

体心立方金属中间隙杂质 原子组态的弹性研究*

I. 间隙杂质原子的位置及扩散激活能

楊 正 举

(南京大学物理系)

提 要

将金属视为一各向同性的、无限大的、均匀连续弹性介质,利用弹性偶极子的概念,计算了在体心立方金属 Fe, W, Mo, Ta, Nb 中,间隙杂质原子 C, N, O, H 在四面体及八面体位置上的位置能. 计算结果表明,除了 H 在 W, Mo, Ta, Nb 中是占据四面体位置外,其余的情况都是占据八面体位置,并求得了判定间隙原子是处在四面体抑八面体位置的临界半径. 后一部分计算了间隙原子在八面体位置间扩散的激活能. 所得的结论都与前人的实验结果较好地接近.

一、引 言

难熔金属的研究在现在具有重要的地位,特别是具有体心立方结构的钨、钼、钽、铌四者. 这些金属实际应用中的重大困难是其脆性及高温氧化的防止问题,此都与间隙杂质原子在基体金属中的溶解度、组态及在其中的运动有关. 所以,关于体心立方金属中杂质原子的组态问题,现在已引起了人们的很大注意.

本文所进行的研究是在不牵涉到位错的情况下,有关体心立方点阵中间隙杂质原子的一些组态问题. 我们的兴趣放在 W, Mo, Ta, Nb 上,对于 α -Fe, 因为已进行的研究工作——包括实验及理论两方面的——比较多,为了便于和前人的工作进行比较,也同时进行了计算. 而对杂质原子,主要是 C, N, O, H 四者,它们是形成简单的间隙原子并对基体金属的性质起重大影响的.

我们首先感兴趣的是间隙杂质原子所处的位置问题. 很久以前,在 α -Fe 中, C 及 N 的 Snoek 峯的发现^[1],表明了 α -Fe 中的 C 及 N 是处在八面体位置,而不是在具有最大空隙的四面体位置^[2,3]. 这点,由 Dijkstra^[4] 及 Lipson 和 Parker^[5] 的工作得到了直接的证明. 其后,虽有葛庭燧^[6]提议 Ta 中的 O 可以占据八面体位置也可以占据四面体位置,但此没有得到实验的证实. 因此,在其后的研究中,常认为间隙原子是处在八面体位置上的. 这在后来又得到了 Powers 和 Doyle^[7] 及 van Torne^[8] 的实验证明. 但是关于 H 在体心立方金属中的位置却常引起人们的争论^[9-11]. 最近 Johnson, Dienes 及 Damask^[12] 用

* 1965 年 7 月 26 日收到.

电子计算机对 C 在 α -Fe 中处在四面体及八面体位置时所引起的原子弛豫及其运动能作了精确的计算,其结论是比较可靠的。另外, Beshers^[13] 对体心立方点阵中间隙原子的位置问题作了半定量的理论预测,给出了有趣的但似乎还不足以肯定的结论。所以,虽然已经有了一些工作,但间隙杂质原子在体心立方金属中的位置,还没有肯定的结论,特别是没有比较完整的理论预测。这将是我们要研究的第一个问题,此可由对间隙杂质原子的位置能量的计算而得到肯定。这一问题对体心立方金属中间隙原子的溶解度——它与金属的脆性有直接联系——的研究是很有用的。因为溶解度与杂质原子在金属中引起的能量变化有关,而间隙杂质原子的位置能量给出此能量变化(亦即溶解热)的一部分。

难熔金属高温使用的另一重大问题是高温氧化的防止,这与杂质原子的扩散有关,而后者又决定于扩散的激活能。Ferro^[14] 曾对体心立方金属中间隙杂质原子的扩散激活能作过计算,与实验相当好地符合,这是我们要研究的第二个问题。

上述问题的研究,主要之点即在于间隙位置能量的计算。由于处在间隙位置上的杂质原子产生的主要效果是晶格畸变,故晶格畸变能是其所引起的能量变化的重要部分。Johnson 等曾对 Cu^[15] 及 α -Fe^[12,16] 中的点缺陷作过比较精确的计算,但是由于计算繁复而不得不借助于电子计算机。一般的计算,很多是借助于弹性理论进行的,即将金属视为一均匀的、连续的弹性介质,而将经典的宏观弹性理论直接应用于其上。这方法虽然有一定的缺点,但由于比较方便、成熟,能说明问题而被广泛采用。关于点缺陷问题,虽然能够不是非常困难地应用原子模型予以处理,但当应用弹性介质模型计算时,则更方便而且也很成功。例如, Brooks^[17], Swalin^[18], Ferro^[14], Beshers^[13] 等都曾用弹性模型对孤立的点缺陷的形成能或扩散激活能作过计算,他们的结果都与实验很好地符合,此说明了弹性模型在这一问题上的可应用性。这也是本文所采用的方法。

二、理 论 计 算

象在很多研究中所作的那样,假如我们把金属视为一无限大的、均匀的连续弹性介质,则其中的缺陷所引起的畸变常常可以用连续弹性理论研究之。对点缺陷,例如在间隙位置上的杂质原子或基体原子,或是在结点上的溶质原子或空穴,则特别可以用弹性偶极子的概念进行研究。此是 Kröner 等^[21,22]在 Love^[19] 及 Eshelby^[20] 工作的基础上发展而成并用于实际情况的研究的。最近 Nowick 等^[23]曾予以详细阐述并用之于点缺陷的应力感生有序内耗的计算。其在点缺陷的研究中是一比较有用的工具。一个弹性偶极子在数学上是用一二阶的偶极矩张量表示之。

