

Cu-Ce-M(M=Sn, Zn, Pb)溶液体系的热力学性质^①

杜 挺 李国栋

(冶金部钢铁研究总院, 北京 100081)

摘 要

利用 C-CO 控制反应 $2[\text{Ce}] + 3\text{CO} = \text{Ce}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$ 的平衡氧位、使多孔石墨坩埚中 $[\text{Ce}]$ 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 Ce 与 Sn、Zn、Pb 的活度相互作用系数, 得到了反应 $3[\text{O}] + [\text{Ce}] = \text{Ce}_2\text{O}_3$ 的平衡常数和铜液中 Ce_2O_3 的吉氏标准生成自由能。

关键词: 等活度法 活度相互作用系数 Cu-Ce-Sn Cu-Ce-Zn Cu-Ce-Pb 平衡常数 吉氏标准生成自由能

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, 又是合金元素。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。

1.2 实验过程

实验炉用 MoSi₂ 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 ±2 °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。

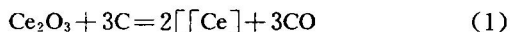
然后将过量的铈用小铜片包好, 分别加入每个小熔池内, 用光谱纯石墨棒搅拌; 30 min 后, 将 Sn(或 Zn、Pb) 按设计量用小铜片包好, 分别加入每个小熔池内并搅拌。以后每隔 30 min 搅拌一次。平衡 3 h 后, 将石墨坩埚取出在水中淬火。用电解法分离固体平衡试样中的夹杂物, 沉淀后用于鉴定平衡产物, 用高频等离子火炬(ICP)法测定滤液中溶解态铈含量。

2 实验原理与数据处理

2.1 实验原理

1200 °C 时, C 在 Cu 液中的溶解度非常低 ($[\%C] < 0.0001$)^[2], 可认为 C 在 Cu 液中不溶解。

高温溶液平衡体系中存在如下化学平衡反应:



$$\text{平衡常数 } K = a_{\text{Ce}}^2 \cdot P_{\text{CO}}^3 / a_{\text{Ce}_2\text{O}_3} \cdot a_{\text{C}}^3 \quad (2)$$

在本实验条件下, $P_{\text{CO}} = 0.1 \text{ MPa}$, C、 Ce_2O_3 均以纯固态形式存在。以纯物质为标态,

① 国家自然科学基金资助项目 收稿日期: 1993 年 6 月 26 日; 修回日期: 1993 年 9 月 30 日

则 $a_c = 1$, $a_{\text{Ce}_2\text{O}_3} = 1$, 所以

$$K = a_{\text{Ce}}^2$$

恒温时, K 为常数, 则 a_{Ce} 亦为常数, 因而多孔坩埚中的 Ce 达到等活度状态。

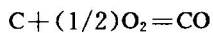
2.2 数据处理方法

反应体系由 C-CO 控制氧位, 因而 Cu 液中总有微量 [O] 存在, 因此实际体系应为 Cu-Ce-Pb-O 四元系。

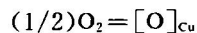
在实验条件下, 熔池中的 [O] 由下式确定:



已知



$$\Delta G^\circ = -114\,280 - 85.77T^{[3]} \quad (5)$$



$$\Delta G^\circ = -25\,272 + 18.52T^{[4]} \quad (6)$$

式(5)减式(6)得:



$$\Delta G^\circ = -29\,008 - 104.22T \quad (7)$$

$T = 1\,473\text{ K}$, $P_{\text{CO}} = 0.1\text{ MPa}$ 时, 算得 $a_{[\text{O}]} = 3.3 \times 10^{-7}$ 。因 $a_{[\text{O}]}$ 很小, Cu-Ce-M-O 四元系在处理数据时可视为 Cu-Ce-M 三元系。

$$\begin{aligned} \lg a_{\text{Ce}} &= \lg f_{\text{Ce}} + \lg [\% \text{Ce}] \\ &= e_{\text{Ce}}^{\text{Ce}} [\% \text{Ce}] + \gamma_{\text{Ce}}^{\text{Ce}} [\% \text{Ce}]^2 + e_{\text{Ce}}^{\text{M}} [\% \text{M}] \\ &\quad + \gamma_{\text{Ce}}^{\text{M}} [\% \text{M}]^2 + \gamma_{\text{Ce}}^{\text{Ce}} [\% \text{M}] [\text{Ce}] \\ &\quad + \lg [\% \text{Ce}] \end{aligned} \quad (8)$$

