

文章编号: 1000-3851(2010)03-0134-04

NiO/Al 体系绝热温度的数值计算与试验验证

宋月鹏^{*1, 2}, 李江涛¹, 裴军¹, 纪文文²

(1. 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190; 2. 山东农业大学机械与电子工程学院, 泰安 271018)

摘要: 根据热力学基本原理, 通过计算机编程, 对 NiO/Al 体系的绝热温度进行了数值计算。结果表明, 预热温度低于 2790 K 时, 体系绝热温度即为产物 Ni 的沸点温度(3156 K), 对体系进行预热仅仅是提高产物 Ni 的蒸发量; 同时, 研究表明, 稀释剂 Al₂O₃ 粉末的添加量在一定的范围内对体系的绝热温度没有影响, 这些温度与生成物的相变温度相对应。

关键词: 绝热温度; 自蔓延燃烧合成; 计算机数值计算; NiO/Al 铝热体系

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A

Adiabatic temperature calculation and verification of NiO/Al aluminothermic system by computer simulation

SONG Yuepeng^{*1, 2}, LI Jiangtao¹, PEI Jun¹, JI Wenwen²

(1. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. Mechanical and Electronic Engineering College, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China)

Abstract: Based on the thermodynamic theory, the adiabatic temperature of NiO/Al aluminothermic system was calculated by computer numeral simulations. The results show that the adiabatic temperature is equal to the boiling point of Ni element (3156 K) when the preheat temperature is below 2790 K. That is to say, to preheat reactants only increases the gasification rate of Ni element. The results also indicate that the just concentration of Al₂O₃ diluting agent has little effect on the adiabatic temperature of NiO/Al aluminothermic system, which corresponds to phase transformation temperatures of productions.

Keywords: adiabatic temperature; self-propagating combustion synthesis; computer numeral simulation; NiO/Al aluminothermic system

自蔓延合成反应的绝热温度是指假定反应在绝热条件下发生, 且反应物 100% 按化学计量比发生反应, 体系所放出的热量全部用于加热反应生成物, 此时所能达到的最高温度。该参数是描述自蔓延合成反应特征的最重要的热力学参数之一, 对于燃烧合成的理论研究和应用都具有重要的意义^[1-4]。通过计算体系的绝热温度可以判断燃烧反应能否自我维持, 同时还可以对产物的状态进行确定, 这对于反应体系成分设计及过程控制有重要作用。

本实验组研究表明, 利用 NiO/Al 自蔓延体系产生的高温, 使得产物均为液相, 而后采用超重力技术, 实现金属 Ni 与 Al₂O₃ 陶瓷的自然分离, 从而

获得了具有显著织构组织特征的透明 Al₂O₃ 基陶瓷^[5-7]。但对该体系绝热温度的计算存在较大问题, 如文献[1]给出的结果为 3524 K, 而文献[8]给出的结果为 3773 K, 由于产物 Ni 的沸点温度为 3156 K, 因此在此温度下, 金属 Ni 应全部为气态, 由于 Ni 的蒸发焓变较大(430.12 kJ/mol), 体系放出的热量能否使得产物 Ni 完全气化值得商榷。同时, 对于该体系添加稀释剂对绝热温度的影响也没有相关报道。因此本文中根据体系绝热温度计算的热力学原理, 采用计算机数值计算, 对 NiO/Al 自蔓延体系的绝热温度进行计算, 同时分析探讨了稀释剂 Al₂O₃ 粉末对体系绝热温度的影响。

收稿日期: 2009-06-17; 收修改稿日期: 2009-09-11

基金项目: 国家 863 计划专题课题(2006AA03Z112); 国家自然科学基金(50772116); 中国博士后科学基金(20070420540)

通讯作者: 宋月鹏, 博士后, 副教授, 主要研究方向为计算机辅助材料学及表面工程技术 E-mail: ustbsong@tom.com

1 NiO/Al 体系反应绝热温度的数值计算

根据绝热温度计算的热力学原理^[2-3, 9], 对于一个放热反应, 当反应物在标况下(298 K, 1 个标准大气压)发生反应, 则有如下热平衡方程:

$$\Delta H_{298}^0 + \sum n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_{\text{productions}} = 0 \quad (1)$$

