

銀、銀-鋁合金及其內氧化銀- 鋁合金的內耗峯*

刘 民 治

(中 国 科 学 院)

提 要

用頻率約为 1 周/秒的扭摆,測量了 99.99% 和 99.95% 两种純銀以及 99.99% 純銀分別加入 0.01%、0.02%、0.05%、0.15%、0.5% 鋁和 99.95% 純銀加入 0.5% 鋁的六种合金的內耗。并且,还比較了三种合金的多晶和其中一种合金的单晶在內氧化前和后,以及經過不同時間的內氧化处理后的內耗变化。

实验的結果表明:(1)99.99% 純銀試样在空气中測量,升温过程中在 130°C 左右出現一个內耗峯,从高温作降温測量这个峯不再明显地出現。(2)99.95% 純銀試样和 99.99% 純銀加有少量鋁的三种合金試样,在空气中作升温測量,都出現两个明显的內耗峯。低温峯出現在 130°C 到 260°C 的范围内,高温峯出現在 380°C 到 430°C 的范围内。这两种內耗峯的高度和巔值温度都随杂质含量的多少而改变。从高温作降温測量,高温峯可以重复出現,而低温峯就不再出現。加入合金元素一方面会引起一个新的高温峯,另一方面它又起着抑制低温峯出現的作用。当鋁含量超过 0.05% (即 0.2 原子%) 时,就只出現一个高温峯。实验的結果指出,低温峯和氧在銀中存在时的状态有关,可能是由于晶界上 Ag_2O 的变化导致晶界結構状态 and 空位的平衡浓度的改变而引起的。高温峯可能是由于富集在晶界或亚晶界处的合金元素,在一定温度的交变应力下向晶粒內扩散和反扩散所引起的。(3)經過內氧化处理后的合金試样,其內耗巔值是随处理時間的增加而减小。这种內耗的变化也是由于晶界处的鋁和氧原子的平衡浓度和界面結構状态受到改变引起的。

一、引 言

近十多年来,人們把难熔的氧化物掺入金属的基体中,以提高金属材料的耐热性。根据已有的一些結果,加入氧化物能大大提高基体的再結晶温度和高温蠕变強度。

为了更多地了解难熔的第二相粒子能够提高金属耐热性的质点強化机制,应当首先探討难熔粒子在晶界上所起的作用,以及它对高温晶界滑动的影响,因为晶界的粘滯性是引起金属高温蠕变的主要原因之一。所以,研究如何控制晶界的粘滯性,对提高金属的耐热性具有一定的实际意义。

用扭摆方法研究晶界的粘滯性滑动是一个簡單而又灵敏的工具^[1],它能清楚地反映阻碍晶界滑动的物質的作用^[2]。因此,我們用它来探討难熔氧化物粒子对于晶界粘滯性滑动的影响,是有一定优点的。

* 1963 年 9 月 9 日收到。

从晶界弛豫所引起内耗这个角度来研究难熔粒子强化高温金属的机制,在文献上还很少看到这方面的报导。最近,只有一篇短文报导了烧结铝的内耗^[3],观察到一个内耗峰,并测出它的弛豫激活能。但是,这篇文章没有涉及难熔粒子对晶界弛豫影响的机制。

本文是研究质点强化金属工作的一部分,是报导银和银-铝合金以及这种合金经过内氧化处理后的内耗的变化,并提出产生这些现象的初步看法。

二、实验过程

我们采用内氧化的方法来制作试样,一方面比较容易,另一方面可以观察氧化物的不同含量对内耗的影响。所谓内氧化,就是合金中的某一种元素远比基体更容易氧化,这种元素在氧化处理过程中,通过氧沿晶界的优先扩散在晶界上(小部分在晶粒内)形成氧化物。同时,还可以选择固溶度较小的易氧化元素,使它大部分聚集在晶界上,在晶界上发生氧化。

我们先后共用了八种试样,其成分如下: (1) 99.99% 纯银; (2)—(6) 99.99% 纯银 + 0.01%、0.02%、0.05%、0.15% 和 0.5% 铝; (7) 99.95% 纯银; (8) 99.95% 纯银 + 0.5% 铝。

