

研究简报

Gd-Cu 二元系合金相图

郑建宜 曾令民

(广西大学物理系)

1982年10月25日收到

提 要

本文用X射线粉末照相法和差热分析法测定了Gd-Cu二元系合金相图。发现GdCu₄在735°C发生同素异构转变。

此合金系中共存在着四种金属互化物,即GdCu, GdCu₂, GdCu₃和GdCu₄。金属互化物GdCu,在932°C同成份熔化;而GdCu, GdCu₂和GdCu₃分别在759°C, 870°C和884°C由包晶反应形成。存在两个共晶反应,分别发生在32at% Cu 668°C和92at% Cu 875°C。无论是Gd在Cu中或是Cu在Gd中都没有可觉察的固溶度。

一、引 言

关于Gd-Cu二元系的早期研究工作Elliott在文献[1]中已有综述。Kato和Copeland^[2]于1961年研究了含Cu量在0—50at%的富Gd部分,指出在670°C存在一个共晶反应 $L \rightleftharpoons Gd + GdCu$, 共晶点成分为15wt% Cu (30.40at% Cu), 在铸态合金中Cu在Gd中的固溶度小于0.2wt%。Moriarty等人^[3]于1959年报道了存在GdCu, GdCu₂, GdCu₃, GdCu₄和GdCu₅等五种金属互化物。Wernick^[4]和Dwight^[5]也报道了GdCu₃的存在。后来Buschow^[6]于1970年对富Cu区的研究指出: 存在GdCu₃和GdCu₄而不存在GdCu₅, 并且在700°C以上尚存在一个金属互化物GdCu₇, 在700°C以下Gd-Cu₇分解为GdCu₄和Cu。但该合金系相图未见报道。

本工作用X射线粉末照相法和差热分析法对Gd-Cu二元系作了进一步的研究, 测定了其相平衡图。

二、实验部分

1. 合金的制备和热处理

熔制合金所用的材料是纯度为99.999%的Cu和标称纯度为99.95%的Gd¹⁾。

1) 上海跃龙化工厂产品。

共配制了 34 个合金。除专供差热分析用的合金每个称量仅 1 克外,其余合金均按 3 克称量。熔炼是在充有稍大于 1 个大气压的纯氩的高频感应炉中进行的,使用高纯 Al_2O_3 坩埚,熔炼时间随含 Cu 量的增加而增加,通常为 3—20 分钟。

所用合金在熔炼过程中损失均在 0.5wt% 以下。

熔制得的合金块密封在抽空的石英管中进行均匀化退火处理。含 Cu 量小于 54at% 的合金在 570℃ 退火四周;含 Cu 量大于 54at% 而小于 68at% 的合金在 660℃ 退火四周;而含 Cu 量大于 68at% 的合金先于 800℃ 退火三周,然后缓冷至 700℃ 再保温一周。

由于该体系之合金相当稳定,在空气中不发生粉化现象,所以供 X 射线照相用之粉末制备全部在空气中进行。铸得的粉末通过 325 目筛网后再封入抽空的耐高温的玻璃管中,在 500℃ 进行 3 天的消除内应力处理,而后以每小时 10℃ 的速率缓冷至室温。

合金的高温相是用淬炼的方法获得的。淬炼试品的制备过程与文献 [7] 类同。

2. X 射线分析

所有粉末试品均用直径为 57.3mm 的德拜-谢乐照相机照相。用于作测定点阵常数的试品则用直径为 114.6mm 的德拜-谢乐照相机照相。均用 FeK_α 辐射, Mn 箔滤波。所摄得的粉末衍射照片都相当清晰。

在标定 GdCu_6 高温相的衍射线的指数时,采用了文献 [8] 上所介绍的方法。我们用上海测试研究所提供的纯硅粉作内标准与 GdCu_6 粉末混合照相,根据纯硅的衍射线用图解法求得该混合试品的偏心流移常数 D 与吸收流移常数 E ,然后从 $\sin^2 \theta$ 的观察值消去偏心误差 $D \sin^2 2\theta$ 和吸收误差 $\frac{1}{2} E \left(\frac{1}{\theta} + \frac{1}{\sin \theta} \right) \sin^2 2\theta$,这样就得到 $\sin^2 \theta$ 的校正值。根据 $\sin^2 \theta$ 的校正值,我们应用 Hesse 分析法^[9]成功地标定了全部衍射线的指数,确定 GdCu_6 的高温相仍属正交晶系。

