

粉末冶金过程 热力学分析

冶金工业出版社

粉末冶金过程热力学分析

廖为鑫 解子章 编

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书用热力学原理来讨论与定量计算制粉过程和烧结过程的热力学问题。书中仅就粉末冶金典型工艺进行综合的理论分析，而对粉末冶金过程中诸工艺问题并未一一罗列。

全书包括热力学第一定律与还原法制粉过程的热效应，热力学第二定律与过程的趋向、限度的判据，还原气氛对还原趋向影响的热力学分析，金属氧化物的热力学稳定性，金属粉末的表面热力学效应，雾化法制粉的热力学分析，羰基法制粉过程的热力学分析，电解法制粉的热力学原理，其它制粉法的热力学例释以及烧结过程的热力学例释。

本书可供从事金属材料 and 冶金热力学等专业工作的技术人员、教师以及高等院校有关专业的学生参考。

粉 末 冶 金 过 程 热 力 学 分 析

廖为鑫 解子章 编

*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张8 1/2插页1 字数221千字

1984年11月第一版 1984年11月第一次印刷

印数00,001~2,500册

统一书号：15062·4099 定价1.65元

前 言

粉末冶金就其工艺和理论相比较，工艺发展较快，而理论迄今仍处于逐步形成时期。这种局面的形成，是由于受当代其它有关学科发展水平的限制，也是由于有关学科的理论没有更全面地应用于粉末冶金领域，以促进粉末冶金理论更为迅速发展。

近年来，国外已出现把热力学原理应用于粉末冶金理论的文献，国内的许多粉末冶金工作者在这方面也做了许多有益的工作，并引起人们的极大兴趣。但是，尚缺乏比较系统地用热力学的方法与原理来处理 and 阐述粉末冶金过程的专著。

我们和北京钢铁学院粉末冶金、物理化学等教研组的有关同志在这方面作了一些工作，曾编写了《金属粉末生产原理》讲义，力图用物理化学原理来分析金属粉末生产过程中的实际问题。近年来我们对粉末冶金过程中的某些症结问题还进行了定量计算，并将其结果应用于粉末冶金工艺，得到了预期的效果。这就促使作者把多年来应用热力学原理来定量处理粉末冶金过程诸问题的心得，加以整理和系统化，书就拙篇，抛砖引玉，期望对粉末冶金过程理论的发展有所裨益。

在以往的工作中曾得到株洲硬质合金厂、北京钢铁研究总院、北京市粉末冶金公司、北京市粉末冶金研究所、北京市第一轧钢厂、北京市广内合金厂、上海粉末冶金厂、上海硬质合金厂、天津粉末冶金厂等单位的大力协助。本书曾由东北工学院李规华、杨宗坡、韩学义、黄安审阅，并提出许多宝贵意见，在编写过程中，刘传习对本书前言及正文几处内容提出了有益的修改意见。还得到了北京钢铁学院许多同志的支持和帮助，对此，在这里一并表示衷心的感谢。

由于作者水平所限，不妥和错误之处势所难免，殷切希望读者批评指正。

作 者

1983年3月

38261

目 录

第一章 热力学第一定律与还原法制粉过程的热效应	1
第一节 预热过程中的热力学分析	1
第二节 还原过程的标准焓改变值的确定	9
第三节 高温还原的热效应	15
第二章 热力学第二定律与过程的趋向、限度的判据	20
第一节 熵函数与过程的趋向	20
第二节 热力学第三定律与化学反应的熵变计算	26
第三节 自由能与过程的趋向和限度	28
第四节 还原反应的 ΔF_{298}° 的计算	30
第五节 温度对还原反应 ΔF° 值的影响	33
第六节 温度对还原过程影响的热力学分析	37
第七节 绝对熵法求 ΔF°	39
第八节 $\Delta F^{\circ} \sim T$ 两项式的确定	41
第三章 还原气氛对还原趋向影响的热力学分析	50
第一节 ΔF° 值判断过程的局限性与非标准状态的自由能变化值	50
第二节 氧化铁的还原过程与还原气氛	56
第三节 温度对还原限度的影响与等压方程式	60
第四节 压力对碳的气化反应的影响与还原 罐密封工艺的热力学否定	62
第五节 固体碳还原各级氧化铁的热力学分析	64
第六节 还原限度的热力学计算和实验测定	70
第七节 氢还原 WO_3 的热力学分析	75
第八节 用碳还原铁磷过程中水分的作用与控制	80
第九节 海绵铁氧化问题的热力学分析与防氧化	82
第四章 金属氧化物的热力学稳定性	87
第一节 金属氧化物稳定性的衡量	87
第二节 金属氧化物的标准生成自由能	88
第三节 还原剂选择的热力学依据	95
第四节 还原气氛与氧化物稳定性的变化	96

