

材料合成新工艺——自蔓延高温合成法

Self-propagating High Temperature Synthesis

钟俊辉

(北京有色金属研究总院, 高级工程师)

一、自蔓延高温合成法的形成与发展

自蔓延高温合成(Self-propagating High-Temperature Synthesis)法(简称SHS)是一种材料合成新工艺,对于生产工程陶瓷、金属间化合物、功能梯度材料和其他先进材料具有重大意义,因此近年来日益引起人们的重视。

SHS是一种伴随化合物生成的高度放热反应,反应产生的热足以使反应持续进行。当在空气或惰性气氛中点燃压实的粉末物料时,燃烧引发的反应一直蔓延到反应结束,合成出陶瓷、复合陶瓷和金属间化合物等难熔材料。这种反应的蔓延速度很快,一般为0.1~20厘米/秒,最高的可达25厘米/秒。反应的温度一般为2 000~3 500K,最高可达5000K。所以SHS是一种快速高温反应过程。

SHS工艺有自蔓延燃烧和爆炸式燃烧两种基本反应模式。

自蔓延燃烧模式 大多数SHS燃烧过程,特别是固-固反应,其燃烧前缘为平面或微弯的曲面,燃烧以恒定的线速度逐层蔓延,蔓延的速度取决于热的发生和耗散过程。若反应的生成热与消耗的热处于平衡,则燃烧以匀速蔓延通过整个反应物,反应处于稳定燃烧状态。如果通过人为的途径使反应热和耗散的热处于不平衡状态,则燃烧随时间呈不均匀的位移,反应处于不稳定燃烧状态,燃烧以两种普遍的方式(即振荡式移动和自旋式移动)向前蔓延。以振荡式蔓延时,燃烧波以快位移和慢位移交替运动。以自旋式蔓延时,反应从样品的一端向样品另一端以螺旋运动方式推进。燃烧由稳定态向不稳定态的转变主要是反应所生的热量不足所致,最终可能导致燃烧过程熄灭。因此低放热的反应(包括合成SiC、B₄C及由元素合

成某些金属间化合物的反应)要使燃烧波持续蔓延是比较困难的。

爆燃模式 它是把粉末压块放在炉内加热,直至整个样品同时发生燃烧反应。这一反应过程温度高,最高燃烧温度可达2000℃以上。这样的温度,可使生成物熔化,制得致密的产物。

SHS工艺有许多优点。(1)设备简单,能耗低,采用的是一般的粉末冶金设备。反应是自热过程,一经引发,不需要补充能量。(2)产品纯度高,反应过程产生的高温可蒸发掉低沸点杂质。(3)能获得复杂相和亚稳相。燃烧过程中出现的高温梯度以及大的冷却速率为亚稳相的形成创造了条件,因此SHS工艺在生产独特性能的新材料方面具有很大的潜力。(4)可广泛用于合成金属、陶瓷和复合材料,特别适于制造Ti-Al、Ti-Ni等金属间化合物和难熔化合物材料。

SHS工艺最早是由苏联化学物理研究所的A. Г. 米尔扎诺夫(Мержанов)等人于1967年在研究钛与硼混合物压块燃烧过程时发现的。1972年,苏联已能应用这种工艺大量生产难熔化合物粉末(如TiC, TiN, TiB₂, AlN, MoSi₂等),年产量达到10~20吨。随后,在SHS工艺中又引入传统冶金方法和机械制造技术(如热压、挤压、离心浇铸、烧结等)直接制成多组元结构件和附着力极强的涂层。1976年用SHS工艺合成了200多种材料。不少材料已具有工业生产规模。80年代以后,为阐明化学反应速率、热交换、质量交换,以及结构转变之间的直接和间接关系,达到控制合成材料性能的目的,又对基础理论进行了研究。目前,苏联用SHS法生产的材料已超过500种,其中包括电子材料、金属超导材料、陶瓷超导材料、复合材料、金属间化合物、难熔材料、磨料和润滑剂等,产量达到每年数百吨。近年来,美国和日本也对SHS工艺产生了极大兴趣。美国国防部、能源部、学术界和工业

界有20多个研究机构从事SHS的理论、粉末合成、加工工艺及检测等方面的研究与开发工作。一些研究所和大学目前已成功地合成了氮化物、硼化物、陶瓷复合材料和一些金属间化合物。日本有13个政府、高校和工业界的研究机构用自蔓延高温合成法成功地合成了TiB₂/Cu功能梯度材料,同时开展了在管材上用SHS法沉积耐腐蚀涂层以及利用SHS工艺将陶瓷焊接在金属上的研究等。

