

摘 要

本文从热力学、动力学两方面研究了 $2\text{Mg} + \text{TiO}_2 = \text{Ti} + 2\text{MgO}$ 自蔓延高温合成反应的可行性, 并且从工艺参数对反应的影响方面研究了 $2\text{Mg} + \text{TiO}_2 = \text{Ti} + 2\text{MgO}$ 的反应过程, 该研究可以发展成为制备金属钛的一种新方法。

基于热力学理论, 对 $\text{Mg}-\text{TiO}_2$ 体系反应的吉布斯自由能、绝热温度、Ti 的熔化率以及 Mg 的气化量进行了理论计算和分析。吉布斯自由能计算表明: 反应 $2\text{Mg} + \text{TiO}_2 = \text{Ti} + 2\text{MgO}$ 在 2242K 以下的吉布斯自由能 (ΔG_f°) 都小于零, 即反应可以自发进行; 通过对 $\text{Mg}-\text{TiO}_2$ 体系的吉布斯自由能的计算可知, 在 $\text{Mg}-\text{TiO}_2$ 体系中可能进行生成 Ti_3O_5 、 Ti_2O_3 、 TiO 等多种低价氧化物的反应, 随着温度的升高, 单质 Ti 还原反应趋势下降。另外通过对 $\text{Al}-\text{TiO}_2$ 体系吉布斯自由能的计算得出了与 $\text{Mg}-\text{TiO}_2$ 体系同样的规律。绝热温度的计算表明: 随着 x 的增加, 反应 $(2+x)\text{Mg} + \text{TiO}_2 = \text{Ti} + 2\text{MgO} + x\text{Mg}$ 的绝热温度逐渐降低, 在 $x < 0.5$ 时绝热温度均大于 1800K。Ti 的熔化率计算表明: 绝热温度曲线上出现的平台是 Ti 的熔化吸热所致。Mg 的气化量计算表明: 在反应过程中 Mg 大量气化, 要得到 Ti 单质, 反应中 x 必须在 0.9 以上。

基于差热分析和动力学理论, 研究了 $2\text{Mg} + \text{TiO}_2 = \text{Ti} + 2\text{MgO}$ 的反应过程。从差热曲线上可以看出: 反应的放热峰出现在 767K~886K 之间小于 Mg 的熔点 (933K) 所以反应为固-固反应; 由 DTA 结果推算动力学参数: 活化能 $E = 248.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应级数 $n = 0.55$ 。

结合 X 射线衍射分析研究工艺参数的影响表明: 由于反应过程中 Mg 大量气化, 要使反应 $2\text{Mg} + \text{TiO}_2 = \text{Ti} + 2\text{MgO}$ 进行完全, 即得到 Ti 单质, Mg 必须过量 0.9mol; 反应环境的真空度越高, 反应生成氧化物的价态越低, 反应进行的越完全, 越容易得到 Ti; 压坯压力越大, 燃烧产物的孔隙越小, 完整性越好, 燃烧波速度越高, 燃烧温度随压坯压力的增大先升后降, 其界限为 275MPa; 随着坯料直径的增加, 燃烧波速度先升后降, 燃烧温度先升高, 然后趋于稳定。

关键词: 自蔓延高温合成; $\text{Mg}-\text{TiO}_2$; 绝热温度; 差热分析; X 射线衍射

Abstract

In this paper, the feasibility of $2\text{Mg} + \text{TiO}_2 = \text{Ti} + 2\text{MgO}$ by SHS was studied from two aspects of thermodynamics, reaction kinetics and the reaction process was studied from the processing parameter, the research could develop a new method of reducing Ti.

According to the thermodynamics theories, reaction Gibbs free energy, adiabatic temperature and melting rate in Mg-TiO₂ system have been theoretically calculated and analyzed. Results of Gibbs free energy calculation showed that the reaction of $2\text{Mg} + \text{TiO}_2 = \text{Ti} + 2\text{MgO}$ would occur below temperature 2242K because its reaction Gibbs free energy was lower than zero; might generate the low valency oxide of Ti: Ti₃O₅、Ti₂O₃、TiO et al, in the Mg-TiO₂ system and the trend of getting Ti by mean of reducing reaction would descent with temperature raised. Through calculations of the Gibbs free energy in Al-TiO₂ system, the ruler was the same in Al-TiO₂ system as in Mg-TiO₂ system. Result of adiabatic temperature calculation showed that the adiabatic temperature became lower with the increasing of x in $(2+x)\text{Mg} + \text{TiO}_2 = \text{Ti} + 2\text{MgO} + x\text{Mg}$, the adiabatic temperatures were over 1800K when the $x < 0.5$. Results of melting rate calculation of Ti showed that the adiabatic temperature plateau was the result of Ti melting endotherm. Results of Mg gasification quantity calculation showed that a great deal of Mg gasified in reaction so x should be over 0.9 in order to get the Ti.

Based on Differential Thermal Analysis and kinetic theory, the reaction process was studied. The curve of DTA showed that the reaction exothermal wave was between 767K~886K which was below the melting point of Mg so the reaction was solid-solid mode; The kinetic parameters by DTA results calculation were activation energy $E = 248.9 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, reaction order $n = 0.55$.

Results showed that the influence of process parameters with X-ray diffraction analyse: because of the gasification of Mg, Mg would excess 0.9mol in order that the reaction of $2\text{Mg} + \text{TiO}_2 = \text{Ti} + 2\text{MgO}$ proceeded completely that was getting Ti. The higher the vacuum, the lower the

valency of Ti in generated oxides and the more complete the reaction and getting Ti more easily. The pores of combustion products became smaller and the integrity became better and the velocity of combustion wave was faster with the increase of material-pressure; the combustion temperature first rose then fell with the increase of material-pressure, the boundary material-pressure was 275MPa. The combustion temperature first rose then became stabilization but the velocity of combustion wave first rose then dropped with augment of the diameter of material.

Key word: Self-propagating High Temperature Synthesis; Mg-TiO₂; Differential Thermal Analysis; X-Ray Diffraction

兰州理工大学

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的
研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或
集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均
已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：刘妍静 日期：07年5月30日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保
留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借
阅。本人授权兰州理工大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库
进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于

- 1、保密□，在_____年解密后适用本授权书。
2、不保密☒。 ✓

（请在以上相应方框内打“√”）

作者签名：刘妍静 日期：07年5月30日
导师签名：苏晓东 日期：07年5月30日

第 1 章 绪论

1.1 自蔓延高温合成材料

自蔓延高温合成技术 (Self-propagating High Temperature Synthesis 简称 SHS), 美日又称燃烧合成技术是一种利用化学反应自身放热使反应持续进行, 最终合成所需材料和制品的新技术。

1.1.1 SHS 技术的发展历史

自蔓延高温合成的科学研究可追溯到19世纪。早在1825年, Berzelius 发现非晶态锆在室温下燃烧生成氧化物; 1865年, Bekettov发现铝热反应; 1895年, Golgechmedit用铝粉还原碱金属和碱土金属氧化物, 发现固-固燃烧反应, 并描述了放热反应从材料的一端迅速蔓延到另一端的自蔓延现象。在20世纪, Zedovich, Bellyaev, Pokhil, Novozhilov, Maksimov, Borovinskaya等人的研究都为SHS的建立提供了充实的实验和理论基础。1967年, 苏联科学院化学物理研究所宏观动力学研究室的Borovinskaya, Shkior 和Merzhanov等人^[1]在研究Ti与B的燃烧反应时, 发现“固体火焰”, 后又发现许多元素之间发生类似的反应生成非常有用的陶瓷、金属间化合物、复合材料等产物。1972年, SHS技术开始用于粉末的工业生产。1975年, 开始把SHS和烧结、热压、热挤、轧制、爆炸、堆焊和离心铸造等技术结合, 前苏联科学院结构宏观动力学研究所, 进行了SHS基础研究和SHS技术、材料和应用的广泛研究, 并小批量生产陶瓷粉末、硬质合金和BN等陶瓷制品。1984年, SHS工艺方法得到了前苏联技术发明的国家注册, 这种注册是苏联最重要的科学成果的贮存库, 进一步为SHS技术的应用开辟了新的途径。

80年代初, 苏联的SHS成就引起了外界的注意, 先后有日本的小田原修、宫奔钦生等, 美国的Mccauley, Holt等, 韩国和西班牙等国家的科学家开始SHS研究。其中美国Mccauley, Holt等人的SHS研究得到了美国政府DARPA计划的支持; 1985年举行了DARPA/ARMY自蔓延高温合成技术讨论会; 1988年, 召开了“高温材料的燃烧合成和等离子合成”国际会议, Merzhanov教授应邀做了“自蔓延高温合成一二十年的研究和发展”报告; 1987年日本燃烧合成研究学会JRACS成立, 1990年1月在日本举行了第一次美-日燃烧合成讨论会, Merzhanov教授应邀作了“离心力场下的自蔓延高温合成法”的研究报告。

我国在70年代初期利用Mo-Si的放热反应制备了MoSi₂粉末^[2]；1983年，利用超高反应烧结制备CBN硬质合金复合片；80年代中后期，西北有色金属研究院、北京科技大学、南京电光源研究所、武汉工业大学、北京钢铁研究院等单位相继展开SHS研究^[3-7]；“八五”期间，国家863计划新材料领域设立SHS技术项目，支持SHS研究发展；1994年，在武汉召开了第一届全国燃烧合成学术会议；1995年在武汉举行了第三届国际燃烧合成技术研讨会，标志着我国燃烧合成技术的研究与开发工作在实力和水平上已步入国际先进行列；近年，我国在SHS领域加强了与国外的合作与交流，发表的SHS方面的文章数目仅次于俄、美，与日本相近。

1.1.2 SHS 技术的特点

自蔓延高温合成技术是利用外部提供的能量诱发，使高放热反应体系的局部发生化学反应，形成反应前沿燃烧波，此后化学反应在自身放出热量的支持下，继续向前进行，使邻近的物料发生化学反应，结果形成一个以一定速度蔓延的燃烧波，随着燃烧波的推移，原始混合料转化为产物，待燃烧波蔓延至整个试样时，则合成了所需的材料（以合成TiC陶瓷为例的SHS过程如图1.1所示）。

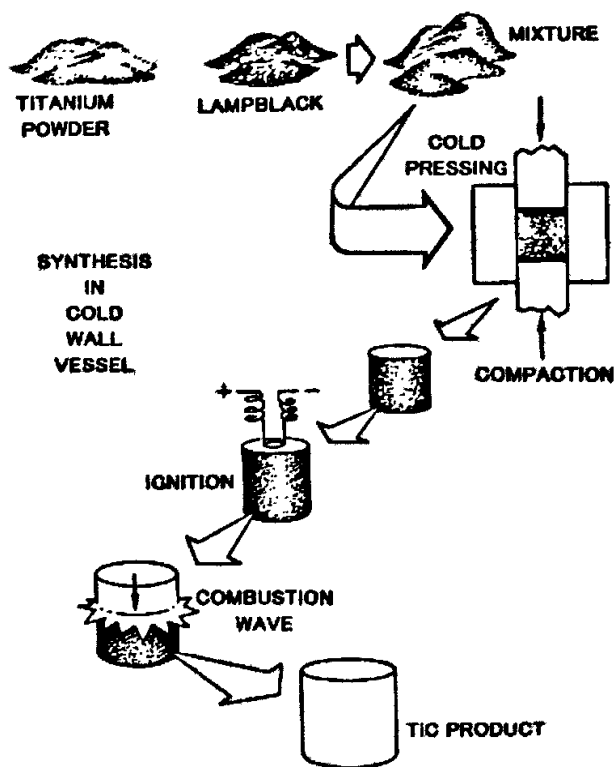


图1.1 自蔓延高温合成过程示意图^[8]

自蔓延高温合成的优点归纳起来有：(1)节省时间，能源利用充分；(2)设备、工艺简单；(3)产品纯度高(因为SHS能产生高温，某些不纯物质蒸发掉了)，反应转化率接近100%；(4)不仅能生产粉末，如果同时施加压力，还可以得到高密度的燃烧产品；(5)产量高(因为反应速度快)；(6)如要扩大生产规模不会引起什么问题，故从实验室走向生产所需时间短，而且大规模生产的产品质量优于实验室生产的产品；(7)能够生产新产品，例如立方氮化钽；(8)在燃烧过程中，材料经历了很大的温度变化，非常高的加热和冷却速率，使生成物中缺陷和非平衡相比较集中，因此某些产物比用传统方法制造的产物更具有活性，例如更容易烧结；(9)可以制造某些非化学计量比的产品、中间产物以及亚稳定相等^[9,10]。表1.1为SHS与常规方法的几个典型参数的比较。

表1.1 SHS反应的几个典型参数之比较^[11]

	SHS法	常规方法
最高温度 (°C)	1500—4000	≤2200
反应传播速度 (cm·s ⁻¹)	0.1—15	很慢，以cm·h ⁻¹ 计
合成带宽度 (mm)	0.1—5.0	较长
合成速率 (°C·h ⁻¹)	10 ³ —10 ⁶ (以燃烧波形式)	≤8
点火能量 (W·cm ⁻²)	≤500	—
点火时间	0.05—4	—

SHS技术正是以其独特的优越性引起了越来越多的材料科学家的兴趣。用SHS技术合成的材料已经达到了500多种^[12,13](如表1.2所示)。

1.1.3 自蔓延高温合成的原理

自蔓延高温合成(SHS)是基于放热学反应的基本原理，利用外部能量诱发局部化学反应(点燃)，形成化学反应前沿(燃烧波)，此后，化学反应在自身放热的支持下继续进行，表现为燃烧波以速度 V 蔓延至整个体系，最后合成所需的材料，其过程如图1.2所示。

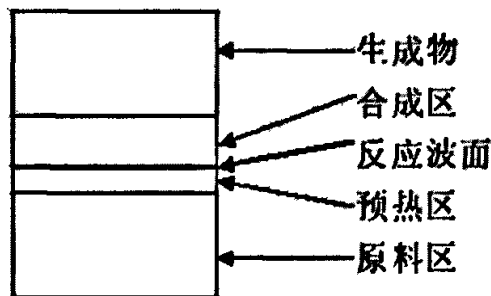


图 1.2 SHS 过程示意图

表 1.2 SHS法合成的化合物

化合物材料实例	材料实例
硅化物	MoSi ₂ , MoSi, TiSi, Ti ₅ Si ₃ , TiSi ₂ , ZrSi ₂ , ZrSi, NbSi ₂ , TaSi ₂ , Ni ₃ Si
硼化物	CrB, CrB ₂ , HfB ₂ , NbB ₂ , TiB, TiB ₂ , LaB ₂ , LaB ₃ , MoB, Mo ₂ B, MoB ₂ , TaB ₂ , CoB, VaB ₂ , VB, VB ₂ , WB, W ₂ B, W ₂ B ₂ , FeB, TiB ₂ -CrB ₂
碳化物	B ₄ C, Al ₃ C ₄ , SiC, TiC, NbC, Cr ₃ C ₂ , MoC, ZrC, HfC, WC, TaC, NbC-TaC
碳氮化物	TiC-TiN, NbC-NbN, TaC-TaN
氮化物	BN, AlN, Si ₃ N ₄ , TiN, ZrN, TaN, (hex, And cubic), HfN, VN, ScN, LaN, ErN, PrN, SmN, GdN, DyN, TbN,
复杂氧化物	BaTiO ₂ , PbTiO ₂ , MgAl ₂ O ₄ , YBa ₂ Cu ₂ O _{7-x} , Li ₂ Fe ₂ O ₄ , YAlO ₃ , LiTa ₂ , KTaO ₂ , Ba ₂ NaTa ₅ O ₁₅ , Bi ₄ Fe ₂ O ₄ , Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ , BiTiNbO ₃ , Bi ₃ TiTaO ₉ , BaBi ₂ Nb ₂ O ₉ , PbBi ₂ Ta ₂ O ₉ , BiCu ₃ O ₁₂ , Bi ₂ MoO ₆ , PbMoO ₄ , Cd ₂ MoO ₁₂ , LiNd(MoO ₃), Li(MoO ₃) ₂ , Y ₃ FeO ₁₂ , Cd ₃ Ca ₅ O ₁₂ , BaZrO ₃ , PbTiO ₃ , PbZrO ₃ , LiNbO ₃ , NaNbO ₃ , KNbO ₃ , Ba ₂ NaNb ₅ O ₁₅ , Ba ₂ KNb ₅ O ₁₅ , BaNb ₂ O ₆ , Ba ₅ Nb ₄ O ₁₅ , Ni _{1-x} Y _x Zr _x Cu _y Fe ₂ O ₄ , BaFe ₂ O ₄ , BaFe ₁₂ O ₉ , Li ₂ Fe ₂ O ₄
金属间化合物	NbAl, Nb ₂ Al, NbGe, TiFe, TiCo, CuAl, TiAl, ZrAl, NiAl, VAl, CoAl, MoAl ₂ , FeAl
氢化物	TiH ₂ , ZrH ₂ , NbH _{1.3} , ScH ₂ , VH ₂ , VH ₃ , LaH ₂ , PrH ₂ , NdH ₂ , SmH ₂ , SmH ₃ , GdH ₂ , GdH ₃ , TbH ₂ , DyH ₂ , DyH ₃ , MoH ₂ , Ti ZrH ₂ , ZrCoH ₃ , Zr ₂ CoH ₅ , ZrNiH ₅ , TiCoH ₃
硫属化物	LaTaS ₃ , LaNbS ₃ , PrNbS ₃ , NbNbS ₃ , TbNbS ₃ , DyNbS ₃ , YNbS ₃ , NbTaS ₃ , EuTa ₂ S ₄ , TbTaS ₃ , HoTaS ₃ , ErTaS ₃ , EuNb ₂ S ₄ , WS ₂ , WSe ₂ , WNbS ₂ , WNbSe ₂ , MoS ₂ , MoSe ₂ , MoNbS ₂ , MoNbSe ₂ , TaS ₂ , TaSe ₂ , NbS ₂ , LaS ₃ , NbSe ₂ ,
硬质合金	TiC-Ni, TiC-(Ni, Mo), WC-Co, Cr ₃ C ₂ (Ni, Mo)
复合材料	TiC-TiB ₂ , TiB ₂ -Al ₂ O ₃ , B ₄ C-Al ₂ O ₃ , TiN-Al ₂ O ₃

1.1.4 自蔓延技术的分类

迄今, 在SHS的基础上, 已形成30多种不同的技术, 根据所采用的设备及最终产物结构等, 可以分为六种主要的技术^[9,14]:

(1) SHS制粉技术

粉末材料的自蔓延高温合成是SHS最早研究的方向,也是最有生命力的研究方向。它是指压坯在保护气氛下燃烧。通常反应器以30L容量为佳。可用于惰性气体时的反应。在这种反应器中得到的自蔓延产物是不定型的烧结体或坯体,它们可以直接实际应用。

例如,利用铁合金在氮气下燃烧可得到连续氮化物,可用于向钢中添加氮。根据粉末制备的化学过程SHS粉末工艺可分为2类^[15]:

1)化学法:由元素粉末或气体合成物或复合化合物粉末合成。例如:钛粉和碳粉合成TiC,钛粉和氮气反应合成TiN等。

2)还原—化学(带还原反应的SHS):由氧化物或矿物原料、还原剂(Mg等)和元素粉末(或气体),经还原—化合过程制备粉末,如 $\text{TiO} + \text{Mg} + \text{C} \rightarrow \text{TiC} + \text{MgO}$,不需要的副产物可除去。此种生产方法成本只有传统方法的30%—45%,SHS产物呈多孔状的,一般很疏松,将其粉碎后,即可获得各种陶瓷粉料、复合粉料、金属间化合物粉料等。研究表明SHS粉料比传统方法制备的同种粉料烧结活性更高。Culter等将SHS合成的 Al_2O_3 ,TiC粉与传统粉末做成的材料比较,发现SHS粉末烧结性能优于传统方法合成的粉末。另一个有意义的成果是在SHS完成后控制冷却,可以获得大尺寸单晶颗粒。

SHS生产粉末可以采用两种方法来实现:

1)机械破碎SHS产物获得单一相或混合物粉末;

2)热化学(湿发冶金)的方法,从多相产物中分离所需产物。

(2) SHS烧结技术

SHS烧结技术是指在燃烧过程中发生固相烧结,从而能制备出具有一定形状和尺寸的零件,故SHS烧结能够保证制品的外形精度,烧结产品的空隙度可控制在5%—20%。SHS烧结制品可以用作多孔过滤器、催化剂载体以及耐火材料等。

(3) SHS致密化技术

SHS致密化技术是为了进一步提高材料的密实度发展的自蔓延高温合成与致密化同时进行的一体化技术。制备致密材料和制品的SHS致密化技术有如下几种:

