

沈阳机电学院1980年
科学报告会論文

编号 80: 2: 03

二元合金固溶的本质

王 绍 铨 吕 振 家

沈阳机电学院科技情报研究室

一九八〇年十一月

二元合金固溶的本质

一、前言

固溶体是几乎所有合金的基体相，固溶强化作为最基本的强化手段已被广泛地利用于生产中。固溶度及其变化规律也是对金属材料进行热处理的基本理论之一。但决定固溶体形成的本质因素及其变化规律至今仍不十分清楚，这严重地影响了新材料的设计和现有材料性能潜力的发挥。因而从总结归纳分析现有资料中揭示形成固溶体的本质规律，不论在理论和实践上都有其重要意义。

关于形成固溶体规律，已有的研究可概括为下述四方面：

1. 从原子间结合力讨论合金相的形成规律^[1]。根据这种理论，通过热力学处理虽然能够得到固溶度与温度成正变的大致规律。但由于过于笼统，这种理论离指导生产实践的距离还远。

2. 由 Hume-Rothery 学派所开拓的工作以总结归纳铜、银、金为基的固溶体的溶解度数据为主，得出影响固溶度的有尺寸因素，电化学因素，相对原子价效应和晶体结构等四因素^[2]。这一理论是颇有价值的。可惜这四个因素中有三个是定性的，因而无法给出即使是半定量的判据；另外一个相对原子价效应还只限于以 Cu、Ag、Au 为基的固溶体，且附加了过渡金属皆为零价这一人为的假设。

3. Mott 和 Jones^[3] 还提出过通过计算合金能量的方法来确定合金固溶度，但由于合金能量计算上的困难，这还只是一种设想。

4. 陈念贻^[4] 通过对 Na-Ca、Al-Cd、Bi-Tl、Ga-Cd、Sb-Tl 等非过渡金属间固溶体形成规律的研究发现，电荷一半径比商这一键参数函数也是影响固溶度的一个因素。他指出：“似乎电荷一半径比商大于 2.0-2.5 时，便会阻碍固溶体的形成。”这是一个颇有价值的发现，我们的工作证明它是一个对于揭示形成固溶体的本质规律的至关重要的参数。

二、固溶的物理模型

固态合金理论的研究正沿着演绎法和归纳法两条途径展开。求解薛定格方程的演绎法虽然能够给出比较确切的物理概念，由于迁到了 Hamilton 算符的设计和数学处理两方面的困难，目前还很难得出能够广泛应用的结果。在这种情况下，建立在量子力学基本原理和总结大量实验资料基础上的归纳法就显得更为重要。

在涉及固溶理论时，上述诸派观点都从各个不同侧面反映了形成固溶体的部分规律，特别是其中的尺寸效应、价电子效应、晶体结构和键参数 Z'/R 等四因素。因而深入分析这些因素，就有可能找出更本质的因素。

如所周知，所谓固溶是以保持溶剂晶格类型为前提的。第二类原子的溶入必将引起溶剂晶格的畸变，溶入愈多畸变愈烈。因此所谓溶解度实质上是与所允许的最大畸变度相对应

的。固体物理的基本原理告诉我们，固态晶体结构是被其周期场决定的。第二类原子的溶入必将引起溶剂周期场的畸变。因此，一个理所当然的推论是：第二类元素能否溶入与溶解度大小最终将取决于所引起的周期场畸变的程度。这就是我们研究这一课题的基本出发点。作者通过对54种元素所组成的115种状态图的研究证明了这一推断。

对于第二类元素所引起的周期场的畸变可以用这样的物理模型来描述，即溶剂原子周期场的完整性被溶质原子处出现的位垒所破坏（如图1所示）。显然，周期场畸变程度可以用位垒的高度和宽度（严格地说，应该用其相对差值）来度量。这一结论可以从量子力学所导出的位垒贯穿系数的公式直接看出：

$$D \approx \exp\left[-\frac{8\pi}{h} \int_a^b \sqrt{2\mu(U-E)} dx\right] \quad (1)$$

