

# Nd-Cu 二元系合金相图

郑建宣 农亮勤

(广西大学物理系)

1982年12月13日收到

## 提 要

本文用X射线粉末衍射法,微差热分析法和金相显微观察,测定了Nd-Cu二元系合金相图。

此合金系中共存在着五种金属间化合物,它们是:  $\text{NdCu}$ ,  $\text{NdCu}_2$ ,  $\text{NdCu}_4$ ,  $\text{NdCu}_5$  和  $\text{NdCu}_6$ 。化合物  $\text{NdCu}_2$ ,  $\text{NdCu}_6$  分别在  $830^\circ\text{C}$ ,  $962^\circ\text{C}$  同成份熔化;化合物  $\text{NdCu}$ ,  $\text{NdCu}_4$ ,  $\text{NdCu}_5$  分别在  $602^\circ\text{C}$ ,  $853^\circ\text{C}$ ,  $916^\circ\text{C}$  由包晶反应形成。有三个共晶反应,共晶点成份及其共晶反应温度分别为  $33\text{at}\%\text{Cu}$ ,  $478^\circ\text{C}$ ;  $74\text{at}\%\text{Cu}$ ,  $760^\circ\text{C}$ ;  $91\text{at}\%\text{Cu}$ ,  $874^\circ\text{C}$ 。无论是Nd在Cu中或是Cu在Nd中都不存在可觉察到的固溶度。金属间化合物之间也不存在可觉察到的固溶度。

## 一、引 言

关于Nd-Cu二元系,前人曾做过一些工作,主要是对此合金系的某些化合物的性质和结构进行了研究。Gschneidner等人编辑的稀土物理和化学手册<sup>[1]</sup>和“Rare Earth Alloys”<sup>[2]</sup>两书中,列出了该系统中存在的化合物  $\text{NdCu}$ ,  $\text{NdCu}_2$ ,  $\text{NdCu}_4$ ,  $\text{NdCu}_5$ ,  $\text{NdCu}_6$ , 还给出了  $\text{NdCu}$ ,  $\text{NdCu}_2$  和  $\text{NdCu}_4$  的晶体学结构数据。Storm and Benson<sup>[3]</sup>也报道了  $\text{NdCu}_2$  化合物的晶体学数据。Wernick and Geller<sup>[4]</sup>, Dwight<sup>[5]</sup>则分别报道了他们对一系列稀土元素与铜元素之间  $\text{CaCu}_5$  类型的化合物的研究结果,给出了  $\text{NdCu}_5$  等一些化合物的晶体学数据。后来 Buschow 等人<sup>[6,7]</sup>也对  $\text{NdCu}_5$ ,  $\text{NdCu}_6$  化合物进行了研究,测定了它们的结构参数,并且指出,没有观察到  $\text{NdCu}_4$  化合物的存在。但是关于Nd-Cu二元系合金相图却未见有报道。

## 二、实验部分

### 1. 合金的制备与热处理

熔制合金所用的材料是国产的标称纯度为99.9%的Nd和标称纯度为99.999%的Cu片。配制合金前,先将Nd块和Cu片放在丙酮中清洗,然后又把Cu片放在稀硫酸中浸泡以去掉其表面氧化物,最后经清水冲洗干净,风干。称量用的分析天平的精确度为万分之一克。合金的配制重量控制在3克左右,进行金相显微观察的试样配制量为5克左

右。

熔制合金使用 5 毫升的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚。把配料中的 Nd 块与 Cu 片交错放置到坩埚内以后加盖，在稍大于一个大气压的纯氩气氛保护下，用高频感应炉熔炼。含 50wt%Cu (69.4at%Cu) 以下的富 Nd 合金试样，熔炼时间为 4 分钟左右，其余合金试样熔炼时间为 4 至 15 分钟。熔好的合金块断面致密均匀，重量变化在 0.6% 以内。经块退火以后，对合金抽样进行了化学成份分析<sup>1)</sup>，相对于配料的成份变化均在 0.6wt% 左右，这就表明在熔制和热处理的过程中，合金试样基本上未受到坩埚和其它物质的污染。

