

Cr₂O₃ 碳化产物热力学分析

赵鹏达, 张 寒, 余 俊, 赵惠忠

(武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘 要: 为探究 Cr₇C₃ 制备的工艺条件, 对 Cr₂O₃ 的碳化产物从热力学上进行了分析, 采用标准反应热效应计算法对 Cr₇C₃ 的制备进行了热力学模拟。研究了反应温度、反应气氛、物料配比对 Cr₇C₃ 制备的影响, 并对企业碳热还原电熔法制备的高纯 Cr₇C₃ 的原理进行阐述。结果表明: Cr₇C₃ 最低生成温度为 1368 K, 提高反应温度有利于增加 Cr₇C₃ 的产率; 降低体系的 CO 分压有利于降低反应起始温度和 Cr₇C₃ 的生成; Cr₇C₃ 可以与体系中的 C 发生碳化反应生成 Cr₃C₂, 提高反应温度和优化物料配比有利于抑制 Cr₇C₃ 的过度碳化。

关键词: 三碳化七铬; 碳热还原法; 标准反应热效应

中图分类号: TF123

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-055-04

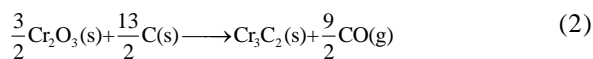
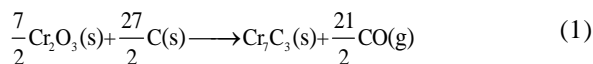
Cr₂O₃ 的碳化物主要包括 Cr₇C₃、Cr₃C₂、Cr₂₃C₆。Cr₃C₂ 硬度最高、力学和热力学稳定性能最好, 体积模量最大、抗变形能力强^[1]; 相较而言, Cr₇C₃ 的 Cr-C 键强度最大, 且晶体弹性常数的各向异性最强, 因此 Cr₇C₃ 的韧性更好^[2]。

Cr₂O₃ 的碳化物制备主要集中于 Cr₃C₂。Zhiwei Zhao 等^[3]将纳米 Cr₂O₃ 与纳米炭黑、乙醇溶液均匀混合, 在 1173~1273 K 真空条件下制得纳米 Cr₃C₂ 粉末; 颜练武等^[4]将纳米 Cr₂O₃ 与 C 混合后在 1243~1473 K、真空度小于 10 Pa 的条件下保温 11~13 h, 通过氢气冷却至室温制得细颗粒 Cr₃C₂ 粉末; Cr₇C₃ 的制备除采用激光熔覆技术和等离子喷涂技术于金属表面形成 Cr₇C₃ 涂层外^[5, 6], 关于其 Cr₇C₃ 原料的制备还鲜有报导, 这是由于传统烧结技术受温度和反应条件的限制。采用碳热还原电熔法制备 Cr₇C₃, 通过热力学模拟和结合实际生产探究 Cr₇C₃ 的制备原理。

1 Cr₂O₃ 与 C 反应的热力学数值模拟

1.1 温度对还原产物的影响

碳化铬的制备主要通过 Cr₂O₃ 与 C 的反应, 其产物主要有 2 种, 反应方程式为:



传统采用的热力学简化计算方法, 如吉布斯-亥姆霍兹(Gibbs-Helmholtz)第一近似方程、第二近似方程, 前

者假定了生成物和反应物摩尔定压热容(ΔC_p)之和相等, 后者取 ΔC_p 的平均值进行计算。但在高温下 ΔC_p 受温度影响较大, 因此已不适用于熔融条件的准确计算。为提高反应过程热力学模拟的精度, 本研究采用热力学计算经典方法中的标准反应热效应计算法^[7], 应用吉布斯-亥姆霍兹(Gibbs-Helmholtz)方程, 式(3):

$$d\left(\frac{\Delta G_T^0}{T}\right) = -\frac{\Delta H_T^0}{T^2}dT \quad (3)$$

结合基尔霍夫(Kirchhoff)方程, 式(4):

$$d\Delta H_T^0 = \Delta C_p dT \quad (4)$$

式(4)中的 ΔC_p 对温度的变化规律采用式(5)表示^[7]:

$$\Delta C_p = \Delta A_1 + \Delta A_2 \times 10^{-3}T + \Delta A_3 \times 10^5T^{-2} + \Delta A_4 \times 10^{-6}T^2 + \Delta A_5 \times 10^8T^{-3} \quad (5)$$

