

力学学报 Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics ISSN 0459-1879,CN 11-2062/O3

《力学学报》网络首发论文

题目:	锆基非晶合金的动态弛豫机制和高温流变行为
作者:	郝奇,乔吉超,Jean-Marc Pelletier
网络首发日期:	2020-02-29
引用格式:	郝奇,乔吉超, Jean-Marc Pelletier. 锆基非晶合金的动态弛豫机制和高温流变
	行为.力学学报.
	http://kps.cnki.net/kcms/detail/11/2062_03/20200228/1721/006.html



www.cnki.net

网络首发:在编辑部工作流程中,稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定,且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件,可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定;学术研究成果具有创新性、科学性和先进性,符合编辑部对刊文的录用要求,不存在学术不端行为及其他侵权行为;稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准,正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性,录用定稿一经发布,不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容,只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认:纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约,在《中国 学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版,以单篇或整期出版形式,在印刷 出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出 版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z),所以签约期刊的网络版上网络首 发论文视为正式出版。

告基非晶合金的动态弛豫机制和高温流变行为¹⁾

郝 奇* 乔吉超*,2) Jean-Marc Pelletier +

*(西北工业大学力学与土木建筑学院,西安 710072) +(INSA-Lyon, MATEIS UMR5510, F-69621 Villeurbanne, France)

摘要 非晶合金的动态弛豫机制对于理解其塑性变形,玻璃转变行为,扩散机制以及晶化行为都至关重要。非晶合金的力学性能与动态弛豫机制的本征关联是该领域当前重要科学问题之一。本文借助于动态力学分析(DMA),探索了 ZrsoCu40Al10 块体非晶合金从室温到过冷液相区的宽温度范围内的动态力学行为.通过单轴拉伸实验,研究了玻璃转变 温度附近的高温流变行为.基于准点缺陷理论(quasi-point defects theory),对两种力学行为的适用性以及宏观力学行为 变化过程中微观结构的演化规律进行描述.研究结果表明,准点缺陷理论可以很好地描述非晶合金损耗模量α弛豫的主 曲线.基于非晶合金的内耗行为,玻璃转变温度以下的原子运动的激活能 U_β 为 0.63 eV. 与准点缺陷浓度对应的关联因 子χ在玻璃转变温度以下约为 0.38,而在玻璃转变温度以上则线性增加.ZrsoCu40Al10 块体非晶合金在玻璃转变温度附近, 随温度和应变速率的不同而在拉伸实验中显示出均匀的或不均匀的流变行为.非晶合金的高温流变行为不仅可以通过 扩展指数函数和自由体积理论来描述,还可以通过基于微剪切畴(shear micro-domains, SMDs)的准点缺陷理论来描述.

关键词 非晶合金,动态力学分析,高温拉伸,结构弛豫,准点缺陷理论 中图分类号: O344.5 ; O344.4 文献标识码: A doi: 10.6052/0459-1879-20-040

Dynamic relaxation characteristics and high temperature flow behavior of

Zr-based bulk metallic glass ¹⁾

Hao Qi^{*} Qiao Jichao^{*,2)} Jean-Marc Pelletier ⁺

* (School of Mechanics and Civil. & Architecture, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China) + (INSA-Lyon, MATEIS UMR5510, F-69621 Villeurbanne, France)

Abstract Dynamic mechanical relaxation processes of amorphous alloys are very important to understand plastic deformation, glass transition phenomenon, diffusion behavior and crystallization. How to establish the correlation between mechanical properties and mechanical relaxation modes is one of key issues. In the current research, with the help of dynamic mechanical analysis (DMA), dynamic mechanical behavior of $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ bulk metallic glass from room temperature to supercoiling liquid region was probed. In parallel, based on the uniaxial tensile tests, high-temperature flow behavior of $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ metallic glass around glass transition temperature were investigated. Dynamic mechanical behavior and high temperature deformation behavior were discussed in the framework of quasi-point defects theory. The results demonstrated that main α relaxation process of metallic glass can be well described by the quasi-point defects theory. Based on internal friction of $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ metallic glass, activation energy of elementary movement of atoms U_{β} is 0.63 eV. In addition, correlation factor χ corresponding to concentration of the quasi-point defects in solid glass transition temperature. When the temperature above the glass transition temperature, the correlation factor χ increases by increasing the temperature (below the crystallization temperature). Finally, high temperature flow behavior in tensile mode near the glass transition temperature of $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ metallic glass was studied. The normalized viscosity

¹⁾ 国家自然科学基金(51971178),陕西省自然科学基金)2019JM-344),中央高校基本科研业务费专项资金)3102019ghxm007,3102017JC01003)资助项目.

