

铁磷合金中的 Snoek-Kê-Köster 峰

戴景文 赵增祺

(冶金工业部包头冶金研究所)

贺礼端 耿殿奇

(东北工学院物理系)

1984 年 12 月 3 日收到

提 要

用真空葛氏摆,研究了 Fe-C + N-P 合金系冷加工试样内耗.发现置换式固溶元素磷,强烈减低铁的 S-K-K 内耗 (Q^{-1}),降低内耗峰温度 (T_p) 和明显减小其弛豫激活能 (H).在铁中磷的固溶限度以下,内耗峰高度 (Q_p^{-1}) 随合金中磷浓度的三分之二次方 (即位错线上磷浓度平方) $C_p^{2/3}$ 增加而线性减低.实验结果符合 Schoeck 理论.本文还讨论了内耗机制,认为它是非螺(包括刃)位错段拖曳 Cottrell 气团间隙溶质原子移动产生的.位错段运动以弯曲的方式进行.

一、引 言

已经知道, bcc 材料中的 Snoek-Kê-Köster (以下简称 S-K-K) 峰,是位错和间隙溶质气团运动引起的^[1].然而,从葛庭燧^[2]、Schoeck^[3] 和 Seeger^[4] 最近的评论可以看出:有关内耗机制的一些问题,例如引起内耗的究竟是 Cottrell 气团^[5]、还是 Snoek 气团^[6],位错运动是借助于位错段弯曲^[7]、还是通过在螺位错上形成弯结对及其运动^[8] 等等,目前尚未澄清.

S-K-K 内耗的激活能受处理过程^[9]、材料组分^[10]等因素影响,以至不同工作测得的、同一种材料的激活能值差别很大^[11,12].文献[13]表明,对于经过同样量预变形的 Fe-C-N 合金,其 S-K-K 内耗弛豫强度,随变形温度(从 -70°C 到 200°C) 升高,增大了约 7 倍之多.文献[3]还提到,“在出现内耗峰的温度区里,变形 bcc 金属中的螺位错不是主要的”.这些情况,用着眼于弛豫激活能严格分析的,在螺位错上形成弯结对的观点^[4,8]去解释,将是困难的.

虽然 Schoeck^[7] 没有明确位错和气团类型,但他的理论处理结果,得到多数研究者^[9,11,14,15]支持.按 Schoeck 结果,弛豫强度 Δ 和弛豫时间 τ , 均和可动位错段长度 L_0 有密切关系

$$\Delta = \beta \Delta L_0^2 \quad (1)$$

$$\tau = \alpha T C_0 L_0^2 \exp \frac{H}{KT}. \quad (2)$$

式中 α , β 为常数, A 为位错密度, C_0 为间隙溶质浓度, K, T, H 等符号有其通常含义. 文献[7]指出, 沉淀和溶质原子团 (cluster) 可以钉扎位错. 然而, 沉淀和溶质原子团的形成需要一定条件, 其尺寸和间距, 受处理过程、材料成分、实验条件等多种因素影响, 深入研究沉淀和原子团对内耗的影响比较困难. 文献[9]曾讨论了间隙杂质 C, N, 对变形铁中氢冷加工内耗的影响; 但由于 C, N 在 α -Fe 里溶解度太低, 未能深入分析. 文献[10]指出: Ni, Co, Si, Mo, V 等元素, 减小 C 在位错下和在碳化物里的能量差值, 使 Y-10A 钢的“200℃ 峰”高度降低, 但作者们未获更多信息. 这显然是和所研究材料的强度高、组织较复杂等条件有关. 磷在 α -Fe 中有很强的固溶强化效应, 这表明磷原子对铁中位错有很强的作用. 特别是它作为引起晶格球对称畸变的置换固溶元素, 其铁中固溶原子只对非螺(刃)位错有弹性交互作用, 而对纯螺位错无此作用. 因此, 研究磷对 Fe 中 S-K-K 峰的影响, 不仅可能获得磷使内耗发生变化的某些有意义的数据, 还将能了解引起内耗的晶体缺陷类型及弛豫机理. 本工作选择 Fe-C + N-P 合金系进行了研究.