其中， h 为普朗克常数， μ 为电子质量。

根据这一模型，固溶度实质上是受溶质原子所形成的位垒相对高度和宽度所决定的。为了反映这两个本质因素作者选用了 $\frac{\Delta R}{R}$ 和 $\left[\Delta\left(\frac{Z'}{R_K}\right) / \frac{Z'}{R_K}\right]$ 这两个参量。 $\frac{\Delta R}{R} = \frac{(R_A - R_B)}{R}$ ，是溶剂和溶质金属半径的相对差值，它和位垒宽度相对应（其中 R_A ，表示溶剂金属半径）；

$\Delta\left(\frac{Z'}{R_K}\right) / \left(\frac{Z'}{R_K}\right) = \frac{\left|\left(\frac{Z'}{R_K}\right)_A - \left(\frac{Z'}{R_K}\right)_B\right|}{\left(\frac{Z'}{R_K}\right)_{A,B}}$ 是原子实表面上原子实对价电子的静电位能的相对

差值，它与位垒高度相对应（其中 $\left(\frac{Z'}{R_K}\right)_{A,B}$ 表示溶剂的相应数值）。参量 $\frac{\Delta R}{R}$ 可根据各元素的金属半径直接算出，而参量 $\frac{Z'}{R_K}$ 的计算却要迁到固态原子的价电子精细结构。这是一个十分棘手的问题，特别是对于过渡金属，不要说其价电子精细结构，就连其价数，至今亦是众说纷纭。因为它涉及到未满 d 电子的属性问题。如所周知， d 电子既不完全“局域”的，又不完全是“自由”的。其中究竟有多少参与键合各派意见不一（见表1）。作者认为余瑞璜教授在“固体与分子经验电子理论”所给出的价电子精细结构是较为可靠的，因为它不仅建立在中子衍射、穆斯鲍尔效应，正电子湮没等一系列现代实验的基础上，而且得到78种元素和上千种化合物结构计算的考验。因此本文的计算以他的数据为依据，其中有效核电荷是根据徐光宪教授所改进的 Slater 法^[6] 计算的， R_K 的计算主要根据 Pauling^[9] 的数据和公式进行，只是对 Pauling 没有给出数据的七个元素（W、Re、Ru、Os、Rh、Ir、Pt）采用了 Белов-Бокий 的数据以及各家数据出入太大的三个元素（Ni、Ag、Au）才参考了 Белов-Бокий 和 Sanderson 的数据。

三、固溶的判断

根据上述固溶模型和公式(1)，对固溶的本质可做这样的理解：固溶度是与溶质原子引

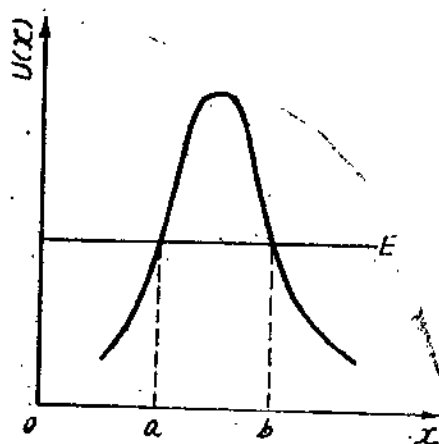


图 1

起的有一定的位垒高度和宽度，从而也与一定的贯穿系数相对应。因此，当溶质原子所引起
 数这样的极小值 D_{min} ，当溶质原子所引起的周期场畸变如此之大，以致使 D 小于该值时
 ($D < D_{min}$)，将使溶解成为不可能。反之，如果溶质原子和溶剂原子如此相近，使 D 大于
 另一端的“极大值” D_{max} 时，溶质与溶剂可以任意比例无限固溶。据此可以把 D 视为常量，
 通过变化 $\frac{\Delta a}{a}$ 和 $\frac{\Delta U}{U}$ 这两个参量导出二者的函数关系，作为能否固溶和无限固溶的判据。

