

钷-铟二元系合金相图

庄应烘 袁世田 郑建宣

(广西大学物理系)

1981年3月13日收到

提 要

用差热分析法、X射线衍射法和金相显微镜观察法研究了 Gd-In 二元系合金相图。实验证实了有六个中间相: Gd_3In , Gd_2In , Gd_3In_3 , $GdIn$, Gd_2In_3 和 $GdIn_3$ 。有五个共晶转变,分别与 $\sim 12at\%In$ (共晶温度 $988^\circ C$), $\sim 30.5at\%In$ ($1151^\circ C$), $\sim 38.5at\%In$ ($1114^\circ C$), $\sim 64.5at\%In$ ($1010^\circ C$) 以及 $100at\%In$ ($156^\circ C$) 处退化了共晶点相对应。包晶反应形成的化合物 Gd_2In_3 的分解温度 $T_{per} = 1104^\circ C$ 。包析反应 $2Gd_2In + GdIn \rightleftharpoons Gd_3In_3$ 发生在 $37.5at\%In$ 和 $1071^\circ C$ 。没有发现 In 在 Gd 中和 Gd 在 In 中有可觉察的固溶度。这些中间相的晶体结构没有进行测量。

引 言

Moriarty 和 Baenziger^[1] 曾测定过 Gd-In 二元系的中间相。他们的工作发现有五个中间相: Gd_3In , Gd_2In , $GdIn$, Gd_2In_3 和 $GdIn_3$ 。Franceschi^[2] 后来研究了化合物 Gd_3In_3 的晶体结构。然而,以前的工作没有报道过 Gd-In 二元系合金相图的研究。我们用差热分析法、X射线衍射法和金相显微镜观察法对 Gd-In 二元系合金作了研究,作出了 Gd-In 二元系的合金相图。

实 验 方 法

本工作用的钷是上海跃龙化工厂生产的。相对纯度(相对其它稀土元素)大于 99.95%,可能含有少量杂质钽($< 0.4\%$)。所用的光谱纯铟是从英国 Matthey 公司购买的。

将元素 Gd 和 In 按合金成份配比备料,用万分之一克感量的分析天平称量,然后将配好的料盛入刚玉坩埚,置于高频感应电炉中熔炼。合金的熔炼是在氩气氛中进行的。每个合金按 5 克配料,熔炼成小合金块。用作试样的都是熔炼过程中重量变化小于 1% 以下的合金块。因此,在本研究中,所有按给定成份配比配制的合金均看作具有正常的成份,不再进行化学分析。共配制了 22 个合金试样。合金成份参看表 1。

将熔炼成的合金块在真空中进行均匀化退火处理。2, 3 和 4 号合金在 $90^\circ C$ 下退火 20 天,其它合金在 $650^\circ C$ 下退火 15 天。将退过火的合金块分别用作差热分析、X 射线衍射检查和金相显微镜观察的试样。

从均化退火了的合金块取下约 100 毫克作差热分析用的小粒, 置于 $\phi 5\text{mm}$ 的刚玉坩堝中, 然后用北京光学仪器厂生产的 CR-G 型高温差热仪, 在氩气氛中进行差热分析. 使用对 Al, Ag, Cu, Ni 和 Co 熔点标准校正过的铂-铂铑热电偶测量温度. 在完成差热分析之后, 将热电偶对 Ag 和 Ni 熔点标准再进行校正, 以保证它的可靠性.

从退了火的合金块下作拍摄 X 射线衍射相用的合金粉末. 将 3 和 4 号合金的粉末和其余合金的粉末分别于 90°C 和 400°C 在真空中进行消除内应力退火两天. 用 95mm 直径的 Debye-Scherrer 粉末照相机照相, 得到了合金的 X 射线衍射花样. 所有 X 射线的工作均使用 Co 辐射, Fe 滤波, 阳极电压 30kV , 电流 20mA , 照相时间 $18\sim 20\text{h}$. 所得照片合乎实验要求. 用相消失法测定了 Gd-In 二元系的固相区, 辨认了固相区中存在的中间相.

