

SHS Technology and Application

Chuanhong Luo*, Tian Hu, Yan Mao, Le He, Guangyu Ju

College of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan
Email: *chlue@whu.edu.cn

Received: Oct. 17th, 2011; revised: Nov. 23rd, 2011; accepted: Nov. 25th, 2011

Abstract: The new theoretical research in self-propagating high-temperature synthesis (SHS) is firstly summed up in this paper, and the features and strengths of SHS are analyzed in detail in the preparing and processing of new materials. The application status and technology trends in the industrial manufacturing are outlined and highlighted while SHS is combined with the traditional manufacturing field as well as the special conditions. These researches can provide a profit reference to applying SHS technology.

Keywords: SHS; Material Synthesis; Thermodynamics; Dynamics; Application Range

自蔓延高温合成技术及应用

罗传红*, 胡 田, 毛 艳, 何 乐, 句光宇

武汉大学动力与机械学院, 武汉
Email: *chlue@whu.edu.cn

收稿日期: 2011年10月17日; 修回日期: 2011年11月23日; 录用日期: 2011年11月25日

摘 要: 本文在概述自蔓延高温合成理论研究成果的基础上, 结合自蔓延高温合成技术的特点, 分析了该技术在新材料的制备、加工方面的技术优势, 并介绍了该方法在工业制造各领域与传统技术相结合的应用现状, 以及特殊条件下新型自蔓延高温合成技术的发展趋势, 为自蔓延高温合成技术的研究与应用提供参考。

关键词: SHS 技术; 材料合成; 热力学; 动力学; 技术分类

1. 引言

自蔓延高温合成(SHS)又称燃烧合成, 是基于化学反应的基本原理, 利用外部能量诱发局部化学反应, 形成化学反应前沿, 化学反应凭借自身反应放出热量, 使燃烧波蔓延至整个反应体系, 最后合成所需材料^[1]。1967年前苏联Merzhanov首先提出该方法, 并在1975年与E. J. Juganson等人用SHS离心法研制出了氧化铝陶瓷内衬复合钢管^[2], 且先后申请了美国、英国、加拿大专利, 这意味该方法可以在工程实践中广泛推广应用。由于该技术的巨大潜力, 欧、美、日等国在20世纪70年代末都竞相开展SHS研究, 譬如陶瓷

复合钢管制备方法和工艺性能的研究及产业化^[3]; 合成TiB、SiC和SiNi等新材料的工艺研究^[4,5]; 在非常规SHS技术、反应烧结超硬材料的工业应用上的研究。这些研究成果为合成新材料开创了一种新的技术手段, 引起了广大研究工作者的广泛关注。1991年、1993年和1995年分别在哈萨克斯坦、美国和中国召开了第一届、第二届和第三届SHS专题国际会议, 可见SHS技术已成为目前材料领域的研究热点之一。

然而自蔓延燃烧现象是在非均质介质上发生的复杂的非平衡物理化学反应过程, 目前对燃烧波蔓延机制、热量释放与传输机制、各阶段物相成分、结构的变化、最终产品组织结构的形成等方面还缺乏规律性或统一的认识。本文将总结SHS技术的理论研究成

*通讯作者。

果, 并对SHS在各工业领域中应用情况进行介绍, 以便为SHS技术的研究提供有益的参考。

2. SHS 技术的基础理论研究

2.1. SHS 热力学研究

SHS高温合成反应体系可以是二元化合反应、置换反应或分解复合反应, 无论反应体系是何种形式, 只有当燃烧单位质量的反应生成热大于原料混合物的活化能时, 燃烧合成过程才能自我维持。根据热力学定律有:

$$\Delta G = \sum_{i=0}^n (\Delta H_{298}^0)_i - \sum_{i=0}^m (\Delta H_{298}^1)_i \leq 0 \quad (1)$$

