

稀土 Invar 合金热力学性质研究*

徐建明 王常珍 隋智通
(东北大学, 沈阳 110006)

摘要 制备了稀土 Invar(因瓦)合金 $YFe_{12-x}V_x$ ($x=1.6, 2.0, 2.4, 2.8, 3.2$) 和 $SmFe_{12-x}V_x$ ($x=2.4, 2.8$) 采用电动势法以 CaF_2 单晶作为固体电解质, 测定了钇和钐在相应合金中的活度. 计算了偏摩尔自由能等热力学性质. 测定温度对两类合金分别为 920-1020K 和 900-1000K.

关键词: 稀土, Invar, 热力学性质, 活度, 电动势法

近年来发现, 某些具有 Laves 相结构, 如 $NaZn_{13}^{[1,2]}$, $Nd_2Fe_{14}B^{[3-5]}$ 和 $ThMn_{12}^{[6-8]}$ 的稀土 Invar 合金呈现较高的居里转变温度及低热膨胀系数的特性. 作者之一在前期工作中^[9], 曾研究了稀土 Invar 合金 $La(Fe_xAl_{1-x})_{13}$ 的热力学稳定性, 本工作仍采用电动势法测定钇在 $YFe_{12-x}V_x$ 合金与钐在 $SmFe_{12-x}V_x$ 合金中的热力学性质, 以确定合金中稀土元素的稳定性. 所用电池形式如下:

$Mo | Y, YF_3 | CaF_2(\text{单晶}) | YF_3, YFe_{12-x}V_x | Mo$ 和 $Mo | Sm, SmF_3 | CaF_2(\text{单晶}) | SmF_3, SmFe_{12-x}V_x | Mo$ 左测半电池反应为: $RE_{(F)} - 3e + 3F^- = RE_{3(F)}$ 右测半电池反应为: $RE_{3(F)} + 3e = [RE]_{\text{合金}} + 3F^-$ 电池总反应: $RE(s) = [RE]_{\text{合金}}$
稀土元素 RE 在合金 $REFe_{12-x}V_x$ 中的相对偏摩尔自由能 $\Delta G_{[RE]}$ 等于电池反应的自由能变化 ΔG , 即

$$\Delta \bar{G}_{[RE]} = \Delta G = -3FE$$

式中 E 为电池电动势, F 为法拉第 (Faraday) 常数. 假定固态纯稀土为标准态, 则

$$\Delta \bar{G}_{[RE]} = RT \ln a_{[RE]}, \quad a_{[RE]} = \exp(-3FE/RT)$$

式中 $a_{[RE]}$ 为稀土元素在合金 $REFe_{12-x}V_x$ 中的活度.

1 实验方法

1.1 原料

CaF_2 单晶购自中国科学院长春光机所. 金属钇的纯度高于 99.95% (质量百分数, 下同). 金属铁纯度 99.95% 并在 1550 °C 氩气氛下脱氧处理 10h. 金属钇和钐的纯度高于 99.5% 并在有电磁搅拌的微电弧炉中经抽空, 充氩及重熔处理.

1993-02-16 收到初稿, 1993-06-15 收到修改稿. 联系人: 王常珍. * 国家自然科学基金资助项目

YF₃ 和 SmF₃ 分别由纯度大于 99.95% 的 Y₂O₃ 和 Sm₂O₃ 与 NH₄HF₂(A.R) 按下式反应合成:



不同组成的合金 REFe_{12-x}V_x 是在有电磁搅拌的微电弧炉中熔炼, 预先在其中之一的水冷铜坩锅中熔炼 Zr₈₄Al₁₆ 合金以降低炉内气氛的氧位. 熔炼过程经抽空、充气并翻转合金几次以求成分均匀. 熔制后的合金置于有脱氧合金的石英管内. 抽空、充气、封口后放于电阻炉内经 850 °C 均匀化处理 500h.

所有合成物及合金样品均经 X 射线衍射分析验证为所期望的物质.

