

燃烧合成

Ti-Al-C三元碳化化合物

郭俊明 陈克新◎著

RANSHAO HECHENG
Ti-Al-C
SANYUANTAN HUAHEWU



科学出版社

燃烧合成 Ti-Al-C 三元碳化物

郭俊明 陈克新 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书共分八章, 主要介绍 Ti-Al-C 体系三元碳化物 Ti_3AlC_2 、 Ti_2AlC 和 Ti_3AlC 的燃烧合成及 Ti_3AlC_2 和 Ti_2AlC 的拓展应用。其中重点介绍了影响燃烧合成 Ti_3AlC_2 和 Ti_2AlC 的工艺条件、燃烧温度对燃烧合成 Ti_3AlC_2 和 Ti_2AlC 的影响机理、 Ti_3AlC 的初步燃烧合成、燃烧合成粉体的热压烧结和放电等离子烧结以及 Ti_3AlC_2 和 Ti_2AlC 催化合成苯甲酸乙酯的应用。

本书是以研究 Ti-Al-C 体系三元碳化物自蔓延高温合成为主线的无机非金属陶瓷材料的专著, 可供高等院校无机非金属材料、功能材料、应用化学、化学等专业的本科生、研究生、相关研究人员和技术人员阅读和参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

燃烧合成 Ti-Al-C 三元碳化物 / 郭俊明, 陈克新著. —北京: 科学出版社, 2015. 11

ISBN 978-7-03-045699-1

I. ①燃… II. ①郭… ②陈… III. ①碳化物—工程材料—高温—合成—研究 IV. ①TQ127.1②TB332

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 220762 号

责任编辑: 郑述方/责任校对: 冯 铂

责任印制: 余少力/封面设计: 墨创文化

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

成都创新包装印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 11 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2015 年 11 月第一次印刷 印张: 8.75

字数: 200 000

定价: 49.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

Ti-Al-C 体系三元碳化物是指 Ti_3AlC_2 、 Ti_2AlC 和 Ti_3AlC ，其中 Ti_3AlC_2 和 Ti_2AlC 符合 $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ （式中， $n=1\sim 3$ ，M 为过渡金属，A 为第 IIIA 或 IVA 族元素，X 为 C 或 N）通式，这类层状三元化合物具有相同的晶格结构，属于六方晶系，空间群为 $P6_3/mmc$ 。Ti-Al-C 体系三元碳化物是一类综合了金属与陶瓷优异性能的碳化物，如像金属，它是优良的热导体和电导体、极易加工、相对较软、抗热震性好、在较高温度下具有一定的可塑性；像陶瓷，具有高熔点、高模量、低密度、高温强度和良好的抗氧化性。此外，它们有优于石墨和 MoS_2 的自润滑性能，特别是其电、磁甚至力学性能随温度、取向的改变发生“反常”变化。这些特性是现有已知材料中极为罕见的。在 Ti-Al-C 体系三元碳化物 Ti_3AlC_2 、 Ti_2AlC 和 Ti_3AlC 的合成研究中以 Ti_3AlC_2 、 Ti_2AlC 研究居多，而 Ti_3AlC 的合成研究较少。合成方法主要有化学气相沉积法（CVD）、热压（HP）、热等静压（HIP）、放电等离子烧结（SPS）、燃烧合成（CS）等。

本书共分为八章，即燃烧合成方法概述、实验方法、燃烧合成 Ti_3AlC_2 粉体、燃烧合成 Ti_2AlC 粉体、燃烧合成 Ti_3AlC 粉体、燃烧温度对燃烧合成 Ti_3AlC_2 和 Ti_2AlC 的影响、热压和放电等离子烧结研究与 Ti_3AlC_2 和 Ti_2AlC 催化合成苯甲酸乙酯的应用研究。系统研究了 TiC、Ti-Al 金属间化合物、Al、C 等对燃烧合成 Ti_3AlC_2 和 Ti_2AlC 工艺条件的影响，燃烧温度对燃烧合成 Ti_3AlC_2 、 Ti_2AlC 和 Ti_3AlC 的影响机理，燃烧合成粉体的热压烧结和放电等离子烧结以及 Ti_3AlC_2 和 Ti_2AlC 催化合成苯甲酸乙酯的应用。本书主要内容是著者多年对 Ti-Al-C 体系三元碳化物燃烧合成的研究成果，同时也参考了国内外学者的研究成果。全书由郭俊明负责总体规划和统稿。

