

Dy-Sn 二元系合金相图

陈荣贞 郑建宣

(广西大学物理系)

1982年7月12日收到

提 要

本工作用X射线粉末照相法和差热分析法测定了 Dy-Sn 二元系合金相图。Dy-Sn 系存在九个金属间化合物,其中 $DySn_2$, Dy_3Sn_3 , Dy_5Sn_4 以及 $Dy_{11}Sn_{10}$ 已有结构报道^[1,2,7],其余五个化合物尚未见报道,它们是: Dy_2Sn , $DySn$, Dy_8Sn_9 , Dy_4Sn_7 和 $DySn_4$ 存在四个共晶反应,六个包晶反应。化合物 Dy_2Sn , $DySn$, Dy_4Sn_7 分别在 1237°C, 1222°C 及 1154°C 同成份熔化, Dy_3Sn_3 , Dy_5Sn_4 , $Dy_{11}Sn_{10}$, Dy_8Sn_9 , $DySn_2$ 及 $DySn_4$ 则分别在包晶反应温度, 1140°C, 1160°C, 1175°C, 1134°C, 738°C 以及 442°C 分解,富 Dy 区在 1182°C 存在一熔晶转变。

$DySn_4$ 与 Sn 互不溶解。α-Dy 中最大含 Sn 量大约为 5wt%, β-Dy 中最大含 Sn 量大约为 7wt%。

一、引 言

稀土元素在我国是丰产元素,少量稀土元素的加入可显著改善材料的性能。Dy 与其它金属形成合金可以得到很好的磁性材料, Dy 还用于激光材料和彩色电视机的荧光材料,因此,对 Dy 的研究对开发新型材料是重要的。本实验的目的是测定 Dy-Sn 系相图。Iandelli & Palenzona 对 $DySn_2$ 进行了研究,确定其属正交系,为 $ZrSi_2$ 结构,空间群为 $C_{2/m}$, $a = 4.391 \pm 2 \text{ \AA}$, $b = 16.233 \pm 5 \text{ \AA}$, $c = 4.300 \pm 2 \text{ \AA}$ ^[1,7]。Palenzona & Merlo 给出了 Dy_3Sn_3 的晶体学数据, Dy_3Sn_3 属六方晶系,空间群为 P_{63}/mcm , $a = 8.889 \text{ \AA}$, $c = 6.491 \text{ \AA}$ ^[2]。这比文献[7]给出的 $a = 8.886 \text{ \AA}$, $c = 6.487 \text{ \AA}$ 稍大。而 Dy-Sn 系相图尚未见报道。

Sn 与轻稀土元素构成的二元合金相图较简单, Ce-Sn, La-Sn, Pr-Sn 二元系相图有相似的形状,都有三个化合物: R_2Sn , R_3Sn_3 和 RSn_3 ^[3]。Dy 属重稀土元素, Dy-Sn 系相图则较复杂。重稀土 Yb-Sn 系存在五个化合物。与 Sn 同族的 Ge 与 Y 构成的二元系相图存在八个化合物,在室温下有六个化合物,其富 Dy 高温部分相图与 Dy-Sn 系十分相似^[4]。我们用X射线粉末照相法和差热分析法测定了 Dy-Sn 系相图,此系共存在九个化合物。纯 Dy 的熔点及同素异构转变点采用文献[5]的数据,纯 Sn 的熔点采用文献[6]的数据。

二、实验方法

1. 合金的制备

本实验用光谱纯 Sn 和纯度为 99.9% 的 Dy 配制合金, 使用感量为 0.1mg 的光电分析天平称量, 兼作 X 光分析和差热分析用的合金配制 5g, 仅作差热分析用的合金配制 2g, 配料在高纯三氧化二铝坩埚内, 在氩气氛中, 在功率为 8kW 的高频感应电炉中熔化. 富 Dy 合金熔化 2min, 富 Sn 合金熔化 5min, 其余合金随含 Sn 量增加由 2min 增到 5min. 然后在炉中自然冷却到室温, 所熔合金表面光滑, 成份均匀, 坩埚内壁无粘污腐蚀现象. 熔化前后称量相差不超过 1%, 故未作成份化验.

合金块密封入抽到真空度为 10^{-2} mmHg 然后充以稀薄氩气的玻璃管内进行均匀化退火, 含 Sn 量高于 58% 的样品在 150°C 退火 5 个月, 含 Sn 低于 58% 的样品在 550°C 退火 1 个月. 共配制合金 48 个, 全部进行了差热分析, 部分合金摄取了 X 光粉末照片.

