

研究简报

Gd-Sn 二元系合金相图*

刘敬旗 郑建宣

(广西大学物理系)

1983年8月15日收到

提 要

本文用X射线衍射和差热分析方法,对 Gd-Sn 二元系进行了研究,观察到三种新的金属间化合物 Gd_3Sn , Gd_5Sn_4 和 $Gd_{11}Sn_{10}$, 并作出了这个二元系合金相图。

这个二元系中,共存在着八种金属间化合物,它们是: Gd_3Sn , Gd_5Sn_4 , $Gd_{11}Sn_{10}$, Gd_3Sn_2 , Gd_5Sn_3 , $Gd_{11}Sn_{10}$, Gd_3Sn_4 , Gd_5Sn_2 和 $GdSn_3$ ^[1-4]. 金属间化合物 Gd_3Sn 和 Gd_5Sn_3 分别在 1173°C 和 1243°C 同成分熔化;金属间化合物 Gd_5Sn_4 , Gd_5Sn_2 , $Gd_{11}Sn_{10}$, Gd_3Sn_4 , Gd_5Sn_2 和 $GdSn_3$ 分别在 1179°C, 1114°C, 1095°C, 995°C, 941°C 和 905°C 由包晶反应生成. 存在着 1103°C 约 15at%Sn, 1141°C 约 32at%Sn 和 232°C 约 100at%Sn 三个共晶反应. 无论是 Gd 在 Sn 中还是 Sn 在 Gd 中都没有观察到溶解度。

一、引 言

Gd-Sn 二元系中的五种金属间化合物已有不少学者作过研究. 这五种金属间化合物: Gd_5Sn_3 , Gd_5Sn_4 , $Gd_{11}Sn_{10}$, $GdSn_2$ 和 $GdSn_3$ 的一些晶体学数据列在表 1 中^[1-6,8]. 但未见到有关这个二元系的相平衡图的报道. 本文在此基础上对这个系统的相平衡关系作进一步的研究.

表 1 Gd-Sn 二元系已知的金属间化合物

组 份	结构类型	空 间 群	点阵常数(Å)	文 献
Gd_3Sn_3	Mn_3Si_3	$P6_3/mcm$	$a = 9.020, 9.026$ $b = 6.568, 6.581$	[1], [8]
Gd_5Sn_4	Sm_5Ge_4	$Pc2_1n$		[2], [3], [8]
$Gd_{11}Sn_{10}$	$Ho_{11}Ge_{10}$	I_4/mmm		[2], [4], [8]
$GdSn_2$	$ZrSi_2$	C_{mcm}	$a = 4.428$ $b = 16.410$ $c = 4.322$	[5], [8]
$GdSn_3$	$AuCu_3$	$Pm\bar{3}m$	$a = 4.6775 \pm 2,$ 4.678	[6], [8]

* 中国科学院科学基金资助的课题。

二、实 验

1. 试样的制备和热处理

实验所用的 Gd, Sn 标称纯度分别为 99.9% 和 99.99%.

配制的合金重量分 1 g 或 3 g 或 5 g 三种. 组元金属盛于 Al_2O_3 或 MgO 坩埚内, 在稍大于一个大气压的氩气氛中熔炼成合金. 这个系统共熔了 50 个合金.

熔成的合金, 在真空中进行均匀化退火. 0—50at%Sn 的合金, 封入石英管内, 在 800°C 左右的温度下退火 60 天; 50—65at%Sn 的合金, 封入玻璃管内, 在 600°C 左右的温度下退火 70 天, 或者封入石英管内, 在 800°C 左右的温度下退火 30 天; 含 Sn 量大于 65at% 的合金, 封入玻璃管内, 在 180°C 左右的温度下退火 200 天.

均匀化退火后的合金, 在真空中保存备用.

合金粉末, 在氩气氛中制作, 在真空中退火. 含 Sn 量大于 75 at% 的合金, 在 200°C 左右的温度下, 其余合金在 500°C 左右的温度下, 保温 3 天后, 以每小时 10°C 左右的降温速度冷至室温.

退火后的粉末, 在氩气氛中装入赛璐珞管内封好作照相用.

2. X射线衍射分析和差热分析

照相时, 采用 CoK_α 辐射, 用 Fe 滤波片. 全部样品用直径为 57.3mm 相机照相, 也选择部分有代表性的样品, 用直径为 114.6mm 相机照相. 当管压为 30kV, 管流为 20mA 时, 小相机曝光 6—10h, 大相机曝光 18—45h. 所得粉末相清晰.

差热分析所用容器为 Al_2O_3 坩埚, 用 Al_2O_3 作参考试样, 用纯金属 Sn, Al, Mn, Ag, Cu, Ni 和 Co 等定标. 试样重量约 100—250mg, 在稳定的氩气氛中加热分析. 升温速度全部采用 20°C/min.

合金的相转变点温度在升温曲线上选取, 而转变点按常规方法确定^[10]. 各个转变点列在表 2 中, 在平衡图上, 用圆圈标出.