1) SHS加压法:利用常规压力和对模具中燃烧着的SHS坯料施加压力,制备致密制品。例如,TiC基硬质合金辊环、刀片等。

2) SHS挤压法:对挤压模中燃烧着的物料施加压力,制备棒条状制品。例如,硬质合金麻花钻等。

3) SHS等静压:SHS等静压机不同于常规热等静压,没有加热器。它

利用高压气体对自燃放热的SHS反应坯料进行热等静压，制备大致密件。例如六方BN坩埚，氮化硅叶片等。

SHS致密化技术还有热爆炸成型、轧制等。

(4) SHS熔铸

如在SHS反应过程中放热量很大，使其燃烧温度超过了产物熔点，便能获得液相产品，液相可以进行传统的铸造处理，以获得铸锭或铸件。如液相属难熔物质，则意义更大。它包括两个阶段：用SHS制取高温液相和用铸造方法对液相进行处理。

目前SHS熔铸技术主要有两个研究方向，即制备铸锭和铸件的SHS技术以及离心SHS铸造技术，采用第一个技术可制备碳化物、硼化物和氧化物等涂层和金属陶瓷铸件，利用第二个技术可以铸造陶瓷的衬管以及难熔化合物(外层)—氧化锆(内层)复合管等。

(5) SHS焊接技术

在待焊接的两块材料之间添进合适的燃烧反应原料，以一定的压力夹紧待焊材料，待燃烧反应过程完成后，即可实现两块材料之间的焊接。这种方法可用来焊接耐火材料—耐火材料、金属—陶瓷、金属—金属等系统。

(6) SHS涂层技术 SHS涂层技术有3种工艺。

1) 熔铸涂层：在一定气体压力下，利用SHS反应在金属工件表面形成高温熔体，同金属基体反应后，生成有冶金结合过渡区的防护涂层，过渡区的厚度一般为0.5mm以上，其中SHS硬化涂层技术已在耐磨件中得到应用。

2) 气相传输SHS涂层：通过气相传输反应，可在金属表面形成10-250 μ m厚的金属陶瓷涂层。

3) 离心SHS涂层：将被涂物体(如钢管)内装满能进行SHS反应的粉体，利用离心力使其旋转的同时，点燃SHS反应，从而在物体表面涂上一层物质，是一种已实用化的涂层技术。

1.1.5 SHS 的过程热力学

SHS是一种特殊条件下的化学反应。热力学主要讨论反应的可能性，如某反应吸(放)热多少，在给定条件下如何判断某化学反应能否进行，进行到什么程度为止，改变条件后对反应有什么影响。

对燃烧体系进行热力学分析是研究SHS过程的基础。主要研究内容包括燃烧合成体系SHS过程的绝热温度和产物的平衡相组成。在绝热条件下，即所有反应释放的能量全用于加热反应过程中合成产物时，根据质

量守恒和能量守恒及Gibbs自由能最低原理进行计算。热力学计算是SHS过程初步研究的有效方法，有助于对SHS过程产物的温度和成分进行控制。SHS体系的热力学可以根据热力学数据来进行，包括熵、焓、热容以及其他一些有温度和成分所决定的因素。

1.1.6 SHS 动力学

在给定条件下，某化学反应在一定时间内能产生多少产物，或者说化学反应的速度如何，影响速度的因素有那些，如何影响，反应进行的具体步骤（反应机理）如何，如何改变条件来加速或抑制某些反应的进行，这些问题是化学动力学研究的范围。

动力学的基本任务是研究各种因素（诸如温度、压力、浓度、介质、催化剂等）对反应速度的影响，以揭示化学反应与物质结构之间的关系，达到控制化学反应的目的。

SHS是利用物质间反应放出的热量，使反应持续进行，从而合成新物质的技术。显然，化学动力学对SHS工艺及产物都是非常重要的。为了深入研究SHS的机理，人们需要了解发生在燃烧区域的化学转变速度等动力学特征。SHS动力学旨在研究燃烧波附近高温化学转变的规律和速度。它的研究有助于燃烧速度及模式的控制。

1.1.7 结构宏观动力学

前苏联学者Merzhanov在建立了燃烧合成过程基本机制的基础上，提出了结构宏观动力学(SMK)的基本概念。他在1990年给结构宏观动力学下了一个定义^[1]：

结构宏观动力学是研究化学反应动力学、传热、传质过程、结构转变动力学，研究和揭示上述这些过程进行速率之间的关系的一门新兴的学科^[16]。结构宏观动力学可由下面的两个公式来定义：

经典宏观动力学 = 化学动力学 + 传质传热理论

结构宏观动力学 = 经典动力学 + 结构转变动力学

结构宏观动力学其主要研究内容包括产物相转化过程及机理、产物结构转变、形成过程及动力学。采用的主要研究手段包括^[17,18]：1.燃烧波淬熄法(CFQ法)；2.实时X射线技术；3.燃烧特征推测法；4.过程激活能法；5.特征点分析法。

但是目前用于自蔓延燃烧合成机理研究的几种方法都不能完全令人满意，相对而言，实时X射线衍射分析法和燃烧波淬熄法比较理想。

1.1.8 影响 SHS 反应的因素

(1) 化学配比的影响

反应物之间不同的化学配比会释放不同的热量,从而导致燃烧温度和速率发生变化,甚至燃烧模式以及最终产物也可能改变。例如在制备 Al-Ni 金属间化合物时发现 Ni:Al=1:1 时,燃烧速度和燃烧温度均达到最大值且燃烧稳定。而当 Ni:Al=3:1 或 1:3 时,燃烧反应变得振荡甚至不发生反应。这表明后者的反应是弱放热,导致燃烧温度和燃烧速度均降低^[19~22]。

(2) 粉末粒度的影响

粉末粒度是自蔓延高温合成过程的重要工艺参数之一。粉末的大小直接影响到粉末表面积的多少,进而影响反应的接触面积和程度。一般而言,小颗粒的粉末,拥有较大的表面积,所以相对的有较快的反应速率。除此之外,在快速的反应速率之下,热量散失的机会较小,所以通常拥有小颗粒粉末的试样会有较高的燃烧温度即较快的燃烧速率。另外,粉末冶金过程要求原料有一个适当的粒度分布。对于自蔓延高温合成来说,反应物的粒度分布似乎越窄越好,宽的粒度分布会影响到所形成产物的粒度和材料的性能^[19~22]。

(3) 生坯密度的影响

生坯密度是自蔓延高温合成过程中又一个重要影响因素。对于固-固类型的自蔓延高温合成反应,密度太低,反应物之间接触面积小不利于反应的发生和进行;密度太高,生坯的传热性能提高,与反应区相邻的预热区难以积聚足够的热量达到燃烧温度,使反应过程持续。对这类自蔓延高温合成反应,存在一个密度区间,大于或小于这个密度区间,自蔓延高温合成反应便不可能发生。或者反应虽然能够发生,但自蔓延高温合成过程也是微弱的或不稳定的。这个密度区间,因反应物料的不同而不同,一般是反应物理论密度的 40%—65%^[19~22]。

(4) 反应物生坯直径的影响

生坯的直径尺寸对自蔓延高温合成反应的强弱、模式都会产生影响。这一影响主要是热的损失量所造成的。自蔓延高温合成过程中热损失的多少与生坯直径的大小有关,存在一个直径尺寸临界值。大于这个临界值,直径尺寸的变化对自蔓延高温合成过程的影响可以忽略;小于这个临界值,直径尺寸的变化对自蔓延高温合成过程的影响便很明显。对不同的反应物料,直径尺寸的临界值也不同,一般在 15—20mm 之间^[19~22]。

(5) 反应物中加入稀释剂的影响

所谓的“稀释剂”就是加入的不反应物质。稀释剂的加入一方面会吸

收燃烧合成反应时放出的热量，使反应温度和速度降低；另一方面，稀释剂的加入会使单位体积内的原料减少，单位时间、单位体积内反应放出的能量降低，同时稀释剂使压坯内的原料不连续，不利于SHS反应燃烧波的传播，使燃烧温度和燃烧速率降低^[19~22]。

(6) 保护气氛

在自蔓延高温合成反应之前，某些反应物会跟大气或保护气氛中的氧等起反应。在Mg-TiO₂体系中用氩气作保护气。

除了以上所讨论的影响因素以外，粉末的形貌、纯度、粉末吸附的水汽以及点燃前预热试样的升温速率、保温时间等，都会影响自蔓延高温合成的进行和燃烧温度，进而影响产物的显微结构和性能。

1.1.9 SHS 技术的应用

(1) 在纳米材料制备上的应用

通过对原材料进行高能活化处理，采用SHS工艺进行合成；或直接从机械合金化诱发自蔓延反应(MASHS)，或称SHS反应球磨^[2]；或采用卤化物为原料，直接采用SHS工艺可以制备各种纳米材料。另外，溶胶—凝胶法与自蔓延高温合成法相结合的自蔓延溶胶—凝胶法更是最近发展起来的一种新的制备纳米复合粉末的方法^[23]，该方法充分利用了自蔓延一次合成和溶胶—凝胶法的优点，制备的粉末不需要再进行高温热处理。

(2) 在氧化物功能材料上的应用

以往对SHS工艺的研究偏重于非氧化物陶瓷或金属结构材料，最近又对氧化物功能材料的制备加强了研究，尤其是关于铁氧体的自蔓延高温合成。利用自蔓延高温合成技术合成磁性材料是SHS技术发展的一个新方向^[24]。P.B.A vakyan利用金属氧化物和铁粉烧结了软磁(MnZn、NiZn)铁氧体材料，这类氧化物可被用作低频扼流器及磁头的耐磨磁芯；同时，还利用SHS技术合成具有钙钛矿结构的抗冲击压电陶瓷($\text{Pb}_{0.93}\text{Sr}_{0.07}$)($\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}$)O₃和($\text{Ba}_{0.24}\text{Pb}_{0.75}\text{Sr}_{0.01}$)($\text{Ti}_{0.47}\text{Zr}_{0.53}$)O₃；对天然气、气油、丙酮和乙烯醇等气体敏感的BiFeO₃、BiFe₂O₉和Bi₂V₂O₁₁陶瓷；以及对水蒸汽敏感的NaBiTi₂O₆、Na_{0.156}Bi_{4.5}Ti₄O₁₅，Bi₃TiNbO₉，BiTiTaO₆，PbBiTa₂O₉，PbBiNb₂O₉等陶瓷。这些陶瓷可应用于传感器行业。M.V.Kuznetsov^[25]用Li₂O₂，Na₂O₂，KO₂，Fe₂O₃和Fe粉的混合物在空气中成功氧化烧结了具有尖晶石结构的A_xFe_yO_z，A为碱金属。这类软磁材料可用作微波的波管材料，并且成功合成出了稀土的铬酸盐，通式为ReCr₂O₄。

(3) 在准晶和非晶制备上的应用

最近大连理工大学根据准晶生成的经验法则和诱导自蔓延合成的机理大胆尝试了用激光作诱导自蔓延的点火装置制备准晶和表征性能的一系列实验,取得了较为满意的结果,制备出了Ti-Zr-Ni系准晶材料,并且用此方法合成了Zr-Al-Ni-Cu系非晶复合材料。这项研究不仅为非晶和准晶材料的制备提供了一种简单快捷的工艺方法,而且进行了与其相关的理论研究,这将有助于深化和丰富自蔓延高温合成技术的研究内涵。

(4) 在环保材料上的应用

目前,自蔓延技术在环保材料制备方面的应用在逐渐增多,主要有以下几方面:饮用水净化过滤材料制备,如俄国Borovinskay^[14]等采用SHS工艺生产的饮用水多孔过滤膜片;工业废料的处理,如日本Miyamoto利用单晶硅制备硅芯的残渣残料通过SHS工艺制备出了Sialon基陶瓷;核废料的处理,俄国学者对核燃料密封容器材料的合成作了大量的探讨,研究合成了含硼及硼化物材料的SHS合成工艺。

(5) SHS催化剂与载体

SHS方法极易合成过渡金属碳化物、硼化物、氮化物以及金属间化合物等。SHS过程反应速度快、温度梯度高,使生成物晶体点阵具有高密度的缺陷;同时SHS易生成多孔骨架结构,使生成物具有大的表面积,吸附和催化的发生位置在催化剂表面,使其具有高活性。

(6) 在有机物合成上的应用

有机SHS反应的特点是燃烧温度较低、燃烧波速较慢,原始坯料的密实度对燃烧温度和速度有很大影响。其优点是聚合转换快、过程简单和节约能源。毫无疑问,在这一领域的研究将揭示更多新的现象和规律。

(7) 在颜料合成上的应用

颜料合成是SHS技术一个新的应用领域。各种金属氧化物在SHS燃烧产生的高温和高的温度梯度下,Fe、Co、Ni、Cr等金属离子可能渗入并保留在自旋晶格中,使点阵参数变化而改变颜色。通过改变预热温度、时间、成分、添加剂可获得很多种颜色,同时进行颜料配比又可合成出500多种颜色,并利用其高的热稳定性和化学稳定性,可用于陶瓷工业的底釉、表面釉、玻璃料和珐琅等。

(8) 在熔铸涂层上的应用

SHS熔铸涂层是利用预涂于基体表面高放热体系物料间强烈的化学反应放热,使反应产物处于熔融状态,冷却后获得表面涂层的技术。利用该技术可以实现各种角度、各种曲率半径弯管内衬陶瓷涂层的一次合成。

1.2 热剂反应自蔓延高温合成材料

1.2.1 热剂反应特点

热剂反应泛指一种还原剂（一般为金属）与另一种金属或非金属氧化物反应以形成一种更稳定的氧化物以及相应的金属或非金属，同时放出大量热量的化学反应。热剂反应的本质是自蔓延高温还原合成，其基本化学式如（1.1）式所示：



式中，A:金属氧化物、卤化物

B:非金属或非金属化合物

Z:金属还原剂

A₁:合成产品

B₁:金属还原剂化合物

在这个化学反应中包括了两个反应阶段。其一是还原反应，金属还原剂还原出单体元素；其二是单体元素间的反应，生成所需化合物。

还原 SHS 工艺与普通的元素合成 SHS 工艺相比，有其显著的特点，首先采用还原合成工艺，可以合成许多元素合成方法不能进行的材料体系。例如 B₄C 陶瓷的元素合成温度仅为 1000K，大量的研究表明，在这样温度下，合成反应不能持续下去。但采用还原 SHS 工艺 (B₂O₄+Mg+C→B₄C+MgO)，则其理论合成温度可达 2335K，合成反应得以顺利进行。其次，由于还原 SHS 工艺利用大量的易于获得的廉价的氧化物为原料，可以大大降低原料成本，尽管后期处理会增加部分成本，但与元素合成的材料相比，其成本仍然大为降低。如表 1.4 所示，用铝热剂反应合成 Al₂O₃-TiC 复相陶瓷，原材料成本只有传统方法的 13%^[26-28]。第三，采用还原合成工艺可以提高产品质量。元素合成的产品一般为团聚体，不能直接用作烧结原料，而还原合成的粉末其粒度细小，分布均匀，是理想的活性烧结粉末，同时产品的纯度可大大提高。

热剂反应包含氧化和还原过程。只有氧化物形成自由能更低的金属才能还原其他金属非金属氧化物。如图 1.3 所示^[29]，Al、Mg、Ca、Zr、Zn 和 Ti 的氧化物形成的 Gibbs 自由能在很大的温度范围内为负值，是潜在的还原剂。但是，真正实用的还原剂需要综合考虑经济性、化学性和物理稳定性等因素。Mg、Al 是目前常用的还原剂。

1.2.2 铝热剂反应合成

铝热反应是把铝粉和氧化铁粉末按一定比例配成的混合物，用引燃

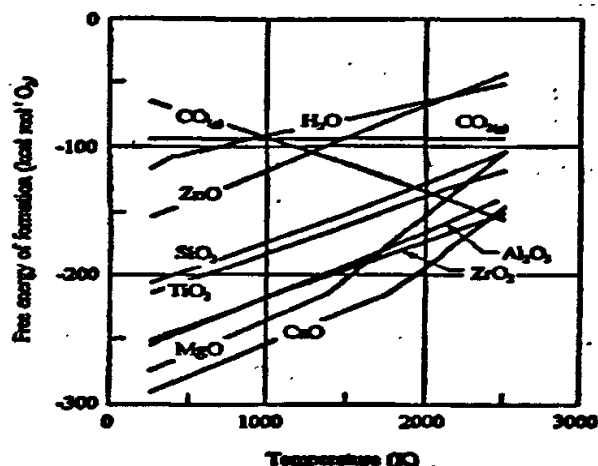
表 1.3 热剂反应的成本分析^[28]

Material	Price per kg
Aluminum (Al)	1.87
Aluminum (Al ₂ O ₃)	1.96
Carbon black (C)	0.88
Titanium (TiC)	23.00
Titanium (Ti)	14.75
Titanium oxide (TiO ₂)	1.52

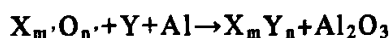
Cost(\$) of Raw Materials to Produce 1000

kg Powders by

Reaction	Exothermic	Conventional
	Reaction	Processing
Ti + C = TiC	11940	23000
3TiO ₂ + 4 Al + 3C = 3TiC + 2Al ₂ O ₃	1558	11822

图 1.3.形成氧化物的吉布斯自由能^[29]

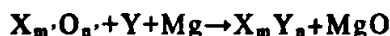
剂点燃，反应猛烈进行，得到氧化铝和单质铁并放出大量的热，温度可达到 3000℃，能使生成的铁熔化^[30,31]。铝热反应具有设备简单，速度快和高放热等优点，是燃烧合成的一个重要分支，可直接用于材料的合成，也可以用于工业生产如铁轨焊接等。铝热反应在二十世纪得到了巨大发展，广泛用于制取各种炼钢用铁合金，有色及稀有金属的冶炼，工业纯金属和非金属的生产以及复相陶瓷的制备等；铝热反应还在铁轨的焊接以及利用离心技术制备内衬复合管等方面取得了成功应用，从而使铝热反应的用途得到极大扩展。反应式为：



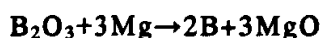
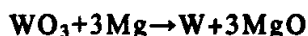
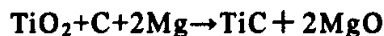
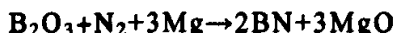
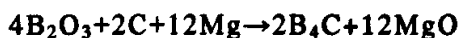
用铝热剂反应合成的材料有 MoB_2 、 WB 、 VB_2 、 Cr_3C_2 、 TiC 、 WSi_2 、 MoSi_2 等。

1.2.3 镁热剂反应合成

采用 Mg 做还原剂的最大优点是产物中 MgO 的熔点很高(3098K), MgO 一般不容易熔化。反应结束后,借助于 HCl 和 MgO 之间的反应,可以除去产物中的 MgO 副产品,得到希望的单一相^[30~32]。反应式为:



这类反应有:



这些燃烧产物是两种化合物的多孔烧结体,可形成两类粉料:单晶体粉(用不与难熔化合物反应的酸来溶解产物中的 MgO)或复合粉(对烧结体进行研磨)。

上述 Mg 热还原法 SHS 粉末都是用较廉价的原材料来制备价格比较昂贵的 W 、 B 和含 B 或 Ti 的 SHS 粉末(如 BN 、 B_4C 、 TiB_2 、 TiC 等)。

1.3 Mg-TiO_2 自蔓延高温合成反应的研究现状

1.3.1 国外研究现状

俄罗斯宏观动力学研究所 (ISMAN) 首次利用 2Mg-TiO_2 和 $2\text{Mg-TiO}_2\text{-C}$ 自蔓延高温合成反应制备了 Ti 和 TiC 粉末^[33]。他们研究表明:当反应环境的压力较低时 Mg 大量气化,这不仅影响反应进行的程度而且严重影响反应的产物成分,当在保护气(氩气)为 5MPa 时可以得到直径为 $0.5\text{--}1\mu\text{m}$ 的 Ti 和 TiC 粉末。

意大利的 Riccerri 等^[34]将 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Mg}$ 体系在氩气保护下进行振动球磨若干时间发生机械合成反应,生成 TiB_2 和 MgO ,通过一定工艺的酸洗后获得纯度达 98%、粒度为 $5\text{--}10\text{nm}$ 的 TiB_2 粉末。

韩国 Chungnam National Univers 的 H.H Nersisyan^[35], J.H.Lee,

C.W.Won 等在 TiO₂-Mg 和 TiO₂-Mg-C 体系中加入不同量的 NaCl 进行燃烧合成, 从而制备出了纳米尺度的 Ti 和 TiC 陶瓷粉末。

1.3.2 国内研究现状

武汉工业大学的王为民, 傅正义等^[36]利用 TiO₂、B₂O₃ 为原料、Mg 为还原剂研制二硼化钛陶瓷时对 Mg 与 TiO₂ 的反应做了研究。他们发现当 TiO₂ 与 Mg 的摩尔比是 1:2 时, TiO₂ 被还原成 Ti₂O 而不是单质 Ti; 当 TiO₂ 与 Mg 的摩尔比是 1:2.5 时, 有单质 Ti 生成。他们认为 Mg 需要过量主要原因与 Mg 的气化损失有关。镁的损失, 会造成合成系统还原性下降, 过量的镁可以补偿镁的损失。

