

[文章编号] 1004-0609(2002)02-0231-05

Ag-Pd-5Ru-Gd 四元系部分相图的 700 °C 等温截面^①

张康侯, 徐 云, 李曲波

(昆明贵金属研究所, 昆明 650221)

[摘 要] 在 Ag-Pd-Gd, Ag-Pd-Ru, Ag-Ru-Gd 和 Pd-Ru-Gd 三元系合金相图的基础上, 采用 X 射线衍射, 差热分析、扫描电镜和显微金相分析等方法研究了 Ag-Pd-Ru-Gd ($x(\text{Ru}) = 5\%$, $x(\text{Gd}) < 25\%$) 四元系相图的 700 °C 等温截面。结果表明: 该截面上包含有 2 个单相区, 即 Pd(Ag) 和 Pd₃Gd; 4 个两相区, 即 Pd(Ag) + (Ru), Pd(Ag) + Pd₃Gd, (Ru) + Ag₅₁Gd₁₄, (Ru) + Pd₃Gd; 3 个三相区, 即 Pd(Ag) + Pd₃Gd + (Ru), Pd(Ag) + Ag₅₁Gd₁₄ + (Ru), Pd₃Gd + Ag₅₁Gd₁₄ + (Ru); 1 个四相区, 即 Pd(Ag) + Pd₃Gd + Ag₅₁Gd₁₄ + (Ru)。未发现新的四元中间相。

[关键词] 银; 钯; 钌; 钆; Ag-Pd-Ru-Gd 四元系; 相图

[中图分类号] TG 146.3

[文献标识码] A

与 Ag-Pd-Ru-Gd 四元合金系相关的二元合金系有 6 个, 它们是 Ag-Pd, Ag-Gd, Pd-Gd, Ru-Gd, Ag-Ru 和 Pd-Ru^[1~14]。

与 Ag-Pd-Ru-Gd 四元合金系相关的 4 个三元系是 Ag-Pd-Gd, Pd-Ru-Gd, Ag-Pd-Ru 和 Ag-Ru-Gd。其中, Zhang 和 Chen^[15] 发表了关于 Ag-Pd-Gd ($x(\text{Gd}) \leq 25\%$) 三元系相图的室温和 750 °C 等温截面, 它们都分别有 3 个单相区: Pd(Ag), Pd₃Gd 和 Ag₅₁Gd₁₄; 3 个二相区: Pd(Ag) + Pd₃Gd, Pd₃Gd + Ag₅₁Gd₁₄ 和 Pd(Ag) + Ag₅₁Gd₁₄; 1 个三相区: Pd(Ag) + Pd₃Gd + Ag₅₁Gd₁₄。

Zhang 和 Chen^[16] 还发表了关于 Pd-Ru-Gd 三元系部分相图的 700 °C 等温截面, 该截面上含有 7 个单相区: (Pd), (Ru), GdPd₃, GdPd₂, Gd₄Pd₅, GdPd 和新的三元中间相 Pd₂RuGd₂; 11 个二相区: (Pd) + (Ru), (Pd) + GdPd₃, GdPd₃ + GdPd₂, GdPd₂ + Gd₄Pd₅, Gd₄Pd₅ + GdPd, GdPd + Pd₂RuGd₂, Gd₄Pd₅ + Pd₂RuGd₂, GdPd₂ + Pd₂RuGd₂, GdPd₃ + Pd₂RuGd₂, GdPd₃ + (Ru) 和 (Ru) + Pd₂RuGd₂; 5 个三相区: GdPd + Gd₄Pd₅ + Pd₂RuGd₂, Gd₄Pd₅ + GdPd₂ + Pd₂RuGd₂, GdPd₃ + GdPd₂ + Pd₂RuGd₂, GdPd₃ + (Pd) + (Ru) 和 (Ru) + GdPd₃ + Pd₂RuGd₂。

Zhang, Xu 和 Li^[17] 研究了 Ag-Pd-Ru 三元系相图, 发表了关于该相图的 700 °C 等温截面。该截面上仅存在两个单相区: Pd(Ag) 和 (Ru); 一个广阔

