复 合 材 料 学 报　　第 20 卷　第 4 期　8 月　2003 年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　Vol. 20　No. 4　August　2003

文章编号: 1000-3851(2003) 04-0014-04

复杂铝热反应的平衡热力学分析

席文君, 周和平
(清华大学 材料科学与工程系, 北京 100084)

摘　要: 利用最小自由能原理对复杂铝热反应(Fe_2O_3+ Cr_2O_3+ CrO_3+ NiO+ O_2+ N_2+ TiO_2+ C+ S+ CaO+ Al) 过程进行了平衡热力学分析, 计算了铝热剂成分、预热温度、惰性添加剂对平衡产物成分、反应热和绝热温度的影响。结果表明, 平衡产物中除了 Al_2O_3, Fe, Cr, Ni 等产物外, 还有可能生成 TiC, Cr_7C_3, CrN, AlNi, Ni_3Al, $FeAl_2O_4$, CaS, TiN 等物质。随着铝热剂中 Al 含量的增加, 平衡产物中生成铝镍金属间化合物的倾向增加。CaO 有除 S 的作用, 此外, CaO 还使体系的绝热温度降低。提高预热温度, 体系的绝热温度升高。

关键词: 铝热反应; 热力学; 燃烧合成
中图分类号: TG174　　**文献标识码:** A

EQUILIBRIUM THERMODYNAMICS ANALYSES OF A COMPLEX THERMIT REACTION USED FOR CENTRIFUGAL-THERMIT PROCESS

XI Wenjun, ZHOU Heping
(Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The possible equilibrium products and their compositions of a complex thermite reaction which was used for centrifugal-thermit process have been performed by means of the free-energy minimization method. The effects of the composition of thermit, preheating temperature and inert addition on the equilibrium composition, the heat of reaction and the adiabatic temperature of the system were investigated. It shows that apart from Al_2O_3, Fe, Cr, Ni, in the equilibrium products exist TiC, Cr_7C_3, CrN, AlNi, $AlNi_3$, $FeAl_2O_4$, CaS and TiN. The intermetallics such as NiAl and Ni3Al in the equilibrium products increase with an increase in the aluminum content in the thermit. The CaO can act as desulphurizer. In addition, CaO decreases the adiabatic temperature of the system. The adiabatic temperature of the system increases with a rise in the preheating temperature.

Key words: thermit reaction; thermodynamics; combustion synthesis

铝热反应除了应用于焊接领域之外, 近年来由于铝热技术与离心铸造技术的结合, 发展了铝热-离心技术, 这种方法已经成功地用于陶瓷内衬复合钢管的生产[1, 2]。铝热-离心技术同样可用来制备不锈钢内衬复合钢管, 这方面的研究工作已经取得了很大进展[3, 4]。用于制备不锈钢的铝热剂包括: Fe_2O_3, Cr_2O_3, CrO_3, NiO, Al, CaO, 其中还有少量的杂质, 如 O_2, N_2, TiO_2, S, C 等, 包括的元素有十余种。铝热剂点燃后发生的反应通常认为有以下几个:

$$Fe_2O_3 + 2Al = 2Fe + Al_2O_3,\ \Delta H_{298} = 836\ kJ$$

$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3,\ \Delta H_{298} = 530\ kJ$$

$$CrO_3 + 2Al = Cr + Al_2O_3,\ \Delta H_{298} = 109\ 4\ kJ$$

$$3NiO + 2Al = 3Ni + Al_2O_3,\ \Delta H_{298} = 928\ kJ$$

反应产物是被还原的金属(Fe, Cr, Ni)和氧化铝渣, 这些已被实验所证实。但是, 在分析铝热-离心法制备的不锈钢和铁镍基合金的结构时发现, 反应产物除了 Fe, Cr, Ni 等几种金属元素组成的合金和 Al_2O_3 渣外, 合金中还含有大量的 Ni 和 Al 组成的金属间化合物, Al_2O_3 渣中还含有 $FeAl_2O_4$ 间晶石。可见, 复杂铝热剂的反应产物并不象上述几个方

收稿日期: 2002-01-21; 收修改稿日期: 2002-04-01
作者介绍: 席文君(1964-), 男, 博士, 副教授, 主要从事复合材料及表面处理等方面的研究。
通讯作者: 席文君, E-mail: xiwj@ mail. tsinghua. deu. cn

