

# Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>Hf<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Be<sub>20</sub> 高熵非晶合金应力弛豫行为研究

陈长玖<sup>1</sup>, 许锐<sup>1</sup>, 张金勇<sup>1</sup>, 张平<sup>1</sup>, 何业增<sup>1</sup>, 沈宝龙<sup>1,2</sup>

(1. 中国矿业大学 材料与物理学院, 江苏 徐州 221116)

(2. 东南大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 211189)

**摘要:** 采用应力分析方法对 Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>Hf<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Be<sub>20</sub> 高熵非晶合金条带进行了研究, 旨在揭示高熵非晶合金应力弛豫行为。通过分析其在恒定应变下较宽时间窗口和温度窗口内的应力衰减过程, 发现在低于 T<sub>g</sub> 的玻璃态下, 高熵非晶合金中存在着弛豫解耦现象, 分别是慢弛豫和快弛豫过程。其中慢弛豫呈现扩展指数衰减模式, 弛豫时间存在对温度的 Arrhenius 动力学依赖关系, 与长程原子重排运动有关, 快弛豫过程对应于微观局部内应力的逐步消散过程。不论该高熵非晶合金变形处于弹性阶段还是发生了屈服, 应力弛豫过程受应变的影响都较小。本研究揭示了高熵非晶合金中新的弛豫解耦现象和与之相关的独特动力学机制, 拓宽了对高熵非晶合金弛豫动力学过程以及其本征特性的认知。

**关键词:** 高熵非晶合金; 应力弛豫; 弛豫解耦; KWW 方程; 弛豫时间

中图分类号: TG139<sup>+</sup>8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)12-4381-07

高熵合金由于其优异的力学性能和物理、化学特性, 近年来在材料科学和工程领域引起了广泛研究与关注<sup>[1-5]</sup>。高熵合金和块体非晶合金具有共同的复杂性特征, 二者分别得到了相对独立的研究, 它们在合金体系、组成、原子结构、加工和性能上表现出不同的特征<sup>[4-10]</sup>。以往, 很少有人试图在非晶合金领域利用高熵的概念和策略, 因为非晶合金的元素越多, 分析非晶合金的弛豫、特性和结构之间的关系以及热力学和动力学就越困难。但是, 实验结果表明, 在谨慎应用高熵的概念和策略时, 可以有效地开发出具有优良玻璃形成能力(GFA)和独特特征及性能的新型高熵非晶合金<sup>[11-14]</sup>。

2002 年, 为追求高 GFA 和新的性能, 几种相等原子比的块体非晶合金被开发出来。Ma 等人<sup>[11]</sup>合成了一系列新型非晶合金 Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>Hf<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>M<sub>20</sub> (M=Fe, Co, Ni), 每种元素的原子分数皆为 20%。实验制备出了条带及块体的高熵非晶合金。Yao 等人<sup>[15]</sup>发现 Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub>-Be<sub>20</sub> 高熵非晶合金的玻璃形成临界尺寸为 3 mm, 压缩断裂强度为 2315 MPa, 远高于传统的 Zr 基或 Ti 基块体非晶合金。但它以脆性的方式失效, 没有明显的塑性变形。有人<sup>[16]</sup>发现 Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>Hf<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Be<sub>20</sub> 高熵非晶合金的玻璃形成临界尺寸为 12 mm, 抗压断裂强度为 1995 MPa, 塑性应变为(2.2±0.1)%, 呈现韧性断裂模式。高熵非晶合金发展迅速, 研究重点一般在其玻璃形成能力、力学

性能、扩散特性和热稳定性<sup>[17-21]</sup>, 但对其力学弛豫、塑性变形和应力-应变响应等关键性问题却知之甚少。因此, 对于高熵非晶合金力学弛豫行为的研究显得至关重要。

本研究主要对 Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>Hf<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Be<sub>20</sub> 高熵非晶合金应力弛豫行为进行了系统性的研究, 探究淬态高熵非晶合金在玻璃转变温度 T<sub>g</sub> 到深过冷态的温度范围内, 在恒定应变下的应力衰减变化过程, 并借助 KWW 方程和 Arrhenius 方程对弛豫行为的机理进行了理论分析。旨在揭示弛豫过程的动力学机制, 加深对高熵非晶合金力学弛豫过程的理解。

