

每根试样先在 $\sim 700^\circ\text{C}$ 退火 10 分钟以消除冷加工效应稳定结构。在每次淬火前, 试样先在 625°C 退火 3 分钟, 再降(或升)到不同淬火温度($440\text{--}700^\circ\text{C}$)保温 3 分钟, 然后淬入 10°C 的水中。当试样入水后, 立即关断加热电流, 这种淬火方法可获得 $3 \cdot 10^4^\circ\text{C}/\text{sec}$ 的冷却速度, 足以把高温时的平衡空位冷凝在试样中^[4]。

退火在液体石蜡介质中进行, 用超级恒温槽控制温度, 退火温度为 $80\text{--}150^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$ 。

试样架在淬火或退火后立即放在 0°C 的冰水中, 用 QJ-5 型凯-惠两用电桥测定电阻值, 测量误差约为 ± 0.0002 。

试样加热是在空气中进行的, 为了简化实验, 没有采取防止氧化的措施。实验过程表明氧化影响并不严重。经过 20 余次的加热-淬火循环周, 试样的电阻只增加 $\sim 1\%$, 平均每次小于 0.05% 。一根试样经过一系列温度的加热-淬火-退火后, 再以第一次的条件淬火和等温退火, 我们发现前后两次有序化过程的电阻变化曲线几乎完全重复。这说明少量表面氧化对试样的有序化过程没有实质性影响。和淬入空位的明显效应相比, 完全可以忽略。

三、数据和讨论

1. 淬火温度对初始电阻 R_0 的影响

试样在不同温度淬火后的相对电阻值(以 625°C 淬火后的初始电阻为标准)示于图 3。为了消除同一试样多次加热时表面氧化所引起的累积影响, 图 3 的数据是依次升高淬火温度和降低淬火温度所测得的两组数据的平均值。由图 3 可以看出, 在临界温度 $T_c = 410^\circ\text{C}$ 以上, 随着淬火温度的升高, 电阻值先略有降低, 在 460°C 附近有个极小值, 然后升高, 到 700°C 左右, 升高的速度又慢下来。

2. 淬火试样在等温有序化过程中电阻变化的特点

同一试样依次从不同温度淬火后, 在同一温度退火时, 电阻的相对变化 $(R_0 - R)/R_0$ 示于图 4。

由图 4 可以看出一个很明显的现象, 即在退火初期, 电阻先增加达到一个极大值 R_M , 然后降低。而且, 淬火试样的 R_0 愈低, 等温退火初期的电阻值增加得愈多。

图 3 和图 4 的实验结果表明: 对于不同温度淬火的试样, 其 R_M 值大致相等, 淬火温度只是改变达到极大值 R_M 所需的时间 τ_M 。淬火温度愈高, τ_M 愈短。对于 625°C 以上淬火的试样, 由于 τ_M 小于最短的退火时间, 因而无法正确确定。

