

## 研究简报

## 电沉积法制备 Fe 与 La、Ce 的非晶态合金及其晶化动力学研究

张云黔 史鸿运\* 邓洁 董俊

(贵州大学化学系, 贵阳 550025)

关键词: 稀土 (La, Ce) 合金 非晶态镀层 电沉积 晶化动力学  
 分类号: O614.33

我国稀土储量约占世界的 80%, 长期以来, 我国一直重视稀土元素的开发利用, 并在工农业生产中取得丰厚的回报。由于稀土元素在功能材料方面具有独特的功能<sup>[1]</sup>, 促进了各类含稀土材料的研究。本文采用电沉积方法制备了 La、Ce 与 Fe 的非晶态合金材料, 以期为进一步开展应用研究提供物质基础。

由于稀土元素的还原电位较负, 在水溶液体系中尚不能用电还原法得到纯金属, 但制备出含稀土合金是可能的, 并已有报道<sup>[2-5]</sup>。本文制备了具有非晶态特征的稀土合金镀层, 并对其晶化的动力学进行了初步探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 非晶态镀层的制备与测试

本文制备了 Fe-La、Fe-La-P、Fe-Ce、Fe-Ce-P 以及 Fe-P 五种合金镀层。其中 Fe-La 镀层的镀液配方和工艺条件为:

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.25 mol · L<sup>-1</sup>;

$\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.25 mol · L<sup>-1</sup>;

$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.5 mol · L<sup>-1</sup>;

pH = 6;

沉积电位  $V = -900\text{mV}$ ,

电流密度  $D_k = 2 \sim 5\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ ,

阳极材料为纯 Fe 棒,

阴极为厚度 0.8mm 的纯 Cu 片 (20 × 50mm),

含磷的镀层则在镀液中加入 30 ~ 60g · L<sup>-1</sup> 的

$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;

所用试剂均为分析纯。

镀层的元素分析采用 TN-5400 能谱仪 (美国 Tracor Northren 公司出品), 每个样品分别选 5 个微区测定取平均值, 结果列于表 1。镀层经 Y4-Q 型 X-射线多晶衍射仪分析 (Cu K $\alpha$ , 40kV, 20mA) 和热分析证明为非晶态结构 (见图 1、图 2)。图 3 给出 Fe-Ce 和 Fe-Ce-P 镀层用能谱仪分析的结果。非晶态镀层在高纯氮气保护下加热晶化。

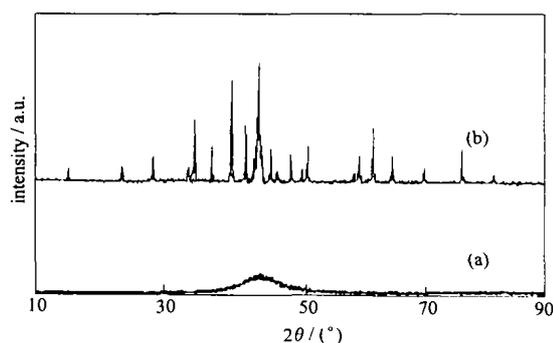


图 1 Fe-Ce-P 合金镀层的 X 衍射图

Fig. 1 X-Ray diffraction patterns of Fe-Ce-P alloy coatings

(a) before crystallization

(b) after crystallization (500°C, 2h)

### 1.2 非晶态镀层的晶化

用日本岛津公司 DT-40 型热分析仪进行 DSC 非等温法的测定。镀层厚约 50 ~ 70 $\mu\text{m}$ , 将镀层样品用刮刀轻轻刮下, 样品用量约为 5mg, 不含基体、未稀释; 参比物为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 铝样品池装样后加盖密封,