程式所列出的那样简单,除了有被还原的金属和氧化物渣,还可能生成其它物质。此外,如果有上述反应式所列以外其它物质生成,对体系的绝热温度也有影响。因此,对复杂铝热反应体系进行热力学分析是十分必要的,通过热力学分析可预测反应的平衡产物,计算体系的热效应和绝热温度,分析铝热剂成分变化对产物物相种类及成分的影响等。但是,这样复杂的体系用通常的热力学方法分析难度很大。文中用最小自由能原理,通过数值计算的方法对上述复杂铝热反应进行了热力学分析,计算了体系的绝热温度,分析了铝热剂成分变化对产物种类及成分的影响。

1 热力学计算原理

铝热反应温度高、速度快,这一过程接近平衡过程,因此可按平衡态计算。

化学平衡时,系统的自由能最小,在一定的压力(P)和温度(T)下,设系统的自由能为 G,则

$$G = \sum_i x_i g_i \tag{1}$$

式中: x_i 为第 i 种物质的摩尔数;

g_i 为第 i 种物质的化学位。

$$g_i = g_i^0 + RT\ln a_i \tag{2}$$

对于气态物质,如果看作理想气体,活度等于气体的分压,则

$$a_i = p_i = [x_i / X]P \tag{3}$$

对于凝聚态物质,假设它们都是纯物质,活度等于1,则根据式(2),有

$$g_i = g_i^0 \tag{4}$$

式(1)可写为

$$G = \sum_{i=1}^{l} x_i^g [g_i^g + RT\ln P + RT\ln(x_i^g / X)] + \sum_{i=1}^{s} x_i^c \cdot g_i^c \tag{5}$$

由于质量守衡,系统物质平衡关系可写为

$$\sum_{i=1}^{l} a_{ij}^g x_i^g + \sum_{i=1}^{s} a_{ij}^c x_i^c = b_j \tag{6}$$

式中: l 为气体物质的数量; s 为凝聚态物质的数量; X 为气体的总摩尔数; P, T 为体系的压力和温度; x 为物质的摩尔数; a_{ij} 为第 j 个元素在组元 i 的化学式中的原子数; b_j 为元素的丰度; 上标 g 和 c 分别表示气态物质和凝聚态物质。

设反应在室温(25℃)下进行,则有

$$g_i = \Delta H_{i298} - T\Delta S_{i298} \tag{7}$$

自由能最小方法就是在恒定温度和压力下,满足边界条件式(6)时,求一组 x_i 的正值,使体系的自由能最小,也就是求式(5)的极小值。笔者用 Fortran 语言进行编程计算,文中所用的热力学数据主要来自参考文献[5]和[6]。

体系的放热量及绝热温度的计算热效应的计算,反应前预热到温度 T

$$Q = -\sum_i \int_{298}^{T} x_i^0 \cdot C_{pi} dT + \sum_i (\Delta H_{298})_i \cdot \Delta x_i \tag{8}$$

体系的绝热温度 T_{ad}

设平衡时体系第 i 种物质的平衡浓度为 x_i,则

$$\sum_i \int_{298}^{T_m} x_i C_{pi} dT + \sum_i H_{im} + \sum_i \int_{T_m}^{T_{ad}} x_i C_{pli} dT = Q \tag{9}$$

式中: C_{p_i}、$C_{p_{li}}$、H_{im} 分别是 i 物质熔点以下的热容、熔点以上的热容和熔化潜热。

解方程(9)即可求出体系的绝热温度 T_{ad}。

计算体系有 36 种物质,为了清楚起见,将其分成反应物和可能的生成物两组,但在计算过程中它们是没有区别的。

反应物:

气 体- O_2, N_2

氧化物- Cr_2O_3, CrO_3, TiO_2, CaO, NiO, Fe_2O_3

金 属- Al

非金属- C, S

可能的生成物:

金 属- Fe, Cr, Ni

氧化物- Al_2O_3

碳化物- TiC, Cr_3C_2, $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3, Fe_3C

氮化物- AlN, CrN, Cr_2N, TiN, Fe_4N

硫化物- FeS, Fe_7S_8, CaS

金属间化合物- AlNi, $AlNi_3$, Al_3Ni, Al_3Ni_2, TiAl, $TiAl_3$

间晶石- $FeAl_2O_4$, $FeCr_2O_4$

2 计算结果及分析

2.1 铝含量对平衡产物中镍及镍铝化合物含量的影响

表 1 是反应前某一铝热剂的成分。计算表明,复杂铝热剂(Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + CrO_3 + NiO + O_2 + N_2 + TiO_2 + C + S + CaO + Al, 其中 TiO_2, C, S, O_2, N_2 为

