

Fe-Ga 二元系平衡图*

陆学善 梁敬魁 王晓堂
(中国科学院)

提 要

本文主要从 X 射线的研究, 并配合差热分析, 测定了 1000°C 以下的 Fe-Ga 二元系平衡图。

这一系统在室温存在着三个居间相 ϵ , χ 和 ψ 。 ϵ 相是有序面心立方结构, 相当于理想化合式 Fe_3Ga , 相区范围很窄。在 550°C 上下, 这个相转变为另一相 ξ , 这是在高温从 Ga 在 Fe 中的固溶体直接分出来的。这个高温相的结构尚未测定。 χ 相的均匀范围较大, 在室温从 55 at. %Ga 延伸到 60 at. %Ga, 结构似乎非常复杂, 可能的化合式是 Fe_4Ga_5 , Fe_3Ga_4 或 Fe_2Ga_3 , 这是在 960°C 上下由包晶反应形成的。 ψ 相由另一包晶反应形成, 反应温度为 820°C。 ψ 相属四方晶系。在 20°C, $a = 6.2628 \text{ \AA}$, $c = 6.5559 \text{ \AA}$, 空间群为 $D_{4h}^{11}-P4_2/mnm$, 晶包内含四个化合式量 FeGa_3 。

没有观察到 Fe 在 Ga 中有任何固溶度。从 FeGa_3 到 Ga, 存在着一条共晶等温线, 共晶点非常接近纯 Ga。在约 590°C, 存在着一条共析等温线, 共析点在 50 at. %Ga 左右, 在这里 Ga 在 Fe 中的固溶体同时分解成 ξ 和 χ 。

这个系统中最值得注意的是 Ga 在 Fe 中的原生固溶体。在室温的固溶度是 15.2 at. %。它随温度而逐渐递增, 在 700°C 以上, 则突增到约 50 at. %。在 625°C 以下的结构是体心立方体, 在相图中用 α 代表。但在 625°C 以上, 这个相又转变为两个不同的结构, 并且各占据着一定的相域, 在相图中各用 α_1 和 α_2 代表。 α_1 和 α_2 的结构尚未经测定, 最可能是从 α 结构导生的、由基本单胞依照一定规律堆垛起来而产生的原子的重新排列或空位缺陷。

一、引 言

Fe-Ga 二元系的相平衡关系迄今为止还没有见到比较完整的研究报告。Schubert^[1-2]等人认为这个系统存在着三个金属互化物 Fe_3Ga , Fe_7Ga_3 和 FeGa_3 , 并曾对这些金属互化物的结构进行了探讨。

1963 年 8 月在长春市举行的第一届全国物质结构学术会议上, 我们曾仔细地讨论了 FeGa_3 的结构^[3], 证明这是金属互化物结构的一种新类型; 同时指出, Schubert 等人关于这个结构的论述是错误的。我们曾指出, 这个系统的室温平衡态存在着三个金属互化物。

本文叙述了用差热分析和 X 射线粉末法研究 Fe-Ga 二元系相平衡关系的结果, 初步确定了 1000°C 以下的平衡图。这是我们系统地研究含 Ga 二元合金相图的第一篇报告。

* 1965 年 11 月 4 日收到。

二、实验部分

1. 合金制备与热处理

在整个 Fe-Ga 二元系统内,我们共配制了 24 个合金。所用材料是纯度大于 99.99% 的光谱纯 Fe 与纯度大于 99.9% 的纯 Ga。合金系用纯 Al_2O_3 坩埚,外加光谱纯石墨套作加热器,在真空高频感应电炉中熔制。每个合金的重量是 3—5 克。由于 Fe, Ga 两元素的熔点相差悬殊,因此虽然 Ga 的蒸汽压很低(在 1315°C 为 1mm Hg)^[4],但在熔化过程中 Ga 还是容易飞溅,特别是富 Fe 部分的合金, Ga 的飞溅更为严重。

熔好的块状合金封在抽空的石英管中进行两个月的均匀化处理。凡 Ga 含量小于 50 at. % 的合金,处理温度保持在 $700\text{—}800^\circ\text{C}$ 之间;凡 Ga 含量大于 50 at. % 而小于 75 at. % 的合金,处理温度保持在 $500\text{—}600^\circ\text{C}$ 之间;而 Ga 含量大于 75 at. % 的合金,则只能长时间保持在 Ga 熔点 (29.75°C)^[5] 以下作为处理。

为了进行 X 射线分析,每一块状合金的一部分锉成小于 325 目的粉末,把它封在抽空的耐高温玻璃管中,在 $400\text{—}500^\circ\text{C}$ 进行了 3 个月的熟炼处理,然后以每小时下降 $1\text{—}2^\circ\text{C}$ 的速率缓冷至室温。这些试品作为室温的平衡试品。

