

УДК 533.9, 536.4

Критериальные условия формирования полых микросфер при плазменной обработке агломерированных частиц*

О.П. Солоненко

*Институт теоретической и прикладной механики
им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск*

E-mail: solo@itam.nsc.ru

Выполнен теоретический анализ процессов при плазменной обработке агломерированных частиц в контексте получения полых микросферических порошков. С использованием полученных приближенных теоретических решений впервые сформулированы в критериальном виде требования к потоку плазмы, а также характеристикам агломерата и его материалу, выполнение которых необходимо для формирования полых микросферы, в частности, максимального диаметра и минимальной толщины оболочки. Работа может представлять интерес для специалистов в области технологий получения и применения порошковых материалов.

Ключевые слова: ультрадисперсная частица, агломерат, плазменная обработка агломерированных порошков, плотность теплового потока, нагрев, плавление, полая микросфера, толщина оболочки, оксид алюминия.

Введение

В работе [1] показаны технологические возможности термической плазмы при обработке различных агломерированных порошков с целью получения полых микросфер металлов, сплавов и оксидных керамик. Несмотря на большой практический и научный интерес к таким порошкам [1–4 и др.], до настоящего времени отсутствуют физические и теоретические основы, позволяющие априори оптимизировать режим плазменной обработки и достоверно прогнозировать диаметр и толщину оболочки получаемых полых микросфер. В настоящей работе в качестве исходных рассматриваются агломерированные частицы декамикронных размеров, получаемые с помощью распылительной сушки (рис. 1). Такие частицы образуются из большого количества случайно упакованных ультрадисперсных частиц (УДЧ), имеют округлую форму и характеризуются, как правило, открытой пористостью. Их обработка в плазменной струе может приводить к формированию как полых микросфер-баллонов, так и микросфер с распределенными газовыми включениями (рис. 2). Реализация того или иного сценария зависит от интенсивности межфазного переноса тепла и времени пребывания агломерата в плазменной струе. Как отмечалось в работе [1], независимо от метода получения агломерированных частиц (распылительная сушка, мехобработка в энергонапряженных

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Президиума СО РАН в рамках Междисциплинарного Интеграционного проекта № 98 на 2012–2014 гг.

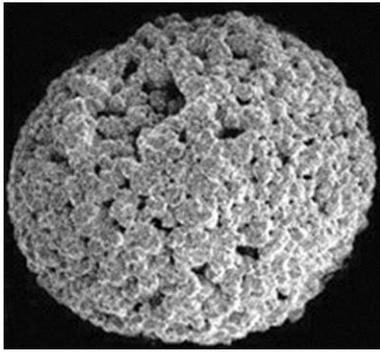


Рис. 1. Типичный вид агломерированной частицы, полученной распылительной сушкой.

планетарных мельницах и т.п.) образование полых микросфер имеет много общего. Данный процесс включает следующие этапы: 1) нагрев агломерата до момента достижения его поверхностью температуры плавления; одновременно, вследствие теплового расширения, происходит свободное истечение газа из пористого каркаса частицы в окружающую среду; 2) образование устойчивой поверхностной пленки расплава, капсулирующей оставшийся газ в пористом каркасе частицы; как будет показано далее, масса газа $m_{g0}^{(c)}$,

оставшегося в объеме частицы, во многом определяет диаметр и толщину оболочки полых микросферы; 3) дальнейший нагрев частицы и направленное от ее поверхности к центру плавление УДЧ, их слияние и вовлечение в растущий слой расплава вследствие идеального смачивания и минимизации поверхности фронта плавления; одновременно происходит вытеснение газа внутрь твердого пористого каркаса движущимся фронтом или захват расплавом газовых включений; 4) завершение плавления агломерата, образование либо внутренней газовой полости и жидкой сферической оболочки, либо сферической капли с распределенными газовыми пузырьками, дальнейший нагрев капли-баллона вплоть до температуры кипения материала УДЧ; 5) последующая закалка капли-баллона, при которой полая капля может затвердевать как с внешней, так и с внутренней поверхности.

Целью настоящей работы является получение приближенных теоретических решений, позволяющих в критериальном виде формулировать требования к плотности мощности теплового потока q от плазмы к агломерированной частице с учетом эффективных характеристик ее материала, выполнение которых необходимо для формирования полых микросферы контролируемого диаметра и толщины оболочки. Такой подход, в отличие от компьютерного моделирования, требующего проведения многопараметрических расчетов [1], позволяет оперативно, с достаточной для инженерной практики точностью, проводить оптимизацию режимов плазменной обработки.