一个在体心立方晶体中的间隙原子,无论是处在八面体位置 $[(\frac{1}{2}, 0, 0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)]$ 及其等效位置或四面体位置 $[(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0)]$ 及其等效位置,都产生晶格的强烈的局部畸变。且由于间隙位置在各方向的间隙不完全一样,这种畸变,如我们下面将要表明的,无论间隙原子是处在四面体位置或八面体位置,都具有四方对称性。故在适当选取的坐标系中,我们可以用一只有主对角成分且其中有二个相等的偶极矩张量代表之。这是下面整个研究中都采取的方法。而一个处在点阵位置上的孤立的空穴或杂质原子,则可以视为一膨胀或压缩中心,其之偶极矩张量之三主对角成分都相等,而视其为现在所研究情形的一个特例。

1. 无矩偶力产生的位移场及应变场

Love^[19] 给出在原点 O 有一力 $\mathbf{F}(X, Y, Z)$ 作用时, 在 $\mathbf{r}(x, y, z)$ 点所产生的位移场 $\mathbf{U}(u, v, w)$:

$$\mathbf{U} = \frac{\lambda + 3\mu}{8\pi\mu(\lambda + 2\mu)} \frac{\mathbf{F}}{r} + \frac{\lambda + \mu}{8\pi\mu(\lambda + 2\mu)} \frac{\mathbf{F} \cdot \mathbf{r}}{r^3} \mathbf{r},$$

其中, λ 及 μ 是拉梅系数, 它们与杨氏模量 E 及泊松比 σ 间有关系:

$$\lambda = \frac{E\sigma}{(1+\sigma)(1-2\sigma)}, \quad \mu = \frac{E}{2(1+\sigma)}. \quad (1)$$

设在 $(h, 0, 0)$, $(0, h, 0)$ 及 $(0, 0, h)$ 点分别沿着 $-x$, $-y$, $-z$ 方向另有一力 X, Y, Z 作用着, 且 $h \rightarrow 0$, 而 $X, Y, Z \rightarrow \infty$, 而使 $hX, hY, hZ \rightarrow$ 常量, 则我们说在 O 点有一弹性偶极子作用着, 其偶极矩张量只有对角成分, 它们是 $p_{11} = hX$, $p_{22} = hY$, $p_{33} = hZ$. 此三个互相垂直的无矩偶力在 $\mathbf{r}$ 点产生的位移场是

$$h \left(X \frac{\partial u_1}{\partial x} + Y \frac{\partial u_2}{\partial y} + Z \frac{\partial u_3}{\partial z}, X \frac{\partial v_1}{\partial x} + Y \frac{\partial v_2}{\partial y} + Z \frac{\partial v_3}{\partial z}, X \frac{\partial w_1}{\partial x} + Y \frac{\partial w_2}{\partial y} + Z \frac{\partial w_3}{\partial z} \right),$$

其中 u_1, v_1, w_1 分别是 X 力在 $\mathbf{r}$ 点产生的沿 x, y, z 三个方向的位移, 余类似. 由此可以求得弹性偶极子产生的位移场是

$$u = p_{11} \left(-a \frac{x}{r^3} + 2b \frac{x}{r^3} - 3b \frac{x^3}{r^5} \right) + p_{22} \left(b \frac{x}{r^3} - 3b \frac{xy^2}{r^5} \right) + p_{33} \left(b \frac{x}{r^3} - 3b \frac{xz^2}{r^5} \right),$$

其中

$$a = \frac{\lambda + 3\mu}{8\pi\mu(\lambda + 2\mu)}, \quad b = \frac{\lambda + \mu}{8\pi\mu(\lambda + 2\mu)}. \quad (2)$$

y 及 z 方向的位移分量 v 及 w 可由上式作相应的轮换而得. 由此位移场的示式, 设有边界条件: 在 $(d_1, 0, 0)$, $(0, d_2, 0)$ 及 $(0, 0, d_3)$ 点的位移分别是 d_x, d_y, d_z , 代入, 可以解得

$$p_{11} = -\frac{4\pi(\lambda + 2\mu)}{3\lambda + 5\mu} [d_1^2 d_x (\lambda + 3\mu) + (d_2^2 d_y + d_3^2 d_z) (\lambda + \mu)]. \quad (3)$$

p_{22} 及 p_{33} 的式子可由上式作相应的轮换而得. 由位移场的示式, 还可求得应变张量如下:

$$\left. \begin{aligned} e_{xx} &= [(2b - a)p_{11} + bp_{22} + bp_{33}] \frac{1}{r^3} - 3[(4b - a)p_{11} + bp_{22} + bp_{33}] \frac{x^2}{r^5} + \\ &\quad + \left(\frac{-3b}{r^5} + \frac{15bx^2}{r^7} \right) [p_{11}x^2 + p_{22}y^2 + p_{33}z^2], \\ e_{xy} &= -3[(5b - a)(p_{11} + p_{22} + p_{33}) - (3b - a)p_{33}] \frac{xy}{r^5} + \\ &\quad + \frac{30bxy}{r^7} (p_{11}x^2 + p_{22}y^2 + p_{33}z^2). \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

其他的分量可由上式作相应的轮换而得.