表 1　反应前某一铝热剂的成分

Table 1　The composition of a thermit before reaction

物质序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
分子式	O_2	N_2	Cr_2O_3	CrO_3	TiO_2	CaO	Al	NiO	Fe_2O_3	C	S
成分/ wt%	0.0296	0.0384	5.1111	8.5442	0.3547	0.9754	24.3845	10.7292	48.7690	0.3547	0.3547

杂质) 在大气环境中反应, 平衡产物中除了 Al_2O_3, Fe, Cr, Ni 等物质外, 还有可能生成 TiC, Cr_7C_3, CrN, AlNi, $AlNi_3$, $FeAl_2O_4$, CaS, TiN 等物质。如果铝热剂中含有一定量的 C, S, TiO_2 等杂质时, 反应平衡产物中有 Cr_7C_3 等碳化物生成, 由此造成产物中 Cr 含量降低。此外, 平衡产物中有 CaS 生成, 说明 CaO 有除硫的作用。

铝含量的变化范围是: 21 %～27 % (wt%), 铝含量对平衡产物中镍及镍铝化合物含量的影响如图 1所示。铝含量在化学计量比时(24.74 %), 平衡产物中的镍及镍铝化合物是 Ni 和 Ni_3Al, 低于化学计量比时, 主要是 Ni, 含量约在 7 %～9 % 之间。随着 Al 含量降低, 产物中 Ni 含量逐渐升高, 当 Al 含量为 22 % 时, Ni 达到近 9 %。Al 含量高于化学计量比时, 此时更稳定的是 Ni 和 Al 形成的金属间化合物 $AlNi_3$ 和 AlNi。随着 Al 含量增加, $AlNi_3$ 含量逐渐升高; 当 Al 含量达到 25.62 % 附近时, $AlNi_3$ 含量达最大值; Al 含量继续增加, AlNi 含量增加; $AlNi_3$ 含量降低。结构分析已经证明[4], 铝热-离心法制备的不锈钢中有一定量的 AlNi 存在。计算表明, 平衡产物中还存在一定量的 CrN, 这一结果已被同样方法制备的铁镍基合金的结构分析证实。

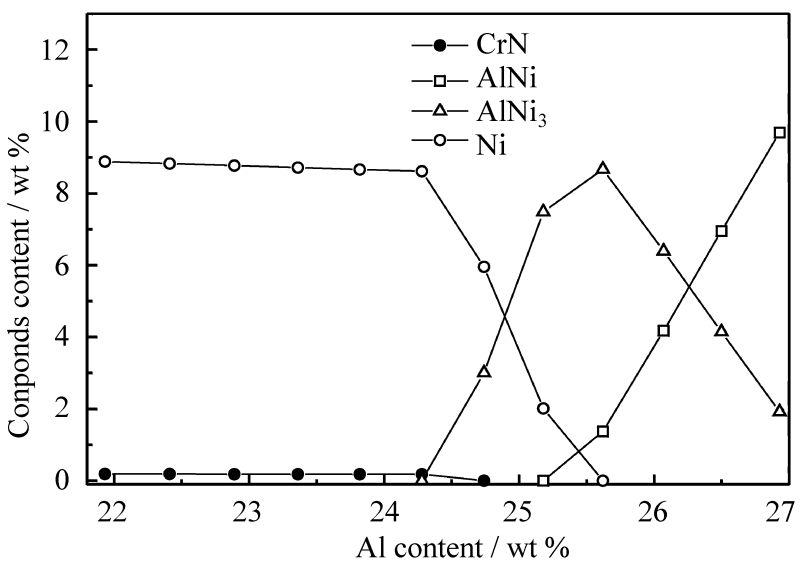

图 1　铝含量对平衡产物中镍及镍铝化合物含量的影响

Fig. 1　The effect of the aluminum content on the equilibrium composition of reaction products

