

Zr-Cu 和 Zr-Ni 金属玻璃中混合焓对 β 弛豫的影响

高选乔¹, 白海洋², 郭林江¹, 任广鹏¹, 薛建嵘¹, 殷涛¹, 胡忠武¹, 李来平¹

(1. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(2. 中国科学院物理研究所, 北京 100190)

摘要: β 弛豫是金属玻璃中重要的动力学过程, 但是 β 弛豫的结构起源尚不清楚。本文研究了 β 弛豫与混合焓的关联性, 并从局域结构的角对这种关联性进行了解释。针对 Zr-Cu 和 Zr-Ni 金属玻璃, 进行了动态力学分析和分子动力学模拟。结果表明, 较大负值的混合焓有利于体系中二十面体团簇的形成, 而这种具有较高动力学稳定性的二十面体团簇对 β 弛豫过程中的原子运动具有一定的抑制作用。

关键词: β 弛豫; 混合焓; 二十面体团簇; 金属玻璃

中图分类号: TG139+.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)09-2293-04

金属玻璃中存在多种弛豫行为, 研究这些弛豫行为对认识玻璃的本质有重要意义^[1-3]。从金属玻璃的机械弛豫谱中可观察到, 在高频或低温条件下一种称为 β 弛豫的二级弛豫过程从 α 弛豫中分离出来^[4]。目前, 普遍认为, β 弛豫是玻璃中动力学过程的主要来源, 并且对金属玻璃的物理、力学性能等具有显著影响^[5-7]。尽管对 β 弛豫进行了大量研究^[8,9], 但对于 β 弛豫与静态局域结构之间的联系还没有明确的认识, 因此 β 弛豫的结构起源仍是一个存在争议的问题^[3]。近期, 通过对 La-(Ni/Cu)-Al 和 Pd-(Ni/Cu)-P 等金属玻璃体系进行 Cu/Ni 元素替换, 发现各元素间具有相近的、较大负混合焓的金属体系表现出更显著的 β 弛豫行为^[10]。该研究指出, β 弛豫运动的主要形式是由具有强相互作用的原子构成的链状运动。但是, 这种化学效应的普适性还有待进一步验证, 并且这种链状运动的物理图像仍不够清晰。

本文重点讨论 β 弛豫与局域结构, 尤其是与二十面体团簇的关联性。金属玻璃中原子半径比、电子构型和原子间的化学相互作用对局域结构有重要影响, 本文选取具有相近原子半径和电子构型的 Cu 和 Ni 进行元素替换, 以此来研究化学作用对局域结构的影响以及 β 弛豫与局域结构(二十面体团簇)的联系。从简单的原子构型、较好的玻璃形成能力和不同的混合焓 3 个方面考虑, 选取了 Zr₆₀Cu₄₀ 和 Zr₆₀Ni₄₀ 金属玻璃作为研究体系。

1 实验

采用 NETZSCH 242E 动态力学分析仪(DMA)进行

机械弛豫谱分析, 获得金属玻璃样品的损耗模量 E'' 等信息。在氮气气氛保护下, 以 3 K/min 的匀速升温扫描模式对条带样品进行循环拉伸。为获得体系的局域结构信息, 采用 LAMMPS 软件包和 EAM 原子势对包含 10000 个原子的 Zr₆₀(Cu/Ni)₄₀ 金属玻璃模型体系进行分子动力学模拟^[11]。模拟样品的制备过程是在 2000 K 下保温 2 ns 后以 10¹² K/s 的冷却速度降温至 300 K。