2. 间隙杂质原子的应变能

应变能密度是

$$\omega = \frac{1}{2} \{ (\lambda + 2\mu)(e_{xx} + e_{yy} + e_{zz})^2 + \mu(e_{yz}^2 + e_{zx}^2 + e_{xy}^2 - 4e_{yy}e_{zz} - 4e_{zz}e_{xx} - 4e_{xx}e_{yy}) \}. \quad (5)$$

一个处在间隙位置上的杂质原子,其所产生的点阵畸变,可以一弹性偶极子表示之,故将上面求得的应变张量的式子代入,并对半径为某一值 d 的球外的所有空间积分(设弹性体为无限大的),则可以求得此间隙杂质原子所产生的应变场的弹性能。但为简便计,我们设边界条件是对 $d_1 = d_2 = d_3$ 的三个点给出的;并且 $d_x = d_y$, 此即假设弹性偶极子具有四方对称性,对称轴是 z 轴:

$$p_{11} = p_{22} = p', \quad p_{33} = p.$$

此并不损失一般性,因为这是我们后面所唯一碰到的情形。如此可以得到在半径为 d 的球外的总弹性能是

$$\begin{aligned} W_1 = & \frac{4\pi}{15d^3} \{ 2\lambda(a-b)^2(p^2 + p'^2 - 2pp') + \\ & + \mu[b^2(39p^2 + 49p'^2 - 58pp') + a^2(7p^2 + 17p'^2 + 6pp') - \\ & - 10ab(p^2 + 3p'^2 + 2pp') \} \}. \end{aligned} \quad (6)$$

将(3)式给出的偶极矩张量的式子在上面所假设的情形下代入,可求得弹性能作为在 $(d_1, 0, 0)$ 及 $(0, d_1, 0)$ 点的位移 d_x 及在 $(0, 0, d_1)$ 点的位移 d_z 的函数,再由弹性能应为极小这一条件,可得

$$\frac{d_x}{d_z} = - \frac{6\lambda^2 + 28\lambda\mu + 27\mu^2}{39\lambda^2 + 122\lambda\mu + 98\mu^2} = \sigma'. \quad (7)$$

σ' 是一小于零的数,它是弹性偶极子产生的非均匀应变场的“泊松比”。于是得

$$\left. \begin{aligned} p &= - \frac{4\pi(\lambda + 2\mu)}{3\lambda + 5\mu} [(\lambda + 3\mu) + 2\sigma'(\lambda + \mu)] d_1^2 d_z \equiv q d_1^2 d_z, \\ p' &= - \frac{4\pi(\lambda + 2\mu)}{3\lambda + 5\mu} [(\lambda + \mu) + 2\sigma'(\lambda + 2\mu)] d_1^2 d_z \equiv q' d_1^2 d_z, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

其中 q 及 q' 是只与基体金属有关的量。

实际上,在上面的计算中,积分应遍及整个空间,但由于我们不知道所研究的杂质原子的弹性常数及为了避免在力的作用点有无限大应变的困难,我们把整个弹性场分成两部分^[14]: 在半径为 $d = \frac{a_0}{2}$ (a_0 ——晶格常数)的球外,有上面所给的应变场;而在半径为 d 的球内,假设^[14]是具有弹性模量和基体相似的连续均匀介质,且具有均匀应变;而在球面上,此二位移场连续。在此,我们并令边界条件是对于 d 处给出的,即 $d_1 = d$, 则将(8)式代入(6)式,可得球外部分应变能是

$$\left. \begin{aligned} W_1 &= W'_1 d_1^2 d_z^2, \\ W'_1 &= \frac{4\pi}{15} \{ 2\lambda(a-b)^2(q^2 + q'^2 - 2qq') + \\ & + \mu[b^2(39q^2 + 49q'^2 - 58qq') + a^2(7q^2 + 17q'^2 + 6qq') - \\ & - 10ab(q^2 + 3q'^2 + 2qq') \} \}. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

W'_1 也是一只与基体金属有关的量。而在球内的应变是

$$\varepsilon_{zz} = d_z/d_1, \quad e_{xx} = e_{yy} = \sigma' e_{zz}, \quad e_{xy} = e_{yz} = e_{zx} = 0.$$

于是可以求得球内的弹性能是

$$\left. \begin{aligned} W_2 &= W'_2 d_1^2, \\ W'_2 &= \frac{2\pi}{3} \{ \lambda(1 + 2\sigma')^2 + 2\mu(1 + 2\sigma'^2) \}. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

W'_2 也是一只与基体金属有关的量.

于是得到间隙杂质原子所产生的总弹性能是

$$W = (W'_1 + W'_2) d_1^2. \quad (11)$$

3. 扩散激活能

Ferro^[14] 曾计算过体心立方金属中间隙杂质原子的扩散激活能. 他表明, 若将一在八面体位置上的间隙原子的最邻近的一个与其等价的间隙位置空穴膨胀到可以放入另外一同种间隙原子的大小时, 则此两个间隙位置间的位垒变为零, 而杂质原子可以从一个间隙位置过渡到另一个间隙位置, 所以他把进行这样的膨胀所增加的应变能视为间隙杂质原子的扩散激活能, 而实际上他用间隙原子引入所产生的总应变能代表了激活能, 而求得了一些间隙杂质原子在 Fe, V, Nb, Ta 中的扩散激活能, 这一方法后来又被 Beshers^[13] 所采用.

Ferro 的考虑给了我们一个计算激活能的简便的近似方法. 因为这样, 我们就用不着考虑扩散位垒极大值的位置及计算在此位置上有扩散原子时, 其周围原子的组态了. 但是根据这样的考虑, 扩散激活能应当是间隙原子的位置能加上二个修正. 其一是由于间隙空穴是没有物质的空穴, 其中无应变能, 故应在间隙原子的位置能中减去一部分. 其二是将间隙空穴膨胀时, 其所产生的应变场与原先间隙原子所产生者迭加而导致的相互作用能. 后者只占很小一部分而可略去不计^[21]; 前者, 由于我们假设在半径为 d_1 的球内应变场是均匀的, 它应当是 $(r_i/d_1)^3 W_2$, 其中 r_i 是间隙杂质原子半径. 因而得到在体心立方金属中间隙杂质原子的扩散激活能是

$$Q = W_1 + \left[1 - \left(\frac{r_i}{d_1} \right)^3 \right] W_2. \quad (12)$$

三、对实际情形的应用

现在将上面的计算应用于体心立方金属 Fe, W, Mo, Ta, Nb 中的间隙杂质原子 C, N, O, H 的组态的研究.

