

合金 AgAuZn_2 的有序化*

易孙聖 刘益煥
(中国科学院)

提 要

本工作是用 X 射线衍射法观察合金 AgAuZn_2 的有序化过程。样品首先从 600°C 泵炼，然后在 100°C 再经不同时间的熟炼处理。样品在熟炼状态，几乎全部的 Zn 原子都占据了它们的适宜位置，Ag 和 Au 原子占有适宜位置的几率则较小些。随着熟炼时间的增加，Ag, Au 原子作有序的排列，而不影响 Zn 原子的位置。

在有序畴长大的初期阶段，从不同衍射线所求出的有序畴大小是不同的。但它们随着熟炼长大，最后却几乎达到同一线性大小。原子的有序化和有序畴的长大同时进行，但在有序畴达到稳定大小以前，有序度早已达到了稳定程度。

一、引 言

二元合金有序化的研究在近年来虽有很大的进展，但关于三元合金超结构的工作却极少。刘益煥和許振嘉^[1]对于含有 50 原子% Zn 的 Ag-Au-Zn 三元合金作了一些观察，发现合金 AgAuZn_2 具有一个与郝斯勒合金同晶型的晶体结构，而这个相具有一个相当广阔的成分范围。关于 Ag, Au 相对含量的改变对于在缓冷合金中原子分布的影响，他们作了系统的研究。结果表明，Ag 和 Au 的替换在晶胞中或多或少是没有规律的，但 Zn 原子总是保持着它们的适宜位置，而不受 Ag, Au 相对含量改变的影响。现在我们进一步观测在合金 AgAuZn_2 的有序化过程中原子分布的情况和有序畴的发展，以便提供一些关于三元合金超结构形成的知識。

二、实 验

本实验所用的合金是由 99.99% 纯度的银和光谱纯的金和锌封閉在抽空了的水晶管里熔成的。在熔化过程中，作有力的摇动，以便得到均匀成分。成锭后的重量损失非常微小，可以忽略。合金锭样品再在 $500-600^\circ\text{C}$ 作 60 天的均匀化处理，然后从不同部分磨取粉末，经适当的熟炼处理后，再用 X 射线测定点阵常数，进行验证，结果证明合金锭的成分是很均匀的。

本实验所用的 X 射线为 CoK 辐射，辐射源大小为 $0.4 \times 8 \text{ mm}^2$ 。衍射线的强度是用 Philips PW-1050 型计数器衍射仪测量的。为了得到准确的线形、高度的分辨率和合适的衍射强度，我们采用以下的狭缝系统：发散狭缝 1° ，接受狭缝 0.1° ，散射狭缝 1° ，以及两个 Soller 狹缝。我们采用逐点记录，每一点都是取多次记录的平均值。在本工作中所测

* 1964 年 5 月 28 日收到。

量的衍射线的角度范围是 $\theta = 28-38^\circ$ 。不但它们的位置相当靠近，易于进行强度比较，而且可以忽略波长度和垂直发散所发生的影响。在工作过程中，我们严格地保持同一的实验条件。

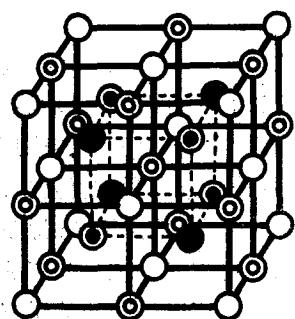
在观测合金的有序化过程时，我们必须考虑到，在淬炼样品里所存在的位错和冻结的空位，及其局部有序情况，都会影响以后有序化的速度，特别是初期的有序化的速度。所以，我们对于淬炼处理，尽可能予以严格控制，保持同一条件，以求各个样品得到相同的淬炼状态。以后的有序化处理，也尽可能求得条件的一致。

配制样品所用的粉末的细度约为 20μ 。粉末经所需的处理后，填充在玻璃片上控制的空槽里 ($11 \times 10 \times 0.82 \text{ mm}^3$)。用最少量的 5% 加拿大树脂苯溶液作为结合剂，力求样品表面光滑均匀，避免使样品受到任何应力。样品的厚度满足得到最高衍射强度的要求^[2]。每次配制样品，均使用同一重量的粉末和结合剂。

三、结 果

1. 在有序化过程中原子的排列

有序的合金 AgAuZn_2 具有一个与郝斯勒合金同晶型的晶体结构，这个超结构是由四个有序的体心立方单位 AgZn 和四个 AuZn 单位堆迭而成的， Ag 和 Au 原子交错地排列（图 1）。X 射线衍射线按照强度可分为三组，相应于下列的指数：



○ a } Zn ● b Au
◎ c } Zn ● d Ag

图 1

- (1) 强的衍射线: $\frac{h+k+l}{2} = \text{偶数}$
(m -线) ($\sum h^2 = 8, 16, 24, 32, \dots$);
- (2) 中等强度的衍射线: h, k, l 都为偶数，但 $\frac{h+k+l}{2} = \text{奇数}$
(s_1 -线) ($\sum h^2 = 4, 12, 20, 36, \dots$);
- (3) 弱的衍射线: h, k, l 都为奇数
(s_2 -线) ($\sum h^2 = 3, 11, 19, 27, \dots$).

