第 48 卷第 2 期
2020 年 2 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 2
February，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190432

铁氧化物/铝体系绝热温度数值计算与分析

宋月鹏[1,2]，王 征[1,2]，高东升[3]，李法德[1,2]，宋占华[1,2]，张紫涵[1,2]

(1. 山东农业大学机械与电子工程学院，山东 泰安 271018；2. 山东省园艺机械与装备重点实验室，山东 泰安 271018；
3. 山东农业大学园艺科学与工程学院，山东 泰安 271018)

摘 要：基于热力学基本原理，对铁氧化物/铝体系绝热温度进行计算机数值计算与分析。结果表明：不同铁氧化物/铝体系(FeO/Al、Fe_2O_3/Al 及 Fe_3O_4/Al)常温下发生燃烧合成反应的绝热温度均为产物 Fe 的沸点温度(3 148.2 K)，且 Fe 的气相转变率(摩尔比)各不相同，分别为 20.6% FeO/Al，21.3% Fe_2O_3/Al，2% Fe_3O_4/Al。通过在体系中添加不同含量的铁合金，可以降低体系的绝热温度及产物的相转变率，对于 Fe_2O_3/Al 体系，铁合金添加量为 0~1.35 mol 及 3.75~5.1 mol 时，可以控制产物 Fe 气相及 Al_2O_3 液相的转变率。当添加铁合金含量使得体系绝热温度低于 1 800 K 时，燃烧波不能自维持反应，通过对体系进行预热，可以实现燃烧合成反应燃烧波的自维持，预热温度越高，铁合金可添加量越大。

关键词：铁氧化物/铝体系；绝热温度；计算机数值计算；燃烧合成反应；相转变率
中图分类号：T135.5　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)02–0253–05
网络出版时间：2019–12–13



Analysis on Adiabatic Temperature of Ferric Oxide Aluminothermic System

SONG Yuepeng[1,2], *WANG Zheng*[1,2], *GAO Dongsheng*[3], *LI Fade*[1,2], *SONG Zhanhua*[1,2], *ZHANG Zihan*[1,2]
(1. Mechanical and Electronic Engineering College, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, Shandong, China;
2. Shandong Provincial Key Laboratory of Horticultural Machineries and Equipments Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, Shandong, China;
3. College of horticultural science and engineering, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, Shandong, China)

Abstract: The adiabatic temperature of ferric oxide aluminothermic system was analyzed based on the thermal dynamic theories. The results indicate that the boiling point of iron (*i.e.*, 3 148.2 K) is an adiabatic temperature of different ferric oxide aluminothermic system (*i.e.*, FeO/Al、Fe_2O_3/Al and Fe_3O_4/Al) under the standard condition. The gas phase conversion rate of iron product is different, *i.e.*, 20.6% for FeO/Al，21.3% for Fe_2O_3/Al and 2.0% for Fe_3O_4/Al. The adiabatic temperature and phase conversion rate decrease after adding diluent of ferroalloys into the thermits. According to the Fe_2O_3/Al thermit, the addition amount of ferroalloys (*i.e.*, 0–1.35 mol and 3.75–5.10 mol) can control the phase conversion rate for gas phase of iron product and liquid phase of alumina product, correspondingly. The combustion wave can be self-propagated by preheating reactants when the adiabatic temperature is lower than 1 800 K after adding ferroalloys diluents. More addition amount of ferroalloys follows higher pre-heating temperature.

Keywords: ferric oxide aluminothermic systems; adiabatic temperature; computer calculation; combustion synthesis reaction; phase conversion rate

铁氧化物/铝体系是目前应用较为普遍的一种焊接剂，在铁路轨道焊接应用尤为广泛，还制定了相关国家标准[1–2]。利用铁氧化物/铝体系作为热源，制备新型材料也成为国内外研究的热点领域。如在 20 世纪 80 年代初，小田原修等利用该体系，成功制备出钢管陶瓷内衬，并已实现工业化生产。Peiqing La 等[3]利用 Fe_2O_3/Al 体系，燃烧合成出纳米晶 Fe_3Al 基材料，宋月鹏等[4]利用 Fe_3O_4/Al 体系，通过添加

