第 14 卷 第 1 期 复 合 材 料 学 报 Vol. 14 No. 1
1997 年 2 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA February 1997

反应合成与加工材料新技术

傅正义

(武汉工业大学中俄 SHS 技术联合研究与开发中心，武汉 430070)

摘 要 分析了材料的合成与加工技术在现代社会和科技发展中的地位和重要性；介绍和评述了几类新的反应合成与加工新技术及其研究现状；对我国学者在有关领或里所做的最新工作进行了介绍和分析；对尚待解决的问题和进一步应该做的工作提出了自己的看法。

关键词 反应合成，加工，材料

中图分类号 TB331

1 合成与加工技术的重要性

材料的合成与加工是制备新材料的关键，也是发现固体中新的化学、物理现象的主要源泉。准确地说，材料的合成(Synthesis)是指通过物理和化学的方法组合原子和分子以形成材料。材料的加工(Processing)是指通过控制材料的原子和分子以形成块状料、部件和结构件等[1]。这里，Processing 包括了很广泛的内容，例如：金属的精炼、钢板的轧制、陶瓷粉料的成型和烧结、高强聚合物纤维的造丝等等。可见，Processing 一词的内容实际上包含了制备和加工两方面。

世界各国对材料合成与加工技术的研究和开发都给予了高度的重视和大的投入。历来强调实用主义的日本政府和材料界在这方面取得的成绩最为引人注目，由于其在材料合成和加工方面的先进性，使得其在微电子工业、汽车工业、炼钢和造船业等诸多领域都挤身入世界先进行列。其它国家，如韩国和巴西，正在效仿日本，强调重视制备技术的研究和发展。由于美国材料界没有日本那么重视材料的合成和加工研究，目前，他们除了在航空航天和军工等领域涉及到的有关技术处于领先地位外，在其它很多领域都落后于日本或欧洲[2]。认识到这一现实后，1991 年 3 月，美国关键技术委员会提出的认为是美国国家长期安全和经济繁荣至关重要的二十二项关键技术中，有五项与材料有关，其中第一项就是材料合成与加工，见表 1[2]。此后，美国科学技术政策办公室又制定了一个先进材料和加工计划(AMPP)。计划要求政府-大学-企业通力协作，强调要发展能提高竞争力的技术，以满足工业的实际需要[3]

最近，日本科学界又提出了“合成与加工科学”的概念，从更深、更广泛地角度对其进行研究，强调过程科学性，而避免过去的依靠经验或“炒饭”似的试验。

材料的合成与加工技术有很多种，反应合成与加工技术是近年来才引起人们广泛重视的

本文于 1996 年 1 月 12 日收到修改稿，1995 年 4 月 3 日收到初稿

得到国防科工委科技预研项目资助

一个新领域,无论是从学科发展的角度、或者是从技术和市场的角度来说,对其进行研究都具有重要意义。

表 1　国家关键技术(美国国家关键技术委员会,1991 年 3 月)

材　料	信息和通信	生物技术和生命科学
·材料合成和加工	·软　件	·应用分子生物学
·电子和光子材料	·微电子学和光电子学	·医学分子生物学
·陶　瓷	·高性能计算和联网	**航空和地面运输**
·复合材料	·高清晰度成象和显示	·航　空
·高性能金属和合金	·传感器和信号处理	·地面运输技术
制　造	·数据存储器和外围设备	**能源和环境**
·柔性计算机集成制造	·计算机仿真和建模	·能源技术
·智能加工设备		·污染消除、治理
·微米级和毫米级制造		
·系统管理技术		

2　反应合成与加工技术

反应合成与加工(Reaction Synthesis and Processing)是让原料混合物发生固相反应或原料混合物与外加气(液)体发生固-气(液)反应以合成材料,或者对反应后的反应体施加以其它处理工艺以加工成所需要的材料或构件的一种技术,这些处理工艺如热挤、热压、烧结、固化等。反应合成与加工技术的一般优点是:省时间、省能量、过程简单,可以将合成与其它处理工艺结合起来一步完成合成与加工过程,特别是通过改变反应物的组成,控制工艺过程,可以按照原设计较大幅度地调节材料的结构和性能,是制备所谓"可设计材料(designer materials)"的一种极为有效的技术。