## 1 实验

选择纯度为 99.9% 的颗粒状 Ti、Zr、Hf、Cu、Be 作为原材料, 利用带有电磁搅拌功能的真空电弧熔炼炉, 在高纯 Ar 气氛下进行合金熔炼。合金铸锭经打磨、破碎和清洗后, 利用单铜辊甩带设备 (铜辊线速度为 40 m/s) 在真空氛围下制成宽为 1.5~2 mm、厚为 20~30 μm 的高熵非晶合金条带。利用 Bruker D8 ADVANCE 设备进行 XRD 测试。高熵非晶合金的热分析试验使用 Netzsch DSC 404F3 型高温差示扫描量热分析仪开展, 升温速率为 20 K/min。高熵非晶合金的应力弛豫测试使用 Netzsch DMA 242E 动态力学分析仪进行试验。选取尺寸约 10 mm×2 mm×30 μm 的高熵非晶合金条

收稿日期: 2020-12-10

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK20180659); 中央高校基本科研业务费专项资金(2018QNA05); 江苏省双创团队、双创博士项目

作者简介: 陈长玖, 男, 1988 年生, 博士, 讲师, 中国矿业大学材料与物理学院, 江苏 徐州 221116, E-mail: cjchen@cumt.edu.cn

带。条带样品的夹持，采用了 Netzsch DMA 242E 专用拉伸夹具，紧固条带两端，保证在应力弛豫测试过程中条带样品始终处于竖直拉伸状态，并且不会松动。在探究不同温度对应力弛豫过程的影响时，设置应力弛豫试验参数应变为 0.2%，达到设定温度并保温 20 min 后，设备将拉伸条带样品至所设应变，后续保持该应变大小不变，传感器实时检测并记录拉伸力的变化，由此计算出应力随时间变化的数据。在探究不同应变对应力弛豫过程的影响时，则分别设定应变大小为 0.1%、0.2%、0.4%、0.6% 及 0.8%，接着进行同样的测试操作。高熵非晶合金样品的退火处理试验，在真空管式炉中进行，炉温精确度和稳定性为  $\pm 1$  K。预退火热处理则是将样品在约  $0.9T_g$  的温度下进行，预退火时长分别为 1、3、6 和 10 h。接着将预退火后的样品在约为  $0.9T_g$  的温度施加 0.2% 的应变进行测试，得到所需的应力弛豫图谱。

## 2 实验结果

### 2.1 淬态高熵非晶合金的结构及热力学分析

图 1a 为淬态  $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Cu_{20}Be_{20}$  高熵非晶合金条

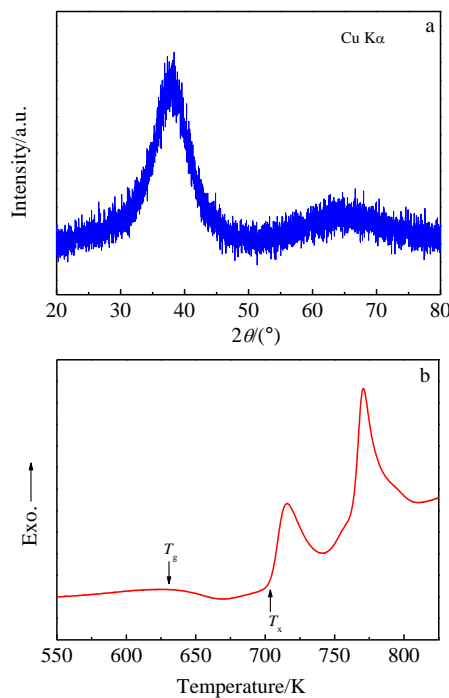


图 1 淬态  $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Cu_{20}Be_{20}$  高熵非晶合金条带的 XRD 图谱及 20 K/min 恒定升温速率下的 DSC 曲线

Fig.1 XRD pattern (a) and DSC curve at a heating rate of 20 K/min (b) of as-spun  $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Cu_{20}Be_{20}$  high-entropy metallic glass (HE-MG) ribbon

带的 XRD 图谱。由图可以看出，只存在典型的宽广弥散的馒头峰，没有出现代表晶体结构的衍射峰，说明淬态  $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Cu_{20}Be_{20}$  高熵非晶合金条带为典型的非晶态结构。图 1b 是在 20 K/min 的恒定升温速率下淬态  $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Cu_{20}Be_{20}$  高熵非晶合金条带的 DSC 曲线。可以看到较为明显的代表玻璃化转变的吸热“台阶”，玻璃化转变结束后出现了高熵非晶合金晶化过程的几个放热峰。

表 1 列出了  $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Cu_{20}Be_{20}$  高熵非晶合金在 20 K/min 升温过程中的热力学特征参数，包括玻璃转变温度 ( $T_g$ )、晶化起始温度 ( $T_x$ ) 以及代表过冷液相区的  $\Delta T_{x-g}$  ( $\Delta T_{x-g} = T_x - T_g$ ) 及临界尺寸 ( $d_c$ )。

