

含有50原子% Zn的Ag-Au-Zn合金的研究*

劉益煥 許振嘉

(中国科学院应用物理研究所)

提 要

合金 AgAuZn_2 具有一个与郝斯勒合金同晶型結構的 β'' 相, 这个 β'' 相存在一个相当广闊的成分范围里。事实上, β'' 相就是 β' 有序結構的超結構。伴随着, β'' 結構的形成晶格發生突然的收縮。关于 Ag-Au 替换对于原子分布的影响, 也作了系統的观察。在 Ag-Au 替换过程中, Au 和 Ag 的替换或多或少是无規律性的, 但 Zn 原子則仍保持它們的适宜位置, 而不受到影响。当成分偏离理想化学式 AgAuZn_2 时, 有序度的减小不仅仅是由于化学成分的乖舛, 而且 Ag-Au 替换也产生了一些無序的排列。高温观察的結果指出: Ag 多合金的 β' - β 转变温度随着 Au 含量的增加而升高, 而 β 相只能在高温度存在。少量的 Au 大大地提高了由淬煉而得到的 β' 相的稳定性。但是 Au 多的合金無論是在室温和高温都是具有 β' 結構的。

一. 引 論

在二元的 Cu-Zn, Ag-Zn 和 Au-Zn 合金系統中存在着一系列具有一定的价电子与原子比例的中間相。这些合金系的体心立方 β 相的特征就是它們的电子/原子比值为 $\frac{3}{2}$ 。Owen 和 Edmunds^[1], Areeb 和 Hôixet^[2] 和我們^[3] 都曾經对 Ag-Zn 或 Au-Zn 合金系的 β 相进行了研究。Hume-Rothery^[4] 認為: Cu, Ag 和 Au 与 Zn 所形成的 CsCl 型超結構 β' 相的稳定性是随着电化学因子的不同而改变的, 也就是說 Cu, Ag 和 Au 与 Zn 形成 β' 結構的能力是按照着以下的次序: $\text{Cu} < \text{Ag} < \text{Au}$ 。虽然, 二元合金的 $\frac{3}{2}$ 电子化合物已經有了不少的研究工作, 但是对于三元合金至今还是了解得很少的。

上面提到的工作証明: Ag-Zn 合金和 Au-Zn 合金的 β 相虽然都是体心立方結構, 但是它們的性質有显著的不同。Ag-Zn 合金的無序的体心立方結構 β 相只存在高温度存在, 若从 β 相区淬煉, 則所得到的是一个超結構 β' 相, 若經緩冷則得到一个六角晶系的 ζ 相。 β' 相若經低温短时的熟煉处理, 如在 120°C 熟煉 20 分鐘, 即逐漸地变为

* 1957 年 4 月 18 日收到。

($\beta' + \zeta$), 以至最后完全变为 ζ 相. 合金 AuZn 就有很大的差异, 無論是經緩冷、淬煉或者是高溫觀察, 都得到有序的 β' 相, 这个有序的结构在几近熔点的温度还是保持着的.

Ag 和 Au 都是周期表上的第一組乙族的元素; 具有同样的原子价和晶体结构, 它们的原子半径又几乎相同, 只是在电势上有所差异. 因此, 不断地以 Au 原子替代合金 AgZn 中的 Ag 原子, 但仍保持其电子/原子比值为 $\frac{3}{2}$, 这样作一系统的观察, 对于合金的研究是很有意义的.

本工作的目的就是研究化学计算公式为 AB ($A = Ag + Au$, $B = Zn$) 的 Ag-Au-Zn 合金¹⁾, 观察这种 AB 型三元合金的结构变化和相的性质, 作为了解这两組金属元素化合规律的开始.

二. 試 驗

本試驗所用配制合金的金属为: 99.97% Ag, 99.99% Au 和光谱純的 Zn. 合金的各組分金属按所需要的成分經過精密的称量后, 封閉在真空的水晶管中, 然后放在 1100°C 左右的电爐內熔化. 在熔化过程中經常搖动, 以使得得到均匀的熔化. 熔成的合金鑄錠 (2—3 克) 再經称量, 其重量差一般都是在千分之二以內. 化学分析也証明合金的实际成分和所計算的是符合的. 鑄錠再在 500—600°C 經長時間 (7—21 天) 的熟煉, 以便使其成分均匀, 然后从不同部分鉋取粉末, 各用 X 射綫照相进行驗證. 此处須加說明, 在測定密度工作方面所用的合金, 則为 10—15 克, 熟煉時間則增加到一个月. 粉末样品先行熟煉, 去掉內应力, 然后經過各种所需的热处理, 再进行 X 射綫照相.

在我們的試驗工作中所用的德拜式粉末照相机有兩種: 一种是直徑为 9 厘米和 19 厘米的 Bradley 式的照相机, 另一种为 9 厘米直徑的高温照相机. 样品在高温照相机中的温度是不能直接测量的, 因此必須采取一个間接测量的方法. 我們首先用一定的电流通过高温照相机的加热电爐, 攝取純 Ag 的 X 射綫照相, 求出点陣常数, 然后由点陣常数推知温度, 这样得到了温度-电流的曲綫, 以后用这曲綫就可测量合金样品的温度. 在这一系列的高温工作里, 我們用同一数量的粉末作成同样大小的样品. 为了避免样品氧化, 我們將照相机內充滿氮气, 而維持一定的气压. 这样, 温度测量的誤差范围估計在 $\pm 12^\circ\text{C}$ 以內. 所有攝得的高温 X 射綫照相都显示出清晰的均匀的衍射綫条, 表明样品暴露在 X 射綫光束部分的温度是很均匀的. 温度-电流曲綫在試驗过程中是常常經過校准的.

为了获得准确的结果, 在观察若干重要的合金和測定点陣常数时, 都是使用大型的

1) 本文所提到的合金除特別註明外, 都是指 Zn=50 原子% 的 Ag-Au-Zn 合金, 含量都以原子% 表示.

Bradley 式粉末照相机；我們采用 Bradley 和 Jay^[5] 的外推法，进行点陣常数的校正，点陣常数的誤差估計在 $\pm 0.0003 \text{ kX}$ 以内。本試驗所用的 X 射綫为 Co 輻射。

三. 試驗結果

1. 緩冷合金

含有 $<1.0\%$ Au 的 Ag-Au-Zn 合金經緩冷后，如同合金 AgZn 一样，所得到的是六角晶系 ζ 相。在 $1.0-2.0\%$ Au 的成分范围里，存在着一个双相区， $(\beta' + \zeta)$ 。若繼續增加 Au 的含量，則出現一个 β' 的單相区，其存在范围为 $2.0-12.5\%$ Au。根据以往工作，我們知道合金 AgZn 的 β' 相只有經過从 β 区淬煉，才能得到。但是若以少量的 Au 代替 AgZn 中相应数量的 Ag，这个三元合金就是經過緩冷也可以得到 β' 相。当 Au 的含量超过 12.5% 时，則出現一組微弱的衍射綫，而原有的 β' 綫却没有改变。随着 Au 原子不断地代替 Ag 原子，这組新的衍射綫的强度也逐渐增加。当成分相当于化学計算式 AgAuZn_2 时，这組衍射綫最清楚而也最强。以后，便随着 Au 含量的增加而逐渐减弱；至 35.0% 时，便完全消逝。在这个成分范围里 ($12.5-35.0\%$ Au)， β' 綫的衍射强度，用眼观察是完全沒有改变的。当合金的 Au 含量超过 35.0% ，則得到的是体心立方超結構 β' 相。

