

AuCu₃ 恒溫有序轉變動力學*

施士元 洪永炎

(南京大學 X 光金屬物理教研組)

提 要

本文中我們提出 AuCu₃ 中有序化轉變的機構。在有序化成核成長的過程中，我們認為孔穴起主要作用。坐錯的原子依靠和孔穴換位才可以坐到對的座位上。根據這樣的機構我們得出有序核的成核率。證明成核率隨時間依指數下降的關係改變的。同時我們也估計了作為有序核的中心數，結果表示這種中心數是很大的，平均 200 個原子中就可以有一個中心。中心密度既然這樣大，所以有序核以恆速長大的時間不會太長的。在計算恆溫轉變曲線時就不能把成長時率當做是常數。這使恆溫轉變曲線與時間不作 3 次或 4 次方的指數關係。

直接利用 X 光衍射的超點陣線的強度，我們定出恆溫轉變曲線。結果表示恆溫轉變曲線接近 1 次方的指數關係。

一. 導 言

合金中從無序轉變到有序的過程是成核成長的過程^[1]。為要了解有序化的轉變過程起見，需研究轉變速度隨時間和其他的因素變化的關係，從這樣的變化關係推出轉變的機構。

從超點陣線隨恆溫轉變時間的改變所定出的有序疇長大的時率，可以定出有序化的激活能^[2]。所得結果為 41600 卡/克分子，或 1.81eV。

依照 Huntington 及 Seitz^[3] 對銅的計算，在銅中兩個原子直接交換的激活能為 11eV，原子從表面移到間隙位置的激活能為 9.5eV，間隙原子遷移的激活能為 0.5eV，構成一個空穴的激活能為 1.8eV，孔穴遷移的激活能為 1.0eV。實驗所得的銅在銅中自擴散的激活能為 2.1eV，因之，在類似銅的金屬中自擴散由於孔穴擴散的機構似為最可能。Kirkendall 效應^[4] 表示銅鋅合金中擴散並不是由於銅原子和鋅原子直接互相調換位置而發生的。而擴散是由於原子和孔穴換位。由於鋅原子和孔穴換位快，銅和孔穴換位慢，所以發生 Kirkendall 效應。今 AuCu₃ 中有序化激活能為 1.8eV，接近在

* 1956 年 6 月 29 日收到。

銅中孔穴擴散的激活能 2.1eV ，所以在無序母相中有序化的過程中，Au 和 Cu 原子並不是直接互相調換它們的位置的，而是由於無序相中先有孔穴存在，Au 或 Cu 原子和孔穴換位。換位時，在臨界溫度下，原子排列傾向於異種原子排為近鄰，因之逐漸變為有序化。

例如，我們如果考慮 AuCu_3 中 (111) 面上的原子分佈。設在圖 1 上虛線左邊部分原子排列是有序的，右邊是無序的。有序區域的長大是由於它的表面上坐對的原子逐漸增加，坐錯原子逐漸減少。

設開始時在有序表面附近在無序母相中在 H 處有一孔穴，和那孔穴相毗鄰的

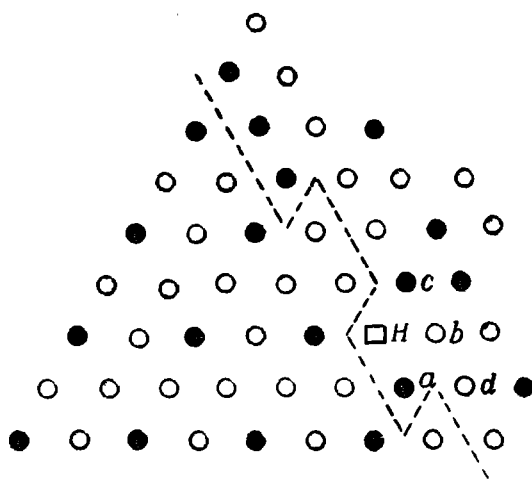


圖 1.

○——Cu 原子，●——Au 原子，□——孔穴。

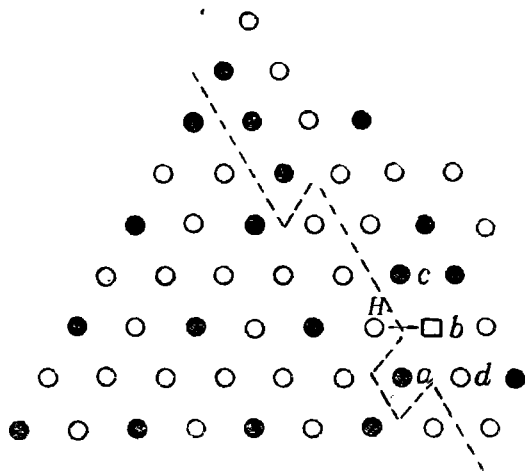


圖 2.

是 a, b, c 三個原子 (在無序區中)。 a 和 c 是 Au 原子, b 是 Cu 原子。 如果是有序的, H 處該是 Cu 原子。 因之 a 和 c 位置上的 Au 原子不會落到那個孔穴中, 而 b 位置上的 Cu 原子有可能落到孔穴中。 如果 b 處的 Cu 原子落到那孔穴 H 中, 則 b 處變為一個孔穴。 這時候就變為圖 2 的情況。

孔穴移到 b 位置。 這時 b 附近的原子又會落到那個孔穴中。 a 和 c 處的 Au 原子是在錯的位置, 假若在 a 處的那個 Au 原子會落在那個孔穴內。 這時候孔穴就走到 a 位置上, 如圖 3。 以後原來在 d 處的銅原子又會落到那個孔穴中而成為圖 4, 此時孔穴又移到 d 處了。

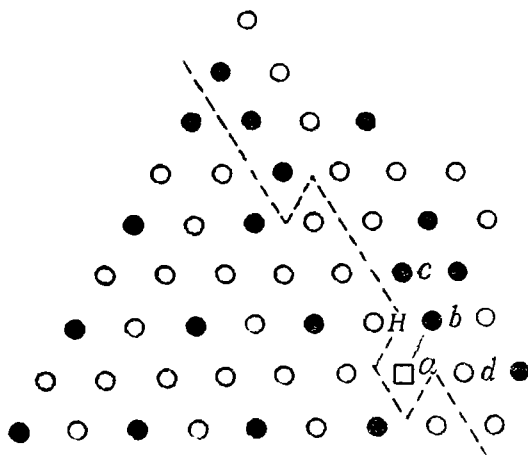


圖 3.