### 2.2 淬态高熵非晶合金应力弛豫谱

图 2 为淬态  $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Cu_{20}Be_{20}$  高熵非晶合金条带在不同温度下的应力弛豫衰减曲线，应力  $\sigma(t)$  由其在  $t=0$  处的初始值  $\sigma(0)$  进行归一化。由图 2 可以看出，随着温度的升高， $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Cu_{20}Be_{20}$  高熵非晶合金应力弛豫过程逐渐加快，曲线会更迅速地衰减至 0。

对于反映扩散粒子运动的弛豫过程，通常用 Kohlrausch-Williams-Watt (KWW) 方程来描述<sup>[22-24]</sup>。而对于图 2 中的高熵非晶合金应力弛豫衰减曲线，标准

表 1 淬态  $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Cu_{20}Be_{20}$  高熵非晶合金条带的热力学特征温度以及临界尺寸  $d_c$

Table 1 Characteristic temperatures and critical diameter ( $d_c$ ) of as-spun HE-MG ribbon at a heating rate of 20 K/min

Composition	$T_g$ /K	$T_x$ /K	$\Delta T_{x-g}$ /K	$d_c$ /mm
$Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Cu_{20}Be_{20}$	628.7	704.0	75.3	12

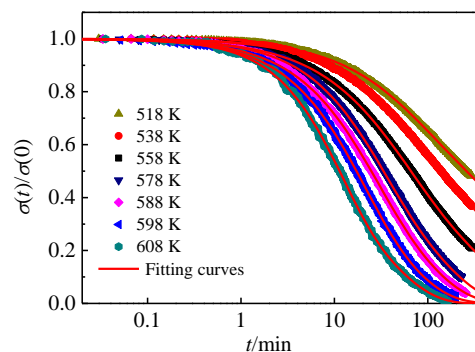


图 2 淬态  $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Cu_{20}Be_{20}$  高熵非晶合金条带在不同温度下的应力弛豫衰减曲线

Fig.2 Stress relaxation curves of as-spun  $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Cu_{20}Be_{20}$  HE-MG at different temperatures

的 KWW 方程则无法很好地拟合, 需要使用双 KWW 方程 (公式 (1)) 进行拟合。表明其内部存在 2 个时间尺度不同的弛豫过程。

$$\sigma(t)/\sigma(0)=A \exp[-(\tau_1/t)^{\beta_1}]+(1-A)\exp[-(\tau_2/t)^{\beta_2}] \quad (1)$$

( $\tau_1 > \tau_2$ )

式中,  $\tau_1$  和  $\tau_2$  分别代表两步弛豫中慢弛豫和快弛豫的弛豫时间,  $\beta_1$  和  $\beta_2$  为两者相应的 KWW 指数,  $t$  则代表时间,  $A$  和  $1-A$  代表弛豫强度。

由数据拟合结果可知, Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>Hf<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Be<sub>20</sub> 高熵非晶合金显示出了弛豫解耦的现象, 表明两步弛豫过程的产生。随着温度的降低, 弛豫过程愈加缓慢, 弛豫时间愈长。

为了更好地进行比较, 做了弛豫时间、KWW 指数与温度的关系图, 如图 3 所示。由图 3a 可知, 慢弛豫过程弛豫时间  $\tau_1$  和快弛豫过程弛豫时间  $\tau_2$  都随着温度的升高而下降, 其中  $\tau_1$  的下降较为明显, 范围可达 2 个数量级以上, 而  $\tau_2$  在实验温度范围内变化不到 1 个数量级。

此外, Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>Hf<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Be<sub>20</sub> 高熵非晶合金的  $\tau_1$  表现出一定的温度依赖性。为此, 如图 3b 所示, 使用 Arrhenius 方程 (公式 (2)) 对  $\tau_1$  进行了拟合:

$$\tau_1(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_1}{RT}\right) \quad (2)$$

式中,  $E_1$  为慢弛豫的激活能,  $R$  为理想气体常数,  $T$  为温度。由拟合结果可知, 高熵非晶合金慢弛豫的激活能  $E_1=(20.14 \pm 0.32)RT_g$ 。但是对于  $\tau_2$ , 却没有表现出类似的温度依赖关系。按以往的认知, 非晶态弛豫现象主要有  $\alpha$  弛豫和  $\beta$  弛豫 2 种动力学过程。所观察到应力弛豫中的快弛豫过程似乎与  $\beta$  弛豫相似。但是一般