东北大学的张延安^[37~39]等采用自蔓延冶金法制备了硼化钛微粉, 同样是以 TiO₂ 和 B₂O₃ 为原料、Mg 为还原剂, 采用自蔓延高温合成所得的硼化钛微粒弥散在海绵状的氧化物基体中, 然后溶去氧化物基体, 即可得到硼化钛微粉。

虽然利用 Mg 作为还原剂与 TiO₂ 进行自蔓延高温合成反应已经合成了许多化合物, 但是 Mg-TiO₂ 的自蔓延反应机理至今国内外还没有系统的研究。

1.4 本文的研究内容

本论文主要对 Mg-TiO₂ 自蔓延高温合成反应进行研究, 其中包括以下内容:

- (1) 对 Mg-TiO₂ 反应进行热力学计算, 包括吉布斯自由能的计算和绝热温度的计算;
- (2) 对 Mg-TiO₂ 体系进行差热分析, 并根据差热曲线推算动力学参数;
- (3) 对 Mg-TiO₂ 体系进行自蔓延高温合成, 利用 X 射线衍射技术对产物进行分析, 进而研究工艺参数对反应的影响。

第2章 Mg-TiO₂自蔓延高温合成反应的热力学分析

在 Mg-TiO₂ 体系的自蔓延高温合成反应中, 最主要的特点是 TiO₂ 的还原过程有分步进行的可能性, 并且 Mg-TiO₂ 反应中存在着低沸点的物质 Mg, 这都增加了反应的复杂性。对 Mg-TiO₂ 体系的各种可能反应进行吉布斯自由能的计算可以判断反应发生的趋势。

对于一个 SHS 反应, 必须分析合成反应过程能否自我维持或自我蔓延。Merzhanov 根据前苏联科学家对自蔓延高温合成反应的大量实验研究, 提出了一个得到广泛承认的经验判据: 只有当绝热温度 $T_{ad} \geq 1800K$ 时, 该 SHS 反应才能自我维持, 否则需要外界补充能量。绝热温度 T_{ad} 可根据反应化学方程式中的物质形式和相变(在有相变的情况下)的热容和焓, 用热力学方程计算出来。如果 T_{ad} 大于等于燃烧反应产物中某一相的熔点, 则可以通过计算产物的熔化率 R_m 来判断产物的状态, 对研究材料合成过程的相变有指导意义^[40-43]。

本章主要对 Mg-TiO₂ 自蔓延高温合成过程中可能化学反应的吉布斯自由能、反应的绝热温度、Ti 的熔化率进行了计算, 并且详细计算了 Mg-TiO₂ 体系中 Mg 的气化量和过量的 Mg 对绝热温度的影响。鉴于 Mg-TiO₂ 与 Al-TiO₂ 反应的相似性, 对 Al-TiO₂ 体系反应的吉布斯和绝热温度也进行了计算并与 Mg-TiO₂ 体系进行了相应的比较。

2.1 热力学理论基础

2.1.1 吉布斯自由能的计算

对于任一反应, 进行的条件为^[2,44]

$$\Delta G_T^\circ = \sum n_i (G_T)_{i,P} - \sum n_i (G_T)_{i,R} < 0 \quad (2.1)$$

式中 ΔG_T° —温度 T 时反应的自由能变化;

n_i —第 i 种物质的量;

$(G_T)_{i,P}$ —物质在温度 T 时的自由焓;

R—反应物;

P—生成物。

只要 ΔG_T° 为负, 反应就能自发进行。

利用物质吉布斯自由能函数法(计算参数见参考文献[45])

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta\phi_T \quad (2.2)$$

$$\Delta H_T^\circ = \sum (n_i H_{i,T})_{\text{生成物}} - \sum (n_j H_{j,T})_{\text{反应物}} \quad (2.3)$$

$$\Delta\phi_T = \sum (n_i \phi_{i,T})_{\text{生成物}} - \sum (n_j \phi_{j,T})_{\text{反应物}} \quad (2.4)$$

式中 ΔH_{298}° — 标准反应热效应;

$H_{i,T}$ — 纯物质 i 在温度 T 时的标准反应热效应;

$\Delta\phi_T$ — 反应吉布斯自由能函数;

$\phi_{i,T}$ — 纯物质 i 在温度 T 时的吉布斯自由能函数。

2.1.2 回归法求吉布斯自由能二项式

利用吉布斯自由能所计算的是每个温度点反应的吉布斯自由能, 这在使用上极不方便, 一般都需要转换为标准反应吉布斯自由能二项式, 使用回归法可达到此目的。

这里不讨论回归分析法的导出过程, 仅引其结论。标准反应吉布斯自由能二项式表示为

$$\Delta G_T^\circ = A + BT \quad (2.5)$$

可换写成

$$y = a + bx$$

y 与 ΔG_T° 、x 与 T 相对应。二项式中系数 A、B 可由下列二项式求出

$$B = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum (x_i - \bar{x})^2} = \frac{L_{xy}}{L_{xx}} \quad (2.6)$$

置信概率 (或相关系数) γ 由下式计算:

$$\gamma = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum (y_i - \bar{y})^2}} = \frac{L_{xy}}{\sqrt{L_{xx} \cdot L_{yy}}} \quad (2.7)$$

上式中 x_i 、 y_i 分别表示温度和在该温度下的标准反应吉布斯自由能 ΔG_T° 值; $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ 分别表示 T- ΔG_T° 表中 T 与 ΔG_T° 的算术平均值:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}; \quad \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}$$

2.1.3 标准反应热效应的推导

热力学计算的基本方程为吉布斯·赫姆赫兹 (gibbs-helmholtz) 方程和基尔霍夫 (Kirchhoff) 方程

$$d\left(\frac{\Delta G_T^\circ}{T}\right) = -\frac{\Delta H_T^\circ}{T^2} dT \quad (2.8)$$

$$d\Delta H_T^\circ = \Delta C_p dT \quad (2.9)$$

式中 ΔC_p 为生成物摩尔定压热容之和与反应物摩尔定压热容之和的差值，即反应热容差，简称热容差

$$\Delta C_p = \sum (n_i C_{p,i})_{\text{生成物}} - \sum (n_i C_{p,i})_{\text{反应物}} \quad (2.10)$$

式中 n_i 为参与反应的物质的量（系数）。而物质摩尔定压热容 ΔC_p 随温度变化的规律可以近似地用如下方程来表示：

$$C_p = A_1 + A_2 \times 10^{-3} T + A_3 \times 10^5 T^{-2} + A_4 \times 10^{-6} T^2 + A_5 \times 10^8 T^{-3} \quad (2.11)$$

若已知参与反应各物质在常温下的标准摩尔生成热 $\Delta H_{i,f,298}^\circ$ ，则常温下标准反应热效应

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum (n_i \Delta H_{i,f,298}^\circ)_{\text{生成物}} - \sum (n_i \Delta H_{i,f,298}^\circ)_{\text{反应物}} \quad (2.12)$$

2.1.4 物质相对焓的计算

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad (2.13)$$

在常温和 T 间积分上式，得

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = \int_{298}^T C_p dT \quad (2.14)$$

式中 $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ 就是标准摩尔生成焓，简称相对焓，它是指 1 摩尔纯物质在标准大气压下温度由 298K 上升到 T 时的焓差，或可理解为 1 摩尔纯物质在标准大气压下温度由 298K 上升到 T 时所吸收的热量（恒压热）。这样，如果物质为 n 摩尔，则吸收的热量为：

$$n(H_T^\circ - H_{298}^\circ) = n \int_{298}^T C_p dT \quad (2.15)$$

上式只实用于物质在研究的温度区间没有发生相变的情况。

对于最复杂的一种情形，即反应产物在升温过程中经历了固态相变（相变温度 T_{tr} ，相变热 H_{tr} ）、熔化（熔点 T_m ，熔化热 H_m ）、气化（沸点 T_B ，气化热 H_B ），绝热温度的计算公式则为^[41-47]：

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = \int_{298}^{T_1} C_p dT + \Delta H_{tr} + \int_{T_1}^{T_2} C_p' dT + \Delta H_m + \int_{T_2}^{T_3} C_p'' dT + \Delta H_B + \int_{T_3}^T C_p''' dT \quad (2.16)$$

式中， C_p 、 C_p' 、 C_p'' 、 C_p''' 分别为生成物的低温固态、高温固态、液态和气态的摩尔热容。上式右边根据情况可以减少。

2.1.5 反应的绝热温度计算

反应在 298K 的热效应 ΔH_{298}° ，可利用基希霍夫公式计算出反应在温度 T_0 时的 $\Delta H_{T_0}^\circ$ ，即

$$\Delta H_{T_0}^{\ominus} = \Delta H_{298}^{\ominus} - \int_{298}^{T_0} C_p^R dT \quad (2.17)$$

式中, $\Delta H_{298}^{\ominus}$ 为生成物标准生成焓 ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 之和减去反应物的标准生成焓之和; C_p^R 为反应物的恒压热容。

假定反应在绝热条件下进行, 反应放出的热全部用来加热生成物, 则生成物所能达到的最高温度就是绝热温度^[1]。绝热温度可通过下式计算:

$$-\Delta H_{T_0}^{\ominus} = \int_{298}^{T_{ad}} C_p^P dT \quad (2.18)$$

式中, 负号表示反应是放热的, T_0 为反应初始温度, T_{ad} 为绝热温度, C_p^P 为生成物摩尔热容。

若反应产物在升温过程中经历了固态相变 (相变温度 T_{tr} , 相变热 H_{tr})、熔化 (熔点 T_m , 熔化热 H_m)、气化 (沸点 T_B , 气化热 H_B), 绝热温度的计算公式则为:

$$-\Delta H_{T_0}^{\ominus} = \int_{298}^{T'} C_p dT + \Delta H_{tr} + \int_{T'}^{T''} C_p' dT + \Delta H_m + \int_{T''}^{T'''} C_p'' dT + \Delta H_B + \int_{T'''}^{T_{ad}} C_p''' dT \quad (2.19)$$

式中, C_p 、 C_p' 、 C_p'' 、 C_p''' 分别为生成物的低温固态、高温固态、液态和气态的摩尔热容。

2.1.6 反应产物熔化率的计算

物质固态相转变率、熔化率或蒸发率试算公式为^[44]:

$$P_k^A = (\sum n_i \Delta H_{T_0}^R - \sum n_j \Delta H_{T_k}^P) / n_j \Delta H_k^A \quad (2.20)$$

式中 n_j — 物质的量;

ΔH — 相变热;

k — 相转变形式;

$k = tr$ — 固态相转变;

$k = m$ — 熔化;

$k = B$ — 蒸发;

A — MgO、Al₂O₃、Mg、Al、Ti。

当 $P_k^A > 0$ 时相变确实存在, 给出 P 值, $T_{ad} = T_k^A$;

当 $P_k^A = 0$ 时相变未发生, $T_{ad} = T_k^A$;

2.2 Mg-TiO₂ 与 Al-TiO₂ 体系反应吉布斯自由能的计算

2.2.1 Mg-TiO₂ 的吉布斯自由能计算

利用吉布斯自由能函数法计算反应



在 298K~2000K 之间的吉布斯自由能如表 2.1 所示。

表 2.1 反应 (2.21) 的标准吉布斯自有能 ($\Delta H_{298}^\circ = -257735\text{J}$)

T/K	ϕ_{MgO}	ϕ_{Ti}	ϕ_{Mg}	ϕ_{TiO_2}	$\Delta\phi_T$	$T\Delta\phi_T$	ΔG_T°
温度 (K)	ϕ_i —纯物质 i 在 T 时的吉布斯自由能函数 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) $\Delta\phi_T$ —反应吉布斯自由能函数 ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$)						标准反应 吉布斯自 由能 (J)
298	26.945	30.627	32.677	50.334	-31.171	-9288.96	-248446
400	28.495	31.632	33.672	52.591	-31.313	-12525.20	-245210
600	35.174	35.755	37.775	62.124	-31.571	-18942.60	-238792
800	42.351	40.210	42.232	72.537	-32.089	-25671.20	-232064
922	46.808	42.803	44.846	78.589	-31.862	-29376.76	-228358
922	46.808	42.803	44.846	78.589	-31.862	-29376.76	-228358
1000	49.449	44.411	47.217	82.331	-33.456	-33456.00	-224279
1155	54.381	47.449	51.451	89.337	-36.027	-41611.65	-216123
1155	54.381	47.449	51.451	89.337	-36.027	-41611.65	-216123
1200	55.770	48.427	52.616	91.313	-36.578	-43893.60	-213841
1363	60.485	51.714	56.443	98.050	-38.252	-52137.48	-205598
1363	60.485	51.714	56.443	98.050	-38.252	-52137.48	-205598
1400	61.525	52.431	59.719	99.539	-43.496	-60894.40	-196841
1600	66.787	55.987	75.016	107.11	-67.580	-108128.0	-149607
1800	71.624	59.205	87.204	114.12	-86.073	-154931.4	-102804
1933	74.627	61.195	93.998	118.50	-96.044	-185653.1	-72081.9
2000	76.098	62.481	214.68	97.185	120.648	-200682	-57053

根据 2.1.2 的理论, 把表 2.1 的 T - ΔG_T° 对应值转换为二项式。求出 4 个温度段的吉布斯自由能的二项式:

298~922K(Mg 的熔点):

$$\Delta G_T^\circ = -258137.6 + 32.39T < 0 \quad (\gamma = 0.999925)$$

922~1155K(Ti 的相变温度):

$$\Delta G_T^\circ = -276818.96 + 52.55T < 0 \quad (\gamma = 0.99999989)$$

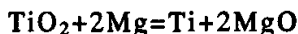
1155~1363K(Mg 的沸点):

$$\Delta G_T^\circ = -274564 + 50.60T < 0 \quad (\gamma = 0.999992625)$$

1363K~2000K:

$$\Delta G_T^\circ = -523769.37 + 233.62T < 0 \quad (\gamma = 0.99998283)$$

由最后一式可推测当 $T > 2000\text{K}$ 时



的标准吉布斯自由能二项式为：

$$\Delta G_T^\circ = -523769.37 + 233.62T$$

令 $\Delta G_T^\circ = 0$ 可得平衡温度 T 为 2242K ，也就是说，从热力学的角度看，TiO₂ 的镁热还原反应的 ΔG_T° 在 2242K 以下都是小于零的，反应自发向右进行。

2.2.2 Mg-TiO₂、Al-TiO₂ 体系吉布斯自由能的计算

在 Mg-TiO₂、Al-TiO₂ 体系中，所有可能发生的反应有：



图 2.1 为式(2.22)~(2.29)的反应自由能随温度的变化。从图中可以看出：所有反应进行的可能性都很大，同时反应放出大量的热量，可保证 SHS 还原反应的顺利完成。

对于 Mg-TiO₂ 体系，在 $298\text{K} \sim 600\text{K}$ 之间，Mg 与 TiO₂ 反应生成 Ti 的可能性最大；随着温度的升高，单质 Ti 的还原趋势下降，在 $600\text{K} \sim 1000\text{K}$ 之间最容易生成 Ti₃O₅ 其次才是 Ti 单质；当温度大于 1000K 时，生成 Ti 的趋势不仅小于 Ti₃O₅ 而且小于生成 Ti₂O₃ 的趋势，其中当温度达到 1363K 时，各种反应的 ΔG - T 曲线发生了转折，这是由于 Mg 在 1363K 时发生气化所致；当温度超过 1600K 时，Ti 单质生成的趋势小于任何一个 TiO₂ 低价氧化物的生成趋势。从而可以看出，要使生成 Ti 的趋势增大，合成过程中控制合成温度将是十分重要的。

对于 Al-TiO₂ 体系，除了 $\text{Al} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 反应的 ΔG 随温度的升高直线上升外，生成其它低价氧化物反应的 ΔG 都有先升后降的趋势，并且随温度变化的趋势不大；在 $298\text{K} \sim 1400\text{K}$ 之间，生成 Ti₃O₅ 的趋势最大，然后依次是 Ti₂O₃、Ti 和 TiO，当温度超过 1400K 时，生成 Ti 的趋势开始小于生成 TiO 的趋势，反应最难发生，所以与 Mg-TiO₂ 体系类似，要使单质 Ti 生成的更容易，也应该适当地控制反应温度。

总的来说，由于 Mg 的还原性较 Al 大，所以在低温时，Mg-TiO₂ 较

Al-TiO₂ 发生反应的趋势大。Mg-TiO₂ 的 ΔG 随温度的变化较大，当温度大于 1363K 时 ΔG 随温度的升高迅速增大，当温度达到 1750K 时，Mg+TiO₂→Ti+MgO 的反应趋势开始小于 Al+TiO₂→Ti+ Al₂O₃ 反应趋势，分析认为是 Mg 气化引起的。

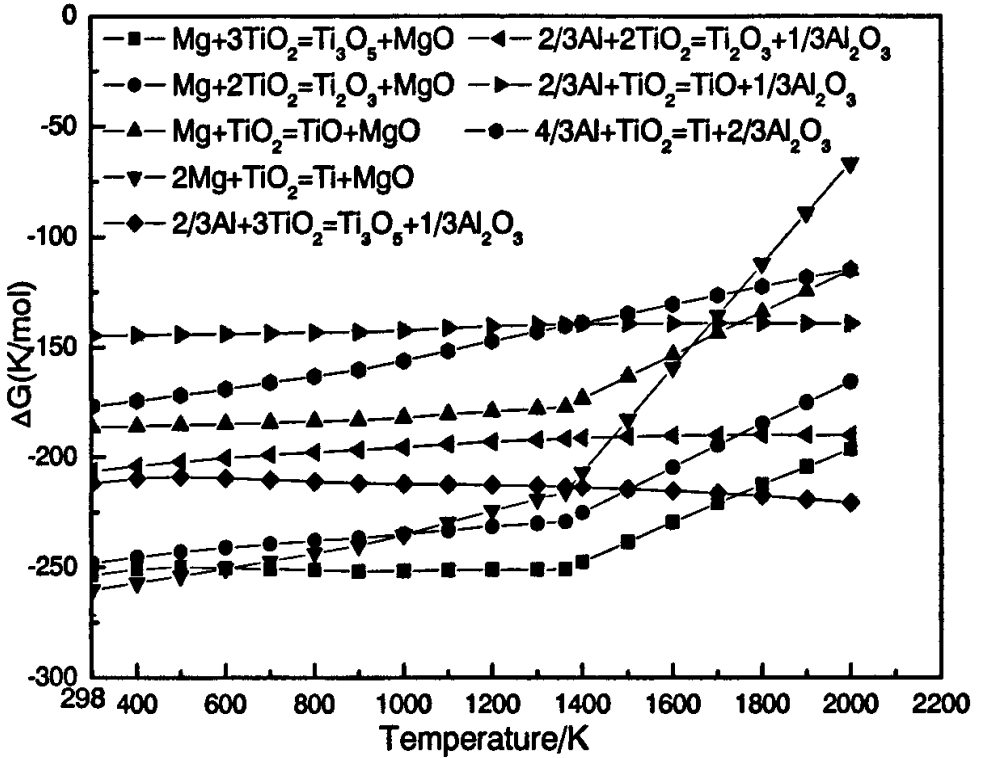


图 2.1 Mg-TiO₂ 、Al-TiO₂ 各种化学反应的自由能随温度的变化规律

2.3 Mg-TiO₂ 体系的反应热效应

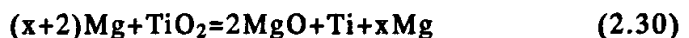
以 1 摩尔生成物为标准，计算式(2.22)–(2.25)常温下的反应热效应如表 2.2 所示。

表 2.2 Mg-TiO₂ 体系在常温下的反应热效应

生成物	Ti ₃ O ₅	Ti ₂ O ₃	TiO	Ti
反应热效应 $\Delta H_{298}^{\ominus}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	226146	232589	176105	257735

2.4 Mg-TiO₂ 反应的绝热温度

将 Mg-TiO₂ 反应的方程式表示如下



过量的 Mg 在反应中作为生成物的一部分，为此要先算出 Mg 的气化

量。根据式 (2.20) 分别试算出 Ti 的熔化率 P_m^n 和 Mg 的蒸发率 p_B^{Mg} ，由于大多数工业 TiO₂ 粉末为金红石和锐钛矿的混合物且锐钛矿占主要比例^[48]，所以以下各种计算（包括 Al-TiO₂ 体系的相关计算）都计算了 TiO₂ 为金红石和锐钛矿两种情况，计算所用热力学参数见文献 45。

