

② 1209-1212

# 输入焓对火焰喷涂合成 TiC-Fe 涂层的影响\*

刘长松<sup>1)</sup> 刘永合<sup>2)</sup> 殷声<sup>1)</sup>  
1) 北京科技大学材料科学与工程系, 北京 100083  
2) 山东工业大学材料科学与工程学院, 济南 250061

79174.442

**摘要** 火焰喷涂合成技术是可用于制备金属陶瓷涂层的新技术. 该工艺的实施, 需要对 Fe-Ti-C 系进行热力学分析, 了解合成目标产物 Fe/TiC 的热力学条件. 通过利用计算相图技术计算 Fe-Ti-C 系的相平衡及绝热燃烧温度  $T_{ad}$ , 重点讨论输入焓  $H$  (氧乙炔火焰功率) 对体系  $T_{ad}$  的影响. 结果发现, 当  $H=0$  时, 满足体系自蔓延高温合成反应热力学条件的 Fe 含量 < 57 (质量分数, %; 下同); 在火焰喷涂合成过程中, 输入焓的存在使体系满足热力学的条件放宽, Fe 含量可高达 80. 实验结果与计算结果吻合得较好.

**关键词** 火焰喷涂合成, 自蔓延高温合成, 计算相图技术, 热力学分析, 焓输入

TiC-Fe 涂层

输入焓

中图分类号 TG174, TF12 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2000)11-1209-04

## INFLUENCE OF EXTRINSIC ENTHALPY ON FLAME SPRAY SYNTHESIS OF TiC-Fe COATING

SHS

LIU Changsong<sup>1)</sup>, LIU Yonghe<sup>2)</sup>, YIN Sheng<sup>1)</sup>

1) Department of Materials Science & Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

2) College of Materials Science & Engineering, Shandong University of Technology, Jinan 250061

Correspondent: LIU Changsong, Tel: (010)62532474, E-mail: cslu813@263.net

Manuscript received 1999-11-12, in revised form 2000-09-17

**ABSTRACT** The flame spray synthesis can be used to produce cermet composite coatings, such as TiC-Fe coating. To obtain the desired product, it is necessary to analysis the thermodynamics of Fe-Ti-C system. The equilibrium phases and adiabatic temperature ( $T_{ad}$ ) of Fe-Ti-C system are calculated by calculation of phase diagram (CALPHAD) method. It is focused on the influence of the extrinsic enthalpy (of oxygen-acetylene flame) on  $T_{ad}$ . It is revealed that when the extrinsic enthalpy  $H=0$ , Fe-Ti-C system can be ignited only if Fe < 57 (mass fraction, %). However, due to the existance of extrinsic enthalpy during flame spray process, the Fe-Ti-C system with high Fe content up to 80 can be also ignited on the thermodynamical calculation. The calculated results coincided well with the experiment results.

**KEY WORDS** flame spray synthesis, self-propagation high temperature synthesis (SHS), CALPHAD method, thermodynamic analysis, extrinsic enthalpy

自蔓延高温合成 (简称 SHS, self-propagation high-temperature synthesis), 是利用化学反应自身放热制备材料的新技术. 在氧乙炔火焰粉末喷涂技术的基础上, 同时利用 SHS 的反应和放热, 发展了火焰喷涂合成 (简称 FSS, flame spray synthesis, ) 技术<sup>[1]</sup>. 以 Ti-Fe, 石墨和 Fe 粉为原料, 利用火焰喷涂工艺和放热反应, 可制备 TiC-Fe 涂层. 对 Fe-Ti-C 系进行热力学分析, 探索合成目标产物 Fe/TiC 的热力学条件是火焰喷涂合成 TiC-

Fe 涂层的基础.

在第一部分中, 已经采用计算相图技术, 通过确定 Fe-Ti-C 系的平衡相组成, 重点讨论了原材料配比对体系的熔化、凝固行为及涂层形成的影响, 并探讨了该体系的反应机理<sup>[2]</sup>. 本文重点讨论输入焓对平衡相组成的影响, 探讨 Fe 含量对 Fe-Ti-C 系合成 TiC-Fe 涂层的影响.

