

$$W_p = \frac{\mu b^2}{\pi(1-\nu)} e^{-\frac{4\pi\zeta}{b}}, \quad (7.108)$$

其数值和位错的宽度 2ζ 有关, 位错愈宽, 则 W_p 愈小。

由于晶体点阵结构的影响, 位错线的能量是位错线位置的周期函数。位错线在运动时要攀越错排能的势垒。根据错排能的表示式可以求出晶体点阵对滑移的阻力为

$$F = - \left(\frac{1}{b} \right) \frac{\partial W_{AR}}{\partial \alpha} = \frac{2\mu b}{(1-\nu)} e^{-4\pi\zeta/b} \sin 4\pi\alpha. \quad (7.109)$$

当 $\sin 4\pi\alpha = 1$ 时, 它具有最大值。从式 (7.109) 可求出克服点阵阻力所需要的临界切应力(通称为佩-纳力)为

$$\tau_p = \frac{2\mu}{(1-\nu)} e^{-4\pi\zeta/b} = \frac{2\mu}{(1-\nu)} e^{-2\pi a/[b(1-\nu)]}. \quad (7.110)$$

在 $a = b$ 的点阵中, 当 $\nu = 0.3$ 时, 由此得出 $\tau_p = 3.6 \times 10^{-4} \mu$ 。

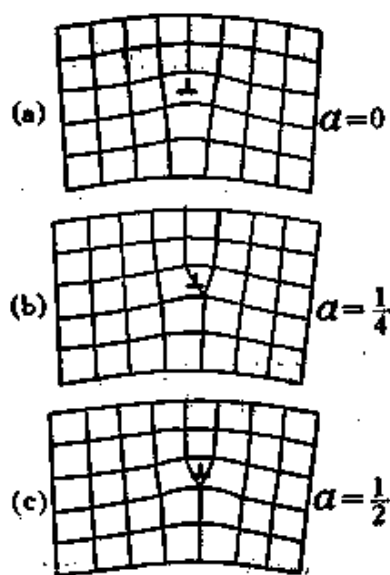


图 7.41 位错线在晶体中的滑移。

(a) $\alpha = 0$; (b) $\alpha = 1/4$;
(c) $\alpha = 1/2$.

这个数值比最软晶体的实测出的临界切应力 ($\approx 10^{-5} \mu$) 要高。晶体的点阵阻力并不直接决定晶体滑移的临界应力, 因为它对于杂质及缺陷是不敏感的; 而实测出的晶体临界切应力对于杂质和缺陷都很敏感。但它可能影响晶体中滑移面的选择, 因为根据式 (7.110) 可以看到: a/b 数值愈大, τ_p 愈小。通常晶体的滑移面往往是密排面, 也即相当于 a/b 值最大的晶面, 和 τ_p 极小值的条件相符。塞格等用位错线段翻越佩-纳势垒所引起的弛豫过程来解释面心立方金属中的低温内耗峰^[79], 从内耗实验的数据可以求出佩-纳力的数值, 大致符合于理论计算值, 也比这些金属晶体实测出的临界切应力要高^[80]。

佩-纳模型虽然初步地考虑了点阵结构对位错的影响, 但还不

够彻底(只考虑了滑移面两侧的原子结构);而且在计算中包含了一些简化的假定,因此定量计算结果,不能认为很可靠。近年来有人尝试采用更彻底的点阵模型,进行了点阵静力学的计算和计算机模拟,请参看文献[76]。

III 位错与晶体缺陷的相互作用

位错与位错之间的相互作用,位错与其他类型的晶体缺陷(例如空位、填隙原子、溶质原子等)间的相互作用是晶体缺陷理论的重要环节,也是理解晶体范性形变的物理本质的必要基础。本节将首先讨论应力场对于位错的作用力,然后分别讨论各种交互作用及有关的实验事实。就目前情况看来,长程的弹性相互作用已经了解得比较清楚,理论的预测也获得了实验的证实。关于近程的相互作用,了解得还不够清楚。

§ 7.15 应力场对位错的作用力

在 § 7.2 中曾经讨论过沿滑移面的切应力作用于晶体,可以使晶体的位错沿了滑移面运动。设长 L 的位错在切应力 τ (沿伯格斯矢量的方向作用在滑移面上)作用下前进了距离 ds , 晶体中已滑移区域增加的面积为 Lds , 沿此面积晶体的两部分产生相对滑移 b , 作用力所作功就等于

$$W = \tau b L ds. \quad (7.111)$$

虽然作用力实际上是沿 \mathbf{b} 方向的切应力,但加在包含位错的晶体中,它的效果相当于单位长度加一垂直于位错线的作用力 F 。根据关系

$$F L ds = W, \quad (7.112)$$

可定出

$$F = \tau b. \quad (7.113)$$

这样所定义的 F 称为作用于位错的力,它是一种组态的作用力,并不代表位错附近的原子实际上所受作用力。在纯刃型位错

的情形,它和切应力 τ 同向,但在纯螺型位错的情形,它就和切应力的方向垂直。

下面我们讨论一般的情形:设想位错受到外加的应力场(也可以是其他的晶体缺陷所产生的应力场)的作用。应力场的情况可以用应力张量 $\hat{\sigma}$ 来描述。假设位错的线元 $d\mathbf{l}$ 向任意方向作位移 $d\mathbf{s}$, 应力做功 W , 则位错线元所受作用力 $d\mathbf{F}$ 可按下式定义:

$$d\mathbf{F} \cdot d\mathbf{s} = W, \quad (7.114)$$

令 \mathbf{n} 表示位错所掠过面元 $d\mathbf{l} \times d\mathbf{s}$ 的法线矢量,则通过面元作用的应力矢量 \mathbf{T} 可以表示为应力张量 $\hat{\sigma}$ 与 \mathbf{n} 的并矢积,即

$$\mathbf{T} = \hat{\sigma} \cdot \mathbf{n}, \quad (7.115)$$

掠过单位面积所作的功就等于

$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{T} = \mathbf{b} \cdot (\hat{\sigma} \cdot \mathbf{n}) = (\mathbf{b} \cdot \hat{\sigma}) \cdot \mathbf{n}, \quad (7.116)$$

因此

$$W = (\mathbf{b} \cdot \hat{\sigma}) \cdot (d\mathbf{l} \times d\mathbf{s}) = [(\mathbf{b} \cdot \hat{\sigma}) \times d\mathbf{l}] \cdot d\mathbf{s}, \quad (7.117)$$

将上式和式(7.114)相比较,即可求出位错线元所受作用力的一般公式

$$d\mathbf{F} = (\mathbf{b} \cdot \hat{\sigma}) \times d\mathbf{l}, \quad (7.118a)$$

用分量的形式来表示

$$\begin{aligned} d\mathbf{F} = & [(\sigma_{xx}b_x + \sigma_{yx}b_y + \sigma_{zx}b_z)\mathbf{i} \\ & + (\sigma_{xy}b_x + \sigma_{yy}b_y + \sigma_{zy}b_z)\mathbf{j} \\ & + (\sigma_{xx}b_x + \sigma_{yx}b_y + \sigma_{zx}b_z)\mathbf{k}] \times d\mathbf{l}. \end{aligned} \quad (7.118b)$$

式(7.118)为位错在应力场中所受作用力的一般公式^[81],形式上和磁场中电流元受力的安培公式极其相似。值得注意的一点是,位错所受作用力恒与位错线垂直。在实际应用中,常要求作用力沿某一平面(包含位错的平面)的分量 dF_{\parallel} , 在这种情形,选择 $d\mathbf{s}$ 在此平面内沿了垂直于位错线的方向,根据式(7.116)及式(7.117)

$$W = dF_{\parallel}d\mathbf{s} = (\mathbf{b} \cdot \mathbf{T})d\mathbf{l}d\mathbf{s}, \quad (7.119)$$

因此

$$\delta F_s = (\mathbf{b} \cdot \mathbf{T}) dl, \quad (7.120)$$

表明作用力的分量决定于该平面的应力矢量在伯格斯矢量方向的投影, 式 (7.113) 所表示的沿滑移面的作用力即为式 (7.120) 的一个特例。

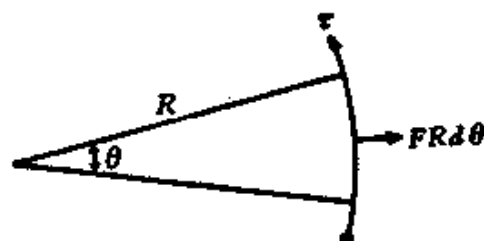


图 7.42 位错线的平衡曲率。

在外加力作用下, 位错线的两端如被钉住, 位错线就弯成弧形, 弧形的曲率半径 R 决定于位错的线张力与外加力平衡的条件; 和压强与表面张力的平衡决定肥皂膜的半径相类似。自图 7.42 可以看出, 平衡的条件为

$$2T_D \sin \frac{\delta\theta}{2} = FR\delta\theta, \quad (7.121)$$

因而,

$$R = \frac{T_D}{F}. \quad (7.122)$$

如果位错只能沿某一特定面(例如滑移面)运动, 上式中的 F 即为单位长度所受作用力在该面内的投影。

§ 7.16 平行位错间的弹性相互作用力

将第 II 节中位错的应力场的公式和 § 7.15 中应力场对位错的作用力的公式结合起来, 即可求平行位错间的弹性交互作用力。除此以外, 弹性交互作用力也可以根据能量关系来求出: 首先求出两根位错间的交互作用能 U , 然后根据

$$\mathbf{F} = -\text{grad}U \quad (7.123)$$

的关系来求作用力。

(a) 螺型位错 设有一沿 ox 轴的螺型位错(图 7.43), 其伯

格斯矢量为 \mathbf{b} 。通过 $M(r, \theta)$ 点有一平行的螺型位错，伯格斯矢量为 \mathbf{b}' 。后者所受作用力可以根据式 (7.118) 求出。通过原点的位错对于 rz 面的应力矢量具有沿 z 的分量 $\sigma_{z\theta} = \frac{\mu b}{2\pi r}$ ，因此

$$F_r = \pm \frac{\mu b b'}{2\pi r}. \quad (7.124)$$

而对于垂直于 r 的面的应力矢量为零，因此

$$F_\theta = 0. \quad (7.125)$$

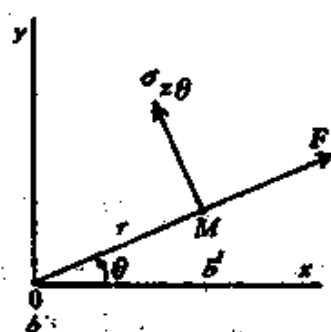


图 7.43 平行的螺型位错间的相互作用。

作用力是中心力型的，如果 \mathbf{b} , \mathbf{b}' 同向，上式取正号，是斥力，如果 \mathbf{b} , \mathbf{b}' 异向，是吸引力，类似于两列电荷间的静电作用力。

(b) 具有平行滑移面的刃型位错 设位错线是沿 oz 轴，而伯格斯矢量 \mathbf{b} 及 \mathbf{b}' 是沿 ox 轴。在 (x, y) 处的位错所受的作用力沿 ox 及 oy 的分量分别等于：

$$\left. \begin{aligned} F_x &= \pm \sigma_{xy} b' = \pm \frac{\mu b b'}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{x}{r^2} \left(1 - \frac{2y^2}{r^2}\right) \\ &= \pm \frac{\mu b b'}{2\pi(1-\nu)r} \cos\theta \cos 2\theta, \\ F_y &= \pm \sigma_{xx} b' = \pm \frac{\mu b b'}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{x_2}{r^2} \left(1 + \frac{2x^2}{r^2}\right) \\ &= \pm \frac{\mu b b'}{2\pi(1-\nu)r} \sin\theta (2 + \cos 2\theta), \end{aligned} \right\} \quad (7.126)$$

式中的符号决定于伯格斯矢量是平行的抑反平行的。 F_x 分量表示沿了滑移面的作用力，在 $r \rightarrow \infty$ 及 $\theta = (\pi/4), \pi/2$ 处都等于零，相当于平衡位置。如果 \mathbf{b} , \mathbf{b}' 同向，则 $\theta = \pi/2$ 为稳定平衡位置，而 $\theta = (\pi/4)$ 则为不稳平衡位置；如 \mathbf{b} , \mathbf{b}' 异向，则情况正好相反。 F_y 分量决定位错攀移的作用力。如果同时容许滑移与攀移，则同号的刃型位错将尽可能远离；而异号的刃型位错将尽可能接近，使两者互相消灭。如果只允许滑移，则可以进入上述的稳定

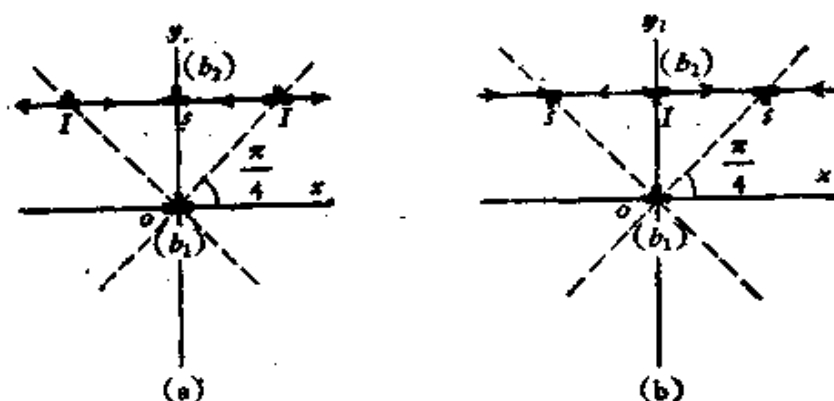


图 7.44 平行的刃型位错间的交互作用。

定平衡位置,同号的位错垂直于滑移面排列起来,异号的位错则锁在 $x = \pm y$ 的位置。

(c) 具有任意的伯格斯矢量的平行位错 可以将位错分解为刃型及螺型的分量,再分别考虑它们之间作用力的关系,叠加起来就得到总的作用力。也可以根据能量的关系来考虑:设想将两根位错线合并为一根,合成后的伯格斯矢量为 $\mathbf{b}'' = \mathbf{b} + \mathbf{b}'$, 而位错线的能量是正比于伯格斯矢量的平方。因此,如果 \mathbf{b} 与 \mathbf{b}' 间的夹角小于 $\pi/2$, 则 $b''^2 > b^2 + b'^2$, 合并后能量是增加的,因此相互作用是相斥的;如果 \mathbf{b} , \mathbf{b}' 间的夹角大于 $\pi/2$, 则产生相吸引的作用。

§ 7.17 位错的塞积群

滑移面上的障碍(例如晶粒间界等)阻碍位错的滑移,使位错塞积在障碍前面(见图 7.45)。在塞积群中,每一个位错(领先位错除外)在有效的外应力 τ_0 及其他位错的应力场的联合作用下保持平衡。设想 n 个相同的刃型位错,沿了 x 轴线塞积起来,各位错依次序以 $1, 2, 3, \dots, n$ 来标志。第一个位错是处在 $x = 0$ 的位置(参看图 7.45)。设 τ_0 为滑移面上切应力沿伯格斯矢量的分量,则每一位错所受作用力可以表示为下列的形式:

$$F_i = \frac{\mu b^2}{2\pi(1-\nu)} \sum_{j=1}^{i-1} \frac{1}{x_{(j)} - x_{(i)}} - b\tau_0. \quad (7.127)$$

在平衡状态, 诸 $F_i = 0$, 可以求出 $(n-1)$ 个联立代数方程

$$\frac{x_0}{D} = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{i=n} \frac{1}{x_{(i)} - x_{(j)}}, \quad D = \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \quad (7.128)$$

解出这组联立方程, 即可求出塞积群中各位错的位置. 厄谢拜等求出上列联立方程的近似解^[82], 当 n 很大时, 近似解为

$$x_{(i)} = \frac{D\pi^2}{8n\tau_0} (i-1)^2. \quad (7.129)$$

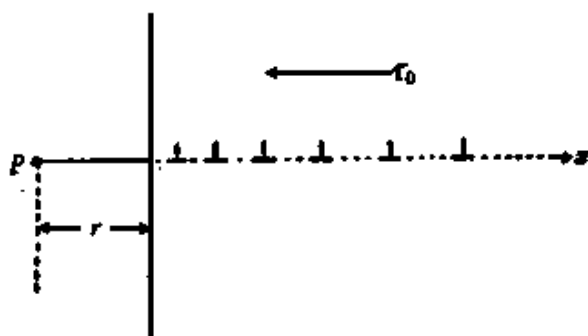


图 7.45 位错的塞积群。

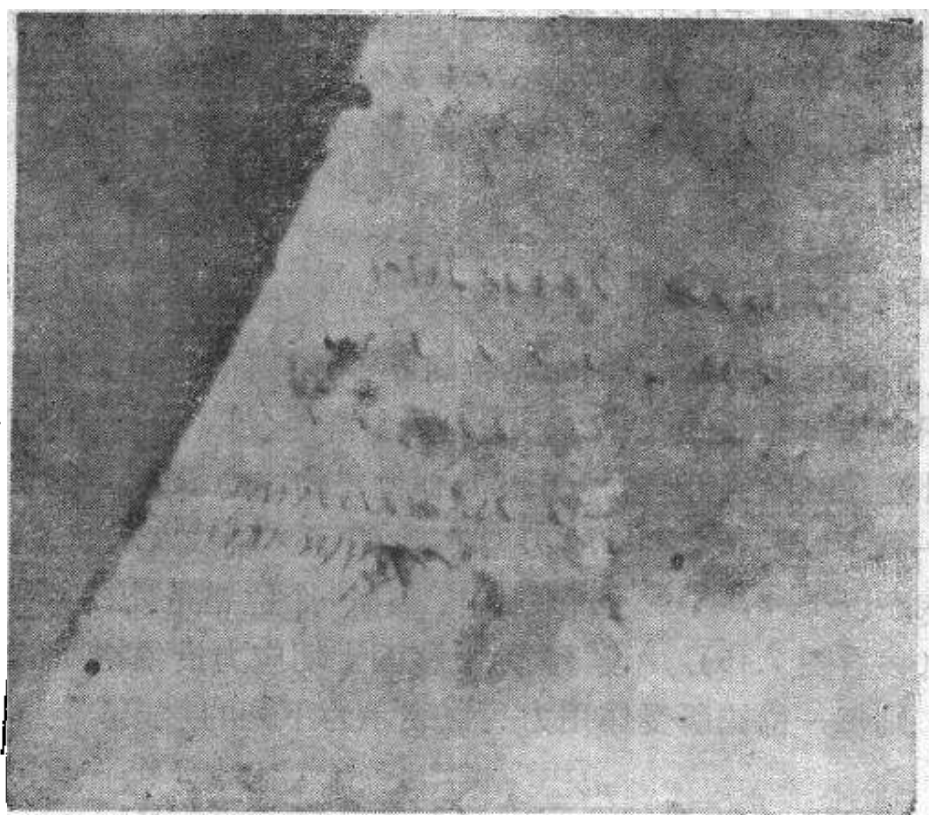


图 7.46 不锈钢中位错的塞积群(电子显微镜衍衬象; $\times 12,000$)。

当 n 为一定值时, 可以用数值计算的方法将式 (7.128) 的严格解求出。

在轻微形变后, 用侵蚀法或电子显微镜薄膜衍衬法在一系列金属 (α 黄铜, 不锈钢, 锌等) 中都观察到晶体滑移面上位错的塞积群。米金 (J. D. Meakin) 与威耳斯道夫 (H. G. F. Wilsdorf) 将观察到的 α 黄铜中塞积群里的位错位置和式 (7.128) 解出的理论值进行比较, 一般情形下符合得很好 (见图 7.47)^[63]。

根据式 (7.129), 塞积群的总长度 L 可近似地表示为

$$L = x_{(n)} \simeq \frac{\alpha n D}{\tau_0}, \quad (7.130)$$

α 为一数值因数, 较准确的计算求出 $\alpha = 2$ 。

下面来求塞积群所产生的应力。首先考虑塞积群对障碍的作用力。假设障碍只施加短程的作用力, 且只和领先的位错起相互作用。设领先位错对障碍的作用力为 τ (即等于障碍对领先位错的作用力)。若塞积群 (n 个位错) 向前移动距离 δx , 外力所作的功为 $n\tau_0 b \delta x$, 领先位错反抗障碍的作用力作功 $\tau b \delta x$, 在平衡时, 两者应相等 (虚功原理), 所以

$$\tau = n\tau_0,$$

这个结果表示塞积群产生了应力集中, 作用于障碍的作用力比外加应力 τ_0 放大了 n 倍。

下面考虑塞积群在晶体内所产生的切应力。在距离领先位错为 r 的 P 点, 切应力可以表示为外加应力与塞积群中各位错所产生切应力的总和 (根据 § 7.7 中结果), 得出

$$\tau(r) = \tau_0 + \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \sum_{i=1}^n \frac{1}{r + x_{(i)}}. \quad (7.131)$$

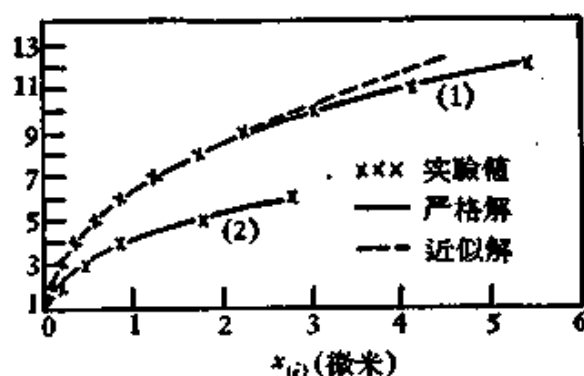


图 7.47 塞积群中位错位置的理论与实验值的比较^[112]。

分别考虑三种不同的情形:

(1) $r \ll x_2$, 只需考虑领先位错的作用, 其他位错作用可以忽略, 即

$$\tau = n\tau_0;$$

(2) $r \gg L$, 塞积群中位错的作用相当于强度为 nb 的一个大位错, 即

$$\tau(r) = \tau_0 + \frac{\mu(nb)}{2\pi(1-\nu)r}; \quad (7.132)$$

(3) $x_0 \ll r \ll L$, 在这种情形, 可以将 (7.131) 式化为积分式进行计算. 根据式 (7.129) 及式 (7.130), 可以求出塞积群内单位长度中的位错数

$$\frac{di}{dx} = \frac{\tau_0}{D\pi} \left(\frac{L}{x} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (7.133)$$

因而

$$\begin{aligned} \tau(r) &= \tau_0 + D \int_0^L \frac{1}{r+x} \left(\frac{di}{dx} \right) dx \\ &\simeq \tau_0 \left[1 + \left(\frac{L}{r} \right)^{\frac{1}{2}} \right]. \end{aligned} \quad (7.134)$$

如果塞积的是混合型位错, 上面公式中的 $1/(1-\nu)$ 应为下式所取代:

$$\frac{1}{K} = \cos^2\phi + \frac{\sin^2\phi}{1-\nu}. \quad (7.135)$$

§ 7.18 位错的交截

在晶体的范性形变过程中会产生不同滑移面上位错相交截的现象. 这里牵涉到位错间的弹性相互作用以及近程相互作用. 下面分别考虑这两种相互作用:

(a) 弹性相互作用 设有不同滑移面上的位错线 xy 与 $x'y'$ 相交 (见图 7.48). 如果 b_1, b_2 间夹角大于 $\pi/2$, 由于弹性相互作用, 两位错可以合并成新的位错线段, 以降低弹性能. 图 7.48

中的 (a), (b), (c) 表示了这样的过程。在实际晶体中所观察到的这种相互作用将在 § 7.31 中讨论。

(b) 近程相互作用 两个位错的交截,除了弹性相互作用以外,还可能产生近程的相互作用,这种相互作用是和位错的中心区域有关的。设想一刃型位错 L_1 (伯格斯矢量 \mathbf{b}_1) 和一穿过其滑移面的螺型位错 L_2 (伯格斯矢量 \mathbf{b}_2) 相交截 (见图 7.49)。 L_1 上产生一割阶折线位错 $A_1A'_1$, 其大小和方向与 \mathbf{b}_2 的相同, 而 L_2 同样产生一段 $A_2A'_2$ 和 \mathbf{b}_1 的相同。根据伯格斯矢量的连续性,可以看出,这两个

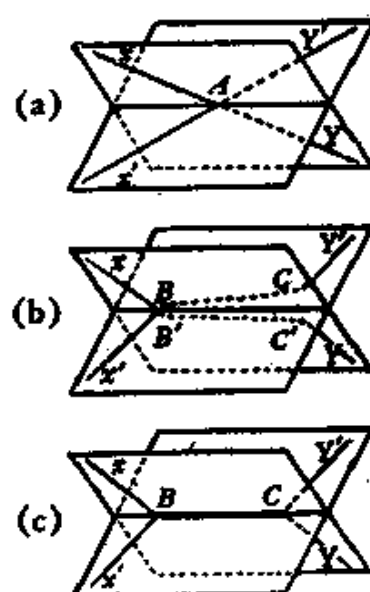


图 7.48 不同滑移面的位错的交截。

割阶都是刃型的位错线段, L_2 的附加线段正好是沿其滑移面,称为扭折 (kink)。在线张力作用下,可以通过滑移使之消失,而 L_1 的附加线段 $A_1A'_1$ 则和滑移面偏离,称为割阶 (jog), 不能通过滑移而消失。

在一般情形下,交截所产生的扭折与割阶的符号可通过对具体情况的分析定出。但是可以提出一种决定符号的普适性的程序^[84]: 如图 7.50 所示,两螺型位错的交截,位错 1 朝向位错 2 运

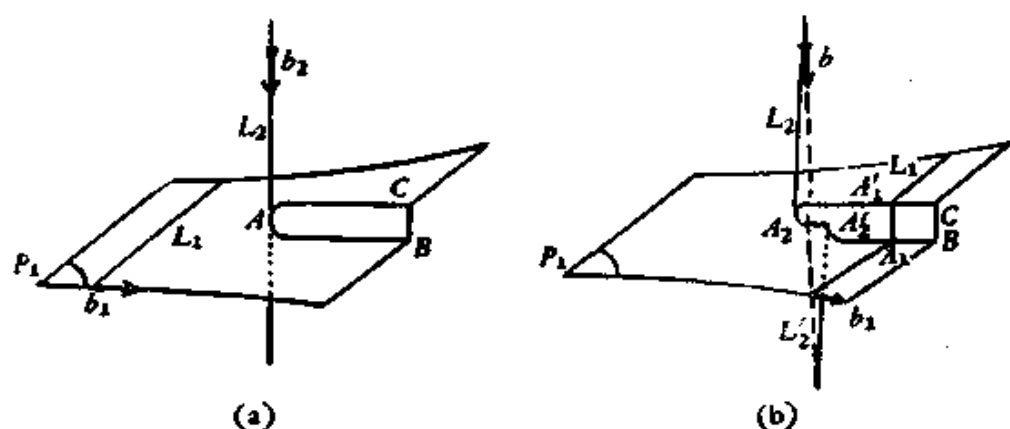


图 7.49 割阶的形成。

动,用 \mathbf{v} 表征运动的方向,交截后,位错 1 将产生图 7.50 所示的割阶,它的大小和方向等于 $\pm \mathbf{b}_2$. 对应于位错线的顺向 \mathbf{l}_1 ,则位移的正负号将由下式决定:

$$\pm 1 = \frac{\mathbf{l}_1 \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{l}_2)}{|\mathbf{l}_1 \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{l}_2)|}, \quad (7.136)$$

这里的 \mathbf{v} , \mathbf{l}_1 , \mathbf{l}_2 都是单位矢量.

类似地可以提出一种程序来确定割阶随螺型位错运动时所产生的点缺陷的类型(空位还是填隙原子). 令 \mathbf{v}' 表示位错交截后,位错 1 相对于点阵运动的方向. 这样的运动所产生点缺陷的数目由下式给出:

$$N = \frac{[\mathbf{l}_1 \cdot (\mathbf{v}' \times \mathbf{l}_2)][\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{v}' \times \mathbf{b}_2]}{\Omega |\mathbf{l}_1 \cdot (\mathbf{v}' \times \mathbf{l}_2)|}, \quad (7.137)$$

这里 Ω 表示原子体积. 如果定出的 N 为正数,产生的就是填隙原子;若定出的 N 为负数,产生的就是空位. 不难予以验证,如果一对右旋的螺型位错相交截或一对左旋的螺型位错相交截,在每一螺位错上形成的都是产生填隙原子的割阶;而一个右旋螺型位错与一个左旋螺型位错相交截,则在每一位错上形成的都是产生空位的割阶.

关于割阶的形成能尚无确切的计算. 如果将割阶看为长 b_1 的一段位错,其长程应力场为其余部分的位错线所掩蔽,只需计及其中心区域的能量. 因此可以粗略地估计形成割阶的能量为^[23]

$$U_f = \frac{1}{10} \mu b_1^2 b_2. \quad (7.138)$$

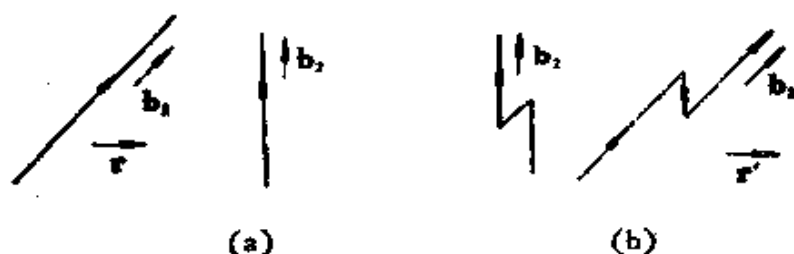


图 7.50 一对交截的螺型位错.

(a) 交截前; (b) 交截后.

对于一般金属,其数值约为电子伏的几分之一。

§ 7.19 位错与溶质原子的弹性相互作用^[89]

(a) 球对称的尺寸效应 位错的应力场和溶质原子的应力场产生相互作用。科特雷耳采用下述的简化模型来处理^[22]:设想在连续介质中挖一球形空洞,用半径不同的球体填入。两者体积之差 ΔV 即为溶质原子与溶剂原子体积之差。这样的过程如果在位错的应力场中进行,位错应力场做功的负值就等于相互作用能。由于球形对称的关系,做功的只有正应力分量,其平均值为 $\frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$ 。因此相互作用能等于

$$\Delta U = -\frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})\Delta V. \quad (7.139)$$

应用刃型位错的应力场的公式(7.20),可以求出

$$\Delta U = \frac{1}{3\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} \mu b \Delta V \frac{\sin\theta}{r}, \quad (7.140)$$

或简写为

$$\Delta U = A \sin\theta/r. \quad (7.141)$$

当溶质原子大于溶剂原子时,在正刃型位错上半($\pi > \theta > 0$)的相互作用能是正的,下半是负的。因而溶质原子将被位错压缩的一侧所排斥,而吸引到膨胀的一侧。填隙溶质原子恒具有正值的 ΔV , 因此,总被吸引到膨胀的一侧。

(b) 非球对称的尺寸效应 螺型位错的应力场没有正应力分量,按照上述计算,就不应和溶质原子起相互作用。但在实际晶体中,溶质原子的畸变场不一定具有球对称性,例如在体心立方晶体中,填隙原子产生明显四方对称性的畸变。因而应采用 § 5.7 中所述的弹性偶极子模型来处理它和位错相互作用的问题。如果溶质原子的位移偶极矩可以表示为 $e_{ik}Q$, 它和位错的相互作用能为

$$\Delta U = - \sum_{i,k} \sigma_{ik} e_{ik} Q, \quad (7.142)$$

这里的 σ_{ik} 为位错的应力分量。

下面以体心立方晶体中沿 [111] 向的螺型位错与填隙溶质原子的相互作用为例进行具体的计算^[86]。令 x, y, z 坐标轴沿着 3 立方轴，再引入 x', y', z' 坐标轴（沿坐标轴的单位矢量为 $\mathbf{i} = (1/\sqrt{2})[110]$, $\mathbf{j} = (1/\sqrt{6})[\bar{1}\bar{1}2]$, $\mathbf{k} = (1/\sqrt{3})[111]$ ）。这样在 x', y', z' 系中螺位错的应力场可以表示为

$$\sigma_{x'x'} = -\frac{\mu b \sin \theta}{2\pi r}, \quad \sigma_{y'y'} = \frac{\mu b \cos \theta}{2\pi r}, \quad (7.143)$$

这里的 $r = \sqrt{x'^2 + y'^2}$, θ 为 \mathbf{r} 与 x' 轴的夹角。将应力张量转换到 x, y, z 坐标系, 则得到

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= -\frac{\sqrt{6}}{3} \sigma_{x'x'} - \frac{\sqrt{2}}{3} \sigma_{y'y'}, \\ \sigma_{yy} &= \frac{\sqrt{6}}{3} \sigma_{x'x'} - \frac{\sqrt{2}}{3} \sigma_{y'y'}, \\ \sigma_{zz} &= \frac{2\sqrt{2}}{3} \sigma_{y'y'}. \end{aligned} \right\} \quad (7.144)$$

螺型位错与弹性偶极子的相互作用能(设 $c_{yy} = c_{xx}$)

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Omega(\sigma_{xx}e_{xx} + \sigma_{yy}e_{yy} + \sigma_{zz}e_{zz}) \\ &= (c_{xx} - c_{yy}) \frac{\mu b \Omega}{6\pi r} (\sqrt{6} \sin \theta - \sqrt{2} \cos \theta), \quad (7.145) \end{aligned}$$

如果偶极矩具有球体称性 $c_{xx} = c_{yy} = c_{zz}$, 相互作用能为零, 和前面的处理结果相同。对于 α 铁中填隙炭原子, $c_{xx} \sim 0.38$, $c_{yy} = c_{zz} \sim -0.026$, 则 $c_{xx} - c_{yy} \sim 0.406$, 它和螺型位错相互作用将达到以式 (7.140) 所表示的和刃型位错互作用相同的量级。

(c) 模量效应 如果溶质原子和基质在弹性常数上有差异, 则按 § 5.8, 处于位错应力场中的溶质原子将由于感生偶极矩而和位错有相互作用。结果将使软于基质的溶质原子为位错所吸引, 而硬于基质的溶质原子为位错所排斥。将位错应力场的畸变能密度分为切变部分 W , 与膨胀部分 W_v (参看 § 7.13), 则考虑到切变模量 μ 和体模量 K 均和溶质原子浓度 c 有关, 相互作用能即可

表示为

$$\Delta U = \frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{dc} W_s Q + \frac{1}{K} \frac{dK}{dc} W_d Q. \quad (7.146)$$

对于刃型位错, W_s 与 W_d 都有作用, 而对于螺型位错, 只有 W_s 项起作用. 因而就总体而言, W_s 项贡献占主导地位. 引入参量

$$\eta = \frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{dc} = \frac{d \ln \mu}{dc}, \quad (7.147)$$

于是, 螺型位错和溶质原子的相互作用能就等于

$$\Delta U = \mu b^2 \eta Q / 8\pi^2 r^2. \quad (7.148)$$

相互作用能是随 $1/r^2$ 减弱的, 要比尺寸失配效应的 $1/r$ 关系, 衰减得更快些. 由于模量效应是二级的, 因而在一般情况下, 没有尺寸效应那末显著. 但参量 η 的值约为尺寸参量 δ 的 20 倍, 因而在 r 甚小的区域内, 模量效应亦不容忽视.

