

金属学与热处理文集

合金的脱溶现象

4

冶金工业出版社

金屬学与热处理文集

第4輯

合金的脫溶現象

A.H. Geisler
H.K. Hardy 著
T. J. Heal

唐棟生 譯

冶金工业出版社

金属学与热处理文集 第4辑

合金的脱溶现象

唐棕生 译

— * —

冶金工业出版社出版 (地址: 北京市灯市口甲 45 号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第 093 号

冶金工业出版社印刷厂印 新华书店发行

— * —

1960年4月 第一版

1960年4月北京第一次印刷

印数 5,015 册

开本 850 × 1168 · 1/32 · 240,000字 · 印张 $10\frac{12}{32}$ · 插页 2 ·

— * —

统一书号 15062 · 2088 定价 1.20 元

出版者的話

在党的社会主义总路綫光輝照耀下，我国冶金工业获得空前的发展。冶金工作者对各专业的图书資料的要求日益增长。为了滿足金屬学及热处理工作人員的需要及弥补图书之不足，我社出版一套“金屬学与热处理文集”。

这一套文集包括我国作者和外国作者有关金屬学及各种鋼与合金的热处理和性能的論文，按不同类别分册出版，或将不同类别的論文汇编成册出版。

本集包括 A. H. Geisler 所著“金屬固溶体的脫溶”（原載 Phase Transformation in Solids 1951）和 A. H. Hardy、T. J. Heal 所著“关于脫溶現象的报告”（原載 Progress in metalphysico, Vol.5, 1954）两篇关于合金脫溶的总结性文章。

第一篇着重討論脫溶时的性質改变，以及对时效硬化有影响的各因素，尤其是晶界影响。第二篇从脫溶的热力学、动力学以及脫溶中的结构变化方面对有关脫溶前阶的理論加以介紹和批判性的总结，并指出各种研究结构的方法对脫溶現象的适用性，以及今后研究的可能方面。

本書可供金屬物理的教師和科学工作者进行教学和科学研究时参考之用。

目 录

金屬固溶体的脫溶 (A.H.Geisler)	(5)
关于脫溶現象的报告 (H.K.Hardy和T.J.Heal) ...	(152)
譯后記	(330)
名詞对照表	(331)

金屬固溶体的脫溶

(A.H.GEISLER)

摘 要

本文評述与时效所發生的性質改變有關的脫溶過程的機構。一部分資料和解釋是新的，而其餘的則已經得到了廣泛的承認。伴隨新相形成所顯示出的複雜性是根據晶體結構和顯微結構的變化來解釋的。在討論性質的改變時，不僅包括已經用於研究脫溶進程的那些性質變化，而且也涉及在實用上有重要性的性質變化。根據目前可以利用的資料，时效是由脫溶過程所引起的，其中包括：開始時過渡點陣的形成，隨後平衡相的形成，母體的再結晶或回復，以及伴隨這些變化產生的固溶體基體成分的全面變化。在晶界中這些反應的加速，對解釋性質變化起着主要的作用。

過飽和固溶體的脫溶是金屬在固態下的重要反應之一。它導致时效硬化，而时效硬化在工業上被利用來增加許多種合金的強度和硬度或永磁性。雖然它是在一種鋁合金中首先被發現的，因而引起了對以鋁為基的合金的廣泛研究 and 發展；它並且還引導到對於由Ag到Zn等所有普通基體金屬的重要合金的發展。這個問題過去曾經多次進行評論，學術上的進展也曾有記錄，其中包括從Merita較早的總結〔566〕* 到最近Mehl和Jetter的內容廣泛

* 有關固溶體脫溶及性質變化的文獻很多，大多數都包括在本文最後的參考文獻里，但是沒有必要全部參考它們。為了參考上的便利，附錄1中把文獻按合金來分類，而附錄2中是按題目來分類。

的报告〔550〕。〔有名的一些評論(某些并且有历史价值的), 有以下几篇: Merica 在 1932 年的〔566〕, 发表在 1935 年的金屬工业伦敦〔10〕, Mehl 和 Jetter 在 1940 年的〔550〕, Fink 在 1941 年的〔225〕, Hardy 在 1942 年的〔351〕, 以及 Barrett 在 1943 年的(参考文献 47 的 461 頁到 462 頁)。〕Mehl 和 Jetter 的报告是本文中一些討論的示例和出处。过去八年中积极的研究, 使得現在有可能发展 1940 年所提出的理論。

