

超声速等离子喷涂氧化锆粒子时的 加热熔化特性分析

赵伟涛¹, 吴九汇¹, 白宇², 韩志海²

(1. 西安交通大学机械工程学院, 710049, 西安;

2. 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 应用格林函数法求解超声速等离子喷涂(SAPS)过程中氧化钇稳定二氧化锆(YSZ)粒子的加热熔化时间问题,得到了一个解析解;对SAPS过程中粒子熔化时间和熔化界面推移情况进行了数值模拟,所得结果与实验结果相符. 熔化过程的模拟结果显示:粒子的初始温度对熔化速率有一定的影响,喷涂前预热粒子可以加快它的熔化;减小粒子半径可以缩短粒子的熔化时间,提高粒子的扁平化程度. 在SAPS过程中,通过过筛控制粒子半径有助于获得结构精细、致密的典型细密柱晶组织.

关键词: 超声速等离子喷涂;氧化钇稳定二氧化锆粒子;格林函数;熔化时间

中图分类号: TG174.453 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2012)01-0097-06

Heating and Melting State of YSZ Particles in Supersonic Atmospheric Plasma Spraying

ZHAO Weitao¹, WU Jiuhui¹, BAI Yu², HAN Zhihai²

(1. School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Yttria-stabilized zirconia (YSZ) based thermal barrier coatings (TBCs) are deposited by high efficiency supersonic atmospheric plasma spraying (SAPS) system. The phase change time in heating and melting of the particles in SAPS process is analytically gained with Green's function method, which gets relatively close to the experimental data. And the moving process of solid-liquid interface within a particle is clearly revealed. The heating and melting process is numerically simulated, and the effect of initial temperature on particle melting rate is observed. Pre-heating before spraying can accelerate melting. The melting time of the particle can be shortened and the flattening degree can be increased by reducing the particle radius. The particle radius can be controlled by sifting to fabricate a fine and compact structure with columnar grains.

Keywords: supersonic atmospheric plasma spraying; yttria-stabilized zirconia particle; Green's function; melting time

超声速等离子体喷涂(SAPS)是目前制备细密柱晶结构热障涂层的最新技术^[1]. 用SAPS技术喷涂粒径为15~45 μm 的氧化钇稳定二氧化锆(YSZ)球形粒子粉末时,粒子在等离子射流中的飞行速度

约为400~450 m/s,是在普通大气等离子射流中速度(130~220 m/s)的2~3倍^[2]. 由于SPAS技术使射流速度大幅度提高,能够获得细密柱晶片层组织,因此有着广泛的应用前景^[3]. 细密柱晶片层组织的

收稿日期: 2011-07-13. 作者简介: 赵伟涛(1986—),男,博士生;吴九汇(通信作者),男,教授,博士生导师. 基金项目: 国家“973计划”资助项目(2007CB707702);高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20090201120047).

网络出版时间: 2011-11-24

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20111124.1613.002.html>

获得受粒子熔化状态和撞击基体瞬间的速度的影响^[4].研究表明,在良好的熔化状态和较高粒子速度的条件下,粒子的扁平化过程进行得较充分,扁平化程度高.

在粒子与等离子体射流的换热过程中伴随着熔化现象,粒子内部存在着潜热的吸收^[5]和液-固相界面的推移.由于相变传热过程中存在一个随时间变化的相界面,使得传热区域被界面分成2个具有不同相态的部分,而且在相界面存在潜热的吸收或释放,造成界面两侧热流不连续,因而此类问题在数学上呈现强非线性,解的叠加原理不能使用.本文以球形YSZ粒子在超声速等离子体射流中的加热熔化问题为研究对象,结合格林函数法和移动热源法,对相变过程进行了解析求解,计算了相变界面随时间的推进情况,模拟了粒子在等离子体射流中的加热熔化行为.

1 问题分析及假设

将初始温度低于熔化点温度的YSZ粒子置于高于熔化点温度的等离子体射流中,由于对流换热作用,YSZ粒子被逐渐加热,当其外表面温度升高到熔化点温度后开始发生熔化,直到完全熔化并与外界等离子体射流达到换热平衡,即加热到等离子体射流温度.