²⁾ 乔吉超,教授,主要研究方向: 非晶合金的黏弹性力学行为. E-mail: qjczy@nwpu.edu.cn

引用格式:郝奇,乔吉超, Jean-Marc Pelletier. 锆基非晶的动态弛豫机制和高温流变行为. 力学学报, 2020,

Hao Qi, Qiao Jichao, Jean-Marc Pelletier. Dynamic relaxation characteristics and high temperature flow behavior of Zr-based bulk metallic glass. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2020,

decreases with increasing strain rate at low temperatures or high strain rates, indicating a non-Newtonian flow behavior. Whereas Newtonian flow behavior is observed at higher temperatures and lower strain rates. The apparent viscosity is affected by temperature and strain rate. High-temperature flow behavior of $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ metallic glass was described by stretched exponential function and free volume theory. Specifically, experimental master curve of the high temperature flow behavior of metallic glass is in good agreement with the prediction of the quasi-point defects theory, which provides a new insight on understanding of viscous effects during high temperature deformation of solid glasses.

Key words amorphous alloy, dynamic mechanical analysis, high temperature deformation, structural relaxation, Quasi-points defects

引 言

非晶合金兼具金属与玻璃的双重特性,具有传统晶态合金所不具备的一系列独特的物理、力学和 化学性能.由于具有高强度、高硬度、高断裂韧性 和弹性、耐磨性、耐腐蚀性能以及良好的电磁特性、 塑性成形性能等特性,还可以作为理想的微、纳米 加工材料,非晶合金被认为在机械电子、航空航天、 生物医疗等领域具有广阔的应用前景^[14].非晶合 金的结构可以看做类球形原子的堆积,没有网链状 复杂结构,是结构最为简单的玻璃,因此常作为模 型体系来研究玻璃转变和原子运动等非晶态物质中 存在的一些重要问题^[5].

作为潜力巨大的新材料,其力学行为和机理的 研究具有重要的理论价值和实际意义. 得益于非晶 合金合成与制备方法的不断进步,相继获得一系列 体积大、热稳定性高的非晶合金,为非晶物质玻璃 转变以及室温力学行为的研究提供了理想的模型合 金. 但由于非晶态合金不具有类似晶态结构中位错 滑移机制,其在室温下形变高度局域化在剪切带内, 进而转变成裂纹,导致材料缺乏室温宏观塑性,成 为其实际应用的极大障碍.随着对非晶合金物理性 能和力学行为的大量研究,研究者将这种形变高度 局域化的物理起源归因于微观结构非均匀性^[3, 6]. 杨勇等[7] 通过非晶合金在动态载荷下的滞弹性行 为研究了非晶合金中的原子团簇和流动缺陷,发现 排列松散的自由体积区域被排列紧密的弹性外壳所 包裹,具有类似过冷液体的变形特征. Ichitsubo 等^[8] 利用超声振动技术使 Pd 基非晶合金部分晶化, 使 得高分辨率电镜可以分辨非晶合金中晶化速度有差 异的硬区与软区. 陈明伟等^[9] 首次提供了非晶合金 中纳米尺度黏弹性不均匀性的实验证据,利用动态 原子力显微镜从在实验中直接观察到了 Zr 基非晶 合金的能量耗散不均匀和模量不均匀,测量到结构 不均匀性的尺寸约为 2.5 nm. 王云江等^[10] 对 CuZr 二元非晶合金进行了分子动力学模拟,认为无序固 体的性能是由结构亚纳米级的空间关联特性所决定 的.因此要研究非晶合金的变形行为,必须认识到 微观非均匀的玻璃结构的重要性以及其在变形过程 中的演化.普遍认为变形的基本单元要能够容纳剪 切应变的原子局部重排,这种基本单元在晶体材料 中是位错,在非晶合金中则是具有瞬时性定义的剪 切转变区(shear transformation zone, STZ).金属宏 观塑性变形的本质是由于 STZ 的作用和自由体积 的再分配而产生的局部应变的积累^[11-12].这些局部 应变会受到温度、应变速率和玻璃组分的影响而在 时间和空间上均匀或不均匀的发生.

非晶合金变形行为还会受到物理时效(退火)等 行为的影响. 在非晶合金物理时效过程中, 原子会 跨越一系列的低能态, 导致焓、熵和缺陷浓度等参 量发生变化, 原子排列调整. 非晶材料中这种微观 结构变化的宏观反映, 就是非晶合金性能的变化. Nagel 等^[13]发现经过物理时效后, Zr_{46.7}Ti_{8.3}Cu_{7.5}Ni₁₀Be_{27.5} 块体非晶合金的密度增加 了0.1%.

大量研究表明,非晶态固体的变形行为和弛豫 机制的本源都与其微观非均匀结构密切相关.为了 解决这些问题,人们提出了许多不同的理论模型 ^[14-17],其中最早用来描述非晶聚合物弹塑性行为的 准点缺陷理论^[17]已经被证实也适用于非晶固体,不 仅可以描述非晶固体中原子或分子的运动,而且可 以将弛豫过程中的微观物理演化与宏观力学性能联 系起来.本文在准点缺陷理论的框架内,以 Zr50Cu40Al10大块非晶合金为模型体系,通过对其动 态弛豫机制和高温流变行为的研究,以期寻找高温 力学行为与其弛豫机制之间的关联,探究非晶合金 力学行为的微观物理本源.

