第 31 卷 第 5 期 物 理 学 报 Vol. 31, No. 5
1982 年 5 月 ACTA PHYSICA SINICA May, 1982

Dy-Ni 二元系合金相图

郑建宣 王淳正
（广西大学物理系）

1981 年 6 月 15 日收到

提 要

本文用 X 射线粉末衍射法配合差热分析法，确证了金属间化合物 $DyNi_4$ 的存在，发现了一种新的金属间化合物 Dy_4Ni_{17}，并作出了这个二元系合金相图.

此合金系中共存在着十种金属间化合物，它们是：Dy_3Ni，Dy_3Ni_2，$DyNi$，$DyNi_2$，$DyNi_3$，Dy_2Ni_7，$DyNi_4$，Dy_4Ni_{17}，$DyNi_5$ 和 Dy_2Ni_{17}. 金属间化合物 $DyNi$ 和 $DyNi_5$，分别在 1248℃和1397℃同成分熔化；金属间化合物 Dy_3Ni Dy_3Ni_2，$DyNi_2$，$DyNi_3$，Dy_2Ni_7，$DyNi_4$，Dy_4Ni_{17} 和 Dy_2Ni_{17} 分别在 762℃，928℃，1258℃，1283℃，1307℃，1336℃，1352℃ 和 1321℃ 由八个包晶反应形成；存在着 31at%Ni 693℃，56at%Ni 1173℃ 和 93at%Ni 1279℃ 三个共晶反应. 无论是 Dy 在 Ni 中或是 Ni 在 Dy 中都几乎不溶解.

一、引 言

Spendding 和 Daane 在文献 [1] 中概述了关于 Dy-Ni 系的早期研究工作. 1959 年 Nassau 和 Wallace 对 Dy-Ni 系进行了研究，发现存在着 $DyNi_2$ 和 $DyNi_5$ 两种金属间化合物，并推测 Dy_3Ni 和 $DyNi$ 两种金属间化合物也可能存在. Moriarty 和 Baenziger 也对这个系统进行了研究，发现存在着 Dy_3Ni，$DyNi$，$DyNi_2$ 和 $DyNi_5$ 四种金属间化合物，并认为在 $DyNi_3$，Dy_2Ni_7 和 $DyNi_4$ 三种金属间化合物中可能有两种存在. 此后人们继续对此合金系中的金属间化合物做了大量的研究工作，确证了 Dy_3Ni，Dy_3Ni_2，$DyNi$，$DyNi_2$，$DyNi_3$，Dy_2Ni_7，$DyNi_5$ 和 Dy_2Ni_{17} 八种金属间化合物的存在，并且测定了它们的晶体结构[2—7].

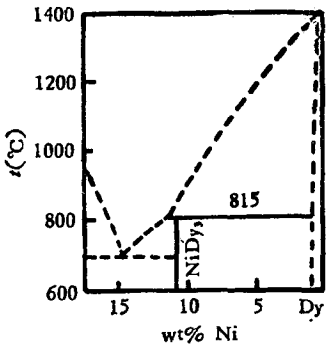


图 1 Copeland 和 Kato 所作的 Dy-Ni 系富 Dy 部分相图

Copeland 和 Kato[8] 曾经对 Dy-Ni 二元系的富 Dy 部分进行研究，并作出了从 Dy 到 17wt%Ni 部分的相图（图 1）. 他们认为 Dy_3Ni 在 815℃ 包晶形成，Dy_3Ni-Dy_3Ni_2 的共晶成分是 15wt%（33at%）Ni，同时在相图中用虚线作出 Ni 在 Dy 中的溶解限曲线（< 0.28at%）.

本工作旨在对这个系统的相平衡关系作进一步的探讨.

二、实 验 部 分

1. 合金的制备和热处理

我们共配制了 41 个合金. 所用的材料是国产的标称纯度为 99.9% 的 Dy 和标称纯度为 99.999% 的高纯 Ni.

用 Al_2O_3 坩埚，在充有一个大气压的氩气氛高频炉中熔制. 为了减少稀土金属在熔制过程中的损失，熔制时在 Al_2O_3 坩埚上加盖. 为了避免稀土金属与坩埚反应，在熔制过程中严格地控制熔炼时间，从富 Dy 到富 Ni 的合金，熔炼时间从 5 分钟到 20 分钟. 熔制后合金留在炉中待到完全冷却才取出，以防合金在高温下氧化. 这样未发现合金沾坩埚的现象，同时合金的称量与熔料的称量非常接近，损失小于 0.5wt%. 这表明在熔制合金的过程中，合金基本上未受到坩埚的污染.