### 1 计算原理和方法

计算相图技术 (CALPHAD), 主要是依据热力学原理和基本关系, 计算物质体系的平衡性质.

某一体系 SHS 反应能否自我维持燃烧, 可通过计算体系的绝热燃烧温度  $T_{ad}$  加以判断. 根据 Merzhanov 半

\* 国家 863 计划资助项目 715-009-0130

收到初稿日期: 1999-11-12, 收到修改稿日期: 2000-09-17

作者简介: 刘长松, 男, 1973 年生, 博士生

经验判据,体系能够自我维持 SHS 反应的热力学条件是:  $T_{ad} > 1800 \text{ K}$ <sup>[3]</sup>.  $T_{ad}$  是燃烧合成体系在绝热条件下反应达到平衡时的最高温度,是描述物质体系的平衡性质,因而也可通过计算相图技术相同的原理进行处理.

对 Fe-Ti-C 系,所考虑的物相及其热力学模型如表 1 所示.热力学数据取自文献 [4—6].根据 Gibbs 相律,该三元系最大可能的自由度为 4.假定 SHS 的反应过程为绝热过程,即体系的焓保持不变,因此体系初始状态的焓可设为独立状态参量,再给定压力  $p$ 、系统初始成分  $N$ ,仍以系统自由焓最小为判据,即可计算绝热燃烧温度  $T_{ad}$ .在计算过程中,假定体系的初始物质均为稳定单质,即纯铁、纯钛和石墨.

## 2 计算结果及讨论

对于一个火焰喷涂合成体系,体系的焓  $H$  可以分为输入焓和反应系的初始焓.输入焓取决于火焰喷涂的输入功率;反应系自身的焓主要取决于反应系的初始组成.对一定的反应系,体系的焓决定了绝热燃烧温度的高低,同时也决定了在该温度下体系的平衡相组成.当反应体系的成分一定时,其焓的变化受稀释剂、初始温度和火焰输入焓三因素的影响.

(1) 稀释剂的影响.由于反应体系焓

$$H = \sum V_i H_i \quad (1)$$

式中,  $V_i$  和  $H_i$  分别为反应物  $i$  在反应式中的摩尔系数和焓值.稀释剂作为反应物的一方,其焓值一般为负,因此,稀释剂的作用是通过加入了较低化学位的物质,降低了体系本身的化学驱动力,即稀释剂一般使其体系的焓值降低.

(2) 初始温度  $T_0$ .由于

$$H = H_{298}^{\ominus} + \sum V_i \int_{298}^{T_0} c_{pi} dT \quad (2)$$

式中,  $c_{pi}$  是反应物的定压热容.由此式可以看出,  $T_0$  越大,体系的焓 ( $H$ ) 也增大.也就是说,对喷涂粉末施加

预热,会增大体系的  $T_{ad}$ .如对 50Fe-40Ti-10C(质量分数, %,下同)系,当  $T_0=500 \text{ K}$  时,  $T_{ad} \approx 1800 \text{ K}$ ;当  $T_0=1000 \text{ K}$  时,  $T_{ad} \approx 2470 \text{ K}$ .但是由于在喷涂前对粉末预热,体系中的 Ti 和 C 会发生固相反应,减小了反应的活性使合成 TiC 中的 C/Ti 原子比较小,而且生成的  $\text{TiC}_y$  在随后的喷涂过程中难以熔化,影响涂层性能.

(3) 氧乙炔火焰,即输入焓的影响.它与体系组成无关,是本文重点讨论的内容.

