

Mg-Sm体系相图及其 $\text{Sm}_2\text{Mg}_{13}$ 金属间化合物的研究

郑朝贵 陈立骞 田曙坚 叶于浦

(北京大学 化学系)

本文借助于化学分析、X射线衍射、差热分析、金相和电子探针研究了Mg-Sm二元相图。发现并测定了金属间化合物, $\text{Sm}_2\text{Mg}_{13}$ 它属正交晶系, 晶胞参数 $a = 13.855 \text{ \AA}$, $b = 9.357$, $c = 7.457 \text{ \AA}$, $z = 2$, $v = 966.7 \text{ \AA}^3$, $d_x = 2.118 \text{ 克/厘米}^3$ ($D_{\text{obs}} = 2.127 \text{ 克/厘米}^3$)。并得到一套衍射图谱。同时发现Mg-Sm二元体系有二个共晶反应, 一个类共晶反应, 三个化合物分解反应和三个多晶转变。

关键词: 相图 Mg-Sm二元系 金属间化合物 $\text{Sm}_2\text{Mg}_{13}$ X射线粉末数据

稀土元素添加于Mg合金能改善合金的一系列性能是众所周知的, 因而稀土元素与Mg生成的金属间化合物及其相图是人们颇感兴趣的。但由于Mg与Sm的蒸汽压较高(Mg的 $b.p = 1107^\circ\text{C}$, Sm的 $b.p = 1900^\circ\text{C}$), 常导致合金的组成偏离配料比, 给体系的研究带来相当大的困难。故Mg-Sm体系形成的金属间化合物及二元相图仍然研究得不充分。

文献[1]报导了 SmMg 、 SmMg_2 和 SmMg_3 的结晶学数据; Рохлин^[2]研究了富镁侧的部分相图, 认为其共晶温度为 542°C , 组成为39wt% Sm, 并推测共晶产物中富Mg化合物为 $\text{SmMg}_{0.2}$, 但没有进行深入研究, 1963年Kato^[3]发表了富Sm的部分数据。由此可见, 进一步搞清富Mg区的新化合物结构, 并测定Mg-Sm体系的二元相图是必要的。

实验方法

本实验金属纯度: Mg, 99.97%; Sm, 99.5%。合金在 Al_2O_3 坩埚、氩气氛(经多次抽空充氩)中, 用高频感应电炉熔制, 试样均匀。合金组成由化学分析确定, 分析误差 $<0.5\%$ 。样品置于硬质玻璃中, 抽空熔封。在 400°C 热处理半个月, 文献[4]已证实RE-Al-Mg合金在上述时间内, 已基本达到平衡。接着以 10°C/h 冷却至室温, 留待差热和X射线结构分析。

差热分析是在改进了的CRY-1型仪器上进行。温度已先行用已知熔点的纯金属进行标定。用细砂纸将块状试样磨平后, 立即置于 Al_2O_3 坩埚中, 以Ni为基准物, 用程序控制, 升降温速度均为 10°C/分 , 氩气氛中进行实验。样品均进行平行实验考察。样品热效应明确, 热分析后样品没有明显氧化的迹象。

样品的结构分析是在日本岛津X射线衍射仪上进行, $\text{CuK}\alpha$, Ni滤波; 对于富Mg区新

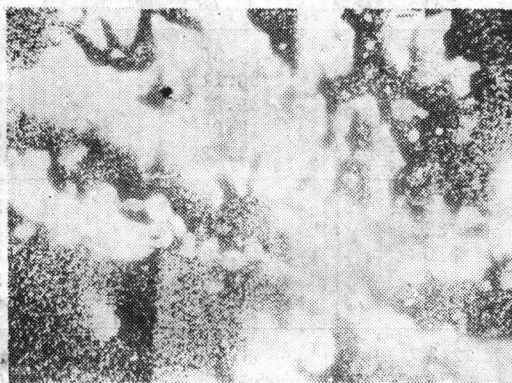
化合物, 我们是在日本D/MAX-RA旋转靶衍射仪上进行, 单色器, 铜靶, 40kV, 180mA, Si内标, 步进法收集衍射数据, 步长 0.01° 。

