

Gd-Ni 二元系合金相图*

潘毓英 郑建宣 李 明 杨 华

(广西大学物理系)

1985年6月18日收到

提 要

本文用X射线衍射及差热分析方法测定了Gd-Ni二元系合金相图。

在这个二元系中,观察到如下9个金属间化合物: Gd_3Ni (735°C 包晶分解), Gd_3Ni_2 (690°C 包晶分解), GdNi (1280°C 同成分熔化), GdNi_2 (1010°C 包晶分解), GdNi_3 (1110°C 包晶分解), Gd_2Ni_4 (1200°C 包晶分解), GdNi_4 (1270°C 包晶分解), GdNi_5 (1480°C 同成分熔化) 和 $\text{Gd}_2\text{Ni}_{17}$ (1285°C 包晶分解)。存在三个共晶反应: $\text{Gd}_3\text{Ni}-\text{Gd}_3\text{Ni}_2$ (635°C, ~32at% Ni), $\text{GdNi}-\text{GdNi}_2$ (880°C, ~56at% Ni) 和 $\text{Gd}_2\text{Ni}_{17}-\text{Ni}$ (1275°C, ~95at% Ni)。Gd 在 Ni 中或 Ni 在 Gd 中均无明显的固溶度。

一、引 言

Gd 是稀土族中一个重要元素,用它作添加剂,可提高多种合金的物理及机械性能,在 Ni 基耐热合金中,加入小量 Gd,可大大提高合金的耐热性及使用寿命。Gd-Ni 合金在能源及电子工业等方面都大有可为,因此人们对 Gd-Ni 系的兴趣与日俱增。一九六〇年 Kleber^[1] 首先测定了该二元系相图, Navy 等人^[2]发表了他们的研究成果。随后 Copeland 等人^[3]公布他们测得的相图。文献[1, 2, 3]有较大的矛盾,文献[1, 2]中报道的金属间化合物为 Gd_3Ni_2 和 GdNi_4 , 在文献[3]中却未观察到。文献[1, 2]中观测到的化合物 $\text{Gd}_2\text{Ni}_{17}$ 却被文献[3]认为是 $\text{Gd}_2\text{Ni}_{15}$ 。各化合物的熔点及包晶反应的温度也存在较大的差别。稀土合金生产需要正确的相图作指导,这促使我们再次测定该二元系相图。作者在“Gd-Ni 二元系富 Ni 合金相图”^[4]基础上完成这一工作。

二、实 验 方 法

所用金属标称纯度⁰: Gd99.9%, Ni99.99%。

用感量为 0.1mg 的光电分析天平称量,每个合金配制 3—5g,配料盛于氧化铝坩埚内,在高纯氩气氛下,在高频电炉中熔化。为了防止合金中的稀土组元由于过热而与坩埚

* 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。

反应,在熔化过程中需严格控制加热时间在 2—5min 之内(熔化时间随 Gd 含量的增加而减少)。然后在炉中自然冷却到室温,反复熔炼 2—3 次,熔好的合金块表面光滑,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 0.5%,抽样化验表明成分误差在 0.5% 之内。

成分范围为 50—77at%Ni 及 78—100at%Ni 的合金块随同坩埚装入石英管内,在纯氩保护下,分别于 1000℃ 和 700℃ 退火 30 天。成分在 0—50at%Ni 之间的合金,装入玻璃管内,抽真空封好后,在 350℃ 块退火一个月。

含 Ni 量大于 85at% 的合金,铈取的粉末在 600℃ 温度下退火 7 天,再以 10℃/h 的速度缓冷至室温,然后摄取粉末相。其余成分的合金较脆,碾成粉末即可用于 X 射线分析。德拜相机直径为 57.3mm,用 FeK α 辐射,管压 28kV,管流 18mA,曝光时间 8h 左右,可得到清晰的照片。

差热分析在高纯氩气中进行,使用国产 CR-G 型高温差热仪,参比物为 Al $_2$ O $_3$,每个样品重 100mg 左右,试样及参考样均置于 0.06cc 的 Al $_2$ O $_3$ 坩埚内,升(降)温速率为 10℃/min 和 5℃/min。每个样品都重复分析二次以上。用纯金属 Ni, Cu, Ag 和 Al 作标样校准温度读数。按通常方法^[5]由差热曲线确定液相线、包晶及共晶水平线。

