

## Nd-Ni 二元系合金相图\*

潘毓英 郑建宣

(广西大学物理系)

1983年12月27日收到

### 提 要

本文用X射线衍射和差热分析方法测定了Nd-Ni二元系合金相图。

在此二元系中观察到如下八个金属间化合物： $Nd_3Ni$  (熔点为 $590^\circ C$ )， $Nd_2Ni$  (熔点为 $616^\circ C$ )， $NdNi$  (熔点为 $780^\circ C$ )， $NdNi_2$  ( $940^\circ C$  分解)， $NdNi_3$  ( $1030^\circ C$  分解)， $Nd_2Ni_3$  ( $1234^\circ C$  分解)， $NdNi_4$  (熔点为 $1420^\circ C$ )和 $Nd_2Ni_{11}$ 。于 $1300^\circ C$ 由包晶反应形成的金属间化合物 $Nd_2Ni_{11}$ ，在 $1250^\circ C$ 即共析分解为Ni及 $NdNi_{11}$ 。存在五个共晶反应： $Nd-Nd_3Ni$  ( $570^\circ C$ ， $\sim 19at\%Ni$ )， $Nd_3Ni-Nd_2Ni_3$  ( $565^\circ C$ ， $\sim 27at\%Ni$ )， $Nd_2Ni_3-NdNi$  ( $540^\circ C$ ， $\sim 35at\%Ni$ )， $NdNi-NdNi_2$  ( $720^\circ C$ ， $56at\%Ni$ )和 $Nd_2Ni_{11}-Ni$  ( $1290^\circ C$ ， $91at\%Ni$ )。Nd在Ni中或Ni在Nd中均无明显的固溶度。

### 一、引 言

稀土-镍金属间化合物在一定温度及压强下能吸收大量氢气成为金属氢化物。这种金属氢化物又很容易分解而释出氢气，只需供给适当的热量即可。这种优异的贮氢特性使它成为最有希望的贮能材料。从经济及原料来源考虑，用混合稀土代替单一稀土金属，是开发这种新材料的一个值得注意的动向。为了从本质上揭示混合稀土(国产混合稀土包含的主要元素为La, Ce, Pr和Nd)-镍合金的成分及性能之间的关系，必须弄清它们的相平衡关系。La-Ni, Ce-Ni和Pr-Ni二元系相图在文献中已见报道<sup>[1,2]</sup>，但对Nd-Ni二元系的相平衡关系，还未系统研究过。本工作的目的是测定此合金相图。

### 二、实验方法

所用金属标称纯度： $Nd99.9\%$ <sup>1)</sup>， $Ni99.99\%$ 。

用感量为 $0.1\text{ mg}$ 的光电分析天秤称量，每个合金配制 $3-5\text{ g}$ ，配料盛于氧化铝坩埚内，在纯氩气氛下在高频感应电炉中熔化。为了防止合金中的稀土组元由于过热而与坩埚起反应，在熔化过程中必须严格控制加热时间，富Ni合金熔化 $5\text{ min}$ ，富Nd合金熔化 $2\text{ min}$ ，中间成分的合金加热 $3-4\text{ min}$ 。然后在炉中自然冷却至室温。反复熔炼 $2-3$ 次。熔好的合金表面光滑，成分均匀，坩埚内壁无粘污腐蚀现象。熔化前后重量相差不超过

\* 中国科学院科学基金资助的课题。

1) 文中未加注明的成分百分比均为重量百分比。

0.5%, 抽样化验<sup>1)</sup>结果表明成分误差在 0.5% 之内。合金块随同坩埚装入石英管内, 在纯氩气氛下退火两个月, 对于 Ni 含量在 0—50at%, 51—78at% 和 79—100at% 范围内, 退火温度分别为 450°C, 650°C 和 950°C。

对于 Ni 含量大于 85at% 的富 Ni 合金及小于 20at% 的富 Nd 合金, 铈取的粉末分别在 600°C 及 300°C 温度下真空退火一个月, 然后以 10°C/h 的速度缓冷到室温, 用于 X 射线分析, 其余成分的合金较脆, 碾成粉末即可用于照相。德拜照相机直径为 57.3 mm, 用  $CrK_{\alpha}$  及  $FeK_{\alpha}$  辐射, 管压为 25kV, 管流为 18mA, 曝光时间为 6—10h。可得清晰的照片。

差热分析使用国产 Cr-G 型高温差热仪, 考比物为  $Al_2O_3$  块, 升(降)温速率为 10°C/min 和 5°C/min, 每个样品都重复分析两次以上。与 Sm-Ni 系<sup>[3]</sup>一样, 用纯金属 Ni, Mn 及 Al 为标样, 校准温度读数。稳定化合物的熔点, 包晶反应温度及共晶反应温度均由升温曲线上的吸热峰的外延起始温度确定, 其余合金的熔点则由峰值确定。

