

低频内耗方法研究纳米晶 Al 块体材料的退火效应*

陈吉¹, 丛洪涛¹, 卢柯¹, 李广义²

(1. 中国科学院金属研究所快速凝固非平衡合金国家重点实验室, 沈阳 110016;

2. 中国科学院金属研究所材料疲劳与断裂国家重点实验室, 沈阳 110016)

摘 要: 运用低频内耗温度谱和 TEM 显微观察, 系统研究了由含 H 等离子蒸发制备的粉料经冷压得到的纳米晶 Al 试样的滞弹性行为及结构演化过程. 结果表明: 当 $T_{\text{预退火}} < 823 \text{ K}$ 时, 内耗 Q^{-1} 随温度指数增加; 当 $823 \text{ K} \leq T_{\text{预退火}} \leq 893 \text{ K}$ 时, 内耗 Q^{-1} 的温度谱在指数背景上出现分布很宽的弛豫峰 P_0 . 该峰远低于经典的粗晶 Al 的晶界峰; 峰的激活能为 $(1.20 \pm 0.05) \text{ eV}$, 介于粗晶 Al 沿晶界扩散的激活能与晶格扩散激活能之间. 893 K 预退火 40 min 后进行 85% 冷轧量变形并经 727 K 退火 60 min 的纳米晶 Al, 内耗 Q^{-1} 随温度的变化表现为双弛豫峰 P_1 和 P_2 . P_1 峰的激活能为 $(1.22 \pm 0.18) \text{ eV}$, P_2 峰的激活能为 $(1.53 \pm 16) \text{ eV}$. P_1 峰温和激活能与 P_0 峰相当, P_2 峰温和激活能与粗晶 Al 晶界峰相当. TEM 显微观察表明纳米晶 Al 的晶间结构及晶粒形状随预退火和冷变形处理发生了改变. 根据上述结果, 对预退火及冷变形处理引起的纳米晶 Al 的结构变化和内耗本质进行了探讨.

关键词: 纳米晶; Al; 内耗

中图分类号: TG111.2; O482 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) S1-0257-04

纳米晶 Al 由于优良的热稳定性及潜在的应用背景, 引起了人们的广泛关注. 由于晶粒细小, 大量的原子处于晶界上, 纳米材料的晶界行为相对粗晶材料可能发生改变. 机械谱技术非常适合于晶界行为的研究, 用机械谱研究纳米材料的工作最早见于纳米晶体 Pd 的报道^[1], 发现纳米晶体 Pd 退火后在 400 K 时的内耗显著降低. Bonetti 等^[2]发现机械合金化制备的纳米晶 Al 在 450 K 附近发生弛豫峰. 由于较大的内应力以及制备过程中不可避免的样品污染等缺陷, 使得内耗测量的结果受到很大的干扰. Sun 等^[3]系统研究了由含氢等离子蒸发结合冷压法得到的无内应力的纳米晶 Al 的力学性能, 发现后期预退火和冷变形处理显著改善纳米晶 Al 的拉伸性能. 为了解纳米晶 Al 特殊界面结构的变化及相关性能的关系, 理解纳米材料变形机制, 本工作系统地研究了无内应力的纳米晶 Al 退火过程的滞弹性响应及结构演化.

1 实 验

实验所用纳米 Al 块体材料是用纯度为 $w(\text{Al}) = 99.85\%$ 的 Al 做原料, 在含 H - Ar 气

氛下等离子蒸发制成的粉料经冷压得到的. 经真空等温预退火 40 min (退火温度范围为 723 ~ 893 K) 后, 进行内耗测量, 样品尺寸约为 $30 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 75 \text{ mm}$. 对 893 K 预退火后的纳米晶 Al 进一步冷轧, 冷轧变形量为 85%, 然后进行内耗测量, 样品的尺寸为 $70 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$. 内耗 Q^{-1} 是通过自动倒扭摆仪扭转振动的自由衰减来测量的. 工作气氛为 100 Pa 的高纯 He, 频率范围为 0.01 ~ 10 Hz, 最大应变幅 $A_e < 10^{-5}$, 温度从室温到 723 K, 恒升温速率 3 K/min. 结构观察采用 JEM 2010 高分辨电镜, 加速电压 200 kV. 样品用高于减薄的方法获得.