来讲,  $\beta$  弛豫的激活能与  $T_g$  有关, 约为  $26k_B T_g$ <sup>[25]</sup>, 而该种高熵非晶合金的快弛豫却没有类似的动力学关系。另一方面, 非晶合金的  $\beta$  弛豫在  $0.8 T_g$  左右的特征弛豫速率在  $1 \text{ s}^{-1}$  这个量级<sup>[26]</sup>, 而在相近温度下, 观察到的快弛豫的弛豫时间在  $10^3 \text{ s}$  这个量级。因此, 从弛豫动力学关系以及时间尺度上的分析可以发现, 这里的快弛豫过程和  $\beta$  弛豫并不一样。图 3c 展示了拟合所得 KWW 指数 ( $\beta_1, \beta_2$ ) 与温度的依赖关系。 $\beta_1$  和  $\beta_2$  随着温度的升高呈现出增大的趋势, 变化范围为  $0.74 \sim 1.0$ 。慢弛豫为结构弛豫, 代表了长程结构重排过程<sup>[27]</sup>。快弛豫过程与温度的依赖关系, 说明温度对该动力学过程的影响非常小, 表明在快弛豫中起主导作用的不是热能, 而可能是局部内应力。Luo 等人<sup>[28]</sup>在一般的非晶合金系统中, 也观察到了弛豫两步解耦过程, 表明弛豫解耦行为的普遍性。从表面上来看, 在不同温度下, 所得到的应力随着时间的衰减曲线与在计算机模拟状态下的 Lennard-Jones 液体<sup>[29]</sup>、分子过冷液体<sup>[30]</sup>以及胶体悬浮液<sup>[22]</sup>所得到的自关联函数曲线十分类似。在一部分的弛豫光谱中, 快弛豫过程与温度及时间无相关性, 一般呈现出指数衰减的模式, 这对应于内部微观粒子和其周围近邻“笼”的相互作用关系, 反映了液体粒子的相互扩散运动过程。但所检测到的是高熵非晶合金在低温下, 深过冷非晶态的持续应力响应过程。

### 2.3 应变大小对应力弛豫的影响

进一步研究了加载应变大小对淬态 Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>Hf<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Be<sub>20</sub> 高熵非晶合金应力弛豫过程的影响。图 4 分别显示了在 4 种不同加载应变 (0.1%、0.2%、0.4% 和 0.8%) 的条件下, Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>Hf<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Be<sub>20</sub> 高熵非晶合金在 558 K 时的应力衰减曲线。图 4a 展示了未经

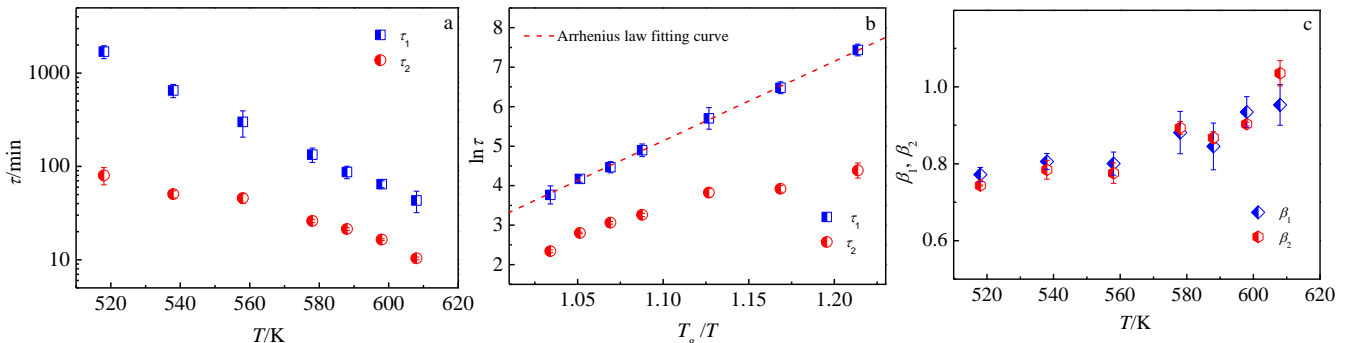


图 3 拟合所得的弛豫时间、慢弛豫过程  $\tau_1$  和快弛豫过程  $\tau_2$  随  $T_g/T$  的变化关系及 KWW 指数 ( $\beta_1, \beta_2$ ) 随温度的变化关系

Fig.3 Relaxation time from double KWW fitting (a); slow relaxation time  $\tau_1$  and fast relaxation time  $\tau_2$  as a function of  $T_g/T$  (b); KWW exponent ( $\beta_1, \beta_2$ ) as a function of  $T$  (c)

