

Ni-Al-Fe 体系热爆反应活化能和反应级数的测定*

张喜田[†] 许兴利 韩杰才 杜善义

[†](哈尔滨师范大学物理系 哈尔滨 150080)

(哈尔滨工业大学复合材料研究所 哈尔滨 150001)

摘 要

本文测定了线性加热速率下的 Ni50Al20Fe30(wt%) 体系热爆反应过程的 DTA 曲线, 用差商法计算了该 SHS 热爆过程的活化能和反应级数, 其结果与用燃烧波速法得到的数值基本一致。

关键词 热爆反应, 活化能, 自蔓延高温合成技术

分类号 TB 323

1 引言

自蔓延高温合成技术 (SHS) 具有生产过程灵捷、清洁、高效、优质、低耗等特点, 是一项工业通用性很强的材料与部件制造技术^[1]。但是, SHS 技术目前的应用远不如人们所预期的那样广泛, 其中主要原因可能是对 SHS 过程的反应本质还缺乏全面和足够的认识。SHS 反应本质的研究, 包括对反应过程的活化能和反应级数的测定等^[2]。对于 SHS 过程活化能的测定, 常用的方法主要有两种^[3,4]: 一种是燃烧波速法, 它是通过研究燃烧波速和燃烧温度的关系来测定燃烧过程的活化能; 另一种是燃烧温度法, 它是通过测定相应反应程度值下的温度变化的一阶和二阶导数来计算燃烧过程的活化能。但是, 这两种方法局限性大, 只适合于具有自蔓延模式的 SHS 过程。

热爆反应是 SHS 技术中一类很重要的合成方法^[5~7], 主要用于合成金属间化合物及其复合材料等。其中, NiAl(Fe) 复合材料具有优良的综合力学性能, 可用作高温结构材料, 在航空航天等高技术领域应用前景巨大。但是, 对于这类具有热爆模式的 SHS 过程活化能的测定, 目前研究的仍然很少。针对这一情况, 本文采用差商法测定了 Ni50Al20Fe(wt%) 体系在线性加热速率下的、热爆反应过程的活化能和反应级数。

2 实验

2.1 实验材料

Ni 粉 (北京矿冶研究总院): 粒度 -200 目, 化学成分为 (wt%) Ni>99.8, C≤0.01, Co≤0.1, Cu≤0.02, Si≤0.02, Fe≤0.03。Al 粉 (东北轻合金总厂): 颗粒尺寸平均为 29±3μm, 化学成分为

* 1997-04-25 收到初稿, 1997-06-02 收到修改稿

国防科工委资助项目

(wt%)Al \geq 98.0, 其中活性 Al \geq 96, Fe \leq 0.30, Si \leq 0.35, Cu \leq 0.17, H₂O \leq 0.15. 还原 Fe 粉 (上海金山冶炼厂): 颗粒尺寸平均为 75 μ m, 化学成分为 (wt%)Fe \geq 98.0, 硫酸不溶物 \leq 0.1, 硫化物 (以 SO₄ 计) \leq 0.06, 氮化物 (以 N 计) \leq 0.005, Cu \leq 0.005, 水溶物 \leq 0.03.

2.2 实验仪器

Perkin-Elmer 差热分析系统, 包括 3700 型数据站, 7/4 系统热分析控制台和 DTA 1700 差热分析仪等. QM-1SP 球磨机 (南京大学仪器厂), 全自动电子天平 (岛津制作所) 等.

2.3 测定条件

将 Ni、Al、Fe 粉末按 50:20:30(wt%) 的比例配料, 然后在球磨机上混合 24h, 将混合好的粉末放置于真空度 1.33×10^{-3} Pa 的真空恒温箱中干燥.

取重 28.10mg 的试样, 以松散态放置于坩埚内, 参比物为 α -Al₂O₃, 在流动氩气 (氩气流速为 30mL/min) 下, 以 20K/min 的线性升温速率加热至系统发生热爆反应.

