

自蔓延合成技术及 原位自生复合材料

金云学 张二林 编著
曾松岩 审

工业大学出版社

321

Tb39

567b

自蔓延合成技术 及原位自生复合材料

金云学 张二林 编著
曾松岩 审

哈尔滨工业大学出版社
·哈尔滨·

内 容 简 介

自蔓延高温合成技术是一种先进的材料合成技术。它在难熔材料合成及非平衡和非化学计量比材料的合成等方面具有许多常规方法难以比拟的优点,还特别适合于合成各种复合材料、结构陶瓷、功能梯度材料等。因此该技术的研究和应用已受到了材料学界的广泛重视。本书介绍了自蔓延合成机制及其在复合材料制备中的应用。内容包括:概述自蔓延合成技术;SHS 反应热力学;SHS 反应动力学;SHS 的反应模式;反应过程及相组成; $\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $(\text{TiC} - \text{TiO}_2)/\text{Al}$ 材料的制备及力学性能;自生 $\text{TiC}_p/2024$ 复合材料的组织、结构及性能等。本书可作为高等院校材料科学、材料加工过程领域教师和研究生及本科生的参考书,也可供其他相关专业研究人员和生产人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

自蔓延合成技术及原位自生复合材料/金云学编著.

—哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2002.6

ISBN 7-5603-1731-6

I. 自… II. 金… III. 复合材料-高温-合成,
自蔓延 IV. TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 038564 号

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区教化街 21 号 邮编 150006

传 真 0451-6414749

印 刷 地矿部黑龙江测绘印制中心印刷厂

开 本 850×1168 1/32 印张 6.625 字数 190 千字

版 次 2002 年 6 月第 1 版 2002 年 6 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 7-5603-1731-6/TB·26

印 数 1~2 000

定 价 13.80 元

前 言

自蔓延高温合成(SHS)技术,起源并发展于前苏联。1967年前苏联科学院化学物理研究所 А. Г. Межанов 等人发现自蔓延高温合成现象以来,前苏联投入大量人力物力进行了研究和推广应用。自 20 世纪 80 年代起在世界范围内也进行了广泛的研究和开发。我国自 20 世纪 80 年代末研究 SHS 技术,并取得了一定成果。国内已发表了大量的论文,著述了多本专著,都有着不同的侧重点。编者自 1990 年起参加了 Al - Ti - C 体系的合成反应及 TiC_p/Al 复合材料的研究工作,取得了一些成果,现加以总结,以期与读者交流。

本书以 Al - Ti - C 体系和 Al - TiO₂ - C 体系的自蔓延合成反应过程为主线,从理论上系统地分析了 SHS 反应热力学、SHS 反应动力学、SHS 反应过程及相组成,并叙述了原位自生复合材料的制备工艺及工艺参数对材料组织性能的影响,给出了复合材料的各种性能。全书包括两部分,前五章为第一部分,第一章首先简单介绍了 SHS 技术;第二章介绍了体系生成自由焓及绝热温度的计算方法;第三章介绍了体系反应动力学;第四章描述了 SHS 燃烧模式;第五章介绍了工艺参数对 SHS 反应过程的影响。

第六、七章为第二部分,主要介绍了原位自生复合材料的制备技术及铝基复合材料的各种性能。第一、四、六、七章由金云学编写,第二、三、五章由张二林编写。杨波和马明臻也参加了部分章节的编写工作。

在本书的撰写和出版过程中承蒙佳木斯大学和哈尔滨工业大学的大力支持,谨致谢意。

因编者水平有限,书中疏漏之处在所难免,恳请各位专家和同行批评指正。

编 者

2002 年 3 月于哈尔滨

目 录

第一章 自蔓延合成技术概述	1
1.1 引 言	1
1.2 SHS 技术的基本概念	2
1.3 SHS 热力学与动力学	8
1.4 宏观动力学	11
1.5 SHS 技术及应用	12
第二章 SHS 反应热力学	20
2.1 Al - TiO ₂ - C 体系的反应热力学	20
2.2 Al - Ti - C 体系反应热力学	27
第三章 SHS 反应动力学	47
3.1 Al - TiO ₂ 体系微观反应过程	47
3.2 Al - TiO ₂ - C 体系微观反应过程	59
3.3 Al - TiO ₂ - C 体系反应动力学特征方程	71
3.4 Al - Ti - C 体系反应动力学	76
3.5 Al/TiC 体系反应动力学的数值计算	87
第四章 SHS 的燃烧模式	94
4.1 SHS 过程的数学描述及燃烧波数	94
4.2 SHS 燃烧模式的表征	96
4.3 SHS 过程的数学模型	101
4.4 SHS 过程的数值模拟	104
4.5 SHS 图的制定	108
4.6 SHS 过程理论分析	111
第五章 反应过程及相组成	116
5.1 工艺参数对 Al - TiO ₂ - C 体系燃烧过程的影响	116

