

锆基非晶合金的动态弛豫和应力松弛*

黄蓓蓓¹⁾ 郝奇²⁾ 吕国建^{2)†} 乔吉超^{2)‡}

1) (西北工业大学材料学院, 西安 710072)

2) (西北工业大学力学与土木建筑学院, 西安 710072)

(2023 年 2 月 12 日收到; 2023 年 5 月 12 日收到修改稿)

非晶合金动态弛豫、变形和微观结构非均匀性之间的关联是非晶态物理领域重要研究内容之一. 本文选取玻璃形成能力优良, 热稳定性好的 $\text{Zr}_{48}(\text{Cu}_{5/6}\text{Ag}_{1/6})_{44}\text{Al}_8$ 块体非晶合金作为研究载体, 借助于动态力学分析及应力松弛实验探究了温度和结构弛豫对非晶合金动态弛豫和变形行为的影响. 研究表明非晶合金动态弛豫行为对温度极其敏感, 随温度升高表现为等构型、老化、玻璃转变和晶化 4 个阶段. 基于玻璃转变温度之下等温测试, 结构弛豫行为导致非平衡高能量状态非晶合金向低能量状态迁移, 内耗随时间演化规律可用 Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 扩展指数方程描述. 此外, 基于 KWW 方程和激活能谱等方法分析了模型合金应力松弛过程中非均匀结构激活, 该过程涉及弹性变形向非弹性变形的转变. 由于非晶合金存在微观尺度的结构非均匀性与能量起伏, 变形单元的激活并非为单一特征时间, 而是服从一定分布. 通过考虑对数时间尺度和变形单元激活的特征时间分布分别为对称 Gauss 分布和非对称 Gumbel 分布, 可重构应力松弛响应的非均匀激活过程.

关键词: 非晶合金, 动态弛豫, 应力松弛, 微观结构非均匀性**PACS:** 61.20.Lc, 61.43.Dq, 62.40.+i**DOI:** 10.7498/aps.72.20230181

1 引言

非晶合金是一种高温金属熔体在快速冷却过程中形成的非晶态金属材料, 形成过程中急速冷却避免金属熔体凝固过程中晶体相形成, 故其微观原子排列高度无序, 兼具金属和玻璃的特性, 又被称为金属玻璃^[1,2]. 与传统晶态材料微观原子有序排列相比, 非晶合金原子长程无序、短程有序, 具有一系列独特物理、力学和化学性能, 表现出更高的断裂韧性和大弹性应变极限, 良好的耐腐蚀性能和软磁性能, 因而在精密制造、航空航天和医疗等关键领域产业化前景十分广阔^[3–8]. 然而, 玻璃态固体微观尺度结构非均匀性和动力学非均匀性, 对理论和实验手段造成了极大考验, 难以从原子尺度建

立“结构-性能”关联. 因此研究者们开始从能量角度进行深度剖析, 试图理清玻璃形成液体如何凝聚为无序结构且保持能量的亚稳态.

从能量角度, 非晶合金为典型非平衡态固体, 其向平衡能量状态迁移过程中发生不同种类原子移动, 是非晶合金中多种弛豫模式的来源. 玻璃形成液体在高温熔体中存在单一弛豫模式, 冷却过程中其弛豫行为在临界温度 ($\sim 1.2T_g$) 处由单一的弛豫机制劈裂为两种弛豫形式: α 弛豫和 β (或 Johari-Goldstein, JG) 弛豫^[9,10]. α 弛豫涉及大规模原子运动, 对应玻璃转变过程. 而在玻璃转变温度以下非晶合金仍在纳米尺度上存在模量及硬度低, 动力学特征快, 能量状态相对高的类液相区域. 这些纳米级微区域并未被冻结, 而这种没有被完全冻结的纳米级区域内的原子平移运动被称为 β 弛豫^[11].

* 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) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: guojian.lyu@nwpu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: qjczy@nwpu.edu.cn

非晶合金中弛豫行为所反映的原子迁移通常通过力-热耦合激励激活, 因此探究给定温度条件下 (恒定热效应), 非晶合金在力学激励下的结构响应亦相当重要.

非晶合金在应力作用下不同于传统晶体合金, 其原子流变方式和规律完全不同. 晶体合金通过位错、晶界等缺陷的滑移等承载变形; 非晶合金却没有晶体中的低能量缺陷结构, 非晶合金中承担塑性变形的的基本运动是一个高能量 (需要高温或高应力激活) 原子团簇协同运动过程, 基本单元是能够承载剪切变形的原子团簇^[12,13]. 非晶合金的变形行为与原子流动、弛豫机制密切相关, 也是探究玻璃本质的重要手段^[14,15]. 非晶合金在不同的温度、加载速率下具有不同变形特征, 可能为均匀、非均匀流动和脆性断裂^[16,17]. 在高温、低应力和低应变速率下, 非晶合金的每一部分都参与变形, 在宏观上表现为均匀的黏滞性流动, 称为均匀变形. 均匀变形区还可分为牛顿变形区和非牛顿变形区. 应力和应变速率符合线性关系的区域称为牛顿变形区, 该区域一般在玻璃转变温度以上; 而非牛顿变形区材料表现得更黏稠, 应力和应变速率之间符合非线性关系. 另一方面, 非晶合金变形分量可能为弹性、滞弹性和塑性变形^[18]. 非弹性变形与动态弛豫关联是非晶合金领域仍未解决的重要科学问题之一. 前期研究表明 β 弛豫可能涉及变形单元内的原子重排, 与滞弹性相关联, 而 α 弛豫则与变形单元边界失稳相对应, 因而与滞弹性向塑性变形的转变有关^[19].

