

文章编号: 1006-9941(2018)06-0537-08

高温自蔓延反应合成功能材料的研究进展

左蓓璘^{1,2}, 刘佩进¹, 张维海², 严启龙¹

(1. 西北工业大学燃烧、热结构与内流场重点实验室, 陕西 西安 710072; 2. 西安北方惠安化学工业有限公司, 陕西 西安 710302)

摘要: 简要总结了自蔓延高温反应(SHS)的国内外发展过程。从SHS前驱体元素体系的组成及SHS产物的应用方向(粉体功能材料、陶瓷材料、涂层材料等)进行了分类阐述,着重分析了未来含能材料在SHS方面的应用。其次,重点分析了适用于不同应用方向SHS材料的点火机制、反应机制、热力学和动力学等理论分析,在此基础上提出绝热温度不是SHS反应唯一判据的新观点。最后,介绍了自蔓延高温反应的燃烧机理,阐明了反应物粒径、球磨参数、反应物压坯压力等工艺参数对SHS反应的影响,同时对SHS技术发展存在问题进行了分析。

关键词: 自蔓延高温反应(SHS); 燃烧机理; 制备工艺; 功能陶瓷; 多孔材料; 含能材料

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.06.012

1 引言

自蔓延高温合成(Self-propagation high temperature synthesis, SHS),是一种特殊的燃烧合成反应,它利用外部能量诱发,使放热反应体系局部发生化学反应,并形成自持前沿燃烧波。此时化学反应在前驱体材料的自身放热下持续推进,形成以一定速度蔓延的燃烧波。随着燃烧波的推进,原始混合物料逐步转化为产物,待燃烧波蔓延至整个试样时,即完成所需材料的合成^[1]。

该技术最早可追溯到19世纪,德国科学家Berzelius^[2]在1825年发现了非晶态锆在室温下燃烧生成氧化物。这可能是最早报道自蔓延合成材料的方法。在随后几十年发展中,伴随着Berzelius在1865年发现铝热反应,以及1967年苏联科学家研究金属钛/硼混合粉坯时发现燃烧中的“固相火焰”现象,SHS的概念才逐步提出^[2-3]。同年,Merzhanov等^[4]发表了该领域第一篇综述,主要描述了相关陶瓷和金属间材料的自持燃烧现象,通过

使用过渡金属与硼、碳和氮气之间的反应证明了“固相火焰”原理。随后,美、韩、西班牙等国也相继开展了SHS研究^[5]。20世纪80年代初美国多所高校开始涉足SHS反应合成,如加利福尼亚大学戴维斯分校^[6]、佐治亚理工学院^[7]和美国西北大学^[8-9]等。随后国内外科学家对SHS热力学、动力学及燃烧学等基础理论的研究和应用投入了大量的资源,SHS技术得以突飞猛进发展。同时期,以苏联为首的科学家把SHS技术逐渐应用到工业生产中,合成了金属-金属、金属-陶瓷、陶瓷-陶瓷体系复合粉末以及相关的难熔化合物^[10-15]。

经过几十年的发展,随着SHS研究手段的逐步完善,其相关理论也相应得到丰富和发展。同时,结合先进的机械加工和热压技术,SHS合成材料的种类和应用范围进一步扩大。多年的研究和实践表明,SHS是一种高效生产金属粉末^[16-17]、非氧化物(碳化物、氮化物、硼化物等)陶瓷材料^[18-21]和纳米结构陶瓷材料^[22]的最实用和最经济的技术之一。本文综述了近些年SHS技术的研究进展情况,着重从SHS前驱体元素体系组成及SHS产物的应用方向进行了分类阐述,同时对SHS技术发展存在问题进行了简要的分析,并对SHS未来的发展方向进行了展望。

2 自蔓延反应制备的功能材料类别

最初,SHS主要是利用过渡金属与硼、碳、氢等元素之间的反应来制备高温金属陶瓷粉体材料^[1]。SHS

收稿日期: 2017-11-10; 修回日期: 2018-02-21

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51776176)

作者简介: 左蓓璘(1986-),女,工程师,主要从事含能材料的燃烧机理研究。e-mail: 549379167@qq.com

通信联系人: 严启龙(1983-),男,教授,主要从事含能材料制备及表征。e-mail: qilongyan@nwpu.edu.cn

所合成的材料几乎囊括了元素周期表中 III-VI 族的元素, 而对于难熔金属纳米材料和金属基化合物, 该技术已突显出工业化生产的优势。下面依据不同的标准对 SHS 合成的功能材料进行了归类。

表 1 自蔓延高温合成材料实例^[23-38]

Table 1 Examples of self-propagating high temperature synthetic materials^[23-38]

compounds	examples of materials
carbide	TiC, W ₂ C, Mo ₂ C, NbC, TaC, BC, Al ₄ C ₃ , MoC, WC
nitride	AlN, BN, TiN, ZrN, Si ₃ N ₄
boride	ZrB ₂ , TiB ₂ , ZrB ₂ , HfB, TaB, MoB ₂ , CrB, NbB ₂ , LaB ₂
silicide	MoSi ₂ , WSi ₂ , TaSi ₂ , K ₂ SiF ₆ , ZrSi ₂ , Ni ₃ Si 和 NbSi ₂
titanium-based intermetallic compounds	NiTi, CoTi, FeTi
new solid solution materials	SiAlON, AlON, Y ₃ Al ₅ O ₁₂
composite materials	NbSi ₂ -Si ₃ N ₄ , TaSi ₂ -SiC-Si ₃ N ₄ , ZrSi ₂ -SiC, WSi ₂ -SiC, Al ₂ O ₃ -TiB ₂ -TiC, FeCr-TiC, Co-TiC-TiB ₂ , TiB ₂ -TiC-Al ₂ O ₃ -SiC, Al ₂ O ₃ -TiB ₂ -TiN, Ti ₃ SiC ₂ , TiB ₂ -WB ₂ -CrB ₂ , AlN-SiC

