



过饱和固溶体的分解

一、脱溶沉淀过程

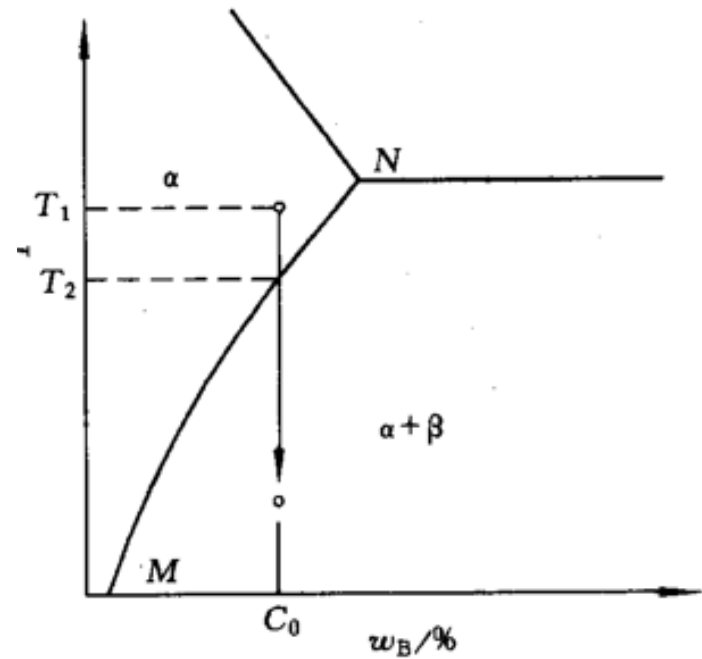
从过饱和固溶体中析出一个**成分不同的新相**或形成溶质原子富集的**亚稳过渡相**的过程称为**脱溶或沉淀析出**。

脱溶沉淀过程受**溶质扩散**控制，在沉淀过程中可能形成一系列**介稳定相**（过渡相）。



在工艺上可采用**两种方式控制脱溶沉淀过程**：

①在温度为 T_1 的单相区内均匀化后冷却至溶解度线以下，沉淀相的体积分数和**弥散度**可由**冷却速度控制**。



②先进行**固溶处理**，即从 T_1 急速冷却到室温，因脱溶沉淀过程受到抑制而得到**过饱和固溶体**，然后重新加热至两相区保温(**时效**)使沉淀相得以析出，沉淀相的体积分数和弥散度由**时效温度和保温时间控制**。



以Al-Cu合金为例说明脱溶转变。

该合金室温组织由 α 固溶体和 θ 相(CuAl_2)构成，加热到 550°C 保温，使 θ 溶入 α ，得单相 α 固溶体，如果淬火快冷，便得到过饱和 α_0 固溶体，然后再加热到 130°C 保温进行时效处理，随着时间的延长，将发生下列析出过程：

$\alpha_0 \rightarrow \alpha_1 + \text{G}\cdot\text{P}\cdot\text{区}(\text{G}\cdot\text{P}\cdot\text{I}) \rightarrow \alpha_2 + \theta''(\text{G}\cdot\text{P}\cdot\text{II}) \rightarrow \alpha_3 + \theta' \rightarrow \alpha_4 + \theta$
缓慢升高温度至固溶线也会发生上述析出过程。