3. 差热分析

合金的液相线和固相线是用国产 CR-G 型高温微差热分析仪测定的。测温热电偶和差热热电偶均为铂铑-铂热电偶。使用高纯 Al_2O_3 坩埚,在纯氩气氛中进行。在合金试品差热分析前后,均用高纯金属 Al, Mn, Ag, Cu 和 Ni 的熔点定标,这些纯金属的熔点采用文献 [10] 所收集的数据,定标的实验条件和做合金差热分析的实验条件完全相同。每一试样均测试三次,然后取平均值。实验中选取的升降温速率为 10℃/min。差热分析用的试品全部采用经均匀化处理过的合金,重量为 80—100mg 左右,试品在差热分析过程中重量变化小于 2%。

合金的相转变点温度都在升温曲线上选取,而转变点按常规方法确定^[11]。

表 1 列出了部分合金的差热分析结果,在相图上这些结果则用小圆圈表示。

表 1 部分合金的转变点温度

合金成份 at%Cu	转 变 点 温 度 (°C)						
	1	2	3	4	5	6	7
0	1260						1312
4.81		670					1002
17.71		660					780
25.23		666					702
33.64		670					700
38.22		668					742
45.20		671	750				760
50.00			758				782
53.00			762				820
56.04			756				827
61.27			762				870
66.67				872			900
69.55				867			920
72.83				872			926
75.90				870			928
79.47				870			930
83.33							932
84.02						884	925
84.94						885	920
85.71						883	916
87.50					876		897
88.68					880		895
90.83					878		
92.36					878		896
94.31					874		972
95.70					872		1020
97.92					874		1050
100.00							1083

三、相 平 衡 图

根据 X 射线分析和差热分析的结果,作出了 Gd-Cu 二元系合金相图 (图 1)。图中

表 2 Gd-Cu 系中金属互化物的结晶学数据

化合物	合金成份 at%Cu	空间群	结构类型	晶 胞 参 数 (Å)			参考文献
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
GdCu	50.00	$P_{m\bar{3}m}$	CsCl	3.503	/	/	[12]
GdCu ₂	66.67	nam	CeCu ₂	6.858	7.330	4.320	[13]
GdCu ₅	83.33	P_6/mmm	CaCu ₅	5.018	/	4.117	[4]
		F_{43m}	AuBe ₅	7.06	/	/	[14]
GdCu ₆	85.71	P_{nma}	CeCu ₆	8.040	5.009	9.995	[15]