除了弹性相互作用外, 位错和溶质原子间也存在电相互作用. 初步计算的结果表明, 效应要比弹性相互作用弱些^[23, 27].

(d) 位错线上溶质原子的吸附 根据以上关于位错与溶质原子相互作用的讨论, 为了降低相互作用能, 溶质原子将聚集在位错线的近旁, 形成科特雷耳气团 (Cottrell atmosphere). 在平衡状态, 位错附近的溶质原子的浓度可以表示为

$$c = c_0 \exp[-\Delta U/kT], \quad (7.149)$$

c_0 为晶体中溶质原子的平均浓度, ΔU 为位错与溶质原子的相互作用能.

一般地, ΔU 的值是位置的函数. 在位错线附近, ΔU 降到一极限值 ΔU_M (其绝对值为极大), 称为位错与溶质原子的结合能. 相应地, 溶质原子的浓度在位错附近也达到一极大值 c_M . 当没有超过溶解限时,

$$c_M = c_0 \exp[-\Delta U_M/kT]. \quad (7.150a)$$

如果 $c_0 \exp[-\Delta U_M/kT]$ 超过了溶解限 c_1 , 则

$$c_M = c_1. \quad (7.150b)$$

在这种情形下, 沿位错线将有沉淀物析出.

实验结果也显示出位错线上吸附有溶质原子的效应。缀饰法显示离子晶体中的位错线就是直接利用了这种效应，用侵蚀斑方法显示位错也往往和这种效应有关。用电子显微镜薄膜衍衬法也观察到沉淀物沿位错线的析出。在冷加工使位错密度大为提高后，位错上溶质原子的吸附，将使基体内溶质原子的浓度下降。托马斯等用内耗法测定了 α 铁中基体内氮的浓度随温度变化的关系^[60]，求出位错与氮原子的结合能为 $|\Delta U_M| = 0.8 \pm 0.005$ 电子伏。科特雷耳气团对合金的力学性质产生很显著的影响，产生强化的效应；也可以解释为什么在合金的拉伸曲线上有明显的屈服点出现。根据式(7.149)，可以看出在一定温度以上，由于原子热运动的能量较大，科特雷耳气团就要消散。也可以根据明显屈服点消失的温度，来估计结合能 ΔU_M 的数值。

在面心立方晶体中，溶质原子的应力场是接近于球形对称的。根据以上的分析，科特雷耳气团只在刃形位错上形成。在体心立方晶体中，填隙原子的应力场具有四方对称性，因而在刃型位错和螺型位错上都存在有科特雷耳气团。除此而外，由于位错应力场对弹性偶极子的取向效应，使位错周围的填隙原子倾向处于低能量的位置上，文献中称为斯诺克气团。使位错线离开斯诺克气团也需要做一定量的功，因而也产生硬化的效应^[60]。

§ 7.20 过饱和点缺陷对位错的作用力

上节所述的溶质原子与位错的弹性相互作用，也适用于位错与点缺陷(空位或填隙原子)的相互作用。填隙原子与空位分别相当于正值与负值的膨胀中心，因而可以被吸引到位错线的附近，形成点缺陷浓度异常的区域。但是有一点重要的差异，位错可以作为点缺陷的汇：点缺陷可以消失在刃型位错的半原子平面上，形成一对割阶；或使原有的割阶移过一个原子间距。当然，反过来，在一定条件下位错也以作为发射点缺陷的泉源。

如果晶体中存在过饱和的点缺陷，大量点缺陷消失在位错上会造成位错的攀移。这种过饱和点缺陷对位错攀移的驱动力被称

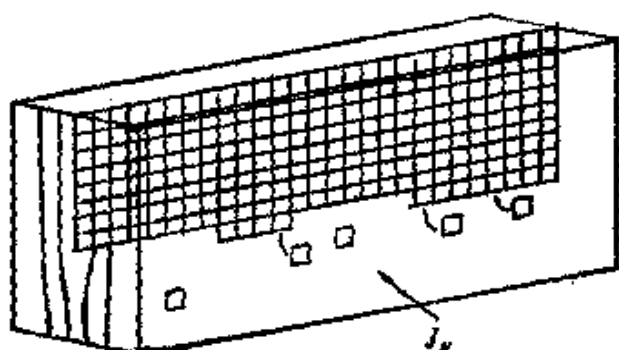


图 7.51 由于过饱和点缺陷所引起刃型位错的攀移(示意图)。

为“渗透力”(osmotic force),下面对此问题作一理论估计^[21]。为进行具体计算,假设过饱和的点缺陷是其空位。其浓度 $c = n/N$ (N 为单位体积晶体中的原子数, n 为单位体积中的空位数) 大于平衡浓度 c_0 (即式 (6.14) 所表示的空位浓度)。根据式 (6.13) 可以求出在浓度为 c 时消失一个空位所释放的自由能 (即空位的化学势) 等于

$$\Delta\mu_v = \frac{\partial F}{\partial n} = U_v - TS_v + kT \ln \frac{n}{N-n} \approx kT \ln \frac{c}{c_0}. \quad (7.151)$$

如果原子体积为 Ω , 单位长度的刃型位错攀移 ds 距离, 将导致 bds/Ω 个空位消失, 所引起的自由能下降就等于过饱和空位的渗透力 F 所作的功, 所以渗透力为

$$F_v = \frac{b\Delta\mu_v}{\Omega} = \frac{bkT}{\Omega} \ln \frac{c}{c_0}. \quad (7.152)$$

对于混合型位错作用的渗透力的表示式和上式相似, 只是式中 b 用 b 矢量的刃型分量 b_v 来取代。

当然对晶体加正应力也会对攀移起作用 (切应力不会引起体积变化, 对位错攀移是无效的)。沿攀移面作用的张应力将使体积膨胀, 有利于半原子平面的增长; 而压应力的效果正好相反。根据式 (7.118) 即可求出应力张量 $\hat{\sigma}$ 作用下, 位错所受力沿攀移面的分量 (令 \mathbf{n} 表示攀移面的法线矢量)

$$F_s = \mathbf{b} \cdot (\hat{\sigma} \cdot \mathbf{n}) = \sigma' b, \quad (7.153)$$

这里的 σ' 表示通过攀移面作用的应力矢量的正应力分量。

如果晶体中同时存在正应力和渗透力, 而且两者符号相反, 则

两者平衡的条件为

$$F_c - F_o = 0, \quad (7.154)$$

将渗透力的表示式 $(bkT/Q)\ln(c/c_0)$ 代入, 即可求出正应力作用下位错附近的点缺陷的平衡浓度

$$c = c_0 \exp\left(\frac{F_o Q}{bkT}\right). \quad (7.155)$$

IV 位错的萌生、增殖与运动

在原来毫无位错的晶体中如何产生位错, 这就是位错的萌生。如果晶体中已有一定量的位错, 如何由原来的位错陡然增生大量的位错, 这就是位错的增殖。至于在驱动力作用下位错如何运动, 这就是位错的动力学问题。这些问题的解决是理解晶体中位错的来源、范性形变的实际过程以及许多受位错影响的物理性质的必要前提。

§ 7.21 位错的萌生

位错的萌生可以根据能量关系作一般的讨论^[90]。设想在一定的驱动力 F (可以是切应力, 正应力或渗透力) 作用下形成半径为 R 的位错圈, 则形成位错圈所需的能量应等于位错圈自身的能量减去驱动力所作的功。按照式 (7.65), 一般的位错圈的能量可写为 $[\mu b^2/4\pi(1-\nu)]LA\ln(R/s)$, 这里系数 A 决定于圈面法线矢量与伯格矢量的夹角。所以形成位错圈的能量为

$$U(R) = 2\pi RA \cdot \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{s} - \pi R^2 F. \quad (7.156)$$

对于一定的 F 值, $U(R)$ 开始时是随 R 的增大而增大, 达到一极大值后, 又随 R 的增大而减小 (见图 7.52)。对应于 $U(R)$ 的极大值的位错圈半径被称为临界半径 R_c , 其值可由条件

$$\frac{dU(R)}{dR} = 0 \quad (7.157)$$

决定, 即

$$R_c = \frac{\mu b^2 A}{4\pi(1-\nu)F} \left(\ln \frac{R_c}{e} + 1 \right). \quad (7.158)$$

显然, 这一能量的极大值相当于位错圈萌生的激活能

$$U_c = U(R_c) = \frac{\mu b^2 A R_c}{4(1-\nu)} \left(\ln \frac{R_c}{e} - 1 \right). \quad (7.159)$$

下面具体讨论几种典型的位错萌生的过程。首先是在切应力 τ 作用下滑移位错圈的形成。

如 $U_c = 0$, 则当能自发萌生甚小的位错圈, 其 $R_c = eb$, 可由式 (7.158) 估计所需切应力 (滑移圈的 A 值为 $(2-\nu)/2$, 取 $\nu \sim 1/3$) 为

$$\tau_c \sim \frac{\mu}{10}, \quad (7.160)$$

这是一个甚高的值, 接近晶体的理论强度。这表明位错萌生是一个相当困难的过程。在实际晶体中, 往往借助于应力的集中, 而导致非均匀的萌生。

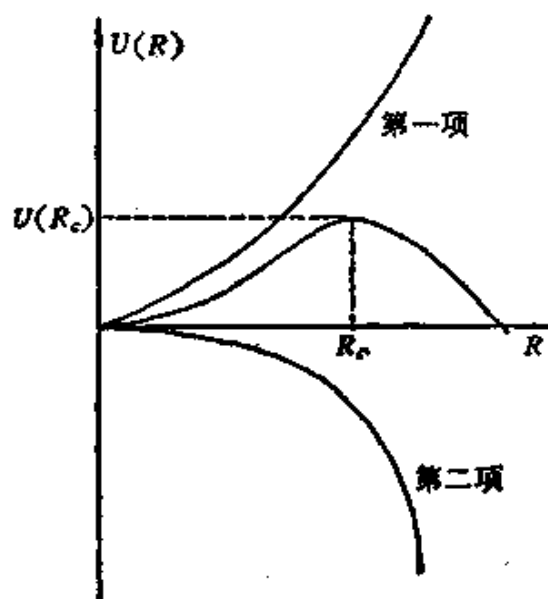


图 7.52 位错圈萌生的激活能的说明。

我们也可以利用上述结果来讨论过饱和点缺陷萌生棱柱位错圈的问题。类似地, 令 $R = cb$, 而作用的渗透力为

$$F_c = \left(\frac{kT}{b^2} \right) \ln(c/c_0),$$

棱柱圈的 $A = 1$, 则利用式 (7.158) 可求得

$$kT \ln \frac{c}{c_0} \simeq \frac{\mu b^3}{10}, \quad (7.161)$$

而自温度 T' 淬火到温度 T , 根据式 (6.14), 得到

$$kT \ln \frac{c}{c_0} = U_f \left(1 - \frac{T}{T'} \right), \quad (7.162)$$

这里的 U_i 为空位的形成能, 其量级约为 $(1/5)\mu b^3$, 这样, 要均匀地萌生棱柱位错圈, 所需的淬火温度比约为 $(T/T') \sim 1/2$ 。实际上, 棱柱圈往往萌生于晶体中杂质原子的附近, 这样, 非均匀的萌生将可降低淬火温度比的要求。

下面我们来分析一种常见的非均匀位错萌生过程, 即所谓棱柱挤压^[23]: 即当压头很有力地压在晶体的表面上时, 可以萌生一系列棱柱位错圈而生成压痕。这样的过程可以示意地表示在图 7.53 中; 高度为 nb 的坑对应于 n 个伯格斯矢量为 \mathbf{b} 的棱柱圈, 此过程的能量关系为作用于压头的力 P 所作的功等于生成棱柱圈的能量和增加的表面能(令 γ 表示表面能系数), 即

$$Pb \approx \frac{\mu b^3 D}{4(1-\nu)} \ln \frac{D}{b} + \pi D \gamma b, \quad (7.163)$$

其中 D 为压头直径, 如果压头直径甚小, 即局部正应力 $\sigma = 4P/\pi D^2$ 就很大, 因而在一般的 P 值, 即可以达到萌生位错圈所需要的应力。这就是为什么刮痕、表面损伤、乃至灰尘的降落, 就足以在晶体表面附近萌生位错, 夹头的效应也是如此。另外, 含有小玻璃球或沉淀物的晶体内部, 由于冷却过程中膨胀系数的差异, 也可以产生体内的棱柱挤压。其典型的组态为沿着以可能的伯格斯矢量方向为轴线所形成一系列的同轴等径的棱柱位错圈, 这种事例已为多种观测方法在多种晶体中看到, 这乃是晶体中萌生位错具有普遍意义的情况。

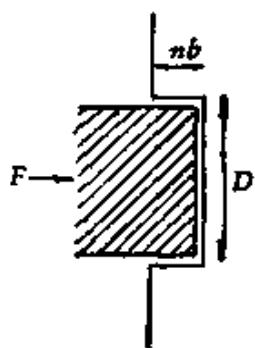


图 7.53 棱柱挤压的示意图。

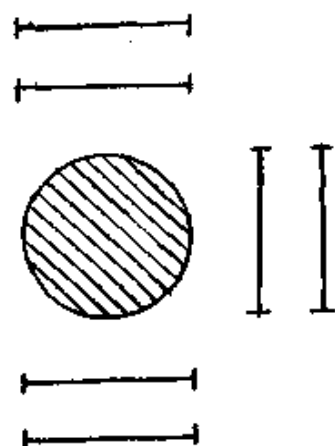


图 7.54 晶体内包裹物的棱柱挤压。

§ 7.22 位错的增殖

(a) 滑移位错源 晶体内原来处在滑移面上的位错数目不多，不足以解释在形变过程中大量滑移的产生。由于在完整晶体中产生位错所需能量很高，只有在外应力接近于理论屈服强度的情况下才能实现。因此，要用位错理论来解释范性形变，必须有一可以在低应力下源源不断地产生位错的机制。最自然的是用原有位错的增殖来说明新位错的产生。引用最广的一种增殖机制是夫

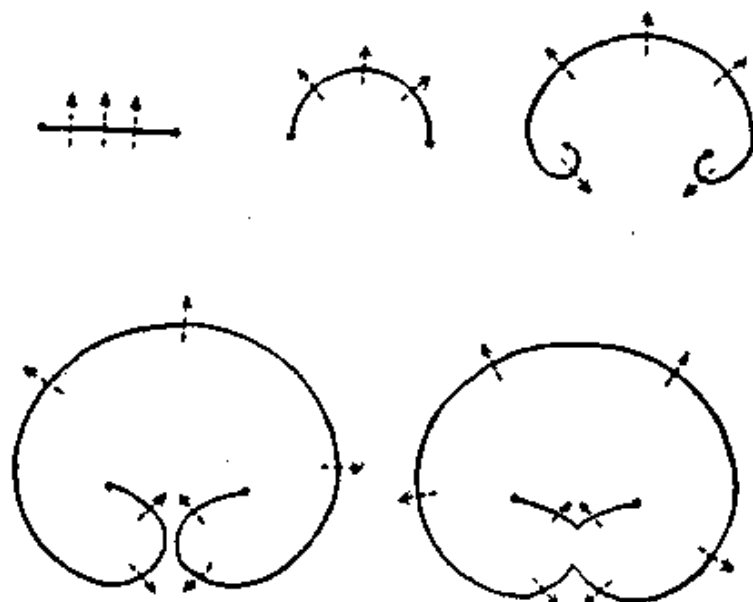


图 7.55 运转过程中的弗兰克-瑞德源。

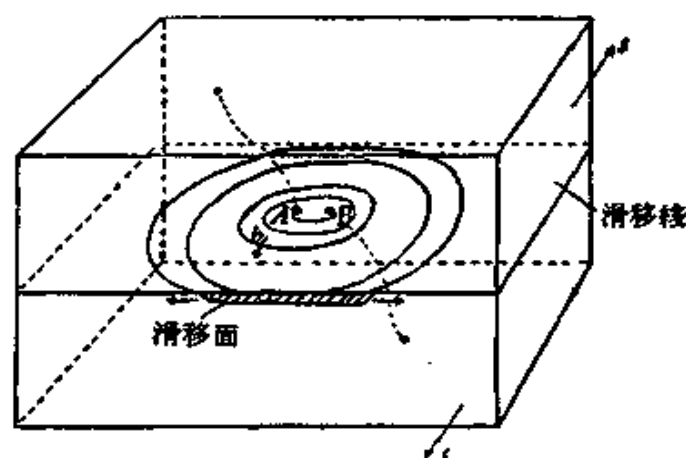


图 7.56 用弗兰克-瑞德源解释滑移线的生成。

兰克-瑞德源 (Frank-Read source)^[91]: 设想晶体中有一段位错线两端被钉住, 在应力作用下, 位错线由于滑移而变弯曲, 而位错所受作用力恒与位错线相垂直。发展的情况将如图 7.55 所示。当弯曲的线段相互靠近时, 可以相互抵销, 形成一闭合的位错圈和一段短线。这样的过程可以反复进行下去, 源源不断地产生新的位错圈。当位错圈和晶体表面相截, 就形成了台阶 (参看图 7.56), 这就是显微镜中所观察到的滑移线。当更多的位错圈和表面相交, 中央部分的台阶逐渐变高, 并向两侧伸展。这就可以很自然地解释陈能宽等观察到的滑移线生长的过程: 最初出现细的滑移线段, 然后中央变宽, 并向两侧伸展^[58]。

使夫兰克-瑞德源动作所需的临界应力 τ_c 决定于运转中位错线的最大曲率。从图 7.55 中可以看出, 当位错线成半圆形时, 曲率为一最大值 (此时的曲率半径为两顶点距离 L 的一半)。根据位错线所受作用力与线张力 T 平衡的条件 (§ 7.15), 可求出

$$\tau_c = \frac{2T}{bL}. \quad (7.164)$$

如果线张力取近似值 $\frac{1}{2} \mu b^2$, 则

$$\tau_c = \frac{\mu b}{L}. \quad (7.165)$$

如果 L 在 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ 厘米间, τ_c 的数值接近于晶体的屈服强度。

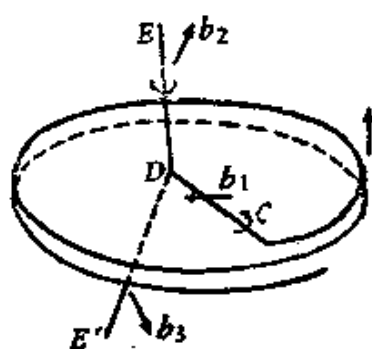


图 7.57 位错增殖的极轴机制。

实际上夫兰克-瑞德源可以呈现多种不同的形式。例如只有一端被钉住, 在作用力的驱使下, 形成不断迴旋的卷线, 形状和晶体生长所出现的螺旋线相似。如果位错线所扫过的面不是一个平面, 而是一个螺旋面, 位错每扫过一圈就过渡到邻近的原子面上, 滑移就不集中在原始的平面内。这可以用一极轴机制来实现: 穿过扫动位错 (图 7.57 中的

DC) 的结点有另一极轴位错 (EE'), 此位错的伯格斯矢量垂直

于扫动面的分量并不等于零(当然,三叉结点处伯格矢量守恒条件必须被满足)^[21]。

一些直接的实验观察,证实了晶体中弗兰克-瑞德源的存在。达许(W. C. Dash)用红外光方法看到硅单晶中的弗兰克-瑞德源及其运转情况。另外,有人在不锈钢、KCl 及镉中也观察到类似于弗兰克-瑞德源的迹象。

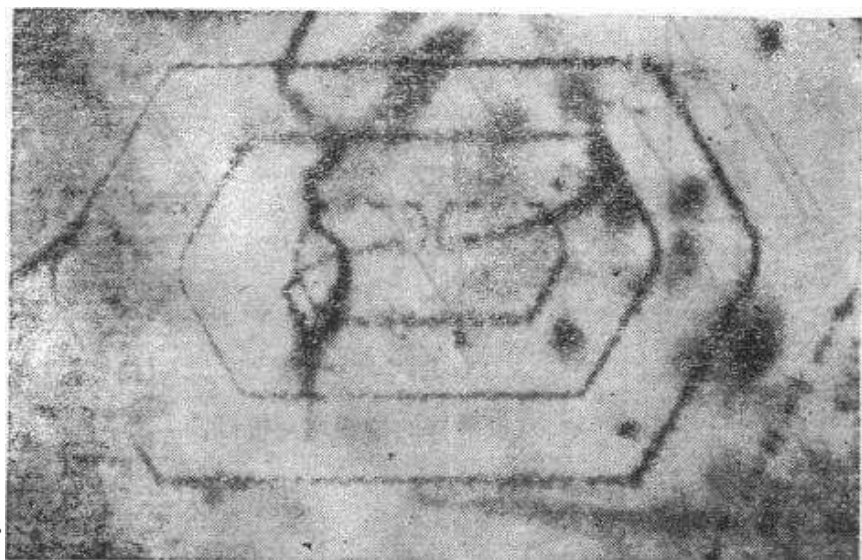


图 7.58 硅单晶中的弗兰克-瑞德源(位错线用铜装饰)。

但是弗兰克-瑞德源并不是晶体中位错增殖的唯一的机制。吉耳曼等对 LiF 中位错所进行的大量观测工作中,就很少看到弗兰克-瑞德源的迹象,而位错的增殖往往出现在位错滑移的过程中,这样就很难用固定的弗兰克-瑞德源来解释。他们采用双交滑移的机制来解释(参看图 7.59)^[92]。螺型位错的一段先交滑移到和原始滑移面相交的另一面上,构成一闭合的位错圈(不在同一平面内的)。然后又回到和原始滑移面相平行的面上。这个位错圈即可以按照弗兰克-瑞德源的方式连续放出位错圈。这种位错增殖机制也有一定的普遍性,在电子显微镜薄片透射法观测中也常看到运动位错的大割阶处所残留的位错圈。另外,在夹杂物、沉淀物或其他应力集中的场所也常观察到位错的增殖。用电子显微镜也看到晶界或亚晶界作为位错源的事例,其机制都还不清楚。

(b) 攀移位错源 在过饱和点缺陷所造成的渗透力的作用

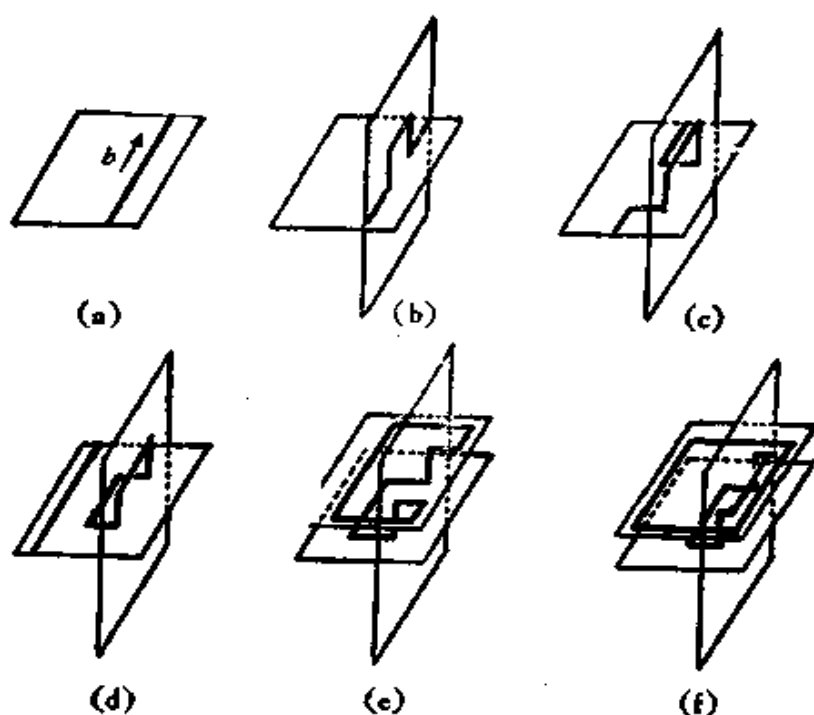


图 7.59 双交滑移的位错增殖机制。

下，位错可以通过攀移来进行增殖。类似于弗兰克-瑞德源的巴丁-赫林 (Barddeen-Herring) 源就是一个实例^[93]：它的动作方式基本相同，只是用攀移面取代原来的滑移面。图 7.60 为透射电镜观测到的巴丁-赫林源。



图 7.60 合金的巴丁-赫林源 (电镜照片)。

另外一种常见的攀移增殖，就是接近螺型取向的位错通过攀移而形成螺旋位错 (helical dislocation)^[23]。

设想 A, B 两钉点间为一段直螺型位错。严格来说，纯螺型位错不能攀移，但设想这段位错线弓出少许，在两端就有异号的刃型分量出现。在过饱和点缺陷的渗透力作用下，它们将沿相反的方向作攀移。结果将使原来的直螺型位错转化为伯格矢量沿中轴的螺旋位错。当渗透力与线张力达到平衡，考虑任意一段线元 dl ，若线元与 b 矢量的夹角为 ϕ ，则按力分量（平行于 b 矢量）的平衡条件要求位错线上任意点（ T_D 为位错的线张力）

$$T_D \cos \phi = \text{常数}, \quad (7.166)$$

即曲线上 ϕ 角处处相等。另一方面，另一力分量（垂直于 b 矢量）应满足平衡条件

$$2T_D \sin \phi \sin \frac{d\theta}{2} = \frac{FRd\theta}{\sin \phi}, \quad (7.167)$$

这里的 R 为曲线在垂直于 b 矢量的平面上投影的曲率半径，而 $d\theta$ 为 dl 线段投影所张之角，用渗透力的表示式代入，即得

$$R = \frac{T_D b^2 \sin^2 \phi}{kT \ln \frac{c}{c_0}} = \text{常数}, \quad (7.168)$$

这表明在特定的过饱和度下，位错线将弯曲到一定的 R 值而趋于平衡。

如果点缺陷的过饱和度增大，则 R 值将愈来愈小；一直到 $R_c = \frac{1}{2} ab$ (a, b 为 A, B 两点在垂直于 b 平面上的投影)，此时位错线的投影弯曲成半圆形，如果过饱和度继续增大，平衡就不能保持了。位错线将绕圈子，迅速地进行攀移，直至耗竭了局域的过

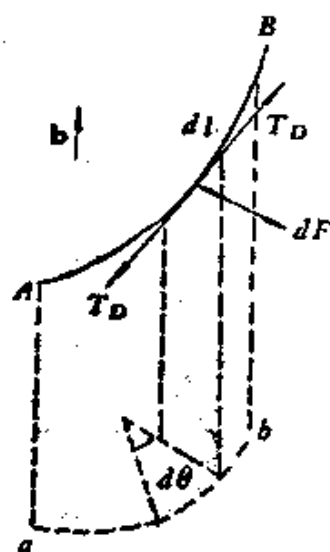


图 7.61 在给定过饱和度和下位错线的平衡。

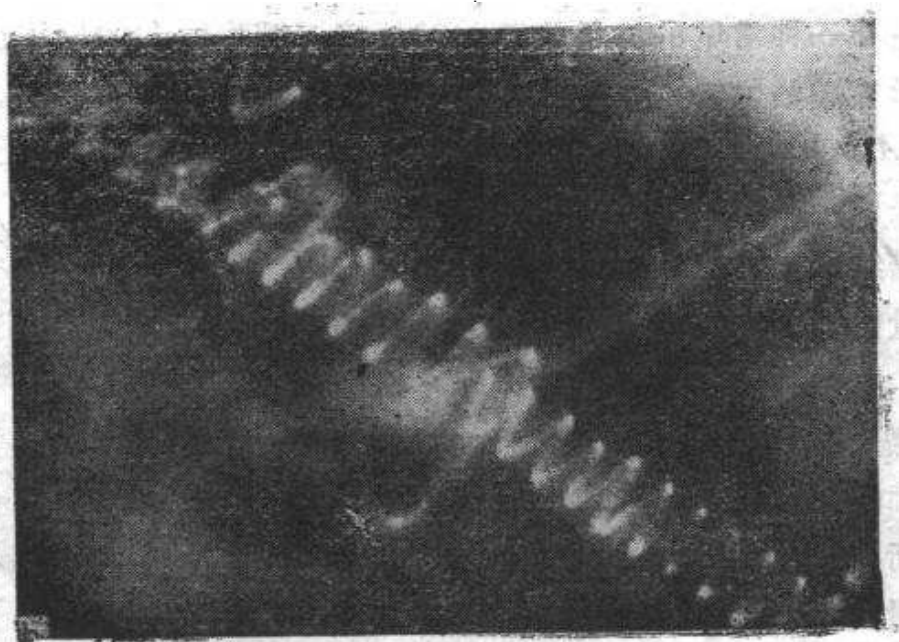


图 7.62 CaF_2 中的螺线位错。

饱和的点缺陷,并且随着过饱和度的增大,螺线位错增加它的尺寸和圈数。图 7.62 为晶体中观测到的螺线位错的事例。

§ 7.23 运动位错的弹性场

在弹性场中信号的速度等于声速(这里所指的声速是广义的,包括弹性横波及纵波而言)。因此声速在弹性场中所处地位颇类似于光速在电磁场中所处地位。夫仑克耳与康脱罗娃首先在一维的点阵位错模型中论证了声速为位错运动的极限速度^[9];后来夫兰克在三维的连续介质模型中也获得相同的结果。下面简单介绍夫兰克的处理^[90]。

作等速运动的位错的弹性场应满足下列运动方程(参看附录):

$$\mu \nabla^2 \mathbf{u} + \frac{\mu}{1-2\nu} \text{grad div} \mathbf{u} = \rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2}, \quad (7.169)$$

这里的 \mathbf{u} 为位移, ρ 为介质的密度。

对于沿 z 轴的螺型位错,

$$\text{div} \mathbf{u} = 0, \quad u_x = u_y = 0, \quad (7.170)$$

运动方程可以简化为

$$\frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = 0, \quad (7.171)$$

这里的 $c = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}$ 为弹性横波的波速。

应用变数变换(和特殊相对论中的罗伦兹变换相似)

$$x' = \frac{x - vt}{\beta}, \quad \beta = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}, \quad (7.172)$$

考虑到

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_x}{\partial t} &= -\frac{v}{\beta} \frac{\partial u_x}{\partial x'}, \quad \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = \frac{v^2}{\beta^2} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x'^2}, \\ \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} &= \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x'^2}, \end{aligned} \quad (7.173)$$

可将式(7.171)转化为

$$\frac{\partial^2 u_x}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} = 0. \quad (7.174)$$

和静态螺型位错位移场所满足的方程的形式相同, 因此可以套用现成的解[参看 § 7.8 式(7.30)]

$$u_x = \frac{b}{2\pi} \arctan\left(\frac{y}{x'}\right) = \frac{b}{2\pi} \arctan\left(\frac{\beta y}{x - vt}\right). \quad (7.175)$$

下面来计算动态位错的能量。除了畸变能 E_p 以外, 还需要计算它的动能 E_k , 可以分别求出其表示式如下:

$$\left. \begin{aligned} E_k &= \frac{1}{2} \int \rho \left(\frac{\partial u_x}{\partial t} \right)^2 dx dy dz \\ &= \frac{1}{2} \frac{\rho v^2}{\beta} \int \left(\frac{\partial u_x}{\partial x'} \right)^2 dx' dy dz, \\ E_p &= \frac{1}{2} \int \mu \left[\left(\frac{\partial u_x}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} \right)^2 \right] dx dy dz \\ &= \frac{\mu}{2} \int \left[\frac{1}{\beta^2} \left(\frac{\partial u_x}{\partial x'} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} \right)^2 \right] dx' dy dz. \end{aligned} \right\} \quad (7.176)$$

静止螺型位错的能量 W_0 等于

$$\begin{aligned}
 W_0 &= \frac{1}{2} \int \mu \left[\left(\frac{\partial u_x}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} \right)^2 \right] dx dy dz \\
 &= \frac{\mu b^2}{4\pi} \ln \left(\frac{r_1}{r_0} \right),
 \end{aligned} \quad (7.177)$$

这里的

$$u_x = \frac{b}{2\pi} \arctan \left(\frac{y}{x} \right). \quad (7.178)$$

考虑到应力场的对称性(对 z 轴对称), 得到

$$\begin{aligned}
 &\frac{1}{2} \int \mu \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} \right)^2 dx dy dz \\
 &= \frac{1}{2} \int \mu \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} \right)^2 dx dy dz = \frac{W_0}{2}.
 \end{aligned} \quad (7.179)$$

由于动态位错的 u_x 与 y, x' 的函数关系和静态位错 u_x 与 y, x 的函数关系相同, 因此

$$\begin{aligned}
 &\frac{1}{2} \int \mu \left(\frac{\partial u_x}{\partial x'} \right)^2 dx' dy dz \\
 &= \frac{1}{2} \int \mu \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} \right)^2 dx' dy dz = \frac{W_0}{2}.
 \end{aligned} \quad (7.180)$$

这样, 就求出了 E_k, E_p 及总能量 E

$$\left. \begin{aligned}
 E_k &= \frac{v^2}{2c^2\beta} W_0, & E_p &= \frac{1 - \frac{v^2}{2c^2}}{\beta} W_0, \\
 E &= E_k + E_p = \frac{W_0}{\beta}.
 \end{aligned} \right\} \quad (7.181)$$

当 $v \rightarrow c, \beta \rightarrow 0$, 能量即趋向无限大, 表明声速是位错运动的极限速度。

在运动速度不大时 ($v \ll c$), 则

$$E \simeq W_0 \left(1 - \frac{1}{2} \frac{v^2}{c^2} \right) = W_0 + \frac{1}{2} m_0 v^2, \quad (7.182)$$

这里的 m_0 相当于位错的表观静止质量(单位长度的)

$$m_0 = \frac{W_0}{c^2} = \frac{\rho b^2}{4\pi} \ln \left(\frac{r_1}{r_0} \right). \quad (7.183)$$

位错的静止质量不大, 长度为 b 的一段位错线约为 ρb^3 , 相当于一个原子的质量。值得注意的是, 这些关系式都和特殊相对论中能量与质量的关系式相似。

§ 7.24 位错的弦线模型

根据上节所述, 位错既具有线张力 T_D , 又具有表观质量 m , 因而和具有弹性的弦线十分相似。有一些有关位错动力学的问题, 不妨采用简化的弦线模型来处理。

(a) 忽略佩-纳势垒的弦线模型 首先从最简单的情况出发, 完全忽略佩-纳势垒对位错运动的影响。考虑在两钉点之间一段长度为 l 的位错线的自由振动, 所满足的运动方程为

$$m \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} - T_D \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = 0, \quad (7.184)$$

边界条件为 $y(0, t) = y(l, t) = 0$ 。这就莱勃弗里德 (G. Leibfried) 处理位错热振动问题所采取的简化模型^[93]。式 (7.184) 的解可写为

$$y(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n(t) \sin k_n x, \quad (7.185)$$

这里的 $k_n = n\pi/l$ 。实际上, 由于晶体的点阵的不连续性, 使 n 达到一定值后就截止了 (其条件约为 $n\pi/l \sim 1/b$)。式 (7.185) 的诸系数 a_n 满足谐振子的方程组

$$\frac{d^2 a_n}{dt^2} + \omega_n^2 a_n = 0, \quad (7.186)$$

这里的 $\omega_n^2 = k_n^2 c^2$, 而 c 为声速, 即 $c = \sqrt{T_D/m}$ 。

按照能量均分定律, 弦线的振动能应等于 $(1/2)kT$, 即

$$\left(\frac{T_D l}{4c^2} \right) \overline{\left(\frac{da_n}{dt} \right)^2} = \left(\frac{T_D l}{4c^2} \right) \omega_n^2 \overline{a_n^2} = \frac{1}{2} kT,$$

上式中上方加横杠者系表示求平均值。振幅最大的是最低的频率, 即 $\omega_1 = \pi c/l$, 振幅的根均方值为

$$\left(\overline{a^2}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{2kTl}{T_D} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (7.187)$$

在 $T = 300K$, $kT \sim 0.02\text{eV}$, 而 $T_D b \sim 4\text{eV}$, 若 $l/b \sim 1000$, 则 $\left(\overline{a^2}\right)^{\frac{1}{2}} \sim b$.