历史背景

虽然固溶体脫溶的研究只代表有关固态反应这一相当新的科学領域的一部分, 可是在过去的三十年中間已經搜集了大量的資料。无疑是由于几乎无穷多的金屬結合都可以得到脫溶反应, 以及由于人們希望加强或抑止伴随这个反应所发生的性質变化。过程的基本研究还没有跟上工业上的应用。杜拉鋁——含鋁、銅、和鎂的第一个时效硬化合金——是 Wilm 在 1903—1911 年期间所发现的〔412、813〕。Merica, Waltenberg 和 Scott〔564〕在 1919 年确定时效硬化过程的主要原因是固溶体的脫溶。在同时間的另一篇文章中, Merica, Waltenberg 和 Freeman〔503〕, 給出不同合金元素在鋁中的固溶度曲綫的第一次系統研究的結果。直到那时, 只有鋅在鋁中的溶解度才得到了一些注意〔679〕。

固溶度随溫度而变化是脫溶反应的先决条件, 后来在其他基体金屬的合金中也看出了这一点。Smith 和 Lindlie〔727〕指出对于銀—銅系統的研究是最早进行科学研究工作的系統之一。Roberts-Austen〔669〕在 1875 年以及 Heycock 和 Neville〔377〕在 1897 年定出了它的熔解和凝固曲綫。Matthiessen 在 1865 年在固溶体的电导率的早期工作上以及 Osmond 在 1897 年用显微鏡的研究中, 都测定了銀在銅中的固溶度, 这些以及后来在 1928 年以前的工作者似乎都没有发现在这个系統中溶解度随溫度的变化。Johansson 和 Linde〔406〕最先发现在高溫下銀在銅中的溶

解度增加的現象〔727〕。

自从 Merica, Waltenberg 和 Scott 作出了关于时效硬化是与合金系統中固溶度随温度的降低而减小相連系的这一基本的发现之后，在时效硬化問題的理論上有两个学派。一派无保留地接受了研究者的資料和解释，并且相应地形成了他們的論据。另一派經常估計到不同研究方法的局限性，并将力量集中于改进方法，以便追溯脫溶过程于其形核的問題。我們將要在本文中論及后者。通过按年代順序叙述重要的发现，脫溶过程动力学可在以后按照生长的邏輯序列来进行討論。

Merica, Waltenberg 和 Scott 提出杜拉鋁的时效硬化是由于 CuAl_2 以十分細的胶質弥散的微粒脫溶的結果。Jeffries 和 Archer〔397—399〕在 1921 年补充提出硬化的机构。他們認為脫溶微粒通过对晶体学滑移的封鎖作用而增加时效硬化合金的流变阻力。Dix 和 Richardson〔183〕在 1926 年用显微鏡发现在 200°C 或更高的温度时效的 Al-Cu 合金的脫溶，虽然在較低的温度时他們察觉不出来。

在認識了固态反应中各种相之間晶体学关系的重要性以后，Mehl 和 Barrett〔545〕在 1931 年发表了关于韦氏結構中的第一篇文章。描述这个結構的第一篇文章中的附注是具有历史价值的，現在把它引在下面：

在 1808 年首先被 Alois de Widmanstätten 所发现，他是在維也納的帝国瓷器厂的理事。Widmanstätten 在被称作阿葛罗姆欽的隕石的表面上进行磨光和浸蝕，並观察到以他的名字命名来紀念他的韦氏图案或韦氏結構。显然，Widmanstätten 並沒有企图去解釋这个結構，而且事实上也沒有对他的发现发表任何說明，虽然很快这个发现就为晶体学家和矿物学家所熟知了。

Widmanstätten 本人对于韦氏結構在現代金相学中所起的重要作用了解得很少。这个結構的产生原因是由于新相由固溶体脫溶。在共析反应和金屬进行同素異形轉变时也会产生。这个結構在許多合金系統中的形成都是類似的。Sorby 在 1867—1887〔737〕

