

热喷涂镍铝放热反应

楚建新

(北京有色金属研究总院)

[摘要] 根据镍铝喷涂材料喷涂时的实际观测及涂层相组织, 结合镍—铝差热分析结果, 分析了喷涂时的镍铝反应过程, 进而计算了镍铝热喷涂的放热量及增效温度。在常用的热喷涂镍铝成份范围内, 对比测量了镍铝放热量, 结果与计算的一致。

一、前言

六十年代初, 由F. J. Dittrich研制, 美国Metco Inc. 生产了镍包铝粉^[1、2]。由于喷涂时镍铝激烈的放热反应, 使熔滴温度升高。用此粉可喷制与多种材料结合牢固的镍铝化合物涂层。该涂层具有一定的耐磨、抗热冲、抗高温氧化等性能。更由于在该涂层上可再喷涂多种陶瓷、金属及金属陶瓷, 使镍包铝粉成为应用非常广泛的热喷涂材料。六十年代末, 又研制成功使用更为方便的镍铝复合喷涂丝, 从而使镍铝喷涂材料的应用更普遍。此后, 在镍铝中加入其它金属、金属氧化物及碳化物等组元, 并充分利用镍铝放热反应, 用普通的氧乙炔火焰即可喷制具有优良性能的涂层。北京矿业研究总院研制的KF91-3、KF91-4喷涂粉及美国Metco Inc生产的METCO402喷涂丝便是这种喷涂材料。目前, 以镍铝为主的增效喷涂材料仍然是国内外研究的重要的喷涂材料。

增效喷涂材料各组元的反应过程及放热量的大小对选择喷涂材料组元、设计新型喷涂材料及制定合理喷涂工艺等有着重要影响。因此, 研究镍铝间的放热反应是增效喷涂材料的重要研究内容。

此外, 镍铝化合物作为高温合金, 近年来人们对其进行了大量的研究。结果表明, 该化合物具有金属和陶瓷的性能, 可经受1000℃的高温, 是制作喷气发动机、燃气透平机、该反应堆热交换器等高温器件的极有希望的材料^[3]。为此美国 Martin Marietta Energy systems Inc. 与 Cummins Engine Co. 就美国橡树岭国家试验所研制的镍铝化合物及镍铝化合物—铁合金工业化应用签订了合同。因此, 研究镍铝放热反应对于制取以镍铝化合物为基的合金也有重要意义。

本文按镍铝平衡相图及实际喷涂观测, 结合差热分析结果, 分析了热喷涂时镍铝的反应过程, 进而从理论上计算出不同含铝量的镍铝反应放热量, 并与试验结果进行了比较。最后估算了镍铝的增效温度。

二、喷涂时镍铝反应过程

研究镍铝放热反应的主要方法之一是差热分析法。Houben等人据含铝20%的镍包铝粉差热分析曲线(图1)认为^[4]: 当温度升至640℃—660℃时, 反应开始。这时靠镍铝固相扩散进行, 反应慢, 放热量少。高于660℃时熔铝溶蚀镍生成NiAl₃, 反应加快。此阶段持续十几秒钟。当开始形成Ni₂Al₃时,

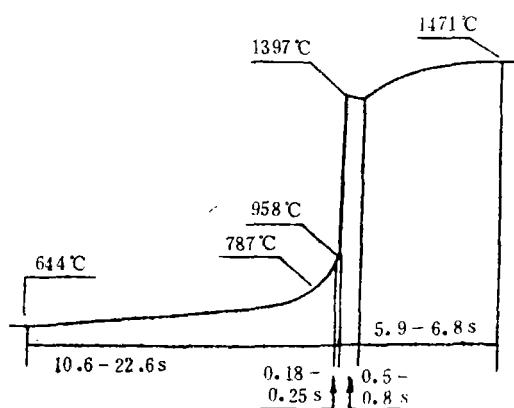


图1 含铝20%镍包铝粉差热分析曲线

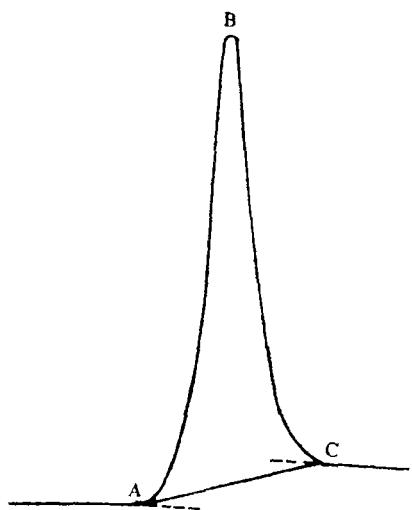


图2 含铝20%镍铝喷涂差热分析曲线

因它放热量最大，反应也最迅速，温度急剧上升，持续 $0.18\text{--}0.25\text{s}$ 。以后逐渐形成Ni-Al和 Ni_3Al 。所需时间为 $0.5\text{--}0.8\text{s}$ 和 $5.9\text{--}6.8\text{s}$ 。整个反应需要 $20\text{--}30\text{s}$ 。

