

内耗数据的非线性拟合及其在 纯铝竹节晶界弛豫中的应用*

袁立曦 方前锋

(中国科学院固体物理研究所内耗与固体缺陷开放研究实验室, 合肥 230031)

摘 要 根据 Bevington 方法编写了一个可以同时拟合一条由指数型背景和最多 6 个弛豫时间具有对数正态分布的内耗峰组成的内耗温度曲线的计算机程序. 以此方法为基础, 定量分析了纯 Al 竹节晶界内耗峰的弛豫参数. 结果表明, 峰温从 535 K 降至 465 K 时, 弛豫强度约降低 10%, 模量弛豫的变化约为 4%. 弛豫强度随着峰温的降低而有所减少.

关键词 内耗, 非线性拟合, 弛豫强度, 纯铝, 晶界弛豫

中图分类号 TG115.24, TG146.2

NONLINEAR FITTING OF THE INTERNAL FRICTION DATA AND ITS APPLICATION ON THE BAMBOO GRAIN BOUNDARY RELAXATION IN PURE Al

YUAN Lixi, FANG Qianfeng

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

Correspondent: FANG Qianfeng, professor, E-mail: qffang@issp.hfcas.ac.cn

Manuscript received 1998-01-14, in revised form 1998-04-02

ABSTRACT A non-linear fitting program based on Bevington method is designed to fit the internal friction temperature spectrum. A spectrum consisting of utmost six peaks with a lognormal distribution in relaxation time and an exponential background could be fitted by the program. Upon this program, the relaxation parameters of bamboo grain boundary peak in pure Al are analyzed quantitatively. It shows that the relaxation strength decreases with the descending of peak temperature.

KEY WORDS internal friction, nonlinear fitting, relaxation strength, pure Al, grain boundary relaxation

最近, 关于背景内耗的扣除和重迭的内耗峰的分解出现了商业化的分峰程序 (如 Jandel 峰拟合程序, 其应用见文献 [1]), 但它仅适用于内耗峰为单一弛豫时间的情形且不能同时进行分峰和扣除背景. 由于竹节晶界内耗峰的宽度大于单一 Debye 型内耗峰以及叠加一个指数型的高温背景, 使得其峰温和弛豫强度的精确测量变得非常困难 (因为弛豫强度与峰高和峰宽都有关系). 近年来, 晶界结构在高温下稳定性问题的争论焦点在于: 晶界在远低于金属熔点 T_m 的温度, 晶界结构是否发生了变化 (局部无序). 由于晶界结构与晶界内耗峰的弛豫强度有密切的关系, 因此有必要对晶界的弛豫强度进行定量分析.

* 国家自然科学基金资助项目 59601008

收到初稿日期: 1998-01-14, 收到修改稿日期: 1998-04-02

本文根据 Bevington^[2] 的方法编写了一个非线性拟合程序, 可以拟合一条由指数型背景和最多至 6 个弛豫时间具有对数正态分布的内耗峰组成的内耗温度曲线, 并将该程序应用于竹节晶界弛豫的分析中, 准确地获得了弛豫强度和峰温, 证实了内耗峰的弛豫强度与温度的关系。

1 内耗数据的非线性拟合方法

为了对内耗温度曲线进行拟合, 必须知道内耗峰函数以及背景内耗与温度的函数关系式。背景内耗 Q_B^{-1} 与温度 T 的关系被认为具有指数形式

$$Q_B^{-1}(T) = a + b \exp(c/T) \quad (1)$$

式中, a, b, c 是与温度无关的待定常数。 b 与频率有关, 在自由衰减法测量的内耗 - 温度曲线上, 在背景区域频率变化缓慢, b 可近似看作常数。假定一条内耗温度曲线可以分解为几个弛豫时间具有对数正态分布的内耗峰和由式 (1) 表示的背景, 并假设内耗峰可以线性迭加, 则内耗与温度的理论函数关系可写为^[3]

$$Q^{-1}(T) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sum_i \Delta_i \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-w^2) \operatorname{sech}(x_i + \beta_i w) dw + Q_B^{-1}(T) \quad (2)$$

