

Cu-Y-M (M = Sn、Zn、Pb) 溶液体系 的热力学性质^①

杜挺 李国栋

(冶金工业部钢铁研究总院, 北京 100081)

摘 要 利用 C-CO 控制反应 $2[Y] + 3CO = Y_2O_3 + 3C$ 的平衡氧位, 使多孔石墨坩埚中 $[Y]$ 达到等活度的原理, 结合解病态方程组的共轭斜量法, 求解出 1200 °C 铜液中 Y 与 Sn、Zn、Pb 的活度相互作用系数, 得到了反应 $2[O] + 2[Y] = Y_2O_3$ 的平衡常数 $K = 3.3 \times 10^{19}$, 铜液中 Y_2O_3 的吉氏标准反应自由能为 -550.53 kJ/mol 。

关键词 等活度法 活度相互作用系数 Cu-Y-Sn, Cu-Y-Zn, Cu-Y-Pb 吉氏标准反应自由能

稀土元素在铜基溶液中具有净化、变质和合金化的作用^[1]。Sn、Zn、Pb 在铜中的含量低时是杂质元素, 而在含量较高时却是合金元素。加入的稀土元素与这些元素相互作用, 可使铜合金性能得以改善, 但作用程度仍是未知, 所以研究稀土与这些元素相互作用的热力学以及稀土的脱氧反应具有重要意义。

1 实验方法

1.1 实验原料

电解铜纯度 99.99%, 锡、锌、铅、铁均为化学纯, 石墨坩埚为光谱纯。钇的纯度大于 99.5%。

1.2 实验过程

实验炉用 $MoSi_2$ 棒加热体, 炉膛上下端用密封水套及耐热圈密封。恒温带长 9 cm。用双铂铑热电偶联结 DWK-702 精密温度控制仪控温, 精度达 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。正式平衡实验在 6 孔石墨坩埚内进行, 每孔内装 50 g 电解铜, 炉膛内通经过净化的 CO 气, 平衡时间确定为 3 h。首先

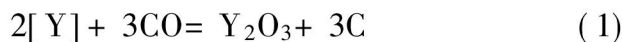
于 1200 °C 恒温 30 min, 利用石墨坩埚预脱氧。然后将过量的钇用小铜片包好, 分别加入每个小熔池内, 用光谱纯石墨棒搅拌, 30 min 后, 将 Sn(或 Zn、Pb) 按设计量用小铜片包好, 分别加入每个小熔池内并搅拌, 以后每隔 30 min 搅拌一次。平衡 3 h 后, 将石墨坩埚取出在水中淬火。用电解法分离固体平衡试样中的夹杂物, 沉淀用于鉴定平衡产物, 用高频等离子火炬(ICP)法测定滤液中溶解态钇含量。

2 实验原理与数据处理方法

2.1 实验原理

1200 °C, C 在 Cu 液中的溶解度小于 $1 \times 10^{-4}\%$ ^[2], 可认为 C 在铜液中不溶解^[3]。

在本实验条件下, 存在如下化学反应平衡:



$$\text{平衡常数 } K = a_{Y_2O_3} \cdot a_C^3 / (a_Y^2 \cdot p_{CO}^3) \quad (2)$$

$p_{CO} = 0.1 \text{ MPa}$, C、 Y_2O_3 均以固态形式存在, 以纯物质为标准态, 则 $a_C = 1$, $a_{Y_2O_3} = 1$,

① 国家自然科学基金资助项目(编号 5870164)

收稿日期: 1996-09-01; 修回日期: 1996-11-04

杜挺, 男, 教授, 博士生导师

所以

$$K = 1/a_Y^2 \quad (3)$$

恒温时, K 为常数, 则 a_Y^2 亦为常数, 因而多孔坩埚中的 Y 达到等活度状态。

2.2 数据处理方法

在实验条件下, 铜液中的 $[O]$ 活度由下式确定:



已知

$$C + (1/2) O_2 = CO \quad \Delta G^\ominus = -114280 - 85.7T^{[4]}, J \cdot mol^{-1} \quad (5)$$

$$(1/2) O_2 = [O]_{Cu} \quad \Delta G^\ominus = -85272 + 18.52T^{[5]}, J \cdot mol^{-1} \quad (6)$$

(5) 式减去 (6) 式得

$$C + [O] = CO \quad \Delta G^\ominus = -29008 - 104.22T, J \cdot mol^{-1} \quad (7)$$

$T = 1473 K$, $p_{CO} = 0.1 MPa$ 时, 算得 $a_{[O]} = 3.3 \times 10^{-7}$ 。因 $a_{[O]}$ 很小, $Cu-Y-M-O$ 四元系在处理数据时可视为 $Cu-Y-M$ 三元系。

$$\begin{aligned} \lg a_Y &= \lg f_Y + \lg [\% Y] \\ &= e_Y^Y [\% Y] + \gamma_Y^Y [\% Y]^2 + e_Y^M [\% M] + \\ &\quad \gamma_Y^M [\% M]^2 + \gamma_Y^{M,Y} [\% M][\% Y] + \\ &\quad \lg [\% Y] \end{aligned} \quad (8)$$

