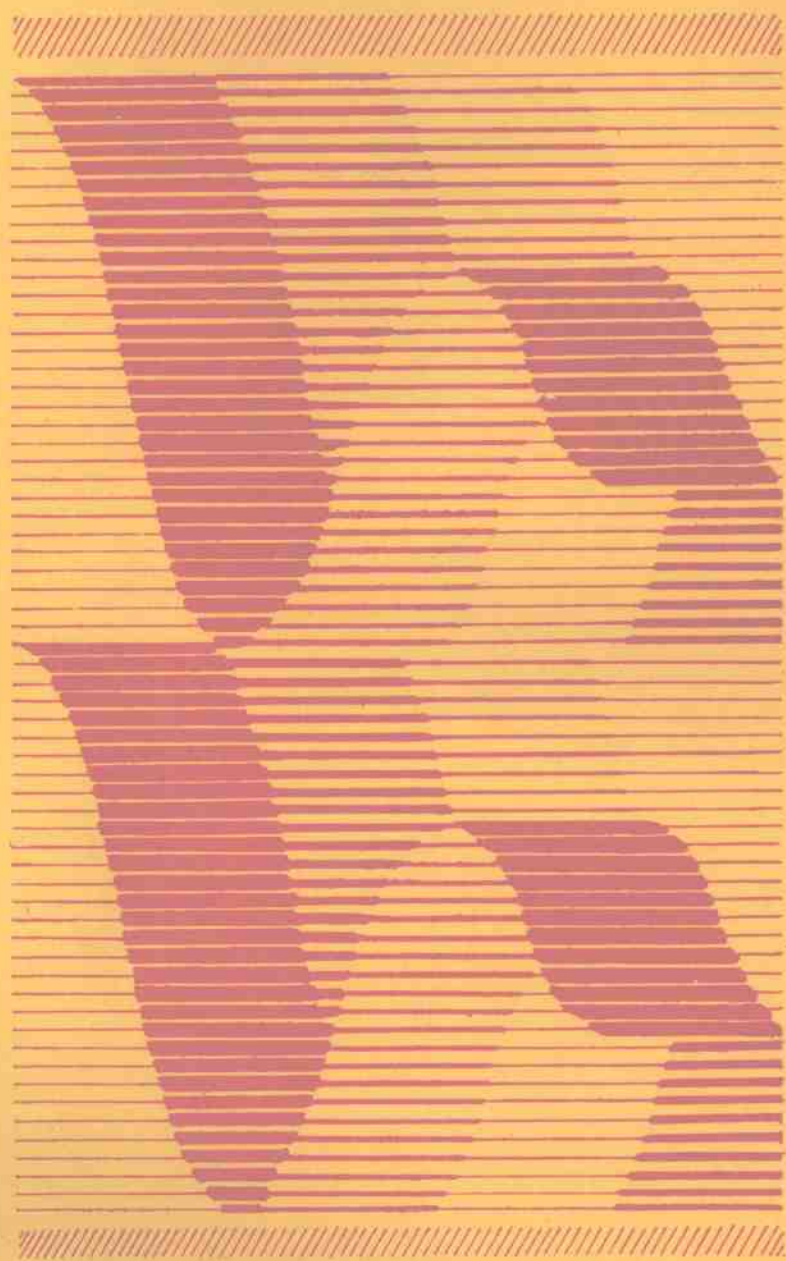


ZI MANYAN GAOWEN HECHENG JISHU YAN JIU JINZHAN

自蔓延高温合成技术研究进展

。袁润章 主编。



武汉工业大学出版社

ZI MANYAN GAOWEN HECHENG JISHU YAN JIU JINZHAN

自蔓延高温合成技术研究进展

袁润章 主编

武汉工业大学出版社

(鄂新登字 13 号)

内 容 提 要

本书包容了我国最近几年来在自蔓延高温合成技术领域的最新研究成果,内容涉及自蔓延高温合成的基本理论、制备工艺、材料性能及微观结构等。基本上反映了我国自蔓延高温合成领域的研究现状。

本书是我国第一部有关自蔓延高温合成技术的专著,可供从事化学反应动力学、材料科学与工程等领域的人员阅读,对高等学校材料专业的高年级学生和研究生有较高参考价值。

自蔓延高温合成技术研究进展

◎ 袁润章 主编

责任编辑 田道全

责任校对 王 体

*

武汉工业大学出版社出版发行

武汉工业大学出版社印刷厂印刷

*

开本: 787×1092mm 1/16 印张: 14.875 字数: 368 千字

1994 年 4 月第 1 版 1994 年 4 月第 1 次印刷

印数: 1-1000 册 定价: 19.6 元

ISBN 7-5629-0912-1/TB·3

前 言

自蔓延高温合成技术(Self-propagating High-temperature Synthesis 简称 SHS)是由俄罗斯科学家 Merzhanov 教授在 60 年代后期提出的一种材料合成新工艺,它巧妙地利用化学反应放出的热量来进行材料合成与制备。其主要优点在于:合成速度快、工艺简单、节省制备时间和能源,大大降低制造成本、产品纯度高。70 年代末和 80 年代初,这项技术才逐渐引起世界其他国家的注意。自蔓延高温合成技术的研究涉及热力学、反应动力学、高温物理化学、材料科学与工程等多门学科,研究主要集中在 SHS 过程基础研究、SHS 技术和 SHS 材料的结构、性能及应用等,能制备的材料涉及十分广泛的领域,是一种极具发展前景的技术手段。由于这项技术的巨大潜力,目前,在世界范围内引起广泛的重视,特别是发达国家投入大量人力、财力进行研究。1991 年和 1993 年分别在哈萨克斯坦的阿拉木图和美国的夏威夷召开了第一届和第二届自蔓延高温合成国际会议,云集了几十个国家的学者参加学术交流。

我国从 80 年代中后期开始这一技术的研究,并引起国家有关领导的重视,自然科学基金、部委基金及“863”高技术计划相继给予资助。目前,我国已有近 20 家机构开展了这一领域的研究,取得了令人瞩目的成果。为了进一步推动我国自蔓延高温合成技术的研究和发展,武汉工业大学、北京科技大学、西北有色金属研究院、中南工业大学、南京电光源材料研究所、北京钢铁研究总院的代表于 1993 年 4 月在武汉工业大学就召开 SHS 学术会议的意向进行了讨论,经过大家协商,决定于 1994 年 4 月在武汉召开第一届中国燃烧合成(SHS)学术会议(The First Chinese Symposium on Combustion Synthesis)。