合金的高温相是用改进后的 Rosenhain 淬炼法^[6]获得的。试品是小于 325 目的粉末,于真空中维持在需要的温度 1—12 小时,然后使高于两个大气压的冷水急速冲入炉中石英管内。维持在真空中熟炼的时间依温度的高低而异,在 300°C 是 12 小时,在 1000°C 是 1 小时,其它依此比例类推。由于粉末颗粒的热容量很小,同时淬炼的效率很高,估计合金真正保持的状态温度等于或仅略低于淬炼的温度。在这个系统中我们淬炼了 300°C , 500°C , 600°C , 650°C , 700°C , 750°C , 800°C , 900°C , 1000°C 等温度的试品。

2. 化学分析

由于熔制合金时 Ga 的飞溅,且块状合金在真空均匀化熟炼过程中石英管的管壁上发现有淀积物,因此试品成分都经过化学分析。分析时先把经过均匀化处理的试品溶于加热的盐酸、硝酸混合溶液中,盐酸对硝酸的比率是 20:1。

Fe 的测定采用滴定法。在酸性溶液中以二氯化锡还原后,用重铬酸钾标准溶液滴定,指示剂为二苯胺磺酸钠。

Ga 的测定也采用滴定法。先在盐酸、硝酸的混合溶液中加入硫酸,加热至硫酸冒烟以除去硝酸为止。在 6N 的盐酸中先用三氯化钛将 Fe 还原,然后用醋酸正丁酯萃取 Ga。用蒸馏水从有机溶液中再反萃取 Ga,然后在 $\text{pH}=1.9\text{—}2.1$ 的范围内用络合滴定法测定,以 Cu-PAN 为指示剂。

化学分析的误差不大于 $\pm 0.5\%$ 。

3. 差热分析

差热分析设备的记录温差部分是用 EWC-02 型自动电子电位计改装成的。改装后整个记录温差电势的量程约为 1mV,所用的温差电偶是镍铬、镍铝电偶,这样保证了温差记录部分的高度灵敏度。在一般情况下,3—5 克试品的转变温度就能够良好地记录下来。温度曲线是由 UJ-1 型电位计记录的。把温差曲线与温度曲线对应起来,就能够准确地测定转变点的温度。

为了防止合金在热分析过程中的氧化,我们把试品装在抽空的耐高温玻璃安瓿中或熔凝石英安瓿中。安瓿的直径约为 12mm,如图 1 所示,中间的细管是为插入温差电偶用的,管壁吹得很薄,以提高测温灵敏度与准确度。待测物体与中性物体分别放置在一不锈钢导热体内的两个对称空槽中,以保证温度均匀。中性体用纯 Al_2O_3 粉末,它在测量温度的范围不存在相转变,我们并利用改变中性体粉末多少的办法,来使其热容量与待测物体的热容量基本上相等。

不锈钢导热体放在管状炉中,用康太电阻丝加热,可以测量 1200℃ 以下的转变点温度。管状炉根据需要,以不同速度缓慢地升温或降温。依靠减速齿轮使自耦变压器在 2 小时、4 小时、8 小时、16 小时或 24 小时内转动一周,这样可以调节所需升温或降温速率。

冷却曲线与加热曲线所求得转变点温度,其差别不超过 2℃。除 85 at. % Ga 这一合金的固线转变点温度只采用加热曲线的数据外,一般我们都采用了冷却曲线与加热曲线所得结果的平均值。

温差电偶是选用下列纯金属来定标的: Sn(231.9℃), Cd(320.9℃), Sb(630.5℃), Al(660.1℃), Au(1063.0℃)。

测定合金转变点温度的条件与温差电偶定标的条件是一样的,这样保证了合金转变点温度测定的精确性。

4. X 射线分析

所有缓冷合金和淬炼合金的试品,都用 9cm 精密型德拜、谢乐照相机照相。所用辐射是 CoK_α , K_β 辐射在进入照相机前用 Fe 箔滤去。实际上,在合金的富 Fe 一端,试品本身已同时承担了滤波的任务。所得的照相即在富 Ga 部分也相当清晰,分辨本领也很高,这证明上述熟炼时间已达到平衡的要求。

计算点阵常数所用的波长是:

$$\text{CoK}_{\alpha_1} = 1.78892 \text{ \AA}, \text{CoK}_{\alpha_2} = 1.79278 \text{ \AA}, \text{CoK}_{\alpha} = 1.79021 \text{ \AA}.$$

立方晶系的点阵常数是依照 Nelson 和 Riley^[7] 的函数利用图解法精确测定的。关于四方晶系的 ψ 相,则先从 $(hk0)$ 的衍射线依照立方晶系的方法求得 a 值,然后再用加权平均的方法从校正后的 $\sin^2 \theta_{hkl}$ 求得 c 值。

三、结 果

表 1 是从 X 射线分析所得的结果,图 2 是从这些结果再配合差热分析所确定的平衡图。图中的相界对于结构已知的相区是靠点阵常数随成分的变迁来确定的;对于结构未知的相区是靠相消失法、二相区内衍射线强度的变迁以及在单相区内相应衍射线位置的移动情况来估计的。

