

鋁、銅、鎳三元合金系中 τ 相的晶體結構變遷*

陸 學 善 章 綜

(中國科學院應用物理研究所)

一. 引 言

Al-Cu-Ni 三元合金系已經有許多人做過研究。Bingham 和 Haughton^[1] 最初從顯微鏡觀察發現在這個合金系裏有一個三元相 τ 的存在, 相應於這個相的最均勻合金是 Cu_2NiAl_5 。Bradley 和 Lipson^[2] 從 X 射線的研究測定了這個合金系緩冷合金的相圖, 並指出, τ 相是一個變形的體心立方結構, 它的最簡單化合物是 Cu_3NiAl_6 。後來 Köster、Zwicker 和 Moeller^[3] 用顯微鏡及 X 射線的方法測定了這個三元系相圖在 500°C , 700°C 和 900°C 的等溫面; 他們認為, τ 相的結構在整個相區內是不變的, 它的 X 射線衍射花樣並不受成分及溫度變更的影響。但是 Bown^[4] 在 τ 相鄰近的相區內分出了兩種不同的 τ 相晶體, 一種 (T_1) 屬菱形晶系, 另一種 (T_2) 屬立方晶系。這些結果都需要進一步澄清, 才能對這個三元相獲得徹底的了解。

我們於 1954 年 6 月開始對 τ 相進行系統的研究。我們從 X 射線的分析準確地重新測定了 τ 相的相界, 並發現: 在 τ 相的整個相區內有八種互相有密切關係的晶體結構, 隨成分和溫度的不同而遞變着, 這些結構都是由一個 $a \simeq 2.9 \text{ \AA}$ 的 CsCl 型結構經形變而來的。

二. 實 驗 部 分

我們在 τ 相區及其鄰近的二相、三相區內一共配了 58 個合金。所用的材料是法國 Aluminium Française 公司的純鋁, 純度是 99.992%, 英國 Johnson Matthey 公司的純銅, J. M. 31 No. 4928, 純度 $> 99.999\%$, 和純鎳 J. M. 890 No. 5361 純度 $> 99.99\%$ 。合金都用鋁土坩堝在真空感應電爐中熔製。每個合金的配製重量是 7.5

*1956 年 12 月 23 日收到。

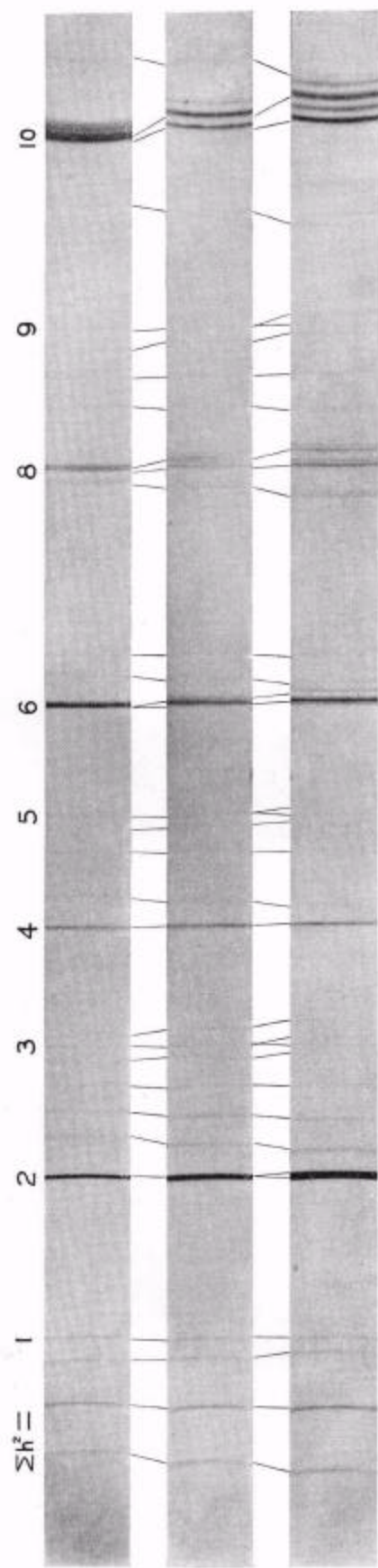


图 2

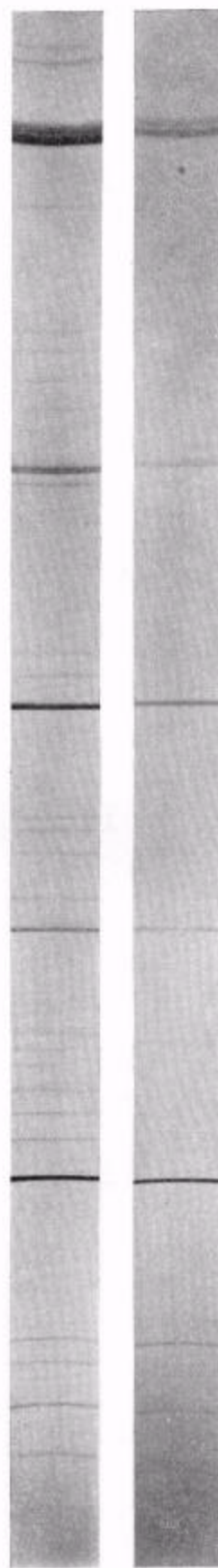


图 5

更正

物理學報第十二卷第六期第 491 頁的第 (2) 式原爲

或

$$\left. \begin{aligned} \frac{dy}{\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)} &= \frac{dx}{\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)} \\ \frac{dy}{\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)} &= \frac{dx}{\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)} \end{aligned} \right\}$$

應改正爲

或

$$\left. \begin{aligned} \frac{dy}{\left(\frac{\partial \tau}{\partial y}\right)} &= \frac{dx}{\left(\frac{\partial \tau}{\partial x}\right)} \\ \frac{dy}{\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)} &= \frac{dx}{\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)} \end{aligned} \right\}$$

克。含 Ni 成分較高的合金在熔製時產生很大的反應熱，容易使合金自坩堝中濺出，因而很難得到我們所要求的成分。爲了克服這個困難，我們在合金將要全部熔解時即停止加熱，使產生的反應熱正好將合金全部熔解，不令它從坩堝中飛濺出來。這樣所得到的合金其熔後的重量損失平均不到 0.06 克。假定合金在熔製過程中損失的重量全部是一種金屬（實際上當然是不可能的），那末損失的最大可能原子百分誤差約爲 0.5%。因此，在這個精確度的要求內用配製成分來代表實際成分已不須再進行化學分析了。

熔好的合金封在抽空的耶納特種玻璃管中在 650°C 經過 10 星期的塊狀熟煉，經擊碎碾成細粉後，再封在抽空的玻璃管中在 600°C 粉末熟煉 24 小時，然後以每小時下降 $5-10^{\circ}\text{C}$ 的速度緩冷至室溫。

粉末樣品經過處理後都用我們實驗室自製的直徑爲 19cm 的布萊德雷型德拜、謝樂恆溫照相機照相，照相時溫度控制在 $30 \pm 0.03^{\circ}\text{C}$ ，所用的輻射是 $\text{CoK}\alpha$ ，這樣可以獲得較清晰的照相，並且有足夠多的衍射線條和合適的分辨本領。我們以後在計算時所採用的波長是：

$$\text{CoK}\alpha_1 = 1.78890 \text{ \AA}, \quad \text{CoK}\alpha_2 = 1.79279 \text{ \AA}, \quad \text{CoK}\alpha = 1.79020 \text{ \AA}.$$

三. 緩冷合金的相區

我們首先重新測定了緩冷合金 τ 相的相區。我們的結果對 Bradley 和 Lipson 的結果作了某些修正。由於我們在 τ 相附近配了足夠多的合金，因此有可能直接確定 τ 相的相界，其誤差不會超過 1% 原子百分比。

圖 1 表示我們配製合金的分佈情況以及測定相界的結果。圖中“○”表示單相

表 1

三 相 頂 點	原 子 成 分		
	Al	Cu	Ni
$\tau + \kappa + \delta$	61.8	25.6	12.6
$\tau + \delta + \gamma$	54.8	35.0	10.2
$\tau + \gamma + \xi$	—	—	—
$\tau + \xi + \eta$	54.8	38.3	6.9
$\tau + \eta + \theta$	58.5	36.0	5.5
$\tau + \theta + \kappa$	61.4	29.1	9.5

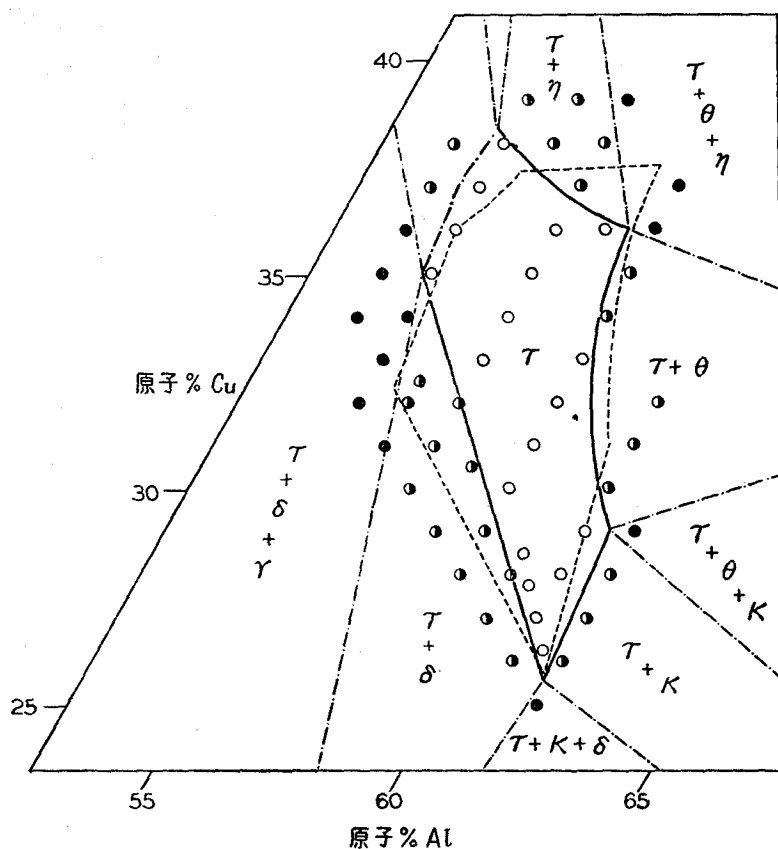


圖 1

合金，“●”表示二相合金，而“●”表示三相合金。實線是經我們實驗確定的相界，虛線則表示 Bradley 等所定的相界。Al-Cu 二元系中的相界我們沒有自己測定，都引用了 Bradley 等的數據。凡是用了 Bradley 等的數據與我們所測定的三相頂點聯結起來的相界，在圖中都用點劃線表示着。