本书收集了这次会议的优秀论文,内容包括 SHS 基础研究、SHS 材料制备、SHS 材料结构与性能以及 SHS 离心铸造技术、SHS 加压致密化技术等,基本反映了我国自蔓延高温合成技术领域研究现状。具有较高的参考价值。

本书论文承殷为宏教授、张树格高级工程师、殷声副教授、傅正义副教授等审查,傅正义副教授、王为民讲师等在论文的征集、整理、付印等方面做了大量的工作,对于他们的辛勤劳动表示衷心的感谢。

袁润章

1994.4 于武汉

目 录

前言

- 1 对于 SHS 燃烧波方程的讨论 向传三 张树格(1)
- 2 自蔓延高温合成(SHS)过程的点火模型与分析 傅正义 王为民 袁润章(6)
- 3 金属-陶瓷复合材料的 SHS 过程研究 傅正义 王皓 王为民 袁润章(12)
- 4 SHS 铝金属基复合材料的结构与结构形成机理 傅正义 袁润章 Munir Z. A. (18)
- 5 Ti-C-Ni-Mo 系燃烧合成动力学研究 唐清 殷声 赖和怡(25)
- 6 自蔓延高温还原合成 王声宏 张荣生 任伟(31)
- 7 NiAl/TiB₂ 复合材料自蔓延合成研究 王为民 傅正义 梅炳初 袁润章(35)
- 8 Ti-C-3Ni-Al 四元系统的燃烧反应 梅炳初 王为民 傅正义 袁润章(41)
- 9 SHS-熔铸制备 Al/TiC 复合材料 梅炳初 傅正义 王为民 袁润章(46)
- 10 用热爆法制取 B₄C-Al₂O₃ 粉末 钟吉华 殷声 谢景 赖和怡(51)
- 11 SHS 制备 TiAl-TiB₂ 致密材料的显微结构研究 唐清 殷声 叶宏煜 赖和怡(56)
- 12 稀释剂 Al₂O₃ 对 Al/TiO₂ 自蔓延高温合成反应影响的研究
..... 胡文彬 刘业翔 王化章(61)
- 13 自蔓延高温合成 Al₂O₃-Cr 复合材料 朱心昆 赵昆渝 苏云生(66)
- 14 气体压力燃烧合成 TiB₂-Cu 复合材料和梯度功能材料
..... 汪朝霞 陈利民 葛昌纯(71)
- 15 NiAl 金属间化合物自蔓延高温合成特征及其致密化研究
..... 王为民 傅正义 梅炳初 袁润章(78)
- 16 燃烧合成 Ni-Al 金属间化合物宏观分层现象的本质及其动态形成模型
..... 王学成 柴惠芳 王笑天(87)
- 17 漫渗燃烧合成 TiAl 合金粉末性能研究 吴引江 兰涛 赵永骞(93)
- 18 自燃烧法制取的 Al-V 中间合金的组织性能及应用 李应泉(98)
- 19 TiNi 形状记忆合金的燃烧合成 张小明 殷为宏 郭继红(105)
- 20 SHS-TiNi 合金的显微组织 郭继红 殷为宏 张小明(110)
- 21 自蔓延高温合成(SHS)TiN 粉末的研究 刘素英(116)
- 22 TiB₂ 的自蔓延高温合成过程研究 傅正义 袁润章 Munir Z. A. (124)
- 23 硅粉在高压氮气中自蔓延燃烧合成氮化硅的反应机理
..... 张宝林 庄汉锐 符锡仁(131)
- 24 SHS-离心法制备陶瓷内衬复合钢管陶瓷层的应力及裂纹研究
..... 柳牧 殷声 林涛 赖和怡 赵天林(142)
- 25 自蔓延高温合成技术在金属陶瓷复合中的应用
..... 吴化 姜惠仁 王子鸣 郭成言(148)

26	加压自蔓延高温合成制备金属间化合物基复合材料(IMCs)	王为民	梅炳初	傅正义	袁润章(153)
27	粉末压实材料的热爆合成及致密化方法研究	黄铁枢	黄滕政	崔玉梅	步丰满(158)
28	镍和铝粉末“加压-自蔓延”合成 Ni_3Al 的反应特征	果世驹	殷声	赖和怡	(164)
29	SHS-加压法在合成硬质合金方面的应用	黄滕政	黄铁枢	崔玉梅	步丰满(170)
30	燃烧合成碳化钛——一种新型磨料	马晓蓉	张树格	赵杰	纪正国(174)
31	SHS 离心-铝热法陶瓷复合钢管组织与结构的研究	强强	张树格	吕反修	沙华兴(188)
32	自蔓延高温合成法制取 SiC 的研究	马晓蓉	张树格		(200)
33	自蔓延高温合成 TiB_2/Al 复合材料的结构与性能的研究	周小新	袁润章	傅正义	(211)
34	Ni_3Si 的螺旋燃烧合成	严新炎	张树格	孙国雄	(218)
35	$(\text{Nb}, \text{Ti})\text{C}-35\text{Ni}$ 金属陶瓷的制备、性能和显微结构	蔡克峰	南策文	袁润章	(228)

对于 SHS 燃烧波方程的讨论

向传三

张树格

(四川省社会科学院) (南京电光源材料研究所)

摘要 简要叙述了采用 Fourier 热传导方程作为 SHS 燃烧波方程的历史。分析了 Fourier 方程用于 SHS 过程的不合理性和局限性。讨论了 SHS 过程中热物性参数的行为及选择原则。并指出凝聚态物质的莱文数在 SHS 达到的高温下趋于它的极大值,不可忽略高温对扩散系数及其他物性参数的影响从而导致其他反应蔓延机制产生的可能。

