

La-Ga 二元系相图

陆学善 解思深 梁敬魁

(中国科学院物理研究所)

1982 年 1 月 29 日收到

提 要

本文用 X 射线衍射和差热分析方法对 La-Ga 二元系相图的富 Ga 部份进行了研究。发现在 La-Ga 系相图的富 Ga 部份存在着一包晶反应,形成一新的金属互化物,其均匀范围很窄。确定了这一新化合物为 LaGa_6 , 属四方晶系, 空间群为 $P4/nbm$, 点阵常数 $a = 6.1041 \text{ \AA}$, $c = 7.7052 \text{ \AA}$ 。另外还发现 LaGa_2 这一金属互化物存在着一个相区, 其均匀范围为 $66.7 \text{ A}/0$ Ga 到 $71.6 \text{ A}/0$ Ga。在这一相区内, 点阵常数 a 随 Ga 含量的递增而增大, c 随之减少。论证了这一固溶体系由一对 Ga 原子无序地替代一个 La 原子的结果。

一、引 言

Ga 是我国丰产元素之一, 为使 Ga 得到实际应用, 我们在研究 AB_2 型稀土合金贮氢材料时, 想用尽可能多的 Ga 来代替合金中的非稀土元素, 如 LaNi_5 中的 Ni, 所以弄清 Ga 含量对合金相平衡关系和性能的影响是一项十分有意义的工作。由于 Ga 是低熔点金属, 在富 Ga 的合金中多半存在包晶反应, 不易得到室温的平衡相。在现已发表的有关 Ga 的二元系相图的富 Ga 部份经常出现错误, 所以我们在研究“ $\text{LaNi}_{5-x}\text{Ga}_x$ 截面的相平衡关系与吸氢性能”的同时, 有必要对 La-Ga 二元系的富 Ga 部份重新进行详细的研究。

关于 La-Ga 二元系中所生成的金属互化物前人已做过很多工作^[1], 1979 年 Yatsenko 发表了 La-Ga 二元系的相图^[2], 从 Yatsenko 的工作中可知, La-Ga 二元系中共存在四种金属互化物(见表 1)。在富 Ga 部份 LaGa_2 与 Ga 之间是一共晶体系, Ga 几乎不溶于 LaGa_2

表1 La-Ga 二元系中已知的金属互化物

组 份	结构类型	空 间 群	点阵常数($\text{\AA}$)	文 献
La_3Ga_3	Cr_3B_3	$I4/mcm$	$a = 8.066$ $c = 14.733$	[3]
La_3Ga	AuCu_3	$Pm3m$	$a = 5.66$	[4]
LaGa	CrB	$Cmcm$	$a = 4.511$ $b = 11.49$ $c = 4.24$	[5-7]
LaGa_2	AlB_2	$P6/mmm$	$a = 4.33$ $c = 4.415$	[8]

之中。

本文用 X 射线分析和差热分析的方法对 La-Ga 二元系的富 Ga 部份进行了详细的研究。

二、实 验

1. 合金的制备与热处理 La-Ga 二元系的富 Ga 部份从 La Ga (50A/0Ga) 到纯 Ga 一共配制了 12 个合金, 见表 2。熔制合金用的原材料为 99.5% 纯度的金属 La 和纯度大于 99.9% 的 Ga。合金的熔炼系在非自耗、W 电极的电弧炉内进行的, 在充有纯氩的保护气氛下反复熔炼六次。每种成份的合金配制重量为 $\sim 5\text{g}$ 。熔炼时 Cu 坩埚用水强迫冷却, 试样在熔炼过程中的重量损失一般不超过 0.6%。根据 X 射线衍射结果, 确认了 LaGa 与 LaGa₂ 的衍射花样与前人报道的相符, 因此没有进行化学分析, 而直接采用配料成份。所有样品 (纯 Ga 除外) 都分别封在抽空的石英管内, 在 300°C 进行了两个半月的均匀化处理, 而后缓冷到室温。均匀化样品被击碎成小块, 在丙酮的保护下在玛瑙研钵中研成小于 325 目的细粉。粉末试样封在内径为 4mm 的抽空的石英管中进行退火或淬火处理。淬火的炉温用国产 DWK-702 进行控温, 其精确度为 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

