

内耗与力学谱基本原理及其应用^{*}

方前锋[†] 王先平 吴学邦 鲁卉

(中国科学院固体物理研究所 内耗与固体缺陷实验室 合肥 230031)

摘要 文章对内耗与力学谱的基本原理作了简明介绍,并结合几个具体研究实例评述了内耗技术在凝聚态物理和材料科学研究方面的可能应用,最后指出了该领域今后的主要研究课题是发展新的内耗测量方法和技术以及发现新的内耗谱和建立新的内耗理论.

关键词 内耗,弛豫,相变,固体缺陷

The basic principles and applications of internal friction and mechanical spectroscopy

FANG Qian-Feng[†] WANG Xian-Ping WU Xue-Bang LU Hui

(Laboratory of Internal Friction and Defects in Solids, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract The principle of internal friction is briefly introduced. With some specific examples the possible applications of internal friction in the investigation of condensed matter physics and materials sciences are reviewed. It is pointed out that the main objectives of this research field are to develop new measurement methods and internal friction technology, discover new internal friction spectra, and establish a new internal friction model and theory.

Keywords internal friction, relaxation, phase transition, defects in solids

1 内耗的基本原理

20世纪50年代,我国著名金属物理学家葛庭燧先生发明了“葛氏扭摆”,并采用此测量技术发现了“葛氏峰”——晶界弛豫内耗峰,奠定了固体内耗这一学科的实验基础^[1].内耗是凝聚态物理与材料科学的交叉学科,同时也是研究固体缺陷与力学性质的一种重要的实验技术,它能够很灵敏地反映固体中点缺陷、位错、界面等的存在及其运动变化和相互作用情况,从而能够获得材料中各种微观过程的定性和定量信息.

振动着的固体即使与外界完全隔绝,其机械振动能也会逐渐衰减下来,这种由于材料内部原因而

引起的能量损耗称为内耗(internal friction)^[1,2].材料的内耗在数量上定义为材料在振动过程中单位弧度内损耗的机械能($\Delta W/2\pi$)与最大弹性储能(W)之比,即

$$Q^{-1} = \frac{\Delta W}{2\pi W}, \quad (1)$$

其中 ΔW 是试样振动一周(2π 弧度)所消耗的能量.

因为机械振动能的耗散是通过内部机制来完成的,所以材料的这种性质强烈地依赖于材料的微观结构和缺陷,同时也与外部环境的物理参量密切相关.当把内耗表示成温度、频率、应力振幅、外加电场

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10174083;50672100;50702061;10874185;11075177;11174283)资助项目

2011-05-26 收到

[†] 通讯联系人. Email: qffang@issp.ac.cn

或磁场等外部参量的函数时,我们将得到一系列分立的或连续的谱,并称之为内耗谱(或力学谱)。探索新谱线和研究这些谱线产生的机制,从而得到对应微观过程的物理参数,这是内耗与力学谱这门学科的主要研究内容之一。

传统的微结构表征方法(如 X 射线衍射、正电子湮灭技术和电子显微技术等)获得的是材料微结构的静态信息,而且有时需要破坏试样的状态。要得到微结构变化过程的信息,特别是缺陷弛豫过程的动力学参数,谱学技术(如光谱、介电谱、内耗谱等)是非常行之有效的办法。它们的特征都是以一定频率的交变信号去刺激样品,测量其反应信号。当外加频率与样品中结构弛豫的本征频率相近时,反应信号将会出现极大值,得到一条谱线。由于其高频率特性,通常的光谱只能探测到电子跃迁和晶格本征振动等快速过程,而不能探测到点缺陷、位错和晶界等固体缺陷的慢跃迁过程(根据温度的不同,这些慢跃迁过程的本征频率一般在 kHz 及其以下)。内耗谱的测量频率范围是 kHz 至 μHz ,完全覆盖了缺陷慢跃迁过程(如点缺陷在相邻平衡位置间的跃迁过程)的本征频率范围,而且所加的刺激信号为交变应力,反应信号为应变,所以适用于任何能够传播弹性应力波的物体,被证明是研究缺陷弛豫过程和微结构变化的最有效手段之一^[3, 4]。

在工程应用上,材料的内耗也称为阻尼本领,具有大内耗的材料称为高阻尼材料^[5]。由于测量方法(如自由衰减法、共振法、波传播法等)的不同,有多种关于材料内耗(或阻尼本领)的量度,如对数衰减量 δ , 能耗系数 η , 品质因数 Q , 超声衰减 α , 应变落后于应力的相位差 ϕ , 比阻尼本领 P 等等,它们的定义如下:

$$P = \frac{\Delta W}{W}, \quad \delta = \ln\left(\frac{A_n}{A_{n+1}}\right),$$

$$Q = \frac{\sqrt{3} f_r}{\Delta f}, \quad \alpha = \frac{1}{x_2 - x_1} \ln\left(\frac{u_1}{u_2}\right), \quad (2)$$

