



МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ С УЧЕТОМ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ СИНТЕЗА МАТЕРИАЛА ПОКРЫТИЯ

Ю. С. БОРИСОВ, д-р техн. наук, А. С. ЗАЦЕРКОВНЫЙ, инж., И. В. КРИВЦУН, д-р техн. наук
(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Разработана математическая модель для расчета динамики нагрева в плазменной струе композиционных порошкообразных частиц с учетом выделения тепла в результате химической реакции между исходными компонентами композиционных материалов. Создано программное обеспечение для компьютерной реализации разработанной модели. Проведен численный анализ особенностей нагрева и движения в струе плазмы композиционных частиц Ni-Al при учете тепловыделения в объеме частиц за счет экзотермической реакции образования интерметаллида.

Ключевые слова: плазменное напыление, композиционный порошок, нагрев частиц, экзотермическая реакция, интерметаллид, математическая модель, программное обеспечение

Правильный выбор совокупности технологических параметров, определяющих режим напыления, играет важную роль для получения качественных покрытий. Детальное теоретическое исследование отдельных физико-химических явлений, происходящих при нанесении покрытий плазмой, и создание на его основе соответствующих математических моделей позволяет предсказать влияние различных факторов на ход процесса в целом и во многих случаях избежать излишних финансовых затрат на проведение прямых экспериментов.

Для поиска оптимальных условий нагрева и движения напыляемых частиц необходимо прогнозировать динамику взаимодействия частицы с плазменной струей, а также процессы, протекающие внутри частицы. Важная технологическая особенность напыления с возможностью экзотермической реакции между наполнителями композиционных порошков заключается в использовании внутренних энергетических ресурсов частиц порошка при протекании реакции синтеза материала покрытия. В этом случае возможность прогнозирования и управления результирующими характеристиками покрытий может быть обеспечена путем создания специализированной математической модели плазменного нагрева частицы композиционного порошка с учетом термохимических преобразований внутри нее и их влияния на процесс плазменного напыления. Принципиальное отличие такой модели от разработанной ранее состоит в том, что она должна описывать нагрев частицы под воздействием двух источников тепла — внешнего (в виде теплового потока от плазменной струи) и внутреннего (в виде теплоты реакции синтеза). Кроме того, состав и структура частицы, а следовательно, и ее теплофизические характеристики

могут существенно изменяться в процессе нагрева по мере протекания химической реакции.

Рассмотрим модель нагрева сферической частицы, состоящей из экзотермически реагирующего композиционного материала, движущейся в плазменной струе с известными (предварительно вычисленными) распределениями температуры и скорости плазмы. Для расчета траектории и скорости движения частицы в струе используем разработанную ранее математическую модель [1], основанную на решении уравнения движения частицы в потоке плазмы под действием силы аэродинамического сопротивления. Для нахождения температурного поля в объеме частицы используем нестационарное уравнение теплопроводности с объемным источником тепла [2, 3]:

$$\rho \bar{C} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \chi \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \rho W_p \Phi(T, \eta). \quad (1)$$

Здесь $\rho(T)$ — массовая плотность частицы; $\bar{C}(T)$ — ее эффективная удельная теплоемкость; $T(r, t)$ — пространственно-временное распределение температуры в частице (где r — координата; t — время); $\chi(T)$ — коэффициент теплопроводности композиционного материала; W_p — удельная теплота экзотермической реакции синтеза материала покрытия; $\Phi(T, \eta)$ — скорость выделения тепла в результате протекания указанной реакции. Для ее определения можно использовать, например, закон, справедливый для гомогенных реакций [2]:

$$\Phi(T, \eta) = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \eta)^n, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \Phi(T, \eta), \quad (3)$$

где η — степень превращения исходных компонентов в конечный продукт; K_0 — предэкспоненциальный фактор; E — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; n — порядок реакции.



Уравнение (3) решается при начальном условии $\eta|_{t=t_n} = 0$, где t_n — время начала химической реакции, определяемое как время достижения материалом частицы температуры начала реакции T_p (с учетом времени ретардации [4]).