二、实验过程

试验合金原料为分析纯赤磷粉和纯度为 99.98% 的基准纯铁粉. 在氩气保护下, 合金由非自耗电弧炉熔炼, 并浇铸成 $\phi 13 \times 65\text{mm}$ 的圆棒, 化学成分示于表 1. 合金铸棒经过 1270℃, 5h 真空均匀化热处理. 处理时, 真空度为 $3 \times 10^{-5}\text{Torr}$. 然后锻造、拔丝. 合金中氮含量的变化(见表 1), 是制备合金过程中自然产生的. 测量内耗前, 将 $\phi 0.92\text{mm}$ 的试验合金丝挂入内耗装置, 先进行 720℃, 20min 真空退火, 然后, 在室温下拔成 $\phi 0.79\text{mm}$ 的内耗丝试样. 所有试样的预变形量均为 26%. 内耗测量是在国产 NHI-12 型真空葛氏摆中进行的. 测量分辨率为 10^{-4} , 频率范围为 0.30—1.27Hz. 测量时, 体系真空度高于 $2 \times 10^{-5}\text{Torr}$.

表 1 试验合金的化学成分 (wt.ppm)

合金编号	C	N	P	
A-0	17	120	~70	余 Fe
A-1	17	85	210	余 Fe
A-2	17	63	330	余 Fe
A-3	17	45	640	余 Fe
A-4	17	18	2400	余 Fe

三、实验结果

内耗从室温开始测量, 升温测至 340—400℃, 然后立即降温测量到 90—110℃. 图 1 示出了 A-0 和 A-1 合金的升、降温内耗-温度曲线. 和文献一样, 升温内耗峰温度 (T_p) 高于降温峰温度. 在本实验条件下, 合金内耗的升温峰温度比降温峰温度高 15—17℃. 实验表明, 随研究合金磷浓度 C_P 增加和 C, N 浓度 C_{N+C} 减小, 内耗减小, 并向低

温移动。图2为不同成分试验合金的内耗-温度曲线,由 $Q^{-1}-T$ 曲线可以看出,随着 C_P 由 70wt. ppm 增加到 2400wt. ppm 和 C_{N+C} 由 137wt. ppm 减小到 35wt. ppm, 内耗极大值 $Q_{\max}^{-1}$ 减小了 9×10^{-3} , 峰温度 T_p 降低了 65°C 。而文献[13]中,在相同 $(C+N)$ 浓度变化的条件下,纯 Fe-(C+N) 合金的 $Q_{\max}^{-1}$ 和 T_p 仅分别变化 2×10^{-3} 和 15°C , 相应只是本研究合金 $\Delta Q_{\max}^{-1}$ 和 ΔT_p 的 $1/4.5$ 及 $1/5$, 并且, Fe- $<1\text{ppm}$ (C+N) 合金的 $Q_{\max}^{-1}$ 仍明显 $>3 \times 10^{-3}$, 几乎为含 35ppm(C+N) 的本研究 A-4 合金 S-K-K 峰值的两倍等等。这些说明,本研究合金中磷浓度 C_P 变化,对内耗的影响是主要的。为此,进一步给出内耗峰高度 Q_h^{-1} (由 $Q^{-1}-T$ 曲线扣去背景得到)和 C_P 的关系(见图3)。由图3看出,当 C_P 在 70—640ppm (即 $C_P^{2/3} \times 10^3$ 在约 1.4—5.4) 范围时, Q_h^{-1} 与 $C_P^{2/3}$ 呈线性关系。

