

文章编号: 1005-8893 (2003) 02-0033-04

金属间化合物及其制备方法

—— 1. 燃烧合成技术

刘 晓¹, 曹晶晶¹, 云 志¹, 汪 斌^{1,2}

(1. 南京工业大学 化学化工学院, 江苏 南京 210009; 2. 江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 对近年来成为新研究热点的金属间化合物进行了综述。着重介绍了燃烧合成技术, 机械合金化技术, 熔炼和熔铸技术, 气相沉积法的发展趋势及现状。较为详细地介绍了上述技术的制备原理, 并对其中涉及到的有关理论作了简介。首先介绍燃烧合成技术。

关键词: 金属间化合物; 制备方法; 燃烧合成; 机械合金化; 熔炼和熔铸技术; 气相沉积法

中图分类号: TG 132.3+2 文献标识码: A

过去 100 年来, 金属材料研究多集中在以纯金属为基体的固溶体材料和以固溶体为基体的多相材料上。近 30 年来金属材料的研究发生了很大变化, 出现了许多新型材料, 在固溶体材料的基础上发展起来的金属间化合物是其中的一个热点。自从上世纪 70 年代首次合成出金属间化合物以来, 它的制备方法、基础理论研究和应用得到了迅速发展。依据用途和成分的不同, 金属间化合物的制备已有多种方法。本文就其主要制备方法作简要综述。

1 金属间化合物

金属间化合物是指以金属元素或类金属元素为主要组成的二元或多元系中出现的中间相和亚稳态化合物。由于可以改变母体金属及其混合比例, 所以金属间化合物有无限多的组合。金属间化合物具有化学计量的组份。二元系可以表示为 A_mB_n , 三元系为 $A_mB_nC_p$ 。一般认为, m, n, p 为整数; 但也可以是非整数; 或者在一定范围内连续的变化。山口正治^[1]依据相图将金属间化合物分为 3 种类型: ①Kurnakov 型: 在化学式规定成分两侧有个成分范围, 在低于熔点的某一温度以上, 该组成原子的有序排列消失, 从而组成原子在合金中呈无

序混合排列; ②Berthollide 型: 在其化学式规定成分两侧有个成分范围, 但是熔点以前或是相图上的反应分解以前, 其原子有序排列都是稳定的; ③Daltamide 型: 在化学式规定成分两侧不再有成分范围。第 1 种金属间化合物具有金属键结合, 随着金属间化合物往第 2, 第 3 类金属间化合物移动, 其离子键, 共价键变得越来越强。

金属间化合物是一类低密度, 高熔点, 性质介于金属与陶瓷之间的有序结构化合物。金属间化合物具有金属键, 共价键和离子键, 原子长程排列有序, 具有与原金属不同的结晶结构和原子结构, 形成新的有序的超点阵结构, 所以具有许多特殊性质。在应用时, 根据其性质可以分为两大类。作为结构材料, 是因为它具有优异的力学性能, 如高温强度高, 熔点高, 密度低, 比强度高, 同时还具有优异的抗氧化和腐蚀的性能。金属间化合物被广泛用于航天航空, 涡轮和工业加热设备, 发电机和化学工业中需要强耐腐蚀的设备中。作为功能材料, 是由于其具有独特的原子结构而可以成为具有出色特性的材料。各种不同金属元素制成的金属间化合物具有不同的性能, 到目前为止已经开发或正在研制的功能材料有超导材料, 磁性材料, 形状记忆合

* 收稿日期: 2003-03-21

基金项目: 精细石油化工江苏省重点实验室资助课题 (KJS02110)

