

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2012.05.017

等离子球化制备球形 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶粉末^{*}

陈 杰^{1,2}, 安宇龙¹, 赵晓琴¹, 杨 杰^{1,2}, 周惠娣¹, 陈建敏¹

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国科学院北京研究生院, 北京 100049)

摘 要: 探究了使用大气等离子喷涂设备制备适合热喷涂使用的球形 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶粉末的可能性。68% BaF_2 、32% CaF_2 粉末(质量分数)经过 1 100 °C 真空烧结后, 形成致密的块状氟化物共晶。机械破碎后的氟化物共晶经过等离子焰流重熔后得到了球形的氟化物共晶。使用 F14-1 流动性和松装密度测定仪测量球化前后粉末的流动性和松装密度。采用扫描电子显微镜, XRD 表征球化前后粉末的形貌和物相组成。结果表明: 球化后的粉末呈现较好的球形, 球化后粉末的流动性和松装密度较球化前也有较大的改善: 球化后共晶粉末的流动时间为 55.20 s/50 g, 松装密度为 1.89 g/cm³; 另外, 球化后共晶粉末还表现出良好的高温润滑性能: 含有 10% $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶(质量分数)的镍基涂层在 600 °C 和 800 °C 的平均摩擦因数都小于 0.3。

关键词: 等离子球化; $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶; 热喷涂

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)05-0096-04

Plasma Spheroidization of $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ Eutectic Powders

CHEN Jie^{1,2}, AN Yu-long¹, ZHAO Xiao-qin¹, YANG Jie^{1,2}, ZHOU Hui-di¹, CHEN Jian-min¹

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: The preparation process of spherical $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ eutectic powders through plasma spray technology is investigated. The fluorides were first prepared by combining 68% BaF_2 and 32% CaF_2 to melt under vacuum at 1 100 °C. The solidified fluorides were then crushed into powders for subsequent processing through plasma spheroidization. The microstructure and crystallographic phase of spherical $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ eutectic powders were determined by SEM and X-ray diffraction, while fluidity and apparent density were tested by F14-1 flowmeter. Results show that the degree of sphericity of $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ eutectic powders increases after spheroidizing, the fluidity and apparent density of spheroidal fluorides are 55.20 s/50 g and 1.89 g/cm³ respectively. In addition, spheroidal $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ eutectic powders present good high temperature lubrication property, which can reduce the friction coefficient of Ni-based composite coating at high temperature. The friction coefficients of Ni-based composite coatings containing 10% $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ eutectic at 600 °C and 800 °C are less than 0.3 in the experimental condition.

Key words: plasma spheroidization; $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ eutectic; thermal spray

0 引 言

随着以航天技术为代表的现代科学技术的发展, 越来越多的材料需要服役于高温条件下, 使得材料在高温条件下的摩擦、磨损问题日益受

到关注^[1-2]。由于常用的润滑油脂在高温下失效, 开发性能优异的高温固体润滑材料具有重要的意义。用作高温润滑剂的材料需要具有高温化学稳定性、高熔点、低蒸汽压、低剪切强度, 高温

收稿日期: 2012-09-11; 修回日期: 2012-09-24; 基金项目: * 国家自然科学基金创新研究群体科学基金(50421502)

作者简介: 陈 杰(1989-), 男(汉), 江苏淮安人, 博士生; 研究方向: 热喷涂技术

网络出版日期: 2012-09-26 11:19; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120926.1119.003.html>

引文格式: 陈杰, 安宇龙, 赵晓琴, 等. 等离子球化制备球形 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶粉末 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(5): 96-99.

状态的硬度小,具有易解离的晶体结构等性能。目前常用的高温固体润滑材料主要有氟化物,氧化物、软金属和含氧酸盐等。NASA 格林研究中心为了解决发动机气浮轴承起停阶段的润滑问题开发了 PS 系列镍基自润滑涂层,使用 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶作为涂层高温润滑剂^[3]。 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶在 500 °C 左右发生脆性到塑性的转变,剪切强度降低,在高温条件下为涂层提供润滑。等离子喷涂对粉末的流动性有较高的要求,适合喷涂流动性较好的粉末,一般这类粉末应具有球形或近球形形貌。M. K. Stanford 等研究了 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 粉末形貌对 PS304 喷涂粉末流动性的影响,发现含有球形的 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶的喷涂粉末较含有不规则形貌 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶的粉末具有更为优异的流动性^[4]。目前有报道的制备球形 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶粉末的方法主要有水雾化和气雾化两种方法^[5]。两种方法都需要专用的制粉设备,由于一般的实验室不具备这样的条件,制备这样的球形共晶粉存在一定的困难。文中介绍了一种简便易行的制备热喷涂用球形 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶粉末的方法,该方法只需要实验室常见的真空烧结炉和大气等离子喷涂设备,特别适合制备少量实验用的球形 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶粉末。