新化合物组成是这样测定的: 由系统的金相分析, 选取能清晰辨认出该新化合物初晶相的超共晶结构的样品(图1), 然后用日本SHIMADZV公司, EPM-810 电子探针进行组成定量分析。在不同晶粒上多次测定, 取平均值确定该相的组成为 $\text{Sm}_2\text{Mg}_{13}$ (48.8wt%Sm)。由系统的X射线分析, 发现新化合物的晶胞参数在不同组成的样品中没有明显变化, 故Mg与 SmMg_3 在室温下在 $\text{Sm}_2\text{Mg}_{13}$ 中的固溶度是微不足道的。

新相的密度测定: 在 25°C 恒温, 组成为48.6%Sm($\text{Sm}_2\text{Mg}_{13}$ 的组成为48.8wt%Sm)的样品, 借助比重瓶测得 $d_{25^\circ\text{C}} = 2.127\text{克/厘米}^3$ 。

图1 合金(39.8wt%Sm)的电子反射图象。 $\times 800$
Fig.1 Electron reflection Pattern of alloy with 39.8wt%Sm.

图中白色的初晶粒为 $\text{Sm}_2\text{Mg}_{13}$
primary crystals of $\text{Sm}_2\text{Mg}_{13}$ is white in the picture.



实验结果

1. $\text{Sm}_2\text{Mg}_{13}$ 结构分析

在Mg与 SmMg_3 之间系统地配制样品, 经X射线结构分析发现: 愈靠近某一Sm浓度的样品, Mg与 SmMg_3 的谱线强度愈弱, 而未知化合物的谱线强度愈强, 从而辨认出该化合物的谱线。组成为48.6wt%Sm的样品几乎全是新谱线。进而选取该样品在旋转靶的衍射仪上, 用步法准确收集衍射数据, 谱线强度取峰面积, 得到表1中的 $2\theta_{\text{obs}}$ 与I实验数据。接着我们借助于IBM370/138计算机, 用尝试法对谱线进行指标化, 其结果见表1。由表可见 2θ 观察值与计算值还是相当吻合的, 并且所有谱线都得到指标化。从而确定了 $\text{Sm}_2\text{Mg}_{13}$ 属正交晶系, $z=2$, $\rho_x = 2.118\text{克/厘米}^3$ ($D_{\text{实验}} = 2.127\text{克/厘米}^3$, 误差为0.4%)。晶胞参数: $a = 13.855$ 、 $b = 9.357$ 、 $c = 7.457\text{\AA}$ 。 $v = 966.7\text{\AA}^3$

2. Sm-Mg₁₃元体系相图

由系统样品的X射线分析发现, 其他金属间化合物与文献[1]报导的一致。差热分析结果列于表2, 见图2。

关于Sm在Mg中的固溶度和Mg在Sm中的固溶度, 文献报导分别为5.8wt%Sm^[6]与1-3wt%mg^[8]。本文直接引用文献数据, 没有深入研究, 故在图中用虚线表示。

现把图2中的若干反应列于表3。

表 1 $\text{Sm}_2\text{Mg}_{13}$ 的粉末衍射数据Table 1 Powder Diffraction Data of $\text{Sm}_2\text{Mg}_{13}$