块状样品均保存在纯净的煤油中, 以防止氧化, 使用前用苯洗净样品, 并用滤纸吸干。

2. 差热分析与 X 射线分析 用国产 CR-G 型微差热分析仪对样品进行差热分析。样品处于高纯氩的保护气氛中, 所用坩埚为氧化铝, 实验前后对样品进行称重, 其重量变化一般不大于 2%。用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为中性体, 相变温度用 $\alpha\text{-SiO}_2$ 的相变点 573.3°C 校正, 其准确度为 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

对冶炼后的合金、均匀化后的合金以及淬火后的合金试样都用 Guinier-de Wolff 单色聚焦相机照相, 进行物相分析, 用 Philips 衍射仪和 RU-1000 衍射仪收集衍射线以测量点阵常数和衍射强度。所用辐射为 $\text{CuK}\alpha$, 用 Ni 片滤波。

三、结 果

对于冶炼后的试样、300°C 退火的室温平衡态试样以及不同温度淬炼的试样进行 X 射线物相分析, 所得结果见表 2。从表 2 可知, 冶炼后试样 (相当于高温淬火) 的物相分析结果与 Yatsenko 的结果相同。但试样在 300°C 温度长达两个半月均匀化处理后, 其结果则大不相同。这说明 Yatsenko 所用的试样未达到平衡态。

从富 Ga 部份的平衡态试样的 X 射线衍射照相发现, 存在一金属间化合物, 其成份可用 LaGa₆ 表示。根据衍射数据, 用 Hesse-Lipson 方法对所有衍射线成功地标定了指数, 发现这一新相属于四方晶系, 其点阵常数 $a = 6.1041 \text{ \AA}$, $c = 7.7052 \text{ \AA}$ 。根据衍射线的消光规律确定其空间群为 $D_{4h}^3\text{-P4}/nbm$, 又利用碘甲烷作为标准液体 (当温度为 20—4°C 时, 相应的密度为 2.276—2.286 g/cm³), 对块状样品 LaGa_{5.5} 的试样用排液法测得合金密度为 5.94 g/cm³, 即每个单胞内含有两个化合式量。由于在成份为 LaGa_{5.5} 试样的 X 射线

表2 La-Ga 二元系中成份、温度、物相的关系

成份	Ga A/0	冶炼后样品物相	室温平衡态物相	300℃ 淬火物相	510℃淬火样品物相	650℃淬火物相	720℃淬火物相
LaGa	56.0	LaGa	LaGa	LaGa			
LaGa _{1.5}	60.0	LaGa + LaGa ₂	LaGa + LaGa ₂				
LaGa _{2.0}	66.7	LaGa ₂	LaGa ₂	LaGa ₂	LaGa ₂	LaGa ₂	LaGa ₂
LaGa _{2.5}	71.4	LaGa ₂	LaGa ₂	LaGa ₂	LaGa ₂	LaGa ₂	LaGa ₂
LaGa _{3.0}	75.0	LaGa ₂ +Ga(微)	LaGa ₂ + LaGa ₆				
LaGa _{3.5}	77.8	”	”				
LaGa _{4.0}	80.0	”	LaGa ₆ + LaGa ₂	LaGa ₆ + LaGa ₂	LaGa ₂ +LaGa ₆	LaGa ₂ +LaGa ₆	LaGa ₂ + Ga
LaGa _{4.5}	81.8	”	”	”	”	”	”
LaGa _{5.0}	83.3	”	”	”	LaGa ₆ ' + LaGa ₂	LaGa ₆ '' + Ga	”
LaGa _{5.5}	84.6	”	LaGa ₆ + LaGa ₂ (微)	LaGa ₆ + LaGa ₂ (微)	LaGa ₆ ' + Ga	”	”
LaGa _{8.5}	89.5	LaGa ₂ + Ga	LaGa ₆ + Ga	LaGa ₆ + Ga	”	”	”

衍射相中可以明显地观察到 LaGa₂ 的衍射线, 因此可以认为 LaGa₅ 是两相共存的合金, 即化合物 LaGa₅ 并不存在. 再根据 $P4/nbm$ 空间群的等效点系定出这一新相应为 LaGa₆. 关于 LaGa₆ 的晶体结构分析工作将另文发表.

