

Al-Ni-Co 三元系中 $(\text{Ni}, \text{Co})_3\text{Al}_4$ 的晶体结构

——一种由空位控制的新合金相*

陆学善 李方华

(中国科学院物理研究所)

提 要

$(\text{Ni}, \text{Co})_3\text{Al}_4$ 是 Al-Ni-Co 三元系中的一种三元相, 其均匀存在范围在室温为, 55—58.5 A/0¹⁾ Al, 26—35 A/0 Ni 和 10—15.5 A/0 Co. 这个三元相属立方晶系, 空间群为 O_h^3-1a3d , 每晶胞含 112 个原子, 在室温的点阵常数为 $a = 11.3962 \text{ \AA}$.

这个结构是由 64 个 CsCl 型基本结构单位堆垛而成的一种超结构. 在这 64 个基本结构单位中, 有 16 个体心位置是有序地空着的, 在 16(b) 的等效位置上构成了 16 个八面体空位. 基本结构单位的角位置 16(a) 和 48(f) 都由 Al 原子占据着, 而心位置 48(g) 则由 Ni 原子和 Co 原子无规地占据着. 由于空位的存在, 原子位置从其原来的 CsCl 型结构单位位置有所偏离; 测定的结果是, $x_1 = 0.010$, $x_2 = 0.369$.

从合金相的存在范围及原子在结构内的分布情况, 这个合金相的理想化学式决定为 $(\text{Ni}, \text{Co})_3\text{Al}_4$, 每单胞含 16 个化学式量.

一、引 言

在对 Al-Ni-Co 三元系的 X 射线研究中, 我们发现, 在 Al 含量为 55—58.5 A/0, 在 Ni 含量为 26—35 A/0, Co 含量为 10—15.5 A/0 的范围内, 存在着一个三元相. 我们研究了其中的两种合金, 其原子成分分别是 $\text{ANC-26} = \text{Al}_{57.2}\text{Ni}_{32.5}\text{Co}_{10}$, $\text{ANC-74} = \text{Al}_{57.5}\text{Ni}_{31.5}\text{Co}_{11}$. 研究的结果表明: 这是一种由体心立方堆垛而成的超结构, 而控制这个结构的稳定性的则是堆垛集体中的空位分布. 这是合金结构的一种新类型.

二、X 射线粉末照相

合金是用光谱纯金属为原料, 在抽空后充有 10 mm 压力 H_2 气的高频感应炉中熔制的. 块状合金于 900°C 在真空中经七天的均匀化处理后磨成 325 目的粉末, 再把粉末封在真空石英管中在 900°C 熟炼 24 小时, 然后以每小时 10°C 的速率缓冷至室温.

结构分析是靠粉末法进行的, 所用照相机是实验室自制的精密型德拜·谢乐照相机,

* 1978 年 12 月 11 日收到.

1) A/0 为原子百分比符号.

Bradley 和 Gay 式装置, 直径为 19 cm, 入射口和出射口都带有刀边准标. 照相时所用辐射为 $\text{CoK}\alpha_1$, 用 Fe 箔作滤波片. 所用量衍射线位置的比长仪, 其准确度为 0.01 mm.

表 1 ANC-26 合金的衍射数据

<i>I</i>	Σh^2	<i>hkl</i>	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$	$\sin^2\theta_{\text{corr}}$	$\sin^2\theta_{\text{calc}}$
<i>M</i> ⁺	6	211	0.03726	0.03690	0.03701
<i>M</i>	14	321	0.08685	0.08631	0.08637
<i>M</i>	16	400	0.09920	0.09863	0.09871
<i>M</i> ⁺	30	521	0.18569	0.18496	0.18507
<i>VVS</i>	32	440	0.19807	0.19733	0.19741
<i>M</i>	38	611, 532	0.23505	0.23427	0.23443
<i>vf</i> ₁	46	631	0.28421	0.28340	0.28337
<i>W</i> ₁	48	444	0.29673	0.29592	0.29569
<i>W</i> ₁ ⁺	54	721, 633, 552	0.33357	0.33275	0.33266
<i>W</i> ₁	62	732, 651	0.38282	0.38200	0.38194
<i>S</i> ₁	64	800	0.39508	0.39426	0.39426
<i>W</i> ₁	70	653	0.43216	0.43136	0.43122
<i>f</i> ₁	78	752	0.48136	0.48058	0.48050
<i>W</i> ₁ ⁻	80	840	0.49372	0.49295	0.49282
<i>M</i> ₁	86	921, 761, 655	0.53062	0.52988	0.52979
<i>M</i> ₂	86	921, 761, 655	0.53294	0.53220	0.53207
<i>W</i> ₁	94	932, 763	0.57983	0.57913	0.57907
<i>VS</i> ₁	96	844	0.59206	0.59137	0.59139
<i>VS</i> ₂	96	844	0.59472	0.59404	0.59394
<i>M</i> ₁	110	1031, 952, 765	0.67821	0.67763	0.67763
<i>M</i> ₂	110	1031, 952, 765	0.68112	0.68055	0.68056
<i>M</i> ₁	118	1033, 961	0.72748	0.72696	0.72692
<i>M</i> ₂	118	1033, 961	0.73057	0.73006	0.73006
<i>M</i> ₁	126	1121, 1051, 963	0.77662	0.77619	0.77620
<i>M</i> ₂	126	1121, 1051, 963	0.77992	0.77949	0.77955
<i>S</i> ₁	128	880	0.78895	0.78854	0.78852
<i>S</i> ₂	128	880	0.79232	0.79192	0.79192
<i>W</i> ₁	134	1132, 1053, 972, 776	0.82591	0.82557	0.82548
<i>W</i> ₁ ⁺	142	965	0.87500	0.87475	0.87476
<i>W</i> ₁ ⁺	144	1200, 884	0.88732	0.88708	0.88708
<i>f</i> ₁	150	1152, 1071, 1055	0.92421	0.92405	0.92405

表 1 是 ANC-26 合金的 X 射线衍射数据. 表中的 *I* 项是目测强度, *S* 代表“强”, *VVS* 代表“很强”, *VVS* 代表“非常强”, *M* 代表“中等”, *W* 代表“弱”, *f* 代表“微”, 而 *vf* 代表“很微”. 符号的下标代表辐射, 1 是 $\text{CoK}\alpha_1$, 2 是 $\text{CoK}\alpha_2$, 没有下标的符号代表 $\text{CoK}\alpha$. 可以看到, 所获得的照相是非常清晰的, 在 θ 约为 32° 处 $\text{CoK}\alpha$ 的双线就已经分开. $\Sigma h^2 = h^2 + k^2 + l^2$. $\sin^2\theta_{\text{obs}}$ 是 $\sin^2\theta$ 的观察值, $\sin^2\theta_{\text{corr}}$ 是 $\sin^2\theta$ 的校正值, $\sin^2\theta_{\text{calc}}$ 是 $\sin^2\theta$ 的计算值. 计算时所用波长为 $\text{CoK}\alpha_1 = 1.78892 \text{ \AA}$, $\text{CoK}\alpha_2 = 1.79278 \text{ \AA}$, $\text{CoK}\alpha = 1.79021 \text{ \AA}$.