与 $Cu-Y-M$ 同时达等 a_Y 的 $Cu-Y$ 二元系的 $\lg a_Y$ 可表示如下:

$$\lg a_Y = e_Y^Y [\% Y]_0 + \gamma_Y^Y [\% Y]_0^2 + \lg [\% Y]_0 \quad (9)$$

其中 $[\% Y]_0$ 为 $Cu-Y$ 二元系 Y 的浓度。

(9) 式减去 (8) 得

$$\begin{aligned} \lg \frac{[\% Y]_0}{[\% Y]} &= e_Y^Y ([\% Y] - [\% Y]_0) + \\ &\quad \gamma_Y^Y ([\% Y]^2 - [\% Y]_0^2) + \\ &\quad e_Y^M [\% M] + \gamma_Y^M [\% M]^2 + \\ &\quad \gamma_Y^{M,Y} [\% M][\% Y] \end{aligned} \quad (10)$$

又据文献[6], 取

$$e_Y^Y = 0.036, \quad \gamma_Y^Y = -2.04 \times 10^{-3},$$

(10) 式变为

$$\lg \frac{[\% Y]_0}{[\% Y]} - e_Y^Y ([\% Y] - [\% Y]_0) -$$

$$\begin{aligned} &\gamma_Y^Y ([\% Y]^2 - [\% Y]_0^2) = \\ &e_Y^M [\% M] + \gamma_Y^M [\% M]^2 + \gamma_Y^{M,Y} [\% M] \cdot \\ &[\% Y] \end{aligned} \quad (11)$$

在等 Y 活度线方程上取大量初始点 ($n \geq 1000$), 代入 (11) 式, 进行最小二乘法处理, 得三元一次对称正定方程组。计算表明, 此类方程组病态条件数很大, 需用解病态方程组的共轭斜量法求解各相互作用系数^[6]。

3 实验结果

3.1 平衡产物

将各 $Cu-Y-M$ 体系的合金试样经电解分离出的沉淀物进行 X 射线衍射, 结果均为 Y_2O_3 。

3.2 活度相互作用系数

$Cu-Y-M$ ($M = Sn, Zn, Pb$) 体系的平衡实验数据 (如图 1~3) 经回归处理得到的等活度线方程如下:

$Cu-Y-Sn$ 系:

$$[\% Y] = 0.750 - 1.432[\% Sn] + 0.754[\% Sn]^2, \quad r = 0.998$$

$Cu-Y-Zn$ 系:

$$[\% Y] = 0.776 + 0.267[\% Zn] + 0.611[\% Zn]^2, \quad r = 0.985$$

$Cu-Y-Pb$ 系:

$$[\% Y] = 0.785 + 0.139[\% Pb] + 0.136[\% Pb]^2, \quad r = 0.994$$

按 2.2 中所述方法及活度相互作用系数之间的关系式^[7], 计算得到的 M 与 Y 之间的相互作用系数值如下:

$Cu-Y-Sn$ 系:

$$\begin{aligned} e_Y^{Sn} &= 1.544, \quad \gamma_Y^{Sn} = -0.280, \\ \gamma_Y^{Sn,Y} &= -1.005, \\ e_{Sn}^Y &= 2.060, \quad \gamma_{Sn}^Y = -1.528, \\ \epsilon_{Sn}^Y &= \epsilon_Y^{Sn} = 662.5 \end{aligned}$$

$Cu-Y-Zn$ 系:

$$\begin{aligned} e_Y^{Zn} &= 0.062, \quad \gamma_Y^{Zn} = -0.445, \\ \gamma_Y^{Zn,Y} &= 0.169, \\ e_{Zn}^Y &= 0.047, \quad \gamma_{Zn}^Y = 0.142, \end{aligned}$$

$\epsilon_Y^{Zn} = \epsilon_{Zn}^Y = 14.7$

Cu-Y-Pb 系:

$e_Y^{Pb} = -0.183, \quad \gamma_Y^{Pb} = -0.100,$
 $\gamma_Y^{Pb, Y} = 0.119,$
 $e_{Pb}^Y = -0.432, \quad \gamma_{Pb}^Y = 0.315,$
 $\epsilon_{Pb}^Y = \epsilon_Y^{Pb} = -139.5$