5.2	Al - TiO ₂ - C 体系一维平均波速的计算	124
5.3	Al - TiO ₂ - C 体系燃烧产物相组织分析	129
5.4	工艺参数对 Al - Ti - C 体系燃烧过程的影响	135
5.5	工艺参数对 Al - Ti - C 体系反应相组成的影响	141
第六章	TiC/Al ₂ O ₃ 和 (TiC + Al ₂ O ₃)/Al 材料的制备及力学性能	148
6.1	TiC/Al ₂ O ₃ 和 (TiC + Al ₂ O ₃)/Al 材料的制备工艺	148
6.2	致密材料的组织分析	151
6.3	TiC/Al ₂ O ₃ 和 (TiC + Al ₂ O ₃)/Al 材料的力学性能及断裂行为	156
第七章	自生 TiC _p /2024 复合材料的组织、结构及性能	160
7.1	自生 TiC _p /2024 复合材料的显微组织	160
7.2	自生 TiC _p /2024 复合材料的微观结构	164
7.3	自生 TiC _p /2024 复合材料的时效析出行为	168
7.4	自生 TiC _p /2024 复合材料的力学性能	175
7.5	自生 TiC _p /2024 复合材料的阻尼性能	181
7.6	自生 TiC _p /2024 复合材料的蠕变性能	192
7.7	自生 TiC _p /2024 复合材料的热膨胀性能	200
参考文献		202

第一章 自蔓延合成技术概述

1.1 引言

结构陶瓷材料具有耐高温、耐冲刷、耐腐蚀、高耐磨、高硬度、高强度等一系列优异的物理化学性能和力学性能,可以承受传统金属材料难以胜任的严酷工作环境,这就大大降低了汽车、机械、石油化工等工业领域耐热、耐磨、耐腐蚀部件对钴、铬、钨、锰和铂等贵重金属的依赖。另外,在航空、航天等国防领域,对轻质、耐热、高强复合材料、结构陶瓷的运用将直接导致飞行器有效载荷的增加和能耗的降低。但由于陶瓷材料所固有的脆性,限制了其实际应用范围。因此,提高陶瓷材料的韧性,增加强度,改善其在实际应用中的可靠性,成为能否广泛应用的关键。

工业及航空航天领域对材料性能和可靠性的严格要求,最终又导致了材料制备及加工领域各种新工艺、新技术的不断涌现。自蔓延高温合成(Self-propagating High-temperature Synthesis,简称 SHS)就是在这一背景下出现的一种先进材料合成技术。由于 SHS 具有工艺简单、节省能源、产品质量好、成本低廉等优点,目前用它合成出的化合物已达 500 多种^[1,2]。采用 SHS 工艺不仅能合成出非平衡和非化学计量比等常规方法难以获得的材料,还特别适用于合成各种复合材料、结构陶瓷、功能梯度材料等,因此,SHS 有着广阔的前景。材料的自蔓延高温合成已成为目前材料科学与工程领域最活跃的研究方向之一。自 1979 年以来,前苏联先后在 Baku、Izhevsk、Derzhinsk、Dnepropetrovsk 等城市建立了 15 个 SHS 工程中心^[3],生产

出的 SHS 产品每年已达数百吨之多。在结构陶瓷方面,已成功合成 $\text{TiC}-\text{TiB}_2$ 、 $\text{TiC}-\text{W}$ 、 $\text{TiC}-\text{Ni}$ 等系列产品,性能优异。在美国,国防部高级研究计划局(DARPA)将 SHS 研究列入 1984~1986 年度计划。1988 年在旧金山由 J. B. Holt 和 Z. A. Munir 主持召开了“高温材料的燃烧合成和等离子合成”国际会议,会后成立了燃烧合成学会 RACS。在日本,小泉光等人用 SHS 法制取了 TiB_2 、 SiC 和 Si_3N_4 等^[4]。1987 年成立了日本燃烧合成协会 JRACS,同年,在“发展用于热力弛豫的功能梯度材料(FGU)的基础技术研究”计划中,将 SHS 研究列为候选计划之一。到 1992 年底,该项研究计划完成,利用 SHS 技术制成了 300 mm^2 大小的功能梯度材料薄板和半径为 50 mm 的半球形头锥,材料为 $\text{SiC}-\text{C FGM}$ 。1993 年,该国又制定了“具有功能梯度结构的换能材料的研究”的计划,目的是利用功能梯度结构技术来提高能量转换的效率,该研究持续到 1997 年。