解析求解相变问题的方法有积分法、移动热源法、摄动法等多种^[6].本文采用移动热源法,其基本思想是当固液两相热物性基本相同时,把相变潜热当成一种移动热源,将相变问题的分析转化为对液-固界面位置的积分方程的求解.

为简化理论计算模型,提出以下假设^[7-8]:

- (1) YSZ粒子为理想的球形;
- (2) 初始时刻YSZ粒子的温度均匀一致;
- (3) 在熔化过程中,液、固态工质间有明确的相界面;
- (4) 忽略球内的自然对流,按纯导热处理,并且粒子的热物性参数不随温度变化,在粒子内部各个方向是均匀的,固、液相的热物性参数相同;
- (5) 等离子体射流与YSZ粒子之间没有辐射换热.

2 问题的数学表述及解析解

2.1 数学描述

根据以上假设,可以得出球坐标系下的控制方程,分为如下2个过程.

(1) 加热过程.此过程是第三类边界条件下球体的熔化过程,控制方程^[9]为

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2(RT)}{R\partial R^2} &= \frac{\rho c_p}{k} \frac{\partial T}{\partial t}, & 0 \leq R \leq R_w, t > 0 \\ -k \frac{\partial T}{\partial R} &= h(T - T_f), & R = R_w, t > 0 \\ T &= T_0, & 0 \leq R \leq R_w, t = 0 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

式中: T 为温度; ρ 为物质的密度; c_p 为物质的质量比定压热容; k 为导热系数; h 为粒子球体与外界等离子体射流的对流换热系数; T_f 为外界等离子体射流温度; T_0 为粒子的初始温度; R_w 为粒子半径; R 为球径向坐标.

(2) 熔化过程.待YSZ粒子外缘温度升到熔化点温度后,粒子发生熔化,控制方程如下

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2(RT)}{R\partial R^2} + \frac{1}{k} \rho L_h \frac{dS}{dt} \delta(R - S) &= \\ \frac{\rho c_p}{k} \frac{\partial T}{\partial t}, & 0 \leq R \leq R_w, t > t_p \\ -k \frac{\partial T}{\partial R} &= h(T - T_f), & R = R_w, t > t_p \\ T &= F(R, t_p), & 0 \leq R \leq R_w, t = t_p \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

式中: L_h 为物质的潜热; δ 为脉冲函数; t_p 为熔化过程的开始时刻; S 为液-固移动界面位置的球径向坐标; $F(R, t_p)$ 为熔化开始时刻的温度分布函数.

为了分析和计算的方便,对长度和温度作如下归一化处理:取特征尺寸 $L = R_w$;归一化温度 $u = \frac{T - T_f}{T_m - T_f}$,其中 T_m 为物质的相变温度;归一化球径向坐标 $r = \frac{R}{L}$.在新坐标系下,过程的统一控制方程如下

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2(ru)}{r\partial r^2} &= \frac{\rho c_p L^2}{k} \frac{\partial u}{\partial t}, & 0 \leq r < 1, & 0 < t \leq t_p \\ \frac{\partial^2(ru)}{r\partial r^2} + \frac{L^2 \rho L_h}{k(T_m - T_f)} \frac{ds}{dt} \delta(r - s) &= \frac{\rho c_p L^2}{k} \frac{\partial u}{\partial t}, & 0 \leq r \leq 1, & t > t_p \\ -k \frac{\partial u}{\partial r} &= hlu, & r = 1, & t > 0 \\ u &= u_0, & 0 \leq r \leq 1, & t = 0 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

式中: $u_0 = \frac{T_0 - T_f}{T_m - T_f}$.

2.2 格林函数法求解

令 $\alpha = \frac{k}{\rho c_p L^2}$, $U = ru$, 控制方程(3)可转化为

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} &= \frac{1}{\alpha} \frac{\partial U}{\partial t}, & 0 < r < 1, \quad 0 < t \leq t_p \\ \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{L^2 \rho L_h}{k(T_m - T_f)} r \frac{ds}{dt} \delta(r-s) &= \frac{1}{\alpha} \frac{\partial U}{\partial t}, & 0 < r < 1, \quad t > t_p \\ U &= 0, & r = 0, \quad t > 0 \\ \frac{\partial U}{\partial r} + \left(\frac{hL}{k} - 1\right)U &= 0, & r = 1, \quad t > 0 \\ U &= ru_0, & 0 \leq r \leq 1, \quad t = 0 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

应用格林函数法,方程(4)的解可以表示如下.