将这些原料经过熔化铸锭,均匀化,冷作打丝,最后拉成直径约为一毫米的细丝。试样的长度都是 20 厘米。先将试样在 700°C 的真空炉中 ($\sim 10^{-2}$ 毫米水银柱) 退火 30 分钟,使试样有一定的晶粒大小(晶粒粒度平均是 0.05 毫米)。然后把需要进行内氧化处理的合金试样放置在 650°C 的空气中,分别保温 5、10、15、20 小时,以便造成含有不同数量的 Al_2O_3 的试样。最后,将上述两类制备好了的试样在空气中进行内耗测量。

三、实验结果和分析

1. 低温内耗峰

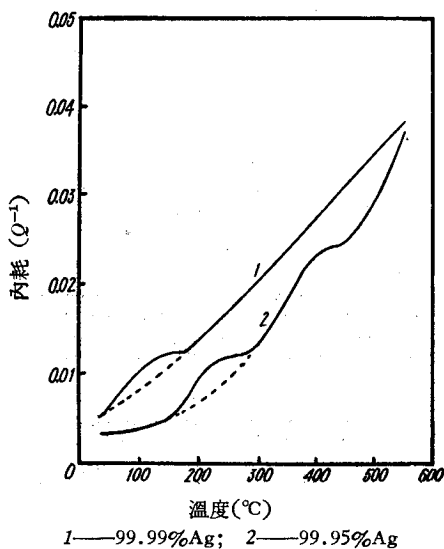


图1 两种纯银试样的内耗

将经过退火处理的 99.99% 纯银多晶试样,在空气中作升温 and 降温的内耗测量。结果,从室温到 570°C 的升温测量中,在 130°C 左右出现一个内耗峰。当从 570°C 到室温作降温测量时,这个峰不再出现,如图 1 的曲线 1。在这种纯银中分别加入少量铝,这个峰的高度和峰值温度便发生改变,同时,还在较高温度出现另一个内耗峰,这个高温峰在升温 and 降温测量时都出现(详细情况将在第 2 节中报导)。当加入的铝超过 0.05% (0.2 原子%) 时,低温峰不再出现,如图 2 曲线 5、6。在 99.95% 纯银中,升温测量也出现两个内耗峰,低温峰的峰值温度约为 260°C,高温峰的约为 430°C,如图 1 曲线 2。所有观察到的低温内耗峰的一个共同特点是升温测量时出现而降温测量时不出现。Pearson 和 Rotherham^[4] 在他们的银及

