

文章编号: 1004-0609(2004)07-1246-08

螺旋燃烧的实验研究与观察^①

李 军¹, 苏 娟², 程金华², 张树格²

(1. 南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210009;

2. 南京工业大学 电光源材料研究所, 南京 210015)

摘 要: 对在 NiSi、TiNi 和铝热反应体系中的螺旋燃烧进行了实验研究与观察。主要研究了 NiSi 系统中原始化学配比、坯体的原始密度、硅颗粒尺寸及起始温度对螺旋燃烧工艺的影响以及 TiNi 系统中预热温度及原始化学配比对燃烧工艺及模式的影响。结果表明: 螺旋燃烧是一种非稳态燃烧, 弱的放热反应或反应中的热量损失可能导致燃烧源的不稳定, 强化反应过程(如预热)能够改变燃烧模式, 使非稳态螺旋燃烧向稳态燃烧转变。

关键词: 螺旋燃烧; 燃烧模式; 燃烧合成

中图分类号: TF 12

文献标识码: A

Experimental study and observation on spin combustion

LI Jun¹, SU Juan², CHENG Jir-hua², ZHANG Shu-ge²

(1. College of Materials Science and Engineering,

Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;

2. Research Institute of Electric Light Source Materials,

Nanjing University of Technology, Nanjing 210015, China)

Abstract: The experimental investigation and observation on the spin combustion in NiSi, TiNi and thermite systems were presented. The effects of the initial stoichiometry, initial density, particle size of silicon, and initial temperature on the spin combustion process were studied mainly in NiSi system. In TiNi system, the effects of preheating temperature and initial stoichiometry of compact on combustion process and mode were studied. The results show that the spin combustion is one of the non-steady state combustion. Weak exothermic reaction or heat loss in the reaction can result in the non-stability of combustion wave. Strengthening the reaction process such as preheating can change combustion mode from unstable spin combustion to stable one.

Key words: spin combustion; combustion mode; combustion synthesis

燃烧合成(Combustion synthesis), 又称自蔓延高温合成(Self-propagating high-temperature synthesis, SHS), 是一种新型而实用的材料制备、涂层和焊接的技术^[1~4]。燃烧合成过程非常短而且复杂, 并且难以控制, 所以理解工艺具有理论和实际意义。

燃烧合成分为两种: 稳态和非稳态燃烧。非稳态燃烧中燃烧波的蔓延通常以两种形式进行: 振荡

和螺旋模式^[1, 5]。非稳态燃烧引起了人们极大的关注, 但是大多数的研究都集中在理论方面^[6, 7]。因此, 作者对 NiSi, TiNi 和铝热反应体系中螺旋燃烧进行实验研究。

1 实验

用 Ni 粉(3~7 μm, 纯度 99.90%) 和 Si 粉(粒径小于 45 μm, 纯度 99.50%, 以及粒径分别小于 50 μm, 100 μm, 150 μm 的, 纯度 98.00%) 作为

① 收稿日期: 2003-10-27; 修订日期: 2004-01-30

作者简介: 李 军(1978-), 男, 硕士。

通讯作者: 张树格, 教授级高工; 电话: 025-8805313; E-mail: sgzhang@public1.ptt.js.cn

NiSi 系统的原料。在 TiNi 系统中, 采用 Ti 粉(< 35 μm, 纯度 99.00%, 北京有色金属研究总院提供)和羰基 Ni 粉(2~ 3 μm, 纯度 99.80%, 产自深圳格林美高新技术有限公司)作为原料。工业用 Fe₂O₃、Al 粉和钢管作为铝热反应的原料和反应基体。

在 NiSi 系统中, 将 Ni 粉和 Si 粉按不同化学计量比混合后, 在不同的压力条件下压制成柱状压坯。在压坯一侧打孔用于放置热电偶测定燃烧温度。通过测定燃烧波蔓延过压坯一定距离的时间, 可以计算出燃烧波蔓延速度。将 NiSi 压坯置于一个带有玻璃罩子的燃烧合成反应器中, 通以 1 × 10⁵ Pa 的流动氩气作为保护气体, 在不同的预热温度下, 点火引燃反应。

同样地, 将 Ti 粉和 Ni 粉按化学计量比混合后, 在不同压力条件下压制成柱状压坯。采用与 NiSi 体系同样的方法来测定燃烧温度和燃烧波蔓延的速度。将 TiNi 坯体置于封闭的燃烧合成反应器中, 通以 1 × 10⁵ Pa 的流动氩气作为保护气体。由于 TiNi 系统属于弱放热体系, 压坯在室温下不能点燃, 必须对坯体进行预热。在不同的预热温度下, 由钨丝引燃反应。

铝热反应体系中, 将 Fe₂O₃ 和 Al 粉按一定比例混合均匀, 放入钢管中, 两端用中间带有小孔的盖子封起来, 从一端点火引发反应, 反应发生在旋转钢管内和静止钢管内。

2 结果与讨论

从 NiSi 二元相图可知, NiSi 系统中有以下几种物相: Ni₃Si, Ni₅Si₂, Ni₂Si, Ni₃Si₂, NiSi 和 NiSi₂。这些金属间化合物的形成焓及熔点见表 1^[8, 9]。点火后, NiSi 系统不同成分的样品中, 燃烧波均以螺旋模式蔓延, 螺旋燃烧的痕迹能很清楚地观察到, 并在燃烧过后的 NiSi 样品的表面保留螺旋状的凹痕, 如图 1 所示。对于气-固反应的螺旋燃烧来说, 反应往往发生在表层; 相反, 从 Ni₂Si 样品的剖面形貌可以清晰地看到, 固-固反应的螺旋燃烧贯穿整个样品, 如图 2 所示。对于 TiNi 系统而言, 由于需要预热才能使反应进行, 所以预热温度对燃烧模式及燃烧过程产生非常明显的影响。