关于这个平衡图金相的命名问题,我们曾经考虑了几方面的情况。A. J. Bradley^[8] 曾经建议过每一种晶体结构最好用一定的符号来代表,就把该符号作为具有这一结构的金相名称。这当然是一种比较理想的办法,但也存在着实际的困难。在 Fe-Ga 二元系中,

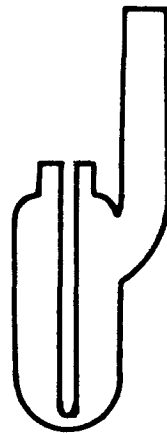


图 1 差热分析用的真空安瓿

表 1 从 X 射线分析所得的各成分合金在各温度的相组分

成 分 at. % Ga	温 度 (°C)									
	室 温	300	500	600	650	700	750	800	900	1000
1.1	α	α	α	α	α_1	α_1	α_1	α_1	α_1	α_1
6.4	α	α		α	α_1	α_1	α_1		α_1	
9.6	α	α	α	α	α_1	α_1	α_1	α_1	α_1	α_1
13.5	α	α		α	α_1	α_2		α_1	α_1	α_1
16.3	$\alpha + \epsilon$	$\alpha + \epsilon$	α	α	α_1	α_2	α_1	α_1	α_1	α_1
19.6	$\epsilon + \alpha$	$\epsilon + \alpha$	$\alpha + \epsilon$	$\alpha + \xi$	$\alpha_2 + \xi$	α_2	α_1	α_1		α_1
24.7	$\epsilon + \alpha$	$\epsilon + \alpha$	$\epsilon + \alpha$	$\xi + \alpha$		α_2		α_1		
25.2	ϵ	ϵ	ϵ	$\xi + \alpha$		α_2				
30.1	$\epsilon + \chi$	$\epsilon + \chi$	$\epsilon + \chi$	$\xi + \alpha$	$\alpha_2 + \xi$		α_1		α_1	
36.1	$\epsilon + \chi$	$\epsilon + \chi$		$\alpha + \xi$	$\alpha_2 + \xi$	α_2	α_1			
42.9	$\epsilon + \chi$	$\epsilon + \chi$	$\epsilon + \chi$	$\alpha + \xi$	$\alpha_2 + \xi$		α_1		α_1	
45.0	$\chi + \epsilon$	$\chi + \epsilon$		$\alpha + \xi$		α_2			α_1	
52.5	$\chi + \epsilon$	$\chi + \epsilon$		$\chi + \alpha$		$\chi + \alpha_2$			$\chi + \alpha_1$	
56.0	χ	χ		χ		χ			χ	
56.5	χ	χ		χ		χ			χ	
58.0	χ	χ		χ		χ			χ	
62.5	$\chi + \phi$	$\chi + \phi$		$\chi + \phi$						
65.1	$\chi + \phi$	$\chi + \phi$		$\chi + \phi$						
70.4	$\chi + \phi$	$\chi + \phi$		$\chi + \phi$						
71.9	$\phi + \chi$	$\phi + \chi$		$\phi + \chi$						
75.0	ϕ	ϕ		ϕ						
79.8	$\phi + \text{Ga}$									
84.9	$\phi + \text{Ga}$									
89.5	$\phi + \text{Ga}$									

纯 Fe 的各相名称已经在国际上沿用多年,就是 β 相也最好留作代表居里点以上和 γ 相以下的体心立方结构。因此,我们还是沿用了依照希腊字母顺序命名的办法。如果某一相的结构是由另一相的基本单胞依照一定的规律堆垛而成,那末这一相的名称就在这另一相的希腊字母下面加一下标。

在我们的实验条件下,整个二元系连 Fe 的常温相和 Ga 在内共出现了八种不同的相。关于 γ 迴线的位置问题,我们没有进行测量。1.1 at. % Ga 的合金在 1000°C 经一小时熟炼后,再淬炼的结果,在 X 射线照相上没有出现面心立方结构。这有两种可能。第一种可能是 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 的转变在纯 Fe 的情况本来就是很缓慢的,在 1000°C 熟炼一小时的结果实际上还不足使它从 α 转变过来。第二种可能,是 γ 迴线所包围的范围在 Fe-Ga 系中很小,如果 1.1 at. % Ga 合金在 $\alpha + \gamma$ 二相区内,其 γ 的含量也不足以使其在 X 射线照相上显示出来。关于这个问题,应该作进一步探讨。图 3 是八种单相的典型衍射照相。

Fe-Ga 系的磁性我们也作了定性观察,但并没有测量居里点随 Ga 含量的变迁。有一点是明显的,凡 Ga 含量少于 62.5 at. % 的合金都可为永磁铁所吸引。62.5 at. % Ga 的合金,在 X 射线照相上只能看到极微量的 ϕ 相。因此可以肯定,在室温,整个系统内只有 ϕ 相和 Ga 是非铁磁性的。

