论文

钒磷玻璃结构弛豫的DMA测量研究

段俊杰^{1,2}, 詹伟涛², HUANG HongNian³, 姜宏², 孙其诚⁴, 李长久^{2,5*}, 王艺臻^{1*}

1. 海南师范大学物理与工程学院, 海口 571158;

2. 海南大学海南省特种玻璃重点实验室, 海口 570228;

3. The Department of Mathematics and Statistics, the University of New Mexico, Albuquerque, NM 87131, USA;

4. 清华大学水沙科学与水利水电工程国家重点实验室, 北京 100084;

5. 海南大学南海海洋资源利用国家重点实验室, 海口 570228

*联系人, 李长久, E-mail: lichangjiu@hainu.edu.cn; 王艺臻, E-mail: wangxuesu1980@163.com

收稿日期: 2017-06-04; 接受日期: 2017-09-20; 网络出版日期: 2017-12-28

国家自然科学基金(编号: 11504073, 91634202)、海南省自然基金(编号: 20151014, 20154175)、海南省重点研发计划(编号: ZDYF2016207)、海南省教育厅(高等学校科研)重点项目(编号: Hnkyzx2014-06)、海口市重点科技计划(编号: 201631)、海南大学科研启动基金(编号: KYQD(ZR)1720)和天津大学-海南大学协同创新基金联合合作项目(编号: HDTDU201701)资助

摘要 玻璃材料发生屈服和玻璃-液体转变(GLT)之前发生的缓慢结构演化和微观局域暗流的机理至今尚未完全清晰. 本文采用动态热机械分析仪系统测量了钒磷二元体系玻璃($V_2O_5-P_2O_5$)趋向于玻璃化转变点 T_g 的动态机械弛豫谱和应力松弛谱, 在 $T_g \sim 483$ K和 $T_g \sim 543$ K附近发现了类金属玻璃的 α 和 β 结构弛豫和应力松弛行为, 结果表明, 其与纳米局域钒磷暗流结构的缓慢流动有关. 实验首次发现了 $V_2O_5-P_2O_5$ 玻璃的 β 弛豫的峰高与弛豫速率符合一定的线性对数关系, 即 $\ln(A) \propto -\ln(v)$; 基于Wang等人提出的唯像理论模型和稳态流体动力学理论给出了合理的物理图像解释; 实验和理论良好符合, 进一步证明了 $V_2O_5-P_2O_5$ 玻璃体系中存在纳米局域钒磷暗流结构及其演化行为的结论. 并采用KWW方程的非指数因子 β_{KWW} 把 T_g 附近结构演化划分为3个阶段: (1) $\beta_{KWW} < 0.1$, 纳米局域磷钒分子流体单元区; (2) $0.1 < \beta_{KWW} < 0.5$, 纳米局域磷钒微晶暗流区; (3) $\beta_{KWW} > 0.5$, 宏观流动区.

关键词 钒磷玻璃, 微观暗流, 结构弛豫, 非指数因子, 动态热机械分析仪(DMA)**PACS:** 61.43.Fs, 61.72.Qq, 62.20.-x, 62.40.+i, 64.70.Pf

1 引言

玻璃材料趋向于玻璃化转变点 T_g 的微观结构演化是当前玻璃材料和玻璃化转变领域的研究热点^[1-6]. 许多研究表明, 玻璃材料在发生屈服形变之前, 在微小的应力诱导下(远小于屈服应力), 材料内部发生缓慢

(Slow Flowing)的结构演化^[4-10]. Wang等人^[8,9]指出, 金属玻璃的 β 弛豫行为与玻璃材料内部的纳米局域暗流(Nano-Scaled Localized Hidden Flowing)的结构演化有关. Liu等人^[10]认为, 金属玻璃的 β 弛豫行为起源于系统大分子的短程结构重排. 但是, 由于实验数据的缺乏, 玻璃材料趋向玻璃化转变点(特别是发生屈服和玻璃-

引用格式: 段俊杰, 詹伟涛, HUANG HongNian, 等. 钒磷玻璃结构弛豫的DMA测量研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2018, 48: 027001
Duan J J, Zhan W T, Huang H N, et al. The structural relaxation in vanadium phosphate glass studied by DMA (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2018, 48: 027001, doi: 10.1360/SSPMA2017-00148

液体转变(Glass-To-Liquid Transition, GLT)之前的结构演化的微观机理依然模糊,也缺少统一的物理图像.

