

# 自蔓延高温合成(SHS)技术的新进展

徐 强 张幸红 韩杰才

(哈尔滨工业大学复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

**文 摘** 着重综述了近年来自蔓延高温合成(SHS)技术一些新的研究进展, 主要包括失重条件下的SHS、场激发SHS、SHS催化剂和载体、有机物的SHS、机械激发SHS和SHS纳米材料以及SHS产物耗散结构研究。

**关键词** 自蔓延高温合成, 燃烧合成, 新进展

## New Development of Self-propagation High-temperature Synthesis (SHS)

Xu Qiang Zhang Xinghong Han Jiecai

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

**Abstract** New developments of Self-propagation High-temperature Synthesis (SHS) have been reviewed in detail including SHS under low gravity conditions, field-activated SHS, SHS catalysts and carriers, SHS for organic compounds, mechanically activated SHS and SHS for nanostructured materials and a study of dissipative structure of SHS products.

**Key words** Self-propagation high-temperature synthesis, Combustion synthesis, New development

### 1 引言

自蔓延高温合成(SHS)法, 也称燃烧合成(CS)法, 是利用物质间的化学反应放出的热量, 使合成反应自行持续进行直至反应结束, 从而在很短的时间内合成出所需材料的一种新方法<sup>[1]</sup>。SHS最突出的优点是<sup>[2,3]</sup>: (1) 工艺相对简单, 过程时间短, 生成效率高, 整个过程只持续数秒或几分钟; (2) 合成产物污染少, 纯度高; (3) 最大限度地利用材料在人工合成中的化学能, 节约能源; (4) 由于升温 and 冷却速度很快, 易于形成高浓度缺陷和非平衡结构, 可获得高活性的亚稳态产物; (5) 成本低廉, 只有传统方法的30%~45%。利用SHS技术能够制取多种材料, 如碳化物、氮化物、碳氮化物、氢化物、硅化物、硼化物、硫化物、金属间化合物以及复合材料等<sup>[4,5]</sup>。SHS是材料科学与工程领域活跃的研究方向之一。

国内外许多研究者对SHS的理论研究(主要包括热力学、动力学、结构宏观动力学和燃烧学四个方面)和应用基础研究都进行了详尽的报道<sup>[5~8]</sup>。近年来, SHS技术又出现一些新进展, 本文针对此作了较为详细的评述。

### 2 SHS技术的新发展

#### 2.1 失重条件下的SHS

近几年来, 美、俄、日等国的科学家相继开展了太空失重条件下燃烧合成复合材料(尤其是金属/陶瓷体系)的研究, 并对反应过程和材料结构形成机理进行了分析<sup>[7]</sup>; 其结果对失重燃烧合成有重要指导意义, 对人们从另一个侧面来构思常规条件下SHS合成的新途径也有启发。

80年代末期, 前苏联科学家Steinberg等人开展了微重力条件下的SHS反应研究, 得到了孔隙率高

收稿日期: 2001-09-14; 修回日期: 2002-01-07

徐强, 1976年出生, 博士研究生, 主要从事燃烧合成金属陶瓷复合材料和梯度功能材料的研究工作

达 97% 的 TiC 多孔材料,而且所有的孔均为开孔<sup>[7]</sup>。因为在重力场的作用下,液相呈定向流动,造成气孔在试样内分布不均匀;而在微重力的条件下,液相在气体作用下可自由流动,因而有可能得到气孔率高,气孔分布均匀的泡沫陶瓷<sup>[9]</sup>。H. C. Yi 等人<sup>[10]</sup>已经研究了重力对金属/陶瓷复合材料(HfB<sub>2</sub>/Al 和 TiB<sub>2</sub>/Ni<sub>3</sub>Ti)的燃烧特征和微观组织的影响,微重力 SHS 实验在 NASA-Lewis 研究中心 DC-9 航天器上进行。研究表明,在正常重力作用下,从底部点燃预制块,使燃烧波逆着重力方向蔓延时,燃烧温度和波速均