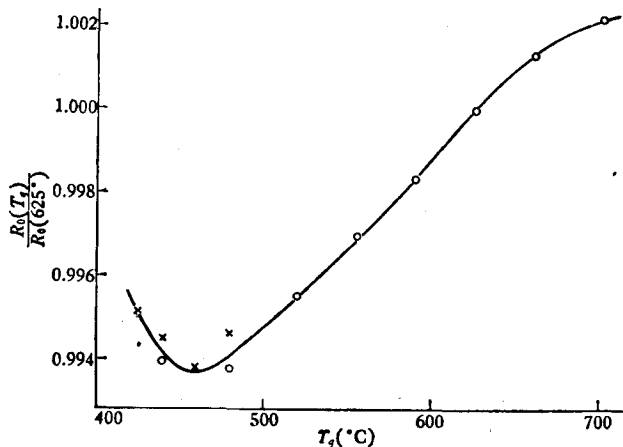


图 3 淬火温度对 AuCu 淬火后初始电阻的影响

对于淬火温度相同的试样,退火温度也只改变 τ_M 而不影响 R_M 的数值(见图 5),

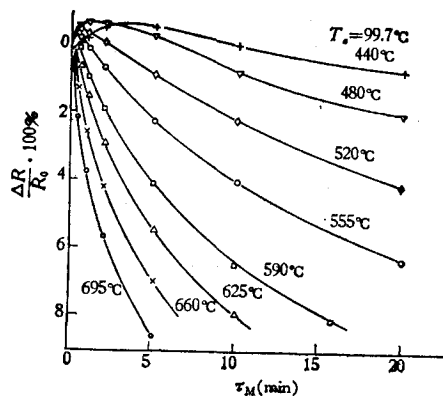


图 4 淬火温度对 AuCu 有序化过程的影响

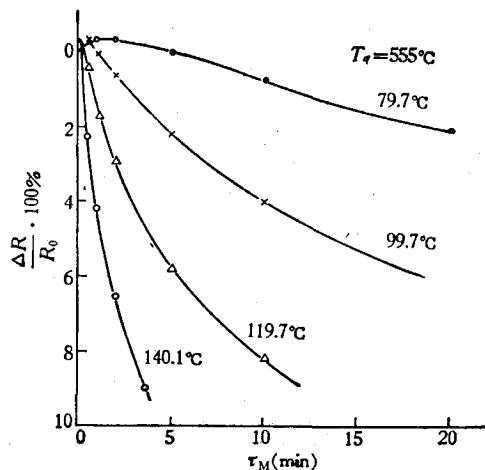


图 5 退火温度对 AuCu 有序化过程的影响

3. AuCu 有序化过程的两个阶段

对于图 2 至图 5 的结果,可以作如下的分析:和 Cu_3Au 相似^[7], AuCu 在临界温度 T_c 以上也保留着某种局部的有序排列^[8,9],而且,和一般的概念相反,它的存在不是降低电阻,而是升高电阻。在 T_c 以上,随着温度的升高,局部有序逐渐破坏,使电阻降低。这就是图 2 上 520°C 以下电阻温度系数变小,曲线偏离直线的原因。在这个温度区间淬火时,试样的初始电阻 R_0 先随淬火温度的升高而降低。当淬火温度继续升高时,合金中空位浓度以指数律急增,因此,在淬火过程中建立此类局部有序的可能性随之增加。当这个因素超过前一个因素时, R_0 便由下降变为上升。这就是图 3 看到的情况。 Cu_3Au 中曾观察到类似现象^[7]。

退火过程中,在初期首先建立起来的也是这类局部有序区,使电阻上升达到极大值 R_M 。只是当此类局部有序区长大到超过一定的极限值,它对电阻的影响才反过来由增加电阻变为降低电阻,使试样电阻开始急剧下降。

因此,根据电阻效应的不同, AuCu 有序化过程很自然地可以分成两个阶段:电阻上升阶段和电阻下降阶段,并大致地可以把它们与有序相的成核和长大过程联系起来^[9,10]。

4. 取 R_M 为初始状态的合理性

由于电阻上升阶段效应较小,时间又短,为避开它的干扰,以后在处理实验数据,讨论淬入空位在 AuCu 有序化过程中的作用时,我们只考虑 $\tau > \tau_M$ 时电阻下降的阶段,把电阻达到极大值 R_M 这个临界状态作为起点。这样做对有序化的过程来说是很自然的,统一了初始条件。但是,试样从高温时的无序状态到 R_M 必须经过原子扩散,要消耗掉一部分空位(在冷却过程中和退火初期),是否可以丢掉这一部分淬入空位呢?从淬入空位的角度看,取这样的起点是否合理呢?

由于 AuCu 中淬入空位以二级反应的规律衰变(这点下面将详细讨论),对二级反应,初始浓度越高,衰变越快,半衰期 $\tau_{1/2}$ 与初始浓度 C_0 成反比。空位衰变到 C_0 的一定比例时,所产生的原子迁移量一定,与 C_0 无关。而所需时间则与 C_0 成反比,或与 $\tau_{1/2}$ 成正比。所以,在 R_M 这个状态,淬入空位的浓度 $C_M \sim C_0$, 而 $\tau_M \sim 1/C_0 \sim \tau_{1/2}$ 。

这样,取 R_M 为初始状态,不但没有引入任何新的麻烦,还避开了淬火过程中不可避免地要损失一部分空位的难题。这是一个比较理想的初始状态,由它出发求得的空位形成能 E_f 和空位移动激活能 E_m 应更接近实际。