在时效合金系中，Al-Cu系是出现过渡相数量最多的，可形成三种不同的亚稳定G·P·区， θ'' 和 θ' 。

(1) GP区

GP区是溶质原子(Cu)偏聚区，在 $\{100\}$ 面上偏聚。此区内晶体结构与基体相同并与基体共格，无明显界面。



(2) θ'' 相

成分接近于 Al_2Cu ，正方点阵。呈盘状，与母相有一定取向关系。这种盘状共格沉淀物在基体内产生较大弹性应变，可使合金明显强化。

(3) θ' 相

成分近似 Al_2Cu ，正方点阵，但轴比 c/a 相对于 θ'' 下降，与基体的界面为半共格关系。

(4) θ 相

成分为 Al_2Cu ，正方点阵，轴比 c/a 相对于 θ' 又下降。与基体非共格，界面能较高。

最大强化效果
 在 θ'' 析出阶段，
 当 θ' 大量形成
 时，硬度开始
 下降，称为**过
 时效**。

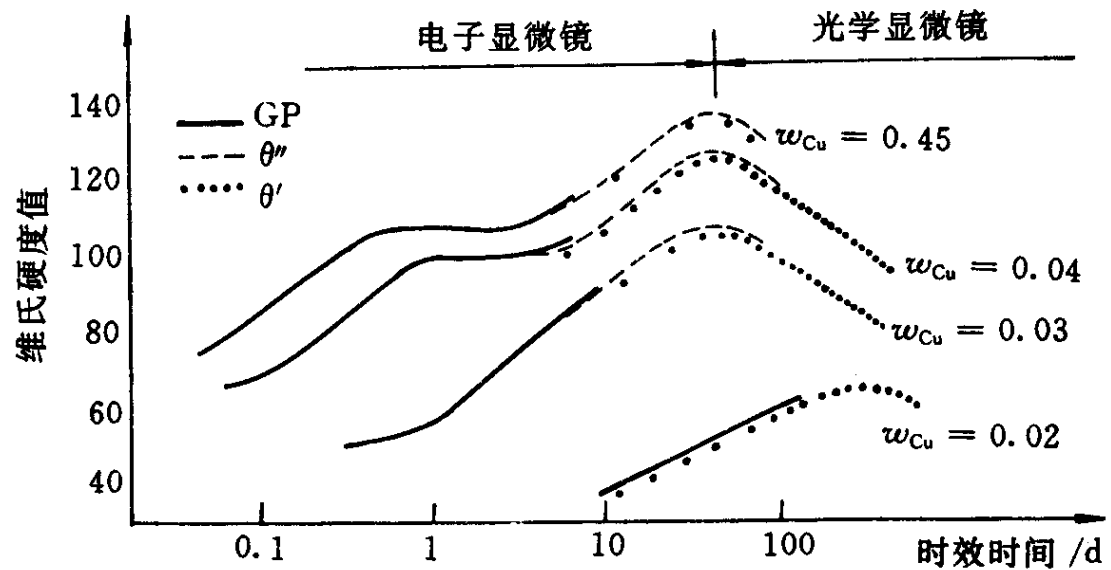


图 10-9 Al-Cu 合金的时效硬化曲线(130°C)



时效过程中，最大强化效果是在 θ'' 析出阶段，当 θ' 大量形成时，硬度开始下降，称为过时效。

回归现象：

时效强化后的Al—Cu合金，加热到稍高温度，短时保温再迅速冷却，时效硬化效果基本消失，硬度和塑性基本恢复到固溶处理状态，称为回归。



二、沉淀方式

1. 连续沉淀

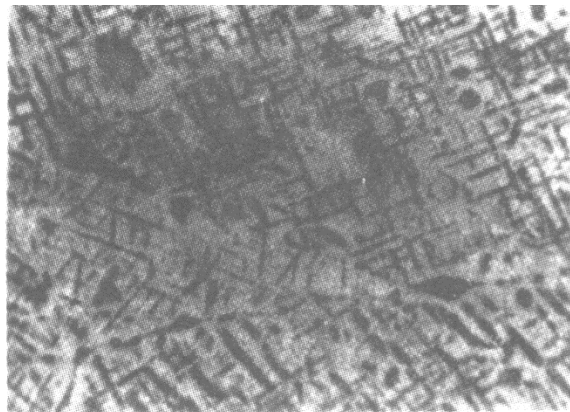


图 8-28 连续沉淀形成的魏氏组织
Si-Mn-Al 合金从 800 °C 缓冷, $\times 1500$

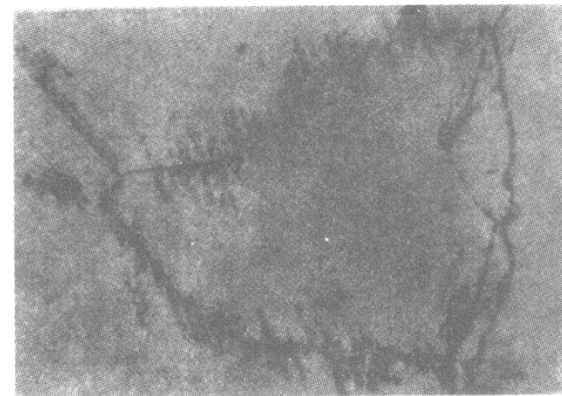


图 8-29 在晶界上的局部沉淀
Ni-20Cr-1Al 合金, $\times 500$

如果脱溶是在母相中各处同时发生，且随新相的形成母相成分发生连续变化，但其晶粒外形及位向均不改变，称之为连续均匀脱溶。

除了均匀脱溶外，连续脱溶还可能只呈现在某一局部区域，即脱溶物优先在晶界、滑移带、非共格孪晶界和位错等处形成。局部脱溶通常发生在过冷度和过饱和度较小的情况下，而过冷度和过饱和度较大时则倾向于均匀脱溶。