对序号 3, 4, 5, 和 13 四个合金试样辅以金相显微镜观察, 以验证其中出现的两个中间相 GdIn_3 和 Gd_2In_3 , 核对差热分析判断的 GdIn_3 和 Gd_2In_3 之间发生共晶反应的可靠性.

实 验 结 果

由 X 射线衍射相消失法测定的合金系的固相区和固相区中存在的中间相, 以及差热分析法测定的相转变点温度分别列于表 1. 分析表 1 给出的数据, 作出了 Gd-In 二元系合金相图, 如图 1 所示. 在固相区, 有六个中间相: Gd_3In , Gd_2In , GdIn , Gd_2In_3 , GdIn_3 和 Gd_3In_3 . 与 Moriarty 和 Baenziger^[1] 发现的前面五个中间相和 Franceschi^[2] 发现的 Gd_3In_3 共六个中间相相一致. 没有发现新相. GdIn_3 , GdIn , Gd_2In_3 和 Gd_3In 分别为在 $T_m = 1154$,

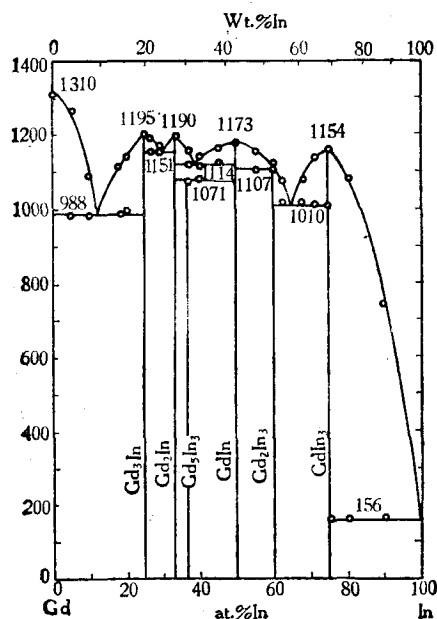


图 1 Gd-In 二元系合金相图

1173, 1190 和 1195°C 液固同成份熔化的化合物. 由包晶反应形成的化合物 Gd_2In_3 的分解温度 $T_{per} = 1107^\circ C$. 包析反应 $2Gd_2In + GdIn \rightleftharpoons Gd_5In_3$ 在 $1071^\circ C$ 下发生.

表 1 合金成份、相和转变点温度

序号	合金成份 (at% In)	相	转变点温度 (°C)							备注	
			1	2	3	4	5	6	7		
1	100	In	156								1. 在序号右 上角标有* 号者为该试 样进行过金 相显微镜观 察 2. 合金的相 主要是由X 射线相消失 法测定的 3. 转变点温 度是差热分 析法测定的
2	90.00	In + $GdIn_3$	156	703							
3*	80.00	In + $GdIn_3$	156	1081							
4*	75.00	$GdIn_3 + In + Gd_2In_3$	156	1007	1154						
5*	71.00			1005	1136						
6	66.67	$GdIn_3 + Gd_2In_3$		1015	1073						
7	62.50			1015	1075						
8	60.00	Gd_2In_3			1106	1115					
9	55.00	$Gd_2In_3 + GdIn$			1109	1160					
10	50.00	$GdIn$							1173		
11	45.00				1072		1113	1159			
12	40.00	$GdIn + Gd_2In_3$			1075		1110	1138			
13*	37.50	Gd_2In_3			1065		1118	1152			
14	33.33	Gd_2In								1190	
15	29.00	$Gd_2In + Gd_3In$						1152	1170		
16	26.00							1150	1180		
17	25.00	Gd_3In								1195	
18	20.00	$Gd + Gd_3In$					990			1138	
19	18.00						988			1113	
20	10.00						986			1077	
21	5.00	$Gd + Gd_3In$					984			1264	
22	0	Gd								1311	

有五个共晶点, 分别与 $\sim 12at\% In$ (共晶温度 $988^\circ C$), $\sim 30.5at\% In$ ($1151^\circ C$), $\sim 38.5at\% In$ ($1114^\circ C$), $\sim 64.5at\% In$ ($1010^\circ C$) 相对应. 最靠近 In 角这一边的共晶转变点退化到 $100\% In$ ($156^\circ C$) 处.

