

內耗的熱力學研究 (II)

代位合金在有序或無序態的內耗理論

程開甲 李正中

(南京大學物理系)

提要

本文是利用熱力學綫型內耗的理論來計算二元代位合金在各種有序狀態時的內耗。首先，求出了在一個均勻應力作用下，樣品中所產生的非平衡的有序無序的自由能。文中又介紹了原子對從優取向和短程有序的變化等兩種內耗的機構。在這兩種情況中，內耗都是正比於 $(1-S)$ 的一次幕或二次幕的，這裏 S 是長程有序程度。所以一定溫度下在完全有序的狀態時內耗不出現，而在完全無序狀態時內耗最大。理論的結果是和諾維克的 AgZn 合金無序內耗的數據，以及亞特曼的 β -黃銅有序內耗的數據完全符合的。並且還可以明瞭這些實驗所測得的內耗峯是由於原子對從優取向所產生的，不是由於短程有序變化的原因。

一、引論

在前文中^[1]，作者之一曾從一般的熱力學不可逆的綫型理論，應用玻耳茲曼疊加原理，整理出了一個有系統的普遍綫型內耗理論。將此一般理論用於史諾克峯的特例中，處理的結果比起普通的理論是更為精確。代位合金中的有序無序現象，反映出合金原子在點陣中排列的秩序性。由於應力的作用會改變合金中原子排列的秩序，具體地說就是由於合金不是一個連續的介質，故在應力作用時微觀區域內的應變是不均勻的，由此就會產生原子對的從優取向，或短程有序的變化，甚至於改變了長程有序。（必須指出，由於原子對從優取向也可以改變了短程有序程度，但是這種情況是和應力直接感生短程有序的變化不同的。）在外加往復應力的作用下，就造成了合金中原子、原子對或它們的集團在短程範圍內的往復微擴散。由於這種微擴散是需要時間的，所以由於微擴散所產生的應變就比應力來得遲緩，這種應變疊加在點陣的彈性應變上就造成總應變落後於應力的現象，因此就產生了內耗，這種內耗叫做有序無序的內耗。

*1955年 11 月 1 日收到

有序無序內耗的研究，最早是高爾斯基^[2]，他曾研究由於應力感生代位合金長程有序的變化所導致的一系列弛豫現象，並研究了有序的 AuCu 合金的彈性後效行為，但他並未直接作有序無序內耗的研究。此後，柯斯德^[3]曾研究過好幾種有序合金的內耗，他們僅觀測到內耗是隨溫度的上升而一直增加的，超過有序無序的居里點直到儀器無法測出為止。在這裏他們並沒有看到有內耗峯出現。1943 年甄納^[4]在無序的 α -銅中測得了一個內耗峯。諾維克^[6]在 1952 年亦測得無序的 AgZn 合金在 Zn 的各種濃度下的內耗。同年亞特曼^[7]用高頻振動的方法測得單晶 β -黃銅的有序內耗的內耗峯。在理論研究方面，最早有高爾斯基^[2]研究應力改變合金中的有序程度所致的彈性後效理論，甄納^[5]在研究 α -銅的內耗中提出溶質原子對從優取向產生內耗的概念，並且初步地計算了內耗的弛豫強度。後來他^[8]又着重地研究了原子擴散的內耗。在有序無序的內耗方面他也會有過一些定性的估計，但並未作詳細的計算。以往關於有序無序內耗方面的理論和實驗工作大體如此，所以這個問題是尚值得深入研究的。

本文的目的是用內耗的一般理論^[1]來研究二元代位合金中有序無序的內耗。在計算的步驟上，我們首先由統計熱力學入手，求代位合金中有序無序的非平衡的自由能，然後再作出往復應力作用下的有序無序的自由能，將此自由能用到綫型內耗的熱力學理論^[1]中去，就可以得到有序無序的內耗公式。文中計算了由於原子對從優取向以及由於短程有序的變化所產生的內耗，計算的結果表示，完全有序時，二元代位合金的有序無序內耗等於零。一般的，有序無序的內耗是和 $(1-S)$ 或 $(1-S)^2$ 成正比的， S 是長程有序程度。

在特殊的例子中，將計算的結果用於無序代位式 AgZn 合金 (Zn 少些) 的內耗，理論的計算結果與實驗數值是相符合的，並且說明了內耗是由於在短程有序不變下，應力感生 Zn 原子對的從優取向所產生的。另外，在短程有序一定時，用應力感生原子對從優取向的理論來解釋亞特曼^[7]關於 β -黃銅有序內耗的實驗，結果可算是圓滿的。

本文是對於二元代位合金的原子對從優取向及短程有序內耗作了一般的研究，計算的結果是可以用來研究、分析、與解釋新的有序無序的內耗曲綫，並且還指出內耗是和合金的長程有序程度密切相關的。因此將來可以有希望從內耗的實驗來研究合金的有序無序，例如從高溫淬火下來的樣品，開始是無序的，逐漸地它會向有序過渡。這一過渡是一種相變的過程。研究這一變化過程中的內耗，可能使我們了解一些關於從無序過渡到有序的相變過程的知識。另外，本文所採用的計算步驟是可以推廣研究由其他原因所產生的有序無序的內耗，例如空穴擴散，長程有序變化，成核成長等原因的內耗。這些工作有待更深入一步的研究。

因為現有的有序內耗實驗僅只有 A, B 型，所以本文僅限於討論 A, B 型有序的內耗，對於一般的如 AuCu_3 型等內耗我們也計算了，結果不在本文中發表。

二. 線型內耗的熱力學理論

根據線型內耗的熱力學理論可知^[1]，若內耗由兩個因素 x_1, x_2 所控制，而且對於熱力學量 x_1 的共軛“力”的弛豫時間比起 x_2 的“力”的弛豫時間短得很多，以致可以使前者為零，而又若 x_2 的變化是不受“力”所控制的，則由 x_1, x_2 所控制的線型內耗為：

$$Q^{-1} = \frac{\lambda_{12} \lambda_{21}}{\lambda_{11} \lambda_{22}} \cdot \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \cdot \frac{1}{1 - \frac{\lambda_{12} \lambda_{21}}{\lambda_{11} \lambda_{22}} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}}, \quad (2.1)$$

其中 ω 是振動頻率， τ 是弛豫時間， $\frac{\lambda_{12} \lambda_{21}}{\lambda_{11} \lambda_{22}}$ 叫做內耗的弛豫強度，而且

$$\left. \begin{aligned} \lambda_{11} &= -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_1^2} \right)_{\text{準靜態}}, \\ \lambda_{12} = \lambda_{21} &= -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_1 \partial x_2} \right)_{\text{準靜態}}, \\ \lambda_{22} &= -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x_2^2} \right)_{\text{準靜態}}; \end{aligned} \right\}, \quad (2.2)$$