首先肯定这一晶体属立方晶系, 用立方晶系的面指数已能满意地解释 $\sin^2\theta$ 值的分布. 图 1 是用这些面指数所求得的 α 值对 Bradley 函数的标绘. 可以看到, 这些点很好地

落在一条曲线上。沿这条曲线外推至 $\cos^2\theta = 0$, 可得 a 的近似值为 $a_* = 11.3962 \text{ \AA}$ 。

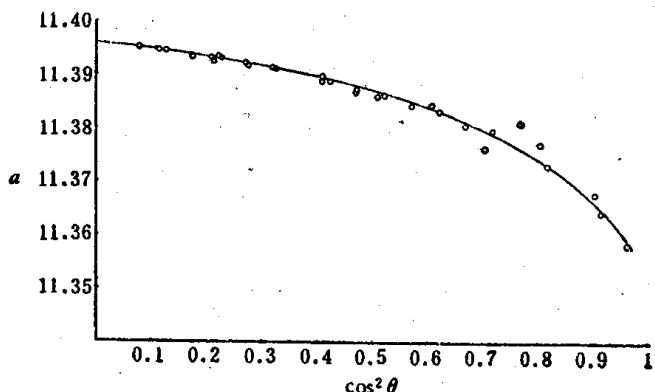


图1 点阵常数 a 对 $\cos^2\theta$ 的关系

如令 $-\Delta a/a_* \cos^2\theta$ 对 $\frac{\cos^2\theta}{2} \left(\frac{1}{\theta} + \frac{1}{\sin\theta} \right)$ 这个函数标绘, 则如 a 的假定值 a_* 就是 a 的真实值 a_0 , 则观察点应很好地落在一条直线上, 这条直线在纵坐标轴上的截距就是 $2D$, 而它的斜率就是 $2E$, 这里 D 是偏心流移常数而 E 是吸收流移常数^[1]。用这一方法, 我们求得 ANC-26 合金在 29°C 的点阵常数为 $a_0 = 11.3962 \text{ \AA}$, 而这一照相的偏心流移常数为 $D = 0.000148$, 吸收流移常数为 $E = 0.000462$ [因为 $\Delta a = 2Ea \sin^2 2\theta / 4 \sin^2 \theta'$, $(11.3962 - 11.3646) / 3 = 2 \times 11.3962 E$] (见图 2)。求得流移常数后, 则 $\sin^2\theta$ 的校正值 $\sin^2\theta_{\text{corr}}$ 可写作

$$\sin^2\theta_{\text{corr}} = \sin^2\theta_{\text{obs}} - D \sin^2 2\theta - E \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\theta} + \frac{1}{\sin\theta} \right) \cos^2\theta \sin^2 2\theta.$$

这就是表 1 中所列的。求得了 a_0 值, 就可计算出 $\sin^2\theta$ 的计算值。

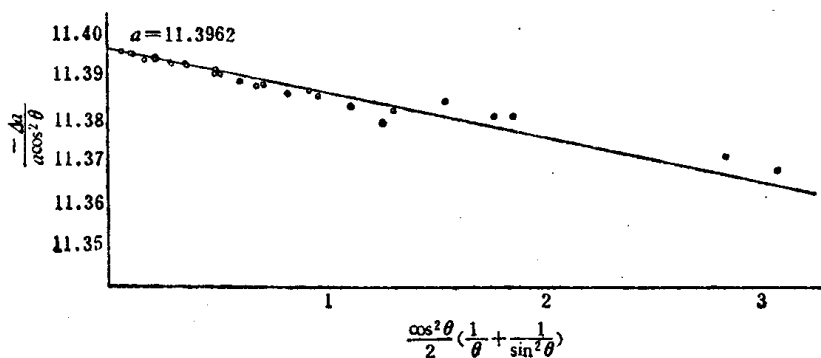


图2 $-\Delta a/a_* \cos^2\theta$ 对 $\frac{\cos^2\theta}{2} \left(\frac{1}{\theta} + \frac{1}{\sin\theta} \right)$ 的标绘

三、结构的初步考虑

如我们把表 1 中 $\sin^2\theta_{\text{corr}}$ 项下的较强衍射线挑选出来, 如表 2 所列, 就可以很明显地看出, 这些强线相当于一个体心立方结构, 面指数都符合 $\Sigma h_0^2 = 2n$ 这个条件; 但除此之外, 也还存在着一些 $\Sigma h_0^2 = 2n + 1$ 的弱线。由此可得出初步结论: 这个结构必然是

从一 CsCl 型超结构导生出来的。如这个结构的点阵常数为 $a = 11.3962 \text{ \AA}$, 则基本体心立方的间隔为 $a/4 \approx 2.849 \text{ \AA}$ 。以后, 我们将称这个基本体心立方为结构单位。

表 2 $\sin^2 \theta$ 值间的基本关系

l	$\sin^2 \theta_{\text{corr}}$	$\Sigma h_0^2 = 2n$	$\Sigma h_0^2 = 2n + 1$	Σh^2
M	0.09863		1	16
VVS	0.19733	2		32
W_1	0.29592		3	48
S_1	0.39426	4		64
W_1^-	0.49295		5	80
VS_1	0.59137	6		96
S_1	0.78854	8		128
W_1^+	0.88708		9	144

每晶胞的原子数

ANC-26 合金的平均原子量是 $W = 40.476$, 而密度是 $\rho = 5.06$ 。根据点阵常数 $a = 11.3962 \text{ \AA}$, 则从 $\rho = nmW/a^3$ 的关系, 可得

$$n = 111.45 - 112,$$

这里 m 是单位原子量原子的质量 $= 1.66035 \times 10^{-24} \text{ g}$ 。

如果这个结构是由 $4 \times 4 \times 4 = 64$ 个结构单位所构成, 则每晶胞应该有 128 个原子。但密度的测定告诉我们, 这里只有 112 个原子, 所以有 16 个原子消失了。由此可见, 这是一种缺陷型的超结构。

上述的密度测量是用比重瓶法进行的。

空间群

从表 1 可以看到, 所出现的衍射线指数都符合 $\Sigma h^2 = 2n$ 这个条件, 所以晶体点阵肯定是体心的。在立方晶系中, 有 10 种体心空间群, 这就是 T^3-I23 , T^5-I2_13 , T_h^5-Im3 , T_h^7-Ia3 , $T_d^3-I\bar{4}3m$, $T_d^6-I\bar{4}3d$, O^5-I432 , O^8-I4_132 , O_h^9-Im3m 和 $O_h^{10}-Ia3d$ 。

衍射线指数的出现规律为

$h00$	$h = 4n$
$hh0$	$h = 4n$
$hk0$	$h = 4n, k = 4n$
hhh	$h = 4n$
hhl	$h = 2n + 1, l = 4n + 2, 2h + l = 4n$ 或 $h = 4n, l = 4n$
hkl	$h = 2n + 1, k = 2n + 1, l = 4n + 2$

符合这个指数出现规律的空间群只有三种, 这就是 $T_d^6-I\bar{4}3d$, O^8-I4_132 和 $O_h^{10}-Ia3d$ 。

已初步可以看到, 这个结构是堆积 64 个结构单位而成的, 超结构的形成则由于存在着 16 个空位. 这 16 个空位很可能属于同一的等效位置, 而在上述三个空间群中具有 16 个一组等效位置的只有 $O_h^{10}-1a3d$.

这样, 空间群可唯一地确定为 $O_h^{10}-1a3d$, 以后的强度分析证实了这个结论.