1. Критериальные условия формирования полых микросферы

Рассмотрим процесс нагрева и плавления сферического агломерата размером D_{p0} в несколько десятков микрон, образованного из твердых сферических УДЧ с характерным

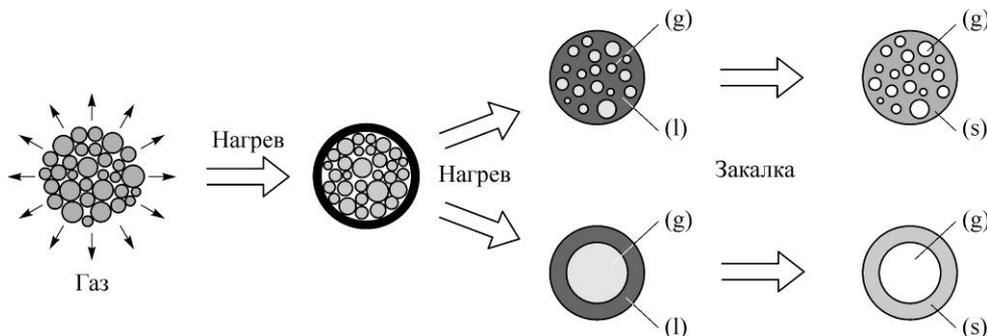


Рис. 2. Феноменологическая схема последовательных стадий плазменной обработки агломерированной частицы и формирования полых микросферы или микросферы с распределенными в ее объеме газовыми включениями.

Состояния частицы: g — газ, l — жидкое, s — твердое.

размером $d_p \ll D_{p0}$. Пусть P — его объемная пористость, которая считается открытой, а T_{p0} — начальная температура в момент ввода в поток плазмы, характеризуемый плотностью мощности q (Вт/м²). Введем в рассмотрение эффективные свойства гетерогенного материала: $(\rho c)_p^{(s)} = (1-P)(\rho c)_1^{(s)} + P(\rho c)_2$ — удельная объемная теплоемкость, где $(\rho c)_1^{(s)}$, $(\rho c)_2$ — объемные теплоемкости материала УДЧ и газа, ρ, c — плотность и теплоемкость; нижние индексы $i = 1, 2$ отвечают соответственно материалу УДЧ и газу, а верхние индексы s и l — значениям параметров для твердого и жидкого состояний материала. Теплопроводность пористого материала частицы определим согласно [5], т.е. $\lambda_p^{(s)} = \lambda_1^{(s)} / [1 + P(\lambda_1^{(s)} / \lambda_2 - 1)]$. Считаем, что эффективные теплофизические свойства $(\rho c)_p^{(s)}$, $\lambda_p^{(s)}$ и др. пористого материала не зависят от температуры и получены осреднением в интервале температур $[T_{p0}, T_{1m}]$, T_{1m} — температура плавления УДЧ; $\bar{a}_p^{(s)} = \bar{\lambda}_p^{(s)} / (\bar{\rho c})_p^{(s)}$ — температуропроводность. Под $L_p(P) = (1-P)L_{1m}$ понимается эффективная теплота плавления гетерогенного материала. Очевидно, при прочих равных условиях конечный диаметр D_p и толщина оболочки Δ_p полый капли будут зависеть от массы газа $m_{g0}^{(c)}$, оставшегося (капсулированного) в поровом объеме агломерата к моменту t_f образования поверхностной пленки расплава, а также от степени последующего перегрева полый капли, которая лимитируется температурой T_{1b} кипения материала УДЧ. С одной стороны, величина $m_{g0}^{(c)} < m_{g,max} = \pi \rho_g (T_{p0}) D_{p0}^3 P / 6$, т.е. ограничена сверху начальной массой газа, а, с другой — $m_{g0}^{(c)} \geq m_{g,min} = \pi \rho_g (T_{1m}) D_{p0}^3 P / 6$, что отвечает случаю, когда к моменту t_f агломерированная частица равномерно прогрета и ее температура равна T_{1m} . Фактическая же масса газа определяется распределением температуры в агломерате в момент времени t_f , т.е. $m_{g0}^{(c)} = 4\pi P \int_0^{R_{p0}} \rho_g(T) r^2 dr$, $R_{p0} = D_{p0} / 2$.

Следовательно, величина $m_{g0}^{(c)}$ зависит от толщины теплового пограничного слоя в частице $\delta(t_f) = \sqrt{12a_p^{(s)} t_f}$, которая в момент $t_a = R_{p0}^2 / 12a_p^{(s)}$ равна R_{p0} , т.е. при $t = t_a$ тепловое возмущение достигнет центра частицы. Вводя в рассмотрение безразмерные переменные $\bar{r} = r / R_{p0}$, $Fo = a_p^{(s)} t / R_{p0}^2$, $\vartheta(Fo, \bar{r}) = [T(Fo, \bar{r}) - T_{p0}] / [T_{1m} - T_{p0}]$, сформулируем краевую задачу, характеризующую нагрев твердой частицы-агломерата:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial Fo} = \frac{1}{\bar{r}^2} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \bar{r}^2 \frac{\partial \vartheta}{\partial \bar{r}}; \quad \vartheta(0, \bar{r}) = 0, \quad \bar{r} \in [0; 1], \quad \left. \frac{\partial \vartheta}{\partial \bar{r}} \right|_{\bar{r}=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial \vartheta}{\partial \bar{r}} \right|_{\bar{r}=1} = Ki_p^{(s)}, \quad t > 0, \quad (1)$$

