

## 研究简报

# Sm-Ni 二元系合金相图

潘毓英 郑建宜

(广西大学物理系)

1981 年 12 月 30 日收到; 1982 年 7 月 12 日收到修改稿

### 提 要

本文用 X 射线衍射、差热分析及金相分析方法测定了 Sm-Ni 二元系合金相图。

在此二元系中观察到 8 个金属间化合物:  $\text{Sm}_3\text{Ni}$  (664°C 分解),  $\text{SmNi}$  (熔点为 1079°C),  $\text{SmNi}_2$  (1034°C 分解),  $\text{SmNi}_3$  (1135°C 分解),  $\text{Sm}_2\text{Ni}_7$  (1220°C 分解),  $\text{SmNi}_4$  (1282°C 分解),  $\text{SmNi}_5$  (熔点为 1430°C) 和  $\text{Sm}_2\text{Ni}_{17}$  (1288°C 分解)。发生三个共晶反应:  $\text{Sm}_3\text{Ni}-\text{SmNi}$  (570°C, ~32at%Ni),  $\text{SmNi}-\text{SmNi}_2$  (809°C, 53.5at%Ni) 和  $\text{Sm}_2\text{Ni}_{17}-\text{Ni}$  (1280°C, 94at%Ni)。无论是 Sm 在 Ni 中或是 Ni 在 Sm 中, 均未观察到明显的固溶度。

### 一、引 言

在过渡金属与稀土金属形成的化合物中,  $\text{LaNi}_5$  优异的吸氢性能及  $\text{SmCo}_5$  良好的磁性最为引人注目, 这两个化合物中包含的元素 Sm, Ni 结合, 其合金性能如何? 这个问题在材料研究中自然受到重视, 不少学者曾经进行探索, 发表了部分 Sm-Ni 金属间化合物

表 1

名称	晶体对称性	点阵参数 (Å)			空间群	结构型	参考文献
		a	b	c			
$\text{Sm}_3\text{Ni}$	正交	6.99	9.72	6.37	$Pnma$	$\text{Fe}_3\text{C}$	[1]
$\text{SmNi}$	正交	3.772	10.341	4.270	$Cmcm$	CrB	[2] [3, 4]
		3.776	10.385	4.291			
$\text{SmNi}_2$	立方	7.2265			$Fd\bar{3}m$	$\text{MgCu}_2$	[5] [6]
		7.22					
$\text{SmNi}_3$	菱形	5.005		24.60	$R\bar{3}m$	$\text{PuNi}_3$	[7] [8]
		5.003		24.59			
$\text{Sm}_2\text{Ni}_7$	六方 菱形	4.969		24.35	$P6_3/mmc$ $R\bar{3}m$	$\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ $\text{Gd}_2\text{Co}_7$	[7]
		4.969		36.53			
$\text{SmNi}_5$	六方	4.93		3.97	$P6_3/mmc$	$\text{CaCu}_5$	[6] [9]
		4.9245		3.9745			
$\text{Sm}_2\text{Ni}_{17}$	六方	8.471		8.049	$P6_3/mmc$	$\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$	[10]

的晶体结构数据[见表 1]。但从文献报道看,对 Sm-Ni 二元系的相平衡关系还未系统研究过。为了对该二元系有一个全面的了解,有必要测定它的合金相图。

## 二、实 验

所用合金标称纯度: Sm99.9%<sup>1)</sup>, Ni99.99%。

合金样品是在高纯氩中用高频电炉将金属熔化而得,使用氧化铝坩埚,每个重2—3g,反复熔炼2—3次。熔好的合金块随同坩埚装入石英管内,在氩气氛保护下进行一个月的退火处理。对于 Ni 含量在 0—50at%, 51—66at% 及 67—100at% 的范围内的合金,退火温度分别为 450℃, 650℃ 和 950℃。个别铸态合金不需退火,用于检验快冷时的相关系。

Ni 含量在 10—85% 之间的合金块较脆,碾成粉末即可用于 X 射线分析。其余成分的合金较坚韧,锉取粉末并按通常方法退火消除应力后,才可用于照相。德拜相机直径为 57.3mm,用 FeK<sub>α</sub> 辐射,曝光时间为 3—6hr (管压为 25kV,管流为 18mA),得到的照片较为清晰。

由粉末相分析确证为单相(金属间化合物)的样品,再用“Rigaku”X 射线衍射仪(CuK<sub>α</sub> 辐射)记录衍射花样,用来计算晶体结构参数。

差热分析也在纯氩气氛中进行,使用国产 CR-G 高温差热仪。每个试样重 100mg,容器为 0.06c. c. 氧化铝坩埚,选用 10℃/min 的升(降)温速率,从记录下的差热曲线看,因相变而出现的峰都较尖陡,每个样品的差热分析都重复两次以上。在试验过程中常用纯金属 Ni 和 Mn 为标样校验温度读数。Ni 的熔化温度为 1453℃<sup>[11]</sup>, Mn 的相变及熔化温度分别为 700℃, 1100℃, 1138℃ 和 1244℃,其热效应都很明显,用起来很方便。

