物理时效和循环加载下高熵金属玻璃的弛豫行为

张浪涛, 乔吉超*

西北工业大学力学与土木建筑学院, 西安 710072

*联系人, E-mail: qjczy@nwpu.edu.cn

收稿日期: 2021-01-28; 接受日期: 2021-03-24; 网络出版日期: 2021-07-15

国家自然科学基金(编号: 51971178)和陕西省杰出青年科学基金(编号: 2021JC-12)资助项目

摘要 金属玻璃微观结构非均匀性与其弛豫行为、形变机制的本征关联是本领域的重要科学问题之一. 本研究以 $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ 高熵金属玻璃为研究载体, 借助动态力学分析仪探究了物理时效和循环加载对金属玻璃弛豫行为和形变机制的影响, 基于激活能图谱模型建立了变形载体和微观结构非均匀性之间的关联. 研究结果表明, $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ 高熵金属玻璃表现出明显的 β 弛豫行为. 玻璃转变温度以下的物理时效和循环加载诱导金属玻璃跃迁至结构更稳定状态, 抑制了原子协同重排运动. 物理时效过程中类液区转变为弹性基底导致变形载体被冻结, 需要更长时间才能激活. 循环蠕变过程中变形载体数目在应力作用下减少. 类液区体积减少诱导 β 弛豫强度降低表明 β 弛豫起源于类液区.

关键词 高熵金属玻璃, 物理时效, 循环加载, 蠕变, 弛豫, 结构非均匀性

PACS: 61.43.Dq, 62.40.+i, 62.20.Hg

1 引言

金属玻璃(Metallic Glasses)是合金熔体在急速快冷过程中形成的一种非晶态金属材料, 因其超高强度(接近理论极限)、低弹性模量、高断裂韧性以及耐磨耐蚀等优异性能, 在军事领域、生物医学及航空航天等领域具有卓越的应用前景^[1-5]. 高熵合金(High-Entropy Alloys)是由5种及以上元素通过等原子或近似等原子比的方式组成的多组分合金. 高熵合金具备4个典型特征: 高熵效应、慢扩散效应、严峻的晶格畸变和“鸡尾酒”效应^[6-9]. 高熵金属玻璃兼备金属玻璃结构特征和高熵合金的组元特征, 相较于传统金属玻璃, 高熵

块体金属玻璃(High-Entropy Bulk Metallic Glasses)具有较高的构型熵以及独特的力学/物理性能, 可作为认识和理解传统金属玻璃宏观力学性能和微观原子结构的优异载体^[10-13]. 探究金属玻璃微观结构与物理/力学性能之间的关联是该领域研究重点之一. 前期研究通过实验手段、数值模拟和理论分析已证实微观结构非均匀性是金属玻璃的内在特征, 这为深入研究金属玻璃的微观变形机制、微观结构非均匀性与其物理、力学和化学性能之间的关联提供了有力的依据^[4,14,15].

随着对金属玻璃物理性能及力学行为的深入认识, 大量研究表明探究金属玻璃的微观“缺陷”有助于理解金属玻璃的玻璃转变、扩散行为、晶化机制和力

引用格式: 张浪涛, 乔吉超. 物理时效和循环加载下高熵金属玻璃的弛豫行为. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 086111

Zhang L T, Qiao J C. Relaxation behavior of high-entropy bulk metallic glass: Influences of physical aging and cyclic loading (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 086111, doi: 10.1360/SSPMA-2021-0028

学性能等基础问题^[16,17]. 从热力学研究角度出发, 过冷液体从高温快速冷却, 能量处于亚稳态. 冷却过程中金属玻璃保留了液体绝大部分的结构信息, 所以弛豫行为是非晶态材料特别是金属玻璃的内在本质特征之一^[16,18]. 金属玻璃的弛豫行为受其所处能量状态影响. 常见调控金属玻璃能量状态的方法包括物理时效、冷轧、高压扭转、喷丸强化、低温热循环和循环加载^[19]. 一般来说, 物理时效和循环加载会改变金属玻璃微观结构上焓和熵的分布, 进而调控其力学性能. 一方面, 玻璃转变温度以下的物理时效会增加金属玻璃微观结构短程有序度甚至长程有序度. 研究表明, 在玻璃转变温度以下物理时效会诱导Zr基和Pd基金属玻璃局部结构弛豫, 甚至在室温时效作用下La基金属玻璃也会发生局部结构弛豫^[16,18,20]; 另一方面, 应变幅值低于弹性极限的循环加载被视为“力学时效”, 金属玻璃在连续循环加载后向更稳定状态跃迁^[21-23]. 基于前期研究, 力学处理和热学处理对金属玻璃弛豫行为、力学性能和塑性等的影响引起了研究者广泛的研究兴趣. 中国科学院物理研究所汪卫华研究团队^[24]通过对金属玻璃模量、屈服强度以及玻璃转变温度等数据的分析发现金属玻璃屈服事件可视为力激励下的局部玻璃转变. 随后他们借助计算机模拟对比发现剪切变形诱导金属玻璃表现出各向异性, 而单一升温过程中金属玻璃始终保持各向同性^[25]. Das等人^[26]结合实验结果与原子模拟揭示了在弹性加载范围内应力对金属玻璃结构弛豫作用相关的原子尺度力学. 尽管大量研究证实了力激励和热学处理对金属玻璃的作用, 但两者之间的异同仍不清晰.