在整個 τ 相周圍有 6 個三相頂點，表 1 所列是我們所測定的這些頂點的原子成分：

我們對含 Al 原子百分比 54 以下的合金沒有進行研究，因此 $\tau + \gamma + \zeta$ 的三相頂點沒有準確測定。

四. 結構的初步分析

直接觀察和比較不同成分 τ 相合金的 X 射線粉末照相，可以清楚地看到下列幾點：

1. 最强的衍射線都在相當於體心立方體 $\Sigma h^2 = 2, 4, 6, 8, 10$ 的位置上, 並且明顯地有分枝現象, 分枝的程度則在 Al 成分固定時隨 Ni 成分的增多 (Cu 成分的減少) 而逐漸增大。例如在含 Ni 6% 原子百分比的合金, 我們剛剛可以觀察到分枝現象, 而在含 Ni 12% 原子百分比的合金, 分枝現象就非常清晰了。這充分說明, Bradley 和 Lipson 的變形體心立方結構的假設是基本上正確的。

2. 相當於 CsCl 型立方體 $\Sigma h^2 = 1, 3, 5, 9$ 的位置也有較弱的衍射線存在, 並且和強線一樣也存在着分枝現象, 這分枝現象也是在 Al 成分固定時隨 Ni 成分的增多而逐漸顯著。

3. 除上述的線條外, 還存在着一系列衍射線, 其中有些線的位置隨 Ni 和 Cu 成分的變化而有極顯著的變遷, 這種顯著的位置變遷, 即使是在低掠射角的衍射線也極易觀察到。最有趣而值得注意的現象是, 這些衍射線的位置不僅隨 Ni 和 Cu 的成分而有很大的變遷, 而且是各向相反的方向變遷的。當 Al 成分不變而 Ni 成分逐漸增加時, 有些衍射線向 θ 減小的方向逐漸移動, 而另外一部分線則向 θ 增大的方向移動。

圖 2 (見插頁) 示從三種不同成分的合金所攝得的粉末照相的比較。相當於 CsCl 型立方體的線條都在上面用 Σh^2 的數字標出。我們可以很清晰地看到這些線的分枝現象。除開這些線條外, 還能看到其他一些衍射線, 但較弱的線條在圖中不易複製出來。這三張照相中主要線條的對應關係我們用聯接的黑線表示着, 在圖中可以明顯地看到有些線條向相反方向變遷的現象。

要獲得進一步的了解, 必須取得衍射線的 $\sin^2 \theta$ 值間的關係, 因此首先必須準確測定每張照相的衍射線的 $\sin^2 \theta$ 值。

在測定 $\sin^2 \theta$ 值時可能引起的系統誤差是偏心誤差和吸收誤差。我們用純 Al 粉末作為內標準與未知晶體混合照相, 由此用圖解法求得流移常數 D 和 E 。從 $\sin^2 \theta$ 的觀察值消去偏心誤差 $D \sin^2 2\theta$ 和吸收誤差 $E \sin 2\theta \cos^2 \theta$ 就得到 $\sin^2 \theta$ 的校正值。用圖解法求流移常數的方法, 我們將在另一論文中陳述。我們所用以分析的 $\sin^2 \theta$ 值都是經過這一步驟的。

表 2 列出了在照相上差異較大的三個合金的 $\sin^2 \theta$ 值。為了便於比較起見, 少數僅在一張照相上出現而不在其他兩張照相上出現的弱線都沒有列在表內。表中的合金號碼同時代表着合金的原子成分。例如, ACN-37/6 就代表 Cu 的原子百分比是 37 而 Ni 的原子百分比是 6 的一個 Al-Cu-Ni 三元合金。其他可依此類推。對這些數值進行分析, 我們首先得到下面一些結果:

1. 我們在每張照相的一些 $\sin^2 \theta$ 值之間都發現有 3 倍與 4 倍的關係, 這是六

表 2

衍 射 線 編 號	ACN-37/6		ACN-32/11		ACN-26/13	
	強度	$\sin^2\theta$	強度	$\sin^2\theta$	強度	$\sin^2\theta$
1	m	.04563	w	.04220	m	.04024
2	s	.06447	s	.06390	s	.06405
3	f	.06841	f	.06622	—	—
4	m	.08355	m	.08591	m	.08913
5	s	.09491	s	.09503	m	.09614
6	f	.12512	vf	.11766	vf	.11236
7 } 8 }	vs	.18986	vs	.19019	{ vs vs	.19063 .19346
9	f	.20116	vf	.20457	—	—
10	m	.21653	m	.21090	m	.20842
11	m	.23493	m	.23176	m	.23086
12	w	.25399	m	.25339	m	.25460
13	w	.27305	f	.27546	w	.27959
14	w	.28474	w	.28391	f	.28666
15	w	.29242	f	.29725	—	—
16	s	.37962	s	.38024	s	.38361
17	w	.40618	w	.40047	w	.39906
18	f	.44340	w	.44286	f	.44534
19	vf	.46255	m	.46503	f	.47071
20	f	.47459	m	.47386	f	.47732
21	—	—	vf	.47613	vf	.48294
22	vf	.50388	vf	.49616	—	—
23	vf	.55906	f	.55023	vf	.54967
24 } 25 }	vs	.56885	vs	.56918	{ s s	.57163 .57423
26	w	.57058	w	.57323	w	.58249
27	w	.59554	m	.58987	w	.58931
28	w	.61403	w	.61100	w	.61179
29	m	.74891	m	.73986	w	.73999
30	s	.75804	s	.75787	s	.76204
31	s	.76047	m	.76262	w	.77303
32	w	.80372	w	.80030	vf	.80234
33	w	.82264	w	.82171	vf	.82616
34	f	.84187	f	.84392	vf	.85117
35	f	.85342	f	.85250	vf	.85810
36	vs	.94830	vs	.94848	vs	.95530
37	s	.94999	s	.95201	vs	.96341
38	w	.97487	w	.96878	w	.97050

強度說明: vs 甚強, s 強, m 中, w 弱, f 微, vf 甚微。

角晶系(包括三角晶系)內稜柱面衍射線的特徵。再進一步分析的結果,證明所有位置在相當於立方體 $\Sigma h^2 = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10$ 的衍射線都能用一個 $a_r \simeq 2.9\text{\AA}$, $\alpha \simeq 90^\circ$ 的菱面體單位求得指數。

表 3 示這些衍射線的 $\sin^2 \theta$ 的實驗值及計算值的比較,二者符合得很好。在表 3 內, (hkl) 是菱形晶系的指數, (HKL) 是把這個單位轉化為六角單位的相應指數, a_r 和 α 是用以為計算根基的菱面體單位的常數。

表 3

Σh^2	hkl	HKL	ACN-37/6			ACN-32/11			ACN-26/13		
			強度	$\sin^2 \theta_{\text{obs.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{calc.}}$	強度	$\sin^2 \theta_{\text{obs.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{calc.}}$	強度	$\sin^2 \theta_{\text{obs.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{calc.}}$
1	100	101	s	.09491	.09491	s	.09503	.09503	s	.09614	.09594
2	$\begin{Bmatrix} 10\bar{1} \\ 110 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 110 \\ 102 \end{Bmatrix}$	vs	.18986	$\begin{Bmatrix} .18955 \\ .19011 \end{Bmatrix}$	vs	.19019	$\begin{Bmatrix} .18942 \\ .19065 \end{Bmatrix}$	vs vs	.19063 .19346	.19052 .19321
3	$\begin{Bmatrix} 11\bar{1} \\ 111 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 201 \\ 003 \end{Bmatrix}$	w	.28474	$\begin{Bmatrix} .28447 \\ .28559 \end{Bmatrix}$	w vf	.28391 .28685	.28444 .28691	f	.28666	.28645 .29183
4	200	202	s	.37962	.37967	s	.38024	.38007	vs	.38361	.38372
5	$\begin{Bmatrix} 20\bar{1} \\ 201 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 211 \\ 113 \end{Bmatrix}$	f	.47459	$\begin{Bmatrix} .47391 \\ .47508 \end{Bmatrix}$	m vf	.47386 .47613	.47386 .47633	f vf	.47732 .48294	.47687 .48235
6	$\begin{Bmatrix} 21\bar{1} \\ 211 \\ 211 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 300 \\ 212 \\ 104 \end{Bmatrix}$	vs w	.56885	$\begin{Bmatrix} .56865 \\ .56922 \\ .57058 \end{Bmatrix}$	vs w	.56918	$\begin{Bmatrix} .56825 \\ .56949 \\ .57320 \end{Bmatrix}$	s s w	.57163 .57423 .58249	.57155 .57424 .58232
8	$\begin{Bmatrix} 20\bar{2} \\ 220 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 220 \\ 204 \end{Bmatrix}$	s s	.75804 .76047	.75821 .76045	s m	.75787 .76262	.75767 .76262	s w	.76204 .77303	.76207 .77283
9	$\begin{Bmatrix} 21\bar{2} \\ 300 \\ 221 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 311 \\ 303 \\ 105 \end{Bmatrix}$	f	.85342	$\begin{Bmatrix} .85312 \\ .85424 \\ .85613 \end{Bmatrix}$	f	.85250	$\begin{Bmatrix} .85269 \\ .85516 \\ .86011 \end{Bmatrix}$	vf	.85810	.85801 .86338 .87416
10	$\begin{Bmatrix} 30\bar{1} \\ 310 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 312 \\ 214 \end{Bmatrix}$	vs s	.94830 .94999	.94832 .95000	vs m	.94848 .95201	.94832 .95204	vs vs	.95530 .96341	.95528 .96335
			$a_r = 2.9052 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ 5' 16''$			$a_r = 2.9038 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ 11' 2''$			$a_r = 2.8900 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ 24' 4''$		

註: $\sin^2 \theta_{\text{obs.}}$ —— $\sin^2 \theta$ 的已校正觀察值。

$\sin^2 \theta_{\text{calc.}}$ —— $\sin^2 \theta$ 的計算值。

2. 把表 2 中低掠射角的幾條隨成分變化較大的衍射線的 $\sin^2 \theta$ 值單獨列在表 4 中,可以更清楚地看到這些 $\sin^2 \theta$ 值的隨成分改變而各向相反方向變化的現象,表中箭頭的方向表示 $\sin^2 \theta$ 值因成分不同而增加的方向。同時特別值得注意的是, $\sin^2 \theta$ 值的變化即使在最低掠射角也有 0.005 之多,這種現象在尋常情況下是很少見的。

3. 從每張照相的衍射線的 $\sin^2 \theta$ 值各自間的關係來看,我們找到,不論合金成分

表 4

衍射線 編號	ACN-37/6		ACN-32/11		ACN-26/13		變化方向
	強度	$\sin^2\theta$	強度	$\sin^2\theta$	強度	$\sin^2\theta$	
1	m	.04563	w	.04220	m	.04024	←
4	m	.08355	m	.08591	m	.08913	→
6	f	.12512	vf	.11766	vf	.11236	←
10	m	.21653	m	.21090	m	.20842	←
11	m	.23493	m	.23176	m	.23086	←
13	w	.27305	f	.27546	w	.27959	→