如果进一步考虑在交变应力作用下位错线的强迫振动, 应再增加一项与速度成正比的阻尼项, 这样位错线的运动方程应写为

$$m \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} - T_D \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + B \frac{\partial y}{\partial t} = b\sigma_0 e^{i\omega t}, \quad (7.188)$$

边界条件仍为 $y(0, t) = y(l, t) = 0$. 位错线段的振动模式可表示为 $\sin(n\pi x/l)$, 在外加力 $\sigma_0 e^{i\omega t}$ 作用下, 只有奇数级模式被激发, 因为只有这些模式才有净的应变.

将作用力按振动模式展开

$$\sigma_0 = \sum_n \sigma_n \sin \frac{n\pi x}{l}, \quad n = 1, 3, 5, \dots, \quad (7.189)$$

这里

$$\sigma_n = \frac{4\sigma_0}{\pi n}, \quad (7.190)$$

则按每一模式

$$m \frac{\partial^2 y_n}{\partial t^2} + B \frac{\partial y_n}{\partial t} + T_D \frac{\partial^2 y_n}{\partial x^2} = b\sigma_n \sin \frac{n\pi x}{l} e^{i\omega t}, \quad (7.191)$$

可以求出解

$$y_n = a_n \sin \frac{n\pi x}{l} e^{i\omega t}, \quad (7.192)$$

这里

$$a_n = \frac{\sigma_n b}{m(Q_n^2 - \omega^2 + i\omega B/m)}, \quad (7.193)$$

$$Q_n^2 = \frac{T_D n^2 \pi^2}{ml}, \quad (7.194)$$

这种模型构成了寇勒 (J. Koehler)^[96] 和格兰那图 (A. Granato) 与吕克 (K. Lücke)^[97] 的位错内耗理论的基础.

(b) 考虑佩-纳势垒的弦线模型 如果弦线模型计及佩-纳势

垒的影响, 就需要考虑将晶体中势垒的分布表示为

$$U(y) = (W_p/2)(1 - \cos 2\pi y/a), \quad (7.195)$$

这里的 U_p 为佩-纳势极大值与极小值之差, a 为沿 y 轴的点阵周期。这样, 位错线笔直地沿轴躺在佩-纳势谷中能量应为最低。位错线的运动方程可以表示为(忽略阻尼项和外加应力)

$$m \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} - T_D \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + (\pi W_p/a) \sin(2\pi y/a) = 0, \quad (7.196)$$

这是非线性的正弦戈登 (Sine-Gordon) 方程。可以求出一个运动扭折的解, 亦被称为孤立子 (soliton) 解

$$y(x, t) = \frac{a}{2} + \frac{a}{\pi} \arctan \exp \frac{x - vt}{\frac{\zeta_K}{\pi} \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)}, \quad (7.197)$$

这里的 $\zeta_K = a(T_D/2W_p)^{1/2}$. (7.198)

式 (1.197) 相当于静态的扭折

$$y(x) = \frac{a}{2} + \frac{a}{\pi} \arctan \frac{\pi x}{\zeta_K} \quad (7.199)$$

沿 x 轴以匀速 v 运动。上式中静态扭折满足边界条件

$$y(-\infty) = 0, \quad y(\infty) = a. \quad (7.200)$$

当然也可以存在反扭折, 所满足的边界条件为

$$y(-\infty) = a, \quad y(\infty) = 0. \quad (7.201)$$

位错线以扭折的形式跨越佩-纳势垒, 乃是位错线张力与佩-纳势相互折衷的结果。而参量 ζ_K 具有扭折半宽度的几何意义, 即当 $x = \zeta_K$ 时, 则

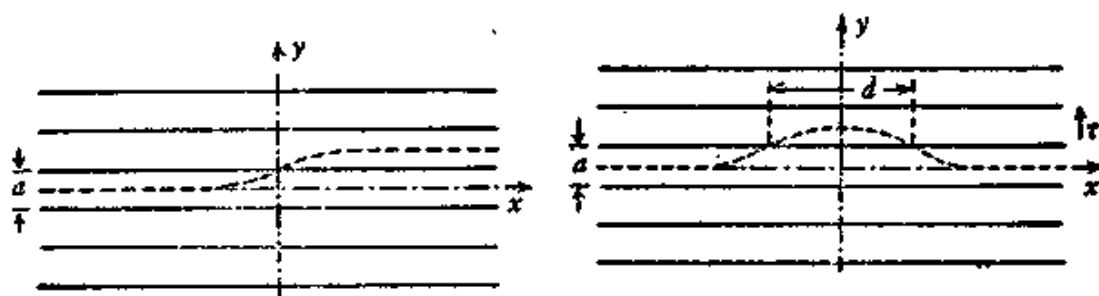


图 7.63 扭折与扭折对。
(a) 单个扭折; (b) 扭折对。

$$y = \frac{a}{2} + \frac{a}{\pi} \arctan \exp \pi, \quad (7.202)$$

取典型值 $W_p \sim 10^{-3} T_D$, 则式 (7.198) 给出扭折宽度 $\zeta_K \sim 22a$, 这表明扭折宽度要比原子尺度大得多。

运动扭折的总能量是和速度有关的, 可以由下式积分得出:

$$\begin{aligned} W_K &= \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{2} m \left(\frac{\partial y}{\partial t} \right)^2 + \frac{1}{2} T_D \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)^2 + W_p \sin^2 \frac{\pi y}{a} \right] dx \\ &= W_0 / (1 - v^2/c^2)^{\frac{1}{2}}, \end{aligned} \quad (7.203)$$

这里的

$$W_0 = \frac{2a}{\pi} (2T_D W_p)^{\frac{1}{2}} = \frac{2}{\pi} \left(\frac{a^3 T_D}{\zeta_K} \right) \quad (7.204)$$

为静态扭折的能量。

如果 $v \ll c$, 运动扭折的能量可写为

$$W_K = W_0 + \frac{1}{2} M_K v^2, \quad (7.205)$$

这里

$$M_K = \frac{W_K}{c^2} \quad (7.206)$$

相当于扭折的质量。

(c) 扭折密度^[25] 在绝对零度时, 位错线笔直地躺在佩-纳能谷中将为平衡状态; 但在有限温度和自由能极小的条件下将导致平衡态的位错具有一定密度的扭折对。

考虑躺在佩-纳能谷中一段长为 L 的直位错线, 包含有 $N_K^+ = c_K^+ L$ 的扭折。长为 L 的线段中将含 $N = L/a$ 个可能的扭折坐位。在 N 个坐位上分布有 N^+ 个正扭折, 可以有

$$P^+ = \frac{N!}{(N - N_K^+)! N_K^+!} \quad (7.207)$$

不同的方式。利用斯特令近似 $\ln x! = x(\ln x - 1)$, 可得

$$\ln P^+ = -L c_K^+ (\ln c_K^+ a - 1), \quad c_K^+ a \ll 1. \quad (7.208)$$

类似地可以考虑负扭折数 $N_K^- = c_K^- L$ 的分布。因此, 单位长度位错的自由能可以表示(只考虑扭折的贡献)为

$$F = W_K(c^+ + c^-) + kT[c_k^+(\ln c_k^+ a - 1) + c_k^-(\ln c_k^- a - 1)]. \quad (7.209)$$

在平衡态时, $\delta c = \delta c_k^+ = \delta c_k^-$, 则 $\delta F = 0$ 条件可以给出正负扭折的密度表示式

$$c_k^+ c_k^- = \frac{1}{a^2} \exp\left(-\frac{2W_K}{kT}\right). \quad (7.210)$$

若位错躺在佩-纳势谷内, 则 $c_k^+ = c_k^- = c_K$,

$$c_K = \frac{1}{a} \exp\left(-\frac{W_K}{kT}\right). \quad (7.211)$$

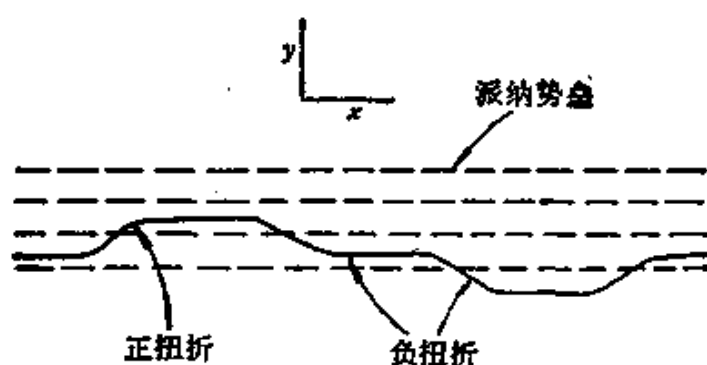


图 7.64 位错线上的正、负扭折对。

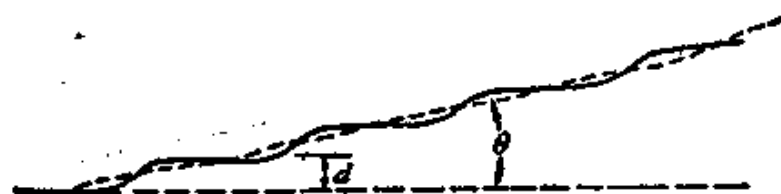


图 7.65 与佩-纳势垒斜交的位错线上的扭折。

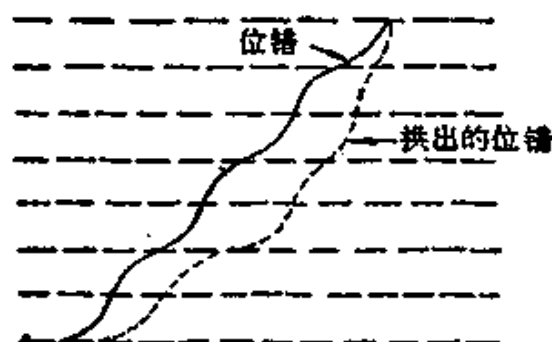


图 7.66 与佩-纳势垒成大角度的位错。

当位错线与佩-纳势谷的夹角为 θ , 则

$$c_k^+ - c_k^- = \frac{\theta}{d}, \quad (7.212)$$

d 为相邻势谷的间距, 代入式 (7.210), 得到

$$c_k^- \left(\frac{\theta}{d} + c_k^- \right) \simeq \frac{1}{a^2} \exp \left(\frac{-2W_K}{kT} \right). \quad (7.213)$$

如果 θ 甚大, 于是

$$\frac{\theta}{d} \gg \frac{1}{a} \exp \left(\frac{-W_K}{kT} \right),$$

则扭折密度变为

$$c_k^+ = \frac{\theta}{d}, \quad c_k^- = \frac{1}{c_k^+ a^2} \exp \left(\frac{-2W_K}{kT} \right). \quad (7.214)$$

此时, 负扭折数将远小于正扭折数, 扭折密度基本决定于几何的约束条件。

对于高的扭折密度, 扭折之间的相互作用就不可忽略了。如果

$$c_k^+ \lesssim \frac{1}{\zeta_K}, \quad \text{即 } \theta \lesssim \frac{d}{\zeta_K}, \quad (7.215)$$

位错线上扭折将相互重叠, 此时扭折将丧失其独立性, 实质上位错将可视为沿佩-纳势垒略有扭曲的弦线, 恢复到本节 (a) 中的情况。

在一般金属薄膜的电镜观测中不易看到位错沿佩-纳势谷排列的明确迹象, 这可能是位错密度较高, 位错间相互作用较强的结果。当位错密度甚低时 ($10^2 \sim 10^3$ 厘米⁻²), 位错间相互作用很弱, 观测到铝中位错笔直地沿了低指数的晶向; 另外, 具有较高佩-纳势垒的硅, 早就观测到位错沿低指数晶向的排列。

扭折沿位错的运动将导致位错线的翻越佩-纳势垒。因而在应力作用下, 扭折对的成核和随后扭折的运动, 可能是高佩-纳势垒材料中位错滑移动力学的机制, 有人用以解释硅中位错速度与应力的关系, 也有用它来解释体心立方晶体中低温的范性形变。

§ 7.25 滑移动力学的实验观测

近年来发展了直接观察位错运动的一些实验方法,其中最直接的要推电子显微镜薄片衍衬法。赫许及惠兰用衍衬法观察了热应力下位错的滑移,并拍摄了电影^[59]。但由于所加应力很难控制,这种方法不易获得定量的结果。吉耳曼(J. J. Gilman)等用两次侵蚀的方法区别位错运动前后的位置(参看图 7.67),求出了 LiF 晶体中位错速度与应力及温度的关系^[92](参看图 7.68)。在高应力下,位错速度是以声速为其极限值,证实了理论的预测;在低应力范围内,位错速度随应力增加得很快,而螺型位错的速度低于刃型位错。位错速度 v 与应力 σ 及温度 T 的关系可以表示为

$$v = f(\sigma)e^{-\frac{U}{kT}}. \quad (7.216)$$

激活能 U 约 0.7 电子伏,而 $f(\sigma)$ 可以近似地表示为

$$f(\sigma) = k\sigma^m, \quad (7.217)$$

指数 m 在 15—25 之间。在硅铁单晶中也获得了类似的实验结果。

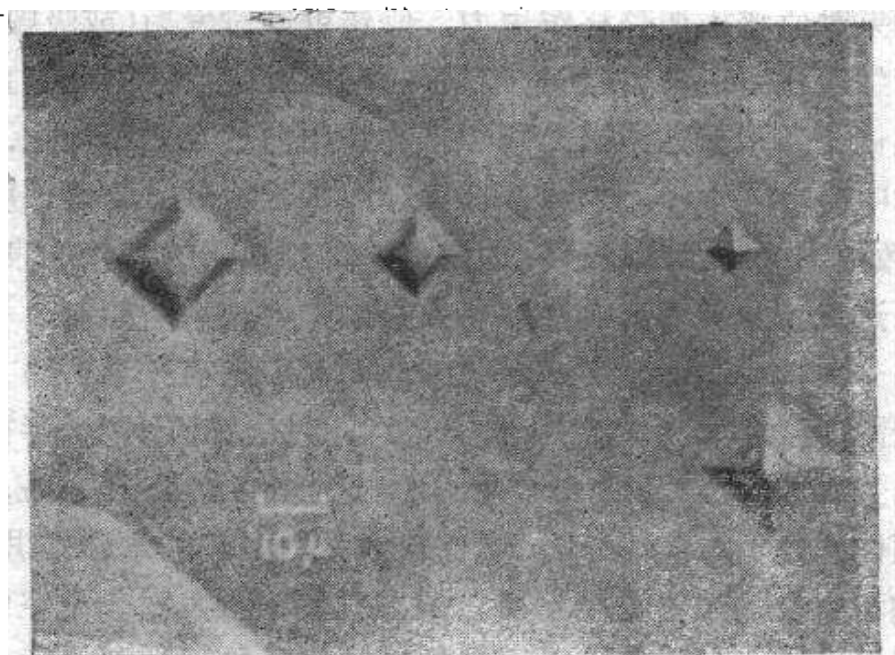


图 7.67 LiF 中位错的滑移(平底蚀斑表示初始的位置,尖底的蚀斑表示终态的位置;× 600)。

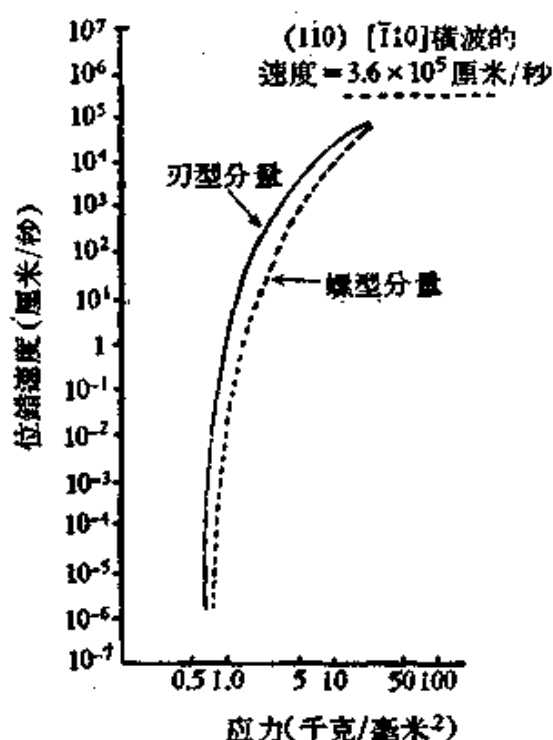


图 7.68 LiF 中位错速度与应力的关系。

§ 7.26 攀移动力学^[32]

如果对位错施加攀移作用力，位错就通过发射(或吸毁)点缺陷而发生攀移。这样，将使位错周围点缺陷浓度发生异常，直到点缺陷过饱和所引起的渗透力和原来的作用力相互抵销为止。但此时晶体中将存在点缺陷的浓度梯度，点缺陷将顺了浓度梯度作扩散，导致位错的持续的攀移。假定位错是点缺陷的完善的泉源(或尾闾)，这就意味着攀移的速率将完全由扩散速率所控制。举一个具体例子来说明：设想在厚度为 l_0 的薄膜中央有一半径为 R 的棱柱位错圈(空位型的)，而且 $R \ll l_0$ 。此时位错圈缩小，半径将位错线的弹性能减小，而位错线附近的过饱和空位浓度为 c_L ，而自由表面作的空位浓度为 c_∞ ，则位错线张力引起的攀移作用力将与过饱和空位的渗透力相平衡，考虑到位错圈发射一个空位将使位错圈半径缩小 $\Omega/2b\pi R$ (这里的 Ω 为原子体积)，利用棱柱圈弹性能的表示式，可得

$$kT \ln \frac{c_L}{c_\infty} = \frac{\mu b \Omega}{4\pi R(1-\nu)} \ln \left(\frac{4R}{s} \right), \quad (7.218)$$

即

$$c_L = c_\infty \exp \frac{\mu b \Omega}{4\pi(1-\nu)RkT} \ln \left(\frac{4R}{s} \right). \quad (7.219)$$

具体解出此几何组态的扩散方程(参看图 7.69), 即可求出位错圈收缩率的定量关系^[90]. 这已为电镜中直接观测铝中淬火位错圈退火过程所证实.

如果点缺陷的扩散速率大于点缺陷为位错发射(或吸毁)的速率, 这就是说位错不是一个完善的点缺陷泉源(或尾闾), 在这种情形下, 控制攀移速率的将是点缺陷和位错的反应速率. 情况就比较复杂, 需要具体考虑位错线上割阶的分布和点缺陷和割阶的反应过程的动力学关系.

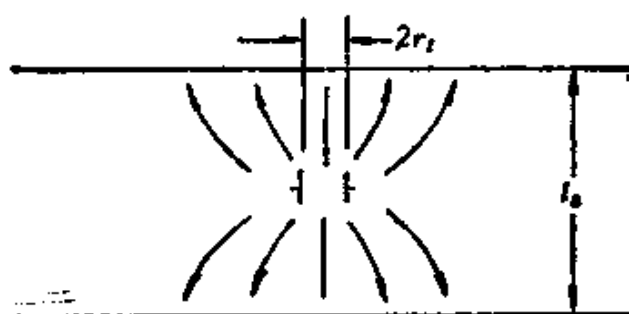


图 7.69 薄膜中央棱柱位错圈在退火中的攀移
(图中箭头表示空位流).

V 典型晶体结构中的位错组态

在前面的讨论中, 没有具体地考虑实际晶体的结构, 往往是笼统地用简单立方结构来代表, 因此理论还比较一般化. 要具体解释不同的金属材料的位错性质上的差异, 就需要更细致地考虑晶体结构对位错的影响. 这样一来, 位错理论就和实际材料的特性有更紧密的联系, 也就能够更深入细致地说明具体问题.

§ 7.27 典型晶体结构中的全位错

在 § 7.3 中我们定义位错时曾讲过位错的伯格斯矢量可以是任意的点阵平移矢量。但是晶体中实际存在的位错的伯格斯矢量却限于少数最短的点阵矢量。这从能量关系上是很容易理解的。因为位错的能量正比于 b^2 ，因而 b 值愈小，能量愈低。能量较高的位错往往可以通过适当的位错反应

$$\left. \begin{aligned} & \mathbf{b}_1 \rightarrow \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3, & (b_1^2 > b_2^2 + b_3^2), \\ \text{或} & \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 \rightarrow \mathbf{b}_3 + \mathbf{b}_4, & (b_1^2 + b_2^2 > b_3^2 + b_4^2), \end{aligned} \right\} \quad (7.220)$$

分解为能量更低的位错组态。

根据上述的能量判据，我们可以探讨一些典型的晶体结构中的特征位错。

(a) 面心立方点阵(包括面心立方结构，NaCl 结构，金刚石结构等) 最短的点阵矢量为 $\langle 1/2 \ 1/2 \ 0 \rangle$ ，可用符号 $(1/2) \langle 110 \rangle$ 来表示，其数值为 $b = a\sqrt{2}/2$ (a 为点阵参数)；次短的点阵矢量为 $\langle 100 \rangle$ ， $b = a$ ，从能量关系不能肯定是否分解为两个 $(1/2) \langle 110 \rangle$ 型的位错。其余的伯格斯矢量都是不稳定的。

(b) 体心立方点阵 最短的点阵矢量是 $(1/2) \langle 111 \rangle$ ， $b = a\sqrt{3}/2$ ；其次是 $\langle 100 \rangle$ ， $b = a$ ，它不会自动分解，因为反应式

$$[100] \rightarrow \frac{1}{2} [111] + \frac{1}{2} [1\bar{1}\bar{1}]$$

使能量增加，但另一方面，包含两个 $\langle 100 \rangle$ 位错的反应

$$[100] + [010] \rightarrow \frac{1}{2} [111] + \frac{1}{2} [11\bar{1}] \quad (7.221)$$

却使能量降低。

(c) 简单立方点阵(包含 CsCl 结构) 最短的点阵矢量为 $\langle 100 \rangle$ ， $b = a$ ；其次是 $\langle 110 \rangle$ ， $b = a\sqrt{2}$ ；及 $\langle 111 \rangle$ ， $b = a\sqrt{3}$ 。从简单的能量关系不能判断 $\langle 110 \rangle$ 及 $\langle 111 \rangle$ 是否会分解。其余的伯格斯矢量都是不稳定的。

(d) 六角点阵(这里只考虑密积六角结构) 最短的点阵矢量为 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, $b = a$; 次短的是 $[0001]$, $b = c$ 、对分解也是稳定的。其余的都是不稳定的。

上面的讨论表明, 晶体中最稳定的是伯格斯矢量为最短点阵矢量的位错。如果晶体的滑移是通过位错的运动来实现的, 则这些方向也应该代表晶体的滑移方向。实验观测到晶体的滑移方向是符合上述考虑的。

但是位错的伯格斯矢量有无进一步分解的可能性, 还应作具体的分析。假定进一步地分解了, \mathbf{b} 将不等于点阵平移矢量。根据位错的定义, 如果沿 S 面割开后, 两岸相对位移不等于点阵平移, 合拢后, S 面将成为一个错排面。整个组态的能量应该包括位错线的能量以及错排面的能量。在一般情形下, 错排面的能量很高, 因而使这种组态不能实现。但是有些晶体结构中也存在一些低能量的错排面, 它的周界将为 \mathbf{b} 不等于点阵矢量的位错[这种位错称为不全位错, 以区别于 \mathbf{b} 为点阵矢量的(全)位错], 而整个组态的能量有可能低于全位错。下面我们将较细致地分析一些典型结构中的低能错排面及不全位错。

§ 7.28 堆垛层错

面心立方与密集六角是两种密堆积结构。它们的堆积次序可用图 1.1 来表示。图中 A 位置为一层密排原子平面, 相当于面心立方结构中的 $\{111\}$ 面或密集六角结构中的 (0001) 面。 B 和 C 分别表示该原子平面上两组间隙位置。如果堆垛是密集的, A 上面的一层原子必须在 B 或 C 位置上。面心立方的堆垛次序为

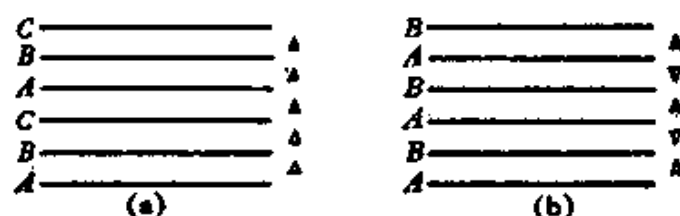


图 7.70 堆垛层序。

(a) 面心立方; (b) 密集六角。

$ABCABC\cdots$ ，而密集六角次序为 $ABAB\cdots$ (参看 § 1.1)。

夫兰克采用另一种符号来表示堆垛次序：用 Δ 表示顺 ABC 次序的堆垛， ∇ 表示次序相反的堆垛。因此， ABC 的堆垛次序为 $\Delta\Delta$ ， ABA 则为 $\Delta\nabla$ ，面心立方结构为 $\Delta\Delta\Delta\Delta\cdots$ ，密集六角结构为 $\Delta\nabla\Delta\nabla\cdots$ (见图 7.70)。

堆垛层错(简称层错)表示对于正常堆垛次序的差异。例如面心立方结构中，正常堆垛次序为 $\cdots\Delta\Delta\Delta\Delta\cdots$ ，如有一个 ∇ 来代替 Δ ，就产生了堆垛层错 (stacking fault)。图 7.71 所示为层错的两种基本类型：(a) 相当于正常层序中抽走一层，称为抽出型的 (intrinsic)，而 (b) 相当于正常层序中多加一层，称为插入型的 (extrinsic)。从图中可以看出，一个插入型层错等于两层抽出型的

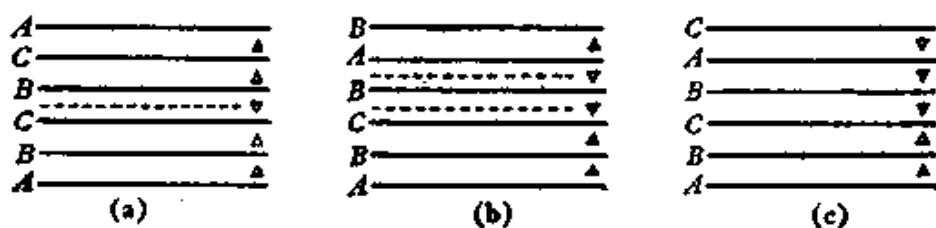


图 7.71 堆垛层错。

(a) 抽出型；(b) 插入型；(c) 孪晶生面。

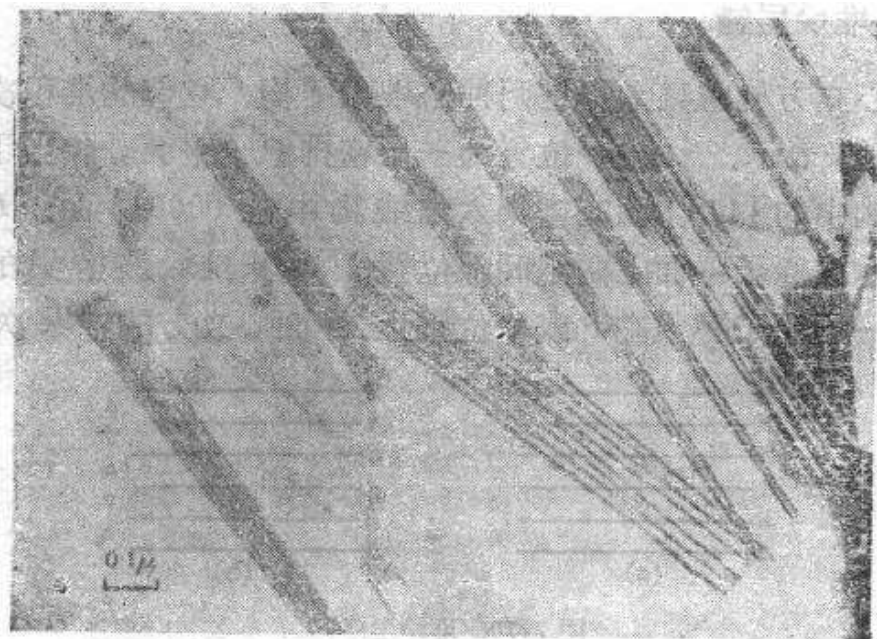


图 7.72 不锈钢中的层错 (电子显微镜衍衬象)。

层错。而面心立方结构中的层错也相当于嵌入了薄层的密集六角结构。图 7.71(c) 表示了面心立方结构中的孪生关系，显然也和层错有密切关系，一个抽出型的层错相当于平行相邻的两个孪晶面的迭合(参看 § 9.4)。

具有层错的晶体有特殊的衍射效应：使 X 射线粉末照相中一部分的衍射线显著变宽或产生位移，使单晶衍射图样中某些斑点伸长。这种特殊的衍射效应在相变后的钴(密集六角)和冷加工的 α 黄铜(面心立方)中都被观察到^[99]。在电子显微镜薄片衍射法对形变金属的观察中，也观察到不锈钢(面心立方)中层错所产生的干涉条纹^[50](见图 7.12)。

表 7.3 金属层错能的实验数据

金属	层 错 能 (尔格/厘米 ²)	方 法	测 定 者
Au	30	加工硬化曲线	塞格等 ^[101]
	30	孪晶的临界切应力	铃木等 ^[102]
	24—47	低温蠕变	桑顿(Thornton)等 ^[103]
Ag	43	加工硬化曲线	塞格等 ^[101]
	21	孪晶的临界切应力	铃木等 ^[102]
	26—58	低温蠕变	桑顿等 ^[103]
Cu	40	共格孪生晶界能	富耳曼 ^[104]
	40	低温蠕变	桑顿等 ^[103]
	40	电子显微镜观测结果外推	豪威(Howie)等 ^[105]
	169	加工硬化曲线	塞格等 ^[101]
Ni	64—140	低温蠕变	桑顿等 ^[103]
	90	加工硬化曲线	哈森 ^[106]
	410	同上	塞格等 ^[101]
Al	240	共格孪生晶界能	富耳曼 ^[104]
	170	加工硬化曲线	塞格等 ^[101]
	200	低温蠕变	桑顿等 ^[103]
不锈钢	13	电子显微镜观测 扩展位错的结点	惠兰等 ^[59]

