2　材料的致密化过程

2.1　SHS＋熔铸过程(SHS＋casting process)

在 SHS 过程后，采用感应加热的方式，使部分金属产物处于熔融状态，利用电磁力的均化及金属液体的固化等作用，使材料致密化。图 2 是该过程的示意图。在样品经钨丝引发自蔓延反应后，接通感应电源，将样品升温到金属产物的熔点以上，在重力及粘滞力的作用下，陶瓷颗粒将随金属液体流入下面的铸模，在随后的冷却过程中，由于金属液的固化作用，样品得以致密化。很显然，该技术仅适用金属基复合材料的制备。

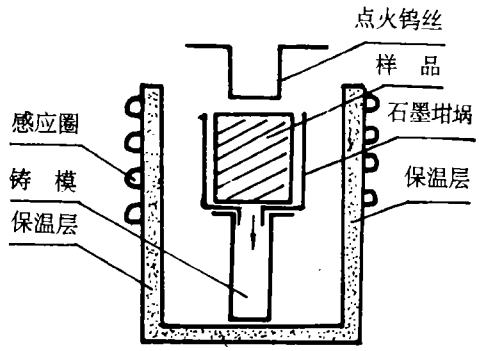

图 2　自蔓延＋熔铸过程

与此类似的方法有雾化沉积技术、等离子熔化和快速固化技术等等。美国 Martin Marietta 实验室将 SHS 与上述技术相结合(通称"XD™"技术)，制备出了性能优异的 TiB_2 增强的 Ti-Al 基复合材料。总之，这些技术的基本点是使 SHS 过程发生在熔融状态金属相中，从而使材料达到致密化。它们既具有 SHS 的优点，也具有熔融过程的优点，陶瓷相在熔体内"原位"(in situ)生成，克服了颗粒的表面氧化及污染等问题。

2.2　SHS＋热挤压过程(SHS＋extrusion process)

SHS 过程合成疏松产品后，经热等静压，再经过热挤压所需形状的密实产品。该技术是制备某些形状记忆合金的理想方法。图 3 为该过程的工艺流程。

形状记忆合金通常由传统的粉末冶金过程(包括熔铸、热锻等)制备，这些方法的共同缺点是制备过程中，由于重力的作用，易造成成分的不均匀，影响马氏体的转变温度和性能。虽然先由惰性气体雾化方法制备预合金粉末，然后由热等静压方法密实化，再制成所需形状，可以解决这些问题，但商业化生产时成本昂贵。用 SHS 热挤压技术，从元素态粉末原料制备这些材料，可以解决这些问题。

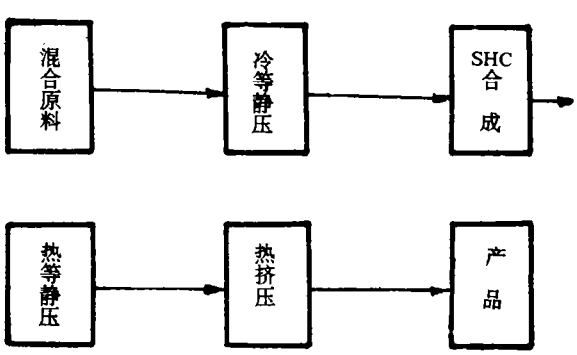

图 3　自蔓延＋热挤压工艺流程

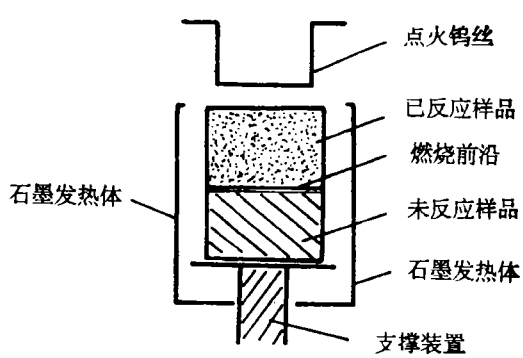

图 4　自蔓延＋反应烧结过程示意图

2.3　SHS＋反应烧结、快速冲压和离心旋转过程(SHS＋sintering，quick press and centrifugal rotating process)

反应烧结致密化过程是在 SHS 后，通过反应烧结的方法使材料致密化。快速冲压致密化

1、Ni是很成功的。如等金
[illegible]
材和线材形状的材料、板
瓷/金属复合材料陶瓷和陶
[illegible]
的材料用料[illegible]
[illegible]
[illegible]

4 密实材料的力学性能

自蔓延过程高的反应温度能大大地排除原料中的杂质，并且形成的产物有较高的活性，有利于材料的致密化。因此，自蔓延技术制备的材料比传统方法制备的同类材料有较优异的性能，特别在高硬度、难熔材料的制备方面更显示优越性。

4.1 SiC

Si＋C → SiC 为弱的放热反应，一般认为采用 SHS 方法不容易合成。但是通过采取加大点火面积、调整 C/Si 比以及加高压等措施可制备密实的 SiC。图 8[7]是从 Si、C 粉末原料用 SHS 方法合成 SiC 时，转化率、密度 ρ 以及显微硬度随 C/Si 比变化曲线。可知在 C/Si＝1.05 时，转化率＞99%，ρ＞90%、显微硬度＞21GPa。这个结果完全达到传统方法的水平。