本书编写过程中得到了许多专家、学者的帮助和支持，提供了很多宝贵建议意见，著者表示衷心的感谢，对引用相关文献的作者致以由衷的谢意。

本书由云南民族大学高水平民族大学建设学院特区项目资助出版，同时科学出版社郑述方编辑为本书的编辑出版倾注了大量心血和帮助，在此一并表示感谢！

由于著者水平有限，书中难免会有不妥、疏漏之处，恳请读者批评指正。

著者

2015 年 8 月

目 录

第一章 燃烧合成方法概述

第一节 燃烧合成的基本特征	1
第二节 燃烧合成发展简史	3
第三节 燃烧合成基本理论	4
参考文献	12

第二章 实验方法

第一节 实验材料及设备	14
第二节 制备工艺路线	16
第三节 燃烧合成产物	16
第四节 热压和放电等离子烧结制备块体材料	17
第五节 产物分析与燃烧过程温度测定	18

第三章 燃烧合成 Ti_3AlC_2 粉体

第一节 引言	19
第二节 三元碳化物 Ti_3AlC_2 的确认	22
第三节 燃烧合成 Ti_3AlC_2 的反应机理研究	23
第四节 不同气氛和素坯密度对燃烧合成 Ti_3AlC_2 的影响	25
第五节 不同 Ti、C 物质的量之比和 Al 含量对 Ti-Al-C 体系燃烧合成 Ti_3AlC_2 粉体的影响	29
第六节 TiC 和 Ti_3AlC_2 对燃烧合成 Ti_3AlC_2 粉体的影响	33
第七节 TiC 对 Ti : Al : C = 2 : 2 : 1 系燃烧产物的影响	37
第八节 TiAl 对燃烧合成 Ti_3AlC_2 粉体的影响	41
第九节 TiAl_3 对燃烧合成 Ti_3AlC_2 粉体的影响	45
第十节 不同 Al 含量对 Ti-Al-C 系燃烧合成 Ti_3AlC_2 粉体的影响	49
第十一节 C 含量对 Ti-Al-C 体系燃烧合成 Ti_3AlC_2 粉体的影响	54
参考文献	60

第四章 燃烧合成 Ti_2AlC 粉体

第一节 引言	62
第二节 单质粉末燃烧合成 Ti_2AlC 粉体	64
第三节 TiC 对燃烧合成 Ti_2AlC 粉体的影响	68
第四节 TiAl 对燃烧合成 Ti_2AlC 的影响	74
第五节 C 含量对燃烧合成 Ti_2AlC 粉体的影响	77
参考文献	82

第五章 燃烧合成 Ti_3AlC 粉体

第一节 引言	84
第二节 C 含量对燃烧合成 Ti_3AlC 粉体的影响	84
第三节 TiAl ₃ 对燃烧合成 Ti_3AlC 的影响	87
参考文献	92

第六章 燃烧温度对燃烧合成 Ti_3AlC_2 和 Ti_2AlC 的影响

第一节 TiC 对燃烧产物的影响	93
第二节 燃烧产物的热力学分析	95
第三节 本章小结	98
参考文献	99

第七章 热压和放电等离子烧结研究

第一节 燃烧合成 Ti_3AlC_2 粉体的烧结研究	100
第二节 燃烧合成 Ti_2AlC 粉体的烧结研究	107
参考文献	116

第八章 Ti_3AlC_2 和 Ti_2AlC 催化合成苯甲酸乙酯的应用研究

第一节 引言	117
第二节 实验方法	120
第三节 Ti_3AlC_2 和 Ti_2AlC 催化合成苯甲酸乙酯分析	121
参考文献	131

索引	132
----------	-----

第一章 燃烧合成方法概述

第一节 燃烧合成的基本特征

自蔓延高温合成 (self-propagation high-temperature synthesis, SHS) 又称为燃烧合成 (combustion synthesis, CS), 它是利用反应物之间的高化学反应热的自加热和自传导作用来合成材料的一种技术, 其基本特点是利用外部提供必要的能量诱发高放热化学反应体系局部发生化学反应, 燃烧波形成化学反应前沿, 此后化学反应在自身放出热量的支持下继续进行, 表现为燃烧波蔓延至整个体系, 最后合成所需材料, 是制备无机化合物高温材料的一种新方法。任何化学物质的燃烧只要其结果是形成了有实际用途的凝聚态的产品或材料, 都可被称为 SHS 过程。在 SHS 过程中, 参与反应的物质可处于固态、液态或气态, 但最终反应产物是固态。燃烧合成是 20 世纪 80 年代迅速兴起的一门材料制备技术, 是化学、材料和工程学的有机结合, 是现代制备材料最活跃的分支之一。燃烧合成工艺主要有: SHS 制粉 (常规 SHS 技术和热爆 SHS 技术)、SHS 烧结块体材料和 SHS 致密化技术, 如图 1-1 所示。

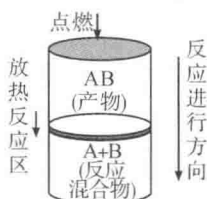


图 1-1 燃烧合成过程示意图

燃烧合成方法制备的产品纯度高、能耗低、工艺简单, 可以制备非平衡态、非化学计量比和功能梯度材料, 具有很多传统材料制备技术所不具有的特殊性, 与常规方法相比主要有以下优点。