关键词 燃烧波方程,傅里叶方程,热传导系数,热容,莱文数,燃烧合成机制

1 引言

在文献^[1,2]以及其他关于 SHS 的综述中,均用方程(1)来作为自蔓延燃烧波方程:

$$C_p \cdot \rho \cdot \partial T / \partial t = k \cdot \partial^2 T / \partial x^2 + q \cdot \rho \cdot \partial f(\eta) / \partial t \quad (1)$$

方程(1)就是有热源的一维傅里叶(Fourier)热传导方程。

这样做已经很久远了。早在 1953 年,一个叫 F. Booth 的英国人写了一篇论文《强放热化学反应自蔓延的过程》^[3],他就是借 Fourier 方程来对反应蔓延进行数学处理的。1961 年一个原苏联人 B. Novozhilov^[4],根据聚合反应可能存在自蔓延模式的观念,求解了凝聚介质中化学反应前沿稳态前进的问题,Merzhanov 称之为“无气燃烧速度的第一次计算”。1967 年 A. Merzhanov 发明 SHS 技术之后,对自蔓延燃烧过程的研究增多。1974 年 Merzhanov 以权威的身份在《无气燃烧理论》^[2]中,总结了他及其他原苏联学者的工作。从此,将 Fourier 方程作为最简单的自蔓延燃烧波方程的作法,大体定格。以后,Munir 等述及燃烧波方程时,多只是简单地引用,不加讨论。Munir 以为,自蔓延燃烧的数学理论早于 1953 年就解决了^[5]。一些进一步的研究,也是在方程(1)的基础之上,增加散热、相变等等情况,讨论动力学模型和 $f(\eta)$ 形式不同的结果。尽管方程(1)的数值解预计的蔓延速度与实测速度相差达一个数量级以上^[6],没有人追究方程(1)本身。

1993 年 3 月,Munir 在上海讲学期间,笔者与 Munir 教授讨论方程(1)的适用性问题。在这里将我们的质疑和以后想到的一些相关的问题提出,以供参考。

2 对燃烧波方程的质疑

Fourier 方程是根据能量守恒的原则建立的。在系统中任一体积元 ΔV 内总有:

$$[\text{积累的能}] = [\text{通过边界传入的热量}] + [\Delta V \text{ 内产生的能量}]$$

在单位时间内,我们可以得到:

$$\rho \Delta V \cdot C_p \cdot \Delta T / \Delta t = \int k \cdot \text{grad} T \cdot ds + \rho \Delta V \cdot q \cdot \Delta f(\eta) / \Delta t \quad (2)$$

式中: $\int_V k \cdot \text{grad} T \cdot ds$ 为 ΔV 边界曲面 S 之封闭积分, 在 T 及 $\partial T/\partial x$ 连续、且当 $\Delta V \rightarrow 0$ 收缩到点 P 时有: $\int_V k \cdot \text{grad} T \cdot ds / \Delta V \rightarrow \text{div}(k \cdot \text{grad} T)$, 在 k 为常数的条件下, k 可提到算符外;

(2) 式两端除以 ΔV , 令 $\Delta t \rightarrow 0$, $\Delta V \rightarrow 0$, 就得到一般形式的 Fourier 热传导方程:

$$\rho \cdot C_p \cdot \partial T / \partial t = \nabla^2 T + \rho \cdot q \cdot \partial f(\eta) / \partial t \quad (3)$$

在一维时, 即为方程(1):

$$\rho \cdot C_p \cdot \partial T / \partial t = k \cdot \partial^2 T / \partial x^2 + q \cdot \rho \cdot \partial f(\eta) / \partial t$$

从上述推导过程可以看出, 方程(1)建立在介质连续均匀、温度分布连续均匀的物理模型之上。在工程热物理的研究中, Fourier 方程的“适用性是有条件的, 这些条件是: (1) 物体是均匀的, (2) 各向同性的, (3) 物性量 k 、 ρ 、 C_p 是常数, (4) 场内没有温度的跃变或物体的相变。”否则应“根据其物理意义去建立它们的方程式, 不应简单地不顾条件搬用现成的方程”⁽⁷⁾。

分析 SHS 系统。

图 1 取自文献⁽¹⁾。Munir 阐释, 曲线是按方程(1)建立的理论图示。图 1 横轴下是我们所附的燃烧波推进示意。反应从右到左向反应混合物压坯推进。

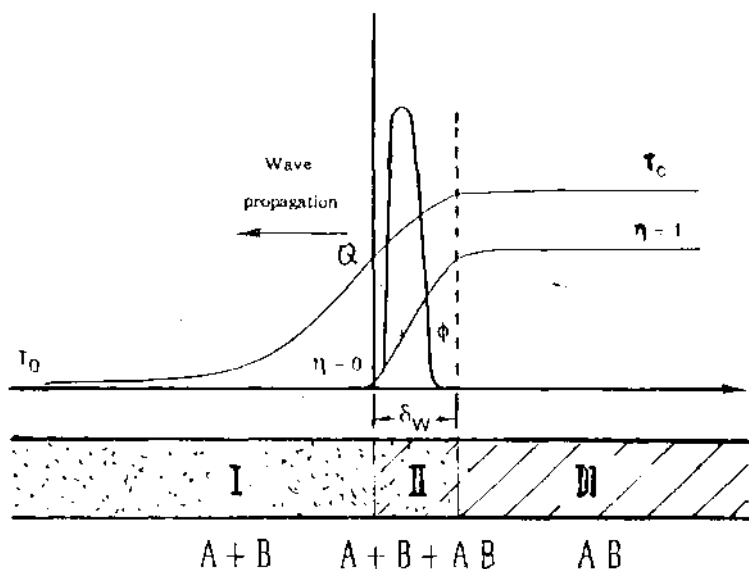


图 1 燃烧波中温度 T 、转化率 η 和放热速率 ϕ 示意图

最明显的问题是, SHS 反应系统不是连续均匀的。在燃烧波前热影响区 I 内, 是粉末状反应物 A 和反应物 B 的非致密的混合物; 在燃烧波之后区域 III 内, 是单一的反应产物 AB ; 在燃烧区 II 内则是 A 、 B 和 AB 三种物质都存在且比例不断变化的一个过渡层。这样一个系统, 很难当成连续均匀的介质系统处理。

更严厉的问题是, 在图 1 温度分布曲线上, 在相当于开始燃烧的 Q 点, 曲线应该有一拐点。Munir 也认为如此。不难推想, 在区域 I 只有传导来的热, 区域 II 内包含了反应放热, Q 点左右温度应该有一跃变。实测的温度曲线在 Q 点都是一跳而上, 急剧上升。这意味着, 在燃烧波前沿温度梯度不连续。因此, 在燃烧波推进的前沿, 也就是我们最关心的最重要的地方,

Fourier 方程是不成立的!