理想化合式

上面讲到, 这个三元相的存在范围用原子百分数来表示可写作 $Ni_{(35-26)} Co_{(10-15.5)} Al_{(55-58.5)}$. 由此可知, 原子数在晶胞内的平均分配为

$$Ni_{(39.2-29.12)} Co_{(11.2-17.36)} Al_{(61.6-65.52)}.$$

当然, 原子数不可能为小数, 而每晶胞内的原子总数只能是 112. 而且由于这是一个体心立方结构, 每种原子的原子数不可能是奇数. 晶胞内的 Al 原子总数最可能是 64, 因为, 依照空间群 $O_h^{10}-1a3d$ 的等效位置数, 只有 $48 + 16 = 64$ 是可能的. 确定了 Al 原子数以后, 那末理想化合式就只有三种可能了. 这就是:

Ni	Co	Al
36	12	64
34	14	64
32	16	64

但 12 和 14 这两个数目不可能是空间群 $O_h^{10}-1a3d$ 的等效位置数或它们的组合, 所以唯一可能的理想化合式是 $Ni_{32} Co_{16} Al_{64}$ 或 $Ni_{12} Co Al_4$.

四、原子位置与分布

如果把 $4 \times 4 \times 4 = 64$ 个基本体心立方体堆垛成一大立方体, 其每边之长为 $a = 4a_0$, 则相对于这个新立方体, 原始基本立方体的角位置及体心位置可表示如下.

角 位 置

$0, 0, 0;$	$0, \frac{1}{2}, 0;$	$0, \frac{2}{2}, 0;$	$0, \frac{3}{2}, 0;$
$\frac{1}{2}, 0, 0;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0;$	$\frac{1}{2}, \frac{2}{2}, 0;$	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, 0;$
$\frac{2}{2}, 0, 0;$	$\frac{2}{2}, \frac{1}{2}, 0;$	$\frac{2}{2}, \frac{2}{2}, 0;$	$\frac{2}{2}, \frac{3}{2}, 0;$
$\frac{3}{2}, 0, 0;$	$\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, 0;$	$\frac{3}{2}, \frac{2}{2}, 0;$	$\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, 0;$
$0, 0, \frac{1}{2};$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$	$0, \frac{2}{2}, \frac{1}{2};$	$0, \frac{3}{2}, \frac{1}{2};$
$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}, \frac{2}{2}, \frac{1}{2};$	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2};$
$\frac{2}{2}, 0, \frac{1}{2};$	$\frac{2}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$	$\frac{2}{2}, \frac{2}{2}, \frac{1}{2};$	$\frac{2}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2};$
$\frac{3}{2}, 0, \frac{1}{2};$	$\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$	$\frac{3}{2}, \frac{2}{2}, \frac{1}{2};$	$\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2};$
$0, 0, \frac{2}{2};$	$0, \frac{1}{2}, \frac{2}{2};$	$0, \frac{2}{2}, \frac{2}{2};$	$0, \frac{3}{2}, \frac{2}{2};$
$\frac{1}{2}, 0, \frac{2}{2};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{2}{2};$	$\frac{1}{2}, \frac{2}{2}, \frac{2}{2};$	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{2}{2};$
$\frac{2}{2}, 0, \frac{2}{2};$	$\frac{2}{2}, \frac{1}{2}, \frac{2}{2};$	$\frac{2}{2}, \frac{2}{2}, \frac{2}{2};$	$\frac{2}{2}, \frac{3}{2}, \frac{2}{2};$
$\frac{3}{2}, 0, \frac{2}{2};$	$\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{2}{2};$	$\frac{3}{2}, \frac{2}{2}, \frac{2}{2};$	$\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{2}{2};$

0, 0, $\frac{3}{4}$;	0, $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$;	0, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$;	0, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$;
$\frac{1}{4}$, 0, $\frac{3}{4}$;	$\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$;	$\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$;	$\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$;
$\frac{3}{4}$, 0, $\frac{3}{4}$;	$\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$;	$\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$;	$\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$;
$\frac{3}{4}$, 0, $\frac{3}{4}$;	$\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$;	$\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$;	$\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$;

心 位 置

$\frac{1}{8}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{8}$;	$\frac{1}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{1}{8}$;	$\frac{1}{8}$, $\frac{5}{8}$, $\frac{1}{8}$;	$\frac{1}{8}$, $\frac{7}{8}$, $\frac{1}{8}$;
$\frac{3}{8}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{8}$;	$\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{1}{8}$;	$\frac{3}{8}$, $\frac{5}{8}$, $\frac{1}{8}$;	$\frac{3}{8}$, $\frac{7}{8}$, $\frac{1}{8}$;
$\frac{5}{8}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{8}$;	$\frac{5}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{1}{8}$;	$\frac{5}{8}$, $\frac{5}{8}$, $\frac{1}{8}$;	$\frac{5}{8}$, $\frac{7}{8}$, $\frac{1}{8}$;
$\frac{7}{8}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{8}$;	$\frac{7}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{1}{8}$;	$\frac{7}{8}$, $\frac{5}{8}$, $\frac{1}{8}$;	$\frac{7}{8}$, $\frac{7}{8}$, $\frac{1}{8}$;

$\frac{1}{8}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{3}{8}$;	$\frac{1}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}$;	$\frac{1}{8}$, $\frac{5}{8}$, $\frac{3}{8}$;	$\frac{1}{8}$, $\frac{7}{8}$, $\frac{3}{8}$;
$\frac{3}{8}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{3}{8}$;	$\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}$;	$\frac{3}{8}$, $\frac{5}{8}$, $\frac{3}{8}$;	$\frac{3}{8}$, $\frac{7}{8}$, $\frac{3}{8}$;
$\frac{5}{8}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{3}{8}$;	$\frac{5}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}$;	$\frac{5}{8}$, $\frac{5}{8}$, $\frac{3}{8}$;	$\frac{5}{8}$, $\frac{7}{8}$, $\frac{3}{8}$;
$\frac{7}{8}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{3}{8}$;	$\frac{7}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}$;	$\frac{7}{8}$, $\frac{5}{8}$, $\frac{3}{8}$;	$\frac{7}{8}$, $\frac{7}{8}$, $\frac{3}{8}$;

$\frac{1}{8}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{5}{8}$;	$\frac{1}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{5}{8}$;	$\frac{1}{8}$, $\frac{5}{8}$, $\frac{5}{8}$;	$\frac{1}{8}$, $\frac{7}{8}$, $\frac{5}{8}$;
$\frac{3}{8}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{5}{8}$;	$\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{5}{8}$;	$\frac{3}{8}$, $\frac{5}{8}$, $\frac{5}{8}$;	$\frac{3}{8}$, $\frac{7}{8}$, $\frac{5}{8}$;
$\frac{5}{8}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{5}{8}$;	$\frac{5}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{5}{8}$;	$\frac{5}{8}$, $\frac{5}{8}$, $\frac{5}{8}$;	$\frac{5}{8}$, $\frac{7}{8}$, $\frac{5}{8}$;
$\frac{7}{8}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{5}{8}$;	$\frac{7}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{5}{8}$;	$\frac{7}{8}$, $\frac{5}{8}$, $\frac{5}{8}$;	$\frac{7}{8}$, $\frac{7}{8}$, $\frac{5}{8}$;

$\frac{1}{8}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{7}{8}$;	$\frac{1}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{7}{8}$;	$\frac{1}{8}$, $\frac{5}{8}$, $\frac{7}{8}$;	$\frac{1}{8}$, $\frac{7}{8}$, $\frac{7}{8}$;
$\frac{3}{8}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{7}{8}$;	$\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{7}{8}$;	$\frac{3}{8}$, $\frac{5}{8}$, $\frac{7}{8}$;	$\frac{3}{8}$, $\frac{7}{8}$, $\frac{7}{8}$;
$\frac{5}{8}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{7}{8}$;	$\frac{5}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{7}{8}$;	$\frac{5}{8}$, $\frac{5}{8}$, $\frac{7}{8}$;	$\frac{5}{8}$, $\frac{7}{8}$, $\frac{7}{8}$;
$\frac{7}{8}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{7}{8}$;	$\frac{7}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{7}{8}$;	$\frac{7}{8}$, $\frac{5}{8}$, $\frac{7}{8}$;	$\frac{7}{8}$, $\frac{7}{8}$, $\frac{7}{8}$;

空间群 $O_h^{10}-Ia3d$ 的等效位置共有八种, 列于表 3.