收稿日期：2019–06–25。　修订日期：2019–08–23。
基金项目：国家十三五重点研发计划项目(2016YFD0701701)；山东省自然科学基金(ZR2019MEE092)；山东省现代农业产业技术体系果品产业创新团队资金(SDAIT-06-12, SDAIT-06-1)；山东农业大学"双一流"科技创新团队专项(SYL2017XTTD07)。
第一作者：宋月鹏(1971—)，男，博士，教授。
通信作者：李法德(1962—)，男，博士，教授。

Received date: 2019–06–25.　**Revised date:** 2019–08–23.
First author: SONG Yuepeng (1971–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: uptonsong@163.com
Correspondent author: LI Fade (1962–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: lifade@sdau.edu.cn

铁基硬质合金颗粒，超重力熔铸金属陶瓷梯度材料，制备的饲草料收获机械自磨锐切刀进行了田间试验，取得较好使用效果。

绝热温度是描述燃烧合成反应特征重要的热力学参数，对于燃烧合成体系的理论分析、工艺优化、产物相态控制及体系燃烧过程具有重要意义[5–7]，但是对于铁氧化物/铝体系绝热温度的数值存在较大争议，如 Peiqing La 等给出的 Fe_2O_3/Al 体系绝热温度为 3 200 ℃ (3 473 K)[3]，而文献[7]给出的绝热温度为 3 622 K，王成峰等利用 CALPHAD 技术，得到的绝热温度为 3 129.33 K[8]，宋月鹏等给出的 Fe_3O_4/Al 体系绝热温度为 3 148.2 K[4]，这对于铁氧化物/铝体系理论分析及工程应用带来较大困惑。基于此，本工作根据燃烧合成反应的热力学原理，采用计算机数值计算基本方法，对不同铁氧化物/铝体系绝热温度进行数值计算，分析了体系预热温度与绝热温度间的关系，探讨了添加不同含量铁合金对体系绝热温度的影响。

1 燃烧合成体系绝热温度与产物相转变率的数值计算原理

对于一个放热反应，假定是在绝热条件下发生，且反应物 100%按化学计量比发生反应，因此，所放出的热量将全部用于加热生成物，如果反应物在 25 ℃时发生反应，则根据热力学基本原理，有如下热平衡方程：

$$\Delta H_{298}^0 + \sum n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_{i,\text{product}} = 0 \tag{1}$$

如果反应物分别加热到 T (K)温度，再混合以发生反应，根据盖斯定律，则有：

$$\sum n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_{i,\text{product}} = \sum n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_{i,\text{reactant}} - \Delta H_{298}^0 \tag{2}$$

在对体系进行绝热温度数值计算时，还可以对产物状态及其相对含量进行预报，其基本原理是：首先在预热温度 T_0 下求得的绝热温度 T_{ad} 与生成物的相态转变温度进行比较，判断该产物的状态及是否发生相转变。同时，根据体系热焓与产物相变焓之间的关系，可以求得体系预热温度 T_0 下产物的相转变率。

$$U_m = \frac{\sum_i m_i H_{T_0}^0 - \sum_j n_j H_{T_{\text{ad}}'}^0}{n_j \Delta H} \times 100\% \tag{3}$$

式中：ΔH 为该物质的相转变热焓(kJ/mol)。

根据热力学基本原理，采用 Access2003 建立各物质热力学参数编制成数据库，数据来源于文献[9–10]及网站http://webbook.nist.gov，用 Visual Basic 语言编制可视化程序，实现了对不同燃烧合成体系绝热温度进行数值计算分析[11]，计算结果经过多方面的验证[6–7, 12–16]，表明该程序具有较高的可靠性。

2 结果与讨论

铁氧化物/铝体系中各物质的热力学参数如表 1 所示。

表 1 铁氧化物/铝体系中各物质的热力学参数

Table 1 Thermo-dynamic parameters of ferric oxide thermit reaction system

Material	ΔH_{298}^0 / (kJ·mol^{-1})	Melting point/K	Boiling point/K	$\Delta_f H_l^0$ / (kJ·mol^{-1})	$\Delta_f H_g^0$ / (kJ·mol^{-1})
Fe_2O_3	–825.5				
Fe_3O_4	–1 118.4	1 870		138.07	
FeO	–272.04	1 650		24.06	
Al	0	933	2 790	10.71	290.8
Al_2O_3	–1 675.3	2 327		118.4	
Fe	0	1 809	3 148	13.81	349.6

$\Delta_f H_l^0$ —Melting enthalpy; $\Delta_f H_g^0$ —Vaporization enthalpy.

