

粉末结构对反应超音速喷涂涂层组织影响的热力学分析*

姚海玉, 王引真, 王海芳, 王 玮

(石油大学(华东)机电工程学院, 山东 东营 257061)

摘 要: 利用团聚和非团聚 Ti-C-Ni 粉末在超音速火焰喷涂中分别得到含有不同成分的涂层。根据热力学原理, 对团聚和非团聚 Ti-C-Ni 粉末在反应超音速火焰喷涂过程中的热力学进行分析。结果表明: 非团聚粉末分散在火焰焰流中, 主反应是 $\text{Ti} + \text{O}_2 = \text{TiO}_2$; 而团聚粉末在喷涂过程中能够满足发生自蔓延反应 $\text{Ti} + \text{C} = \text{TiC}$ 的条件, 可以原位合成得到了含有 TiC 的涂层。试验结果表明: 试验结果与热力学分析基本吻合。

关键词: 反应超音速火焰喷涂; 自蔓延高温合成; 绝热燃烧温度; 反应自由焓

中图分类号: TB 333

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2005)03-0041-04

Thermodynamic Analysis for the Effect of Powder Structure on the Microstructure of High Velocity oxygen Flame Spraying Coating

YAO Hai-yu, WANG Yin-zhen, WANG Hai-fang, WANG wei

(College of Mechanical and Electronic Engineering in the University of Petroleum, China, Dongying 257061, China)

Abstract: Using the technology of High Velocity oxygen Flame Spraying technique the Ti-C-Ni coatings with different compositions were prepared. Based on the thermodynamic principle the reactive spraying process was analysed, the results showed that the powder structure has great influence on the process of flame spray synthesis, non-aggregating mixed powders have few opportunities to react due to their dispersion apart in the flame, while the aggregated particles may take action in the blow and the reaction is $\text{Ti} + \text{C} = \text{TiC}$. Finally the TiC laminate coatings may be formed.

Key words: reactive High velocity oxygen Flame Spray; self-propagating high-temperature synthesis; adiabatic temperature; reactive free energy

0 引 言

超音速火焰喷涂是热喷涂技术中的一种新兴技术。目前在航空、电力、冶金、造纸及石油化工等许多工业领域获得了广泛的应用^[1]。反应超音速火焰喷涂合成技术是将自蔓延高温合成技术(SHS, Self-propagating High-temperature Synthesis)和超音速火焰喷涂技术(HVOF, High velocity Oxy-Fuel)相结合的一种新兴的涂层制备技术。与传统热喷涂技术相比, 该技术具有两大优势: 涂层制备成本较低。可实现利用廉价原始喷涂材料合成出性能优异、价格昂贵的涂层。涂层致密、结合强度高^[2]。因此, 反应超音速火焰喷涂合成技术有望成为制备优质金属陶瓷涂层的有效方法之一。

一般认为粉末结构对 HVOF 制备的涂层的性

能影响较大, 文中以 Ti-C-Ni 燃烧体系为研究对象, 针对团聚和非团聚粉末对反应超音速火焰喷涂涂层组织影响的热力学进行了分析, 并进行了试验验证。

1 试验方案

试验所用粉末原料采用 Ni (5 μm 以内)、C (2 μm 以内)、Ti (300 目以内), 试验用原料配比见表 1。非团聚粉末制备: Ti 粉、Ni 粉和石墨球磨混合均匀, 经筛分得到符合喷涂要求的喷涂粉末(-160 目)。团聚粉末制备: 将粉末在去离子水介质中球磨 36 h, 粉末干燥后加入聚乙烯醇(PVA)水溶液, 再用机械团聚法制粒, 经筛分得到符合喷涂要求的喷涂粉末(-160 目)。将非团聚粉末和团聚粉末分别进行喷涂得到喷涂试样 1#和 2#, 采用 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪对所喷涂试样进行 X 射线衍射分析。喷涂工艺参数见表 2。

收稿日期: 2004-12-27; 修回日期: 2005-05-23

基金项目: *山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(02BS048)资助

作者简介: 姚海玉(1980-), 男(汉), 河北任丘人, 硕士研究生。

表 1 粉末配料

Table 1 Compositions of spray powders

非团聚粉末 A				团聚粉末 B			
粉末组号	摩尔比	质量百分比%		粉末组号	摩尔比	质量百分比%	
	Ti	C	Ni		Ti	C	Ni
1 [#]	1	1	40	2 [#]	1	1	40