低熔点封接玻璃指熔点显著低于普通玻璃的玻璃材料,广泛应用于真空电子、半导体器件的封装和陶瓷、金属及复合材料等材料之间的封接^[11,12]. 由于绝大多数的商用封装玻璃PbO含量都很高,对人类的毒害和环境的污染危害极大^[13],2005年,欧盟、美、日等发达国家地区相继明确提出“禁铅令”,限制含铅电子产品的发展^[13,14]. 因此,无铅化低温封接玻璃的研究具有深远的实用意义,是当前玻璃材料应用领域的热点之一. 钒磷体系玻璃,具有玻璃化转变温度低、膨胀系数适中的特点,是无铅封接玻璃常用系统之一^[15,16]. 已有研究表明,无铅化低温封装玻璃的熔点、膨胀系数和介电等物性与玻璃中的特征阴离子的分布和非晶结构特性相关^[13-18]. 李长久等人^[16]指出,钒磷二元无铅封接玻璃的电学性能与不同价态钒元素阳离子在玻璃非晶结构中的相应浓度和分布有关. 至今为止,低熔点封装玻璃结构演化的实验研究鲜有报道,玻璃趋向于玻璃化转变点的非晶结构演化特征及其微观机制尚未清楚^[4,5,13,17-19].

本文以钒磷二元体系玻璃($V_2O_5-P_2O_5$)为研究对象,采用动态机械分析仪(Dynamic Mechanical Analysis, DMA)系统测量研究了无铅低熔点封接玻璃趋向于 T_g 的结构弛豫. 结果表明, $T < T_g$ 时,钒磷磷体系玻璃存在纳米局域钒磷暗流结构,其缓慢演化导致了钒磷体系玻璃的 β 弛豫.

2 样品制备与实验测量方法

$V_2O_5-P_2O_5$ 玻璃样品的原料质量含量分别73.2%和26.8%,玻璃制备配料采用化学纯试剂,按比例称重约100 g. 配料在石英坩埚内混合均匀后,放入SX2-10-13高温硅碳棒电阻炉(上海松平电炉有限公司,中国)内,于800°C保温30 min,然后将玻璃液浇注在模具中成型和退火^[15,16]. 制备的玻璃加工成30 mm×12 mm×2 mm尺寸的玻璃片,置于干燥设备中保存. 玻璃样品XRD结构测试采用Bruker AXS D8 Advance型X-ray衍射仪(德国)^[16]. 实验条件为Cu靶、最大电压40 kV、最大电流40 mA、最大功率16 kW,扫描范围(2θ) 10°~80°,扫描模式 θ - θ 耦合联动,扫描速度5°/min,步长0.025°. 图1(a)给出 $V_2O_5-P_2O_5$ 玻璃样品的XRD图谱,说明了测量玻璃

图1 (网络版彩图) $V_2O_5-P_2O_5$ 二元系统玻璃样品的XRD分析图(a)和DSC曲线图谱(b)

Figure 1 (Color online) XRD patterns (a) and DSC scans (b) of 73.2:26.8 $V_2O_5-P_2O_5$ sample.