2.1 Fe_2O_3/Al 体系

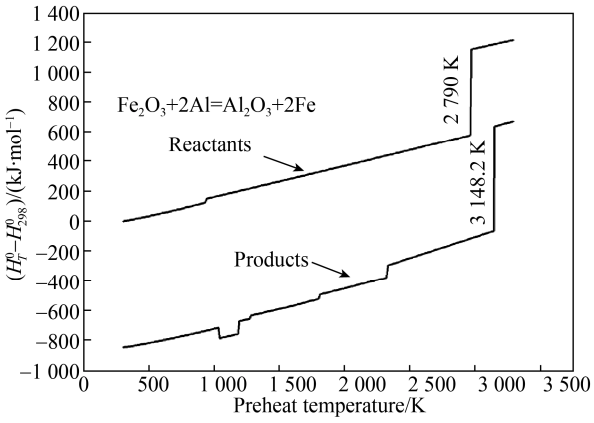
该体系的反应式为：

$$Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe \tag{4}$$

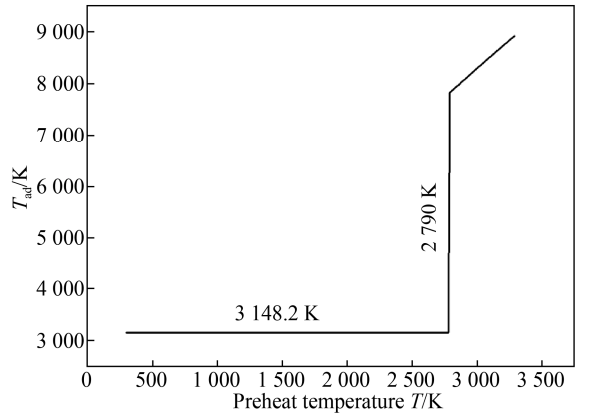
利用编制的燃烧合成体系绝热温度数值计算可视化系统[11]，对 Fe_2O_3/Al 体系绝热温度进行数值计算，图 1a 为反应物与产物相对热焓随温度的变化关系曲线图，而图 1b 为 Fe_2O_3/Al 体系预热温度与绝热温度的关系图。由图 1 可以看出，在常温下发生反应时，绝热温度可达 3 148.2 K(即 Fe 的沸点温度)，高于产物陶瓷相 Al_2O_3 的熔点温度(2 327 K)，因此，该燃烧合成反应体系产物均为液相，根据公式(3)，产物 Fe 的气相转变率为 21.3%，也就是说，约有 21.3%的 Fe 呈气相状态，随着预热温度逐渐升高，体系绝热温度仍为 3 148.2 K，而产物 Fe 的气相比例逐渐增加，即使预热到 2 790 K(Al 的沸点温度)时，体系绝热温度仍为 3 148.2 K，这主要是由于 Fe 的蒸发焓较大(349.6 kJ/mol)所致。

进一步分析发现，大部分文献给出的 Fe_2O_3/Al 体系绝热温度均高于 Fe 的沸点温度，这是非常值得商榷的。利用编制的燃烧合成体系绝热温度数值计算可视化系统，当不考虑产物 Fe 的蒸发焓时，298 K 时该体系的绝热温度是 3 465.3 K，与文献[3]给出的 3 200 ℃(3 473 K)非常相近。当预热至 260℃(558 K)时，文献[17]给出的绝热温度为 3 500 ℃，而本研究

得到的绝热温度为 3 728.6 K(3 455.6 ℃)，两者也非常接近。



(a) $H_T^0 - H_{298}^0$



(b) T_{ad}

图 1　Fe_2O_3/Al 体系绝热温度数值计算

Fig. 1　Calculation of adiabatic temperature T_{ad} for Fe_2O_3/Al thermit

需要说明的是，不同文献给出的物质热力学参数有所差别，如对于 α-Al_2O_3，文献[9]给出的 ΔH_{298}^0 数值为–1 672 kJ/mol，而文献[10]给出的数据为–1 669.79 kJ/mol，网站 http://webbook.nist.gov 给出的结果为–1 620.57 kJ/mol，数据的不一致导致同一体系绝热温度的计算结果有所差别。同时，由于没有考虑高温时产物的蒸发焓或其它相变焓，可能是造成不同文献给出的绝热温度数据有所差别的原因。

