非化学计量金属间化合物 DO_3 型 Fe_3Al 热力学性质*黄永章 袁文霞¹ 朱鸿民 乔芝郁(北京科技大学冶金与生态工程学院; ¹北京科技大学应用科学学院, 北京 100083)

摘要 用以 CaF_2 单晶为固体电解质的电池电动势 (EMF) 法测定了 720 ~ 850 K 温度区间内 $(-)\text{Pt}|\text{Ir}|\text{Al}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}, \text{Na}_3\text{AlF}_6|\text{CaF}_2|\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x} (x=0.23\sim0.33), \text{Na}_3\text{AlF}_6|\text{Ir}|\text{Pt}(+)\text{电池电动势}$, 通过 DO_3 型 Fe_3Al 的粉末化以及选用富 Al 合金 $\text{Al}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}$ 作为参比电极, 使电池反应较快地达到热力学平衡, EMF 测量前后工作电极的 X 射线衍射分析证明没有化学变化发生. 计算了 DO_3 型 Fe_3Al 非化学计量金属间化合物均相范围内组元 Al 的活度及 Al 的偏摩尔热力学函数 $\Delta\bar{G}_{\text{Al}}, \Delta\bar{H}_{\text{Al}}, \Delta\bar{S}_{\text{Al}}$, 基于 Gibbs-Duhem 方程计算了 DO_3 型 Fe_3Al 中另一组元 Fe 的活度和偏摩尔 Gibbs 自由能. 计算了 750 K 时 DO_3 型 Fe_3Al 相中 Al 的扩散热力学因子, 在化学计量比成分 ($x_{\text{Al}}=0.25$) 附近 Fe_3Al 相中 Al 扩散的热力学因子达到最大值.

关键词: 电池电动势法, CaF_2 , Fe_3Al , 活度, 热力学因子

中图分类号: O646, TG113.12

在 Fe-Al 系中, 有序 B2 型 FeAl 和 DO_3 型 Fe_3Al 非化学计量金属间化合物具有良好的力学性质, 优异的抗氧化、抗腐蚀性能以及密度小、易于熔炼、成本低等特性, 近年来得到材料界的普遍重视, 可望成为新一代的高温结构材料^[1-2]. 室温脆性是影响其广泛使用的主要障碍^[3], 降低室温脆性的方法主要有两种^[4-6]: 一是采用热处理的方法, 二是通过添加 Cr、Zr、Mo、B 和 C 等金属的合金化方法. 研究所加金属元素对铁铝合金性质的影响的第一步是对 Fe-Al 体系的热力学性质进行研究.

Fe-Al 体系的热力学性质的研究报道较多^[7-10], Radcliffe 等^[11]利用液态 $\text{AlF}_3-(\text{Na}, \text{K})\text{Cl}$ 电解质测定了 Fe-Al 合金 (5% ~ 75% Al (摩尔分数, 下同), 1048 ~ 1273 K) 组成的电池电动势, 求得 Fe-Al 体系中组元 Al 的活度. Eldridge 等^[12]利用非等温等蒸气压法研究了 Fe-Al 体系 (5% ~ 75% Al) 的性质, 计算了 1173 K 时 Fe-Al 中组元 Al 的活度. Kleykamp 等^[13]利用固体电解质电池电动势 (EMF) 法测定了 Fe-Al 体系 (40% ~ 100% Fe, 893 ~ 1073 K) 的电池电动势, 计算了 Fe-Al 合金中组元 Al 的活度. Mayer 等^[14]利用量子化学第一性原理计算了非化学计量金属间化合物 DO_3 型 Fe_3Al 的缺陷生成能, Ipsen 等^[15]建立了 DO_3 结构的 A_3B 型金属间化合物的统

计热力学模型, 并利用 DO_3 型 Fe_3Al 的缺陷生成能 (Mayer 等的工作中) 推导了 500 K 时 DO_3 型 Fe_3Al 均相范围内 Al 的活度.

迄今为止, 文献中还没有 DO_3 型 Fe_3Al 均相范围内 Al 的实验活度数据的报道, 主要是因为无论是电池电动势法或蒸气压法, 在 850 K 以下, DO_3 型 Fe_3Al 转变为 B2 型 FeAl 时, 反应较难达到平衡^[15]. 本文对 EMF 实验进行了改进, 以其达到热力学平衡来测定 DO_3 型 Fe_3Al 相中 Al 的活度, 并以此计算 Al 的其它偏摩尔热力学性质.