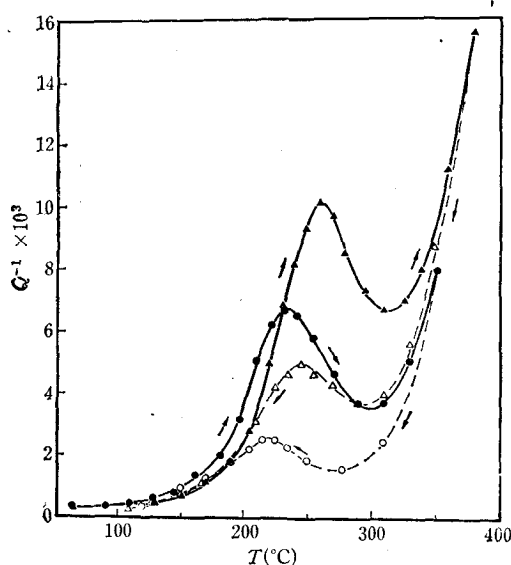


图1 内耗-温度曲线 $\triangle$ 为 A-0 合金; $\circ$ 为 A-1 合金

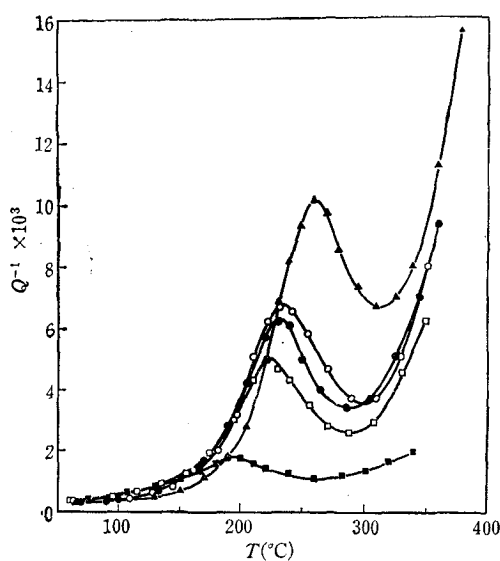


图2 试验合金的 S-K-K 峰

$\triangle$ 为 A-0 合金; $\circ$ 为 A-1 合金; $\bullet$ 为 A-2 合金;
 $\square$ 为 A-3 合金; $\blacksquare$ 为 A-4 合金

表2 弛豫激活能 H , 间隙原子扩散激活能 H_d 及间隙溶质与位错结合能 H_b 数据

合金编号	H (kcal/mol)	H_d (eV)	H_b (eV)
A-0	37.3 ± 0.4	0.91	0.71
A-1	32.5 ± 0.3	0.91	0.50
A-2	31.5 ± 0.3	0.91	0.46
A-3	29.3 ± 0.4	0.91	0.40
A-4	28.1 ± 0.2	0.91	0.31

本研究利用 $\omega\tau = 1$ 关系,由实验给出 τ 值,并做出 τ 和 T 的 Arrhenius 图。由图4求出的弛豫激活能 H 值,列在表2内。由表2可以看出,所测内耗的 H 值随合金成分变化而改变;当 C_P 由 70ppm 增加到 2400ppm 时, H 值由 37.3kcal/mol 减小到 28.1kcal/mol, 激