从它们的衍射强度，进行 s_1 和 s_2 超结构衍射线的结构因子的计算，便可推导出在晶胞中原子的分布情形。根据这个原理，Bradley 和 Jay^[3] 曾深入地作了 Fe-Al 合金超结构的研究。

现在我们使用这个方法，来观察在有序化过程中， Ag ， Au 和 Zn 原子在合金 AgAuZn_2 中的分布。

从经过均匀化处理的合金锭上精选 20μ 细度的粉末，封闭在抽空了的水晶管里，在 600°C 热炼 24 小时，然后以极慢的速度冷却到室温。根据刘益煥和许振嘉的工作^[1]，缓冷的合金 AgAuZn_2 是完全有序的。我们所得的 X 射线衍射图谱显示出很清晰的、不弥散的超结构线 (s_1 和 s_2 衍射线)。样品若从 600°C 经冰水淬炼，则 s_2 -衍射线非常微弱地弥散， s_1 -衍射线比较清楚地呈现出来， m -衍射线则当然（事实上也确是）与缓冷样品所显示的没有差异。

为了观察在有序化过程中， Ag ， Au 和 Zn 原子在晶胞位置上的分布情况，合金粉末

(20 μ) 在 600°C 作 24 小时的熟炼后，在冰水中淬炼，立刻在 100°C 进行不同时间的熟炼处理，然后再淬炼，并立即进行观察，以免陈化。

由于 K_{α} m -衍射线与 K_{α_1} -和 s_1 -超结构衍射线的强度相差悬殊，在强度比值上易于造成较大的误差，因此我们测定 (400) K_{β} m -线和临近的超结构线的强度比值。因为它们的强度相差较小，位置也比较靠近，所以可以得到比较精确的结果。

首先我们考虑在有序化过程中 Zn 原子的排列位置。我们测定 (400) K_{β} m -线和 (222) K_{α_1} s_1 -线的衍射强度的比值。若忽略温度因子，它们的结构因子的比值即为

$$\frac{F_{(222)K_{\alpha_1}}}{F_{(400)K_{\beta}}} = k \sqrt{\frac{I_{(222)K_{\alpha_1}}}{I_{(400)K_{\beta}}}}, \quad (1)$$

k 为一常数。从缓冷的、完全有序的合金 AgAuZn₂ 的平板粉末样品，用计数器衍射仪所测得的数据，我们求得 $k = 0.35$ 。用这个值进行以后的演算。我们从 (400) K_{β} 和 (222) K_{α_1} 衍射线的 $\sin \theta / \lambda$ 值，得到相应的原子散射因子¹⁾如下：

| 衍 射 线 | $\sin \theta / \lambda$ | 原子散射因子 |
|----------------------|-------------------------|---|
| (400) K_{β} | 0.318 | $f_{\text{Ag}} = 31.40 \ f_{\text{Au}} = 56.62 \ f_{\text{Zn}} = 18.95$ |
| (222) K_{α_1} | 0.275 | $f_{\text{Ag}} = 33.60 \ f_{\text{Au}} = 59.92 \ f_{\text{Zn}} = 20.40$ |

设 f_a, f_b, f_c 和 f_d 分别为在 a, b, c 和 d 位置上的原子的散射因子，无论有序程度如何，

$$F_{(400)K_{\beta}} = f_a + f_b + f_c + f_d,$$

$$F_{(222)K_{\alpha_1}} = f'_a - f'_b + f'_c - f'_d,$$

f' 是在各该位置上的实际有效原子散射因子。 $F_{(400)K_{\beta}}$ 的值可从原子散射因子计算出来。所以，从式(1)可求出结构因子 $F_{(222)K_{\alpha_1}}$ 。设所求得的结构因子各为 F_m 和 F_{s_1} 。我们求 f'_a, f'_b, f'_c 和 f'_d ，首先必须求出与 $F_{(222)K_{\alpha_1}}$ 具有同 $\sin \theta / \lambda$ 值的 F'_m 。设

$$F'_m = f'_a + f'_b + f'_c + f'_d,$$

$$F_{s_1} = (f'_a + f'_c) - (f'_b + f'_d),$$

所以 $f'_a + f'_c = \frac{F'_m + F_{s_1}}{2}$ 和 $f'_b + f'_d = \frac{F'_m - F_{s_1}}{2}$ 。