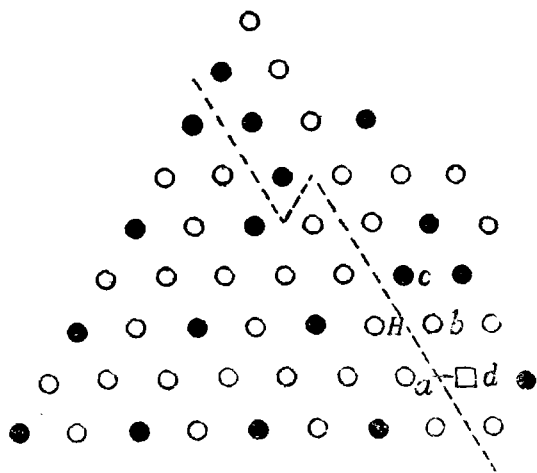


圖 4.

這樣一個模型表示,藉助於孔穴的存在及原子有從坐錯位置到坐對位置的傾向,由於原子和孔穴的換位,原子逐漸排整齊,在排列的過程中同時孔穴在擴散。

本文依照這樣的模型來討論 AuCu_3 中有序轉變的速度,並利用 X 光衍射的超點陣線的強度變化從實驗上來測定恆溫有序轉變的速度,以便了解有序化機構。

二. 有序化成核成長的理論

孔穴擴散作用首先該對於有序核的形成起作用。在柯諾庫夫點以下,有序核一般不會突然地出現的。它們可能和短程有序有關係。有序核的基礎可能就是短程有序區。在高温的無序相中存在着短程有序區。當淬火下來時,這種短程有序程度乃保留在合金中,其中有一部分發展為有序核,有一部分則消失了。如果從短程有序區作為基礎,原子逐漸加在對的位置上,則就變為有序核。如果落上去的位置不在對的位置上,甚至原先對的位置上的原子反而跑到錯的位置上,則短程有序區漸形消失了。從高溫 T^* 很快地冷下到柯諾庫夫點下的溫度 T 時,高温相中的短程有序分佈就會保留下來。在低溫 T 下,這種短程有序區當然需要經過一個時期的培養方可以達到臨界的有序核的大小。這個時期就是孕育期。在孕育期中,有序核發展到一定的數目。

形成有序核的過程也該和 Au 與 Cu 原子及孔穴的換位有密切關係,因為一對 Au , Cu 原子直接換位的激活能太高,所以可能性不大。

單晶體的 AuCu_3 短程有序的實驗^[5]表示:在高温淬火下來的合金中,一個 Au 原子周圍第一層的 12 個原子中, Cu 原子數比起完全無序的分佈的 Cu 原子數多得多。完全無序時 12 個原子中 9 個該為 Cu 原子。但實際上有 10.5 個 Cu 原子。完全有序時 12 個原子該都是 Cu 原子。如果第一層上那 1.5 個 Au 原子移開,而 Cu 原子移來,則第一層以內就變為完全有序的了。

茲考慮在 (111) 平面上的情況。在 (111) 面上一個 Au 原子周圍第一層上有 6 個原子。完全無序時 6 個原子中有 1.5 個原子是 Au 原子。由於短程有序, Au 原子只有 0.75 個或近似地只有一個。第二層上有 12 個原子,完全有序時,該有 6 個 Au 原子。完全無序時,有 3 個 Au 原子它們的位置也不一定在對的位置上。

每一坐錯的原子離開它的位置必須通過和孔穴換位來實現。假定一個孔穴,每移動一個位置所需的時間平均為 τ 。則當不算它從一個位置跳到另一位置的跳動過程中所需的時間,那麼, τ 就是孔穴停留在某一位置上的時間,這也就是孔穴不被原子所據的時間。假定一個原子振動頻率為 ν_0 , 它的振幅為 u , 它的振動能量為 $\frac{1}{2} q u^2$ 。在 ν_0 次振動中,有 $f \nu_0$ 次它的能量是超過跳過孔穴中所需的激活能 ΔE_0 的。 f 是小於 1 的

係數。而 $f = e^{-\frac{1}{2} \frac{q u^2}{kT}} = e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}}$, 若一個孔穴旁有 z 個原子, 則一秒鐘內可以有 $z \nu_0$ 次跳到孔穴內。因之, 孔穴中沒有原子的時間

$$\tau = \frac{1}{z \nu_0 e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}}}, \quad \tau = \frac{1}{z \nu_0} e^{\frac{\Delta E_0}{kT}}.$$

在時間 τ 內, 一個孔穴傳過一個原子間距的距離, 因之, 在一秒鐘內一個孔穴傳過的原子數為

$$\frac{1}{\tau} = z \nu_0 e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}}.$$

在單位體積內含有 N_0 個原子的晶體中, 於溫度 T^* 時, 單位體積內孔穴數為:

$$n_0 = N_0 e^{-\frac{E_0}{kT^*}},$$

E_0 為產生一個孔穴的激活能。當樣品從高溫 T^* 淬火下來時, 我們可以假定這種孔穴仍保留在樣品內。在一秒鐘內單位體積內被孔穴所傳到的原子數為:

$$n_0 z \nu_0 e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}} = N_0 z \nu_0 e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}} e^{-\frac{E_0}{kT^*}};$$

一個原子被孔穴傳到的幾率為:

$$P_1 = z \nu_0 e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}} e^{-\frac{E_0}{kT^*}}. \quad (1)$$

高溫退火樣品中的短程有序區域, 在淬火後仍保留下來。這種短程有序區稱為“短程有序中心”, 或簡稱為“中心”。中心會消失, 或會長大。長大到達一個臨界尺寸 a_0 時, 就變為有序核。變成核後, 核也會長大。現在討論從有序中心變為有序核的問題。

