

纳米压痕技术检测残余应力

王海斗 朱丽娜 徐滨士 编著



科学出版社

纳米压痕技术检测残余应力

王海斗 朱丽娜 徐滨士 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

全书共5章,在系统归纳材料表面残余应力的形成机理及其测量技术的原理和缺陷的基础上,重点介绍了先进的纳米压痕测量技术,深入阐述了不同计算模型的测量原理、适用范围及缺陷,并系统总结了不同模型在残余应力检测中的实际应用。本书涉及面广、应用面宽,对研究表面残余应力的实际问题具有较强的指导作用。

本书可供从事机械、材料、力学,以及表面工程、再制造工程等学科方向教学、科研和生产的相关人员参考阅读,也可作为高等院校相关专业研究生和高年级本科生的专业教材。

图书在版编目(CIP)数据

纳米压痕技术检测残余应力/王海斗,朱丽娜,徐滨士编著. —北京:科学出版社,2016

ISBN 978-7-03-048781-0

I. ①纳… II. ①王… ②朱… ③徐… III. ①纳米技术-压痕-检测-残余应力-研究 IV. ①TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 131868 号

责任编辑:裴 育 / 责任校对:桂伟利

责任印制:张 倩 / 封面设计:蓝正设计

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新科印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016年6月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2016年6月第一次印刷 印张:12 3/4

字数:257 000

定价:75.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

机械零部件在制造加工和使用过程中,都无法避免残余应力的产生;再制造的表面涂层在成形过程中,也会产生残余应力。残余应力对零部件的疲劳强度、应力腐蚀、形状精度等均有重大的影响,因此精确测量残余应力的分布、调整残余应力的分布、减小或消除残余应力的不利影响具有重要的科学意义。

由于残余应力的成因极其复杂,至今尚未找到成熟可靠的理论和方法来分析和计算残余应力,残余应力的测量方法和测试技术一直是国内外工程界最为热门的研究方向之一。虽然目前存在各种不同的测量技术和方法,如 X 射线衍射法、曲率法、钻孔法、拉曼光谱法、磁性法等,且都取得了不同程度的良好效果,但均因存在技术自身的短板或缺陷,而在残余应力值的微纳精确测量方面尚未取得突破。纳米压痕技术以其快速、方便、准确、无损等优点,已广泛应用于不同种类材料的力学性能测量上。因此,应用纳米压痕技术测量和评价材料表面的残余应力必将对各种工程技术和机械系统的发展起到巨大的推动作用,发展和完善纳米压痕检测技术和方法为评估零部件的使用性能和寿命提供强有力的技术支撑。

本书紧密围绕机械零件、金属材料及涂层薄膜表面的残余应力检测,对现有的纳米压痕检测残余应力的理论模型进行全面深入的阐述和介绍,并对不同模型的适用范围及缺陷进行归纳总结。本书属于基础研究,内容主要来自作者近年来的最新研究成果,并尽可能吸收本领域同行学者的研究精华。作者希望通过本书向广大读者介绍先进的纳米压痕技术检测残余应力的基本知识,以期使更多领域的专家、学者与工程技术人员了解这种测量技术的特点和效果,并在机械设计、加工制造、维修与再制造中合理地进行选择和运用,以求更好地指导生产实践,获得最大的社会与经济效益。书中参考了大量国内外文献,在此谨向相关文献的作者表示深切的谢意。