1 固体电解质电池电动势法测定 DO_3 型 Fe_3Al 中 Al 活度的原理和实验装置

将一定质量配比的高纯铁 (99.99%, 钢铁研究总院) 和铝片 (99.999%, 北京有色金属研究院) 混合, 在高纯氩气保护下电弧熔炼数遍, 制得成分处于均相范围和相邻的两相区内的 11 个 $\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x} (x=0.23\sim0.33)$ 合金样品, 热处理得到 DO_3 型 Fe_3Al ^[16], 用金刚锉将它们粉末化得到细小的颗粒 (直径约为 0.1 mm), 以便较快地达到电池反应平衡, 所得合金粉末再在 750 K 下退火 2 h, X 射线衍射分析检验合金的相组成.

将 Fe-Al 合金粉末和 Na_3AlF_6 (99.9%, 华北地

区特种化学试剂开发中心)按质量比 1:1 混合并压制成圆片 ($\phi 6$ mm), 密封于真空石英管中, 773 K 下烧结 24 h 制得 EMF 测量所需的工作电极. 为了较快地建立电池反应平衡, 选用富 Al 的 $\text{Al}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}$ (Sn 的纯度 99.99%, 北京化学试剂公司)合金代替纯 Al 作为参比电极的材料. 参比电极是由质量比为 1:1 的 $\text{Al}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}$ 合金和 Na_3AlF_6 混合制成, 制备过程类似工作电极.

固体电解质选用 CaF_2 单晶(Nikkato Corp, Oriona-Cho Sakai-City, Japan), 制成坩埚形状(内径 8 mm, 外径 10 mm, 高 20 mm).

实验测定的电池构造为:

电极反应分别为:

电池反应:

根据 Nernst 方程式:

$$E = (RT/3F) \ln \frac{a_{\text{Al}_{(\text{Sn})}}}{a_{\text{Al}_{(\text{Fe})}}} \quad (4)$$

其中 E 为电池电动势, $a_{\text{Al}_{(\text{Fe})}}$ 、 $a_{\text{Al}_{(\text{Sn})}}$ 分别为 $\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($x=0.23 \sim 0.33$) 中 Al 的活度和 $\text{Al}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}$ 中 Al 的活度. 在 723~823 K 的温度范围内, $\text{Al}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}$ 合金为液相与固相 Al 两相共存^[17], 以固态纯 Al 为标准状态, 该合金中 Al 的活度为 1. 故(4)式进一步变换为

$$E = -(RT/3F) \ln a_{\text{Al}_{(\text{Fe})}} \quad (5)$$

由式(5)可计算目前 Fe-Al 合金中 Al 的活度. 再根据下列热力学关系式, 计算合金中 Al 的偏摩尔热力学性质:

$$\Delta \bar{G}_{\text{Al}} = -3EF = RT \ln a_{\text{Al}} \quad (6)$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{Al}} = 3F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Al}} = 3F \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E \right] = \Delta \bar{G}_{\text{Al}} + T \Delta \bar{S}_{\text{Al}}$$

在实验中, 若电极引线 -Pt 丝分别与工作电极和参比电极直接接触, Pt 丝与工作电极和参比电极中的 Al 有可能发生反应生成稳定的 Al-Pt 合金, 导致测得的电动势数值波动较大, 因此电极引线 Pt 与工作电极和参比电极之间分别用金属 Ir 片(0.1 mm, 99.995%; ÖGUSSA, Vienna, Austria)隔开, 金属 Ir 片既是电的良导体, 又避免了 Pt 与工作电极和

图 1 电池中放置电极的示意图

Fig. 1 Arrangement of the electrodes in the cell

- 1) CaF_2 crucible; 2) reference electrode;
- 3) working electrode; 4) Ir foil;
- 5) lead wire (Pt) to reference electrode;
- 6) lead wire (Pt) to working electrode

参比电极中的 Al 可能发生的反应. 电池中电极的放置如图 1 所示.

实验电池装置与文献[18]相同. 组装好电池后, 将整个装置抽真空 (10^{-1} Pa), 并通入高纯 Ar 气清洗数次, 最后使 Ar 气缓慢均匀地流过反应装置. 电池首先缓慢升温至 723 K, 保温 10 h 以上, 以期达到热力学平衡. 当电动势在一定时间内稳定时, 用短接法检验, 电动势可以回到原来的初始值, 则认为电池处于热力学平衡. 随后升温, 每隔 20 K 读取达热力学平衡的电池电动势值. 同一温度下有的实验点反复测量两次, 电动势值误差均小于 0.5 mV, 说明测定的结果是准确的.