2. 不连续沉淀

从过饱和固溶体中同时形成饱和的 α 固溶体与 β 相，两相耦合生长。饱和的 α 相和母相之间溶质浓度不连续。不连续沉淀物通常在界面形核。

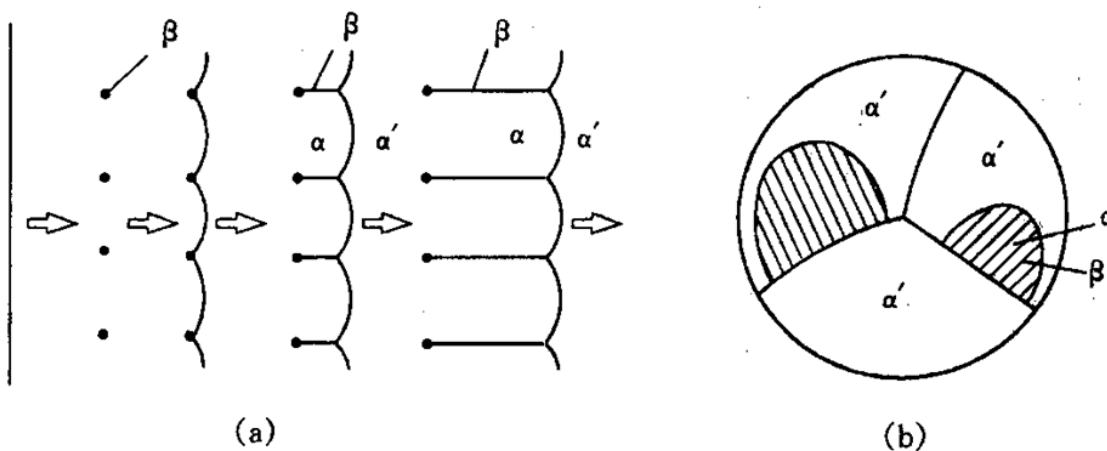


图 8-30 不连续沉淀

(a) 不连续沉淀示意图 (b) 不连续沉淀出两个胞状物



通过相界面不但发生成分突变，且方向也发生改变，这就是不连续脱溶，又称为胞状脱溶；

不连续脱溶通常发生在高度过饱和的固溶体中(过饱和度较低的固溶体倾向于连续脱溶)。



3. 沉淀过程中显微组织的变化

(1) 连续均匀沉淀加局部沉淀

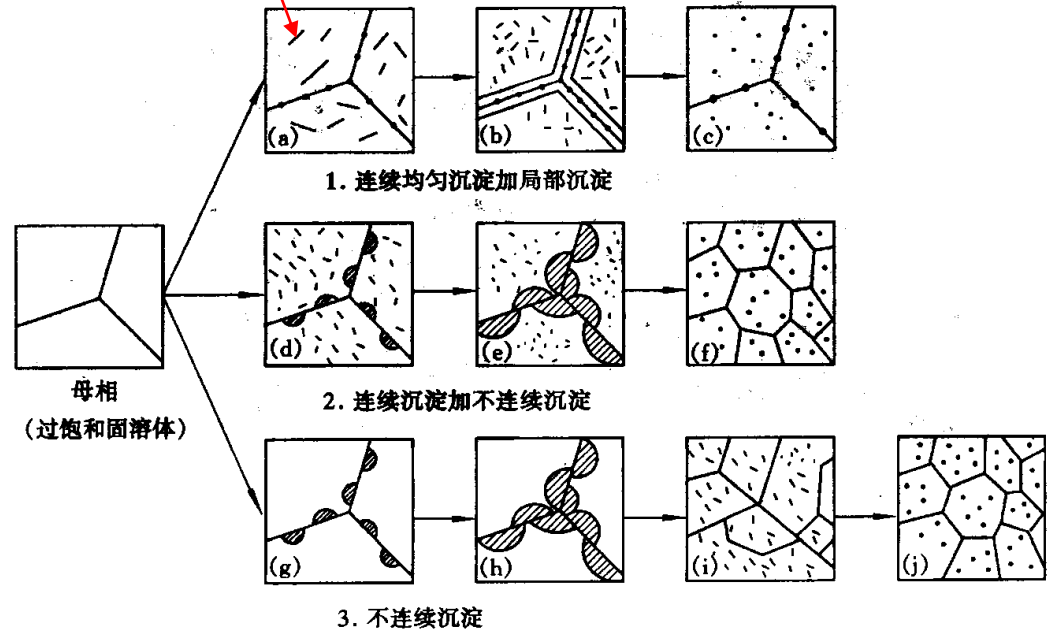


图 8-31 过饱和固溶体脱溶沉淀所得组织的变化示意图



(2) 连续沉淀加不连续沉淀

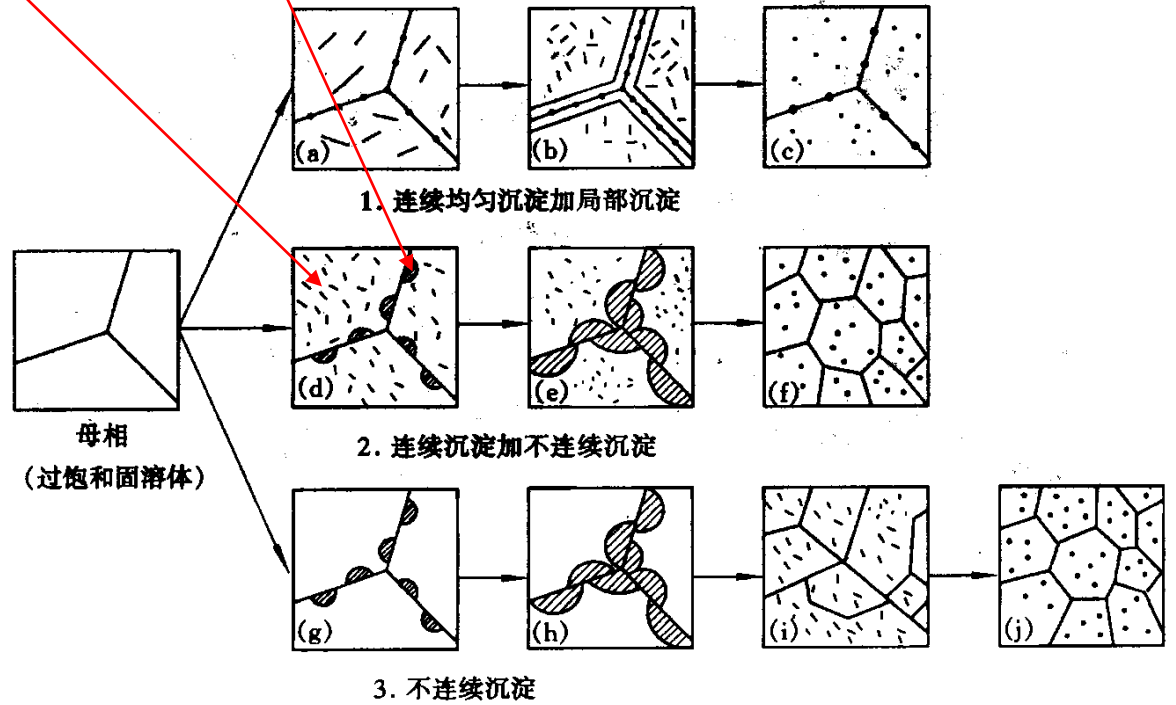


图 8-31 过饱和固溶体脱溶沉淀所得组织的变化示意图

(3) 不连续沉淀