差热分析的试样是室温平衡态试样, 所得到的结果标在相图上. 在 LaGa-LaGa₂ 成份范围内所得结果与 Yatsenko 的结果基本相同. 但对于合金成份含 Ga 量大于 75 A/0 的平衡态试样, 在 480℃, 640℃, 700℃ 温度均可观察到明显的热效应, 其升温的差热分析曲线 (LaGa_{5.5}, LaGa₅) 如图 1 所示. 为了判定这些热效应的性质, 我们进行了下列实验:

1. 在热效应温度上下, 分别选 300℃, 510℃, 650℃, 720℃ 的温度下恒温两小时后进行水淬, X 射线的物相分析结果可见表 2. 图 2 是成份为 LaGa_{5.5} (84.6A/0 Ga) 在不同温度淬炼试样的 Guinier-de Wolff 照片在 θ 为 20—22° 范围内的显微光度扫描曲线. 从图 2 可见, 在热效应温度上、下存在着不同的相.

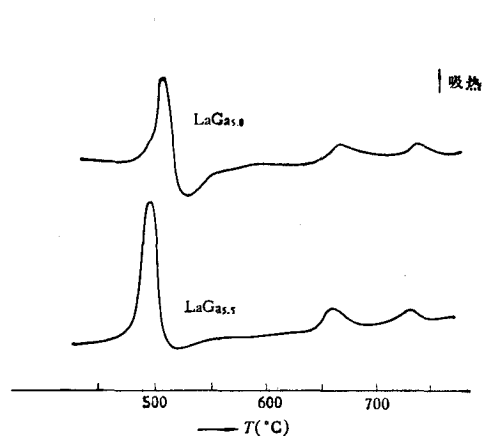


图 1

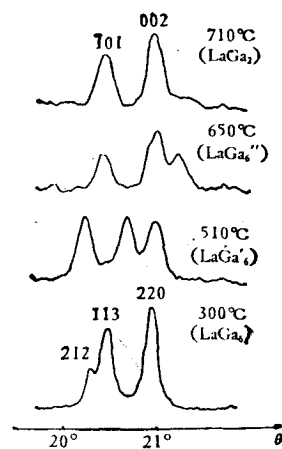


图 2

2. 在 LaGa₂-纯 Ga 的差热分析曲线上, 在上述温度范围内均没有观察到任何热效应. 成份为 LaGa₂ 的淬炼试样也没有观察到相变的存在.

3. 对试样氧化的可能性进行试验验证。试样在氧气存在的情况下进行差热分析, 合金由于被氧化所出现的热效应峰是宽广而弥散的, 对应的温度低于 300°C , 它与 $\text{LaGa}_{5.5}$ 的合金所得到的敏锐的热效应峰的形状、温度均不相同。同时在氧气存在时差热分析后速冷的试样与 $\text{LaGa}_{5.5}$ 的淬炼试样的 X 射线衍射相也完全不同, 这就排除了加热过程中被氧化造成热效应的可能性。

综上所述, 由于 480°C , 640°C , 700°C 三个热效应在 LaGa_6 两侧都存在, 而只有热效应大小的不同, 参照淬炼试样的衍射照片来看, 可以断定: 480°C , 640°C 的热效应应属于 LaGa_6 的可逆相变热效应, 而 700°C 则应为 LaGa_6 的包晶反应温度, 同时应指出 $\text{LaGa}_{5.5}$ 的试样高于 480°C 时, 开始出现微量的 Ga, 因此可以认为, LaGa_6 单相区随着温度升高而略向富 La 方向偏移。根据 $\text{LaGa}_6 + \text{LaGa}_2$ 和 $\text{LaGa}_6 + \text{Ga}$ 两相区的 LaGa_6 的点阵常数十分接近, 可以判定 LaGa_6 单相区的范围是很窄的, 在图 4 中用虚线表示。

必须强调指出关于 LaGa_2 相区的问题, 我们的结果不同于 Yatsenko 的报道。它存在着一个比较宽广的均匀范围。在这个成份范围内, LaGa_2 相的点阵常数 a 随 Ga 的递增而增大, 而 c 则逐渐减少。在 Philips 衍射仪上收集衍射数据, 并用 Si 标准试样校正衍射角后, 用点阵常数随成份变化的方法得出 LaGa_2 的均匀范围为 $66.3 \text{ A}/0 \text{ Ga}$ – $71.6 \text{ A}/0 \text{ Ga}$, 见图 3。在单相区内, 每增加 $1 \text{ A}/0 \text{ Ga}$, 点阵常数 a 增加 $0.0073 \text{ \AA}$, c 减少 $0.0031 \text{ \AA}$ 。

