

① 483-486

Ca-Dy₂O₃-Fe 体系反应的动力学研究*

郭广思 黄振奇 隋智通 刘亮

周玉林

(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110006)

(包头稀土研究院, 包头 014010)

摘要 分析了 Ca-Dy₂O₃-Fe 体系高温还原-扩散制备 DyFe₂ 热力学可能性, 应用收缩核模型确定扩散是该体系反应的控制步骤, 并进行了 XRD, EDX 与 SEM 分析, 得知在高温下可用 Ca 还原 Dy₂O₃ 生成 Dy, Dy 向 Fe 中扩散生成 DyFe₂, 同时求得 DyFe₂ 的表现活化能为 210 kJ/mol.

关键词 DyFe₂, 动力学, 收缩核模型, 活化能

Ca-Dy₂O₃-Fe

中图法分类号 TB34, O642.54

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)05-0483-04

0642
TG13

KINETICS STUDY ON THE Ca-Dy₂O₃-Fe SYSTEM

GUO Guangsi, HUANG Zhengqi, SUI Zhitong, LIU Liang
College of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110016
ZHOU Yulin

Baotou Research Institute of Rare Earth, Baotou 014010

Correspondent: GUO Guangsi, Tel: (024)23893000-7731

Manuscript received 1999-10-12, in revised form 2000-01-20

ABSTRACT The thermodynamic feasibility to produce DyFe₂ by reduction-diffusion at high temperature from Ca-Dy₂O₃-Fe system was analyzed. The contracting core model was applied, and it was shown that the diffusion is the rate-determining step of the system. XRD, EDX and SME analysis confirmed that at high temperature Ca could reduce Dy₂O₃ and produce Dy, and then through the diffusion of Dy into Fe, DyFe₂ formed. The apparent activation energy of the DyFe₂ is 210 kJ/mol.

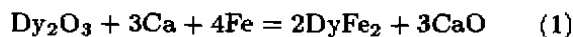
KEY WORDS DyFe₂, kinetics, contracting core model, activation energy

我国稀土资源十分丰富, 储量占世界的 80%^[1]. 如果能开发出新工艺、新材料, 就能拓宽稀土的应用领域. 稀土与过渡族金属的合金 (RE-TM) 可用于各种功能材料. 如稀土大磁致伸缩材料 (Fe₂Tb_{0.3}Dy_{0.7}), 磁光盘溅射靶合金 (GdDyFeCo, GdTbFeCo) 和储氢合金 (LaNi₅) 等. 一般这些合金都是用纯稀土金属 (Gd, Tb, Dy, La 等) 和过渡族纯金属 (Fe, Co, Ni) 一起在高温下熔化制得的. 但这些纯稀土金属的制备过程复杂, 需要把稀土氧化物转化成氟化物, 再采用高温金属热还原法制备. 除了制造成本高, 还有严重的环境污染问题. 在 Ca-Dy₂O₃-Fe 体系中, 如能实现 Ca 还原 Dy₂O₃ 生成 Dy, Dy 再与 Fe 反应生成 DyFe₂, 则可用廉价的稀土氧化物作原材料来生产稀土-过渡族金属合金. 这种方法成本低, 不污染环境, 是一种生产廉价稀土功能材料的新工艺. 对该体系的动

力学的研究, 可以了解反应的可能性及机理, 从而控制反应条件, 使反应按照所希望的速率进行, 生成所需的合金.

1 实验方法

制取 DyFe₂ 的可能反应如下



首先用 Ca 来还原稀土氧化物 Dy₂O₃ 生成稀土金属 Dy, 然后 Dy 再往 Fe 粉中扩散, 形成 DyFe₂ 合金. 根据文献 [2] 中的热力学数据计算得出 Tb, Gd 和 Dy 的氧化物生成自由能变化曲线 (见图 1) 可知, 在 1500 K 以下的温度范围内, Ca 可以还原 Dy₂O₃ 生成 Dy 和 CaO.