銀合金的內耗測量中,並沒有观察到这种現象。

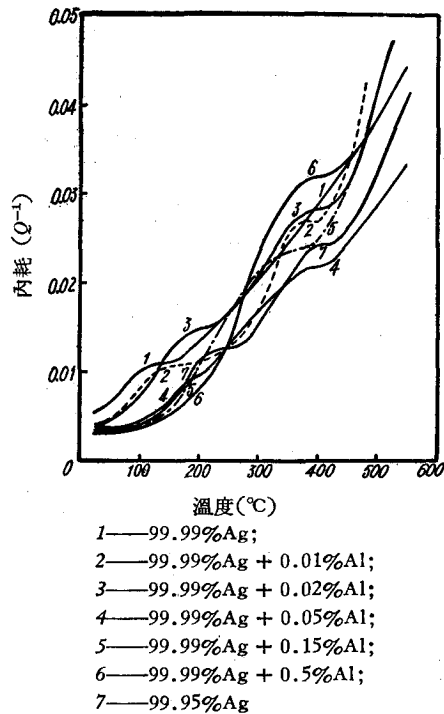


图2 两种纯銀与五种銀-鋁合金的內耗

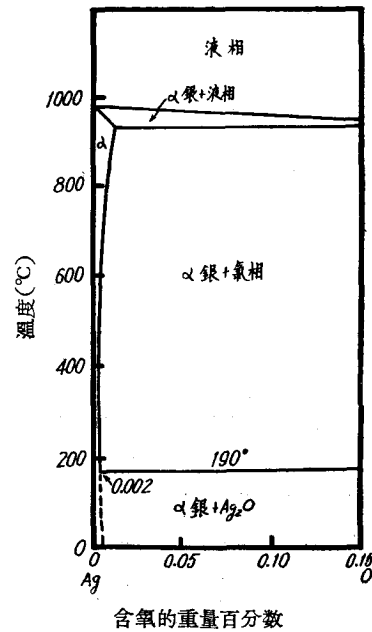


图3 銀-氧相图

既然升、降温測量所引起的內耗不同,則銀中必然存在着一种随温度而改变其状态的物質。我們从銀的二元相图查出,只有氧在銀中有这种随温度改变而作不可逆变化的可能。从 Ag-O 相图可以看出^[5],当銀中的含氧量超过 0.002% 时,在 190°C 以下氧是以 Ag₂O 的形式出現,如图 3 所示。这种氧化物在 190°C 就开始分解,由 $\alpha\text{-Ag} + \text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \alpha\text{-Ag} + \text{O}$,但要到 400°C Ag₂O 才会全部分解^[6]。当温度下降到 190°C 以下时,它又才重新形成 Ag₂O。同时,氧在銀中的溶解度其室温的比 200°C 的大,400°C 的溶解度是最小^[6]。根据这些事实,上述的低温峯只在升温測量中出現,而在从高温向下的降温測量中不出現的現象,很可能与 Ag₂O 在銀中随温度的变化有关。

如果以上的推論是正确的,那么这个低温峯出現与否应该和測量时的起点温度有密切关系。为此,我們进行了不同起点的升温 and 降温測量。

(1) 以 99.95% 純銀試样从室温到 390°C 作升温 and 降温的反复測量。結果如图 4 曲綫 1 所示。在此温度范围内,無論升温 or 降温都出現低温峯。

(2) 从室温快速升温到 350°C,然后作降温測量,結果与图 4 的曲綫 1 类似。

(3) 先作从室温到 390°C 的升温測量(如图 4 曲綫 1),随后把温度升高到 570°C 然后降温,再作从 350°C 到 220°C 的降温測量以及从 220°C 到 350°C 的升温測量,如图 4 曲綫 2,都不出現內耗峯。

(4) 从 570°C 降温到 180°C,作 180°C 到 350°C 的升温測量,如图 4 曲綫 3,有內耗峯的迹象。

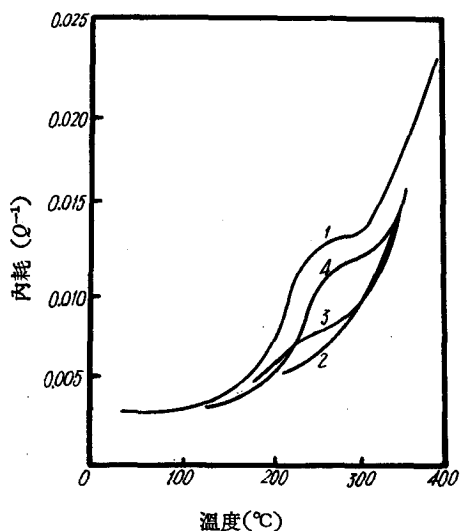


图4 99.95%纯银从不同起点温度测得的内耗(说明见正文)

高。因此,无论降温或升温测量都不出现低温峰。(iii)虽然也从同样高的温度(570°C)先后两次分别降温到180°C、120°C,再作从这些温度到350°C的升温测量,又都分别测出低温内耗峰,尽管180°C升温测出的峰还不十分明显。峰的高度是随测量的起点温度相距190°C的远近而变,相距愈远,峰的高度就愈高。最后一次从室温测的内耗曲线和开始一次由室温测的相同。上述这些现象,可以根据测量时的起点温度距 Ag_2O 的合成温度(190°C)远近所生成 Ag_2O 数量的不同来说明。相距的温度差愈大,氧溶解得愈多,生成 Ag_2O 也愈多,晶界上的空位也愈多。因此,内耗峰峰值也高。反之就低。