确定含有 $12.5-35.0\%$ Au 的合金是否是一个單相，抑或代表着两个相，是非常重要的問題。事实上，若認这組新的衍射綫是表示一个新的相，我們可以进行指标化，結果求出这个“新相”是具有四方晶系的結構。这样看来，似乎这些合金是双相的。例如对化学計算式为 AgAuZn_2 的合金进行指标化以后，可以求出“新相”(四方晶系)的点陣常数为： $a = 6.2860 \text{ kX}$ ， $c = 7.2044 \text{ kX}$ ， $\frac{c}{a} = 1.1461$ ，而 β' 相則是： $a = 3.1420 \text{ kX}$ 。但是从另一方面考虑，这个論据是使我們怀疑的。第一，从一系列的合金的 X 射綫衍射照片来看， β' 相衍射綫永远是占优势，而且是没有改变的；但是新出現的一組衍射綫与 β' 相的衍射綫相較則永远是微弱的。第二，把化学成分相当于計算式为 AgAuZn_2 的合金从高温(例如， 500°C)淬煉后，所得到的 X 射綫照片和从同一温度緩冷下来所得到的照片比較，則有显然的不同。在淬煉样品的照片里，这組新出現的衍射綫是非常弥散，几乎观察不出来；而緩冷的样品則显示出極清楚的衍射綫条。若將淬煉样品在較低温度作短时的熟煉(例如，在 300°C 熟煉 10 分鐘)，然后淬煉，則新的衍射綫漸漸地变得清楚，其强度也随熟煉時間而增加；这种現象意味着超結構的發展。第三，如果新的衍射綫是代表着一个新的相，那么我們必然在 Ag-Au-Zn 相圖里找到这一个具有四方晶系結構的單相区。为了决定这个問題，我們的共同工作者們用緩冷合金作了 Ag-Au-Zn 三元相圖的測定。結果見附录圖 A。从这个工作結果，我們肯定了这

單相区是不存在的。根据这些事实,我們否定了新的衍射綫是代表着一个“新相”,也就是确定了含有 12.5—35.0% Au 的合金不是双相的,乃是單相的,而且这个相必定是与 β' 相密切关連着的,我們称这个相为 β'' 相。

所得結果如圖 1 所示;每个相区的代表衍射圖样如圖 2 所示。

这里需要指出:根据点陣常数測定的結果(見圖 8), β'' 相的范围应当是从 12.5% Au 到 36.8% Au。

2. β'' 相的結構

合金 AgAuZn₂ 的 X 射綫粉末照相如圖 2(d) 所示,測量計算結果录于表 1。

表 1.

Σk^2	hkl	輻 射	强 度	$\sin^2 \theta_{\text{观察}}$	$\sin^2 \theta_{\text{計算}}$
3	111	α	<i>W</i>	0.06128	0.06063
4	002	α	<i>M</i>	0.08158	0.08084
8	022	α	<i>VS</i>	0.16256	0.16168
11	113	α	<i>W</i>	0.22288	0.22231
12	222	α	<i>M</i>	0.24315	0.24252
16	004	α	<i>S</i>	0.32394	0.32336
19	133	α	<i>W</i>	0.38438	0.38399
20	024	α	<i>M</i>	0.40461	0.40420
24	224	α_1	<i>VS</i>	0.48473	0.48432
		α_2	<i>M</i>	0.48696	0.48646
27	$\left. \begin{matrix} 333 \\ 115 \end{matrix} \right\}$	α_1	<i>W</i>	0.54543	0.54486
32	044	α_1	<i>S</i>	0.64589	0.64576
		α_2	<i>W</i>	0.64873	0.64861
35	135	α_1	<i>W</i>	0.70641	0.70630
36	$\left. \begin{matrix} 006 \\ 244 \end{matrix} \right\}$	α_1	<i>M</i>	0.72654	0.72648
		α_2	<i>W</i>	0.72980	0.72968
40	026	α_1	<i>VS</i>	0.80723	0.80720
		α_2	<i>S</i>	0.81081	0.81076
43	335	α_1	<i>VW</i>	0.86784	0.86774
		α_2	<i>VVW</i>	0.87157	0.87157
44	226	α_1	<i>M</i>	0.88785	0.88792
		α_2	<i>W</i>	0.89171	0.89184
48	444	α_1	<i>VS</i>	0.96845	0.96864
		α_2	<i>S</i>	0.97269	0.97291

$$a = 6.2836 \text{ kX}$$

VS: 很强 *S*: 强 *M*: 中等 *W*: 弱 *VW*: 很弱 *VVW*: 非常弱

按照强度,衍射綫可以分为三組,相应于下列的指标:

(1) 强的衍射綫: $\frac{h+k+l}{2} = \text{偶数}$

(220), (400), (422), (440), (620) 和 (444).

(2) 中等强度的衍射綫: h, k, l 都为偶数,但 $\frac{h+k+l}{2} = \text{奇数}$

(200), (222), (024), $\left\{ \begin{matrix} 006 \\ 244 \end{matrix} \right\}$ 和 (226).

(3) 弱的衍射綫： h, k, l 都为奇数

$$(111), (311), (331), \begin{pmatrix} 333 \\ 511 \end{pmatrix}, (531) \text{ 和 } (533).$$

强的和中等强度的兩組綫是相当于 β' 合金的衍射綫，在 β'' 区域中新出現的衍射綫，則是弱的一組。这意味着这个面心立方晶系的 β'' 相的結構是和体心立方有序結構 β' 相有密切关系的。同时合金 AgAuZn_2 的点陣常数大約为 β' 合金的二倍，这个事实似乎預示着： β'' 相的單位晶胞是由八个体心立方系的 β' 晶胞堆集而成的，这样形成了一个含有 16 个原子 (4 Ag, 4 Au, 8 Zn) 的面心立方結構。密度测量的結果也符合于这种假設 (見附录)。因此，我們提出以下的模型 (圖 3) 作为結構分析的基础。

这四种位置， a, b, c 和 d 的坐标为：

$$a: (0\ 0\ 0) \quad (\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}) \quad (0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}) \quad (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$$

$$b: (\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}) \quad (\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}) \quad (\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}) \quad (\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4})$$

$$c: (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}) \quad (\frac{1}{2}\ 0\ 0) \quad (0\ \frac{1}{2}\ 0) \quad (0\ 0\ \frac{1}{2})$$

$$d: (\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}) \quad (\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}) \quad (\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}) \quad (\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4})$$

設在 a, b, c 和 d 位置上的原子的散射因子分別为：

f_a, f_b, f_c 和 f_d ，則

$$F = \sum f_i e^{2\pi i(hx + ky + lz)} = \{1 + \sum e^{\pi i(h+k+l)}\} \{f_a + f_b e^{\frac{\pi i(h+k+l)}{2}} + f_c e^{\pi i(h+k+l)} + f_d e^{\frac{3\pi i(h+k+l)}{2}}\}.$$

所以相应于上述三組衍射綫的結構因子，除开公共因子 $\{1 + \sum e^{\pi i(h+k+l)}\}$ 相同可以不計算外，其一般公式为：

$$(1) \frac{h+k+l}{2} = \text{偶数:}$$

$$F_1 = (f_a + f_b + f_c + f_d);$$

$$(2) h, k, l \text{ 都为偶数, } \frac{h+k+l}{2} = \text{奇数:}$$

$$F_2 = (f_a - f_b) + (f_c - f_d);$$

$$(3) h, k, l \text{ 都为奇数:}$$

$$F_3 = (f_a - f_c) \pm i(f_b - f_d).$$

現在我們利用这些結構因子的普遍公式来討論 Ag, Au, Zn 三种原子如何在上述模型的四种位置上排列。首先应当指出：Ag, Au, Zn 在这四种位置上作無序的分布显然是不可能的，因为这样的分布会使 $F_2 = F_3 = 0$ 。其次，Ag, Zn 和 Au, Zn 各成一組在四种位置上作部分的無序分布 (例如，Ag, Zn 無序地分布在 a, b 位置上，而 Au,

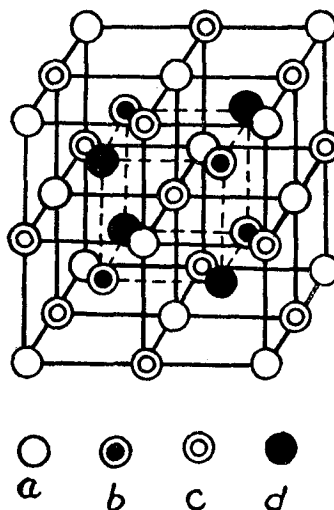


圖 3.

Zn 無序地分布在 c, d 位置上等),也是不可能的,因为这样的各种排列不是使 $F_2=0$ 就是使 $F_3=0$.