2.1 化学计量比的影响

从图 1 中可以看出不同化学组成的样品其表面

表 1 NiSi 化合物的形成焓及熔点^[8, 9]

Table 1 Formation enthalpy and melting point of NiSi compounds

Phase	w (Si) / %	Designation	$\Delta H_f /$ (J·mol ⁻¹)	$T_m / ^\circ\text{C}$
Ni ₃ Si	25.0	β	- 141	1 143
Ni ₅ Si ₂	28.6	γ	- 144 ^①	1 215
Ni ₂ Si	33.3	δ	- 144	1 215
Ni ₃ Si ₂	40.0	ε	- 134 ^①	- ^②
NiSi	50.0	-	- 86	964
NiSi ₂	67.7	-	- 88	993

①—Estimated values of formation enthalpy; ②—Ni₃Si₂ undergoes a solid state transformation before melting occurs

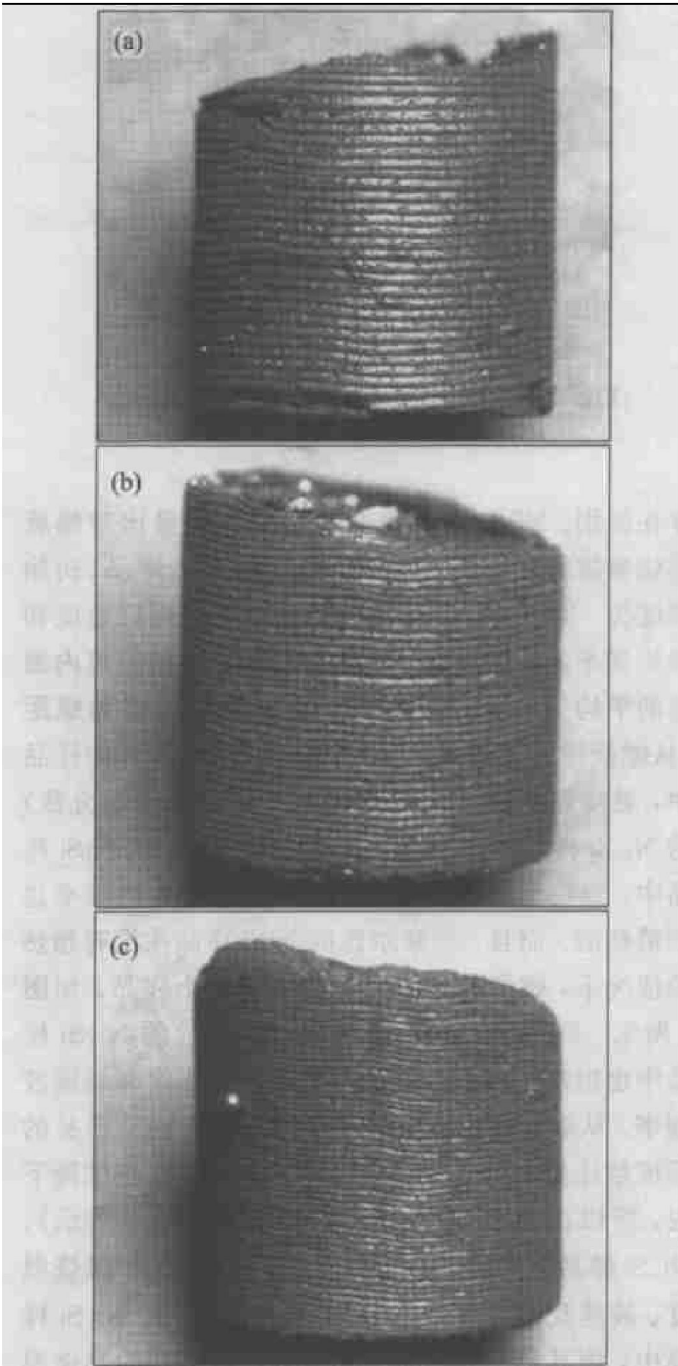
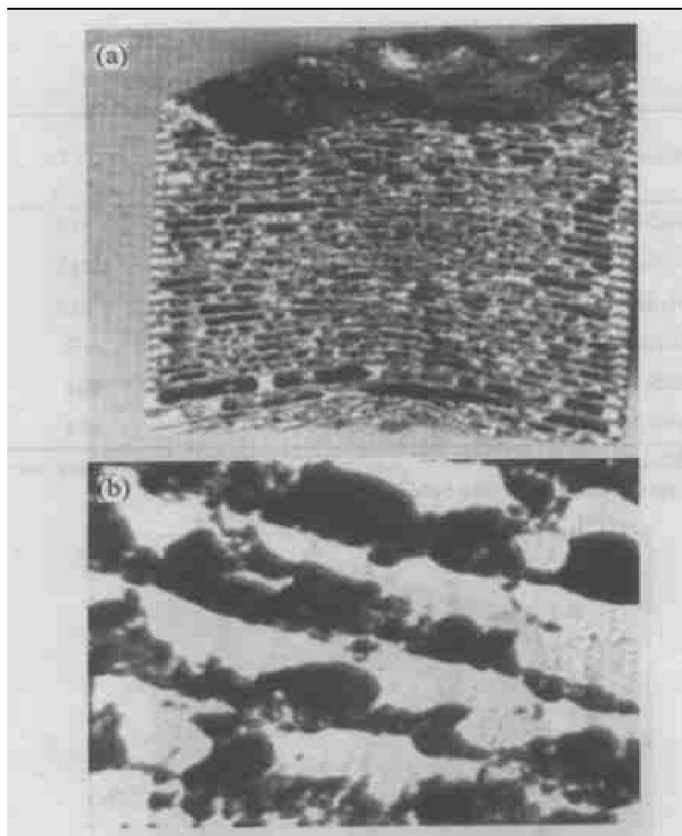


