

铝-铈-铅、铝-铈-锡溶液体系 的热力学性质^①

孙运涌 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铅、铈与锡的相互作用。结果表明,两体系中均有平衡产物 $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ 存在,另外还分别有 Ce_3Pb_4 和 Ce_3Sn_4 类型的化合物存在。800℃时,铝液中 $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ 的标准生成自由能为 $\Delta G^\circ_{\text{Ce}_3\text{Al}_{11}} = -84.8 \text{ kJ/mol}$; 反应 $\text{Ce}_3\text{Al}_{11(s)} = 11\text{Al}_{(l)} + 3[\text{Ce}]$ 的平衡常数为 $K_{\text{Ce}_3\text{Al}_{11}} = 7.48 \times 10^{-5}$; 铈与铅的相互作用系数为 $e_{\text{Ce}}^{\text{Pb}} = -2.85$, $e_{\text{Pb}}^{\text{Ce}} = -4.21$, $\varepsilon_{\text{Ce}}^{\text{Pb}} = \varepsilon_{\text{Pb}}^{\text{Ce}} = -5.027$; 铈与锡的相互作用系数为 $e_{\text{Ce}}^{\text{Sn}} = -1.84$, $e_{\text{Sn}}^{\text{Ce}} = -1.56$, $\varepsilon_{\text{Ce}}^{\text{Sn}} = \varepsilon_{\text{Sn}}^{\text{Ce}} = -1.861$ 。

关键词: 铝基溶液 铈 铅 锡 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一些重要元素的相互作用进行了研究^[10-12],本文采用直接平衡法研究了铝液中铈与铅、铈与锡的相互作用。

1 实 验

实验在竖管式钼丝炉中进行,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 $0.5 \sim 1 \text{ L/min}$ 。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 800°C 并恒温后,向铝液中分

别加入铝铈合金与铅或锡,达平衡后用石英管取样淬冷,然后重复进行。铅和锡以纯金属形式加入,而铈则预先制备铝-10%铈中间合金,以合金形式加入。铝、铈纯度为 99.95%,而铅和锡为分析纯化学试剂。据理论计算可知,实验条件下,铅和锡的蒸气压非常小,其挥发损失可忽略不计。

预实验表明,两体系经 30 min 已达平衡,正式实验时平衡时间确定为 60 min。

铈、锡采用比色法分析,铅采用火焰原子吸收光谱法分析。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。

2 结果与讨论

2.1 平衡产物

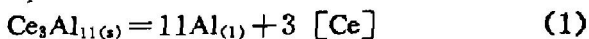
对实验样品进行透射电镜分析,得到平衡相的单晶电子衍射花样和能谱分析结果。通过对电子衍射花样的标定,可得到平衡相的结构,而从能谱分析结果又可得到平衡相的化学成

① 本课题属国家自然科学基金资助项目,本文于 1992 年 9 月 17 日收到

份,二者相互结合,即可最终确定平衡产物。经分析,两体系中均有 $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ 相存在,其电子衍射花样如图1。另外,由能谱分析结果知,两体系还分别有 Ce-Pb 和 Ce-Sn 类型的产物存在,但因 Ce 、 Pb 、 Sn 原子半径较大, Ce-Pb 和 Ce-Sn 相的微区较厚,电子束难于穿透,不易得到完整清晰的电子衍射花样,因而没能确定它们的具体组成。

2.2 平衡常数

两体系中均存在如下平衡反应



在本实验条件下,溶质元素铈、铅、锡等含量很低,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 $K_{\text{Ce}_3\text{Al}_{11}} = a_{\text{Ce}}^3$,表观平衡常数为 $K'_{\text{Ce}_3\text{Al}_{11}} = [\% \text{Ce}]^3$ 。

因此

$$K_{\text{Ce}_3\text{Al}_{11}} = (f_{\text{Ce}} [\% \text{Ce}])^3 \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \lg K_{\text{Ce}_3\text{Al}_{11}} &= \lg K'_{\text{Ce}_3\text{Al}_{11}} + 3f_{\text{Ce}} \\ &= \lg K'_{\text{Ce}_3\text{Al}_{11}} + 3(e_{\text{Ce}}^{\text{Ce}} [\% \text{Ce}] \\ &\quad + e_{\text{Ce}}^{\text{M}} [\% \text{M}]) \end{aligned} \quad (3)$$