过  $\sigma(0)$  归一化的应力真实值  $\sigma(t)$  随时间  $t$  的变化曲线, 在 0.1%、0.2%、0.4% 和 0.8% 的应变下, 淬态  $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Be}_{20}$  高熵非晶合金的应力弛豫过程均出现了解耦现象, 即均存在两步弛豫过程, 且随着应变  $\varepsilon$  的增加, 初始应力  $\sigma(0)$  的值也不断增加。图 4b 为初始应力  $\sigma(0)$  与加载应变  $\varepsilon$  的依赖关系, 当  $\varepsilon \leq 0.2\%$  时, 初始应力  $\sigma(0)$  随应变  $\varepsilon$  的变化存在较好的线性关系, 说明样品仍处于弹性变形阶段, 未发生屈服; 而当  $\varepsilon \approx 0.4\%$  时,  $\sigma(0)$  偏离了线性关系, 说明试样发生了屈服。一般情况下, 非晶合金的宏观弹性极限可达 2%<sup>[31]</sup>, 但我们的实验温度约为  $0.9T_g$ , 因此试样的屈服应变较低。

图 5 为经过初始应力  $\sigma(0)$  归一化后的  $\sigma(t)$  随时间  $t$  的衰减曲线。由图可知, 不同应变下的应力弛豫曲线经过归一化后差异并不明显。图 6 为相应的双 KWW 方程拟合结果。可以看出慢弛豫时间  $\tau_1$  和快弛豫时间  $\tau_2$  随着应变的增加并无明显变化, 其中  $\tau_1$  为 340 min 左右,  $\tau_2$  为 38 min 左右。

此外, 对应的 KWW 指数  $\beta_1$  和  $\beta_2$  的数值较为接近, 且当  $\varepsilon$  小于 0.4% 时随应变的增加略微增加, 当  $\varepsilon$  大于 0.4% 无明显变化, 均约为 0.93。由此, 可以得知, 虽

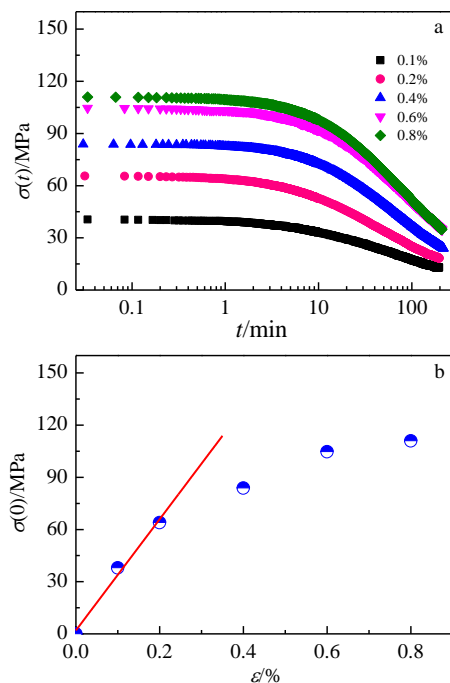


图 4 不同应变下  $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Be}_{20}$  高熵非晶合金在 558 K 的应力弛豫过程及初始应力  $\sigma(0)$  与应变  $\varepsilon$  的依赖关系  
Fig.4 Stress relaxation profiles of  $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Be}_{20}$  HE-MG at 558 K and different strains (a); initial relaxation strength  $\sigma(0)$  as a function of  $\varepsilon$  (b)

然应变大小对高熵非晶合金的应力弛豫曲线存在着一定影响, 但实际上高熵非晶合金弛豫解耦所得的两步弛豫过程均与其在玻璃态下的本征动力学特性相关, 弛豫时间几乎不受加载应变等外界测试条件影响。

### 2.4 预退火热处理对应力弛豫的影响

为了揭示  $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Be}_{20}$  高熵非晶合金应力弛豫解耦的机制, 研究了预退火热处理(试样的老化状态)对应力弛豫过程的影响。先将  $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Be}_{20}$

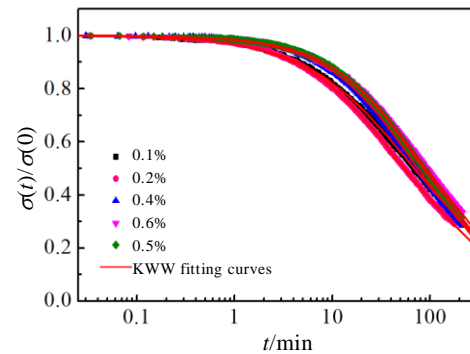


图 5 应力归一化后不同应变下  $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Be}_{20}$  高熵非晶合金在 558 K 的应力弛豫过程  
Fig.5 Stress relaxation profiles of  $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Be}_{20}$  HE-MG at 558 K and different strains; the stress is scaled with  $\sigma(0)$