怎樣不同,每張照相的衍射線的 $\sin^2\theta$ 值之差都符合一很强的規律性。表 5 用表 2 的數據列出了 $\sin^2\theta$ 差值的最主要規律:即每張照相裏都有許多對衍射線,它們的 $\sin^2\theta$ 差值是相等的,並且等於第 7 條衍射線的 $\sin^2\theta$ 值。表中 q_n 代表在表 2 中第 n 條衍射線的 $\sin^2\theta$ 值。值得注意的是,在 38 條衍射線中竟有 27 條線是和這個規律有關的。

表 5

	ACN-37/6	ACN-32/11	ACN-26/13
q_7	.18986	.19019	.19052
$q_{11} - q_1$	.18930	.18957	.19062
$q_{12} - q_2$	.18952	.18949	.19055
$q_{13} - q_4$	.18950	.18955	.19046
$q_{14} - q_5$	.18983	.18888	.19052
$q_{16} - q_8$	.18976	.19005	.19015
$q_{17} - q_{10}$	.18965	.18957	.19064
$q_{18} - q_{12}$	.18941	.18947	.19074
$q_{19} - q_{13}$	.18950	.18957	.19112
$q_{20} - q_{14}$	.18985	.18995	.19066
$q_{25} - q_{16}$	.18923	.18894	.19062
$q_{27} - q_{17}$	.18936	.18940	.19025
$q_{29} - q_{23}$	.18985	.18963	.19032
$q_{30} - q_{24}$	.18919	.18869	.19041
$q_{31} - q_{26}$	.18989	.18939	.19054
$q_{32} - q_{28}$	.18969	—	.19055
$q_{37} - q_{31}$	.18952	.18939	.19038

從上面的結果分析,我們得到以下幾點:

1. 表 3 的結果證明, τ 相的結構確是由一個 $a \simeq 2.9\text{\AA}$ 的 CsCl 型立方體變形而來的。這個立方體已經變為一個菱面體, 我們稱之為基本菱面體。這個基本菱面體的菱面角 α 是大體上隨 Ni 成分的增加而逐漸離開 90° 的。我們確信無疑, τ 相的結構和 Al-Ni 合金中 δ 相* 的結構一樣, 應該和這個基本菱面體有關, 因此, 能解釋 τ 相中所有衍射線的真正單胞也應該屬於和這個基本菱面體有關的六角晶系 (或三角晶系)。

必須指出, τ 相和 δ 相雖然都有一個相似的基本菱面體存在, 但是二者却有顯著的不同。這種不同主要表現在: τ 相中所觀察到的衍射線位置的異常變遷現象無論在 Al-Ni 二元系或 Al-Cu-Ni 三元系的 δ 相中並沒有被發現過。因此, 解決 τ 相晶體結構的關鍵就在於怎樣找到一個與這個基本菱面體有關的六角晶系 (或三角晶系) 單胞來解釋這些有異常變遷現象的線條。

2. 我們首先假設這些線條的異常變遷是由於六角晶系單胞的兩個點陣常數 a 和 c 的變化所引起的。因合金成分不同, 點陣常數的變化有也只能有三種情形, 即:

- i) 一個常數不變, 其他一個常數隨成分不同而增大或減小;
- ii) 兩個常數同時增大或減小;
- iii) 兩個常數因成分不同而向相反方向變化 (即 a 增大 c 減小, 或 a 減小 c 增大)。

前兩種情形顯然是不可能的, 因為這只會造成衍射線的向一個方向移動, 並且其移動的幅度應該隨 θ 而遞增。這是和實驗上所觀察到的有些衍射線向 θ 增大的方向變化而另外一些線向 θ 減小的方向變化的事實抵觸的。

現在來分析一下第三種情形。對六角晶系講, 我們知道:

$$\sin^2 \theta = (H^2 + HK + K^2) A + L^2 C; \quad (1)$$

式中 $A = \frac{\lambda^2}{3a^2}$, $C = \frac{\lambda^2}{4c^2}$ 。 A, C 對一定合金來講應該是常數。當 a, c 向相反方向變化時, A, C 亦向相反方向變化。從式 (1) 可以看出, 如果 A, C 隨成分不同而向相反方向變化的話, 那末在指數 (HKL) 中 H, K 比重較大 (即 $H^2 + HK + K^2$ 與 L^2 相較要大得多) 的衍射線將向一個方向移動, L 比重較大的衍射線將向相反的方向移動, 而 H, K 與 L 的比重相差很少的衍射線應該變遷得很小。很明顯, 如果 τ 相晶體所有衍射線的指數都符合上述規律, 那末衍射線位置隨成分不同而顯著地向

*Al-Ni 二元系中 δ 相 (Ni_3Al_2) 的結構也是由 CsCl 型立方體變形而來的, 並且它的強線及部分弱線也符合一個 $a_r \simeq 2.9\text{\AA}$, $\alpha \simeq 90^\circ$ 的菱面體單位。它的真正單胞則是將這個基本菱面體的體積增大三倍的六角晶系單胞 ($a = 4.0282\text{\AA}$, $c = 4.8906\text{\AA}$)^[6]。 δ 相在 Al-Cu-Ni 三元系裏也有很大的區域。

相反方向變化的現象就可能得到解釋了。

在另一方面，由於基本菱面體的存在，我們相信， τ 相晶體結構中是必然具有三重軸的。因此，在基本菱面體中其六角晶系指數為 $(HK0)$ 的晶面，在真單位（即能解釋 τ 相所有衍射線的單胞）中它的指數將仍然保持 $(HK0)$ 的型式。但在表 3 中我們看到，相應於 $\sum h^2 = 2$ 的第一條強線的六角晶系指數是 (110) 。既然這條衍射線的指數是 $(HK0)$ 型的，那末它的 H, K 的比重將比任何掠射角低於它的衍射線都要大。按照上面的假設，這條衍射線的位置變遷必須大於所有那些 θ 比它小而變化方向和它相同的衍射線的位置變遷。但實際上從表 3 中可以看出， (110) 衍射線的 $\sin^2 \theta$ 值變化是很小的，僅僅從 0.18986 變到 0.19063，而表 2 中編號為 4 的衍射線的 $\sin^2 \theta$ 值却從 0.08355 變到 0.08913，變化要比它大得多。因此，第三種情形的假設是與實驗事實矛盾的，不可能用來解釋衍射線位置隨成分變化而向不同方向移動的現象。

嘗試用六角晶系點陣常數 a, c 隨成分變化的假設來解釋衍射線異常變遷的結果，不僅不能解決這個問題，而且引出了一個非常尖銳的矛盾，這就是，一方面我們肯定了 τ 相的單胞應該屬於與這個基本菱面體有關的六角晶系（或三角晶系），而另一方面我們又無法用一個六角單胞的點陣常數的變化來解釋衍射線位置的異常變遷。

3. 為了解決上面所提到的矛盾，我們也曾想到過， τ 相也許並非是一個單相，而是由兩個物相所組成的，即基本菱面體是一個物相，其他的衍射線則組成另一個物相。但是這種想法很快就被否定了，因為：

第一，如果有兩個物相共存，那末這兩個物相的衍射線的強度應該隨成分不同而有所改變，但我們在所有 τ 相的照相裏並沒有觀察到這種現象。

第二，我們從來沒有找到過這兩個物相的任何一相的單相。

第三，兩個物相的假設完全不能解釋表 5 的規律性。表中 $q_{11} - q_1 = q_{12} - q_2 = \dots = q_7$ 的規律說明：編號為 11, 1...7 的這些衍射線的指數 $(HKL)_{11}, (HKL)_1, \dots (HKL)_7$ 間應該具有一定的關係，這個關係是：

$$\begin{aligned} (H^2 + HK + K^2)_{11} - (H^2 + HK + K^2)_1 &= (H^2 + HK + L^2)_{12} - (H^2 + HK + K^2)_2 = \dots \\ &= (H^2 + HK + K^2)_7, \end{aligned} \quad (2)$$

$$L_{11}^2 - L_1^2 = L_{12}^2 - L_2^2 = \dots = L_7^2. \quad (3)$$

完全不能想像兩個物相的衍射線隨成分改變後仍能保持這樣強的規律性，這就有力地否定了 τ 相是二相的可能。

五. τ 相區內單胞的變化

到現在為止,我們仍然得到一個帶有矛盾性的結論,這就是, τ 相應該是以基本菱面體為基礎的六角晶系結構,但我們既不能用一個六角單胞又不能用 τ 相是二相的假設來解釋衍射線的異常變遷現象.

要解決這個問題,我們認為必須假設: τ 相的晶體結構是以基本菱面體為基礎的超結構,但這個超結構則按一定的規律隨成分的改變起着連續或不連續的變化. 基於這個假設,我們用

$$a_0 = 2a_r \sin \frac{\alpha}{2} \text{ 和 } c_0 = a_r \sqrt{3+6\cos\alpha}$$

的關係把基本菱面體單位轉化為六角單位(我們以後將稱它為基本六角單位),然後將這個基本六角單位向 a_0 或 c_0 的方向按倍數增大,以求得能解釋超結構線的單胞. 結果是完全令人滿意的. 我們分析的結果證明,所有 τ 相合金的晶體結構都可以用一個 $a = a_0$, $c = nc_0$ 的六角單胞求得指數,其中 a_0 與 c_0 是基本六角單位的常數.

很有趣地可以指出,這個結果是完全符合表 5 的規律性的. q_7 在基本六角單位中的指數是 (1 1 0), 如果 $a=a_0$, 那末它在超結構中的指數將保持不變,因此, $q_m - q_n = q_7$ 的規律所表示的是: $L_m = L_n$, 並且 H_m, K_m 和 H_n, K_n 必須滿足 $(H^2 + HK + K^2)_m - (H^2 + HK + K^2)_n = 3$ 的條件.

我們在整個 τ 相區及其接鄰的二相及三相區中一共找到了八種各以基本六角單位為基礎的超結構. 這八種結構的代表見表 6.