Уравнение (1) решается при начальном условии

$$T(r)|_{t=0} = T_0 \quad (4)$$

(здесь T_0 — исходная температура частицы), а также при следующих граничных условиях:

$$\frac{\partial T}{\partial r}|_{r=0} = 0; \left(\chi \frac{\partial T}{\partial r} \right)|_{r=a} = q, \quad (5)$$

где $q(t)$ — плотность теплового потока, вводимого плазмой через поверхность частицы [1]; $a(t)$ — ее текущий радиус. При начальном радиусе $a_0 = d_0/2$, где d_0 — начальный диаметр частицы, который может изменяться во времени в результате химического превращения пористого композиционного материала в плотный конечный продукт реакции, его плавления или испарения.

Предполагаем, что исходная частица композиционного порошка представляет собой смесь более мелких частиц двух различных материалов и имеет начальную пористость v_0 . Тогда для определения плотности такого композиционного материала можно использовать выражение

$$\rho = \frac{1 - v_0}{m_1/\rho_1 + m_2/\rho_2}, \quad (6)$$

где ρ_1, ρ_2 — плотность исходных компонентов композиционного порошка; m_1, m_2 — их массовая доля.

Эффективная удельная теплоемкость композиционного материала, рассчитываемая с учетом степени его превращения, может быть записана в виде

$$\bar{C}(T) = (1 - \eta)\bar{C}_n(T) + \eta\bar{C}_n(T). \quad (7)$$

Эффективная удельная теплоемкость прореагировавшей $\bar{C}_n(T)$ и непрореагировавшей $\bar{C}_n(T)$ части материала частицы, рассчитывается по следующим формулам:

$$\bar{C}_n(T) = c_n(T) + W_n^m \delta(T - T_n^m) + m_1 W_1^b \delta(T - T_1^b) + m_2 W_2^b \delta(T - T_2^b), \quad (8)$$

где $c_n(T)$ — удельная теплоемкость прореагировавшего материала; W_n^m — его скрытая теплота плавления; W_1^b, W_2^b — скрытая теплота кипения каждого из компонентов; T_n^m — температура плавления прореагировавшего материала; T_1^b, T_2^b — температура кипения каждого компонента смеси;

$$\bar{C}_n(T) = [c_1(T) + W_1^m \delta(T - T_1^m)]m_1 + [c_2(T) + W_2^m \delta(T - T_2^m)]m_2, \quad (9)$$

где $c_1(T), c_2(T)$ — удельная теплоемкость компонентов смеси; W_1^m, W_2^m — их скрытая теплота плавления; T_1^m, T_2^m — соответствующие температуры плавления. Везде под $\delta(x)$ понимается δ -функция.

С помощью описанной математической модели проведены расчеты траектории, скорости движения и температурного поля композиционных частиц Ni-Al, содержащих исходные компоненты в массовых долях $m_1 = 0,69$ (Ni) и $m_2 = 0,31$ (Al), имеющих начальную пористость $v_0 = 0,3$ и исходный диаметр 40...70 мкм, применительно к условиям напыления в плазменной струе смеси Ag + 20 % H₂, генерируемой плазмотроном с диаметром канала сопла-анода $d = 6$ мм, при токе дуги $I = 450$ А, расходе плазмообразующей смеси $G = 55$ л/мин (при этом напряжение на дуге составляет $U_d = 64,2$ В, электрическая мощность плазмотрона $P = 28,9$ кВт, КПД 62 %) и дистанции напыления 10 см. Расчет пространственных распределений температуры и скорости плазмы в рассматриваемой струе выполнен с помощью программного обеспечения CASPSP [1]. Для численного решения уравнения теплопроводности (1) использовали метод Кранка-Николсона [5] с дроблением шага по времени для полного учета скрытой теплоты плавления и испарения материала.

Значения коэффициентов лобового сопротивления и теплообмена частицы с плазмой, необходимые для решения уравнения движения и уравнения теплопроводности, вычисляли с помощью известных критериальных зависимостей, полученных для случая обтекания сферической частицы [6]. Значения теплофизических параметров алюминия и никеля, используемые для расчетов, приведены в таблице.