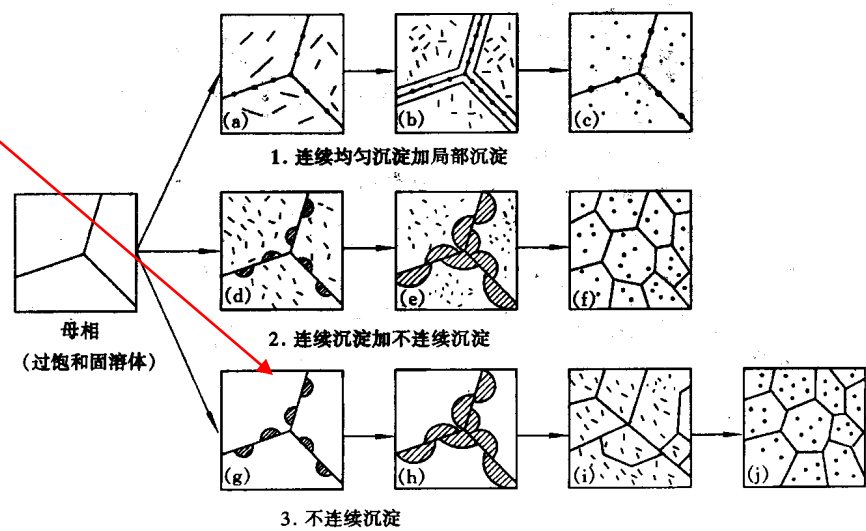


图 8-31 过饱和固溶体脱溶沉淀所得组织的变化示意图



4. 无析出区

脱溶沉淀时在母相晶界附近常出现**无析出区**。无析出区的成因并非溶质原子的贫化，而是因为固溶处理时会使**空位**过饱和，该区域内的空位优先进入晶界被淹没而使其密度降低。从而使溶质原子的扩散变得困难，导致GP区及介稳相等均难以析出。

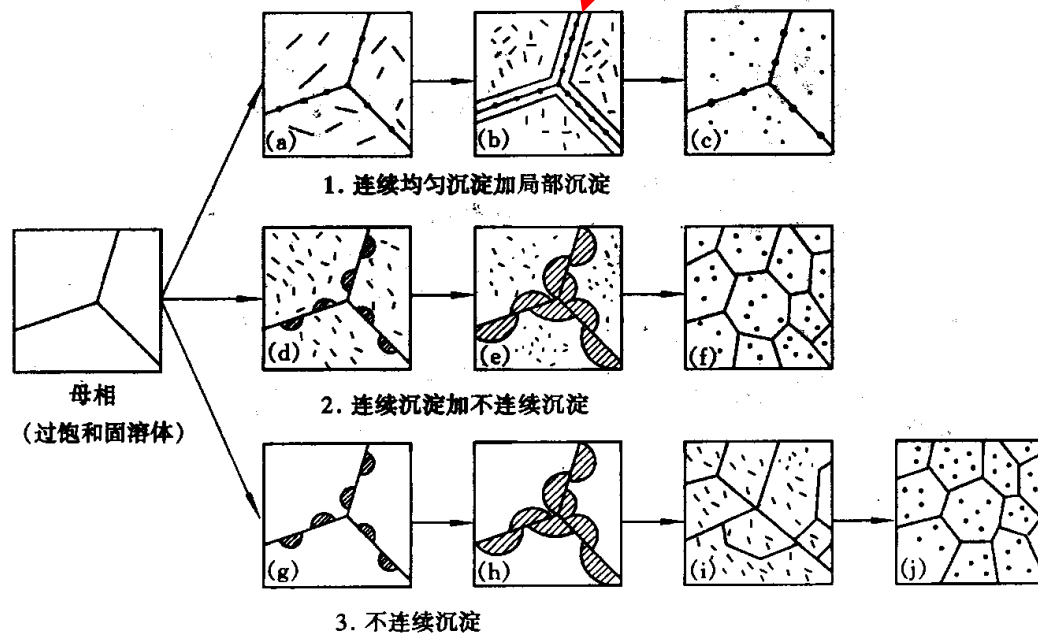


图 8-31 过饱和固溶体脱溶沉淀所得组织的变化示意图



三、脱溶沉淀热力学

在合金中，当温度一定时固溶体和沉淀相的自由能随成分的改变而改变，设在时效温度 T_0 ，母相 α （例如Cu溶入Al）中析出沉淀相 β （例如 CuAl_2 ）。设在成分为 x_0 ，自由能为 G_0 的亚稳相 α_0 中脱溶沉淀出 $n_2 \text{ mol}$ 成分 x_2 、自由能 G_2 的原子团，剩余的部分变为由 $n_1 \text{ mol}$ 成分为 x_1 、