表 6

原子成分			結構 型式	基本六角單位的大小 (Å)		單胞	
Al	Cu	Ni		a_0	c_0	a	c
57	37	6	τ_6	4.1119	5.0250	a_0	$5c_0 (10c_0)$
57	35	8	τ_{11}	4.1141	5.0263	a_0	$11c_0$
57	34	9	τ_6	4.1132	5.0225	a_0	$6c_0 (12c_0)$
57	32	11	τ_{13}	4.1133	5.0133	a_0	$13c_0$
61	28	11	τ_7	4.1062	4.9912	a_0	$7c_0 (14c_0)$
60	28	12	τ_{15}	4.0958	4.9763	a_0	$15c_0$
61	27	12	τ_8	4.1045	4.9812	a_0	$8c_0 (16c_0)$
61	26	13	τ_{17}	4.1014	4.9705	a_0	$17c_0$

為了方便起見,在 τ 右下方所註明的數字就代表這個結構的單胞的 c 軸比基本

六角單位的 c_0 所增大的倍數。

表 7—14 (見後) 示從這八種結構所計算得到的 $\sin^2 \theta$ 值和已校正的觀察值的比較, 二者都符合得很好。表中凡是經計算應該有而其強度很弱以致實際上沒有被觀察到的 $\sin^2 \theta$ 值均未列入, 同時所有 α -雙線的 $\sin^2 \theta$ 值都已換算成相應於 $\text{CoK}\alpha$ 輻射的值, 用以為計算根基的單胞大小則見表 6。從表中可以看出, τ_5 , τ_{13} 和 τ_8 這三種結構的六角晶系指數都符合 $-H + K + L = 3N$ 的條件; 因此, 這些晶體屬菱形晶系, 它們的實際單胞是菱面體, 大小是:

$$\tau_5: a_R = 8.7050 \text{ \AA} \quad \alpha = 27^\circ 19' 22''$$

$$\tau_{13}: a_R = 21.8537 \text{ \AA} \quad \alpha = 10^\circ 48' 0''$$

$$\tau_8: a_R = 13.4929 \text{ \AA} \quad \alpha = 17^\circ 29' 50''$$

對基本菱面體而言, τ_{13} 的單胞是正菱面體, τ_5 和 τ_8 的單胞是反菱面體。

上面的結果表明: τ 相的晶體結構是由基本菱面體單位 (變形的 CsCl 型立方體) 沿三重軸堆垛而成的, 我們也可理解它是由根據於基本菱面體單位的基本六角單位堆垛而成的。堆垛的層數 n 遞次依 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 而增加。層數為偶數時, 它的真正單胞的層數可以縮減一半。應該指出, 我們在以後的討論中所提到的堆垛層數 n 都是指未縮減的層數而言的。晶體的單胞一般是六角單位, 只有當 $n = 3m - 2$ 時, 它的實際單胞可取一體積比縮減後的六角單位小三倍的菱面體單胞, 這裏的 m 可為 4, 5 和 6。

很有趣地指出, 我們的結果完全可以解釋過去所認為矛盾的衍射線的異常變遷現象。這些線條都是以基本菱面體為基礎的超結構線。仔細觀察所有 τ 相的照相可以發現, 凡屬同一種單胞也就是堆垛層次相同的單胞, 它們的超結構線位置基本上不隨成分變遷, 但一旦單胞改變以後, 衍射線位置的異常變遷現象也就隨之發生了, 這證明超結構線位置的異常變遷是完全由於晶體單胞的變化所引起的。

圖 3 表示 τ 相的八種結構在整個相區內的分佈情形。圖中單圈表示量度和計算的結果, 雙圈表示和標準照相比較的結果。圈旁的數字就代表結構型式符號中的下標。在圖中可以看出, 單胞的改變顯然與合金所含 Ni 和 Cu 的成分有關, 特別是在 Al 成分固定時, 我們可以清楚地看到單胞的堆垛層數有規律地隨着 Ni 成分的增加 (或 Cu 成分的減少) 而增加着。這種變化的性質是非連續性的, 換句話說, 它隨成分的變化是突變性的。我們也從未觀察到在一個合金裏有兩種 τ 相的結構共存的現象。

從上面的分析結果, 我們認為有必要着重指出:

表 7 τ_5 : ACN-37/6

強 度	H K L	$\sin^2\theta_{\text{obs.}}$	$\sin^2\theta_{\text{calc.}}$
m	0 0 6	.04563	.04569
s	1 0 1	.06447	.06445
f	0 1 2	.06841	.06826
m	1 0 4	.08355	.08349
s	0 1 5	.09491	.09491
f	0 0 9	.10281	.10281
f	1 0 7	.12512	.12537
vs	$\begin{Bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 10 \end{Bmatrix}$	.18986	$\begin{Bmatrix} .18955 \\ .19011 \end{Bmatrix}$
f	1 1 3	.20116	.20097
m	0 1 11	.21653	.21676
m	1 1 6	.23493	.23524
w	0 2 1	.25399	.25401
w	0 2 4	.27305	.27305
w	2 0 5	.28474	.28447
w	1 1 9	.29242	.29236
s	0 2 10	.37962	.37967
w	1 0 16	.38775	.38812
w	2 0 11	.40618	.40632
f	2 1 1	.44340	.44356
vf	2 1 4	.46255	.46259
f	1 2 5	.47459	.47401
vf	2 1 7	.50388	.50448
vf	0 0 21	.55906	.55975
vs	$\begin{Bmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 2 & 1 & 10 \end{Bmatrix}$	.56885	$\begin{Bmatrix} .56865 \\ .56922 \end{Bmatrix}$
w	0 1 20	.57058	.57089
vf	0 2 16	.57743	.57768
w	1 2 11	.59554	.59587
w	3 0 6	.61403	.61434
vf	3 0 9	.67122	.67146
vf	1 2 14	.69098	.69107
m	1 1 21	.74891	.74930
s	2 2 0	.75804	.75821
s	2 0 20	.76047	.76045
f	2 1 16	.76700	.76723
f	2 2 3	.77007	.76963
w	2 2 6	.80372	.80390
w	1 3 1	.82264	.82266
f	1 3 4	.84187	.84170
f	3 1 5	.85342	.85312
vs	1 3 10	.94830	.94832
s	1 2 20	.94999	.95000
w	3 1 11	.97487	.97497

表 8 τ_{11} : ACN-35/8

強 度	H K L	$\sin^2\theta_{\text{obs.}}$	$\sin^2\theta_{\text{calc.}}$
m	0 0 13	.04394	.04429
s	1 0 2	.06408	.06419
f	1 0 4	.06694	.06733
m	1 0 9	.08450	.08437
s	1 0 11	.09490	.09485
vf	0 0 20	.10565	.10484
vf	1 0 15	.12147	.12211
vs	$\begin{Bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 22 \end{Bmatrix}$	.18966	$\begin{Bmatrix} .18941 \\ .19000 \end{Bmatrix}$
m	1 0 24	.21366	.21411
m	1 1 13	.23333	.23370
w	2 0 2	.25342	.25360
w	2 0 9	.27363	.27378
w	2 0 11	.28383	.28426
w	0 0 33	.28530	.28543
vf	1 1 20	.29463	.29425
f	2 0 15	.31107	.31152
vf	1 0 31	.31499	.31502
s	2 0 22	.37942	.37941
vf	1 0 35	.38389	.38421
w	2 0 24	.40301	.40352
w	2 1 2	.44320	.44301
vf	2 1 9	.46316	.46319
vf	2 1 13	.48606	.48625
vf	2 1 15	.50098	.50093
f	0 0 46	.55413	.55460
vs	$\begin{Bmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 2 & 1 & 22 \end{Bmatrix}$	.56863	$\begin{Bmatrix} .56824 \\ .56882 \end{Bmatrix}$
w	1 0 44	.57094	.57056
w	2 1 24	.59265	.59293
f	3 0 13	.61205	.61253
m	1 1 46	.74338	.74401
s	2 2 0	.75751	.75765
s	2 0 44	.76000	.75998
f	2 2 13	.80157	.80194
f	3 1 2	.82159	.82184
vf	3 1 9	.84198	.84202
f	$\begin{Bmatrix} 3 & 1 & 11 \\ 3 & 0 & 33 \end{Bmatrix}$	.85290	$\begin{Bmatrix} .85250 \\ .85367 \end{Bmatrix}$
f	1 0 57	.91431	.91470
s	3 1 22	.94752	.94765
s	2 1 44	.94948	.94939
w	3 1 24	.97143	.97176

表 9 τ_6 : ACN-34/9

強 度	H K L	$\sin^2\theta_{\text{obs.}}$	$\sin^2\theta_{\text{calc.}}$
m	0 0 7	.04300	.04323
s	1 0 1	.06382	.06402
f	1 0 2	.06638	.06667
m	1 0 5	.08486	.08519
s	1 0 6	.09473	.09490
vf	0 0 11	.10662	.10676
vf	1 0 8	.11945	.11960
vs	$\begin{Bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 12 \end{Bmatrix}$	.18971	$\begin{Bmatrix} .18942 \\ .19019 \end{Bmatrix}$
m	1 0 13	.21214	.21225
m	1 1 7	.23248	.23265
w	2 0 1	.25316	.25345
f	2 0 5	.27478	.27462
w	2 0 6	.28406	.28433
vf	1 1 11	.29664	.29618
vf	1 0 17	.31753	.31812
vf	1 1 14	.36281	.36235
vs	2 0 12	.37968	.37962
w	2 0 13	.40165	.40171
f	2 1 1	.44252	.44287
f	2 1 6	.47336	.47375
f	1 1 18	.47505	.47528
vf	2 1 7	.48526	.48522
vf	2 1 10	.53061	.53022
f	0 0 25	.55156	.55143
vs	$\begin{Bmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 2 & 1 & 12 \end{Bmatrix}$	.56848	$\begin{Bmatrix} .56827 \\ .56904 \end{Bmatrix}$
s	1 0 24	.57170	.57133
m	2 1 13	.59104	.59110
vf	3 0 7	.61146	.61150
m	$\begin{Bmatrix} 1 & 1 & 25 \\ 3 & 0 & 14 \\ 0 & 0 & 29 \end{Bmatrix}$	.74162	$\begin{Bmatrix} .74085 \\ .74120 \\ .74200 \end{Bmatrix}$
vs	2 2 0	.75750	.75770
vs	2 0 24	.76089	.76076
f	2 2 7	.80088	.80093
f	3 1 1	.82135	.82172
vf	3 1 5	.84258	.84289
f	3 1 6	.85193	.85260
f	3 0 18	.85400	.85413
vs	3 1 12	.94781	.94789
s	2 1 24	.95019	.95018
w	3 1 13	.97024	.96995