将合金块封在抽真空的石英玻璃管中进行均匀化退火。退火规范为：成份在 0—51 at%Cu 范围内的合金试样在 410°C 保温 42 天，成份在 51—67at%Cu 范围内的合金试样在 500°C 保温 50 天，其余成份的合金试样在 720°C 保温 42 天，然后缓慢地冷却至室温。

退火后的合金块经砂轮磨去表层氧化物，用锉削和玛瑙钵研磨的方法制取粉末，经 325 目筛子过筛后，封在抽真空的细玻璃管中进行消除应力退火。退火规范为：成份在 0—51at%Cu 范围内的合金粉末在 410°C 保温 5 天，其余合金粉末在 500°C 保温 3 天，随后均以 10°C/h 的降温速度缓冷至室温。

淬火样品是这样制备的，Nd, NdCu 及成份在它们之间的样品，用钼箔包裹后，封在抽真空的细石英玻璃管中，于淬火温度下保温 20 小时后淬至水中。试样经清理表面层后，用玛瑙钵研磨或锉削办法制取粉末。其余淬火样品，淬火温度均在 500°C 以下，直接把粉末样品封在抽真空的细玻璃管中，于淬火温度下保温 20 小时后淬至水中。

## 2. X 射线分析

全部粉末样品均用  $\phi 95\text{mm}$  对称德拜-谢乐照相机照相，使用  $\text{CuK}_\alpha$  辐射，Ni 片滤波。照相条件为：管压 26kV，管流 22mA，曝光 6—12h。成份在 0—51at%Cu 范围内的样品，使用  $\text{CuK}_\alpha$  照相背景稍黑，因此采用  $\text{FeK}_\alpha$  辐射，Mn 片滤波，同样的照相机重复照相。照相条件为：管压 25kV，管流 22mA，曝光 15—18h。 $\text{FeK}_\alpha$  辐射得到的照片较为清晰。

室温下各相区的相边界用相消失法确定。两相区中合金试样的粉末衍射谱线分别与近邻两边的单相衍射谱线位置完全重合，并且偏离纯 Cu，纯 Nd 以及化合物成份 2wt% 左右的合金粉末的室温衍射谱线和中温 (Nd, NdCu, NdCu<sub>2</sub> 旁边的合金在 300°C, NdCu<sub>4</sub>, NdCu<sub>5</sub>, NdCu<sub>6</sub>, Cu 旁边的合金在 500°C) 淬火试样的衍射谱线相对位置没有变化。这就表明了 Nd 在 Cu 中或 Cu 在 Nd 中都不存在可觉察到的固溶度，金属间化合物也可视为固定成份的化合物。

对于结构已知的四种金属间化合物 NdCu, NdCu<sub>2</sub>, NdCu<sub>5</sub> 和 NdCu<sub>6</sub>，我们将德拜-谢乐照片上的衍射线指数化以后，用 Cohen 法求出点阵参数，所得到的结果与前人工作的结果一致。

对于 NdCu<sub>4</sub> 金属间化合物，我们用上海市测试技术研究所提供的高纯 Si 粉作内标标准拍摄其粉末相。所得的衍射数据列于表 1。

1) 由广西冶金研究所完成。

表 1 NdCu<sub>4</sub> 化合物的粉末衍射数据 (FeK<sub>α</sub> 辐射)

$I_{obs}$	$\sin^2\theta_{obs}$	$I_{obs}$	$\sin^2\theta_{obs}$
<i>w</i>	0.1022	<i>m</i>	0.4064
<i>m</i>	0.1422	<i>w</i>	0.4256
<i>w</i>	0.1883	<i>m</i>	0.4730
<i>vs</i>	0.1970	<i>w</i>	0.5660
<i>vs</i>	0.2276	<i>w</i>	0.5799
<i>w</i>	0.2631	<i>s</i>	0.6313
<i>vw</i>	0.3200	<i>m</i>	0.7818
<i>w</i>	0.3374	<i>w</i>	0.8820
<i>m</i>	0.3550	<i>w</i>	0.9182
<i>vw</i>	0.3859		

