

铝-铈-锰和铝-铈-锌溶液体系的热力学性质^①

孙运湧 杜挺

(冶金工业部钢铁研究总院)

摘 要

采用金属溶液-固相产物直接平衡法,研究了铝基溶液中铈与锰、铈与锌的相互作用。结果表明,800℃时,铝-铈-锰溶液体系中有平衡产物 AlCe_2Mn_3 存在,其标准生成自由能为 $\Delta G_{\text{AlCe}_2\text{Mn}_3}^0 = -159.3 \text{ kJ/mol}$; 反应 $\text{AlCe}_2\text{Mn}_{3(s)} = \text{Al}_{(1)} + 2[\text{Ce}] + 3[\text{Mn}]$ 的平衡常数为 $K_{\text{AlCe}_2\text{Mn}_3} = 1.76 \times 10^{-8}$; 铈与锰的相互作用系数为 $e_{\text{Ce}}^{\text{Mn}} = -5.19$, $e_{\text{Mn}}^{\text{Ce}} = -2.03$, $e_{\text{Ce}}^{\text{Mn}} = e_{\text{Mn}}^{\text{Ce}} = -2.430$ 。700℃时,铝-铈-锌溶液体系中存在两种平衡产物: Al_2CeZn_2 和 $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$, 前者的标准生成自由能为 $\Delta G_{\text{Al}_2\text{CeZn}_2}^0 = -81.0 \text{ kJ/mol}$, 平衡反应 $\text{Al}_2\text{CeZn}_{2(s)} = 2\text{Al}_{(1)} + [\text{Ce}] + 2[\text{Zn}]$ 的平衡常数为 $K_{\text{Al}_2\text{CeZn}_2} = 4.48 \times 10^{-5}$, 铈与锌的相互作用系数为 $e_{\text{Ce}}^{\text{Zn}} = -5.54$, $e_{\text{Zn}}^{\text{Ce}} = -2.59$, $e_{\text{Ce}}^{\text{Zn}} = e_{\text{Zn}}^{\text{Ce}} = -3.088$ 。

关键词: 铝基溶液 铈 锰 锌 热力学性质

稀土元素具有独特的电子结构和物理化学性质,在铝及其合金中具有净化、夹杂物变性和微合金化等优良作用,可改善其组织和性能,稀土在铝合金中的应用得到了飞速发展^[1-3]。因此,了解稀土元素在铝基溶液中的热力学性质,极为重要。

铝基溶液、尤其是稀溶液的热力学性质,已有一些报道^[4-9],但极少涉及稀土元素。作者对铝基溶液中铈与硫、铜、硅、镁、铁等元素的相互作用进行了研究^[10-11],本文为继之进行的又一工作,用直接平衡法研究了铝液中铈与锰、铈与锌的相互作用。

1 实验

实验在竖管式铂丝炉中进行,由双铂铑热电偶联接 DWK-702 精密温度控制仪控温,

温度波动范围为 $\pm 2^\circ\text{C}$,高纯氩气经脱水、脱氧处理后由炉膛底部通入炉内,流量 $0.5-1 \text{ L/min}$ 。实验中使用纯刚玉坩埚。

称取适量纯铝置于坩埚中,在炉内氩气氛下升温熔化,至设定温度后,向铝液中分别加入铝铈合金与锌或铝锰合金,达平衡后用石英管取样淬冷,然后重复进行。铝铈合金由纯度为 99.95% 的铝和铈配制而成,锌为分析纯化学试剂,而铝锰合金中的杂质含量小于 0.5%。