目前,人们主要从下列几个方面和领域在研究反应合成与加工技术:自蔓延高温合成与加工(简称 SHS),反应烧结(Reaction bonding),XD™,Lanxide 技术,微波合成与烧结技术,高分子材料的反应加工成型等。

自蔓延高温合成技术(SHS)利用的是高放热反应的能量使化学反应自动地持续,以达到合成材料的目的[4]。到目前为止,由 SHS 法制备的材料总数已超过 500 种,包括电子材料、金属超导体、金属间化合物、陶瓷复合材料等。有多种产品已进入了实用阶段[5,6]。另外,由于此技术本身的特点,为研制新材料(如:大尺寸单晶、梯度功能材料等)提供了全新的途径[7,8]。

反应烧结是通过化学反应以完成规定成分的合成、同时实现致密化烧结的一种新工艺[9]。该方法可以使用低成本原材料,并可以合适地引入第二相颗粒,在相对较低的温度下实现烧结,特别是材料在烧结后收缩极小,可以通过坯体的原始形状来获得构件的最终设计,从而大大降低成本。

XD™技术是美国 Martin Marietta 公司发明的一项制备金属基复合材料的技术,其要点是在熔融的金属体内发生反应而合成陶瓷以形成陶瓷颗粒增强的金属基复合材料[10]。与传统熔铸法相比,XD™技术的优点是陶瓷增强相颗粒细小,且与基体间结合性能好。

Lanxide 技术是在研制 Al/Al_2O_3 材料时提出来的,其实质是利用化学反应自身生长进而实现复合或合成的新技术[11]。该技术很大程度上克服了高技术陶瓷成本高、难以大型化等缺

点。1983年成立的Lanxide公司采用此技术生产的产品包括美国军用飞机的起落架铸件。

微波合成与烧结技术通过微波能的快速体加热特性，以合成与烧结材料。由于材料的整体温度同时升高，升高过程中材料内部温度差极小，即使在600℃/min的升温速率下，材料也不会开裂[12]。微波烧结速度快的优点使其成为制备高性能材料的一种有效手段。

高分子材料的反应加工成型与上述多种技术所采取的思想是一样的，也是在材料的形成过程中，或生成增强相，或完全生成新相，以合成和加工出优良性能的材料[13]。

3 已有的研究工作和基础

在上述各研究领域，国内学者已经做了大量工作，在理论研究和工艺、开发研究方面都已取得了较好成绩，有些研究成果处于国际先进水平。

过程基础研究方面，提出了新的固－固反应点火模型和数学方程[14]，在这个模型中，作者认为燃烧波的蔓延过程是逐层瞬间点火过程，因而点火延迟时间短的反应，燃烧波蔓延速度就快。试验结果证实了此模型的合理性，见图1。在研究金属-陶瓷体系的燃烧合成过程时，发现一规律性的现象，即随着金属相含量的增加，燃烧温度在一定范围内保持不变，燃烧波速度则不断减小，并对此现象进行了研究。这一发现被SHS技术的发明人Merzhanov教授命名为"第二类燃烧合成模式"，见图2[15,16]。发现Ti＋2B反应的二类不同控制机理，在低燃烧温度区，

