

AB 合金有序化过程的动力学 (I)*

楊 正 举
(南京大学物理系)

提 要

由原子在点陣中扩散的反应率过程理論,在最近邻近似下,計算了 AB 合金的长程有序化动力学及长程序为零时的短程有序化动力学。所得結果与前人的实验結論及計算結果相比定性地符合,定量地接近。长程有序化动力学的計算表明,有序化过程存在有孕育期,有 c -曲綫形式的轉变曲綫, s 近似与 $\exp\{-\alpha t^2\}$ 成正比,算得的平衡有序度与前人計算結果相近。长程序为零时的短程有序化动力学的計算表明, σ 近似与 $\exp\{-\beta t\}$ 成正比,此时有序化速率甚快,以致在最快的淬火速率下,样品中也必然存在有一定的短程序,所得的平衡短程序值也符合前人的計算結果。本文是作为繼續計算短程有序化动力学的准备及基础。

一、引 言

均匀的置换式固溶体的有序-无序相变問題,长期以来吸引了很多工作者的注意。然而过去的工作絕大部分都是集中在有序-无序相变的热力学方面,研究的是平衡态的性质;而关于有序-无序相变的动力学,即无序样品在低于有序-无序相变的临界点下保温时的有序化过程的研究却不多。但关于这方面的研究却可以直接給予我們有关原子扩散过程机构的知識。

实验表明,无序样品在相变临界点 T_c 以下保温时,其长程有序度 s 及短程有序度 σ 会随保温時間而增加,最后达到平衡值。在这方面已积累了不少的实验資料。

关于此动力学过程已进行的理論計算有两种不同的出发点。其一为考虑有序化过程是一种在无序的母相中有序畴的成核及成长过程^[1-4]。其二为不由此成核成长这一特定假定出发而进行計算^[5-10]。

Dienes^[7] 假設,长程有序化过程是一个占据了正确位置的原子对与錯誤位置的原子对間的一級化学反应过程,并設有序化能量与样品中的长程有序度——它表征样品整体中的原子分布情况——成正比。由此可以算得长程有序度的時間变化率,从而得到有序度与有序化時間的关系曲綫。計算結果表明,轉变存在有孕育期,且在临界点以下有一轉变最快的温度。这一些都是很好地符合实验結果,并对后者,施士元^[6] 曾得到同样的結論。但是,应当指出, Dienes 的計算还是形式上的,其两个基本假設是缺乏物理事实根据的,故对有序化过程不能給出物理实质方面的知識。Nowick^[8] 曾对 Dienes 的計算作过近似的簡化处理。而 Vineyard^[9] 則放弃了 Dienes 的唯象的假設,在更普遍的理論基础上,利用空穴扩散机制及原子直接互換机制进行了計算,并对长程有序化动力学进行了具

* 1963 年 6 月 13 日收到。

体的计算,最后求得了类似 Dienes 的结果。但是由于他的计算方法及应用了二项式定理将各项合并而得到最后的结果,使其计算不能给出有序化过程的详细内容¹⁾。Iida^[10] 也由空穴机制出发同时考虑到 s 及 σ 的变化,研究了 AB 合金的有序化过程。他建立了 s, σ 及空穴浓度等适合的联立微分方程组,虽然他对有序化的具体过程揭示得较少,但其方法具有普遍性并且求得的 s 及 σ 的平衡值与前人的结果接近。但是他的计算在下列二方面不够精确。其一为在考虑原子与空穴互换位置时,认为此几率与空穴周围之原子分布情况无关;由此又引起了第二点,即计算缺乏“自洽性”,这些将在讨论中述及²⁾。

本文将先研究 AB 合金的长程有序化动力学,去除 Dienes 的两个假设而遵循其计算过程。而后研究长程序为零时的短程有序化动力学。但应该指出,描述有序化过程的更本质的参量应该是短程有序参数,我们以后再研究长程序不为零时的短程有序化动力学。那时,我们将会看到,如同 Iida 已表明的,长程序及短程序将适合两个联立的一阶微分方程组,它的解可以同时给出长程序及短程序作为有序化时间的函数,给出更符合实验及更能表明有序化过程的物理实质的结果。而本文将作为以后研究短程有序化动力学-有序化过程的更本质的研究的前导及基础。

二、长程有序化动力学

1. 理论计算

设在单位体积中, A, B 原子总数各为 $\frac{1}{2}N$ 。它们组成了配位数为 z 的点阵。在完全有序时, A, B 原子所占据的位置分别记为 α 及 β 位置。在一般情况下, 设 A 及 B 在 α 位置上的分数为 r_α 及 w_α , 显然, $w_\alpha = 1 - r_\alpha$ 。类似地有关于 β 位置的定义 r_β 及 w_β ($w_\beta = 1 - r_\beta$)。

根据长程序 s 的定义, $s = 2r_\alpha - 1$, 我们有

$$r_\alpha = \frac{1}{2}(1+s), \quad r_\beta = \frac{1}{2}(1-s), \quad w_\alpha = \frac{1}{2}(1-s), \quad w_\beta = \frac{1}{2}(1+s). \quad (1)$$

设 R_{AB} 及 W_{AB} 分别为正确的及错误的 AB 对数, 前者是 A 在 α 位置, B 在 β 位置时构成的对; 后者则是 A 在 β , B 在 α 时所构成者。容易求得:

$$R_{AB} = \frac{1}{8}Nz(1+s)^2, \quad W_{AB} = \frac{1}{8}Nz(1-s)^2. \quad (2)$$

考虑一个正确的 AB 对。对此 AB 对, A 周围有 x 个 B , $(z-1-x)$ 个 A 的几率是 $\binom{z-1}{x} r_\beta^x w_\beta^{z-1-x}$; B 周围有 $(l-x)$ 个 A , $[z-1-(l-x)]$ 个 B 的几率是 $\binom{z-1}{l-x} r_\alpha^{l-x} w_\alpha^{z-1-(l-x)}$, 在此, 设 $l < z-1$ 。故此 AB 对成员与其最近邻原子构成的原子对中含有 l 个 AB 对的几率是