达到最高;而在微重力条件下,燃烧温度、预热温度和波速均低于正常重力条件下的温度和波速。反应中生成的陶瓷相(HfB<sub>2</sub> 或 TiB<sub>2</sub>)与正常重力条件下的生成物相比,更加均匀地分布在活性金属(Al)或金属间化合物(Ni<sub>3</sub>Ti)基体中。表 1 列出了重力对 HfB<sub>2</sub>/Al 和 TiB<sub>2</sub>/Ni<sub>3</sub>Ti 复合材料燃烧合成的影响。这项新技术在日本也引起了相当的重视,不少科学家正在从事这方面的研究。例如,铃木良和等人利用微重力场条件下的 SHS 反应成功制备了 Ti-Ni 形状记忆合金<sup>[11]</sup>。

表 1 重力对 HfB<sub>2</sub>/Al 和 TiB<sub>2</sub>/Ni<sub>3</sub>Ti 复合材料燃烧合成的影响<sup>1)</sup>

Tab.1 Effect of gravity on the combustion synthesis of HfB<sub>2</sub>/Al and TiB<sub>2</sub>/Ni<sub>3</sub>Ti composites

复合材料 <sup>2)</sup>	正常重力(1g)				微重力(10 <sup>-3</sup> g)		
	燃烧速度 <i>v</i> /mm·s <sup>-1</sup>	燃烧温度 <i>T<sub>c</sub></i> /°C	平均尺寸/ <i>l</i> μm HfB <sub>2</sub> ,TiB <sub>2</sub>	沉降率 / <i>l</i> μm·s <sup>-1</sup>	燃烧速度 <i>v</i> /mm·s <sup>-1</sup>	燃烧温度 <i>T<sub>c</sub></i> /°C	沉降率 / <i>l</i> 10 <sup>-3</sup> μm·s <sup>-1</sup>
HfB <sub>2</sub> /60Al	3.1 ± 0.2	1 783 ± 92	1.0	6.2	2.8 ± 0.2	1 601 ± 164	6.2
HfB <sub>2</sub> /70Al	1.9 ± 0.1	1 492 ± 15	0.4	1.0	0.9 ± 0.1	1 130 ± 28	1.0
TiB <sub>2</sub> /70Ni <sub>3</sub> Ti <sup>3)</sup>	2.3 ± 0.1	1 544 ± 65	-	-	1.3 ± 0.2	1 417 ± 60	-
TiB <sub>2</sub> /70Ni <sub>3</sub> Ti	21 ± 0.5	1 472 ± 27	1.5	2.5	21.5 ± 1.2	1 451 ± 134	2.5
TiB <sub>2</sub> /80Ni <sub>3</sub> Ti	9.3 ± 1.5	1 255 ± 19	0.5	-	5.5 ± 0.4	1 233 ± 11	-

注:1)所有试件均是从底部点燃;2)数字为基体材料的体积分数;3)压坯密度为 42%,其余的均为 65%。

## 2.2 场激发 SHS

场激发 SHS(或称场助 SHS),又称场助燃烧合成(FACS)。电场和磁场作用能强化 SHS 过程,实现一般条件下难于反应或反应不完全的反应<sup>[12]</sup>。Z. A. Munir 教授<sup>[13-15]</sup>从原理、数学模型和试验等方面系统地研究了固-固反应和固-液反应体系中电场对燃烧合成的影响,电场是通过热(焦耳热)、质量传输(电子迁移)和电容(电介质)来影响燃烧合成。这项研究是在以前对电磁场与自蔓延燃烧波的相互作用研究基础上发展起来的,主要研究了外加场条件下波蔓延的宏观动力学和燃烧区内微观结构的变化。模型与试验都是用来研究作为反应物与产物热物理性能函数的场激发过程,模型的建立主要是考虑电子迁移的质量传输通量方程。