其次是关于 La 在 Ga 中的固溶度问题。根据 $89.5 \text{ A}/0 \text{ Ga}$ 的合金在差热分析曲线在上 29.6°C 可以观察到一热效应, 这一热效应温度略低于 Ga 的熔点 29.8°C 。因此可以认为, 在 29.6°C 存在着下列共晶反应:

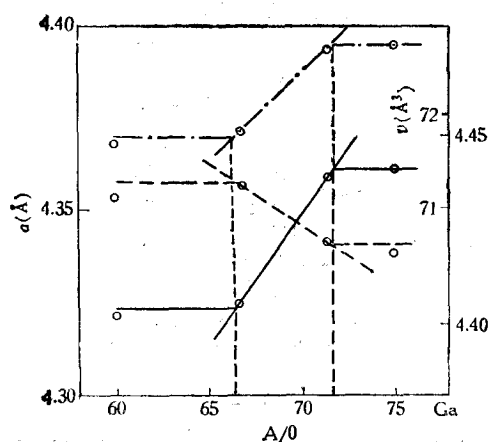


图 3

---为 a ; ---为 c ; ————为 v

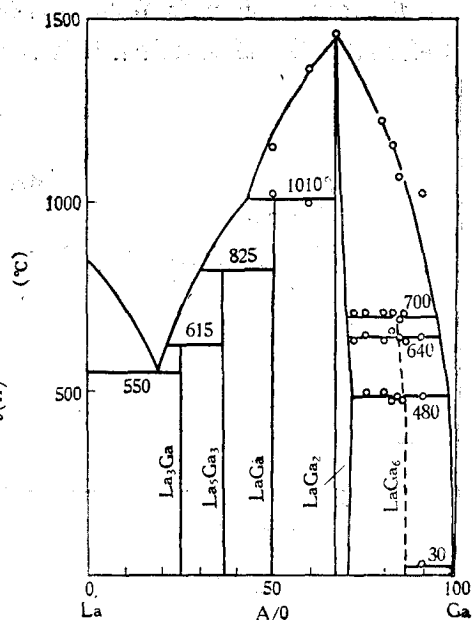


图 4

其共晶点成份十分接近纯 Ga, L + Ga 两相区十分窄小。此外, 89.5 A/0 Ga 的合金中 Ga 的衍射线位置与纯 Ga 的衍射线位置相同, 据此可以断定, La 在 Ga 中不存在可以观察到的固溶度。

La-Ga 二元系的相图见图4。Ga 含量少于 50 A/0 的部份系引用 Yatsenko 的结果。

四、讨 论

LaGa_2 存在着一定宽度的相区, 其均匀范围是从理想成份向富 Ga 方向延伸 5A/0 Ga。应该指出: 在这一固溶区内随 Ga 含量的递增, 点阵常数 a 的增加约为 c 的减少的一倍多, 同时晶胞体积也随之增加。

因为 Ga 的原子半径为 $1.41 \text{ \AA}$, 小于 La 的原子半径 $1.89 \text{ \AA}$, 所以用一个 Ga 原子替代一个 La 原子的通常替代式或形成缺位式固溶体, 其结果必然造成单胞体积的减少, 这与我们的实验结果不符。因此只能形成填隙式固溶体或用一对 Ga 原子簇替代一个 La 原子的“双替代式固溶体”。 LaGa_2 属六角晶系的 AlB_2 型结构, 其空间群为 $P6/mmm$, 每个单胞内含一个化合式量, 其中 La 原子占据在 $1(a)$ 位置, 原子座标为 $(0, 0, 0)$, 两个 Ga 原子分布在 $2(d)$ 等效位置上, 原子座标为 $(1/3, 2/3, 1/2)$, $(2/3, 1/3, 1/2)$ 。在这种结构中 $z = 1/2$ 的平面内原子排列比较密集, 而 $z = 0$ 的平面内则有较大的空隙。如果成份为 $\text{LaGa}_{2.5}$ 的合金为填隙式固溶体, 那么多余的 Ga 原子将优先填充在 LaGa_2 的最大四面体间隙处。经计算可知, LaGa_2 的最大四面体间隙的孔洞半径约为 $0.5 \text{ \AA}$, 处在 $6(i)$ 等效位置 ($z = 0.2221$) 上。若 Ga 原子填充这一位置, 显然空隙不够大, 并且势必引起 a 和 c 的同时增加, 这与实验事实也不相符。同时若以填隙式固溶体计算其堆积系数将高达 76%, 超过了密堆积排列的堆积系数, 成份为 $\text{LaGa}_{2.5}$ 的合金的填隙式固溶体的计算密度为 7.15 g/cm^3 , 也与比重瓶法所测得的合金密度 6.35 g/cm^3 相差太大。从而可以肯定形成填隙式固溶体是不可能的。