其中 F 為自由能。一般地 Q^{-1} 比較小，約 10^{-2} 左右。除了在高溫、當晶粒間界的內耗峯出現以後的溫度以外， $Q^{-1} < 0.1$ 的，包括在有序無序的轉變點以下的情形¹⁾。若 $Q^{-1} \ll 1$ ，則可以由數學推導證明 (2.1) 可以寫為

$$Q^{-1} = \frac{\lambda_{12} \lambda_{21}}{\lambda_{11} \lambda_{22}} \cdot \frac{\tau \omega}{1 + (\omega \tau)^2}, \quad (2.3)$$

以後我們暫時將 (2.1) 式近似地寫成上式。

二元代位合金有序無序內耗的機構甚多，其中較主要的有兩種，今分別介紹如下：

1. 應力感生原子對從優取向的內耗

我們認為，甄納^[5] 關於 α -黃銅中溶質原子對從優取向的內耗是二元代位合金中的一種普遍的內耗機構。在代位合金中，常常溶質原子與溶劑原子有不同的大小，因此在點陣中若將某一結點上的溶劑原子（或溶質），換為溶質原子（或溶劑），就會造成點陣的彈性畸變。由於代位合金一般是立方對稱的，所以單個溶質原子（或溶劑）所生的畸變也是立方對稱的。但是當兩個溶質原子（或溶劑）相接近時，點陣中的畸變就

1) 王業寧在測定 AuCu_3 中有序無序的內耗已證實了這點（未發表）。

不再是立方對稱的了，沿着原子對中原子間連接線方向的畸變比別的方向上的畸變是更為顯著的。在沒有外應力作用時，原子對的分佈是各向同性的¹⁾。當一外加應力作用在晶體上時，原子對的分佈就不再是各向同性的了。如果是一個張應力作用時，則合金中原子半徑較小的一種原子的原子對（溶質原子對，或溶劑原子對）將轉向使原子對中原子間連接線方向與張力方向成最大角度（垂直方向）的方向，這種原子對的從優取向是藉擴散來完成的。

由上段所述可知，原子對從優取向的內耗是由應變和表徵合金中原子對按各方向分佈的參數所控制的。因此只要求出了自由能和應變以及表徵原子對按各方向分佈的參數的關係，代入公式（2.3）就可以算出內耗了。必須指出，原子對從優取向有時改變了而又有時不改變短程有序程度，故必須將這兩種情況分別討論。

2. 應力感生短程有序變化的內耗

二元代位合金中有序無序內耗的另一種主要的機構就是應力感生短程有序的變化所生的內耗。要求出這種內耗必須事先求出自由能和應變以及短程有序的關係，因為在這裏內耗是由應變和短程有序這兩個熱力學量所控制的。

三. 有序無序的自由能

首先我們考慮，在一定有序情況下二元合金的自由能。在沒有應力作用時，二元合金中原子對（ AA , AB , BB 對）的分佈是各向同性的，即各方向上的 AA （或 AB , BB ）原子對的個數都是相同的。在外應力作用時，原子對的分佈就不再是各向同性的了，沿着應力方向原子對數目與垂直於應力方向原子對的數目是不同的，因此由於應力的作用會改變合金中原子對的分佈情況。不單如此，它還同時改變了原子對中原子間的距離。因此，在應力作用下合金中結構能量和自由能就不同於沒有應力作用時的結構能量和自由能。

1. 無應力作用時的有序無序自由能

決定有序無序自由能的方法甚多，最早的是布拉格-威廉姆斯的零級近似^[9]，次之有貝特^[10]的一次近似和柯凱伍^[11]的近似，以及福勒和哥根漢姆^[12]二氏所介紹的“準化學處理方法”（quasi-chemical treatment）。我們現在將引用的就是這種“準化學”的處理方法。

二元代位合金 AB ，在最理想情形下 A 原子數和 B 原子數是相等的。這時完全有序狀態即意味着 A 、 B 原子相間而有次序的排列，如體心立方結構的銅鋅合金中完

1) 注意，此處所稱各向同性是指晶體的對稱變換羣的意義下講的。

全有序時 Zn 原子位於體心上, Cu 原子則位於晶胞的八個角上, 如圖 1 所示。我們定義此時 A 原子所佔據的位置為 a , B 原子所佔據的位置為 b 。設合金中有 N^l 個結點, 其中 $\frac{1}{2}N^l$ 個位於 a , 另 $\frac{1}{2}N^l$ 個則位於 b 。又設合金中 A 原子個數為 $x_A N^l$ 個, B 原子個數為 $x_B N^l$ 。一般可設 $x_A \leq \frac{1}{2}$, 而且 x_A 及 x_B 適合關係式

$$x_A + x_B = 1, \quad (3.1)$$

依照福、哥二氏^[13] 定義長程有序程度 S 為滿足下式：

$$R = \frac{1}{2} x_A N^l (1+S), \quad (3.2)$$

其中 R 為 A 原子在 a 上的個數, 而 $0 \leq S \leq 1$ 。在一定長程有序和短程有序時合金中原子對分佈情況依照福、哥的處理,^[14] 結果如表 1 所示：

表 1. 一定長程及短程有序時 AB 合金中原子對數的分佈

A 原子在 a 座位, 以及 B 原子在 b 座位的 AB 原子對個數	$z(R-X)$
A " " a " " " A " " b " " " AA " "	zX
B " " a " " " A " " b " " " BA " "	$z(Q-X)$
B " " a " " " B " " b " " " BB " "	$z(\frac{1}{2}N^l - R - Q + X)$

其中：

$$Q = \frac{1}{2} x_A N^l (1-S), \quad (3.3)$$

而 X 為一獨立的參數, 而 zX 表示 AA 對的對數, 它與合金的短程有序參數 σ 有如下的關係：

$$\sigma = 2z(R+Q-2X) / \frac{1}{2} z N^l - 1, \quad (3.4)$$

其中 $0 \leq \sigma \leq 1$ 。

設 $W(R, Q, X)$ 為一定 R, Q, X 之下合金中原子間的相互作用能。設 $-\frac{2}{z} \chi_{AA}$, $-\frac{2}{z} \chi_{BB}$, $-\frac{2}{z} \chi_{AB}$ 為最接近的兩個 A 或兩個 B 原子及一個 A 和一個 B 原子互相作用能量。因為 zX , $z(\frac{1}{2}N^l - R - Q + X)$, $z(R + Q - 2X)$ 為 AA , BB , AB 原子對的數目, 故

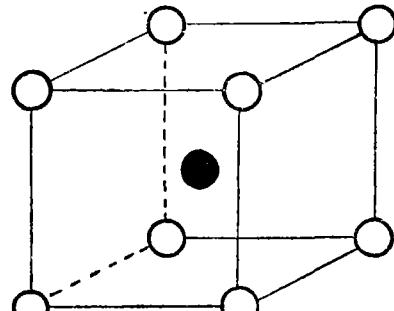


圖 1. β -黃銅的有序結構; ● 代表 Zn 原子, ○ 代表 Cu 原子

$$W(R, Q, X) = -2(R+Q)\chi_{AB} - 2\left(\frac{1}{2}N^l - R - Q\right)\chi_{BB} + 2Xw, \quad (3.5)$$