第五章	金属粉末的表面热力学效应	101
第一节	表面自由能与表面张力	102
第二节	金属粉末表面的热力学特性	104
第三节	金属粉末表面的吸附	110
第四节	吸附量	112
第五节	等温吸附经验方程式	114
第六节	吸附理论	115
第七节	吸附过程中表面热力学性质的变化	125
第八节	化学吸附与金属表面的化学作用	128
第九节	熔融金属表面膜的吸附与雾化颗粒形状	130
第十节	钨粉粒度控制的热力学原理	132
第十一节	新相生成热力学	140
第六章	雾化法制粉的热力学分析	146
第一节	熔体的制备与熔体的热力学性质	146
第二节	雾化粉的脱碳去氧	160
第三节	熔体的凝固温度	162
第七章	羰基法制粉过程的热力学分析	170
第一节	金属羰基化物中键的特性及其几何构型	170
第二节	羰基法生产金属粉末	172
第八章	电解法制粉的热力学原理	186
第一节	分解电压	187
第二节	电极电位与电池电动势	189
第三节	电解极化与超电压	195
第四节	极化曲线及其测定	197
第五节	极化的产生	199
第九章	其它制粉法的热力学例释	205
第一节	还原-化合制粉法——碳化过程例释	205
第二节	金属热还原法制粉的热力学例释	218
第三节	氧化钴还原条件的热力学分析	227
第十章	烧结过程的热力学例释	230
第一节	烧结过程中烧结体热力学性质的变化	230
第二节	熔融金属对固相表面的润湿	234

第三节	真空烧结过程中的润湿	238
第四节	熔融金属在粗糙的固体表面的润湿	240
第五节	真空烧结与脱氧例释	242
第六节	TiC-WC烧结体氧化脱碳可能性的热力学计算	243
第七节	TiC-WC非真空烧结时氮化脱碳的热力学可能性	247
第八节	高强度合金钢粉中硅、锰氧化物在烧结过程中的还原	253
第九节	硬质合金液相烧结过程中硬质相的粒度效应	256
参考文献	262

第一章 热力学第一定律与 还原法制粉过程的热效应

在粉末冶金材料的生产中，总是有热现象相伴随。热现象不外物理的或化学的。产生物理热现象的有如：

系统的温度、压力的变化；

电流通过导体（金属导体或电解质）；

物质的熔化、凝固、溶解、结晶，以及蒸发与凝聚等过程。

在以上诸过程中，物体内部并没有新的化学键生成或旧的化学键被破坏。

如果在物质发生变化过程中有新的化学键生成与旧的化学键被破坏，即有化学反应发生，其相伴随的热现象称为化学热现象，或称为化学反应热效应，如还原过程的热效应、碳化过程的热效应、羰化过程的热效应等。

随着过程的不同，就有不同的热现象。因此，认识热现象本质，掌握其规律，对于解决生产实践中的热量计算及能量转化关系，进一步认识影响热过程（还原和烧结）的因素等等问题，都是十分重要的。

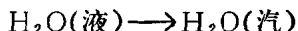
第一节 预热过程中的热力学分析

本节以固体碳还原铁鳞的预热过程为例作热力学分析。

当将装好铁鳞和还原剂的还原罐推进隧道窑时，首先看到的现象，是隧道窑内大量的热以不同的方式（传导、对流、辐射）传入还原罐。在还没有发生还原反应之前，还原罐吸收了一定的热量，并引起了还原罐内部的物理变化，表现出的宏观现象是还原罐的温度上升与体积膨胀。