2 实验结果

2.1 纳米晶 Al 的滞弹性

预退火温度对于纳米晶时的内耗随温度变化的影响如图 1 所示, 测量频率在室温时约为 1.0 Hz. 当预退火温度较低时, 内耗随温度变化仅表现为单纯指数增加的背景内耗的形式, 见曲线 a. 当预退火温度达到 823 K 时, 内耗随温度变化在指数增加的背景内耗的低温端还出现一个很宽的内耗峰 P_0 (从室温至 660 K 附近), 见曲线

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59971055); 中国科学院金属研究所所长基金资助

收稿日期: 2000-12-30; 作者简介: 陈吉, 男, 博士研究生.

b. 随预退火温度的增加 P_0 峰继续增高至饱和, 见曲线 c、d. 通过对 873 K 预退火处理后的样品的变频测量, 频率变化范围为 0.5 ~ 8.8 Hz, 发现该内耗峰随振动频率的增加, 向高温方向移动, 证实该内耗峰属于热激活性质的弛豫峰. P_0 峰的最大高度近似为 1.0×10^{-2} , 峰温近似为 438 K, 远低于多晶 Al 的经典晶界弛豫峰^[4], 与 Bonetti 等^[2]机械合金化制得的纳米晶 Al 的晶界弛豫峰一致.

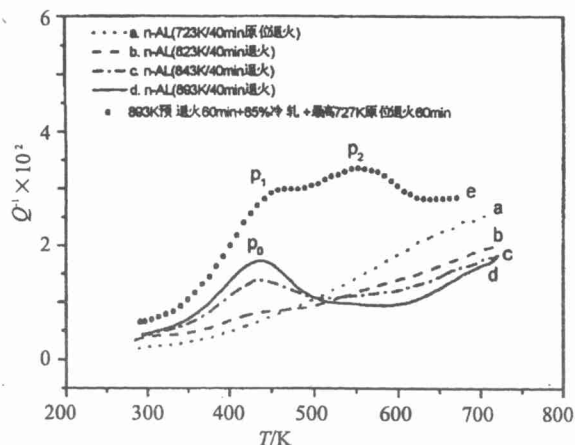


图1 不同预退火温度及变形处理的纳米晶 Al 的内耗随温度变化的曲线

预退火后冷轧变形的纳米晶 Al, 冷变形引进的大量储存能造成材料的背景内耗很高, 测量中采用原位逐次提高退火温度的方法, 即每次从室温开始测量升温过程的内耗, 至某一温度并保温 40 min, 然后炉冷至室温, 重复上述测量升温至更高一档温度. 图 1e 曲线是经过 727 K 保温 60 min 后的结果, 可以看到两个明显的内耗峰 P_1 和 P_2 , 分别位于 456 K 和 552 K 附近, 测量频率在室温时为 1.25 Hz. 其中 P_1 峰的位置与冷压纳米晶 Al 的 P_0 峰大致相当, P_2 峰的峰位与文献中多晶 Al 的晶界峰相当. 由变频测量, 频率变化范围为 0.12 ~ 1.25 Hz, 同样发现这两个峰随振动频率的减小向低温方向移动, 证实都属于热激活性质的弛豫峰.