收稿日期: 2001-12-22。收修改稿日期: 2002-05-10。

贵州省科委基金, 贵州大学科研基金资助项目。

\* 通讯联系人。E-mail: hyshi@tmail.gzu.edu.cn

第一作者: 张云黔, 男, 38 岁, 讲师; 研究方向: 稀土固体化学。

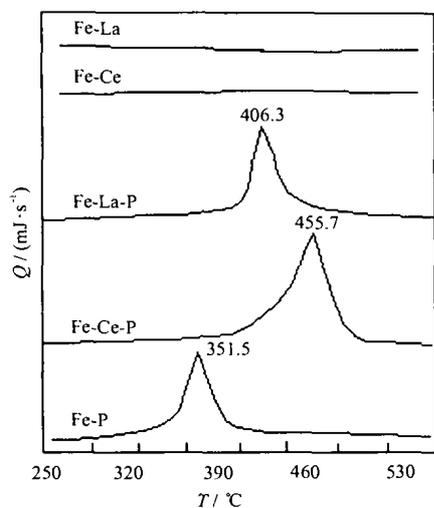


图 2 合金镀层的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of alloy coatings

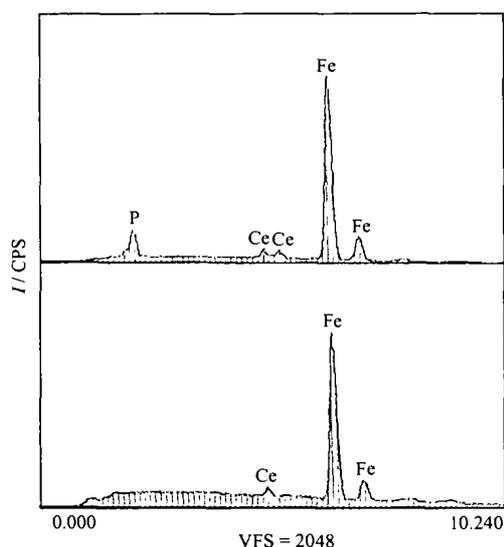


图 3 Fe-Ce 和 Fe-Ce-P 镀层的组成

Fig. 3 Composition of Fe-Ce and Fe-Ce-P coatings

在升温过程中用高纯氮气保护; 升温速度为  $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。镀层的 DSC 曲线见图 2。

## 2 结果与讨论

### 2.1 二价铁在不同溶液介质中的电化学行为

对于还原电位很负的稀土金属, 在水溶液中不能被单独电沉积出来, 但在电沉积过程中, 它们可以与铁系元素(如 Fe, Co, Ni 等)以诱导共沉积的形式一同被还原形成合金<sup>[5,9]</sup>。我们曾用伏安法研究了  $\text{FeSO}_4$  在不同络合剂(例如酒石酸盐、柠檬酸盐、三乙醇胺、EDTA 等)存在下的还原行为, 其还原峰与

简单离子相比都明显负移。很显然是因为这些金属离子生成了稳定的配合离子所致。当再加入  $\text{La}^{3+}$  或  $\text{Ce}^{3+}$  后,  $\text{Fe}^{2+}$  的还原峰均出现进一步负移的现象。图 4 是加入  $\text{LaAc}_3$  后的伏安曲线, 其负移幅度约 200mV (pH = 6)。Fe-Ce 体系的实验结果与 Fe-La 十分相似。这可能是稀土元素加入后参与络合并形成了更稳定的多核配合物, 使阴极极化增大, 使得 La 或 Ce 与主体元素 Fe 的还原电位变得比较接近, 因而它们有可能一同被还原沉积出来。关于新生成的含稀土多核配合物及其稳定性有待进一步研究。

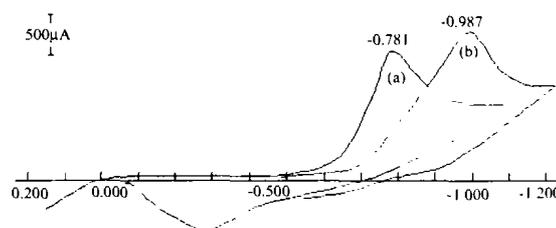


图 4 循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms (pH = 6)

(a)  $\text{FeSO}_4 + \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  bath(b)  $\text{FeSO}_4 + \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{LaAc}_3$  bath

### 2.2 La, Ce 与 Fe 形成非晶态合金的条件

实验证明, 用电沉积的方法也能制备稀土金属 (La, Ce) 与铁的非晶态合金, 并且晶化后出现一些 La, Ce 的合金相(见表 1)。实验中发现稀土元素的含量对非晶态的形成至关重要, 小于 2% (wt%) 时已不能表现出非晶态的性质。根据理论分析, 由两种金属元素所构成的合金体系, 形成非晶态的基本条件要求其原子半径差大于 10%, 稀土元素 La, Ce 与 Fe 能很好地满足这一条件。由于非晶态结构具有短程有序的特点, 可以认为必须有一定量的非主体元素的存在才能维持这种短程有序的结构。当然两种金属元素在电沉积过程中没有形成晶态的合金而形成了非晶态, 其组成原子的势垒起关键作用<sup>[10]</sup>。

