

Aufbau und magnetische Eigenschaften manganreicher Cu—Mn- und Mn—Sn-Legierungen*

Ernst Wachtel^a, Peter Terzieff^b und Josef Bahle^a

^a Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften, D-7000 Stuttgart 1, Bundesrepublik Deutschland

^b Institut für Anorganische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 12. März 1986. Angenommen 7. April 1986)

Constitution and Magnetic Properties of Mn-rich Cu—Mn and Mn—Sn Alloys

The phase equilibria on the Mn-rich side of the systems Cu—Mn and Mn—Sn were determined by susceptibility measurements at high temperatures. The phase relationships observed on the Mn-rich side of the system Cu—Mn as well as the susceptibility transformation diagram are in good accordance with the phase diagrams given in the literature. According to our measurements in the system Mn—Sn the δ -Mn phase field extends to about 10.2 at.% Sn at 1302 K. The γ -Mn phase ranging to 7.5 at.% Sn was found to decompose eutectoidally at 1315 K. The peritectic formation of the hexagonal phase with the approximate composition of Mn_3Sn occurs at 1257 K. The Mn-rich boundary of the two-phase field β -Mn + Mn_3Sn is located at about 10 at.% Sn.

The magnetic susceptibility of liquid Mn-rich Cu—Mn and Mn—Sn alloys follows a modified Curie-law. Above a critical concentration—14 at.% Cu in the system Cu—Mn and 11.2 at.% Sn in the system Mn—Sn—localized magnetic moments due to the Mn atoms are observed.

(*Keywords: Constitution; Liquid alloys, Magnetic susceptibility; Mn-rich Cu-Mn and Mn-Sn alloys*)

Einleitung

Der Aufbau der Systeme Cu—Mn und Mn—Sn wurde, wie zusammenfassende Übersichtsarbeiten [1—3] zeigen, frühzeitig erschlossen. Das von Grube et al. [4] (1939) mittels verschiedener Untersuchungsverfahren [elektrische Leitfähigkeit, Differential-Thermoanalysen (DTA) und Härte] aufgestellte Gleichgewichtsdigramm wurde für Mn-reiche

* Herrn Prof. Dr. Kurt L. Komarek anlässlich seines 60. Geburtstages gewidmet.

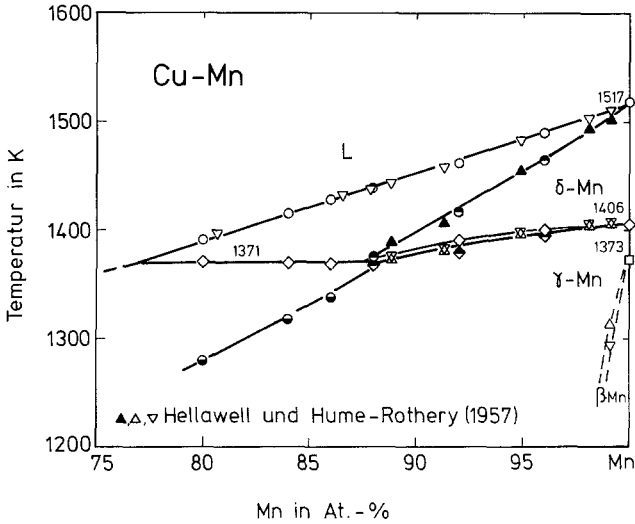


Abb. 1. Teildiagramm Cu – Mn

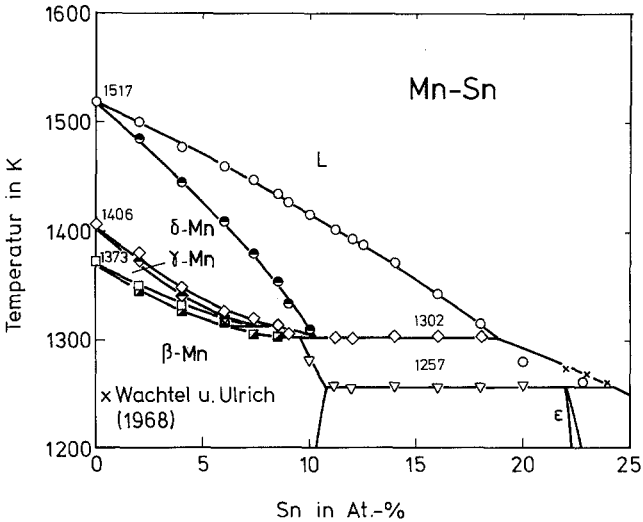


Abb. 2. Teildiagramm Mn – Sn

Legierungen von *Hellawell* und *Hume-Rothery* [5] (1957) geringfügig korrigiert. Ihre Ergebnisse sind in dem Teildiagramm Abb. 1 das durch magnetothermische Analyse (MTA) erhalten wurde, eingetragen.

Ebenso stimmt das durch thermische Analyse von *Williams* [6] ermittelte und von *Hansen* und *Anderko* [1] übernommene Zustandsbild

Mn–Sn mit Ergebnissen einer früheren magnetischen Untersuchung [7] weitgehend überein. Die in einer Studie der Mn-reichen Seite des Systems Mn–Sn von Singh et al. [8] (1968) festgestellte Löslichkeit von Sn in β -Mn liegt bei einer etwas höheren Sn-Konzentration (etwa 10 At.-%). Abb. 2 zeigt einen Vorschlag des Aufbaus der Mn-reichen Seite des Systems Mn–Sn im Hochtemperaturbereich, wie er sich aus Suszeptibilität-Temperaturkurven für Mn-reiche Mn–Sn-Legierungen ableiten läßt.

Die Arbeit fällt in den Rahmen ähnlicher Untersuchungen, die sich mit dem Aufbau und den magnetischen Eigenschaften von ternären „Heusler“-Legierungen [9, 10] beschäftigen.

Experimentelles

Für die Herstellung der Cu–Mn- und Mn–Sn-Legierungen dienten hochreines Kupfer (99.999 Gew.-%), Elektrolyt-Mangan (99.99) und Zinn (99.999). Die einzelnen Legierungen von je etwa 10 g wurden über Vorlegierungen oder direkt in Sinterkorundtiegeln unter Argonatmosphäre in einem Hochfrequenzofen erschmolzen. Von den erhaltenen Reguli wurden, nachdem die Gußhaut sorgfältig abgeschliffen war, kleine Probesteile für die magnetothermischen- und DTA-Messungen sowie für eine Gefügeuntersuchung abgetrennt.

Die chemische Analyse (Röntgenfluoreszenz) einiger Proben erbrachte nur geringfügige Abweichungen von der Einwaage, die innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Analyse lag, bei Mn $\pm 0.5\%$ rel., bei Cu $\pm 0.3\%$ rel. und bei Sn $\pm 0.5\%$ rel.