在有 Fe 粉存在的情况下, 生成 Dy 后, Dy 立刻向 Fe 粉中扩散形成 DyFe₂, 使反应 (1) 中产物 Dy 的浓度不断减少, 从而使反应 (1) 向右进行, 使 Ca 还原 Dy₂O₃ 能力增强.

从热力学角度考虑, 可以生成 DyFe₂ 合金, 从动力学方面看, 总反应过程包括以下步骤:

(1) 反应温度下产生的 Ca 蒸气, 在疏松多孔的 Ca-

* 中国科学院金属腐蚀与防护研究所国家重点实验室资助项目

收到初稿日期: 1999-10-12, 收到修改稿日期: 2000-01-20

作者简介: 郭广思, 女, 1963 年生, 副教授, 博士

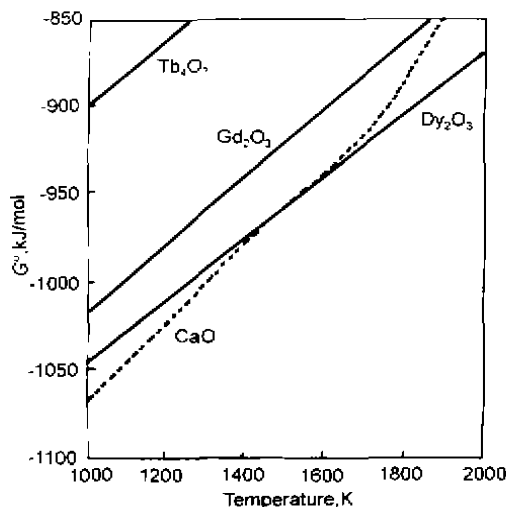


图1 Tb, Dy, Gd 的氧化物生成自由能变化曲线

Fig.1 The free energy changing graph to produce Tb, Dy and Gd oxides

Dy₂O₃-Fe 压块内部迅速地扩散到 Dy₂O₃ 颗粒表面。

(2) Ca 蒸气在 Dy₂O₃ 颗粒表面把 Dy₂O₃ 还原为金属 Dy, Dy 与邻近的 Fe 颗粒反应生成 DyFe₂。

(3) DyFe₂ 在 Fe 粒子表面成核生长, 附着于 Fe 颗粒表面, 形成 DyFe₂ 产物层。

(4) 被还原出来的活性 Dy 原子, 通过 DyFe₂ 产物层扩散到 Dy-Fe 界面, 继续与 Fe 原子发生反应, 生成 DyFe₂, 使产物层增厚。

球形颗粒的收缩核模型根据反应的控制步骤如下:

当反应由气相传递控制时符合 [3]

$$kt = \alpha$$

当反应由化学反应控制时符合 [4]

$$kt = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$$

当反应由扩散控制时符合 [5,6]

$$kt = 1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)$$

其中, α 为还原扩散反应率; t 为反应时间; k 为表观反应速率常数。

将纯度为 99.9% 的 Dy₂O₃ 粉末与 Fe 粉和纯度 99.9%、直径约 3 mm 的 Ca 粒应按一定比例混合均匀后, 在一定压力下压制直径约 11 mm, 厚 2 mm 的样片, 试样放入充 Ar 气不锈钢反应器中, 将不锈钢反应器放入电阻炉的恒温区中, 保温一定时间后, 将反应器取出, 冷却到室温, 取出样品, 用水洗去除 CaO。剩下的产物为 DyFe₂ 和未反应的 Fe 粉, 用重量法计算还原扩散反应率 α

$$\alpha = M_{\text{Dy}}/M_{\text{Dy}}^0 \times 100\%$$

其中, M_{Dy} 为扩散到 Fe 粉中形成 DyFe₂ 合金的 Dy 的重量, M_{Dy}^0 为原材料 Dy₂O₃ 中 Dy 的质量。

2 实验结果与分析

2.1 保温时间对反应的影响

分别在 1073, 1123, 1223 和 1323 K 下保温不同时间, 进行了还原扩散反应, 得出了不同的保温时间与还原扩散反应率的关系, 如图 2 所示。应用收缩核模型对实验数据进行处理, 在实验过程中 Dy₂O₃ 与 Fe 粉的粒度保持不变。