где $Ki_p^{(s)} = qR_{p0} / \lambda_p^{(s)} (T_{1m} - T_{p0})$ — критерий Кирпичева [6]. По аналогии с работой [7] приближенное решение задачи (1), характеризующее динамику температуры поверхности частицы на этапе ее нерегулярного нагрева ($Fo \leq Fo_a = 1/12$), имеет вид:

$$\vartheta(Fo, 1) = Ki_p^{(s)} (Fo + 2\sqrt{Fo/3}), \quad (2)$$

Решая уравнение (2) при $\vartheta(Fo_f, 1) = 1$, найдем значение времени $Fo_f = (\sqrt{1 + 3/Ki_p^{(s)}} - 1)^2 / 3$, необходимого для нагрева поверхности частицы до температуры

плавления. Далее потребуем выполнения условия $Fo_f/Fo_{\bar{\delta}} = 1$, где $Fo_{\bar{\delta}} = \bar{\delta}^2 / 12$ — момент времени, для которого безразмерная толщина теплового пограничного слоя в частице $\bar{\delta} = \delta / R_{p0}$, $0 < \bar{\delta} \leq 1$. В результате получим обобщенные условия:

$$Fo_f(\bar{\delta}) = \bar{\delta}^2 (\sqrt{1 + 3/Ki_p^{(s)}} - 1)^2 / 36, \quad Ki_p^{(s)}(\bar{\delta}) = 3 / [(1 + \bar{\delta} / 2)^2 - 1]. \quad (3)$$

Разрешая второе уравнение, входящее в (3), относительно плотности мощности теплового потока q , получим следующее условие в размерном виде:

$$q(\delta) = 3\lambda_p^{(s)}(T_{1m} - T_{p0}) / [(1 + \delta / 2R_{p0})^2 - 1]R_{p0}. \quad (4)$$

Ниже в качестве модельного материала УДЧ принят $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, теплофизические свойства которого достаточно хорошо изучены как для твердого, так и для жидкого состояний. Воспользуемся следующими данными, характеризующими свойства оксида алюминия в жидком состоянии, рекомендованными в монографии [8]:

- плотность $\rho_1^{(l)}(T) = 3030 - 1,08(T - 2327)$, кг/м³, $T \in [2327; 2900]$ К;
- теплопроводность $\lambda_1^{(l)}(T) = 2,05 \cdot [1 - 5,3 \cdot 10^{-4}(T - 2327)]$, Вт/(м·К), $T \in [2327; 2800]$ К;
- поверхностное натяжение $\sigma_1^{(l)}(T) = 0,66 - 1,95 \cdot 10^{-4}(T - 2327)$, Н/м, $T \in [2327; 2800]$ К.

На рис. 3а и 3б представлены обобщенные зависимости критерия Кирпичева $Ki_p^{(s)}$ и относительной массы газа $\bar{m}_{g0}^{(c)} = m_{g0}^{(c)} / m_{g,max}$, оставшегося в частице к моменту времени $Fo_f(\bar{\delta})$, от безразмерной толщины $\bar{\delta}$ теплового пограничного слоя. Как видно,

