

所以 $c_2 = -c_1$, 代入式(22.81), 可得

$$\epsilon = J_U \sigma + c(\delta\lambda) + L(T - T_{\text{ref}}), \quad (22.83)$$

式中

$$c = c_1, \quad \delta\lambda = \lambda^{(1)} - \lambda^{(2)}.$$

在给定温度 T 和应力状态时, 有序变量 c 的平衡值是完全确定的, 因此 g 是 T, σ 的函数, 但 c 的变化不是瞬时的, 因此可以定义一个伪自由能 $G(\sigma, T, c)$, 并在 $\sigma=0, c=0$ 的附近展开

$$\begin{aligned} G(\sigma, T, c) = G(0, 0, T) + \frac{1}{2}\alpha\sigma^2 + \zeta\sigma \\ + \frac{1}{2}\gamma c^2 + \beta\sigma c, \end{aligned} \quad (22.84)$$

这里 $G(0, 0, T), \alpha, \beta, \gamma, \zeta$, 一般都是温度 T 和缺陷浓度 C_0 的函数, 且

$$dG = -V_0\epsilon d\sigma - SdT - A dc, \quad (22.85)$$

式中 V_0 是摩尔体积, A 是亲和力. 由式(22.84)和式(22.85), 得

$$\epsilon = -\frac{1}{V_0} \frac{\partial G}{\partial \sigma} \Big|_{T, c} = -\frac{1}{V_0} (\alpha\sigma + \zeta + \beta c), \quad (22.86)$$

和式(22.83)相比, 得

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= -V_0 J_U, \\ \beta &= -V_0 \delta\lambda, \\ \zeta &= -V_0 L(T - T_{\text{ref}}). \end{aligned} \right\} \quad (22.87)$$

在上述自由能表达式(22.84)中, 应包含 $-TS_{cf}$ 项, 其中 S_{cf} 是组态熵, 它隐含在 γc^2 中, 把 γ 写成由两部分组成

$$\gamma = \gamma_{cf} + \gamma_i, \quad (22.88)$$

其中 γ_{cf} 来自 $-TS_{cf}$, S_{cf} 可以用变量 C_1 和 C_2 来表示. 总缺陷浓度为 C_0 , 分为 C_1 和 C_2 两大组的组态数为

$$W = C_{C_1}^{C_0} C_{C_2}^{C_0 - C_1} = \frac{C_0!}{C_1! C_2!}$$

组态熵

$$S_{cf} = R \ln W$$

$$= R[\ln C_0! - \ln C_1! - \ln C_2!]. \quad (22.89)$$

利用斯特林公式及 $C_p = C_p - \frac{1}{2}C_0, C_1 + C_2 = 0$, 得

$$S_{cf} = \text{常数} - (2R/C_0)c^2, \quad (22.90)$$

式中 R 是气体常量, c 为 C_1 , 组态熵对自由能的贡献为 $-TS_{cf}$, 其中与常量有关的项可并入 $G(0,0,T)$ 中, 故 $\frac{1}{2}\gamma_{cf}c^2 = T(2R/C_0)c^2$

$$\gamma_{cf} = 4RT/C_0. \quad (22.91)$$

为了看清式(22.88)中 γ_i 的物理意义, 定义 Δg 为某一偶极子从取向 2 转向取向 1 而引起的自由能之差

$$\Delta g = \frac{\partial(G + TS_{cf})}{\partial N_1} = \frac{\partial(G + TS_{cf})}{N_A \partial c}$$

$$= \beta\sigma/N_A + \gamma_i c/N_A = -v_0(\delta\lambda)\sigma + \gamma_i c/N_A, \quad (22.92)$$

式中 N_1 是 1 取向的每摩尔体积的偶极子数, N_A 是阿伏加德罗常量, $v_0 = V_0/N_A$ 是一个原子(或分子)的体积. 式(22.92)说明取向 1 和 2 的偶极子之间的自由能之差, 不仅与应力有关, 而且也与有序态有关. 对应力的依赖关系表现为在外应力下, 两结晶学上等效取向的能级分裂, 这提供了弛豫的基础. 此外, $\gamma_i \neq 0$, 说明有序状态本身也能导致能级分裂, 它代表了偶极子之间的相互作用, 因此, γ_{ic}/N_A 也被称为相互作用项, γ_i 称为相互作用系数, 为方便起见, 令

$$b = -\gamma_i/N_A, \quad (22.93)$$

式中 b 称为相互作用参数,

$$\Delta g = -v_0(\delta\lambda)\sigma - bc. \quad (22.94)$$

自由能可表示为

$$G(\sigma, c, T) = G(0, 0, T) - \frac{1}{2}V_0 J_c \sigma^2 - V_0(\delta\lambda)\sigma c$$

$$- \frac{1}{2} N_A b c^2 - V_0 L (T - T_{ref}) \sigma - T S_d. \quad (22.95)$$

S_{cf} 用式(22.90)代入,由

$$A = - \left. \frac{\partial G}{\partial c} \right|_{\sigma, T} = V_0 (\delta \lambda) \sigma + N_A b c - (4RT/C_0) c. \quad (22.96)$$

平衡时, $c = \bar{c}$, $A = 0$, 故

$$\bar{c} = C_0 V_0 (\delta \lambda) \sigma / 4k(T - T_c), \quad (22.97)$$

式中

$$T_c \equiv bC_0/4k, \quad (22.98)$$

T_c 被称为自诱发有序的临界温度, 即在这个温度下, 所有偶极子能自发地进入一种状态.

弛豫大小 $\delta J = \epsilon_{an}/\sigma$, 由式(22.83)

$$\epsilon_{an} = (\delta \lambda) \bar{c}, \quad (22.99)$$

$$\delta J = (\delta \lambda) \bar{c} / \sigma. \quad (22.100)$$

把式(22.97)代入式(22.100), 得

$$\delta J = \frac{C_0 V_0}{4k(T - T_c)} (\delta \lambda)^2. \quad (22.101)$$

弛豫强度

$$\Delta = \delta J / J_U = T_0 / (T - T_c), \quad (22.102)$$

式中 $T_0 = C_0 V_0 (\delta \lambda)^2 / 4kJ_U$.

式(22.102)可以作为偶极子之间相互作用重要性的量规, 如果 $\Delta \ll 1$, 说明 $T_c \ll T$, 也就是说, 相互作用不重要, 实验上可以测量 Δ^{-1} 和 T 的关系, 并外推到 $\Delta^{-1} = 0$, 由此求出 T_c . kT_c 反映了偶极子之间相互作用引起的有序化而使系统降低的能量.

§ 22.8 曾讷弛豫

在替代式固溶体中, 替代式点缺陷引起的缺陷对称性并没有

破坏晶体的点群对称性,因此不会产生点缺陷在应力作用下的择优再取向,但曾讷于 1943 年在 α 黄铜中观测到应力感生有序的实验现象^[34]. 后来,葛庭燧用扭摆法测了相应的激活能^[35]. 1947 年,曾讷提出了溶质原子对在应力下感生有序的理论^[36],较好地解释了当时的实验结果. 因此,这一弛豫被称为曾讷弛豫. 迄今为止已在面心立方、体心立方和六方密排结构的合金系统中,都观测到了曾讷弛豫,图 22.6 示出了诺威克等人^[37]在 Ag-Zn 单晶中观测到的 $\langle 110 \rangle$ 曾讷峰. 对于多晶材料,曾讷峰的峰温,在内耗测量频段 (Hz~kHz) 往往靠近晶界弛豫峰,两者叠加较难分辨,因此,曾

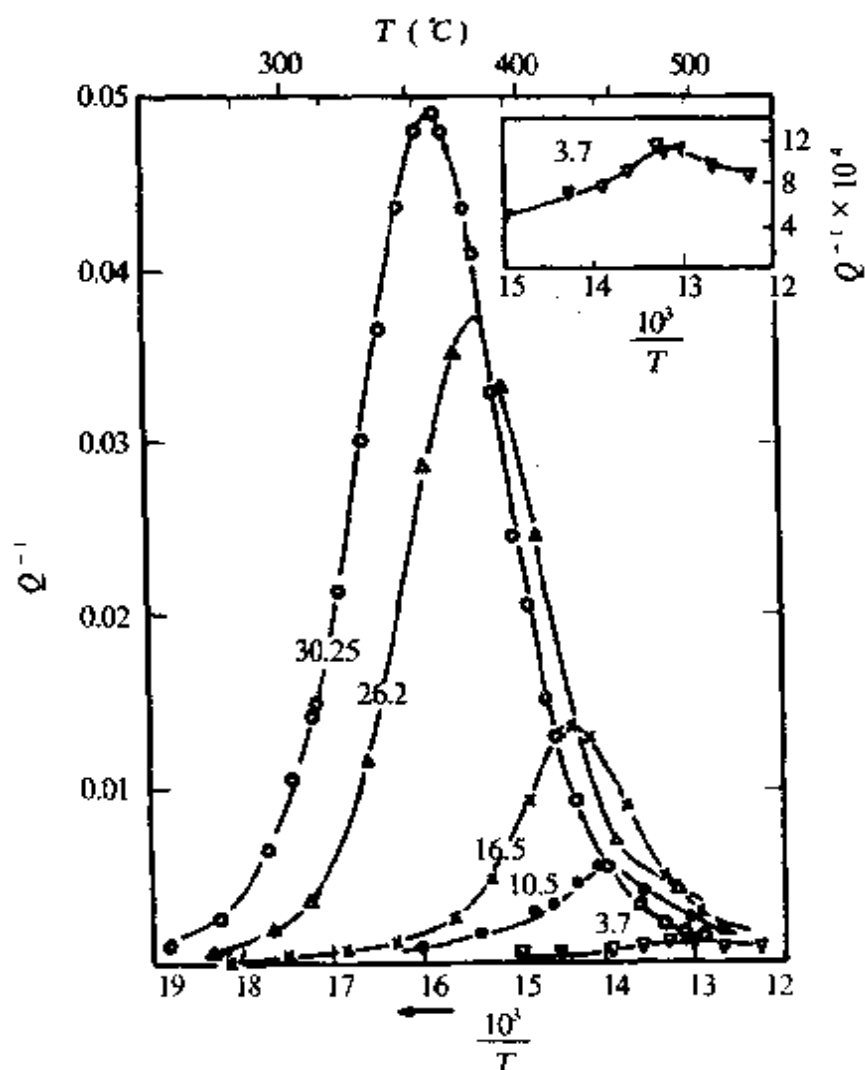


图 22.6 Ag-Zn 单晶中 $\langle 110 \rangle$ 正交弹性偶极子产生的曾讷弛豫峰.
每条曲线上的数字表示 Zn 的原子百分比.

纳弛豫常用单晶来研究。

在稀固溶体中的曾纳弛豫,其缺陷为 § 22.1 中所述的复合点缺陷。图 22.7 示意地示出了面心立方晶体中,一个比基体原子要大的替代原子对形成时,周围原子位移的情况,它形成 $\langle 110 \rangle$ 正交缺陷对称性,由式(22.25)及式(22.26)可得

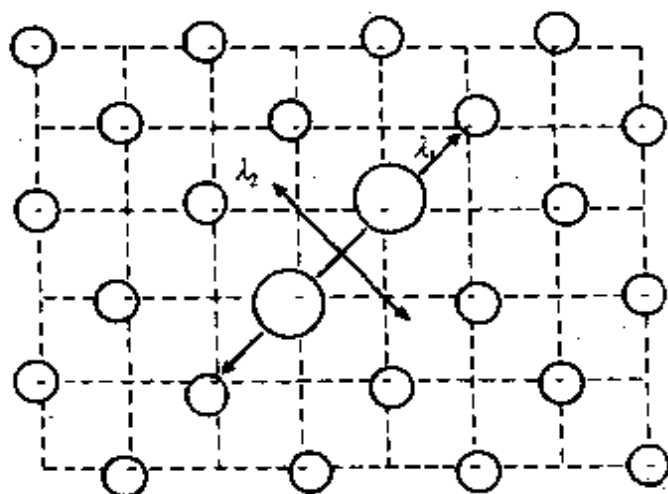


图 22.7 fcc 晶格中,溶质原子对周围原子位移的示意图。

$$\delta J_{\langle 100 \rangle} = \frac{2}{3} \delta(S_{11} - S_{12}) = \frac{2c_0 v_0}{9kT} \left[\frac{1}{2} (\lambda_1 + \lambda_2) - \lambda_3 \right]^2,$$

$$\delta J_{\langle 111 \rangle} = \frac{1}{3} \delta S_{44} = \frac{c_0 v_0}{9kT} [\lambda_1 - \lambda_2]^2,$$

足符 $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ 分别代表单轴应力的轴向。同样,由体心立方晶体中最邻近的替代原子对构成了 $3m$ 缺陷对称性,因此,由式(22.24)

$$\delta J_{\langle 100 \rangle} = 0,$$

$$\delta J_{\langle 111 \rangle} = \frac{1}{3} \delta S_{44} = \frac{4c_0 v_0}{27kT} (\lambda_1 - \lambda_3)^2.$$

上述式中 c_0 均是溶质原子对的浓度, C_0 和单缺陷浓度 χ 以及它们结合成复合缺陷的结合自由能 Δg_b 间的关系可由质量作用定律及统计物理得到

$$C_0/(x - 2C_0)^2 = (z/2)\exp(\Delta g_b/kT) \equiv K(T), \quad (22.103)$$

式中 $x - 2C_0$ 表示未成对的溶质原子浓度, Z 为配位数, $\Delta g_b = 2\Delta g_s - \Delta g_{ss}$, 其中 Δg_s 是点缺陷的形成能, Δg_{ss} 是双点缺陷(缺陷对)的形成能, 在稀固溶体中, 可以认为 $x \ll 1$, 当 Δg_b 也很小时, 则

$$C_0 \propto x^2,$$

$$\delta J \propto C_0/kT = [K(T)/kT]x^2. \quad (22.104)$$

如果 Δg_b 很大, 说明 Δg_{ss} 很小, 几乎所有替代点缺陷都构成溶质原子对, 因此, $C_0 \simeq x/2$,

$$\delta J \propto C_0/kT = x/2kT. \quad (22.105)$$

因此, 稀浓度固溶体中的曾讷弛豫峰很低, 另外, 只有当溶质原子间存在交互作用时, 才有足够的溶质原子对, 从而出现曾讷峰, 此时必然会出现 § 22.7 中所述的自诱发有序, 其临界温度为 T_c , 因此

$$\delta J \propto c_0/k(T - T_c). \quad (22.106)$$

在浓固溶体, 往往涉及溶质原子的交互作用, 情况比较复杂, 莱克莱里(LeClaire)和洛默(Lomer)^[38]提出了短程有序理论, (称为 L-L 理论)他们假设合金有 A, B 两种原子, 用 $Z/2$ 个短程有序参数 \mathcal{H}_p 来代替上述不同取向的溶质原子对的浓度, 这里有序只考虑最近邻有序, Z 是配位数, 在零应力(或水静压力)条件下, 在不同的近邻方向的 \mathcal{H}_p 是相同的, 外加切应力将改变这种平衡, 某一方向的短程有序值不同于其它方向的有序参数, 从而发生滞弹性弛豫.

设在某方向 p ($p=1, 2, \dots, Z/2$) 的短程有序参数为 \mathcal{H}_p , 这代表了在 p 方向形成 A-A 键的份数, 在零应力下, 所有 \mathcal{H}_p 的平衡值均为 \mathcal{H}_0 , 加上应力后, \mathcal{H}_p 将偏离 \mathcal{H}_0 , 产生滞弹性应变, 弹性偶极子张量可定义为

$$\lambda^{(p)} = (\partial \epsilon / \partial \mathcal{H}_p)_{\sigma, T} \quad (22.107)$$

在外应力作用下,原子键数目的变化可以看成是一个反应:



设 A 原子的摩尔分数为 X , 则 B 原子的摩尔分数为 $1-X$, 形成 p 方向 A—A 键的分数为 \mathcal{H}_p , 其平衡值为 $\overline{\mathcal{H}}_p$, 所以形成 A—B 键和 B—B 键的分数分别为 $X - \overline{\mathcal{H}}_p$ 和 $1 - X - (X - \overline{\mathcal{H}}_p) = 1 - 2X + \overline{\mathcal{H}}_p$.

有序自由能 μ_p 和平衡有序参数的关系可以由质量作用方程获得:

$$\begin{aligned} [AA][BB]/[AB]^2 &= \overline{\mathcal{H}}_p(1 - 2X + \overline{\mathcal{H}}_p)/(X - \overline{\mathcal{H}}_p)^2 \\ &= \exp(-\mu_p/kT). \end{aligned} \quad (22.109)$$

有序自由能 μ_p 可以用各自的键合能来表示

$$\mu_p = \mu_{AA,p} + \mu_{BB,p} - 2\mu_{AB,p}. \quad (22.110)$$

在外应力存在时,不同 p 方向的键合能不同,如 \mathcal{H}_p 偏离 \mathcal{H}_0 不大时,式(22.109),可以在 $\mathcal{H}_p = \mathcal{H}_0, \mu_p = \mu_0$ 的附近展开,得

$$\begin{aligned} \overline{\mathcal{H}}_p - \mathcal{H}_0 &= -[f(\mathcal{H}_0, X)/kT] \\ &\quad \times X^2(1 - X)^2(\mu_p - \mu_0), \end{aligned} \quad (22.111)$$

式中,足符 0 表示外应力为零时的值.

$$\begin{aligned} f(\mathcal{H}_0, X) &= \mathcal{H}_0(1 - 2X + \mathcal{H}_0)(X - \mathcal{H}_0) \\ &\quad /[(X + \mathcal{H}_0 - 2X^2)X^2(1 - X)^2], \end{aligned} \quad (22.112)$$

$f(\mathcal{H}_0, X)$ 是 \mathcal{H}_0 和 X 的函数,完全无序时, $\mathcal{H}_0 = X^2$, 所以 $f(\mathcal{H}_0, X)$ 为 1, 如果完全长程有序, 则 $\mathcal{H}_0 = X$, $f(\mathcal{H}_0, X) = 0$.

类似于 § 22.3 所述方法,可求得

$$\mu_p - \mu_0 = -v_0 \lambda^{(p)} \sigma. \quad (22.113)$$

根据式(22.107),可求出滞弹性应变为

$$\begin{aligned} \epsilon_{an} &= \sum_p \lambda^{(p)} (\overline{\mathcal{H}}_p - \mathcal{H}_0) \\ &= v_0 \sum_p (\lambda^{(p)})^2 f(\mathcal{H}_0, X) X^2 (1 - X)^2 \sigma / kT, \end{aligned} \quad (22.114)$$

$$\delta J = \epsilon_m / \sigma$$

$$= [v_0 f(\mathcal{H}_0, X) X^2 (1 - X)^2 / kT] \sum_p (\lambda^{(p)})^2, \quad (22.115)$$

式(22.115)说明:(1)通过 $f(\mathcal{H}_0, X)$ 显示了 δJ 对有序态的依赖关系,完全有序, δJ 趋于 0. (2)对几乎无序的合金,它显示出对组分的对称性的依赖关系,即 $\delta J \propto X^2(1-X)^2$,在低浓度的情况下, $\delta J \propto X^2$,与溶质原子对的结果相一致,并显示出 $1/T$ 依赖关系.

L-L 理论抛弃了不符合高浓度固溶体的“原子对”概念,采用了另一种近似,即 μ_p 只依赖于 p 方向的原子间距, μ_p 随应力的变化可以通过适当的弹性系数和原子距离的变化联系起来,类似于式(22.113),可以写成

$$\begin{aligned} -v_0 \lambda^{(p)} &= \partial \mu_p / \partial \sigma \\ &= M_U^{-1} (d\mu_p / da_p) (da_p / d\epsilon), \end{aligned} \quad (22.116)$$

这里 a_p 是 p 方向原子间距, $d\mu_p / da_p$ 和 p 无关,用 η 来表示,从式(22.116)可得

$$\sum_p [\lambda^{(p)}]^2 = \beta \eta^2 a_0^2 / v_0^2 M_U^2, \quad (22.117)$$

式中 a_0 是无外应力时的原子间距,且

$$\beta = \left(\frac{1}{a_0^2} \right) \sum_p (da_p / d\epsilon)^2, \quad (22.118)$$

β 是无量纲的几何常数,它取决于加在晶体上的应变性质,对面心立方和体心立方的情况,结果如下:对面心立方, J 为 s_{44} 时, $\beta = 1/2$; J 为 $2(s_{11} - s_{12})$ 时, $\beta = 1/4$. 而在体心立方, J 为 s_{44} 时, $\beta = 4/9$; J 为 $2(s_{11} - s_{12})$ 时, $\beta = 0$,对水静压力的情况, $\beta = Z/18$ 适用于所有立方晶体.

因此, δJ 的各向异性比

$$A = 2\delta(s_{11} - s_{12}) / \delta s_{44},$$

对面心立方

$$A = 1/2;$$

对体心立方 $A=0$.

L-L 方向性短程有序理论预言了: (1) 立方晶系中施加水静压力(或更普遍地,对所有晶体施加 I 类应力)都将引起弛豫. (2) δJ 对有序的强烈依赖性,对完全长程有序, $\delta J=0$, (3) δJ 对浓度的依赖关系. 以上预言都在浓固溶体中得到了实验的半定量或定性支持. 理论的不足之处在于: (1) 由于溶质原子之间有交互作用, δJ 和温度的依赖关系必须用 $(T-T_c)^{-1}$ 来替代 T^{-1} 关系, 李和诺威克^[39]在多晶 Ag-Zn 合金的曾纳弛豫强度的温度依赖关系研究中,也证实了这一点 (2) δJ 的各向异性的结果也和面心立方和体心立方合金中实验值不符,如 fcc 的 Ag-26.1at%Zn 单晶中的 $A=34$. bcc 的 Li-57at%Mn 单晶的 $A=27$. 这可能理论只考虑最近邻,没有考虑次近邻的影响,另外也没有考虑序参量之间的耦合,即没有考虑一个取向的 ϕ 变化会引起其它方向的有序参量变化. 这些不足,说明 L-L 理论尚需进一步发展.

曾纳弛豫动力学问题,对稀固溶体可采用 § 22.5 方法来求,对立方晶系, $\langle 110 \rangle$ 正交缺陷

$$\tau^{-1}(s_{11} - s_{12}) = 6\nu_{13}, \quad (22.58)$$

$$\tau^{-1}(s_{44}) = 2\nu_{12} + 4\nu_{13}, \quad (22.59)$$

这里 ν_{12}, ν_{13} 分别为取向为 $[110]$ 的溶质原子对转向成 $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[011]$ 取向的速率,图 22.8 示出了溶质原子对转向与溶质原子跳动间关系的如意图. 设原子在最邻近位置间的跳动频率为 ω_1 ,先考虑一种最简单的近似,图中 1—2 原子组成了一个 $[110]$ 取向的原子对,在外应力作用下,偶极子由 1 取向 ($[110]$ 方向) 转换成 3 取向 ($[011]$ 方向) 时,可由原子 2 跳到 a 或原子 1 到 b 的最近邻位置间跳动来实现. 因此 $\nu_{13}=2\omega_1$, 而取向 1 转换成取向 2 ($[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向) 不能由最近邻原子间的直接跳动来实现,因此这种转向的跳动频率很小而被忽略,即 $\nu_{12}=0$, 因此,式 (22.58) 和式 (22.59) 可改写为

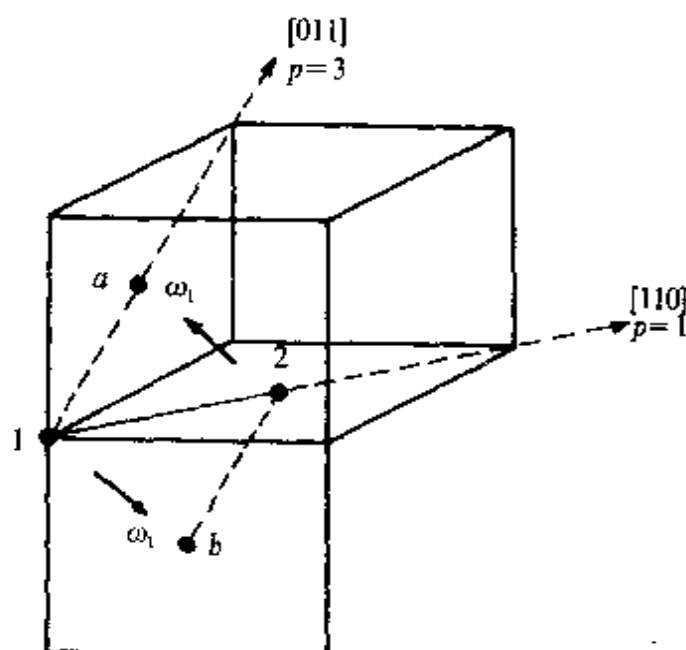


图 22.8 fcc 晶格中,最近邻近对跳动时, $\nu_{13}=2\omega_1$ 示意图.

$$\tau^{-1}(s_{11} - s_{12}) = 12\omega_1, \quad (22.119)$$

$$\tau^{-1}(s_{44}) = 8\omega_1, \quad (22.120)$$

上面只考虑了最邻近位置之间跳动来实现偶极子的取向变化,更复杂的计算还必须包括次近邻位置之间跳动和溶质原子对的分离和结合. Chang, R. 等^[40]对面心立方晶体,不考虑溶质原子对的分离,同时只考虑最近邻和次近邻位置之间的跳动,给出

$$\begin{aligned} \tau^{-1}(s_{11} - s_{12}) &= 6\omega_1 + 4\omega_3 + 2\omega_4 \\ &\pm [(6\omega_1 - 4\omega_3 + 2\omega_4)^2 + 8\omega_3\omega_4]^{1/2}, \end{aligned} \quad (22.121)$$

$$\tau^{-1}(s_{44}) = 8\omega_1 + 4\omega_4, \quad (22.122)$$

式中 ω_1 仍是最近邻位置之间(即 $nn \rightarrow nn$)的跳动频率, ω_3 是从次近邻跳到最近邻 ($nnn \rightarrow nn$)的跳动频率, ω_4 是从最近邻到次近邻 ($nn \rightarrow nnn$)的跳动频率,这里要注意,最近邻对具 $\langle 110 \rangle$ 正交对称性,而次近邻具四方对称性,因此,对 s_{44} 模只有一个弛豫时间,而

对于 $2(s_{11} - s_{12})$ 模, 有两个弛豫时间, 如式(22.121)所示. 如果所有原子的跳动频率都相同, 式(22.121)和式(22.122)可简化为

$$\tau^{-1}(s_{11} - s_{12}) = 2(6 \pm \sqrt{6})\omega, \quad (22.123)$$

$$\tau^{-1}(s_{44}) = 12\omega. \quad (22.124)$$

因此 $(s_{11} - s_{12})$ 弛豫是由一对中心频率在 $\tau^{-1} = 12\omega$ 的弛豫组成, 其中心频率和 $\tau^{-1}(s_{44})$ 相同, 换句话说, 弛豫时间近似为各向同性的. 常^[40]用同样的近似, 给出了体心立方中的结果.

$$\tau^{-1}(s_{11} - s_{12}) = 6\omega, \quad (22.125)$$

$$\tau^{-1}(s_{44}) = 16\omega. \quad (22.126)$$

对密集六方晶体, 扑伏洛(Povolozh)等^[41]人只考虑最近邻的跳动, 并认为所有 ω 都相同, 得

$$\tau^{-1}(s_{11} - s_{12}) = (10 \pm 2)\omega, \quad (22.127)$$

$$\tau^{-1}(s_{44}) = 10\omega. \quad (22.128)$$

因此, τ 也近似为各向同性的.

实验上可以测出弛豫时间 τ , 从而求出 ω , 以便求出扩散系数 D , 特别是求低温扩散系数更有效. 但由于替代原子的扩散机制比间隙原子复杂得多, 高温和低温机制不同, 因此无法象斯诺克弛豫那样, 把曾讷弛豫得到的 D 值和通常扩散实验所得的高温扩散系数相比较.

虽然曾讷弛豫在理论方面还有不少缺点, 但这一弛豫是应力感生有序是肯定的. 由于这一弛豫的强度对成分、有序度以及结构(各向异性)等很敏感, 因此已被广泛用于这方面的研究.

§ 22.9 包含反应的情况

为了说明问题, 假定晶体中包含两类弹性偶极子, 分别标记为 I 类和 I* 类, 在未加应力时, 它们分别有 n 和 n^* 个结晶学上等效的取向, 所谓反应是指第一类偶极子可以转变为第二类偶极子, 或

反之，可以标记为



这两类缺陷的浓度分别为 C_0 和 C_0^* ，没有应力时，

$$C_0/C_0^* = \frac{n}{n^*} \exp(\Delta g_0/kT) \equiv K(T), \quad (22.130)$$

式中 $\Delta g_0 = E_0^* - E_0$ 是 I^* 类和 I 类偶极子的自由能之差， $K(T)$ 被称为反应的质量作用常数。设这两类偶极子的总浓度为 C_t ，它和温度无关。

$$C_t = C_0 + C_0^*. \quad (22.131)$$

对 I 类偶极子，可定义序参数为

$$c_p = C_p - C_0/n. \quad (22.132)$$

对 I^* 类偶极子，序参数为

$$c_r^* = C_r^* - C_0^*/n^*, \quad (22.133)$$

$$\sum_{p=1}^n c_p + \sum_{r=1}^{n^*} c_r^* = 0. \quad (22.134)$$

由于有两类偶极子存在，相应的弹性偶极子张量分别为 $\lambda_{ij}^{(p)}$ 和 $\lambda_{ij}^{*(r)}$ ，应变方程可以写为

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij} = & \sum_{k,l} S_{ijkl} \sigma_{kl} + \sum_{p=1}^n \lambda_{ij}^{(p)} c_p \\ & + \sum_{r=1}^{n^*} \lambda_{ij}^{*(r)} c_r^* + L_{ij}(T - T_{ref}), \end{aligned} \quad (22.135)$$

式中等号右边第一项是弹性应变， S_{ijkl} 是四阶顺服张量的分量，第二、三项是滞弹性应变，第四项是由于热膨胀产生的应变， L_{ij} 是二阶热膨胀张量的分量。

在变量为 σ_{kl} 、 c_p 、 c_r^* 和 T 的情况下，吉布斯自由能为

$$\begin{aligned} G(\sigma_{kl}, c_p, c_r^*, T) = & G(0, 0, 0, T) - \frac{1}{2} V_0 \sum_{ij, k, l} S_{ijkl} \sigma_{ij} \sigma_{kl} \\ & - V_0 \sum_{k, l} \sigma_{kl} \left[\sum_{p=1}^n c_p \lambda_{kl}^{(p)} + \sum_{r=1}^{n^*} c_r^* \lambda_{kl}^{*(r)} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{1}{2} N_A \left[\sum_{p,q} b_{pq} c_p c_q + \sum_{r,s} b_{rs}^* c_r^* c_s^* \right] \\
& - N_A \sum_{p,r} d_{pr} c_p c_r^* - V_0 (T - T_{ref}) \sum_{k,l} L_{kl} \sigma_{kl} \\
& + \frac{1}{2} RT \left[\frac{n}{C_0} \sum_p c_p^2 + \frac{n^*}{C_0^*} \sum_r c_r^{*2} \right], \quad (22.136)
\end{aligned}$$

式中有三个相互作用系数 b_{pq} , b_{rs}^* 和 d_{pr} 均来自式(22.95)中的 c^2 项, 其物理意义在求出了 Δg_p 和 Δg_r^* 后再介绍, 上式的最后一项, 来自组态熵展开的二次方项, 其完整表达式为

$$\begin{aligned}
- S_{cf}/R = & \text{常数} + \sum_p \left(\frac{C_0}{p} + c_p \right) \ln \left(1 + \frac{n}{C_0} c_p \right) \\
& + \sum_r \left(\frac{C_0^*}{n^*} + c_r^* \right) \ln \left(1 + \frac{n^*}{C_0^*} c_r^* \right) \\
& + \left[\sum_p c_p \ln(C_0/n) + \sum_r c_r^* \ln(C_0^*/n^*) \right], \quad (22.137)
\end{aligned}$$

式中常数和 c_p, c_r^* 无关, 最后一项即 c_r 的线性组合项实际上和总自由能里的 $\Delta G_{1 \rightarrow 1^*}$ 相抵消, 在零应力下, 由于 I 类的一个偶极子转变为 I^{*} 类偶极子而引起的自由能变化为 Δg_0 , 故

$$\Delta G_{1 \rightarrow 1^*} = N_A \Delta g_0 \sum_r c_r^*,$$

或

$$\Delta G_{1 \rightarrow 1^*} = - N_A \Delta g_0 \sum_p c_p.$$

利用式(22.134), 组态熵中最后一项对自由能的贡献为

$$\begin{aligned}
& RT \{ [\ln(C_0/n)] [- \sum_r c_r^*] + [\ln(C_0^*/n^*)] [\sum_r c_r^*] \} \\
& = N_A kT \sum_r c_r^* \ln(C_0^* n / C_0 n^*). \quad (22.138)
\end{aligned}$$

由式(22.130)可知

$$C_0^* n / C_0 n^* = \exp(-\Delta g_0 / kT),$$

故上式为

$$N_A kT \sum_r c_r^* (-\Delta g_0/kT) = -N_A \Delta g_0 \sum_r c_r^*,$$

刚好和 $\Delta G_{1 \rightarrow 1}$ 项相消, 故式(22.136)中没有 c_s 的线性项。

加了应力以后, I 类和 I' 类偶极子的能级都要发生分裂, 设 Δg_p 表示 p 取向的 I 类偶极子的自由能相对于零应力状态和零有序($c_p=0$)时的自由能的变化

$$\begin{aligned} \Delta g_p &= \frac{1}{N_A} \frac{\partial(G + TS_{cf})}{\partial c_p} \\ &= -v_0 \sum_k \sigma_k \lambda_k^{(p)} - \sum_q b_{pq} c_q - \sum_r d_{pr} c_r^*. \end{aligned} \quad (22.139)$$

同样可得

$$\Delta g_r^* = \Delta g_0 - v_0 \sum_k \lambda_k^{(r)} \sigma_k - \sum_s b_{rs}^* c_s^* - \sum_p d_{pr} c_p. \quad (22.140)$$

在式(22.139)和式(22.140)中, 总的偶极子数不变, 由于应力造成了不同取向偶极子的自由能级的分裂。偶极子之间的相互作用效应反映在 Δg_p 和 Δg_r^* 对浓度的依赖关系上, b_{pq} 是由于 I 类 q 取向的偶极子改变一个单位浓度而使 p 取向偶极子的自由能降低的量。类似地, b_{rs}^* 是 I' 类 s 取向的偶极子改变一个单位浓度而引起 r 取向偶极子的自由能的变化; d_{pr} 是 I' 类 r 取向偶极子改变单位浓度而引起 I 类 p 取向偶极子的自由能的变化或是 I 类 p 取向偶极子改变单位浓度而引起 I' 类 r 取向偶极子自由能的变化。

从式(22.136), 可直接得出

$$b_{pq} = b_{qp}; b_{rs}^* = b_{sr}^*. \quad (22.141)$$

这些相互作用系数之间的关系还和缺陷的局部对称性和点阵对称性有关, 它们遵循下述原理:

点阵的任何对称操作, 使偶极子取向从 p 到 m , q 到 n , 则

$$b_{pq} = b_{mn}. \quad (22.142)$$

该原理也可应用到 b_{rs}^* 和 d_{pr} 上, 特殊情况可得:

$$\left. \begin{aligned} b_{pp} &= b_{qq}, \\ b_{rr}^* &= b_{ss}^*. \end{aligned} \right\} \quad (22.143)$$

换句话说,系数 b_{pq} 构成的 $n \times n$ 矩阵,其所有对角元素是相等的,且是对称矩阵. 除此之外,上述原理还可得出另一组关系:考虑对称操作,使取向 p 变到取向 h , 则

$$\sum_q b_{pq} = \sum_q b_{hq} = \frac{1}{n} \sum_{p,q} b_{pq}, \quad (22.144)$$

$$\sum_r d_{pr} = \sum_r d_{hr} = \frac{1}{n} \sum_{p,q} d_{pq}. \quad (22.145)$$

类似地可得

$$\sum_s b_{rs}^* = \sum_s b_{ms}^* = \frac{1}{n^*} \sum_{r,s} b_{rs}^*. \quad (22.146)$$