Теплопроводность χ пористого композиционного материала Ni-Al принималась равной $\chi_{Ni}(0,8 - v_0)$

Теплофизические свойства компонентов

Компоненты композиционного материала	Удельная теплоемкость c , Дж/(кг·К)	Плотность ρ , кг/м ³	Теплопроводность χ , Вт/(м·К)	Скрытая теплота, Дж/кг		Температура, К	
				плавления $W^m \cdot 10^{-6}$	парообразования $W^b \cdot 10^{-7}$	плавления T^m	кипения T^b
Алюминий:							
твердый	$766 + 0,459T$	2620	$254,7 - 0,0412T$	0,397	1,089	934	2720
жидкий	1178	2080	106,4				
Никель:							
твердый	$506,2 + 0,71T - 1,59 \cdot 10^{-7} / T^2$	8900	$67,3 - 0,033T + 8,8 \cdot 10^{-6} T^2$	0,302	0,638	1726	3073
жидкий	662,6	7910	69				

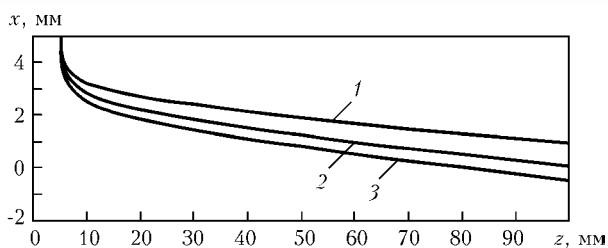


Рис. 1. Траектории движения частиц композиционного порошка Ni-Al различного диаметра в плазменной струе: 1 – $d_0 = 40$; 2 – 55; 3 – 70 мкм

[7], удельная теплота реакции образования интерметаллида AlNi составляла $W_p = 1,66 \cdot 10^6$ Дж/кг, порядок реакции $n = 1$; энергия активации – $E = 76 \cdot 10^3$ Дж/моль; фактор K_0 , определяющий скорость выделения тепла в процессе реакции, варьировался в диапазоне от 0 до $1 \cdot 10^6$ с⁻¹ [2]. Плотность образующегося интерметаллида AlNi выбиралась равной 5945 кг/м³, его теплопроводность – 90 Вт/(м·К), а удельная теплоемкость прореагировавшего материала $c_{п}(T) = 526,67 + 113,32 \cdot 10^{-3}T - 13,19 \cdot 10^{-5}T^2$ Дж/(кг·К) [2].

Условия ввода частиц в струю были следующими: расстояние точки ввода от оси плазмотрона составляет $x_0 = 5$ мм, а от его среза – $z_0 = 0,5$ см; угол ввода, отсчитываемый от горизонтали, $\phi = 0^\circ$; диаметр транспортирующего канала $d_c = 2$ мм; расход транспортирующего газа $g_c = 2,2$ л/мин, порошка $M_p = 1 \dots 10$ кг/ч.

На рис. 1 представлены рассчитанные траектории движения частиц композиционного порошка Ni-Al разного диаметра, которые свидетельствуют о существенном влиянии начального диаметра (массы) частицы на ее траекторию. Условия ввода частиц в струю выбирали таким образом, чтобы при среднем значении диаметра частицы ($d_0 = 55$ мкм) получить минимальное отклонение ее конечного положения на дистанции напыления от оси струи (рис. 1, кривая 2). За счет большей инерции частицы с диаметром $d_0 = 70$ мкм попадают в более горячие участки плазменной струи, благодаря чему обеспечивается их лучшее прогревание, и наоборот, у частиц с меньшим диаметром ($d_0 = 40$ мкм) происходит теплообмен с менее горячими участками, что позволяет избежать перегрева и потерю массы на испарение.

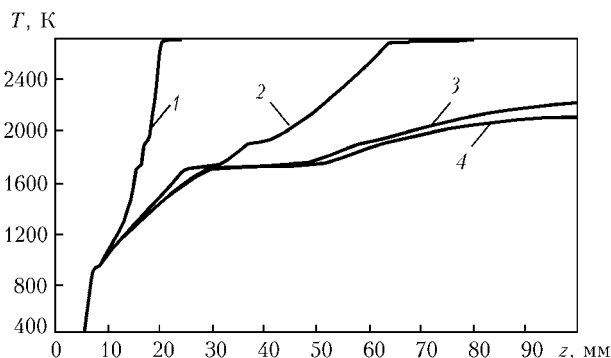


Рис. 2. Влияние скорости выделения теплоты реакции в частице композиционного порошка Ni-Al ($d_0 = 55$ мкм) на динамику ее нагрева в плазменной струе: 1 – $K_0 = 1 \cdot 10^6$; 2 – $1 \cdot 10^5$; 3 – $1 \cdot 10^4$ с⁻¹; 4 – без учета выделения теплоты реакции