表 10 τ_{13} : ACN-32/11

強 度	H K L	$\sin^2\theta_{\text{obs.}}$	$\sin^2\theta_{\text{calc.}}$
m	0 0 15	.04220	.04244
s	0 1 2	.06390	.06389
f	1 0 4	.06622	.06616
m	0 1 11	.08591	.08596
s	1 0 13	.09503	.09502
vf	0 1 17	.11766	.11765
vs	$\begin{Bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 26 \end{Bmatrix}$	.19019	$\begin{Bmatrix} .18942 \\ .19065 \end{Bmatrix}$
vf	1 1 9	.20457	.20470
m	1 0 28	.21090	.21103
m	1 1 15	.23176	.23186
m	2 0 2	.25339	.25331
f	2 0 11	.27546	.27538
w	0 2 13	.28391	.28444
vf	0 0 39	.28685	.28691
f	1 1 24	.29725	.29807
f	2 0 17	.30687	.30707
vf	1 0 37	.32127	.32138
vf	0 2 22	.34433	.34386
s	2 .. 26	.38024	.38007
w	0 2 28	.40047	.40045
w	1 2 2	.44286	.44273
m	1 2 11	.46503	.46480
m	2 1 13	.47386	.47386
vf	1 1 39	.47613	.47633
vf	2 1 15	.48377	.48442
vf	1 2 17	.49616	.49649
f	0 0 54	.55023	.55063
vs	$\begin{Bmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 26 \end{Bmatrix}$	.56918	$\begin{Bmatrix} .56825 \\ .56949 \end{Bmatrix}$
w	1 0 52	.57323	.57320
m	2 1 28	.58987	.58987
w	3 0 15	.61100	.61069
m	1 1 54	.73986	.73947
s	2 2 0	.75787	.75767
m	0 2 52	.76262	.76262
w	2 2 15	.80030	.80011
w	3 1 2	.82171	.82156
f	3 1 11	.84392	.84363
f	1 3 13	.85250	.85269
f	0 1 65	.85973	.86011
f	1 0 67	.91042	.90990
vs	3 1 26	.94848	.94832
s	2 1 52	.95201	.95204
w	1 3 28	.96878	.96878

表 11 τ_7 : ACN-28/11

強 度	H K L	$\sin^2\theta_{\text{obs.}}$	$\sin^2\theta_{\text{calc.}}$
m	0 0 8	.04196	.04200
s	1 0 1	.06407	.06402
f	1 0 2	.06597	.06597
m	1 0 6	.08711	.08699
m	1 0 7	.09555	.09552
vf	0 0 13	.11113	.11090
f	1 0 9	.11602	.11651
vs	1 1 0	.19002	.19006
vs	1 0 14	.19217	.19197
m	1 0 15	.21085	.21101
m	1 1 8	.23208	.23206
w	2 0 1	.25413	.25408
f	2 0 6	.27713	.27704
w	2 0 7	.28555	.28558
vf	0 0 21	.28949	.28940
vf	1 1 13	.30100	.30096
vf	2 0 9	.30640	.30658
s	2 0 14	.38208	.38204
w	2 0 15	.40095	.40108
w	2 1 1	.44433	.44414
vf	1 1 21	.47915	.47946
vf	2 1 9	.49592	.49664
vf	$\begin{Bmatrix} 1 & 1 & 23 \\ 2 & 1 & 12 \end{Bmatrix}$	.53751	$\begin{Bmatrix} .53722 \\ .53798 \end{Bmatrix}$
vf	0 0 29	.55123	.55191
s	3 0 0	.56983	.57018
s	2 1 14	.57229	.57210
m	1 0 28	.57789	.57785
w	$\begin{Bmatrix} 0 & 0 & 30 \\ 2 & 1 & 15 \end{Bmatrix}$	.59091	$\begin{Bmatrix} .59063 \\ .59114 \end{Bmatrix}$
f	3 0 8	.61212	.61218
m	1 1 29	.74168	.74197
s	2 2 0	.76034	.76024
s	2 0 28	.76784	.76792
f	2 2 8	.80218	.80224
f	3 1 1	.82440	.82426
vf	3 1 6	.84740	.84722
f	3 1 7	.85596	.85576
f	3 0 21	.85962	.85958
vf	1 0 35	.86742	.86727
vf	1 0 36	.91357	.91386
vf	3 0 23	.91719	.91734
vs	3 1 14	.95220	.95222
vs	2 1 28	.95799	.95798
w	3 1 15	.97126	.97126

表 12 τ_{15} : ACN-28/12

強 度	H K L	$\sin^2\theta_{\text{obs.}}$	$\sin^2\theta_{\text{calc.}}$
m	0 0 17	.04137	.04138
s	1 0 2	.06399	.06400
vf	1 0 4	.06583	.06571
m	1 0 13	.08724	.08762
m	1 0 15	.09559	.09564
vf	1 0 19	.11537	.11512
vs	1 1 0	.19026	.19027
vs	1 0 30	.19238	.19230
m	1 0 32	.21037	.21006
m	1 1 17	.23168	.23165
f	2 0 2	.25429	.25427
w	2 0 13	.27748	.27790
w	2 0 15	.28562	.28592
f	1 0 41	.30414	.30414
f	1 0 43	.32830	.32820
f	2 0 26	.34997	.35050
s	2 0 30	.38255	.38258
f	2 0 32	.40056	.40034
f	2 1 2	.44483	.44454
vf	1 1 45	.48078	.48025
vf	2 1 17	.48613	.48535
vf	0 0 62	.55131	.55046
s	3 0 0	.57075	.57082
s	2 1 30	.57291	.57285
m	1 0 60	.57900	.57894
f	2 1 32	.59115	.59061
vf	3 0 17	.61281	.61220
f	1 1 62	.74151	.74073
m	2 2 0	.76107	.76109
m	2 0 60	.76920	.76922
f	2 2 17	.80269	.80247
f	3 1 2	.82546	.82508
vf	3 1 13	.84871	.84871
vf	3 1 15	.85702	.85673
vf	3 0 45	.86076	.86080
vf	1 0 75	.86918	.86892
vf	2 2 28	.87343	.87336
vf	1 0 77	.91305	.91245
vs	3 1 30	.95344	.95339
vs	2 1 60	.95955	.95949
w	3 1 32	.97135	.97115

表 13 τ_8 : ACN-27/12

強 度	H K L	$\sin^2\theta_{\text{obs.}}$	$\sin^2\theta_{\text{calc.}}$
m	0 0 9	.04096	.04087
s	1 0 1	.06405	.06395
f	1 0 2	.06565	.06547
m	1 0 7	.08811	.08817
s	1 0 8	.09579	.09573
f	1 0 10	.11410	.11389
vf	0 0 17	.14642	.14578
vf	1 0 14	.16205	.16232
vs	1 1 0	.19030	.19035
vs	1 0 16	.19280	.19258
m	1 0 17	.20946	.20923
m	1 1 9	.23127	.23121
w	2 0 1	.25443	.25430
f	2 0 7	.27820	.27852
f	2 0 8	.28575	.28608
f	1 1 15	.30388	.30384
vf	2 0 14	.35269	.35267
vs	2 0 16	.38301	.38293
w	2 0 17	.39996	.39958
f	2 1 1	.44473	.44466
vf	1 1 24	.48072	.48089
vf	2 1 10	.49522	.49460
vf	2 1 14	.54348	.54303
vf	0 0 33	.54992	.54931
s	3 0 0	.57093	.57106
s	2 1 16	.57338	.57324
m	1 0 32	.58013	.57997
w	2 1 17	.59034	.58994
f	2 1 18	.60753	.60759
w	3 0 9	.61216	.61192
m	1 1 33	.74054	.74018
s	2 2 0	.76129	.76141
m	2 0 32	.77025	.77032
f	2 2 9	.80243	.80227
f	3 1 1	.82532	.82536
vf	3 1 7	.84928	.84958
f	3 1 8	.85734	.85714
f	3 0 24	.86176	.86160
f	3 0 26	.91227	.91204
s	3 1 16	.95385	.95399
s	2 1 32	.96068	.96057
w	3 1 17	.97093	.97064

表 14 τ_{17} : ACN-26/13

強 度	H K L	$\sin^2\theta_{\text{obs.}}$	$\sin^2\theta_{\text{calc.}}$
m	0 0 19	.04024	.04050
s	1 0 2	.06405	.06396
m	1 0 15	.08913	.08876
m	1 0 17	.09614	.09594
vf	1 0 21	.11236	.11299
vs	1 1 0	.19063	.19052
vs	1 0 34	.19346	.19321
m	1 0 36	.20842	.20892
m	1 1 19	.23086	.23102
m	2 0 2	.25460	.25477
w	2 0 15	.27959	.27927
f	2 0 17	.28666	.28645
w	1 0 53	.37844	.37867
s	2 0 34	.38361	.38372
w	2 0 36	.39906	.39943
f	2 1 2	.44534	.44499
f	2 1 15	.47071	.46979
f	2 1 17	.47732	.47687
vf	1 1 51	.48294	.48235
vf	0 0 70	.54967	.54978
m	3 0 0	.57163	.57155
s	2 1 34	.57423	.57424
w	1 0 68	.58249	.58232
w	2 1 36	.58931	.58995
w	3 0 19	.61179	.61205
w	1 1 70	.73999	.74030
s	2 2 0	.76204	.76207
w	2 0 68	.77303	.77283
vf	2 2 19	.80234	.80257
vf	3 1 2	.82616	.82603
vf	3 1 15	.85117	.85083
vf	3 1 17	.85810	.85801
f	3 0 55	.91162	.91096
vs	3 1 34	.95530	.95528
vs	2 1 68	.96341	.96335
w	3 1 36	.97050	.97099

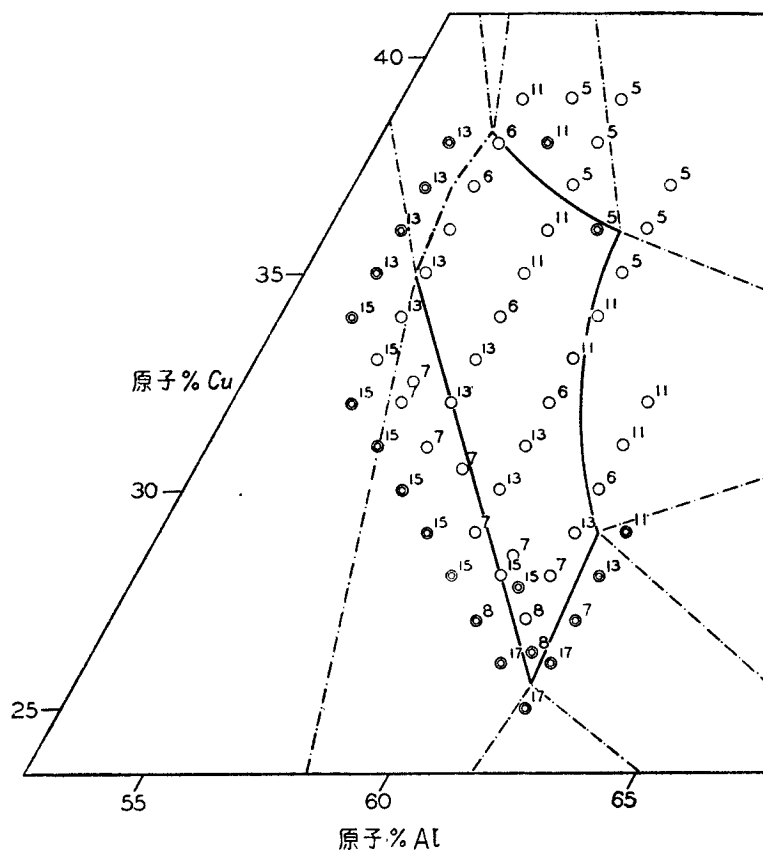


圖 3

1. Köster 等認為 τ 相的結構並不因成分和溫度的不同而有所改變的看法顯然是不正確的。他們所以認為 τ 相的粉末照相都具有相同的衍射花樣，很可能是由於他們用了直徑太小的照相機 (57.3 mm) 並用了分辨本領還不够大的 CuK 輻射的緣故。我們沒有見到他們的實際量度數據。必須認識，沒有準確的量度和仔細地對數據進行必要的校正步驟是很不容易得到上面的結果的。