设位垒宽度为 a ，则 (1) 式变为

$$D \approx \exp\left[-\frac{8\pi}{h} \sqrt{2\mu(U-E)} a\right]$$

令 $\frac{8\pi}{h} \sqrt{2\mu} = b$ ，则有 $D \approx e^{-b\sqrt{(U-E)} a}$

两边取对数： $\ln D \approx -b\sqrt{(U-E)} a$

即 $\sqrt{(U-E)} a \approx -\frac{\ln D}{b} = -\sqrt{K}$ (2)

其中 $\sqrt{K} = \frac{\ln D}{b}$

将 (2) 式两端平方得 $(U-E)a^2 = K$

移项 $a^2 = \frac{K}{U-E}$ (3)

两边微分 $2ada = -\frac{KdU}{(U-E)^2}$

两边同除以 (3) 式得

$$\frac{2da}{a} = -\frac{dU}{U-E} = -\frac{dU}{U(1-\frac{E}{U})}$$

在极低温度下， $E \ll U$ ，则上式可近似写为

$$2 \frac{da}{a} = -\frac{dU}{U} \quad (4)$$

由此可见，当 D 为常数时 $\frac{\Delta a}{a}$ 和 $\frac{\Delta U}{U}$ 呈斜率为 $-\frac{1}{2}$ 的线性关系。如前所述， $\frac{\Delta a}{a}$ 、 $\frac{\Delta U}{U}$

分别对应于 $\frac{\Delta R}{R}$ 、 $\frac{\Delta(Z'/R_k)}{(Z'/R_k)}$ ，因此，如果选 $\frac{\Delta R}{R}$ 、 $\frac{\Delta(Z'/R_k)}{(Z'/R_k)}$ 为座标参量也应当得到

斜率相同的两条直线作为能否固溶和无限固溶的判据。在这一研究基础上，我们计算了 54 种

元素所形成的 217 种合金固溶体的 $\frac{\Delta R}{R}$ 和 $\frac{\Delta(Z'/R_k)}{(Z'/R_k)}$ 结果绘于图 2，由图可见，这些代表

点的分布确实明显地形成了无限固溶，有限固溶和完全不溶的三个区域，分别标为 I、II、

III 区，而其边界线也确为两条斜率为 $(-\frac{1}{2})$ 的平行线。

理论推导和计算结果如此吻合似可说明:

(1) 上述关于固溶的物理模型是正确的, 第二元素所引起的位垒高度 $\frac{\Delta U}{U}$ 和宽度 $\frac{\Delta a}{a}$ 确是决定固溶度的两个根本因素;

(2) 在一级近似范围内 $\frac{\Delta(Z'/R_K)}{(Z'/R_K)}$ 、 $\frac{\Delta R}{R}$ 确与 $\frac{\Delta U}{U}$ 、 $\frac{\Delta a}{a}$ 存在一一对应的关系, 而前二者是可以直接计算的;

从图中的两条直线方程可以导出能否固溶和无限固溶的判据函数。

这两条直线的方程分别为

$$\frac{\Delta R}{R} = 0.324 - 0.5 \frac{\Delta(Z'/R_K)}{(Z'/R_K)} \quad (5)$$

$$\frac{\Delta R}{R} = 0.188 - 0.5 \frac{\Delta(Z'/R_K)}{(Z'/R_K)} \quad (6)$$

将上二式移项, 可以得到能否固溶和无限固溶的判据函数

$$f(g) = \frac{\Delta R}{R} + 0.5 \frac{\Delta(Z'/R_K)}{(Z'/R_K)} \quad (7)$$

当 $f(g) > 0.324$ 时 不能固溶;

当 $f(g) < 0.188$ 时 无限固溶;

当 $0.188 < f(g) < 0.324$ 时 有限固溶。

四、讨论

1. 判据函数 $f(g) = \frac{\Delta R}{R} + 0.5 \frac{\Delta(Z'/R_K)}{(Z'/R_K)}$ 的物理意义是明确的, 它给出了由溶质原子所引起的周期场的破坏程度, 表明这种破坏是由位垒宽度 (与金属直径的相对差值相对应) 和位垒高度 (与原子静电位能的相对差值相对应) 所造成的。两条边界线的斜率为 $(-\frac{1}{2})$ 说明尺寸因素 (位垒宽度) 和静电位能因素 (位垒高度) 对固溶的作用效果是 2 :