年期間关于鉄和鋼的显微組織的經典工作上主要是企图解释在隕石鉄中这个特征結構的来源〔545〕。

X射綫衍射方法在1935年以前对脫溶过程很少提供有用的資料。Al-Cu合金在低溫的时效硬化过程中，无论是新相的綫条或者是由于固溶体基体的分解所引起的点陣参数改变都没有被发现，这引导到建立脫溶前阶的理論和区分出“热”和“冷”的时效。在1935年，Wasserman和Weerts〔790〕得到了一个关于脫溶过程的基本发现，目前被認為在时效硬化理論中占有极重要的地位。他們指出在Al-Cu合金中的脫溶物不具有 CuAl_2 的正常結構，而是一种中間或过渡的結構，以后在时效过程中轉变成 CuAl_2 ；同时在1935—1933年，Fink和Smith〔215—218〕使用了精細的金相方法，就能够在点陣参数的变化可以被察觉以前的时效阶段中，发现Al-Cu和Al-Mg合金中的脫溶。他們也提出了关于經常在显微結構中观察到的条紋以及双时效峰的解釋。后者主要是由于在局部的高能区域（例如晶粒边界和滑移带）中反应的速率比基体的一般区域中的速度快。

单晶体的X-射綫衍射技术用于研究脫溶过程初期的好处分别为Guinier〔324〕和Preston〔658〕在1938年独立地发现。它們对时效的Al-Cu合金的弥散衍射效应的解釋曾被某些人所接受，并且推动其他人利用这个最有用的方法去研究脫溶过程的动力学問題。Barrett及其合作者〔45,46〕在1940—1941年在Al-Ag合金的劳厄图案中也观察到相似的衍射效应。他們也确定出这些合金在时效过程中的过渡点陣，并提出了一个脫溶机构。Al-Ag合金的研究是最有成效的，后来〔281〕它們对脫溶过程提供了更多的基本資料，显微鏡研究所揭示的証据調和了“反常的”或“不連續的”脫溶和一般的或連續的脫溶两种概念。不連續的脫溶代表了基体的再結晶，并在一般脫溶之后发生。仅仅在几年以前〔550〕，似乎还没有对过程的合理解释。

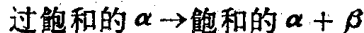
随着电子显微鏡被Mahl〔513〕在1941年用于研究金屬中

的脫溶以來，又多了一個工具可以利用了。發現 Al-Cu-Mg 合金在室溫時效的脫溶微粒的大小比產生明銳的 X 射綫衍射所需要的還要小〔283〕。最近的進展〔287〕是由于應用了這些資料去解釋彌散衍射效应的結果。目前關於脫溶物的形態學可以追溯到新相的核的問題。

脫溶的動力學

相圖

脫溶是固溶體（母體）分解為成分不同的新相（脫溶物）和溶質濃度減少了的原始固溶體（貧化了的基體）的過程（圖 1）。當成分為箭頭所表示的固溶體冷卻時，由於固溶度隨溫度降低而減少，新的固相 β 必須在固態下形成以維持平衡。無論是研究反應的機構，或是應用它去產生有利的性質變化，一般的方法是把合金在固溶度極限以上的溫度（溶解度綫）加熱足夠長的時間，使 β 相溶解——溶解熱處理或簡稱為熱處理*——然後在合適的介質，例如冷水中淬火，以獲得過飽和固溶體。最後把合金重新加熱到一個中間溫度，這時原子的活動性足夠使反應隨時間的增長而進行。後一種處理稱作時效處理，或是更嚴格些，稱作脫溶熱處理。在這種情況下，反應可以用下列方程式表示：



相圖只能確定起始的和最終的平衡態。它不能確定反應所進行的路程，而只指出熱力學上穩定的條件。但由相圖顯然還可得到更多一些的知識。在圖 1 的 $\alpha + \beta$ 區域里的水平綫代表“連結綫”。它們與溶解度綫的交點表示出左方的基體和右方的脫溶物（圖中未表出）的平衡成分。第二相 β 的相對量是由連結綫上在溶解度綫和合金成分（箭頭）之間的綫段長度與連結綫的全長之