从 $f'_a + f'_c$ 和 $f'_b + f'_d$ 的数值，和相应的同 $\sin \theta / \lambda$ 值的原子散射因子，作一比较计算，便可推导出 Zn 原子的分布情形。所得结果录于表 1。

表 1 中的结果主要是阐明 Zn 原子的分布位置。合金 AgAuZn₂ 从 600°C 淬炼后，49.24 原子% Zn 已占据了 a, c 位置。显然，还有 0.76 原子% (Ag + Au) 占据了其余的 a, c 位置，并有同样数量的 Zn 原子分布在 b, d 位置。在 100°C 经 1/2 小时的熟炼处理则使 a, c 位置均被 Zn 原子所占据。

为了观察 Ag 和 Au 原子的排列情形，我们考虑 (400) K_{β} 和 (331) K_{α_1} 衍射线的强度，进行同样的演算。式

1) 本工作所用的原子散射因子依据 K. Sagel, Tabellen zur Rontgenstrukturanalyse, pp. 106—119 (1958)。

表 1 Zn 原子的排列位置

| 热炼时间 小时 | $\sqrt{\frac{I_{(222)K_{\alpha_1}}}{I_{(400)K_{\beta}}}}$ | F_m | F_{s_1} | F'_{s_1} | $f'_a + f'_c$ | $f'_b + f'_d$ | 在 a, c 位置 的 Zn 原子 原子% |
|------------|---|-------|-----------|------------|---------------|---------------|-------------------------------|
| 0 | 1.130 | 62.96 | 25.54 | 67.16 | 20.81 | 46.35 | 49.24 |
| 1/2 | 1.166 | 62.96 | 26.35 | 67.16 | 20.41 | 46.76 | |
| 1 | 1.162 | 62.96 | 26.26 | 67.16 | 20.45 | 46.71 | |
| 3 | 1.162 | 62.96 | 26.26 | 67.16 | 20.45 | 46.71 | |
| 8 | 1.166 | 62.96 | 26.35 | 67.16 | 20.41 | 46.76 | |
| 24 | 1.162 | 62.96 | 26.26 | 67.16 | 20.45 | 46.71 | |
| 40 | 1.166 | 62.96 | 26.35 | 67.16 | 20.41 | 46.76 | |
| 240 | 1.166 | 62.96 | 26.35 | 67.16 | 20.41 | 46.76 | 50.00 |

$$\frac{F_{(331)K_{\alpha_1}}}{F_{(400)K_{\beta}}} = k' \sqrt{\frac{I_{(331)K_{\alpha_1}}}{I_{(400)K_{\beta}}}} \quad (2)$$

中的 k' 值, 从完全有序的合金 AgAuZn_2 样品求得为 0.24。原子散射因子如下:

| 衍 射 线 | $\sin \theta / \lambda$ | 原子散射因子 |
|---------------------|-------------------------|---|
| $(331)K_{\alpha_1}$ | 0.346 | $f_{\text{Ag}} = 30.28 \quad f_{\text{Au}} = 54.66 \quad f_{\text{Zn}} = 18.02$ |

样品在 100°C 經 $1/2$ 小时熟炼后, a 和 c 位置均为 Zn 原子所占据。所以

$$F_{(331)K_{\alpha_1}} = f''_b - f''_d = F''_{s_2},$$

而

$$F_{(400)K_{\beta}} = f_a + f_b + f_c + f_d = F_m.$$

同样地設

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

即得

$$f''_b = \frac{F''_m + F''_{s_2}}{2} \quad \text{和} \quad f''_d = \frac{F''_m - F''_{s_2}}{2}.$$

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

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

所以

$$x = \frac{f''_b - f''_{\text{Ag}}}{f''_{\text{Au}} - f''_{\text{Ag}}} \quad \text{和} \quad y = \frac{f''_{\text{Ag}} - f''_d}{f''_{\text{Au}} - f''_{\text{Ag}}}.$$

这样便可推导出 Au, Ag 原子在 b, d 位置上的分布情形。当然, 只是在 a, c 位置都被 Zn 原子占据的条件下, 这个推导才能成立。表 2 的結果表明, 随着 100°C 热炼处理, Ag 和 Au 原子的分布的变化。