这里应当指出,这个低温内耗峰与 Ag_2O 的有无和数量多少有密切关系,但这个峰并不是由于 Ag_2O 与银之间的相界面所引起的。因为我们曾用应变退火法将99.99%纯银做成单晶或竹节晶的试样,在空气中测量却得不到这样的低温峰,如图5所示。如果是 Ag_2O 与Ag之间的相界面内耗峰,单晶也应该出现。所以,这个峰也是与晶界有关的。关于这个内耗峰的机制留待下面讨论。

我们还应当指出,这个低温内耗峰也受合金元素的影响,如图1、2所示。

纯银中含合金元素的多少,可以改变峰的高度和峰值温度,但不能消除这种内耗“迴线”现象(图1)。加入合金元素就使低温峰向高温移动,同时,随着合金元素含量的增加又使低温峰高度减小,达到某一含量就使这个峰完全被抑制。在Weinig和Machlin^[7]的工作中,铜中的铝或硅含量超过0.06% (0.10原子%)或0.04% (0.10原子%),低温峰就被抑

(5)从570°C降温到120°C,作120°C到350°C的升温测量,如图4曲线4,有明显的内耗峰。

(6)从570°C降温到室温,作室温到350°C的升温测量,结果与图4的曲线1相同。

从以上结果可以看出:(i)在从室温到390°C的温度范围内,无论在升温的或降温的测量过程中,低温峰总是出现的。对于(1),(2),(3)号试样,也是如此。因为,在这个温度范围内, Ag_2O 还没有全部分解,所以这个峰在升温 and 降温中都始终出现。(ii)从570°C降温,在350°C到220°C的降温测量和由220°C到350°C的升温测量,低温峰就不出现。这是由于从400°C以上降温, Ag_2O 已经全部分解,虽然降温到220°C,但是还比它的合成温度(190°C)

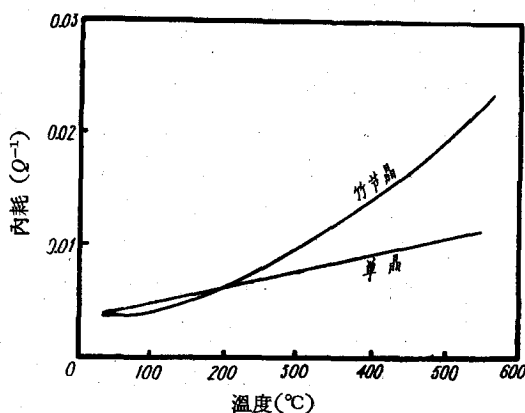


图5 99.99%纯银单晶和竹节晶的内耗

制了。我们的结果是铝含量超过 0.05% (0.2 原子%) 就不出现低温峰。

2. 高温内耗峰

如图 2 所示, 加入合金元素会在较高的温度范围内引起一个新的内耗峰。由于 99.99% 纯银在高温并不出现这个内耗峰(图 1), 所以这个内耗峰显然与溶质有关。在前人的工作中也曾观察到这种类型的内耗峰^[4,7]。

加入不同数量的铝对高温峰的影响, 表现为随着铝含量的增加, 峰值温度趋向增高, 峰值高度是由大到小再从小到大。这与 Weinig 和 Machlin^[7] 的结果是一致的。

Weinig 和 Machlin^[7] 认为, 引起这种内耗峰的机制是由于溶质原子吸附在晶界上, 从而改变了晶界的高温弛豫过程。但是, 我们曾用形变退火法把含铝 0.15% 的合金作成单晶试样, 在空气中测内耗, 在 400°C 附近也得到一个内耗峰, 如图 6 所示。它的峰值温度比同样成分的多晶试样稍高, 所不同者, 只是在各个温度的内耗值都比多晶的小。