我們現在考虑可能的原子的排列方式:(1)假如任何一种原子占据固定的位置,其余的原子作無序的分布;在这种情况下,我們就会得到三种不同的 F_2 和 F_3 ,而每一种都是 $F_2=F_3$. (2)假如 Ag, Zn 原子占据固定位置,而 Au, Zn 原子作無序的分布;或 Au, Zn 原子占据固定位置,而 Ag, Zn 原子作無序的分布;这样則得到四种不同的結構因子,其中两种是 F_2 都等于 $f_{Ag}-f_{Au}$;另两种則是 $F_2>F_3$,后者还包括两种:一种是 $F_2=f_{Au}-f_{Zn}$, $F_3=\sqrt{(M-f_{Au})^2+(M-f_{Zn})^2}$, 其中 $M=\frac{f_{Ag}+f_{Zn}}{2}$, 另一种是 $F_2=f_{Ag}-f_{Zn}$, $F_3=\sqrt{(N-f_{Ag})^2+(N-f_{Zn})^2}$, 此处 $N=\frac{f_{Au}+f_{Zn}}{2}$. (3)如把三种原子在四种位置上作不同的排列,就得到两种不同的結構因子;一种是: $F_2=2f_{Zn}-f_{Ag}-f_{Au}$, $F_3=f_{Ag}-f_{Au}$; 另一种是: $F_2=f_{Ag}-f_{Au}$, $F_3=\sqrt{(f_{Ag}-f_{Zn})^2+(f_{Au}-f_{Zn})^2}$. 不难証明,以上的三种排列方式可用下列的四种情况包括起来.

(1) Zn 在 a, c 位置上, Au 在 b 位置上, Ag 在 d 位置上,此时:

$$F_1=(f_{Ag}+f_{Au}+2f_{Zn}),$$

$$F_2=(2f_{Zn}-f_{Ag}-f_{Au}),$$

$$F_3=(f_{Au}-f_{Ag}).$$

(2) Ag 在 a 位置上, Au 在 d 位置上, Zn 在 b 和 c 位置上,此时:

$$F_1=(f_{Ag}+f_{Au}+2f_{Zn}),$$

$$F_2=(f_{Ag}-f_{Au}),$$

$$F_3=\sqrt{(f_{Ag}-f_{Zn})^2+(f_{Zn}-f_{Au})^2}.$$

(3) Au 在 d 位置上, Ag, Zn 在 a, b, c 位置上作無序的分布,此时:

$$F_1=(f_{Ag}+f_{Au}+2f_{Zn}),$$

$$F_2=F_3=(R-f_{Au}), \quad R=\frac{2f_{Zn}+f_{Ag}}{3}.$$

(4) Au, Zn 各固定地在 c, d 位置上, Ag, Zn 在 a, b 位置上作無序的分布,此时:

$$F_1=(f_{Ag}+f_{Au}+2f_{Zn}),$$

$$F_2=(f_{Au}-f_{Zn}),$$

$$F_3=\sqrt{(M-f_{Au})^2+(M-f_{Zn})^2}, \quad M=\frac{f_{Ag}+f_{Zn}}{2}.$$

从上述的可能的原子排列方式,我們計算出衍射强度的相对的理论值,再和觀測值作一对比,这样就作出結構的确定.

我們用 Hilger 显微光度計測定衍射强度,測量得到的讀数經黑度-露光曲綫校正

后,再和理論值相比較。Debye-Scherrer 粉末照相的衍射强度为:

$$I \propto V^2 p \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} A e^{-\frac{2R \sin^2 \theta}{\lambda^2}}$$

吸收因子 A 是由样品的吸收系数 μ 和半径 r 的乘积所决定的。我們得到 $\mu r = 7.5$; 再根据 Bradley^[6] 的方法, 計算出掠射角由 0° 至 90° 之間
的吸收因子。温度因子則因影响很小, 故未加考虑。按
上述四种排列方式进行强度計算, 再与观测数据作一比较, 結果列于表 2。

由表 2 可見: 第一种原子排列方式是和观测結果相符的。因此, 标識着 β'' 相的合金 AgAuZn_2 的晶体結構如圖 4 所示。这个面心立方結構是由八个 β' 相的單胞(4 AgZn , 4 AuZn , Zn 原子占在角位上, 而 Ag, Au 占在体心的位置)堆叠而成的, Ag 和 Au 在晶胞中作交錯有序的排列, 事实上这个 β'' 相便是 β' 有序結構的超結構。这个結構是和 Heusler 合金^[7] 同晶型的。Henry 和 Raynor^[8] 在研究含有約 50 原子 % Ag 的 Sn-Mg-Ag 合

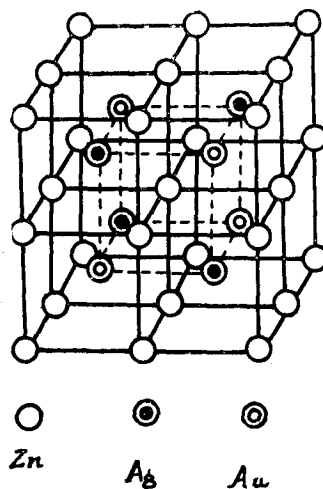


圖 4.

表 2.

hkl	强 度				
	观 察	計 算			
		1	2	3	4
111	5.4	4.1	10.6	7.5	6.8
002	16.2	11.3	2.7	4.9	6.1
022	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
113	6.3	6.1	15.6	11.0	10.1
222	9.9	8.0	2.0	3.5	4.5
004	38.7	35.7	35.7	35.7	35.7
133	4.1	4.5	11.2	8.0	7.3
024	22.5	17.4	4.1	7.8	9.8
224	95.1	95.5	95.5	95.5	95.5
333 } 115 }	6.5	5.5	12.8	9.7	8.9
044	49.5	44.4	44.4	44.4	44.4
135	10.5	9.8	24.5	17.9	16.1
006 } 244 }	29.7	26.6	6.6	12.0	14.9
026	158.4	155.3	155.3	155.3	155.3
335	9.6	10.9	42.3	19.5	17.7
226	43.2	41.4	10.4	18.6	23.3
444	172.1	180.2	180.2	180.2	180.2

金, 当 Sn 含量超过某一临界值时, 也观察到同样类型的超结构。

3. Ag-Au 替换对于原子分布的影响

Ag-Au-Zn 合金经缓慢冷却后, 得到两个超结构相: β' 和 β'' 。研究 Ag-Au 替换对于超结构中原子分布的影响, 不但在有序无序变化上是很有趣的问题, 而且对于合金的组成规律也会提供重要的知识。Bradley 和 Jay^[9] 在研究 Fe-Al 合金系的超结构时, 曾经测定主线和超结构线的衍射强度的比值, 然后进行结构因子的计算, 这样推求出在超结构里的原子分布情况。以后 Агеев 和 Шойхет^[21], Агеев 和 Кузнецов^[10] 都也曾采用这个方法研究 Au-Zn 和 Ag-Mg 合金系的超结构问题。

为了获得良好的有序状态和保持各个合金的处理情况一致, 我们把所用的合金放在同一电炉中, 经过 500°C 15 小时熟炼后, 以 3°C/小时的速率冷却到室温。所有的合金都显示出清楚的超结构衍射线。 K_α 主线和 K_α 超结构线的强度相差悬殊, 在强度比值上很容易造成较大的误差。因此我们测定 K_β 的主线和 K_α 的超结构线的强度比值, 这样一对衍射线的强度相差不大, 而且它们在衍射照相上的位置也很靠近, 所以可以得到较为精确的结果。以主线为标准, 从它和超结构线的强度的比值, 计算出超结构线的结构因子, 然后即可求出在各个位置上相应的原子散射因子, 因而推知原子的分布状况。