其中

$$w = 2\chi_{AB} - \chi_{AA} - \chi_{BB}. \quad (3.6)$$

依照統計力學，在一定 R, Q, X 之下的自由能為：

$$F(R, Q, X) = -kT \ln g(R, Q, X) + W(R, Q, X) \quad (3.7)$$

其中 k 為玻耳茲曼常數， T 是絕對溫度， $g(R, Q, X)$ 是在一定 R, Q, X 之下合金中原子分佈的狀態數。在“準化學處理”中認為 $\frac{1}{2}zN^l$ 個原子對為 $\frac{1}{2}zN^l$ 個獨立的實體。 $g(R, Q, X)$ 正比於 $\frac{1}{2}zN^l$ 個獨立的實體按表 1 所給的四種集合的組合方法數，依照福、哥二氏得^[15]

$$g(R, Q, X) = \left\{ \left[\frac{1}{2}N^l \right]! \left[\frac{1}{2}N^l \right]! / R! \left[\frac{1}{2}N^l - R \right]! Q! \left[\frac{1}{2}N^l - Q \right]! \right\} \times \\ \times \left\{ [z(R-X_0)]! [zX_0]! [z(Q-X_0)]! \left[z\left(\frac{1}{2}N^l - R - Q + X_0\right) \right]! / \right. \\ \left. [z(R-X)]! [zX]! [z(Q-X)]! \left[z\left(\frac{1}{2}N^l - R - Q + X\right) \right]! \right\}, \quad (3.8)$$

其中

$$X_0 = RQ / \frac{1}{2}N^l. \quad (3.9)$$

而 X 的平衡值 X_e 由 $\partial F(R, Q, X) / \partial X = 0$ 決定，其中 $F(R, Q, X)$ 由(3.7)式決定，故得到 X 的平衡值為：

$$X_e = x_A^2 N^l (1-S^2) / [\alpha' + \xi + 2x_A (1-\xi)], \quad (3.10)$$

其中 α' 及 ξ 定義為：

$$\alpha' = \sqrt{[\xi + 2x_A (1-\xi)]^2 - 4x_A^2 (1-S^2) (1-\xi)}, \quad (3.11)$$

$$\xi = \exp [2w / z kT]. \quad (3.12)$$

2. 往復應力作用時的有序無序自由能

考慮應力作用下的自由能時必須考慮原子對的非各向同性的分佈情況。在 AB 合金中，設 $f_{AA}(\mathbf{x}^\alpha)$ 和 $f_{BB}(\mathbf{x}^\alpha)$ 為沿晶體中的 α 方向 AA 對和 BB 對的個數，則 α 方向的原子對的分佈情況如表 2，而且

$$\sum_{\alpha=1}^z f_{AA}(\mathbf{x}^\alpha) = zX, \quad (3.13)$$

表 2. $f_{AA}(\mathbf{x}^\alpha) f_{BB}(\mathbf{x}^\alpha)$ 一定時 α 方向的原子對分佈情況

A 原子在 α 座位, 以及 B 原子在 B 座位上的 α 方向的 AB 原子對數							$R-f_{AA}(\mathbf{x}^\alpha)$
A „ „ a „ „ „ A „ „ b „ „ „ AA „ „							$f_{AA}(\mathbf{x}^\alpha)$
B „ „ a „ „ „ A „ „ b „ „ „ BA „ „							$\frac{1}{2}N^l-R-f_{BB}(\mathbf{x}^\alpha)$
B „ „ a „ „ „ B „ „ b „ „ „ BB „ „							$f_{BB}(\mathbf{x}^\alpha)$

$$\sum_{\alpha=1}^z f_{BB}(\mathbf{x}^\alpha) = z \left(\frac{1}{2} N^l - R - Q + X \right). \quad (3.14)$$

由於應力的作用, 使得 α 方向的原子對中原子間距離伸長了, 其伸長量可用彈性力學的基本原理推得, 其結果為:

$$\frac{1}{r} \sum_{i,j=1}^3 \epsilon_{ij} x_i^\alpha x_j^\alpha;$$

其中 ϵ_{ij} 為應變張量, x_i^α 和 x_j^α 為 α 方向的原子對中間的原子間連線矢量沿 i 和 j 軸 ($i, j = 1, 2, 3$) 的投影, r 為原子對中原子間連線的長度。

在有序的二元代位合金中, 即使在平衡狀態下最接近的原子對中兩原子間仍存在着作用力, 設 v_{AA} , v_{BB} , v_{AB} 分別為 AA , BB , AB 原子對中原子間作用力, 故在考慮由應力的作用所引起的合金中的能量的變化時, 就必須考慮 v_{AA} , v_{BB} , v_{AB} 所作的功。這樣我們可以將應力的作用所引起的合金能量的變化為:

$$\begin{aligned} \Delta W = \sum_{\alpha=1}^z & \left\{ v_{AA} f_{AA}(\mathbf{x}^\alpha) + v_{BB} f_{BB}(\mathbf{x}^\alpha) + v_{AB} \left[R - f_{AA}(\mathbf{x}^\alpha) + \frac{1}{2} N^l - R - f_{BB}(\mathbf{x}^\alpha) \right] \right\} \times \\ & \times \left(\frac{1}{r} \sum_{i,j=1}^3 \epsilon_{ij} x_i^\alpha x_j^\alpha \right) + \frac{1}{2} E \epsilon^2, \end{aligned} \quad (3.15)$$

其中 E 為楊氏係數。

總的狀態能應為 $W(R, Q, X)$ 加上 ΔW :

$$W(R, Q, X, f_{AA}(\mathbf{x}^\alpha) \dots, f_{BB}(\mathbf{x}^\alpha) \dots, \epsilon) = W(R, Q, X) = \Delta W, \quad (3.16)$$

其中 $W(R, Q, X)$ 由 (3.5) 式決定, ΔW 由 (3.15) 式表示。

在 R, Q, X 以及 $f_{AA}(\mathbf{x}^\alpha) \dots, f_{BB}(\mathbf{x}^\alpha) \dots$ 一定時, 狀態數 $g(R, Q, X, f^\alpha \dots)$, 依照準化學處理方法, 並參考表 2 來決定, 其結果為

$$\begin{aligned} g(R, Q, X, f_{AA}(\mathbf{x}^\alpha) \dots, f_{BB}(\mathbf{x}^\alpha) \dots) = g(R, Q, X) \cdot & \left\{ \left[\left(\frac{R}{2} \right)! \right]^{2z} \left[\left(\frac{1}{4} N^l - \frac{R}{2} \right)! \right]^{2z} \right\} / \\ & \left\{ \prod_{\alpha=1}^z [f_{AA}(\mathbf{x}^\alpha)! f_{BB}(\mathbf{x}^\alpha)! [R - f_{AA}(\mathbf{x}^\alpha)]! \left[\frac{1}{2} N^l - R - f_{BB}(\mathbf{x}^\alpha) \right]!] \right\}; \end{aligned} \quad (3.17)$$