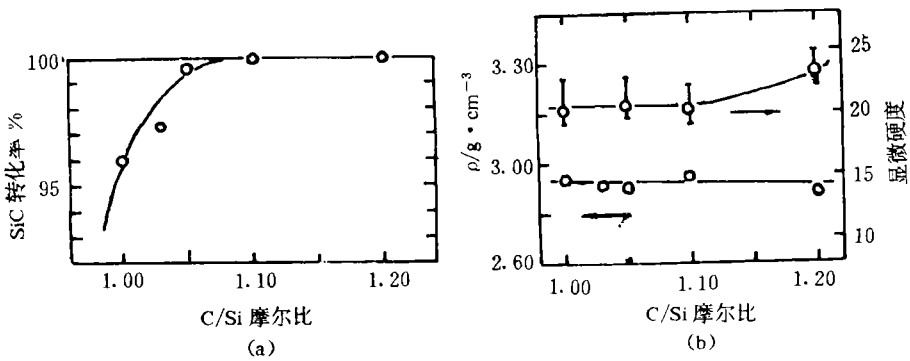

图 8　SiC 的转化率、密度及显微硬度与 C/Si 比的关系

4.2 TiB_2 和 TiC

表 1[8]列出了 SHS＋加压制备的密实 TiB_2 和 TiC 的密度和显微硬度。表 1 中 HP 代表热压样品，其他为 SHS＋加压样品。在 TiB_2 的合成过程中，P 样所用 B 粉为不含 Fe 的非晶态 B，V 为含少量 Fe 的晶态 B，D 为不含 Fe 的非晶态 B，而三样所用 Ti 粉相同。在 TiC 的合成过程中，S 样和 E 样所用 C 粉为石墨，F 样为碳黑；S 样所用 Ti 粉不含 Fe，而 E 样所用 Ti 均含少量的 Fe。从该表可以看出，利用晶态 B 可得到 98%密度的 TiB_2 样品，显微硬度也均高于商业热压样。而用非晶态 B(如 D 样)，仅有 91.6%的密度，显微硬度也大大降低。TiC 的合成似乎与 Ti 粉关系很大。如样品 S 的 Ti 粉不含 Fe，仅有 93.1%的密度，不过显微硬度与其他样相差不大。从该表中还可以看出 SHS 合成 TiC 的显微硬度均比商业热压 TiC 低，这是由于 C/Ti＝0.8 的原因。图 9[8]为 TiC 的显微硬度与 C/Ti 之间的关系，可知显微硬度随 C/Ti 降低而降低。上述结果说明了只要选择适当的原料，SHS 方法合成的 TiB_2 和 TiC 样均达到甚至超过传统方法的显微硬度水平。

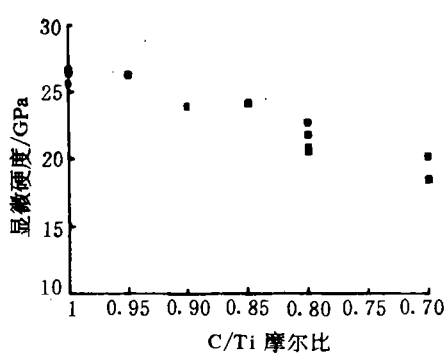

图 9　TiC 的显微硬度与 C/Ti 比的关系

4.3 TiC-Ni，TiC-Ni_3Al 和 TiB_2-(Ti-45Al)

表 2 和表 3 分别为自蔓延＋快速冲压和自蔓延＋熔融技术制备的陶瓷-金属复合材料的

某些力学性能。很显然，这些材料的性能是比较优异的。

表 1 SHS+加压制备的 TiB_2 和 TiC 的密度与硬度

TiB_2 样品	密度 %	显微硬度 /GPa	TiC 样品	密度 %	C/Si 比	显微硬度 /GPa
HP	98	21.4±3.1	HP	98	1.0	19.4±1.0
P	98.0	22.4±3.1	S	93.1	0.8	16.3±1.0
V	98.0	23.5±2.0	E	97.3	0.8	17.3±2.0
D	91.6	17.5±3.7	F	98.0	0.8	16.3±1.0

表 2 SHS+加压制备的材料的力学性能

陶瓷相	粘结相	弯曲强度 /MPa	硬度 /HRA
Ti+C	Ni-M_o	1200～1300	90～91
Ti+0.5C+0.5N	Ni-M_o	1300～1400	90～91
$(1-x)$Ti+$x$$M_o$+C	Ni	1400～1800	90～92.5
$(1-x)$Ti+$x$$M_o$+0.5N	Ni	1600～1800	90～91.5

表 3 SHS+casting 制备的材料的某些力学性能

材料组成	弯曲强度 / MPa(1000 C)	断裂韧性 / MPa $\sqrt{m}$	屈服强度 / MPa(800 C)	抗拉强度 / MPa
35 wt% (Ti+C)+65 wt% (3Ni+Al)	780	56		
75 vol% TiB_2/Ti-45Al			427	600