一、还原罐体积的膨胀

当将潮湿的固体碳、铁鳞装罐入窑后，还原罐因受热而升温。系统内部的水分及其它可挥发的物质，开始气化成气体。如水蒸发成蒸汽，即：



为了下面讨论方便起见，可设想将水放置于带有活塞的气缸中进行加热。倘若气缸是密封的，在温度低于 100°C 的情况下，随着温度升高，蒸汽的压力愈来愈大，其蒸汽压可写成温度的函数关系式

$$P = f(T)$$

上式表示纯物质的蒸汽压只是温度的函数，在不同的温度下具有不同的蒸汽压。

当温度升至 100°C 时，水的蒸汽压等于一大气压。当温度超过 100°C 时，水则完全变成蒸汽，气缸内部的压力 $P_{\text{内}}$ 必然增大。当 $P_{\text{内}}$ 大于外部压力 $P_{\text{外}}$ 时，无疑地，将发生一个 $P_{\text{内}}$ 反抗 $P_{\text{外}}$ 的作用而膨胀的过程。若膨胀前（或膨胀时 $P_{\text{内}}$ 大于 $P_{\text{外}}$ ）系统的体积为 V_1 ，膨胀后（或膨胀时 $P_{\text{内}}$ 等于 $P_{\text{外}}$ ），系统的体积为 V_2 。根据膨胀功的定义：

$$\delta W = P_{\text{外}} dV$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV$$

当 $P_{\text{外}}$ 固定时：

$$\begin{aligned} W &= P_{\text{外}}(V_2 - V_1) \\ &= P_{\text{外}}\Delta V \end{aligned} \quad (1-1)$$

公式(1-1)中的 ΔV 为系统吸收了热量 q 后所膨胀的体积， W 是系统反抗外界压力 $P_{\text{外}}$ 而使系统体积增大所做的功。

从公式(1-1)可以看到，功值的大小，不仅决定于系统反抗 $P_{\text{外}}$ 的大小，而且还决定于系统体积变化的大小。当系统所受的 $P_{\text{外}}$ 一定时，则系统的功值决定于 ΔV 。显然，上面讨论水蒸发而膨胀的过程中是在窑内压力为一大气压的条件下进行的，故其体

积变化的大小，应由其温度的高低来决定。当窑内温度固定， ΔV 也固定，于是过程有确定的膨胀功值。

当还原罐处在较高温度下，蒸汽或挥发性物质在气态的行为可以看成理想气体。水的体积或固态、液态的挥发性物质的体积与蒸汽或挥发性物质的气态的体积相比可以忽略不计时，则膨胀过程的功可以简化成：

$$\begin{aligned} W &= P_n(V_2 - V_1) \\ &\approx P_n V_2 \end{aligned}$$

若考虑气相有 n 个克分子气体，则

$$\begin{aligned} W &\approx P_n \cdot \frac{nRT}{P_n} \\ &\approx nRT \end{aligned} \quad (1-2)$$

式中 T 为此时系统的温度。

式 (1-2) 表明，还原罐对环境做了膨胀功，其功值为正。由于蒸发与挥发而发生系统膨胀，系统必须消耗能量。因此，必然引起还原罐的温度降低。为了维持还原罐的温度，它必然从窑中吸收热量。可见，当装在还原罐中的物料，其湿度大或挥发性杂质多时，将会影响反应。特别是所用的还原剂，常是曲率半径为负值的多孔性木炭，当空气中湿度较大时，由于毛细现象，多孔性木炭中水分较多，必须在较高的温度下才能去除。因此，还原前用干的物料装罐是较好的。

二、还原罐温度的升高

还原罐从窑中吸收了热量 q 后，除一部分用在做膨胀功外，其余部分则储存于系统内部。如果我们把固体碳与铁鳞，氢气与三氧化钨等划定作为所要研究的热力学系统。每一系统都是由巨大数目的分子、原子所组成的。分子可分成原子，原子又可分成质子、电子、中子……等微粒子。它们时刻都在循着它们自己的运动规律运动着。既有运动，就有动能。同时，粒子之间还存在着相互作用，这种作用可表现为分子间力、原子间力、化学力、静电引力或其它粒子间力等。由于作用力的存在，粒子间必有位能。

