

晶粒间界内耗研究的新成果

张 立 德

(固体物理研究所)

“内耗”(Internal friction)是自然界常见的现象。它是指一个振动着的物体即使与外界完全隔绝时,其机械振动也会逐渐衰减下去。这种使机械振动能不可逆地耗散为热能的现象称为内耗。这类能量耗散或吸收通常与机械振动的频率有关,在某一频率范围内出现内耗或吸收的峰值叫做频率内耗峰;当振动频率一定时,在大多数和原子输运过程有关的情况下,这种能量消耗或吸收又与测量温度有关,且在某一温度范围内出现消耗或吸收的峰值,称为温度内耗峰。40年代以后,内耗研究迅速发展成为物理学的一个新的分支学科。1948年美国芝加哥大学甄纳教授(C. Zener)对内耗现象做了理论的阐述,提出了“滞弹性”(anelasticity)的概念,并把由于“滞弹性”而引起的内耗称为滞弹性内耗(anelastic internal friction)。在内耗实验研究方面,葛庭燧教授于1946年设计了测量低频内耗的装置——扭摆(在以后教科书和物理学词典中称为“葛氏摆”),为研究固体低频内耗行为提供了有力的实验工具。1947年葛庭燧教授用自己设计的扭摆测量了多晶纯铝和单晶纯铝的内耗,发现了金属晶粒间界弛豫引起的内耗峰(近年来国际上称这个峰为“葛峰”),并据此提出了晶粒间界“无序原子群”的结构模型(物理学词典中称之为“葛氏模型”)。葛庭燧教授的一系列实验,奠定了金属滞弹性理论的基础,因此被国际上誉为内耗这个学科领域的开创人之一。



葛庭燧教授(中坐)和他的助手们共同分析实验结果

进入50年代,内耗技术已逐步发展成为研究固体微观结构的重要手段。它具有灵敏度高,适宜于研究动力学过程等优点,可以得到其它实验方法不易得到的信息。这是因为内耗的

产生是物体的宏观振动引起了内部的微观结构发生变化的结果。一般而言,凡是固体中有缺陷或者有结构不均匀的局部区域存在,在适当的条件下都会由于极小应力的激发而引起原子(或电子及其他)的迁动或重新分布,引起非弹性应变,造成应变落后于应力,从而引起内耗。因此,根据内耗的研究不但可以推知固体中的结构及结构缺陷的情况,也可以得到固体结构变化及原子扩散的知识。近年来有人预言,内耗实验与其他实验手段相结合有可能发展成为凝聚态物理新的前沿领域。同时,内耗研究还可以联系生产实际中的关键问题,例如高温蠕变,超塑性,表面强化,合金强化,疲劳、消振、形状记忆合金、高阻尼材料、氢脆与储氢、超声检测,声发射探测等与材料科学有关的问题,为发展具有特定性能(特别是特定力学性能)的新型材料提供理论基础和技术线索。因此,这个领域吸引了许多物理、化学和材料科学工作者的关注与追求。

二

葛庭燧教授于1949年由美国回到祖国后,近40年来,带领国内的一批中青年同志,从无到有开创了我国的内耗研究工作,并不断取得新的研究成果。尤其在中国科学院固体物理所(合肥)成立后的短短5年中,葛庭燧教授领导的内耗研究课题组,在界面内耗研究方面,做了一系列判断实验,发现了新的内耗现象,澄清了多年来关于晶粒间界内耗来源的一些重要争论,为冷加工金属退火后在不同温度范围内的位错组态及运动变化提供了有力的实验证据。5年来,在国际第一流杂志上发表了关于界面内耗的学术论文13篇,并多次在国际学术会议上作报告,得到国际内耗界的重视与好评。