1) 本文起源于去除 Dienes 的唯象化假设而进行更为物理本质的计算, 但在工作结束后, 才发现了 Vineyard 的工作, 且本工作之前一部分与其相似。但是应该指出, Vineyard 只进行到本工作之前一部分为止。关于本工作与 Vineyard 工作的异同比较, 将在讨论中进行。

2) Iida 的工作也同样地被疏忽了, 承冯端先生指出, 谨致衷心的感谢。

$$g_{1l} = \sum_{x=0}^l f(x, l) r_{\beta}^x w_{\beta}^{z-1-x} r_{\alpha}^{l-x} w_{\alpha}^{z-1-(l-x)} = \sum_{x=0}^l f(x, l) \left(\frac{1+s}{2}\right)^x \left(\frac{1-s}{2}\right)^{2(z-1)-l-x}$$

其中,

$$f(x, l) = \binom{z-1}{x} \binom{z-1}{l-x} \quad (3)$$

此 AB 對中原子互換後,增加了 $2(z-1-l)$ 個 AB 對,而使短程序 σ 增加,長程序 s 減小。類似的考慮,可以構成下表。

表 1 各種類型的 AB 對的幾率及其原子互換對 s 及 σ 的影響

AB 型 類型	AB 對與其周圍原子構成 n 個 AB 對的幾率 g	AB 互換後增 加的 AB 對數	互換後 σ 的變 化	互換後 s 的變 化
正確的 AB 對	$g_{1l} = \sum_{x=0}^l f(x, l) \left(\frac{1+s}{2}\right)^x \left(\frac{1-s}{2}\right)^{2(z-1)-l-x} \quad (n=l)$	$2(z-1-l)$	增加	減小
錯誤的 AB 對	$g'_{2l} = \sum_{x=0}^l f(x, l) \left(\frac{1-s}{2}\right)^x \left(\frac{1+s}{2}\right)^{2(z-1)-l-x} \quad (n=l)$	$2(z-1-l)$	增加	增加
正確的 AB 對	$g_{2l} = \sum_{x=0}^l f(x, l) \left(\frac{1-s}{2}\right)^x \left(\frac{1+s}{2}\right)^{2(z-1)-l-x} \quad (n=2(z-1)-l)$	$-2(z-1-l)$	減小	減小
錯誤的 AB 對	$g'_{1l} = \sum_{x=0}^l f(x, l) \left(\frac{1+s}{2}\right)^x \left(\frac{1-s}{2}\right)^{2(z-1)-l-x} \quad (n=2(z-1)-l)$	$-2(z-1-l)$	減小	增加

對於 AB 型固溶體, α (或 β) 位置完全地由 β (或 α) 位置所環繞,所以只有 AB 原子互換位置才能引起長程序的變化。設 V_{AA} , V_{AB} 及 V_{BB} 分別是 AA, AB 和 BB 對間的相互作用能,則

$$\Delta U = 2V_{AB} - (V_{AA} + V_{BB}) \quad (4)$$

是發生如下反應時能量的變化:



原子對互換位置是熱激活過程,所以由反應率過程理論,單位時間內一個與周圍原子組成有 l 個 AB 對的 AB 對原子互換位置的次數為 $\frac{1}{z} \Gamma_0 \exp\left\{-\left[H - \frac{1}{2}(z-1-l)\Delta U\right]/kT\right\}$, 而一個與周圍原子組成有 $2(z-1)-l$ 個 AB 對的 AB 對原子互換位置的次數為 $\frac{1}{z} \Gamma_0 \exp\left\{-\left[H + \frac{1}{2}(z-1-l)\Delta U\right]/kT\right\}$. 其中 Γ_0 是單位時間內 AB 原子互換位置的試跳頻率, H 是 AB 原子互換位置的激活能,因為這種過程是借助於空穴機制進行的,所以上面的 Γ_0 是有關於空穴擴散的試跳頻率, H 是空穴的形成及運動的激活能。前面的因子 $\frac{1}{z}$ 是由於此互換是 A 與指定的 B 原子互換位置而引進的。

設 N_{α}^A 及 N_{β}^B 分別是在 α 位置上的 A 原子數及在 β 位置上的 B 原子數,顯然,

$$N_{\alpha}^A = \frac{1}{2} N r_{\alpha} = \frac{N}{4} (1+s) = N_{\beta}^B, \quad (6)$$

故利用表 1 的結果,可以求得在單位時間內 $N_{\alpha}^A + N_{\beta}^B$ 的變化是

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (N_a^A + N_b^B) = & \frac{2}{z} \Gamma_0 e^{-H/kT} \times \\ & \times \left\{ \sum_{l=0}^{z-2} g_{1l} W_{AB} e^{-\frac{z-1-l}{2kT} \Delta U} + \sum_{l=0}^{z-2} g_{2l} W_{AB} e^{-\frac{z-1-l}{2kT} \Delta U} + \right. \\ & + \sum_{x=0}^{z-1} \left[\left(\frac{z-1}{x} \right)^2 \left(\frac{1-s}{2} \right)^{z-1} \left(\frac{1+s}{2} \right)^{z-1} W_{AB} - \sum_{l=0}^{z-2} g_{1l} R_{AB} e^{-\frac{z-1-l}{2kT} \Delta U} - \right. \\ & \left. \left. - \sum_{l=0}^{z-2} g_{2l} R_{AB} e^{-\frac{z-1-l}{2kT} \Delta U} - \sum_{x=0}^{z-1} \left[\left(\frac{z-1}{x} \right)^2 \left(\frac{1-s}{2} \right)^{z-1} \left(\frac{1+s}{2} \right)^{z-1} R_{AB} \right] \right\}. \end{aligned}$$

