

锆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 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 块体非晶合金从室温到过冷液相区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大. $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 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: 10.6052/0459-1879-20-004

DYNAMIC RELAXATION CHARACTERISTICS AND HIGH TEMPERATURE FLOW BEHAVIOR OF ZR-BASED BULK METALLIC GLASS¹⁾

Hao Qi* Qiao Jichao*²⁾ Jean-Marc Pelletier[†]

^{*}(School of Mechanics, Civil Engineering and 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 supercooled 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

2020-01-06 收稿, 2020-02-26 录用, 2020-02-29 网络版发表.

1) 国家自然科学基金 (51971178), 陕西省自然科学基金 (2019JM-344) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (3102019ghxm007, 3102017JC01-003) 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. 锆基非晶合金的动态弛豫机制和高温流变行为. 力学学报, 2020, 52(2): 360-368

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, 52(2): 360-368

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 remains almost constant below the 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 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^[1-4]. 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].

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, $Zr_{46.7}Ti_{8.3}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ 块体非晶合金的密度增大了 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 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 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 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ (原子百分比).

研究采用 Rigaku D/max 2500 型 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 (TA DMA Q800 上进行).(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 5 K.

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,模型体系的玻璃化转变温度 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.

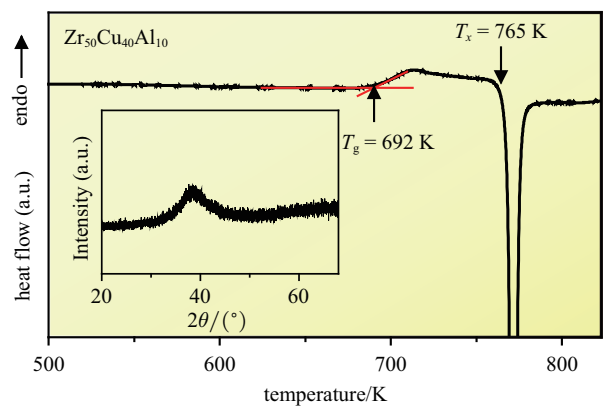


图 1 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 非晶合金的 DSC 曲线,加热速率为 10 K/min. 插图为 X 射线衍射图样

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. E_u 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 K 时模型体系的主弛豫 (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耗散的能量直接相关,这种能量耗散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^[9]. 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.

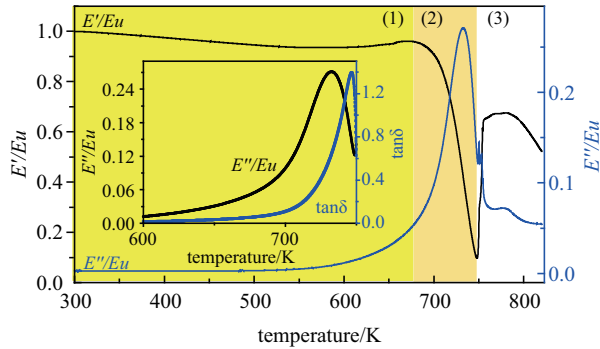


图 2 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 非晶合金的归一化储能模量 E'/E_u 和损耗模量 E''/E_u 随温度的演化曲线 (升温速率 3 K/min, 加载频率 1 Hz). 插图是损耗模量和内耗在加热过程中的演化过程
Fig. 2 Evolution of the normalized storage modulus and loss modulus with temperature of $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ metallic glass (heating rate: 3 K/min, driving frequency: 1 Hz). E_u 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 为 600~730 K 的温度区间内, 采用 5 K 的温度间隔, $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 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

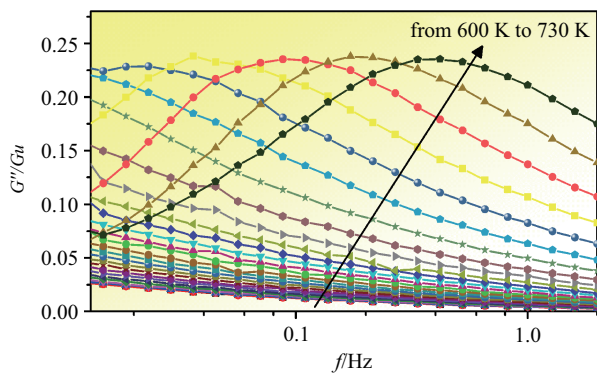


图 3 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 非晶合金损耗模量 G''/G_u 的等温扫描曲线. 温度区间为 600~730 K, 温度间隔为 5 K
Fig. 3 Evolution of the normalized loss modulus G''/G_u as a function of frequency at different temperatures for $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ bulk metallic glass

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 $\omega_{max}\tau = 1$.