其中 $g(R, Q, X)$ 由 (3.8) 式決定。

在 R, Q, X 以及 $f_{AA}(\mathbf{x}^a) \dots, f_{BB}(\mathbf{x}^a) \dots$ 為一定時的自由能為：

$$F(R, Q, X, f_{AA}(\mathbf{x}^a) \dots, f_{BB}(\mathbf{x}^a) \dots, \epsilon) = -kT \ln g(R, Q, X, f_{AA}(\mathbf{x}^a) \dots, f_{BB}(\mathbf{x}^a)) + \\ + W(R, Q, X, f_{AA}(\mathbf{x}^a) \dots, f_{BB}(\mathbf{x}^a) \dots, \epsilon). \quad (3.18)$$

R, Q, X 為一定值時，近似地認為 $f_{AA}(\mathbf{x}^a), f_{BB}(\mathbf{x}^a)$ 為各向同性的，並且用 $\frac{1}{r} \sum_{i,j=1}^3 \epsilon_{ij} x_i^a x_j^a$ 按各方向取的平均值：

$$\left[\frac{1}{r} \sum_{i,j=1}^3 \epsilon_{ij} x_i^a x_j^a \right]_{Av} = \frac{1}{3} r \epsilon, \quad (3.19)$$

來代替 $\frac{1}{r} \sum_{i,j=1}^3 \epsilon_{ij} x_i^a x_j^a$ ，則可以算出平衡態的自由能 (3.18)

$$F(R, Q, X, \epsilon) = -kT \ln g(R, Q, X) + 2X w - 2(R+Q) \chi_{AB} - 2\left(\frac{1}{2} N^l - R - Q\right) \chi_{BB} + \\ + \frac{1}{3} zr \epsilon \left[\left(\frac{1}{2} N^l - R - Q\right) v_{BB} + (R+Q) v_{AB} - X \eta \right] + \frac{1}{2} E \epsilon^2, \quad (3.20)$$

其中

$$\eta = 2v_{AB} - v_{AA} - v_{BB}.$$

關於二元合金原子對非各向同性分佈的問題，最近岩田孝夫^[16]曾研究過這樣的問題。可以指出有許多地方岩氏的理論是和我們上述的理論相似的，如岩氏的外力能量 $K_r = -k \sum_{i,j} P_{ij} \Gamma_{ij}$ ($k \Gamma_{ij}$ 為應變張量， P_{ij} 是應力張量) 相當於我們的 $\Delta W = \sum_{i,j} \sum_a \epsilon_{ij} x_i^a x_j^a \left\{ v_{AA} f_{AA}(\mathbf{x}^a) + v_{BB} f_{BB}(\mathbf{x}^a) + v_{AB} \left[\frac{1}{2} N^l - f_{AA}(\mathbf{x}^a) - f_{BB}(\mathbf{x}^a) \right] \right\}$ ，其中 $P_{ij} = \lambda \epsilon_{ij}$ ， λ 為一常數， k 相當於 λ_r 。岩氏的特性張量 Γ_{ij} 則相當於我們的 $\sum_a \left\{ v_{AA} f_{AA}(\mathbf{x}^a) + v_{BB} f_{BB}(\mathbf{x}^a) + v_{AB} \left[\frac{1}{2} N^l - f_{AA}(\mathbf{x}^a) - f_{BB}(\mathbf{x}^a) \right] \right\} \cdot \left(\frac{1}{r^2} x_i^a x_j^a \right)$ 。另外岩氏的 σ_k 即是我們的 $[R + Q - 2f_{AA}(\mathbf{x}^a) - 2f_{BB}(\mathbf{x}^a)]/N^l$ 。但是岩氏的理論僅僅研究了平衡狀態下或靜力學情況下原子對的非各向同性的分佈，而我們的目的是要從研究原子對非各向同性的分佈和自由能的關係出發來求出由於原子對從優取向所產生的內耗，即必須很明確的在自由能中將表示各方向原子對分佈的參數 f_{AA} 等顯示出來。這裏用岩氏的方法是不方便的。

四. 有 序 無 序 的 內 耗

1. 原子對從優取向的內耗

研究 AB 合金的內耗，我們分別研究 X 固定時以及 X 不固定時的內耗。

(1) 當 X 固定時：由 (3.13) 可知，

$$f_{AA}(\mathbf{x}^z) = zX - \sum_{\alpha=1}^{z-1} f_{AA}(\mathbf{x}^\alpha). \quad (4.1)$$

所以表徵 AA 原子對按各方向排列的 z 個參數中只有 $f_{AA}(\mathbf{x}^1) \cdots f_{AA}(\mathbf{x}^{z-1})$ 等 $(z-1)$ 個是獨立的。先求 α 方向 AA 原子對從優取向的內耗。設 $x_1 = \epsilon$ 為應變的絕對值的大小， $x_2 = f_{AA}(\mathbf{x}^\alpha)$ 為 α 方向 AA 原子對數，再利用 (3.18) 式的自由能，代入 (2.3) 式中，就可以求出 α 方向 AA 原子對從優取向的內耗：

$$\begin{aligned} (Q_{AA}^{-1})_\alpha = & \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \cdot \frac{(\nu_{AA}-\nu_{AB})^2}{E kT} \cdot \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \epsilon} \sum_{i,j=1}^3 \epsilon_{ij} (x_i^\alpha x_j^\alpha - x_i^z x_j^z) \right\}^2 \times \\ & \times \left\{ f_{AA}(\mathbf{x}^\alpha) f_{AA}(\mathbf{x}^z) [1-f_{AA}(\mathbf{x}^\alpha)/R] \cdot [1-f_{AA}(\mathbf{x}^z)/R] \right\} / \left\{ f_{AA}(\mathbf{x}^\alpha) [1-f_{AA}(\mathbf{x}^\alpha)/R] + \right. \\ & \left. + f_{AA}(\mathbf{x}^z) [1-f_{AA}(\mathbf{x}^z)/R] \right\}. \end{aligned} \quad (4.2)$$

因為 $(z-1)$ 個 $f_{AA}(\mathbf{x}^\alpha)$ ($\alpha = 1, 2 \cdots, z-1$) 是獨立的，所以這 $z-1$ 個參數中每一個參數所控制的內耗都是由 (4.2) 式決定的。這些內耗應具有相同的弛豫時間，它們的區別僅在於 $f_{AA}(\mathbf{x}^\alpha)$ 中 α 的不同，所以 AA 原子對從優取向的內耗為 $(z-1)$ 個獨立方向上的原子對從優取向的內耗的弛豫強度的疊加。在疊加以後，可以近似地認為 $f_{AA}(\mathbf{x}^\alpha)$ 是各向同性的，再利用張量計算可以求得 $\sum_{\alpha=1}^{z-1} \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \epsilon} \sum_{i,j=1}^3 \epsilon_{ij} (x_i^\alpha x_j^\alpha - x_i^z x_j^z) \right\}^2$ 的平均近似等於 $\frac{8}{45} (z-1) r^2$ 。所以 AA 原子對從優取向的內耗

$$Q_{AA}^{-1} = \sum_{\alpha=1}^{z-1} (Q_{AA}^{-1})_\alpha = \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \cdot \frac{(\nu_{AA}-\nu_{AB})^2}{45 E kT} \cdot 4 (z-1) X (1-X/R), \quad (4.3)$$