本工作中每个合金的配制量为 3g. 由于化学配比成分为 $DyNi_4$ (59.10wt%Ni) 和 Dy_4Ni_{17} (60.56wt%Ni) 的两合金，重量百分比只差 1.46%，其两相区合金的配制量为 5g. 专门供差热分析用的 11 个合金每个配制量只有 1g.

合金块放在抽真空的石英管中，在不同的温度下进行退火处理. 对于 Ni 含量低于 40at% 的合金在 500℃ 退火一个月，对于 Ni 含量高于 40at% 而低于 50at% 的合金在 700℃ 退火三周，对于 Ni 含量高于 50at% 的合金在 800℃ 退火两周. 然后随炉缓冷至室温.

由于合金在空气中不粉化，因此合金粉末的制备全部在空气中进行. 制得粉末经过 325 目筛子后，封在抽成真空的小玻璃管中，在 500℃ 进行三天以上的退火处理以消除内应力，以后以 10℃/hr 的冷却速度缓冷至室温.

2. X 射线分析

所有的粉末样品都用直径为 114.6mm 的德拜-谢乐相机照相，所用辐射是 Co$K\alpha$，用 Fe 箔作滤波片.

在含 Ni 量从 75at% 到 82at% 之间的样品，其粉末照片的背底较黑，但仍能满足分析工作的需要，其余样品都可以得到较为清晰的照片. 这个系统合金的粉末都较难于照相，一般都是曝光 12 小时以上(管压 25kV、管流 20mA).

附表中列出缓冷合金的 X 射线分析所得的结果.

3. 差热分析

我们用差热分析方法测定了合金的熔点和转变温度. 差热分析设备是国产的 CR-G 高温差热仪，测温热电偶和板状差热电偶均为铂铑-铂热电偶.

差热分析仍用 Al_2O_3 坩埚，在纯氩气氛中进行. 用纯金属定标，定标的实验条件与测量合金转变温度的条件完全相同. 为了保证相变温度的准确测量和可靠性，各合金试样的差热分析都重复两次以上，在相变点附近都以 5℃/min 的速度升温和降温. 差热分析的合金样品为 80—100mg，对于富 Dy 边的合金，则使用 200mg 左右的试样.

由于选用了较小的升温和降温速度，升温曲线和降温曲线所得的结果很接近，因此相变温度采用升温曲线和降温曲线所得结果的平均值.

合金的差热分析结果在相图上用小圆圈表示. 附表中列出部分合金的差热分析结果.

三、平 衡 图

根据X射线分析和差热分析所得结果，我们得到Dy-Ni二元系合金的相图(图2). 图2中的相界是用相消失法确定的，液相线、共晶水平线和包晶水平线是根据差热分析的结果来确定的. 其中共晶水平线和包晶水平线的温度，是把这些水平线成分范围内合金样品在相同转变点的温度读数取平均而得到的.

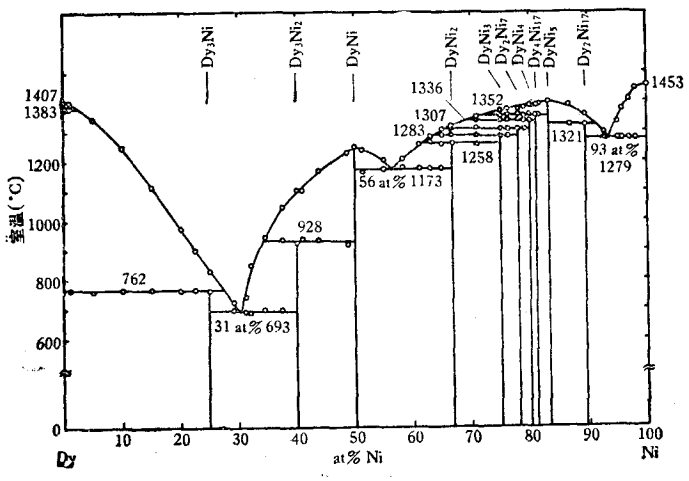


图 2

用标称纯度为99.9% 的Dy为试样进行差热分析，其相变点和熔点分别为1382℃和1407℃，与文献[9]收集的数据1384℃和1409℃符合. 纯Ni是作为定标的纯金属之一，因此采用文献[9]收集的熔点数据.