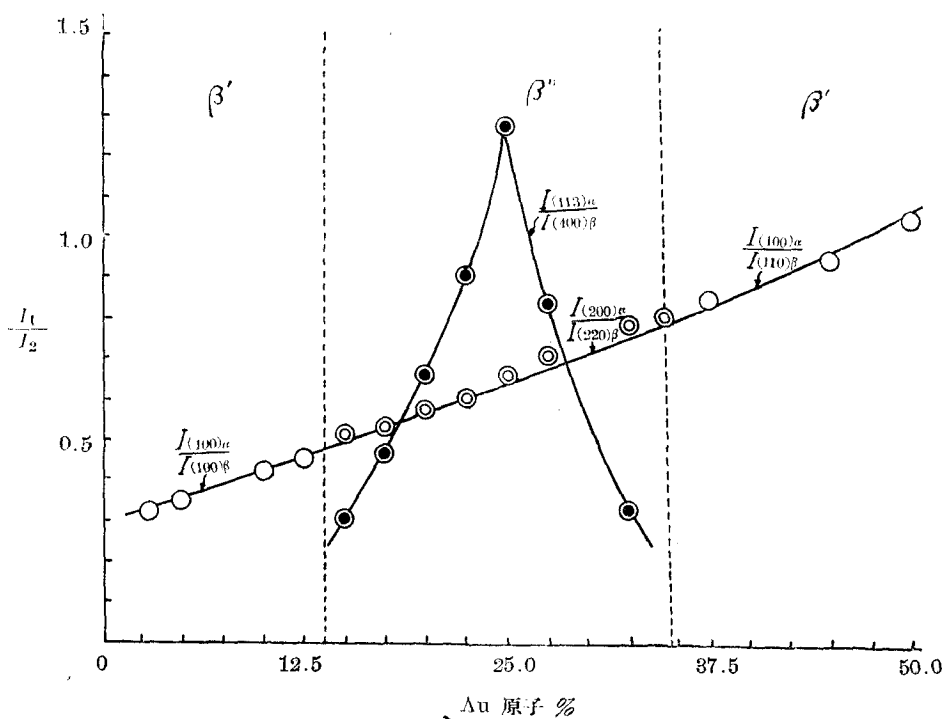


圖 5

a. β' 相合金

在 Ag-Au-Zn 合金里的 CsCl 型超結構 β' 相, 存在于相当大的成分範圍里, 但是对于不同成分合金的有序度, 还是不清楚的. 为了观察在不同成分的 β' 合金里的原子分布, 我們測定 (110) β 主綫和 (100) α 超結構綫的强度比值. 忽略了温度因子, 它們的結構因子的比值可写成

$$\frac{F_{(100)\alpha}}{F_{(110)\beta}} = k \sqrt{\frac{I_{(100)\alpha}}{I_{(110)\beta}}}.$$

k 对于整个合金系里的这对衍射綫来講, 是一个常数. 要利用一个完全有序的合金来求 k 的值, 否則由于不能知道 $F_{(100)\alpha}$ 而难于求解. 根据 Areeb^[2] 的工作, 緩冷的合金 AuZn 是完全有序的, 我們求出 $k=0.51_5$; 另一方面, 利用合金 AgAuZn₂, 則求得 $k=0.51_8$, 我們取 $k=0.52$, 用这个值进行以下的演算. 从試驗中求出各个成分合金的

$\frac{I_{(100)\alpha}}{I_{(110)\beta}}$ (圖 5), 根据合金的成分和表 3 中的数值即可求出 $F_{(110)\beta}$

的数值, 这样由上式和 k 值便可推算出各个合金的 $F_{(100)\alpha}$.

現在考虑三元的 β' 結構(圖 6).

設 f_A 和 f_B 分別地表示 A 位置和 B 位置的原子的散射因子, 無論有序程度如何,

$$F_{(110)\beta} = f_B + f_A,$$

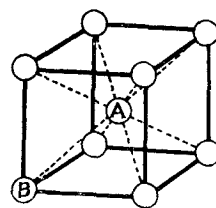


圖 6.

表 3^{*}.

hkl	(200)		(220)	(311)	(400)
$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	K_α	0.1597	—	0.2640	—
	K_β	—	0.2256	—	0.3185
K_α 輻射					
f_{Ag}	39.6	—	—	23.4	—
f_{Au}	69.0	—	—	52.6	—
f_{Zn}	24.4	—	—	19.8	—
K_β 輻射					
f_{Ag}	—	35.4	—	—	30.6
f_{Au}	—	62.8	—	—	55.6
f_{Zn}	—	21.3	—	—	18.0

* 以上数据是从測定合金 AgAuZn₂ 的衍射照片的 $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ 所得.

$$F_{(100)\alpha} = f'_B - f'_A.$$

如上所述, $F_{(110)\beta}$ 的数值可从原子散射因子和合金成分计算出来. 从以上的公式可以求出 $F_{(100)\alpha}$ 的值(表 4). 设所求得的结构因子各为 F_+ 和 F_- , 即

$$F_{(110)\beta} = f_B + f_A = F_+,$$

$$F_{(100)\alpha} = f'_B - f'_A = F_-.$$

要求 f'_B 和 f'_A , 必须先求出与 $F_{(100)\alpha}$ 具有相同 $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ 值的 F'_+ . 设

$$F'_+ = f'_B + f'_A,$$

而

$$F_- = f'_B - f'_A,$$

从而可得

$$f'_B = \frac{F'_+ + F_-}{2} \quad \text{和} \quad f'_A = \frac{F'_+ - F_-}{2}.$$

从 f'_B 和 f'_A 的数值, 我们可以知道在 B , A 位置上的原子分布情况. 所得结果录于表 4.

表 4.

成分 原子 %		$\frac{I_{(100)\alpha}}{I_{(110)\beta}}$	$\sqrt{\frac{I_{(100)\alpha}}{I_{(110)\beta}}}$	F_+	F_-	F'_+	f'_B	f'_A	$p f'_{Au} + q f'_{Ag}$
Ag	Au								
46.9	3.1	0.33	0.57	58.40	17.31	65.82	24.26	41.57	41.42
45.0	5.0	0.35	0.59	59.44	18.24	66.94	24.35	42.59	42.54
40.0	10.0	0.43	0.66	62.18	21.34	69.88	24.27	45.61	45.48
37.5	12.5	0.46	0.68	63.54	22.47	71.36	24.45	46.92	46.96
12.5	27.5	0.86	0.93	77.26	37.36	86.06	24.35	61.71	61.66
5.0	45.0	0.96	0.98	81.36	41.46	90.46	24.50	65.96	66.06
0	50.0	1.06	1.03	84.10	44.60	93.40	24.40	69.00	69.00

* $\frac{1}{2}p$ 和 $\frac{1}{2}q$ 各为 Au 和 Ag 的原子%, 因为我们的计算都是根据 $Ag_x Au_y Zn$ 的化学计算式, 例如 $Ag_{1/2} Au_{1/2} Zn$.

从表 4 我们可以看到: 这一系列的 β' 合金的 f'_B 是一个常数, 大约等于 24.4, 而这个值正是 Zn 原子在相应的同一 $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ 时的散射因子; f'_A 则随着成分改变, 而且符合于从成分计算出来的数值. 这个事实说明: 在 β' 相区中, B 位置都被 Zn 原子所占据, 不因 $Ag-Au$ 的互相替换而发生改变; Ag 和 Au 只是当成分改变时在 A 位置上互相代替, 对于 Zn 原子的位置并不发生影响.

b. β'' 相合金

我们已经定出 β'' 相的结构(图 4), 现在要讨论在这个相区里成分的改变对于原子分布的影响. 首先考虑 $(200)\alpha$ 和 $(220)\beta$ 的一对衍射线. 设 a , b , c 和 d 位置上的原

子的散射因子分别为 f_a, f_b, f_c 和 f_d , 則

$$F_{(220)\beta} = f_a + f_b + f_c + f_d = F_+, \quad F'_{(200)\alpha} = (f'_a - f'_b) + (f'_c - f'_d) = F'_-.$$

經前述的推算过程, 我們得到

$$f'_a + f'_c = \frac{F'_+ + F'_-}{2} \quad \text{和} \quad f'_b + f'_d = \frac{F'_+ - F'_-}{2}.$$

F'_+ 和以前在討論 β' 相时具有同一意义. 經過計算, 我們得到表 5 的結果. 这里

表 5.

成分 原子%		$\frac{I_{(200)\alpha}}{I_{(220)\beta}}$	$\sqrt{\frac{I_{(200)\alpha}}{I_{(220)\beta}}}$	F_+	F_-	F'_+	$f'_a + f'_c$	$f'_b + f'_d$	$pf'_{Au} + qf'_{Ag}$
Ag	Au								
35.0	15.0	0.52	0.72	64.92	24.31	72.82	24.25	48.57	48.41
32.5	17.5	0.54	0.74	66.30	25.51	74.30	24.40	49.91	49.90
30.0	20.0	0.60	0.77	67.66	27.09	75.76	24.38	51.43	51.36
27.5	22.5	0.61	0.78	69.04	28.00	77.24	24.62	52.64	52.84
25.0	25.0	0.67	0.82	70.40	30.02	78.70	24.34	54.36	54.30
22.5	27.5	0.72	0.85	71.78	31.69	80.18	24.25	55.94	55.78
17.5	32.5	0.80	0.89	74.52	34.64	83.14	24.28	58.88	58.72
15.0	35.0	0.82	0.91	75.88	35.75	84.58	24.42	60.17	60.18

* $\frac{1}{2}p$ 和 $\frac{1}{2}q$ 各为 Au 和 Ag 的原子 %.