(1) 合成反应过程迅速, 节省时间。相对于传统的热扩散过程, 燃烧反应引发的反应或燃烧波的蔓延相当快, 一般为 $0.1 \sim 20.0\text{cm/s}$, 最高可达 25.0cm/s , 整个过程可以在几秒钟到几分钟内完成, 产物的形成是随反应物的燃烧过程结束而完成的。

(2) 可自发达到很高的反应温度, 节省能源。传统的陶瓷材料制备由于受到加热方式及耐火材料本身的特性限制, 2100°C 已是很难达到的高温。而在燃烧合成过程中, 升温是由化学反应本身的热量实现的, 燃烧波的温度或反应温

度通常都在 $1800 \sim 3300^{\circ}\text{C}$ ，最高可达 4800°C ，对反应装置也没有特殊要求。因而它为一些特殊高温材料的制备提供了一种有效的方法。除启动反应所需极少的能量外，材料合成靠自身反应放出的热量进行，不需要外部热量的加入，因而能大量节省能源。

(3) 易于纯化产物，提高效率。由于燃烧波通过试样时产生的高温，可将易挥发杂质排除，从而达到纯化产物的目的。同时燃烧过程中有较大的热梯度和较快的冷凝速度，有可能形成复杂相，易于从一些原料直接转变为另一种产品；并且可能实现过程的机械化和自动化。另外还可能用一种较便宜的原料生产另一种高附加值的产品，成本低，经济效益好。

(4) 工艺过程简单，反应在点火后可以自持续进行。燃烧合成技术与制备材料的传统工艺比较，工序减少，流程缩短，工艺简单，一经引燃启动过程后就不需要对其进一步提供任何能量，燃烧反应过程中产生高温梯度和冷却速度，能够生成新的非平衡相和亚稳相。

(5) 实用性强，适于制造各类无机材料。如各类陶瓷、金属间化合物等。

虽然 SHS 技术有如此多的优越性，但目前应用得较成功的 SHS 技术仍很有限。这是因为尽管自蔓延工艺非常简单，但自蔓延燃烧过程中的物理、化学变化却极为复杂。它涉及热力学、反应动力学、高温物理化学及材料科学与工程等多门学科，对这些多学科交叉领域目前还没有系统的研究。同时自蔓延燃烧过程中的物理、化学变化都是在非平衡条件下进行，非平衡态条件下的物理、化学过程有着与平衡条件下不同的特性。理论上研究的局限性，对工艺过程控制与优化造成了极大的困难，从而限制了这种技术在工业中的实际应用。表 1-1 列出了燃烧合成工艺制备的一些材料。

表 1-1 燃烧合成工艺制备的一些材料

硼化物	CrB , HfB_2 , NbB_2 , TaB_2 , TiB_2 , LaB_6 , MoB_2
碳化物	TiC , ZrC , HfC , NbC , SiC , Cr_3C_2 , B_4C , WC
碳氮化物	TiC-TiN , NbC-NbN , TaC-TaN
硬质合金	TiC-Ni , TiC-(Ni, Mo) , WC-Co , $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-(Ni, Mo)}$
硫化物	MoS_2 , TaS_2 , NbS_2 , WS_2
复合材	TiC-TiB_2 , $\text{TiB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{B}_4\text{C-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiN-Al}_2\text{O}_3$
氢化物	TiH_2 , ZrH_2 , NbH_2
金属间化合物	NiAl , FeAl , NbGe , TiNi , CoTi , CuAl
氮化物	TiN , ZrN , BN , AlN , Si_3N_4 , MgN , TaN
硅化物	MoSi_2 , TaSi_2 , Ti_5Si_3 , ZrSi_2

第二节 燃烧合成发展简史

2000 多年前, 中国人发明了黑火药 (KNO_3 、S、C), 其燃烧可看成是最早的自蔓延高温合成反应, 但它不是用来制备材料的。

1895 年, 德国冶金学家 Gofdschmidt 发现了 Al 与除碱金属和碱土金属外几乎所有的金属氧化物之间的自蔓延高温合成反应——铝热反应, 首次提出“铝热法”来描述金属氧化物与 Al 反应生产 Al_2O_3 和金属或合金的放热反应。例如