用 Boddington-Laye 温度场分析与在燃烧区实验观测的温度场比较来研究外加场对燃烧反应机制的影响,结果可用来解释外加场对梯度功能材料成分分布的影响。研究了外加场对燃烧过程的动力学和反应机制的影响,定量求出了磁场和交流电场流向

对产物层在界面处形核与长大的影响<sup>[13,16]</sup>。图 1 是 FACS 技术的示意图<sup>[12]</sup>,在燃烧合成材料时,外加场已经被考虑为影响合成过程的一个工艺参数。

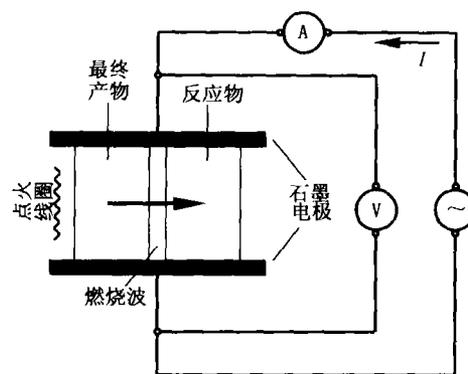


图 1 FACS 技术的示意图

Fig.1 Schematic representation of the FACS technique

研究表明:电磁场影响自蔓延燃烧反应的机制,施加电场可显著改变反应过程的动力学,表面外加场对燃烧波的模式(稳态燃烧/非稳态燃烧)、速度、温度和相变均产生影响;另外,外加场还影响燃烧产

物的微观结构与性能,场激发 SHS 反应得到的产物是均匀的<sup>[16]</sup>。

Z. A. Munir 等人<sup>[17]</sup>对  $\beta$ -SiC 的 FACS 进行了研究,将预制块放在两个石墨电极间,加热钨丝线圈的同时,通过施加一个交变电场来激发 SHS 反应。试验结果表明:未加电场时,预制块不能被点燃,燃烧波的自蔓延也不能发生。施加 9.5 V 的电压时,燃烧波将以非稳态方式传播;随着电压的提高,燃烧波将以稳态方式传播。电压小于 9.5 V 时,不会发生燃烧波的自蔓延;而电压大于 30 V 时,不需要点火源,燃烧反应在试样的任何位置同时发生。R. orrú 等人<sup>[12]</sup>把 FACS 技术应用于  $Ti_3Al$  与  $TiAl$  的合成。研究发现,外加电场高于某一门槛值(最小值)时,燃烧波才能被激发、蔓延;而且对不同的体系,门槛值的大小也不同。燃烧反应不完全,产物中含有四种钛铝金属间化合物( $TiAl_3$ 、 $TiAl_2$ 、 $TiAl$ 、 $Ti_3Al$ )和未反应的 Ti 相,最终产物中的第二相数目随着场强的增大而减少。对  $Ti_3Al$  合成来说,随着场强的增大,最终将能得到单相的  $Ti_3Al$ ;而对于  $TiAl$  而言,不论场强多大,都无法获得  $TiAl$  单相组织。预制块的紧实度对  $Ti_3Al$  的合成有独特影响,尤其是燃烧波速、燃烧温度和产物纯度均随相对密度的降低而提高。这些结果表明:通过初始密度和外加电场工艺参数的适当组合可以使  $Ti_3Al$  的合成达到最佳化。

场激发 SHS 研究的工艺应用领域很大,主要有<sup>[13]</sup>:一些只有通过 SHS 的激发才能反应的材料体系合成;SHS 产物包括纳米材料组成和形貌的改善;梯度功能材料(FGMs)、热障涂层(TBCs)和化学涂层(CBCs)界面反应的改善;陶瓷材料的一步合成和致密化。目前,美俄科学家正在积极合作研究场激发 SHS。利用场激发 SHS 技术,Z. A. Munir 等人已经成功合成了多种很难用传统 SHS 技术制备的低放热体系材料,例如合成了 SiC、 $B_4C$ 、WC 碳化物<sup>[7,17]</sup>;  $WSi_2$ 、 $W_3Si_5$  硅化物和  $MoSi_2$ -SiC 复合材料<sup>[18]</sup>;  $TiAl$  和  $Ti_3Al$  金属间化合物<sup>[12]</sup>等材料。