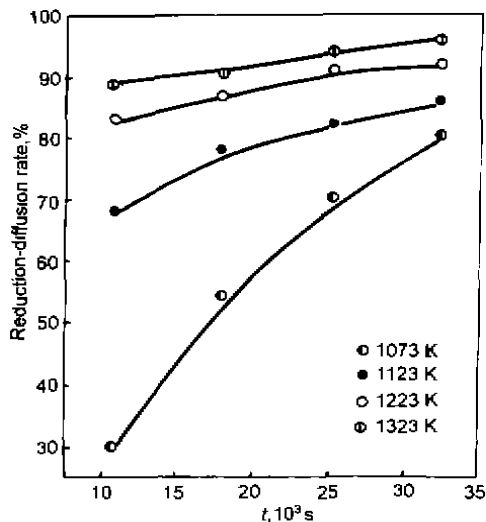


图2 保温时间与还原扩散反应率的关系曲线

Fig.2 The relationships between hold time and the reduction diffusion reaction rate at different temperatures

分别用气膜传质控制、化学反应控制、扩散控制公式处理实验数据, 结果发现, 过程速率受扩散控制, 所得结果如图 3 所示。

由图 3 可见, $1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)$ 与 t 为直线关系, 扩散是反应的控制步骤。

图 4 是在 1223 K 保温 7 h 时样品的 XRD 图谱。

由图 4 可知, 在 1223 K 保温 7 h 时生成了 DyFe₂。

2.2 保温时间对产物层厚度的影响

设样品为一平板, x 表示产物层的厚度, ΔC 表示产物层内外两面 Dy 的浓度差, 从 Fick 第一定律和物质平衡可以得出

$$J = -D \frac{\Delta C}{x} = -d \cdot \frac{dx}{dt} \quad (2)$$

$$\left(D \frac{\Delta C}{d_0}\right) dt = x dx \quad (3)$$

$$2D \frac{\Delta C}{d_0} t = x^2 \quad (4)$$

$$x = (kt)^{1/2} \quad (5)$$

其中, x 为产物层的厚度, 产物层的厚度与时间的平方根成正比。为了准确测量形成的 DyFe₂ 层的厚度, 用 Fe 块

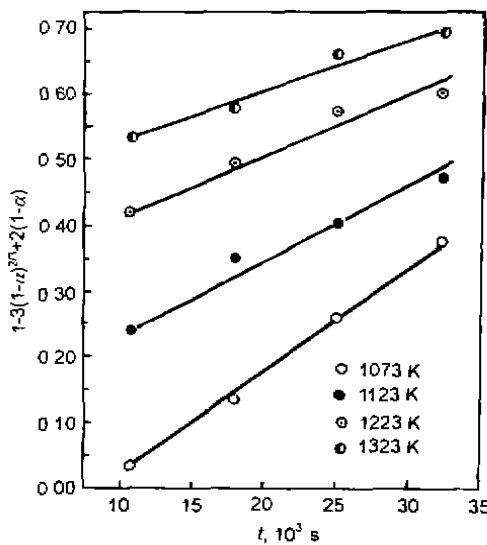


图 3 $1-3(1-\alpha)^{2/3}+2(1-\alpha)$ 与反应时间 t 的关系曲线

Fig.3 The relationship between $1-3(1-\alpha)^{2/3}+2(1-\alpha)$ and the reaction time t

