

Ce、Nd 和 Y 在 α -Fe 中的室温固溶度^①

李来凤 邢中枢^② 赵冰

(中国科学院低温技术实验中心)

摘要

用热力学稀溶体固溶度公式, 计算出 Ce、Nd 和 Y 在 α -Fe 中的室温固溶度值分别为 0.004 8、0.003 2、0.000 1 wt.-%, 讨论了影响稀土在 α -Fe 中固溶度大小的原因。

关键词: 固溶度 热力学 稀溶体

自稀土元素应用于炼钢以来, 人们对稀土在材料中的作用机理做了大量研究。对高温下稀土在 α -Fe 中的固溶度已有一些报导^[1-4], 但对室温下的固溶度研究很少。

庄应烘^[5]等报导室温下 La 在 α -Fe 中的固溶度为 0.11 wt.-%, 最近章复中^[6]等测出 Ce 在室温下在铁中的固溶度为 0.047 wt.-%, Nd 为 0.055 wt.-%, 室温下 Y 在 α -Fe 中的固溶度至今尚未见报导。前人的工作大多是采用高温下保温 10 多个小时, 然后以 10 °C/h 的速度冷至室温, 测出固溶度, 并认为是室温下的固溶度。由于稀土元素在低温下扩散很慢, 不能达到平衡态, 因而这种方法得到的室温固溶度比真实的固溶度高许多。本文通过测定 880、800、700、600 °C 下稀土在 α -Fe 中的固溶度, 然后用合金热力学中正规溶体近似公式, 计算了室温下 Ce、Nd 和 Y 在 α -Fe 中的固溶度, 得到了满意的结果。

1 实验方法

实验采用纯度为 99.99 wt.-% 的高纯铁,

硫含量小于 0.000 5 wt.-%。由于稀土元素在冶炼过程中会和铁中硫氧发生反应, 生成数量较多的氧化物、硫化物夹杂, 这对于测定准确的固溶度值影响很大, 因而进行去氧处理很关键。我们采用高温下通入氢气的方法来消除氧,

表 1 试样的稀土元素含量/wt.-%

试样编号	Ce	Nd	Y
1	0.000 0	0.000 0	0.000 0
2	0.004 8	0.004 4	0.004 4
3	0.009 5	0.008 9	0.008 9
4	0.019 1	0.017 7	0.013 3
5	0.029 0	0.026 6	0.017 7
6	0.038 0	0.035 5	0.026 6
7	0.057 0	0.053 2	0.035 5
8	0.076 0	0.070 9	0.043 3
9	0.095 0	0.088 7	0.053 2
10	0.114 0	0.106 0	0.071 0
11	0.143 0	0.133 0	0.088 7
12	0.286 0	0.266 0	0.266 0
13	0.477 0	0.443 0	0.443 0
14	0.953 0	0.887 0	0.887 0

① 1992年10月21日收到初稿;

② 中科院金属研究所

将铁切成细小的颗粒,用球状有限边界条件扩散方程^[7]计算出退火时间应为 80 h。经过这种方法处理,铁中氧含量小于 0.001 wt.-%,实验中稀土 Ce、Nd 和 Y 的纯度为 99.9%,并经真空磁控电弧炉两次重熔以消除杂质。

样品首先经过高真空下均匀化处理,然后分别放入 880、800、700、600 °C 的电炉中,高真空下分别保温 240、480、720、1 440 h,以便使样品达到各个温度的平衡状态。最后淬火至室温。

2 实验结果

表 2 为 Ce、Nd 和 Y 在不同温度下的固溶度。这些固溶度是用 X 射线点阵常数(XLPA)、电子探针法(EMQA)、正电子湮没法(PAA)、磁性矫顽力法(MCFA)四种方法同时测定的。从测量手段本身来看,X 射线点阵常数法、电子探针法已广泛被研究者采用^[3,4],其结果精确可靠。有关正电子湮没和磁性矫顽力法的精度,作者做了大量研究^[4,6]。这四种方法测量的结果符合很好。表 2 列出了这四种方法的测量结果及平均值。

