

等离子喷涂中纳米团聚体粉末温度场数值模拟

王东生^{1,2}, 田宗军², 张少伍¹, 曲光¹, 沈理达², 黄因慧²

(1. 铜陵学院 机械工程系, 铜陵 244000; 2. 南京航空航天大学 机电学院, 南京 210016)

摘 要: 在纳米粒子排布方式理想化假设及热物性参数换算基础上, 对纳米团聚体 Al_2O_3 -13% TiO_2 粉末等离子喷涂过程中的温度场进行数值模拟, 分析粉末直径、喷涂距离及喷嘴出口处等离子焰流温度对粉末熔化状态的影响, 并通过试验研究粉末在喷涂过程中的熔化特性。结果表明, 要想获得适当且比较均匀的熔化状态, 粉末粒度大小范围不宜分布过宽, 同时要有合适的喷涂距离以及喷嘴出口温度。在等离子喷涂过程中, 粉末中温度低于 1 840 °C 的区域纳米粒子将得到保留, 温度介于 1 840 ~ 2 045 °C 的区域 TiO_2 纳米粒子将选择性熔化, 而温度高于 2 045 °C 的区域纳米粒子将完全熔化。

关键词: 等离子喷涂; 纳米团聚体粉末; 温度场; 数值模拟

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2011)07-0050-05



王东生

0 序 言

等离子喷涂技术是一种常用的纳米涂层制备技术, 在实际使用中通常将纳米粒子制备成具有一定尺寸, 能够直接进行等离子喷涂的纳米团聚体粉末。对于等离子喷涂纳米团聚体粉末, 在涂层中保留一定比例的纳米组织是其基本目标, 同时为保证涂层的粘接强度, 需要使粉末有适当的熔化程度^[1]。因此研究等离子喷涂过程中纳米团聚体粉末的熔化特性对优化喷涂工艺参数有着十分重要的理论和工程应用价值。文中在已有的等离子喷涂纳米团聚体 ZrO_2 -7% Y_2O_3 (质量分数) 粉末熔化过程数值模拟基础上^[2], 通过对粉末模型的理想化假设和热物性参数换算, 建立了等离子喷涂中纳米团聚体 Al_2O_3 -13% TiO_2 (质量分数, n-AT13) 粉末温度场模型, 分析了粉末直径、喷涂距离和喷嘴出口处等离子焰流温度对粉末熔化的影响, 并通过试验研究了纳米团聚体粉末在等离子喷涂过程中的熔化特性。

喷涂过程中工艺参数、粉末粒径、飞行轨迹等的差别, 不同的粉末有不同的熔化过程, 在理论上粉末熔化状态可以分为三种情况: 完全熔化、部分熔化、完全未熔化, 如图1所示。对于完全熔化的粉末, 当粉末表面温度超过材料的沸点时还将产生汽化。由于等离子弧焰流温度很高, 在正常的喷涂条件下粉末完全未熔化基本是不可能的, 所以在等离子喷涂纳米团聚体粉末时粉末通常只有完全熔化和部分熔化两种状态。关于等离子喷涂过程中的等离子弧焰流温度、粉末速度分布以及粉末在等离子中的传热模型见文献[2]。

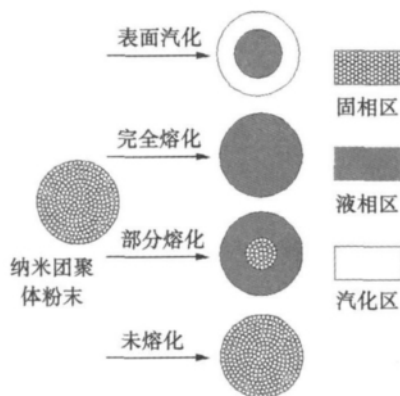


图1 等离子喷涂过程中纳米团聚体粉末熔化状态示意图
Fig. 1 Schematic illustration of melting states of nanostructured agglomerated powder during plasma spraying