由于作者水平有限,对有些技术中的若干现象尚未给予深入全面的解释,对此深感遗憾。对于书中的疏漏与不足之处,由衷希望广大读者和专家提出宝贵意见和建议。

本书得到国家杰出青年科学基金(51125023)、国家 973 计划(2011CB013405)及北京市自然科学基金重大项目(3120001)的资助。

目 录

前言

第 1 章 材料中的残余应力	1
1.1 残余应力的定义及其分类	1
1.2 残余应力的形成机理	2
1.2.1 宏观残余应力的形成机理	2
1.2.2 微观残余应力的形成机理	2
1.3 残余应力对材料性能的影响	3
1.3.1 残余应力对疲劳强度的影响	3
1.3.2 残余应力对脆性破坏的影响	4
1.3.3 残余应力对腐蚀开裂的影响	5
1.3.4 残余应力对加工精度和尺寸稳定性的影响	6
1.4 残余应力的检测方法	7
1.4.1 无损检测法	7
1.4.2 有损检测法	12
参考文献	17
第 2 章 纳米压痕检测原理及方法	20
2.1 纳米压痕技术概述	20
2.2 纳米压痕法的接触力学基础	20
2.2.1 弹性接触	20
2.2.2 弹塑性接触	24
2.3 硬度和弹性模量的测试原理	26
2.3.1 Oliver & Pharr 法	26
2.3.2 压痕功法	28
2.3.3 连续刚度法	30
2.4 纳米压痕实验方法	31
2.4.1 压针类型	31
2.4.2 纳米压痕仪	34
2.5 纳米压痕检测结果的影响因素	40
参考文献	41

第 3 章 纳米压痕法检测残余应力的理论模型	43
3.1 纳米压痕法检测残余应力的原理	43
3.2 残余应力对纳米压痕响应的影响	43
3.2.1 残余应力对载荷-位移曲线的影响	45
3.2.2 残余应力对压痕凸起变形的影响	47
3.2.3 残余应力对接触面积的影响	57
3.2.4 残余应力对力学性能的影响	58
3.3 残余应力计算模型	59
3.3.1 Suresh 模型	60
3.3.2 Lee 模型	63
3.3.3 Xu 模型	66
3.3.4 Swadener 模型	67
3.4 压痕断裂法	69
参考文献	70
第 4 章 Suresh 模型和 Lee 模型在检测残余应力中的应用	72
4.1 块体材料的残余应力研究	72
4.1.1 单晶铜的残余应力研究	72
4.1.2 45 钢的残余应力研究	81
4.1.3 喷丸铝锂合金板的残余应力研究	96
4.2 涂层的残余应力研究	99
4.2.1 铁基激光熔覆层的残余应力研究	99
4.2.2 等离子喷涂铁基合金涂层的残余应力研究	112
4.2.3 微弧等离子熔覆层的残余应力研究	125
4.2.4 复合电刷镀 $n\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 涂层的残余应力研究	134
4.3 薄膜的残余应力研究	140
4.3.1 磁控溅射 Cu 膜的残余应力研究	140
4.3.2 磁控溅射 Ti 膜的残余应力研究	148
4.3.3 磁控溅射 TiN 膜及 Ti/TiN 多层膜的残余应力研究	168
参考文献	180
第 5 章 其他模型在检测残余应力中的应用	182
5.1 Xu 模型的应用	182
5.2 Swadener 模型的应用	184
5.2.1 SiC 颗粒增强 Al 基复合材料的残余应力研究	184
5.2.2 Cu 膜和 Cr 膜的残余应力研究	186

5.3 压痕断裂法的应用	190
5.3.1 三层氧化铝复合材料的残余应力研究	190
5.3.2 钠钙玻璃的残余应力研究	192
5.3.3 二硅酸锂微晶玻璃的残余应力研究	194
参考文献	196

第 1 章 材料中的残余应力

在各种机械零部件制造过程中,如拉拔、挤压、轧制、校正、铸造、焊接、切削、磨削以及热处理等,都会使零部件内出现不同程度的残余应力^[1]。此外,利用各种表面处理技术制备的薄膜和涂层中也会难以避免地产生残余应力。残余应力对材料的疲劳强度、应力腐蚀、形状精度等都会产生巨大的影响。

1.1 残余应力的定义及其分类

工程材料及其构件在加工过程中,会受到各种工艺等因素的作用与影响,而当这些因素消失之后,构件所受到的作用与影响并不能完全消失,仍有部分以平衡状态存在于构件内部,这种残余的作用与影响称作残余应力。

残余应力的存在状态因材料的性能、产生条件等的不同而异,按照残余应力的作用范围可分为宏观残余应力与微观残余应力,见表 1-1。

表 1-1 残余应力的分类^[2]

残余应力	作用范围/mm							
	10	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
第 I 类	不均匀的外部 载荷引起的应力							
第 II 类	结构的残余应力							
第 III 类	晶体内的残余应力							
	位错引起的残余应力							

1. 宏观残余应力

宏观残余应力又称为第 I 类残余应力,该应力在材料较大范围或大量晶粒范围内存在并保持平衡,是存在于各个晶粒的数值不等的内应力在很多晶粒范围内的平均值。其大小、方向和性质等可用通常的物理或机械方法进行测量。