如果 $P_m^n \geq 1$ (Ti 完全熔化) 并且 $p_B^{Mg} \geq 1$ (Mg 完全气化) 则

$$-\Delta H_{T_0}^{\circ} = \int_{298}^{T^n} C_p^{\alpha-Ti} dT + H_{Ti}^n + \int_{T_m^n}^{T^n} C_p^{\beta-Ti} dT + H_m^n + \int_{T_m^n}^{T^n} C_p^{Ti-Mg} dT + 2 \int_{298}^{T^n} C_p^{MgO} dT + x \left(\int_{298}^{T_m^{Mg}} C_p^{Mg} dT + H_m^{Mg} + \int_{T_m^{Mg}}^{T_B^{Mg}} C_p^{Ti-Mg} dT + H_B^{Mg} \right) \quad (2.31)$$

如果 $0 < P_m^n < 1$ (Ti 部分熔化) 或 $P_m^n = 0$ (Ti 未熔化)，给出 P_m^n ， $T_{ad} = T_m^n = 1933K$ ；

如果 $P_m^n < 0$ (Ti 未熔化)， $p_B^{Mg} \geq 1$ (Mg 完全气化) 则

$$-\Delta H_{T_0}^{\circ} = \int_{298}^{T^n} C_p^{\alpha-Ti} dT + H_{Ti}^n + \int_{T_m^n}^{T^n} C_p^{\beta-Ti} dT + 2 \int_{298}^{T^n} C_p^{MgO} dT + x \left(\int_{298}^{T_m^{Mg}} C_p^{Mg} dT + H_m^{Mg} + \int_{T_m^{Mg}}^{T_B^{Mg}} C_p^{Ti-Mg} dT + H_B^{Mg} \right) \quad (2.32)$$

如果 $P_m^n < 0$ (Ti 未熔化)， $0 < p_B^{Mg} < 1$ (Mg 部分气化) 或 $p_B^{Mg} = 0$ (Mg 未气化)，给出 p_B^{Mg} ， $T_{ad} = T_B^{Mg} = 1363K$ ；

如果 $P_m^n < 0$ (Ti 未熔化)， $p_B^{Mg} < 0$ (Mg 未气化) 则

$$-\Delta H_{T_0}^{\circ} = \int_{298}^{T^n} C_p^{\alpha-Ti} dT + H_{Ti}^n + \int_{T_m^n}^{T^n} C_p^{\beta-Ti} dT + 2 \int_{298}^{T^n} C_p^{MgO} dT + x \left(\int_{298}^{T_m^{Mg}} C_p^{Mg} dT + H_m^{Mg} + \int_{T_m^{Mg}}^{T_B^{Mg}} C_p^{Ti-Mg} dT \right) \quad (2.33)$$

用 Matlab 编程（程序见附录）可以计算出不同 x 时反应的绝热温度如图 2.2 所示。

从图中可以看出，绝热温度随着 Mg 摩尔量的增加而降低。当过量 Mg 的量 $x < 0.4$ 时，无论是金红石还是锐钛矿，反应的绝热温度均大于 1800K，满足 Merzhanov 等提出的经验判据^[19,49]：只有当绝热温度 $T_{ad} \geq 1800K$ 时，该 SHS 反应才能自我维持，否则需要外界对体系补充能量。 $x = 0.5$ 时，金红石和锐钛矿与 Mg 反应的绝热温度均低于 1800K，所以在不预热的情况下，要使反应自我维持，过量 Mg 的摩尔量不能超过 0.5。另外，Mg-TiO₂ 反应体系的合成温度大大超过 Mg 的气化温度，在 SHS 反应过程中，部分 Mg 将气化损失，这必然会影响合成的过程和最终产物的结构，因此合成过程中控制合成温度从而控制 Mg 的气化损失，将

是十分重要的。

从图中还可以看出，当 $0.1 < x < 0.2$ (金红石) (锐钛矿: $0.2 < x < 0.3$) 时，绝热温度曲线出现了一个平台，分析是与 Ti 的熔化有关。利用(2.20)式计算 Ti 的熔化率显示当 $0.11 \leq x \leq 0.21$ (金红石) (锐钛矿: $0.17 \leq x \leq 0.28$) 时， $0 \leq P_m^n \leq 1$ ，所以当 $0.11 \leq x \leq 0.21$ (金红石) (锐钛矿: $0.17 \leq x \leq 0.28$) 时，反应放出的热只能用来维持 Ti 的熔化，体系的温度并无显著上升。

2.5 Mg 的气化量计算

表2.3列出了不同摩尔的Mg与金红石、锐钛矿反应时的气化量。

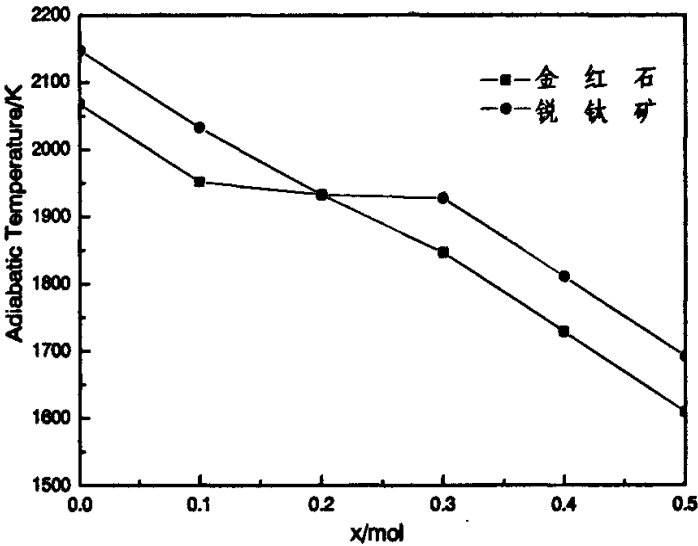


图 2.2 过量的 Mg 对绝热温度的影响

表 2.3 不同 x 时 Mg 的气化量

x/mol		0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Mg的气化量(n)/mol	金红石	0.93	0.90	0.86	0.83	0.80	0.77
	锐钛矿	1.02	0.99	0.96	0.92	0.89	0.86

从表中可以看出反应过程中Mg大量气化，所以要使反应进行的较完全，得到Ti，理论上Mg应该达到2.93mol或3.02mol，但是，由于反应过程中存在生成低价氧化物以及二次反应等低放热反应，所以实际Mg的气化量可能小于表中的值。表中的数据还显示，随着Mg摩尔量增加，Mg的气化量相应地减少，这是由于过量的Mg在反应过程中起稀释剂的作用，降低了反应的温度，从而使Mg的气化量减少。所以合成过程中，Mg适当

地过量不仅可以弥补由于很高的绝热温度时Mg气化损失的部分，而且可以降低反应的绝热温度，从而减少Mg的气化。从减少Mg气化损失的意义，再次说明了合成过程中控制合成温度的重要性。

2.6 Al-TiO₂ 反应的绝热温度

将Al-TiO₂反应的方程式表示为：



首先根据式(2.20)计算Ti的熔化率 P_m^n ，如果 $P_m^n < 0$ ，则按(2.35)式计算绝热温度，如果 $0 < P_m^n < 1$ 或 $P_m^n = 0$ ，给出 P_m^n ， $T_{ad} = T_m^n = 1933\text{K}$ ，否则 $P_m^n > 1$ ，按(2.36)式计算绝热温度。

$$\begin{aligned} -\Delta H_{T_0}^0 = & 3 \times \left(\int_{298}^{T_r^n} C_P^{\alpha-n} dT + H_u^n + \int_{T_{Ti}^n}^{T_r^n} C_P^{\beta-n} dT \right) + 2 \times \left(\int_{298}^{800} C_{P1}^{\text{Al}_2\text{O}_3} dT + \int_{800}^{T_r^n} C_{P2}^{\text{Al}_2\text{O}_3} dT \right) + \\ & y \left(\int_{298}^{T_m^{\text{Al}}} C_P^{\text{Al-Al}} dT + H_m^{\text{Al}} + \int_{T_m^{\text{Al}}}^{T_r^n} C_P^{\text{Al-Al}} dT \right) \end{aligned} \quad (2.35)$$

$$\begin{aligned} -\Delta H_{T_0}^0 = & 3 \times \left(\int_{298}^{T_r^n} C_P^{\alpha-n} dT + H_r^n + \int_{T_r^n}^{T_m^n} C_P^{\beta-n} dT + H_m^n + \int_{T_m^n}^{T_r^n} C_P^{\text{Al-Al}} dT \right) + \\ & 2 \times \left(\int_{298}^{800} C_{P1}^{\text{Al}_2\text{O}_3} dT + \int_{800}^{T_r^n} C_{P2}^{\text{Al}_2\text{O}_3} dT \right) + y \left(\int_{298}^{T_m^{\text{Al}}} C_P^{\text{Al-Al}} dT + H_m^{\text{Al}} + \int_{T_m^{\text{Al}}}^{T_r^n} C_P^{\text{Al-Al}} dT \right) \end{aligned} \quad (2.36)$$

计算结果如图2.3—2.6所示。

从图中可以看出，对于同一体系，随着预热温度的升高，绝热温度和Ti的熔化率也升高，这主要是因为反应初始温度升高时，反应体系的总体热量增多，从而绝热温度升高。对于金红石型TiO₂，当预热温度为500K时Ti才开始有熔化，当预热温度升高到800K时，在 $0 \leq y \leq 1$ 的范围内Ti均完全熔化，而锐钛矿型TiO₂则相应地低100K，这与金红石型TiO₂比锐钛矿型TiO₂的标准摩尔生成热高有关。不论预热温度如何变化，随着Al的量的增加，绝热温度和Ti的熔化率都下降，因为过量的Al起稀释剂的作用，使单位体积内的原料减少，单位时间、单位体积内放出的能量降低，从而使绝热温度降低。与Mg-TiO₂体系类似，绝热温度曲线上出现的平台是由于Ti的熔化率处于0~1之间的缘故。

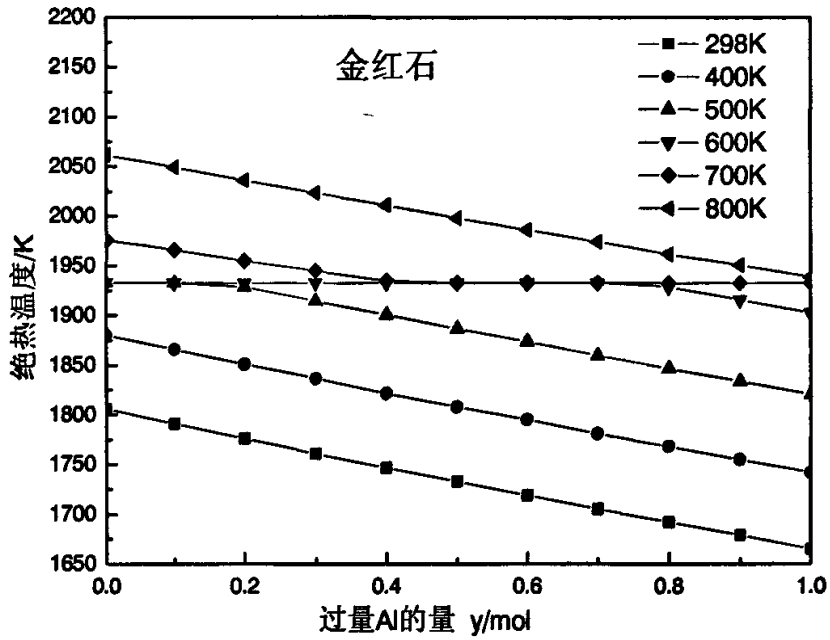


图2.3 过量的Al与预热温度对Al-TiO₂反应（金红石）的绝热温度的影响

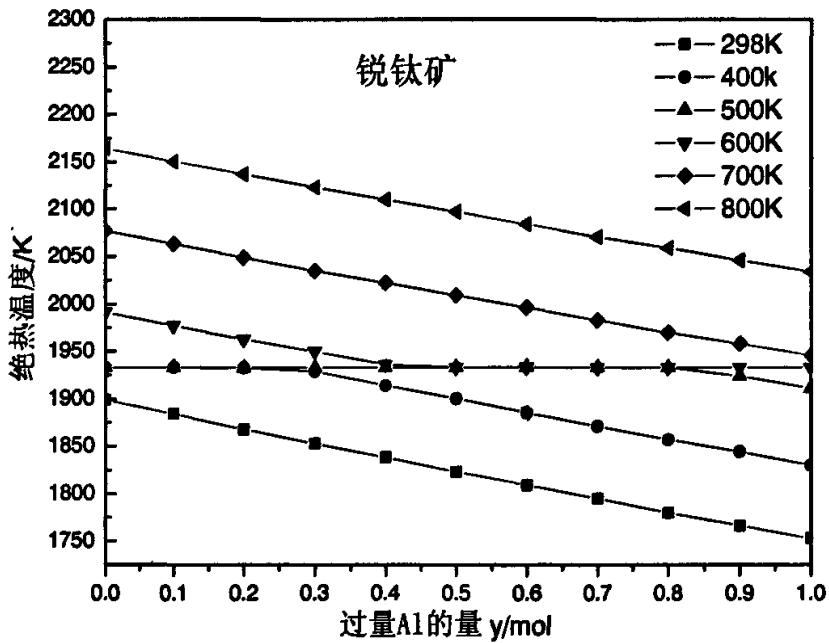
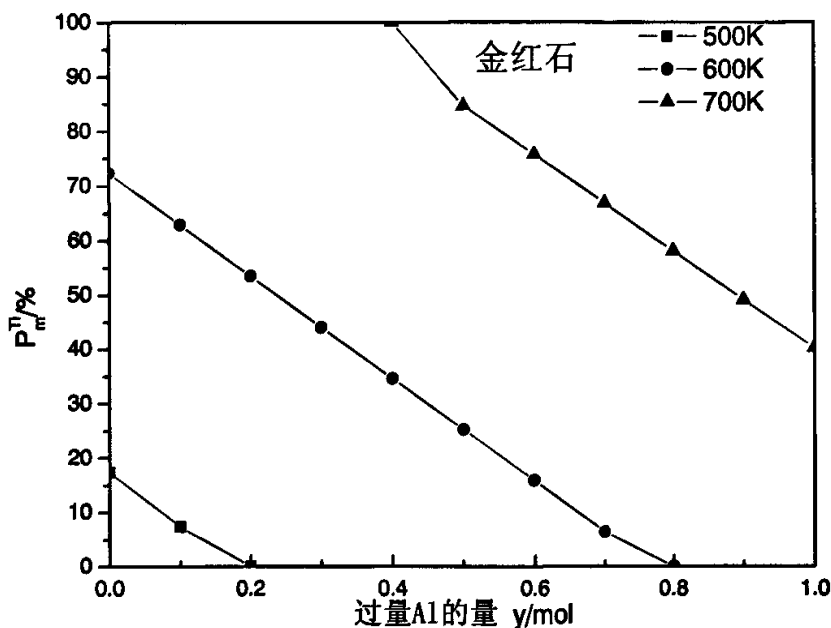
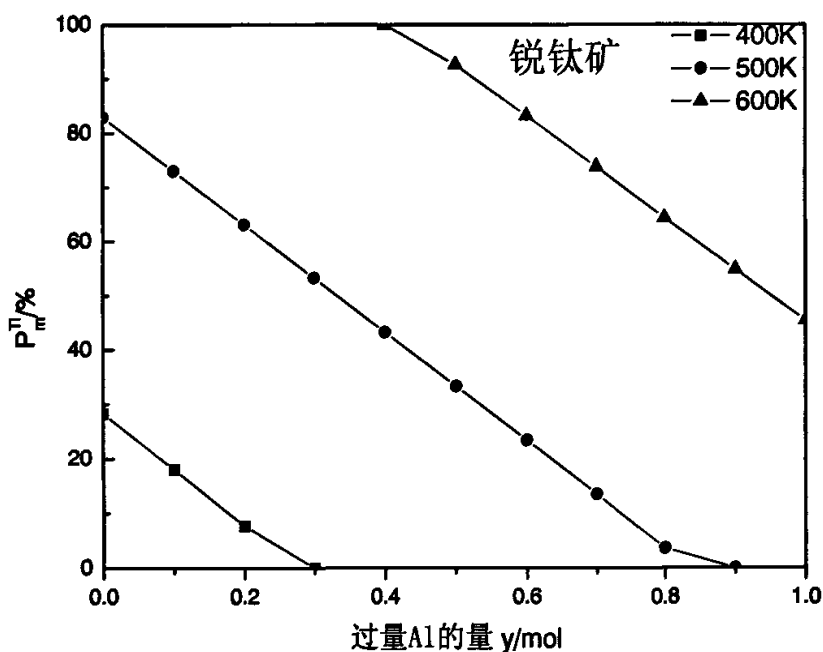


图2.4 过量的Al与预热温度对Al-TiO₂反应（锐钛矿）的绝热温度的影响

图2.5 过量的Al与预热温度对Al-TiO₂反应（金红石）Ti熔化率的影响图2.6 过量的Al与预热温度对Al-TiO₂反应（锐钛矿）Ti熔化率的影响

2.7 小结

(1) 计算反应 $2\text{Mg} + \text{TiO}_2 = \text{Ti} + 2\text{MgO}$ 在 2242K 以下的吉布斯自由能 ΔG_T° 都小于零，即反应可以自发向右进行。

(2) 通过计算 Mg-TiO₂、Al-TiO₂ 体系中可能发生化学反应的吉布斯

自由能，发现反应非常容易进行，并且体系中可能进行生成 Ti_3O_5 、 Ti_2O_3 、 TiO 等多种低价氧化物的反应，随着温度的升高，单质 Ti 还原反应趋势下降。

(3) 理论上计算了不同摩尔的 Mg 、 Al 分别与金红石、锐钛矿反应的绝热温度和反应时 Ti 的熔化率，得出： Mg-TiO_2 反应的绝热温度随着 Mg 摩尔量的增大而降低，当过量 Mg 的摩尔量等于 0.5 时，反应的绝热温度小于 1800K；同样 Al-TiO_2 反应的绝热温度也随着 Al 摩尔量的增大而降低，但是却随着预热温度的升高而升高；无论是 Mg-TiO_2 还是 Al-TiO_2 反应绝热温度出现的平台都是由于 Ti 的熔化吸热所致。

(4) 计算 Mg 不同摩尔反应时的气化量表明： Mg-TiO_2 反应过程中， Mg 要大量气化，所以，要使 Mg-TiO_2 反应较完全，得到 Ti ，配料时 Mg 应该适当地过量。

第 3 章 实验材料及过程

3.1 实验材料及设备

3.1.1 实验材料

(1) 镁粉

理化性能：活性镁含量为 99.0%，粒度：100—200 目。

生产厂家：上海山浦化工有限公司。

(2) 钛白粉

TiO₂ 为分析纯，含量不小于 99.0%，灼烧失重 0.5%，干燥失重 0.5%。

生产厂家：广东·汕头市西陇化工厂。

3.1.2 实验设备

(1) 球磨机

采用德国产的 Pulacrisette-5 型高速行星式球磨机混合原料，使 Mg-TiO₂ 混合均匀，增加原料反应时的反应活性。

(2) 压力机

采用岛津万能试验拉伸机（AG-10TA）按不同要求对混合好的 Mg-TiO₂ 原料进行压坯。

(3) 自蔓延高温合成装置

采用本实验室自制的自蔓延高温合成炉对压好的 Mg-TiO₂ 坯料进行自蔓延高温合成。图 3.1 是实验装置的示意图。

(4) 辅助工具

电子秤、差热分析仪、X 射线衍射仪、x-y 函数记录仪、秒表等。

3.2 实验工艺

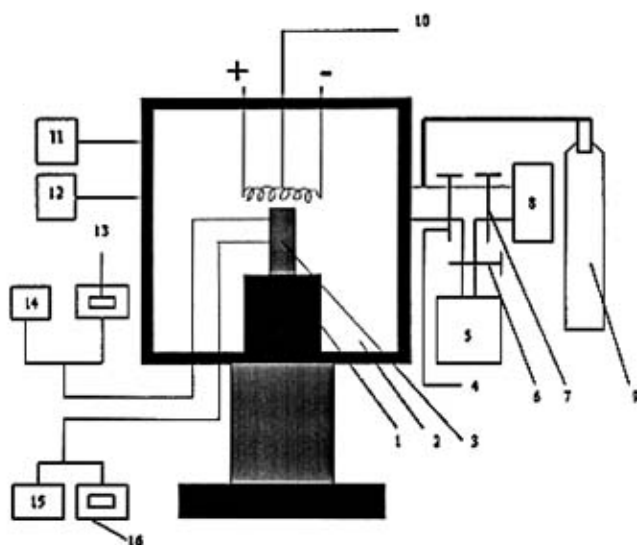
3.2.1 实验工艺流程

实验工艺流程图如图 3.2 所示。

3.2.2 实验步骤

(1) 混料

将 Mg 粉和 TiO₂ 粉按：2.0:1、2.2:1、2.4:1、2.5:1、2.6:1、2.7:1、2.8:1、2.9:1、3.0:1、3.1:1 的摩尔比置入球磨罐中，按 1.5:1 的球料比加入直径为