在火焰喷涂合成工艺的实施过程中,氧乙炔火焰输送给 1 mol 喷涂粉末的焓值 ( $H$ ),可由下式确定

$$H = \frac{[Q_{\text{C}_2\text{H}_2}/(3600 \times 22.4)] \cdot H_{\text{equ}} \cdot \eta_H}{(v_p/60)/\bar{M}_p} \quad (3)$$

式中,  $Q_{\text{C}_2\text{H}_2}$ —乙炔气体流量, L/h.假定乙炔为理想气体,则 1 mol 乙炔相当于 22.4 L.

$H_{\text{equ}}$ —1 mol 乙炔与氧气完全反应的放热量, J/mol.对于燃烧反应:  $\text{C}_2\text{H}_2 + 2.5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 1266 \text{ kJ}$ ,取  $H_{\text{equ}} = 1.3 \times 10^6 \text{ J/mol}$ .

$\eta_H$ —火焰释热的利用率(%).由于乙炔与氧气不能完全反应以及燃烧火焰的辐射等因素,同时送粉气体和加速气体都会带走部分热量,火焰放出的热量利用率是比较低的.其值的大小与反应放热的完全程度、喷涂材料的热物性数据(如比热容、热导率等)及其粒度等方面有关,一般为 3%—7%,取其平均值 5%.

$v_p$ —喷枪的送粉速率, g/min.

$\bar{M}_p$ —喷涂粉末的平均摩尔质量, g/mol,随喷涂粉末的成分不同而异.在火焰喷涂过程中,如果参考传统喷涂 Fe 基自熔合金粉末的工艺参数,  $Q_{\text{C}_2\text{H}_2}$  约为 800 L/h,  $v_p$  约为 30 g/min,对于要考察的 50Fe-40Ti-10C 体系,  $\bar{M}_p \approx 40 \text{ g/mol}$ ,则根据式 (3),此时氧乙炔火焰输送给 1 mol 喷涂粉末的焓值 ( $H$ ) 约为  $5.2 \times 10^4 \text{ J/mol}$ .文献 [8] 中综合考虑加热到材料熔点所需要的热量及熔化热,计算了不锈钢完全熔化所需要的总热量约为  $5.3 \times 10^4 \text{ J/mol}$ ,因此可以认为,上述的取值及计算是可信的.

表 1 Fe-Ti-C 系需考虑的物相及其热力学模型

Table 1 Phases considered for the Fe-Ti-C system and their thermodynamic model

Phases and their symbols	Thermodynamic model	Explanation
fcc	Sub-lattice	fcc Fe(Ti, C) solid solution
bcc	Sub-lattice	bcc Fe(Ti, C) solid solution
hcp	Sub-lattice	hcp Ti(Fe, C) solid solution
Laves	Sub-lattice	Fe <sub>2</sub> Ti Laves-phase
FeTi	Pure substrate FeTi	FeTi stoichiometry compound
TiC <sub>y</sub>	Sub-lattice	fcc Ti(C) solid solution
Graphite	Pure substrate carbon	Graphite
Cementite	Pure substrate Fe <sub>3</sub> C	Fe <sub>3</sub> C stoichiometry compound
Liquid(l)	Substitution molten bath	Liquid phase
Gas	Ideal gas	Gas phase

文献 [2] 中的热力学分析结果已经表明, 为获得目标产物 TiC+Fe, 原料配比中的 C/Ti 原子比应接近 1.0. 因此, 在考察输入焓及 Fe 含量对绝热燃烧温度的影响时, 固定 C/Ti 原子比为 1.0. 利用计算相图技术, 计算 Ti+C+wFe 系在不同输入焓值 ( $H$ ) 下的绝热燃烧温度, 见图 1,  $w$  为 Fe 的质量分数. 曲线自下而上,  $H=0, 10^4, 3 \times 10^4$  和  $5 \times 10^4$  J. 由于考察的反应体系的初始物质为纯铁、纯钛和石墨, 并假定三反应物都为理想的稳定单质, 因此, 此时的焓值 ( $H$ ) 就是所要考察的输入焓. 计算条件为标准状态, 即 1 标准大气压 (101.325 kPa), 初始温度为 298.15 K.