的典型非晶无序结构. 差示扫描量热法(DSC)测量采用NETZSCH STA449F5设备(德国)^[16],升温速率为10 K/min. 图1(b)给出 $V_2O_5-P_2O_5$ 玻璃样品的DSC曲线. 经做切线寻找曲线拐点,可知玻璃样品的玻璃转变温度 T_g 约为556 K. 玻璃样品的动态机械力学温度谱采用DMA Q800(美国TA公司)动态热机械分析仪(Dynamic Mechanical Analysis, DMA)的三点弯曲模式^[8]进行分析,测量频率 f 是0.01–1.00 Hz,测量温度范围为423–573 K,升温速率0.2 K/min. 应力松弛实验采用DMA Q800基于单悬臂的应力弛豫模式,加载恒定应变0.1%,测量保持时间30 min,测量试验温度423–573 K,每间隔温度5 K测量一个点,相邻两个测试温度点间隔时间5 min(包含3 min升温时间和2 min的温度平衡时间,以避免出现温度波动). 测量方法参见文献^[8].

3 结果与讨论

3.1 动态机械弛豫分析

图2(a)给出测量频率0.02、0.05、0.1、0.2、0.5和

图 2 (网络版彩图)(a) $V_2O_5-P_2O_5$ 二元玻璃的储能模量(E')和损耗因子($\tan \delta$)与温度的关系曲线, 升温速率为 0.2 K/min; (b) 弛豫时间随温度变化的对数曲线, $\ln \tau$ vs. $1000/T_p$, 其中 T_p 为图(a)中 E' 形式 α -弛豫谱的峰温; (c) 给出 β -弛豫峰高 A 与速率 v 的关系曲线, 此处 $v = f$, f 为测量频率. 直线由理论模型推导得到的式(3)给出

Figure 2 (Color online) (a) Plots of the storage modulus and $\tan \delta$ of the $V_2O_5-P_2O_5$ glass as a function of temperature, the temperature rate is 0.2 K/min; (b) plots of relaxation time as a function of temperature, i.e., $\ln \tau$ vs. $1000/T_p$, where T_p denotes the α -like relaxation temperature peak; (c) shows the logarithm relation between the height of the β -relaxation peak and the relaxation velocity v , where v is defined by $v = f$, and f denotes the measuring frequency. The line in (c) is obtained by eq. (3).

1.0 Hz 的 $V_2O_5-P_2O_5$ 玻璃样品储能模量 E' 和损耗因子 $\tan \delta$ 随温度变化的曲线. 图2(a)结果与文献[8]报道的

金属玻璃的 α 和 β 弛豫行为相似. 损耗因子 $\tan \delta$ 在 β 弛豫温度 ($T_p \sim 483$ K) 出现明显 β 弛豫峰. 随着温度升高 ($< T_g$), 在 ~ 510 K 附近 $\tan \delta$ 开始升高 (储能模量 E' 表现为出现很宽的矮峰), 表明 β 和 α 结构弛豫发生协同耦合作用; 靠近 T_a 和在软化温度 T_p ($T_p < T_a < T_g$), E' 开始出现明显软化, 其中 T_a 通常定义为 $\tan \delta$ 或损耗模量 E'' 表现的 α 弛豫峰温[20]. 与 T_a 一样, 软化峰温 T_p 表现出明显的频率依赖性, 随着测量频率的增加, T_p 向高温移动, 表明了玻璃系统发生 α 结构弛豫, 因此 T_p 又可定义为储能模量 E' 表现的 α 弛豫峰温. 由于靠近 T_g 附近的测量玻璃材料热稳定性和脆性的限制 (即测量玻璃样品易发生折断), 无法从实验中获得完整的 $\tan \delta$ 形式 α 弛豫峰, 本文通过拟合 T_p 随测量频率 f 的变化来量化 α 弛豫的激活能. 图2(b) 给出 α 弛豫时间与 T_p 的关系曲线和基于 Arrhenius 方程的拟合结果[6,7]

