

Cu-Ce-I(I=Al, Si, Ti, Fe) 溶液体系热力学^①

李国栋 杜 挺 杨祖磐

(冶金部钢铁研究总院)

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[Ce]达到等活度的原理,结合解病态方程组的共轭斜量法,求解了1200℃铜液中Ce与Al、Si、Ti、Fe的活度相互作用系数,得到了反应 $3[\text{O}]+2[\text{Ce}]=\text{Ce}_2\text{O}_3$ 的平衡常数和铜液中 Ce_2O_3 的标准生成自由能。

关键词: 等活度法 Cu-Ce-Al Cu-Ce-Si Cu-Ce-Ti Cu-Ce-Fe 平衡常数 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]。Al、Si、Ti、Fe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,但作用程度仍然未知,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%,铝、硅、钛、铁均为化学纯,石墨坩埚为光谱纯。

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,炉膛内通净化了的CO气,平衡时间确定为3 h。首先于1200℃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

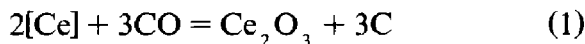
别加入每个小熔池内,用光谱纯石墨棒搅拌,30 min后将Al(或Si、Ti、Fe)按设计量用小铜片包好,分别加入每个小熔池内并搅拌,以后每隔30 min搅拌一次,取样前30 min停止搅拌。平衡3 h后将石墨坩埚取出在水中淬火,用电解法分离固体平衡试样中的夹杂物,沉淀物用于鉴定平衡产物,采用高频等离子火炬(ICP)法测定滤液中溶解态铈的含量。

2 实验原理与数据库处理方法

2.1 实验原理

1200℃时,C在Cu液中的溶解度小于0.0001%^[2],故可认为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:



平衡常数

$$k = a_{\text{Ce}_2\text{O}_3} a_{\text{C}} / a_{\text{Ce}}^2 p_{\text{CO}}^3 \quad (2)$$

$P_{\text{CO}}=0.1\text{ Mpa}$, C, Ce_2O_3 均以固态形式存在,以纯物质为标志,则 $a_{\text{C}}=1$, $a_{\text{Ce}_2\text{O}_3}=1$, 所以

^①本课题属国家自然科学基金资助项目;本文于1992年6月1日收到

$$k = 1/a_{\text{Ce}}^2 \quad (3)$$

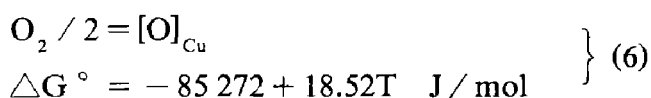
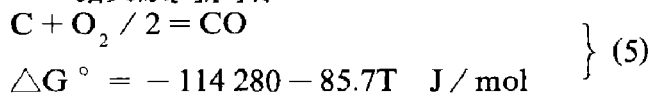
恒温时, k 为常数, 则等活度系数 a_{Ce}^2 亦为常数, 因而多孔坩埚中的 Ce 达到等活度状态。

2.2 数据处理方法

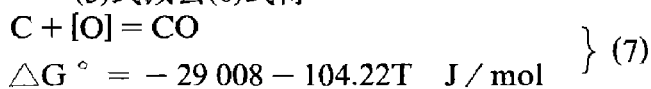
在实验条件下, 铜液中的 [O] 活度由下式确定。



据文献[4],[5]有



(5)式减去(6)式得



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

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

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

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

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

(9)式减去(8)式得

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

又据文献[6]取 $e_{\text{Ce}}^{\text{Ce}} = 0.108$, $\gamma_{\text{Ce}}^{\text{Ce}} = -1.59 \times 10^{-3}$, (10)式变为

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

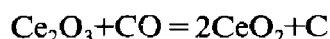
在等 Ce 活度线方程上取大量初始点 ($n > 1\,000$), 代入(11)式, 进行最小二乘法处理, 得三元一次对称正定方程组。计算表明, 此类

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 Cu-Ce-I 体系的各合金试样经电解分离出沉淀物进行 X-射线衍射, 其结果均为 CeO_2 。又据文献[4]知