Gefügeuntersuchungen wurden sowohl an Proben im Gußzustand als auch nach einer Wärmebehandlung zur Festlegung der Phasenbereiche vorgenommen.

Zur Messung der magnetischen Suszeptibilität diente eine nach der Nullmethode automatisch arbeitende magnetische Waage [11], mit der Hochtemperaturmessungen bis zu 1800 K unter Vakuum oder Schutzgas durchgeführt werden konnten. Die Aufheizgeschwindigkeit der ca. 0.5 g schweren Probe betrug im allgemeinen 5 K/min, in Temperaturbereichen mit Phasenumwandlungen wurde sie herabgesetzt. Abgekühlt wurden die Proben mit 10 K/min.

Für die Atomsuszeptibilität* $\chi_A = \chi_g \cdot \bar{A}$, mit χ_g der spez. Suszeptibilität und \bar{A} dem mittleren Atomgewicht der Legierung, ergab sich insgesamt ein möglicher Fehler von ± 2.5 bis 3%. Der mögliche Fehler bei der Temperaturbestimmung betrug ca. ± 2 K.

Ergebnisse und Diskussion

Mangan, Zusätze von Cu und Sn

Das zu den Übergangsmetallen (T-Metalle) zählende Mn weist eine Reihe von Modifikationen mit zum Teil komplizierten Gitterstrukturen auf, wie aus Tabelle 1 hervorgeht. Danach enthält das α -Mn (A12-Typ) in

* Im cgs-System ist die Einheit der Atomsuszeptibilität cm^3/mol , im SI-System ist sie m^3/mol . Der Umrechnungsfaktor lautet: 1 cgs-Einheit $\cong 4\pi \cdot 10^{-6}$ SI-Einheiten.

Tabelle 1. *Allotrope Modifikationen des Mn (für weitere Eigenschaften bezüglich des Mn siehe auch [20])*

Mn	Allotrope Struktur	Gitterparam. nm	Atome je Einheits.-Z.	Interatomare Abstände nm	Umwandlungstemperatur K	Lit.
α -Mn	krz. A12-Typ	$a = 0.8911$	58	Mn(I) bis Mn(4) von 0.2258 bis 0.2930	$\alpha \rightarrow \beta$ 993 K	[12] [13] [14]
β -Mn	krz. A13-Typ	$a = 0.6290$	20	Mn(I) bis 12 Mn 0.236–0.268 Mn(II) bis 12 Mn 0.258–0.268	$\beta \rightarrow \gamma$ 1 373 K	[17] [18]
γ -Mn	kfz. A1-Typ	$a = 0.3862$	4	0.27311	$\gamma \rightarrow \delta$ 1 409 K	[19]
δ -Mn	krz. A2-Typ	$a = 0.30806$	2	0.26679	$\delta \rightarrow L$ 1 517 K	[19]

seiner raumzentrierten Elementarzelle mit einer Kantenlänge von $a = 0.8911$ nm 58 Atome [12–14]. Die zum Teil äußerst geringen interatomaren Abstände bewirken das durch Neutronenexperimente nachgewiesene antiferromagnetische Verhalten; der Néel-Punkt θ_N liegt unter 100 K [15] und das mittlere magnetische Moment je Mn-Atom beträgt $\bar{\mu}_{\alpha\text{-Mn}} = 1.1 \mu_B$ [16].

Die kubisch raumzentrierte Elementarzelle des β -Mn (A13-Typ) hat eine Kantenlänge von $a = 0.6290$ nm; sie enthält 20 Atome [17, 18] (siehe Tab. 1). Im β -Mn können die Mn-Atome zwei Koordinationsfiguren zugeordnet werden, wobei die Atom-Abstände zwischen 0.236–0.286 und 0.258–0.268 nm liegen.

In den beiden Hochtemperaturmodifikationen des Mn, dem γ - und δ -Mn (A1- bzw. A2-Typ), sind die geringsten Abstände zwischen Mn-Atomen kleiner als 0.28 nm [19] (Tab. 1). Dieser interatomare Abstand läßt, sofern eine direkte Austauschkopplung zwischen den Atomen besteht, für Mn ein antiferromagnetisches Verhalten erwarten [21].

Wird Kupfer zu Mangan legiert, so bildet sich zwischen der γ -Mn-Modifikation und dem reinen Cu (A1-Typ) bei höheren Temperaturen ein durchgehender γ -Mischkristallbereich aus. Schnell aus diesem Bereich auf R. T. abgeschreckte Cu–Mn-Legierungen mit mehr als 70 At.% Mn weisen bei tiefer Temperatur eine flächenzentrierte tetragonale Struktur (f. c. t) auf, die bei erhöhter Temperatur einer martensitischen Umwandlung in die kubisch flächenzentrierte Struktur (f. c. c.) unterliegt. Die kritische Umwandlungstemperatur T_i steigt mit zunehmender Mn-Konzentration an [22].

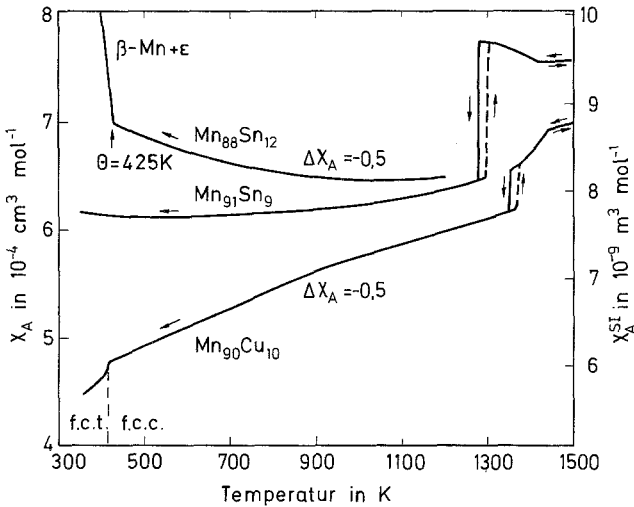


Abb. 3. Suszeptibilität-Temperaturkurven von Mn-Legierungen mit 10 At.-% Cu, 9 und 12 At.-% Sn (300 bis 1500 K)

In Abb. 3 ist der χ_A - T -Verlauf einer Mn-Legierung mit 10 At.-% Cu im unteren Bildteil aufgetragen. Die durch Pfeile gekennzeichnete χ_A -Abkühlkurve — die Probe wurde mit 10 K/min aus der Schmelze abgekühlt — knickt durch die Strukturänderung f. c. c \rightarrow f. c. t deutlich erkennbar bei der Umwandlungstemperatur $T_i \approx 420$ K ab. Die gewählte Abkühlgeschwindigkeit der Probe ließ nur relativ wenig α -Mn-Anteile in der Probe entstehen, wie eine Gefügeuntersuchung zeigte.