2.2 按用途分类

2.2.1 粉体功能材料

SHS 方法中最先合成的产品大都呈粉末状。利用 SHS 可制备大量工业级纳米粉体。如 TiC (研磨剂)^[39]、MoSi₂ (发热体材料)^[40] 和 MoS₂ (高温润滑剂)^[41] 等。新型粉体材料中最具有代表性的是石墨烯, 文献[42-43]使用 SHS 方法, 在惰性气体(氩气)环境下, 利用耐火陶瓷化合物(碳化硅)和聚合物(聚四氟乙烯, PTFE)之间的放热自维持反应生成了石墨烯。通过透射电子显微镜和拉曼光谱学观察发现, 所生产的石墨烯具有较低(重量百分含量<1%)的氧含量。由于合成该石墨烯的方法不需要外部能量, 合成条件比较灵活, 且容易放大。随后文献[44]利用 SHS 方法在 CO₂ 气氛中燃烧镁来制备块状石墨烯, 产生大量具有不同形态的材料, 该方法比利用其它氧化石墨的方法合成的石墨烯具有更有序的碳晶格。文献[45]利用 SHS 合成 h-BN 粉末作为润滑剂, 与石墨相比, h-BN 可在高达 900 °C 的氧化气氛中使用, 同时也可以在极低温度下使用。此外, 在油漆中添加此类 BN 粉末, 可用作铸造和成型工艺的润滑剂。

目前, 利用 SHS 合成各种纳米粉末的技术已经达到高峰期, 但是如何合成具有形态可控的纳米粉体仍是目前 SHS 研究的热点和难点。

2.2.2 陶瓷材料

由于陶瓷具有耐热性、高熔点、高抗蠕变性, 在恶劣氧化环境下具有良好的热稳定性, 并具有良好的耐酸碱腐蚀性、较高的机械强度等诸多优点, 目前利用 SHS 合成功能陶瓷的研究日益增多。SHS 合成的陶

2.1 按组成元素分类

SHS 所得到的功能材料有碳化物^[23-27]、氮化物^[28-30]、硼化物^[31-33]、硅化物^[34-38]等。表 1 分别列取了 SHS 法制取的不同类材料。

瓷主要有无机非金属陶瓷物、金属陶瓷、复合金属陶瓷、纳米陶瓷等。其主要应用包括以下方面: ①燃气轮机叶片的超硬磨料(如 B₄C、SiC 等); ②火箭喷嘴材料(如 TiB₂); ③金属熔体电极(如 ZrB₂); ④加热元件(如 MoSi₂)和高温结构材料等; ⑤可作为过滤、分离、净化用的膜材料等。

(1) 无机非金属陶瓷

利用 SHS 合成的非氧化物陶瓷材料包括碳化物、氮化物、硼化物、硅化物等。其中氮化硅作为一种无机非金属陶瓷, 可用作高温气体除尘技术的过滤材料使用。同时, 氮化硅多孔陶瓷由于富含气孔, 是一种具有梯度结构的纳米多孔陶瓷材料, 除了具有陶瓷材料本身的耐高温、耐腐蚀和不老化性能, 自身的热导率较低等特点, 加之由 SHS 工艺合成, 使得该类多孔陶瓷可成为重要的隔热、保温功能的多孔隔热材料^[46-48]。

(2) 金属陶瓷

Esparza 等^[49]利用 SHS 技术合成出 MoSiB 基金属陶瓷产品, 该产品可用于飞机, 航空航天和发电领域的高温结构器件。

李建伟^[50]等利用 SHS 技术, 合成了具有导电功能的多孔金属陶瓷材料 Ti₃AlC₂。该材料是一种集金属和陶瓷的优良性能于一身, 同时具有耐氧化、抗热震、高弹性模量、高断裂韧性的陶瓷。Ti₃AlC₂ 既是高温发动机的理想候选材料, 又可代替石墨制作新一代电刷和电极材料, 同时也可用于如化学反应釜用的搅拌器轴承、气氛热处理炉用的风扇轴承以及特殊机械密封件。由于 Ti₃AlC₂ 陶瓷材料还能够吸收机械震动, 并仍可以保持硬度和轻型的特点, 可以用于汽车、

飞机发动机部件的制造以及精密机械工具和电子绝缘材料的生产。与此同时,由 SHS 合成的多孔金属陶瓷可用在催化剂载体方面;目前应用较多的是以孔隙率较大的泡沫金属或蜂窝金属为载体负载活性组分,用到汽车尾气处理当中。

(3) 复合金属陶瓷

复合金属陶瓷展现了更好的耐冲击性和韧性。通常复合陶瓷包含氧化物和非氧化物。如 Al_2O_3 -SiC、 Al_2O_3 - Si_3N_4 、 Al_2O_3 -TiC、MgO-SiC 等。Tabachenko 等^[51]发现在机械冲击试验中 TiB_2 - B_4C -金属复合陶瓷与 Al_2O_3 陶瓷单独相比表现出更好的抗冲击性,由于金属/陶瓷界面处的强化学键使得复合材料更坚固。经测试,该材料的弯曲强度和韧性分别为 466 MPa 和 $7.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。腾方磊等^[52]利用 SHS 技术制备了多孔 TiB_2 -TiC 复相陶瓷,该陶瓷具有优良的高温性能、高硬度、化学稳定性和耐磨性好。最近,Esparza 等^[49]制备了基于具有高达 1500 °C 的高抗氧化性的 Mo_5SiB_2 - TiB_2 体系的新结构材料,该材料基于硅化钼和硼硅化物的新型结构材料,可以大大提高燃气轮机发电厂的热效率,这些材料可以在高于 1300 °C 的温度下工作,无需冷却。而且这种材料在高达 1500 °C 的温度下表现出较好的抗氧化性和力学性能。