与 Cu-Ce-M 同时达等 a_{Ce} 的 Cu-Ce 二元系的 $\lg a_{\text{Ce}}$ 可表示如下:

$$\begin{aligned} \lg a_{\text{Ce}} &= e_{\text{Ce}}^{\text{Ce}} [\% \text{Ce}]_0 + \gamma_{\text{Ce}}^{\text{Ce}} [\% \text{Ce}]_0^2 \\ &\quad + \lg [\% \text{Ce}]_0 \end{aligned} \quad (9)$$

其中 $[\% \text{Ce}]_0$ 为 Cu-Ce 二元系 Ce 的浓度

式(9)一式(8)得:

$$\begin{aligned} \lg \frac{[\% \text{Ce}]_0}{[\% \text{Ce}]} &= e_{\text{Ce}}^{\text{Ce}} ([\% \text{Ce}] - [\% \text{Ce}]_0) \\ &\quad + \gamma_{\text{Ce}}^{\text{Ce}} ([\% \text{Ce}]^2 - [\% \text{Ce}]_0^2) \\ &\quad + e_{\text{Ce}}^{\text{M}} [\% \text{M}] + \gamma_{\text{Ce}}^{\text{M}} [\% \text{M}]^2 \\ &\quad + \gamma_{\text{Ce}}^{\text{Ce}} [\% \text{M}] [\% \text{Ce}] \end{aligned} \quad (10)$$

又据文献[6]取

$$e_{\text{Ce}}^{\text{Ce}} = 0.108, \gamma_{\text{Ce}}^{\text{Ce}} = -1.59 \times 10^{-3},$$

则式(10)变为:

$$\lg ([\% \text{Ce}]_0 / [\% \text{Ce}]) - e_{\text{Ce}}^{\text{Ce}} ([\% \text{Ce}])$$

$$\begin{aligned} &- [\% \text{Ce}]_0 - \gamma_{\text{Ce}}^{\text{Ce}} ([\% \text{Ce}]^2 - [\% \text{Ce}]_0^2) \\ &= e_{\text{Ce}}^{\text{M}} [\% \text{M}] + \gamma_{\text{Ce}}^{\text{M}} [\% \text{M}]^2 \\ &\quad + \gamma_{\text{Ce}}^{\text{Ce}} [\% \text{M}] [\% \text{Ce}] \end{aligned} \quad (11)$$

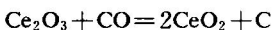
在等 Ce 活度线方程上取大量初始点 ($n \geq 1000$), 代入式(11), 进行最小二乘法处理, 得三元一次对称正定方程组。计算表明, 此类方程组病态条件数很大, 需用解病态方程组的共轭斜量法求解各相互作用系数^[6]。

3 实验结果

3.1 平衡产物

将各 Cu-Ce-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 Ce_2O_3 。

从文献[4]知:



$$\Delta G^\circ = -264\,636 + 222.79T \quad (\text{J/mol})$$

$T = 1\,473\text{ K}$, $P_{\text{CO}} = 0.1\text{ MPa}$ 时,

$$\Delta G^\circ = 63\,540 \quad (\text{J/mol})$$

可见, 本实验条件下, Ce_2O_3 不能转化成 CeO_2 , 故断定高温下平衡产物为 Ce_2O_3 。但室温下 Ce_2O_3 不稳定, 易氧化 CeO_2 , 所以 X 射线衍射结果为 CeO_2 。

3.2 活度相互作用系数

Cu-Ce-M ($M = \text{Sn}, \text{Zn}, \text{Pb}$) 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-Ce-Sn 系:

$$\begin{aligned} [\% \text{Ce}] &= 0.244 + 0.145 [\% \text{Sn}] \\ &\quad + 0.015 [\% \text{Sn}]^2, r = 0.99 \end{aligned}$$

Cu-Ce-Zn 系:

$$\begin{aligned} [\% \text{Ce}] &= 0.206 + 0.273 [\% \text{Zn}] \\ &\quad - 0.122 [\% \text{Zn}]^2, r = 0.99 \end{aligned}$$

Cu-Ce-Pb 系:

$$\begin{aligned} [\% \text{Ce}] &= 0.215 + 0.238 [\% \text{Pb}] \\ &\quad - 0.150 [\% \text{Pb}]^2, r = 0.95 \end{aligned}$$

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 Ce 之间的相互作用系数值如下:

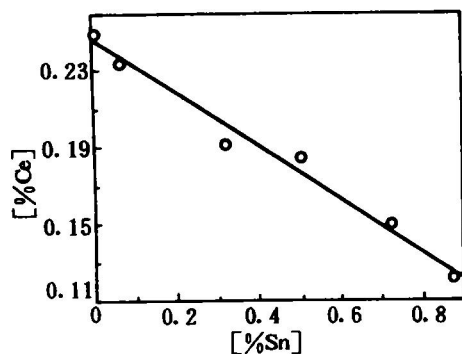


图1 Cu-Ce-Sn 系等 Ce 活度线

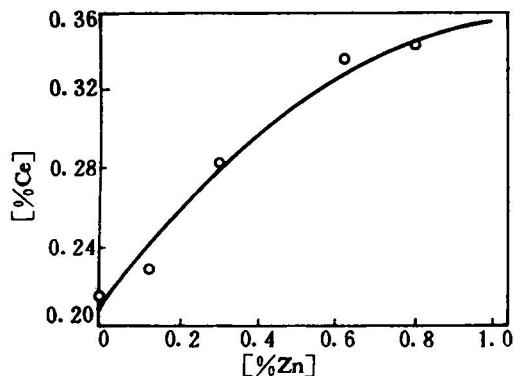


图2 Cu-Ce-Zn 系等 Ce 活度线

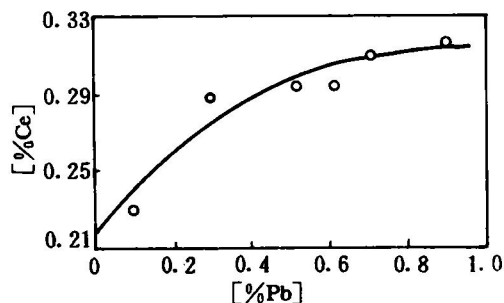


图3 Cu-Ce-Pb 系等 Ce 活度线

Cu-Ce-Sn 系:

$$e_{\text{Ce}}^{\text{Sn}} = -0.131, r_{\text{Ce}}^{\text{Sn}} = 0.284,$$

$$r_{\text{Ce}}^{\text{Sn} \cdot \text{Ce}} = 1.660, e_{\text{Sn}}^{\text{Ce}} = -0.110,$$

$$r_{\text{Sn}}^{\text{Ce}} = 1.616, e_{\text{Sn}}^{\text{Ce}} = e_{\text{Ce}}^{\text{Sn}} = -57.2$$

Cu-Ce-Zn 系:

$$e_{\text{Ce}}^{\text{Zn}} = -0.794, r_{\text{Ce}}^{\text{Zn}} = 0.162,$$

$$r_{\text{Ce}}^{\text{Zn} \cdot \text{Ce}} = 1.053, e_{\text{Zn}}^{\text{Ce}} = -0.368,$$

$$r_{\text{Zn}}^{\text{Ce}} = 0.563, e_{\text{Zn}}^{\text{Ce}} = e_{\text{Ce}}^{\text{Zn}} = -187.9$$

Cu-Ce-Pb 系:

$$e_{\text{Ce}}^{\text{Pb}} = -0.680, r_{\text{Ce}}^{\text{Pb}} = 0.247,$$

$$r_{\text{Ce}}^{\text{Pb} \cdot \text{Ce}} = 0.875, e_{\text{Pb}}^{\text{Ce}} = -1.01,$$

$$r_{\text{Pb}}^{\text{Ce}} = 1.483, e_{\text{Pb}}^{\text{Ce}} = e_{\text{Ce}}^{\text{Pb}} = -512.3$$

3.3 铈与氧反应的平衡常数和 Ce_2O_3 的标准生成自由能

将求得的活度相互作用系数代入式(8), 计算得到 a_{Ce} 的平均值为 $\bar{a}_{\text{Ce}} = 0.234$, 所以反应 $3[\text{O}] + 2[\text{Ce}] = \text{Ce}_2\text{O}_3$ 的平衡常数:

$$K = 1/a_{\text{O}}^3 \cdot a_{\text{Ce}}^2 = 1/(3.3 \times 10^{-7})^3 \times (0.234)^2 = 5.08 \times 10^{20}$$

铈的脱氧常数为:

$$K_{\text{Ce}_2\text{O}_3} = 1/K = 1.97 \times 10^{-21}$$

铜液中 Ce_2O_3 的吉氏标准生成自由能为:

$$\Delta G_{\text{Ce}_2\text{O}_3}^\circ = -RT \ln K = -583.87 \text{ (kJ/mol)}$$

4 讨论

在 Cu-Ce-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式(8)可算得 a_{Ce} , 列于表 1。由表 1 可知, 各体系的 $[\text{Ce}]$ 均已达等活度状态。