1.2 电池

在充有氩气的手套箱中将 REF₃ 与 RE 粉末按重量比 2:8 充分混合后压成 $\phi 10 \times 3\text{mm}^2$ 的圆片, 片的一侧压入一段 $\phi 0.5\text{mm}$ 钼丝以保证电极与引线接触良好. 同样方法制备 REF₃-REFe_{12-x}V_x 待测电极片. 将各电极片分别用铝箔包裹后放入一根石英管内, 充气、封口并加热至 600 °C 退火 24h. 将电极与 CaF₂ 单晶电解质组装成电池置于石英管内, 抽空充氩密封, 管端置少许金属 La 用于脱氧. 结构如图 1 所示.

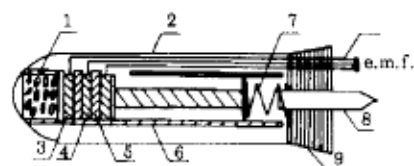


图 1 电动势 (emf) 测量装置

Fig.1 Apparatus used for emf measurements

- 1) La, 2) Quartz tube, 3) Electrodes, 4) Reference electrodes 5) Single crystal CaF₂, 6) Alumina tube, 7) Spring, 8) Glass tube, 9) Stopper, 10) Electrode lead

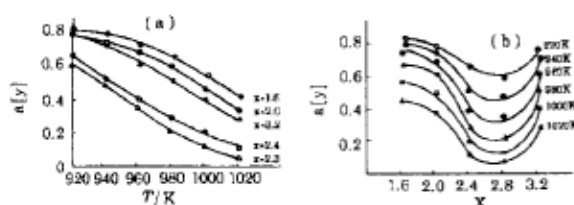


图 2 YFe_{12-x}V_x 中 Y 的活度与温度 (a) 及与组成 (b) 的关系

Fig.2 Activity of Y in YFe_{12-x}V_x as a function of temperature(a) and composition (b), respectively

表 1 不同温度时电池电动势 E(mV) 的测量结果

Table 1 Results of emf measurements

Alloys	T/K						
	900	920	940	960	980	1000	1020
YFe _{10.4} V _{1.6}		4.86	6.15	8.16	11.29	16.04	23.34
YFe ₁₀ V _{2.0}		5.84	7.66	10.02	13.30	18.79	27.57
YFe _{9.6} V _{2.4}		10.88	17.53	25.40	33.45	44.30	60.13
YFe _{9.2} V _{2.8}		12.92	18.34	27.36	40.78	53.91	67.94
YFe _{8.8} V _{3.2}		6.30	8.18	12.51	17.49	23.68	34.39
SmFe _{9.6} V _{2.4}	233.40	224.00	211.40	197.37	182.10	174.10	
SmFe _{9.2} V _{2.8}	214.12	202.69	188.48	176.39	164.63	155.23	

1.3 电动势测量

将电池置于屏蔽的电阻炉内,使用 DWK-702 配同 Pt-PtRh10% 热电偶控温、测温、精度为 $\pm 1\text{K}$. Keithley 610C 固态电位计 (内阻 $10^{14}\Omega$) 配同 Keithley192 数字电压表 ($>10^{12}\Omega$) 测量电池电动势, 测量由低温向高温再返回低温, 取平均值. 平衡达到时间为 1-4 天, 电动势值波动在 $\pm 1\text{mV}$ 范围内. 正式记录数据前用 X-Y 记录仪做极化曲线. 以证实电池反应是否确实达到平衡. 实验结束后检查电极与电解质表面, 未发现反应产物及裂纹.

2 结果与讨论

电动势测量结果列于表 1.

2.1 $\text{YFe}_{12-x}\text{V}_x$ 系列合金的测量结果与讨论

在该组实验中, 自变量温度 (T) 和组成 (x) 都是等间隔变化的, 根据电动势对温度和组成的依赖关系, 选取温度的二次多项式和成份的三次多项式进行二元正交多项式回归处理. 由正交回归方法可知, 回归平方和是由自变量的变化而引起, 它的大小反映了自变量的重要程度. 剩余平方和是由实验误差及其他未加控制的因素引起的, 它的大小反映了试验误差及其他因素对实验结果的影响, 由此可进行正交多项式回归的方差分析. 所得到的二元多项式回归方程, 适用的温度区间为 920-1020K, 成份 x 在 1.6-3.2 范围内的电动势值计算. 所得回归方程如下:

当 $x=1.6$ 时,

$$E(\text{mV}) = 8.7110 + 1.7554[(T - 970)/10] + 0.22967[(T - 970)/10]^2$$

由 $\Delta S = nF(\partial E/\partial T)P$ 可得 $\Delta S = 50.8107 + 13.2958[(T-970)/10]$

当 $x=2.0$ 时

$$E(\text{mV}) = 12.1820 + 2.2087[(T - 970)/10] + 0.22987[(T - 970)/10]^2$$

$$\Delta S = 63.9317 + 13.2958[(T - 970)/10]$$

当 $x=2.4$ 时,

$$E(\text{mV}) = 27.7716 + 4.5810[(T - 970)/10] + 0.22967[(T - 970)/10]^2$$

$$\Delta S = 132.5988 + 13.2958[(T - 970)/10]$$

$x=2.8$ 时,

$$E(\text{mV}) = 35.1938 + 5.7788[(T - 970)/10] + 0.22967[(T - 970)/10]^2$$

$$\Delta S = 167.2696 + 13.2958[(T - 970)/10]$$

$x=3.2$ 时,

$$E(\text{mV}) = 14.1646 + 2.7086[(T - 970)/10] + 0.22967[(T - 970)/10]^2$$

$$\Delta \bar{S} = 78.4014 + 13.2958[(T - 970)/10]$$

并根据 $\Delta\bar{G} = -nFE, a = \exp(-3FE/RT)$ 关系, 可得出一定成份和温度下的活度、偏摩尔自由能和偏摩尔熵以及相应曲线。

图 2(a) 和 (b) 分别表示温度和成分的变化对 $YFe_{12-x}V_x$ 中 Y 活度的影响, 随着温度的升高, 钇活度是降低的, $x=2.4$ 和 $x=2.8$ 的组分活度较低, 成分对钇活度的影响是随着合金中钇成分的增加, 钇活度降低, x 在 2.8 左右时活度最小, 其后随着 x 的增加, 钇的活度大增加。

图 3(a) 和 (b) 分别表示温度和成分对钇偏摩尔自由能的影响, 自由能的变化行为与活度的变化相似。

图 4(a) 和 (b) 分别表示 $YFe_{12-x}V_x$ 中 Y 的偏摩尔熵与温度和成份之间变化关系曲线, 图中仅各给出两条曲线, 其它曲线变化规律相似。

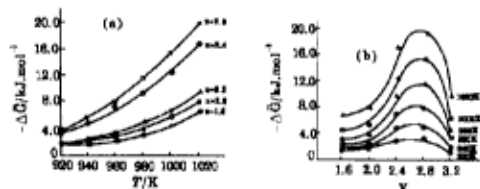


图 3 $YFe_{12-x}V_x$ 中 Y 的偏摩尔自由能与温度 (a) 及与组成 (b) 的关系

Fig.3 Partial molar free energy of Y in $YFe_{12-x}V_x$ as a function of temperature (a) and composition (b), respectively

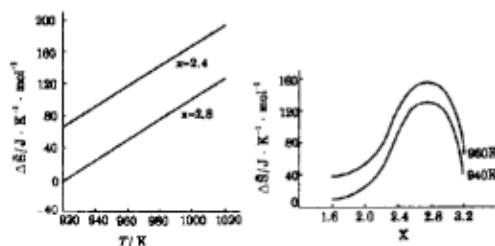


图 4 $YFe_{12-x}V_x$ 中 Y 的偏摩尔熵与温度 (a) 及与组成 (b) 的关系

Fig.4 Partial molar entropy of Y in $YFe_{12-x}V_x$ as a function of temperature (a) and composition (b), respectively

由图 4 中可以看出钇在合金中的偏摩尔熵随温度的升高而增加, 符合一般规律; 而随着钇成分 x 的增加, 钇的偏摩尔熵开始是增大的, 在 x 为 2.6-2.8 之间熵值达最大, 熵值的增加对合金的稳定性有所贡献。

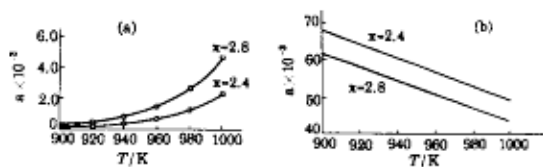


图 5 (a) $SmFe_{12-x}V_x$ 中 Sm 的活度和温度的关系 (b) $SmFe_{12-x}V_x$ 中 Sm 的偏摩尔自由能和温度的关系

Fig.5 (a) Activity of Sm in $SmFe_{12-x}V_x$ as a function of temperature (b) Partial molar free energy of Sm in $SmFe_{12-x}V_x$ as a function of temperature