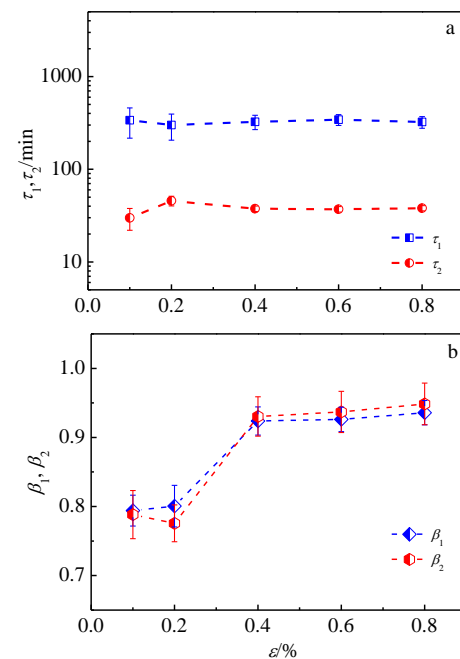


图 6 弛豫时间和 KWW 指数随应变  $\varepsilon$  的变化关系  
Fig.6 Variation of the relaxation time ( $\tau_1, \tau_2$ ) (a) and KWW exponent ( $\beta_1, \beta_2$ ) (b) with strain  $\varepsilon$

高熵非晶条带在 558 K (约 0.9T<sub>g</sub>) 的温度下进行预退火热处理, 时长分别为 1、3、6 和 10 h。图 7 展示了淬态以及预退火不同时长的 Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>Hf<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Be<sub>20</sub> 条带在 558 K 的应力衰减曲线。可见, 随着预退火时间的增加, 应力衰减曲线呈现出更慢的衰减趋势。应力衰减曲线同样可由双 KWW 方程进行拟合。由拟合结果可以看出, 在 558 K 的温度下, 所有测试样品均出现了应力弛豫解耦现象, 表现为两步弛豫的过程。随着预退火时间的延长, 应力衰减曲线整体往右偏移, 表明弛豫解耦现象愈加显著, 尤其慢弛豫过程变得愈加缓慢。

图 8 给出了由双 KWW 方程拟合所得的参数。可以明显看出, 慢弛豫时间  $\tau_1$  随着预退火时长的增加而显著增加, 其中淬态样品慢弛豫时间约为 300 min, 预退火 10 h 后升至约为 1055 min; 而快弛豫时间  $\tau_2$  随预退火时长的增加并无明显变化, 均为 40 min 左右。对应的 KWW 指数  $\beta_1$  和  $\beta_2$  均小于 1, 表明弛豫过程呈现出扩展指数衰减, 且随着预退火时长的增加呈增长趋势, 并接近于 1。

通过对比可以得出, 高熵非晶合金的应力弛豫解耦过程受预退火时长 (试样老化状态) 的影响较大, 尤其慢弛豫过程的弛豫时间随着预退火时间的增加而显著增加; 而对于快弛豫过程, 淬态和预退火热处理样品之间的差异较小, 预退火热处理后试样的弛豫时间受老化状态的影响较小。

### 3 讨论

从能量势垒 (PEL) 理论的角度分析, 当在高熵非晶合金条带上加载一定程度的应变后, 应力开始随

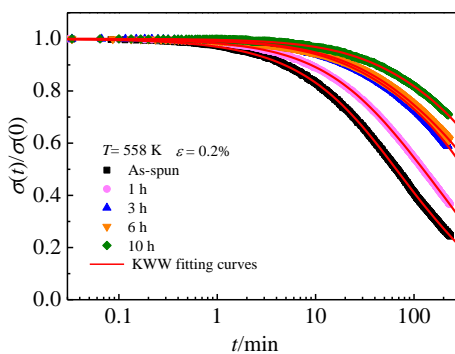


图 7 在应变 0.2% 预退火不同时长的 Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>Hf<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Be<sub>20</sub> 高熵非晶合金在 558 K 的应力弛豫

Fig.7 Stress relaxation of Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>Hf<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Be<sub>20</sub> HE-MG after pre-annealing at 558 K and a strain of 0.2% for different time