### 2.3 SHS 催化剂和载体

SHS 方法极易合成过渡金属碳化物、硼化物、氮化物以及金属间化合物等材料,这些材料具有类似金属的导热、导电性、顺磁性和高温氧化性。近来,Grigoryan 等开展了这些化合物作为催化剂和载体的研究<sup>[7]</sup>。由于 SHS 过程中产生高的反应速度以及

高的温度梯度,造成生成物的晶体点阵具有高密度的缺陷。同时 SHS 易生成多孔的骨架结构,使生成物具有很大的表面积,通过 TPD(Thermopogrammed Desorption)方法测试表明,吸附和催化的位置在催化剂表面。这些因素使 SHS 生产的催化剂具有高的活性<sup>[19]</sup>。由 SHS 制备的  $TiC$ 、 $TiC_{0.8}$  和  $TiC_{0.6}$  的氢催化氧化试验表明,它们的催化活性随碳的亚点阵上碳原子缺位程度的增加而增加,即  $TiC < TiC_{0.8} < TiC_{0.6}$ 。苯乙烯催化氧化中使用 SHS  $TiC$  可提高氧化反应进行程度,降低苯乙醚的产率,氧化速率随 C/Ti 比率的提高而增大。对 SHS  $TiC$  进行改性后其催化效果更加显著<sup>[9]</sup>。

由 SHS 制备多孔材料和催化剂载体时,燃烧波中的液相对于气孔的形成具有重要的作用。在反应物中加入易气化的添加剂,并控制其在燃烧波内热解气化,可使液相膨化而提高气孔率。以硼砂为添加剂,由 Ti 和 C 进行燃烧合成可得到具有较大开孔尺寸的泡沫陶瓷。通过选择合适的高聚物作为造孔剂可以由 SHS 制备用作催化剂载体的多孔材料。在反应物中加入 Co、Ni 等金属可在 SHS 过程中实现催化剂和载体的同步合成,Co、Ni 分布在载体的表面<sup>[9]</sup>。

### 2.4 有机物的 SHS

近几年来,以美国 J. A. Pojman 教授为代表的研究组开展了聚合物的 SHS 研究,已经报道了八类有机粉料的 SHS 反应<sup>[7]</sup>。有机物 SHS 反应的特点是燃烧温度较低、燃烧波速度较慢,原始坯料的密实度对燃烧温度和速度有很大的影响;优点是聚合转换快、过程简单、节约能源。A. G. Merzhanov 等人<sup>[20]</sup>通过对改进的有机物合成固态工艺研究发现用 SHS 反应制备有机物比传统方法效率更高。

有机物的 SHS 反应是一种将有机单体通过聚合反应放热转化为聚合物的反应<sup>[21]</sup>。在研究加聚反应的移动波面时,在下行波面和脉动波面的界面处发现有指状聚合物的形成,图 2 显示了指状聚合物的形成机理<sup>[21]</sup>。当波面蔓延通过有机粉末单体时,形成聚合物区,但没有看到明显的熔化区,反应中产生的火焰阵面随着时间的推移逐渐扩散到未反应区,从而激活该区的反应,产生了大量热量。化学反应波面从初始浓度扰动位置通过介质向前蔓延,波面蔓延会形成浓度梯度和温度梯度,从而改变了