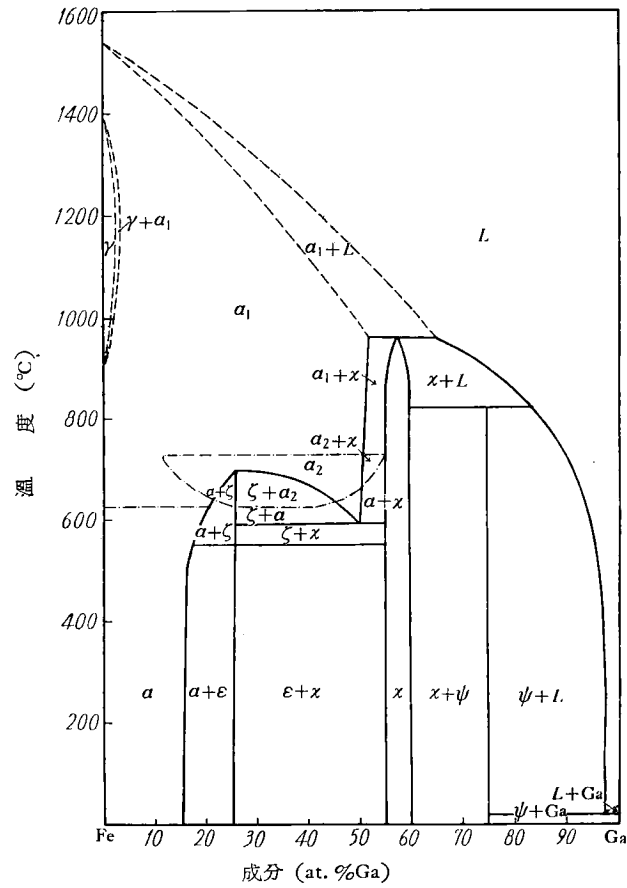


图2 Fe-Ga 二元系

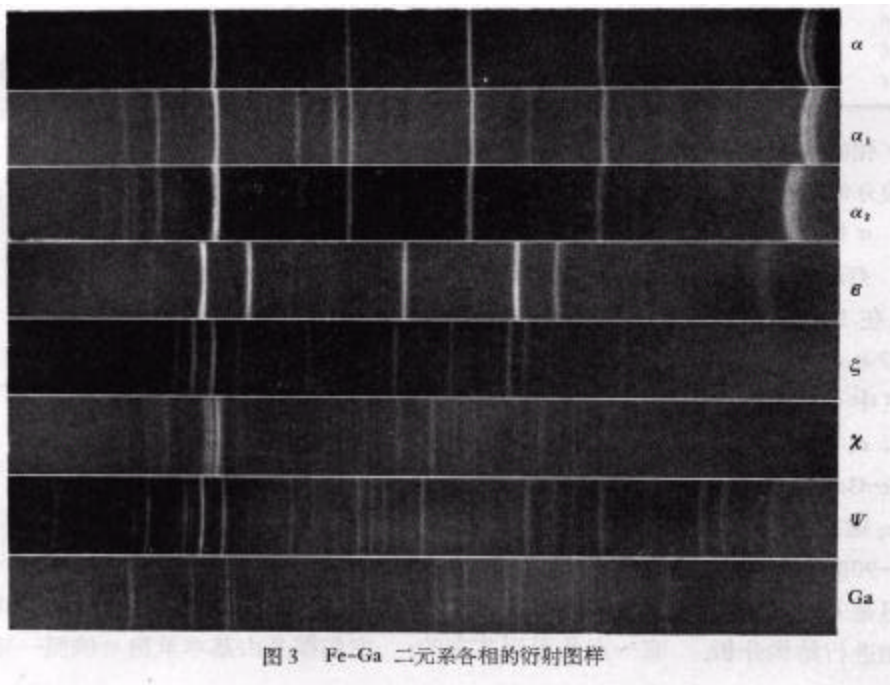


图3 Fe-Ga 二元系各相的衍射图样

1. 液线和固线

富 Ga 部分的液线和固线是用差热分析法测定的, 测量的结果见表 2. 其中所列的

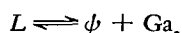
表 2 富 Ga 合金的转变点温度

成分 at. % Ga	转变点温度 (°C)	
	(1)	(2)
65	820	954
75	820	897
85	22	806

转变温度都是经过三次以上实验测量的结果. 表中转变点温度的 (1) 项是固线点温度, (2) 项是液线点温度.

富 Fe 部分的合金, 由于液线和固线的温度已超出仪器设备所能量度的范围, 因此我们未曾测定, 只是依据 Fe 的熔点 (1537°C) 作了粗略的估计, 在相图中用虚线表示.

从图 2 及表 2 可以看到, 在固线的转变点温度中, 有一点是 22°C, 这一温度低于 Ga 的熔点, 因此在这一温度必然存在着一共晶反应



2. α 相

α 相是 Ga 在 Fe 中的原生固溶体, 是体心立方结构. Ga 在 Fe 中的溶解度随温度而递增, 这一现象在 500°C 以上最为显著. 表 3 示 α 相点阵常数对成分和淬炼温度的关系.