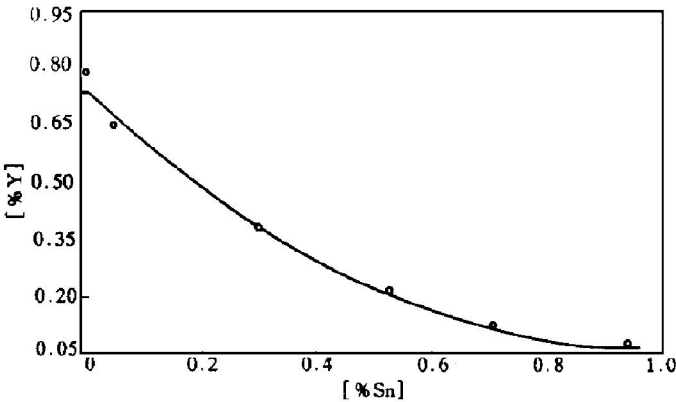


图 1 Cu-Y-Sn 系等 Y 活度线

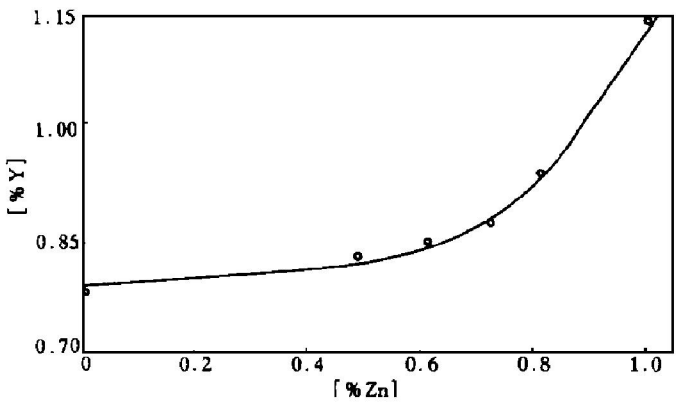


图 2 Cu-Y-Zn 系等 Y 活度线

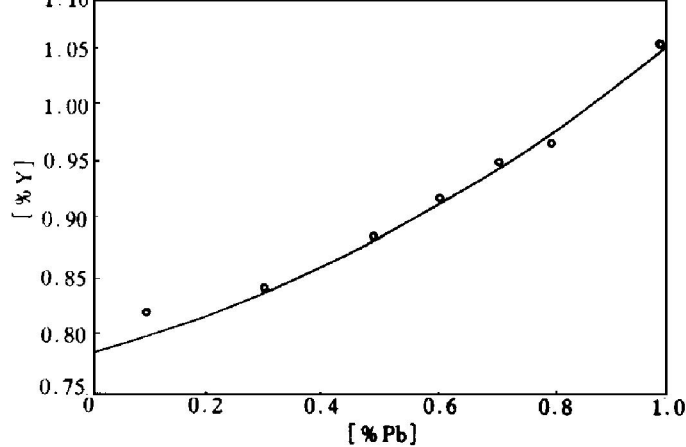


图 3 Cu-Y-Pb 系等 Y 活度线

3.3 钇与氧反应的平衡常数和 Y₂O₃ 的标准反应自由能

将所求得的活度相互作用系数代入(8)式, 计算得到 a_Y 的平均值为 a_Y = 0.918, 所以反应 3[O] + 2[Y] = Y₂O₃ 的平衡常数为

$K = 1/(a_O^3 \cdot a_Y^2) = 1/(3.3 \times 10^{-7})^3 \times (0.918)^2 = 3.3 \times 10^{19}$

钇的脱氧常数为 $K_{Y_2O_3} = 1/K = 3.03 \times 10^{-20}$

铜液中 Y₂O₃ 的吉氏标准反应自由能为
 $\Delta G_{Y_2O_3}^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -RT \ln K = -550.53$

3.4 等活度检验

在 Cu-Y-M (M= Sn、Zn、Pb) 体系的等活度线上各取 5 个点, 利用求得的活度相互作用系数代入(8)式可算得 a_Y, 列于表 1。

由表 1 可知, 各体系的[Y]均已达等活度状态。

表 1 等活度检验

Cu-Y-M	Cu-Y-Sn	Cu-Y-Zn	Cu-Y-Pb	$\bar{a}_Y$
[% M]	a_Y			
0	0.891	0.927	0.940	0.918
0.1	0.890	0.929	0.940	
0.3	0.890	0.927	0.940	
0.5	0.891	0.926	0.940	
0.7	0.891	0.927	0.940	

4 结论

(1) 1200 ℃, Cu-Y-M (M= Sn、Zn、Pb) 溶液体系平衡产物鉴定为 Y₂O₃。

(2) 利用等活度法和解病态方程组的共轭斜量法, 求得 1200 ℃时, Cu-Y-M (M= Sn、Zn、Pb) 体系中 M 与 Y 的活度相互作用系数:

Cu-Y-Sn: $e_Y^{Sn} = 1.544, \quad \gamma_Y^{Sn} = -0.280,$
 $\gamma_Y^{Sn, Y} = -1.005,$
 $e_{Sn}^Y = 2.060, \quad \gamma_{Sn}^Y = -1.528, \quad \epsilon_Y^{Sn} = \epsilon_{Sn}^Y = 662.5$

Cu-Y-Zn: $e_Y^{Zn} = 0.062, \quad \gamma_Y^{Zn} = -0.445,$
 $\gamma_Y^{Zn, Y} = 0.169,$
 $e_{Zn}^Y = 0.047, \quad \gamma_{Zn}^Y = 0.142, \quad \epsilon_Y^{Zn} = \epsilon_{Zn}^Y = 14.7$

Cu-Y-Pb: $e_Y^{\text{Pb}} = -0.183$, $\gamma_Y^{\text{Pb}} = -0.100$,
 $\gamma_Y^{\text{Pb}, Y} = 0.119$,
 $e_{\text{Pb}}^Y = -0.432$, $\gamma_{\text{Pb}}^Y = 0.315$, $\epsilon_Y^{\text{Pb}} = \epsilon_{\text{Pb}}^Y =$
 -139.5

(3) 1200 °C 铜液中 $2[\text{Y}] + 3[\text{O}] = \text{Y}_2\text{O}_3$ 的平衡常数 $K = 3.3 \times 10^{19}$, Y_2O_3 的吉氏标准反应自由能为 -550.53 kJ/mol 。

参考文献

1 杜 挺. 科学通报, 1963, (7): 13-22.

- 2 American Society for Metals. Metals Handbook, Vol. 8, 8th Edition, Metals Park, Ohio, 1973: 274.
- 3 邹元炳, 赵彭年, 曹兆民. 金属学报, 1963, 6: 121.
- 4 Turkdogan E T. Physical Chemistry High Temperature Technology, Academic Press, 1980: 5-24.
- 5 Sigworth G K, Elliott J F. Can Met Quart, 1974, 13: 455.
- 6 李国栋. 博士论文. 北京: 冶金工业部钢铁研究总院, 1992.
- 7 Lupis C H P, Elliott J F. Acta Metallurgica, 1966, 14: 529.
- 8 邱竹贤, 梁英教, 李席孟等. 冶金热化学. 北京: 冶金工业出版社, 1985: 486-513.

THERMODYNAMICS OF Cu-Y-M (M= Sn, Zn, Pb) LIQUID SOLUTIONS

Du Ting, Li Guodong

Central Iron and Steel Research Institute, Ministry of Metallurgical Industry, Beijing 100081

ABSTRACT The isoactivity of $[\text{Y}]$ of samples was obtained in multiple-hole graphite crucibles by controlling the oxygen potential through the reaction $2[\text{Y}] + 3\text{CO} = \text{Y}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$. The activity interaction coefficients between Y and Sn, Zn, Pb alloying elements were determined as follows by using conjugate gradient method of solving ill-conditioned equations: for the Cu-Y-Sn system, $e_Y^{\text{Sn}} = 1.544$, $\gamma_Y^{\text{Sn}} = -0.280$, $\gamma_Y^{\text{Sn}, Y} = -1.005$, $e_{\text{Sn}}^Y = 2.060$, $\gamma_{\text{Sn}}^Y = -1.528$, $\epsilon_{\text{Sn}}^Y = \epsilon_Y^{\text{Sn}} = 662.5$; for the Cu-Y-Zn system, $e_Y^{\text{Zn}} = 0.062$, $\gamma_Y^{\text{Zn}} = -0.445$, $\gamma_Y^{\text{Zn}, Y} = 0.169$, $e_{\text{Zn}}^Y = 0.047$, $\gamma_{\text{Zn}}^Y = 0.142$, $\epsilon_{\text{Zn}}^Y = \epsilon_Y^{\text{Zn}} = 14.7$; for the Cu-Y-Pb system, $e_Y^{\text{Pb}} = -0.183$, $\gamma_Y^{\text{Pb}} = -0.100$, $\gamma_Y^{\text{Pb}, Y} = 0.119$, $e_{\text{Pb}}^Y = -0.432$, $\gamma_{\text{Pb}}^Y = 0.315$, $\epsilon_{\text{Pb}}^Y = \epsilon_Y^{\text{Pb}} = -139.5$, the equilibrium products for Cu-Y-M (M= Sn, Zn, Pb) systems were identified as Y_2O_3 at 1200 °C. The equilibrium constant of reaction $3[\text{O}] + 2[\text{Y}] = \text{Y}_2\text{O}_3$ is 3.3×10^{19} , the standard free energy of formation of Y_2O_3 in liquid Cu is -550.53 kJ/mol .

Key words isoactivity activity interaction coefficient Cu-Y-Sn, Cu-Y-Zn, Cu-Y-Pb

(编辑 吴家泉)