其中 X 由 (3.10) 式決定。

在 X 固定時對於 BB 原子對而言，由 (3.14) 可知：

$$f_{BB}(\mathbf{x}^z) = z \left(\frac{1}{2} N^l - R - Q + X \right) - \sum_{\alpha=1}^{z-1} f_{BB}(\mathbf{x}^\alpha), \quad (4.4)$$

同理可以證得 BB 原子對從優取向的內耗為：

$$\begin{aligned} Q_{BB}^{-1} = & \sum_{\alpha=1}^{z-1} (Q_{BB}^{-1})_\alpha = \frac{\omega\tau'}{1+\omega^2\tau'^2} \cdot \frac{(\nu_{BB}-\nu_{AB})^2}{45 E kT} \cdot 4 (z-1) \left(\frac{1}{2} N^l - R - Q + X \right) \times \\ & \times \left[1 - \left(\frac{1}{2} N^l - R - Q + X \right) / \left(\frac{1}{2} N^l - R \right) \right], \end{aligned} \quad (4.5)$$

其中 i 是 BB 對從優取向的擴散弛豫時間，而 X 由 (3.10) 所決定。

(2) 當 X 不固定時：由 (3.15) 和 (3.16) 可知， $f_{AA}(\mathbf{x}^\alpha)$ [$(\alpha = 1, 2 \cdots z)$ 或 $f_{BB}(\mathbf{x}^\alpha)$ ($\alpha = 1, 2 \cdots z$)] 是 z 個獨立的參數，而 $f_{BB}(\mathbf{x}^z)$ (或 $f_{AA}(\mathbf{x}^z)$) 依賴於 $f_{AA}(\mathbf{x}^\alpha)$

(或 $f_{BB}(x^a)$) 而變化:

$$f_{BB}(x^a) = z \left(\frac{1}{2} N^l - R - Q \right) + \sum_{a=1}^z f_{AA}(x^a) - \sum_{a=1}^{z-1} f_{BB}(x^a), \quad (4.6)$$

$$f_{AA}(x^a) = -z \left(\frac{1}{2} N^l - R - Q \right) + \sum_{a=1}^z f_{BB}(x^a) - \sum_{a=1}^{z-1} f_{AA}(x^a). \quad (4.7)$$

與以前類似的計算方法,可以證得 $(Q_{AA}^{-1})_a$ 及 $(Q_{BB}^{-1})_a$, 叠加之就得:

$$Q_{AA}^{-1} = \sum_{a=1}^z (Q_{AA}^{-1})_a = \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \cdot \frac{z \eta^2 r^2}{5 E kT} \cdot X^2 \left(\frac{1}{2} N^l - R - Q + X \right)^2 \exp [2\omega/z kT] / \\ \left[RQ \left(\frac{1}{2} N^l - R - Q \right) + 2 RQX - \frac{1}{2} N^l X^2 \right], \quad (4.8)$$

$$Q_{BB}^{-1} = \sum_{a=1}^z (Q_{BB}^{-1})_a = \frac{\omega\tau'}{1+\omega^2\tau'^2} \cdot \frac{z \eta^2 r^2}{5 E kT} \cdot X^2 \left(\frac{1}{2} N^l - R - Q + X \right)^2 \exp [2\omega/z kT] / \\ \left[RQ \left(\frac{1}{2} N^l - R - Q \right) + 2 RQX - \frac{1}{2} N^l X^2 \right]. \quad (4.9)$$

2. 短程有序的內耗

設 $x_1 = \epsilon$; $x_2 = X$, 利用 (3.18) 所表示的自由能代入 (2.2) 及 (2.3) 可以證得內耗爲

$$Q^{-1} = \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \cdot \frac{z \eta^2 r^2}{9 E kT} \cdot X^2 \left(\frac{1}{2} N^l - R - Q + X \right)^2 \exp [2\omega/z kT] / \\ \left[RQ \left(\frac{1}{2} N^l - R - Q \right) + 2 RQX - \frac{1}{2} N^l X^2 \right]. \quad (4.10)$$

五. 一些實驗的證據

1. 諾維克^[6]的實驗

諾維克曾經測量了無序的 Ag Zn 合金在溶質 (Zn) 的各種濃度下的內耗-溫度曲線。從以上所述原子對從優取向的理論出發,我們假定無序的 Ag Zn 合金中的這一內耗峯是由於在短程有序不變時應力感生溶質原子對從優取向所產生的,則由公式 (4.3) 可知:

$$Q^{-1} = Q_{AA(Zn\text{原子對})}^{-1} = \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \cdot \frac{4 (\nu_{AA} - \nu_{AB})^2 (z-1)}{45 E kT} \cdot X (1-X/R). \quad (5.1)$$

在完全無序時的 X , 可令公式 (3.10) 中的 $S = 0$ 而求得:

$$X = x_A^2 N^l / [\sqrt{([\xi + 2x_A(1-\xi)]^2 - 4x_A(1-\xi))} + \xi + 2x_A(1-\xi)], \quad (5.2)$$

其中 x_A 為 Zn 的原子百分濃度。

爲了分析諾維克實驗，如果我們假定：

(a) Ag Zn 合金的居里溫度很低，以致可以使

$$\xi = \exp [2w/z kT] = \exp \left[\frac{T_c}{T} \cdot \frac{1}{z x_A x_B} \right] \simeq 1, \quad (5.3)$$

代入 (5.2) 中，可得

$$X = x_A^2 N^l / 2; \quad (5.4)$$

故內耗爲

$$Q^{-1} = \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \cdot \frac{4(v_{AA}-v_{AB})^2}{45E\kappa} \cdot (z-1) r^2 N^l \cdot x_A^2 (1-x_A) / 2T. \quad (5.5)$$

在內耗峯的地方由於 $\omega\tau = 1$ ，故 $\omega\tau/(1+\omega^2\tau^2) = \frac{1}{2}$ 。所以在各濃度下的內耗峯都應滿足

$$x_A^2 (1-x_A) / Q_{\max}^{-1} T = \text{常數}, \quad (5.6)$$

其中 Q_{\max}^{-1} 為內耗峯上巔值， T 為內耗峯的溫度， x_A 是 Zn 原子百分濃度。

在圖 2 中畫出了在 Ag Zn 中，在不同濃度 x_A 上，內耗峯值 Q^{-1} 和溫度 T 的諸曲線。採用了這些數據可以計算出 $x_A^2 (1-x_A) / Q_{\max}^{-1} T$ 。這些列在表 3 中。從表中可以看見，這數值 (5.6) 近似地爲一個常數，表示理論近似的正確，而實際上 $x_A^2 (1-x_A) / Q_{\max}^{-1} T$ 並不是一個常數，錯誤的原因是由於使 $\xi = 1$ 之故。