的二相区: Pd(Ag) + (Ru)。在该相图的富 Ag-Ru 侧部分区域的合金在液态出现分层现象。

Xu, Zhang 和 Li^[18] 还发表了关于 Ag-Ru-Gd ($x(\text{Gd}) \leq 33.3\%$) 三元系相图的 700 °C 等温截面。该截面上含有 5 个单相区: (Ag), (Ru), Ag₅₁Gd₁₄, Ag₂Gd 和 GdRu₂; 7 个二相区: (Ag) + (Ru), (Ag) + Ag₅₁Gd₁₄, Ag₅₁Gd₁₄ + Ag₂Gd, Ag₂Gd + GdRu₂, GdRu₂ + (Ru), Ag₅₁Gd₁₄ + (Ru) 和 Ag₅₁Gd₁₄ + GdRu₂; 3 个三相区: Ag₂Gd + Ag₅₁Gd₁₄ + GdRu₂, Ag₅₁Gd₁₄ + (Ru) + GdRu₂ 和 (Ag) + (Ru) + Ag₅₁Gd₁₄。

在完成了对 Ag-Pd-Gd, Pd-Ru-Gd, Ag-Pd-Ru 和 Ag-Ru-Gd 三元合金系部分相图研究的基础上, 作者对 Ag-Pd-Ru-Gd 四元合金系相图进行研究。

1 实验

采用 99.99% 的 Ag, Pd, Ru 和 99.9% 的 Gd 作为原料, 在真空高频感应炉内, 用氮化硼坩埚对纯 Ag, Pd, Ru 分别进行精炼除气, 然后与 Gd 一起按化学计量配料, 在氩气保护下熔炼合金, 对样品进行翻身重熔后, 使合金熔体迅速冷却。经化学分析确认, 用此法得到的合金中, Pd 和 Ru 的损失可以忽略, Ag 和 Gd 的损失均小于加入量的 1%, 据此对实验结果进行了修正。为测得 700 °C 等温截面相图, 将合金样品密封于真空石英管中, 在 700 °C 保

① [基金项目] 国家“八六三”计划资助项目(715-010-0033)

[收稿日期] 2001-04-17; [修订日期] 2001-07-16

[作者简介] 张康侯(1945-), 男, 研究员。

温 20 d 后淬火。为了提高样品的冷却速度, 采用过饱和 NaCl 水溶液为淬火介质。考虑到所用 DWT 精密控温体系和特制退火炉均温区的系统温度误差为 $\pm 1.5^\circ\text{C}$, 故样品确切热平衡温度应为 $(700 \pm 1.5)^\circ\text{C}$ 。

X 射线衍射分析在 Rigaku(RV-200 型) 衍射仪上进行, 采用 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15405\text{ nm}$) 辐射, 衍射数据以 Si 粉为内标进行了修正。差热分析实验在 PerkinElmer DTA-1700 差热分析仪上进行, 用流速为 20 mL/min 的流动氩气保护样品, 加热速率为 10°C/min 。对部分样品进行显微金相观测, 合金各相中的元素分布情况用 EPMA-8705Q 型扫描电镜分析测定。

2 结果与讨论

2.1 Ag-Pd-Gd 三元系相图 700°C 等温截面

在现有 Ag-Pd-Gd ($x(\text{Gd}) \leq 25\%$) 三元系相图的 750°C 等温截面和室温截面的基础上, 测定了它的 700°C 等温截面。该截面的形状与 750°C 等温截面的基本相似, 只是单相固溶区的范围略有缩小。 750°C 时 Pd 在 $\text{Ag}_{51}\text{Gd}_{14}$ 中的固溶度为 10%, 700°C 时该固溶度缩小到约 9%; 750°C 时 Ag 在 Pd_3Gd 中的固溶度极限为 26%, 700°C 时缩减到约 24%。同时, 相关二相区和三相区的范围都有一定变化。图 1 给出了所测定的 Ag-Pd-Gd ($x(\text{Gd}) \leq 25\%$) 三元系相图 700°C 等温截面。