1 模型的建立

1.1 等离子喷涂过程分析

在等离子喷涂纳米团聚体粉末过程中, 由于在

1.2 材料热物性参数

模型所用粉末是采用喷雾干燥然后烧结制备的

收稿日期: 2010-04-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59975046, 50305010); 江苏省自然科学基金资助项目(BK2004005, BK2009375); 安徽省高等学校省级自然科学研究项目(KJ2011B185); 铜陵学院自然科学研究项目(2010tlxy20)

美国 Inframat 公司牌号为 Nanox S2613P 纳米团聚体粉末,其名义成分为 Al_2O_3 -43% TiO_2 ,粉末尺寸分布范围为 $10 \sim 50 \mu\text{m}$,图 2 为相应的粉末形貌,由粉末的松装密度得到其孔隙率大约为 0.6.

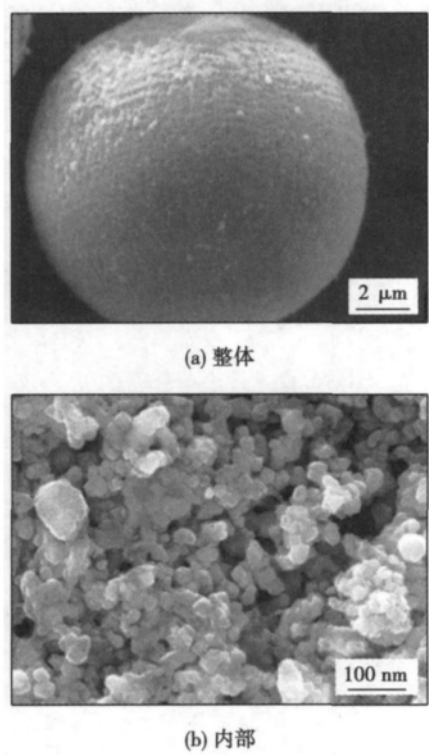


图 2 粉末形貌
Fig. 2 Morphologies of powder

为了方便建模,对纳米团聚体粉末作如下理想化假设: (1) 粉末为标准球形; (2) 组成粉末的所有纳米粒子为直径相等的球形纳米粒子; (3) 纳米粒子为规律排布,即纳米粒子排布是有序的. 这样就很容易将纳米团聚体粉末中纳米粒子的排布方式与成熟的晶体结构理论联系起来,图 3 为根据晶体结构原子排列演化得到的三种理想纳米粒子排布方式,简单立方、体心立方及面心立方排布方式相应的孔隙率分别为 0.26、0.32 和 0.48. 对于孔隙率在 $0.26 \sim 0.32$ 、 $0.32 \sim 0.48$ 以及 >0.48 的纳米团聚体粉末可认为是有一定比例纳米粒子空位的面心立方、体心立方及简单立方排布方式,试验所用纳米团聚体 Al_2O_3 -43% TiO_2 粉末平均孔隙率为 0.6,相当于纳米粒子有 23.1% 空位的简单立方排布方式.

对于复合陶瓷材料 AT13,分别根据 Al_2O_3 和 TiO_2 的热物性参数^[3],采用混合定律计算出相应的热物性参数. 高孔隙率的纳米团聚体粉末的导热系数用麦氏方程折算,而密度和比热容等其它热物性参数,则通过乘上相应的比例因子来调节^[2].

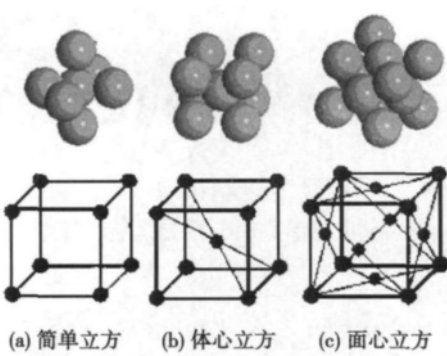


图 3 纳米团聚体粉末中纳米粒子理想排布方式
Fig. 3 Ideal stacking structure of nanoparticles of nano-structured agglomerated powder

1.3 几何模型和网格划分

一般来说,单元划分越小,单位区间或空间内所容纳的单元数量越多,计算精度越高. 但单元数量的增加会带来运算速度的下降,因此在实际建模和网格划分过程中需根据具体情况灵活处理. 鉴于粉末表层有较高的温度梯度及模型的对称性,在实际建模过程中,按 1/8 球体建模,模型网格划分为内粗外细的梯度变化,所建立的有限元模型见图 4.