Cu – Mn-Legierungen mit der f. c. t-Struktur verhalten sich antiferromagnetisch, wobei die Momente der Mn-Ionen in den Lagen 000 und $1/2\ 1/2\ 0$ parallel zur c -Achse und die Momente der Ionen in den Lagen $1/2\ 0\ 1/2$ und $0\ 1/2\ 1/2$ antiparallel angeordnet sind [23]. Bei weiteren Neutronen-Streuexperimenten stellten Bacon et al. [24] fest, daß bei $T = 0$ die antiferromagnetische Ordnung der nur den Mn-Ionen zugeordneten Momente vollständig ist. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der ermittelten Momente extrapoliert man für das f. c. t- γ -Mn ein Moment von $\mu = 2.4 \pm 0.1 \mu_B$. Für eine Cu – Mn-Legierung mit 10 At.-% Cu berechneten die zuvor genannten Autoren — unter Berücksichtigung der Spinquantenzahl $S = 1/2$ eine Néel-Temperatur von $\theta_N = 461$ K; mit $S = 1$ ergab sich ein Wert von $\theta_N = 480$ K. Die Néel-Temperatur θ_N steigt mit zunehmendem Mn-Gehalt bei den Legierungen mit der f. c. t-Struktur an, und zwar noch etwas stärker als die Umwandlungstemperatur T_i .

Bei den Mangan – Zinn-Legierungen besteht nach Untersuchungen von Singh et al. [8] nur eine geringe Löslichkeit von Sn in α -Mn (< 0.7 At.-%

%); die maximale Löslichkeit von Sn in β -Mn liegt gegenüber früheren Angaben [17] bei ca. 10 At% Sn, ein Wert, wie er auch von uns festgestellt wurde.

Die Suszeptibilität-Abkühlkurve einer Mn-Legierung mit 9 At.% Sn zeigt gegenüber der zuvor besprochenen einen für β -Mn-Mischkristalle typischen Kurvenverlauf. Der $\chi_A(T)$ -Verlauf im Temperaturbereich $300 < T < \sim 1\,250$ K ist gekennzeichnet durch ein Minimum. Dieses läßt sich durch die Überlagerung zweier Suszeptibilitätsanteile verstehen, die einerseits von den Leitelektroden [$\chi_0(T)$] und andererseits von lokalisierten magnetischen Momenten [$\chi_{CW}(T)$] herrühren. Die Atomsuszeptibilität ließe sich danach, ohne Berücksichtigung der bei hohen Temperaturen ablaufenden Modifikationsänderungen, allgemein durch ein erweitertes Curie-Weiss-Gesetz beschreiben.

$$\chi_A(T) = \chi_0(T) + \chi_{CW}(T) \quad (1)$$

$\chi_0(T)$ setzt sich additiv zusammen aus einem konstanten Wert und einem Glied αT^2 , das nach Stoner [25] im Zusammenhang mit der Zustandsdichtekurve steht. Der Curie-Weiss-Term $\chi_{CW}(T)$ spiegelt das magnetische Verhalten der an den Mn-Ionen lokalisierten Momente wieder (siehe dazu auch [7]).

Kimball et al. [26 a] bestimmten aus $1/\chi$ - T -Kurven im Tieftemperaturbereich (80 bis 300 K) für Mn – Sn-Legierungen von 2.5 bis 8 At.-% Sn effektive auf Mn bezogene Momente von 4.2 bis $2.8 \mu_B$. Die auf Mn extrapolierte Kurve ergibt ein effektives Moment von $4.8 \mu_B$. Das würde im Rahmen des Ionenmodells bedeuten, daß das Mn hier als Mn^{3+} vorliegen würde.

Die obere in Abb. 3 dargestellte χ_A -Abkühlkurve der Mn-Legierung mit 12 At.% Sn liegt im Zweiphasengebiet β -Mn + ϵ . Sie zeigt bei ~ 425 K einen starken Suszeptibilitätsanstieg, der durch eine magnetische Komponente der ϵ -Phase bedingt ist. Für die Abstände, die zwischen den Mn-Atomen in der hexagonalen ϵ -Phase „ Mn_3Sn “ ($Mn_{3,7}Sn$) bestehen, deren Einheitszelle in Abb. 4 (Projektion in die Basisebene [12]) wiedergegeben ist und deren Gitterparameter $a = 0.5678$ und $c = 0.457$ nm betragen, werden 0.280 nm in der Ebene angenommen; der kürzeste Abstand der Mn-Atome zwischen den Ebenen ist 0.278 nm [17].

Bei tiefen Temperaturen verhält sich die ϵ -Phase vom $Ni_3Sn(DO_{19})$ -Typ antiferromagnetisch [27 – 29]. Das antiferromagnetische Verhalten läßt sich dadurch verstehen, daß im Idealfall die vektorielle Addition der magnetischen Momente der 3 Untergitter ein gleichseitiges Dreieck mit dem resultierenden Moment Null ergibt; das mittlere Moment pro Mn-Atom beträgt etwa $2.5 \mu_B$ [28]. Jedoch der nachweisbare geringe Ferromagnetismus der Phase, der zu dem starken χ_A -Anstieg – auch bei den Mn-Legierungen mit ϵ -Anteilen – unterhalb 425 K führt, deutet darauf

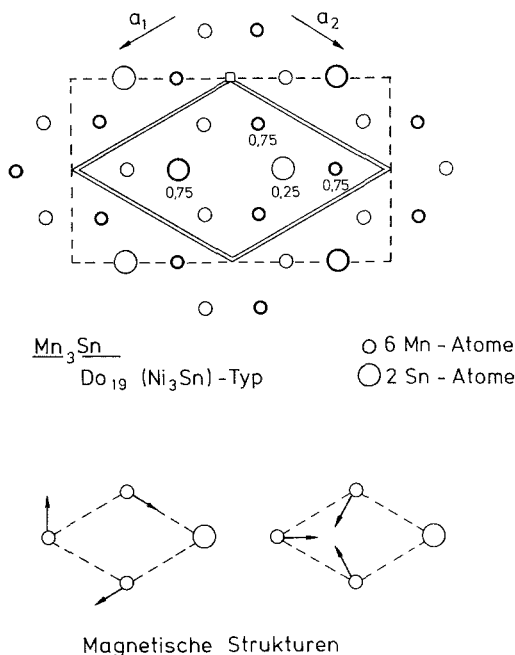


Abb. 4. Projektion der Einheitszelle von Mn_3Sn in die Basisebene [12], Anordnungen lokalisierter Momente

hin, daß es sich hier um einen nicht vollständig kompensierten Antiferromagnetismus handelt [28].