图 1 NiSi 系统中的螺旋燃烧轨迹
Fig. 1 Spin combustion in NiSi system
(a) —Ni₅Si₂; (b) —Ni₂Si; (c) —Ni₃Si₂

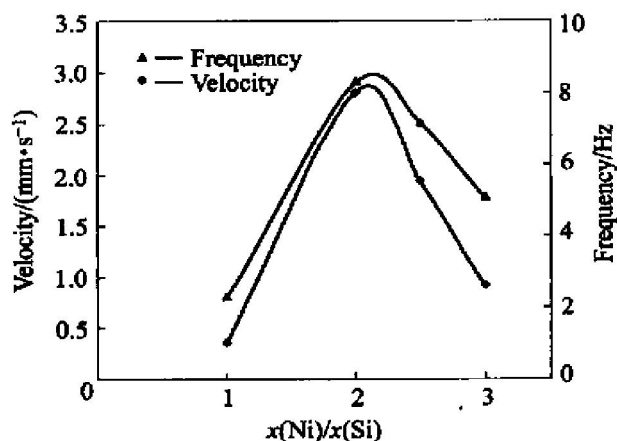
图 2 Ni_2Si 样品的切面形貌Fig. 2 Cross-sectional morphologies of Ni_2Si sample

存在区别。 Ni-Si 混合物的原始化学计量比对螺旋燃烧参数的影响见表 2^[10]。图 3 所示为样品(初始密度为 51% 左右)的化学计量比对平均燃烧速度和螺旋频率的影响,其中燃烧速度是在一段距离内测得的平均值,螺旋波频率可通过平均速度和螺距(从燃烧样品表面可测得)计算而得。在所有的样品中,燃烧速度和螺旋波频率在含 33% Si(摩尔分数)的 Ni_2Si 样品中达到最大;而在等摩尔比的 NiSi 样品中,观察到燃烧温度、平均波速和螺旋波频率达到最低值。而且,等摩尔比的 NiSi 样品在没有预热的情况下,燃烧波不能完全蔓延至整个样品,如图 4 所示。另外,在含 25% Si(摩尔分数)的 Ni_3Si 样品中也出现了相对较低的燃烧温度、波速和螺旋波频率。从表 1 给出的数据还可以看出: NiSi 样品的形成焓比较小,反应放出的热量不能使反应维持下去,所以出现燃烧波熄灭的情况(如图 4 所示)。 Ni_3Si 样品的形成焓也比较小,所以得到的燃烧温度、波速及燃烧波频率也相对较低。而在 Ni_2Si 样品中,因其形成焓最大,相应地,观察到的燃烧温度、燃烧波蔓延速度及燃烧波频率均达到最大值。

在 Ti-Ni 系统中,原始的化学计量比对样品的燃烧过程影响较大,如图 5 所示。 Ni 含量较低时,

表 2 Ni-Si 系统中螺旋燃烧参数Table 2 Spin combustion parameters in Ni-Si system^[10]

Composition	Relative density/ %	$T_c / ^\circ\text{C}$	$v / (\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	Pitch/ mm	Frequency/ Hz
3Ni+ Si	50.6	1160	1.75	0.7	2.5
	51.2	—	2.54	0.6	4.2
	51.6	—	2.54	0.7	3.6
	58.1	—	2.80	1.5	1.9
5Ni+ 2Si	50.3	1 250	2.49	0.45	5.5
	51.9	1 313	2.95	0.48	6.1
	53.3	1 341	3.15	0.60	5.3
	55.5	1 285	4.27	0.55	7.8
2Ni+ Si	50.7	1 313	2.89	—	8.0
	53.7	1 339	3.93	0.40	9.8
	55.8	1 314	—	0.33	—
	57.4	1 343	5.05	0.35	14.4
3Ni+ 2Si	50.8	1 325	2.07	—	—
	53.8	1 343	2.80	—	—
	54.5	1 320	2.84	—	—
	56.5	1 375	3.44	—	—
Ni+ Si	58.5	1 400	4.02	—	—
	51.8	1 105	0.78	0.75	1.0
	52.6	—	1.33	0.67	2.0
	53.5	1 163	1.36	0.65	2.1
	56.2	1 155	1.38	0.63	2.2
	57.0	1 170	1.43	0.62	2.7

图 3 Ni-Si 系统中化学计量比对螺旋燃烧的平均速度及螺旋波频率的影响Fig. 3 Effect of stoichiometry on average velocity and spin frequency of spin combustion in Ni-Si system

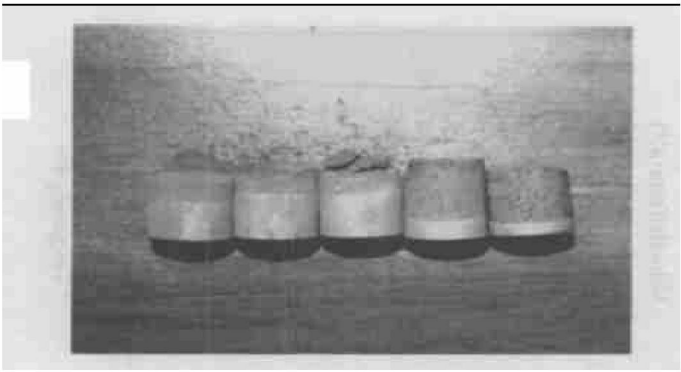


图 4 NiSi 样品中螺旋燃烧波熄灭

Fig. 4 Extinction of spin combustion wave in NiSi samples

容易形成螺旋燃烧。而且在低 Ni 含量时, 特别是接近 Ti_2Ni 成分时, 虽然此成分的熔点较低, 容易发生熔化, 但是样品还是呈很明显的螺旋燃烧状态, 如图 5(a) 所示。在富 Ni 成分区, 随着熔点逐渐提高, 样品并不发生熔化现象, 而且在合适的预热温度下, 得到非常稳定的稳态燃烧, 如图 5(d) 所示, 这时样品表面出现比较一致的微孔结构。在实验过程中还发现, 当 Ni 含量达到 50% (质量分数) 时, 通过调整燃烧合成的预热温度可以得到稳定的燃烧。总之, 随着 Ni 含量的增加, 燃烧过程中螺旋