(1)熔化过程的温度分布为

$$U(r,t) = 2u_0 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\beta_m^2 + K^2}{\beta_m^2 + K^2 + K} \cdot \frac{1+K}{\beta_m} \sin(\beta_m) \sin(\beta_m r) e^{-\alpha \beta_m^2 t} \quad (5)$$

式中: β_m 是满足 $K = \frac{hL}{k} - 1$ 的超越方程

$$\beta_m \cot(\beta_m) + K = 0 \quad (6)$$

的根.

当 YSZ 粒子壁面被加热到熔化温度时发生熔化,此时满足方程

$$U_m = 2u_0 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\beta_m^2 + K^2}{\beta_m^2 + K^2 + K} \frac{1+K}{\beta_m} \sin^2(\beta_m) e^{-\alpha \beta_m^2 t_p} \quad (7)$$

式中: $U_m = 1$. 可以从方程(7)中解出时刻 t_p 的值.

(2)以 t_p 时刻的温度分布作为熔化过程的初始温度分布,由方程 (4)得到熔化过程的解

$$U(r,t) = F_1(r,t) + F_2(r,t) \frac{ds}{dt} \quad (8)$$

式中

$$F_1(r,t) = 2u_0 \sum_{m=1}^{\infty} N_m P_m \sin(\beta_m r) \cdot \left[1 - \frac{\sin(2\beta_m)}{2\beta_m} \right] e^{-\alpha \beta_m^2 (t+t_p)} \quad (9)$$

$$F_2(r,t) = 2 \frac{L^2 \rho L_h}{k(T_m - T_f)} s \cdot$$

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{N_m}{\beta_m} \sin(\beta_m r) \sin(\beta_m s) (1 - e^{-\alpha \beta_m^2 t}) \quad (10)$$

其中

$$N_m = \frac{\beta_m^2 + K^2}{\beta_m^2 + K^2 + K}; \quad P_m = N_m \frac{1+K}{\beta_m} \sin \beta_m \quad (11)$$

当 $r=s$ 时, $U(s,t) = sU_m = s$, 由式(8)可得到如下微分方程

$$s = F_1(s,t) + F_2(s,t) \frac{ds}{dt} \quad (12)$$

可见式(12)只是时间 t 和熔化界面位置 s 的函数. 初始时刻界面位于球体外边缘,即

$$t = 0; \quad s = 1 \quad (13)$$

熔化终了时刻界面在球心处,解此微分方程即可求得整个熔化过程中熔化界面随时间的变化情况,进而还可以应用式(8)解得熔化过程的温度分布. 本过程只计算到 YSZ 粒子完全熔化.

3 计算结果与分析

实验用 YSZ 粉末的热物性参数见表 1,计算的初始条件及边界条件如表 2 所示.

表 1 YSZ 粉末的热物性表

$\rho/\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$c_p/\text{J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$	$k/\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$	$L_k/\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
589	453	2.32	707

表 2 初始条件及边界条件

$h/\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	$R_w/\mu\text{m}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_0/^\circ\text{C}$
500	20	25 000	2 950	200

这里需要说明 2 点.

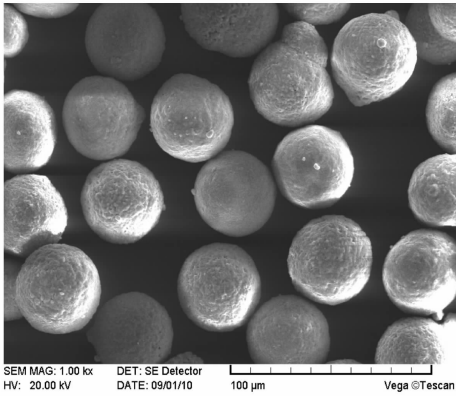
(1)对流换热系数 h 受射流的温度、压力、流动状态以及粒子的形状、尺寸、位置等诸多因素的影响,其变化过程无法预知,本文为了处理的方便,采用的是经验值.

