

## Pd基非晶合金动态弛豫机制和应力松弛行为

段亚娟 乔吉超

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

Duan Ya-Juan Qiao Ji-Chao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 086101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212025

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212025>

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

李晶界对 $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$ 高熵合金力学行为影响的分子动力学模拟

Effect of twin boundary on mechanical behavior of  $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$  high-entropy alloy by molecular dynamics simulation

物理学报. 2021, 70(18): 186201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210324>

高熵合金短程有序现象的预测及其对结构的电子、磁性、力学性质的影响

Prediction of short range order in high-entropy alloys and its effect on the electronic, magnetic and mechanical properties

物理学报. 2020, 69(4): 046102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191671>

$\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$ 系高熵合金成分和弹性性质关系

Relationship between compositions and elastic properties of  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  high entropy alloys

物理学报. 2019, 68(3): 036101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181893>

含钨难熔高熵合金的制备、结构与性能

Preparation, structures and properties of tungsten-containing refractory high entropy alloys

物理学报. 2021, 70(10): 106201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201986>

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>

论材料非晶形成中的焓与熵: 竞争亦或协同?

On glass formation thermodynamics: Enthalpy vs. Entropy

物理学报. 2020, 69(19): 196401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200707>

## Pd 基非晶合金动态弛豫机制和应力松弛行为\*

段亚娟 乔吉超†

(西北工业大学力学与土木建筑学院, 西安 710072)

(2021 年 11 月 1 日收到; 2021 年 11 月 29 日收到修改稿)

作为潜在的功能及结构材料, 高熵非晶合金在凝聚态物理和力学领域引起广泛的研究兴趣. 高熵非晶合金宏观力学性能与微观结构非均匀性之间的关联是当前重要的科学问题之一. 本文选取非晶形成能力良好的  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  非晶合金和  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  高熵非晶合金作为模型体系, 借助于动态弛豫行为及应力松弛实验建立了温度和物理时效对非晶合金高温变形机制与微观结构非均匀性之间的关联. 研究结果表明 Pd 基非晶合金表现出“肩膀峰” $\beta$  弛豫形式. 玻璃转变温度以下物理时效非晶合金体系原子移动性导致  $\beta$  弛豫肩膀峰往更高的温度迁移. 在应力松弛过程中, 由于高构型熵的引入降低吉布斯自由能, 这是高熵非晶合金具有较高激活能的原因. 高熵非晶合金更难被激活, 需要突破更高的能量势垒. 物理时效时间增加, 高熵非晶合金流变单元更小, 这也得益于多元高熵非晶合金慢扩散效应. 高熵非晶合金激活体积的改变在物理时效下应力松弛过程中的敏感性低于对应的非晶合金.

**关键词:** 高熵非晶合金, 应力松弛, 物理时效, 高熵效应**PACS:** 61.20.Lc, 61.43.Dq, 62.40.+i**DOI:** 10.7498/aps.71.20212025

## 1 引言

作为新型金属材料, 非晶合金具有高强度、高断裂韧性、大弹性应变极限及优良的耐腐蚀性能以及软磁性能, 在国防工业、微电子器件、生物医疗以及体育休闲等领域具有良好应用前景<sup>[1–5]</sup>. 高熵合金是由 5 种及以上元素通过等原子比或近似等原子比组成的多组元合金, 具有高熵效应、慢扩散效应、晶格畸变效应和独特的“鸡尾酒”效应<sup>[6–8]</sup>. 近年来, 以“高熵”为设计理念, 兼具非晶合金无序结构特征和高熵合金多元特征的高熵非晶合金应运而生, 具有独特的力学/物理性能, 如优良玻璃形成能力、优异热稳定性和良好耐腐蚀性能等, 是研究非晶合金宏观热动力学性能和微观结构的理想载体<sup>[9–11]</sup>.

微观结构非均匀性是描述非晶合金力学性能可行的结构指标, 与宏观变形行为存在内禀性关联<sup>[12–14]</sup>. 动态力学弛豫行为和应力松弛行为是研究非晶合金力学性能和微观结构非均匀性的有效手段. 通常, 物理时效过程能够调节非晶合金微观结构有序度<sup>[15–18]</sup>. 非晶合金弛豫动力学本质上与其力学及物理行为相关, 如黏弹性变形、塑性变形、原子扩散和玻璃转变过程等<sup>[16,19–22]</sup>. 沿温度梯度, 非晶合金出现从可逆  $\beta$  弛豫到不可逆  $\alpha$  弛豫过程的转变<sup>[23]</sup>. 玻璃转变温度以下物理时效过程是调控非晶合金“流变单元”、力学和物理性能的有效手段<sup>[24,25]</sup>. 物理时效导致非晶合金剪切带形核位点减少, 因此物理时效后样品表现出更高的脆性<sup>[25,26]</sup>. 同时, 物理时效过程能够使非晶合金焓释放并引起结构变化<sup>[12,27]</sup>.

对于面心立方 (face-centered cubic, FCC) 和

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51971178)、陕西省杰出青年基金 (批准号: 2021JC-12) 和西北工业大学博士论文创新基金 (批准号: CX202031) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qjczy@nwpu.edu.cn