此外,从区域 I 到区域 II,从室温到燃烧温度,通常温度相差 1500℃以上。与 C_p 和 ρ 相比, k 对温度敏感得多,在如此大的温差下很难忽略其与温度的关系。方程(1)建立要求 k 为常数,场内温差不能太大。在 k 不能作常数处理的情况下,方程(1)中的热传导项必须改写为: $\partial(k\partial T/\partial x)/\partial x$,而不能简单地使用方程(1)。

综上所述,用 Fourier 方程来作 SHS 燃烧波方程是颇成问题的。难怪方程(1)的数值解远离实际测量,也难怪各种理论计算值间缺乏一致性。原则上,对于 SHS 这样存在温度极大跃变的系统,导热方程应采用积分方程的形式,或其他形式^[7]。作为一种很粗糙的近似,方程(1)只可以用来对 SHS 过程作出最简单的、定性的数学描述。

3 SHS 中的热物性参数讨论

无论采用方程(1)或其他更复杂的导热方程形式,都有热物性参数处理和数值选择问题,在 SHS 过程中这些参数的行为及背后的物理内容都相当复杂。一般文献对此都不太重视,不是太简单,就是太含糊。有必要一一加以讨论。

3.1 ρ :

从方程(1)推导过程可见, $\rho \cdot \Delta V$ 表示体积元的质量, ρ 的意义是压坯实际的密度。燃烧前后,质量守恒,忽略体积膨胀,可以认为系统密度 ρ 是不变常数。不过,这个密度不是理论密度,而是压坯或产物的“假密度”。

3.2 C_p :

热容具有加合性,一个混合物的热容等于组成该混合物各物质热容之和。热容的加合性对于化合物也近似成立^[8]。 x 个原子组成的化合物的热容 $C_p = 3Rx$,近似等于各组成物或组成元素热容之和。对于我们所讨论的 SHS 反应系统来说,不管发生了怎样的化学变化,只要反应前后原子数量不变,系统热容基本不变。

考虑热容与温度的关系。各种物质的克原子热容在超过德拜特征温度时都趋于一个常数 $3R(24.9\text{ J/mol} \cdot \text{K})$ 。大多数金属的德拜温度在室温附近,然而碳、硼的德拜温度相当高,氧化物、碳化物等陶瓷德拜温度在 1000℃左右。从室温到燃烧温度,SHS 系统中硼和碳热容分别增加 2 倍和 3 倍, TiC 系统热容增加约 50%。因此,对不同的 SHS 系统应作具体分析。

3.3 k :

k 的行为与 C_p 、 ρ 大不相同。从热传导机制考虑,金属主要通过自由电子,非金属介电材料主要由量子化的晶格振动能——声子,承担传递内能——热的主要载体。室温以上,导热能力主要决定于电子或声子的平均自由程。电子和声子的运动都要受原子热振动的干扰,并被表面、晶界、位错等缺陷所散射。因此,热传导系数对温度敏感,而且与晶体结构、晶粒大小、缺陷浓度以及宏观孔洞和缝隙分布都很有关系。

图 1 所示 SHS 系统,反应混合物压坯热传导系数与反应产物的热传导系数之间没有本质的联系,例如:Ti 和 C 与 TiC 数值上毫无关系。对整个 SHS 系统来说,不存在统一的导热系数。区域不同,物相不同,导热系数不同。

从讨论燃烧波推进速度的要求出发,我们最关心向反应混合物压坯的传热速度。因此,要为方程(1)选取一个“统一的”导热系数的话,也应选取压坯的导热系数。用产物的导热系

数,或用产物在燃烧温度时的导热系数为有效系数,物理意义不明。

粉末压坯的导热系数却是一个相当复杂而又缺少研究的问题。一般来讲,这个系数与压坯组元、粉末粒度、颗粒形状、压实程度、孔隙分布状态均有关系。从数值上讲,不易测量,也无现存数据;根据导热机制估计,应比组元中最小导热系数要低1~2个数量级;而且,压坯与压坯之间,数值波动极大。与温度的关系也很复杂,温度对粉末间接触热阻的影响不清楚,考虑邻近反应高温区的孔隙成为气相导热和辐射导热的通道,说不定极低的导热系数会随温度反而有所增加。

总之,对粉末压坯导热问题有待作更详细的讨论和研究。

4 莱文数(Lewis number)及机制的思索

用热传导方程来说明 SHS 过程隐含一个机制性假设——仅仅只有热量的传输使热影响区内反应物升温到燃点而使反应蔓延,忽略过程中可能存在的任何物质迁徙。在文献^[2]中,Merzhanov 对“无气燃烧”的前提进行了分析,① $P(T_c) \ll P_0$,系统中任何组元及中间产物在燃烧温度的蒸气压均远远小于外界压力; $L_e = D/a \ll 1$,物质扩散系数与热扩散系数($a = a/C_p \cdot \rho$)之比远远小于1。Merzhanov 认为:生成难熔化合物的 SHS 反应,条件①总是满足的;而对于凝聚态物质来说,总有 $L_e \ll 1$ 。

其实不然。有研究表明,实际反应中气相中间产物很可能存在,而且对反应速度起着重要作用。而莱文数在绝热燃烧温度不可能远远小于1。值得注意,物质扩散系数与原子越过晶格势阱的几率成正比,这个几率与温度成正指数关系;不考虑光子导热,高温下的热扩散系数则趋于极小。一正一负,物质扩散对 SHS 燃烧波蔓延应该具有不可忽视的作用。何况,压坯孔隙为原子跃迁提供了极好的通道。

