

空位位错环的形成*

邢 修 三
(中国科学院)

提 要

本文研究了淬火面心立方金属内位错环和空洞的形核和长大问题。两种核都能形成，但是位错环的长大速度比空洞的长大速度大很多倍，故电子显微镜能看清的大缺陷都是位错环，而不是空洞。

一、引 言

近几年来，人们用电子显微镜对面心立方金属的淬火缺陷进行了大量的观察^[1-4]。当缺陷直径大于100 Å时，电子显微镜断定他们是位错缺陷（在Al中是位错环，在Au中是堆垛层错四面体），而不是空洞；当缺陷直径小于50 Å时，电子显微镜看到它们只是一个小黑点，不清楚是位错环还是空洞。为什么大缺陷都是位错环而不是空洞？过去人们曾作了些推想^[3,5-7]，未得到肯定结论。本文提出：当位错环的核和空洞的核统计分布在淬火金属内时，电子显微镜只能观察到优先长大的那些核。如果我们能够证明位错环的长大速度比空洞的长大速度大很多，则电子显微镜能够看清的大缺陷也就必然都是位错环，而不是空洞。

二、统计形核

当金属在高温处于热力学平衡态时，其内部的单空位、双空位和多空位的数目也形成了平衡的统计分布。若 N_1, N_2, \dots, N_n 和 N_0 各为单位体积内的单空位、双空位 $\dots n$ 空位和原子的数目， E_1, E_2 和 E_n 各为形成单空位、双空位和 n 空位所需的自由能，则由热力学可以证明，在平衡温度 T 时 n 空位的浓度为

$$\frac{N_n}{N_0} = \left(\frac{N_1}{N_0}\right)^n \exp\left(\frac{nE_1 - E_n}{kT}\right). \quad (1)$$

因 $\frac{N_1}{N_0} = \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)$ ，故有

$$\frac{N_n}{N_0} = \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right). \quad (1a)$$

表1是用(1a)估计Cu在熔点附近的多空位浓度，由于缺乏多空位形成能的精确数值，这个结果当然也不精确。不过由此也可看出，即使在接近熔点的高温，三空位以上的多空位的数目也是非常之少。因而电子显微镜所看到的淬火缺陷，只能是在淬火后由空位扩散

* 1964年5月2日收到。

表1 Cu 在 1000°C 的多空位浓度

n	1	2	3	4
$E_n(\text{eV})$	1.2	2.1	3.0	3.9
$\frac{N_n}{N_0}$	10^{-4}	10^{-8}	10^{-11}	10^{-15}

聚集成的,不可能是直接以高温淬火冻结下来的。

淬火后的金属,可以看成是一个过饱和空位固溶体,从热力学上看来,这是一个亚稳平衡态。当热激活充分时,空位将聚集成空位团而使金属向能量更低的亚稳平衡态转变。空位的这种聚集过程,和通常的相变过程相似,分为形核和长大两个阶段。由于形核是统计的,核的形状也就会各不相同,只不过那些能量高的核的数目少,能量低的核的数目多。在各种核中,基本上可分为两类,一类是位错环的核,另一类是空洞的核。在面心立方金属中,由 n 个空位组成的球形空洞的能量^[8]为

$$E_s = 8\pi \left(\frac{3a^3}{16\pi} \right)^{2/3} n^{2/3} \gamma = 3.84n^{2/3} a^2 \gamma; \quad (2)$$

a 为原子间距, γ 为表面能。空洞半径 r 和空位数 n 的关系为

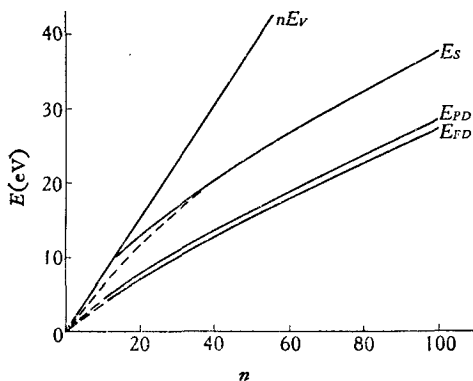
$$r = \left(\frac{3\sqrt{2}}{8\pi} \right)^{1/3} n^{1/3} a \approx \frac{n^{1/3} a}{1.81}. \quad (3)$$