这个二元系中存在三个共晶反应和八个包晶反应. 现分列如下: 共晶反应I $L \rightleftharpoons Dy_3Ni + Dy_3Ni_2$(31at%Ni, 693℃)，共晶反应II $L \rightleftharpoons DyNi + DyNi_2$(56at%Ni, 1173℃)，共晶反应III $L \rightleftharpoons Dy_2Ni_{17} + Ni$(93at%Ni, 1279℃)，包晶反应I $Dy + L \rightleftharpoons Dy_3Ni$(762℃)，包晶反应II $DyNi + L \rightleftharpoons Dy_3Ni_2$(928℃)，包晶反应III $DyNi_3 + L \rightleftharpoons DyNi_2$(1258℃)，包晶反应IV $Dy_2Ni_7 + L \rightleftharpoons DyNi_3$(1283℃)，包晶反应V $DyNi_4 + L \rightleftharpoons Dy_2Ni_7$(1307℃)，包晶反应VI $Dy_4Ni_{17} + L \rightleftharpoons DyNi_4$(1336℃)，包晶反应VII $DyNi_5 + L \rightleftharpoons Dy_4Ni_{17}$(1352℃)，包晶反应VIII $DyNi_5 + L \rightleftharpoons Dy_2Ni_{17}$(1321℃). 金属间化合物DyNi和$DyNi_5$分别在1248℃和1397℃同成分熔化.

Dy在1383℃发生同素异构转变，由密集六方结构的低温相α-Dy转变成体心立方结构的高温相β-Dy，对应于这一转变的温度和相边界系由纯Dy和成分为1at%Ni的合金

两试样的差热分析结果确定的.

用 Dy + Dy_3Ni 这一两相区的 Dy 相与纯 Dy 比较，其衍射线位置相同，因此我们认为 Ni 在 Dy 中并不存在可觉察到的固溶度；同理，比较了 Dy_2Ni_{17} + Ni 两相区的 Ni 相与纯 Ni 的粉末衍射照片，可以断定 Dy 在 Ni 中也几乎不溶解. 用同样的方法，也可以得出这个合金系中的十种金属间化合物都是固定成分的化合物.

这个二元合金系中共存在着十种金属间化合物. 其中已见结构报道的有 Dy_3Ni，Dy_3Ni_2，DyNi，$DyNi_2$，$DyNi_3$，Dy_2Ni_7，$DyNi_5$ 和 Dy_2Ni_{17} 八种金属间化合物. 在我们的工作中，确证了金属间化合物 $DyNi_4$ 的存在，同时发现了一种新的金属间化合物——Dy_4Ni_{17}. 这两种金属间化合物的晶体结构尚有待进一步研究.

四、讨　论

1. 本工作所测得相图的富 Dy 部分与 Copeland 和 Kato 在 1964 年所作的富 Dy 部分相图基本一致，只有一些不大的差别，估计可能是原材料的纯度不同所引起的.

2. 金属间化合物 Dy_2Ni_7 是两种同素异形体共存的金属间化合物，它们是六方的 Ce_2Ni_7 型结构和三方的 Gd_2Co_7 型结构. 在我们的实验中，也未能获得单一结构型(六方或三方)的 Dy_2Ni_7 合金，这与 Buschow 和 Van Der Goot[5] 的结果一致. 我们试图用差热分析方法来确定这两种同素异形体的转变条件也没有成功. 因此把金属间化合物 Dy_2Ni_7 作为相图中的一个单相处理.

3. 在富 Dy 合金试样的差热分析中，我们发现当合金含 Dy 量超过50at%时，其样品在差热分析的过程中有粉化现象，当合金含 Dy 量超过 70at% 时，粉化较为严重. 样品的粉化减少了差热分析过程中的热效应. 我们把合金的样品量增加到 200mg 左右，仍可得到较为满意的结果.

造成粉化的原因可能与氩气的纯度不高有关.

本工作得到金属物理研究室的全体同志，特别是陈荣贞同志的大力支持和关心，在此表示感谢.