三、实验结果

共制备 30 个合金,对每个合金都进行差热分析,并摄取 X 射线粉末相,综合分析结果作出 Gd-Ni 二元系合金相图(如图 1)。

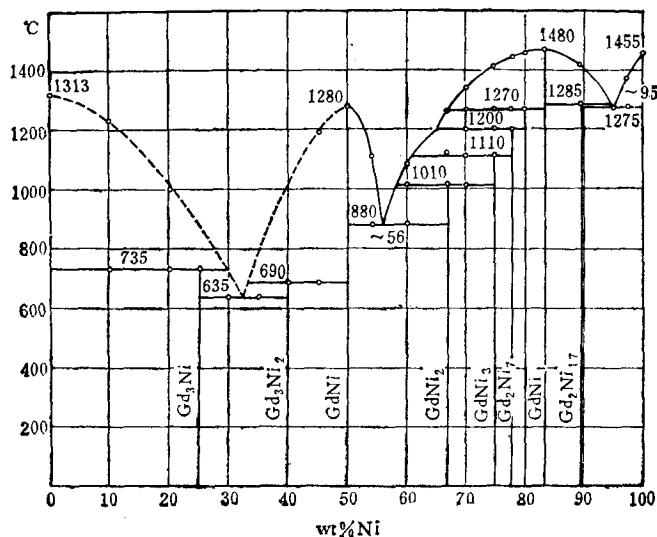


图 1 Gd-Ni 二元系合金相图

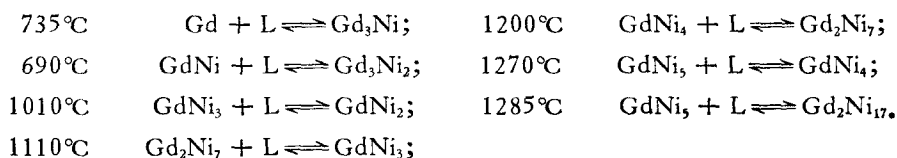
在这个二元系中观察到 9 个金属间化合物,其分子式为: Gd $_3$ Ni, Gd $_3$ Ni $_2$, GdNi, GdNi $_2$, GdNi $_3$, Gd $_2$ Ni $_7$, GdNi $_4$, GdNi $_5$ 和 Gd $_2$ Ni $_{17}$, 结果与表 1 大致相符。

化合物 GdNi 和 GdNi $_5$ 分别在 1280℃ 及 1480℃ 同成分熔化。其余 7 个化合物属

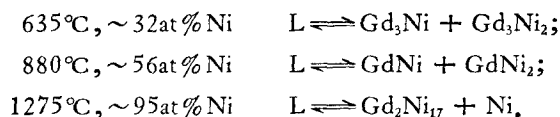
表 1 Gd-Ni 二元系金属间化合物的晶体结构

化合物 名称	晶体 对称性	空间群	结构型	点阵参数 (Å)			参考文献
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Gd ₃ Ni	正交	<i>Pnma</i>	Fe ₃ C	6.95	9.68	6.36	[6]
Gd ₃ Ni ₂	四方			7.28		8.61	[2]
GdNi	正交	<i>Cmcm</i>	CrB	3.766	10.318	4.244	[7,8]
GdNi ₂	立方	<i>Fd₃m</i>	MgCu ₂	7.2080			[9]
GdNi ₃	菱形	<i>R$\bar{3}m$</i>	PuNi ₃	4.987		24.48	[10]
Gd ₂ Ni ₇	六方	<i>P6$\bar{3}$/mmc</i>	Ce ₂ Ni ₇	4.953		24.21	[11]
	菱形	<i>R$\bar{3}m$</i>	Gd ₂ Co ₇	4.953		36.41	
GdNi ₄	六方			5.35		3.83	[2]
GdNi ₅	六方	<i>P6/mmm</i>	CaIn ₅	4.9129		3.9640	[12]
Gd ₂ Ni ₁₇	六方	<i>P6$\bar{3}$/mmc</i>	Th ₂ Ni ₁₇	8.431		8.049	[13]

包晶反应:



三个共晶反应为



纯金属 Ni 及 Gd 的熔点采用文献[14]的数据, 分别为 1455°C 及 1313°C. Gd 于高温时呈体心立方结构, 低温稳定相则为六方结构, 转变温度为 1235°C^[15]. Gd 在 Ni 或 Ni 在 Gd 中均无明显的固溶度.

四、讨 论

1) Navy 等人报道的化合物 Gd₃Ni₂ 和 GdNi₄^[1,2] 为文献[3]所否定后, 有些作者以文献[3]的相图作 Gd-Ni 相图. 我们从 X 射线分析中注意到, 如果没有化合物 GdNi₄ 和 Gd₃Ni₂ 存在的话, 按 GdNi₄ 及 Gd₃Ni₂ 成分配比配制的合金应分别含 Gd₂Ni₇ + GdNi₅ 相及 Gd₃Ni + GdNi 相, 但从摄得的粉末相上看未发现这种迭加情况, 而是各有一套单独的衍射花样, 可分别按六方及四方系数指数化. 由差热曲线上也观察到了它们分解的吸热峰, 从而确证金属间化合物 GdNi₄ 和 Gd₃Ni₂ 的存在, 其晶体结构尚在进一步分析.