在没有反应时,序参数的平衡值可以由亲和力 $A=0$ 求得,有反应时,在平衡时

$$A_p + \rho \partial F / \partial c_p = 0, \quad (22.147)$$

式中 $A_p = \partial G / \partial c_p$; $F(c_p, c_r^*) = \sum_p c_p + \sum_r c_r^*$, ρ 被称为拉格朗日因子,由式(22.147)和式(22.136)可得

$$\begin{aligned} (n/C_0)kT\bar{c}_p &= v_0 \sum_k \lambda_k^{(p)} \sigma_k + \sum_q b_{pq} \bar{c}_q \\ &+ \sum_r d_{pr} \bar{c}_r^* + \rho, \end{aligned} \quad (22.148)$$

$$\begin{aligned} (n^*/C_0^*)kT\bar{c}_r^* &= v_0 \sum_k \lambda_k^{*(r)} \sigma_k + \sum_s b_{rs}^* \bar{c}_s^* \\ &+ \sum_p d_{pr} \bar{c}_p + \rho. \end{aligned} \quad (22.149)$$

又 $C_0 + C_0^* = C$, $\sum_p c_p + \sum_r c_r^* = 0$, 从式(22.148)和式(22.149)

$$\begin{aligned}
-\left(\frac{C_0}{n} + \frac{C_0^*}{n^*}\right)\rho = \sum_{kl} v_0 \left[\frac{C_0}{n} \sum_{p=1}^n \lambda_{kl}^{(p)} + \frac{C_0^*}{n^*} \sum_{r=1}^{n^*} \lambda_{kl}^{*(r)} \right] \sigma_{kl} \\
+ \frac{C_0}{n} \sum_{p,q} b_{pq} \bar{c}_q + \frac{C_0^*}{n^*} \sum_{r,s} b_{rs}^* \bar{c}_s^* \\
+ \frac{C_0}{n} \sum_{p,r} d_{pr} \bar{c}_r^* + \frac{C_0^*}{n^*} \sum_{p,r} d_{pr}^* \bar{c}_p. \quad (22.150)
\end{aligned}$$

式(22.148)~(22.150)给出了 \bar{c}_p 和 \bar{c}_r^* 之间的线性关系,因此,用通常方法可以求解,现在来看特殊情况下的解:

(1) 没有反应的情况。只有一类偶极子,故 $C_0^* = 0, C_0 = C_i$, $\sum_{p=1}^n c_p = 0$, 并利用 $\sum_r b_{pr} = \sum_r b_{hr} = \frac{1}{n} \sum_{p,r} b_{pr}$, 由式(22.148)和式(22.150)得

$$\begin{aligned}
\bar{c}_p = \frac{C_0 v_0}{nkT} \sum_{kl} \sigma_{kl} \left[\lambda_{kl}^{(p)} - \frac{1}{n} \sum_{q=1}^n \lambda_{kl}^{(q)} \right] \\
+ \frac{C_0}{nkT} \sum_q b_{pq} \bar{c}_q, \quad (22.151)
\end{aligned}$$

式(22.151)比式(22.148)、式(22.150)简单得多,但仍涉及一组具 n 个变数 \bar{c}_p ($p=1, 2, \dots, n$) 的线性方程,不过实际问题可能更简单,如立方晶体中四方点缺陷所引起的弛豫, $n=3$, 如果外应力是 $[100]$ 单轴应力,则式(22.151)可得

$$\begin{aligned}
\bar{c}_1 = \frac{C_0 v_0}{3kT} \sigma \left[\lambda^{(1)} - \frac{1}{3} (\lambda^{(1)} + \lambda^{(2)} + \lambda^{(3)}) \right] \\
+ \frac{C_0}{3kT} (b_{11} \bar{c}_1 + b_{12} \bar{c}_2 + b_{13} \bar{c}_3). \quad (22.152)
\end{aligned}$$

在立方晶系的对称操作下, $b_{11} = b_{22} = b_{33}, b_{12} = b_{13} = b_{23}$, 又 $\sum_{p=1}^3 c_p = 0$, 故 $c_1 = -(c_2 + c_3)$, 根据应力主轴和弹性偶极子主轴之间的方位,可求得:

$$\lambda^{(1)} = \lambda_1; \lambda^{(2)} = \lambda_2, \lambda^{(3)} = \lambda_3, \text{ 且 } \lambda_2 = \lambda_3.$$

代入上式,得

$$\bar{c}_1 = \frac{2\sigma C_0 v_0 (\lambda_1 - \lambda_2)}{9k(T - T_c)}, \quad (22.153)$$

式中

$$T_c = \frac{C_0}{3k}(b_{11} - b_{12}), \quad (22.154)$$

$$\begin{aligned} \delta J_{(100)} &= \varepsilon_{an}/\sigma = \sum_{p=1}^3 \lambda^{(p)} \bar{c}_p / \sigma \\ &= \frac{1}{\sigma} (\lambda_1 \bar{c}_1 + \lambda_2 \bar{c}_2 + \lambda_3 \bar{c}_3). \end{aligned} \quad (22.155)$$

又 $\lambda_2 = \lambda_3 \neq \lambda_1$; $\bar{c}_2 = \bar{c}_3 = -\frac{1}{2}\bar{c}_1$, 所以

$$\begin{aligned} \delta J_{(100)} &= \frac{1}{\sigma} (\lambda_1 - \lambda_2) \bar{c}_1 \\ &= \frac{2v_0 C_0 (\lambda_1 - \lambda_2)^2}{9k(T - T_c)}. \end{aligned} \quad (22.156)$$

(2) 没有互作用, 只有反应的情况. 没有互作用, b_{pq}, b_{rs}^*, d_{pr} 均为零, 因此

$$\begin{aligned} \bar{c}_p &= \frac{C_0 v_0}{nkT} \sum_{kl} \sigma_{kl} [\lambda_{kl}^{(p)} - \frac{C_0}{nC_t} \sum_{q=1}^n \lambda_{kl}^{(q)} \\ &\quad - \frac{C_0^*}{n^* C_t} \sum_{r=1}^{n^*} \lambda_{kl}^{*(r)}], \end{aligned} \quad (22.157)$$

$$\begin{aligned} \bar{c}_r^* &= \frac{C_0^* V_0}{n_0^* kT} \sum_{kl} \sigma_{kl} [\lambda_{kl}^{*(r)} - \frac{C_0^*}{n^* C_t} \sum_{s=1}^{n^*} \lambda_{kl}^{*(s)} \\ &\quad - \frac{C_0}{nC_t} \sum_{p=1}^n \lambda_{kl}^{(p)}]. \end{aligned} \quad (22.158)$$

弛豫大小

$$\delta S_{ijkl} = (\bar{\varepsilon}_{an})_{ij} / \sigma_{kl},$$

$$\begin{aligned} (\bar{\varepsilon}_{an})_{ij} &= \sum_{p=1}^n \lambda_{ij}^{(p)} \bar{c}_p + \sum_{r=1}^{n^*} \lambda_{ij}^{*(r)} \bar{c}_r^* \\ &= \sum_{p=1}^n \lambda_{ij}^{(p)} \frac{C_0 V_0}{nkT} \sum_{kl} \sigma_{kl} \left[\lambda_{kl}^{(p)} - \frac{C_0}{nC_t} \sum_q \lambda_{kl}^{(q)} - \frac{C_0^*}{n^* C_t} \sum_r \lambda_{kl}^{*(r)} \right] \\ &\quad + \sum_{r=1}^{n^*} \lambda_{ij}^{*(r)} \frac{C_0^* V_0}{n^* kT} \sum_{kl} \sigma_{kl} \left[\lambda_{kl}^{*(r)} - \frac{C_0^*}{n^* C_t} \sum_s \lambda_{kl}^{*(s)} \right. \end{aligned}$$

$$- \frac{C_0}{nC_t} \sum_p \lambda_{kl}^{(p)}], \quad (22.159)$$

$$\begin{aligned} \delta S_{ijkl} = & \frac{V_0}{kT} \left\{ \frac{C_0}{n} \left[\sum_p \lambda_{ij}^{(p)} \lambda_{kl}^{(p)} - \frac{C_0}{nC_t} \left(\sum_p \lambda_{ij}^{(p)} \right) \left(\sum_p \lambda_{kl}^{(p)} \right) \right] \right. \\ & + \frac{C_0^*}{n^*} \left[\sum_r \lambda_{ij}^{*(r)} \lambda_{kl}^{*(r)} - \frac{C_0^*}{n^*C_t} \left(\sum_r \lambda_{ij}^{*(r)} \right) \left(\sum_r \lambda_{kl}^{*(r)} \right) \right] \\ & \left. - \frac{C_0 C_0^*}{nn^*C_t} \left[\left(\sum_p \lambda_{ij}^{(p)} \right) \left(\sum_r \lambda_{kl}^{*(r)} \right) + \left(\sum_r \lambda_{ij}^{*(r)} \right) \left(\sum_p \lambda_{kl}^{(p)} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (22.160)$$

对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 超导体, 在 Cu-O 链所在面上, 氧原子在 a 轴和 b 轴位的浓度分别为 c_0 和 c_0^* , ($c_0 \ll c_0^*$), 相应的偶极子等效取向数 n 和 n^* 均为 1, 由于氧原子由 $b \rightarrow a$ 而引起的弛豫大小, 按式 (22.160) 得,

$$\delta J = \frac{C_0 C_0^* v_0}{kT(C_0 + C_0^*)} (\delta\lambda)^2, \quad (22.161)$$

式中 $\delta\lambda$ 是 a, b 位弹性偶极子的分量之差. 由于没有相互作用, $\delta J \propto 1/T$.

陈廷国等^[42,43]用内耗测出了上述由于氧原子在 a, b 位置间跳动引起的弛豫峰, 其峰温在 204°C ($f=1\text{Hz}$), 激活能为 1.026eV . 并由峰高讨论了氧在 a, b 位的占有率.

§ 22.10 其它点缺陷引起的弛豫

(a) 偏心(off-center)与局域对称性破缺 上述弹性偶极子在外应力场下再取向实际上是通过点缺陷的迁动来完成的, 弛豫时间往往遵循阿瑞纽斯关系 $\tau^{-1} = \nu_0 \exp(-H/kT)$, 这里 ν_0 包含振动频率和激活熵, 而 H 为激活焓, 通常 ν_0 在 $10^{13} \sim 10^{14} \text{s}^{-1}$ 量级. 对大多数材料, 涉及空位或间隙原子的迁移, 其激活焓往往大于 0.4eV . 但在掺杂的晶体中, 已发现激活焓很低的弛豫现象, 如掺 Li^+ 的 KCl 晶体, K^+ 离子在 KCl 晶体中处立方对称性位置, 但 Li^+

替代 K^+ 离子后出现了一个低温弛豫峰^[44] 激活能非常小 ($<10^{-3}$ eV). 弛豫模式为 C_{44} , 理论上认为 Li^+ 离子的半径比 K^+ 离子的半径小, 因此 Li^+ 替代 K^+ 后, 在 $\langle 111 \rangle$ 方向产生偏心, 使对称性下降, 形成三方弹性偶极子, 在外应力下, 相应于等效偶极子取向之间再取向所涉及的 Li^+ 迁移的距离很小, 因此激活焓很小, 弛豫时间 $\tau \leq 10^{-9}$ s. 实验中也观察到半径大的离子替代半径小的离子而产生低温弛豫峰. 如石英中 Al-Na 离子对引起的弛豫峰, α 石英通常包含杂质 Al^{3+} 离子, Al^{3+} 替代位于畸变 AlO_4 四面体中心, 由于 Al^{3+} 价数比 Si^{4+} 的低, 电荷平衡需要附加正电荷缺陷, 这通常由间隙碱金属离子 M^+ (例 Li^+ 或 Na^+) 或质子来提供. 在 5MHz 下测到一对内耗峰 (分别称为 α 和 β 峰), 峰温分别在 53K 和 138K, 相应的激活能分别为 0.05eV 和 0.13eV, 这两个峰是和 Al, Na 的存在有关, 如用 Li^+ 替代 Na^+ 离子, 则 α 和 β 峰消失, 这是由于 Al^{3+} 所在畸变四面体只有一个二次轴, Na^+ 离子的位置偏离二次对称性, 因此有两个等效位置, 外应力作用下, Al^{3+} - Na^+ 缺陷对通过 Na^+ 离子在等效位置间跳动而产生弛豫峰. 产生 α 和 β 两个峰是由于 Na^+ 偏离二次轴有两个不等价的位置, 在外应力下, 各自在自己的等效偏心位置间跳动造成的, 而 Li^+ 离子的位置位于二次轴上, 故没有低温弛豫峰. 以上实验结果得到了计算机模拟的证实. 为了统一解释上述低温弛豫现象, 提出了偏离对称性 (off-symmetry) 概念. 在本章开头, 定义缺陷的对称性组态是构成缺陷性质的最高对称性, 如面心立方晶体中, 最近邻的 1~5 缺陷组态是 $\langle 110 \rangle$ 正交对称性, 如果这一对称性组态在能量上处于极小, 则这组态是稳定的. 如果组态的能量不处于极小, 只有缺陷组态偏离原来的对称性组态才能稳定, 这一情况称为偏离对称性, 实质上也是对称性破缺. 这时, 缺陷的对称性比对称性组态的对称性低, 因此缺陷有一个以上等效的稳定取向, 在外应力场下发生再取向, 缺陷跳动的距离远小于点阵参数, 相应的激活焓很低. 偏心仅是偏离对称性的一种特例.

晶体中掺杂引起低温弛豫峰的例子还有掺 Sc 的 CeO_2 , CeO_2

具立方结构,很易混入低价阳离子 M (如 La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Ca^{2+} 等),它们替代 Ce^{4+} ,通过氧空位来补偿电荷,这类材料称为快离子导体,实验中观察到 $M \sim V$ (空位)对再取向引起的弛豫峰,其激活能为 $0.6 \sim 0.9 eV$,对掺 Sc^{3+} 的 CeO_2 晶体,有一附加的低温弛豫峰,激活能仅为 $0.2 eV$,说明该峰不是由于 Sc^{3+} 空位对,而是由孤立的 Sc^{3+} 离子引起的. 可以预期,这是由于 Sc^{3+} 偏离对称性引起的. 计算机模拟计算表明, Sc^{3+} 周围的八个氧离子有的靠近 Sc^{3+} ,有的离开 Sc^{3+} ,造成偏离对称性,在外应力作用下,能经历相对来说小的位移,而引起弛豫,因此激活能低.

(b) 复合点缺陷引起弛豫峰的例子 在 α -Fe 中,掺入替代式溶质原子(s),其本身并不降低的点群对称性,但它和间隙原子(i)相互作用而形成复合点缺陷,构成 s-i 弹性偶极子,在外加交变应力下,s-i 偶极子的再取向将出现 s-i 弛豫峰,这也是一种德拜弛豫峰. α -Fe 中,由于位错和间隙原子(碳、氮)相互作用而产生钢铁的

表 22.10 各种掺杂 α -Fe 合金的 s-i 弛豫峰

合金系统	峰温($^{\circ}C$) N-斯诺克峰, s-i 峰		s-i 峰的激活能 (eV)	s-i 结合能(eV)
Fe-N	22	/	0.800	/
Fe-0.5Mn-N	22	32	0.826	0.026
Fe-0.5Cr-N	22	37	0.868	0.068
Fe-0.34Mo-N	22	75	0.945	0.145
Fe-0.76V-N	22	203	1.35	0.55
Fe-1.10Ti-N	22	365	1.88	1.10

屈服效应,科特雷耳用刃位错应力场和间隙碳原子的交互作用,计算出其交互作用能为 $0.5 eV$. 因此,人们关心掺杂替代原子和间隙杂质原子的结合能,如 s-i 偶极子的结合能大于位错和间隙杂质原子的交互作用能,替代溶质原子可以和位错争夺间隙杂质原子

而使位错消除屈服效应。50年代就开始研究 s-i 偶极子的结合能及其机理,有关内容可参阅文献[45],吴自良等人系统地研究了 α -Fe 合金的 s-i 弛豫峰及 s-i 结合能^[46,47,48]结果如表 22.10 所列
出。

这些 s-i 弛豫峰都是单一德拜内耗峰,从这些结果可以看到,过渡族金属 Mn, Cr, Mo 的 s-i 结合能太低,都在 0.15eV 以下,无力和位错争抢氮原子, V 的 s-i 结合能为 0.55eV 与位错和氮的交互作用能相近,所以和位错争夺 N 原子并无优势, Ti 的 s-i 结合能为 1.10eV,比位错和氮的交互作用能高得多,因此有强的固氮能力,可以抑阻科特雷耳气团的形成。

第二十三章 位错与晶界内耗

I 位错弛豫与位错共振

§ 23.1 低温本征位错弛豫峰——博多尼峰

1949年博多尼(Bordoni, P. G.)^[49]首先测量了冷加工面心立方金属(Cu, Ag, Al, Pb)在4K至室温范围内的内耗,在内耗温度曲线上都出现一个稳定的内耗峰,以后这些峰被称为博多尼峰。

(a) 主要实验事实 博多尼峰在fcc金属中研究得最详尽^[50,51],这些研究的主要结果如下:

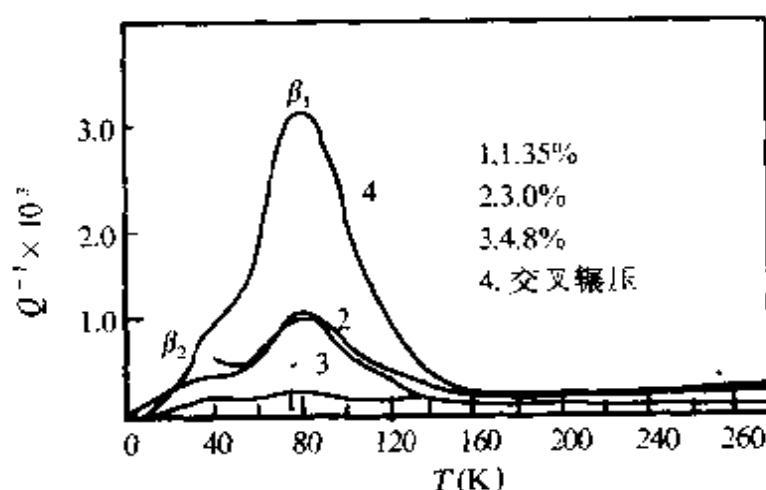


图 23.1 铜单晶受到不同量的辗压形变以及交叉辗压后的内耗^[50]. ($f=40\text{kHz}$).

(1) 单晶和多晶试样在形变后都出现此峰. 由于低温(4K)形变后未经时效立即测量, 以及超高纯试样均有此峰, 因而可以排除点缺陷对弛豫的贡献, 纯属位错的内禀性质。

(2) 峰高随冷加工量的增加而增高, 达到饱和(如图 23.1 曲线 1, 2, 3, $f \approx 40\text{kHz}$), 进一步改变加工方式, 如对铜进行交叉辗压, 可使峰高继续增加(如图 23.1 曲线 4). 更确切说, 主要在加工

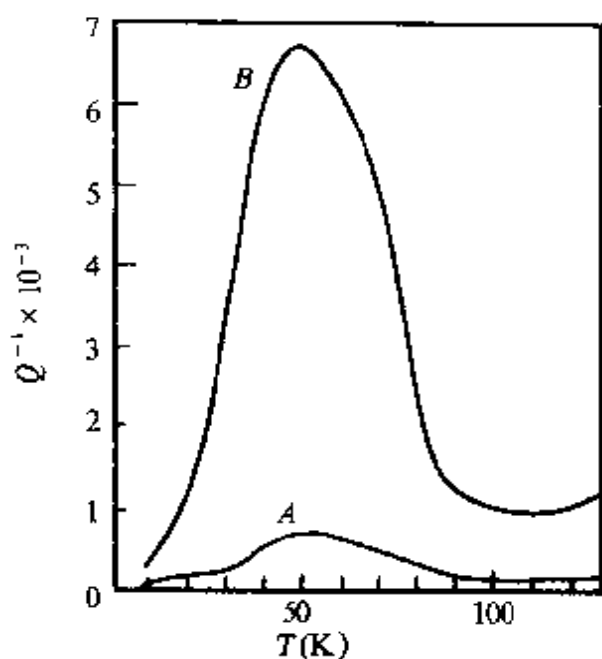


图 23.2 两块银单晶在室温拉伸
形变后的博多尼峰. $f=600\text{Hz}$
曲线 A: 易滑移取向, 形变 29%
曲线 B: $\langle 111 \rangle$ 取向, 形变 5.4%^[52].

硬化第 I 阶段即位错密度快速增长阶段, 峰高增加很快, 不同取向的银单晶的试验结果^[52]充分说明了这一点(图 23.2). 伴随着峰高的增加, 峰的位置也略向高温方面移动.

(3) 回复可使峰高稍有降低(虽然最初可能升高), 但要使峰完全消失需要在高于再结晶的温度退火. 但对于高纯 fcc 金属, 即使退火状态也有此峰, 只要应变振幅足够大[图 23.3(b)].

(4) 对于一般的纯金

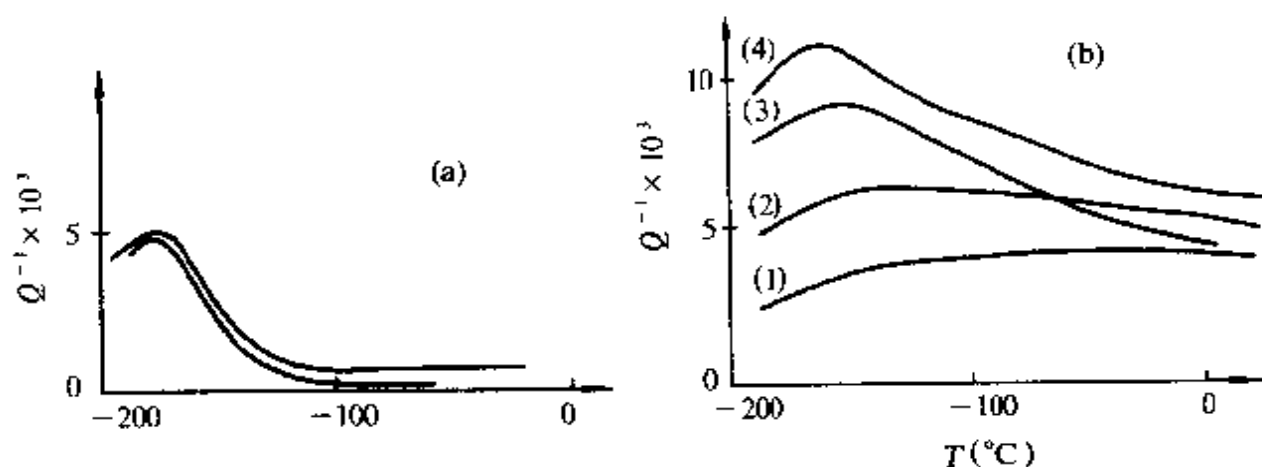


图 23.3 高纯金试样的内耗^[51].

(a) 在 20°C 形变 7% 及 (b) 然后在 350°C 退火 60min 后用不同应变振幅测量:

(1) $\epsilon_m = 4.7 \times 10^{-7}$; (2) 1.5×10^{-6} ; (3) 6×10^{-6} ; (4) 1.5×10^{-5} .

属, 在通常应变振幅范围峰温与峰高几乎都不依赖于应变振幅[图 23.3(a)]. 但如上所述, 在高纯度并有轻微冷加工甚至在退火状态的试样中可出现非线性效应, 内耗依赖于振幅[图 23.3(b)].

(5) 杂质或辐照引入点缺陷都使峰高降低,同时峰温略向低温方面移动.

(6) 频率增加峰温也增高,具有一般弛豫峰的特性,即频率对数 $\ln f$ 作为博多尼峰温倒数 $\left(\frac{1}{T_p}\right)$ 的函数关系是一条很好的直线,从直线的斜率可求得该峰激活焓,对于铜,激活焓为 $0.122\text{eV}^{[49]}$,频率因子 ν_0 为 $10^{11} \sim 10^{13}\text{s}^{-1}$,这样低的 ν_0 值也说明不是点缺陷引起的弛豫过程.

(7) 峰宽. 博多尼峰的半峰高宽度是德拜峰宽的 $2 \sim 4$ 倍,不是单一弛豫过程,特别是高温边峰宽对微结构或各种处理(如形变、退火、辐照等)很敏感.

(8) 次峰. 在主峰低温侧还出现一个较小的峰(见图 23.1)称为次峰,各种因素的影响与主峰基本相似^[50],可以认为是相似机制所引起,通常也称主峰为博多尼峰或 B_1 峰,次峰为尼布莱特-威尔克斯(Niblett-Wilks)峰或 B_2 峰.

其他面心立方金属(Al, Ag, Au, Pb)及其稀合金中在低温也都出现形变弛豫峰. 峰高一般比铜低,特性与铜的峰相似,详细数据见文献^[51]的表 1.1,一般激活焓数值是在 $0.1 \sim 0.25\text{eV}$ 以内,频率因子 ν_0 也是 $10^{11} \sim 10^{13}\text{s}^{-1}$.

在形变的体心立方金属铌、钽、钼、钨、钒、铁中都发现这样两个很宽的峰称为 α 峰和 γ 峰^[53,54]. 图 23.4 所示的是高纯钼单晶的例. (a) 低温形变后测量 γ 峰高于 α 峰,高温形变后 γ 峰低于 α 峰; (b) α 峰很宽,经过分解,其中包含了四个子峰($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$); (c) 高纯试样中博多尼峰显示出非线性效应. 峰高随应变振幅的增大而增加. 表 23.1 列出部分 bcc 金属中 γ 峰的激活参数.

杂质、冷加工对内耗峰影响与铜相似,其差异是杂质使峰移动比铜显著得多. 图 23.5 示出应变时效的影响. 另一重要差异是退火使峰降低和消失的温度远低于再结晶温度,例如钼的峰在 500°C 下几小时即消失,相当于点缺陷扩散的温度,因此这是点缺陷钉扎的效应,只要位错全部被钉扎,峰即消失. 钨、钽、铌、钒的结

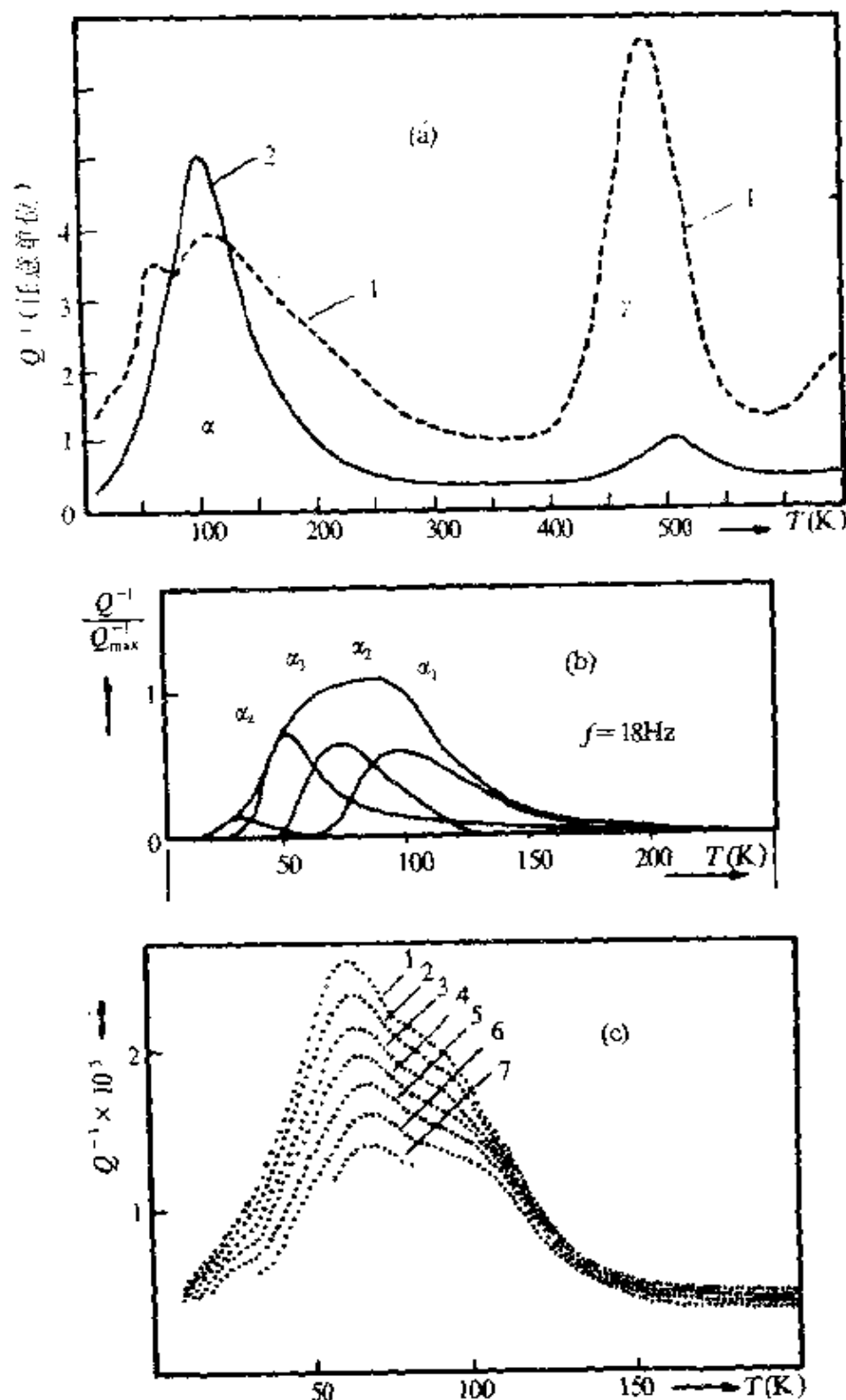


图 23.4 高纯铝单晶的博多尼峰^[53].

(a) 取向为 $[111]$ 的高纯铝单晶在形变后的博多尼峰, $f=25\text{Hz}$
 曲线 1, 在 200K 拉伸 1%, 又在 290K 扭转 0.2%. 曲线 2, 在 475K 拉伸 1%,
 继又扭转 0.2%. 曲线 1 的坐标比曲线 2 放大了 2.5 倍; (b) α 峰分解为
 四个子峰 ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$). $f=18.5\text{Hz}$; (c) 取向为 $[100]$ 高纯铝单晶 α 峰的应变振幅 ϵ_0 .
 依赖关系, $f=14\text{Hz}$ 曲线 1, $\epsilon_0=1.8 \times 10^{-4}$, 曲线 7, $\epsilon_0=6.8 \times 10^{-6}$.
 其余曲线 2, 3, 4, 5, 6, ϵ_0 相继递减 $\Delta\epsilon_0=2.9 \times 10^{-5}$.

果与钼完全相似^[55],如图 23.6 所示.有意义的是各种纯金属的博多尼峰的峰温与熔点次序是一致的.

表 23.1 钼、钽、铌中 γ 峰的激活参数^[53,55]

	激活能(eV)	弛豫时间 τ_0 (s)
钼	1.09	3.3×10^{-13}
钽	0.85~0.92	$10^{-13} \sim 10^{-14}$
铌	0.67 ± 0.02	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-13}$

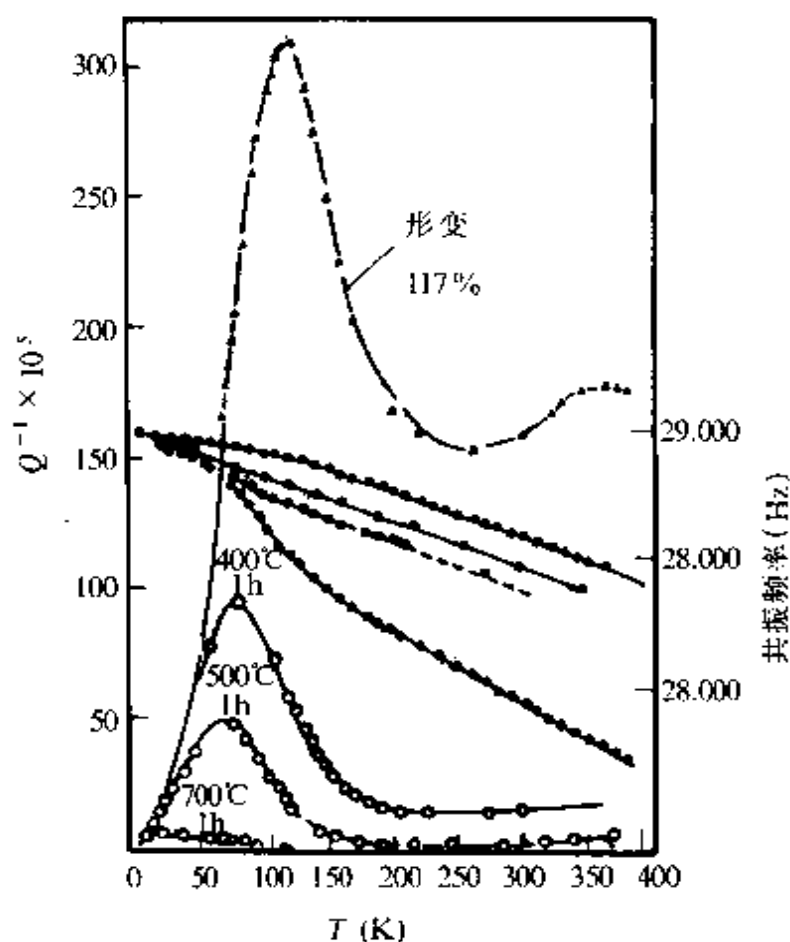


图 23.5 时效对钼中博多尼峰的影响^[54].

对于六角金属曾在锌、镁和镁、锂合金中观察到类似的形变弛豫峰^[31],其中镁的峰比较特别,除 20K 峰外,还有一个很宽的峰(40~260K),只有在高纯镁中这一宽峰变为多个窄峰,其中 B_1 和

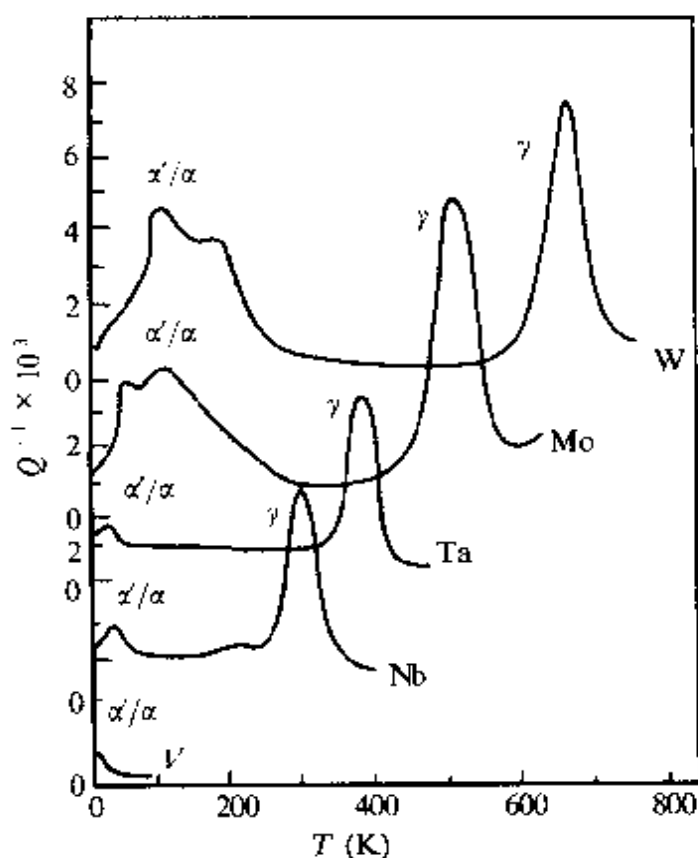


图 23.6 各种 bcc 金属中的
博多尼峰($f \approx 1.2\text{Hz}$).

B_2 峰与 fcc 金属中博多尼峰相似. 至于 Zr、Ti 中虽亦有多峰, 但机理尚未弄清楚.

