

氩弧熔敷 Ti-Si-C 系陶瓷涂层中物相的热力学预测

闫文青¹, 张建强², 刘升¹

(1. 武汉科技大学 钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室, 武汉 430081;
2. 武汉大学 动力与机械学院, 武汉 430072)

摘要: 利用热力学原理推导出反应焓和反应吉布斯(Gibbs)自由能与温度的关系式。根据 Ti-Si-C 系相图, 对用钨极氩弧(TIG)热在钛合金表面熔敷形成涂层过程中可能的 12 个化学反应进行热力学分析。热力学计算得出, Ti 元素能与 SiC, Si 及 C 元素反应生成 TiC, Ti₃SiC₂ 相和 Ti₅Si₃, TiSi₂ 金属间化合物。理论分析结果表明, 在 TIG 熔敷条件下, 通过改变不同的原材料初始组成, 可以采用热力学分析方法预测熔覆层的物相组成。试验结果表明, 预测结果与试验结果符合得很好。

关键词: 钨极氩弧熔敷; 陶瓷熔覆层; 物相; 热力学预测

中图分类号: TG 402 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2017)05-0108-04

0 序 言

钨极氩弧熔敷方法使用纯度为 99.99% 的氩气作为保护气体, 惰性气体不参与化学反应, 使得物质之间的相互作用相对简单一些。孟君晟等人^[1]采用了氩弧熔敷技术对钛合金表面改性, 原位自生形成 TiC + TiB₂/Ti 复合涂层, 涂层的显微硬度较基体提高了 4.5 倍。然而, 在电弧熔敷过程中, 焊接区中的气相、液相和熔渣之间会发生极其复杂的物理化学变化过程。利用热力学基础理论计算不同化学反应的吉布斯(Gibbs)自由能的变化, 根据热力学判据判定各反应是否能进行和进行的程度, 根据不同化学反应的反应焓的变化, 判断这些化学反应为放热或者吸热反应, 从而预测可能发生的化学反应, 可以大大减少试验工作量, 为初始原材料的选材以及试验结果的验证提供理论依据。遗憾的是, 迄今为止, 对形成 Ti-Si-C 三元系统复合材料的反应研究仍然是以试验测定手段为主, 特别是对反应生成的三元(或者多元)化合物的热力学研究很零散并且没有系统性^[2], 这可能是缺少 Ti-Si-C 三元系统的基本热力学数据和必要的研究手段造成的。因此, 研究钨极氩弧熔敷工艺制备 Ti-Si-C 三元系统复合材料的过程中, 采用热力学理论分析方法做定性分析十分有益, 不仅可以确定冶金反应的最大可能方向、发展趋势和影响因素, 而且对分析和预测钨极氩弧熔敷过程

中发生化学反应的种类、路径和各相的形成机理具有重要的理论意义。

1 热力学计算模型

1.1 反应 Gibbs 自由能计算模型

根据热力学理论^[3], 在定温定压下, 并且非体积功为零时, Gibbs 自由能的判据为: 系统的 Gibbs 自由能减少的过程能够使反应自动进行。反应 Gibbs 自由能的表达式为

$$\Delta_r G = \sum_i v_i \Delta_f G \quad (1)$$

式中: $\Delta_r G$ 为反应 Gibbs 自由能; $\Delta_f G$ 是各组元的形成 Gibbs 自由能。当 $\Delta_r G < 0$ 时, 从热力学角度看, 反应有可能向右进行。

参考《实用无机物热力学数据手册》^[4], 物质的摩尔定压热容随着温度的变化规律可以用下式进行近似计算, 即

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2 \quad (2)$$

令 $\Delta a = \sum_i v_i a_i$, $\Delta b = \sum_i v_i b_i$, $\Delta c = \sum_i v_i c_i$, $\Delta d = \sum_i v_i d_i$, 则有

$$\Delta_r C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2} + \Delta dT^2 \quad (3)$$

若反应过程中没有发生相变, 则反应 Gibbs 自由能与温度的关系式为

$$\begin{aligned} \Delta_r G(T) = & \Delta H_0 + PT - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \\ & \frac{1}{2} \Delta c T^{-1} - \frac{1}{6} \Delta d T^3 \end{aligned} \quad (4)$$

式中: P 为积分常数. 将 $T = 298$ K 时的反应 Gibbs 自由能代入, 即可求出积分常数 P .