1, 不能等量齐观。这不仅对固溶现象给出了更本质的描述, 而且还为新材料的研究和设计提供了一个简单而明确的依据。例如, 我们虽然没有稀土在 Fe 中固溶度的全部数据, 但根据 RE-Fe 的代表点都位于第 III 区, 就可以预言稀土在钢铁中的固溶度一定甚微。

2. 从公式 (7) 可见, 固溶度判据是元素的有效核电荷 Z' 、金属半径 R 和离子半径 R_K 的

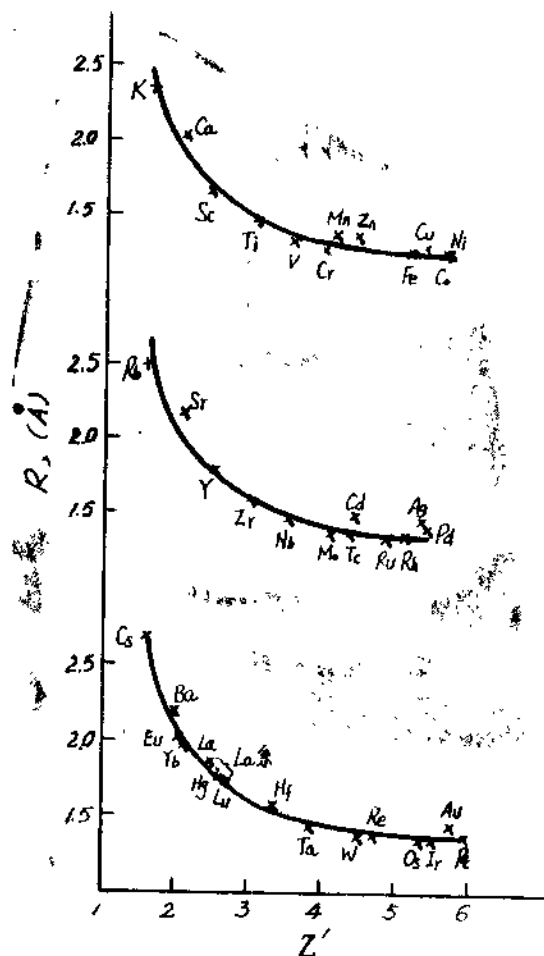


图 3

函数。深入分析这三个量发现，它们并非是各自独立的，而都是被价电子精细结构所决定的。从改进的 *Slater* 法⁵ 容易看到， Z' 决定于原子的电子排布；从余瑞璜所修改的 *Pauling* 公式 $D(n) = D_{(1)} - \beta \log n_A$ ¹⁰ 可见，元素的金属直径与键电子数 n_A 有关。我们的工作进一步证明，元素的金属直径还是 Z' 的函数（如图 3）包括 *La* 系金属在内的第四、五、六周期从 *K*、*R*₁、*C* 直到 *Z*₁、*C*₂、*H* 它们可表示为： $D^{1/2} = K - 1.8(Z')^{-2}$ (8)

其中 K 为常数，对四、五、六周期分别为 1.51、1.59、1.61；至于离子半径 R_K 则更与电子结构有关，这一点也可从 *Pauling* 公式 $R_K = R_1 Z^{-0.25}$ 看出⁶，其中 Z 为价数， R_1 、 R_K 分别为一价和 Z 价的离子半径， n 为经验常数。

