

自蔓延高温反应过程中热化学的 编程计算^①

胡文彬 刘威威^② 郑子樵 刘业翔

(中南工业大学, 长沙 410083)

摘 要

研究了自蔓延高温反应过程中热化学的计算问题。在建立有关热力学数据库的基础上用 FOXBASE 语言编程计算了自蔓延高温反应过程中的绝热温度以及加入稀释剂后自蔓延高温反应发生所必需的最低预热温度。计算了一些常见的自蔓延高温反应的绝热温度, 并将所计算的值和资料所报道的绝热温度进行了比较分析, 同时示例计算绘制了预热温度和稀释剂含量对反应绝热温度影响的曲线。利用计算结果和差热分析示例绘制了热爆—自蔓延—普通反应合成的模式状态图。

关键词: 自蔓延高温合成 绝热温度 预热温度 稀释剂 编程计算 反应模式状态图

自蔓延高温合成法(Self-Propagating High-Temp. Synthesis—SHS)是由前苏联学者 Merzhanov 和 Brovinskaya 等于 1967 年首先提出来的^[1], 由于该方法在材料合成方面具有许多独特的优点^[1,2], 已引起了世界各国的普遍关注。

1 自蔓延高温合成法热力学条件

在 SHS 研究的过程中, 反应体系必须满足一定的热力学条件, 反应才能自行蔓延。其基本的热力学参数是反应的绝热温度(adiabatic temperature— T_{ad})。所谓绝热温度是指反应点燃后所放出的全部热量全部用来给反应体系升温所能达到的最高温度, 它是一个理论计算值。研究表明^[1-4], 要使自蔓延反应能自我维持, 必须满足: 绝热温度 $T_{ad} \geq 1800 \text{ K}$ 。同时, 对反应

物进行预热和添加稀释剂能直接影响 SHS 反应的绝热温度, 而且反应温度的高低也直接影响生成物的相态以及 SHS 反应机理。因此, 在 SHS 研究的过程中, 体系绝热温度的定量计算是十分必要的。而以往的研究主要集中在由单质元素室温下合成简单化合物时绝热温度的估算。对于初始条件(预热、添加稀释剂)对 T_{ad} 的影响以及较复杂的 SHS 反应(如 $10\text{Al} + 3\text{TiO}_2 + 3\text{B}_2\text{O}_3 = 5\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{TiB}_2$) T_{ad} 的计算研究尚无系统的资料可查。且由于考虑初始条件对 T_{ad} 的影响, 如果生成物中有相态变化, 则其中牵涉的热力学数据较多, 计算的工作量很大。本研究在建立数据库的基础上用 FOXBASE 语言编程, 只需输入 SHS 反应方程式和预热温度(T_0), 便可迅速准确计算该 SHS 反应体系在一定的初始条件下(稀释剂直接写入反应方程式中)反应的绝热温度, 并自行判断生成物中是

① 于 1993 年 6 月 15 日收到初稿;

② 现在湖南省煤炭厅计算中心, 长沙 410001

否发生固态相变和熔融且计算相转变率。运用计算结果示例绘制了 T_0 — T_{ad} 以及 D_0 (稀释剂摩尔含量)— T_{ad} 的曲线关系图。反过来, 以 $T_{ad} \geq 1800\text{K}$ 为判据, 运用该程序还可计算在一定初始条件下(系统本身 T_{ad} 太低或加入稀释剂等)使反应以 SHS 方式进行的最低绝热温度 T_0 , 结合差热分析(DTA)、以稀释剂摩尔含量为横坐标, T_0 为纵坐标示例绘制了热爆反应(TEM)—自蔓延反应(SHS)—普通反应(GRM)模式状态图。

2 计算方法及编程

设物质恒压摩尔热容 C_p ($4.18 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$) 为:

$$C_p = A_1 + A_2 10^{-3} T + A_3 10^5 T^{-2} + A_4 10^{-6} T^2 + A_5 10^8 T^{-3} \quad (1)$$

