一种表征紧耦合气雾化中熔滴冷却速率的新方法

欧阳鸿武,陈 欣,余文焘,黄伯云

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室,湖南 长沙,410083)

摘 要:通过分析熔体破碎模式和非晶态颗粒的形成机制,提出一种表征紧耦合气雾化过程中熔滴冷却速率的新 方法。结果表明:在一定的工艺条件下,紧耦合气雾化存在多种破碎模式,熔滴的冷却速率因直径、雾化位置的 差异,相同直径熔滴经历结晶和非晶化 2 种不同冷却行为; 依据 Al 基合金粉末的粒度分布和微观结构,结合熔 体的雾化过程及冷却模式,确定熔滴冷却速率的上、下限;实验得出熔滴的冷却速率为 10⁴~10⁸ K/s, Al-Ni-Y 合 金的非晶化临界冷却速率为 10⁵ K/s,能形成非晶态的熔滴最大直径为 25 μm 左右,实验结果与理论分析结果较吻 合,比较客观地反映紧耦合气雾化的复杂过程。

关键词: 非晶; 粉末; 紧耦合气雾化; 冷却速率 中图分类号: TF123.1 文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2007)03-375-06

A new approach to evaluate cooling rates of melt droplets in close-coupled gas atomization

OUYANG Hong-wu, CHEN Xin, YU Wen-tao, HUANG Bai-yun

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Based on the formation mechanism of amorphous particle in atomized Al-Ni-Y alloy powders, combining with the analysis of breakup modes of melt, a new approach to evaluate cooling rates of melt droplets in close-coupled gas atomization was presented. The results indicate that the cooling rate of melt droplet that can not break further depends not only on its diameter, but also on its position in atomizing chamber. As a result, the same sized particles in different positions show different cooling rates and two different kinds of microstructures (amorphous and crystal). The cooling rates of melt droplets range from 10^4 to 10^8 K/s, and the critical cooling rate for glass formation of Al-Ni-Y is about 10^5 K/s. Moreover, the corresponding maximum diameter of amorphous particles is 25 µm, which accords well to the theoretical analysis results. The new approach, reflecting the complexity of close-coupled gas atomization objectively, is available and effective to evaluate the cooling behaviors of close-coupled gas atomization (CCGA).

Key words: amorphous; powder; close-coupled nozzle; cooling rate

紧耦合气雾化中,气流出口与金属液流的导液管 口距离非常短,雾化气体与金属熔体之间的能量转换 率高,熔滴获得的冷却速率高,具有快速冷凝的特征, 可以形成非晶态粉末,将非晶粉末固结成形,成为制 备块体非晶材料的可行途径,引起了广泛重视^[1-3]。

非晶态的形成取决于合金的非晶形成能力(GFA)

以及冷却速率,对于确定合金成分,显然冷却速率是 决定性因素^[4]。因而,探明紧耦合气雾化中熔滴的冷 却速率特征将为非晶粉末的高效制备提供一定的基础 和参考。关于雾化熔滴的冷却过程,Sobolev等^[5-6]提 出了喷射成形中熔滴冷却的数值模型,Liu等^[7]研究 了多级雾化中的大过冷及形核机制,孙剑飞等^[8]对喷

收稿日期: 2007-01-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50574103)和(10476043)

作者简介:欧阳鸿武(1964-),男,湖南长沙人,教授,博士,从事粉末制备和非晶合金的研究

通讯作者: 欧阳鸿武, 男, 教授, 博导, 博士; 电话: 0731-8877192; E-mail: oyhw@mail.csu.edu.cn

射成形中熔滴的结晶行为进行了研究, Krauss 等^[9]在 线检测了熔滴飞行过程中的冷却速率以及温度场。但 是这些研究都忽略了熔体破碎过程的具体特点,没有 将熔滴的冷却行为同紧耦合气雾化的复杂流场联系起 来,常规的方法(如二次枝晶间距法)又无法客观而全 面地评估粉末(尤其是对于非晶颗粒)的冷却速率。因 此,紧耦合气雾化中熔滴的冷却行为仍未明了。在实 际研究和应用中,紧耦合气雾化粉末还存在着粒度分 布较宽、组织结构不甚均一以及非晶颗粒产出比例小 等诸多亟待解决的问题^[10]。