### 三、实验结果

共制备 42 个合金, 对每个合金都进行差热分析, 并摄照了 X 射线粉末相。差热分析

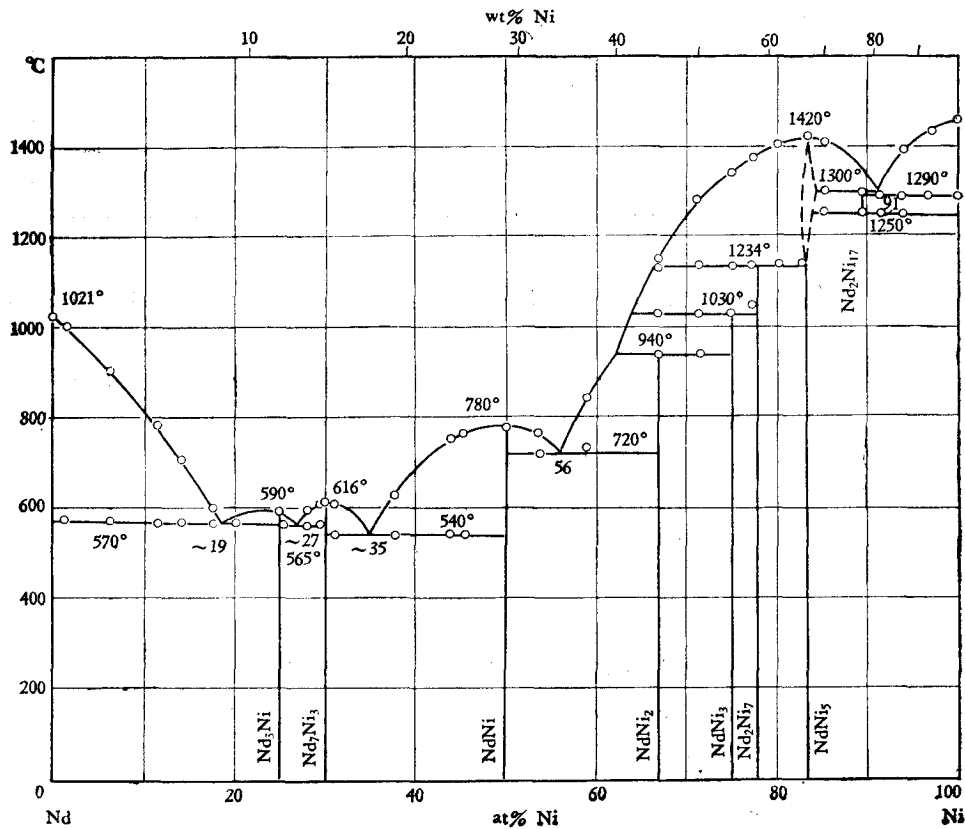


图 1

1) 化学分析由广西冶金测试研究所进行。

测得合金的熔化及转变温度,从而确定液相线、包晶及共晶水平线,用X射线衍射分析法确定其余各固态相区边界.综合这些结果,作出Nd-Ni二元系合金相图(见图1).

在这个二元系中观察到8个金属间化合物,其分子式为:  $Nd_3Ni$ ,  $Nd_7Ni_3$ ,  $NdNi$ ,  $NdNi_2$ ,  $NdNi_3$ ,  $Nd_2Ni_7$ ,  $NdNi_5$  和  $Nd_2Ni_{17}$ . 结果与文献报道相符(见表1).

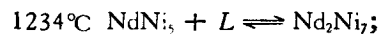
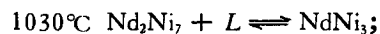
表 1

化合物名称	晶体对称性	空间群	结构型	点阵参数 (Å)			文 献
				a	b	c	
$Nd_3Ni$	正交	$P_{nmo}$	$Fe_3C$	7.04	9.86	6.43	[4]
$Nd_7Ni_3$	六方	$P6_3mc$	$Th_7Fe_3$	9.879		6.290	[5]
$NdNi$	正交	$C_{mcm}$	CrB	3.803	10.461	4.339	[6]
				3.801	10.444	4.338	[7]
$NdNi_2$	立方	$Fd\bar{3}_m$	$MgCu_2$	7.2560*			[8]
				7.270			[9]
$NdNi_3$	菱形	$R\bar{3}_m$	$PuNi_3$	5.015		24.67	[10]
				5.030		24.72	[11]
$Nd_2Ni_7$	六方 菱形	$P6_3/mmc$ $R\bar{3}_m$	$Ce_2Ni_7$ $Gd_7Co_7$	4.983		24.40	[11]
				4.983		36.6	
$NdNi_5$	六方	$P6_3/mmc$	$CaCu_5$	4.956		3.976	[12]
$Nd_2Ni_{17}$	六方	$P6_3/mmc$	$Th_2Ni_{17}$	8.402		8.048	[10]