$$\tau \propto \tau_0 \exp((\Delta H_0) / kT). \quad (1)$$

由表1给出的拟合参数值可知, $V_2O_5-P_2O_5$ 玻璃样品的 α 弛豫激活能 $\Delta H_0 = 990.6$ kJ/mol, 与文献[17–19,21]报道的钒磷玻璃中亚微米尺寸磷钒微晶的析晶活化能相符合, 表明了测量 $V_2O_5-P_2O_5$ 玻璃的 α 结构弛豫与亚微米或更大尺寸磷钒微晶结构的宏观运动有关. 此外, ΔH_0 值与 $24RT_g$ (~ 110 kJ/mol, $T_g = 556$ K) 基本接近, 大致符合文献[1–4]报道的存在于大多玻璃体系中的普适性规律 $\Delta H_0 \sim 24RT_g$, 证明了本文实验的合理性 (本文测量的 ΔH_0 值要偏小于 $24RT_g$ 值, 可能是由于 DSC 测量的 T_g 值偏大, 或者是因为 $V_2O_5-P_2O_5$ 玻璃的 α 弛豫涉及微晶的析晶和长大, 导致激活能 ΔH_0 偏小).

根据 Wang 等人[8]和 Liu 等人[10]的研究, 图2(a) 中的 β 弛豫行为暗示了测量玻璃样品在低温 ($< T_g$) 可能存在类金属玻璃的玻璃-液体的 GLT 结构转变[8] 和纳米局 β 弛豫行为暗示了测量玻璃样品在低温 ($< T_g$) 可能存在

表 1 Arrhenius 方程拟合参数值 (由 eq. (1) 分别对图2(b) 和图3(b) 中插图数据进行拟合得到)

Table 1 Best-fit parameters for the Arrhenius equation (i.e., eq. (1) fitted to the relaxation time data given in Figure 2(b) and the inset in Figure 3(b))

	τ_0 (s)	ΔH_0 (kJ/mol)
α	3.6×10^{-15}	990.6
Local	8.2×10^{-16}	340.0

类金属玻璃的玻璃-液体的GLT结构转变^[8]和纳米局域磷钒微晶暗流. 图2(c)给出 β 弛豫的峰高 A 与弛豫速率 v (或测量频率 f)的关系. 在DMA低频线性黏弹测量条件下, 由于玻璃系统的测量微扰应变很小 $<0.1\%$, 可认为测量系统处于稳态条件, 且系统体积近似不变, 因此系统的弛豫速率满足 $v \sim f$. 由图2(b)可知, 弛豫速率越大, β 结构弛豫的峰高 A 越小, 且满足线性对数关系. 如何理解这个物理行为呢? 基于流体动力学理论^[21], 我们提出以下物理图像. 研究表明^[6,22,23], 在DMA线性黏弹测量实验中, 可假设 V_2O_5 - P_2O_5 玻璃样品中的 β 结构弛豫起源于玻璃中以纳米局域磷钒微晶为流动单元(或弛豫单元)的结构重排, 体系处于稳态

$$q_m = \rho v A = \text{const}, \quad (2)$$

其中 q_m 为流体的质量流量, ρ 为流体密度, v 为流体的速率, A 为流动管道截面. 其微分形式为 $d\rho/\rho + dv/v + dA/A = 0$, 微小测量扰动下, 可认为流动管道截面不变, 即 $dA = 0$. 因此有 $d\rho/\rho + dv/v = 0$, 两边积分得到 $\ln\rho + \ln v = 0$. 根据文献^[8,9], DMA测量中 β 弛豫的峰高 A 与玻璃中的纳米局域流动单元的数量有关. 由于实验中施加外微小应变或应力很小, 弛豫系统体积变化忽略不计, 可认为 $A \propto \rho$, 因此得到

$$\ln(A) \propto -\ln(v). \quad (3)$$

图2(c)表明了该理论预测与实验结果符合.