根据时间温度等效原理 (time temperature superposition principle, TTS), 从图 3 等温扫描曲线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].

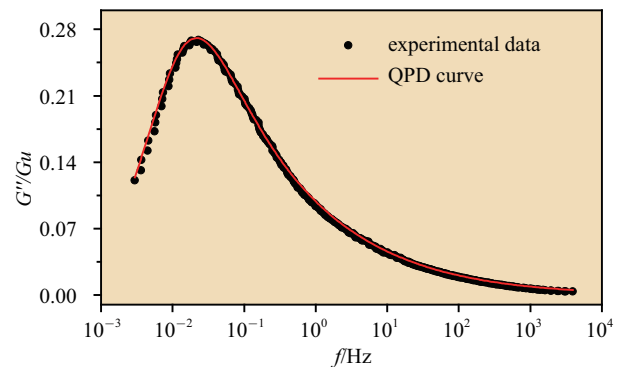


图 4 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 大块非晶合金损耗模量 G''/G_u 在 710 K 参考温度下的主曲线. 红色实线是公式 (1) 的拟合曲线
Fig. 4 The master curve of the loss modulus G''/G_u of the $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ bulk metallic glass with the reference temperature of 710 K. The red solid line is the fit by the Eq.(1)

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 Debye 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”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, 在玻璃转变温度以下被冻结的玻璃结构中所存在纳米尺度上的焓、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]

$$G^*(\omega) = \frac{G_u}{1 + \lambda(i\omega\tau_r)^{-\chi} + (i\omega\tau_r)^{-1}} \quad (1)$$

式中, G^* 为复模量, G_u 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描述 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 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]

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

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), 在玻璃化转变温度以下, 关联因子 χ 的值几乎不随温度变化而变化 ($\chi \sim 0.38$), 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. 当温度升高至玻璃化转变温度并继续增大时, 关联因子 χ 呈线性增大的关系, 对应着准点缺陷浓度的线性增大.

由式 (2) 还可以得知当温度低于玻璃转变温度时, 关联因子 χ 基本为一常数, 因此在给定加载频率下, $\ln(\tan \delta)$ 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 以下原子运动的激活

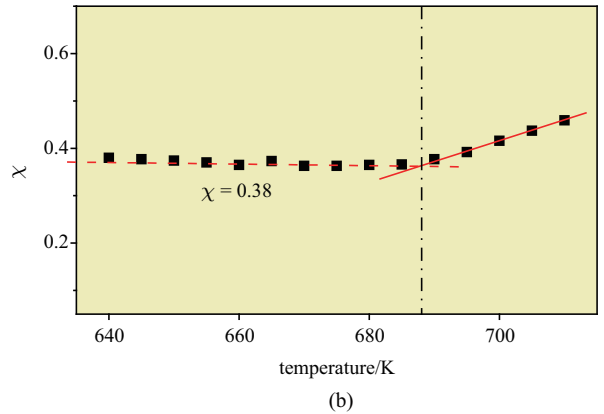
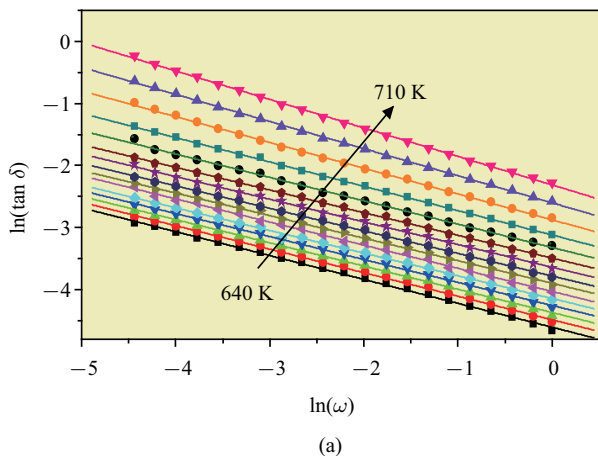