Marsh 和 Hall^[8] 在 99.98% 的金单晶体测量中, 也观察到一个内耗峰, 它的峰值温度和纯度相同的多晶一致, 只不过在各个温度的内耗值都比多晶的小。虽然, 作者们并没有说明这种内耗峰的机制, 但若用 Weinig 和 Machlin^[7] 的看法来说明, 也是成问题的。

3. 银-铝合金内氧化过程中高温峰的变化

我们将三种合金 (99.99% Ag + 0.15% Al, + 0.5% Al, 99.95% Ag + 0.5% Al) 的多晶试样和其中一种合金 (99.99% Ag + 0.15% Al) 的单晶试样, 分别经过不同时间的内氧化处理, 然后测内耗。所得结果可以用图 7、8 作代表, 内耗都是随处理时间的增加而减

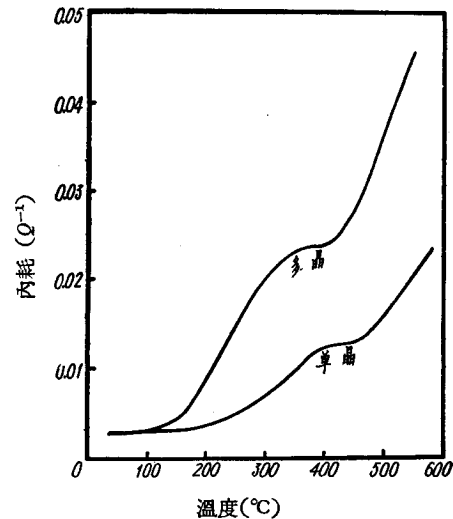
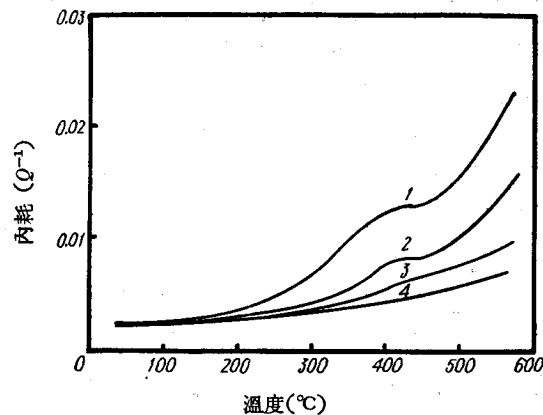


图 6 99.99% 纯银加入 0.15% 铝的合金多晶和单晶的内耗



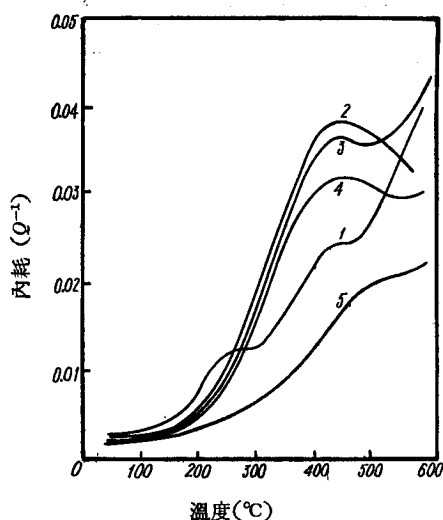
1——未内氧化; 2——内氧化 5 小时; 3——内氧化 9.5 小时; 4——内氧化 15 小时

图 7 含 0.15% 铝的合金单晶经不同时间内氧化处理的内耗

小,最后,内耗峰消逝.

从图 7、8 所示的结果可以看出:内耗随内氧化处理时间的增长而减小,充分处理后内耗峰消逝,无论多晶或单晶都是如此.

