

研究报告

含稀释剂的 Al-Cr₂O₃ 体系燃烧合成反应热力学分析与反应模型

张衍诚, 潘冶, 张传

(东南大学机械工程系, 南京 210096)

[摘要] 对含稀释剂 Al₂O₃ 和 Cr₂O₃ 的 Al-Cr₂O₃ 体系燃烧合成反应进行了热力学计算与分析, 讨论了起始反应温度 T₀、稀释剂 Al₂O₃ 和 Cr₂O₃ 的含量对绝热反应温度 T_{ad} 的影响, 并得出 T₀ 与 T_{ad} 在特定温度段上的近似线性关系以及该关系在指导材料成分设计上的应用; 揭示了反应驱动力——Gibbs 自由能 (ΔG) 随反应温度 (T) 的变化关系, 得出该体系的反应为扩散控制型反应; 结合实验结果与分析, 描述了该体系热爆反应的微观模型。

[关键词] 金属陶瓷; 燃烧合成; Al-Cr₂O₃ 体系; 热力学; 反应模型

[中图分类号] TB321 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742 (2004) 06-0063-05

1 引言

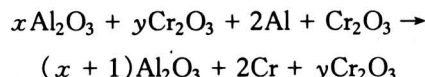
采用燃烧合成法制备 Al₂O₃-Cr 系金属陶瓷, 不仅原料丰富、经济, 工艺简单, 能耗少, 而且产物具有比强度高、一定的韧性、耐磨、耐热、耐腐蚀等性能, 是一种优良的陶瓷基复合材料^[1,2]。在反应物中添加稀释剂 Al₂O₃ 和 Cr₂O₃, 可以改变产物的组成, 控制金属相与陶瓷相的比例; 调整反应的热力学参数, 进而控制反应的过程, 改变产物的组织结构和性能; 同时由于 Al₂O₃ 和 Cr₂O₃ 可以形成无限固溶体, 这样可以改善 Cr 与陶瓷基体的界面润湿性, 克服金属/陶瓷两相界面结合不牢的缺点^[3]。该体系燃烧合成反应的热力学计算与试验国内外少有研究, 反应的机理尚未明确^[4-6], 反应微观模型未见报导。作者通过对含稀释剂 Al₂O₃ 和 Cr₂O₃ 的 Al-Cr₂O₃ 体系燃烧合成反应的热力学计算与分析, 结合试验结果, 描述了该体系的热爆反应微观模型。

2 体系燃烧合成反应热力学计算与分析

2.1 不同稀释剂含量下起始反应温度与绝热反应

温度的关系

该研究体系燃烧合成反应的方程式为:



式中 x , y 分别为添加剂 Al₂O₃ 和 Cr₂O₃ 的摩尔分数 (相对于原铝热反应方程式过量)。根据能量守恒原理、基尔霍夫定律和盖斯定律对反应体系进行热力学计算, 得出在不同稀释剂 (Al₂O₃、Cr₂O₃) 含量下绝热反应温度 (T_{ad}) 随起始反应温度 (T₀) 的变化曲线, 如图 1 所示。由图可以看出, 除了由于相变消耗热量出现的温度平台和由于热力学数据不全造成的局部突变段外, 不同 x 或 y 值的 T_{ad}-T₀ 曲线在相同的温度段内 (由等温平台 T_{ad}=2 176 K 和 T_{ad}=2 303 K 分隔成 3 段: T_{ad}< 2 176 K, 2 176 K < T_{ad} < 2 303 K 和 T_{ad} > 2 303 K; T₀ > 933 K 是另外一段) 是近似平行的直线, 同一温度段内的各直线斜率相差不大, 只是它们在 T_{ad} 轴上的截距随着稀释剂含量的增大而减小。这是因为随着某一稀释剂含量的增加, 反应难度增加, 所以要达到相同的 T_{ad} 温度, 必须提高 T₀。其结果是: 1) 在较高的 T₀ 下, 等量的反应物放

[收稿日期] 2003-10-21; 修回日期 2003-12-30

[基金项目] 江苏省自然科学基金资助项目 (BK2001014)

