

自蔓延高温合成过程中绝热温度的编程计算

中南工业大学 胡文彬 郑子樵 刘业翔
湖南省煤炭厅计算中心 刘威威

本文研究了自蔓延高温合成过程中绝热温度的计算问题。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,并将所计算的值和资料所报导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添加稀释剂对反应绝热温度影响的曲线。

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

The Calculation of Adiabatic Temperature Through Computer Program in the Process of Self-Propagating High-Temperature Synthesis

Hu Wenbin Zheng ziqiao Liu Yexiang

(Central-South University of Technology)

Liu Weiwei

(Hunan Province coal Mine Bureau)

The calculation of adiabatic temperature (T_{ad}) in the process of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) is studied in this paper. The adiabatic temperature in SHS is calculated through FoxBASE language program on the base of establishing thermodynamic data pool concerned, and the computed results are compared with the T_{ad} reported. At the same time, the curve about the influence of preheating temperature and adding diluent on T_{ad} is drawn as an example.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, adiabatic temperature, preheating temperature, diluent, calculation through computer program

一、前言

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), 目前引起了世界各国的普遍关注, 并迅速波及到了许多科学域。而在 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)。所谓绝热温度是指反应物点燃后所放出的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, 要使自蔓延反应能自我维持, 必须满足:

绝热温度 $T_{ad} \geq 1800K^{(1-4)}$

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, 体系的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 $10Al + 3TiO_2 + 3B_2O_3 = 5Al_2O_3 + 3TiB_2$) T_{ad} 的计算研究尚无系统的资料可查。由于考虑初始条件对 T_{ad} 的影响, 且如果生成物中有相态变化, 其中牵涉的热力学数据较多, 计算工作量大, 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) 最终的反应绝热温度 (T_{ad}), 并自行判断生成物中是否发生固态相变和熔融, 且计算固态相转变率和熔化率, 最后运用计算结果示例绘制了 T_0-T_{ad} 以及 $D_0\%-T_{ad}$ 的曲线关系图。该研究在 SHS 理论研究和应用研究方面有很大的指导意义。

二、计算方法及编程

设物质恒压克分子热容 C_p (卡/开·克分子) 为:

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

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})、 T_M (熔点)、熔化热 (ΔH_M) 以及该物质的标准生成焓 (H_{298}^0) 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可以得到:

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

在常温和 T 间积分上式, 就有

$$H_T^0 - H_{298}^0 = \int_{298}^T C_p dT \quad (3)$$

(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态相变, 则相对焓的计算公式采用:

$$H_T^0 - H_{298}^0 = \int_{298}^{T_{tr}} C_p dT + \Delta H_{tr} + \int_{T_{tr}}^T C_p dT \quad (4)$$

C_p 为第二种固相变型的恒压克分子热容。

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:

$$H_T^0 - H_{298}^0 = \int_{298}^{T_{tr}} C_p dT + \Delta H_{tr} + \int_{T_{tr}}^{T_M} C_p dT + \Delta H_M + \int_{T_M}^T C_p dT \quad (5)$$

C_p 为该物质在液态时的恒压克分子热容。

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:

$$H_T^0 - H_{298}^0 = \int_{298}^{T_M} C_p dT + \Delta H_M + \int_{T_M}^T C_p dT \quad (6)$$

最后计算绝热温度 T_{ad} 的公式为:

$$\begin{aligned} & \sum_i m_i H_{T_0}^0 (\text{反应物}) + \sum_k f_k H_{T_0}^0 (\text{稀释剂}) \\ &= \sum_j n_j H_{T_{ad}}^0 (\text{生成物}) + \sum_k f_k H_{T_{ad}}^0 (\text{稀释剂}) \end{aligned} \quad (7)$$

m_i 、 f_k 、 n_j 为方程式中物质的摩尔系数。

为了在编程过程中简化程序, 上式简化为:

$$\begin{aligned} & \sum_i m_i H_{T_0}^0 (\text{反应物} + \text{稀释剂}) \\ &= \sum_j n_j H_{T_{ad}}^0 (\text{生成物} + \text{稀释剂}) \end{aligned} \quad (8)$$