宇航材料工艺 2003 年 第 2 期

溶液的密度,引起对流<sup>[22]</sup>。

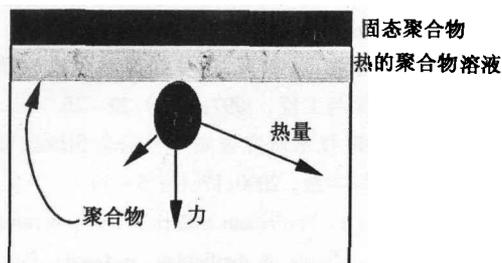


图2 指状聚合物形成机理

Fig.2 The mechanism for fingering

J. A. Pojman 等人研究了在异丁烯酸单体和过氧化苯酚溶液中进行异丁烯酸的聚合反应,发现该反应是一个自催化反应,反应中产生的恒速波面可以看出反应经历了互扩散和化学反应两个阶段<sup>[23]</sup>。A. G. Merzhanov 等人用 SHS 反应也已经成功合成了一些有机物,例如二溴丙二酸<sup>[20]</sup>和  $H_2(COO)_2^{2-} N^+ H_2(CH_2CH_2)_2 N^+ H_2$ <sup>[24]</sup>。

## 2.5 机械激发 SHS 和 SHS 纳米材料

利用 SHS 法制备的许多金属间化合物都具有高温韧、室温脆的特性。近年来,对纳米材料的研究表明,脆性陶瓷材料在纳米量级时由于存在纳米尺寸效应可望明显改善材料的韧性,所以,不少科学家期望通过制造纳米尺寸的金属间化合物来改善其脆性<sup>[25,26]</sup>。

最近, E. Gaffet 等人<sup>[26,27]</sup>发明了一种新的 SHS 技术——机械激发自蔓延高温合成(MASHS)。这项技术主要包括两个过程:首先是一个在特定的能量和冲击频率条件下,纯元素粉末短时间共混的机械激活过程;随后是一个 SHS 反应过程。这项技术首先在制备块状 FeAl 金属间化合物中获得成功,在没有进一步压实致密的条件下,得到了相对密度接近于 80%,晶粒尺寸为 40 nm 的纳米材料。在机械激活球磨过程中,Fe、Al 颗粒不断地被压扁、碾碎、冷焊,其中,碾碎和冷焊是两个基本过程,它们使颗粒之间发生了物质的相互交换,确保不同碾碎粉末的混合,形成 Fe 和 Al 的层状结构,该结构不断地细化与旋卷,最终在结合与破碎之间达到平衡,从而获得均匀的原子量级化合物<sup>[26]</sup>。

MASHS 是一种很有前景的制备块状纳米材料工艺。利用此工艺已经合成了晶粒尺寸为 60 nm 的 NbAl<sub>3</sub> 纳米材料<sup>[27]</sup>。表 2 示出了 MASHS 和传统 SHS 工艺下 Nb + 3Al 混合物的温度场参数对比<sup>[27]</sup>, MASHS 温度场有冲击模式和摩擦模式两种,分别对应不同的机械共混模式(直接冲击模式和摩擦模式)。从表中可以看出,与传统的 SHS 工艺相比,机械激活 SHS 工艺的熔化时间,着火时间和着火温度均有不同程度的下降;而且,摩擦模式比直接冲击模式更有效地降低了着火温度。

表 2 MASHS 和传统 SHS 工艺下 Nb + 3Al 混合物的温度场参数对比

Tab.2 Comparison of temperature profiles parameters of the Nb + 3Al mixtures between mechanically activated SHS and traditional SHS

工艺模式	熔化时间/s	着火时间/s	着火温度/℃	升温速度/℃·s <sup>-1</sup> (从熔化到着火)
传统 SHS	7	8.5	1 044	46.4
MASHS 直接冲击式 G5/150/200/4 h <sup>1)</sup>	4.5	2	842	97.5
MASHS 摩擦式 G5/150/400/4 h <sup>1)</sup>	2.5	1.5	793	95.3

注:1)表示行星球磨机/球磨机转速/混料罐转速/球磨时间。

## 2.6 SHS 产物耗散结构研究

SHS 过程是一个远离热力学平衡,且内部涉及非线性动力学的不可逆过程,其中出现的振荡燃烧和螺旋燃烧等燃烧模式,使产物形成典型的时空有序耗散结构<sup>[7,28]</sup>。SHS 过程主要包括能量的输送、质量的输运以及非平衡相变等,由于 SHS 体系是远