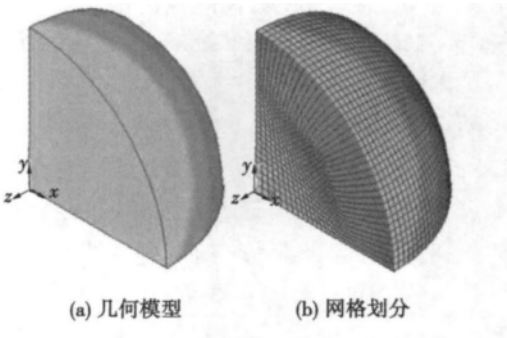


图 4 有限元模型
Fig. 4 Finite element model

2 计算结果与分析

2.1 粉末熔化模型计算结果

应用 ANSYS10.0 软件建立了等离子喷涂中纳米团聚体粉末温度场模型,计算了 n-AT13 粉末在喷涂过程中的熔化情况. 模拟计算的参数为粉末直径 $30 \mu\text{m}$,粉末孔隙率 0.6,粉末初始温度 80°C ,粉末初始速度 200 m/s ,喷嘴出口处等离子弧焰流温度 $12\,000 \text{ K}$,等离子体换热系数 $4 \text{ kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$,喷涂距离 110 mm ,距离因子参数为 0.2. 在此参数下,粉末从喷嘴出口飞行至基板的时间为 0.62 ms . (2.2 节中的计算参数为在此基础上改变某一参数) 等离子

喷涂过程中不同时刻(从离开喷嘴开始计时)粉末的温度场云图见图 5,随着粉末在等离子焰流中时间的延长,粉末整体温度越来越高,在图中温度高于 2 045 ℃(Al_2O_3 熔点)的区域为完全熔化区,温度介于 1 840 ℃(TiO_2 熔点)到 2 045 ℃之间区域为 TiO_2 选择性熔化区,温度低于 1 840 ℃的区域为未熔化区。

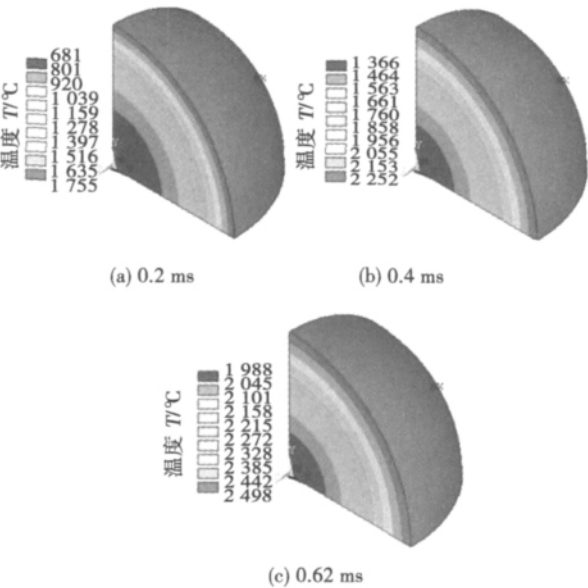


图 5 不同时刻温度场云图

Fig. 5 Temperature field distribution at different time

图 6 为粉末上不同点的热循环曲线,可见在 0.251 ms 时粉末表面达到 1 840 ℃, TiO_2 开始熔化,在 0.332 ms 时粉末表面达到 2 045 ℃, Al_2O_3 也开始熔化。随着时间的推移, TiO_2 选择性熔化区和完全熔化区依次向粉末中心推移。从粉末表面点的热循环曲线可以看出,开始阶段由于粉末与等离子体较大的温差,升温较快,随着温差的减小,升温速度越来越慢。仔细观察粉末中心点的热循环曲线可以看出其温度变化分为三个阶段:在初期升温较慢,这