2. 微观残余应力

微观残余应力按照其作用范围,又可分为第 II 类和第 III 类残余应力。第 II 类残余应力存在于材料的较小范围(数个晶粒尺寸,约在 $1\sim 0.01\text{mm}$ 范围)内并保持平衡,是此范围内的平均应力。第 III 类残余应力在极小的材料区域(几个原子间

距, 约在 $10^{-2} \sim 10^{-6}$ mm 范围) 内存在并保持平衡, 在晶体亚结构范围内大小不均匀。

1.2 残余应力的形成机理

1.2.1 宏观残余应力的形成机理

1. 不均匀塑性变形产生的残余应力

构件在进行机械加工后(如拉拔、滚压、挤压、切削、喷丸等)会发生不均匀的塑性变形, 即材料各部分的塑性变形量不一致, 这会使构件内部产生相对压缩或拉伸形变, 从而产生残余应力^[3]。

2. 热影响产生的残余应力

构件在加热或冷却的过程中, 材料内部会产生温度梯度, 造成不均匀的热胀冷缩, 从而产生第Ⅰ类残余应力。当组织转变引起材料内部产生不均匀的体积变化时, 则发生相变应力, 即第Ⅱ类残余应力。

3. 化学成分差异产生的残余应力

化学热处理、电镀、喷涂等加工方式和表面脱碳都能引起化学成分的差异, 这种情况的残余应力是由于从表面向内部扩展的化学或物理化学变化而产生的。钢材氮化时, 表面形成比容积较大的化合物层, 表面便产生了很大的压缩残余应力。渗碳时也会发生类似情况, 这主要是由化学变化导致密度变化所造成的。

1.2.2 微观残余应力的形成机理

1. 因晶粒的各向异性而产生的残余应力

这是由于晶体的热膨胀系数、弹性模量等的各向异性和晶粒间的方位不同而产生的微观残余应力。例如, 在多晶体中, 由于各晶粒的方向不同, 即使所施加的外力是均匀的, 各晶粒的变形也有可能不同, 此时若有塑性变形发生, 各晶粒的塑性变形也会不均匀, 因此必然产生残余应力^[4]。

2. 因晶粒内外的塑性变形而产生的残余应力

这种微观残余应力主要由于晶粒内的滑移、穿过晶粒间的滑移及双晶的形成等而产生的。例如, 晶粒内有滑移变形, 位错就在晶界堆积; 又如, 穿过晶界在更广的范围内进行滑移, 显示出折曲带等情况。由于位错穿过晶粒并不消失, 所以此时也在组织内形成各种不均匀的内部缺陷。这些就成为外力去除后产生微观残余应