对照 2 号和 21 号合金 X 射线衍射花样中的 In 和 Gd 相谱线的位置, 没有发现 In 在 Gd 中和 Gd 在 In 中有可觉察的固溶度.

讨 论

1. Gd 的熔点 ($1311^\circ C$) 和 In 的熔点 ($156^\circ C$) 相差较大. 在稍高于 Gd 的熔化温度 ($\sim 1400^\circ C$), Gd 和 In 的蒸汽压分别为 $\sim 10^{-6}$ 和 $\sim 10^{-2}$ ^[3], 相差四个数量级. 在这一温度下, In 的蒸汽压比较高, 容易蒸发. 因此, 在我们刚开始熔炼 Gd-In 系合金, 特别是熔炼富 In 角这一边的合金时, 往往发现在熔炼合金的坩埚壁上附有一薄层的 In. 熔炼前后合金总量变化较大, 因此, 熔炼出来的合金必然偏离原给定的成份比例. 为了解决这一问题, 在熔炼过程中, 缓慢下降感应圈, 使 Gd 块表面和内部温度在缓慢升温中相差不大. 在接近 Gd 的熔化温度时保温四、五分钟. 先熔化了了的 In 的熔液处在 Gd 熔点以下的温度

($\sim 1150^{\circ}\text{C}$), 这时 In 的蒸汽压比在合金熔融温度下的蒸汽压差不多小了两个数量级 (3.05×10^{-4}). 然后快速地把感应圈降到使要熔化的合金处于最大功率的位置. Gd 将很快熔化到 In 的熔液中去, 形成混合溶液. 根据理想溶液的 Raoult 定律, 可以推知^[4], 在混合熔液的情况下, 由于 Gd 熔入到 In 熔液之中, In 的蒸汽压将因 Gd 的溶入而下降. 这就可以使高温熔炼过程中因 In 蒸发而致使合金重量减少(即引起合金偏离给定成份比例)的趋势大为下降. 这可以简单地以高频熔炼 Gd-In 合金试样熔炼工艺温度规范表(表 2) 表示出来. 这样熔炼出来的合金, 重量变化很小, 合金块多系呈均匀钮扣状, 与坩埚壁没有明显的反应, 不粘坩埚.

表 2 高频熔炼 Gd-In 合金试样熔炼工艺的温度规范

1	2	3	4	备 注
从室温开始缓慢升温, $\sim 25\text{min}$ 升温达 $\sim 1150^{\circ}\text{C}$	在 $\sim 1150^{\circ}\text{C}$ 保温 4 至 5 min	迅速升温(约 1min) 到 Gd 的熔点以上 ($\sim 1400^{\circ}\text{C}$) 保温 4 至 5 min	在氩气氛中自然冷却	熔炼过程是在氩气氛中进行的

比较 X 射线衍射花样说明, 在我们的实验中, 用这种方法熔炼出来的合金, 看不到刚玉坩埚对它们有什么能觉察的影响.

2. Gd 的熔点, 从文献 [5—7] 的数据分别为 $1350 \pm 20^{\circ}\text{C}$, 1327°C 和 1312°C . 本工作的结果为 1311°C . 可能是这些工作中使用的材料和测定方法不同引起的. 我们在测定转变点温度时, 先以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度测描合金相转变时的热效应峰, 然后作复核性测量. 在原测出的转变点温度附近, 以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度测描出热效应峰, 最后确定出相转变点的温度值. Gd 的熔点也是这样测定出来的.