上式的意义是很明显的,前三项是错误的 AB 对因原子互换引起的占正确位置的原子数的增加,后三项是正确的 AB 对因原子互换引起的占正确位置的原子数的减少。由以前求得的式子,可得

$$\begin{aligned} \frac{ds}{dt} = & \frac{1}{2^{2z-1}} \Gamma_0 e^{-H/kT} \left\{ - \sum_{x=0}^{z-1} \left[\left(\frac{z-1}{x} \right)^2 (1-s)^{z-1} (1+s)^{z-1} 4s + \right. \right. \\ & + \sum_{l=0}^{z-2} \left[a_l \left(\frac{1-s}{1+s} \right)^{l+2} (1+s)^{2x} e^{l'X} + a_l \left(\frac{1+s}{1-s} \right)^l (1-s)^{2x} e^{-l'X} \right] - \\ & \left. \left. - \sum_{l=0}^{z-2} \left[a_l \left(\frac{1+s}{1-s} \right)^{l+2} (1-s)^{2x} e^{l'X} + a_l \left(\frac{1-s}{1+s} \right)^l (1+s)^{2x} e^{-l'X} \right] \right\}, \quad (7) \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} a_l = & \sum_{x=0}^l f(x, l); \quad l' = z-1-l; \quad z=8; \\ X = & \frac{\Delta U}{2kT} = \frac{v}{kT}, \quad v = \frac{\Delta U}{2} = V_{AB} - \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}; \end{aligned}$$

由这个式子,我们求得了 $\frac{ds}{dt} = f(s)$ 。将其积分,可以求得在一定温度下长程序 s 作为时间 t 的函数,而得到了长程有序化动力学。但是,由(7)式进行分析求解显然是不可能的。所以以下我们应用数值计算方法,象 Dienes 所作的那样,可以得到一系列的结果。

2. 结果的分析

利用上面求得的(7)式,可以进行如下分析并得到一系列可与前人工作相比较的结果。

将(7)式简写成

$$\frac{ds}{dt} = \left\{ \frac{1}{2^{2z-1}} \Gamma_0 e^{-H/kT} \right\} f(s), \quad (8)$$

其中 $f(s)$ 是(7)式中括号内的式子。 $\frac{ds}{dt}$ 是样品中的长程序因低于平衡有序度而引起的向平衡值趋近的速率。这样,我们将对有序化速率有贡献的量分成两部分,其一为与空穴的形成及扩散有关的项,即 $\Gamma_0 \exp\{-H/kT\}$;其二为仅仅与样品相对于平衡有序度的偏差的值有关的项 $f(s)$ 。对不同的 $X = v/kT$ 的值,我们作 $f(s) \sim s$ 曲线,如图1所示。由图1可见,随 X 的增加(即保温温度的降低)有序化速率曲线的 $f(s)$ 部分连续单调地上移;

并对所有的温度, $s = 0$ 时, $\frac{ds}{dt} = 0$; 而对低于某一温度下的所有的温度, 在 $s > 0$ 处, 还有 $\frac{ds}{dt} = 0$ 的点, 这一点的 s 值即该温度下平衡有序度的值 $s_c(T)$ 。我们将由此所得到的 $s_c(T)$ 值画在图 2 中, 并与前人的结果^[1]进行了比较。由图 2 可见, 所得结果与 Kirkwood, Bethe 及准化学近似的结果相近。

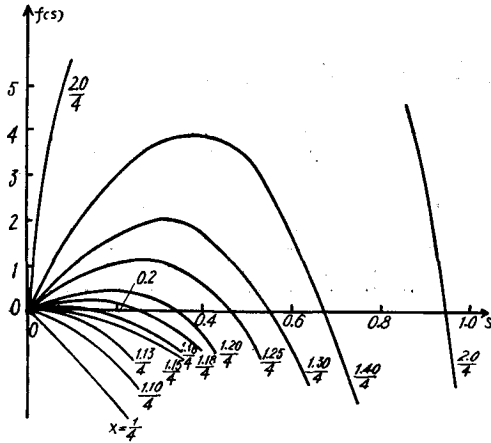


图 1 在各个不同的 $X(X = v/kT)$ 值下的 $f(s) \sim s$ 曲线。 $f(s)$ 是有序化速率函数中仅与样品相对于平衡有序度的偏差值有关的部分

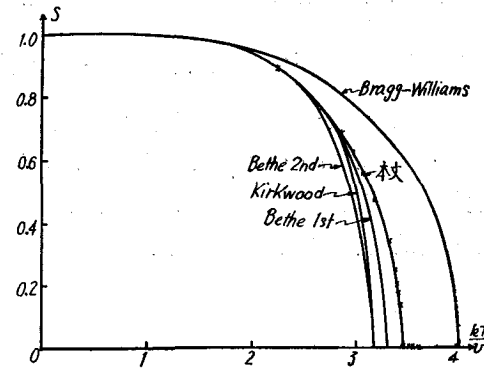


图 2 本文求得的 AB 合金的长程序 s 与 $X(X = v/kT)$ 的关系曲线, 及与其他近似所得的曲线比较

由图 2 可以求得临界点的 X 值 X_c 为 $X_c = 0.288$, 而得

$$\frac{kT_c}{v} = 3.48.$$

T_c 是有序-无序相变的临界温度。这一结果可与前人的结果比较之, 如表 2^[4]。

表 2 本文与其他各种近似方法求得的 kT_c/v 值

方 法	kT_c/v
Bragg-Williams	4.00
Bethe	3.18
Kirkwood	3.18
准化学近似	3.18
Li (李荫远)	3.396
Kurata	3.278
Domb	3.076
本文	3.48

关于二元合金的有序化动力学过程的实验研究进行得比较多的是 AB_3 型的合金。但是, 已有的工作表明, AB 及 AB_3 型合金在有序化过程的趋势及特征上是非常相似的, 例如关于有序化动力学曲线的形状, c -曲线的出现等(只有平衡的 $s-T$ 曲线是不同的)。因为本文只是定性地显示有序化的动力学过程, 而在定量上则只是尽可能地向这一问题趋近, 所以下将计算结果与实验结果相比较时, 除了尽可能采用 AB 型合金的结果外, 间

或也引用 AB_3 型合金的结果作为旁证。以表示定性的比较。

为使计算结果能与实验结果比较起见, 取如下的与实验结果相近的数据以进行数值计算。取 $T_c = 650^\circ\text{K}$; $\Gamma_0 = 10^{13}/\text{秒}$; 因子 $\exp\{-H/kT\}$, 如文献[3]中所指出的, 应代之以 $\exp\{-E_F/kT^*\}\exp\{-E_m/kT\}$; 其中 E_F 是空穴形成的激活能, 取 $E_F/k = 12000^\circ\text{K}$, 相当于 $E_F \approx 1\text{ev}$; T^* 是合金无序化处理的温度, 取 $T^* = 800^\circ\text{K}$; E_m 是空穴移动的激活能, 取 $E_m/k = 12000^\circ\text{K}$, 相当于 $E_m \approx 1\text{ev}$; T 是有序化处理保温温度。所取的常数与实验结果相近^{[12]1)}。