式(5)中的 $A_1 \sim A_5$ 值均可通过查阅无机物热力学数据手册^[7]获得, 将式(5)代入式(4), 积分后得式(6):

$$\Delta H_T^0 = \Delta A_1 T + \frac{1}{2}\Delta A_2 \times 10^{-3}T^2 - \Delta A_3 \times 10^5T^{-1} + \frac{1}{3}\Delta A_4 \times 10^{-6}T^3 - \frac{1}{2}\Delta A_5 \times 10^8T^{-2} + A_6 \quad (6)$$

式(6)中 A_6 可通过将 $T=298$ K 时的 ΔH_{298}^0 代入计算获得。将式(6)代入式(3)积分可得标准吉布斯自由能表达式(7):

$$\Delta G_T^0 = -\Delta A_1 T \ln T - \frac{1}{2}\Delta A_2 \times 10^{-3}T^2 - \frac{1}{2}\Delta A_3 \times 10^5T^{-1} - \frac{1}{6}\Delta A_4 \times 10^{-6}T^3 - \frac{1}{6}\Delta A_5 \times 10^8T^{-2} + A_7 T + A_8 \quad (7)$$

式(7)中的 A_7 可通过温度 $T=298$ K 时, 第一近似条件求得的 ΔG_{298}^0 代入计算获得。利用式(7)计算(1)、(2)

收稿日期: 2017-07-14

作者简介: 赵鹏达, 男, 1992 年生, 硕士, 武汉科技大学省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081, E-mail: wustzpd@163.com

反应在不同温度下的标准吉布斯自由能 ΔG^0 ，计算结果为式(8)和式(9)：

$$\Delta G_{T_1}^0 = 211.17 \ln T - 33.1 \times 10^{-3} T^2 - 217.2 \times 10^5 T^{-1} - 3551.8T + 2817792.0 \quad (8)$$

$$\Delta G_{T_2}^0 = 84.4T \ln T - 12.6 \times 10^3 T^2 - 98.0 \times 10^5 T^{-1} - 1483.4T + 1192759 \quad (9)$$

式(8)和(9)为超越方程，可利用 mathematica 软件求解，并绘制 ΔG^0-T 关系图，见图 1。

当 $\Delta G^0=0$ 时，式(1)的热力学反应温度为 $T_1=1350$ K，式(2)的热力学反应温度为 $T_2=1320$ K，两线相交于 $T_3=1368$ K，式(1)的斜率为 -0.01878 ，式(2)的斜率为 -0.00812 。上述结果表明： Cr_7C_3 的最低生成温度为 1350 K， Cr_3C_2 的最低生成温度为 1320 K；在低温下，反应优先生成 Cr_3C_2 ；但随着反应温度的提高，两式反应趋势逐渐增强；对比两曲线的斜率，式(1)受温度的影响更加明显；当温度高于 1368 K 时，反应优先生成 Cr_7C_3 ，故制备高纯的 Cr_7C_3 ，需要提高反应温度，其最低温度为 1368 K。

1.2 气氛对还原产物的影响

上述计算均基于标准状态条件下，但在真实体系中反应相关气体的分压对反应平衡有较大的影响，即增大反应物的分压或减小生成物的分压均利于反应向右进行^[8]。碳化铬的制备过程中有 CO 的生成，故实际反应吉布斯自由能应按式(10)计算：

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln p_{CO}^n \quad (10)$$

故有：

$$\text{式(1)的 } \Delta G_{T_1} = \Delta G_{T_1}^0 + 8.314T \ln p_{CO}^{2/2} \quad (11)$$

$$\text{式(2)的 } \Delta G_{T_2} = \Delta G_{T_2}^0 + 8.314T \ln p_{CO}^{9/2} \quad (12)$$

当 P_{CO} 分别为 0.1 MPa、0.005 MPa、0.0005 MPa、5 Pa 时，式(11)和式(12)的 $\Delta G-T$ 曲线如图 2 所示。由图 2

