

燃烧合成的反应进度分布模型及 硼化锆理论温度分布

许启明

(西安建筑科技大学基础课部, 西安 710055)

(1998 年 5 月 4 日收到; 1998 年 7 月 23 日收到修改稿)

估算了预混固体自蔓延层流燃烧合成(SCS)中自烧温度和着火温度时的反应进度, 给出了一个更附合实际的燃烧温度和反应进度的分布模型和一个改进后的 SCS 能量方程, 由此推导出 ZrB_2 燃烧合成过程中的温度分布函数. 该分布函数在 95% 的燃烧反应阶段与实验相符. 分析了在高温端偏离较大的原因.

PACC: 0570; 2824; 8120N; 8260

1 引 言

利用固态烧结反应放出的热量对系统进行自加热, 可以得到新的生成物. 这种方法称为自蔓延燃烧合成法 (self-propagating combustion synthesis), 简称 SCS 方法^[1-7]. 由于 SCS 方法简单, 节约能源, 不仅在新材料的研制、粉末冶金、陶瓷等生产部门有广泛的应用, 而且在高温修补、固体燃料的燃烧及火灾防护中也具有广泛的应用前景. 用 SCS 方法合成的材料已超过 300 种^[1]. 它们包括氧化物、碳化物、氮化物、硼化物、硅化物、硫化物、氢化物、金属间化合物及其他复杂化合物.

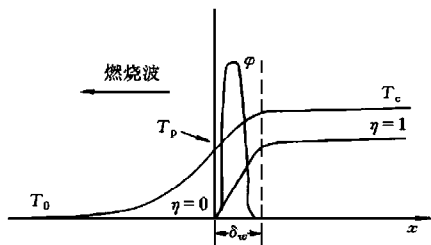


图 1 燃烧波中温度 T 、反应度 η 和反应速度 φ 的分布模型^[2,3]

图 1 给出了 SCS 过程中温度 T 、反应度 η 、反应速率 φ 的分布模型^[2,3]. 样品从右端面点火, 燃烧波从右向左运动. 图 1 中 T_0 、 T_p 和 T_c 分别为样品的初温、生成物开始形成的温度 (此时没有热量放出, 也没有生成物, 即 $\eta=0$) 和燃烧温度 ($\eta=1$).

文献[4]报道, $\text{Nb} + 2\text{B}$ 反应时的着火温度 T_p 为 1323K. 在如此高的温度下, 传统的 SCS 理论认为反应进度是零, 这与 Arrhenius 定律不符. 因此, 在图 1 所示的传统模型中, 当燃烧温度为 T_p 时反应度 $\eta=0$, 实际上是一种与实际偏离很大的假设.

另一方面, 由于 SCS 温度分布的理论研究可以直接为 SCS 的燃烧机理提供信息. 虽然在这一领域的实验做了不少, 产品开发也取得了不少成果, 但一直没有发现关于理论温

度分布的研究报道和实验比较.

本文首先估算自燃温度和着火温度时的反应进度,提出了一个修改后的燃烧温度和反应进度的分布模型,给出 SCS 实际能量方程,以此为基础推导出 ZrB_2 燃烧合成时的理论温度分布函数,这分布函数在 95.4% 的反应过程中与实验结果基本一致.

2 理论模型和实验结果

2.1 自燃温度 T_a 和着火温度 T_p 时的反应进度

可以证明,在绝热过程中预混固体完全靠化学反应释放的热量使其温度升高引起燃烧的自燃着火温度 T_a ,与激活能 E 和环境温度 T_0 的关系与气体燃烧相同,即^[5]

$$T_a = T_0 + \frac{RT_0^2}{E}. \tag{1}$$

差别仅在于 E 的取值范围不同.当 $T_0 = 298$ K 时,对部分金属间化合物,根据(1)式计算出的 T_a 列于表 1.由表 1 知自燃温度与室温非常接近.

在燃烧反应区,反应速度 $\varphi(T, \eta)$ 与反应进度之间满足

$$\varphi(T, \eta) = d\eta/dt, \quad T = T(t), \tag{2}$$

所以, $\varphi(T, \eta) = \frac{d\eta}{dT} \cdot \frac{dT}{dt}$.