1 实验方法

本实验所采用的模型体系是采用电弧熔炼-铜 模吸铸方法制备的大块非晶合金,其名义组分为 Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀(原子百分比).

研究采用 Rigaku D/max 2500 X 射线衍射仪 (XRD)对样品进行 X 射线衍射实验,以确定样品的 非晶特征. 模型合金热性能通过 Netzsch DSC404 型 差示扫描量热仪(DSC)来进行测定.

动态力学分析是指对材料施加交变载荷,测量 对应的的应变响应的技术.复模量可以表示为 $E^{*}(G^{*}) = E' + iE'' = G' + iG'', 其中储能模量 E'(G')$ 代表样品弹性变形而储存的能量,而 E"(G")是对应 于黏弹性的损耗模量,代表样品因黏性变形而损耗 的能量. 材料的内耗用 $\tan \delta = E^{"}/E^{'} = G^{"}/G^{'}$ 表示. 动态力学分析测试所用的样品尺寸约为 30 mm(长)×2 mm(宽)×1 mm(厚). 动态力学分析实验 分两部分进行:(1)恒定加载频率和升温速率,观察 损耗模量和储能模量随温度的演化. 该部分实验在 商用动态力学分析仪上进行(TA DMA Q800). (2)等 温扫频实验,将样品在某一温度恒定,观察储能模 量和损耗模量随不同加载频率的演化过程. 该部分 实验在法国国立里昂应用科学学院(INSA Lyon) MATEIS 实验室进行,设备为自行设计的高真空倒 扭摆内耗仪,等温扫频温度间隔为5K.

条带拉伸试验在商用 DMA Q800 试验机的拉伸 夹具模式下进行, DMA Q800 试验机力控制范围为 0.0001-18 N, 拉伸试样是母合金通过高真空单辊甩 带设备制得的厚度约 50 μm 的非晶薄带.

2 实验结果

2.1 结构和热力学信息表征

借助于差示扫描量热仪对样品进行相关热性能的表征,采用 10 K/min 的加热速率将样品从室温升 温至 823 K,从 DSC 曲线(图 1)可以得到模型体系的玻璃转变温度 T_g和晶化初始温度 T_x分别为 692 K 和 765 K.在X 射线衍射图样上只观察到一个宽广 弥散的馒头峰(如图 1 插图所示),表明了模型体系的非晶特征.



图 1 Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ 非晶合金非晶合金的 DSC 曲线,加热速率为 10 K/min. 插图为 X 射线衍射图样.

Fig.1 DSC curve of $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ metallic glass with a heating rate of 10 K/min. Inset shows the XRD pattern of $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ metallic glass.

2.2 动态力学分析

图 2 是储能模量、损耗模量和内耗在 3 K/min 的升温速率下随温度的演化曲线,给定的加载频率 为1 Hz. Eu为室温下未弛豫时的储能模量. 本研究 模型合金的演化规律与其他非晶固体体系表现出的 动力学特征类似[18]: (1)在低温区,储能模量很高仅 略微下降,而损耗模量近乎为 0,此时非晶合金的 特性主要表现为弹性变形; (2)当温度升高至 680 K 时,储能模量急剧降低,损耗模量快速升高,在732 Κ 时观察到模型体系的主弛豫(α弛豫)峰值出现. 主 弛豫对应着非晶物质中的动态玻璃转变过程;(3)当 温度升高至 750 K 以上时,储能模量与损耗模量均 有先升后降的过程,该过程对应着非晶合金体系的 晶化过程.图 2 中的插图给出的分别是升温过程中 损耗模量与内耗随温度的变化,内耗与一个周期内 材料损失的能量直接相关,这种能量损失是由于外 加的动态应力引发的原子运动,因此对内耗的研究 可以揭示黏弹性材料原子运动的微观机制与动力学 过程[19]. 低温区原子被冻结,原子移动性很低,随 温度升高,原子移动性逐渐增大,在过冷液相区, 伴随着大规模的原子协同运动,非晶合金发生不可 逆的结构演化.



图 2 Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ 非晶合金非晶合金的归一化储能模量 E'/Eu 和损 耗模量 E"/Eu 随温度的演化曲线 (升温速率 3 K/min,加载频率 1 Hz). 插图是损耗模量和内耗在加热过程中的演化过程.

Fig.2 Evolution of the storage modulus and loss modulus with temperature of $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ metallic glass (heating rate: 3 K/min, driving frequency: 1 Hz). E_u is the unrelaxed modulus, assumed to be equal to the storage modulus at ambient temperature. Inset is the loss modulus and loss factor as a function of temperature.