(b) 理论 由于博多尼峰仅在冷加工样品中出现, 纯度愈高, 峰也愈高, 回复 (bcc 金属中有溶质偏聚的情况除外) 的影响很小; 必需在再结晶温度以上退火才能消失, 以及相当低的频率因子 ν_0 均说明此峰是冷加工产生的位错所引起, 而不是

点缺陷所控制的弛豫过程. 关于位错弛豫机制最早是梅逊 (Mason, W. P.)^[56] 提出的在两钉扎点中间的整根位错段从一个派尔斯谷跳到另一个谷中, 这样的机制必然导致激活能明显依赖于线段长度, 与实验不符. 塞格 (Seeger, A.)^[57] 提出的弯结对形成 (KPF) 模型解决了这一困难. 经过不断的修正与补充, 这一理论至今仍是几种机制中公认最好的一种理论.

(1) 弯结对理论. 由于热涨落在密排方向的位错线上可以形成一些小凸起 (图 23.7), 它们是一段沿密排方向的直线位错及一对反号的弯结所组成. 没有外应力时, 这一对弯结相互吸引而消失; 但有外应力作用时, “弯结对” 有一定的临界距离 d_c . 当 $d < d_c$ 时, 相互吸引消失; $d > d_c$ 时, “弯结对” 相互分开, 从而产生了位错沿垂直于自身方向的运动, 也即产生了非弹性的位错应变. 由于这种“弯结对”的形成需要热激活供给能量, 因此它的产生有一定的

依赖于温度的频率 ν . 当外加频率 f 与 ν 相近时, 即可产生弛豫型内耗峰. 具有临界距离“弯结对”形成的能量 H_{kp} 即为弛豫激活焓.

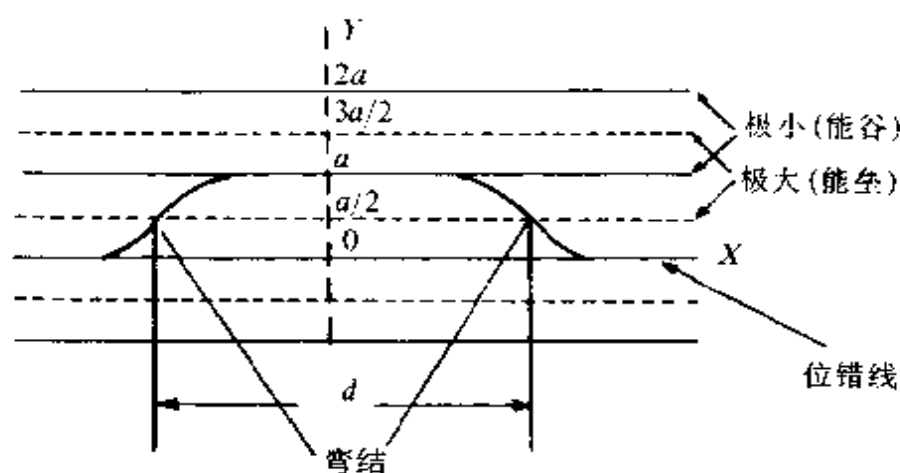


图 23.7 弯结对的图示.

要计算这种内耗的大小, 必需计算凸起形成的频率 ν 以及形成它的激活焓 H_{kp} . 下面先计算单个弯结形成的能量 H_k , 然后再导出“临界弯结对”的形成能量 H_{kp} .

若位错线沿 X 方向, 如图 23.7 所示, 则它倾向处于位错能谷中. 设单位长位错线的位能是 $E(y)$, 位错线的形状 $y(x, t)$ 可由下列方程得到

$$E(y) \frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{dE(y)}{dy} - b\sigma, \quad (23.1)$$

式中 b 为伯格斯矢量, σ 为外加切应力, $E(y)$ 是 a 的周期函数, a 为密排原子列的间距. 左边第一项是位错线张力引起的回复力; 右边第一项是位错线偏离能谷而产生的回复力; 右边第二项是作用在位错上的外力. 如采用正弦势

$$E(y) = E_0 - \alpha_1 \cos \frac{2\pi y}{a} - \alpha_2 \cos \frac{4\pi y}{a}, \quad (23.2)$$

并代入式(23.1), 因 E_0 往往甚大于 α_1, α_2 , 故式(23.1)左边 $E(y)$ 可用 E_0 代替

$$E_0 \frac{d^2 y(x)}{dx^2} = \frac{2\pi a_1}{a} \left(\sin \frac{2\pi y(x)}{a} + 2 \frac{a_2}{a_1} \sin \frac{4\pi y(x)}{a} \right) - b\sigma, \quad (23.3)$$

其中 $\left| \frac{a_2}{a_1} \right| < \frac{1}{4}$.

当 $\sigma=0$ 时, 可求得单个弯结的解, 利用边界条件: $x=-\infty, y=na$; $x=+\infty, y=(n+1)a$, 并设 $a_2=0$, 其解为

$$y = \frac{2a}{\pi} \operatorname{tg}^{-1} \exp \left\{ \frac{2\pi x}{a} \left(\frac{a_1}{E_0} \right)^{1/2} \right\}. \quad (23.4)$$

单个弯结的能量是

$$H_k = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{1}{2} E_0 \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 + a_1 \left(1 - \cos \frac{2\pi y}{a} \right) \right\} dx, \quad (23.5a)$$

式中第一项是由于位错线伸长而增加的能量, E_0 即线张力, 第二项是由于弯结部分不处于佩尔斯能谷中所增加的能量. 将式 (23.4) 代入式 (23.5a) 得

$$H_k = \frac{4a}{\pi} (E_0 a_1)^{1/2}. \quad (23.5b)$$

由式 (23.3) 求 $\frac{dE(y)}{dy}$ 的极大值可得佩尔斯应力 σ_p , 即

$$\sigma_p = \frac{2\pi a_1}{ab}, \quad (23.6)$$

代入式 (23.5b) 得

$$H_k = \frac{2a}{\pi} \left(\frac{2abE_0\sigma_p}{\pi} \right)^{1/2}. \quad (23.7)$$

从弯结的中点作切线可求得单个弯结宽度

$$W_k = \frac{1}{2} a \left(\frac{E_0}{a_1} \right)^{1/2} = \left(\frac{\pi a E_0}{2b\sigma_p} \right)^{1/2}. \quad (23.8)$$

一对弯结的能量应当是 $2H_k$, 但在外应力 σ 作用下形成一对弯结的激活焓 H 还应当考虑到一对反号位错间相互吸引作用能 E_k 及外应力所做功 (当然, 还应考虑熵项 TS_k , 但在低温下它比 $2H_k$ 小得多, 可以忽略不计). 设一对弯结间距离为 d , 则相互作用能^[59]

$$E_k = -\frac{Gb^2a^2}{8\pi d}\beta', \quad (23.9)$$

$$\beta' = \frac{1+\gamma}{1-\gamma}\cos^2\varphi + \frac{1-2\gamma}{1-\gamma}\sin^2\varphi,$$

式中 φ 是弯结与佩尔斯能谷方向间夹角, γ 是泊松比, G 为切变模量, 因而

$$H_{kp} = 2H_k - \frac{Gb^2a^2}{8\pi d}\beta' - \sigma abd. \quad (23.10a)$$

临界距离 d_c 从能量极值求得为 $d_c = (Gab\beta'/8\pi\sigma)^{1/2}$, 当弯结对间距达到 d_c , 即可分开而使位错跳入另一相邻的佩尔斯能谷中, 造成非弹性应变, 因而博多尼峰的激活焓可将 d_c 代入式 (23.10a) 得到

$$H_{kp} = 2H_k - \left(\frac{Ga^3b^2\sigma\beta'}{2\pi} \right)^{1/2}. \quad (23.10b)$$

要计算这种位错内耗的大小, 首先写出位错的运动方程, 即

$$M\ddot{y} + B\dot{y} + Ky = \sigma b, \quad (23.11)$$

式中 $M = \rho b^2$ 是单位长位错线的有效质量, B 是位错的阻尼常数, K 是回复力系数, y 是位错的平均位移, $\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t}$ 是外加应力, b 是柏格斯矢量.

由于位错的位移而产生的非弹性应变为

$$\epsilon_d = \Lambda b y, \quad (23.12)$$

Λ 是位错密度. 将式 (23.12) 和 $\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t}$ 代入式 (23.11) 可求得 ϵ_d ,

由于阻尼项的存在, ε_d 是复数. 从而当惯性项很小时, 求得复柔顺系数 J^* , 内耗 Q^{-1} 和模量亏损 $\frac{\Delta M}{M}$ 为

$$J^* = J_1 - iJ_2 = \frac{\varepsilon_d}{\sigma} = \frac{\Lambda b^2/K}{1 + i\omega\tau},$$

$$Q^{-1} = J_2/J_u = \Delta \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (23.13)$$

$$\frac{\Delta M}{M} = J_1/J_u = \Delta \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (23.14)$$

式中

$$\Delta = \frac{\Lambda b^2 G}{K},$$

$$\tau = B/K,$$

$$J_u = 1/G,$$

G 为切变模量.

以上关系表明, 弛豫强度 Δ 仅依赖于回复力系数 K , 不依赖于位错的动性 B^{-1} ; 而弛豫时间 τ 则是位错动性的表征.

此处回复力是由位错线段 l 上的线张力 $E_0 \left(= \frac{1}{2} G b^2 \right)$ 所控制, 由位错的弦振动模型可以求得 (参见文献[2]中 § 14.1)

$$K = \frac{12 E_0}{l^2}, \quad (23.15)$$

因而

$$\Delta = \frac{\Lambda b^2 G}{K} = \frac{\Lambda l^2}{6}. \quad (23.16)$$

此处 Δ 值与用准静态的最大位错应变求得的结果是一致的 (见第 118 页). 由于弯结对形成的鞍点态包含了比原子尺度大得多的位错线长度, 应用点缺陷的反应率理论求弛豫时间是不合适的. 当位错段 l 以速度 \dot{u} 而运动时应受到一种粘滞力 F , 可用爱因斯坦关系来描述, 即

$$F = \frac{kT}{D} \dot{u}, \quad (23.17)$$

D/kT 相当于位错运动的迁移率,它包含了随温度 T 的指数变化的扩散系数,即

$$D = D_0 \exp(-H_{kp}/kT). \quad (23.18)$$

当具有临界尺寸 d_c 的弯结对一旦形成,即可使两端固定的位错线段 l 翻越佩尔斯能垒而产生位错应变.

单位长位错线受到的粘滞阻力 f 为

$$f = \frac{\dot{u}kT}{Dl},$$

因而阻尼系数(在此情况下声子、电子阻尼都相对很小,可以忽略不计)

$$B = \frac{kT}{Dl} = \frac{kT}{D_0 l} \exp(H_{kp}/kT), \quad (23.19)$$

式中^[51]

$$D_0 = \nu_l b^2 / d_c, \quad (23.20)$$

ν_l 是长为 d_c 的位错在势阱中的试跳频率,可用无阻尼的位错振动方程 $M\ddot{u} + K'u = 0$ 来求^[57],得到

$$\nu_l = \frac{1}{2\pi} (K'/M)^{1/2} \quad (23.21)$$

K' 为位错线在势阱中振动受到的回复力系数.将式(23.20)和式(23.21)代入式(23.19),并用式(23.14)和式(23.15)求得

$$\tau = \frac{B}{K} = \frac{kT d_c 2\pi}{12 E_0 b^2} \left(\frac{M}{K'} \right)^{1/2} \exp(H_{kp}/kT), \quad (23.22)$$

指数前因子 τ_0 与 l 无关.

冬特(Donth, H.)^[58]和塞格等^[59]认为,弯结对形成的鞍点态包含了比原子尺度大得多的位错线长度,应用点缺陷的反应率理论

求弛豫时间是不合适的. 塞格曾用克拉默斯(Kramers)的扩散理论^[60]求弯结对的形成率,从而导出弛豫时间是 l 的函数^[61]在低温下当弯结平衡密度 ρ_k^e 很低时也即当 $\rho_k^e l \ll 1$ 的情形,即

$$\tau \propto l(kT)^2 \exp(2H_k/kT)/D_k, \quad (23.23a)$$

D_k 是弯结的扩散率. 在高温下,当 $\rho_k^e l \gg 1$ 的情形时有

$$\tau \propto l^2(kT)^{3/2} \exp(H_k/kT)/D_k. \quad (23.23b)$$

最近乌尔弗尔特(Ulfert, W.)和塞格^[62]又同时处理几何弯结和热弯结,并进一步改进了位错速度与弛豫时间的计算,得到的结果基本与上式一致.

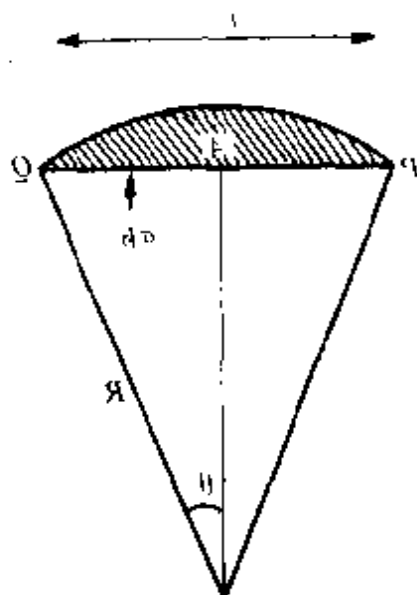


图 23.8 钉扎于 P, Q 点间的位错线段长 l , 在外力 σb 作用下扫过面积为 A (斜线部分).

弛豫强度 Δ 也可以从准静态的最大位错应变(图 23.8)求得. 设位错线张力为 E_0 , 线段长为 l , 若弓出部分是线张力所控制, 则在外力 σb 作用下位错段曲率为 $R = E_0/\sigma b$, 扫过的面积 $A = \frac{2}{3} R^2 \theta^3 = l^3 b \sigma / 12 E_0$. 非弹性应变

$$\epsilon_d = b A \Lambda / l = \Lambda l^2 b^2 \sigma / 12 E_0,$$

式中 Λ 为单位体积中位错总长, $E_0 \simeq \frac{1}{2} G b^2$, 因而弛豫强度

$$\Delta = \frac{\epsilon_d}{\epsilon_e} = \frac{\Lambda l^2 b^2 \sigma / 12 E_0}{\sigma / G} \simeq \frac{\Lambda l^2}{6}. \quad (23.24)$$

如果晶体中存在位错线段 l 的一种分布 $\rho_l(l)$, 则有

$$\Lambda = \int_0^\infty \rho_l(l) l dl,$$

并由式(23.11)得

$$Q^{-1}(\omega) = \frac{1}{6} \int_0^{\infty} \rho_l(l) l^3 \frac{\omega \tau(l)}{1 + [\omega \tau(l)]^2} dl, \quad (23.25a)$$

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{1}{6} \int_0^{\infty} \frac{\rho_l(l) l^3}{1 + [\omega \tau(l)]^2} dl. \quad (23.25b)$$

双弯结理论解释了博多尼峰的主要特点,峰高随冷加工量即位错密度的增加而增高,随杂质含量(包括时效)的增多即 l 变小而降低. fcc 金属中的主峰(B_1)归因于沿 $\langle 110 \rangle$ 方向的螺位错;次峰(B_2)归因于沿 $\langle 110 \rangle$ 方向的 60° 非螺位错. bcc 金属的 γ 峰是沿 $\langle 111 \rangle$ 方向的螺位错引起,而 α 峰则是沿 $\langle 111 \rangle$ 方向的 71° 非螺位错引起. 这符合低温形变时 α 峰高于 γ 峰、高温形变时正好相反[图 23.4(a)]的实验结果,因为低温形变可以产生更多的螺位错;也符合弯结对形成激活焓的理论计算结果,螺位错的 H_k 比非螺位错的 H_k 大很多^[63]. 另外,也解释了激活焓与位错线段长 l 无关的事实. 但激活焓与应力明显有关[式(23.10b)],这一点尚无实验证实.

派尔对塞格理论的修正:塞格理论中假定了临界距离弯结对一旦形成就分开,也就是说回跳而复合的概率等于 0. 派尔^[64]证明这一复合概率比分开的概率要大,从而使弛豫强度中出现了 $\exp(-(\Delta W)/kT)$ 因子,因而除非 $\Delta W \rightarrow 0$, 内耗将变得很小. 从物理上讲,位错从一个佩尔斯能谷(A)跳到相邻能谷(B)要增加 $2H_k$ 的能量,这两种组态的占有率就不同,如果没有应力则 B 状态的占有率是很小的,因而使弛豫强度减小. 在振动外应力 σ 作用下

$$\Delta W = 2H_k - \sigma abl, \quad (23.26)$$

因 σ 很小,不可能使 $\Delta W \rightarrow 0$, 派尔提出应当有一内应力 σ_i , 使得

$$\sigma_i abl \geq 2H_k, \quad (23.27)$$

才能测出博多尼峰. 式(23.27)称为派尔条件. 它是自由能条件,即 σ_i 的存在使位错在越过一个位垒前后的两种状态有着相近的能量,而激活能还是 $2H_k$. 图 23.9(a)示出位错的能量随位错段的弓

出或扫过的面积而增加的情形. 虚线代表弦模型的能量变化, 而实线代表在无应力作用下双弯结形成所引起的台阶式增长的能量曲线. 内应力 σ_i 的贡献是线性能量项, 它的作用是使能量图发生倾斜. 位错凸出每越过一次位垒, 能量增加一个台阶 $2H_k$.

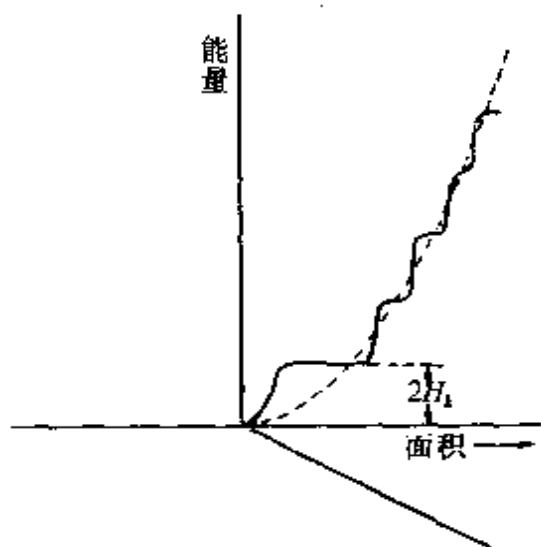


图 23.9(a) 位错能量随位错段面积的增大而增加的情形.

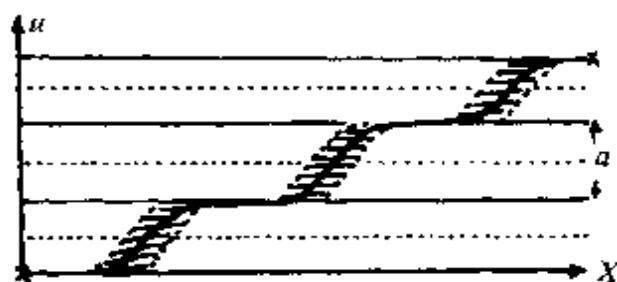


图 23.9(b) 几何弯结图.
位错线与密排方向夹角为 φ
——谷; ---垒.

内应力存在的假定, 补充了塞格理论的不足之处. 如激活焓中的应力项应改为 $\sigma_i + \sigma$ 或近似为 σ_i (因 $\sigma \ll \sigma_i$), 从而使外应力对激活焓的影响大为降低, 符合实验结果. 另一方面, σ_i 不是均匀的, 和 $\tau(l)$ 一样必然导致激活焓有一分布从而使弛豫峰宽化. 再有阿莱费尔德 (Alefeld, G.) 等^[66] 在博多尼峰附近发现的非线性效应也支持了塞格-派尔模型. 这种非线性效应表现在轻度冷加工或退火样品中, 即 σ_i 很小的情况, 本来在一般所用应力振幅下不可能出现博多尼峰的, 如果使用了高应力振幅或者加静态偏置应力代替 σ_i , 即可出现博多尼峰 [见图 23.3(b)]. 阿莱弗尔德还考虑到温度较高时熵项的作用, 即 $\sigma_i a b l \geq 2H_k - T\Delta S$, 因此温度高有利于弯结对的形成, 这就是为什么用高频 ($> \text{MHz}$) 测量, 峰移至高温时, 即使在内或外应力很弱的情况下都能测到博多尼峰.

塞格和席勒 (Schiller, P.)^[59] 认为, 弛豫时间还应包含弯结沿位错线运动的时间, 即

$$\tau = \tau_g + \tau_w + \tau_p, \quad (23.28)$$

τ_g 是弯结对产生的时间, 是热激活量, τ_w 是弯结和弯结间相互作用所引起, τ_p 是弯结与声子的相互作用引起. τ_w 和 τ_p 均非热激活量, 但可能是内耗峰高温边宽化的原因.

(c) 几何弯结迁移模型 这是另一种关于博多尼峰的模型, 不考虑弯结对的形成. 图(b)示出的是几何弯结的示意图. 设位错线与佩尔斯谷方向夹角为 φ , 则与温度无关的弯结密度为

$$\rho_k = \sin\varphi/a, \quad (23.29)$$

a 为相邻二佩尔斯谷的距离. 在外应力作用下, 这些弯结移向位错线的一端, 造成整段位错线的弓出, 产生非弹性应变, 而这些弯结的沿线运动除去与点阵振动相互作用外, 还要越过点阵周期性形成的第二类佩尔斯势, 这后一种作用是一扩散过程, 因而可以引起弛豫内耗峰、扩散系数 D_k 为

$$D_k = a_d^2 \nu_D \exp(-H_k^M/kT), \quad (23.30)$$

a_d 是弯结派尔斯势的周期, ν_D 是德拜频率, H_k^M 是弯结的迁移能, 对于纯金属而言即弯结势垒能量. 最早是布赖尔斯福德(A. D. Brailsford)处理了这一问题^[66], 当时他提出的是陡弯结模型即弯结宽度为 $W_k=0$, $a_d=b$, 因而 H_k^M 较大. 因陡弯结的存在没有理论依据, 合理的模型应是图 23.9(b)所示, 但处理方法仍相同只是 H_k^M 变小.

从弯结的振动方程求得弛豫时间

$$\tau = (l/\pi)^2/D_k, \quad (23.31)$$

l 是两端被钉扎的位错线段长. 弛豫强度为

$$\Delta = \frac{8Gb^2}{\pi^2 kT} a^2 l^2 \rho_k \Lambda \cos^2\varphi \propto \Lambda l^2. \quad (23.32)$$

与弯结对形成理论的结果相似, 所以也能解释博多尼峰的许多特性. 所不同的是式(23.30)中的 H_k^M 比 H_{kp} 要小得多, 而激活体积

比双弯结模型也小得多,因此根据单晶 bcc 钼中 α 博多尼峰实验的激活参数(见表 23.2)^[53],舒尔茨(Schultz, H.)等认为子峰 α_3 和 α_4 峰是几何弯结的扩散所引起,而 α_1 和 α_2 峰仍是弯结对形成机制. 又因 bcc 金属中 α_3 和 α_4 峰随 γ 峰的升高而升高[见图 23.4 (a, b)],而 α_1, α_2 则有相反变化. 所以认为 α_3 和 α_4 是联系着螺位错上的两种几何弯结; α_1 和 α_2 则属 71° 非螺位错上双弯结形成机制. 因 fcc 金属中弯结宽度比 bcc 金属的大^[63],说明 fcc 的 H_k^M 较小. 因此在实验温度范围内尚未观测到纯 fcc 金属中的弯结扩散峰.

表 23.2 单晶钼中 α 次峰的激活参数^[53]

	$H[\text{eV}]$	$\nu_0[1/\text{s}]$	$V(\text{激活体积})\sigma_0(\text{应力振幅})$		
			$\sigma_0=5\times 10^{-4}G$	$1\times 10^{-5}G$	$5\times 10^{-5}G$
α_1	0.226	2.8×10^{12}	$V=125\ b^3$	$89\ b^3$	$40\ b^3$
α_2	0.150	3.0×10^{11}	—	—	—
α_3	0.087	6.7×10^9	$v=\text{常数}=4\ b^3$		
α_4	0.075	7.4×10^{14}	$v=\text{常数}=1\ b^3$		

除了上述几何弯结理论外,还有交截割阶的理论^[67]及刃型位错偶的翻转跳动(flip-flop)模型^[68],但目前被广泛接受或公认的还是弯结对形成(解释主峰和次峰)以及弯结扩散(解释极低温的形变峰)的理论.

§ 23.2 位错的振动弦模型

(a) 实验的发现 雷德(Read, T. A.)^[69]于 1940 年根据在一些纯金属中观察到的内耗现象与冷加工密切相关,首先提出该内耗是位错运动所引起. 图 23.10(a)示出一组在 30kHz 测得的高纯铜多晶的内耗-应变振幅曲线. 这组特征曲线不仅在 fcc 金属中测到,而且在 bcc 金属、六方金属以及 NaCl、LiF 等非金属晶体中均观测到. 以下先归纳它们的共同特征.

(1) 内耗-应变振幅曲线明显包含两部分,即低振幅下的振幅

无关内耗 δ_I 与高振幅下的振幅有关内耗 δ_H 。

(2) 内耗随形变量的增加而增加[图 23.10(a)], 但常增至极大值后又下降, 退火当然也使其下降。

(3) 温度升高, 内耗增大. δ_H 的起始振幅随着减小, 也即 δ_H 部分提前出现[图 23.10(b)]。

(4) 杂质、辐照、淬火和时效等, 凡引起位错上点缺陷增加的都使内耗降低, δ_H 部分推迟[图 23.10(b)]。

(b) 与振幅无关内耗的理论 关于温度的影响不似热激活弛豫峰那样敏感, 科勒(Koehler, J. S.)^[70]首先提出了振动位错弦

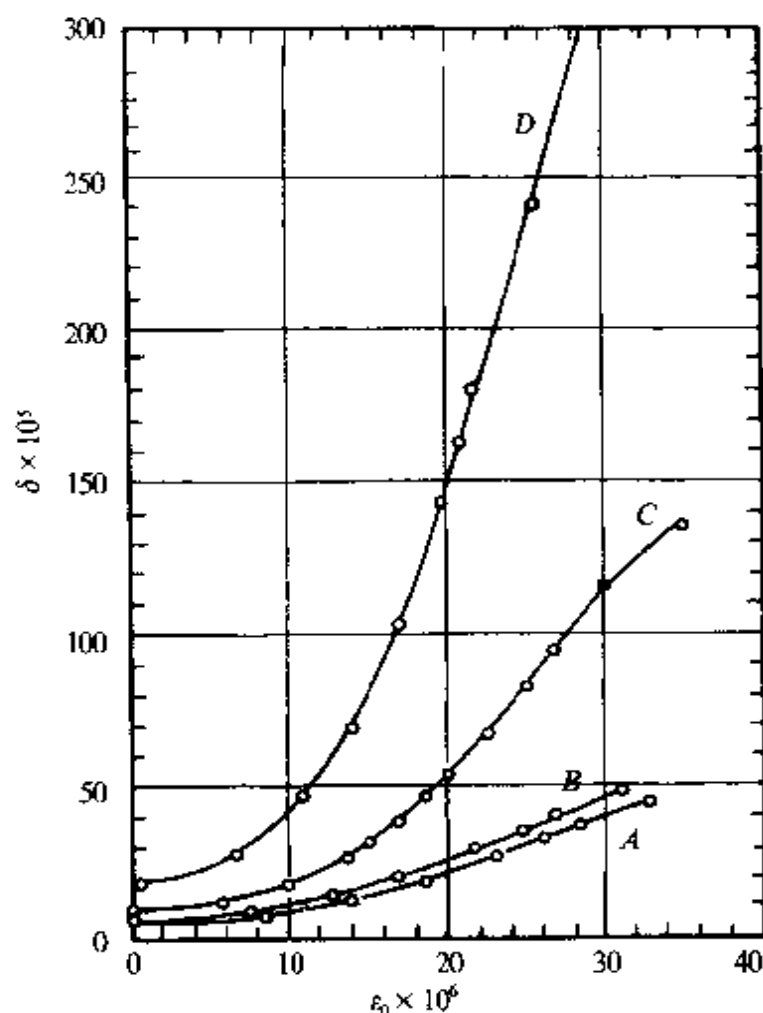


图 23.10(a) 纯铜多晶的内耗(δ)-应变振幅(ϵ_0)曲线。
 $f=30\text{kHz}$. A. 形变前; B, C, D. 外加压应力分别为 60, 120, 150 psi 后测量^[69]。

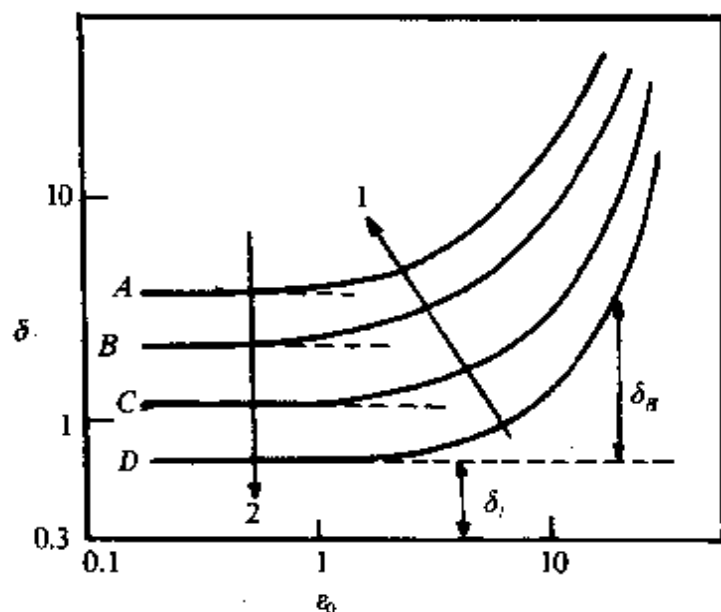


图 23.10(b) 各种因素对内耗-应变振幅曲线的影响(示意图)
箭头 1 表示温度升高的变化趋势;箭头 2 表示增加杂质和辐照、淬火
以及时效等处理引起的变化趋势。

模型. 以后为格伦纳托(Granato, A.)和柳克(Lücke, K.)所发展^[71], 故称为 K-G-L 理论或简称为 G-L 理论. 本节主要讨论与振幅无关部分 δ_I . 关于 δ_H 的机制放在 § 23.7 中论述.

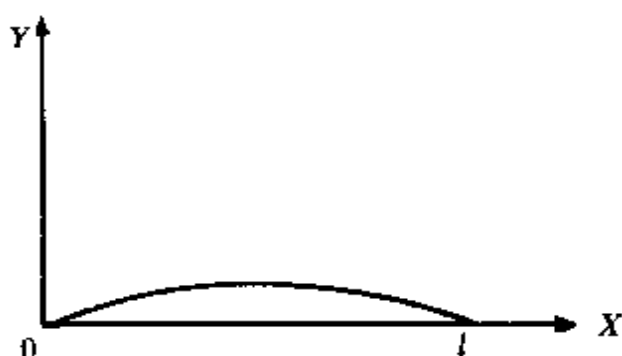


图 23.11 两端被钉扎的位错弦的振动。

设沿 X 方向两端被钉扎长为 l 的位错线(图 23.11), 在往复应力作用下的强迫振动方程是

$$A \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + B \frac{\partial y}{\partial t} - C \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = b\sigma = b\sigma_0 e^{i\omega t}, \quad (23.33)$$

式中 $y(x, t)$ 是位错弦对其平衡位置的位移, $y(0, t) = y(l, t) = 0$ 是边界条件. A 是单位长位错线的有效质量, $A \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$ 即表示惯性力; B 是阻尼系数, $B \frac{\partial y}{\partial t}$ 表示粘滞性阻尼力; C 是位错线张力, $C \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}$ 表示由位错线张力而引起的回复力, b 是柏格斯矢量, σ 是作用在滑移面上的切应力分量. σ 应当满足波动方程

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial y^2} - \rho \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial t^2} = 0, \quad (23.34)$$

式中 y 为应力传播方向, ρ 为材料密度. 而

$$\epsilon = \epsilon' + \epsilon'', \quad (23.35)$$

ϵ' 是弹性应变, 即

$$\epsilon' = \frac{\sigma}{G}, \quad (23.36)$$

G 为切变模量, ϵ'' 是位错应变. 对于一根长 l 的位错线段 ϵ'' 等于 $\bar{y}lb$, \bar{y} 是位错线上各点位移的平均值, 即

$$\bar{y} = \frac{1}{l} \int_0^l y(x) dx. \quad (23.37)$$

若单位体积中运动位错的总长为 Λ , 则

$$\epsilon'' = \frac{\Lambda b}{l} \int_0^l y(x) dx. \quad (23.38)$$

将式(23.35)、(23.36)、(23.37)代入式(23.34)得

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial y^2} - \frac{\rho}{G} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial t^2} = \frac{\rho \Lambda b}{l} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \int_0^l y(x) dx. \quad (23.39)$$

设位错线垂直于应力传播方向, 则 σ 与 x 无关, 即

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\alpha y} e^{i\omega \left(t - \frac{y}{v} \right)}, \quad (23.40)$$

式中 $e^{-\alpha y}$ 是由于位错阻尼运动吸收能量而使振幅衰减的因子, 故 α

即衰减系数, v 为应力波传播速度, 将式(23.40)代入式(23.33), 并应用边界条件求得级数解, 其中基频项最大, 故近似为

$$y = \frac{4b\sigma}{\pi A} \sin \frac{\pi x}{l} \frac{e^{i\delta_0}}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega d)^2}}, \quad (23.41)$$

式中 $d = \frac{B}{A}$, $\omega_0 = \frac{\pi}{l} \sqrt{\frac{C}{A}}$ 是谐振频率, $\delta_0 = \tan^{-1} \frac{\omega d}{\omega_0^2 - \omega^2}$. 又将式(23.40)和(23.41)代入式(23.39), 并列出实数部分和虚数部分的两个等式, 即可分别求得衰减系数和波速

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{2v} \frac{\Lambda \Delta_0 \eta^2}{\pi} \frac{\omega d}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega d)^2}, \quad (23.42)$$

$$v(\omega) = \left[1 - \frac{\Lambda \Delta_0 \eta^2}{2\pi} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega d)^2} \right] v_0, \quad (23.43)$$

式中 $v_0 = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$, $\Delta_0 = \frac{8Gb^2}{\pi^3 C}$, $\eta^2 = \frac{\pi^2 C}{A}$. 由此求得振幅无关内耗及模量亏损[此处内耗用对数减缩量 $\delta (= \pi Q^{-1})$ 表示]

$$\delta = \alpha \lambda = \alpha \frac{2\pi v}{\omega} = \Lambda \Delta_0 \eta^2 \frac{\omega d}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega d)^2}, \quad (23.44)$$

$$\left(\frac{\Delta M}{M} \right) = 2 \frac{v_0 - v}{v_0} = \frac{\Lambda \Delta_0 \eta^2}{\pi} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega d)^2}. \quad (23.45)$$

由上两式可见 δ 与 $\left(\frac{\Delta M}{M} \right)$ 均与振幅无关, 但与频率有共振关系, 如图 23.12 所示. (1) 当 $\omega_0 \gg d$ (即图中 $D = \omega_0/d \gg 1$), 对应于小阻尼系数 B 而言 (因 $d = \frac{B}{A}$), 内耗极大值即共振峰出现在 ω_0 处, ω_0 为共振频率. (2) 当 $\omega_0 \ll d$ ($D \ll 1$) 即对应于大阻尼情况, 内耗峰出现在 $\omega_m = \frac{\omega_0^2}{d} = \pi^2 C / Bl^2$ 处, 对位错弦长 l 有强的依赖关系. (3) 当 $\omega \ll \omega_0$, 且 d 又很大的过阻尼共振下, 公式(23.44)可以转为

$$\delta = \Delta \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (23.46)$$

式中

$$\Delta = \Delta_c \Lambda l^2 = \frac{8Gb^2}{\pi^3 C} \Lambda l^2, \quad (23.47)$$

$$\tau = Bl^2 / \pi^2 C = \frac{1}{\omega_m}. \quad (23.48)$$

此乃德拜弛豫峰, 但 τ 对温度依赖关系决定于 B (如果 l 不变), 许多实验表明 B 对温度依赖较弱, 所以是非热激活的德拜弛豫峰。

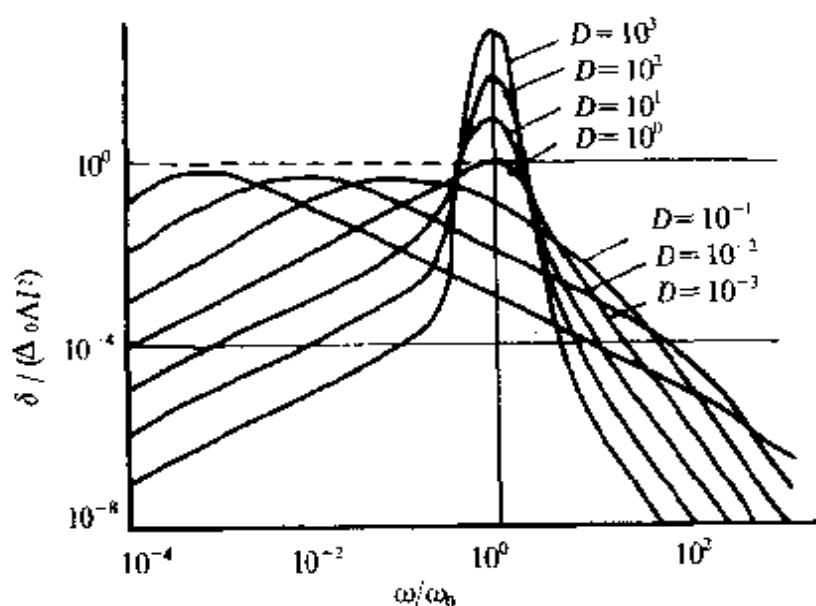


图 23.12 位错共振理论计算得的规一化内耗-频率关系。

图中曲线对应于不同的 $D(= \omega_0/d)$ 值。

在小阻尼(或大 D 值)的情况出现共振峰。

在大阻尼(或小 D 值)也即过阻尼共振的情况出现德拜弛豫峰。

当 ω 甚小于 ω_m 和 ω_0 , 不论是小阻尼的共振峰或是大阻尼的弛豫峰, 内耗和模量亏损为

$$\delta = \frac{B\Lambda l^4}{\pi^3 C} \omega, \quad (23.49)$$

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{\Lambda l^2}{\pi^2}. \quad (23.50)$$

低频下 δ 正比于频率 ω , 图 23.12 中在峰的低频边也显示了这一

线性关系, $\frac{\Delta M}{M}$ 则与 ω 无关. 在实际晶体中, 位错线段长度不可能完全相同, 寇勒假定钉扎点是无规分布, 导出一个指数分布函数

$$N(l)dl = \frac{\Lambda}{L^2} \exp\left(-\frac{l}{L}\right) dl, \quad (23.51)$$

$N(l)dl$ 表示单位体积中位错段长度在 l 和 $l+dl$ 间的数目, L 相当于平均弦长 $L = \Lambda/N$, N 是单位体积中位错段的总数, 从而求得内耗与模量亏损为

$$\delta = \int_0^\infty l \frac{\delta_l}{\Lambda} N(l) dl = \frac{120 B \Lambda L^4}{\pi^3 c} \omega, \quad (23.52)$$

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{6 \Lambda L^2}{\pi^2}. \quad (23.53)$$

(c) 理论与实验结果的比较 由式(23.49)和(23.50)看出(一般实验均属 $\omega \ll \omega_0$ 范围), 内耗正比于 Λl^4 , 模量亏损正比于 Λl^2 , 由此很容易说明实验所得的定性规律. δ 随形变度的增加而增加, 主要是因为位错密度 Λ 的增加, 但形变度过大, 致使网络节点间距, 亦即位错弦的平均长度 l 减小, 因而内耗可能经过极大值而又降低. 杂质、淬火或辐照引入的点缺陷可钉扎位错使 L 变短, 故而内耗降低.