1.2 反应焓的计算模型

反应焓与温度的关系, 可用式(5)基尔霍夫 (Kirchhoff) 方程^[4]表示, 即

$$d\Delta H_T^\ominus = \Delta C_p dT \quad (5)$$

因此在温度 $T_1 \sim T_2$ 区间内, 当参加化学反应的物质及生成的产物均不发生相变时, 有

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT \quad (6)$$

式中: $\Delta_r H$ 是反应焓, 其中, $\Delta_r H = \sum_i v_i \Delta_f H$, $\Delta_f H$ 是各组元的形成焓; $\Delta_r C_p = \sum_i v_i C_{pi}$, C_{pi} 是各组元的摩尔定压热容.

将式(3)代入式(6)得出

$$\Delta_r H(T) = \Delta H_0 + \Delta a T + \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \Delta c T^{-1} + \frac{1}{3} \Delta d T^3 \quad (7)$$

式中: ΔH_0 为积分常数. 根据式(6)求出 ΔH_{298}^\ominus , 令 $T = 298$ K, 代入式(7)即可求出该积分常数.

标准摩尔相对焓(简称相对焓)的表达式为^[4]

$$H_T^\ominus - H_{298}^\ominus = \int_{298}^T C_p dT \quad (8)$$

2 Ti-Si-C 系统相图

采用钨极氩弧熔敷工艺制备 Ti-Si-C 系陶瓷涂层时, 根据相图信息指导涂层中可能生成的产物是进行工艺参数选择和初始原材料成分设计的重要依据. 涉及到 Ti-Si-C 三元系统的相图共有四个: Ti-Si, Ti-C 和 Si-C^[5] 二元相图以及 Ti-Si-C 三元相图. 由于到目前为止还没有 Ti-Si-C 三元系统完整的相图建立, 从文献中只能查到某些温度下 Ti-Si-C 三元系统的等温截面相图. 如 Bruckl^[6] 第一次用 XRD 测量了 Ti-Si-C 三元系统在 1 473 K 下的等温截面相图, 后来 Jeitschko, Nowotny 和 Wakelkamp 等人^[7] 用 XRD 和 EPMA 方法测量了 Ti-Si-C 三元系统分别在 1 373 K 和 1 523 K 下的等温截面相图等. Du 等人^[2] 通过试验研究和热力学模型计算的方法得出了 Ti-Si-C 三元系统在 1 800 °C 的等温截面相图, 如图 1^[2] 所示.

由图 1 可见, Ti_3SiC_2 相可以在 1 800 °C 生成. 此外, Abu 等人^[8] 也报道了使用电弧熔化方法合成 Ti_3SiC_2 相的温度范围是 ~1 900 °C. 钛的熔点为 1 678 °C, 电弧熔焊时熔池金属一般处于过热状态,

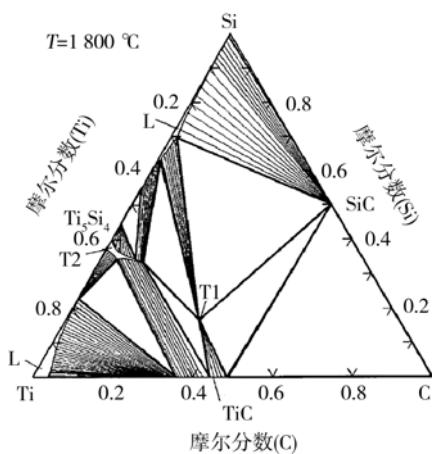
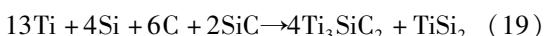
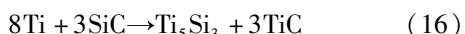
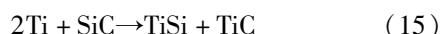
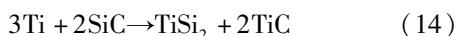
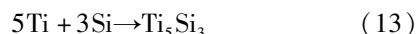


图 1 Ti-Si-C 系统在 1 800 °C 的等温截面相图 (T_1 代表 Ti_3SiC_2 , T_2 代表 $Ti_5Si_3C_x$)

Fig. 1 Isothermal section of Ti-Si-C system (T_1 is Ti_3SiC_2 , T_2 is $Ti_5Si_3C_x$) at 1 800 °C

因此, 使用钨极氩弧熔敷工艺熔化钛合金时, 熔池的温度有可能达到 1 800 ~ 1 900 °C, 所以, 根据以上分析可以判断, 通过选择合适的初始原材料, 可以使用钨极氩弧熔敷工艺在钛合金表面制备 Ti_3SiC_2 基陶瓷复合涂层.