ΔG 为标准吉布斯自由能变化值, ΔH_{298}^0 、 ΔH_{298}^1 分别为298 K温度下生成物、反应物的标准生成焓, n 、 m 分别为生成物、反应物的摩尔数。考虑到燃烧合成反应多为高放热反应, 并且在瞬间完成, 热量向周围空间传播的时间较短, 因此体系可视为绝热系统。假设体系放出的热量全部用来升高反应产物的温度, 根据热容、反应生成焓等热力学函数可求得燃烧所达到的最高温度 T_{ad} ^[6]。 T_{ad} 的高低决定了反应能否自发蔓延下去, 实验研究经验表明: $T_{ad} \geq 1800$ K时, SHS才能自我维持。热力学研究主要是控制燃烧温度, 有些高放热体系需要降低燃烧温度, 而有些燃烧体系的发热不足、燃烧温度过低时, 通常采用多种复合燃烧体系来维系自蔓延反应。为了调整燃烧温度, 目前SHS热力学研究主要采用了如下的方法^[7]。

1) 热剂的配比和稀释。对于燃烧温度过高的合成反应, 偏离化学反应平衡方程的各成分配比可以减少产热; 在反应物中掺入合成产物作为稀释剂, 稀释剂吸收了一部分热量, 可使燃烧温度下降。

2) 原料粒度和压坯密度。固相反应的推动力与固相颗粒间的接触面积有关, 颗粒越细小, 界面化学反应和扩散能力增强, 燃烧速度快, 峰值温度提高。同样, 随着原始压坯密度的提高, 料粒之间的接触面积增大, 反应能力增强, 峰值温度提高。若压坯密度过高, 热传导性增大, 热损失相对提高, 反而会降低峰值温度。

3) 反应前的预热处理。随着预热温度升高, 反应的热效应也随之增大, 使绝热燃烧温度提高。

4) SHS热爆技术。将坯料以极快的加热速度加热到引发温度, 使合成反应在整块坯料中同时进行, 反应在瞬间完成, 没有燃烧波的存在。该技术主要用于某些生成热效应不大、绝热燃烧温度低的合成体系, 如WC、SiC以及大多数金属间化合物等弱放热体系的燃烧合成。

5) 化学炉技术。将弱放热反应的混合物包裹在强放热反应的混合物内, 通过点燃强放热反应并利用其释放的高热来引发弱放热反应从而达到材料合成的目的。例如 B_4C 的化学炉合成, 通过强放热反应的混合物(Ti + B)包裹(B + C)混合物, TiB_2 合成反应放出的极大热量, 瞬间达到3500°C以合成 B_4C 。

2.2. SHS 动力学研究

SHS动力学包括燃烧波自蔓延动力学和相结构形成动力学。燃烧波自蔓延动力学研究SHS过程、机制和影响因素; 相结构形成动力学研究SHS过程的各个阶段, 初始相、中间相、产物相的析出、转变及结构形式等机制^[8]。而燃烧波推进速度 V 是SHS相结构形成动力学研究最重要的参量, 可通过傅里叶热传导方程求解得到:

$$V^2 = f(n) \cdot (C_p k / q) \cdot (RT^2 / E) \cdot K_0 \cdot \exp(-E/RT) \quad (2)$$

$f(n)$ 是级数为 n 的反应动力学函数, C_p 、 k 为产物的热容和导热系数, R 、 K_0 为常数, T 、 E 为燃烧温度和过程激活能。从公式可以看出: 燃烧波速 V 与燃烧温度 T 密切相关, 一般燃烧温度高, 燃烧波推进速度越大。因此, 上述影响燃烧温度的工艺因素或措施均会对燃烧波产生影响, 尤其原始坯料的预热温度和稀释剂浓度对燃烧温度有很大影响, 进而对燃烧波速的影响也很大, 而燃烧波速大小决定了燃烧模式及其稳定性: 稳定蔓延燃烧和非稳定燃烧(振荡燃烧、螺旋燃烧、重复燃烧等)。基于这些特点, Z. A. Munir在研究了多种材料的合成体系后, 分别以坯料的预热温度和稀释剂浓度作为纵坐标和横坐标, 将燃烧波的传播方式分为稳定蔓延燃烧区和非稳定燃烧区, 建立了材料合成的SHS图^[9], 见图1。对硼化物系统进行的研究表明, 理论计算得到的SHS图与试验得到的SHS图非常吻合。