式中, $x_i = \ln(2\pi f \tau_{m_i})$, f 是测量频率, τ_{m_i} 是第 i 个弛豫过程的最可几弛豫时间, 它和温度的关系一般也满足 Arrhenius 关系 ($\tau_{m_i} = \tau_{m_{i0}} \exp(E_{m_i}/kT)$); w 是积分变量; β_i , E_{m_i} 和 Δ_i 分别是第 i 个弛豫过程的 Gauss 分布参数、最可几激活能和弛豫强度因子。

把式 (2) 的函数简写为: $Q^{-1}(T, \omega, A)$ 。其中, $\omega = 2\pi f$, 为振动角频率; $A = \{A_1, \dots, A_N\}$ 是待定的常数数组。如果用式 (2) 去拟合一组内耗数据: $\{T_k, \omega_k, Q_k^{-1}\}$, 适当地选择 A , 使得目标函数 χ^2 达到极小值 (最小二乘法)

$$\chi^2(A) = \sum_k \left[Q_k^{-1} - Q^{-1}(T_k, \omega_k, A) \right]^2 \quad (3)$$

这要求解非线性方程组

$$\frac{\partial \chi^2(A)}{\partial A_j} = \sum_k \left\{ \left[Q_k^{-1} - Q^{-1}(T_k, \omega_k, A) \right] \frac{\partial Q^{-1}(T_k, \omega_k, A)}{\partial A_j} \right\} = 0 \quad (4)$$

可采用迭代法求解, 在给定的初值 A 下, 通过线性化处理后可得到求解增量 ΔA 的方程:

$\sum_j \alpha_{ij} \Delta A_j = \beta_i (i=1, 2, 3 \dots N)$, 其中

$$\alpha_{ij} = \sum_k \frac{\partial Q^{-1}(T_k, \omega_k, A)}{\partial A_i} \frac{\partial Q^{-1}(T_k, \omega_k, A)}{\partial A_j} (1 + \lambda \delta_{ij}) \quad (5)$$

$$\beta_i = \sum_k \left[Q_k^{-1} - Q^{-1}(T_k, \omega_k, A) \right] \frac{\partial Q^{-1}(T_k, \omega_k, A)}{\partial A_i} \quad (6)$$

而 λ 是一适当选择的常数。当 $i=j$ 时, $\delta_{ij}=1$; 当 $i \neq j$ 时, $\delta_{ij}=0$ 。

为使迭代更快地收敛, 采用以下步骤: (1) 设开始时 $\lambda=0.001$, 并计算初值 A 时的 $\chi^2(A)$; (2) 在此 λ 值下计算 ΔA 和 $\chi^2(A + \Delta A)$; (3) 如果 $\chi^2(A + \Delta A) > \chi^2(A)$, 增加 λ (10 倍), 重复步骤 (2); (4) 如果 $\chi^2(A + \Delta A) < \chi^2(A)$, 减小 λ (1/10), 并将 $A' = A + \Delta A$ 作为新的初值, 用 A' 代替 A 重复步骤 (2), 直至 $\chi^2(A')$ 小于某一设定的小正数。

为提高计算速度,在程序设计时将单个内耗峰的表达式及其对3个参数(弛豫强度因子、分布参数以及最可几弛豫时间)的导数在一组分立参数下进行数值计算后存入一个数据文件,由程序调用.在调用时程序根据实际的参数按内插方法给出较准确的值.这样,如果计算内耗的表达式改变,只需修改此数据文件而不必修改源程序.

在拟合过程中,激活能和分布参数在一定程度上可以互相补偿.即它们的数值变化都会使峰宽发生变化,其作用的差别在于峰尾处的形状.而此处的内耗数据较小,受背景内耗影响大,所以有可能出现激活能偏大或偏小的情形.此时,应保证激活能的值具有物理意义,如使激活能等于由温频移动法测量出来的值^[4],或先固定某些参数的值而拟合其它参数后再拟合全部参数.该拟合程序已成功地应用于包含3个内耗峰的温度内耗曲线的拟合^[4,5].