Oberhalb $\theta \approx 425 \text{ K}$ verhält sich die ε -Phase streng paramagnetisch. Aus der $1/\chi$ - T -Darstellung bestimmten *Yasukochi* et al. [27] eine paramagnetische Curietemperatur von -275 K und ein effektives magnetisches Moment von $3,58 \mu_B$. Aus Abb. 5 geht hervor, daß sich das Zweiphasengebiet (β -Mn + ε) bis zu einer Sn-Konzentration von $\sim 10 \text{ At.-%}$ erstreckt. Bei Legierungen mit $c_{\text{Sn}} < 10 \text{ At.-%}$ ist der charakteristische $1/\chi_A$ -Abfall unterhalb 425 nicht mehr festzustellen. Die Steigungen der $1/\chi_A$ - T -Geraden werden mit zunehmendem Sn-Gehalt größer. Dies führt dazu, daß die sehr großen extrapolierten negativen paramagnetischen Curietemperaturen geringer werden und schließlich den oben angeführten Wert für die ε -Phase erreichen.

Die Lage der Phasengrenze zwischen dem β -Mn-Mischkristall und dem Zweiphasengebiet β -Mn + ε läßt sich auch bei höheren Temperaturen gut aus Suszeptibilität-Isothermen entnehmen (Abb. 6). Unsere χ_A -Raumtemperaturwerte der Mn-reichen Mn-Sn-Legierungen ($c_{\text{Sn}} < 5 \text{ At.-%}$) fügen sich gut in eine von *Kimball* und *Sill* [26] mitgeteilte Kurve

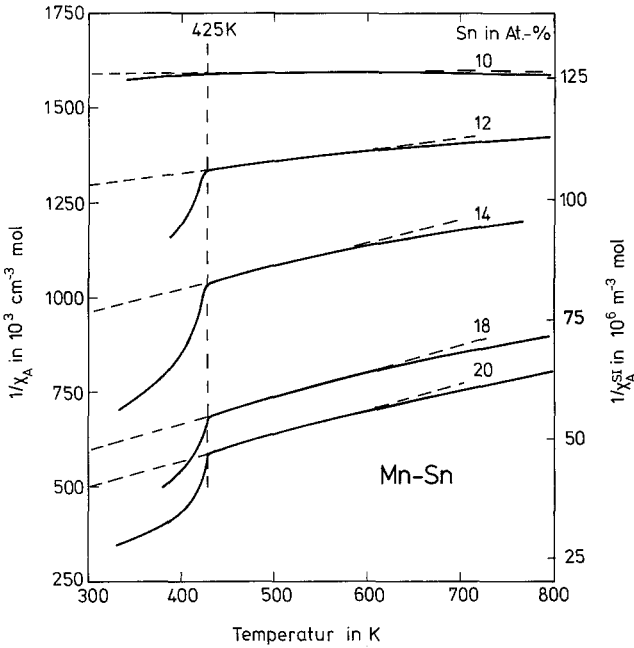


Abb. 5. $1/\chi_A(T)$ -Abkühlkurven von Mn-Sn-Legierungen (10 bis 20 At.-% Sn) im Zweiphasengebiet $\beta\text{-Mn} + \epsilon$

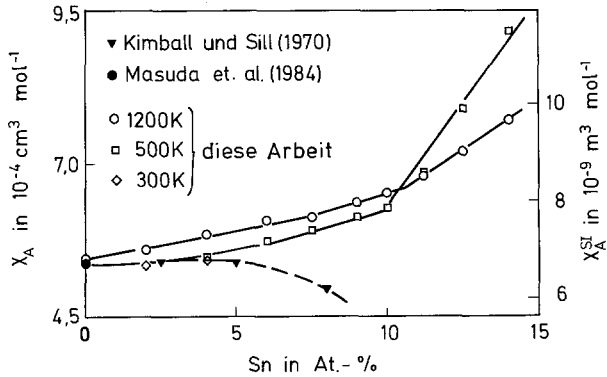


Abb. 6. Suszeptibilität-Isothermen von Mn-reichen Mn-Sn-Legierungen

ein. Für 500 und 1200 K steigen die χ_A -Isothermen, ausgehend von Mn, stetig mit der Sn-Konzentration an, bei ~ 10 At.-% knicken sie zu höheren χ_A -Werten ab und legen hier die Phasengrenzwerte zwischen dem $\beta\text{-Mn}$ -Mischkristall und dem Zweiphasengebiet $\beta\text{-Mn} + \epsilon$ fest.

Konstruktion der Zustandsbilder

Abb. 7 gibt das *Phasenbereichsdiagramm* für Mn-reiche Cu–Mn-Legierungen mit 80 bis 100 At.-% Mn (0 bis 20 At.-% Cu) im Temperaturbereich 1 300 bis 1 600 K wieder. Es geht aus χ_A - T -Aufheizkurven hervor, indem gleichartige Knicke oder Sprünge der Kurven im gewählten Konzentrationsbereich verbunden werden. In Abb. 7 wurden die χ_A - T -Kurven auf Grund der gemessenen dichten Punktfolge stark ausgezogen, die dünn gestrichelten Verbindungslinien grenzen die Phasenbereiche gegeneinander ab.

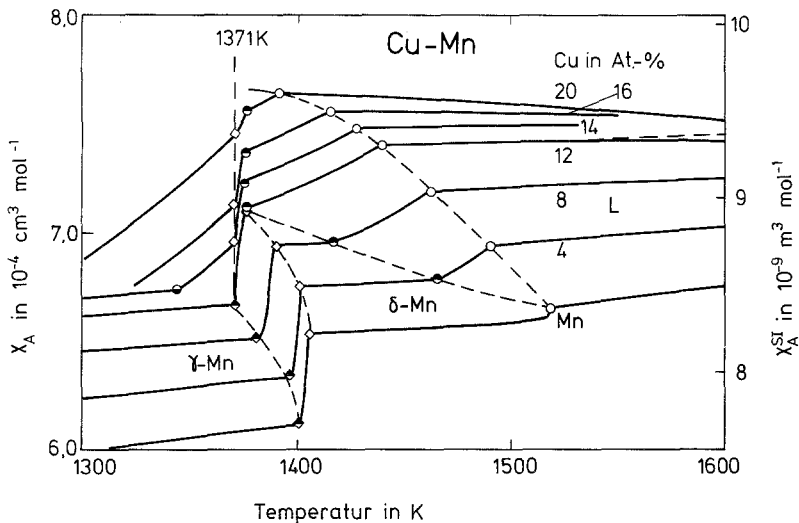


Abb. 7. $\chi_A(T)$ -Aufheizkurven von Cu–Mn-Legierungen (80 bis 100 At.-% Mn, bzw. 0 bis 20 At.-% Cu)

Die unterste χ_A -Kurve für reines Mangan zeigt sehr deutlich die Modifikationsänderungen im Hochtemperaturbereich (γ -Mn/ δ -Mn und δ -Mn/L) auf. In den einzelnen Phasenbereichen steigt, wie auch beim reinen Mangan, die Suszeptibilität schwach mit der Temperatur an. Dies deutet darauf hin, daß bei der Beschreibung der Suszeptibilität ein verstärkter *Pauli*-Anteil zum Tragen kommt. Dies gilt auch für die flüssigen Cu–Mn-Legierungen bis zu 14 At.-% Cu. Bei höheren Cu-Konzentrationen fällt die Suszeptibilität mit der Temperatur ab, es kommt hier ein erweitertes *Curie-Weiß*-Gesetz zur Wirkung, worauf noch eingegangen wird.