层错也可能出现在非密集结构中，在石墨、碳化硅中都观察到过。而近年来，X射线的工作表明一些体心立方结构的金属（如 α -Fe, Ta 等）也有层错，层错面为 $\{112\}$ ，正好是体心立方金属的李晶面^[99]。

实验结果表明，在同种结构中，出现层错的几率是随金属而不同的。就面心立方结构的金属而言，在不锈钢及 α 黄铜中可以看到大量的层错，在铝中则根本看不到层错，而金、银、铜等贵金属则介乎其间。这些差异可以归结为由于层错能（产生单位面积层错所需的能量）不同所致。层错能愈高，则层错的几率愈小。在密集结构中，层错的影响表现在改变了次近邻的关系，几乎不产生畸变，所以层错能的主要来源应是电子能^[100]。层错破坏晶体中正常的周期场，使传导电子产生了反常的衍射效应。可以应用金属电子论对具体金属的层错能理论计算。也有人从一些实验结果中倒过来推算层错能（见表 7.3），因为这里牵涉到对一些物性的理论解释问题，也不能认为很可靠，结果也有分歧（例如铜的层错能，用不同方法求出的结果，差异很大）。其中最可靠的要推电子显微镜的直接观察的结果。

§ 7.29 面心立方晶体中的不全位错

层错的周界就是不全位错。可以设想，以不同的方式来产生层错，相应地就有不同类型的不全位错。在面心立方晶体中，有如

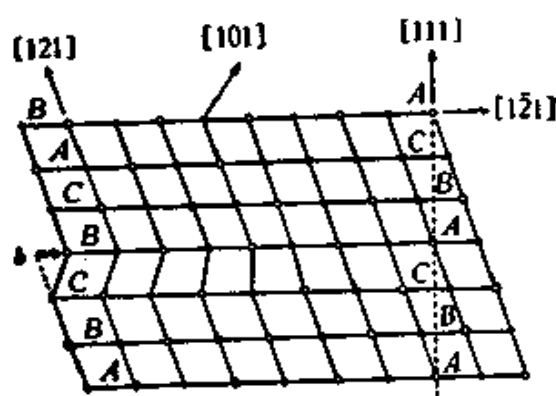


图 7.73 面心立方晶体中的肖克莱位错（刃型）。图中表示的是 (101) 面上原子的投影，位错垂直于纸面。

下两种不同类型的不全位错:

(a) 肖克莱位错 设想在将完整晶体的 $\{111\}$ 面原子层间 (例如 C 层与 A 层之间) 沿平面 S 剖开, 将剖开的 A 岸相对于 C 岸作滑移, 到达 B 位置, 层错的周界就是肖克莱位错, 其伯格斯矢量为 $(1/6)\langle 11\bar{2} \rangle$ 型的 (相当于图 1.1 中矢量 abc 中的任一个), 平行于 $\{111\}$ 面。这样的位错可以是刃型的, 也可以是螺型的, 或是混合型的 (参看图 7.74)。这种位错是可以滑移的, 其滑移相当层错面的扩张或收缩^[207]。

(b) 弗兰克位错 如果将完整晶体的 $\{111\}$ 面原子层间 (例

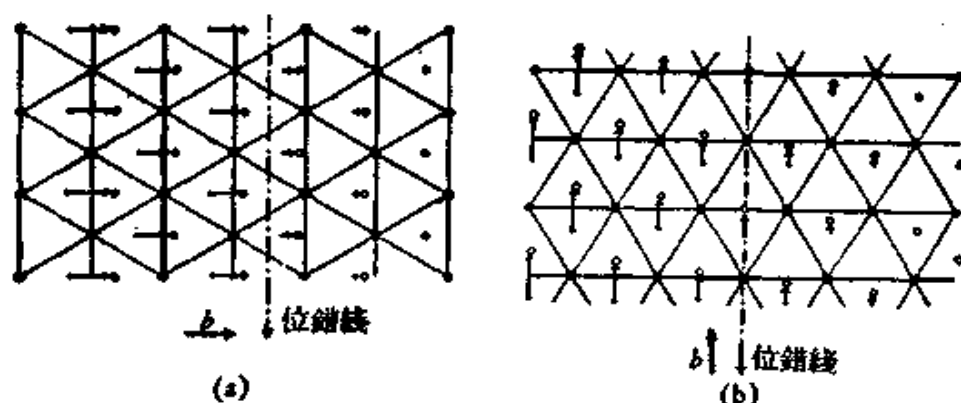


图 7.74 面心立方晶体中的肖克莱位错。图中表示的是 (111) 面上原子的投影, 位错线平行于纸面。

(a) 刃型; (b) 螺型。

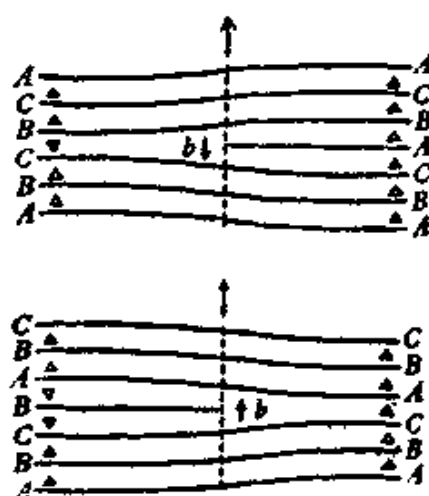


图 7.75 弗兰克位错, 图中表示的是 (111) 面的堆垛层序。

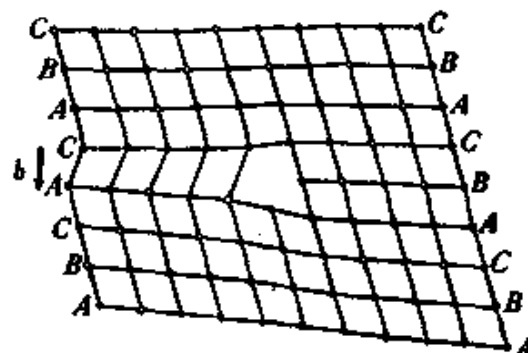


图 7.76 弗兰克位错的原子排列, 图示平面为 $(\bar{1}01)$ 面。

如C层与A层间)剖开,插入半原子平面或抽去半原子平面,这样形成的层错周界就是弗兰克位错。其伯格斯矢量属 $(1/3)\langle 111 \rangle$ 型,和层错面相垂直,是纯刃型的。这种位错不能滑移(否则将形成高能量的错排面),只能沿 $\{111\}$ 面攀移^[108]。

也可以将§7.3中伯格斯回路的方法推广于不全位错的情形,此时回路不能完全避开原子错排的区域,也可以正确地定出伯格斯矢量。

不全位错的运动是被限于层错的面上的,因此应注意到不全位错的性质在有些方面就和全层错的不同。肖克莱不全位错可以滑移,但不能攀移,螺型的肖克莱位错也具有确定的滑移面。而弗兰克不全位错只能沿层错面攀移,不能作滑移。

不全位错的弹性性质(长程的应力场及应力场中所受作用力)和全位错相同,第II节及第III节中关于这方面的公式全部可以应用于不全位错。

§ 7.30 扩展位错

面心立方晶体中能量最低的全位错 $(1/2)\langle 110 \rangle$ 可以按照下式分解为两个肖克莱不全位错:

$$\frac{1}{2} [10\bar{1}] \rightarrow \frac{1}{6} [2\bar{1}\bar{1}] + \frac{1}{6} [11\bar{2}]. \quad (7.222)$$

根据伯格斯矢量的数值可以看出,这种的分解将使能量降为原值的 $2/3$ 。而且这两个不全位错是相斥的,当它们分开的时候,两个不全位错之间就夹了一片层错,直到层错的表面张力(等于层错能)和不全位错的斥力相平衡为止。这样形式的位错(两个不全位错夹住一片层错)称为扩展位错(extended dislocation)^[107]。扩展位错的平衡宽度 d 可以根据不全位错间斥力和表面张力平衡的条件求出。如果合成的伯格斯矢量和位错线的夹角为 ϕ ,不全位错的伯格斯矢量和位错线的夹角分别等于 $\phi + (\pi/6)$ 及 $\phi - (\pi/6)$,化成刃型及螺型分量,可以根据§7.16中的结果来计算它们之间的斥力,算出的平衡宽度为(参看附录5-IV)

$$d = \frac{\mu b^2}{8\pi\gamma} \cdot \frac{2-\nu}{1-\nu} \left(1 - \frac{2\nu}{2-\nu} \cos 2\phi\right), \quad (7.223)$$

宽度是和层错能 γ 成反比的。这样的分解引起单位长度能量的降低,其数值等于

$$\Delta W = \frac{\mu b^2}{8\pi} \frac{2-\nu}{1-\nu} \left(1 - \frac{2\nu}{2-\nu} \cos 2\phi\right) \left(\ln \frac{d}{r_0} - 1\right). \quad (7.224)$$

当切应力沿着全位错的伯格斯矢量的方向(或邻近的方向)作用在滑移面上,扩展位错整体向前滑移。它所掠过的区域,也引起了 $(1/2)\langle 10\bar{1} \rangle$ 的滑移量,和一个全位错掠过所产生的效果相同,而差别在于扩展位错的滑移是分做两步来完成的。但如果所加切应力是垂直于全位错的伯格斯矢量的方向,所起效果将使两个不全位错分开或合拢。因为两个不全位错的伯格斯矢量在这个方向的分量是反向的,在同一个切应力的作用下,将引起反向的运动。

在其他类型的晶体结构中,全位错也可能分解为扩展位错。例如:

层错面	全位错的分解
密集六方	$\left\{ \begin{aligned} [0001], \frac{1}{2} [2\bar{1}\bar{1}0] &\rightarrow \frac{1}{2} [10\bar{1}0] + \frac{1}{2} [1\bar{1}00]; \quad (7.225) \\ \{10\bar{1}0\}, [0001] &\rightarrow \frac{1}{2} [\bar{1}011] + \frac{1}{2} [10\bar{1}1]; \quad (7.226) \end{aligned} \right.$

体心立方	$\{112\}, \frac{1}{2} [111] \leftarrow \frac{1}{3} [112] + \frac{1}{6} [11\bar{1}]; \quad (7.227)$
------	--

金 刚 石	$\{111\}, \frac{1}{2} [110] \rightarrow \frac{1}{6} [121] + \frac{1}{6} [21\bar{1}]. \quad (7.228)$
-------	---

在一般情形下,全位错的分解有三种不同的情况:

(1) 全位错不分解,如体心立方结构中某些金属(例如 W, Mo 等)。

(2) 扩展位错很窄,层错能较高(> 100 尔格/厘米²)(例如 Al 等)。

(3) 扩展位错很宽,层错能较低(< 100 尔格/厘米²)(例如不

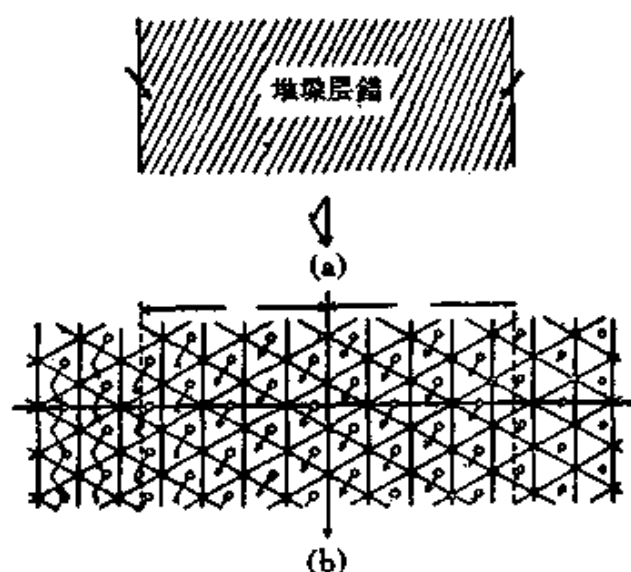


图 7.77 面心立方晶体的扩展位错。

锈钢， α 黄铜等）。

扩展位错只能沿层错面滑移。要产生交滑移（从一个滑移面转移到另一滑移面上去）就比较困难，必须先形成束集（constriction），再在第二个滑移面上扩展开来。过程中要形成两个束集（见图 7.78）。形成束集时要对抗不全位错的斥力作功 U_1 ，因而交滑移的激活能为 $2U_1$ ，根据斯特罗（A. N. Stroh）的计算，面心立方晶体中

$$2U_1 \simeq \frac{1}{5} \mu b^2 d. \quad (7.229)$$

μb^2 的数值约数个电子伏，可以看出，宽的扩展位错（ $d \gg b$ ）产生交滑移的激活能很高^[108]。这可以解释为什么在高层错能的金属（如 Al）中很容易看到交滑移现象；而在层错能低的金属（如不锈钢）中很难看到。

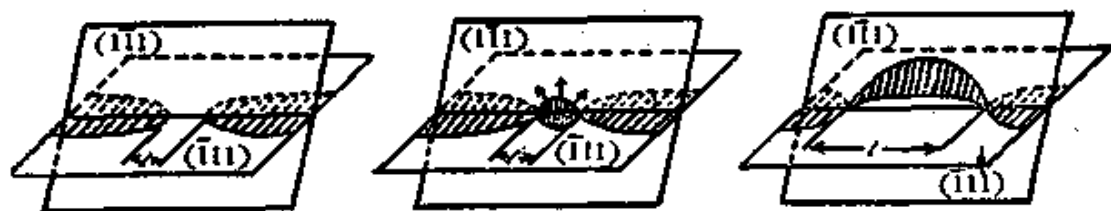


图 7.78 扩展位错的交滑移过程。

另一方面,扩展位错形成割阶时,也要形成束集,因而形成割阶的激活能也和扩展位错的宽度有关;根据夫里代耳的估计^[23],约为

$$U_{\beta} \simeq \frac{1}{30} \mu b^2 d, \quad (7.230)$$

而塞格等的计算值却更高些。

§ 7.31 面心立方晶体中的一些位错反应

多年来电子显微镜薄膜衍衬法观察累积了不少有关位错反应的实验资料,证实了位错理论的许多预测,使我们对于实际金属中位错的行为了解得更加清楚。为了说明面心立方晶体中位错反应的几何关系,我们应用汤姆森(N. Thompson)所引入一组记号^[110]。图 7.79 中的 A, B, C, D 四点分别表示坐标为 $[0 \ 1/2 \ 1/2]$, $[1/2 \ 0 \ 1/2]$, $[1/2 \ 1/2 \ 0]$, $[0 \ 0 \ 0]$ 的四点,构成一个参考正四面体的顶点。和顶点 A, B, C, D 相对的面分别用 $(a), (b), (c), (d)$ 来标志。 $(a), (b), (c), (d)$ 相当于面心立方晶体中的滑移面 $\{111\}$; 四面体的六个棱 AB, DC, \dots 为全位错的伯格矢量 $(1/2)\langle 110 \rangle$; $(a), (b), (c), (d)$ 面的中心分别以 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 标志,而 $A\alpha, B\beta, \dots$ 为弗兰克不全位错的伯格矢量 $(1/3)\langle 111 \rangle$; $A\delta, D\gamma, \dots$ 等为肖克莱不全位错的伯格矢量 $(1/6)\langle 11\bar{2} \rangle$ 。

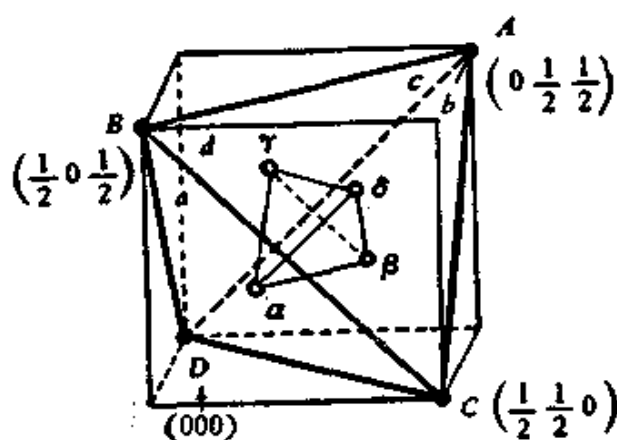


图 7.79 汤姆森记号。

(a) 位错网络的形成^[10] 设想在 (a) 面上有一组塞积的位错群 (**b** 为 DC) 和 (d) 面上一个螺型位错 (**b** 为 CB) 相交截, 两个 **b** 矢量的夹角为 120° , 起相吸引的作用. 由位错反应产生 **b** 为 DB 的位错线段(见图 7.80)

$$DC + CB \rightarrow DB. \quad (7.231)$$

由于线张力的作用, 位错变为图 7.80(c) 所示的形式, 以满足结点上线张力平衡的条件. 这种位错反应可以解释实验中观察到的六方位错网络的形成. 在图 7.81 中所示不锈钢中位错网络的照片就

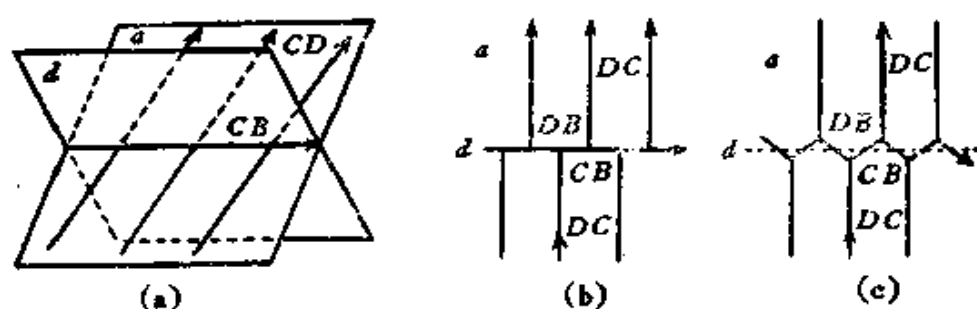


图 7.80 位错网络的形成.

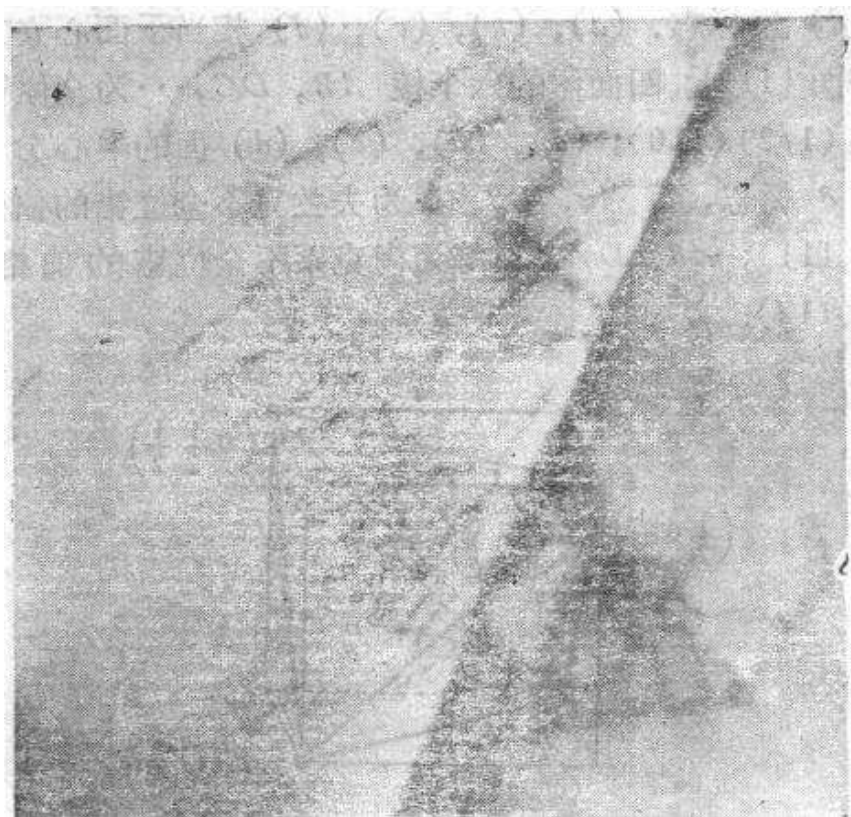


图 7.81 不锈钢中位错网络(电子显微镜薄片衍衬象; $\times 37,000$).

是这种过程的产物。细察图 7.81, 可以看出网络的有些节点是扩展的(有三角形的层错), 另一部分是收缩的, 两种结点交错排列。这也可以应用扩张位错的反应来解释: (a) 面上的位错的 **b** 矢量 (DC) 分解为 $D\alpha$ 及 αC 的扩展位错

$$DC \rightarrow D\alpha + \alpha C, \quad (7.232)$$

而 (d) 面的位错 (CB) 也分解为

$$CB \rightarrow C\delta + \delta B. \quad (7.233)$$

相交的不全位错 $C\delta$, δB 及 αC 间产生反应

$$\alpha C + C\delta + \delta B \rightarrow \alpha B. \quad (7.234)$$

所形成的位错组态将如图 7.82(a) 所示。

进一步, αB 受到线张力的作用沿 (a) 面拉开, 如图 7.82(b) 所示(图中除了所考虑的位错外, 也画出平行的相交截的位错)。而收缩的结点也将沿滑移面的交线移动, 使 (d) 面上的位错 $C\delta$ 及 δB 交滑移到 (a) 面上。最后的组态将如图 7.82(c) 所示, 所有的位错都排列在 (a) 面上, 位错线间的夹角均为 120° 。

(b) 面角位错 (Lomer-Cottrell dislocation) 的形成^[111] 在 (a) 面 **b** 为 CD 的位错与 (d) 面上 **b** 为 AC 的位错相交, 可以形成沿滑移面交线的位错线段, 其伯格斯矢量为 AD , 按照下列反应 (参看图 7.83a):

$$AC + CD \rightarrow AD, \quad (7.235)$$

这段位错是不能滑移的, 因为它的伯格斯矢量 AD 是在 (100) 面内, 而不处在原来的滑移面 $\{111\}$ 中 (参看图 7.83(b))。

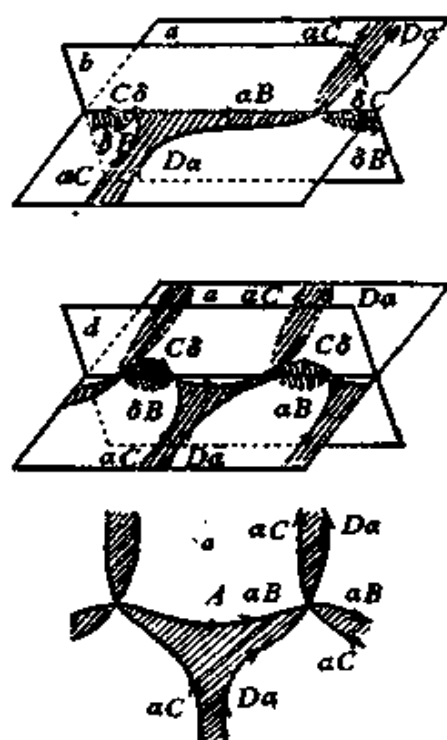


图 7.82 位错网络的形成
(分解为扩展位错)。

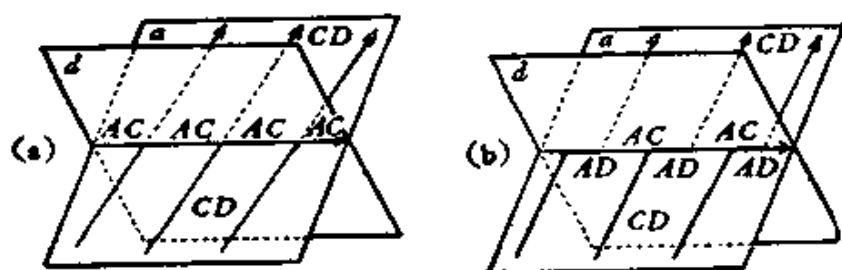


图 7.83 面角位错的形成。

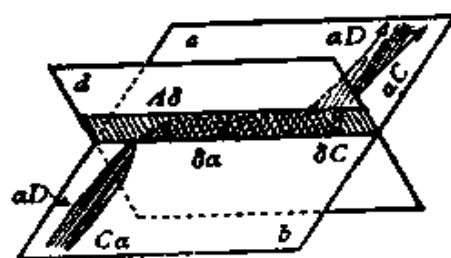


图 7.84 面角位错的形成(分解为扩展位错)。

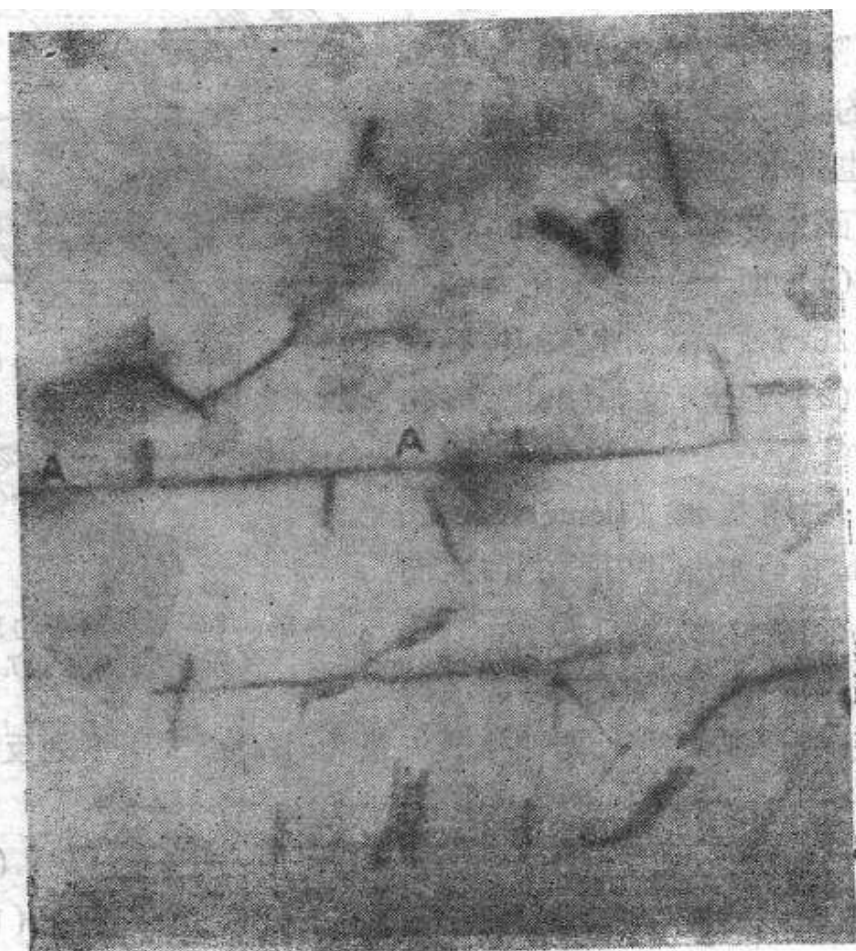


图 7.85 不锈钢中位错反应(可能和面角位错的形成有关)。

如果考虑参与反应的位错分别分解为扩展位错($A\delta + \delta C$)及($C\alpha + \alpha D$), 则通过反应

$$(A\delta + \delta C) + (C\alpha + \alpha D) \rightarrow A\delta + \delta\alpha + \alpha D, \quad (7.236)$$

相当于全位错(AD)分解为从(a)面延展到(d)面的扩展位错, 层错象梯毡一样铺在两个面上, 它的边界为不全位错($A\delta$)及(αD), 它的稜(沿两个滑移面的交线)为具有伯格斯矢量为 $\alpha\delta$ 的不全位错(为 $(1/6)\langle 110 \rangle$ 型的), 也不处在原来的滑移面上。再加上扩展位错又是被限制在所在的平面上, 这种位错比全位错更不易滑移。这种不滑的位错称为面角位错^[10], 它自己不能滑移, 也成为其他位错滑移的障碍。对于面心立方晶体的加工硬化可能有影响。在不锈钢的电子显微镜衍衬象中, 常可以看到沿 $\langle 110 \rangle$ 方向的笔直的扩展位错^[11], 这可能就是面角位错(参看图 7.65)。

§ 7.32 面心立方晶体中空位凝聚成位错的过程^[12]

长期以来, 位错理论的一个弱点在于不能很好地说明晶体中原始位错的来源。目前对于这个问题虽然还没有完全搞清楚, 但是已经确切地观察到一些形成位错的过程: 其中研究得最细致的是空位凝聚为位错圈的过程。这个问题在前面 § 7.21 中已作过简略的介绍, 这里将根据实际晶体的情况作较细致的分析。

在面心立方金属中, 密排面具有最低的表面能, 因此, 过饱和空位的凝聚应该优先地沿着 $\{111\}$ 面结成空位盘。当空位盘足够大时, 就可能崩塌成弗兰克位错圈, 包住一片层错。如果 σ 表示 $\{111\}$ 面的表面能, 产生这样过程的能量条件可以约略地估计为

$$2\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 \sigma > \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 \tau + \frac{1}{2} \mu \pi D b_0^2, \quad (7.237)$$

这里的 D 为盘的直径, τ 为层错能, $b_0 = a/\sqrt{3}$ 为弗兰克位错的强度。这个结果表明空位盘的直径超过临界值

$$D_0 = 2\mu b_0^2 / (2\sigma - \tau), \quad (7.238)$$

即可形成不全位错圈, 对于铝, 求出 $D_0 \approx 10$ 埃。形成不全位错圈后, 随着层错的高低, 可能有两种不同的情况:

(a) 形成棱柱位错圈 对于高层错能的金属, 可能通过下列位错反应:

$$D\delta + \delta A \rightarrow DA \quad (7.239)$$

转化为伯格斯矢量为 $(1/2)\langle 110 \rangle$ 的全位错圈。产生这种反应的能量条件为

$$\pi \left(\frac{D}{2} \right)^2 \gamma + \frac{1}{2} \mu \pi D b_0^2 > \frac{1}{2} \mu \pi D b_1^2, \quad (7.240)$$

这里的 $b_1 = a\sqrt{2}/2$, 为全位错的强度。赫许等对高温淬火的铝的电子显微镜观察中, 发现许多这种类型的位错圈, 圈面是沿 $\{111\}$ 面, 周界往往是六角形的, 沿密排的 $\langle 110 \rangle$ 方向, 平均的大小约为 200 埃。圈中没有层错的干涉条纹, 证实了上述的理论预测。

(b) 层错多面体的形成 对于低层错能的金属, 情况就不一样。对于淬火金样品的观察表明, 有大量正方形及三角形的缺陷出现, 内部也出现层错的干涉条纹。赫许认为这是四面体层错的投影。可以设想通过下述的过程来形成: 首先, 在 (d) 面上形成一片三角形的层错, 它的周界是沿着密排的 $\langle 110 \rangle$ 方向, 也和图

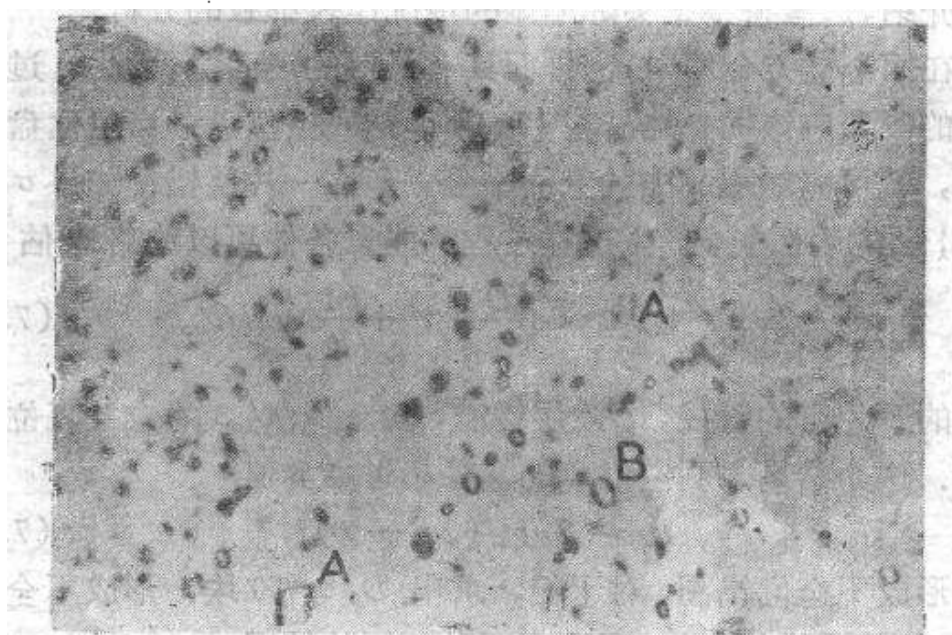
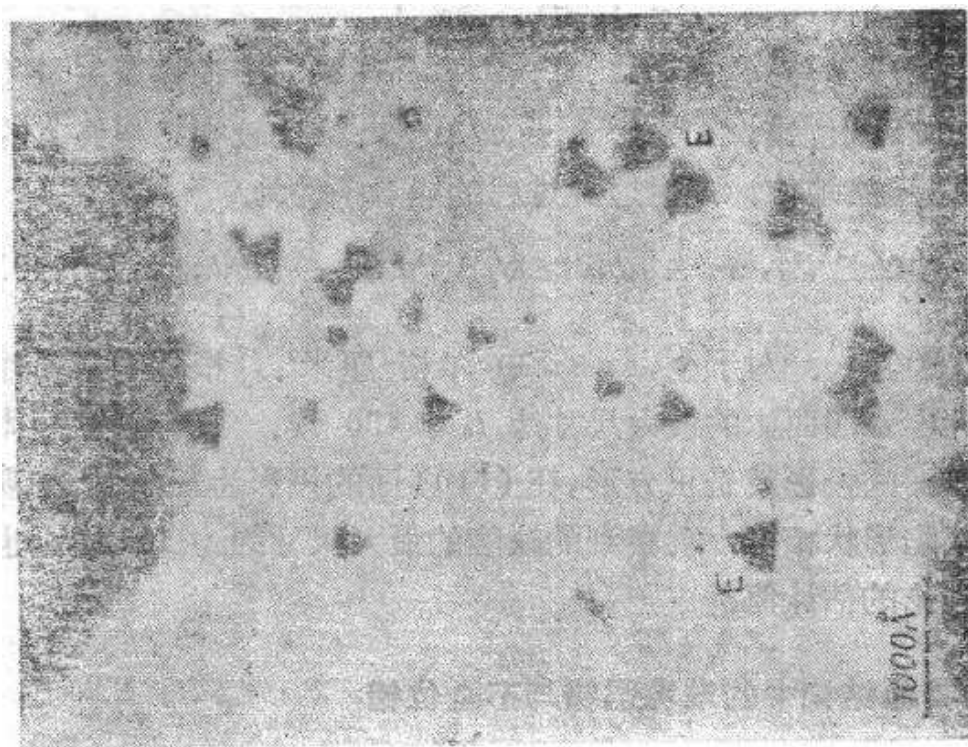
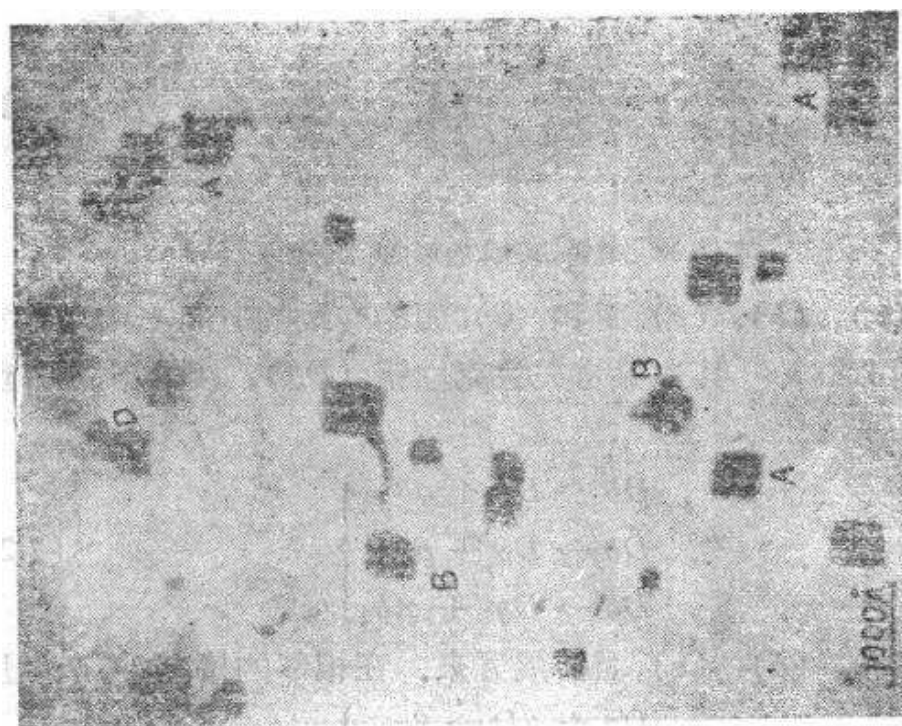


图 7.86 淬火铝样品中的棱柱位错圈(电子显微镜衍射象; $\times 42,000$).