这里 A_n, A_{n+1} 分别是在自由衰减法测量中相邻两周的振动振幅, Δf 是共振法中共振频率为 f_r 的共振峰的半宽度, u_1 和 u_2 分别是波传播法中波在位置 x_1 和 x_2 处的振幅。在内耗较小的情形下($\delta \ll 1$),有:

$$Q^{-1} = \eta = \tan\phi = 1/Q = P/2\pi \approx \alpha\lambda/\pi \approx \delta/\pi, \quad (3)$$

其中 λ 是波传播法中波的波长。此外,很多高阻尼合金的阻尼本领与振动振幅有关,所以工程上也采用应力振幅为材料屈服强度的 10% 时的比阻尼本领作为材料阻尼本领的量度,记为 $P_{0.1}$ 。

从内耗的定义可以看出,只要 ΔW 不等于零,材料就会具有一定大小的内耗值。从宏观上看, ΔW 在数值上为等幅振动过程中应力—应变曲线所包围的面积(如图 1 所示)。而此面积不等于零的可能原因之一是应力、应变的相位不同,即应变落后于应力(见图 1(a)),这是滞弹性内耗产生的原因,也是本文介绍的重点。另一个可能原因是,虽然应变的相位与应力的相同,但应变的响应在加载和卸载过程中不同,这是静滞后内耗产生的原因(见图 1(b))。例如,由于位错脱钉和磁畴脱钉产生的内耗现象就属于静滞后内耗,由于篇幅所限,本文对此不做介绍。

从微观上来看,是材料内部发生的物理过程(如点缺陷弛豫、位错运动和相变过程等)感生了与时间有关的非弹性应变(也称为滞弹性应变),导致总的应变(弹性应变加上滞弹性应变)在相位上落后于应力,从而产生内耗。内耗机理研究,就是要根据内耗随外部参数的变化规律来探知在材料内部发生的物理过程的本质,使得人们可以从内耗测量中获取这些微观过程的物理参数。

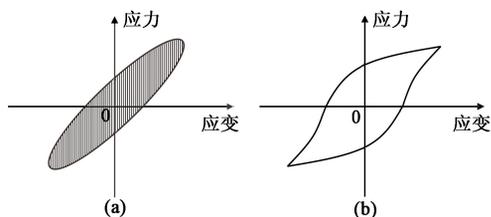


图 1 应力应变回线示意图 (a) 弛豫型内耗; (b) 静滞后型内耗

最常见的滞弹性内耗有相变型内耗和弛豫型内耗两种。对于相变型内耗来说(如马氏体相变、有序无序转变等),内耗—温度曲线上会出现明显的峰值,峰的位置对应于相变温度。相变型内耗峰的典型特点是:随着测量频率的增高,一般来说内耗峰的位置虽不变,但峰高降低;当升温速率增加时,峰温和峰高都会增加。因此我们可以采用内耗方法来测量相变温度并研究相变动力学过程。

对于弛豫型内耗,有如下的一般形式:

$$Q^{-1} = \Delta \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad \tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right), \quad (4)$$

其中 $\omega = 2\pi f$ 为振动角频率, Δ 为弛豫强度, τ 为弛豫时间, τ_0 和 E 分别为弛豫时间指数前因子和弛豫激活能, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度。可见,如果将 Q^{-1} 作为 $\ln(\omega)$ (或 $1/T$) 的函数曲线,则会在 $\omega\tau = 1$ 处出现一个内耗峰。对于不同的弛豫过程,其对应的参数 Δ 和 $\tau(\tau_0, E)$ 是不同的。一般来说,弛豫强度 Δ 与弛豫元(固体缺陷)的浓度成正比,而弛豫时间

$\tau(\tau_0, E)$ 与弛豫元的种类及其在固体材料中的位置(如点缺陷处于不同的点阵位置)、状态(单个缺陷或复合缺陷)以及弛豫路径密切相关.因此,参数 Δ 和 $\tau(\tau_0, E)$ 表征了1个弛豫谱.其中 Δ 等于2倍内耗峰高,而 $\tau(\tau_0, E)$ 可以由频率内耗峰($Q^{-1} - \ln(\omega)$ 关系曲线)随测量温度增加向高频方向的移动量计算出来,或者由温度内耗峰($Q^{-1} - 1/T$ 关系曲线)随测量频率增加向高温方向的移动量计算出来.

2 内耗原理在材料科学和凝聚态物理研究中的应用

根据内耗与力学谱这门学科的自身发展需要,必须进一步开拓内耗测量新技术(如纳微尺度试样内耗测量技术等)和深入研究内耗新机理(如耦合弛豫机理等).此外,还必须充分利用内耗技术简单、方便和灵敏的特点,将内耗技术应用于凝聚态物理和材料科学的相关学科研究中,提供其他实验手段不易得到的有用信息.

在应用于凝聚态物理研究方面,内耗技术可以研究相应的物理过程或物理量变化,并得到量化的信息,例如固溶体(固溶度)、扩散(系数)、热激活参数、相变、缺陷状态与弛豫行为(点缺陷弛豫、位错弛豫、晶界弛豫)等.在应用于材料科学研究方面,内耗技术可以设计新型高阻尼材料,研究阻尼机理,研究新型功能材料(如高温超导材料、巨磁电阻材料、离子导体、铁电压电材料、一维纳米材料等)的缺陷弛豫和相变动力学,并可以解决生产实际中的问题(如低碳钢中固溶碳含量测定、晶界偏析成分测定等).下面以几个实例来说明内耗技术在凝聚态物理和材料科学研究中的应用.