波将逐渐消失, 直至完全转变成稳态燃烧。

2.2 相对密度的影响

表 2 中同时也给出了相对密度对燃烧温度、平均速度和螺旋波频率的影响。图 6, 7 和 8 分别给出了 Ni_3Si , Ni_5Si_2 和 $NiSi$ 样品相对密度与平均速度和螺旋波频率的关系曲线。从以上的数据可以看出, 随着相对密度的增加, 燃烧温度, 燃烧速度和螺旋波频率基本上呈增大的趋势。但在图 6 中出现较大的反常现象, 这是由于 Ni_3Si 样品中出现比较大的螺距及燃烧合成过程本身的复杂性所致。

2.3 硅颗粒尺寸的影响

对含 23.5% Si、相对密度为 53.3% 的生坯来说, 硅颗粒尺寸的改变对螺旋燃烧过程有很大的影响。图 9 表明螺距随着硅颗粒尺寸的减小明显减小, 图 10 给出了硅颗粒尺寸对燃烧速度及螺旋波频率的影响, 可见燃烧速度及螺旋波频率随着硅颗粒尺寸的减小而增大。因为, 细的粉料较粗的粉料有更大的表面积, 所以在细的粉料压制成的生坯中有更多的有效反应接触面积, 反应就更剧烈, 产生更高的燃烧温度, 燃烧波蔓延更快, 导致更高的螺

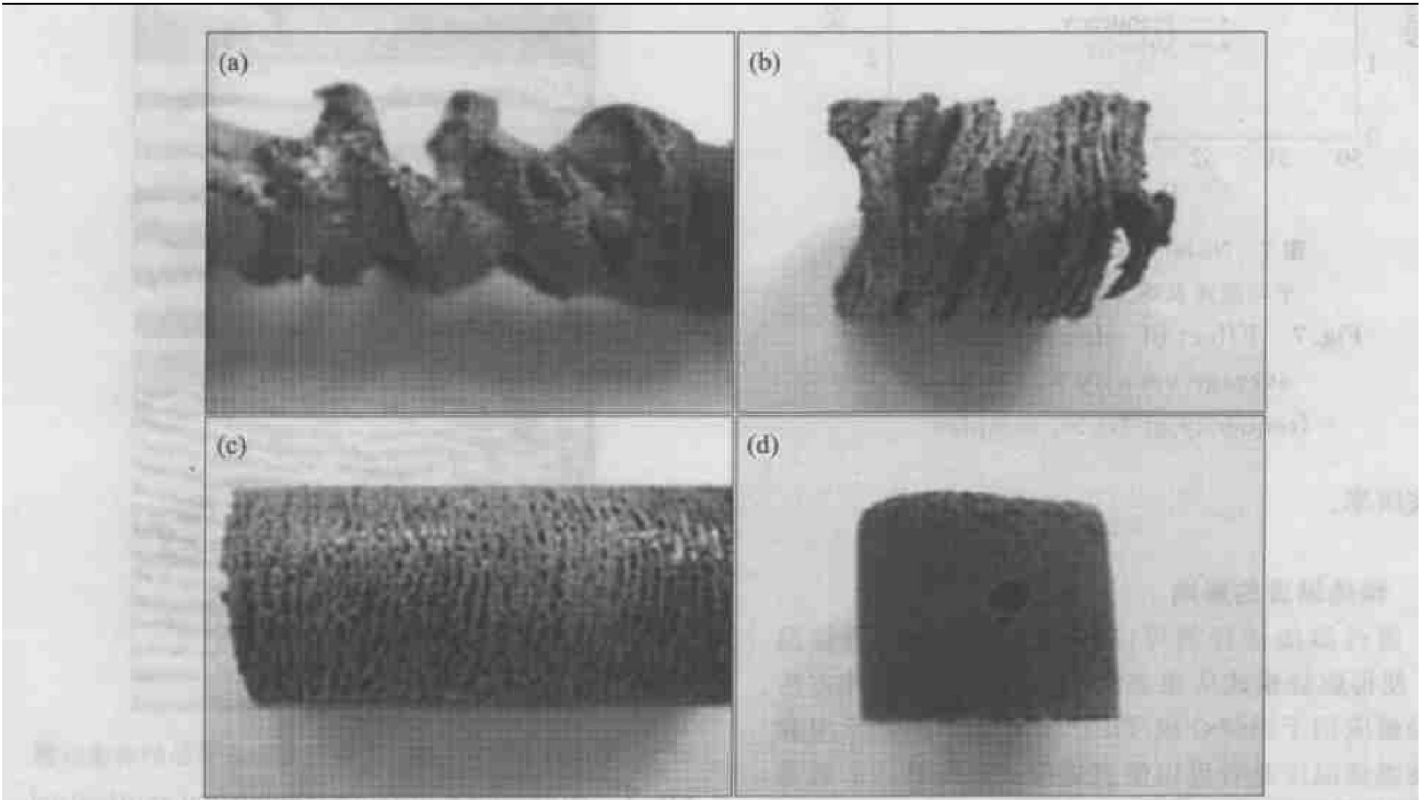


图 5 Ni 含量对 Ti-Ni 系统燃烧过程的影响

Fig. 5 Effects of Ni content on combustion process in Ti-Ni system
(1) Ti-40% Ni; (2) Ti-45% Ni; (3) Ti-50% Ni; (4) Ti-57% Ni