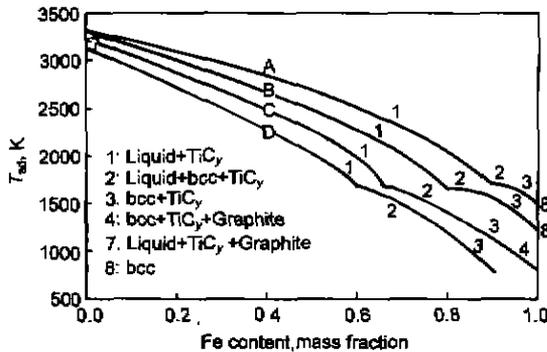


图 1 Ti+C+wFe 系在不同焓值 ( $H$ ) 下的  $T_{ad}$  曲线图

Fig.1  $T_{ad}$  vs Fe content for Ti+C+wFe system under different enthalpy values by CALPHAD method (curves A, B, C and D corresponding to  $H=5 \times 10^4, 3 \times 10^4, 10^4$  and 0 J, respectively)

Fe-Ti-C 系的点火温度与出现液相密切相关, 因此为了使体系在喷涂过程中容易引燃 SHS 反应, 即体系的反应温度降低, 往往需要加入一定量的 Fe; 同时, 由于金属陶瓷涂层的孔隙率及结合强度与粘结相的数量有关, 即在一定范围内, 粘结相多, 则涂层的孔隙率降低, 结合强度提高 [7], 所以一般希望 Fe 含量高一些. 从图 1 可见, Fe 含量对于体系的绝热燃烧温度的影响很大. 当无输入焓时 (D 曲线), 能够满足体系引燃 SHS (即  $T_{ad} > 1800$  K) 的 Fe 含量 (质量分数, %, 下同) 约为 57. 当输入焓  $H$  作用于反应体系时, 随  $H$  值增大, 能够满足体系  $T_{ad} > 1800$  K 的 Fe 含量也随之增加. 当  $H=3 \times 10^4$  J (B 曲线) 时, 满足体系  $T_{ad} > 1800$  K 的 Fe 含量为 70. 当  $H=5 \times 10^4$  J (A 曲线), 即使 Fe 含量为 80 时体系的  $T_{ad}$  仍然高达 2000 K. 这说明, 从热力学上讲, 输入焓的增加, 增大了反应火焰喷涂工艺实施的可行性. 对于 Ti+C+wFe 系, 当 Fe 含量 ( $w, \%$ ) 在 50—80 之间变化时, 平均摩尔质量  $\bar{M}_p$  无多大变化. 根据上述的计算结果, 氧乙炔火焰输送给 1 mol 50Fe-40Ti-10C 体系喷涂粉末的焓值 ( $H$ ) 应大约为  $5 \times 10^4$  J/mol. 因此, 根据图 1, 在火焰喷涂合成

TiC-Fe 涂层时, 喷涂粉末中能够引燃 SHS 反应的 Fe 含量最高为 80. 否则, 需要氧乙炔火焰提供更大的焓值, 但是乙炔有一个最大流量限制, 难以满足要求.

图 2 是 80Fe-15Ti-5C 体系的火焰喷涂合成 TiC-Fe 涂层的 XRD 图谱. 实验中采用了如图 3 所示的机械团聚粉末. 粉末的粒度范围是 -200 — +300 目, 喷涂条件: 乙炔压力为 0.09 MPa, 流量约为 20 g/min. 可以看出, 尽管此时 Fe 含量高达 80, 远远超过  $H=0$  时体系满足热力学条件的 Fe 含量 (57), 但是仍然合成了 TiC. 这说明上述计算结果与实验基本吻合. 但同时发现, 涂层中还含有少量的残留 C. 少量 C 的存在说明体系在喷涂过程中反应不很完全, 这可能因为, 反应喷涂粉末是经过机械团聚获得, 其中存在大量孔洞, 见图 3. 一方面, 孔洞中的空气会大大降低粉末的导热率, 降低了氧乙炔火焰提供给反应喷涂粉末的有效焓值, 而此时 Fe 含量高达 80, 要求输入比较大的焓值, 由于粉末在飞行过程中受热是不均匀的, 这样, 某些粉末可能会因受热不良而不能引燃体系的 SHS 反应. 另一方面, 孔洞的存在会影响燃烧波