Die aus den χ_A -Aufheizkurven der Cu–Mn-Legierungen entnommenen Liquidustemperaturen (offene Kreise, Tab. 2) erniedrigen sich

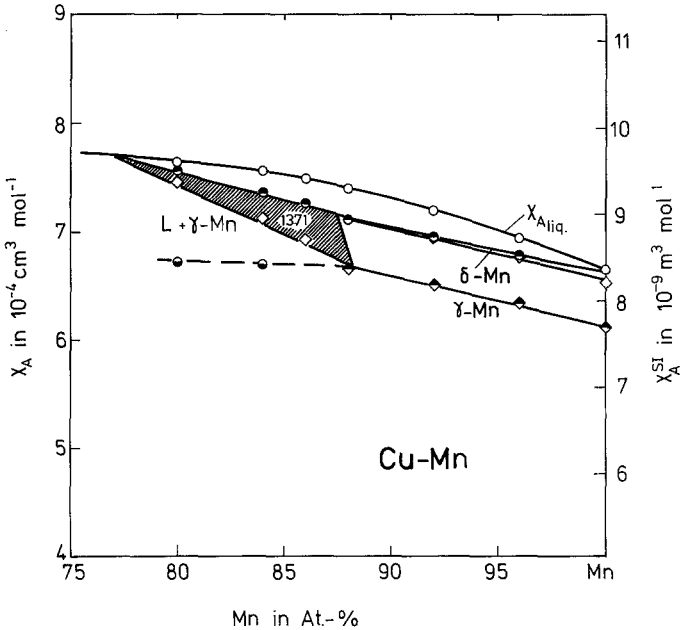
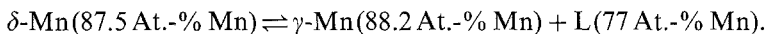


Abb. 8. Suszeptibilität-Umwandlungsdiagramm von Cu-Mn-Legierungen (80 bis 100 At.-% Mn, bzw. 0 bis 20 At.-% Cu)

erwartungsgemäß mit geringer werdender Mn-Konzentration. Bei der Abkühlung zeigen die χ_A - bzw. $1/\chi_A$ -Kurven Unterkühlungseffekte auf Grund einer verzögerten Gleichgewichtseinstellung auf, wie sie z. B. in Abb. 3 vermerkt wurden.

Zur Festlegung von Konzentrationsgrenzen einzelner Phasengebiete läßt sich ein *Suszeptibilität-Umwandlungsdiagramm* heranziehen (Abb. 8). Werden die χ_A -Werte der Legierungen vor und nach der Struktur(Phasen)-

Umwandlung über der Konzentration aufgetragen und durch Kurvenzüge verbunden, so erhält man für das Metatektikum bei 1371 (siehe Abb. 1) das schraffierte Dreieck. Bei den Eckpunkten des Dreiecks mit $\Delta\chi_A = 0$ beginnen (bzw. enden) die Existenzbereiche der reagierenden Phasen. Für das nonvariante Gleichgewicht gilt:



Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den Angaben von *Hellawell* und *Hume-Rothery* [5].

In Abb. 9 a und b sind Phasenbereichsdiagramme für Mn-reiche Mn-Sn-Legierungen im Temperaturbereich 1225 bis 1525 K dargestellt. Beide Bilder geben χ_A -Erhitzungskurven mit den Sn-Konzentrationen bis

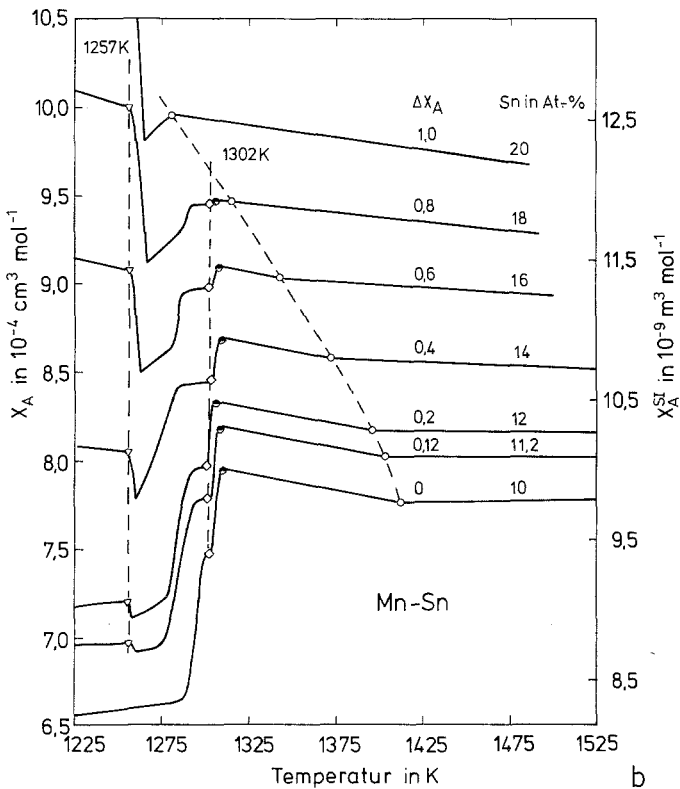
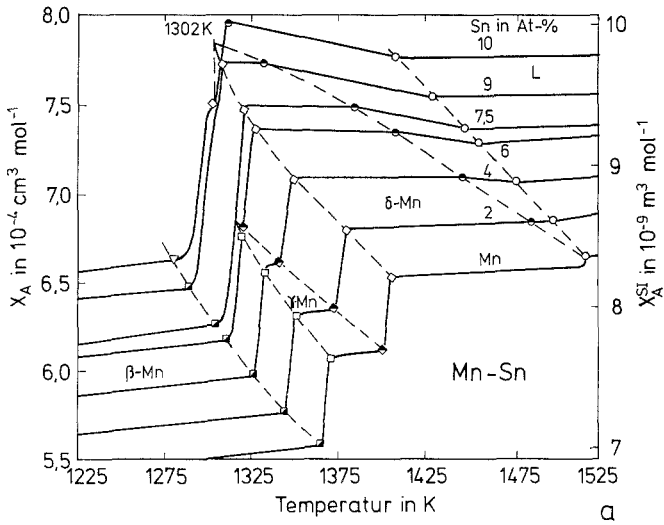


