

晶界内耗的研究*

孔庆平[†] 蒋卫斌 石云 崔平 方前锋

(中国科学院固体物理研究所材料物理重点实验室 合肥 230031)

摘要 晶界内耗是中国科学家葛庭燧开创的一个研究领域. 以往晶界内耗的研究主要是用多晶试样进行的. 最近作者用不同取向差的双晶试样研究了单个晶界的内耗, 取得了一些新的结果. 文章综述了研究晶界内耗的意义以及新近的进展.

关键词 晶界, 内耗, 双晶, 重位点阵, 耦合模型

Recent studies of grain boundary internal friction

KONG Qing-Ping[†] JIANG Wei-Bin SHI Yun CUI Ping FANG Qian-Feng

(Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract Grain boundary internal friction is a research field developed by the Chinese scientist Ge Ting-Sui (T. S. Ké). Previous investigations were mainly performed with polycrystals, but recently we have studied the internal friction of a single boundary by using bicrystals with different misorientations, and some new results have been obtained. The significance of these investigations and other recent progress are reviewed.

Keywords grain boundary, internal friction, bicrystal, coincidence site lattice, coupling model.

1 引言

晶界内耗就是由晶界引起的内耗. 为了便于对晶界内耗的理解, 我们首先对晶界和内耗作一简要介绍. 通常使用的晶体材料大多数是多晶体. 其中相邻晶粒之间的界面称为晶界, 它对材料的力学性质和物理性质有重要的影响. 按照晶界两侧晶体点阵的取向差的大小, 通常把取向差小于 15° 的称为小角度晶界, 大于 15° 的称为大角度晶界. 大量研究表明, 小角度晶界的结构可以用规则排列的位错阵列来描述.

大角度晶界的结构还不够清楚. 根据现代的重位点阵模型, 当相邻晶粒的取向差为某些特定的角度时, 两个晶粒互相重合的阵点在晶界上形成了重位点阵 (CSL). 这样的晶界称为重位点阵晶界, 或称特殊晶界. 而那些显著偏离重位点阵的取向差的晶界, 称为无规晶界^[1,2]. 为了表示晶界上重合阵点的比例, 人们引入了 Σ 符号. Σ 表示晶界上的重合阵

点数在总阵点数中所占比例的倒数. Σ 的数值越低, 则重合位置的比例 ($1/\Sigma$) 越大. 实验发现, 低 Σ 的重位点阵晶界具有一些特殊的性质, 如抗腐蚀和抗高温断裂的能力较高等.

固体在机械振动中由于内部原因引起的振动能量损耗, 称为内耗. 它在工程上是材料阻尼性能的一种指标, 同时又是研究材料内部缺陷的一种灵敏工具. 通常测量内耗的应力幅是在弹性范围内, 由于材料的滞弹性 (anelasticity), 应变要经过一个弛豫过程才能达到与应力相应的平衡值. 在应力撤除后, 应变经过弛豫又逐渐回复到零. 当应变速率受某种热激活过程控制时, 弛豫时间 τ 将随着温度 T 的变化而变化, 通常遵从以下的 Arrhenius 关系:

$$\tau = \tau_0 \exp(E/kT). \quad (1)$$

* 国家自然科学基金(批准号:10674136)资助项目
2006-08-28 收到

[†] 通讯联系人. Email: qpkong@issp.ac.cn

(1)式中 E 是激活能 k 是玻尔兹曼常数 τ_0 是弛豫时间指数前因子. 根据滞弹性内耗的理论^[2-4], 当 $\omega\tau = 1$ 时 ($\omega = 2\pi f$ f 是测量频率), 即当

$$\omega\tau = 2\pi f \tau_0 \exp(E/kT_p) = 1 \quad (2)$$

时, 内耗将出现一个峰值. 因而在不同的频率下测量内耗-温度曲线, 由内耗峰的温度 T_p 随着测量频率 f 的改变, 就可以由 (2) 式求出弛豫过程的激活能.

由此可见, 内耗是一种很好的研究晶界的工具. 它能够在不破坏试样的情况下, 查知材料中晶界的动态性质. 内耗与静态观测手段相配合, 可以加深对晶界性质及其动力学行为的认识.