按物质名称、该物质不同相态下 C_p 的系数、固相转变点(T_{tr})、固相转变热(ΔH_{tr})、熔点(T_m)、熔化热(ΔH_m)以及该物质的标准生成焓(H°_{298})为字段名建立常用物质的有关热力学数据库。

根据热力学第一定律:

$$C_p = dH/dT \quad (2)$$

在常用温度和温度 T 间积分上式, 就有:

$$H^\circ_T - H^\circ_{298} = \int_{298}^T C_p dT \quad (3)$$

(3)式即为本研究的基本计算公式。但(3)式只适用于物质在所研究的温度区间没有发生相变的情况。如果在该温度区域内有固相转变, 则相对焓的计算公式采用:

$$H^\circ_T - H^\circ_{298} = \int_{298}^{T_{tr}} C_p dT + \Delta H_{tr} + \int_{T_{tr}}^T C'_p dT \quad (4)$$

C'_p 为第二种固相变型的恒压摩尔热容。

若该物质在所研究的温度区间既发生固相转变同时又发生熔化, 则按下式计算相对焓:

$$H^\circ_T - H^\circ_{298} = \int_{298}^{T_{tr}} C_p dT + \Delta H_{tr} + \int_{T_{tr}}^{T_m} C'_p dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^T C''_p dT \quad (5)$$

C''_p 为该物质在液态时的恒压摩尔热容。

若该物质在所研究的温度区间不发生固相转变但发生熔化, 则:

$$H^\circ_T - H^\circ_{298} = \int_{298}^{T_m} C_p dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^T C''_p dT \quad (6)$$

最后计算 SHS 反应预热温度或绝热温度的公式为:

$$\sum_i m_i H^\circ_{T_0} (\text{反应物} + \text{稀释剂}) = \sum_j n_j H^\circ_{T_{ad}} (\text{生成物} + \text{稀释剂}) \quad (7)$$

如果已知 T_0 , 求解 T_{ad} , 则上式是一个关于 T_{ad} 的方程, 试算函数设为 $f(T_{ad})$:

$$f(T_{ad}) = \sum_j n_j H^\circ_{T_{ad}} - \sum_i m_i H^\circ_{T_0} \quad (8)$$

如果以 $T_{ad} = 1800 \text{ K}$ 为判据求解 T_0 , 则(7)式是一个关于 T_0 的方程, 试算函数设为 $f(T_0)$:

$$f(T_0) = \sum_i m_i H^\circ_{T_0} - \sum_j n_j H^\circ_{T_{ad}} \quad (9)$$

考虑有关热力学温度精确到 1K , 在求解(8)、(9)式时采用循环试算法求解。首先以 $+100$ 为试算步长循环计算直至 $f(T) \geq 0$; 然后以 -10 为试算步长循环计算直至 $f(T) \leq 0$; 最后以 $+1$ 为试算步长循环计算直至 $f(T) \geq 0$ 。这样计算的 T_{ad} 或 T_0 的最后值在 $T-1$ 和 T 之间, 记为 $(T-0.5) \pm 0.5\text{K}$ 。在求解 T_{ad} 时如果最后循环计算的温度 $T = T_{tr}$ (或 T_m), 则需判断该物质相态变化的情况, 计算相转变率。相转变率的计算公式为:

$$U_m = (\sum_i m_i H^\circ_{T_0} - \sum_j n_j H^\circ_T + n_j \Delta H) / (n_j \Delta H) \quad (10)$$

其中 n_j 为研究物质在方程式中的摩尔系数, ΔH 为该物质的相转变热。

当 $U_m > 0$ 时, 相变确实存在, 给出 U_m , $T_{ad} = T$;

$U_m = 0$ 时, 相变未发生, $T_{ad} = T$; $U_m < 0$ 时, 相变未发生, $T_{ad} = (T-0.5) \pm 0.5 < T_{tr} (T_m)$ 。