并进一步研究了固-固相间反应的自蔓延特性。

1900 年, 法国化学家 Fonzen-Diacon 发现金属与 S、P 等元素之间的自蔓延反应, 制备了相应的磷化物和硫化物。例如



1953 年, 一个英国人写了一篇名为《强放热化学反应自蔓延的过程》的论文, 首次提出了自蔓延的概念。

1967 年, 苏联科学院物理化学研究所 Borovinskaya、Skhiro 和 Merzhanov 等开始了过渡金属与 B、C、 N_2 反应的实验, 在 Ti 与 B 的体系中, 他们观察到火焰的剧烈反应, 之后又发现许多金属和非金属反应形成难熔化合物时都有强烈的放热反应。此外, 他们的注意力集中在其产物具有耐高温的性质, 提出了用缩写词 SHS 来表示自蔓延高温合成, 受到燃烧和陶瓷协会的一致赞同, 这便是自蔓延高温合成术语的由来。1972 年, 他们建立了年产 10~12t 难熔化合物粉末 (TiC 、 TiB_2 、BN、 MoSi_2 等) 的 SHS 中试装置; 1973 年, 苏联开始将 SHS 产物投入实际应用, 并召开了全国 SHS 会议; 1975 年, 苏联开始研究 SHS 致密化技术, 将 SHS 和传统冶金及材料加工技术结合, 在燃烧合成的同时进行热固结或加工成型, 一步合成所需要的形状或尺寸的产品或涂层, 并于 1979 年开始工业化生产 MoSi_2 粉末和加热元件; 1984 年, Merzhanov 等提出结构宏观动力学的概念, 研究燃烧合成过程中的化学转变、热交换、物质交换和结构转变及它们的关系; 1987 年, 苏联成立 SHS 研究中心, 此前苏联几十个城市都有 SHS 研究机构。据 1991 年的统计, 苏联有 150 多个单位, 800 多人发表了 SHS 方面的论文。工业生产的 SHS 产品有 TiC 磨料、 MoSi_2 加热元件、耐火材料、形状记忆合金、硬质合金等, 1996 年开始规模生产铁氧体。以 Merzhanov 院士为代表的苏联学者为 SHS 学科的建立和实际应用做出了杰出贡献。

20 世纪 80 年代初, 苏联的 SHS 成就引起外界的关注。Crider、Fran-

houser 等对苏联 SHS 的介绍促进了外界对 SHS 的了解。1984 年,美国国防部先进研究项目局 (Defense Advanced Research Projects Agency, DARPA) 首次将燃烧合成列入研究计划 (1984~1986 年)。美国军用材料实验室对 Ti-C 及 Ti-B 体系进行了广泛的研究。Rice 及其合作者主要从事陶瓷和复相材料的合成及致密化方面的研究工作。Logan 研究了 TiC、TiB 和 TiB-Al₂O₃ 复相粉末的热还原合成及加工技术。以 Munir 和 Holt 为首的研究人员以弄清燃烧合成反应的基本原理为目的,着重对气-固反应体系,如 Ti-N、Nb-N 和 Si-N 进行了实验研究,并在实验观察和理论计算的基础上,提出了一个理论模型。Kaeida 和 Moore 分别对燃烧合成 Ni-Ti 形状记忆合金进行了研究,发现燃烧参数 (如颗粒大小、加热速率及燃烧气氛等) 对燃烧产物的性质具有重要影响。1985 年,美国举行了 DARPA/ARMY 燃烧合成讨论会。1988 年, Holt 和 Munir 主持了“高温材料的燃烧合成和等离子合成先进材料”国际会议, Merzhanov 应邀作了“燃烧合成:二十年的研究和发现”的长篇报告,促进了 SHS 的国际交流。20 世纪 80 年代初,日本的小田原修、小泉光惠和宫本钦生等开始 SHS 研究。1987 年,日本成立燃烧合成研究协会。1990 年,在日本召开了第 1 次日美燃烧合成讨论会, Merzhanov 应邀作了报告。日本研究的陶瓷内衬钢管和 Ti-Ni 形状记忆合金已投入实际应用。

我国在 20 世纪 70 年代初期利用 Mo-Si 的放热反应制备了 MoSi₂ 粉末。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、北京钢铁研究总院等单位相继展开了 SHS 研究。Munir 教授和 Borovinskaya 教授曾分别应邀在北京科技大学和北京有色研究总院介绍了 SHS。“八五”期间,国家 863 计划新材料领域设立 SHS 技术项目,支持 SHS 研究开发。1994 年,在武汉召开了第一届全国燃烧合成学术会议。我国的 SHS 产业化成果也得到了国外同行的高度评价。我国研制的陶瓷复合钢管年产量近万吨。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罗斯、美国,与日本相近。我国台湾学者在 SHS 粉末和不规则燃烧方面也取得了引人注目的科研成果。

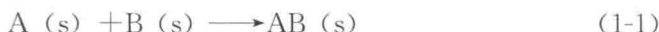
第三节 燃烧合成基本理论

一、燃烧合成的热力学及动力学基础

1. 燃烧合成的热力学基础

利用放热反应本身产生的能量进行材料合成,是燃烧合成工艺最基本的特征之一,这些能量使体系升温,从而使反应能够自持进行。所以热力学温度是研究燃烧合成过程热力学的最重要参数之一,其物理意义是在绝热体系的前提