弛豫和变形本质上均是非晶合金非均匀微观结构对外加作用的不同响应. 为进一步探究非晶合金动态弛豫行为与变形本质, 本文选取非晶形成能力良好, 热稳定性高的 $\text{Zr}_{48}(\text{Cu}_{5/6}\text{Ag}_{1/6})_{44}\text{Al}_8$ 块体非晶合金作为模型体系, 借助于动态弛豫及应力松弛, 分析了合金高温变形机制与微观结构非均匀性之间的关联.

2 实验方法

选取 $\text{Zr}_{48}(\text{Cu}_{5/6}\text{Ag}_{1/6})_{44}\text{Al}_8$ 非晶合金为研究对象, 按照目标成分 (原子百分比) 确定每种金属质量百分比. 采用铜模吸铸法, 将高纯度样品合金 (单种金属质量精确到 1 mg) 置于电弧熔炼炉铜坩埚中, 在高纯氩气保护气氛下, 反复熔炼 6 次以确保合金锭均匀, 制备尺寸为 87 mm (长度) \times 10 mm

(宽度) \times 2 mm (厚度) 的块体非晶合金. 采用 Netzsch DSC 404 型差示扫描量热仪 (differential scanning calorimeter, DSC) 对样品进行热性能测试以测定非晶合金体系玻璃转变 T_g 和晶化初始温度 T_x , 用以研究材料经历熔化、玻璃转变等变化过程的放热和吸热, 实验升温速率为 3 K/min.

动态力学分析仪 (dynamic mechanical analyzer, DMA) 是探究材料结构内部原子分子运动信息的重要方法之一, 其通过对材料样品施加正弦交变载荷, 进而测得材料模量和内耗随温度或随加载频率的演化谱图. 同时采取应力松弛实验, 通过对样品材料施加一个初始应变, 记录应力随时间的变化关系, 得到的松弛应力响应能直观地反应材料弹性变形随时间逐渐向塑性变形转变的过程, 进而建立材料对外力的响应与微观结构的联系. 待测样品尺寸为 30 mm (长度) \times 2 mm (宽度) \times 1 mm (厚度) 的块体非晶合金, 采用 TA Q800DMA 的应力松弛模式进行实验, 设置 0.4% 的初始应变, 在 493—653 K 温度内进行应力松弛实验.

3 结果与讨论

3.1 热分析

采用差示扫描量热分析方法对实验样品进行相关热性能表征. 图 1 为 $\text{Zr}_{48}(\text{Cu}_{5/6}\text{Ag}_{1/6})_{44}\text{Al}_8$ 非晶合金在给定 3 K/min 升温速率下的 DSC 曲线, 可识别过冷液相区域 (轻微吸热过程) 和晶化过程 (尖锐放热峰). 由切线法可得到玻璃转变温度 $T_g = 685$ K, 晶化初始温度 $T_x = 752$ K, 过冷液相区宽度 ($\Delta T = T_x - T_g$) 为 67 K, 表明本研究使用模型合金具有良好热稳定性.

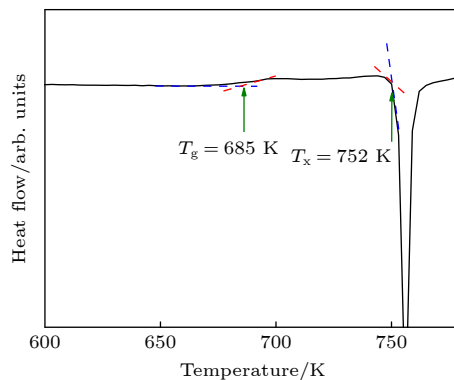


图 1 $\text{Zr}_{48}(\text{Cu}_{5/6}\text{Ag}_{1/6})_{44}\text{Al}_8$ 在 3 K/min 升温速率下 DSC 曲线
Fig. 1. DSC curve of $\text{Zr}_{48}(\text{Cu}_{5/6}\text{Ag}_{1/6})_{44}\text{Al}_8$ metallic glass with a heating rate of 3 K/min.

3.2 动态力学分析

动态力学分析是探测固体内缺陷和缺陷运动的有效工具, 通过动态力学分析仪 (DMA) 测量非晶合金的储能模量和损耗模量可直接衡量固体材料储存能量能力和以热形式损耗能量能力^[16]. 图 2 给出了 $\text{Zr}_{48}(\text{Cu}_{5/6}\text{Ag}_{1/6})_{44}\text{Al}_8$ 块体非晶合金归一化储能模量 E'/E_μ 和损耗模量 E''/E_μ 随温度演化曲线, 其中 E_μ 为室温未弛豫储能模量, 升温速率为 3 K/min. 从图 2 可以识别模型合金随温度演化的 3 个重要特征.

1) 室温—500 K (I), 储能模量以极小斜率线性 (红色虚线为趋势线) 降低, 损耗模量几乎为 0. 该阶段非晶合金样品处于等构型状态, 此时原子移动性在实验观察时间内被冻结, 此时弹性变形占主导地位, 在周期外力作用下能量损耗可忽略.

2) 500—752 K (II), 该阶段储能模量首先对于低温线性趋势相对升高, 在玻璃转变温度附近急剧减小, 损耗模量则快速升高, 在 725 K 出现峰值并迅速下降. 事实上, 该阶段总体上是 α 弛豫过程, 然而在 500 K 到玻璃转变温度之间存在老化过程, 导致储能模量的相对升高. α 弛豫对应着非晶物质动态玻璃转变过程, 亦与非晶合金高温变形密切相关. 该阶段非晶合金为典型黏弹性材料, 在外加力场作用下易发生滞弹性变形和黏塑性流动, 这种滞弹性和黏塑性变形正是非晶合金模量损耗的本质.