SHS工艺现已进入实用阶段,用此法生产的主要材料和燃烧温度列于表1。SHS工艺为材料的合成开创出了一条崭新的道路。苏联在开发SHS工艺方面处于世界领先地位,美、日等国正在急起直追,力求在掌握这种技术的基础上有所创新,扩大生产范围和生产规模,加速商品化的过程。我国对SHS工艺的研究刚刚起步,已经引起有关方面的重视。我们要在调查研究的基础上,利用多年来在粉末冶金方面积累起来的经验和设备,选择量大面广的实用材料作为主攻方向,加快SHS工艺的研究和开发。

表1 SHS工艺生产的主要材料及其燃烧温度(K)

材料种类	材料名称
硼化物	TiB ₂ (3190), ZrB ₂ (3310), NbB ₂ (2400), TaB ₂ (3370), MoB ₂ (1800), LaB ₆ (2800), HfB ₂ , CrB, VB
碳化物	TiC(3210), HfC(3900), B ₄ C(1000), Al ₄ C ₃ (1200), TaC(2700), SiC(1800), WC(1000), ZrC(3400), NbC(2800), Cr ₃ C ₂
碳氮化物	TiC-TiN, NbC-NbN, TaC-TaN,
氮化物	TiN(4900), ZrN(4900), BN(3700), AlN(2900), Si ₃ N ₄ (4300), TaN(3360), HfN(5100), NbN,
硅化物	MoSi ₂ (1900), Ti ₃ Si ₃ (2900), Zr ₃ Si ₃ (2800), Nb ₃ Si ₃ (3340), NbSi ₂ (1900), TaSi ₂ (1800), ZrSi ₂ , WSi ₂ (1500), V ₃ Si ₃ (2260),
氢化物	TiH ₂ , ZrH ₂ , NbH ₂
金属间化合物	NiAl, FeAl, Ni ₃ Ge, TiNi, CoTi, CdAl
硫化物	MoS ₂ , TaSe ₂ , NbS ₂ , WSe ₂
烧结碳化物	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 , MoSi ₂ +Al ₂ O ₃ (3300), MoB+Al ₂ O ₃ (4000), Cr ₂ C ₃ +Al ₂ O ₃ (6500), 6VN+5Al ₂ O ₃ (4800), TiC+Al ₂ O ₃ (2300)

SHS工艺目前存在的主要问题是制取高密度产品和严格控制产品的反应比较困难。SHS工艺今后研究的方向主要是:进一步了解过程参数对产品性能的影响;开展化学动力学和热力学、热和质量传输、流体力学等多学科的研究,为定量表述SHS过程提供必需的数据;研究材料合成和致密化同时进行的方法;开拓SHS工艺制备材料的范围;研究生产规模的扩大和接近最终产品形状的问题;研究SHS工艺的自动化以及向有关工程领域推广的问题。

二、SHS工艺合成难熔氮化物

氮化物具有耐高温、高硬度和高的化学稳定性等特点,因此被广泛应用。用自蔓延高温合成法可以制备各种各样的氮化物。

为了提高合成氮化物时的转化效率,必须采取两个措施:一是在金属原料粉末中加入适量的产物相粉末作稀释剂,降低反应温度,同时也起填充剂的作用,防止熔融金属颗粒结合成氮化的阻挡层;二是采用高的氮气压力(约10兆帕或100个大气压)。也可以采用固体氮化剂如NaN₃来合成氮化物。将金属粉(钛、锆、钨、钼)与NaN₃一起按化学计量混合,制成压块,然后燃烧合成。NaN₃在低温下分解,产物为高纯品级,钠完全挥发而被除去。由于氮化物的分解压高,采用氮气的压力必须等于或大于燃烧温度下氮化物的分解压。这样氮化物的转化率可达100%。用固体氮化剂合成氮化物的方法还可用来制备复合陶瓷材料(如TiN-Al₂O₃复合陶瓷)。目前Si₃N₄、AlN、BN、立方TaN、和β'-SiAlON(硅铝氮氧化物)陶瓷都用这种方法生产。

铌和钛等过渡金属氮化物,其合成靠的是氮向金属内的扩散,其颗粒的形貌不会改变,因此可以通过金属元件燃烧制造氮化物陶瓷元件。如将金属铌板埋置在铌和氮化铌燃烧剂内,在3兆帕以上的氮气压力下进行燃烧合成,铌板被氮化而成为NbN陶瓷板。氮化程度与铌板的厚薄有关,若厚度小于100微米,在几分钟内完全氮化而形成NbN板;如果厚度较大,则在表面形成NbN和Nb₂N薄层。利用这种技术易于制成任何形状的NbN元件。