SHS 技术已发展到一个全新的阶段,目前亟待解决的主要问题是:继续发展 SHS 过程理论,利用计算机开展不同条件下 SHS 过程数值模拟,预测不同条件下 SHS 具体过程,加强 SHS 技术在材料科学各领域的应用和工业化。

1.2 SHS 技术的基本概念

SHS 过程的基础是反应体系具有强烈的放热效应,在热传导机制作用下,点燃后相继“引燃”邻近原料层,从而使反应以燃烧波的形式蔓延下去。图 1.1 为 SHS 过程的示意图,点燃后燃烧波以速度 v 向下传播。

1.2.1 SHS 体系的绝热温度

预测 SHS 过程能否持续的一个重要的参数是燃烧的绝热温度 T_{ad} 。绝热温度定义为:在绝热条件下,反应物完全转化时,反应释放化学热使产物加热而达到的温度。计算绝热温度可以大致

了解反应体系 SHS 过程的可能性,表 1.1 列出了一些常见体系的 SHS 绝热温度。

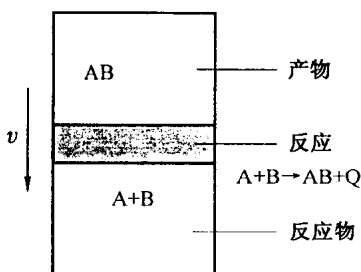


图 1.1 SHS 过程示意图

表 1.1 SHS 体系的绝热温度

体系	T_{ad}/K	体系	T_{ad}/K
TiB ₂	3 190	TiN	4 900
Zr ₂	3 310	HfN	5 100
NbB ₂	2 400	Si ₃ N ₄	4 300
TaB ₂	3 370	BN	3 700
B ₄ C	1 000	Ti ₅ Si ₃	2 500
TiC	3 200	MoSi ₂	1 910
HfC	3 900	CdS	2 000
SiC	1 800	MnS	3 000

1.2.2 燃烧波的结构

燃烧波为反应混合物的反应传播面。一般的燃烧波结构可作如下划分:初始混合物→预热区→热释放区(反应区)→后烧区→最终产物。

试样被点燃后,燃烧波以稳定方式传播,此时燃烧波在空间上形成如图 1.2 的燃烧温度 T_c 、转化率 η 和热释放率 Φ 的分布图。在预热区温度从 T_0 升高至点燃温度(T_0 为初始混合物的温度),燃烧波自右向左传播,然后为热释放区,在热释放区内,热释速率迅速变化,转化率逐渐接近 1($\eta \rightarrow 1$),燃烧波的温度升到燃烧温度,最终为产物区。如存在后烧现象,由于在热释放区内 $\eta < 1$,温度也小于 T_c ,只有在后烧区内,才能使 η 达到 1,燃烧温度继续升高达到 T_c ,而热释放速率在较低的水平持续(图 1.3)。

1.2.3 燃烧反应机制

1.2.3.1 SHS 体系的分类

(1) 依据 SHS 体系组分的物质状态,可分为:固-固(s-s)体系和固-气(s-g)体系。

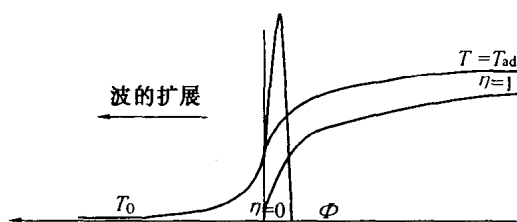


图 1.2 燃烧波中的燃烧温度 T_c 、转化率 η 和热释放率 Φ 分布图

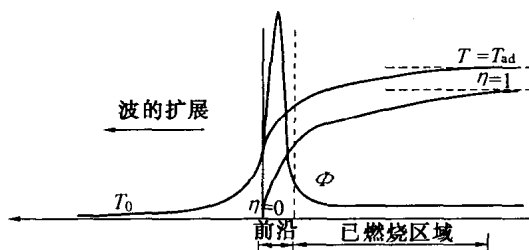


图 1.3 存在后烧现象的燃烧波中的燃烧温度 T_c 、转化率 η 和热释放率 Φ 分布图

(2) 依据 SHS 体系组分的空间相互状态,可以将其分为: Inter-mixed System,简称 IS 体系和 Hybrid System,简称 HS 体系,见图 1.4。