用这些数值得到的 $\frac{ds}{dt} \sim s$ 曲线如图 3 所示, 结果与 Dienes 所得到的非常相似。由图 3 可见, 随有序化温度升高, $\frac{ds}{dt} \sim s$ 曲线是先上升而后下降的。与图 1 对照, 可见此特征是因 $\exp\{-H/kT\}$ 与 $f(s)$ 相乘而引起的。利用图 3 的曲线进行数值积分, 可以得到图 4 所示的 $s \sim t$ 曲线。在此, 我们取起始有序度 $s_i = 0.025$ 。此即一般的等温有序化动力学曲线, 此曲线与一般的成核成长过程的曲线很相似, 并且计算得到的达到平衡有序度所需的时间也是与实验结果相近。

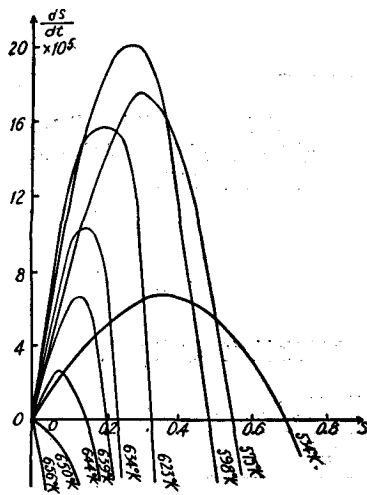


图 3 不同温度下, 合金的有序化速率与有序度的关系曲线

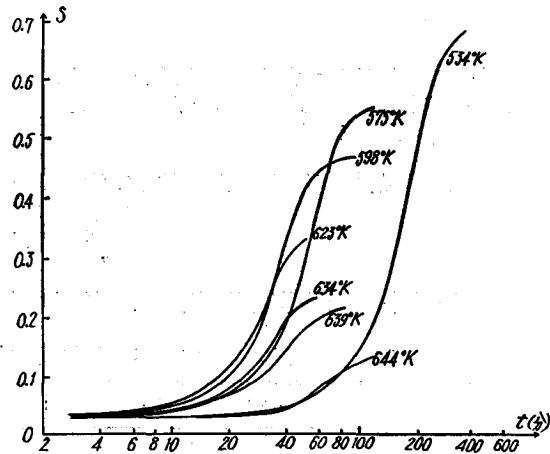


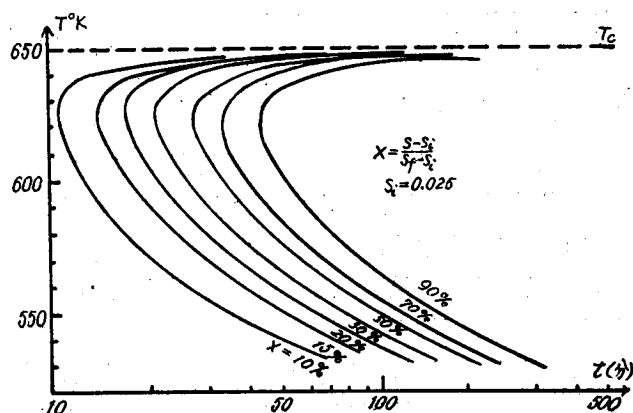
图 4 在各种有序化温度下, 合金的有序度与等温退火时间的关系曲线(此即有序化动力学曲线)

在图 5 中我们画出了达到一定转变百分数 x 所需的时间与等温保温温度的关系曲线, 其中 $x = (s - s_i)/(s_f - s_i)$, 而 s_i 是起始的有序度, s_f 是平衡有序度。由图 5 可见, 此曲线具有如同一般的成核成长过程的 c -曲线相同的形式。文献[13, 14]中对 Cu_3Au 、文献[15]中对 CuAu 从实验得到了这样的结果。由图 5 可见, 相变存在有一转变最快的温度, 它在 630°K 附近, 大约低于相变临界点 20° 左右, 与实验结果相近。

由图 4 所示的曲线形式, 我们假设:

$$x = 1 - \exp\{-at^n\}. \quad (9)$$

1) 关于 T 及 T^* 的值与很多合金在有序-无序相变的实验研究中所采用的热处理温度接近。

图5 达到一定转变量 x 所需的时间与等温保温温度的关系曲线

在图6中我們作出了 $\ln[-\ln(1-x)] \sim \ln z$ 曲线, 由图6可見, 它近似地为一直线, 且 γ 在 1.8—2.5 之間, 平均为 2.1. 施士元^[1]对 Cu_3Au 得到 $\gamma \sim 0.8$.

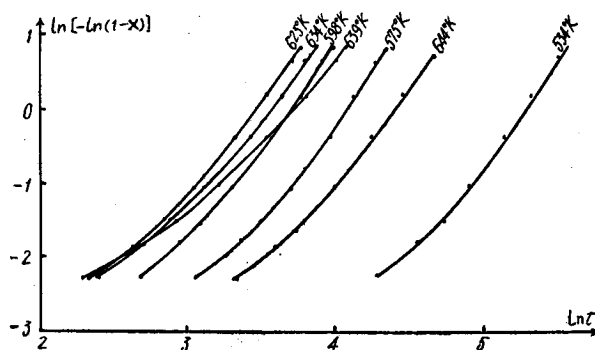


图6 等温转变百分数与时间的函数关系曲线

3. 討論

由上面的計算及分析, 我們看到, 本文結果在各个方面都定性地与实验結果相合, 定量地与其他工作者的結論相近. 并且我們看到, 有序化过程存在有一转变最快的温度, 这一点通常都被认为是成核成长过程的特征, 是由于两个相反的因素作用的结果. 其一是有序化过程依赖于进行的空穴的形成与扩散, 它随温度的降低使有序化过程变慢; 其二是由于与平衡有序度相差而向平衡值趋近的速率, 相差愈大, 则趋近速率愈快; 故温度愈低, 则有序化进行愈快. 这两个相反的因素共同作用的结果, 使存在有一转变最快的温度.