假設有序中心呈立方形, 形成一個每邊長為 a 的有序中心時, 自由能改變為:

$$\Delta F = -a^3 \Delta F_0 + 6a^2 \sigma;$$

其中 $-\Delta F_0$ 為單位體積中從無序變為有序時自由能的減少值, σ 為表面張力。

在相變過程中, 自由能改變趨向於極小, 因此

$$\frac{d \Delta F}{da} = 0 = -3a^2 \Delta F_0 + 12a \sigma.$$

ΔF 隨 a 而改變, 當 $a = a_0 = \frac{4\sigma}{\Delta F_0}$ 時, 它為極大值。 $a > a_0$ 時, 核可以長大。因為 $a > a_0$ 時自由能減少。形成臨界尺寸 a_0 的核所需要做的功為 $2a_0^2 \sigma$ 。這個功等於形成表面所需做的功的 $\frac{1}{3}$ 。它就是成核的激活能。

在高溫無序相中, 短程有序區不斷形成, 不斷消失。在每一瞬時候, 這種短程有

序區有一瞬時分佈，一個邊長為 a 的立方形的短程有序區形成的幾率與 $e^{-\frac{\Delta F}{kT}}$ 成正比。若短程有序區總數為 n_0^* ，則其中尺寸為 a 的短程有序區數為：

$$n_a = n_0^* e^{-\frac{\Delta F}{kT}},$$

其中

$$\Delta F = -a^3 \Delta F_0 + 6a^2 \sigma = 2a^2 \sigma \left(3 - \frac{a \Delta F_0}{2\sigma} \right) = 2a^2 \sigma \left(3 - \frac{2a}{a_0} \right). \quad (2)$$

因之，邊長介於 a 和 $a + da$ 間的短程有序區數為：

$$dn_a = -\frac{n_0^*}{kT} e^{-\frac{\Delta F}{kT}} \frac{d\Delta F}{da} \cdot da.$$

這種短程有序區中，每一區含有 $\frac{a^3}{\frac{4}{3}\pi r^3}$ 個原子，其中 $\frac{4\pi}{3}r^3$ 為一個原子所佔的體積。

於是，總的原子數為：

$$\int_{a_1}^{a_2} -\frac{n_0^*}{kT} e^{-\frac{\Delta F}{kT}} \frac{d\Delta F}{da} \frac{a^3}{\frac{4}{3}\pi r^3} da = N_0, \quad (3)$$

其中 a_1 和 a_2 依次代表最小和最大的短程有序區的每邊大小， N_0 為單位體積內原子總數。

假定大部分短程有序區的大小都接近臨界尺寸的大小，於是依 (2) 式， ΔF 可取作為 $2a^2\sigma$ ，此時 (3) 式變為：

$$\frac{n_0^*}{kT} \frac{4\sigma}{\frac{4\pi}{3}r^3} \int_{a_1}^{a_2} a^4 e^{-\frac{2a^2\sigma}{kT}} da = N_0$$

或近似地可以寫為：

$$\frac{2\alpha n_0^*}{\frac{4\pi}{3}r^3} \int_0^\infty a^4 e^{-\alpha a^2} da = N_0;$$

其中

$$\alpha = \frac{2\sigma}{kT},$$

或

$$\frac{2\alpha n_0^*}{\frac{4\pi}{3}r^3} \frac{3}{2^3\alpha^2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = N_0.$$

從此得出短程有序區的數目與溫度 T 的關係：

$$n_0^* = N_0 \frac{4\pi}{3} r^3 \frac{4}{3\sqrt{\pi}} a^{3/2} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\sigma}{kT} \right)^{3/2}. \quad (4)$$

(4) 式表示溫度越高, 則短程有序區數目越少. 今若無序狀態的溫度為 T^* 假定在有序溫度 T 下形成臨界大小的核的激活能 $2\sigma a_0^2 = f k T^*$, f 為一個小於 1 的分數, 則:

$$n_0^* = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\sigma}{kT} \right)^{3/2} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{f^{3/2}}{a_0^3}.$$

從此可見, 若 f 的數量級為 1, 則每單位體積中的短程有序區數的數量級為尺寸都等於臨界尺寸時的有序區的數目. 若取 $a_0 = 20\text{\AA}$, 則單位體積中短程有序區數的數量級為 $\frac{1}{a_0^3} = \frac{1}{8} \times 10^{21}$, 此數接近於單位體積中的原子數的 $\frac{1}{200}$. 這表示可以作為有序核的中心數目是非常多的. 當高溫無序樣品淬火下來時, 這種短程有序區保留在樣品中, 它們成為形成有序核的中心. 假若一個中心, 在 dt 時間內形成核的幾率為 $P dt$, 則 $P dt$ 該與原子被孔穴傳到的幾率 P_1 有關. P 和 P_1 之間可以認為有正比的關係, 於是依 (1) 式得:

$$P = C \nu_0 e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}} e^{-\frac{E_0}{kT^*}},$$

C 為一常數. 若時間 t 時樣品中有 n^* 個中心, 則在 dt 時間內, 它們轉變為核的那些中心數為:

$$dn^* = -P n^* dt.$$

於是, 隨時的中心數為 $n^* = n_0^* e^{-Pt}$. n_0^* 為最初的中心數. 而所形成的核的數目為:

$$n = n_0^* - n_0^* e^{-Pt}.$$

於是, 成核率

$$I = \frac{dn}{dt} = P n_0^* e^{-Pt} \quad (5)$$

或

$$I = C n_0^* \nu_0 e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}} e^{-\frac{E_0}{kT^*}} \exp(-C \nu_0 e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}} e^{-\frac{E_0}{kT^*}} t). \quad (6)$$

將 (4) 式中的 n_0^* 代入 (6) 式, 得

$$I = \frac{4C}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\sigma}{kT^*} \right)^{3/2} \nu_0 e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}} e^{-\frac{E_0}{kT^*}} \exp(-C \nu_0 e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}} e^{-\frac{E_0}{kT^*}} t) \quad (7)$$

或

$$I = A e^{-Bt},$$

其中

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{4C}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\sigma}{kT^*} \right)^{3/2} z v_0 e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}} e^{-\frac{E_0}{kT^*}}, \\ B &= C z v_0 e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}} e^{-\frac{E_0}{kT^*}}. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