力的主要原因。

3. 因夹杂物、沉淀相或相变出现的第二相而产生的残余应力

在金相组织内,当夹杂物、析出物及相变而出现不同相时,由于体积变化及热应力的作用,可能产生相当大的微观残余应力。

1.3 残余应力对材料性能的影响

残余应力对构件的疲劳强度^[5]、材料脆性^[6]、腐蚀开裂^[7]以及构件的加工精度^[8]和尺寸稳定性^[9]都有很大的影响。

1.3.1 残余应力对疲劳强度的影响

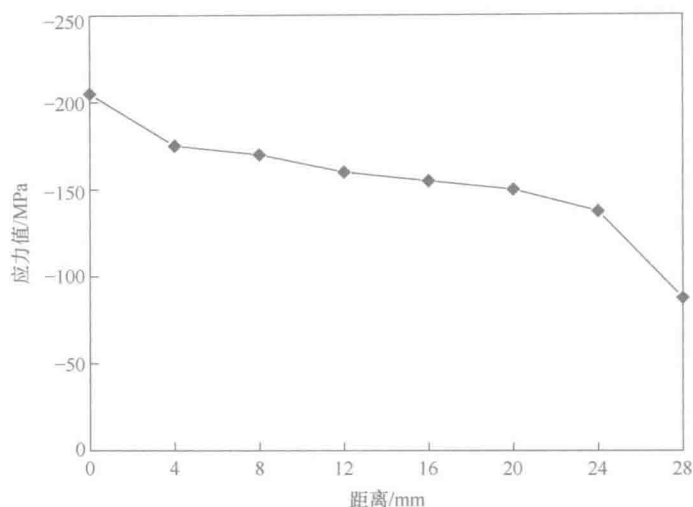
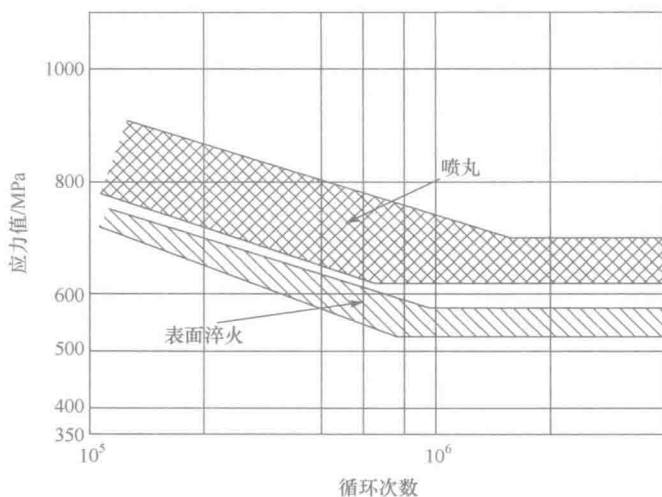
残余应力对疲劳强度有很重要的影响。据不完全统计,机械工程中约有80%的零件损坏属于长期在交变应力下工作的疲劳破坏^[10]。一般情况下,当受到交变应力的零件存在残余压应力时,会使其疲劳强度提高;而当存在残余拉应力时,其疲劳强度就会降低。在实际中,因条件和环境的不同,残余应力对疲劳的影响是复杂的,首先它与残余应力的分布和大小、材料的弹性性能、外来作用应力的状态等有关,还与残余应力的发生过程有关。也就是与冷加工或热处理所造成的组织上的特性和残余应力在应力交变时的稳定性等有关^[11]。

材料表层的残余应力分布之所以对疲劳强度有重大影响,是因为表面拉应力能够促进疲劳裂纹的生成。因此,使材料表层呈现残余压应力就成为预防疲劳断裂、提高疲劳强度的一种有效手段。零件经不同的机械加工后,其残余应力分布大不相同。而各种表面加工方法,如喷丸、轧辊、挤压、渗碳、氮化、表面淬火等,都能在材料的表层产生残余压应力。因此,对于受到交变载荷的零件,常采用上述加工方法来提高其疲劳寿命。

对316L不锈钢表面进行超声喷丸处理,可在试样表面制备出一定厚度的纳米表面晶层,并在表面产生残余压应力^[12],如图1-1所示。经过喷丸处理后的试样表面对抑制疲劳裂纹的扩展、提高疲劳寿命起到很大的作用。

当材料表面较软、粗糙度高或者存在某种形式的应力集中时,疲劳加载时裂纹源大多位于试样表面。但是由于316L不锈钢表面经过超声喷丸处理后存在残余压应力,抵消了部分载荷应力,从而提高了疲劳强度。

图1-2为中碳钢曲轴经过表面淬火和喷丸处理后疲劳实验的应力-循环次数曲线($\sigma-N$ 曲线)。图中表示的是实验应力和断裂循环次数关系的分散带。表面淬火和喷丸处理对曲轴的疲劳性能有显著的影响,表面淬火后的曲轴疲劳强度在500MPa以上,而喷丸后则可高达600MPa以上。

图 1-1 喷丸后 316L 不锈钢表面的残余应力分布^[12]图 1-2 经表面处理的曲轴疲劳性能^[3]

1.3.2 残余应力对脆性破坏的影响

脆性破坏是指材料在未达到寿命的时期内,其内部突然产生裂纹,随后扩展到整个截面而导致破坏,但几乎没有因外部载荷而产生的塑性变形。通常在低温等特殊环境下容易发生这种脆性破坏,但在普通的状态下也可能发生。构件的塑性变形在温度下降、变形速度增大以及厚壁断面等情况下会受到抑制,当受到大的应

力作用时,脆性破坏就会突然发生。当残余应力作为初始应力附加到普通构件的断面时,就会对脆性破坏产生影响。

对于具有单轴残余应力的韧性材料的构件,在承受同轴拉伸静载荷的作用时,若材料的应变速率较低,能发生塑性变形,使构件整个横截面的应力均能达到屈服极限,则残余应力的存在不致引起低应力脆性破坏的发生。