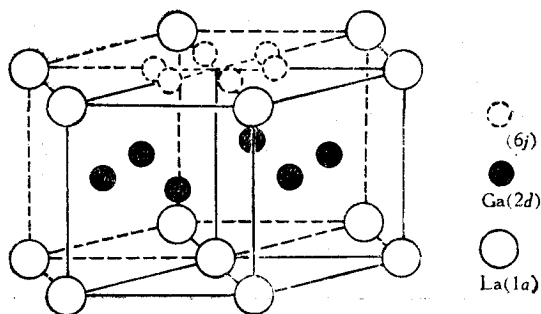


图 5

现在讨论用一对 Ga 原子替代一个 La 原子的情况, 为保持 AlB_2 型的结构, 根据 LaGa_2 晶体在 $z = 0$ 平面内原子排列较为疏松的结构特点, 使成“串状”的一对 Ga 原子沿 x - y 平面替代一个 La 原子。这一对 Ga 原子应占据 $6(i)$ 等效位置, 其原子座标为 $(x, 0, 0)$; $(\bar{x}, 0, 0)$; $(0, x, 0)$; $(0, \bar{x}, 0)$; $(x, x, 0)$; $(\bar{x}, \bar{x}, 0)$ 。其中 $x = 0.32$ 。详情可见图 5,

为便于说明问题,图 5 所标绘的 3 个 LaGa_2 晶胞,且只标出了 $1/6$ 的 $6(j)$ 位置. 在 x - y 平面内,在晶胞内一对 Ga 原子尺寸在 $1(a)$ 等效点位置相当于 Ga 原子的直径,它大于 La 原子的原子半径,而沿 z 方向的尺寸相当于 Ga 原子半径,则小于 La 原子的半径,这样替代的结果必然导致点阵常数 a 的增加和点阵常数 c 的减少. 我们按照上述替代方式,在刚球模型的基础上计算了这个相的成份为 $\text{LaGa}_{2.0}$ 变更到 $\text{LaGa}_{2.5}$ 时的点阵常数,对于成份为 $\text{LaGa}_{2.5}$ 的合金其化合式应为 $\text{La}_{0.89}\text{Ga}_{2.22}$, 即 0.89 个 La 原子占据 $1(a)$ 位置;两个 Ga 原子占据 $2(d)$ 位置;而其余 0.22 个 Ga 原子占据 $6(j)$ 位置,它的占有率为 0.037. 由此计算出点阵常数 a 的增大量为 $0.032 \text{ \AA}$, c 的减少量为 $0.018 \text{ \AA}$, 这与实验上观测的点阵常数变化值 ($\Delta a = 0.034 \text{ \AA}$, $\Delta c = -0.014 \text{ \AA}$) 十分接近.

我们还按这一固溶体模型计算了 $\text{La}_{0.89}\text{Ga}_{2.22}$ 的结构因子 F . 其表达式如下:

$$F = 0.89f_{\text{La}} + 2f_{\text{Ga}} \times \cos l\pi \times \cos \pi(h+k) \times \cos \pi(h-k)/3 + 2 \\ \times 0.037 \times f_{\text{Ga}} \times \{\cos 2\pi hx + \cos 2\pi kx + \cos 2\pi(h+k)x\},$$

其中 $x = 0.32$.

由上式计算出 $\text{La}_{0.89}\text{Ga}_{2.22}$ 的衍射强度,并与观察值相比较,结果见表 3, 求出

$$R = \frac{\sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}|}{\sum I_{\text{obs}}} \leq 10\%.$$

由此计算出 X 射线密度为 6.36 g/cm^3 与观察值十分接近. 同时这一结构的堆积系数为 69%, 与 LaGa_2 结构的堆积系数 70.7% 也十分接近.