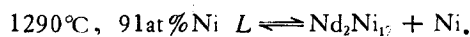
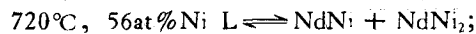
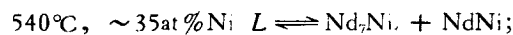
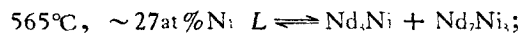
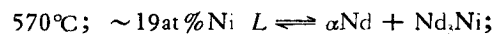
\* 单位为 kX.

化合物  $Nd_3Ni$ ,  $Nd_7Ni_3$ ,  $NdNi$  和  $NdNi_2$  分别在 590°C, 616°C, 780°C 及 1420°C 同成分熔化.

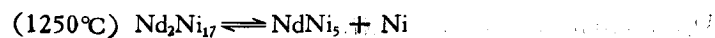
化合物  $NdNi_2$ ,  $NdNi_3$ ,  $Nd_2Ni_7$  和  $Nd_2Ni_{17}$  分别在包晶反应温度 940°C, 1030°C, 1234°C 和 1300°C 分解, 4 个包晶反应为



五个共晶反应为



化合物  $Nd_2Ni_{17}$  只稳定于较窄的温度范围内, 在 1250°C 时发生共析分解:





纯金属 Nd 及 Ni 的熔点均采用文献[13]新近收集的数据,分别为 1021°C 和 1455°C. 纯 Nd 在 862°C 发生同素异构转变,高温稳定相  $\beta$ -Nd 为立方结构,  $a = 0.413\text{nm}$ , 低温稳定相  $\alpha$ -Nd 为六方结构,室温时  $a = 0.36582\text{nm}$ ,  $c = 1.17966\text{nm}$ [14]. Nd 在 Ni 中或 Ni 在 Nd 中均无明显的固溶度.

部分合金的相组成及转变温度如表 2 所示.

#### 四、讨 论

1. Buschow<sup>[15]</sup> 和 Virkar<sup>[10]</sup> 各自对成分比为  $R_2Ni_{17}$  ( $R =$  稀土元素) 的合金进行了研究,前者认为  $R = \text{La, Ce, Pr}$  和 Nd 时,没有稳定的化合物  $R_2Ni_{17}$  存在,后者则观察到高温时稳定的结构为  $Th_2Ni_{17}$  型的  $Nd_2Ni_{17}$  相. 我们配置了成分为 89.5% Ni (Nd 与 Ni 原子数比 = 2:17) 的合金进行分析,结果与文献 [10] 相似,铸态样品粉末相明显地包含  $Nd_2Ni_{17}$  相的衍射线条. 如果合金在低于 1250°C 温度下退火或淬火,则只观察到 Ni 及  $NdNi_5$  两相的线条,可见化合物  $Nd_2Ni_{17}$  仅稳定于 1250°C 以上的高温条件下. 温度低于 1250°C 时,它就分解为 Ni 及  $NdNi_5$  两相. 文献[15]是用 1000°C 以下退火及淬火样品进行测试,观察不到  $Nd_2Ni_{17}$  相是显然的.

2. 文献 [10] 报道  $Nd_2Ni_{17}$  在 600°C, 800°C 及 1200°C 分别呈现三种不同的形态 I, II, III. 它们同属  $Ce_2Ni_{17}$  型相,点阵参数  $a$  相似,II, III 的  $c$  轴分别为 I 的 2 和 3 倍. Buschow<sup>[11]</sup> 力图用退火及淬火方法来获取这些单相试样,但是没有成功. 他得到的是  $Ce_2Ni_{17}$  型的六方相及  $Gd_2Co_7$  型菱形相的混合物. 样品在 950°C 退火 2 至 3 周,主要相为六方,菱形相含量在 20% 以下. 我们用退火及淬火样品观测,亦得到与文献 [11] 类似的结果,由于难以确定这两种同素异形体的转变温度,相图中仍作一单相处理.

3. 将成分为 80.01, 82.70, 83.33, 85.13at% Ni 四个样品在 1200°C 温度下保温两小时后投入冷水中淬火,其中所含  $NdNi_5$  相的衍射线条略有偏移,可见  $NdNi_5$  在高温下有一小的均相区,其边界尚待精确测定.

4. 富 Nd 合金样品的熔化差热峰很小,往往与差热曲线基线波动呈现的“峰”相混淆. 用 Ni 取代  $Al_2O_3$  作参考样,减少基线的偏移,可得较好的结果,但 Ni 参考试样只能用于较低的温度下.