体心立方 (body-centered cubic, BCC) 结构的高熵合金而言, 高构型熵的引入可大幅度改善固溶体的高温热稳定性, 并诱导慢扩散效应<sup>[28,29]</sup>. 非晶合金是金属熔体在快速急冷状态下得到的新型金属材料, 较高的冷速抑制结晶形核, 故其内部不存在传统金属材料位错、晶界等缺陷. 自高熵概念引入传统非晶合金以来, 目前已制备得到几十种高熵非晶合金成分, 这为高熵非晶合金物理和力学性能的探索提供了依据<sup>[30]</sup>. 揭示高构型熵对非晶合金影响需要将其与玻璃形成路径中的热力学和动力学相结合<sup>[31,32]</sup>. 因此, 相较于高熵合金, 探究高熵非晶合金中的高熵效应也更加错综复杂. 近年来, 高构型熵对非晶合金热力学和动力学影响的研究取得了一系列进展<sup>[33,34]</sup>. 高熵非晶合金在加热过程中高混合熵导致原子扩散缓慢, 有效抑制纳米晶形核长大, 延缓晶化动力学过程, 从而导致其较高的热稳定性<sup>[30]</sup>. 与  $\text{Cu}_{47}\text{Zr}_{47}\text{Al}_6$  非晶合金不同,  $\text{Zr}_{33}\text{Hf}_8\text{Ti}_6\text{Cu}_{32}\text{Ni}_{10}\text{Co}_5\text{Al}_6$  高熵非晶合金表现出更高屈服强度和更加优异塑性变形能力<sup>[35]</sup>. 北京科技大学吕昭平团队<sup>[36]</sup>证实了高熵非晶合金高温稳定性和缓慢结晶动力学. 我们通过高温流变实验发现高构型熵抑制原子协同重排, 显著降低非晶合金高温流变过程中的激活体积<sup>[37]</sup>. 通过动态循环加载实验发现, 高构型熵带来的缓慢扩散效应导致高熵非晶合金滞回环更加明显, 循环加载条件下高熵非晶合金等效黏度约为普通非晶合金的 12 倍<sup>[38]</sup>. 需要注意的是, 阐明高熵非晶合金高熵效应需考虑非晶合金独特的微观结构非均匀性, 这是本领域需要解决的重要问题之一.

本文选取玻璃形成能力优异的  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  非晶合金和  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  高熵非晶合金为模型合金. 借助动态力学分析实验及应力松弛实验研究了高熵非晶合金热动力学行为与微观结构非均匀性之间的关联, 以及高构型熵和慢扩散效应对非晶合金应力松弛行为的影响. 本研究对高熵非晶合金宏观热动力学机制提供重要理论参考.

## 2 实验方法

选取  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  非晶合金和  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  高熵非晶合金为研究对象, 按照目标合金成分 (原子百分比) 确定每种金属质量百分比. 采用单辊甩带法制备条带非晶合金样品, 动态

力学分析 (dynamic mechanical analysis, DMA) 实验样品尺寸为 6 mm (长度)  $\times$  0.8 mm (宽度)  $\times$  0.02 mm (厚度). 采用 Netzsch DSC 404 型差式扫描量热仪 (differential scanning calorimeter, DSC) 对两种模型合金进行热性能测试以确定样品的玻璃转变温度  $T_g$  和晶化初始温度  $T_x$  等信息. DSC 实验在氮气保护气氛中进行, 升温速率 20 K/min. DMA 实验是在正弦交变载荷激励下, 测量材料应变响应. 复模量可表示为  $E^* = E' + iE''$ , 其中  $E'$  为储能模量,  $E''$  为损耗模量, 分别代表样品弹性和粘性模量. 内耗  $\tan \delta$  定义为损耗模量与储能模量的比值  $E''/E'$ , 内耗能够探测非晶合金原子移动性, 常被用来研究低频下非晶合金动态力学弛豫行为, 为非晶合金微观结构状态提供依据<sup>[1]</sup>. 本研究中非晶合金 DMA 实验选取条带拉伸加载模式, 实验加载频率为 3 Hz, 升温速率为 3 K/min.

研究了宽温度窗口 ( $0.8T_g - 0.9T_g$ ) 及不同物理时效时间 (1800, 3600, 7200, 10800 s) 条件  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  非晶合金和  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  高熵非晶合金应力松弛行为. 应力松弛实验在 DMA TA Q800 试验机条带拉伸模式下进行, 物理时效温度为  $0.824T_g$ , 施加初始应变为 0.4%. 应力松弛实验均在两种模型体系名义弹性变形区域内进行. 为保持实验数据稳定性, 达到目标测试温度时保温 15 min, 待温度稳定后施加相应应变进行应力松弛实验.

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 热力学特征

图 1 为  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  非晶合金和  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  高熵非晶合金 DSC 曲线, 玻璃转变温度  $T_g$  分别为 563 和 574 K, 晶化温度  $T_x$  分别 658 和 637 K, 过冷液相区  $\Delta T = T_x - T_g$  分别为 95 和 63 K, 表明两种模型合金具有良好的热稳定性能.

### 3.2 动态力学分析

图 2 为  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  非晶合金和  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  高熵非晶合金归一化损耗模量随归一化温度演化 ( $E''_{\max}$  为损耗模量最大值,  $T_\alpha$  为两种模型合金  $\alpha$  弛豫的峰值温度), 升温速率为 3 K/min, 加载频率为 3 Hz. 从图 2 得到主要特征: 1) 室温  $-0.75T_\alpha$ ,  $E''/E''_{\max}$  基本保持不变, 此温度范围内,

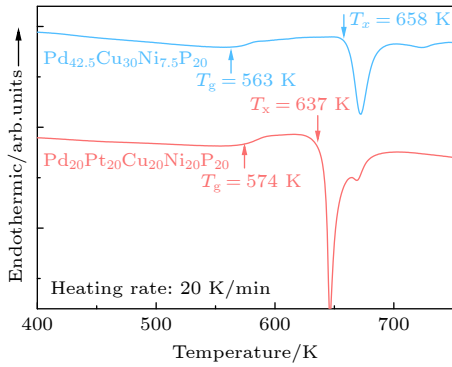


图 1  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  非晶合金和  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  高熵非晶合金 DSC 曲线 (升温速率为 20 K/min). 玻璃转变温度  $T_g$  和晶化温度  $T_x$  如图中箭头所示

Fig. 1. DSC curves of  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  metallic glass and  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  high-entropy metallic glass with a heating rate of 20 K/min. The glass transition temperature  $T_g$  and the onset crystallization temperature  $T_x$  are shown by the arrows.