1. 采用的实验数据

根据文献 [25], 我们对 Fe, W, Mo, Ta, Nb 采用表 1 的实验数据, 其中 a_0 为点阵参数.

表 1 采用的基体金属的实验常数

基 体 金 属	$E \times 10^{-11}$ (dyne/cm ²)	σ	a_0 (Å)
Fe	19.6	0.28	2.86
W	34.5	0.284	3.159
Mo	31.7	0.324	3.147
Ta	18.6	0.35	3.296
Nb	10.3	0.38	3.294

由此我们可以由(1), (2)及(7)算得基体金属的一些特征常数, 如表2所示, 其中我们也列出了由(9)及(10)算得的 W'_1 及 W'_2 .

表2 基体金属的一些特征常数

基体金属	$\lambda \times 10^{-11}$ (dyne/cm ²)	$\mu \times 10^{-11}$ (dyne/cm ²)	σ	$a \times 10^{14}$ (cm ² /dyne)	$b \times 10^{14}$ (cm ² /dyne)	$W'_1 \times 10^{-12}$ (erg/cm ³)	$W'_2 \times 10^{-12}$ (erg/cm ³)
Fe	9.75	7.66	-0.23	6.77	3.60	3.36	4.15
W	17.7	13.5	-0.23	3.83	2.07	6.16	7.35
Mo	22.0	12.0	-0.22	4.17	2.44	5.69	6.97
Ta	16.1	6.89	-0.21	7.10	4.44	3.07	4.27
Nb	11.8	3.75	-0.20	12.65	8.54	1.89	2.59

2. 八面体间隙位置

图1表示了八面体间隙位置 O , 它是 $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ 及它们的等效位置. 一个在 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ 点的间隙原子, 它相当于在 $[001]$ 方向有一个无矩偶力 $p_{33} = p$, 在 $[110]$ 及 $[1\bar{1}0]$ 方向各有一大小相等之无矩偶力. 后者相当于在 $[100]$ 及 $[010]$ 方向各有一大小相等之无矩偶力 p' . 在这些偶力作用下, 将使晶胞发生变形.

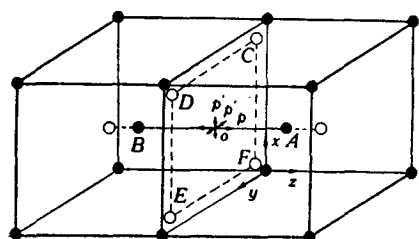


图1 八面体间隙位置 O 及其上之弹性偶极子产生的基体金属原子之位移

设基体金属原子半径为 $r_i = \frac{\sqrt{3}}{4} a_0$, 间隙

原子半径为 r_i , 这个半径应当采用它真正处在基体金属中时的值. 但是由于数据缺乏, 我们采用通常采取的原子半径作为其处在间隙位置时的半径, 显然此引起的误差不会太大. 对C, N, O, H, 它们的 r_i 见表3^[26].

表3 所采用的间隙原子的半径

间 隙 原 子	C	N	O	H
半 径 r_i (Å)	0.77	0.71	0.60	0.46

我们计算 A 及 B (见图1)原子的位移时, 采用刚性球模型. A 及 B 原子间间隙位置的空隙为 $a_0 - 2 \frac{\sqrt{3}}{4} a_0$. 故 A 原子要在 $[001]$ 方向推移

$$d_z^0 = r_i - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\sqrt{3}}{2} \right) a_0 = r_i - 0.067 a_0 \quad (13)$$

的距离, 而C, D, E, F四个原子则向内推近, 使晶胞在 x 及 y 方向收缩 $\sigma' d_z^0$ 的距离, 此时, 它们仍未接触到. 根据刚性球模型, d_z^0 应当是与 O 点(八面体位置中心)在 $[001]$ 方向相距为 r_i 的点当有间隙原子进入后的位移. 但用弹性偶极子模型计算时, 为避免前已述及的困难, 我们取 d_z^0 为在 $d_1 = \frac{1}{2} a_0$ 处的位移值.

3. 四面体间隙位置

图 2 表示了四面体间隙位置 T , 它是 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0)$ 及其之等效位置. 图上同时也表示了, 当有一个间隙原子进入四面体间隙位置后所引起的基体原子的位移. 由图可以看出, 在四面体间隙位置上的一个间隙原子, 和在八面体间隙位置时的情况一样, 也相当于三个互相垂直的无矩偶力, 且具有四方对称性

$$p_{11} = p_{22} = p', \quad p_{33} = p.$$

所以, 在物体是均匀的、各向同性的假设下, 我们在前一部分中推得的结果 (它没有关于间隙位置作任何假设), 完全可以应用于现在的情形.

和以前一样, 我们仍用刚性球模型计算原子的位移. 四面体间隙位置 T 与基体原子球面间的最小空隙在 $[120]$ 方向, 最小空隙为 $\frac{\sqrt{5}}{4} a_0 - \frac{\sqrt{3}}{4} a_0 = 0.126 a_0$. 图 3 表示了