2.1 利用斯诺克(Snoek)弛豫探测低碳钢中固溶碳含量^[6,7]

在含少量固溶碳的 α -Fe固溶体中,可在内耗-温度谱(或内耗-频率谱)上观察到一个弛豫型内耗峰(1Hz时位于40°C附近,如图2所示^[6]).这个内耗峰是斯诺克于1939年发现并首先解释的,因此称为斯诺克峰或斯诺克弛豫.

斯诺克根据 α -Fe(C)固溶体中所有的碳和氮都去除后内耗峰即消失的现象指出,此峰的形成与间隙溶质原子的扩散运动有关,并认为在体心立方的 α -Fe中,其填隙溶质原子处在八面体间隙位置,例如晶胞棱(1/2, 0, 0)处和等效的面心(1/2, 1/2,

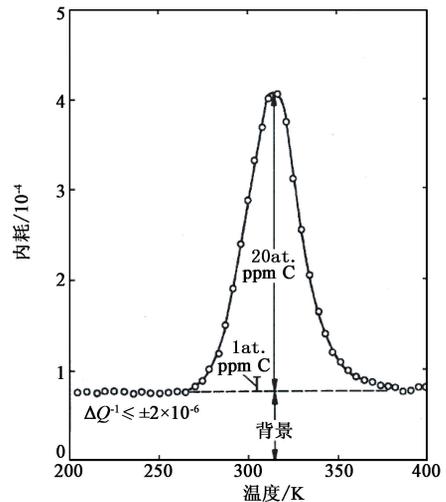


图2 α -Fe(C)固溶体的内耗-温度谱

0)位置,如图3所示.由于在 α -Fe中八面体间隙位置仅能容纳半径为0.019nm的原子存在,因此当原子半径为0.08nm的C原子占据这些位置时,将产生四方畸变,其最大畸变发生在两个最近邻的铁原子方向,也就是3个立方轴 $\langle 100 \rangle$ 方向之一.在没有外应力时,3个主轴方向的溶质原子等几率分布.但如果某一方向(如 $[100]$ 方向)施加一拉应力,则最大畸变为 $[100]$ 方向的溶质原子具有较低畸变能,因此,其他两个方向的溶质原子将会部分地向 $[100]$ 方向跳转.类似地,如果在 $[100]$ 方向加一压应力, $[100]$ 方向的溶质原子会向其他两个方向跳转.因此,如果在 $[100]$ 方向施加一个固定频率的交变应力,则C原子便会在晶体中的相邻两个位置间往复跳动,产生弛豫型内耗.当外加频率与C原子在相邻两个位置间成功跳转的频率相近时,将出现斯诺克峰.

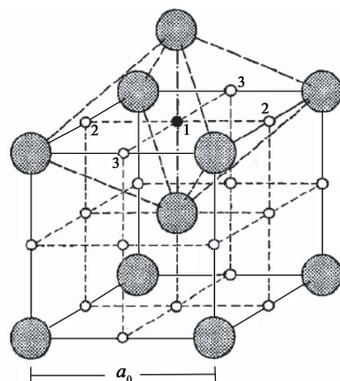


图3 α -Fe中C原子一般占据八面体间隙位置(1,2,3)

斯诺克峰的峰高与 α -Fe中固溶C原子浓度 C_0 成正比, $Q_{\max}^{-1} = AC_0$ (A为比例系数,通过测量已知固溶C原子浓度的多晶材料,可得 $A = 3.7 \times 10^{-5}$

wt · ppm⁻¹). 这样,我们就可以通过测量斯诺克峰高来得到固溶 C 原子浓度^[7]. 由图 2 以及比例系数 A 可以看出, 1wt · ppm 固溶 C 原子浓度可以产生 4×10^{-5} 内耗峰高. 因此采用目前具有 10^{-5} 精度的内耗测量仪器, 可以准确测量 ppm 量级的固溶 C 原子浓度. 目前, 内耗技术已经成为准确测量 Fe 或钢中固溶 C 浓度的最有效手段之一, 这是因为, 常规的分析方法只能检测出样品的总 C 含量, 无法区分出 C 在不同位置(如碳化物、晶界、位错及点阵等)的量.

另一方面, 可以通过弛豫时间 τ 来计算 C 原子在 Fe 中的扩散系数 D , 因为根据图 3 中的扩散路径, 有 $D = \frac{a_0^2}{36\tau}$, 其中 a_0 为 Fe 的点阵常数. 这一测量 C 原子扩散系数的方法, 除了具有较高的测量精度外, 更主要的是可以测量室温附近的扩散系数, 而这是常规的扩散系数测量方法(如示踪法)很难做到的.