高温是 SHS 技术的核心特征,凝聚态物质到高温时的行为与在常温时有质的差异。在陶瓷熔化的高温,蒸气压、导热率、扩散系数、粘滞系数等等的变化必然影响 SHS 的过程,导致其他机制。SHS 研究文献给人一种印象,按任何动力学模型设计的实验都能获得正的结果。我们设想:SHS 反应的高温造成一种原始的混沌状态,各种机制都是可能的,各种机制同时竞争,只是看哪一种为主、哪一种领先;一个初始的微扰,虽然不改变热力学的结果,却足以改变产物形成路径及最后的结构和性能。3000℃左右的物性参数几乎一片空白,使我们不能准确预计将会发生什么,然而高温下处于高能态的原子和电子具有更多相互接近、碰撞和转移的方式和能力。高温是不可或缺的 SHS 技术的最本质的特征。方程(1)本身只适用于内部温差不大的系统,用方程(1)来处理 SHS 问题的最大局限就在于忽略了不可忽略的高温。

5 结 语

从1967年 SHS 方法发现以来,人们就为 SHS 方法所展示的广阔的应用前景而鼓舞。然而,实际应用的进展却并不象预期的那样迅速。Munir 教授在上海讲学时提到,全世界范围 SHS 的工业应用都局限于很少几种,规模也不大。

是什么阻滞了应用的进展?有不少从事 SHS 研究的同志发过这样的感叹:SHS 方法原理简单,然而控制太难……。如果实验室研究都很难控制的话,工业控制如何实现?这或许

就是 SHS 应用发展的主要障碍吧。

控制困难的原因不外乎二:第一缺少实现控制的技术手段;第二对 SHS 过程的规律缺乏足够的认识。我们以为,现代技术总体上不乏实现控制 SHS 过程的种种手段,真正的问题在于后者。对一两秒钟内所发生和经历的事件缺乏了解,对 SHS 化学反应的微观物理内容缺少认识,只知道物理化学的、宏观的结果和一些唯象的理论,要实现控制是很难的。

在科技界越来越浓厚的“急功近利”的气氛中,我们只想提醒 SHS 研究同仁,别忘了理论研究。当代,任何应用的突破几乎都有理论突破的背景。

参 考 文 献

- [1] A. Munir and U. Anselmi-Tamburini, Mater. Sci. Rep 7/8(1989)277~365
- [2] A. Merzhanov, Archivum Processow Spalania Vol. 5, No. 1(1974)17~39
- [3] F. Booth, Trans. Farad. Soc. 49(1953)272~281
- [4] B. Novozhilov, Doklady An SSSR, 141(1961)151
- [5] A. Munir, 粉末冶金技术 Vol. 6 No. 1(1988)1~23
- [6] A. Hrdt and P. Phung, Combust. Flame 21(1973)77
- [7] 俞昌铭,《热传导及其数值分析》p22,清华大学出版社(1981)
- [8] 奚同庚,《无机材料热物性学》上海科技出版社(1981)

自蔓延高温合成(SHS)过程的点火模型与分析

傅正义 王为民 袁润章

(武汉工业大学)

摘要 基于热力学原理,提出了一个分析自蔓延反应中点火过程的模型,并推出了一个简单、直观的点火公式。认为燃烧合成的自动蔓延过程是样品中一层一层的逐层点火过程,因此,点火公式也可以用来解释自蔓延高温合成过程本身。对 NiAl 和 TiB_2 等的点火过程实际研究表明,理论模型有一定的指导意义。

关键词 自蔓延高温合成(SHS),点火模型, NiAl , TiB_2

1 引言

点火过程在自蔓延高温合成中(Self-propagating High-temperature Synthesis 简称 SHS)是非常重要的^[1]。有关固-气系统的点火过程研究,在燃烧技术领域已经进行得很多了。无气相存在的燃烧反应体系在 SHS 法合成与制备材料中扮演着重要的角色,这方面的点火过程研究进行得却不多^[2~6]。作者认为,反应过程的蔓延可以看成是合成体系内部一层一层的逐层点火过程,因而在合成体系内部的热传导就尤其重要。基于这一点,文中导出了一个直观、简单的方程,可以用来解释点火过程的多种现象和蔓延过程本身。选用 TiB_2 、 NiAl 两类典型材料的燃烧合成对理论分析结果进行了验证。

2 理论分析

无气相的 SHS 反应过程示于图 1。点火源将第一层反应点着后,其反应放出的热量又传到紧邻的第二层,如果这个热量足够高(或者说温度足够高),又可以引燃第二层反应。逐层点火,反应即由顶端自动蔓延到末端。传递到紧邻层的热量多少和速度、以及从紧邻层损失的热量多少和速度是决定反应能否蔓延下去的关键。如果传递到紧邻层的热量太少或者速度太慢、以及从紧邻层的热量损失速度太快,自蔓延反应都会停止。

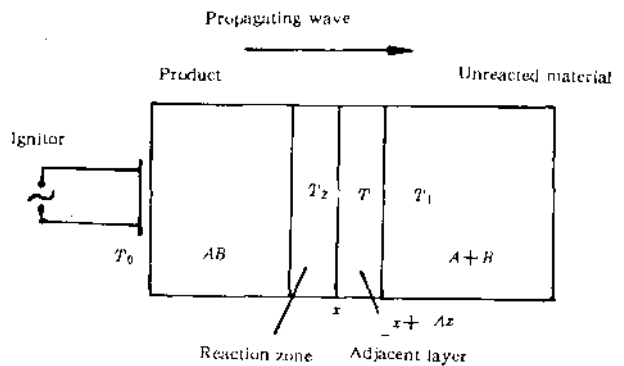


图 1 SHS 反应过程示意图

本文采用了“着火温度”作为判断反应是否能蔓延的一个参数。所谓“着火温度”是指点燃一个 SHS 反应所需要的最低温度,它是由体系本身的性质所决定的。对某一体系的燃烧反应过程,可以认为“着火温度”是这么一个值,当点火源温度低于此值时,燃烧反应将不能被引燃;当点火剂温度大于此值时,燃烧

反应在理论上都可以被引燃。对图 1 的模型,本文还作了如下假设:(1)在样品横截面上温度是均匀的。(2)横截面上有关热物理参数不随温度变化。(3)没有从样品向环境的对流和辐射热损失。