由于元素自作用系数很小,可将(3)式中 $e_{\text{Ce}}^{\text{Ce}} [\% \text{Ce}]$ 项略去,并改写为如下形式

$$-\lg K'_{\text{Ce}_3\text{Al}_{11}} = -\lg K_{\text{Ce}_3\text{Al}_{11}} + 3e_{\text{Ce}}^{\text{M}} [\% \text{M}] \quad (4)$$

将两体系实验数据分别按(4)式进行处理,结果如图2所示。

取溶质元素含量较低的实验点,用最小二乘法回归处理,得到如下方程

$$\begin{aligned} -\lg K'_{\text{Ce}_3\text{Al}_{11}} &= 4.20 - 8.54[\% \text{Pb}] \\ (r &= 0.94) \end{aligned} \quad (5)$$

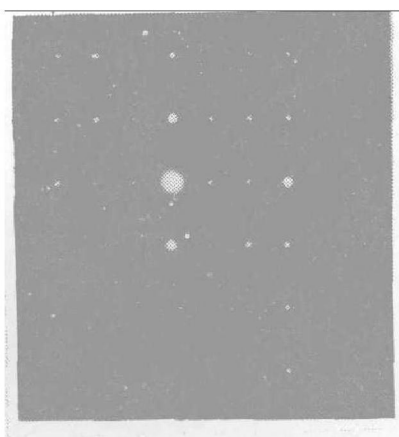


图1 $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ 相的电子衍射花样 $[10\bar{1}]$

$$\begin{aligned} -\lg K'_{\text{Ce}_3\text{Al}_{11}} &= 4.05 - 5.52[\% \text{Sn}] \\ (r &= 0.98) \end{aligned} \quad (6)$$

因此,800℃时,由两体系实验结果所得 $\lg K_{\text{Ce}_3\text{Al}_{11}}$ 分别为-4.20和-4.05,二者平均值为-4.13,则反应(1)中的平衡常数为 $K_{\text{Ce}_3\text{Al}_{11}} = 7.48 \times 10^{-5}$ 。

2.3 平衡产物标准生成自由能

铝液中 $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ 的标准生成自由能为

$$\Delta G^\circ_{\text{Ce}_3\text{Al}_{11}} = -RT \ln(1/K_{\text{Ce}_3\text{Al}_{11}}) = -84.8 \text{ kJ/mol}$$

2.4 铈与铅、锡的相互作用系数

由(4)式可知,直线方程的斜率,等于 $3e_{\text{Ce}}^{\text{M}}$ 。将(4)式分别与(5)、(6)两式进行比较,可以得到, $e_{\text{Ce}}^{\text{Pb}} = -2.85$, $e_{\text{Ce}}^{\text{Sn}} = -1.84$ 。另外

$$e_{\text{Pb}}^{\text{Ce}} = 1.48e_{\text{Ce}}^{\text{Pb}} = -4.21$$

$$e_{\text{Sn}}^{\text{Ce}} = 0.85e_{\text{Ce}}^{\text{Sn}} = -1.56$$

$$e_{\text{Ce}}^{\text{Pb}} = e_{\text{Pb}}^{\text{Ce}} = 230(M_{\text{Pb}}/M_{\text{Al}})e_{\text{Ce}}^{\text{Pb}} = -5.027$$

$$e_{\text{Ce}}^{\text{Sn}} = e_{\text{Sn}}^{\text{Ce}} = 230(M_{\text{Sn}}/M_{\text{Al}})e_{\text{Ce}}^{\text{Sn}} = -1.861。$$

3 结 论

(1) 铝-铈-铅和铝-铈-锡溶液体系中均有平衡产物 $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ 存在,另外还分别有 Ce-Pb 和 Ce-Sn 类型的化合物存在;

(2) 800℃时,铝液中的反应 $\text{Ce}_3\text{Al}_{11(\text{s})} = 11\text{Al}_{(\text{l})} + 3[\text{Ce}]$ 的平衡常数为 $K_{\text{Ce}_3\text{Al}_{11}} = 7.48 \times 10^{-5}$;