表 3 空间群 $Ia3d$ 的等效位置

位 置	位置数	参 数	备 注
(a)	16	无	角位置
(b)	16	无	心位置
(c)	24	无	不可能作角位置或心位置
(d)	24	无	不可能作角位置或心位置
(e)	32	x	不可能作角位置或心位置
(f)	48	x	可作角位置 $x \sim 0$
(g)	48	x	可作心位置 $x \sim 3/8$
(h)	96	x, y, z	不可能作角位置或心位置

看到这个空间群内限制 (h, k, l) 衍射线出现的特殊条件 $h = 2n + 1, k = 2n + 1, l = 4n + 2$ 只适用于位置 (b), 而这也就是构成这个超结构的原因, 我们可毫不犹豫地认为, 超结构的出现必然由于在结构单位的心位置上缺少了 16 个原子所致, 换言之, 空位必然出现在心位置 (b) 上.

除(b)外,余下来还有48个心位置.依照表3所列,这只可能是(g)位置,不可能是(32+16)的组合,因为所留下来的(a)是角位置,当然更不可能是(24+24)的组合了.(g)位置的参数 $x_g \sim 3/8$.

至于64个角位置,则不可能是(32+32)的组合,也不可能是(24+24+16)的组合,唯一可能的位置是16个(a)位置再加上48个(f)位置,(f)位置的参数 $x_f \sim 0$.

由此可见,这个结构内的原子分布只有两种可能:一种是Al原子占据48(f)位置和16(a)位置,而Ni原子和Co原子则无规地占据着48(g)位置;第二种可能是Al原子占据48(g)位置和16(a)位置,而Ni原子和Co原子则无规地占据着48(f)位置.无论在哪一种情形,Ni原子和Co原子是不可能晶体学地区别开来的.

当然,用物理的观点来判断,第一种分布是比较合理的.所有的基本立方角上都被Al原子占据着,而基本立方的心有16个有规律地空着,Ni原子和Co原子则无规地占据着其余的心位置.究竟是哪一种分布还必须由衍射线强度来决定;而且由于有序空位的存在,有些原子的位置也必然从其基本立方的角位置及心位置有所位移,这一点也必须由衍射线强度来决定.

结构因数

先假定晶胞内结构单位各点的位置不变,即 $x_f = 0$ 而 $x_g = 3/8$,则各组等效位置的结构振幅 A_a, A_b, A_f , 和 A_g 可写作

$$A_a = 2 \left\{ 1 + \cos \frac{\pi}{2} (h + k + l) \right\} \left\{ 1 + \cos \pi (k + l) + \cos \pi (l + h) + \cos \pi (h + k) \right\},$$

$$A_b = 4 \left\{ \cos \frac{\pi}{4} (h + k + l) + \cos \frac{\pi}{4} (3h + 5k + l) + \cos \frac{\pi}{4} (h + 3k + 5l) + \cos \frac{\pi}{4} (5h + k + 3l) \right\},$$

$$A_f = 8 \cos \frac{\pi}{2} (h + k + l) \left\{ \cos \frac{\pi}{2} h \cos \frac{\pi}{2} l \cos \frac{\pi}{2} (k + l) + \cos \frac{\pi}{2} k \cos \frac{\pi}{2} h \cos \frac{\pi}{2} (l + h) + \cos \frac{\pi}{2} l \cos \frac{\pi}{2} k \cos \frac{\pi}{2} (h + k) \right\}$$

$$+ 8 \cos^2 \frac{\pi}{2} (h + k + l) \left\{ \cos \frac{\pi}{2} h \cos \frac{\pi}{2} k \cos \frac{\pi}{2} (k + l) + \cos \frac{\pi}{2} k \cos \frac{\pi}{2} l \cos \frac{\pi}{2} (l + h) + \cos \frac{\pi}{2} l \cos \frac{\pi}{2} h \cos \frac{\pi}{2} (h + k) \right\},$$

$$A_g = 8 \cos \frac{\pi}{2} (h + k + l) \left\{ \cos \frac{\pi}{4} (h + 2l) \cos \frac{\pi}{4} (3k + 2h) \cos \frac{\pi}{4} (2k - l) \right\}$$

$$\begin{aligned}
& + \cos \frac{\pi}{4} (k + 2h) \cos \frac{\pi}{4} (3l + 2k) \cos \frac{\pi}{4} (2l - h) \\
& + \cos \frac{\pi}{4} (l + 2k) \cos \frac{\pi}{4} (3h + 2l) \cos \frac{\pi}{4} (2h - k) \Big\} \\
& + 8 \cos^2 \frac{\pi}{2} (h + k + l) \Big\{ \cos \frac{\pi}{4} (k + 2l) \\
& \cdot \cos \frac{\pi}{4} (3h + 2k) \cos \frac{\pi}{4} (2h - l) \\
& + \cos \frac{\pi}{4} (l + 2h) \cos \frac{\pi}{4} (3k + 2l) \cos \frac{\pi}{4} (2k - h) \\
& + \cos \frac{\pi}{4} (h + 2k) \cos \frac{\pi}{4} (3l + 2h) \cos \frac{\pi}{4} (2l - k) \Big\}.
\end{aligned}$$

1. 如 Al 原子占据着所有结构单位的角位置, 而 Ni 原子和 Co 原子无规地占据着除 (b) 外的结构单位的心位置, 则结构因数可写作

$$F_1 = f_{\text{Al}}(A_a + A_f) + f_{\text{NC}}A_g,$$

这里 f_{Al} 是 Al 原子的原子散射因数, 而 f_{NC} 是 Ni 原子和 Co 原子依照原子成分的平均原子散射因数.

2. 如 Al 原子占据 16(a) 和 48(g) 位置, 而 Ni 原子和 Co 原子占据 48(f) 位置, 则结构因数可写作

$$F_2 = f_{\text{Al}}(A_a + A_g) + f_{\text{NC}}A_f.$$

在计算原子散射因数时, 用 Hönl^[2] 的方法作了 K 电子色散的改正.

衍射线的计算强度为

$$I = k_p F^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} A.$$

这里 k 是比例常数, p 是晶面多重性因数, 而 A 是试品的吸收因数. 吸收因数是依照 Bradley^[3] 的方法求得的, 所测得的 μr 值为 3.44.

