

自蔓燃高温合成法 (SHS) 的发展

殷 声 赖和怡

(北京科技大学, 北京 100083)

摘要 本文较为详细地叙述了自蔓燃高温合成法(SHS)在国内外的的发展,概述了苏联、美国、日本等发达国家所进行SHS基础理论和工艺技术的研究现状,同时还介绍了SHS在各工业领域中应用的情况。

关键词 自蔓燃高温合成

根据出席1991年9月23~27日在苏联阿拉木图举行的第一届国际自蔓燃高温合成法(SHS)会议和会后访问苏联科学院在莫斯科的结构宏观动力学研究所和在阿拉木图的燃烧问题研究所了解到的情况并参考有关资料,对国外SHS最近的发展介绍如下,其中也介绍了所知道的我国SHS方面的情况。

1 SHS的发展概况

人们早就发现化学反应的放热现象。上个世纪已发现气—固相和固—固相的燃烧合成现象。1925年, Berzelius发现非晶锆在室温下燃烧并生成氧化物。1892年, Moissen叙述了氧化物和氮化物的燃烧合成。1895年, Goldschmidt用铝粉还原碱金属和碱土金属氧化物,发现固—固相燃烧反应,并描述了放热反应从试料一端迅速蔓延到另一端的自蔓燃现象。本世纪铝热反应已得到工业应用^[1]。但是,将燃烧合成和冶金、机械等技术结合起来,发展成为具有普遍意义的制备材料新技术并用于工业生产,还应当归功于苏联科学家的努力。

1967年,苏联科学院化学物理研究所 Borovinskaya等人发现钛—硼混合物的自蔓燃合成现象,称之为“固体火焰”。六十年代末,发现许多金属和非金属难熔化合物的燃烧合成现象,并将这种依靠反应自身放热来合成材料的技术称为自蔓燃高温合成(Self-

Propagating High-Temperature Synthesis)即SHS。1972年,SHS开始用于粉末的工业生产, TiC、Ti(CN)、MoSi₂、AlN, 六方BN等粉末的年产量分别达10~20吨。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,研究通过SHS法直接制备陶瓷、金属陶瓷和复合管等致密材料。七十年代末,一些致密SHS制品,例如MoSi₂加热元件已工业生产^[2]。现在,苏联用SHS法合成出的化合物已达300多种。耐火材料,六方BN, TiC基硬质合金, TiNi形状记忆合金等SHS制品都已工业应用。苏联某些粉末和制品的年产量为: MoSi₂ 60吨, β -Si₃N₄ 10吨, TiC 100吨, BN 100吨, 高氮铁合金 500吨, LiNbO₃ 10吨, 硬质合金 20吨。1987年,苏联建立了SHS研究中心—苏联科学院结构宏观动力学研究所。SHS的创始人,苏联科学院院士 A.G. Merzhanov任所长。该所六百多人,进行SHS基础研究和SHS技术、材料和应用的广泛研究,也小批量生产陶瓷粉末、硬质合金和BN等陶瓷制品。在苏联的其他共和国和城市也有SHS的专门研究机构。阿拉木图的燃烧问题研究所 260人(3名教授, 40位博士)主要从事燃烧理论及测试,矿物原料的SHS合成,耐火材料,多孔材料,催化剂载体和涂料等SHS材料的研究。在西伯利亚托

姆斯克的苏联科学院结构宏观动力学研究所托姆斯克分部,主要从事SHS合成金属间化合物,高氮铁合金和氮钢的研究。现在,苏联从事SHS工作的有52个城市、145个单位,800多人已发表了论文或申请到专利^[3]。

苏联SHS的成就在八十年代引起外界的关注。美国的SHS研究被列入美国国防部高级研究计划局(Defense Advanced Research Projects Agency,简称DARPA)的计划(1984—1986)。1985年举行了DARPA/ARMY SHS讨论会。1988年,J.B.Holt和Z.A.Munir主持了“高温材料的燃烧合成和等离子合成”国际会议。Meyzhanon教授应邀作了“自蔓延高温合成:二十年的研究和发现”的长篇报告。最近几年,美国从事SHS研究的大学,国家实验室和公司迅速增加。现在,在美国进行SHS研究和开发的已有40个城市、70个单位,199人已发表了论文和申请了专利。最近,美国成立了燃烧合成学会AACs(American Association for Combustion Synthesis)^[4]。