本文作者根据确定成分合金具有非晶化临界冷却 速率以及 AI 基合金非晶化临界冷却速率高的特点^[11], 结合紧耦合气雾化熔体破碎模式的复杂性以及 Al-Ni-Y 合金非晶颗粒的形成机制,提出一种表征熔 滴冷却速率的新途径,并以此评估紧耦合气雾化中熔 滴的独特冷却行为。

1 实 验

实验中所用合金成分为 Ni 10.00%, Y 5.00%, 余 量 Al; 金属的纯度分别为: Al 99.995%; Ni 99.9%; Y 99.99%。采用英国 PSI 紧耦合气雾化制粉设备及 GP30(30 kW)高频真空感应炉(石墨坩埚)。将感应炉腔 抽真空至 10⁻² Pa 以下,将金属铝、镍、钇分别按名义 质量分数配制并称取后依次投入到石墨坩埚中,待其 充分熔化均匀后浇铸。为保证元素分布均匀,将铸锭 重熔 1 次。然后在各个铸锭表面多处取样并混合均匀, 再测定铸锭中各元素的实际含量。

将铸锭放入氧化铝坩埚后将其一并置于真空室 抽真空至 13.3 Pa 并升温。待合金充分熔化后在过热度 为 200 K 时进行雾化,所用雾化介质为氩气,气压为 1.96 MPa。

将雾化粉末收集后过筛分以获得粒度分布。采用 日本理学 Rigaku X 射线衍射仪对筛分后将细粉和粗 粉分别进行 X 射线衍射,扫描速度为 4(°)/min, Cu K_a 靶。将细粉用 502 胶制成金相试样,经过机械研磨、 抛光和腐蚀后在日本产 JEOL JSM-6500LV 扫描电镜 上观察其形貌与微观组织。

2 结 果

Al-Ni-Y 合金粉末的 SEM 表面形貌见图 1。粉末

颗粒大小不一,粒度分布较宽;粉末的形貌与粒度相关,粒度越小,球形度越好,表面越光滑;粉末越大则表面越粗糙。



图 1 Al-Ni-Y 合金粉末的 SEM 表面形貌 Fig.1 Surface morphology of Al-Ni-Y alloy powder

图 2 所示为 Al-Ni-Y 合金粉末的 X 射线衍射图谱, 由图可知,细粉(直径小于 25 μm)的 X 射线衍射谱与 粗粉相比出现了明显的峰钝化与峰宽化,X 射线衍射 谱中出现宽带峰和晶相尖的共存,说明非晶中夹带晶 相^[12],即存在非晶颗粒。图 3 所示为 Al-Ni-Y 合金粉 末的显微组织照片。由图 3(a)可见,较大颗粒呈现出 明显的晶态组织,而较小颗粒则未见明显晶态结构, 其颗粒最大直径为 25 μm 左右。司鹏程等^[12]发现当颗 粒直径小于 25 μm 时为非晶,这也进一步证实所制得 粉末中含有非晶。但在图 3(b)中,小于 25 μm 的颗粒 也并非都是非晶态,直径小于 25 μm 的颗粒呈现出典 型的晶态组织。



图 2 Al-Ni-Y 合金粉末的 X 射线衍射谱 Fig.2 XRD patterns of Al-based alloy powder



图 3 Al 基合金粉末的显微组织 Fig.3 Microstructures of Al-based alloy powder

3 讨 论

3.1 紧耦合气雾化中熔体的雾化过程

与传统雾化过程相似,紧耦合气雾化中熔体的雾 化过程大致存在初始破碎、二次破碎和冷却凝固3个 阶段。但由于紧耦合喷嘴下方存在一个流场结构十分 复杂的气体回流区,如图4所示,其间的气体速度分 布极不均匀,熔体和气流的作用异常复杂。图5所示 为在实验气压1.96 MPa时,气体速度沿喷嘴中心线的 分布曲线^[1]。