2.2 纳米晶 Al 的微观结构观察

由原始未退火的大块冷压纳米 Al 的形貌(如图 2a 所示)发现: 晶粒保持原始球状或椭球状纳米 Al 粉的形貌, 晶粒尺寸从几个纳米至几百纳米不等, 统计平均粒径约为 100 nm; 晶粒由一层纳米量级的非晶 Al_2O_3 膜包覆, 晶粒间还存在大量的约为几十纳米量级的孔隙. 图 2b 为

预退火温度为 723 K 的冷压纳米晶 Al 的形貌, 相对于原始未退火的纳米晶从未发生显著的改变, 晶粒仍为球形或椭球形, 未发现明显的晶粒长大; 晶粒间仍由完整的氧化膜边界连接. 图 2c 为预退火温度为 823 K 的冷压纳米晶 Al 的形貌, 晶粒的形状开始向不规则形状过渡; 晶粒间界逐渐变得模糊, 氧化膜开始破碎, 晶粒间空隙含量降低, 整体晶粒尺寸仍在几十纳米量级. 图 2d 为预退火温度为 893 K 的冷压纳米晶 Al 的形貌. 晶粒完全转变为不规则形状, 晶界间氧化膜破裂, 部分晶界由原始粉末的球形氧化物边界转变为完全冶金意义上的 Al-Al 金属键晶界, 晶界间比较致密, 未见明显的晶粒长大, 也未见明显的晶间孔隙的存在. 冷轧变形纳米晶 Al 的内耗样品由于尺寸的限制, TEM 样品制备困难, 未进行 TEM 观察.