考虑处于 x 处的一个反应层,其温度为 T_2 ,未反应的紧邻层的厚度为 Δx ,紧邻层的温度为 T , $x+\Delta x$ 处的温度为 T_1 ,则根据 Fourier 基本热方程,在一维方向上有:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\rho c}{K} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1)$$

其中, ρ 为密度, c 为比热, K 为热导率, t 为时间, α 为导温系数。

引入一个参数 $Y = \frac{x}{2\sqrt{at}}$, 可以解出上述方程⁽⁷⁾:

$$T = C_1 \int_a^b \exp(-Y^2) dY + C_2 \quad (2)$$

其中 a, b 可以由下列边界条件获得:

$$x \rightarrow 0, t \rightarrow 0, a \rightarrow 0$$

$$x \rightarrow x, t \rightarrow t, b \rightarrow \frac{x}{2\sqrt{at}}$$

从而:

$$T = C_1 \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{at}}} \exp(-Y^2) dY + C_2 \quad (3)$$

按照定义和假设,当 $t \rightarrow +\infty$ 时,温度 T 将趋近着火温度 T_i , 这样 $C_2 = T_i$; 当时间趋于零时, T 就是初始温度 T_a , 即 $C_1 = \frac{2(T_a - T_i)}{\sqrt{\pi}}$ 。所以:

$$T = \frac{2(T_a - T_i)}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{at}}} \exp(-Y^2) dY + T_i \quad (4)$$

解出此方程,并对 x 微分,即可得到 x 处的温度梯度⁽⁸⁾:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T_a - T_i}{\sqrt{\pi at}} \exp(-x^2/4at) \quad (5)$$

一维热流方程为:

$$q = -KS \frac{\partial T}{\partial x} \quad (6)$$

其中, q 是进入紧邻层的热流量, S 是样品横截面积。将(5)式代入(6)式,得到:

$$q = KS \frac{(T_i - T_a)}{\sqrt{\pi at}} \cdot \exp(-x^2/4at) \quad (7)$$

当热传导达到一个瞬间平衡过程时,在 x 处的温度停止变化,对 $\exp(-x^2/4at)$ 指数的分析表明,它是一个常数,称其为 λ ⁽⁸⁾, 则有:

$$q = \frac{KS\lambda(T_i - T_a)}{\sqrt{\pi at}} \quad (8)$$

外部点火源对样品的点火可以认为是方程(8)的特例,其热量以热辐射、对流和传导的方式从点火源传到样品第一层待反应区域。一般,点火源温度(T_0)很高,点火源很接近样品表面,所以,与 T_0^4 成正比的辐射传热将是最重要的,而传热系数很小的热传导传热和与 $(T_0 - T)$ 成正比的对流传热可以忽略。这样,从点火源到待反应层的热流量为:

$$Q = \varepsilon(T_0^4 - T_a^4)S_0 \quad (9)$$

其中 ε 为常数,由点火源和样品之间的辐射系数及 Stefan-Boltzmann 常数决定, T_0 为点火源温度, S_0 为点火源面积。

将方程(9)代入(8)式,得:

$$\varepsilon(T_0^4 - T_a^4)S_0 = \frac{KS\lambda(T_i - T_a)}{\sqrt{\pi\alpha t}} \quad (10)$$

这样,可以得到点火持续时间为:

$$t = \frac{K\rho cS^2\lambda^2(T_i - T_a)^2}{\pi\varepsilon^2(T_0^4 - T_a^4)^2S_0^2} \quad (11)$$

这个简单的方程可以用来解释一些点火过程现象。本文选用 NiAl、TiB₂ 两个典型的合成体系进行了点火实际过程研究。

3 实验分析

3.1 实验方法

SHS 合成过程在 1MPa 的氩气环境反应器内进行。对合成反应 $\text{Ti} + 2\text{B} \rightarrow \text{TiB}_2$, 由平面圆盘状钨丝作为点火源, 钨丝平行于试样表面, 每一次点火试验都使钨丝圈和试样表面之间的距离保持 1.8mm, 点火源温度的高低由改变电源电流来调节。采用 Incon Modline R 型双色红外测温系统测定燃烧温度曲线和点火源温度值, 点火时间和燃烧波速度则通过一套快速录像和时间记录系统来确定。对 $\text{Ni} + \text{Al} \rightarrow \text{NiAl}$ 的合成过程, 由普通电阻圈点火, 燃烧温度和点火源温度由两套热电偶测温装置测定。所用 Ti、B、Ni 和 Al 粉料购自美国 Johnson Matthey 公司, 其纯度分别为 99.0%、99+%、99.8% 和 99%, 粒度分别为 $<44\mu\text{m}$ 、 $<1\mu\text{m}$ 、 $<44\mu\text{m}$ 和 $<30\mu\text{m}$ 。均匀混合的原粒被压制成一定直径和密实度的试样, 然后置入反应器中进行合成过程分析。

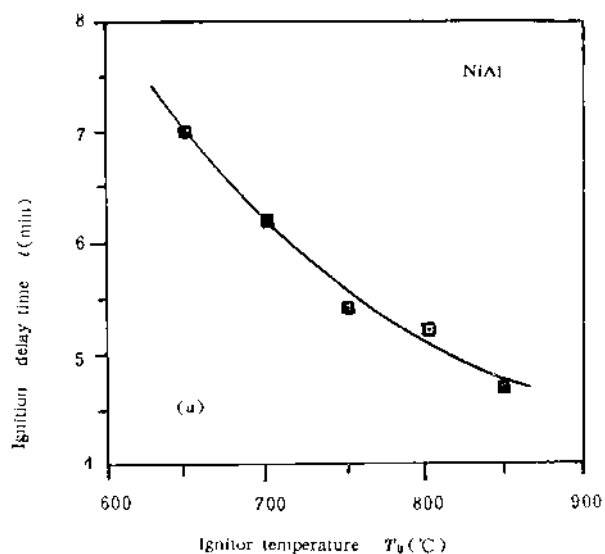
3.2 结果与讨论

对 NiAl 的合成过程, 点火源温度对点火持续时间的影响示于图 2(a), 此时, 原始样品的半径和密实度保持不变。点火源温度越高, 则点火持续时间越短。当点火源温度低于 600℃ 以下时, 点火时间将变得如此之长(实际上是热量的散失变得相对重要), 以至于几乎不可能点着试样了。高的点火温度意味着更多的热量从点火源传到样品表层。只有当第一层的温度升高到大于其着火温度时, 反应才能进行。