(一) 进一步确证了传统的晶界峰(葛峰)是由晶粒间界过程引起的

在两相混合物中,如果一个相是粘滞性的,而另一个相是弹性的,则在切应力的作用下,晶粒间将产生相对位移。当应力不大时,晶角区域的畸变是纯粹弹性的。外界应力撤消后,晶角区域的畸变使晶界受到反向的切应力作用,晶粒反向滑动,恢复到原来的位置。在上述晶粒相对位置的变化过程中,跨过两相的晶界区域产生应力弛豫,引起滞弹性内耗。如果金属中各个晶粒基本上是等轴的,并且晶粒大小的分布均匀,那么预期只有外加应力的一部分能够由于晶界粘滞性滑动而得到弛豫。跨过一个单独晶界所产生的能量消耗可以写成:能量消耗 \propto 相对位移 \times 切应力。当温度很低时,粘滞系数很高,使得在振动半周内相邻晶粒的相对滑动很小,甚至可以忽略;反之,在温度很高时,粘滞系数却变得很低,从而跨过晶界的切应力在任何时候都已完全得到弛豫而可忽略。因此,在这两种极端情况下,内耗都是很小的。只有在中间的温度范围内,跨过晶界既产生一定的相对位移,又存在适量的切应力时,能量损耗才逐渐增大,形成一个内耗较大的区域即内耗峰,并在某一温度下达到它的最大值(峰的巅值)。葛庭燧教授于1947年用“葛氏摆”在99.991%多晶纯铝试样中首次观察到的内耗峰的巅值出现在285°C(当振动频率为0.8Hz时)。这个峰在“单晶”(大竹笋晶)里不出现,因而确认所观察到的内耗峰是由上述晶界间应力弛豫机制所引起的晶粒间界内耗峰。

为了进一步弄清晶粒间界过程和弛豫机制,葛教授用测量内耗、模量、恒应力下的微蠕变和应力弛豫等四种实验方法,测得与晶界弛豫相联系的激活能是34.5千卡/克分子(1.5eV),这与铝的自扩散和蠕变激活能基本上一致。据此提出了晶界滑动过程是一种受扩散控制的弛

豫过程的想法。

葛庭燧教授还根据 Zener 提出的用 Boltzmann 迭加原理作为滞弹性内耗理论基础的设想,推导出上述四种被测量之间的换算关系,并由此计算出与晶粒间界粘滞滑动相联系的弛豫量(已弛豫切变模量 GR 与未弛豫切变模量 GU 之比)为 0.64,而采用上述四种实验方法所得的测量值为 0.67,二者非常接近,证明了这一理论设想的正确性。

关于晶界粘滞性的最有说服力的定量证明是葛庭燧教授根据他自己的实验结果推导出晶界在各个温度下的粘滞系数,并把它外推到铝的熔点温度,所得到的数值是 0.14 泊,而当时公认的熔态铝的实验值是 0.065 泊。其结果与经典值能有这样的接近程度是难得的。这说明晶粒间界确有粘滞物存在,并由此产生晶粒间界内耗过程。

多年以来,葛庭燧教授这些具有创造性的实验研究结果,一直被国际公认为晶界弛豫的确凿证明,是滞弹性内耗理论的重要的实验依据。然而,1976 年意大利的 Gondi 及其合作者用铝单晶(99.6%)进行内耗测量时,在经过轻微的冷加工的试样中观察到一个内耗峰。他们认为这个内耗峰的位置与葛庭燧 1947 年在纯铝多晶试样(99.991%)中所观察到的内耗峰位置一致。由于铝单晶试样中不可能出现晶粒间界过程,因此,他们提出所谓“晶粒间界峰”不是来源于晶粒间界过程,而是由于晶粒内部的位错所引起的,由此引起了关于晶粒间界内耗峰来源的争论。实际上,99.6% 多晶铝试样的晶粒间界内耗峰(葛峰)应该在 225°C (1Hz) 时出现,与 Gondi 等所观察到的铝单晶(99.6%)试样的内耗峰位置并不相同(出现在 280°C 附近)。

在大约相同的时期,法国的 Woignard 等报道,在单晶铝(99.99%)试样中出现微弱的内耗峰,峰的位置与晶粒间界内耗峰相近,从而他们也对 1947 年葛庭燧教授把所观察到内耗峰归结为晶粒间界过程表示怀疑。葛庭燧等仔细分析了 Woignard 等的实验结果,认为问题可能在于他们所用的试样曾受到一定的冷加工,名为单晶体的试样中是否仍含有少量的细晶粒,实际上是多晶。