(a)



(b)

图 7.87 淬火金样品中的层错四面体(电子显微镜衍射象).

(a) (110) 面上的投影; (b) (100) 面上的投影.

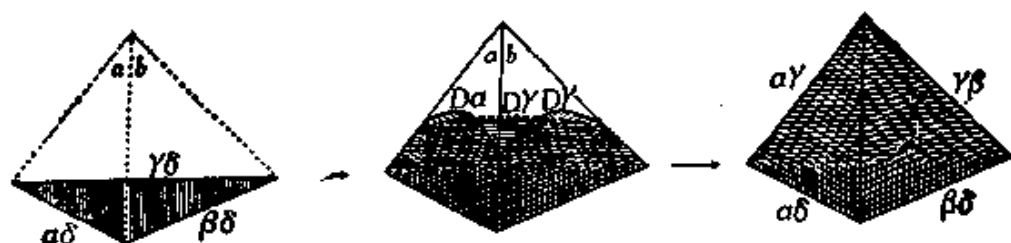


图 7.88 层错四面体的形成(示意图).

7.79 上 (a), (b), (c) 面和 (d) 面的交线的方向一致 (参看图 7.79 及图 7.88). 其边界为弗兰克位错 ($D\delta$), 按照下列反应分解:

$$\left. \begin{aligned} D\delta &\rightarrow D\alpha + \alpha\delta, \\ D\delta &\rightarrow D\beta + \beta\delta, \\ D\delta &\rightarrow D\gamma + \gamma\delta. \end{aligned} \right\} \quad (7.241)$$

分别沿 (a), (b), (c) 面扩展开来. 在相邻的棱上, 再产生反应

$$\left. \begin{aligned} D\alpha + \beta D &\rightarrow \beta\alpha, \\ D\beta + \gamma D &\rightarrow \gamma\beta, \\ D\gamma + \alpha D &\rightarrow \alpha\gamma. \end{aligned} \right\} \quad (7.242)$$

结果层错形成闭合的四面体, 其六个棱分别相当于伯格斯矢量为 $(1/6)\langle 110 \rangle$ 的位错, 强度为 $b_s = a/3\sqrt{2}$. 比较初态与终态的能量, 可以粗略地估计产生这种过程的能量条件为

$$\frac{\sqrt{3}}{4} \mu \gamma + \frac{3}{2} \mu b_s^2 l > \sqrt{3} \mu \gamma + \frac{6}{2} \mu b_s^2 l; \quad (7.243)$$

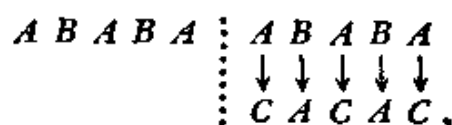
这里的 l 为边长. 对于金, $\gamma \simeq 30$ 尔格/厘米². 根据能量条件可以估计层错四面体的最大尺寸为 $l_0 \simeq 400$ 埃. 这样的四面体在 (100) 面的投影就是正方形, 在 (110) 面的投影为三角形, 和观察到的缺陷形状相符. 观察到的缺陷的最大尺寸约为 500 埃, 也接近于理论的估计值.

§ 7.33 其他结构中的堆垛层错与不全位错

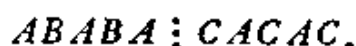
不同的晶体结构, 对应有不同的不全位错的组态. 这里不可能对这个问题进行全面的讨论和介绍, 详情可以参阅文献 [112].

这里只就密集六角和体心立方这两种晶体中的情形作一简略的介绍。

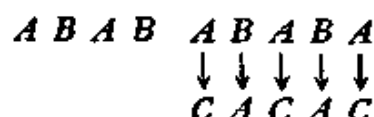
(a) 密集六角 这种结构中的密排面为 (0001)，这也正是最常见的滑移面。在密排面上也可能出现层错。例如在 AB 序列中抽去一层 B 后，将出现 AA 相遇的高能量组态，如果将其余部分作 $\frac{1}{3} [\bar{1}100]$ 位移，即



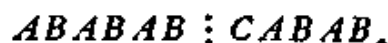
这样就可以获得层错



另外也可以由完整晶体的直接切变



来获得层错。或者在 AB 序列中插入 C 层



也可采用类似于汤姆森纪号的方式来分析有关密集六角结构中的不全位错问题(图 7.89)，表 7.4 列出了一些可能的不全位错。

(b) 体心立方 $\langle 112 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$ 面都是可能出现层错的面，也

表 7.4 密集六角结构中的不全位错的伯格斯矢量

伯格斯矢量	简化符号	标准密勒-布拉维指标
(1) 全位错	AC	$1/3[\bar{1}2\bar{1}0]$
	AA'	$[0001]$
	CB'	$1/3[\bar{1}\bar{1}23]$
(2) 可滑不全位错(肖克莱)	$A\alpha$	$1/3[\bar{1}100]$
	$A\beta$	$2/3[\bar{1}100]$
	αA_0	$1/2[0001]$
(3) 不滑不全位错(弗兰克)	$A\beta'$	$1/3[\bar{2}203]$
	BA_0	$1/6[20\bar{2}3]$
	$C\alpha'$	$1/3[0\bar{1}13]$
	sC	$1/18[42\bar{6}3]$

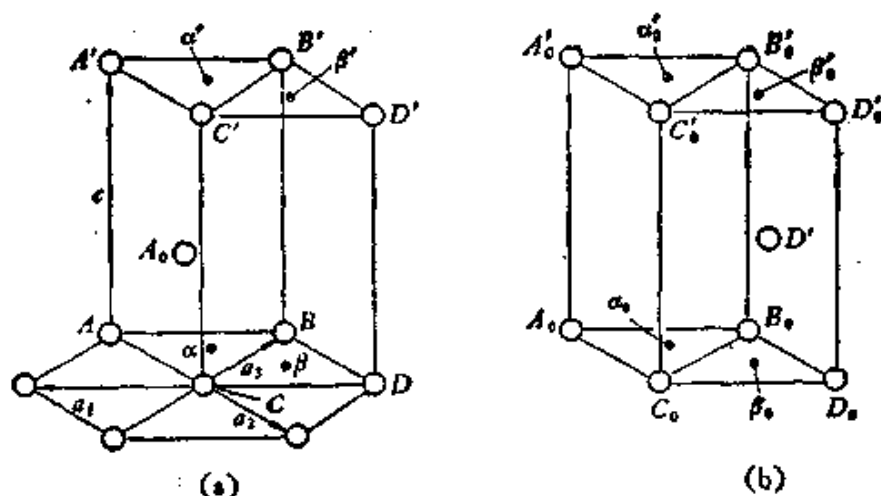


图 7.89 初基六角晶胞及矢量符号。

(a) 正常晶胞；(b) 原点转移至 A_0 处的晶胞。

提出过不少关于层错的具体设想，但是并没有获得电镜观测的证实。所以在这里也不拟细述。赫许曾经提出关于体心立方晶体中螺型位错沿了三个相交的 $\{112\}$ 面上展开的三叶式扩展位错的设想，即按位错反应

$$\frac{1}{2}[11\bar{1}] = \frac{1}{6}[11\bar{1}] + \frac{1}{6}[11\bar{1}] + \frac{1}{6}[11\bar{1}] \quad (7.244)$$

这三个不全位错分处在三个(或两个)相交的 $\{112\}$ 型滑移面上^[119]。因而这样的位错是不易滑移的。在位错滑移之前，需使在另外两个(或一个)面上的层错发生束集。外加应力的效应是否促进这种位错的滑移，要看它是否有利于束集的产生。这样，驱使位错沿滑移面正向(沿图 7.90 中的 $+ \bullet$ 向)或反向(沿 $- \bullet$ 向)运动，将需要不等量的应力。由此可以解释体心立方晶体临界切应力的不对称

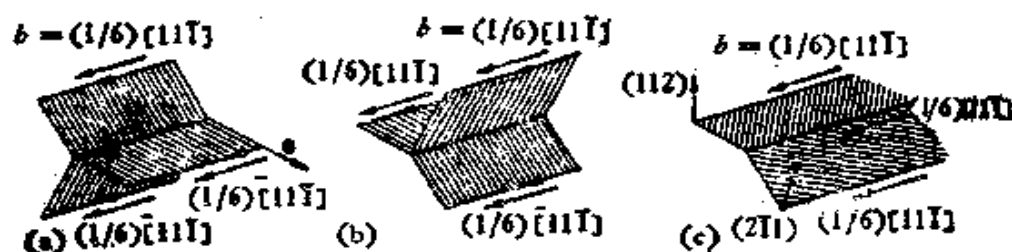


图 7.90 体心立方晶体中三叶式的扩展位错。(a)，(b)，(c) 具有不同的对称性，因而要使它们移动[例如在水平的 (112) 面内向右滑移]就需要不同的力。

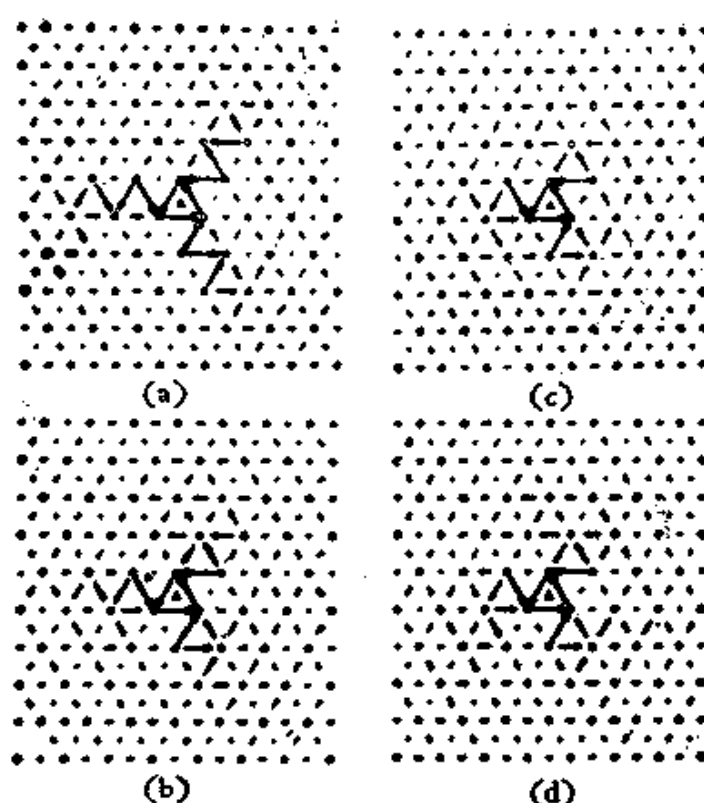


图 7.91 α 铁中 $[111]$ 螺型位错芯的原子位移图^[114]。相邻原子间沿 $[111]$ 方向的位移表示为图中矢量的长度。可以看出，沿三个 $\{112\}$ 面和 $\{110\}$ 面潜在扩展的迹象。(a)，(b)，(c)，(d) 对应于不同的相互作用势值，(d) 相应于钠的情形。

性。但是电镜观测也没有明确看到这种类型的扩展位错。应用彻底的点阵模型的具体计算表明，这种扩展位错只能说是潜在的。图 7.91 示出了在螺型位错芯的原子位移的分布^[114]，可以明显看出，位移的分布不具有圆柱对称性，而是沿着三组 $\{112\}$ 面和 $\{110\}$ 面特别大一些，虽然还不能说是形成了明确的扩展位错。这种潜在的扩展也足以解释临界切应力的不对称性。

§ 7.34 合金中的位错组态

无序固溶体不改变基底金属的晶体结构。因此以上关于典型晶体中位错组态的结果，也适用于无序固溶体，而实验测定的无序固溶体的滑移方向和滑移面基本上和纯金属的相同，这也可以作为一个旁证。但在位错组态的细节上还存在一些差异，主要表现在

合金的层错能和纯金属不同,因而扩展位错的宽度也就不一样。在有些合金中,例如不锈钢以及一些铜合金,层错能很低。在平衡状态下,扩展位错的宽度可达 1000 埃,用电子显微镜薄膜衍衬法可以清楚地看出。另外,有一些实验也表明合金的层错能是成分的函数,随成分而作连续的变化。豪威等用直接观察的方法测定了一系列 α 相铜合金的层错能是随了电子浓度的增加而下降的。在接近于 α 相界处,层错能就非常低。当电子浓度继续增加,密集六角(或体心立方)的 β 相转而为稳定相,在相界处层错能等于零。

如果合金的层错能是成分的函数,在层错附近的合金成分 x_1 将和理想晶体的成分 x_0 产生差异,也就是说,在层错附近会产生溶质原子的簇聚^[116]。成分的差异可以根据平衡条件来估计: 设固溶体的克分子自由能为 Δf , 克分子体积为 v , 层错的厚度为 h , 层错能为 γ 。在平衡状态,它们应满足下列关系(自由能极小的条件):

$$\left(\frac{d\Delta f}{dx}\right)_{x_0} = \left(\frac{d\Delta f}{dx}\right)_{x_1} + \frac{v}{h} \left(\frac{d\gamma}{dx}\right)_{x_1}. \quad (7.245)$$

设层错能为成分的线性函数

$$\gamma = \gamma_A + x(\gamma_B - \gamma_A), \quad (7.246)$$

这里的 γ_A 、 γ_B 分别为纯组元的层错能。假定固溶体是理想溶体,其自由能可表示为

$$\Delta f = RTx \ln x + RT(1-x) \ln(1-x). \quad (7.247)$$

代入式(7.245); 即可求出近似的关系(设 $x_1 - x_0$ 不大)

$$\frac{v(\gamma_B - \gamma_A)}{hRT} = \ln \frac{x_0(1-x_1)}{x_1(1-x_0)} \approx \frac{x_0 - x_1}{x_0(1-x_0)}. \quad (7.248)$$

如果 $\gamma_B - \gamma_A < 0$, 即 B 元素的加入使层错能下降, 则 $x_1 > x_0$, 在层错附近就形成了 B 元素成分异常的区域, 在文献中称为铃木气团。最近 X 射线小角度散射及电子显微镜薄膜观察在一些面心立方结构的固溶体中看到了扩展位错附近浓度异常的区域, 证实了铃木气团的设想^[116, 117]。显然, 铃木气团也会对合金的力学性质产生影响。

无序固溶体在有序化后,点阵类型发生了变化。原始结构中的一些全位错可能转化为超结构中的不全位错。例如体心立方的固溶体在有序化后成为 CsCl 结构,点阵类型由体心立方转化为简单立方。在原始结构中伯格斯矢量为 $(1/2)\langle 111 \rangle$ 的位错是全位错,而在超结构中就是不全位错。和这种不全位错相对应的错排面,就是有序合金中的反相畴界。如果反相畴界的能量不高,有序合金中的全位错将分解为一种特殊形式的扩展位错,即两个不全位错(即无序合金中的全位错)夹住一片反相畴界(参看图7.92)^[118]。这类合金的滑移方向将和无序合金相同。例如在 CuZn 及 AgMg 的有序合金中,都观察到 $\langle 111 \rangle$ 方向的滑移。对于反相畴界能较高的合金,如 AuCd , AuZn , MgTi , LiTi 等,在超结构中全位错不分解,因而观察到 $\langle 100 \rangle$ 向的滑移,类似于 CsCl 结构的离子晶体^[119]。近年来,电子显微镜对位错的直接观测也证实了超结构中存在上述的特种扩展位错的设想^[120]。

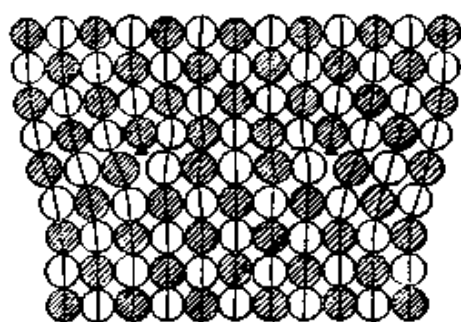


图 7.92 有序合金中的扩展位错(示意图)。

附录 7-I 弹性力学的基础知识

1. 应力 为了描述连续弹性介质内的应力状态,我们设想介质内任意点的无限小面元 dS (其法线矢量为 \mathbf{n}), 设通过该面元的作用力为 $d\mathbf{F}$ 。则对应于该面元(或方向 \mathbf{n}) 的应力矢量 \mathbf{T} 定义为

$$d\mathbf{F} = \mathbf{T}dS. \quad (7.249)$$

一般说来, \mathbf{T} 的方向不一定和 \mathbf{n} 相同, \mathbf{T} 沿 \mathbf{n} 方向的分量称为正应力, 垂直于 \mathbf{n} 方向的分量称为切应力。由于通过 dS 面元作用的实际上存在有一对反向等量的作用力, \mathbf{T} 矢量的方向还需要进一步明确。设 dS 面元将介质分为 1 及 2 两个区域, \mathbf{n} 矢量自 1 指向 2。我们将 2 区对 1 区的作用力的方向规定为 \mathbf{T} 矢量的方向。我们知道, \mathbf{T} 不仅是面元所在点位置的函数,同时也是位向 \mathbf{n} 的函数。要全面地描述介质中的应力状态,我们应该

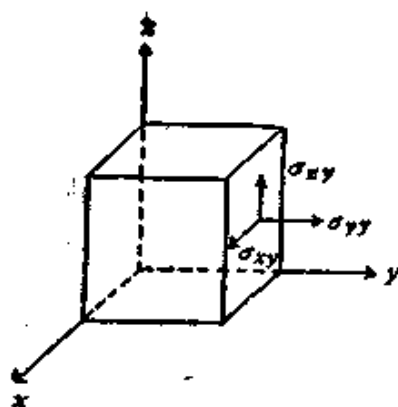


图 7.93 应力张量诸分量的说明。

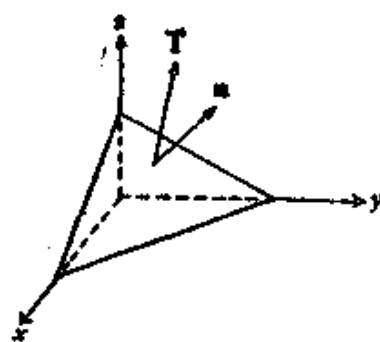


图 7.94 对应于任意位向 \mathbf{n} 的应力矢量 \mathbf{T} 。

知道介质中每一点上对应于任意方向 \mathbf{n} 的 \mathbf{T} ，这可以归结为确定每一点上对应三个正交方向的应力矢量。

引入笛卡儿坐标 x, y, z ，对应于三坐标轴向的应力矢量用 $\mathbf{T}_x, \mathbf{T}_y, \mathbf{T}_z$ 来表示，将它们分别用分量表示出来

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{T}_x &= \sigma_{xx}\mathbf{i} + \sigma_{xy}\mathbf{j} + \sigma_{xz}\mathbf{k}, \\ \mathbf{T}_y &= \sigma_{yx}\mathbf{i} + \sigma_{yy}\mathbf{j} + \sigma_{yz}\mathbf{k}, \\ \mathbf{T}_z &= \sigma_{zx}\mathbf{i} + \sigma_{zy}\mathbf{j} + \sigma_{zz}\mathbf{k}, \end{aligned} \right\} \quad (7.250)$$

这里的 σ_{ym} 表示 \mathbf{T}_x 的 y 分量，余可类推。这一组 σ_{ij} 构成了应力张量 σ 。在 σ 的诸分量中， $i = j$ 的相当于正应力分量，而 $i \neq j$ 的相当于切应力分量。根据规定 \mathbf{T} 矢量方向的惯例， σ_{ij} 的正负也具有完全明确的物理意义。对于正应力分量，正值的 σ_{ii} 表示张应力，负值的 σ_{ii} 表示压应力。

当应力张量的诸分量 σ_{ij} 为已知时，对应于任意方向 \mathbf{n} 的应力矢量 \mathbf{T} 即可求出。令图 7.74 中 ABC 面元的法线矢量为 \mathbf{n} ，根据 $OABC$ 四面体的平衡条件，可以求出

$$\begin{aligned} \mathbf{T} &= (\sigma_{xx}n_x + \sigma_{xy}n_y + \sigma_{xz}n_z)\mathbf{i} + (\sigma_{yx}n_x + \sigma_{yy}n_y + \sigma_{yz}n_z)\mathbf{j} \\ &\quad + (\sigma_{zx}n_x + \sigma_{zy}n_y + \sigma_{zz}n_z)\mathbf{k}, \end{aligned} \quad (7.251a)$$

这个关系式可概括为张量 $\hat{\sigma}$ 与矢量的并矢积 (dyadic product)

$$\mathbf{T} = \hat{\sigma} \cdot \mathbf{n}. \quad (7.251b)$$

根据介质中体元所受力偶矩平衡的条件可导出

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji}, \quad (7.252)$$

这个结果表明应力张量是对称张量，只有六个独立分量。

2. 形变 在应力作用下，固体显示出形变，即形状与体积发生变化。固体的形变状态可以用下述的方式来描述：介质中任意点的位置可以用其矢

径矢量 \mathbf{r} 来确定。在形变后,位置发生变化,矢径矢量变为 \mathbf{r}' , 矢量

$$\mathbf{u} = \mathbf{r}' - \mathbf{r} \quad (7.253)$$

称为位移矢量,也是位置的函数。如果知道了介质内任意点的位移矢量,就能够全面地描述其形变状态。介质中任意的体元的形变可以设想是通过三步来完成的:首先是体元作刚体式的位移,使其中有一点和终态符合;然后使体元作形变,使体元的形状和终态相同;最后绕了定点作适当的旋转,使得位向也和终态相符。在一般的问题中,可以忽略刚体式的位移,因此只需要考虑相邻两点之间的相对位移 $d\mathbf{u}$ 。在无限小形变的情形, $d\mathbf{u}$ 可表示为

$$\begin{aligned} d\mathbf{u} = & \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} dx + \frac{\partial u_x}{\partial y} dy + \frac{\partial u_x}{\partial z} dz \right) \mathbf{i} \\ & + \left(\frac{\partial u_y}{\partial x} dx + \frac{\partial u_y}{\partial y} dy + \frac{\partial u_y}{\partial z} dz \right) \mathbf{j} \\ & + \left(\frac{\partial u_z}{\partial x} dx + \frac{\partial u_z}{\partial y} dy + \frac{\partial u_z}{\partial z} dz \right) \mathbf{k}, \end{aligned} \quad (7.254)$$

这里的诸系数构成了形变张量 β 。形变张量是非对称的,它可以分解为对称张量与反对称张量之和

$$\beta_{ij} = e_{ij} + \omega_{ij}, \quad (7.255)$$

这里的

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) = e_{ji}, \quad (7.256)$$

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) = -\omega_{ji}. \quad (7.257)$$

相对位移 $\sum \omega_{ij} dx_j$ 和刚体的旋转相当,使介质内相邻两点间的距离和夹角关系保持不变;而相对位移 $\sum e_{ij} dx_j$, 则使体元的形状与大小均发生变化。因而对称张量 e 称为应变张量,其分量 e_{ij} 中 $i = j$ 的为正应变分量, $i \neq j$ 的称切应变分量。介质的体膨胀率为诸正应变分量之和

$$\Delta = e_{xx} + e_{yy} + e_{zz} = \text{div} \mathbf{u}. \quad (7.258)$$

应变张量有六个分量,如果它可以从位移矢量 \mathbf{u} (只有三个分量)导出,表明这六个分量还不是相互独立的,可以证明它们满足下列的方程组:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 e_{yy}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 e_{zz}}{\partial y^2} &= 2 \frac{\partial^2 e_{yz}}{\partial y \partial x}, \\ \frac{\partial^2 e_{xx}}{\partial y \partial z} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{\partial e_{yz}}{\partial x} + \frac{\partial e_{zx}}{\partial y} + \frac{\partial e_{xy}}{\partial z} \right), \end{aligned} \right\} \quad (7.259)$$

其余四个方程可由上式中的下标轮换得出。这组方程相当于位移的连续方程,也被称为应变的相容性条件。

在许多问题中将应变张量表示为球坐标或圆柱坐标的分量应用起来更方便些。下面给出这些坐标中应变分量与位移分量的关系,以备查考。在球坐标 (r, θ, ϕ) 中,

$$\left. \begin{aligned} e_{rr} &= \frac{\partial u_r}{\partial r}, \quad e_{\theta\theta} = \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{u_r}{r}, \\ e_{\phi\phi} &= \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial u_\phi}{\partial \phi} + \frac{u_\theta}{r} \cot \theta + \frac{u_r}{r}, \\ 2e_{r\theta} &= \frac{1}{r} \left(\frac{\partial u_\theta}{\partial r} - u_\phi \cot \theta \right) + \frac{1}{r \sin \theta} \cdot \frac{\partial u_r}{\partial \phi}, \\ 2e_{r\phi} &= \frac{\partial u_\phi}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta}, \\ 2e_{\theta\phi} &= \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial u_r}{\partial \phi} + \frac{\partial u_\phi}{\partial \theta} - \frac{u_\phi}{r} \end{aligned} \right\} \quad (7.260)$$

在圆柱坐标 (r, θ, z) 中, 有

$$\left. \begin{aligned} e_{rr} &= \frac{\partial u_r}{\partial r}, \quad e_{\theta\theta} = \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{u_r}{r}, \quad e_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z}, \\ 2e_{\theta z} &= \frac{1}{r} \frac{\partial u_z}{\partial \theta} + \frac{\partial u_\theta}{\partial z}, \quad 2e_{rz} = \frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r}, \\ 2e_{r\theta} &= \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} \end{aligned} \right\} \quad (7.261)$$

3. 应力与应变的关系 在弹性范围内, 应力与应变应满足胡克定律的关系

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} c_{ijkl} e_{kl}. \quad (7.262)$$

诸 c_{ijkl} 构成一四阶的张量, 称为介质的弹性模量张量。

这样的关系也可以反过来表示

$$e_{ij} = \sum_{k,l} s_{ijkl} \sigma_{kl}, \quad (7.263)$$

诸 s_{ijkl} 被称为顺服张量。

由于应力与应变都是对称张量, 所以 $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, $e_{kl} = e_{lk}$, 因而

$$c_{ijkl} = c_{jikl} = c_{ijlk} = c_{jilk} \quad (7.264)$$

下面考虑应变能的问题: 一个体元经过弹性形变, 应力所作功等于

$$dW = \sum_{i,j} \sigma_{ij} de_{ij}. \quad (7.265)$$

按照热力学, 体元可逆变化所引起的自由能变化为

$$dF = -SdT + \sum_{i,j} \sigma_{ij} de_{ij} \quad (7.266)$$

如果形变是可逆等温地进行,那么, $dF = dW$, 即

$$dF = dW = \sum_{i,j,k,l} c_{ijkl} e_{kl} de_{ij}, \quad (7.267)$$

因而

$$\frac{\partial^2 F}{\partial e_{ij} \partial e_{kl}} = c_{ijkl}. \quad (7.268)$$

由于自由能是状态函数,而且 dF 是全微分,因而上式的微分顺序是没有关系的,所以

$$c_{ijkl} = c_{klij}, \quad (7.269)$$

而应变能密度可由式(7.265)积分获得

$$W = \sum_{i,j,k,l} \frac{1}{2} c_{ijkl} e_{ij} e_{kl}. \quad (7.270)$$

将式(7.262)用矩阵来表示

$$\{\sigma_{ij}\} = \underset{\downarrow}{(ij)} \overset{(kl) \rightarrow}{\{c_{ijkl}\}} \{e_{kl}\}. \quad (7.271)$$

矩阵的乘法系按下述关系进行:

$$\{C_{ik}\} = \{A_{ij}\} \{B_{jk}\}, \quad (7.272)$$

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{21} & C_{22} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} (A_{11}B_{11} + A_{12}B_{21})(A_{11}B_{12} + A_{12}B_{22}) \\ (A_{21}B_{11} + A_{22}B_{21})(A_{21}B_{12} + A_{22}B_{22}) \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (7.273)$$

矩阵 $\{c_{ijkl}\}$ 是 9×9 , 将 9 个 σ_{ij} 和 9 个 e_{kl} 联系起来。按式(7.269), 矩阵 $\{c_{ijkl}\}$ 对于对角线是对称的。因而弹性常数也常常写成药化的形式 C_{mn} , 这里的 m, n 对应于一对脚标 ij 或 kl 。药化的规则为

ij 或 kl	11	22	33	23	31	12	32	13	21
m 或 n	1	2	3	4	5	6	7	8	9

例如:

$$\begin{aligned} C_{11} &= c_{1111}, \quad C_{12} = c_{1122}, \\ C_{44} &= c_{2323}, \quad C_{46} = c_{2312}. \end{aligned}$$

由于弹性常数存在对称关系, 81 个 C_{mn} 中只有 21 个独立的分量。而由于晶体的对称性, 还可以将独立分量数进一步降低: 例如三斜晶系有 18 个相互独立的分量, 单斜晶系有 12 个, 正交晶系有 9 个四方与三角晶系有 6 个, 六角晶系有 5 个, 立方晶系只有 3 个。下面具体写出立方晶体的弹性常数矩

阵:

$$C_{ijkl} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix}. \quad (7.274)$$

在各向同性的介质中,弹性模量只有两个独立的分量,应力与应变的关系可简化为

$$\sigma_{ij} = 2\mu e_{ij} + \lambda \delta_{ij} \Delta. \quad (7.275)$$

上式中的 δ_{ij} , 当 $i = j$ 时, $\delta_{ij} = 1$, $i \neq j$ 时, $\delta_{ij} = 0$, λ 及 μ 称为拉梅系数, 而 μ 也称为切变模量, 杨氏模量 E , 压缩率 χ 及泊松比 ν 都可以从这两个拉梅系数导出

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu}, \quad \chi = \frac{3}{3\lambda + 2\mu}, \quad \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}. \quad (7.276)$$

在体积 V 中贮藏的弹性能可以表示为

$$\sum_{i,j} \iiint_V \frac{1}{2} \sigma_{ij} e_{ij} dV = \iiint_V \left(\frac{1}{2} \lambda \Delta^2 + \mu \sum_{i,j} e_{ij}^2 \right) dV. \quad (7.277)$$

4. 平衡方程与运动方程 在介质中任取一立方体元, 如果忽略彻体力的作用, 根据平衡条件, 可以求应力所满足的平衡方程

$$\sum_j \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = 0. \quad (7.278)$$