上式是一个关于 T_{ad} 的方程, 考虑有关热力学温度精确到 1K, 在求解 T_{ad} 时采用循环试算法求解。试算函数设为 $f(T_{ad})$:

$$f(T_{ad}) = \sum_j n_j H_{T_{ad}}^0 - \sum_i m_i H_{T_0}^0 \quad (9)$$

试初值 $T_{ad}' = 1000K$, 如果 $f(T_{ad}') < 0$, 则循环试算步长为 +100, $T_{ad}' = T_{ad}' + 100$ 继续试算, 直至 $f(T_{ad}') \geq 0$; 再将循环步长改为 -10, $T_{ad}' = T_{ad}' - 10$, 循环试算直至 $f(T_{ad}') \leq 0$; 然后再将试算步长改为 +1, $T_{ad}' = T_{ad}' + 1$, 循环计算直至 $f(T_{ad}') \geq 0$, 这样计算的 T_{ad} 的最后值为 $(T_{ad}' - 0.5) \pm 0.5K$ 。如果在循环试算后最终得到的 $T_{ad}' = T_p$ 或 T_M , 则需判断该物质相态变化的情况, 计算固态相转变率和熔化率。相转变率的试算公式为:

$$U_m = (\sum_i m_i H_{T_0}^0 - \sum_j n_j H_{T_{ad}}^0 + n_j \Delta H) / n_j \Delta H \quad (10)$$

其中 n_j 为研究物质在方程式中的摩尔系数; ΔH 为研究物质的相转变热。

当 $U_m > 0$ 时相变确实存在, 给出 U_m 值, $T_{ad} = T_{ad}'$;

$U_m = 0$ 时相转变未发生, $T_{ad} = T_{ad}'$;

$U_m < 0$ 时未达到相转变温度, $T_{ad} = (T_{ad}' - 0.5) \pm 0.5 < T_p$ (or T_M)

程序流程图如图 1 所示。

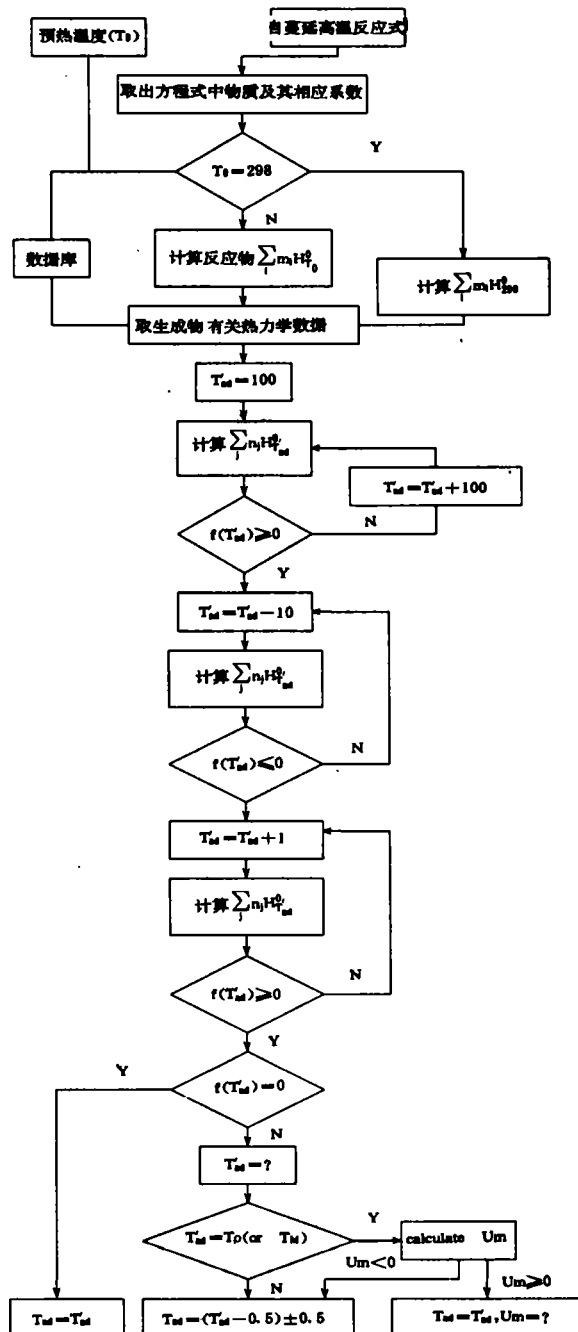


图 1 计算程序流程图

Fig 1 The flowchart for calculating program

三、常用自蔓延高温反应绝热温度的计算

本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，可方便准确迅速地计算 SHS 反应最终的绝热温度。采用本程序计算常见的 SHS 反应的绝热温度示于表 1。