为了彻底澄清上述问题,必须用同样纯度并且未经过冷加工的铝单晶和铝多晶进行比较试验,并且确知所用铝单晶试样中不含有细晶粒。为此,内耗课题组在葛庭燧教授领导下,分别用 99.991% 和 99.999% 铝多晶试样及同样纯度用三种办法(动态退火、静态退火及区熔法)制备的铝单晶试样进行大量的内耗实验,取得了满意的结果:

实验一:对纯度为 99.991% 的多晶铝和用动态退火法制备的铝单晶进行内耗测量,结果表明,多晶试样(晶粒大小为 0.2mm)在 290° 出现一个内耗峰,峰高为 0.087。用改变频率法测得与这个内耗峰相联系的激活能是 32 千卡/克分子(1.4eV),内耗峰的高度和激活能都与葛庭燧教授在 1947 年用同样纯度多晶铝试样所得结果相同。在用动态退火法制备的 99.991% 单晶铝中,在多晶铝出现内耗峰的温度范围内,内耗单调而匀滑的随温度升高而增加,并没有出现峰值的任何迹象,这就有力地证明了在同样的铝单晶里并不出现铝多晶里的内耗峰。

实验二:用抚顺铝厂出厂的 99.999% 铝多晶进行了系统的实验,结果发现内耗峰同样出现在 290°C (频率约为 1Hz),峰高为 0.082,用改变频率法测得与这个内耗峰相联系的激活能是 34 千卡/克分子(1.5eV)。而用动态退火法制备的 99.999% 铝单晶试样,在同样纯度铝多晶出现内耗峰的温度范围内,也没有出现内耗峰的任何迹象,基本上重现了实验一的结果。

实验三:用静态退火法及区溶法制备的 99.999% 铝单晶分别进行内耗测量的结果,在多晶铝出现很高内耗峰的温度范围内都没有明显的内耗峰存在。

概括起来说,以上三个实验一致表明,传统的晶粒间界内耗峰——葛峰在多晶铝试样中必然产生,却绝不在单晶铝中出现。这些实验中曾采用了通过三种不同方法生长的单晶铝试样,试样所经历的加工处理和热处理过程各不相同,必定含有不同形式的位错组态,却并没有导致与多晶中相似的内耗峰的出现。因此,这些实验结果确切无疑的证实了传统的晶粒间界内耗峰只能归因于晶粒间界过程,而不能归结于晶粒内部位错过程。因而澄清了近10年来关于晶粒间内耗峰(葛峰)来源的一些重要争论。这是课题组进入80年代以来对界面内耗研究所作出的新贡献。

(二) 大晶粒内耗峰的发现

传统晶粒间界内耗峰一个重要特征是内耗峰温 T_p 随着退火温度升高(晶粒尺寸长大)而向高温移动,但具备这一特征的晶体尺寸有严格的限制,这一点葛庭燧教授在最初发表的工作中早已指出,只有当晶粒尺寸小于丝状内耗试样直径时,晶粒间界内耗峰的 T_p 才由于晶粒尺寸的增大而移向高温,内耗峰的高度也才与晶粒尺寸的大小无关。当晶粒尺寸增大得跨过试样直径以后,峰温 T_p 出现向低温移动的迹象,而且,峰高明显地降低。这种现象虽然早已观察到了,但对于它的机理长期以来未能深入研究,曾出现过某些糊涂认识。特别是国外有些同行在测量晶粒间界内耗时,把用大晶粒(晶粒尺寸超过试样直径)测量得到的内耗峰不加分析地统统归结为晶粒间界内耗峰(葛峰)。他们把大晶粒中的内耗现象同细晶粒中出现的晶粒间界峰(葛氏峰)混同起来,反过来又对“晶粒间界内耗峰只能由晶粒间界过程引起”这一科学结论表示怀疑。