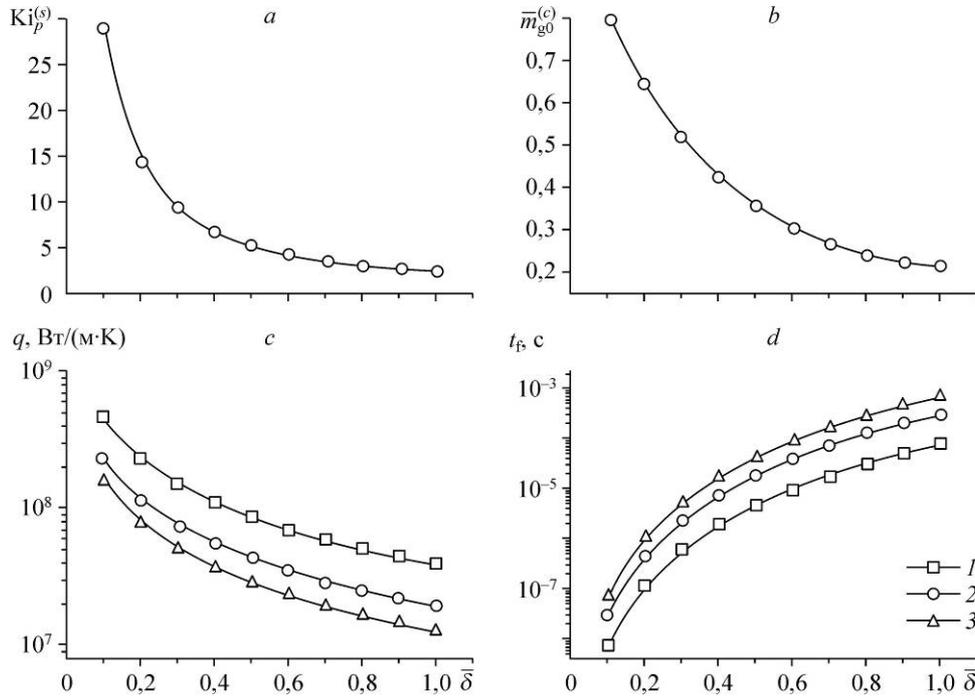


Рис. 3. Зависимости критерия Кирпичева (а), относительной массы капсулированного газа (б), плотности теплового потока от плазмы к частицам (с), а также времени достижения поверхностью агломерированных частиц температуры плавления (д) от относительной толщины теплового пограничного слоя при обработке агломератов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ размером $D_{p0} = 50$ (1), 100 (2) и 150 (3) мкм (пористость $P = 0,45$) в режиме нерегулярного нагрева.

параметр $\bar{m}_g^{(c)}$ в зависимости от интенсивности нагрева частицы претерпевает существенные изменения. Следует отметить, что он не зависит от величины открытой пористости агломерата.

На рис. 3с и 3d приведены соответственно плотности мощности теплового потока q и времена t_f , необходимые для обеспечения указанных выше условий нагрева частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ размером $D_{p0} = 50, 100$ и 150 мкм (пористость $P = 0,45$). Считаем, что в начальный момент времени поровый объем агломератов заполнен воздухом при температуре $T_{p0} = 300$ К. Температура плавления $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, в соответствии с [8], принята равной $T_{1m} = 2327$ К. Как видно, требования к плотности мощности теплового потока q для обеспечения необходимого режима нестационарного нагрева при прочих равных условиях возрастают с уменьшением начального размера D_{p0} агломерата.

Следует отметить, что условия (3) являются необходимыми, но, вообще говоря, не достаточными. Для получения поллой микросферы, кроме того, необходимо обеспечить полное плавление агломерата, а при необходимости и его перегрев вплоть до температуры кипения T_{1b} .

Интенсивность направленного плавления УДЧ, объемная доля которых в агломерированной частице равна $1 - P$, определяется плотностью теплового потока от плазмы к частице, а полнота ее плавления, при прочих равных условиях, зависит от времени пребывания частицы в зоне активной термообработки. Определим время t_m , необходимое для полного плавления частицы при заданном значении q . Для полного плавления агломерата необходимо нагреть (градиентно или безградиентно) гетерогенный материал в объеме частицы до температуры плавления ультрадисперсных включений и обеспечить их полное плавление. Запишем уравнение интегрального баланса тепла:

$$V_{p0} \left[(\rho c)_p^{(s)} (T_{1m} - T_{p0}) + (1 - P) \rho_1^{(s)} L_{1m} \right] + V_{p,m} (\rho c)_1^{(l)} \left[1 - \left(1 - \frac{\Delta_{p,m}}{R_{p,m}} \right)^3 \right] \left[T_{1m} + \frac{\Delta_{p,m} q}{2 \lambda_1^{(l)}} \right] = \int_0^{t_m} q(t) S_p(t) dt, \quad (5)$$

в левой части уравнения (5) приведены соответственно количество тепла, необходимого на нагрев агломерата до температуры плавления, плавление УДЧ и перегрев оболочки поллой капли к моменту завершения плавления частицы, а в правой части — количество тепла, которое должно быть получено частицей при ее нахождении в потоке плазмы, $\lambda_1^{(l)}$ — эффективная теплопроводность расплава, $V_{p0} = 4\pi R_{p0}^3 / 3$ — начальный объем агломерата, $V_{p,m} = 4\pi R_{p,m}^3 / 3$ — объем поллой капли в момент времени t_m ; $\bar{R}_{p,m} = R_{p,m} / R_{p0}$, $\bar{\Delta}_{p,m} = \Delta_{p,m} / R_{p,m}$, где $\Delta_{p,m}, R_{p,m}$ — толщина оболочки и радиус поллой капли в момент времени t_m .