(4) 纳米陶瓷

纳米陶瓷的应用较为广泛,其可用作合成膨胀材料,催化剂,光催化,光电极,气体传感器,抗微生物纳米载体,吸附剂,磁性装置,锂离子电池用阳极材料和有机太阳能电池等的前驱体。如,氧化铝(Al_2O_3)是由 SHS 生产的使用较为广泛的一种纳米陶瓷材料。但通常在许多高温应用方面,其硬度,韧性,强度和抗冲击性都欠佳。目前,可通过在纳米陶瓷前驱体中添加钛、锆和二硼化物等材料形成纳米复合陶瓷。纳米复合陶瓷由于具有较好的机械性能,较高的热稳定性,更高的耐化学性,以及更高的导电性和更平滑的表面外观,越来越受到国内外研究人员的关注。

2.2.3 涂层材料

SHS 涂层可用于防腐耐蚀,按形成涂层的原理可分为熔铸涂层和气相传输燃烧合成涂层。Masanta^[53]等通过激光辅助法合成了 TiB_2 -TiC- Al_2O_3 涂层,激光束可以引燃 SHS 反应。文献[53]报道该种复合涂层的断裂韧性值高于单片陶瓷涂层的断裂韧性值。Zou 等^[54]用 SHS 合成 TiC- TiB_2 涂层,并使用反应等离子体喷涂(RPS)技术成功涂覆到镁合金表面上,用于提高其耐磨性。

Chatterjee^[55]等通过高功率激光束引燃 AISi1025 钢材上的前驱体材料,前驱体粉末混合物在高温诱导下进行自蔓延高温合成反应,随后在钢材上形成包含 Al_2O_3 、 TiB_2 和 TiN 的硬质纳米结构涂层。同时,他们在前驱体粉末中加入过量 h-BN,可进一步提高涂层材料的硬度和低磨损率。

目前,随着航空航天技术的快速发展,自蔓延高温合成技术在这一领域也得到了突飞猛进的发展。例如,TaC/ZrC 基陶瓷具有高熔点,高硬度,良好的抗腐蚀和耐蚀性(辐射诱导蒸发),可用于航天发动机燃烧室及喷管材料。该材料也是在航天器行业中用作超高温复合材料有希望的候选者。目前利用 SHS 技术可用于制造绝缘体,催化剂载体,高温过滤器和水净化过滤器的多孔材料,固体燃料电池的电极,用于气体分离膜等。虽然 SHS 技术合成的品种巨多,应用广泛。但是目前对 SHS 合成功能材料技术仅限于通过控制前驱体的粒径和含量、预热温度等参数来改变材料的微观结构^[56-57],而对于燃烧参数和材料结构特征之间关系的研究甚少,因此急需通过加快合成机理的研究以弥补这一空白。

3 自蔓延反应机理

3.1 点火机制

关于点火机制,首先要区分热爆燃烧和自蔓延燃烧的概念。虽然热爆燃烧和自蔓延燃烧都属于燃烧合成,但在热爆燃烧合成方法中,由于反应在极高的温度中瞬间(2~3 s 内)完成燃烧反应,因此还来不及形成燃烧波,反应已结束。而 SHS 反应是指对小部分样品(通常是顶部)进行加热至点火温度 T_{ig} (ignition temperature),反应物一经点火,反应热会从局部通过燃烧波的形式蔓延至整个反应物,从而形成新材料。

对于室温下弱放热反应体系,燃烧波无法自持传播。因此需要对其进行预热,以提高反应的初始温度后再进行点燃。点火方式主要有:燃烧波点火、辐射流点火、激光诱导点火、加热气体点火、火花点火和化学(自燃式)点火等^[58]。这些点火方式可归为两大类:①局部直接引燃。即对于强放热反应,用钨丝、电弧、微波和激光等可直接点燃原材料。②间接点火。该方式主要针对弱放热反应,以化学炉法(Chemical oven technique)为主。化学炉法是将弱放热反应的混合物包裹在强放热反应的混合物内,依靠覆盖层的燃烧反应提供强热来引发弱放热反应^[59]。除此之外,也有极少数的 SHS 反应使用电场辅助法点火,即给原

料压坯施加电场以此点火和燃烧。

3.2 反应机制

实验设备和方法对于 SHS 反应机理的研究至关重要。分析大量 SHS 合成材料的工艺和方法可发现, 几乎所有的实验方法都可分为两组: 静态方法和动态(或时间分辨)方法。静态方法主要针对反应的最终产物和中间产品以及初始产品的形貌特征进行分析。前苏联科学院结构宏观动力学研究所(ISMAN)发明了燃烧波峰淬熄法(Combustion front quenching, CFQ)技术^[60], 其通过铜楔块快速冷却, 将发生在燃烧波前沿的各种转变“凝固”到室温, 从而保留下相关信息, 然后利用常用方法(如金相、扫描、透射、X 射线)分析淬火试样中预热区、燃烧区和燃烧完成区的相成分和显微组织结构, 从而达到了解这些燃烧区域发生的相和结构转变机理^[61-62]。

马淑芬^[63]在自蔓延高温合成 Ti_3AlC_2 的结构形成机理研究中, 通过燃烧波淬熄实验方法, 研究了 Ti、Al、C 的摩尔比为 2:2:1 时合成的 Ti_3AlC_2 样品结构及形成机理。将试样沿不同的区域逐层分离并研细, 依次分析了未反应区、预热区、燃烧波前沿、反应区、产物区的 XRD 图谱和 SEM 照片及通过 DSC 分析了合成产物 Ti_3AlC_2 的高温分解过程, 发现自蔓延高温合成 Ti_3AlC_2 可用扩散-溶解-析出-熔化-包晶机制来描述。但是该研究的不足之处是反应物中 Ti 粉较粗, 该 Ti 粉的尺寸会影响粉末分布的均匀性, 其次极高的升温速度和较快的冷却速度也会给实验带来误差。