表 4 是计算强度与目测强度的比较. 表中 Σh_0^2 是以结构单位为晶胞的面指数平方和, Σh^2 是超结构的面指数平方和, $I_{\text{calc}}^{(1)}$ 是假定 Al 原子占据 16(a) + 48(f) 位置而 Ni 原子和 Co 原子无规地占据 48(g) 位置的衍射强度计算值, $I_{\text{calc}}^{(2)}$ 是假定 Al 原子占据 16(a) + 48(g) 位置, Ni 原子和 Co 原子无规地占据 48(f) 位置的衍射强度计算值.

可以看到, 以 $\Sigma h_0^2 = 2n$ 的衍射线而论, 这两种分布是看不出什么区别来的, 它们都是强线或非常强线. 但 $\Sigma h_0^2 = 2n + 1$ 这些衍射线的情形就不同了. (400) 和 (840) 这两条线的 $I_{\text{calc}}^{(2)}$ 值太高了, 不符合观察情形. 低角度线像 (211) 和 (321) 的计算强度偏高是可以理解的, 因为在这两个计算值中我们还没有把吸收因数计算在内.

$I_{\text{calc}}^{(1)}$ 是 $I_{\text{calc}}^{(2)}$ 加入了吸收因数的结果, 显然, 在低角度的符合情形要好多了. 从这一计算, 我们屏弃了第二种分布的可能性, 而确定结构单位的角上都是 Al 原子占据着.

表 4 中第三项所列的衍射线指数是依照空间群 O_h^1-1a3d 所应该出现的指数. 如果这个结构只是一些简单体心立方结构单位的堆积, 则出现的衍射线只是相当于 $\Sigma h_0^2 = 2n$ 的几条强线; 如果这个结构是一些 CsCl 型结构单位的堆积, 则出现的衍射线还应加上

$\Sigma h_0^2 = 2n + 1$ 的一些弱线; 如这个结构在 CsCl 型结构的心位置有规律地出现一些空位, 则除 $\Sigma h_0^2 = 2n$ 及 $\Sigma h_0^2 = 2n + 1$ 外, 还将出现其它一些超结构线, 这就是我们在这一照相中所观察到的情形. 我们还观察到, 超结构线除符合于 $hkl: h = 2n + 1, k = 2n + 1, l = 4n + 2$ 的条件外, 其它衍射线的结构振幅均为零. 这也就是说, 这些空位的位置必然在 16(b).

比较计算强度 I_{calc} 与观察强度的结果表明: 大体而论, 强度的符合还是比较满意的, 但也还存在着一些不符合处. 举例来说, (400), (521), (444) 的计算强度太弱, 而 (332) 和 (631) 的计算强度又太强. 我们认为, 由于结构中空位的存在, 其它位置的原子必然从其角位置及心位置有所偏移. 依照空间群的规定, 48(f) 和 48(g) 各有一个参数, 移动是完全可能的.

参数的调整

如在 48(f) 位置上的参数 $x \cong 0$ 而 48(g) 位置上的参数 $x \cong 3/8$, 则这些位置的结构振幅应写作一般形式如下:

$$A_f = 8 \cos \frac{\pi}{2} (h + k + l) \left\{ \begin{aligned} & \cos \frac{\pi}{2} h \cos \frac{\pi}{2} (k + l) \cos \frac{\pi}{2} (4hx + l) \\ & + \cos \frac{\pi}{2} k \cos \frac{\pi}{2} (l + h) \cos \frac{\pi}{2} (4kx + h) \\ & + \cos \frac{\pi}{2} l \cos \frac{\pi}{2} (h + k) \cos \frac{\pi}{2} (4lx + k) \end{aligned} \right\} \\ + 8 \cos^2 \frac{\pi}{2} (h + k + l) \left\{ \begin{aligned} & \cos \frac{\pi}{2} h \cos \frac{\pi}{2} (k + l) \cos \frac{\pi}{2} (4hx + k) \\ & + \cos \frac{\pi}{2} k \cos \frac{\pi}{2} (l + h) \cos \frac{\pi}{2} (4kx + l) \\ & + \cos \frac{\pi}{2} l \cos \frac{\pi}{2} (h + k) \cos \frac{\pi}{2} (4lx + h) \end{aligned} \right\}.$$

$$A_g = 8 \cos \frac{\pi}{2} (h + k + l) \left\{ \begin{aligned} & \cos \frac{\pi}{4} (h + 2l) \cos \frac{\pi}{2} (4kx + h) \cos \frac{\pi}{2} (l + k - 4lx) \\ & + \cos \frac{\pi}{4} (k + 2h) \cos \frac{\pi}{2} (4lx + k) \cos \frac{\pi}{2} (h + l - 4hx) \\ & + \cos \frac{\pi}{4} (l + 2k) \cos \frac{\pi}{2} (4hx + l) \cos \frac{\pi}{2} (k + h - 4kx) \end{aligned} \right\} \\ + 8 \cos^2 \frac{\pi}{2} (h + k + l) \left\{ \begin{aligned} & \cos \frac{\pi}{4} (k + 2l) \\ & \times \cos \frac{\pi}{2} (4hx + k) \cos \frac{\pi}{2} (l + h - 4lx) \\ & + \cos \frac{\pi}{4} (l + 2h) \cos \frac{\pi}{2} (4kx + l) \cos \frac{\pi}{2} (h + k - 4hx) \\ & + \cos \frac{\pi}{4} (h + 2k) \cos \frac{\pi}{2} (4lx + h) \\ & \times \cos \frac{\pi}{2} (k + l - 4kx) \end{aligned} \right\}.$$

试先比较 (400) (521) (444), (332) (631) 以及 (220) (420) 几条衍射线. 前三条衍射线的计算强度应该加强, 第四、五两条衍射线的计算强度应该减弱, 而最后两条不出现的衍射线, 其计算强度应该小到可以忽视. 而且这些计算强度要符合下列的条件, 即 $(521) > (321) > (400)$, 并且, $(444) \gg (631)$.

图 3 和图 4 分别代表参数 x_f 及 x_g 对结构振幅 A_f 和 A_g 的影响. 从这里可以看到, x_f 应该增加而 x_g 应该减少. 至于究竟要位移多少当然要看观察强度而定.