1981年日本的小田原修教授采用铝热离心法制备陶瓷内衬钢管。1984年,小泉光惠教授和宫本钦生教授采用SHS制备TiB₂、SiC和Si₃N₄。1987年,日本燃烧合成研究协会JRACS(Japan Research Association for Combustion Synthesis)成立,每年都有几次学术交流活动。至1989年底,该会会员单位26个,会员人数29人。现在,日本从事SHS的已有17个城市、45个单位,115人已发表了论文和申请了专利。日本和美国的SHS学术交流也很频繁。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”的报告^[4]。

为了促进东西方之间的SHS技术交流,美国Kiser研究公司(KRI)专门从事将苏联的SHS技术介绍给西方,特别是美国。苏

联解体后,给了美国引进前苏联先进技术的机会。经过美国有关公司的评估,将引进“材料燃烧合成法”作为首要任务,其他为“热离子技术”,“电动推进器”等^[5]。

我国在七十年代已利用铝-硅的放热反应来制备MoSi₂粉末^[6]。最近几年,西北有色金属研究院、南京电光源材料研究所、北京科技大学、武汉工业大学、冶金部钢铁研究总院和中南工业大学等单位开展了SHS研究。1989年,加州大学Davis分校工学院Munir教授应邀在北京科技大学介绍SHS,为期一周。参加者有十几个单位。1991年3月,SHS的创始人之一Borovinskaya教授等4人应中国有色金属学会之邀在北京有色金属研究总院举办了SHS讲习班,为期一周。全国二十几个单位参加。根据Borovinskaya教授的建议,北京科技大学、北京有色金属研究总院、西北有色金属研究院和南京电光源材料所的代表在讲习班上介绍了自己的SHS研究工作。最近几年,SHS开始引起有关领导部门的注意。北京科技大学的SHS研究得到国家自然科学基金、教委博士点基金和冶金部的资助。“八五”期间国家高技术863计划设立了金属-非金属材料复合的SHS技术项目,由武汉工业大学、北京科技大学和冶金部钢铁研究总院承担。

2 SHS的基础研究

苏联进行了大量的SHS基础研究。苏联科学院结构宏观动力学研究所及其托姆斯克分部,阿拉木图燃烧问题研究所等都有专门的实验室从事SHS基础研究。实验室的许多设备和仪器都是自行设计的。基础研究工作包括:燃烧的规律性,燃烧波结构,燃烧机制,SHS过程的热力学和动力学,SHS燃烧化学,SHS过程的数学模型和计算机模拟,相平衡和SHS相图,SHS过程的结构宏观动力学等。在SHS过程中,化学转变和结构转变不同步,即结构转变落后于燃烧波。仅用燃烧理论不能阐明SHS产物最终相组成和相结构

的形成。苏联学者提出“结构宏观动力学”的概念,将燃烧理论和结构转变理论结合起来,形成SHS的基本理论。结构宏观动力学研究化学转变过程中(考虑热交换和物质交换)中间结构的演变过程。结构宏观动力学定义为:

结构宏观动力学=经典宏观动力学(化学动力学+物质交换和热交换理论)+结构转变动力学。

除了采用化学分析、X射线、电子显微镜和中子谱等静态方法研究SHS产物的结构转变外,还采用动态法研究SHS过程的化学和结构转变。例如,用连续的温度自动记录法研究温度—时间—组成曲线;同步辐射法研究相组成变化的动力学;中间产物淬火法研究化学和结构的转变等。

对于化学合成,苏联学者将SHS合成过程分三类:无气合成(固体粉末反应)、金属—气体反应和放出气体的反应(金属和硫、磷、液氮等易挥发体系)。对于前两类反应,提出无气燃烧和渗透燃烧理论。苏联学者还研究了在电场、冲击波、超声波和电流脉冲作用下的SHS过程^[2,3,4]。

Munir教授等美国学者对SHS相图,SHS过程的数学模型、工艺—结构—性能的关系等方面也做了许多工作。

同SHS合成比较,SHS致密化的理论更不成熟。苏联学者在这方面的的工作也不很多。美国R.M.German教授等对NiAl等金属间化合物的反应烧结、反应热压作了一些基础研究。日本和中国学者对TiC/Ni等梯度材料的致密化过程也做了些研究^[7]。