当对反应物预热后进行反应时, 根据盖斯定律, 则有

$$\begin{aligned} & \sum n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_{\text{productions}} \\ &= \sum n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_{\text{reactants}} - \Delta H_{298}^0 \end{aligned} \quad (2)$$

式中: ΔH_{298}^0 为 298 K 发生反应热效应(kJ/mol);

$\sum n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_{\text{reactants}}$ 和 $\sum n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_{\text{productions}}$ 分别为反应物在预热温度和生成物在绝热温度(T_{ad})时的相对摩尔热焓之和(kJ/mol)。利用 TurboC2 计算机语言编程, 编制出自蔓延体系绝热温度的计算机数值计算程序, 经过对文献[3, 10]给出的约 60 余种体系绝热温度的数值计算, 结果与文献值较为吻合, 说明编制的程序具有较高的可靠性。

对于 NiO/Al 铝热反应体系, 其反应式为 $2\text{Al} + 3\text{NiO} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Ni}$, NiO/Al 铝热反应体系预热温度与其绝热温度的关系如图 1 所示, 反应式中各物质的热力学参数取自文献[9]。

由图 1 可以看出, 当预热温度低于 2790 K 时, 体系的绝热温度均保持在 3156 K, 而该温度即为产物 Ni 的沸点温度。因此, 当体系被点燃后, 产生的热量使得产物温度升高, 当达到 Ni 的沸点温度时, 由于 Ni 的蒸发焓值较大(430.12 kJ/mol), 剩余的热量将使得产物 Ni 蒸发。

本研究中还进行了该体系绝热燃烧温度的试验验证, 试验条件是: NiO 及 Al 粉粒度为 $10 \mu\text{m}$, 按反应式配比后, 以无水酒精混合, 在球磨机上湿磨 2 h, 烘干后在压力机上压块, 压力为 10 MPa, 压块尺寸为 $\Phi 30 \text{ mm}$, 置于具有测温窗口的真空密闭反应缶内, 用钨丝线圈通电点燃压块。采用 CIT-1MD 型比色红外测温仪(测温范围 $900 \sim 3000^\circ\text{C}$, 测量精度 $\pm 2^\circ\text{C}$, 响应时间为 67 ms)对燃烧区进行测温。结果发现, 常温下压块被点燃后, 温度迅速升高, 测定最高温度值为 3120 K, 与计算值 3156 K 非常接近。同时还可以观察到燃烧过程中有大量的烟雾出现。将压块预热到一定温度, 点燃后测得的最高温度也基本不发生变化, 其偏差约为 $\pm 5 \text{ K}$, 由此说明对体系进行预热将不会提高其绝热温度。

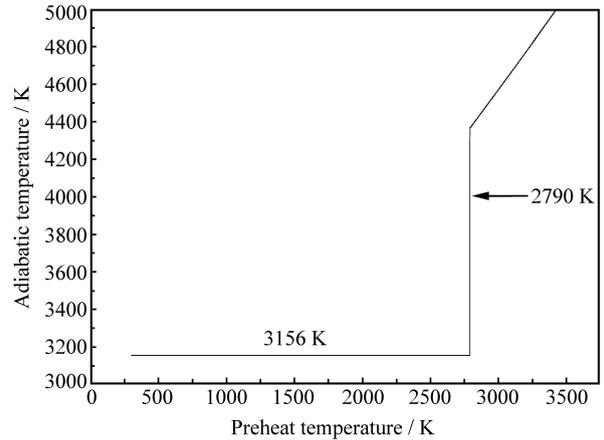


图 1 NiO/Al 体系绝热温度与预热温度的关系
Fig. 1 Relationship between adiabatic and preheat temperatures of NiO/Al aluminothermic system

众所周知, 温度可以影响各物质的相对热焓, 其数值随温度的变化而变化。因此, 分析体系中反应物与生成物相对热焓随温度的变化情况, 对分析产物状态具有重要意义。图 2 为 NiO/Al 体系的生成物与反应物的相对热焓与温度的变化关系。由图可以看出, 在曲线上有一些特征温度, 而这些温度与物质相变温度有关, 如对于反应物相对热焓曲线, 933 K 及 2790 K 分别为 Al 的熔点及沸点温度。说明在这些温度下, 反应物的相对热焓将发生较大变化。图中还显示, 在标况下进行反应时, 体系的反应热除了加热产物至绝热温度外, 还会使一部分 Ni 蒸发。根据文献[10]给出的计算相变转化率的方法, 编制程序, 获得不同预热温度下产物 Ni 蒸发的相对量, 如图 3 所示。