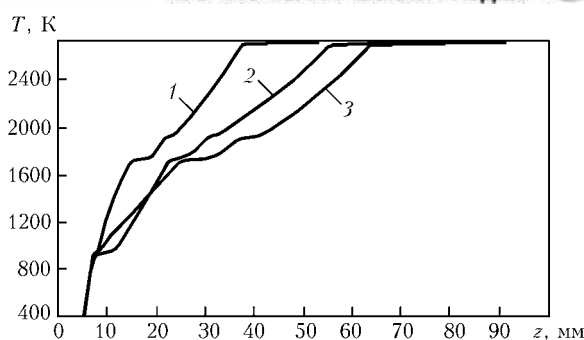


Рис. 3. Влияние исходного диаметра частиц композиционного порошка Ni-Al на динамику их нагрева в плазменной струе ($K_0 = 1 \cdot 10^5$ с⁻¹): 1 – $d_0 = 40$; 2 – 70; 3 – 55 мкм

При фиксированном диаметре частицы ($d_0 = 55$ мкм) проводили расчеты температурного поля в частице для различных значений предэкспоненциального фактора K_0 , характеризующего скорость выделения тепловой энергии за счет протекания химической реакции. Из рис. 2 следует, что при $K_0 = 1 \cdot 10^6$ с⁻¹ внутренний источник тепла вносит существенный вклад в динамику нагрева частицы уже на начальном участке ее движения (на рис. 2–4 приведены расчетные кривые температуры в центре и на поверхности частиц по дистанции напыления). Совместное действие двух источников тепловой энергии приводит в этих условиях к излишнему перегреву частицы вплоть до кипения, т. е. к неэффективному использованию теплоты реакции синтеза.

Снижение значений K_0 до $1 \cdot 10^5$ с⁻¹ сдвигает достижение зоны перегрева до точки 6,5 см по пути движения частицы, что означает увеличение полезной доли тепла, вносимого внутренним источником. При $K_0 = 1 \cdot 10^4$ с⁻¹ развитие процесса экзотермического синтеза затормаживается настолько, что температурная кривая для такой частицы мало отличается от частицы Ni-Al без учета выделения тепла за счет реакции синтеза. Эти результаты позволяют заключить, что изменение интенсивности развития процесса экзотермического синтеза в композиционных частицах в условиях плазменного напыления может существенно сказаться на динамике нагрева напыляемого материала.

На рис. 3 представлены результаты оценки влияния размера частиц композиционного порошка

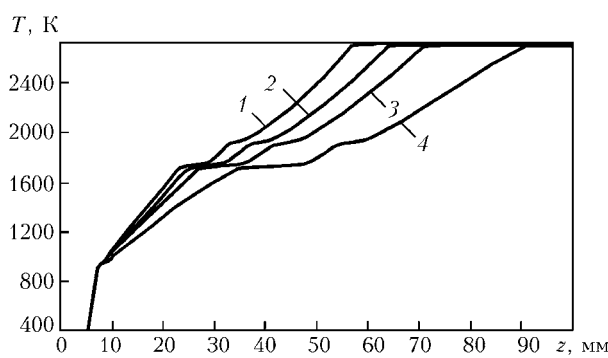


Рис. 4. Динамика нагрева частиц композиционного порошка Ni-Al в плазменной струе при различной загрузке струи порошком ($d_0 = 55$ мкм, $K_0 = 1 \cdot 10^5$ с⁻¹): 1 – $M_p = 1$; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 10 кг/ч



на динамику их нагрева. Хотя в этом случае отличие кривых нагрева для частиц диаметром 40, 55 и 70 мкм не так велико, как при изменении K_0 , однако следует отметить, что увеличение размера частиц способствует некоторой задержке в развитии процесса синтеза. При определенных условиях это может привести к тому, что в момент достижения поверхности напыляемой основы частицы разного диаметра будут иметь не только различную температуру, но и различную степень завершенности процесса синтеза.