我們已知, 样品从 600°C 淬炼后, 49.24 原子% Zn 占据了 a, c 位置。从 $(331)K_{\alpha_1}$ 和 $(400)K_{\beta}$ 衍射线的强度比值, 我們求得 $F_{(331)K_{\alpha_1}} = 6.65$ 。根据原子在各位置上分布数量的若干假設, 計算出 $F_{(331)K_{\alpha_1}}$ 和 $F_{(222)K_{\alpha_1}}$, 再与它们的实验值作一比較, 便可推知出在从

表 2 Ag 和 Au 原子的排列位置

| 熟炼时间 小时 | $\sqrt{\frac{I_{(331)K_{\alpha_1}}}{I_{(400)K_{\beta}}}}$ | F_{s_2} | F''_m | f''_b | f''_d | b 位 置 | | d 位 置 | |
|------------|---|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | | | | | | Au, 原子% | Ag, 原子% | Ag, 原子% | Au, 原子% |
| 1/2 | 0.605 ₀ | 9.14 | 42.48 | 51.62 | 33.34 | 21.88 | 3.12 | 21.86 | 3.14 |
| 1 | 0.634 ₀ | 9.59 | 42.48 | 52.07 | 32.89 | 22.35 | 2.66 | 22.32 | 2.68 |
| 3 | 0.687 ₀ | 10.39 | 42.48 | 52.87 | 32.09 | 23.17 | 1.84 | 23.15 | 1.86 |
| 8 | 0.724 ₀ | 10.95 | 42.48 | 53.43 | 31.53 | 23.74 | 1.26 | 23.72 | 1.28 |
| 24 | 0.729 ₁ | 11.02 | 42.48 | 53.50 | 31.46 | 23.81 | 1.19 | 23.79 | 1.21 |
| 40 | 0.738 ₀ | 11.16 | 42.48 | 53.64 | 31.32 | 23.96 | 1.05 | 23.93 | 1.07 |
| 80 | 0.741 ₀ | 11.20 | 42.48 | 53.68 | 31.28 | 23.99 | 1.01 | 23.98 | 1.03 |
| 240 | 0.740 ₁ | 11.18 | 42.48 | 53.66 | 31.30 | 23.98 | 1.03 | 23.96 | 1.05 |

600°C 淬炼的样品里原子的分布情形。結果如下：

| a, c 位 置 | b 位 置 | d 位 置 |
|--------------|--------------|--------------|
| 49.24 原子% Zn | 19.08 原子% Au | 19.10 原子% Ag |
| 0.20 原子% Au | 5.34 原子% Ag | 5.72 原子% Au |
| 0.56 原子% Ag | 0.56 原子% Zn | 0.16 原子% Zn |

依据以上的原子分布，所計算出的結構因子是： $F_{(222)K_{\alpha_1}} = 25.76$ 和 $F_{(331)K_{\alpha_1}} = 6.34$ 。这和實驗值 $F_{(222)K_{\alpha_1}} = 25.54$ 和 $F_{(331)K_{\alpha_1}} = 6.65$ 相比，符合得很好，同时与化学成分也完全符合。

为了方便起見，我們可以認為合金 AgAuZn_2 在 100°C 經 1/2 小时的熟炼后，是具有两种有序排列的。一为 $\text{Zn}-(\text{Ag}, \text{Au})$ 所形成的 CsCl 型結構，一为 $\text{Ag}-\text{Au}$ 所形成的 NaCl 型結構。因此，我們根据 Bragg-Williams 的长程序定义，用两个参数 S_1 和 S_2 ，分別地表示 $\text{Zn}-(\text{Ag}, \text{Au})$ 的相对排列和 Ag, Au 的相对排列，来闡述合金 AgAuZn_2 的有序度。在熟炼过程中有序度的改变如图 2 所示。