图 6 示出 τ_M 和半衰期 $\tau_{1/2}$ 的正比关系,为我们上面的论点提供了一个很好的佐证。由 $\tau_M/\tau_{1/2}$ 的比值算得: 在 R_M 状态时,淬入空位的浓度 $C_M = 0.87C_0$, 即比淬火状态低 13% 左右。

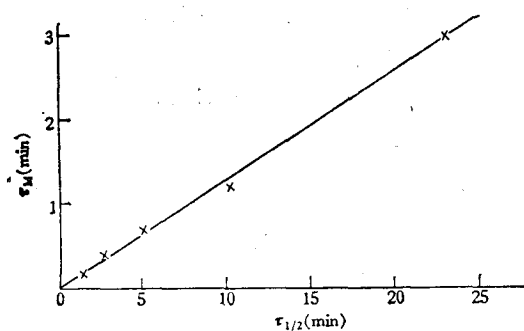


图 6 τ_M 与淬入空位半衰期 $\tau_{1/2}$ 的关系

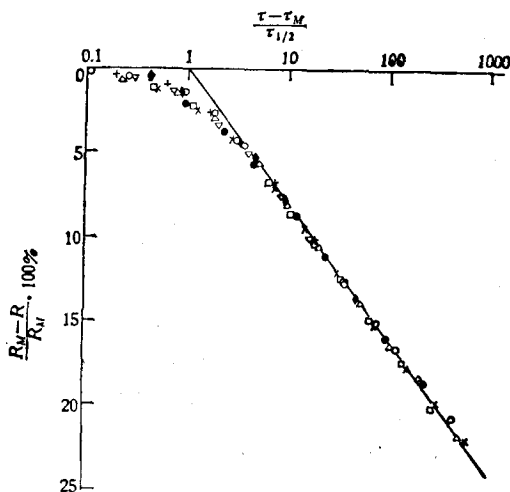


图 7 不同温度淬火的 AuCu 合金的电阻随归一化退火时间的变化

$T_a = 99.6^\circ\text{C}$

$T_q(^{\circ}\text{C})$	$\tau_{1/2}(\text{min})$
● 为 695	0.40
× 为 660	0.63
△ 为 625	0.93
□ 为 590	1.38
+ 为 555	2.60
○ 为 520	5.0
◇ 为 480	10.2
▽ 为 440	230

5. AuCu 中空位的形成能 E_f 和移动激活能 E_m

以 R_M 为起点重新处理图 4 和图 5 的数据,在 $(R_M - R)/R_M - \ln(\tau - \tau_M)$ 图上可以得到一系列平行的曲线,表明有序化过程相同,而速度随淬火温度或退火温度的升高而加快。随着退火时间的增长,曲线都变为直线,即

$$\frac{R_M - R}{R_M} = K \ln(\tau - \tau_M) + \text{常数} \quad (5)$$

此直线在横坐标上的截矩 $\tau_{1/2}$ 是个很重要的参量,它是淬入空位的半衰期,详细证明见(11)式。有序化的相对速度与 $\tau_{1/2}$ 成反比。如果把退火时间除以 $\tau_{1/2}$ 进行归一化,各平行曲线便合成一条曲线(见图 7 和图 8)。

设有序化的速度完全决定于淬入空位所引起的原子扩散,那末

$$\frac{1}{\tau_{1/2}} \sim D \sim C_v M_v \sim \exp(-E_f/kT_q) \cdot \exp(-E_m/kT_a). \quad (6)$$

在不同温度淬火,同一温度退火的实验中, $T_s = \text{常数}$,可得

$$\tau_{1/2} \cdot \exp(-E_f/kT_q) = \text{常数}. \quad (7)$$

二边取对数,得

$$\ln \tau_{1/2} - \frac{E_f}{kT_q} = \text{常数}. \quad (7a)$$

在淬火温度相同,不同温度退火的实验中, $T_q = \text{常数}$,可得

$$\tau_{1/2} \cdot \exp(-E_m/kT_s) = \text{常数}. \quad (8)$$

二边取对数,得

$$\ln \tau_{1/2} - \frac{E_m}{kT_s} = \text{常数}. \quad (8a)$$

因此,用 $\ln \tau_{1/2}$ 对 $1/T_q$ 或 $1/T_s$ 作图,应得直线,由直线的斜率,可求出空位的形成能 E_f 或移动激活能 E_m .