3 结果与讨论

3.1 差商方程的推导

因为 DTA 的温升与当时的反应速率有关, 如果忽略热容项, 反应速率就可以近似地用 DTA 曲线上的温差 ΔT 来表示. 另外, 由于本文研究的是一个二元反应系统 (Fe 为稀释剂). 而且两种反应组份的初始浓度又成一定比例, 所以, Arrhenius 形式速率方程中的浓度函数项可用其中一种组份的浓度来表示. 因此, 可以得到如下方程组

$$-\frac{dC_C}{dT} \approx C_{0,C} \left(\frac{\Delta T}{A_t} \right) \quad (1)$$

$$C_C \approx C_{0,C} \left(\frac{a_t}{A_t} \right) \quad (2)$$

$$-\frac{dC_C}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = A e^{-E/RT} C_C^n \quad (3)$$

式中 $C_C = C - C_r$, $C_{0,C} = C_0 - C_r$, C 、 C_r 和 C_0 分别表示在温度 T 时的 Ni 粉或 Al 粉的剩余量、反应终了时的未反应量和初始量. A_t 、 a_t 表示面积积分: $A_t = \int_{T_1}^{T_\infty} \Delta T dT$, $a_t = A_t - \int_{T_1}^T \Delta T dT$, 其意义如图 1 所示, n 是反应级数.

假设升温速率 $\Phi = \frac{dT}{dt}$, 从上面方程中可以推导出差商方程

$$\Delta \ln(\Delta T) = n \Delta \ln a_t - \left(\frac{E}{R} \right) \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \quad (4)$$

如用峰面积相对应的坐标纸重量 G_t 来替代方程 (4) 中的 a_t , 就可以得到

$$\Delta \ln(\Delta T) = n \Delta \ln G_t - \left(\frac{E}{R} \right) \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \quad (5)$$

取 $\Delta \left(\frac{1}{T} \right)$ 固定不变, 用 $\Delta \ln(\Delta T)$ 对 $\Delta \ln G_t$ 作图, 便可求得热爆反应过程的活化能和反应级数.

3.2 结果与讨论

实验得到的 Ni₅₀Al₂₀Fe₃₀ 体系热爆反应 DTA 曲线如图 2 所示. 其中, 峰的起始温度为 908.15K, 终止温度为 973.15K, 最大温差 $(\Delta T)_{\max} = 16.01$ K, 最大峰值所对应的温度为 930.65K,

热爆反应爆发点温度为 913.15K(发生反应时曲线拐点所对应的温度值). DTA 曲线中的峰形放大后投放在坐标纸上, 然后用剪纸称量法进行量取和计算. 方程 (5) 中各参量的实验值和计算值见表 1.

表 1 各参数的实验值与计算结果

Table 1 Experimental and calculated results of various parameters

T/K	ΔT	$\ln \Delta T$	$\Delta \ln \Delta T$	$G_t (\times 10^{-6} \text{kg})$	$\ln G_t$	$\Delta \ln G_t$
913.15	6.6954	1.9014	-0.2104	1011.7	-6.8961	-1.6382
933.15	5.4250	1.6910		196.6	-8.5343	
923.15	8.2301	2.1078	-1.0335	995.82	-6.9119	-3.7214
944.15	2.9280	1.0743		24.10	-10.6333	
928.15	10.2130	2.3237	-1.2715	526.0	-7.5502	-4.3611
949.15	2.8640	1.0522		6.714	-11.9113	

这里, $\Delta(\frac{1}{T})$ 取值 $2.4 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$, 在坐标纸上用 $\Delta \ln(\Delta T)$ 对 $\Delta \ln G_t$ 作图 (见图 3), 求得一直线, 直线的斜率为 0.39, 直线在纵轴上的截距为 0.44. 所以, 从方程 (5) 中可以得出

$$E \approx 152.42 \text{kJ/mol}, n \approx 0.39$$

E 的这一数值与文献 [8] 中所报道的 134.41kJ/mol 是比较接近的. 文献 [8] 利用燃烧波速法, 以 $\lg(\frac{v}{v_c})$ 对 $\frac{1}{T_c}$ 作图, 给出了有关 NiAl 燃烧合成的曲线. 之所以相差 20kJ/mol, 其主要原因可能是, 在本实验中 Ni₅₀Al₂₀Fe₃₀ 体系的最高反应温度仅为 930.54K, 这比 Al 的熔点温度 933.15K 稍低, 但是高于镍铝的共晶温度 913.15K. 因此, 该热爆反应不仅包括液态反应, 还包括固态反应, 这样, 扩散势垒必然会增加, 其结果将导致反应过程的活化能增大. 反应级数还未见有文献报道, 有待进一步证实其可靠性.