SHS动力学实验研究方法主要是燃烧波峰淬熄

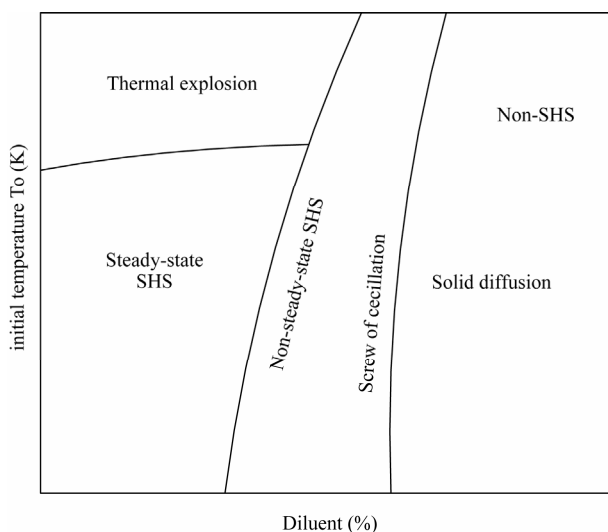


Figure 1. The phase structure of combustion synthesis
图1. 燃烧合成的SHS相结构图

法、时间解析X射线衍射法等，主要对反应各阶段的物象特征进行观察和分析，以确定SHS反应动力对最终合成物的结构、形态、性能的影响。结合理论计算，可以建立合成反应中反应物的熔化、分解以及晶粒析出、长大的动力学模型，目前学者们正在高温化学反应过程的模拟等方面进行积极地探索。

SHS动力学研究将揭示整个SHS过程中燃烧模式、化学成分、相组成的变化规律，对获得理想组织结构的新材料有着极大的指导意义。

3. SHS 的工艺研究与应用

3.1. SHS 技术特点

SHS是基于化学反应方程的热力学过程，反应迅速、工艺简单、制造成本低、产品纯度高，完全不同于常规材料加工方法要靠外部热源来提供合成动力，传质和传热都在反应体系内部进行，故合成温度、合成效率都很高。利用SHS技术内部热源的特性，获得常规方法难以制备的高熔点陶瓷或金属间化合物，并利用反应热所形成自粘合作用提高材料致密度和结合强度。由于SHS产物通常是金属单质或者金属化合物，通过分离或者不分离可获得单相或多相复合材料；不同性能的材料可以由不同的反应体系的不同原料来制备；通过反应物料配比梯度控制可获得梯度材料或异种复合材料；合成过程不需要添加合成助剂，使合成材料在较宽的高温范围内保持良好特性。可

见，该方法在新材料合成设计方面具有灵活性、多样性、可控性等一系列优点。

SHS技术在合成高熔点材料、超硬材料、梯度材料、功能材料、异种复合材料等方面具有传统加工方法无法比拟的优势，许多基于SHS的新技术、新工艺和新材料得以实现，有些合成方法被广泛地工业应用。且形成了种类繁多SHS技术，迄今为止，SHS过程与传统工艺结合有30多种形式，这种结合使得SHS技术朝着两个方向发展，一是以SHS过程为基础借助于传统技术的辅助，如SHS制粉技术；另一方向是以传统技术为基础借助SHS的辅助，如SHS烧结技术、SHS涂层技术、SHS铸造技术及SHS焊接技术等。根据工艺与产物之间的关系可将SHS技术进行分类^[10]，如图2所示。