对给定的燃烧反应:

$$\sum_{i=1}^n \mu_i' R_i = \sum_{i=1}^n \mu_i'' M_i. \tag{3}$$

反应速率可表为

$$\varphi(T, \eta) = Ae^{(-E/RT)} \prod_i C_i^{\mu_i'}. \tag{4}$$

将反应物组分(必要时加稀释剂)充分混合再加压成型构成预混固体.预混固体的宏观性质一般与其加压程度有关.当给定预混固体时,生成物即可确定.设预混固体在室温 T_0 下压缩成型,即当 $T = T_0$ 时, $\eta = 0$.那么在自燃着火温度 T_a 和燃烧温度 T_c 时反应进度的比值为

$$\frac{\eta_a}{\eta_c} = \frac{\int_{T_0}^{T_a} A(dT/dt)^{-1} \exp(-E/RT) \prod_i C_i^{\mu_i'} dT}{\int_{T_0}^{T_c} A(dT/dt)^{-1} \exp(-E/RT) \prod_i C_i^{\mu_i'} dT}, \tag{5}$$

一般来说, dT/dt 仍是温度 T 的函数,但是与反应速率 φ 相比,温度的变化对前者的影响远小于后者,作为估算,可以忽略 dT/dt 对温度的依赖关系.所以

表 1 部分金属间化合物的自燃温度

反应物	T_0/K	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	T_a/K
	298	100	306
Ti + B	298	128 *	304
Ti + C	298	138 *	304
Zr + B	298	144 *	303
Zr + B	298	146 * *	303
Zr + C	298	171 *	302
Ni + Al			
(52.7at% A)	298	273 *	301
(49.3at% A)	298	335 *	300

* :该值取自文献[6];
* * :该值取自文献[7].

$$\frac{\eta_a}{\eta_c} = \frac{\exp(-E/RT_a) - \exp(-E/RT_0)}{\exp(-E/RT_c) - \exp(-E/RT_0)} = \frac{\exp[(E/R)(1/T_0 - 1/T_a)] - 1}{\exp[(E/R)(1/T_0 - 1/T_c)] - 1} \quad (6)$$

当 $T = T_c$ 时, $\eta_c \approx 1$, 上式分母中 $(E/R)(1/T_0 - 1/T_c) = \ln 2 = 0.693$. 则

$$E/R = 0.693 T_0 T_c / (T_c - T_0). \quad (7)$$

代入(6)式分子中

$$\eta_a = \exp[0.693(1 - T_0/T_a)/(1 - T_0/T_c)] - 1. \quad (8)$$

为了估算由(1)式给出的 T_a 相对应的反应进度, 对大多数反应, 从表 1 所给的数据可以看出, 当 $T_0 = 298 \text{ K}$, $T_a \approx 304 \text{ K}$, $T_c = 2200 \text{ K}$ 时, 代入(8)式得

$$\eta_a / \eta_c = 0.01595. \quad (9)$$

(9)式说明: 预混固体在自蔓延着火温度时, 反应进度只占全部反应的 1.6%. 所以, 预混固体在自蔓延着火温度 T_a 以下的反应可以忽略不计.

当着火温度在 $800\text{--}1000 \text{ K}$ 之间时, 同理可知, 反应进度在 65%—76% 之间. 在传统理论中, 当预混固体的壁面温度由 T_0 加热到 T_p 使预混固体着火, T_p 实际上是强迫着火温度. 即使将预混固体的壁面突然加热到 T_p 的一瞬间, 反应度为零, 但这是极不稳定的状态. 热量很快向预混固体内部传播, 使得预热区的反应进度不再为零. 那么, T_p 处的反应进度也就急剧上升. 决不可能稳定在 $\eta = 0$ 的状态. 所以传统理论认为, 当预混固体的温度升高到 T_p 时, 化学反应才开始与实际不符.

2.2 一个改进后的燃烧温度和反应进度分布模型

根据以上讨论, 对预混固体自蔓延层流燃烧反应, 其温度 T 、反应度 η 按坐标 x 的分

布如图 2 所示. 图中采用锚定不动坐标系, 坐标原点处, $T = T_a$, $\eta = 0$. I 区为预热区, II 区为燃烧反应区, III 区为燃后区. 反应区宽度为 δ . 考虑到应用的方便, 图 2 中横坐标分别取长度 x 或时间 t 两种情况. 与反应区对应的时间为燃烧反应时间 τ . t 与 x 轴的原点均取在 $T = T_a$, 即 $\eta = 0$ 处. 两套自变量之间的关系满足

$$x = ut. \quad (10)$$

图 2 燃烧波中温度 T 、反应度 η 的改进分布模型 式中 u 为预混固体自蔓延层流稳定燃烧波速.