Fig.5 Gas velocity along centerline of nozzle at 1.96 MPa

3.1.1 初始破碎

在初始破碎过程中,从导液管出来的柱状金属液 流进入回流区,首先被拉成薄膜。稳定薄膜的最小厚 度 *H*_{min}取决于气液界面的接触角 *θ*,如下式所示^[13]:

$$H_{\min} = (1 - \cos \theta_0)^{0.22} \,. \tag{1}$$

液体薄膜紧接着在气体射流的作用下表面形成波 纹,表面波的不稳定性发展,液膜进一步被抽成丝或 带状。丝或带的直径 *d*_L取决于液膜的厚度 *H* 以及最大 不稳定波数 *K*_s^[14]:

$$d_{\rm L} = \sqrt{\frac{16H}{K_{\rm s}}}; \quad K_{\rm s} = \frac{\rho_{\rm g} U^2}{2\sigma} \,. \tag{2}$$

式中: ρ_g 为气体密度; U 为气液相对流速; σ 为表面 张力。带状的金属液由于 Rayleigh-Taylor 不稳定性, 最终破碎成细小的熔滴。熔滴的直径 d_D 可由下式计 $p^{[14]}$:

$$d_{\rm D} = 1.88 d_{\rm L} \left(1 + 3Oh\right)^{1/6} \,. \tag{3}$$

其中: $Oh = \mu / (\rho_d \sigma d_L)^{1/2}$,为 Ohnesorge 数; μ 为金属熔 滴粘度; ρ_d 为熔滴材料密度。

3.1.2 二次破碎

初始破碎后的熔滴随即进行二次破碎,该阶段遵循 Weber 数准则:

$$We = \rho_{\rm g} U^2 d_{\rm D} / \sigma \,. \tag{4}$$

其中: We 为韦伯数。只有当熔滴的 We 数达到临界值 (一般认为是 10.7)才能进一步发生破碎;随 We 数的从 小到大变化,熔滴的二次破碎相应表现为"哑铃式" (Twins),"袋式"(Bag),"延展式"(Film stripping)和 "爆炸式"(Catastrophic)这 4 种模式^[15]。在每一种破 碎模式下,熔滴会经历不同的形变破碎过程,获得的 熔滴直径差异较大。

在哑铃式破碎中,二次破碎后获得的熔滴直径 *d*_p可由下式计算:

$$d_{\rm p} = d_{\rm D} / \sqrt[3]{2} \ . \tag{5}$$

对于袋式破碎模式,环形边缘破碎成较大熔滴, 其直径由 *d*_{pr}表示;空心袋破碎后的熔滴直径较小,可 由 *d*_{pb}表示为^[16]:

$$d_{\rm pr} = 0.3 d_{\rm D}; \quad d_{\rm pb} = 0.042 d_{\rm D}.$$
 (6)

在延展式破碎模式中,破碎产生的熔滴直径 *d*_p可 由下式表示为^[17]:

$$d_{\rm p} = 1.8Oh^{0.2}We^{-0.25} \,. \tag{7}$$

一般来说,初始破碎中形成的液膜厚度往往不连续,初始破碎后得到的熔滴大小也不均匀。在接下来的二次破碎中,由于回流区复杂结构以及气体速度分布不均匀性(呈高斯分布),不同位置的熔滴 U和 d_D差异较大,根据式(4),其 We 数相应差异较大。熔滴(We >10.7,可以继续破碎)的二次破碎模式往往为多种模式的混合作用(常规工艺条件下爆炸式破碎一般很难实现)。因此,紧耦合气雾化破碎后得到的熔滴直径呈高斯分布且分布较宽,最终得到的粉末不可避免地存在粒度分布较宽、组织结构不均匀等问题,表1所列为实验得到的粉末粒度分布。

表1 Al-Ni-Y 合金粉末的粒度分布

Fable1 Particle size distribution of powd
--

粒度/µm	质量分数/%
<25	37.3
25-53	52.3
53-74	7.1
74-104	2.5
104-147	0.6
>147	0.2

3.1.3 紧耦合气雾化中熔体的冷却过程描述

雾化过程中,对于球形熔滴,热量的传导主要以 对流和辐射为主,可由下式表示^[18]:

$$c_{\rm d,l} \frac{\mathrm{d}T_{\rm d}}{\mathrm{d}t} = -\frac{6h}{\rho_{\rm d}d} \left(T_{\rm d} - T_{\rm g}\right) - \frac{6\varepsilon\sigma}{\rho_{\rm d}d} \left(T_{\rm d}^4 - T_{\rm w}^4\right). \tag{8}$$