离平衡态的,因而 Boltzmann 有序性原理不再成立,而以此为基础的经典热力学也就不再适用,如果仍按孤立体系去处理 SHS 的热力学过程,就会得出如下结论:不管体系所处的初始状态如何不同,体系最终总要达到相同的平衡态。这种忘却体系初始条件的结论显然不能反映真实的 SHS 过程,而且按照经

典热力学的观点,非平衡只是一种暂时的现象,不可逆过程总是起一种耗散能量和破坏有序结构的作用,这就无法解释燃烧波的振荡、螺旋等现象<sup>[28,29]</sup>。因此,应当用非平衡态的观点来分析 SHS 燃烧过程的各种机制。近年来多位学者在这方面开展了工作。非平衡热力学分析表明 SHS 过程总是存在一个负熵值( $d_{\text{总}} < 0$ ),这是 SHS 产物形成宏观有序自组织现象的原因<sup>[7,28]</sup>。非平衡动力学特征的数值计算和计算机模拟结果表明,体系参数条件改变将导致周期、双周期振荡甚至混沌燃烧等耗散结构。

### 3 SHS 的发展趋势

(1)制备性能超常的材料。主要有金属间化合物、梯度功能材料和韧性陶瓷以及涂覆材料。

(2)将 SHS 法与其他工艺相结合,取得某些特殊的优势。SHS 工艺应以自动化的途径为方向,创造出以连续燃烧为基础的崭新工艺,实现无人生产并建立起循环操作的工艺程序,同时促使 SHS 工艺向各个现代工程领域渗透,在许多制造业中实现根本性的技术改造。

(3)SHS 的理论研究。继续发展 SHS 过程的理论,利用超级计算机开展在不同条件下 SHS 过程的数学模型研究,借以预测每种特殊条件下的 SHS 具体过程。开展化学动力学和热力学、热和质量传输、流体力学等多学科的高温研究,为定量表述 SHS 过程提供必要的数据库。

(4)SHS 制备材料的实际应用问题。SHS 的实际应用虽然已经取得了可观的成果,但是仍然存在不少问题。例如,SHS 制备的粉末不能改善其烧结性能;酸洗氧化物时产生的环保问题;SHS 反应的高温会使焊接件的组织结构发生变化等。