2.3 预混固体层流燃烧合成的能量微分方程

在反应区任一微元段内, 在绝热条件下忽略体积功时, 能量守恒方程为

$$C_p \rho S dx \frac{\partial T}{\partial t} = h S dx \rho_R \frac{\partial \eta}{\partial t} - \lambda S \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (11)$$

式中 S 为横断面积, C_p 是定压比热 ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), ρ 是反应过程中任一时刻 t 的质量密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), h 是反应焓或反应热 ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$), ρ_R 是反应物的质量密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), $\frac{\partial \eta}{\partial t}$ 是反应速率 (s^{-1}), 其中 η 是反应进度, λ 是热传导系数 ($\text{J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

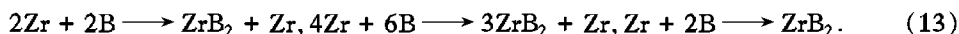
(11)式中左侧是微元段内能量流的增量,右侧第一项是反应热,第二项是微元段通过左侧面向低温区传递的热量.式中忽略了微元右侧的热量传递,是因为燃烧波以波速 u 从右向左传播. ρ 是时间的函数,这是考虑到 ρ 与反应物和生成物的含量比有关.例如当 $t=0$,即 $\eta=0$ 时, ρ 由预混固体决定,当 $t=\tau$ 时, ρ 由生成物决定.

对(1)式化简可得

$$C_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = h \rho_R \frac{\partial \eta}{\partial t} - \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (12)$$

2.4 Zr + 1.5B + 15wt% TiB₂ 燃烧合成的温度分布函数

Dunmead, Munir 和 Holt 共同完成了 Zr + 1.5B + 15wt% TiB₂ 燃烧合成实验并发表了比较详尽的数据^[7].以下将根据该实验推导硼化锆燃烧合成时的理论温度分布,并与实验进行比较.实验样品中可能进行的基本反应有以下 3 个:



为了使以上反应的温度控制在热电偶温度计和高温计测量范围内,在这 3 个反应中加进了 TiB₂ 作为稀释剂.

反应物及稀释剂经充分研磨混合,用 SEM 检测,未发现不均匀现象,再经压缩成型制成预混固体样品.燃烧反应温度分布如图 3 所示.^[7]

由(13)式知,样品中的具体反应究竟属那一类,对混合反应中的每一类型与其他反应所占的比例都是未知的,因而无法写出样品中的实际反应方程.但是用热力学方法可以避免这一难题.为此我们将(13)式左侧的反应物视为一个宏观子系统,用 R 表示,同理右侧的生成物用 M 表示,稀释剂用 N 表示,预混固体中的实际燃烧反应过程就可写成如下形式:



设反应物、稀释剂和生成物的质量密度分别为 ρ_R, ρ_N, ρ_M , 预混固体[即(14)式的左侧]和产物[即(14)式的右侧]的质量密度分别为 ρ_1 和 ρ_2 , 则有

$$\rho_R = \alpha \rho_M, \quad (15)$$

$$\rho_1 = 0.75 \rho_R + 0.15 \rho_N, \quad (16)$$

$$\rho_2 = 0.75 \rho_M + 0.15 \rho_N, \quad (17)$$

反应区内任一时刻 t , 反应进度为 η , 与该时刻对应的质量密度为

$$\begin{aligned} \rho &= 0.75 \rho_R (1 - \eta) + 0.75 \rho_M \eta + 0.15 \rho_N \\ &= 0.75 \rho_M (\alpha + \eta - \alpha \eta) + 0.15 \rho_N, \end{aligned} \quad (18)$$

根据热化学中的柯普定律,固体化合物的分子热容等于其所含元素的原子热容之和.因而,反应物的比热等于生成物的比热.所以,在 t 时刻

$$C_p = 0.75 C_R + 0.15 C_N = 0.75 C_M + 0.15 C_N, \quad (19)$$

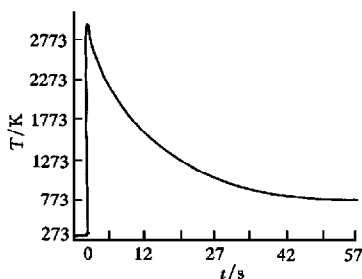


图3 Zr + 1.5B + 15wt% TiB₂ 样品实际燃烧合成的温度分布

$$\lambda = 0.75 \lambda_{21} + 0.15 \lambda_{22}, \quad (20)$$

把(15—20)式代入(12)式,整理后得

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{A}{B\eta + C} \frac{\partial \eta}{\partial t} - \frac{\lambda}{C_p \rho} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (21)$$

式中 $A = \frac{\Delta h \alpha \rho_M}{C_p}$, $B = 0.75 \rho_M (1 - \alpha)$, $C = 0.75 \alpha \rho_M + 0.15 \rho_N$.