1—垫块 2—反应容器 3—试样 4—手动阀门 5—扩散泵 6—高压阀门
7—三通阀门 8—真空泵 9—氩气瓶 10—钨丝 11—压力表 12—真空表
13—记录仪1 14—测温仪1 15—测温仪2 16—记录仪2

图3.1 自蔓延反应装置示意图

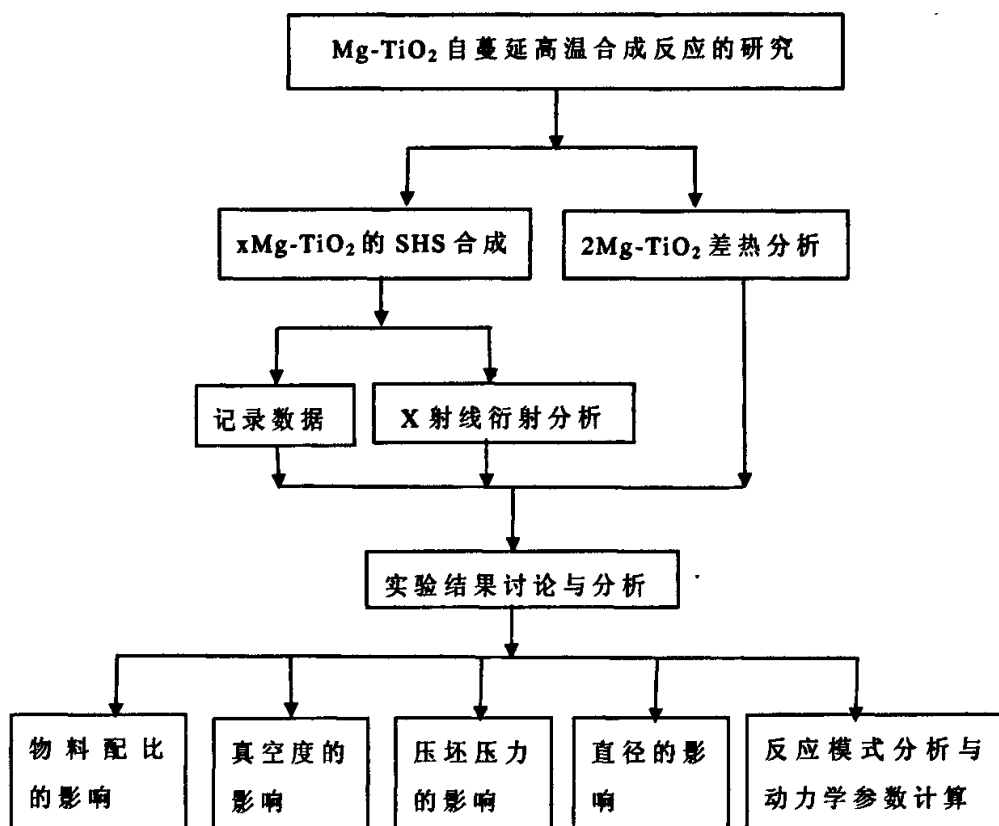


图3.2 实验工艺流程图

15mm的钢球，以150r/h的转速在氩气保护下混料5小时。

(2) 差热分析

对Mg与TiO₂的摩尔比为2.0:1的混合料做差热分析，升温速率为10K/min，考虑到Mg极易被氧化用氩气做保护气氛。

(3) 压样

在轴向压力机上按以下方案压制试样：

方案一：将Mg与TiO₂的摩尔比为2.0:1、2.2:1、2.4:1、2.5:1、2.6:1、2.7:1、2.8:1、2.9:1、3.0:1、3.1:1的混合料，在300MPa的压力下压制成直径为16mm，高为20mm的圆柱状压坯；

方案二：将Mg与TiO₂的摩尔比为3.0:1的混合料，在300MPa的压力下压成直径为16mm，高为20mm的圆柱状压坯；

方案三：将Mg与TiO₂的摩尔比为3.0:1的混合料，分别在50MPa、100MPa、150MPa、200MPa、250MPa、300MPa、350MPa、400MPa、450MPa的压力下压制成直径为16mm，高为20mm的圆柱状压坯

方案四：将Mg与TiO₂的摩尔比为3.0:1的混合料，在135MPa的压力下压成直径分别为16mm、20mm、30mm，高为28mm的圆柱状压坯。

(4) 自蔓延高温合成

按以下方案在自蔓延高温合成炉中燃烧Mg-TiO₂试样，每个相同的试样做三次，结果取平均值。

1) 不同物料配比时试样的燃烧合成

将方案一所压的压坯放入自蔓延高温合成炉中，当自蔓延高温合成炉内的真空度达到 $4 \times 10^{-3} \text{Pa}$ （所用的自蔓延合成炉所能达到的极限真空度）时，充入0.05MPa的氩气，钨丝点火反应，同时用两支镍铬镍硅热电偶与X-Y函数记录仪相连测量燃烧温度和燃烧所达到最高温度的时间差，并计算燃烧波速度。用X射线衍射分析产物的相组成。

2) 不同真空度下试样的燃烧合成

将方案二所压的压坯放在自蔓延合成炉中，然后分别在空气中、真空度为1Pa、 $1 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 和 $4 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 时，充入0.05MPa的氩气，用钨丝点火反应。用X射线衍射分析产物的相组成。

3) 不同压坯压力下试样的燃烧合成

将方案三所压的压坯放在自蔓延合成炉中，当真空度为 $4 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 时，充入0.05MPa的氩气后点火反应。同时用热电偶和函数记录仪测量燃烧温度和燃烧所达到最高温度的时间差，并计算燃烧波速度。

4) 不同直径试样的燃烧合成

将方案四所压的压坯放在自蔓延合成炉中当真空度为 $4 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 时，

在 0.05MPa 的氩气气氛中点火反应。用热电偶和函数记录仪测量燃烧温度和燃烧所达到最高温度的时间差，并计算燃烧波速度。

第4章 2Mg-TiO₂反应的差热分析和动力学参数推算

差热分析 (Differential Thermal Analysis) 是使用最早、应用最广和研究最多的一种热分析技术。差热分析法往往比热重法(TG)可以给出更多关于试样的信息, 而且新发展的差示扫描量热法(DSC)也与 DTA 技术密切关系。

活化分子应具有的平均能量与一般分子的平均能量之差称为活化能^[50], 它是化学反应的阻力。活化能在化学动力学的研究中占有重要的地位, 利用活化能可以推测化学反应的历程, 活化能还对反应工艺具有重要的影响。

在化学反应速率方程中, 各反应物的浓度项的指数之和称为反应级数。反应级数是一个很重要的概念, 它是确定动力学方程的关键, 由实验确定的动力学方程虽是经验性的, 但却有着极为重要的作用, 一方面可以由此而知在指定条件下哪些组分以怎样的关系影响反应速率, 为化学工程设计合理的反应提供重要的依据; 另一方面也可以为研究反应机理提供线索, 是确定反应历程的重要依据。

本章对 Mg-TiO₂ 的差热曲线进行了分析, 并根据差热曲线计算了反应的活化能和反应级数。

4.1 差热分析的基本原理

差热分析是在程序控制温度下, 测量物质和参比物的温度差跟温度关系的一种技术, 当试样发生任何物理或化学变化时, 所释放或吸收的热量使试样温度高于或低于参比物的温度, 从而相应地在差热曲线上可得到放热或吸热峰^[51]。

4.1.1 差热曲线的形成

物质在加热或冷却过程中会发生物理变化或化学变化, 与此同时, 往往还伴随吸热或放热现象。伴随热效应的变化, 有显型转变、沸腾、升华、蒸发、熔融等物理变化, 以及氧化还原、分解、脱水和离解等化学变化。另有一些物理变化, 虽无热效应发生但比热容等某些物理性质也会发生改变, 这类变化如玻璃化转变等。物质发生焓变时质量不一定改变。但温度是必定会变化的。差热分析正是在物质这类性质基础上建立的一种技术。

4.1.2 差热曲线提供的信息

差热曲线直接提供的信息主要有峰的位置、峰的面积、峰的形状和个数。通过它们不仅可以对物质进行定性和定量分析而且还可以研究变化过程的动力学。

峰的位置是由导致热效应变化的温度和热效应种类（吸热或放热）决定的。前者体现在峰的起始温度上，后者体现在峰的方向上。不同物质，其热性质是不同的，相应地差热曲线的峰的位置，峰的个数和形状就不一样，这是用差热分析对物质进行定性分析依据。

曲线形状与过程的动力学性质有关。这从 DTA 曲线上峰的形成直接与体系的 dQ/dt 相关联就可以理解。

4.1.3 差热的分析影响因素

(1) 样品因素

1) 试样性质的影响

样品因素中，最重要的是试样的性质。可以说试样的物理和化学性质，特别是它的密度、比热容、导热性、反应类型和结晶等性质决定了差热曲线的基本特征：峰的个数、形状、位置和峰的性质（吸热或放热）。这方面的影响比较明确，不作详细讨论^[51]。

试样粒度也会影响差热曲线。一般试样粒度对差热曲线的影响服从以下基本规律：

(a) 有气体参加的反应，粒度减小，反应速率将因表面和活性点的增加而加快、峰温则随之降低。粒度改变，也可因影响反应（或产物）气体的扩散阻力和粒子间的气体浓度而使峰形和峰温改变。一般是，装填粒度小的试样常不利于气体扩散，从而易使峰形扩张和峰温向高温方向移动。

(b) 在粉碎试样过程中，试样晶体可能会发生结晶度下降和缺陷增多，至使试样内能增加，峰温向低温移动和峰面积减小。一般认为，当粒度小于 $1\mu\text{m}$ 时，应考虑这种影响。

(c) 相对而言，大容重样品和紧密装填的试样有较好的导热性，试样内的温度梯度也较小。对于高温区的差热峰，出热辐射是传热的主要途径，所以受试样粒度的影响也就不大显著。

2) 参比物性质的影响

作为参比物的基本条件是在试验温区内具有热稳定的性质，它的作用是为获得 ΔT 创造条作。为了获得尽可能与零线接近的基线，需要选择与试样导热系数尽可能相近的参比物。然而，参比物的选择在很大程度上

还是依靠经验。例如燃料电池的电极分析使用镍粉作参比物。在缺乏可资借鉴的经验时，将参比物和试样的有关性质比较后，通过试验来确定。所选参比物，最终必须满足基线能够重复这一基本要求。

3) 惰性稀释剂的影响

惰性稀释剂是为了实现某些目的而掺入试样、覆盖或填于试样底部的物质。理想的稀释剂应不改变试样差热分析的任何信息。然而在实际使用中已发现尽管稀释剂与试样之间没有发生化学作用，但稀释剂的加入或多或少会引起差热峰的改变并往往降低差热分析的灵敏度。

(2) 实验条件的影响

1) 试样量的影响

试样量对热效应的大小和峰的形状有着显著的影响。一般而言，试样量增加，峰面积增加，并使基线偏离零线的程度增大。然而只有在均温块与坩埚的大小、形状等条件一定时，试样用量才可能是一个相对独立的影响因素。试验表明，只有在适当条件下峰面积才与试样用量成正比。

2) 升温速率的影响

升温速率对差热曲线的影响可以归结为以下几点：

(a) 对有质量变化的反应（如化学反应）和没有质量变化的反应（如相变反应）。其影响途径有着明显的差别。而且对前者的影响更大，这反映在加热速率增加使峰温、峰高和峰面积均增加，而与反应时间对应的峰宽减小。

(b) 如果以在试样中直接测量的温度作温度轴，对没有质量变化的反应，升温速率对峰温几乎没有影响，但影响峰的振幅和曲线下面的面积。

3) 炉内气氛的影响

已有许多研究实例说明气氛组成、气氛压力、气氛类型对差热分析结果都有影响。

4) 试样预处理的影响

在实践中，为了实现某一研究目的，在测定前需要对试样进行某些化学处理或磨碎等物理处理，这些处理均可能对差热分析带来影响。

5) 温度差 ΔT 的检测灵敏度和记录仪走纸速率的影响

通常，当试样量减少，或者差热电偶获得的热电动势较小，以及为了检测微小变化在差热曲线上产生的峰时，通过提高差热灵敏度可以获得较明显的峰。但是，这可能易使基线漂移。

不同的记录走纸速率，对差热曲线的峰形也有影响。对于快速反应或两个紧相邻的快速反应，走纸速率快将有助于明显地反映出反应的变

化过程，而且差热曲线上的蜂形也较合理。

(3) 仪器因素的影响

加热方式、样品支持器、温度测量和热电偶以及电子仪器的工作状态等因素都会影响差热分析。

4.2 根据 DTA 结果推算合成过程的动力学

差热曲线与基线之间距离的变化反应了试样和参比物之间的温差的变化，而这种温差的变化是由试样相对于参比物所产生的热效应引起的，即试样所产生的热效应与差热曲线的峰面积 S 成正比关系：

$$\Delta H = KS \quad (4.1)$$

典型的差热曲线如图 4.1 所示。

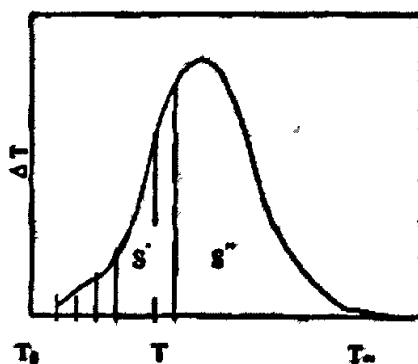


图 4.1 DTA 计算反应变化率的示意图

本文采用 Freeman-Carroll 微分法处理实验数据。现设 $T_0 \rightarrow T_\infty$ 的 DTA 曲线总面积为 S ， $T_0 \rightarrow T$ 的 DTA 曲线面积为 S' ， $T \rightarrow T_\infty$ 的 DTA 曲线面积为 S'' 。由于化学反应进行的程度可直接用热效应来量度，所以反应的变化率 α 为^[52]：

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_T} = \frac{S'}{S} \quad (4.2)$$

$$1 - \alpha = \frac{S''}{S} \quad (4.3)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{S'}{S} \right) = \frac{1}{S} \frac{dS'}{dT} = \frac{1}{S} \frac{d}{dT} \int_{T_0}^T \Delta T dT \quad (4.4)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{\Delta T}{S} \quad (4.5)$$

根据动力学方程式：

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\phi} (1-\alpha)^n \exp(-E/RT) \quad (4.6)$$

将 (4.4) 代入式 (4.5) 可得:

$$\frac{\Delta T}{S} = \frac{A}{\phi} \left(\frac{S'}{S}\right)^n \exp(-E/RT) \quad (4.7)$$

取对数得:

$$\lg \Delta T - \lg S = \lg \frac{A}{\phi} - \frac{E}{2.303RT} + n \lg S' - n \lg S \quad (4.8)$$

然后以差减的形式表示 (注意到上式中 S、A、 ϕ 均为常数):

$$\Delta \lg \Delta T = \frac{E}{2.303} \Delta \left(\frac{1}{T}\right) + n \Delta \lg S' \quad (4.9)$$

$$\frac{\Delta \lg \Delta T}{\Delta \lg S'} = - \frac{E}{2.303R} \cdot \frac{\Delta \left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta \lg S'} + n \quad (4.10)$$

做 $(\Delta \lg \Delta T / \Delta \lg S' - \Delta(\frac{1}{T}) / \Delta \lg S')$ 图, 应为一条直线, 其斜率为 $-E/2.303R$, 截距为 n 。因此可通过 DTA 曲线和方程式 (4.9) 求出活化能 E 和反应级数 n 等动力学参数, 并采用 Kissinger 法对反应级数进行验算对比^[52]。

Kissinger 法计算反应级数是根据反应级数与 DTA 曲线形状之间的关系确定的, 它定义曲线两拐点处斜率之比 (见图 4.2) 为峰形指数:

$$I = \frac{a}{b}$$

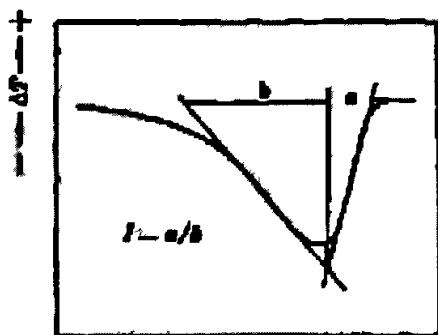


图 4.2 由 DTA 曲线测定峰形指数^[52]

利用反应加速度在拐点处达到极值, 即 $d^3\alpha/dt^3=0$, 可以得到 I 仅与 n 有关:

$$I = 0.63n^2 \quad (4.11)$$

或

$$n = 1.26I^{1/2} \quad (4.12)$$

这样，就可以计算出 n 值。

4.3 2Mg-TiO₂ 合成反应的 DTA 分析

对 $2\text{Mg} + \text{TiO}_2 = \text{Ti} + 2\text{MgO}$ 反应所作的 DTA 结果如图 4.3 所示：

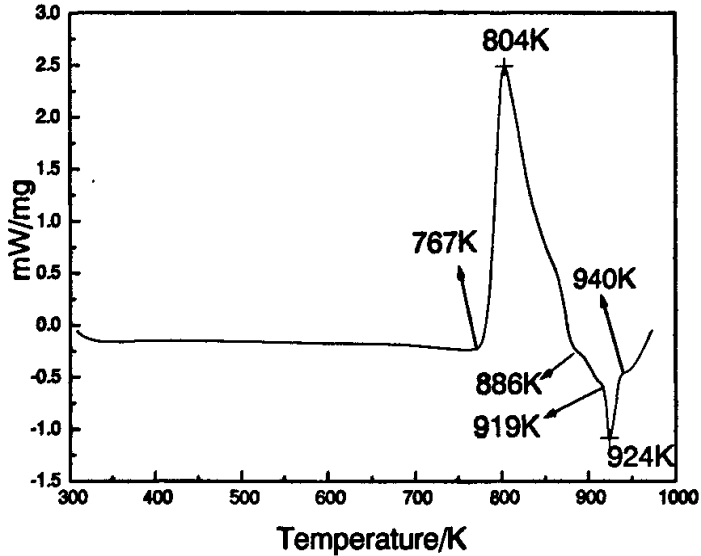


图 4.3 2Mg-TiO₂ 反应的 DTA 曲线

由图可知：在 767K~886K 之间出现了放热峰，表明 Mg 与 TiO₂ 在 767K 附近开始发生反应。在 919K~940K 之间出现的吸热峰是由于 Mg 熔化吸热所致 (Mg 的熔点是 923K)。显然反应是在固—固状态下进行的。

4.4 根据 DTA 结果推算合成过程的动力学常数

本节只对反应的放热峰进行动力学分析计算。

4.4.1 反应的变化率

前面已经分析得知，化学反应进行程度可直接用热效应来量度，所以反应的变化率

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_r} = \frac{S'}{S}$$

处理 DTA 曲线计算得到的数据可作出 10K/min 升温速率下转化率曲线如图 4.4 所示。

4.4.2 2Mg-TiO₂ 的 DTA 分析计算

对 Mg-TiO₂ 体系在 767K~886K 之间出现了放热峰进行 DTA 分析计算，运用 Freeman-Carroll 微分法计算的具体过程如表 4.1 所示。

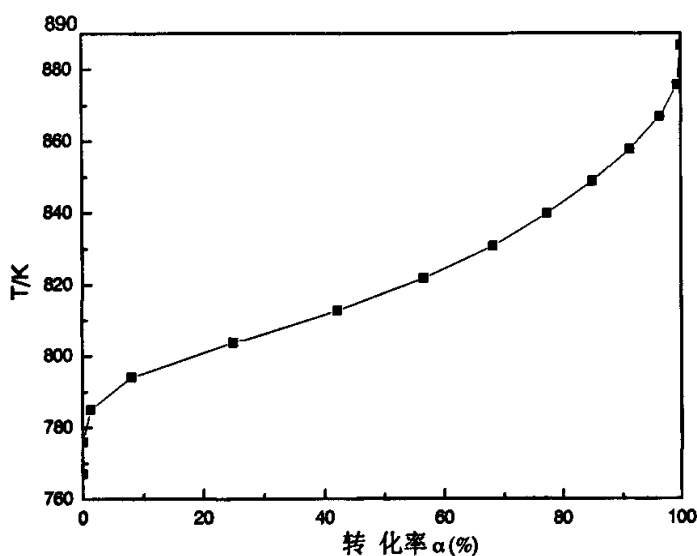
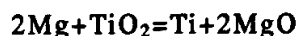