三、平 衡 图

根据 X 射线衍射分析和差热分析的资料, 作出了 Gd-Sn 二元系合金相图 (见图 1). 图 1 中室温固态相界用相消失法测定. 在图 1 中有八个金属间化合物: Gd_3Sn , Gd_5Sn_3 , Gd_7Sn_4 , Gd_8Sn_7 , $\text{Gd}_{11}\text{Sn}_{10}$, Gd_3Sn_4 , GdSn_2 和 GdSn_3 . 出现三个共晶反应和六个包晶反应. 现分述如下 (L 为液相):

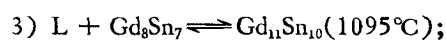
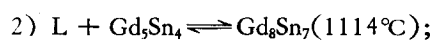
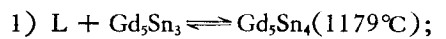
共晶反应:

- 1) $\text{L} \rightleftharpoons \text{Gd} + \text{Gd}_3\text{Sn}$ (1103°C 约 15at%Sn);
- 2) $\text{L} \rightleftharpoons \text{Gd}_3\text{Sn} + \text{Gd}_5\text{Sn}_3$ (1141°C 约 32at%Sn);
- 3) $\text{L} \rightleftharpoons \text{GdSn}_3 + \text{Sn}$ (232°C 约 100at%Sn).

包晶反应:

表2 从X射线分析所得到的合金室温下的相组成及合金的转变温度

配 制 合 金 成 分 (at% Sn)	室 温 相 组 成	转 变 温 度 (°C)										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
100	Sn											231.91 ^[9]
97.50	Sn + GdSn ₃	232										295
93.00	同 上	232										412
77.78	同 上	232	905									941
75.00	GdSn ₃		904	941								997
70.00	GdSn ₃ + GdSn ₂		905	940	998							1056
66.52	GdSn ₂			941	997							1086
63.00	GdSn ₂ + Gd ₃ Sn ₄			940	992	1092	1109					1152
60.00	同 上			942	997	1091	1107					1161
58.00	Gd ₃ Sn ₄				997	1091	1108					1185
54.00	Gd ₃ Sn ₄ + Gd ₁₁ Sn ₁₀				992	1097	1112					1185
50.00	同 上				997	1096	1109					1185
47.62	Gd ₁₁ Sn ₁₀					1097	1120	1185				1215
46.67	Gd ₈ Sn ₇						1110	1172				1195
45.00	Gd ₈ Sn ₇ + Gd ₃ Sn ₄						1119	1180				1214
44.44	Gd ₃ Sn ₄							1182				1222
40.00	Gd ₃ Sn ₄ + Gd ₃ Sn ₃							1178				1218
37.50	Gd ₃ Sn ₃											1243
35.00	Gd ₃ Sn ₃ + Gd ₃ Sn									1140		1196
33.33	同 上									1142		1158
28.00	同 上									1142		1172
25.00	Gd ₃ Sn											1173
22.50	Gd ₃ Sn + Gd										1105	1146
15.00	同 上											1100
10.00	同 上										1105	1193
5.00	同 上										1100	1290
0	Gd											1312 ^[9]



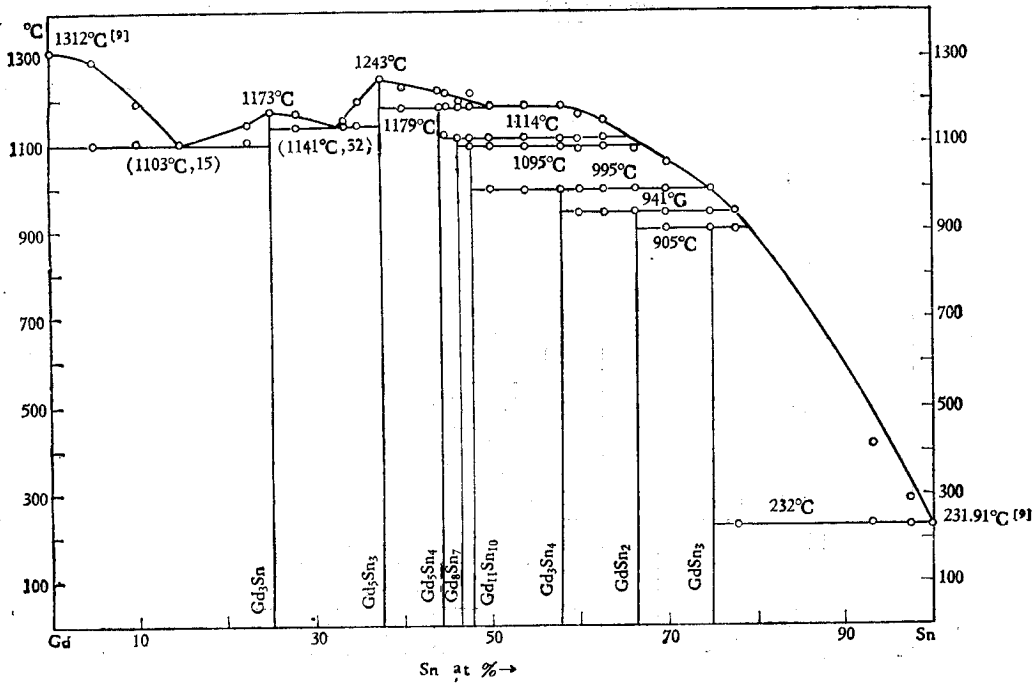
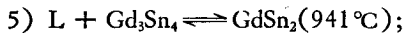
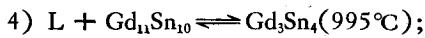