作者简介: 刘晓 (1978-), 男, 江西萍乡人, 博士生, 从事化工新材料及分离研究。

金, 原子能工程材料, 特殊电学材料, 储氢材料, 牙科专用材料, 高亮度电子源材料以及触媒等具有特殊功能的材料。

虽然金属间化合物具有许多优异的特性, 但是其弱点也是较明显的。金属间化合物在高温时强度高, 但是在室温时脆性问题突出, 延性很差, 易断裂, 切削时易产生皱纹。缺乏塑性也是金属间化合物在应用时要解决的一个问题。影响金属间化合物的室温脆性和延性的原因可以概括为内因和外因两个方面。内因主要是金属间化合物的有序结构, 其晶胞大, 对称性低。外因可以归结为如下 5 个方面: ①环境, 例如 Fe_3Al 的延性跟环境中水蒸汽量密切相关, 但也有些学者认为某些合金, 如 Fe_3Al 合金是本征脆性的, 是晶界本征脆性造成的晶界断裂。②合金中杂质的量, 降低杂质的量可以明显提高室温延性。③表面光洁度。④有害物质, 例如有害间隙元素偏析于 AgMg 和 NiGa 晶界, 导致其晶界脆断。⑤冷却速度, 冷却速度在合金过程中起着非常重要的作用, 控制冷却速度可以得到不同结构的化合物。

金属间化合物根据其特性, 可作为高温结构材料和功能材料。按照不同的用途和所需要的形状, 需要不同的制备方法。从早期把数种金属简单的配比、熔化制备, 发展到现在要利用扩散反应、化学反应、机械作用等多种手段, 不一而足。

2 燃烧合成

燃烧合成 (Combustion synthesis), 又称自蔓延高温合成 (Self-propagating High-temperature Synthesis, 缩写 SHS), 是利用化学反应自身放热使反应自维持下去, 在固相状态制备材料的技术。

自蔓延高温合成技术是在一定的保护气氛 (氩气或氮气) 中利用高能点火点燃粉末压坯, 产生化学反应, 化学反应放出大量的生成热使得邻近的粉末温度骤然升高, 进一步引发化学反应, 从而使反应能够自维持下去。化学反应以燃烧波的形式蔓延通过整个反应物, 燃烧波推行前移时反应物转变成产物。自蔓延高温合成技术同以往其他的工艺相比具有突出的优点^[2~4]: ①工艺简单, 节约能源, 成本低。②由于合成反应温度一般高达上千度, 反应体系中一些杂质可以挥发掉, 另外反应在一定的保护气氛或真空中进行, 因此产品是高纯度的。③反应时间很短, 燃烧波的蔓延速度很快, 一般在几~几十秒内就可以完成反应。④集材料的合成和烧

结于一体。⑤用该法还有可能制备出所希望得到的功能材料, 在燃烧过程中材料经历了很大的温度梯度 (最大可达 10^5 K/cm)、冷却速度和极高的加热, 生成物中可能出现缺陷集中和非平衡态, 使产品活性高。如果在合成过程中采用致密化技术还可以制备出高度致密化的产品, 结合机械控制手段可以制备出多孔材料, 如在零重力场下得到的产品孔隙率很高。

燃烧合成一开始主要是用来制备难溶化合物粉末, 经过 30 多年的发展, 燃烧合成的材料形态有粉末, 多孔材料, 致密材料和复合材料, 已合成出几百种化合物和材料并发展了几十种 SHS 相关的技术。另外, 燃烧合成技术和传统技术相结合, 使其应用领域非常广泛。制取粉末是燃烧合成比较成熟的技术。目前朝着超细粉末, 如亚微级甚至纳米级、氢化物、有机材料及环境材料的方面发展。燃烧合成虽然有着非常诱人的应用前景, 但是把应用前景变为现实却不是容易的事情。在许许多多的研究项目中, 真正完成从实验室经中试到生产的在世界上并不多见。

2.1 燃烧合成的基础理论

2.1.1 绝热温度

绝热温度是指反应的放热使体系所能达到的最高温度。它是假设体系在没有质量损失和热量损失的条件下, 化学反应所放出的热量全部用于体系的升温, 其高低是决定反应能否蔓延下去的关键。

通过绝热温度 T_{ad} 、反应热 ΔH 以及反应产物熔点 T_m 的高低就可以判断反应的基本特征。Merzhanov^[5], 殷声^[6] 根据一些典型系统的相关数据, 总结出 3 种反应情况: ①燃烧反应的绝热温度低于产物的熔点, 化合物成固相生成, 此时有可能反应缓慢进行或难于进行, 需要预热才能发生燃烧的自蔓延反应模式。②燃烧反应的绝热温度大于产物的熔点, 反应过程中将有液相产生, 在这种系统中, 燃烧反应时会发生组元的蒸发, 气化, 产生的液相与未反应的粉末融在一起, 阻碍反应的进行。③燃烧反应的绝热温度等于产物的熔点, 可以不预热直接点火而发生自蔓延模式的燃烧反应, 反应过程中也会有液相产生, 该液相有利于原子的扩散, 使自燃容易进行。