将已有 Pd-Ru-Gd, Ag-Pd-Ru, Ag-Ru-Gd 和

Ag-Pd-Gd 四个相关三元系合金相图绘在一起, 如图 2 所示, 在此基础上对 Ag-Pd-Ru-Gd 四元系合金相图进行了研究。

2.2 Ag-Pd-5Ru-Gd 四元系相图 700°C 等温截面

测定 Ag-Pd-5Ru-Gd 四元系合金相图时采用了与文献[18]中相同的方法。首先用 X 射线衍射方法对样品进行分析, 用计算机对可能出现的物相进行检索, 逐一用标准衍射谱与样品衍射峰仔细对照, 初步确定出每个合金样品的相组成。然后用金相显微镜观察部分合金样品, 与 X 射线衍射分析结果进行对照和印证。

图 3 中绘出了 Ag-Pd-5Ru-Gd 四元合金系中几个典型样品的 X 射线衍射图。图 4 是图 3 中合金样品的金相照片。由图 3(a) 看到 $\text{Ag}_5\text{Pd}_{66.5}\text{Gd}_{23.5}\text{Ru}_5$ 的衍射峰与 Pd_3Gd 和 Ru 的衍射谱线对应较好, 而图 3(b) 中 $\text{Ag}_{67}\text{Pd}_{14}\text{Gd}_{14}\text{Ru}_5$ 合金的衍射峰较复杂, 与之相对应的有 4 个物相: (Ag), (Ru), Ag_3Gd 和 Pd_3Gd , 图 3(c) 显示合金 $\text{Ag}_{76}\text{Pd}_2\text{Gd}_{17}\text{Ru}_5$ 由三相 (Ru), (Ag), Ag_3Gd 组成。用图 4 所示各样品的显微组织分别与图 3 的 X 射线衍射图相对照, 在图 4(a) 中 $\text{Ag}_5\text{Pd}_{66.5}\text{Gd}_{23.5}\text{Ru}_5$ 由两相组成, 白色基体上分布着另一相的颗粒, 由衍射峰的强弱及成分判断, 基体是 Pd_3Gd , 第二相颗粒是 (Ru), 这与图 3(a) 的分析一致。图 4(b) 显示了四相组织, 表明对图 3(b) $\text{Ag}_{67}\text{Pd}_{14}\text{Gd}_{14}\text{Ru}_5$ 合金 X 射线衍射图的判断是对的。很显然, 合金 $\text{Ag}_{76}\text{Pd}_2\text{Gd}_{17}\text{Ru}_5$ (如图 4(c) 所示) 的组成是三相, 与图 3(c) 相吻合。上述 3 个