1 试验材料及过程

1.1 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶块体的制备

试验用的原料为 CaF_2 (化学纯,国药集团)和 BaF_2 (化学纯,国药集团)。按 32 : 68 的质量比称量一定量的 CaF_2 和 BaF_2 粉末放入球磨罐中,以氧化铝球作为磨球,无水乙醇为球磨介质,在行星式球磨机上球磨 1 h,然后在真空干燥箱中 100 °C 干燥 5 h。将干燥后的球磨粉放入真空炉中在 1 100 °C 保温 0.5 h,得到块状的氟化物共晶。

1.2 等离子球化

使用粉碎机破碎真空烧结得到的块状共晶。采用 APS-2000A 型大气等离子喷涂系统球化经过机械破碎的 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶粉末:将机械破碎的共晶粉末,通过送粉器送入等离子焰流中,粉末在焰流中发生融化。在等离子焰流的前方,放置一个装有蒸馏水的容器,收集经过等离子焰流熔化的共晶粉末。将收集到的共晶粉末在 5% H_2SO_4 (质量分数)中浸泡 10 min 去除共晶表面的氧化物。

1.3 性能测试

使用 F14-1 流动性和松装密度测定仪测定制备的 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 粉末的流动性和松装密度。将 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶粉、银粉、氧化铬粉和镍铬合金粉按 10 : 10 : 20 : 60 的质量比配制成混合粉末,通过大气等离子喷涂制备 $\text{NiCr-Cr}_2\text{O}_3-\text{Ag}-\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 复合涂层。采用 CSM 高温摩擦试验机测定复合涂层 600 °C 和 800 °C 的摩擦因数。

2 结果与讨论

图 1 为 1 100 °C 真空烧结 0.5 h 后块状 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶的光学照片。可以看出混合粉末经过真空烧结后,变成了白色坚硬的共晶块,说明在 1 100 °C 条件下 CaF_2 和 BaF_2 两种组份很好地固溶在一起,只有当烧结温度高于 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶的熔点,才能形成这种致密、坚硬的块状 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶。

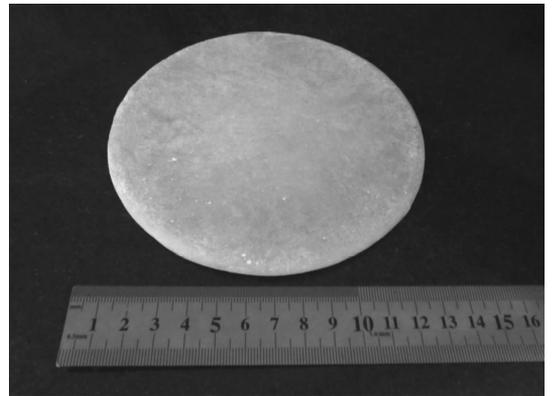


图 1 真空 1 100 °C 烧结后块状 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶光学照片
Fig. 1 Photograph of $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ eutectic after vacuum sintering at 1 100 °C

图 2 为真空烧结前后 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶的 XRD 谱图,可以看出真空烧结前后的 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶的衍射峰分别由 CaF_2 和 BaF_2 的衍射峰生成。烧结后的共晶中没有新相生成,但烧结后共晶粉末的衍射峰较烧结前混合粉末的衍射峰发生了一定程度上的左移,这可能是因为发生共晶反应后, CaF_2 和 BaF_2 的晶格发生了一定程度上的畸变,导致了衍射峰的偏移。另外,发现不同的烧结时间对共晶粉末的 XRD 喷涂没有明显的影响, CaF_2 和 BaF_2 混合粉末在这 3 个烧结时间段都可以完全发生共晶转化,所以选择 0.5 h 作为共晶的烧结时间。