$(f'_a + f'_c) \sim f'_{Zn} = 24.4$ 和 $(f'_b + f'_d) \sim (pf'_{Au} + qf'_{Ag})$, $\frac{1}{2}p$ 和 $\frac{1}{2}q$ 各为 Au 和 Ag 的原子 %. 这表明 a 和 c 位置都被 Zn 原子占据, 而 b 和 d 位置則为 Au 和 Ag 原子所占有.

以上的討論并未涉及 Ag, Au 原子在 b, d 位置上的分布. 为了观察 Ag, Au 原子的分布状况, 我們用 $(311)\alpha$ 和 $(400)\beta$ 一对衍射綫进行計算散射因子. 但是下式

$$\frac{F_{(311)\alpha}}{F_{(400)\beta}} = k' \sqrt{\frac{I_{(311)\alpha}}{I_{(400)\beta}}}$$

的 k' 值須另行計算. 我們已知合金 $AgAuZn_2$ 經緩冷后是完全有序的. 根据这个事实, 我們求得 $k' = 0.18_0$. 因为已知 a, c 位置都被 Zn 原子占据, 所以

$$F_{(400)\beta} = f_a + f_b + f_c + f_d = F_+, \quad F_{(311)\alpha} = f''_b - f''_d = F''_-.$$

同理設

$$f''_b + f''_d = F''_+,$$

即得

$$f''_b = \frac{F''_+ + F''_-}{2} \quad \text{和} \quad f''_d = \frac{F''_+ - F''_-}{2}.$$

設 b 位置被 Au 原子所占据的分数为 x , d 位置被 Ag 原子所占据的分数为 y , 則

$$f''_b = x f''_{Au} + (1-x) f''_{Ag}, \quad f''_d = y f''_{Ag} + (1-y) f''_{Au},$$

$$\therefore x = \frac{f_b'' - f_{Ag}''}{f_{Au}'' - f_{Ag}''} \quad \text{和} \quad y = \frac{f_{Au}'' - f_b''}{f_{Au}'' - f_{Ag}''}.$$

这样就可以知道在 b 和 d 位置上的原子分布情况。所得结果录于表 6。由此可知，在

表 6.

成分 原子 %		$\frac{I_{(311)\alpha}}{I_{(400)\beta}}$	$\sqrt{\frac{I_{(311)\alpha}}{I_{(400)\beta}}}$	F_+	F_-	F_+''	f_b''	f_d''	b 位置		d 位置	
Ag	Au								% Au	% Ag	% Au	% Ag
35.0	15.0	0.31	0.56	56.10	5.97	41.26	47.23	35.29	13.20	11.80	1.80	23.20
32.5	17.5	0.47	0.69	57.36	7.48	42.56	50.04	37.61	15.83	9.17	1.66	23.34
30.0	20.0	0.67	0.82	58.60	9.13	43.88	53.01	34.75	18.71	6.29	1.29	23.71
27.5	22.5	0.92	0.96	59.86	10.91	45.20	56.11	34.29	21.67	3.33	0.85	24.15
25.0	25.0	1.29	1.14	61.10	13.12	46.50	59.62	33.38	25.0	0	0	25.0
22.5	27.5	0.85	0.92	62.36	10.90	47.82	58.72	36.92	24.16	0.84	3.36	21.64
17.5	32.5	0.34	0.58	64.86	7.15	50.44	57.59	43.29	23.08	1.92	9.44	15.56
15.0	35.0	很微弱	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

β'' 相区内, Ag 和 Au 含量的改变并不影响 Zn 的位置。Ag 和 Au 的代替是有统计性的, 在这替换过程中, 或多或少地要影响其他的 Ag, Au 排列位置, 而不仅仅是——相当的简单的代替。确切的讨论还要引用一些参量, 如下节所述。

c. 缓冷 β'' 合金的有序度

描述三元合金的有序度需要较多的参量, Shoichi Matsuda^[11] 指出需要四个参量来阐明 Cu_2MnAl 型三元超结构的有序度。应用于 β'' 合金即为

$$S_1 = \frac{Zn_r - X_{Zn}}{1 - X_{Zn}}, \quad S_2 = \frac{Au_r - X_{Au}}{1 - X_{Au}},$$

$$S_3 = \frac{Ag_r - X_{Ag}}{1 - X_{Ag}} \quad \text{和} \quad S_4 = \frac{X_{Au} - Au_a}{X_{Au}},$$

Zn_r , Au_r 和 Ag_r 为各种原子在适宜位置的几率; Au_a 为 Au 原子在 a 和 c 位置上的几率; X_{Zn} , X_{Au} 和 X_{Ag} 代表各个组分的原子百分数。在完全有序状态时, $S_1 = S_2 = S_3 = S_4 = 1$; 在完全无规则的排列时, 则 $S_1 = S_2 = S_3 = S_4 = 0$ 。显然, $(S_2 + S_3)$ 的值是 Ag, Au 在 b, d 位置上分布的一个量度; 若 Ag-Au 的排列是完全有序的, 则 $(S_2 + S_3) = 2$; 若是完全无序的, 则 $(S_2 + S_3) = 0$ 。我们已知经缓冷后, Zn 原子在 β'' 相中是占据适宜的位置的, 因此, $S_1 = S_4 = 1$ 。但 Ag 和 Au 的分布是随着它们的含量而改变的, 所以, $(S_2 + S_3)$ 的值也应随成分而改变。

这里须要指出: 在 β'' 相里, Zn 原子既然都占据了适宜的位置, 而不受 Ag, Au 含量的影响, 因此可以不必考虑 Zn 原子, 而视为是一个 Ag-Au 两元有序排列的问题, 便可用 Bragg-Williams^[12] 的长程有序度定义, 用一个参量来阐述 β'' 相的有序度。这样虽然比较简便, 但是为了照顾到问题的全面, 我们还是依照三元的有序结构进行讨论, 其实本质上是沒有差别的。

从表 6 上的数据我們計算了相应的 $(S_2 + S_3)$ 的数值, 結果录于表 7, 并示于圖

表 7.

成分 原子 %		Δu_r	Δg_r	$\Delta u_r - X_{Au}$	$\Delta g_r - X_{Ag}$	S_2	S_3	$S_2 + S_3$
Ag	Au							
35.0	15.0	0.53	0.93	0.38	0.58	0.45	0.89	1.34
32.5	17.5	0.63	0.93	0.46	0.61	0.55	0.90	1.45
30.0	20.0	0.75	0.95	0.55	0.65	0.69	0.93	1.62
27.5	22.5	0.87	0.97	0.65	0.70	0.83	0.96	1.79
25.0	25.0	1.0	1.0	0.75	0.75	1.0	1.0	2.0
22.5	27.5	0.97	0.87	0.70	0.65	0.96	0.83	1.79
17.5	32.5	0.97	0.62	0.60	0.45	0.88	0.54	1.42
15.0	35.0	—	—	—	—	—	—	—

7a 及 7b. 正如我們所推測的, S_2 和 S_3 分別地随着 Au 和 Ag 的含量而增大, 当成分相当于化学計算式 $AgAuZn_2$ 的时候, S_2 和 S_3 都等于 1. 超过这个成分, 便都下降. $(S_2 + S_3)$ 曲綫表示 Ag, Au 分布的情形, 从它的斜度看来, 我們可以知道: 当 Au 的含量超过 25% 时, 繼續增加 Au 的含量, 对于超結構所起的破坏作用, 是大于相同多余数量的 Ag 含量所引起的.