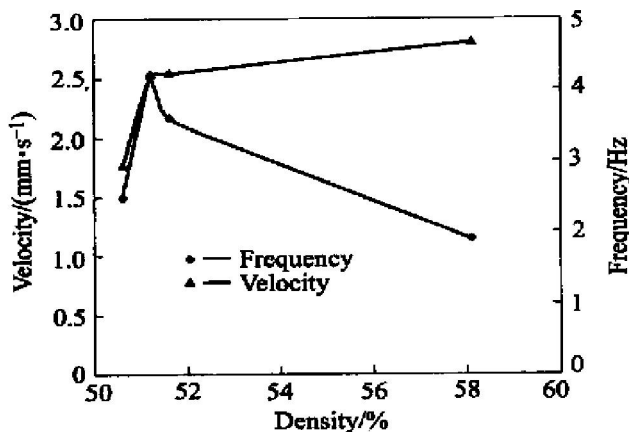


图 6 Ni_3Si 样品中相对密度对平均波速及螺旋波频率的影响

Fig. 6 Effect of relative density on average velocity and spin frequency of Ni_3Si samples

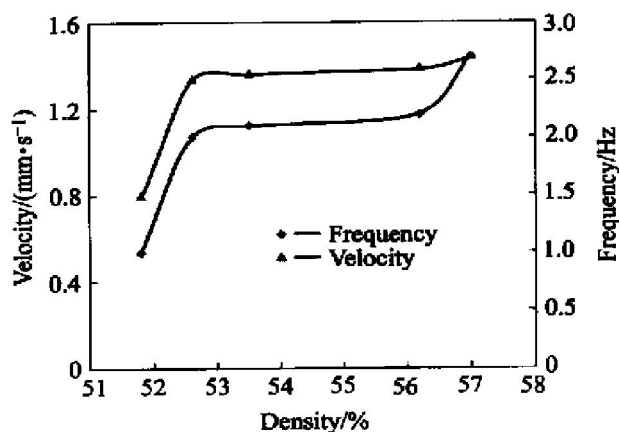


图 8 NiSi 样品中相对密度对平均速度及螺旋波频率的影响

Fig. 8 Effect of relative density on average velocity and spin frequency of NiSi samples

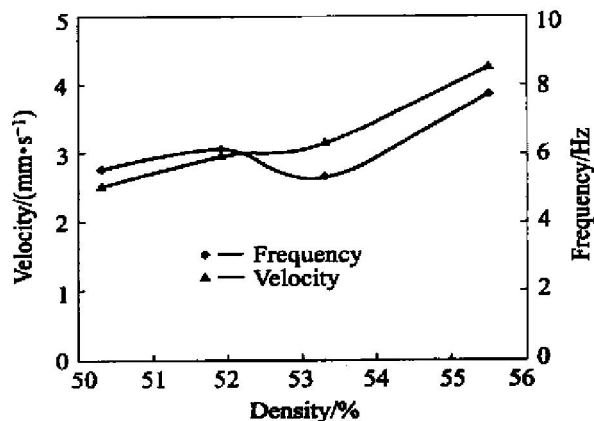


图 7 Ni_5Si_2 样品中相对密度对平均波速及螺旋波频率的影响

Fig. 7 Effect of relative density on average velocity and spin frequency of Ni_5Si_2 samples

旋波频率。

2.4 预热温度的影响

通过添加稀释剂可以减弱反应并降低燃烧温度,使得燃烧模式从稳态向非稳态转变。这种方法已经被应用于燃烧合成 $\text{TiC}^{[1]}$ 。那么,加强反应和提高燃烧温度是否可以使燃烧模式从螺旋的非稳态向稳态转变呢?从实验可知,答案是肯定的。在样品点火前通过预热可以使燃烧模式从螺旋燃烧向稳态燃烧转变。图 11 给出了 Ni_3Si 在不同的预热温度下点火所得样品表面的变化。从图 11 中可以看出,