本文选取玻璃形成能力优异的 $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ 高熵金属玻璃作为模型体系^[27]. 借助动态力学分析仪(Dynamic Mechanical Analysis, DMA)通过拉伸蠕变实验和动态力学实验对物理时效和循环加载作用下高熵金属玻璃的蠕变性能和动态力学弛豫进行研究. 本研究有助于增进对高熵金属玻璃动态力学行为和蠕变机制的理解, 也为理解力激励和热学处理对金属玻璃作用的异同和联系提供了理论参考.

2 实验方法

本文选取玻璃形成能力优异的 $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ 高熵金属玻璃, 通过铜模吸铸法制备块体样品, 通

过单辊甩带法制备条带样品^[27]. 铸态样品通过Riga KD/max2500 X射线衍射仪(X-Ray Diffraction, XRD)进行非晶态结构表征, 热力学特征通过Hitachi DSC 7020 差示扫描量热仪(Differential Scanning Calorimeter, DSC)进行测定.

DMA是在周期性载荷激励条件下测量材料应力-应变响应的实验手段^[28]. 材料的杨氏模量在复平面内表达形式为 $E^* = E' + iE''$, 其中 E' 为储能模量, E'' 为损耗模量, 分别反映材料的弹性和黏性响应. 储能模量与损耗模量的比值被定义为该材料的内耗 $\tan\delta$. 动态力学分析实验采用单悬臂强迫振动模式进行, 振幅为15 μm , 试件尺寸约为30 mm×2 mm×1 mm. 实验升温速率为3 K/min, 从室温加热至523 K, 加载频率分别为1, 2, 4, 8和16 Hz. 循环加载实验采用单悬臂强迫振动模式, 加载频率为3 Hz, 振幅 $\epsilon=0.4\%$, 室温下循环1800次.

拉伸蠕变实验采用动态力学分析仪条带单轴拉伸模式进行, 试件尺寸约为7 mm×1.5 mm×20 μm . 选取时效温度 $T=358\text{ K}$, 探究不同物理时效时间(0, 15, 30和120 min)作用下 $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ 高熵金属玻璃的蠕变行为, 施加应力为 $\sigma=50\text{ MPa}$, 蠕变时间 $t_c=24\text{ h}$. 选取蠕变温度 $T_c=358\text{ K}$, 外加应力为 $\sigma=50\text{ MPa}$ 进行4周次循环蠕变实验, 单周次蠕变时间为6 h, 循环间隔为0.6 s.

3 实验结果与讨论

3.1 结构和热力学信息表征

如图1(a)所示为 $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ 高熵金属玻璃的XRD图谱, 宽泛的衍射峰作为非晶态材料的固有特征表明该铸态玻璃为非晶态. 图1(b)为 $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ 高熵金属玻璃的DSC曲线, 升温速率为20 K/min. 可得该模型体系高熵金属玻璃的玻璃转变温度 $T_g=455\text{ K}$.

3.2 蠕变行为分析

为研究结构状态对高熵金属玻璃蠕变行为的影响, 在358 K进行不同时效时间(0, 15, 30和120 min)的实验. 图2(a)为 $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ 高熵金属玻璃不同结构状态下蠕变过程中非弹性应变(总应变减去瞬间弹性应变)随时间的演化, 蠕变温度 $T_c=358\text{ K}$, 外加载荷 $\sigma=50\text{ MPa}$, 蠕变时间 $t_c=24\text{ h}$, 实线为Kohlrausch-

图 1 (网络版彩图) (a) $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ 高熵金属玻璃的 XRD 图谱; (b) $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ 高熵金属玻璃的 DSC 曲线, 加热速率为 20 K/min

Figure 1 (Color online) (a) XRD pattern of $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ high-entropy bulk metallic glass; (b) DSC curve of $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ high-entropy bulk metallic glass with a heating rate of 20 K/min.

Williams-Watts (KWW) 方程拟合结果. 在恒定温度和外加载荷下高熵金属玻璃的非弹性应变随时间增长可分为两个阶段: 初始蠕变阶段, 应变速率随应变增加而减小; 第二阶段为稳态蠕变阶段, 应变随时间呈线性增加. 显而易见, 稳态蠕变速率具有强烈的玻璃结构状态依赖性. 金属玻璃的蠕变行为可通过扩展指数方程 (KWW) 进行描述, 在蠕变过程中非弹性应变 ε_a 随时间的演化可表示为^[29]

$$\varepsilon_a(t) = \varepsilon_0 \left\{ 1 - \exp \left[\frac{-t}{\tau_c} \right]^{\beta_{\text{KWW}}} \right\}, \quad (1)$$