(7) 式表示, 成核率隨時間依指數函數減少。成核率與淬火前所處的無序化溫度 T^* 有關。 T^* 越高, 中心數減少, 孔穴數增多, 前者使成核率下降, 後者使成核率上升。但由於 $E_0 \gg kT^*$; E_0 與溫度幾乎無關, 淬火前溫度 T^* 越高, 由 (7) 式可看出, 在臨界溫度以下的同一溫度保溫時, 成核率愈小。

以上, 對於成核率的計算, 沒有考慮到有一部分的中心會被有序疇長大時所吃掉。如果考慮到這種可能性, 則成核率該比指數律下降得更快。可以估計到此時, 成核率將有下列的關係式:

$$I = \frac{dn}{dt} = f(t) e^{-Bt}.$$

若 $f(t)$ 用泰勒級數展開, 並假定只保留前二項, 則成核率為:

$$I = \frac{dn}{dt} = (A - A' t) e^{-Bt},$$

其中, A' 為比 A 小得很多的常數。

三. 恆溫有序轉變曲線

依照成核成長的經典理論, 從成核率和成長率可以推出恆溫轉變曲線。如果不考慮有序區與有序區相碰到的情形, 也不考慮在一個有序區中不能再有核心產生, 則在 t 時間內轉變的體積為:

$$V_{cx} = \int_0^t \frac{dn}{d\tau} G^3 (t-\tau)^3 d\tau, \quad (10)$$

其中 G 為有序疇長大的時率。假定有序疇長大的時率為常數, 即有序疇以恆速長大, 則

$$V_{cx} = \int_0^t A e^{-B\tau} G^3 (t-\tau)^3 d\tau = \frac{6AG^3}{B^4} \left[e^{-Bt} - 1 + Bt - \frac{(Bt)^2}{2!} + \frac{(Bt)^3}{3!} \right]. \quad (11)$$

當 $Bt \ll 1$ 時,

$$V_{cx} = \frac{1}{4} AG^3. \quad (12)$$

此時, 在 t 秒鐘內真正轉變的體積為:

$$V_t = V (1 - e^{-V_{cx}}) = V (1 - e^{-\frac{AG^3}{4} t^4}). \quad (13)$$

(13) 式表示恆溫轉變曲線與時間 t 作四次方的指數關係。

在一般情形下,

$$V_t = V \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{6AG^3}{B^4} \left(e^{-Bt} - 1 + Bt - \frac{(Bt)^2}{2!} + \frac{(Bt)^3}{3!} \right) \right] \right\}. \quad (14)$$

以上,就是用經典理論所得的結果。

實際上核的成長率是隨時變化的。成長時率為^[2]:

$$G = \frac{8\pi d^4}{3} \cdot \frac{\Delta F_0}{h} \cdot \frac{\theta_D}{T} e^{-\frac{U}{kT}} \left(1 - \frac{a_0}{a} \right). \quad (15)$$

(15) 式表示成長速度最初很慢,以後則達到一個恆定速度。(15) 式的成長速度是純從原子熱擾動的遷移而有序化的觀點得來的。但是原子的交換是依靠孔穴,而孔穴的數目是有一定的,這樣會使 (15) 式所表示的成長速度只表示在有序區比臨界尺寸 a_0 大得不太多時為適用。當有序區比較大時,成長速度就要慢一些,甚至於不長了。不再長大時, $G(t-\tau)$ 變為常數。因之, G 與 $(t-\tau)$ 成反比關係。在 AuCu₃ 由於中心數很多,所以很可能在絕大部分時間內 $G(t-\tau)$ 幾近常數。這樣 $G^3(t-\tau)^3$ 可以當做等於樣品的平均晶粒大小 v 。這樣一來,

$$V_{ex} = \int_0^t \frac{dn}{d\tau} v d\tau = \int_0^t v A e^{-B\tau} d\tau = \frac{vA}{B} (1 - e^{-Bt}). \quad (16)$$

當 $Bt \ll 1$ 時,

$$V_{ex} = vAt = \frac{4v}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\sigma}{kT^*} \right)^{3/2} C \approx v_0 e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}} e^{-\frac{E_0}{kT^*}}. \quad (17)$$

而在 t 秒鐘所轉變的體積為:

$$V_t = V (1 - e^{-vAt}). \quad (18)$$

在這樣的條件下,恆溫轉變曲線與時間的關係是一次方的時間指數關係。從 (18) 式可見如果遵守時間 t 的一次方的指數關係,則轉變程度該和樣品的晶粒度有關係的,因為在 (18) 式中 v 代表晶粒的平均體積。晶粒度愈大,則在同樣時間內轉變愈多。晶粒度愈小,則轉變愈少。

一般情形下,恆溫轉變曲線的公式為:

$$V_t = V \left[1 - \exp \left\{ - \frac{vA}{B} [1 - \exp(-Bt)] \right\} \right]. \quad (19)$$

(19) 式在 Bt 很大時變為:

$$V_t = V (1 - e^{-\frac{vA}{B}}) = V (1 - e^{-vn_0^3}). \quad (20)$$

(20) 式表示在這種條件下,轉變程度已經達到與時間無關,但因為 $1 \gg e^{-\nu_0 t}$, 故實際上樣品內已全部轉變了。

在 AuCu_3 中,究竟恆溫轉變曲線遵守經典的成核成長理論中隨 t 作 3 次或 4 次的轉變關係,如 (13)、(14) 呢? 還是遵守由於 AuCu_3 中孔穴擴散起主導作用的有序化機構所規定的隨 t 作 1 次方指數關係呢? 這可以用實驗來決定。

四. 實驗及結果

AuCu_3 樣品用 99.8% 的純金和 99.9% 的電介純銅在真空中配成。再拉成直徑為 0.7 毫米的絲。先在柯諾庫夫點以上的 450°C 保溫 4 小時。再在冷水中淬火,以保持其無序狀態。然後在 360°C 保溫各種長短時間,溫度控制的誤差為 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。樣品與熱電偶繫在一起。每一個保溫時間達到後,即將樣品投在冷水中淬火,在各種熱處理過程中,樣品表面事先經過清理,並封在硬玻璃管中,抽空到氣壓為 10^{-3} — 10^{-4} 毫米水銀柱。