图 4.4 2Mg-TiO₂反应的转化率和温度的关系

对 Mg-TiO₂ 反应体系在 767K~886K 的放热峰 DTA 分析结果作图，如图 4.5 所示，经过拟合，可得直线斜率 $k = -0.12996 \times 10^5$ ，截距为 0.55。因此反应



的表观活化能

$E = -2.303kR = -2.303 \times (-0.12996 \times 10^5) \times 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 248.9 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，
反应级数 $n = 0.55$ 。

用 Kissinger 法对反应级数进行验算，原理如图 4.2 和公式 (4.10)、(4.11) 所示：计算结果为：

$$n = 1.26 \times (a/b)^{1/2} = 0.65$$

与 Freeman-Carroll 方法所得的结果基本上一致。

4.5 小结

通过对 2Mg-TiO₂ 反应体系的差热分析可知反应在 767K 附近开始，反应是固-固反应，动力学常数为：活化能 $E = 248.9 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，反应级数 $n = 0.55$ 。

表 4.1 Mg-TiO₂体系 DTA 的分析计算

项 目	T (K)	ΔT	$\frac{\Delta L_g}{\Delta T}$	$\frac{\Delta 1/T}{\Delta T}$ $\times 10^6$	S'' (mm ²)	$\Delta L_g S'$,	$\frac{\Delta(1/T)}{\Delta L_g S''}$	$\frac{\Delta L_g \Delta T}{\Delta L_g S''}$
1	767	—	—	—	136.35	—	—	—
2	776	9	—	-15.12	136.25	-0.0003	0.04671	—
3	785	18	0.301	-14.77	134.52	-0.0055	0.00266	-54.298
4	794	27	0.176	-14.44	125.33	-0.0307	0.00047	-5.7330
5	804	37	0.137	-15.66	102.19	-0.0887	0.000177	-1.5431
6	813	46	0.095	-13.77	78.91	-0.1123	0.000123	-0.8423
7	822	55	0.078	-13.47	59.29	-0.1242	0.000109	-0.6251
8	831	64	0.066	-13.18	43.45	-0.135	9.76E-05	-0.4876
9	840	73	0.057	-12.89	30.73	-0.1504	8.57E-05	-0.3800
10	849	82	0.051	-12.62	20.29	-0.1802	7.00E-05	-0.2802
11	858	91	0.045	-12.36	11.80	-0.2353	5.25E-05	-0.1922
12	867	100	0.041	-12.10	4.966	-0.3761	3.22E-05	-0.1089
13	876	109	0.037	-11.85	0.8563	-0.7634	1.55E-05	-0.0490
14	887	118	0.035	-14.16	—	—	—	—

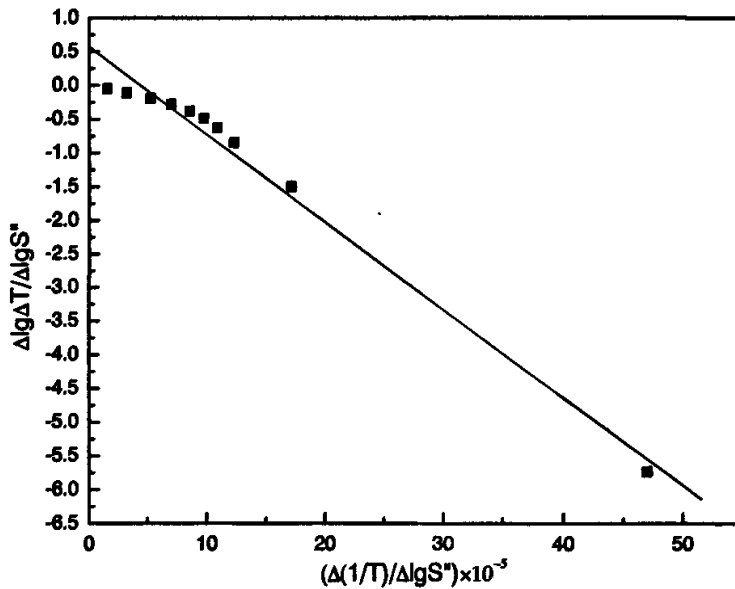


图 4.5 根据 DTA 曲线放热峰确定动力学参数

第5章 工艺参数对(2+x) Mg-TiO₂ 自蔓延高温合成的影响

本章结合第2章热力学计算和第4章动力学参数分析,研究了物料配比、反应环境的真空度、压坯压力、坯料直径等多个反应参数对Mg-TiO₂ 自蔓延高温合成反应过程的影响。

5.1 燃烧观察

(2-x) Mg+TiO₂在常温下就可以发生反应,其反应剧烈,放出耀眼夺目的光,并有大量的烟溢出。图5.1是合成产物的照片。可以看出产物有明显的分层现象,推测是因为燃烧波的不稳定模式引起的,即燃烧波呈现周期性停止又快速进行或慢位移和快位移交替出现的现象,从而给燃烧产物留下明显的产物分层。另外,燃烧产物的高度比坯样高出很多,直径也比反应坯样稍微大一些。

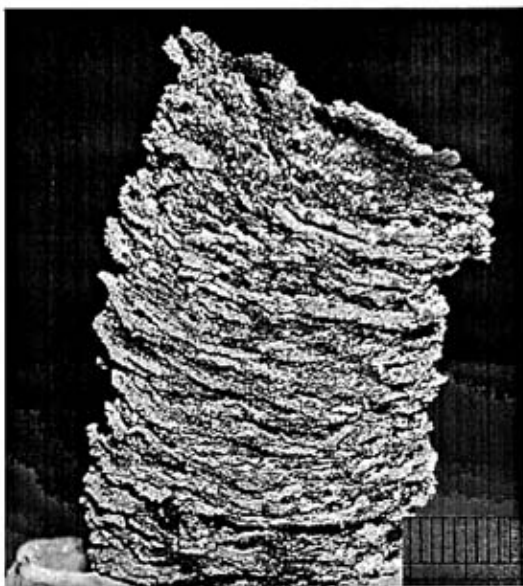


图5.1 SHS产物的照片

5.2 工艺参数对(2+x) Mg-TiO₂ 自蔓延高温合成反应的影响

5.2.1 物料比对反应产物的影响

不同化学配比的反应物反应会释放出不同的热量,从而导致燃烧温度和反应速率发生变化,甚至燃烧模式以及最终的产物也可能改变^[19, 20]。

对燃烧产物进行 X 射线衍射分析可知, 当 Mg 与 TiO_2 的摩尔比是 2.0:1 时产物主要是 MgO 、 Ti_2O ; 当 Mg 与 TiO_2 的摩尔比为 2.2:1、2.4:1、2.5:1 时产物主要是 MgO 、 Ti_3O ; 当摩尔比为 2.6:1、2.7:1、2.8:1 时产物主要是 MgO 、 Ti_6O ; 当 Mg 与 TiO_2 的摩尔比为 2.9:1、3.0:1、3.1:1 时产物为 MgO 、Ti、 $(\text{TiO}_{0.716})_{3.76}$ 。可以看出, 反应产物存在多种 Ti 的低价氧化物, 进一步证明了 Mg-TiO₂ 的反应中存在式(2.22)~(2.25)的反应, 即反应是分步进行的。图 5.2 列出了摩尔比为 2.0:1、2.2:1、2.6:1、2.9:1、3.1:1 的反应产物的 X 射线图像, 图 5.3 为测得的反应的燃烧温度和速度。

由图 5.3 可以看出, 燃烧速度随摩尔比的变化不大, 燃烧温度随着摩尔比的增大先升高后降低, 这是因为随着 Mg 的量的增加反应趋于完全, 由第二章 Mg-TiO₂ 体系常温下反应热效应的计算(表 2.2)可知, 反应向生成 Ti 的高放热反应进行。结合 XRD 图像可知在 Mg 与 TiO_2 的摩尔比为 2.9 时有 Ti 生成, 理论上最高燃烧温度应该出现在摩尔比为 2.9 时, 实际出现在 2.8 时, 是因为生成 Ti 后, Ti 熔化要消耗一部分热量, 所以燃烧温度要下降。之后随着 Mg 的摩尔量的增加, Mg 起到稀释剂的作用, 从而燃烧温度要继续下降。

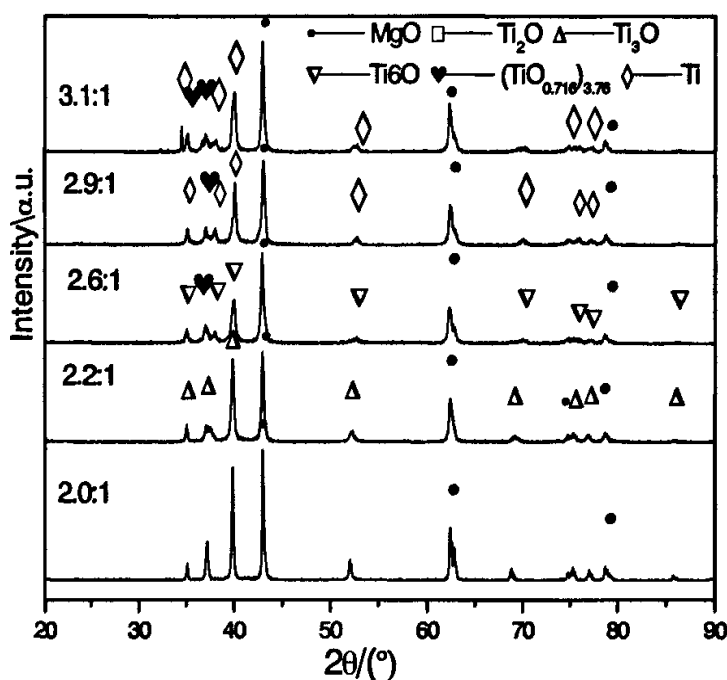


图 5.2 不同配比产物的 X 射线衍射图

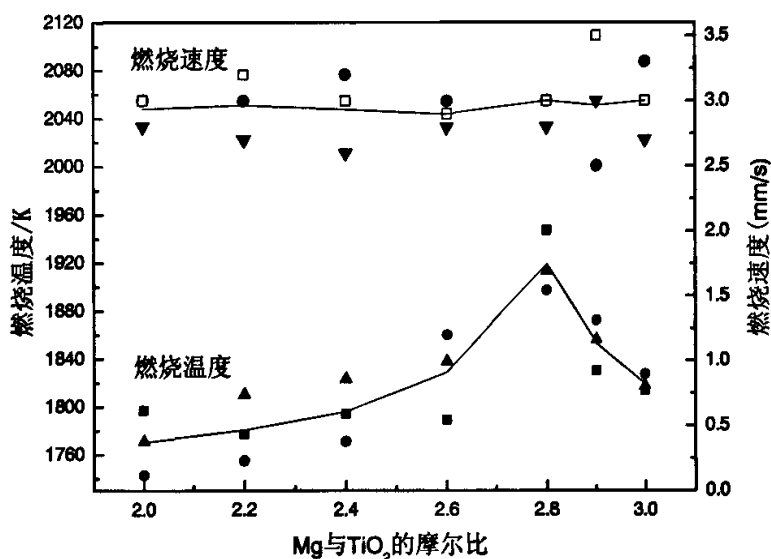


图 5.3 不同配比时的燃烧温度和燃烧速度

由此可见，只有当 Mg 与 TiO₂ 的摩尔比达到 2.9:1 时产物中才有 Ti 相出现，与第二章所计算的 Mg 的挥发量基本相同（见表 2.3）。Mg 的摩尔量远远超过化学反应方程式中的 2.0 原因是在反应过程中 Mg 大量气化引起的。为此对反应炉内壁上的物质进行了 XRD 分析，如图 5.4 所示。可以看出主要物质为 Mg，说明了 Mg 发生了气化并在反应炉内壁上冷却凝固。

所以合成过程中，Mg 应该适当地过量，这样不仅可以弥补 Mg 气化损失的部分，使反应进行完全，而且可以降低反应的绝热温度，从而减少 Mg 的气化。从减少 Mg 气化损失的意义上讲，合成过程中控制合成温度将是十分重要的。

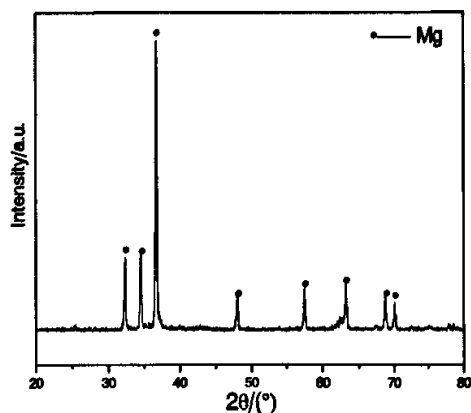


图 5.4 粘在反应炉内壁上的物质的X射线图

5.2.2 真空度对反应产物的影响

Mg 在空气中很容易与氧气反应，Mg 与 TiO_2 的反应必须在一定的真空度下进行，因此有必要研究真空度对反应产物的影响。图 5.5 分别为在空气中、真空度为 1Pa 、 $1 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 和 $4 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 时反应产物的 X 射线图。

可以看出，在空气中，产物主要是 MgO 、少量的 Ti_2O_3 和 Mg_2TiO_4 ，大部分 Mg 与氧气反应生成 MgO ，只有少量的 Mg 与 TiO_2 反应，反应式为 $\text{Mg} + 2\text{TiO}_2 = \text{MgO} + \text{Ti}_2\text{O}_3$ ， $2\text{Mg} + \text{TiO}_2 + \text{O}_2 = \text{Mg}_2\text{TiO}_4$ ；真空度为 1Pa 和 $1 \times 10^{-1}\text{Pa}$ 时产物的主相均为 Ti_6O ，只是真空度为 1Pa 时产物中有少量的 Ti_2O ，并且 Ti_6O 的量比真空度为 $1 \times 10^{-1}\text{Pa}$ 时少；真空度为 $1 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 时开始有 Ti 生成，与真空度为 $4 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 比较，产物中 Ti 量较少，并且副产物中 Ti 的价态较高。由此可见真空度越高，反应受氧气影响的程度越小，Mg 与 TiO_2 的反应越完全。

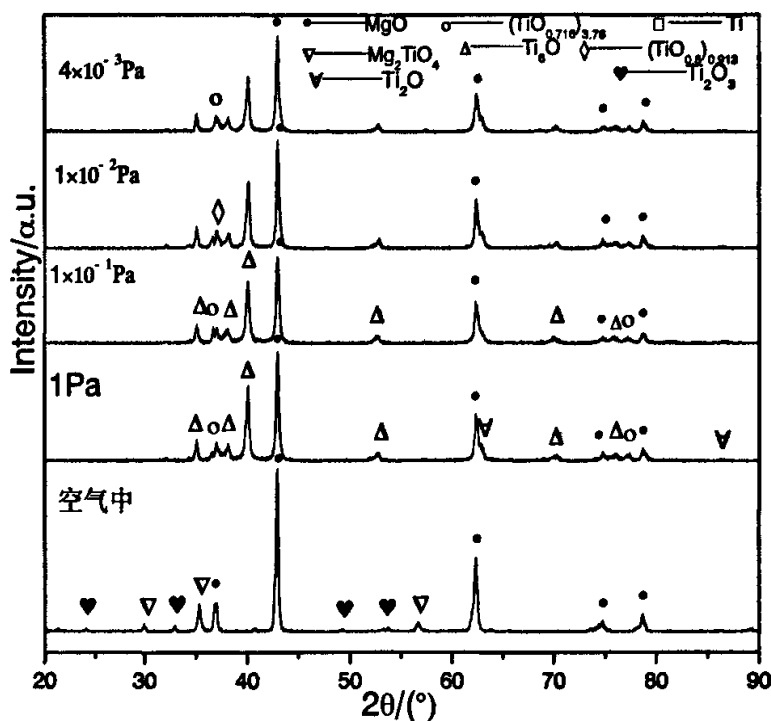


图 5.5 不同真空度下产物的 X 射线衍射图

5.2.3 压坯压力对 Mg-TiO₂ 自蔓延高温合成的影响

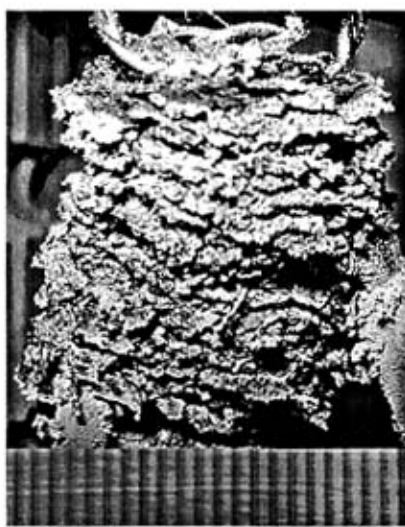
压坯压力是自蔓延高温合成过程中的一个重要的影响因素。压坯压力的大小影响压坯的相对密度，对于固-固类型的自蔓延高温合成反应，压坯相对密度对燃烧特征存在着双重的影响，压坯相对密度的增加有助于反应速度的加快，但同时也导致热量传导的加快^[53,54]。

5.2.3.1 压坯压力对产物外观的影响

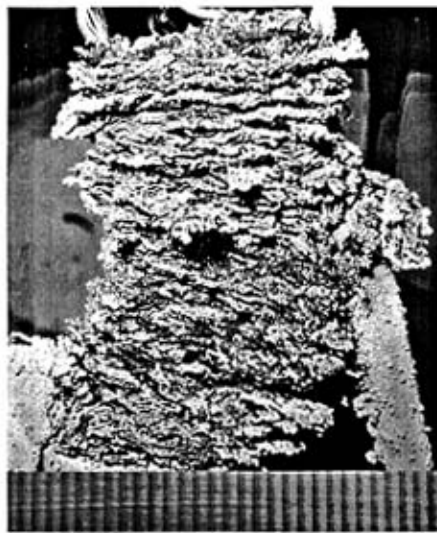
图 5.6 是压样压力为 200MPa 和 400MPa 时的燃烧产物外观形貌。图 5.7 为不同的压坯压力对 Mg-TiO₂ 自蔓延高温合成反应的燃烧温度和燃烧波速度的影响。

由图 5.6 可以看出，随着压力的增大，表层的孔隙和孔洞越来越小，分布也越来越均匀。另外，从所有不同压力试样燃烧产物的外观上看，压样压力越大，试样的完整性越好。

由图 5.7 可以看出：对于燃烧温度，当压力小于 275MPa 时，它随着压力的增大而增大，这是由于压力增大，压坯密实度增大，Mg-TiO₂ 之间的接触面积增大，反应截面和扩散面都增大，同时参加反应的物料也增多，放出的反应热就较多。但是，当压力大于 275MPa 时，燃烧温度随着压力的增大而减小，这是由于压力的增大，压坯密度的提高，导致了热量传导的加快，从而使燃烧温度降低。对于燃烧波速度，它随着压坯压力的增大而一直增大，这是因为参加反应的物料越多，反应和燃烧波的传播能力就越强。



a) 200MPa



b) 400MPa

图 5.6 燃烧产物宏观照片

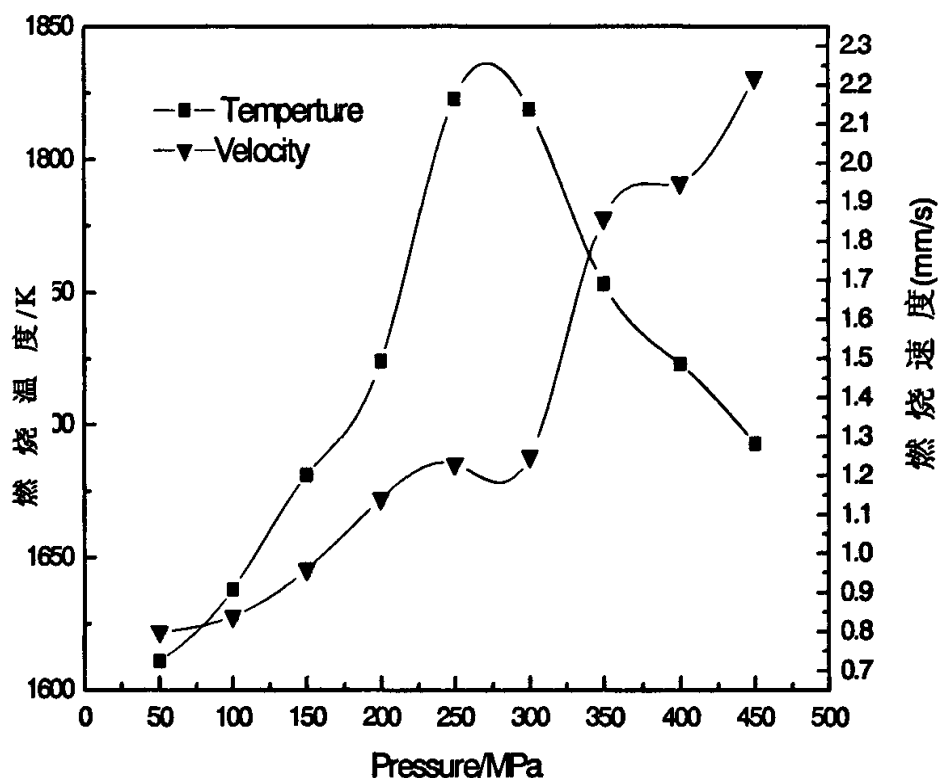


图 5.7 压坯压力对燃烧温度与燃烧波速度的影响

5.2.4 坯料直径对燃烧温度和燃烧波速度的影响

压坯直径的大小对自蔓延高温合成反应的强弱、模式均会产生影响。这主要是由SHS过程中的热散失条件的差异而引起的^[54, 55]。直径小, 则散热较快, 热量的积累就不及大直径样品容易, 使得燃烧温度相对较低。但当坯料直径增大至一定值后, 燃烧温度基本保持恒定, 不再随直径增大而增高。而燃烧波速度与直径的关系与燃烧温度和燃烧波的蔓延方式有关。从图 5.8 可以看出, 直径为 20mm 的生坯的燃烧温度明显高于直径为 16mm 的燃烧温度, 但是直径为 30mm 的燃烧温度与直径为 20mm 的相比基本一样, 可见当压坯直径增大到 20mm 后, 燃烧温度基本上保持恒定。对于燃烧波速度, 直径为 20mm 的压坯的燃烧波速度明显高于其它两者, 一方面是由于燃烧温度高, 反应物扩散、输运速度快, 因而燃烧速度快; 另一方面是由于燃烧合成过程燃烧波虽然以平面方式沿轴向推进, 但热量的传导不是简单的一维传热, 而是沿轴向和径向传导的二维导热, 所以 20mm 的生坯的燃烧温度与 30mm 的相比虽然基本相同, 但由于径向的导热使 30mm 的燃烧波速度明显降低。