另外, 内耗 δ 与 L^4 和 $\frac{\Delta M}{M}$ 与 L^2 的定量关系也在 fcc 和 bcc 金属中得到证实. 早期的实验是汤姆森(Thompson, D. O.)等用辐照方法改变铜单晶中位错段 l 的长度来验证这一关系的^[72]. 设 l_0 为辐照前位错段的平均长度、辐照后在位错上增加的点缺陷钉扎点 n 应与辐照通量 ϕ 和辐照时间 t 成正比, 设 α 为比例系数, 则有 $n = \alpha \phi t$. 由此可以得到辐照后位错段平均长度 L , 即

$$L^{-1} = L_0^{-1} + n = L_0^{-1} + \alpha \phi t. \quad (23.54)$$

设辐照前的内耗为 δ_0 , 模量亏损为 $\left(\frac{\Delta M}{M}\right)_0$, 则辐照后将变为

$$\delta = \delta_0(1 + \beta t)^{-1}, \quad (23.55)$$

$$\frac{\Delta M}{M} = \left(\frac{\Delta M}{M} \right)_0 (1 + \beta t)^{-2}. \quad (23.56)$$

图 23.13 示出 $\left(\frac{\delta}{\delta_0} \right)^{-1/4}$ 和 $\left[\frac{\Delta M/M}{(\Delta M/M)_0} \right]^{-1/2}$ 与 t 的关系, 与理论预期符合较好.

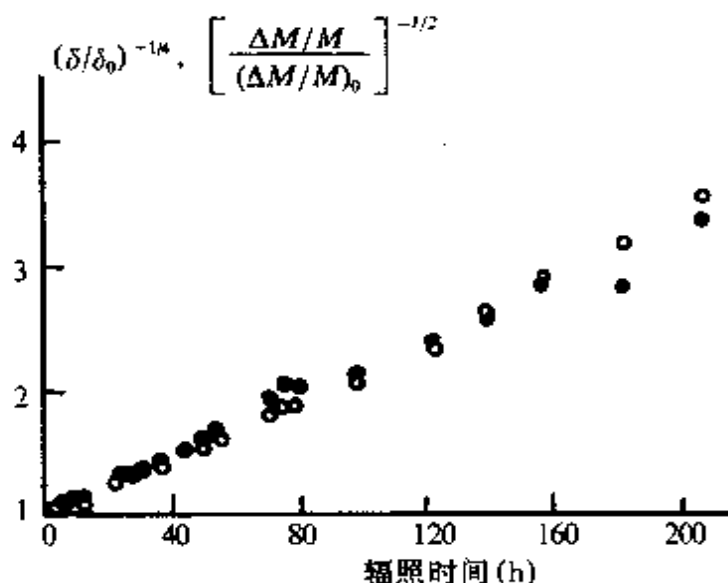


图 23.13 铜单晶的内耗与模量亏损随中子辐照时间的变化^[72].

$$\bullet \left(\delta/\delta_0 \right)^{-1/4}, \quad \circ \left[\frac{\Delta M/M}{(\Delta M/M)_0} \right]^{-1/2}.$$

以后又在形变体心立方的钼^[73]和钨^[74]中用时效方法改变 l 的长度也得到同样结果, 在氯化钠^[75]和钼^[76]中还得到与振幅无关的内耗 δ_I 与位错密度 Λ 成正比的关系.

弦振动模型最令人信服的实验证据, 就是内耗与频率的共振特征. 有人^[77]用兆赫脉冲技术测量了铜单晶体的内耗随频率的变化, 测出了预期的极大值(图 23.14), 并发现温度升高使极大值移向较低频率, 这正好与热激活弛豫型内耗的特征相反. 辐照效应使内耗降低, 且使极大值向较高频率方面移动^[78](见图 23.15). 因为辐照产生的空位或间隙原子可以钉扎位错, 使位错线段 l 变短, 故共振频率[式(23.41)]提高, 而内耗值降低[式(23.44)]. 对于温度的特殊影响一方面由于钉点浓度随温度升高而减少, 即 l 增长, 使

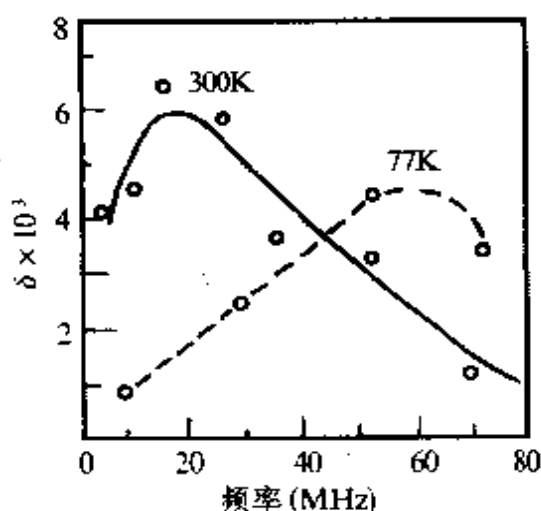


图 23.14 铜单晶体对数减缩量 δ 随频率的变化^[77].

共振频率变低;另一方面也可用阻尼系数 B 和温度的关系来解释. 赖布弗里德 (Leibfried, G. Z.)^[79]认为,阻尼是由位错与点阵热振动的交互作用所引起,即以声子散射的形式而消耗能量,由此概念出发计算出阻尼系数 B 与温度成正比的关系. 温度升高, $d = \frac{B}{A}$ 增大,也即 $\omega_m = \frac{\omega_0^2}{d}$ 变小,因而共

振的内耗极大值向低频方面移动.

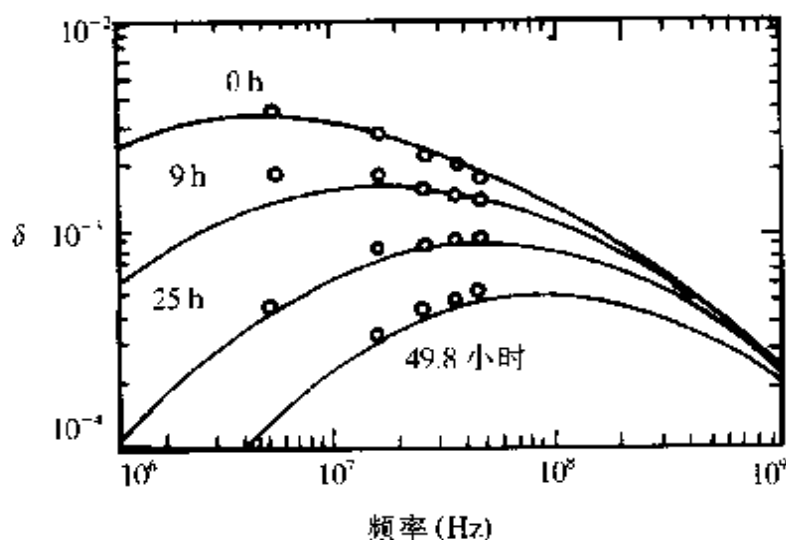


图 23.15 辐照对铜单晶体 δ -频率曲线的影响. 实线为理论曲线^[78].

由以上实验结果可以看出, K-G-L 理论在高频范围是很成功的,但在 10kHz 以下的频率范围,理论上要求 δ 与频率 ω 成正比 [见式 (23.49)], 但实际测量只有一段频率范围符合这种情况^[2], 而对大多数结果特别在低频范围, δ 几乎是与频率无关. 当然实验上要在很宽频率范围内测量内耗是有困难的, 因为对于一定的试样, 只能在很窄的几个谐频范围内振动; 另一方面, 如果试样以不

同谐频振动,最大应变将发生在试样的不同部位,而试样不可能有完全均匀的位错分布. 尽管有这些可能,也很难说明大多数金属中 δ 几乎与频率无关的事实. 很可能在此频率范围,阻尼共振型机制对内耗的贡献甚小,而主要是另一种尚未探明的静滞后型机制起作用. 值得提到的是,在此频率范围内, L^1 和 L^2 的关系依然成立,新的理论需要符合这一实验规律.

另一个关于阻尼系数 B 的问题. 根据上述理论公式(23.49)和(23.50),可以从内耗与模量亏损的实验值求得 B/Λ ,然后用腐蚀坑方法定出位错密度 Λ ,即可求得 B . 阿勒斯(Alers, G.)和汤姆森^[77]用此法求得铜在 20~280K 范围的 B 值正比于温度 T ,但其他人测得的数值(室温)可以小 1 个数量级,温度依赖也弱. 铝的 B 值由于采用了另一种方法,避免了测量 Λ 带来的误差,得到 100~260K 间的线性关系,但低温下几乎与温度无关^[80]. 对于 LiF 和 KCl 等离子晶体, B 与温度几乎无关,不同人测得的 B 值很接近^[31]. 赖布弗里德(Leibfried, G.)^[79]提出声子在运动位错的弹性应变场中的散射机制,他认为声子在位错运动的前向与背向具有不同的散射而导致位错的阻力,并作了理论计算,预言在德拜温度以上, B 与 T 是线性关系,与纯金属的实验结果比较一致. 梅逊^[82]基于位错在具有粘滞性的声子气中运动的概念,也即在运动位错的应变场中声子模的重新分布的声子弛豫机制,他导出 B 对温度依赖关系比较小,似乎适合 LiF 等离子晶体的数据. 有人认为还要加上电子阻尼的贡献,但这一机制只有在极低温度下才需考虑(见 § 25.6). 总之,对于阻尼系数 B 目前尚无完满的理论和实验结果. 但有一点是得到公认的,即位错-声子相互作用是阻尼振动弦模型的主要损耗来源. 详细讨论可参阅参考文献[83].

I 位错与可动点缺陷相互作用的效应

§ 23.3 阻尼振动弦模型的推广——位错拖曳点缺陷

K-G-L 理论最初只考虑到不动点缺陷钉扎位错和钉点间自

由位错线作强迫振动的情形,位错受到的粘滞阻力主要来自位错与声子相互作用.实际上,位错拖曳点缺陷一起运动在一般温度下是普遍存在的,所以在 G-L 理论以后的 20 年中许多理论考虑了位错拖曳点缺陷引起的内耗.首先是葛庭燧(1950)^[84]在解释铜合金形变时效后产生的具有反常振幅效应的内耗现象时提出了位错拖曳点缺陷的内耗机制.1957 年^[85]威尔特曼(Weertman, J.)提出高温阻尼可能是位错拖曳科特雷尔(Cottrell, A. H.)气团的机制.更引人注目的是 1962 年肖克(Schoeck, G.)^[86]用杂质被位错拖曳而造成的粘滞阻力成功地解释了 bcc 间隙合金的冷加工峰或称 S-K 峰的一些主要特征(详见下节),得到的内耗表式与过阻尼振动弦模型的结果[见式(23.46)]是一致的,唯弛豫时间决定于杂质扩散而非声子散射.以上考虑的位错拖曳点缺陷的阻力都是一种连续性质的粘滞力.早期的 G-L 理论也属于连续拖曳范畴.希勒(Schiller, P.)^[87]首次考虑了位错芯上分离点缺陷的拖曳效应,但他的处理中只限于一次扩散跃迁,这对于高频情况是正确的.鲍尔(Bauer, C. L.)等^[88]注意到钉点在位错芯附近扩散比晶体内部更容易,但仅考虑了平行于位错线的扩散,相当于弦模型中自由位错弦长 l 发生变化.柳克和什里弗(Schlipf, J.)^[89]同时考虑了平行与垂直位错线的两种扩散,他们认为垂直扩散也很容易,因为位错通过滑移很快能跟上钉点的运动,因此它总是保持在位错芯附近.在这种情况下,激活能应当小于点缺陷在点阵内部扩散的激活能.辛普森(Simpson, H. M.)和索辛(Sosin, A.)^[90]发表了多篇文章处理点缺陷的拖曳问题.他们与前人的不同点在于(1)考虑了分离点缺陷和连续两种拖曳同时作用.(2)考虑了弦长 l 分布中的一些问题.(3)假定点缺陷是非热拖曳机制,以前的考虑均为扩散运动.(4)辐照引起的变化过去认为是不动钉点增加, l 变短,而该理论则是可动点缺陷的增加.由于这些特征,他们自称这一理论是 SS 模型.后期,奥格塔尼(Ogurtani, O.)^[91]处理了关于等间距点缺陷拖曳情形,并求得完全解后发现 SS 拖曳模型是与阻尼振动弦模型等效.但奥格塔尼的解还是属于连续分布的拖曳,没有显示出

分离点缺陷拖曳的特征.

阻尼振动弦模型的 G-L 理论^[71]实际上是一种唯象理论,式(23.21)的弦振动方程中第二项是粘滞阻力项,阻尼系数 B 可以包括各种机制,如声子阻尼、低温下的电子阻尼、点缺陷气团的拖曳、点状可动钉点的拖曳,也可以是与频率有关的阻尼系数^[92],如低温超导态的辐射声子的拖曳^[93]等,因为点缺陷拖曳是最普遍的情形.下面将介绍 G-L 阻尼振动弦模型从连续拖曳推广到分离点状拖曳的简化理论^[77].因为它与严格的定量理论得到的结果是一致的,只是弛豫强度与弛豫时间的表达式中的常数略有变化.简化理论的物理图象清楚又不失其普遍意义.

上节中对于过阻尼(B 足够大)的弦振动方程求得的内耗[式(23.46)]与模量亏损是

$$\delta = \Delta \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad \frac{\Delta M}{M} = \Delta \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (23.46)$$

式中 Δ 和 τ 可写为

$$\Delta = \frac{8Gb^2}{\pi^4 C} \Lambda l^2 = \frac{1}{K} \frac{Gb^2}{12C} \Lambda l^2, \quad (23.57a)$$

$$\tau = \frac{Bl^2}{\pi^2 C} = \frac{1}{\gamma} \frac{Bl^2}{12C}, \quad (23.57b)$$

其中

$$K = \frac{\pi^4}{96} = 1.015 \simeq 1, \quad \gamma = \frac{\pi^2}{12} = 0.822 \simeq 1 \quad (23.58)$$

均为近似等于 1 的常数.

前面已提到这个解式(23.46)是从傅里叶级数的第一项近似,即基频项[式(23.44)和式(23.45)]得来的.严格解也可求出,但与近似解差得很小,而且重要的物理事实即简单的弛豫形式反而被掩盖.

阻尼系数 B 可以有许多来源,此处仅考虑两种最重要的类型.

第一种即老的连续的 G-L 模型^[71].假设不动钉点是位错网

络节点,自由位错线长 $l=L_N$,中间没有点缺陷,拖曳是连续性质的,阻尼系数表示为 B_c ,它可有多种机制,如声子散射 B_{ph} ,电子阻尼 B_d 或辐射声子(B_r)等,则 $B_c=B_{ph}+B_d+B_r+\cdots$,此时弛豫强度 Δ_N 和弛豫时间 τ_N 可写成

$$\Delta_N = \frac{1}{K} \frac{Gb^2}{12C} \Lambda L_N^2, \quad \tau_N = \frac{1}{\gamma} \frac{B_c L_N^2}{12C}. \quad (23.59)$$

第二种是假定连续拖力为 0($B_c=0$)^[95];可动点缺陷作用在位错线分离的即不连续的点上.设每一根位错网络线长 L_N 上有 $p=n-1$ 个等间距的可动钉点, $n=L_N/L_d$ [图 23.16(a)], L_d 为分离钉点间距.又设每一钉点迁移率为 m ,则平均单位长位错线的阻尼常数应为

$$B_d = \frac{1}{m} \cdot n \cdot \frac{1}{L_N} = \frac{1}{mL_d}, \quad m = \frac{D}{kT}, \quad (23.60)$$

D 是可动钉点的扩散系数.

因为弦振动方程未变,第二种的振动行为应当与第一种没有什么差异,只是第二项的阻尼系数 B 应等于 B_d ,从而弛豫强度和弛豫时间可以直接导出如下:

$$\Delta_d = \frac{1}{K} \frac{Gb^2}{12C} \Lambda L_N^2; \quad \tau_d = \frac{1}{\gamma} \frac{B_d L_N^2}{12C}. \quad (23.61)$$

因弛豫强度与 B 无关,决定于弦长 L_N ,所以两类的弛豫强度是相同的,对频率的依赖形式也是相同的[式(23.46)].但此处 B_d 包含了扩散系数,对温度的依赖比第一类声子引起的 B_c 要敏感得多.因此点缺陷拖曳的振动会产生热激活型的温度峰.实际上两种模型(连续与分离)还有一个根本性的差别,对于分离型位错位移有两项: $y=y_d+y_c$ (见图 23.16).由于钉点运动控制的位移是 y_d ,如图中多边形所示. y_c 是叠加在 y_d 上面的钉点间 L_d 段的弓出位移.对上述第二种情形,因 $B_c=0$, y_c 总是和外应力同位相,不依赖于频率,因此对内耗无贡献,仅对模量亏损的频率无关部分有贡献,

而且随着 n 的增加, $y_c \rightarrow 0$. y_d 是拖曳控制的, 负责产生弛豫效应, 因此弛豫强度与没有钉点的连续拖曳情形相同, 决定于位错段长 L_N .

图 23.16 还清楚地示出不同频率下的振动弦图象. 在足够低的频率下, 当钉点能完全跟上位错运动而无落后, 则 y_d 应与没有钉点时的抛物线形相同[图 23.16(b)]. 中等频率钉点的运动与位错的运动有一位相落后, 形成 y_d 与 y_c 两部分(c)在很高频率下主要是 L_d 段的位移 y_c , 钉点位移很小, 几乎都比外应力落后 90° , 各点 y_d 相等, 如同刚棒型运动(d).

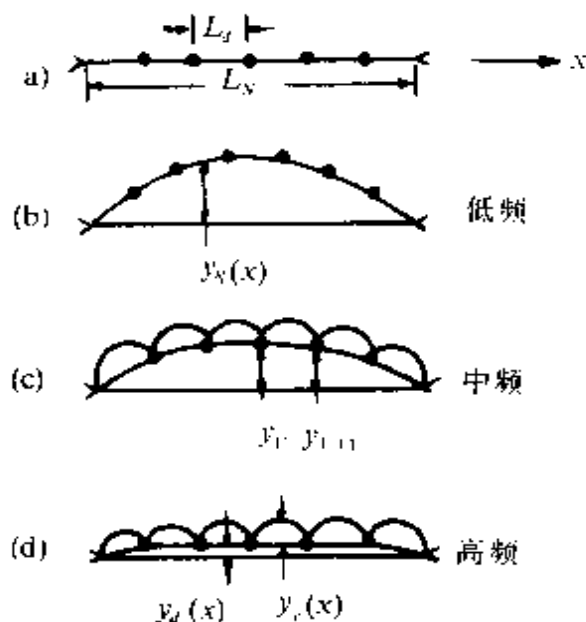


图 23.16 分离钉点拖曳下位错的位移 $y(x)$ 作为 x 的函数关系.
 (a) 未加外应力; (b) 低频下位移;
 (c) 中频下位移; (d) 高频下位移.

柳克和格伦纳托又进行了严格的计算. 他们采用了四种不同的近似方法即低频近似、高频近似、傅里叶近似和零级近似对连续和分离拖曳都进行了详细计算^[95], 结果表明都是德拜弛豫的形式, 而且 Δ 和 τ 与简化理论也是一致的. 只是式(23.59)和式(23.61)中的常数 K 和 γ 略有不同, 各种近似的结果变化在 20% 以内. 对分离拖曳的不同 n 值 ($n = 2 \rightarrow \infty$) 的计算结果, 差异也在 33% 以内. $n = \infty$ 即相当于连续模型. 因此, 他们认为不同的拖曳机制都可以统一在他们早期的连续拖曳的过阻尼振弦模型中, 而无须另行计算.

上面计算是对连续型和分离型分别进行的. 虽然辛普森和索辛对两种拖曳同时起作用的联合效应进行过计算^[90], 但数学上太复杂, 与实验结果对比讨论很困难. 因此格伦纳托和柳克也对这种联合作用在阻尼振弦模型的框架下进行了简化处理^[96].

当连续和分离拖曳同时起作用时, B_c 和 B_d 都不等于零, 分两种情形来考虑:

(1) 当 $B_d \ll B_c$, 也即钉点可以很快跟上位错运动, 此时位错位移和没有钉点的情形一样, $y = y_N$ [图 23.17(a)]. 钉点的作用只是产生很小的阻尼作用而无回复力作用, 弛豫效应与连续拖曳相同, 见式(23.59).

$$\Delta_N = \frac{1}{K_N} \frac{Gb^2}{12C} \Lambda L_N^2, \quad \tau_N = \frac{1}{\gamma_N} \frac{B_c L_N^2}{12C}, \quad (23.59)$$

内耗与模量亏损的示意曲线见图 23.18 中实线.

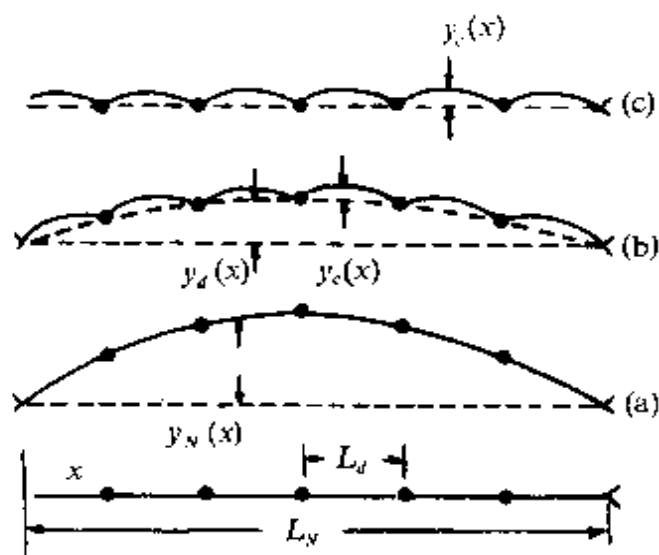


图 23.17 位错位移 y 作为位置 x 的函数示意图.

(a) $B_d \ll B_c$;

(b) $B_d \gg B_c$, 低频下 $y = y_d + y_c$;

(c) $B_d \gg B_c$, 高频下钉点移动很小.

(2) 若 $B_d \gg B_c$, 在高频振动下, 钉点移动很小, 位错运动主要发生在钉点间 L_d 段的弓出 [图 23.17(c)]. 钉点的贡献主要是恢复力, 和不动钉点相似, 对阻尼贡献很小, 此时弛豫效应可表示为

$$\Delta_c = \frac{1}{K_d} \frac{Gb^2}{12C} \Lambda L_d^2, \quad \tau_c = \frac{1}{\gamma_d} \frac{B_c L_d^2}{12C}. \quad (23.60)$$

在低频振动下, 钉点发生位移 y_d , 钉点间 L_d 也产生位移 y_c [图 23.17(b)], 此时钉点既有阻尼作用也有恢复力作用, 但作用在不同的位移部分. 前者作用在 y_d 部分, 后者作用在 y_c 部分, 因 $B_c \ll B_d$, y_c 与外应力几乎同位相, 对 $\frac{\Delta M}{M}$ 有贡献, 但对内耗几无贡献. 所以弛豫效应与分离钉点拖曳的弛豫相同

$$\Delta_d = \frac{1}{K_d} \frac{Gb^2}{12C} \Delta L_N^2, \quad \tau_c = \frac{1}{\gamma_d} \frac{B_d L_N^2}{12C}, \quad (23.61)$$

$$B_d = \frac{1}{m L_d}, \quad m = D/kT. \quad (23.62)$$

所以在 $B_d \gg B_c$ 时, 可以有两个弛豫过程, 一个是由钉点运动引起 (低频), 另一个是由于弦线 L_d 的运动 (高频) 引起. 因 $B_d \gg B_c$, $L_N > L_d$, 故 $\tau_d \gg \tau_c$, 两个峰 δ_d 和 δ_c 的共振频率应当分得很开. 峰高相差 $L_N^2/L_d^2 = n^2$ 倍, 见图 23.18 中虚线所示.

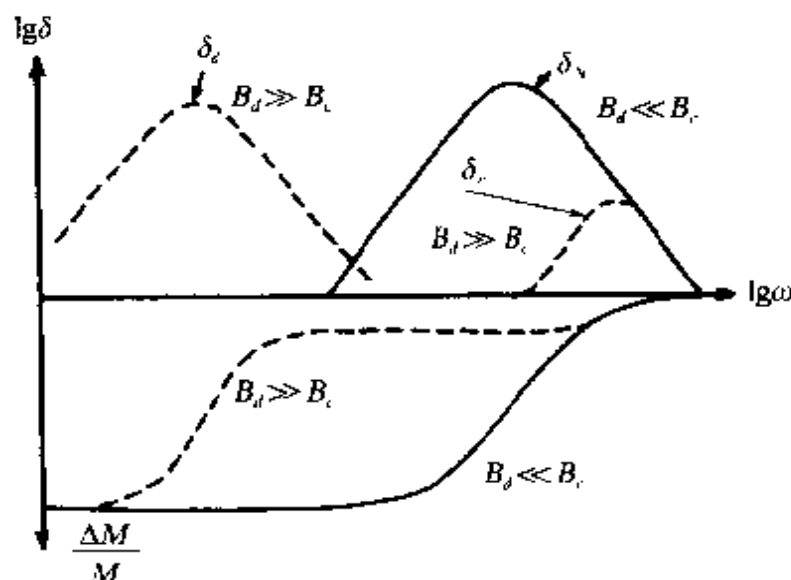


图 23.18 δ 与 $\frac{\Delta M}{M}$ 对频率依赖关系.

当 $B_d \ll B_c$, 只有一个弛豫峰, δ_N (实线).

当 $B_d \gg B_c$, 有两个弛豫峰, δ_d 和 δ_c (虚线).

严格的计算结果^[96]与上述相似, 但两个弛豫过程并非互不相关, 即不是分别归因于连续拖曳和点缺陷拖曳, 而是 B_c 和 B_d 都对两个弛豫有影响, Δ 和 τ 都是 $\mu (= B_d/B_c)$ 的函数, 但对于 $B_d \gg B_c$ 或 $B_d \ll B_c$ 的极端情况, 其结果与上面完全一致.

§ 23.4 bcc 间隙式固溶体中冷加工内耗峰——斯诺克-科斯特峰

1941 年斯诺克^[97]在经过形变的含氮 α 铁中观察到, 在斯诺克

峰的高温侧(200℃附近 $f=0.2\text{Hz}$)还出现一个弛豫内耗峰. 1948年葛庭燧^[93]研究并提出了 Fe-N 固溶体中这个内耗峰出现的条件是, 当试样中同时存在间隙溶质原子和冷加工状态时才出现, 所以他认为这个内耗峰是铁中冷加工导致的某种特殊应力区中氮原子的应力感生扩散所引起. 1954 年科斯特(Köster, W.)^[99]对此峰作了系统的研究, 该峰常被称为冷加工峰或科斯特峰或斯诺克-科斯特峰(S-K 峰)或 S-K-K 峰.

(a) 主要实验结果 (1) 形变度增加, 峰高增大, 峰温也略有增加, 退火则峰高降低, 峰移向低温.

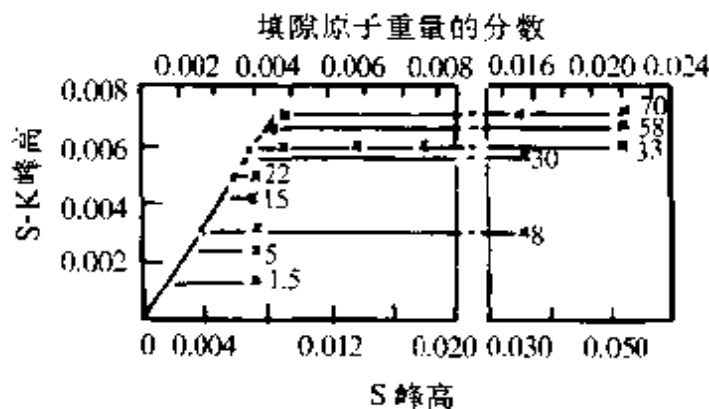


图 23.19 含碳量对不同形变 α 铁中科斯特峰高度和 S-K 峰高度的影响. 图中数字表示形变度的百分数.

(2) 峰高与固溶体中间隙原子含量成正比, 但达饱和值后即不再随间隙原子的增加而增加, 此饱和高度与形变量有关(图 23.19), 形变量愈大, 此饱和值也愈大. 峰温随溶质含量的增加而略有增高.

(3) S-K 峰是弛豫型内耗峰, 激活焓(H_{sk})比斯诺克峰的(H_s)大很多, 例如 Fe-N 固溶体中 $H_s=0.8\text{eV}$, 而 $H_{sk}=1.5\text{eV}$, 峰宽比单一弛豫时间的德拜峰宽大 2 倍以上. 在所测应变振幅范围($<7 \times 10^{-5}$)内, 尚未观察到振幅对内耗的影响.

(4) 不同温度下退火后急冷, 测量 S-K 峰与斯诺克峰有互相消长的关系, 如图 23.20 所示, 可以看到当斯诺克峰近于消失时, S-K 峰尚无变化, 而当 S-K 峰几近消失时, 斯诺克峰尚未回复到最大值, 这表明溶质原子对 S-K 峰无贡献后并不立即进入固溶体中, 反之亦然, 这里存在着滞后现象.

(5) 从图 23.20 可以看到 S-K 峰的高度与斯诺克峰高度相近($\sim 2:3$), 但以后的实验证明, 二者相差很大, 如在含氮量很小的

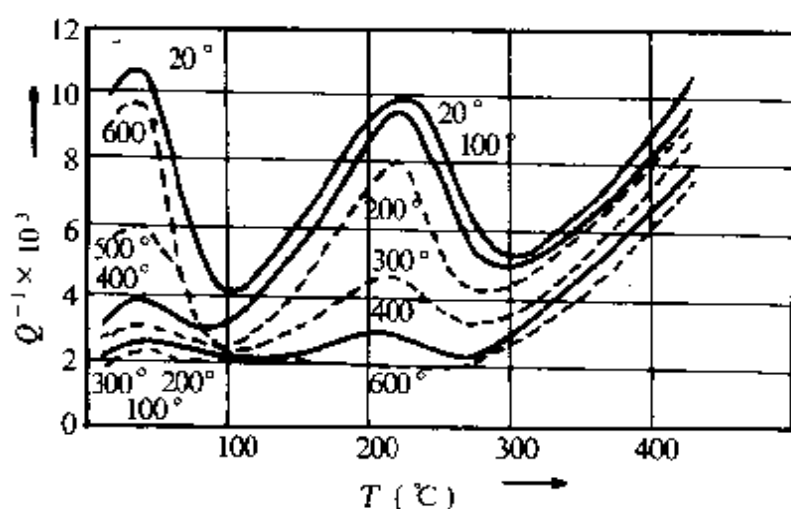


图 23.20 不同温度退火(1h)后急冷对 α 铁中冷加工峰及斯诺克峰的影响。

铁合金中^[100], 每一个氮原子对 S-K 峰的贡献比对斯诺克峰的贡献大 8 倍, 在铌氮合金^[101]中也得到相差 10 倍的关系。

(6) 淬火处理也能使含碳或氮的 α 铁在 200°C 附近出现 S-K 峰^[102,103], 科斯特根据此峰出现的温度、退火行为、淬火温度的影响以及峰高与间隙原子含量成正比等事实, 指出此峰机制应与 S-K 峰一样。

除上述 α 铁和铌氮合金外, 在其他 bcc 间隙式合金中只要能固溶进较多量的间隙溶质原子时, 如钽氧^[104]、铌氧^[104]、钽氮^[105]、铌氮^[101,105]等合金中都观察到与上述规律相似的 S-K 峰。1979—1981 年我国葛庭燧研究组与西德塞格研究组合作对高纯铌氧(包括单晶)和高纯钽氧合金中 S-K 峰进行了系统的研究。除测量内耗外, 还进行了弹性后效测量, 可以互相参证, 获得了大量可靠的数据。发现该系统中不止一个 S-K 峰, 如图 23.21 所示出铌氧合金的例子^[104]。曲线 1 是冷加工前测的; 曲线 2 是冷加工后第一次测量得到的两个 S-K 峰(575K 和 695K), 再重复测量, 前二峰消失得到曲线 3 上一个较稳定的 S-K 峰(604K)。不同溶质元子含量、不同冷加工方式、不同加工量和不同退火条件, 对 S-K 峰温和激活焓均有影响。此外, 还获得了最重要的结果是首次得到 S-K

峰弛豫强度 $\Delta\epsilon$ 与温度无关(图 23.22). 不像点缺陷引起的弛豫强度与温度有明显依赖关系. 这一实验证实了肖克所提出的位错段弓出机制(见下一节). 另一有趣结果是, 激活焓 H_a 的测量得到低温(如 575K)S-K 峰的 H_a 值比高温峰(如 604K)的 H_a 值大的反常现象. 这些结果推动了理论的进一步发展.