#### 参考文献

- 1 张幸红. 自蔓延高温燃烧合成 TiC-Ni 梯度功能材料的研究. 哈尔滨工业大学博士论文. 1999
- 2 Moore J J, Feng H J. Combustion synthesis of advanced materials: part I: reaction parameters. *Progress in Materials Science*, 1995; 39: 243 ~ 273
- 3 Varma Arvind, Lebrat J P. Combustion synthesis of advanced materials. *Chemical Engineering Science*, 1992; 47(9 ~ 11): 2 179 ~ 2 194
- 4 Munir Z A. Synthesis of high temperature materials by self-propagating combustion methods. *Ceramic Bulletin*, 1988; 67(2): 342 ~ 349
- 5 Munir Z A, Tamburini U A. Self-propagating exothermic reactions: the synthesis of high-temperature materials by combustion. *Materials Science Reports*. 1989; 3(7, 8): 277 ~ 358
- 6 韩杰才, 王华彬, 杜善义. 自蔓延高温合成的理论与研究方法. *材料科学与工程*, 1997; 15(2): 20 ~ 25
- 7 傅正义. SHS 技术研究进展——纪念 SHS 技术诞生三十周年. *复合材料学报*, 2000; 17(1): 5 ~ 10
- 8 Merzhanov A G. *Particulate materials and processes: advances in powder metallurgy & particulate materials*. Princeton, NJ., 1992; 6: 341 ~ 368
- 9 刘永合, 殷声, 赖和怡. 自蔓延高温合成碳化物陶瓷. 粉末冶金技术, 1999; 17(2): 130 ~ 137
- 10 Yi H C, Woodger T C, Moore J J et al. Combustion characteristics of the Ni<sub>3</sub>Ti-TiB<sub>2</sub> intermetallic matrix composites. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1998; 29B(4): 889 ~ 897
- 11 鈴木良和, 下川勝義, 植田芳信. 微小重力場を利用した燃焼合成法による Ti-Ni 化合物の創制に関する研究. 粉体および粉末冶金; 1997; 44(6): 523 ~ 529
- 12 orrú R, Cao G, Munir Z A. Field-activated combustion synthesis of titanium aluminides. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1999; 30A(4): 1 101 ~ 1 108
- 13 Munir Z A. Investigation of field effects in combustion synthesis. NSF: 9 910 599
- 14 Feng A, Munir Z A. The effect of an electric field on self-sustaining combustion synthesis: part I. modeling studies. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1995; 26B(6): 581 ~ 586
- 15 Feng A, Munir Z A. The effect of an electric field on self-sustaining combustion synthesis: part II. field-assisted synthesis of  $\beta$ -SiC. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1995; 26B(6): 587 ~ 593
- 16 Munir Z A. Investigation of field-activation in combustion synthesis: the use of field as a processing parameter. NSF: 9 616 708
- 17 Feng A, Munir Z A. Field-assisted self-propagating synthesis of  $\beta$ -SiC. *J. Appl. Phys.*, 1994; 76(3): 1 927 ~ 1 928
- 18 Gedevisishvili S, Munir Z A. The influence of an electric field on the mechanism of combustion synthesis of tungsten silicides. *J. Mater. Res.*, 1995; 10(10): 2 642 ~ 2 647
- 19 王华彬, 韩杰才, 杜善义. 自蔓延高温合成技术应用的新进展. *功能材料*, 1997; 28(2): 115 ~ 121
- 20 Borovinskaya I P. Chemical classes of the SHS processes and materials. *Pure & Appl. Chem.*, 1992; 64(7): 919 ~ 940
- 21 Pojman J A et al. Convective instabilities in traveling fronts of addition polymerization. *J. Phys. Chem.*, 1992; 96: 7 466 ~ 7 472
- 22 Pojman J A. Traveling fronts of methacrylic acid polymer-宇航材料工艺 2003 年 第 2 期

ization. J. Am. Chem. Soc., 1991;113: 6 284 ~ 6 286

23 Nagy I P, Sike Laszlo, Pojman J A. Thermochromic composite prepared via a propagating polymerization front. J. Am. Chem. Soc., 1995;117: 3 611, 3 612

24 汪华林, 李海林, 吴东棣. 自蔓延高温合成的材料和工艺. 功能材料, 1996;27(3): 206 ~ 212

25 师昌绪主编. 材料大辞典. 北京: 化学工业出版社, 1994: 692 ~ 693

26 Charlot F, Gaffet E et al. Mechanically activated synthesis studied by X-ray diffraction in the Fe-Al system. Materials Science

and Engineering, 1999; A262: 279 ~ 288

27 Gauthier V, Josse C, Bernard F et al. Synthesis of niobium aluminides using mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis and mechanically activated annealing process. Materials Science and Engineering, 1999; A265: 117 ~ 128

28 李如生. 非平衡态热力学和耗散结构. 北京: 清华大学出版社, 1986: 34 ~ 49

29 许兴利, 韩杰才, 杜善义. 自蔓延高温合成理论研究进展(一). 功能材料, 1997;27(6): 493 ~ 497

(编辑 任涛)

(上接第3页)

化衰减速率明显高于纯 Ir, 因此将 Ir/Re 复合喷管寿命极限设置在 Ir 涂层内表面 Re 的浓度为 20%。另外, 2 200℃循环氧化实验结果表明纯 Ir 的衰减速率为 1.35  $\mu\text{m}/\text{h}$ 。基于以上试验结果和扩散系数计算值, 预测 Ir 涂层/Re 基复合喷管的寿命为 17 h 左右。这个寿命估计似乎有些保守, 因为已有一个 22 N 的发动机在 2 200℃试验运行 17 h 而没有任何破坏的迹象。准确的寿命预测需对涂层材料的氧化速率和机制作进一步的研究。