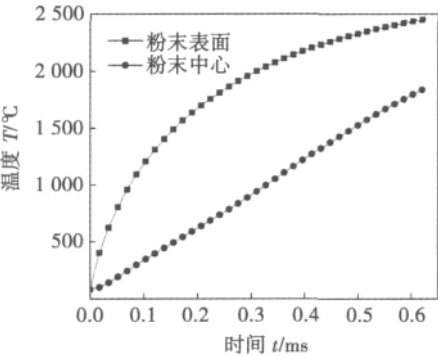


图 6 粉末上不同点的热循环曲线

Fig. 6 Thermal circulation curves of different points

主要是由于 AT13 陶瓷材料热导率较低,再加上粉末较高的孔隙率,使其热导率进一步降低,表面热量较难传递到粉末内部;在中间阶段,其升温基本上是线性的;而在后期,与表面温度变化类似,由于与粉末外部温差的减少,其温度增加趋势也逐渐变小。另外从图 6 中也可以看出,随着时间的增加,粉末表面与中心的温差先增加后减小,在 0.258 ms 时粉末表面温度为 1 866 ℃,中心温度为 786 ℃,此时两者达到最大的温差 1 080 ℃。

图 7 为 0.62 ms 时(粉末飞行至基体)粉末径向温度分布曲线,此时粉末中心温度 1 841 ℃(高于 TiO_2 熔点),表面温度 2 449 ℃(高于 Al_2O_3 熔点),在距离粉末中心 8 μm 处的温度为 2 045 ℃,因此粉末表层 7 μm 的区域为完全熔化,其体积占粉末总体积的 84.8%,在其内部是 TiO_2 选择性熔化区。

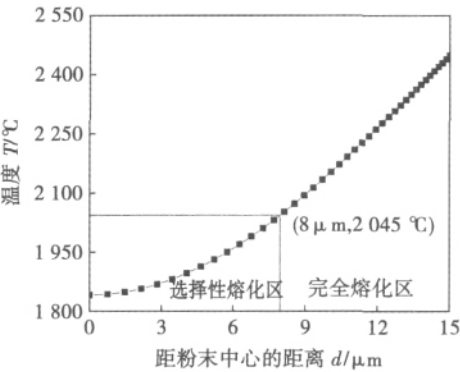


图 7 0.62 ms 时粉末径向温度分布曲线

Fig. 7 Temperature distribution along radial direction at 0.62 ms

2.2 粉末熔化影响因素分析

在等离子喷涂过程中,影响粉末熔化的因素有很多,如粉末的粒度、喷涂距离以及等离子焰流温度等等。这些因素直接影响着粉末的熔化状态,因此,研究这些因素是如何影响粉末熔化至关重要。

2.2.1 粉末直径对粉末熔化的影响

图 8a 描述了不同直径的粉末在 0.62 ms 时(粉末飞行至基体)粉末径向温度分布曲线。可看出,随着粉末直径的增大,粉末中心和表面温度依次降低,另外温度梯度也越来越大;对于直径为 10 μm 的粉末,飞行至基体时粉末中心温度达到了 2 783 ℃,整个粉末已经完全熔化,失去了希望保留的纳米粒子,另外粉末表面温度为 3 010 ℃,超过了 AT13 陶瓷的沸点 3 000 ℃,表面已经出现了轻微的汽化,对于直径更小的粉末,汽化现象将更加严重,这一方面会使粉末烧蚀,同时涂层中会夹杂较多的烟尘,从而影响

到涂层的质量,因此对于等离子喷涂纳米团聚体粉末,粉末的粒度不能太小,过细的粉末即不利于纳米组织的保存也不利于涂层的质量的提高;对于直径为 50 μm 的粉末,中心温度较低,只有 1 010 $^{\circ}\text{C}$,虽然其未熔化区域较大,但表面只有一薄层完全熔化(小于 3 μm)。在粉末撞击基体时,球形粉末不能在基体表面较充分铺展开而形成较大的孔隙,另外由于熔化不充分,结合力也较差,因此过大的粉末也不适合作为等离子喷涂纳米喂料。众所周知,陶瓷材料的强度与其晶粒大小和显微结构的均匀性密切相