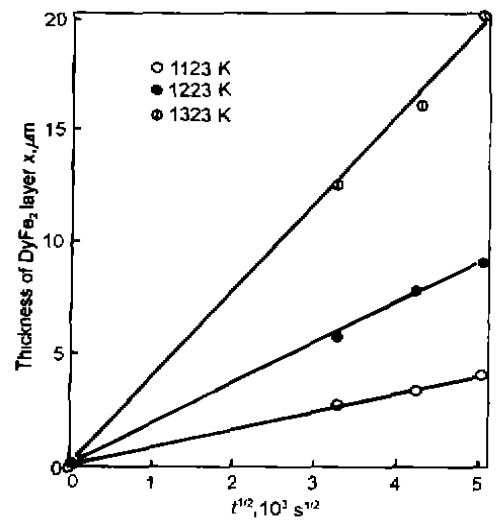


图 5 产物层厚度对保温时间的平方根的关系曲线

Fig.5 Line relationships between thickness of product layer and square root of hold time at different temperatures

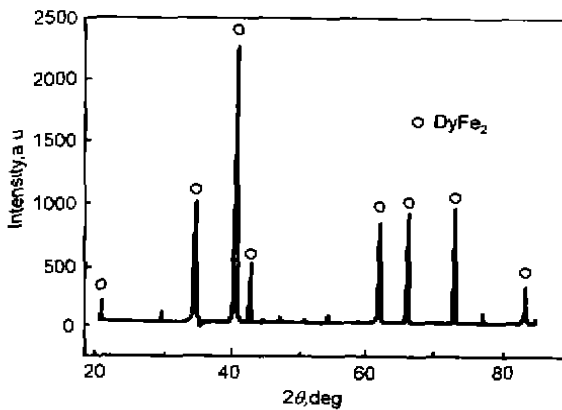


图 4 在 1223 K 保温 7 h 时样品的 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of the sample heated at 1223 K for 7 h

代替 Fe 粉. 将 Dy₂O₃、Ca 粒、Fe 块压制成试样, 进行实验, 测得产物层的厚度与时间的平方根的关系曲线如图所示 5.

根据 Arrhenius 公式, 得出

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + C \quad (6)$$

其中, E_a 为表观活化能, k 为表观反应速率常数.

将图 5 中直线斜率的平方取对数对 $1/T$ 作图 (见图 6), 由直线可求出表观活化能 E_a , 即 $E_a = 210 \text{ kJ/mol}$. 将在不同反应温度、不同保温时间条件下的试样进行了 EDX 分析, 并拍摄了 SEM 照片, 如图 7 所示.

可见, 试样中 DyFe₂ 层的厚度随着温度的升高、时间的延长而增大. 由图 7 可知, 在同一保温时间 (7 h), 图 7a 中 DyFe₂ 层的厚度大于图 7b 中 DyFe₂ 层的厚度.

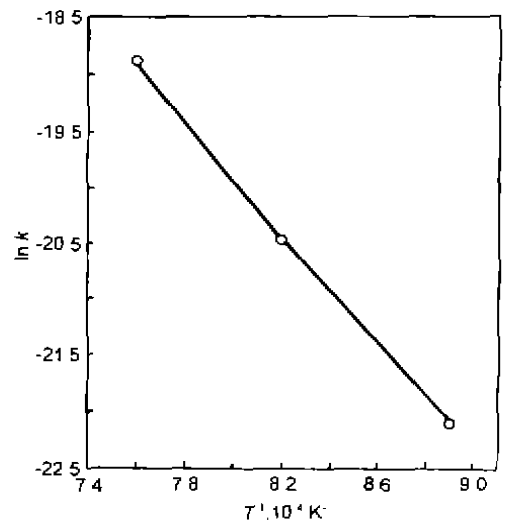


图 6 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系曲线

Fig.6 $\ln k$ vs $1/T$

在同一反应温度 (1223 K), 图 7b 中 DyFe₂ 层比图 7c 中厚. 因为扩散是反应的限制环节, 当反应温度升高时, Ca 的蒸气压升高, 由反应 (1), 生成的单位体积内活性 Dy 原子数目增加, 扩散推动力增大, 扩散质流增加, 反应速率加快. 因此随着反应温度的提高, DyFe₂ 层增厚. 在同一反应温度下, 随着时间的延长, 反应趋向于平衡, 产物层几乎全是 DyFe₂.