但是静态方法只能给出反应前和反应后信息, 却不能详细了解在高温燃烧区中发生的复杂物理、化学作用、以及原始混合结构的瓦解、中间产物结构的转变、产物结构的最终形成等重要信息。为获得燃烧波前沿发生相和结构转变信息, 研究人员采用了大量的动态实验方法。如: ①视频录制(带有微距镜头、普通或高速、黑白颜色)实验过程。录制速度 1.0×10^5 帧/s 和光学分辨率为几微米^[64]; ②记录动态温度场^[65]; ③使用高频探测器的高温测量和微测量技术以实现时间分辨率(每点 105~106 个测量点)^[66]; ④通过热电偶和微型热电偶测量温度曲线, 考虑到 SHS 工艺过程中多为高温条件, 大多采用 C 型微热电偶(最小厚度为 7~10 μm)^[67]; ⑤纳秒图像采集与高透射电子显微镜(TEM)放大相结合方法^[68]。该方法是目前使用最为广泛的 SHS 实验动态研究方法。

Levashov 等^[69]采用 X 射线衍射法((TRXRD)研究了 Mo-Si-B 体系中 SHS 的机理和动力学。表明在

富含 Si 的组合物情况下, SHS 反应的驱动力是 Si 熔体的形成, 随着反应的进行, 硅元素逐渐溶解, 他们发现 $MoSi_2$ 和 Mo_3Si 是 SHS 过程中的初始生成物, 随着反应的进行, 该熔体可在固体 Mo 和 B 颗粒的表面上扩散, 随后在熔体中溶解 B 并形成钼硼化物晶粒的结晶。在低硅含量的配方中, 通过将挥发性 MoO_3 低氧化物的气相转移到 B 颗粒形成 MoB。

通常在对 SHS 反应机制的研究中, 大都采用静态方法和动态方法相结合的模式, 从燃烧和相形成两方面进行反应机制分析。文献[70]通过 SHS 燃烧产物结构形成的特征时间(τ_c)和反应(τ_r)之间的比率提出平衡和非平衡机制概念。当 $\tau_c \ll \tau_r$ 时为平衡机制, 可认为燃烧波中绿色混合物的化学破坏和最终产物的结构形成被认为是同时发生的。在该情况下, 反应物的燃烧和产物结构的形成彼此强烈依赖。当 $\tau_c \gg \tau_r$ 时为非平衡机制, 即燃烧过程不依赖于反应产物中的结构形成, 产物的结构形成发生在远离放热反应的区域。燃烧机理的研究对于进一步阐明 SHS 反应机制至关重要。然而燃烧机理不仅包括热量和质量传递过程, 反应动力学, 相形成, 还涉及到 SHS 系统的燃烧模式等概念, 该方面的深入研究可加快具有独特功能的新型功能材料研发步伐。

3.3 反应动力学和热力学研究

(1) SHS 反应热力学

研究 SHS 反应的热力学主要有两个目的^[71]。一是用来分析判断燃烧反应体系能否自持续进行。二是为定性了解 SHS 过程中的组分状态提供依据。

对于第一点, 通常用绝热温度的大小来判别能否发生自持反应。若不考虑对流辐射等热量损失, 可把自蔓延燃烧反应看成绝热过程。绝热温度 T_{ad} (adiabatic temperature) 是指合成产物所能达到的最高温度。通常把 $T_{ad} > 1800$ K 作为自蔓延反应可以自行维持反应的依据^[72]。如果 $T_{ad} < 1500$ K, 反应放出的热量不足以使燃烧反应持续进行; 如果 $T_{ad} > 1800$ K, 则自蔓延反应可持续进行; 如果 1500 K $< T_{ad} < 1800$ K, 必须采用外界对体系提供额外的能量使之继续进行^[73-74]。绝热温度通常可采用“THERMO”软件进行计算^[75]。Fischer^[76]等人汇总了大部分 SHS 反应的绝热温度。

但是随着自蔓延燃烧技术的发展, 研究人员发现仅仅通过 T_{ad} 来判断反应是否能够发生的理论依据并不充分。Su 等^[77]认为现有的实验数据已经完全能够打破 1800 K 的规则, 他们基于 SHS 的系统热力学参

数,重新制定了新的标准。标准规定了当绝热温度超过压坯的较低熔点组分熔点时,SHS 反应将会持续进行。新标准具有明确的物理意义,涵盖了 SHS 合成制备的所有现有材料,包括高温耐火材料和金属间化合物,以及复合材料等。关于绝热温度的判据标准还有待进一步的研究。

SHS 中热力学的第二个应用主要是通过对某体系的 T_{ad} 与熔化温度 T_m 的比较,以此判断 SHS 反应过程中是否有液相的出现。当 $T_{ad} < T_m$ 时,合成产物为固相;当 $T_{ad} > T_m$ 时,产物为液相;当 $T_{ad} = T_m$ 时,产物部分为液相^[78]。

(2) SHS 反应动力学

SHS 反应动力学主要是研究反应速率的大小以及影响因素,以此达到控制化学反应的目的。SHS 动力学的研究通常采用建立燃烧模型的方法,研究反应过程中燃烧波速度、反应速度、质量燃烧速度、能量释放速率等参数的变化。由于自蔓延反应过程较快,几乎在瞬间完成。因此,对于研究分析合成过程中产物的形态结构带来不便。为了有效控制合成材料的结构,通常采取相关手段进行调节。对于弱放热体系的 SHS 反应,促进 SHS 反应的手段有高温炉加热、功能添加剂促进、机械促进(压制、振动、冲击波)、电场、电磁等方法;抑制 SHS 过程的方法主要有添加稀释剂、阻燃材料,在反应性气体中掺加惰性气体等^[79]。