表1 等活度检验

Cu-Ce-M	M %					平均值 $\bar{a}_{\text{Ce}}$
	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	
Cu-Ce-Sn	0.227	0.227	0.228	0.225	0.225	0.234
Cu-Ce-Zn	0.217	0.217	0.217	0.217	0.217	
Cu-Ce-Pb	0.227	0.227	0.228	0.255	0.225	

5 结论

(1) 1200℃时, Cu-Ce-M (M=Sn, Zn, Pb) 体系平衡产物鉴定为 Ce_2O_3 。

(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-Ce-M (M=Sn, Zn, Pb) 体系中 M 与 Ce 的活度相互作用系数:

Cu-Ce-Sn 系:

$$e_{\text{Ce}}^{\text{Sn}} = -0.131, r_{\text{Ce}}^{\text{Sn}} = 0.284,$$

$$r_{\text{Ce}}^{\text{Sn} \cdot \text{Ce}} = 1.660, e_{\text{Sn}}^{\text{Ce}} = -0.110,$$

$$r_{\text{Sn}}^{\text{Ce}} = 1.616, e_{\text{Sn}}^{\text{Ce}} = e_{\text{Ce}}^{\text{Sn}} = -57.2$$

Cu-Ce-Zn 系:

$$e_{Ce}^{Zn} = -0.794, r_{Ce}^{Zn} = -0.162,$$

$$r_{Ce}^{Ce} = 1.053, e_{Zn}^{Ce} = -0.368,$$

$$r_{Zn}^{Ce} = 0.563, e_{Ce}^{Zn} = e_{Zn}^{Ce} = -187.9$$

Cu-Ce-Pb 系:

$$e_{Ce}^{Pb} = -0.680, r_{Ce}^{Pb} = 0.247,$$

$$r_{Ce}^{Ce} = 0.875, e_{Pb}^{Ce} = -1.01,$$

$$r_{Pb}^{Ce} = 1.483, e_{Ce}^{Pb} = e_{Pb}^{Ce} = -512.3$$

(3) 1200℃铜液中 $2[Ce] + 3[O] = Ce_2O_3$ 的平衡常数 $K = 5.08 \times 10^{20}$, Ce_2O_3 的吉氏标准生成自由能为 -583.87 kJ/mol 。

参考文献

- 1 杜 挺. 科学通报, 1963, (7): 13-22.
- 2 American Society for Metals. Metals Handbook, 8th edition. Ohio; Metals Park, 1973, 8: 274.
- 3 邹元熾, 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, 杜 挺. 中国有色金属学报, 1992, 2(4): 45.
- 7 Lupis C H P, Elliott J F. Acta Metallurgica, 1966, 14: 529.
- 8 邱竹贤等. 冶金热化学. 冶金工业出版社, 1985. 486-513.

(上接 24 页)

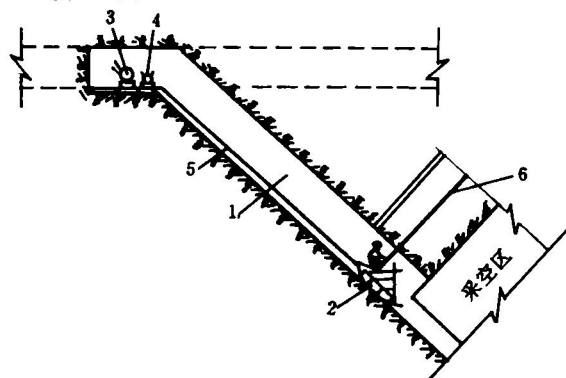


图 3 装药时滑撬式台架工作图

1—凿岩上山; 2—滑撬式台架; 3—2t 风动绞车;
4—装药器; 5—输药管; 6—炮孔

具等装入台架上, 雷管放入专用铁箱内。下放滑撬台架至爆破作业位置, 将两侧六根横撑柱 4 顶牢在巷道两邦, 打开两侧活折板, 即可开始装药。装药联线结束, 收起两侧横撑柱和活

折板, 将台架提至绞车硐室避炮。待通风、安全检查后, 就可进行下次爆破作业。

4 结 论

(1) 实践证明, 在掘进上山中使用滑撬式凿岩台架, 能省去人工在掘进工作面搭拆工作台这一繁重费时的辅助工序, 使掘进速度和掘进工效提高 30% 以上。亦可作回采时在上山中操作 YGZ-90 型钻机的工作台和装药平台, 有利提高采矿工效和降低成本。

(2) 滑撬式台架在上山内移动和操作方便, 大大改善工人作业条件, 减轻劳动强度, 缩短辅助时间。

(3) 该台架结构简单, 加工容易, 有利于中小型矿上推广使用。