我们作的含铝20%镍铝喷涂丝的差热分析曲线如图2所示。整个反应约为十几秒钟。

然而，火焰喷涂允许的反应时间要短得多。粉末火焰喷涂时，粒子速度近百米，正常喷涂距离为 $100\text{--}200\text{mm}$ ，粒子在火焰中的飞行时间在 10^{-2}s 数量级。粒子撞到基体上的冷却速度一般为 $10^5\text{--}10^8\text{ °C/s}$ ，允许的

反应时间小于 10^{-2}s 。二者加起来，粒子反应时间为 10^{-2}s 数量级。丝材火焰喷涂时，除粒子飞行和撞到基体上的反应时间外，还有熔头雾化前的反应时间。在正常喷涂工艺下，熔头雾化前被加热长度为 $2\text{--}5\text{ mm}$ 。正常进丝速度大于 600mm 。因此，整个反应时间小于 0.4s 。对照差热分析结果，无论是丝材还是粉材，喷涂时的反应不能进行完全。实际情况并非如此。一些人分析指出^[1]：含20%铝的镍包铝粉的正常涂层中含有 $60\text{--}70\%$ Ni_3Al 和 $10\text{--}20\%$ 的NiAl化合物，没有纯铝和纯镍相，基本符合镍铝平衡相图中的平衡组织。我们对含铝17—27%的镍铝丝喷制的涂层进行分析也证明涂层中主要相为 Ni_3Al 和NiAl，没有纯铝和纯镍。这说明，只要喷涂参数适当，喷涂时镍铝间的反应可以完成。

造成该矛盾的原因是：第一，喷涂比差热分析升温快。差热分析每分钟升温仅几十度；喷涂时，不到一秒钟即可使粒子达上千度。第二，喷涂时，镍铝呈粉状，单个粒子突然被加热；差热分析时，样品由 0.5 g 至几十克。正是这种瞬间达到上千度的镍铝小液滴，在喷涂条件允许的时间内，使反应充分进行。

丝材比粉材喷涂时多了雾化前的反应时间，该时间比喷涂粉材允许的反应时间长得多。为研究由此引起的差别，对两种材料喷涂时的粒子流进行观察，发现：粉末喷涂时，镍铝颗粒的最高温度在距枪口 $150\text{--}250\text{mm}$ 处；丝材喷涂时，在丝材雾化前的尖端处温度最高。当改变喷涂距离时发现：粉末喷涂时，喷涂距离小于 100mm 时开始出现未熔粒子从基体明显反弹现象。随着喷涂距离的减少，反弹粒子增多。喷距为 50mm 时，大部分粒子反弹飞走。丝材喷涂时，则无此反弹现象。喷涂距离小到 50mm 时，涂层组织仍为 Ni_3Al 和NiAl相，无纯铝和纯镍。基体如为钢铁，喷涂距离小到

50mm，反映结合强度的镍铝在铁中的扩散深度仍不小于美国Metco公司规定(我国目前也按此规定)的喷涂距离为100—150mm时的扩散深度。这些结果表明，丝材喷涂时，熔头雾化前反应基本完成。因此，丝材喷涂比粉末喷涂对参数要求宽，涂层质量容易控制。为增加喷涂沉积率，镍铝丝材喷涂时，只要基体不过热，可采用比现在规定的喷涂距离更小的喷涂距离。

三、镍铝放热量计算

从镍—铝相图(图3)^[5]可知,除NiAl₃外,其它三种化合物有一定的成分范围,给放热量的计算带来麻烦。为简化计算,假定各镍铝化合物严格按分子式的化学成分形成(表1)。