3.2. SHS 与传统工艺方法相结合的技术

3.2.1. SHS 制粉技术

SHS 制粉是指压坯在惰性气体或加压反应气体的气氛下燃烧合成产物为烧结体或坯体，然后用机械破碎获得粉末或热化法分离粉末。SHS 制粉与传统制粉相比，粉末具有纯度高、粒度小、粉末活性高等优点，缺点是有些粉末的规模化生产与实现自蔓延的最佳模式还有很大的差距。前苏联已经实现了部分粉末的SHS制粉工业化生产，国内利用此方法实现了利用Al-Ti-C、Al-Ti-B、Al-Ti-B₄C等体系工业制备单相TiC、TiB、TiB₂和复相TiC + TiB。这些粉末材料再经过喷涂或烧结工艺制成产品。如TiC磨料和砂轮取代金刚石磨料磨具研磨钢铁，TiC、B₄C、SiC、WC基硬质合金轧辊、拉丝模、刀具已广泛应用于金属加工；六方BN坩埚已用于半导体工业；TiN用于腐蚀性介质中的电极；Si₃N₄高温陶瓷可用作高级耐火材料。硫化铝用作高温润滑剂；难熔金属氢化物用作中子衰减剂；硅化物MoSi₂、MoSi₂-Al₂O₃加热元件已用于高温炉。

3.2.2. SHS 涂层技术

目前基于SHS的涂层工艺可分为：

1) SHS熔铸涂层，预涂在基体表面高放热体系物料燃烧温度超过产物熔点，使反应产物处于熔融状态，冷却后获得表面涂层。根据不同的致密化工艺，形成了传统压力熔铸涂层、离心自蔓延和静态自蔓延

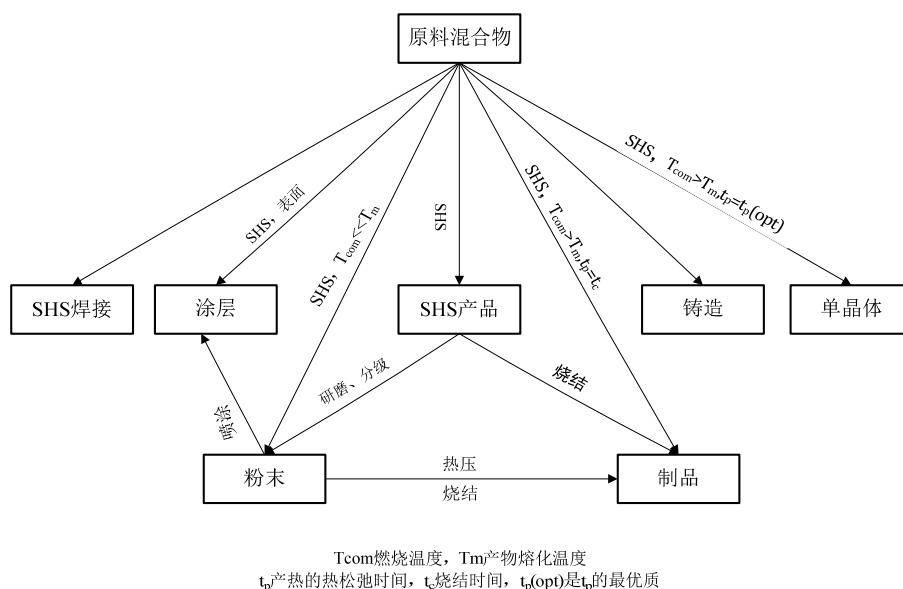


Figure 2. The diagram of SHS product and process
图2. SHS产品与工艺的关系

等技术。

2) SHS铸渗涂层, 利用铸造过程中合金熔体的高温使粘贴在铸型壁上的反应物料熔融或烧结, 同时引发原位高温化学反应, 在铸件的局部表面形成涂层^[11]。其显著的优点是铸件与表面硬化层可同时获得, 用于制备复杂形状的零件。

3) 气相传输SHS涂层, 利用适当的气体作为载体来输送反应原料, 并在工件表面发生化学反应, 反应物沉积于工件表面形成涂层。通过调节气相输送来控制涂层中成分梯度分布。该技术可在金属、硬质合金、陶瓷或石墨等基体材料表面制备硼化物、硅化物、金属化合物或碳化物等涂层, 以增强材料表面的抗磨损和抗腐蚀等性能。

4) SHS喷射沉积涂层, 利用喷涂粉料之间的高放热SHS反应, 促进喷涂粒子和产物粒子的熔化。目前利用电弧、等离子、气体火焰等作为热源实现SHS反应热喷涂。如采用低碳钢包覆TiB₂-Al₂O₃硬质相的粉芯丝材和高速电弧喷涂原位合成涂层^[12], 利用反应等离子喷涂技术将Fe₂O₃-Al复合粉制备成金属-陶瓷复合涂层^[13]。

