

Mn-Ga 二元系的 X 射线研究^{* 1)}

陆学善 梁敬魁 石庭俊 周敏强²⁾

(中国科学院物理研究所)

提 要

本文从44个缓冷和淬炼 Mn-Ga 合金摄取了德拜·谢乐照相,并配合了在富 Ga 部分的差热分析,初步画出了这个系统的相图。

这个系统除纯 Ga 外共有十个相。Mn 在 Ga 中的固溶度是几乎无可觉察的。 α 相是 Ga 在 α -Mn 中的原固溶体,在室温的固溶度为 1.95 at%Ga。 β 相在室温的均匀范围为 8.6—19.2 at%Ga,这是 β -Mn 结构,因此可看作是 β -Mn 的固溶体,由于 Ga 原子无规地替代了部分 Mn 原子而这个结构得在室温稳定存在。

γ 相可分成 $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ 三部分。 γ_1 是面心立方结构, γ_2 是面心四方结构, γ_3 是有序的面心四方结构,与 Cu-Au 系中的 CuAu I 同型。在室温下稳定的是 γ_3 , 均匀范围为 37—45 at%Ga,而在高温稳定的却总是 γ_1 。从 γ_1 变到 γ_2 ,再从 γ_2 变到 γ_3 的变化是二级相变。有序度随 Ga 含量的递增而递增,随温度的递升而递降。整个 γ 相可看作是 γ -Mn 的固溶体, γ -Mn 本身是不可能用淬炼的办法在室温获得的。

δ 相只存在于高温,可看作是 δ -Mn 的固溶体。由于 Ga 原子替代了部分 Mn 原子,因而 δ -Mn 结构产生了畸变而有序化。

ϵ 相是有序的六角密堆积结构,每个晶胞含 8 个原子,它是在约 820°C 从 γ 相同成份地转变而成的,在室温的均匀范围估计为 27—30 at%Ga。

η 相在室温约 50—60 at%Ga 处有一宽广的均匀范围。从 520 到 600°C,它经历一多型性变化,转变为 λ 相。 λ 相的相区随温度的递升而向富 Mn 的一边偏移。 η 和 λ 结构都很复杂。

在富 Ga 的一边,存在着三个居间相 χ, φ 和 ω ,它们是由包析或包晶反应所形成的。 ω 相的化合式很可能相当于 Mn_2Ga_3 或 $MnGa_3$,而 φ 相则与 $NiHg_4$ 同型,在 $Mn_{2.3}Ga_{7.7}$ 左右有一狭窄的均匀范围。

在室温稳定存在的七个居间相中, $\beta, \epsilon, \gamma_3, \chi$ 和 φ 是铁磁性的。铁磁性最强的是 Ga 含量较富的 γ_3 和 φ 相。我们测量了其中若干合金的饱和磁化强度与居里温度。

一、 引 言

Mn-Ga 二元系过去进行过一些研究。1948 年 Hames 和 Eppelsheimer^[1] 在研究含 Mn 三元合金时曾经指出,这个系统可能有铁磁性合金存在,但这只是从 Heusler 合金^[2]的性质进行推论而已,并没有在实验上得到任何证明。1951 年 Zwicker^[3] 曾探讨过把若干元素

* 1979 年 3 月 19 日收到。

1) 本文大部分实验工作是 1965 年完成的,1978 年补充部分实验。

2) 现在中国科学院上海硅酸盐研究所。

包括 Ga 在内加入 Mn 后对 γ -Mn 所产生的影响。Hansen 和 Anderko^[4] 在 1958 年所发表的简略相图就是靠 Zwicker 和 Thiele 的协助画出来的。这一相图的 Ga 含量只到 40at%，而且图中全部是虚线。

鉴于 Mn-Al 二元系在等原子成份附近的高温相经特殊热处理后具有较好的铁磁性^[5-8]，而 Ga 系 Al 的同族元素，因此，Mn-Ga 二元系高温相的研究就引起了人们的广泛注意。Tsuboya, Sugihara 和 Hasegawa^[9-11] 曾报道过在 25.5—48 at% Ga 的成份范围内存在着四个具有铁磁性的高温相。至于整个系统，则 Schubert 等^[12-14] 曾先后报道过 Mn_3Ga ， $\sim Mn_2Ga$ ， $\sim Mn_3Ga_2$ ， $MnGa_3$ ， $\sim Mn_2Ga_5$ 和 $MnGa_6$ 等六个金属互化物。后来 Meissner 等^[15,16] 曾进行过比较系统的研究。在他们的报告中，富 Mn 部分全是虚线，而富 Ga 部分则存在着 Mn_5Ga_7 ， Mn_3Ga_5 ， Mn_2Ga_5 ， $MnGa_4$ 和 $MnGa_6$ 五个化合物。由此可见，过去对 Mn-Ga 二元系的报道是并不一致的。为了进一步了解 Mn-Ga 合金的组分、晶体结构与磁性的关系，对这个系统进行一次较全面的探讨是十分必要的。

本文论述用 X 射线衍射的方法配合着一部分差热分析，研究了 Mn-Ga 二元系的相平衡关系，并对其中铁磁性较强的合金，测量了其饱和磁化强度与居里温度。

二、实验部分

1. 合金制备和热处理

在整个系统内，我们共配制了 44 个合金。所用材料是纯度高于 99.99% 的光谱纯 Mn 和纯度高于 99.9% 的纯 Ga。用 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。为了减少熔制过程中 Mn 的损失，熔制时在 Al_2O_3 坩埚上倒盖一纯石墨坩埚，并且对富 Mn 部分的合金，在感应电炉的石英管中充满了约半个大气压的纯 Ar，这样就大大减少了 Mn 在熔制过程中的蒸发。每个合金的配制量是 3g。

熔后的块状合金放在抽空的石英管中，在不同温度进行了 15 天的均匀化处理。对于 Ga 含量低于 30at% 的试品，处理温度为 900℃；对于 Ga 含量高于 30at% 而低于 60at% 的试品，处理温度为 600℃；而对于 Ga 含量高于 60at% 的试品，由于熔点过低，最初未作均匀化处理。

几乎所有的合金都是脆性的，很容易碎成小于 325 目的粉末。合金粉末封在抽空的耐高温小玻璃管中，在 500℃ 进行 15 天的消除内应力处理，而后以每小时 3—5℃ 的速度缓冷至室温。