HKL	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{cal}}$	D	I/I ₀
210	15.89	15.90	5.568	100
020	18.96	18.95	4.673	45
121	23.34	23.33	3.810	18
400	25.70	25.70	3.464	49
112	26.49	26.50	3.360	17
130	29.33	29.33	3.043	70
302	30.81	30.79	2.901	12
230	31.45	31.43	2.844	51
420	32.10	32.13	2.784	58
231	33.76	33.76	2.657	31
402	35.30	35.34	2.538	68
003	36.11	36.10	2.486	65
232	39.81	39.83	2.261	19
611	42.04	42.05	2.147	2
340	43.28	43.32	2.087	4
042	45.75	45.75	1.981	7
432	46.01	46.07	1.968	8
710	46.89	46.88	1.936	19
630	49.03	49.04	1.856	10
250	50.49	50.47	1.807	40
243	55.52	55.50	1.654	9
324	56.73	56.72	1.622	32
713	60.56	60.56	1.528	8
930	67.85	67.83	1.380	8

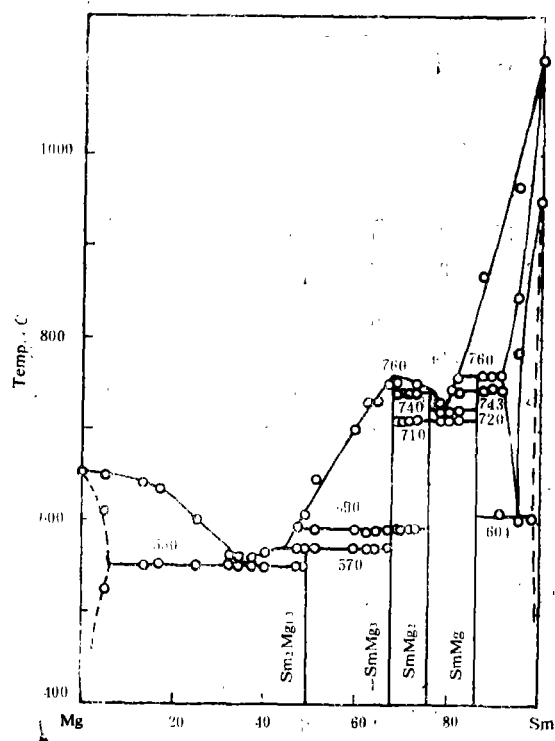


图 2 Mg-Sn体系相图

Fig 2 Phase diagram of system Mg-Sm

表2 Mg-Sm体系差热分析数据
Table 2 DTA Data of System Mg-Sm

合金组成 composition wt. %Sm	热效应相应的温度 temperature (°C) corresponding to heating effect					
0						
4.8	525		610	651		
13.3		548		648		
16.3		551		640		
24.9		550		633		
				600		
31.7	552				562	
34.0	550				557	
36.7	550				555	
37.0	551				558	
39.8	549				565	
47.2		550	570	595		
48.6		551	570	605		
50.7			570 590	645		
59.6			570 590	700		
62.3			570 587	730		
63.8			570 588	730		
66.5			570 590	750		
68.4			593	710	737	750
69.4			590	708	741	
70.9			590	712	740	
72.5			590	713	740	748
77.8				710	720	730
79.5				710	720 745	
82.0				710	722 742	755
87.1					742	760 865
89.3					744	762
91.1				610	741	760
95.2				600		785
98.1				603		845 965
100						952 1105

表3 图2中的若干反应
Table 2 Some Reactions in Fig. 2

	反 应 reaction of phases	组 成 composition wt. %Sm	温 度 temp. °C
共 晶 反 应 eutectic reaction	$L \rightleftharpoons \alpha\text{-Mg} + \text{Sm}_2\text{Mg}_{13}$ $L \rightleftharpoons \beta\text{-SmMg}_3 + \alpha\text{-SmMg}$	36.0 79.0	550 720
类共晶反应 eutectoid reaction	$\beta\text{-Sm} \rightleftharpoons \alpha\text{-SmMg} + \alpha\text{-Sm}$	95.0	604
转 熔 反 应 peritectic reaction	$\text{Sm}_2\text{Mg}_{13} \rightleftharpoons L + \alpha\text{-SmMg}_3$ $\beta\text{-SmMg}_3 \rightleftharpoons L + \beta\text{-SmMg}_3$ $\beta\text{-SmMg} \rightleftharpoons L + \beta\text{-Sm}$		570 740 760
晶 型 转 变 allotropic transformations	$\alpha\text{-SmMg}_3 \rightleftharpoons \beta\text{-SmMg}_3$ $\alpha\text{-SmMg}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-SmMg}_2$ $\alpha\text{-SmMg} \rightleftharpoons \beta\text{-SmMg}$		590 710 743