如果残余应力是三向的,且 $\sigma_{r1} = \sigma_{r2} = \sigma_{r3} = \sigma_r$, 在残余应力作用的区域内不容易发生塑性变形。当受到单向拉伸静载荷应力 σ_p 的作用,且 $\sigma_r + \sigma_p > \sigma_b$ (强度极限)时,应力均匀化会滞后于材料破坏,未能产生塑性变形,因此足够大的体积残余应力将会导致脆性破坏的发生。如果载荷应力是三向的,并受到单向拉伸残余应力的作用,情况与上述类似。

如果材料呈脆性状态,在静载荷作用下未能发生塑性变形和应力均匀化,而构件中的残余应力通常可达到材料的屈服极限,因此在很低的载荷应力作用下就会发生低应力脆性破坏。

当构件承受高应变速率的冲击载荷作用时,材料的塑性变形能力降低,材料有可能从塑性状态转变为脆性状态,此时存在于构件中的残余应力会促使低应力脆性破坏的发生。

实际构件中会不可避免地存在各种各样的缺陷,如裂纹等。在裂纹的尖端局部引起应力集中,从而导致该区域处于复杂应力状态,并使该处材料发生脆化。此时,残余应力对脆性破坏的影响还与温度有关。在某一临界温度 T_f 以上时,缺口和残余应力对脆性破坏都与温度无关;在 T_f 以下时,即进入脆性破坏温度阶段,如果再引入另一临界温度(弹性负荷破坏转变温度) T_p ,则在 $T_p < T < T_f$ 时,裂纹将不扩展;而在 T_p 以下时,缺口和残余应力都将会对脆性破坏产生很大的影响。此时稍微施加载荷应力即可在缺口尖端产生裂纹并迅速扩展,而残余拉应力可以提供所需的能量,并使裂纹传播速度增大。

1.3.3 残余应力对腐蚀开裂的影响

当承受静载荷的材料与腐蚀性介质相接触时,往往在经过一定时间后就发生开裂,并发展到整个断面而破坏,这种现象称为应力腐蚀开裂(stress corrosion cracking, SCC)。这种开裂是在同时满足静的拉应力、敏感的材料和特定的介质三个基本条件时才会发生,如图 1-3 所示^[13]。其特征是:

- (1) 拉应力和腐蚀必须共存,缺少任何一方,裂纹或者不发生,或者不扩展;
- (2) 由于材料成分和组织的不同,对开裂的敏感性也会不同;
- (3) 特定的腐蚀介质可使裂纹更易于发生。

应力腐蚀的特点:裂纹一般起源于表面;没有明显的塑性变形;裂纹的深度与宽度之比相差几个数量级;裂纹的扩展与所受的拉应力相垂直。应力腐蚀裂纹的

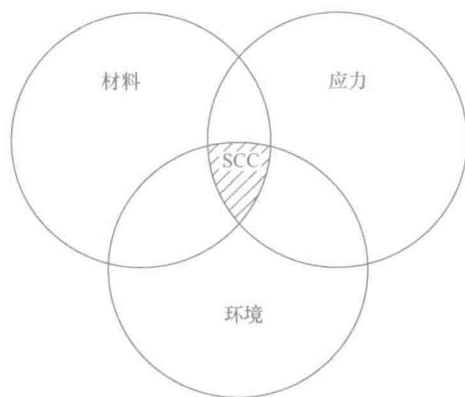


图 1-3 引起应力腐蚀开裂(SCC)的三个基本条件示意图^[13]

微观形貌有穿晶、沿晶以及穿晶+沿晶混合型,但混合型较为少见。

只有存在拉应力时,才能产生应力腐蚀裂纹。这种应力可能是外加应力,或是加工和热处理过程引入的残余应力(如焊接残余应力),也可以是由腐蚀产物的楔入作用而引起的扩张应力。通常认为,只有拉应力才能产生应力腐蚀,压应力反而能阻止或延缓应力腐蚀^[14]。

采用超声冲击处理工艺对 22SiMn2TiB 装甲钢试样进行表面冲击强化,采用四点弯曲加载装置将处理和未处理的试样在 3.5% NaCl 溶液中进行 150 天的应力腐蚀实验^[14]。超声冲击处理试样的冲击区表面残余应力平均值约为 -740MPa,为残余压应力;未冲击处理试样表面的残余应力平均值约为 43MPa,表明试样表面有一定的残余拉应力。通过四点弯曲加载,因弯曲面受拉应力作用,与残余压应力相抵消,可以使冲击表面处于基本不受力的状态;未冲击处理试样在四点弯曲加载后,弯曲面受到的总拉应力约 800MPa。