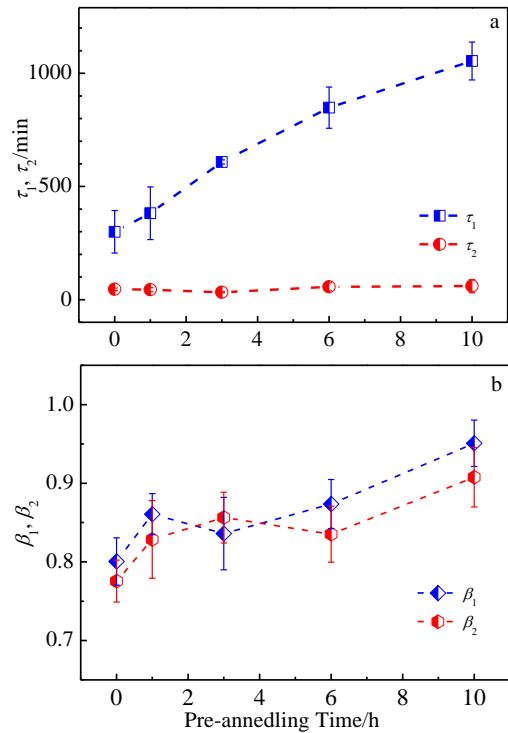


图 8 Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>Hf<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Be<sub>20</sub> 高熵非晶合金的弛豫时间和 KWW 指数随预退火时间  $t$  的变化关系

Fig.8 Variations of the relaxation time ( $\tau_1, \tau_2$ ) (a) and KWW exponent ( $\beta_1, \beta_2$ ) (b) of Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>Hf<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub>Be<sub>20</sub> HE-MG with pre-annealing time

着时间逐步衰减, 意味着高熵非晶合金体系中的原子进行了重排过程, 以此来抵御产生的非平衡扰动 (由外界引入的应变引起)。在抵御非平衡扰动的过程中, 高熵非晶合金体系会历经 PEL 中的部分能谷。在玻璃态下, 对于快弛豫过程, 高熵非晶合金很可能被限制在某个能谷中, 在缓慢的长程原子重排运动之前, 体系只能在极小原子尺度距离上通过弛豫来进行局域内应力的释放。

在制备高熵非晶合金的过程中, 熔融金属液体的冷却速率可达 10<sup>6</sup> K/s, 因此导致制备所得的高熵非晶合金条带具有较高的能态。Egami 等人<sup>[32]</sup>通过计算机模拟发现, 相对于较慢速率冷却的非晶合金体系, 超高速冷却得到的非晶合金体系往往表现出额外的类似雪崩一样的级联式弛豫过程, 该过程来源于体系更高的能谷密度, 涉及更多原子和更大尺度的结构重排。因而, 高速急冷制备的淬态高熵非晶合金条带具有较高的能谷密度以及较大的局域内应力, 处于高能态, 这使得其整体弛豫过程更加复杂化和不均匀化。当对高熵非晶合金进行不同时长的退火处理时, 可使得体系能态不同程度地降低, 能垒高度增加, 且不同能态

之间转变的频率降低<sup>[33]</sup>,从而导致慢弛豫过程弛豫时间的增长。而对于快弛豫过程,淬态样品与预退火样品之间并无明显差异,表明快弛豫过程几乎不受预退火时长不同所造成样品老化程度不同的影响,更进一步说明了在该阶段时,高熵非晶合金体系被困在某个势能阱中,使得弛豫过程只能在较小的尺度上进行,同时伴随着局域应力的释放。

此外,样品应变造成的力学不稳定性一般会导致能垒形态的变化,使得不同能谷间的势垒高度降低、势面弯曲<sup>[34]</sup>。但若体系在能量势垒图中所处的相对位置基本不变,那么弛豫动力学也不会随能垒形态的变化而产生变化。因此,对于研究的高熵非晶合金,不论样品处于弹性阶段还是发生了屈服,应力弛豫过程受应变的影响都较小。

## 4 结 论

1) 在低于  $T_g$  的玻璃态下,高熵非晶合金中存在着弛豫的解耦现象,分别为慢弛豫和快弛豫过程。其中慢弛豫过程呈现扩展指数衰减模式,弛豫时间随温度的升高急剧降低,存在对温度的 Arrhenius 动力学依赖关系,与高熵非晶合金中更广弛豫时间分布以及更大长度尺度的长程原子重排运动有关。

2) 快弛豫过程弛豫时间没有明显的  $T/T_g$  依赖关系,对应于高熵非晶合金中微观局部内应力的逐步消散过程。

3) 高熵非晶合金的应力弛豫解耦过程受预退火时长(试样老化状态)的影响较大,其中慢弛豫的弛豫时间随着预退火时长的增加而显著增加;而快弛豫的弛豫时间受样品老化状态的影响较小。