3 SHS技术的发展^[2,3,4]

(1)制备粉末的SHS工艺发展

根据粉末制备的化学过程,SHS粉末工艺可分为两类。

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

还原—化合法(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。例如 $\text{TiO}_2 + \text{Mg} + \text{C} \rightarrow \text{TiC} + \text{MgO}$ 。不需要的副产物可除去。

(2)SHS烧结

SHS烧结可制备多孔过滤器,催化剂载体和耐火材料等,也可制备孔隙度8~15%的高温结构陶瓷制品(Si_3N_4 —SiC—TiN)。

(3)SHS致密化技术

制备致密材料和制品的SHS致密化技术有如下几种:

a. SHS—加压力法:利用常规压力机对模具中燃烧的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。

b. SHS—挤压法:对挤压模中的燃烧SHS物料施加压力,制备棒条状制品,例如,硬质合金麻花钻等。

c. SHS—等静压:SHS等静压机,不同于常规热等静压机,没有加热器。它利用高压气体对自发热的SHS反应坯进行热等静压,制备大致密件,例如六方BN坩埚,氮化硅叶片等。SHS致密化技术还有爆炸成型、轧制等。

(4)SHS熔铸

利用SHS反应形成的高温熔体,可制备碳化物、硼化物和氧化物等陶瓷和金属陶瓷铸件。

SHS和离心技术结合,可以制造陶瓷内衬钢管和难熔化合物(外层)—氧化铝(内层)复合管。

(5)SHS焊接

将SHS反应料放在焊接件的对缝中,通电点燃后,施加压力就可以进行陶瓷—陶瓷,陶瓷—金属,金属—金属的焊接。

(6)SHS涂层

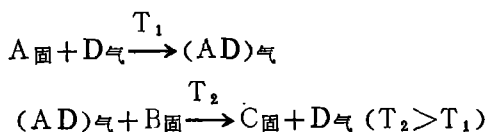
SHS涂层有两种工艺。

熔铸涂层:在一定气压下,利用SHS反应在金属工件表面形成的高温熔体同金属基

体反应,形成有冶金结合过渡区的金属陶瓷涂层。涂层厚度可达1~4mm。碳化钛-碳化铬基涂层的钢刀片,其耐磨性比常规涂层高几倍。

气体传输SHS涂层:通过气相传输反应,可在金属、陶瓷或石墨等的表面形成10~250 μ m厚的金属陶瓷涂层,表面粗糙度Ra1.25~0.63

在反应物料A固+B固中,加入气体载体D气(物料的气体传输剂),在较低温度(T₁)下A固和D气反应形成气相(AD)气,在较高温度(T₂)时,(AD)气分解并和B固反应形成产物C固。其反应式可表达为:



这就是气相传输SHS反应的原理。这个原理可应用于固体粉末混合物反应体系,加快燃烧过程,也可以应用于SHS涂层。对于不同的反应物料,可以采用不同的气体载体。例如,氢可以传递碳,卤素气体可以传输金属。还发现原料粉末中的氧化物杂质的高温蒸汽也起气相传输作用。气相传输的驱动力主要是气相载体的平衡分压差。

碳钢进行碳-铬涂层时,反应物料为Cr₂O₃+Al+碳黑+气体载体。在钢工件表面形成SHS涂层的组织为:Cr、Al在 α -Fe中的固溶体及Cr₇C₃、Cr₂₃C₆和Al₂O₃硬质相。涂层的显微硬度为HV1500~1700。

同SHS合成的燃烧和“热爆”两种模式类似,气相传输SHS涂层工艺也有燃烧和“热爆”两种模式。对于燃烧模式,工件和反应物料放在反应器内,借电热丝点燃,进行燃烧反应。为了防止氧化,可通入弱的惰性气体流。“热爆”模式适用于弱放热反应体系。反应器将物料和工件加热到一定温度,整体物料同时被点燃,发生燃烧反应。“热爆”模式也称为“自点燃”模式。氮气可以作为一种反应物实