用銅靶 X 光管的輻射經過鎳濾光片濾去 $K\beta$ 線及連續光譜後,攝取德拜-謝樂圖。所用照相機的直徑為 5.70 厘米,電壓為 35 kV,電流為 10 mA,曝光時間為 3 小時。逐次曝光條件及洗影定影條件儘可能保持一致。以鋁版製成的階級減光板攝取強度標。強度標和底片的洗影定影條件也完全一致。

用快速微光度計測定 $\Sigma h^2 = 5$ 的超點陣線的積分強度,並用 $\Sigma h^2 = 4$ 的基線來改正光闌和樣品吸收等的影響。積分強度與超點陣線強度曲線下的面積成正比。面積用求積儀測定。

依照公式,樣品中的平均長程有序度 S 與超點陣線的積分強度及基線的積分強度有下列關係:

$$S^2 = \frac{\left[(f_{\text{Au}} + 3f_{\text{Cu}})^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) j \alpha(\theta) e^{-2M} \right]_I}{\left[(f_{\text{Au}} - f_{\text{Cu}})^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) j \alpha(\theta) e^{-2M} \right]_I} \cdot \frac{I_s}{I_I}; \quad (21)$$

其中 f_{Au} , f_{Cu} 各為金與銅的原子結構因素,它們與散射角有關; j 為反射平面的重複數,對 $\Sigma h^2 = 5$ 的超點陣線, $j = 24$, 對於 $\Sigma h^2 = 4$ 的基線, $j = 6$; $\alpha(\theta)$ 為吸收係數, e^{-2M} 為德拜溫度係數,分子和分母分別為超點陣線及基線的各项數值。

在計算中,由於所用的超點陣線和基線靠得很近,溫度係數的修正隨 θ 角變化不大,且在室溫下照相,故它們的改變可以不計。

歷次測量的結果,表示實驗最大誤差在於測定超點陣線的積分強度,主要在於扣除背景,特別對於保溫時間短的底片上的超點陣線積分強度的測定上。因為對於保溫

時間短的樣品,超點陣線很寬,兩邊的邊界不明確,誤差最大的可以達 10%。

圖 5 a、b、c、d、e 表示各個保溫時間的一部分的超點陣線與基線的強度曲線,橫坐標是底片上衍射線的距離,單位是毫米。縱坐標是黑度,本該標以強度,但因實驗條件正好使所測的強度在特性曲線的直線部分上,故可以直接標以黑度。 t 表示時間,其中各為 50 分、120 分、200 分、300 分、370 分等。左邊為超點陣線 (210) 的曲線,右邊為基線 (200) 的曲線。

對於 $\Sigma h^2 = 5$ 的超點陣線, $\theta = 27^\circ 20'$, $f_{Au} = 57.5$, $f_{Cu} = 17.8$, $\alpha(\theta) = 4.4$ 。對於 $\Sigma h^2 = 4$ 的基線, $\theta = 24^\circ 15'$, $f_{Au} = 59.4$, $f_{Cu} = 18.7$, $\alpha(\theta) = 3.6$ 。代入 (21) 式中得:

$$\frac{I_s}{I_f} = \frac{1}{2.24} \cdot S_t^2.$$

此處積分強度與強度曲線下的面積成正比。因之

$$S_t^2 = 2.24 \frac{A_s}{A_f}.$$

S_t 為樣品中隨時的平均長程有序程度。若在溫度 T 的平衡有序度為 S_T , 而已轉變的體積為 V_t , 則 $S_T V_t = S_t V$, V 為樣品被 X 光照射部分的體積, 因之