Аналогичный эффект достигается при увеличении расхода порошка напыляемого материала (рис. 4). При повышении расхода порошка происходит замедленное развитие процесса синтеза. Поскольку при этом срабатывает эффект охлаждения плазменной струи, то очевидно, что аналогичный результат будет иметь место и при снижении полезной мощности плазматрона.

Таким образом, результаты численных экспериментов свидетельствуют о значительном влиянии теплоты химической реакции синтеза материала покрытия на динамику плазменного нагрева частиц в процессе напыления композиционного порошка. Математическая модель, предложенная в настоящей работе, позволяет учитывать вклад термохимического взаимодействия компонентов частиц порошка и прогнозировать динамику нагрева, ско-

рость движения и траекторию напыляемых частиц в зависимости от различных входных параметров. Программная реализация этой модели дает возможность автоматизировать процесс проведения численных экспериментов по плазменному напылению экзотермически реагирующих композиционных порошков и может служить инструментом для решения инженерных задач по выбору оптимальных параметров получения покрытий из материалов такого типа.

1. *Компьютерное моделирование процесса плазменного напыления* / Ю. С. Борисов, И. В. Кривцун, А. Ф. Мужиченко и др. // Автомат. сварка. — 2000. — № 12. — С. 42–51.
2. *Итин В. И., Найбороденко Ю. С.* Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1989. — 212 с.
3. *Shaw K. G., McCoy K. P., Trogolo J. A.* Fabrication composite spray powders using reaction synthesis // Proc. of 7th National thermal spray conf., June 20–24, 1994. — Boston, 1994. — P. 509–514.
4. *Шориоров М. Х.* Физико-химическое взаимодействие компонентов в композиционных материалах // Композиционные материалы. — М.: Наука, 1981. — С. 11–18.
5. *Андерсон Д., Таннехилл Дж., Плетчер Р.* Вычислительная гидромеханика и теплообмен. — М.: Мир, 1990. — Т. 1. — 384 с.
6. *Цветков Ю. В., Папфилов С. А.* Низкотемпературная плазма в процессах восстановления. — М.: Наука, 1980. — 359 с.
7. *Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П.* Теплопроводность смесей и композиционных материалов. — Л.: Энергия, 1974. — 264 с.

A mathematical model is developed for calculation of the dynamics of heating of composite particles in a plasma jet, taking into account the evolution of heat as a result of a chemical reaction between the initial components. Software is developed for computer implementation of the developed model. Numerical analysis was performed of the features of heating and motion of Ni-Al composite particles in the plasma jet, taking into account the heat evolution in the particle volume through exothermal reaction of intermetallics formation.

Поступила в редакцию 31.01.2003

НОВОСТИ НКМЗ

НКМЗ изготавливает гидротехническое оборудование для Мексики

НКМЗ приступил к выполнению крупного заказа промышленников Мексики — созданию гидромеханического оборудования для строящейся в Эль-Кахоне гидроэлектростанции.

В активе новокраматорцев — порядка 200 т сложнейших наукоемких агрегатов, в числе которых — гидроцилиндры, гидроприводы управление к ним, гидронагружатели и другое.

Отгрузка этого уникального оборудования будет осуществляться поэтапно, начиная с июля текущего года, и завершится в июле 2005 г.

Это уже второй заказ, поступивший на НКМЗ с североамериканского континента, на изготовление гидротехнического оборудования. В 1994 г. новокраматорцы поставили для мексиканского гидроузла в Сан-Рафаэле 100 т аналогичных агрегатов.

В изготовлении гидротехнического оборудования на НКМЗ накоплен сорокалетний опыт. Гидротехника с новокраматорской маркой хорошо известна в десятках стран мира. Она многие годы надежно эксплуатируется на таких ГЭС, как Асуанская (Египет), Нурекская (Таджикистан), Красноярская, Волжанская, Саратовская, Куйбышевская и другие (Россия), на гидроузлах Анголы, Вьетнама, Алжира, Марокко, Болгарии и др.