4 影响 SHS 的工艺因素

SHS 工艺参数的改变不仅会影响 SHS 的反应速率,同时还影响到燃烧温度的大小和燃烧波的传播方式,从而会不同程度的影响到 SHS 产物的相组成和微观形貌。通常 SHS 的工艺因素主要有反应物的粒径、球磨参数、反应物压坯压力等。如:对于固-固反应或固-气反应类型的 SHS 反应,反应物中固体粒子的大小对燃烧合成产物的形态影响较大。固体粒径越小,反应物之间的有效接触面积越大,反应速度越快,燃烧温度越高,中间产物相组成越少;关于球磨比,需要在实验过程中选择一个最佳值来完成实验,否则不合理的球磨比会引起自燃现象;压坯压力的大小也会影响到 SHS 中燃烧波温度和燃烧波速度。张鹏林^[80]在对 Mg-TiO₂ 的自蔓延燃烧中发现,当压坯压力大于 275 MPa 时,燃烧温度随着压力的增大而降低,这是由于压力增大后,压坯密度会随着增大,因而导致了反应中热量传导的加快,从而使燃烧温度降低;然而,燃

烧波速度随着压坯压力的增大而增大。这是由于压坯密度增大后,参加反应的物料增加,从而反应中燃烧波的传播能力就越强。因此,应该合理控制 SHS 的工艺参数,使得燃烧波的状态最大程度的保持在稳态燃烧状态中,从而合成目标产物。

5 结论与展望

SHS 因其反应快速、工艺简单、节约能源等优点,已经广泛应用于冶金、电子、含能材料和医药等工业领域中。但在工业应用方面也存在一些问题。在 SHS 制粉方面,利用 SHS 可制备用于商业用途的纳米级粉末,如荧光粉、纳米电池和用于药物输送的纳米载体(如纳米火箭)等,但是纳米级材料的尺寸较难控制;在 SHS 制备陶瓷方面,利用该技术制备出大量的无机非金属陶瓷、金属陶瓷以及陶瓷基复合材料。然而如何提高陶瓷的密实度,使之成为结构陶瓷,一直是 SHS 燃烧合成中的热点和难点;在 SHS 涂层等方面,国内外已经利用该技术制造出陶瓷复合管道。这些管道同时结合了 Al₂O₃ 等陶瓷的高强度、耐久性(化学,耐磨性和耐热性)和钢的韧性、可焊性优点,但是 SHS 制备的涂层材料和金属(被涂覆材料)之间的润湿性较差以及涂层材料的致密性较难控制,因此目前还未得到大规模的工业化应用。在 SHS 自蔓延反应前驱体方面,随着材料科学和分析技术的不断发展和完善,含能材料在 SHS 中的应用也越来越多。含能材料由于具有充足的能量,可为自蔓延反应提供相关的组成元素,并且维持自蔓延燃烧。目前,SHS 常用的含能材料有纳米铝热剂和金属间化合物,组分主要包括铝粉、硼粉及其合金等^[81]。但由于大部分有机高能材料(如黑索今和奥克托今)的高反应速率和低燃烧残渣,还未用于 SHS 前驱体的主要组分。目前,采用含能材料作为 SHS 反应前驱体,制备新型结构陶瓷或合金材料技术深受国内外专家的关注。随着新型含能材料的不断开发,使用少量新型材料作为 SHS 反应前驱体,可进一步改善燃烧效率、加速元素间的化学键重构,有望制备出结构性能更加优异的新型功能材料。

针对以上问题,可采取相关措施进行改进。如在制粉方面,可在 SHS 方法上结合其它生产方式,从而得到不同尺寸大小的纳米粉末;在制粉陶瓷方面,随着 SHS 研究手段的不断开发和计算机仿真模拟不断用于工艺参数的研发,研究人员可采取相关措施合成具有一定尺寸和孔隙度的目标陶瓷,以此满足商业化的需求;在制备涂层方面,可采用新型工艺对 SHS 涂

层进行致密化或是采用添加剂的方式来改善涂层材料和金属之间的润湿性。随着 SHS 工艺技术的不断发展和测试技术的不断更新, SHS 的化学动力学理论研究逐步深入, 合成的新型材料性能更加优良, 用途更加广阔, 种类更加繁多, 预计未来该技术还将扩展到太阳能、生物膜以及航空航天特殊材料方面, 如可用在航天器窗户和太阳能电池板等方面, 以免受微流星体和间隔物的影响。

参考文献:

- [1] Borovinskaya I, Levashov E, Maksimov Y, et al. Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis [M]. ISBN: 978-0-12-804173-4, 2017: 87-89.
- [2] Merzhanov A G, Rogachev A S, Rumanov E N, et al. Influence of Microgravity on Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Refractory Inorganic Compounds [J]. *Cosmic Research*, 2001, 39(2): 210-223.
- [3] Munir Z A. Field effects in self-propagating solid-state synthesis reactions [J]. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 1998, 207(1-2): 39-57.
- [4] Merzhanov A G. 40 years of SHS: A lucky star of a scientific discovery: A presentation with elements of a scientific lecture [M]. Bentham Science Publishers Ltd, 2012.
- [5] Mccauley J W, Puszynski J A. Erratum to: Historical perspective and contribution of US researchers into the field of self-propagating high-temperature synthesis (SHS)/combustion synthesis (CS): Personal reflections [J]. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2008, 17(2): 156-156.
- [6] Munir Z A, Holt J B. The combustion synthesis of refractory nitrides [J]. *Journal of Materials Science*, 1987, 22(2): 710-714.
- [7] Merzhanov A G. Theory and practice of SHS: Worldwide state of the art and the newest results [J]. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 1993, 2(2): 113-158.
- [8] Bayliss A, Matkowsky B J. Two Routes to Chaos in Condensed Phase Combustion [J]. *Siam Journal on Applied Mathematics*, 1990, 50(2): 437-459.
- [9] Shkadinsky K G, Shkadinskaya G V, Matkowsky B J, et al. Combustion synthesis of a porous layer [J]. *Combustion Science & Technology*, 1993, 88(3-4): 247-270.
- [10] Amosov A P, Luts A R, Ermoshkin A A. Nanostructured aluminum matrix composites of Al-10%TiC obtained in situ by the SHS method in the melt [J]. *Key Engineering Materials*, 2016(684): 281-286.
- [11] Amosov A P, Fedotov A F, Latukhin E I, et al. TiC-Al interpenetrating composites by SHS pressing [J]. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2015, 24(4): 187-191.
- [12] Huang C M, Chao Y Y, Farooque M, et al. Properties and Microstructure of Molybdenum Disilicide- β' ; -SiAlON Particulate Ceramic Composites [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 80(11): 2837-2843.
- [13] Hoke D A, Kim D K, Lasalvia J C, et al. Combustion Synthesis/Dynamic Densification of a TiB₂C Composite [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, 79(1): 177-182.
- [14] Sytschev A E, Kamynina O K, Umarov L M, et al. Porous Ti-Co alloys and their joining with titanium by SHS cladding [J]. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2015, 24(3): 171-173.
- [15] Yi H C, Varma A, A S R, et al. Gravity-Induced Microstructural Nonuniformities during Combustion Synthesis of Intermetallic-Ceramic Composite Materials [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 35(9): 2982-2985.
- [16] Sina H, Iyengar S. Studies on the formation of aluminides in heated Nb-Al powder mixtures [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2014(628): 9-19.
- [17] Sundaram D S, Puri P, Yang V. Thermochemical Behavior of Nickel-Coated Nanoaluminum Particles [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(15): 7858-7869.
- [18] Vallauri D, Shcherbakov V A, Khitev A V, et al. Study of structure formation in TiC-TiB₂-Me_xO_y, ceramics fabricated by SHS and densification [J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(6): 1380-1389.
- [19] Amosov A P, Bichurov G V, Kondrat'eva L A, et al. Nitride nanopowders by azide SHS technology [J]. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2017, 26(1): 11-21.
- [20] Mishra S K, Das S K, Sherbacov V. Fabrication of Al₂O₃-ZrB₂, in situ composite by SHS dynamic compaction: A novel approach [J]. *Composites Science & Technology*, 2007, 67(11-12): 2447-2453.
- [21] Baras F, Mukasyan A S, et al. Microstructure development during NiAl intermetallic synthesis in reactive Ni-Al nanolayers: Numerical investigations vs. TEM observations [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 215(215): 485-492.
- [22] Nersisyan H H, Lee J H, Won C W. Self-propagating high-temperature synthesis of nano-sized titanium carbide powder [J]. *Journal of Materials Research*, 2002, 17(11): 2859-2864.
- [23] Sharifi H, Hassanzadeh-Tabrizi S A, Davoodi D, et al. Investigation on mechanochemical combustion behavior of Mg-V₂O₅-Co₃O₄-C reactive system to synthesize VC-Co nanocomposite powder [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(6): 7210-7215.
- [24] Hassanzadeh-Tabrizi S A, Davoodi D, Beykzadeh A A, et al. Fast synthesis of VC and V₂C nanopowders by the mechanochemical combustion method [J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2015(51): 1-5.
- [25] Pampuch R, Stobierski L, Lis J. Synthesis of Sinterable β -SiC Powders by a Solid Combustion Method [J]. *Cheminform*, 1989, 72(8): 1434-1435.
- [26] Moskovskikh D O, Lin Y C, Rogachev A S, et al. Spark plasma sintering of SiC powders produced by different combustion synthesis routes [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35(2): 477-486.
- [27] Liang Y, Han Z, Zhang Z, et al. Effect of Cu content in Cu-Ti-B₄C system on fabricating TiC/TiB₂, particulates locally reinforced steel matrix composites [J]. *Materials & Design*, 2012(40): 64-69.
- [28] Niu J, Suzuki S, Yi X, et al. Fabrication of AlN particles and whiskers via salt-assisted combustion synthesis [J]. *Ceramics International*, 2014, 41(3): 4438-4443.
- [29] Sharivker S Y, Borovinskaya I P, Vishnyakova G A, et al. Morphological and technological characteristics of silicon nitride powder prepared by self-propagating high-temperature synthesis [J]. *Soviet Powder Metallurgy & Metal Ceramics*, 1992, 31(11): 915-920.
- [30] Sharivker S Y, Mamyán S S, Vlasov V A, et al. Activated sintering of silicon nitride powder made by SHS [J]. *Powder Metallurgy & Metal Ceramics*, 1995, 33(9-10): 541-544.
- [31] Nasiri-Tabrizi B, Adhami T, Ebrahimi-Kahrizsangi R. Effect of processing parameters on the formation of TiB₂, nanopowder by mechanically induced self-sustaining reaction [J]. *Ceramics Inter-*