注: *vw*——很弱, *w*——弱, *m*——中等, *s*——强, *vs*——很强

### 3. 微差热分析

合金试样的相转变温度用国产 CR-G 型高温微差热分析仪测定, 测温热电偶和差热电偶均为铂铑 (10% 铑)-铂热电偶。微差热分析仍用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩埚, 在一个大气压的纯氩气氛保护下进行。合金测试前后和中间均用纯金属 Cu, Ag, Sb, Al, Zn 定标, 定标使用的升降温速度与合金测试过程中使用的升降温速度相同, 为 10°C/min。用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作参考试样。作差热分析用的试样重量控制在 80—100mg 之间, 相变点靠近的试样, 其重量还减少到 30—80mg 之间, 以提高分辨率。

表 2 合金的差热分析和 X 射线分析结果

合金成份 at%Cu	室温相组成	转 变 温 度 (°C)								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
2.24	Nd + NdCu	470			778					
4.43		471			782					
8.64	Nd + NdCu	480			778					920
14.59		475								864
20.14	Nd + NdCu	469								790
26.98		482								600
31.73		474								510
36.20	Nd + NdCu	486								534
41.75		477		600						640
44.36	Nd + NdCu	485	568	602						670
50.00	NdCu		572	604						754
51.64	NdCu + NdCu <sub>2</sub>		576	614						777
59.20			574	607						813
62.17	NdCu + NdCu <sub>2</sub>			602						818
66.67	NdCu <sub>2</sub>									830
69.41	NdCu <sub>2</sub> + NdCu <sub>4</sub>					758				813
71.90						764				800
75.81	NdCu <sub>2</sub> + NdCu <sub>4</sub>					759				810
78.74	NdCu <sub>2</sub> + NdCu <sub>4</sub>					762	846			890

表 2(续)

合金成份 at%Cu	室温相组成	转 变 温 度 (°C)								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
80.00	NdCu <sub>4</sub>						853			900
81.50	NdCu <sub>4</sub> + NdCu <sub>5</sub>						853		908	928
83.33	NdCu <sub>5</sub>								916	936
84.12	NdCu <sub>5</sub> + NdCu <sub>6</sub>								920	940
84.75	NdCu <sub>5</sub> + NdCu <sub>6</sub>								918	953
85.71	NdCu <sub>6</sub>									962
87.78	NdCu <sub>6</sub> + Cu							876		944
88.95	NdCu <sub>6</sub> + Cu							872		918
92.26								872		932
93.82	NdCu <sub>6</sub> + Cu							874		980
96.79								876		1044
98.20								874		1068
99.56	NdCu <sub>6</sub> + Cu							880		1082

注: 室温相组成栏空白者是表示此合金没有照粉末相。

由于升温时过热度一般比降温时的过冷度要小,因此我们选用升温差热分析的结果。同一合金样品,两次取样测试,取其结果的平均值。表 2 列出了差热分析和 X 射线粉末衍射分析的结果。

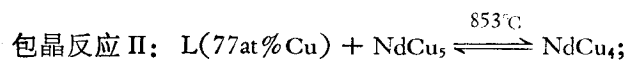
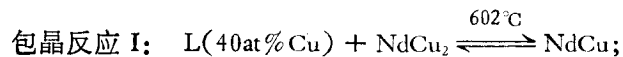
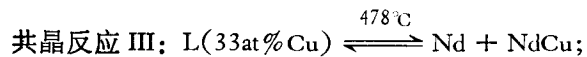
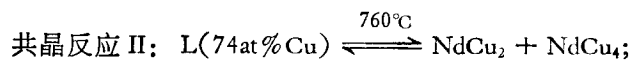
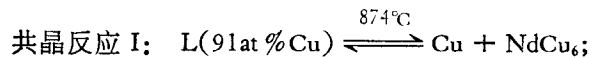
#### 4. 金相显微观察

金相显微观察是在东德 Neophot 21 型金相显微镜下进行的<sup>1)</sup>。对靠近共晶点成份和一些其它成份合金试样的铸态样品进行了金相观察,金相分析证明了三个共晶反应的存在,与 X 射线分析和差热分析所得的结果完全一致。