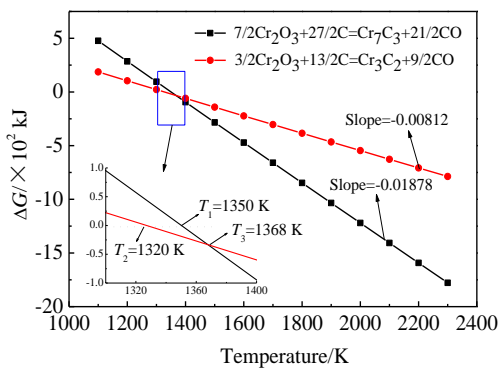


图 1 反应(1)-(2)的 ΔG^0-T 关系图

Fig.1 Relationship between ΔG^0 and T of (1)-(2)

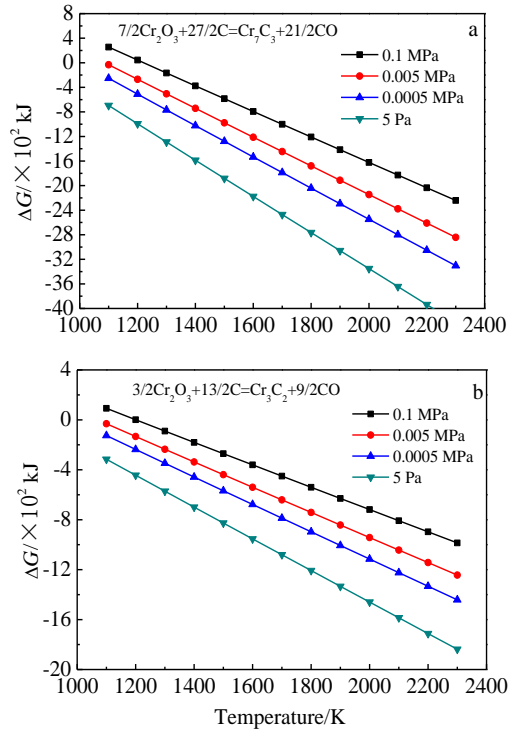


图 2 式(11)和式(12) ΔG^0-T 关系图

Fig.2 Relationship between ΔG^0-T of Eq.(11) (a) and Eq.(12) (b)

可知 P_{CO} 越低，碳化还原反应越容易进行，并且随着 P_{CO} 的降低，生成 Cr_7C_3 的反应趋势更加明显，这主要是由于每生成 1 mol 的 Cr_7C_3 和 Cr_3C_2 ，其生成 CO 的比例为 7:3，CO 的富集对 Cr_7C_3 的生成抑制作用大于 Cr_3C_2 ，故在反应过程中创造高真空度或低压环境有利于 Cr_7C_3 的生成。

图 3 给出了利用 mathematica 软件绘制的 Cr_7C_3 生成反应的 ΔG^0-T-P_{CO} 的三维关系图，图中可以直观的看出提高反应温度 T 和降低 P_{CO} 均使反应的 ΔG 降低；并当 P_{CO} 的分压小于 0.01 MPa 时，反应的 ΔG 下降趋势尤为显著。

1.3 C 的加入量对还原产物的影响

颜练武等通过超细粉体在真空炉中 1423 K 下烧结^[4]，Zhiwei Zhao 等以纳米 Cr_2O_3 和纳米炭黑为原料，在真空环境 1373 K 下烧结，制备产物都是 Cr_3C_2 相^[3]。上述烧结温度均大于理论计算的 1368 K，这说明除温度和压强外，还有其他因素对反应产物有影响。

Cr_7C_3 和 Cr_3C_2 的含碳量分别为 9.1% 和 13.3%，过量的碳不利于 Cr_7C_3 的生成。同时，在高温下， Cr_7C_3 易于与过量的 C 进一步的碳化生成 Cr_3C_2 ，反应方程为(13)，对应的标准吉布斯自由能表达式为式(14)



$$\Delta G_{T_3}^0 = -6.1T \ln T - 1.5 \times 10^{-3} T^2 - 4.9 \times 10^5 T^{-1} + 38.8T - 14866.1 \quad (14)$$

进一步的计算结果显示, 当 $T=1100\sim 2300\text{ K}$ 时, $\Delta G_{T_3}^0 < 0$, 斜率为 -6.9×10^{-5} 。反应斜率远小于式(8)和式(9), 表明 Cr₇C₃ 的进一步碳化受温度的影响较小。故在制备 Cr₇C₃ 工艺过程中, 可以通过采用超细粉或在熔融环境中让原料之间充分接触, 缩短 C 扩散路径, 改善动力学反应条件, 使其反应更加均匀, 防止局部过度碳化导致 Cr₃C₂ 的生成; 此外, 提高反应温度可使 Cr₇C₃ 生成反应平衡常数右移的同时, 还可抑制 Cr₇C₃ 碳化反应, 利于制备高纯度 Cr₇C₃。