为了更直观地比较样品的 β 弛豫行为, 以两个耦合的 Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 方程对体系的机械弛豫谱进行拟合^[12]。拟合时, 对 KWW 方程进行傅里叶变换 $d\{\Delta E - \exp[-(t/\tau)^{\beta_{\text{KWW}}}\}$, 其中 $\Delta E = E(f=\infty) - E(f=0)$, β_{KWW} 为与动力学非均匀性相关的非指数性系数, τ 为平均弛豫时间。对于 β 弛豫过程, 温度与弛豫时间之间符合 Arrhenius 关系(公式 1), 而 α 弛豫过程以 Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)公式进行描述(公式 2)。根据已有研究结果, $\tau_{\alpha 0}$ 和 $\tau_{\beta 0}$ 分别约为 10⁻¹³ s 和 10⁻¹⁵ s^[2]。

$$\tau_{\beta} = \tau_{\beta 0} \exp\left(\frac{E_{\beta}}{RT}\right) \quad (1)$$

$$\tau_{\alpha} = \tau_{\alpha 0} \exp\left(\frac{DT_0}{T - T_0}\right) \quad (2)$$

2 结果与讨论

图 1 是测试频率为 1 Hz 时损耗模量 E'' 随温度 T 变化的曲线。其中横纵坐标分别以 α 弛豫峰所对应的温度 $T_{p\alpha}$ 和损耗模量 $E''_{p\alpha}$ 进行归一化, $T_{p\alpha}$ 和 $E''_{p\alpha}$ 均通过拟合获得。圆圈代表实验数据, 灰色区域为通过 KWW 拟合

收稿日期: 2016-02-23

基金项目: 国家自然科学基金(50921091)

作者简介: 高选乔, 男, 1985 年生, 博士, 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231082, E-mail: gaouxuanqiao0405@outlook.com

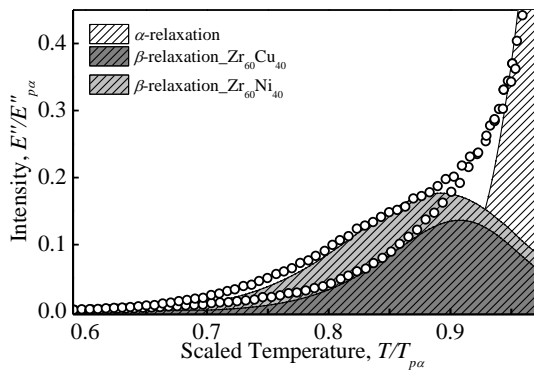


图 1 归一化后的 $Zr_{60}(Cu/Ni)_{40}$ 金属玻璃机械弛豫谱 (圆圈代表实验数据。白色和灰色区域分别为通过拟合得到的 α 和 β 弛豫峰)

Fig.1 Normalized plot of scaled experimental data E''/E''_{pa} as a function of T_{pa} scaled temperature for $Zr_{60}(Cu/Ni)_{40}$ (Circles are the experimental data. White and grey regions represent the scaled fits of α - and β -relaxation, respectively)

得到的 β 弛豫峰。由于归一化后 α 弛豫峰基本重合，所以统一由白色区域表示。由于循环拉伸测试模式和材料热稳定性的限制，无法从实验中获得完整的 α 弛豫峰，因此需要通过储能模量数据进行拟合来确定 α 弛豫峰的强度和所对应的温度。拟合曲线与实验数据较为一致，表 1 列出了通过拟合获得的相关数据。

如图 1 所示，与 $Zr_{60}Cu_{40}$ 样品相比， $Zr_{60}Ni_{40}$ 样品 β 弛豫峰的约化温度更低，并且强度提高约 30%，这表明 $Zr_{60}Ni_{40}$ 样品的 β 弛豫更容易激活，同时更多的原子参与 β 弛豫运动。因此，在 $Zr_{60}Ni_{40}$ 样品 α 弛豫峰的低温侧可观察到一个明显的 β 弛豫肩膀，而 $Zr_{60}Cu_{40}$ 样品的机械弛豫谱仅仅表现出了过剩尾。 $Zr-(Cu/Ni)$ 金属玻璃体系均具有较大负值的混合焓，分别为 -25 kJ/mol 和 -53 kJ/mol (如表 1 所示)，该数据通过二元合金的 Miedema 模型计算得到^[13]。 Cu/Ni 元素替换显著影响了二元 Zr 基金属玻璃的 β 弛豫行为，并且较大负值的混合焓增强了 β 弛豫运动，这与于海滨等人的结果是一致的^[10]。