式中: T_{d} 为熔滴温度; T_{g} 为气体温度; T_{w} 为环境壁温度; $c_{d,l}$ 为熔滴材料的定热容;h为对流传热系数; σ 和 ε 分别为辐射系数和熔滴材料的黑度; ρ_{d} 和 d分别

为熔滴密度和直径; λ 为材料的导热率。金属液的热 传导性高,因此,所考虑金属的 Biot 数较低(*Bi=hd*/λ ≪1),可以忽略熔滴内部的温度梯度,视为牛顿冷却。

熔滴开始冷却后,温度下降很快,直至凝固成粉末,其冷却过程一般经历图6中曲线 I 所示的5个过程:液相的冷却、再辉、偏析凝固、包晶转变和固态相的冷却,其中,*T*_m,*T*₁,*T*_r,*T*_{per},*T*_x和*T*_g分别为熔点、液相线、再辉、包晶、结晶和非晶转变温度。但如果金属熔滴具备极高的冷却速率(达到非晶化转变值),则能够由高温直接通过熔点*T*_m不发生结晶化,成为过冷熔滴后,再继续冷却到玻璃转变温度*T*_g,凝固成为非晶态颗粒,如图6中曲线 II 所示。这个过程主要取决于冷却速率,因此,熔滴要转变成非晶态,就必须以极高的冷却速度将温度降低到*T*_g以下。



3.2 紧耦合气雾化中熔滴的冷却速率表征

熔体破碎的速度远比其冷却快,因此,只有不再 继续破碎的熔滴才开始纯粹的冷却过程。这些熔滴包 括初始破碎后无法继续二次破碎的熔滴(熔滴直径已 经足够小, We 数小于临界值 10.7)。根据式(8),在工 艺参数确定的情况下,熔滴冷却过程中的冷却速率 (dT/dt)取决于对流传导系数 h、辐射传导系数 σ、温差 ΔT 以及熔滴的直径 d。对流传热系数 h 的计算公式为:

$$h = Nu\lambda/d$$
; $Nu = 2 + 0.6Re^{1/2}Pr^{1/3}$;

$$Re = du\rho_{\rm d}/\mu$$
; $Pr = C_{\rm dl}\mu/\lambda$ (9)

式中: Nu 为传质努塞尔数; Re 为雷诺数; Pr 为普朗 特数; µ 为熔体粘度, u 为熔滴速度。在传热介质、面 积以及材料已经确定的情况下,高速度有利于获得较 高的对流传热系数,从而提高冷却速率。但当熔滴直 径 d 达到微米级后,粘度与速度的影响相对直径来说 是次要的^[10]。 辐射传导系数主要取决于传热距离。在气雾化器 中,熔滴冷却的环境可视为圆筒壁,热量由圆筒内部 向外部环境传导,显然辐射传导能力由雾化室中心径 向向外逐渐增大。同时,从回流区的温度场及气体速 度分布来看,相同直径熔滴在边沿的速度以及温差 ΔT(气体温度较低)也相对较大。因此,对于相同直径 的熔滴,处于雾化室边沿时由于传热系数高且温差 ΔT 大而获得的冷却速率相对中心位置熔滴较高,相同直 径熔滴冷却速率分布大致为由雾化室中心径向向外逐 渐增高。

对于同一位置不同直径的熔滴,其冷却速率取决于自身直径的大小,根据式(8),即冷却速率与*d*成反比。因此,在同一位置处,直径较小的熔滴获得的冷却速率高,直径较大的熔滴获得冷却速率较低。

如果熔滴冷却速率达到非晶化转变值则凝固成非 晶态,一般来说,小熔滴更容易凝固成非晶态,大熔 滴较难达到非晶化冷却速率而只能形核结晶。但是, 由于传热系数的差异,相同直径的熔滴处于不同位置 时可能获得不同的冷却速率从而经历不同的冷却过程 (结晶化或非晶化),实验结果如图 3 所示。不同位置 不同直径的熔滴可能获得相同的冷却速率。