图 9 的结果证明了这一点. 这样我们求得 AuCu 中的

$$E_f = 0.95 \pm 0.01 \text{ eV}, \quad E_m = 0.81 \pm 0.005 \text{ eV},$$

而且在实验精度的范围内, E_f 和 E_m 与退火温度 T_s 、淬火温度 T_q 无关. 这些数值与纯 Au 或纯 Cu 中空位的 E_f 和 E_m 相近.

AuCu 中 $E_f + E_m = 1.76 \text{ eV}$, 这和

Au-Cu 系^[13]中的自扩散激活能

$$Q \approx 1.66 - 2.10 \text{ eV}$$

完全一致. 这些结果表明 AuCu 在低温退火时的有序化速度完全决定于淬入空位.

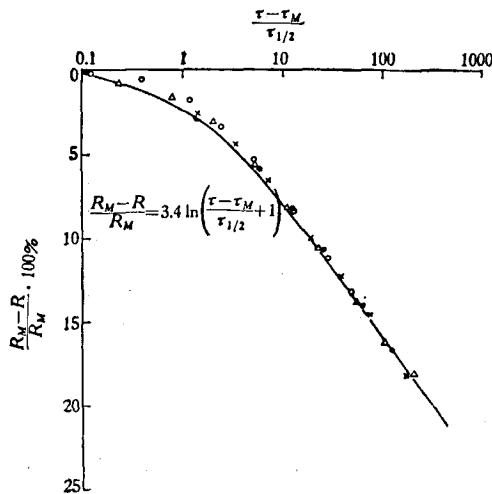


图 8 不同温度退火的 AuCu 合金的电阻随归一化退火时间的变化

$$T_q = 625^\circ\text{C}$$

$T_s(^{\circ}\text{C})$	$\tau_{1/2}(\text{min})$
● 为 140.1	0.08
× 为 119.7	0.255
▲ 为 99.6	0.89
○ 为 79.7	4.0

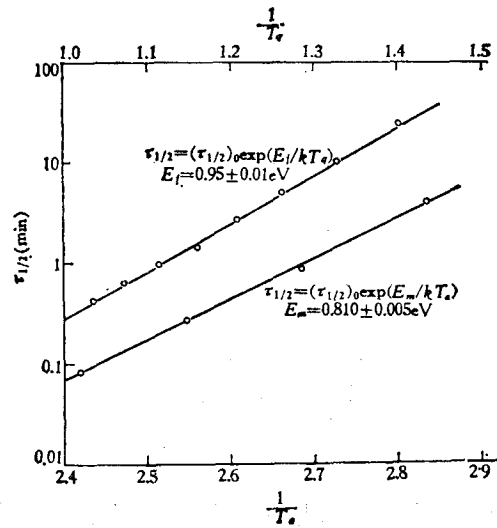


图 9 AuCu 中空位形成能 E_f 和移动激活能 E_m 的测定

6. AuCu 中淬入空位衰变的特点

由于 AuCu 低温有序化的速度完全决定于淬入空位浓度, 我们可以通过有序化过程

的电阻变化推出 AuCu 中淬入空位衰变的动力学规律。当 $\tau - \tau_M$ 较大时, 按(5)式

$$\frac{R_M - R}{R_M} = K \ln(\tau - \tau_M) + \text{常数}.$$

二边求导数, 得

$$d\left(\frac{\Delta R}{R_M}\right)/d\tau = K \frac{1}{\tau - \tau_M}.$$

上式左边为有序化速度, 它应与空位浓度 C_v 成正比, 由此得

$$C_v \sim \frac{1}{\tau - \tau_M}, \quad (9)$$

即空位浓度与退火时间成反比, 而这是二级反应的特点^[11], 这表示 AuCu 中空位是以二级反应的方式衰变的。这和 Cu_3Au ^[12] 中不一样, 原因不明。按二级反应

$$-\frac{dC_v}{d\tau} = k_1 C_v^2,$$

积分后, 得

$$\frac{1}{C_v} - \frac{1}{C_M} = k_1(\tau - \tau_M).$$

当 $C_v = C_M/2$ 时,

$$\tau - \tau_M = \frac{1}{k_1 C_M} = \tau_{\frac{1}{2}},$$

称为半衰期。代入上式, 得

$$C_v = \frac{1}{k_1} \cdot \frac{1}{(\tau - \tau_M) + \tau_{\frac{1}{2}}}. \quad (10)$$