非晶合金的动态弛豫对其施加的频率非常敏感. 图 3 是在 600 ~730 K 的温度区间内,采用 5 K 的 温度间隔, Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ 非晶合金损耗模量随测试频 率的演化关系. 当温度低于 680 K 时,损耗模量很 低且变化量较小. 随着温度的升高,损耗模量峰(即 α 弛豫峰)出现且随温度的升高而移向更高的频率, 其原因为随着温度的升高使得非晶合金中特征弛豫 时间 τ 降低. 众所周知,内耗的频率谱峰值对应着 内耗的最大值,此时观察时间 $1/\omega_{max}$ 与弛豫时间 τ 相等,即 $\omega_{max}\tau=1$.



图 3 Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ 非晶合金损耗模量 G"/Gu 的等温扫频曲线. 温度区 间为 600 K~730 K,温度间隔为 5 K.

Fig.3 Evolution of the normalized loss modulus G''/Gu as a function of frequency at different temperatures for $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ bulk metallic glass.

根据时温等效原理(Time temperature superposition principle, TTS),从图3的等温扫频谱可以

获得更宽频率域范围内的损耗模量的主曲线,如图 4 所示,选取的参考温度为 710 K. 在较低频率域范 围内,可以清晰的观察到非晶合金的α 弛豫峰.事实 上,α 弛豫是包括非晶合金、非晶聚合物和氧化物 玻璃在内的所有非晶材料的普遍特征^[20].



图 $4 Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 大块非晶合金损耗模量 $G \lor G_u$ 在 710 K 参考温度 下的主曲线. 红色实线是公式 (1) 的拟合曲线.

Fig. 4 The master curve of the loss modulus $G "/G_u$ of the $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ bulk metallic glass with the reference temperature of 710 K. The red solid line is the fit by the equation (1).

大量的模型被用来描述非晶物质的主弛豫行 为,早期用于研究固体材料中原子运动的 Debve 模 型[21] 已经被证明与实验结果相差较大,可见非晶合 金的主弛豫过程并非简单的 Debye 弛豫过程, 必须 考虑弛豫时间的分布.研究者又提出改进的 Cole-Davidson(CD)模型^[22] 和 Kohlrausch-Williams -Watts(KWW)模型^[23],均可以与实验结果较好的吻 合,但这两个模型中引入的参数,都没有明确的物 理意义,因而不能明晰非晶固体主弛豫过程中的微 观物理机制.为了更好对非晶固体主弛豫过程进行 物理描述, Perez 等[17,24] 基于"缺陷"的概念推导了 一套完整的理论,提出了准点缺陷模型(Quasi-Points Defects, QPDs), 最早用来描述非晶聚合物的弛豫行 为及力学变形过程[18]. 根据准点缺陷理论模型, 在 玻璃转变温度以下被冻结的玻璃结构中所存在的纳 米尺度上的焓、熵以及密度的起伏,称之为准点缺 陷. 非晶态物质的α 弛豫被描述为分级相关的原子 或分子运动,而对应局部分子或原子运动的弛豫过 程则作为 α 弛豫过程的前驱运动. 关联因子 χ 对应 着非晶固体中的缺陷浓度,缺陷浓度越高,则χ越 大,反之亦然.根据准点缺陷理论,动态模量的复 数形式可以表示为[25]

$$G^{*}(\omega) = \frac{G_{u}}{1 + \lambda \left(i\omega\tau_{r}\right)^{-\chi} + \left(i\omega\tau_{r}\right)^{-1}}$$
(1)

式中, G^* 为复模量, Gu为未弛豫模量, λ 为数字 因子, 接近 1, ω 为角频率(= $2\pi f$), τ_r 为整体特 征时间.

从图 4 中,可以看到此公式可以很好地拟合 Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ 非晶合金α 弛豫主曲线. 在准点缺陷理 论模型的框架下,内耗与频率之间的关系可以表示 为^[25]

$$\ln\left(\tan\delta\right) = -\chi\ln\left(\omega\right) - \frac{U_{\beta}}{kT}$$
(2)

式中,*U*^β为结构单元基本运动的激活能,*k*为玻尔兹曼常数,*T*为温度.

由式(2)可知,给定温度下, $\ln(\tan \delta)$ 对 $\ln(\omega)$ 作图符 合线性关系(如图 5(a)),且其斜率可以得到给定温 度下的关联因子 χ .如图 5(b),在玻璃转变温度以 下,关联因子 χ 的值几乎不随温度的变化而变化 (χ ~0.38),可以认为非晶合金中的缺陷浓度在低于 玻璃转变温度 T_g 以下时几乎保持不变.当温度升高 至玻璃转变温度并继续增大时,关联参数 χ 呈线性 增加的关系,对应着准点缺陷浓度的线性增加.