5) 自反应涂层技术, 基体表面的反应物料与工件所含全部或部分化学成分进行反应, 反应放热加速产物与基体的扩散, 使涂层与基体具有较强的结合强度^[14]。利用自反应涂层可以使金刚石表面金属化, 形成

金属-碳化物(TiC-TiNi-Cu)金属化涂层。利用C和Si之间反应, 在石墨或C-C复合材料表面获得SiC抗氧化涂层。石墨热压模具表面涂覆CrC防护涂层^[15]。

3.2.3. SHS 焊接技术

SHS 焊接是指利用 SHS 反应的放热来熔化构件或生成物达到连接作用的技术。SHS 焊接在解决异种材料焊接时具有独特的优势。由于原子结构、组织结构、化学成分及机械性能方面存在巨大的差异, 常规焊接方法通过熔化后再凝固难以解决材料相容性问题。而 SHS 焊接过程的局部快速放热和整体可控放热, 既有机结合又有冶金结合, 可减少连接性能对材料性能的依赖。SHS 焊接的应用广泛, 如也可通过改变焊料的成分, 合成梯度材料作为焊料来焊接异型材料, 使母材与焊料或焊料的反应产物有很好的物理、化学相容性; SHS 焊接陶瓷, 利用活性元素在陶瓷的界面处与陶瓷发生界面反应来改善陶瓷的表面状态, 提高焊料反应产物与陶瓷的浸润性, 日本利用Ti-B或Ti-C粉末引发SHS反应合成TiB₂和TiC陶瓷, 焊接了金属Mo与Ti和TiC陶瓷^[16]; 刘建平等人以Ti粉、B粉、Fe粉为原料, 采用自蔓延高温合成焊接技术, 制备了界面结合良好的(TiB₂+Fe)-Fe构件^[17]。可见, 在SHS焊接同种及异型的难熔金属、耐热材料、耐蚀氧化物陶瓷或非氧化物陶瓷和金属间的化合物

方面具有显著成效。另外, SHS 焊接热源摆脱了对电源的依赖, 手工自蔓延焊接和切割技术在野外应急抢修等环境下具有非常重要的意义。

3.2.4. SHS 烧结技术

SHS 烧结是指利用 SHS 反应释放的高热量, 辅加热压或热等静压, 合成和致密化同步进行, 最后烧结合成材料密度接近或等于理论密度。SHS 烧结主要在以下方面应用: 采用白云石、菱镁矿和铬矿土等天然原料制造的耐火材料用于冶金炉炉衬, 寿命比常规耐火砖高; 制备耐火泥浆, 烧结前后体积不变, 可烧结合成整体炉衬, 减少裂缝; 制备耐火涂料和各种彩色涂料; 制备电子陶瓷、 LiNbO_3 单晶、酸钡钠等用于压电元件; 制备 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超导陶瓷。

3.2.5. SHS 铸造技术

SHS 熔铸技术是指首先将原料粉末按化学剂量比均匀混合, 经 SHS 过程生成产物, 在高温液相状态用铸造方法获得铸锭或铸件的方法。目前 SHS 熔铸技术主要有制备铸锭和铸件的 SHS 技术以及离心 SHS 铸造技术。采用第一种技术可以制备碳化物、硼化物和氧化物等陶瓷和金属陶瓷铸件。譬如豆至河等利用 CuO 和 Cr_2O_3 与还原剂 Al 进行自蔓延反应首先获得 CuCr 高温熔体, 然后采用冶金铸造工艺快速冷却而获得均匀致密的 CuCr 合金坯体^[18]。利用第二种技术可以制造内衬氧化铝陶瓷复合钢管。SHS 熔铸技术还在以下新材料制备方面被广泛应用: 1) 高氮铁合金, SHS 法合成铁合金有高氮铁合金、钒铁、妮铁、铬铁和硼铁合金等。利用高氮铁合金又生产出无镍或少镍不锈钢、无磁铬锰钢、高速钢和耐寒钢等新钢种。2) 梯度材料, SHS 是制备梯度材料的主要方法之一。3) 金属间化合物, TiNi 形状记忆合金已制成丝在医学、机械等方面使用。 TiAl 也已被制成线材。