图 1



金属间化合物 Gd_3Sn 和 Gd_3Sn_3 分别在 1173°C 和 1243°C 同成分熔化。

无论 Gd 在 Sn 中, 还是 Sn 在 Gd 中, 都未观察到溶解度。

四、讨 论

1. 我们对 84at%Sn 的合金试样作了金相观察, 观察到该合金的金相组织为共晶组织¹⁾。但 $GdSn_3$ 和 Sn 区间的合金的固态转变温度为 232°C , 所以这区间共晶反应的共晶点成分退化到了 100at%Sn。

2. 这个二元系合金, 除含 Sn 小于 10at% 和含 Sn 大于 75at% 的合金以外, 在空气中都极易且极迅速地粉化。有些粉化厉害的样品, 粒度过于细小, 以致无法进行 X 射线衍射照相。因此增加了制作和保存样品的困难。制作粉末、装样都要在干燥的氩气氛中进行, 样品也要在干燥氩气或真空中保存。有些合金遇到水, 放出类似电石气味的气体, 且很快粉化。

3. 在图 1 中和表 2 所标的成分是配制成分。因为合金损失量很少, 约小于 0.6wt%,

1) 本室的唐晓峰、广西计量测试研究所李国运同志协助完成。

并且我们所得的结果,与文献[1, 2, 5, 6, 8]报道的五个金属间化合物的情况一致,所以,我们认为因熔炼引起的成分偏离的影响可略去。

4. 我们采用了 Al_2O_3 和 MgO 两种坩埚,在所控制的熔炼时间内,对实验结果,未发现差别。

参 考 文 献

- [1] Palenzona and Merlo, *Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat.*, **40** (1966), 617.
- [2] Maria L. Fornasini, Franco Merlo, *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis., Mat. Natur., Rend.*, **50** (2) (1971), 30.
- [3] Smith *et al.*, *Nature*, **210** (1966), 1148.
- [4] Gordon S. Smith, *et al.*, *Acta Crystallogr.*, **23** (4) (1967), 640.
- [5] Iandelli and Palenzona, *Atti. Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci. Fis., Mat. Nat.*, **40** (1966), 623.
- [6] Harris and Raynor, *J. Less-Common Metals*, **9** (1965), 7.
- [7] A. Percheron-Guegan, J. C. Achard, *et al.*, *Chemical Abstracts*, **85** (9-10) (1976), 423.
- [8] Karl, A. Gschneidner, Jr. *et al.* (ed.). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* 2 (1979), p. 25, p. 33.
- [9] “合金钢手册”上册第一分册,冶金工业部钢铁研究院主编,中国工业出版社(1971), p. 22.
- [10] M. I. Pope and M. D. Judd, *Differential Thermal Analysis (A Guide to the Technique and Its Applications)*, (1977).

PHASE DIAGRAM OF THE ALLOYS IN Gd-Sn BINARY SYSTEM

LIU JING-QI ZHENG JIAN-XUAN (C. S. CHENG)

(Department of Physics, Guangxi University)

ABSTRACT

The phase diagram of gadolinium-tin system has been completed by X-ray method in conjunction with differential thermal analysis. Three new intermetallic compounds: Gd_3Sn , Gd_8Sn_7 and Gd_5Sn_4 , were observed.

In this system, there exist eight intermetallic compounds: Gd_3Sn , Gd_5Sn_3 , Gd_5Sn_4 , Gd_8Sn_7 , $\text{Gd}_{11}\text{Sn}_{10}$, Gd_3Sn_4 , GdSn_2 and GdSn_3 . The intermetallic compounds Gd_3Sn and Gd_5Sn_3 melt congruently at 1173°C and 1243°C , and the intermetallic compounds Gd_5Sn_4 , Gd_8Sn_7 , $\text{Gd}_{11}\text{Sn}_{10}$, Gd_3Sn_4 , GdSn_2 and GdSn_3 are formed by six peritectic reactions at 1179°C , 1114°C , 1095°C , 995°C , 941°C , and 905°C , respectively. Three eutectic reactions occur at 15at% Sn and 1103°C , 32at% Sn and 1141°C , 100at% Sn and 232°C . Neither Gd in Sn nor Sn in Gd shows any detectable solid solubility.