(b) 若居里溫度不太低，但可使在

表 3

$1000/T$	Q_{\max}^{-1}	$x_A \% \text{ Zn}$	$x_A^2 (1-x_A) / Q_{\max}^{-1} T$
1.94	72.5×10^{-3}	30.2%	17.4×10^{-4}
1.90	42.1	24.2	20.0
1.84	27.4	19.3	20.1
1.78	16.4	15.8	22.8

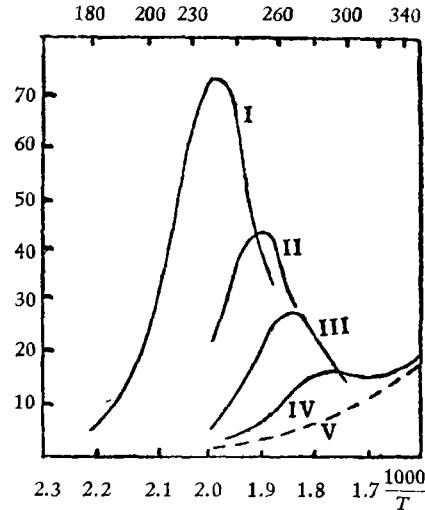


圖 2. 無序 AgZn 合金的內耗曲線 (諾維克)，在振動頻率爲 0.8 週/秒。
 I —— 含鋅 30.2%， II —— 含鋅 24.2%， III —— 含鋅 19.3%， IV —— 含鋅 15.8%， V. —— 我們根據諾維克實驗曲線所考慮的內耗本底。

$$\xi = \exp \left[\frac{T_c}{T} \cdot \frac{1}{z x_A x_B} \right] \rightarrow 1 \quad (5.7)$$

時，僅就 $(\xi - 1)$ 一次以上的高次幕可略去，故由 (5.2) 得：

$$X \simeq x_A^2 N^l / [2 + 2(\xi - 1)(1 - x_A)] \simeq x_A^2 N^l / 2 \cdot (1 - (\xi - 1)x_B), \quad (5.8)$$

$$1 - X/R \simeq (1 - x_A) [1 + (\xi - 1)] / [1 + (\xi - 1)(1 - x_A)] \simeq (1 - x_A) [1 + (\xi - 1)x_A], \quad (5.9)$$

$$\therefore Q_{\max}^{-1} \simeq \text{常數} \cdot x_A^2 (1 - x_A) [1 + (\xi - 1)(x_A - x_B)] / T. \quad (5.10)$$

使 $(\xi - 1) \simeq T_c / (T \cdot z x_A x_B)$ ，代入上式，則得到

$$x_A^2 (1 - x_A) / Q_{\max}^{-1} T + \frac{T_c}{z} \cdot x_A (x_A - x_B) / Q_{\max}^{-1} T^2 = \text{常數} \quad (5.11)$$

的關係，所以理論上的推斷認為 $x_A^2 \cdot (1 - x_A) / Q_{\max}^{-1} T$ ，和 $x_A (x_A - x_B) / Q_{\max}^{-1} T^2$ 應為一直線關係。

另一方面根據諾維克^[6]的實驗數據，再減去其中由於其它原因所生的內耗的本底。這本底是依照曲線 IV 從高溫上外推得出的。由於實驗數據的缺乏，這是唯一的可以證實的數據了。

根據表 4 中數據，作 $x_A^2 (1 - x_A) / Q_{\max}^{-1} T$ 和 $x_A (x_A - x_B) / Q_{\max}^{-1} T^2$ 曲線，如在圖 3 中所示。其結果確為一直線，和理論的推斷相符合。這說明諾維克所測得的這一內耗峯是由於在短程有序不變時應力感生 Zn 原子對從優取向所致的（見附註）。

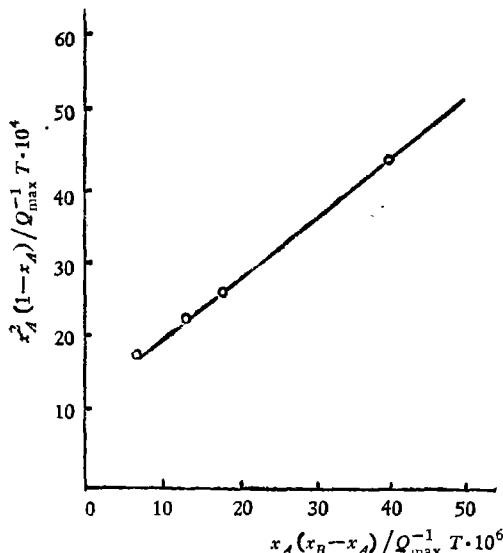


圖 3. 由諾維克實驗數據作出的 $x_A^2 (1 - x_A) / Q_{\max}^{-1} T$ 和 $x_A (x_A - x_B) / Q_{\max}^{-1} T^2$ 的曲線

表 4

$1000/T$	$Q_{\max}^{-1} * 10^3$	$x_A \% \text{ Zn}$	$x_A^2 (1 - x_A) / Q_{\max}^{-1} T$	$x_A (x_B - x_A) / Q_{\max}^{-1} T^2$
1.98	71.4	30.2	17.7×10^{-4}	6.58×10^{-6}
1.90	38.6	24.2	21.9	11.7
1.84	21.4	19.3	25.9	18.8
1.78	8.6	15.8	43.5	39.8

* 此處 Q_{\max}^{-1} 是根據諾維克實驗曲線，除了內耗本底的修正數據。這種修正正是用 IV 的曲線外推法得到的，當然這不是很恰當的，但是比不修正的當然要準確一些。

2. 亞特曼^[7]的實驗

1952年亞特曼曾測得含鋅45%原子百分濃度的單晶 β -黃銅的有序無序內耗峯。他所測得的內耗-溫度曲線如圖4所示。由圖4可見內耗-溫度曲線並不是一個鐘形的對稱曲線。亞特曼認為這是由於有序程度隨溫度的改變對於原子對的感生有序的內耗的影響，他曾定性的估計內耗是和 $(1-S)$ 成正比， S 是長程有序程度。因此他將各溫度上所測得的內耗值除以該溫度上的 $(1-S)$ ，其中 S 是用哥勒^[17]關於 β -黃銅長程有序程度的實驗數據。結果得到一個與鐘形十分相似的曲線。僅僅是最高溫度或較低溫度上有一些出入，如圖5所示。亞特曼認為這是由於略去了其它有序相的影響之故。其