2 多晶试样中的晶界内耗峰

晶界内耗是我国科学家葛庭燧院士开创的一个研究领域. 他于 1947 年首先在多晶纯 Al 中发现了晶界内耗峰^[5], 见图 1. 这种内耗峰在多晶试样中出现, 而在单晶试样中不出现, 因而它是由晶界引起的, 国际上称为葛峰^[2-4]. 后来在很多的晶界试样中也观察到了这样的内耗峰, 如图 2 所示.

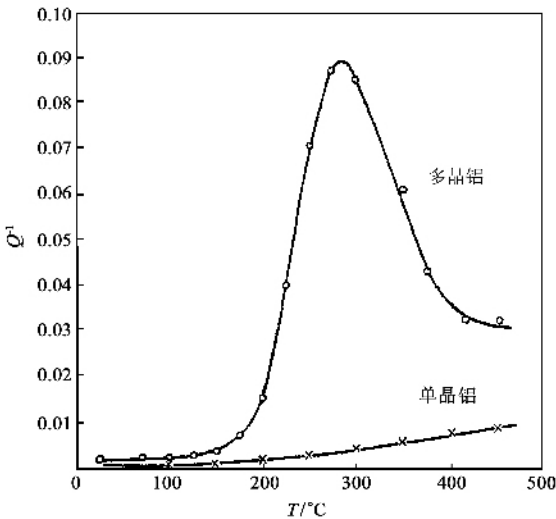


图 1 多晶纯 Al 中的晶界内耗峰

葛庭燧提出晶界内耗峰是由周期性应力作用下晶界的粘滞性滑动引起的, 由于材料内部结构因素 (如晶界角) 的约束, 晶界滑动的距离是受到限制的. 在一定的频率下测量内耗随温度的变化时, 在低温下由于晶界滑动的阻力很大, 在振动的半周期内滑动的距离很小, 因而内耗较小; 在高温下由于晶界滑动的阻力很小, 在振动的半周期的很小一部分时间内, 晶界滑动就达到了极限距离, 因而内耗也较小. 在适当的温度下, 即当 $\omega\tau = 1$ 时, 就出现了这样

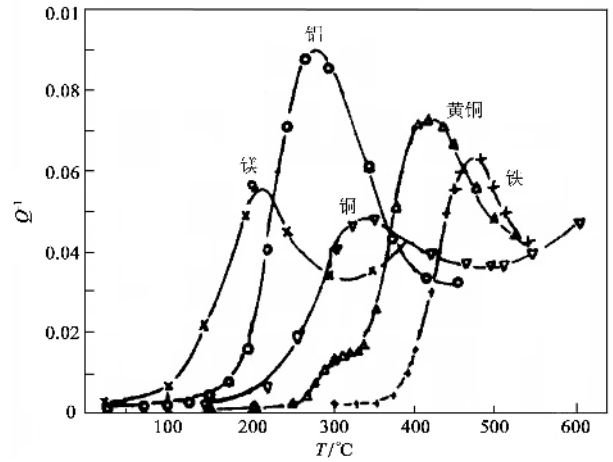


图 2 几种多晶金属中的晶界内耗峰

的内耗峰^[2].

由于晶界内耗峰能够灵敏地反映晶界的状态, 因而受到了国内外的广泛重视和研究, 并且已被有效地应用于研究微量杂质在晶界的偏聚, 以及形变过程中晶界的变化等^[2-4, 6-15]. 后来葛庭燧等又在竹节晶试样中观察到了这样的晶界内耗峰, 并且观察到内耗峰的高度与试样中竹节晶界的数目成正比. 竹节晶界内耗峰的发现, 说明晶界角并不是限制晶界滑动的必要因素^[2].

但是由多晶试样 (包括竹节晶试样) 测出的晶界内耗包含了不同晶界的贡献, 不同类型晶界的内耗混杂在一起, 因而其微观机制至今仍不够清楚. 多晶试样中晶界内耗的一些参量 (如激活能大于晶界扩散的激活能, 内耗峰的宽度大于单一弛豫峰的宽度等), 一直没有得到满意的解释. 而以往研究双晶试样内耗的工作很少, 并且都没有得出晶界弛豫参量与晶界类型之间的关系^[2].