### 三、结 果

根据 X 射线粉末衍射分析,微差热分析和金相分析的结果,绘出了 Nd-Cu 二元系合金相图(图 1)。

此二元系共存在三个共晶反应,三个包晶反应,分列如下:



1) 广西计量测试研究所伍丽雯、黄克南同志协助完成。

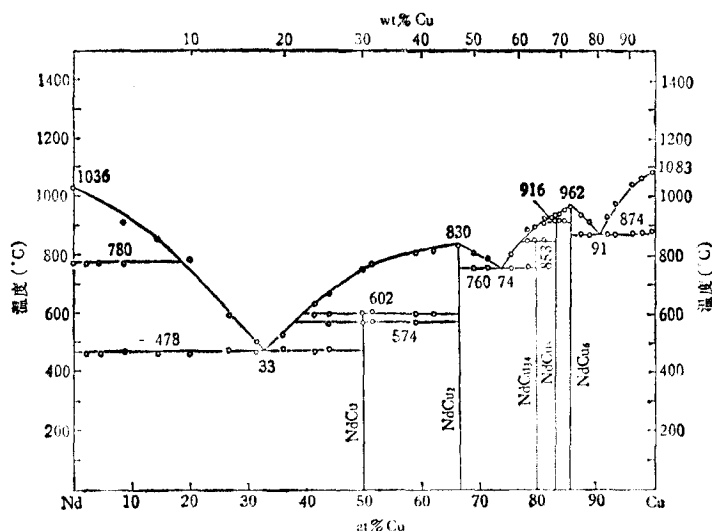
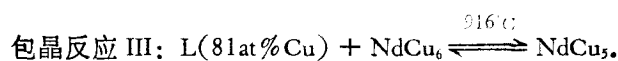


图 1

○为热差分析结果



金属间化合物  $\text{NdCu}_2$  和  $\text{NdCu}_6$  分别在  $830^\circ\text{C}$  和  $962^\circ\text{C}$  同成份熔化。

$\text{NdCu}$  化合物在  $574^\circ\text{C}$  发生多形性转变,  $574^\circ\text{C}$  以下的低温晶形为正交结构, 与文献 [1] 报道的一致. 对其在  $574^\circ\text{C}$  至  $602^\circ\text{C}$  温度范围内存在的相结构, 我们没有进行分析.

$\text{Nd}$  在  $780^\circ\text{C}$  发生同素异构转变,  $780^\circ\text{C}$  以下呈六方结构, 晶格常数经测定为  $a = 3.66 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.90 \text{ \AA}$ .  $780^\circ\text{C}$  以上为体心立方结构, 晶格常数经测定为  $a = 4.13 \text{ \AA}$ . 两个测定值与《稀土物理化学常数》<sup>[8]</sup>一书所收集的数据 ( $\alpha\text{-Nd}$ , 即低温晶形,  $a = 3.659 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.799 \text{ \AA}$ ;  $\beta\text{-Nd}$ , 即高温晶形,  $a = 4.13 \text{ \AA}$ ) 一致.

## 四、讨 论

1. 关于  $\text{Nd}$  的低温晶形结构, 迄今为止, 有两组不同的数据. Klemm 等人<sup>[9]</sup>测定的结果为: 空间群  $P_63/mmc$ ,  $a = 3.650 \pm 3 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.890 \pm 5 \text{ \AA}$ ; Spedding 等人<sup>[10]</sup>测定的结果为: 结构类型为  $A_3$ ,  $a = 3.6579 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.7992 \pm 5 \text{ \AA}$ , 与文献 [8] 所收集的数据一致. 我们实验中拍摄的室温  $\alpha\text{-Nd}$  的粉末衍射谱线, 用文献 [9] 的数据对其进行指标化没有成功, 而用文献 [10] 的数据对其进行指标化, 符合得很好.