(3) 800℃时, $\text{Ce}_3\text{Al}_{11}$ 在铝液中的标准生成自由能为 $\Delta G^\circ_{\text{Ce}_3\text{Al}_{11}} = -84.8 \text{ kJ/mol}$;

(4) 800℃时,铝液中铈与铅的相互作用系数各为 $e_{\text{Ce}}^{\text{Pb}} = -2.85$, $e_{\text{Pb}}^{\text{Ce}} = -4.21$, $e_{\text{Ce}}^{\text{Pb}} = e_{\text{Pb}}^{\text{Ce}}$

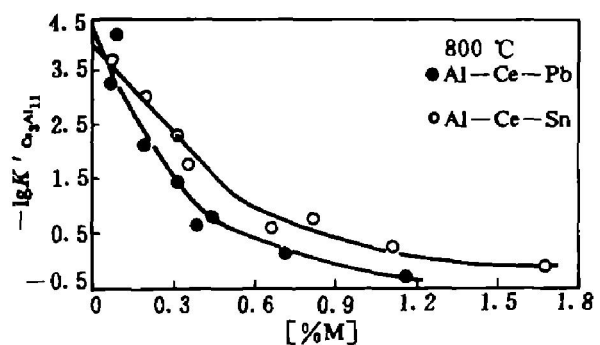


图2 铝液中 $-\lg K'_{\text{Ce}_3\text{Al}_{11}}$ 与浓度的关系

$= -5.027$; 而铈与锡的相互作用系数相应为 $e_{\text{Sn}}^{\text{Sn}} = -1.84$, $e_{\text{Sn}}^{\text{Ce}} = -1.56$, $e_{\text{Sn}}^{\text{Ce}} = -1.861$ 。

参考文献

- 1 杜挺. 科学通报, 1963, (7): 13.
- 2 赵无畏, 张凤云, 吴颖明, 童春秋. 铝镁通讯, 1987; (1): 6.
- 3 唐定骧, 汪良宜, 赵敏寿, 鲁化一. 见: 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, Kesai 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 Стефанк СЛ. Цветные Металлы, 1980, (9): 43.
- 7 上笠修司, 早稻田嘉夫. 日本金属学会志, 1998; 52(2): 204.
- 8 Sigworth G K, Engh T A. Scandinavian Journal of Metallurgy, 1982; 11(3): 143.
- 9 Кересалидзе М В, Звиаладзе Г Н, Пхачиашвили М Ш, Омиадзе И С, Чхиквадзе Л А. Сообщения Академии Наук Грузинской ССР, 1977, 85(1): 129.
- 10 孙运涌, 王龙妹, 杜挺. 化工冶金, 1991, 12(4): 283.
- 11 孙运涌, 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.
- 12 孙运涌, 杜挺. 中国有色金属学报, 1992, 2(3): 58.

(上接7页)

对电的干扰来说, 一般来自空间杂散电磁波, 因为接收放大器件的灵敏度极高, 因而必须采取抗干扰措施, 如加屏蔽盒及屏蔽线, 尽量缩短引线距离等。

3.4 信号延迟问题

信号经红外传输器传送将引起延时, 这主要发生在发光二极管将电信号转换成光信号及光敏二极管再将它转换成电信号的过程中。对于简单地发送一个连续信号来说, 只引起平移、且延时很短、没有什么影响。但在高频的相位测量和保护电路中则要考虑到这一延时的影响。

4 结 论

将红外信号传输用于多功能发送机可以经济有效地提高其性能, 值得进一步推广应用。事实上红外信号传输可以用于各种非接触式数据(信号)传输系统, 如工厂高危设备的遥控操作、红外密码报警系统、信号检测等。因此, 本文所述的基本方法可在许多领域推广应用。

参考文献

- 1 何继善编译. 可控源音频大地电磁法. 长沙: 中南工业大学出版社, 1991.
- 2 刘民生. 电视技术, 1990, (2).
- 3 高雨春. 家用电器, 1989, (9).