3) 温度高于 752 K (III), 储能模量与损耗模量均快速上升后逐渐降低, 该阶段对应于非晶合金晶化过程.

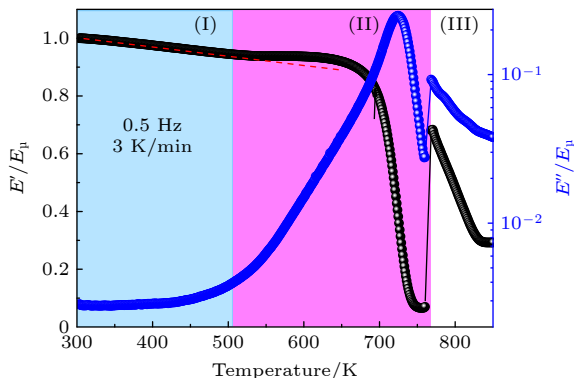


图 2 $\text{Zr}_{48}(\text{Cu}_{5/6}\text{Ag}_{1/6})_{44}\text{Al}_8$ 块体非晶合金归一化储能模量 E'/E_μ 和损耗模量 E''/E_μ 温度演化曲线

Fig. 2. Temperature evolution curve of the normalized storage modulus of $\text{Zr}_{48}(\text{Cu}_{5/6}\text{Ag}_{1/6})_{44}\text{Al}_8$ metallic glass E'/E_μ and loss modulus E''/E_μ of bulk amorphous alloy.

从图 2 可知老化可导致储能模量的相对升高, 事实上老化作为亚稳非平衡态固体的本征特性, 是非晶合金领域的重要科学问题之一. 在老化过程中, 非晶合金局部高能量区域原子发生重排, 导致非晶合金密度、焓和熵等结构和热力学参量分布变化, 进而导致宏观物理力学性能的变化, 如强度、硬度、断裂韧性等变化^[20,21]. 为进一步探究老化过程以及该过程中的动态力学性能变化, 探究了 $\text{Zr}_{48}(\text{Cu}_{5/6}\text{Ag}_{1/6})_{44}\text{Al}_8$ 非晶合金在给定温度下归一化储能模量和损耗模量随老化时间的演化, 如图 3 所示.

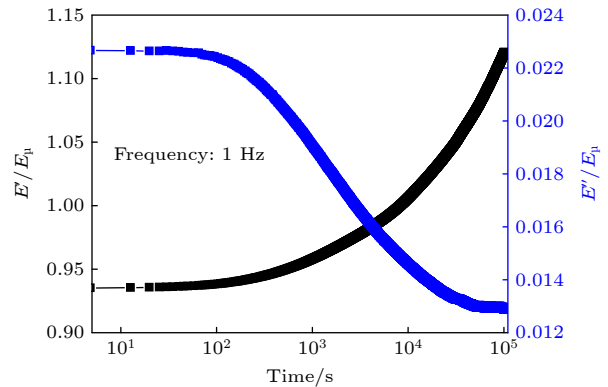


图 3 $\text{Zr}_{48}(\text{Cu}_{5/6}\text{Ag}_{1/6})_{44}\text{Al}_8$ 块体非晶合金在 658 K 温度下归一化储能模量 E'/E_μ 和损耗模量 E''/E_μ 随时间演化曲线
Fig. 3. Time evolution curves of normalized storage modulus E'/E_μ and loss modulus E''/E_μ of $\text{Zr}_{48}(\text{Cu}_{5/6}\text{Ag}_{1/6})_{44}\text{Al}_8$ bulk amorphous alloy at 658 K.

由图 3 可以观察到, 在老化过程中, 储能模量随着时间推移逐渐增大, 而损耗模量则逐渐降低并最终趋于稳定, 该过程与非晶合金非均匀微观结构的演化相关. 老化过程中非晶合金局部高能量区域原子重排, 非晶合金密度、焓和熵等结构和热力学参量分布均发生改变, 进而导致其宏观物理和力学性能变化. 老化动力学通常采用 Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 模型^[22] 描述, 材料内耗 $\tan \delta$ 随退火时间演化可表示为

$$\frac{\tan \delta(t_a) - \tan \delta(t_a \rightarrow \infty)}{\tan \delta(t_a = 0) - \tan \delta(t_a \rightarrow \infty)} = \exp \left[- \left(\frac{t_a}{\tau_a} \right)^{\beta_{\text{aging}}} \right], \quad (1)$$

式中 t_a 为老化时间, τ_a 为老化过程表观特征时间. 扩展指数 $0 < \beta_{\text{aging}} < 1$ 与非晶合金结构非均匀性相关.

图 4 为 $\text{Zr}_{48}(\text{Cu}_{5/6}\text{Ag}_{1/6})_{44}\text{Al}_8$ 块体非晶合金 658 K 保温过程中内耗随老化时间演化曲线, 采用 (1) 式拟合可得到弛豫时间和相应的 β_{aging} 值.

图 4 中红色实线为拟合曲线, β_{aging} 约为 0.49. 非晶合金老化动力学中所体现的非指数行为, 即扩展指数值小于 1, 与体系微观结构非均匀性密切相关. 由于原子无序排布, 非晶合金中存在密度、能量的起伏, 不同区域原子环境存在差异, 因而在外加力/热激励下表现出动力学在时间尺度上的宽广分布. 据相关文献, 不同非晶合金老化动力学所得扩展指数 β_{aging} 值均在 0.5 附近, 与本文所得参数吻合. 图 4 中反映原子移动性的内耗参量随老化时间而逐渐降低, 表明老化过程中原子移动性和能量状态的降低. 这种能量状态的变化可通过缺陷概念进行理解. 非晶合金微观结构中存在的部分“缺陷”在物理老化中消失, 即“缺陷”浓度下降, 伴随着缺陷位点处的能量耗散, 因而老化后的非晶合金处于更稳定的低能量状态.