4.4 NiTi

NiTi 为典型的形状记忆合金，日本用 SHS+热挤压方法制备了 NiTi 线材。图 10 为这种材料的应力-应变曲线。这种材料的 M_s 温度是 181K，并且具有明显的超弹性。

作者的实验室用自蔓延+热压技术制备了 Al-TiB_2-TiAl 系统密实材料，表 4 列出了这些材料的密实度与弯曲强度。

表 4 Al-TiB_2-TiAl 材料的密实度与弯曲强度

试样号	TiB_2 含量 vol%	TiAl 含量 vol%	理论密度 %	弯曲强度 MPa
1	15	/	99.68	360
2	20	/	99.32	375
3	25	/	99.10	381
4	30	/	98.81	388
5	40	/	98.50	421
6	20	5	99.75	405
7	20	10	99.43	431
8	20	15	99.32	449
9	20	20	99.33	453

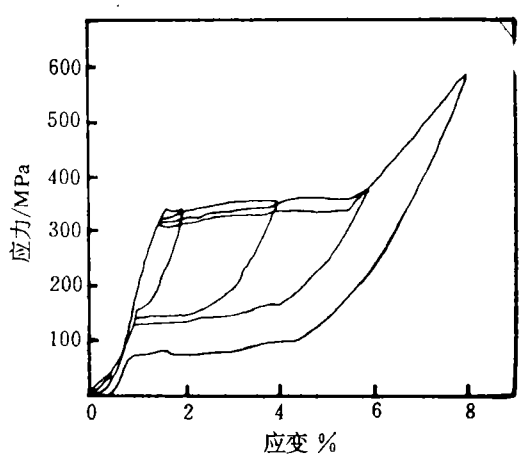

图 10 超弹性 NiTi 线材的应力-应变曲线

5 小 结

自蔓延高温合成技术的主要优点在于反应温度高、易得到高纯产品，是合成粉末原料的理想方法，特别对高硬度难熔化合物更表现出优越性。但是，由于其很快的反应速度和伴随强烈的气体释放过程，合成产品多为疏松、开裂状。

任何优异性能材料的制备靠单一工艺是很难完成的，都必须靠多种工艺的组合。SHS 技

术也不例外。为得到致密化产品，SHS 技术必须与相应的后续工艺（致密化工艺）相结合。这些工艺包括反应烧结、热加压（快速冲压）、熔铸、热挤压等。对不同的材料要采用不同的致密化工艺。对陶瓷/陶瓷复合材料，常用自蔓延的反应烧结工艺；对陶瓷/金属复合材料，常用自蔓延快速冲压工艺；对金属基复合材料，常用自蔓延熔铸工艺，包括等离子熔融及快速固化（plasma melted and rapidly solidified process）、喷射工艺（spray process）、等离子旋转电极技术（plasma rotating electrode process）等。这些技术的共同特点是增强相由自蔓延过程在金属基体中"原位"（in situ）生成，克服了粉末冶金过程（powder metallurgy technique）中不可避免的颗粒表面污染问题。

参 考 文 献

1 Yi H C, Moore J J. Review of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of powder-compacted materials. J Mater Sci, 1990; 25: 1159

2 Holt J B, Munir Z A. Combustion synthesis of titanium carbide: theory and experiment. J Mater Sci, 1986; 21: 251

3 Dunmead S D, Holt J B. Simultaneous synthesis and densification of TiC/Ni-Al composites. J Mater Sci, 1991; 26: 2410

4 Mei Bingchu, Yuan Runzhang. Synthesis of TiC-Ni_3Al composites by SHS-melting technology. Int J SHS, 1992; 1(2): 319

5 Rabin B H, Korth G E. Fabrication of titanium carbide-alumina composites by combustion synthesis and subsequent dynamic consolidation. J Am Cera Soc, 1990; 73(7): 2156

6 Young Wookkim, June Gunnlee. Pressureless sintering of aluminatitanium carbide composites. J Am Cera Soc, 1989; 72 (8): 1333

7 Osamu. High pressure self-combustion sintering of silicon carbide. Am Cera Soc Bull, 1985; 64(2): 319

8 Laszlo J Kecskes, Thomas Kottke. Microstructural properties of combustion-synthesized and dynamically consolidated titanium boride and titanium carbide. J Am Cea Soc, 1990; 73(5): 1274

SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS AND SUBSEQUENT DENSIFICATION OF MULTI-PHASE-MATERIALS

Mei Bingchu　Wang Weimin　Yuan runzhang

(Advanced Materials Research Institute, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract　Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) is becoming an important process to prepare materials, but the synthesized products are usually multi-porous and cracking-like due to a violent gas evolution sharp temperature variation during the process. For the preparation of densified materials, a densification process is absolutely necessary. In this paper, a few densification processes of coordination of SHS are introduced, and some mechanical properties of multi-phase materials prepared by means of them are reviewed.

Key words　self-propagating high-temperature synthesis, densification, multi-phase materials, mechanical properties