由此可见，决定两种金属元素之间能否固溶及固溶度大小的本质因素，说到底还是它们电子精细结构的差异。

3. 固溶判据函数 $f(g) = \frac{\Delta R}{R} + 0.5 \frac{\Delta(Z'/R_K)}{(Z'/R_K)}$ 不仅概括了决定固溶的两个本质参量，而且它还定量地反映二者的综合作用。而已有的影响固溶四因素却是互为独立的，无法给出定量的综合判据，况且其中有的因素还值得商榷，例如相对原子价因素它是只从 *Cu*、*Ag*、*Au* 固溶体中概括出来的，并且假定 *Cu*、*Ag*、*Au* 都是一价，而这是值得怀疑的。*Pauling* 等许多学者根据熔点，结合能等一系列实验资料指出在固态下它们不应该是一价。其次，*Hume-Rothery*² 的相对原子价效应例外情况较多（特别是过渡金属）的事实似乎说明相对价数并没有反映固溶的本质。而根据作者所选定 (Z'/R_K) 这一参量所计算的金属 *A* 在金属 *B* 中“正向”固溶和 *B* 在 *A* 中的“反向”固溶绝大多数与实验符合的事实说明，在讨论三组元 *A*、*B* 正、反向固溶问题时，用参量 Z'/R_K 代替相对原子价数更能反映本质。其规律是：以 Z'/R_K 大的金属为溶剂时固溶度较大，反之固溶度较小。这一点显然与作者所提出的模型相吻合。再如电负性也未必是影响固溶的本质因素，因为它不能解释在其它因素大致相同的情况下，为什么电负性差大 (11.8%) 的 *Co*(*Be*) 有相当大的固溶度而电负性差小 (5.9%) 的 *Co*(*Ti*) 固溶度甚小？为什么尺寸因素和电负性差大致相同的 *Ti*(*Cd*) 有一定固溶度，而 *Ti*(*Be*) 却完全不能固溶？但如图 2 表明的那样，若用本文的判据 $f(g)$ ，则能够对此给出满意的解释。这又一次证明，对固溶来说参量 $\frac{\Delta(Z'/R_K)}{Z'/R_K}$ 是更本质的因素。

4. 如图 2 所示，固溶判据函数 $f(g)$ 确能概括我们所能查到的绝大多数合金的固溶规律。出现少数例外（在图 2 的 217 个代表点中只有 16 个）的原因可能是

(1) $\frac{\Delta R}{R}$ 和 $\frac{\Delta(Z'/R_K)}{(Z'/R_K)}$ 只是决定固溶的两个最本质的参量，对少数例外可能还有其它

次要因素起了作用；

(2) 各家给出的离子半径数据出入较大，这是产生误差的重要因素；

(3) 在计算离子半径时我们应用 *Pauling* 经验公式，这也是产生误差的另一重要因素；

(4) 本文在对贯穿系数的推导中做了 $E \ll U$ 的假定，这相当于温度极低时的情形，而相图所直接给出的有不少是较高温度下的固溶度数据，因此在外推至低温时也可能产生误差；

(5) 相图中固溶度实验数据本身的误差。

5. 图2的两条边界线的斜率虽然是从量子力学推出的,但其截距主要是根据晶型相同的合金固溶数据通过作图法确定的,因此对晶型相同的二元合金可作为充分而必要的判据,但对晶型不同的二元合金它只能做为必要而非充分的判据。因为后者还涉及到结构稳定性问题,关于这个问题,我们将于另文专述。

参 考 文 献

- [1] 谢希德、方俊鑫, 固体物理学(上) 上海科学技术出版社, 1961, 第六章。
- [2] A.H.Cottrell, *Theoretical Structural Metallurgy*, Edward Arnold (Publishers) LTD, London. 1955 Chapter 9.
- [3] N.F.Mott and H.Jones, *The Theory of The Properties of Metals and Alloys*, Oxford University Press, London, 1936. Chapter 4.
- [4] 陈念贻, 键参数函数及其应用, 科学出版社, 1976 第三章
- [5] Colin J.Smithells, *Metals Reference Book*, Butterworths London and Boston
- [6] М.ХАНСЕН И КАНДЕРКО Структуры Двойных Сплавов Москва 1962
- [7] Pearson, W.B. *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Printed in Northern Ireland at The Universities Press Belfast, 1956, 493-885
- [8] 徐光宪, 物质结构, 高等教育出版社, 北京, 1959, 107~110
- [9] Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, Chapter 11.4 Cornell University Press, 1960
- [10] 余瑞璜, 固体与分子经验电子理论, 科学通报, 23, 1978, 4: 217-225