两种模型合金体系主要处于弹性变形阶段; 2)  $0.75T_\alpha - 0.95T_\alpha$ , 损耗模量显著增大并出现肩膀峰, 这一过程对应着  $\beta$  弛豫行为, 与模型合金原子局部运动有关; 3)  $0.95T_\alpha - 1.05T_\alpha$ , 损耗模量快速上升到最大值, 这一过程称为非晶固体  $\alpha$  弛豫峰, 对应非晶合金动态玻璃转变行为. 非晶合金  $\beta$  弛豫行为与其结构非均匀性、力学性能及变形机制紧密相连 [1,39,40]. 具有显著  $\beta$  弛豫非晶合金在应力松弛过程、 $\beta$  弛豫温区内得到加速 [41]. 因此本文选取应力松弛实验温度为  $0.82T_g - 0.88T_g$  (图 2 阴影区域温度范围), 探究应力松弛过程 Pd 基高熵非晶合金与传统非晶合金力学性能和微观结构非均匀性的区别与联系.

非晶合金能量处于亚稳状态, 在玻璃转变温度以下非晶合金向更稳定的状态演变, 其力学性能与热处理 (如时效) 和结构弛豫等有关 [42,43]. 为探究物理时效对模型合金动态力学弛豫行为的影响, 将  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  非晶合金和  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  高熵非晶合金在  $0.82T_g$  温度时效时间 3 h. 图 2 所示为模型合金在时效前后损耗模量随温度演化. 相较于铸态合金, 模型合金的弛豫态损耗模量降低. 损耗模量联系着非晶固体原子/分子移动性. 低于玻璃转变温度物理时效降低非晶合金体系原子移动性, 结构更加稳定.  $\beta$  弛豫肩膀峰温度往高温方向迁移, 这与 La 基非晶合金的结果具有一致性 [2]. 物理时效后合金的共振频率分布广泛, 微观结构非均匀性程度降低 [44].

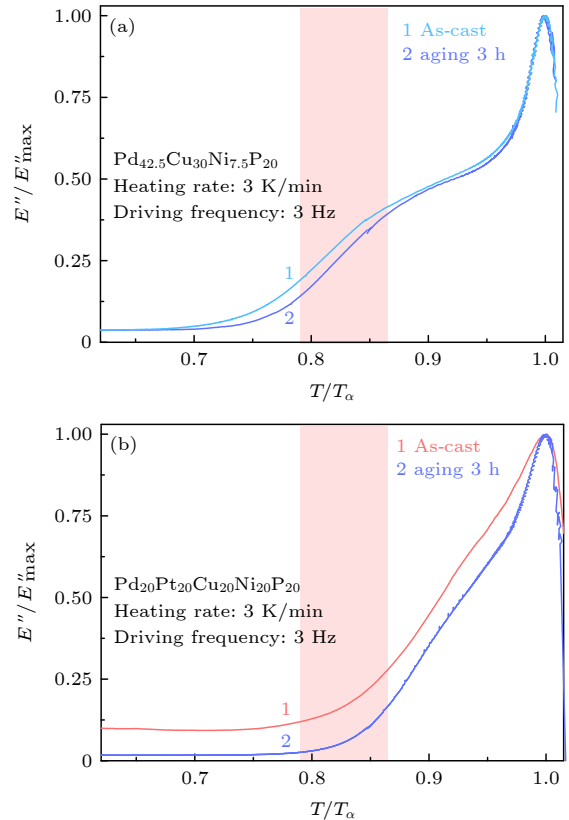


图 2 (a)  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  非晶合金和 (b)  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  高熵非晶合金铸态 [38] 时效后归一化损耗模量  $E''/E''_{\max}$  随归一化温度  $T/T_\alpha$  的演化 ( $E''_{\max}$  为两种模型合金损耗模量最大值,  $T_\alpha$  为两种模型合金  $\alpha$  弛豫的峰值温度), 升温速率为 3 K/min, 加载频率为 3 Hz. 物理时效温度为  $0.824T_g$ .  
Fig. 2. Evolution of the normalized loss modulus  $E''/E''_{\max}$  of (a)  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  metallic glass and (b)  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  high-entropy metallic glass [38] as a function of normalized temperature  $T/T_\alpha$  with the state of as-cast and pre-aging (aging temperature is  $0.824T_g$ ). The driving frequency is 3 Hz, the heating rate is 3 K/min and  $T_\alpha$  is the peak temperature of  $\alpha$  relaxation.

### 3.3 应力松弛行为

为探究  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  非晶合金和  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  高熵非晶合金应力松弛行为, 在不同温度 ( $0.8T_g - 0.9T_g$ ) 进行一系列应力松弛实验. 图 3 为  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  非晶合金和  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  高熵非晶合金不同温度归一化应力松弛图谱,  $\sigma_0$  为初始应力. 随时间增加, 应力下降速率逐渐减缓且平衡应力随温度升高而减小. 这一过程是由非晶合金局部粘塑性变形或者流变单元的累积引起的 [45].

非晶合金应力松弛行为可采用扩展指数 (Kohlrausch-Williams-Watts, KWW) 方程进行描述, 应力松弛过程中应力随时间演化规律可描述为 [46]



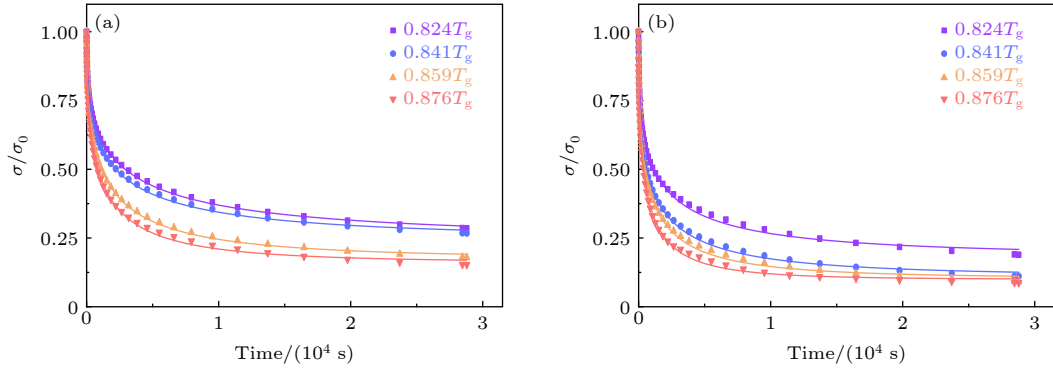


图 3 (a)  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  非晶合金和 (b)  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  高熵非晶合金在不同温度下 ( $0.8T_g$ — $0.9T_g$ ) 的应力松弛行为, 应力通过初始应力进行归一化, 实线是 KWW 方程拟合曲线

Fig. 3. Stress relaxation spectra of (a)  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  metallic glass and (b)  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  high-entropy metallic glass at different temperatures. KWW fittings are shown with solid lines.