但是, 計算結果定量地还是有与实验結果相差較大的地方. 如一般有序化过程的实验曲线¹⁾并不象图4那样呈S形. 且由图3及图4可見, 有序化过程的进行需要有孕育期. 而实验結果, 除了 Burns 及 Quimby^[27]的工作外, 似乎沒有明显的孕育期被发现(虽然有时有因有序化过程的进行而引起样品的电阻率增加的现象). 但如已指出, 有序化

1) 用电阻法测量的結果請參看文獻[16]和文獻[14]; 用点陣参数法测量的結果見文獻[12]; 用X光法测量的結果見文獻[13].

过程更本质的考虑应该是研究短程有序化动力学,考虑到这一点, $\frac{ds}{dt}$ 及 $\frac{d\sigma}{dt}$ 应该满足二个联立的一阶微分方程 $\frac{ds}{dt} = f_1(s, \sigma)$ 及 $\frac{d\sigma}{dt} = f_2(s, \sigma)$, 此时由于短程序参数的出现及在开始时 σ 不为零(下面将要计算证明), 而使得开始时即有较大的有序化速度, 而使孕育期大大减少甚至不出现, 并(9)式中的 γ 趋近于 1, 与实验结果更为接近。

本文去除了 Dienes 的二个唯象化的基本假设, 在更加接近物理实质的基础上进行了计算, 得到与 Dienes 相似的结果。虽然除了具体的统计方法外, 本文的计算与 Vineyard 的思路相同, 且他的工作是更普遍的理论, 但他只计算了长程有序化动力学, 且在计算各个对的贡献时, 由于求和的方法不同, Vineyard 的普遍理论的具体应用, 除了对 Dienes 的计算给出了物理本质的解释外, 不给出多于 Dienes 的结论。本文由于应用了不同的统计方法却可以给出各种类型对的贡献。例如在图 7 中, 我们画出了在 373°K 作有序化处理时, 与周围最近邻原子组成了不同数目的 AB 对的正确的及错误的 AB 对对于 $\frac{ds}{dt}$ 的贡献。(a) 及 (b) 分别是错误的对, (c) 及 (d) 分别是正确的对, 它们的互换位置分别使 σ 增加和减少的两种情形。由图 7 可见, 在有序化过程中, 对有序化有贡献的最多的跳跃是同时使 s 及 σ 增加的原子对所进行的(图 a), 使 s 增加而 σ 下降的原子对互换是很少的(图 b), 使 s 下降 σ 增加(图 c) 或 s 及 σ 同时下降的(图 d) 则比较多; 最后一点考虑到随着有序化过程的进行, 正确的对逐渐增多, 故互换后使 σ 及 s 同时下降的对的数目增多, 是容易理解的。似乎图 7 的结果不给出什么新的结论, 但是当考虑短程有序化动力学时, 由给出类似图 7 的结果, 给出各种处境及类型的 AB 对对于 $\frac{ds}{dt}$ 及 $\frac{d\sigma}{dt}$ 的贡献, 也许可以看出有序化过程是否是成核成长过程还是均匀的有序化过程。这是我们以后将要作的。

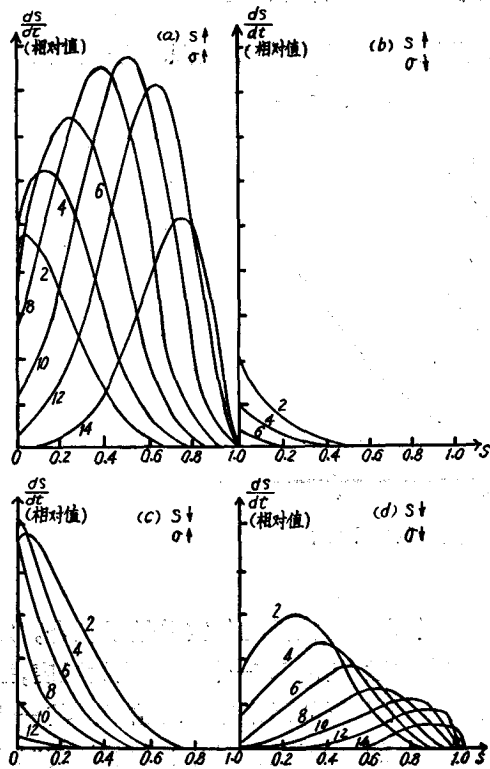


图 7 各种类型及处境的 AB 对对有序化速率的贡献。(a) 正确的对, 原子互换后使 σ 及 s 同时增加者; (b) 正确的对, 使 s 增加 σ 下降者; (c) 错误的对, 使 s 下降 σ 增加者; (d) 错误的对, 使 s 及 σ 同时下降者。图中数字表示 AB 对的成员与其最近邻构成的 AB 对数

再则, Vineyard 的计算应用于更为本质地描述有序化过程的短程有序化动力学时, 需要考虑三个原子集团的分布函数, 这乃是复杂而难以进行的, 本文因为分开了不同近邻对的贡献, 容易将其推广于短程有序化动力学的计算。特别是, 若加上适当的假设, 可以应用于成核成长过程。

Iida^[10] 由空穴机制出发,同时考虑了 s 及 σ 的变化,建立了它們所遵从的联立微分方程组,而研究了有序化过程。但是, Iida 的计算也有值得商榷之处,例如,他在考虑某一原子,例如说 A , 与空穴 D 互换时,认为互换几率只与 A 原子之近邻分布有关,而与空穴之近邻分布无关(见该文(6)–(9)式),这显然是不够合理的。考虑一个特例就能说明这一点。例如对于图 8 所示的(a)及(b)两种情形,中间的 A 原子与空穴互换的几率显然是不同的,而 Iida 则认为一样,与空穴之近邻分布无关。考虑到这一点将使 Iida 的计算中的各个式子都有重大的变更。这一点又使 Iida 的计算缺乏“自治”性,即例如考虑 A 原子与空穴互换,由 A 原子出发得到的表示式与由空穴出发得到的表示式不一样,这显然也是不够合理的。正是由于这些原因, Iida 所得到的平衡长程序值,虽然所使用的方法远较 Bragg-Williams 近似为精确,但却得到与 Bragg-Williams 近似一样的结果。而本文的计算,虽然与 Iida 的思路相同(具体统计方法不一样),却得到了与更精确的近似(如准化学近似)相接近的结果,如图 2 所示。