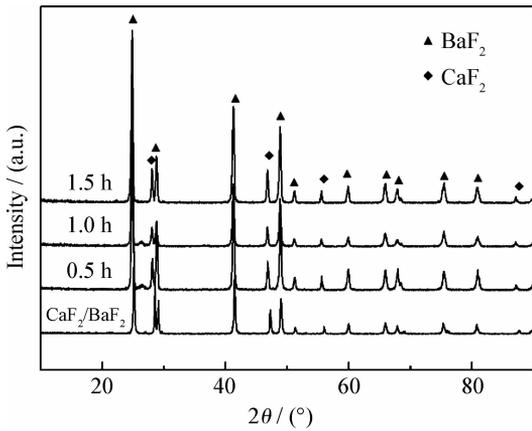


图2 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 混合粉末在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 真空中保温不同时间的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ eutectic at different holding time at $1100\text{ }^\circ\text{C}$

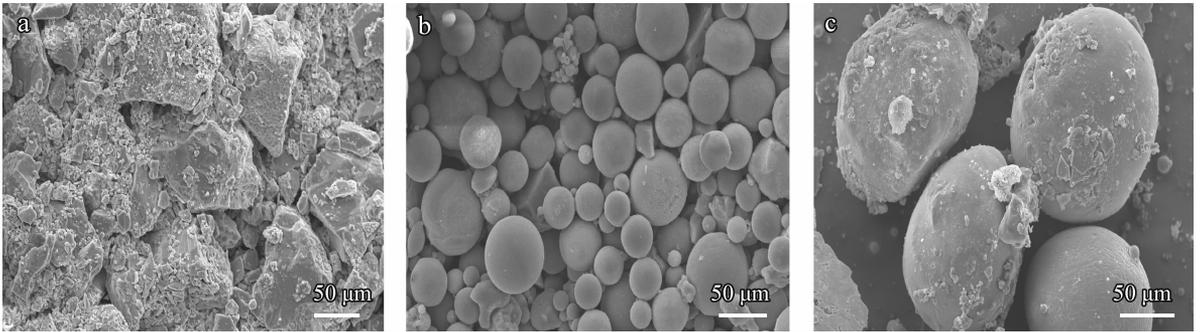
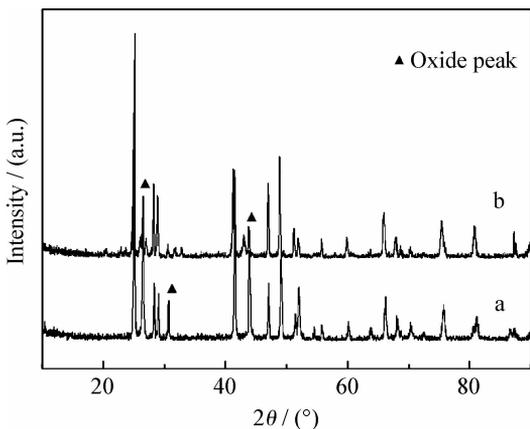


图3 等离子球化前后粉末的形貌 (a)机械破碎粉 (b)球化后(小粒径) (c)球化后(大粒径)

Fig. 3 SEM micrographs of $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ eutectic powders (a) comminution (b) after spheroidization (small size) (c) after spheroidization (large size)



(a) before treatment of $5\% \text{H}_2\text{SO}_4$

(b) after treatment of $5\% \text{H}_2\text{SO}_4$

图4 稀硫酸浸泡前后共晶粉末的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ eutectic

图3为等离子球化前后共晶粉末的形貌,从图3(a)可以看出经过机械破碎的粉末呈现出不规则的形貌,这种具有不规则形貌的机械破碎粉,经流动性测定仪测定其不具备流动性。图3(b)(c)给出了经过等离子球化之后共晶粉末的形貌,可以看出球化后的共晶粉末表现出较好的球形度,另外这种等离子球化的方法可以制备粒径范围较宽的共晶粉末,如从 $10\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ 粒径范围内的球形共晶粉末。

图4为经过 5% (质量分数) H_2SO_4 浸泡前后 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶粉末的 XRD 谱图,从图4(a)可以看出经过等离子球化后 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶的衍射峰中出线了较强的氧化物的衍射峰,这是因为等离子球化过程是在大气中进行的,所以在高温条件下共晶粉末表面不可避免地会发生一定