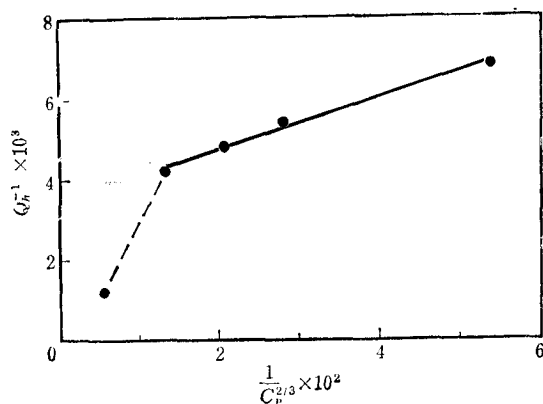


图3 S-K-K 峰高度和磷浓度的关系

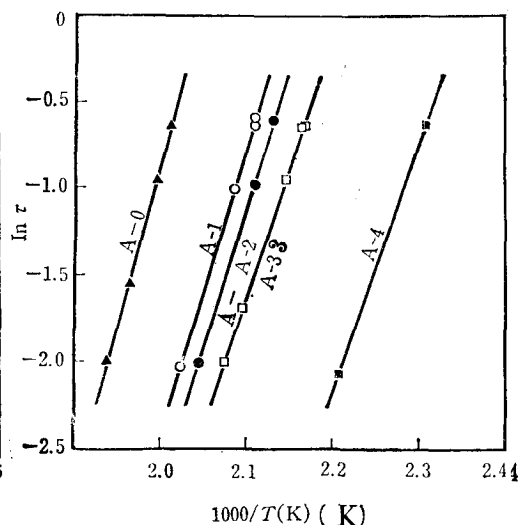


图4 弛豫时间和峰温度的 Arrhenius 图

活能值变化量 (ΔH) 超过 9kcal/mol (即 0.4eV).

四、讨 论

虽然磷浓度对内耗有强烈影响,但磷的作用是减小内耗和减小弛豫激活能,而不是增加内耗. 这说明研究合金中的内耗峰不是磷引起的. 试验条件下的 Fe-C + N-P 合金具有 bcc, 且既含间隙溶质又经过塑性变形, 其内耗 T_p 在 195—260°C 之间 ($f \sim 1.2$ Hz), H 值在 37.5—28.1kcal/mol 范围及内耗随间隙溶质浓度增加而增大等特征, 和纯 Fe-N 系的 S-K-K 内耗^[11,13,16]完全相符. 事实上, A-0 (还可包括 A-1, A-2) 合金成分, 和以往用于研究冷加工内耗的 Fe-N(C) 系材料基本相同. 因此, 此处测出的 Fe-C + N-P 合金的内耗峰是 S-K-K 峰, 即位错拖曳间隙溶质原子气团运动产生的内耗.

磷强烈减低内耗峰高度. 在图 3 情形, 当 $C_P^{-2/3}$ 为 $5.4 \times 10^{-2} - 1.4 \times 10^{-2}$ (即 C_P 为 $\sim 70 - 640$ ppm) 时, Q_h^{-1} 和 C_P 之间关系可表示为

$$Q_h^{-1} = \beta' C_P^{-2/3} + r. \quad (3)$$

式中 β' 为比例常数, r 为截距. 而 $C_P^{-2/3}$ 可写成 $(C_P^{1/3})^{-2}$, 即为合金中磷线浓度 $C_P^{1/3}$ 平方的倒数. 根据相图资料^[17] 和本研究条件可以指出, 在 $C_P \leq 640$ ppm 的 A-0 至 A-3 合金里, 磷处于固溶状态, 并且不会发生磷向位错偏过程. 所以, $C_P^{1/3}$ 亦表示试样中位错线上的磷原子浓度. 鉴于磷在铁中的扩散激活能较高, 为 52—56kcal/mol^[18], 可以认为, 在测量内耗过程中磷原子是不动的, 是位错线上的强钉扎质点. 因此, 对内耗有贡献的位错段长度 L_{n0} , 将可由磷原子浓度来表示

$$L_{n0} = (\alpha' C_P^{1/3})^{-1}. \quad (4)$$

式中 α' 为磷原子对位错的钉扎率. 鉴于所有试样的预变形量均相同, 如果进一步考虑合金中 C_{N+C} 减小引起的冷加工试样内位错密度的减小和 C_P 增加而引起位错密度增大

的综合结果,使合金的位错密度 Δ 保持不变,则将有

$$Q_h^{-1} = \beta'' \Delta L_{n0}^2 + r. \quad (5)$$

式中 $\beta'' = \beta'(\alpha')^2/\Delta$ 为常数. 这和 Schoeck 理论给出的(1)式是一致的.(5)式表明,研究合金的 S-K-K 峰高度,像 Schoeck 理论预见的那样,随可动位错段长度的平方增加而线性增加.