(a) 不同温度下,内耗与频率的双对数坐标图.实线是公式 (2) 的 拟合曲线

(a) Double logarithmic plot of $\tan \delta$ and ω at the different temperature. The solid line is the fit by the Eq. (2).



(b) 关联因子随温度的演化规律

(b) The temperature dependence of correlation factor χ.
 图 5 Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ 非晶合金内耗与频率的的相关性

.Fig.5 Correlation between the loss factor and the frequency.

由式(2)还可以得知当温度低于玻璃转变温度 时,关联参数 χ 基本为一常数,因此在给定加载频 率下,ln(tan δ)对温度的倒数作图符合线性关系, 如图 6 所示.根据斜率可以求得非晶合金模型体系 在玻璃转变温度 T_g 以下的原子运动的激活能 U_β 为 0.63 eV,该值与其他非晶合金体系,如 Zr41.2Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5}^[26]和Pd₄₃Ni₁₀Cu₂₇P₂₀^[25]激 活能非常接近.尤其需要注意的是,采用DMA测定 得到的动态玻璃转变温度(如图 6 所示)与采用DSC 测得的玻璃转变温度吻合得很好 (如图 1).



图 $6 Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 非晶合金在单频率升温过程中内耗随温度的演化 按照 $\ln(\tan \delta)$ 和 1000 / T 作图.

Fig.6 The $\ln(\tan \delta)$ vs. 1000 / T in the $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ bulk metallic glass. Driving frequency: 1 Hz; Heating rate: 3 K/min.

2.3 高温流变行为

非晶合金在高温,尤其是过冷液相区,通常表现出均匀流变行为,在成型加工操作方面有重要的应用价值,因而得到广泛关注^[27].受温度和应变速

6

率的影响,非晶合金的高温均匀流变行为可以表现 出牛顿流变或非牛顿流变的特性,这种转变和机理 一直是人们关注的热点^[28].

图 7 是 Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ 非晶合金在拉伸实验中的 真应力-应变曲线,应变速率为 2.5×10⁴ s⁻¹. 与室温 下脆性破坏不同,在图 7 中所示的温度范围和应变 率下,样品表现出均匀流变行为.应力-应变曲线的 初始斜率随温度的增大而降低,表明初始杨氏模量 随温度升高而降低.而且稳态流变应力随温度的增 加而降低,表明高温流变是温度相关的热驱动过程. 在 683 K,样品的真拉伸应力-应变曲线上有一个屈 服过程,但随温度的升高,应力过冲现象逐渐消失, 一般认为应力过冲现象与自由体积引起的结构松弛 或流变缺陷的形成有关^[29,30].由于初始自由体积不 足,剪切变形的激活延迟,导致应力超过了稳态值 ^[31].





Fig.7 Compressive curves at different temperatures of $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ bulk metallic glass at strain rate $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

图 8(a) 是 Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀大块非晶合金在 713 K 的温度下的应变率突变实验中获得的真应力-应变 曲线,应变率范围为 1×10^{-4} s⁻¹ 到 2.5×10^{-3} s⁻¹. 可以 看到在给定温度下,稳态流变应力随应变率的增加 而增加.基于准点缺陷模型,拉伸应力-应变曲线表 现出的稳态流变现象对应着材料内部缺陷浓度的动 态平衡,即缺陷产生和湮灭的量相等. 图 8(b) 是不 同温度下 Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ 大块非晶合金的名义黏度随 应 变 速 率 的 变 化 规 律 . 名 义 黏 度 根 据 公 式 $\eta = \sigma_{\text{fiow}} / 3 \dot{\epsilon}$ 来计算,其中 σ_{fiow} 是流变应力, $\dot{\epsilon}$ 是应 变速率^[32]. 从图 8(b)中可以可看出黏度随应变速率 的增加而降低.事实上,在高温低应变速率下,黏 度与应变速率基本无关.当温度降低或应变速率增 大时,黏度随应变速率的增加而显著降低,发生从 牛顿流变向非牛顿流变的转变.每个温度下对应的 牛顿黏度可由图 8(b)外推得出.



图 8 Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀大块非晶合金(a)应力-应变响应的应变率依赖性, 应变率范围为 1×10⁴ s⁻¹ 到 2.5×10⁻³ s⁻¹,实验温度为 708 K. (b)不同 温度下名义黏度的应变率依赖性.