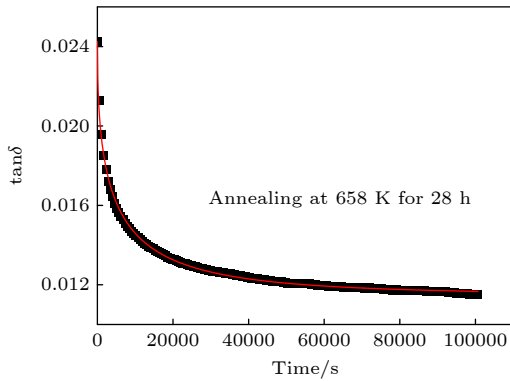


图 4 $\text{Zr}_{48}(\text{Cu}_{5/6}\text{Ag}_{1/6})_{44}\text{Al}_8$ 块体非晶合金在一定退火温度下内耗 $\tan\delta$ 随时间演化

Fig. 4. Evolution of internal friction $\tan\delta$ with time in bulk amorphous alloys of $\text{Zr}_{48}(\text{Cu}_{5/6}\text{Ag}_{1/6})_{44}\text{Al}_8$ at certain annealing temperatures.

3.3 应力松弛

相比动态力学分析的周期性应变加载, 应力松弛为给定应变并观察应力随时间演化的测试方法, 在固体黏弹性变形研究中被广泛应用. 根据经典黏弹性理论, 应力松弛过程本质上是弹性和滞弹性变形向黏塑性变形的转变, 伴随着变形单元演化, 因此采用应力松弛方法进一步探究 $\text{Zr}_{48}(\text{Cu}_{5/6}\text{Ag}_{1/6})_{44}\text{Al}_8$ 非晶合金非均匀微观结构对外加激励的响应以及变形机制. 图 5 为模型合金在给定 0.4% 恒定应变下 523—653 K 大温度范围内应力松弛响应. 为便于对应, 应力采用零时刻初始应力进行归一化. 可观察到应力随时间演化大致可以分为两部分, 前一阶段应力随时间的延长快速减小, 后一阶段应力减

小的速率缓慢降低, 这与非晶合金材料内变形单元激活过程密切相关.

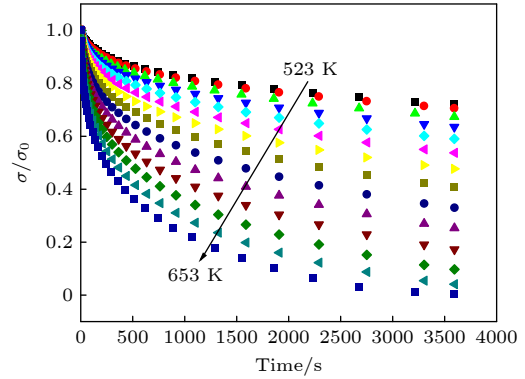


图 5 $\text{Zr}_{48}(\text{Cu}_{5/6}\text{Ag}_{1/6})_{44}\text{Al}_8$ 块体非晶合金在不同温度下应力松弛响应

Fig. 5. Stress relaxation curves of $\text{Zr}_{48}(\text{Cu}_{5/6}\text{Ag}_{1/6})_{44}\text{Al}_8$ metallic glass in different temperatures.

3.3.1 热激活塑性转变

在加载瞬时, 材料变形可视为弹性变形, 因此应力松弛行为是可逆变形随着时间演化逐渐向不可逆塑性变形转化的过程. 参考 Kubin^[23] 早期研究晶体材料应力松弛采用的方法, 考虑缺陷位点在外加力场下的热力学激活导致塑性变形, 因此塑性变形率为

$$\frac{d\varepsilon_p}{dt} = \frac{N_{\text{tot}}\varepsilon_l\nu_f l_1}{V_{\text{tot}}}, \quad (2)$$

式中, N_{tot} 为固体 (体积为 V_{tot}) 中变形单元位点数目, ε_l 为一个变形位点周围 l_1 体积内产生的局部单位变形. 变形位点热激活频率为 $\nu_f = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right)$, 其中变形位点在应力 σ 作用下激活能为 $\Delta G_a = \Delta G_0 - \sigma V_a$, 这里 V_a 可视为表观激活体积, ν_0 为常数. 因此, (2) 式可写为

$$\frac{d\varepsilon_p}{dt} = \left(\frac{d\varepsilon_p}{dt}\right)_0 \exp\left(\frac{\sigma V_a - \Delta G_0}{kT}\right). \quad (3)$$

由于总变形为弹性变形与非弹性变形 (此处为塑性变形) 之和, 可得

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_{\text{el}}}{dt} + \frac{d\varepsilon_{\text{non-el}}}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{d\varepsilon_p}{dt} = 0, \quad (4)$$

式中 E 为弹性模量, 因此有

$$d\sigma/dt = -E \cdot d\varepsilon_p/dt. \quad (5)$$

将 (3) 式代入 (5) 式, 并积分得

$$\sigma - \sigma_0 = -\frac{kT}{V_a} \ln\left(1 + \frac{t}{t_p}\right), \quad (6)$$

其中, $t_p = \frac{kT}{EV_a} \left(\frac{d\varepsilon_p}{dt} \right)_0$.