2) Baschow^[11] 将 Gd₂Ni₇ 样品分别在 1200°C 及 700°C 以下温度退火, 观察到的主要相分别为六方型相及菱形相, 从而提出六方 Ce₂Ni₇ 型相为高温稳定相, 而菱形 Gd₂Co₇ 型相为低温稳定相, 但无论何种热处理工艺, 均未能得到完全的单相样品. 由于无法由实验确定六方相及菱形相的转变温度, 相图中仍将 Gd₂Ni₇ 作单相处理.

3) 文献[3]测得 GdNi 熔化温度约为 980°C, 我们得出与文献[1, 2]近似的结果, 熔

化温度为 1280°C. 在测量化合物 GdNi₃ 的熔化温度时, 用纯 Ni 代替 Al₂O₃ 作参比物, 而确定出 GdNi₃ 同成分熔化温度为 1480°C. 本工作测得的部分包晶及共晶水平线与文献 [1, 2, 3] 也略有不同.

4) 在富 Gd 合金差热曲线上观察到合金熔化的热效应很小, 液相线尚待精确测定. 由于差热分析未测出富 Gd 合金 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变温度, 故本工作所测相图中未能标绘出来.

5) 本工作中共配制 30 个合金, 在图 1 中仅标出主要的 19 个合金的实验数据.

感谢陈荣贞副教授帮助我们修改文稿.

参 考 文 献

- [1] E. Kleber *et al.*, in "The Rare Earths" Edited by F. H. Spedding and A. H. Daane, John Wiley and Sons, New York (1961), p. 356.
- [2] V. F. Navy *et al.*, *Trans. AIME*, **221**(1961), 585.
- [3] M. Copeland, in "Rare Earth Research", Edited by J. E. Nachman *et al.*, Science Pub., New York, (1952), p. 133.
- [4] 潘毓英、郑建宣, 广西大学学报, (15)(1984), 17.
- [5] M. I. Pope, and M. D. Judd, *Differential Thermal Analysis*, London, (1977).
- [6] R. Lemaire *et al.*, *Bull. Soc. Franc. Mineral Oristalog.*, xc(1967), 311.
- [7] A. E. Dwight *et al.*, *Acta Cryst.*, **18**(1969), 837.
- [8] A. E. Dwight, *U. S. At. Energy Comm.*, ANL-6868 (1963), 303.
- [9] R. C. Mansey, G. V. Raynor and I. R. Harris *J. Less-Common Metals*, **14**(1968), 329.
- [10] A. V. Virkar, A. Raman, *J. Less-Common Metals*, **18**(1969), 59.
- [11] K. H. J. Buschow, A. S. Van Der Goot, *J. Less-Common Metals*, **22**(1970), 419.
- [12] N. C. Baenziger *et al.*, *Acta Cryst.*, **14**(1961), 948.
- [13] K. H. J. Buschow, *J. Less-Common Metals*, **11**(1966), 204.
- [14] L. H. Bennett, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **2**(1981), 146.
- [15] K. A. Gschneidner, Jr. and F. W. Calderwood, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **4**(3) (1983), p. 291.

A PHASE DIAGRAM OF THE ALLOYS OF THE Gd-Ni BINARY SYSTEM*

PAN YU-YING ZHENG JIAN-XUAN (C. S. CHENG) LI MING YANG HUA

(Department of Physics, Guangxi University, Nanning)

ABSTRACT

The Gd-Ni binary system has been reinvestigated by X-ray diffraction method and differential thermal analysis. The phase diagram has been determined.

In this system, the following nine intermetallic compounds were found: Gd₃Ni (decomposes at 735°C), Gd₃Ni₂ (decomposes at 690°C), GdNi (M. P. 1280°C), GdNi₂ (decomposes at 1010°C), GdNi₃ (decomposes at 1110°C), Gd₂Ni₇ (decomposes at 1200°C), GdNi₄ (decomposes at 1270°C), GdNi₅ (M. P. 1480°C) and Gd₂Ni₁₇ (decomposes at 1285°C). Three eutectics occur: Gd₃Ni-Gd₃Ni₂ (635°C, ~32 at% Ni), GdNi₂-GdNi₃ (880°C ~56 at% Ni) and Gd₂Ni₁₇-Ni (1275°C, ~95 at% Ni). Neither Gd in Ni nor Ni in Gd shows any detectable solid solubility.

* Project supported by the Science Fund of the Chinese Academy of Sciences