利用胡克定律的关系, 将上式中的 σ_{ij} 用 e_{ij} 代换, 再转化为位移, 我们就得出位移所满足的平衡方程

$$\mu \sum_j \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j^2} + \frac{\mu}{(1-2\nu)} \sum \frac{\partial^2 u_j}{\partial x_i \partial x_j} = 0. \quad (7.279)$$

或简写为

$$\mu \nabla^2 \mathbf{u} + \frac{\mu}{(1-2\nu)} \text{grad div} \mathbf{u} = 0. \quad (7.280)$$

如果介质在运动, 根据牛顿第二定律, 可求出位移所满足的运动方程 (ρ 为介质密度)

$$\mu \nabla^2 \mathbf{u} + \frac{\mu}{(1-2\nu)} \text{grad div} \mathbf{u} = \rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2}. \quad (7.281)$$

5. 弹性平衡问题的求解方法 通行的求解方法有下列两种;

(1) 由位移平衡方程求解。利用边界条件直接求位移平衡方程的解。对于一些比较简单的问题(例如一维的问题)这是最简便的方法。

(2) 由应力平衡方程求解。诸应力分量满足方程(7.278)。由于应力张量有六个独立的分量,所缺方程可以用位移的连续性方程(相容性条件)来补充。

对于平面应变问题, $u_z = 0$, 而且 $\frac{\partial u_y}{\partial z} = \frac{\partial u_x}{\partial z} = 0$, 因此可求出

$$\epsilon_{yz} = \epsilon_{xz} = \epsilon_{zx} = 0.$$

根据胡克定律(7.275)可求出

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xz} = \sigma_{yz} = 0, \\ \sigma_{xx} = \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}). \end{aligned} \right\} \quad (7.282)$$

在这种情形下,弹性平衡方程可简化为

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} &= 0, \\ \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (7.283)$$

而由相容性条件可以导出

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) = 0. \quad (7.284)$$

引入应力函数 $\chi(x, y)$, 而将诸应力分量表示为 χ 的两阶偏微商

$$\sigma_{xx} = \frac{2^2 \chi}{\partial y^2}, \quad \sigma_{xy} = -\frac{\partial^2 \chi}{\partial x \partial y}, \quad \sigma_{yy} = \frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2}. \quad (7.285)$$

则式(7.283)可被满足,代入式(7.284)可求出 χ 所满足的双谐和方程

$$\nabla^4 \chi = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \chi = 0. \quad (7.286)$$

因而平面应变问题可以简化为求满足边界条件及双谐和方程的应力函数。

在极坐标 (r, θ) 中,应力分量可表示为

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{rr} &= \frac{1}{r} \frac{\partial \chi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \chi}{\partial \theta^2}, \quad \sigma_{\theta\theta} = \frac{\partial^2 \chi}{\partial r^2}, \\ \sigma_{r\theta} &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial \chi}{\partial \theta} - \frac{1}{r} \frac{\partial^2 \chi}{\partial r \partial \theta}. \end{aligned} \right\} \quad (7.287)$$

而双谐和方程,

$$\begin{aligned} \nabla^4 \chi &= \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) \\ &\times \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) \chi = 0. \end{aligned} \quad (7.288)$$

附录 7-II 刃型位错应力场的计算

求解可以分两步进行：第一步是应用分离变数法求出极坐标中双调和方程

$$\begin{aligned} \nabla^4 \chi = & \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) \\ & \times \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \chi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \chi}{\partial \theta^2} \right) = 0 \end{aligned} \quad (7.289)$$

的通解。第二步是在通解中找出能够满足位错条件及界面条件的解。

1. 用分离变数法求双调和方程的通解^[11] 设想解具有下列的形式：

$$\chi = rR\theta, \quad (7.290)$$

上式中 R 是一个只包含变数 r 的函数， θ 则是一个只包含变数 θ 的函数，因子 r 是为了以后运算方便而引入的。将式 (7.290) 代入式 (7.289)，通过具体的计算，并加以适当的整理，可以求出

$$R\theta^{IV} + 2A\theta'' + B\theta = 0, \quad (7.291)$$

这里

$$A = R''r^2 + R'r + R,$$

$$B = R^{IV}r^4 + 6R'''r^3 + 5R''r^2 - R'r + R.$$

式 (7.291) 中的变数就很容易分开；先用 R 除方程两边，得

$$\theta^{IV} + 2\frac{A}{R}\theta'' + \frac{B}{R}\theta = 0. \quad (7.292)$$

再求对 r 的偏微分

$$2\left(\frac{A}{R}\right)' \theta'' + \left(\frac{B}{R}\right)' \theta = 0. \quad (7.293)$$

首先考虑 $\left(\frac{A}{R}\right)' \neq 0$ 的情形。用 $2\left(\frac{A}{R}\right)' \theta$ 除式 (7.293) 的两边，

$$\frac{\theta''}{\theta} = -\frac{\left(\frac{B}{R}\right)'}{2\left(\frac{A}{R}\right)'} = -m^2, \quad (7.294)$$

式中 m 为一常数，这样就获得了变数分开的两个方程

$$\theta'' + m^2\theta = 0, \quad (7.295)$$

$$\left(\frac{B}{R}\right)' - 2m^2\left(\frac{A}{R}\right)' = 0. \quad (7.296)$$

式(7.295)的通解为

$$\theta = K_{m1} \cos m\theta + K_{m2} \sin m\theta. \quad (7.297)$$

再用 $\theta'' = -m^2\theta$ 及 $\theta^{IV} = -m^2\theta = m^4\theta$ 代入式(7.219), 求出

$$Rm^4 - 2Am^2 + B = 0. \quad (7.298)$$

展开即得出 R 所满足的常微分方程

$$R^{IV}r^4 + 6R'''r^3 + (5 - 2m^2)R''r^2 - (1 + 2m^2)R'r + (1 - m^2)^2R = 0. \quad (7.299)$$

设解具有下列形式

$$R = r^n. \quad (7.300)$$

代入式(7.299), 可求出辅助方程

$$n^4 - 2(m^2 + 1)n^2 + (m^2 - 1)^2 = 0. \quad (7.301)$$

它的四个根就是

$$\begin{aligned} n_1 &= m + 1, \quad n_2 = m - 1, \quad n_3 = -m + 1, \\ n_4 &= -m - 1. \end{aligned} \quad (7.302)$$

当 $m \neq 0, m \neq 1$ 时, 就不会有重根出现. 于是我们可求得方程(7.299)的通解为

$$R = E_m r^{m+1} + F_m r^{m-1} + G_m r^{1+m} + H_m r^{1-m}. \quad (7.303)$$

如果 $m = 0$, 方程(7.295)变为 $\theta'' = 0$, 由此

$$\theta = K_{01}\theta + K_{02}. \quad (7.304)$$

辅助方程的根式(7.302)变为重根; $n_1 = n_3 = 1, n_2 = n_4 = -1$; 它们确定方程(7.299)的四个独立的解

$$r, r \ln r, \frac{1}{r}, \frac{1}{r} \ln r;$$

于是方程(7.299)的通解为

$$R = E_0 r + F_0 r \ln r + \frac{G_0}{r} + \frac{H_0}{r} \ln r. \quad (7.305)$$

如果 $m = 1$, 方程(7.295)的解为

$$\theta = K_{11} \cos \theta + K_{12} \sin \theta. \quad (7.306)$$

辅助方程也有一对重根: $n_1 = 2, n_2 = n_3 = 0, n_4 = -2$. 对应于方程(7.299)的四个独立的解为

$$r^2, \frac{1}{r^2}, 1, \ln r;$$

于是方程(7.299)的通解为

$$R = E_1 + \frac{F_1}{r^2} + G_1 r^2 + H_1 \ln r. \quad (7.307)$$

至于在 $(A'/R) = 0$ 情形的解, 也可以用类似的方法求出 (参看文献 [121]), 这里就不详细讨论。得出的解大部分是和上面的解重复, 新的解只有

$$\left. \begin{aligned} \chi_{03} &= (A_{03}r + B_{03}r \ln r)\theta \sin \theta, \\ \chi_{04} &= (A_{04}r + B_{04}r \ln r)\theta \cos \theta. \end{aligned} \right\} \quad (7.308)$$

综合以上求出的应力函数的通解,

$$\chi = \chi_{01} + \chi_{02} + \chi_{11} + \chi_{12} + \chi_{03} + \chi_{04} + \chi_{m1} + \chi_{m2}, \quad (7.309a)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} \chi_{01} &= A_{01}r^2 + B_{01}r^2 \ln r + C_{01} + D_{01} \ln r, \\ \chi_{02} &= (A_{02}r^2 + B_{02}r^2 \ln r + C_{02} + D_{02} \ln r)\theta, \\ \chi_{11} &= \left(A_{11}r + \frac{B_{11}}{r} + C_{11}r^3 + D_{11}r \ln r \right) \sin \theta, \\ \chi_{12} &= \left(A_{12}r + \frac{B_{12}}{r} + C_{12}r^3 + D_{12}r \ln r \right) \cos \theta, \\ \chi_{03} &= (A_{03}r + B_{03}r \ln r)\theta \sin \theta, \\ \chi_{04} &= (A_{04}r + B_{04}r \ln r)\theta \cos \theta, \\ \chi_{m1} &= \sum_{m=1}^n (A_{m1}r^m + B_{m1}r^{-m} + C_{m1}r^{2+m} \\ &\quad + D_{m1}r^{2-m}) \sin m\theta, \\ \chi_{m2} &= \sum_{m=1}^n (A_{m2}r^m + B_{m2}r^{-m} + C_{m2}r^{2+m} \\ &\quad + D_{m2}r^{2-m}) \cos m\theta, \end{aligned} \right\} \quad (7.309b)$$

这里只列出用分离变数法得出的解; 此外, 还存在有不满足条件 (7.290) 的解, 这里就不细加讨论。

2. 确定刃型位错应力场的应力函数 下面的问题就是要在解 (7.308) 中, 选出表示刃型位错应力场的应力函数。我们根据对于位错应力场的一些定性的知识, 将一些显然不合适的解排除, 对于某些可能的解作进一步的计算, 就可以断定哪一个应力函数是合适的。根据位错的伯格矢量条件的条件可以推断, 位错的位移场一定要用多值函数来表示。但它的应力场还是单值的, 而且从形成刃型位错的模型看来, 应力场也应和 θ 角有关, 而不仅仅是 r 的函数。这样一来, 式 (7.309) 中的大部分的解就可以剔除了。例如 χ_{01} 只和 r 有关, 所算出的应力场也和 θ 角无关, 显然不能代表刃型位错的应力场。根据 χ_{02} 以及 χ_{03} 与 χ_{04} 中的 $B_{03}r \ln r \theta \sin \theta$ 与 $B_{04}r \ln r \theta \cos \theta$ 两项所求出的应力场本身就是多值的, 因而也无需乎再作进一步的考虑。具体计算结果表明, χ_{m1} 及 χ_{m2} 所决定的位移场是单值的, 不能满足位错伯格矢量

的条件。剩下来需要作进一步考虑的只有 x_{11} , x_{12} 以及 x_{03} , x_{04} 中剩余的两项。将系数的注脚简化,可以概括写为

$$x_1 = \left(A_1 r + \frac{B_1}{r} + C_1 r^3 + D_1 r \ln r \right) \begin{Bmatrix} \sin \theta \\ \cos \theta \end{Bmatrix}, \quad (7.310a)$$

$$x_2 = A_0 r \theta \begin{Bmatrix} \sin \theta \\ \cos \theta \end{Bmatrix}. \quad (7.310b)$$

它们都能给出单值的应力场及多值的位移场。下面我们先对 x_1 的应力场及位移场进行计算。直接代入附录 7-1 中的式 (7.287), 即可求得应力场的各个分量

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{rr} &= \left(-\frac{2B_1}{r^3} + 2C_1 r + \frac{D_1}{r} \right) \begin{Bmatrix} \sin \theta \\ \cos \theta \end{Bmatrix}, \\ \sigma_{\theta\theta} &= \left(\frac{2B_1}{r^3} + 6C_1 r + \frac{D_1}{r} \right) \begin{Bmatrix} \sin \theta \\ \cos \theta \end{Bmatrix}, \\ \sigma_{r\theta} &= \left(-\frac{2B_1}{r^3} + 2C_1 r + \frac{D_1}{r} \right) \begin{Bmatrix} -\cos \theta \\ \sin \theta \end{Bmatrix}. \end{aligned} \right\} \quad (7.311)$$

在圆柱坐标中应力与位移的关系为

$$\frac{\partial u_r}{\partial r} = \frac{1}{2\mu} [\sigma_{rr}(1-\nu) - \nu\sigma_{\theta\theta}], \quad (7.312a)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{u_r}{r} = \frac{1}{2\mu} [\sigma_{\theta\theta}(1-\nu) - \nu\sigma_{rr}], \quad (7.312b)$$

$$\frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} = \frac{\sigma_{r\theta}}{\mu}. \quad (7.312c)$$

将式 (7.312a) 对 r 积分可求出

$$\begin{aligned} u_r &= \frac{1}{2\mu} \left[\frac{B_1}{r^2} + (1-4\nu)C_1 r^2 + D_1(1-2\nu)\ln r \right] \\ &\quad \times \begin{Bmatrix} \sin \theta \\ \cos \theta \end{Bmatrix} + f_1(\theta), \end{aligned} \quad (7.313)$$

这里的 $f_1(\theta)$ 为待定的函数。将式 (7.313) 代入式 (7.312b), 再对 θ 积分, 可求出

$$\begin{aligned} u_\theta &= \frac{1}{2\mu} \left[-\frac{B_1}{r^2} - (5-4\nu)C_1 r^2 - D_1(1-2\nu) \right. \\ &\quad \left. + D_1(1-2\nu)\ln r \right] \begin{Bmatrix} \cos \theta \\ -\sin \theta \end{Bmatrix} - \int f_1(\theta) d\theta + f_2(r), \end{aligned} \quad (7.314)$$

这里的 $f_2(r)$ 为另一待定的函数。将式 (7.313) 及式 (7.314) 代入式

(7.312c), 即求出 f_1 及 f_2 所满足的常微分方程

$$\left. \begin{aligned} f_1''(\theta) + f_1(\theta) - \frac{2(1-\nu)D_1}{\mu} \begin{Bmatrix} \sin \theta \\ \cos \theta \end{Bmatrix} &= 0, \\ f_2'(r) - f_2(r) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (7.315)$$

它们的解就是

$$\left. \begin{aligned} f_1(\theta) &= -\frac{(1-\nu)D_1\theta}{\mu} \begin{Bmatrix} \cos \theta \\ -\sin \theta \end{Bmatrix} + \alpha_2 \cos \theta + \alpha_3 \sin \theta, \\ f_2(r) &= \alpha_1 r, \end{aligned} \right\} \quad (7.316)$$

这里的 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 为常数, 因而位移场的一般形式为

$$\left. \begin{aligned} u_r &= \frac{1}{2\mu} \left[\frac{B_1}{r^2} + (1-4\nu)C_1 r^2 + D_1(1-2\nu) \ln r \right] \\ &\quad \times \begin{Bmatrix} \sin \theta \\ \cos \theta \end{Bmatrix} - \frac{(1-\nu)D_1\theta}{\mu} \begin{Bmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{Bmatrix} + \alpha_2 \cos \theta + \alpha_3 \sin \theta, \\ u_\theta &= \frac{1}{2\mu} \left[-\frac{B_1}{r^2} - (5-4\nu)C_1 r^2 + D_1 + D_1(1-2\nu) \right. \\ &\quad \times \ln r \left. \right] \begin{Bmatrix} \cos \theta \\ -\sin \theta \end{Bmatrix} + \frac{(1-\nu)D_1\theta}{\mu} \begin{Bmatrix} \sin \theta \\ \cos \theta \end{Bmatrix} + \alpha_1 r \\ &\quad - \alpha_3 \sin \theta + \alpha_2 \cos \theta. \end{aligned} \right\} \quad (7.317)$$

可以看出, 位移场是多值的, 而多值项 $-\frac{(1-\nu)D_1\theta}{\mu} \begin{Bmatrix} \cos \theta \\ -\sin \theta \end{Bmatrix}$ 纯粹决定于应力函数中的一项

$$\chi = D_1 r \ln r \begin{Bmatrix} \sin \theta \\ \cos \theta \end{Bmatrix}. \quad (7.318)$$

如果取上式中因素为 $\sin \theta$ 的应力函数, 在 $\theta = 0$ 处(即沿 x 轴), u_r 值有一跃变。这样的位移场可以代表伯格矢量沿 x 轴向的刃型位错, 只需常数 D 满足下列条件:

$$(u_r)_{\theta=2\pi} - (u_r)_{\theta=0} = -\frac{(1-\nu)D2\pi}{\mu} = b. \quad (7.319)$$

如果取式(7.318)中因素为 $\cos \theta$ 的应力函数, 则定出的 u_r 沿 y 轴有一跃变, 和伯格矢量沿 y 轴的刃型位错相当。要满足在 $r = r_0$ 及 $r = r_1$ 处内外界壁上应力为零的条件, 只需适当地选择(7.310a)式中 B_1 及 C_1 为两常数。这样, 我们就获得了能够全部满足位错应力场边界条件的应力函数(其中 $A_1 r$ 项对应应力场没有影响, 可令 $A_1 = 0$)。至于其他的应力函数就可以不必再作进一步的考虑了, 但察看一下剩下的式(7.310b)所表示的应力函数, 还不是无益的。这个应力函数实际上是弹性力学中的一个典型问题

[弗拉孟-布希涅斯克 (Flamant-Boussinesq) 问题] 的解。原始的问题为半无限大的空间充满了均匀的介质, 在表面的 x 轴上受到集中的外加力。这样的应力函数虽然也能获得多值的位移场, 但由于需要集中作用的外加力, 用这个解来表示位错的应力场也就不合适了。在泰勒提出晶体位错假设的原始工作中^[6], 将刃型位错的应力函数表示为下列形式:

$$\chi = Dr (\sin \theta \ln r + \cos \theta \cdot \theta), \quad (7.320)$$

相当于式 (7.310b) 与式 (7.318) 的叠加。现在看来, 这并不合适, 因为它要求有集中作用的外加力。伯格和寇勒才单独用式 (7.318) 所表示的应力函数来代表刃型位错的应力场^[10, 122]。

附录 7-III 弹性介质对点力作用的响应

要解决弹性偶极子及任意形状位错圈的应力场问题, 其先决条件为获得点力在无限大的各向同性介质中所引起的位移场^[123]。

设想在原点有点力 $f\delta(\mathbf{r})$ 作用, $\delta(\mathbf{r}) = \delta(x)\delta(y)\delta(z)$ 为 δ 函数。在这种情况下, 位移 \mathbf{u} 所满足的弹性平衡方程为

$$\nabla^2 \mathbf{u} + \frac{1}{1-2\nu} \text{grad div} \mathbf{u} = -\frac{1}{\mu} f\delta(\mathbf{r}). \quad (7.321)$$

此方程式的解可写为 $\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 + \mathbf{u}_1$, 这里的 \mathbf{u}_0 应满足泊松型的方程

$$\nabla^2 \mathbf{u}_0 = -\frac{1}{\mu} f\delta(\mathbf{r}). \quad (7.322)$$

相应地可以得 \mathbf{u}_1 满足的方程

$$\nabla \text{div} \mathbf{u}_1 + (1-2\nu) \nabla^2 \mathbf{u}_1 = -\nabla \text{div} \mathbf{u}_0. \quad (7.323)$$

满足无穷远处为零的条件的方程 (7.322) 的解为

$$\mathbf{u}_0 = \frac{1}{4\pi\mu} \cdot \frac{\mathbf{f}}{r}. \quad (7.324)$$

对方程 (7.323) 应用算子 rot , 得 $\nabla^2 \text{rot} \mathbf{u}_1 = 0$ 。在无穷远处应有 $\text{rot} \mathbf{u}_1 = 0$ 。但在全空间内调和并在无穷远处化为零的函数是恒等于零的。于是, $\text{rot} \mathbf{u}_1 = 0$, 因而可以将 \mathbf{u}_1 写成 $\mathbf{u}_1 = \text{grad} \varphi$ 的形式, 由式 (7.323) 得出

$$\nabla \{2(1-\nu) \nabla^2 \varphi + \text{div} \mathbf{u}_0\} = 0, \quad (7.325)$$

括号内的量的梯度为零, 所以必然是一个恒量。既然在无穷远处, 它等于零, 所以在全空间内

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{\text{div} \mathbf{u}_0}{2(1-\nu)} = -\frac{1}{8\pi\mu(1-\nu)} \mathbf{f} \cdot \nabla \left(\frac{1}{r} \right). \quad (7.326)$$

如果 ϕ 是方程 $\nabla^2 \phi = \frac{1}{r}$ 的解, 则

$$\phi = -\frac{1}{8\pi\mu(1-\nu)} \mathbf{f} \cdot \nabla \phi. \quad (7.327)$$

取不具有奇点的解 $\phi = r/2$, 得

$$\mathbf{u}_1 = \nabla \phi = \frac{1}{16\mu(1-\nu)} \frac{(\mathbf{f} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} - \mathbf{f}}{r}. \quad (7.328)$$

上式中 \mathbf{n} 为矢径 \mathbf{r} 方向的单位矢量, 最后得出

$$\mathbf{u} = \frac{1}{16\mu(1-\nu)} \frac{(3-4\nu)\mathbf{f} + \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{f})}{r}, \quad (7.329)$$

这就是原点有点力 \mathbf{f} 作用在周围介质中引起的位移场。这个结果也可以弹性格林张量函数 U_{ij} 来表示

$$\begin{aligned} U_{ij} &= \frac{1}{16\mu(1-\nu)} [(3-4\nu)\delta_{ij} + n_i n_j] \frac{1}{r} \\ &= \frac{1}{4\pi\mu} \left[\frac{\delta_{ij}}{r} - \frac{1}{4(1-\nu)} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} r \right], \end{aligned} \quad (7.330)$$

其物理意义为在原点沿 i 方向加单位点力, $f_i = 1$, 在矢径 \mathbf{r} 处, 位移 \mathbf{u} 的 i 分量就等于 U_{ij} 。

附录 7-IV 扩展位错平衡宽度的计算

扩展位错的平衡宽度决定于不全位错间的斥力与层错表面张力的平衡。设 ϕ 表示全位错的伯格斯矢量和位错线之间的夹角, 则不全位错的伯格斯矢量和位错线的夹角将分别等于 $\phi - \pi/6$ 及 $\phi + \pi/6$ 。设不全位错的强度为 b , 我们可以将不全位错分解为刃型分量 $b \sin[\phi - (\pi/6)]$, $b \sin[\phi + (\pi/6)]$ 及螺型分量 $b \cos[\phi - (\pi/6)]$, $b \cos[\phi + (\pi/6)]$ 。由于刃型分量与螺型分量间没有弹性相互作用(它们的伯格斯矢量相互垂直), 不全位错间的斥力即可表示为

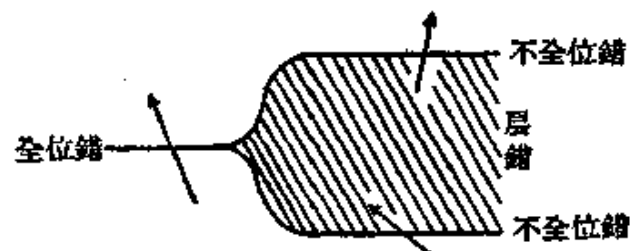


图7.95 全位错分解为扩展位错。

$$F_1 = \frac{\mu b^2}{2\pi r} \cos\left(\psi + \frac{\pi}{6}\right) \cos\left(\psi - \frac{\pi}{6}\right) + \frac{\mu b^2}{2\pi(1-\nu)r} \sin\left(\psi + \frac{\pi}{6}\right) \sin\left(\psi - \frac{\pi}{6}\right). \quad (7.331)$$

另一方面,层错的表面张力为

$$F_2 = -\frac{\partial U}{\partial r} = -\frac{\partial}{\partial r}(\gamma dr) = -\gamma, \quad (7.332)$$

这里的 γ 为层错能,根据平衡的条件,

$$F_1 + F_2 = 0 \quad (7.333)$$

所定出的距离 r 就等于扩展位错的平衡宽度

$$d = \frac{\mu b^2}{8\pi\gamma} \cdot \frac{2-\nu}{1-\nu} \left(1 - \frac{2\nu}{2-\nu} \cos 2\psi\right), \quad (7.334)$$

也就是 § 7.30 中的式 (7.223)

如果不全位错之一的伯格斯矢量和位错线相垂直,则, $\psi = (\pi/2) - (\pi/6) = \pi/3$, 因而

$$d = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)\gamma}. \quad (7.335)$$

塞格等利用了佩-纳模型,求出了 d 与 γ 间的更确切的关系^[111].

附录 7-V 若干求和问题

1. 总和公式 为了计算位错理论及晶界理论中的一些总和问题,科特雷耳与纳巴罗推导了下列公式^[112]:

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{(p \pm n)^2 + q^2} = -\left(\frac{\pi}{2iq}\right) [\cot(p + iq)\pi - \cot(p - iq)\pi], \quad (7.336)$$

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{2(p \pm n)}{(p \pm n)^2 + q^2} = \pi [\cot(p + iq)\pi + \cot(p - iq)\pi], \quad (7.337)$$

$$\begin{aligned} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{p \pm n}{[q^2 + (p \pm n)^2]^2} \\ = -\left(\frac{\pi^2}{4iq}\right) [\csc^2(p + iq)\pi - \csc^2(p - iq)\pi], \end{aligned} \quad (7.338)$$

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{q^2 - (p \pm n)^2}{[(p \pm n)^2 + q^2]^2}$$

$$= -\left(\frac{\pi^2}{2}\right) [\csc^2(p+iq)\pi + \csc^2(p-iq)\pi]. \quad (7.339)$$

公式(7.336), (7.337)可由傅里叶级数理论直接导出。将 $\cos mx$ 展开为傅里叶级数

$$\cos mx = -\frac{1}{\pi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{(-1)^n m \sin n\pi}{n^2 - m^2} \cos nx. \quad (7.340)$$

令 $x = \pi$, 并在级数每一项上加上 $\frac{n}{n^2 - m^2}$, 由于

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{n}{n^2 - m^2} = 0, \quad (7.341)$$

得到

$$\pi \cot m\pi = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{n + m}. \quad (7.342)$$

以 $m = p + iq, m = p - iq (i = \sqrt{-1})$ 分别代入上式, 即得

$$\pi \cot(p+iq)\pi = \sum \frac{1}{n + p + iq}, \quad (7.343)$$

$$\pi \cot(p-iq)\pi = \sum \frac{1}{n + p - iq}. \quad (7.344)$$

将式(7.343)与式(7.344)相减或相加, 即分别得出式(7.336)及式(7.337), 将式(7.336)及式(7.337)对 p 求微商, 即得式(7.338)及式(7.339)。用 $-n$ 来代换 n , 结果并无不同。

2. 佩-纳势垒的计算 将 § 7.14 中的式(7.106)改写为标准的形式

$$W_{AB} = \frac{\mu b^2}{4\pi^2 a} \left(\frac{2\xi}{b}\right)^2 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{(p-n)^2 + q^2}, \quad (7.345)$$

这里的 $p = 2a$, $q = 2\xi/b$ 应用式(7.336), 可求出

$$W_{AB} = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\sinh 2q\pi}{\cosh 2q\pi - \cos 2p\pi}. \quad (7.346)$$

由于

$$2q\pi \gg 1, \sinh 2q\pi \simeq \cosh 2q\pi \simeq \frac{1}{2} e^{2q\pi},$$

因此,

$$W_{AB} \simeq \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} [1 + 2e^{-2q\pi} \cos 2p\pi]. \quad (7.347)$$

这就是 § 7.14 中的式(7.107)。

3. 位错行列的应力场 位错的行列可构成小角度晶界, 其应力场就等于

个别位错的应力场的叠加。设想一系列刃型位错组成的对称纯倾侧晶界。位错线平行于 z 轴, 在 $x = 0$ 的平面上, $y = 0, \pm h, \pm 2h, \dots$ 等处, 一直到无限远处。它们的伯格斯矢量都是沿着 x 轴向。根据 § 7.7 中的式 (7.20), 可以求出各位错在 (x, y) 点所产生切应力的总和为

$$\sigma_{xy} = \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{x[x^2 - (y - nh)^2]}{[x^2 + (y - nh)^2]^2}. \quad (7.348)$$

利用式 (7.339), 可求得

$$\sigma_{xy} = \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\pi^2 x}{2h^2} \cdot \frac{\left[\cosh\left(\frac{2\pi x}{h}\right) \cos\left(\frac{2\pi y}{h}\right) - 1 \right]}{\left[\sinh^2\left(\frac{\pi x}{h}\right) + \sin^2\left(\frac{\pi y}{h}\right) \right]}. \quad (7.349)$$

在距离晶界很远处 (即 $x \gg h$), 近似地等于

$$\sigma_{xy} \approx \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\pi^2 x}{h^2} \cdot 4e^{-2\pi x/h} \cos\left(\frac{2\pi y}{h}\right). \quad (7.350)$$

结果表明, 切应力是随距离 x 按指数式递减的, 当 x 超过 h 的数倍后, 应力场就微不足道了, 因而只存在有近程的应力。另一方面, 从式 (7.350) 也可看出, 在 y 方向切应力是以 h 为周期作变化的。从直观上这也是很容易理解的。我们也可以用类似的方法来求任意点上的 $\sigma_{xx} + \sigma_{yy}$:

$$\sigma_{xx} + \sigma_{yy} = -\frac{\mu b}{\pi(1-\nu)} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{y - nh}{[x^2 + (y - nh)^2]}. \quad (7.351)$$

利用式 (7.337), 可求出

$$\sigma_{xx} + \sigma_{yy} = -\frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)h} \cdot \frac{2\pi \sin\left(\frac{2\pi y}{h}\right)}{\cos\left(\frac{2\pi y}{h}\right) - \cosh\left(\frac{2\pi x}{h}\right)}, \quad (7.352)$$

其数值也是随 x 的增大而作指数式的递减。而在晶界附近交替地存在着膨胀和收缩的区域; 而在 $y = (nh/2)$ 各面上, 静水压为零。

根据这里导出的晶界应力场的公式, 可以进一步探讨位错、杂质原子与晶界交互作用的问题。

单独一系列螺型位错不能构成稳定的晶界, 这个结论也可以通过应力场的计算来验证。设在 $x = 0$ 的平面上, 在 $y = 0, \pm h, \pm 2h, \dots$ 等处有一列螺型位错 (位错线及伯格斯矢量都是沿了 z 轴的方向)。根据 § 7.8 中的式 (7.31), 在 (x, y) 处的应力场可以表示为

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= -\left(\frac{\mu b}{2\pi}\right) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{y-nh}{(y-nh)^2+x^2} \\ &= -\left(\frac{\mu b}{4h}\right) \cdot \frac{\sin\left(\frac{2\pi y}{h}\right)}{\sin^2\left(\frac{\pi y}{h}\right) + \sinh^2\left(\frac{\pi x}{h}\right)}, \\ \sigma_{yy} &= \left(\frac{\mu b}{2\pi}\right) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{x}{(y-nh)^2+x^2} \\ &= \frac{\mu b}{4h} \cdot \frac{\sinh\left(\frac{2\pi x}{h}\right)}{\sin^2\left(\frac{\pi y}{h}\right) + \sinh^2\left(\frac{\pi x}{h}\right)}. \end{aligned} \right\} \quad (7.353)$$

在远离晶界处 ($x \gg h$), σ_{yy} 可近似地表示为

$$\sigma_{yy} = \frac{\mu b}{2h} \coth\left(\frac{\pi x}{h}\right). \quad (7.354)$$

当 $x \rightarrow \infty$, σ_{yy} 并不趋于零, 远程的应力场并不消失。这样的晶界能量很高, 因而不稳定的。

如果在 $x=0$ 的面上, 沿 y 轴再加一组螺型位错, 两组位错的应力场叠加起来

$$\begin{aligned} \sigma_{yy} &= \left(\frac{\mu b}{8h}\right) \\ &\times \frac{\sinh\left(\frac{2\pi x}{h}\right) \left[\cos\left(\frac{2\pi y}{h}\right) - \cos\left(\frac{2\pi z}{h}\right) \right]}{\left[\sin^2\left(\frac{\pi x}{h}\right) + \sinh^2\left(\frac{\pi x}{h}\right) \right] \left[\sin^2\left(\frac{\pi y}{h}\right) + \sinh^2\left(\frac{\pi x}{h}\right) \right]}. \end{aligned} \quad (7.355)$$

当 $x \gg h$, 近似地

$$\sigma_{yy} = \frac{\mu b}{h} e^{-2\pi x/h} \left[\cos\left(\frac{2\pi y}{h}\right) - \cos\left(\frac{2\pi z}{h}\right) \right]. \quad (7.356)$$

远程的应力场就消失了, 可以构成稳定的扭转晶界。

4. 晶界能的计算 根据以上计算出的位错晶界应力场的表示式, 可以更确切地来计算晶界能。考虑对称的纯倾侧晶界, 晶界能就等于各个位错应变能的总和。由于对称性的关系, 每个位错的应变能都相同, 我们只需算出 $y=0$ 处位错的应变能。在 $y=0$ 的面上, 根据式 (7.349), 切应力为

$$\sigma_{xy} = \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\pi^2 x}{h^2} \cdot \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\pi x}{h}\right)}. \quad (7.357)$$

一个位错的应变能就等于

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} b \int_{r_0}^{\infty} \tau_{xy} dx &= \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \times \left\{ \ln \left[\sinh \left(\frac{\pi x}{h} \right) \right] - \frac{\pi x}{h} \coth \left(\frac{\pi x}{h} \right) \right\} \Big|_{r_0}^{\infty} \\ &= - \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \left[\ln \left(\frac{\pi r_0}{h} \right) - 1 + \ln 2 \right]. \end{aligned} \quad (7.358)$$