Abb. 9. $\chi_A(T)$ -Aufheizkurven von Mn-Sn-Legierungen: a) 0 bis 10 At.-% Sn; b) 10 bis 20 At.-% Sn

zu 20 At.-% wieder. Der Übersichtlichkeit wegen wurden die χ_A - T -Kurven in Abb. 9 b proportional zur Konzentration um den Betrag $\Delta\chi_A$ verschoben, um Überschneidungen zu vermeiden. Aus Abb. 9 a läßt sich neben dem δ -Mn-Mischkristallbereich auch ein Phasenbereich für γ -Mn abgrenzen. Der δ -Mn-Mischkristall erstreckt sich bis zu 10.2 At.-% Sn

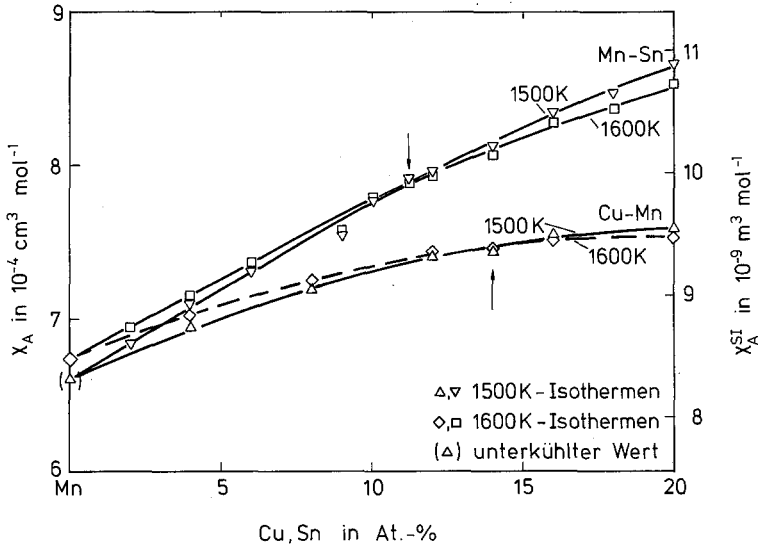


Abb. 10. χ_A -Isothermen flüssiger Mn-reicher Cu-Mn- und Mn-Sn-Legierungen (1 500 und 1 600 K)

und der Temperatur von 1 302 K; er steht hier im Gleichgewicht mit β -Mn und der Schmelze, wie auch aus Abb. 2 hervorgeht:



Das γ -Mn-Gebiet reicht nach den vorliegenden Messungen bis ~ 7.5 At.-% Sn. Bei dieser Konzentration und ~ 1315 K zerfällt der Mischkristall eutektoid in β -Mn und δ -Mn.

Die bisher als bekannt angenommene peritektische Reaktion, bei der sich die ε -Phase „ Mn_3Sn “ bildet, wird bestätigt (Abb. 9 b und 2). Die Bildung der intermetallischen Phase wird bei 1 257 K gemessen (Abb. 9 b); diese Temperatur liegt nur um einige Grade niedriger als die bisher angegebene [1, 2]. Das Zweiphasengebiet $\varepsilon + \beta$ -Mn dehnt sich nach dem hier nicht angeführten Suszeptibilitäts-Umwandlungsdiagramm bei der peritektischen Temperatur auf der Manganseite bis zu 10.7 At.-% Sn aus.

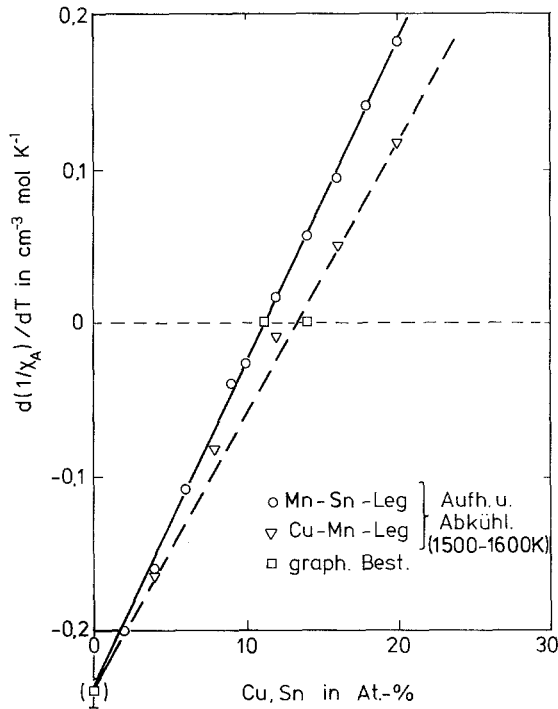


Abb. 11. Steigungen der reziproken Suszeptibilität von flüssigen Cu–Mn- und Mn–Sn-Legierungen in Abhängigkeit der Cu- bzw. Sn-Konzentration

Auch im System Mn–Sn fällt die Liquidustemperatur mit zunehmendem Sn-Gehalt ab; sie wurde auf den χ_A - T -Kurven mit offenen Kreisen vermerkt (Abb. 9 a und b, Tab. 3). In der Schmelze steigt die Suszeptibilität der Mn-reichsten Mn–Sn-Legierungen an, mit zunehmendem Sn-Gehalt wird der Anstieg geringer und ändert schließlich für Legierungen mit mehr als 11.2 At.-% sein Vorzeichen.

Magnetische Eigenschaften der flüssigen Legierungen

Die in Abb. 10 wiedergegebenen Suszeptibilität-Isothermen der flüssigen Mn-reichen Cu–Mn- und Mn–Sn-Legierungen für 1500 und 1600 K verdeutlichen nochmals den generellen Anstieg der Suszeptibilität mit steigendem Cu- bzw. Sn-Gehalt. Der bereits angesprochene Vorzeichenwechsel im χ_A - c -Verlauf kommt hier durch den Schnitt der Isothermen bei der jeweiligen Cu- bzw. Sn-Konzentration von 11.2 bzw. 14 At.-% zum Ausdruck. Die χ_A -Werte für 1500 und 1600 K sowie die Steigungen der reziproken Suszeptibilität für die Legierungen sind in den

Tabelle 2. Schmelztemperatur T_{liq} , Suszeptibilität bei der Liquidustemperatur $\chi_{A\text{liq}}$, Suszeptibilitätswerte bei 1500 und 1600 K sowie die Steigung der reziproken Suszeptibilität $d(1/\chi_A)/dT$ flüssiger Cu—Mn-Legierungen; (...)* im unterkühlten Bereich