2. Bown 所報告的菱形晶體 $T_1(a = 13.53 \text{ \AA}, \alpha = 17^\circ 27')$ 是正確的，和我們所得到的 τ_8 完全一樣，但是他的立方晶體 $T_2(a = 14.6 \text{ \AA})$ 却是錯誤的。

不難指出，他的立方晶體 T_2 實際上應該和我們的 τ_5 相當。 τ_5 在 τ 相區及其接鄰的二相三相區內佔有相當大的範圍。在這個範圍內，個別合金的基本菱面體的 α 可以極接近 90° 。在 α 極接近 90° 的情形，我們也可能像 Bown 一樣用一個 $a = 5a$ ，而體積比菱形單胞大 25 倍的立方單位求得指數，由此所計得的 $\sin^2 \theta$ 值也可與觀察值符合得很好。但是儘管在 $\sin^2 \theta$ 值上表觀符合得怎樣，Bown 所指出的立方晶體 T_2

却只是在 τ_5 結構中當基本菱面體的 α 極接近 90° 的特殊情形下的一個質單胞。當 CsCl 型立方體變形至基本菱面體時，四個三重軸只保留一個，原子排列的對稱不可能再符合立方晶體的條件。並且， T_2 是立方晶體的假設是不符合在整個 τ 相區中單胞變化的規律的。

六. 基本菱面體大小和所含平均原子數的變遷規律

既然已證明所有 τ 相的結構都由基本菱面體沿三重軸的方向堆垛而成，那末在單相區內探討這些基本菱面體的常數和合金成分的關係將是富有物理意義的。測定了基本菱面體的常數也就等於測定了相應單胞的點陣常數。

在測定時我們只利用了相應於變形體心立方體的衍射線。我們用最小二乘法消去偏心誤差和吸收誤差，從而得出基本菱面體的兩個常數 a_r 和 α 。

一般而論，基本菱面體的邊長隨 Cu 成分的增加而增大，變遷範圍從 $2.894 \text{ \AA}$ 到 $2.908 \text{ \AA}$ ；而菱面角的大小則在 Al 成分固定時隨 Cu 成分的增加而減小，變遷範圍從 $90^\circ 5' 22''$ 到 $90^\circ 20' 50''$ 。

我們用比重瓶法測定了這些合金的密度，其可能誤差大約為 $\pm 0.5\%$ 。在整個相區內，密度變遷的規律也是很強的。在 Al 成分固定時，密度隨 Cu 成分的增加而減小；

表 15

原 子 成 分			基本菱面體的大小		合 金 密 度	基本菱面 體內的平 均原子數
Al	Cu	Ni	$a_r(\text{\AA})$	α		
55	38	7	2.908	$90^\circ 6' 4''$	5.07 ₁	1.75 ₈
55	37	8	2.906	$90^\circ 7' 20''$	5.09 ₄	1.76 ₀
55	36	9	2.907	$90^\circ 8' 54''$	5.13 ₅	1.77 ₇
55	35	10	2.907	$90^\circ 9' 34''$	5.14 ₅	1.78 ₄
57	36	7	2.906	$90^\circ 5' 22''$	4.89 ₉	1.72 ₀
57	35	8	2.907	$90^\circ 5' 42''$	4.92 ₀	1.73 ₀
57	34	9	2.906	$90^\circ 6' 52''$	4.92 ₆	1.73 ₃
57	33	10	2.905	$90^\circ 9' 46''$	4.95 ₉	1.74 ₆
59	33	8	2.903	$90^\circ 6' 40''$	4.75 ₅	1.69 ₆
59	32	9	2.902	$90^\circ 10' 22''$	4.76 ₈	1.70 ₁
59	31	10	2.902	$90^\circ 13' 6''$	4.79 ₈	1.71 ₂
59	30	11	2.898	$90^\circ 18' 2''$	4.80 ₄	1.71 ₂
61	29	10	2.897	$90^\circ 14' 22''$	4.65 ₃	1.68 ₂
61	28	11	2.896	$90^\circ 17' 14''$	4.66 ₃	1.68 ₉
61	27	12	2.894	$90^\circ 20' 50''$	4.68 ₈	1.69 ₂

在 Ni 成分固定時, 密度隨 Cu 成分的增加而增大. 變遷範圍相當大, 可以從 4.65₃ 變到 5.14₅.

從上面的結果, 我們進一步計算了每個合金在基本菱面體內所包含的平均原子數, 這些數字應該有助於我們對原子在晶體內排列情形的了解. 計算的結果表示, 一般而論, 基本菱面體內平均原子數變遷的趨勢是和密度變遷的趨勢平行的. 變遷範圍從 1.68₂ 到 1.78₄.

表 15 列出了各單相合金的密度、基本菱面體大小及所含的平均原子數.

值得注意: 在理想的變形 CsCl 型結構內, 基本菱面體內所包含的原子數是 2, 而在理想的 δ 結構 (Ni_2Al_3) 內, 基本菱面體內所包含的平均原子數是 1.666. 上面的結果指出, τ 相的晶體結構應該屬於缺陷點陣的類型, 其缺陷的程度則較 δ 相為小.

七. 八種結構間的相互關係

結構的分析工作已經獲得了初步結果, 個別結構的詳細數據和敘述以後將另行發表. 在這裏, 我們着重在討論這八種結構間的相互關係.

前面已經講過, 這八種結構的單胞是按照一定的規律依次遞變的. 進一步觀察衍射線的指數就可發現, 這八種結構本身還服從着一定的規律. 首先, 我們注意到, 不管單胞的變化, 各種結構所出現的衍射線存在着——的對應關係. 為便於比較起見, 對應的指數在表 16 中在同一行排列着. 表中在每種結構型式下所列的數字是指數 L 的數值, 每行的 H, K 都相同, 它們的數值在第二列表示着. 必須說明, 表中所列供作參考的強度對各種結構來講僅僅是基本上符合的, 個別結構間還有一定的差別. 少數線條僅在個別結構中出現者並沒有列在表內.

對應線的 H, K 都相同的事實是容易理解的, 因為由基本六角單位堆垛成各種單胞時並沒有變更 a_0 軸的倍數. 在表中可以看出, 以 H, K 而論, 如果 $(00L)$ 出現, 那末 (HHL) 和 $(30L)$ 必定出現; 如果 $(10L)$ 出現, 那末 $(21L)$ 必定出現; 同樣, 如果 $(20L)$ 出現, 那末 $(31L)$ 也必定出現. 每種結構都一樣. 這是符合空間羣的要求的. 我們的分析證明, 這八種結構同屬於一種空間羣 $D_{3d}^3 - C\bar{3}m$. 其中 τ_5, τ_{13} 和 τ_8 屬菱形晶系, 它們的空間羣是對稱性較高的 $D_{3d}^3 - R\bar{3}m$, 但這可理解為前者的一種特例.

更值得注意的是指數 L 的出現情形. 很有趣地指出, 無論哪一種結構, L 的出

表 16

強度	H	K	τ_5	τ_{11}	τ_6	τ_{13}	τ_7	τ_{15}	τ_8	τ_{17}	L
m	0	0	6	13	7	15	8	17	9	19	$n+2$
s	1	0	1	2	1	2	1	2	1	2	$0+2$
f	1	0	2	4	2	4	2	4	2	—	$0+4$
m	1	0	4	9	5	11	6	13	7	15	$n-2$
s	1	0	5	11	6	13	7	15	8	17	n
vf	0	0	9	20	11	—	13	—	—	—	$2n-2$
vf	1	0	7	15	8	17	9	19	10	21	$n+4$
vs	1	1	0	0	0	0	0	0	0	30	0
vs	1	0	10	22	12	26	14	30	16	34	$2n$
m	1	0	11	24	13	28	15	32	17	36	$2n+2$
m	1	1	6	13	7	15	8	17	9	19	$n+2$
w	2	0	1	2	1	2	1	2	1	2	$0+2$
w	2	0	4	9	5	11	6	13	7	15	$n-2$
w	2	0	5	11	6	13	7	15	8	17	n
vf	0	0	—	33	—	39	21	—	—	—	$3n$
f	1	1	9	20	11	24	13	—	15	—	$2n-2$
f	2	0	—	15	—	17	9	—	—	—	$n+4$
vf	1	0	—	31	17	37	—	43	—	—	$3n-2$
vf	2	0	—	—	—	22	—	26	14	—	$2n-4$
s	2	0	10	22	12	26	14	30	16	34	$2n$
w	2	0	11	24	13	28	15	32	17	36	$2n+2$
f	2	1	1	2	1	2	1	2	1	2	$0+2$
f	2	1	4	9	—	11	—	—	—	15	$n-2$
f	2	1	5	—	6	13	—	—	—	17	n
vf	1	1	15	—	18	39	21	45	24	51	$3n$
vf	2	1	—	13	7	15	—	17	—	—	$n+2$
vf	2	1	7	—	—	17	9	—	10	—	$n+4$
vf	0	0	21	46	25	54	29	62	33	70	$4n+2$
vs	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
vs	2	1	10	22	12	26	14	30	16	34	$2n$
m	1	0	20	44	24	52	28	60	32	68	$4n$
w	2	1	11	24	13	28	15	32	17	36	$2n+2$
w	3	0	6	13	7	15	8	17	9	19	$n+2$
m	1	1	21	46	25	54	29	62	33	70	$4n+2$
s	2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	40
s	2	0	20	44	24	52	28	60	32	68	$4n$
f	2	2	6	13	7	15	8	17	9	19	$n+2$
f	3	1	1	2	1	2	1	2	1	2	$0+2$
vf	3	1	4	9	5	11	6	13	7	15	$n-2$
f	3	1	5	11	6	13	7	15	8	17	n
vf	3	0	—	33	18	—	21	45	24	—	$3n$
vf	1	0	—	—	65	35	75	—	—	—	$5n$
vf	1	0	—	57	—	67	36	77	—	—	$5n+2$
vf	3	0	—	—	—	—	23	—	26	55	$3n+4$
vs	3	1	10	22	12	26	14	30	16	34	$2n$
s	2	1	20	44	24	52	28	60	32	68	$4n$
w	3	1	11	24	13	28	15	32	17	36	$2n+2$