由图 7 可知, Fe 块的最外层是 DyFe₂, 中间层是 DyFe₃, 内层是金属 Fe. 这充分说明在反应过程中首先在 Fe 表面形成 DyFe₂, 然后 Dy 通过 DyFe₂ 向 Fe 中扩散, 随着 Dy 的扩散量的增加先形成 DyFe₃, 再生成最终产物 DyFe₂.

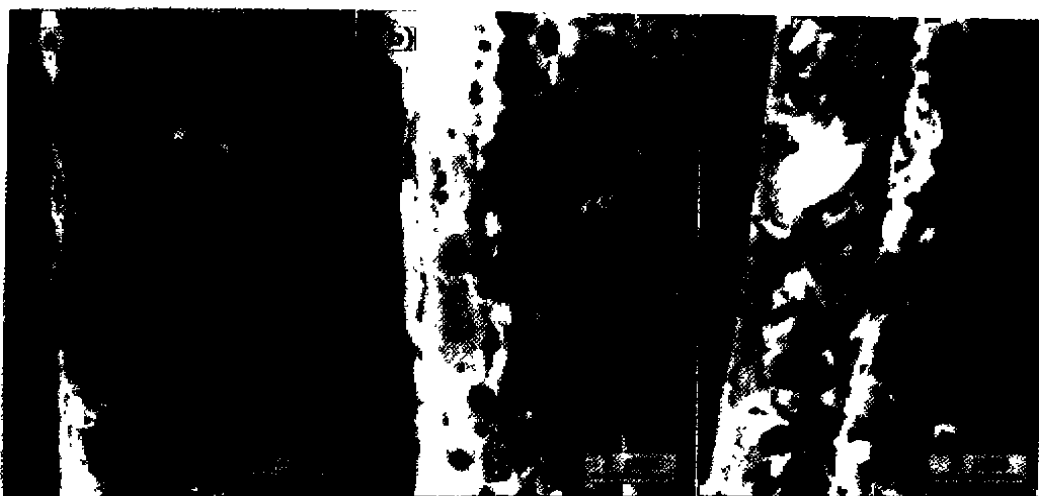


图7 不同反应温度不同保温时间下 Fe 块的 SEM 照片

Fig.7 SEM images of Fe block treated at different temperatures for different times
(a) 1323 K for 7 h (b) 1223 K for 7 h (c) 1223 K for 5 h

3 结论

(1) 用 Dy_2O_3 , Ca 和 Fe 粉制取 DyFe_2 , 从热力学上有可能性, 从动力学上有现实性, 并得到了实验证实.

(2) 在 Ca- Dy_2O_3 -Fe 体系中, 应用收缩核模型, 确认扩散是反应的控制步骤, 由 EDX 与 SEM 表明在反应过程中 Dy 通过产物层 DyFe_2 向 Fe 中扩散.

(3) 实验求得 Ca- Dy_2O_3 -Fe 体系中形成 DyFe_2 的表现活化能为 210 kJ/mol.

参考文献

[1] Zhou S Z. *Rare Earth Magnets and Their Applications*.

Beijing: Metallurgy Industry Press, 1995: 1

(周寿增. 稀土永磁材料及其应用. 北京: 冶金出版社, 1995: 1)

[2] Liang Y J, Che Y C. *Hand Book of Thermodynamical Data for Inorganic Substance*. Shenyang: Northeastern University Press, 1993: 137

(梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册. 沈阳: 东北大学出版社, 1993: 137)

[3] Paulik J, Paulik F. *Thermochim Acta*, 1971; 3: 1

[4] Jacobs P W M, Tompkins F C, Garner W E. *Chemistry of the Solid State*. New York: Academic Press, 1955: 184

[5] Budnikov P P, Ginstring A M. *Principles of Solid State Chemistry*. Gordon and Breach, New York, 1968: 168

[6] Carter P E. *J Chem Phys*, 1961; 34: 2010