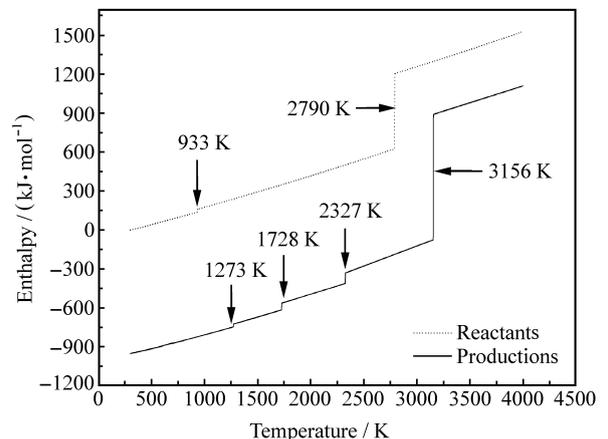


图 2 NiO/Al 反应体系的生成物及反应物的相对热焓与温度的变化关系

Fig. 2 Enthalpy - temperature plot of NiO/Al aluminothermic system

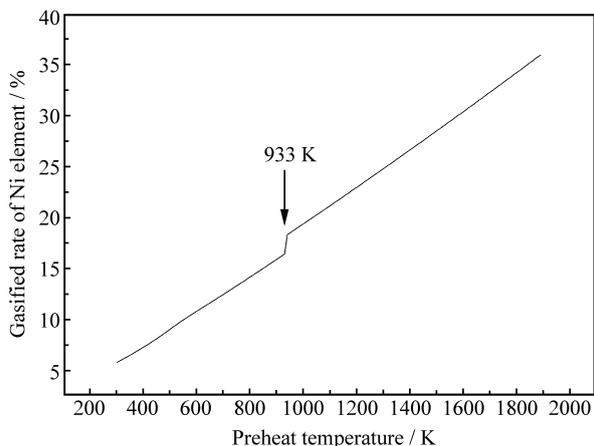


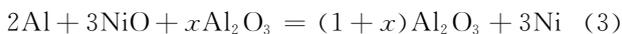
图3 NiO/Al反应体系预热温度与Ni蒸发相对量的关系

Fig. 3 Relationship between the gasified rate of Ni and preheat temperature of NiO/Al aluminothermic system

由图3可以看出, NiO/Al体系常温下发生反应, 将有5%的产物Ni气化, 即使预热到2000 K, 其蒸发量也不足50%。若根据文献[1, 8]给出的结果, 产物Ni将以气态形式存在, 很难获得块体Ni金属。但是试验结果表明, 常温下点燃压块后可以获得金属Ni块体, 因此, 文献[1, 8]给出的结果值得商榷。

2 Al₂O₃ 稀释剂含量对 NiO/Al 体系绝热温度的影响

在NiO/Al体系中, 通过添加Al₂O₃粉末, 可以实现对体系绝热温度的调控, 这对于减少产物Ni的蒸发量, 对体系进行成分及工艺的优化设计具有重要的指导意义。当体系添加 x mol 的稀释剂Al₂O₃时, 反应式则变成了如下形式:



采用计算机数值计算, 可以获得不同预热温度时, 在反应物中添加不同量(摩尔比)的Al₂O₃粉末体系的绝热温度, 如图4所示。

由图4可以看出, 该曲线在某些温度上会出现平台, 这意味着稀释剂在一定的添加量范围内, 对体系的绝热温度影响较小, 而这些温度是与生成物的相变温度对应的。因此, 可以认为, 在一定范围内添加稀释剂, 对产物相变过程会产生影响, 这对于调控系统温度及控制产物的相变过程具有重要的意义。