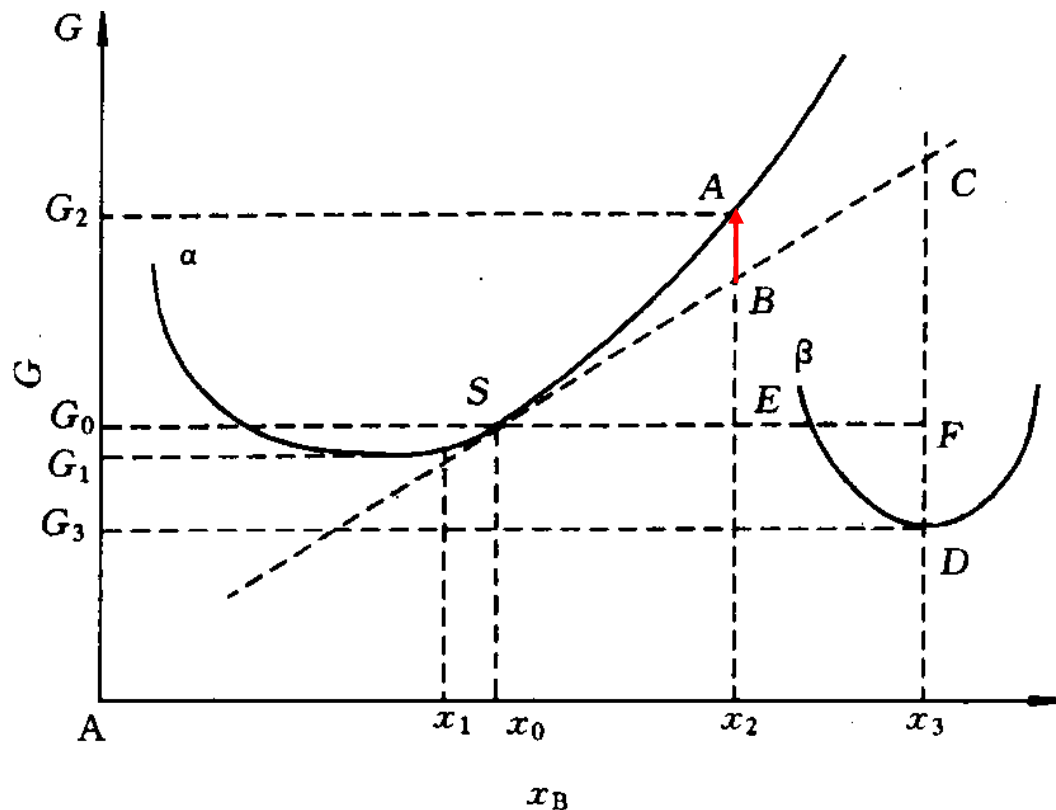


图 8-32 确定脱溶沉淀驱动力的图解法

自由能为 G_1 的原子团，忽略界面能和应变能，体系自由能的变化为

$$\Delta G = (n_1 G_1 + n_2 G_2) - (n_1 + n_2) G_0 = n_2 \left[G_2 - G_0 + \frac{n_1}{n_2} (G_1 - G_0) \right]$$

由杠杆定律可知 $n_1/n_2 = (x_2 - x_0)/(x_0 - x_1)$

$$\Delta G = n_2 \left[G_2 - G_0 - (x_2 - x_0) \frac{G_0 - G_1}{x_0 - x_1} \right]$$

由于, $n_1 \gg n_2$, 且 x_1 接近 x_0 , 有下列近似关系:

$$\frac{G_0 - G_1}{x_0 - x_1} = \left(\frac{dG}{dx} \right)_{x_0}$$

式中右端为成分 x_0 处自由能曲线的斜率, 得

$$\Delta G = n_2 \left[G_2 - G_0 - (x_2 - x_0) \left(\frac{dG}{dx} \right)_{x_0} \right] = n_2 (\overrightarrow{EA} - \overrightarrow{EB}) = n_2 \overrightarrow{BA}$$

可以看出因相变每个原子的自由能变化

$$\Delta f = \frac{\Delta G}{n_2} = \overrightarrow{BA} > 0$$

即初始成分起伏将引起系统自由能上升, 脱溶没有驱动力。

$$\Delta G = (n_1 G_1 + n_2 G_2) - (n_1 + n_2) G_0 = n_2 \left[G_2 - G_0 - \frac{n_1}{n_2} (G_1 - G_0) \right]$$

但是当成分起伏幅度增大时，如出现由 n_3 mol成分为 x_3 ，自由能为 G_3 的原子团，系统自由能的变化应为

$$\Delta G = n_3 [G_3 - G_0 - (x_3 - x_0) \left(\frac{dG}{dx}\right)_{x_0}]$$

这时， $\Delta f = \frac{\Delta G}{n_3} = \overrightarrow{FD} - \overrightarrow{FC} = \overrightarrow{CD}$ 为负值($\Delta G < 0$)，