其中, ε_0 为应变幅值, τ_c 为特征弛豫时间, β_{KWW} 为扩展方程指数 ($0 < \beta_{\text{KWW}} < 1$). 表 1 列举了 KWW 参数 (β_{KWW} 和 τ_c) 随时效时间的演化. 比较不同结构状态下高熵金属玻璃的蠕变过程, 发现扩展指数 β_{KWW} 从 0.51 减小至 0.44, τ_c 从 2.0×10^4 s 增大至 4.5×10^5 s. β_{KWW} 和 τ_c 的演化表明高熵金属玻璃结构状态越稳定, 达到准稳态蠕变所需弛

图 2 (网络版彩图) (a) $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ 高熵金属玻璃在不同结构状态下非弹性应变随时间演化. 外加应力为 50 MPa, 蠕变温度为 358 K; (b) 不同时效时间作用下激活能图谱演化. 插图为能谱半高全宽随时效时间演化

Figure 2 (Color online) (a) Anelastic strain varies with the time of $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ high-entropy bulk metallic glass at different states. The applied stress is 50 MPa and creep temperature is 358 K; (b) evolution of AES of $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ high-entropy bulk metallic glass at different states. Inset shows the evolution of full width at half maximum (FWHM) on aging time.

表 1 KWW 参数 (β_{KWW} 和 τ_c) 随时效时间的演化

Table 1 Evolution of the KWW parameters, i.e., β_{KWW} and τ_c , with the aging time

Aging time (min)	β_{KWW}	τ_c
0	0.51±0.008	$(2.0 \pm 0.15) \times 10^4$
15	0.49±0.006	$(2.5 \pm 0.18) \times 10^4$
30	0.48±0.009	$(5.1 \pm 0.77) \times 10^4$
120	0.44±0.006	$(4.5 \pm 0.21) \times 10^5$

豫时间越久, 并且弛豫时间分布越宽泛, 宽泛的弛豫时间分布与金属玻璃的微观结构非均匀性有关. 此外, 协同参数 $n = 1 - \beta_{\text{KWW}}$ 用于描述不同弛豫行为之间的耦合程度^[30]. 协同参数 n 随时效时间增加而增大, 表明热处理对高熵金属玻璃变形载体的抑制程度不完全相

同. 在金属玻璃应力松弛实验研究中发现结构弛豫过程中主要是堆积疏松区域的变形载体受到抑制^[17].

微观结构非均匀性是金属玻璃的本征特性. 目前对于金属玻璃微观结构非均匀性的研究已取得显著进展, 中国科学院物理研究所汪卫华研究团队^[31,32]提出流动单元(Flow Units)模型诠释非晶态材料的物理和力学问题, 将金属玻璃模型化为类液区(排列相对松散的区域)和弹性基底(排列相对紧密的区域). 这些流动单元的浓度、尺寸和能量分布与金属玻璃的力学性能、弛豫行为和其他特性紧密相连, 在外加应力或者温度作用下流变单元发生局部弛豫和流动行为^[31].

金属玻璃宏观非均匀变形涉及微观单个原子或原子团簇的协同重排运动, 这些原子或者团簇需要跨越能垒而被激活. 金属玻璃变形单元和激活能分布广泛, 在变形过程中非弹性应变随时间的演化可通过激活能图谱(Activation Energy Spectrum, AES)进行描述^[33]:

$$\Delta \varepsilon_a(t) = \int_0^\infty p(E_{app}) \theta dE_{app}, \quad (2)$$

其中, $p(E_{app})$ 为在 E_{app} 到 $E_{app}+dE_{app}$ 激活能范围内对蠕变过程的贡献, θ 为特征函数($0.01 < \theta < 0.99$). 需要说明的是, 在蠕变过程中存在临界特征弛豫时间和临界特征激活能, 仅当特征弛豫时间小于实验时间且特征激活能小于临界特征激活能的变形单元被激活后参与蠕变过程. 根据阶跃函数可得^[33]

$$p(E_{app}) = \frac{-1}{kT} \frac{d\varepsilon_a(t)}{d \ln t}, \quad (3)$$

$$E_{app} = kT \ln(vt), \quad (4)$$

其中, k 为玻尔兹曼常数, 德拜频率 $\nu=10^{13} \text{ s}^{-1}$. 图2(b)为 $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ 高熵金属玻璃不同结构状态下激活能图谱的演化过程, 所有曲线采用各自最大值进行归一化. 变形载体激活能分布不均匀证实了金属玻璃的微观结构非均匀性. 通过比较不同结构状态高熵金属玻璃的激活能图谱, 观察到其峰值向结构更稳定的状态迁移. 换言之, 在玻璃转变温度以下的物理时效过程中高熵玻璃体系可以达到更加稳定的状态, 变形载体能量势垒随着时效时间的增加而升高, 原先参与蠕变过程的部分变形载体被冻结. 时效时间越长, 被冻结的变形载体越多, 这些被冻结的变形载体需要更高的温度、应力或更长的时间才能被激活. 激活能图谱曲线满足Gaussian分布, 不同结构状态的高熵金属

玻璃的激活能图谱与应力松弛曲线类似^[34,35]. 进一步分析激活能谱半高全宽(Full Width at Half Maximum, FWHM)随高熵金属玻璃结构状态的演化, 如图2(b)插图所示, FWHM从0.12增加至0.68. 从中可以看到随着时效时间增加, 激活能谱FWHM逐渐增加, 这表明变形载体激活能的分布在物理时效作用下更加广泛, 更多种类的变形载体参与到蠕变过程. 基于流变单元模型, 金属玻璃微观结构中存在类液区和弹性基底, 在玻璃转变温度以下物理时效过程中弹性基底作为基体, 类液区相对具有较高原子流动能力. 受到外加刺激时, 类液区作为流变行为发生的单元最先发生变形^[31].