对 EMF 测量前后的每个工作电极 ($\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x}$, Na_3AlF_6) 进行 X 射线衍射分析, 典型的分析如图 2、图 3 所示, 可以看出电极的组成在测量前后没有变

图 2 测量前工作电极的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction spectrum of the working electrode before EMF experiment

$\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x}$, $x=0.29$

图 3 测量后工作电极的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 X-ray diffraction spectrum of the working electrode after EMF experiment

$\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x$, $x = 0.29$

图 4 电池的电动势值 E 与温度 T 的关系图

Fig. 4 Temperature dependence of the EMF of the cell

化,说明没有新的物质出现,没有副反应发生.

2 结果与讨论

2.1 电池电动势与温度的关系

表 1 为实验测定的电池电动势值与温度的关系. 由电池电动势 E 值与温度的关系图(图 4)可知,在测量温度范围内,电池电动势值随温度的增加而增大,并随成分 x_{Al} (Al 的摩尔分数)的增大而减小.

2.2 非化学计量金属间化合物 Fe_3Al 中组元 Al 和 Fe 的热力学性质

由表 1 中 E 与 T 的关系式可以计算 750 K 时的电池电动势 E ,进而根据式(5)和(6)可以计算 750 K 时 Fe-Al 合金中 Al 的活度以及 Al 的偏摩尔热力学性质,结果列于表 2. 利用 Gibbs-Duhem 方

表 2 750 K 时 Fe_3Al 相中组元的活度以及偏摩尔热力学数据

Table 2 Activity, partial thermodynamic properties of Al in the Fe_3Al at 750 K							
x_{Al}	$\ln a_{\text{Al}}$	$\ln a_{\text{Fe}}$	$\frac{\Delta \bar{G}_{\text{Al}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta \bar{H}_{\text{Al}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta \bar{S}_{\text{Al}}}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\frac{\Delta \bar{G}_{\text{Fe}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	
0.23	-6.77	-0.72	-42.21	-21.32	27.85	-4.49	
0.24	-6.75	-0.73	-42.09	-20.85	28.32	-4.55	
0.25	-6.64	-0.81	-41.40	-30.82	14.11	-5.05	
0.26	-6.45	-0.88	-40.22	-26.23	18.65	-5.49	
0.27	-6.37	-0.92	-39.72	-23.04	22.25	-5.74	
0.28	-6.27	-0.98	-39.10	-22.14	22.62	-6.11	
0.29	-6.17	-1.03	-38.47	-23.84	19.51	-6.42	
0.30	-6.07	-1.08	-37.85	-19.37	24.64	-6.73	

Reference state: solid Al

程,可由非化学计量金属间化合物 Fe_3Al 相中组元 Al 的活度求得 Fe_3Al 相中组元 Fe 的活度和 Fe 的偏摩尔 Gibbs 自由能,结果也列于表 2 中.

表 1 电池的电动势与温度的关系

Table 1 Temperature dependence of the EMF of the cell

x_{Al}	Phase ^[19]	T/K	E/mV
0.23	A2 + DO_3	720 ~ 850	$73.7 + 0.0962 T$
0.24	A2 + DO_3	720 ~ 763	$72.1 + 0.0974 T$
0.25	DO_3	720 ~ 773	$106.3 + 0.0484 T$
0.26	DO_3	720 ~ 820	$90.6 + 0.0642 T$
0.27	DO_3	720 ~ 820	$79.4 + 0.0764 T$
0.28	DO_3	720 ~ 812	$76.5 + 0.0783 T$
0.29	DO_3	720 ~ 773	$82.6 + 0.0672 T$
0.30	DO_3	720 ~ 763	$67.3 + 0.0854 T$
0.31	DO_3	720 ~ 850	$40.0 + 0.1236 T$
0.32	B2 + DO_3	720 ~ 850	$68.3 + 0.0783 T$
0.33	B2 + DO_3	720 ~ 850	$70.6 + 0.0754 T$