从燃烧反应的物化意义知,反应进度 η 的贡献主要在(21)式右边第一项.为了便于求解,可用 $\eta = 0.5$ 取代第二项的值,则(21)式可以改写为

$$\frac{1}{Eu^2} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{A}{B\eta + C} \frac{\partial \eta}{\partial t}. \quad (22)$$

式中 $E = \frac{C_p(0.375 \rho_M \alpha + 0.375 \rho_M + 0.15 \rho_N)}{0.75 \lambda_M + 0.15 \lambda_N}$, $\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2}$, 其中 $u = \frac{dx}{dt}$ 称燃烧波速.

(22)式左边是温度对时间的导数,右边是反应进度对时间的导数,要使方程成立,两边必等于常数.设该常数为 F ,则(22)式可改写为以下两式:

$$\frac{1}{Eu^2} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \frac{\partial T}{\partial t} = F, \quad (23)$$

$$\frac{A}{B\eta + C} \frac{\partial \eta}{\partial t} = F. \quad (24)$$

由图2知,当 $t=0$ 时, $\eta=0$ 时,对(24)式积分后再将 $t=\tau$ 时, $\eta=1$ 代入得

$$F = \frac{A}{B\tau} \ln \left(\frac{B}{C} + 1 \right). \quad (25)$$

(23)式的解为

$$T = T_a + Ft - \frac{F - G}{Eu^2} (1 - e^{-Eu^2 t}). \quad (26)$$

式中 $G = \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_{t=0}$, 是处在自燃温度时(计时零点),预混固体的升温速率.

将文献[7]和物化手册中的有关数据分别代入 α , A , B , C , E , F 的定义式,所得数值列于表2.

表2 α , A , B , C , E , F 值

$h/$ $J \cdot kg^{-1}$	$u/$ $m \cdot s^{-1}$	$\tau/$ s	α	$A/$ $kg \cdot K \cdot m^{-3}$	$B/$ $kg \cdot m^{-3}$	$C/$ $kg \cdot m^{-3}$	$E/$ $s \cdot m^{-2}$	$F/$ $K \cdot s^{-1}$
2.887 $\times 10^6$	1.026 $\times 10^{-2}$	0.05	0.6	8.144 $\times 10^6$	6.960 $\times 10^2$	1.361 $\times 10^3$	3.096 $\times 10^5$	9.659 $\times 10^4$

根据预混固体的加压程度,考虑到生成物(N+I)仍存在各种缺陷,即生成物的密度仍不能达到理论密度,而物化手册中的数据为理论值.因此表2中, $\alpha=0.6$. 根据文献[7]当 $T_a \approx 300 K$ 时, $G = 5.00 \times 10^4 K \cdot s^{-1}$. 将以上数据代入(26)式得

$$T = 300 + 9.659 t \times 10^4 - 1.430 \times 10^3 (1 - e^{-32.6 t}). \quad (27)$$

根据(27)式得到的温度分布值列于表3.

表 3 Zr+1.5B+15wt% TiB₂ 反应合成时的温度分布

t/ms	0	5	10	15	20	25	30	34	35	36	37	39
T/K	300	568	868	1195	1547	1918	2305	2626	2708	2789	2872	2955

根据(27)式得到的反应温度 T 与反应时间 t 的关系由图 4 中的虚线表示,实线是文献[7]提供的图 3 中初期阶段放大图.