由理论计算可知,实验条件下,锌的蒸气压非常小,其挥发损失可忽略不计。

据预实验结果,确定铝-铈-锰系平衡实验的时间为 90 min,而铝-铈-锌系为 60 min。

铈、锌采用电感耦合等离子体原子发射光谱法分析,锰采用火焰 A. A. S. 原子吸收光谱

^①本课题属国家自然科学基金资助项目;本文于 1992 年 2 月 1 日收到

法分析。平衡产物的鉴定采用透射电子显微镜分析, 以单晶电子衍射花样结合能谱分析结果进行。

铝-铈-锰系实验温度为 800 °C, 铝-铈-锌系为 700 °C。

2 结果与讨论

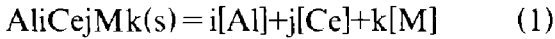
2.1 平衡产物

对实验样品进行透射电镜分析, 得到平衡相的单晶电子衍射花样和能谱分析结果。通过对电子衍射花样的标定, 可得到平衡相的结构, 而从能谱分析结果又可得到平衡的化学成分, 二者相互结合, 即可最终确定平衡产物。

由分析知, 铝-铈-锰系平衡产物为 AlCe₂Mn₃; 而铝-铈-锌系则有两种平衡产物存在, 分别为 Al₂CeZn₂ 和 Ce₃Al₁₁。

2.2 平衡常数

由于两体系中均有三元产物, 若将其共同表示为 Al_iCe_jM_k, 则可写出如下平衡反应



在本实验条件下, 溶质元素铈、锰、锌等含量很低, 近似将铝视为纯物质, 取 $a_{\text{Al}} = 1$, 这样(1)式平衡常数可表示为 $K_{\text{Al}_i\text{Ce}_j\text{M}_k} = a_{\text{Ce}}^j \cdot a_{\text{M}}^k$, 表观平衡常数为 $K'_{\text{Al}_i\text{Ce}_j\text{M}_k} = [\% \text{Ce}]^j [\% \text{M}]^k$ 。

因此

$$K_{\text{Al}_i\text{Ce}_j\text{M}_k} = (f_{\text{Ce}}[\% \text{Ce}])^j (f_{\text{M}}[\% \text{M}])^k \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \lg K_{\text{Al}_i\text{Ce}_j\text{M}_k} &= \lg K'_{\text{Al}_i\text{Ce}_j\text{M}_k} + jf_{\text{Ce}} + kf_{\text{M}} \\ &= \lg k'_{\text{Al}_i\text{Ce}_j\text{M}_k} + j(e_{\text{Ce}}^{\text{Ce}}[\% \text{Ce}] + e_{\text{Ce}}^{\text{M}}[\% \text{M}]) \\ &\quad + k(e_{\text{M}}^{\text{M}}[\% \text{M}] + e_{\text{M}}^{\text{Ce}}[\% \text{Ce}]) \end{aligned} \quad (3)$$

由于元素自作用系数都很小, 将(3)式中 $e_{\text{Ce}}^{\text{Ce}}[\% \text{Ce}]$ 和 $e_{\text{M}}^{\text{M}}[\% \text{M}]$ 两项略去, 并将 $e_{\text{M}}^{\text{Ce}} = (M_{\text{M}} / M_{\text{Ce}}) e_{\text{Ce}}^{\text{M}} = A e_{\text{Ce}}^{\text{M}}$ 代入, 整理可得

$$-\lg K'_{\text{Al}_i\text{Ce}_j\text{M}_k} = -\lg K_{\text{Al}_i\text{Ce}_j\text{M}_k} + e_{\text{Ce}}^{\text{M}}(j[\% \text{M}] + kA[\% \text{Ce}]) \quad (4)$$

对于铝-铈-锰系, $i=1, j=2, k=3, A = M_{\text{Mn}} / M_{\text{Ce}} = 0.39$; 而对于铝-铈-锌系, $i=2, j=1, k=2, A = M_{\text{Zn}} / M_{\text{Ce}} = 0.47$ 。分别将两组参数代入(4)式, 得到

$$-\lg K'_{\text{AlCe}_2\text{Mn}_3} = -\lg K_{\text{AlCe}_2\text{Mn}_3} + e_{\text{Ce}}^{\text{Mn}} \times (2[\% \text{Mn}] + 1.17[\% \text{Ce}]) \quad (5)$$

$$-\lg K'_{\text{Al}_2\text{CeZn}_2} = -\lg K_{\text{Al}_2\text{CeZn}_2} + e_{\text{Ce}}^{\text{Zn}} \times ([\% \text{Zn}] + 0.94[\% \text{Ce}]) \quad (6)$$