图 5 750 K 时合金中 Al、Fe 活度的自然对数值随 x_{Al} 的变化关系

Fig. 5 Composition dependence of natural logarithms of Al, Fe activity for alloys at 750 K

图6 750 K 时 Fe₃Al 相的 $\Delta\bar{G}_{\text{Al}}$ 自由能与成分的关系Fig. 6 Composition dependence of the partial molar Gibbs energy of Al in the Fe₃Al phase at 750 K

图5给出了750 K时合金中Al、Fe活度的自然对数值随 x_{Al} 的变化关系。当 x_{Al} 增加时,合金中Al的活度也随之增大,在 $x_{\text{Al}} = 0.25$ 附近,活度随成分的变化程度最大。一旦 x_{Al} 增大到0.32时,Al的活度随成分增大而增加的趋势变缓,趋于一定值,这与750 K时 DO₃ 型 Fe₃Al 的均相范围为24.2% ~ 32% Al^[19]是一致的。在图5中用两条虚竖线来表示 DO₃ 型 Fe₃Al 相的相边界,显然本工作的结果在热力学上是合理的,即在二元合金相中,一定温度下在单相区内组元的活度随成分变化,而在两相区组元活度不随成分变化。

图6是750 K时 Fe₃Al 相中Al的偏摩尔 Gibbs 自由能与成分的关系,类似于Al活度的自然对数值随 x_{Al} 的变化关系。

2.3 非化学计量金属间化合物 Fe₃Al 相中 Al 扩散的热力学因子计算

基于 Fe₃Al 相中Al的活度与成分 x_{Al} 的关系以及扩散热力学因子 Φ 的关系式^[20] $\Phi = x_{\text{Al}} \frac{\partial \ln a_{\text{Al}}}{\partial x_{\text{Al}}}$, 计算了750 K时 DO₃ 型 Fe₃Al 相中Al的扩散热力学

图7 750 K 时 DO₃ 型 Fe₃Al 相扩散的热力学因子 Φ 与成分的关系Fig. 7 Thermodynamic factor Φ in diffusion of Al in the Fe₃Al phase at 750 K

因子 Φ 。图7为750 K时 DO₃ 型 Fe₃Al 相中Al的扩散热力学因子 Φ 与成分 x_{Al} 的关系图。对于 DO₃ 型 Fe₃Al 非化学计量金属间化合物,在整比处,即 $x_{\text{Al}} = 0.25$ 时,化合物表现出很高的有序性,原子之间具有较强的相互作用,因此Al的扩散热力学因子在整比处附近表现出最大值,而远离整比处时,扩散热力学因子逐渐减小。

3 小结

(1)设计了测定非化学计量金属间化合物 DO₃ 型 Fe₃Al 均相范围内组元Al活度的固体电解质电池电动势装置,通过在待测电极与电极引线之间垫Ir金属片,有效地消除了两者之间的副反应,电池电动势测定结果稳定可靠。

(2)通过 DO₃ 型 Fe₃Al 的粉末化以及选用 Al_{0.85}Sn_{0.15} 合金作为参比电极,使电池反应较易地达到热力学平衡。

(3)根据750 K时的电池(I)的电池电动势计算了非化学计量金属间化合物 DO₃ 型 Fe₃Al 相中Al的热力学活度,并由此计算了该温度下该化合物均相范围内Al的偏摩尔热力学性质。

(4)利用 Fe₃Al 相中Al的活度的数据,计算了750 K时 Fe₃Al 相中Al的扩散热力学因子 Φ 。在化合物整比处($x_{\text{Al}} = 0.25$)附近,热力学因子达到最大值。

致谢 感谢 H. Ipser 教授(Vienna University, Austria)和 I. Katayama 教授(Osaka University, Japan)有益的讨论和建议,以及 I. Katayama 教授提供的 CaF₂ 单晶。