图3(a)为施加应力为50 MPa, 蠕变温度为358 K下4周次循环蠕变过程中 $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ 高熵金属玻璃非弹性应变随蠕变时间和循环次数的演化, 单次蠕变时间为6 h, 间隔为0.6 s. 蠕变曲线随循环次数的增加向低应变方向移动, 相邻两条蠕变曲线的差异随循环次数的增加而减小, 几乎重合时表明循环进入稳定阶段. 结果表明变形载体在循环过程中逐渐被抑制. 蠕变过程中外加应力加速原子重排运动, 类液区和弹性基底排布更加致密, 部分类液区合并减少了变形载体的数目, 抑制了后续周次蠕变过程中的变形^[36]. 多次循环后原子排布更加紧凑, 蠕变达到平衡, 即循环蠕变过程达到稳定时变形载体数目保持非零常数. 与图2(a)相比, 循环加载对高熵金属玻璃蠕变行为的影响与物理时效作用相似, 两者均对蠕变过程中变形载体的激活产生不同程度及方式的抑制. 金属玻璃类液区与周围的弹性机体耦合程度不高, 当温度升高或施加应力时局部原子重排承担非弹性变形. 当金属玻璃进入稳态蠕变阶段时外加应力诱导金属玻璃原子应力场重新分布, 使得类液区原子运动被激活产生逾渗, 与温度作用是等效的^[37]. 数值模拟研究发现力激励诱导金属玻璃呈现各向异性并使得其微观结构更无序^[25].

图3(b)为 $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ 高熵金属玻璃4周次循环蠕变过程中激活能图谱的演化, 所有曲线采用第一周次图谱峰值进行归一化处理. 由于单周次蠕变时间有限, 激活能势垒高于 $kT \ln(vt_{exc})$ (t_{exc} 是实验加载时间)的变形单元并未参与蠕变过程, 在后续周次蠕变过程中只得到部分激活能图谱. 激活能图谱强度随循环次数增加而减小, 表明变形载体的能量势垒随着循环次数的增加而升高, 参与每个能量间隔的变形载体数目逐次减少. 通过对激活能图谱积分可以得到在每个

图 3 (网络版彩图) (a) 4 周次循环蠕变过程中应变随时间演化, 外加应力为 50 MPa, 蠕变温度为 358 K. 弛豫强度随循环次数增加而单调降低; (b) 激活能谱随循环次数演化, 插图为激活浓度随循环次数演化

Figure 3 (Color online) (a) The strain varies with the time during the continuous cyclic creep for 4 times with an applied stress of 50 MPa at 358 K. The relaxation intensity decreases with the increase of the cyclic times; (b) evolution of the AES during the continuous cyclic creep. Inset displays the relative concentration varies with cycle number.

周次蠕变过程中激活的变形载体浓度. 图 3(b) 插图表明单周次循环过程中激活的变形载体浓度随循环次数呈指数减小. 可以预期的是, 多次循环蠕变后变形载体浓度稳定为 6×10^{-3} eV, 证实循环蠕变过程稳定阶段中部分变形载体的运动被抑制.

3.3 动态弛豫分析

为进一步探究力学处理和热学处理对高熵金属玻璃力学行为的影响, 对高熵金属玻璃进行动力学实验. 图 4 展示了 $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ 高熵金属玻璃归一化储能模量、损耗模量和内耗随温度的演化过程. 在 300–400 K 之间储能模量逐渐减小, 损耗模量和内耗在 365 K 附近出现明显的 β 弛豫峰, β 弛豫峰对应于非晶态材料小范围原子协同重排运动. 随着温度进一步升高, 储能模量急剧下降, 损耗模量和内耗急剧变化

图 4 (网络版彩图) $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ 高熵金属玻璃归一化储能模量 E'/E_u , 损耗模量 E''/E_u 和内耗 $\tan\delta$ 随温度演化, E_u 是未弛豫模量

Figure 4 (Color online) Evolution of normalized storage modulus E'/E_u , loss modulus E''/E_u and loss factor $\tan\delta$ on temperature of $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ high-entropy bulk metallic glass, where E_u assumes the unrelaxed modulus.

并达到最大值, 这一现象对应非晶态材料固有的 α 弛豫, 同时 α 弛豫对应动态玻璃转变行为. La 基金属玻璃在此温度区间表现出优异的超塑性^[38].