对于 Gd 的同素异形转变温度 (1264°C), 我们未能在差热分析的热效应峰中清晰地分辨出来.

3. Gd_3In_3 相的存在. 含 33.33—50at%In 的合金, 在 1071°C 左右发生的转变, 是由于包析反应 $2\text{Gd}_2\text{In} + \text{GdIn} \rightleftharpoons \text{Gd}_3\text{In}_3(37.5\text{at}\% \text{In})$ 产生的, 因为在含 33.33 和 50at%In 之间的合金的差热分析中, 发现在这温度下有较大的热效应. 含 37.5at%In (即 Gd_3In_3) 合金的这个热效应特别明显. 从 X 射线衍射花样和金相显微镜观察, 也证实这个合金是单相, 即为中间相 Gd_3In_3 .

4. 直接按理想配比成份配料熔炼单一 GdIn_3 相的合金试样 (4 号合金) 比较困难. 金相观察表明, 该试样绝大部份为 GdIn_3 相, 但有少量 In 析出. 试样退火温度稍高, 可看到少量微小的 In 珠析出表面. 退火温度低, 达不到使试样均匀化的目的. 不论退火温度高还是低, 都很难达到使未反应的 Gd 和 In 继续反应成 GdIn_3 . 故试样 4 未完全达到平衡. 图 1 中 GdIn_3 的温度-成份曲线上出现的 156 和 1010°C 两个热效应温度, 是该合金没有达到均匀化, 因而合金中存在有少量成份向 GdIn_3 相两边偏离的相, 使此合金的温度-成份曲线上分别出现 156 和 1010°C 两个微小的热效应峰. 这两个热效应峰, 在降温过程中也仍然可见, 我们仍把它标在曲线上.

张汉兴、林为波两位同志参加了部份实验工作. 唐晓峰同志和广西计量测试研究所的伍丽雯、黄克南同志提供了部份金相数据. 特此致谢.

参 考 文 献

- [1] J. Moriarty and N. Baenziger, unpublished data quoted by C. E. Lundin, in F. H. Spedding and A. H. Daane (eds.), *The Rare Earths*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1961), 355.
- [2] E. Franceschi, *J. Less-Comm. Met.*, **37**(1974), 157.
- [3] R. Hultgren *et al.*, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*, ASM, Ohio, (1973).
- [4] 王竹溪, 热力学, 高等教育出版社, 334页 (1955).
- [5] F. H. Spedding and A. H. Daane, *J. Metals*, **6**(1954), 504.
- [6] F. H. Spedding and A. H. Daane, *Metallurgical Reviews*, **5**(1960), 297.
- [7] F. H. Spedding, A. H. Daane and L. D. Tennings, 见文献[1], 350页.

PHASE DIAGRAM OF THE ALLOYS OF THE GADOLINIUM-INDIUM BINARY SYSTEM

ZHUANG YING-HONG YUAN SHI-TIAN ZHENG JIAN-XUAN (C. S. CHENG)

(Department of Physics, Gwangsi University)

ABSTRACT

A phase diagram of the alloys of the gadolinium-indium binary system was studied by differential thermal analysis, X-ray diffraction method and microscopic observation. The following six intermediate phases were verified: Gd_3In , Gd_2In , Gd_5In_3 , $GdIn$, Gd_2In_3 and $GdIn_3$. There are five eutectic transformations corresponding respectively to about 12 at % In (eutectic temperature $988^\circ C$), 30.5 at % In ($1151^\circ C$), 38.5 at % In ($1114^\circ C$), 64.5 at % In ($1010^\circ C$). The eutectic on the In-rich side is degenerate. The decomposing temperature of the compound Gd_2In , formed by peritectic reaction is $T_{Per} = 1107^\circ C$. The peritectoid reaction $2Gd_2In + GdIn \rightleftharpoons Gd_5In_3$ occurs at $1071^\circ C$. Neither In in Gd nor Gd in In shows any detectable solid solubility.