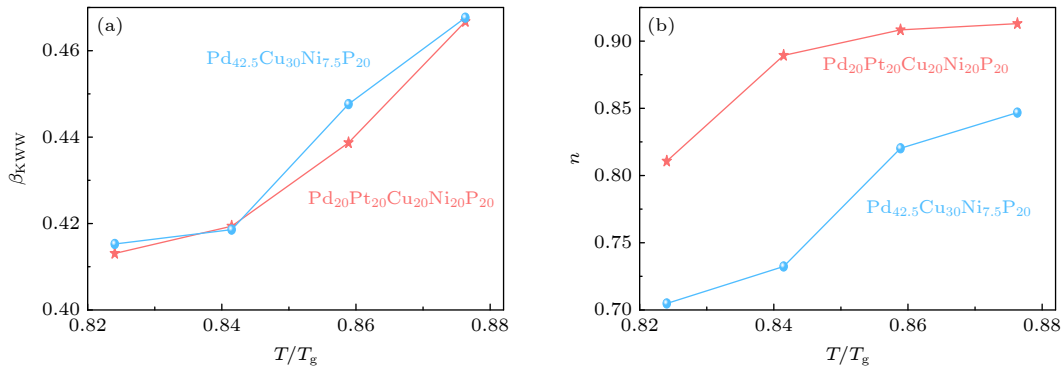


图 4  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  非晶合金和  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  高熵非晶合金拟合参数 (a)  $\beta_{\text{KWW}}$ , (b)  $n$  随温度的演化

Fig. 4. Fitting parameters (a)  $\beta_{\text{KWW}}$ , (b)  $n$  of  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  metallic glass and  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  high-entropy metallic glass as a function of temperature.

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[ -(t/\tau_c)^{\beta_{\text{KWW}}} \right], \quad (1)$$

其中  $\tau_c$  为特征弛豫时间,  $\beta_{\text{KWW}}$  为应力松弛过程扩展指数参数.

图 4(a) 为扩展指数参数  $\beta_{\text{KWW}}$  随温度演化过程.  $\beta_{\text{KWW}}$  对应于应力松弛时间分布展宽, 随温度升高,  $\beta_{\text{KWW}}$  值增大, 表明应力松弛过程动态非均匀性减小 [1,47,48]. 对 Zr 基和 La 基等多种非晶合金应力松弛行为的研究也发现了类似规律 [21,47–50]. 值得注意的是, 相较于传统非晶合金, 高熵非晶合金  $\beta_{\text{KWW}}$  值较小, 表明高熵非晶合金在应力松弛过程中具有更高的动力学非均匀性. 高熵非晶合金显著慢扩散效应及高熵效应诱导高熵非晶合金具有更高的动力学非均匀性, 即更小的  $\beta_{\text{KWW}}$ .

中国科学院物理研究所汪卫华研究团队 [1] 提出“流变单元”概念来表征非晶合金结构和动力学非均匀性特征, 建立微观结构和力学性能关系. 基于流变单元模型, 非晶合金微观结构存在“硬区”和

“软区”, “硬区”作为基体, “软区”相对具有较高原子流动能力. 受到外加刺激时, “软区”作为流变行为发生单元最先产生变形 [51]. 流变单元对应于非晶合金原子排布较为松散或原子间结合较弱区域, 这些动力学单元与非晶合金弛豫行为、物理及力学性能密切相关 [52]. 为定量描述非晶合金应力松弛弛豫强度, 流变单元激活速率  $n = 1 - \sigma_r/\sigma_0$  常用于描述非晶合金流变单元密度或微观结构非均匀性, 其中,  $\sigma_r$  为平衡应力 [53]. 随温度升高, 参数  $n$  也随之增大, 且在较高温度下, 两种模型合金应力松弛强度增加速率较慢. 这表明模型合金发生更明显非弹性变形. 更高应力松弛温度能够激活更多流变单元, 并导致更快和更彻底松弛. 参数  $n$  与过冷液体动力学脆性和泊松比有关, 随着泊松比增加, 非晶合金力学行为由脆性向韧性转变, 应力松弛衰减随之增加, 对应较大  $n$  值 [53]. 这也表明参数  $n$  能够很好地表征非晶合金的动力学特性. 不同温度下应力

松弛过程与动态力学行为的结果一致. 在应力松弛的温度范围内  $0.8T_g - 0.9T_g$ , 如图 2 所示, 损耗模量随温度升高增大, 对应于能量损失过程. 这表明随温度升高, 更多流变单元被激活, 应力松弛过程弹性应变逐渐转换为非弹性应变 [54].

$\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  非晶合金和  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  高熵非晶合金特征弛豫时间和温度强相关, 如图 5 所示. 特征弛豫时间  $\tau_c$  随温度升高逐渐降低 (图 5). 特征弛豫时间  $\tau_c$  越小, 模型合金达到平衡状态速度越快 [21,55]. 特征弛豫时间满足 Arrhenius 公式 [40]:

$$\tau_c = \tau_0 \exp [E/(k_B T)], \quad (2)$$

其中,  $\tau_0$  为指前因子,  $E$  为应力松弛过程激活能,  $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ , 为玻尔兹曼常数.