我们用淬炼方法获得合金的高温相。为了使淬炼试品尽可能保持淬炼温度的状态，对不同的淬炼温度，我们采用了两种不同的方法。在淬炼温度高于 700℃ 的情况，将试品粉末封在抽空的薄壁小石英管中，再将小石英管置于大石英管内，在所需要的温度保持 1—6 小时，然后将大石英管抽空，用两个大气压压力的水流急速冲入大管内，使合金骤冷。用这种方法我们淬炼了 745℃，755℃，830℃，845℃，920℃ 和 1013℃ 共六种温度。在淬炼温度低于 700℃ 的情况，将合金粉末封在抽空的耐高温薄壁玻璃管中，在不锈钢体中加热至所需温度，维持 8—12 小时，然后让试品小管分别自由降落到冰水中破裂。用这种方法我们淬炼了 426℃，460℃，527℃，574℃，590℃，610℃ 和 664℃ 共七种温度。淬

炼后的试品保存在冰水中,并立即进行 X 射线照相。

由于熔制过程中及高温熟炼过程中 Mn 的或多或少的不可避免的蒸发,合金成份都经过化学分析¹⁾。一般试品只测定 Mn 的含量,只有在关键性试品,就是说,只有在要靠它来确定相界或确定晶体结构的试品,我们才作了 Mn 和 Ga 的双成份分析。化学分析的准确度一般为 0.5%。

2. X 射线分析

所有的缓冷和淬炼试品都用直径为 9.6cm 的精密型德拜·谢乐照相机照相。所用辐射为 FeK_{α} , 用 Mn 作滤波片,这样可获得清晰而分辨本领很高的衍射线。实际上,在富 Mn 部分的合金,试品本身就已担当了滤波的作用。

关于合金相的点阵常数,在立方晶系,由于照相机的偏心误差很小,我们用 Nelson 和 Riley 函数由图解外推法测定。在非立方晶系,则首先根据 $(hk0)$ 衍射线,用图解外推法求得精确的 a 值与吸收流移常数 E ,然后从 $\sin^2 \theta$ 的观察值中消除吸收误差,从而得到 $\sin^2 \theta$ 的校正值,再用加权平均法求得 c 值。估计点阵常数测量的准确度为万分之一。计算时所用的波长为

$$\text{FeK}_{\alpha_1} = 1.93597 \text{ \AA}, \quad \text{FeK}_{\alpha_2} = 1.93991 \text{ \AA}, \quad \text{FeK}_{\alpha} = 1.93728 \text{ \AA}.$$

3. 差热分析

我们用差热分析法确定了相图富 Ga 部分的液相线和固相线。差热分析仪是用国产 EWC-02 型自动电子电位计改装而成的。合金封在石英制或硬玻璃制的抽空安瓿中,其装置情况与我们在研究 Fe-Ga 二元系的情况完全相同^[17],温差电偶用镍铬·镍铝电偶,用纯金属的熔点定标,定标的实验条件与测量合金转变温度的条件完全相同。

富 Mn 部分的合金用差热分析法来探讨没有成功。因为当温度升高时, Mn 的蒸发改变了合金的成份,而同时 Mn 与石英管起作用,其反应热也影响了差热分析的记录。

差热分析用的合金是另行制备的,每个合金的重量为 5g。

三、相图与相结构

Mn-Ga 二元系的相图是比较复杂的。纯 Mn 本身就有四种同属立方晶系的同素异型

表 1 差热分析结果

合金成分* (at%Ga)	转 变 点 温 度 (°C)		
	1	2	3
70	500	522	622
75	501	522	596
80	500	522	572
85	500	529	
90	28.75	503	
95	28.75	92	

* 未经化学分析的配料成分。

1) 由物理研究所张赣南、钟玉豪等同志完成。

表 2 不同合金在各温度的相组分

合金成分(at%Ga)	20℃	淬 炼 温 度 (°C)												
		426	460	527	574	590	610	664	745	755	830	845	920	1013
0	α			α						$\alpha + \beta$			β	β
1.03	α												β	
1.3	α												β	
1.7	α				α					$\alpha + \beta$			β	
2.6	$\alpha + \beta$												β	
3.1	$\alpha + \beta$													
4.0	$\alpha + \beta$													
4.6	$\alpha + \beta$			$\beta + \alpha$						β			β	
5.0	$\alpha + \beta$											$\beta + \gamma_2$	$\beta + \gamma_2$	$\beta + \gamma_2$
5.5	$\beta + \alpha$												$\beta + \gamma_2$	$\beta + \gamma_2$
7.5	$\beta + \alpha$			$\beta + \alpha$	β				β	$\beta + \gamma_3$				
8.2	$\beta + \alpha$				β					$\beta + \gamma_3$		γ_2		
10.2	β													
10.5	β												γ_2	γ_2
11.6	β												γ_2	
13.6	β											γ_2		γ_2
15.3	β												γ_2	
17.3	β													
20.1	$\beta + \epsilon$				$\beta + \epsilon$	$\beta + \epsilon$			$\gamma_3 +$	$\gamma_3 +$			γ_1	γ_1
21.3	$\beta + \epsilon$				$\beta + \epsilon$	$\beta + \epsilon$				γ_2				γ_1
25.2	$\epsilon + \beta$			$\epsilon + \beta$	$\epsilon + \beta$	$\epsilon + \beta$			$\gamma_2 + \epsilon$	γ_2	γ_1			γ_1

[illegible]

1) L 可能系从液态淬冷所得的衍射线, 衍射图样与 δ 相似, 属六角晶系, 但衍射线相对强度不同,

呈粉末状,为 $\omega + \varphi$ 两相共存; 85.71 at% Ga 发亮而颇软,似含 Ga, X 射线衍射分析为 ω 相(可能由于室温高, Ga 的熔点低,致使不出现 Ga 的衍射线)。这说明富 Ga 部分的合金是很难达到平衡的。用含有 ω 相的试样 (80 at% Ga 和 85.71 at% Ga), 进行差热分析,升温时比表 1 所示多出现一个吸热峰 (410°C), 这时试样经 X 射线物相分析已转变为 φ 相。

图 1 是 X 射线分析和差热分析二者配合起来所得到的结果, 其中还配合了一些在较低温度长期恒温热处理的数据。图中关于相界的测定, 对于结构已知的相是靠点阵常数随成份的变迁来确定的, 而对于结构未知的相则是靠相消失法, 估计衍射线强度与相应衍射线位置随成份的位移来确定的。