2.2　铝含量及惰性添加剂对热效应和绝热温度的影响

随着 Al 含量增加, 系统的放热量增加, 但系统的绝热温度并未出现与放热量相同的增加趋势, 如图 2 所示。铝含量在 25.62 % 附近, 体系的绝热温度出现最大值。Al 含量超过此值, 体系的绝热温度反而略有降低。体系的绝热温度不仅与体系产生的热量有关, 还与反应产物的数量、种类、产物的热容及其熔化潜热有关。从图 1 可以看出: 随着铝热剂中 Al 含量的增加, 反应产物中除了 Al_2O_3, Fe, Cr(图 1 中未标出)外, 相继出现了 Ni, $AlNi_3$, AlNi。由于产物增多, 将吸收更多的热量, 这些产物熔化时也将吸收大量的熔化潜热, 如果吸收的热量大于由于 Al 含量增加所产生的热量, 体系的绝热温度就会降低。

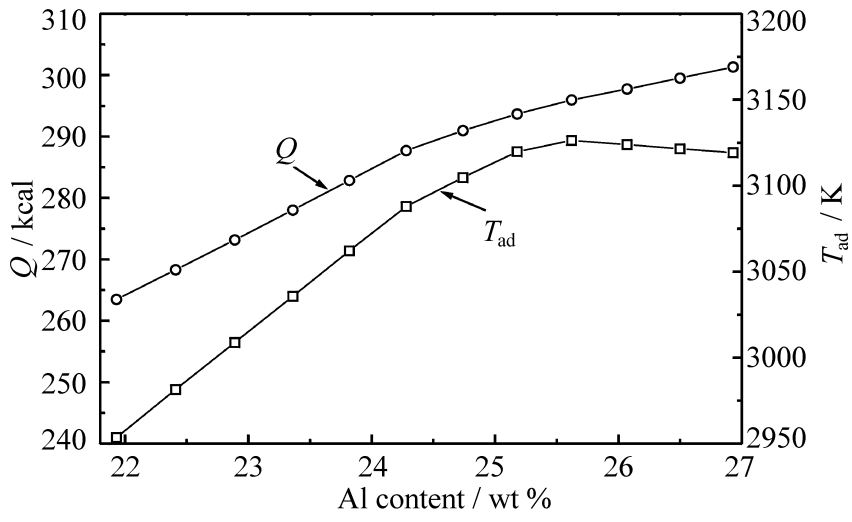

图 2　铝含量对反应热和绝热温度的影响

Fig. 2　The effect of the aluminum content on the reaction heat and the adiabatic temperature

惰性添加剂 CaO 对绝热温度的影响如图 3 所示, 可以看出: 随着 CaO 含量的增加, 体系绝热温度呈线性降低。CaO 除部分与铝热剂中的杂质 S 反应外, 过量的 CaO 不参与反应, 以渣的形式存在于产物中。反应产生的热量部分被用来加热 CaO, 从而使体系的绝热温度降低。

2.3　预热对体系热效应和绝热温度的影响

从式(8)可以看出: 体系产生的总热量由两部分组成, 一部分来源于反应前的预热, 另一部分来源于反应热。反应前预热温度越高, 反应后的总热量就越大, 因此反应产物被加热的温度越高, 即体系的绝热温度越高。