上式乘以 θ/b , 并以 $h = b/\theta$ 代入, 得到单位面积的晶界能

$$E = E_0 \theta (A - \ln \theta), \quad (7.359)$$

这里

$$A = 1 + \ln \left(\frac{b}{2\pi r_0} \right), \quad E_0 = \frac{\mu b}{4\pi(1-\nu)}. \quad (7.360)$$

上面的结果和 § 7.7 中近似计算的结果大致相同, 在常数的数值上略有差异。

5. 位错相界的应力场 晶体结构相同而点阵参数略有差异的两相界面, 也可以用一系列位错来表示。设想相界沿了 $y = 0$ 的平面, 位错线平行于 z 轴, 通过 $x = 0, \pm h, \pm 2h, \dots$ 等点, 伯格矢量是沿了 x 轴向, 相界的应力场也可以归结为各位错应力场的叠加。为了便于应用前面的总和公式, 我们将正应力分量 σ_{xx} 表示为 (由于在 § 7.10 中所述的界面效应, 介质的有效切变模量等于 $\mu' = 2\mu_1\mu_2/(\mu_1 + \mu_2)$, 这里的 μ_1, μ_2 分别为界面两侧的切变模量。)

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) - \sigma_{yy} \\ &= - \frac{\mu' by}{\pi(1-\nu)} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{(x - nh)^2 + y^2} \\ &\quad - \frac{\mu' by}{2\pi(1-\nu)} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{(x - nh)^2 - y^2}{[(x - nh)^2 + y^2]^2} \\ &= - \frac{\mu' b}{4(1-\nu)h} \cdot \frac{\sinh \left(\frac{2\pi y}{h} \right)}{\sin^2 \left(\frac{\pi x}{h} \right) + \sinh^2 \left(\frac{\pi y}{h} \right)} \\ &\quad - \frac{\mu' b \pi y}{4(1-\nu)h} \cdot \frac{\cosh \left(\frac{2\pi y}{h} \right) \cos \left(\frac{2\pi x}{h} \right) - 1}{\left[\sin^2 \left(\frac{\pi x}{h} \right) + \sinh^2 \left(\frac{\pi y}{h} \right) \right]^2}. \end{aligned} \quad (7.361)$$

在距离相界远处 (即 $y \gg h$), 可简化为

$$\sigma_{xx} = \frac{\mu' b}{2(1-\nu)h} \coth\left(\frac{2\pi y}{h}\right) - \frac{2\mu' b \pi y}{(1-\nu)h^2} e^{-\pi y/h} \cos\left(\frac{2\pi x}{h}\right). \quad (7.362)$$

当

$$y \rightarrow \infty, \quad \sigma_{xx} \rightarrow \frac{\mu' b}{2(1-\nu)h}. \quad (7.363)$$

正应力趋近于一定值,正好容纳点阵参数的差异。

第三编 参考文献

- [1] 钱临照, 晶体缺陷研究的历史回顾, 物理, 9, 289(1980).
- [2] Darwin C. G., *Phil. Mag.*, 27, 314, 675(1914); 43, 800(1922).
- [3] Bragg W. L., Darwin C. G., James R. W., *Phil. Mag.*, 1, 897(1926).
- [4] Френкель Я. И., *Z. Physik*, 35, 652(1926).
- [5] Huntington H. B., Seitz F., *Phys. Rev.*, 6, 315(1942).
- [6] Taylor G. I., *Proc. Roy. Soc.*, A145, 362(1934).
- [7] Orowan E., *Z. Physik*, 89, 634(1934).
- [8] Polanyi M., *Z. Physik*, 89, 660(1934).
- [9] Конторова Т. А., Френкель Я. И., *Ж. Э. Т. Ф.*, 8, 89, 1340(1938).
- [10] Burgers J. M., *Proc. Kon. Ned. Akad. Wet.*, 42, 239, 378(1939).
- [11] Классен-Неклюдова М. В., Конторова Т. А., *У. Ф. Н.*, 26, 217(1944), 52, 143(1954), 物理译报, 3, 646(1956).
- [12] Burton W. K., Cabrera N., Frank F. C., *Nature*, 163, 398(1949).
- [13] Griffin I. J., *Phil. Mag.*, 41, 196(1950).
- [14] Menter J. W., *Proc. Roy. Soc.*, A236, 119(1956).
- [15] Hirsch P. B., Horne R. W., Whelan M. J., *Phil. Mag.*, 1, 677(1956).
- [16] Burgers J. M., *Proc. Phys. Soc.*, 52, 23(1940).
- [17] Bragg W. L., *Proc. Phys. Soc.*, 52, 54(1940).
- [18] Seeger A., *Theorie der Gitterfehlstellen*, Handbuch der Physik Bd. 7/1, Springer (1955).
- [19] Van Bueren H. G., *Imperfections in Crystals*, North Holland (1960).
- [20] Hirsch P. B., *The Physics of Metals*, Vol. 2, Defects, Cambridge University Press (1972).
- [21] Read W. T., *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill (1952).
- [22] Cottrell A. H., *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*, Oxford, 1953.
中译本: 葛庭燧译, 科学出版社 (1960).
- [23] Friedel J., *Dislocations*, Pergamon Press, 1964; 中译本: 王煜译, 科学出版社 (1984).
- [24] Nabarro F. R. N., *Theory of Crystal Dislocations*, Clarendon Press (1967).
- [25] Hirth J. P., Lothe J., *Theory of Dislocations*, 2ed., McGraw-Hill (1982).
- [26] Nabarro F. R. N., *Dislocations in Solids*, Vols. 1—6, North Holland (1979—1984).
- [27] Leibfried G., Breuer N., *Point Defects in Metals*, Vol., 1 & 2, Springer (1978; 1980).
- [28] Lomer W. M., *Defects in Pure Metals*, Progr. Met. Phys., Vol. 8, 255(1959).
- [29] Nachtrieb N. H., Handler G. S., *Acta Met.*, 2, 797(1954).
- [30] Fukushima E., Oikawa A., *J. Phys. Soc. Japan*, 10, 970(1955).
- [31] Balluffi R. W., Granato, *Dislocations, Vacancies and Interstitials*, in [26] Vol. 4, Chap. 13.
- [32] Fumi F. G., *Phil. Mag.*, 46, 1007(1955).
- [33] Johnson R. A., et al., *Bull. Am. Phys. Soc.*, 5, 181(1960).

- [34] Gibson J. B., Goland A. M., Milgram M., Vineyard G. H., *Phys. Rev.*, 120, 1229(1960).
- [35] Broom T., Ham R. K., 见 "Vacancies and Other Point Defects, in Metals and Alloys", Inst. of metals (1958).
- [36] Tewordt L., *Phys. Rev.*, 81, 1092(1953).
- [37] Seeger A., Mann E., *Phys. Chem. Solids*, 12, 326(1960).
- [38] Lazarus D., *Phys. Rev.*, 93, 973(1954).
- [39] 高良和武, 金属物理, 5, 135(1959).
- [40] 木村宏, 金属物理, 7, 197(1961).
- [41] Müller E. W., Adv. in Electronics and Electron Physics, Vol. 13 Academic Press, Y. O. H., 77, 481 (1962).
- [42] Balluffi R. W., Granato A., Dislocations, Vacancies and Interstitials, in [26]. Vol. 4, Chap. 13.
- [43] Airolidi G. et al., *Phys. Rev. Letters*, 2, 145(1959).
- [44] Bauerle J. A., Klabunde G. E., Koehler J. S., *Phys. Rev.*, 102, 1182(1956).
- [45] Fowler R. H., Guggenheim E. T., Statistical Thermodynamics, Oxford (1949).
- [46] Damask A. C., et al., *Phys. Rev.*, 113, 781(1959).
- [47] Seeger A. et al., *Phil. Mag.*, 5, 853(1960).
- [48] Dienes G. J., Vineyard G. H., Radiation Effects in Solids, Interscience (1957).
- [49] Wehner G. K., Adv. in Electronics and Electron Physics, Vol. 7, 239(1955).
- [50] Silsbee R. P., *J. Appl. Phys.*, 28, 1246(1957).
- [51] Nelson R. S., Thompson M. W., *Proc. Roy. Soc.*, A259, 485(1961).
- [52] Corbett J. W. et al., *Phys. Rev.*, 108, 954(1957).
- [53] Seeger A., Proc 2nd. Geneva Conference for Peaceful Uses of Atomic Energy Vol. 6, 250(1958).
- [54] Corbett J. W., Smith R. B., Walker R. M., *Phys. Rev.*, 114, 1452, 1460(1959).
- [55] Ландау Л. О., Лифшиц Е. М., Механика, 中译本, 人民教育出版社 (1964).
- [56] Brandon D. G., Wald M., *Phil. Mag.*, 6, 1035(1961).
- [57] Verma A., Crystal Growth and Dislocations, Butterworth, 1953.
- [58] Chen N. K. (陈能宽), Pond R. B., *Trans. AIME*, 194, 1085(1952).
- [59] Whelan M. J., Hirsch P. B., Horne R. W., Bollmann W., *Proc. Roy. Soc.*, A 240, 524(1957).
- [60] Frank F. C., *Phil. Mag.*, 42, 326(1951).
- [61] Yoshimatsu M., *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 1405(1961).
- [62] Silcox J., Hirsch P. B., *Phil. Mag.*, 4, 72(1959).
- [63] 孙瑞蕃, 沙斯柯里斯卡娅, М. Л., 物理学报, 16, 229(1960).
- [64] Vogel F. L., *Trans. AIME*, 200, 946(1956).
- [65] Bond W. L., Andrus, J., *Phys. Rev.*, 101, 1211(1956).
- [66] Инденбом В. Л., Никитенко В. И., Милевский Л. С., ДАН СССР, 141 1360 (1961), Ф. Т. Т., 4 235(1962).
- [67] Webb W. W., *J. Appl. Phys.*, 33, 1961(1962).
- [68] Kroupa F., Dislocation Loops, in "Theory of Crystal Defects, Academia (1966).
- [69] Nabarro F. R. N., *Phil. Mag.*, 42, 1224(1951).

- [70] de Wit G., Koehler J. S., *Phys. Rev.*, **116**, 1113(1959).
- [71] Steeds J. W., Willis J. R., Dislocations in Anisotropic Media, in [26], Vol. 1, Chap. 2.
- [72] Bacon D. J., Barnett D. M., Scattergood, R. O. Anisotropic Continuum Theory of Lattice Defects, *Prog. Mat. Sci.*, **23**, 51(1979).
- [73] Chou Y. T. (周以蒼), *Acta Met.*, **13**, 251(1965).
- [74] Teodosiu C., Elastic Models of Crystal Defects Springer, 1982.
- [75] Zener C., *Trans. A. I. M. E.*, **147**, 361(1942).
- [76] Bullough R., Tewary V. K., Lattice Theories of Dislocations, in [26], Vol. 2, Chap. 5.
- [77] Peierls R., *Proc. Phys. Soc.*, **A52**, 34(1940).
- [78] Nabarro F. R. N., *Proc. Phys. Soc.*, **A59**, 256(1947).
- [79] Seeger A., *Phil. Mag.*, **1**, 654(1956).
- [80] Bordoni P. G. et al., *Suppl. Nuovo Cimento*, **8**, 55(1960).
- [81] Peach M. O., Koehler J. S., *Phys. Rev.*, **80**, 436(1950).
- [82] Eshelby J. D., Frank F. C., Nabarro F. R. N., *Phil. Mag.*, **42**, 351(1951).
- [83] Meakin J. D., Wilsdorf H. G. F., *Trans. A. I. M. E.*, **218**, 745(1960).
- [84] Hornstra J., *Acta Met.*, **10**, 987(1962).
- [85] Haasen P., Solution Hardening in f. c. c. Metals, in [26], Vol. 4, Chap. 15.
- [86] Cochardt A. W., Schock G., Wiedersich H., *Acta Met.*, **3**, 533(1955).
- [87] Cottrell A. H., Hunter S. C., Nabarro F. R. N., *Phil. Mag.*, **44**, 1064(1953).
- [88] Thomas W. R., Leak G. M., *Phil. Mag.*, **45**, 656, 986(1954); *Proc. Phys. Soc.*, **B68**, 1001(1955).
- [89] Schock G., Seeger A., *Acta Met.*, **7**, 469(1959).
- [90] Frank F. C., in Plastic Deformation of Crystalline Solids, Office of Naval Research (1950).
- [91] Frank F. C., Read W. T., *Phys. Rev.*, **79**, 722(1950).
- [92] Johnston W. G., Gilman J. J., *J. Appl. Phys.*, **31**, 632(1960).
- [93] Bardeen J., Herring C., in "Imperfections in Nearly Perfect Crystals", Wiley (1952).
- [94] Frank F. C., *Proc. Roy. Soc.*, **A62**, 131(1949).
- [95] Leibfried G., in Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, p. 495, Wiley (1957).
- [96] Koehler J. S., in "Imperfections in nearly Perfect Crystals", p. 197, Wiley (1952).
- [97] Granato A., Lucke K., *J. Appl. Phys.*, **27**, 583(1956).
- [98] Flynn C. P., *Phys. Rev.*, **133**, A587(1964).
- [99] Warren B. E., X-Ray Studies of Deformed Metals, *Prog. Metal Phys.*, Vol. 8, 147(1959).
- [100] Atree R. W., Plaskett T. S., *Phil. Mag.*, **1**, 885(1956).
- [101] Seeger A., Brenner R., Wolf H., *Z. Phys.*, **155**, 247(1959).
- [102] Susuki H., Barrett C. S., *Acta Met.*, **6**, 156(1958).
- [103] Thornton P. R., Hirsch P. B., *Phil. Mag.*, **3**, 738(1958).
- [104] Fullman R. L., *J. Appl. Phys.*, **22**, 448(1951).

- [105] Howie A., Swann P. R., *Phil. Mag.*, **6**, 1215(1961).
- [106] Haasen P., *Phil. Mag.*, **3**, 384(1958).
- [107] Heidenreich R. D., Shockley W., in "Reports of a Conference on Strength of Solids", Physical Soc. (1948).
- [108] Frank F. C., *Proc. Phys. Soc.*, **A62**, 202(1949).
- [109] Stroh A. N., *Proc. Phys. Soc.*, **B67**, 427(1954).
- [110] Thompson N., *Proc. Phys. Soc.*, **B66**, 481(1953).
- [111] Whelan M. J., *Proc. Roy. Soc.*, **A248**, 114(1959).
- [112] Amelinckx, S. in [26], Vol. 2, Chap. 6.
- [113] Hirsch P. B., 5th International Conference on Crystallography, Cambridge, U. K., p. 139(1960).
- [114] Vitek V., *Crys. Lat. Def.*, **5**, 1(1974).
- [115] Suzuki H., *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Uni.*, **A4**, 455(1952).
- [116] Cabn R. W., Davies R. G., *Phil. Mag.*, **5**, 1119(1960).
- [117] Suzuki H., *J. Phys. Soc. Japan*, **17**, 322(1962).
- [118] Cottrell A. H., Relation of Properties to Microstructures, p. 30, ASM (1953).
- [119] Raschinger W. A., Cottrell A. H., *Acta Met.*, **4**, 109(1956).
- [120] Marcinkowski M. J. et al, *Phil. Mag.*, **6**, 871(1961); *J. Appl. Phys.*, **30**, 1303 (1960); **32**, 375(1961).
- [121] Филоненко-Бородни М. М., Теория Упругости, 中译本, 高教出版社 (1958).
- [122] Koehler J. S., *Phys. Rev.*, **80**, 394(1941).
- [123] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Теория Упругости, 中译本 连续介质力学, 第三册, 人民教育出版社 (1962).
- [124] Seeger A., Schöck G., *Acta Met.*, **1**, 519(1953).

第四编 表面与界面

冯 端

引 言

金属表面对其性能影响甚大,因为金属和外界的相互作用全是通过表面来实现的。因而了解金属表面的特征和属性,不论是从基础理论或技术应用的角度来看,都是至为重要的。长期以来,金属表面的问题就受到科学家的关注,提出了许多基本概念和设想^[1],但无从证实,因而深入不下去。近十几年来,由于超高真空技术和探测表面结构和能谱的实验方法得到发展,才使我们能够比较确切地掌握有关洁净表面的固有特征的一些资料,开拓了表面物理这一活跃的新领域^[2~4]。当然,在实际问题中起作用的金属表面不一定是洁净的,它可能和蒸气或溶液相接触,对于这类实际表面的基础研究尚处于草创的阶段。我们在第八章中所讨论的表面是广义的:既包括固体-真空、固体-蒸气和液体-蒸气的分界面,也将固体-液体的分界面概括在内;至于固体-固体的界面则另辟专章进行讨论。实用的金属材料中往往包含有晶界和相界。长期以来,晶界与相界的问题一直受到金属学界的关注,已经累积了大量的资料^[5]。位错理论建立以后,小角度晶界的结构问题基本上得到了澄清^[6]。外延生长(epitaxy)、马氏体相变与脱溶沉淀等问题的深入研究,又使人们注意研究相界的结构与运动的问题^[7,8]。近年来,晶界与相界的普遍理论得到了发展^[9],有关的实验论证尚在进行之中^[10]。

近年来,表面与界面起突出作用的新型材料,如薄膜、超晶格、超微粒等,受到广泛的重视:既发现一些新的物理现象和效应;而在应用上又很富有潜力,具有广阔的发展前景。

第八章 表 面 能

§ 8.1 表面能

处于液体或固体的自由表面上的原子只有一侧存在近邻。因为键合能具有负值，表面上的原子将由于近邻键数的减少而增高其能量(相对于体内的原子而言)。这样，我们就引入表面能系数 γ ，并定义为增加单位表面积所对应的自由能的增量。在绝对零度时，自由能就等于内能，我们可以根据金属材料的克分子升华热 L_m 来估算它在绝对零度的表面能系数 γ_0 ：如果采用简单的键合模型，而且只考虑最近邻间的相互作用，设每对原子键能为 $-\phi$ ，晶体的配位数为 z ，阿伏伽德罗数为 N_0 ，则

$$L_m = N_0 z (\phi/2). \quad (8.1)$$

要产生两个表面，需要拆开许多原子键，设形成一个表面原子所需拆开的键数为 z_0 ，原子间距为 a ，则

$$a^2 \gamma_0 = z_0 (\phi/2). \quad (8.2)$$

考虑到摩尔体积 $V_m = N_0 a^3$ ，即可根据式 (8.1)，(8.2)，求出

$$L_m = \alpha_1 \gamma_0 V_m^{\frac{2}{3}}, \quad (8.3)$$

这里的系数 $\alpha_1 = (z/z_0) N_0^{\frac{1}{3}}$ ，对于简立方晶体 {100} 面， $(z/z_0) = (6/1)$ ，对于密集结构的密排面， $(z/z_0) = (12/3)$ 。

图 8.1 中示出了不同金属材料的实验数据^[11]，其中的 γ_0 值系根据在熔点时液态金属的表面张力的测量值外推而得的。可以看出，和式 (8.3) 大体相符，定出的 $\alpha_1 = 5.2 \times 10^8$ ，只有 Mg, Cd, Zn 及 Hg 这几种元素偏离较大。当温度为 T ，则

$$\gamma = \gamma_0 - TS', \quad (8.4)$$

这里的 S' 为表面熵系数。

下面讨论表面能系数与取向的关系^[12,13]。对于液体，表面能

系数是各向同性的,与取向无关;对于晶体,情况显然就不同了:设想在绝对零度下沿某一 (hkl) 面裂开,穿过该面的原子间距矢量为 \mathbf{q}_i , 对应的键能为 $-\phi_i$, 若单位面积中切断的 \mathbf{q}_i 数为 ρ_i , 因而表面能系数可以表示为

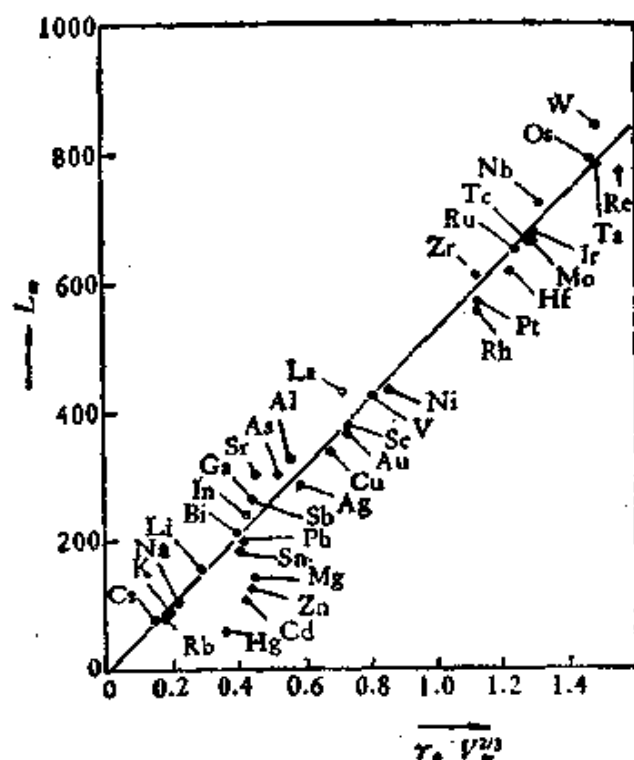


图 3.1 升华热 L_m 对 $r_0 V_m^{1/2}$ 的作图。图中直线的斜率为 $\alpha = 5.2 \times 10^4$; ● 表示实验数据。

$$\gamma = \frac{1}{2} \sum_i \rho_i \phi_i. \quad (8.4)$$

令表面的单位法线矢量为 \mathbf{n} , 原子体积为 Ω , 则

$$\frac{1}{\rho_i} (\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{n}) = \Omega, \quad (8.5)$$

用此关系式所确定的 ρ_i 值代入式 (8.4), 得到

$$\gamma = \frac{1}{2} \sum_i (\mathbf{n} \cdot \mathbf{q}_i) \phi_i / \Omega = \mathbf{n} \cdot \mathbf{R}, \quad (8.6)$$

这里

$$\mathbf{R} = \frac{1}{2} \sum_i \phi_i \mathbf{q}_i / \Omega,$$

叠加式是对发源于同一原子,而 $\mathbf{n} \cdot \mathbf{q}_i$ 为正值的键来进行的。式 (8.6) 反映了表面能系数随着 \mathbf{n} 的取向有差异,其数值就等于 R_s , 即 R 在 \mathbf{n} 方向的投影。据此可以作出表面能系数的极图: 从一原点出发引出矢径,令其长度正比于该方向表面能系数的大小,诸矢径终点的轨迹为一曲面,从图形上反映出表面能系数的各向异性。

下面我们以二维的正方点阵为例作一说明(参看图 8.2): 最近邻键为 $\langle 10 \rangle$ 型的,次近邻键为 $\langle 11 \rangle$ 型的。如果只考虑最近邻键对表面能有贡献,则在第一象限内, $R = \{[10] + [01]\} a \phi_1 / Q$, 即 $R = \sqrt{2} a \phi_1 / Q$, 在极图上出现一些尖点(cusp), 在这些点上 γ 不连续,相当于数学上的奇异点,图 8.2(b) 中所示奇异点的取向为 $[10]$ 及 $[01]$ 。若次近邻键也对表面能有贡献,情况将如图 8.2(c) 所示: 在第 I 区内, $R = [10] a \phi_1 / Q + [11] a \phi_2 / Q$, 奇异取向除 $\langle 10 \rangle$ 型外,还有 $\langle 11 \rangle$ 型。可以推论,相互作用范围愈长,相应地

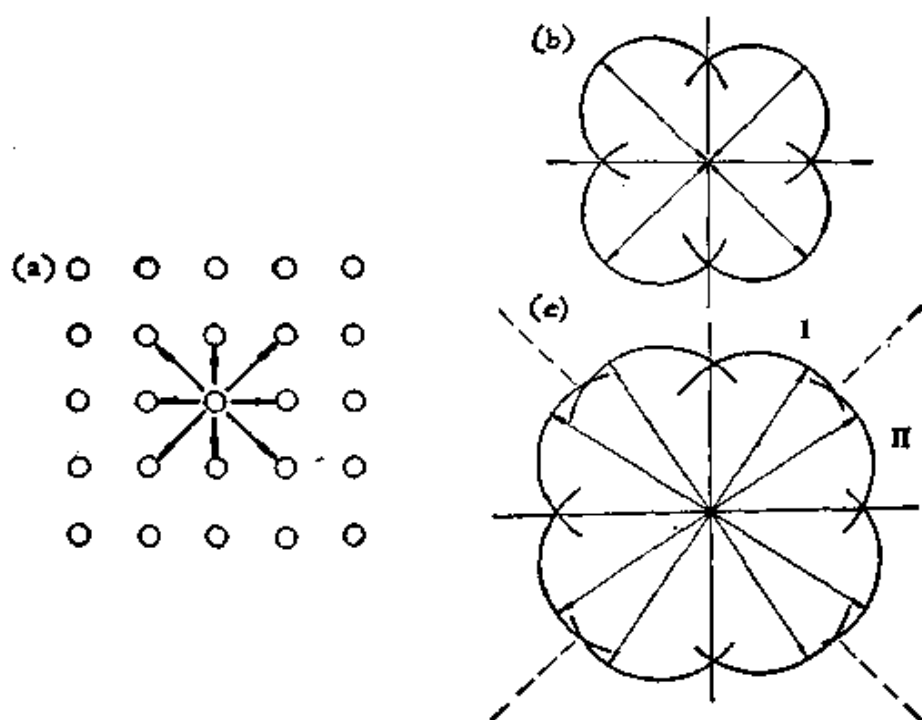


图 8.2 正方点阵的表面能极图。(a) 正方点阵及其近邻的原子晶距矢量; (b) 只考虑最近邻相互作用的 γ 图; (c) 同时考虑最近邻和次近邻相互作用的 γ 图(设 $\phi_1 = 4\phi_2$)。

在极图上奇异取向也愈多。

在平衡状态,当体自由能保持恒定的情况下,自由能极小的条件可以归结为表面能的极小,即

$$\oint \gamma dA = \text{极小值}. \quad (8.7)$$

若 γ 是各向同性的,自由能极小可以约化为表面积的极小,其平衡形态为球形,这就是液体在其他外力(如重力)可以忽略的情况下所取的外形。至于表面能系数为各向异性的晶体,表面能极小的条件将导致显露的晶面对应于表面能系数为极小值的奇异取向。我们可以根据表面能系数的极图推导出晶体的平衡外形:在极图上每一点都作出垂直于矢径的平面,去掉这些平面相重叠的区域,剩下的体积最小的多面体,即应和晶体的平衡形态相似(参见图 8.3)。这个结论可简单地论证如下:令 h_i 表示原点至第 i 个晶面的垂直距离, S_i 为该面的面积,则多面体的表面能应等于 $\sum h_i S_i$, 然而多面体的体积就等于 $\sum (1/3)(h_i S_i)$ 。这样,晶体的表面能就和极图的内接多面体的体积成正比。因而寻找晶体的平衡外形即可归结为求出体积最小的极图的内接多面体。显然,晶体

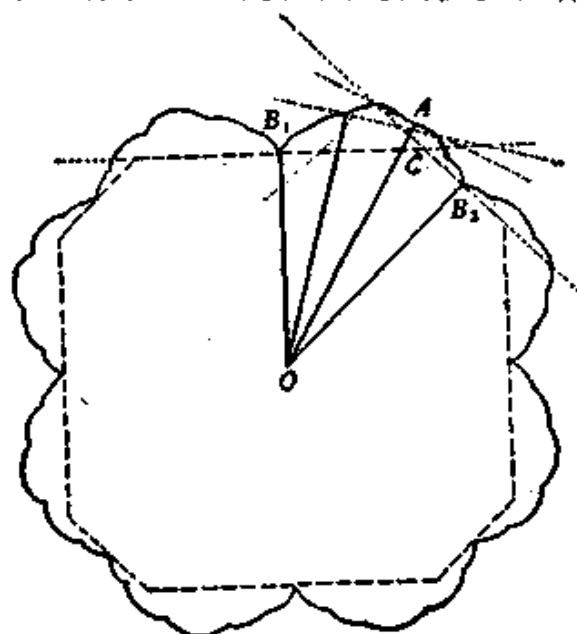


图 8.3 表面能极图与晶体的平衡外形(二维示意图)。

- 表面能系数极图;
-垂直于矢径的平面族;
- 平衡多面体。

的平衡外形中, 诸 γ_i 与 h_i 之比为常数, 即

$$\frac{\gamma_1}{h_1} = \frac{\gamma_2}{h_2} = \dots = \frac{\gamma_i}{h_i}, \quad (8.8)$$

这就是乌耳夫 (Вульф) 法则。

晶体的平衡外形和实际生长出来的晶体外形之间存在什么关系呢? 居里 (P. Curie) 等曾认为两者是等同的, 也得到许多科学家的附和, 但这和实测的结果有矛盾。虽则在不受约束的条件下生长出来的晶体呈现多面体的外形, 显露的晶面一般是表面能较低的低指数面, 但乌耳夫法则所确定的比例关系, 并不被遵守。而且由于生长条件、杂质含量、以至于位错密度的不同, 可以引起惯态面的改变。问题的症结在于晶体生长是在非平衡态下进行的。对于宏观尺寸的晶体而言, 决定其外形的是生长动力学的因素 (即各晶面生长速率的差异); 只有对于微米尺寸的小晶体, 平衡外形才起决定性的作用^[42]。

§ 8.2 晶体表面的微观形貌

晶体表面的微观形貌是影响晶体表面性能的一个重要因素。它显然和周围介质的性质、温度和取向等因素有关。按照表面能系数极图, 我们可以将晶体表面分为如下三类:

(1) 奇异面 (singular surface) 晶面法线方向和极图的奇异取向吻合, 相当于表面能系数最低的表面, 通常是密排的低指数面。在低温下这类固-汽表面在原子尺度上是光滑的。

(2) 邻位面 (vicinal surface) 取向上和奇异面只有小角度的偏离。从能量考虑, 这一类的面将为平台-台阶式的表面, 平台的取向和奇异面一致。在低温下这类固-汽表面在原子尺度上是准光滑的。

(3) 非奇异面 和奇异面取向上偏离较大的晶面属之。这类表面在原子尺度上是粗糙的。

下面着重讨论邻位面。考虑简立方晶体的 (110) 面 (图 8.4 为其剖面图)。在图 8.4(a) 中设想表面是完全光滑的, 这样, 在表面底

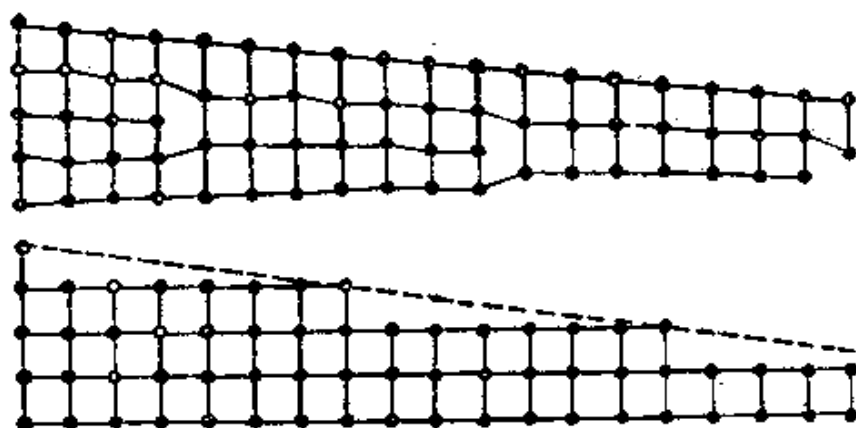


图 8.4 简立方晶体 (170) 面的两种表面形貌(示意图)。

下将引起较大的畸变。从能量的观点来看,更有利的是呈现图 6.4 (b) 所示的平台-台阶形貌。台阶列的间距 λ 取决于和奇异面的取向差 θ 与台阶的高度 h , 即

$$\tan \theta = \frac{h}{\lambda}. \quad (8.9)$$

如果台阶的取向和密排方向有偏离,将形成所谓扭折 (kink) (参看 § 8.5)。显然,扭折密度也存在类似于式 (8.9) 的几何条件。除了几何条件决定的扭折以外,还可以设想通过热激活来形成: 设扭折的形成能为 E_k , 则沿台阶某处出现扭折的几率为(推导可参阅 § 7.24 中位错线上形成扭折的几率)

$$\alpha_k = \frac{1}{a} \exp(-E_k/kT). \quad (8.10)$$

若采用原子键模型,每对键的能量为 $-\phi$, 在简立方晶体(只考虑最近邻键), $E_k = \phi/2 = 1/6(L_m/N_0)$, 数值不大。因此,在通常温度下,台阶总具有相当数量的正、负扭折。至于台阶的形成能显然要比扭折大得多(线度为 N 个原子的台阶,其形成能将为 E_k 的 N 倍),所以通过热激活的形成几率可完全忽略不计。

在邻位面的平台部分,也可能设想存在有附加原子或表面空位(参看图 8.5)。设想将扭折处的一个原子转移为附加原子,或反过来,从平台表面上挖出一个原子转移至扭折处,所对应的能量变