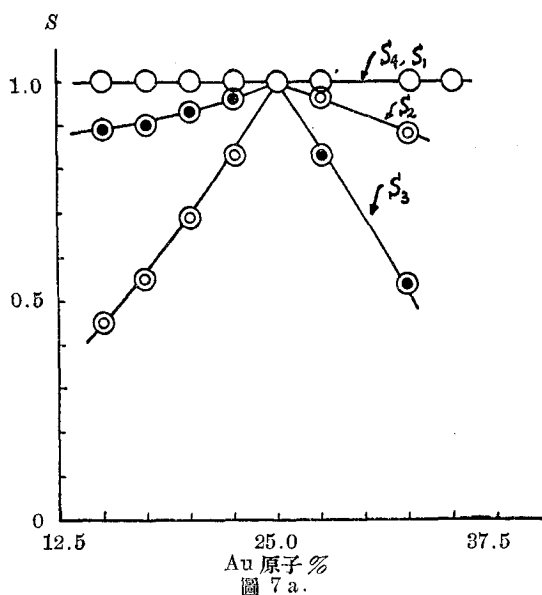


圖 7a.

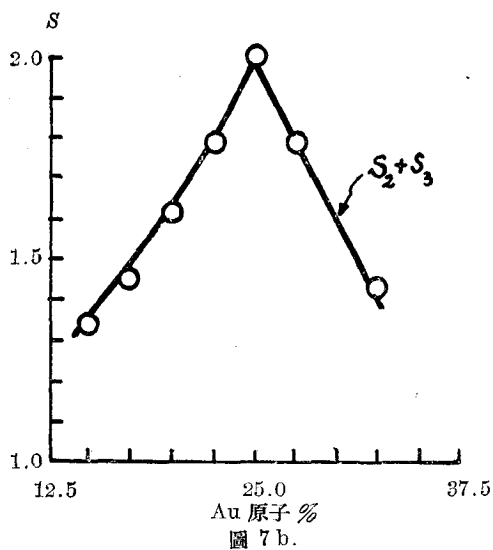


圖 7b.

Areeb^[10, 13] 在研究二元有序合金时, 曾提出了一个規律, 在理想化学式的兩旁, 增加原子序数較大的元素的成分会使有序度更急剧地下降. 現在我們在 Ag-Au-Zn 三元合金的工作里, 也观察到多余的 Au 和多余的 Ag 对于有序度的影响是不同的, 而且符合于 Areeb 的假設.

4. Ag-Au 替换对于点陣常数的影响

Ag-Au-Zn 合金經緩冷后的点陣常数录于表 8.

Ag 多的 β' 合金的点陣常数随着 Au 含量的增加而减小, 而 Au 多的 β' 合金的点

表 8.

成分原子%		a, kX	$2a, kX$
Ag	Au		
46.9	3.1	3.1492 ₈	6.2985 ₆
43.8	6.2	3.1489 ₂	6.2978 ₄
37.5	12.5	3.1477 ₄	6.2954 ₈
32.5	17.5	6.2887 ₆	
30.0	20.0	6.2865 ₈	
27.5	22.5	6.2846 ₀	
25.0	25.0	6.2833 ₂	
22.5	27.5	6.2842 ₆	
20.0	30.0	6.2848 ₆	
17.5	32.5	6.2869 ₀	
15.0	35.0	6.2872 ₈	
12.5	37.5	3.1444 ₇	6.2889 ₄
5.0	45.0	3.1436 ₆	6.2873 ₂
0	50.0	3.1425 ₂	6.2850 ₄

陣常数則随着 Ag 含量的增加而加大, β'' 合金的点陣常数則几乎是它們相鄰的 Ag 多或 Au 多 β' 合金的二倍。事实上, β'' 相是 β' 有序相的超結構, 所以我們可以認為含有 2.0—50% Au 的 Ag-Au-Zn 合金組成一系列的固溶体, 只是大約的在 12.5—35.0% Au 的範圍里, 出現了超結構。因此, 为了易于了解 Ag-Au 替換对于点陣常数的影响, 我們可以將 β' 合金的点陣常数二倍起来。点陣常数-成分曲綫如圖 8 所示。在圖 8

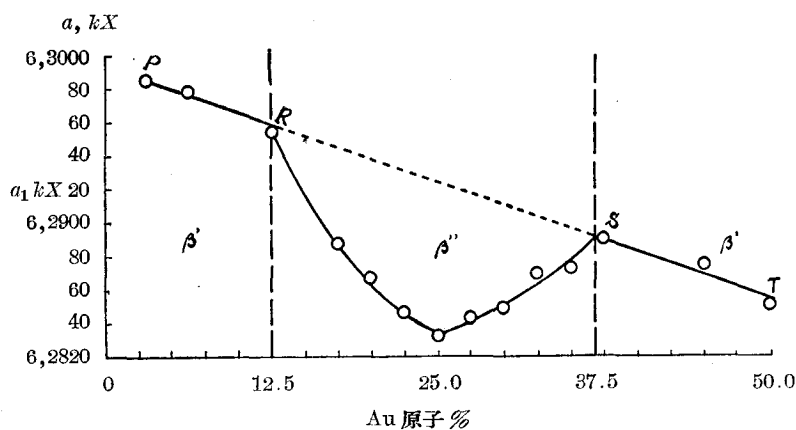


圖 8.

中, β' 合金的点陣常数已經二倍起来了。这里可以看到 PR 与 ST 是在一条直綫上的。当形成超結構 β'' 相时, 点陣常数發生突然的下降, 以后一直在降落; 在相当于合金 $AgAuZn_2$ 的成分, 点陣常数达到最低的值。我們已証明 β'' 相不是一个缺陷結構(見附录), 所以这种点陣常数的改变显然地是与 Ag-Au 有序排列相联系的, 是随着 Ag-Au

有序度的增加而减小的；在完全有序状态时，点阵常数也就达到最低的值。

5. 淬煉的合金

样品从不同高温經冰水淬煉后，立即进行 X 射线观察，以免發生陈化作用。所得結果如图 9 所示，圖上各符号表示从不同温度淬煉后的物相。

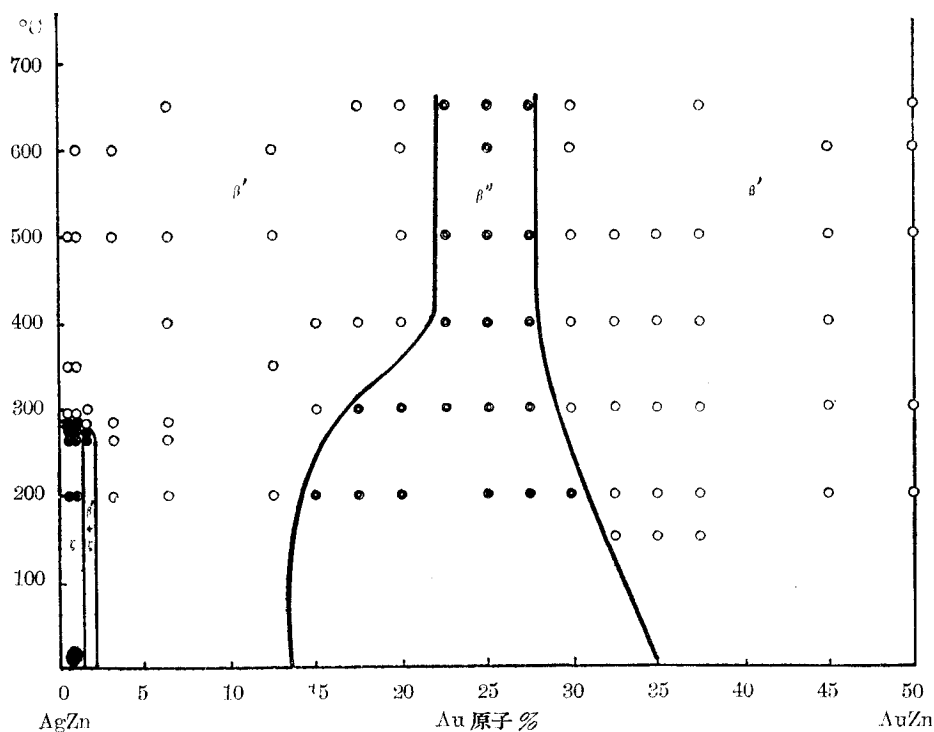


圖 9.