值得指出的是, 这一研究固溶 C 原子的方法也同样适用于固溶 N 原子和其他间隙原子. 而且当 C 和 N 共存时, 也可以将二者有效地区分开来, 因为它们对应的斯诺克峰的峰温在测量频率为 1Hz 时相差近 20°C.

2.2 利用戈尔斯凯(Gorsky)效应研究快扩散原子(H和He)的扩散过程^[8-11]

位于体心立方金属中间隙位置的 H 和 He 等小原子, 同样也会表现出其特征的斯诺克峰. 但由于这些原子体积小, 扩散得非常快, 以至于其对应斯诺克峰的峰温在测量频率为 1Hz 时仅为 10—100K, 极大地限制了采用斯诺克峰来测量 H 和 He 等快扩散原子的固溶浓度. 但正是由于它们的快扩散特性, H 和 He 等会产生一种称为戈尔斯凯效应的内耗现象. 简单地说, 戈尔斯凯效应就是在内耗测量过程中, 当片状试样弯曲振动时, 试样的应变大小在厚度方向线性变化, 在试样内产生一个应变梯度. 因为按照平衡时系统自由能极小的要求, H 和 He 原子将优先占据张应变较大的区域, 所以试样弯曲后将导致 H 和 He 原子在试样内沿应变梯度方向扩散, 达到新的平衡. H 和 He 原子的长距离扩散将产生一个与时间有关的附加应变, 并在周期性外力作用下产生一个弛豫内耗峰. 由戈尔斯凯效应的理论我们知道, 内耗峰的峰高与快扩散原子的固溶浓度成正比, 弛豫时间为 $\tau = d^2 / \pi^2 D$, 其中 d 为试样厚度(对于常规戈尔斯凯效应)或晶粒大小(对于晶间戈尔斯凯效应). 所以, H 和 He 的扩散系数为

$$D = (d^2 / \pi^2 \tau_0) \exp(-E/kT) = D_0 \exp(-E/kT) \quad (5)$$

因此, 可以采用内耗方法方便地测量 H 和 He 等快扩散原子在各种金属中的扩散系数和固溶浓度. 目前, 已经采用戈尔斯凯效应成功地测量出了 H 在 V、Ti^[8]、Nb—Ta 合金^[9] 和 Zr^[10] 中的扩散系数以及 He 在 Mo 中的扩散系数^[11]. 但还没有利用戈尔斯凯效应测量 H 和 He 等快扩散原子在金属中固溶浓度的报道, 主要原因可能是很难得到已知 H 和 He 固溶浓度的标准样品.

2.3 La₂Mo₂O₉ 基氧离子导体中氧空位扩散和相变过程的内耗研究^[12-19]

2.3.1 氧空位扩散过程和有序无序相转变过程

作为一种新型氧离子导体, La₂Mo₂O₉ 因其中温(600—800°C)时具有良好的氧离子导电性能而备受关注^[12]. 内耗技术是研究 La₂Mo₂O₉ 基氧离子导体中氧空位扩散和相变过程的有效手段之一. 图 4 为氧离子导体 La₂Mo₂O₉ 在升温过程中测量的内耗和相对模量随温度的变化曲线. 实验中所使用的升温速率和振动频率分别为 5 K/min 和 1Hz. 从该内耗测量结果中, 我们可以观察到两个明显的内耗峰^[13, 14]: 在较低温度时出现的内耗峰峰形较宽, 峰的中心位于 380K 左右; 而在较高温度时观察到的内耗峰形状尖锐, 峰的中心位于约 833K 左右, 对应的模量变化出现极小值.

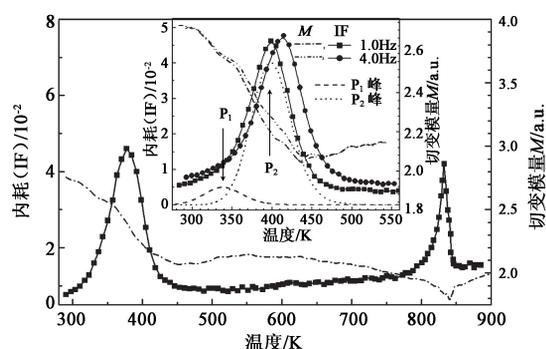


图 4 纯 La₂Mo₂O₉ 试样的内耗及相对模量随温度的变化曲线(插图是在两个测量频率下得到的低温内耗曲线, 并给出了 $f = 1\text{Hz}$ 时内耗曲线分解为 P₁ 峰(短划线)和 P₂ 峰(点划线)的结果)

对于在 100°C 附近出现的内耗峰, 其峰位附近的模量随着温度的增加急剧减小, 内耗峰位置随频率增加向高温移动(见图 4 插图), 表现出典型的弛豫特征. 对该峰的仔细分析表明, 该峰由两个峰叠加而成(图 4 插图中给出了采用非线性拟合方法得到的较低温度的 P₁ 峰和较高温度的 P₂ 峰). 可见, 在纯 La₂Mo₂O₉ 试样中, P₂ 峰(峰高为 0.04)大大高于 P₁