[作者简介] 张衍诚 (1980-), 男, 福建永定县人, 东南大学机械工程系研究生

出更多的热量；2) 将等量的反应产物和稀释剂从较高的 T_0 加热到相同的 T_{ad} 所需的热量减少；3) 把多出的稀释剂从 T_0 加热到 T_{ad} 需额外消耗一定的热量。如此热量相互抵消，使得 $\partial(\Delta H)/\partial(T_0) \approx$ 常数 (ΔH 为在 T_0 反应温度下用来加热等量的反应产物和稀释剂的热量)。在各温度段上，当忽略各物质的等压热容随温度的变化时，在非相变点， T_{ad} 与 ΔH 近似成正比关系。递推可知， T_{ad} 对 T_0 的偏导数也近似为一常数，所以出现了如图1所示的直线斜率相差不大的情况。

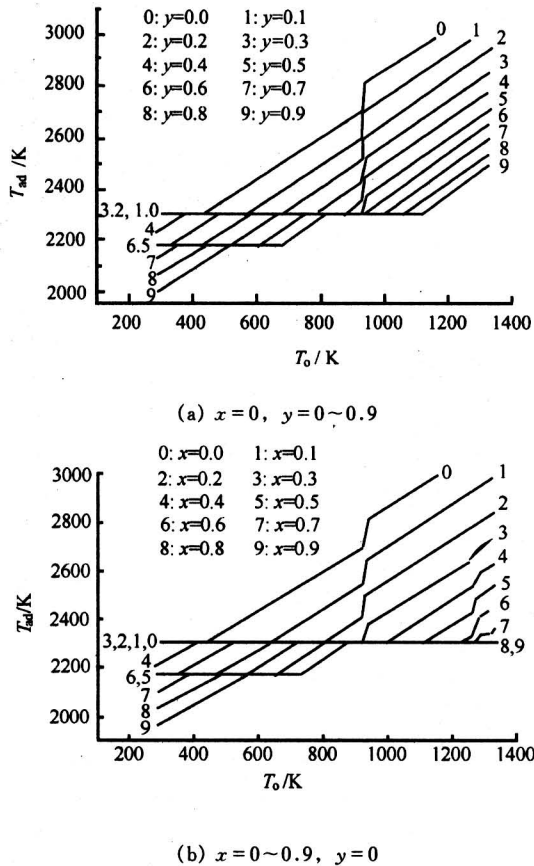


图1 不同稀释剂含量下 T_{ad} 与 T_0 的关系曲线
Fig.1 Relations between T_{ad} and T_0 of combustion system with different contents of diluents

总体而言，随着稀释剂总量增加（即 $x + y$ 值增大），反应体系的绝热温度 (T_{ad}) 降低。但是，由于在反应温度范围内，稀释剂 Al_2O_3 在 1 273 K 和 2 303 K 时会发生相变，消耗较大的能量，故其稀释能力比 Cr_2O_3 强，具体情况如图 2 所示。图 2 表明在 $x + y$ 和 T_0 恒定的情况下，改变 x 、 y 的相对值， T_{ad} 随着 $y/(x + y)$ 的增大而提高。从曲

线的间隔来看，在绝热温度超过 2 303 K (Al_2O_3 的熔点) 时， Al_2O_3 相对于 Cr_2O_3 的稀释效果更加明显。

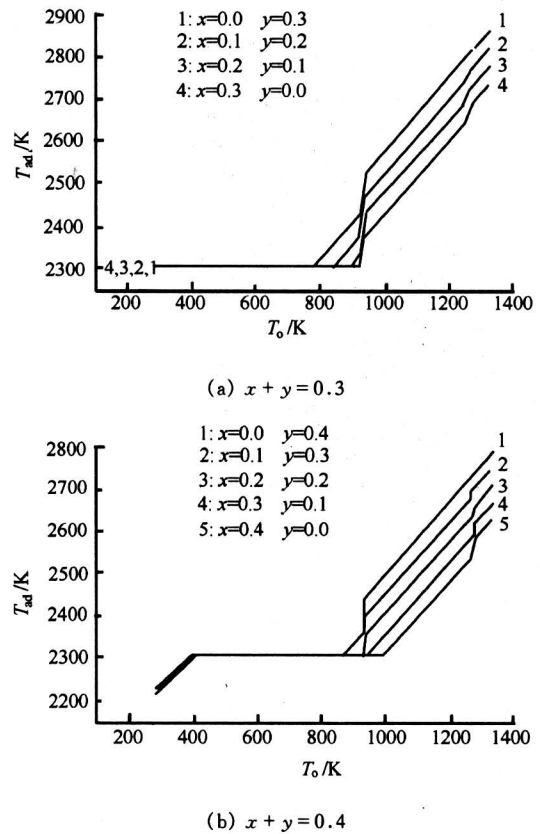


图2 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 稀释能力的比较
Fig.2 The comparison of dilute ability between Al_2O_3 and Cr_2O_3