以 Ti-Si-C 三元系统中不同的物质组合作为钨极氩弧熔敷工艺的初始原材料, 根据 Ti-Si, Ti-C 和 Si-C 二元相图得知, 通过化学反应可能生成的产物很多, 有 Ti_3SiC_2 , Ti_5Si_3 , $TiSi_2$, $TiSi$, TiC 和 SiC 等. 因此根据文中试验采用的初始原材料 (Ti 粉、Si 粉、石墨粉和 SiC 粉), 对可能的 12 个化学反应进行热力学分析, 即



3 热力学计算结果与讨论

3.1 热力学计算参数

C, Si, Ti 元素, SiC , TiC , Ti_5Si_3 , $TiSi_2$ 等纯物质的

热力学数据可由文献[9]查到。在计算过程中,采用文献[4]中提供的摩尔定压热容温度项系数、相变焓、标准生成焓和标准 Gibbs 自由能的数据。进行热力学计算时,参考 α -Ti 和 β -Ti 元素的转变温度(1 155.5 K)作为起始计算温度,设定在1 155.5~3 000 K 温度范围内,使用式(4)计算反应 Gibbs 自由能,利用式(7)计算反应焓。计算过程中需要注意的问题如下。

(1) 定压热容温度项系数。在所选取的温度区间 1 155.5~3 000 K 范围内,有些物质的定压热容温度项系数是一个分段函数,如石墨(Graphit)在 1 100 K 温度点时定压热容温度项系数发生改变,因此反应 Gibbs 自由能和反应焓应该采用分段计算的方法。式(4)和(7)中,温度项系数不同时,对应的积分常数 ΔH_0 和 P 不同,可以利用反应焓和反应 Gibbs 自由能在温度项系数变化处温度点的连续性,计算出不同温度区间的积分常数。

(2) 相变温度点。在所选取的温度区间范围内,有些物质将会发生相变,如 Si 元素在 1 685 K 时将发生固液相变。在相变温度点,反应焓不连续,在计算积分常数 ΔH_0 时,应该考虑物质的相变焓。注意到纯物质在相平衡温度下发生的是可逆相变,即相变过程中 $\Delta G = 0$,因此在相变温度点,反应 Gibbs 自由能是连续的。

(3) 三元相 Ti_3SiC_2 。 Ti_3SiC_2 的热力学数据无法从数据手册中查到,因此 Ti_3SiC_2 的标准摩尔相对焓采用文献中的热容数据($C_p = 164.4 - 16.419/T^{[5]}$)根据式(7)计算得到。燃烧合成 Ti_3SiC_2 的热力学数据参考文献[10]中的数据。 Ti_3SiC_2 的生成 Gibbs 自由能采用文献[2]的关系式($\Delta G_T = -547.145 + 24.845T$)得出。

3.2 反应焓和反应 Gibbs 自由能的计算结果与讨论

根据反应焓的热力学计算式(7),在1 155.5~3 000 K 温度范围内,计算了上述 12 个化学反应的反应焓,反应焓与温度的关系如图 2 所示。可见 12 个化学反应的反应焓均小于零,因此为放热反应。

根据前面的热力学计算公式和热力学参数,在 1 155.5~3 000 K 温度范围内,计算了上述 12 个化学反应的反应 Gibbs 自由能均小于零,说明反应有可能向右进行。

对比反应(9)和反应(10),反应(10)的反应 Gibbs 自由能更低,这说明在热力学上,当 C 原子同时遇到 Ti 和 Si 原子时,C 原子更容易与 Ti 原子结合生成 TiC 而不是与 Si 原子结合生成 SiC。对比反应(11)~反应(13)可知,Ti 原子与 Si 原子结合生成二元钛硅化合物时,在热力学上, Ti_5Si_3 最稳定,其