我们也观察了共晶反应的金相结构,它与热分析的结果是吻合的。

从已测定的RE-Mg相图看^[6],都存在 REMg_3 (RE = La、Ce、Pr)固液同组成化合物,在这一点上与 SmMg_3 是一致的。但上述各稀土元素的 REMg_2 据文献[5]报导只存在于高温,当温度降低时,均分解为 $\text{RE}\text{Mg}_3 + \text{RE}\text{Mg}$ 。而 SmMg_2 在710°C时,发生的却是多晶转变,我们曾考察在400°C体系达平衡时的样品,发现 SmMg_2 仍稳定存在。可见它并未发生分解,这一点它是与上述三个体系不同。

结 论

1. 证实了 $\text{Sm}_2\text{Mg}_{13}$ 金属间化合物的存在,并测定了它的组成与结构。发现它属正交晶系, $z=2$, $D_x=2.118$ 克/厘米³($D_{\text{实验}}=2.127$ 克/厘米³),晶胞参数 $a=13.855\text{Å}$, $b=9.357\text{Å}$, $c=7.457\text{Å}$ 。并得到该化合物的一套衍射图谱;

2. 测定了Mg-Sm二元相图。

参 考 文 献

- [1] Iandelli, A., The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds Paper No.3F, Majesty's Stationery Office, London p11 (1959).
- [2] Похвун, А.А., *Изв. АН СССР Мет.*, 4, 185 (1979).
- [3] Kato H., U. S. At. Energy Comm. USBM-U-1057, 1963.
- [4] 郑朝贵;洪学韵;钱久信;叶于浦,中国稀土学报,1,(2),78 (1984).
- [5] Hansen, M., Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill book Co., 2nd Edition, 1958.
- [6] Похан, А. А., *Изв. АН СССР Мет.*, 6, 204, (1976).

INVESTIGATION ON PHASE DIAGRAM OF SYSTEM Mg-Sm AND INTERMETALLIC COMPOUND $\text{Sm}_2\text{Mg}_{13}$

Zheng Chaogui Chen Lichong Tian Shujian Ye Yupu

(Department of Chemistry, Beijing University)

The phase diagram of system Mg-Sm and intermetallic compound $\text{Sm}_2\text{Mg}_{13}$ have been investigated by means of chemical analysis, X-ray diffraction, DTA, microstructure of alloys and microprobe. It is found that $\text{Sm}_2\text{Mg}_{13}$ is orthorhombic, with parameters $a=13.855\text{Å}$, $b=9.357\text{Å}$, $c=7.457\text{Å}$, $v=966.7\text{Å}^3$, $Z=2$, $D_x=2.118\text{g/cm}^3$ ($D_{\text{obs}}=2.127\text{g/cm}^3$). The powder diffraction data of $\text{Sm}_2\text{Mg}_{13}$ are listed. In the binary system Mg-Sm, there are two eutectics: 36 wt% Sm at 550°C and 79wt% Sm at 720°C; one eutectoid: 95 wt% Sm at 604°C; three peritectics: $\text{Sm}_2\text{Mg}_{13}$ at 570°C, $\beta\text{-SmMg}_2$ at 740°C, $\beta\text{-SmMg}$ at 760°C; three allotropic transformations: SmMg_3 at 590°C, SmMg_2 at 710°C, SmMg at 743°C.

Keywords phase diagram binary system Mg-Sm intermetallic compound $\text{Sm}_2\text{Mg}_{13}$
X-ray diffraction data