表 3 α 相的点阵常数

成 分 at. % Ga	相	淬炼温度 (°C)	$a(\text{\AA})$
0	α	20	2.8664
1.1	α	20	2.8684
6.4	α	20	2.8793
9.6	α	20	2.8876
19.6	$\alpha + \sigma$	20	2.8989
19.6	$\alpha + \sigma$	300	2.8994
19.6	$\alpha + \xi$	600	2.9065

α 相的相界在 600°C 以下是靠点阵常数随成分的变迁来确定的. 从图 4 可以看到, α 相点阵常数对成分的关系是直线关系. Ga 在 Fe 中的溶解度在 20°C 是 15.2 at. %, 在 300°C 是 15.4 at. %, 在 600°C 增加到 18.7 at. %. 图中实心圈表示淬炼合金在二相区中 α 相的点阵常数.

3. α_1 相和 α_2 相

Fe-Ga 二元系中最值得注意的一点是 α_1 和 α_2 这二相的存在. 从复相平衡的观点, 这二相都只能看作是 Fe 的固溶体, 因此在 700°—900°C 的范围内, Ga 在 Fe 中的溶解度可达 50 at. %.

但是 α_1 和 α_2 的结构却和 α 不同, 从图 3 中可以很清楚地看到这一点. 我们正在对这两个相进行结构分析. 有一点是可以肯定的: 它们都是由基本单胞 α 依照一定规律堆

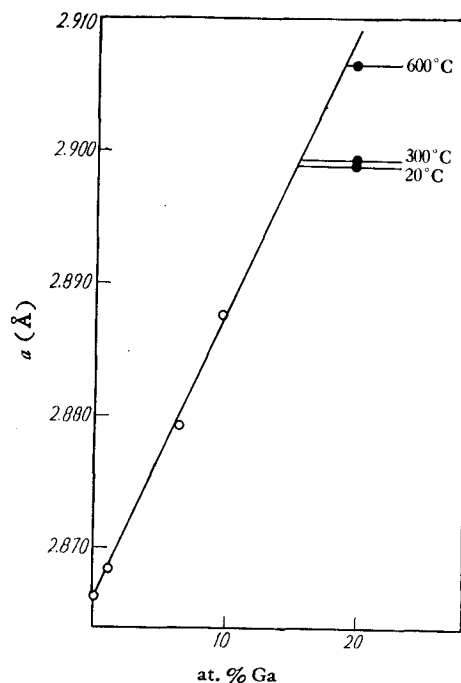
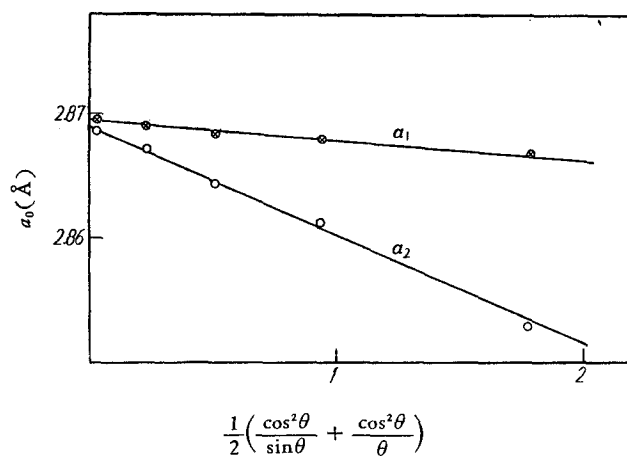


图 4 α 相点阵常数随成分的变迁

图5 α_1 与 α_2 的基本单胞点阵隔

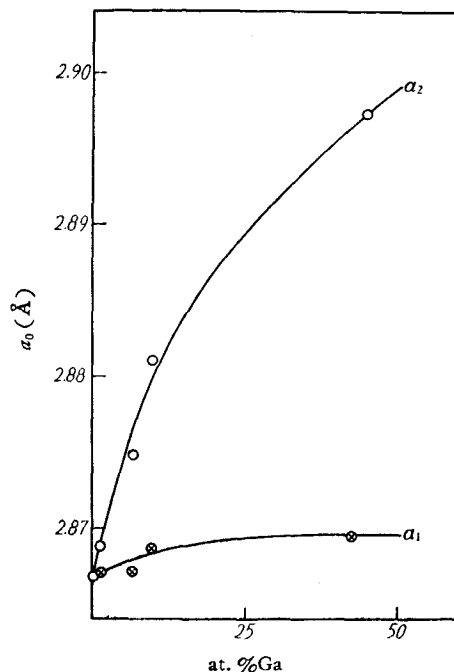
燥后, Ga 原子和 Fe 原子的平均位置发生变动或形成空位而产生的。图 5 表示 42.9 at. % Ga 合金在 900℃ 淬炼后和 1.1 at. % Ga 合金在 700℃ 淬炼后, 从基本衍射线 ($\Sigma h_0^2 = 2, 4, 6, 8, 10$) 所得的点阵间隔对 Nelson 和 Riley 函数标绘的结果。从这里可以看到, 实验点都落在各自的直线上。42.9 at. % Ga 在 900℃ 淬炼后的基本单胞点阵常数是 $a_0 = 2.8695$; 1.1 at. % Ga 在 700℃ 淬炼后的基本单胞点阵常数是 $a_0 = 2.8688 \text{ \AA}$ 。42.9 at. % Ga 在 900℃ 是 α_1 相; 而 1.1 at. % Ga 在 700℃ 是 α_2 相, 这充分证明 α_1 和 α_2 都是由 α 这一基本单胞导生的。