3 双晶试样中的晶界内耗峰

最近我们用不同取向差的纯 Al 双晶 (其中含有不同取向差的对称倾侧晶界), 研究了单个晶界的内耗. 图 3 左图是双晶试样的示意图, 右图表示两种双晶中出现的内耗峰 (测量频率为 1 Hz), 而由双晶旁切出的单晶则不出现此内耗峰. 因此, 双晶中出现的内耗峰是由晶界引起的. 在所研究的以 112 和 100 为转轴、十多种不同取向差的纯 Al 双晶试样中, 都观察到这样的现象^[16, 17].

这些双晶中的晶界内耗峰都随频率的增高向高温移动. 由频率与内耗峰温度之间的关系, 可以测量

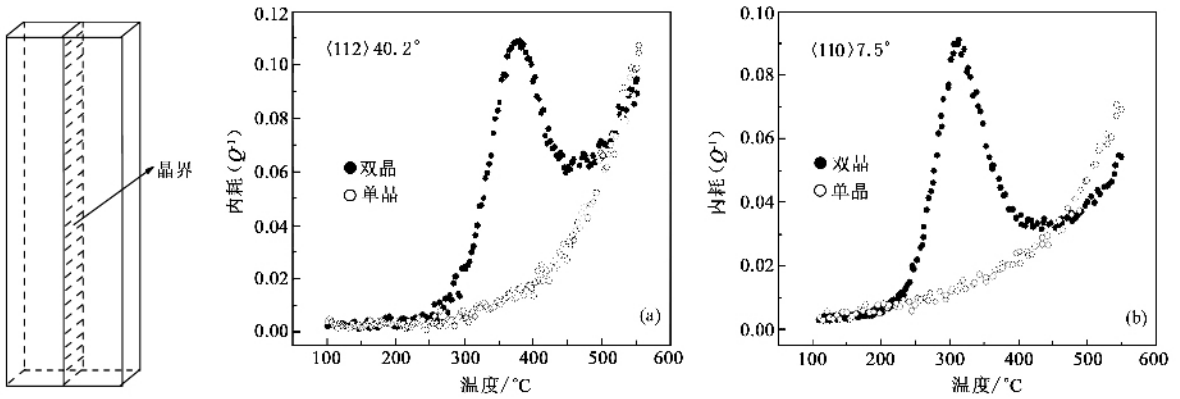


图3 左图是双晶试样示意图,右图(a,b)表示两种双晶中出现的晶界内耗峰

出晶界内耗的激活能等弛豫参量.我们发现,不同类型晶界的弛豫参量有明显差别.根据弛豫参量的差别,可以区分出以下3种情况^[16,17]:

(1)小角度晶界.它们的晶界内耗激活能为1.3—1.4 eV.根据小角度晶界的位错结构和激活能数值,其晶界内耗的基本机制可归因于位错攀移.

(2)大角度无规晶界和高 Σ 重位点阵(CSL)晶界.它们的晶界内耗激活能都在1.65 eV附近.这反映出大角度高 Σ CSL晶界与无规晶界的性质和结构相近^[18].其晶界内耗可能与晶界内无序原子群中的原子重新排列有关,并涉及到原子的关联运动(correlated motion).

(3)大角度低 Σ 特殊晶界(这里指低 Σ CSL晶界).低 Σ CSL晶界($\Sigma=5$)以及取向差与 $\Sigma 5$ 相近的“近 CSL晶界”^[18],内耗激活能高达2.0—2.25 eV.这反映出大角度特殊晶界中原子排列比较紧密的结构特征.当晶界中的一个原子移动时,邻近的原子也要调整它们的位置,使晶界保持在低能状态,其晶界内耗的机制可能涉及到一种强关联运动.

上述实验结果表明,不同类型晶界的弛豫参量有明显差别.弛豫参量的差别,是晶界结构不同的反映.因而可以用内耗方法来探测不同类型晶界之间的分界和结构转变.

4 耦合模型在晶界内耗中的应用

在以往的晶界内耗研究中,人们没有考虑到晶界内耗的弛豫元之间的耦合作用.我们认为,由于晶界中包含了許多有序和无序的结构单元,其中还有较多的杂质偏聚^[1],晶界(特别是大角度晶界)弛豫过程中可能有耦合作用发生,故采用一种耦合模型对内耗数据进行了分析.