Аппроксимируя интеграл в правой части уравнения (5), с учетом $q = \text{const}$, в виде

$$\int_0^{t_m} q(t) S_p(t) dt = 4\pi q \int_0^{t_m} R_p^2(t) dt \approx 2\pi q (R_{p0}^2 + R_{p,m}^2) t_m,$$

приводя затем полученное уравнение к безразмерному виду и разрешая его относительно времени Fo_m плавления частицы, имеем

$$Fo_m = \frac{2}{3(1 + \bar{R}_{p,m}^2) \text{Ki}_p^{(s)}} \left\{ 1 + \text{Ste}_p^{(s)} + \bar{R}_{p,m}^3 \frac{(\rho c)_1^{(l)} [1 - (1 - \bar{\Delta}_{p,m})^3]}{(\rho c)_p^{(s)}} \cdot \frac{1 + \text{Ki}_p^{(l)} / 2}{1 - T_{p0} / T_{1m}} \right\}, \quad (6)$$

где $Ste_p^{(s)} = \rho_1^{(s)} L_p(P) / (\rho c)_p^{(s)} (T_{1m} - T_{p0})$ — критерий фазового перехода Стефана–Кутателадзе, $Ki_p^{(l)} = q \Delta_{p,m} / \lambda_1^{(l)} T_{1m}$ — критерий Кирпичева, характеризующий степень перегрева жидкой оболочки полый капли в момент времени $Fo_m = a_p^{(s)} t_m / R_{p0}^2$.

При выводе уравнения (5) предполагалось, что в процессе плавления агломерата распределение температуры в сечении расплавленного внешнего слоя квазистационарно. Следовательно, температура поверхности полый капли в момент t_m равна $T_{surf}^{(l)}(t_m) = T_{1m} + q \Delta_{p,m} / \lambda_1^{(l)}$. Поскольку температура поверхности не может быть выше температуры T_{1b} кипения материала частицы, получаем ограничение сверху на плотность теплового потока $q_{max} \leq \lambda_1^{(l)} (T_{1b} - T_{1m}) / \Delta_{p,m}$.

При направленном плавлении агломерата (от его поверхности к центру) текущая поверхность фронта плавления, вообще говоря, не сферична, а является кусочно как огибающей поверхностей полностью расплавленных УДЧ, так и разделяющей твердую и жидкую фазы внутри отдельных, не полностью расплавленных УДЧ. Вследствие слияния соседних жидких УДЧ, случайно распределенных в слое, прилегающем к фронту плавления, и их поглощения фронтом объем пространства в слое (с начальной пористостью P), заполненного газом, уменьшается. Характерное время t_j полного слияния двух жидких УДЧ диаметром d_p соответствует времени закрытия поры того же диаметра $t_j = 2\mu_{1m} d_p / 3\sigma_{1m}$, где μ_{1m} , σ_{1m} — динамическая вязкость и поверхностное натяжение расплава при температуре плавления. Для оксида алюминия $\mu_{1m} = 0,0573$ Па·с, $\sigma_{1m} = 0,66$ Н/м. При $d_p = 10^{-6}$ и $5 \cdot 10^{-6}$ м будем иметь соответственно $t_j = 5,8 \cdot 10^{-8}$ и $2,9 \cdot 10^{-7}$ с, что, как минимум, на три-четыре порядка меньше характерного времени полного плавления агломерата и на один-два порядка меньше характерного времени прохождения фронта плавления через один слой УДЧ. Это приводит к вытеснению газа, имеющего температуру $T_g \approx T_{1m}$, по поровым сообщающимся микроканалам внутрь частицы. В зависимости от упаковки УДЧ в агломерате газ вытесняется как к центру частицы, так и в поперечном направлении вследствие выравнивания давления в пористом каркасе перед фронтом плавления.

На рис. 4а, 4б приведены расчетные значения диаметра $D_{p,m}$ полый капли, сформированной в результате плавления агломерата, и относительной толщины $\bar{\Delta}_{p,m} = \Delta_{p,m} / D_{p,m}$ ее оболочки в зависимости от безразмерной толщины $\bar{\delta}$ теплового пограничного слоя на стадии нерегулярного нагрева частицы. Как видно, масса газа, капсулированного в частице в момент $t = t_f$, существенно влияет на конечные характеристики полый микросферы. Так, при $\bar{\delta} = 0,1$ относительная доля капсулированного газа $\bar{m}_{g0}^{(c)}$ составляет величину $\approx 0,8$ (рис. 3б). В этом случае при температуре плавления размеры полых капель, сформированных из агломерированных частиц, превосходят их начальные размеры $D_{p0} = 50, 100$ и 150 мкм соответственно на 35, 45 и 49 % (рис. 4а). На рис. 4б видно, что с увеличением начального размера агломератов степень относительного увеличения размера полых капель ($\bar{D}_{p,m} = D_{p,m} / D_{p0}$) при прочих равных условиях возрастает, а относительная толщина их оболочки ($\bar{\Delta}_{p,m} = \Delta_{p,m} / D_{p,m}$) уменьшается (5,4, 4,3 и 3,9 % соответственно). При $\bar{\delta} = 1$ относительная доля капсулированного