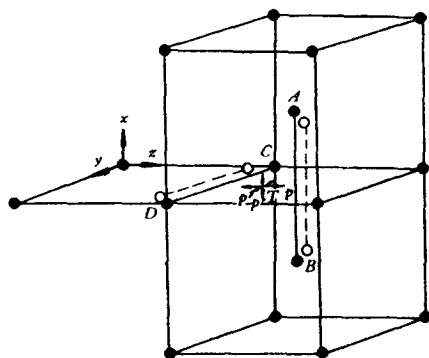


图 2 四面体间隙位置及其上之弹性偶极子所产生的基体金属原子之位移

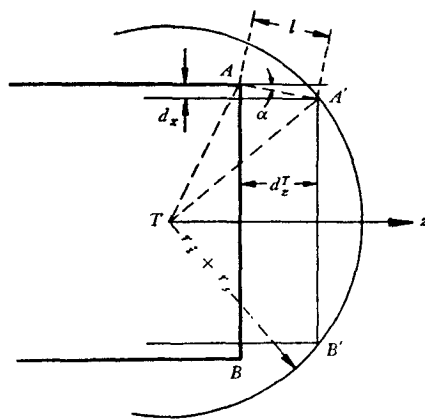


图 3 间隙原子进入四面体位置后, 在 $(0 \frac{1}{2} 0)$ 面上, A, B 原子之位移

当在四面体间隙位置有一杂质原子进入后, 根据前面推得的结果, 应有的 A, B 原子位移的情况. 根据刚性球模型, A, B 原子的中心应该落在中心为 T , 半径为 $r_i + r_s$ 的圆上, 至于在此圆上的那一点, 应由 σ' 确定. 设 A 原子位移后落在 A' 点, A 及 A' 间的距离为 l , 则可以推得

$$d_z^T = l \cos \alpha,$$

而

$$\left. \begin{aligned} l &= \frac{\cos \left\{ \alpha - \theta_0 - \sin^{-1} \left[\cos(\alpha - \theta_0) \cdot \frac{\sqrt{5}}{4} a_0 / \left(r_i + \frac{\sqrt{3}}{4} a_0 \right) \right] \right\}}{\cos(\alpha - \theta_0)} \left(r_i + \frac{\sqrt{3}}{4} a_0 \right), \\ \alpha &= \tan^{-1} |\sigma'|, \quad \theta_0 = \tan^{-1} \frac{1}{2}. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

由上式可以计算各种杂质原子进入四面体间隙位置后引起的 A, B 原子的位移 d_z^T . d_z^T 是与 T 在 z 方向相距为 r_i 的点, 当有杂质原子进入四面体位置后, 在 z 方向的位移. 为了能和八面体位置能量进行比较以及避免前已述及的困难, 我们取其为在 $d_1 = \frac{1}{2} a_0$ 处的

位移。

4. 两种间隙位置的比较

由(13)及(14)两式,可以算得杂质原子进入八面体间隙位置及四面体间隙位置后引起的位移 d_z^O 及 d_z^T 值(见表4)。

表4 杂质原子进入八面体间隙位置及四面体间隙位置后所引起的位移 d_z^O 及 d_z^T 值(以 Å 为单位)

基体金属 \ 杂质原子 d_z^O 及 d_z^T 值	C		N		O		H	
	d_z^O	d_z^T	d_z^O	d_z^T	d_z^O	d_z^T	d_z^O	d_z^T
Fe	0.58	0.88	0.52	0.78	0.41	0.60	0.27	0.31
W	0.56	0.84	0.50	0.74	0.39	0.53	0.25	0.22
Mo	0.56	0.84	0.50	0.73	0.39	0.54	0.25	0.23
Ta	0.55	0.81	0.49	0.70	0.38	0.50	0.24	0.15
Nb	0.55	0.79	0.49	0.69	0.38	0.49	0.24	0.15

间隙杂质原子在两种间隙位置上的电子状态应当近似地是一样的。所以它们能量间的差异主要应当是其所引起的晶格畸变之弹性能的差异。由表2所给的 W'_1 及 W'_2 , 以及上表给出的 d_z^O 及 d_z^T 的值,由(11)式可以计算间隙原子处在八面体间隙位置及四面体间隙位置时的能量值 W^O 及 W^T (见表5)。

表5 杂质原子处在八面体位置及四面体位置时的能量值 W^O 及 W^T (以 eV 为单位)

基体金属 \ 杂质原子 位置能量	C		N		O		H	
	W^O	W^T	W^O	W^T	W^O	W^T	W^O	W^T
Fe	2.26	5.20	1.81	4.09	1.13	2.42	0.49	0.63
W	4.18	9.42	3.33	7.31	2.03	3.73	0.83	0.63
Mo	3.89	8.76	3.11	6.67	1.89	3.65	0.78	0.65
Ta	2.39	4.90	1.82	3.72	1.09	1.87	0.44	0.17
Nb	1.40	2.92	1.11	2.18	0.67	1.11	0.27	0.10

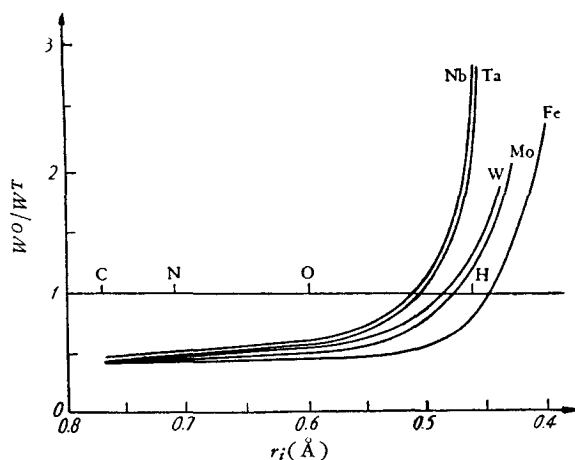


图4 八面体位置能量与四面体位置能量的比值与间隙原子半径的关系

由表 5 可见, 对所列举的金属, C, N, O 都是处在八面体位置, 因为此时能量较低. H 是一个例外, 它在 Fe 中是处在八面体位置, 而在其他所列举的金属中则处在四面体位置. 在图 4 中我们分别对各种基体金属, 将 W^0/W^T 对间隙杂质原子半径作图, 由图上可以求得一个临界半径值 r_c : 当间隙原子的半径 $r < r_c$ 时, 则它处在四面体位置, 否则处在八面体位置. 表 6 列出了对各种基体金属的临界半径 r_c 值.