由于超声冲击处理在钢板表面引入了近 -740MPa 的残余压应力,起到了抵消弯曲拉应力的作用,也就是使腐蚀微裂纹尖端的名义应力水平降低到接近为零,因此会阻止或停止应力腐蚀裂纹的扩展,这便是超声冲击处理可提高装甲钢板抗应力腐蚀开裂能力的主要原因。

1.3.4 残余应力对加工精度和尺寸稳定性的影响

工程构件在热处理和锻压成形过程中通常会产生非常大的残余应力,当进行机械加工时,随着材料的不断去除,被切除材料内部的残余应力将会被释放,剩余材料中的残余应力将会重新分布直到达到新的平衡,此过程必将造成构件形状和尺寸的变化,从而影响构件的尺寸精度。同样,当构件在使用过程中受到外力、温度等因素作用时,残余应力将发生松弛与再分布,从而破坏构件的尺寸稳定性。

1.4 残余应力的检测方法

由于残余应力的形成原因极其复杂,至今还未找到成熟可靠的理论和方法来分析和计算残余应力。因此,通常采用实验测试方法来确定材料中残余应力的大小。残余应力的测试技术始于20世纪30年代,在50年代末到70年代初,随着微电子技术的不断发展和计算机的普遍应用,残余应力的测试技术取得了突破性的进展。测试仪器不断改造,实验方法逐步规范,测试数据的可信度也得到很大的提高,发展至今已经形成了数十种测试方法。

目前残余应力的测试方法主要分为有损测试法与无损测试法两大类。有损测试法是利用机械加工或其他方法将被测材料局部分离或者分割,释放部分或全部残余应力并造成相应的位移与应变,再在某些部位测量出这些位移或应变,通过力学分析推算出材料中原始存在的残余应力。有损测试方法会对材料造成一定的损伤或者破坏,但其精度较高、理论完善、技术成熟,目前在现场测试中被广泛应用。有损测试法主要有钻孔法^[15]、环芯法^[16]、剥层法^[17]和切槽法^[1]等。目前应用最多的是钻孔法和剥层法。无损测试法主要有X射线衍射法^[18]、中子衍射法^[19]、同步辐射法^[20]、超声法^[21]和磁性法^[22]等。其中,X射线衍射法在工程上应用最为广泛,其余方法理论上尚不够完善,或者相应的测试设备比较稀缺昂贵,操作比较复杂,从而在工程应用中受到限制。

1.4.1 无损检测法

1. X射线衍射法

X射线衍射法是目前研究得最为深入成熟的残余应力测试方法,被广泛应用于科学研究和工业生产的各个领域之中。该方法根据X射线晶体学理论和弹性力学来进行残余应力检测,其原理是通过由残余应力引起的晶粒内特定晶面间距的改变来测量残余应力。当某一波长的X射线照射到试样上并满足布拉格方程式时会产生衍射,如果试样内存在残余应力,则晶粒的晶面间距会发生变化,且X射线衍射的位置也会产生偏移。根据衍射位置的偏移即可求出晶面间距的变化,从而测出晶格应变,再通过弹性力学理论即可求出残余应力。由于该方法所测出的某点处晶格的变化量是其周围残余应力共同作用的结果,一般认为X射线衍射法测量的残余应力是其穿透深度上的残余应力的平均值。

X射线衍射法测定残余应力的优点是:不改变试件的原始应力状态;X射线束的直径可以控制在2~3mm以内,可以测定一个很小范围内的应变;可以测量出应力的绝对值。但该方法也存在很多不足,如对试件表面要求十分严格,且设备昂贵;由于X射线的穿透深度极浅,它只能在表层深度30 μm 左右的范围测量;对试

件的尺寸和形状有一定的限制,试件的几何形状必须适应 X 射线无阻挡地入射与衍射仪的放置,因此该方法对试样的内表面和复杂形状表面的残余应力测定存在很大的困难。由于该方法是基于晶体的晶面间距的变化进行残余应力的测量,所以只能测量晶体材料表面的应力,无法对一些特殊的非晶材料的应力进行测量。