表 3 $\text{La}_{0.89}\text{Ga}_{2.22}$ 固溶体的 X 射线衍射数据

$h k l$	$\sin^2\theta_{\text{cal}}$	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$	I_{cal}	I_{obs}
001	0.03048	—	$\ll 1$	—
100	0.04201	0.04191	7.79	8.25
101	0.07249	0.07257	100	100
002	0.12195	0.12197	16.19	15.85
110	0.12603	0.12583	39.52	36.86
102	0.16396	0.16398	2.79	5.28
201	0.19850	0.19862	27.86	25.26
112	0.24798	0.24853	26.45	25.85
003	0.27432	0.27456	$\ll 1$	V. V. Weax
103	0.31679	0.31633	10.12	14.43
211	0.32494	0.32455	18.53	26.29
300	0.37810	0.37824	6.72	9.79
203	0.44236	0.44296	5.86	6.96
220	0.50412	0.50349	5.04	5.41

* $\theta > 45^\circ$ 衍射线没有收集.

综上所述,我们认为 LaGa_2 的富 Ga 固溶体系由一对 Ga 原子替代一个 La 原子的结果. 这种用一对金属原子替代一个稀土原子的情况在其他合金也曾被观察到,如 LaNi_5 的富 Ni 固溶体,它的化合式可写成 $\text{La}_{1-x}\text{Ni}_{5+2x}$, 就是用一对沿 z 轴方向的 Ni 原子替代一个 La 原子,结果导致点阵常数 a 的减少和 c 的增大^[9]. 在 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$, $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$ 合金的中子衍射研究中也曾观察到一对 Ni 原子在 z 方向替代一个 La 原子的现象^[10].

我们在低温长时间退火后, 在 La-Ga 二元系中的富 Ga 部分得到了室温平衡态, 从而得到与 Yatsenko 不同的结果。由此可知在二元系的富 Ga 部分的相平衡关系研究中, 长期低温退火是十分重要的。

参 考 文 献

- [1] S. P. Yatsenko, *J. Less-Comm. Metals*, **64**(1979), 185.
- [2] D. I. Dzyga, Thesis, L'vov Gos University, (1969).
- [3] A. Iandelli, "The Physical Chemistry of Metallic solutions and Intermetallic Compounds", Natl., Phys. Lab, Gt. Brit., Proc., Symp., no. 9, Vol. 1, Paper 3F(1959).
- [4] A. E. Dwight *et al.*, *Acta Cryst.*, **23**(1967), 860.
- [5] O. Hohnko *et al.*, *Acta Cryst.*, **20**(1965), 572.
- [6] S. E. Haszko, *Trans, Metall. Soc. AIME*, **221**(1961), 201.
- [7] K. Lohberg, *Z. Physik. Chem.* **B28**(1935), 402.
- [8] A. J. Bradley, S. S. Lu (陆学善), *J. Inst. Met.*, **60**(1937), 319.
- [9] K. H. Buschow and H. H. Van Mal, *J. Less-Comm. Metals*, **29**(1972), 203.
- [10] A. Percheron-Guégan, C. Lartigue and J. C. Achard, *J. Less-Comm. Metals*, **74**(1980), 1.

La-Ga BINARY SYSTEM PHASE DIAGRAM

LU XUE-SHAN (S. S. LU) XIE SI-SHEN LIANG JING-KUI

(Institute of Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The Ga-rich side of La-Ga binary system phase diagram has been investigated by means of X-ray diffraction and differential thermal analysis.

In this portion of the phase diagram there is a peritectic reaction. A new intermetallic compound LaGa_6 is found, its homogeneous range is extremely narrow and it is formed peritectically at 700°C . It belongs to the tetragonal system with space group D_{4h}^3 - $P4/nbm$. Each unit cell contains two formula units LaGa_6 . Its lattice parameters are: $a = 6.1041 \text{ \AA}$, $c = 7.7052 \text{ \AA}$.

In addition, it is established that the intermetallic compound LaGa_2 has a homogeneous range from 66.7 A/O to 71.6 A/O Ga. In this region, with the addition of gallium, the lattice parameters a increases, but c reduces. The result shows that this solid solution is formed due to one lanthanum atom substituted randomly by a pair of gallium atoms in x - y plane.