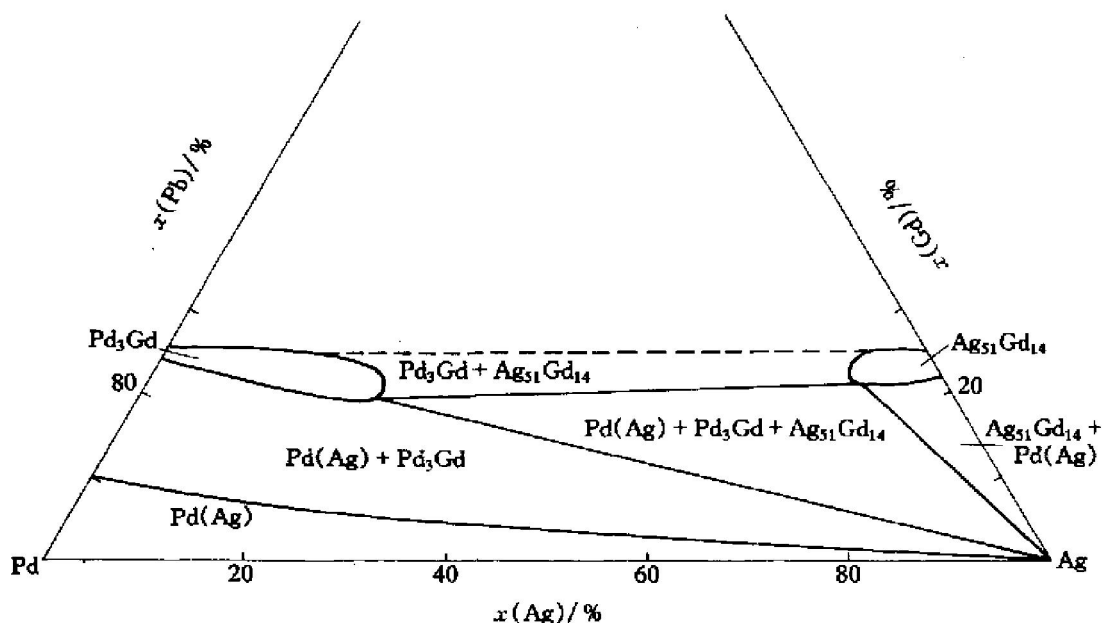


图 1 Ag-Pd-Gd ($x(\text{Gd}) \leq 25\%$) 三元系相图的 700°C 等温截面

Fig. 1 700°C isothermal section of Ag-Pd-Gd ($x(\text{Gd}) \leq 25\%$) ternary system phase diagram