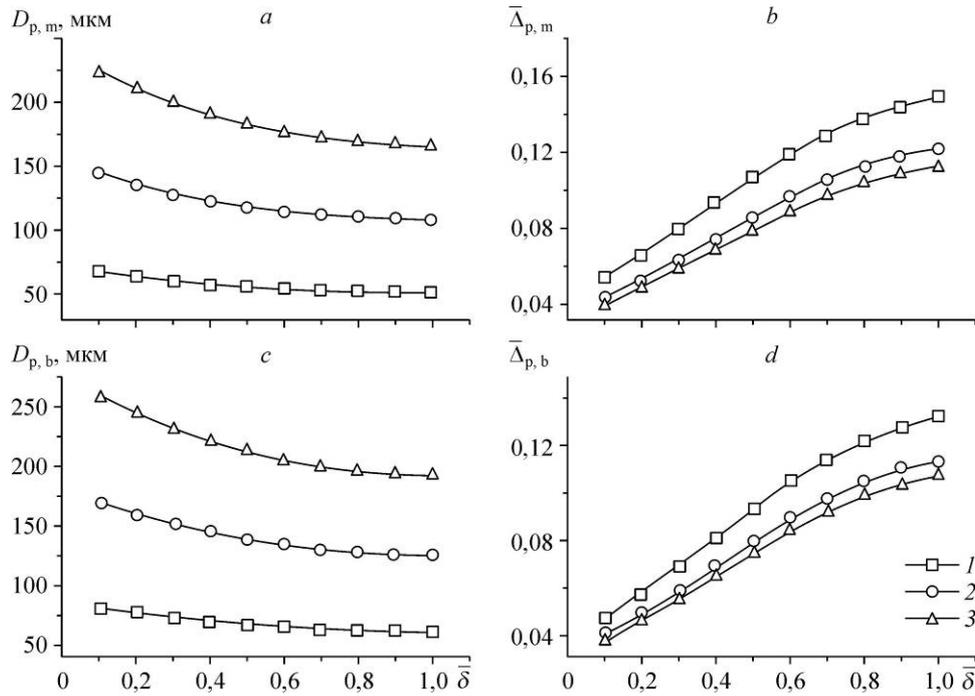


Рис. 4. Диаметры $D_{p,m}$ (a), $D_{p,b}$ (c) и относительные толщины оболочки $\bar{\Delta}_{p,m} = \Delta_{p,m}/D_{p,m}$ (b), $\bar{\Delta}_{p,b} = \Delta_{p,b}/D_{p,b}$ (d) полых микросфер $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных при обработке агломератов размером $D_{p0} = 50$ (1), 100 (2) и 150 (3) мкм (пористость $P = 0,45$), нагретых до температур плавления (T_{1m}) и кипения (T_{1b}) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ соответственно.

газа составляет величину $\bar{m}_{g0}^{(c)} \approx 0,2$ (рис. 3b), что при прочих равных условиях приводит к значительному уменьшению относительного размера сформированных полых капель ($\bar{D}_{p,m} \approx 1, 8$ и 11 % соответственно, см. рис. 4a) и увеличению относительной толщины их оболочки ($\bar{\Delta}_{p,m} \approx 15, 12$ и 11 % соответственно, см. рис. 4b). Абсолютные значения диаметра $D_{p,m}$ и толщины оболочки $\Delta_{p,m}$ полый микросферической капли находятся из следующих уравнений (при $T_p = T_{1m}$), предложенных в работе [9]:

$$P_{g\infty} + \frac{2\sigma_1^{(l)}(T_p)}{R_p} \cdot \left(1 + \frac{1}{1 - \Delta_p / R_p}\right) - \frac{3m_{p0}^{(c)}RT_g}{4\pi R_p^3 M_g(T_g)} (1 - \Delta_p / R_p)^{-3} = 0, \quad (7)$$

$$1 - \Delta_p / R_p = \sqrt[3]{1 - \frac{3m_{p0}}{4\pi\rho_1^{(l)}(T_p)R_p^3}}, \quad (8)$$

где R_p, Δ_p — искомый радиус полый капли и толщина ее оболочки, $m_{p0} = 4\pi\rho_{10}^{(s)}(1-P)R_{p0}^3/3$ — исходная масса УДЧ в агломерате, $P_{g\infty}$ — давление окружающей среды, R — универсальная газовая постоянная, $M_g(T_g)$ — относительная молекулярная масса газа при температуре оболочки, т.е. при $T_g = T_p$. Допущение о том, что $T_g = T_p$,

вполне обосновано, поскольку характерное время $t_{\Delta} \sim \Delta_p^2 / a_1^{(l)}$ выравнивания температуры в сечении оболочки при ее толщине $\Delta_p \sim 5$ мкм и температуропроводности жидких оксидов $a_{1m}^{(l)} \sim 10^{-6}$ м²/с равно $t_{\Delta} \sim 2,5 \cdot 10^{-5}$ с, что как минимум на два порядка меньше характерного времени пребывания частицы в высокотемпературной области несущего потока плазмы. Таким образом, в первом приближении можно считать, что для полых частиц справедливо допущение о безградиентном характере нагрева их оболочки. В то же время оценки постоянной времени нагрева газа, находящегося внутри полый капли, выполненные для воздуха, азота, аргона, гелия и водорода, позволяют в первом приближении использовать допущение о равенстве мгновенных температур газа внутри полый капли и ее оболочки при радиусе газовой полости $R_g \sim 50$ мкм и менее.