根据以上分析，可以推断在相应的非绝热的实验条件下，上述规律也是存在的，所以可通过有选择地测定一些实验数据，得到类似于图 1 的不同稀释剂含量下实际最高反应温度 (T_c) 与 T_0 的局部关系曲线图，这样就可以方便地进行材料成分的设计并控制反应的过程。稀释剂的添加原则是：a. 若 T_c 太高，则增大稀释剂含量以降低 T_c ，防止由于反应过于激烈发生产物的飞溅、生成大的孔洞和由于产物处于高温的时间过长而导致的金属铬的严重偏聚；b. 若 T_c 太低，则减少稀释剂含量以维持一定的 T_c ，使得反应可以充分地进行，同时金属相和陶瓷相又结合良好；c. 调节产物的成分，使之有助于改善产物的性能。

2.2 反应驱动力——Gibbs 自由能 (ΔG) 与反应温度 (T) 的关系

反应的 ΔG 的计算原理如下：

由

$$C_p = a + b \times 10^{-3} T + c \times 10^5 T^{-2}$$

得

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \times 10^{-3} T + \Delta c \times 10^5 T^{-2} \quad (1)$$

由基尔霍夫定律

$$d\Delta H_T^0 = \Delta C_p dT$$

结合式 (1)，积分可得

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0 + \Delta a T + 0.5 \Delta b \times 10^{-3} T^2 - \Delta c \times 10^5 T^{-1} (\Delta H_0 \text{ 为积分常数})$$

移项得

$$\Delta H_0 = \Delta H_T^0 - \Delta a T - 0.5 \Delta b \times 10^{-3} T^2 + \Delta c \times 10^5 T^{-1} \quad (2)$$

又由吉布斯-赫尔姆兹方程：

$$d(\Delta G_T^0/T) = (-\Delta H_T^0/T^2)dT$$

积分得到

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - 0.5 \Delta b \times 10^{-3} T^2 - 0.5 \Delta c \times 10^5 T^{-1} + g T \quad (3)$$

式中， g 是吉布斯-赫尔姆兹方程的积分常数，可由 $T=298 \text{ K}$ 时的 ΔH_0 以及已知的 ΔG_{298}^0 求得，计算式如下：

$$g = (\Delta G_{298}^0 - \Delta H_0)/298 + \Delta a T \ln^{298} + 0.5 \Delta b \times 10^{-3} \times 298 + 0.5 \Delta c \times 10^5 / 298^2 \quad (4)$$

根据上述计算公式，计算得出反应的 ΔG 随反应温度的变化曲线，如图 3 所示。可知随着反应温度的升高， ΔG 升高，即反应的驱动力减小。在 Al 的熔点 (933 K) 处，该反应的 ΔG 发生突变，从原来的 -376 kJ/mol 变为 -192 kJ/mol 。所以，单纯从热力学理论角度来说，温度越低，反应越容易

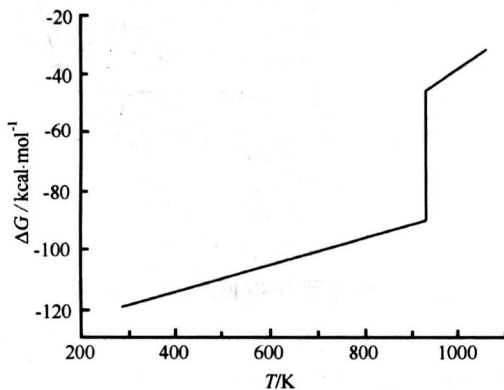


图 3 2Al + Cr₂O₃ → Al₂O₃ + 2Cr 反应的 $\Delta G-T$ 曲线

Fig.3 Curve of $\Delta G - T$ in reaction system of $2\text{Al} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}$

进行。然而实验结果表明事实并非如此，这是因为反应还受到动力学因素的影响。通过对 ΔG 与反应温度关系的认识，结合实验结果，可以推断反应的类型，详叙见第 4 节的结果分析。