(2)喷涂前粒子粒径为 $45 \mu\text{m}$ 左右,图 1a 给出了过筛后的原始粉体粒子形貌. 原料粒子进入喷嘴中等离子体能量密度极高的区域后,在熔化飞行的过程中同时被高温、高压等离子射流冲击雾化成更细微的熔滴,发生了粒子细化,致使喷涂后粒子的粒径不足 $15 \mu\text{m}$. 图 1b 给出了经过 SAPS 加热熔化后在 100 mm 界面处的粒子形貌. 本文为了保证计算结果的可靠性,取比平均半径略大的 $20 \mu\text{m}$ 作为初始半径.

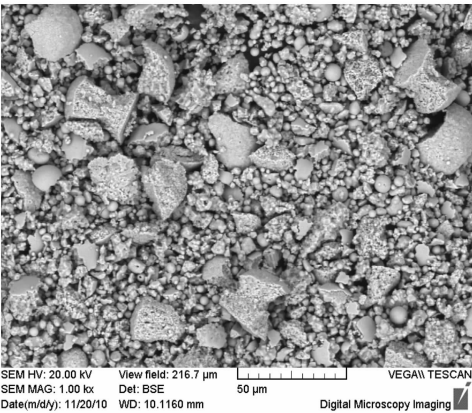
3.1 粒子飞行过程中液固界面位置的变化

图 2 为 YSZ 粒子飞行过程中熔化界面位置的变化情况,可以看出,随着粒子飞行时间的增加,熔化界面逐渐向粒子内部推进,到 0.253 ms 时 YSZ 粒子完全熔化.

图 3 为 HEPJ-II 型 SAPS 设备制备的 8YSZ 氧化锆陶瓷涂层的典型断口 SEM 形貌,该实验的相关工艺参数如表 3 所示. 从图 3 可以看出,断口主



(a)原始粉体粒子形貌



(b)喷涂后的粒子形貌

图1 喷涂前、后的粒子形貌

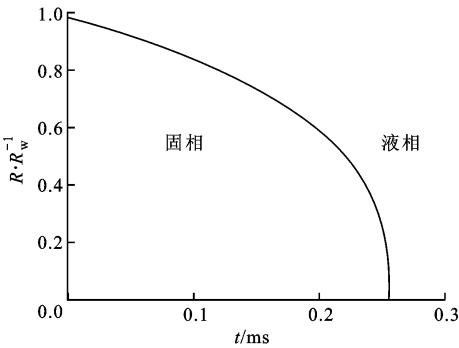


图2 熔化界面随粒子飞行时间的变化

要由致密的细小柱晶或片晶构成,这种结构是由完全熔化的熔融粒子撞击到基体或前一层已经凝固的陶瓷层上迅速扁平化,在很大的梯度温度场中急速冷却、择优取向、快速凝固而成。

在喷涂过程中,利用芬兰产 SprayWatch-2i 热喷涂粒子在线测速仪对 1 000 个粒子的飞行轨迹进行统计平均,计算出粒子的平均速度约为 430 m/s^[10],故粒子在喷涂过程中的飞行时间

$$t_{\text{fly}} = 0.10 \text{ m} / (430 \text{ m/s}) = 0.233 \text{ ms}$$

以上分析表明,理论计算的熔化时间和实验结果相符,而以往利用等效热阻法^[11]求得的粒子熔化时间 $t_{\text{melt}} = 1.1 \text{ ms}$,这与实验结果有较大出入。

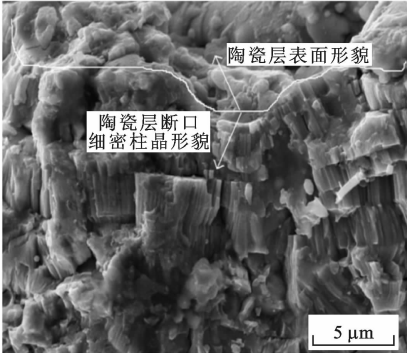


图3 喷涂形成的细密柱晶

表3 SAPS喷涂8YSZ陶瓷粉末的工艺参数

电流/ A	电压/ V	Ar 流量/ $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	H_2 流量/ $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$	送粉率/ $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$	喷涂距离/ mm
405	160	60	17	40	100