室温下稀土在 α -Fe 中的固溶度一直是人们争论很大的问题。由于稀土原子低温下扩散

表 2 用不同测试方法测得的 Ce、Nd、Y 的固溶度/at.-%

T/K	元素	EMQA	XLPA	MCFA	PAA	平均值
1 153	Ce	0.040	0.039	0.042	0.043	0.041
	Nd	0.034	0.036	0.033	0.037	0.035
	Y	0.035	0.035	0.044	0.034	0.037
1 073	Ce	0.038	0.034	0.040	0.033	0.036
	Nd	0.033	0.032	0.033	0.035	0.033
	Y	0.028	0.028	0.029	0.031	0.029
973	Ce	0.032	0.033	0.034	0.033	0.033
	Nd	0.028	0.028	0.026	0.028	0.028
	Y	0.023	0.026	0.027	0.024	0.025
873	Ce	0.029	0.029	0.030	0.029	0.029
	Nd	0.023	0.024	0.026	0.023	0.024
	Y	0.017	0.017	0.020	0.018	0.018

极缓慢,很难达到平衡,因而从高温缓慢冷至室温测出的固溶度不能看作真实的室温固溶度。我们采用外推法来确定室温固溶度,对于 Fe-RE 二元合金,按热力学正规溶液近似^[9],得到固溶度公式:

$$\begin{aligned} x_{RE}^0 &= \exp\left[-\frac{1}{RT}(\Delta^0 H_{RE}^{\alpha\beta} - T\Delta^0 S_{RE}^{\alpha\beta} \right. \\ &\quad \left. + (1 - x_{RE})^2 \cdot I_{Fe-RE}^0)\right] \\ &= \exp(\Delta^0 S_{RE}^{\alpha\beta}/R) \cdot \exp\left[-\frac{1}{RT}(\Delta^0 H_{RE}^{\alpha\beta} \right. \\ &\quad \left. + (1 - x_{RE})^2 \cdot I_{Fe-RE}^0)\right] \end{aligned}$$

按稀溶液处理,得到:

$$\ln x_{RE}^0 = \frac{\Delta^0 S_{RE}^{\alpha\beta}}{R} - \frac{1}{RT}(\Delta^0 H_{RE}^{\alpha\beta} + I_{Fe-RE}^0)$$

其中 x_{RE}^0 —稀土元素在 α -Fe 中的固溶度(原子百分比); $\Delta^0 H_{RE}^{\alpha\beta}$ —纯稀土组元 $\alpha \rightarrow \beta$ 转变焓; $\Delta^0 S_{RE}^{\alpha\beta}$ —纯稀土组元 $\alpha \rightarrow \beta$ 转变熵,以上两者均为常数; I_{Fe-RE}^0 —组元的相互作用系数,对正规溶液为常数。由于 $\Delta^0 H_{RE}^{\alpha\beta}$, $\Delta^0 S_{RE}^{\alpha\beta}$, I_{Fe-RE}^0 及 R (气体常数)均为常数,所以上式可以写成 $\ln x_{RE}^0 = A + \frac{B}{T}$, 可见, $\ln x_{RE}^0 \propto \frac{1}{T}$ 。

将各温度下的 Ce、Nd 和 Y 在 α -Fe 中的固溶度值换算成原子百分比,代入 $\ln x_{RE}^0$ 做为自变量,将温度 1 153、1 073、973、873 K 换成 $1/T$ 作为因变量,用最小二乘法处理(图 1),其解析式分别为:

$$\ln x_{Ce}^0 = -1 220.3/T - 6.765$$

$$\ln x_{Nd}^0 = -1 357.8/T - 6.774$$

$$\ln x_Y^0 = -2363.7/T - 5.892$$

将 $T = 298$ K 代入上面各式,得到稀土元素在 α -Fe 中的室温固溶度,换成重量百分比分别为: Ce: 0.004 8 wt.-%; Nd: 0.003 2 wt.-%; Y: 0.000 1 wt.-%。