对富 Sm 的试样辅以金相显微镜观察<sup>2)</sup>,用金相砂纸将试样表面磨好后,经绸布轮仔细抛光,就可把合金组织显露出来。

## 三、结 果

共制备 44 个合金,由 X 射线衍射分析各单相的晶体结构,用相消失法确定室温相边界,由差热分析测得各合金的熔化及转变温度,从而确定液相线、共晶线及包晶线。并用金相显微镜观察部分合金的组织结构。综合这些结果,作出 Sm-Ni 二元系合金相图(如图 1)。

金属 Sm 常温下为菱形结构,在 917℃ 发生  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  转变,熔点为 1072℃,差热分析的结果与文献[11]相符,X 射线分析未发现 Ni 在 Sm 中和 Sm 在 Ni 中有可觉察的固溶度。

这个二元系中共存在 8 个金属间化合物,其中 Sm<sub>3</sub>Ni, SmNi, SmNi<sub>2</sub>, SmNi<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>, SmNi<sub>5</sub> 和 Sm<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> 七种金属间化合物的晶体结构已见报道[如表 1],与我们测试的结果

1) 文中未加注明的成分百分比均为重量百分比。

2) 部分试样的金相观察由广西计量测试研究所伍丽雯、黄克南及本校唐晓峰同志帮助进行。

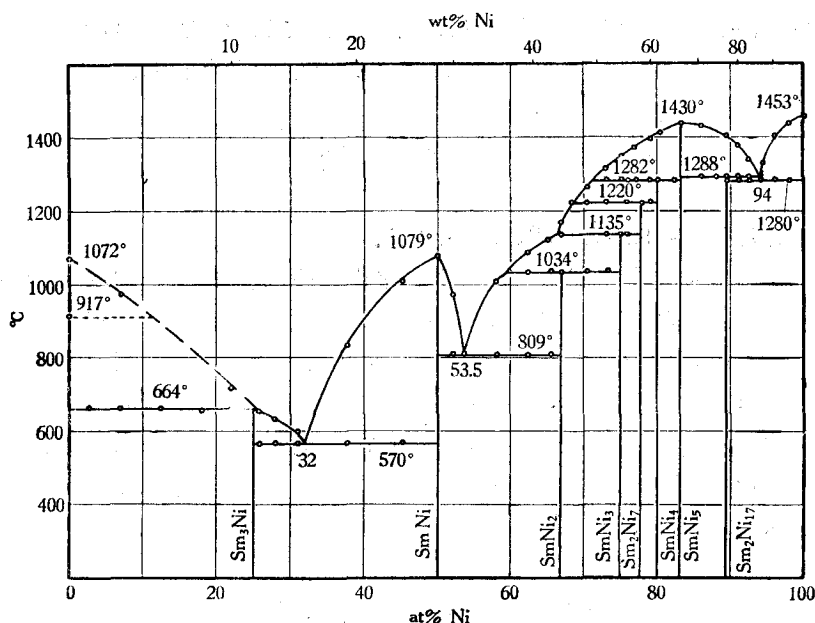


图 1

基本相符。另一种新的金属间化合物是根据成分于 80at%Ni 左右的合金,在 1282°C 都有一个强的热效应的差热分析结果推测出来的,对成分间隔约 1at%Ni 的几个退火样品的粉末衍射花样进行研究,证明了这个化合物存在于 80at%Ni 处,通式为  $\text{SmNi}_4$ 。SmNi 和  $\text{SmNi}_5$  分别在 1079°C 和 1430°C 同成分融化。 $\text{Sm}_3\text{Ni}$ ,  $\text{SmNi}_2$ ,  $\text{SmNi}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{Ni}_7$ ,  $\text{SmNi}_4$  和  $\text{Sm}_2\text{Ni}_{17}$  分别在 664°C, 1034°C, 1135°C, 1220°C, 1282°C 和 1288°C 发生包晶分解。

有三个共晶反应: 共晶反应 I  $L \rightleftharpoons \text{Sm}_3\text{Ni} + \text{SmNi}$  (570°C, ~32at%Ni), 共晶反应 II  $L \rightleftharpoons \text{SmNi} + \text{SmNi}_2$  (809°C, 53.5at%Ni) 和共晶反应 III  $L \rightleftharpoons \text{Sm}_2\text{Ni}_{17} + \text{Ni}$  (1280°C, 94at%Ni), 其反应的热效应都比较明显。