3 实验

本实验采用 $w(\text{Al}) \geq 99\%$ 的铝粉、 $w(\text{Cr}_2\text{O}_3) \geq 98.5\%$ 的三氧化二铬粉末和 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 99\%$ 的氧化铝粉末为原料，颗粒直径 $\leq 77 \mu\text{m}$ 。按照一定的配比并加入不同质量分数的稀释剂，研磨混合均匀后压制成直径为 20 mm，高度为 18~20 mm 的圆柱形预制块，密度约为理论密度的 60%。在预制块顶部中心钻孔，放置热电偶以测量温度变化。将预制块置于石墨坩锅中，抽真空以防止铝粉的进一步钝化对反应造成不利影响，然后加热，同时通过数据采集器实时显示并保存结果。实验装置如图 4 所示。

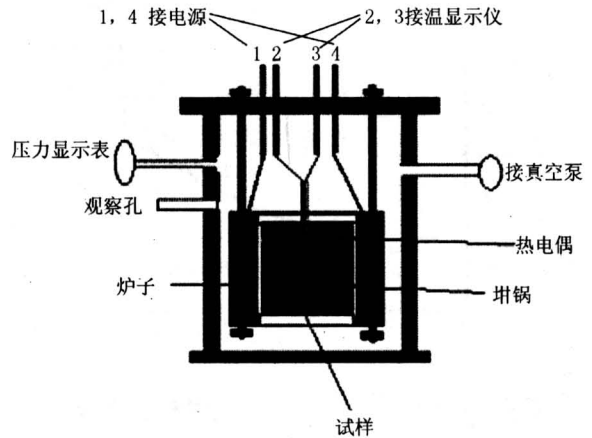


图 4 实验装置示意图

Fig.4 Scheme of experiment unit

4 试验结果与分析

图 5 为稀释剂的质量分数为 $x=0.1, y=0.3$ 时反应过程温度-时间曲线。由图可见，热爆起始反应温度 (视为 T_0) 约为 1461 K，试样在几秒的时间内迅速升温，实际最高反应温度 (T_c) 约为 1977 K。在图 5 中，可大致地分为斜率依次增加的 3 个直线段区间 ($T < 910 \text{ K}$ 、 $910 \text{ K} < T < 1239 \text{ K}$ 和 $1239 \text{ K} < T < 1461 \text{ K}$)。考虑到测量仪器的误差，可将图 5 中的斜率变化点 910 K、1239 K 分别对应于 Al 的熔点 (933 K) 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变的相变温度点 (1273 K)。

这说明反应随着温度的上升持续进行, 初始阶段的反应是缓慢的、局部的, 但达到热爆起始温度后, 反应瞬时、整体地爆发。由图3可知, 反应的驱动力 ΔG 随温度的升高而降低, 但在较低的温度下, 反应的活化能很高, 故虽有很大的驱动力, 反应也不能大量、快速地进行, 只能通过能量起伏, 在局部区域发生微量反应。由于陶瓷相的导热性能很差, 在 Al 没完全熔化前, 反应放出的热量被 Al 迅速吸收、传递, 阻碍了局部反应的蔓延; 随着温度的提高, 反应的活化能降低, 表面扩散变得容易, 能量起伏加剧, 有利于反应进行, 然而, 反应的驱动力同时减小。这是两个相反的作用过程, 当前者对温度的变化速率的绝对值等于后者时, 达到一个亚稳的平衡态, 大致对应于热爆起始反应温度, 此后反应迅速、整体地爆发; 在此之前反应受到抑制, 主要靠加热提供的热量来产生局部反应, 升温曲线表现为图5的分段近似线性关系。

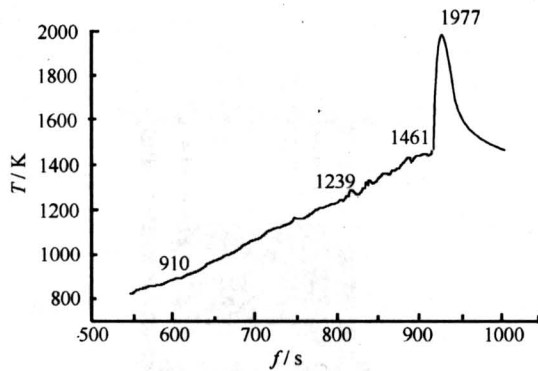


图5 $x=0.1, y=0.3$ 的试样反应温度-时间曲线

Fig.5 Temperature-time curve of reaction with diluent mass fraction of $x=0.1$ and $y=0.3$