表 6 各种基体金属的临界半径 r_c 值

基 体 金 属	Fe	W	Mo	Ta	Nb
临 界 半 径 $r_c(\text{\AA})$	0.45	0.48	0.47	0.50	0.51

5. 间隙杂质原子的扩散激活能

由上面给出的参数值, 由(12)式, 可以求得各种间隙杂质原子在基体金属中的扩散激活能, 如表 7 所示.

表 7 间隙杂质原子在各种基体金属中的扩散激活能的计算值及实验值
(以 eV 为单位)

基 体 金 属 \ 杂 质 原 子 激 活 能	C		N		O		H	
	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值
Fe	2.06	0.87	1.69	0.79	1.08	1.43	0.48	—
W	3.92	2.57	3.16	2.20	1.96	2.80	0.63	—
Mo	3.63	1.57	2.95	2.30	1.83	2.08	0.64	0.64
Ta	2.15	1.72	1.73	1.63	1.06	1.12	0.17	0.26
Nb	1.32	1.44	1.06	1.48	0.65	1.20	0.10	0.40

在其中, 我们同时也列出了实验值^[27,16,10,14]以兹比较¹⁾. 表中的 H 在 W, Mo, Ta, Nb 中的值, 是对四面体位置给出的.

四、讨 论

现在讨论一下前面所得的结果, 并与前人的工作进行比较.

首先可以简单地表明所得的结果的正确性. 已经说过, 假如我们在(6)式中, 令 $p=p'$, 则可用代表一个在结点位置上的异类原子或空穴. 若我们取边界条件为^[26]: 当 $d_1 = r_1$ 时, $d_z = r^* - r_1$, 其中 r_1 是溶剂原子半径, r^* 是溶质原子的平衡态半径, 则由(9)式可得到: $W_1 = 8\pi\mu r_1(r^* - r_1) = \frac{12\pi(1-2\sigma)}{1+\sigma} \frac{r_1(r^* - r_1)^2}{\chi}$, 其中 $\chi = \frac{3}{3\lambda + 2\mu}$ 是母相的压缩系数, 完全化成了前人已得的结果^[26]. 由此可以计算溶质原子或空穴所产生的弹性能.

1) 对于所列出的实验值, 若有很多的结果, 则取数据出现较多者, 若只有不多且相差较大的数据, 则取近似合理者.

上面我们研究了体心立方金属中间隙杂质原子所处的位置。关于这方面已有的直接的实验证据不多,完整的理论计算也还没有。除了 C, N 在 α -Fe 中的位置已有了直接的实验证明而无疑外,在其他金属,特别是 Ta 及 Nb 中还有争论。Seraphim 等^[28]为解释 $Ta_{27}N$ 结构的四方对称性,设想 N 是占据了四面体位置,但此没有直接实验证明。Beschers^[13]对八面体位置及四面体位置的弹性能进行了计算,结果得到,除了 C, N 在 α -Fe 中外,所有的杂质原子在 V, Nb, Ta 中都是在四面体位置,但是它的计算只能视为一个估计,似乎不足以作数量上的肯定。van Tonre^[8]对 Nb 氧化后的结构进行了 X 射线及电子显微镜研究,得到面心立方的 NbO 是 O 原子在体心立方的 Nb 中占据了产生同一扭曲方向的八面体位置后所形成的。他并得到 Nb 氧化后点阵在 [100] 方向膨胀了 1.13Å,而在 [010] 及 [001] 方向收缩 10%,完全接近于硬球模型所预期者。他观察到的畴的图样被很多人^[29-33]在 Nb 及 Ta 中对 O 及 C 都观察到,所以直接证明了氧及碳原子在 Nb 及 Ta 中对八面体位置的占据。Powers 及 Doyle^[7]总结了 C, N, O 在第五族过渡金属中内耗的数据,得到了同样的结论。关于间隙氢原子的位置,Waite^[9]认为 Ta_2H 中的 H 是占据八面体位置,而 Butera 等^[10]却认为 V-H 系中的 H 是占据四面体位置。同时, Kofstad 等^[11]认为 H 在 Ta 中两者都有可能,但优先占据四面体位置,只当其含量超过 33% at 时,则开始占据八面体位置。还有其他工作认为 H 是处在四面体位置的^[34-37]。综合这些实验结果看来, H 有很大可能是优先占据四面体位置的。本文得到的正是符合这些结果的结论¹⁾。Beschers^[13]首先指出判别间隙原子是处在八面体抑四面体间隙位置的临界半径的存在,本文的计算也表明了这一点。并较精确地给出了它的值。对 α -Fe, 我们求得 r_c 在 0.45Å 左右,与 Johnson 等^[12]精确算得的 0.5Å 很好地接近。从而由现在的计算可以肯定, H 是在第五、六过渡族中唯一占据四面体位置的杂质原子,其他都是占据了八面体位置。

上面我们基于 Ferro 的方法,由计算得的位置能,推求了间隙杂质原子的扩散激活能。考虑到实验结果相当大的分散及下面将要述及的本文计算中所采用的近似,符合应该说满意的了。Ferro^[14]也是由无矩偶力的概念出发进行计算的,他的结果与实验很好地符合,但这是由于他在计算上加了一个很大但有较大不精确性的修正所致。Johnson 等^[12]的精确计算认为, C, N 在 α -Fe 中的扩散是借助八面体位置—四面体位置—八面体位置的过程进行的,近似地,可认为四面体位置为鞍点。我们认为,假如四面体位置的能量与八面体位置能量之差,比本文计算得的激活能值高,则应取此差值为激活能。但由表 5 可见,此二者之差与计算得的激活能值相近,考虑到四面体位置能计算中较大程度的近似,我们宁愿采取上述计算给出的值为近似的激活能值。还可以说一下,前已述及, Kofstad^[11]由内耗测量求得 Ta 中处在四面体及八面体位置上的间隙氢原子的扩散激活能分别为 0.37 及 0.54 eV, 本文求得的位置能(近似等于激活能)分别为 0.17 及 0.44 eV, 二者可以比较。