此结果与文献 [6] 以 10 °C/h 缓冷至室温的 Ce 在 α -Fe 中的固溶度值差近一个数量级。

3 讨论

对于 Fe-RE 合金稀溶液,用外推法计算室温固溶度是非常有效的,但结果的精度与高温下稀土在 α -Fe 中的固溶度有极大的关系。由

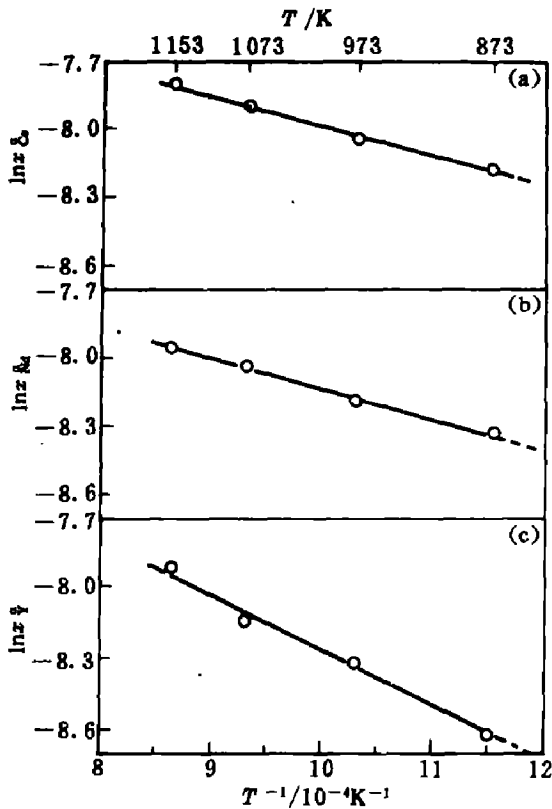


图1 固溶度与温度的关系曲线

(a) $\ln x_{\text{Ce}}^a - 1/T$; (b) $\ln x_{\text{Nd}}^a - 1/T$
 (c) $\ln x_{\text{Y}}^a - 1/T$

本实验所用原材料较前人的纯净，炼制时采用了预先炼制母合金的方法，因而排除了稀土与氧硫反应生成夹杂物的影响。热处理时间较前人的长几十倍，更加接近平衡状态；此外，每个温度下的固溶度均采用四种方法分别测定，这比以往工作中只用一种方法测定的结果更加可靠。因此，本实验所得到的四个温度的固溶度值是准确的，从本实验的结果来看，Ce、Nd和Y在 α -Fe中的室温固溶度都很小，而且 $x_{\text{Ce}} > x_{\text{Nd}} > x_{\text{Y}}$ ，这与文献 [6] 得到的结论 $x_{\text{Nd}} > x_{\text{Ce}}$ 相反。由文献 [10, 11] 中所列出的 Ce、Nd、Y 及 Fe 的各种参数可见，稀土的晶体结构、原子

半径、电负性等都与铁相差很大，因而固溶度很小。这与实验结果相吻合。

此外从 Ce、Nd 和 Y 与 Fe 形成的化合物的熔点依次升高这一点来看，这些元素在铁中的固溶度应该逐减，即： $x_{\text{Ce}}^a > x_{\text{Nd}}^a > x_{\text{Y}}^a$ ，这与本文结果一致。

4 结 论

(1)按热力学稀溶液正规溶体溶解度公式，计算了 Ce、Nd 和 Y 室温下在 α -Fe 中的固溶度值分别为 0.004 8、0.003 2、0.000 1 wt.-%；

(2)由于稀土元素在低温下扩散非常缓慢，因而用缓冷至室温的样品测出的固溶度不能看做是室温下的固溶度。利用高温平衡态下的固溶度做参数，采用热力学溶解度公式外推计算出的室温固溶度较前者可靠。

参考文献

- 1 Jepsen J O, Duwez P. Trans ASM, 1955, 47(4): 543-549.
- 2 王蕴玉等. 金属学报, 1987, B23(3): 149-151.
- 3 邵忠宝. 硕士论文, 中科院金属研究所, 1986.
- 4 Li L F, Xing Z S. Metall Trans, in press.
- 5 庄应供等. 中国稀土学报, 1983, 1(1): 58-60.
- 6 章复中等. 金属学报, 1987, B23(6): 503-505.
- 7 Rideal E K. Diffusion in and through solids. New York, The Syndics of Cambridge Univ, 1965.
- 8 闫 东, 李来风, 熊良斌. 物理测试, 1992, (3): 30-32.
- 9 郝士明. 合金热力学讲义. 沈阳, 东北工学院, 1988, 35-47.
- 10 周公度. 无机结构化学. 北京: 科学出版社, 1987, 238-247.
- 11 张若桦. 稀土元素化学. 天津: 天津科学技术出版社, 1987, 127-134.