图6为燃烧合成试样的金相照片, 图中白色颗粒为金属相 (Cr), 灰色的连成一体的是陶瓷基体相含 Cr 的 Al_2O_3 固溶体 (记为: $\text{Al}(\text{Cr})_2\text{O}_3$), 黑色部分为显微孔洞。由图可见, 白色的金属相在较大的范围内细小、弥散的分布于灰色的陶瓷相基体中, 在局部出现偏聚, 形成大的白色颗粒。

5 $\text{Al}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 体系热爆反应的微观模型描述

由于氧化物具有排斥电子的能力, 且金属、陶瓷两相的晶体结构完全不同, 故两相界面应非共格的高能界面, 此时金属相的平衡形态应该为球形

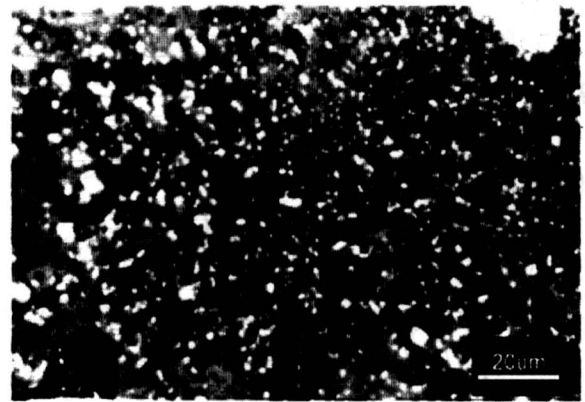


图6 $x=0.1, y=0.3$ 的试样金相照片

Fig.6 Metallograph of the synthesized specimen with diluent mass fraction of $x=0.1$ and $y=0.3$

以使界面能最低^[7]。 Al_2O_3 与 Cr_2O_3 的晶体结构一样, 且 Al、Cr 的尺寸相差很小, 可以形成无限置换型固溶体^[8]。在基体与 Cr 的晶界处, 该固溶体的存在可以大大的改善两相的界面润湿性, 降低表面自由能^[9]。根据上述分析, 无稀释剂的 $\text{Al}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 体系热爆反应的微观模型描述如下, 图7为反应的中间状态示意图。

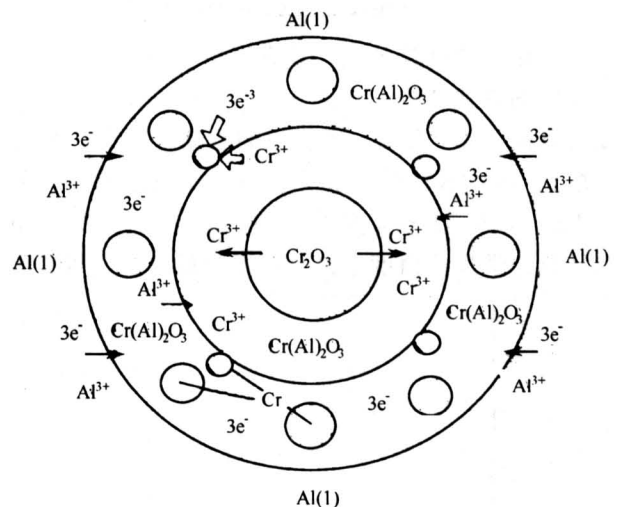


图7 热爆反应中间状态示意图

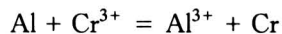
Fig.7 Scheme of the mediacy of thermal explosive reaction

1) 假设 Al 完全熔化, 在颗粒粉末的毛细吸附作用下, Al 液与 Cr_2O_3 颗粒表面密切接触。由于 Al 的电负性小于 Cr ^[7], 故可以形成一个弱电场。Al 液中的电子逆着电场的方向向着 Cr_2O_3 颗粒表

面运动, Al 液带正电 (Al³⁺)。同时在 Cr₂O₃ 颗粒表面, Al³⁺ 置换出 Cr³⁺, 形成含 Al 的 Cr₂O₃ 固溶体 (记为: Cr(Al)₂O₃), 被置换出的 Cr³⁺ 与 3e⁻ 相遇, 就生成了金属 Cr。随着反应的进行, 金属 Cr 颗粒逐渐长大, 而 Cr(Al)₂O₃ 固溶体表面的 Cr³⁺ 基本反应完, 生成以 Al₂O₃ 为主的 Al(Cr)₂O₃ 固溶体层。