下, 反应放出的热全部用来使体系升温所能达到的最高温度, 对于下列反应:



热力学温度 T_{ad} 可根据下面三种不同的情况来计算。

(1) 如果

$$-\Delta_f H_{298}^\theta < \int_{298}^{T_m} C_{ps} dT \quad (1-2)$$

则

$$T_{ad} < T_m \quad (1-3)$$

$$-\Delta_f H_{298}^\theta = \int_{298}^{T_{ad}} C_{ps} dT \quad (1-4)$$

式中, $\Delta_f H_{298}^\theta$ 为化合物 AB 在 298K 下的生成焓, C_{ps} 为生成物的固态恒压热容, T_m 为绝热条件下生成物的熔点。

(2) 如果

$$\int_{298}^{T_m} C_{ps} dT < -\Delta_f H_{298}^\theta < \int_{298}^{T_m} C_{ps} dT + \Delta H_m \quad (1-5)$$

则热力这温度为产物的熔点。

$$-\Delta_f H_{298}^\theta = \int_{298}^{T_{ad}} C_{ps} dT + \nu \Delta H_m \quad (1-6)$$

式中, ΔH_m 为固体 AB 的熔化焓, ν 为产物处于液态的百分数。

(3) 最后, 如果

$$-\Delta_f H_{298}^\theta > \int_{298}^{T_m} C_{ps} dT + \Delta H_m \quad (1-7)$$

则热力学温度可按式计算:

$$-\Delta_f H_{298}^\theta = \int_{298}^{T_m} C_{ps} dT + \nu \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_{ad}} C_{pl} dT \quad (1-8)$$

式中, C_{pl} 为产物 AB 处于液态时的热容。

值得强调的是, 上面计算热力学温度的方法是在绝热体系和反应完全两个假设的前提条件下进行的, 因此 T_{ad} 是放热反应所能达到的燃烧温度的上限。

热力学温度 T_{ad} 可作为燃烧合成反应能否进行的半定量判据。Merzhanov 等提出了以下的经验判据: 当 $T_{ad} > 1800\text{K}$ 时, SHS 反应才能自我维持进行。Munir 发现一些 T_{ad} 低于其熔点 T_m 的化合物生成热与比热容 (298K) 的比值 $\Delta_f H_{298}^\theta / C_{p, 298}$ 与 T_m 之间出现线性关系, 他指出, 仅当 $\Delta_f H_{298}^\theta / C_{p, 298} > 2000\text{K}$ 时 (对应于 $T_{ad} > 1800\text{K}$), 反应才能自我维持。当上述条件不能满足时, 则需要外界对体系补充能量, 例如, 采用预热、化学炉、热爆等方法, 才能维持自发反应。但是, 氢化物和超导氧化物的合成实验表明燃烧温度低于 800°C 。因此, 从实验上确定反应放热是否足以维持燃烧是最好的依据。

不同的反应体系, 由于反应物的物理、化学性质不同, T_{ad} 值相差较大。

根据具体工艺需要, 可通过添加稀释剂或提供外部热源来改变 T_{ad} 值。

2. 燃烧合成动力学基础

研究燃烧合成动力学, 必须从反应激活能入手。用反应激活能可以推测燃烧反应的可能机制。反应激活能与燃烧波传播速度和燃烧温度直接相关。因此研究燃烧合成动力学问题首先要测定燃烧波速与燃烧温度。比较常用的计算激活能的方法有两种: 燃烧波速法和燃烧温度分布图法。

1) 燃烧波速法

在假定燃烧反应产物的热物理性能为温度不敏感参数, 以及通过对流和传导方式的热量损失可以忽略不计的基础上, 燃烧合成反应的数学表达式可表示为:

$$C_p \cdot \rho \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + q \cdot \rho \cdot k_0 (1 - \varphi)^n \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1-9)$$

式中, C_p 、 ρ 、 k 分别为反应合成产物的热容、密度、热传导率; φ 为起始反应物未反应的分数; q 为反应热; E_a 为反应激活能; n 为反应动力学级数; R 、 T 分别为摩尔气体常量和热力学温度; k_0 为常数; x 为燃烧波传播方向。

式 (1-9) 表明, 通过某一燃烧面的热流量等于燃烧波到达之前传递到的热流量与该燃烧波自身引起的化学反应所产生的热量之和。Novochilov 和 Merzhanov 在做了燃烧波宽度 (亦即反应区宽度) 与热影响区相比较窄, 反应为均匀反应的进一步假设之后, 给出了更明显的燃烧波速表达式:

$$V_c^2 = f(n) \cdot \frac{C_p \cdot d}{q} \cdot \frac{R \cdot T_c^2}{E_a} \cdot k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT_c}\right) \quad (1-10)$$