Fig. 8 (a) The effect of strain rate to the stress-strain response of the $Zr_{50}Cu_{40}AI_{10}$ bulk metallic glass at 708 K for the strain rate ranging from $1 \times 10^{-4} s^{-1}$ to $2.5 \times 10^{-3} s^{-1}$. (b) The strain rate dependence of apparent viscosity at various temperature

非晶合金在玻璃转变温度附近的黏度可以用一 条主曲线来表示^[32],将不同温度下的名义黏度使用 牛顿黏度归一化后,再向 693 K 参考温度的黏度主 曲线上平移,如图 9 所示. 黏度主曲线可以用不同 的理论和经验公式来描述,比如扩展指数公式(如图 9(a))和自由体积模型(如图 9(b)),其中之一是扩展 指数公式^[33]

$$\frac{\eta}{\eta_{\rm N}} = 1 - \exp\left[-\left(\frac{A}{\varepsilon \cdot \eta_{\rm N}}\right)^{\beta}\right]$$
(3)

式中, $A \ \pi \beta$ 是拟合参数.其中 $\beta = 0.72$, 与非牛顿 黏度的斜率有关,可以用来表示高温流变对牛顿流

变模式的偏离程度,与其他的 Zr-基大块非晶合金, Zr₆₅Cu₁₅Ni₁₀Al₁₀^[34] 和 Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5}^[35] 中的β值一致.另一个可以用来描述大块非晶合金 高温流变行为的理论是自由体积模型^[33, 36-37].根据 自由体积理论,在拉伸实验中,应变率的大小与应 力、温度以及自由体积的累计有关,可以表述为

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \sinh\left(\frac{\sigma_{\text{flow}}V}{2\sqrt{3}kT}\right) \tag{4}$$

式中, ϵ 为应变速率, $\dot{\epsilon}_0 = 2c_f v_D (-\Delta G^m / kT)$ 为频率

因子, σ_{now} 为稳态流变应力,为激活体积.因此, 根据自由体积理论,名义黏度可以表示为

$$\eta = \frac{\sigma_{\text{flow}}}{3\varepsilon} = \frac{\sigma_{\text{flow}}}{3\varepsilon_0 \sinh\left(\frac{\sigma_{\text{flow}}V}{2\sqrt{3kT}}\right)}$$
(5)

在牛顿流变域内, $\sigma_{\text{flow}} V$ 远小于 kT, 因此, 牛顿黏度可以表示为

$$\eta_N = \frac{2\sqrt{3}kT}{3\varepsilon_0 V} \tag{6}$$

根据式(5)和(6),可以得到

$$\frac{\eta}{\eta_{N}} = \frac{\arcsin h\left(\dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}_{0}\right)}{\dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}_{0}} = \frac{\arcsin h\left(x\right)}{x}$$
(7)

图 9(b)是 η/η_N 随 $x = \epsilon/\epsilon_0$ 的变化趋势,可以看出式



(a) 扩展指数函数对归一化黏度主曲线的描述

(a) Description of the viscosity in terms of the stretched exponential function



(b)通过 x 归一化的黏度主曲线(曲线是 arcsin h(x) / x 的函数曲线)
(b) The viscosity master curve for the normalized x (the line is a function curve of arcsin h(x) / x)

图 9 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 大块非晶合金在参考温度 693 K 时的黏度主曲线. Fig. 9 The viscosity master curve with the reference temperature of 693 K of $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ metallic glass.

Perez 等^[17, 24]基于"缺陷"的概念推导了比较完整的理论,提出了可以用来描述非晶聚合物流变行为的准点缺陷模型,也被用来描述非晶合金的高温流变行为.与自由体积理论对流变行为的描述类似,在准点缺陷模型的框架内,稳态流变行为是由于在高温实验过程中,非晶材料中由于变形导致缺陷产生的量与热驱动导致的缺陷湮灭的量达到了动态的平衡.当温度 $T \le T_g$ 时,认为缺陷浓度几乎是恒定,而当温度 $T \ge T_g$ 时,缺陷浓度会受到温度和外加应力明显的影响.根据准点缺陷理论,在高应力情况下,非晶固体的基本变形过程的激活服从式(8)

$$\tau_{\beta} = \tau_{0\beta} \exp\left(\frac{U_{\beta} \left(1 - \sigma/\sigma_{0}\right)^{3/2}}{kT}\right)$$
(8)

其中, τ_{ρ} 是结构单元热激活跃迁所需的平均时间, 其与温度的关系满足 Arrhenius 关系. σ_0 是 Frenkel 极限,即材料在 0 K 时的屈服极限. Pelletier 等人 由式(8)结合准点缺陷理论中的相关公式推导出黏 度与应变速率的关系为^[25]

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\sigma_0}{\eta} \left| 1 - \left(1 + \frac{\chi kT}{U_\beta} \ln\left(\frac{\eta}{\eta_N}\right) \right)^{\frac{2}{3}} \right|$$
(9)

根据如前所述的动态弛豫实验,可以得到式(9)中的参数 U_{β} =0.63 eV 和 χ =0.38.图 10 为准点缺陷 理论计算得到的预测曲线与实验得到的黏度主曲 线的比较,实验结果与理论模型吻合较好.因此, 准点缺陷模型不仅可以用来描述非晶合金的主弛 豫行为,而且准点缺陷模型结合动态力学实验中得 到的参数,可以很好描述非晶合金中应变率对黏度 的演化过程.