图 6 为应力松弛过程中应力降 $\sigma - \sigma_0$ 随时间演化. 红色曲线为 (6) 式对应力降数据的最小二乘拟合结果. 拟合所得不同温度条件下表观激活体积 V_a 及时间参数 t_p , 如图 7 所示, 其中 t_p 随温度降低主要由初始塑性变形速率的增大导致. 低温区域表观的激活体积 V_a 减小可能与随温度升高非平衡态非晶体系老化导致的结构状态能量降低有关. Harmon 等 [19] 采用不同温度应变速率跳跃实验获得的非晶合金在玻璃转变温度附近激活体积随温度升高而升高, 与本文并不矛盾, 均是初始结构状态变化导致的激活体积变化. 然而, 该方法与黏弹性流变分析方法大相径庭, 未考虑到非晶合金的流动本质. 此外非晶合金结构非均匀性导致其变形位点激活应该为在能量和时间尺度广泛分布的谱图, 将在 3.3.2 节进一步分析.

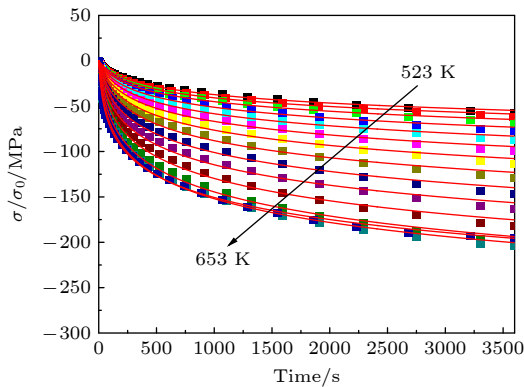


图 6 $Zr_{48}(Cu_{5/6}Ag_{1/6})_{44}Al_8$ 非晶合金在不同温度下应力降随时间演化规律

Fig. 6. Evolution of stress drop with time for $Zr_{48}(Cu_{5/6}Ag_{1/6})_{44}Al_8$ metallic glass at different temperatures.

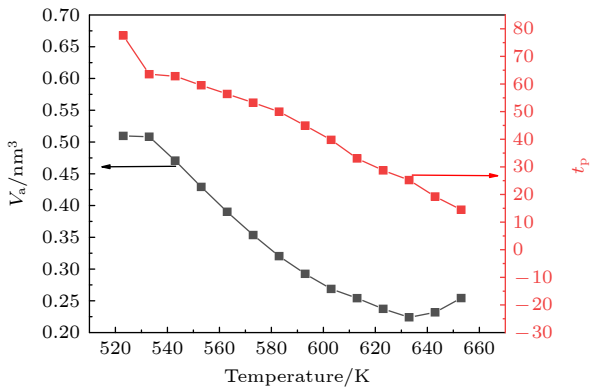


图 7 (6) 式中应力松弛激活体积与特征时间随温度演化

Fig. 7. Evolution of activation volume and characteristic time fitting by Eq. (6).

3.3.2 激活能谱

3.3.1 节通过弹性变形到塑性变形的热激活转变, 分析了应力松弛行为, 然而上述模型与实验结果的吻合性稍差. 考虑非晶合金微观结构非均匀性导致变形过程中变形位点激活的能量分布, 根据激活能谱模型, 应力松弛过程中变形单元激活能的分布可由应力松弛数据推算得出, 应力随时间的变化规律为 [24]

$$\Delta\sigma(t) = \int_0^{+\infty} P(E_a)\theta(E_a, T, t)dE, \quad (7)$$

式中, 能量 E 到 $E + dE$ 范围内所有变形位点激活过程导致的体系性能变化及特征弛豫函数分别为

$$P(E_a) = \left(-\frac{1}{kT} \right) \frac{d\sigma(t)}{d \ln t},$$

$$\theta(E_a, T, t) = 1 - \exp[-v_0 t \exp(-E_a/kT)].$$

根据 Arrhenius 关系 $E_a = kT \ln(v_0 t)$, 取 v_0 为德拜频率约 10^{13} s^{-1} [25]. 计算所得激活能谱如图 8 所示, 其中 $P(E_a)$ 通过峰值归一化. 随着温度升高, 谱图向高能区域移动, 表明在更高温度非弹性变形过程中可激活更多高能垒变形单元. 低温区域较多变形单元由于激活能垒高而尚未激活, 导致应力松弛幅度小, 因此谱图分布不完整. 而随温度升高, 更多变形单元激活参与变形, 应力松弛更彻底, 此时激活能谱图趋于完整.

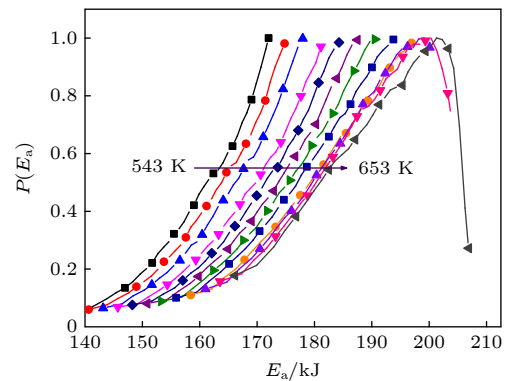


图 8 $Zr_{48}(Cu_{5/6}Ag_{1/6})_{44}Al_8$ 非晶合金激活能谱随温度演化规律

Fig. 8. Evolution of activation energy spectrum of metallic glass $Zr_{48}(Cu_{5/6}Ag_{1/6})_{44}Al_8$ with temperature.

基于应力松弛数据计算所得激活能谱分析可得, 非晶合金由于微观结构空间涨落导致作为潜在变形单元的缺陷位点能量差异大, 在外加力场作用下变形单元响应在时间尺度上呈现宽广分布. 因此采用简单平均化处理会导致与实验结果偏差较大.