通过以上的分析表明, SHS 与传统加工方法和工艺相结合, 也拓展了传统加工和方法艺的研究及应用领域。武汉大学利用自蔓延高温合成技术也开展了相应的科学研究, 如通过电弧在工具钢表面复合 CrN 、 TiN 、 TiC 、 TiAl 等超硬涂层, 对工具钢表面改性进行研究, 以提高刀具的耐磨、耐蚀性能。利用快速放电等离子烧结技术制作 TiAl 纳米块体、粉体材料。利用

自蔓延铝热剂实现了耐热钢 - 低碳钢、铁 - 铝等异种材料之间的焊接, 且形成了自己的铝热剂专利和产品, 在接地网、高铁通信线路连接中被广泛应用。这些研究先后获得过两项国家自然科学基金的资助。

3.3. 新型的 SHS 工艺技术

除了与传统工艺技术相结合, SHS 的研究也正朝着多元化和科学化的方向发展, 新的理论体系不断出现, 一些最新的发展方向以其特殊性被研究和关注。

3.3.1. 失重条件下的 SHS 技术

近几年来, 美、俄、日等科学家相继开展了太空失重条件下燃烧合成复合材料的研究; 80 年代末期, 前苏联科学家 Steinberg 等开展了微重力条件下的 SHS 反应, 得到了空隙率高达 97% 的 TiC 多孔材料, 而且所有的孔均为开孔, 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。

3.3.2. 场助条件下的 SHS 技术

Munir 等人从原理、数学模型和试验上对电场激活 SHS 过程进行了系统的研究, 研究表明电场对燃烧波的模式和速度均产生直接的影响, 外加电场的焦耳热效应可提高体系的绝热燃烧温度, 从而突破燃烧合成反应的热力学限制, 多种很难用传统 SHS 技术制备的低放热体系也可以合成新材料, 而且电场对 SHS 反应过程也起到一定的控制作用。

3.3.3. 超声波震荡条件下 SHS 技术

S. A. Kivillow 等人针对不同的反应合成体系进行了研究, 如果反应物的粒度足够细小, 随着超声波的震动加强, 坯料的散热系数增加, 由此引起大量的热量从配料的侧面向周围环境散失, 结果导致燃烧温度和燃烧波速度下降^[19]。

3.3.4. 冲击波作用下 SHS 技术

在反应阶段, 施加冲击波, 能阻止晶粒长大, 细化晶粒的作用; 在反应结束冷却阶段, 由于冲击波对试样产生瞬时的高压, 则可以使材料的孔隙率

降低, 达到致密化目的; 在 SHS 反应中用冲击波进行适当处理, 也可以制备各种功能梯度材料。

3.3.5. 化学反转 SHS 技术

从热力学角度上讲, 如果化学反应是吸热反应, 那么 SHS 反应无法进行, 然而化学反应都遵循化学平衡移动原理, 在一定条件下, 反应过程是可逆的。用生成热和绝热燃烧温度极高的合成反应推动化学反应是吸热的反应过程, 可以实现化学反转的 SHS 过程。

3.3.6. 有机物的 SHS 技术

有机物的 SHS 反应有两类, 一种是以有机物为还原剂, 金属硝酸盐为氧化剂的氧化还原反应 SHS; 另外一种是以金属羧酸盐基为前趋体的 SHS。有机物 SHS 的特点是点火温度低, 燃烧温度也低, 燃烧波速度较慢。优点是聚合转换快、过程简单、节约能源, 减少对环境的污染。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。