峰(峰高为 0.005). P_1 峰和 P_2 峰双峰共存的结论还可以通过测量 2.5%Bi 掺杂的氧离子导体 $La_{1.95}Bi_{0.05}Mo_2O_9$ 的内耗谱来得到进一步证实^[15]. 在 $La_{1.95}Bi_{0.05}Mo_2O_9$ 的内耗-温度谱中, 双峰现象明显. 进行非线性拟合后, 确定 P_1 峰位于 380K 附近, 峰高为 0.011, 而 P_2 峰位于 430K 附近, 峰高为 0.021. 同纯氧离子导体 $La_2Mo_2O_9$ 的内耗谱相比, 掺杂 Bi 后, P_1 和 P_2 两个次峰均移向高温, P_1 峰增高, P_2 峰降低, 因此两峰叠加后, 仍可以从总内耗曲线上明显分辨出两个峰.

通过 P_1, P_2 峰随测量频率的移动, 可以得到 P_1, P_2 峰的弛豫激活能和弛豫时间指数前因子分别为 $E_1 = 1.0eV, \tau_{01} = 1.4 \times 10^{-16} s$ 和 $E_2 = 1.2eV, \tau_{02} = 0.8 \times 10^{-16} s$. 这些弛豫动力学参数与超导、铁电陶瓷等固体氧化物中氧离子在晶格中经空位的短程扩散的弛豫参数相近, 表明形成 P_1 峰, P_2 峰的微观机制与氧离子导体 $La_2Mo_2O_9$ 中氧离子在晶格内经空位的短程扩散过程有关.

对于位于约 833K 左右的高温内耗峰^[13], 在一定的测量频率下, 随着升温速率的增加, 内耗峰的峰高也相应增加, 且峰位逐渐移向高温方向. 当升温速率不变时, 随着测量频率的增加, 内耗峰的峰位基本保持不变, 但峰高明显降低. 进一步分析表明, 峰高与测量频率的倒数呈线性关系, 这些特点很好地符合一级相变内耗峰的一般规律. 这样, 我们就可以合理地得出下面的结论: 在内耗实验中, 观察到的高温相变峰起源于氧离子导体 $La_2Mo_2O_9$ 晶格从氧空位有序的低温单斜相 \rightarrow 氧空位无序的高温立方相的结构转变. 这与电导率法、X 射线衍射法和差示扫描量热法等测量结果相吻合.

2.3.2 新的相转变过程

有趣的是, 当上述有序-无序结构相变通过掺杂(如 Mo 位掺杂 W, La 位掺杂 Ba 等)被抑制以后, 却在内耗-温度曲线上观察到了另一个类相变过程^[16-18]. 图 5 给出的是 $La_2Mo_{1.25}W_{0.75}O_9$ 在升温过程中测量的内耗和切变模量随温度的变化曲线^[16]. 实验中所使用的升温速率为 3K/min, 测量频率分别为 0.5, 1.0, 2.0, 4.0Hz. 从图 5 中我们观察到 2 个峰, 分别为 P_L 峰和 P_H 峰, 在测量频率为 4.0Hz 时, 峰位分别位于 450K 和 600K 左右, 在相应的峰位附近, 切变模量随着温度的升高有明显的亏损. 而在 800—900K 温度范围内, 没有出现任何内耗峰, 说明在 $La_2Mo_{1.25}W_{0.75}O_9$ 中有序-无序结构相变被抑制, 高温立方相被保持到低温. 随着测量频率的增加, P_L 峰明显向高温方向移动, 具有弛豫的特征.

实际上, P_L 峰就是纯 $La_2Mo_2O_9$ 中的低温弛豫内耗峰(P_1 峰和 P_2 峰), 由于 W 掺杂, P_L 峰移向较高温.

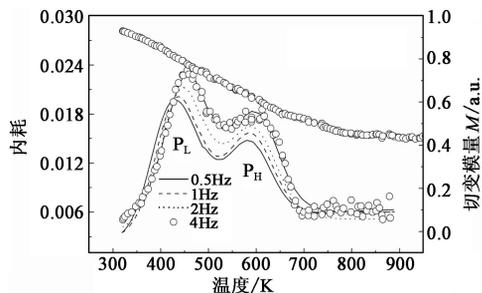


图 5 氧离子导体 $La_2Mo_{1.25}W_{0.75}O_9$ 在 4 个不同频率(0.5, 1.0, 2.0, 4.0Hz)下的内耗和切变模量随温度的变化曲线