可以看到, 整个二元系除纯 Ga 外共出现十种固相。在这十种固相中, 有七种是在室温稳定平衡的居间相。很有意义地观察到, 在这七种居间相中, 有五种是具有铁磁性的, 这就是 β , ε , γ , χ 和 φ , 用铝镍钴 V 永磁体就能把合金吸起来。

以下将分别叙述各固相的性质。

1. α 相

α 相是 Ga 在 Mn 中的原固溶体, 其结构与 α -Mn 完全相同, 空间群为 T_d^3-143m , Ga 原子只是无规地替代了部分 Mn 原子, 占据在 $2(a)$, $8(c)$ 和两个 $24(g)$ 的等效位置上。

Ga 在 α -Mn 中只有很小的固溶度。在室温 (20°C), α -Mn 的点阵常数为 8.9139 Å, 1.1 at% Ga 合金的点阵常数为 8.9193 Å, 而在 $\alpha + \beta$ 两相区内, α 相的点阵常数为 8.9241 Å。由此可以确定: 在室温, Ga 在 α -Mn 中的固溶度为 1.95 at%。

2. β 相

β 相实际上是由于 Ga 原子替代了部分 Mn 原子而使 β -Mn 得以在室温稳定存在的固溶体。它的衍射图样与 β -Mn 的完全一样, 线条的相对强度也差别很小。我们用比重瓶测得 15.3 at% Ga 合金的比重为 7.43 g/cm³, 根据其点阵常数 $a = 6.3887$ Å, 计算得每个晶胞含有的原子数为 $20.4 \approx 20$ 。因而可以确认: Ga 原子和 Mn 原子无序地占据在 O^6-P4_332 空间群的 $8(c)$ 和 $12(d)$ 的等效位置上。

β 相的点阵常数在 β 相区内随 Ga 含量而直线上升 (见图 2)。从相邻两相区内 β 相的点阵常数可以确定, β 相在室温的均匀范围为 8.6—19.2 at% Ga, 而 $\alpha + \beta$ 两相区在室温的范围为 1.95—8.6 at% Ga。

β 相的稳定存在范围在 500°C 以下变化甚小, 在 500°C 以上则向富 Mn 的一边偏移而与 β -Mn 连结起来。4 at% Ga 这一合金在 1013°C 是 β 相, 而在室温却在

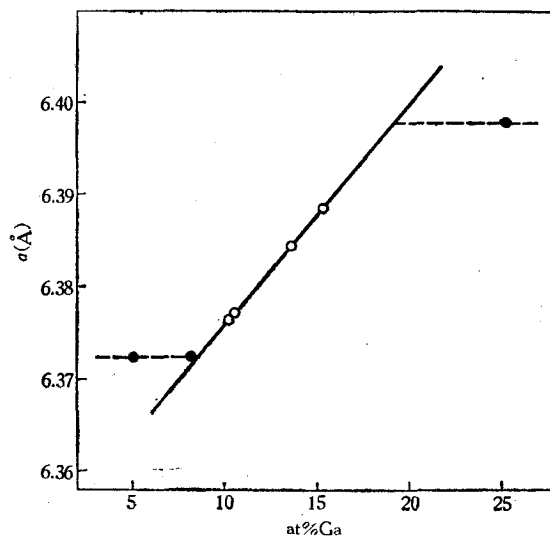


图 2 β 相在室温的点阵常数

$\alpha + \beta$ 两相区内; 13.6at% Ga 这一合金在室温是 β 相, 而到 920°C 却变成 γ_2 相.

3. ϵ 相

ϵ 相属于 DO_{19} 型的有序超结构, 属六角晶系. 每晶胞含八个原子, 其理想化合式为 Mn_3Ga , 六个 Mn 原子与两个 Ga 原子分别占据在空间群 $D_{6h}^{14}-P6_3/mmc$ 的 $6(h)$ 和 $2(c)$ 等效位置上^[22].

ϵ 相的均匀范围甚窄. 由于在室温未获得单相合金, ϵ 相的相界是靠相消失法和衍射线强度的变迁来估计的. 这个相在室温的均匀范围约为 27—30 at% Ga, 因此理想配比成份 25 at% Ga 并不在其均匀范围内, 单相区向理想成份的富 Ga 一端偏离. 在 820°C 上下及 30.7 at% Ga 左右 ϵ 相在温度升高时同成份地转变为 γ_1 相.

ϵ 相 (26.8 at% Ga) 在室温的点阵常数为

$$a = 5.4065 \text{ \AA}, \quad c = 4.3537 \text{ \AA}, \quad c/a = 0.8053.$$

4. γ 相

这个系统最值得注意的一点是 γ 相在整个相区内的变化. 如图 1 所示, 整个 γ 相区可分成三部分: γ_1 , γ_2 和 γ_3 , 各由点划线分隔着.

γ_3 是在室温稳定的 γ 相, 属四方晶系, 空间群为 $D_{4h}^{17}-P4/mmm$, 其理想配比成份为 $MnGa$, 每晶胞含一个化合式量, Mn 原子和 Ga 原子分别占据着 (000) 和 $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ 等效位置^[23]. 这是一种畸变型的 B2 结构, 如原晶胞沿 c 轴转动 $\pi/4$, 则变换后的晶胞就是 Li_0 型结构, 与 CuAu-I 同型. 在室温, 原晶胞在 42.9 at% Ga 处的点阵常数为

$$a = 2.7475 \text{ \AA}, \quad c = 3.6756 \text{ \AA}, \quad c/a = 1.338.$$

γ_3 相在室温的均匀范围为 37—45 at% Ga, 而 $\epsilon + \gamma_3$ 两相区的范围为 19.2—37 at% Ga.

很有趣地指出, 和 ϵ 相一样, γ_3 相的理想配比成分也并不在其均匀范围内; 但与 ϵ 相的偏离方向相反, γ_3 相的单相区向理想配比成分的富 Mn 一端偏离.