References

- Deng, W.; Neng, L. Y.; Wang, S. H.; Guo, J. T. *Acta Metals*, **2002**, *5*(38): 453 [邓文, 能良钺, 王淑荷, 郭建亭. 金属学报(*Jinshu Xuebao*), **2002**, *5*(38): 453]
- Liang, G. C.; Liu, W. X. *Acta Metaterials*, **1999**, *4*(13): 52 [梁广川, 刘文西. 材料学报(*Cailiao Xuebao*), **1999**, *4*(13): 52]
- Deevi, S. C.; Sikka, V. K. *Intermetallics*, **1996**, *4*: 357
- Huang, Y. D.; Yang, W. Y.; Sun, Z. Q. *Intermetallics*, **2001**, *9*: 119
- Huang, Y. D.; Yang, W. Y.; Chen, G. L.; Sun, Z. Q. *Intermetallics*, **2001**, *9*: 331
- Baligidad, R. G.; Radhakrishna, A.; Datta, A. *Materials Science and Engineering*, **2001**, *313*(1-2): 117
- Pesicka, J.; Schmitz, G. *Intermetallics*, **2002**, *10*(7): 717
- Kim, S. M.; Morris, D. G.; Eldridge Radcliffe, S. V.; Averbach, B. L. *Acta Materialia*, **1998**, *46*(8): 2587
- Morris, D. G.; Munoz-Morris, M. A.; Baudin, C. *Acta*

- Materialia*, **2004**, **52**(9): 2827
- 10 Griffin, D. ; Daadbin, A. ; Datta, P. K. *Surface and Coatings Technology*, **2000**, **126**(2-3): 142
- 11 Radcliffe, S. V. ; Averbach, B. L. ; Cohen, M. *Acta Metall.*, **1961**, **9**: 169
- 12 Eldridge, J. ; Komarek, K. L. *Trans. Met. Soc.*, **1964**, **230**: 226
- 13 Kleykamp, H. ; Glasbrenner, H. *Z. Metallk.*, **1997**, **88**: 230
- 14 Mayer, J. ; Meyer, B. ; Ochrens, J. S. ; Bester, G. *Intermetallics*, **1997**, **5**: 597
- 15 Ipser, H. ; Semanova, O. ; Krachler, R. *Journal of Alloys and Compounds*, **2002**, **338**: 20
- 16 Kentzinger, E. ; Cadeville, M. C. ; Pierron-Bohnest, V. J. *Phys. : Condens. Matter*, **1995**, **8**: 5535
- 17 Massalski, T. B. ; Okamoto, H. ; Subramanian, P. R. ; Kacprzak, L. Binary alloy phase diagrams. The Materials Information Society, Materials Park, 2nd ed., 1990: 1763
- 18 Yuan, W. X. ; Diwald, O. ; Mikula, A. ; Ipser, H. *Z. Metallk.*, **2000**, **91**(6): 4481
- 19 Ikeda, O. ; Ohnuma, I. ; Kainuma, R. ; Ishida, K. *Intermetallics*, **2001**, **9**: 755
- 20 Manning, J. R. *Acta Metallurgica*, **1967**, **15**: 817

Thermodynamic Properties of Nonstoichiometric Intermetallic Compounds Fe_3Al with DO_3 Structure*

HUANG, Yong-Zhang YUAN, Wen-Xia¹ ZHU, Hong-Min QIAO, Zhi-Yu

(*School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science & Technology Beijing*; ¹*School of Applied Science, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083*)

Abstract The electromotive force (EMF) values of the cell (-) $\text{Pt} | \text{Ir} | \text{Al}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}, \text{Na}_3\text{AlF}_6 | \text{CaF}_2 | \text{Al}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($x = 0.23 \sim 0.33$), $\text{Na}_3\text{AlF}_6 | \text{Ir} | \text{Pt}$ (+) were measured between 720 K and 847 K using solid galvanic cells with a single-crystal CaF_2 electrolyte. For attaining quick thermodynamic equilibrium of the cell, $\text{Al}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}$ alloy was used as the reference electrode and $\text{DO}_3\text{-Fe}_3\text{Al}$ was powdered. It was confirmed that there was no chemical transformation in the working electrode by X-ray diffraction experiments before and after EMF measurement. The Al activities in Fe_3Al with DO_3 -ordered nonstoichiometric intermetallic compounds were derived. The partial molar thermodynamic functions $\Delta \bar{G}_{\text{Al}}$, $\Delta \bar{H}_{\text{Al}}$, $\Delta \bar{S}_{\text{Al}}$ of Al were calculated. The activities and partial molar Gibbs energies of Fe in the Fe-Al alloys were derived by Gibbs-Duhem equation. The thermodynamic factor in diffusion of aluminum in the Fe_3Al phase at 750 K was calculated, and showed a maximum at a composition near the stoichiometric proportion ($x_{\text{Al}} = 0.25$).

Keywords: Electromotive force (EMF), CaF_2 , Fe_3Al , Activity, Thermodynamic factor