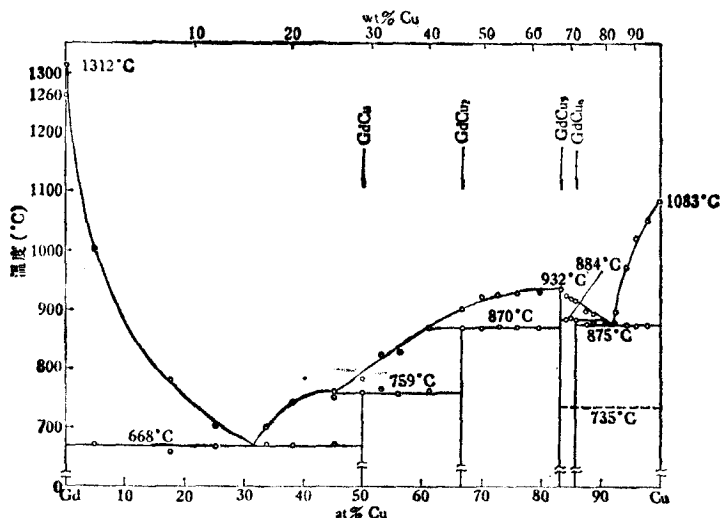


图 1

表 3 GdCu₆ 高温相(800°C)的 $\sin^2\theta$ 值

辐射	hkl	$\sin^2\theta_{calc}$	$\sin^2\theta_{cor}$	I_{obs}	辐射	hkl	$\sin^2\theta_{calc}$	$\sin^2\theta_{cor}$	I_{obs}
FeK α	202	0.0922	0.0928	vw	FeK α	620	0.5933	0.5936	f
"	020	0.1048	0.1050	w	"	008	0.6067	0.6067	s
"	004	0.1517	0.1517	m	"	604	0.6402	0.6405	s
"	123	0.2036	0.2032	m	"	442	0.6744	0.6743	vw
"	204	0.2060	0.2061	vs	"	710	0.6911	0.6915	w
"	400	0.2171	0.2172	s	"	028	0.7115	0.7112	w
"	024	0.2565	0.2564	m	"	633	0.8097	0.8093	m
"	125	0.3553	0.3550	f	α_1	408	0.8227	0.8225	s
"	404	0.3688	0.3686	w	α_2	408	0.8260	0.8258	w
"	512	0.4034	0.4038	w	α_1	714	0.8417	0.8418	m
"	040	0.4194	0.4194	m	α_2	714	0.8451	0.8453	w
"	521	0.4536	0.4540	vw	α_1	800	0.8673	0.8674	w
"	600	0.4885	0.4881	f	α_2	800	0.8709	0.8711	f
"	334	0.5097	0.5093	s	α_1	060	0.9423	0.9422	s
"	433	0.5383	0.5384	w	α_2	060	0.9462	0.9460	w

注: vs ——很强 s ——强, m ——中, w ——弱, vw ——很弱, f ——微。

的相界是靠点阵常数随成分的变化(参数法)来确定的。

在这个二元系中存在着四个金属互化物: GdCu, GdCu₂, GdCu₃ 和 GdCu₆。它们的结晶学数据见表 2。GdCu₆ 在 735°C 发生同素异构转变。在 735°C 以下为正交 α 相, 在 735°C 以上为 α 相的高温相 α' 。存在着两个共晶反应: $L \rightleftharpoons Gd + GdCu$ (32at% Cu 668°C); $L \rightleftharpoons Cu + GdCu_6$ (92at% Cu 875°C)。三个包晶反应: $L + GdCu_2 \rightleftharpoons GdCu$ (759°C); $L + GdCu_3 \rightleftharpoons GdCu_2$ (870°C); $L + GdCu_5 \rightleftharpoons GdCu_6$ (884°C)。金属互化物 GdCu₅ 在 932°C 同成份熔化。在富 Gd 区(小于 50at% Cu)得到的结果与 Kato 的结

果是一致的。

表 3 是 85.71 at% Cu (GdCu_6) 合金在 800°C 淬炼后所得的高温相的 $\sin^2 \theta$ 计算值 $\sin^2 \theta_{\text{calc}}$ 与经校正后的观察值 $\sin^2 \theta_{\text{cor}}$ 的比较。所用辐射为 FeK_α 。这一结构仍属正交晶系。 $a = 8.315 \text{ \AA}$, $b = 5.983 \text{ \AA}$, $c = 9.949 \text{ \AA}$ 。

四、讨 论

1. Buschow 在文献 [6] 中报道了 GdCu_7 在 700°C 以上存在, 在 700°C 以下 GdCu_7 分解为 GdCu_6 和 Cu。但在我们的实验中, X 射线分析和差热分析都没有观察到 GdCu_7 的存在。因为成份为 87.50at% Cu 和 86.00at% Cu 的合金于 800°C 淬火后得到的 X 射线照片表明, 它们的衍射花样均为 GdCu_6 高温相 (α') 衍射花样与 Cu 的衍射花样的迭加。另外, 在对 85.71at% Cu—100at% Cu 之间各合金进行差热分析时, 均没有发现上述共析反应 ($\text{GdCu}_7 \rightleftharpoons \text{GdCu}_6 + \text{Cu}$) 的热效应峰。