那么现在面对的一个重要问题是，该如何理解这种混合焓的化学作用对金属玻璃 β 弛豫的影响。根据 Ngai 提出的耦合模型^[14]， α 弛豫时间 τ_α 与 β 弛豫时间 τ_β 之间

表 1 混合焓 ΔH_m 、 β 弛豫激活能 E_β 、玻璃转变温度 T_g 、 β 和 α 弛豫峰对应的温度 $T_{p\beta}$ 和 $T_{p\alpha}$ 数据

Table 1 Mixing enthalpy ΔH_m , activation energy of β -relaxation E_β , glass transition temperature T_g , temperatures of the β - and α -relaxation peaks $T_{p\beta}$ and $T_{p\alpha}$

System	$\Delta H_m/\text{kJ mol}^{-1}$	$E_\beta/\text{kJ mol}^{-1}$	T_g/K	$T_{p\beta}/\text{K}$	$T_{p\alpha}/\text{K}$
$Zr_{60}Cu_{40}$	-25	158.5 ± 1.0	622	588 ± 2	648 ± 2
$Zr_{60}Ni_{40}$	-53	164.5 ± 1.0	671	612 ± 2	687 ± 2

的关系可以用公式 3 进行描述:

$$(\log \tau_\alpha - \log \tau_\beta) \approx n(\log \tau_\alpha - \log t_c) \quad (3)$$

其中， t_c 是常数，约为 $2 \times 10^{-12} \text{ s}$ ，和耦合因子 n 与玻璃体系中粒子间的相互作用有关，即 n 随着相互作用增强而逐渐增大。对于具有更大负值混合焓的二元金属玻璃体系，其内部原子间的相互作用更强，耦合因子 n 增大，相应的 $(\log \tau_\alpha - \log \tau_\beta)$ 增加，因此 α 弛豫峰和 β 弛豫峰分离愈加明显。另外，如前所述，混合焓对金属玻璃的局域结构有重要影响。经典的 Bernal 硬球密堆模型曾被广泛用作金属玻璃的结构模型^[15]，但目前已认识到该模型无法很好地描述具有明显化学近程序(CSRO)的二元金属玻璃体系，而化学近程序与原子半径比、混合焓密切相关^[16]。C. Fan 等人通过小角度 X 射线衍射对 $Zr_{60}Cu_{20}Pd_{10}Al_{10}$ 过冷液体的近程序进行了研究^[17]，发现随着过冷液体温度降低， $Zr-Pd$ 最近临原子对的数量迅速增加，而 $Zr-Cu$ 最近临原子对的数量增加缓慢。该结果表明，过冷液体中以 $Zr-Pd$ 原子对为主的近程序与 $Zr-Pd$ 间较大负值混合焓 (-91 kJ/mol) 是密切相关的。

金属玻璃体系的化学近程序可以采用 Warren 因子 α_w 进行定量分析，如公式 4 所示^[18]:

$$\alpha_w = 1 - \frac{N_{ij}}{c_i N} = 1 - \frac{N_{ji}}{c_j N} \quad (4)$$

其中， c_i 为 i 原子的含量。当 $\alpha_w < 0$ 时，体系内倾向于不同原子最近临；当 $\alpha_w > 0$ 时，则倾向于相同原子最近临^[18,19]。在 Honeycutt 和 Anderson 提出的共有最近临分析中^[20]，用一组包含 4 个数字的指数对不同的原子局域构型进行描述。例如，1551、1541 和 1431 是玻璃中常见的原子键对，1551 描述了一种二十面体近程序(ISRO)的局域构型特征，而 1541 和 1431 描述的则是类二十面体近程序^[19,21-23]。表 2 列出了多种二元金属玻璃体系的混合焓 ΔH_m 、Warren 因子 α_w 和 (1551+1541+1431) 3 种原子键对的总含量 w 数据。图 2 为金属玻璃中 α_w 和 w 随混合焓的变化趋势。从图 2 中可以看出，随着混合焓负值的增加， α_w 和 w 均逐渐减小。尤其是已有研究表明， $Zr-Cu$ 金属玻璃中二十面体团簇的比例高于 $Zr-Ni$ 金属玻璃^[19,24]。因此，具有较大负值混合焓的体系更加倾向于不同原子最近临，并且二十面体团簇的比例较低。