Mn At.-%	T_{liq} K	$\chi_{A\text{liq}}$	$\chi_{A(1500\text{K})}$ $10^{-4}\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\chi_{A(1600\text{K})}$	$d(1/\chi_A)/dT$ $\text{cm}^{-3}\text{molK}^{-1}$
100	1517	6.65	(6.63)*	6.75	-0.24
96	1490	6.94	6.95	7.03	-0.165
92	1462	7.19	7.20	7.25	-0.082
88	1439	7.40	7.41	7.42	-0.10
86	1428	7.49	7.44	7.44	~0
84	1415	7.56	7.55	7.52	0.051
80	1391	7.64	7.59	7.53	0.117

Tabelle 3. Schmelztemperatur T_{liq} , Suszeptibilität bei der Liquidustemperatur $\chi_{A\text{liq}}$, Suszeptibilitätswerte bei 1500 und 1600 K sowie die Steigung der reziproken Suszeptibilität $d(1/\chi_A)/dT$ von flüssigen Mn—Sn-Legierungen; (...)* im unterkühlten Bereich

Sn At.-%	T_{liq} K	$\chi_{A\text{liq}}$	$\chi_{A(1500\text{K})}$ $10^{-4}\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\chi_{A(1600\text{K})}$	$d(1/\chi_A)/dT$ $\text{cm}^{-3}\text{molK}^{-1}$
0	1517	6.65	(6.63)*	6.75	-0.240
2	1500	6.85	6.84	6.94	-0.202
4	1477	7.07	7.09	7.16	-0.160
6	1460	7.28	7.31	7.37	-0.108
9	1427	7.56	7.55	7.57	-0.040
10	1416	7.76	7.77	7.78	-0.028
11.2	1402	7.90	7.90	7.90	0
12	1394	7.97	7.95	7.94	0.018
14	1372	8.17	8.13	8.09	0.056
16	1343	8.43	8.34	8.29	0.093
18	1315	8.66	8.47	8.37	0.141
20	1281	8.96	8.66	8.35	0.182

Tabellen 2 und 3 aufgenommen. Der Anstieg der reziproken Suszeptibilität, ausgehend vom Mangan, steigt linear mit dem Cu- bzw. Sn-Gehalt an (Abb. 11). Die Steigungen wurden den linear mit der Temperatur verlaufenden $1/\chi_A$ - T -Kurven (Abb. 12 und 13) entnommen.

Eine Auswertung der χ_A - bzw. $1/\chi_A$ -Meßkurven nach einem Curie-Weiss-Gesetz ist jedoch nur für die Mn-Legierungen mit positiver Steigung der $1/\chi_A$ - T -Geraden gegeben. Es gilt

$$\chi_A(T) = \chi_{CW}(T) = \frac{C}{T - \theta_p}, \quad (2)$$

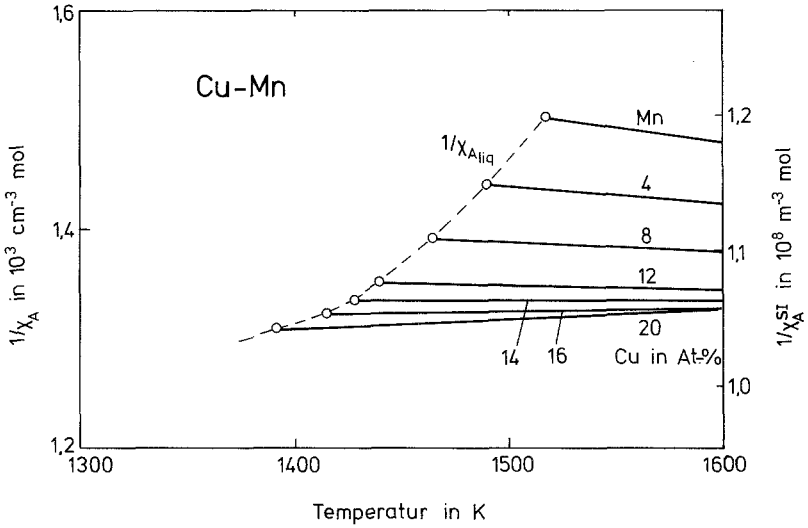


Abb. 12. $1/\chi_A$ - T -Kurven flüssiger Cu – Mn-Legierungen (0 bis 20 At.-% Cu, bzw. 80 bis 100 At.-% Mn)

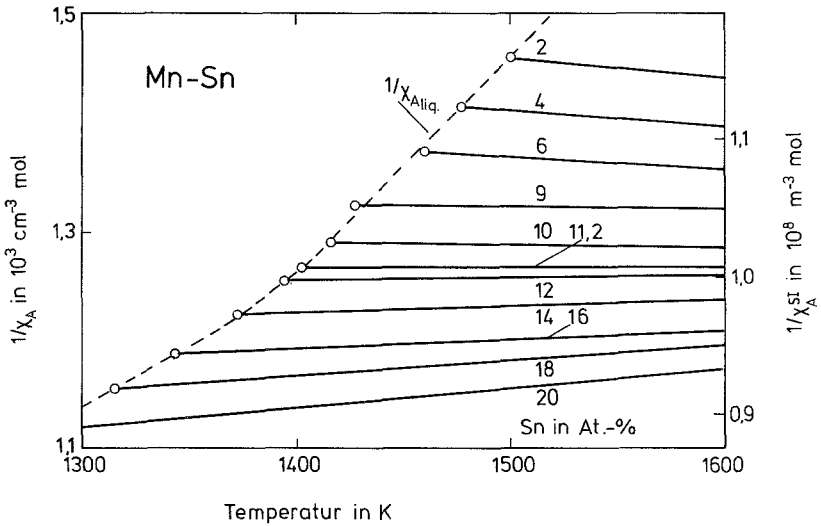


Abb. 13. $1/\chi_A$ - T -Kurven flüssiger Mn – Sn-Legierungen (2 bis 20 At.-% Sn)

wobei C die Curie-Konstante und θ_p die paramagnetische Curie-Temperatur ist. Aus der Curie-Konstanten ergibt sich durch einfache Umrechnung das auf das Mn-Atom bezogene effektive Moment p' bzw. die Magnetenzahl n'_{eff} .

$$n'_{\text{eff}} = 2.83 \sqrt{C^*} \quad (3)$$

Bei flüssigen Mn-reichen Mn–Ga-Legierungen wurden für die Suszeptibilität analoge Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeiten festgestellt [30]. Eine nach dem Curie-Weiss-Gesetz für diese Legierungen vorgenommene Auswertung zeigte, daß bei Ga-Konzentrationen für weniger als 42.5 At.-% das „Ionenmodell“ versagt. Mit abnehmender B-Metall-Konzentration werden, wie auch bei den Cu–Mn- und Mn–Sn-Legierungen, die Steigungen der $1/\chi_A$ - T -Geraden geringer, was zu einem Anwachsen der negativen Curie-Temperatur-Werte führt. Dies kann als eine mit anwachsender Mn-Konzentration stets stärker werdende antiferromagnetische Kopplung zwischen den Mn-Ionen aufgefaßt werden. Da auch die Magnetonen-Zahlen hier extrem große Werte annehmen, die durch das Ionenmodell nicht mehr erklärbar sind, ist anzunehmen, daß das reine Curie-Weiss-Gesetz (Gl. 2) den $\chi_A(T)$ -Verlauf nicht ausreichend beschreibt.