本文的计算是由原子扩散的概念出发的,没有应用到成核成长的假设,但是这完全不排斥有序化过程也是成核成长的过程。最近的实验^[18]正愈来愈多地表明有序化过程也是成核成长过程。因为有序化的成核成长过程也是原子扩散过程,故本文同样适用。

下面我们还要研究在长程序为零情形下的短程有序化动力学,而为以后研究短程有序化动力学给出有用的数据及讨论基础。

三、长程序为零时的短程有序化动力学

1. 理论计算

我们现在研究长程序为零时的短程有序化动力学。这是不发生有序-无序相变的合金自高温淬火后低温保温时的有序化动力学,或发生有序-无序相变的合金高温无序化后,淬火到高于相变点以上的温度保温时的短程有序化动力学。Iida^[10] 曾对此作过研究。Bethe^[19] 也曾对长程序为零时的短程序的平衡值作过计算。

设单位体积中有 N 个原子,其中有 Np 个 A , Nq 个 B , 而 $p = 1 - q$ 。对 AB 合金 $p = q = \frac{1}{2}$, 但本部分的讨论适用于任何成分的合金。它们组成了配位数为 z 的置换式固溶体。设在 A 原子的 z 个最近邻中发现 A 原子的几率为 z_A^A , 发现 B 原子的几率为 z_A^B , 而对 B 原子其分别为 z_B^A 及 z_B^B , 显然, $z_A^A + z_A^B = z_B^A + z_B^B = z$ 。

仿照 LeClaire 及 Lomer^[20], 设 κ , λ , μ 及 ν 分别是在 $\frac{1}{2} Nz$ 个原子对中 AA , AB , BA 及 BB 对所占的分数,亦即分别是任何一个原子对发现其为 AA , AB , BA 和 BB 对的几率。总的 AB 对所占的分数是 $\lambda + \mu$ 。样品的短程序是由下式定义的:

$$\lambda = pq(1 + \sigma)$$

因为 $\kappa = p - \lambda$, $\nu = q - \lambda$, 故得:

$$\kappa = p(p - q\sigma), \quad \lambda = pq(1 + \sigma), \quad \mu = pq(1 + \sigma), \quad \nu = q(q - p\sigma). \quad (10)$$

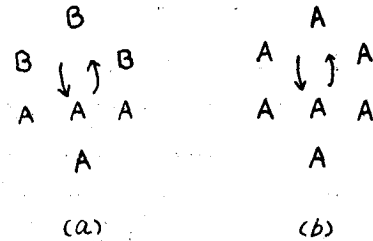


图 8 有不同近邻分布的 A 原子-空穴, 它们互换的几率是不同的

显然, $\kappa + \lambda + \mu + \nu = 1$. 容易求得:

$$z_A^A = \frac{\kappa z}{p}, \quad z_B^A = \frac{\lambda z}{p}, \quad z_A^B = \frac{\mu z}{q}, \quad z_B^B = \frac{\nu z}{q}. \quad (11)$$

故在长程序为零的情形下, 表征原子分布状态的独立参数只有两个, 即 p 及 σ .

考虑一个 AB 对, 它与最近邻原子构成的 AB 对数为 l , $l \leq z - 2$. 其 AB 互换后, 增加了 $2(z - 1 - l)$ 个 AB 对而使 σ 增加, 这种对出现之几率为 $g_{1l} = \sum_{x=0}^l \binom{z-1}{x} \times \binom{z-1}{l-x} \left(\frac{z_A^A}{z}\right)^x \left(\frac{z_A^B}{z}\right)^{z-1-x} \left(\frac{z_B^A}{z}\right)^{l-x} \left(\frac{z_B^B}{z}\right)^{z-1-(l-x)}$. 一个与周围原子构成了 $(2(z-1)-l)$ 个 AB 对的 AB 对, 其 AB 互换后, 减少了 $2(z-1-l)$ 个 AB 对, 而使 σ 减少. 此种对出现之几率为 $g_{2l} = \sum_{x=0}^l \binom{z-1}{x} \binom{z-1}{l-x} \left(\frac{z_A^A}{z}\right)^x \left(\frac{z_B^A}{z}\right)^{z-1-x} \left(\frac{z_B^B}{z}\right)^{l-x} \left(\frac{z_A^B}{z}\right)^{z-1-(l-x)}$. 相似于(7)式的推导, 可求得 AB 对数 n_{AB} 随时间的变化率是

$$\frac{dn_{AB}}{dt} = \sum_{l=0}^{z-1} \left[\frac{1}{z} \Gamma_0 \exp \left\{ - \left[H - \frac{1}{2} (z-1-l) \Delta U \right] / kT \right\} g_{1l} (\lambda + \mu) \frac{1}{2} Nz \cdot 2(z-1-l) - \frac{1}{z} \Gamma_0 \exp \left\{ - \left[H + \frac{1}{2} (z-1-l) \Delta U \right] / kT \right\} g_{2l} (\lambda + \mu) \frac{1}{2} Nz \cdot 2(z-1-l) \right],$$

其中 $(\lambda + \mu) \frac{1}{2} Nz$ 是 AB 对总数. 乘上 $2(z-1-l)$ 是由于一次互换要引起 $2(z-1-l)$ 个 AB 对数的变化. 由此可以求得, 对体心的 AB 型合金, 有

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{\Gamma_0 e^{-H/kT}}{2^{13} z} \left\{ \sum_{l=0}^{z-2} l' a_l [(1-\sigma)^{(2z-1)-(l+1)} (1+\sigma)^{l+1} e^{l'X} - (1+\sigma)^{(2z-1)-l} (1-\sigma)^l e^{-l'X}] \right\}, \quad (12)$$

其中

$$l' = z - 1 - l, \quad X = \nu/kT, \quad z = 8, \quad a_l = \sum_{x=0}^l f(x, l).$$

2. 结果的分析

应用和第二部分中同样的步骤, 进行数值计算, 可以计算长程序为零时的短程有序化动力学.