现“自点燃”SHS涂层。

以上SHS技术依靠反应放热来完成,不需要外热源,可概括为:

SHS=自发热(粉末冶金,陶瓷熔铸,焊接,涂层)

(7)传统技术+SHS

最近又发展了一些用传统设备和技术(带外热源),同时利用反应放热的SHS技术。

SHS+烧结(或反应烧结):在常规烧结炉上加热并利用反应放热烧结NiAl、TiNi等金属间化合物。

SHS+热压(或反应热压):在传统热压机上,既利用外热又利用自发热进行热压。

SHS+热等静压(或反应热等静压):在传统热等静压机上,依靠外热和自发热进行热等静压。

SHS可制备的材料包括粉末、多孔材料、致密材料、复合材料、梯度材料和涂层等。

4 SHS的应用^[2,3,4]

SHS在工业和高技术中的应用如下。

(1)高氮铁合金

苏联年产高氮铁合金(10~12%氮)500吨,有钒铁、铌铁、铬铁和硼钛铁合金等。SHS法合成铁合金的时间短,不耗电,成本低。利用SHS高氮铁合金已生产出无镍或少镍不锈钢、无磁铬锰钢、高速钢和耐寒钢等新钢种。

(2)耐火材料

采用白云石、菱镁矿和铬矿土等天然原料制造的耐火材料用于冶金炉炉衬,寿命比常规耐火砖高。SHS法制的耐火泥浆,烧结前后体积不变,可烧结成整体炉衬,减少裂缝。SHS还可制备耐火涂料和各种彩色涂料。

(3)碳化物

TiC磨料和砂轮取代金刚石磨料磨具研磨钢铁,可使成本降低,效率提高。TiC基硬质合金轧辊、拉丝模、刀具,已广泛应

用于金属加工。 B_4C 、 SiC 、 WC 等粉末也已有规模生产。

(4)氮化物

六方BN坩埚已用于半导体工业。 TiN 用于腐蚀性介质中的电极。SHS可制出 $\alpha-Si_3N_4$ 、 $\beta-Si_3N_4$ 和纤维状 Si_3N_4 。 $Si_3N_4-SiC-TiN$ 高温陶瓷可用作高级耐火材料。

(5)硅化物

$MoSi_2$ 、 $MoSi_2-Al_2O_3$ 加热元件已用于高温炉。

(6)硫化物和氢化物

硫化钼用作高温润滑剂。难熔金属氢化物用作中子衰减剂。

(7)金属间化合物

$TiNi$ 形状记忆合金已制成丝在医学、机械等方面使用。 $TiAl$ 也已被制成线材。

(8)梯度材料

SHS是制备梯度材料的主要方法之一。

(9)复合材料

陶瓷内衬复合钢管已用于铝液输运管和腐蚀性气体输运管。SHS已用于制备颗粒强化金属基或金属间化合物基复合材料。

(10)电子陶瓷

$LiNbO_3$ 单晶, 铌酸钡钠等用于压电元件。SHS还用于制备 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 超导陶瓷。

5 参考文献

- 1 V Hlavacek. American Ceram Soc Bull, 1991, 70(2), 240~242
- 2 J B Holt, Z A Munir. Combustion and plasma synthesis of High-Temperature Materials. 1989.
- 3 Abstracts of 1st International Symposium on SHS, Combustion Institute (soviet. section) USSR Academy of Science 1991.
Proceedings of 1st US-Japanese Workshop on Combustion Synthesis. National Research Institute for Metal, Tokyo Japan. 1990.
- 5 美国应迅速买进苏联人的先进技术. 美国《华盛顿邮报》1991年12月22日.
- 6 中南矿冶学院. 粉末冶金材料. 1973, 183~185.
- 7 殷声, 缪曙霞, 赖和怡等. 北京科技大学学报, 四十周年校庆“材料科学专辑”, 1992.

DEVELOPMENTS IN SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS(SHS)

Yin Sheng and Lai Heyi

(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract The paper has described more in detail developments in Self-propagating high-temperature synthesis(SHS) at home and abroad. The present research status of fundamental principles and process technology of SHS in Soviet Union U.S.A., Japan etc. developed countries has been outlined and meanwhile the applications of SHS in all industrial fields have been introduced.

Key words self-propagating high-temperature synthesis