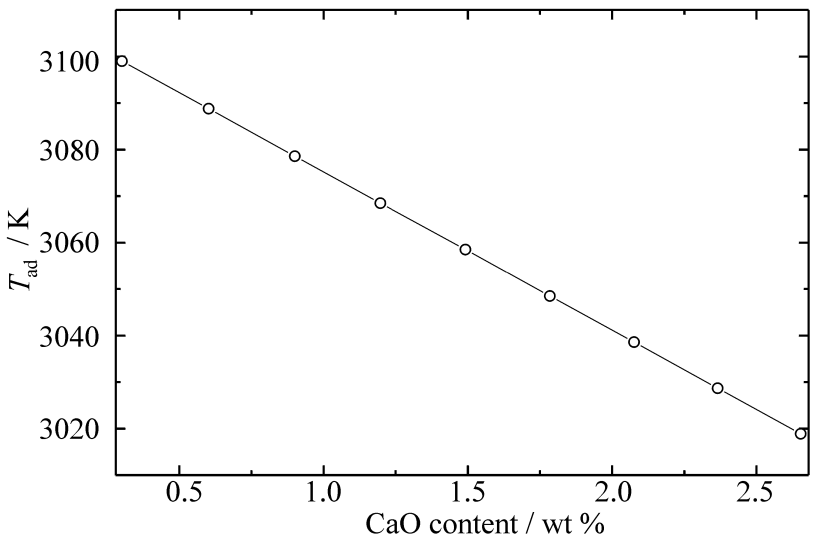

图 3 惰性添加剂 CaO 对绝热温度的影响

Fig. 3 The effect of the inert addition CaO on the adiabatic temperature

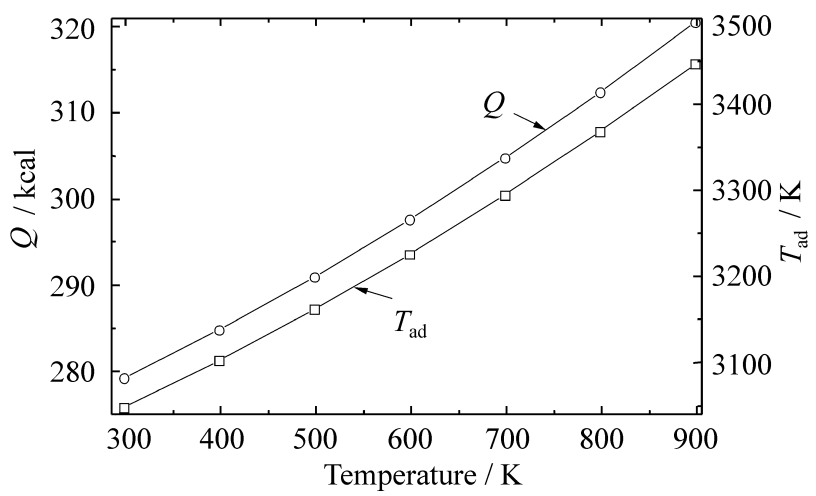

图 4 预热对体系热效应和绝热温度的影响

Fig. 4 The effect of the preheating temperature on the reaction heat and adiabatic temperature

2.4 热力学数据来源和不足

文中使用的热力学数据主要来源于参考文献[5]和[6]。需要说明的是, 计算中假定的产物存在一定的局限性, 即产物绝大多数都为二元化合物。因此, 有些三元或多元化合物可能漏掉。但这不是计算原理和程序设计上的问题, 而是缺少三元或多元化合物的热力学数据, 这方面工作需进一步补充和提高。其它热力学计算软件也存在同样的问题。尽管如此, 热力学分析仍给我们提供了很多有用的信息, 如体系的热效应、绝热温度、可能产生的物相以及各物相生成趋势的大小, 等等。

3 结 论

(1) 复杂铝热剂(Fe_2O_3+ Cr_2O_3+ CrO_3+ NiO+ O_2+ N_2+ TiO_2+ C+ S+ CaO+ Al)在大气环境中反应, 平衡产物中除了 Al_2O_3, Fe, Cr, Ni 等产物外, 还有可能生成 TiC, Cr_7C_3, CrN, AlNi, $AlNi_3$, $FeAl_2O_4$, CaS, TiN 等物质。

(2) 随着铝热剂中 Al 含量的增加, 平衡产物中生成铝镍金属间化合物的倾向增加。CaO 有除 S 的作用, 此外, CaO 还使体系的绝热温度降低。提高反应前预热温度, 体系的绝热温度升高。

(3) 随着铝热剂中 Al 含量的增加, 反应产生的热量增加, 但体系的绝热温度并未出现与热量相同的增加趋势, 而是在某一成分附近出现绝热温度的最大值; 而当 Al 含量超过这一成分, 体系的绝热温度呈逐渐下降的趋势。

参考文献:

[1] Merzhanov A G. Self-propagating high-temperature synthesis: Twenty years of search and finding [A]. In: Munir Z A, Holt T B, eds. Proceedings of Combustion and Plasma Synthesis of High-temperature Materials [C]. New York: VCH Publishers, 1990. 1- 53.

[2] Odawara O. Long ceramic-lined pipes produced by a centrifugal-thermit process [J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(3): 629- 633.

[3] 席文君, 殷 声, 赖和怡. 自蔓延离心法制备的不锈钢内衬复合钢管的力学性能 [J]. 金属学报, 1999, 35(2): 137- 141.

[4] Xi W J, Yin S, Lai H L. Stainless steel lined composite pipe prepared by centrifugal-SHS process [J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(2): 45- 49.

[5] 库巴谢夫斯基 O, 奥尔考克 C B. 冶金热化学 [M]. 邱竹贤, 梁英教译. 北京: 冶金工业出版社, 1985. 443- 444.

[6] Knacke O, Kubashewski O, Hesselmann K. Thermochemical Properties for Inorganic Substances (Vol 19) [M]. Berlin: Springer-Verlag Heidelberg, 1991. 19- 716.