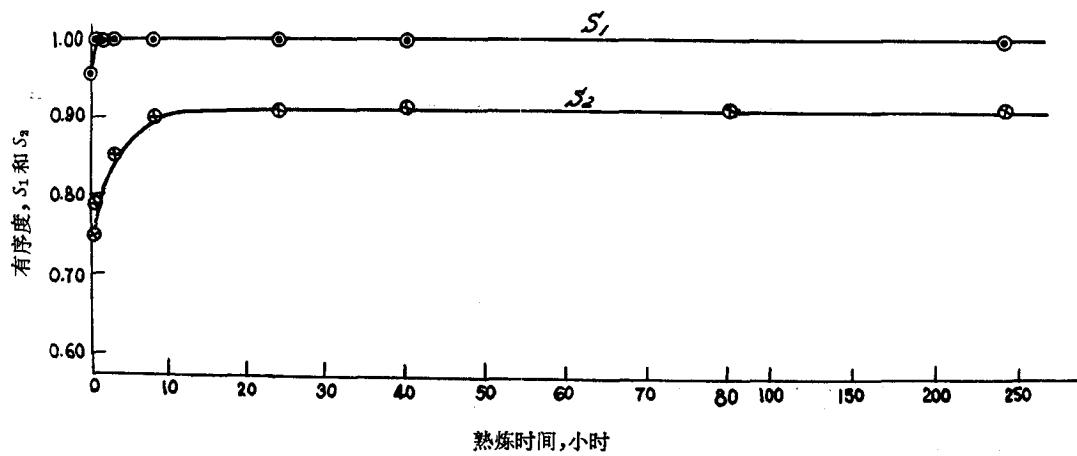


图 2

从 600°C 淬炼的样品在 100°C 經 1/2 小时的处理, α, c 位置很快地都被适当的 Zn 原子所占据, s_1 的值便达到了 1。 s_2 的值随着熟炼时间而上升, 經約 10 小时的熟炼后, 才达到一稳定值 0.92, 以后虽延长熟炼时间, 也沒有发现改变, 这說明 Ag, Au 原子虽然逐漸地各自調換到适宜的位置, 但却达不到完全有序的排列。Zn 原子在經 1/2 小时的熟炼后, 一直占据着全部的 α, c 位置, 而不受 Ag, Au 原子交換位置的影响。

2. 有序畴的长大

在觀察有序化过程中原子分布的同时, 我們对于超結構有序畴的长大, 也进行了觀察。我們測量 $(400)K_B$, $(113)K_{\alpha_1}$ 和 $(331)K_{\alpha_1}$ 衍射線的綫形及其強度。考慮了綫寬測量的精确程度和綫寬的分布函数, 我們在本工作中采用了积分宽度。 $(113)K_{\alpha_1}$ 和 $(331)K_{\alpha_1}$ 超結構衍射線的相对积分强度、最高衍射强度和积分宽度, 均用 $(400)K_B$ 衍射線的相应数值来表示, 合金 $AgAuZn_2$ 样品从 600°C 淬炼后, 再在 100°C 經不同時間的熟炼处理, 觀測結果如图 3—5 所示。