内耗课题组以晶粒间界的粘滞滑动模型为依据,对大晶粒中出现的内耗现象进行了深入细致的分析,认为当晶粒大于试样的直径时,由于晶粒间界粘滞滑动已不受晶界交叉点的约束,从而跨过晶粒间界所发生的应力弛豫就不再是有限的和可逆的,因而在这种情况下虽然仍然可以出现较高的内耗,但是却不应该出现峰值。因此,在大晶粒试样中出现的内耗峰以及峰温 T_p 的向低温移动,完全不能用细晶粒晶界的粘滞滑动模型来加以证明,即大晶粒内耗峰有别于细晶粒内耗峰(葛峰)。

为了得到更细致的实验数据,课题组对大晶粒纯铝试样进行了一系列的内耗测量后发现:当晶粒尺寸大于内耗试样直径时(丝状试样),在低于传统晶粒间界内耗峰(葛峰)约 20°C 处(当振动频率约为 1Hz 时)观察到一个新的内耗峰。这个内耗峰的行为和表现与晶粒间界内耗峰不同,主要有以下几点:

1. 大晶粒内耗峰随退火温度升高(晶粒尺寸增大)移向低温,而晶粒间界内耗峰却移向高温。

2. 大晶粒内耗峰的峰高与晶粒尺寸有关,与试样内含有的竹节晶界个数 N 成正比,即随着 N 的增加,内耗峰极大值增大,而晶粒间界内耗峰的峰高基本不变。

3. 用经过室温扭转变形并在高温退火的 99.999% 铝的大晶粒试样进行内耗测量时,在远低于晶粒间界内耗峰温 (210°C) 的 170°C 附近观察到一个高达 0.11 的内耗峰,这个内耗峰表现出明显的振幅效应(即内耗随着应变振幅的增加而降低),而晶粒间界内耗峰未发现有振幅效应。

4. 在测量内耗时进行原位形变,大晶粒内耗峰有明显向高温移动的趋势,而晶粒间界内耗

峰向高温移动的现象不明显。

上述现象在 99.991% 和 99.999% 的高纯铝中都存在。用透射电子显微镜观察经过同样热处理的试样时看出,当试样的晶粒大小超过试样直径时,试样里特别是在晶粒间界附近,有大量的多边化位错或低能位错组态存在。综合内耗试验和电镜观察的结果,可以认为大晶粒内耗峰与竹节晶界和出现在它附近的多边化位错墙或低能位错组态的交互作用有关,因此,这个新的内耗峰可能是由于与竹节晶界相联系的多边化位错墙或低能位错组态在一定条件下的运动变化所引起的。

1986 年日本科技厅理化研究所岩崎帮彦博士来我所内耗与固体缺陷开放研究实验室共同对表面含有不同氧化膜厚度的多晶大晶粒铝试样进行内耗测量后,进一步证实和肯定了,大晶粒内耗峰向低温移动,不是形变引起。相反,高温原位形变导致大晶粒内耗峰向高温移动。这又进一步证明了大晶粒内耗峰是一个不同于晶粒间界内耗峰的新内耗现象。

(三) 首次在高纯铝单晶中发现一个新的内耗峰

高纯铝单晶试样(99.999%)在晶粒间界内耗出现的温度范围内没有出现内耗峰的迹象。但是,内耗课题组在最近的研究中发现,用动态退火法和静态退火法生长的铝单晶试样,经过 560°C 以上的高温退火处理以后,可以产生明显的内耗峰。从实验中观察到,当振动频率为 1Hz 左右时,内耗峰的峰温为 365°C,比晶粒间界内耗峰(葛峰)约高 75°C,激活能为 1.84eV,明显地高于葛峰的激活能。显然,这是界面研究近 10 年来第一次发现的一种新的内耗现象,由此确认了铝单晶中也存在着内耗峰。