式中, V_c 为燃烧波速; $f(n)$ 为反应动力学级数 n 的函数; d 为扩散率; T_c 为燃烧温度; 其余参数同前。对式 (1-10) 作进一步数学推导, 可得

$$\ln\left(\frac{V_c}{T_c}\right) = -\frac{E_a}{2R} \cdot \left(\frac{1}{T_c}\right) + K \quad (1-11)$$

所以求出 $\ln(V_c/T_c)$ 对 $\frac{1}{T_c}$ 变化的直线斜率, 便可求得激活能 E_a 。

2) 燃烧温度分布图法

Zenin 和 Boddington 都对用温度曲线结合燃烧波来获得激活能值的方法进行过数学分析。两人分析方法的不同在于前者需要知道反应物和产物的物理参数的实际值, 而后者不需这些实际值, 但两者又同样得出, 反应转化程度 η 与温度分布特征的关系如下:

$$\eta(x) = \frac{C_p \cdot \rho \cdot v \cdot (T - T_0) - k_1 \frac{\partial T}{\partial x}}{(k_2 - k_1) \cdot \frac{\partial T}{\partial x} + q \cdot \rho \cdot v} \quad (1-12)$$

式中, C_p 为产物的热容; ρ 为密度; v 为燃烧波速; q 为反应热; k_1 、 k_2 为反应

物和产物的热传导率； T 、 T_0 分别为反应温度和初始温度； x 为燃烧波前进方向的坐标；热量产生速率 φ 可以从式(1-13)计算得到

$$\varphi(T, \eta) = v \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} \right) \quad (1-13)$$

φ 与温度之间的关系，可用式(1-14)表示：

$$\varphi = f(n) \cdot k_0 \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (1-14)$$

式中各参数意义同上。

这样，求出温度随时间变化的一次及二次微分，在给定转化率 η 值的前提下，便可计算出激活能。

Munir 注意到，用燃烧波速法和温度分布图法计算得到的结果并不完全一致，这是因为燃烧波速法没有考虑反应进行得是否完全对燃烧温度及波速的影响。

二、燃烧合成点燃方式

自蔓延高温合成反应能够进行，关键是引燃，SHS反应的引燃需要放热量高的反应，引燃技术主要有以下两种。

1. 局部直接点燃

对于 $T_{ad} \geq 1800K$ 的强放热反应，点燃可用火焰、电阻热、电弧、微波和激光等直接点燃原材料的混合物，根据包含点燃过程热对流和辐射散热的一维 Fourier 热传导方程和传质方程，提出稳定燃烧的点火。

2. 间接点燃

对于 $T_{ad} < 1800K$ 的弱放热反应，主要用三种点燃方式。

(1) 热爆法：将反应混合物以恒定的加热速率在反应容器内加热，一直到燃烧反应自动发生。采用这种点燃方式的燃烧合成不同于燃烧波自我维持的反应，整个试样要加热到能使反应进行的温度，试样在瞬间内整体反应。

(2) 化学炉法：将弱放热反应的混合物包裹在强放热反应的混合物内，依靠强放热反应来引发弱放热反应。

(3) 电场辅助法：给粉体系坯施加电场辅助点燃和燃烧。一旦断开电场，燃烧反应立即停止。

三、燃烧合成的燃烧波结构

在绝热条件下，不同的燃烧机制将导致不同的燃烧波结构。如果化学反应和结构转变同时在放热区内进行，燃烧波前沿经过之后，产物相随之形成，燃烧反应的中间产物和最终产物都能在所研究体系相图中找到，此时在 SHS 过程中燃烧产物以平衡机制形成，燃烧波结构如图 1-2 所示，图中， T 为燃烧温度、 η 为转化率、 φ 为热量产生速率。燃烧波传播速度较慢的固-固反应一般具

有这种燃烧波结构。

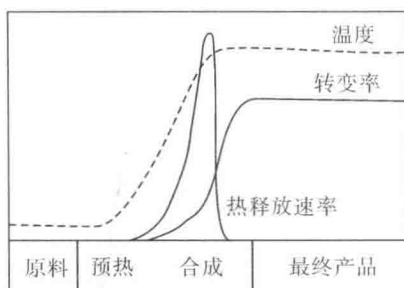


图 1-2 燃烧波结构示意图 (平衡机制)

如果燃烧波前沿经过之后, 化学反应随之完成, 而结构转变滞后一段时间, 在放热区会形成处于亚稳定状态结构的中间相, 这些亚稳定状态结构再转变为最终产物结构。在这种情况下, 相图不能直接反映燃烧反应的全过程。此时燃烧产物是以非平衡机制形成的, 其燃烧波结构如图 1-3 所示。