对于 P_H 峰来说, 虽然其峰位随测量频率的升高向高温有微小的移动, 但是我们根据 Arrhenius 关系来算它的“激活能”, 得到的数值达到 3—4eV, 而其弛豫时间指数前因子达到 $4 \times 10^{-31} s$ (峰温为 600K), 如此小的弛豫时间指数前因子没有实在的物理意义. 这说明 P_H 峰并非一个弛豫过程, 而是对应于一个相变过程. 对 W 掺杂的 $La_2Mo_2O_9$ 氧离子导体的介电弛豫研究^[17] 也表明, 随测量频率增加, P_H 峰略向高温移动, 而且峰高明显降低, 具有相变过程的特征. 研究表明^[16-19], P_H 峰极有可能对应于氧次点阵中氧空位由动态无序到静态无序的转变. 也就是说, 在立方 $La_2Mo_2O_9$ 氧离子导体的氧次点阵中, 从 X 射线衍射和中子粉末衍射实验中可以看出氧离子是非局域化的, 并且其非局域化程度会随着温度的升高而明显增强, 在确定的温度范围内, 处于非局域化区域内的两相邻氧离子相互交叠, 在这个范围内, 两氧离子进行随机分布, 我们称之为氧离子分布的动态无序态, 在热协助(thermal assisting)作用下, 氧离子和氧空位之间可以很容易地进行快速交换. 随着温度的降低, 在立方 $La_2Mo_2O_9$ 氧离子导体中, 氧离子和氧空位的交换率将会降低, 进而动态无序状态将会被冻结, 形成静态无序态. 此时, 氧离子或氧空位由于热激活(thermal activated)作用的扩散仍然存在, 且在低温下占主导地位, 但扩散速率与高温时比较, 相对较低. 这种从热协助扩散到热激活扩散的转变过程导致了 P_H 峰的出现, 对应于氧离子/空位分布的静态无序态到动态无序态的转变. 这种转变过程类似于无定型化合物和聚合物中的玻璃态转变, 同时也与铁磁体材料中自旋玻璃的形成过程相类似. 因为这个相变仅发生在氧次格子中, 它不会导致晶体对称性变化, 因而在差示扫描量热法实验和 X 射线衍射实验中没有被探测到, 但在 W^[16], Ba^[18], Fe 和 Mn^[19] 替代的 $La_2Mo_2O_9$ 氧离子

导体的内耗谱上表现为一个具有相变性质的内耗峰 (P_H 峰). 这是一个新的相变过程, 对其微观机制的研究将为人们理解氧离子导电机理和开发新型氧离子导体提供理论依据.

2.3.3 替代原子的扩散过程

此外, 在 $Ba^{[18]}$ 和 $Fe/Mn^{[19]}$ 替代的 $La_2Mo_2O_9$ 氧离子导体的内耗谱上还观察到一个与 $Ba, Fe/Mn$ 的扩散过程有关的弛豫内耗峰. 图 6 为氧离子导体 $La_{1.9}Ba_{0.1}Mo_2O_{9-\delta}$ 在 4 个不同测量频率 (0.5, 1.0, 2, 4 Hz) 下的内耗随温度的变化曲线, 这里给出的是非线性拟合后的结果. 在 $La_{1.9}Ba_{0.1}Mo_2O_{9-\delta}$ 试样的内耗-温度谱中, 我们观察到了 3 个内耗峰, 测量频率为 1Hz 时, 峰位分别位于 425K, 540K, 833K 处, 我们分别标记为 P_L 峰, P_H 峰和 P_C 峰. 在相应的峰位附近, 切变模量随着温度的升高有明显的亏损. P_L 峰和 P_H 峰在前面已经讨论, 而 P_C 峰是一个新的内耗峰. 随着 Ba 掺杂浓度的增加, P_C 峰的峰位几乎不随 Ba 掺杂浓度的增加而移动, 但峰高却随着掺杂浓度 (0—10%) 的增加显著增高. 随着测量频率的增加, P_C 峰明显向高温方向移动, 表现出典型的弛豫特征.

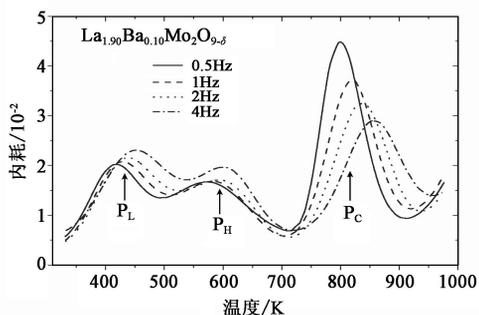


图 6 氧离子导体 $La_{1.9}Ba_{0.1}Mo_2O_{9-\delta}$ 在 4 个不同测量频率 (0.5, 1.0, 2, 4Hz) 下的内耗随温度的变化关系曲线

根据弛豫内耗峰峰位随测量频率的移动, 可以得到 P_C 峰的弛豫激活能和弛豫时间指数前因子分别为 $E_C = 2.46\text{eV}$, $\tau_{0C} = 1.8 \times 10^{-16}\text{ s}$. P_C 峰的弛豫激活能从 Ba 掺杂浓度为 2.5% 时的约 2.4eV 增加到 Ba 掺杂浓度为 10% 时的约 2.7eV, 弛豫时间指数前因子 τ_{0C} 的范围从 10^{-16} s 变化到 10^{-14} s . 如此大的弛豫激活能远远超过了氧离子导体 $La_2Mo_2O_9$ 试样中氧空位的扩散激活能 (约 1.0—1.2eV), 表明 P_C 峰的弛豫机制不是起因于氧空位的扩散过程. 而 P_C 弛豫峰的指数前因子的大小表明, 其弛豫机制仍然与某种点缺陷的弛豫过程有关. 在 $La_{2-x}Ba_xMo_2O_{9-\delta}$ 试样中, 除了氧空位之外, La 位部分替代的 Ba 离子为唯一的点缺陷. 这就提示我们, P_C 峰的弛豫机制可能