3.3.7. 生态环境材料的 SHS 技术

SHS 在解决生态环境问题上也正在发挥积极的作用。铸铝业的铝渣、半导体工业的硅渣、电解锌的有毒针铁矿渣、锆屑和钛屑等废料做还原剂, 配成 SHS 体系, 就可以用燃烧反应回收这些材料; 对放射性材料, 如 CaO、Ca(NO)₂ 等也可以用 SHS 反应的方法生成金属陶瓷, 达到消除放射性危害的目的; 高温自蔓延反应可以将废弃 CRT 玻璃合成复合玻璃陶瓷, 并实现重金属 Pb 和 Ba 的固化和稳定化。

4. 结束语

SHS 技术与传统技术相结合的新工艺为材料的研究制备开拓了一条新的技术途径。但随着 SHS 技术研究与应用的深入, 也逐渐暴露出一些不足, 主要表现为燃烧过程难以控制, 仍需对 SHS 基础理论进行深

入研究, 以弄清 SHS 燃烧合成模式与机制。此外, 还要深入研究新型 SHS 工艺的工艺参数优化, 以生产低成本、高致密、优性能和规模化的 SHS 产品。

参考文献 (References)

- [1] 崔洪芝. 静态自蔓延高温合成法形成陶瓷涂层的研究[J]. 中国表面工程, 2000, 13(3): 78-81.
- [2] A. G. Merzhanov. Self-propagating high-temperature synthesis. Moscow: Proceeding of the first US-Japanese workshop on combustion synthesis, 1990: 129-131.
- [3] H. C. Yi, et al. Review of SHS of power-compacted materials. Material Science, 1990, 25: 1159-1164.
- [4] U. Yamada, Y. Miyamoto. SHS and ceramic compaction of multiphase ceramics. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 1992, 1(2): 275-282.
- [5] R. E. Watson, M. Wemert. Ternary transition-metal aluminide alloy formation: The BiF₃ structure. Physical Review B, 1998, 57: 12134-12139.
- [6] 陈森昌. 自蔓延高温合成现状的技术研究现状[J]. 湖北汽车工业学院学报, 2002, 16(1): 28-33.
- [7] 严有为等. SHS 基础研究的现状与展望[J]. 汽车工艺与材料, 1996, 12: 1-4.
- [8] 宋谋胜, 冉茂武, 孔圆圆等. 自蔓延高温合成技术的研究现状与应用展望[J]. 铜仁学院学报, 2010, 12(3): 46-50.
- [9] Z. A. Munir, U. Anseimi-Tamburini. Self-propagating exothermic reaction: the synthesis of high-temperature materials by combustion. Materials Science Report, 1989, 3(7-8): 277-365.
- [10] 汪华林, 李海林, 吴东棣. 自蔓延高温合成材料及工艺[J]. 功能材料, 1996, 3: 127-131.
- [11] S. Dallaire. Synthesis and deposition of Ti132 containing materials by arc spraying. Surface and Coatings Technology, 1992, 50(3): 241-248.
- [12] 栗卓新, 方见筠, 史耀武等. 高速电弧喷涂 Fe-TiB₂/Al₂O₃ 复合涂层的组织及性能[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(11): 132-137.
- [13] 牛二武, 阎殿然, 何继宁. 反应等离子喷涂 Fe-Al₂O₃-FeAl₂O₄ 复合涂层的反应机理研究[J]. 材料保护, 2005, 38(6): 67-72.
- [14] 殷声. 燃烧合成[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999.
- [15] 段辉平, 李树杰等. 自蔓延高温合成焊接[J]. 焊接, 1999, 9: 104-109.
- [16] Y. Miyamoto, et al. Ceramic to metal welding by a pressurized combustion reaction. Material Research, 1986, 1(1): 7-9.
- [17] 刘建平. (TiB₂ + Fe)/Fe 叠层梯度材料的 SHS/QP 制备[D]. 武汉理工大学, 2000.
- [18] 豆志河, 张延安, 刘常升等. 自蔓延熔铸法制 CuCr 合金及表征[J]. 东北大学学报, 2006, 27(2): 89-93.
- [19] M. V. Kuzetsov. Self-propagating high-temperature synthesis of chromium substituted magnesium zinc Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{2-x}CrO₄ (0 < x < 1.5). Journal of Materials Chemistry, 1998, 8: 2701-2706.