2 竹节晶界弛豫中的应用

内耗等于损耗模量 $M_2(\omega\tau)$ 与储存模量 $M_1(\omega\tau)$ 的比值, τ 是弛豫时间.在内耗较大的情形下,内耗没有可加性,而 M_2 和 M_1 具有可加性.此时,前节所述的拟合方法中的内耗参量应换为 M_2 .采用受迫振动法测出一完全退火的 99.999% 纯铝竹节晶试样在 5 个不同频率下 M_2 和 M_1 与温度 T 的关系曲线(图 1).

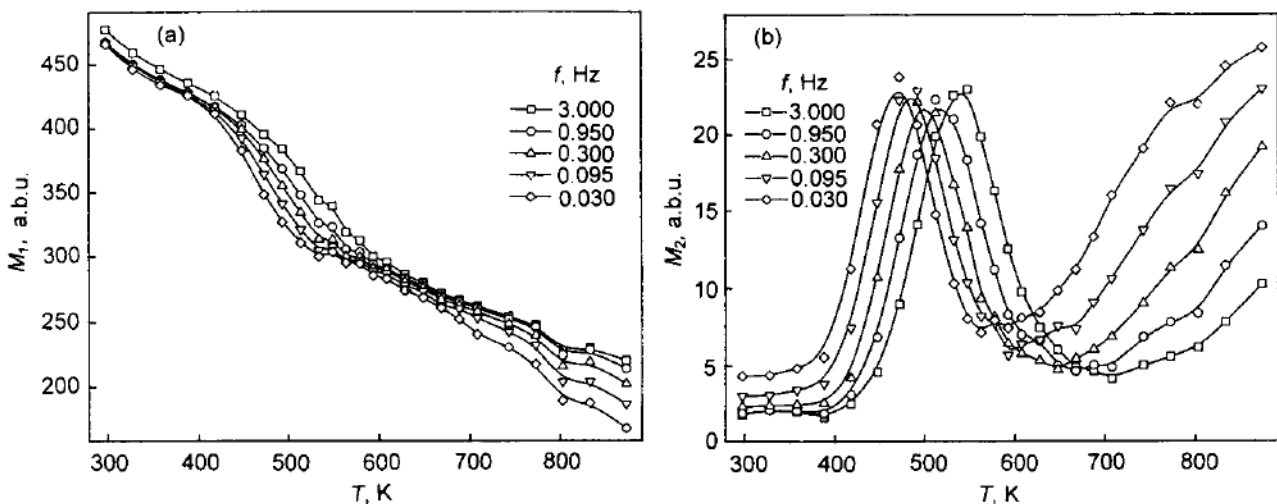


图 1 储存模量和损耗模量的温度谱

Fig.1 Curves of storage modulus (a) and dissipation modulus (b) vs temperature

假设弛豫时间服从对数正态分布,损耗模量可写成 $M_2(T) = M_{2,gb}(T) + M_{2,b}(T)$, 其中 $M_{2,b}(T)$ 为背景并假设其服从指数变化规律如式(1)所示, $M_{2,gb}(T)$ 是竹节晶晶界弛豫引起的,即

$$M_{2,gb}(T) = \frac{\delta M}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-w^2} \operatorname{sech}(x + \beta w) dw \quad (7)$$

式中, δM 是模量弛豫; $x = \ln(2\pi f\tau_m)$, $\tau_m = \tau_{0m} \exp(E_m/kT)$, 而 τ_{0m} 和 E_m 分别是最可几弛豫时间的指数前因子和最可几激活能.式(7)所表示的损耗模量的形式是式(2)的一个特例.此时,由于频率是固定的, b 是常数,采用上节所给出的拟合方法对图 1 中的损耗模量 M_2 的数据进行拟合,结果见图 2.从图可以看出,拟合结果与实验符合得很好.用变频方法可得: $E_m = 1.4$ eV, $\tau_{0m} = 3 \times 10^{-14}$ s. 拟合后得到的不同频率下的峰高(或 δM)、峰温 T_p 和 β 值列于

表 1. 可见, 不同峰温下的分布参数和峰高是不同的, 且峰高 (或 δM) 并不随峰温的降低而单调减小, δM 远大于峰高.