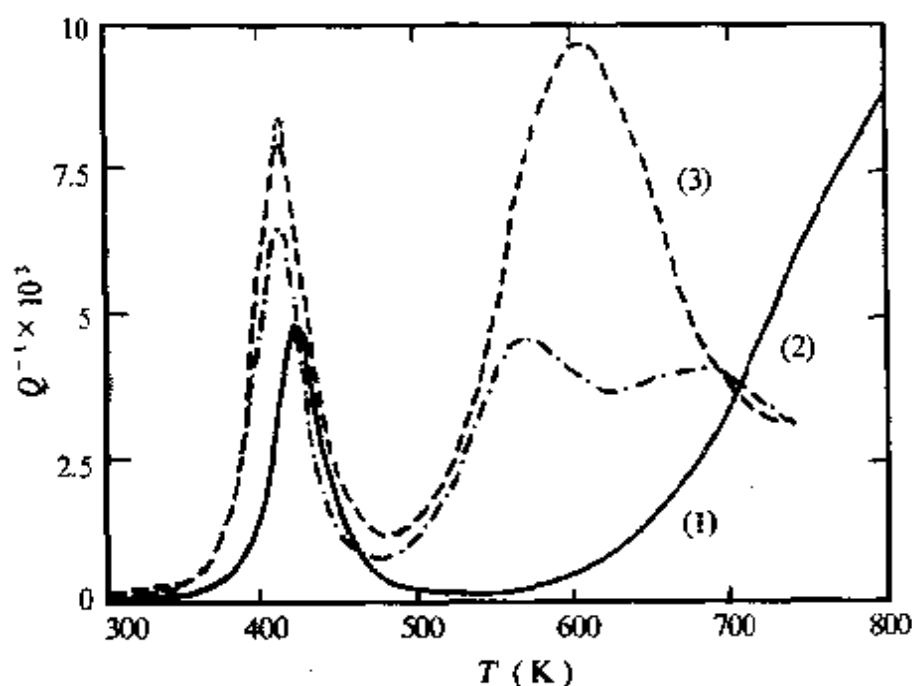


图 23.21 镍-氧的内耗曲线.

1. 形变前($f_0=1.28\text{Hz}$); 2. 形变(RA30%)后第一次, 测量到 750K($f_0=0.53\text{Hz}$)
3. 750K 退火后再测($f_0=0.53\text{Hz}$); 4. 曲线 3 以后重复升温测量($f_0=0.53\text{Hz}$).

(b) S-K 峰的理论 实验指出, S-K 峰出现的条件是必须同时有间隙溶质原子和冷加工状态, 所以它的产生机制必然与位错和溶质原子相互作用有关. 首先是科斯特根据他的实验结果^[99], S-K 峰高与斯诺克峰高成正比关系, 而且二者峰高相近(最初的结果)以及二峰的消长关系, 提出了在位错芯处间隙原子的应力感生扩散的机制. 因此产生非弹性应变的元过程是碳原子的择优取向, 和斯诺克峰机制相似. 但后来的实验表明, S-K 峰的弛豫强度比斯诺克峰大很多倍, 难以理解. 而且用这一理论也不能解释大得多的激活焓值.

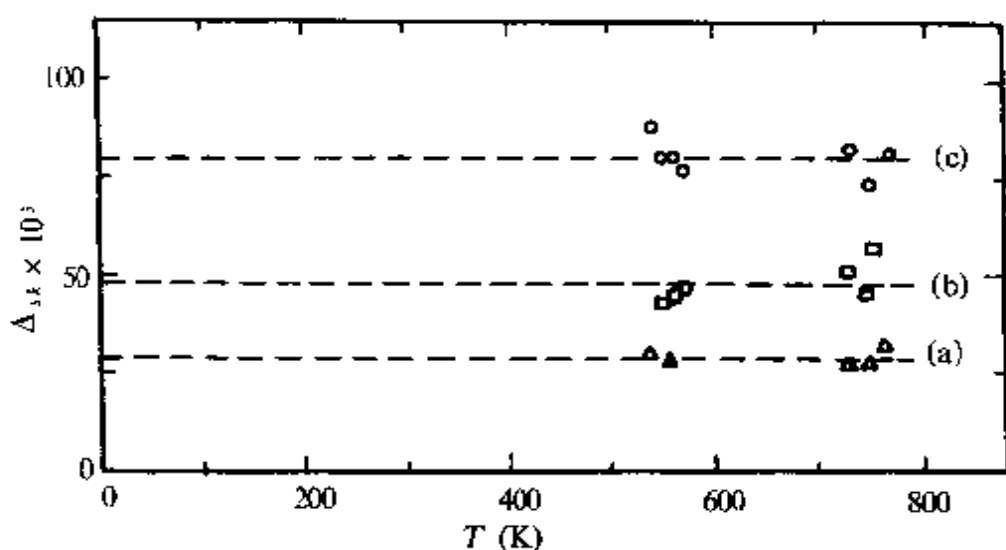


图 23.22 含氧铀单晶($c_0=1.0 \times 10^{-4}$)的 Δ_{sk} 对温度的依赖关系^[104].

(a) 0.6% 扭转 + 1.5% 拉伸; (b) 同 (a) 再加 0.3% 扭转; (c) 同 (b) 再加 0.6% 扭转.

1963 年肖克^[106]提出了位错弦拖曳溶质原子的模型, 认为位错周围, 由于弹性偶极子的取向效应使溶质原子有三种能量不同的间隙位置, 在能量最低的位置上占据的溶质原子数是最多的, 形成了斯诺克气团, 位错运动将引起气团中溶质原子发生重新分布, 从而造成位错

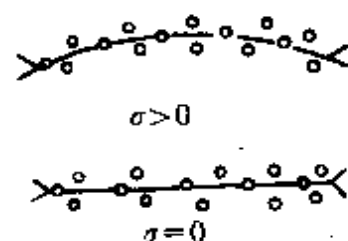


图 23.23 S-K 峰的肖克模型.

运动的阻力并使位错运动的速率受气团中原子扩散所控制因而产生弛豫型内耗. 这与科斯特机制的不同点是, 非弹性应变主要来自两端被钉扎的位错弦运动 (图 23.23), 而过去所考虑的非弹性应变是碳原子取向分布的贡献, 因而肖克模型可以解释为什么 S-K 峰的弛豫强度比斯诺克峰要大得多. 他根据这一模型, 对于溶质原子浓度 C_d 比较小的情况导出了弛豫时间

$$\tau_{sk} = \alpha \frac{kT C_d L^2}{Gb^3 D}, \quad (23.63)$$

式中 L 是两端被钉扎的位错段长度, $D = D_0 \exp(-H^M/kT)$ 是被拖曳的间隙原子的扩散系数, α 是数值因子, 数量级为 1, 式

(23. 63)可直接从式(23. 61),即 $\tau = \frac{1}{\gamma_d} \frac{B_d L_N^2}{12C}$ 导出,只要将单位直位错芯内(直径为 b)的溶质元子数 $N = \frac{\pi C_d}{b}$ 代入式(23. 62)得 $B_d = \frac{1}{m L_d} = \frac{N}{m} = \frac{kT}{D} \frac{\pi C_d}{b}$,然后再将 $C = \frac{1}{2} G b^2$ 一起代入式(23. 61),即得到式(23. 63),无须另行计算. 并求得弛豫强度

$$\Delta = \beta \Lambda L^2, \quad (23. 64)$$

式中 Λ 是单位体积中位错线总长, β 是数值因子(数量级为 $10^{-2} \sim 10^{-1}$). 与式(23. 61)对比, $\beta = \frac{1}{K_d} \frac{G b^2}{12C}$.

这一理论可以解释主要的实验事实:峰高随形变量(即 Λ)的增加而增高,特别是弛豫强度 Δ_{sk} 可以大大超过斯诺克峰的 Δ_s ,以及峰温随溶质原子含量的增加而增高(因 τ_{sk} 正比于 C_d).

关于 S-K 峰的有效激活焓 H_{sk} 可从式(23. 63)求得

$$H_{sk} = \frac{d \ln(\tau_{sk}/T)}{d(1/kT)} = H^M, \quad (23. 65)$$

应当就是被位错拖曳的间隙原子的激活焓. 肖克等认为,在位错芯附近间隙原子的迁移焓应等于在完整区域的迁移焓 H^M 加上外来原子与位错的结合焓 H_d^B ,即

$$H_{sk} = H^M = H^M + H_d^B. \quad (23. 66)$$

当时对于 Fe-N 合金, $H_{sk} - H^M = 0.5 \text{ eV}$,正好与结合焓的数值相近. 但加上这一项 H_d^B 的物理图象不是很清楚. 后来德巴蒂斯特(R. De Batist)^[107]假定,外来原子在位错线上的浓度 C_d 与体内的浓度 C_b 的关系遵从下式:

$$C_d = C_b \exp\left(\frac{H_d^B}{kT}\right). \quad (23. 67)$$

代入式(23. 63)和(23. 65)式,即可得到 $H_{sk} = H^M + H_d^B$,这里 H^M 与体内间隙原子激活焓 H^M 相近,比较合理. 但式(23. 67)是平衡

时的浓度分布关系,塞格^[108]认为在振动过程来不及达到平衡分布,而且对于当位错线上溶质达到饱和状态的情况($C_d=1$),又无法解释 H_{γ} 和 H^M 的差别了。

因此,塞格^[109]在肖克模型的基础上提出了一个新的模型,可以和他提出的博多尼峰的机制对比.如图 23.24 示出的是博多尼峰机制示意图:(a)是两端被钉扎的位错段上有一些几何弯结联接着一些躺在 $\langle 111 \rangle$ 方向的螺位错段;(b)是在加上外应力 σ 的情况,在短时间内($t \ll \tau_r$)也即在小于弯结对形成的时间 τ_r 前,几何弯结先作侧向运动,形成了长的螺位错段;(c)当 $t > \tau_r$ 时,在螺位错上相继形成许多弯结对,并分开造成更大的非弹性应变(与斜线部分的面积成正比),决定了博多尼 γ 峰的弛豫强度.图 23.25 是 S-K 峰机制示意图,图中位错情况与图 23.24 完全相同,只是位错附近有溶质原子气团、弯结对的形成以及弯结的侧向运动都将拖曳溶质原子一起运动,因这比位错甩开溶质原子气团需要的能量低一些.此时弯结的迁移受到的拖力应当与位错上间隙原子浓度 C_d 成正比.因此弯结迁移率 m_k [参见式(23.62)]为

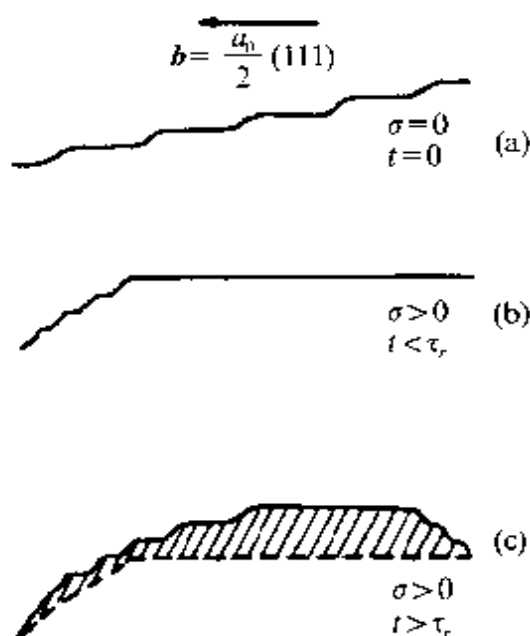


图 23.24 博多尼峰的塞格模型.

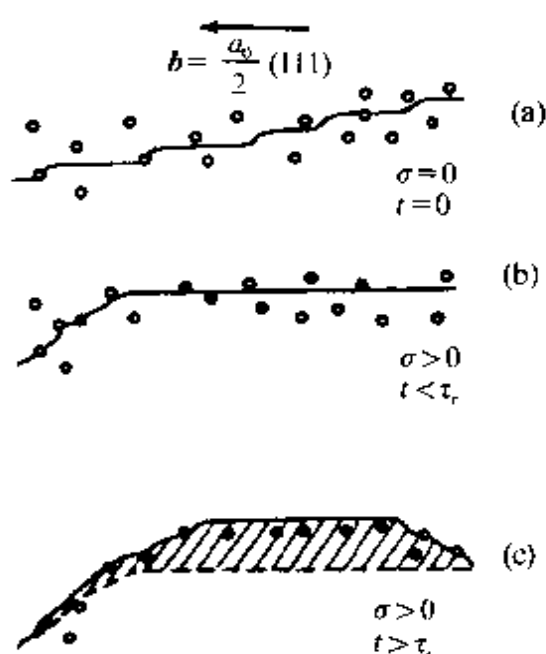


图 23.25 S-K 峰的塞格模型.

$$m_k \sim \frac{D'}{C_d k T}, \quad (23.68)$$

而弯结的扩散率 D' 主要是受溶质原子的激活焓所控制, 即 $D' = D_0 \exp(-H^M/kT)$, 塞格仍用克拉麦斯等的扩散理论计算了拖曳着间隙原子的位错弯结对的形成时率, 并给出了 S-K 峰的弛豫时间

$$\tau_{sk} = \gamma k T C_d \exp\left\{\frac{2H_k + H^M}{kT}\right\}, \quad (23.69)$$

此处 γ 是 L 的函数[参见式(23.23), 当 L 很小时, $\gamma \propto L$; 当 L 很大时, $\gamma \propto L^2$], 与肖克理论的结果式(23.63)基本一致, 所不同的就是激活焓 $H_{sk} = 2H_k + H^M$ 是弯结对形成焓 $2H_k$ 与间隙原子的迁移焓之和, 与肖克模型中, $H_{sk} = H^b + H^M$ 有不同含义. 至于弛豫强度, 因为也是决定于位错段 L 弓出扫过的面积, 表达式与肖克的结果式(23.64)是相同的. 因此, S-K 峰的主要特征用塞格理论也能解释. 需要证明的是参加 S-K 弛豫的是否是螺位错? 这一点似在 Nb-O 中得到证实, 77K 形变所得 S-K 峰比在室温形变后测得的 S-K 峰要高得多. 大家知道, 低温下形变可以产生更多的螺位错. 如果是这样则按塞格机制 γ 峰与 S-K 峰的弛豫强度应几近相同. 但实际上, $\Delta_\gamma \ll \Delta_{sk}$, 关于这一点尚无满意解释, 而且后来 α 铁碳合金的实验表明对 S-K 弛豫的贡献中螺位错不是主要的^[110].

关于峰宽问题, 塞格等^[104]认为是弛豫时间 τ_{sk} 的指数前因子 τ_∞ 有一高斯分布, 但理论曲线与实验数据在峰的低温边总存在一定的偏离.

关于激活焓 H_{sk} 的问题, 对于 α 铁-氮(或碳)合金系, 情况比较简单, 肖克理论与塞格理论均与实验值大致吻合. 对于钽和铌系, 情况比较复杂, 凡形变后第一次升温测量都在较低温度出现一个不稳定的 S-K 峰[称峰(1)], 如图 23.21 示出铌-氧的例, 该峰激活焓比后来出现在高温的稳定的 S-K 峰[称峰(2)]的 H_{sk} 要高. 如铌单晶中测得峰(1)的激活焓为 2.00eV; 而峰(2)的激活焓的

1.68eV. 根据这一实验结果, 塞格又进一步扩展了他的理论^[109], 认为峰(1)对应着 $\rho_k^{\text{eq}} L \ll 1$ ($\tau_{sk} \propto L$) 的情形, 而高温峰(2)对应着 $\rho_k^{\text{eq}} L \gg 1$ ($\tau_{sk} \propto L^2$) 的情形, 其中 ρ_k^{eq} 是热激活形成弯结的平衡密度. 为了说明上述反常结果, 要求对应峰(1)的位错段长度 L 必须比峰(2)的 L 小一个数量级. 塞格自己也提出最好有实验能证明是否在第一次测量后的退火过程中位错段长 L 发生了一个数量级以上的变化. 即使是稳定的峰(2), 激活焓的数值也非常分散, 敏感于溶质含量、冷加工方式和加工量. 张进修等^[111]根据塞格理论^[109]在极端条件下的情形区分了实验中获得的六种 S-K 峰(见表 23.3).

表 23.3 S-K 弛豫在几种极端条件下的激活焓

机制		稀释气团 $C_d \ll 1$ 或 $C_b \exp(H_d^B/kT) \ll 1$	饱和气团 $C_d = 1$ 或 $C_b \exp(H_d^B/kT) \gg 1$
热激活 弯结对形成	$\rho_k^{\text{eq}} L \ll 1$	SK-1 $2H_k + H_k^M + H^M + H_d^B - 2kT$	SK-3 $2H_k + H_k^M + H^M - 2kT$
同上	$\rho_k^{\text{eq}} L \gg 1$	SK-2 $H_k + H_k^M + H^M + H_d^B - \frac{3}{2}kT$	SK-6 $H_k + H_k^M + H^M - \frac{3}{2}kT$
几何弯结 迁动	$\rho_k = \text{常数}$	SK-5 $H^M + H_d^B + H_k^M$	SK-6 $H^M + H_k^M$

表 23.3 中, H_k^M 是弯结沿螺位错线方向迁移的激活焓, ρ_k 是非螺位错上几何弯结密度. 他们将表中激活焓的理论值与钽氧和铌氧合金中一些 S-K 峰进行了比较, 与实验符合得较好. 此外, SK-6 还可以解释斯诺克峰的增强效应, 图 23.21 中斯诺克峰在冷加工后反而升高铁碳(氮)合金也有这种增强效应^[110], 通常称位错增强斯诺克效应是因为 SK-6 激活焓中弯结迁移 H_k^M 很小, 使 SK-6 峰位与斯诺克峰重叠所致. 当然还有其他机制解释这种增强效应^[110].

从表中所写极端条件来看, 必然还有处于更多的中间状态的情形. 因此, 激活焓数值还将有些不能与上述从极端条件下得到的

理论值相比较. 再者, H_d^B 的引入也和德·巴蒂斯特一样认为在测量过程中, 位错附近溶质浓度是达到平衡状态[见式(23.67)], 即 $C_d = C_b \exp\left(\frac{H_d^B}{kT}\right)$. 正如塞格自己^[109]提到, 在振动过程, 位错附近的溶质浓度来不及达到平衡分布, 也即达到平衡所需时间不可能小于 τ_{SA} .

鉴于上述理论中的某些困难之处, 我们认为(1)在位错线上和附近, 溶质原子浓度是如此之高以至间隙溶质原子间相互作用不能忽略. 当位错拖曳溶质原子集体运动时, 先跳的原子必将破坏系统(位错加气团)的平衡, 使熵增高, 从而影响后跳原子的弛豫时间, 因此 τ 将是与时间有关的函数 $\tau(t)$.

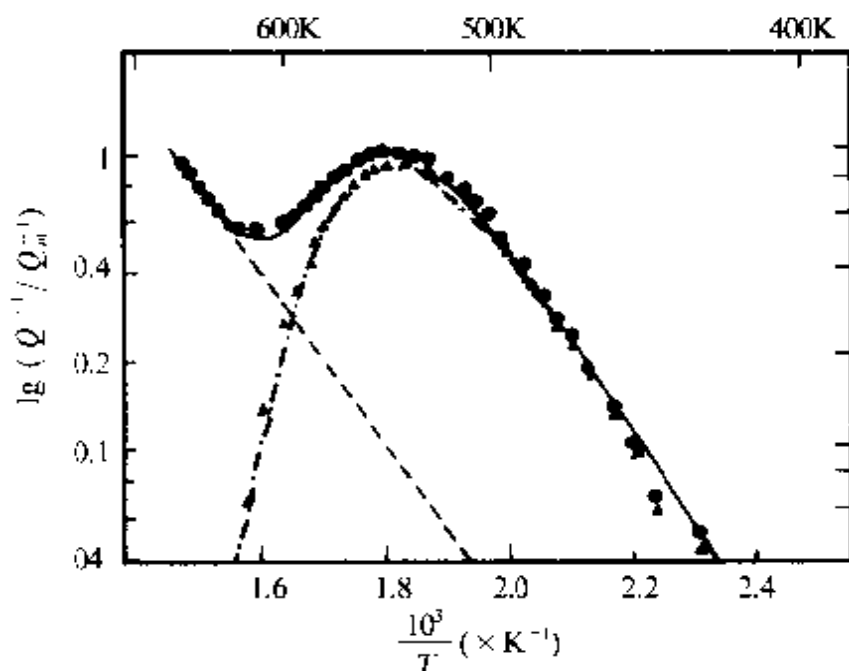


图 23.26 高纯 α 铁碳合金的 S-K 峰(规一化).
 (·) 实验数据取自[92]; (▲) 扣除背景后的有效数据;
 (---) 高温背底; (- · -) S-K 峰理论曲线;
 (—) 理论曲线加背底.

S-K 峰的实验结果的分析表明不仅峰宽很大, 而且是不对称的峰. 图 23.26 示出高纯铁碳合金^[110]的例子, 高温内耗背景正好是一温度的指数关系. 扣除背景后, S-K 峰是一个又宽而又不对称

的峰. 比单一弛豫时间的德拜峰宽一般大两倍以上, 这和许多非晶电介质材料的弛豫相似. 倪嘉陵^[112] (Ngai, K. L.) 曾用耦合弛豫模型 [见 § 21.10 和 § 24.9 (b)] 拟合了大量非晶材料的弛豫谱, 获得了满意的成功. 由于 S-K 峰也涉及间隙原子的耦合弛豫, 我们也将倪嘉陵的理论用于 α 铁、钽和铌合金

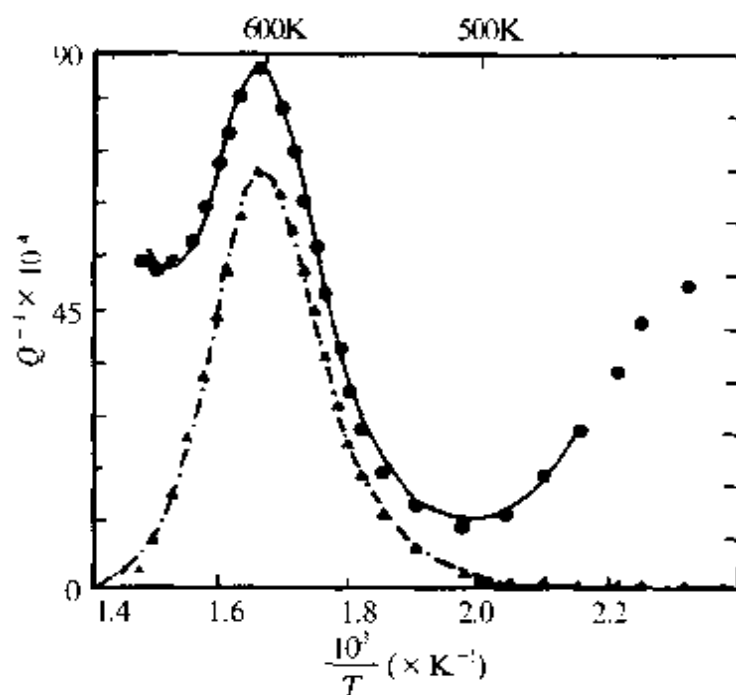


图 23.27 高纯钽氧合金的 S-K 峰.

(•) 实验数据取自[86]; (▲) 扣除高低温背景后的有效数据; (—•—) S-K 峰理论曲线; (—) S-K 峰加上背底的理论曲线.

中的 S-K 峰^[113]. 理论拟合实验数据的方法与 § 24.9(c) 相同. 结果也与实验数据符合较好, 图 23.26 和图 23.27 分别示出 α 铁碳合金和钽氧合金的例子. 更主要的是求得的真实激活焓数据与斯诺克峰的 H_s 相近(略小), 也即与间隙溶质原子迁移激活焓相近. 因此, 该理论得出的结论是: S-K 峰的控制过程是位错弦附近间隙溶质原子被位错拖曳的扩散过程, 由于拖力的帮助, 使其真实 H_{sk} 略小于体扩散、激活焓 H_s ^[77], 而溶质原子的相关的集体运动则导致弛豫时间的增长和表观激活焓的增加. 详细处理过程可参见文献[113]. 这一理论还表明, 钽和铌合金中 S-K 峰激活焓实验(表观)值虽很分散, 但其真实激活焓较一致. 引起分散的原因是耦合强度的差别, 这可能与位错附近溶质浓度有关.

§ 23.5 fcc 金属中本征点缺陷与位错相互作用的弛豫

桥口 (Hasiguti, R. R.) 等^[114] 首先在形变的贵金属中发现, 在室温和博多尼峰温之间有三个弛豫峰 (P_1, P_2, P_3), 称为桥口峰,

以后桥口和他的合作者小岩昌宏^[115] (Koiwa, M.) 和奥库达 (Okuda, S.)^[116] 等对金和铜又进行了系统的研究, 将试样在室温变形后随即快冷至低温可以测出 P_1 和 P_3 两个峰分别在 145K 和 240K ($f=1\text{Hz}$). 在室温放置一定时间后, 两峰消失, P_1 比 P_3 消失慢一些. 如果在液氮温度变形先出现 P_2 峰(185K), 该峰在峰温处很快降低, 升到室温后再测量变为 P_1 和 P_3 两个峰. 图 23.28 示出形变金的内耗.

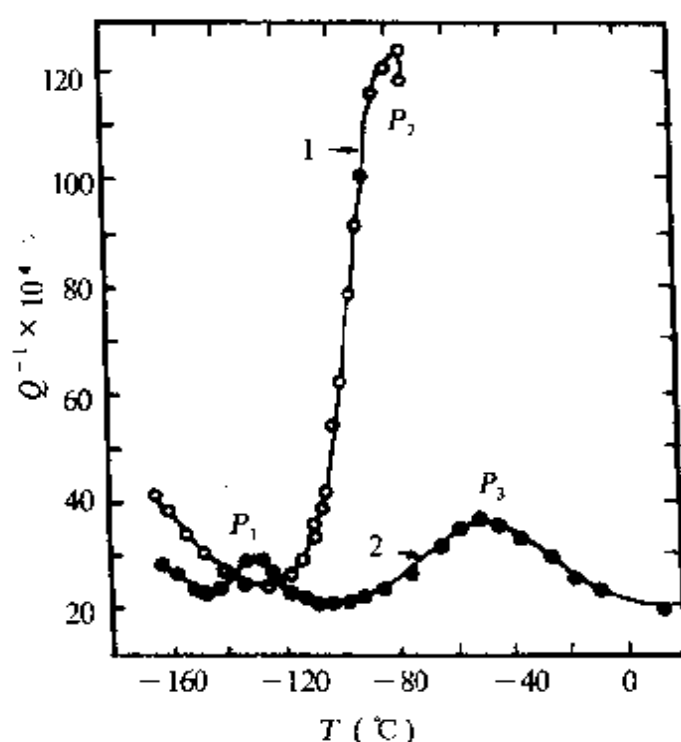


图 23.28 金在 -170°C 经扭转形变 16.4% 的内耗.
曲线 1, 形变后立即测量; 曲线 2, 在 20°C 放置 32min 后
测量 ($f=4\text{Hz}$)^[116].

P_1 峰研究得最仔细, 峰宽比德拜峰略宽一点但不像博多尼峰那样宽. 对铜的研究最多, 所用频率跨了 5 个量级, 显示了很好的阿瑞纽斯关系 (图 23.29). 求得激活焓为 0.32eV, 频率因子 $\tau_0 = 1.5 \times 10^{-13}\text{s}$, P_1 峰高随冷加工量的增加而增高, 而后趋于饱和. P_3 和 P_2 虽然没有在很宽的频率范围内测量, 但图 23.29 足以说明它们也是热激活弛豫型. P_3 的激活焓为 0.43eV, $\tau_0 = 2 \times 10^{-11}\text{s}$, P_2

的激活焓为 0.35eV , $\tau_0 = 2.5 \times 10^{-13}\text{s}$.

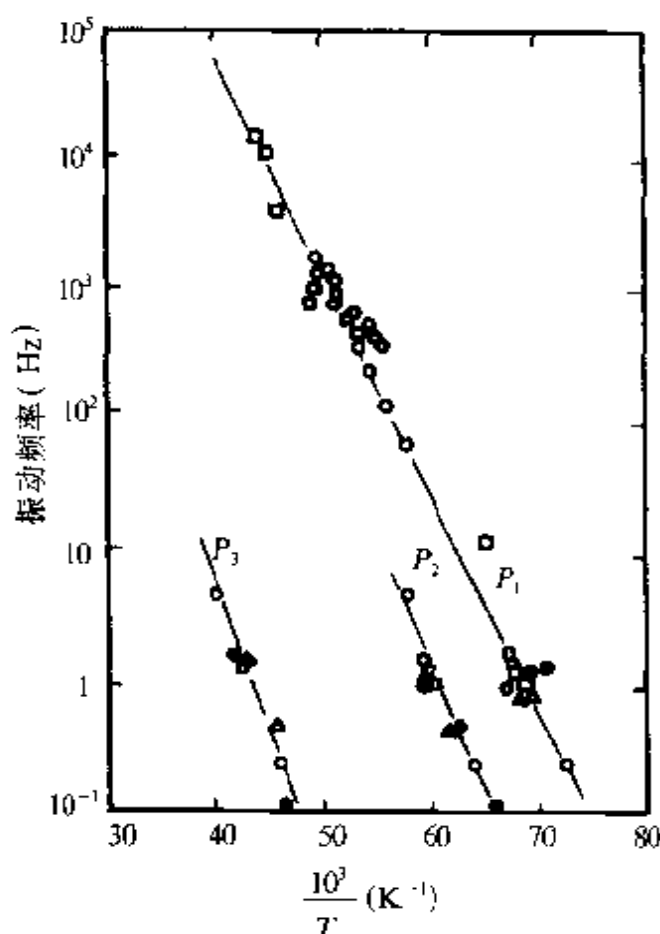


图 23.29 铜中桥口峰 P_1 , P_2 和 P_3 的峰温和频率间的阿瑞纽斯关系, 不同符号取自不同作者^[2].

这些峰出现的条件是低温冷加工(P_2)或室温形变快速冷却(P_1, P_3);消失的条件是室温退火,也就是本征点缺陷的消失,而不是位错的减少,但频率因子如此小,又说明不单纯是点缺陷的弛豫,所以大家公认的是位错与形变过程产生的本征点缺陷的相互作用是引起该峰的原因.进一步实验发现,低温辐照也能产生 P_1 , P_2 和 P_3 ^[117],这更加肯定了上述机制的可信性.由于这种桥口峰在不少 bcc 和 hcp 金属中也观测到,因此曾有不少学者进行了研究,但深入的物理过程至今尚未搞清楚.桥口组先后就提出了 5 种模型^[2,117],其中主要的是将点缺陷看作位错(或弯结)上的钉点,

热激活帮助脱钉和再被钉扎. 从这样的模型出发进行了一些计算, 但很难与实验进行比较. P_1 , P_2 和 P_3 则归因于不同类的点缺陷. P_2 峰联系的点缺陷动性大, 在低温即已聚集到位错上; 而 P_1 和 P_3 峰相关的点缺陷必须在室温时效后才扩散至位错芯. 从 P_1 和 P_3 峰退火递减过程求得的激活焓分别为 0.6eV 和 1eV. 这应当就是这两种点缺陷的体扩散激活焓, 它与峰的激活焓 (0.32eV 和 0.43eV) 相差大约一倍. 在 § 23.3 中曾提到位错拖曳点缺陷的激活焓应当比点阵内该点缺陷扩散激活焓小^[95], 所以这种位错拖曳分离点缺陷的机制也是可能的^[97], 这和 bcc 合金中位错上高浓度溶质元子的相关运动不同, 后者表观激活焓反而比体内的高. 这方面研究始于 1962 年, 至 1967 年以后就很少人再进行了.

§ 23.6 fcc 金属中替代式溶质原子与位错相互作用效应

葛庭燧首先 (1949)^[118] 在冷加工并经过部分退火的含铜 0.5% 的铝试样中观测到室温附近有一个内耗峰 ($f \sim 1\text{Hz}$). 在峰温附近, 内耗随应变振幅的增加而增加 (正常振幅效应), 达到峰值后又随振幅的增加而降低 (反常振幅效应), 称之为振幅内耗峰. 葛提出位错拖曳气团而后甩脱的机制来说明这一反常内耗 (或称非线性滞弹性). 这些都是葛用自己发明的扭摆做出的崭新成果.

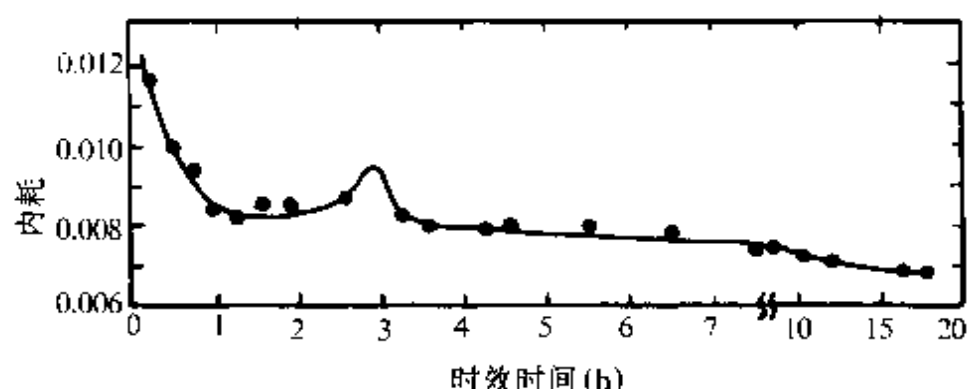


图 23.30 含铜 0.5% 的铝合金试样拉伸 0.8% 后, 在 18°C 时效过程中的内耗-应变振幅 (ϵ_0) 范围是 $0.27 \times 10^{-5} \sim 0.5 \times 10^{-5}$.

60 年代葛、张、潘^[119, 120]对此现象又作了进一步研究, 主要实

验结果是,把充分退火的含铜 0.5% 的铝合金试样拉伸到应变为 0.8%,去载后装入扭摆内耗炉内,在 18℃ 进行时效,在时效过程中测量内耗,如图 23.30 所示,在单调下降的背景内耗曲线上出现一个时效内耗峰,对应图中各点内耗的振幅效应也进行了测量,得到最早所称的振幅内耗峰.把经过时效并且内耗已达稳定值的试样,再反复进行升温 and 降温的内耗测量时,在 0~50℃ 的温度范围内,出现具有反常振幅效应的温度内耗峰[图 23.31(a)];图 23.31(b)示出只有峰温附近如 A,C 点才有反常振幅效应.在 200~300℃ 以上的温度退火后再降温测量(曲线 IV,V,VI)时,温度内耗峰消逝.以上现象在经过同样处理后的高纯铝试样中没有观测到,因此这种内耗与试样的冷加工状态和含有溶质原子有关.以后在 Al-0.1%Mg 合金中也测量到同样的反常内耗峰,因 0.1wt% Mg 不会发生沉淀,说明此峰与沉淀无关.因为铜,镁等替代原子的科特雷耳气团在室温扩散很慢,难以被位错拖曳,所以葛庭燧^[119]等又提出了一个溶质原子气团沿位错弯结而扩散的模型.他认为冷加工除了能够产生新位错以外,还能把退火试样中坐落在派-纳能谷中的老位错拉出来,这些位错一般都斜跨着许多佩尔斯能山.在外加应力作用下,这些弯结可作侧向运动,但如有溶质原子存在于位错上,则弯结的继续向前运动必须伴有溶质原子沿位错弯结管道的扩散,如图 23.32 所示,最终可使溶质原子从 1' 位置移动到 10',完成 1 个原子间距 b 的扩散.这就是位错拖着气团运动的模型,原子的扩散具有一定的弛豫时间,故可引起温度内耗峰.如果弯结的速度太大,也即振幅较大时,溶质原子来不及跟着位错扩散,这就等于摆脱了气团,因此阻尼减小,以此可说明振幅内耗峰的出现.从这一模型可看出,位错拖着气团运动的弛豫时间应与位错上溶质原子浓度有关^[106],浓度愈大,弛豫时间愈长;当时效至一定程度,使 τ 符合 $\omega\tau=1$ 的关系时,内耗最大,故有时效峰出现.