900℃ 淬炼合金的 α_1 相和 700℃ 淬炼合金的 α_2 相, 其基本单胞点阵常数 a_0 随成分的变迁见表 4 和图 6。

表 4 α_1 相与 α_2 相的基本单胞

成分 at. % Ga	α_1 相 $a_0(\text{\AA})$	α_2 相 $a_0(\text{\AA})$
1.1	2.8671	2.8688
6.4	2.8671	2.8748
9.6	2.8687	2.8810
42.9	2.8695	—
45.0	—	2.8972

从表 4 和图 6 可以看出, α_1 相基本单胞点阵常数随 Ga 含量的增加是非常缓慢的。纯 Fe 在 20℃ 的点阵常数是 $2.8664 \text{ \AA}$, 而 42.9 at. % Ga 合金的 a_0 比纯 Fe 只增加 $0.0031 \text{ \AA}$, 这只相当于在室温时 1.5 at. % Ga 所引起的点阵常数的增值。而 α_2 相基本单胞点阵常数随 Ga 含量的增加却比 α_1 相要快得多, 且增加的速率也随 Ga 含量而递增。

图6 α_1 和 α_2 相点阵常数随成分的变迁

如 6.4 at. % Ga 合金, 它的 α_2 相的基本单胞

点阵常数比 α_1 相的只增加了 $0.0077 \text{ \AA}$, 而 $9.6 \text{ at. \%Ga}$ 合金, 则增加了 $0.0123 \text{ \AA}$. 可是, α_2 相的基本单胞点阵常数随 Ga 含量的增加速率虽然比 α_1 相的来得大, 但还比 α 相的小. 这一现象可能与堆垛相形成时, Fe, Ga 原子的重行排列或缺位有关, 有待于从结构分析中加以进一步研究.

α_1 相和 α_2 相存在的区域在图 2 中用点划线区分着. 这些堆垛结构非但在单相区中存在, 也同时在二相区中存在.

4. ϵ 相和 ζ 相

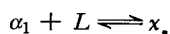
ϵ 相是面心立方有序结构 ($L1_2$), 与 Cu_3Au 同型, 其理想化合式为 Fe_3Ga , 在 $25 \text{ at. \%Ga}$ 的附近存在着一个很窄的单相区. 由于我们只获得一个单相合金 ($25.2 \text{ at. \%Ga}$), 因此无法靠点阵常数来确定相界. 但是 ϵ 相均匀范围十分狭窄这一事实是肯定的. $25.2 \text{ at. \%Ga}$ 单相合金的点阵常数在 20°C 是 $a = 3.6803 \text{ \AA}$, $\alpha + \epsilon$ 二相区中 ϵ 相的点阵常数在 20°C 是 $a = 3.6804 \text{ \AA}$, 而 $\epsilon + x$ 二相区中 ϵ 相的点阵常数在 20°C 是 $a = 3.6812 \text{ \AA}$; 因此可以认为, ϵ 相仅在理想成分的富 Ga 部分略有延伸.

在 550°C 上下, ϵ 相发生相变, 转变为 ζ 相. ζ 相的结构尚未经测定. 从衍射线条出现的数目估计, 其对称性不会低于正交晶系. 当 700°C 时, ζ 相又转变为 α_2 相.

ζ 相和 α 相的关系也值得注意. 在 ζ 相富 Fe 一边的二相区是 $\alpha + \zeta$, 但是 ζ 相富 Ga 的一边在共析温度 (约 590°C) 以上的二相区也是 $\alpha + \zeta$. 这一情况和 Fe-Cr 系中 σ 相左右两边二相区的情况很相似. 在 625°C 以上, 富 Ga 一边的二相区又从 $\alpha + \zeta$ 变为 $\alpha_2 + \zeta$.

5. x 相

在 Ga 含量为 $(55-60) \text{ at. \%Ga}$ 的范围内, 这个系统存在着另一个居间相 x . 根据差热分析和对 900°C 淬炼合金进行 X 射线分析的结果, x 相约在 960°C 上下由下列包晶反应所形成:

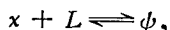


x 相的结构似乎相当复杂, 衍射线十分密集, 甚至在低角度也是这样.