2. X 射线分析表明, 在 735°C, GdCu_6 有一明显的同素异构转变。但在铂铈-铂差热热电偶上显示不出这一热效应峰, 考虑到铂铈-铂热电偶在 700°C 左右热电值较小, 为了提高差热测量的灵敏度, 我们自制了热电值较大的镍铬-镍差热热电偶, 试图测出这一相转变的热效应峰, 但是没有成功。图 1 中这一同素异构转变温度系由淬火合金的 X 射线粉末衍射相确定的。这一转变温度为 735°C, 误差不大于 $\pm 10^\circ\text{C}$ 。Buschow 在文献 [6] 中曾提到, 对于 GdCu_6 , 退火之后不管淬火与否都完全是正交 α 相, 但没有给出淬火温度。根据我们的结果, 如果淬火温度在 735°C 以下, 得到正交 α 相是理所当然的。

3. 经均匀化处理后的 GdCu_5 试品的 X 射线照片表明, 除了有 CaCu_5 结构花样外尚迭加有 AuBe_5 结构花样, 这一结果与文献 [14] 报道的相符。在相图中我们也把 GdCu_5 作为单相处理。

4. 由于 81at% Cu 合金的 X 射线衍射花样可由 GdCu_5 和 GdCu_2 的花样迭加而得到, 所以我们也观察到 GdCu_4 的存在。这一结果与文献 [6] 报道的相一致。

本工作得到本校金属物理研究室的全体同志, 特别是陈荣贞副教授的支持和帮助, 特此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Rodney P. Elliott, Constitution of Binary Alloys. First Supplement, (1965).
- [2] H. Kato and M. I. Copeland, U. S. At. Energy Comm. USBM-U-887 (QPR13), (1961), 4.
- [3] J. L. Moriarty, Jr. and N. C. Baenziger, Prepublication Date, (1959); Cited by C. E. Lundin, in F. H. Spedding and A. H. Daane (eds.), "The Rare Earths", p. 352, John Wiley & Sons, Inc, New York, (1961); J. L. Moriarty, Jr., Dissertation, State University of Iowa, (1960), 96 pp.; Dissertation Abstr. 21, (1960), 1391.
- [4] J. H. Wernick and S. Geller, *Acta Cryst.*, **12**(1959), 662.
- [5] A. E. Dwight and M. V. Nevitt, U. S. At. Energy Comm. ANL-6099, (1959), 76.
- [6] K. H. J. Buschow and A. S. Van der Goot, *Acta Cryst. B*, **27**(1971), 1085.
- [7] 郑建宣、徐国雄, 物理学报, **31**(1982), 807.
- [8] 陆学善, 物理学报 **29**(1980), 273.
- [9] R. Hesse, *Acta Cryst.*, **1**(1948), 200.
- [10] R. Hultgren *et al.*, Selected Values of Thermodynamic Properties of the Elements, (1973).

- [11] M. I. Pope and M. D. Judd, *Differential Thermal Analysis (A Guide to The Technique and Its Applications)*, (1977).
- [12] Baenziger and Moriarty, *Acta Cryst.*, **14**(1961), 948.
- [13] Storm and Benson, *Acta Cryst.*, **16**(1963), 701.
- [14] K. H. J. Buschow and A. S. Van der Goot, *J. Less-Common. Metals*, **19**(1969), 433.
- [15] K. H. J. Buschow and A. S. Van der Goot, *J. Less-Common. Metals*, **20**(1970), 309.

A PHASE DIAGRAM OF THE ALLOYS OF THE Gd-Cu BINARY SYSTEM

ZHENG JIAN-XUAN (C. S. CHENG) ZENG LING-MIN

(*Department of Physics, Guangxi University*)

ABSTRACT

The gadolinium-copper phase diagram has been compicted by X-ray diffraction and differential thermal analysis. The allotropic change in the GdCu_6 phase was observed at 735°C .

In this system there exist four intermetallic Compounds: GdCu , GdCu_2 , GdCu_5 and GdCu_6 . The intermetallic compound GdCu_5 melts congruently at 932°C . The intermetallic compounds GdCu , GdCu_2 and GdCu_6 are formed by peritectic reactions at 759°C , 870°C and 884°C , respectively. Two eutectic reactions occur: at 32 at% Cu and 668°C , 92 at% Cu and 875°C . Neither Gd in Cu nor Cu in Gd Shows any detectable solid solubility.