γ_1 是 A1 型的面心立方结构, 可看作是 γ -Mn 的固溶体. Zwicker^[3] 在研究 Ga 对 γ -Mn 的影响时曾经指出, γ -Mn 的同素异形转变点由于 Ga 的加入而显著地下降, 这一点在我们的结果中也得到了证实. 在 26.5 at% Ga 附近, γ_1 的转变温度约在 800°C 上下; 但当温度下降时, 从 γ_1 转变的却并不是 β 而是 γ_2 . γ_1 的 Ga 含量可达 34 at% 左右, $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ 转变温度一般而论随 Ga 含量的递增而递减, 但在近 ϵ 相处有一最低值.

以同一成份的合金而论, 则 γ 相区内在最高温度稳定存在的是 γ_1 , 温度降低后变为 γ_2 , 而在最低温度稳定存在的却总是 γ_3 . 在 620°C 上下存在着一条共析等温线, 共析点约在 21.5 at% Ga 附近, 温度降低时, γ_2 共析为 $\beta + \epsilon$. 在 $\gamma_1 \rightleftharpoons \epsilon$ 同成份变化的富 Ga 一边, γ 相依 Ga 含量的递增与温度的递降而依次从 γ_1 变到 γ_2 , 再变到 γ_3 ; 从 700°C 到室温是 γ_3 的稳定温度范围.

γ_2 是 A6 型的无序面心四方结构, 空间群为 $D_{4h}^{17}-F4/mmm$, Mn 原子和 Ga 原子无规地占据着四方体的角及面心上. 表 3 是 10.5 at% Ga 合金在 1013°C 淬炼后所得到的 γ_2 相

表 3 γ_2 相结构的 $\sin^2 \theta$ 值

Σh_i^2	hkl	I_{obs}	$\sin^2 \theta_{\text{calc}}$	$\sin^2 \theta_{\text{obs}}$
3	111	vs	0.19867	0.19845
4	200	s	0.25854	0.25871
4	002	m	0.27758	0.27744
8	220	m	0.51709	0.51684
8	202	s	0.53613	0.53551
11	311	s	0.71575	0.71576
11	113	m	0.75384	0.75328
12	222	s	0.79467	0.79581

的 $\sin^2 \theta$ 计算值 $\sin^2 \theta_{\text{calc}}$ 与观察值 $\sin^2 \theta_{\text{obs}}$ 的比较,所用辐射为 $\text{FeK}\alpha$ 。表中的 Σh_i^2 值是相应立方体 γ_1 的面指数平方和, I_{obs} 是观察强度,计算时 $a = 3.810 \text{ \AA}$, $c = 3.677 \text{ \AA}$ 。从此可以清楚地看到,由于这个结构属四方晶系,有些在面心立方结构中为单线的衍射线劈裂成双线。

$\gamma_1 \rightarrow \gamma_2 \rightarrow \gamma_3$ 的变化实际上是一脉相承的。 γ_3 是有序的体心四方结构,但如把这个晶胞沿四次轴转动 $\pi/4$ 而把底面的对角线 a' 作为 a 的长度,那末这个结构就等于一有序面心四方结构, Mn 原子和 Ga 原子各以配位数为 8 的方式成层地交互排列着,这就是 Li_0 型结构,与 Cu-Au 系的 CuAu-I 同型,晶胞体积等于未转换前的两倍。所以我们说:从无序的面心立方结构变到无序的面心四方结构,再变到有序的面心四方结构是一个相区内原子排列的有序度的逐步增加。

值得注意的另一个事实是: γ 相区内的这些变化在相邻的两相区内依然存在。这个现象我们在 Cu-Au 二元系中也发现过^[24]。

我们认为: γ_1 , γ_2 , γ_3 的相互转变是二级相变。在转变时,原子的相座基本上没有变化,只是相座上所占据的原子有所变更。 γ_1 是无序结构, γ_3 基本上是有序结构, γ_2 是从完全无序转换到基本有序的中间结构,在 γ_2 , Ga 原子的溶入只是使 γ -Mn 的立方体变为四方体而已。

由此可见, γ_1 , γ_2 , γ_3 的相互转变首先取决于温度的高低,也取决于 Ga 含量的多寡。对于同一 Ga 含量的合金,随着温度的升高,相组分从基本有序转变为完全无序。这是可以理解的,温度升高,原子动能增加,因而增加了原子排列的混乱度,合金就从有序转变到无序,而同时合金化元素 Ga 起着有序化的作用。

5. δ 相

δ 相只存在于高温。从衍射图样可以看到,凡强度较大的衍射线都在或相近于相应体心立方衍射线的位置。我们尚未能标定全部衍射线指数,其结构最可能是由体心立方堆垛而成的缺陷结构。我们知道, γ -Mn 迄今未能用淬炼的方法获得,但由于 Ga 原子替代了部分 Mn 原子,这个相的稳定存在温度范围降低了,同时形成了有序相。 δ -Mn 也不能用淬炼的方法获得。我们认为: δ 相可能是 Ga 在 δ -Mn 中的固溶体,或是以 δ -Mn 为基的超结构,所以图 1 中我们把 δ 相和 δ -Mn 作为一个相区。

在约 715°C 处存在着一条共析等温线。在这条共析等温线以下, δ 分解成 γ_3 和 λ 。

6. η 相和 λ 相

η 相在室温有一宽广的均匀范围. 衍射线比较密集, 结构尚未测定. 相界是靠相消失法和相应衍射线位置的变迁来估计的. η 相在室温的均匀范围约为 50—60at%Ga. 由此可推得 $\gamma_3 + \eta$ 两相区在室温的存在范围为 45—50at%Ga.

η 相在 520—600°C 经历着一多型性变化, 当温度升高时, η 相变为 λ 相.

λ 相的衍射图样也相当复杂, 结构尚未测定. 它的均匀范围依温度的递升而向富 Mn 的一边偏移. 这是在约 830°C 由包晶反应 $\delta + L \rightleftharpoons \lambda$ 所形成的.

7. χ 相

含 Ga 量为 75at% 的试样, 在 300°C 处理 24 天后, 除观察到 φ 相外, 还存在着 χ 相. χ 相的衍射线与 Meissner 等^[15] 所报道的化学式为 Mn_2Ga_5 的衍射线基本相同. χ 相含量随淬炼温度的升高而略增加, 但在 580°C 淬炼所得的试样已观察不到 χ 相. χ 相可能是 $\eta + \varphi \rightleftharpoons \chi$ 包析反应的产物, 因而熔化后冷却至室温是难以获得 χ 相的.