4) 不论高熵非晶合金处于弹性阶段还是发生了屈服,应力弛豫过程受应变的影响都较小。

## 参考文献 References

- [1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
- [2] Cantor B, Chang I T H, Knight P *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 375-377: 213
- [3] Tsai M H, Yeh J W. *Materials Research Letter*[J], 2014, 2: 107
- [4] Zhang Yong, Zuo Tingting, Tang Zhi *et al.* *Progress in Materials Science*[J], 2014, 61: 1
- [5] Ye Y F, Wang Q, Lu J *et al.* *Materials Today*[J], 2016, 19: 349
- [6] Chen Mingwei. *NPG Asia Material*[J], 2011, 3(9): 82
- [7] Wang W H, Dong C, Shek C H. *Materials Science and Engineering R: Reports*[J], 2004, 44(2-3): 45
- [8] Hu Yong(胡勇), Li Jinfu(李金富), Lin Tao(林涛) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(10): 1767
- [9] Qiao Jichao(乔吉超), Pelletier J M, Yao Yao(姚尧) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(5): 1429
- [10] Gao Xuanqiao(高选乔), Bai Haiyang(白海洋), Guo Linjiang(郭林江) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(9): 2293
- [11] Ma Linqun, Wang Limin, Zhang Tao *et al.* *Materials Transaction*[J], 2002, 43: 277
- [12] Takeuchi A, Chen N, Wada T *et al.* *Intermetallics*[J], 2011, 19: 1546
- [13] Guo S, Liu C T. *Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2011, 21: 433
- [14] Wang W H. *JOM*[J], 2014, 66: 2067
- [15] Ding H Y, Yao K F. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2013, 364: 9
- [16] Zhao S F, Yang G N, Ding H Y *et al.* *Intermetallics*[J], 2015, 61: 47
- [17] Ding H Y, Shao Y, Gong P *et al.* *Materials Letters*[J], 2014, 125: 151
- [18] Gong P, Jin J S, Deng L *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 688: 174
- [19] Chen C J, Wong K K, Krishnan R P *et al.* *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2018, 51: 145 301
- [20] Chen C J, Wong K K, Krishnan R P *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2019, 35: 44
- [21] Tong Y, Qiao J C, Zhang C *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2016, 452: 57
- [22] Marques F A D M, Angelini R, Zaccarelli E *et al.* *Soft Matter*[J], 2015, 11(3): 466
- [23] Chen C J, Wong K K, Chathoth S M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 650: 724 727
- [24] Chen C J, Podlesnyak A, Mamontov E *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2015, 107: 131 901
- [25] Zhu F, Nguyen H K, Song S X *et al.* *Nature Communications*[J], 2016, 7(1): 1
- [26] Luo P, Lu Z, Zhu Z G *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2015, 106(3): 031 907
- [27] Ediger M D. *Annual Review of Physical Chemistry*[J], 2000, 51(1): 99
- [28] Luo P, Wen P, Bai H Y *et al.* *Physical Review Letters*[J], 2017, 118(22): 225 901
- [29] Kob W, Barrat J L. *Physical Review Letters*[J], 1997, 78(24): 4581

- [30] Petzold N, Rössler E A. *The Journal of Chemical Physics*[J], 2010, 133(12): 124 512
- [31] Wang W H. *Progress in Materials Science*[J], 2012, 57(3): 487
- [32] Fan Y, Iwashita T, Egami T. *Physical Review Letters*[J], 2015, 115(4): 045 501
- [33] Heuer A. *Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2008, 20(37): 373 101
- [34] Malandro D L, Lacks D J. *Physical Review Letters*[J], 1998, 81(25): 5576

## Stress Relaxation Behavior of $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Be}_{20}$ High-Entropy Metallic Glass

Chen Changjiu<sup>1</sup>, Xu Rui<sup>1</sup>, Zhang Jinyong<sup>1</sup>, Zhang Ping<sup>1</sup>, He Yezeng<sup>1</sup>, Shen Baolong<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

**Abstract:** The mechanical relaxation behavior of  $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Be}_{20}$  high-entropy metallic glass (HE-MG) was investigated by static stress relaxation analysis. With a constant strain, the stress relaxation process was analyzed in a wide time window and temperature range. A decoupling of the relaxation into a two-step (slow relaxation and fast relaxation) was found in the glass state below  $T_g$ . The slow relaxation process exhibits a stretched decay and a significant Arrhenius dependence on the temperature. The relaxation time decreases sharply with the increase of the temperature, which may relate to the long-range atomic rearrangements at larger scales. The fast relaxation relates to the atomic scale internal stress dissipation. In addition, the strain has no distinct influence on the stress relaxation process, whether high-entropy metallic glass is deformed in the elastic stage or yielded. This study reveals the decoupling phenomenon and the related unique dynamics relaxation mechanism in high-entropy metallic glass, which will enhance our understanding of the mechanical relaxation behavior and intrinsic characteristics of high-entropy metallic glasses.

**Key words:** high-entropy metallic glasses; stress relaxation; decoupling of relaxation; KWW; relaxation time

---

Corresponding author: Shen Baolong, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, P. R. China, Tel: 0086-516-8359187, E-mail: shenbaolong@cumt.edu.cn