(3) 依据 SHS 过程的特点,IS(s-s)体系又可分为无气燃烧的 IS 体系(凝聚体系)和伴随易挥发物质渗出的无气燃烧 IS 体系,以及气体漫渗燃烧的 HS 体系。

1.2.3.2 燃烧反应机制

燃烧反应机制是通过研究原始混合物状态、反应组分配比、初始温度、气体压力等因素对主要过程参数 v (燃烧波速)、 T_c (燃烧温度)和 ϵ (转化率)的影响所得出的反应物间相互作用模型。

1. 无气 SHS 体系的燃烧机制

(1) 反应组分不发生熔化的固体燃烧(图 1.5)。在预热区内

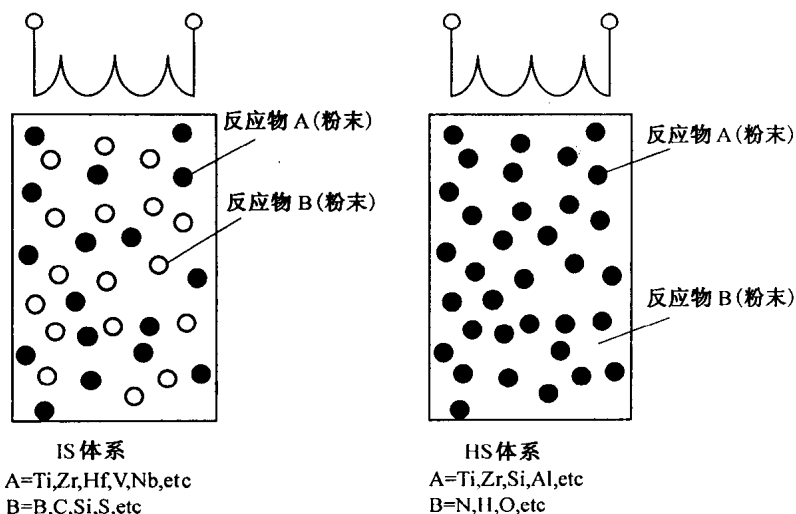


图 1.4 IS 体系和 HS 体系示意图^[6]

反应物仅被加热,而在反应区内固态的反应组分 B_s 通过产物层 AB_s 向 A_s 扩散。随着 AB_s 层的增厚,反应速度降低,整个反应过程由扩散所控制。因此,这类 SHS 过程的燃烧速度较慢,一般为 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ cm/s}$,且燃烧过程往往存在明显的后烧区。

(2)某一组分发生熔化的体系燃烧。在这类 SHS 过程的预热区内,除了有反应物被加热外,还发生某一组分的熔化及毛细渗透,正是由于这种毛细漫渗的作用,燃烧速度大大提高,同时这一效应还有自均匀化作用。这类体系的燃烧速度可达 $1 \sim 10 \text{ cm/s}$ 。

2. 气体漫渗 SHS 过程的燃烧反应机制

气体漫渗 SHS 过程的燃烧反应机制见图 1.6。

(1)反应组分 A_s 发生熔化。由于 A_s 熔化,堵塞了孔洞,从而导致 B_g 难以进入内部。此外,由于温度很高,产物也常发生熔化,这就使 B_g 进入内部更加困难,反应速度变得很缓慢,反应难以进行到底(图 1.6)。

(2)反应物 A_s 不发生熔化。此时,反应区内反应速度主要取

决于产物是否允许 B_g 的进入以及进入速度,由于没有液相存在,反应还取决于 A_s 空隙率。反应速率在 $10^{-1} \sim 1 \text{ cm/s}$ 。

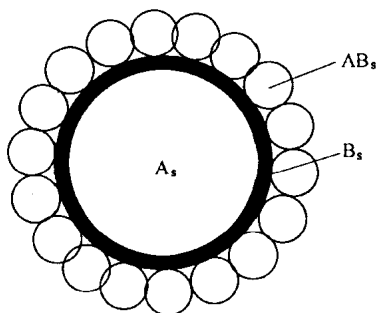


图 1.5 无气燃烧体系相互作用示意图^[6]