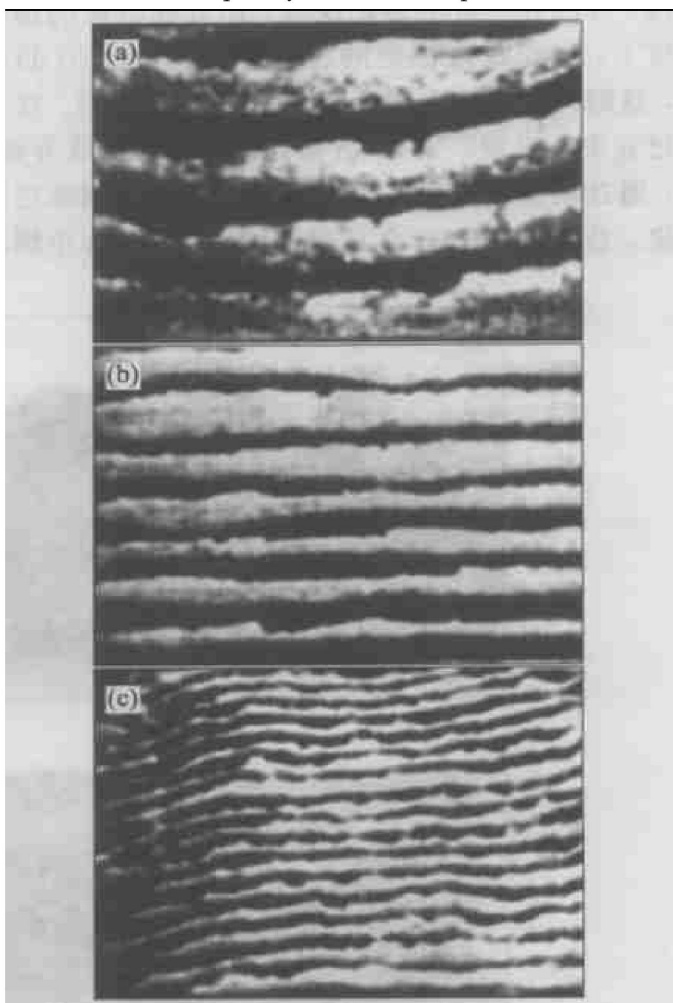


图 9 不同硅颗粒尺寸的 Ni_3Si 燃烧合成样品的表面形貌

Fig. 9 Appearance of Ni_3Si combustion synthesized samples with different silicon particle sizes
(23.5% Si, Relative density 53%,
Preheating temperature 200 °C)
(a) —150 μm ; (b) —105 μm ; (c) —50 μm

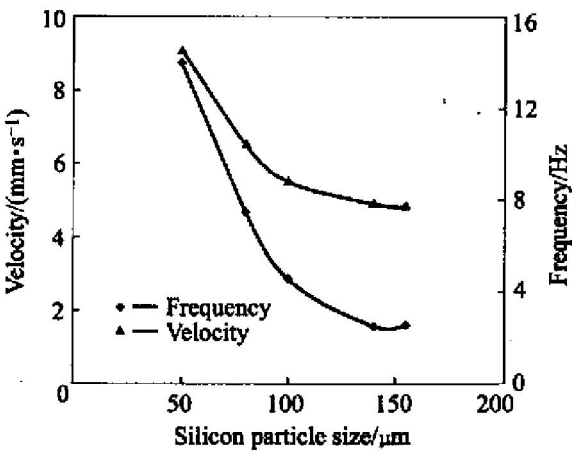


图 10 硅颗粒尺寸对燃烧速度及螺旋波频率的影响

Fig. 10 Effect of Si particle size on combustion velocity and spin frequency

从室温至 250 ℃, 样品表面都存在螺旋燃烧的痕迹; 当预热温度达到 310 ℃时, 燃烧波以稳态的形式蔓延^[12]。同样的结果在 TiNi 系统中也观察

到^[13-15]。图 12 给出了 Ti-57% Ni 在不同的预热温度下点火所得样品表面形貌。从图 12 中可以看出, 由于 TiNi 属弱放热体系, 样品必须通过预热才能点燃, 最低预热温度为 200 ℃, 低于此预热温度样品将不能点燃。当预热温度达到 325 ℃时, 燃烧波完全以稳态形式蔓延, 样品整体非常均匀, 表面为微孔结构。预热温度为 250 ℃时, 在样品的上部形成两个对称的螺旋中心, 螺旋波纹呈对称分布。实验表明, 通过提高预热温度使体系的燃烧温度提高, 从而使得燃烧模式从螺旋的非稳态向稳态转变是可能的。

2.5 其它因素的影响

螺旋燃烧是一种非稳态模式。非稳态燃烧发生的原因从理论上加以分析, 包括热力学和动力学 2 方面^[3]。燃烧波的不稳定性导致了稳态模式向非稳态模式的转变, 燃烧波的不稳定性来自反应放热不足, 即弱放热反应以及燃烧过程中的热损失^[4]。Ni-Si 系统的燃烧合成反应是一类弱放热反应, 燃烧波