和 Ba 离子的弛豫扩散有关. 为了使 Ba 离子能够通过空位来进行跳跃扩散, 就必须在 Ba 离子附近的 La 位格点上产生一个阳离子空位. La 位格点上空位的形成是一种热激活的非平衡态, 也就是说, La 位格点上空位是在 Ba 离子跳跃时产生的, 在 Ba 离子跳跃后即消失, 因而是一种瞬时的非平衡态. 基于以上讨论, 我们认为 P_C 峰的弛豫激活能由两部分组成: 一部分是 La 位的阳离子空位的形成能; 另一部分是 Ba 离子 (或空位) 的迁移激活能.

2.4 高分子液体的内耗研究

高分子聚合物作为常见的软物质之一, 具有广泛的应用前景. 高分子液体包括高分子熔体和溶液. 由于高分子结构的复杂性和实验上的困难, 对于高分子液体的结构转变与弛豫行为的研究进展缓慢, 迫切需要探索新的实验手段. 随着“葛氏扭摆”的不断发展, 其应用领域已扩展到液态物理和软凝聚态物理. 近年来, 我们利用液态力学谱仪技术, 研究了高分子液体的力学弛豫行为. 由于所测量的样品为液态, 没有弹性回复力, 所以在“葛氏扭摆”基础上加装了一个内耗较小的弹性元件作为储能单元. 因此, 在这种情况下, 我们测量的能量损耗 ΔW 主要来自液态试样, 而弹性储能 W 主要来自储能单元, 其比值 $\Delta W/2\pi W$ 与固体试样里的内耗定义 (ΔW 和 W 都来自试样) 并不完全一样. 为了区别起见, 我们称其为力学损耗谱. 在 W 不随外部参量 (温度、频率等) 变化时, 我们采用“葛氏扭摆”测量出来的力学损耗谱, 可以灵敏反映出液态试样的状态变化.

通过测量一系列非晶高分子 (如聚苯乙烯 (PS)、聚甲基丙烯酸酯 (PMMA)、聚醋酸乙烯酯 (PVAc)) 在其玻璃化转变温度 (T_g) 及其以上温区的力学损耗谱, 我们观测到 2 种链段弛豫模式: α 弛豫和 α' 弛豫^[20-22]. 研究发现, α 峰是与高聚物玻璃化转变有关的特征力学损耗峰; 而 α' 弛豫与高聚物的软化过程相关, 它由亚-Rouse 和 Rouse 2 种弛豫模式组成. 由力学损耗-频率谱可得到高分子材料的弛豫时间随温度的变化情况. 研究发现, 亚-Rouse 模式的弛豫时间和弛豫强度均在临界温度 $T_B \sim 1.2T_g$ 处出现一个转折性变化. T_B 值与 α 弛豫出现的转折温度相同, 但对于亚-Rouse 弛豫, 其 T_B 处的弛豫时间约为 10^{-1} s , 与高聚物的分子量和结构无关. 运用耦合模型 (coupling model) 分析, 发现该变化是由降温过程中 T_B 至 T_g 间分子间的耦合作用显著增强引起的. 由此可见, 亚-Rouse 链段弛豫模

式对于非晶高分子而言是普遍存在的,且它具有与 α 弛豫类似的特征。

通过测量一系列嵌段共聚物聚氧乙烯—聚氧丙烯—聚氧乙烯(PEO—PPO—PEO)水溶液的力学损耗谱,发现溶液的相行为(胶团化、相分离、溶胶—凝胶转变和凝胶—溶胶转变等)依赖于体系的温度、浓度、无机盐的加入以及共聚物自身的组成成分等因素;还发现 PPO 在胶团的形成过程中起主要作用,而 PEO 在共聚物胶团晶化过程中起主要作用^[23-25]。最近,我们还研究了 L64(PEO₁₃—PPO₃₀—PEO₁₃)水溶液的粘弹性行为及其在凝胶形成过程中的动力学行为,发现当浓度位于“凝胶岛”的两侧附近时,体系的粘弹性行为相似,即力学损耗与频率呈现标度关系,这证实了逾渗网络理论结果。在临界浓度以上,随着温度的升高,发现体系从起初的粘弹性液态转变成逾渗网络结构进而形成凝胶。可见,凝胶的形成主要是由体系中胶体粒子形成的逾渗网络结构演变而来。

力学损耗谱技术为软物质的微观结构和性能的研究提供了新视角。随着对聚合物液体的结构转变与弛豫的微观机制研究的进一步深入,必将使人们更好地认识其结构与性能的关系,从而推动新型功能高分子材料的研发进程。力学谱仪技术的不断发展,使其有望应用于软凝聚态物理及生命科学领域中更为复杂的问题(如固/液界面,聚合物的弛豫动力学,表面活性剂的相行为,胶体粒子的晶化和阻塞,脂质膜和多肽的动力学过程等)的研究。