关于间隙杂质原子的位置能的绝对值还没有找到可以进行比较的实验值或计算值。但由算得的位置能以及由利用本文公式算出 α -Fe 中处在八面体间隙位置的 Fe 原子的位

1) 有趣的是: 实验表明, 碳在面心的 γ -Fe 中是占据八面体位置, 而 H 在面心的镍化氢中则是占据四面体位置^[38], 假如我们注意到面心立方结构中的四面体与八面体位置分别与体心立方结构中的四面体与八面体位置在几何学上有很大的相似性^[16], 则上面的结论可以得到加强。

置能为 7.2 eV 看来, 似乎大部分数值偏高, 这可以归结为计算本身的近似。这些近似是: 在甚小距离时, 连续弹性理论应用的合理性; 以及, 虽然采取了有不相等主值的偶极矩张量, 但对介质仍采用了各向同性的均匀介质模型。这个近似在计算四面体间隙位置的能量时引入了较大的误差¹⁾。同时, 我们所采用的边界条件, 不考虑物体实际上是有限体积而引起的象应力, 不考虑间隙原子周围巨大形变而引起模量减小^[14]等等, 都是引入误差的原因。

另外, 如前人已指出的, 杂质原子在基体金属中的有效半径不一定等于通常采用的其为纯组元时的原子半径值。Уманский 等^[39]已指出, 间隙杂质原子的有效半径随其浓度而减小。他们又表明, 原子半径比 C 及 N 小很多的 O 在 Fe 中的扩散系数比 C 及 N 的要小 200—300 倍, 即可以认为是溶于 Fe 中的 C 及 N 原子失去一部分电子而使原子尺寸变小所致。溶解于过渡金属中的 C 及 N 呈金属状态的论点是被实验所证明了的^[28]。而对 O, van Torne^[8] 已表明, O 置入 Nb 的八面体间隙位置后所引起的晶格畸变与将 O 视为一有效半径等于通常采用的原子半径的硬球置入时所引起的畸变近似相等。故 O 的有效半径近似等于其原子半径。由此我们可以解释为什么算得的激活能值有的偏高有的偏低的原因。这一点, Beshers^[13] 也指出了。但是他认为, C 在 Fe 中应有 0.82 Å 的半径, N 有差不多的大小, 但此无法解释上述有关扩散系数的实验结果。另外, 所采用的实验的弹性常数非常分散, 也引起偏差。

由于上述近似, 我们认为, 上面给出的计算结果定量上是不能过分认真地对待的。虽然如此, 由于连续弹性理论在各方面应用的成功, 以及弹性模量在 [100] 及 [210] 方向上的差异不大^[13] (八面体及四面体位置的能量应当分别与它们有关), 有效半径的改变不可能跳过上面算得的临界值界限等等, 我们也有理由相信, 上面所得的结论应该仍然是正确的。特别是对八面体位置的计算, 基于本文工作进行的进一步的计算^[24], 所得的结果与 Johnson 等^[12]的精确计算相当接近, 这也证明了本工作的正确性。同时也表明了计算比较简便易行的连续弹性理论在一定程度上的可应用性, 这可迅速得到可用的而且精确性并不差的结论。这是值得强调的。

上面已经说过, 体心立方金属中间隙原子的浓度对金属的脆性有很大的影响, 而前者, 又决定于杂质原子的溶解热。溶解热是杂质原子与基体原子间的相互作用能及间隙杂质原子在基体金属中引起的晶格畸变能之和^[40]。可惜现在还不知道他们间相互作用能的大小, 此有待于用电子论进行计算。否则可以算得其溶解热, 而算得有很大实用价值的杂质原子的溶解度曲线。

关于氧化问题, 由于实用上的重要性, 现在已进行了不少的工作。氧化速度决定于扩散的激活能, 上面已研究过了。另一方面, 近来实验又发现^[8, 29-33], 氧化过程不是如同过去所认为的是一单纯的混乱的扩散过程, 而是氧原子有着有序的排列, 存在有一个个小的有序畴, 并可发生有序-无序相变, 这与基体金属中间隙氧原子间的相互作用有关。这一现象将在下一篇文章^[24]中继续应用弹性偶极子概念进行研究。

1) 必须强调指出, 这一各向同性连续介质模型在计算四面体位置能时的较大近似性。正是由于这一假设, 我们才能认为此位置上的杂质原子与八面体位置上者有相同之 σ' , 此显然与实际情况相差较大。本文算得的四面体间隙原子所引起的点阵原子弛豫与 Johnson^[12] 精确算得者有较大的差异, 原因亦在于此。