将两体系实验数据分别按(5)、(6)两式进行处理, 结果如图1和图2所示。

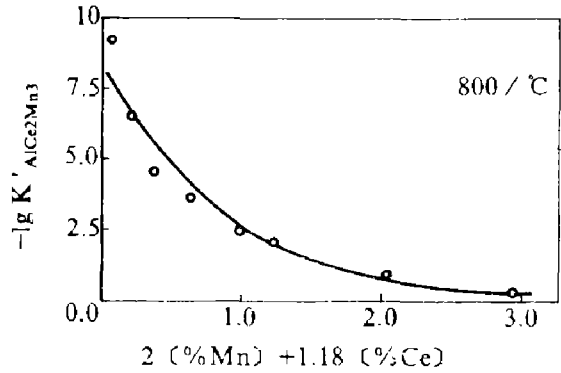


图1 铝液中 $-\lg K'_{\text{AlCe}_2\text{Mn}_3}$ 与浓度的关系

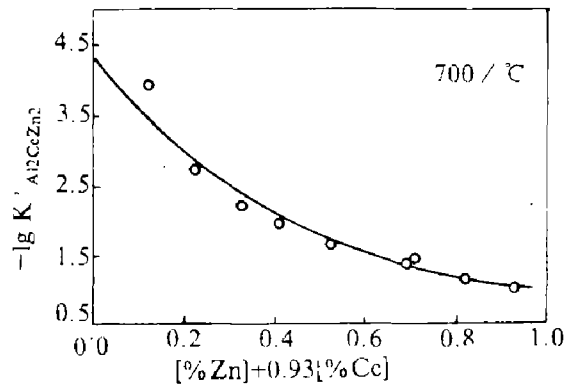


图2 铝液中 $-\lg K'_{\text{Al}_2\text{CeZn}_2}$ 与浓度的关系

取溶质浓度较低的实验点用最小二乘法回归处理, 得到如下方程

$$-\lg K'_{\text{AlCe}_2\text{Mn}_3} = 7.76 - 5.19(2[\% \text{Mn}] + 1.18[\% \text{Ce}]) \quad (r = 0.93) \quad (7)$$

$$-\lg K'_{\text{Al}_2\text{CeZn}_2} = 4.35 - 5.54([\% \text{Zn}] + 0.93[\% \text{Ce}]) \quad (r = 0.96) \quad (8)$$

因此, 800 °C 时, $\lg K_{\text{AlCe}_2\text{Mn}_3} = -7.76$, 平衡常数 $K_{\text{AlCe}_2\text{Mn}_3} = 1.76 \times 10^{-8}$; 而 700 °C 时, $\lg K_{\text{Al}_2\text{CeZn}_2} = -4.35, K_{\text{Al}_2\text{CeZn}_2} = 4.48 \times 10^{-5}$ 。

2.3 平衡产物标准生成自由能

铝液中 AlCe₂Mn₃ 和 Al₂CeZn₂ 的标准生成自由能分别为

$$\Delta G_{\text{AlCe}_2\text{Mn}_3}^0 = -RT \ln(1 / K_{\text{AlCe}_2\text{Mn}_3})$$

$$\begin{aligned} &= -159.3 \text{ kJ/mol} \\ \Delta G_{\text{Al}_2\text{CeZn}_2}^0 &= -RT \ln(1/K_{\text{Al}_2\text{CeZn}_2}) \\ &= -81.0 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