图 5 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 非晶合金内耗与频率的的相关性. (a) 不同温度下, 内耗与频率的双对数坐标图. 实线是公式 (2) 的拟合直线. (b) 关联因子随温度的演化规律

Fig. 5 Correlation between the loss factor and the frequency. (a) Double logarithmic plot of $\tan \delta$ and ω at the different temperature. The solid line is the fit by the Eq.(2). (b) The temperature dependence of correlation factor χ

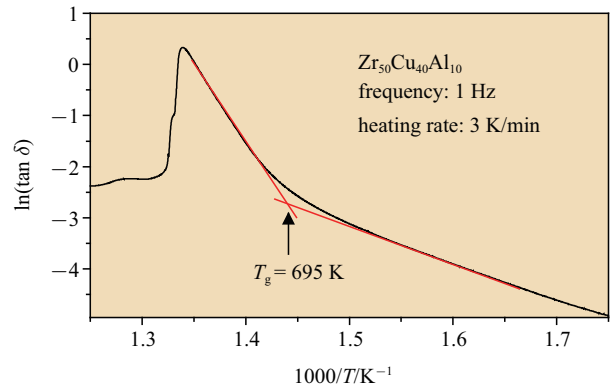


图 6 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 非晶合金在单频率升温过程中内耗随温度的演化按照 $\ln(\tan \delta)$ 和 $1000/T$ 作图

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

能 U_β 为 0.63 eV, 该值与其他非晶合金体系, 如 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ ^[26] 和 $Pd_{43}Ni_{10}Cu_{27}P_{20}$ ^[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).

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 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 非晶合金在拉伸实验中的真应力-应变曲线, 应变速率为 $2.5 \times 10^{-4} s^{-1}$. 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升高而降低, 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].

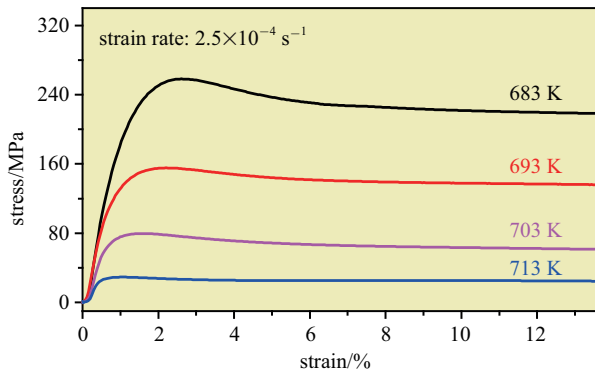
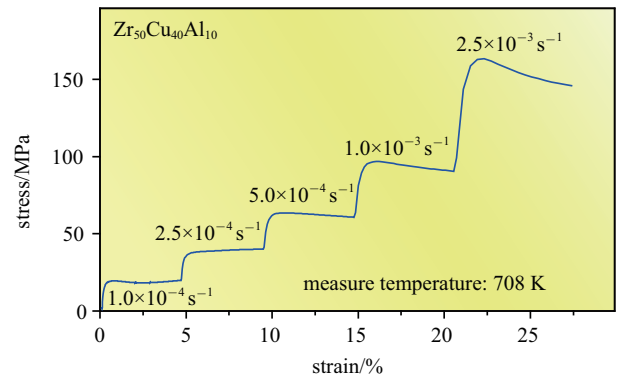


图 7 不同测试温度下 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 大块非晶合金的应力-应变曲线 (测试应变: $2.5 \times 10^{-4} s^{-1}$)