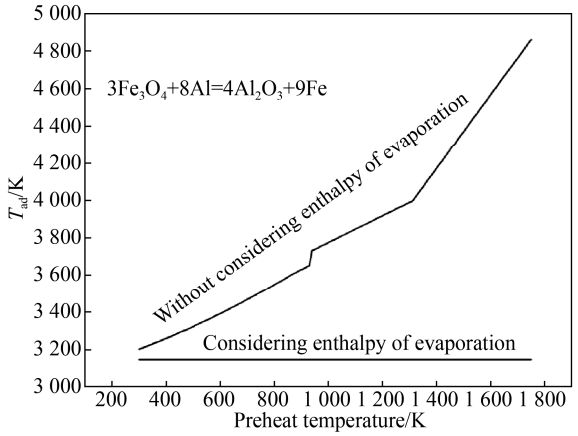
2.2　Fe_3O_4/Al 体系

该体系的反应式为：

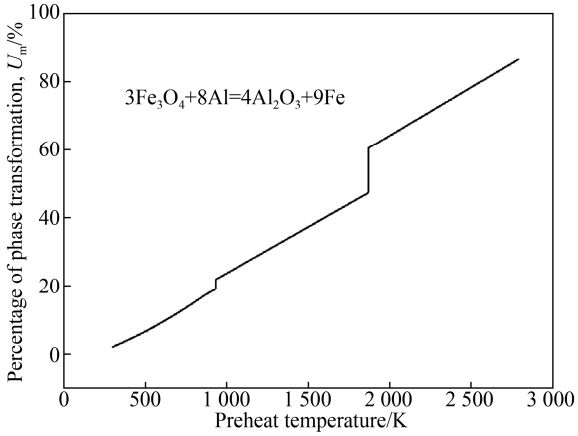
$$3Fe_3O_4 + 8Al = 4Al_2O_3 + 9Fe \quad (5)$$

图 2a 为体系绝热温度与预热温度的关系曲线，对比了绝热温度的数值计算过程中考虑与不考虑 Fe 的蒸发焓的结果。可以看出，当不考虑 Fe 的蒸发焓时，常温下(298 K)，体系的绝热温度为 3 200.5 K。而考虑蒸发焓时，体系的绝热温度将不发生变化，为 Fe 的沸点温度 3 148 K。

图 2b 为考虑 Fe 的蒸发焓，不同预热温度与其蒸发量的关系，可以看出在 298 K 时，约 2%(摩尔分数)的产物 Fe 相蒸发为气相。



(a)



(b)

图 2　Fe_3O_4/Al 体系绝热温度数值计算

Fig. 2　Calculation of adiabatic temperature for Fe_3O_4/Al thermit

由于氧化亚铁(FeO)的性质极其不稳定，在空气中很容易被氧化成 Fe_3O_4，因此在实际工程生产应用过程中，极少应用该体系进行燃烧合成反应，采用燃烧合成体系绝热温度数值计算可视化系统，对 FeO/Al 体系绝热温度进行数值计算，发现若考虑产物 Fe 的蒸发焓时，其绝热温度仍然为 3 148.2 K (即 Fe 的沸点温度)，与其他两个铁氧化物/铝体系相比，产物 Fe 的气相转变率有所不同。

由此可见，在 298~2 790 K 预热范围内，若考虑产物 Fe 的蒸发焓，3 种铁氧化物/铝体系绝热温度均为 Fe 的沸点温度(3 148.2 K)。常温下该体系产物 Fe 的气相转变率各不相同：20.6% FeO/Al，21.3% Fe_2O_3/Al，2% Fe_3O_4/Al，这对于该体系工程应用及