关,晶粒越小显微结构越均匀,材料的强度越大。制造工艺的限制,喷涂用纳米喂料中包含不同粒径的粉末。由于在同等条件下不同粒度的粉末熔化状况会有明显差别,这就很难使直径差别较大的粉末处于大致相同的熔化状况,因此为获得均匀的涂层组织,粉末粒度大小范围不宜分布过宽。

2.2.2 喷涂距离对粉末熔化的影响

喷涂距离对粉末熔化的影响主要体现在粉末在等离子焰流中的加热时间不同,喷涂距离为 90、110 和 130 mm 对应的粉末飞行至基体的时间分别为 0.497、0.62 和 0.746 ms。图 8b 为在这三个喷涂距离下 30 μm 直径的粉末飞行至基体时粉末径向温度分布曲线。可以看出,随着喷涂距离的增加,粉末表面与中心温度都相应增加,但两者的温差逐渐减小,从喷涂距离 90 mm 时的 895 $^{\circ}\text{C}$ 减小到 130 mm 时的 211 $^{\circ}\text{C}$;另外在喷涂距离较短时(90 mm),由于粉末加热时间短,粉末完全熔化区厚度较小,粉末熔化不充分;随着喷涂距离的增加,粉末得到了充分的加热,但在喷涂距离为 130 mm 时粉末已完全熔化,失去了希望保留的纳米组织,即使对于直径较大的粉末,在喷涂距离较大的情况下,由于在等离子焰流中加热时间长,传热充分,粉末表面与中心的温度趋于接近,因此要想使粉末表面有适合的熔化同时内部保留一定的纳米粒子也是非常困难的;此外由于距离喷嘴出口越远等离子体的温度越低,因此在喷涂距离足够远时,粉末表面温度会出现降低,当温度低于材料熔点时粉末表面将出现凝固,所以对等离子喷涂纳米团聚体粉末有一个合适的喷涂距离。

2.2.3 等离子焰流温度对粉末熔化的影响

在等离子喷涂过程中,等离子体温度主要由等离子体的密度、动力粘度、比热容及导热系数决定,而这些因素又与喷涂功率(电流、电压)、气体组分(主气、辅气、载体气)及流量有关。在不同喷嘴出口温度下直径为 30 μm 的粉末飞行至基体时粉末径向温度分布曲线如图 8c 所示。在喷嘴出口温度为 10 000 K 时,粉末飞行至基体时粉末表面和中心温度分别为 1 480 $^{\circ}\text{C}$ 和 1 943 $^{\circ}\text{C}$,粉末只有少量表面层 TiO_2 选择性熔化,熔化不充分;而在 14 000 K 条件下,粉末到达基体时中心温度为 2 130 $^{\circ}\text{C}$,粉末已经完全熔化。可见,与喷涂距离相比,等离子体温度对粉末熔化程度的影响更大。