2. 中子衍射法

中子衍射法测量材料内部的残余应力始于 20 世纪 80 年代初期,是通过研究中子束的衰减来进行残余应力测量,可以得到材料内部的三维残余应力分布,是一种重要的无损检测分析手段。中子衍射法测定残余应力的原理与 X 射线衍射法基本相同,通过研究衍射束的峰值位置和强度,可以获得应力或应变的数据。图 1-4 为中子衍射法的测量原理。中子衍射与 X 射线衍射的差别在于 X 射线是由电子壳层散射的,而中子射线是由原子核散射的,中子的穿透深度比 X 射线大得多^[23]。

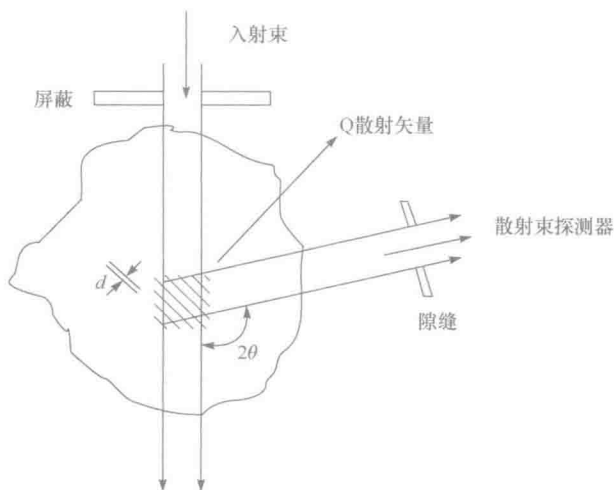


图 1-4 中子衍射法的测量原理^[24]

Webster 等^[24]利用中子衍射法测量了铝合金环和塞的环向残余应力以验证该方法的实用性。实验结果表明,中子衍射法测量出的应变误差为 10^{-4} ,所对应的应力值为 $\pm(7\sim 20)$ MPa。

由于中子在材料中的穿透深度较大,中子衍射作为有效的体探针和研究手段,具有较为独特的优势,可测量大块材料内部(厘米量级)的三维残余应力分布,同时中子衍射法具有很高的空间分辨率。其缺点是中子源的流强较弱,因此需要较长的测量时间。中子衍射测量需要样品的标准体积较大,空间分辨较差,通常为 10mm^3 ,而 X 射线衍射测量则为 10^{-1}mm^3 ,因此中子衍射对材料表层残余应力的

测量无能为力,只有在对距表面 $100\mu\text{m}$ 及以上区域进行测量时,中子衍射方法才具有优势。中子衍射残余应力测量设备重量大,受中子源的限制,不能像常规 X 射线衍射装置一样具有便携性,无法在工作现场进行实时测量。而且中子源建造和运行费用昂贵,测试成本太高^[25]。此外,中子衍射设备非常稀缺,这也在一定程度上限制了中子衍射残余应力分析的商业应用。

3. 拉曼光谱法

拉曼光谱又称拉曼效应,是用发现人 C. V. Raman 的名字命名的。拉曼散射是光照射到物质上发生的非弹性散射所产生的。单色光束的入射光光子与分子相互作用时可发生弹性碰撞和非弹性碰撞,在弹性碰撞过程中,光子与分子之间没有能量交换,光子只改变运动方向而不改变频率,这种散射过程称为瑞利散射。而在非弹性碰撞过程中,光子与分子之间发生能量交换,光子不仅改变运动方向,同时光子的一部分能量会传递给分子,或者分子的振动和转动能量传递给光子,从而改变了光子的频率,这种散射过程称为拉曼散射。拉曼散射分为斯托克斯散射和反斯托克斯散射。最简单的拉曼光谱如图 1-5 所示。中央的是瑞利散射线,其频率为 γ_0 ,强度最强。其次是斯托克斯线,位于瑞利线的低频一侧,与瑞利线的频差为 $\Delta\gamma$ 。斯托克斯线的强度比瑞利线弱很多,约为后者的百分之一到上万分之一。在瑞利线的高频一侧为反斯托克斯线,与瑞利线的频差也是 $\Delta\gamma$,和斯托克斯线对称地分布在瑞利线两侧,反斯托克斯线的强度比斯托克斯线又要弱得多,因而不容易观察到,通常的拉曼实验检测到的是斯托克斯散射。