这里有必要指出的是,磷作为具有 bcc 结构的 α -Fe 中的置换式固溶元素,固溶在铁中的磷原子只对非螺(刃)位错发生弹性交互作用,因而钉扎非螺(刃)位错,但对纯螺位错则不存在这些作用. 因此,用(4)式表示的 L_{n0} 仅表示可动的非螺(刃)位错段长度,这说明对 S-K-K 内耗有贡献的位错是非螺(刃)位错.

内耗峰温度随成分变化产生明显改变,这表明弛豫时间因试验合金成分变化引起了明显的改变. 可解释如下. 本文中的 C_{N+C} 即文献[7]中的 C_0 , 若进一步用 L_{n0} 取代(2)式中的 L_0 , 并将(4)式代入(2)式内,将得到如下弛豫时间表示式:

$$\tau = \alpha'' T C_{N+C} C_P^{-2/3} \exp(H/KT). \quad (6)$$

式中 $\alpha'' = \alpha/(\alpha')^2$ 是常数.(6)式中前指系数里的 T , 对 τ 的影响远比指数中的 T 小, 为了讨论方便, 此处予以忽略. 这样, 由(6)式很容易看出: 由于从 A-0 到 A-4 合金 C_{N+C} 不断减小, $C_P^{-2/3}$ 因 C_P 不断增加也单一减小, 要保持峰温处 τ 相同(测各合金内耗时所用 ω 大致相同, 而且 $Q_{\max}$ 处的 $\omega\tau = 1$), 只能是指数项 $\exp(H/KT)$ 值不断增大. 而从 A-0 至 A-4 合金, H 值也不断减小(见表 2). 指数项的增大, 就只能是 T 不断减小, 即出现本研究中的 T_p 随 C_P 增加而降低的情形. 此外(6)式还表明, 参量 $\ln(\tau C_P^{2/3}/T C_{N+C})$ 和 H/KT 之间, 应具线性关系. 代进研究合金相应的 C_{N+C} , $C_P^{2/3}$, T_p , H 和 τ (即 $1/2\pi f$) 的实验数据看出: 对于 A-0 至 A-3 合金, 这种线性关系确实存在.

与 A-0 至 A-3 合金的 Q_h^{-1} 与 $C_P^{-2/3}$ 之间和 $\ln(\tau C_P^{2/3}/T C_{N+C})$ 与 H/KT 之间存在线性关系相比, A-4 合金的结果则是例外(见图 3 及上节). 对此可以给予如下解释. A-4 合金含磷为 2400ppm, 已超出了 200—300℃ 时磷在铁中的固溶度^[17]. 戢景文用 SEM 和 EDS 研究 Fe-P 合金断口结果表明: 在 1175℃ 退火后, 又经 700℃, 3h 保温, 水淬的 Fe-0.1wt%P- < 0.015wt%C 合金试样断口上, 存在为数甚多的球状磷化物沉淀(见图 5). 这些说明, 大部与磷未固溶在 A-4 合金基体里. 因此, A-4 合金不存在 $L_{n0} = (\alpha' C_P^{1/3})^{-1}$ 关系, 当然也不会满足(5)式和(6)式.