2 热力学数值模拟的应用

2.1 实验材料

由热力学数值模拟计算可知, 想要获得高纯度的 Cr₇C₃, 必须满足高温、低 CO 分压, 同时可通过调节工艺参数抑制 Cr₇C₃ 的碳化。应用研究在锦州集信高温材料有限公司展开, 所用原料为铬铁合金冶炼副产物的铝铬渣, 其化学组成如表 1 所示。

铬铁合金冶炼副产物主要成分为 Al₂O₃ (84%~86%) 和 Cr₂O₃ (12%~14%), 将其破碎后与焦炭和除 Na 剂等混合置于电炉 (2000~2100 °C) 中经一定时间的还原冶炼, 使铬渣中的氧化铬被还原, 氧化铝形成刚玉相。在提取 Al₂O₃ 刚玉相的同时在包底获得纯度高达 97% 的 Cr₇C₃, 对所得 Cr₇C₃ 的化学和物相组成进行检测并对其成因进行理论分析。

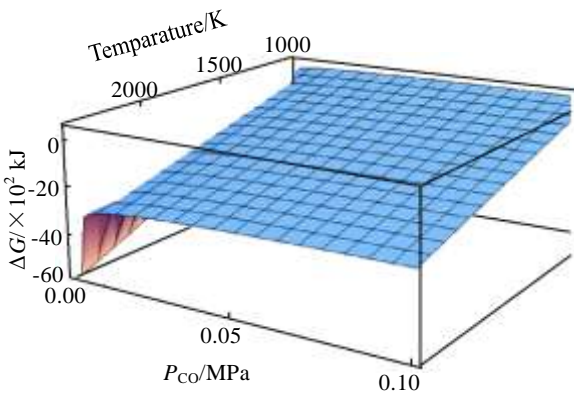


图 3 Cr₇C₃ 生成反应的 ΔG^0-T-P_{CO} 的三维关系图

Fig.3 Three dimensional relation graph of ΔG^0-T-P_{CO} about Cr₇C₃ formation reaction

表 1 铝铬渣的化学组成

Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O
84.11	12.38	1.65	0.61	0.64	0.78

2.2 物相分析

图 4 为 Cr₇C₃ 试样的 XRD 图谱。可以看出, 其主要物相为 Cr₇C₃, 有少量的 Cr₃C₂ 和 AlCCr₂。采用半定量分析方法, 结合 Highscore Plus 软件, 根据公式 (15), 计算 Cr₇C₃、Cr₃C₂、AlCCr₂ 的质量分数。结果表明: Cr₇C₃ 的质量分数约为 96.5%, Cr₃C₂ 的质量分数约为 2.0%, AlCCr₂ 质量分数约为 1.5%。同时结合 XRF 分析结果, 两者具有较高的吻合度。

$$W_i = \frac{I_i / RIR_i}{\sum_{i=1}^n I_i / RIR_i} \quad (15)$$

式中: W_i : 化合物 i 的质量分数 (%); I_i : 化合物 i 最强峰积分峰高强度; RIR : 参考峰比强度。

2.3 Cr₇C₃ 成因分析

上述应用研究以铝铬渣为铬源, 以焦炭为还原剂采用碳热还原电熔法成功制备出纯度高达 97% 的 Cr₇C₃。其原因为采用电炉加热, 使原料处于熔融状态, 不仅提供了高温的反应环境, 而且熔融状态有利于原料的充分接触, 防止局部混合不均导致 Cr₇C₃ 的过度碳化; 此外, 表 2 列出了反应体系中各物质的熔点和密度, 在熔融环境下生成的 Cr₇C₃, 由于密度大而下沉, 确保了生成的 Cr₇C₃ 不再与 C 接触, 不会被过度碳化生成 Cr₃C₂。Cr₂O₃ 碳化反应生成的 CO, 由于电弧搅