程度的氧化。为了去除球化后粉末表面的氧化物,将球化后的共晶粉末在 5% 的 H_2SO_4 中浸泡 10 min 。图4(b)给出了经过稀硫酸处理后共晶粉末的 XRD 衍射谱图。可以发现,经过稀硫酸处理后共晶粉末衍射峰中的氧化物的衍射峰基本消失,说明经过稀硫酸处理后共晶粉末表面的氧化物基本被去除,还可以看出经过稀硫酸浸泡后的共晶粉末在 $25\sim 28^\circ$ 的衍射角内出线了一些小峰,经鉴定是一些残留的硫酸盐的峰。

使用 F14-1 流动性和松装密度测定仪测定所制备的球形 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶粉末的流动性和松装密度,粉末的粒径分布控制在 $38\sim 106\text{ }\mu\text{m}$,测得共晶粉末的流动时间为 $55.20\text{ s}/50\text{ g}$,松装密度为 $1.89\text{ g}/\text{cm}^3$ 。

与其他的制粉方法相比,这种制粉方式有其独特的优点,与雾化方法相比,该方法可以制

备大粒径的共晶粉末;与水雾化方法相比,该方法可以制备球形形貌更优异的共晶粉末,与喷雾干燥方法相比可以制备致密性更好的共晶粉末^[5-6]。

图 5 示出了 $\text{NiCr}-20\% \text{Cr}_2\text{O}_3-10\% \text{Ag}-10\% \text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ (质量分数) 涂层在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的摩擦因数曲线,可以看出加入 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶的镍基自润滑涂层在高温条件下表现出非常优异的自润滑性能,涂层在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的平均摩擦因数都在 0.3 之内。这说明制备的 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶具有非常优异的高温润滑性能。

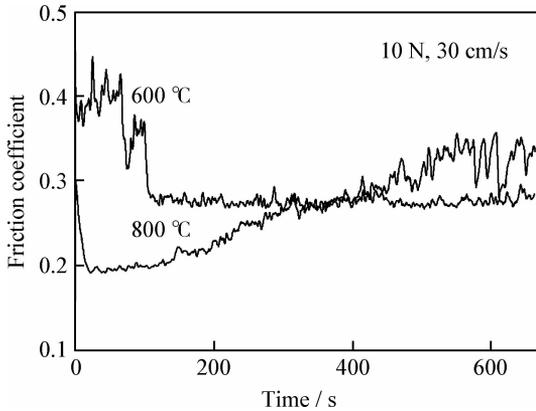


图 5 $\text{NiCr}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Ag}-\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 涂层在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的摩擦因数曲线

Fig. 5 Friction coefficient of $\text{NiCr}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Ag}-\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ coating varied with silding time at $600\text{ }^\circ\text{C}$ and $800\text{ }^\circ\text{C}$

3 结 论

(1) 提出了一种新的制备适合热喷涂使用的球形 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶粉末的方法,该方法使用实

验室常用的真空烧结炉和大气等离子喷涂设备,制备的粉末具有球形形貌好,粒径分布范围宽和氧化物含量低等优点。

(2) 制备的球形共晶粉末不仅具有优异的流动性而且具有良好的高温减磨性能,制备的 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶对镍基涂层在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 有很好地减磨作用。

参考文献

- [1] Ma Guozheng, Xu Binshi, Wang Haidou, et al. State of research on space solid lubrication materials [J]. Materials Review, 2010, 24 (1): 68-71.
- [2] Dellacorte C, Edmonds B J. NASA PS400. NASA TM-215678 (2009). A new high temperature solid lubricant coating for high temperature wear application [S].
- [3] Dellacorte C, Edmonds B J. NASA TM-107056 (1995). Preliminary evaluation of ps300: a new self lubricating high temperature composites coating for use to $800\text{ }^\circ\text{C}$ [S].
- [4] Stanford M K, Dellacorte C. NASA TM-211206 (2002). Particle morphology on flow characteristics of PS304 plasma spray coating feedstock powder blend [S].
- [5] Stanford M K, Dellacorte C. NASA TM-212125 (2003). Water atomization of barium fluoride calcium fluoride for enhanced flow characteristics of ps304 feedstock powder blend [S].
- [6] An Yulong, Liu guang, Zhao Xiaoqin, et al. Preparation and microstructure characterization of mullite coatings made of mullitized natural andalusite powders [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2011, 20(3): 479-485.

作者地址: 甘肃省兰州市天水中路 18 号

730000

Tel: (0931) 4968 284

E-mail: aystc@163.com