現都服從着一定的規律，而且這個規律是和堆垛層數 n 聯系着的。表 16 的最後一列就表示 L 和 n 的關係。所有相當於基本六角單位的衍射線它們的 L 都可以 mn 來代表；這是容易理解的，因為沿 c_0 軸增加層數的結果同時使 L 增加了 n 倍。更重要的是那些超結構線的指數。毫無例外，它們的 L 都可以 $mn \pm 2$ 或 $mn \pm 4$ 來代表。在 $\tau_5, \tau_6, \tau_7, \tau_8$ 的情形，實際單胞的層數比 n 所代表的要減少一半，因此 L 的數值也必須從上述公式減小一半。這個規律決計不是偶然的。超結構的所以發生是由於在變形的 CsCl 型結構中產生了空缺的緣故，這個規律正表示在八種結構中空

缺的分佈存在着一定的相互關係。

爲了說明方便起見,有必要把 τ 相和 δ 相的原子排列做一簡略的比較。由於 δ 相和 τ 相都是以基本菱面體單位爲基礎的超結構,因此在它們的六角單胞中在軸面的 $\left(0\ 0,\ \frac{1}{3}\ \frac{2}{3},\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\right)$ 處沿 c 軸方向有三個三重軸。 τ 相和 δ 相一樣,所有的原子都排列在三重軸上,Al 原子基本上佔滿了相當於體心立方體“角”的位置,而重原子 (Ni 和 Cu) 則佔據了相當於體心立方體“心”的位置。但是 δ 相和 τ 相的重原子都沒有佔滿所有“心”的位置,換句話說,有許多“心”的位置是空着的。

δ 相和 τ 相的主要不同就在於,這些空缺在晶體內的有序分佈是不同的。主要的區別是:在 δ 相的三個三重軸中,全部空缺都分佈在一個三重軸上,其它兩個三重軸上的“心”的位置都是佔滿重原子的,而在 τ 相中則在三個三重軸上都有空缺,而且這些空缺在三個三重軸上的分佈情況是一樣的。

我們證實, τ 相各種結構在每個三重軸上的重原子和空缺的分佈大體上都按照着一定的規律,並且其間存在着一定的相互關係。圖 4 表示各種結構的重原子在三重軸

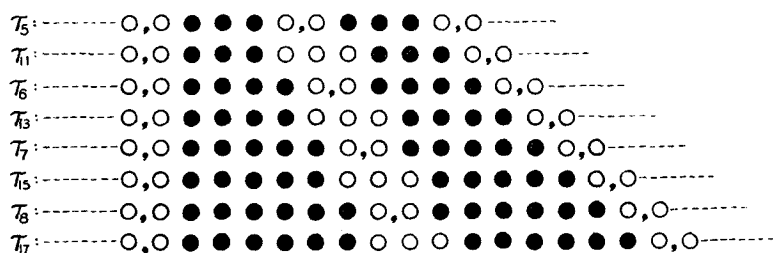


圖 4

上的分佈情況,圖中“●”表示重原子所佔據的“體心”位置,“○”表示在“體心”位置上沒有原子的空缺。從圖中可以看出各種結構間原子排列的相互關係。例如,在 τ_5 的重原子排列的兩個週期(每個週期是 5 個體心位置)中加一個空缺就是 τ_{11} 的重原子排列情形,11 個體心位置組成一個週期;在 τ_5 的重原子排列的一個週期中在每兩個空缺間多加一個重原子就是 τ_6 的單位。同樣,在每兩個 τ_6 的重原子排列週期中間再加上一個空缺就是 τ_{13} ,其餘單胞的原子排列週期可依此類推。

必須指出,從我們所得到的數據來看,上述的原子排列規律是基本上符合的。但每種結構都佔據着相當大的區域,上述規律並不排斥在應有原子佔據的位置上有統計空缺的情形,也並不排斥在應是空缺的位置上有統計填充的情形。

按照圖 4 中重原子的排列情況,我們可寫出這八種結構的理想化公式如下:

τ_5 :	$\text{Al}_5 (\text{Cu}, \text{Ni})_3$	$[\text{Al}_{62.5} (\text{Cu}, \text{Ni})_{37.5}]$
τ_{11} :	$\text{Al}_{11} (\text{Cu}, \text{Ni})_6$	$[\text{Al}_{64.7} (\text{Cu}, \text{Ni})_{35.3}]$
τ_6 :	$\text{Al}_6 (\text{Cu}, \text{Ni})_4$	$[\text{Al}_{60} (\text{Cu}, \text{Ni})_{40}]$
τ_{13} :	$\text{Al}_{13} (\text{Cu}, \text{Ni})_8$	$[\text{Al}_{61.9} (\text{Cu}, \text{Ni})_{38.1}]$
τ_7 :	$\text{Al}_7 (\text{Cu}, \text{Ni})_5$	$[\text{Al}_{58.3} (\text{Cu}, \text{Ni})_{41.7}]$
τ_{15} :	$\text{Al}_{15} (\text{Cu}, \text{Ni})_{10}$	$[\text{Al}_{60} (\text{Cu}, \text{Ni})_{40}]$
τ_8 :	$\text{Al}_8 (\text{Cu}, \text{Ni})_6$	$[\text{Al}_{57.1} (\text{Cu}, \text{Ni})_{42.9}]$
τ_{17} :	$\text{Al}_{17} (\text{Cu}, \text{Ni})_{12}$	$[\text{Al}_{58.6} (\text{Cu}, \text{Ni})_{41.4}]$

在這些化合物中,我們沒有把 Ni 和 Cu 的成分分開。前面已經指出,堆垛層數是遞次依 Ni 的成分而增加的。因此,雖則 τ_6 和 τ_{15} 的理想化公式在 Cu 和 Ni 不分的情形是一樣的,但是實際上 τ_{15} 含 Ni 的成分比 τ_6 要多些。值得注意的是,相當於理想化公式的許多合金都不可能在單相區內出現。這也是 τ 相晶體點陣必須有統計空缺和統計填充的證明。

八. 溫度對結構的影響

由於 τ 相各種結構的變化基本上是空缺的有序變化,因此,我們認為有必要研究溫度對於 τ 相結構的影響。

我們在 τ 相區內選擇了 12 個合金,用 Rosenhain 淬煉裝置將研成粉末的合金分別在 500°C 、 680°C 和 750°C 停留一小時後淬煉。觀察 X 射線衍射照相的結果,我們明顯地看到以下幾點:

1. 所有 τ 相的強線的分枝度隨溫度升高而逐漸減小,這表明基本菱面體的 α 隨溫度升高而逐漸接近 90° 。
2. 500°C 淬煉的結果除強線的分枝度較緩冷合金為小及個別合金單胞有變化外,其他與緩冷合金相較沒有什麼區別。但在 680°C 以上淬煉的情形就不同了,超結構線的強度隨溫度升高而有明顯的減弱現象。
3. 在許多照相上,當超結構線的強度減得很弱的時候,強線仍有分枝現象。圖 5 所示的兩張照相中,上面的一張是緩冷合金 (ACN-37/6) 的照相,下面的一張是這個合金在 680°C 淬煉後的照相。從這兩張照相的比較,可以很清楚地看到超結構線減弱而基本菱面體的強線仍有分枝的現象。
4. 在有些照相上,雖則強線的分枝現象已經消失,但超結構線仍能辨認出來。

我們認為，基本菱面體的 α 的逐漸接近 90° 和超結構線的減弱現象都是 τ 相晶體結構內空缺分佈有序度降低的表現。超結構線減弱而基本菱面體的 α 並不等於 90° 的事實正說明我們不能把這些晶體理解為 $\beta + \tau$ 的二相合金（因為 β 相是 CsCl 型立方體，不應在照相上有衍射線的分枝現象），而只能認為它們是有序度降低了的 τ 相合金。因此，我們可以毫不懷疑地得到一個結論，即： τ 相合金晶體結構內空缺分佈的有序度隨溫度升高而逐漸降低。

此外，比較緩冷合金和淬煉合金粉末照相的結果表明，淬煉後的合金在單胞的堆垛層數方面也有變化，個別合金經仔細量度和計算的結果也完全證明了這一點。

表 17 示單胞堆垛層數 n 隨溫度的變遷。應該指出，個別合金在高溫時已經不是單相合金。表中凡是非單相的合金都用括號表示着。可以看出，以單相合金而論， n 沒有變化或者隨着溫度增高而減小。 n 隨溫度增高而減小的事實是和有序度隨溫度而降低的結論一致的。

表 17

溫 度	ACN- 38/7	ACN- 37/8	ACN- 36/9	ACN- 35/10	ACN- 36/7	ACN- 35/8	ACN- 34/9	ACN- 33/10	ACN- 33/8	ACN- 32/9	ACN- 31/10	ACN- 30/11
30°C	12	12	13	13	11	11	12	13	11	12	13	13
500°C	11	12	12	13	11	11	12	—	11	11	12	13
680°C	*	12	*	13	11	11	12	13	(11)	11	12	13
750°C	L.	L.	L.	L.	L.	L.	L.	L.	L.	L.	L.	L.

註：* 由於超結構線的減弱，無法判別晶體的結構型式。

L. 已熔。

九. 決定 τ 相結構的主要因素

上面一系列的結果證明： τ 相各種結構都是以基本菱面體即變形的 CsCl 型立方體為基礎的超結構，超結構是由於空缺的有序分佈而產生的。

應該指出，在一個相區內晶體單胞隨成分不同而經歷了八種不同的變態，而且變化時原子排列都服從着一定的規律，這一事實是值得注意的。這種現象不管在二元或三元金屬互化物中過去都很少發現過。Köster 和 Moeller^[6] 雖然曾經提到在 Al-Cu-Zn 三元系中有一個三元相隨成分及溫度的不同而有結構的變化，但是他們既沒有解決這個三元相的結構，更沒有指出這個結構是怎樣變化的。

進一步來探討 τ 相結構變化的內在原因將是非常重要和有意義的。

關於包括 Al 及過度元素的三元相，過去已經有人做了一些討論。Hume-Rothery 和 Coles^[7] 曾經用外層電子數和原子數的比例來解釋 τ 相的形成。他們指出，在 Al-Cu-Fe、Al-Cu-Co 和 Al-Cu-Ni 的三個三元系中都有一個成分可變的三元相存在，它們的理想化合式各相應於 FeCu_2Al_7 、 $\text{Co}_2\text{Cu}_5\text{Al}_{13}$ 和 NiCu_3Al_6 。在這三個三元相中，前兩個的晶體是同型的，後面的一個則與前兩個不同。如果把它們的化合式寫成爲 $\text{Fe}_2\text{Cu}_4\text{Al}_{14}$ 、 $\text{Co}_2\text{Cu}_5\text{Al}_{13}$ 和 $\text{Ni}_2\text{Cu}_6\text{Al}_{12}$ ，而用氫殼層以外的電子數作爲 Fe、Co、Ni 的“外層電子數”，再加上 Cu 和 Al 的價電子數，那末這些成分的外層電子數和原子數的比率是一個常數。我們要在這裏強調指出，從我們的結果可以知道， NiCu_3Al_6 的成分並不能代表所有 τ 相晶體結構的理想化合式，因此，Hume-Rothery 和 Coles 在這個問題上所做的假設和所得到的結論是缺乏可靠的實驗根據的。