次是 $TiSi$ 和 $TiSi_2$ 。 $TiSi$ 和 $TiSi_2$ 的反应 Gibbs 自由能较为接近,当温度高于 1 400 K 时, $TiSi_2$ 的热力学稳定性最差,计算结果如图 3 所示。

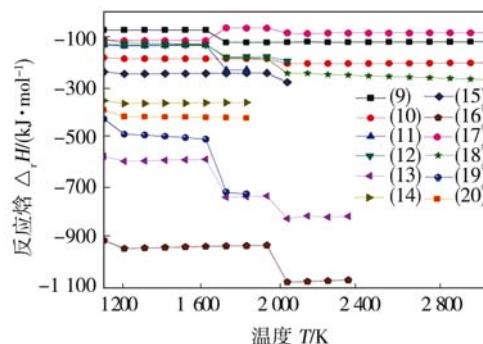


图 2 化学反应(9)~(20)的反应焓与温度的关系

Fig. 2 Relationship between enthalpy of reactions (9)~(20) and temperature

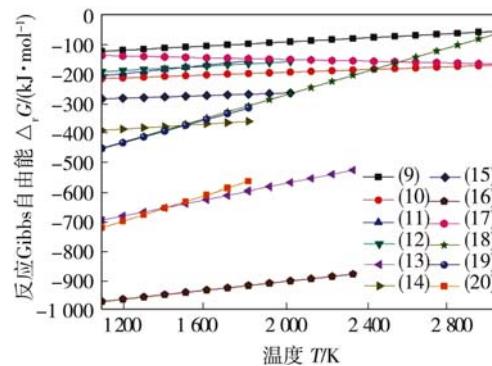


图 3 化学反应(9)~(20)的反应 Gibbs 自由能与温度的关系

Fig. 3 Relationship between Gibbs energy of reactions (9)~(20) and temperature

反应(14)~(17)的反应 Gibbs 自由能计算结果表明,当原材料只含 SiC 和 Ti 粉时,从热力学角度来看,最有可能发生化学反应(16),即 $8Ti + 3SiC \rightarrow Ti_5Si_3 + 3TiC$ 。因此,用 TIG 电弧在钛合金表面熔敷合成陶瓷复合材料时,打底层中的主要物相可能是 TiC , Ti_5Si_3 以及过量的 Ti 原子,而熔覆层(即面层)中的主要物相为 TiC 和 Ti_5Si_3 。反应(20)在计算温度区间内反应 Gibbs 自由能为负值,说明在 Ti 粉和 SiC 粉中加入一定量的石墨,将会有利于生成 Ti_3SiC_2 相,同时 Ti-Si 液相与熔池中的 C 原子可能形成 $TiSi_2$ 和 TiC 相或者在熔池快速凝固时形成非化学计量比的固溶体相。因此,熔覆层表面的主要物相可能是 Ti_3SiC_2 , $TiSi_2$ 和 TiC 相。当初始原材料采用 Ti 粉、Si 粉、石墨和 SiC 粉末时,比较反应(18)和反应(19)的反应 Gibbs 自由能可见,这些化学反应在设定温度区间内为负值而且非常接近,说明从

热力学上这些反应可能发生,这些反应物中都含有石墨,同时采用 Si 粉和 SiC 粉向熔池中引入 Si 元素,从热力学上分析能够合成 Ti_3SiC_2 相。又由于在上述 12 个化学反应中,其中反应(13)、反应(16)和反应(20)的反应 Gibbs 自由能较低,因此熔覆层表面的主要物相可能为 Ti_3SiC_2 和 $TiSi_2$, Ti_5Si_3 和 TiC 。