如当Al₂O₃稀释剂含量小于2%(摩尔比)时, 体系的绝热温度仍然为3156 K, 但此时, 随着稀释

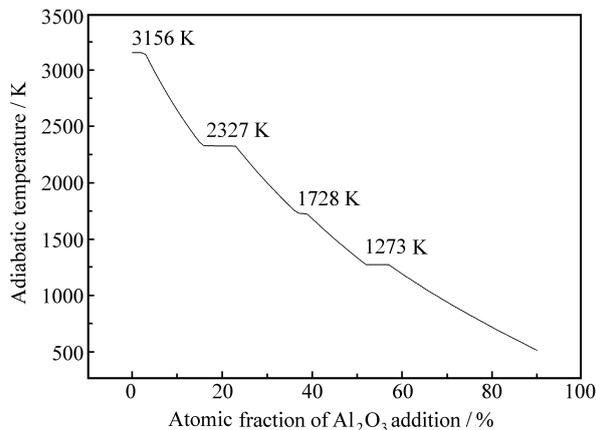


图4 添加不同含量的Al₂O₃对NiO/Al体系绝热温度的影响

Fig. 4 Effect of the amount of Al₂O₃ on the adiabatic temperature of NiO/Al aluminothermic system

剂添加量增加, Ni元素的蒸发量相对减小, 气态形式存在的Ni将逐渐降低, 这对于整个体系的过程控制, 获得致密化程度较高的产物将非常有利。不同温度下稀释剂Al₂O₃粉末添加量范围如表1所示。

Merzhanov认为, 自蔓延燃烧波自维持的热力学判据是绝热温度 $T_{ad} > 1800 K^{[1-3]}$ 。通过分析以上研究结果, 对于NiO/Al体系, 在常温下, 当Al₂O₃添加量(摩尔比)大于34%时, 其绝热温度将小于1800 K, 该体系燃烧波将很难自维持。试验结果也证明了这一点, 在NiO/Al体系中添加34%(摩尔比)的Al₂O₃稀释剂后(此时体系的绝热温度计算值为1839.2 K), 压块难以点燃, 即使点燃也不能自维持, 其验证试验结果如图5所示, 图中显示, 压块的底部未点燃, 而顶部点燃后迅即熄灭。若该燃烧波能够自维持下去, 需对反应物进行预热, 其预

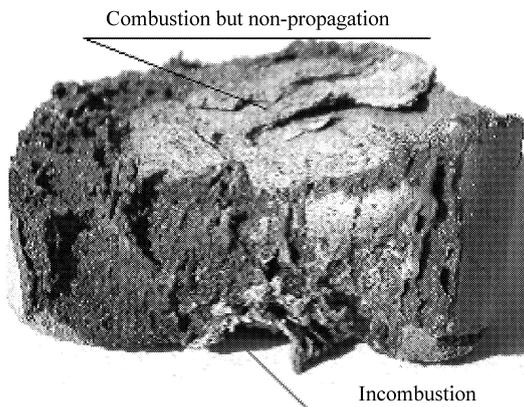


图5 添加稀释剂压块自蔓延验证试验

Fig. 5 Self-propagating test of Al₂O₃ diluting powder in NiO/Al aluminothermic system

表 1 产物相变温度含义及 Al₂O₃ 粉末添加量范围Table 1 Phase transformation temperatures of the products and the relative molar ratio of Al₂O₃ diluting agent

| Temperature / K | 3156 | 2327 | 1728 | 1273 |
|--|---------------------|---|---------------------|--|
| Molar ratio of Al ₂ O ₃ diluting agent/% | 0~2 | 16~22 | 37~38 | 52~57 |
| Meaning | Boiling point of Ni | Melting point of Al ₂ O ₃ | Melting point of Ni | Phase transformation point of Al ₂ O ₃ : α→γ |
| Enthalpy of phase transformation/(kJ·mol ⁻¹) | Boiling:374.53 | Melting:1620.57 | Melting:430.12 | Phase transformation:21.90 |