8. φ 相

φ 相在室温的均匀范围甚窄, 熔制时未能获得单相合金. 有利于我们分析的一点是, φ 相具有较强的铁磁性, 而 ω 则是非铁磁性的, 所以用磁选的方法很容易使 φ 相的粉末基本上和其它相分离. 即使在磁选后的粉末中还有少量其它相存在, 也可以比较它们的衍射图样, 把纯 φ 相的衍射线区别开来.

φ 相是在 500°C 由 $\eta + L \rightleftharpoons \varphi$ 这个包晶反应形成的. φ 相的结构很简单, 属体心立方点阵. 成份为 69.8at%Ga 合金的 φ 相, 其点阵常数为 $a = 5.5946 \text{ \AA}$, 而成份为 83.1at%Ga 合金的 φ 相, 其点阵常数为 $a = 5.5979 \text{ \AA}$. 同时 75at%Ga 与 80at%Ga 这两个合金在 300°C 处理 24 天后冷却至室温均为两相, 因此可以断定, φ 相在 77at%Ga 附近存在着一个很窄的均匀范围.

测得经磁选后的合金密度为 6.4 g/cm^3 . 根据点阵常数, 每晶胞应含有 10 个原子. φ 相属 $NiHg_4$ 型结构^[25], 空间群为 O^2-1432 . 两个 Mn 原子占据着 $2(a)$ 位置, 而 7.7 个 Ga 原子和 0.3 个 Mn 原子无规地分布在 $8(c)$ 的等效位置上. 这个结果与 Meissner^[15] 等所报道的相符, 不过其理想成份 $MnGa_4$ 并不在这个相的单相区以内而已.

表 4 是 φ 相的结构数据, 表中 $\sin^2 \theta_{\text{cor}}$ 是 $\sin^2 \theta$ 校正后的观察值, $\sin^2 \theta_{\text{calc}}$ 是依照 $a = 5.5946 \text{ \AA}$ 计算的计算值, I_{obs} 是目测强度, F 是结构振幅而 p 是多重性因数. 可以看到, 观察值与计算值是符合的.

9. ω 相

凡 Ga 含量大于 80at% 的合金, 在 300°C 以下长时间恒温熟炼均可获得 ω 相, 或者与 φ 相共存, 或者与纯 Ga 共存, 须视合金的成份而定. 这是在 410°C 由 $\varphi + L \rightleftharpoons \omega$ 这个包晶反应所形成的. 由于在这个区域内存在着两个相邻的包晶反应, 因此任何成份的合金熔化后冷却至室温都很难形成 ω 相的单相合金.

表 4 $\text{Mn}_{2.3}\text{Ga}_{7.7}$ 的结构数据

hkl	$\sin^2\theta_{\text{calc}}$	$\sin^2\theta_{\text{cor}}$	F_{calc}	p	I_{obs}
110	0.05995	0.05968	$2f_{\text{Mn}}$	12	w
200	0.11991	0.11998	$7.7f_{\text{Ga}} - 1.7f_{\text{Mn}}$	6	m
211	0.17985	0.17982	$2f_{\text{Mn}}$	24	f
220	0.23982	0.24002	$7.7f_{\text{Ga}} + 2.3f_{\text{Mn}}$	12	vs
310	0.29977	0.29974	$2f_{\text{Mn}}$	24	f
222	0.35972	0.35974	$7.7f_{\text{Ga}} - 1.7f_{\text{Mn}}$	8	m
321	0.41968	0.41967	$2f_{\text{Mn}}$	48	w
400	0.47963	0.47949	$7.7f_{\text{Ga}} + 2.3f_{\text{Mn}}$	6	m
411	0.53958	0.53947	$2f_{\text{Mn}}$	24	f
330	0.53958	0.53947	$2f_{\text{Mn}}$	12	
420	0.59954	0.59967	$7.7f_{\text{Ga}} - 1.7f_{\text{Mn}}$	24	m
332	0.65949	0.65910	$2f_{\text{Mn}}$	24	f
422	0.71945	0.71945	$7.7f_{\text{Ga}} + 2.3f_{\text{Mn}}$	24	s
510	0.77940	0.77937	$2f_{\text{Mn}}$	24	w
431	0.77940	0.77937	$2f_{\text{Mn}}$	48	
521	0.89931	0.89940	$2f_{\text{Mn}}$	48	f
440	0.95926	0.95924	$7.7f_{\text{Ga}} + 2.3f_{\text{Mn}}$	12	s

注: vs ——很强, s ——强, m ——中, w ——弱, f ——微.

ω 相的理想配比成份很可能是 Mn_2Ga_9 或 MnGa_5 , (成份为 80 at%Ga 与 85.71 at%Ga 的试样均为两相合金), 但一切须视进一步得到结构分析结果后方能确定.

四、合金的磁性

我们对整个系统的合金作了一般性的磁性观察. 900°C 以上的淬炼合金全部没有铁磁性, 这一点是可以肯定的. 在室温有铁磁性的合金, 随着淬炼温度的增高, 铁磁性普遍减弱, 以至于消失.

在室温获得单相有铁磁性的有四个居间相, 这就是 β , ε , γ_3 和 φ . β 相在 600°C 淬炼尚有铁磁性, 在 755°C 淬炼则铁磁性完全消失. ε 相在 830°C 淬炼还有铁磁性, 在 845°C 则已不能肯定. γ_3 相在约 30—40 at%Ga 的成份范围内在 755°C 淬炼的试品包括 γ_2 相在内都有铁磁性, 而 Ga 含量低于 30 at% 的试品则在 700°C 以上所获得的 γ_3 和 γ_2 都没有铁磁性. φ 相在 500°C 淬炼的试品还有铁磁性. 在淬炼试品内, ε 相的铁磁性要比 β 相的强得多.

看来除热处理条件外, Ga 含量对 Mn-Ga 合金的铁磁性起着显著的影响. 在室温, 铁磁性最强的合金是 Ga 含量较高的 γ_3 相和 φ 相.