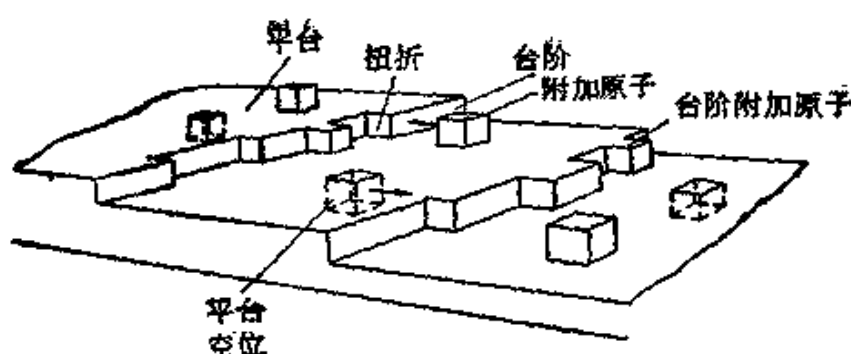


图 8.5 晶体表面微观形貌的示意图(显示平台、台阶、扭折附加原子及表面空位)。

化分别用 E_a 及 E_v 来表示。按照质量作用定律,在平台上某处形成附加原子及表面空位的几率分别等于

$$\alpha_a = \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (8.11)$$

$$\alpha_v = \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right), \quad (8.12)$$

而 $E_a \approx E_v \approx 2\phi \approx 2/3(L_m/N_0)$, 其数值不小,因此在通常温度下,出现附加原子或表面空位的几率不大。换言之,表面平台基本上保持其光滑性。

上述的平台-台阶-扭折模型是二十年代考塞耳 (W. Kossel) 与斯特伦斯基 (I. N. Stranski) 为了发展晶体生长理论而提出的。五十年代末,场离子显微镜的直接观测证实了平台和台阶的存在(参看图 8.6(b))。近年来,低能电子衍射对于邻位面的规则台阶行列进行了系统的研究,对于一系列金属,如 Cu, Pt, W, Pd 等,如沿邻位面切出,经过适当处理(包括浸蚀、离子轰击和退火)后,观测到台阶密度正比于和奇异面的偏离角 $\theta^{[11]}$ 。至于锗和硅,也在解理面上观测到规则的台阶行列。邻位面的台阶和扭折是晶体生长时原子优先填充的场所,准光滑表面的生长过程可以理解为扭折沿台阶的运动,终而导致台阶的前进,引起晶面的法向生长。萨摩杰 (G. A. Somorjai) 等用分子束技术研究 Pt 表面的催化效应,发现位于平台上和台阶处的 Pt 原子催化效应迥然不同,后者的平均催化活性要大得多,这也说明金属表面的微观形貌对于

复相催化也是至关重要的。

具有缺陷的晶体也可以在表面上形成特殊的台阶。例如位错的露头点存在有台阶，其高度等于其伯格斯矢量在表面法线方向的投影。在晶体生长中的表面和解理面上都观察到这类台阶。它们对于汽相中生长晶体起了重要作用（参见 §7.1），也是表面反应（如侵蚀等）优先发生的场所，对于解理断裂也产生影响。

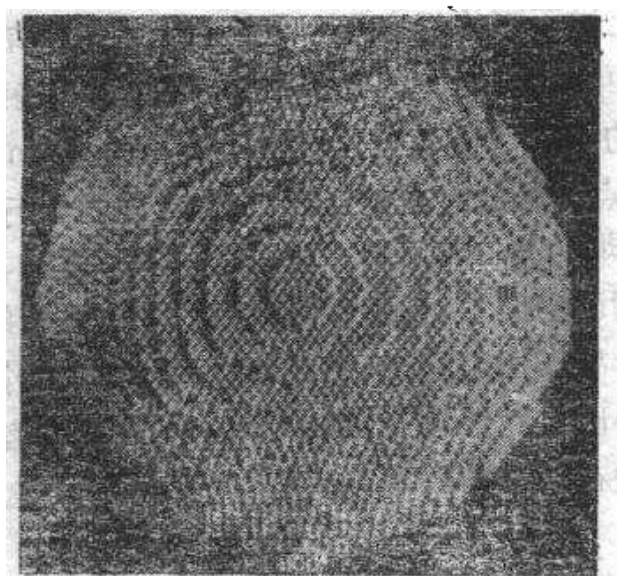


图 8.6 (a) 金属针尖的钢球密堆积模型（针尖取向为 $[011]$ ）。

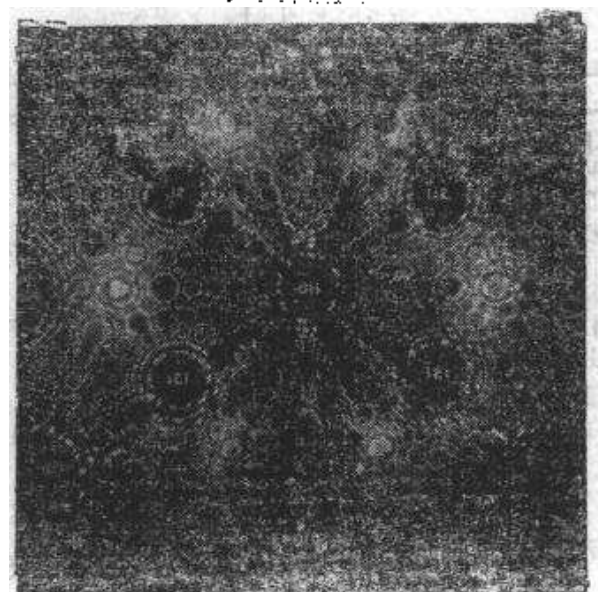


图 8.6 (b) 场离子显微镜观察到的针尖原子图象（钨的 (011) 面及 $\{112\}$ 面）。

在前面讨论表面特征时, 蕴含着一个基本假定, 即体内的晶体结构无改变地延续到表面层, 直至为表面截断为止。长期以来, 由于无法观测表面层的晶体结构, 这个假定也没有受到非难。低能电子束 (10—500eV) 穿透能力弱而散射截面高, 提供了探测表面结构的探针。七十年代以来, 低能电子衍射术发展成为表面晶体学研究的主要手段, 累积了有关表面晶体结构的第一手资料。使得我们要对于上述天真的假定作一些修正。实测的结果表明, 大部分的金属表面的结构和体内基本相同, 但存有一些细节上的差异, 很值得注意的是: 一是表面结构的弛豫 (relaxation), 即晶体结构基本相同, 但点阵参数略有差异, 特别是反映在平行于表面原子层间距的变化, 即所谓法向弛豫。这也是可以理解的, 由于表面层的原子受力的情况出现了明显的不对称性: 外侧是空缺的, 因而只受到单方面原子的作用力。采用原子间相互作用的简单模型 (参见 §2.1), 不难得出表面层与下一层的间隔要发生收缩的推论。实测也表明, 的确存在这种倾向, 虽则密排的表面上这种效应并不明

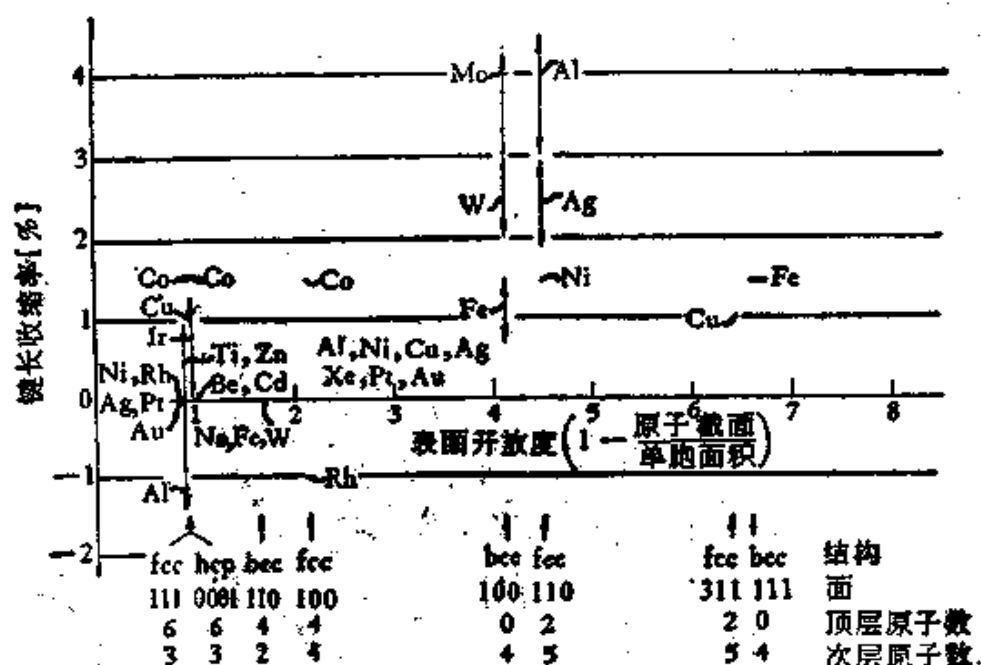


图 8.7 金属表面原子层间距的法向收缩的观测结果^[16]。

横坐标为表面的非密排度 (等于 $1 - \frac{\text{原子截面}}{\text{晶胞面积}}$;

箭头指出不同结构的晶面位置)。

显,但随着非密排程度的提高,这种法向收缩也更加突出(参看图 8.7)^[16]。个别金属表面出现法向的膨胀,其原因还不清楚。

除了表面弛豫外,也可能发生表面层晶体结构和体内在质上也发生差异,这就是表面重构(reconstruction)。重构通常表现为表面超结构的出现,即二维晶胞的基矢按整数倍扩大。例如(110)面(1×2),即表示(110)面的一个基矢不变,另一基矢加倍。这种表面重构现象在半导体表面上经常出现,硅(111)面的(7×7)重构就是一个著名的例子。这可能和半导体的键合方向性特强、要求四面体的配位有关系。表面的出现切断了方向键而引起悬键。为了降低能量,只得乞求于结构的调整。金属键不具有明显的方向性,因而表面重构也比较少见。观测到 Au, Pt, Ir 的(110)面(1×2)重构和 V 的(100)面(5×1)重构。造成这类重构的物理根源尚不清楚。

§ 8.3 表面吸附与偏析^[17,18]

吸附是指汽相中的原子或分子沾集在固体或液体表面上;而偏析则是指固溶体或溶液中的溶质原子富集在表面层内。两种现象的热力学规律是相似的,可以采用同一的理论模式来描述。下面我们来讨论有关表面(包括界面)的热力学性质。按照吉布斯的方法,我们可以设想一个明锐的分界面分开 α 与 β 两个体相, α 相与 β 相都是均匀的,直到分界面上才发生跃变。设想的分界面应和实际界面平行,但其确切位置可以根据需要作适当的调整,这样也对表面热力学量产生影响。我们可以用图 8.8(a) 的例子来说明分界面:晶体中包含填隙式的溶质原子,和其蒸汽保持平衡,分界面选择在最外层填隙原子之外。以 X' 来表示面积为 A 的表面的某一广延热力学量,定义为

$$X' = X'^{\text{tot}} - X^{\alpha} - X^{\beta}, \quad (8.13)$$

这里的 X'^{tot} 表示整个实际体系的量, X^{α} 为 α 相(例如晶体),保留其本来的性质直到分界面为止; X^{β} 为 β 相(例如蒸汽)相应的量。 X' 可以是表面内能 E' 表面熵 S' 或表面自由能 F' 。界面上任

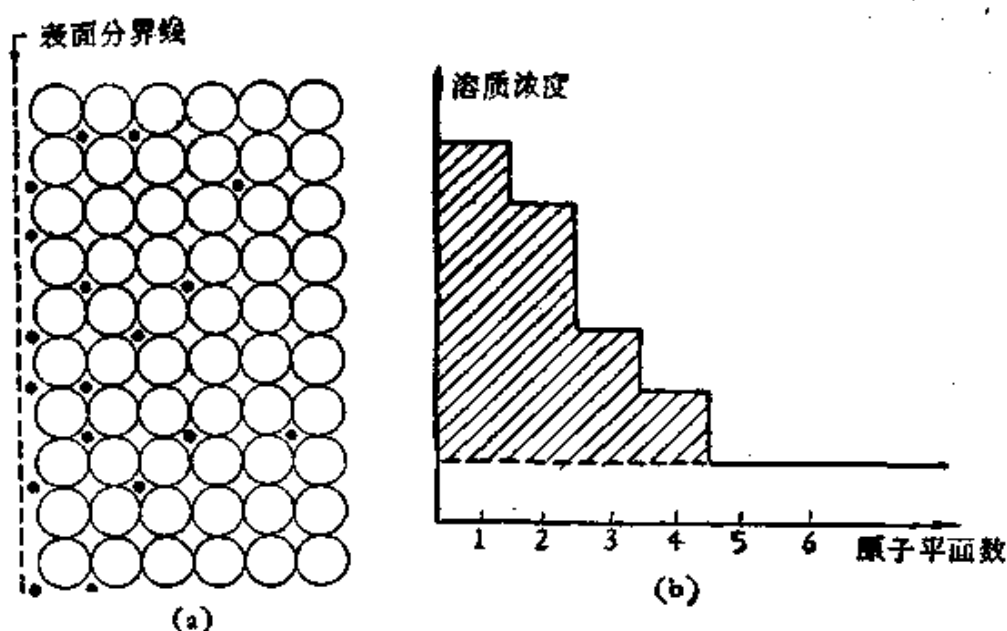


图 8.8 (a), (b) 在自由表面附近填隙溶质原子浓度的变化。

意组元的摩尔数可以表示为数似的关系式

$$N_i = N_i^{\alpha'} - N_i^{\alpha} - N_i^{\beta}, \quad (8.14)$$

而表面浓度 $\Gamma_i = N_i/A$, 在实际体系中, 这种浓度是散布在一定的体积范围之内的, 如图 8.8(b) 中的划线区域。

根据热力学第一定律和第二定律, 引入表面张力 γ 定义为增加单位表面积所需的功, 内能的变量可表示为

$$dE = TdS + \sum \mu_i dN_i - pdV + \gamma dA, \quad (8.15)$$

这里 μ_i 为 i 组元的化学势, p 为压强, V 为体积。对于体相 α , 可得

$$dE^{\alpha} = TdS^{\alpha} + \sum \mu_i dN_i^{\alpha} - pdV^{\alpha}. \quad (8.16)$$

类似地可求出 β 相的表示式。根据式 (8.13), 可得

$$dE' = TdS' + \sum \mu_i dN_i' + \gamma dA. \quad (8.17)$$

利用欧拉定理, 可得出

$$E' = TS' + \sum \mu_i N_i' + \gamma A, \quad (8.18)$$

因而表面自由能

$$F' = \sum \mu_i N_i' + \gamma A, \quad (8.19)$$

或者单位面积的表面自由能

$$f' = \sum \mu_i \Gamma_i + \gamma, \quad (8.20)$$

这是表面自由能与表面张力之间的一般关系式。对于单组元体系，可以选择适当的分界面使 Γ 为零，这样， γ 就与 f' 等同了，正如我们在 § 8.1 中所做的；对于多组元体系，一般地 γ 就和 f' 不相等。对于二元系，可以选择某一组元（通常是主要成分）的表面量为零，如图 8.8(a) 所示。

下面我们来推导吉布斯吸附方程：根据式 (8.18)，可求出

$$dE' = d(TS') + d \sum_i \mu_i N_i + d(\gamma A) \quad (8.21)$$

减去式 (8.17)，可得

$$0 = -S'dT - \sum N_i d\mu_i - A d\gamma,$$

或者

$$d\gamma = -S'dT - \sum \Gamma_i d\mu_i, \quad (8.22)$$

这里的 $S' = S'/A$ 。式 (8.22) 就是吉布斯吸附方程。应用于温度不变的情况，就得到吉布斯吸附等温线

$$d\gamma = -\sum \Gamma_i d\mu_i,$$

或

$$\Gamma_i = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_j}, \quad j \neq i, \quad (8.23)$$

得出了某组元表面偏析量的基本关系式。在一定温度下，吸附情况下的化学势可以通过控制气压来固定，而在偏析情况下的，则可以通过控制体相中溶质的成分来固定。进一步的理论处理就要基于有关蒸气或固溶体的具体模型。例如将蒸气看作理想气体

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i, \quad (8.24)$$

这里 p_i 为 i 组元的偏压，而 μ_i^0 为一大气压纯 i 蒸气的化学势，于是就得出

$$\Gamma_i = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln p_i} \right)_{T, p_j}, \quad j \neq i. \quad (8.25)$$

对于二元稀固溶体，则可采用稀溶液近似

$$\mu_2 = \mu_2^0(T) + RT \ln x_2 + RT \ln \gamma_2, \quad (8.26)$$

这里 γ_2 为 2 组元的活度系数， x_2 为 2 组元的摩尔成分， $\mu_2^0(T)$

为 2 组元参考态的化学势 (参看 § 1.6), 将式 (8.23) 与式 (8.26) 结合起来, 可得

$$\Gamma_2 = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln x_2} \right)_{T, p_1} \quad (8.27)$$

由于很难定出单晶的表面张力的平衡值, 因而, 式 (8.25) 及式 (8.27) 所确定的等温线在尚未在单晶实验中得到证实, 但在多晶的气体吸附和 Cu-Sb 多晶的表面偏析基本上证实了吉布斯的等温线。

要进一步探讨吸附现象, 就需要提出有关吸附的微观模型。一种通用的模型是朗谬尔 (I. Langmuir) 提出的: 设想晶体表面上只有一种吸附坐位, 而且只考虑吸附坐位与蒸气间的分子交换, 并假定被吸附的分子间没有相互作用。按照分子动力论, 当蒸气中的分子平均速率为 \bar{v} , 单位体积的分子数为 n , 则单位时间撞击到单位面积表面上的分子数等于

$$\frac{1}{4} n \bar{v} = p / \sqrt{2\pi m k T}, \quad (8.28)$$

这里 p 为压强, m 为分子质量。假设单位面积表面的吸附坐位数为 N , 已被吸附分子占据的分数为 θ , 分子只有打到未被占的坐位上时, 才有可能被吸附, 令被吸附的几率为 α ($\alpha < 1$), 则吸附的时率应等于 $\alpha N(1 - \theta)p / (2\pi m k T)^{\frac{1}{2}}$; 另一方面, 已被吸附的分子由于热运动, 也可能重新蒸发, 设其振动频率为 $N\theta\nu \exp(-U_0/kT)$, 考虑到吸附与脱附间存在动态平衡, 即得

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = p\kappa, \quad \text{或} \quad \theta = \frac{p\kappa}{p\kappa + 1}, \quad (8.29)$$

这里的

$$\kappa = \frac{\alpha \exp(U_0/kT)}{\nu(2\pi m k T)^{\frac{1}{2}}},$$

这就是朗谬尔关系式。当温度恒定时, 亦称为朗谬尔等温线。从式 (8.29) 可以看出, 当压强甚小时, θ 与 p 成正比; 当压强甚大时, $\theta \rightarrow 1$, 吸附趋于饱和。对于表面偏析, 梅克林 (D. McLean)

推导出和朗谬尔关系式相似的公式

$$\frac{\theta}{1-\theta} = x \exp(-\Delta G/kT), \quad (8.30)$$

这里 x 为溶质原子的摩尔成分, ΔG 为溶质原子在表面和体内吉布斯自由能之差. 图 8.9 给出了吸附和偏析的朗谬尔关系式的几种不同的图示, 可选用来分析实验数据.

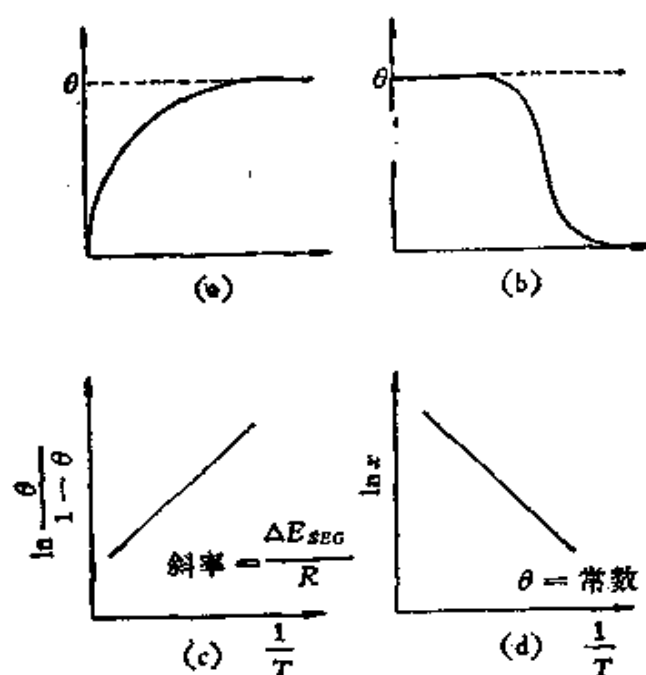


图 8.9 朗谬尔关系式的几种图示.

图 8.10(a) 示出 Co 吸附于 Pd(100) 面的等 θ 线, 图 8.10(b) 示出有关表面偏析的一些实验结果, 大体上是符合朗谬尔理论的.

象 H_2 这类化学键饱和的分子是以范德瓦耳斯力被吸附的, 吸附能一般低于 0.2eV, 这种弱的吸附称为物理吸附 (physical adsorption), 并很容易为热运动所离解. 例如, 镍在 -200°C 时可以大量吸附氢, 但当温度升高后吸附就减小, 但升至 -100°C , 吸附重新加强, 吸附能的数值接近化学键能 (几个电子伏), 成为化学吸附 (Chemisorption). 氢分子在金属表面上离解为一对氢原子, 分别和表面键合. 我们可用示意图 8.11 来说明物理吸附与化学吸

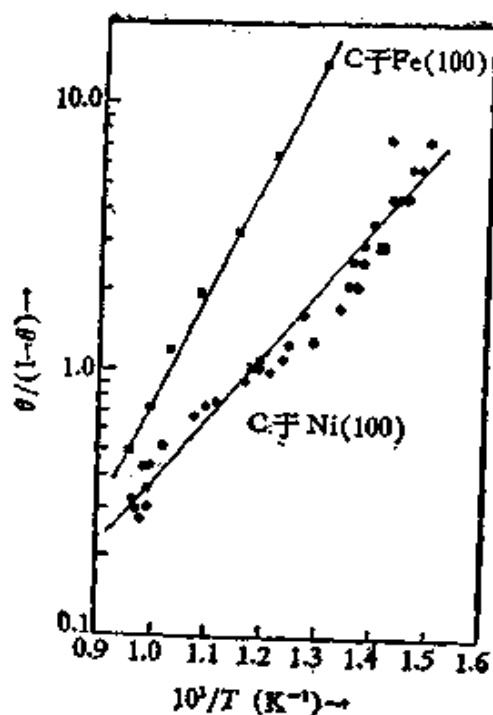


图 8.10(a) C 在 Pd(100) 面吸附的 θ 曲线。

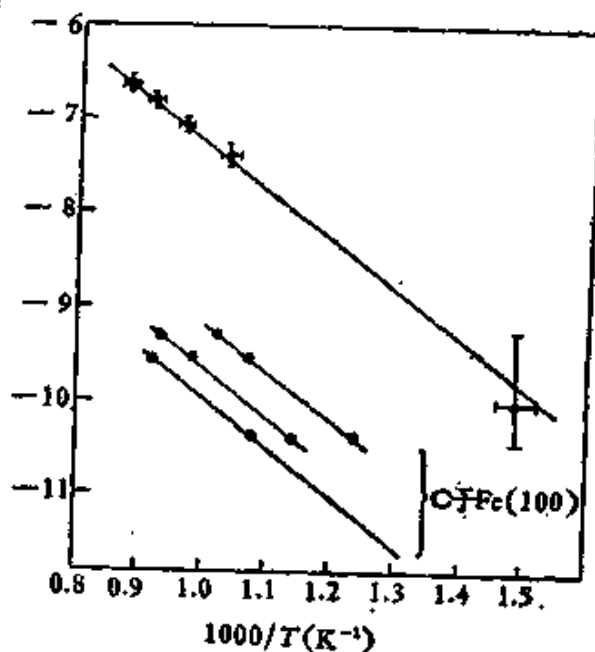


图 8.10(b) C 在 Ni(100) 面、Ni(100) 面 $6^\circ[0\bar{1}3]$ 及 Fe(100) 面的偏析。

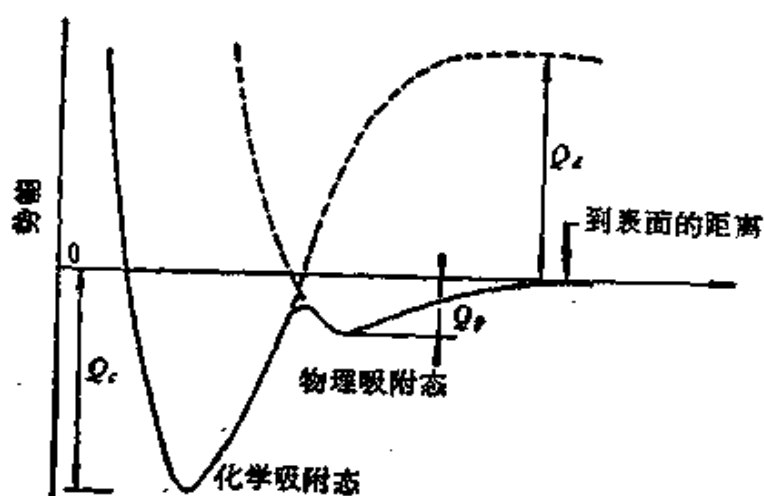


图 8.11 物理吸附与化学吸附势能曲线的示意图。

附的差异：在图中有一浅极小值的曲线代表物理吸附， Q_p 代表分子的物理吸附热；另有一深的极小值的曲线就代表化学吸附， Q_c 为化学吸附热； Q_d 为分子离解热，当物理吸附的分子获得足够的能量达到 C 点，然后就离解，转移到曲线 2 上，以原子的方式被化学吸附于表面上，每个原子的结合能等于 $(Q_c + Q_d)/2$ 。当

处在化学吸附的情形时，金属基底和被吸附的原子构成了统一的电子体系。这种体系的电子结构的阐明将有助于理解化学催化的本质。

朗谬尔理论的弱点在于没有考虑到被吸附的原子间的相互作用以及吸附位的不等同性。近年来，用低能电子衍射方法来研究吸附层的原子排列，发现不同气体在同一种金属表面上的吸附层往往具有相同的二维周期性结构，并在某些气体-金属吸附体系中还明确地观测到结构与键合之间存在有对应关系：例如当 θ 值超过 0.5 以后，吸附热突然下降（图 8.12(a)）；并且在升温脱附曲线上低温侧出现新的峰（图 8.12(b)）。这证实了王竹溪早在三十

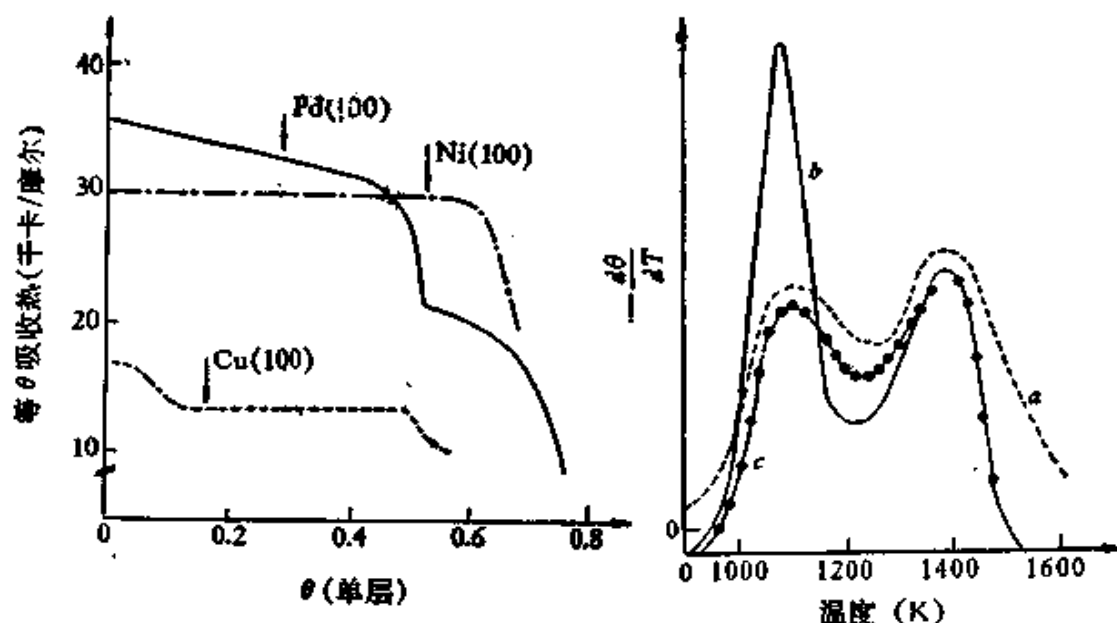


图 8.12(a) CO 在 Pd, Ni, Cu 的 (100) 面的等 θ 吸附热随 θ 的变化。

图 8.12(b) CO 在 W(210) 面饱和吸附后的脱附曲线。

年代所提出的吸附层内横向相互作用的理论^[19]。我们可以用图 8.13 所示的模型来予以说明：设想在可动的单原子吸附层中吸附原子对之间存在一种相斥的相互作用能 V ，它和 θ 无关。当 $\theta \leq 0.5$ 时，最低能量组态中吸附原子的最近邻都空缺着，因而吸附热应保持其 θ 为零时的数值 H_0 。当 $\theta > 0.5$ 时， H 将突然下降到 $H = H_0 - zV$ (z 为近邻座位数)。热运动的影响将使吸附热的突降变得平缓一些。至于脱附曲线上低温峰的出现也可以归之于

$\theta < 0.5$	x		x			x		x			x
	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
$\theta = 0.5$	x		x		x		x		x		x
	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
$\theta > 0.5$	x		x	x	x		x		x		x
	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
$\theta = 1.0$	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•

图 8.13(a) 由于近邻相斥作用形成的吸附组态。

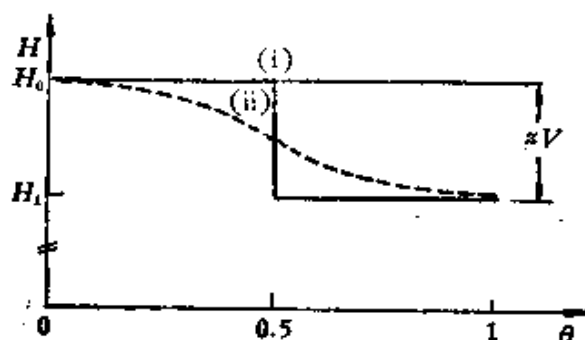


图 8.13(b) 相应的吸附热 H 与覆盖率 θ 的关系(实线对应于完全有序,虚线考虑热运动的影响)。

吸附原子的横向相互作用,但若要定量地解释图 8.12(b) 中出现的低温峰,就需要设定一种与 θ 有关的对相互作用能。

§ 8.4 表面的统计理论^[12,13]

在上面的讨论中假定表面都是光滑的或是准光滑的,但实际上表面是否光滑和环境相的情况,材料的类型以至于温度的高低,都有关系,是表面原子间相互作用的合作现象 (cooperative phenomena) 的一种表现。需要应用统计物理的理论来处理这个问题(参阅第五章第 I 部分)。

伯顿 (W. K. Burton) 与卡布累拉 (N. Cabrera) 早在 1949 年就提出了建立在伊辛模型基础上的表面原子的统计理论^[20]。他

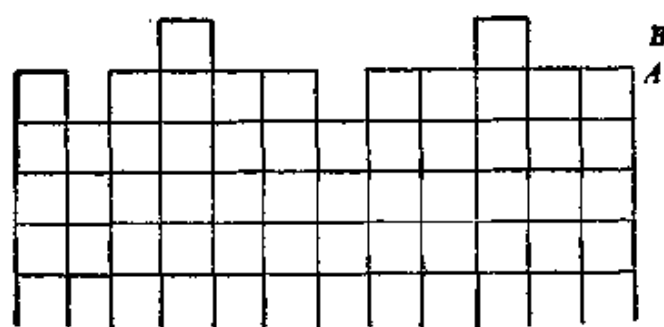


图 8.14 表面层原子伊辛模型的示意图。

们所提出的具体模型是这样的：在完整光滑的晶体表面层 A 上面有一未被全部占满的 B 层。在 B 层中的原子坐位就可能有两种状态：被占（相当于 1）或是空缺（相当于 0），和伊辛模型中的正负自旋或 A, B 两种原子相对应（见图 8.14）。设表面层单位面积的坐位数为 N ， B 层中坐位的被占分数为 x ，则单位面积中 B 层有 Nx 个原子。设每对原子键能为 ϕ ，晶体内部原的配位数为 z ，同一层中原子的近邻键数为 z_1 （即水平键数），则单位面积的表面自由能为

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{N(z - z_1)\phi}{2} - kT \ln Q, \\ &= \frac{N(z - z_1)\phi}{2} - kT \ln \sum \exp \left(- \frac{\mathcal{E}}{kT} \right), \end{aligned} \quad (8.31)$$

$N(z - z_1)\phi/2$ 这项表示拆断 $N(z - z_1)/2$ 个竖直键对表面能的贡献，它是一个和 x 无关的恒量； Q ，为 B 层中原子分布组态的配分函数， \mathcal{E} 表示 B 层中原子分布组态所决定的组态能。最简单的理论处理是杰克森（K. A. Jackson）所提出的^[21]，采用平均场近似（即 § 5.3 中的零级近似），即忽略了原子分布的簇聚效应，假定 Nx 个原子统计地分布在 B 层的坐位上，因此每个原子周围空缺的水平近邻数为 $z_1(1 - x)$ ，对应的组态能就等于 $\mathcal{E} = Nz_1x(1 - x)\phi/2$ ，因而可得出配分函数的表示式

$$Q = \frac{N!}{[N(1 - x)!Nx!]} \exp \left(- \frac{z_1\phi N(1 - x)x}{2kT} \right), \quad (8.32)$$

利用斯特林近似，再代入式 (8.31)，即得