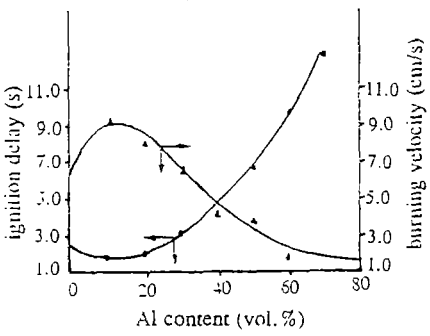


图1 点火延迟时间与燃烧波速度的吻合

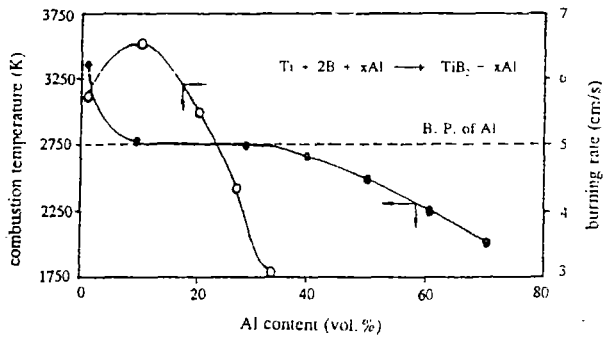


图2 第二类基本燃烧合成模式

燃烧反应由扩散机理控制，在高燃烧温度区，燃烧反应由溶解-析晶机理控制，见图3[17]。提出了SHS过程中复合材料的结构形成机理等[18,19]。这些研究成果被国内外专家广泛引用和著文介绍[16,20]。在基础研究的前提下，研制出具有世界先进水平的自蔓延高温快速加压密实材料制备系统(简称SHS/QP系统)，这一系统将燃烧合成过程与快速动态加压过程结合起来，在SHS反应刚刚完成，合成的产物处于红热、软化状时，立即对其施以高压，以获得密实材料，见图4[18]。整个过程全部由计算机控制，一次按钮、自动完成，其实现了合成与密实化一步完成的设想。目前，采用此工艺已制备出了优良性能的金属陶瓷，其显微结构和力学性能见图5和表2[18]。提出了SHS离心法获取陶瓷内衬复合材料钢管过程中陶瓷层的应力及裂纹成因，由此制备出了性能优异的复合管材[21]。

对反应烧结AlN、AlN－Al_2O_3，TiN－Si、AlN－Al_2O_3－TiC等多种体系进行了研究，制备出了优良性能的材料[22,23]。反应烧结AlN－Al_2O_3结果表明，获得一块致密的烧结样，在烧结过程中样品几乎没有收缩。在1600℃以下，采用反应烧结法获得的AlN－Al_2O_3－TiC复合陶瓷密实样品，其AlN相全部为纳米尺寸(100～200nm)，且分布均匀[23]。这为我们克服以往纳

米相复合陶瓷制备中纳米颗粒分布不均且易污染等弊病,提供了新的途径。

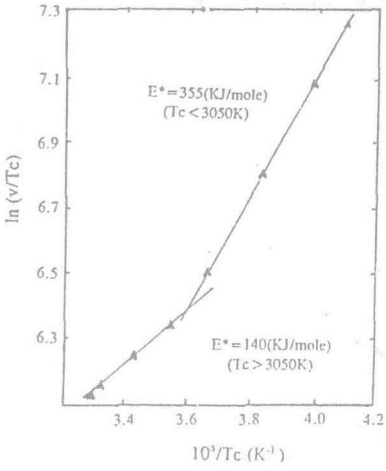


图 3　Ti+2B 反应的二类不同控制机理

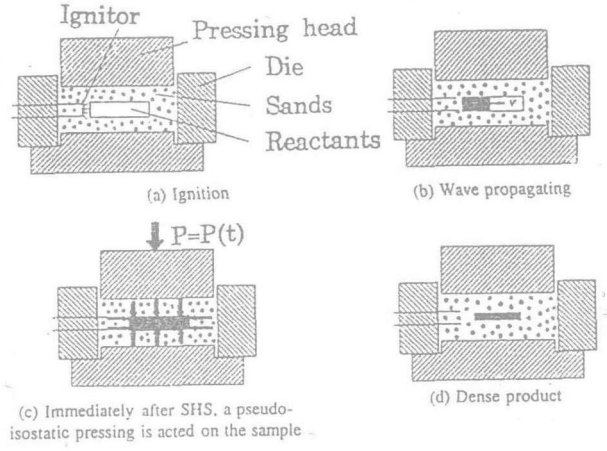
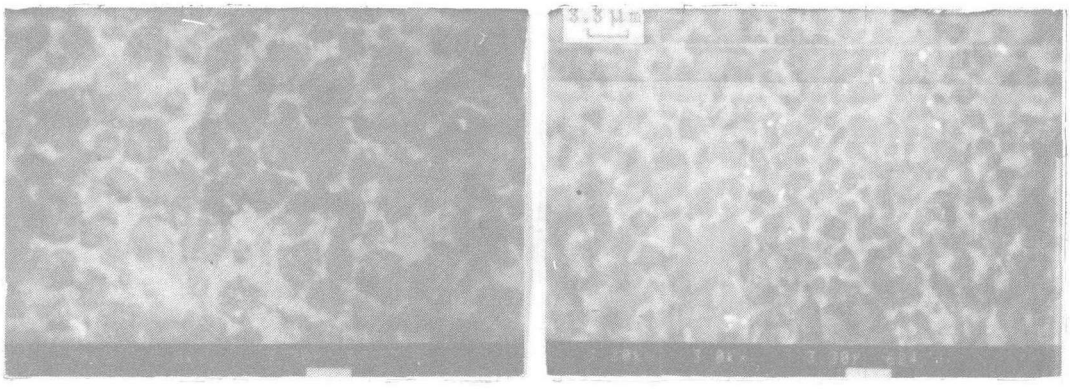