2. X 射线粉末样品的制备及衍射相的获得

Dy-Sn 系的金属间化合物中除了含 Sn 较多的 $DySn_2$, $DySn_4$ 外, 其余的在空气中极易粉化, 在氩气氛保护下制备粉末. 粉末粒度约为 320 目. 粉末封入抽成真空度为 10^{-2} mmHg 的玻璃管内, 按含 Sn 量的多少分别在 450°C 退火一周和在 150°C 退火一个月, 然后以 10°C/h 的速度缓冷到室温. 在氩气氛中将粉末装入直径约为 0.8mm 的赛璐珞胶管中, 两端用胶封好, 立即照相, 照相条件为: 粉末照相机直径为 57.3mm, Co K_{α} 辐射, 管流为 20mA, 管压为 30kV, 曝光时间 9h, 所得的照片较为清晰.

3. 差热分析

使用国产 CR-G 型(平板式)高温差热分析仪, Al_2O_3 坩埚、坩埚碎片做参照物, 样品称量随成份而异. 从 Sn 端到 Dy 端, 热效应逐渐减弱, 样品称量由 80mg 增到 220mg, 一般情况下, 升、降温 2 个周期, 采用第二个周期升温曲线的数据. 稳定化合物的熔点, 包晶反应线和共晶反应线均由升温线上的吸热峰的外延起始温度确定, 液相线则由峰值确定. 由于 Dy-Sn 系的合金在冷却过程中相变常发生在较大的过冷度, 故降温曲线仅作参考. 升、降温速度一般为 10°C/min, 测温热电偶为铂铑-铂热电偶. 温度读数用光谱纯 Sn, Sb, Ge, Cu 和 Ni 的熔点^[6]校准, 作出温度-热电动势曲线, 从此曲线上读出相变温度. 温度读数误差: 在低温 (Sn 的熔点附近) 不超过 $\pm 5^{\circ}C$, 高温不超过 $\pm 4^{\circ}C$.

三、实验结果

用 X 射线粉末照相法和差热分析法测定了 Dy-Sn 二元系合金相图 (见图 1). 相图的液相线、固相线与富 Dy 部分的 α 相区及 β 相区均用差热法确定, 其余固态相区由 X 光衍射相的分析结果确定.

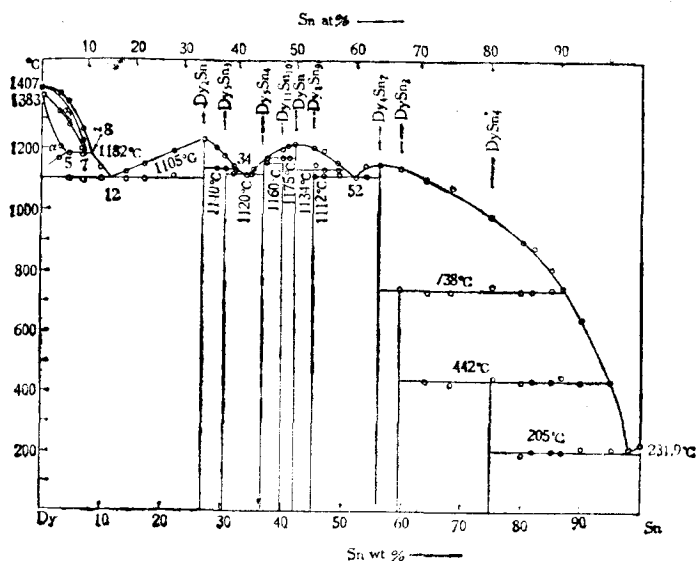
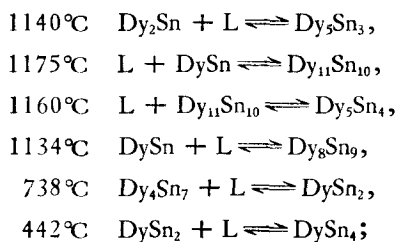
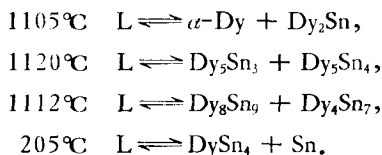