当铝含量小于13.3%时，按相图形成Ni₃Al和含铝的镍固溶体。铝固溶随温度变化，最大固溶量为11%。然而喷涂含铝5%的铝包镍粉时，从粒子流明显看出有放热反应，涂层中也有一定量镍铝化合物，不符合相图平衡组织。因此含铝量小于13.3%时，按以下两种情况分别计算其放热量：(1)铝在镍中完全不固溶。这时生成纯镍和Ni₃Al两相；(2)铝在镍中保持最大固溶量11%不变。铝小于11%时只生成镍固溶体；镍为11%—13.3%时形成Ni₃Al和镍固溶体。实际情况应介于二者之间。

在上述前提下，含铝量为W_{A1}的镍铝反

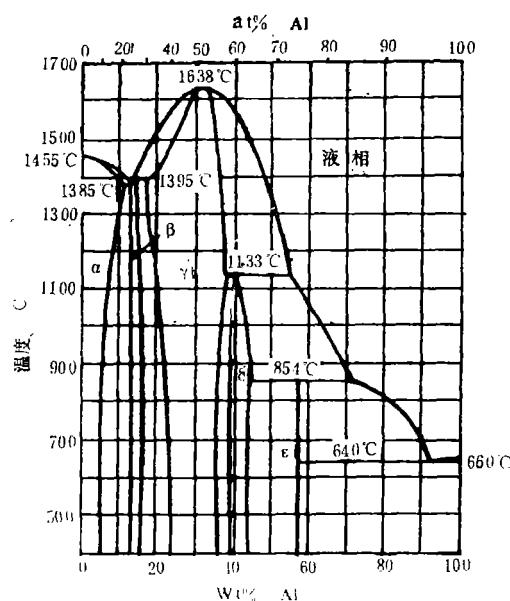


图3 镍—铝相图

α -镍固溶体 β -Ni₃Al γ -NiAl
 δ -Ni₂Al₃ ϵ -NiAl₃

应完成时生成化合物 Ni_mAl_n 和 Ni_hAl_k (m、n、h、k为化合物中镍、铝的原子数。包括四个化合物及纯铝、纯镍，共有六组不同值)则有：

$$W_{NimAIn} + W_{NimAIIk} = 1 \dots \dots \dots (1)$$

其中 $W_{Ni_mAl_n}$ 和 $W_{Ni_hAl_k}$ 为反应完成后化合物 Ni_mAl_n 和 Ni_hAl_k 占的重量百分比。
 $C_{Ni_mAl_n}$ 和 $C_{Ni_hAl_k}$ 为相应化合物中铝的重量百分比(见表1)。

表 1

镁铝合金物含铝量及生成放热量

化合物 Ni_mAl_n	$NiAl_3$	Ni_2Al_3	$NiAl$	Ni_3Al
含铝量 $C_{Ni_mAl_n}$ (wt.%)	58.0	40.8	31.5	13.3
放热量 $[4] - \Delta H_{Ni_mAl_n} (J/g)_n$	1096	1967	1389	733

总放热量等于生成各化合物放热量之和，即：

$$\Delta H = \Delta H_{NimA|n} \cdot W_{NimA|n} + \\ \Delta H_{NimA|k} \cdot W_{NimA|k} \dots \dots \dots \quad (3)$$

其中 $\Delta H_{Ni_mAl_n}$ 和 $\Delta H_{Ni_hAl_k}$ 为生成单位质量化合物 Ni_mAl_n 和 Ni_hAl_k 时的放热量, 可从资料查到(见表1)。

由(1)(2)解出 $W_{NimA|n}$ 和 $W_{NthA|k}$,

然后代入(3)式得到含铝量为 W_{Al} 的镍铝反应完成后的放热量为:

$$\Delta H = \frac{W_{Al} - C_{NiAl_{1n}}}{C_{NiAl_{1n}} - C_{NiAl_{1k}}} \Delta H_{NiAl_{1n}} +$$

$$\frac{C_{NiAl_{1n}} - W_{Al}}{C_{NiAl_{1n}} - C_{NiAl_{1k}}} \Delta H_{NiAl_{1k}} \dots\dots (4)$$

由(4)式计算的放热量如表2和图4, 计算的常用镍铝喷涂材料放热量列于表3。

表2

镍铝放热量与铝含量关系

W_{Al} wt.% Al	生成相	$-\Delta H$ (J/g)
$W_{Al} \geq 58.0\%$	$Al + NiAl_3$	$2610 - 2610W_{Al}$
$58.0\% \geq W_{Al} \geq 40.8\%$	$NiAl_3 + Ni_2Al_3$	$4033 - 5064W_{Al}$
$40.8\% \geq W_{Al} \geq 31.5\%$	$Ni_2Al_3 + NiAl$	$6216W_{Al} - 568$
$31.5\% \geq W_{Al} \geq 13.3\%$	$NiAl + Ni_3Al$	$3605W_{Al} + 254$
$13.3\% \geq W_{Al} \geq 11.0\%$	$Ni_3Al + \alpha$	$5511W_{Al} > -\Delta H > 31870W_{Al} - 3506$
$W_{Al} \leq 11.0\%$	$Ni_3Al + \alpha$	$5511W_{Al} > -\Delta H > 0$