理论分析具有一定的指导意义。

2.3 铁氧化物/Al/添加剂体系

由于铁氧化物/铝体系形成大量气相，反应极为剧烈，如对于 Fe_2O_3/Al 体系，一旦反应，速度极快，据介绍，静态下体系的燃烧速度可达 5 mm/s 左右[3]。同时由于约 21.3%的产物 Fe 以气相存在，极有可能发生爆炸，因此在实际工程应用过程中，在该体系内通过添加其他铁合金(如铬铁、锰铁、钼铁、钒铁等)，可以降低体系气相含量，或者降低体系绝热温度，从而使得反应平稳、速度可控。

采用燃烧合成体系绝热温度数值计算可视化系统，对 Fe_2O_3/Al 及 Fe_3O_4/Al 体系绝热温度与铁合金添加量关系进行数值计算，需要说明的是，由于不同的铁合金热力学参数较难获得，因此，本研究对其进行了简化处理，用 Fe 的热力学参数代替，其反应式为：

$$Fe_2O_3 + 2Al + xFe = Al_2O_3 + (2+x)Fe \quad (6)$$

$$3Fe_3O_4 + 8Al + xFe = 4Al_2O_3 + (9+x)Fe \quad (7)$$

图 3 为常温下(298 K)，铁合金的添加量对两种铁氧化物/铝体系(Fe_2O_3/Al 及 Fe_3O_4/Al)绝热温度的影响。

常温下，通过添加铁合金，可以减小体系的绝热温度，对于 Fe_2O_3/Al 体系，当加入 0~1.35 mol 的铁合金时，在此范围内，随着添加量的增加，体系绝热温度仍然为 3 148.2 K，但是产物 Fe 的气相含量逐渐减小，当超过 1.4 mol 时，随着铁合金添加量增加，体系绝热温度逐渐降低，当铁合金添加量为 3.75~5.1 mol 时，体系绝热温度稳定在 2 327 K，即产物 Al_2O_3 的熔点温度，在此范围内，随着添加量的增加，液相 Al_2O_3 的含量越来越少，当添加量大于 5.1 mol 时，Al_2O_3 产物将全部为固相。这对于该体系成分及工艺的优化设计，反应速度的合理控制是极为有利和必要的。

Merzhanov 根据试验，提出自蔓延燃烧波自维持的热力学判据，即只有当绝热温度 T_{ad}>1 800 K 时，燃烧波才能自我持续进行[5–6]。当不满足该条件时，则需要外界对体系补充能量，如采用“预热”、“化学炉”及“热爆”等方法，才可以使得燃烧维持自发进行。经过分析发现，当铁合金添加量小于 8.65 mol 时，体系绝热温度小于 1 800 K，根据 Merzhanov 判据，燃烧波是不能自维持的，因此，对于 Fe_2O_3/Al 体系，常温下理论上铁合金加入的最大量为 8.65 mol，如果添加较多的铁合金，需对体系进行预热，可使体系绝热温度超过 1 800 K，以实现燃烧波的自维持。