必须指出: 富 Ga 部分 φ 相的铁磁性与热处理的温度和试样成份的关系是十分引人注意的. 含 Ga 量为 80.0 at% 和 85.7 at% 的试样, 在 530—550°C 范围进行时效 10 小时, 淬炼或随炉冷却至室温, 试样均能被永磁体所吸引, 低于或高于这个温度范围进行时效, 淬炼或随炉冷却至室温, 虽亦为 φ 相 (高于 410°C), 但试样的铁磁性明显减弱, 甚至于完

全不被永磁体所吸取。对于 75 at% Ga 的试样, 在 550℃ 以下进行热处理, 在室温均为 $\varphi + \chi$ 两相共存, 虽可被永磁体所吸取。但磁性最强的仍为 530—550℃ 热处理后的试样, 在 580℃ 以上淬炼的试样, 转变为 $\varphi + \text{Ga}$ 两相, 这时试样同样已不被永磁体所吸取。由于成份和热处理条件的不同, 明显影响 φ 相磁学性能的原因, 有待进一步探讨。

我们用塞克斯密环秤测量了 β , γ_3 和 φ 三个相在室温的饱和磁化强度 σ , 见表 5。

表 5 常温下不同合金相的饱和磁化强度

成分 (at%Ga)	13.6	42.0	83.1
相 组 分	β	γ_3	$\varphi + \text{Ga}$ (微量)
$\sigma(\text{Gs} \cdot \text{cm}^3/\text{g})$	34	52	50

必须说明, 测试时用的是粉末试品, 加磁场时试品爬附在容器的壁上, 而用 Ni 片校正

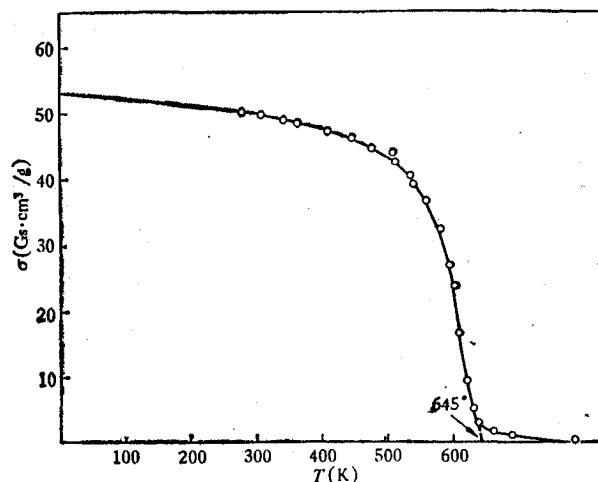


图 3 42.0 at% Ga 合金的饱和磁化强度与居里温度

时, Ni 片放在容器的底部。磁场是不均匀的, 容器底部的磁场最大。因而用粉末试品所测得的 σ 值实际上要比其真正的数值低。Ga 含量为 83.1 at% 的粉末试品是用永磁体吸取了其中铁磁性最强的粉末然后进行测量的, 因而所测得的数值基本上已接近 φ 相合金的饱和磁化强度。

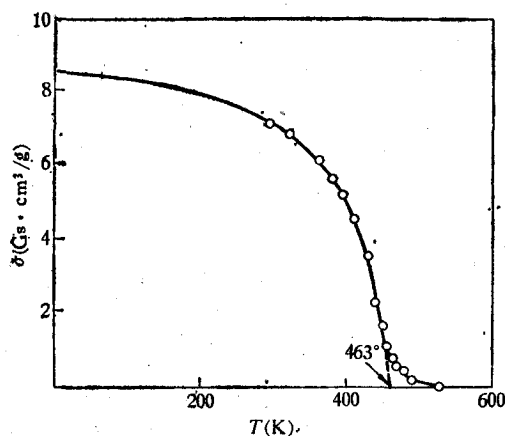


图 4 83.1 at% Ga 合金的饱和磁化强度与居里温度

我们选取两块块状试品测量了饱和磁化强度随温度的变迁, 结果见图 3 和图 4。图 3 是对 42.0 at% Ga 合金测量的结果。由此可以确定, γ_3 相在这个成份的饱和磁化强度外推至绝对零度为 $\sigma_0 = 53 \text{ Gs} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$, 而居里温度为 $T_c = 645 \text{ K}$ 。图 4 是对 83.1 at% Ga 块状合金测量的结果,

$$\sigma_0 = 8.5 \text{Gs} \cdot \text{cm}^3/\text{g}, \quad T_c = 463 \text{K}.$$

应该指出,这个成份的块状合金含有多量的非铁磁性的 η 和 Ga 相组成,因此 σ_0 并不能代表 φ 相在绝对零度的饱和磁化强度,但 T_c 却可以代表 φ 相的居里温度.

五、讨 论

1) Mn 有四种同素异形变态. 从我们的实验结果看, Ga 原子对这四种变态的替换本领是显然不同的. Ga 在 α -Mn 中仅有很低的固溶度,在室温小于 2at%; 而在 β -Mn 和 γ -Mn 中,则室温的相区宽度分别可达 11at% 与 8at%. 无论 β -Mn 或 γ -Mn, 由于 Ga 原子的替入,其稳定存在的温度范围都随 Ga 含量的增加而降低.

我们在研究 γ_3 相的有序度时,曾经得到了这样的结论: 在室温,凡 Ga 含量愈接近理想配比成份 MnGa, 其有序度愈高; 但由于 Ga 的原子半径比 Mn 的大, 因此随 Ga 含量的增加,晶胞体积仍增大. 在另一方面,对同一成份的合金,温度愈高,原子排列的混乱度愈大,即有序度愈低,因而晶胞体积愈大. 由此可见,在 Mn-Ga 二元系的 γ 相区内,有序度不能作为晶胞体积增减的尺度.

2) 在室温稳定存在的七个居间相中,有四个的晶体结构已完全确定. 很有意义地指出,在这几个结构中,无论同种原子间距或异种原子间距都几乎等于两者原子半径的总和. 这说明异种原子间的作用力是很小的. 应该指出, Ga 是 IIIB 族元素,而 Mn 是 3d 层未占满的过渡元素,两者无论在物理性质或化学性质方面的差别都很大,而这两种元素所组成的金属互化物,其形成的主要规律却都是原子依照其本来大小的有序排列. 毫无疑问,这里金属键起着主要的作用.