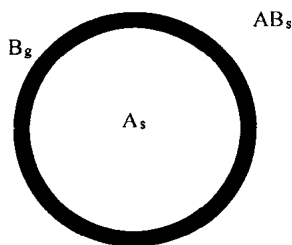


图 1.6 气体漫渗燃烧体系相互作用示意图^[6]

1.2.4 燃烧模式

由于 SHS 过程具有远离平衡态的特点,除燃烧波以稳定的平面形式推进外,还往往出现波动和螺旋形式的燃烧。无论是热力学,还是动力学方面的因素,都会造成燃烧偏离稳态条件。热力学方面的因素主要是反应放热的程度,偏离稳态传播的动力学原因包括扩散阻力以及控制燃烧反应的各微观过程造成的反应不完全。

Zeldovich^[2]给出绝热稳态速度与最小速度之间的关系

$$v_{ad} = \sqrt{ev_m} \quad (1.1)$$

式中 v_{ad} ——绝热燃烧速度;

v_m ——燃烧熄灭前的临界速度。

在 v_{ad} 与 v_m 之间,燃烧发生从稳态到非稳态的转变。

K.G.Shkadinski^[7]通过数值计算一维燃烧过程,给出了判定稳态和非稳态燃烧的判据

$$\theta = \frac{RT_{ad}}{E} \left(9.1 \frac{C_p T_{ad}}{Q} - 2.5 \right) \quad (1.2)$$

式中 E ——反应激活能。

当 $\theta > \theta_i = 1$ 时,为稳态燃烧; $\theta < \theta_i$ 时,为振荡燃烧。

S. B. Margolis^[8]发现液相产物的存在也对燃烧方式有影响,并由此得到如下判据

$$\beta = \frac{EQ}{2C_p RT_{ad}^2 (1 - M)} \quad (1.3)$$

式中 M ——熔化率。

当 $\beta < \beta_c = 2 + \sqrt{5}$ 时,为稳态燃烧; $\beta > \beta_c$ 时,为非稳态燃烧。

Z. A. Munir 通过对 Ti - C, Hf - 2B 等 SHS 过程的试验研究与理论分析给出了对指导 SHS 燃烧合成工艺具有实际指导意义的 SHS 图(图 1.7)。

实际的 SHS 体系中除了平面燃烧、振荡燃烧和螺旋燃烧以外,还存在多波燃烧、多点燃烧、混沌燃烧等复杂的燃烧过程。

在燃烧过程中,波以周期性振荡或自旋形式进行,常使燃烧产物形成层状结构,并在燃烧产物中产生一定的成分偏析,因此,在利用 SHS 合成时,必须注意对燃烧方式的控制。

1.2.5 点 火

SHS 点火理论主要研究反应物参数(如粒子尺寸,相对密度等)与燃烧延滞时间及点燃温度的关系。

对于半径为 r 的圆柱形试样,其描述方程为

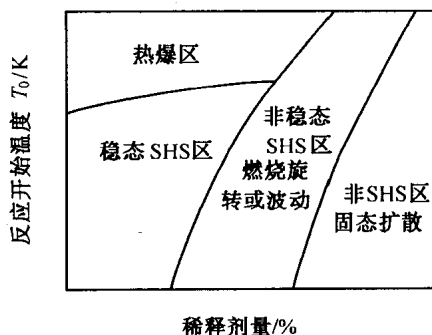


图 1.7 SHS 图

$$C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q\lambda_0 e^{-\frac{E}{RT}} \frac{\partial \eta}{\partial t} - \frac{2\alpha}{r}(T - T_0) - \frac{2\epsilon\sigma_0}{r}(T^4 - T_0^4) \quad (1.4)$$

边界条件为

$$x = 0 \quad \lambda \frac{\partial T}{\partial x} = \text{const (或 } T(x, 0) = T_s = \text{const)}$$

$$T(0, t) = \text{const}$$

$$x = +\infty \quad T = T_0$$

$$x = -\infty \quad T = T_c$$

目前,运用的 SHS 点火技术主要有^[9]:燃烧波点火、幅射流点火、激光诱导点火、通过加热气体点火、化学点火、微波能点火、电热爆炸等。SHS 法的一个重要特征是高能点火,研究发现 SHS 法的点火能比一般燃烧高 1~2 个数量级。