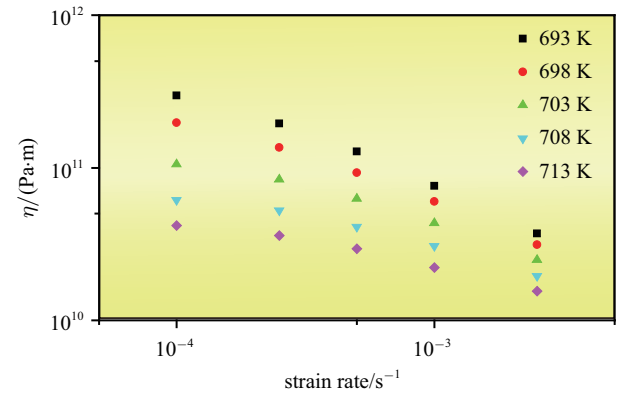
Fig. 7 Compressive curves at different temperatures of $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ bulk metallic glass at strain rate $2.5 \times 10^{-4} s^{-1}$

图 8(a) 是 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 大块非晶合金在 713 K 应变率突变实验中获得的真应力-应变曲线, 应变率范围为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-3} s^{-1}$. 可以看到在给定温度下, 稳态流变应力随应变率的增大而增大. 基于准点缺陷模型, 拉伸应力-应变曲线表现出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 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 大块非晶合金名义黏度随应变率的变化规律. 名义黏度根据公式 $\eta = \sigma_{flow} / (3\dot{\epsilon})$ 计算, 其中 σ_{flow} 是流变应力, $\dot{\epsilon}$ 是应变速率^[32]. 从图 8(b) 中可以看出黏度随应变率的增大而降低. 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大而显著降低, 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.



(a) 应力-应变响应的应变率依赖性, 应变率范围为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-3} s^{-1}$, 实验温度为 708 K

(a) The effect of strain rate to the stress-strain response at 708-K for the strain rate ranging from 1.0×10^{-4} to $2.5 \times 10^{-3} s^{-1}$



(b) 不同温度下名义黏度的应变率依赖性

(b) The strain rate dependence of apparent viscosity at various temperature

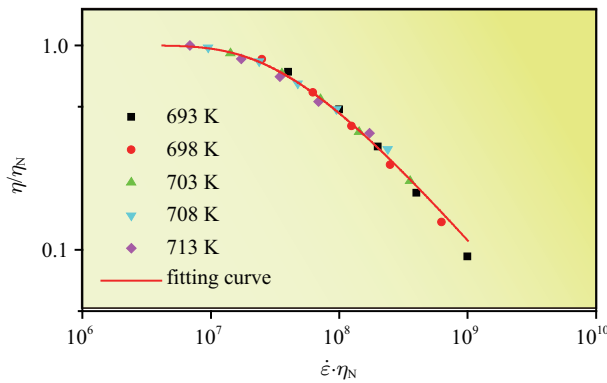
图 8 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 大块非晶合金

Fig. 8 The $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ bulk metallic glass

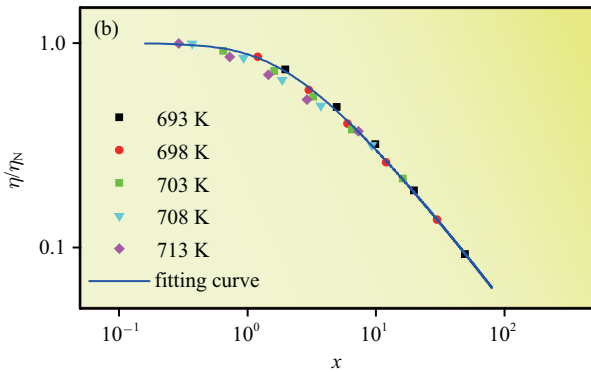
非晶合金在玻璃转变温度附近的黏度可以用主曲线来表示^[32], 将不同温度下的名义黏度使用牛顿黏度归一化后, 再向 693 K 参考温度的黏度主曲线上平移, 如图 9 所示. 黏度主曲线可以用不同的理论和经验公式来描述, 比如扩展指数公式 (如图 9(a)) 和自由体积模型 (如图 9(b)), 其中之一是扩展指数公式^[33]

$$\frac{\eta}{\eta_N} = 1 - \exp \left[- \left(\frac{A}{\dot{\epsilon} \cdot \eta_N} \right)^\beta \right] \quad (3)$$