表 2 喷涂试验工艺参数

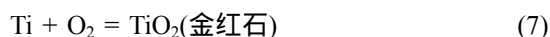
Table 2 Spray parameters of powders

氧气流量/L/min	丙烷流量 L/min	粉末流量/L/min	喷涂距离/mm	涂层厚度/ μm
442.3	45.2	28.6	240	290 ~ 310

2 热力学分析

2.1 非团聚粉末在喷涂过程中的热力学行为

非团聚粉末组成由 Ti 粉、Ni 粉和石墨粉组成并且混合均匀。喷涂过程中采用氧气作为助燃气、氮气作为送粉气。非团聚粉末 Ti-C-Ni 在反应超音速火焰喷涂火焰中可能发生的化学反应如下：



由于反应热力学问题关系着反应进行方向和最终产物的相组成，因此，可以从理论上建立反应热力学判据来判断超音速喷涂过程中 Ti-C-Ni 发生的反应进行的方向和产物的组成。

对于其中任何反应，进行的条件为^[3]：

$$\Delta G_T = \sum n_i (G_T)_{i,P} - \sum n_j (G_T)_{j,R} < 0 \quad (9)$$

式中 ΔG_T - 温度 T 时反应的自由能变化； n_i - 第 i 种物质的摩尔量； $(G_T)_{i,P}$ - 物质在温度 T 时的摩尔自由焓；R - 反应物；P - 生成物。

只要 ΔG_T 为负，反应就能自发进行。对于该多

组元体系，由于反应物不唯一，反应按自由焓最低的方向进行。

通过热力学编程计算得到以上各反应的标准反应自由焓随温度的变化，如图 1 所示。可以看出，反应自由焓由高到低的顺序为：4 - 1 - 2 - 3 - 5 - 6 - 8 - 7，也就是说，非团聚粉末在超音速火焰喷涂过程中，反应 7 发生的可能性最大，而反应 4 最不容易发生反应。就 8 个反应来说，生成物 TiO_2 稳定性最大。

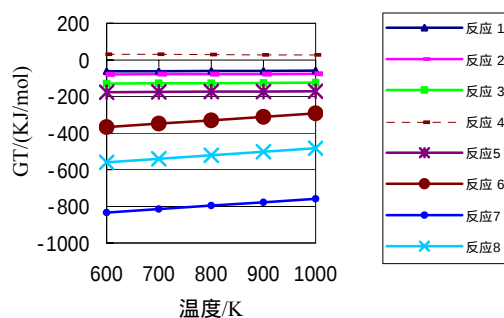


图 1 标准反应自由焓随温度变化曲线

Fig.1 Curve of gibbs free energy vs temperature

2.2 团聚粉末在喷涂过程中热力学分析

发生自蔓延反应过程得以实现最可信赖的方法是计算混合体系的绝热燃烧温度 T_{ad} 。 T_{ad} 是反应放热体系能达到的最高温度。该温度足够高，能维持各种物质间的反应。前苏联科学家 A.G.Merzhanov 等人在研究大量化合物的合成后认为^[4]：一般情况下，只有理论绝热温度 $T_{ad} \geq 1800 \text{ K}$ ，反应才能自发进行，即能发生自蔓延高温合成反应，否则只有对体系提供足够的外部热量，才能持续反应进行。 T_{ad} 是描述 SHS 反应特征的最重要的热力学参数。它可以作为判断燃烧反应是否自我维持的定性依据，即体系能否发生反应，反应的趋势，以及反应发生后能否自我维持等，并且还可以对燃烧产物的状态进行预测。

该团聚粉末由 Ti 粉、Ni 粉和石墨用团聚法制粒得到。团聚粉末粒子模型，如图 2 所示。

团聚体粉末的表层在反应超音速火焰喷涂过程中由于助燃气体 O_2 的作用必然要发生氧化。团聚粉末体表层有少量粒子发生氧化，而在团聚体内部，各组元之间紧密接触，不受外在环境中助燃气

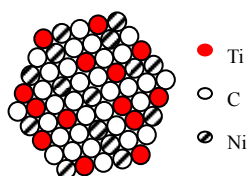


图2 团聚粉末粒子模型

Fig.2 Model of aggregated powders

体 O_2 以及其它成分气体的影响, 各组元之间可以发生的反应有:



由图1可以得出, 反应(14)的标准反应自由焓均低于前4个反应的标准反应自由焓, 因此依据热力学, 反应(14)发生的可能性最大。就5个反应生成物来说, 生成TiC最为稳定。为了顺利进行理论计算, 在团聚粉末体内部, 作如下假设: 火焰燃烧放出的热量全部用来预热各反应物; 在团聚粉末体内部主反应发生式为 $Ti + C = TiC$, 忽略其它的化学反应发生; 物理显热100%回收, 没有热损失, 即物质由 T_0 加热至 T 所吸收的热量等于该物质从 T 冷至 T_0 所放出的热量; 反应在绝热条件下发生, 与外界能量交换忽略不计。

根据热力学定律, 如果反应物在25℃时发生反应, 则有如下热平衡方程^[5]:

$$-\Delta H_{298}^0 = \sum n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_{i, \text{生成物}} \quad (15)$$

式中 $-\Delta H_{298}^0$ —常温下物质的摩尔生成热;
 $(H_T^0 - H_{298}^0)_{i, \text{生成物}}$ —各生成物在 T 温度下的摩尔相对焓;
 n_i —反应式中各生成物摩尔系数。

考虑一种最复杂的情形, 即当 T_{ad} 高于产物沸点, 反应物在反应过程中, 经历了相变(相变温度 T_{tr} , 相变热 H_{tr})、熔化(熔点 T_m , 溶解热 H_m)及沸腾(沸点 T_b , 汽化热 H_b)时, 生成物的摩尔相对焓可表示为:

$$H_T^0 - H_{298}^0 = \int_{298}^{T_{tr}} C_p dT + \Delta H_{tr} + \int_{T_{tr}}^{T_m} C_p' dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_b} C_p'' dT + \Delta H_b + \int_{T_b}^{T_{ad}} C_p''' dT \quad (16)$$

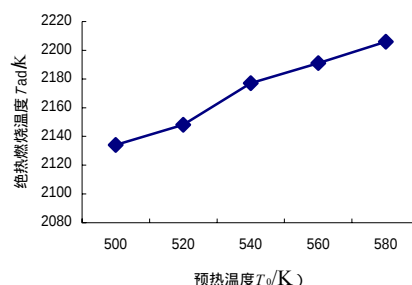
其中, C_p 、 C_p' 、 C_p'' 、 C_p''' 分别为生成物的低温固态、高温固态、液态和气态恒压摩尔热容, 将(16)代入(15)中即可得到反应的绝热温度。

若反应在 T_0 时发生, 即把反应物预热至 T_0 , 就有:

$$\sum n_i (H_T^0 - H_{298}^0)_{i, \text{生成物}} = \sum n_i (H_{T_0}^0 - H_{298}^0)_{i, \text{反应物}} - \Delta H_{298}^0 \quad (17)$$

将(16)代入(17)即可得到 T_{ad} 。

考虑主要反应: $Ti + C + nNi = TiC + nNi$, 假设预热温度500 K至600 K之间, 即 $T_0 = 500 \text{ K} \sim 600 \text{ K}$, Ni粉在Ti-C-Ni体系中所占的比例为40 wt%, 利用上述方法进行热力学计算, 编程计算可以得到绝热温度 T_{ad} 在预热温度内变化曲线, 如图3所示。由图3可以发现, 在预热温度500 K至600 K内, 绝热燃烧温度 T_{ad} 随预热燃烧温度的升高而上升, 当预热温度为500 K时, 绝热燃烧温度值为2143 K。所以绝热燃烧温度均满足: $T_{ad} \geq 1800 \text{ K}$, 由此团聚体内可以发生反应 $Ti + C + nNi = TiC + nNi$, 并且反应能自维持进行, 绝热温度大于Ni的熔点(1726 K), 金属Ni能熔化成液相, 可以起到粘结相的作用。

图3 绝热温度 T_{ad} 随预热温度 T_0 变化Fig.3 Variation of adiabatic temperature T_{ad} vs preheat temperature T_0

3 试验分析

图4为1#非团聚粉末涂层X-射线衍射图, 从图中可以看出, 涂层中含有大量的 TiO_2 (金红石)和 NiO 。由热力学计算可知, 反应(7)、(8)和(6)最容易发生。由于 N_2 作为送粉气, 流量非常小, 因此反应(8)发生的可能性不显著, 因此涂层的X射线衍射图中没有出现 TiN 的衍射峰; 火焰焰流中 O_2 含量非常充足, 非团聚粉末分散在火焰环境, 大量的Ni被 O_2