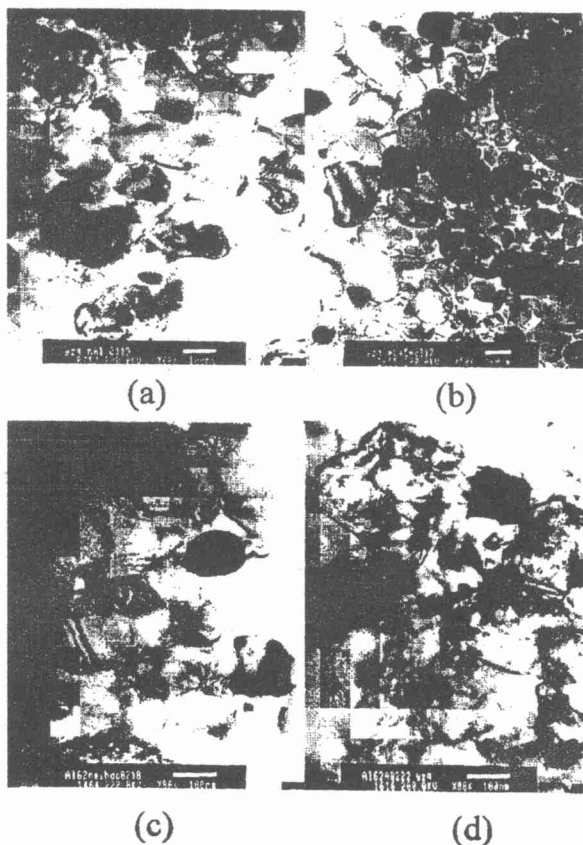


图2 纳米晶 Al 的 TEM 明场形貌的观察

(a) 原始冷压态; (b) 723 K 预退火 40 min;
(c) 823 K 预退火 40 min; (d) 893 K 预退火 40 min

3 讨论

从 TEM 观察和内耗测量可以发现: 当预退火温度较低时, 晶粒保持球状或椭球状, 并且被

一层完整的氧化膜包覆, 晶间存在大量的孔洞, 致密度低, 造成晶粒沿晶界粘滞性滑动能力差, 内耗随温度变化仅表现为单纯指数增加的背景形式. 随预退火温度的增加, 氧化物边界碎化, 材料的扩散能力增强, 晶粒沿晶界粘滞性滑动能力改善. 当预退火温度达到 823 K 时, 原来的 (Al - Al₂O₃ - Al) 边界碎化, 部分形成具有完全金属键的 Al - Al 晶界, 使晶界附近原子的粘滞性滑动能力增强. 由于晶界粘滞性滑动, 内耗随温度的变化除了指数背景之外, 还叠加了一个很宽的内耗峰 P_0 (从室温至 660 K 附近). 随预退火温度的提高, 晶间氧化膜进一步破碎, 甚至消失, 而且晶间孔洞逐渐消失, 纳米晶 Al 的致密度进一步增加, P_0 峰高迅速增加并达到饱和. 正如 TEM 观察显示的, 经过预退火处理的纳米晶 Al, 虽然周围的氧化膜破碎, 甚至消失, 晶粒的形貌发生变化, 但晶粒的尺寸却无明显改变, 仍然是纳米量级, 因此可以认为 P_0 峰是这种量级的晶粒边界粘滞性滑动引起的.

按照标准滞弹性固体的动力学理论^[5], 当弛豫过程属于热激活过程时, 弛豫速率 τ^{-1} 可由 Arrhenius 方程表示为:

$$\tau^{-1} = \nu_0 e^{-H/k} \text{ 或 } \tau = \tau_0 e^{H/kT} \quad (1)$$

其中, T 是绝对温度, ν_0 为频率因子 ($\tau_0 = \nu_0^{-1}$), H 为弛豫过程激活能, k 为 Boltzmann 常数. 内耗在 $\ln \omega \tau = 0$ 时, 达到峰值, 即:

$$\ln \omega \tau_0 + (H/K)(1/T_p) = 0 \quad (2)$$

其中, ω 是角频率 ($\omega = 2\pi f$, f 为振动频率), T_p 为内耗峰值温度.

按照方程 (2) 线性拟合 873 K 预退火处理后的纳米 Al 的变频测量得到的内耗峰温 $1/T_p \times 1000$ 与 $\ln f$ 数据, 如图 3 中直线 a 所示, 得到该峰的激活能 H 为 (1.20 ± 0.05) eV, τ_0 为 10^{-14} s, 激活能介于高纯粗晶 Al 晶格扩散激活能与沿晶界扩散的激活能之间.

晶体的晶界弛豫现象与晶界滑移有关^[6]. 当晶粒尺寸减小时, 体扩散和晶界扩散控制的晶界滑移速率都增加, 但晶界扩散控制的晶界滑移部分逐渐占主导地位. 对于纳米材料, 由于晶粒尺寸极为细小, 晶界的粘滞性滑移过程主要由晶界扩散控制, 这样, 过程的激活能应低于晶格扩散激活能, 弛豫峰相对于粗晶材料向低温方向移动. 晶界扩散控制的晶界滑移机制 (GBS con-

trolled by grain boundary diffusion) 可能是纳米晶 Al 晶界弛豫峰温与粗晶 M 显著不同的本质原因.

对于冷轧并原位退火的纳米晶 Al 试样, 将变频测量的结果经方程 (2) 线性拟合, 也出示在图 3 中. 直线 b 是 P_1 峰的, 激活能 H_1 为 1.22 ± 0.8 eV, τ_{01} 为 10^{-14} s; 直线 c 是 P_2 峰的, 激活能 H_2 为 (1.53 ± 0.16) eV, τ_{02} 为 10^{-18} s.

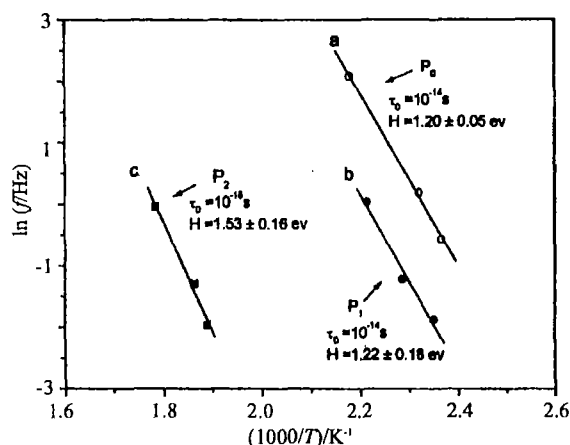


图 3 纳米晶 Al 的内耗峰的变频测量的 $\ln f$ 随 $1/T$ 变化曲线

a: 893 K 预退火 40 min 的 P_0 峰
b, c: 893 K 预退火 60 min + 85% 冷轧 + 最高 727 K 原位退火 60 min 的 P_1 峰、 P_2 峰