含有 $<1.0\%$ Au 的合金經緩冷或从 275°C 以下的温度淬煉后，所得到的是六角晶系 ζ 相，若从 283°C 以上的温度淬煉，則得到 β' 相。在一个很窄的温度范围里， $275-283^{\circ}\text{C}$ ，存在着一个双相区， $(\beta' + \zeta)$ 。和 Ag-Zn 合金的 β' 相一样，这个由淬煉而得到的三元的 β' 相 ($<1.0\%$ Au) 在低温熟煉过程中，也逐渐地变为稳定的 ζ 相；但是它的稳定度远远地超过 Ag-Zn 合金 β' 相的稳定度。例如，AgZn β' 相在 120°C 經 20 分鐘的熟煉，即完全变为 ζ 相，含有 0.8% Au 的 Ag-Au-Zn 合金經淬煉而得到的 β' 相在 120°C 經 21 小时的熟煉，仍未显出任何变化；在 200°C 經 $\frac{1}{2}$ 小时的熟煉后，才开始变为 $(\beta' + \zeta)$ ；經 1 小时后，才完全变为稳定的 ζ 相。这点足以說明：若以極少量的 Au 替代了 AgZn 中的相应数量的 Ag，則由淬煉而得到的超結構 β' 相的稳定度有显著的增高。Au 原子提高 β' 結構的稳定度的事实与高温試驗結果也是相符的。此外，从圖 9 也可以看到 β'' 相区随着淬煉温度的升高而逐渐变窄。

6. 高温观察

高温 X 射线观察结果示于表 9 及图 10.

表 9.

成分 原子 %		相 变 化	转变温度, °C
Au	Ag		
0.5	49.5	$\zeta - \beta^*$	272
0.8	49.2	$\zeta - \beta^*$	272
1.5	48.5	$(\beta + \zeta) - \beta$	260
		$(\beta' + \zeta) - (\beta + \zeta)$	220—258
3.1	46.9	$\beta' - \beta$	312
5.0	45.0	$\beta' - \beta$	340
6.2	43.8	$\beta' - \beta$	372
10.0	40.0	$\beta' - \beta$	440

* 可能在这些合金中存在着一个极狭小的 $(\beta + \zeta)$ 相区.

含有 $<1.0\%$ Au 的 Ag-Au-Zn 合金和合金 AgZn 有同样的性质, 即经缓慢冷却后得到的是 ζ 相, 若经淬炼则得到 β' 相, 而 β 结构只能在高温存在. 含有 1.5% Au 的

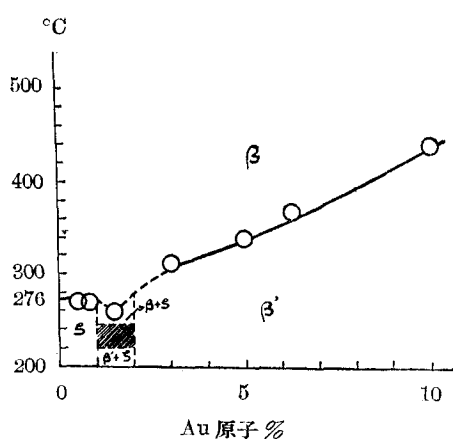


图 10.

样品在 220°C 还是 $(\beta' + \zeta)$ 结构, 但在 258°C 则双相中的 β' 相已变为 β 相. 由此可知含有 $1.0-2.0\%$ Au 的合金在大约 $220-258^\circ\text{C}$ 之间尚有一个 $(\beta' + \zeta) - (\beta + \zeta)$ 的变化. 关于这个变化的确实温度, 尚待作进一步的测定. Ag-Au-Zn 合金 ($2.0-10.0\%$ Au) 的有序-无序转变温度也随着 Au 的含量而升高, 也就是 β' 有序结构随着 Au 含量的增加而更趋稳定. 无序的 β 结构只在临界温度以上存在着, 而不能被淬炼处理所保持住的.

在 440°C 所摄得的 Au 多的 Ag-Au-Zn 合金 ($32.5-50.0\%$ Au) 的 X 射线照相, 仍然很清楚地显示出 β' 的超结构衍射线. 由于 Zn 的挥发作用, 很难进行更高温度的观察.

β'' 相的合金只显出微弱的超结构衍射线, 所以使高温观察非常困难. 虽然在 400°C 所摄得的合金 AgAuZn_2 的 X 射线照相上似乎还有 β'' 超结构衍射线的痕迹, 指示着 β'' 结构在这个温度仍然是存在的, 但是这个结果尚不能十分肯定, 还须作更仔细的观察.

四. 结 论

X 射线观察结果指明, 缓慢冷却的 Ag-Au-Zn 合金具有以下三种相结构:

成分 原子 % Au	相 結 構
0—1.0	ζ
1.0—2.0	$\zeta + \beta'$
2.0—12.5	β'
12.5—36.8	β''
36.8—50.0	β'

β'' 相的理想化学式为 AgAuZn_2 ，它的單位晶胞是由四个 β' AgZn 和四个 β' AuZn 晶胞組成的，在这个大的面心立方系 β'' 的晶胞里，Ag 和 Au 交錯地排列着。事实上，这个 β'' 相就是 β' 有序結構的超結構。 β'' 超結構的形成使晶格發生突然的縮小。 β'' 相的点陣常数随 Ag-Au 的有序排列而改变，在完全有序状态时，即化学計算式为 AgAuZn_2 时，点陣常数达到最低的值。

关于 Ag-Au 替換对于在緩冷合金中原子分布的影响，也曾作了系統的观察。在 Ag, Au 替換过程中， β' 和 β'' 合金里的 Zn 原子仍保持它們的适宜位置，而不受到影响。显然，緩冷合金 AgAuZn_2 才能具有完全的有序度。若 Au, Ag 含量超过理想成分时 (25% Au, 25% Ag)，則有序度降落；由于超額的 Au 所引起的降落程度，要大于相等超額的 Ag 所引起的。所以，当成分偏离于理想化学式 (AgAuZn_2) 时，有序度的减小不仅仅是由于化学成分的乖异，而 Ag, Au, Zn 原子間交互作用也引起了或多或少的無序的排列。

含有 <1.0% Au 的 Ag-Au-Zn 合金經緩冷后，所得到的是 ζ 相；若經从 283°C 以上的温度淬煉，則得到 β' 相。这样所得到的 β' 相 (<1.0% Au) 是处于亞稳定状态的；若經低温的熟煉处理，則逐漸地，并且最后完全地变为 ζ 相。这种性質和 Ag-Zn 二元合金的 β' 相相同，但是在三元合金里少量 Au 原子的存在大大地提高了 β' 相的稳定度。

高温观察指出：Ag 多的合金的 β - β' 轉变温度随着 Au 的含量而升高； β 相只能在高温度存在。但是 Au 多的合金無論是在室温和高温都是具有 β' 結構的。

我們若將緩冷的 Ag-Au-Zn 合金的室温相区和合金 AgZn 从不同温度淬煉后的相区对照一下，得到很有趣的結果 (圖 11)。合金 AgZn 在高温度淬煉后出現一系列的相区： ζ , ($\zeta + \beta'$) 和 β' 相^[3]。若以 Au 原子替換合金 AgZn 中相应数量的 Ag 原子，則随 Au 含量的增加，也出現同一系列的相区： ζ , ($\zeta + \beta'$) 和 β' 相。在 β' 与 ζ 相区之間都存在着一个双相区，($\zeta + \beta'$)。圖 11 的橫軸和縱軸所表示的相区分布的对应关系似乎意味着：Au 含量的增加对于含有 50% Zn 的 Ag-Au-Zn 合金的相分布和升高淬煉温度对于合金 AgZn 的相分布是一一对应的。

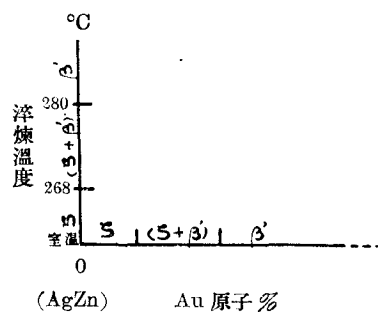


圖 11.