Найдем значение времени Δt_b , необходимого для нагрева полый капли от температуры плавления T_{1m} до температуры кипения T_{1b} материала УДЧ. Запишем приближенное уравнение интегрального баланса тепла частицы, пренебрегая, ввиду относительной малости, вкладом тепла на нагрев газа внутри полый капли:

$$m_{p0} \int_{T_{1m}}^{T_{1b}} c_1^{(l)}(T) dT = 4\pi q \int_{t_m}^{t_m + \Delta t_b} R_p^2(t) dt, \quad (9)$$

где q — как и выше, заданная плотность теплового потока.

Осредняя теплоемкость материала и площадь внешней поверхности полый капли в интервале температур $[T_{pm}; T_{pb}]$, получим приближенное уравнение относительно Δt_b ,

$$m_{p0} \bar{c}_1^{(l)}(T_{1b} - T_{1m}) = 2\pi [R_p^2(T_{1m}) + R_p^2(T_{1b})]^2 q \Delta t_b,$$

решая которое, будем иметь

$$\Delta t_b = \frac{m_{p0} \bar{c}_p^{(l)}(T_{1b} - T_{1m})}{2\pi [R_p^2(T_{1m}) + R_p^2(T_{1b})] q}.$$

Приводя полученное выражение к безразмерному виду, окончательно получаем

$$\Delta Fo_b = \frac{2(1-P)\rho_{10}^{(s)} \bar{c}_p^{(l)}(T_{1b} - T_{1m})}{3(\rho c)_p^{(s)} (\bar{R}_{p,m}^2 + \bar{R}_{p,b}^2)} \cdot \frac{1}{Ki_p^{(s)}}, \quad (10)$$

где $\bar{R}_{p,b} = R_{p,b} / R_{p0}$ — безразмерный радиус полый капли при температуре кипения. Таким образом, оценка для безразмерного времени Fo_b , необходимого для плавления агломерата и нагрева сформированной полый капли до температуры кипения, запишется в виде $Fo_b = Fo_m + \Delta Fo_b$, где Fo_m и ΔFo_b определяются зависимостями (6) и (10) соответственно.

На рис. 4с, 4d приведены расчетные значения диаметра $D_{p,b}$ и относительной толщины $\bar{\Delta}_{p,b} = \Delta_{p,b} / D_{p,b}$ оболочки полых капель $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, нагретых до температуры кипения ($T_{1b} = 3233$ К), в зависимости от безразмерной толщины $\bar{\delta}$ теплового пограничного слоя на стадии нерегулярного нагрева агломерированной частицы. При этом абсолютные значения диаметра $D_{p,b}$ и толщины оболочки $\Delta_{p,b}$ находились путем решения уравнений (7), (8) при $T_p = T_{1b}$. Значения плотности $\rho_{1b}^{(l)}$ и поверхностного натяжения $\sigma_{1b}^{(l)}$

расплава оксида алюминия при температуре кипения находились с помощью экстраполяции по приведенным выше зависимостям.

Как следует из представленных данных, при $\bar{\delta} = 0,1$ размеры полых капель, сформированных из агломерированных частиц, более значимо превосходят их начальные размеры ($D_{p0} = 50, 100$ и 150 мкм) — на 61, 69 и 72 % соответственно (рис. 4с), а относительная толщина их оболочки $\bar{\Delta}_{p,m} \approx 4,7, 4$ и $3,8$ % соответственно (рис. 4д). При $\bar{\delta} = 1$ имеем соответственно $\bar{D}_{p,b} \approx 21, 25$ и 27 % (рис. 4с) и $\bar{\Delta}_{p,b} \approx 13,2, 11,3$ и $10,7$ % соответственно (рис. 4д).

На рис. 5а–5д приведены зависимости, характеризующие времена t_m и t_b , рассчитанные согласно формуле (6) и с учетом (10) соответственно. Расчеты выполнены для условий обработки, приведенных на рис. 3с.

2. Проверка реализуемости критериальных условий для плазменных струй

При обработке в плазме порошковых частиц плотность мощности теплового потока обычно представляется в виде

$$q = \alpha_p (T_f - T_{p,R_p}) = \frac{\lambda_f}{D_p} \text{Nu}_p (T_f - T_{p,R_p}), \quad (11)$$

где α_p — коэффициент теплообмена между плазмой и сферической частицей, зависящий от теплофизических свойств рабочего газа, размера частицы и режима ее обтекания потоком плазмы, T_f — температура несущего потока, T_{p,R_p} — текущая температура поверхности частицы, λ_f — теплопроводность газа при температуре T_f , Nu_p — число Нуссельта, значение которого, как правило, лежит в диапазоне $2 \leq \text{Nu}_p \leq 10$ и зависит от относительной скорости “частица–плазма” в зоне эффективной обработки порошка.