3 试验结果

等离子喷涂在美国普莱克斯公司生产的 3710 型等离子喷涂系统上进行,试验参数详见文献[4]。

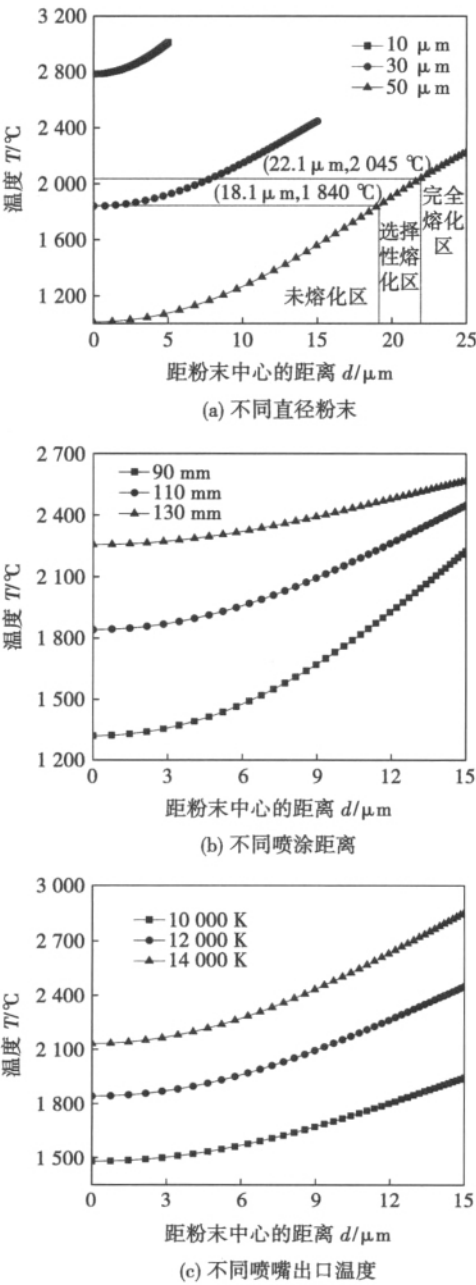


图 8 粉末飞行至基体时径向温度分布曲线
Fig. 8 Temperature distributions along powder radial direction when powder impact on substrate

涂层横截面 SEM 形貌采用 JSM-7100F 型 (JEOL) 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 观察。

图 9 为等离子喷涂纳米团聚体 AT13 粉末后涂层的横截面 SEM 形貌^[4]。可以看出,喷涂后的纳米陶瓷涂层由一定比例的纳米粒子完全熔化区和部分熔化区两部分组成。完全熔化区具有等离子喷涂态的典型层状结构,根据组织结构的不同,部分熔化区又分为两类^[4]:(1)由 TiO_2 选择性熔化而形成的由亚微米 Al_2O_3 粒子镶嵌在 TiO_2 基质相的三维网状

或骨骼状结构的部分熔化区 1 (图 9b); (2) 由 TiO_2 选择性熔化区包围的未熔化纳米粒子组成的部分熔化区 2 (图 9c)。对于未熔化区的纳米粒子,虽然在等离子喷涂过程中经历了一定的高温作用,但由于粉末内部的温度相对较低,加上粉末在等离子射流中停留时间较短,纳米粒子在焰流中发生晶界吞并长大的驱动力在极短的时间内不足以使纳米粒子长大,因此在此区域保留着经过一定长大但仍保持在纳米尺度的纳米粒子。

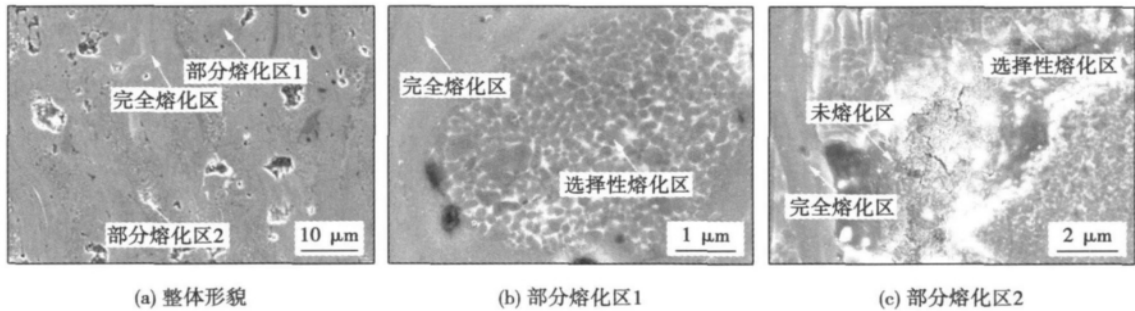


图 9 等离子喷涂纳米 AT13 涂层横截面形貌

Fig. 9 Cross-sectional morphologies of plasma-sprayed nanostructured AT13 coating

比较等离子喷涂纳米团聚体粉末温度场模型的数值模拟计算结果和试验结果,可以看出,图 9b 的形貌由沉积时中心温度高于 TiO_2 熔点、低于 Al_2O_3 熔点,表面温度高于 Al_2O_3 熔点的粉末获得;图 9c 的形貌由中心温度低于 TiO_2 熔点,表面温度高于 Al_2O_3 熔点的粉末沉积获得;对于中心温度高于 Al_2O_3 熔点的粉末将完全熔化。试验结果较好证实了数值模拟的预测,表明所建立的模型是基本正确和可靠的,可以在一定程度上用于指导等离子喷涂工艺参数选择。