5. 从吸收因数方面考虑,用  $CrK_{\alpha}$  辐射摄取粉末相是适宜的,但因富 Ni 合金粉末相的线条太少,为了便于分析比较,我们用  $FeK_{\alpha}$  辐射摄取部分富 Ni 合金的粉末相.

6. 差热分析未观察到富 Nd 合金中  $\alpha \rightarrow \beta$  相变的热效应,可能是由于 Nd 易与纯氩中的残存微量氧气作用,在样品表面形成一层氧化物,影响传热所致.

马大成等同志对此二元系的部分相区进行过一些探讨,并提供部分参考数据,在此表示感谢.

#### 参 考 文 献

- [1] K. H. J. Buschow *et al.*, *J. Less-Comm. Metals*, 29(1972), 203.
- [2] R. Vogel *et al.*, *Z. Metallk.*, 38 (1947), 97.
- [3] 潘毓英、郑建宣, *物理学报*, 32(1983), 92.

- [ 4 ] P. R. Lemaire *et al.*, *Bull. Soc. fr. Mineral Crystallogr.*, XC, (1967), 311.  
[ 5 ] G. L. Olcese, *J. Less-Comm. Metals*, 33(1973), 71.  
[ 6 ] A. E. Dwight *et al.*, *Acta Crystallogr.*, 18(1965), 837.  
[ 7 ] S. C. Abrahams *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, 25(1964), 1069.  
[ 8 ] R. C. Mansey *et al.*, *J. Less-Comm. Metals*, 14(1968), 329.  
[ 9 ] J. H. Wernick *et al.*, *Trans. AIME*, 218(1960), 123.  
[10] A. V. Virkar and A. Raman, *J. Less-Comm Metals*, 18, (1969), 59.  
[11] K. H. J. Buschow *et al.*, *J. Less-Comm. Metals*, 22(1970), 419.  
[12] A. E. Dwight, *Trans. Am. Soc. Metals*, 53(1961), 479.  
[13] L. H. Bennett, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 2(1981), 146.  
[14] H. W. King, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 3(1982), 276.  
[15] K. H. J. Buschow, *J. Less-Comm. Metals*, 11(1966), 204.

## A PHASE DIAGRAM OF THE ALLOYS OF THE NEODYMIUM-NICKEL BINARY SYSTEM

PAN YU-YING ZHENG JIAN-XUAN (C. S. CHENG)

(Department of Physics, Guangxi University)

### ABSTRACT

The neodymium-nickel binary system has been studied by X-ray diffraction method and differential thermal analysis and the phase diagram determined.

In this system, the following eight intermetallic compounds were observed:  $\text{Nd}_3\text{Ni}$  (M. P.  $590^\circ\text{C}$ ),  $\text{Nd}_7\text{Ni}_3$  (M. P.  $616^\circ\text{C}$ ),  $\text{NdNi}$  (M.P.  $780^\circ\text{C}$ ),  $\text{NdNi}_5$  (decomposes at  $940^\circ\text{C}$ ),  $\text{NdNi}_3$  (decomposes at  $1030^\circ\text{C}$ ),  $\text{Nd}_2\text{Ni}_7$  (decomposes at  $1234^\circ\text{C}$ ),  $\text{NdNi}_5$  (M.P.  $1420^\circ\text{C}$ ) and  $\text{Nd}_2\text{Ni}_{17}$ . Intermetallic compound  $\text{Nd}_2\text{Ni}_{17}$  forms peritectically  $1300^\circ\text{C}$  and decomposes through a eutectoid reaction into Ni and  $\text{NdNi}_5$  at  $1250^\circ\text{C}$ . Five eutectics occur:  $\text{Nd-Nd}_3\text{Ni}$  ( $570^\circ\text{C}$ ,  $\sim 19\text{at}\% \text{Ni}$ ),  $\text{Nd}_3\text{Ni-Nd}_7\text{Ni}_3$  ( $565^\circ\text{C}$ ,  $\sim 27\text{at}\% \text{Ni}$ ),  $\text{Nd}_7\text{Ni}_3\text{-NdNi}$  ( $540^\circ\text{C}$ ,  $\sim 35\text{at}\% \text{Ni}$ ),  $\text{NdNi-NdNi}_3$  ( $720^\circ\text{C}$ ,  $56\text{at}\% \text{Ni}$ ) and  $\text{Nd}_2\text{Ni}_{17}\text{-Ni}$  ( $1290^\circ\text{C}$ ,  $91\text{at}\% \text{Ni}$ ). Neither Nd in Ni nor Ni in Nd shows any detectable solid solubility.