前面已經觀察到， τ 相無論在單胞的堆垛層數、點陣常數或密度方面在 Al 成分固定時都有顯著的變化。我們知道，Cu 和 Ni 的原子大小很接近，而在 Al 成分固定時，Cu 和 Ni 的總成分是一定的。這充分地說明了一點，即：原子大小的因素不可能是 τ 相結構變遷的重要原因。

我們因此計算了基本菱面體內的價電子數。像在休謨、饒塞里化合物內的情形一

表 18

原 子 成 分			結 構 式	電 子 濃 度	基本菱面體內的平均電子數
Al	Cu	Ni			
55	38	7	τ_6	2.03	3.55 ₈
55	37	8	τ_6	2.02	3.55 ₆
55	36	9	τ_{13}	2.01	3.57 ₂
55	35	10	τ_{13}	2.00	3.56 ₈
57	36	7	τ_{11}	2.07	3.56 ₀
57	35	8	τ_{11}	2.06	3.56 ₆
57	34	9	τ_6	2.05	3.55 ₂
57	33	10	τ_{13}	2.04	3.56 ₂
59	33	8	τ_{11}	2.10	3.56 ₂
59	32	9	τ_6	2.09	3.55 ₆
59	31	10	τ_{13}	2.08	3.56 ₁
59	30	11	τ_{13}	2.07	3.54 ₅
61	29	10	τ_{13}	2.12	3.56 ₆
61	28	11	τ_7	2.11	3.56 ₄
61	27	12	τ_8	2.10	3.56 ₃

樣，我們假設過渡元素 Ni 的價電子數為 0，Cu 的價電子數為 1，而 Al 的價電子數為 3。表 18 是計算的結果。

從表中可以看到一個很重要的事實，就是：在 τ 相區內不論合金的成分怎樣不同及單胞和基本菱面體內所含的平均原子數怎樣變遷，它們的基本菱面體中所包含的平均價電子數却始終保持一個常數，而電子濃度（電子數與原子數的比率）反而不是一個常數，它在 Al 成分固定時隨 Ni 成分的增多而減小，而在 Ni 成分固定時則隨 Al 成分的增多而增大。這個結果是值得注意的。我們認為，在 τ 相的情形，基本菱面體內所含的平均價電子數應該是一個主要的因素。

很有興趣地指出，如果我們採用了 Pauling^[8] 的假設而假定 Ni 原子的電子分佈在其原子軌道上有 0.61 個缺位，換句話說，如果我們假定 Ni 的價電子數為 -0.61，那末每一基本菱面體內的平均價電子數可以從 3.43 變到 3.49，電子濃度可以從 1.94 變到 2.06，都不是常數。從共振價鍵的假設我們得不到任何規律性。

過去也有人提到過關於在電子化合物中單胞的電子數是一個更基本因素的看法。Konobeevsky^[9] 在與 Bradley^[7] 等討論 Al-Cu 二元系中 γ 相的一篇通信中曾指出：如果假定對稱性的微小變遷並不多大變更第一布里蘭區的形狀，那末所有的電子留在這個布里蘭區範圍內的條件是：

$$\frac{2V}{h^3} \cdot \frac{a^3}{v} = C_e, \quad (4)$$

式中 V 是第一布里蘭區在 k -空間的體積； h 是蒲朗克常數； a 是 γ 結構中基本體心立方體的邊長； v 是單胞中的原子數； C_e 是合金的電子濃度。由於 V 和 a^3 是反比關係，所以 $v C_e = \text{常數}$ 。如果用 v 與 C_e 作坐標畫圖，那末應該得到一條等軸雙曲線。Konobeevsky 證明 Bradley 等所得到的實驗數據都符合這一曲線。

後來 Lipson 和 Taylor^[10] 在討論 Al-Ni 二元系中的 β 相 (NiAl) 時指出，當每一原子的平均價電子數增加時，單胞內的原子數就減少到一個程度，使布里蘭區內所能安置的電子數保持常數。Raynor^[11] 在引用這個結果時更着重說明了這一點，就是，每個單胞所含的電子數與電子和原子的比值相較是一個更基本的數值；對於無缺陷點陣來說，電子和原子的比值就等於單胞的電子數用一個常數來除，二者是等效的。

在我們的結果裏，單胞是在變的，因此單胞內的電子數不可能是一個常數。但是却有一個更基本的常數存在，這就是基本菱面體內的平均價電子數，也就是基本結構單位內的平均價電子數。這是完全符合 Konobeevsky 的理論的，決定第一布里蘭區的體積和形狀的正就是產生強衍射線的這個基本結構單位。

我們認為：一般而論，基本結構單位內平均價電子數保持不變的規律是缺陷點陣的一種特徵。由於是缺陷點陣，所以有可能改變原子的數目以符合在這個單位內平均電子數不變的條件。這個規律統攝着 τ 相區內的一切變遷。

十. 關於 τ 相變化性質的討論

最後，我們願意把這樣一個問題提出來討論：從我們的研究既然已證明在 τ 相區內有八種不同的結構存在，那末 τ 相是一個單相呢，還是應該把這些變化認為是吉布斯複相變化？這是一個很有興趣的問題。

我們認為 τ 相應該是一個單相，其理由如下：

1. 在所有的 τ 相合金裏都沒有找到兩種或三種單胞共存的現象；
2. 在 τ 相區的周圍間隔地分佈着二相區和三相區，在這些區域內， τ 相作為單相與其他的相 ($\delta, \gamma, \zeta, \eta, \theta, \kappa$) 平衡着。

由此可見， τ 相區內的結構變化應該純屬於第二級相變的性質，從相律的觀點，我們不能把它們認作第一級相變。這是和我們結構分析的結果完全符合的。前面已經指出， τ 相的各種結構都是以基本菱面體為基礎的超結構，八種結構間有一定的相互關係，單胞的變遷僅僅表現在空缺在三重軸上分佈的有序度不同，並沒有改變它們的對稱性。在 X 射線照相上，不同單胞的衍射線位置雖然有異常變遷現象，但是這些衍射線是仍能基本上——對應的。

應該指出，雖然 τ 相和它鄰近的 δ 相同是以基本菱面體為基礎的超結構，但是 τ 相各結構間的區別絕不同於 τ 相和 δ 相之間的區別。在 X 射線照相上， τ 相和 δ 相的衍射線並不存在對應的關係。兩種區別的性質是顯然的。

從晶體結構的觀點來了解合金相的性質，我們基本上同意 Bragg 和 Williams^[12] 的觀點。合金的相有兩個特徵。第一個特徵是原子所佔據的“相座”，可以暫且不管佔據這些相座的原子是什麼。在合金系裏，每一個相都有它自己的相座花樣，因此從一個相變到另一個相就意味着這些相座的完全重新安排。第二個特徵是在這些相座上的原子分佈情形，原子的分佈情形可以連續變遷而不致引起相的變更。

但是我們願意在這裏指出，從我們的結果看，這些相座的花樣是可以允許依照一定的規律變更它的重複週期的，這個規律由基本結構單位內的平均價電子數控制着。

最後，我們趁這個機會對徐秀英、楊月琴、曹柳如在本工作進行中所給予的幫助表示感謝。

參 考 文 獻

- [1] Bingham, K. E. and Haughton, J. L., *J. Inst. Met.* 29 (1923), 71.
- [2] Bradley, A. J. and Lipson, H., *Proc. Roy. Soc. A* 167 (1938), 421.
- [3] Köster, W., Zwicker, U. und Moeller, K., *Z. Metallkunde* 39 (1948), 225.
- [4] Bown, M. G., *Acta Cryst.* 9 (1956), 70.
- [5] Bradley, A. J. and Taylor, A., *Phil. Mag.* 23 (1937), 1049.
- [6] Köster, W. und Moeller, K., *Z. Metallkunde* 33 (1941), 278 und 284.
- [7] Hume-Rothery, W. and Coles, B. R., *Advances in Physics* 3 (1954), No. 10.
- [8] Pauling, L., *Phys. Rev.* 54 (1938), 899.
- [9] Konobeevsky, S., In correspondence on the paper by Bradley, A. J., Goldschmidt, H. J. and Lipson, H., *J. Met.* 63 (1938), 149.
- [10] Lipson, H. and Taylor, A., *Proc. Roy. Soc. A* 173 (1939), 232.
- [11] Raynor, G. V., *Progress in Metal Physics* 1 (1949).
- [12] Bragg, W. L. and Williams, E. J., *Proc. Roy. Soc. A* 145 (1934), 699.

CRYSTAL STRUCTURE CHANGES IN THE τ -PHASE OF Al-Cu-Ni ALLOYS

LU HSUEH-SHAN (S. S. LU) and CHANG TSUNG
(Institute of Applied Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

A thorough investigation by means of X-rays has been carried out with the purpose to determine the nature of the ternary phase τ in Al-Cu-Ni alloys. In contrast with the conventional concept of alloy phase which is characterized by a definite type of crystal structure, systematic structure changes are found in the single phase field of τ which occupies quite an extensive area in the isothermal section of the phase diagram at room temperature. There are eight types of structures altogether, all derived from a basic rhombohedron with corners occupied by Al atoms and centres either occupied by the heavy atoms or remaining vacant. The basic rhombohedron is the building stone in the crystal architecture. By transforming the basic rhombohedron into a hexagonal prism in the usual way, all structures may be considered to be built up by stacking together a number of these hexagonal prisms along the triad. The transformation of one structure into another is quite systematic in the way that the number of the stacking stories in the unit cell increases according to the order 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17. The atomic arrangements in the different structures are closely related too, in the respect that they are all superstructures due to the presence of ordered vacancies in the rhombohedral centres.

The principal factor controlling the formation of these structures has been fully considered.

In view of the fact that the change of structure types follows closely with the content of Ni or Cu for alloys of constant Al content, the atomic size factor appears to be unimportant in the formation of these alloys. It has been shown that for alloy phases of the defect lattice type as the τ -phase, the most fundamental factor is the average number of valency electrons per structural unit which is the basic rhombohedron in the present case. By assuming Hume-Rothery's valencies, the average number of valency electrons remains remarkably constant throughout the entire phase field, while the electron concentration varies with compositions. It has also been pointed out that for alloy phases where there is no unit cell change, the average number of electrons per structural unit is equivalent to the number of electrons per unit cell, and for alloy phase where there is no defect, this is in effect equivalent to the electron concentration.