四、讨 论



- 1—99.95%Ag;
2—99.95%Ag + 0.5%Al 未内氧化;
3—同一试样内氧化 5 小时;
4—同一试样内氧化 10 小时;
5—同一试样内氧化 15 小时

图 8 99.95%Ag + 0.5%Al 多晶经不同时间内氧化处理的内耗

1. 关于低温内耗峰

银在室温下,氧的溶解度最大^[6],晶界上的 Ag_2O 、氧和空位也都达到最大平衡值.在 Ag_2O 未全部分解前,周期性形变使空位在晶界上的浓度也作周期性的变化.当空位进入晶界或离开晶界跟踪不上周期性形变时,试样状态的变化过程将是不平衡的,这就引起弹性能的消耗.由于试样状态的变化过程是在室温到 $400^\circ C$ 以下的温度范围内,降温的每个温度的不平衡状态和升温的同一温度的不平衡状态基本上是一致的.因此,降温的内耗和升温的相同.但是,从高于 $400^\circ C$ 作降温测量时,由于 Ag_2O 已经全部分解,氧在晶粒内的溶解度很小^[6],故氧的绝大部分都留在晶界上,使晶界上的氧大大超过平衡值,从而把晶界上的空位排挤出去.因此,周期形变引不起相应的空位浓度在晶界上的进、出,故不再出现内耗峰.一旦 Ag_2O 形成,晶界上的氧和空位又处于平衡值,在周期性形变下,又会因空位引起一个极大的弹性能消耗,而出现原有的内耗峰.

银和银合金的低温峰,仍然是一种晶界内耗峰.因为纯银单晶或银合金单晶都不出现低温峰(图 5、图 6),这种内耗峰可能是由于晶界上的空位在周期性形变下离开或进入晶界的运动滞后所引起的.从高温降温测量不出现原有的内耗峰,可能是由于 Ag_2O 的分

在不纯的金属中,除了基体金属的晶界弛豫引起一个内耗峰外,在较高的温度范围内,还会出现第二个内耗峰.引起这种峰的机制,以往只有一些粗略的说法^[7].最近,Шмагов 和 Гринь^[9]认为,由于溶质处在晶界上的畸变能比在晶粒内的低,因而晶界上的溶质浓度高.基于这个原因,能量上有利的部分溶质原子向晶界扩散,试样受弹性形变就会改变畸变能的大小,从而就会促进或阻碍溶质原子在晶界上的集中.因此,在周期性形变时,溶质原子在晶界上的浓度应该作周期性地变化.当形变足够快时,晶界上溶质浓度的变化来不及跟踪形变的变化,试样状态变化的过程将是不平衡的,这就引起弹性能的消耗,即引起这种频率下的内耗.

至于在纯金属中的晶界内耗,他们^[10]认为是空位起了上述杂质的作用.由于晶界上空位浓度变化的过程落后于应变的变化,从而引起内耗.

我们就根据这两种机制的概念来说明上述实验的一些现象.

解,氧把空位排挤出晶界从而不引起内耗。

随着溶质浓度的增高,上述实验一般的趋势是低温峰的高度随之降低,而与此相联系的弛豫激活能却随之增大。这与前人的结果也是大体上一致的^[4,7]。这些特征显然是与溶质原子在晶界上的富集有关。在这样条件下,晶界上的空位的浓度必然减小,因为它们的位置一部分被溶质原子所占据,因而使内耗峰降低。当晶界上的溶质原子增加到一相当大的数量时,排挤了晶界上的空位,不再有空位引起的弛豫,就可以使这个峰消逝。

2. 关于高温内耗峰

引起这个峰的机制,我们也引用上述同一机制来说明。由于在合金中,溶质原子吸附在界面(晶界或亚晶界)上,在周期应力作用下,溶质原子进入界面或离开界面是跟踪不上形变的变化,从而发生内耗。由于金属溶质原子的扩散激活能比非金属的大,所以这个内耗峰都发生在较高的温度。

随着溶质浓度的增加,高温峰的高度是由大而小再由小到大,这种现象 Weinig 和 Machlin^[7]已在铜中加铝时观察到。这种特征可以这样来理解:开始加入微量溶质时,富集在晶界中的溶质原子不多,晶界上空位被溶质原子排挤出去的也不多,溶质原子出入晶界较易,故峰的高度大。随着溶质含量的增加,晶界上的溶质原子增多,被排挤出晶界的空位也多,于是溶质原子进出晶界较难,故峰的高度减小。溶质含量继续增加,可能由于已出现较大的溶质团(颗粒),所以又相当于溶质含量较少的情形,因此,峰的高度又增大。