金属玻璃动态弛豫行为受加载频率影响^[39]. 图 5 为 $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ 高熵金属玻璃归一化储能模量、损耗模量和内耗随温度的演化过程, 升温速率为 3 K/min, 加载频率分别为 1, 2, 4, 8 和 16 Hz. 结果表明, 储能模量和损耗模量均随加载频率增加向高温方向偏移, 特别是 α 和 β 弛豫峰向高温迁移并伴随弛豫强度降低. α 弛豫峰值温度随加载频率的演化可以通过 Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) 方程很好地描述^[40]:

$$f = f_0 \exp\left(\frac{-B}{T - T_0}\right), \quad (5)$$

其中, f_0 为拟合因子, B 为脆度参数, T_0 为 VFT 温度. 图 6 为 α 弛豫峰值温度随加载频率的演化过程, 曲线为根据 VFT 方程拟合结果. 根据式 (4) 可得 $f_0 = 2.4 \times 10^{13}$ Hz, $B = 5907$, $T_0 = 278$ K. 动力学参数脆度指数 m 可用于描述玻璃转变温度 T_g 以上弛豫时间随温度演化偏离 Arrhenius 规律的程度^[41]:

$$m = \frac{BT_g}{\ln 10 (T_g - T_0)^2}. \quad (6)$$

基于脆度指数 m , 金属玻璃可以分为“强”和“脆”两类. 脆度指数 m 越大对应着过冷液体较“脆”, 相反, 脆度指数 m 越小对应着过冷液体较“强”. 前期研究表明脆度指数 m 与金属玻璃的形成能力和塑性有关^[42]. 基

图 5 (网络版彩图) $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ 铸态高熵金属玻璃归一化储能模量 E'/E_u 、损耗模量 E''/E_u 在不同加载频率 (1, 2, 4, 8, 16 Hz) 下随温度演化

Figure 5 (Color online) Evolution of normalized storage modulus E'/E_u and loss modulus E''/E_u on temperature of as-cast $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ high-entropy bulk metallic glass at different driving frequencies (1, 2, 4, 8 and 16 Hz).

图 6 (网络版彩图) 铸态 $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ 高熵金属玻璃 α 弛豫峰值温度随加载频率演化, 实线为 VFT 拟合结果

Figure 6 (Color online) The frequency versus the peak temperature of α relaxation of as-cast $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ high-entropy bulk metallic glass. The solid curve is fitted by eq. (5).

于方程(6), $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ 高熵金属玻璃脆度指数 $m=43.8$, 属于“强”玻璃, 与 $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Cu}_{10}\text{Ni}_5\text{Co}_5$ 和 $\text{La}_{55}\text{Al}_{25}\text{Ni}_5\text{Cu}_{15}$ 金属玻璃十分接近^[42,43].

从热力学角度出发, 金属玻璃由高温液体快冷形成, 过剩的 Gibbs 自由能诱导金属玻璃在玻璃转变温度以下物理时效过程中自发地发生结构弛豫, 转变为更稳定的结构^[44]. 金属玻璃原子移动能力与微观“缺陷”之间的关系为进一步理解金属玻璃动态弛豫的结构、演化与特征等提供了重要的理论参考^[4]. 为探究结构状态对高熵金属玻璃分子移动性的影响, 图 7 为铸态、弛豫态和循环加载态内耗随温度的演化, 加载频率为 1 Hz, 升温速率为 3 K/min. 在图中观察到物理时效和循环加载诱导金属玻璃结构弛豫, 提高了室温

图 7 (网络版彩图) $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ 高熵金属玻璃在铸态、358 K 物理时效 8h 和 1800 次循环加载作用下储能模量 E'/E_u 和内耗因子 $\tan\delta$ 随温度的演化

Figure 7 (Color online) Temperature dependence of the storage modulus E'/E_u and loss factor $\tan\delta$ of $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ high-entropy bulk metallic glass at different states: as-cast, after physical aging (aging temperature $T_a=358$ K and aging time $t_a=8$ h) and after 1800 cycles.

下合金储能模量. 在 300–370 K 温度范围内铸态、弛豫态和循环加载态合金由原子非谐性振动诱导储能模量基本成线性下降^[45,46]. 在 370–450 K 温度范围内热力学结构弛豫作用下铸态合金储能模量几乎保持定值, 这一现象仍出现在循环加载后合金中. 需要注意的是弛豫态合金储能模量在此温度区间内单调减小. 对比三种结构状态合金储能模量的演化表明热学弛豫和力学弛豫之间存在差异. 相较于循环加载诱导的结构弛豫, 物理时效引起的结构弛豫更加充分. 相较于铸态玻璃, 弛豫态和循环加载态内耗均不同程度降低. 对于玻璃体系材料而言, 内耗对应着原子或分子移动性. 这表明在玻璃转变温度以下的物理时效和循环加载过程中, 高熵金属玻璃原子移动性降低, “缺陷”浓度减小, 结构更加稳定. 值得一提的是室温循环加载对金属玻璃引入的塑性变形程度较低, 因此内能耗散诱导金属玻璃转变为能量更稳定的状态, 而室温轧制引入的塑性变形程度较高, 金属玻璃转变为能量亚稳态. 基于势能位形图(Potential Energy Landscape, PEL), 较小的塑性变形对应连续小能谷之间的跃迁, 玻璃体系能量降低, 剧烈的塑性变形对应于连续大能谷之间的跃迁, 玻璃体系能量升高^[47]. 金属玻璃的结构弛豫可以分为两类: 力学激励诱导的变形和热学激励诱导的致密化效应^[48]. 应力低于应力阈值时变形载体激活速率较慢, 弹性基底承担的应力松弛时玻璃体系能量降低, 而应力高于应力阈值时变形载体激活速率较快, 弹性基底承担的应力无法松弛, 此时玻璃体系能量升

高^[49].