将(12)式写成

$$\frac{d\sigma}{dt} = \left\{ \frac{1}{2^{13} z} \Gamma_0 e^{-H/kT} \right\} g(\sigma), \quad (13)$$

其中 $g(\sigma)$ 是括号内的式子. 这样, 我们把短程有序化速率分成两部分, 其每一部分的意义与(8)式中的相似. 对不同的 X 值作出的 $g(\sigma)$ - σ 曲线如图 9 所示. 由图 9 可见, 随 X 的增加(即温度的降低), $\frac{d\sigma}{dt}$ 的值增加, 且在 $\sigma = 0$ 时 $\frac{d\sigma}{dt}$ 有最大值. 这是与长程有序化过程完全不同的. 在 $\sigma > 0$ 处有一个 $\frac{d\sigma}{dt} = 0$ 的 σ 值, 这个 σ 即为该温度下的短程序的平衡值. 将所得的数据画在图 10 中, 同时画出了 Bethe^[19] 计算得到的一级及二级近似下的结果. 他的一级近似的结果与文献 [20, 21] 中算得的结果完全一样, 本文的

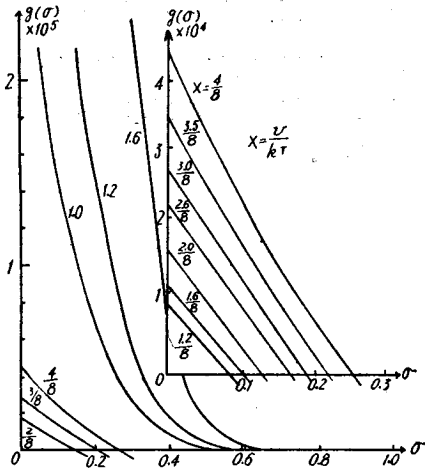


图 9 在各个不同的 X 值下的 $g(\sigma)$ - σ 曲线, $g(\sigma)$ 是短程序化速率函数中与样品相对于平衡有序度的偏差值有关的部分

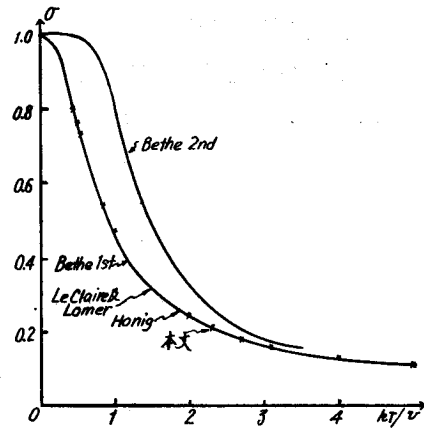


图 10 本文及各种近似方法求得的长程序为零时的平衡短程序值与温度的关系曲线

結果也与之相同。以前的作者是用统计热力学方法算得的, 本文由动力学计算得到同样的结论。

在表 3 中, 我们列出了不同的作者^[22]所得到的 AB 合金的短程序值, 以便和现在的计算结果比较。

表 3 各个作者求得的 $s = 0$ 时的平衡 σ 值

作 者	合 金	方 法	温 度	σ
Dupouy and Averbach	TiMo	X 射线测量	1100°C	0.19
Suoninen and Warren	AgZn	X 射线测量	330°C	0.31
Jones	AgZn			0.31
Cowley		计 算		0.20
Herbstein and Averbach	LiMg	X 射线测量	200°C	0.08
同 上	同 上	压缩率算得	200°C	0.22
Bethe, LeClaire and Lomer, Honig		计 算		0.15
本 文		计 算		0.15

应用和以前同样的常数, 除了淬火温度 T^* 取为 1300°K 而外, 可以算得 $\frac{d\sigma}{dt}$ - σ 曲线。结果表明, 它没有转变速度达极大值的转变温度(实际上, 转变速度达到极大值的温度是如此之高, 以致在此温度下, 真实样品早已熔融)。而且, 计算表明, 一直到 600°K 为止, 短程序有序化速率与时间的关系都是与样品中瞬时短程序值 σ 成正比, 即遵守下列形式的方程:

$$\frac{d\sigma}{dt} = -a\sigma + b,$$

其中 a 及 b 是两个与温度有关的常数。而在 600°K 以下, $\frac{d\sigma}{dt}$ 与 σ 的关系才出现对直线关系的偏离, 如图 9 所示。

在图 11 中,我們給出了由 $\frac{d\sigma}{dt}$ - σ 曲线数值积分的结果而得到的 σ - t 曲线,即长程序为零时的短程有序化动力学曲线。由图可见,在实际进行的温度范围内这些曲线是指数形式的,即有 $\sigma = \sigma_0(1 - e^{-\beta t})$ 的形式;而且有序化速率甚快,例如由 1000°C 淬火到 470°C ,在千分之一秒内即完全达到该温度下的平衡值 0.12。

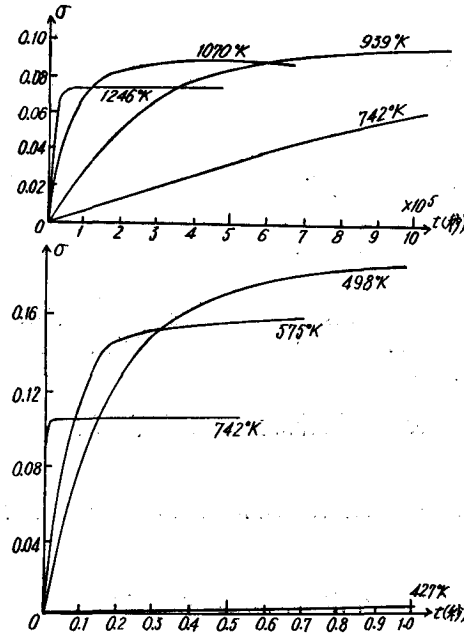


图 11 AB 合金在长程序为零时的短程有序化动力学曲线,图中数字为有序化温度

3. 讨论

由图 11 可见,短程有序化以很大的速率进行,故实际上不可能用急速淬火的方法产生短程序为零的合金,这一点被最近的实验结果完全证实。Wright 及 Goodchild^[12] 的实验表明,对于 Cu_3Au 合金,即使淬火速率为 60000 度/秒,在淬火过程中也进行有序化,短程序不能完全防止。还可以算得,在 150°C 则需要 50 秒才可达到其平衡短程序值的一半,但是即使如此,在急速淬火过程中的较高温度,其有序化过程总在不断地进行,所以在长程序为零的情形下,淬火下来的合金中的短程序值总是在其平衡值附近,这一点也为表 3 列举的结果所证实。所以,前人认为淬火合金中总存在有一定的短程序的看法,本文表明是完全正确的。