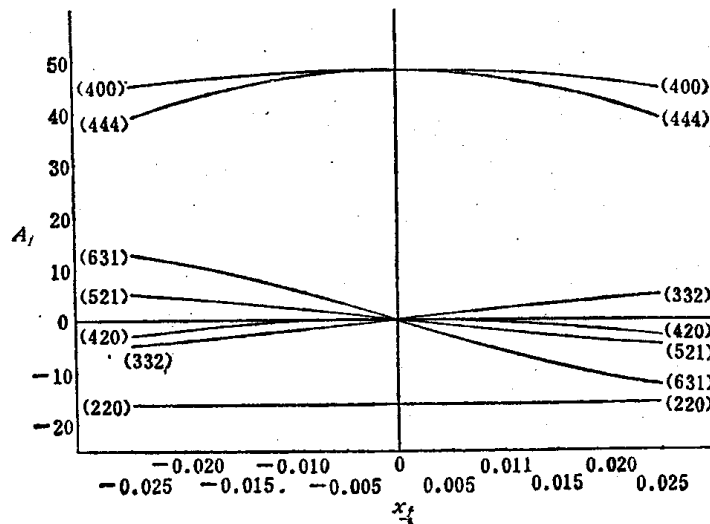


图 3 参数 x_f 对结构振幅 A_f 的影响

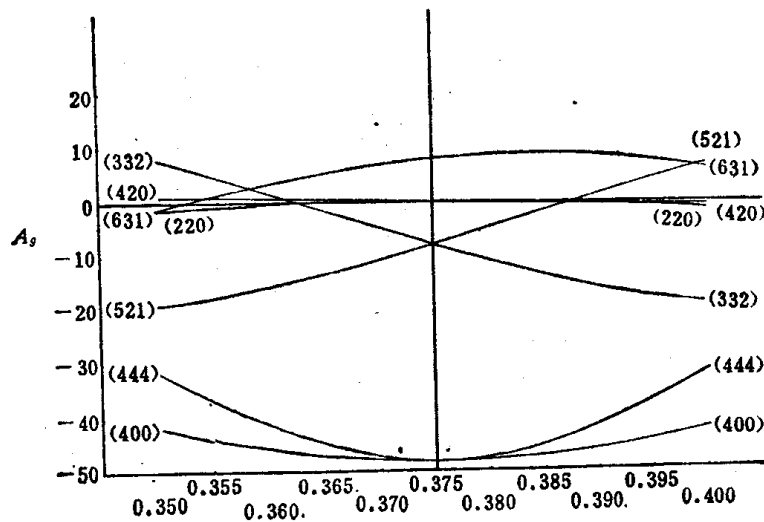


图 4 参数 x_g 对结构振幅 A_g 的影响

这里当然包括多种可能性: 第一种是 x_f 保持不变而变更 x_g ; 第二种是 x_g 保持不变而变更 x_f ; 第三种是 x_f 和 x_g 两个参数都变. 我们尝试了各种可能性, 最后确定 $x_f = 0.010$, $x_g = 0.369$.

衍射线强度肯定受到原子热振动的影响, 因此我们在最后的计算强度内加入了温度因数. 这一结构的组分原子的特性温度是知道的, Al 的特性温度是 390 K, Ni 的特性温度是 400 K, Co 的特性温度是 410 K, 因此有理由假定, 这一合金的特性温度在 400 K 上下. 合金的平均原子量为 40.48, 照相时温度为 29°C, 由此可算得德拜、瓦勒温度因数为

表 4 计算强度与观察强度的比较

Σh_0^2	Σh^2	hkl	$I_{calc}^{(1)}$	$I_{calc}^{(2)}$	I_{calc}^A	I_{calc}	I_{obs}	
1	6	211	385.43	95.66	48.56	49.82	M^+	
	8	220			0	0		
	14	321	244.79	60.76	42.35	38.86	M	
	16	400	99.26	398.30	18.26	17.42	M^-	
	20	420			0	0.01		
	22	332	60.06	15.28	12.85	2.02	of	
	24	422			0	0.02		
	26	431			0	0.01		
2	30	521	71.47	19.15	18.08	41.42	M	
	32	440	1647.57	1647.57	430.02	388.71	VVS	
	38	611	70.20	19.68	20.36	13.84	27.20	M
	38	532				13.36		
	40	620			0	0.01		
	42	541			0	0		
3	46	631	33.14	9.73	10.87	1.63	of	
	48	444	13.99	75.04	4.70	4.08	W^-	
	50	543			0	0.02		
	52	640			0	0.01		
	54	721	49.57	14.87	18.04	1.41	14.46	W^+
	54	633				3.22		
	54	552				9.83		
	56	642			0	0		
	62	732	38.94	11.96	15.58	0.90	7.41	W
	62	651				6.51		
4	64	800	252.56	252.56	103.55	84.77	S	
	66	741			0	0.02		
	68	820			0	0.01		
	70	653	16.06	5.02	7.00	14.16	W	
	72	822			0	0.05	0.06	
	72	660			0	0.01		
	74	831			0	0.01		
	74	743			0	0	0.01	
	5	78	752	13.71	4.32	6.50	5.90	W^-
		80	840	14.96	93.24	7.24	5.71	W^-
84		842			0	0.23		
86		921				12.78	28.00	
86		761	30.38	9.63	15.43	4.48		
86		655				10.74		
88		664			0	0.05		
90		851			0	0.01	0.03	
90	754			0	0.02			
6	94	932	22.52	7.18	12.30	13.09	13.43	W
	94	763				0.34		
	96	844	616.18	616.18	343.21	254.14	VS	
	98	941			0	0.01	0.05	
	98	853			0	0.04		
	100	860			0	0.04		

表 4 (续)

Σh_0^2	Σh^2	hkl	$I_{calc}^{(1)}$	$I_{calc}^{(2)}$	I_{calc}^A	I_{calc}	I_{obs}		
8	102	1011	10.88	3.46	6.36	0.30	0.45	<i>uvf</i>	
	102	772				0.15			
	104	1020				0	0.01		0.16
	104	862	0	0.15					
	106	943			0	0.02			
	110	1031				10.17			
	110	952	32.52	10.32	20.28	23.33	34.54		<i>M</i>
	110	765				1.04			
	114	871				0	0.05		
	116	1040			0	0			
	116	864			0	0.08	0.08		
	118	1033	16.68	5.30	11.07	0.18			
	118	961				24.77	24.95		<i>M</i>
	120	1042				0			
	122	954			0	0			
	122	873			0	0.02	0.02		
	126	1121				1.10			
	126	1051	35.46	11.22	24.99	24.07	31.69		<i>M</i>
	126	963				6.52			
	128	880	331.90	331.90	237.31	158.86	<i>S</i>		
	134	1132				0.31			
	134	1053			33.99	1.00			
	134	972	45.57	14.21		8.55	10.15		<i>W</i>
	134	776				0.29			
	136	1060			0	0.10	0.11		
	136	866			0	0.01			
	138	1141			0	0.05	0.20		
	138	875			0	0.15			
	140	1062			0	0			
	142	965	15.21	4.68	11.98	19.51	<i>W+</i>		
	144	1200				2.49	12.64		<i>W+</i>
	144	884	24.30	142.79	19.46	10.15			
146	1143	0				0.03			
146	981			0	0.05	0.15			
146	974			0	0.07				
148	1220			0	0.44				
150	1152				6.99	12.20	<i>W</i>		
150	1071	48.72	14.82	40.89	0.54				
150	1055				4.67				
152	1222			0	0.63	0.85			
152	1064			0	0.22				
154	1231			0	0.07	0.27			
154	983			0	0.20				
158	1161				0.58	13.26	<i>W</i>		
158	1073	68.22	20.70	60.86	12.68				

$$B = 0.561 \times 10^{-16}$$

表 4 中的 I_{calc} 是第一种原子分布经过参数校正并加入吸收因数与温度因数后的计算强度。与观察强度 I_{obs} 相比较,二者的符合是可以满意的。由于目测强度已足够确定参数值,我们未进行照相密度的测量。

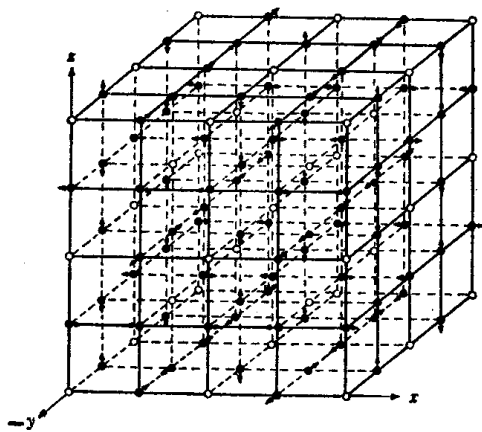
五、结构的描述

这个结构属立方晶系,空间群为 $O_h^{10}-Ia3d$ 。晶胞由 64 个 CsCl 型结构单位堆垛而成。在这 64 个结构单位中,体心位置有 16 个空位,占据着 16(*b*) 的等效位置。由于这 16 个空位的存在,因而形成了这个新结构。以 $\text{Al}_{57.5}\text{Ni}_{32.5}\text{Co}_{10}$ 而论,在 29°C 的点阵常数是 $a = 11.3962 \text{ \AA}$ 。每晶胞含 112 个原子。