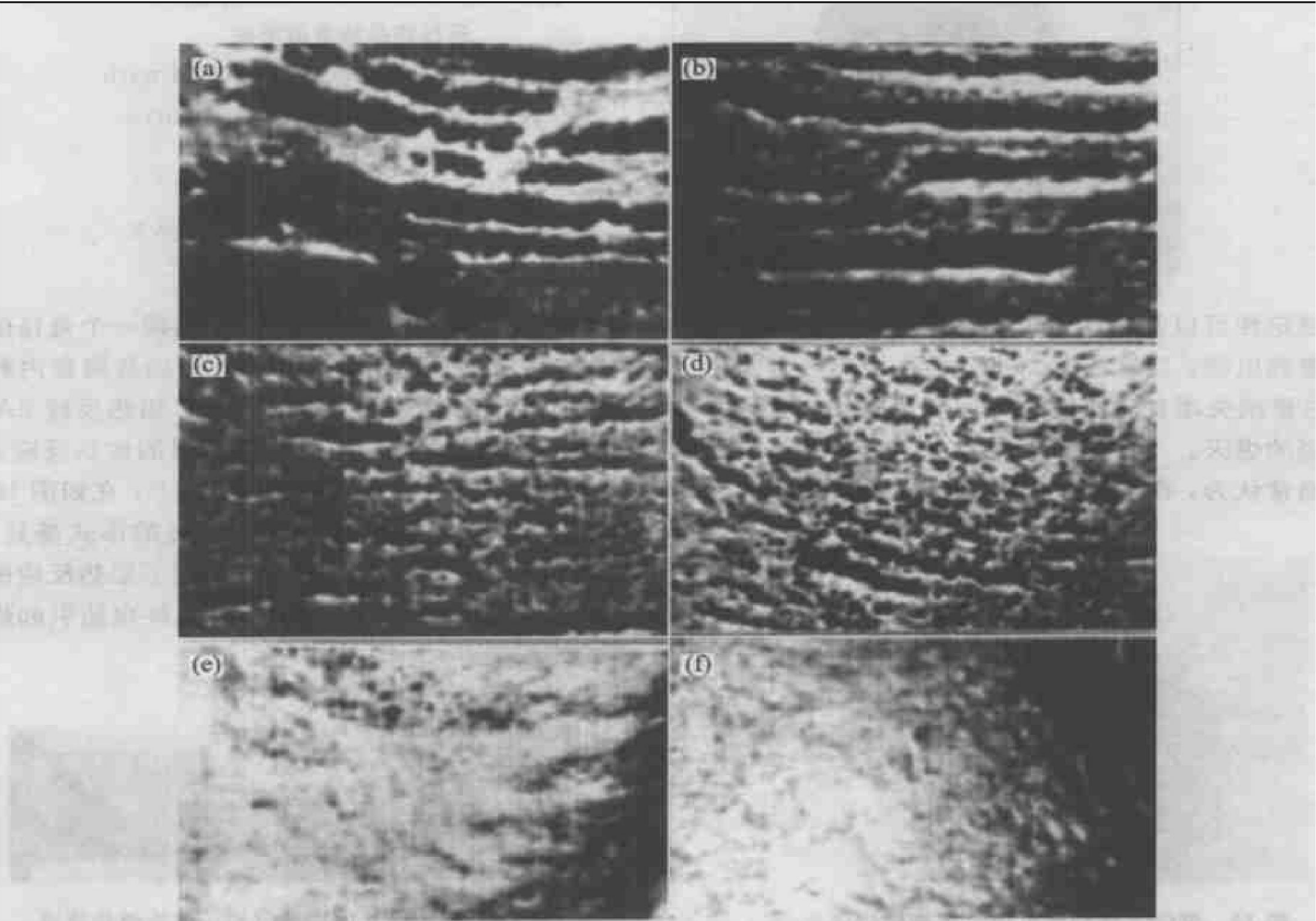
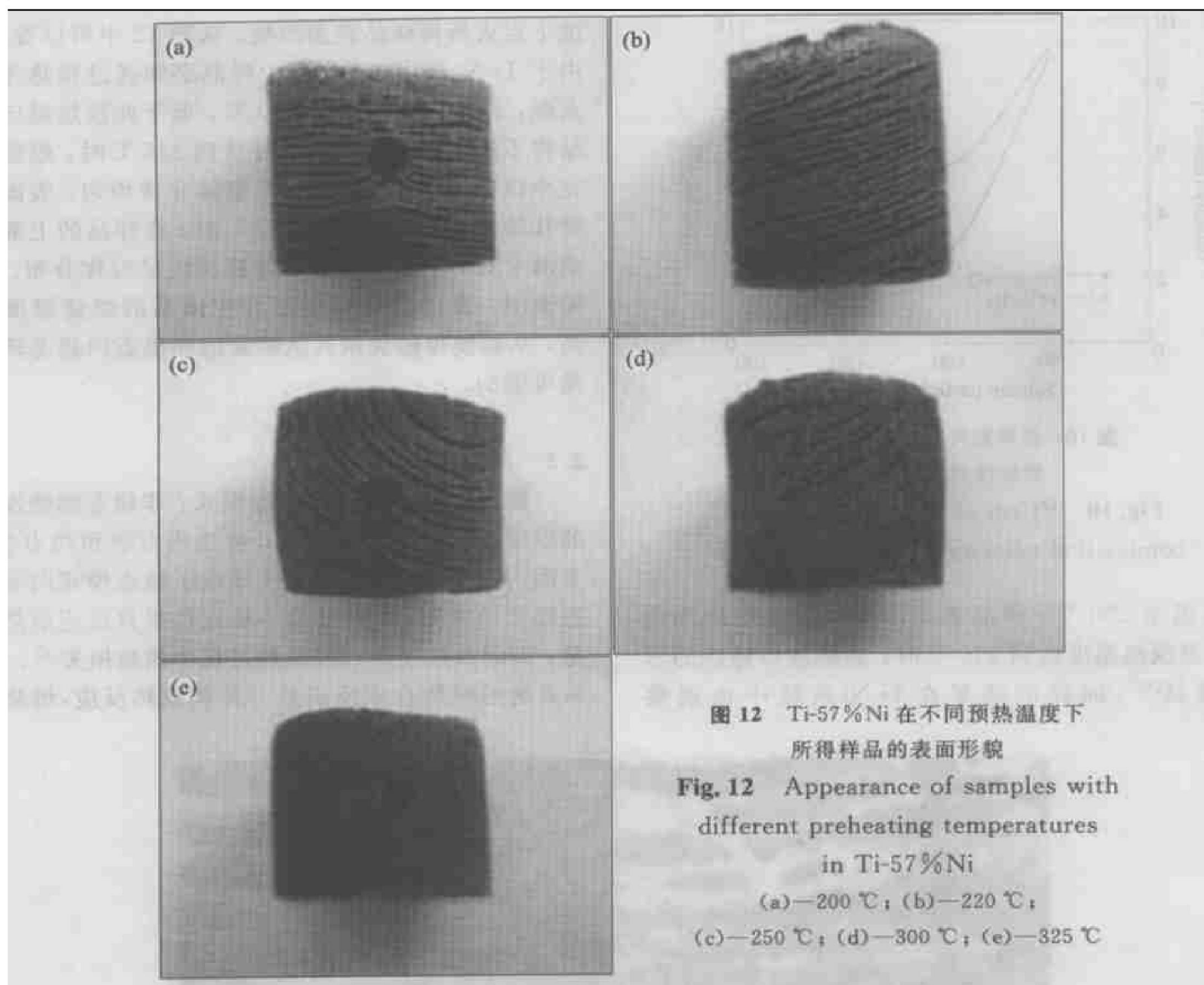


图 11 Ni₃Si 在不同预热温度下所得样品的表面形貌

Fig. 11 Appearance of samples with different preheating temperatures in Ni₃Si
(a) —Room temperature; (b) —100 ℃; (c) —160 ℃; (d) —250 ℃; (e) —310 ℃; (f) —410 ℃