#### 四、讨 论

1. 熔好合金是本工作的关键,为了避免 Sm 在高温下与坩埚反应及大量蒸发,必须充分利用高频加热搅拌作用强及合金熔化快的优点,严格控制加热时间,使合金熔化完毕后立即降温。从富 Sm 到富 Ni 的合金,加热时间由一至三分钟,装料时用 Ni 片把 Sm 夹在中间,尽量减少 Sm 与坩埚的接触,保护气氛充到 1.5 大气压左右,可熔得较好的合金。对部分试样进行化学分析表明,Sm 蒸发损失不超过 0.3%<sup>1)</sup>,用光谱半定量分析抽检部分样品,未发现坩埚元素的污染。

2. 退火  $\text{Sm}_2\text{Ni}_{17}$  样品的粉末相清楚显示六方相 ( $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  型)的存在,同时也出现一些菱形相 ( $\text{Gd}_2\text{Co}_7$  型)的线条,这与 Buschow<sup>[7]</sup> 的结果一致。但用差热方法无法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。

1) 化学分析由广西冶金测试研究所进行。

3. 由退火样品摄得  $\text{SmNi}_4$  的衍射花样总是含有邻接相  $\text{Sm}_2\text{Ni}_7$  及  $\text{SmNi}_5$  衍射线条中的较强线, 只凭一些弱线将它们加以区别, 其结构测定相当困难, 尚待进一步研究.

4. 在富 Sm 合金中, 差热分析未观察到  $\alpha \rightarrow \beta$  相变的热效应, 可能是因其值太小.

5. Sm-Ni 二元系相图与轻稀土 Pr-Ni<sup>[12]</sup> 及重稀土 Gd-Ni<sup>[13]</sup> 二元系相图较为相似, 其金属间化合物的个数也界于轻重稀土之间, 这与周期表中 Sm 位于轻重稀土之间的结果是一致的.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] R. Lemaire. D. Paccard, *Cristallogr.* XC, (1967), 311—315.
- [ 2 ] Abrahams *et al.*, *Phys. Chem. Solids*, 25(1964), 1069.
- [ 3 ] A. E. Dwight *et al.*, *Acta Crystallogr.*, 18(1965), 837.
- [ 4 ] Walline & Wallace, *J. Chem. Phys.*, 41(1964), 1587.
- [ 5 ] J. H. Wernick *et al.*, *Trans. AIME*, 218(1960), 866.
- [ 6 ] K. Nassau *et al.*, *Phys. Chem. Solids*, 16(1960), 123.
- [ 7 ] K. H. J. Buschow, *J. Less-Comm. Met.*, 22(1970), 419—428.
- [ 8 ] A. V. Virker, *J. Less-Comm. Met.*, 18(1969), 59—66.
- [ 9 ] S. E. Haszko, *Trans. AIME*, 218(1960), 763.
- [ 10 ] K. H. J. Buschow, *J. Less-Comm. Met.*, 11(1966), 204.
- [ 11 ] R. Hultgren *et al.*, Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements, (1973).
- [ 12 ] R. Vogel *et al.*, *Z. Metallk.*, 38(1947), 97.
- [ 13 ] V. F. Novy *et al.*, *Trans. AIME*, 221(1961), 585.

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

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

(Department of Physics, Guangxi University)

### Abstract

The samarium-nickel binary system has been studied by X-ray diffraction, differential thermal and metallographic analyses. The phase diagram has been determined.

In the system the following eight intermetallic compounds were observed:  $\text{Sm}_2\text{Ni}$  (decomposes at  $664^\circ\text{C}$ ),  $\text{SmNi}$  (M. P.  $1079^\circ\text{C}$ ),  $\text{SmNi}_2$  (decomposes at  $1034^\circ\text{C}$ ),  $\text{SmNi}_3$  (decomposes at  $1135^\circ\text{C}$ ),  $\text{Sm}_2\text{Ni}_7$  (decomposes at  $1220^\circ\text{C}$ ),  $\text{SmNi}_4$  (decomposes at  $1282^\circ\text{C}$ ),  $\text{SmNi}_5$  (M. P.  $1430^\circ\text{C}$ ), and  $\text{Sm}_2\text{Ni}_{17}$  (decomposes at  $1288^\circ\text{C}$ ). Three eutectics occur:  $\text{Sm}_3\text{Ni}-\text{SmNi}$  ( $570^\circ\text{C}$ , ~32 at%Ni),  $\text{SmNi}-\text{SmNi}_2$  ( $809^\circ\text{C}$ , 53.5 at%Ni) and  $\text{Sm}_2\text{Ni}_{17}-\text{Ni}$  ( $1280^\circ\text{C}$ , 94 at%Ni). Neither Sm in Ni nor Ni in Sm shows any detectable solid solubility.