氧化,涂层中含有大量的NiO相。反应(5)没有发生是由于非团聚粉末各组元之间分散,大量的C与焰流中的O₂相接触与O₂发生化合。同时,反应(7)中Ti与O₂反应的自由焓远低于反应(5),因此涂层中没有TiC。可见试验结果与热力学计算结果基本吻合。

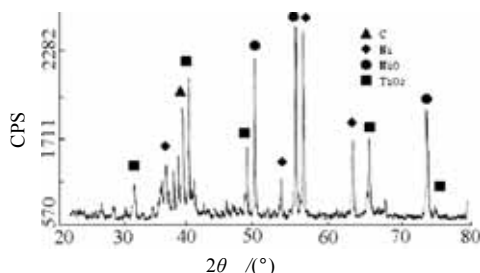


图4 1#非团聚粉末涂层X-射线衍射图

Fig.4 XRD pattern of coating 1# with non-aggregated powders

图5为团聚粉末涂层X射线衍射图,从图中可以看出涂层主要由Ni相,TiC相和少量的NiO相,TiO₂相组成。在团聚体内w(Ni)含量为40%,团聚体内的Ni不与Ti和C发生反应,只起粘结相的作用,从图5中可以看出涂层中含有大量的Ni相。涂层中含有一定的NiO相和TiO₂相是由于:一方面,团聚体表层与火焰流直接接触而焰流中大量的助燃气氧气使得团聚体表层Ni和Ti发生氧化;另一方面,团聚体表层相对疏松扩大了与氧的接触面积使得表层更容易发生氧化。而在团聚体内部Ti-C-Ni团聚紧密,并且在火焰输入焓和表面氧化放热的共同作用下满足发生SHS反应的热力学条件,因此,在团聚体内发生自蔓延反应,可以从涂

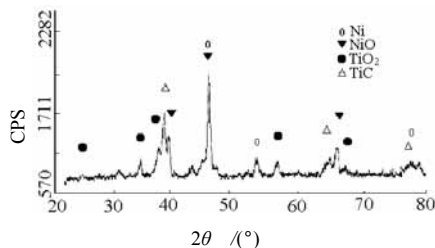


图5 2#团聚粉末涂层X-射线衍射

Fig.5 XRD pattern of coating 2# with aggregated powders
层中看出原位合成得到了TiC相。在实际喷涂过程中,由于体系组分分布不均、固体颗粒大小不一、

液相熔化不完全等都可能影响反应的实际进程,并且机械团聚法制备得团聚粉末并不是十分致密,这些情况使得团聚体表层氧化加剧,而且团聚体内部发生的自蔓延反应不是非常剧烈。因此在涂层中含有一定的杂质氧化物相。可见试验结果与相应热力学的计算结果基本吻合。

4 结 论

(1) 在非团聚粉末中Ti、C和Ni粉相互分散,通过对Ti-C-Ni反应超音速火焰喷涂编程计算,得到了非团聚粉末可能发生反应的标准反应自由焓随温度变化的曲线,判定出了主要发生的反应为Ti+O₂=TiO₂和2Ni+O₂=2NiO。

(2) 团聚粉末中,各团聚体相对致密,团聚体表层容易发生氧化,团聚体在火焰输入焓和表面氧化放热的共同作用下,满足发生SHS反应的热力学条件,可以发生自蔓延反应。

(3) 通过Ti-C-Ni非团聚和团聚粉末进行反应超音速火焰喷涂试验,结果发现,非团聚粉末制备的涂层产物中大量存在TiO₂(金红石)和NiO相,团聚粉末制备的涂层中原位合成得到了TiC相,并且含有一定的TiO₂和NiO相,试验结果与相应热力学的计算结果基本吻合。

参考文献:

- [1] 王志平,霍树斌. 超音速火焰喷涂(HVOF)技术发展与工艺特点 [J]. 焊接, 2000(6):6-8.
- [2] 周贻茹,施昌勇,许亚兰. 超音速火焰喷涂 - 宇航材料研究的重要工艺 [J]. 宇航材料工艺, 1996(3): 58-60.
- [3] 叶大伦,胡建华. 实用无机物热力学数据手册 [M]. 北京:冶金工业出版社, 2002:3-40.
- [4] 殷声. 燃烧合成 [M]. 北京:冶金工业出版社, 1999: 15-30.
- [5] 宋实谟,王正烈,李文斌. 物理化学 [M]. 北京:高等教育出版社, 1993:51-135.

作者地址: 山东省东营市北二路 271 号 257061
石油大学(华东)机电学院 材料系

Tel: (0546) 8392378 E-mail: haiyu_yao@163.com