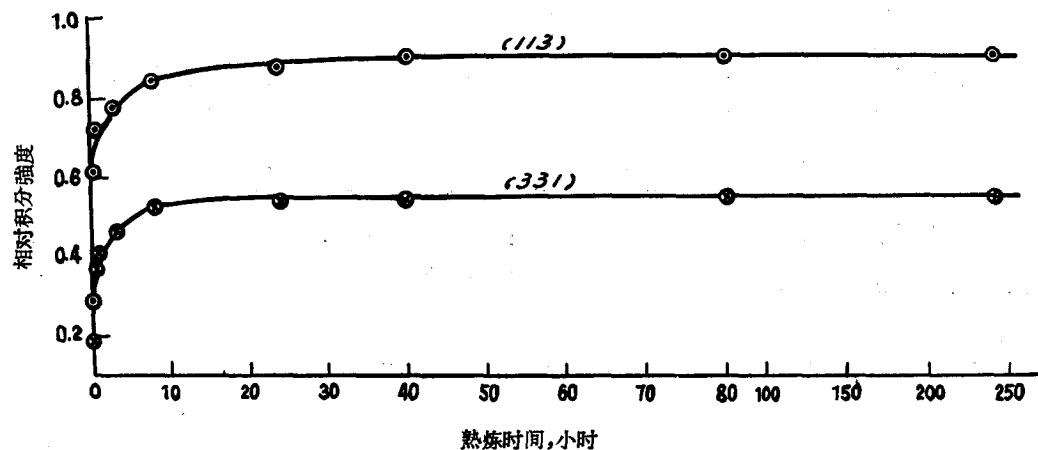


图 3

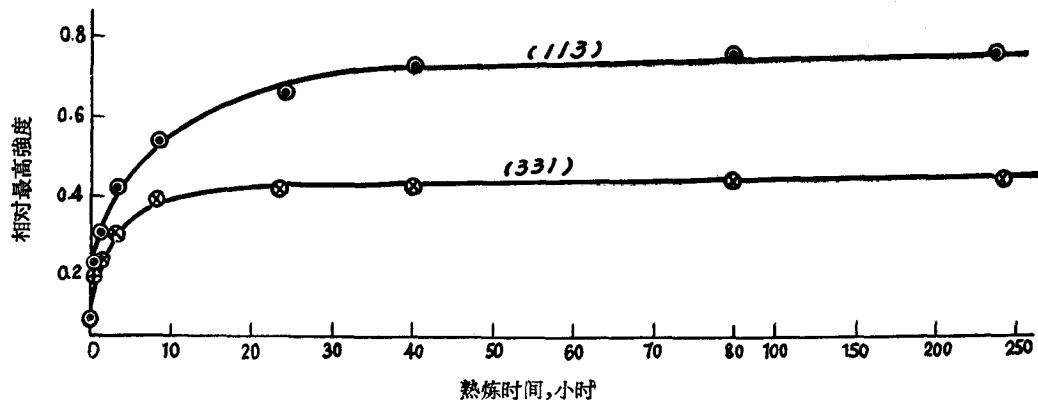


图 4

随着熟炼时间的延长, 超結構衍射線的相对积分强度和最高衍射强度逐渐增加, 而相对积分宽度则逐渐变窄, 但最后都达到相应的稳定值。以后加长熟炼时间, 它不再改变。 $(331)K_{\alpha_1}$ 衍射線达到稳定的相对强度、最高强度和宽度, 都早于 $(113)K_{\alpha_1}$ 衍射線。这

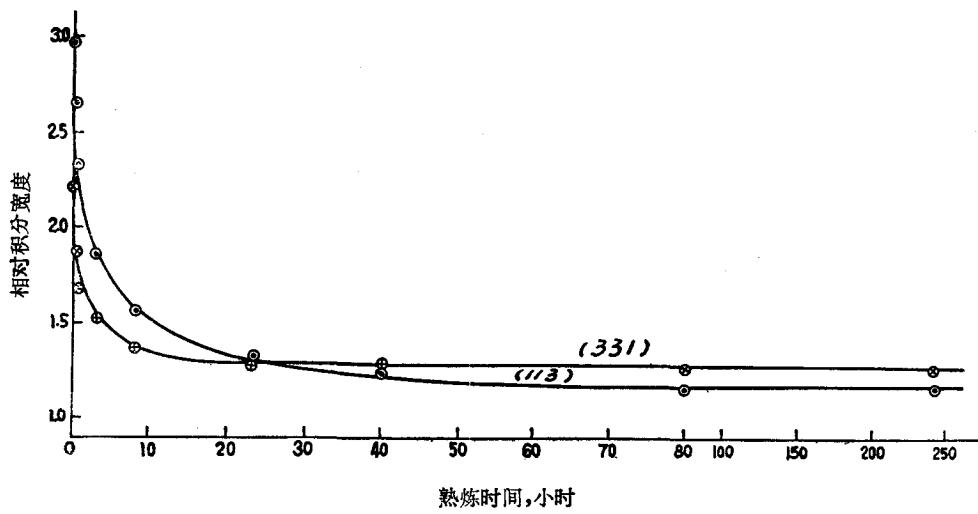


图 5

里需要指出，在相对强度、最高强度和宽度达到它们的稳定值以前，有序度便早已达到了稳定状态。实际上，在100℃ 经过短时间的熟炼以后，有序度的改变就不显著了。所以，我们可以不考虑当有序畴长大时，有序度对于衍射强度的影响。

在熟炼过程中，超结构衍射线的积分强度的上升，意味着超结构有序畴的含量随着熟炼时间而逐渐增加。衍射线积分宽度的下降意味着有序畴的长大。从图3和4我们可以看到，相对积分强度达到稳定值的时间远早于相对最高强度。这个事实意味着：有序畴从微小发展到了某种程度（很可能是发展到互相联接的程度），以后的长大便是由于相互并吞的结果，最后达到了稳定大小。当然，这并不排斥在100℃ 熟炼处理的有序化过程中同时有新的、小的有序畴不断形成的可能性，以及某些原有的、小的有序畴仍然存留的可能性。这些小的有序畴主要只能影响衍射峰底部分的强度分布，而不足以显著地影响积分强度和最高强度。事实上，即便样品在100℃ 经过很长时间的熟炼，超结构衍射线的峰底部分，与其半宽度相对地说，仍然是很宽的。这意味着小的有序畴是存在着的。