3.3.3 扩展指数方程及变形单元特征时间分布

前期文献 [21] 已经证实, 单一特征时间的德拜弛豫过程无法描述非晶合金应力松弛过程, 而应考虑特征时间的分布. 3.3.2 节亦采用激活能谱方法证实了非晶合金变形单元存在能量宽广分布, 导致其在应力作用下变形响应时间不同. 因此, 本节采用考虑变形单元特征时间分布的扩展指数 KWW 方程描述应力松弛响应 [26,27]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_c} \right)^{\beta_{\text{KWW}}} \right], \quad (8)$$

式中 σ_0 为零时刻初始应力, τ_c 为变形单元最可几特征时间. 特征时间分布离散程度用 $0 < \beta_{\text{KWW}} < 1$ 衡量, 其值越小则特征时间分布越宽.

图 9 为 (8) 式对应力松弛响应曲线的最小二乘拟合, 与实验数据相当吻合. 拟合参数 τ_c 和 β_{KWW} 随温度演化如图 10 所示, 变形单元激活最可几特征时间随温度升高急剧减小, 表明在实验时间尺度内温度升高导致松弛过程更完全. β_{KWW} 在 0.45—0.55 之间未发生明显改变, 表明该温度区间内温度升高导致所有变形单元激活时间在对数时间轴向左平移, 即仅发生变形单元最可几特征时间的变化而特征时间分布宽度未有明显改变.

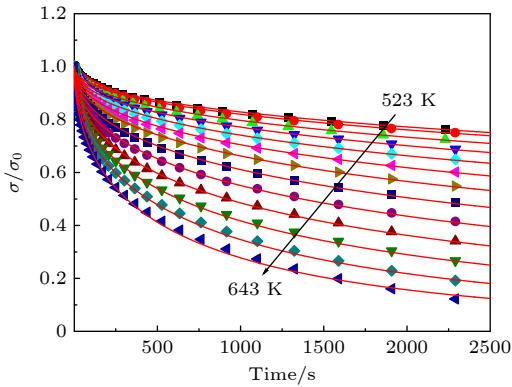


图 9 $\text{Zr}_{48}(\text{Cu}_{5/6}\text{Ag}_{1/6})_{44}\text{Al}_8$ 非晶合金在初始应变为 0.4%, 不同温度下 (523—643 K) 归一化应力随时间演化曲线

Fig. 9. Time evolution curve of normalized stress of $\text{Zr}_{48}(\text{Cu}_{5/6}\text{Ag}_{1/6})_{44}\text{Al}_8$ metallic glass at different temperatures (523–643 K) with initial strain of 0.4%.

为进一步探究 KWW 方程所暗含的变形单元特征时间分布, 有必要分析该公式本质. 非晶合金作为不同于传统晶态合金的典型无序合金, 其变形机制被广泛研究. Hao 等 [13] 研究表明非晶合金在

$0.7T_g$ 以上高温趋于呈现均匀变形, 随温度和应变率条件可能呈现牛顿或非牛顿流变. 根据经典黏弹性流变学分析方法, 考虑非晶合金非弹性的黏性流动本质 [28], 非弹性变形速率可表示为

$$d\varepsilon_{\text{non-el}}/dt = \sigma/\eta, \quad (9)$$

式中 η 为体系黏度, 考虑总变形包含弹性变形和黏性流动非弹性变形, 可得应力松弛响应:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-t/\tau), \quad (10)$$

式中 $\tau = \eta/E$.

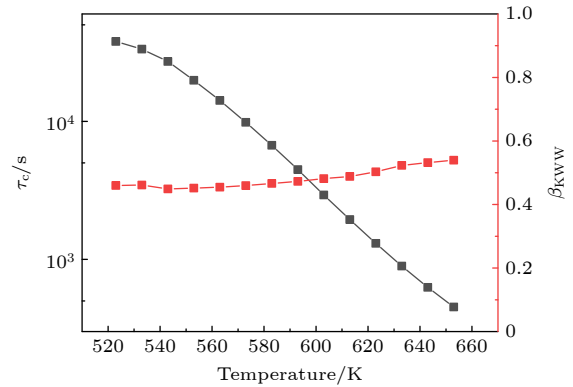


图 10 (8) 式中应力松弛特征时间与扩展指数随温度演化

Fig. 10. Evolution of characteristic time and stretched exponent fitting by Eq. (8).

(10) 式亦可由 Maxwell 黏弹性模型推导得出, 该模型考虑单个弹簧元件和黏壶元件的串联, 表明应力松弛为弹性变形向黏性流动的转变. 上述过程物理意义在于可与非晶合金微观尺度变形单元概念 (如软区、流变单元、剪切转变区等) 进行关联, 变形单元所在原子团簇可视作黏性流动单元, 而变形单元边界视为弹性元件以束缚其变形. 考虑到非晶合金微观结构非均匀性本质, 变形单元原子团簇数目, 边界原子束缚程度均有所差异, 因此特征时间 τ 应在时间尺度存在广泛分布. 此时, 应力松弛响应可采用积分形式给出:

$$\sigma = \sigma_0 \int_0^\infty g(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau, \quad (11)$$

其中 $g(\tau)$ 为变形单元考虑特征时间分布谱. 考虑到变形单元能量分布可能近似于 Gauss 正态分布, 而激活能谱近似为变形单元特征时间在对数时间尺度分布, 则有

$$g(\tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}w} \exp \left[- \frac{(\ln \tau - \ln \tau_m)^2}{w^2} \right], \quad (12a)$$