根据 Kroupa^[9], 半径为 r 的 Frank 位错环的能量为

$$E_{FD} = \frac{\mu b^2}{2(1-\nu)} r \left\{ 2 \left[K \left(\frac{r-\varepsilon}{r} \right) - E \left(\frac{r-\varepsilon}{r} \right) \right] + 1 \right\} + \pi r^2 \gamma_{st}; \quad (4)$$

b 为布氏向量, μ 为切变模量, ν 为柏松系数, ε 为位错中心半径, K 和 E 各为第一类和第二类完全椭圆函数, γ_{st} 为堆垛层错的能量。在面心立方金属中, Frank 位错环的布氏向量 $b = \frac{1}{3} \langle 111 \rangle a_1$, a_1 为点阵常数。对于棱柱位错环,其能量 E_{PD} 和(4)中右边第一项形式相同,没有第二项的堆垛层错能量,布氏向量 $b = \frac{1}{2} \langle 110 \rangle a_1$ 。面心立方金属中单原子层空位盘的半径 r 和空位数 n 之间的关系为

$$r = \left(\frac{\sqrt{3}}{2\pi} n \right)^{1/2} a = \frac{n^{1/2} a}{1.91}. \quad (5)$$

图1 Al 中 n 空位团的能量

nE_v : 几个单空位; E_s : 空位球; E_{PD} : 棱柱位错环;
 E_{FD} : Frank 位错环。

图1是用(2)和(4)对 Al 中位错环和空洞的能量计算的结果。由于空洞小时,实际表面能也应有所减小,故其能量数值应有所降低,如虚线所示。由此可见,位错环的能量始终都比空洞的能量低。当然,由于 n 很小时(2)和(4)都不精确,故这时的结果只能是示意性的。

这里,可以描述一下位错环的形核过程。过去总认为空位盘达到一定大小后才崩塌成位错环。实际上,当几个空位在某个晶面 B 上聚集后,由于晶面 A 和 C 各自受到上面和下面的

压力,就不可能真正形成一个典型的空位盘(图 2a)。反之,晶面 A 和 C 一定相互靠近(图 2b)。空位数少时,两面靠近得较少;空位数增多时,两面靠近得就较多(图 2c),以致最后形成一个典型的位错环(图 2d)。这样一个逐渐崩塌过程,就是位错环的形核过程。

可以粗略估计,需要多少个空位才能够形成一个稳定的空洞核和位错环核。若 C_0 为空位的平衡浓度,则在过饱和浓度 C 时形成能量为 E_n 的临界核的条件为^[5]

$$kT \ln \frac{C}{C_0} = \left(\frac{\partial E_n}{\partial n} \right)_{n^*} \quad (6)$$

由此就可求得核的临界大小 n^* ,即空位数 $n \geq n^*$ 的核都是稳定的,空位数 $n < n^*$ 的核都是不稳定的。把(2)和(4)代入(6),不难求得,当 Al 从熔点附近(如 630°C)淬火至室温时,形成一个稳定的空洞核所需的空位数 $n^* \approx 10$,形成一个稳定的位错环核所需的空位数 $n^* \approx 4$ 。当然,由于空位数少时(2)和(4)都不精确,故这些结果也仅是示意性的。

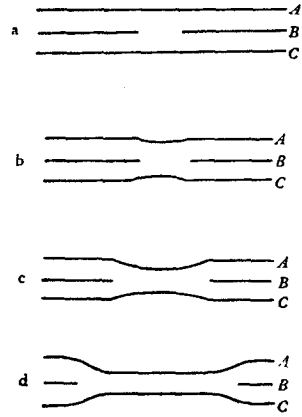


图 2 空位位错环的形成过程

三、从优长大

如上所述,由于形核是统计的,在淬火金属内,既有位错环的核,也有空洞的核,只不过前者比后者的数目多。因为核很小,电子显微镜看不清楚,只有那些能够充分长大的核,电子显微镜才看得清楚,反之,那些长不大的核,不论其数目多少,电子显微镜都看不清楚。要回答位错环和空洞哪一种容易长大,必须知道长大的原因。就目前所知,一是因为存在着指向空位团的空位浓度梯度,另一是因为空位团和空位之间存在着弹性吸引作用。下面分别来讨论这两方面问题。

1. 空位浓度梯度

当淬火金属内某处形成空位团后,该处的空位浓度就比其周围的浓度小,从而形成了指向空位团的空位浓度梯度,空位将不断向团上扩散,引起团长大。设扩散是各向同性的,则由扩散第一定律,单位时间内经过半径为 R 的球面向球内扩散的空位数而引起空洞体积 V 的增加为

$$\frac{dV}{dt} = 4\pi R^2 D \frac{dC}{dR},$$

D 为空位扩散系数,若 $\frac{dV}{dt}$ 与 R 无关,则

$$\frac{dV}{dt} \int_r^\infty \frac{dR}{R^2} = 4\pi D \int_{C_r}^{C_\infty} dC;$$