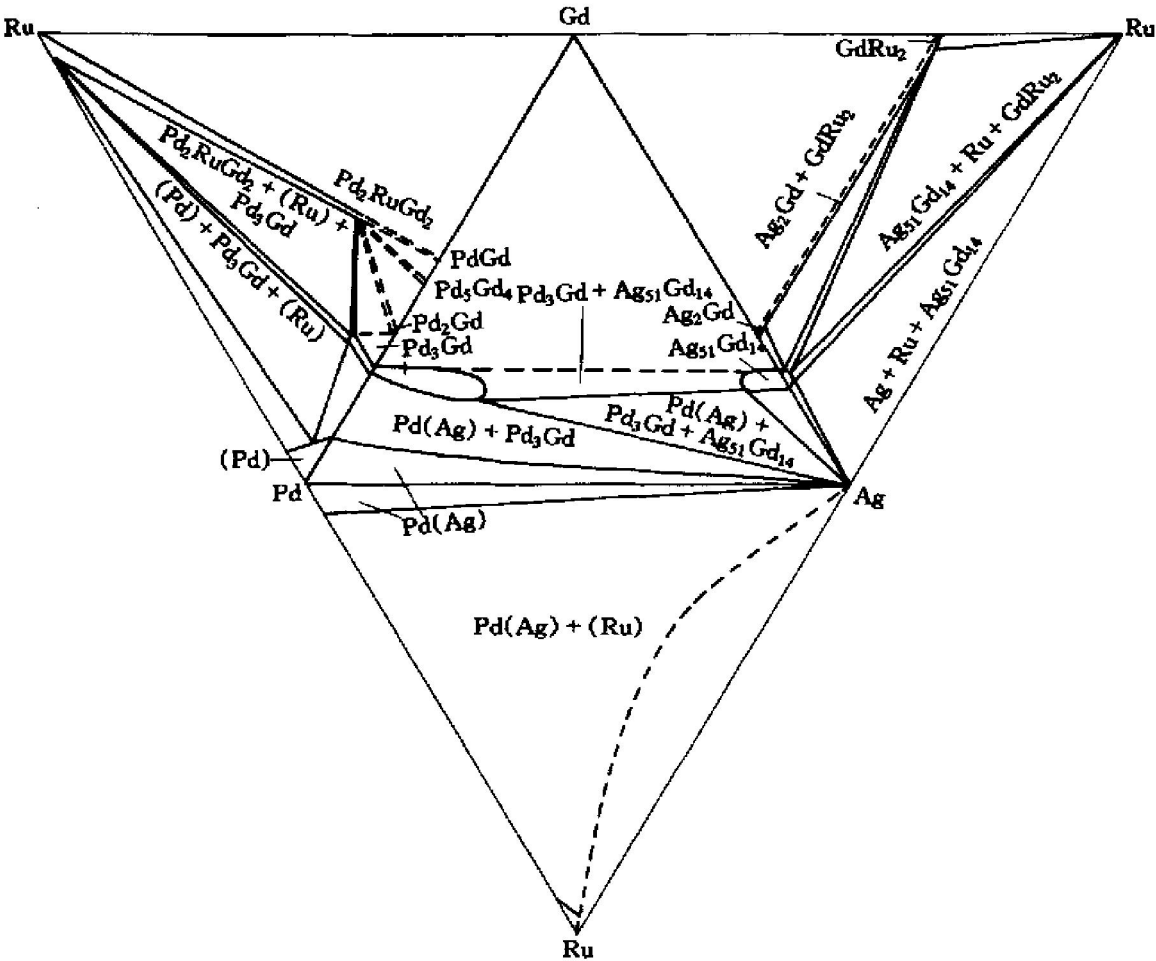


图 2 Pd-Ru-Gd, Ag-Pd-Ru, Ag-Ru-Gd, Ag-Pd-Gd 部分相图的 700 °C 等温截面

Fig. 2 700 °C isothermal sections of Pd-Ru-Gd, Ag-Pd-Ru, Ag-Ru-Gd and Ag-Pd-Gd partial phase diagrams

合金分别位于不同相区。其它合金样品的两种分析结果也一致。由此较准确地确定了各合金样品的相组成。

利用相消失法确定了如图 5 所示的 Ag-Pd-5Ru-Gd 四元系合金部分相图的 700 °C 等温截面($x(\text{Gd}) < 25\%$)。在图中用不同的符号标出了在各相区内所选合金样品成分的位置。

由图 5 可见, 在 Ag-Pd-5Ru-Gd 合金相图的富 Ag-Pd 侧, 有一单相固溶区 Pd(Ag), 其中除了溶入 5% Ru 外, 还溶入了部分 Gd。在 Pd-Gd 侧也有一个单相区, 是溶有 5% Ru 的 Pd₃Gd 相。Ag 在该 Pd₃Gd 相中的固溶度极限大约为 4%, 与 Ag-Pd-Gd 三元相图(如图 1 所示)比较可以看到, 未加 Ru 时, 700 °C 下 Ag 在 Pd₃Gd 中的固溶度极限大约为 24%, 由此可见, 加入 5% Ru 后, Ag 在 Pd₃Gd 中的固溶度大大减小。除了 Pd(Ag) 和 Pd₃Gd 两个单相区外, 在该相图中还有 4 个二相区: Pd(Ag) + (Ru), Pd₃Gd + (Ru), Pd₃Gd + Pd(Ag), Ag₅₁Gd₁₄ + (Ru), 3 个三相区: Pd₃Gd + Ag₅₁Gd₁₄ + (Ru),

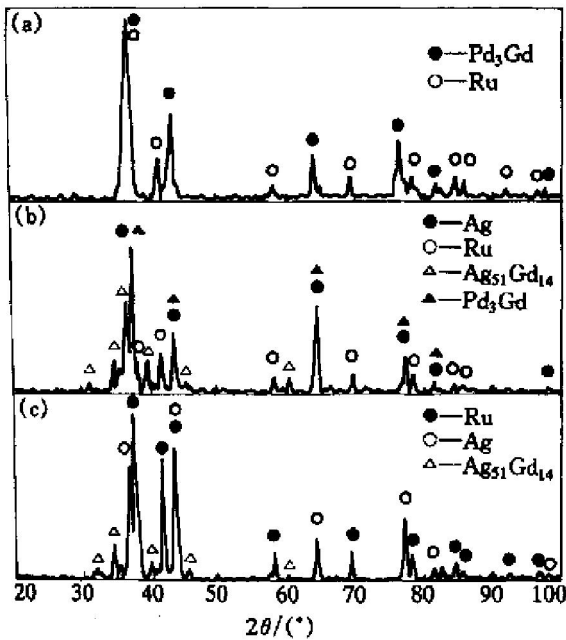


图 3 Ag-Pd-5Ru-Gd 合金的 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Ag-Pd-5Ru-Gd alloys