热温度与 Al₂O₃ 最大添加量(摩尔比)之间的关系如图 6 所示, 两者基本呈线性关系。

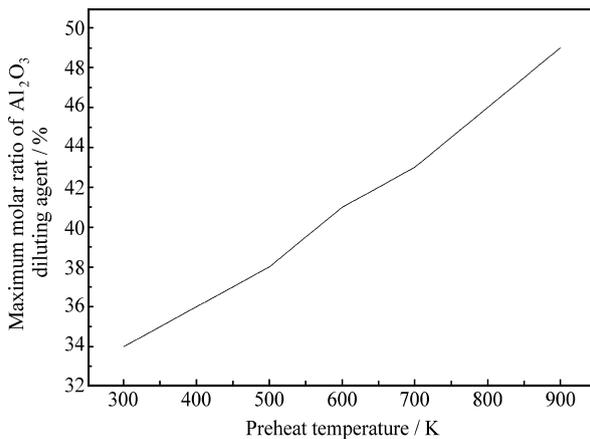


图 6 燃烧波自维持预热温度与 Al₂O₃ 最大添加量(摩尔比)之间的关系

Fig. 6 Relationship between maximal Al₂O₃ addition and preheat temperature for self-propagating system

3 结论

(1) 在低于 2790 K 对 NiO/Al 体系反应物进行预热时, 体系的绝热温度不发生变化, 均为产物 Ni 的沸点温度(3156 K), 预热获得的热量仅仅提高了 Ni 的蒸发量。

(2) Al₂O₃ 稀释剂含量小于 2%(摩尔比)时, 添加 Al₂O₃ 稀释剂对体系的绝热温度影响较小, 而 Al₂O₃ 稀释剂含量大于 2%(摩尔比)时, 体系的绝热温度与生成物的相变温度相对应, 由此可通过在一定范围内添加稀释剂, 对产物状态及相变过程进行调控。

参考文献:

[1] Wang L L, Munir Z A, Maximov Y M. Review thermite reactions: Their utilization in the synthesis and processing of materials [J]. J Mater Sci, 1993, 28: 3693-3708.

[2] 席文君, 周和平. 复杂铝热反应的平衡热力学分析[J]. 复合材料学报, 2003, 20(4): 14-17.
Xi Wenjun, Zhou Heping. Equilibrium thermodynamics analyses of a complex thermit reaction used for centrifugal-thermit process [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(4): 14-17.

[3] 殷 声. 燃烧合成[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 63-73.

[4] 胡侨丹, 落 蓬, 严有为. 电场对 TiO₂-C-Al 系燃烧合成过程的影响[J]. 复合材料学报, 2007, 24(1): 70-74.
Hu Qiaodan, Luo Peng, Yan Youwei. Effect of an external electric field on the combustion synthesis process of TiO₂-C-Al system [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(1): 70-74.

[5] 裴 军, 李江涛, 梁 睿, 等. 以超重力熔铸新技术制备 Al₂O₃ 陶瓷材料[J]. 自然科学进展, 2009, 19(4): 462-466.
Pei Jun, Li Jiangtao, Liang Rui, et al. Fabrication of bulk Al₂O₃ ceramic material by the new melt-casting technology under ultra-high gravity [J]. Progress in Natural Science, 2009, 19(4): 462-466.

[6] Pei Jun, Li Jiangtao, Liu Guanghua, et al. Fabrication of bulk Al₂O₃ by combustion synthesis melt-casting under ultra-high gravity [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 476: 854-858.

[7] Pei Jun, Li Jiangtao, Liu Guanghua, et al. Rapid fabrication of bulk graded Al₂O₃/YAG/YSZ eutectics by combustion synthesis under ultra-high-gravity field [J]. Ceramic International, 2009, 35(8): 3269-3273.

[8] Sanin V N, Yukhvid V I, Sytshev A E, et al. Liquid-phase final product formed by an SHS of NiO-Al system under microgravity conditions [J]. Microgravity Science and Technology, 2009, online (DOI: 10.1007/s12217-008-9104-6).

[9] 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金出版社, 1981.

[10] 胡文彬, 郑子樵, 刘业翔, 等. 自蔓延高温合成过程中绝热温度的编程计算[J]. 材料工程, 1993(9): 36-39.
Hu Wenbin, Zheng Ziqiao, Liu Yexiang, et al. The calculation of adiabatic temperature through computer program in the process of self-propagating high-temperature synthesis [J]. Material Engineering, 1993(9): 36-39.