2.4 铈与锰、锌的相互作用系数

由(4)式可知, 直线方程的斜率, 即为M对铈的相互作用系数 e_{Ce}^{M} 。分别比较(5)、(7)两式和(6)、(8)两式, 可以得到, $e_{\text{Ce}}^{\text{Mn}} = -5.19$, $e_{\text{Ce}}^{\text{Zn}} = -5.54$ 。另外, $e_{\text{Mn}}^{\text{Ce}} = -2.03$, $e_{\text{Zn}}^{\text{Ce}} = -2.59$; $\varepsilon_{\text{Ce}}^{\text{Mn}} = \varepsilon_{\text{Mn}}^{\text{Ce}} = -2430$, $\varepsilon_{\text{Ce}}^{\text{Zn}} = \varepsilon_{\text{Zn}}^{\text{Ce}} = -3088$ 。

3 结论

(1) 铝-铈-锰溶液体系中存在平衡产物 AlCe_2Mn_3 , 而铝-铈-锌溶液体系中的平衡产物则为 Al_2CeZn_2 和 $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$;

(2) 800 °C 时, 铝-铈-锰溶液体系中, 反应 $\text{AlCe}_2\text{Mn}_3(\text{s}) = \text{Al}_{(1)} + 2[\text{Ce}] + 3[\text{Mn}]$ 的平衡常数为 $K_{\text{AlCe}_2\text{Mn}_3} = 1.76 \times 10^{-8}$, 而 700 °C 时, 铝-铈-锌体系中, 反应 $\text{Al}_2\text{CeZn}_2(\text{s}) = 2\text{Al}_{(1)} + [\text{Ce}] + 2[\text{Zn}]$ 的平衡常数为 $K_{\text{Al}_2\text{CeZn}_2} = 4.48 \times 10^{-5}$;

(3) 800 °C 时, AlCe_2Mn_3 在铝溶液中的标准生成自由能为 $\Delta G_{\text{AlCe}_2\text{Mn}_3}^0 = -159.3 \text{ kJ/mol}$ 。而 700 °C 时, Al_2CeZn_2 的标准生成自由能为 $\Delta G_{\text{Al}_2\text{CeZn}_2}^0 = -81.0 \text{ kJ/mol}$;

(4) 800 °C 时铝液中铈与锰的相互作用系数为 $e_{\text{Ce}}^{\text{Mn}} = -5.19$, $e_{\text{Mn}}^{\text{Ce}} = -2.03$, $\varepsilon_{\text{Ce}}^{\text{Mn}} = \varepsilon_{\text{Mn}}^{\text{Ce}} =$

-2430 ; 700 °C 时铈与锌的相互作用系数为 $e_{\text{Ce}}^{\text{Zn}} = -5.54$, $e_{\text{Zn}}^{\text{Ce}} = -2.59$, $\varepsilon_{\text{Ce}}^{\text{Zn}} = \varepsilon_{\text{Zn}}^{\text{Ce}} = -3088$ 。

参考文献

- 1 杜挺. 科学通报, 1963, (7): 13.
- 2 赵无畏, 张风云, 吴颖明, 童春秋. 铝镁通讯, 1987, (1): 6.
- 3 唐定疆, 汪良宜, 赵敏寿, 鲁化一. 中国稀土学会第二届学术年会论文集, 第一分册, 北京: 1990. 239.
- 4 Hultgren R, Desai P D, Hawkins D T, Gleiser M, Kelly K K. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. American Society for Metals, Metals Park, Ohio: 1973.
- 5 Dealy John M, Pehlke Robert D. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1963; 227: 88.
- 6 Стефан Ю кл. Цветные. Металлы, 1980, (9): 43.
- 7 上修司, 早稻田嘉夫. 日本金属学会志, 1988, 52(2): 204.
- 8 Sigworth G K, Engh T A. Scandinavian Journal Of Metallurgy, 1982, 11(3): 143.
- 9 Dewing Ernest W, Desclaux Paul. Metallurgical Transactions B, 1990, 21B(10): 861.
- 10 孙运涛, 王龙妹, 杜挺. 化工冶金, 1991, 12(4): 283.
- 11 孙运涛, 杜挺. 国家自然科学基金委员会材料与工程学部冶金学科青年学术交流会论文集, 沈阳, 1991.