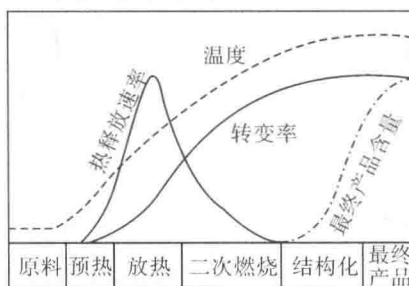


图 1-3 燃烧波结构示意图 (非平衡机制)

在这种非平衡机制的燃烧波结构中, 可分为两个区: 一个是蔓延波前进速度很快的高放热区, 此区内产物转化程度并不高; 另一个是紧随其后的低放热区, 此区内产物转化程度高。Zenin 等人在合成金属硼化物时, 通过改变燃烧参数, 发现了具有不同燃烧波结构的蔓延方式。而对于某些气-固系燃烧反应, 往往发生二次燃烧反应。其燃烧温度随时间的变化曲线出现两个峰值, 两次燃烧反应的发生一般与反应的动力学有关。一次燃烧波的传播速度相对较快, 二次燃烧波速度相对较慢, 而且具有较宽的燃烧区。Munir 在研究燃烧合成 TiN 时发现, 二次燃烧反应的发生与氮气向试样内部的渗透有关。

四、燃烧模式

根据不同的点火方式, 燃烧合成可以分为以下两种燃烧模式。

1. 自蔓延模式

自蔓延模式是利用高能点火, 引燃粉体素坯的一端, 使反应自发地向另一

端蔓延。这种工艺适合制备生成焓高的化合物。自蔓延工艺的主要特点是高能点火，其燃烧过程主要包括引燃及燃烧波的传播。

2. 热爆模式

热爆模式是将粉体素坯料放在加热炉中加热到一定温度，使燃烧反应在整个试样中突然同时发生，它适用于生成焓低、属于弱放热反应类型的大多数金属间化合物的合成。热爆工艺制备不连续纤维（颗粒或晶须）增强金属间化合物最合适，也是近年来研究最多的工艺，加热速率是其最重要的影响参数。

图 1-4 为自蔓延模式和热爆模式燃烧过程的对比示意图，由图可见，自蔓延模式采用的是钨丝局部点火使反应物局部反应释放出大量的热，凭借热传导作用以及持续的化学反应，使反应以燃烧波的形式蔓延至结束。反应过程是一个连续的过程，温度曲线较平缓。热爆模式是对弱放热反应体系进行整体加热，当达到一定温度时，试样整体发生反应，同时放出大量的热，其温度时间曲线出现一个峰值。

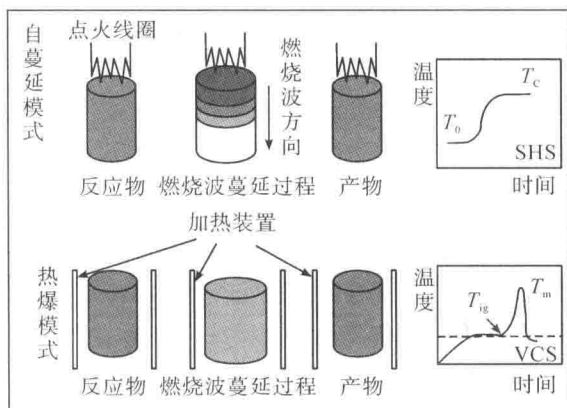


图 1-4 自蔓延模式和热爆模式燃烧合成模型对比图

根据燃烧波蔓延方式的不同，燃烧合成过程可分为两种模式：①稳态燃烧。即燃烧波以一定的速度蔓延；②非稳态燃烧。非稳态燃烧又分为振荡和螺旋两种方式。振荡式燃烧是燃烧波以快慢交替的方式进行，表现为燃烧和熄灭交替进行；螺旋式燃烧是燃烧波以螺旋线轨迹推进，可以是单波，也可以是多波同时交替进行，从试样的一端到另一端进行反应。图 1-5 是上述三类燃烧模式的示意图。

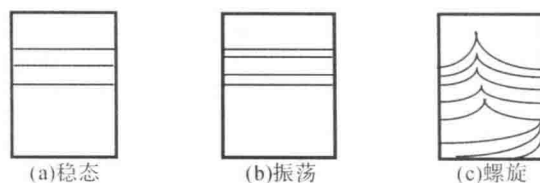


图 1-5 燃烧模式示意图

Shkadinski 等人得出了一个判断燃烧模式从稳态向非稳态过渡的定量依据:

$$\alpha_c = \frac{R \cdot T_{ad}}{E} \cdot \left(9.1 \times \frac{C_p \cdot T_{ad}}{Q} - 2.5 \right) \quad (1-15)$$