(a) —Ag₅Pd_{66.5}Gd_{23.5}Ru₅; (b) —Ag₆₇Pd₁₄Gd₁₄Ru₅;
(c) —Ag₇₆Pd₂Gd₁₇Ru₅

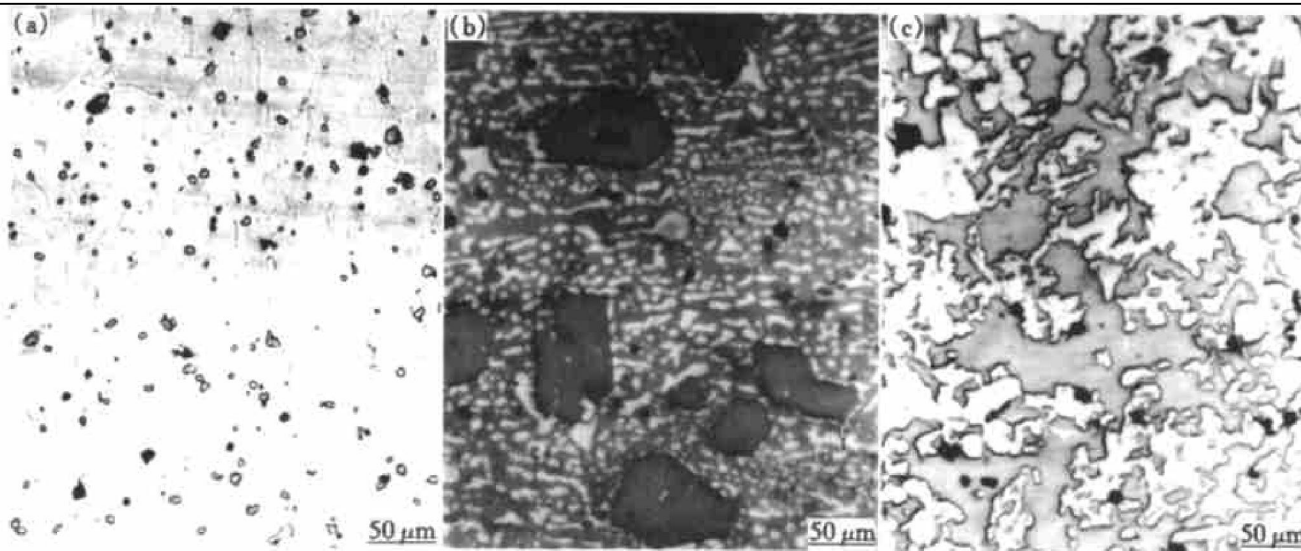
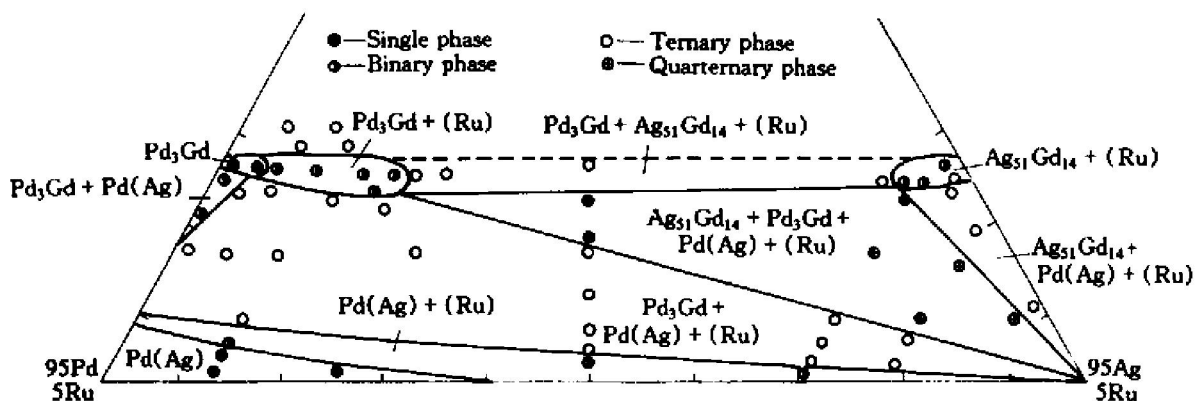