在含 0.15% Al 的合金单晶中,也出现这种高温峰。众所周知,不纯的金属生成单晶体时,往往在晶体中形成亚晶界,这种亚晶界就是位错墙类型的小角晶界。我们通过金相的观察,证实了我们所用的单晶试样确有亚晶界存在。因此,我们认为合金单晶的内耗峰是通过亚晶界引起的,产生内耗峰的机制与上述多晶的类似。但是,由于溶质原子“进、出”小角度晶界比进出大角晶界更难,所以同样成分的单晶比多晶的内耗峰高度更低。

3. 关于银-铝合金内氧化过程中高温峰的变化

银-铝合金经内氧化后,由于界面(晶界或亚晶界)上的一部分铝原子被优先氧化,因此,Al₂O₃使未氧化的铝原子进出界面较困难,结果使内耗曲线整个降低。

随着内氧化处理时间的增长,界面上的 Al₂O₃随之增多,使内耗进一步下降,当充分内氧化后,界面上的铝原子都变成 Al₂O₃,不再有界面上的铝原子所引起的弛豫,从而使内耗峰消逝。

葛庭燧教授曾对本工作给予很多帮助和提出许多宝贵的意见,孔庆平同志参加了讨论,张天宜同志协助实验工作,谨此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Kè T. S. (葛庭燧), *Phys. Rev.*, **71** (1947), 533.
- [2] Kè T. S. (葛庭燧), *J. Appl. Phys.*, **20** (1949), 1226.
- [3] Ansell, G. S. and Arnold, P. E., *Trans. AIME.*, **221** (1961), 206.
- [4] Pearson, S. and Rotherham, L., *Trans. AIME.*, **206** (1956), 894.
- [5] Hansen, M. and Anderks, K., *Constitution of Binary Alloys* (McGraw-Hill, 1958), pp. 37—39.
- [6] Steacie, E. W. R. and Johnson, F. M. G., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **112** (1926), 542; *Z. Metallkunde*, **21** (1929), 43.

- [7] Weinig, S. and Machlin, E. S., *Trans. AIME.*, 209 (1957), 32.
[8] Marsh, D. R. and Hall, L. D., *Trans. AIME.*, 197 (1953), 937.
[9] Шматов, В. Т. и Гринь, А. В., *ФММ*, 8 (1959), 829.
[10] Шматов, В. Т. и Гринь, А. В., *ФММ*, 12 (1961), 600.

INTERNAL FRICTION PEAKS IN PURE SILVER, SILVER-ALUMINIUM ALLOYS AND INTERNAL OXIDIZED SILVER-ALUMINIUM ALLOYS

LIU MIN-CHIH
(*Academia Sinica*)

ABSTRACT

Internal friction peaks in two types of pure silver and six types of silver alloys were investigated with a torsion pendulum of about 1 cps. Comparisons were made on the variations of internal friction of both single and polycrystalline specimens of different compositions before and after different degrees of internal oxidation.

Experimental results show: (1) The peak temperature of high purity silver (99.99%) appeared at about 130°C when internal friction was measured in air in the course of heating, but the peak disappeared when measurements were taken in a reverse course (i.e. during cooling) from a temperature of ~400°C or above. (2) To all specimens of lower purity (99.95% Ag) and the three types of silver alloys, two peaks, one at 130°—260°C and another at 380—430°C, have been observed in the course of heating. The height and the position (temperature) of both peaks depend on the concentration of impurities. When measurements were taken in the course of cooling, the low temperature peak, resembling that in high purity specimens, also disappeared; but the high temperature peak remained unaffected. The effect of alloy elements seems to give rise to the high temperature peak, and simultaneously to suppress the occurrence of the low temperature peak. At Al concentrations in excess of 0.05% (0.2 at. %) only the high temperature peak was observed. (3) After internal oxidation treatments the peak heights of alloy specimens decreased with increasing time of treatment.