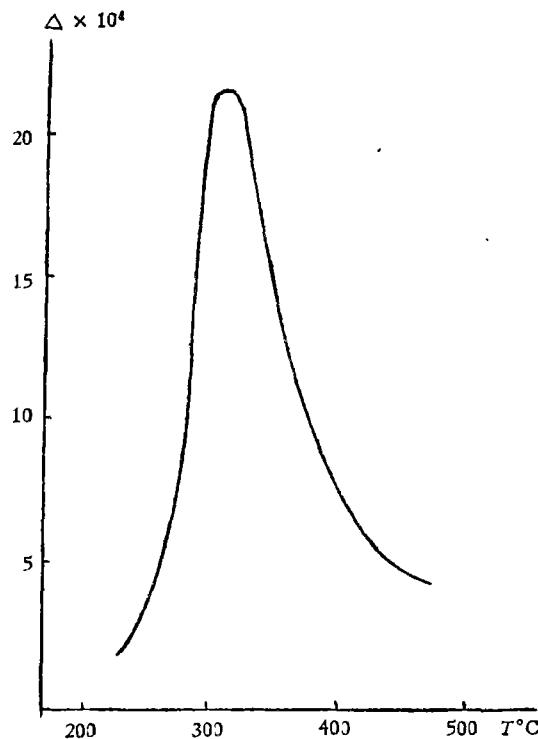


圖4. 含Zn 45% (原子百分濃度)的 β -黃銅在21千週/秒時的 $Q^{-1}/\pi (1-S)$ 和 $1000/T$ 的曲線，其中 Q^{-1} 是由圖5決定的，而 $(1-S)$ 是根據哥勒^[17]的數據

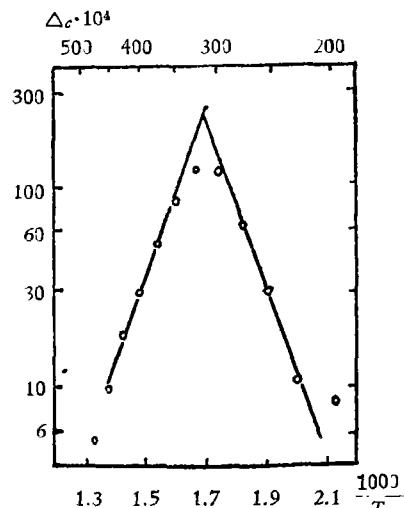


圖5. 含Zn 45% (原子百分濃度)的 β -黃銅單晶體在21千週/秒時的內耗-溫度的實驗曲線 (亞特曼^[7])

認為是原子對感生有序的根據為：(1) 測得的內耗的大小與 α -銅中溶質原子對從優取向內耗^[4]的大小同數量級；(2) 由實驗算得的激活能約 20×10^3 卡/克分子，與鋅在銅中擴散的激活能相近。他認為 β -黃銅中的這個內耗峯是由於溶質(Zn)原子對從優取向所產生的。

根據我們的有序-無序的內耗理論，可以較圓滿地解釋這個實驗。若內耗是由於 X 一定時溶質(Zn)原子對的從優取向的原因，則內耗應為(4.3)的形式。將(3.10)所決定的 X 值代入(4.3)可得：

$$Q^{-1} = Q_{AA(\text{Zn原子對})}^{-1} = \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \cdot \frac{4(v_{AA}-v_{AB})^2}{45E\kappa T} \cdot (z-1) \cdot x_A^2(1-S^2) [\alpha' + 2x_A S + \xi - 2x_A \xi] \\ / [\alpha' + 2x_A + \xi - 2x_A \xi]^2, \quad (5.12)$$

其中 $\alpha' = \{[\xi + 2x_A(1-\xi)]^2 - 4x_A^2(1-S^2)(1-\xi)\}^{\frac{1}{2}}$, $\xi = \exp[2\omega/z\kappa T]$.

令

$$I(S) = (1+S) [\alpha' + 2x_A S + \xi - 2x_A \xi] / [\alpha' + 2x_A + \xi - 2x_A \xi]^2, \quad (5.13)$$

所以

$$Q^{-1} = \frac{4(v_{AA}-v_{AB})^2}{45E\kappa T} \cdot (z-1) r^2 N^l x_A^2 (1-S) I(S) \cdot \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}. \quad (5.14)$$

由於 $I(S)$ 隨溫度的變化比起 $(1-S)$ 是緩慢得多的, 故在一次近似下 $I(S)$ 可看作常數, 故

$$Q^{-1} / (1-S) \approx \text{常數} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}. \quad (5.15)$$

因此得到 $Q^{-1}/(1-S)$ 和 $\frac{1}{T}$ 為一個鐘形曲線. 在圖 5 中為亞特曼所畫的曲線, 除在低溫處略有偏差外, 一般地可以認為是滿意的.

如果把 $I(S)$ 具體地算出來, 我們應該得到更好的鐘形曲線. 在 (5.13) 中, 近似地使

$$x_A \approx x_B \approx 0.5,$$

因為在亞特曼的實驗中所用的 Zn Cu 合金為 45% Zn 的; 於是,

$$\alpha' = \{1 + (1-S^2)(\xi-1)\}^{\frac{1}{2}}, \\ I(S) = \frac{(\alpha'+S)(1+S)}{(\alpha'+1)}. \quad (5.16)$$

在 $S \rightarrow 1$, 由哥、福的書 [12] 中 581 頁, 可知

$$\alpha' \rightarrow 1,$$

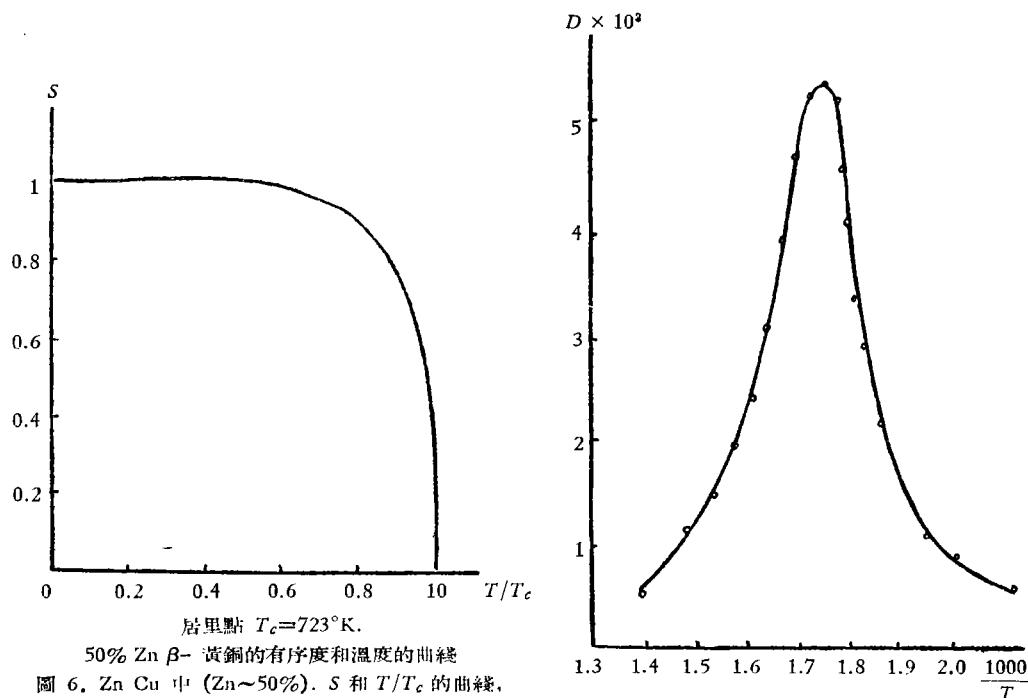
而在 $S \rightarrow 0$, $\alpha' \rightarrow \exp\left(\frac{\omega}{z\kappa T}\right) \sim 1$, 因為 $S \rightarrow 0$ 時溫度比較高. 所以 $\alpha' \approx 1$. 因此, 近似地