3 结论与展望

综上所述,内耗与力学谱是一种对材料的微观缺陷和相变过程非常敏感的技术,它的测量设备简单,材料对象范围广,能够通过宏观的无损测量得到材料的微观结构信息,提供其他实验方法不容易得到的有用数据。但要使内耗技术更好而又更广地应用于凝聚态物理和材料科学的相关学科领域的研究,内耗与力学谱学科本身还必须进一步发展。总的来说,应该在以下 2 个方面更加深入地开展的工作:

(1)发展新的内耗测量方法和技术,这包括 2 个部分:一部分是进一步完善现有内耗测量技术和装置,包括提高测量精度和扩展仪器功能。例如,中国科学院固体物理研究所最近利用先进的电子技术和算法,将多功能内耗仪——“葛氏扭摆”的测量精度提高到优于 10^{-5} ;由中国科学院固体物理研究所和

杭州中科新材料研究所联合研制的教学版内耗仪,可用于大学本科生和研究生的专业物理实验课程;研制大振幅激发的内耗仪,可覆盖弹性和范性形变范围;研制各种能够对试样施加力场和电磁场等外场的新型内耗仪。另一部分是发展新的内耗测量技术,包括纳微尺度材料的内耗测量技术,液态和软物质的内耗测量技术,薄膜的内耗测量技术等,以满足快速发展的不同形态材料的内耗测量要求。

(2)发现新的内耗谱,建立新的内耗理论。例如,探索新型功能材料和结构材料,特别是实用型材料(如钢材)的内耗谱,建立相应的数据库;建立微纳尺度试样的内耗理论、软物质的内耗理论、耦合弛豫理论以及核辐照缺陷的弛豫理论等。

总之,内耗与力学谱学科应该朝着这样一个方向发展,即使得它能够在国家需求牵引之下解决凝聚态物理和材料科学研究中以及国民经济生产实际中的科学和技术问题。唯有如此,才能使内耗与力学谱这门传统学科焕发出青春活力。

参考文献

- [1] 葛庭燧著. 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[Ge T S. Theoretical foundation of Internal Friction in Solids, Beijing: Science Press, 2000 (in Chinese)]
- [2] 冯端等著. 金属物理学(第 3 卷). 科学出版社,1999,第 21—25 章 [Feng D *et al.* Metal Physics (Vol. 3). Beijing: Science Press, 1999, Chapters 21—25 (in Chinese)]
- [3] 方前锋,朱震刚,葛庭燧. 物理,2000,29:541 [Fang Q F, Zhu Z G, Ge T S. Wuli(Physics), 2000, 29:541(in Chinese)]
- [4] Fang Q F, Liang F J, Wang X P *et al.* Mater. Sci. Eng. A, 2006, 442: 43
- [5] Zhu J S, Li W, Chen K *et al.* Mater. Sci. Eng. A, 2006, 442: 49
- [6] Weller M. Mater. Sci. Eng. A, 2006, 442: 21
- [7] Baker L J, Parker J D, Daniel S R. J. Mater. Process. Tech., 2003, 143/144: 442
- [8] Hein M, Bals A, Privalov A F *et al.* J. Alloys and Compounds, 2003, 356/357: 318
- [9] Mugishima T, Yamada M, Yoshinari O. Mater. Sci. Eng. A, 2006, 442: 119
- [10] Sinning H R. Mater. Sci. Eng. A, 2004, 370: 109
- [11] Wang W G, Yang J F, Wang X P *et al.* Plasma Sci. Technol., 2009, 11: 261
- [12] Fang Q F, Wang X P, Cheng Z J *et al.* Frontiers of Mater. Sci. China, 2007, 1: 7
- [13] Wang X P, Fang Q F. J. Phys. Condensed Matt., 2001, 13: 1641
- [14] Fang Q F, Wang X P, Zhang G G *et al.* J. Alloy Compd., 2003, 355: 177

- [15] Wang X P, Fang Q F. *Phys. Rev. B*, 2002, 65:064304
- [16] Wang X P, Li D, Fang Q F *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89: 021904
- [17] Li D, Wang X P, Fang Q F *et al.* *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2007, 204:2270
- [18] Liang F J, Wang X P, Fang Q F *et al.* *Phys. Rev. B*, 2006, 74: 014112
- [19] Li C, Fang Q F, Wang X P *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2007, 101: 083508
- [20] Wu X B, Zhou X M, Liu C S *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2009, 106: 013527
- [21] Wu X B, Zhu Z G. *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113:11147
- [22] Wu X B, Wang H G, Liu C S *et al.* *Soft Matter*, 2011, DOI: 10.1039/C0SM00633E
- [23] Wu X B, Zhu Z G, Shang S Y *et al.* *J. Phys. :Condens. Matter*, 2007, 19:466102
- [24] Wu X B, Xu Q L, Shui J P *et al.* *Rev. Sci. Instrum.*, 2008, 79: 126105
- [25] Wu X B, Zhu Z G, Xu Q L *et al.* *Physica B*, 2008, 403:2500