4 结 论

(1) 模拟发现,过小的直径容易造成粉末完全熔化甚至烧蚀,过大的直径则容易使粉末熔化不充分;过短的喷涂距离和较低等离子体温度容易使粉末熔化不充分,过长的喷涂距离和较高的等离子体温度使粉末过度熔化;与喷涂距离相比,等离子体温度对粉末熔化状态的影响更大。

(2) 在等离子喷涂过程中,粉末中温度低于 $1\,840\,^{\circ}\text{C}$ 的区域纳米粒子将得到保留,温度介于 $1\,840\sim 2\,045\,^{\circ}\text{C}$ 之间区域 TiO_2 纳米粒子将选择性熔化,而温度高于 $2\,045\,^{\circ}\text{C}$ 的区域纳米粒子将完全熔化。

(3) 试验表明,在相对优化的喷涂工艺参数下,获得了由一定比例完全熔化区和部分熔化区组成的

特殊的两相结构纳米涂层,试验结果较好证实了数值模拟的预测。

参考文献:

- [1] Ahmed I, Bergman T L. Optimization of plasma spray processing parameters for deposition of nanostructured powders for coating formation [J]. *Journal of Fluids Engineering*, 2006, 128(2): 394-401.
- [2] 王东生,田宗军,沈理达,等. 等离子喷涂纳米团聚体粉末熔化过程数值模拟 [J]. *中国机械工程*, 2009, 20(4): 417-422.
Wang Dongsheng, Tian Zongjun, Shen Lida, et al. Numerical simulation of nanostructured agglomerated powder melting process during plasma spraying [J]. *China Mechanical Engineering*, 2009, 20(4): 417-422.
- [3] 马庆芳,方荣生,项立成,等. 实用热物理性质手册 [M]. 北京: 中国农业机械出版社, 1986.
- [4] 王东生,田宗军,沈理达,等. 等离子喷涂纳米复合陶瓷涂层的组织结构及其形成机理 [J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(1): 77-83.
Wang Dongsheng, Tian Zongjun, Shen Lida, et al. Microstructures and formation mechanism of plasma-sprayed nanostructured composite ceramic coatings [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(1): 77-83.

作者简介: 王东生,男,1978 年出生,博士,讲师。主要从事激光加工技术、等离子喷涂技术、纳米材料加工技术、表面涂层技术以及加工过程的数值模拟研究。发表论文 20 余篇。Email: wangdongsheng@tlu.edu.cn; wangds@nuaa.edu.cn

Microstructure of TiB_w/TC4 alloy and C/C composite brazed joint

HUANG Chao^{1,3}, LIN Tiesong¹, HE Peng¹, GU Xiaolong² (1. State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. Zhejiang Province Key Laboratory of Soldering & Brazing Materials and Technology, Zhejiang Metallurgical Research Institute Co., Ltd, Hangzhou 310030, China; 3. Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology Beijing, 100076, China). p 39–42

Abstract: The active filler containing TiZrNiCu was used to join TiB_w/TC4 alloy and C/C composite. The effect of the brazing parameters on the interfacial microstructure was studied by SEM, EDS, and XRD. The results show that the typical interfacial structure of the joint is C/C composites/TiC + (Ti, Zr)₂(Cu, Ni)/Ti(s, s) + (Ti, Zr)₂(Cu, Ni)/TiB_w/TC4 alloy. With the increasing of brazing temperature or holding time, the type of the interfacial products in the brazing joint did not change, but the reaction layer of TiC near the C/C composites became continuous and thickness gradually increased, α-Ti dendrites became thicker and the number increased. The layer of Ti(s, s) + (Ti, Zr)₂(Cu, Ni) became wider, the phase (Ti, Zr)₂(Cu, Ni) gradually dispersed in Ti(s, s).