3) 一个值得注意的事实是: ϵ 相、 γ_3 相和 φ 相的理想配比成份 Mn_3Ga , MnGa 和 MnGa_4 都不在其均匀范围内. 这个现象在其它合金系统中也碰到过. Al-Cu 二元系中的 θ 相 (CuAl_2)^[26,27] 以及 Al-Cr 二元系中的 β 相 (Cr_2Al)^[28] 就是显明的例子. 用热力学的原理解释^[29], 我们可以说, ϵ 相的自由能曲线有一最小值在理想配比成分处,而这个最小值的大小恰好处于相邻两相 β 和 γ_3 的自由能最小值之间,因此 ϵ 相在理想配比成分处的自由能大于 $\beta + \epsilon$ 两相区的自由能. 同样, γ_3 与 φ 在理想配比成分处的自由能分别大于 $\gamma_3 + \eta$ 与 $\eta + \varphi$ 两相区的自由能. 因此,这三个相都不可能在理想配比成分处作为单相而稳定存在.

4) 我们在结构已知的各相中把其中每个原子在室温所占据的平均体积 $\bar{v}$ 对成份作了标绘(见图 5). 可以看到, β , ϵ , γ_3 和 φ 的平均原子体积都负偏离 Vegard 定律. 根据 Meissner 等人^[15]的结果, ω 相的 $\bar{v} = 18.67 \text{\AA}^3$, 刚好落在 Vegard 直线上. 但如把 ω 相的理想成份写作 Mn_2Ga , 则 ω 相亦负偏离 Vegard 定律, 也就是说, 如假定这个相的结构属正交晶系, $a = 8.94 \text{\AA}$, $b = 8.81 \text{\AA}$, $c = 9.94 \text{\AA}$, 而每晶胞含四个化合式量, 则 $\bar{v} = 17.83 \text{\AA}^3$.

在同一相区内,无论 β 相或 γ_3 相,随 Ga 含量的增加,平均原子体积并不正比于 Ga 含量而增加,而是愈来愈负偏离 Vegard 定律. 这说明,在同一相区内, Ga 含量的增加,基本上起着原子有序化的作用,虽则晶胞体积随 Ga 含量而增大,但增大的趋势要比直线的

关系为小。

5) 日本学者^[9-11]在 700℃ 淬炼所得到的 ϵ 相无疑就是我们的 ϵ 相,其单相成份范围

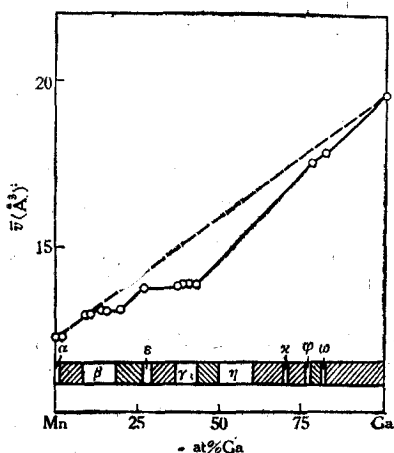


图5 Mn-Ga 合金平均原子体积随成份的变迁

和 η 。 ζ 相仅能在 38 at% Ga 处在 700℃ 淬炼获得,是 γ 黄铜结构, $a = 8.992 \text{ \AA}$; η 相则是体心四方有序结构,其成份范围为 41—44 at% Ga,这是在 800℃ 淬炼后再在 600℃ 经过熟炼而获得的。

同我们的结果相比较,则他们的 ζ 相合金显然在我们的 γ_3 相区靠近 $\gamma_3 + \delta$ 两相区的边沿,但无论 γ_3 或 δ 都不属于立方晶系。他们的 η 合金则是在 γ_3 相区内,这一点是和我们的结果符合的,不过我们的 γ_3 的均匀范围在室温要比他们所报告的宽广得多。

6) 我们还比较了 Stuttgart 学派关于这个系统的报告^[15,16]。仔细地研究了他们的结果之后,我们有如下的意见。

(1) 在 Ga 含量低于 30at% 部分,他们的相图除液相线和固相线外,几乎全部是虚线。所以这部分结果可暂且不作比较。

(2) 在从 60at% Ga 到纯 Ga 的广泛范围内,根据他们的报告,存在着五个金属互化物:在 620℃ 由包晶反应形成 Mn_5Ga_7 ;在 600℃ 由另一包晶反应形成 Mn_3Ga_5 ;在 510℃ 由另一包晶反应形成 MnGa_4 ;在 490℃ 由包析反应形成 Mn_2Ga_5 ;而在 340℃ 由包晶反应形成 MnGa_6 。毫无疑问,我们的 φ 相是 MnGa_4 ,而我们的 ω 相很可能就是他们的 MnGa_6 。我们没有观察到由包晶反应形成的 Mn_5Ga_7 和 Mn_3Ga_5 ,但观察到相当于化学式为 Mn_2Ga_5 ^[15] 的 χ 相存在。这部分的转变温度比较低,不容易达到稳定平衡,似乎应该作进一步探讨。

(3) 他们的 η 相的位置在 700℃ 上下约为 39—47 at% Ga,这和我们的 δ 相的位置约略相当。并且从衍射图样看,我们上面已经讲过, δ 最可能是由体心立方堆垛而成的缺陷结构。很高兴地看到他们的结构分析结果,这是 γ -黄铜结构的畸变型,而且证明与 Cr_5Al_8 同型^[30]。但这个相只存在于高温,在室温并不存在。怎样从 δ -Mn 演变到这个超结构,以及畸变和缺陷怎样随成份和温度而变迁的情况还需要进一步作全面探讨。

(4) 从相图上估计,他们的 θ 相在室温的均匀范围约在 51.5—55at% Ga 之间,这约略相当于我们的 η 相范围。但在他们所发表的照相上,代表 θ 相的衍射线条模糊,实在无法加以比较。这个相的结构在他们的结果中也是未知的。

27.5—30at% Ga 也和我们在室温所估计的范围 27—30at% Ga 相当。但是这个相从约 820℃ 到室温的结构并无变迁。因此,把 ϵ 相合金在 450—600℃ 恒温熟炼或用控制冷却速度的办法可得到另一个具有高矫顽磁力的 ϵ' 相,这一结论是和我们的相图不相符合的。照他们自己说, ϵ' 相的成份范围是 31.5—34 at% Ga,那末又怎样可以从 ϵ 相只经过热处理而变到成份不同的 ϵ' 相呢? ϵ' 相的结构据报道是体心四方有序结构。从结构论,这应该相当于我们的 γ_3 相,但 γ_3 相的 Ga 含量比他们的 ϵ' 相要大得多。