1.3 SHS 热力学与动力学

1.3.1 SHS 热力学

SHS 热力学主要是计算 SHS 反应的放热量以及反应放热使体系能达到的最高温度,即反应绝热温度。用这些计算结果可以判断体系反应是否发生、反应的趋势、反应是否能自维持以及反应的放热是否使产物熔化或汽化等。

对于任一反应,进行的条件为

$$\Delta G_T = \sum n_i (G_T)_{i,P} - \sum n_j (G_T)_{j,R} < 0 \quad (1.5)$$

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,反应就能自动进行。对于多组元体系,由于反应物不惟一,反应按自由焓最低的方向进行。

Mezhanov^[10]根据经验提出依据反应绝热温度 T_{ad} 判定 SHS 燃烧波自维持的热力学判据,即当 $T_{ad} > 1800\text{ K}$ 时,燃烧波能自维持下去。Munir^[11]发现 T_{ad} 与 $\Delta H_{f,298}^0/C_{p,298}$ 的比值是近似的线性关系,对应于 $T_{ad} > 1800\text{ K}$,有

$$\Delta H_{f,298}^0/C_{p,298} \geq 2 \times 10^3\text{ K} \quad (1.6)$$

绝热燃烧温度的计算主要依据基尔霍夫定律,假设反应在绝热条件下发生,其表达式为

$$\Delta H_T^0 + \int_T^{T_{ad}} \sum n_i (C_p)_{i,P} dT = 0 \quad (1.7)$$

如果反应体系的 T_{ad} 不超过 1800 K ,为使自蔓延过程进行,需从外界补充能量,如预热反应物,“化学炉”、热爆、激光加热等。

将温度 T 下某反应系的 T_{ad} 与生成物熔点 T_m 进行比较,可以判断 SHS 过程中产物是否呈液相以及相转变规律,这对于有效控制反应过程及对产物实现致密化是非常有益的。Miyamoto 等人计算了 Ti-C-Ni 系统 T_{ad} 与 Ni 加入量的关系,得到了控制自蔓延是否发生的 Ni 含量及其与反应生成相的关系。Yanagisawa 计算了 Ti-2B-C 系 T_{ad} 与 Cu 加入量的关系。

1.3.2 SHS 动力学

SHS 反应速率一般用下式表示

$$\frac{d\eta}{dt} = \xi(\eta, T) \quad (1.8)$$

对于不同的模型, $\xi(\eta, T)$ 有不同的表达式,对无气 SHS 反应一般有两种形式,其一为

$$\frac{d\eta}{dt} = \xi(\eta, T) = \lambda(1 - \eta)^n \quad (1.9)$$

式中 n ——反应级数;

λ ——反应速率常数。

λ 一般遵循 Arrhenius 方程

$$\lambda = \lambda_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1.10)$$

式中 λ_0 ——常数;

E ——反应激活能;

R ——气体常数。

其二是由 Hardt 和 Phung 基于片层状混合组元模型推出的受扩散控制的反应动力学方程

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{D}{a_0(a_0 + b_0)} \times \frac{1}{\eta} \quad (1.11)$$

式中 a_0 、 b_0 ——组元 A 和 B 的厚度;

D ——扩散系数。

D 与温度 T 的关系遵循 Arrhenius 方程

$$D = D_0 e^{-\frac{E^*}{RT}} \quad (1.12)$$

式中 D_0 ——常数;

E^* ——扩散激活能。

为深入了解 SHS 过程的反应机理,必须研究燃烧区内化学转变的规律,然而由于燃烧区内温度很高,化学反应速度快,要获取动力学数据十分困难,因此,SHS 反应动力学的研究尚不多。为此,研究者们发展了很多特殊的实验方法,例如:

(1) 电热温度曲线法用于研究金属和气体的高温动力学反应。Grigorev、Khartyan^[12]等人利用这一方法研究 Ti、Zr、Nb、Ta、Mo 等金属在 N_2 、 O_2 、 H_2 、烃类化合物以及硅烷中的高温反应动力学,建立了反应模型并确定了动力学常数。

(2) Vadchenko^[2]等人使用碳覆层钛丝研究了这二个元素之间的引燃和燃烧过程,并认为燃烧过程始于 Ti 熔化之后,继而由熔融态液相里逐渐析出的结晶中形成了碳化物。