紧耦合气雾化中熔滴冷却速率与直径和位置的复杂关系可由图 7 表示,横轴为熔滴距雾化室中心的径向距离(原点为中心),纵轴为熔滴的冷却速率,不同曲线即为不同直径熔滴在不同位置的冷却速率曲线。 紧耦合熔滴破碎后的直径一般呈正态分布,因此可以取占绝大质量比例部分的熔滴(忽略占极小比例的超细及超大熔滴)来表征。 d_{max} 和 d_{min} 分别表示有效直径中的最大和最小值,曲线 I和IV分别为相应直径最大和最小熔滴的冷却速率分布曲线, R_{max} 和 R_{min} 为相应的冷却速率最高和最低值,即为当次雾化中有效直径熔滴冷却速率的上下极限。曲线 II 表示能达到非晶化



图 7 熔滴的冷却速率分布示意图

Fig.7 Schematic diagram of distribution of cooling rate

转变值的最大直径 d。熔滴的冷却速率分布, R。为非晶 化临界转变速率, 即大于 d。的熔滴都无法形成非晶态 只能形核结晶,小于 d。的熔滴则有可能实现非晶转变。 曲线III表示某一直径 d(d_{min}<d<d_c)熔滴的冷却速率 分布曲线,显然只有距中心半径大于 L 的熔滴才能达 到非晶化冷却速率, 而位于 X 和 X²之间的熔滴只能形 核结晶。

根据上述分析,对冷却速率进行计算,参数见表 2。取占质量比例 99%以上的颗粒作为有效直径范围, 分别计算最大直径为 104 μm,最小直径为 2 μm 以及 非晶颗粒最大直径为 25 μm,3 个直径熔滴在雾化室 中心及边沿位置的冷却速率,结果如图 8 所示,可见, 本实验中熔滴冷却速率范围为 10⁴~10⁸ K/s。此外,根 据公式 γ=T_x/(T₁+T_g),其中,T_x,T₁和 T_g分别为晶化 温度、液相线温度和非晶化转变温度^[4], Al-Ni-Y 合金

表2 冷却过程的传热参数

Table 2	Heat transmission parameters	
参数		数值
初始温度,	$T_{\rm d}/{\rm K}$	1 100
气体温度, T_{g}/K	T/V	1 000(中心)
	1 g/ K	300(边缘)
环境温度,	$T_{\rm w}/{ m K}$	300
比热容, $C_l/(kJ)$	$kg^{-1}K^{-1}$	1.2
辐射常数, σ/(W	$V \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$	5.67×10^{-8}
黑度,	З	0.1
熔体密度, ρ_d	$(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	2.8×10^{3}
熔滴速度, u/(m·s ⁻¹)	50(中心)	
	150 (边沿)	
熔体粘度,μ	//(Pa·s)	0.001
热传导率,λ/(W	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	0.017 5





的临界冷却速率 R_c可以大致估算为 10⁵K/s,再根据式 (8)可反推得到临界直径 d_c为 25 μm 左右,直径小于 25 μm 的颗粒都有可能为非晶态,但由于熔滴所处雾 化位置不同,导致冷却速率不一致,有些熔滴达不到 R_c而凝固成枝晶组织,因此制得的 Al-Ni-Y 合金粉末 中出现了相同直径颗粒呈现不同组织形态的现象。

4 结 论

a. 紧耦合气雾化中,熔体的雾化过程极为复杂, 熔滴的冷却速率受到直径、雾化位置等多因素的影响, 难以用常规的方法有效表征。

b. 结合紧耦合气雾化机理以及非晶颗粒的形成 机制,根据确定成分合金具有非晶化临界冷却速率以 及 Al 基合金非晶化临界冷却速率高的特点,提出了一 种表征紧耦合气雾化熔滴冷却速率的新方法,比较客 观地反映了紧耦合气雾化的复杂过程。

c. 实验得出熔滴的冷却速率为 10⁴~10⁸ K/s, Al-Ni-Y 合金的非晶化临界冷却速率为 10⁵ K/s,能形 成非晶态的熔滴的最大直径为 25 μm;相同直径的熔 滴(小于 25 μm)由于雾化位置的差异获得的冷却速率 不同,呈现出结晶和非晶化 2 种冷却行为。实验结果 与理论分析结果相吻合。