$$\frac{V_t}{V} = \frac{S_t}{S_T}.$$

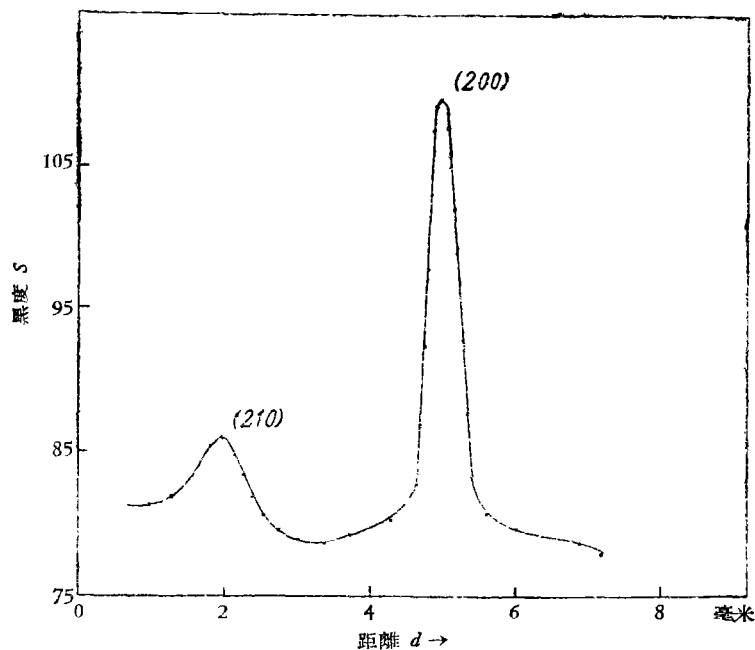
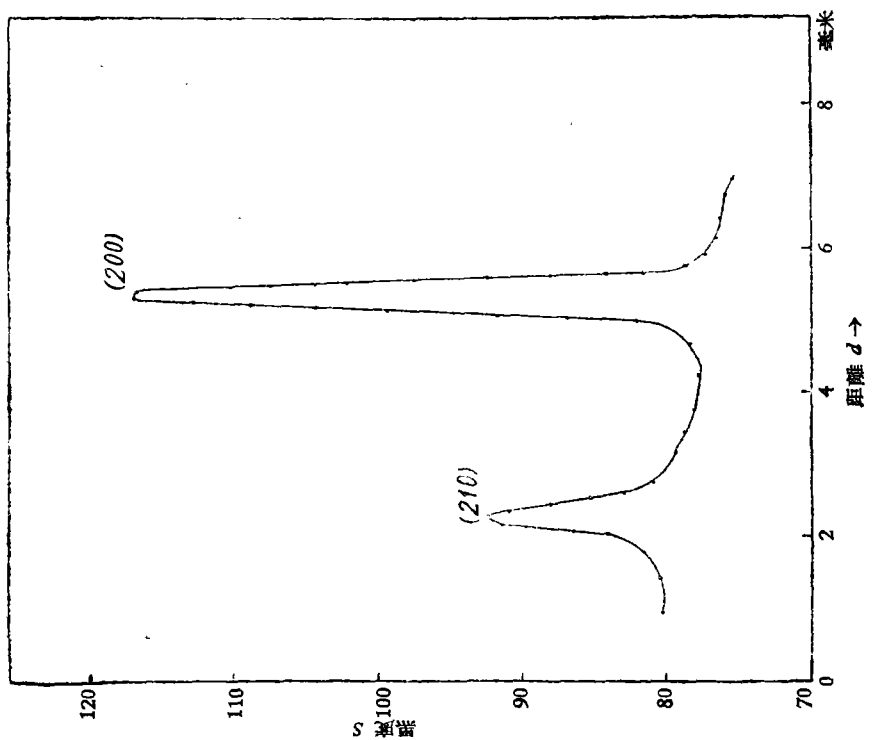
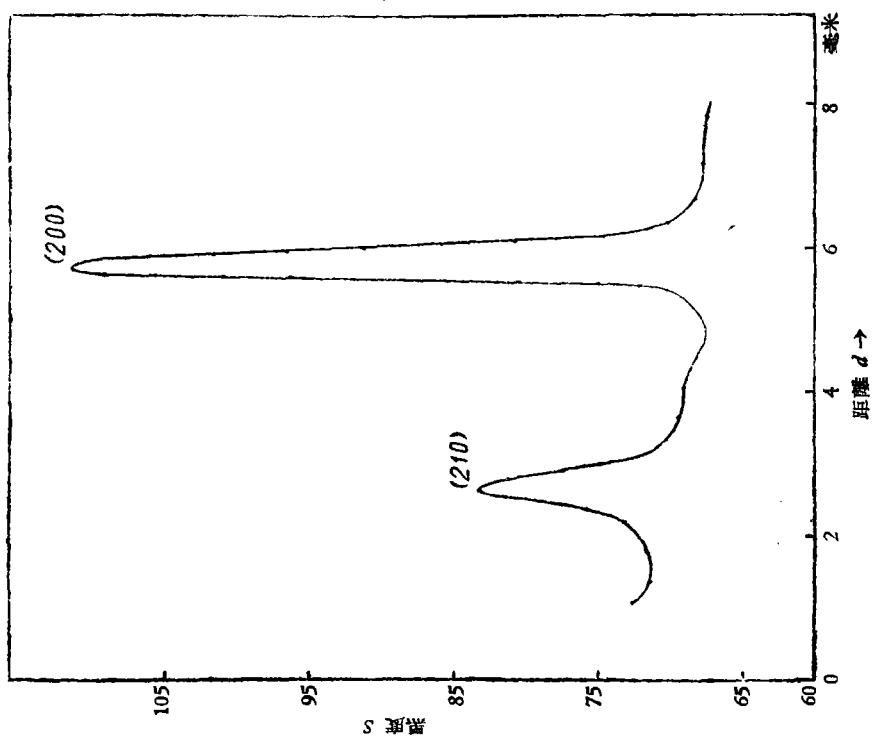


圖 5a. $t = 50$ 分

圖 5c. $t = 200$ 分圖 5b. $t = 120$ 分

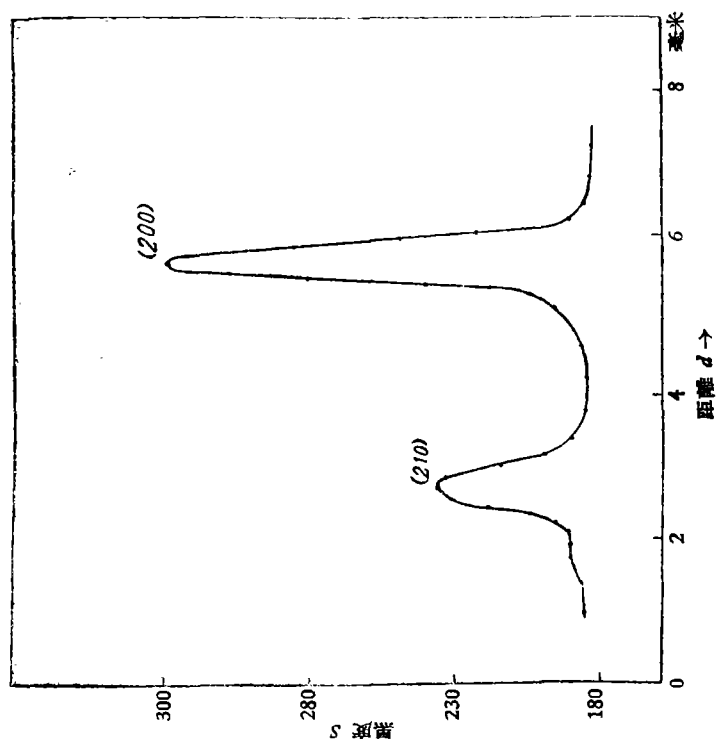
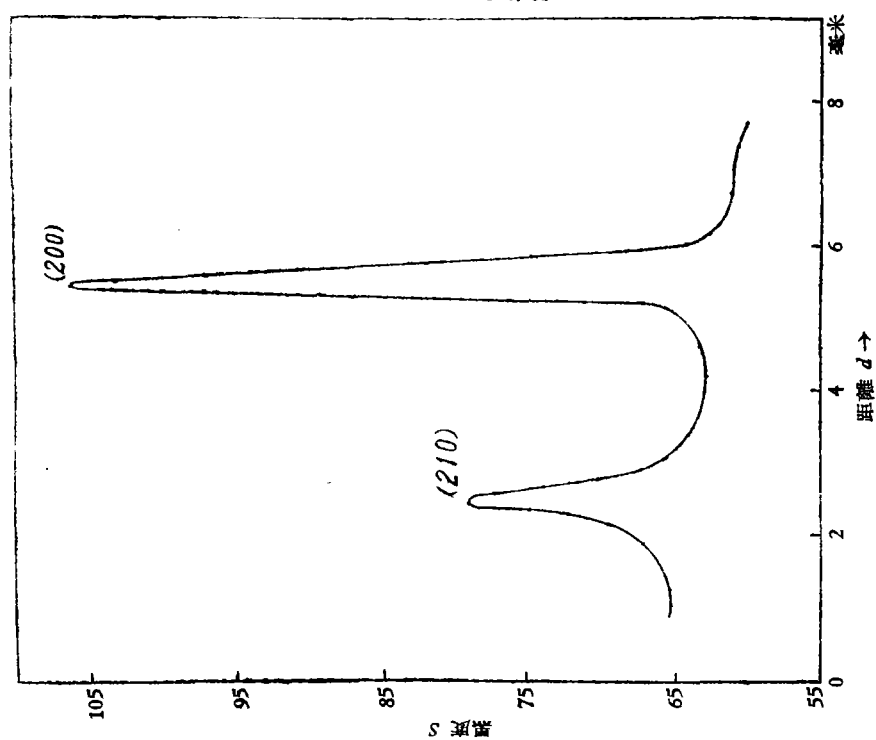
圖 5c. $t = 370$ 分圖 5d. $t = 300$ 分