故可成为相变驱动力。

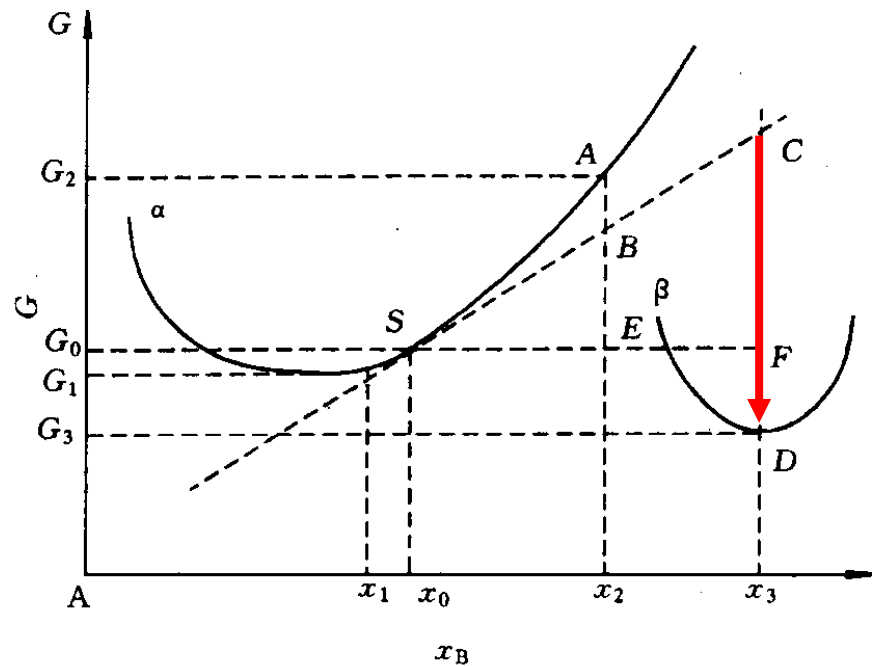
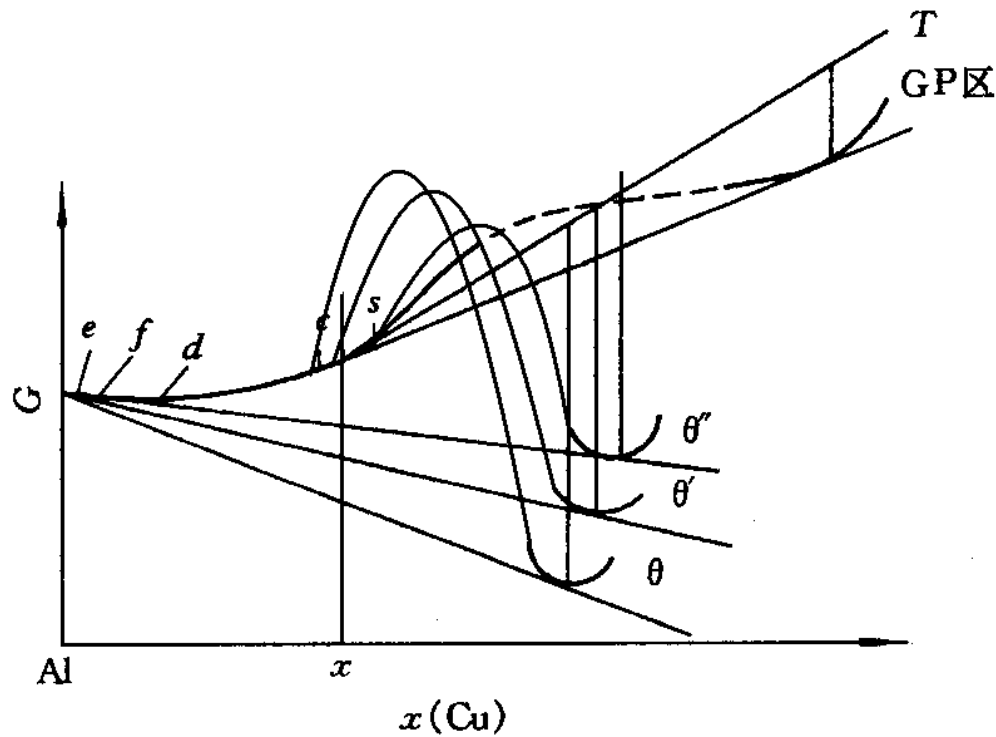


图 8-32 确定脱溶沉淀驱动力的图解法

新相的形核功 ΔG^* 对新相—母相的界面能 $\gamma_{\alpha\beta}$ 十分敏感。因此，能成核的新相不一定是自由能最低的平衡相，而应是 ΔG^* 最低的相。