参考文献:

- Ting J, Anderson I E. A computational fluid dynamics (CFD) investigation of the wake closure phenomenon[J]. Mater Sci Eng A, 2004, A379: 264–276.
- [2] Inoue A, Kita K, Ohtera K. Al-Ni-Y amorphous powders prepared by high pressure gas atomization[J]. Journal of Materials Science Letter, 1988, 11(7): 1287–1290.
- [3] Cardoso K R, Escorial A G, Lieblich M, et al. Amorphous and nanostructured Al-Fe-Nd powders obtained by gas atomization[J]. Mater Sci Eng A, 2001, A305: 89–97.
- [4] Lu Z P, Liu C T. A new approach to understanding and measuring glass formation in bulk amorphous materials[J]. Intermetallic, 2004, 12: 1035–1043.
- [5] Sobolev V V, Guilemany J M, Martin A J. Formation of powder particles during thermal interaction of liquid and solidified drops in the process of metal atomization[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1996, 62: 216–224.

- [6] Liu D M, Zhao J Z, Ye H Q. Modeling of the solidification of gas-atomized alloy droplets during spray forming[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 372: 229–234.
- [7] Liu Y Z. Large undercooling, rapid solidification, and nucleation mechanism during multistage atomization[J]. Powder Metallurgy, 2002,45 (2): 134-138.
- [8] Sun J F, Shen J, Li Z Y, et al. Heat transfer behavior of superalloy droplets during spray forming[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 13(2): 800–805.
- [9] Krauss M, Bergmann D, Fritsching U. In-situ particle temperature,velocity and size measurements in the spray forming process[J]. Mater Sci Eng A, 2002, A326: 154–164.
- [10] 李清泉. 紧密耦合气体雾化制粉原理[J]. 粉末冶金工业, 1999, 9(5): 3-16.

Li Qing-quan. The principle of powder production by the close-coupled gas atomization[J]. Powder Metallurgy Industry, 1999, 9(5): 3–16.

- [11] Inoue A, Kimura H. Fabrications and mechanical properties of bulk amorphous, noncrystalline, nanoquasicrystalline alloys in aluminum-based system[J]. Journal of Light Metals, 2001, 1(1): 31–41.
- [12] 司鹏程, 饶 雄, 李细江, 等. 大块非晶合金形成的控制因素 与制备技术[J]. 材料工程, 1998, 11(2): 3-7.
 SI Peng-cheng, RAO Xiong, LI Xi-jiang, et al. Controlling factors and fabrication technologies of bulk metallic glass[J]. Journal of Materials Engineering, 1998, 11(2): 3-7.
- [13] El-Genk M S, Saber H H. Minimum thickness of a flowing down liquid film on a vertical surface[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2001, 44(4): 2809–2825.
- [14] Senecal P K, Schmidt D P, Nouar I, et al. Modeling high-speed viscous liquid sheet atomization[J]. International Journal of Multiphase Flow, 1999, 25(3): 1073–1097.
- [15] Joseph D, Belanger J, Beavers G S. Breakup of a liquid drop suddenly exposed to a high-speed air stream[J]. International Journal of Multiphase Flow, 1999, 25(4): 1263–1303.
- [16] Chou W H, Faeth G M. Temporal properties of secondary drop breakup in the bag breakup regime[J]. International Journal of Multiphase Flow, 1998, 24(9): 889–912.
- [17] Fritsching U, Huang Z, Czisch C, et al. Powder production from melts by controlled gas atomization[C]//Euro PM2004 Conference Proceedings. Shrewsbury, Vienna: European Powder Metallurgy Association, 2004: 65–70.
- [18] Bergmann D, Fritsching U, Bauckhage K. A mathematical model for cooling and rapid solidification of molten metal droplets[J]. International Journal of Thermal Science, 2000, 39(2): 53–62.