现在我们进一步计算在100℃ 经不同时间的熟炼后，有序畴所达到的大小。我们知道，当微晶（有序畴）小于10³ Å 时，衍射线发生弥散现象。按 Scherrer 公式，衍射线的内禀宽度 β 和微晶大小 ϵ 具有以下的关系：

$$\beta = \frac{K\lambda}{\epsilon \cos \theta}, \quad (3)$$

λ 为辐射线的波长； θ 为掠射角； K 为一常数，它与微晶形状和衍射面有关，但接近于1； ϵ 值为垂直于相应衍射面的方向的长度。

为考虑超结构衍射线由于有序畴而引起的加宽，我们必须辨别由于微晶散射引起的加宽和由于仪器及实验条件而引致的加宽。根据 Jones^[4] 的方法，Alexander^[5] 提供应用于狭缝形辐射源、X射线衍射仪的宽度矫正曲线，来消除由于仪器和样品散射的加宽。我们考虑了所测量的衍射线的位置，在 Alexander 所给的背射矫正曲线和低角矫正曲线的中间，作两条曲线，一条使与背射矫正曲线的距离和与低角矫正曲线的距离之比为2:1，

另一条則為 1:1。我們利用前者作為 $(113)K_{\alpha_1}$ 衍射線的矯正曲線，後者則用于 $(331)K_{\alpha_1}$ 衍射線。我們以 $(400)K_{\beta}$ 衍射線作為標準線。首先用內插法推求出標準線 $(400)K_{\beta}$ 若处在超結構線 $(113)K_{\alpha_1}$ 和 $(331)K_{\alpha_1}$ 位置時應有的寬度。再利用上述矯正曲線，經過推算，便可求出 $(113)K_{\alpha_1}$ 和 $(331)K_{\alpha_1}$ 超結構衍射線的內稟寬度 β 。

在式(3)中 K 的精确值，要依据有序畴的形状和相应的衍射面。但是我們从現在的實驗資料数据，曾企图探索有序畴的形状，却未能得到滿意結果。所以，現在我們按照 Stokes^[6] 的建議，用一近似值 $K = 1.08$ ，作有序畴大小的計算。

合金 AgAuZn_2 在 100°C 經不同時間的熟炼處理後，從 $(113)K_{\alpha_1}$ 和 $(331)K_{\alpha_1}$ 超結構衍射線的寬度計算出有序畴的大小。結果錄于表 3 并示于圖 6。

表 3 有序畴大小

| 熟炼时间 小时 | 有序畴大小, \AA $((113)\text{衍射线测量结果})$ | 有序畴大小, \AA $((331)\text{衍射线测量结果})$ |
|------------|--|--|
| 0 | 30 | 56 |
| 1/2 | 37 | 85 |
| 1 | 45 | 110 |
| 3 | 70 | 148 |
| 8 | 105 | 212 |
| 24 | 185 | 268 |
| 40 | 249 | 289 |
| 80 | 309 | 297 |
| 240 | 319 | 302 |

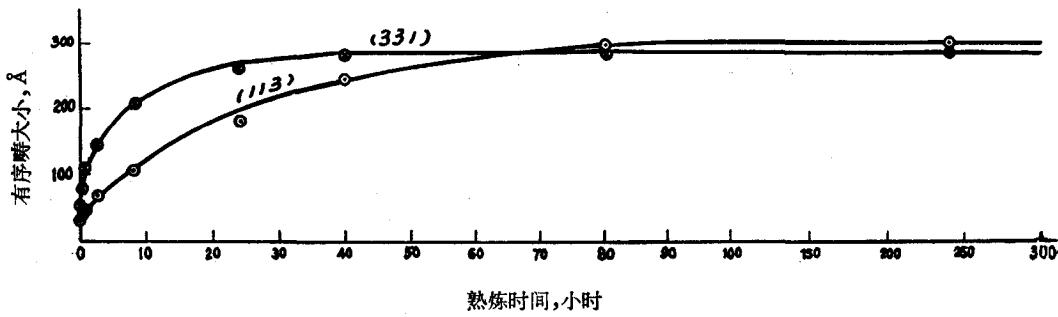


图 6

有序畴在 $\langle 331 \rangle$ 方向的长大，初期速度較快，經 50 小時的熟炼後，達到約 300\AA ，以後雖增加熟炼時間，也沒有顯著的長大。在 $\langle 113 \rangle$ 方向的長大，初期速度較慢，經 90 小時的熟炼，有序畴的大小才達到約 310\AA ，以後也沒有顯著的長大。有序畴在不同方向的長大的初期速度雖然不同，但最後却達到几乎同一線性大小。這裡我們需要指出，在淬煉樣品中的局部有序、空位、位錯等的分布情況，都會影響有序畴的發展，特別是在最初階段。所以，當有序畴發展的時候，這些因素是起着作用的。合金 AgAuZn_2 樣品經 100°C 的熟炼處理，有序畴所達到的穩定平均大小，雖然是約 310\AA ，但超結構衍射的線形和很寬的衍射峯底仍然顯示出尚有小的有序畴的存在。