* 其所以稱作溶解處理是為了把這一操作和固溶體的兩大類轉變中所遇到的類似操作區別開來：即共析轉變和超點陣的形成。退火這個名詞在 Cu-Be 合金的溶解處理時引用，雖然通常是另外的意義。

比来决定。显然， β 的含量随温度的降低和合金中B的浓度的增加而增加。这种倾向称作“过饱和度”，在下面讨论形核问题时占有重要的地位。

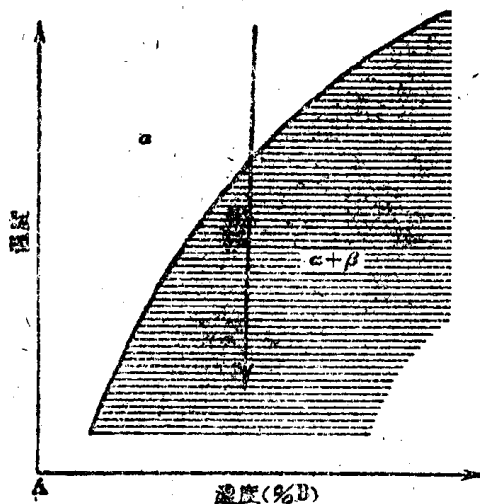


图 1 用于说明脱溶的相图。在冷却时（沿箭头所指的），固相 β 由固溶体 α 脱溶

脱溶反应的唯一要求是固溶度随温度降低而减小。溶解度的降低可以由高温下B能溶到50%降到低温下溶到百分之几，或是这种变化只有千分之几而已。碳在 α -铁中的溶解度由大约0.05%降到稍低于0.02%，而随着脱溶有显著的性质变化。另外，对于固溶体的类型（替代式或间隙式，端部的或中间的）或脱溶物的类型〔纯金属，端部固溶体，中间固溶体（无序），或中间化合物（有序）〕则没有限制（图2）。因为这个原故，就出现了各种类型的系统和相。点阵的类型和参量之间所可能有的组合无疑会导致所观测到的现象表现出某些复杂性来，在对问题进行任何一般性的探讨时这是必须考虑的；没有任何两个合金系统是完全相同的。

为了简单起见，也因为数据的缺乏，对动力学的讨论将仅限

于单相的脱溶。根据众所周知的相律，允许存在的相数随合金中加入更多的组元而增加。这样，在多组元的合金中，可以有两个或两个以上的相由同一个固溶体脱溶出来。然而为了得到简单的情况，并不需要把注意力限于二元合金；已经知道有某些三元合金只形成一种脱溶物；例如在 Al-基的 Al-Mg-Si 合金中脱溶物

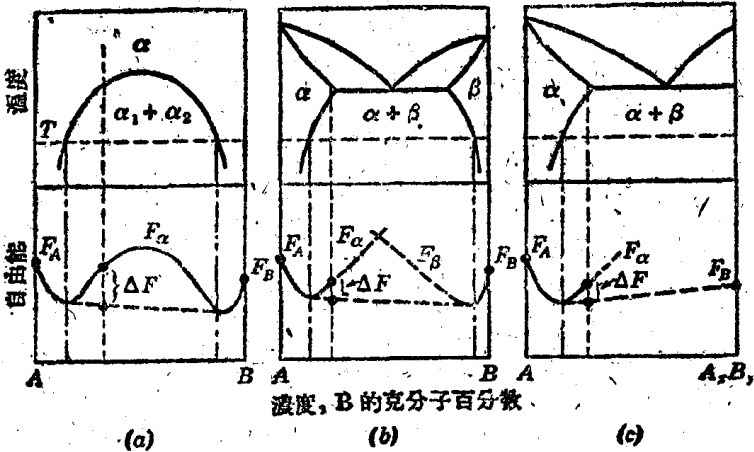


图 2 在三种类型的合金系统中，说明过饱和固溶体脱溶时总自由能变化 ΔF 的图解

F_A 和 F_B = 纯组分的自由能 F_α 和 F_β = 固溶体的自由能曲线
 ΔF = 脱溶时的自由能变化

为 Mg_2Si^* ，在 Cu-基的 Cu-Ni-Si 合金中为 Ni_2Si ，以及在 Al-Mg-Zn 合金中为 $Mg-Zn_2$ ，在以上各情形中，要求两种合金元素以一定的比例存在。在这样的情况下，三元相图的截面类似于图 2 C。另外，Cu-Ni-Co 和 Cu-Ni-Fe 相图的某些截面类似于图 2 a 中的二元相图。这些合金包括在下面的分类表中，其中所提到的不同合金是按照脱溶物的性质来分类，作为将来的参考。