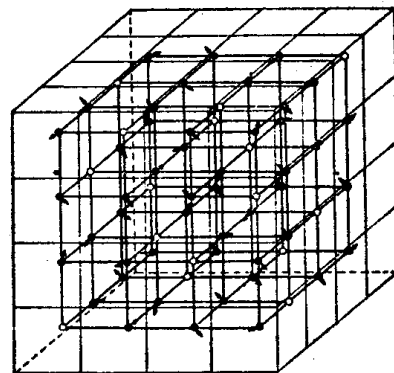
原子的位置是, Al 原子占据着结构单位的角位置,即 16(*a*) 及 48(*f*) 位置。Ni 原子及 Co 原子无规地占据着结构单位的一些心位置即 48(*g*) 位置,心位置有 16 个空位,即 16(*b*) 位置。由于空位的存在,48(*f*) 的角位置及 48(*g*) 的心位置都从其原来的结构单位位置有所偏离。偏离的程度是 x_f 从 $x_f = 0$ 位移到 $x_f = 0.010$, 而 x_g 从 $x_g = 0.375$ 位移到 $x_g = 0.369$ 。

从合金相的存在范围及原子在结构内的分布来看,这个合金相的理想化合式应该是 $(\text{Ni}, \text{Co})_3\text{Al}_4$, 每晶胞含 16 个化合式量。由于 Ni 原子及 Co 原子无规地占据着同一等效位置,这表示即使在居间相是金属互化物的情形,化学不等效原子有可能占据着结构等效位置。

这个结构的透视图见图 5(a), (b)。图 5(a) 是相当于结构单位角位置的原子位置。空圈代表 16(*a*), 这些位置无参数, 因此维持在原来位置不变。实圈代表 48(*f*), 箭头指示着位移的方向。图 5(b) 是相当于结构单位心位置的原子位置。空圈代表 16(*b*) 的空位, 实圈代表 48(*g*), 箭头指示着从原来位置位移的方向。



(a) 结构单位角位置的原子位置



(b) 结构单位心位置的原子位置

图 5

图 6 表示在 $z = 1/8, 3/8, 5/8, 7/8$ 四个平面上结构单位心位置的分布情形, 空圈代表空位, 实圈代表 Ni 原子或 Co 原子占据着的位置。

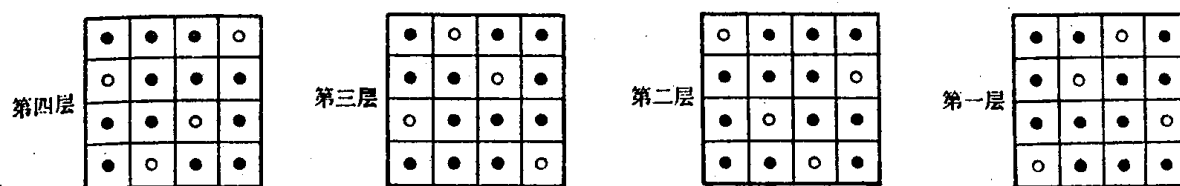


图6 结构单位心位置在各层平面上的分布

原子间距

这个结构的原子间距为

1. 角位置至角位置

Al-Al:

$$\left. \begin{aligned} d_1 &= 2.6202 \text{ \AA} \\ d_2 &= 3.0758 \text{ \AA} \\ d_3 &= 2.8503 \text{ \AA} \\ d_4 &= 2.8526 \text{ \AA} \end{aligned} \right\} \text{平均值 } 2.85 \text{ \AA}$$

纯 Al 结构 (*f. c. c.*) 的原子间距是 2.86 \AA ^[4], 这证明 Al 原子在这个结构中所组成的骨架, 其紧密度与密堆积结构的紧密度相似。

2. 心位置至心位置

a. V-NC

$$d = 2.917 \text{ \AA}$$

这是空位到 Ni 原子或 Co 原子的距离, 并不代表原子间距。空位的配位数是 6, Ni 原子和 Co 原子无规地但等距离地环绕在空位的周围。

b. NC-NC

$$d = 2.78051 \text{ \AA}$$

心位置组成一畸变的简单立方点阵, 每一基本立方点阵内有一个 (*b*) 位置, 其它都是 (*g*) 位置。这些 (*g*) 位置间最邻近的距离均为 2.7805 \AA 。结构单位的平均点阵间隔是 $a/4 = 2.8490 \text{ \AA}$ 。由此可见, (*g*) 位置间的距离是比较互相接近的。

3. 角位置至心位置

Al-NC

$$\left. \begin{aligned} d_1 &= 2.4683 \text{ \AA} \\ d_2 &= 2.4840 \text{ \AA} \\ d_3 &= 2.5388 \text{ \AA} \\ d_4 &= 2.4546 \text{ \AA} \end{aligned} \right\} \text{平均值 } 2.486 \text{ \AA}$$

每一结构单位内从 Al 原子到 Ni 原子或 Co 原子的距离有上列四种, 平均值为 2.486 \AA , 而结构单位体对角线长度的一半为 $(\sqrt{3}/2)a_0 = 2.466 \text{ \AA}$ 。由此可见, Al 原子和 NC 原子间的距离平均较结构单位体对角线长度的一半为稍长。如假定 Al 的哥耳什密特半径为 1.43 \AA , 而 NC 的平均半径为 1.25 \AA , 则 Al-NC 的间距应为 2.68 \AA , 这表示在这个结

构中, Al 和 NC 间的结合力应较一般的金属键为大。

六、讨 论

我们看到, 这个结构由 64 个 CsCl 型结构单位堆垛而成, 由于有序空位的存在, 每结构单位所含的平均原子数为 $112/64 = 1.75$ 。

我们在合金相中曾不止一次地遇到, 有不少居间相是由体心立方这个结构单位堆垛而成的。Cu-Zn 二元系中的 τ 相就是一个显明的例子。在 τ 结构^[5], 基本衍射线 Σh_0 相应于一个简单体心立方体, 另外还有一些微弱的超结构线, 这些超结构线的存在就要求实际的点阵间隔必须是基本结构单位长度的三倍, 因而实际晶胞内有 27 个基本结构单位。密度的测定证明每晶胞只有 52 个原子, 所以在这些结构单位的角位置及心位置中必然有两个是空位。由于这两个空位的存在, 其它原子的位置必然随之有所偏移。

第二个例子是 Cr-Al 二元系中的 Cr_2Al 结构^[6]。这个结构是由三个体心立方结构单位堆垛而成的。由于 Cr 原子与 Al 原子的不同分布, 因而组成的晶胞不再是立方晶系而是四方晶系。

第三个例子是 Fe-Al 二元系中的 Fe_3Al 结构^[7]。这个结构是由八个体心立方结构单位堆垛而成的, 因此, 晶胞的点阵间隔是原结构单位的两倍。在理想配比成分 25A/0Al, 基本结构单位的心位置全部由 Fe 原子所占据, 而角位置则交替地由 Fe 原子和 Al 原子所占据, Al 原子在新结构中形成一面心立方体。