为探究物理时效和循环加载对于高熵金属玻璃动态力学弛豫行为的影响, 分别对铸态、物理时效和循环加载作用下高熵金属玻璃进行扫频实验(加载频率分别为1, 2, 4, 8和16 Hz, 升温速率为3 K/min). 前已述及 α 和 β 弛豫峰向高温迁移并伴随弛豫强度降低, 其偏移幅度依赖于该弛豫行为所对应移动变形载体的激活能. α 和 β 弛豫峰与加载频率之间的关联可以根据Arrhenius方程很好地描述:

$$f = f_a \exp\left(\frac{E_a}{kT_a}\right),$$

$$f = f_\beta \exp\left(\frac{E_\beta}{kT_\beta}\right),$$
(7)

其中, f_a 和 f_β 为拟合参数, E_a 和 E_β 分别为 α 和 β 弛豫激活能, T_a 和 T_β 分别为 α 和 β 弛豫峰值温度. 图8为铸态、物理时效和循环加载作用下高熵金属玻璃 α 和 β 弛豫峰值温度随加载频率的演化. 根据方程(7)拟合可得 β 弛豫激活能分别为1.05, 1.27和1.24 eV, α 弛豫激活能分别为3.32, 3.32和3.21 eV. 结果表明玻璃转变温度以下的物理时效和循环加载对 β 弛豫影响显著而对 α 弛豫影响可忽略不计. 研究表明, 金属玻璃微观结构非均匀性和原子移动性随时效时间增加而减小, 同时 β 弛豫激活能增大, 局部原子重排更加困难, 所以蠕变更难发生^[50].

图9为物理时效和循环加载过程中变形载体运动示意图. 物理时效过程中类液区释放额外自由能并转化为弹性基底, 减少承担变形的变形载体数目. 循环加载过程中通过应力作用诱导类液区减少变形载体数目. 回顾图7, 类液区即变形载体数目的减少导致 β 弛豫强度降低, 这表明 β 弛豫可能起源于类液区.

4 结论

本文选取 $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ 高熵金属玻璃为研究载体, 借助拉伸蠕变实验和动态力学分析实验, 讨论了热学处理和力激励对高熵金属玻璃蠕变行为和动态力学弛豫行为的影响. 主要结论如下:

(1) 物理时效过程中堆积疏松区域的变形载体受到抑制, 其抑制程度随时效时间增加而增加. 微观非均匀分布的变形载体的激活构成了宏观蠕变行为. 基

图 8 (网络版彩图) $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ 高熵金属玻璃在铸态、358 K物理时效8 h和1800次循环加载作用下 α 和 β 弛豫峰值温度随频率演化. 实线为基于方程(7)拟合的结果

Figure 8 (Color online) Evolution of the logarithmic of the frequency with the reciprocal of the peak temperature of α relaxation and β relaxation of $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ high-entropy bulk metallic glass at different states: as-cast, after physical aging (aging temperature $T_a=358$ K and aging time $t_a=8$ h) and after 1800 cycles. The apparent activation energies for the α relaxation E_a and the β relaxation E_β are determined by eq. (7).

图 9 (网络版彩图)物理时效和循环加载过程中变形载体运动示意图. (a) 物理时效过程中类液区转化为弹性基底; (b) 循环加载过程中类液区在应力作用下减少

Figure 9 (Color online) Schematic illustrations for the activation of the deformation units. (a) The transition from liquid-like regions to elastic matrix during the physical aging process; (b) applied stress introduces a decrease of liquid-like regions during the cyclic loading process.

于激活能图谱, 变形载体能量势垒随着时效时间增加而升高.

(2) 循环加载过程中, 类液区在外加应力作用下减

少, 相应地减少了变形载体数目, 抑制了蠕变发生. 能量势垒的演化从能量角度证实了金属玻璃结构和动力学非均匀性.

(3) $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ 高熵金属玻璃表现出明显的 β 弛豫. 玻璃转变温度以下的物理时效和循环加载诱

导金属玻璃结构弛豫, 储能模量增大, 内耗和原子移动性降低. β 弛豫强度降低且激活能升高, 局部原子协同重排运动被抑制.

(4) 类液区减少诱导 β 弛豫强度降低表明 β 弛豫可能源于类液区.