表 1 為實驗所得的強度曲線下的面積，及從此算得的平均長程有序度。

表 2 為用第二批的樣品所得的結果，X 光底片和表 1 所用的並不相同。

表 1. AuCu_3 在 360°C 保溫下，保溫時間與平均長程有序度及積分強度（面積）之比

時 間 t (分)	超點陣線 面 積 A_s	基綫面積 A_f	$\frac{A_s}{A_f}$	面積比的平均值 $\left(\frac{A_s}{A_f}\right)_{av}$	平均長程 有序度 S
50	5.8	19.7	0.294	0.27	0.78
	6.3	23.2	0.272		
	9.0	34.2	0.263		
	12.5	47.8	0.261		
120	9.9	28.0	0.354	0.37	0.91
	10.8	27.0	0.397		
	20.6	55.1	0.374		
	20.7	57.8	0.358		
200	8.7	22.2	0.392	0.38	0.93
	9.1	24.0	0.379		
	14.8	44.2	0.335		
	18.2	46.0	0.395		
300	11.0	25.0	0.440	0.43	0.98
	11.6	31.0	0.374		
	28.0	61.0	0.460		
	30.0	68.2	0.440		
370	20.0	46.6	0.430	0.43	0.98

表 2. AuCu_3 在 360°C 保溫下，保溫時間與平均長程有序度和積分強度之比(另一批樣品)

時 間 t (分)	超點陣線 面 積 A_s	基綫面積 A_f	$\frac{A_s}{A_f}$	面積比的平均值 $\left(\frac{A_s}{A_f}\right)_{av}$	平均長程 有序度 S
60	5.3	19.7	0.269	0.28	0.79
	10.5	36.7	0.286		
120	16.0	42.2	0.379	0.38	0.93
	17.0	46.2	0.369		
180	9.7	26.2	0.370	0.40	0.94
	13.0	30.3	0.428		