的不稳定性可以从图 13 中看到。样品中的小孔用于放置热电偶，当螺旋燃烧波至小孔处与热电偶相遇，热量损失增加，即使这一增加量很小，也导致了燃烧的熄灭。

通常认为，在强放热反应中燃烧波是以稳态形

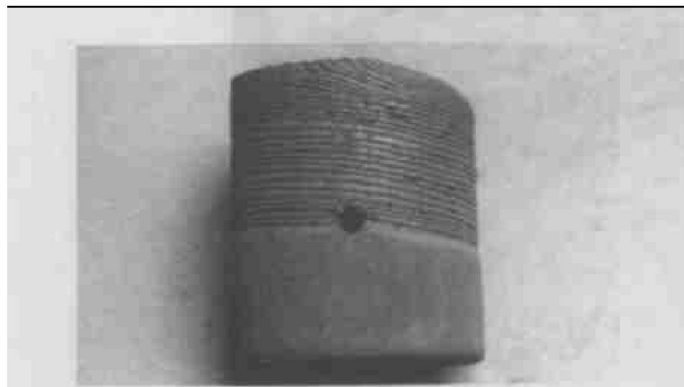


图 13 燃烧波碰到热电偶时螺旋燃烧熄灭

Fig. 13 Extinction of spin combustion as wave encounters thermocouple wire

式蔓延的。然而，如图 14 所示，出现一个奇怪的现象，在旋转钢管内，通过铝热反应制备陶瓷内衬复合钢管时观察到了螺旋燃烧现象。铝热反应 $2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 是一个非常强的放热反应，燃烧波应该以稳态的模式蔓延。事实上，在如图 15 所示的静止钢管内，燃烧波是以稳态的形式蔓延的。这种现象表明钢管的旋转可能引起了铝热反应的燃烧波以螺旋模式蔓延，说明外部条件也能引起燃烧模式的改变。



图 14 旋转钢管内铝热反应的螺旋燃烧痕迹

Fig. 14 Evidence of spin combustion of thermite reaction in rotating steel pipe



图 15 静止钢管内铝热反应的稳态燃烧

Fig. 15 Steady combustion of thermite reaction in motionless steel pipe

3 结论

1) 螺旋燃烧是一种非稳态燃烧。坯料的化学计量比、相对密度及原料颗粒尺寸都对螺旋燃烧过程有一定的影响。

2) 燃烧波的不稳定性容易引起螺旋燃烧, 甚至出现燃烧熄灭现象。弱的放热反应或反应过程中热量的损失都可能产生燃烧波的不稳定性。

3) 强化反应过程, 如对坯料进行预热提高反应温度, 能够引发燃烧模式的变化, 使非稳态螺旋燃烧向稳态燃烧转变。

REFERENCES

- [1] Merzhanov A G. History and new development in SHS [J]. *Advanced Synthesis and Processing of Composites and Advanced Ceramics*, 1995, 56(Special Issue): 3 - 25.
- [2] Merzhanov A G. Combustion processes that synthesize materials[J]. *J Mater Process Tech*, 1996, 56: 222 - 241.
- [3] Munir Z A, Anselmi-Tamburini U. Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion[J]. *Mater Sci Rep*, 1989, 3(7, 8): 277 - 365.
- [4] Munir Z A. Synthesis of high temperature materials by self-propagating combustion methods[J]. *Ceramic Bulletin*, 1988, 67(2): 342 - 349.
- [5] 殷 声主编. 燃烧合成[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999. 1 - 8.
YIN Sheng. *Combustion Synthesis*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999. 1 - 8.
- [6] Maksimov Y M, Pak A T, Lavrenchuk G V, et al. Spin combustion of gasless systems[J]. *Combust Explosive Shock Waves*, 1979, 15: 415 - 418.
- [7] Merzhanov A G, Filonenko A K, Borovinskaya I P. New phenomena at combustion of condensed systems[J]. *Sov Phys Dokl*, 1973, 208: 122 - 124.
- [8] Muraka S P. *Silicides for VLSI Applications*[M]. New York: Academic Press, 1983. 75.
- [9] Eslamloo M, Munir Z A. Effect of porosity on the combustion synthesis of titanium nitride[J]. *J Amer Ceram Soc*, 1990, 73(5): 1235 - 1239.
- [10] Zhang S G, Munir Z A. Spin combustion in the nickel-silicon system [J]. *J Mater Sci*, 1992, 27: 5789 - 5794.
- [11] Holt J B, Munir Z A. Combustion synthesis of titanium carbide: theory and experiment[J]. *J Mater Sci*, 1986, 21: 251 - 259.
- [12] Yan X Y, Sun G X, Zhang S G. Experimental study on spin combustion in 3Ni+ Si system[J]. *J Inter SHS*, 1996, 5(3): 255 - 260.
- [13] 宋经章, 李 勃, 储成林, 等. 自蔓延工艺参数对 TiNi 合金多孔体孔洞均匀性的影响[J]. *材料科学与工艺*, 1997, 5(1): 1 - 4.
SONG Jing-zhang, LI Bo, CHU Cheng-lin, et al. The effect of technical parameters of SHS on the homogeneity of holes in TiNi shape memory alloy porosint[J]. *Material Science & Technology*, 1997, 5(1): 1 - 4.
- [14] 张小明, 殷为宏, 王学成. SHS 法制备高孔隙度 TiNi 合金[J]. *稀有金属材料与工程*, 2000, 29(1): 61 - 63.
ZHANG Xiao-ming, YIN Wei-hong, WANG Xue-cheng. SHS high-porosity TiNi shape memory alloys [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2000, 29(1): 61 - 63.
- [15] CHU Cheng-lin, LI Bo, WANG Shi-dong, et al. Preparation of TiNi shape memory alloy porosint by SHS[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 1997, 7(4): 84 - 87.

(编辑 杨 兵)