含有 50% Zn 的 Ag-Au-Zn 合金的中間相的結構是符合于 Hume-Rothery 規律的；但是在 1.0—2.0% Au 的成分範圍里出現了一个双相区，($\zeta + \beta'$)，看来这并不抵触

Hume-Rothery 規律。当 Au 含量少于 1.0% 时, 緩冷后所得到的六角晶系結構 ζ 相。試驗証明 Au 的存在对于体心立方超結構 β' 相的形成是極有利的, 因而大大地提高 β' 相的稳定度。所以可以設想当 Au 含量在 1.0—2.0% 时, 这种少量的 Au 只能使一部分的無序的体心立方 β 相在冷却过程中变为 β' 相, 另一部分則因 Au 含量的微小, 而仍轉变为 ζ 相。若 Au 的含量超过 2.0%, 則能使全部 β 相轉变为 β' 相, 因而沒有 ζ 相了。从这观点看来, β' 和 ζ 相的并存, 并不違反 Hume-Rothery 規律, 似乎这个規律仍可适用于含有 50% Zn 的 Ag-Au-Zn 合金。这指出电子濃度可能是决定相結構的主要因素。当 $\frac{\text{Au}}{\text{Ag}}$ 和 $\frac{\text{Ag}}{\text{Au}}$ 大約为 $\frac{1}{3}$ 时, 才出現超結構 β'' 相, 很可能在这个 AB 型的三元合金里, 一价的金屬元素的原子数目之比对于超結構的形成是有一定的关系。除此以外, 其他因素, 如电化学因子, 組分金屬的原子序数, 原子大小等, 也必須予以充分的考虑。

在工作进行中多蒙周立中、林振金、蕭昌鸞諸同志热心帮助, 張贛南、郭照斌和胡康祥三位同志曾作了許多化学分析, 我們深深地表示謝意。

附 錄

緩冷的 Ag-Au-Zn 合金

周立中 林振金*

配制合金样品所用的材料、熔化方法和以后的处理过程, 前已詳述, 故不重叙。

1. Ag-Au-Zn 相圖

进行合金的研究, 首先必須对于相圖有充分的了解。結合着前文所述的工作, 我們作了 Ag-Au-Zn 相圖的初步測定。所用粉末样品均經在 500°C 熟煉 8 小时, 然后緩慢地冷到室溫。用 9 cm 直徑的 Bradley 式照相机进行 X 射綫分析; 所用輻射为 $\text{CoK}\alpha$ 。所得結果如圖 A 所示。我們依慣例采用标准希臘字母标識相应的不同結構。

2. β' 和 β'' 合金的密度

結合着 β'' 結構分析工作, 我們測定含有 50 原子 % Zn 的 Ag-Au-Zn 合金的密度。这一系列的合金粉末經在 500°C 熟煉 12 小时, 然后以緩慢的冷却速度降到室溫。用比重瓶方法求得各个合金的密度, 每次所用粉末約为 12 克左右。結果如表 A 所示。

从以上結果我們可以确定 β'' 相不是缺陷結構。

* 北京师范大学講师, 現在中国科学院应用物理研究所进修。

表 A.

成分 原子 %		密度(克/立方厘米)	單胞原子数目
Ag	Au		
43.7	6.3	9.766	2.00
37.5	12.5	10.264	1.98
35.0	15.0	10.664	16.02
27.5	22.5	11.348	16.00
25.0	25.0	11.604	16.01
22.5	27.5	11.832	16.00
15.0	35.0	12.505	15.98
12.5	37.5	12.681	1.99
10.0	40.0	12.925	1.99

3. 硬度

我們用含有 50 原子 % Zn 的緩冷合金样品进行維氏硬度測量(負荷: 10 千克, 压痕時間: 60 秒), 所得結果如圖 B 所示.

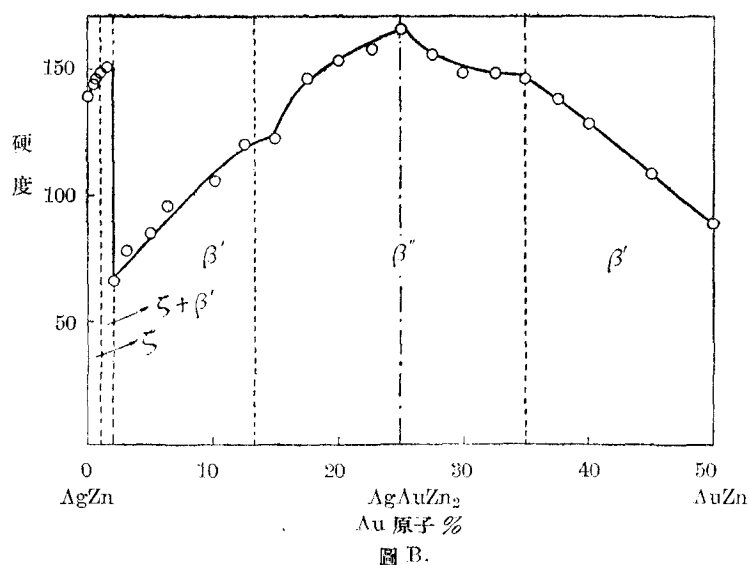


圖 B.

在 ζ 及 $(\zeta + \beta')$ 相区的合金的硬度随 Au 的含量而上升; 当 Au 含量到 2.0 原子 % 时, 硬度突然下降. 在 Ag 多的和 Au 多的 β' 相区, 合金的硬度各随 Au 和 Ag 含量而增加. 当 β'' 超結構形成时, 硬度曲綫显示出曲折的形狀. 在 β'' 相区中当合金成分相当于化学計算式 AgAuZn_2 时, 硬度达到最高峰, 在高峰兩旁硬度曲綫是不对称的, 这是和有序度的曲綫(圖 7b)对应的. 这个結果和 Areeb^[14] 的 Cu-Au 合金工作是相像的.

参 考 文 献

- [1] Owen, E. A. & Edmunds, I. G., *Proc. Phys. Soc.* **50**, 389 (1938).

- [2] Агеев, Н. В. и Шойхет, Л. П., *Изв. Сект. Физ. Хим. Анализа*, **13**, 165 (1940).
- [3] 刘益煥、謝國章、許振嘉, *物理学报*, **11**, 4, 367 (1955).
- [4] Hume-Rothery, W., *J. Inst. Met.*, **66**, 875 (1940).
- [5] Bradley, A. J. & Jay, A. H., *Proc. Phys. Soc.*, **44**, 563 (1932).
- [6] Bradley, A. J., *Proc. Phys. Soc.*, **47**, 879 (1935).
- [7] Bradley, A. J. & Rodgers, J. W., *Proc. Roy. Soc. A*, **144**, 340 (1934).
- [8] Henry, W. G. & Raynor, G. V., *Canad. J. Phys.*, **30**, 412 (1952).
- [9] Bradley, A. J. & Jay, A. H., *Proc. Roy. Soc.*, **136**, 210 (1932).
- [10] Агеев, Н. В. и Кузнецов, В. Т., *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **2**, 287 (1937).
- [11] Shoichi Matsuda, *J. Phys. Soc. Japan*, **8**, 21 (1953).
- [12] Bragg, W. L. & Williams, J. E., *Proc. Roy. Soc.*, **145**, 699 (1934).
- [13] Агеев, Н. В., *Природа химической связи в металлических сплавах* (1946).
- [14] Агеев, Н. В., *Химия металлических сплавов* (1941).

AN INVESTIGATION OF Ag-Au-Zn ALLOYS WITH 50 AT. % Zn

LIU YI-HUAN and HSU CHEN-CHIA

(Institute of Applied Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

A β'' superlattice structure, with the ideal stoichiometrical formula AgAuZn_2 and isomorphous with that of Heusler alloys, has been found existing over a quite wide range of composition. It is, in fact, a superstructure of the β' ordered structure. Its formation is accompanied by a sudden lattice contraction. The effect of gradual substitution of Ag by Au on the atomic distribution has been studied systematically. It is shown that the Au atoms introduced simply replace the Ag atoms more or less in a random manner, the positions of Zn atoms not being affected. The decrease of the degree of order as deviating from the stoichiometrical formula is not merely due to the deviation from the ideal chemical composition; some disordering among the Ag and Au atoms also occurs. High temperature investigation of Ag-rich alloys shows that the temperature of β' - β transformation increases with Au content and that the β -phase structure exists only at high temperatures. The presence of even a minute amount of Au stabilizes the β' structure obtained by quenching very remarkably. On the other hand, the β' structure of Au-rich alloys persists from room temperature probably to the melting point.