应该指出, 从 x 相出现的范围来看, Schubert 等人所指出的金属互化物 Fe_7Ga_3 是不存在的. 这个相可能的理想化合式是 Fe_4Ga_5 , Fe_3Ga_4 或 Fe_2Ga_3 , 需待结构分析后才能决定.

6. ϕ 相

这个居间相在 820°C 由下一包晶反应所形成:



其均匀范围甚小, 仅在 $75 \text{ at. \%Ga}$ 得到单相. 单相合金从熔化形成后即自动碎成粉末.

ϕ 相属四方晶系, 其空间群为 $D_{4h}^{11}-P4_2/mnm$, 化合式为 FeGa_3 , 在 20°C 的点阵常数是 $a = 6.2628 \text{ \AA}$, $c = 6.5559 \text{ \AA}$, 每一晶胞含四个化合物式量. 我们曾准确地测定了各原子在晶胞中的位置^[3].

7. Fe 在 Ga 中的原生固溶体

在 $\phi + \text{Ga}$ 的二相区中, Ga 相的衍射线位置与纯 Ga 的衍射线位置相同. 这表示 Fe 在 Ga 中并不存在可观察得到的固溶度. 实际上, Ga 与 ϕ 相的共晶点已非常接近纯 Ga,

在 $\phi + L$ 这部分的液线陡度很大。

四、討 論

Fe-Ga 二元系中 α 以及 α_1 和 α_2 的关系是比较特殊的,尤其是 α_2 在相图中的位置,这是和一种 Gibbs 相只能由一种结构来代表这一普遍观念矛盾的。在二相区中堆垛周期及基本单胞点阵常数会变更这一事实,我们也曾在 Cu-Au 系中遇到过^[9],但这是二级相变。

我们愿意在这里指出,不能认为 α_1 和 α_2 是 α 的有序相,因为 α_1 和 α_2 的存在温度都较 α 为高。在室温是无序结构,而当温度升高时反变为有序结构,这一现象是和任何的有序、无序理论背道而驰的。这些问题只能等 α_1 和 α_2 的晶体结构测定后才能澄清,也希望在理论上有一定的解释。

从 ϵ 相在 20°C 的点阵常数 3.6803 Å, 可以计算出 Fe-Ga 的原子间距在这个密堆积结构中是 2.6023 Å;而在 FeGa₃ 结构中, Fe-Ga 的原子间距却只有 2.36—2.50 Å。这说明在 FeGa₃ 结构中,虽然其密堆积程度(堆积系数 $k = 0.6144$)远不及 Fe₃Ga,但是金属键 Fe-Ga 在 FeGa₃ 中的强度却超过在 Fe₃Ga 中的强度。从 Fe₃Ga 的原子间距,并从 Fe 的原子半径 1.27 Å ($=1.2726$ Å),可以得出 Ga 的原子半径为 1.3297—1.33 Å。

最后,我们愿趁此机会对张赣南、李振忠、陈沛云、程建邦等同志所担任的化学分析工作表示深切的感谢。

后 記

当我们清稿的时候,高兴地读到了 Dasarathy 和 Hume-Rothery 关于 Fe-Ga 二元系的论文 (*Proc. Roy. Soc.*, **A 286** (1965), 141)。他们所得到的结果从整个相图的格局来看是和我们的结果基本上一致的。但是我们愿意指出下列几点:

1. 关于 Ga 在 Fe 中的原生固溶体,在高于 625°C 的广泛成分范围内, Dasarathy 和 Hume-Rothery 并没有观察到 α_1 和 α_2 这两个由 α 基本单胞所导生的相,这是从我们的高温淬炼试品的粉末衍射照相上可以十分清楚地看到的(见图 3)。

2. Fe₃Ga 在室温是 Cu₃Au 有序相的同型结构。关于这一点,我们与 Dasarathy 和 Hume-Rothery 初无二致。但是依照他们的结果,这个相的均匀范围为 29.5—32.0 at. %Ga, 且并不包括理想成分 Fe₃Ga 在内。而依照我们的结果,这个相仅在 25 at. %Ga 附近存在着一个很窄的单相区。

其次,根据他们的结果,这个相在 610—640°C 之间发生一有序、无序变化,并且有序相和无序相之间还存在着一个二相区,无序相面心立方结构的存在范围为 30.0—34.0 at. %Ga。但根据我们的结果, ϵ 相在 550°C 附近转变为 ζ 相, ζ 相十分可能是以面心立方为基本单胞的导生结构。

依照他们的结果,这个面心立方结构的无序相在 $1000 \pm 3^\circ\text{C}$ 的温度,转变为 Fe 的原生固溶体体心立方结构。但依照我们的结果, ζ 相在 700°C 以上已经转变为 α 的导生相 α_2 。