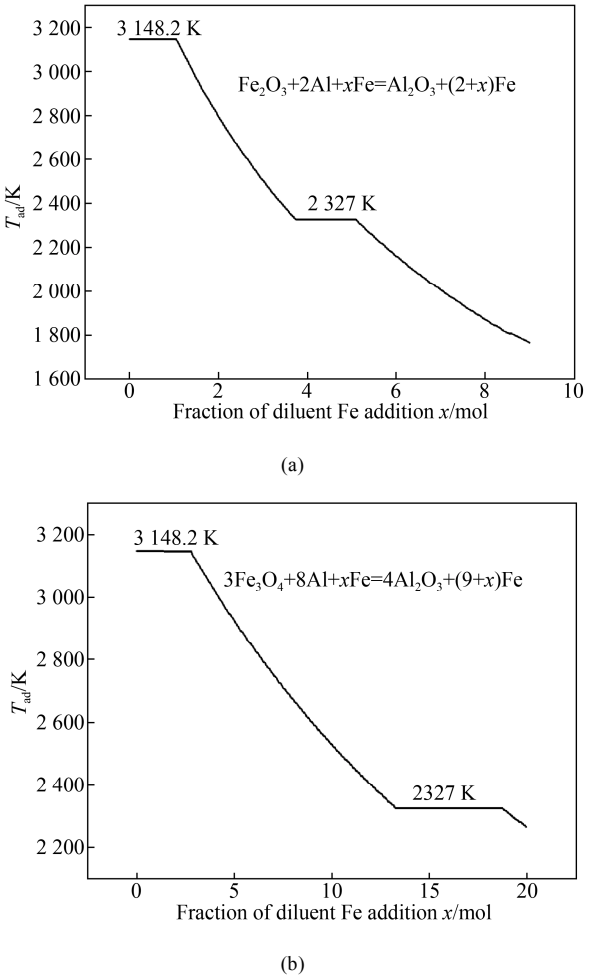


图 3 铁合金的添加量对 Fe_2O_3/Al 及 Fe_3O_4/Al 体系绝热温度的影响

Fig. 3 Effect of ferroalloys addition on adiabatic temperature of Fe_2O_3/Al and Fe_3O_4/Al thermit

图 4 为不同预热温度下对添加铁合金的 Fe_2O_3/Al 体系绝热温度的影响。图中显示，根据自蔓延燃烧波自维持的热力学判据(T_{ad}>1 800 K)，Fe_2O_3/Al 体系预热温度越高，铁合金的可添加量增加，如当预热至 400 K 时，添加量可以提高到 9.3 mol，而预热至 500 K 时，又可提高至 10 mol。

进一步研究发现，Fe_3O_4/Al 体系绝热温度与铁合金添加量关系与上述的规律极为类似。如铁合金添加量为 0~1.35 mol 时，随着添加量的增加，产物 Fe 的气相含量逐渐减少，在 13.2~18.7 mol 范围时，液态产物 Al_2O_3 逐渐减少，直至全部为固相。常温下当铁合金添加量为 32.7 mol 时，体系绝热温度低于 1 800 K，燃烧波不能自维持，必须对体系进行预热，且预热温度越高，铁合金的可添加量增加，当预热至 400 K 时，添加量可以提高到 35.4 mol。

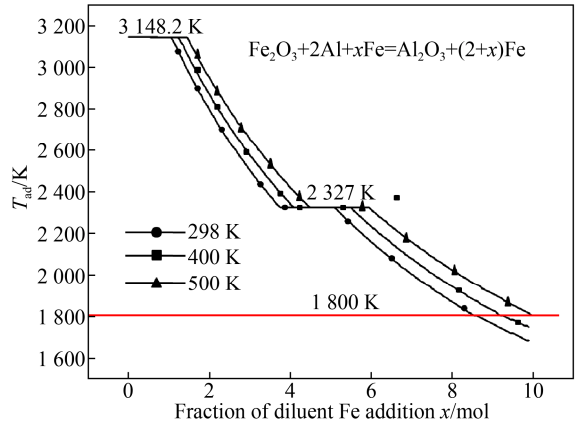


图 4　不同预热温度下铁合金的添加量对 Fe_2O_3/Al 体系绝热温度的影响

Fig. 4　Effect of ferroalloys addition on adiabatic temperature of Fe_2O_3/Al thermit under different preheat temperature

3　结论

1) 在 298~2 790 K 预热范围内，若考虑产物 Fe 的蒸发焓，不同铁氧化物/铝体系绝热温度均为产物 Fe 的沸点温度(3 148.2 K)。常温下不同体系(FeO/Al、Fe_2O_3/Al 及 Fe_3O_4/Al)产物 Fe 的气相转变率(摩尔比)分别为 20.6%，21.3%及 2%。

2) 通过添加不同含量的铁合金，可以降低铁氧化物/铝体系的绝热温度及产物相转变率。如对于 Fe_3O_4/Al 体系，铁合金添加量为 0~1.35 mol 及 13.2~18.7 mol 时，可以分别控制产物 Fe 气相及 Al_2O_3 液相的转变率。

3) 当添加铁合金含量使得铁氧化物/铝体系绝热温度低于 1 800 K 时，可以通过对体系进行预热，实现自蔓延燃烧波自维持，预热温度越高，铁合金的可添加量增加。

参考文献:

[1] 中华人民共和国铁道部. 中华人民共和国铁道行业标准: 钢轨焊接 第 3 部分: 铝热焊接, TB/T 1632.3-2005[S]. 2005–06–27.
Ministry of railways of the People's Republic of China. Railway industry standards of the People's Republic of China: rail welding - part 3: thermal-aluminium welding, TB/T 1632.3-2005[S]. 2005–06–27.