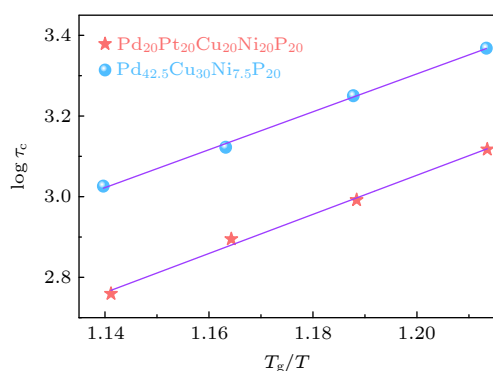


图 5  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  非晶合金和  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  高熵非晶合金应力松弛弛豫时间  $\tau_c$  随温度的演化. 直线为基于 Arrhenius 公式拟合

Fig. 5. Dependence of the characteristic stress relaxation time  $\tau_c$  on the reciprocal stress relaxation temperature  $T_g/T$  of  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  metallic glass and  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  high-entropy metallic glass. The solid lines are the fittings with Arrhenius equation.

$\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  非晶合金和  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  高熵非晶合金在应力松弛过程激活能分别为 0.51 和 0.55 eV. 可以看出,  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  高熵非晶合金的激活能略高于对应的  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  非晶合金的激活能, 这表明高熵非晶合金在应力松弛过程中更难被激活, 需要突破更高能量壁垒. 值得注意的是, 吉布斯自由能对原子重排激活过程起着至关重要的作用 [56]. 高构型熵的引入降低了吉布斯自由能, 证实了高构型熵对应较高激活能 [57,58]. 最近, Jiang 等 [59] 也发现, 与对应的 La 基非晶合金相比, La 基高熵非晶合金能够抑制  $\alpha$  弛豫过程中大规模原子迁移, 导致  $\alpha$  弛豫转变延迟

并具有更高激活能, 主要原因可能是高熵效应导致原子缓慢扩散. 这与本文中  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  高熵非晶合金应力松弛过程中具有较高激活能相符合.

物理时效 (老化) 和塑性变形 (回春) 均可调控非晶合金力学性能与物理性质 [16,19–21]. 在玻璃转变温度下物理时效会大幅度降低非晶合金韧性, 基于塑性变形, 如在室温下对非晶合金进行冷轧可以提高其塑性 [60]. 合金熔体在快速冷却过程中, 大量自由体积被冻结. 从热力学角度出发, 低于玻璃转变温度的物理时效会导致非晶合金向低能量稳定状态迁移, 玻璃体系密度增加, “缺陷”浓度降低. 探索模量、内耗、焓和密度等物理量对时间的依赖性研究非平衡效应和微观结构非均匀性有效方法之一.

为了进一步探究热处理对高熵非晶合金力学行为及微观结构非均匀性的影响, 对模型合金时效后进行应力松弛实验. 图 6(a) 和图 6(b) 为不同时效时长的应力松弛曲线, 可以看出时效时间越长,

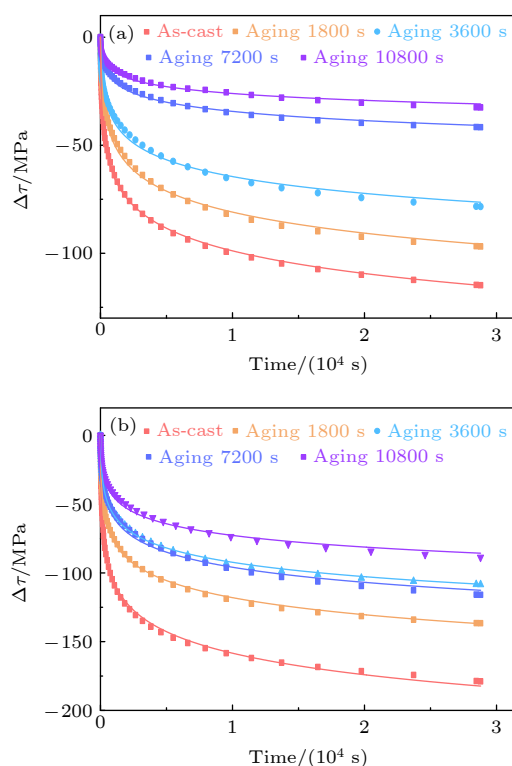


图 6 (a)  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  非晶合金和 (b)  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  高熵非晶合金在  $0.824T_g$  时效 1800, 3600, 7200, 10800 s 后的应力松弛谱及拟合曲线

Fig. 6. Stress relaxation and the corresponding fitting curves for (a)  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  metallic glass and (b)  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  high-entropy metallic glass after different aging time (1800, 3600, 7200, 10800 s) at  $0.824T_g$ .

应力下降越慢. 非晶合金应力松弛过程可由 (3) 式进行描述<sup>[61]</sup>:

$$\Delta\tau(t) = \sigma(t) - \sigma_0 = \frac{-k_B T}{V_a} \ln \left( 1 + \frac{t}{C_r} \right), \quad (3)$$

其中,  $V_a$  为表观激活体积, 代表流变单元体积平均,  $C_r$  为时间常数.

图 7(a) 为拟合参数  $n$  随物理时效时间的演化, 可以看出, 随物理时效时间增加, 参数  $n$  逐渐减小. 相应动态力学实验 (如图 2 所示) 表明, 物理时效导致模型合金损耗模量降低, 即能量损失变少. 这表明物理时效致使非晶固体能力降低, 向更加稳

定的状态迁移. 图 7(b), (c) 为  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  非晶合金和  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  高熵非晶合金激活体积  $V_a$  和时间常数  $C_r$  随物理时效时间的演化, 可以看出, 随物理时效时间增加,  $V_a$  和  $C_r$  逐渐增大. 这表明物理时效时间越长, 非晶合金参与运动的流变单元越难被激活. 研究表明, 随物理时效时间增加, 非晶合金原子移动性减小, 局部原子重排更加困难, 因此应力松弛过程更难发生<sup>[18,62]</sup>. 需要注意的是,  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  高熵非晶合金激活体积小于对应的  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  非晶合金激活体积, 如图 7(b) 所示. Tong 等<sup>[63]</sup> 也在锆基高熵非晶合金中发现高熵非晶合金激活能小于传统非晶合金. 随物理时效时间增加, 高熵非晶合金中流变单元更小, 这也得益于多主元高熵非晶合金设计理念, 带来慢扩散体现. 可以认为, 这种慢扩散效应使得高熵非晶合金对物理时效的敏感性比传统非晶合金要低.