郝斯勒合金 Cu_2MnAl ^[8] 是和 Fe_3Al 的结构同型的, Cu 原子占据着结构单位的心位置, Al 原子和 Mn 原子交替地占据着结构单位的角位置。

另一种由体心立方结构单位堆垛而成的超结构是 Al-Cu-Ni 合金中的 τ 相^[9]。这个相的所有强衍射线和一部分弱衍射线相当于一个形变的 CsCl 型结构, Al 原子占据着角位置, 重原子 (Cu 或 Ni) 占据着心位置。除这些相当于基本菱面体的衍射线外, 还存在着不少较弱的衍射线, 这些衍射线的位置随成分不同而作异常的移动, 可证明是由于结构单位心位置上空位的有序分布而形成的一些超结构线。晶胞是沿三重轴由结构单位堆垛而成的多层结构, 其层数因空位的分布不同而分别为 $n = 5, 11, 6, 13, 7, 15, 8$ 和 17, 其理想化合式分别为 $Al_5(Cu, Ni)_3, Al_{11}(Cu, Ni)_6, Al_6(Cu, Ni)_4, Al_{13}(Cu, Ni)_8, Al_7(Cu, Ni)_5, Al_{15}(Cu, Ni)_{10}, Al_8(Cu, Ni)_6$ 和 $Al_{17}(Cu, Ni)_{12}$ 。

以 Al-Ni-Co 三元系而论, Al 是面心立方结构, Ni 也是面心立方结构, Co 在常温是六角密堆积结构, 在高温也是面心立方结构。这些母元素都不是体心立方结构, 那末为什么三元相 $(Ni, Co)_3Al_4$ 的晶体结构却又以体心立方为结构单位呢? Cr-Al 二元系中的 Cr_2Al 结构, Al-Cu-Mn 三元系中的郝斯勒合金, 以及 Al-Cu-Ni 三元系中的 τ 相结构, 情形也是如此。这个问题在理论上需要得到澄清。

我们注意到, 这个结构每结构单位所含的平均原子数为 1.75, 我们在 Al-Cu-Ni 三元系的 τ 相中, 每结构单位所含的平均原子数为 1.68—1.78, 而在 Al-Ni 二元系的 β 相中, 则每结构单位所含的平均原子数为 1.67。由此可见, 这些缺陷结构每结构单位所含的平均原子数都小于 2, 而位于 1.66 和 1.78 之间。因此可以这样认为, 控制着这些结构的稳

定性的必然属于同一种因数。

如依照 Eckmann^[10] 的意见, 过渡元素 Ni 和 Co 的价电子数都取为零, 而 Al 的价电子数取为 3, 则这个结构的电子浓度 (e/a) 等于 $12/7$ 。依照 Bradley^[11], 电子化合物的浓度必符合或相近于单调序列 $(2n-1)/n$ 中的一项, 如 $n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$, 则这个序列中各项之值为 $1/1, 3/2, 5/3, 7/4, 9/5, 13/7, \dots$ 。这个结构的电子浓度 $12/7$ 接近于 $13/7$, 因此可以这样认为, 这个合金相是一种新型的电子化合物, 其电子浓度正好落在 Bradley 的单调序列内。

但我们的意见是, 控制这个合金相的基本因数是每一结构单位内的平均价电子数而不是晶胞的电子浓度。我们在 Al-Cu-Ni 三元系的 τ 相研究中曾经指出^[12], 基本结构单位内的平均价电子数是决定电子化合物的主要因数, 特别在缺陷点阵的情形尤其如此。在 τ 相的情形, 不管结构的型式经历着怎样的变迁, 基本菱面体内的平均价电子数保持为 3.56。我们在讨论 Al-Ni 二元系中的 δ 相时也曾经指出^[13], 在整个 δ 相区内, 每基本结构单位内的平均价电子数等于 3 而不能小于 3; 在整个 β 相区内, 每基本结构单位内的平均价电子数等于 3 而不能大于 3。在 (Ni, Co)₃Al₄ 的情形, 则基本结构单位内的平均价电子数等于 3。由于 Ni 原子和 Co 原子对价电子的贡献都等于零, 因此这两种元素在这个结构中能占据同一的等效位置。

在合金相的琼斯理论中^[14], 决定第一布里渊区的是相应于强线 $\Sigma h_0^2 = 2n$ 的晶面, 特别是 {440} 这一组晶面, 费密球面刚好和这一组晶面所组成的多面体相接, 而使在这个球面内的平均价电子数保持为 3, 这也许就是在我们的结构中为什么基本结构单位内的平均价电子数永为 3 的原因。

黄世明同志在初期参加了部分工作, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 陆学善, 物理学报, 待发表。
- [2] H. Hönl, *Zeit. f. Physik*, 18(1933), 625.
- [3] A. J. Bradley, *Proc. Phys. Soc. (London)*, 47(1935), 879.
- [4] S. S. Lu & Y. L. Chang, *Proc. Phys. Soc. (London)*, 53(1941), 517.
- [5] A. J. Bradley & J. Thewlis, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A112(1926), 678.
- [6] A. J. Bradley & S. S. Lu, *Z. Krist.*, A96 (1937), 20.
- [7] A. J. Bradley & A. H. Jay, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A136(1932), 210; *J. Iron Steel Inst. (London)*, 125(1932), 339.
- [8] A. J. Bradley & J. W. Rodgers, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A144(1944), 340.
- [9] 陆学善、章宗, 物理学报, 13(1957), 150.
- [10] W. Eckmann, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, B12(1931), 57.
- [11] A. J. Bradley, *Nature*, 163(1949), 683.
- [12] S. S. Lu & T. Chang, *Scientia Sinica*, 6(1957), 431.
- [13] 陆学善、黄世明、傅正民, 物理学报, 22(1966), 659.
- [14] H. Jones, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A144(1934), 225.

THE CRYSTAL STRUCTURE OF $(\text{Ni, Co})_3\text{Al}_4$ IN THE Al-Ni-Co TERNARY SYSTEM —A NEW VACANCY CONTROLLED ALLOY PHASE

LU XUE-SHAN (S. S. LU) LI FANG-HUA

(*Institute of Physics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

$(\text{Ni, Co})_3\text{Al}_4$ is a ternary phase in the Al-Ni-Co system, the homogeneous range at room temperature being 55—58.5 A/0 Al, 26—35 A/0 Ni, and 10—15.5 A/0 Co. It belongs to the cubic system with space group O_h^{10} — $Ia3d$. There are 112 atoms per unit cell, the lattice spacing at room temperature being $a = 11.3962 \text{ \AA}$.

This structure may be considered as a superlattice built up by stacking together 64 CsCl type fundamental structural units. Among these structural units, there are 16 'Centre' positions left vacant in order. They occupy the 16(*b*) equivalent positions forming 16 octahedral voids. The 'Corner' positions 16(*a*) and 48(*f*) are all occupied by Al atoms, while the 'Centre' positions 48(*g*) are occupied at random by Ni and Co. Due to the existence of the voids, the positions originally at cube corners and centres are displaced somewhat, the parameters being $x_f = 0.010$, $x_g = 0.369$.

From the homogeneous range of this alloy phase and the distribution of the various atoms in the structure, the ideal stoichiometric formula of this alloy phase may be written as $(\text{Ni, Co})_3\text{Al}_4$. There are 16 formula weights per unit cell.