附 表

从X射线分析所得的合金室温下的相组成及合金的转变温度

合金配制成分 (at%Ni)	室温的相组成	转变温度 (℃)												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
0	Dy	1382												1407
1.00	Dy + Dy_3Ni	1383	763											1399
10.00	Dy + Dy_3Ni		761											1249
25.00	Dy_3Ni		760											825
29.46	Dy_3Ni + Dy_3Ni_2			693										720
31.25	Dy_3Ni + Dy_3Ni_2			687										738
40.00	Dy_3Ni_2				921									1102
43.75	Dy_3Ni_2 + DyNi				932									1167
50.00	DyNi													1248
55.00	DyNi + $DyNi_2$					1177								1203
58.33	DyNi + $DyNi_2$					1179								1205
62.92	DyNi + $DyNi_2$					1173	1266							1276
66.67	$DyNi_2$						1257	1290	1302					1315
70.83	$DyNi_2$ + $DyNi_3$						1253	1281	1308	1332				1341
75.00	$DyNi_3$							1279	1309	1334	1349			1360
76.39	$DyNi_3$ + Dy_2Ni_7							1282	1309	1336	1353			1364
77.78	Dy_2Ni_7								1306	1338	1352			1368
78.89	Dy_2Ni_7 + $DyNi_4$								1308	1334	1349			1374
80.00	$DyNi_4$									1338	1357			1382
80.48	$DyNi_4$ + Dy_4Ni_{17}									1337	1350			1384
80.95	Dy_4Ni_{17}										1352			1389
81.48	Dy_4Ni_{17} + $DyNi_5$										1352			1388
83.33	$DyNi_5$													1397
86.84	$DyNi_5$ + Dy_2Ni_{17}											1321		1391
89.47	Dy_2Ni_{17}											1321		1356
92.65	Dy_2Ni_{17} + Ni												1280	1296
95.00	Dy_2Ni_{17} + Ni												1278	1331
100	Ni													1453

参　考　文　献

[1] F. H. Spendding and A. H. Daane, The Rare Earths (1961), Printed in U.S.A.
[2] Erwin Parthé and Jean-michel Moreau, *J. Less-Common Metals*, **53**(1977), 6.
[3] A. E. Dwight, R. A. Conner, Jr. and J. W. Downey, *Acta Cryst.*, **18**(1965), 836.
[4] N. C. Baenziger and L. Moriarty, Jr., *Acta Cryst.*, **14**(1961), 946.
[5] K. H. J. Buschow and A. S. Van Der Goot, *J. Less-Common Metals*, **22**(1970), 420.
[6] J. H. Wernick and S. Geller, *Acta Cryst.*, **12**(1959), 663.
[7] K. H. J. Buschow, *J. Less-Common Metals*, **11**(1966), 205.
[8] M. Copeland and H. Kato, Physical and Material Problems of Reactor Control Rods. Internat. Atomic Energy Agency, Vienna (1964). 引自 Е. М. Савецкий и В. Ф. Терехова, Металловедение редкоземеных металлов.
[9] R. Hultgren *et al.*, Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements (1973).

PHASE DIAGRAM OF THE ALLOYS IN Dy-Ni BINARY SYSTEM

ZHENG JIAN-XUAN (C. S. CHENG)　WANG CHUN-ZHENG
(Department of Physics, Guangxi University)

ABSTRACT

The dysprosium-nickel phase diagram has been completed by X-rays in conjunction with differential thermal analysis. The intermetallic compound $DyNi_4$ was detected, and the new intermetallic compound Dy_4Ni_{17} was observed.

In this system there exist ten intermetallic compounds: Dy_3Ni, Dy_3Ni_2, DyNi, $DyNi_2$, $DyNi_3$, Dy_2Ni_7, $DyNi_4$, Dy_4Ni_{17}, $DyNi_5$, and Dy_2Ni_{17}. The intermetallic compounds DyNi and $DyNi_5$ melt congruently at 1248°C and 1387°C, and the intermetallic compounds Dy_3Ni, Dy_3Ni_2, $DyNi_2$, $DyNi_3$, Dy_2Ni_7, $DyNi_4$, Dy_4Ni_{17} and Dy_2Ni_{17} are formed by eight peritectic reactions at 762°C, 928°C, 1258°C, 1283°C, 1307°C, 1336°C, 1352°C and 1321°C, respectively. Three eutectic reactions occur: at 31 at% Ni and 693°C, 56 at% Ni and 1173°C, 93 at% Ni and 1279°C. Neither Dy in Ni nor Ni in Dy shows any detectable solid solubility.