由于微观结构的非均匀性, 非晶合金宏观变形涉及到微观流变单元的局域运动, 变形单元需要跨越对应能垒而被激活. 非晶合金流变单元能垒广泛分布, 应力随时间演化可通过激活能谱模型来描述<sup>[64]</sup>:

$$\Delta\sigma(t) = \int_0^{+\infty} p(E)\theta(E, T, t)dE, \quad (4)$$

其中,  $p(E)$  为在  $E - E + dE$  激活能范围内对应应力松弛过程的贡献,  $\theta(E, T, t)$  为特征函数. 在应力松弛过程中, 当特征弛豫时间小于临界特征弛豫时间, 且特征激活能小于临界激活能的流变单元参与应力松弛过程时, 由阶跃函数得<sup>[64]</sup>

$$p(E) = \frac{-1}{kT} \frac{d\sigma(t)}{d \ln t}, \quad (5)$$

$$E_a = k_B T \ln(\nu_0 t), \quad (6)$$

其中,  $\nu_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  为德拜频率. 图 8(a), (b) 为模型合金激活能谱随时效时间的演化过程, 其中  $p(E)$  采用各自曲线最大值进行归一化. 激活能谱接近高斯分布, 这再次证实了非晶合金微观结构的非均匀性. 随着物理时效时间增加, 非晶合金激活能峰值向较高值移动, 表明在高温非弹性变形过程中激活了更多具有较高能垒的流变单元. 在玻璃转变温度以下的物理时效过程中, 非晶合金结构往更稳定状态迁移. 非晶合金能垒随着物理时效延长而增大, 原本参与应力松弛过程的部分流变单元被冻结. 随着时效时间延长, 被冻结流变单元越来越多, 玻璃

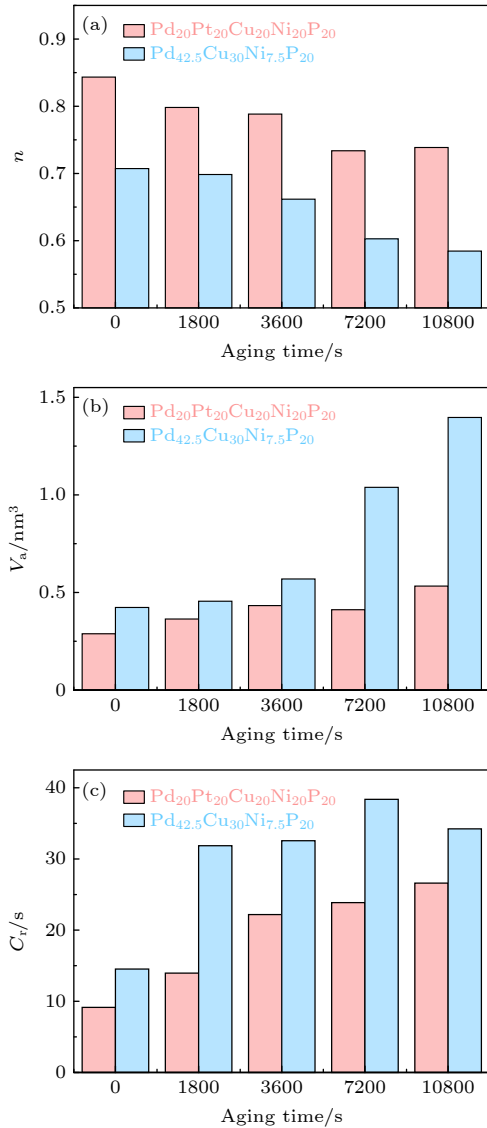


图 7  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  非晶合金和  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  高熵非晶合金拟合参数 (a)  $n$ , (b)  $V_a$ , (c)  $C_r$  随物理时效时间的演化

Fig. 7. The fitting parameters (a)  $n$ , (b)  $V_a$ , (c)  $C_r$  of  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  metallic glass and  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  high-entropy metallic glass as a function of aging time.

体系结构越来越稳定,则需要更大外加刺激才能被激活.对比图 8(a) 和图 8(b) 中的模型合金激活能峰值发现,  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  高熵非晶合金高于  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  非晶合金,这证明与传统非晶合金不同,对应高熵非晶合金的流变单元更难被激活.这与在不同温度下高熵非晶合金具有较大激活能一致.

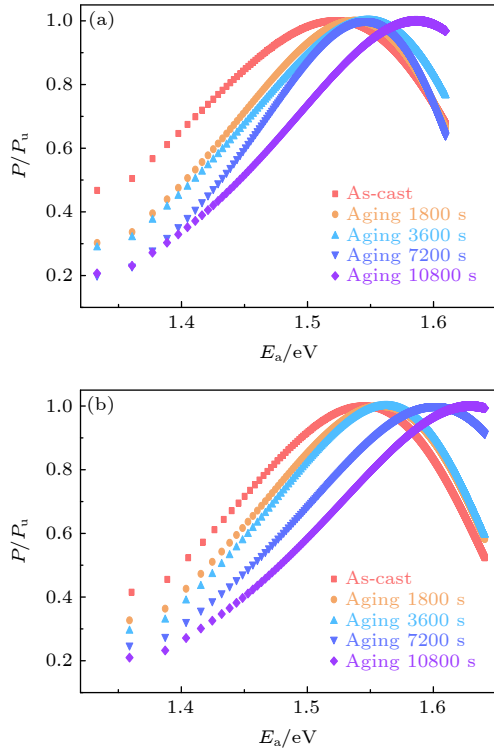


图 8 (a)  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  非晶合金和 (b)  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  高熵非晶合金激活能谱随时效时间的演化

Fig. 8. Evolution of activation energy spectrum of (a)  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  metallic glass and (b)  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  high-entropy metallic glass with different aging time.