时效各阶段新相的形核功与相对临界晶核尺寸。

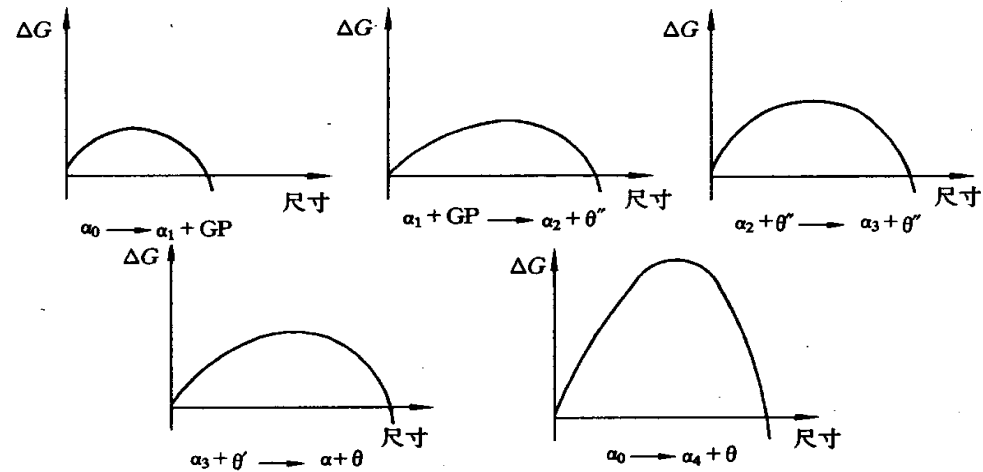


图 8-34 脱溶沉淀各阶段的相变驱动力和临界晶核尺寸示意图

若时效温度升高，各种沉淀相自由能-成分曲线的位置都将发生变化，有可能使 $\alpha_0 \rightarrow \alpha_1 + \text{GP}$ 区的相变驱动力变为负值，脱溶沉淀将不出现GP区，只析 θ'' 相、 θ' 相与 θ 相，

同一成分的合金在不同温度下时效的脱溶沉淀顺序可能不同。

四、等温沉淀的动力学

等温沉淀过程的动力学可用Johnson-Mehl或Avrami方程描述。

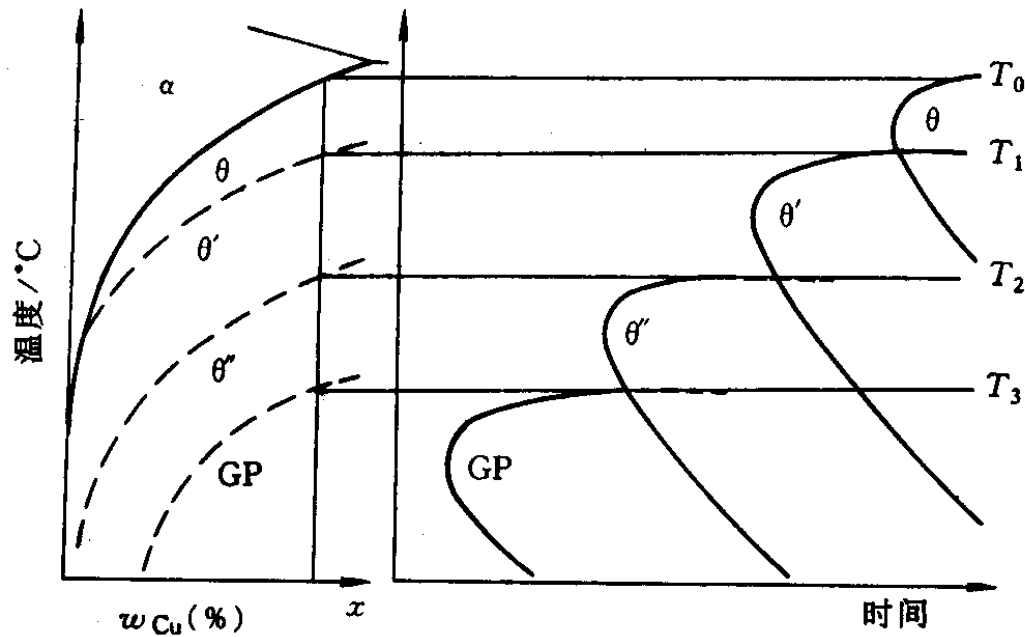


图 10-23 铝铜合金各析出相的析出动力学曲线

无论GP区,或是过渡相或平衡相,都要经过一定的孕育期后才能形成。

- 1) 当时效温度 $T < T_3$ 时,很快即有GP区析出,并有少量的 θ'' 相。随着时间的延长,GP区溶解,析出 θ'' 相及 θ' 相。
- 2) 当 $T_3 < T < T_2$ 时,GP区完全溶解,主要析出 θ'' 相,也有少量 θ' 相;随着时间延长, θ'' 相溶解, θ' 相析出。
- 3) 当 $T_2 < T < T_1$ 时,GP区、 θ'' 相完全溶解,主要析出 θ' 相,有少量 θ 相析出;随着时间延长, θ' 相转变为 θ 相。
- 4) 当 $T_1 < T < T_0$ 时,只有 θ 相析出。

时效温度高,脱溶过程的阶段少;固溶体过饱和度小阶段也少。

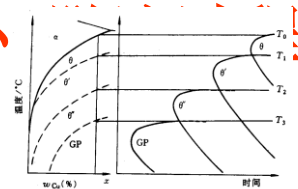


图 10-23 铝铜合金各析出相的析出动力学曲线



五、沉淀强化机制

通过热处理实现的强化，称为沉淀强化、析出硬化或时效硬化；通过粉末烧结实现的强化，称为弥散强化、颗粒强化。本质上都是由于**分散性颗粒与位错交互作用**而产生的强化。