3.2 条件改变对YSZ粒子熔化时间的影响

在超声速等离子喷涂过程中,YSZ粒子的初始温度和半径这2个条件容易变化,下面分析这2个因素的变化对熔化时间的影响.图4为只改变初始温度时的计算结果,可以看出,在初始温度 T_0 分别为200、1 500和2 500℃时,粒子熔化所需要的时间分别是0.253、0.229和0.215 ms.在提高粒子初始温度后,相变界面的推进速度增大,完全熔化的终了时间缩短.可见在SAPS过程中,事先预热粒子对粒子的熔化是有帮助的.然而,装甲兵工程学院最新研制的第二代HEPJ-II型高效能超声速等离子喷涂系统(本实验所用的喷涂系统)并没有采用事先预热,而是采用内送粉的形式将粉末直接送进喷枪,

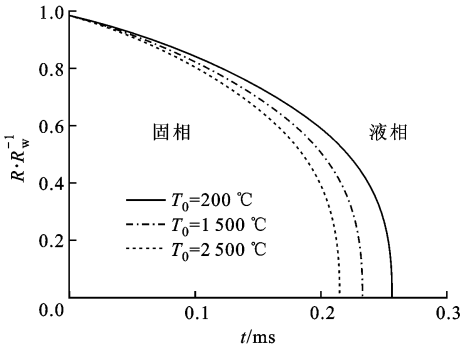


图4 初始温度对熔化界面的影响

这是因为该系统具有极高的能量密度和温度,能够高效率地实现能量转换,使喷涂粉末很快熔化^[12]。上述模拟结果证实了这一点。

图 5 给出了只改变 YSZ 粒子半径时的计算结果,可以看出,当粒子平均半径 R_w 分别为 20、30 和 40 μm 时,粒子熔化所需要的时间分别是 0.253、0.396 和 0.536 ms。随着粒子半径的增大,粒子熔化速度减慢,熔化时间变长。当不同粒径的粒子撞击到基体上后,由于粒子温度、熔化状态、速度或尺寸不同,形成的扁平粒子的形貌也不相同。

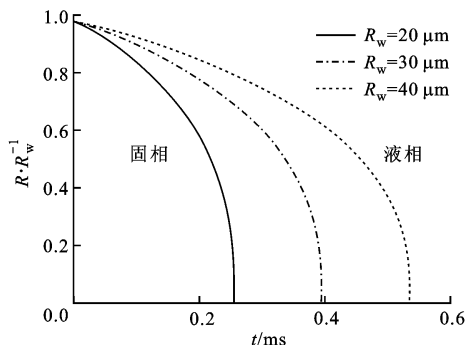
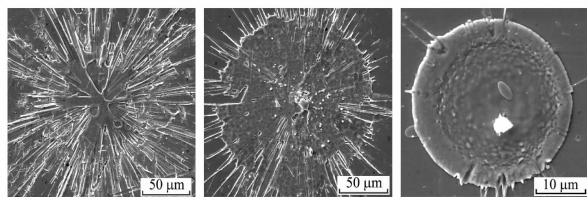


图 5 粒子半径对熔化界面的影响

图 6 给出了 3 种不同粒径的粒子碰撞基体后形成的扁平粒子形貌,显然这些扁平粒子的凝固形态、结晶尺寸、扁平度将直接影响堆垛而成的涂层结构。当粒子以充分熔化的熔滴形式喷射到基体上时,粒子的扁平度比较高,而粒子高度扁平化后堆垛可以形成结构精细、致密的典型细密柱晶组织^[13]。



(a) 粒径 30 μm (b) 粒径 40 μm (c) 粒径 80 μm

图 6 不同粒径的粒子碰撞基体后形成的扁平粒子形态

因此,要想使粒子完全熔化、扁平化过程进行得较充分,就需要控制粒子的半径。实验中为了控制粒子半径,需要对 YSZ 粉末进行过筛处理。

4 结 论

粒子的熔化状态是影响 SAPS 热障涂层性能的重要因素,良好的熔化状态可以获得更好的细密柱晶片层组织。本文采用格林函数法求解粒子飞行过程中的加热和熔化过程,获得了一个解析解,从而很