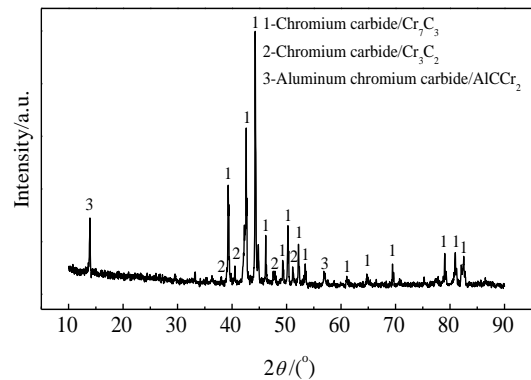


图 4 试样的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the sample

表 2 各物质的密度和熔点

Compounds	Density/g cm ⁻³	Melting point/K
Cr ₂ O ₃	5.21	2539
Cr	7.20	2133
Cr ₃ C ₂	6.68	2163
Cr ₇ C ₃	6.89	2039
Al ₂ O ₃	3.90	2327
C	1.80	4073

拌作用使其快速排出, 防止其过渡累积抑制碳化反应的进行。综上所述, 通过此工艺充分满足上述模拟计算中制备高纯 Cr_7C_3 所需的条件, 并在生产过程中得到了验证。

3 结 论

1) 通过碳化还原法制备高纯的 Cr_7C_3 原料满足其热力学条件的最低反应温度为 1368 K, Cr_7C_3 的生成反应相比于 Cr_3C_2 随温度的影响较大, 提高反应温度更加有利于 Cr_7C_3 的生成。

2) 反应体系的 CO 分压对反应起始温度和反应产物均有一定影响, 降低体系的 CO 分压有利于降低反应起始温度和利于 Cr_7C_3 的生成。

3) 反应生成的 Cr_7C_3 可与体系中 C 发生进一步碳化生成 Cr_3C_2 , 此过程受温度的影响较小, 提高反应温度和优化物料配比有利于抑制 Cr_7C_3 的过度碳化, 同时利用熔融环境下不同物质比重的差异以达到 Cr_7C_3 和 C 分离, 此方法可以制备高纯度的 Cr_7C_3 。

参考文献 References

- [1] Ying Guobing, He Xiaodong, Li Mingwei *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509: 8022
- [2] Liu Yangzhen, Jiang Yehua, Zhou Rong. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2014, 43(12): 2903
- [3] Zhao Zhiwei, Zheng Hongjuan, Wang Yanrong *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2011, 29: 614
- [4] Yan Lianwu(颜练武), Xie Yourong(谢友荣), Xie Kangde(谢康德) *et al.* *China Patent*(中国专利), ZL200510032567.8 [P], 2007
- [5] Wu Qianlin, Li Wenge, Zhong Ning *et al.* *Materials & Design*[J], 2013, 49: 10
- [6] Niu Muye, Bi Qinling, Yang Jun *et al.* *Triology International*[J], 2012, 48: 216
- [7] Ye Dalun(叶大伦), Hu Jianhua(胡建华). *Practical Inorganic Thermodynamics Data Sheet*(实用无机物热力学数据手册, 第二版)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 1
- [8] Wang Tingting, Ding Chao, Ding Guoliang *et al.* *Journal of Natural Gas Science and Engineering*[J], 2017, 43: 96

Thermodynamic Analysis of Cr_2O_3 Carbonization Products

Zhao Pengda, Zhang Han, Yu Jun, Zhao Huizhong

(The State Key Laboratory of Refractory and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: In order to study the technological conditions for the preparation of Cr_7C_3 , the carbonization products of Cr_2O_3 were analyzed from the aspects of thermodynamics, and the thermodynamic simulation of Cr_7C_3 was carried out by standard reaction thermal effect calculation. The effects of reaction temperature, reaction atmosphere and material ratio on the preparation of Cr_7C_3 were studied, and the principle of preparing high purity Cr_7C_3 from the melt by the carbon thermal reduction method was explained. The results show that the minimum formation temperature of Cr_7C_3 is 1368 K, and the rise of reaction temperature is advantageous to increase the yield of Cr_7C_3 . Lowering the CO partial pressure of the system is beneficial to reduce the initial temperature of reaction and the formation of Cr_7C_3 . However, Cr_7C_3 can react with C in the system to generate Cr_3C_2 . Increasing the reaction temperature and optimizing the material ratio are conducive to inhibit excessive carbonization of Cr_7C_3 .

Key words: Cr_7C_3 ; carbon thermal reduction method; standard reaction thermal effect calculation

Corresponding author: Zhao Huizhong, Ph. D., Professor, The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, P. R. China, Tel: 0086-27-68862161, E-mail: wustnano@163.com