表 1 常见自蔓延高温反应绝热温度的计算值*

Tab1 Calculation Results of T_{ad} of Some Common SHS Reaction*

自蔓延高温反应方程式 SHS reaction equation	T_{ad} (K)	相变情况 phase transition condition	T_{ad} 资料 ^[1] 报道值 (K) T_{ad} (reported by ref. [1]) (K)
$Ti + 2B = TiB_2$	3193	熔化, 熔化率 27.0% melted, melted rate 27.0%	3190
$Ti + C = TiC$	3290	熔化, 熔化率 16.4% melted, melted rate 16.4%	3210
$Si + C = SiC$	1858.5		1800
$4B + C = B_4C$	1038.5		1000
$2Ti + N_2 = 2TiN$	4908.5	全熔化 all melted	4900
$Zr + 2B = ZrB_2$	3323	熔化, 熔化率 78.2% melted, melted rate 78.2%	3310
$Nb + 2B = NbB_2$	2317.5		2400
$W + C = WC$	1161.5		1000
$Ta + C = TaC$	1711.5		2700
$2Ta + N_2 = 2TaN$	3363	熔化, 熔化率 97.3% melted, melted rate 97.3%	3360
$2Nb + N_2 = 2NbN$	3474.5		3500
$Nb + 2Si = NbSi_2$	2013.5		1900
$5Ti + 3Si = Ti_5Si_3$	2547.5		2500
$Mo + 2Si = MoSi_2$	1942.5		1900
$V + C = VC$	2228.5		
$5Zr + 3Si = Zr_5Si_3$	2755.5		2800
$Zr + C = ZrC$	3757.5		
$Ni + Al = NiAl$	1912	熔化, 熔化率 41.8% melted, melted rate 41.8%	
$Ti + 3Al = TiAl_3$	1516.5		
$4Al + 3TiO_2 = 3Ti + 2Al_2O_3$	1805.5		
$4Al + 3TiO_2 + 3C = 3TiC + 2Al_2O_3$	2303	Al_2O_3 熔化, 熔化率 99.5% Al_2O_3 melted, melted rate 99.5%	
$10Al + 3TiO_2 + 3B_2O_3 = 5Al_2O_3 + 3TiB_2$	2531.5	Al_2O_3 全部熔化 Al_2O_3 all melted	
$2Al + B_2O_3 = Al_2O_3 + 2B$	2303	Al_2O_3 熔化, 熔化率 74.4% Al_2O_3 melted, melted rate 74.4%	
$5Mg + TiO_2 + B_2O_3 = 5MgO + TiB_2$	3098	MgO 熔化, 熔化率 21.5% Al_2O_3 melted, melted rate 21.5%	
$2Al + Fe_2O_3 = Al_2O_3 + 2Fe$	3148.5	全熔化 Al_2O_3 all melted	

* 有关热力学数据取自文献 [5]

* Relevant thermodynamic datas come from ref. [5]

由于表 1 可见, 运用本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, 更不能反映生成物的相转变情况。而本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(预热和加稀释剂)下 SHS 反应的绝热温度。图 2 示例绘出了预热温度对绝热温度影响的曲线。图 3 绘制了 SHS 反应 $10\text{Al} + 3\text{TiO}_2 + 3\text{B}_2\text{O}_3 + \text{XAl}_2\text{O}_3 (\text{or TiB}_2) = 5\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{TiB}_2 + \text{XAl}_2\text{O}_3 (\text{or TiB}_2)$ 在不同的预热条件 ($T_0 = 298, 400, 500, 600\text{K}$) 下的 $X-T_{ad}$ 曲线图。