β 弛豫和近程序都对金属玻璃的晶化过程和力学性能有重要影响^[6,25-27]，这说明 β 弛豫与近程序之间很可能也存在一定关联性。关于局域结构的非仿射形变有大量研究，M. Wakeda 等人^[28]指出，在 $Zr-Cu$ 金属玻璃塑性变形早期，非五次对称性区域产生大量自由体积，并且该区域的原子发生不可逆的原子重排。H. L. Peng 等人^[29]采用局域五次对称性(LFFS)作为结构参数预测局域微观塑性变形，发现塑性变形倾向发生在五次对称性程度较

表 2 不同金属玻璃体系的混合焓 ΔH_m 、Warren 因子 α_w 和 (1551+1541+1431) 3 种原子键对的总含量 w

Table 2 Warren parameter α_w and relative abundance w of the selected main bonded pairs (1551+1541+1431) for MGs with different ΔH_m

System	$\Delta H_m/\text{kJ mol}^{-1}$	α_w	$w/\%$
Zr ₆₀ Al ₄₀ ^[19]	-25	-0.106	58
Zr _{66.6} Ni _{33.4} ^[21]	-53	-0.089	57
Zr _{66.6} Cu _{33.4} ^[21]	-25	-0.053	63
Zr _{66.6} Ag _{33.4} ^[21]	-24	0.022	64
Mg ₅₀ Al ₅₀ ^[22]	-2	0.106	74
Ca ₇₀ Mg ₃₀ ^[23]	-6	0.084	76

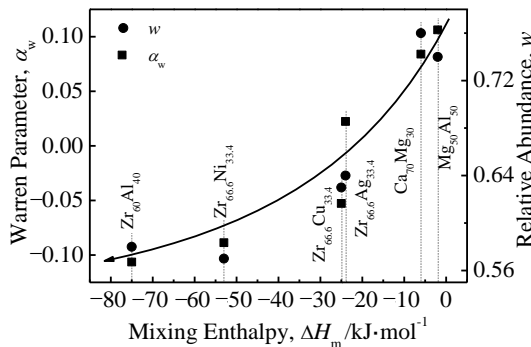


图 2 金属玻璃中 α_w 和 w 随混合焓的变化趋势

Fig.2 Trend of α_w and w for MGs with different ΔH_m

低的区域。Wakeda 和彭海龙的研究均表明, 具有较高五次对称性的二十面体和类二十面体团簇是动力学稳定的团簇, 其在金属玻璃形变过程早期仅发生仿射形变, 而不易发生不可逆的原子重排。

近期一项数值模拟研究指出, β 弛豫过程是一种多粒子协同的链状运动^[30]。该研究随机选取少量粒子, 固定其与最近邻粒子形成的构型, 随着固定粒子比例的增加, 体系 β 弛豫的强度显著降低。值得注意的是, 所谓固定构型指的是所选粒子与其最近邻粒子只发生仿射变形, 而不发生不可逆的粒子重排, 这与金属玻璃中二十面体团簇的行为十分相似。因此, 二十面体团簇正如该模拟研究中被固定的粒子一样, 对 β 弛豫运动有抑制作用。