于是

$$\frac{dV}{dt} = 4\pi r D (C_\infty - C_r),$$

C_∞ 为离空洞无限远处的空位浓度,可以看成是 C , C_r 为空洞表面的空位浓度。单位时间内半径为 r 的空洞的体积变化为

$$\frac{dV}{dt} = 4\pi r^2 \frac{dr}{dt}$$

令上两式相等,则得半径为 r 的空洞的长大速度为

$$v_s = \frac{dr}{dt} = \frac{D}{r} (C_\infty - C_r) = \frac{D\Delta C}{r}, \quad (7)$$

至于位错环的长大速度 v_d , 过去的作者得到的结果为^[5-6]

$$v_d = \frac{\pi D \Delta C}{a}, \quad (8)$$

它与位错环的半径 r 无关。显然, 这个结果与实际情况是不符的。因为位错环的半径 r 愈大, 要其增加相同的半径 Δr , 所需增加的空位数 $\Delta n \approx \frac{2\pi r \Delta r}{a^2}$ 也就愈多, 故当其他条件不变时, v_d 也必然愈小。

我们现在来重新计算。如图 3, 若位错环面垂直于纸面, 则环的长大可以近似地看成是空位经过半圆 ABC 的旋转曲面而向位错环 (O 点) 扩散引起的。由扩散第一定律, 单位时间内经过半径为 l 的旋转曲面向位错环扩散的空位数而引起的体积增加为

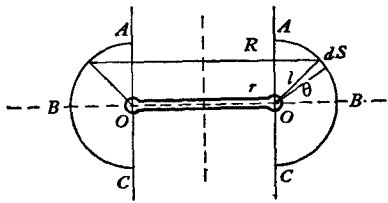


图 3

$$\begin{aligned} \frac{dV}{dt} &= 4\pi D \int_0^{\pi/2} (r + l \cos \theta) l d\theta \frac{dC}{dl} \\ &= 4\pi D \left(\frac{\pi}{2} r + l \right) l \frac{dC}{dl}, \\ \frac{dV}{dt} \int_a^\infty \frac{dl}{\left(\frac{\pi}{2} r + l \right) l} &= 4\pi D \int_{C_r}^{C_\infty} dC. \end{aligned}$$

单位时间内半径为 r 的位错环的体积变化为

$$\frac{dV}{dt} = 2\pi a r \frac{dr}{dt}$$

由是得半径为 r 的位错环的长大速度为

$$v_d = \frac{dr}{dt} = \frac{\pi D \Delta C}{a \ln \left(\frac{\pi r}{2a} + 1 \right)}. \quad (9)$$

在以上计算中, 完全略去了半径为 r 的圆柱内的空位对位错环长大的影响。当 r 小时, 这种略去是可以的; 当 r 大时, 还需乘一个修正系数 α ; 当 $r \rightarrow \infty$ 时, 相当于圆柱内再增加一个半圆旋转曲面, 故这时 $\alpha \rightarrow 2$ 。我们看到, 当 r 很小时, (8) 和 (9) 差别很小; 当 r 够大时, 两者的差别就不可略去了。

由(7)和(9), 得位错环和空洞的长大速度比值为

$$\frac{v_d}{v_s} = \frac{\pi r}{a \ln \left(\frac{\pi r}{2a} + 1 \right)}. \quad (10)$$

用(10)对几个 r 计算的结果如下:

r	$3a$	$5a$	$10a$	$15a$
$\frac{v_d}{v_s}$	4.8	6.2	10.7	14

由此可见,空位浓度梯度引起位错环的长大速度比空洞的长大速度大很多倍,而且随着半径增加,这种倍数也在增加。

2. 弹性吸引作用

就目前所知,由于屏蔽效应的存在,金属内位错环和空位团与空位之间的电相互作用都是短程的,在长程内它相对于弹性作用是可以略去的。故我们仅考虑弹性吸引作用。若 τ_{ij} 和 e_{ij} 各是空位团在一无限介质中引起的应力张量和应变张量,根据杨顺华^[10]的结果,空位作为一个不均匀子,它和空位团的相互作用能为

$$E_{\text{int}}^1 = -\frac{Q}{4}(1-\nu)\left\{\frac{\tau\tau}{3K(1-\nu)} + \frac{15'\tau_{ij}'\tau_{ij}}{(7-5\nu)\mu}\right\}; \quad (11)$$