提高熟炼溫度可以增加有序畴的最後平均大小，以及減少小的有序畴的數量，但有序

畴的长大速度将会变得太快，从而不利于有序畴发展情况的研究。例如，从 600°C 淬炼的粉末样品再在 320°C 經 5 分鐘的熟炼处理，所显示的超结构衍射綫的強度和寬度，与緩冷的、完全有序的合金完全相同。这說明在 320°C 的温度，有序畴发展非常迅速，它們的大小很快地便超过了 10^3 \AA ，而其有序度也达到完全程度。

Wilson^[7] 認为合金 AuCu_3 的不同的超结构衍射綫的寬度——因此，从不同超结构衍射綫所求得的有序畴的大小——与相邻的有序畴的联接方式有关。曾提出了一些“层錯”模型来解释合金 AuCu_3 的超结构衍射綫的寬度。根据 Wilson 的看法，超结构衍射綫的寬度，只是反映“层錯”的組合方式及其分布。但現在的实验結果是很难直接地用 Wilson 的理論来解释的。同时，Wilson^[8] 对于所提供的模型，也曾表示尙待証实。

四、結論

上述的实验結果指明，合金 AgAuZn_2 从 600°C 淬炼后，几乎全部的 Zn 原子（49.24 原子% Zn）分布在晶胞中的 a, c 位置，而 Ag 和 Au 原子分別分布在适宜位置 d 和 b 的几率則比較小些。在 100°C 經短時間的（如 $1/2$ 小时）熟炼处理后， a, c 位置便都被 Zn 原子占据。随着熟炼時間的加长，Ag 和 Au 原子分布在它們的适宜的位置的数量都逐渐增加，而 Zn 原子一直保持着它們的适宜位置 a 和 c 。經約 40 小时的熟炼，約 24 原子% Ag 和約 24 原子% Au 分別地各在 d 和 b 位置分布着，尚有約 1 原子% Au 和約 1 原子% Ag 分布在“錯誤”位置。以后虽再延长熟炼时间，Ag, Au 的有序排列程度也无改进，达不到完全有序的排列。

随着熟炼時間的加长，有序畴不断地长大，其中的有序度同时上升，但在有序度达到稳定值以后，有序畴仍然繼續地长大，一直达到一稳定大小为止。从不同的超结构衍射綫所测定的有序畴大小的結果表示，有序畴在不同方向的长大速度是不同的，但最后却达到差不多相同的綫性大小。我們曾企图探求有序畴的形状，以便深入地探討有序畴的发展机理，但由于粉末样品衍射的复杂性，現在尙未得到满意結果。

在本工作的进行过程中，唐棣生和萧楠两位同志曾給予热心帮助，我們表示謝意。

参 考 文 献

- [1] 刘益煥、许振嘉，物理学报，13 (1957), 463; *Scientia Sinica*, 6 (1957), 1013.
- [2] Klug, H. P. and Alexander, L. E., X-Ray Diffraction Procedures (1954), pp. 252, 297, J. Wiley & Sons, Inc., London and New York.
- [3] Bradley, A. J. and Jay, A. H., *Proc. Roy. Soc.*, A136 (1932), 210.
- [4] Jones, F. W., *Proc. Roy. Soc.*, A166 (1938), 16.
- [5] Alexander, L. E., *J. Appl. Phys.*, 25 (1954), 155.
- [6] Stokes, A. R., X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials (Edited by H. S. Peiser, H. P. Rooksby and A. J. C. Wilson) (1955), Chap. 17, p. 414, Inst. of Physics, London.
- [7] Wilson, A. J. C., *Proc. Roy. Soc.*, A181 (1943), 360.
- [8] Wilson, A. J. C., *Nature*, 160 (1948), 304.

THE ORDERING OF THE ALLOY AgAuZn₂

YEE SUN-SHENG LIU YI-HUAN

(Academia Sinica)

ABSTRACT

The ordering of the alloy AgAuZn₂ has been studied by means of X-ray diffractometry. The specimens were quenched from 600°C and subsequently annealed at 100°C for various periods of time. It was shown that in the quenched condition almost all of the Zn atoms were at their appropriate lattice sites, whereas the Ag and Au atoms were comparatively less readily to occupy their right places. A very short period of annealing at 100°C was sufficient to make all the Zn atoms take their proper positions. The ordering among Ag and Au atoms proceeded as annealing was continued, the positions of Zn atoms being unaffected.

The size of antiphase domains deduced depended markedly on the indices of reflections during the early stage of domain growth. The final sizes attained in different directions, however, were practically the same. The ordering of atoms and the growth of domains took place simultaneously. However, the degree of order reached a steady value long before the domains attained the final size.