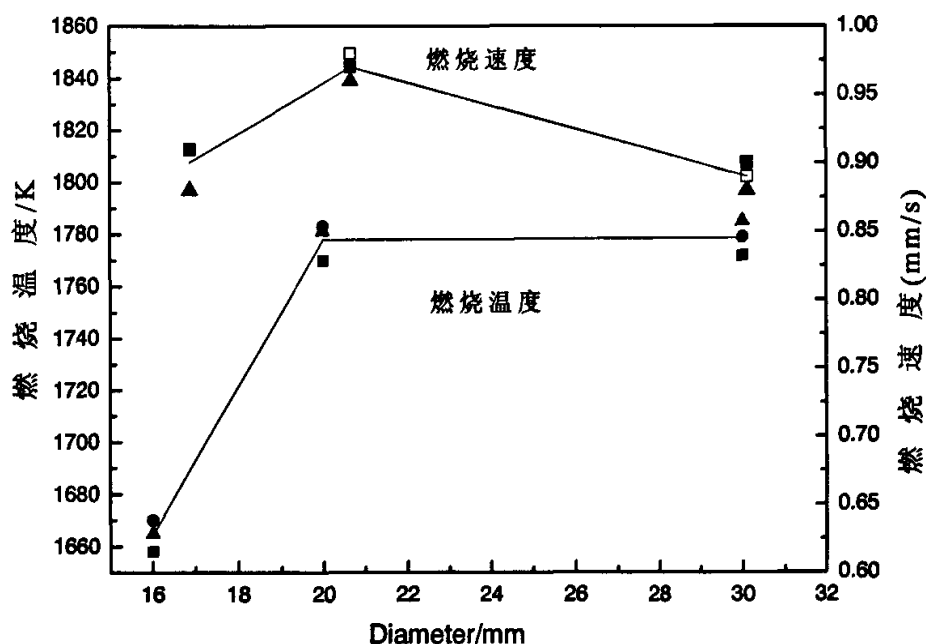


图 5.8 直径对燃烧温度和燃烧速度的影响

5.3 小结

(1) Mg-TiO₂ 自蔓延燃烧剧烈，反应时间极短，燃烧产物呈现明显的层状现象。

(2) 随着 Mg 与 TiO₂ 的摩尔比的增加反应趋于完全，当 Mg 与 TiO₂ 的摩尔比为 2.9:1 时开始有金属 Ti 生成；燃烧温度随 Mg 的摩尔量的增加先升后将，当摩尔比为 2.8:1 时燃烧温度最高；燃烧波速度随摩尔比的变化不大。

(3) Mg 与 TiO₂ 自蔓延高温合成反应环境的真空度越高，生成氧化物中 Ti 价态越低，反应越完全。

(4) 压坯压力越大产物的孔隙和空洞越小，完整性越好，燃烧波速度越快。燃烧温度随压力的增大先升后降，当压坯压力小于 275MPa 时，燃烧温度随着压力的增大而升高，当压坯压力大于 275MPa 时，燃烧温度随着压力的增大而降低。

(5) 选取直径为 16mm、20mm、30mm 的坯料进行研究发现，燃烧温度随着直径的增大而升高，当直径达到 20mm 时基本稳定；燃烧波速度随直径的增大先升后降，在直径为 20mm 时最大。

第 6 章 研究结果与展望

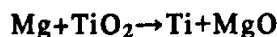
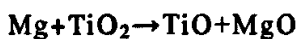
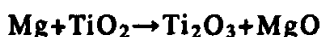
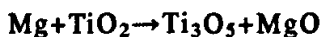
本文重点从热力学、动力学方面研究了 $2\text{Mg}+\text{TiO}_2=\text{Ti}+2\text{MgO}$ 自蔓延高温合成反应的可行性，并初步研究了一些工艺参数对反应的影响。

6.1 研究结果

6.1.1 热力学研究

热力学角度主要从反应吉布斯自由能和绝热温度两方面分析了反应 $2\text{Mg}+\text{TiO}_2=\text{Ti}+2\text{MgO}$ 的可行性。

对 $\text{Mg}-\text{TiO}_2$ 体系吉布斯自由能计算结果表明：在 $\text{Mg}-\text{TiO}_2$ 反应在 $T<2242\text{K}$ 时，反应标准吉布斯自由能 ΔG_f° 都小于零，反应能够自发进行。 $\text{Mg}-\text{TiO}_2$ 的反应过程中存在以下反应：



并且这些反应的趋势随温度的变化而变化，在 $298\text{K}\sim 600\text{K}$ 之间反应时，生成 Ti 的趋势最大，随着温度的升高，生成 Ti_3O_5 、 Ti_2O_3 、 TiO 的趋势依次大于生成 Ti 的趋势，它们的临界温度分别是 600K 、 1000K 、 1363K 和 1600K 。从这个角度上讲，应尽可能使反应 $2\text{Mg}+\text{TiO}_2=\text{Ti}+2\text{MgO}$ 的起始温度降低，这样可以减少杂质成分 Ti 的氧化物的生成。

对反应 $2\text{Mg}+\text{TiO}_2=\text{Ti}+2\text{MgO}$ 的绝热温度计算可知反应的绝热温度大于 1800K ，满足Merzhanov提出的反应能自我维持的经验判据。另外，对过量 Mg 对反应绝热温度的影响计算表明：过量 Mg 的量越多，反应的绝热温度就越低，当 Mg 过量 0.5mol 时，反应的绝热温度开始小于 1800K ，所以从这个意义上来说， Mg 过量是不利于反应 $2\text{Mg}+\text{TiO}_2=\text{Ti}+2\text{MgO}$ 的自蔓延进行的。

考虑到 $2\text{Mg}+\text{TiO}_2=\text{Ti}+2\text{MgO}$ 反应过程中 Mg 要大量气化，为了有效地控制真正反应物的成分，对 Mg 的气化量进行了计算，结果表明： $2\text{Mg}+\text{TiO}_2=\text{Ti}+2\text{MgO}$ 在常温（ 298K ）反应时 Mg 的气化量为 0.9mol 。这样，要生成 Ti 单质，原料混合， Mg 必须过量。

6.1.2 动力学研究

对 $2\text{Mg} + \text{TiO}_2 = \text{Ti} + 2\text{MgO}$ 的动力学方面的研究主要是基于 $2\text{Mg}-\text{TiO}_2$ 的差热曲线进行热力学参数的推算。 $2\text{Mg}-\text{TiO}_2$ 差热曲线的放热峰出现在 $767\text{K} \sim 884\text{K}$ 之间, 在 Mg 熔化之前 (Mg 的熔点是 933K) 说明反应是固-固反应; 根据 DTA 曲线推算反应的活化能 $E = 248.9\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 反应级数为 0.55。

6.1.3 工艺参数的影响

工艺参数方面重点研究了物料配比、反应环境的真空度、压坯压力以及坯料直径对 $\text{Mg}-\text{TiO}_2$ 自蔓延高温合成过程的影响。研究表明: 当 Mg 与 TiO_2 的摩尔比达到 2.9 时才有 Ti 生成, 摩尔比为 2.9:1 时燃烧温度最高, 摩尔比的变化对燃烧波速度的影响不大; 反应环境的真空度越高, $\text{Mg}-\text{TiO}_2$ 反应生成氧化物中 Ti 的价态越低, 反应越完全; 压坯压力越大产物的孔隙和空洞越小, 完整性越好, 燃烧波速度越快, 压坯压力小于 275MPa 时, 燃烧温度随着压力的增大而升高, 压坯压力大于 275MPa 时, 燃烧温度随着压力的增大而降低; 直径变化时, 燃烧温度和燃烧波速度都会受到影响, 并且存在一个临界值, 本实验所得出的直径临界值是 20mm ; 燃烧温度随着直径的增大而升高, 当直径达到 20mm 时基本稳定, 燃烧波速度随直径的增大先升后降, 在直径为 20mm 时最大。

6.2 研究展望

从本研究对 Mg 与 TiO_2 自蔓延高温合成产物的 x 射线衍射分析可知, 确实有 Ti 单质存在, 但 Ti 的百分含量不够高, 后继研究中如果能提高 Ti 的含量, 那么这可以发展成为制备金属 Ti 的一种新方法。在本研究的基础上, 后继工作可考虑从以下几方面进行研究:

(1) 对 Mg 与 TiO_2 不同摩尔比的混合料做差热分析, 进一步确定 Mg 与 TiO_2 反应的动力学过程, 可以建立其反应动力学方程;

(2) 对 Mg 与 TiO_2 不同摩尔比的混合物在不同温度下做高温 x 射线衍射通过比较不同温度下 Mg 与 TiO_2 反应的产物可以确定 Mg 与 TiO_2 的反应过程, 进一步可以研究其反应机理, 从而可以提高 Ti 的百分含量, 减少 Ti 的氧化物的含量。

(3) 对 Mg 与 TiO_2 自蔓延高温合成的产物进行成分分析, 确定 Mg 的气化量, 这可以进一步为成分配比提供依据。

(4) 改变反应环境或添加合适的稀释剂来降低反应温度以减少 Mg 的气化量。

参考文献

- [1] Merzhanov A G. Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials. New York: CVH Publishers, 1990, 1-53
- [2] 殷声. 燃烧合成[M]. 北京: 冶金出版社, 1999, 50-52
- [3] 唐华生. 精密陶瓷自燃烧结法的研究与应用. 兵器材料科学与工程, 1990, 8 (2): 8-13
- [4] 许伯潘. 静态自蔓延合成陶瓷涂层实验研究武汉冶金工业大学学报, 1998, 21(2): 166-169
- [5] 傅正义. 自蔓延高温合成(SHS)过程的点火模型与分析. 硅酸盐学报, 1994, 22(5): 447-452
- [6] 张树格. 材料合成与粉末冶金. 粉末冶金技术, 1992, 10(4): 301
- [7] 赵忠民. 重力分离SiB法制备陶瓷涂层内衬复合钢管的组织与性能. 机械工程材料, 1998, 22(2): 34-37
- [8] Patil KC, Aruna ST, Ekambaram S. Combustion synthesis. Curr Opin Solid State Mater Sci 1997, 2: 158-65
- [9] 汪国健, 庄汉锐, 李文兰, 等. 自蔓延高温合成—材料制备新方法. 化学进展, 1998, 10 (3): 327-332
- [10] Kashinath C. Patil, S.T. Aruna, Tanu Mimani. Combustion synthesis: an update [J]. Current Opinion in Solid state and Materials Science, 2002 (6): 507-512
- [11] 陈燕群. 镁热还原自蔓延制备 TiB_2 粉末研究: [西安建筑科技大学论文]. 西安: 西安建筑科技大学材料学院, 2005, 4
- [12] 严新炎, 孙国雄, 张树格. 材料合成新技术—自蔓延高温合成. 材料科学与工程, 1994, 12(4): 11-17
- [13] 韩杰才, 王华彬, 杜善义. 自蔓延高温合成的理论与研究方法. 材料科学与工程, 1997, 15 (2): 20-25
- [14] Merzhanov A G. History and development in SHS. Inter J SHS, 1997, 6(2): 119-125
- [15] 豆志河. 自蔓延高温冶金法制备无定形硼粉的基础研究: [东北大学硕士论文]. 沈阳: 东北大学冶金科学与工程系, 2004, 8-33
- [16] Merzhanov A G. Combust. Sci. and Tech., 1994: 98: 307-336
- [17] 王为民. 二硼化钛陶瓷的自蔓延高温合成与加工: [武汉工业大学博士论文]. 武汉: 武汉工业大学材料学院, 1999, 13-40
- [18] 伍继君. 超细无定形硼粉的制备研究: [东北大学硕士论文]. 沈阳: 东北大学冶金科学与工程系, 2004, 10-22
- [19] L.L. Wang, Z.A. Munir, Y.M. Maximov. Thermit reaction: their

- utilization in the synthesis and processing of materials. Mater. Sci., 1993, 28: 3693-3708
- [20] Odawara O. Long ceramic-lined pipes produced by a centrifugal-thermit process. J Am Ceram Soc, 1990, 73(3): 629-633
- [21] Merzhanov A G, I.P. Borovinskaya, Dokl Akad auk. Self-propagating high temperature synthesis of inorganic compounds. SSSR, 1972, 204(2): 429-431.
- [22] 李丙运. 多孔 Ni-Ti 形状记忆合金的自蔓延高温合成及显微结构与相关性能研究: [中国科学院金属研究所博士论文]. 北京: 中国科学院金属研究所, 2000, 6-8
- [23] 曾爱香, 熊惟浩. 纳米复合铁氧体微波吸收剂的研究进展. 长沙电力学院学报, 2003, 11 (4) : 72-76
- [24] 陈志君, 傅正义, 王皓, 等. 铁氧体材料研究进展. 陶瓷科学与艺术, 2003, (3): 31-35
- [25] Kuznetsov M V, Abs. 1st Inter Sym. SHS. Wuhan. 1995, 128
- [26] Yamada O, Miyamoto Y. j. Mate. Res., 1986: 1217
- [27] Merzhanov A G, Shkiro V M, US Patent., No: 3726643, 1973
- [28] R.A. Cutler, A.V. Virkar, J. B. Holt. Ceram. Eng. Sci. Proc., 1985, 6: 715
- [29] 夏天东. 铝热剂反应自蔓延高温合成复相陶瓷的结构形成机理及发光研究, [兰州大学博士论文]. 兰州: 兰州大学物理科学与技术学院, 1999, 5-17
- [30] Yuhvid V I. Pure & Appl. Chem. 1992, 64(7): 977-988
- [31] Merzhanov A G, Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials 1992. Vol. 9. Compiled by Joseph M. Capus, MPIF, 1992, 341-368.
- [32] 张田梅. 自蔓延高温合成法制备高纯度的二硼化锆微粉: [哈尔滨工业大学论文]. 哈尔滨: 复合材料与结构研究所, 2006, 16
- [33] J. V. Frolov, V. P. Fetsov. Synthesis of submicron titanium powder under the combustion mode, in: The First All-Union Symposium on Macroscopic Kinetics and Chemical Gasodynamic. The theses of the report, II, part 1, 1984: 13-15
- [34] Riccardo Ricceri, Paolo Matteazzi. A fast and low-cost room temperature process for TiB₂ formation by mechanosynthesis. Materials Science and Engineering, 2004, A379: 341
- [35] H. H. Nersisyan, J. H. Lee, C. W. Won. Combustion of TiO₂-Mg and TiO₂-Mg-C system in the presence of NaCl to synthesize nanocrystalline Ti and TiC powers. Materials Research Bulletin 2003, 38: 1135-1146
- [36] Wang Weimin, Fu Zhengyi, Wang Hao, Yuan Runzhang. Chemistry reaction process during combustion synthesis of B₂O₃-TiO₂-Mg

- system. *Journal of Materials Processing Technology* 2002, 128: 162-168
- [37] 张延安, 赫冀成, 王强. SHS 还原法制备 $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合粉末. *中国有色金属学报*, 1997, 7: 367
- [38] 张延安. 自蔓延冶金法制备 TiB_2 , LaB_6 陶瓷微粉. *材料导报*, 2000, 14(3): 18
- [39] 张延安, 杨欢, 牛丽萍, 等. 镁热还原自蔓延高温合成硼化钛微粉的动力学. *中国有色金属学报*, 2001, 11(4): 567-570
- [40] N. E. Smith. Fabrication of titanium carbide-alumina composites by combustion synthesis and subsequent dynamic consolidation. *Refract Metal & Hard Mater*, 1989, 8: 204-206
- [41] A. Ksandopolu. Surface and inter-face ceramic materials by SHS. *Inter J SHS.*, 1992, 1(2): 126-206
- [42] Yamada O, Miyamoto Y. SHS and dynamic compaction of multiphase ceramics. *Inter J SHS.*, 1992, 1(2): 275
- [43] Kecskes L.J, Kottke T, Niller A. Microstructural Properties of Combustion-Synthesized and Dynamically Consolidated Titanium Boride and Titanium Carbide. *Am ceram Soc*, 1990, 73(5):1274
- [44] 金云学, 张二林. 自蔓延合成技术及原位自生复合材料. 哈尔滨: 哈尔滨工业出版社, 2002: 6
- [45] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册. 第二版. 北京: 冶金工业出版社, 2002, 1-25.
- [46] Rabun B H, Korth G E, Williamson R L. Fabrication Synthesis and subsequent dynamic consolidation. *J Am Ceram Soc*, 1990, 73(7): 2156-2159
- [47] Sata N, Ikeuchi J. *J Ceram Soc Jpn*, 1987, 95: 208-211
- [48] C.N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1991: 360-368
- [49] Z.A. Munir, J.B. Holt. The combustion synthesis of refractory nitrides Part I: theoretical analysis *J Mater Sci*, 1987(22): 710-714
- [50] 程兰征, 章燕豪. 物理化学. 第二版. 上海: 上海科学技术出版社, 1998: 240
- [51] 蔡正千. 热分析. 北京: 高等教育出版社, 1993: 68, 84-102, 114
- [52] 李余增. 热分析. 北京: 清华大学出版社, 1987: 207, 114-116
- [53] A.G.. Merzhanov, I.P. Borovinskaya, *Dokl Akad auk. Self-propagating high temperature synthesis of inorganic compounds. SSSR*, 1972, 204(2): 429-431
- [54] W. L. Frankhourser, K. W. Brendley, M. C. Kieszek, et al. Gasless combustion synthesis of refractory compounds, Park Ridge, New York, Noyes Publications, 1985, 152
- [55] 邹正光. TiC/Fe 复合材料的自蔓延高温合成工艺及应用. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 53-54

致 谢

本文是在导师夏天东教授的悉心指导和热心的关怀下完成的。从课题的制定、实验方案的确定、实验的开展到论文的写作，无不渗透着导师的无数心血。实验中导师给出的宝贵建议常常使无从着手的我有茅塞顿开的感觉，这对课题的顺利进行起着至关重要的作用；论文写作上，导师从写作规范到写作内容都给予了认真的指导，可以说是导师教给了我如何写一篇完整的论文。生活上，导师也给予了我无微不至的关怀。导师渊博的学识、开阔的视野、敏锐的思维、勇于创新的精神令我佩服，导师虚怀若谷、与人为善、工作认真的作风一直是我学习的榜样。在本论文工作结束之际，向导师在学习、生活上给予的关心和帮助表示最诚挚的敬意和衷心的感谢！

在此还要感谢张鹏林老师在实验中给予许多的无私帮助；感谢赵文军老师、刘天佐老师在实验、理论上给予的帮助和指导；感谢王晓军老师、尹燕老师、沈婕博士、徐仰涛老师对我研究工作的帮助和支持；感谢硕士研究生刘贤斌、孙明慧、钱月平、王成、张新华、黄艳灵、吴来红和本科生高润贺同学的大力支持和帮助。