冯端副教授建议了关于这一问题的研究,并在工作过程中给予很多指导和帮助,谨致衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Snoek, J., *Physica*, **6** (1939), 591.
- [2] Snoek, J., *Physica*, **8** (1941), 711.
- [3] Williamson, G. K. and Smallmann, R. E., *Acta Cryst.*, **6** (1953), 361.
- [4] Dijkstra, L. J., *Phillips Res. Rept.*, **2** (1947), 357.
- [5] Lipson, H. and Parker, A. M. B., *J. Iron steel Inst.*, **149** (1944), 123.
- [6] Kê, T. S. (葛庭燧), *Phys. Rev.*, **74** (1948), 9.
- [7] Powers, R. W. and Doyle, M. V., *J. Appl. Phys.*, **30** (1959), 514.
- [8] van Torne, L. I. and Thomas, G., *Acta Met.*, **12** (1964), 601.
- [9] Waite, T. R., Wallace, W. E. and Craig, R. S., *J. Chem. Phys.*, **24** (1956), 634.
- [10] Butera, R. A. and Kofstad, P., *J. Appl. Phys.*, **34** (1963), 2172.
- [11] Kofstad, P. and Butera, R. A., *J. Appl. Phys.*, **34** (1963), 1517.
- [12] Johnson, R. A., Dienes, G. J. and Damask, A. C., *Acta Met.*, **12** (1964), 1215.
- [13] Beshers, D. N., *J. Appl. Phys.*, **36** (1965), 290.
- [14] Ferro, A., *J. Appl. Phys.*, **28** (1957), 895.
- [15] Johnson, R. A. and Brown, E., *Phys. Rev.*, **127** (1962), 446.
- [16] Johnson, R. A., *Phys. Rev.*, **134** (1964), A1329.
- [17] Brooks, *Impurities and Imperfections* (American Society for Metals, 1955), p. 1.
- [18] Swalin, R. A., *Acta Met.*, **5** (1957), 443.
- [19] Love, A. E. H., *The Mathematical Theory of Elasticity* (Cambridge University Press, 1926, 4th ed.).
- [20] Eshelby, J. D., *Solid State Physics*, **3** (1956), 79.
- [21] Kröner, E., *Kontinuums-theorie der Versetzungen und Eigenspannungen* (Berlin, Springer-Verlag, 1958).
- [22] Dehlinger, U. und Kröner, E., *Z. Metallkunde.*, **51** (1960), 457.
- [23] Nowick, A. S. and Heller, W. R., *Adv. in Phys.*, **12** (1963), 251.
- [24] 杨正举, *物理学报*, **22** (1966), 294.
- [25] *Metals Handbook*, (American Society for Metals, 1961, 8th ed.);
Miller, G. L., *Tantalum and Niobium* (London, Butterworths Scientific Publications, 1959);
Li, K. C. and Wang, C. Y., *Tungsten* (New York, Reinhold Publishing Corporation, 1955, 3rd ed.);
Smithells, C. J., *Tungsten* (3rd ed. 1952);
Northcott, L., *Molybdenum*, (London, Butterworths Scientific Publications).
- [26] 冯 端、王业宁、丘第荣, *金属物理*, 上册 (科学出版社, 1964).
- [27] Rappaport, E. J. and Hartley, C. S., *Refractory Metals and Alloys II* (edited by Semchyshen, M. and Perlmuter, I., 1962), p. 191;
Kubaschewski, O. and Hopkins, B. E., *Oxidation of Metals and Alloys* (London, Butterworths, 1962, 2nd ed.);
Marx, J. W., Baker, G. S. and Sivertsen, J. M., *Acta Met.*, **1** (1953), 193;
Harper, S., *Phys. Rev.*, **83** (1951), 709;
Brock, G. W., *AIME Trans.*, **221** (1961), 1056;
Allen, N. P., *Mém. Scient. Rev. Métallurg.*, **LXI** (1964), 832.
- [28] Seraphim, D. P., Stemple, N. R. and Novick, D. T., *J. Appl. Phys.*, **33** (1962), 136.
- [29] Stels, L. and van Landuyt, J., *phys. stat. sol.*, **5** (1964), K1.
- [30] Gevers, R., Delavignette, P., Blank, H., van Landuyt, J. and Amelinckx, S., *Phys. stat. sol.*, **5** (1964), 595.
- [31] van Landuyt, J., *phys. stat. sol.*, **6** (1964), 957.
- [32] van Landuyt, J. and Amelinckx, S., *Appl. Phys. Letters*, **4** (1964), 15.
- [33] Villagrana, R. E. and Thomas, G., *phys. stat. sol.*, **9** (1965), K48.
- [34] Libowitz, G. G., *Nuclear Materials*, **2** (1960), 1.
- [35] Rundfle, R. E., Shull, C. G. and Wollan, E. O., *Acta Cryst.*, **5** (1952), 343.
- [36] Sidhu, S. S., Heston, L. and Zaubers, D. D., *Acta Cryst.*, **9** (1956), 607.
- [37] Roberts, B. W., *Phys. Rev.*, **100** (1955), 1257.

- [38] Wollan, E. O., Cable, J. W. and Kochler, W. C., *J. Phys. Chem. Solids*, **24** (1963), 1141.
[39] 乌曼斯基、芬克耳什坦、布兰捷尔、基什金、法斯托夫、高列里克, 金属学物理基础 (中国科学院金属研究所译, 科学出版社, 1958).
[40] Пинес, Б. Я., Очерки по Металлофизика, Изд. Харьков УНИ, 1961.

AN INVESTIGATION OF THE CONFIGURATIONS OF INTERSTIALS IN B.C.C. METALS BY ELASTIC METHOD

I. THE POSITION ENERGY AND ACTIVATION ENERGY OF DIFFUSION OF INTERSTIAL IMPURITIES

C. C. YANG

(Department of Physics, Nanking University)

ABSTRACT

Assuming the metals to be an isotropic, unbounded and homogenous elastic continuum, the tetrahedral and octahedral position energy of interstials (C,N,O and H) in b.c.c. metals (Fe,W, Mo, Ta and Nb) are evaluated by means of the concept of elastic dipole. The results show that all of them occupy the octahedral positions except H, which in W, Mo, Ta and Nb favours the tetrahedral position, and the critical radius of interstials at which the favoured position is exchanged have been given also. The activation energies of interstials moving between octahedral positions are calculated. The results are compared favourably with previous experiments.