图 4 Ag-Pd-5Ru-Gd 合金的显微组织

Fig. 4 Microstructures of Ag-Pd-5Ru-Gd alloys

(a) —Ag₅Pd_{66.5}Gd_{23.5}Ru₅; (b) —Ag₆₇Pd₁₄Gd₁₄Ru₅; (c) —Ag₇₆Pd₂Gd₁₇Ru₅图 5 Ag-Pd-Ru-Gd ($x(\text{Ru}) = 5\%$, $x(\text{Gd}) < 25\%$) 四元系相图的 700 °C 等温截面Fig. 5 700 °C isothermal section of Ag-Pd-Ru-Gd ($x(\text{Ru}) = 5\%$, $x(\text{Gd}) < 25\%$) quaternary system phase diagram

Ag₅₁Gd₁₄ + Pd(Ag) + (Ru), Pd₃Gd + Pd(Ag) + (Ru) 和 1 个四相区: Ag₅₁Gd₁₄ + Pd₃Gd + Pd(Ag) + (Ru)。

3 结论

在 Ag-Pd-5Ru-Gd 四元合金部分相图的 700 °C 等温截面上, 有 2 个单相固溶区, 4 个两相区, 3 个三相区和 1 个四相区。与 Ag-Pd-Gd 三元合金相图的 700 °C 等温截面相比, 单相区 Pd(Ag) 和 Pd₃Gd 的范围都大大缩小, 单相区 Ag₅₁Gd₁₄ 消失。同时出现了几个含有 (Ru) 相的二相区、三相区和四相区。在所研究的成分区域, 没有发现新的 Ag-Pd-Ru-Gd 四元中间相。

致谢

本工作得到昆明贵金属研究所分析室蔡云卓和陈亮维等同志的协助, 特在此表示感谢。

[REFERENCES]

- [1] 何纯孝, 马光辰, 王文娜, 等. 贵金属合金相图 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983. 16.
HE Chun-xiao, MA Guang-chen, WANG Wen-na, et al. Phase Diagrams of Precious Metal Alloys [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983. 16.
- [2] Kiessler G, Gebhardt E, Steeb S. The silver-gadolinium system [J]. J Less-Common Met, 1972, 26: 293– 298.
- [3] Gschneidner K A Jr., McMasters O D, Alexander D G, et al. Factors influencing the formation of silver-rich solid solutions in rare-earth-silver alloy systems [J]. Metall Trans, 1970, 1: 1961– 1971.
- [4] McMasters O D, Gschneidner K A Jr., Venteicher R F. Crystallography of the silver-rich rare-earth-silver intermetallic compounds [J]. Acta Crystallogr, 1970, B26: 1224– 1229.