图 5 Fe-0.1P-0.015C 合金断口的 SEM 像 $\times 700$

按 Schoeck 观点, S-K-K 弛豫激活能 H 为间隙原子扩散激活能 H_d 及间隙原子和位错之间结合能 H_b 之和, 即 $H = H_d + H_b$. 对于 C, N 共为间隙溶质的本研究材料, 取 H_d 为 21kcal/mol (即 0.91eV), 并假定 H_d 不随成分变化. 由 H 值减去 H_d 值, 便求出各合金的 H_b 值, 分别为 0.71, 0.50, 0.46, 0.40 和 0.31eV. 这些和文献[10]十分一致. 这样, H 随合金成分的变化就归结为 H_b 随成分变化. 本研究中的 H_b 随 C_P 增加而不断减小的事实, 可以解释为: 位错线上的磷原子, 降低了位错应力场能量, 使位错和 C, N 原子的交互作用能(即结合能 H_b) 减小, 随 C_P 增加位错线上的磷原子数增多, 位错应力场能量降低越多, H_b 就越小. 此外, A-4 合金含磷化物, 第二相轻子及其与基体间界面等, 也将影响 C, N 原子分布, 即也将影响 H_b , 以及磷还可减小 C, N 在 α -Fe 中的 H_d 等等. 联系文献[9, 10], 这里可以指出: bcc 材料的 S-K-K 内耗弛豫激活能, 因其组分(包括成分和相)及处理过程等因素影响而变化. 铁的 S-K-K 弛豫激活能的差值, 可达 0.4, 0.5eV 或更大, 明显超过位错弯结的移动能及形成能.

本研究激活能是利用 $\omega\tau = 1$ 关系和通过 Arrhenius 图求出的, 这相应于 Schoeck 理论中, $Z = 1$, $\rho(Z) = \delta(1 - Z)$ 的情形^[3]. 以上讨论说明, 研究合金的 S-K-K 内耗符合 Schoeck 理论, 对内耗有贡献的位错是非螺(刃)位错.

继葛庭燧和他的同事们的工作^[5]之后, 不少研究者^[11, 14, 19]都将 S-K-K 内耗归因于位错拖曳 Cottrell 气团运动. 应变时效研究^[20]表明, 钢铁材料有两种明显区分的位错-间隙溶质交互作用强化. 对于 Fe-N 系材料, 其 Snoek 气团强化出现在室温附近. Evans 等人^[21]发现, 在 252K 温度只需 90s, 冷变形 Fe-N 合金中的 Snoek 有序化过程就得以完成. 这些说明, 室温下在通常的冷加工钢铁材料里, 间隙溶质已处于完全的 Snoek 有序状态. 计算得出, 螺位错和刃位错的 Snoek 拖曳力随温度变化有一极大值. 当应变速度 $\dot{\epsilon}$ 为 $10^{-5}s^{-1}$ (相当于用扭摆测内耗的 $\dot{\epsilon}$) 时, Snoek 拖曳力峰值出现在 40—50°C 范围^[12]. 这些表明文献[2]指出的、在略高于铁中碳 Snoek 峰温度出现的、大大增高和展宽的 “enhanced Snoek peak”, 是螺型和非螺型(刃)位错拖曳 Snoek 气团运动产生的. 当高于 Snoek 有序化温度时, 即发生 Snoek 有序向 Cottrell 气团转化过程^[20]. 因此, Snoek 有序不应和更高温度下出现的(例如 S-K-K)内耗有联系. 已经知道, 在出现 S-K-K 内耗的温度, 在含足够浓度间隙溶质的变形 bcc 材料里, Cottrell 气团已完全形成, 并出现 Cottrell 气团强化导致的动态应变化时效现象, 而且, 其锯齿形应力-应变曲线消失过程的激活能值, 和 S-K-K 弛豫过程激活能值十分相符^[12]. 根据这些事实和以往的研究^[14, 19]及本文结果可以得出: 葛庭燧等人^[2, 5]提出的位错拖曳 Cottrell 气团溶质原子移动产生 S-K-K 内耗的物理模型基本是正确的, 但位错运动不是借助于弯结对的形成及运动(只有当 $\epsilon < 10^{-7}$ 时这才是主要的), 而是像 Schoeck 描述的那样, 位错段弯曲运动.

五、结 论

1. 磷强烈减小铁的 S-K-K 内耗, 降低内耗峰温度和明显减小其弛豫激活能, 这些作用随磷浓度增加而增大. 在磷的固溶范围内, Fe-C + N-P 合金的内耗峰高度随磷浓度的三分之二次方(即位错线上磷浓度平方)增加而线性减小, 实验结果符合 Schoeck 理论.