参考文献

- 1 Zhang L C, Jia Z, Lyu F, et al. A review of catalytic performance of metallic glasses in wastewater treatment: Recent progress and prospects. *Prog Mater Sci*, 2019, 105: 100576
- 2 Wang W H. Dynamic relaxations and relaxation-property relationships in metallic glasses. *Prog Mater Sci*, 2019, 106: 100561
- 3 Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Mater*, 2000, 48: 279–306
- 4 Qiao J C, Wang Q, Pelletier J M, et al. Structural heterogeneities and mechanical behavior of amorphous alloys. *Prog Mater Sci*, 2019, 104: 250–329
- 5 Wang Y J, Wei D, Han D, et al. Does structure determine property in amorphous solids (in Chinese)? *Chin J Theor Appl Mech*, 2020, 52: 303–317 [王云江, 魏丹, 韩懂, 等. 非晶态固体的结构可以决定性能吗? *力学学报*, 2020, 52: 303–317]
- 6 Takeuchi A, Gao M C, Qiao J, et al. High-Entropy Metallic Glasses. *High-Entropy Alloys*. Heidelberg: Springer, 2016. 445–468
- 7 Sathiyamoorthi P, Kim H S. High-entropy alloys with heterogeneous microstructure: Processing and mechanical properties. *Prog Mater Sci*, 2020: 100709
- 8 Li Z, Zhao S, Ritchie R O, et al. Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys. *Prog Mater Sci*, 2019, 102: 296–345
- 9 Ye Y F, Wang Q, Lu J, et al. High-entropy alloy: Challenges and prospects. *Mater Today*, 2016, 19: 349–362
- 10 Wada T, Jiang J, Yubuta K, et al. Septenary Zr-Hf-Ti-Al-Co-Ni-Cu high-entropy bulk metallic glasses with centimeter-scale glass-forming ability. *Materialia*, 2019, 7: 100372
- 11 Zhao S F, Shao Y, Liu X, et al. Pseudo-quinary $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Be}_{20}(\text{Cu}_{20-x}\text{Ni}_x)$ high entropy bulk metallic glasses with large glass forming ability. *Mater Des*, 2015, 87: 625–631
- 12 Tong Y, Qiao J C, Zhang C, et al. Mechanical properties of $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ high-entropy bulk metallic glass. *J Non-Crystalline Solids*, 2016, 452: 57–61
- 13 Yang M, Liu X J, Wu Y, et al. Research progress on high-entropy bulk metallic glasses (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2020, 50: 067003 [杨铭, 刘雄军, 吴渊, 等. 高熵非晶合金研究进展. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2020, 50: 067003]
- 14 Zhang P, Maldonis J J, Liu Z, et al. Spatially heterogeneous dynamics in a metallic glass forming liquid imaged by electron correlation microscopy. *Nat Commun*, 2018, 9: 1129, arXiv: 1710.04791
- 15 Gu J L, Luan H W, Zhao S F, et al. Unique energy-storage behavior related to structural heterogeneity in high-entropy metallic glass. *Mater Sci Eng-A*, 2020, 786: 139417
- 16 Xue P, Huang Y, Guo S, et al. Understanding the structure-Poisson's ratio relation in bulk metallic glass. *J Mater Sci*, 2018, 53: 7891–7899
- 17 Jiao W, Wen P, Bai H Y, et al. Transiently suppressed relaxations in metallic glass. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 161902
- 18 Wang D P, Qiao J C, Liu C T. Relating structural heterogeneity to β relaxation processes in metallic glasses. *Mater Res Lett*, 2019, 7: 305–311
- 19 Sun Y, Concustell A, Greer A L. Thermomechanical processing of metallic glasses: Extending the range of the glassy state. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 16039
- 20 Lei T J, DaCosta L R, Liu M, et al. Microscopic characterization of structural relaxation and cryogenic rejuvenation in metallic glasses. *Acta Mater*, 2019, 164: 165–170
- 21 Priezjev N V. Accelerated relaxation in disordered solids under cyclic loading with alternating shear orientation. *J Non-Crystalline Solids*, 2019, 525: 119683, arXiv: 1908.06523
- 22 Fiocco D, Foffi G, Sastry S. Oscillatory athermal quasistatic deformation of a model glass. *Phys Rev E*, 2013, 88: 020301, arXiv: 1302.6518
- 23 Duan Y J, Qiao J C, Wada T, et al. Inelastic deformation of metallic glasses under dynamic cyclic loading. *Scripta Mater*, 2021, 194: 113675