3.2 应力松弛力学谱分析

为了进一步揭示图2(a)中 β 弛豫的纳米局域微观单元的结构演化特性, 我们开展了不同温度(423–573 K)下的应力松弛实验. 图4(a)给出从423 K到玻璃化温度 T_g 附近的应力松弛谱, 包含有30条恒温的应力松弛曲线, 与文献^[8]报道的金属玻璃应力松弛实验结果相似, 证明了图4(a)实验结果的合理性和准确性. 图4(a)插图给出了523 K由初始应力 σ_{onset} 弛豫到终止应力 σ_{end} 的典型应力松弛时间曲线. 研究表明, 应力差 $\Delta\sigma = \sigma_{\text{onset}} - \sigma_{\text{end}}$ 与玻璃系统的黏弹特性和激发的纳米局域弛豫单元的数量有关^[8,9]. 由图4(a)可知, 在 $T < T_\beta$ 和 T_β 附近, $\sigma_{\text{end}} > 0$ 且 $\Delta\sigma$ 在1 MPa范围内浮动, 说明了此时系统近似于弹性体或黏弹体, 存在着一定数量激发的纳米局域暗流单元, 支持了上述物理图像. Wang等人^[8]提出玻璃系统在 T_β 发

图3 (网络版彩图) β_{KWW} (a) 和弛豫时间 τ_c (b) 随温度的变化曲线. 图(b)中插图为在Local温度范围, 即 $T_{T1} < T < 523$ K, $\tau_c \sim T^{-1}$ 关系曲线, 以及相应的Arrhenius方程拟合结果

Figure 3 (Color online) Plots of β_{KWW} (a) and critical relaxation time τ_c (b) as a function of temperature. Values of τ_c in (b) were obtained from the KWW fits to stress relaxation curves given in Figure 4. The inset in (b) shows the relation between τ_c and T^{-1} in the temperature range of $T_{T1} < T < 523$ K, as well as its Arrhenius fitting by eq. (1).

生纳米局域暗流系统的逾渗, 从而导致了 β 弛豫的发生. 随着温度的升高, $T > 520$ K, $\Delta\sigma$ 加速增大, 表明了玻璃系统中更多的纳米局域钒磷微晶结构被激发, 系统生成大尺度纳米局域磷钒微晶结构, α 弛豫出现, 并与 β 弛豫发生耦合. 在 $T > 553$ K ($< T_g = 556$ K), $\Delta\sigma$ 达到最大值 ~ 4.2 MPa, σ_{end} 降低至 < 0.2 MPa, 表明了此时系统的激发纳米局域钒磷结构数量(或尺寸)接近一定临界值, 系统进入宏观流体状态.

图4(b)给出了若干不同温度下典型的应力松弛曲线. 由图4(b)可知, 在靠近玻璃化温度($< T_g$), 应力松弛曲线均表现出明显的非指数(Non-Exponent)行为^[1,4,8,23–25],

暗示了测量玻璃系统结构的动态异质性(Dynamic Heterogeneity). 采用Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)方程进行拟合^[1,4,8]

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right)^{\beta_{\text{KWW}}} + \sigma_r \quad (4)$$

其中 $\sigma_0 = \sigma_{0, \text{onset}}$ 为初始应力, τ_c 为临界弛豫时间, β_{KWW} 为与材料结构动态不均匀性相关的非指数因子, σ_r 为残余应力. 由于靠近 T_g 时, 玻璃的弛豫时间理论上趋向于无穷长^[1,4,8], 玻璃不会保持有明显的残余应力, 因此本文取 $\sigma_r = 0$. 本文数据拟合均采用Origin软件自动完成.