因为在初始淬火状态,样品中的短程序值并不为零,以及在淬火过程中短程有序化在不断地进行,故计算中,设 $t = 0$ 时 $\sigma = 0$ 及此时是等温的短程有序化过程是不严格成立的。故图 11 的曲线并不能精确代表真正的短程有序化过程。

还可看到,短程有序化过程没有孕育期,而且 σ - t 曲线具有与 t 的一次方的指数成反比的形式,这点是很重要的。如前所述,考虑到短程序的存在及其对有序化过程的影响,可以使得长程有序化动力学的计算与实验结果更加接近。

Iida^[10] 也曾計算了長程序為零時的短程有序化動力學,除具體的統計方法不同外,思路和結果是與本文相似的。Iida 的計算的不足之處已如上述。但在現在的情形,因為是考慮長程序為零時的短程有序化動力學,故原子排列處在極端混亂狀態,而使前述的 Iida 計算中的不甚合理的近似不對現在的結果產生影響,因而其所求得的 s 為零時的平衡 σ 值與本文一樣,且與 Bethe 一級近似相同。

施士元教授審閱了本文,並提出了寶貴意見,馮端副教授、王業寧先生亦曾給予很多幫助與鼓勵,謹此致謝。

參 考 文 獻

- [1] 施士元, 南京大學學報, 1959, 第四期, 17 (本文總結了施士元等在這方面的工作)。
- [2] 施士元, 金屬學報, 1 (1956), 189.
- [3] 施士元、洪永炎, 物理學報, 12 (1956), 559.
- [4] Guttman, L., *Solid State Physics*, 3 (1956), 145.
- [5] Rothstein, J., *Phys. Rev.*, 94 (1954), 1429; 99 (1955), 614.
- [6] 施士元, 物理學報, 13 (1957), 245.
- [7] Dienes, G. J., *Acta Met.*, 3 (1955), 549.
- [8] Nowick, A. S. and Weisberg, L. R., *Acta Met.*, 6 (1958), 260.
- [9] Vineyard, G. H., *Phys. Rev.*, 102 (1956), 981.
- [10] Iida, S., *J. Phys. Soc., Japan*, 3 (1955), 769.
- [11] Nix, F. C. and Shockley, W., *Rev. Modern Phys.*, 10 (1938), 1; Muto, T. and Takagi, Y., *Solid State Physics*, 1 (1955), 194.
- [12] Cottrell, A. H., *Vacancies and Other Point Defects in Metals and Alloys* (1958), p. 1; Broom, T. and Han, R. K., *ibid.*, p. 41; Wright, P. and Goodchild, J. C., *Proc. Phys. Soc.*, 79 (1962), 196; Feder, R., Mooney, M. and Nowick, A. S., *Acta Met.*, 6 (1958), 266; 及文獻 [1]。
- [13] 施士元、張國煥, 物理學報, 12 (1956), 80.
- [14] 施士元、劉聖康, 南京大學學報, 1956, 第四期, 64.
- [15] Kuczynski, G. C., Hochman, R. F. and Doyama, M., *J. Appl. Phys.*, 26 (1955), 871.
- [16] Dienes, G. J., *J. Appl. Phys.*, 22 (1951), 1020.
- [17] Burns, F. B. and Quimby, S. L., *Phys. Rev.*, 97 (1955), 1567.
- [18] O'Brien, J. L. and Kuczynski, G. C., *Acta Met.*, 7 (1959), 803.
- [18] Nagy, E. and Nagy, I., *J. Phys. Chem. Solids*, 23 (1962), 1605; *ibid.*, 23 (1962), 1613.
- [19] Bethe, H., *Proc. Roy. Soc.*, 150A (1935), 552.
- [20] LeClaire, A. D. and Lomer, W. M., *Acta Met.*, 2 (1954), 731.
- [21] Honig, J. M., *Acta Met.*, 7 (1959), 354.
- [22] Dupouy, J. M. and Averbach, B. L., *Acta Met.*, 9 (1961), 755; Suoninen, E. and Warren, B. E., *Acta Met.*, 6 (1958), 172; Jones, R. T., Thesis, Massachusetts Institute of Technology (1950); Herbst, F. H. and Averbach, B. L., *Acta Met.*, 4 (1956), 414.

ON THE KINETICS OF ORDERING IN AB ALLOY

YANG C. C.

ABSTRACT

According to the theory of the rate process of diffusion of atoms in lattice, the kinetics of long-range ordering and short-range ordering under the condition of zero long-range order in the nearest neighbour approximation has been investigated. The results obtained agree qualitatively with and quantitatively similar to the conclusions derived from the past experiments and calculations. The results obtained from the calculations of the kinetics of long-range ordering show that the process of ordering requires an induction period, the transformation curves have the form of *C*-curves and the degree of long-range order depends upon time in the form of $\exp\{-\alpha t^2\}$ approximately. The equilibrium values of the degree of long-range order obtained are very similar to those of the past workers. The results obtained from the calculations of the kinetics of short-range ordering in the condition of zero long-range order depends upon time in the form of $\exp\{-\beta t\}$ approximately, and the rate of ordering is so quick, that even with the fastest quenching a certain degree of short-range order exists in the specimen. The equilibrium values of the degree of short-range order also agree with the results obtained in the past.