若以 U_K 、 U_P 分别表示系统中粒子的动能和位能， U_0 表示系统在0K下的能量，于是，系统的内能 U ，就是系统中所有粒子的动能、位能和 U_0 的总和，即

$$U = \Sigma U_K + \Sigma U_P + U_0 \quad (1-3)$$

显然，内能是物质本身所具有的能量。当系统处在一定状态时，系统就有确定的内能值。因此，系统的内能只由系统的状态来确定，即内能是状态函数。当系统从一个状态变化到另一个状态，不论经过什么途径，内能的变化值 ΔU 都是固定不变的。例如，将温度为25°C的还原罐推入窑内，欲使加热至500°C，可以采取不同的方式。或者马上把它推进500°C的温度区，或者经过若干小时缓慢地加热，最后才推进500°C的温度区。同样的始终态，两种途径，其内能的变化值应当相同。若在室温25°C时，系统有确定的内能值 U_1 ，当加热使系统温度升高至500°C，系统有另一确定的内能值 U_2 。于是始终态的内能变化值为

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

在这种情况下，内能的变化，在宏观上表现为系统温度的升高。因此，还原罐从窑中吸热而增加了系统的内能。

综合上述两现象，分析得知，在预热阶段，还原罐从隧道窑吸收了热量 q ，一部分花费于做膨胀功 W ，另一部分使系统的内能从 U_1 变至 U_2 ，增加了 ΔU 。根据能量守恒与能量转化的热力学第一定律，可得

$$\begin{aligned} q &= W + (U_2 - U_1) \\ &= W + \Delta U \end{aligned}$$

于是还原罐系统的内能增加值为

$$\Delta U = q - W \quad (1-4)$$

如果系统发生的是一个无限小过程，即吸收了 δq 的热，做了 δW 的功，系统内能的变化 dU ，根据热力学第一定律，诸能量间的关系可写成

$$dU = \delta q - \delta W \quad (1-5)$$

热力学第一定律不仅适用于物理变化过程，而且适用于自然

界的一切过程。它描述了热、功、内能之间的关系，表明了物质运动形式间的转变以及运动形式的多样性。

由于功的形式决定于力的形式，而力的形式可以是机械力、热、电、光、磁，以及化学力等。因此，表现其功的形式是多种多样的。例如，功可以分为膨胀功、电功、表面功、重力功……等。一般把功分为两种，即膨胀功与其它功（或称为无用功与有用功）。于是，热力学第一定律还可以写成如下形式

$$dU = \delta q - P_* dV - \delta W'_{其它} \quad (1-6)$$

三、预热过程的热量

从以上讨论，已经知道系统吸收的热量与其它形式的能量之间的转换关系。但是，在一定条件下，如果一个一定大小的系统吸收了热量 q ，那么系统的温度将升高多少呢？或者说，在一定条件下，要把一个一定大小的系统从温度 T_1 加热至另一温度 T_2 ，到底需要多少热量？讨论这个问题是重要的。例如，隧道窑所需的热量是靠燃烧城市煤气，或燃烧天然气来供给的，这就涉及到每小时应该燃烧多少煤气，才能保证所需的热量。用氢还原三氧化钨的生产中，还原炉的热源是靠电流流经电阻所发出的热量来供给。这就涉及到还原炉应该用多大的电阻，通以多大的电流，加以多大的电压，经过多长的时间，才能供给生产所需的热量值。而决定这些参数的大小，却首先要求计算出所需的热量是多少。

由于热与过程有关，即使同一系统，同样由 T_1 加热至 T_2 温度，由于加热时系统所处的条件不同，则所需的热量也不同。例如，在恒压下加热一个系统，必然引起系统体积膨胀（尤其是气体最明显），这就必须花费一部份能量去做膨胀功。但是，在恒容下则不必花费能量去做膨胀功。因此，恒压条件下加热必然比恒容条件下加热所需的热量来得多。