好地解决了 SAPS 过程中粒子熔化时间和熔化界面推移的数值模拟问题,得了与实验接近的结果。通过数值模拟分析粒子初始温度和半径对粒子熔化时间的影响,结果表明:在 SAPS 过程中,对 YSZ 粒子进行预热可以加快粒子的熔化过程(本实验中未对粒子进行预热);YSZ 粒子半径对熔化时间和粒子的扁平化程度影响很大,可以采用过筛的方法来控制粒子的半径,从而形成结构精细、致密的典型细密柱晶组织。

参考文献:

- [1] RANGARAJ S, KOKINI K. Fracture in single-layer zirconia (YSZ)-bond coat alloy (NiCoCrAlY) composite coatings under thermal shock [J]. *Acta Mater*, 2004, 52(2): 455-465.
- [2] BAI Yu, HAN Zhihai, LI H Q, et al. Structure-property differences between supersonic and conventional atmospheric plasma sprayed zirconia thermal barrier coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205(13): 3833-3839.
- [3] 韩志海,王海军,王斌利,等. 超音速等离子喷涂制备先进陶瓷涂层的特点[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2008 (S1): 61-66.
- [4] HAN Zhihai, WANG Haijun, WANG Binli, et al. Characteristics of advanced ceramic coatings by supersonic plasma sprayed [J]. *Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy*, 2008(S1): 61-66.
- [5] CHARUNYAKORN P, SENFUPTA S, ROY S K. Forced convection heat transfer in microencapsulated phase change material slurries: flow in circular ducts [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1991, 34(3): 819-833.
- [6] THORPE M L, RICHTER H J. A pragmatic analysis and comparison of the HVOF process [C]// *Proceedings of 13th International Thermal Spray Conference and Exposition*. Orlando, Florida, USA: ASME, 1992: 137-146.
- [7] 张洪济. 热传导[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992: 309-361.
- [8] 纪纲昌,李文亚. 超音速火焰喷涂 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 金属陶瓷粒子加热熔化行为的模拟[J]. *兵器材料科学与工程*, 2002, 25(3): 26-29.
- [9] JI Gangchang, LI Wenya. Modeling of heating and melting behavior of HVOF sprayed $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ particles [J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2002, 25(3): 26-29.
- [10] 白凤武,卢文强. 对流换热边界条件下球体内固液相变

- 过程移动热源法求解[J]. 中国科学院研究生院学报, 2003, 20(1): 19-21.
- BAI Fengwu, LU Wenqiang. Solving solid-liquid phase change process in sphere under convective heat transfer boundary conditions by moving heat sources method [J]. Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 2003, 20(1): 19-21.
- [9] 奥齐西克. 热传导[M]. 俞昌铭, 等译. 北京: 高等教育出版社, 1982: 453-457.
- [10] BAI Yu, HAN Zhihai, LI H Q, et al. High performance nanostructured ZrO_2 based thermal barrier coatings deposited by high efficiency supersonic plasma spraying [J]. Applied Surface Science, 2011, 257 (16): 7210-7216.
- [11] XIONG Hongbing, ZHENG Lili, LI Li, et al. Melt-and oxidation behavior of in-flight particles in plasma spray process [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2005, 48(25): 5121-5133.
- [12] 王海军, 韩志海, 徐滨士, 等. 超音速等离子喷涂制备 WC-Co 涂层的技术经济分析[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2006(S0): 46-50.
- WANG Haijun, HAN Zhihai, XU Bingshi, et al. Characteristics and application of WC-Co coatings prepared by high-efficiency supersonic plasma spraying [J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2006 (S0): 46-50.
- [13] LEE C H, KIM H K, CHOI H S, et al. Phase transformation and bond coat oxidation behavior of plasma-sprayed zirconia thermal barrier coating [J]. Surf Coat Technol, 2000, 124(1): 1-12.
- (编辑 葛赵青)