80 年代葛、方、谭等^[121]又对铝镁单晶、大晶和多晶进行了系统研究,掌握了常温内耗峰重复出现的条件,现象更丰富.(1)时效

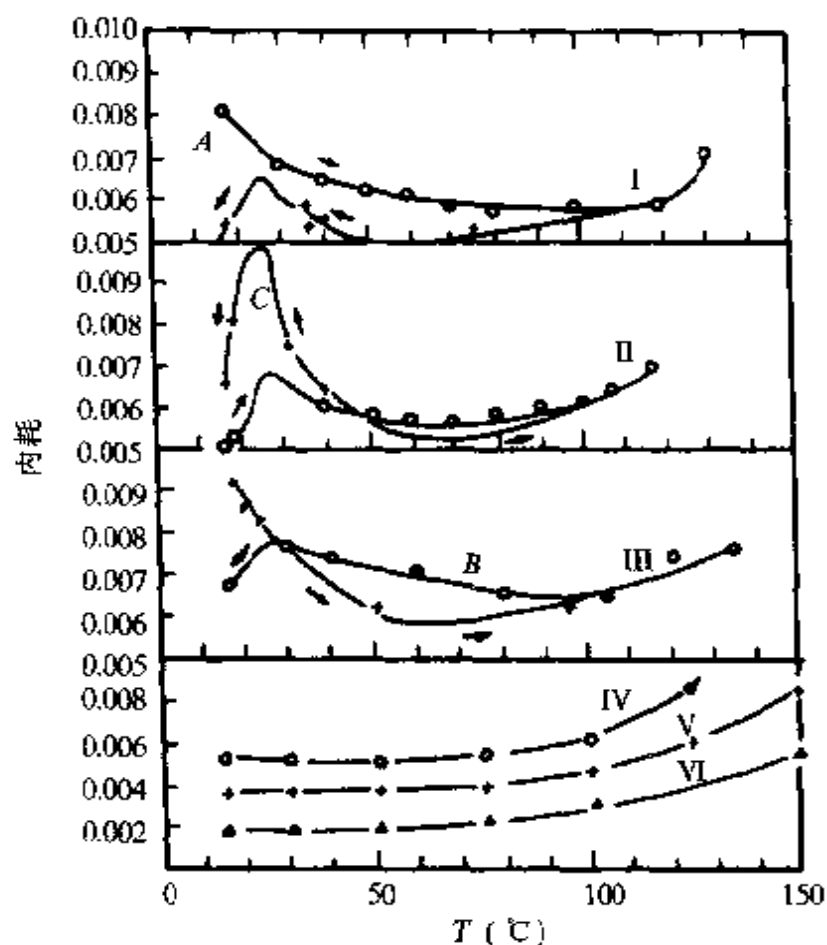


图 23.31(a) 含铜 0.5% 铝合金试样经过拉伸和充分时效以后,再升温 and 降温测量时的内耗变化.

I, II, III 是第一、二、三次升降温曲线; IV, V, VI 是升温至 200°C, 300°C, 450°C 后,再降温测量时的曲线^[119].

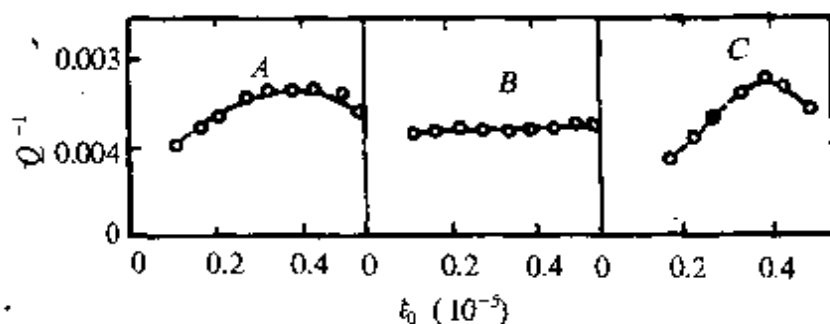


图 23.31(b) 内耗与振幅依赖关系 A, B, C 是在图 23.31(a) 中相应三点的温度的测量结果.

峰不一定表现出反常振幅效应,无时效峰时也可能有反常振幅效应. (2) 常温内耗峰包含两个子峰 P_1' 和 P_1'' ,同时还发现了双振幅

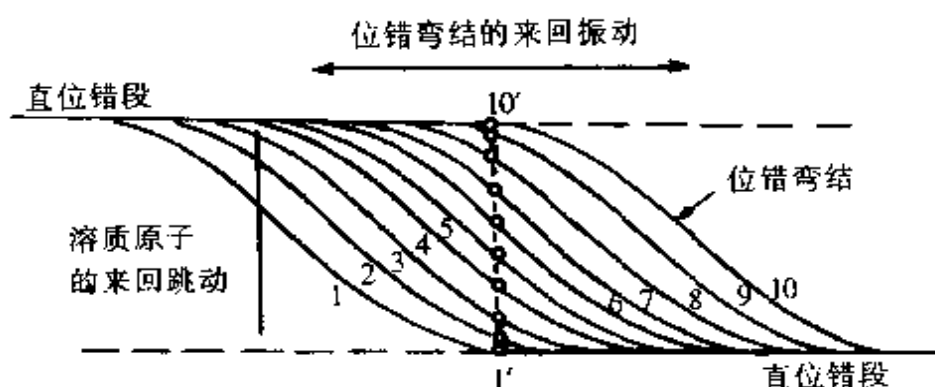


图 23.32 位错芯区溶质原子在热激侧向移动过程中所进行的横向扩散。

峰。(3)首次测出相应的模量变化,见图 23.33。(4)测出了 P'_1, P'_1 的激活参数,这对于不稳定的峰,测量是困难的: $P'_1: H \sim 0.56\text{eV}$, $\tau_0 \sim 10^{-9}\text{s}$, $P'_1: H \sim 0.48\text{eV}$, $\tau_0 \sim 10^{-9}\text{s}$ 。 τ_0 如此大,符合位错弛豫机制。他们把 P'_1 归因于溶质原子沿佩尔斯能谷方向的纵向芯扩散(LCD)[图 23.34(a)]; P'_1 归因于溶质原子沿弯结管道扩散最终跨到另一佩尔斯能谷的横向芯扩散(TCD),如图 23.32 所示。因弯结是刃型位错,所以 TCD 和 LCD 都是溶质原子与刃型分量相互作用的效应。以后在 P'_1 峰的低温侧还发现一个 P_0 峰^[122][图 23.35(a)],作者把它解释为溶质原子与直位错(螺型)互作用产生聚集,在外应力作用下,沿螺位错作纵向扩散的结果[图 23.34(b)]。

除了室温反常内耗峰以外,在 Al-Mg 合金中还观测到 130℃ 附近的 P_2 峰[图 23.35(b)],称高温反常内耗峰^[123]。因为它的特征与前述常温内耗峰基本相似。扭转形变越大, Mg 含量越高,峰也越高;亦表现出反常振幅效应;在峰的高温侧,等温时效也有时效峰。激活能为 0.7eV, $\tau_0 \sim 10^{-8}\text{s}$ 。作者认为是 $\langle 100 \rangle$ Mg-Mg 原子对在位错弯结的应力场作用下增强的再取向运动。位错应力场的增强效应使得内耗可达 10^{-2} 量级。另外在 220℃ 还发现了一个 P_3 峰,其特点与 P_2 峰相似,激活能为 1.3eV, $\tau_0 \sim 10^{-13}\text{s}$ 。作者用位错

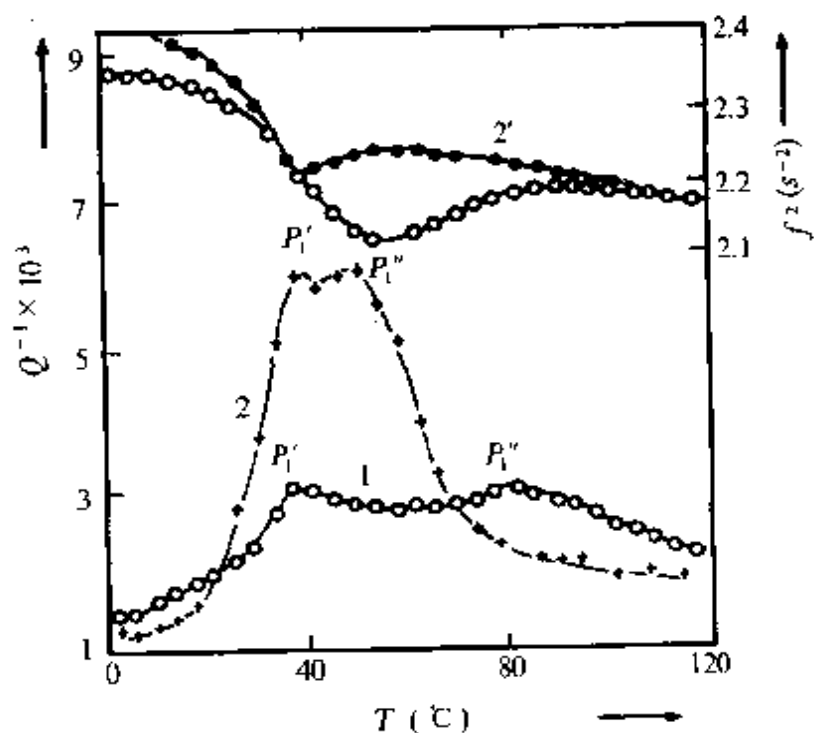


图 23.33 经过几次扭转形变及部分退火的 Al-0.12wt%Mg 试样升降温测量的内耗及模量曲线 $\epsilon_0 \sim 1.7 \times 10^{-3}$.

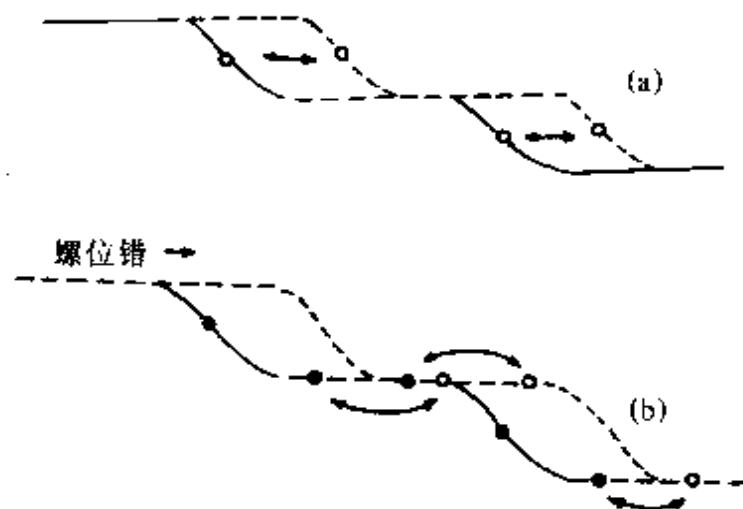


图 23.34 P_1' 峰(a)和 P_0 峰(b)的物理机制, 箭号表示溶质原子的运动方向.

弯结-科特雷尔气团模型解释 P_3 峰的特征. 特别有意义的是, P_2 和 P_3 峰都和扭转形变形成的空间均匀位错网络有关, 拉伸形变反而抑制或消除该峰组, 说明拉伸引起的位错胞壁结构与该峰无关.

此外还在形变的 Al-Mg^[120]合金中在低温 180K 至 240K 附近发现两个稳定的内耗峰(P_{L1}, P_{L2})有明显反常振幅效应,所以称为低温反常内耗峰[图 23.35(c)],以后在 Al-Cu, Al-Ga 中也测出 P_L 峰,认为 P_{L1} 和 P_{L2} 分别是溶质原子-空位对和溶质原子-双空位对与位错交相互作用引起的.至此,在稀铝合金中已发现由 $P_{L1}, P_{L2}, P_0, P_1, P_1', P_2, P_3$, 等一系列反常内耗峰构成的内耗谱,它提供了丰富的位错与点缺陷互作用的信息.

由于出现反常振幅效应,说明当应力较大或位错速度较大时,位错将先拖曳后摆脱气团,使气团浓度变小,因而阻尼系数 B 是应力或位错速度的函数.前面 S-K 峰的理论处理中是将 B 看作与应力无关的参数,因此是求解线性振动方程,情况比较简单.此处则对应非线性运动方程.特别是再同时考虑回复力系数(或刚度系数) K 的变化,求解过程复杂得多.孙宗琦^[124]先求振动几何弯结的应力场中溶质原子的浓度分布及其作用在弯结上的力,再用计

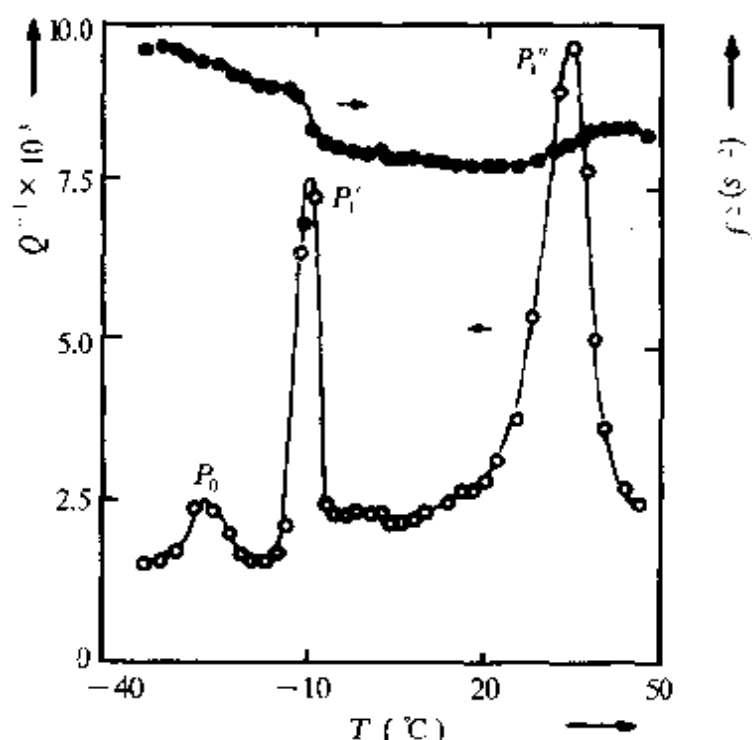


图 23.35(a) Al-0.12% Mg 经过室温扭转形变时效后测出的 P_0, P_1' 和 P_1'' 内耗温度.

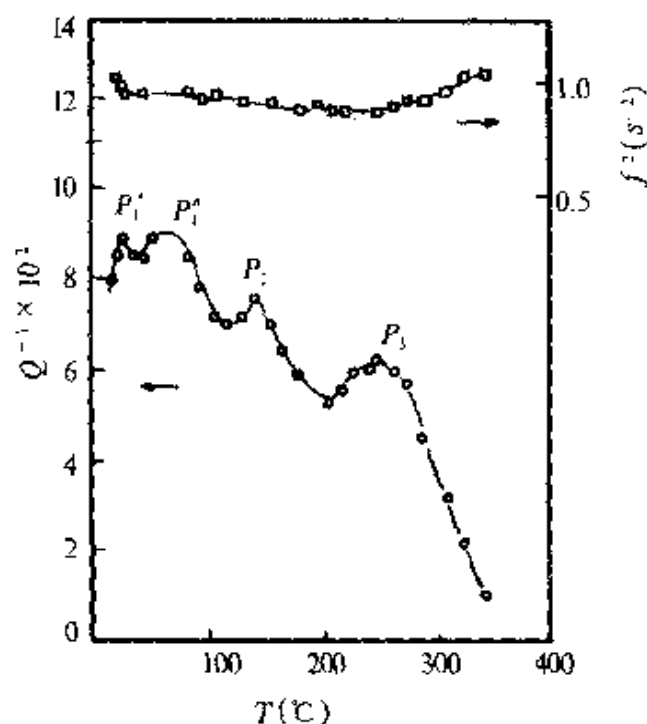


图 23.35(b) 轮番两次扭转并在 350°C 退火 1/2h 的 Al-1.1wt%Mg 竹节晶试样的内耗(A)和模量(A')随着温度的变化.

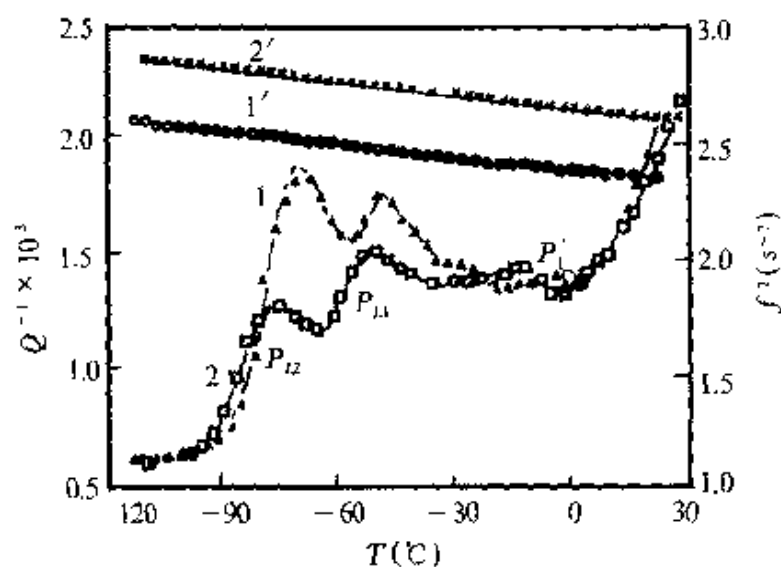


图 23.35(c) 经过各种冷拔 Al-0.12wt%Mg 试样的内耗和模量随着温度的变化.
曲线 1,1',在液氮温度冷拔 17.4%RA、曲线 2,2',在室温冷拔 30.5%RA.

计算机模拟了时效和改变振幅等过程求出点缺陷引起的平均阻尼系

数 \overline{B} 和刚度系数 \overline{K} 的瞬时值(是频率和振幅的函数),再加上热声子引起的阻尼系数,和线张力引起的刚度系数一起代入位错振动方程,求得了内耗和模量亏损作为频率和应变振幅的函数表达式.以后葛庭燧研究组^[125,126]和奥格塔尼等^[127]都进行过求解类似的非线性振动方程的工作.虽然目前还不能得到与实验作定量比较的结果,但除获得了定性结果外,这些理论计算本身都是有意义的尝试.

§ 23.7 位错脱钉引起的内耗

§ 23.2 中已讲到位错内耗最普遍的现象,是内耗-应变振幅曲线可以分为两部分, $\delta = \delta_I + \delta_H$, δ_I 是与应变振幅无关的内耗,它的变化规律可由振动弦理论给予解释.这 δ_H 部分,也就是应变振幅有关的内耗,即是本节要讨论的内容.首先也是科勒^[70]提出了位错脱开钉扎点缺陷的模型,以后格拿那图和柳克^[71]又作了进一步的理论处理.

(a) 位错脱钉内耗理论 这一模型如图 23.36 所示,晶体中位错除去被一些不可动的点缺陷(一般为位错网络节点或沉淀粒子)钉扎外,还有一些可以脱开的点缺陷(如杂质原子、空位等)钉扎于其间.前者称强钉,后者称弱钉, L_N 表强钉间距离, $L_d(L_1, L_2, L_3)$ 表弱钉间距离.在外加交变应力不太大时,位错段 L_d 象紧张的弦一样作“弓出”(bowing)的往复运动,如图 23.36(a)中的 a, b 和 c ,在运动过程中要克服阻尼力,因而引起内耗 δ_I ;当外加应力增加到脱钉应力时,弱钉可被位错抛脱,即发生雪崩式的脱钉(unpinning)过程.继续增加应力,位错段 L_N 继续弓出[图 23.36(a)的 d],应力去除时位错段 L_N 作弹性收缩[图 23.36(a)的 e, f],最后重新被钉扎,在脱钉与缩回的过程中位错的运动情况不同,对应的应力-应变曲线[图 23.36(b)]应当包含了一个滞后回线,因而产生内耗.前一种由于位错段 L_d 作强迫阻尼振动所引起的内耗应当是阻尼共振型的,§ 23.2 和 § 23.3 的振动弦理论正是针对 δ_I 的情形,由于应变振幅小,振动方程是线性的,因而内耗与振幅无关,

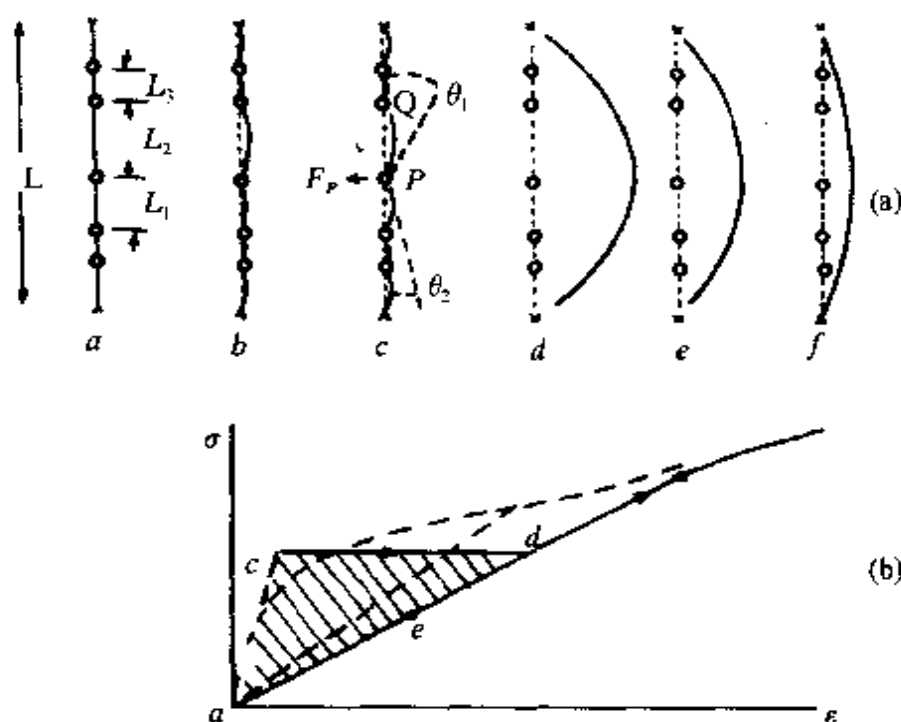


图 23.36 (a)在加载与去载过程中位错弦的弓出、脱钉、缩回及再钉扎的示意图;(b)相应的应力-应变曲线与滞后曲线。
图中 \$a \sim f\$ 各点与(a)中各状态相对应. 虚线表示考虑了位错段长有一分布修正后的情况.

但与频率有关;而后一种内耗 \$\delta_H\$,因假定脱钉过程是机械脱钉(OK下的情形)瞬时完成,因而内耗与频率无关,是一种静滞后型损耗. 下面先讨论机械脱钉引起的 \$\delta_H\$ 与振幅的依赖关系,然后再考虑热激活脱钉的效应.

如图 23.36(b)中虚线所示位错应变-应力的滞后回线是考虑了 \$L_N\$ 有一指数分布的结果,其回线面积即为振动半周内的能量损耗 \$\frac{1}{2}\Delta W\$

$$\Delta W = 2 \int_0^{\sigma_0} [\epsilon_2'(\sigma) - \epsilon_1'(\sigma)] d\sigma, \quad (23.70)$$

\$\epsilon_1'\$ 和 \$\epsilon_2'\$ 分别是加载和去载 \$\frac{1}{4}\$ 周内的位错应变. 从而

$$\delta_H = \frac{\Delta W}{\sigma_0^2/G} \quad (23.71)$$

对于一根长为 L 的位错弦弓出引起的应变 ϵ_L^* 等于 $\bar{y}Lb$, \bar{y} 是位错线上各点位移的平均值

$$\bar{y} = \frac{1}{L} \int_0^L y(x) dx \quad (23.37)$$

由于弓出的位错线所对应的曲率半径 R 决定于外应力 σ 与线张力 $c \left(= \frac{1}{2}Gb^2 \right)$, 很容易证明(参看图 23.8)

$$\bar{y} = \frac{L^2}{6} \frac{\sigma}{Gb}, \quad (23.72)$$

则一根长为 L 的位错线引起的应变

$$\epsilon_L^* = \bar{y}Lb = \frac{L^3 \sigma}{6G}. \quad (23.73)$$

对于位错段长度分布为 $N(L)dL$ 的所有位错的总应变

$$\epsilon'' = \int_0^\infty \frac{\sigma}{6G} L^3 N(L) dL. \quad (23.74)$$

在外加应力 σ 作用下, 当 θ_1 和 θ_2 都很小时, 作用在钉点 P 上的力 F_P 近似为

$$F_P \simeq \frac{1}{2} \sigma b (L_1 + L_2) = \sigma b L, \quad L = \frac{1}{2} (L_1 + L_2). \quad (23.75)$$

当 F_P 大于点缺陷与位错交互作用力 F_m 时, 位错即在 P 点脱开, 然后作用在 Q 点的力即变为 $\frac{1}{2} \sigma b (L_1 + L_2 + L_3)$, 当然就更大于

$$\Gamma = \frac{\pi F_m}{4bL}. \quad (23.76)$$

科特雷尔曾计算过位错与杂质点缺陷的结合力^[83]

$$F_m = 4G\eta b^2/d^2 \quad (23.77a)$$

是溶质和溶剂原子的错配参数, d 是杂质原子与位错轴的距离, 代入式(23.76)得

$$\Gamma = KG\eta b/L_d, \quad (23.77b)$$

L_d 是弱钉间距的平均值, K 是与弹性常数的各向异性和样品取向有关的因子.

由于 L 的不同, 在脱钉过程位错段的长度分布函数 $N_1(L)dL$ 决定于瞬时的应力值, 也即为 $\sigma(=\sigma_0 \cos \omega t)$ 的函数. 去载时, 位错段作弹性缩回, 故其长度分布函数 $N_2(L)dL$ 只是最大振幅 σ_0 的函数. 详细推导了 N_1 和 N_2 ^[71], 代入式(23.74)即可求得 $\epsilon_1''(\sigma)$ 和 $\epsilon_2''(\sigma)$, 从而由式(23.70)和式(23.71), 即得到内耗值

$$\delta_H = \frac{\Omega \Delta_0 \Lambda L_N^3 \Gamma}{\pi L_d \sigma_0} \exp\left(\frac{-\Gamma}{\sigma_0}\right). \quad (23.78a)$$

Ω 为取向因子, $\Delta_0 = 4(1-\chi)/\pi^2$, χ 为泊松比, δ_H 也可写为

$$\delta_H = (C_1/\epsilon_0) \exp(-C_2/\epsilon_0), \quad (23.78b)$$

其中 ϵ_0 是应变振幅,

$$C_1 = (\Omega \Delta_0 / \pi) (\Lambda L_N^3 / L_d) C_2,$$

$$C_2 = \frac{\Gamma}{G} = Kb\eta/L_d,$$

并且求得模量亏损为

$$\gamma\left(\frac{\Delta M}{M}\right)_H = \delta_H. \quad (23.79)$$

(b) 与实验结果的比较

(1) 频率无关的静滞后型特征. 上述理论是基于雪崩式脱钉模型也即在低温下热激活脱钉过程不显著的情况下, δ_H 是与频率无关的, 这在铜和铅的实验中都得到证实^[2].

(2) 冷加工量的效应. 将式(23.78b)改写为

$$\ln(\delta_H \epsilon_0) = \ln C_1 - \frac{C_2}{\epsilon_0}. \quad (23.80)$$

如将 $\ln(\delta_H \epsilon_0)$ 对 ϵ_0^{-1} 作图应得到一条直线. 图 23.37 示出的是将图 23.10a 中不同冷加工量铜多晶的 $\delta_H - \epsilon_0$ 曲线按式(23.80)作图获得的直线, 符合 G-L 理论, 称为 G-L 图. 随着冷加工量的增加仅改变直线的截距($\ln C_1$), 这对于冷加工量不是太大的情况, 即 L_N 不变; 和足够的杂质可以维持 L_d 恒定的前提下, 截距随位错密度 A 的增加而增高, 符合理论 [见式(23.78(b))预期结果. 但另一些实验也表明当冷加工量过大时, δ_H 又会下降 (§ 23.2), 这因为大量位错相交使 L_N 变短所致.

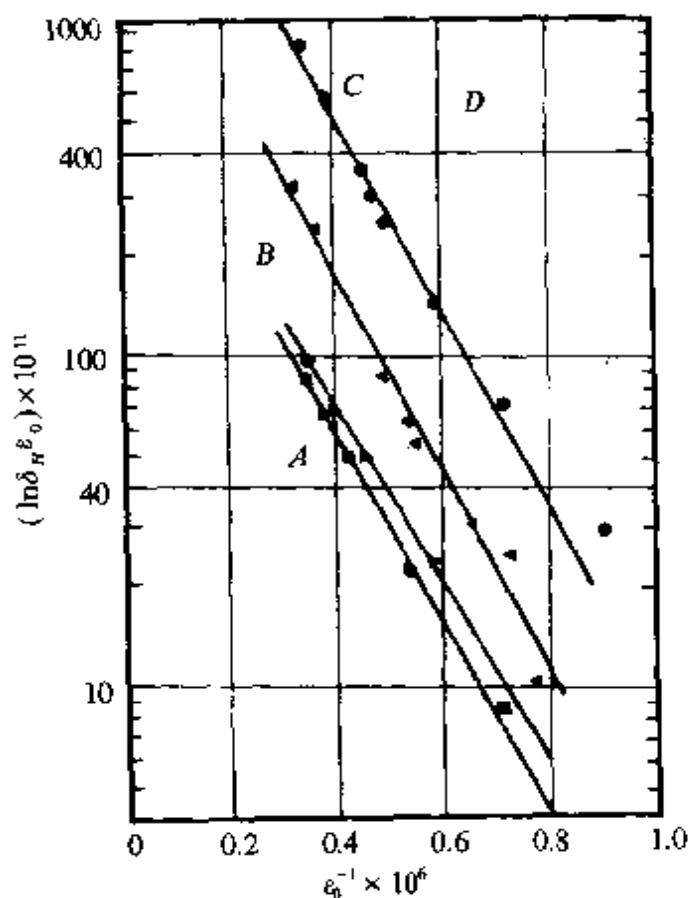


图 23.37 不同冷加工量的 Cu 多晶的 G-L 图 [数据取自图 23.10(a)].
A, 形变前 B, C, D 外加压应力分别为 60, 120, 150 psi * 后测量.

此外, $\delta_H = \gamma \frac{\Delta M}{M}$ 的关系也在大多数材料中得到证实^[128].

* 1 psi = 689.76 N/m².

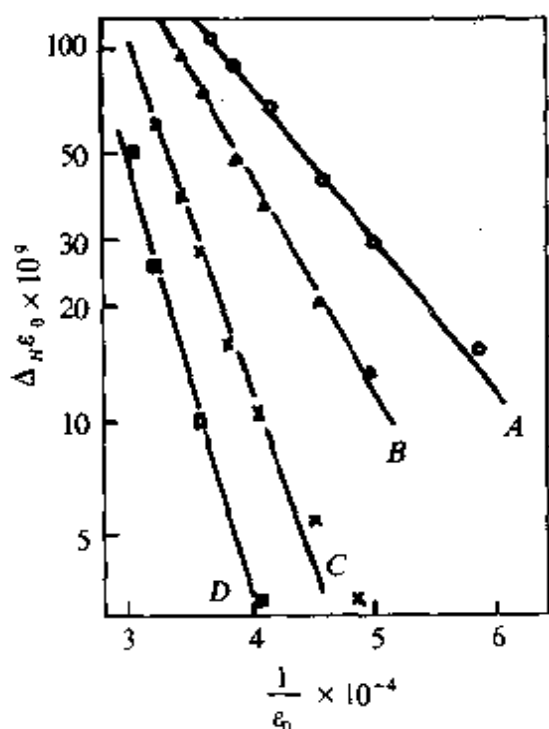


图 23.38 铅单晶中与振幅有关的内耗的 G-L 图^[111].

- A. 微量冷压; B. 240°C 时效 8 分钟;
C. 240°C 时效 30 分钟;
D. 240°C 时效 60 分钟.

(3) 钉扎点缺陷的影响. 从式(23.78b)中很容易说明, δ_H 随着钉扎点浓度 $\left(\frac{1}{L_d}\right)$ 的增加而降低, 因指数项比指数前因子影响大. 定量比较可用 G-L 图的直线斜率 C_2 正比于钉扎点浓度 $\frac{1}{L_d}$ 的关系. 早期在 fcc 铅中掺少量铋、锡、镉的合金中得到证实^[2], 图 23.38 示出的是 bcc 铅单晶中的 G-L 图^[73]. 时效时间愈长, 直线斜率就愈大, 这是因为斜率正比于 $1/L_d$, 时效使钉点(间隙溶质原子)增加, L_d 变短所致. 斜率随时效时间 t 的变化应遵从科特雷耳-比尔弼(Bilby)关系, 设 n

为位错上钉点浓度

$$\frac{1}{L_d} = n = An_0At^{2/3}, \quad (23.81)$$

n_0 为单位体积点缺陷总数, A 是与扩散系数、温度有关的常数. 这一关系已在氯化钠单晶^[75]及铅单晶^[55]等材料中得到证实.

除了杂质钉点以外, 淬火、辐照^[2]引入的本征点缺陷如空位等也具有同样的效应. 如铜的淬火与辐照效应和金的淬火效应都符合点缺陷钉扎位错的理论.

(4) 温度效应. 位错上点缺陷浓度 n 在平衡情况下应是科特雷耳关系. $n = n_0 \exp(-H_B/kT)$, n_0 是体内平均浓度, H_B 是位错与点缺陷交互作用能(负值), 在不同温度 T 下测量 G-L 图的直线斜率, 即可求出交互作用能 H_B . 用此法求得铅中含锡的 $H_B =$

0.1eV.

虽然大多数实验表明,在一定温度以下及一定振幅范围内位错脱钉理论能解释不少实验事实,但 G-L 图的低振幅端,实验点总高于 G-L 图的直线.此外,当振幅很大时,内耗不再单调上升,而是出现平台,或反而减小,出现极大值,这是因为位错上弱钉全部脱开后,再增大应力,滞后回线面积(即 ΔW)保持不变,但总振动能 W 继续随应力增加而增加,故使内耗 $\left(= \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W}{W} \right)$ 反而减小.罗吉尔斯(Rogers, D. H.)^[130]针对上述问题作了定量处理.首先认为 K-G-L 阻尼共振模型预言的 δ_I 是与振幅无关的,但它与 L_d^2 成正比,即敏感于位错段长,当弱钉一旦与位错脱开, δ_I 应当与振幅有关.他引入了脱钉后位错段长 L 的分布随应力变化的函数,求出了与振幅有关的共振阻尼 δ_I ,或称动力学损耗 δ_D .第二步又对 δ_H 作了更精确的处理,将原 G-L 理论扩展到更大振幅范围,从而获得了 δ_H 的振幅峰.这两部分叠加后得到图 23.39 所示的曲线,并与纯铝的内耗实验进行了比较.