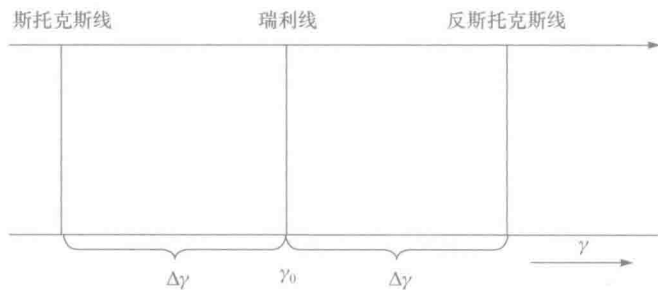


图 1-5 拉曼光谱图^[26]

拉曼散射光谱与固体分子的振动有关,并且只有当分子的振动伴有极化率时才能与激发光相互作用,产生拉曼散射。当材料中存在应力时,某些对应力敏感的谱带会产生移动和变形。拉曼峰频移的改变与所受应力成正比,即 $\Delta\gamma = K\sigma$ 或 $\sigma = \alpha\Delta\gamma$,其中 $\Delta\gamma$ 为频移(单位 cm^{-1}), K 和 α 为应力因子。

拉曼峰频移的改变可简单说明如下:当材料受压应力作用时,分子的键长通常要缩短。根据力常数和键长的关系,力常数就要增大,从而振动频率增大,谱带向

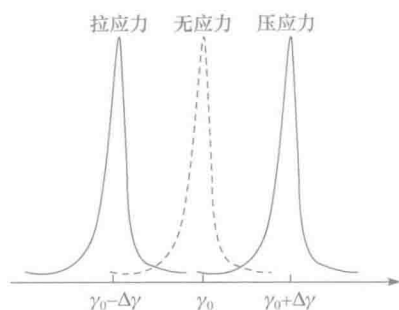


图 1-6 拉曼光谱与材料应力状态的关系^[27]

高频方向移动。相反,当材料受拉应力作用时,谱带向低频方向移动,如图 1-6 所示。

拉曼散射光谱对于样品制备没有任何特殊要求,对形状大小要求低,不必粉碎、研磨,不必透明,可以在固体、液体、气体、溶液等物理状态下测量;对于样品数量要求比较少,可以是毫克甚至微克的数量级,适用于研究微量和痕量样品。

拉曼散射采用光子探针,对于样品是无损伤探测,适合对那些稀有或珍贵的样品进行分析。因为水是很弱的拉曼散射物质,因此可以直接测量水溶液样品的拉曼光谱而无需考虑水分子振动的影响,比较适合于生物样品的测试,甚至可以用拉曼光谱检测活体中的生物物质。

拉曼光谱的缺点如下:一是会产生荧光干扰,样品一旦产生荧光,拉曼光谱会被荧光所湮灭而检测不到样品的拉曼信号;二是检测灵敏度低。

4. 超声法

目前,用超声法测量残余应力主要有两种方法:一种是采用超声横波作为探测手段,由于应力的影响,两束正交偏振横波具有不同的传播速度,会产生双折射,通过测量两束超声横波的回波到达时间,即可求出材料中的应力状态,但是该方法只能测量出材料内部的残余应力。另一种是采用表面波,是由 Lord Rayleigh 在 1885 年发现的,因此这种波被称作瑞利波(Rayleigh wave),它只在厚度远大于其波长的物体表面层上传播。通过测量声表面波在被测试样中传播速度的变化来确定残余应力值,但该方法仅适用于测量试样表面和次表面的残余应力。

超声波的穿透能力较强,对于一些金属材料,其穿透能力可达数米,因此它适合测量大型构件的三维残余应力。但是超声法也存在着一些不足之处^[28]:

- (1) 测试结果受被测材料组织的干扰较大,特别是粗晶粒组织结构材料;
- (2) 由于声波波长太长,声速太低,应力引起的声速变化过于微小,从而导致测量精度较低,只能测试高值残余应力,测量的可靠性较差。

5. 磁性法

当铁磁材料中存在残余应力时,其磁性会发生变化,利用磁性的这种变化可以测量出铁磁材料中的残余应力。目前应用于测量残余应力的磁性法有三种:磁噪声法、磁应变法和磁声发射法。