显然，要确定过程所需的热量值，必须根据具体条件来确定其计算公式。

在恒容条件下，根据恒容热容的定义

$$C_V = \frac{\delta q_V}{dT} \quad (1-7)$$

可得，当系统从温度为 T_1 恒容加热至 T_2 时所需的热量

$$q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (1-8)$$

在恒压条件下，根据恒压热容的定义

$$C_P = \frac{\delta q_P}{dT} \quad (1-9)$$

同理可得，当系统从温度为 T_1 恒压加热至 T_2 时所需的热量值为

$$q_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad (1-10)$$

C_P 与 C_V 两值，对于凝聚态物质，其值相差很小。但对气态物质，其值相差较大。因此，两值不能混用。

根据热力学第一定律

$$dU = \delta q - P_{\text{外}} dV$$

在恒容条件下， $dV=0$ ，于是

$$dU = \delta q_V$$

即得

$$C_V = \frac{\delta q_V}{dT} = \frac{dU}{dT} \quad (1-11)$$

上式表明，恒容热容 C_V 是温度升高一度时所引起系统内能的增加值。

同理，根据热力学第一定律

$$dU = \delta q - P_{\text{外}} dV$$

在恒压条件下， $dP=0$ ，于是

$$dU = \delta q_P - P dV$$

或

$$\delta q_P = dU + P dV$$

$$C_P = \frac{\delta q_P}{dT}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{dU + PdV}{dT} \\
 &= \frac{dU}{dT} + P \frac{dV}{dT}
 \end{aligned}
 \tag{1-12}$$

上式表明，恒压热容是当系统的温度升高一度时所引起系统内能的增加值，与由于温度升高一度时所引起的系统体积膨胀相应所做的膨胀功之和。

若根据焓的热力学定义式

$$H \equiv U + PV \tag{1-13a}$$

当在恒压条件下，系统若发生一个无限小过程，其焓的全微分为

$$dH = dU + PdV \tag{1-13b}$$

于是公式 (1-12) 可写成

$$C_p = \frac{dH}{dT} \tag{1-14}$$

公式 (1-14) 表明，恒压热容 C_p 是温度升高一度时所引起的系统焓的增加值。

若比较公式 (1-12)、(1-14)，即得

$$dH = \delta q_p \tag{1-15}$$

或

$$\Delta H = q_p \tag{1-16}$$

公式 (1-16) 表明：在恒压过程中，系统与环境发生热交换，其过程的热量值等于系统的状态函数——焓的改变值。于是，恒压过程中的热可以通过系统焓的改变值 ΔH 来计算。

必须注意，公式 (1-16) 的两边，其左边是状态函数焓的改变值，右边是与过程有关的热量值，两者只有在恒压条件下才相等。这不等于是说， q_p 具有状态函数的性质。因为我们无法说出系统处于某一状态时的热量值。

为了根据公式 (1-8)、(1-10) 或 (1-16) 来计算预热过程中的热量值，我们需要知道预热物质的热容值。由于实际生产条件往往是一大气压，即恒压条件，因此，预热物质的恒压热容值往往比恒容热容值更有用处。根据前人从实验中求得的一系列物

质的克分子恒压热容与温度的函数关系可表示如下：

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (1-17a)$$

或
$$C_p = a + bT + c'T^{-2} \quad (1-17b)$$

式中 T 为绝对温度， a 、 b 、 c 、 c' 均为物质的特性经验常数，其数值可从热力学函数表中查得。例如：

$$C_p^{\text{Fe}} = 4.10 + 1.02 \times 10^{-3}T - 2.10 \times 10^5 T^{-2}$$

$$C_p^{\text{H}_2(\text{气})} = 6.9469 - 0.1999 \times 10^{-3}T + 0.4808 \times 10^{-6}T^2$$

$$C_p^{\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{固})} = 23.36 + 17.24 \times 10^{-3}T - 3.08 \times 10^5 T^{-2}$$

在冶金计算中，为方便起见，常作近似计算。一般只取前两项而忽略第三项。

有了物质的 C_p 与温度的函数关系，就可根据公式(1-10)计算物质在恒压下温度从 T_1 升高至 T_2 时所需的热量值。

例：求10公斤 Fe_2O_3 ，从 27°C 加热至 227°C 时所需的热量值。

(1)先求一克分子 Fe_2O_3 从 27°C 加热至 227°C 时所需的热量值。

已知 Fe_2O_3 的克分子热容值与温度的关系为

$$C_p = 23.36 + 17.24 \times 10^{-3}T$$

$$q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$= \int_{300}^{500} (23.36 + 17.24 \times 10^{-3}T) dT$$