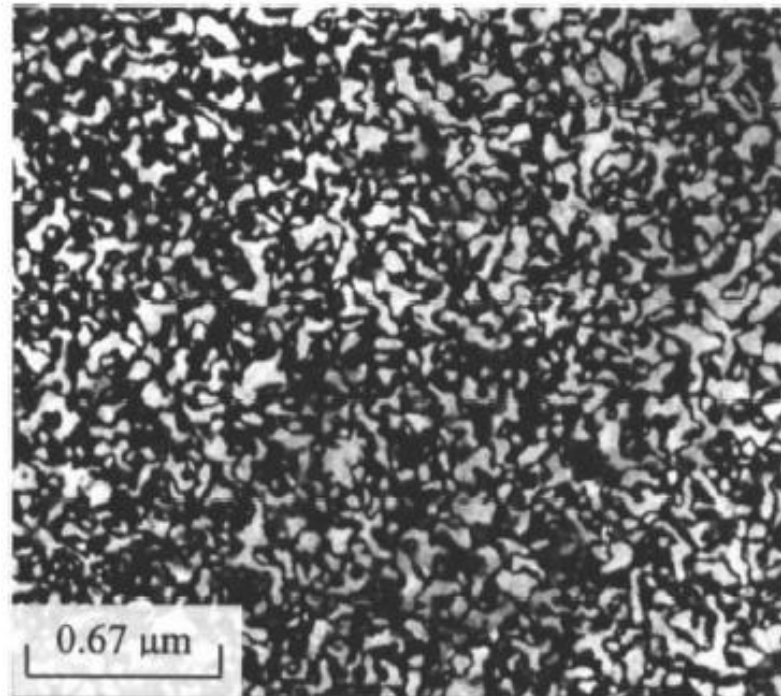
机制：

1. 切过机制
2. 绕过机制



六、调幅分解

分解时无形核阶段，是通过自发的成分涨落，通过上坡扩散是溶质成分的波幅不断增加，分解成结构均与母相相同，但成分不同的两种固溶体。





1. 热力学条件

非稳态区内，任何微小的成分起伏都会使系统的自由焓下降，意味着位于失稳分解线以内（非稳态区）的固溶体发生分解不存在热力学势垒，无需形核便会以调幅分解的方式使成分波幅不断增大。

位于失稳分界线之外（介稳态区）的固溶体，成分的微小起伏都会引起系统自由焓的上升，因而不能发生调幅分解。

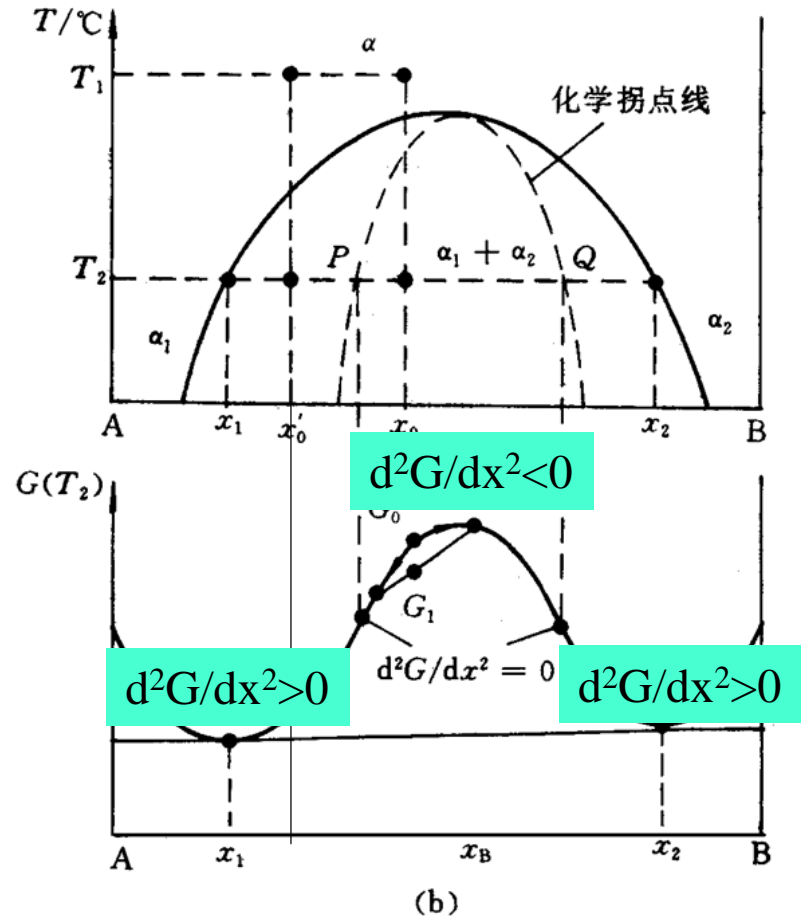


图 10-12 调幅分解的驱动力分析
(a) 相图； (b) 在 T_2 时的自由能-成分曲线



调幅分解能否发生，要由两个因素决定；一是起始成分必须在两个化学拐点之间，二是每个原子应具有足够的相变驱动力 ΔG_v 以克服所增加的阻力。

除热力学条件外，发生调幅分解的另一个条件是合金中的原子有足够的时间扩散。



2. 调幅结构与材料性能

调幅结构波长 λ 一般约在100nm范围内。过冷度越大， λ 越小。由于调幅结构的弥散度非常大，且不会发生位错堆积，一般均有较好的强韧性。

将硬磁合金放在磁场中进行调幅分解处理，可获得方向性较强的调幅结构，使合金的硬磁性能提高。