图 1

Dy-Sn 二元系存在九个互不固溶的化合物, 六个包晶反应和四个共晶反应, 化合物的分子式为: Dy_2Sn , Dy_3Sn_3 , Dy_5Sn_4 , $Dy_{11}Sn_{10}$, $DySn$, Dy_8Sn_9 , Dy_4Sn_7 , $DySn_2$ 和 $DySn_4$. 化合物 Dy_2Sn , $DySn$, Dy_4Sn_7 分别在 1237°C , 1222°C 及 1154°C 同成份熔化, Dy_3Sn_3 , Dy_5Sn_4 , $Dy_{11}Sn_{10}$, Dy_8Sn_9 , $DySn_2$ 及 $DySn_4$ 则分别在包晶反应温度 1140°C , 1160°C , 1175°C , 1134°C , 738°C 及 442°C 分解. 六个包晶反应为



四个共晶反应为



相图的富 Dy 端高温部分较复杂, 纯 Dy 的相变温度采用文献[5]中的数据: 1382°C 以下为密集六方结构的 α 相稳定区; 1382°C 至 1407°C 为体心立方结构的 β 相稳定区; 1047°C 以上为液相稳定区. 在高温, Sn 在 α -Dy 中和在 β -Dy 中都有一定的溶解度. 在 1182°C 存在一熔晶转变: 成份约为 7wt% Sn 的 β -Dy 分解为含大约 5wt% Sn 的 α -Dy 和含大约 8wt% Sn 的液体.

有关 Dy-Sn 系的资料较少, Dy_3Sn_3 , $DySn_2$, Dy_5Sn_4 和 $Dy_{11}Sn_{10}$ 的晶体结构在文献

[1, 2, 7] 中有报道外, 其余五个化合物的晶体结构尚待进一步研究. 以下为主要合金的相组成及转变温度表.

室温下合金的相组成及其转变温度表

合金 编号	配制合金成份 wt % Sn	相 组 成 (室温)	相 变 温 度(°C)													
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
1	98.64	Sn + DySn ₄	218													224
2	97.96	Sn + DySn ₄	214													
3	95.00	Sn + DySn ₄	214													438
4	90.00	Sn + DySn ₄	214	438												646
5	86.80	Sn + DySn ₄	208	452												748
6	85.00	Sn + DySn ₄	206	442	744											814
7	82.00	DySn ₄ + Sn	206	444	735											880
8	80.00	DySn ₄ + Sn	195	439	736											900
9	75.00	DySn ₄		452	752											985
10	68.00	DySn ₄ + DySn ₂		431	733											1070
11	61.14	DySn ₂ + DySn ₄		440	732											1108
12	59.70	DySn ₂			746											1140
13	56.11	Dy ₂ Sn ₇														1154
14	54.00	Dy ₂ Sn ₇ + Dy ₈ Sn ₉					1116									1146
15	52.28	Dy ₂ Sn ₇ + Dy ₈ Sn ₉					1110									
16	49.19	Dy ₈ Sn ₉ + Dy ₄ Sn ₇					1120	1133								1157
17	47.00	Dy ₈ Sn ₉ + Dy ₄ Sn ₇					1116	1132								1197
18	45.50	(Dy ₈ Sn ₉ , 少量 Dy ₄ Sn ₇)					1110	1149								1205
19	42.21	DySn														1222
20	41.20	DySn + Dy ₁₁ Sn ₁₀									1176					1214
21	39.91	Dy ₁₁ Sn ₁₀									1172					1200
22	37.50	Dy ₅ Sn ₄ + Dy ₁₁ Sn ₁₀									1160					1169
23	36.89	Dy ₅ Sn ₄														1160
24	35.00	Dy ₅ Sn ₄ + Dy ₃ Sn ₃									1120					1138
25	34.00	Dy ₅ Sn ₄ + Dy ₃ Sn ₃									1115					
26	32.00	Dy ₅ Sn ₃ + Dy ₃ Sn ₄									1120				1138	1147
27	30.50	Dy ₅ Sn ₃													1138	1185
28	29.00	Dy ₅ Sn ₃ + Dy ₂ Sn													1142	1206
29	26.80	Dy ₂ Sn														1237
30	22.00	Dy ₂ Sn + α-Dy					1119									1198
31	17.00	Dy ₂ Sn + α-Dy					1102									1153
32	14.00	Dy ₂ Sn + α-Dy					1105									1124
33	10.00	α-Dy + Dy ₂ Sn					1105									1143
34	6.74	α-Dy + Dy ₂ Sn					1097		1181		1204	1220				1266
35	4.60	α-Dy + Dy ₂ Sn					1109		1190		1285	1347				1363
36	2.95	α-Dy + Dy ₂ Sn						1170		1212	1327					1390