对于如下不生成液相的反应: $A_{(s)} + B_{(s)} \longrightarrow AB_{(s)}$, 可以由下式计算:

$$\Delta H_{298}^0 = - \int_{298}^{T_{ad}} C_p dT$$

上式中, ΔH_{298}^0 是反应在 298 K 时的过程焓变; C_p 是指产物热容。

绝热温度只是一个理论指导值, 因为在实际中肯定存在着热损失, 反应温度一般都小于该值。但是, 绝热温度仍然可以用来判断某种材料能否用该工艺制备。Merzhanov^[3,6] 对大量化合物的研究得出如下经验性结论: 如果 $T_{ad} < 1500$ K, 反应放出的热量就不足以使燃烧反应进行下去; $T_{ad} > 1800$ K, 反应能够自我蔓延; 而介乎两者之间, 必须采用外界对体系补充能量才能使之持续进行, 如预热、化学炉、热爆等方法。Munir^[7] 发现对于一些 $T_{ad} < T_m$ 的物质, 其 ΔH_{298}^0 与 $C_{p,298}$ 呈线性关系, 当 $\Delta H_{298}^0 / C_{p,298} > 2000$ K, 反应才能自我维持下去。

2.1.2 燃烧方式

自蔓延高温合成的复杂性决定了燃烧现象的多样性。目前实验中已观察到的燃烧方式有很多种, 可以根据燃烧模式和燃烧体系两个方面对其进行分类。按燃烧模式分, 即根据燃烧波传播的不同可以分为稳态和非稳态燃烧。燃烧处于稳态时, 燃烧波以均匀稳定的速度通过反应物, 火焰速度是恒定的, 反之则为非稳态。非稳态一般又可以分为 4 种方式: 螺旋燃烧、振荡燃烧、重复燃烧及表面燃烧。在一定条件下, 稳态燃烧也可以改变为非稳态燃烧, 如加入惰性物质或稀释剂。由稳态燃烧变为非稳态时燃烧波的不稳定性往往会造成燃烧过程火焰的熄灭。按燃烧体系, 可以分为固体火焰、准固体火焰和渗透燃烧 3 种。

2.1.3 着火方式^[2,9]

虽然着火的方式有很多, 但是自蔓延高温合成的着火方式绝大多数均为点燃和热自燃。将燃料和氧化剂的混合物均匀地加热, 当加热到某一温度时引起着火的这种方式称为热自燃; 而用火花、电弧等高温热源使混合物局部受到强烈的加热而先局部着火, 随后蔓延到整个反应体系的方式称为点燃。实际中有许多点火方法, 如燃烧波点火, 辐射点火, 激光点火, 机械点火等, 最典型的点火方法是利用普通电阻丝和钨丝线圈在反应物压实块的上方直接点火。

2.1.4 燃烧波蔓延速度

燃烧波的蔓延速度由燃烧波面的热通量决定, 在一定的假设(如忽视对流)及约束条件(燃烧波

结构)下, 燃烧波热通量可由下式^[3,9]表示:

$$C_p \rho \frac{dT}{dt} = K \frac{\partial T}{\partial X^2} + \rho q \frac{\partial \phi}{\partial t} - 2\alpha \frac{T - T_0}{r} - 2\epsilon \sigma_0 \frac{T^4 - T_0^4}{r}$$

式中, C_p 为定压热容, ρ 为密度, K 是热导率, q 是反应热, α 是导热系数, r 是试样半径, σ_0 是斯蒂芬-波尔兹曼常数, ϵ 是发射常数, T 是温度, t 是时间 (s), T_0 是环境温度。