Key words: TiB_w/TC4 alloy; C/C composite; brazing; microstructure

Effect of aging temperature on microstructure and toughness of welded metal of Super 304H steel

ZHANG Zhongwen¹, LI Xinmei², DU Baoshuai¹, ZOU Yong², WEI Yuzhong³ (1. Shandong Electric Power Research Institute, Jinan 250002, China; 2. Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution and Processing of Materials (Ministry of Education), Shandong University, Jinan 250061, China; 3. Huadian Zouxian Electric Power Company Ltd, Jining 273522, China). p 43–46, 78

Abstract: Changing of microstructure and impact toughness of welded metal of Super 304H steel aged at (600 °C–700 °C) × 500 h was investigated using optical microscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, X-ray diffractometer and impact test. Results show that microstructure of the welded metal comprises γ phase and precipitates. In the as-received welded metal, precipitates mainly consists of Nb(C, N) and copper-rich phase and after aging treatment M₂₃C₆ presents as well. With the increase of aging temperature, amount of precipitates increases accordingly while amount of Nb(C, N) shows a slow increasing trend. The amount of M₂₃C₆ increases rapidly at the initial stage and becomes stable later. After aging treatment, impact energy of the welded metal decreases obviously. Occurrence of aging brittleness is attributed to the precipitation of M₂₃C₆ along grain boundaries and it is found that the amount of precipitates is a determinate factor.

Key words: aging treatment; Super 304H steel; welded metal; microstructure and toughness

Preparation of water-resistant electrode coating with stearic acid by microwave reaction

CHEN Wenjun¹, DAI Le²,

GUI Chibin³ (1. College of Naval Architecture and Power, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China; 2. Military Representative Office of Navy in 407 Factory, Luoyang 471039, China; 3. College of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China). p 47–49, 58

Abstract: Absorbing moisture of electrode coating may easily lead to high diffusible hydrogen of weld metal, resulting in hydrogen embrittlement, blowhole, cold crack and other defects. Electrode was immersed to the petroleum ether solution containing stearic and Fe₃O₄ powder, after that electrode was treated by the microwave oven and then became water-resistant. Microwave absorption material Fe₃O₄ was used to reduce the diffusible hydrogen of weld bead, and promote the reaction of stearic acid and electrode surface. The results of FT-IR and SEM microscope indicate that Fe₃O₄ absorbs microwave and melt stearic acid to form the water-resistant film. The diffusible hydrogen of the deposited metal of microwave treated electrode decreased to 70% of the one made by the untreated electrode, and such property does not vary very much as the the stoving time keeping 8 h.

Key words: absorbing moisture; protecting film; electrode; microwave; stearic acid

Numerical simulation of temperature field on nanostructured agglomerated powder during plasma spraying

WANG Dongsheng^{1,2}, TIAN Zongjun², ZHANG Shaowu¹, QU Guang¹, SHEN Lida², HUANG Yinhui² (1. Department of Mechanical Engineering, Tongling College, Tongling 244000, China; 2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China). p 50–54

Abstract: A numerical simulation model for analyzing the temperature field of the nanostructured agglomerated Al₂O₃–13% TiO₂ powders during plasma spraying process was established based on the ideal assumption of the nanoparticles stacking structure and conversion of the feedstock thermal physical parameters. The effects of the feedstock diameter, spray distance and temperature of jet nozzle outlet on melting process of powders were studied. Meanwhile, experiment of plasma spraying using nanostructured agglomerated powders was carried out. The results showed that the size distribution of the powders should not be too broad and a suitable spray distance, as well as temperature of jet nozzle exit was necessary to gain a proper and uniform molten state of the feedstock. During plasma spraying, the region less than 1 840 °C where nanoparticles were retained, and the region between 1 840 °C and 2 045 °C where TiO₂ nanoparticles were selective melted and the region more than 2 045 °C where nanoparticles were fully melted.

Key words: plasma spraying; nanostructured agglomerated powders; temperature field; numerical simulation

Finite element analysis of residual stress of welded joints modified by spray fusing

ZHAO Xiaohui, WANG Dongpo, DENG Caiyan (Tianjin Key Laboratory of Advanced Joining Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China). p 55