1. 在高温下为连续固溶体的系 (图 2a)。

* 先写母体金属 (溶剂)，后写较少的合金加入物 (溶质) 的惯例，将在整个报告中使用时 (例如，Cu-Ag 系指富 Cu 的合金，Ag-Cu 指富 Ag 的合金)。

Ni-Au, Pt-Au, Cu-Au-Ag, Cu-Ni-Co,
Cu-Ni-Fe, Fe-Ni-Al

2. 脫溶物为端部固溶体或純金屬的系 (图 2 b)。

Al-Si, Al-Zn, Ag-Cu, Cu-Ag, Cu-Fe,
Fe-Cu, Cu-Co, Pb-Sb

3. 脫溶物为中間固溶体或中間化合物的系 (图 2 C)。

Al-Ag, Al-Cu, Al-Mg, Al-Mg₂Si, Al-Mg₂Zn,
Al-Mg-Cu, Cu-Be, Cu-Co₂Si, Cu-Ni₂Si, Cu-
Ti, Fe-Co-Mo, Fe-W, Fe-C, Fe-N, Mg-Al,
Mg-Ag, Ni-Be, Mg-Pb, Mg-Sn, Mg-Zn

固溶体

溶質的原子在固溶体中是无規則地分布在溶剂的整个点陣里。在替代式固溶体中, 溶質原子 B 占据在純溶剂內为溶剂原子 A 所占据的点陣位置上; 在間隙式固溶体中, B 原子占据溶剂 A 点陣的結点之間的位置。因此在替代式固溶体中, B 原子可以有 B 或 A 原子为邻接原子。这不是一种简单的混合物; 不同原子彼此以一定的力相互作用, 它的强度随两类原子的性質来改变。用点陣常数来表示的平均原子間距的改变通常由溶質原子的相对大小决定。但在原子的范围內, 原子大小的差别造成固溶体型点陣的畸变, 其中原子間距随浓度的涨落而逐点变化; 这种畸变似乎是决定固溶体硬度的主要因素。这些原子处在不停的运动中; 它們受了热扰动或热振动的激发, 通过原子間的易位或向空結点处移棲, 由点陣的一点移动到另一点去。势垒 (就是一个原子能够进行易位所必須具有的最低能量) 几乎与溫度无关, 但随溶質浓度有显著的改变 [549]。在溶質原子附近的点陣鍵合的强度和扩散激活能都改变了, 因此扩散速率也有所改变, 扩散速率 D 随溫度的变化可以用下列方程式 [549] 表示

$$D = Ae^{-Q/RT},$$

式中 A 是常数, Q 是扩散激活能, R 是气体常数, T 是絕對溫

度。方程式中 D 随溫度降低而非常迅速地减小。因此在低溫下原子活动性很低时，扩散速率对控制脫溶速率具有重要的作用。

Fink 和 Smith [221] 曾經考虑过固溶体中原子分布的問題。他們提出溶質原子在高溫下的无規則运动在某瞬間会引起溶質浓度高的区域出現。这样的溶質原子群是不稳定的，并会立刻解散，但是由于另外的原子群将会形成，因而得到統計性的平衡。Fink 和 Smith 根据泊松公式計算出在理想情况下溶質原子在一定大小的原子群中出現数目不同时的几率：

$$P_j = \frac{\epsilon^j e^{-\epsilon}}{j!}$$

式中 j 是在一个原子群中溶質原子的数目， ϵ 是在一个原子群中溶質原子的平均数目。他們的結果說明 Al 和 Cu 的原子群按比例形成 CuAl_2 的几率随原子群的大小增加而迅速地减小——每立方毫米有 65×10^{13} 个由 12 个原子构成的群，有 22,500 个由 48 个原子构成的群。此处还应该有许多原子群只含有一或二个銅原子。Fink 和 Smith 認為：固溶体在热处理溫度下所存在的状态在淬火时是保存下来了（至少在淬火的那一瞬时），在某一临界大小以上， CuAl_2 原子群将会迅速地重新排列，形成脫溶相的晶体。