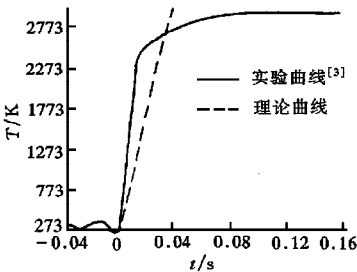


图 4 Zr+1.5B+15wt% TiB₂ 燃烧合成时
理论温度与实验温度的比较

3 讨 论

3.1 理论与实验比较

当 $0 < t < 0.036\text{ s}$ 时,理论曲线与实验结果基本一致;当 $t > 0.036\text{ s}$ 时,理论值明显大于实验值.在 $0 < t < 0.036\text{ s}$ 之间,温度的增加值已占燃烧反应温度增加值的 95.4%.对绝热燃烧反应,温度的增加与反应热成正比,所以在这期间 95.4% 的燃烧反应已经完成.也就是说,(27)式与 95.4% 的燃烧反应温度分布基本一致.

忽略(27)式中的最后一项,则燃烧温度与时间 t 成正比.

3.2 引起差异的原因

当 $T < 2790\text{ K}$ 时,样品一端的最初加热是靠钨线圈组成的加热器进行.由于自燃温度与室温接近,而钨线圈的温度通常在 1000 K 以上,当样品达到自燃温度 T_a 之后的几十毫秒内,由于测试点与点火端面的距离大约在 1.25~2.25 cm 之间,加热器继续提供热量加速了测试点附近样品内部的化学反应,使实际温度高于理论温度.

在高温段,由于该实验存在着不完全反应,在产物中含有剩余元素,这是由非化学计量和杂质引起的.其次,由于样品直径只有 1.9 cm,在高温端通过表面向外辐射和传导的热量不可忽略.第三,在求解(27)式时,有关物理参量,如 α , C_p , h 等本身就存在一定的误差,因为热学量的误差是最难消除的.因而当温度高于 2789 K 时,出现了实际温度低于理论温度的情况.

4 结 论

在燃烧反应的 95.4% 以内, (27) 式与实验相符, 说明图 2 表示的 SCS 燃烧反应温度和反应进度分布模型以及 (12) 式代表的能量守恒方程在一定程度上反映了 SCS 的燃烧合成机理. 本文所用的方法不必考究燃烧的具体细节, 用宏观热力学方法定量处理化学反应, 这对反应特别迅速的燃烧反应来说, 更为有效. 此外, 该模型将反映燃烧过程的主要参量用预混固体样品和产物的宏观物理量表示, 有可能为工艺设计提供方便.

本课题得到西安建筑科技大学结构陶瓷研究所的大力帮助, 作者在此深表感谢.

- [1] Atsushi Makino, Chung K. Law, SHS Combustion Characteristics of Several Ceramics and Inter-metallic Compounds, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(1994), 3:178.
- [2] J. B. Holt, S. D. Dunmead, Self-Heating Synthesis of Materials, *Annu. Rec. Mater. Sci.*, **21**(1991):305.
- [3] Stephen D. Dunmead, Zuhair A. Munir, J. Birch Holt, Temperature Profile Analysis in Combustion Synthesis: (I) Theory and Background, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1992), 1:175.
- [4] A. A. Zenin, A. G. Merzhanov, and G. A. Nersisyan, Thermal Wave Structure in SHS Processes (By the Example of Boride Synthesis), *Combust. Explos. Shock Waves* (Engl. Transl.), **17**(1981), 63.
- [5] K. K. Kenneth, Principles of Combustion, New York: John Wiley & Sons, (1986), 736—740.
- [6] A. P. Hardt and P. v. Phung, Propagation of gasless reaction in solids-I. Analytical study of exothermic intermetallic reaction rates, *Combustion Flame*, **21**(1973), 77.
- [7] Stephen D. Dunmead, Zuhair A. Munir, J. Birch Holt, Temperature Profile Analysis in Combustion Synthesis: (II) Experimental Observations, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1992), 1:180.

A MODEL OF TEMPERATURE AND DEGREE OF CONVERSION PROFILE FOR SELF-PROPAGATION COMBUSTION SYNTHESIS AND THEORETICAL TEMPERATURE PROFILE OF ZrB_2

XU QI-MING

(Department of Basic Course, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055)

(Received 4 May 1998; revised manuscript received 23 July 1998)

ABSTRACT

Estimate the degree of Conversion at self-ignition temperature, give a more precise temperature and the degree of conversion profiles on self-propagation combustion synthesis (SCS), propose an improved formula of energy conversion on SCS, and calculate the temperature profile function of ZrB_2 . This profile is in agreement with the experiment for the 95.4% reaction, only on approaching high temperatures deviation occurs.

PACC: 0570; 2824; 8120N; 8260