### 2.3 非晶态合金及其晶化动力学研究

本文制备的 Fe-La、Fe-Ce 合金镀层 La、Ce 的含量分别为 4.86% 和 4.77% (wt%), 但未能形成非晶态的结构。当有磷存在时, 所得的 Fe-La-P、Fe-Ce-P 和 Fe-P 合金镀层则形成了非晶态。值得一提的是, 根据文献<sup>[11]</sup>的研究报告, Fe-P 体系形成非晶态的磷含量不得少于 7%, 本文提供的数据说明, 当有 La 或 Ce 存在时, P 的含量可低于 7%。La、Ce 的存在有利于形成非晶态。不仅如此, Fe-La-P 和 Fe-Ce-P 非

表 1 合金镀层的组成和晶化后的主要物相

Table 1 Composition of Coatings and Main Phases after Crystallization

alloy coating	alloy consists/wt%				phase (after crystallization)
	Fe	La	Ce	P	
Fe-La	95.14	4.86			
Fe-Ce	95.23		4.77		
Fe-La-P	89.97	4.97		5.06	Fe <sub>2</sub> La
Fe-Ce-P	85.70		8.52	5.78	Fe <sub>2</sub> Ce, Fe <sub>3</sub> Ce
Fe-P	86.60			13.40	α-Fe, Fe <sub>3</sub> P, Fe <sub>2</sub> P

表 2 非晶态镀层 E、A 和 r 的实验结果

Table 2 Experimental Results of E, A and r for Amorphous Coatings

sample	eqn. (1)			eqn. (2)		
	-r	E/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	ln A	-r	E/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	ln A
Fe-P	0.9952	175.2	24.05	0.9945	166.8	21.84
Fe-La-P	0.9941	370.1	49.88	0.9944	359.6	46.90
Fe-Ce-P	0.9966	434.6	63.68	0.9941	423.8	61.09

晶态镀层的晶化活化能也明显高于 Fe-P, 是一类较稳定的非晶态材料。

根据 3 种镀层的 DSC 曲线 (见图 2), 使用微分法方程(1)和积分法方程(2)处理数据<sup>[6,7]</sup>。

$$\ln \left[ \frac{1}{f(\alpha)} \frac{d\alpha}{dT} \right] = \ln \left( \frac{A}{\Phi} \right) - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

$$\ln \left[ \frac{g(\alpha)}{T - T_0} \right] = \ln \left( \frac{A}{\Phi} \right) - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式中  $\Phi$  为升温速率 ( $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  $R$  为气体常数,  $A$  为频率因子,  $E$  为晶化活化能。

在 DSC 曲线的放热峰的温度区间取 8 个点 ( $T_0$  为开始晶化温度), 测量不同温度  $T$  时反应速率  $dH/dt$  和反应率  $\alpha$ 。  $dH/dt$  为温度  $T$  时的峰高,  $\alpha$  为到  $T$  时 DSC 曲线下的面积  $\Delta H_T$  与 DSC 曲线下总面积  $\Delta H$  之比。再由  $d\alpha/dT = 1/\Delta H \cdot 1/\Phi \cdot dH/dt$ , 求出  $d\alpha/dT$ 。  $f(\alpha)$ ,  $g(\alpha)$  为动力学函数, 取自文献<sup>[8]</sup>。将测量数据分别代入(1)、(2)方程, 计算晶化活化能以及晶化过程所遵循的动力学方程。结果见表 2。

本文采用适合于固相反应的动力学函数  $f(\alpha)$  和  $g(\alpha)$  进行拟合来确定晶化过程所遵循的动力学方程。当  $f(\alpha) = (1 - \alpha)$ ,  $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$  时, 相关系数  $r$  最接近 1, 并且其活化能  $E$  的数值相对比较接近, 这种处理方法应具有一定的合理性<sup>[12,13]</sup>。