弛豫强度 $\Delta = \delta M/M_r = \delta M/(M_u - \delta M)$. 其中, M_u 是未弛豫模量, M_r 是完全弛豫模量. 而当弛豫时间服从对数正态分布时, M_u 可表示为

$$M_u = M_1 + \frac{\delta M}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-w^2}}{1 + e^{2(x+\beta w)}} dw \quad (8)$$

式中, x 和 β 的意义同前. 式 (8) 右边第一部分的 M_1 是实验测得的储存模量; 第二部分的积分为模量亏损, 可由从损耗模量计算出来的参数利用计算机数值计算获得. 二者相加即可获得未弛豫模量 M_u 与温度 T 的关系 (图 3). 从图可见, 在晶界弛豫温区, 未弛豫模量 M_u 基本随温度呈线性下降. 从 M_u 与温度 T 的曲线上找出损耗模量的峰温 T_p 所对应的 $M_u(T_p)$, 然后计算完全弛豫模量 M_r , 最后得出不同峰温时竹节晶界内耗峰的弛豫强度 Δ , 结果亦见表 1. 从表可以看出, Δ 随 T_p 的降低而有所下降.

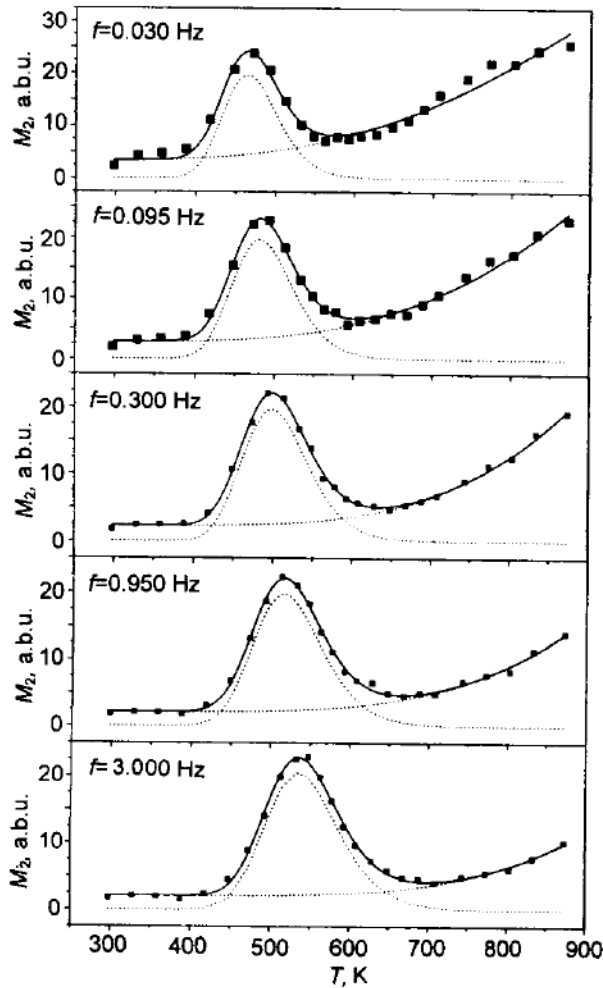


图 2 损耗模量温度谱的拟合

Fig.2 Fitting of the temperature spectrum of the dissipation modulus

- experimental data
- ... grain boundary relaxation and high temperature background
- the sum of the fitting