图3(a)和(b)分别给出KWW方程拟合得到的 β_{KWW} 和 τ_c 值随温度的变化曲线. 由图3可知, 根据 β_{KWW} 值可将测量玻璃趋向 T_g 的结构弛豫划分为3个阶段: (I) 纳米局域磷钒分子流体单元区($\beta_{\text{KWW}} < 0.1$), (II) 纳米局域磷钒微晶暗流区($0.1 < \beta_{\text{KWW}} < 0.5$), (III) 宏观流动区($\beta_{\text{KWW}} > 0.5$). 该结构演化分区与金属玻璃 α 和 β 结构弛豫演化的划分相似, 在(I)区, 温度低于 T_{r1} (≈ 463 K), β_{KWW} 很小且维持在 ~ 0.1 , 暗示了弛豫系统为无序分散的钒磷分子流动单元(或弛豫单元)的集合, 具有很宽的结构动力学异质性. 此时, 在外应力或应变的驱动下, 仅有少数个别的流动单元被外应力(或外应变)激发. 最近研究表明^[26,27], 玻璃系统在低温的(I)区可能存在多个弛豫过程的耦合和解耦行为. 随着温度的增加($T_{r1} < T < 523$ K), 在(II)区, β_{KWW} 表现为快速增大至 ~ 0.5 , 越来越多的钒磷分子流动单元被激发, 逐渐形成了以纳米局域钒磷微晶结构为流动单元(或弛豫单元)的弛豫系统. 采用Arrhenius方程^[6,7], 拟合图3(b)中Local区域的 $\tau_c \sim T$ 数据(图3(b)插图), 得到在暗流Local区域, 纳米局域钒磷微晶暗流的激活能约为340 kJ/mol(表1), 与文献^[17–19]报道钒磷玻璃低温时, 系统较小尺寸纳米微晶的成长激发激活能和析晶活化能相符. 当 $523 \text{ K} < T < T_g$ 时, β_{KWW} 恒定保持在约0.5, 纳米局域钒磷微晶流动单元间产生相互协同作用, 导致更多的流动单元被激发, 引发更大尺寸钒磷微晶结构流动单元的产生. 图4(a)中 $523 \text{ K} < T < T_g$ 温度范围的应力差 $\Delta\sigma$ 值的大幅度变化支持了这个观点. 在(III)区, $T \rightarrow T_g$ 和 $T > T_g$, 玻璃样品完全转变成液态, β_{KWW} 产生突变和急剧增加, 且 $\beta_{\text{KWW}} \rightarrow 1.0$, 表明了此时玻璃样品的结构演化变成宏观流动, 宏观性质由黏

图4 (网络版彩图) 钒磷二元玻璃暗流结构的应力弛豫谱. (a) 典型的应力松弛曲线(点数据)和KWW拟合曲线(线), 弛豫时间 τ_c 由KWW方程(式(4))拟合得到; (b) Harp-like σ -温度应力松弛谱, 包含30条应力松弛曲线, 测量温度423–573 K, 温度间隔5 K(插图为523 K典型 σ -时间应力松弛曲线)

Figure 4 (Color online) Stress relaxation spectra of hidden flow in $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ sample. (a) Representative stress relaxation and corresponding KWW fitting curves. Relaxation time τ_c at different temperatures is obtained from the KWW fitting with eq. (4). (b) Harp-like stress relaxation spectra containing 30 stress relaxation curves was measured at stepping temperature from 423–573 K (Inset is one enlarged typical stress relaxation curve measured at 523 K).

性主导.

4 结论

本文采用动态热机械分析仪系统测量了钒磷二元体系玻璃($\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$)趋向于 T_g 的动态力学特性和应力松弛行为, 发现以下3点结论.

(1) 在逼近玻璃化转变点 T_g 过程($T < T_g$)中, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 钒磷二元体系玻璃存在类似于金属玻璃的 α 和 β 结构弛豫行为. 实验结果表明了钒磷二元体系玻璃

在 $T < T_g$ 的结构弛豫起源于玻璃中以纳米局域磷钒分子或微晶为流动单元(或弛豫单元)的缓慢流动.

(2) β 弛豫的峰高 Δ 与测量频率满足 $\ln(\Delta) \propto -\ln(\nu)$ 的线性对数关系. 基于“以纳米局域磷钒微晶为流动单元的弛豫系统”的物理图像和线性稳态下的流体动力

学, 提出的物理公式计算结果与实验符合.