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

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(1/P_{\text{CO}})$$

在 $T = 1\,473 \text{ K}$, $P_{\text{CO}} = 0.1 \text{ Mpa}$ 的条件下, $\Delta G = 63\,540 \text{ J/mol}$ 。

可见, 本实验条件下, Ce_2O_3 虽不能转化成 CeO_2 ; 但在室温下 Ce_2O_3 很不稳定, 易氧化成 CeO_2 , 以致 X-射线衍射的结果仍为 CeO_2 , 由此推断, 高温下的平衡产物仍应为 Ce_2O_3 。

3.2 活度相互作用系数

利用 Cu-Ce-I (I = Al, Si, Ti, Fe) 体系的平衡实验数据(图 1~4), 经回归处理得到的等活度线方程如下

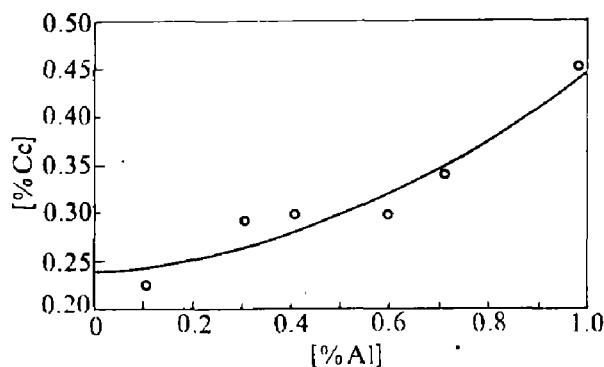


图1 Cu-Ce-Al系等 Ce 活度线

Cu-Ce-Al 系:

$$[\% \text{Ce}] = 0.235 + 0.044[\% \text{Al}] + 0.176[\% \text{Al}]^2$$

$$r = 0.96$$

Cu-Ce-Si 系:

$$[\% \text{Ce}] = 0.226 + 0.080[\% \text{Si}] + 0.076[\% \text{Si}]^2$$

$$r = 0.98$$

Cu-Ce-Ti 系:

$$[\% \text{Ce}] = 0.242 + 0.348[\% \text{Ti}] - 0.008[\% \text{Ti}]^2$$
$$r = 0.96$$

Cu-Ce-Fe 系:

$$[\% \text{Ce}] = 0.217 - 0.207[\% \text{Fe}] + 0.124[\% \text{Fe}]^2$$
$$r = 0.99$$

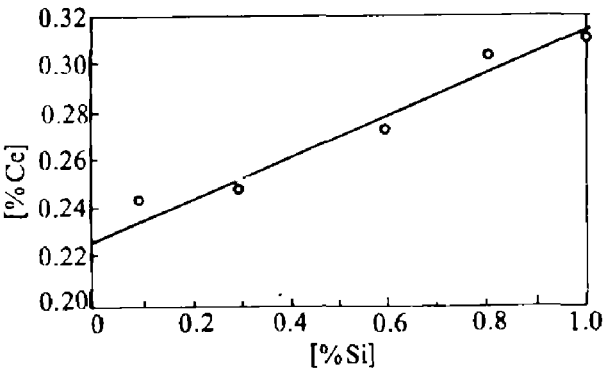


图2 Cu-Ce-Si系等Ce活度线

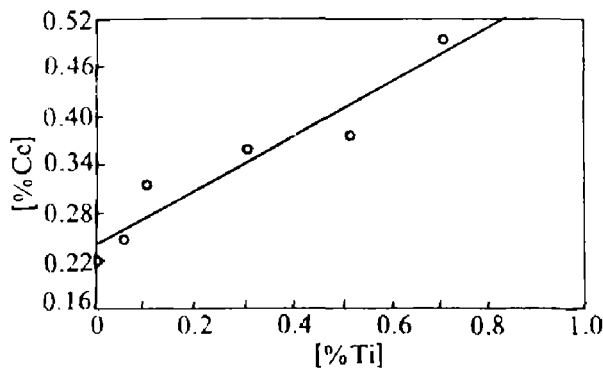


图3 Cu-Ce-Ti系等Ce活度线

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 I 与 Ce 之间的相互作用数值如下。

Cu-Ce-Al 系:

$$e_{\text{Ce}}^{\text{Al}} = -0.251, \gamma_{\text{Ce}}^{\text{Al}} = -0.378, \gamma_{\text{Ce}}^{\text{Al,Ce}} = 0.700,$$
$$e_{\text{Al}}^{\text{Ce}} = -0.045, \gamma_{\text{Al}}^{\text{Ce}} = 0.154, \varepsilon_{\text{Al}}^{\text{Ce}} = \varepsilon_{\text{Ce}}^{\text{Al}} = -24.0$$

Cu-Ce-Si 系:

$$e_{\text{Ce}}^{\text{Si}} = -0.281, \gamma_{\text{Ce}}^{\text{Si}} = -0.162, \gamma_{\text{Ce}}^{\text{Si,Ce}} = 0.520,$$
$$e_{\text{Si}}^{\text{Ce}} = -0.053, \gamma_{\text{Si}}^{\text{Ce}} = 0.119, \varepsilon_{\text{Si}}^{\text{Ce}} = \varepsilon_{\text{Ce}}^{\text{Si}} = -28.0$$

Cu-Ce-Fe 系:

$$e_{\text{Ce}}^{\text{Fe}} = 0.735, \gamma_{\text{Ce}}^{\text{Fe}} = -0.335, \gamma_{\text{Ce}}^{\text{Fe,Ce}} = -1.378,$$
$$e_{\text{Fe}}^{\text{Ce}} = 0.296, \gamma_{\text{Fe}}^{\text{Ce}} = -0.631, \varepsilon_{\text{Fe}}^{\text{Ce}} = \varepsilon_{\text{Ce}}^{\text{Fe}} = 148.7$$

Cu-Ce-Ti 系:

$$e_{\text{Ce}}^{\text{Ti}} = -1.120, \gamma_{\text{Ce}}^{\text{Ti}} = -0.462, \gamma_{\text{Ce}}^{\text{Ti,Ce}} = 2.043,$$
$$e_{\text{Ti}}^{\text{Ce}} = -0.380, \gamma_{\text{Ti}}^{\text{Ce}} = 0.801, \varepsilon_{\text{Ti}}^{\text{Ce}} = \varepsilon_{\text{Ce}}^{\text{Ti}} = -193.9$$

3.3 铈与氧反应的平衡常数和Ce₂O₃的标准生成自由能

将所求得的活度相互作用系数代入(8)式, 计算得到 a_{Ce} 的平均值为 $a_{\text{Ce}} = 0.243$, 所以反应 $3[\text{O}] + 2[\text{Ce}] = \text{Ce}_2\text{O}_3$ 的平衡常数:

$$k = (a_{\text{O}}^3 a_{\text{Ce}}^2)^{-1} = (3.3 \times 10^{-7})^{-3} \times 0.243^{-2}$$
$$= 4.71 \times 10^{-21}$$

铈的脱氧常数 $k_{\text{Ce}_2\text{O}_3} = 1/k = 2.13 \times 10^{-21}$

铜液中 Ce₂O₃ 的标准生成自由能为

$$\Delta G^\circ_{\text{Ce}_2\text{O}_3} = RT \ln k = -582.95 \text{ kJ/mol}$$

4 讨论

等活度检验:

在 Cu-Ce-I 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_{Ce} , 列于表 1。

由表 1 可知, 各体系的 [Ce] 均已达等活度状态。

表 1 等活度系数 a_{Ce} 检验

Cu-Ce-I	%I				
	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9 -
Cu-Ce-Al	0.249	0.249	0.249	0.249	0.249
Cu-Ce-Si	0.239	0.239	0.239	0.239	0.239
Cu-Ce-Ti	0.258	0.257	0.256	0.258	0.258
Cu-Ce-Fe	0.229	0.229	0.229	0.229	0.229

* $\bar{a}_{\text{Ce}} = 0.243$

5 结论

(1) 1 200 ℃ 时, Cu-Ce-I 体系的平衡产物为 Ce₂O₃;