不同的约束条件会得到有差别的解, Khachin^[2,3,5,6] 等导出了稳态燃烧条件下的燃烧波速 v 的表达式。

$$v^2 = f(n) \frac{\alpha C_p R T_{ad}^2}{qE} \times K_0 \exp\left(\frac{-E}{RT_{ad}}\right)$$

式中, v 为燃烧波速度, K_0 为常数, $f(n)$ 是级数为 n 的反应动力学函数, E 为反应激活能。Margolis^[6] 等对反应产物中存在液相的情形作了研究, 并假定反应物以层状交替排列且在反应中保持刚性结构, 反应过程由扩散控制。得到如下速度公式:

$$v = \frac{2\alpha_1}{d^2 C_p \rho a} \times D_0 \times \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$$

式中, d 是反应物颗粒尺寸, α 为反应物标准化学计量比, D_0 为扩散系数中指数项前的系数。

2.2 燃烧合成的影响因素^[3,5,8,9]

影响燃烧合成的因素主要有元素之间的比例, 预热温度, 颗粒尺寸及稀释剂含量等。有实验证明, 对于 Ni-Al 系金属间化合物, 在等原子配比时燃烧速度达到最大值, 燃烧温度也如此; 预热温度越高, 则燃烧波速度越快, 合成温度越高; 反应物颗粒的大小是影响燃烧合成的重要因素。颗粒越小, 接触面积越大, 颗粒的活性就越大, 反应速度快。在反应产物中随着稀释剂的增加, 合成温度和速度会下降。此外还有其他的影响因素, 如压坯密度, 压坯直径。

3 结 语

燃烧合成经过 30 多年的发展, 相对来说在制备工艺和理论研究方面都比较成熟。燃烧合成具有反应快速和产品纯度高的特点。由于材料在燃烧过程中经历很大的温度梯度, 同时结合机械手段(零重力), 可以制备出所期望的高孔隙率的功能材料, 用于石油化工行业。金属间化合物在室温时突出的问题, 延性差和加工性能不好, 燃烧合成并不能很

好解决。在燃烧合成理论方面, 诸如结构宏观动力学、微观反应动态学、SHS 过程的机理 (研究燃烧区内化学转变的情况、化学反应速率以及动力方式等) 等方面仍然没有进行充分的研究, 其中最主要的一个原因就是该反应速度极快、燃烧温度很高。因此, 发展新的实验技术势在必行。

参考文献:

- [1] 山口正治, 马越佑吉. 金属间化合物 [M]. 丁树深, 译. 北京: 科学出版社, 1991.
- [2] Subrahmanyam J, Vijayakumar M. Review; Self-propagating High-temperature Synthesis [J]. J Material Science, 1992, 27: 6 249-6 273.
- [3] 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, 1994, 12 (4): 11-17.
- [4] 张锐, 张霞. 材料制备新技术-自蔓延高温合成 [J]. 陶瓷, 2000, (1): 8-12.
- [5] Holt J B, Munir Z A. Combustion Synthesis of Titanium Carbide: Theory and Experiment [J]. J Material Science, 1986, 21: 251-259.
- [6] 殷声. 燃烧合成 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999.
- [7] Morsi K. Review; Reaction Synthesis Processing of Ni-Al Intermetallic Materials [J]. Materials Science and Engineering, 2001, A299: 1-15.
- [8] Munir Z A. Ceramic Bulletin [J]. J of the American Ceramic Society, 1988, 67 (2): 342-349.
- [9] Atsushi Hibino, Shinichi Matsuoka, Manabu Kiuchi. Synthesis and Sintering of Ni₃Al Intermetallic Compound by Combustion Synthesis Process [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 112: 127-135.

Intermetallic Compounds and their Preparations

— 1. Combustion Synthesis Technique

LIU Xiao¹, CAO Jing-jing¹, YUN Zhi¹, WANG Bing^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: This paper reviewed the recent development of the intermetallic compounds focusing on the preparation techniques including self-propagating high-temperature synthesis (SHS), mechanical alloying (MA), melting and casting technology and vapor deposition. The preparation principle and related theories were also involved in this paper. This was the first half of the paper revealing the combustion synthesis technique.

Key words: intermetallic compounds; preparation; combustion synthesis; mechanical alloying; melting and casting technology; vapor deposition