三、SHS工艺合成金属间化合物

金属间化合物(如Ti-Al、Ti-Ni等)具有许多特性和用途,但是目前没有得到普及,重要原因就是制造和加工困难。例如钛和铝的熔点相差1015℃,钛和镍的比重相差近1倍(Ti=4.5, Ni=8.9),而且金属与坩埚反应强烈,这就给熔炼带来了困难。采用SHS工艺就可以克服上述困难。许多金属间化合物,特别是Al-Ni、Al-Cu、Al-Zr等已经用SHS工艺来生产。制备Ti-Co-Fe和Ti-Ni形状记忆合金也可用SHS工艺。在制备铝化物时,自蔓延燃烧和爆炸燃烧模式都可以采用,不管采用那种模式,反应产物是一样的。用自蔓延燃烧时,反应物的预热对燃烧的速度和温度影响最大,例如在Ni-Al体系中,在预热温度升高到500℃时,燃烧温度从1900K上升到接近2100K,这时反应产

物开始变成液态。采用爆炸燃烧时,加热速率起重要作用。加热速率较高时,燃烧温度大大提高,更重要的是反应产物的显微组织将随加热速率的不同而改变。加热速率越高,产品就越致密。例如25(原子)%Al和75(原子)%Ni的金属混合物,在合成Al-Ni金属间化合物时,若加热速率为1℃/分,产物的空隙度为28%,若加热速率提高为5℃/分,则产物的空隙度为16%。这种影响是由于较高的加热速率使预燃烧相生成的可能性减少,而预燃烧相会使产物形成更多孔隙。此外在Al+Ni的反应物中加入少量硼(0.5(原子)%)时,会使产物的孔隙度减少到7%,但是硼的作用机理直到目前仍不十分清楚。

制备Ti-Al金属间化合物是将高纯钛粉和铝粉(粒度为40微米)混合后放入坩埚中,在燃烧合成装置中进行反应,合成的产物中氧和杂质含量都比原粉末低。制得的产物为平均粒径2微米的轻微烧结多孔体,容易制成微粉。将此粉末在真空中装入胶囊中成型后,再用热等静压在1200℃和10兆帕的压力下烧结3小时,相对密度达到100%,可制成直径80毫米、长度400毫米的锭子。合成后的粉末进行真空烧结,可制成长度500毫米、宽度85毫米、厚度6毫米的板材。在合成后的粉末中加入SiC晶须,再进行热等压处理,可制成最终制品,使加工难度大大减小。

自蔓延高温合成法能更有效地制备形状记忆合金。生产形状记忆合金的方法有三种:电弧或感应熔炼法、粉末冶金法和SHS法。第一种方法往往出现显微组织偏析,必须再经机加工或热处理才能消除。而成分的偏析对合金的性能影响很大,如镍的含量变化0.1%,则相变温度变化10~20℃。因此熔炼法要制得成分均匀的材料比较困难。粉末冶金法虽然偏析少但烧结时间过长,能耗高。SHS法,整个过程可在几秒或几分钟内完成,是一种节能、省时的制造方法,并已成功地生产了Ni-Ti、Ni-Ti-Fe和Ni-Ti-Pd等转变温度变化范围

宽的各种形状记忆合金。制取形状记忆合金也可用自蔓延燃烧和爆炸燃烧两种方式。但采用自蔓延燃烧时,由于燃烧温度较低,得到的产物孔隙多,必须进行重熔或热压才能制成具有形状记忆能力的合金。采用爆炸燃烧时,由于燃烧温度比形状记忆合金的熔点高,所得产物为液态,经浇铸可得最终成品的合金,使工序缩短。

四、SHS工艺合成功能梯度材料

用SHS工艺合成功能梯度材料,合成率高,节省能源,成本低。将此法与等静压、挤压、电磁加压、轧制等成形技术相结合,可以在合成材料的同时完成成形和烧结过程。

日本大阪大学用SHS法研制了TiB、TiB₂系功能梯度材料。日本工业技术院东北工业技术试验所用SHS法开发了TiB₂/Cu系功能梯度材料,耐热侧表面是TiB₂,在材料内温度分布不超过铜熔点的地方存在有铜,并逐步增大铜含量直至冷却侧为铜单相(100%的铜)。用计算机控制速度和面积自动叠层装置将钛、硼、铜和TiB₂四种原料粉末制成叠层,加压制成圆盘形后,在200℃下进行真空加热,将压块中的气体和吸附的水分逐出,再经过水静压压缩,使粉末体积压缩到原来的60~70%。然后把反应物料放入密封的反应器中。反应器再放入液压压力容器中。在反应物的一端用电加热器点火,合成反应便以0.1~15厘米/秒的速度从着火处自发地蔓延燃烧。在合成反应中,体积发生变化,这时应随即加压力压缩,在45兆帕压力下同时进行合成和成形加工。用此法成功地制取了直径为30毫米的TiB₂/Cu系功能梯度材料圆板。这种材料能耐热1500℃,表里温差约为800℃。利用SHS法能合成大型、形状复杂、致密、无裂纹的功能梯度材料,为航天飞机和核聚变反应堆用材料开发开辟了一条崭新的途径。

(责任编辑 刘先曙)