(c) 热助脱钉 上述脱钉过程是一种纯机械脱钉,没有考虑热涨落对位错脱钉的影响.因此严格讲只适用于 0K 下情况,以后特尤汤尼科(Teutonico, L. J.)^[131]等和柳克等^[132]对热脱钉作了详细研究.为简化计算以便得到解析形式的解,他们考虑相互平行的刃型位错,而且所有位错段等长(l),只有一个钉扎点在中点,即所谓位错双环模型.如图 23.40 所示.并对钉点与位错的互作用假定为线性化的科特雷耳力 F_c (图 23.41),即相互吸引力先随位移 s 的增加而线性增加,当 $s = pb = b/3$ 时, F_c 达最大值,然后又线性降低至 $s = 3b$ 时, $F_c = 0$.如此则总的互作用能 U_0 (曲线下面积)和最大的力 F_{\max} 都保持原有科特雷耳所给出的值.对于三种应力范围计算得的组态(弓出)能量 $U(s)$ 作为 s 的函数示于图 23.42.对于中等应力曲线(2)上有两个极小值对应两个平衡态,即图 23.40 中(2)和(3)的位置.随着应力的增加, U_2 增大而 U_1 减小直至 σ_1 第一个极小消失[图 23.42 曲线(1)].因而,当 $\sigma > \sigma_1$,只有脱钉态存

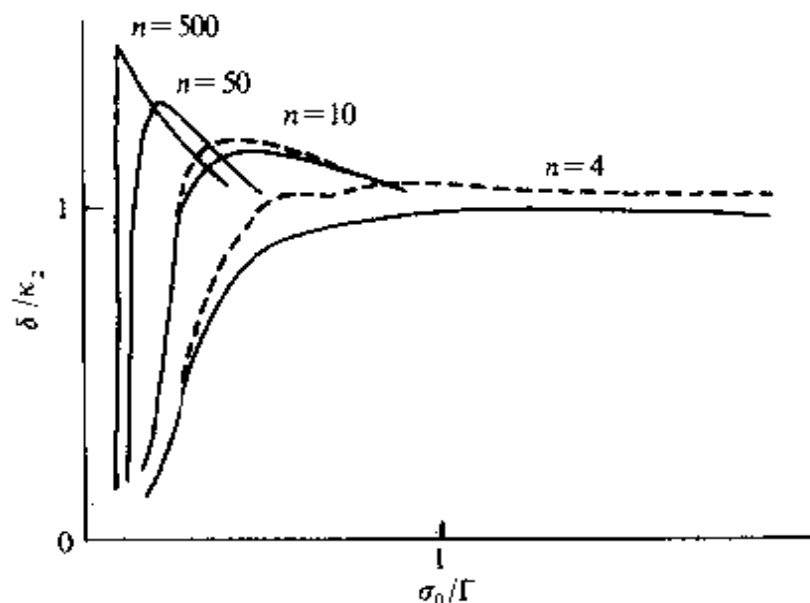


图 23.39 位错阻尼 $\delta = \delta_I + \delta_H$ 的振幅依赖关系^[130].

$n = (L_N - L_d) / L_d$. 图中实线是考虑了 n 的指数分布后的结果.

$$K_2 = \frac{8Ga^2AL_N^2}{\pi^2c}, \text{ 横坐标的 } \Gamma \text{ 是脱钉应力.}$$

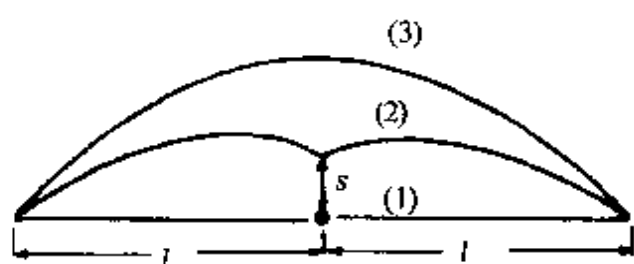


图 23.40 位错双环长 $2l$, 钉点在中,

s 是位错对钉点的位移.

(1) 未加应力; (2) 应力作用下的钉扎态; (3) 脱钉态^[132].

在, 这就是原来 G-L 理论中的机械脱钉情形. 因此 σ_1 就是脱钉应力 Γ , 当 σ 减小则 U_2 减小, 直至 σ_2 第二个极小消失 [曲线 (3)]. 只有钉扎态存在, 亦即 $\sigma < \sigma_2$ 时不可能脱钉. 只有在中等应力 [曲线 (2)] 下才有热脱钉的可能. 可以求得^[131, 132]

$$\sigma_1 \simeq U_0 / b^2 l = \Gamma, \quad \sigma_2 \simeq 2Gb^2 / l^2, \quad (23.82)$$

$$U_1 = r_1 U_0 (1 - \sigma / \sigma_1)^2, \quad U_2 = r_2 U_0 (\sigma / \sigma_2 - 1)^2, \quad (23.83)$$

r_1 是数量级为 1 的常数; $r_2 = r_1 \sigma_2 / \sigma_1$, U_1 是脱钉的激活能; U_2 是再钉扎 (反跳回第一个极小值位置) 的激活能, 从而位错热脱钉概率 Q_1 为

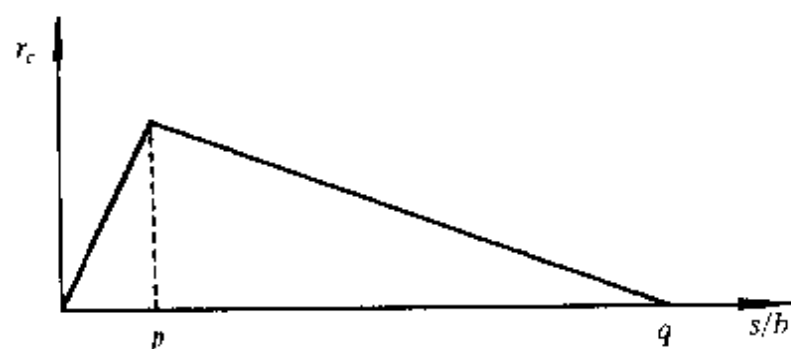


图 23.41 线性科特雷耳力对位移 s 的依赖关系^[132].

b 是柏氏矢量, $p \sim \frac{1}{3}$, $q \sim 3$.

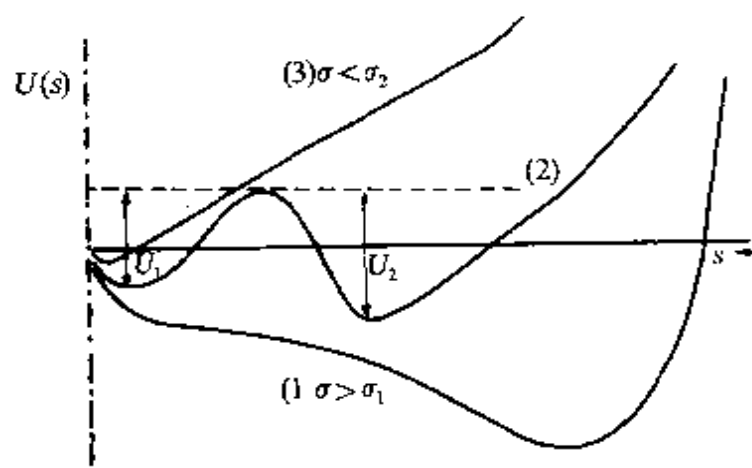


图 23.42 位错双环在三种应力范围的势能曲线^[131].

$$Q_1 = \nu_1 \exp(-U_1/kT), \quad (23.84a)$$

脱钉位错再被钉扎概率

$$Q_2 = \nu_2 \exp(-U_2/kT), \quad (23.84b)$$

式中 ν_1, ν_2 为频率因子, 设 f 为脱钉分数, 则时率方程可写为

$$df/dt = (1-f)Q_1 - fQ_2, \quad (23.85)$$

或

$$df/dt + pf = Q_1, \quad (23.86)$$

式中 $p = Q_1 + Q_2$, 因 U_1 和 U_2 均为 σ 的函数, 故 $1/p$ 即弛豫时间也

是应力的函数[见式(23.83)及式(23.84)]. 当 $\sigma = \text{常数}$, 式(23.86)的解为

$$f(t) = (Q_1/P) - (Q_1/P - f_1)e^{-t/\tau}. \quad (23.87a)$$

$f(t)$ 从 $f_1(t=0)$ 按指数变化到平衡值 f_0 , 但它是 σ 的非线性函数, 与标准滞弹性的特征不同.

$$f_0(\sigma) = Q_1(\sigma)/P(\sigma) = 1 / \left\{ 1 + \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} \right) \exp[(U_1 - U_2)/kT] \right\} \quad (23.87b)$$

参见式(23.83), U_1 和 U_2 是 σ 的函数. 而位错应变为

$$\epsilon_{dis} \simeq \Lambda b [\bar{y}_1 f + \bar{y}_2 (1 - f)], \quad (23.88)$$

\bar{y} 为位错环平均位移, \bar{y}_1 为脱钉态, \bar{y}_2 是钉扎态[图 23.40 的(2)和(3)]. 按式(23.72)可求出 \bar{y}_1 和 \bar{y}_2 , 则

$$\epsilon_{dis} = (\Lambda l^2/6)(1 + 3f)\sigma/G. \quad (23.89)$$

在周期应力作用下, 即 $\sigma = \sigma_0 \sin 2\pi \nu t$, 可求得内耗表式为

$$\begin{aligned} \delta &= 0, \text{ 当 } \sigma_0 < \Gamma(T), \\ \delta &= \frac{1}{2} \Lambda L^2 \left[\frac{\Gamma(T)}{\sigma_0} \right]^2, \text{ 当 } \sigma_0 > \Gamma(T). \end{aligned} \quad (23.90a)$$

若考虑到位错段长有一指数分布函数 $N(l)dl = \frac{\Lambda}{L^2} \exp(-l/L)dl$, 则

$$\delta = \Lambda L^2 \left(\frac{\Gamma(T)}{\sigma_0} \right)^2 \left(\frac{\Gamma(T)}{\sigma_0} + 1 \right) \exp \left(-\frac{\Gamma(T)}{\sigma_0} \right), \quad (23.90b)$$

L 是平均环长. 这与原来 G-L 机械脱钉理论结果在表观上基本一致. 但此处脱钉应力为

$$\Gamma = \sigma_{10} \left\{ 1 - [kT/\gamma_1 U_0 \ln(\alpha_1 \nu_1/\nu)]^{1/2} \right\}, \quad (23.91)$$

Γ 是频率 ν 和温度 T 的函数. σ_{10} 是 0K 时的脱钉应力, α_1 是一个分

数. 因此不仅可以得到内耗-振幅峰(图 23.43), 而且在固定频率和振幅时还可得到温度峰, 如图 23.44 所示($\omega = 2\pi\nu$), 当频率增加($\omega_2 > \omega_1$), 峰温向高温方向移动. 显示了弛豫特性. 但这里的弛豫峰与通常的线性弛豫峰不同, 后者的平衡值 f_0 常随 σ 线性增长,

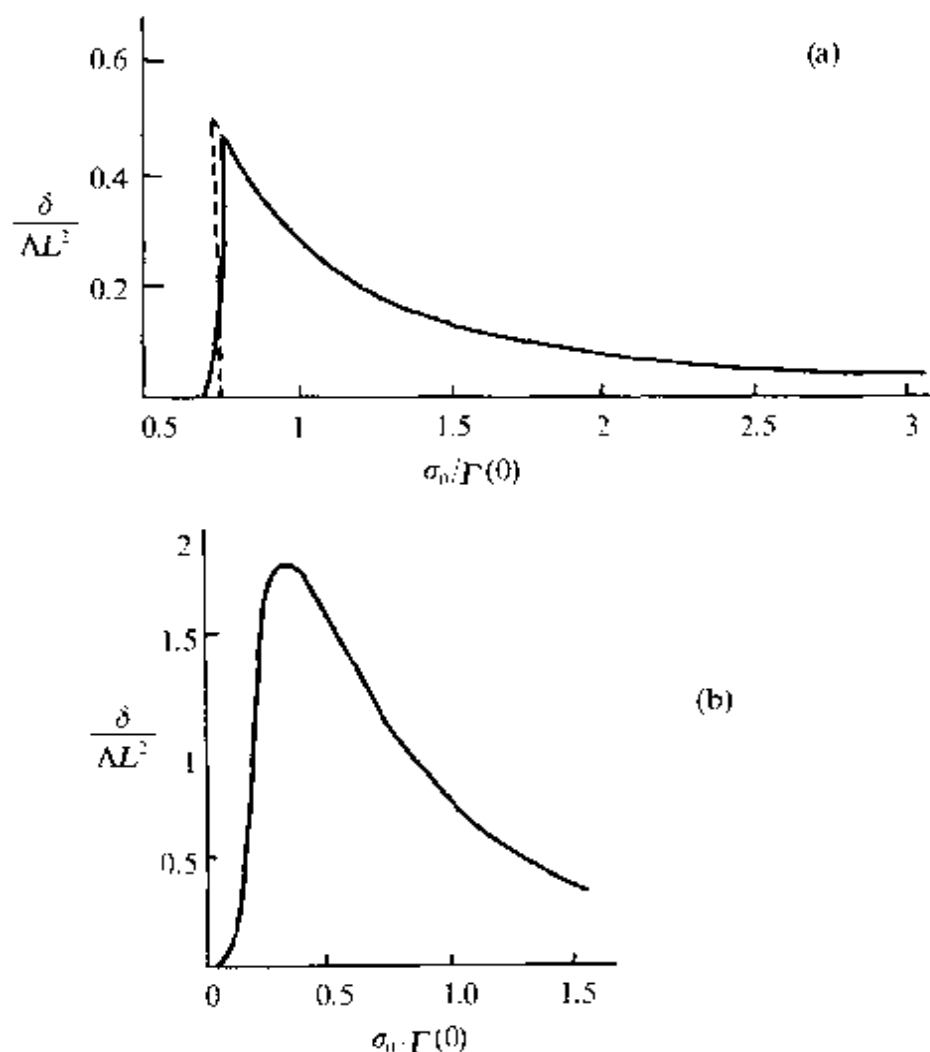


图 23.43 位错环机械脱钉与热脱钉的联合产生的内耗-应力振幅峰^[132].

(a) 位错环长均等于 L ; (b) 环长按指数分布, L 为其平均值.

弛豫时间与 σ 无关, 而这里的弛豫平衡值 $f_0(\sigma)$ 和弛豫时间 $\frac{1}{P(\sigma)}$ 都是应力的强函数, 因此属于一种静滞后与弛豫的联合效应, 当然是一种非线性弛豫.

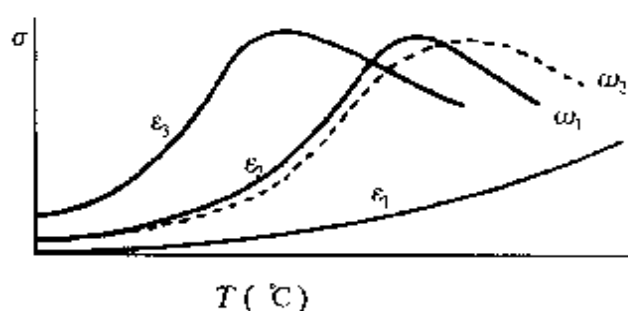


图 23.44 不可应变振幅
($\epsilon_3 > \epsilon_2 > \epsilon_1$) 与不同频率
($\omega_2 > \omega_1$) 下的内耗温度峰^[132].

§ 23.8 位错与点阵中均匀分布点缺陷的相互作用

(a) 两端被钉扎的位错段引出 为了说明与频率无关与振幅有关的静滞后损耗, 位错脱钉机制不是唯一的. 只要能产生与频率无关的应力应变回线的微观

过程都可以试探. 最早是威尔特曼 (Weertman J.) 和斯瓦尔兹 (Swartz J. C.)^[133] 提出的均匀而任意分布于滑移面中的点缺陷与位错的相交作用机制. 以后什瓦尔兹 (Schwarz R. B.) 等^[134] 又用计算机模拟作了进一步的研究, 适合于稀固溶体合金的情形.

图 23.45 示出的是这种模型的示意图. 位错由于和附近点缺陷的相互作用而变成弯曲的折线. 它从一个低能量位置脱开后, 可以被另一些点缺陷钉扎在新的位置, 因此出现了残留位错应变, 这样应力 (σ)-位错位移 (u) 关系就成

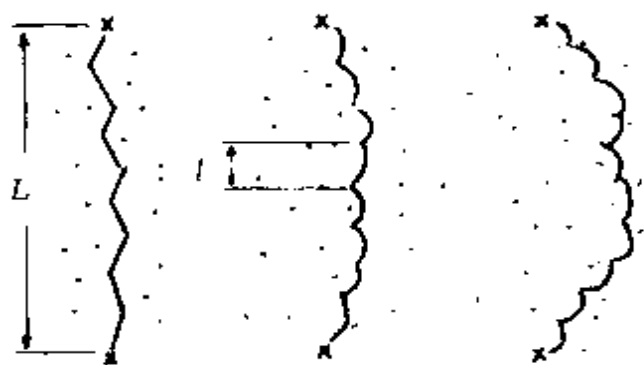


图 23.45 位错与均匀分布点缺陷相互作用机制的示意图.

为图 23.46(d) 所示的近似平行四边形的回线. 为了对比, 图 23.46(b) 示出脱钉模型的应力-位移回线, 类似蝴蝶的双翼. 两种微观机制的差异示于图 23.46(a) 和 (c). 脱钉模型是一种局域摩擦力, 而均匀分布点缺陷的作用是一种长程摩擦力, σ_1 相当于固体摩擦器件的临界应力, 也即位错可以运动的最小应力. 对于脱钉的情形, σ_1 即为脱钉应力 F .

对于固定的位错段长 L_N 可从应力应变滞后回线面积求得内

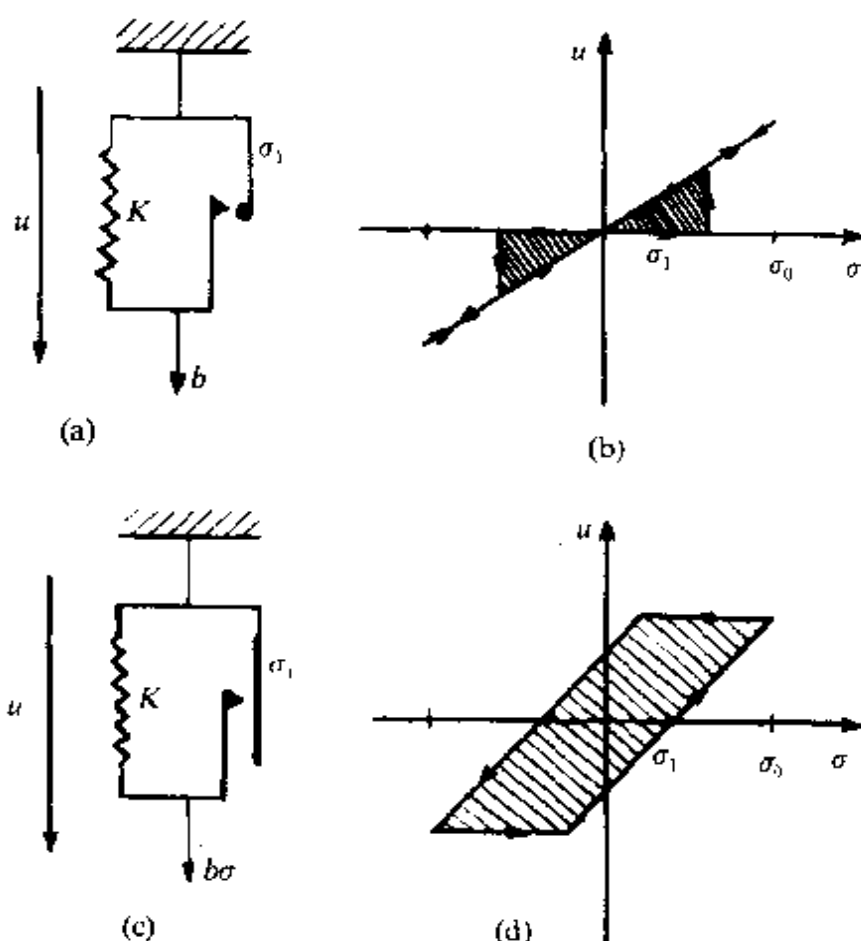


图 23.46 固体摩擦力的流变模型.

(a)位错芯上钉点摩擦力;(c)是滑移面上均匀分布点缺陷的摩擦力;
(b)和(d)是相应的应力-位错位移滞后回线.

耗. 关于脱钉模型内耗表达式为式(23.90a). 长程摩擦力 δ_H 为^[134]

$$\begin{cases} \delta_H = 0, & (\sigma_0 < \sigma_1), \\ \delta_H = 4\Delta \frac{\sigma_1(\sigma_0 - \sigma_1)}{\sigma_0^2}, & (\sigma_0 > \sigma_1), \end{cases} \quad (23.92)$$

式中 $\Delta = \frac{\Lambda L_N^2}{6}$ 与所有位错弦模型控制的弛豫强度相同, 因为这里的位错段两端是被钉扎的. 当振幅很大时, 内耗按 σ_0^{-1} 的规律降低, 而对于脱钉的情形, 内耗按 σ_0^{-2} 下降[见式(23.90a)]. 关于起始内耗随振幅增加的阶段, 如果考虑位错段长按指数分布, 则对于脱钉机制有[见式(23.78a)]

$$\delta_H = \Delta \frac{\sigma_1}{\sigma_0} \exp\left(-\frac{\sigma_1}{\sigma_0}\right). \quad (23.78a)$$

对于弥散点缺陷的机制有^[134]

$$\delta_H = C_2 [1/\ln(\sigma_1/\sigma_0) - A], \quad (23.93)$$

A 是近于 1 的常数, C_2 是与合金性质有关的参数. 要区分这两种机制可以画 $\ln \delta_H \sigma_0 - \frac{1}{\sigma_0}$ 的 G-L 图, 式 (23.78a) 为直线关系; 而式 (23.93) 则为曲线. 如果再考虑热涨落的影响, 对脱钉的情况, 脱钉应力 σ_1 不再是常数而是温度与频率的函数[见式 (23.91)]; 对于非局域摩擦力的情形, 则式 (23.93) 中的 σ_1 和 C_2 亦将变为温度和频率的函数, 虽然也可以获得温度峰, 但频率依赖关系不同于热激活线性弛豫峰. 此外, 这里有明显的振幅依赖关系, 也是主要的不同点.

什瓦尔兹^[134]对 Al-0.1at%Mg 合金在室温下测量了 δ_H -振幅曲线, 图 23.47 中的曲线 A 为大应变振幅下振动 10 分钟后立即测量而得出的, 曲线组 B 是静态退火依次为 1 分钟、5 分钟和 10 分钟后测量的结果. 曲线 A 是弯曲的 G-L 图, 表明刚形变后, 点缺陷分散在滑移面上尚未向位错芯聚集, 曲线 B 逐渐变为线性 G-L 图, 说明是杂质逐渐向位错芯聚集而变成钉扎状态的结果.

斯瓦尔兹和威尔特曼^[133]曾考虑有两种杂质存在. 一种是与刃型和螺型位错均有较强相互作用的, 但数量少, 均匀分布于滑移面中构成非局域障碍或构成不动钉扎点, 另一种是杂质只与刃型位错有相互作用, 且较弱, 数量多, 构成位错线上可脱开的钉扎点. 这样, 位错脱钉后将由分散的杂质控制它的位移, 并求得平均位移

$$\bar{y} \simeq \lambda/2 = b/2c^{\frac{1}{3}}, \quad (23.94)$$

λ 是杂质间平均距离, c 是杂质原子占有分数, b 是柏氏矢量. 考虑了位错段长的指数分布, 可求得在低应力振幅下的内耗不仅与频率无关, 且与振幅无关, 高振幅下仍为指数关系, 如图 23.48 中虚

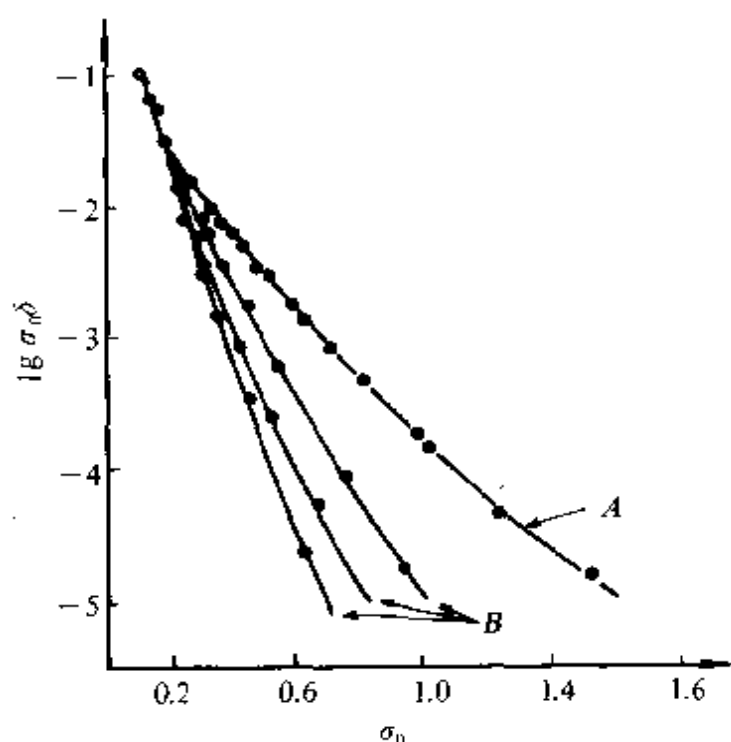


图 23.47 Al-0.1at%Mg 合金的 G-L 图. A, 大振幅振动 10 分钟后;
B, 静态退火 1 分钟(Δ) 5 分钟(\circ) 和 10 分钟(\square).

线所示. 这与 10kHz 以下测得的振幅无关内耗 δ_I 与频率无关的事实相一致. 虽然该理论比较适合于 bcc 合金中含有替代式与间隙式两种杂质的情形, 但位错弦通过弥散的点障碍可能是解决低频下振幅无关内耗 δ_I 与频率无关而与弦长 L 有关的可行途径.

如果仅有一种杂质则位错脱钉后的位移将由线张力控制即

$$\bar{y} = \frac{1}{6} (\sigma L_N^2 / Gb), \quad (23.95)$$

并假定杂质只与刃型位错有作用, 则钉扎力 $F = F_0 \sin \alpha$, α 是柏氏

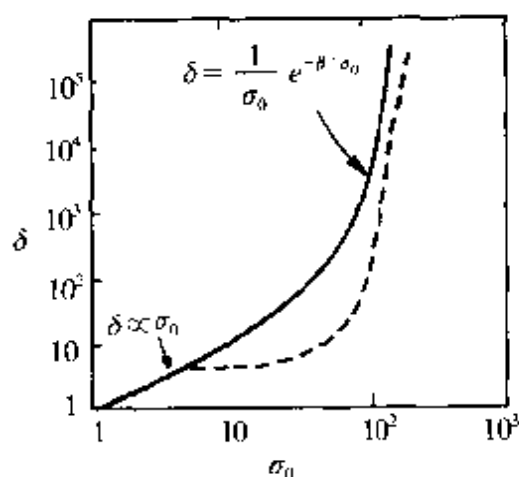


图 23.48 斯瓦尔兹对 KGL 理论 δ_H 的修正, 实线表示脱钉后线张力控制位移, 虚线表示脱钉后分散杂质控制位移的 $\delta_H \sim \sigma_0$ 关系.

矢量与位错线切线的夹角,可求得 δ_H 在低应力振幅下与 σ_0 成正比,如图 23.48 中实线所示.这可以解释 G-L 图在低振幅下与直线偏离(不符合 G-L 理论),的实验事实.

(b)无回复力的有限位错位移 大量实验表明,固溶体的背景内耗 Q_b^{-1} 与频率无关,是一种非热的静滞后阻尼,与杂质原子浓度的关系,出现极大值如图 23.49 所示是金铜稀合金的例子.这种背景内耗与振幅 σ_0 的关系是:振幅在几个数量级的范围内, Q_b^{-1} 与振幅无关.当 $\sigma_0 \rightarrow 0$ 时,背景内耗下降而趋于 0.金属被辐照后, Q_b^{-1} 也有类似现象,即随辐照剂量(或辐照缺陷密度)的增加也出现峰值,即所谓的“峰效应”(peaking effect)^[136]图 23.50 示出 Cu 在电子辐照过程中的峰效应.

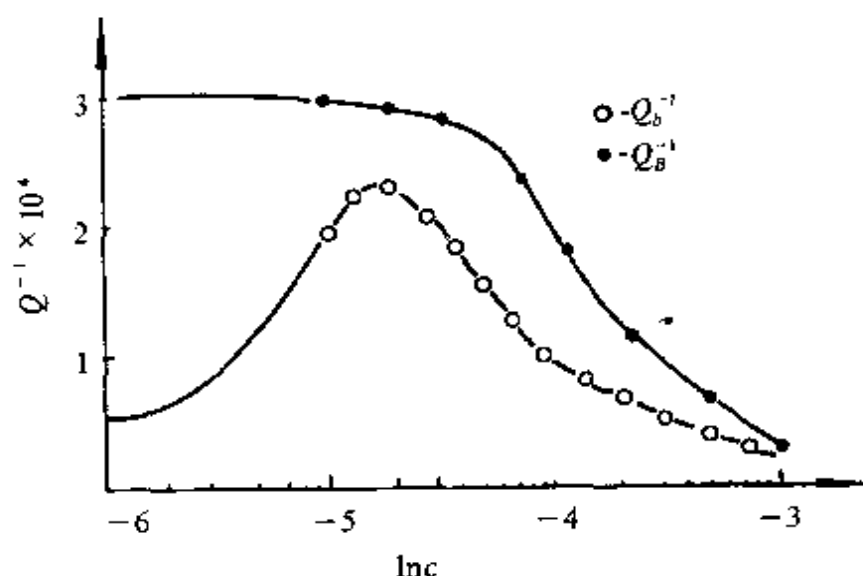


图 23.49 Au-Cu 合金在形变 1% 后的内耗背景 Q_b^{-1} 及博多尼峰高 Q^{-1} 随溶质浓度 c 的变化^[135]. $f=1\text{Hz}$, $T=150\text{K}$.

为了解释上述峰效应,和频率无关以及在大范围内振幅无关的背景内耗,早期曾用两端钉扎的弦模型进行试探处理,必须引入一些物理图象不清楚的奇怪假定.特别是在高振幅下要消除内耗的下降,对于弦模型是很困难的.为此,费尔撒姆(Feltham)^[137]曾假定位错弦弓出所做的功全部消失于点阵中(不可回复),这样才能得到数量级与实验一致与频率无关的背景内耗.但关键是什么

样的机制才能使这一能量全部消耗于点阵中呢?

卡罗(Caro, J. A.)等^[138]根据辐照引起的峰效应实验,在起始的内耗随辐照缺陷的增加而增大阶段与扩散过程无关,是非热过程,而峰的形成时间与钉扎速率成反比关系又与扩散有关,提出了两种效应叠加的机制.一种是弥散分布在体内的点缺陷与位错互作用产生非热的内耗,很自然这种内耗随缺陷浓度的增加而增大;

另一种是同样的点缺陷扩散聚集在位错芯附近造成钉扎效应使内耗随缺陷浓度的增大而降低,二部分叠加最终产生峰效应.

格亥莫(Gremaud, G.)^[139]结合上述两种思想提出了“无回复力的有限位移”(LDWRF)机制,并进行了计算.假设在滑移面上有许多弥散分布的点缺陷,那些离开滑移面很近的点缺陷起着钉扎的作用;那些较远的点缺陷与位错段有着长程的弹性互作用(尺寸效应),热激活不能帮助位错越过这些障碍.图 23.51(a)示出距离滑移面为 z 的点缺陷与刃型位错弹性相互作用力在滑移方向的变化;图 23.51(b)示出滑移面上不同 z 值的点缺陷对位错作用力的分布.首先考虑一根没有硬钉扎点的位错线突然受到一外加恒应力而运动,如图 23.51(b)所示.位错可以越过那些阻力较小的点障碍(z 比较大的)而不能越过阻力大的点障碍(z 比较小的),最后当位错受到的所有点缺陷的阻力之和等于外加应力 σ

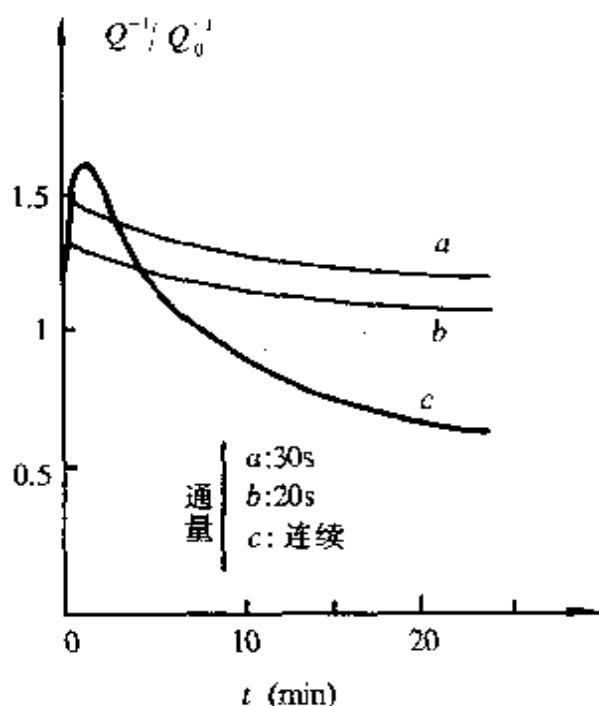


图 23.50 Cu 在 $T=350\text{K}$ 电子辐照过程中的“峰效应”(曲线 c).

$\epsilon_0=10^{-6}$; $f=400\text{Hz}$.

曲线 a 和 b 是电子辐照停止后测量^[136].

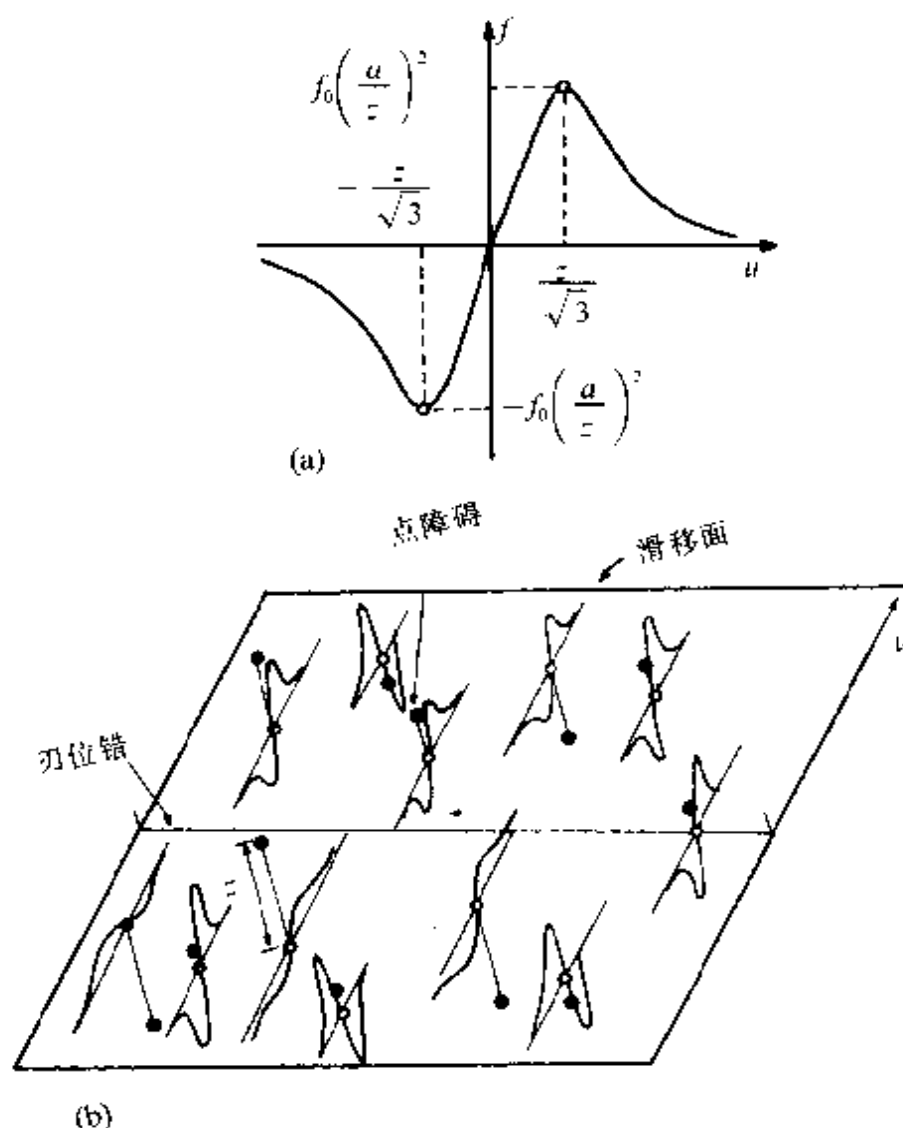


图 23.51 (a)距离滑移面为 z 的点缺陷作用在位错上的力 f ;
(b)滑移面上下不同距离 z 值的点缺陷对位错作用力的分布.