- national*, 2014, 40(5): 7345–7354.
- [32] Çamurlu H E, Maglia F. Preparation of nano-size ZrB_2 , powder by self-propagating high-temperature synthesis[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29(8): 1501–1506.
- [33] Musa C, Orrù R, Licheri R, et al. Spark plasma synthesis and densification of TaB_2 , by pulsed electric current sintering[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(19–20): 3080–3082.
- [34] Ko I Y, Park J H, Nam K S, et al. Rapid consolidation of nano-crystalline $NbSi_2-Si_3N_4$, composites by pulsed current activated combustion synthesis [J]. *Metals & Materials International*, 2010, 16(3): 393–398.
- [35] Agathopoulos S. Influence of synthesis process on the dielectric properties of B-doped SiC powders[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(4): 3309–3315.
- [36] Yi X, Zhang W, Akiyama T. Thermal conductivity of β -SiAlONs prepared by a combination of combustion synthesis and spark plasma sintering[J]. *Thermochimica Acta*, 2014(576): 56–59.
- [37] Koshiyama M, Sako H, Ohno M, et al. Relationships between Spark Plasma Sintering Temperature and Mechanical Properties of Combustion-Synthesized α - and β -SiAlON[J]. *Journal of the Japan Institute of Metals*, 2016, 79(4): 191–194.
- [38] Ko I Y, Park J H, Yoon J K, et al. $ZrSi_2-SiC$ composite obtained from mechanically activated $ZrC+3Si$ powders by pulsed current activated combustion synthesis[J]. *Ceramics International*, 2010, 36(2): 817–820.
- [39] Jin S, Shen P, Zhou D, et al. Self-propagating high-temperature synthesis of nano-TiC_x particles with different shapes by using carbon nano-tube as C source[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2011, 6(1): 515.
- [40] 鄧剑英, 江莞, 王刚. 自蔓延高温燃烧合成 $MoSi_2$ [J]. 材料科学与工艺, 2005, 13(6): 669–672.
GAO Jian-ying, JIANG Wan, WANG Gang. Self-Propagating high-temperature synthesis of $MoSi_2$ [J]. *Materials Science & Technology*, 2005, 13(6): 669–672.
- [41] 徐勇. MoS_2/TiO_2 复合物的制备及其润滑与催化性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2016.
XU Yong, The preparation, lubricity and catalytic performance of MoS_2/TiO_2 composite[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2016.
- [42] Manukyan K V, Rouvimov S, Wolf E E, et al. Combustion synthesis of graphene materials[J]. *Carbon*, 2013, 62(5): 302–311.
- [43] Chakrabarti A, Lu J, Skrabutenas J C, et al. Conversion of carbon dioxide to few-layer graphene [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(26): 9491–9493.
- [44] Cuning B V, Pyle D S, Merritt C R, et al. Hydrogen adsorption characteristics of magnesium combustion derived graphene at 77 and 293 K[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(12): 6783–6788.
- [45] Gromov A A, Chukhlomina L N. 2. Combustion synthesis of boron nitride ceramics: fundamentals and applications[M]. Nitride ceramics: combustion synthesis and applications. : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014: 49–74, Germany.
- [46] Maschio S, Bachiornini A, Lucchini E, et al. Synthesis, sintering and thermal expansion of porous low expansion ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(13): 3535–3540.
- [47] Yeh C L, Wu F S, Chen Y L. Effects of α - and β - Si_3N_4 , as precursors on combustion synthesis of $(\alpha+\beta)$ -SiAlON composites [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2011, 509(9): 3985–3990.
- [48] Xia M, Ge C, Guo H. Aligned Single-Crystalline β - Si_3N_4 , Whiskers Prepared with SHS Process[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2012, 14(3): 166–169.
- [49] Esparza AA, Shafirovich E. Mechanically activated combustion synthesis of molybdenum borosilicides for ultrahigh-temperature structural applications[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016 (670): 297–305.
- [50] 李建伟. Ti_3AlC_2 陶瓷材料的燃烧合成[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2008.
LI Jian-wei. Combustion Synthesis of Ti_3AlC_2 Ceramics [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2008.
- [51] Ischenko A N, Tabachenko A N, Afanasieva S A, et al. Investigation of Impact Resistance of Protective Barriers Made from Ceramics[J]. *Russian Physics Journal*, 2016, 58(9): 1347–1352.
- [52] 滕方磊. SHS 技术制备多孔 TiB_2-TiC 复相陶瓷的研究[D]. 济南: 山东科技大学, 2012.
TENG Fang-lei. Study of SHS of porous TiB_2-TiC multiphase Ceramic [D]. Jinan: Shandong University of Science and Technology, 2012.
- [53] Masanta M, Shariff S M, Choudhury A R. Microstructure and properties of $TiB_2-TiC-Al_2O_3$, coating prepared by laser assisted SHS and subsequent cladding with micro-/nano- TiO_2 , as precursor constituent[J]. *Materials & Design*, 2016(90): 307–317.
- [54] Zou B, Tao S, Huang W, et al. Synthesis and characterization of in situ $TiC - TiB_2$, composite coatings by reactive plasma spraying on a magnesium alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 264(1): 879–885.
- [55] Chatterjee S, Ganesh P, Palai R, et al. Effect of h-BN addition on the properties of nanostructured $Al_2O_3-TiB_2-TiN$ based coatings developed by combined SHS and laser surface alloying[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 204(11): 1702–1709.
- [56] 严新炎, 孙国雄, 张树格. 材料合成新技术——自蔓延高温合成 [J]. 材料科学与工程学报, 1994(4): 11–17.
YAN Xin-yan, SUN Guo-xiong, ZHANG Shu-ge. New Technology of Material Synthesis—Self-propagating High-temperature Synthesis[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 1994 (4): 11–17.
- [57] 郑保辉, 王平胜, 罗观, 等. 超级铝热剂的研究现状与发展趋势 [J]. 材料导报, 2014, 28(3): 7–11.
ZHENG Bao-hui, WANG Ping-sheng, LUO Guan, et al. Research Prospect and Development Tendency on Super Thermites [J]. *Material Guide*, 2014, 28(3): 7–11.
- [58] Frankhouser W L, Brendley K W, Kieszek M C, et al. Gasless Combustion Synthesis of Refractory Compounds [M]. Noyes Publications Park Ridge Nj, 1985.
- [59] Munir Z A, Anselmi-Tamburini U. Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion[J]. *Materials Science Reports*, 1989, 3(7): 277–365.
- [60] 王建江, 杜心康, 付永信, 等. $Ti-B_4C-C$ 系在火焰喷涂时的 SHS 过程[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(8): 1258–1262.
WANG Jian-jiang, DU Xin-kang, FU Yong-xin, et al. SHS process of $Ti-B_4C-C$ during flame spraying[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2006, 35(8): 1258–1262.
- [61] Munir Z A, Anselmi-Tamburini U. Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion[J]. *Materials Science Reports*, 1989, 3(7): 277–365.
- [62] Philpot K A, Munir Z A, Holt J B. An investigation of the synthesis of nickel aluminides through gasless combustion [J]. *Journal of Materials Science*, 1987, 22(1): 159–169.
- [63] 马淑芬. 自蔓延高温合成 Ti_3AlC_2 的结构形成机理研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2009.
MA Shu-fen. Structure-forming mechanism of self-propagating high-temperature synthesis of Ti_3AlC_2 [D]. Lanzhou: Lanzhou