其中 $\tau = \tau_{11} + \tau_{22} + \tau_{33}$, $'\tau_{ij} = 2\mu\left(e_{ij} - \frac{1}{3}e\delta_{ij}\right)$, $e = e_{11} + e_{22} + e_{33}$, $K = \lambda + \frac{2}{3}\mu$, λ 为拉梅常数。空位作为一个夹杂子,它和空位团之间的相互作用能为

$$E_{\text{int}}^2 = -\frac{\Delta Q}{3}\tau;$$

Q 为空位体积, ΔQ 为空位体积的收缩。由于我们所研究的是长大问题,只要知道位错环和空位在环面上的相互作用就够了。在环面上, E_{int}^2 总是起着主导作用^[10],其数值为

$${}^d E_{\text{int}}^2 = -\frac{2(1+\nu)\mu b\Delta Q}{3\pi(1-\nu)\rho r}\left\{K\left(\frac{1}{\rho}\right) - \frac{1}{1-(1/\rho)^2}E\left(\frac{1}{\rho}\right)\right\}; \quad (12)$$

其中 $\rho = \frac{R}{r} > 1$, R 为位错环中心到空位的距离。

对于空洞,若 ΔQ^a 为其体积的收缩,则空洞在离其中心 R 处的 X_i 方向 (R 分量)所引起的位移为

$$\mu_i = \frac{\Delta Q^a X_i}{4\pi R^3}.$$

由弹性理论立即可算出空洞所引起的应变张量和应力张量,再由(11)和(12),得空洞和空位的相互作用能为

$$\begin{aligned} {}^d E_{\text{int}}^2 &= 0, \\ {}^d E_{\text{int}}^1 &= -\frac{90(1-\nu)Q\mu}{(7-5\mu)}\left(\frac{\Delta Q^a}{4\pi}\right)^2 \frac{1}{R^6}. \end{aligned} \quad (13)$$

由此可见,空洞和空位之间只存在短程的吸引作用,而位错环和空位之间则存在较长程的吸引作用。当 Al 中的位错环和空洞各由 90 个空位组成时,两者各和空位的吸引作用的比值如下:

R	$10a$	$15a$	$20a$
${}^d E_{\text{int}}^2 / {}^d E_{\text{int}}^1$	6	18	47

即位错环对周围空位的吸引作用比空洞对周围吸引作用强很多倍,而且随着距离 R 增加,这种倍数也在增加。

综上所述,我们有理由相信,当位错环的核和空洞的核在淬火金属内统计分布时,由于空位浓度梯度使位错环优先长大,大位错环又会将其周围空位吸去使其自身进一步长大;而空洞,一方面由于空位浓度梯度引起的长大速度小,另一方面又由于稍远处的空位大

部分都可能被邻近的位错环吸引去。结果,位错环长到足够大,空洞则长不大。这就是为什么电子显微镜能够看清的大缺陷都是位错环的原因。至于那些看不清的小缺陷,则除了小位错环外,也应该有小空洞。

四、結 論

金属即使在熔点附近的高温,其内部除了存在大量的单空位和双空位外,三空位和四空位都是非常之少。电子显微镜能够看清的淬火大缺陷,只能是淬火后由单空位聚集成的,不可能是从高温淬火冻结下来的。

淬火空位团的形核是统计的,既有位错环的核,又有空洞的核。但是由于位错环的长大速度比空洞的长大速度大很多倍,故位错环将优先长大,空洞则长不大。电子显微镜能看清的淬火大缺陷,都是位错环的原因也就在此。

参 考 文 献

- [1] Hirsch, P. B. and Silcox, J., *Phil. Mag.*, **3** (1958), 897.
- [2] Silcox, J. and Hirsch, P. B., *Phil. Mag.*, **4** (1959), 72.
- [3] Kuhlmann-Wilsdorf, D. and Wilsdorf, H. G. F., *J. Appl. Phys.*, **31** (1960), 516.
- [4] Cotterill, R. M. J. and Segall, R. L., *Phil. Mag.*, **8** (1963), 1105.
- [5] Schoeck, G. and Tiller, W. A., *Phil. Mag.*, **5** (1960), 43.
- [6] Elbaum, G., *Phil. Mag.*, **5** (1960), 669.
- [7] Howe, S. and Elbaum, G., *Phil. Mag.*, **6** (1961), 1227.
- [8] Jackson, K. A., *Phil. Mag.*, **7** (1962), 1117.
- [9] Kroupa, F., *J. Phys. Czech.*, **10** (1960), 287.
- [10] 杨顺华, *物理学报*, **20** (1964), 720.

THE FORMATION OF DISLOCATION LOOPS BY VACANCY CONDENSATION

HSIN HSIU-SAN

ABSTRACT

The nucleation and growth of dislocation loops and voids in quenched face-centred cubic metals have been studied. Stable nuclei of both may be present, but the growth velocity of dislocation loops is much higher than that of voids, and all the large quenched defects observed by electron microscopy are dislocation loops.