P_1 的峰位与 P_0 相同, 而且激活能相当, 可以认为是同一性质的弛豫峰, 主要受晶界扩散控制的晶界滑移机制支配. 而 P_2 峰的峰位与粗晶 Al 的晶界峰相同,

激活能也相当, 这似乎表明, 这两个峰起源于同一机制, 都是受体扩散控制的晶界滑移机制支配. 对于这种情况, 可以这样来理解: 在冷轧变形并原位退火的试样中, 可能在某些局部区域发生了形变再结晶过程, 新晶粒的成核和长大, 造成了与通常粗晶时形变再结晶结构相类似的结构.

材料的纯度, 材料中含有的各种缺陷, 如孔洞含量, 对弛豫峰的移动和降低也有影响. 界面间破碎的氧化膜以及氧化铝颗粒的存在, 降低了 Al 原子沿晶界扩散的能力, 对晶界粘滞性滑动具有很大的阻碍作用, 使得该弛豫峰的激活能高于沿晶界扩散的激活能.

τ_0 的影响因素极其复杂, 而且测量误差很大, 还有待进一步考察, 本文暂不讨论.

4 结 论

通过研究含氢等离子蒸发制备的粉料冷压得到的纳米晶 Al 的滞弹性行为发现: ① $T_{\text{预退火}} < 823 \text{ K}$ 时, 内耗 Q^{-1} 随温度指数增加; $823 \text{ K} \leq T_{\text{预退火}} \leq 893 \text{ K}$ 时, 内耗 Q^{-1} 的温度谱在指数背景上出现分布很宽的弛豫峰 P_0 . 该峰远低于经典的粗晶 Al 的晶界峰; 激活能 H 为 $(1.20 \pm 0.05) \text{ eV}$, 介于粗晶 Al 沿晶界扩散的激活能与晶格扩散激活能之间; ② 893 K 预退火 40 min , 85% 冷轧量变形后 727 K 退火 60 min 的纳米晶时, 内耗 Q^{-1} 随温度的变化表现为双弛豫峰 P_1 、 P_2 . P_1 峰的激活能 H 为 $(1.22 \pm 0.18) \text{ eV}$, P_2 峰的激活能 H 为 $(1.53 \pm 0.16) \text{ eV}$. P_1 峰温和激活能与 P_0 峰温相当, P_2 峰温和激活能与粗晶 Al 晶界峰相当; ③ 晶界扩散控制的晶界滑移可能是

造成纳米晶 Al 的 P_0 、 P_1 弛豫峰温显著降低的本质原因. 体扩散控制的晶界滑移可能是弛豫峰 P_2 的主要机制. 材料的纯度、孔隙含量可以显著改变晶界附近原子的粘滞性滑动能力, 也会影响纳米晶 Al 的晶界弛豫.

参考文献:

- [1] WELLER M, DIEHL J, SCHAEFER H E. *Phil Mag*, 1991, A63:527.
- [2] BONET TI, PASQUINI L, SAMPAOLESI E. *Nanostruct Mater*, 1998, 10:437.
- [3] SUN X K, CONG H T, SUN M, et al. *Metall Mater Trans*, 2000, 31A:1017.
- [4] KE T S. *Phys Rev*, 1947, 71:533.
- [5] NOWICK S, BERRY B S. *Anelastic relaxation in crystalline solids*. New York: Academic Press Inc, 1972.
- [6] 葛庭隧. 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.