倪嘉陵等^[19]提出的耦合模型是建立在多体相互作用理论的基础上,已经成功地应用于许多关联体系的弛豫研究^[20—23].这种耦合模型的基本思想是:在发生耦合作用的弛豫过程中,存在一个临界时间 t_c ($\sim 10^{-12}$ s),弛豫函数 $\alpha(t)$ 在 t_c 前后的表达式分别是:

$$\alpha(t) = \exp(-t/\tau), t < t_c \quad (3)$$

$$\alpha(t) = \exp[-(t/\tau^*)^{1-n}], t > t_c \quad (4)$$

式中 τ 表示无耦合作用的弛豫时间, τ^* 表示耦合的弛豫时间, n 为耦合参数($0 \leq n < 1$),它随着耦合强度的增大而增大.当 $t < t_c$ 时,各弛豫元相互独立,弛豫函数服从简单的指数函数(3)式.而当 $t > t_c$ 时,弛豫元之间发生交互作用,使弛豫速率降低,弛豫函数服从展宽的指数函数(4)式.

我们的内耗测量在低频范围(~ 1 Hz), t_c 在弛豫过程中只占很小的比例.因此,整个弛豫过程可以近似地用(4)式描述.根据弛豫函数的连续性,并考虑到弛豫时间与温度的关系,可以得到

$$E = (1-n)E^*, \quad (5)$$

式中 E 表示不发生耦合或解耦后的本征激活能, E^* 表示发生耦合时的测量激活能.

根据(4)式,内耗可以表示为温度($1/T$)、频率 f 以及耦合参数 n 的函数^[24].这样就可以对内耗数据进行拟合,求出耦合参数 n .当 $n=0$ 时, $E^*=E$.当 $n>0$ 时,测量激活能 E^* 和峰宽随 n 的增大而增大^[20—23].

根据对内耗数据拟合的结果,我们得出了不同类型晶界的耦合参数^[24].小角度晶界: $n \leq 0.25$;大角度无规晶界和高 Σ CSL晶界: $n = 0.35—0.44$;大角度低 Σ 特殊晶界(低 Σ CSL晶界): $n \approx 0.5$.耦合参数的差别反映出不同类型晶界的结构特征,也导致了测量激活能的差别.

考虑到小角度晶界的 n 值和晶界结构,我们认为,小角度晶界的耦合参数处在文献[25,26]所述的临界值以下.耦合作用对弛豫过程的影响可以忽略,其测量激活能 E^* 接近本征激活能 E .因而小角度晶界内耗的基本机制,仍应为位错攀移.

大角度晶界的耦合参数 $n \geq 0.35$.将耦合参数 n 和测量激活能 E^* 代入(5)式,即可求出解耦后的本征激活能 E .我们发现它们的本征激活能都处在 $(1.0 \pm 0.1 \text{ eV})$ 水平.这表明不同的大角度晶界(包括无规、高 Σ 和低 Σ CSL 晶界)的基本机制相同.其本征激活能接近晶界扩散激活能.因而大角度晶界内耗的基本机制可归因于晶界扩散.图4表示在以 112 和 100 为转轴的纯 Al 双晶中,小角度晶界(未耦合)和大角度晶界(解耦后)的本征激活能 E 与取向差 θ 的关系.

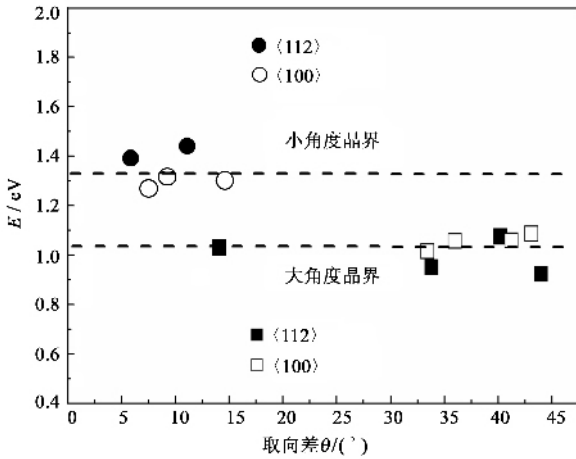


图4 小角度和大角度晶界的本征激活能 E 与取向差 θ 的关系

由于大角度晶界的耦合参数比小角度晶界的大,故大角度晶界内耗的峰宽比小角度晶界的宽.多晶试样中的晶界内耗峰,除因弛豫元间的耦合展宽外,不同类型晶界的分布将导致内耗峰进一步展宽,故其内耗峰的宽度大于双晶中晶界内耗峰的宽度.这些都与内耗峰宽度的观测结果相符.