- [5] Bailey D M, Kline G R. The crystal structure of $\text{GdAg}_{3.6}$ [J]. Acta Crystallogr, 1971, B27: 650– 653.
- [6] Gschneidner K A Jr., Calderwood F W. The Ag-Gd (silver-gadolinium) system [J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1985, 6(2): 138– 140.
- [7] Loebich O Jr., Raub E. Die legierungen des palladiums mit yttrium, samarium, gadolinium, dysprosium, holmium und erbium [J]. J Less-Common Met, 1973, 30: 47 – 62.
- [8] Loebich O Jr., Raub E. Die legierungen des rutheniums mit gadolinium und dysprosium und ihrer magnetischen eigenschaften [J]. J Less-Common Met, 1976, 46: 7– 15.
- [9] Karakaya I, Thompson W T. The Ag-Ru (silver-ruthenium) system [J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1986, 7(4): 365– 368.
- [10] Darling A S, Yorke J M. The ruthenium-palladium system [J]. Platinum Met Rev, 1960, 4(3): 104– 105.
- [11] Obrowski W, Zwingmann G. Beitrag zum aufbau des systems palladium-ruthenium und über eigenschaften der palladiumreichen legierungen [J]. Z Metallkd, 1962, 53(7): 453– 455.
- [12] Kleykamp H. Constitution and thermodynamics of the $\text{M}\sigma\text{-Ru}$, $\text{M}\sigma\text{-Pd}$, Ru-Pd and $\text{M}\sigma\text{-Ru-Pd}$ systems [J]. J Nucl Mater, 1989, 167(1): 49– 56.
- [13] Rudnitskii A A, Polyakova R S. The study of palladium-ruthenium alloys [J]. Russ J Inorg Chem, 1959, 4 (6): 1404– 1408.
- [14] Gurler R. A computer assessment of the Ru-Rh and Ru-Pd systems [J]. J Alloys Comp, 1993, 191(1): 31– 35.
- [15] Zhang K H, Chen L L. Room temperature and 750 °C isothermal section of Ag-Pd-Gd ($\text{Gd} \leq 25\%$) phase diagram [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1990, 3B(2): 131 – 133.
- [16] Zhang K H, Chen L L. 700 °C isothermal section of the Pd-Ru-Gd partial phase diagram [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1996, 9B(5): 329– 332.
- [17] 张康侯, 徐云, 李曲波. Ag-Pd-Ru 三元系相图的 700 °C 等温截面 [J]. 中国有色金属学报, 2000, 10 (1): 1– 4.
ZHANG Kang-hou, XU Yun, LI Qu-bo. 700 °C isothermal section of Ag-Pd-Ru ternary phase diagram [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(1): 1– 4.
- [18] 徐云, 张康侯, 李曲波. Ag-Ru-Gd ($\text{Gd} \leq 33.3\%$) 三元系相图 700 °C 等温截面 [J]. 贵金属, 2000, 21 (4): 1– 5.
XU Yun, ZHANG Kang-hou, LI Qu-bo. 700 °C isothermal section of Ag-Ru-Gd ($\text{Gd} \leq 33.3\text{at}\%$) ternary system [J]. Precious Metals, 2000, 21(4): 1 – 5.

700 °C isothermal section of Ag-Pd-5Ru-Gd quaternary system phase diagram

ZHANG Kang-hou, XU Yun, LI Qu-bo

(Institute of Precious Metals, Kunming 650221, China)

[Abstract] On the basis of Ag-Pd-Gd, Ag-Pd-Ru, Ag-Ru-Gd and Pd-Ru-Gd ternary phase diagrams, the 700 °C isothermal section of Ag-Pd-Ru-Gd ($x(\text{Ru}) = 5\%$, $x(\text{Gd}) < 25\%$) was studied by X-ray diffraction analysis, differential thermal analysis, SEM and optical microscopy. The results show that the isothermal section consists of two single-phase regions: Pd(Ag) and Pd_3Gd , four binary-phase regions: Pd(Ag) + (Ru), Pd(Ag) + Pd_3Gd , (Ru) + $\text{Ag}_{51}\text{Gd}_{14}$ and (Ru) + Pd_3Gd , three ternary-phase regions: Pd(Ag) + Pd_3Gd + (Ru), Pd(Ag) + $\text{Ag}_{51}\text{Gd}_{14}$ + (Ru) and Pd_3Gd + $\text{Ag}_{51}\text{Gd}_{14}$ + (Ru), one quaternary-phase region: Pd(Ag) + Pd_3Gd + $\text{Ag}_{51}\text{Gd}_{14}$ + (Ru). No new quaternary intermetallic phase is found.

[Key words] silver; palladium; ruthenium; gadolinium; Ag-Pd-Ru-Gd quaternary system; phase diagram

(编辑 杨兵)