2. 关于  $\text{Nd}$  的多形性转变温度, 差热分析和淬火样品的照相分析都证实是  $780^\circ\text{C}$ . 这与 Smithells<sup>[11]</sup> 汇集的二元系合金相图中有关  $\text{Nd}$  的多形性转变温度 ( $860^\circ\text{C}$  左右) 差别较大. Switzerland<sup>[12]</sup> 测定  $\text{Nd-Ga}$  二元系相图时, 发现当加入  $\text{Ga}$  大于  $1\text{at}\%$  时,  $\text{Nd}$  的多形性转变温度即从  $867^\circ\text{C}$  降到  $813^\circ\text{C}$ . 由此推想, 本工作测得的转变温度较低可能是由于  $\text{Nd}$  中含有某种类似于  $\text{Ga}$  的作用的杂质所致.

3. 关于  $\text{NdCu}_4$  化合物, 差热分析和粉末照相分析都证实了它的存在, 但从其粉末衍射谱线(表 1) 与  $\text{NdCu}_5$  的粉末衍射谱线有显著不同的情况看,  $\text{NdCu}_4$  并不是 Bystrom<sup>[13]</sup> 所指出的  $\text{CaZn}_5$  型结构. 至于属于什么结构, 还有待于进一步研究.

本工作得到本校金属物理研究室全体同志, 尤其是庄应烘同志的大力支持和帮助, 在此表示感谢.

### 参 考 文 献

- [1] Karl. A. Gschneidner, Jr. (ed), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 2, North-Holland Publishing Company, (1979), 29—32.
- [2] K. A. Gschneidner, Jr., *Rare Earth Alloys*, Dvan Nostrand Company Inc. Princeton N. J., (1961), pp., 155, 387.
- [3] Storm and Benson, *Acta Cryst.*, **16**(1963), 701.
- [4] J. H. Wernick and S. Geller, *Acta Cryst.*, **12**(1959), 662.
- [5] A. E. Dwight, *Trans ASM*, **53**(1961), 481; 486.
- [6] K. H. J. Buschow and A. S. Van der Goot, *Acta Cryst. B*, **27**(1971), 1085.
- [7] K. H. J. Buschow and A. S. Van der Goot, *J. Less-Common. Metals*, **20**(1970), 309.
- [8] 中山大学金属系编, 稀土物理化学常数, 冶金工业出版社, (1978).
- [9] Klemm & Bommer, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, (1939), 241; 264.
- [10] Spedding *et al.*, *Acta Cryst.*, **9**(1956), 559.
- [11] C. J. Smithells, *Metals Reference Book*, 5th Edition, (1976).
- [12] Switzerland, *J. Less-Common. Metals*, **61**(1978), 293.
- [13] Bystrom *et al.*, *Acta Chem. Scand.*, **6**(1952), 709.

## A PHASE DIAGRAM OF THE ALLOYS OF THE Nd-Cu BINARY SYSTEM

ZHENG JIAN-XUAN (C. S. CHENG) NONG LIANG-QIN

(Department of Physics, Guangxi University)

### ABSTRACT

The binary phase diagram of the neodymium-copper system has been determined by means of X-ray powder diffraction, differential, thermal analysis (DTA) and metallographic methoa.

In this system there exist five intermetallic compounds:  $\text{NdCu}$ ,  $\text{NdCu}_2$ ,  $\text{NdCu}_4$ ,  $\text{NdCu}_5$  and  $\text{NdCu}_6$ . The intermetallic compounds  $\text{NdCu}_2$  and  $\text{NdCu}_6$  melt congruently at  $830^\circ\text{C}$  and  $962^\circ\text{C}$ , and the intermetallic compounds  $\text{NdCu}$ ,  $\text{NdCu}_4$  and  $\text{NdCu}_5$  are formed by peritectic reactions at  $602^\circ\text{C}$ ,  $853^\circ\text{C}$  and  $916^\circ\text{C}$ , respectively. Three eutectic reactions occur: at 33 at% Cu and  $478^\circ\text{C}$ , 74 at% Cu and  $760^\circ\text{C}$ , 91 at% Cu and  $874^\circ\text{C}$ . Neither Nd in Cu nor Cu in Nd shows any detectable solid solubility. The solid solubility between intermetallic compounds is undetectable.