在计算 T_0 时,如果循环试算过程中, $T < 298\text{ K}$, 则中止计算, 返回, 以 $T_0 = 298\text{ K}$ 计算该反应的绝热温度。

3 常用自蔓延高温反应绝热温度的计算

设计的程序采用人机汉字对话的形式, 只需输入预热温度和反应方程式, 自动进入数据库读取有关物质的热力学数据, 可方便迅速地计算 SHS 反应最终的绝热温度。用该程序计算常用的 SHS 反应的绝热温度示于表 1 中。

由表 1 可见, 运用该计算程序计算所得到的绝热温度基本上和文献^[1]报道的值相接近。造成计算结果差别的主要原因有两方面: 一方

面不同的作者采用的热力学数据有差别; 另一方面, 迄今为止, 有关资料报道的绝热温度都是一个估算值, 这一点从表 1 中引用文献^[1]中报道的绝热温度就可看出, 报道值一般精确到 100K 或 10K, 估算结果较粗糙, 更不能反应生成物的相转变情况。研究设计的计算程序能方便迅速精确地计算 SHS 反应的绝热温度, 如果有相转变, 能给出有关相转变情况。

运用本程序还可计算一定起始条件(预热、加稀释剂)下 SHS 反应的绝热温度。图 1 示例绘出了预热温度对绝热温度影响的曲线。图 2 绘制了 SHS 反应 $10\text{Al} + 3\text{TiO}_2 + 3\text{B}_2\text{O}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$ (TiB_2) = $5\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{TiB}_2 + x\text{Al}_2\text{O}_3$ (TiB_2) 在不同的预热条件($T_0 = 298, 400, 500, 600\text{K}$)下的 $x-T_{ad}$ 曲线图。

表 1 常见自蔓延高温反应绝热温度的计算值*

自蔓延高温反应方程式	T_{ad}/K	相转变情况	T_{ad} 文献 ^[1] 报道值/K
$\text{Ti} + 2\text{B} = \text{TiB}_2$	3193	熔化、熔化率 27.0%	3190
$\text{Zr} + 2\text{B} = \text{ZrB}_2$	3323	熔化、熔化率 78.2%	3310
$\text{Nb} + 2\text{B} = \text{NbB}_2$	2317.5		2400
$\text{Ti} + \text{C} = \text{TiC}$	3290	熔化、熔化率 16.4%	3210
$\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}$	1858.5		1800
$4\text{B} + \text{C} = \text{B}_4\text{C}$	1038.5		1000
$\text{W} + \text{C} = \text{WC}$	1161.5		1000
$\text{Ta} + \text{C} = \text{TaC}$	2711.5		2700
$\text{Zr} + \text{C} = \text{ZrC}$	3757.5		
$\text{V} + \text{C} = \text{VC}$	2228.5		
$2\text{Ti} + \text{N}_2 = 2\text{TiN}$	4908.5		4900
$\text{Ta} + \text{N}_2 = 2\text{Ta}_3\text{N}$	3363	熔化、熔化率 97.3%	3360
$2\text{Nb} + \text{N}_2 = 2\text{NbN}$	3474.5		3500
$2\text{Nb} + 2\text{Si} = \text{NbSi}_2$	2013.5		1900
$5\text{Ti} + 3\text{Si} = \text{Ti}_5\text{Si}_3$	2547.5		2500
$\text{Mo} + 2\text{Si} = \text{MoSi}_2$	1942.5		1900
$5\text{Zr} + 3\text{Si} = \text{Zr}_5\text{Si}_3$	2755.5		2800
$\text{Ni} + \text{Al} = \text{NiAl}$	1912	熔化、熔化率 41.8%	
$\text{Ti} + 3\text{Al} = \text{TiAl}_3$	1516.5		
$4\text{Al} + 3\text{TiO}_2 = 3\text{Ti} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	1805.5		
$4\text{Al} + 3\text{TiO}_2 + 3\text{C} = 3\text{TiC} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	2303	Al_2O_3 熔化、熔化率 99.5%	
$10\text{Al} + 3\text{TiO}_2 + 3\text{B}_2\text{O}_3 = 5\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{TiB}_2$	2531.5	Al_2O_3 全熔化	
$2\text{Al} + \text{B}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{B}$	2303	Al_2O_3 熔化、熔化率 74.4%	
$5\text{Mg} + \text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 = 5\text{MgO} + \text{TiB}_2$	3098	MgO 熔化、熔化率 21.5%	
$2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$	3148.5	全熔化	