[2] 美国焊接学会(AWS) D1 结构焊接委员会. 钢结构焊接规范, AWSD1.1/D1.1M:2008[S]. 2008–07–02.
American welding society (AWS) D1 structure welding committee - welding code for steel structures, AWSD1.1/D1.1M:2008[S]. 2008–07–02.

[3] LA PEIQING, YANG JUN, COCKAYNE D J H, et al. Bulk nanocrystalline Fe_3Al-based materials prepared by aluminothermic reaction[J]. Adv Mater, 2006, 18: 733–737.

[4] 宋月鹏, 高雪, 李法德, 等. 超重力熔铸梯度材料制备饲草料收获机械自磨锐切刀[J]. 中国科学: 技术科学, 2018, 48(1): 94–100.
SONG Yuepeng, GAO Xue, LI Fade, et al. Sci Sin Technol (in Chinese), 2018, 48(1): 94–100.

[5] MERZHANOV A G, BOROVINSKAYA I P. Historical retrospective of SHS: An Autoreview[J]. Int J Self-Propag High-Tem Synth, 2008, 17(4): 242–265.

[6] 殷声. 燃烧合成[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
YIN Sheng. Combustion synthesis[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004.

[7] WANG L L, MUNIR Z A, MAXIMOV Y M. Thermite reactions: their utilization in the synthesis and processing of materials[J]. J Mater Sci, 28(1993): 3693–3708.

[8] 王成峰, 张雄飞, 杨道武. 反应合成 Fe/Al_2O_3 复合材料热力学[J]. 科学技术与工程, 2008, 8(15): 4083–4088.
WANG Chengfeng, ZHANG Xiongfei, YANG Daowu. Sci Technol Eng (in Chinese), 2008, 8(15): 4083–4088.

[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] 梁英教. 无机物热力学数据手册[M]. 哈尔滨: 东北大学出版社, 1993.

[11] 山东农业大学. 计算机软件著作权: 燃烧合成反应体系绝热温度预测系统[P]. CN patent, 2015SR086055, 2015–03–01.
Shandong Agricultural University. Copyright of computer software: Adiabatic temperature prediction system for combustion synthesis reaction system (in Chinese). CN patent, 2015SR086055. 2015–03–01.

[12] 纪文文, 宋月鹏, 杨筠. 基于物质热力学数据库自蔓延反应体系绝热温度的计算及验证[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(6): 1300–1305.
JI Wenwen, SONG Yuepeng, YANG Yun. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2009, 28(6): 1300–1305.

[13] 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. Mater Eng (in Chinese, 1993(9): 36–39.

[14] 傅正义, 袁润章. 自蔓延法高温合成材料新技术[J]. 武汉工业大学学报, 1991, 13(3): 26–33.
FU Zhengyi, YUAN Runzhang. J Wuhan Univ Technol (in Chinese), 1991, 13(3): 26–33.

[15] 吕蕊娇. 铝热法制备块体纳米晶 Fe_3Al 材料凝固过程的温度场和组织计算研究[D]. 兰州理工大学硕士学位论文, 2010.
LV Ruijiao. Study on the temperature field and micro-structure in the solidification process of bulk nanocrystalline Fe_3Al materials prepared by aluminothermic reaction [in Chinese, dissertation]. Master's Degree thesis of Lanzhou University of Technology, 2010.

[16] 宋月鹏. 超重力铝热燃烧合成陶瓷材料绝热温度计算及过程仿真[R]. 中国科学院理化技术研究所博士后研究工作报告, 北京, 2009 年 9 月.
SONG Yuepeng. Predicting the Adiabatic Temperature and simulation of ceramic materials fabrticated via combustion synthesis infiltration with thernits under the ultra-gravity field[R]. Postdoctoral Research Report of Technical Institute of Physics and Chemistry (TIPC), Chinese Academy of Sciences, Beijing, 2009-9 (in Chinese).

[17] YANG Jun, MA Jiqiang, LIU Weimin, et al, Large-scale Fe–C nanoeutectic alloy prepared by a self-propagating high-temperature synthesis casting route[J]. Scripta Mater, 2008, 58: 1074–1077.