内耗课题组对高纯铝单晶中内耗峰的出现条件,变化特点进行了细致的实验观察,并利用电子显微镜对这个峰产生的微观机理作了初步的分析与研究。用透射电子显微镜观察的结果,在出现内耗峰的铝单晶试样内,位错呈均匀的空间网络分布,而在退火温度低于 560°C 未观察到内耗峰的铝单晶试样内,位错分布不均匀,像乱麻团一样,或者呈胞状结构。由此看来,高纯铝单晶中存在的内耗峰与试样中的位错组态有关,位错以空间网络形式分布是产生 365°C 单晶峰的可能原因。葛庭燧教授等还根据大量实验结果和激活能的测定,对 365°C 单晶峰出现的微观机制提出一些初步看法,即认为这个峰可能与空间网络“节点”之间位错段的攀移有关。位错攀移的激活能等于铝的自扩散激活能与位错割阶生成能二者之和,前者是 34 千卡/克分子,后者约为自扩散激活能的 1/3,二者之和约为 45 千卡/克分子。这与内耗实验的观察值 42 千卡/克分子(约 1.84eV)十分相近。高纯铝中单晶峰的发现,是对于界面内耗与机械振动高温弛豫吸收谱的又一贡献。

大晶粒内耗峰及单晶内耗的发现和系统地分析,清楚地说明了在含有较多竹节晶粒的“单晶体”中,或者在冷加工经过适当退火的单晶体中都可以出现内耗峰,前面提到的 Gondi 等观察到的内耗峰大概就属于这一类。但这些内耗峰不同于晶粒间界内耗峰,而是由位错组态等其它原因引起的另外一类内耗峰。国外虽有研究者先于我们在局部条件下观察到这类内耗峰,但和大晶体的内耗峰的某些观测者一样,也把两种本来不同的内耗峰混为一谈,同样被引入了否定葛庭燧教授等早年确立的正确的研究结果的歧途。当然,他们的工作对固体物理所的内耗研究也起到了一定程度的促进作用。葛庭燧教授和他所领导的内耗课题组面对新的争论和问题,再一次进行了系统而细致的实验观测和深入具体的分析研究,终于取得了突破性的

进展：从高纯铝单晶中发现和确认了新的内耗峰的存在，并初步分析出产生机理。这是一项全新的研究成果，并且，利用它有可能为近十年来不同作者在不同条件下所观测到的铝单晶中的内耗峰(曾被错误地归结为葛峰)找到新的、合理的归宿，使这些新的内耗峰的存在与发现再也不能成为否定“晶粒间界内耗峰是由晶粒间界弛豫所引起的”这一早已确立的科学结论的依据。这样，就使由此而引起的关于晶粒间界内耗峰来源问题的争论在新的高度上得到了统一。

三

内耗与固体缺陷的研究是目前世界上十分活跃的领域，而界面内耗和位错内耗在其中占有相当重要的地位，已能由此联系和深入阐明一些范性形变与强度的基本问题。在葛庭燧教授的亲自领导下，固体物理所在这两个方面的许多研究工作一直处于国际领先地位。本文中列举的一系列判断性实验和大量分析研究结果，是在界面内耗研究方面很有意义的成果，其中有的是突破性成果，得到了国内外一致的好评。近二三年来，该所内耗课题组多次应邀在有关国际学术会议上报告研究成果，引起了与会者的极大反响。1985年12月，在日本金属学会召开的“晶界结构及有关现象”和东京大学召开的“SEIKEN(表面结构、性质及扩散接合)”两个国际学术会议上，葛庭燧教授应邀作了题为“高纯铝晶界位错和亚晶界内耗研究的最新发展”的学术研究报告，详细综述了固体物体所内耗课题组几年来关于晶粒间界内耗的研究成果，受到热烈欢迎。会后葛庭燧教授荣获了日本东京大学颁发的奖状和奖章，赞誉葛庭燧教授及他所领导的内耗课题组所作出的重大贡献。葛庭燧教授还被推选为国际内耗与超声衰减委员会的主席，并定于1989年在我国召开第9届学术会议(葛教授任大会主席)。这些都说明，固体物理所的内耗研究工作赢得了很高的国际声誉。这方面的研究成果同样也受到国内有关方面的肯定和赞赏。“晶粒间界内耗研究的新近进展”科研项目，1986年被评为中国科学院首届科技进步奖的一等奖。内耗与固体缺陷实验室被专家评议会评为世界上第一流的内耗实验室，并被批准为我院首批对外开放的17个实验室之一。