Mehl 和 Jetter [550] 曾經指出泊松公式至多不过是一个近似，它是統計分布的純理想情况，关于溫度对溶質原子的分布或者对一个原子集团的寿命长短的影响都沒有給予任何暗示。主要的反对理由是：实际上可能由于溶剂和溶質原子間的相互作用能使与理想分布发生分歧。因为这个原故，我們很难設想富銅的原子集团，如 CuAl_2 ，能够在基体的結構中存在，甚至是短暫的时间。但是多少可以認為这样的集团是有規則的原子排列和适当的点陣大小的 θ' (CuAl_2)， θ' 是和基体紧密相联系的结构。（仅有的与题目有关的）关于淬火合金的 X 射綫衍射分析，指出有 θ' 相的出現，但是仍常常可以用淬火不够快不足以抑制冷却过

程中的反应为理由来辯論。

在剛淬火以後，固溶體可能顯示出在剛淬火以前所存在的漲落狀態，然後及時地趨近在較低溫度下的更大漲落的狀態。無論是所處狀態或是變化速率，對於一個實際的系統來說都是不知道的。此外，還必須考慮其他因素。前面的討論是關於在完整晶粒中的固溶體，不過這又是一個理想情況。因為金屬一般是多晶體，而且由於晶粒總有一些不完整性，因此在晶粒間界和不完整界面處的情況必須加以考慮。如果金屬曾經受過范性形變，那麼滑移帶或孿晶邊界就具有特殊的性質。在這些所有這些情形里，在這些內界面上的晶體點陣多少處於破裂的狀態，在這些局部地區的擴散速率會快一些，激活能會小一些；形核的激活能也會小一些，新相的生長速率就會快一些。

形核

固溶體脫溶的問題，像金屬中許多反應一樣，是一個新相形核以及這些核長成大晶體的問題。過冷狀態的自由能比在平衡狀態的自由能為大，於是在新相脫溶時，自由能減小到平衡狀態的最小值（圖 2）。反應的策動力就是自由能的減小。本節的目的是要簡要地敘述理想情況下引用形核理論所獲得的那些結果，因為理想情況在定性地解釋脫溶系統的性能時是有用的，並指出實際與理想之間的偏離情況；脫溶反應的形核理論已經詳盡地發展了 [55, 550]，在討論中的其他地方也已提到了。

假定在理想情況下，自由能的變化包括兩項：一項是正的，它隨微粒的增大而增加，比例於核的面積，它是形成界面的自由能；另一項是負的，它隨微粒增大而減小，比例於核的體積，它是在沒有新界面生成而脫溶的情況下，兩相的體積自由能的變化。這兩項相加得出的自由能曲線隨微粒增大先增加到一定數值（穩定核的大小），然後減小。亞臨界大小的微粒是由於偶而碰到溶質原子而形成和成長的，並伴隨著自由能的增加，有些重新溶解了，但是其他的則達到最合適的尺寸，足以使其穩定，並隨

自由能的减小而长大。必须克服的势垒——形核的功——以及稳定核的大小都决定于过饱和度。随过饱和度(或过冷度)增加,形核的功和稳定核的大小都减小(图3)。这在解释改变时效温度时所发生的变化上曾经十分有用。当一个合金首先在低温时效,然后在较高的温度时效时发生的所谓回归现象,曾经被归结为在低温形成的微粒(但尺寸在较高温度时比稳定核的尺寸小)的再溶解。形核的初始速率 N 和温度的关系曾被 Becker 用下式表示:

$$N = Ce^{-Q/KT} e^{-A/(KX)}$$

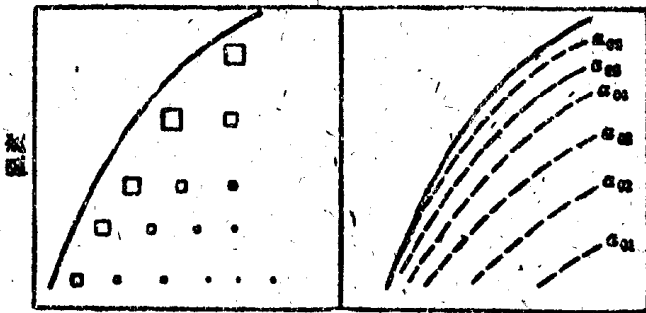


图3 表明在不同过冷度和过饱和度下核的相对大小的图解,在固相线上核的大小是无穷大;随过饱和度和过冷度的增加,核的大小减小,右图的等值线是对应于核的恒定大小,随附随减小而减小

式中 Q 是扩散激活能, $A(T)$ 是形核的功(是温度的函数)。在恒定浓度下,由于 Q 与温度无关,而 A 随过冷度的减小而显著地增加,所以形核速率随温度的降低一定会通过一个极大值。Jetter 和 Mehl [405] 发现硅在铝中脱溶的形核功随温度增加而增加,符合这个关系。在高温时高的形核功和低的生长速率,无疑地说明了在固相线以下进行再溶解热处理的适用性。因此这个理论甚至以它的最简单的形式也能帮助说明脱溶的某些主要现象。

Dehlinger [176] 曾经指出应变能必须和形核的能量一起考

慮。因此在表面能变化的总和中应该加入一个第三项：由于两相的比容之差所引起的应变能 [271]。但这只是使这个简单理论在数量上更确切些而必须加入的修正。Mehl 和 Jetter 曾经指出，当固体的核在固体的基体中形成时，形成表面所需的功决定于在界面两边的基体和脱溶物中点阵平面的类型，因此形核能以及核的稳定度将决定于基体和脱溶物之间存在的韦氏关系* 这个

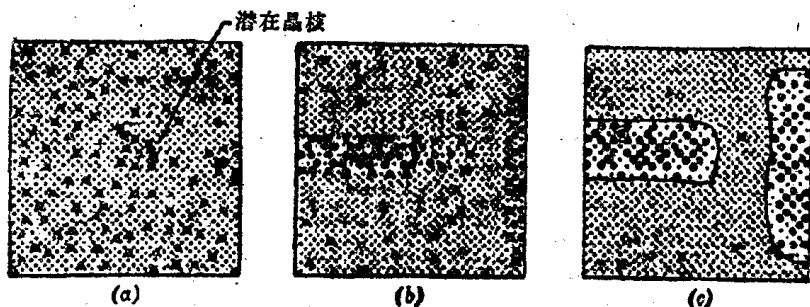


图 4 立方相在立方基体中脱溶时原子的析聚和晶体学序列，为了清楚起见，两类原子的差别被夸大了 (a) 在过饱和和固体中的核 (b) 属于正方过渡结构的两个小片 (c) 立方平衡相

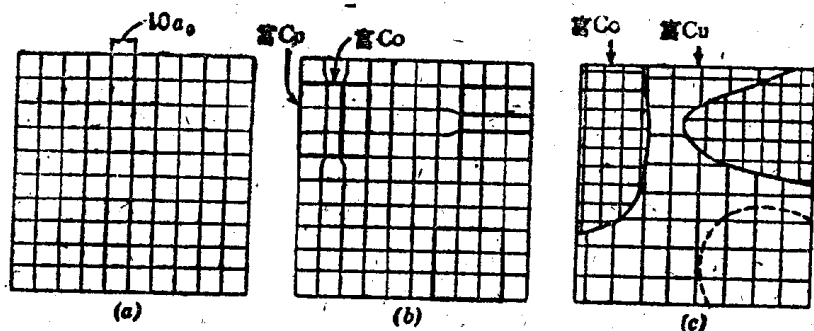


图 5 说明立方富钴相在立方富铜基体中的脱溶时点阵参数的变化，为清楚起见这个变化被夸大了。(a) 过饱和的母体 (b) 共格脱溶物的二个取向，共格应变使脱溶物和贫化基体采取正方点阵 (c) 在最后的结构中出现了两个不同参数的无应变立方相

* 指基体和脱溶物共格面之间的关系——译者注。