与 Fe-P 非晶态合金相比, 非晶态 Fe-La-P 和 Fe-Ce-P 合金的晶化活化能均较高, 说明这类非晶态材料更稳定, 有利于开发利用。其晶化过程均遵循的动力学方程为:  $\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\Phi} e^{-E/RT}(1 - \alpha)$ 。

### 3 结 论

制备出 Fe-La、Fe-La-P、Fe-Ce、Fe-Ce-P 以及 Fe-P 合金, 其中 Fe-La-P、Fe-Ce-P 和 Fe-P 合金具有非晶态的结构。用差示扫描量热法 (DSC) 测定了它们的晶化活化能以及所遵守的动力学方程, 结果表明: Fe-P、Fe-La-P、Fe-Ce-P 非晶态合金的晶化活化能分别为 175.2、370.1、434.6 kJ·mol<sup>-1</sup>。三种非晶态合金的晶化机理均遵守 Avrami-Erofeev 方程 ( $n = 1$ ), 即动力学方程为:  $\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\Phi} e^{-E/RT}(1 - \alpha)$ 。

### 参 考 文 献

- [1] ZENG Han-Min (曾汉民) *Essentials of Advanced Materials for High Technology* (高技术新材料要览), Beijing: Chinese Science and Technology Press, 1993, p123.
- [2] Lokhand C. D., Madhale R. D. *Metal Finishing*, 1988, 86 (8), 23.
- [3] Lokhand C. D., Jadhav M. S., Pawar S. H. *Metal Finishing*, 1988, 86(11), 53.
- [4] Kayasth S., Radioanal J. *Nucl. Chem.*, 1993, 173(2), 351.
- [5] LIU Shu-Lan (刘淑兰), QIN Qi-Xian (覃其贤), CHENG Dan-Hong (成旦红) et al *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Physico-Chimica Sinica)*, 1995, 11(12), 1110.
- [6] Sharp J. H., Wentworth S. A. *Anal. Chem.*, 1969, 41(14), 2060.
- [7] Bagchi T. P., Sen P. K. *Thermochimica Acta*, 1981, 51(2~3), 175.
- [8] Reading M. *Thermochimica Acta*, 1988, 135, 37.

- [9] Akiyama T., Fukushima H. *ISIJ International*, **1992**, **32** (7), 787.
- [10] GUO Yi-Cheng (郭贻城), WANG Zhen-Xi (王震西) *Amorphous Physics* (非晶态物理学), Beijing: Science Press, **1984**, p106.
- [11] JIANG Xiao-Xia (姜晓霞), ZHANG Xian (张 弦), LIN Shu-Zhi (林树智) *Jinshu Xuebao* (*Acta Metallurgica Sinica*), **1986**, **22**(2), B80.
- [12] Sestak J., Malek J. *Solid State Ionics*, **1993**, **63** ~ **65**(1 ~ 14), 245.
- [13] LI Yu-Zeng (李余增) *Thermal Analysis* (热分析), Beijing: Tsinghua University Press, **1987**, p92.

## The Preparation of Amorphous Alloys in Iron with Lanthanum, Cerium by Electrodeposition and its Study of Crystallization Kinetics

ZHANG Yun-Qian SHI Hong-Yun\* DENG Jie DONG Jun

(Department of Chemistry, Guizhou University, Guiyang 550025)

Fe-La, Fe-Ce, Fe-La-P, Fe-Ce-P and Fe-P alloys were obtained from aqueous solutions by using optimized electroplating solutions and process conditions. The experimental results show that these alloys (Fe-La-P, Fe-Ce-P and Fe-P) have amorphous structure. The crystallization activation energy and kinetics equation of three kinds amorphous coatings have been determined by DSC method. The results indicated that the crystallization activation energy of Fe-P, Fe-La-P, Fe-Ce-P amorphous coatings are 175.2, 370.1, 434.6 kJ · mol<sup>-1</sup> respectively. The crystallization mechanism of three kinds amorphous alloys may be expressed by Avrami-Erofeev equation ( $n = 1$ ), the kinetics equation is  $\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\Phi} e^{-E/RT}(1 - \alpha)$ .

**Keywords:** rare-earth (La, Ce) alloy    amorphous coating    electrodeposition    crystallization kinetics