## 4 结 论

本文选取  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  非晶合金和  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  高熵非晶合金为研究载体,借助动态力学分析实验和拉伸应力松弛实验,研究温度和物理时效对高熵非晶合金动态力学弛豫和应力松弛行为的影响.

1)  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  非晶合金和  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  高熵非晶合金表现出“肩膀峰” $\beta$ 弛豫形式.低于玻璃转变温度的物理时效诱导非晶合金结构弛豫,损耗模量明显降低.物理时效降低模型合金原子移动性,流变单元浓度减小,结构更加稳定,使得  $\beta$ 弛豫肩膀峰往更高温度迁移.

2)  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  高熵非晶合金在应力松弛过程中较传统非晶合金分布更加不均匀.高构型熵引入降低了吉布斯自由能,证实了高构型熵非晶合金对应较高激活能.高熵非晶合金在应力松弛过程中更难被激活,需要突破更高能量势垒.

3) 物理时效应力松弛过程中,随着时效时间的增加,非晶合金的能垒增大,流变单元更难被激活,局部原子重排更加困难,抑制了应力松弛的发生.

4) 物理时效时间增加,高熵非晶合金流变单元更小,这也得益于多主元高熵非晶合金设计理念,带来缓慢扩散效应体现.高熵非晶合金激活体积的改变在物理时效下应力松弛过程中的敏感性低于对应的非晶合金.

## 参考文献

- [1] Wang W H 2019 *Prog. Mater. Sci.* **106** 100561
- [2] Qiao J C, Wang Q, Pelletier J M, Kato H, Casalini R, Crespo D, Pineda E, Yao Y, Yang Y 2019 *Prog. Mater. Sci.* **104** 250
- [3] Greer A L 1995 *Science* **267** 1947
- [4] Li D M, Chen L S, Yu P, Ding D, Xia L 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 086401
- [5] Dong J, Feng Y, Huan Y, Yi J, Wang W, Bai H, Sun B A 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 017103
- [6] Wei S, Kim S J, Kang J, Zhang Y, Zhang Y, Furuhashi T, Park E S, Tasan C C 2020 *Nat. Mater.* **19** 1175
- [7] Miracle D B 2019 *Nat. Commun.* **10** 1805
- [8] George E P, Raabe D, Ritchie R O 2019 *Nat. Rev. Mater.* **4** 515
- [9] Glasscott M W, Pendergast A D, Goines S, Bishop A R, Hoang A T, Renault C, Dick J E 2019 *Nat. Commun.* **10** 1
- [10] Zhang L T, Duan Y J, Daniel C, Eloi P, Wang Y J, Pelletier J M, Qiao J C 2021 *Sci. Chin. Phys. Mech.* **64** 296111
- [11] Zhang L T, Duan Y J, Wada T, Kato H, Pelletier J M, Crespo D, Pineda E, Qiao J C 2021 *J. Mater. Sci. Technol.* **83** 248
- [12] Zhu F, Song S, Reddy K M, Hirata A, Chen M 2018 *Nat. Commun.* **9** 3965
- [13] Lyu G J, Qiao J C, Yao Y, Wang Y J, Morthomas J, Fusco C, Rodney D 2021 *Acta Mater.* **220** 117293
- [14] Cheng Y T, Hao Q, Pelletier J M, Pineda E, Qiao J C 2021 *Int. J. Plast.* **146** 103107
- [15] Amini N, Yang F, Pineda E, Ruta B, Sprung M, Meyer A 2021 *Phys. Rev. Mater.* **5** 055601
- [16] Soriano D, Zhou H, Hilke S, Pineda E, Ruta B, Wilde G 2021 *J. Phys. Condens. Matter* **33** 164004
- [17] Gallino I, Cangialosi D, Evenson Z, Schmitt L, Hechler S, Stolpe M, Ruta B 2018 *Acta Mater.* **144** 400
- [18] Zhang L T, Qiao J C 2021 *Sci. China. Phys. Mech.* **51** 086111 (in Chinese) [张浪淳, 乔吉超. 2021 中国科学: 物理学 力学 天文学 **51** 086111]
- [19] Ruta B, Pineda E, Evenson Z 2017 *J. Phys. Condens. Matter* **29** 503002
- [20] Ketkaew J, Chen W, Wang H, Datye A, Fan M, Pereira G,