(3) 采用非指数因子 β_{KWW} 将测量玻璃趋向 $T < T_g$ 的结构弛豫或结构演化划分为3个阶段: (I) $\beta_{\text{KWW}} < 0.1$, 纳米局域磷钒分子流体单元区; (II) $0.1 < \beta_{\text{KWW}} < 0.5$, 纳米局域磷钒微晶暗流区; (III) $\beta_{\text{KWW}} > 0.5$, 宏观流动区.

致谢 在本工作样品制备和材料表征中, 海南省中航特玻材料有限公司提供了支持, 特此致谢.

参考文献

- Debenedetti P G, Stillinger F H. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, 2001, 410: 259–267
- Zhao J, Simon S L, McKenna G B. Using 20-million-year-old amber to test the super-Arrhenius behaviour of glass-forming systems. *Nat Commun*, 2013, 4: 1783
- Schall P, Weitz D A, Spaepen F. Structural rearrangements that govern flow in colloidal glasses. *Science*, 2007, 318: 1895–1899
- Lubchenko V, Wolynes P G. Theory of structural glasses and supercooled liquids. *Annu Rev Phys Chem*, 2007, 58: 235–266
- Berthier L, Biroli G. Theoretical perspective on the glass transition and amorphous materials. *Rev Mod Phys*, 2011, 83: 587–645, arXiv: 1011.2578
- Wang Y, Zhang X F, Zhang J. A “configurational entropy-loss” law for non-Arrhenius relaxation in disordered systems. *J Appl Phys*, 2013, 113: 194105, arXiv: 1212.0933
- Wang Y, Chen L, Wang H, et al. Development of “fragility” in relaxor ferroelectrics. *J Appl Phys*, 2014, 115: 054106
- 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
- Wang Z, Wen P, Huo L S, et al. Signature of viscous flow units in apparent elastic regime of metallic glasses. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 121906
- Liu Y H, Fujita T, Aji D P B, et al. Structural origins of Johari-Goldstein relaxation in a metallic glass. *Nat Commun*, 2014, 5: 4238
- Cheng Y, Xiao H N, Guo W M. Effects of GeO_2 on structure and properties of $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ glass (in Chinese). *J Inorg Mater*, 2006, 21: 533–538 [成茵, 肖汉宁, 郭伟明. GeO_2 对 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 低熔封接玻璃结构与性能的影响. *无机材料学报*, 2006, 21: 533–538]
- Somervaille L. Measuring lead in man. *Glass Tech*, 1993, 134: 94–95
- Li C J, Huang Y R, Yu L, et al. The new development on low temperature lead-free sealing glass of vanadium phosphate system (in Chinese). *Glass*, 2007, 193: 5–7 [李长久, 黄幼榕, 俞琳, 等. 钒磷系无铅低温封接玻璃最新进展. *玻璃*, 2007, 193: 5–7]
- Jiang T H. Bismuth is a promising alternative to lead (in Chinese). *China Metal Bull*, 2005, 23: 45 [江涛宏. 以铋代铅, 前景广阔. *中国金属通报*, 2005, 23: 45]
- He W, Jiang H, Li C J, et al. Forming ability and thermal stability of Sb: $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ system sealing glasses (in Chinese). *J Mater Sci Eng*, 2013, 31: 869–872 [何威, 姜宏, 李长久, 等. Sb掺杂的 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 系统封接玻璃的形成能力与热稳定性. *材料科学与工程学报*, 2013, 31: 869–872]
- Li C J, Yu L, Han H B, et al. Influence of La_2O_3 on concentration of V^{4+} in vanadate and phosphate binary glass (in Chinese). *J Wuhan Univ Technol*, 2009, 31: 81–87 [李长久, 俞琳, 韩海滨, 等. La_2O_3 对钒磷二元玻璃中的 V^{4+} 浓度的影响. *武汉理工大学学报*, 2009, 31: 81–87]
- Arthur T S, Kato K, Germain J, et al. Amorphous $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ as high-voltage cathodes for magnesium batteries. *Chem Commun*, 2015, 51: 15657–15660
- Pietrzak T K, Garbacz J E, Wasiucionek M, et al. Electrical properties vs. microstructure of nanocrystallized $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses—An extended temperature range study. *Solid State Ion*, 2011, 192: 210–214
- Sales B C. Structural relaxation dynamics of phosphate glasses: The effects of network topology on the glass transition. *J Non-Crystal Solids*, 1990, 119: 136–150
- Yu H B, Wang W H, Samwer K. The β relaxation in metallic glasses: An overview. *Mater Today*, 2013, 16: 183–191
- Schuh C, Hufnagel T, Ramamurty U. Mechanical behavior of amorphous alloys. *Acta Mater*, 2007, 55: 4067–4109
- Ferry J D. Viscoelastic Properties of Polymers. New Jersey: Wiley, 1980
- Berthier L, Biroli G, Bouchaud J P, et al. Dynamical Heterogeneities in Glasses, Colloids, and Granular Media. Oxford: Oxford University Press, 2011
- Ediger M D. Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids. *Annu Rev Phys Chem*, 2000, 51: 99–128