2.2 $SmFe_{12-x}V_x$ 合金的测量结果与讨论

对含 Sm 合金的电动势测量结果也作与含 Y 合金类似的数据处理, 得到对于 $SmFe_{9.6}V_{2.4}$ 合金 $E(mV) = 203.73 - 6.231 [(T-950)/10]$, 对于 $SmFe_{9.2}V_{2.8}$ 合金 $E(mV) = 183.59 - 6.010 [(T-950)/10]$. 由此计算的这两种合金中钐的活度和偏摩尔自由能与温度的关系见图 5(a) 和 (b)。

由图 5 可以看出随着温度的升高, 合金中钐的活度和偏摩尔自由能有所增大, 意味着合金中钐的化学稳定性降低。

2.3 两类合金稳定性的比较

由以上各图示得知, $\text{SmFe}_{12-x}\text{V}_x$ 合金比相应的 $\text{YFe}_{12-x}\text{V}_x$ 合金中稀土金属的活度值小 2-3 个数量级, 即含钐 Invar 合金的化学稳定性高于含钇 Inva 合金, 这可能是由于镧系元素 $\text{Sm}(4f^6)$ 电子与合金元素中的 V, Fe 的电子轨道交互作用强之缘故.

参 考 文 献

- 1 Palstra T T M, Mydosh J A, Nieuwenhuys G J, et al. *J. Magn. Mater.*, **1983**, **36**:290
- 2 Palstra T T M, Nieuwenhuys G J, Mydosh J A, et al. *Phys. Rev. B*, **1985**, **31**:4622
- 3 Grossinger R, Obitsch P, Sun X K, et al. *Mater. Lett.*, **1984**, **2**:539
- 4 Givord D, Li M S, Moreau M, Perrier de la Bathie R. *Physica B*, **1985**, **130**:323
- 5 Buschow K H J, *J. Less-Common Met.*, **1986**, **118**:349
- 6 Boer F R de, Huang Y K, Mooy D B de, et al. *J. Less-Common Met.*, **1987**, **135**:199
- 7 Mooy D B, Buschow K H J, *J. Less-Common Met.*, **1988**, **136**:207
- 8 Buschow K H J. *J. Less-Common Met.*, **1988**, **144**:65
- 9 Xu X, Li G, Yu H, Wang C, *J. Less-Common Met.*, **1991**, **175**:217

Investigation on the Thermodynamic Properties of Invar-type Alloys Containing Rare Earth Metals

Xu Jianming Wang Changzhen Sui Zhitong
(Northeastern University, Shenyang, 110006)

Abstract The invar-type alloys of $\text{YFe}_{12-x}\text{V}_x$ ($x=1.6, 2.0, 2.4, 2.8, 3.2$) and $\text{SmFe}_{12-x}\text{V}_x$ ($x=2.4, 2.8$) were prepared by melting elements in water cooled crucibles in a small arc furnace with a magnetic stirring apparatus. The activity and the relative partial molar Gibbs free energy of the Yttrium and Samarium in the alloys were determined by the emf method using the single crystal of CaF_2 as a solid electrolyte at temperatures of 920-1020K and 900-1000K, respectively. The galvanic cell used can be expressed as



The overall cell reaction is $\text{RE}(\text{S}) = \text{RE}(\text{alloys})$. The relative partial molar free energy of RE in alloy is equal to the free energy change of the cell reaction, $\Delta\bar{G}_{(\text{RE})} = \Delta G = -3FE$. If pure solid phase RE is chosen as the standard state, then $\Delta\bar{G}_{(\text{RE})} = RT \ln a_{(\text{RE})}$, $a_{(\text{RE})} = \exp(-3FE/RT)$.

The experimental result shows that the activity of Y in alloys are larger than that of Sm in alloys, the SmFe_{12-x} alloys are therefore more stable.

Keywords: Rare earth, Invar-type alloys, Thermodynamic properties, Activity, Electromotive force method