式中, A 和 β 是拟合参数. 其中 $\beta = 0.72$, 与非牛顿黏度的斜率有关, 可以用来描述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, $Zr_{65}Cu_{15}Ni_{10}Al_{10}$ ^[34] 和 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ ^[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



(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 $h(x)/x$ 的函数曲线)
(b) The viscosity master curve for the normalized x (the line is a function curve of $h(x)/x$)

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

力、温度以及自由体积的累计有关, 可以表述为

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

式中, $\dot{\epsilon}$ 为应变速率, $\dot{\epsilon}_0 = 2c_f v_D (-\Delta G^m/kT)$ 为频率因子, σ_{flow} 为稳态流变应力, V 为激活体积. 因此, 根据自由体积理论, 名义黏度可以表示为

$$\eta = \frac{\sigma_{flow}}{3\dot{\epsilon}} = \frac{\sigma_{flow}}{3\dot{\epsilon}_0 \sinh\left(\frac{\sigma_{flow} V}{2\sqrt{3}kT}\right)} \quad (5)$$

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

$$\eta_N = \frac{2\sqrt{3}kT}{3\dot{\epsilon}_0 V} \quad (6)$$

根据式 (5) 和式 (6), 可以得到

$$\frac{\eta}{\eta_N} = \frac{\arcsin h(\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_0)}{\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_0} = \frac{\arcsin h(x)}{x} \quad (7)$$

图 9(b) 是 η/η_N 随 $x = \dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_0$ 的变化趋势, 可以看出式 (7) 可以对黏度主曲线进行较好的描述.

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 $T \leq T_g$ 时, 认为缺陷浓度几乎是恒定, 而当温度 $T > T_g$ 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, 在高应力状态下, 非晶固体的基本变形过程的激活服从式 (8)

$$\tau_\beta = \tau_{0\beta} \exp\left(\frac{U_\beta (1 - \sigma/\sigma_0)^{3/2}}{kT}\right) \quad (8)$$

其中, τ_β 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^[25] 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

$$\dot{\epsilon} = \frac{\sigma_0}{\eta} \left[1 - \left(1 + \frac{\chi kT}{U_\beta} \ln\left(\frac{\eta}{\eta_N}\right) \right)^{2/3} \right] \quad (9)$$

根据如前所述的动态弛豫实验, 可以得到式 (9) 中的参数 $U_\beta = 0.63$ eV 和 $\chi = 0.38$. 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速率对黏度的演化过程.

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和高温拉伸实验, 系统研究了 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 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.

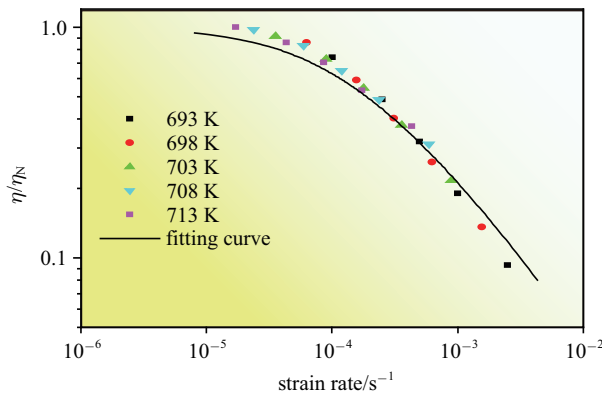


图 10 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 非晶合金在参考温度 693 K 时的黏度主曲线与准点缺陷理论的拟合曲线比较

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 (Eq.(9))

(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 $U_{\beta} = 0.63$ eV, 与准点缺陷浓度有关的关联因子 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, 非晶合金的缺陷浓度几乎不变. 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. $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ 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_{β} 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 Bin-qiang, Zhao Jianheng, Tan Fuli, et al. Deformation and fracture of $Zr_{51}Ti_5Ni_{10}Cu_{25}Al_9$ 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 Ichitubo 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, Rätzke 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 T_g 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): 2411-2422

- 18 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 Ngai K. Relaxation and diffusion in complex systems. Springer Science & Business Media, 2011
- 21 Debye P. Polar Molecules. New York: Chemical Catalog Company, 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 Moortèle 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 mechanism 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 $Zr_{65}Cu_{18}Ni_{7}Al_{10}$ 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