$$= 23.36 \times (500 - 300) + \frac{1}{2} \times 17.24 \times 10^{-3}$$

$$\times [(500)^2 - (300)^2]$$

$$= 6.05 \text{千卡}$$

(2)求10公斤 Fe_2O_3 从 27°C 加热至 227°C 时所需的热量值 q 。

已知 Fe_2O_3 的克分子量为159.7克，10公斤 Fe_2O_3 所相当的克分子数为

$$n = \frac{1000}{159.7}$$

$$= 62.62$$

于是

$$q = 6.05 \times 62.62$$

$$= 378.93 \text{ 千卡}$$

对于气体系统的加热，当在较高温度下，实际气体的状态可按理想气体的状态处理之。若考虑系统含有一克分子气体，则

$$V = \frac{RT}{P}$$

将它代入公式 (1-12) 即得

$$C_p = C_v + R$$

或

$$C_p - C_v = R \quad (1-18)$$

式中 R 为气体普适常数。可见，理想气体的 C_p 与 C_v 之差为 R ($=1.987$ 卡)。即一克分子理想气体，在恒压下加热升高温度一度，比在恒容下加热升高温度一度所需的热量要多 1.987 卡。有了这个关系，可将之与公式 (1-8) 联立而计算出恒容热值。

对于凝聚状态的系统，例如，固态的 Fe_3O_4 、 FeO 、 WO_3 、 Fe 等，当受热后体积变化很小，要求其加热过程中系统的焓的变化值，可根据公式 (1-13 b) 的积分而得

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (1-19)$$

因 $\Delta V \approx 0$ ，于是公式 (1-19) 变成

$$\Delta H \approx \Delta U \quad (1-20)$$

结果表明，凝聚状态的系统，在恒压下受热后，系统焓的变化近似等于系统内能的变化。换句话说，凝聚状态的系统在恒压下所吸收的热能几乎全部转变成系统的内能。

第二节 还原过程的标准焓改变值的确定

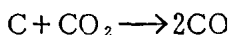
上节所讨论的都是物理过程的热。在粉末冶金生产中，有着许许多多的化学反应。例如，铁鳞或铁矿砂、三氧化钨等金属氧

化物的还原过程中的氧化还原反应，碳的气化反应，生产硬质合金原料所采用的还原—化合法中的氮化反应、碳化反应、硅化反应，金属羰基热离解，液相沉淀法，溶液氢还原，电解法，以及雾化法生产合金钢粉时钢液熔炼过程的一系列化学反应等，无不伴随着热现象。下面主要讨论还原过程中的热现象。

装有铁鳞和碳粒的还原罐或装有三氧化钨粉的料舟，在氢气的作用下加热到一定的温度时，即开始发生还原反应。

在还原罐中的反应有

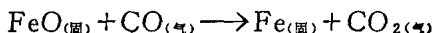
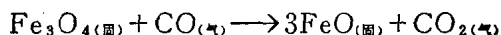
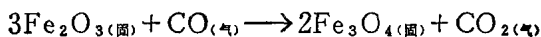
1. 碳的气化反应



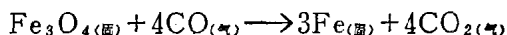
2. 铁鳞的还原反应

铁鳞的还原反应不是一步完成的，而是分步进行的。虽然还原罐中装的是铁鳞和碳粒，但由于两者均为固相，相间接触十分不好。因此，还原过程并不是靠铁鳞与碳粒直接反应而进行，而是依靠碳的气化反应所产生的还原性气体——CO与铁鳞发生还原反应。其反应的步骤是：

当温度高于570°C时



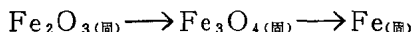
当温度低于570°C时，有下面反应发生，即



以上表明，当温度高于570°C时，将 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{固})$ 还原成 $\text{Fe}(\text{固})$ ，其过程需经过三个阶段，即



而当温度低于570°C时，其还原过程分两步进行，即



不需经过 $\text{FeO}(\text{固})$ 阶段。氧化铁的还原步骤与温度界限的关系是根据Fe-O相图而确定的。

用 H_2 还原三氧化钨的过程也是分步进行的。当温度高于