图 4　SHS/QP 过程示意图



(a) 75wt%TiC-25wt%Ni(Mo)　　(b) 85wt%TiB_2-15wt%Fe(Mo)

图 5　SHS/QP 材料显微结构

表 2　SHS/QP 金属陶瓷典型力学性能

	ρ/ρ_0/%	σ_b /MPa	Hardness/HRA
TiB_2－15Fe(Mo)	>98.5	900	92.5
TiB_2－25Fe(Mo)	>98.5	1000	91.5
TiC－15Ni(Mo)	>99	1000	92.1
TiC－25Ni(Mo)	>99	1100	91.0

采用 XD™技术进行了制备陶瓷颗粒增强 Al 基和 Ni 基复合材料的研究,发现由于陶瓷颗粒是在金属基体中长出来的,因而颗粒细小、均匀,在基体中分布好[24,25]。同样这种工艺也可以克服以往常常会碰到的陶瓷小颗粒的污染问题。研究工作还表明,通过控制组成和反应,使得金属基体和陶瓷之间形成过渡相,可以进一步改善材料的整体性能[8]。

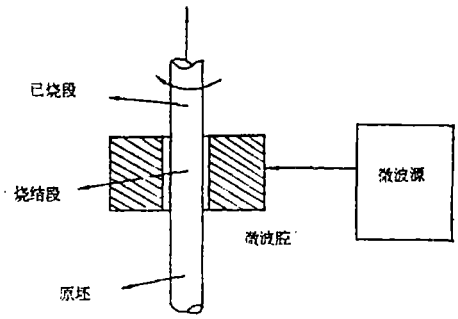


图 6 微波连续烧结棒状材料示意图

对 Lanxide 材料的形成机理进行了研究，提出了能合理解释材料形成过程的 EVLS(Extended Vapor Liquid－Solid)机制，制备出了致密度达到 98.5%的密实陶瓷基复合材料[26]。

对微波合成 $BaTiO_3$、微波烧结 Al_2O_3、SiC、Si_3N_4、WC－Co 工艺过程进行了研究[27,28]。提出了采用微波连续烧结长棒状材料的合理构想，见图 6，并研制成功微波连续烧结长棒装置，正在进行隧道窑用陶瓷棍棒的烧结探索研究。

4 尚待解决的问题和研究计划

上面谈到的多种技术，大部分都是近十年来才发展起来的，有很多问题尚待解决，因为制备过程中发生了化学反应，反应过程中的热力学和动力学研究就显得尤其重要了，反应合成与加工的目的最终是为了获得我们所需要的材料，因而在工艺过程中材料结构随着反应条件、烧结条件、加工过程等的变化情况和最终材料的结构是我们关心的重点，它将影响到材料的性能。透彻地了解反应合成与加工过程中诸多参数的影响，在规律性认识的基础上进行材料设计，开展“可设计材料”的研制将成为可能。

因此：我们提议从三个方面来进行反应合成与加工技术的研究：

(1)反应合成与加工基础过程的研究

包括反应过程热力学和动力学，诸多参数对反应过程的影响，原位自生长反应机理，反应烧结过程中动力学，反应过程对加工的影响，液相(气相)在反应过程中的作用等等。

(2)材料的结构与结构形成机理

反应合成与加工材料的结构特点，自生长相与基体间的关系(界面、相容性、分布等)，各种工艺下材料结构形成的机理，材料结构密实化的条件和参数，反应过程、烧结过程、加工过程、组成、环境等多种参数对材料结构的影响，结构与性能之间的关系，工艺过程的优化和材料的结构的优化等。