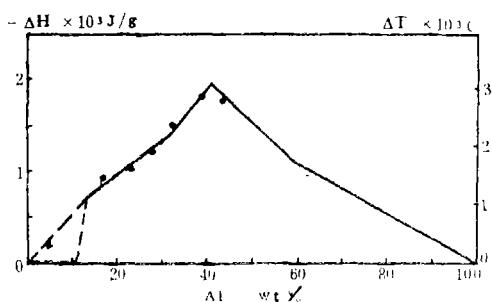


图4 镍铝放热量、增效温度与铝含量关系

表3 常用镍铝喷涂材料放热量及增效温度计算值

W_{Al} wt.%	27	20	17	5
$-\Delta H$ J/g	1227	976	867	<276
ΔT °C	1948	1547	1376	<438

四、试验结果及讨论

本试验采用测量热焓变化的常用方法——差热分析法验证上面的计算结果。由于差热分析曲线下面的面积与相应的热焓变化成正比^[6], 试验中仅测量不同铝含量镍铝放热量相对值。

试验选用的直径为3 mm的丝材, 和国内外使用的镍铝喷涂丝规格一致。丝材比粉

材致密, 反应更迅速, 氧化少, 相对散热少, 但受成形工艺限制。成分选在17—44%之间。试样重量接近, 选在0.198—0.190g之间, 以减少误差。

镍铝差热分析为明显的单峰, 故采用ICTA定义的图2中ABCA所包围的面积作为热焓变化相对值^[6]。放热峰面积采用简便的切割称重法。

用CR-G高温差热仪作的差热分析曲线如图5。以含铝38.7%的镍铝放热量为100, 测得其它成分时的相对放热量列于表4。为便于与理论计算结果比较, 将该测量结果标在图4(用圆点表示)。可以看出, 二者非常接近。

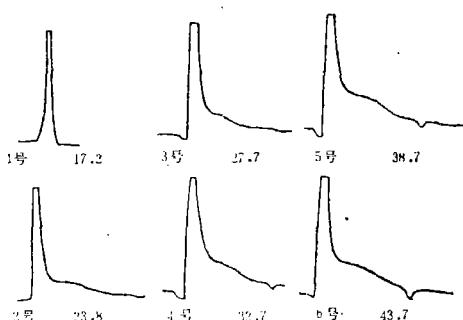


图5 不同含铝量 (Al, wt%) 镍铝丝差热分析曲线

表4 镍铝放热量相对值测量结果与计算结果比较

编 号	1	2	3	4	5	6
铝含量wt.%	17.2	23.8	27.7	32.7	38.7	43.6
测试相对值	50.2	57.5	67.4	82.8	100	96.7
计算相对值	47.6	60.5	68.2	79.7	100	99.3

O.Knotek 等人对含铝 5% 的铝包镍粉的放热量进行测量认为，直径为 $71\mu\text{m}$ 的粒子放热量为 $0.45\text{J}(\text{7})$ 。以此算出含铝 5% 时镍铝放热量为 270J/g ，接近该成分计算值的上限(见表 3，图 4 用“×”表示)。这是因为生成镍铝化合物时，反应激烈，铝来不及固溶到镍中即形成镍铝化合物。涂层相分析也说明这一点。因此，喷涂时，含铝小于 13.3% 的镍铝放热量应接近表 2 计算值的上限。

五、喷涂增效温度估算

如果在绝热条件下，镍铝反应使本身温度有一个增值——增效温度 $\Delta T = -\Delta H/C_p$ (C_p 为比热)。O.Knotek^[7]认为，喷涂条件下，镍铝及其化合物的平均比热为 $630 \text{J/kg}\cdot^\circ\text{C}$ 。将 C_p 值及求出的 $-\Delta H$ 代入即可求