- 25 Capaccioli S, Paluch M, Prevosto D, et al. Many-body nature of relaxation processes in glass-forming systems. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 735–743
- 26 Qiao J C, Wang Y J, Zhao L Z, et al. Transition from stress-driven to thermally activated stress relaxation in metallic glasses. *Phys Rev B*, 2016, 94: 104203
- 27 Luo P, Wen P, Bai H Y, et al. Relaxation decoupling in metallic glasses at low temperatures. *Phys Rev Lett*, 2017, 118: 225901, arXiv: 1609.09611

The structural relaxation in vanadium phosphate glass studied by DMA

DUAN JunJie^{1,2}, ZHAN WeiTao², HUANG HongNian³, JIANG Hong²,
SUN QiCheng⁴, LI ChangJiu^{2,5*} & WANG YiZhen^{1*}

¹ School of Physics and Electronic Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China;

² Key Laboratory of Hainan Special Glass, Hainan University, Haikou 570228, China;

³ The Department of Mathematics and Statistics, the University of New Mexico, Albuquerque, NM 87131, USA;

⁴ State Key Laboratory of Hydrosience and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

⁵ State Key Laboratory of Marine Resource Utilization in South China Sea, Hainan University, Haikou 570228, China

The mechanism of structure evolution and microscopic hidden flow in glasses before yield and glass-to-liquid transition (GLT) remains unclear. In this work, the dynamic mechanical relaxation and stress relaxation spectra of vanadium-phosphate binary glass (V_2O_5 - P_2O_5) when approaching the glass transition temperature T_g were investigated by using the dynamic mechanical analysis (DMA). The β and α relaxation behaviors, occurring respectively at $T_\beta \sim 483$ K and $T_\alpha \sim 543$ K and quite similar to those observed in the metal glass systems, were observed, which indicated the occurrence of the slowing-down microscopic localized flow in the investigated vanadium-phosphate glasses. This was further verified by the experimental observation and theoretical prediction of the linear logarithmic relation between the peak height of the β relaxation and the relaxation rate, i.e. $\ln(\Delta) \propto -\ln(\nu)$. Furthermore, three stages during the structural evolution of the β and α relaxation in vanadium-phosphate glasses were observed from the temperature dependent curve of the non-exponential factor of β_{KWW} obtained by the Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) fitting: (I) $\beta_{KWW} < 0.1$, the region dominated by the localized flow units of the nano vanadium-phosphate molecular; (II) $0.1 < \beta_{KWW} < 0.5$, the region of localized hidden flow dominated by the nano vanadium-phosphate microcrystalline; (III) $\beta_{KWW} > 0.5$, the region of macroscopic flow.

vanadium phosphate glass, microscopic hidden flow, structural relaxation, non-exponent factor, DMA

PACS: 61.43.Fs, 61.72.Qq, 62.20.-x, 62.40.+i, 64.70.Pf

doi: 10.1360/SSPMA2017-00148