图 10 Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ 非晶合金在参考温度 693 K 时的黏度主曲线与 准点缺陷理论的拟合曲线比较.

Fig. 10 Comparison between experimental data the $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ metallic glass (master curve of the viscosity, the reference temperature is 693 K) and prediction of QPD model (equation (9)).

3 结论

本文使用铜模吸铸和单辊甩带法制得的非晶合 金进行了动态力学分析实验和高温拉伸实验,系统 研究了 Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ 大块非晶合金的动态弛豫行为 和高温流变行为.主要结论如下:

(1)在固定频率下储能模量和剪切模量随温度 的演化曲线表明在升温过程中有3个阶段:在低温 段的弹性主导区域,过冷液相区附近的黏弹性主导 区域,晶化温度以上的晶化过程.

(2)在等温扫频实验中,准点缺陷模型可以在微观结构状态与动态力学弛豫行为之间进行定量的描述.在参考温度下损耗模量的等温扫频主曲线可以使用准点缺陷理论进行描述.基于内耗数据,可以得到结构单元基本运动的激活能 $U_g = 0.63 \text{ eV}$,与准点缺陷浓度有关的相关因子 χ 当温度 $T \leq T_g$ 时几乎恒定不变,其值为 0.38 表明在玻璃转变温度以下,非晶合金的缺陷浓几乎不变.而当温度 $T > T_g$ 时,关联因子 χ 随着温度增大而增大,表明准点缺陷的浓度随温度升高而增大.

(3)在拉伸实验中,非晶固体的高温变形受温度 和应变速率的影响,当温度降低或者应变速率增大 时,高温变形从牛顿流变到非牛顿流变的转变. Zr50Cu40Al10 大块非晶合金的高温流变行为不仅可 以通过扩展指数函数和自由体积模型来描述,还可

以在动态力学分析实验获得的激活能 U。和关联因

子χ的基础上,采用准点缺陷理论来描述其在参考 温度下的黏度主曲线.结果表明在非晶聚合物中提 出的准点缺陷理论也适用于非晶合金的高温变形. 准点缺陷模型不仅可以很好的描述非晶合金的动态 力学行为和高温流变行为,还为非晶合金的微观结 构非均匀性与宏观力学行为的进一步研究提供了新 的思路.

参 考 文 献

1 Wang WH. The elastic properties, elastic models and elastic perspectives of metallic glasses. *Progress in Materials Science*, 2012, 57(3): 487-656

2 Long ZL, Chang CT, Ding YH, et al. Corrosion behavior of Fe-based ferromagnetic (Fe, Ni)–B–Si–Nb bulk glassy alloys in aqueous electrolytes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, 354(40): 4609-4613

3 Qiao JC, Wang Q, Pelletier JM, et al. Structural heterogeneities and mechanical behavior of amorphous alloys. *Progress in Materials Science*, 2019, 104: 250-329

4 罗斌强,赵剑衡, 谭福利 等. 预压下锆基块体非晶合金的热冲击 变形与破坏. 力学学报. 2011, 43(1): 235-242 (Luo Binqiang, Zhao Jianheng, Tan Fuli, et al. Deformation and fracture of Zr₅₁Ti₅Ni₁₀Cu₂₅Al₉ bulk metallic glass under rapid heating and pre-load. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2011, 43(1): 235-242 (in chinese))

5 汪卫华. 非晶态物质的本质和特性. 物理学进展. 2013, 33(5): 4-178 (Wang Weihua. The nature and properties of amorphous mater. *Progress in Physics*, 2013, 33(5): 4-178 (in chinese))

6 管鹏飞, 王兵, 吴义成 等. 不均匀性: 非晶合金的灵魂 物理学报. 2017, 66(17): 176112 (Guan Pengfei, Wang Bing, Wu Yicheng, et al. Heterogeneity: the soul of metallic glasses. *Acta Physica Sinica*, 2017, 66(17): 176112 (in Chinese))

7 Ye JC, Lu J, Liu CT, et al. Atomistic free-volume zones and inelastic deformation of metallic glasses. *Nature Materials*, 2010, 9(8): 619

8 Ichitsubo T, Matsubara E, Yamamoto T, et al. Microstructure of fragile metallic glasses inferred from ultrasound-accelerated crystallization in Pd-based metallic glasses. *Physical Review Letters*. 2005, 95(24): 245501

9 Liu YH, Wang D, Nakajima K, et al. Characterization of nanoscale mechanical heterogeneity in a metallic glass by dynamic force microscopy. *Physical Review Letters*, 2011, 106(12): 125504

10 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(2): 303-317 (Wang Yunjiang, Wei Dan, Han Dong, et al. Does structure determine property in amorphous solids? *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2020, 52(2): 303-317 (in chinese))

11 Schuh CA, Hufnagel TC, Ramamurty U. Mechanical behavior of amorphous alloys. *Acta Materialia*, 2007, 55(12): 4067-4109