3.3 试验结果验证

分别以 $Ti:SiC = 3.5:1.2$ 和 $Ti:SiC:C = 3.5:1.2:1.3$ (摩尔比)的混合粉末作为基本成分制作熔覆条为例,在 TIG 电弧下在钛合金表面形成熔覆涂层,采用 X 射线衍射仪分析熔覆涂层表面的物相组成,如图 4 所示。从图 4 可见,图 4a($Ti:SiC = 3.5:1.2$)中观察到有 TiC , Ti_5Si_3 和 SiC 相对应的衍射峰,并且还出现了单质 Ti 原子的衍射峰。从图 4b($Ti:SiC:C = 3.5:1.2:1.3$)中观察到出现了 TiC , SiC , Ti_3SiC_2 及 $TiSi_2$ 的衍射峰,而石墨 C 的衍射峰没有被探测到,因此石墨的加入有利于生成 Ti_3SiC_2 相,试验结果与热力学计算分析预测结果符合良好。

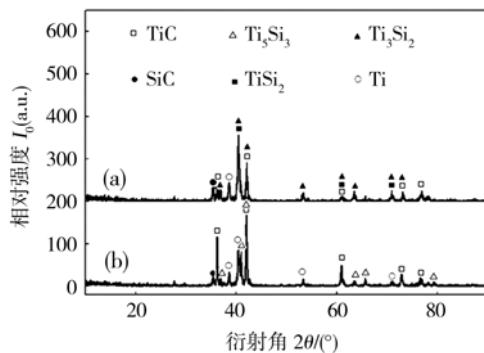


图 4 在 TIG 电弧作用下熔敷层表面的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns on surface of deposition layers by TIG arc heat

4 结 论

(1) 推导并得出了反应焓和反应 Gibbs 自由能与温度的关系式。计算了 12 个化学反应的反应焓和反应 Gibbs 自由能与温度的变化关系。分析结果得出, Ti 原子能与 SiC 相、 Si 和 C 原子反应生成 TiC 相、 Ti_3SiC_2 相以及 Ti_5Si_3 , $TiSi_2$ 金属间化合物,因此通过调整原材料的组成比例,可以得到不同物相组成的熔覆涂层复合材料。

(2) 通过调整初始原材料成分组成,可以用热力学方法预测 Ti-Si-C 系在 TIG 电弧熔敷后形成复合陶瓷的物相组成。当初始成分为 Ti 粉和 SiC 粉时,熔覆涂层表面的主要物相为 TiC 和 Ti_5Si_3 ;当初始成分为 Ti 粉、 SiC 粉和 C 粉时,主要物相为 Ti_3SiC_2 , TiC 和 $TiSi_2$;当 Ti 粉、 Si 粉、石墨和 SiC 粉末时,主要物相为 Ti_3SiC_2 , $TiSi_2$, Ti_5Si_3 和 TiC 。试验结果与热力学预测结果符合得很好。

参考文献:

- [1] 孟君晟, 吉泽升. 氩弧熔敷原位合成 $TiC-TiB_2/Ti$ 基复合涂层组织及性能分析[J]. 焊接学报, 2013, 34(9): 67–70.
Meng Junsheng, Ji Zesheng. Microstructure and properties of in-situ $TiC-TiB_2/Ti$ composite coating by argon arc cladding [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2013, 34(9): 67–70.
- [2] Du Y, Schuster J C. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium-silicon-carbon system[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(1): 197–203.
- [3] 徐祖耀. 材料热力学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [4] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 第 2 版. 北京: 机械工业出版社, 2009.
- [5] I. Ansara, A. T. Dinsdale, M. H. Rand (Eds.). Thermochemical Database for Light Metal Alloys [M]. European Commission, Luxembourg, 1998.
- [6] Brukl C E. Ternary phase equilibria in transition metal-Boron-Carbon-Silicon systems[M]. Air Force Materials Laboratory. Wright-Patterson Air Force Base, OH, 1966.
- [7] Wakelkamp W J J, Van Loo F J J, Metselaar R. Phase relations in the $Ti-Si-C$ system[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1991, 8(3): 135–139.
- [8] Abu M J, Mohamed J J, Ahmad Z A. Synthesis of high purity titanium silicon carbide from elemental powders using arc melting method[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, 47(11): 86–92.
- [9] 梁英教, 车荫唱. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.
- [10] Radhakrishnan R, Bhaduri S B. Analysis on the formation of Ti_3SiC_2 by combustion synthesis of element reactions[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 49(1): 41–48.

作者简介: 闫文青,女,1977 年出生,博士,副教授。主要从事金属和复合材料连接方面的科研和教学工作。发表论文 10 余篇。Email: yanwenqing77@163.com