(2) 利用等活度法和解病态方程组的共轭斜量法, 求得 1 200℃ 时 Cu-Ce-I 体系中 I 与 Ce 的活度相互作用系数为

Cu-Ce-Al:

$$e_{\text{Ce}}^{\text{Al}} = -0.251, \gamma_{\text{Ce}}^{\text{Al}} = -0.378, \gamma_{\text{Ce}}^{\text{Al,Ce}} = 0.700,$$
$$e_{\text{Al}}^{\text{Ce}} = -0.045, \gamma_{\text{Al}}^{\text{Ce}} = 0.154, \varepsilon_{\text{Ce}}^{\text{Al}} = -24.0$$

Cu-Ce-Si:

$$e_{\text{Ce}}^{\text{Si}} = -0.281, \gamma_{\text{Ce}}^{\text{Si}} = -0.162, \gamma_{\text{Ce}}^{\text{Si,Ce}} = 0.520,$$
$$e_{\text{Si}}^{\text{Ce}} = -0.053, \gamma_{\text{Si}}^{\text{Ce}} = 0.119, \varepsilon_{\text{Ce}}^{\text{Si}} = \varepsilon_{\text{Si}}^{\text{Ce}} = -28.0$$

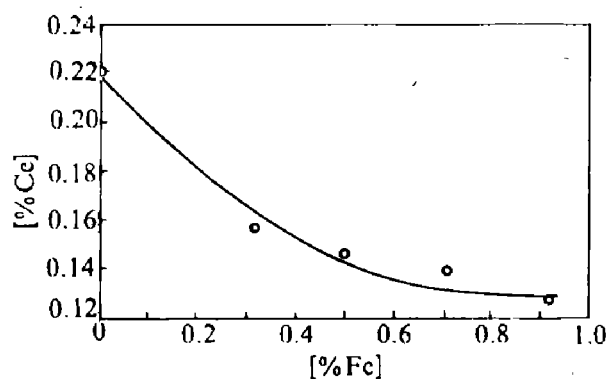


图4 Cu-Ce-Fe系等Ce活度线

Cu-Ce-Ti:

$$e_{\text{Ce}}^{\text{Ti}} = -1.120, \gamma_{\text{Ce}}^{\text{Ti}} = -0.462, \gamma_{\text{Ce}}^{\text{Ti,Ce}} = 2.043, \\ e_{\text{Ti}}^{\text{Ce}} = -0.380, \gamma_{\text{Ti}}^{\text{Ce}} = 0.801, \varepsilon_{\text{Ce}}^{\text{Ti}} = \varepsilon_{\text{Ti}}^{\text{Ce}} = -193.9$$

Cu-Ce-Fe:

$$e_{\text{Ce}}^{\text{Fe}} = 0.735, \gamma_{\text{Ce}}^{\text{Fe}} = -0.335, \gamma_{\text{Ce}}^{\text{Fe,Ce}} = -1.378,$$

$$e_{\text{Fe}}^{\text{Ce}} = 0.296, \gamma_{\text{Fe}}^{\text{Ce}} = -0.631, \varepsilon_{\text{Ce}}^{\text{Fe}} = \varepsilon_{\text{Fe}}^{\text{Ce}} = 148.7$$

(3) 1 200 °C 铜液中反应 $3[\text{O}] + 2[\text{Ce}] = \text{Ce}_2\text{O}_3$ 的平衡常数 $k = 4.71 \times 10^{20}$, Ce_2O_3 的标准生成自由能为 -582.95 kJ/mol

参考文献

- 1 杜挺, 科学通报, 1963, (7): 13-22.
- 2 American Society for Metals. Metals Handbook. 1973, 274.
- 3 邹元熾, 赵彭年, 曹兆民, 金属学报, 1963; 6: 121.
- 4 Turkdogan E T. Physical Chemistry of 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, 冶金部钢铁研究总院, 1992. 1.
- 7 Lupis C H P, Elliott J F. Acta Metallurgica, 1966; 14: 529.