四、讨 论

1. 纯 Dy 在空气中很稳定, 长时间曝露亦不发生表面氧化, 仍保持金属光泽, 但在高

温下极活泼,我们曾试用过多种坩埚熔合金.认为高频炉熔化测定相图用的稀土合金使用 Al_2O_3 坩埚较为方便价廉.因为熔化中热量由于样品中的涡流而产生,并非由坩埚外面传入试样,故可控制样品的温度及加热时间使坩埚处于较低的温度.避免 Dy 与坩埚发生反应.富 Dy 合金如果熔化 4min,则合金渗透坩埚底部并与其粘在一起,破碎后观察,坩埚底部中间受蚀变薄.如果熔化时间控制在 2min 以内即无腐蚀现象,合金不粘坩埚,合金块均匀光滑,称量变化少于 1wt%.

2. 得到清晰的 X 光粉末衍射相一般需较长的曝光时间,这与合金易粉化有关,由于装粉末的赛璐珞胶管难免有小孔,至使粉末与外面空气接触逐渐粉化.除 $DySn_2$ 和 $DySn_4$ 外,其余化合物在照相过程中都有不同程度的粉化.因此,单独拍摄粉化物的衍射相用来对照分析.

3. 差热分析试样虽是在氩气氛中进行,但由于氩气纯度不高,样品上部表面有少量的化合物形成,化合物的颜色及形态随成分而异,纯 Sn 及富 Sn 区,所形成的化合物为灰白逢松针状体,含 Dy 量增加则变成米黄色的粉末.还看不出此种化合物对差热分析结果有何影响.这可能由于所生成的化合物极少量,并在进行差热分析的过程中无熔化迹象.

4. 化合物为 Dy_8Sn_9 化合物的确定,含 Sn 量为 45.50wt% 的 18 号合金,差热曲线上的共晶反应峰很微弱,室温 X 光粉末照片几乎无 Dy_4Sn_7 相的衍射线,也不是 $DySn$ 相的衍射花样,为一新相的衍射花样,将此单相成份确定为 Dy_8Sn_9 , Dy_8Sn_9 的含 Sn 量为 45.17wt%.

5. α -Sn 在 18°C 以下存在,我们进行实验的条件一般在转变温度以上,故无 α -Sn \rightleftharpoons β -Sn 转变发生.

参 考 文 献

- [1] Iandelli & Palenzona, *Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat.* **40**(1966), 623.
- [2] Palenzona & Merlo, *Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat.* **40**(1966), 617.
- [3] Colin, J. Smithells (ed.), *Metals Reference Book*, 5th(ed.), 547, 682, 760(1976).
- [4] F. A. Schmidt *et al.*, *J. Less-Common Metals*, **26**(1972), 53.
- [5] 郑建宣、王淳正, *物理学报*, **5**(1982), 668.
- [6] R. Hultgren, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*, (1973).
- [7] Karl, A. Gschneidner, Jr. *et al.* (ed.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **2**(1979), 25, 33.

PHASE DIAGRAM OF THE Dy-Sn BINARY SYSTEM

CHEN RONG-ZHEN ZHENG JIAN-XUAN

(Department of Physics, Guangxi University)

ABSTRACT

A phase diagram of the alloys of the Dy-Sn binary system has been investigated by means of X-ray diffraction method and differential thermal analysis. The intermetallic com-

pounds DySn_2 , Dy_5Sn_3 , Dy_5Sn_4 and $\text{Dy}_{11}\text{Sn}_{10}$ were detected, and the new intermetallic Compounds Dy_2Sn , DySn , Dy_8Sn_9 , Dy_4Sn_7 and DySn_4 were observed.

There are four eutectic reactions and six peritectic reactions in Dy-Sn system. Dy_2Sn , DySn and Dy_4Sn_7 melt congruently at 1237°C , 1222°C and 1154°C respectively, and Dy_5Sn_3 , Dy_5Sn_4 , $\text{Dy}_{11}\text{Sn}_{10}$, Dy_8Sn_9 , DySn_2 and DySn_4 decompose at peritectic reaction temperatures 1140°C , 1160°C , 1175°C , 1134°C , 738°C and 442°C respectively. There exists a Crystal melting transformation at 1182°C in Dy-rich region.

DySn_4 does not show any detectable Solid solubility in Sn and Sn shows solid solubility up 5 wt% to in α -Dy and 7 wt% in β -Dy.