出增效温度(图 4)。由此计算的常用镍铝喷涂材料增效温度列于表 3。

Houben 作含铝 20% 镍包铝粉差热分析时，直接放于镍铝粉中的铂铑热电偶(Pt 和 Pt-Rh10%)被熔化^[4]。说明温度超过该热偶熔点 1760°C 。在差热分析镍铝反应的几十秒内，炉体热源的升温可以忽略，反应开始按铝熔点 660°C 计算，镍铝反应增效温度应大于 1100°C 。此成分的计算增效温度为 1547°C 。看来计算结果有一定参考价值。当然，喷涂时有散热，实际增效温度应小于计算值。

六、结论

1. 在适当参数下热喷涂镍铝时，对粉材，反应完成时间为 10^{-2}s 数量级；对丝材，反应完成时间小于 0.4s ，熔头雾化前，反应基本完成，在基体不过热条件下，喷涂距离可选在 50mm 至 250mm 之间。

2. 镍铝反应完成后的放热量可用表 2 公式计算。铝含量小于 13.3% 时，应取计算值上限。

参 考 文 献

- [1] F. N. Longo, Welding J., Vol. 45, No. 2, 66—69, 1966
- [2] C. I. Helgesson 等, Nature, Vol. 209 No. 5024, 706—707, 1964
- [3] American Metal Market, Vol. 93, No. 249, 1985
- [4] J. M. Houben et al., International Metal Spraying Conference, 7th, London, 10—14, Sept. 1973, Vol. 1, 77—78, 1974
- [5] C. J. Smithells, Metals Reference Book, 5th Edition, Butterworth & Co. (publishers) Ltd., 441, 1976.
- [6] 王世华等译, 差热分析——DTA 技术及其应用指导, 北京师范大学出版社, 1981
- [7] O. Knotek et al., International Metal Spraying Conference, 7th, London, 10—14, Sept., 1973, Vol. 1, 72—76, 1974

(下转第 136 页)

启事：本刊第 3 卷合订本已全部售出。第 1, 2, 4 卷仍有部分存书，需购者请汇款到本刊编辑部。每册定价 6 元。

要有上海灯泡厂、中国纺织机械厂、上海粉末冶金厂、上海合金材料总厂硬质合金厂、上海冶炼厂、上海第二冶炼厂及分厂、上海仪表粉末冶金厂、上海纺织轴承厂、上海磁钢厂、上海缝纫机粉末冶金厂、上海县纪王粉末冶金厂、崇明县粉末冶金厂、宝山县粉末冶金厂、松江县粉末冶金厂等近廿个单位。

目前上海粉末冶金工业具有的生产能力^[1]约为：铁粉2000t/a，铝粉5000t/a，铜粉450t/a、铜合金粉600t/a、烧结零件—铁基粉末制品800t/a，铜基粉末制品400t/a，硬质合金170t/a、钨钼制品30t/a，钨钼丝杆材 2×10^7 m/a，热喷涂(焊)合金粉末

100t/a，触头材料30t/a，粉末磁钢10t/a，稀土永磁材料30t/a。还能生产为机器、电气、电子、化工、纺织、仪表等工业广泛使用的镍、钴、钨、钼、钛、锆、硅、硼、铅、锌、锡、银等有色金属粉末和镍、铝、铜、铁等超细粉末，以及具有特殊功能的金属和合金粉末制品。

从上述工业生产和科研工作现状看来，经过卅多年上海粉末冶金工作者的共同努力，上海确已成为我国粉末冶金科学技术和生产的主要基地之一。

本文根据各有关单位提供的粉末冶金工作发展材料写成。

参考文献

[1] 蔡韵，上海地区粉末冶金工业，《上海金属》创刊五周年纪念专辑，第70页，1984年

DEVELOPMENT HISTORY AND PRESENT STATUS OF POWDER METALLURGY IN SHANGHAI

Jin Dakang

(Shanghai Institute of Metallurgy, Academia Sinica)

ABSTRACT The Present Paper has described the scientific researches and industrial developments of powder metallurgy in Shanghai during recent over 30 years since the founding of new China in 1949.

(上接第151页)

EXOTHERMIC REACTION OF Ni—Al DURING SPRAYING

Chu Jianxin

(General Research Institute of Nonferrous Metals, Beijing)

ABSTRACT According to the practical observation during Ni—Al spraying and the phase structures of coatings and to the results of differential thermal analysis, the reaction process of Ni—Al during spraying was studied. Furthermore, the heat release and the synergistic enhancement temperature during spraying were calculated. The heat releases measured were in conformity with the calculated results within the range of conventional Ni—Al composition.