因为在有序化过程中, 电阻变化速度与 C_v 成正比, 故

$$d\left(\frac{\Delta R}{R_M}\right)/d\tau = k_2 C_v = \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{1}{(\tau - \tau_M) + \tau_{\frac{1}{2}}}.$$

积分后, 得

$$\frac{\Delta R}{R_M} = \frac{k_2}{k_1} [\ln\{(\tau - \tau_M) + \tau_{\frac{1}{2}}\} - \ln \tau_{\frac{1}{2}}]. \quad (11)$$

这里, 我们可以看到, 当 $\tau - \tau_M \gg \tau_{\frac{1}{2}}$ 时, 电阻随 $\ln(\tau - \tau_M)$ 的变化变成直线。它在横座标上的截矩就是空位的半衰期 $\tau_{\frac{1}{2}}$ 。(11)式还可以写成

$$\frac{R_M - R}{R_M} = K \ln \left(\frac{\tau - \tau_M}{\tau_{\frac{1}{2}}} + 1 \right). \quad (11a)$$

这样就从淬入空位以二级反应衰变这一点出发, 导出了 AuCu 有序化过程中电阻随归一化退火时间变化的规律, 其中只有一个未知参数 $K = k_2/k_1$, 可采用实验测得的直线部分的斜率。(11a)式与实验结果的比较示于图 8, 点为实验数据, 曲线为理论曲线, 二者符合得相当好, 说明浓度以二级反应衰变的淬入空位确是 AuCu 有序化过程中的决定因素。

本工作是在吴自良教授指导下完成的, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] A. Seeger *et al.* Ed. "Vacancies and Interstitials in Metals", North-Holland, (1970).
- [2] F. Seitz, *L'Etat Solids Inst. Intern. Phys. Solvay*, (1952), p. 410.
- [3] C. Panseri, T. Federighi, *Acta Met.*, 8(1960), 217.
- [4] L. M. Clarebrough *et al.*, *Proc. Roy. Soc.* 257A(1960), 338.
- [5] J. A. Brinkman *et al.*, *Acta Met.*, 2(1954), 38.
- [6] G. C. Kuczynsky *et al.*, *JAP*, 26(1955), 871.
- [7] A. C. Damask, *J. Phys. Chem. Solids*, 1(1956), 23.
- [8] B. W. Roberts, *Acta Met.*, 2(1954), 597.
- [9] E. Metcalfe, J. A. Leake, *Acta Met.*, 23(1975), 1135.
- [10] M. Hirabayashi, S. Weissmann, *Acta Met.*, 10(1962), 25.
- [11] W. De Sorbo, D. Turnbull, *Acta Met.*, 7(1959), 83.
- [12] S. Benci *et al.*, *Nuovo Cimento*, 31(1964), 1165; *J. Phys. Chem. Solids*, 26(1965), 2059.
- [13] D. B. Butrymowicz *et al.*, *J. Phys. & Chem. Ref. Data*, 3(1974), 527.
- [14] J. E. Bauerle, J. S. Koehler, *Phys. Rev.*, 107(1957), 1493.

THE ROLE OF QUENCHED-IN VACANCIES IN THE ORDERING PROCESS OF AuCu ALLOY

SHI TIAN-SHENG

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

ABSTRACT

The effect of quenching and aging temperature on ordering process of AuCu alloy was investigated.

Based on the experimental results obtained, we concluded that

1. The ordering process of AuCu alloy can be divided into two stages: 1) formation of short-range order or nucleation with increase in resistivity, followed by 2) long-range ordering with decrease in resistivity.
2. The ordering kinetics of AuCu alloy during low temperature aging is mainly limited by migration of the quenched-in vacancies. The rate of ordering process is proportional to the concentration and mobility of quenched-in vacancies.
3. The formation energy and migration energy of vacancies in AuCu were estimated to be 0.95 eV and 0.81 eV respectively.
4. During isothermal aging, the quenched-in vacancies in AuCu decayed according to the law of second-order reaction.