- University of Technology, 2009.
- [64] Rogachev A S, Mukas'Yan A S. Experimental verification of discrete models for combustion of microheterogeneous compositions forming condensed combustion products (Review)[J]. *Combustion Explosion & Shock Waves*, 2015, 51(1): 53–62.
- [65] Rogachev A S, Mukasyan A S, Varma A. Volume Combustion Modes in Heterogeneous Reaction Systems[J]. *Journal of Materials Synthesis & Processing*, 2002, 10(1): 31–36.
- [66] Garkol D A, Gulyaev P Y, Evstigneev V V, et al. A new high-speed brightness pyrometry method to investigate self-propagating high-temperature synthesis[J]. *Combustion Explosion & Shock Waves*, 1994, 30(1): 72–76.
- [67] Zenin A A, Merzhanov A G, Nersisyan G A. Thermal wave structure in SHS processes[J]. *Combustion Explosion & Shock Waves*, 1981, 17(1): 63–71.
- [68] Kim J S, Lagrange T, Reed B W, et al. Imaging of transient structures using nanosecond in situ TEM. [J]. *Science*, 2008, 321(5895): 1472–5.
- [69] Levashov E A, Pogozhev Y S, Potanin A Y, et al. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced ceramics in the Mo-Si-B system: Kinetics and mechanism of combustion and structure formation [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(5): 6541–6552.
- [70] Varma A. 289184 Solution Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications [C] // 12 AIChE Annual Meeting, 2012.
- [71] 邹正光. TiC/Fe 复合材料的自蔓延高温合成工艺及应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
ZOU Zheng-guang. Self-propagating High-temperature Synthesis Of TiC/Fe Composites And Its Application [M]. Beijing: Industry of Metallurgical Industry Press, 2002.
- [72] Varma A, Rogachev A S, Mukasyan A S, et al. Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2004, 21(2): 527–536.
- [73] Varma A, Lebrat J P. Combustion synthesis of advanced materials [J]. *Chemical Engineering Science*, 1992, 47(9): 2179–2194.
- [74] Munir Z A, Anselmi-Tamburini U. Self-propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion [J]. *Materials Science Reports*, 1989, 3(7): 277–365.
- [75] Shiriev A A, Mukasyan A S. Thermodynamics of SHS Processes [M]. Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2017: 385–387.
- [76] Fischer S H, Grubelich M C. Theoretical energy release of thermites, intermetallics, and combustible metals [C] // At the 24th International Pyrotechnics Seminar, Monterey, CA. Publishing source: Office of Scientific & Technical Information Technical Reports, July 1998.
- [77] Su X, Fu F, Yan Y, et al. Self-propagating high-temperature synthesis for compound thermoelectrics and new criterion for combustion processing [J]. *Nature Communications*, 2014, DOI: 10.1038/ncomms5908.
- [78] 赵金龙. 几种自蔓延高温合成新技术及其应用基础研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2002.
ZHAO Jin-long. Several new technologies for self-propagating high-temperature synthesis and their application foundations [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2002.
- [79] 姜妮. 自蔓延高温合成 LaB₆ 粉体 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
JIANG Ni. Self-propagating high-temperature synthesis of LaB₆ powder [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2010.
- [80] 张鹏林. 镁热剂反应自蔓延高温合成 TiB 和 ZrB 陶瓷及其结构宏观动力学研究 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2008.
ZHANG Peng-Lin. Microstructure and Kinetics of TiB and ZrB Ceramics Produced by Self-propagating High-temperature Synthesis of Magnesian Agents [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2008.
- [81] 郑保辉, 王平胜, 罗观, 等. 超级铝热剂的研究现状与发展趋势 [J]. *材料导报*, 2014, 28(3): 7–11.
ZHENG Bao-hui, WANG Ping-sheng, LUO Guan, et al. Research Status and Development Trend of Super Aluminizers [J]. *Material Review*, 2014, 28(3): 7–11.

Recent Progress on the Functional Materials Synthesized by High Temperature Self-Propagating Reactions

ZUO Bei-lin^{1,2}, LIU Pei-jin¹, ZHANG Wei-hai², YAN Qi-long¹

(1. Science and Technology on Combustion, Thermostructure, and Internal Flow Laboratory, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Xi'an North Huian Chemical Industry Co., Ltd, Xi'an 710302, China)

Abstract: The development process of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) at home and abroad was briefly summarized. The components of the element system of SHS precursor and the application direction of SHS products (powdered functional materials, ceramic materials, coating materials) were classified and expounded and the application of future energetic materials in SHS was emphatically analyzed. Secondly, the theoretical analysis of ignition mechanism, reaction mechanism, thermodynamics and kinetics of SHS materials suitable for different application directions was emphatically analyzed. On this basis, a new viewpoint that the adiabatic temperature was not the only criterion of SHS reaction was proposed. Finally, the combustion mechanism of SHS was introduced and the effects of experimental conditions such as particle sizes of reactants, milling parameters and pressed compact pressure of reactants on the SHS reactions were clarified. At the same time, the problems in the development of the SHS technology were analyzed.

Key words: self-propagating high-temperature synthesis (SHS); combustion mechanism; preparation process; functional ceramics; porous materials; energetic materials

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.06.012