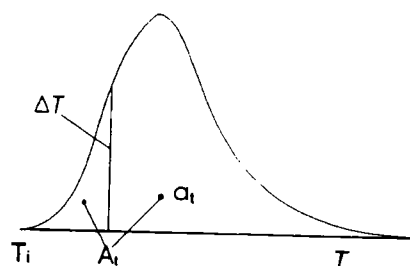


图 1 DTA 曲线中峰面积示意图

Fig.1 Schematic representation of peak areas in DTA

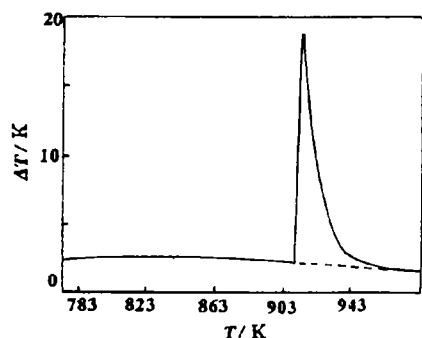


图 2 Ni50Al20Fe30 体系的 DTA 曲线
Fig.2 DTA curve of Ni50Al20Fe30 system
 $\Phi=20\text{K/min}$

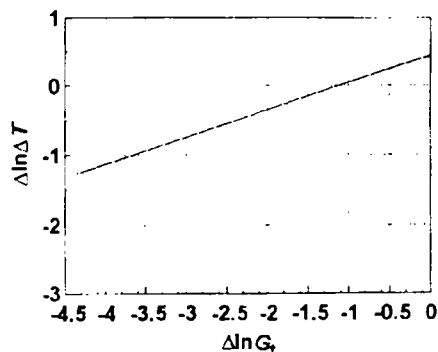


图 3 Ni50Al20Fe30 体系热爆反应的 Arrhenius 图
Fig.3 Arrhenius plot of the thermal explosion for Ni50Al20Fe30

参 考 文 献

- 1 许兴利, 韩杰才, 杜善义. 功能材料, 1996, **27** (6): 493-497
- 2 Munir Z A. *Metall. Trans. A*, 1992, **23A**: 7-13
- 3 Zenin A A, Merzhanov A G, Nersisyan G A. *Comb. Explos. Shock Waves; (Engl. Trans.)*, 1981, **17** (1): 63-71
- 4 Boddington T, Laye P G, Tipping J. *Combust. Foams*, 1986, **63**: 359-368
- 5 Philpot K A, Munir Z A, Holt J B. *J. Mater. Sci.*, 1987, **22**: 159-169
- 6 Bose A, Rabin B H, German R M. *Power Metall. Inter.*, 1988, **20** (3): 25-30
- 7 Bose A, Moore B, German R M. *J. Met.*, 1988, **40** (9): 14-17
- 8 Munir Z A, Anselmi-Tamburini U. *Mater. Sci. Rep.*, 1989, **3** (7-8): 277-365

Measurement of the Activation Energy and Reaction Order of the Ni-Al-Fe System Thermal Explosion

ZHANG Xi-Tian[†] XU Xing-Li HAN Jie-Cai DU Shan-Yi

[†](Department of Physics, Harbin Normal University Harbin 150080 China)

(Institute of Composite Material, Harbin Institute of Technology Harbin 150001 China)

Abstract

The DTA curve of Ni50Al20Fe30 (wt%) thermal explosion synthesis under linear heating rate was measured. The activation energy and reaction order of the SHS thermal explosion were calculated by using the Difference Quotient Method. The obtained results were essentially the same as that from the method of Combustion Wave Velocity.

Key words thermal explosion, activation energy, SHS