$$I(S) = \frac{1}{2} (1+S)^2. \quad (5.17)$$

把 $I(S)$ 由 (5.17) 代入 (5.14) 可以計算出各種 S 下的

$$D \equiv \frac{1}{\pi} Q^{-1} / (1-S) \cdot (1+S)^2 \simeq \frac{1}{T} \cdot \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} \times \text{常數}. \quad (5.18)$$

用哥勒^[17] 的數據得到在 Cu-Zn 中 S 和 T 的曲線如圖 6 所示。因此，在各溫度 T 之下可從圖 4 中讀出 Δ 或 Q^{-1} 值，在圖 6 中讀出 S 值，因而得到 D 和 $\frac{1}{T}$ 的曲線如圖 7。所有計算的數據有如表 5 中所給。



50% Zn β -黃銅的有序度和溫度的曲線
圖 6. Zn-Cu 中 (Zn~50%). S 和 T/T_c 的曲線。

圖 7. D 和 $\frac{1}{T}$ 的計算曲線

表 5

$\frac{1000}{T}$	2.12	2.04	1.94	1.86	1.82	1.80	1.79	1.77	1.76	1.75	1.71	1.66	1.63	1.61	1.57	1.53	1.48	1.39
S	0.98	0.97	0.95	0.94	0.93	0.92	0.92	0.91	0.91	0.90	0.88	0.85	0.83	0.81	0.80	0.78	0.76	0.70
$D \times 10^3$	0.64	0.84	1.04	2.20	2.85	3.38	4.24	4.56	5.32	5.50	5.40	3.88	3.07	2.41	1.91	1.43	1.09	0.50

圖 7 中的曲線比圖 5 所得的曲線遠較對稱。這是由於 D 中增加了 $(1+S)^{-2}$ 的因子，使得在低溫時 D 值變小，因而把低溫的 D 值壓低。

由此可見，曲線的確是鐘形的，而且無疑地指出， β -黃銅的內耗不論是否在有序狀態，是由原子對從優取向而產生的。

參 考 文 獻

- [1] 程開甲, 物理學報, 11: 2 (1955), 163.
- [2] Gorsky, W. S., *Phys. Z. Sov.*, 6 (1934), 77.
——— *ibid.*, 8 (1936), 562.
- [3] Köster, *Z. Metallk.*, 6, 32 (1940), 145.
- [4] Zener, "Internal friction of an alpha brass," *Trans. A.I.M.E.*, 152 (1943), 122.
- [5] Zener, *Phys. Rev.*, 71 (1947), 34.
- [6] Nowick, *Phys. Rev.*, 88 (1952), 925.
- [7] Artman, *J. Apply. Phys.*, 23 (1952), 475.
- [8] Zener, "Elasticity and Anelasticity of metals" 1948 年版, 第 VII 章 p. 96—101, 106—126.
- [9] Bragg, and Williams, *Proc. Roy. Soc. A*145 (1934), 699.
- [10] Belle, *ibid.*, A150 (1935), 552.
- [11] Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, 6, (1938), 70.
- [12] Fowler, and Guggenheim, *Proc. Roy. Soc. A*174 (1940), 189.
- [13] —————, "Statistical Thermodynamics", 1939 年版 p. 567.
- [14] —————, *ibid.*, p. 576.
- [15] —————, *ibid.*, p. 577.
- [16] 岩田孝夫, 日本金屬學會誌, (本多紀念號) 1955 年 2 月, 95—99 頁.
- [17] Cowley, *Phys. Rev.*, 77 (1950), 669.

附 註:

在本文發表前, 承葛庭燧同志指出, B. G. Childs 和 A. D. Lomer 及 A. D. Leclaire 和 W. M. Lomer 相繼在 1954 年 *Acta Met.* 上 2, 718—726 及 731—742 著文, 認為在代位合金中內耗的機構是短程有序的變化, 而不是如凱納所假定的原子對從優取向。他們的主要論證是, 根據他們的理論計算的弛豫強度和實驗的數量級上很接近。但是僅就這一點作結論是不充分的。因為, 從我們的理論計算中, 可以看出, 在數量級上, 這幾種內耗機構所產生的弛豫強度是同一個數量級的 [見 (4.3), (4.9), (4.10) 式]。

他們的 (17) 式

$$Q^{-1} \sim p^2 \cdot q^2$$

和我們的 (4.10) 式在 $\sigma \rightarrow 0$ 時

$$Q^{-1} \sim x^2 (1 - x)^2$$

是相符的。因此, 從內容上來看, 他們的理論可以認為是我們一般理論的特殊情形。

從實驗曲綫 $Q^{-1} - x$, 可以知道, $Q^{-1} \sim x^2$ 而不是 $Q^{-1} \sim x^2(1 - x)^2$ 。因此, 用短程有序的弛豫變化並不能定量地說明這些內耗現象, 相反地, 假定在固定短程有序下, 原子對從優取向的弛豫的理論可以定量地說明一系列的實驗數據的。

當然, 作者認為, 這個問題有必要作深入的研究。這項工作將待下次的研究中再論述。

A GENERAL THERMODYNAMICAL THEORY OF INTERNAL FRICTION (II)

INTERNAL FRICTION IN ORDERED AND DISORDERED STATES

CHENG KAI-CHIA and LEE CHENG-CHUNG

(*Department of Physics, Nanking University*)

ABSTRACT

The purpose of the present article is to calculate the internal friction of binary substitutional alloys in different states of order by the application of the general thermodynamical theory of internal friction of linear type. To begin with, free energies are deduced for specimens under the action of a uniform stress, which, so far as the degree of order is concerned, is not in equilibrium. In this paper two mechanisms, the preferential distribution of atom-pairs and the change of degrees of short range order that give rise to the internal friction are suggested. In either case the internal friction is found to be proportional to the first and second power of $(1-S)$, where S is the degree of long range order. Thus, in the state of complete order, the internal friction would vanish, whereas it would be a maximum in the state of complete disorder. Theoretical results are in perfect accord with Nowick's data for the complete order in the Ag-Zn alloys and with the work of the Artman for the ordered states of β -brass. However, according to the theory, these experimental findings seem to indicate that it is the ordering pairs rather than the change of short range order that appear to be the cause of these two internal friction peaks.