他们所报道的其它两个具有铁磁性的相是 ζ

参 考 文 献

- [1] F. A. Hames & D. S. Eppelsheimer, *Nature*, **162** (1948), 968.
- [2] O. Heusler, *Z. Metallkde.*, **25** (1933), 274.
- [3] U. Zwicker, *Z. Metallkde.*, **42** (1951), 246; 327.
- [4] M. Hansen & K. Anderko, "Constitution of Binary Alloys", McGraw-Hill, New York & London (1958), p. 748.
- [5] H. Kono, *J. Phys. Soc. Japan*, **13**(1958), 1444.
- [6] W. Köster u. E. Wachtel, *Z. Metallkde.*, **51** (1960), 271.
- [7] A. J. J. Koch, P. Hokkelling, M. G. van der Steeg & K. J. De Vos, *J. Appl. Phys.*, **31** (1960), 75S.
- [8] P. B. Braun, *Acta Cryst.*, **16** (1963), 737.
- [9] I. Tsuboya & M. Sugihara, *J. Phys. Soc. Japan*, **18** (1963), 143; 1096.
- [10] I. Tsuboya & M. Sugihara, *J. Phys. Soc. Japan*, **20** (1965), 170.
- [11] M. Hasagawa, & I. Tsuboya, *J. Phys. Soc. Japan*, **20** (1965), 464.
- [12] K. Schubert, T. R. Anantharaman, H. O. K. Ata, H. G. Meissner, M. Pötzschke, U. E. Stolz, *Naturwiss.*, **47** (1960), 512.
- [13] K. Schubert, H. G. Meissner, M. Pötzschke, W. Rossteutscher u. E. Stolz, *Naturwiss.*, **49** (1962), 57.
- [14] K. Schubert, H. G. Meissner, A. Raman u. W. Rossteutscher, *Naturwiss.*, **51** (1964), 287.
- [15] H. G. Meissner, K. Schubert & T. R. Anantharaman, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **61** (1965), 340.
- [16] H. G. Meissner u. K. Schubert, *Z. Metallkde.*, **56** (1965), 523.
- [17] 陆学善、梁敬魁、王晓堂, 物理学报, **22**(1966), 429.
- [18] A. J. Bradley & J. Thewlis, *Proc. Roy. Soc.*, **A115** (1927), 456.
- [19] G. D. Preston, *Phil. Mag.*, **5** (1928), 1207.
- [20] Z. S. Basinski & J. W. Christian, *Acta Met.*, **1** (1953), 754; *Proc. Roy. Soc.*, **A223** (1954), 554.
- [21] A. J. Bradley, *Z. Krist.*, **A91**(1935), 302.
- [22] 张道范、梁敬魁, 物理学报, **22**(1966), 1004.
- [23] 陆学善、梁敬魁、杨忠若, 物理学报, **28**(1979), 54.
- [24] 陆学善、梁敬魁, 物理学报, **22**(1966), 669.
- [25] F. Lihl u. H. Nowotny, *Z. Metallkde.*, **44**(1953), 359.
- [26] D. Stockdale, *J. Inst. Metals*, **52** (1933), 111.
- [27] A. J. Bradley & P. Jones, *J. Inst. Metals*, **51** (1933), 131.
- [28] A. J. Bradley & S. S. Lu, *J. Inst. Metals*, **60** (1937), 319.
- [29] H. Lipson & A. J. C. Wilson, *J. Iron Steel Inst.*, **142** (1940), 107.
- [30] A. J. Bradley & S. S. Lu, *Z. Krist.*, **96** (1937), 20.

A X-RAY INVESTIGATION OF THE MANGANESE-GALLIUM SYSTEM

LU XUE-SHAN (S. S. LU) LIANG JING-KUI

SHI TING-JUN ZHOU MIN-GIANG*

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

Debye-Scherrer photographs have been taken from forty-four slowly cooled and

* Now at the Shanghai Institute of Silicates Academia Sinica.

quenched manganese-gallium alloys. These, incorporated with the differential thermal analysis taken at the gallium-rich side, provide a basis for the Mn-Ga constitutional diagram.

There are ten different phases beside pure Ga in the entire system. The solid solubility of Mn in Ga is almost undetectable. The α phase is the primary solid solution of Ga in α -Mn. The solubility limit at room temperature is 1.95 at % Ga. The β phase has a homogeneity range from 8.6 to 19.2 at % Ga at room temperature. The structure is that of β -Mn. It may be looked upon as a solid solution of Ga in β -Mn, stabilized at room temperature due to the random substitution of some of the Mn atoms by Ga.

The γ phase may be divided into three parts, γ_1 , γ_2 , and γ_3 . γ_1 is face-centred cubic, γ_2 , face-centred tetragonal, while γ_3 , face-centred tetragonal with a long range order. The structure of γ_3 is isomorphous with CuAu I in the Cu-Au system. γ_3 is stable at room temperature, the homogeneity range being from 37 to 45 at% Ga; while γ_1 is only stable at high temperatures. The transformations from γ_1 to γ_2 and then to γ_3 are of the second degree, the degree of order increasing with the Ga content and decreasing with the temperature. The whole phase γ may be considered as a solid solution of Ga in γ -Mn, which could not be retained by quenching in the pure state.

The δ phase exists only at high temperatures. It may be regarded as a solid solution of Ga in δ -Mn, deformed and ordered by the substitution of some of the Mn atoms by Ga.

The ε phase has an ordered hexagonal close-packed structure with eight atoms per unit cell. It is formed congruently from the γ phase at about 820°C. The homogeneity range at room temperature is estimated to be from 27 to 30 at% Ga.

The η phase has a wide range at room temperature, estimated to be from 50 to 60 at% Ga. From 520 to 600°C, it undergoes a polymorphic transformation to another phase λ , the homogeneity range of which being displaced with temperature toward the Mn-rich side. Both η and λ indicate quite complicated structures.

At the Ga-rich side, there are three intermediate phases χ , φ and ω . They are formed by peritectoid or peritectic reactions. The ideal structure of φ is cubic of the NiHg₄ type, but it lies outside of the very narrow homogeneity range around Mn_{2.3}Ga_{7.7}. Most probably the stoichiometric composition of the ω phase is Mn₂Ga₅ or MnGa₅.

Among the six intermediate phases stable at room temperature, β , ε , γ_3 , χ and φ are ferromagnetic. The most pronounced ferromagnetic alloys have been found in the γ_3 and φ regions which are rich in Ga content. Saturation magnetizations and Curie points for some of the alloys have been determined.