12 史荣豪, 肖攀, 杨荣. 基于原子体积场拉普拉斯算子对金属玻璃 剪 切 转 变 区 的 预 测 . 力 学 学 报 . 2020, 52(2): doi:10.6052/0459-1879-19-369 (Shi Ronghao, Xiao Pan, Yang Rong. Prediction of Shear Transformation Zones in Metallic Glasses Based on Laplacian of Atomic Volume. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2020, 52(2): doi:10.6052/0459-1879-19-369 (in chinese))

13 Nagel C, R ätzke K, Schmidtke E, et al. Free-volume changes in the bulk metallic glass $Zr_{46.7}Ti_{8.3}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ and the undercooled liquid. *Physical Review B*, 1998, 57(17): 10224-10227

14 Jackle J. Models of the glass transition. *Reports on Progress in Physics*, 1986, 49(2): 171-231

15 Grest G, Cohen MH. Liquid-glass transition: Dependence of the glass transition on heating and cooling rates. *Physical Review B*, 1980, 21(9): 4113

16 Ngai KL. Correlation between the secondary β -relaxation time at Tg with the Kohlrausch exponent of the primary α relaxation or the fragility of glass-forming materials. *Physical Review E*, 1998, 57(6): 7346-7349

17 Cavaille JY, Perez J, Johari GP. Molecular theory for the rheology of glasses and polymers. *Physical Review B*, 1989, 39(4): 2411-242218 Yao ZF, Qiao JC, Pelletier JM, et al. Characterization and modeling of dynamic relaxation of a Zr-based bulk metallic glass. *Journal of*

Alloys Compounds, 2017, 690: 212-220

19 Pelletier JM. Dynamic mechanical properties in a $Zr_{46.8}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ bulk metallic glass. Journal of Alloys Compounds, 2005, 393(1-2): 223-230

20 K. Ngai. Relaxation and diffusion in complex systems, Springer Science & Business Media2011.

21 Debye P. Polar Molecules, Chemical Catalog Company, New York 1929.

22 Davidson DW, Cole RH. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n - propanol. *The Journal of Chemical Physics*, 1951, 19(12): 1484-1490

23 Perera D. Compilation of the fragility parameters for several glass-forming metallic alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1999, 11(19): 3807

24 Gauthier C, David L, Ladouce L, et al. Nonlinear mechanical response of amorphous polymers below and through glass transition temperature. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 65(12):

2517-2528

25 Pelletier JM, Van de Moort de B, Lu I. Viscoelasticity and viscosity of Pd–Ni–Cu–P bulk metallic glasses. *Materials Science Engineering: A*, 2002, 336(1-2): 190-195

26 Wang Q, Pelletier JM, Blandin JJ, et al. Mechanical properties over the glass transition of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, 351(27): 2224-2231

27 Demetriou MD, Johnson WL. Shear flow characteristics and crystallization kinetics during steady non-isothermal flow of Vitreloy-1. *Acta Materialia*, 2004, 52(12): 3403-3412

28 Lu J, Ravichandran G, Johnson WL. Deformation behavior of the $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ bulk metallic glass over a wide range of strain-rates and temperatures. *Acta Materialia*, 2003, 51(12): 3429-3443

29 王庆. 大块非晶合金的力学行为及其微观机理研究. [博士论文]. 上海: 上海交通大学, 2006 (Wang Qing. Study of the mechanical behavior and its mecahnism of bulk amorphous alloys. [phD Thesis].Shanghai: Shanghai Jiao Tong University,2006 (in chinese))

30 Spaepen F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses. *Acta metallurgica*, 1977, 25(4): 407-415

31 Jiang MQ, Wilde G, Dai LH. Origin of stress overshoot in amorphous solids. *Mechanics of Materials*, 2015, 81: 72-83

32 Kawamura Y, Inoue A. Newtonian viscosity of supercooled liquid in a Pd40Ni40P20 metallic glass. *Applied Physics Letters*, 2000, 77(8): 1114-1116

33 Zhang C, Qiao JC, Pelletier JM, et al. Arrhenius activation of $Zr_{65}Cu_{18}Ni_7Al_{10}$ bulk metallic glass in the supercooled liquid region. *Intermetallics*, 2017, 86: 88-93

34 Kawamura Y, Nakamura T, Kato H, et al. Newtonian and non-Newtonian viscosity of supercooled liquid in metallic glasses. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, 304-306: 674-678

35 Bletry M, Guyot P, Blandin JJ, et al. Free volume model: High-temperature deformation of a Zr-based bulk metallic glass. *Acta materialia*, 2006, 54(5): 1257-1263

36 Spaepen F, Turnbull D. A mechanism for the flow and fracture of metallic glasses. *Scripta Metallurgica*,1974, 8(5): 563-568

37 Argon A. Plastic deformation in metallic glasses. *Acta metallurgica*, 1979, 27(1): 47-58