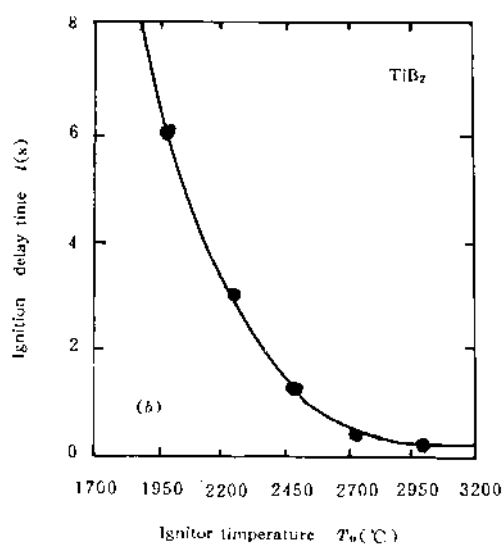
对于 SHS 合成 TiB₂ 的反应, 同样, 点火源温度的升高导致更短的点火持续时间。当点火源温度低于 1700℃ 时, 基本上就没有引燃反应的可能了, 结果示于图 2(b)。

保持原料的密实度和点火源温度不变, 原始试样的直径对点火持续时间的影响示于图 3。试样直径更大时, 将待反应层加热到着火温度就需要更大的热量, 因而需要更长的时间。

当点火源温度和样品直径保持不变时, 原料试块的密实度和点火持续时间之间的关系示于图 4。待反应的第一层温度升高的速度决定了点火持续时间的长短, 将高密实度的待反应层加热到其着火温度, 需要更多的能量, 因而也就需要更长的时间。

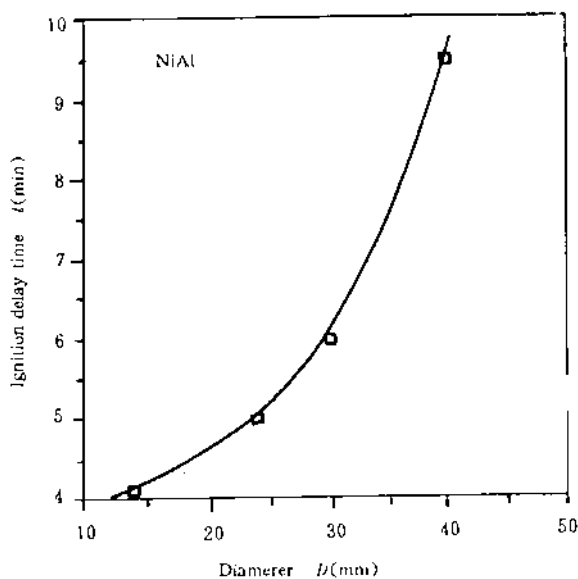


$D=2.4\text{cm}; d/d_0=50\%$

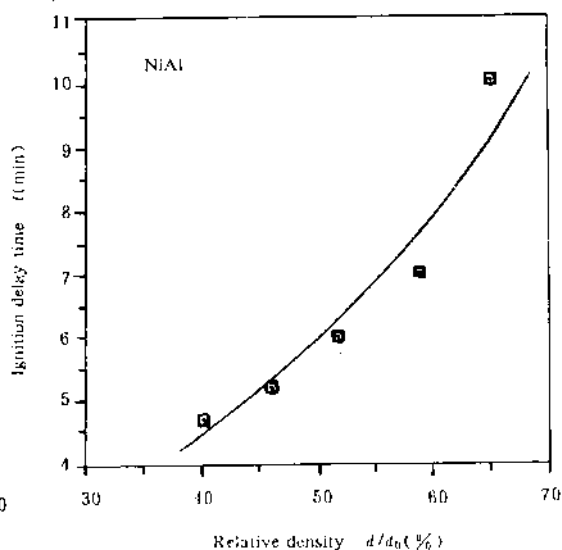


$D=2.0\text{cm}; d/d_0=50\%$

图2 点火源温度对点火持续时间的影响



$d/d_0=50\%; T_0=800^\circ\text{C}$



$D=2.4\text{cm}; T_0=700^\circ\text{C}$

图3 点火持续时间与原始试样直径的关系

图4 原料块密实度和点火持续时间的关系

保持点火源温度、原始料块的密实度和直径不变,原始料块的起始温度对点火持续时间的的影响示于图5。提高原始样块的起始温度,将使点火持续时间缩短。当周围环境将原始样块加热到其着火温度时,理论上将会形成爆炸反应,即整个样品在一瞬间突然反应变成产

物。

点火持续时间的概念也可以用来解释试样合成中的燃烧波蔓延过程本身。燃烧波的蔓延过程可以认为是已经燃烧的一层对邻近待反应层的逐层点火过程,燃烧温度则可以看成是上一层对下一层的点火源温度。燃烧温度越高,则各层之间的瞬间点火持续时间越短,因而反应的传播速度越快。假如体系的燃烧温度本身不够高(相对着火温度而言),即使样品的前几层被某一强大的外部点火源点着,燃烧反应的蔓延过程也会停止。