## 5 结束语

各个国家都投入大量的科研力量来攻关耐高温抗氧化 Ir 涂层的研究, 到目前为止, 只有少数国家能够使用 MOCVD 法制备出完好的 Ir 涂层, 而且对制备工艺保密, 特别是以 Re 为基体, Ir 为保护涂层的复合喷管研究。今后人们将加大对 MOCVD 法中各个关键因素的研究, 这其中包括开发新型的金属有机源, 从而得到更为理想的 Ir 前驱体, 进一步改善沉积效率; 同时对沉积工艺参数作更深入的研究, 提高 Ir 涂层的沉积速率, 得到高质量的 Ir 涂层。随着研究的进一步深入, 最终将得到综合性能更为良好的 Ir 涂层。

## 参考文献

1 胡昌义, 邓建国, 高逸群. CVD 铱涂层/铼基复合喷管研究进展. 宇航材料工艺, 1998;28(3): 7 ~ 10

2 胡昌义, 李靖华. 化学气相沉积技术与材料制备. 稀有金属, 2001;25(5): 364 ~ 368

3 Schneider S J. High-temperature thruster technology for spacecraft propulsion. 1AF-91-54, 1991: 16 ~ 26

4 JP, 11-302 837, 1999

5 孟广耀. 化学气相沉积与无机新材料. 北京: 科学出版社, 1984: 178 ~ 213

宇航材料工艺 2003 年 第 2 期

6 钱延龙, 陈新滋. 金属有机化学与催化. 化学工业出版社, 1997: 84: 106

7 郭珊云, 周光月, 陈志全. 铂族金属化学气相沉积. 贵金属, 2000;21(4): 49 ~ 53

8 包定华. 用金属有机化合物制备铁电薄膜: 工艺及进展. 硅酸盐通报, 1994;16(5): 48 ~ 54

9 Machlin B A, LeMar P A. Development of improved methods of depositing iridium coating on graphite. AD 843 766, 1968: 67 ~ 82

10 Philippe Serp, Roselyne Feurer, Philippe Kalek et al. A new MOCVD iridium precursor for thin films deposition. Chemical Vapor Deposition, 2001;7(2): 59 ~ 62

11 Yao Lun Chen, Chao Shiuan Liu, Yun Chi et al. Deposition of iridium thin films using new Ir<sup>I</sup> CVD precursors. Chemical Vapor Deposition, 2002;8(1): 17 ~ 20

12 Morozoua N B, Semyannikov P P, Sysoev S V et al. Saturated vapor pressure of iridium(III) acetylacetonate. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2000;60(2): 489 ~ 495

13 Isakova V G, Baidina I A, Bmorozova N et al.  $\gamma$ -halogenated iridium acetylacetonate. Pol-yhedron, 2000;19(9): 1 097 ~ 1 103

14 Sun Y M, Endle J P, Smith K et al. Iridium film growth with tris-acetylacetonat: oxygen and substrate effects. Thin Solid Films, 1999;346(1/2): 100 ~ 107

15 Goto T, Vargas R, Hirai T. Preparation of iridium and platinum films by MOCVD and their properties. Journal De Physique IV, 1993;3(c3): 297 ~ 302

16 Endle J P, Sun Y M, Nguyen N et al. Iridium precursor pyrolysis and oxidation reactions and direct liquid injection chemical vapor deposition of iridium films. Thin Solid Films. 2001;388(1/2): 126 ~ 133

17 Wooten J R, Lansaw P T. High-temperature, oxidation-resistant thruster research. NASA CR-185 233, 1990: 282 ~ 292

(编辑 马晓艳)

— 9 —