本文采用分子动力学模拟得到了 Zr₆₀(Cu/Ni)₄₀ 金属玻璃中二十面体团簇的含量。图 3 为含量最多的 20 种 Voronoi 多面体的含量。其中 Voronoi 指数 <0,0,12,0> 代表二十面体团簇, Zr₆₀Cu₄₀ 和 Zr₆₀Ni₄₀ 样品中的二十面体团簇含量分别为 1.09% 和 0.76%。同时, Zr₆₀Cu₄₀ 样品中类二十面体团簇 (<0,1,10,2> 和 <0,2,8,2> 等) 的比例也大于 Zr₆₀Ni₄₀ 样品。图 4 为 Zr₆₀(Cu/Ni)₄₀ 样品中二十面体和类二十面体团簇的分布情况, 两种样品中的团簇均呈现随机均匀分布, 无明显的聚集现象。

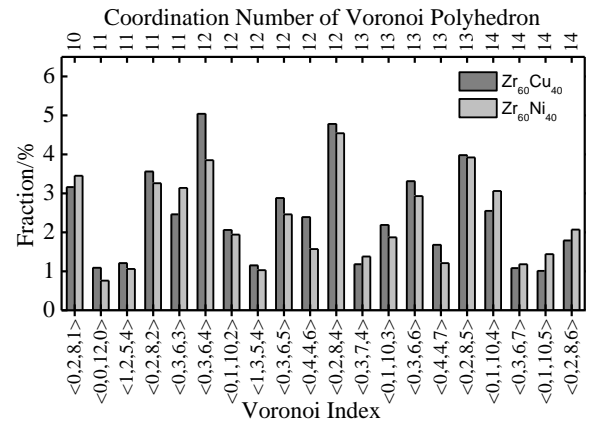


图 3 Zr₆₀(Cu/Ni)₄₀ 金属玻璃中含量最多的 20 种 Voronoi 多面体含量 (Voronoi 指数按照配位数排列)

Fig.3 Occurrences of the 20 most popular Voronoi indices for Zr₆₀(Cu/Ni)₄₀ MGs (Indices are sorted by the coordination number as shown in the top of the figure)

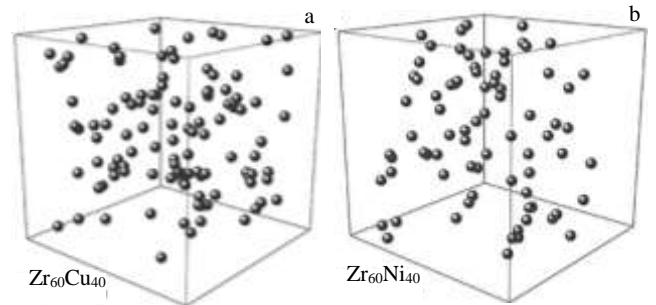


图 4 Zr₆₀(Cu/Ni)₄₀ 样品中二十面体和类二十面体团簇的分布 (灰色球代表团簇的中心原子)

Fig.4 Distribution of the icosahedral clusters in Zr₆₀(Cu/Ni)₄₀ (Gray balls represent the central atoms of icosahedral clusters)

3 结 论

1) 具有更大负值混合焓的 Zr-Ni 金属玻璃具有更为显著的 β 弛豫运动, 而这种化学效应是由混合焓对局域结构的影响引起的。

2) 二元金属玻璃中较大负值的混合焓有利于形成二十面体团簇, 这些具有较高动力学稳定性的二十面体团簇对 β 弛豫中的原子运动具有一定的抑制作用。

参考文献 References

[1] Dyre J C. *Reviews of Modern Physics*[J], 2006, 78: 953
 [2] Angell C A, Ngai K L, McKenna G B *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2000, 88: 3113
 [3] Lunkenheimer P, Schneider U, Brand R *et al. Contemporary Physics*[J], 2000, 41: 15