我还要感谢我的母亲对我硕士期间的学习和工作给予的理解、支持和帮助，感谢我的亲人们以及所有关心、帮助过我的人，感激之情难以言表！

最后，感谢评审论文和答辩的各位教授、专家的辛勤劳动。

附录A 攻读学位期间所发表的学术论文

1. 张鹏林, 闫丽静, 夏天东, 赵文军, 刘天佐. 工艺参数对 Mg-TiO_2 自蔓延高温合成的影响, 有色金属 (季刊) (已录用于第60卷第4期)
2. 闫丽静, 张鹏林, 夏天东, 赵文军, 刘天佐. Mg-TiO_2 、 Al-TiO_2 体系自蔓延高温合成反应热力学分析, 有色金属 (季刊) (已录用于第61卷第3期)

附录B Mg-TiO₂、Al-TiO₂自蔓延高温合成热力学计算的Matlab语言程序

计算 $x\text{Mg}+\text{TiO}_2=\text{Ti}+2\text{MgO}+x\text{Mg}$ 在不同 x 下的绝热温度 (金红石)

```
%计算所用热力学参数
Htr1=4142;%Ti 的  $\alpha\rightarrow\beta$  相转变热, 单位 J/mol-1
Tm1=1933;%Ti 的熔点, 单位 K
Hm1=18619;%Ti 的熔化热, 单位 J/mol-1
Tm2=922;%Mg 的熔点, 单位 k
Hm2=8964;%Mg 的熔化热, 单位 J/mol-1
TB2=1363;%Mg 的沸点, 单位 K
HB2=127399;%Mg 的蒸发热, 单位 J/mol-1
HTi1=35698;HMgO1=51920;HMg1=41176;%298K-1363K 生成物的标准摩尔相对焓
HTi2=54421;HMgO2=82523;HMg2=180423;%298K-1933K 生成物的标准摩尔相对焓, 单位 J/mol-1
HMg=0;HTiO2=-944747;HTi=0;HMgO=-601241;%各物质的标准摩尔生成热, 单位 J/mol-1
H=HTi+2*HMgO+(x-2)*HMg-HTiO2-x*HMg=257735;%常温下物质的摩尔标准生成热, 单位 J/mol-1
A11Ti=22.133;A21Ti=10.251;A12Ti=19.832;A22Ti=7.908;A13Ti=35.564;%Ti 的摩尔定压热容参数
A11Mg=21.389;A21Mg=11.778;A12Mg=32.635;A13Mg=20.786;%Mg 的摩尔定压热容参数
A11MgO=48.953;A21MgO=3.138;A31MgO=-11.422;%MgO 的摩尔定压热容参数

%计算不同 x 下 Ti 的熔化率 PmTi
function PmTi=p(x)
global x
HTi2=54421;HMgO2=82523;HMg2=180423;%298K-1933K 生成物的
```

标准摩尔相对焓，单位 J/mol-1

H=-257735;%常温下物质的摩尔标准生成热，单位 J/mol-1

Hm1=18619;%Ti 的熔化热，单位 J/mol-1

PmTi=(-H-HTi2-2*HMgO2-HMg2*(x-2))/Hm1;

%计算不同 x 下 Mg 的气化率 PBMg

function PBMg=P(x)

global x

HTi1=35698;HMgO1=51920;HMg1=41176;%298K-1363K 生成物的标

准摩尔相对焓，单位 J/mol-1

H=-257735;%常温下物质的摩尔标准生成热，单位 J/mol-1

HB2=127399;%Mg 的蒸发热，单位 J/mol-1

PBMg=[-H-HTi1-2*HMgO1-(x-2)*HMg1]/(x-2)/HB2;

%Mg 不过量(x=0)时，绝热温度计算式

function f0=f(Tad)

global x

T=sym('T');Tad=sym('Tad');

f0=double(int((22.133+10.251e-3*T),298,1155))+4142+double(int((19.832+7.908e-3*T),1155,1933))+18619+35.564*(Tad-1933)+int(2*(48.953+3.138e-3*T-11.422e5*T^-2),298,Tad)-257735;

%Ti 完全熔化，Mg 完全气化绝热温度计算式

function f1=f(Tad)

global x

T=sym('T');Tad=sym('Tad');

f1=double(int((22.133+10.251e-3*T),298,1155))+4142+double(int((19.832+7.908e-3*T),1155,1933))+18619+35.564*(Tad-1933)+int(2*(48.953+3.138e-3*T-11.422e5*T^-2),298,Tad)+(x-2)*((double(int((21.389+11.778e-3*T),298,922)))+8954+32.635*(1363-922))+127399)-257735;

%Ti 未完全熔化，Mg 完全气化绝热温度计算式

function f2=f(Tad)

global x

T=sym('T');Tad=sym('Tad');

```
f2=double(int((22.133+10.251e-3*T),298,1155))+4142+int((19.832+7.
908e-3*T),1155,Tad)+int(2*(48.953+3.138e-3*T-11.422e5*T^-2),298,Tad)
+(x-2)*((double(int((21.389+11.778e-3*T),298,922)))+8954+32.635*(1363
-922)+127399)-257735;
```

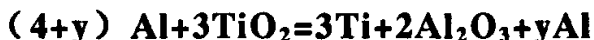
%Ti 未熔化，Mg 未完全气化绝热温度计算式

```
function f3=f(Tad)
global x
T=sym('T');Tad=sym('Tad');
f3=double(int((22.133+10.251e-3*T),298,1155))+4142+int((19.832+7.
908e-3*T),1155,Tad)+int(2*(48.953+3.138e-3*T-11.422e5*T^-2),298,Tad)
+(x*((double(int((21.389+11.778e-3*T),298,922)))+8954+32.635*(Tad-922
)))-257735;
```

%不同 x 下的绝热温度计算

```
function jrwedu
global x
x=input('Mg 的摩尔数 x:x=');
%计算不同 x 下的绝热温度
if x==0
    Tad=solve(f0);
elseif PmTi>=1&PBMg>=1
    Tad=solve(f1);
elseif PmTi<1&PmTi>=0
    PmTi;
    Tad=1933;
elseif PmTi<0&PBMg>=1
    Tad=solve(f2);
elseif PmTi<0&PBMg<1&PBMg>=0
    PBMg;
    Tad=1363;
else PmTi<0&PBMg<0
    Tad=solve(f3);
end
Tad=double(Tad)
```

Al-TiO₂ 绝热温度与 Ti 熔化率的计算 (金红石)



% 计算所用热力学参数

Htr1=4142;%Ti 的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相转变热, 单位 J/mol-1

Tm1=1933;%Ti 的熔点, 单位 K

Hm1=18619;%Ti 的熔化热, 单位 J/mol-1

Tm2=933;%Al 的熔点, 单位 k

Hm2=10711;%Mg 的熔化热, 单位 J/mol-1

HA1=0;HTiO2=-944747;HTi=0;HA12O3=-1675274;% 各物质的标准摩尔生成热, 单位 J/mol-1

H=HTi+2*HA12O3+y*HA1-3*HTiO2-(4+y)*HA1=-516307;% 常温下物质的摩尔标准生成热, 单位 J/mol-1

A11Ti=22.133;A21Ti=10.251;A12Ti=19.832;A22Ti=7.908;A13Ti=35.564;%Ti 的摩尔定压热熔参数

A11Al=31.376;A21Al=-16.393;A12Al=-3.601;A13Al=20.753;%298-933K,Al 的摩尔定压热熔参数

A12=31.748;%933-2767K,Al 的摩尔定压热熔参数

A11Al2O3=103.851;A21Al2O3=26.267;A31Al2O3=-29.091;%298-800K 时 Al2O3 的摩尔定压热熔参数

A12Al2O3=120.516;A22Al2O3=9.192;A32Al2O3=-48.367;%800-2327K 时 Al2O3 的摩尔定压热熔参数

$\Delta H_{400\text{TiO}_2}=5962$; $\Delta H_{500\text{TiO}_2}=12258$; $\Delta H_{600\text{TiO}_2}=18834$;
 $\Delta H_{700\text{TiO}_2}=25619$;

$\Delta H_{800\text{TiO}_2}=32576$;%不同预热温度时 TiO₂ (金红石) 的 $H_T^\circ - H_{298}^\circ$

$\Delta H_{400\text{Al}}=2568$; $\Delta H_{500\text{Al}}=5209$; $\Delta H_{600\text{Al}}=7955$; $\Delta H_{700\text{Al}}=10819$;
 $\Delta H_{800\text{Al}}=13832$;%不同预热温度时 Al 的 $H_T^\circ - H_{298}^\circ$

$H_{\text{Ti}1933}=54421$;%1933K (Ti 的熔点) 时 Ti 的 $H_T^\circ - H_{298}^\circ$

$H_{\text{Al}1900}=59539$; $H_{\text{Al}2000}=62714$; $H_{\text{Al}_2\text{O}_3(1900)}=195964$; $H_{\text{Al}_2\text{O}_3(2000)}=209681$;%1933K 和 2000K 时 Al 和 Al₂O₃ 的 $H_T^\circ - H_{298}^\circ$

熔化率计算

%不预热(T0=0)时 Ti 熔化率计算

function r=f(y)

global y

$r = (516307 - 3 * 54421 - y * ((62714 - 59539) * 33 / 100 + 59539) - 2 * ((209681 - 195964) * 33 / 100 + 195964)) /$

```
(3*18619);
```

```
%Ti 熔化率计算 T0=400K
```

```
function r0=f(y)
```

```
global y
```

```
r0=(516307+(4+y)*2568+3*5962-3*54421-y*((62714-59539)*33/100+59539)-2*((209681-195964)*33/100+195964))/(3*18619);
```

```
%Ti 熔化率计算 T0=500K
```

```
function r1=f(y)
```

```
global y
```

```
r1=(516307+(4+y)*5209+3*12258-3*54421-y*((62714-59539)*33/100+59539)...  
-2*((209681-195964)*33/100+195964))/(3*18619);
```

```
%Ti 熔化率计算 T0=600K
```

```
function r2=f(y)
```

```
global y
```

```
y=input('Al 的摩尔数 y:y=');
```

```
r2=(516307+(4+y)*7955+3*18834-3*54421-y*((62714-59539)*33/100+59539)...  
-2*((209681-195964)*33/100+195964))/(3*18619);
```

```
%Ti 熔化率计算 T0=700K
```

```
function r3=f(y)
```

```
global y
```

```
r3=(516307+(4+y)*10819+3*25619-3*54421-y*((62714-59539)*33/100+59539)...  
-2*((209681-195964)*33/100+195964))/(3*18619);
```

```
%Ti 熔化率计算 T0=800K
```

```
function r4=f(y)
```

```
global y
```

```
r4=(516307+(4+y)*13832+3*32576-3*54421-y*((62714-59539)*33/100+59539)...  
-2*((209681-195964)*33/100+195964))/(3*18619);
```

$$-2*((209681-195964)*33/100+195964))/(3*18619);$$

绝热温度的计算

%不预热 Ti 相变不熔化

```
function f3=f(Tad)
global y
T=sym('T');Tad=sym('Tad');
f3=double(int(3*(22.133+10.251e-3*T),298,1155))+3*4142+int(3*(19.832+7.908e-3*T),1155,Tad)+double(int(2*(103.851+26.267e-3*T-29.091e5*T^2),298,800))+int(2*(120.516+9.192e-3*T-48.367e5*T^2),800,Tad)+y*(double(int((31.376-16.393e-3*T-3.607e5*T^2+20.753e-6*T^2),298,933))+10711+31.748*(Tad-933))-516307;
```

%不预热 Ti 相变且熔化

```
function f31=f(Tad)
global y
T=sym('T');Tad=sym('Tad');
f31=double(int(3*(22.133+10.251e-3*T),298,1155))+3*4142+int(3*(19.832+7.908e-3*T),1155,1933)+3*18619+3*35.564*(Tad-1933)+double(int(2*(103.851+26.267e-3*T-29.091e5*T^2),298,800))+int(2*(120.516+9.192e-3*T-48.367e5*T^2),800,Tad)+y*(double(int((31.376-16.393e-3*T-3.607e5*T^2+20.753e-6*T^2),298,933))+10711+31.748*(Tad-933))-516307;
```

%T0=400 时不同 y 时的绝热温度 (Ti 相变不熔化)

```
function f4=f(Tad)
global y
T=sym('T');Tad=sym('Tad');
f4=double(int(3*(22.133+10.251e-3*T),298,1155))+3*4142+int(3*(19.832+7.908e-3*T),1155,Tad)+double(int(2*(103.851+26.267e-3*T-29.091e5*T^2),298,800))+int(2*(120.516+9.192e-3*T-48.367e5*T^2),800,Tad)+y*(double(int((31.376-16.393e-3*T-3.607e5*T^2+20.753e-6*T^2),298,933))+10711+31.748*(Tad-933))-516307-(4+y)*2568-3*5926;
```

%T0=400 时不同 y 时的绝热温度 (Ti 完全熔化)

```
function f41=f(Tad)
```

```

global y
T=sym('T');Tad=sym('Tad');
f41=double(int(3*(22.133+10.251e-3*T),298,1155))+3*4142+int(3*(1
9.832+7.908e-3*T),1155,1933)+3*18619+3*35.564*(Tad-1933)+double(int
(2*(103.851+26.267e-3*T-29.091e5*T^-2),298,800))+int(2*(120.516+9.19
2e-3*T-48.367e5*T^-2),800,Tad)+y*(double(int((31.376-16.393e-3*T-3.60
7e5*T^-2+20.753e-6*T^2),298,933))+10711+31.748*(Tad-933))-516307-(4
+y)*2568-3*5926;

```

%T0=500 时不同 y 时的绝热温度(Ti 不熔化)

```

function f5=f(Tad)
global y
T=sym('T');Tad=sym('Tad');
f5=double(int(3*(22.133+10.251e-3*T),298,1155))+3*4142+int(3*(19.
832+7.908e-3*T),1155,Tad)+double(int(2*(103.851+26.267e-3*T-29.091e5
*T^-2),298,800))+int(2*(120.516+9.192e-3*T-48.367e5*T^-2),800,Tad)+y*
(double(int((31.376-16.393e-3*T-3.607e5*T^-2+20.753e-6*T^2),298,933))
+10711+31.748*(Tad-933))-516307-(4+y)*5209-3*12258;

```

%T0=500 时不同 y 时的绝热温度(Ti 完全熔化)

```

function f6=f(Tad)
global y
T=sym('T');Tad=sym('Tad');
f6=double(int(3*(22.133+10.251e-3*T),298,1155))+3*4142+int(3*(19.
832+7.908e-3*T),1155,1933)+3*18619+3*35.564*(Tad-1933)+double(int(2
*(103.851+26.267e-3*T-29.091e5*T^-2),298,800))+int(2*(120.516+9.192e
-3*T-48.367e5*T^-2),800,Tad)+y*(double(int((31.376-16.393e-3*T-3.607e
5*T^-2+20.753e-6*T^2),298,933))+10711+31.748*(Tad-933))-516307-(4+y
)*5209-3*12258;

```

%T0=600 时不同 y 时的绝热温度(Ti 不熔化)

```

function f6=f(Tad)
global y
T=sym('T');Tad=sym('Tad');
f6=double(int(3*(22.133+10.251e-3*T),298,1155))+3*4142+int(3*(19.

```

```
832+7.908e-3*T),1155,Tad)+double(int(2*(103.851+26.267e-3*T-29.091e5
*T^-2),298,800))+int(2*(120.516+9.192e-3*T-48.367e5*T^-2),800,Tad)+y*
(double(int((31.376-16.393e-3*T-3.607e5*T^-2+20.753e-6*T^2),298,933))
+10711+31.748*(Tad-933))-516307-(4+y)*7955-3*18834;
```

%T0=600 时不同 y 时的绝热温度(Ti 完全熔化)

```
function f61=f(Tad)
global y
T=sym('T');Tad=sym('Tad');
f61=double(int(3*(22.133+10.251e-3*T),298,1155))+3*4142+int(3*(1
9.832+7.908e-3*T),1155,1933)+3*18619+3*35.564*(Tad-1933)+double(int
(2*(103.851+26.267e-3*T-29.091e5*T^-2),298,800))+int(2*(120.516+9.19
2e-3*T-48.367e5*T^-2),800,Tad)+y*(double(int((31.376-16.393e-3*T-3.60
7e5*T^-2+20.753e-6*T^2),298,933))+10711+31.748*(Tad-933))-516307-(4
+y)*7955-3*18834;
```

%T0=700 时不同 y 时的绝热温度(Ti 不熔化)

```
function f7=f(Tad)
global y
T=sym('T');Tad=sym('Tad');
f7=double(int(3*(22.133+10.251e-3*T),298,1155))+3*4142+int(3*(19.
832+7.908e-3*T),1155,Tad)+double(int(2*(103.851+26.267e-3*T-29.091e5
*T^-2),298,800))+int(2*(120.516+9.192e-3*T-48.367e5*T^-2),800,Tad)+y*
(double(int((31.376-16.393e-3*T-3.607e5*T^-2+20.753e-6*T^2),298,933))
+10711+31.748*(Tad-933))-516307-(4+y)*10819-3*25619;
```

%T0=700 时不同 y 时的绝热温度(Ti 完全熔化)

```
function f71=f(Tad)
global y
T=sym('T');Tad=sym('Tad');
f71=double(int(3*(22.133+10.251e-3*T),298,1155))+3*4142+int(3*(1
9.832+7.908e-3*T),1155,1933)+3*18619+3*35.564*(Tad-1933)+double(int
(2*(103.851+26.267e-3*T-29.091e5*T^-2),298,800))+int(2*(120.516+9.19
2e-3*T-48.367e5*T^-2),800,Tad)+y*(double(int((31.376-16.393e-3*T-3.60
7e5*T^-2+20.753e-6*T^2),298,933))+10711+20.799*(Tad-933))-516307-(4
```

```
+y)*10819-3*25619;
```

```
%T0=800 时不同 y 时的绝热温度(Ti 不熔化)
```

```
function f8=f(Tad)
```

```
global y
```

```
T=sym('T');Tad=sym('Tad');
```

```
f8=double(int(3*(22.133+10.251e-3*T),298,1155))+3*4142+int(3*(19.832+7.908e-3*T),1155,Tad)+double(int(2*(103.851+26.267e-3*T-29.091e5*T^-2),298,800))+int(2*(120.516+9.192e-3*T-48.367e5*T^-2),800,Tad)+y*(double(int((31.376-16.393e-3*T-3.607e5*T^-2+20.753e-6*T^2),298,933))+10711+31.748*(Tad-933))-516307-(4+y)*13832-3*32576;
```

```
%T0=800 时不同 y 时的绝热温度(Ti 完全熔化)
```

```
function f81=f(Tad)
```

```
global y
```

```
T=sym('T');Tad=sym('Tad');
```

```
f81=double(int(3*(22.133+10.251e-3*T),298,1155))+3*4142+int(3*(19.832+7.908e-3*T),1155,1933)+3*18619+3*35.564*(Tad-1933)+.double(int(2*(103.851+26.267e-3*T-29.091e5*T^-2),298,800))+.int(2*(120.516+9.192e-3*T-48.367e5*T^-2),800,Tad)+.y*(double(int((31.376-16.393e-3*T-3.607e5*T^-2+20.753e-6*T^2),298,933))+10711+31.748*(Tad-933)).-516307-(4+y)*13832-3*32576;
```

```
%不同预热温度，不同 y 下的绝热温度计算
```

```
function jrwd
```

```
global y
```

```
y=input('过量 Al 的摩尔数 y:y=');
```

```
T0=input('预热温度 T0:T0=');
```

```
if T0==0&r<0
```

```
    Tad=solve(f3);
```

```
elseif T0==0&r>=0&r<1
```

```
    Tad=1933;
```

```
elseif T0==0&r>1
```

```
    Tad=solve(f31);
```

```
elseif T0==400&r0<0
```

```
Tad=solve(f4);
elseif T0==400&r0>=0&r0<1
    Tad=1933;
elseif T0==400&r0>1
    Tad=solve(f41);
elseif T0==500&r1<0
    Tad=solve(f5);
elseif T0==500&r1>=0&r1<1
    Tad=1933;
elseif T0==500&r1>1
    Tad=solve(f51);
elseif T0==600&r2<0
    Tad=solve(f6);
elseif T0==600&r2>=0&r2<1
    Tad=1933;
elseif T0==600&r2>1
    Tad=solve(f61);
elseif T0==700&r3<0
    Tad=solve(f7);
elseif T0==700&r3>=0&r3<1
    Tad=1933;
elseif T0==700&r3>1
    Tad=solve(f71);
    f T0==800&r4<0
    Tad=solve(f8);
elseif T0==800&r4>=0&r4<1
    Tad=1933;
elseif T0==800&r4>1
    Tad=solve(f81);
end
Tad=double(Tad)
```