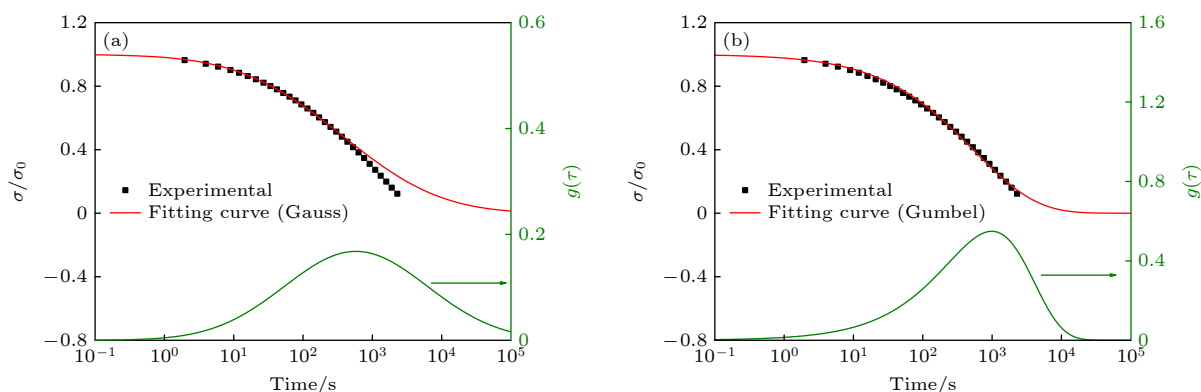


图 11 643 K 应力松弛曲线计算 (a) Gauss 正态分布; (b) Gumbel 分布

Fig. 11. Calculated curves of stress relaxation at 643 K: (a) Gauss distribution; (b) Gumbel distribution.

式中 τ_m 为所有变形单元特征时间均值; w^2 为分布方差, 用于衡量特征时间分布宽度. 此外, 前期研究发现非晶合金弛豫行为呈现非对称形状, 因此本文亦考虑一种非对称 Gumbel 分布图用于对比, 其分布形式为 [29]

$$g(\tau) = \frac{1}{B} \exp \left\{ B \ln \left(\frac{\tau}{\tau_n} \right) - \exp \left[B \ln \left(\frac{\tau}{\tau_n} \right) \right] \right\}, \quad (12b)$$

式中变形单元特征时间分布均值采用 τ_n 表示, 参量 B 表示分布宽度.

分别采用特征时间分布 (12a) 式和 (12b) 式, (11) 式对 643 K 应力松弛曲线计算如图 11 所示. 特征时间服从非对称 Gumbel 分布与实验结果更为吻合, 而采用对称的 Gauss 正态分布计算结果在松弛末期无法吻合实验结果. 前文述及, 变形单元激活时间本质上源于缺陷位点区域的能量分布, 表明非晶合金系统能量空间分布可能并非对称正态分布, 而是某种近似于 Gumbel 分布的非对称形式, 其分布向低能量区域有延展.

4 结 论

本文以玻璃形成能力优异、具有较高热稳定性的 $Zr_{48}(Cu_{5/6}Ag_{1/6})_{44}Al_8$ 非晶合金为模型合金, 系统研究了其应力松弛随温度演化规律, 并分析了其松弛特征的潜在结构起源. 主要结论如下.

1) 动态弛豫温度谱图表明, 非晶合金储能模量和损耗模量随温度演化过程呈现等构型阶段、老化阶段、玻璃转变和晶化 4 个阶段. 非晶合金在玻璃转变温度以下内耗等温演化表明, 结构弛豫动力学可采用 KWW 方程进行描述. 结构弛豫使得系统能量状态降低, 原子移动性下降, 但结构弛豫不

改变非晶合金玻璃特性.

2) 应力松弛行为是可逆变形随着时间演化逐渐向不可逆塑性变形转化的过程. 利用塑性变形激活动力学, 计算了应力松弛过程中激活体积随温度演化. 结果表明激活体积在实验温度范围内随温度逐渐降低, 可能与非晶合金初始能量状态有关.

3) 利用激活能谱方法计算了应力松弛过程中变形单元激活能量分布, 随温度升高向高温区域移动. 结合 KWW 扩展指数分析, 表明非晶合金微观尺度的结构非均匀性与能量起伏导致变形单元的激活并非为单一特征时间, 而是服从一定分布. 此外, 通过考虑变形单元激活的特征时间分布在对数时间尺度上为对称 Gauss 分布和非对称 Gumbel 分布, 分别重构了应力松弛响应的非均匀激活过程. 发现应力松弛响应过程中变形单元特征时间分布更有可能为非对称分布.

参考文献

- [1] Suryanarayana C, Inoue A 2017 *Bulk Metallic Glasses* (Boca Raton: CRC Press) pp465–503
- [2] Wang W H 2013 *Prog. Phys.* **33** 177 (in Chinese) [汪卫华 2013 物理学进展 **33** 177]
- [3] Wang W H 2012 *Prog. Mater. Sci.* **57** 487
- [4] Inoue A, Takeuchi A 2011 *Acta Mater.* **59** 2243
- [5] Khmich A, Hassani A, Sbiaai K, Hasnaoui A 2021 *Int. J. Mech. Sci.* **204** 106546
- [6] Cao Q P, Lü L B, Wang X D, Z J J 2021 *Acta. Metall. Sin.* **57** 473 (in Chinese) [曹庆平, 吕林波, 王晓东, 蒋建中 2021 金属学报 **57** 473]
- [7] Li N, Huang X 2021 *Acta. Metall. Sin.* **57** 529 (in Chinese) [李宁, 黄信 2021 金属学报 **57** 529]
- [8] Bi J Z, Liu X B, Li R, Z T 2021 *Acta. Metall. Sin.* **57** 559 (in Chinese) [毕甲紫, 刘晓斌, 李然, 张涛 2021 金属学报 **57** 559]
- [9] Sun Q, Hu L, Zhou C, Zheng H, Yue Y 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 164504
- [10] Qiao J C, Pelletier J M 2014 *J. Mater. Sci. Technol.* **30** 523