- Schwarz U D, Liu Z, Yamada R, Dmowski W, Shattuck M D, O'Hern C S, Egami T, Bouchbinder E, Schroers J 2018 *Nat. Commun.* **9** 3271
- [21] Duan Y J, Yang D S, Qiao J C, Crespo D, Pelletier J M, Li L, Gao K, Zhang T 2020 *Intermetallics* **124** 106846
- [22] Cao Q, Huang D, Yang J, Wang F 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 076201
- [23] Zhang S, Wang W, Guan P 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 016802
- [24] Cangialosi D, Boucher V M, Alegría A, Colmenero J 2013 *Soft Matter* **9** 8619
- [25] Yang Y, Zeng J F, Volland A, Blandin J J, Gravier S, Liu C T 2012 *Acta Mater.* **60** 5260
- [26] Ramamurty U, Lee M L, Basu J, Li Y 2002 *Scr. Mater.* **47** 107
- [27] Zhu F, Nguyen H, Song S, Aji D P, Hirata A, Wang H, Nakajima K, Chen M 2016 *Nat. Commun.* **7** 1
- [28] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, Gan J Y, Chin T S, Shun T T, Tsau C H, Chang S Y 2004 *Adv. Eng. Mater.* **6** 299
- [29] Zhang Y, Zuo T T, Tang Z, Gao M C, Dahmen K A, Liaw P K, Lu Z P 2014 *Prog. Mater. Sci.* **61** 1
- [30] Yang M, Liu X J, Wu Y, Wang H, Jiang S H, Wang X Z, Lu Z P 2020 *Sci. Chin. Phys. Mech.* **50** 067003
- [31] Wang W H 2014 *JOM* **66** 2067
- [32] Takeuchi A, Chen N, Wada T, Yokoyama Y, Kato H, Inoue A, Yeh J W 2011 *Intermetallics* **19** 1546
- [33] Yang M, Liu X J, Wu Y, Wang H, Wang X Z, Lu Z P 2018 *Mater. Res. Lett.* **6** 495
- [34] Li Y, Wang S, Wang X, Yin M, Zhang W 2020 *J. Mater. Sci. Technol.* **43** 32
- [35] Jalali A, Malekan M, Park E S, Rashidi R, Bahmani A, Yoo G H 2022 *J. Alloys Compd.* **892** 162220
- [36] Yang M, Liu X, Ruan H, Wu Y, Wang H, Lu Z 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 245112
- [37] Zhang L, Duan Y, Crespo D, Pineda E, Wada T, Kato H, Pelletier J M, Qiao J 2021 *Appl. Phys. Lett.* **119** 051905
- [38] Duan Y J, Qiao J C, Wada T, Kato H, Wang Y J, Pineda E, Crespo D 2021 *Scr. Mater.* **194** 113675
- [39] Yu H B, Wang W H, Samwer K 2013 *Mater. Today* **16** 183
- [40] Yu H B, Samwer K, Wu Y, Wang W H 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 095508
- [41] Lu Z, Shang B S, Sun Y T, Zhu Z G, Guan P F, Wang W H, Bai H Y 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 144501
- [42] Huang R, Suo Z, Prevost J H, Nix W D 2002 *J. Mech. Phys. Solids* **50** 1011
- [43] Gauthier C, David L, Ladouce L, Quinson R, Perez J 1997 *J. Appl. Polym. Sci.* **65** 2517
- [44] Khonik V A 2017 *Chin. Phys. B* **26** 16401
- [45] Wang Z, Wang W H 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 176103 (in Chinese) [王峥, 汪卫华 2017 物理学报 **66** 176103]
- [46] Wang Z, Sun B, Bai H, Wang W 2014 *Nat. Commun.* **5** 5823
- [47] Ediger M D 2000 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51** 99
- [48] Zhao L Z, Li Y Z, Xue R J, Wang W H, Bai H Y 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 154904
- [49] Harmon J S, Demetriou M D, Johnson W L, Samwer K 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 135502
- [50] Lu Z, Jiao W, Wang W H, Bai H Y 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 045501
- [51] Wang W H 2013 *Prog. Phys.* **33** 177 (in Chinese) [汪卫华 2013 物理学进展 **33** 177]
- [52] Pei C, Zhao R, Fang Y, Wu S, Cui Z, Sun B, Lan S, Luo P, Wang W, Feng T 2020 *J. Alloys Compd.* **836** 155506
- [53] Lu Z, Wang W H, Bai H Y 2015 *Sci. Chin. Mater.* **58** 98
- [54] Lau T T, Kushima A, Yip S 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 175501
- [55] Jiao W, Wen P, Peng H, Bai H, Sun B, Wang W 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 101903
- [56] Spaepen F 1977 *Acta Metall.* **25** 407
- [57] Busch R, Schroers J, Wang W 2007 *MRS Bull.* **32** 620
- [58] Douglas J F, Dudowicz J, Freed K F 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 144907
- [59] Jing J, Lu Z, Shen J, Wada T, Kato H, Chen M 2021 *Nat. Commun.* **12** 1
- [60] Tao K, Qiao J C, He Q F, Song K K, Yang Y 2021 *Int. J. Mech. Sci.* **201** 106469
- [61] Caillard D, Martin J L 2003 *Thermally Activated Mechanisms in Crystal Plasticity* (Elsevier)
- [62] Liang D, Wang X, Ge K, Cao Q, Jiang J 2014 *J. Non-Cryst. Solids* **383** 97
- [63] Tong Y, Qiao J C, Zhang C, Pelletier J M, Yao Y 2016 *J. Non-Cryst. Solids* **452** 57
- [64] Gibbs M, Evetts J, Leake J 1983 *J. Mater. Sci.* **18** 278

# Dynamic relaxation characteristics and stress relaxation behavior of Pd-based metallic glass<sup>\*</sup>

Duan Ya-Juan      Qiao Ji-Chao<sup>†</sup>

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

( Received 1 November 2021; revised manuscript received 29 November 2021 )

## Abstract

As a potential functional and structural material, high-entropy metallic glasses have aroused tremendous research interest in condensed matter physics and mechanics. The correlation between macroscopic mechanical properties and microstructure heterogeneity of high-entropy metallic glasses is one of the most important scientific issues in glassy solids. In the present research,  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  metallic glass and  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  high-entropy metallic glass are selected as the model alloys. Dynamic mechanical analysis (DMA) and stress relaxation are used to investigate the influences of temperature and physical aging on dynamic mechanical relaxation process and microstructure heterogeneity of the model alloys. The dynamic mechanical analysis results demonstrate that the  $\text{Pd}_{42.5}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{7.5}\text{P}_{20}$  metallic glass and  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$  high-entropy metallic glass both exhibit evident  $\beta$  relaxation process. In addition, the atomic mobility of model alloys is reduced in these processes, and the  $\beta$  relaxation shifts toward higher temperatures. In the stress relaxation process, the Gibbs free energy is reduced due to the high configurational entropy. This is the potential reason that high-entropy metallic glass possesses higher activation energy. In parallel, high-entropy metallic glass is more difficult to activate and needs to break through a higher energy barrier. With the increase of physical aging time, the flow unit in high-entropy metallic glass becomes smaller. This also benefits from the high-entropy effects that bring sluggish diffusion into high-entropy metallic glass. The change of activation volume under physical aging of high-entropy metallic glass is less sensitive to stress relaxation than that of metallic glass.

**Keywords:** high-entropy metallic glass, stress relaxation, physical aging, high-entropy effect

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

**DOI:** 10.7498/aps.71.20212025

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51971178), the Natural Science Basic Research Plan for Distinguished Young Scholars in Shaanxi Province, China (Grant No. 2021JC-12), and the Innovation Foundation for Doctoral Dissertation of Northwestern Polytechnical University, China (Grant No. CX202031).

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