3. 关于 κ 相(相当于 Dasarathy 和 Hume-Rothery 相图上的 ϵ 相)的结构,他们认为属于四方晶系, $a = 12.60$ Å, $c = 5.51$ Å, 其理想化合物为 Fe₃Ga₄, 每个晶胞含 63 个原子。

他们没有发表结构分析的数据,只指出所用以摄取粉末照相的合金成分是 57.2 at. %Ga, 辐射是 $\text{CoK}\alpha$, 照相上共有 52 条衍射线。但根据我们的结果,同样用 $\text{CoK}\alpha$ 辐射, α 相粉末照相上却至少有 70 条衍射线,这些衍射线指数不可能用他们的晶胞形状和大小来标定。

4. FeGa_3 这个相的均匀范围,他们认为是 71.8—76.7 at. %Ga,但是我们只在 75 at. %Ga 处得到 Ψ 的单相。从 Ψ 单相与双相区中 Ψ 相的衍射线位置来判断,如果存在着 Ψ 相均匀区的话,则其均匀范围也是十分窄小的。

关于这个相的结构,我们分析的结果虽然也属四方晶系,每晶胞所含原子数也是 16,但是空间群和原子的排列却和他们的结果截然不同。关于这个结构的详细数据见文献 [3]。

5. 在 Ga 含量大于 75 at. % 的部分, Dasarathy 和 Hume-Rothery 认为在 38.8—34.4°C 发生包晶反应,但根据我们差热分析的结果,这里存在着一个比 Ga 熔点还低的转变点 22°C,因此我们认为是共晶反应。

参 考 文 献

- [1] Schubert, K., Breimer, H., Gohle, R., Lukas, H. L., Meissner, H. G., und Stolz, E., *Naturwissenschaften*, **45** (1958), 360.
- [2] Schubert, K., Bhan, S., Burkhardt, W., Gohle, R., Meisser, H. G., Pötzschke, M., und Stolz, E., *Naturwissenschaften*, **47** (1960), 303.
- [3] 陆学善、梁敬魁, 物理学报, **21** (1965), 849.
- [4] Atomic Energy Commission, Liquid-Metals Handbook (Washington, Government Printing Office, 1950).
- [5] Einecke, Erich, *Das Gallium* (Leipzig, Verlag Von Leopold Voss, 1937).
- [6] Rosenhain, W., *J. Iron Steel Inst.*, **1** (1908), 87.
- [7] Nelson, J. B. and Riley, D. P., *Proc. Phys. Soc. (London)*, **57** (1945), 160.
- [8] vid. Hume-Rothery, W., Christian, J. W. and Pearson, W. B., *Metallurgical Equilibrium Diagrams* (1953), 295.
- [9] 陆学善、梁敬魁, 物理学报 (待发表)。

THE EQUILIBRIUM DIAGRAM OF THE Fe-Ga BINARY SYSTEM

LU HSUEH-SHAN (S. S. LU) LIANG CHING-KWEI

WANG HSIAO-TANG

(*Academia Sinica*)

ABSTRACT

The equilibrium diagram of the Fe-Ga system below 1000°C has been determined mainly by X-ray investigation incorporated with differential thermal analysis.

The system consists at room temperature of three intermediate phases ϵ , χ , and ϕ . The ϵ phase with a very narrow homogeneous range has an ordered face-centred structure corresponding to the ideal formula Fe_3Ga . At about 550°C, it transforms into another phase ζ which separates at higher temperature directly from the solid solution of Ga in Fe. The structure of the high temperature phase ζ has not been determined. The homogeneous range of the χ phase extends at room temperature from 55 at. % Ga to 60 at. % Ga. The structure of this phase appears to be very complicated, presumably corresponding to the structural formula Fe_4Ga_3 , Fe_3Ga_4 or Fe_2Ga_3 . It is formed at about 960°C by a peritectic reaction. The ϕ phase is formed by another peritectic reaction at 820°C. The structure is tetragonal, with $a = 6.2628 \text{ \AA}$ and $c = 6.5559 \text{ \AA}$ at 20°C. The space group is $D_{4h}^{11}-P4_2/mnm$, and each unit cell contains four formula units corresponding to FeGa_3 .

No noticeable solubility of Fe in Ga has been observed. There exists an eutectic isothermal ranging from FeGa_3 to Ga, the eutectic point being very near to the pure component. There exists also an eutectoid isothermal at about 590°C, the eutectoid point being approximately at 50 at. % Ga, at which the solid solution of Ga in Fe decomposes simultaneously into ζ and χ .

The most remarkable feature of this system is the primary solid solution region of Ga in Fe. The solubility at room temperature is 15.2 at. %. It gradually increases with temperature, and above 700°C, it increases suddenly up even to 50 at. %. The structure below 625°C is body-centred cubic, designated as α in the phase diagram. But above 625°C, it changes into two other structures with their respective phase regions, designated as α_1 and α_2 . The structures of α_1 and α_2 have not been elucidated yet, but most probably they are derived from α by stacking together the fundamental unit cells with atomic rearrangement or vacancy defect.