- [11] Qiao J C, Wang Q, Crespo D, Yang Y, Pelletier J M 2017 *Chin. Phys. B* **26** 16402
- [12] Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurty U 2007 *Acta Mater.* **55** 4067
- [13] Hao Q, Lyu G J, Pineda E, Pelletier J M, Wang Y J, Yang Y, Qiao J C 2022 *Int. J. Plast.* **154** 103288
- [14] Zhang L T, Duan Y J, Crespo D, Pineda E, Wang Y J, Pelletier J M, Qiao J C 2021 *Sci. China-Phys. Mech. Astron.* **64** 296111
- [15] Zhang L T, Wang Y J, Pineda E, Yang Y, Qiao J C 2022 *Int. J. Plast.* **157** 103402
- [16] Wang Q, Pelletier J M, Blandin J J, Suéry M 2005 *J. Non-Cryst. Solids* **351** 2224
- [17] Perez J 1998 *Physics and Mechanics of Amorphous Polymers* (London: Routledge) p5
- [18] Qiao J C, Pelletier J M, Yao Y 2019 *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* **743** 185
- [19] Harmon J S, Demetriou M D, Johnson W L, Samwer K 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 135502
- [20] Wang W H. 2019 *Prog. Mater. Sci.* **106** 100561
- [21] Qiao J C, Zhang L T, Tong Y, Lyu G J, Hao Q, T K 2022 *Adv. Mech.* **52** 117 (in Chinese) [乔吉超, 张浪淳, 童钰, 吕国建, 郝奇, 陶凯 2022 *力学进展* **52** 117]
- [22] Zhu F, Hirata A, Liu P, Song S, Tian Y, Han J, Fujita T, Chen M 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 215501
- [23] Kubin P L 1974 *Philos. Mag.* **30** 705
- [24] Jiao W, Wen P, Peng H L, Bai H Y, Sun B A, Wang W H 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 101903
- [25] Argon A S, Kuo H Y 1979 *Mater. Sci. Eng.* **39** 101
- [26] Ruta B, Pineda E, Evenson Z 2017 *J. Phys. Condens. Matter* **29** 503002
- [27] Duan Y J, Zhang L T, Qiao J C, Wang, Yun Jiang, Yang Y, Wada T, Kato H, Pelletier J M, Pineda E, Crespo D 2022 *Phys. Rev. Lett.* **129** 175501
- [28] Ferry J D 1980 *Viscoelastic Properties of Polymers* (New York: Wiley) pp183–200
- [29] Rinaldi R, Gaertner R, Chazeau L, Gauthier C 2011 *Int. Non-Linear Mech.* **46** 496

Dynamical relaxation and stress relaxation of Zr-based metallic glass^{*}

Huang Bei-Bei¹⁾ Hao Qi²⁾ Lyu Guo-Jian^{2)†} Qiao Ji-Chao^{2)‡}

1) (*School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China*)

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

(Received 12 February 2023; revised manuscript received 12 May 2023)

Abstract

The relationship among dynamic relaxation, deformation and microstructural heterogeneity of amorphous alloy is one of the important research contents in the field of amorphous physics. In this paper, we utilize $\text{Zr}_{48}(\text{Cu}_{5/6}\text{Ag}_{1/6})_{44}\text{Al}_8$ bulk amorphous alloy with excellent glass forming capability and good thermal stability as a research carrier, and investigate the effects of temperature and structural relaxation on dynamic relaxation and deformation behavior through dynamic mechanical analysis and stress relaxation experiments. The results show that the dynamic relaxation spectrum of the model alloy is sensitive to temperature, showing four stages as the temperature increases, namely, iso configuration, aging, glass transition and crystallization. Based on the isothermal measurement of dynamic mechanical parameters under the glass transition temperature, the structural relaxation causes the amorphous alloy to migrate from the non-equilibrium high energy state to the low energy state, and the evolution of internal friction with aging time can be described by Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) stretched exponential function. In addition, based on the KWW equation and activation energy spectrum, the activation of heterogeneous structure in the stress relaxation process of model alloy is analyzed, which involves the transformation from elastic deformation to nonelastic deformation. Owing to the microstructural heterogeneity and energy fluctuations in amorphous alloys, the activation of deformation units is not a single characteristic time, but follows a certain distribution. By considering that the characteristic time distribution of activation of deformation units is symmetric Gauss distribution or asymmetric Gumbel distribution on a logarithmic time scale, the heterogeneous activation process in stress relaxation response can be reconstructed.

Keywords: metallic glass, dynamical relaxation, stress relaxation, microstructural heterogeneity

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

DOI: 10.7498/aps.72.20230181

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

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

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

锆基非晶合金的动态弛豫和应力松弛

黄蓓蓓 郝奇 吕国建 乔吉超

Dynamical relaxation and stress relaxation of Zr-based metallic glass

Huang Bei-Bei Hao Qi Lyu Guo-Jian Qiao Ji-Chao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 136101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230181

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230181>

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

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>

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>

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>

局部塑性变形下铁基金属玻璃的致密化和非均匀性增强

Densification and heterogeneity enhancement of Fe-based metallic glass under local plastic flow

物理学报. 2022, 71(5): 058101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211304>

La65X35(X=Ni,Al)非晶合金原子结构的第一性原理研究

First principle study on atomic structure of La65X35(X=Ni, Al) metallic glasses

物理学报. 2018, 67(17): 178101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180992>