Auf Grund des experimentellen Befundes (siehe Abb. 12 und 13) kann davon ausgegangen werden, daß auch zwischen den Mn-Atomen in flüssigen Mn-reichen Legierungen eine antiferromagnetische Kopplung besteht und daß nach Einbau von Cu- bzw. Sn-Atomen in die Mn-Schmelze erst oberhalb der kritischen Konzentrationen c_k (bei Cu–Mn: 14 At.-% Cu und bei Mn–Sn: 11.2 At.-% Sn) lokalisierte magnetische Momente in Erscheinung treten, die mit den Mn-Atomen verknüpft sind. Dies bedingt eine relativ große Matrix-Suszeptibilität der Mn-Legierungen, die in den Suszeptibilitätsterm $\chi_0(T)$ (Gl. 1) eingeht. Setzt man im Bereich der kritischen Konzentrationen c_k $\theta_p = 0$, so gibt das sogenannte erweiterte Curie-Gesetz (Gl. 1 und 2):

$$\chi_A(T) = \chi_0(T) + \frac{C}{T} \quad (4)$$

die erwarteten Verhältnisse gut wieder (Tab. 4). Oberhalb der kritischen Konzentrationen tritt ein magnetisches Moment auf. Die χ_0 -Werte beider Legierungsreihen liegen auf einer gemeinsamen Kurve, die mit abnehmendem Mn-Gehalt abfällt. Die χ_A -Werte der kritischen Konzentrationen (siehe Tab. 2 und 3) sind identisch gleich den χ_0 -Werten, sie fügen sich in den χ_0 - c_{Mn} -Verlauf ein.

* Für eine T–B-Metall-Legierung gilt in erster Näherung $C^* = C/c$ mit $c =$ Molenbruch der T-Metall-Konzentration.

Tabelle 4. *Flüssige Mn-reiche Cu–Mn- und Mn–Sn-Legierungen, Auswertung nach dem erweiterten Curie-Gesetz (Gl. 4)*

Zusätze Cu bzw. Sn in At.-%	Cu–Mn-Legierungen		Mn–Sn-Legierungen	
	χ_0 $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	C $10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$	χ_0 $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	C $10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$
11.2	790	—		
12	775.86	28.62		
14	751.28	90.95	753.79	—
16	735.30	145.60	725.98	42.43
20	686.57	258.78	686.67	107.33

Bei geringeren Mn-Konzentrationen dominiert schließlich das *Curie-Weiss-Gesetz* (Gl. 2), χ_0 ist hier vernachlässigbar, wie in den vorangehenden Arbeiten [7, 30] beobachtet wurde.

Literatur

- [1] a) *Hansen M, Anderko K* (1958) Constitution of binary alloys. McGraw-Hill, New York; b) *Elliott RP* (1965) Constitution of binary alloys, first supplement. McGraw-Hill, New York; c) *Shunk A* (1969) Constitution of binary alloys, second supplement. McGraw-Hill, New York
- [2] *Moffat WG* (1978) The handbook of binary phase diagrams, general electric company. Schenectady, New York
- [3] *Hultgren R, Desai PD, Hawkins DT, Gleiser M, Kelley K* (1973) Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys. American Society for Metals, Metals Park, Ohio
- [4] *Grube G, Oestreicher E, Winkler O* (1939) Z Elektrochem 45: 776
- [5] *Hellawell A, Hume-Rothery W* (1957) Phil Trans Roy Soc A249: 417
- [6] *Williams RS* (1907) Z anorg Chem 55: 24
- [7] *Wachtel E, Ulrich R* (1968) Z Metallkde 59: 227
- [8] *Singh UP, Pal AK, Chandrasekaran L, Gupta KP* (1968) Trans Met Soc AIME 242: 1661
- [9] *Wachtel E, Kruse H* (1975) Z Metallkde 66: 431
- [10] *Wachtel E, Winkler R* (1981) Z Metallkde 72: 340
- [11] *Beisswenger H, Wachtel E* (1955) Z Metallkde 46: 504
- [12] *Schubert K* (1964) Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen. Springer, Berlin Göttingen Heidelberg New York
- [13] *Oberteuffer JA, Ibers JA* (1970) Acta Cryst B26: 1499
- [14] Structure Reports (1970) 35 A: 78
- [15] *Kasper JS, Roberts BW* (1956) Phys Rev 101: 537
- [16] *Shull CG, Wollan EO* (1956) In: *Seitz F, Turnbull DC* (eds) Solid state physics, vol 2, Academic Press, New York, p 137
- [17] *Nowotny H, Schubert K* (1946) Z Metallkde 37: 17
- [18] Structure reports (1978) 44 A: 78
- [19] *Pearson WB* (1967) A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys, vol 2, Pergamon Press, Oxford

- [20] *Brandes EA, Flint RF* (1980) Manganese phase diagrams. Fulmer Research Institute Limited
- [21] *Vogt E* (1958) Physikalische Eigenschaften der Metalle. Geest und Portig, Leipzig
- [22] *Basinski ZS, Christian JW* (1951) J Inst Met 80: 659
- [23] *Meneghetti, Sidhu* (1957) Phys Rev 105: 130
- [24] *Bacon GE, Dunmur IW, Smith JH, Street R* (1957) Proc Roy Soc A 241: 223
- [25] *Stoner EC* (1935) Proc Roy Soc A 152: 672; (1936) 154: 656
- [26] a) *Kimball CW, Sill LR* (1970) Phys Rev B 1: 3953; b) *Masuda Y, Asayama K, Kobayashi S, Ito J* (1964) J Phys Soc Japan 19: 460
- [27] *Yasukochi K, Kanematsu K, Ohoyama T* (1961) J Phys Soc Jpn 16: 1123
- [28] *Kouvel JS, Kasper JS* (1965) Proceedings of the 6. international conference on magnetism, the institute of physics and the physical society, London, p 169
- [29] *Krén E, Paitz J, Zimmer G, Zsoldos E* (1975) Physica 80B: 226
- [30] *Wachtel E, Nier KJ* (1965) Z Metallkde 56: 779