时,位错即停止运动,因此位错的平均位移 \bar{y} 应是 σ 的函数,经过计算得到^[139]

$$\bar{y} = \frac{a^2 b \sigma}{2 c_{at} f_0 \left(1 - \sqrt{K} c_{at}^3 - \frac{b^2 a^2 \sigma^2}{2 K f_0^2 c_{at}^7} \right)}, \quad (23.96)$$

c_{at} 是杂质的原子浓度, f_0 是当 $z = \pm a$ 时的最大相互作用力, K 是一个数量级为 $10^7 \sim 10^8$ 的常数[这和式(23.94)所表示的位错平均位移与杂质浓度的简单关系不同,后者是粗略假定位错位移只

有 $\frac{1}{2}$ 杂质平均间距的情况], 当应力反向时, 因没有硬钉扎点而无回复力作用在位错上(故称为无回复力机制), 只有在反向应力作用下, 位错按同样的 $\bar{y}(\sigma)$ 函数关系而作反向运动, 可以得到平行四边形的滞后回线, 因此很容易证明这种静滞后内耗与振幅无关^[2](早期威特曼^[133]所提模型也是一种无回复力的有限位移机制), 然后再考虑那些距离 z 很小的点缺陷的钉扎作用. 当应力很小时($\sigma < \sigma_1$), 由于此时的 \bar{y} 小, 尚不能激发 LDWRF 机制, 位错段长 \bar{L} 的平均位移应是线张力所控制[见式(23.95)]. 根据 $\bar{y}(\sigma)$, 即可求得不同振幅下的内耗值, 如图 23.52 所示. 当 $\sigma < \sigma_1$ 时, 内耗与振幅有线性关系. 当 $\sigma > \sigma_1$ 时, 内耗达到与振幅无关的饱和值 $\delta_{\text{饱和}}$ ^[139].

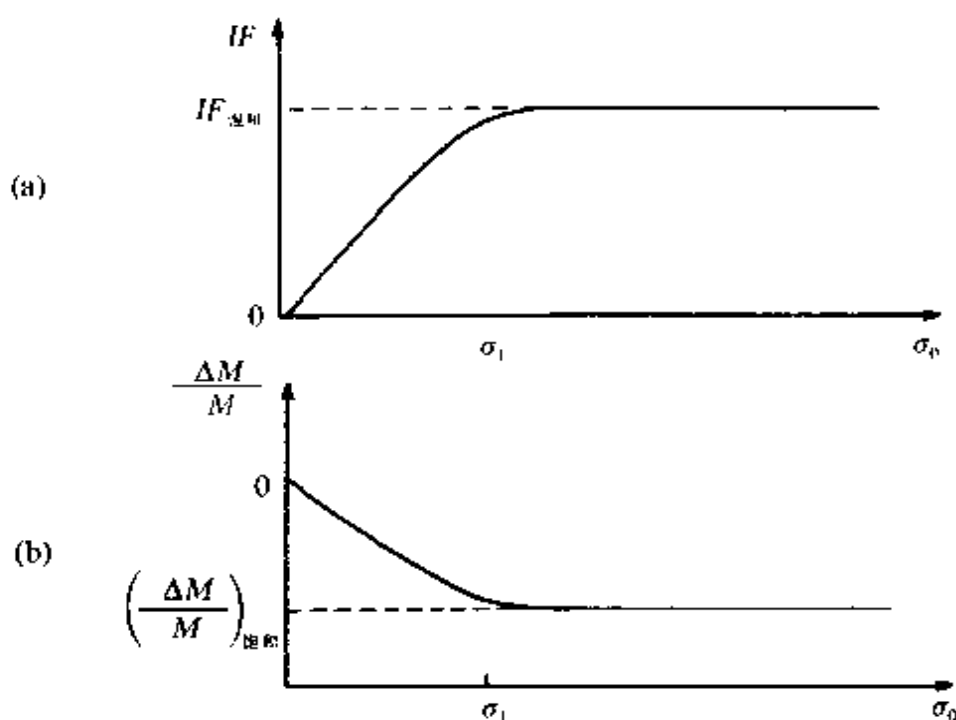


图 23.52 LDWRF 机制产生的内耗与模量亏损与振幅的关系.

$$\delta_{\text{饱和}} = \Delta \frac{4B(A-B)}{(2A-B)^2},$$

$$\left(\frac{\Delta M}{M} \right)_{\text{饱和}} = -\Delta \frac{B}{2A-B},$$
(23.97)

其中,

$$A = \frac{\bar{L}^2}{6Gb}, \quad \Delta = \frac{\Lambda \bar{L}^2}{6},$$
$$B = \frac{a^2 b}{2c_{at} f_0 (1 - \sqrt{K} c_{at}^3)}.$$

由此可以求得 $\delta_{\text{饱和}}$ 与频率和振幅都无关, 但与杂质浓度 c_{at} 有峰值关系, 这与实验吻合, 计算结果, 峰值在 $c_{at} = 2.5\% \sim 4.5\%$. 从物理上考虑, 该式 (LDWRF 机制) 导出的峰的下降部分是因为溶质浓度高, 使阻力有相互抵销作用, 类似弥散硬化机制. 当然, 浓度高时被钉扎位错的 \bar{L} 变短, 使 $\delta_{\text{饱和}}$ 下降 [见式 (23.97)] 的作用也是存在的. 图 23.49 中博多尼峰高随溶质浓度增加而下降, 这也是说明有钉扎效应存在.

§ 23.9 低频超声两波耦合技术——确认位错内耗机制的一种方法^[140]

前面关于位错内耗的几种机制, 也就是控制位错位移动力学的几种不同的相互作用机制, 即

(1) 位错与声子相互作用是一种粘滞性阻力.

(2) 位错与周期性点阵相互作用可以通过双弯结形成及弯结的横向扩散而越过佩尔斯势垒.

(3) 位错与局域障碍的相互作用. 对于钉扎在位错线上的不动点缺陷, 可以产生脱钉机制; 对于位错线上或周围的可动点缺陷可以产生位错拖曳点缺陷运动机制.

(4) 对于点阵中无规分布的不动点障碍, 位错可以通过相继脱钉和再钉扎的机制而运动.

这些不同的相互作用机制常常有着表观上相似的内耗现象. 因此, 不是很容易识别某一种内耗是由何种相互作用机制所控制. 只有非线性的相互作用才能揭示弛豫峰的特征. 所以有人在样品加偏置应力的情况下测超声衰减与声速来研究它的非线性特征.

偏置应力有静态的,也有线性增加的,这里主要介绍一种加低频周期应力的方法,是格亥莫首先应用的,称为低频超声耦合技术或两声波方法^[140].被测量超声衰减 α 和声速 v 的样品同时受到一个低频周期应力(频率为 $10^{-4} \sim 2\text{Hz}$; 振幅为 $0.1 \sim 50\text{MPa}$). 当低频应力循环一周,即可获得超声衰减 $\Delta\alpha(\sigma)$ 和声速 $\Delta v/v(\sigma)$ 作为应力函数的闭合曲线,这些曲线的形状和它的演变反映出控制位错运动的机制的特征. 因此,这些特殊形状被称为位错运动机制的标记(signatures).

首先要区分两种应力对位错的作用. 低频应力(或称准静态应力)使那些与障碍有相互作用的位错产生慢运动. 如图 23.53 中所示的两个例子. (a)是一排点障碍钉扎的位错,低频应力可使其脱钉; (b)是线障碍——佩尔斯位垒,低频应力可使其产生弯结对并翻越佩尔斯位垒. 而超声应力因频率高,振动应力小,只能使位错产生小的振动,如图中阴影部分.

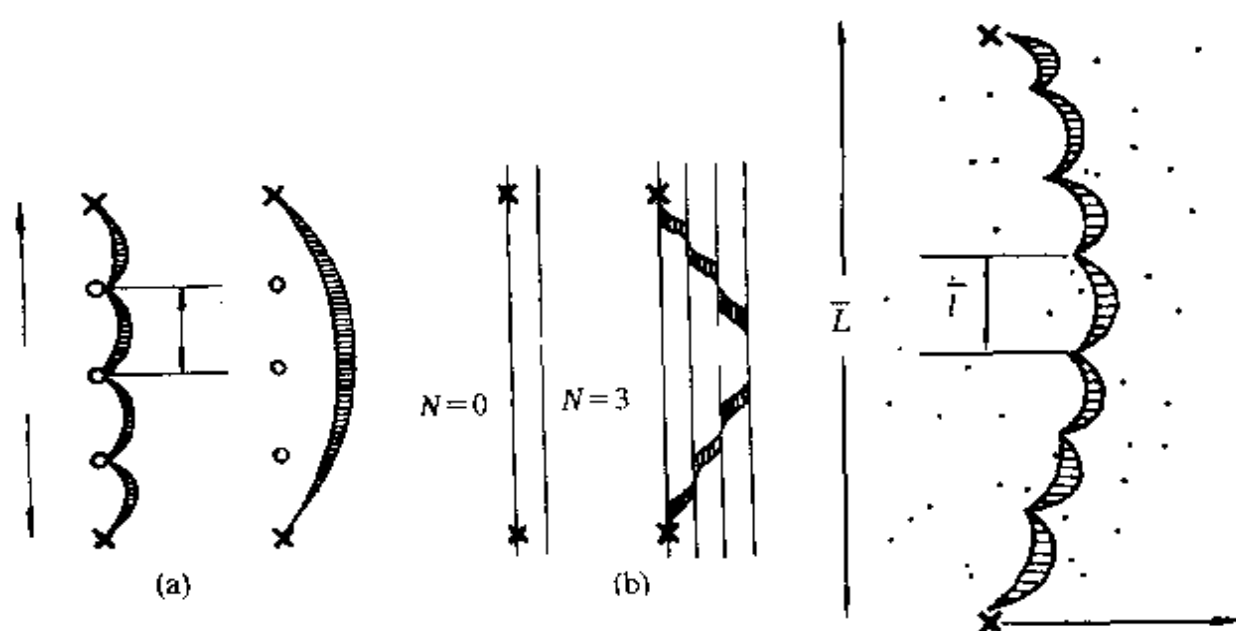


图 23.53 低频超声耦合技术原理.

- (a) 位错从一排点缺陷脱钉;
- (b) 弯结对形成机制.

图 23.54 两端被刚性钉扎的位错,在无规分布的点缺陷云中运动.

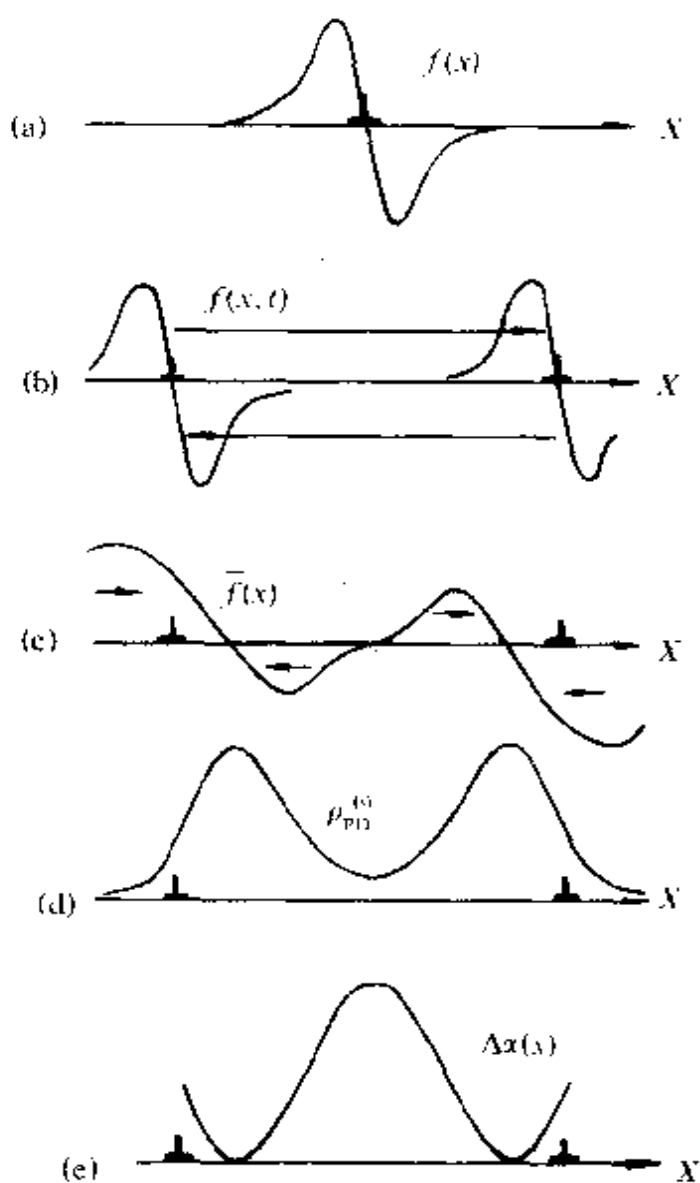


图 23.55 点缺陷在运动位错的平均应力场中的迁移, 从而形成“小胡子”标记的解释.
(c)中箭头表示点缺陷迁移方向.

周围形成气团. 图 23.55(a) 示出一个位错周围的应力场, (b) 是位错及其应力场随正弦低频应力发生周期性位移, (c) 是位错振动过程中应力场的时间平均值在滑移面中的分布, 其中短箭头表示点缺陷移动方向, (d) 为位错振动很慢 (低频) 点缺陷在此应力场中慢慢移动形成两个点缺陷概率密度 ρ_{PD} 极大值. 因为点缺陷间平均

下面举例说明 $\Delta\alpha$ (σ) 闭合曲线标记是如何形成的. 图 23.54 中位错两端被刚性钉扎, 周围有无规分布的弱钉点缺陷, 位错在低频应力作用下可以通过脱钉—再钉扎过程而向前运动. 设弱钉间平均距离为 \bar{l} , 超声应力使其作弦振动, 则按式 (23.49) 和式 (23.50) 有

$$\begin{aligned}\Delta\alpha &\propto \bar{l}^4, \\ \Delta v/v &\propto \bar{l}^2.\end{aligned}\quad (23.98)$$

连续测量超声衰减即可得到位错在点缺陷气团内运动过程中 \bar{l} 的变化, 也即可以间接测量出位错周围点缺陷的局域浓度变化.

另一方面弱钉点缺陷可以在位错应力场作用下慢慢运动, 在位错

距离 \bar{l} 反比于密度, 结果得到超声衰减随位错运动的变化如(e)所示. 这就是图 23.56(a)中的“小胡子”标记形成的原理.

$\Delta\sigma_0$ 表示位错穿过两个点缺陷气团时相对于应力有一位相落后. 如果点缺陷的动性不是太慢, 当位错运动到滑移面的另一端时, 气团密度可以部分减少, 这就是图 23.56(b)中 $\Delta\alpha_0$ 产生的原因.

如果点缺陷动性继续增加, 可以基本跟上位错的运动, 则只有一个气团, 变成拖曳机制, 因为气团运动需通过点缺陷扩散, 所以总是落后于位错, 如图 23.57(a)所示. 由于位错在振动一周内穿过气团两次, 超声衰减 $\Delta\alpha(\sigma)$ 就形成 8 字形标记. 图 23.57(b)标记图形中(1), (2), (3), (4)点的 α 值与图 23.57(a)中位错与气团的相对位置, 也即(1), (2), (3), (4)中位错线上的点缺陷密度一一对应.

其他还有位错脱钉的标记是“弓形”; 弯结对形成的标记是“茄子形”等等, 可以参看原始文献的解释^[141].

最近格亥莫等^[141]又用上述两声波耦合技术对冷加工并在 350K 退火的 5N 铅的高频(18.5MHz)博多尼峰(峰温 150K)进行了研究, 在峰温两侧观察到新的高温标记, 测量的温度范围(50~250K)正好对应低频(528Hz)博多尼峰(峰温是 40K)的高温侧一

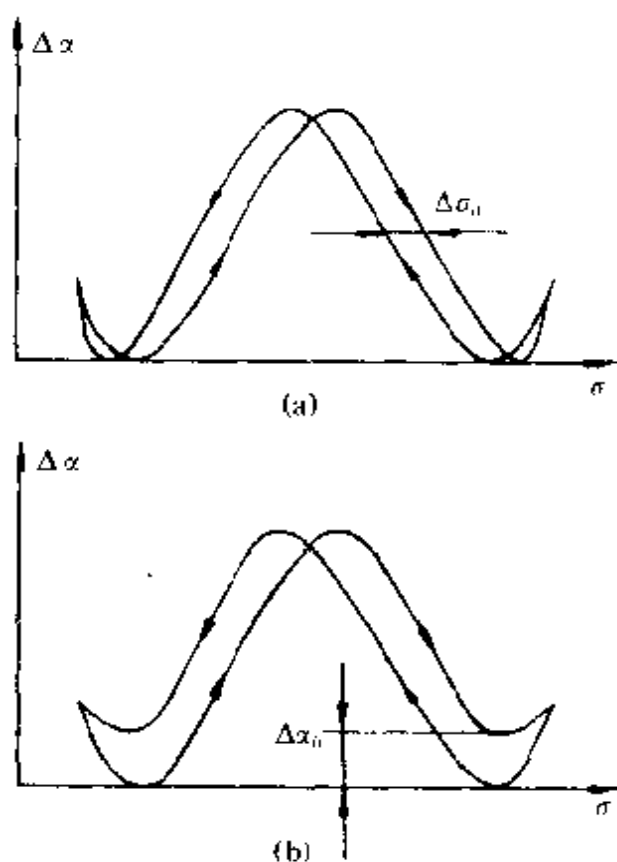


图 23.56 “小胡子”标记.

(a)位错位置与外应力有位相落后的影响;

(b)杂质气团在外应力变化周期内有部分消失情况的影响.

个较高的与频率无关,振幅无关的背景内耗. 它的机制即为上节中

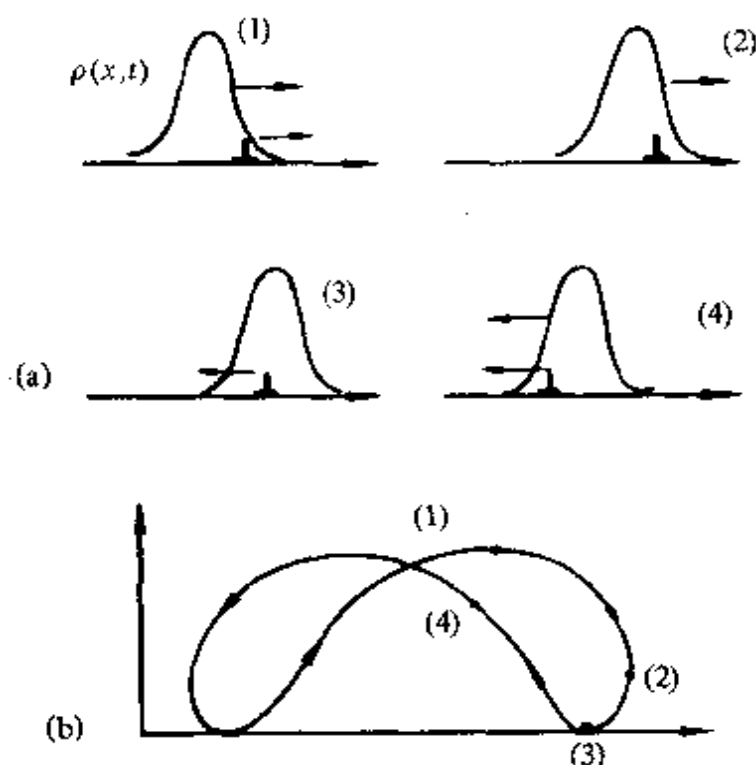


图 23.57 (a)位错拖曳点缺陷气团的机制;
(b)特征标记形状:“8”字形.

的无恢复力有限位移(IDWRF)的位错内耗. 他们在高频峰的两侧获得镜面对称的平行四边形标记. 分析结果是低频下 IDWRF 机制决定了标记的形状(平行四边形), 高频的弯结对形成(KPF)机制产生了高频 150K 峰两侧标记的对称性, 最后按模型进行的数值计算得的标记与实验结果基本一致^[141].

Ⅱ 晶粒间界内耗与高温位错内耗

§ 23.10 晶界内耗峰

葛庭燧^[142]用扭摆法测量了退火纯铝(99.991%Al)多晶的内耗在 285℃附近出现一个很高的内耗峰, 用单晶作测量则无此峰(图 23.58). 由此肯定该峰是晶粒间界引起的, 改变频率进行测

量,求得激活能为 34kcal/mol ,与铝的体扩散激活能相等,这是一种受扩散控制的弛豫峰。

图 23.59 示出弹性模量随温度的变化状况,与单晶试样相比,多晶试样的模量在晶界内耗峰出现的温度范围内有显著的下降,这是滞弹性行为所预期的。

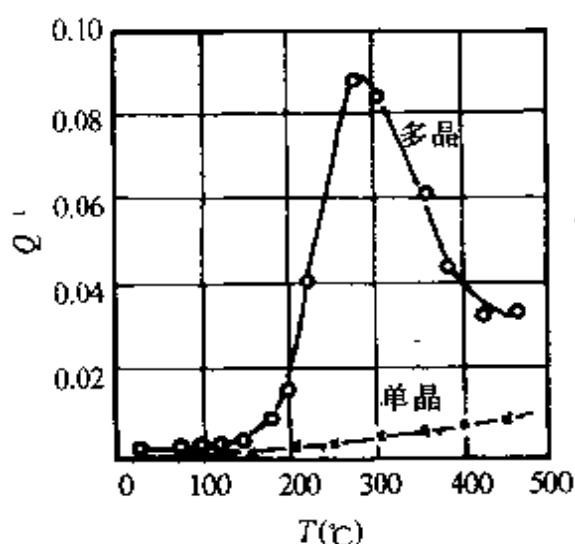


图 23.58 铝多晶及单晶中内耗随温度的变化(频率为 0.8Hz)^[142]。

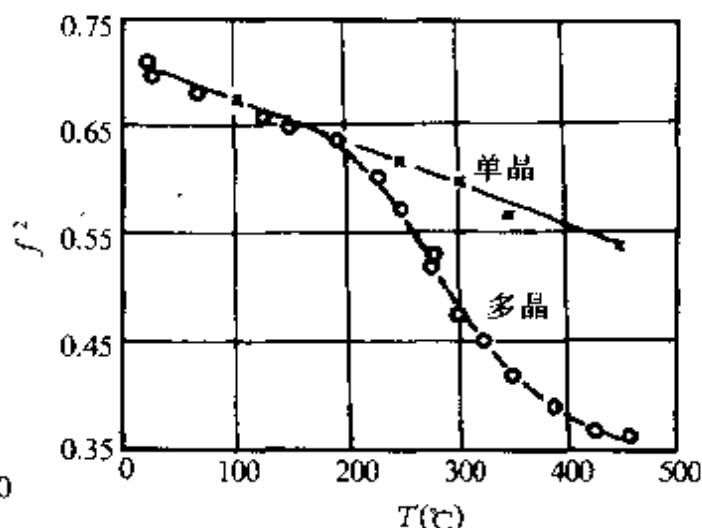


图 23.59 铝多晶及单晶的弹性模量随温度的变化^[142]。

此外,还测量了多晶试样在恒定应力下的扭转蠕变,蠕变在应力撤除后可完全回复.在不同温度下研究了恒定应变下的应力弛豫,测出过程的激活能与从微蠕变测量求得的完全符合,而且数值也是 34kcal/mol (1.5eV),与内耗方法求得的激活能相同。

曾讷^[1]利用玻尔兹曼叠加原理,以及标准线性固体方程(13.13)导出了恒定应变下的应力弛豫和动态模量、内耗及恒定应力下的蠕变等四个效应间的相互关系.利用这些关系,葛庭燧从他的动力学模量、内耗及微蠕变的观测值分别计算了在 200°C 下不同时间后的应力弛豫值.从每类观测值中算得的结果与实验测得的应力弛豫值都符合得很好(见图 23.60),这一结果是曾讷提出的滞弹性内耗理论^[1]的重要实验基础。

以上结果说明晶界具有粘滞性.葛庭燧还对铝的晶界粘滞系

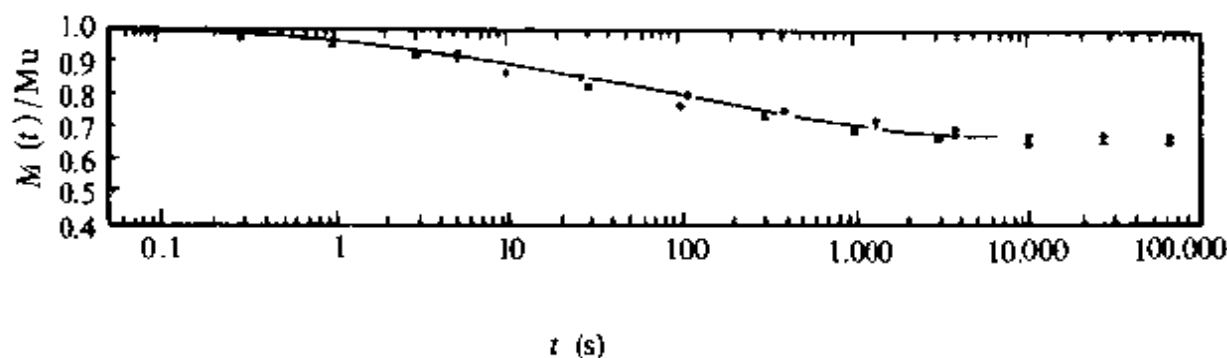


图 23.60 纯铝晶界弛豫在 200℃ 的应力弛豫曲线。
—: 应力弛豫测量; ·: 动态模量测量; ×: 内耗测量; ▲: 蠕变测量。

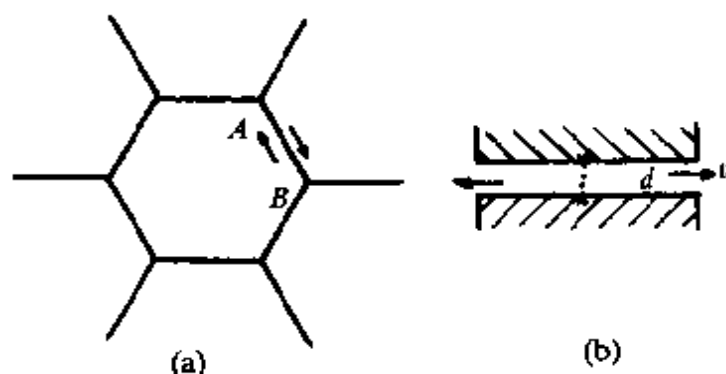


图 23.61 (a) 等轴晶粒; (b) 沿晶界的粘滞滑动。

数 η 进行了估计。设晶粒直径为 D (图 23.61), A 和 B 为晶角, 晶界两侧在弛豫时间 τ 期间的相对滑移量为 Δx , 滑移速率为 v

$$v = \Delta x / \tau.$$

由于晶界滑移造成晶粒内的平均应变量为

$$\varepsilon = \Delta x / \frac{1}{2} D = \sigma / G(T), \quad (23.99)$$

从而

$$v = \sigma \cdot D / 2G(T)\tau.$$

设晶界层厚为 d , 粘滞系数应为

$$\eta = \sigma / (v/d) = 2G(T)\tau d / D. \quad (23.100)$$

设 $d \simeq 4A$, $D = 0.3 \text{ mm}$, τ 可从内耗实验求出, 代入上式可得

$$\eta = 1.20 \times 10^{-20} G_e \exp(17,250/T), \quad (23.101)$$

G_0 是未弛豫切变模量. 将上式外推到熔点 (659.7°C) 的 η 值是 $0.18P^*$; 外推到 670°C 的 η 值是 $0.15P$, 这与熔态铝在 670°C 的实测粘滞系数^[143] $0.065P$ 相近.

实验上还发现, 当晶粒大小不超过试样的直径时, 晶界内耗峰的峰高与晶粒大小无关. 这是容易理解的, 因为内耗是正比于晶界滑动引起的非弹性应变, 由式 (23.99), $\epsilon = \frac{\Delta x}{\frac{1}{2}D}$, 而 Δx 是晶界滑移

量, 应当正比于晶粒尺寸 D , 所以内耗峰高与晶粒大小无关. 但内耗峰的位置因晶粒大小的增加而向高温移动. 这符合弛豫时间随 D 增加的预期结果.

这种晶界峰在许多不同结构的纯金属中均观察到, 如 $\text{Cu}(\text{fcc})$, $\text{Fe}(\text{bcc})$, $\text{Mg}(\text{hcp})$ 等, 是一个普遍存在的峰 (图 23.62). 峰温均接近再结晶温度, 但激活能有的等于、有的低于自扩散激活能, 可能是对晶界上的杂质很敏感.

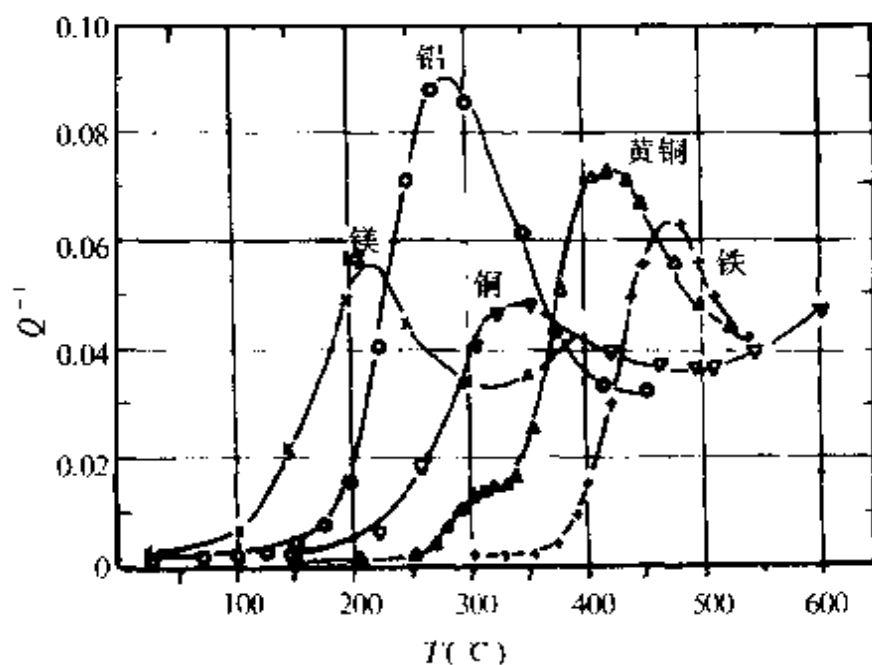


图 23.62 几种金属中的晶界内耗峰^[143].

* P (泊) 为非许用单位, $1P = 10^{-1}\text{Pa} \cdot \text{s}$.

杂质一般使晶界峰的高度降低,有时还可在其附近出现另一个“合金晶界峰”,皮尔森(Pearson, S.)和罗瑟汉(Rotherhan, L.)首先在替代式铜合金及银合金中^[144,145]发现此峰,以后我们在实验中还观察到间隙式合金如钼中含氧、氮或碳^[146],铁中含碳或氮^[147],都可以出现合金晶界峰.此峰与纯峰有相互消长的关系.

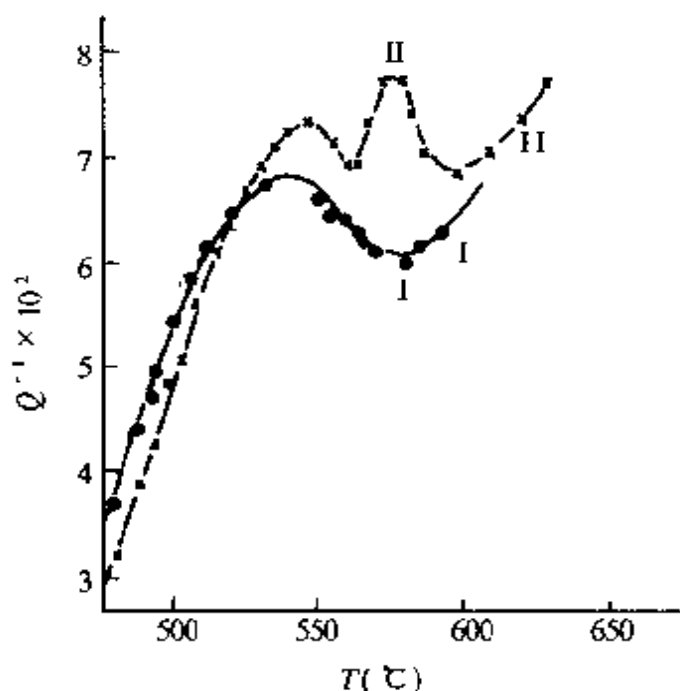


图 23.63 α 铁中纯晶界峰及碳的合金晶界峰,频率为 0.63Hz.

关于晶界内耗峰的机制,葛庭燧提出了滑动模型,认为晶界上存在许多无序群,在应力作用下,这些无序群中的原子相对滑过,因三晶粒交界处的锁住效应而滑动逐渐变慢,于是造成弛豫应变;而利克(Leak, G. M.)则提出了晶界移动的模型^[148],不论哪种模型都包含了晶界上原子扩散所控制的弛豫过程,这可以说明纯晶界峰的激活能与

沿晶界自扩散激活能相符合的实验规律.至于合金晶界峰的出现,尚无明确的解释,可以推测^[146,147],在晶界上,由于合金原子的存在(以固溶态或沉淀相的形式存在),使其邻近原子的扩散受到合金原子的影响使激活能改变,故出现另一峰;如晶界上尚未被合金原子“布满”,或者合金原子分布不均匀,有的晶界上很少,则原有纯晶界峰仍可同时出现.图 23.63 示出 α 铁中的晶界峰及碳的合金晶界峰^[147],曲线 I 是纯铁多晶样品在氢气中去碳氮后(含碳量小于 0.0001%)测量的,只出现一个纯晶界峰;曲线 II 是纯铁多晶样品在渗碳后(含碳量近似 0.00051%)测量的,在纯晶界峰的高温侧出现碳的合金晶界峰(在特大晶粒样品中该二峰都不出现).

内耗峰的高度应扣除高温背景内耗来衡量,因此渗碳后纯晶界峰的高度是下降的.用变频方法测得纯峰激活能为 $49 \pm 3 \text{ kcal/mol}$; 碳峰激活能为 $85 \pm 4 \text{ kcal/mol}$.

晶界弛豫内耗峰的发现,是晶界具有粘滞性质的有力的实验证据.此外,对晶界激活能的探讨有助于晶界强度的了解,特别是对于合金元素的作用方面.例如铝^[146]中含少量氧、氮或碳等间隙合金元素时,引起的合金晶界峰的峰温和激活能都比纯晶界峰的小,而且激活能大小的次序与引起脆化的程度有一定联系,激活能愈小者愈脆,可能是因为激活能愈小则晶界结合力或表面能愈低,也即晶间强度愈低,致使裂缝在晶界容易生核造成脆断.又如,铁中有少量碳存在时就不脆,而碳合金晶界峰的激活能(85 kcal/mol)几乎比纯铁晶界峰的激活能(49 kcal/mol)大了一倍^[147,148].再如铜中含铋时很脆,它的合金晶界峰在 290°C (1 kHz),比纯铜晶界峰的峰温 500°C 要低很多^[143].按常规可以推测,激活能也应是低得很多.这些实验结果都说明晶界内耗峰的研究对晶界脆化机制的了解有重要意义.

1976年冈迪(Gondi)等^[149]对单晶铝(99.6%)在轻度冷加工后测出一个峰,峰温与上述晶界峰相近.因此认为原来的晶界峰不是来源于晶界而是位错引起的,并把该峰称为葛峰.差不多同时,瓦加德(Woigard)^[150]也在单晶铝(99.99%)中测到一个葛峰,但后者的试样也有少量冷加工.葛等认为他们所用试样不是真正单晶,在轻度冷加工后高温退火可能发生再结晶.为此葛等用同样纯度(99.999%)而未经冷加工的单晶与多晶试样进行了仔细的测量.结果是只有多晶试样有峰,而真正的单晶试样无峰.由此澄清了这一争论^[143].

§ 23.11 竹节晶界内耗峰

为了进一步澄清上述争论,葛庭燧等在大晶粒铝中确实观测到两个新峰(265°C 和 365°C),在葛峰附近,并且对它们的机制作了研究^[143].