2) 随着反应的继续进行, Al₂O₃ 层厚度增大, 扩散变得困难, 主要靠反应放出的热量来促进、维持。Al 液中的 Al³⁺ 以 Al₂O₃ 为媒介通过同类原子的置换向 Al₂O₃ 与 Cr(Al)₂O₃ 固溶体的界面扩散, 并与由于 Cr³⁺ 被还原而多出的 O²⁻ 结合, 生成 Al₂O₃。

3) 如果反应放出的热量足够大使得陶瓷相熔化, 那么在熔融态下的反应为离子型反应, 反应的离子方程式为:



由于熔融态下离子的扩散速度很快, 故反应可以在瞬间结束, 放出大量的热, 使得反应的最高温度提高, 这样金属相处于液态的时间变长, 因为其比重大于陶瓷相, 且两相间的润湿性较差, 故易造成金属相的偏聚, 生成大的金属颗粒。

4) 当反应放出的热量难以维持反应的进一步进行或者反应完全后, 反应结束。

对于含稀释剂的 Al-Cr₂O₃ 体系, 不考虑稀释剂对反应温度的影响, 它们在反应中的作用讨论如下:

1) Al₂O₃ 稀释剂可作为反应产物 Al₂O₃ 或 (Al,Cr)₂O₃ 固溶体长大的核心, 这样可以降低陶瓷相生长时的表面能。可以预见在 Al₂O₃ 稀释剂与反应物 Cr₂O₃ 接触处易发生反应。

2) Cr₂O₃ 稀释剂可以作为反应物与 Al 反应, 它的加入增大了铝热反应的表面积, 降低了反应过程中 Al³⁺ 和 3e⁻ 的扩散距离, 有利于 Al 的快速、完全反应。同时产物中陶瓷相固溶体中 Cr 的含量增加, 有利于进一步降低金属相与陶瓷相的界面能。

根据上述微观模型描述, 可以推测体系反应产物的组织形态为: 球状的金属相 (Cr) 弥散地分布于陶瓷相基体中, 陶瓷相的成分为含金属相 Cr 的固溶体——Al(Cr)₂O₃, 这样金属相与陶瓷相具有部分共格关系, 可以降低界面能。随着稀释剂含量的变化, 固溶体中 Al 和 Cr 所占的比例也相应变

化。这与图 6 所示的实验结果是一致的。

6 结论

1) 热力学计算表明, 含稀释剂 Al₂O₃ 和 Cr₂O₃ 的 Al-Cr₂O₃ 体系的绝热温度 T_{ad} 与起始反应温度 T₀ 在各温度段近似成线性关系。利用该规律, 结合添加稀释剂的原则可以用于实验条件下材料成分的设计。

2) 体系燃烧合成反应的 Gibbs 自由能 (ΔG) 随反应温度 (T) 的升高而增加, 但在实验条件下却要在一定的温度下反应才能以热爆形式进行。该反应是个扩散控制型反应, 并且反应的活化能较高。

3) 体系的热爆反应微观模型在较低反应温度下为一弱电场与及浓度梯度作用下的扩散控制型反应, 而在陶瓷相熔融的高温下为一离子型反应。稀释剂在某些方面对于反应来说是有利的, Al₂O₃ 稀释剂可作为陶瓷相反应产物的生长核心。而 Cr₂O₃ 稀释剂可以增大反应的表面积, 减小扩散距离。

4) 根据反应的微观模型, 推测出体系反应产物的组织形态为: 球状的金属相弥散地分布于陶瓷相基体中, 陶瓷相的成分为 Al(Cr)₂O₃ 固溶体。这与实验结果相吻合。