- [4] Johari G P. *The Journal of Chemical Physics*[J], 1970, 53: 2372
- [5] Richert R, Samwer K. *New Journal of Physics*[J], 2007, 9: 36
- [6] Yu H B, Shen X, Wang Z *et al. Physical Review Letters*[J], 2012, 108: 15504
- [7] Zhang Y, Qiao J W, Liaw P K. *Journal of Iron and Steel Research International*[J], 2016, 23(1): 2
- [8] Wang Z, Yu H B, Wen P *et al. Journal of Physics. Condensed Matter: an Institute of Physics Journal*[J], 2011, 23: 142 202
- [9] Hachenberg J, Bedorf D, Samwer K *et al. Applied Physics Letters* [J], 2008, 92: 131 911
- [10] Yu H B, Samwer K, Wang W H *et al. Nat Commun*[J], 2013, 4: 2204
- [11] Mendeleev M I, Kramer M J, Ott R T *et al. Philosophical Magazine*[J], 2009, 89: 967
- [12] Wang Z, Wen P, Huo L S *et al. Applied Physics Letters*[J], 2012, 101: 121 906
- [13] De Boer F R, Boom R, Mattens W C M *et al. Cohesion in Metals. Transition Metal Alloys: Cohesion and Structure*[M]. Amsterdam: North-Holland, 1989
- [14] Ngai K L, Paluch M. *J Chem Phys*[J], 2004,120: 857
- [15] Bernal J D, Mason J. *Nature*[J], 1960, 188: 910
- [16] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M *et al. Nature*[J], 2006, 439: 419
- [17] Fan C, Imafuku M, Kurokawa H *et al. Applied Physics Letters*[J], 2001, 79: 1792
- [18] Gazzillo D, Pastore G, Enzo S. *J Phys-Condens Matter*[J], 1989, 1: 3469
- [19] Zhao S Z, Li J H, Liu B X. *Journal of Materials Research*[J], 2010, 25: 1679
- [20] Honeycutt J D, Andersen H C. *J Phys Chem-U*s[J], 1987, 91: 4950
- [21] Huang L, Wang C Z, Hao S G *et al. Phys Rev B*[J], 2010, 81: 14 108
- [22] Hou Z Y, Liu L X, Liu R S *et al. J Non-Cryst Solids*[J], 2011, 357: 1430
- [23] Hou Z Y, Liu L X, Liu R S *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2010, 107: 83 511
- [24] Fukunaga T, Itoh K, Otomo T *et al. Intermetallics*[J], 2006, 14: 893
- [25] Ichitsubo T, Matsubara E, Yamamoto T *et al. Physical Review Letters*[J], 2005, 95: 245 501
- [26] Jónsson H, Andersen H C. *Physical Review Letters*[J], 1988, 60: 2295
- [27] Cheng Y Q, Ma E, Sheng H W. *Applied Physics Letters*[J], 2008, 93: 111 913
- [28] Wakeda M, Shibutani Y, Ogata S *et al. Intermetallics*[J], 2007, 15: 139
- [29] Peng H L, Li M Z, Wang W H. *Physical Review Letters*[J], 2011, 106: 135 503
- [30] Cohen Y, Karmakar S, Procaccia I *et al. EPL (Europhysics Letters)*[J], 2012, 100: 36 003

Effect of Mixing Enthalpy on the β -Relaxation in Zr-Cu and Zr-Ni Metallic Glasses

Gao Xuanqiao¹, Bai Haiyang², Guo Linjiang¹, Ren Guangpeng¹, Xue Jianrong¹, Yin Tao¹, Hu Zhongwu¹, Li Laiping¹

(1. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(2. Institute of Physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

Abstract: The β -relaxation is the principal source of the dynamics in glassy state, but its structural origin is still not well understood. In the present paper, the correlation between the β -relaxation and mixing enthalpy was studied, and the chemical effect was interpreted from the aspect of local structure. The dynamic mechanical measurements and molecular dynamics simulation were performed for Zr-Cu and Zr-Ni metallic glasses. Results indicate the smaller negative mixing enthalpy facilitates the formation of the icosahedral clusters, and atom motion related to the β -relaxation is hindered by icosahedral clusters with high dynamic stability.

Key words: β -relaxation; mixing enthalpy; icosahedral cluster; metallic glass

Corresponding author: Gao Xuanqiao, Ph. D., Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231082, E-mail: gaouxuanqiao0405@outlook.com