2. S-K-K 内耗是非螺(刃)位错拖曳 Cottrell 气团间隙溶质原子移动产生的。位错运动以位错段弯曲 (bowing) 方式进行。

参 考 文 献

- [1] J. P. Hirth, *Scripta Metall.*, **16**(1982), 221.
- [2] T. S. Kê (葛庭燧), *Scripta Metall.*, **16**(1982), 225.
- [3] G. Schoeck, *Scripta Metall.*, **16**(1982), 233.
- [4] A. Seeger, *Scripta Metall.*, **16**(1982), 241.
- [5] 葛庭燧、容保粹、王业宁, 物理学报, **11**(1955), 91.
- [6] W. Köster, L. Bangert and R. Hain, *Arch. Eisenhütewesen*, **25**(1954), 569.
- [7] G. Schoeck, *Acta Metall.*, **11**(1963), 617.
- [8] A. Seeger, *Phys. Stat. Sol.*, (a) **55** (1979), 457.
- [9] A. Zielinski, E. Lunarska and M. Smialowski, *Acta Metall.*, **25**(1977), 551.
- [10] В. Н. Грибнев, В. Т. Гаврилюк, Н. П. Кушнарева, В. Т. Прокапенко, *ФММ*, **42**(1976), 578.
- [11] D. P. Petarra and D. N. Bechers, *Acta Metall.*, **15** (1967), 791.
- [12] A. S. Keh, Y. Nakada and W. C. Leslie, *Dislocation Dynamics*, edited by A. R. Rosenfield et al., McGraw-Hill, (1968), p. 381.
- [13] H. Ino and T. Segeno, *Acta Metall.*, **15** (1967), 1197.
- [14] C. Oytama and D. Varchon, *Acta Metall.*, **27** (1979), 17.
- [15] P. Barrand and G. M. Leak, *Acta Metall.*, **12** (1964), 1147.
- [16] 冯端、王业宁、丘第荣, 金属物理(下册), 科学出版社, (1975), 600 页.
- [17] E. Horbbogen, *Trans. ASM*, **53** (1961), 569.
- [18] Р. Э. Брувер, Е. Э. Гликман, А. А. Красов, С. В. Трубин, О. С. Кригер, Н. А. Челышев *ФММ*, **42**(1976) 884.
- [19] F. Ferron, T. Pairsot and J. De Fouquet, *Scripta Metall.*, **7**(1973), 855.
- [20] W. S. Owen and M. J. Roberts, *Dislocation Dynamics*, edited by A. Rosenfield et al., McGraw-Hill, (1968), p. 357.
- [21] J. T. Evans and R. M. Douthwaite, *Acta Metall.*, **21**(1973), 49.

THE SNOEK-Kê-Köster PEAK IN Fe-P ALLOYS

JI JING-WEN ZHAO ZHENG-QI

(Baotou Research Institute of Metallurgy, Ministry of Metallurgical Industry)

HE LI-DUAN GENG DIAN-QI

(Department of Physics, Northeast Institute of Technology)

ABSTRACT

The S-K-K peak in Fe-P alloys has been studied by a vacuum Kê-pendulum. It is found that phosphorus of substitutional solid solute element strongly reduces the peak height (Q_k^{-1}), and obviously lowers the peak temperature (T_p) as well as evidently decreases the activation energy (H) of relaxation; the I-F peak height Q_k^{-1} reduces linearly with an increase in phosphorus concentration to two thirds power $C_p^{\frac{2}{3}}$ (namely the square of the phosphorus atom concentration on dislocation lines) when the concentration of phosphorus is below its solid solute limit in iron. The experimental results are consistent with Schoeck's theory. The mechanism of the I-F is also discussed and is attributed to the dragging by pinned non-screw (including edge) dislocation segments of a Cottrell atmosphere of interstitial solute atoms, by migration of the solute atoms and the dislocation segments moving by bowing.