参考文献

- [1] 王零森. 特种陶瓷 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1994
- [2] 徐强, 张幸红, 曲伟, 等. 金属陶瓷的研究进展 [J]. 硬质合金, 2002, 19 (4): 221~225
- [3] 曾晓春, 孙国雄, 张树格. 自蔓延高温合成法制备 Al₂O₃-Cr 金属陶瓷 [J]. 硅酸盐学报, 1999, 27 (1): 98~102
- [4] 曾晓春, 孙国雄, 张树格. Al-Cr₂O₃ 体系燃烧合成反应的热力学分析与实验 [J]. 东南大学学报, 1999, 29 (1): 64~68
- [5] 崔洪芝, 毕勇. 燃烧合成 Cr-Al₂O₃ 金属陶瓷的组织结构及形成过程分析 [J]. 稀有金属材料与工程, 1998, 27 (4): 215~217
- [6] Riu Dohhyung, Kong Youngmin, Kim Hyounee. Effect of Cr₂O₃ addition on microstructural evolution and mechanical properties of Al₂O₃ [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, (20): 1475~1481
- [7] 潘金生, 全建民, 田民波. 材料科学基础 [M]. 西安交通大学出版社, 1995. 427~431
- [8] Ralls K M, Courtney T H, Wulff J. An Introduction to Materials Science and Engineering [M]. John Wiley, 1976. 29
- [9] 李荣久. 陶瓷-金属复合材料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995. 201

(下转第 94 页)

和拓展工业化产品领域开辟了新路。

参考文献

- [1] 韩鲁佳, 闫巧娟, 刘向阳, 等. 中国农作物秸秆资源及其利用现状[J]. 农业工程学报, 2002, 18(3): 87~91
- [2] 罗学刚. 碳酸盐在稻壳挤压膨化加工中的应用研究[J]. 农业工程学报, 1998, 14(3): 235~239
- [3] 罗学刚. 植物粗纤维裂解剂及其使用方法[P]. 中国专利: ZL97107538.7
- [4] 刘宗泽, 罗学刚, 等. 钻井液用快速封堵剂[P]. 中国专利申请: 00120613
- [5] 罗学刚. 回收有机溶剂法分离木素制纸浆技术[P]. 中国专利申请: 01129051.X
- [6] 罗学刚. 高纯木素、纤维高效分离技术[P]. 中国专利申请: 200310110999.7
- [7] 罗学刚. 一种木素基控释材料[P]. 中国专利申请: 200310111001.5
- [8] 罗学刚. 一种木素热塑性改性工艺[P]. 中国专利申请: 200310111000.0
- [9] Sokhey, et al. Screw configuration effects on corn starch expansion during extrusion[J]. Journal of Food Science, 1994, 59(4): 895~898
- [10] Ratil R T, et al. Effect of processing conditions on extrusion cooking of soy-rice blend with a dry extrusion cooker[J]. Journal of Food Science and Technology, 1994, 27: 376~378
- [11] HUL. Food emulsifier effects on corn meal extrusion with dietary fiber [P]. Dissertation Abstracts International, B54(7)3412, No. DA9400033
- [12] Camire M Z, et al. Flavor formation during extrusion cooking[J]. Cereal Foods World, 1996, 41: 734

Reuse Application on Alter-property of Plant (straw stalk) Fiber

Luo Xuegang

(Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China)

[Abstract] This paper summarized the study on the technology of assist-expansion and alter-property on plant (straw stalk) fiber, some most potentially applicable and exploitable technologies at present and described, the applications of plant fiber assist-expansion technology in the correlative fields.

[Key words] technical innovation; plant fiber; straw stalk; alter-property; reuse application

(cont. from p.67)

Thermodynamic Analysis and Reaction Model of Combustion Synthesis in Al - Cr₂O₃ System with Al₂O₃ and Cr₂O₃ Diluents

Zhang Yancheng, Pan Ye, Zhang Chuan

(Department of Mechanical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

[Abstract] The thermodynamic calculation and analysis of combustion synthesis reaction of Al - Cr₂O₃ system with Al₂O₃ and Cr₂O₃ diluents were conducted, and the effects of reaction starting temperature T_0 , diluents Al₂O₃ and Cr₂O₃ on the adiabatic combustion temperature T_{ad} were also discussed. The near linear relation between T_0 and T_{ad} was obtained and its application in directing the composition design was introduced. Furthermore, the correlation between Gibbs free energy ΔG and reaction temperature T was displayed by above calculation and discussion. It shows the reaction of this system is controlled by diffusion. At last, combined with the analysis on the experiment results, the thermal explosive reaction micro-model was proposed.

[Key words] cermet; combustion synthesis; Al - Cr₂O₃ system; thermodynamics; reaction model