(3)工艺设计与材料设计

在对上述诸多参数和过程规律性认识的基础上，进行材料设计(基于所设想的组成、结构、性能)，进行工艺过程设计(何种工艺、何种条件、是否采用复合工艺等)，以制备所需性能的材料。

参 考 文 献

1 Materials Science and Engineering for the 1990s. Washington D C: National Academy Press, 1989. 121

2 美国国家关键技术委员会：国家关键技术(中文翻译稿)，1991

3 High-Tech Materials Alert, 1992, 11

4 Merzhanov A G, Borovinskays I P. Dokl Akad Nauk SSSR, 1972, 204 (2): 429

5 傅正义，袁润章. 武汉工业大学学报，1991，13 (3)：28

6 欧阳世翁，傅正义，袁润章. 材料导报，1993，6：45

7 Merzhanov A G. In: Soga N and Kato A eds. Advanced SHS Ceramics, Ceramics toward the 21st Century. Tokyo, 1991. 378

8 Fu Z Y, Yuan R Z. Proc 1st Inter Sym on SHS Sendai, Japan, Oct 1990. 175
9 Trzvitxky Y. J Eur Ceram Soc, 1992, 9: 61
10 Westwood A. Metall Trans A, 1988, 19A: 749
11 Newkirk M S, Urquhart A W, Zwicker H R. J Mater Res, 1986, 1 (1): 81
12 Jarney M A. Ceramic Transaction, 1991: 311
13 益小苏, 韦联生, 王惠民. 复合材料学报, 1994, 11 (2): 49
14 Fu Z Y, Yuan R Z, Wang W M. Solid State Phenomena, 1992, 25: 209
15 Fr Z Y, Yuan R Z, Munir Z A. Inter J SHS, 1992, 1 (1): 11916 Merzhanev A G. Inter J SHS, 1993, 2(2):113
17 傅正义, 袁润章, Munir Z. A. 硅酸盐学报, 1995, 23 (1): 27
18 Fu Z Y, Wang W M, Wang H, Yuan R Z. Inter J SHS, 1993, 2 (3): 307
19 Fu Z Y, Yuan R Z, Munir Z A. Inter J SHS, 1993, 2 (3): 261
20 Pityulin A N, Sytschev A E, Rogachev A S. Proc 3rd Inter Sym on FGM, Lau-sanne Switzerland, Oct 1994. 124
21 袁润章. 自蔓延高温合成技术研究进展. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1994. 142
22 Wu F Y. Ceram Eng Sci Proc, 1993, 14 (1～2): 321
23 蔡克峰, 袁润章. 反应烧结复相陶瓷. 硅酸盐学报, 1996, 24 (2): 216
24 Mei B C, Yuan R Z, Duan X L. J Mater Res, 1993, 8 (11): 2830
25 王自东, 李庆春等. 金属学报, 1994, 30 (1): B39
26 陈建峰, 高钦. 复合材料学报, 1992, 9 (3): 14
27 张劲松, 杨永进, 曹丽华. 国家高技术新材料领域 93 学术交流论文集, 北京, 1993. 475
28 程吉平, 陈磊, 万章国等. 国家高技术新材料领域 93 学术交流论文集, 北京, 1993. 478

REACTION SYNTHESIS AND PROCESSING FOR PREPARING NEW MATERIALS

Fu Zhengyi
(Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract The status and importance of materials synthesis and processing to the development of modern society and science were analyzed. A series kinds of new techniques of reaction synthesis and processing, and the status of the research of the techniques were introduced and reviewed. The states of the art of the research work done by the Chinese scientists in the relevant fields were introduced and analyzed. The problems which need to be solved and the next step work which needs to be done were suggested by the author.

Key words reaction synthesis, processing, materials

(上接第 64 页)

③ 与年龄有关的梁骨强度变化。

④ 小孩肌力衰退对骨组织中超声速率的影响。由于肌力衰退小孩胫骨骨质疏松的发展伴随着超声速率的减小并正比例于其年龄和不活动的时间。平均速率对阐明骨组织病理学的变化程度不可能是个判据。

(8) Dubkova V I 等(白俄罗斯):代替受伤硬组织用的复合材料植入物中的压电效应。复合材料长期处于模拟生物样品的介质中有压电效应。在豚鼠大腿中植入复合材料样品,经 10 个月后也发现类似的效应。

(下转第 95 页)