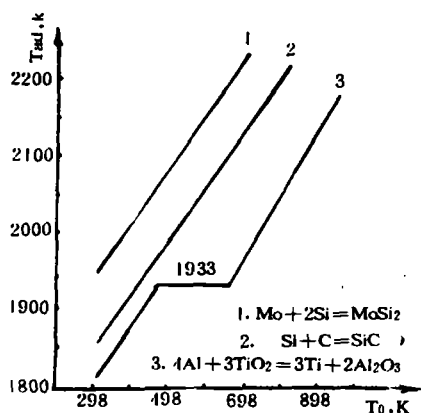


图 2 预热温度 (T_0) 对绝热温度 (T_{ad}) 的影响曲线

Fig2 Relationship of the adiabatic temp. (T_{ad}) with the preheating temp. (T_0)

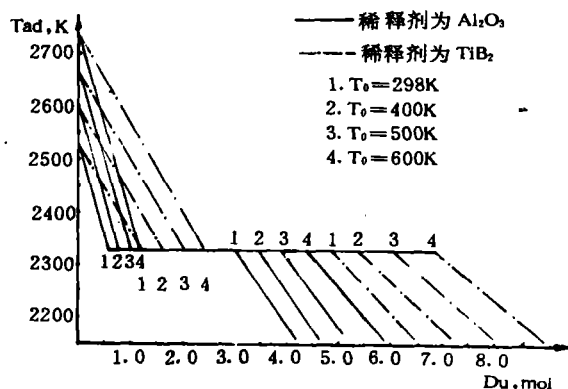


图 3 稀释剂对 SHS 反应绝热温度的影响曲线

Fig3 Relationship of the adiabatic temp. (T_{ad}) with the diluent mole content

从图 2、3 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。运用 SHS 反应的绝热温度可以帮助分析探讨 SHS 反应过程和反应机理、反应产物存在状态等。

四、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。

2. 运用计算结果, 可以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, 绝热温度可以一目了然。

参考文献

1. Z. A. Munir, "Synthesis of High Temperature Materials by self-propagating Combustion Methods" Am Ceram Soc Bull., 67 (2) 342-49 (1988)
 2. Z. A. Munir et al., "self-propagating Exothermic Reactions, The synthesis of High-Temperature Materials by combustion," Mater. Sci. Rep., 3, 277-365 (1989)
 3. Frankhouser et al., Advanced processing of ceramic compounds, Park Ridge, Noyes Data Corporation, Jersey, U. S. A., 1987
 4. J. F. Crider, "Self-Propagating High Temperature Synthesis A soviet Method for Producing Ceramic Materials," Ceram. Eng. Sci. proc., 3 (9-10) 519-28 (1982)
 5. I. Barin et al., Thermo Chemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag-Berling-Heideinboy-New york, 1973, 1977 (Supplement)
- *****
- (上接第 42 页)
1. Y-W. Kim et al., ASM Metals/Materials Technology Series 8305-048, ASM Metals Congress, Philadelphia, PA (1983)
 2. Y-W. Kim et al., Journal of Metals, Vol. 37, No. 8 (1985), PP27-33
 3. S. L. Langenbeck et al., "Elevated Temperature Aluminum Alloys", Air Force Wright Aeronautical Laboratories Technical Reports, AFWAL-TR-86-4027 (May 1986)
 4. Y-W. Kim, in Progress in Powder Metallurgy, Vol. 43 (1987), PP. 13-31
 5. Y-W. Kim et al., in Processing of Structural-Metals by Rapid Solidification, edited by F. H. Froes and S. J. Savage, ASM, Metals Park, OH (1987), PP309-320
 6. W. M. Griffith et al., in Rapidly Solidified Powder, OH (1987), PP309-320
 7. W. M. Griffith et al., in Rapidly Solidified Powder Aluminum Alloys, ASTM STP890, edited by M. E. Fine and E. A. Starke, Jr., ASTM Publications, Philadelphia PA (1986), PP283-303
 8. Y-W. Kim et al., in the Proceeding of 8th International Light Metals Congress, Leoben-Wien Austria, edited by F. Jeglitse June 22-26, 1987, PP756-759
 9. Y-W. Kim et al., Aluminum, 64 (1988), in Print