

第二十五讲 材料制备中的固态反应

主讲人：张骞

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

1

固态反应？

广义上讲：**凡是有固相参与的化学反应。**
包括固体的分解与氧化反应，固体与固体的化学反应，固体与液体的化学反应等
狭义的讲：**常指固体与固体间发生化学反应生成新固体产物的过程。由固体内部或外部的一个过程起控制作用的反应。**

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

2

固相反应分类

- ✓从反应物的组成变化方面分类
发生变化的反应和不发生变化的反应等
- ✓从固体中成分的传输距离来分类
短距离反应，长距离反应等
- ✓按反应性质分类
氧化反应，还原反应，加成反应，置换反应，分解反应等
- ✓按参加反应的物质的状态可分为
纯固体反应，固液反应，固气反应等
- ✓按反应机理可分为
扩散控制反应，化学反应速度控制反应
- ✓按生成物的位置分成
成层固体反应，非成层固态反应等

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

3

固相反应特征

基于研究结果，泰曼认为：

- (1) 固态物质间的反应是直接进行的，气相或液相没有或不起重要作用。
- (2) 固态反应开始温度远低于反应物的熔点或系统的低共熔温度，通常相当于一种反应物开始呈现显著扩散作用的温度，此温度称为泰曼温度或烧结温度。
- (3) 当反应物之一存在有多晶转变时，则转变温度通常也是反应开始明显进行的温度，这一规律也称为海得华定律。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

4

泰曼的观点长期以来一直为学术界所普遍接受。但随着生产和科学实验的进展，发现许多问题。

金斯特林格等人提出，固态反应中，反应物可能转为气相或液相，然后通过颗粒外部扩散到另一固相的非接触表面上进行反应。指出了气相或液相也可能对固态反应过程起重要作用。并指出这些反应有如下一些共同的特点：

- (1) 固态反应一般包括相界面上的反应和物质迁移两个过程。
- (2) 固态反应通常需在高温下进行。而且由于反应发生在非均相系统，因而传热和传质过程都对反应速度有重要影响。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

5

2 固相反应机理

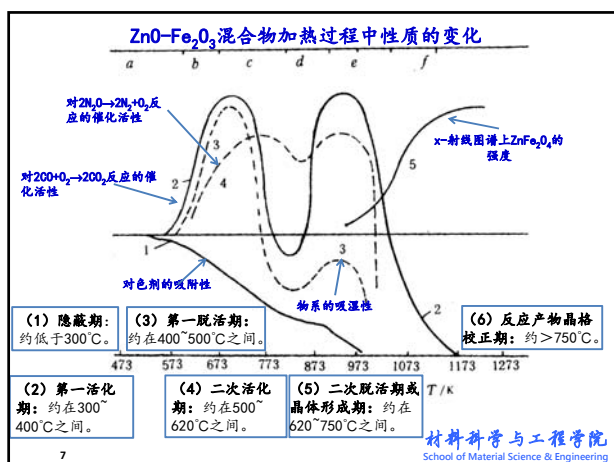
固态反应一般是由相界面上的化学反应和固相内的物质迁移两个过程构成。但不同类型的反应既表现出一些共性规律，也存在着差异和特点。

1 相界面上化学反应机理

傅梯格 (Hutting) 研究了ZnO和Fe₂O₃合成的反应过程。如图所示，加热到不同温度的反应化合物，经迅速冷却后分别测定的物性变化结果。可把整个反应过程划分为六个阶段。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

6



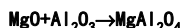
当然, 对不同反应系统, 并不一定都划分成上述六个阶段。但都包括以下三个过程:

- (1) 反应物之间的混合接触并产生表面效应;
- (2) 化学反应和新相形成;
- (3) 晶体成长和结构缺陷的校正。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

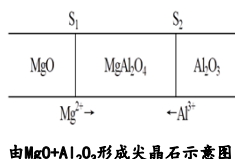
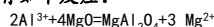
相界面上反应和离子扩散的关系

以尖晶石类三元化合物的生成反应为例进行讨论, 尖晶石是一类重要的铁氧体晶体反应式可以下式为代表:

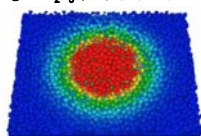


这种反应属于反应物通过固相产物层扩散中的加成反应。

Wagner通过长期研究, 提出尖晶石形成是由两种正离子逆向经过两种氧化物界面扩散所决定, 氧离子则不参与扩散转移过程, 按此观点则在图中在界面 S_1 上由于扩散过来必有如下反应:



由 $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 形成尖晶石示意图



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

反应物的离子的扩散需要穿过相的界面以及穿过产物的物相。反应产物中间层形成之后, 反应物离子在其中的扩散便成为这类尖晶石型反应的控制速度的因素。因为决定反应速度的是扩散的离子流, 所以可以有:

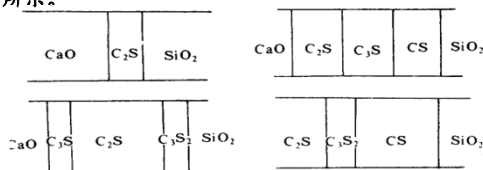
$$J \propto 1/x \propto dx/dt$$

对此式积分便得到抛物线增长定律。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

中间产物和连续反应

在固态反应中, 有时反应不是一步完成, 而是经由不同的中间产物才最终完成, 这通常称为连续反应。例如 CaO 和 SiO_2 的反应, 尽管配料的摩尔比为1:1, 但反应首先形成 C_2S , C_3S_2 等中间产物, 最终才转变为 CS 。其反应顺序和量的变化如图所示。



$\text{CaO} + \text{SiO}_2$ 反应形成多钙硅酸盐过程示意图

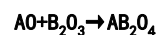
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

不同反应类型和机理

① 加成反应

一般形式为: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$

当化合物 C 不溶于 A 或 B 中任一相时, 则在 A 、 B 两层间就形成产物层 C 。当 C 与 A 或 B 之间形成部分或完全互溶时, 则在初始反应物中生成一个或两个新相。当 A 与 B 形成成分连续变化的产物时, 则在反应物间可能形成几个新相。作为这类反应的一个典型代表, 是尖晶石生成反应:



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

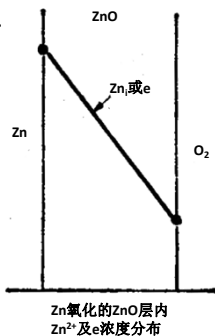
② 造膜反应

这类反应实际上也属于加成反应，但A、B常是单质元素。若生成物C不溶于A、B中任一相，或能以任意比例固溶，则产物中排列方式分别为A|C|B，A(B)|B及A|B(A)。

金属氧化反应可以作为一个代表。例如：



伴随上述反应进行，系统自由焓减少，即气相中 O_2 的化学位 μ_{O_2} 与Zn-ZnO界面上平衡氧的化学位 μ_{O} 的差值为此反应的推动力。当氧化膜增厚速度由扩散控制时，上述氧的化学位降低将在氧化膜中完成，相关离子的浓度分布如右图所示。



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

13

③ 置换反应

置换反应是另一类重要的固态反应，其反应通式为
 $A+BC \rightarrow AC+B$; $AB+CD \rightarrow AD+BC$; $ABX+CB \rightarrow CBX+AB$

这时反应物必须在两种产物层中扩散才能使反应继续进行。并将形成种种反应物与生成物的排列情况。

产物层排列主要取决于反应物的扩散组元、产物与反应物的固溶性等。对于三组分以上的多元系统，则产物层的排列就更复杂。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

14

④ 转变反应

转变反应的特点是反应仅在一个固相内进行，反应物或生成物不必参与迁移；其次，反应通常是吸热的，在转变点附近会出现比热值异常增大。对于一级相变，熵变是不连续的；对于二级相变则是连续的。由此可见，传热对转变反应速度有着决定性影响。石英的多晶转变反应是硅酸盐工业种最常见的实例。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

15

⑤ 热分解反应

这类反应常伴有较大的吸热效应，并在某一狭窄范围内迅速进行，所不同的是热分解反应伴有分解产物的扩散过程。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

16