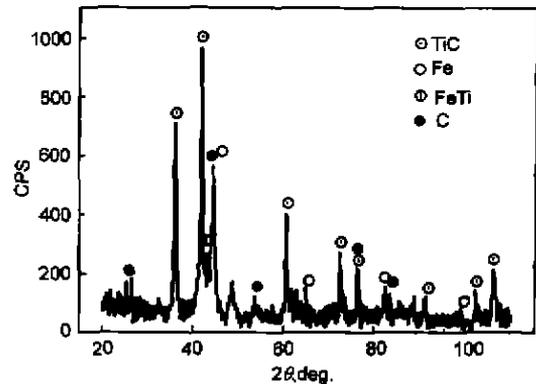


图 2 80Fe-15Ti-5C 体系涂层的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD pattern of 80Fe-15Ti-5C system coating

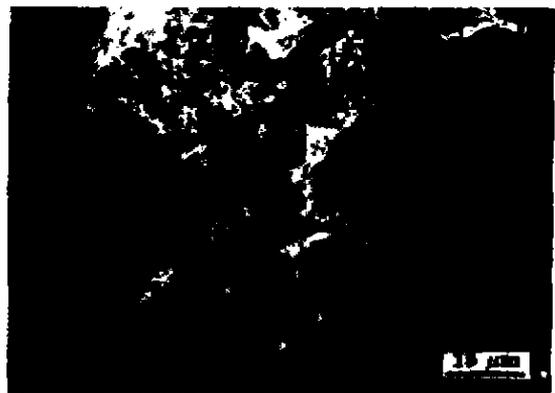


图 3 反应喷涂粉末的 SEM 形貌  
Fig.3 SEM photograph of the reactive spray powder

的传播,降低燃烧波速.而粉末在整个喷涂过程的反应时间又非常短,因此反应尚未结束就已到达基材表面而终止了反应.因此,在实际喷涂过程中,Fe含量应当降低.

### 3 结论

对于火焰喷涂合成TiC-Fe涂层,通过计算Fe-Ti-C系的相平衡及焓 $H$ 对绝热燃烧温度 $T_{ad}$ 的影响,可以得到以下结论:

(1) 当输入焓 $H=0$ ,即反应物在标准状态下,满足体系SHS反应的热力学条件的Fe含量约为57.

(2) 从热力学角度,由于输入焓的作用,使Fe-Ti-C体系能够引燃SHS反应的Fe含量可提高至80.实验结果与之吻合得较好.

### 参考文献

- [1] Liu C S, Yin S. *Mater Prot*, 2000; 33: 83  
(刘长松,殷声.材料保护,2000;33:83)
- [2] Liu C S, Liu Y H, Yin S. *Acta Metall Sin*, 2000; 36: 62  
(刘长松,刘永合,殷声.金属学报,2000;36:62)
- [3] Munir Z A. *Mater Sci Rep*, 1989; 3: 277
- [4] Jonsson S. *Metall Mater Trans*, 1998; B29: 361
- [5] Jonsson S. *Z Metallkd*, 1996; 87: 703
- [6] Jonsson S. *Metall Mater Trans*, 1998; B29: 371
- [7] Dallaire S, Cliche G. *Surf Coat Technol*, 1991; 50: 233
- [8] З и ц и м н и к о Л М ed. Ма Z C trans. *High Refractory Material*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984: 18  
(З и ц и м н и к о Л М著,马志春译.高级耐火复合材料.北京:冶金工业出版社,1984:18)