- 24 Liu Y H, Liu C T, Wang W H, et al. Thermodynamic origins of shear band formation and the universal scaling law of metallic glass strength. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 065504
- 25 Peng H L, Li M Z, Wang W H. Stress-versus temperature-induced structural evolution in metallic glasses. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 131908
- 26 Das A, Derlet P M, Liu C, et al. Stress breaks universal aging behavior in a metallic glass. *Nat Commun*, 2019, 10: 5006
- 27 Jiang W, Zhang B. Strong beta relaxation in high entropy bulk metallic glasses. *J Appl Phys*, 2020, 127: 115104
- 28 Menard K P. Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction. Boca Raton: CRC Press LLC, 1999
- 29 Wang Z, Sun B A, Bai H Y, et al. Evolution of hidden localized flow during glass-to-liquid transition in metallic glass. *Nat Commun*, 2014, 5: 5823
- 30 Ngai K L, Wang Z, Gao X Q, et al. A connection between the structural α -relaxation and the β -relaxation found in bulk metallic glass-formers. *J Chem Phys*, 2013, 139: 014502, arXiv: 1303.7424
- 31 Wang Z, Wang W H. Flow units as dynamic defects in metallic glassy materials. *Natl Sci Rev*, 2019, 6: 304–323
- 32 Wang Z, Wang W H. Flow unit model in metallic glasses. *Acta Phys Sin*, 2017, 66: 176103
- 33 Gibbs M R J, Evetts J E, Leake J A. Activation energy spectra and relaxation in amorphous materials. *J Mater Sci*, 1983, 18: 278–288
- 34 Chen Y H, Wang Y J, Qiao J C. Stress relaxation of $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{25}$ metallic glass (in Chinese). *Chin J Theor Appl Mech*, 2020, 52: 740–748 [陈迎红, 王云江, 乔吉超. $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Al}_{15}\text{Co}_{25}$ 金属玻璃应力松弛行为. 力学学报, 2020, 52: 740–748]
- 35 Lu Z, Yang X N, Sun B A, et al. Divergent strain acceleration effects in metallic glasses. *Scripta Mater*, 2017, 130: 229–233
- 36 Wang Y M, Zhang M, Liu L. Mechanical annealing in the homogeneous deformation of bulk metallic glass under elastostatic compression. *Scripta Mater*, 2015, 102: 67–70
- 37 Guan P, Chen M, Egami T. Stress-temperature scaling for steady-state flow in metallic glasses. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 205701
- 38 Nieh T, Wadsworth J. Homogeneous deformation of bulk metallic glasses. *Scripta Mater*, 2006, 54: 387–392
- 39 Yu H B, Wang W H, Bai H Y, et al. The β -relaxation in metallic glasses. *Natl Sci Rev*, 2014, 1: 429–461
- 40 Ruta B, Pineda E, Evenson Z. Relaxation processes and physical aging in metallic glasses. *J Phys-Condens Matter*, 2017, 29: 503002
- 41 Angell C A. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*, 1995, 267: 1924–1935
- 42 Park E S, Na J H, Kim D H. Correlation between fragility and glass-forming ability/plasticity in metallic glass-forming alloys. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 031907
- 43 Zhang C, Hu L, Yue Y, et al. Fragile-to-strong transition in metallic glass-forming liquids. *J Chem Phys*, 2010, 133: 014508
- 44 Lunkenheimer P, Wehn R, Schneider U, et al. Glassy aging dynamics. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 055702, arXiv: cond-mat/0503449
- 45 Zhang L T, Khonik V A, Qiao J C. Origin of heat effects and shear modulus changes of a Cu-based amorphous alloy (in Chinese). *Chin J Theor Appl Mech*, 2020, 52: 1709–1718 [张浪淳, Khonik V A, 乔吉超. 铜基非晶合金热效应和剪切模量变化起源. 力学学报, 2020, 52: 1709–1718]
- 46 Guan P F, Wang B, Wu Y C, et al. Heterogeneity: The soul of metallic glasses. *Acta Phys Sin Chin*, 2017, 66: 176112
- 47 Debenedetti P G, Stillinger F H. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, 2001, 410: 259–267
- 48 Louzguine-Luzgin D V, Zadorozhnyy M Y, Ketov S V, et al. Influence of cyclic loading on the structure and double-stage structure relaxation behavior of a Zr-Cu-Fe-Al metallic glass. *Mater Sci Eng-A*, 2019, 742: 526–531
- 49 Tong Y, Dmowski W, Bei H, et al. Mechanical rejuvenation in bulk metallic glass induced by thermo-mechanical creep. *Acta Mater*, 2018, 148: 384–390
- 50 Liang D D, Wang X D, Ge K, et al. Annealing effect on beta-relaxation in a La-based bulk metallic glass. *J Non-Crystal Solids*, 2014, 383: 97–101

Relaxation behavior of high-entropy bulk metallic glass: Influences of physical aging and cyclic loading

ZHANG LangTing & QIAO JiChao^{*}

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

In this study, the correlation among the relaxation behavior, deformation mechanism, and structural heterogeneity of metallic glasses is examined using $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ high-entropy bulk metallic glass as the model glass. Dynamic mechanical analysis (DMA) was used to investigate the influences of physical aging and cyclic loading on the dynamic relaxation and deformation mechanism of the model glass. The correlation between the deformation units and the structural heterogeneity was analyzed on the basis of the activation energy spectrum (AES). The results demonstrated that $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ high-entropy bulk metallic glass displays an apparent β relaxation. A more stable state can be achieved during physical aging below the glass transition temperature and in cyclic loading because the atomic rearrangements are suppressed during these processes. This structural relaxation during the physical aging process enables the transition from liquid-like regions to an elastic matrix. Further, more time is required to activate the deformation units that are frozen during the transition. The applied stress results in a decrease in the number of liquid-like regions, which suppresses the activation of the deformation units during the cyclic loading process. As a result, the intensity of the β relaxation in the metallic glass decreases. Therefore, the origin of the β relaxation in $\text{La}_{30}\text{Ce}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{20}\text{Co}_{10}$ high-entropy bulk metallic glass is ascribed to the liquid-like regions.

high-entropy bulk metallic glass, physical aging, cyclic loading, creep, relaxation, structural heterogeneity

PACS: 61.43.Dq, 62.40.+i, 62.20.Hg

doi: [10.1360/SSPMA-2021-0028](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2021-0028)