時 間 t (分)	50	60	120	200	300	370
轉變百分比 %	78	82	94	96	98	99

平均以上的結果，算出在各保溫時間下有序化轉變體積百分比 $\frac{V_t}{V}$ 。

圖 6 為面積比 $\frac{A_s}{A_f}$ 與時間 t 的關係。

圖 7 為用表 1、表 2 的數據所繪出的平均長程有序度 S 在 360°C 和保溫時間 t 的轉變曲線。

圖 8 為有序化轉變百分比與時間的關係。

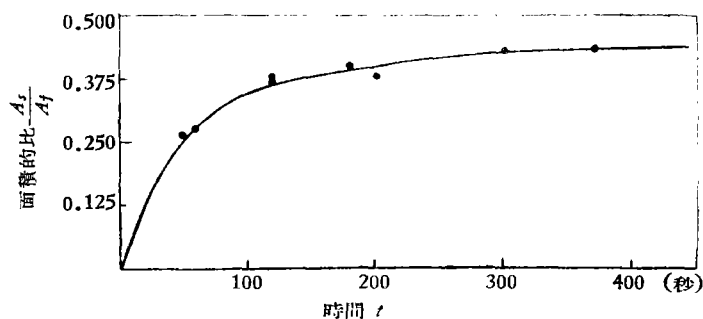


圖 6. AuCu_3 在 360°C 保溫下, 超點陣線與基線面積之比 $\frac{A_s}{A_f}$ 與時間 t 的轉變曲線

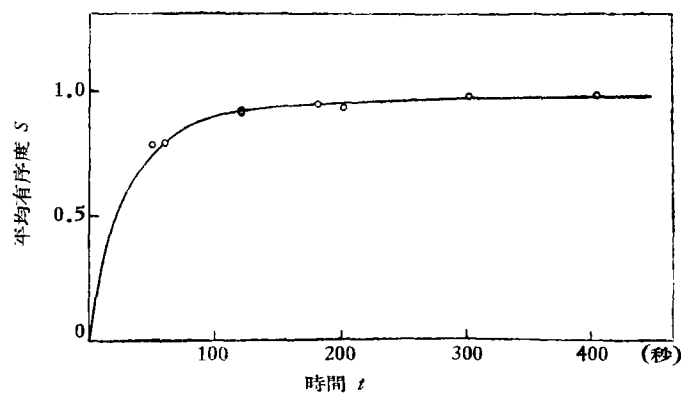


圖 7. AuCu_3 在 360°C 保溫下, 平均長程有序度 S 與保溫時間 t 的轉變曲線

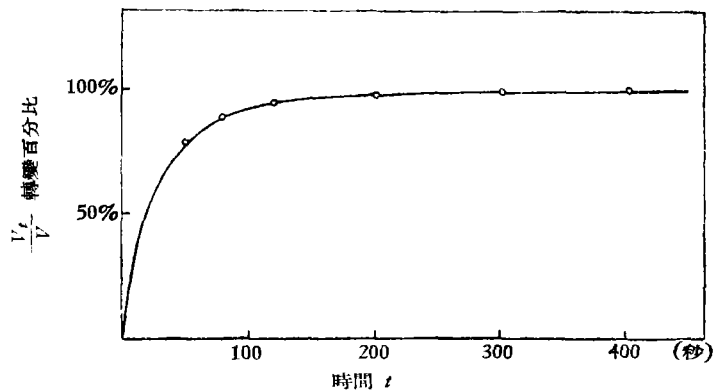


圖 8. AuCu_3 在 360°C 保溫下, 有序化的轉變體積百分比 $\frac{V_s}{V}$ 與保溫時間 t 的轉變曲線

令

$$\frac{V_t}{V} = \frac{S_t}{S_T} = \eta,$$

若

$$V_t = V (1 - e^{-at^b}),$$

則

$$\frac{V - V_t}{V} = e^{-at^b} \quad \text{或} \quad \frac{1}{1 - \eta} = e^{at^b}.$$

因之

$$\log_{10} \log_{10} \frac{1}{1 - \eta} = \log_{10} a - \log_{10} 2.3 + b \log_{10} t,$$

故 $\log_{10} \log_{10} \frac{1}{1 - \eta}$ 與 $\log_{10} t$ 該作直線關係，直線的斜度與次數 b 有關。

圖 9 表示 $\log_{10} \log_{10} \frac{1}{1 - \eta}$ 與 $\log_{10} t$ 的關係，其中時間以秒為單位。從那個圖上可見 b 為 0.8。

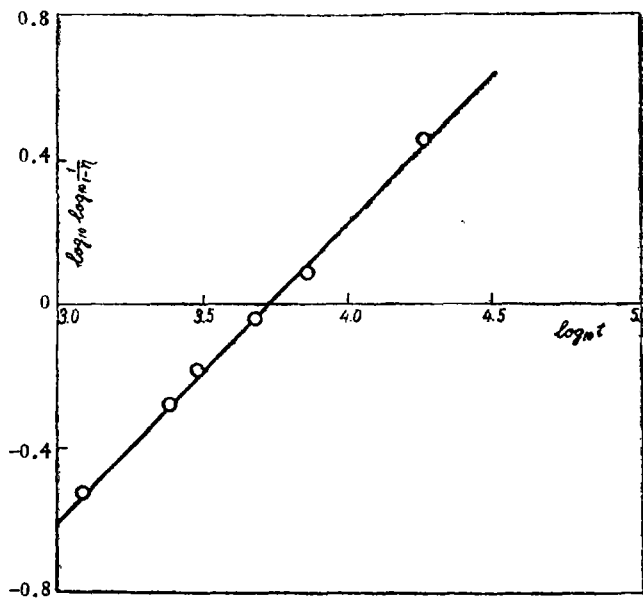


圖 9. 決定轉變曲線指數次方的關係的直線圖

這表示 AuCu_3 有序化恆溫轉變曲線與時間接近作一次方的指數關係，而決不會是與時間作 3 次或 4 次的指數關係。這就是說 AuCu_3 恆溫有序轉變與時間關係可近似地用下式來表示：

$$V_t = V (1 - e^{-at^b}), \quad (22)$$

其中 b 為 0.8，接近於 1。由實驗又得 $a = 2.4 \times 10^{-3}$ 1/秒。

五. 結 論

從以上的理論和實驗的結果,我們作出以下的結論:

1. 有序化過程中孔穴起主導作用. 通過孔穴原子換位使無序的排列變為有序的排列.

2. 有序化成核率為:

$$I = P n_0^* e^{-P t}.$$

成核率隨時間依指數關係減少的.

3. 單位體積中作為有序核的中心數為:

$$n_0^* = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{2\sigma}{kT} \right)^{3/2}.$$

中心數隨溫度增高而減少. 在單位體積中“中心”是很多的.

4. 由於在成核成長過程中核很多, 所以大部分時間核不在長大, 因之轉變過程與時間有關係:

$$V_t = V (1 - e^{-v A t}).$$

5. 直接從超點陣線強度的實驗證明恆溫轉變曲線接近時間的 1 次方的指數函數的曲線.

參 考 文 獻

- [1] Dienes, G. J., Kinetics of ordering in the alloy AuCu, *J. Appl. Phys.* **22** (1951); Kuczyski, G. C., Hochman, Doyama, *J. Appl. Phys.* **26** (1955); Lipson, H., Order-disorder changes in alloys, *Prog. in metal physics*, Vol. II.
- [2] 施士元, “恆溫有序化轉變的時率”, 金屬學報, **1** (1956), 189—200.
- [3] Huntington, H. B. and Seitz, F., *Phys. Rev.* **61** (1942), 315; Huntington, H. B., *Phys. Rev.* **61** (1942), 325.
- [4] Smigelkas, A. P. & Kirkendall, E. O., *Trans. Amer. Inst. Mining Met. Engi.* **171** (1947), 130; 及 Shockley 等著的 Imperfections in nearly perfect crystals, John Wiley & Sons, New York, 1952.
- [5] Cowley, J. M., *J. App. Phys.* **21** (1950).

ON THE KINETICS OF ISOTHERMAL ORDERING PROCESS OF AuCu_3

SZE SHIH-YUAN HUNG YUN-YEH

(*Nanking University*)

ABSTRACT

It is suggested that during the nucleation and growth process of the ordering of AuCu_3 , migration of vacancy in the crystal lattice plays an important rôle. It is due to the presence of vacancy that an atom occupying a wrong site may shift to a right site. The rate of nucleation based on this mechanism has been calculated. It decreases exponentially with time. It has also been estimated that the number of embryos per unit volume, so does the number of nuclei per unit volume is very large. Hence a nucleus grows with constant velocity only for a short interval of time. During most of time it does not grow much. As a consequence of this, the isothermal transformation curve will not be a conventional third order or fourth order time exponential curve.

Experiment with X-ray diffraction method on the intensity of superlattice lines shows that the isothermal transformation curve is actually a first order time exponential curve.