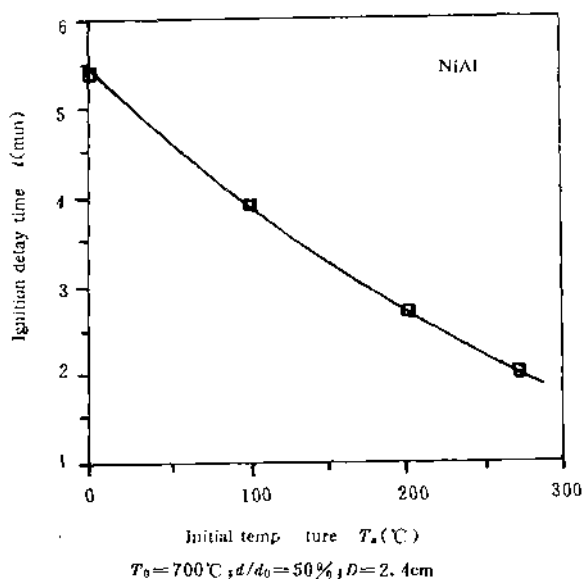


图5 点火持续时间与起始温度之间的关系

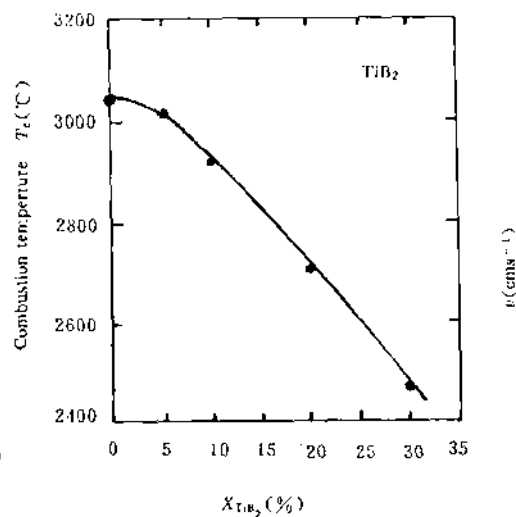


图6 稀释剂含量对燃烧温度的影响

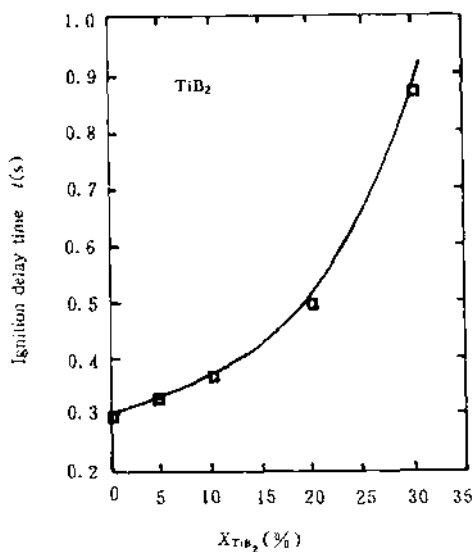


图7 稀释剂含量与点火持续时间的关系

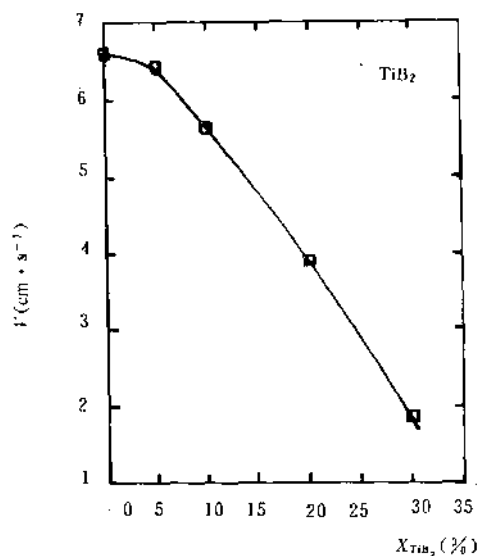


图8 稀释剂含量对燃烧波速度的影响

对于 SHS 反应 $\text{Ti} + 2\text{B} \rightarrow \text{TiB}_2$, 在原始混合料中加入一定量的 TiB_2 , 因为它不参入反

应,故可以使燃烧温度降低,如图 6 所示。稀释剂对点火持续时间的影响示于图 7,可见,随着稀释剂含量的增加,点火持续时间变长。根据这些结果,按照上述分析,可以预测,SHS 过程中试样内部一层一层之间的瞬间点火持续时间将随着稀释剂的增加而变长,即燃烧波的蔓延速度会逐渐变慢,图 8 的结果证明了这一点。

4 结 论

(1)提出了一个分析 SHS 点火过程的模型,基于热力学原理,导出了一个简单、直观的点火过程方程。

(2)通过对 NiAl 、 TiB_2 二体系的 SHS 合成点火过程研究,对点火方程及其物理意义进行了分析和验证,证明所提出的模型在解释无气相 SHS 合成与点火过程方面是有价值的。

参 考 文 献

- 1 傅正义,袁润章. 自蔓延高温合成材料新技术. 武汉工业大学学报,1991;13(3): 28
- 2 Merzhanov A G, Averson A E. The present state of the thermal ignition theory review. Combust Flame, 1971; 16: 89
- 3 Phung P V, Hardt A P. Ignition characteristics of gasless reactions. Combust Flame, 1974; 22: 323
- 4 Strunina A G, Marterm T M, Eramk V L. Ignition of gasless systems by a combustion wave. Combust Explos Shock Wave(Engl. Transl.), 1974; 10(4): 449
- 5 Korotkevich I I, khilchenko G V, Vidavskii L M. Initiation of Self-propagating High-temperature Synthesis reaction by pulsed laser radiation. Combust Explos Shock Wave(Engl. Transl.), 1982; 17(5): 535
- 6 Fu Z Y, Yuan R Z, Munir Z A. Fundamental study on SHS preparation of TiB_2 -Al composites. Inter Journal of SHS, 1992; 1(1): 119
- 7 Gerhart B. Heat Transfer(McGraw-Hill Company), 1971: 65, 70
- 8 McLain J H. Pyrotechnics(The Franklin Institute Press), 1980: 173, 183

Ignition Process Model and Analysis of Self-propagating High-temperature Synthesis

Zhengyi Fu Weiming Wang Runzhang Yuan

(Wuhan University of Technology)

ABSTRACT Based on thermodynamic considerations, a mathematical model and a direct equation for the analysis of ignition in the SHS process were proposed. It is considered that the propagating process can be regarded as the ignition process occurring layer by layer inside the column sample; Thus, the ignition equation can also be used to analyze the propagating process in the sample. Experimental confirmation of results predicted by the proposed equation was obtained by the SHS process of NiAl and TiB_2 .

KEY WORDS SHS, ignition model, NiAl , TiB_2