* 室温, 有关热力学数据取自文献^[5]

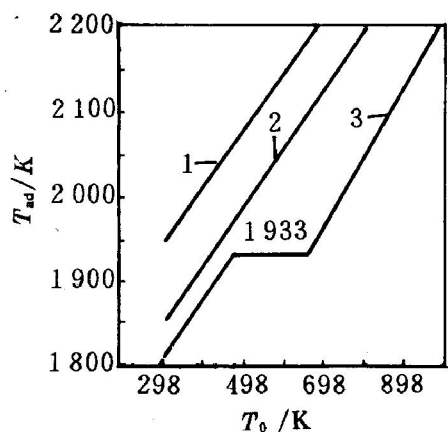


图1 绝热温度和预热温度的关系

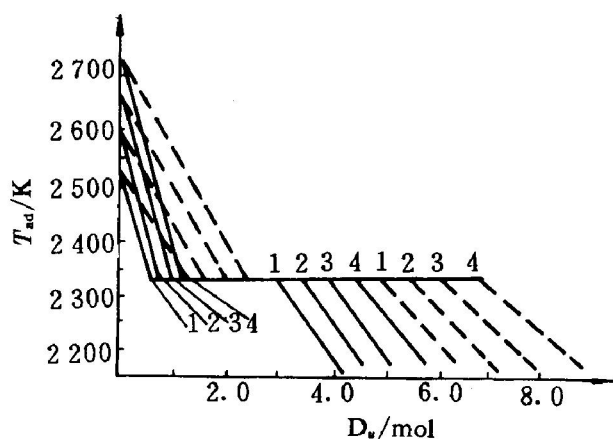


图2 绝热温度和稀释剂摩尔含量的关系

从图1、2可以看出,在一定的初始条件下SHS反应的绝热温度可以一目了然。了解SHS反应的绝热温度可以帮助分析探讨SHS反应过程、反应机理以及反应产物存在状态等。

4 自蔓延高温反应与普通化学反应模式边界线的计算

运用本程序还可计算在加入一定量稀释剂条件下自蔓延高温反应能发生($T_{ad} \geq 1800K$)的最低预热温度,从而可以绘制自蔓延高温反应模式(SHS)与普通反应模式(GRM)的边界线。再结合差热分析(DTA),可以确定热爆反应模式(TEM)与SHS的边界线,最终可绘制TEM—SHS—GRM状态图。下面以Al/TiO₂系统为例,

计算绘制了加入稀释剂Al₂O₃后的TEM—SHS—GRM状态图。

典型的 $4Al + 3TiO_2 + xAl_2O_3$ 反应的差热分析(DTA)图谱如图3。由图3可见,反应体系在640℃左右处有一吸热峰,为Al熔化所致;在920℃附近有一强烈放热峰,对应于Al/TiO₂热爆反应。对于不同的 x 值测得的热爆温度见表2。

根据不同的 x 值计算所获得的最低预热温度以及测得的热爆温度得到 $4Al + 3TiO_2 + xAl_2O_3$ 反应体系的反应模式状态图如图4所示。只有当反应体系的组成和预热温度处在状态图中SHS区时,反应体系才能以SHS式进行反应。根据反应模式状态图可以正确选择反应模式。