由于多晶试样包含了不同类型的晶界,其晶界内耗将依赖于试样中晶界类型的比例.在通常的多晶试样中,大角度无规晶界占较大的比例,故由多晶试样的晶界内耗峰测出的弛豫参量与大角度无规晶界的相近.

5 结束语

晶界内耗是我国科学家开创的一个研究领域,

也是我国有着传统优势的研究领域.晶界内耗的研究,不仅丰富了固体内耗学科的内涵,而且得出了其他方法难以获得的关于晶界行为的知识.我们认为,还有必要对晶界内耗峰的微观机制作进一步研究,对双晶和多晶中的晶界内耗作出更深入的解释;另一方面要把晶界内耗发展成为一种研究晶界结构和性能的更有效的工具.

参考文献

- [1] Sutton A P, Balluffi R W. Interfaces in Crystalline Materials. Oxford University Press, 1995
- [2] 葛庭燧. 固体内耗理论基础(晶界弛豫与晶界结构). 北京: 科学出版社, 2000[Ke T S. Fundamentals of Internal Friction in Solids. (Relaxation and Structure of Grain Boundaries). Beijing Science Press, 2000(in Chinese).]
- [3] 冯端等. 金属物理学(第三卷:金属力学性质). 北京: 科学出版社, 1999[Feng D *et al.* The Physics of Metals (Vol. 3, Mechanical Properties of Metals). Beijing Science Press, 1999 (in Chinese).]
- [4] Nowick A S, Berry B S. Anelastic Relaxation in Crystalline Solids. New York: Academic Press, 1972
- [5] Kê T S. Phys. Rev., 1947, 71: 533
- [6] 王业宁, 许自然, 韩叶龙. 物理学报, 1966, 22: 647[Wang Y N, Xu Z R, Han Y L. Acta Physica Sinica, 1966, 22: 647 (in Chinese)]
- [7] 孔庆平, 常春城. 物理学报, 1975, 24: 168[Kong Q P, Chang C C. Acta Physica Sinica, 1975, 24: 168(in Chinese)]
- [8] 孔庆平, 戴勇. 物理学报, 1987, 36: 855[Kong Q P, Dai Y. Acta Physica Sinica, 1987, 36: 855(in Chinese)]
- [9] Wang Y N, Zhu J S. J. de Physique, 1981, 42(C5): 457
- [10] Kong Q P, Dai Y. Phys. Stat. Sol. (a), 1990, 118: 431
- [11] Cui P, Guan X S, Kê T S. Scripta. Metall. Mater., 1991, 25: 2521
- [12] Kê T S, Cui P. Scripta. Metall. Mater., 1992, 26: 1487
- [13] Cai B, Kong Q P, Cui P *et al.* Scripta Mater. 2001, 44: 1043
- [14] Kong Q P, Cai B, Gottstein G. J. Mater. Sci., 2001, 36: 5429
- [15] Shi Y, Cai B, Kong Q P *et al.* J. Mater. Sci., 2003, 38: 1895
- [16] Shi Y, Cui P, Kong Q P *et al.* Phys. Rev. B, 2005, 71: 060101(R)
- [17] Jiang W B, Cui P, Kong Q P *et al.* Phys. Rev. B, 2005, 72: 174118
- [18] Palumbo G, Aust K T. Materials Interface. Ed. Wolf D, Yip S. London: Chapman and Hall, 1992, 190
- [19] Ngai K L, Jonscher A K, White C T. Nature, 1979, 277: 185
- [20] Ngai K L, Wang Y N, Magalas L B. J. Alloys Compd., 1994, 211/212: 327
- [21] Wang Y N, Gu M, Sun L H *et al.* Phys. Rev. B, 1994, 50: 3525
- [22] Magalas L B. Solid State Phenomena, 2003, 89: 1
- [23] Wang X P, Fang Q F. Phys. Rev. B, 2002, 65: 064304
- [24] Shi Y, Jiang W B, Kong Q P *et al.* Phys. Rev. B, 2006, 73: 174101
- [25] Strogatz S H, Mirolo R E, Matthews P C. Phys. Rev. Lett., 1992, 68: 2730
- [26] Tsang K Y, Ngai K L. Phys. Rev. E, 1996, 54: R3067