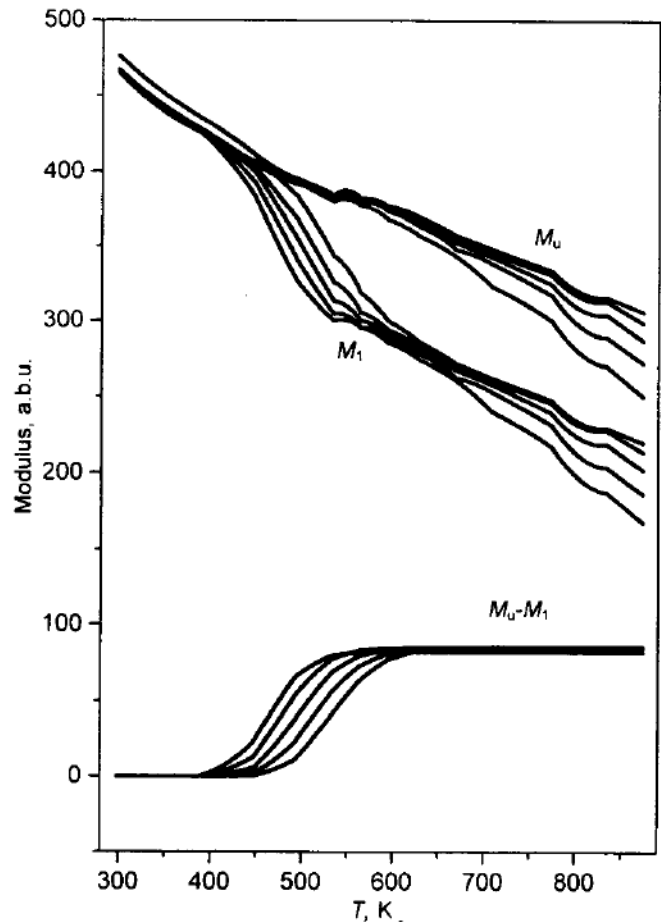


图 3 储存模量 (M_1)、模量亏损 ($M_u - M_1$)、未弛豫模量 (M_u) 与温度 T 的关系曲线

Fig.3 The curves of storage modulus (M_1), modulus relaxation ($M_u - M_1$) and un-relaxed modulus (M_u) vs temperature

表 1 竹节晶界内耗峰的弛豫参数

Table 1 Relaxation parameter of the bamboo grain boundary peak

Frequency Hz	T_p K	β	Maximum of M_2	δM	M_r	Δ
3.000	535.08	3.07	20.54	85.86	301.1	0.285
0.950	515.63	3.19	19.72	84.79	302.2	0.281
0.300	497.66	3.21	19.64	84.81	307.2	0.276
0.095	480.84	3.21	19.75	85.26	311.7	0.273
0.030	464.79	3.07	19.71	82.46	318.5	0.259

3 结 论

提出了一种对若干个弛豫时间服从对数正态分布的内耗峰并叠加一定函数形式的背景内耗进行拟合的程序. 将此程序应用到竹节晶界弛豫的定量分析中, 计算出竹节晶界弛豫强度随峰温的变化. 结果表明, 当峰温从 535 K 变化到 465 K 时, 弛豫强度降低约 10%, 模量弛豫 (δM) 的变化约为 4%. 用内耗峰的峰高来表征弛豫强度, 只适用于单一弛豫时间的特例 (峰高为弛豫强度的一半), 而当弛豫时间存在一个分布时, 弛豫强度不仅与内耗峰的峰高, 而且与内耗峰的峰宽有关. 利用本文所提出的方法, 可以较为准确地计算出当弛豫时间有一定分布时的弛豫强度. 对程序进行适当的修改, 即可对任何可以数值计算出的背景和内耗峰的函数形式进行拟合.

参 考 文 献

- 1 Gradini C R, Capelli M R, Florêcio O, Tejima H, Jordão J A R. *J Phys Colloq*, 1996; 6(C8): 119
- 2 Bevington P R. *Data Reduction and Error Analysis for Physical Sciences*. New York: McGraw-Hill, 1969: 235
- 3 Nowick A S, Berry B S. *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*. New York: Academic Press, 1972: 94
- 4 方前锋. 金属学报, 1996; 32: 565
(Fang Q F. *Acta Metall Sin*, 1996; 32: 565)
- 5 Yuan L X, Kê T S. *Philos Mag*, 1997; 70A: 107