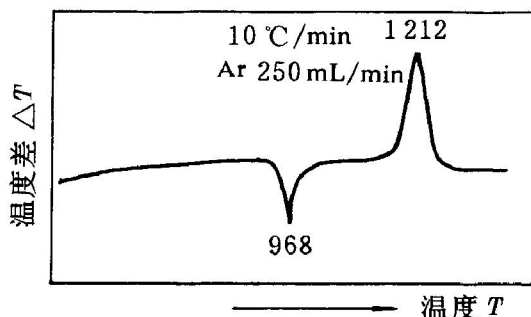


图3 反应体系典型的DTA图谱

表2 不同 x 值反应体系的热爆温度*

x/mol	0	0.31	0.62	1.29
T/K	1198	1220	1212	1293

* 升温速率为10℃/min

5 结论

(1) 在建立数据库的基础上,只需输入预热温度和SHS反应方程式,便可方便、迅速、准确地计算任一SHS反应的绝热温度;并可绘制在一定初始条件下(预热、加稀释剂)对SHS反应绝热温度影响的曲线;

(2) 运用本程序可计算SHS反应的最低

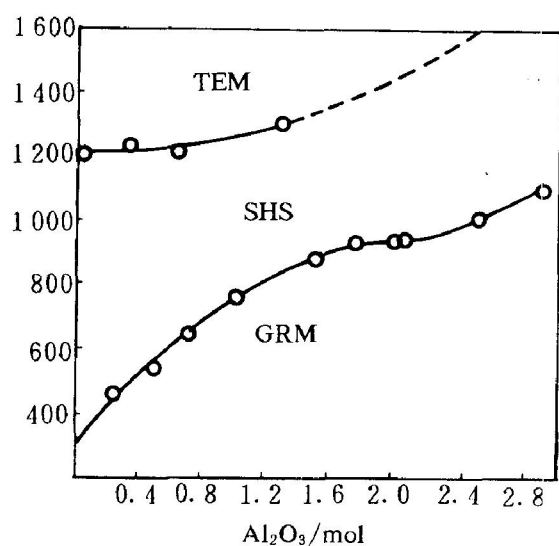


图4 反应模式状态图举例

预热温度,并结合差热分析(DTA)结果可绘制 TEM—SHS—GRM 反应模式状态图。从反应模式状态图可以帮助正确选择反应模式。

参考文献

- 1 Munir Z A. Am Ceram Soc, 1988, 67(2): 342—49.
- 2 Munir Z A. Anselmi—Tamburini. Mater Sci Rep, 1989, 3: 277—365.
- 3 Frankouser, William L. Advanced processing of Ceramic compounds, Park Ridge, Noyes Data Corporation, Jersey, U S A 1987.
- 4 Crider I F. Ceram Eng Sci Proc, 1982, 3(9—10): 519—528.
- 5 Barin I, Rnacke D. Thermo—Chemical properties of Inorganic Substances, 1973, 1977 (Supplement).

(上接 53 页)

参考文献

- 1 Koch C C, Cavin O B *et al.* Appl Phys Lett, 1983, 43: 1017.
- 2 Koch C C. Ann Rev Mater Sci, 1989, 19: 21.
- 3 Weeker A W, Bakker H. Physica, 1988, B153: 93.
- 4 Schultz L. Mater Sci Eng, 1988, 97: 15.
- 5 Eckert J, Schultz L *et al.* J Appl Phys, 1988, 64: 3224.
- 6 Schwarz R B, Petrich R R, Saw S K. J Non-cryst Sol, 1985, 76: 281.
- 7 Bore F R, de Boom R *et al.* In: Cohesion in Metals, North-Holland, Amsterdam, 1988.
- 8 Liu L, Chu Z Q, Dong Y D. J Alloys Compounds, 1992, 186: 217.
- 9 Beke D L, Bakker H, Loeff PL. J Phys Collog, C4, 1990, 51: 63.
- 10 Miedema A R, Chatel de P F, Doer de F R. Physica, 1980, B100: 1.
- 11 Nissen A K, Boer de F R *et al.* CALPHAD, 1983, 7: 51.
- 12 Nastasi M, Saris F W *et al.* J Appl Phys, 1985, 58: 3052.