式中, T_{ad} 为绝热燃烧温度, E 为反应过程激活能, C_p 为产物热容, Q 为反应热。若 $\alpha_c \geq 1$, 为稳态燃烧; 若 $\alpha_c < 1$, 则为非稳态燃烧。

燃烧波传播的速度、燃烧波的稳定性以及燃烧反应所达到的最高燃烧温度与燃烧反应前沿热量的产生和散失密切相关。热量的产生来源于反应放热, 而热量的散失包括向环境散热和向邻近未反应的原始反应混合物散热两种。因此任何影响热量产生和散失变化的因素, 都会导致燃烧波传播速度和稳定性的变化。减少热量的产生和(或)增加热量的散失, 能使燃烧波传播方式由稳态变为非稳态, 并会导致燃烧波传播的暂时停止, 甚至完全熄灭。例如, 通过向反应混合物中加入不同量的稀释剂, 可直接减少热量的产生, 从而改变燃烧模式, 这种燃烧模式的变化可用燃烧合成相图来描述, 如图 1-6 所示。

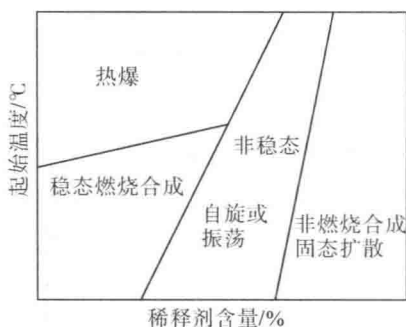


图 1-6 燃烧合成相图示意图

五、燃烧合成工艺和材料

1. 采用燃烧合成工艺制备多孔体材料

采用燃烧合成工艺, 无需对粉末压坯进行特殊的预处理和致密化, 便可直接合成所需尺寸和几何形状以及孔隙率的材料。该技术已广泛用于制作过滤器、催化剂、活塞、摩擦副等。

采用燃烧合成方法,利用碱土金属铬酸盐(如 MgCrO_4 , 甚至其原矿石)、金属还原剂(Al 或 Mg)和难熔氧化物(如 Al_2O_3),可制备高温多孔耐火材料。采用挥发性的黏结剂,可提高产品的孔隙率。

2. 采用燃烧合成工艺制备致密材料

利用燃烧合成反应放出的高热量来制备致密材料,可获得巨大的经济效益。但是由于燃烧合成工艺自身的一些特点,燃烧合成产物一般要发生体积膨胀,孔隙率增大。孔隙率增大的原因主要来自以下几个方面。

(1) 素坯中原有的孔隙。

(2) 燃烧合成温度通常较高,不可避免会由于挥发性杂质的逸出及低熔点物质的汽化,而导致产物中产生残余孔洞。

(3) 非均质相的生成导致 Kirkendall 孔隙的生成。

(4) 由元素混合物压坯转化为产物时,大多数情况下要发生体积膨胀。

在燃烧合成过程中实施有效的加压手段,特别在尚处于高温阶段时施加压力,是减少气孔率实现致密化的关键。

燃烧合成加压致密化技术按压力作用的方式分类,有单轴加压、等静加压、热轧加压、爆炸加压等;按传统压力的介质划分,则可分为固体加压、液体加压和气体加压。

燃烧合成加压致密化技术的关键是必须在燃烧合成的同时或合成结束后几秒内产生压力响应。如果加压过早,燃烧过程中产生的气体来不及外溢,将无法得到高致密燃烧合成制品,甚至会使模具破裂;如果加压过晚,由于燃烧温度降低得很快,合成产物将处于非塑性状态,则不能达到致密化的目的。因为燃烧合成反应是一个极为迅速的过程,常规的机械式加压方法较难实现合成与致密化的同步完成,因而成品率不高,尤其对于形状复杂、尺寸较大的材料或部件的合成与致密化同步更难完成。热等静压(HIP)应用于燃烧合成过程,是近几年发展起来的一项制备致密材料的新技术。

3. 燃烧合成熔铸

选择合适的燃烧合成制度,使反应剂的反应温度高于产物熔点,可使处于熔融状态的产物在离心力的作用下被压实和充满模具,从而形成所需形状和尺寸的产品,或者铸锭。前苏联利用燃烧合成技术生产铸造镍基高温合金叶片,所得叶片具有细晶组织,其高温持久性能优于普通熔炼工艺的叶片。美国 Martin Marietta 公司利用所谓的 XD 工艺与传统铸造及压力加工方法相结合,研制出 TiAl 基合金铸造叶片、锻件及超塑性成形件等。

4. 燃烧合成涂层

燃烧合成涂层主要有三种工艺。

熔铸沉积涂层:在一定气压下,利用燃烧合成反应在金属工件表面形成的