Коэффициенты теплопроводности газов при соответствующих характерных температурах равны: воздух — $T_f = 6000$ К, $\lambda_f = 2,4$ Вт/(м·К); азот — $T_f = 6000$ К, $\lambda_f = 2,3$ Вт/(м·К); аргон — $T_f = 12000$ К, $\lambda_f = 1,4$ Вт/(м·К); гелий — $T_f = 5000$ К, $\lambda_f = 1,35$ Вт/(м·К); водород — $T_f = 4000$ К, $\lambda_f = 14,8$ Вт/(м·К).

С учетом сказанного оценим характерные диапазоны плотностей мощности тепловых потоков к агломерированным частицам $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($D_{p0} = 50, 100$ и 150 мкм, пористость $P = 0,45$) для различных плазмообразующих сред:

- воздух, азот: а) $q_{\min} \approx 5,47 \cdot 10^8$ Вт/м², $q_{\max} \approx 2,74 \cdot 10^9$ Вт/м², $D_{p0} = 50$ мкм;
 б) $q_{\min} \approx 2,74 \cdot 10^8$ Вт/м², $q_{\max} \approx 1,37 \cdot 10^9$ Вт/м², $D_{p0} = 100$ мкм;
 в) $q_{\min} \approx 1,82 \cdot 10^8$ Вт/м², $q_{\max} \approx 0,91 \cdot 10^9$ Вт/м², $D_{p0} = 150$ мкм;
- аргон: а) $q_{\min} \approx 6,55 \cdot 10^8$ Вт/м², $q_{\max} \approx 3,28 \cdot 10^9$ Вт/м², $D_{p0} = 50$ мкм;
 б) $q_{\min} \approx 3,28 \cdot 10^8$ Вт/м², $q_{\max} \approx 1,64 \cdot 10^9$ Вт/м², $D_{p0} = 100$ мкм;
 в) $q_{\min} \approx 2,18 \cdot 10^8$ Вт/м², $q_{\max} \approx 1,09 \cdot 10^9$ Вт/м², $D_{p0} = 150$ мкм;
- гелий: а) $q_{\min} \approx 2,54 \cdot 10^8$ Вт/м², $q_{\max} \approx 1,27 \cdot 10^9$ Вт/м², $D_{p0} = 50$ мкм;
 б) $q_{\min} \approx 1,27 \cdot 10^8$ Вт/м², $q_{\max} \approx 6,35 \cdot 10^8$ Вт/м², $D_{p0} = 100$ мкм;
 в) $q_{\min} \approx 0,85 \cdot 10^8$ Вт/м², $q_{\max} \approx 4,23 \cdot 10^8$ Вт/м², $D_{p0} = 150$ мкм;
- водород: а) $q_{\min} \approx 2,19 \cdot 10^9$ Вт/м², $q_{\max} \approx 1,09 \cdot 10^{10}$ Вт/м², $D_{p0} = 50$ мкм;
 б) $q_{\min} \approx 1,1 \cdot 10^9$ Вт/м², $q_{\max} \approx 5,48 \cdot 10^9$ Вт/м², $D_{p0} = 100$ мкм;
 в) $q_{\min} \approx 7,3 \cdot 10^8$ Вт/м², $q_{\max} \approx 3,63 \cdot 10^9$ Вт/м², $D_{p0} = 150$ мкм.

Сравнивая полученные оценки диапазонов плотности теплового потока для различных условий плазменной обработки с данными, представленными на рис. 3с, 3d и рис. 5, можно сделать следующие выводы.

Энергетические возможности плазменных струй позволяют осуществлять высокоскоростной нагрев агломерированных частиц оксидов, обеспечивая при этом достаточно высокую долю капсулированного газа ($m_{g0}^{(c)} \sim 0,7$, а при необходимости и более). Однако гарантированное плавление агломерированных частиц оксидов, характеризуемых достаточно высоким уровнем пористости ($P \sim 0,35$ и более) и низкой теплопроводностью ($\lambda_p^{(s)} \sim 1$ Вт/(м·К) и менее), представляет собой серьезную проблему, которая становится значимой по мере увеличения размера агломератов ($D_p \sim 100$ мкм и более), поскольку их плавление, как правило, осуществляется в условиях градиентного нагрева пористого ядра частицы. При этом в процессе плавления возможно начало испарения с поверхности расплавленного слоя. Но поскольку характерное время тепловой релаксации порошковых частиц существенно меньше характерного времени их ускорения потоком плазмы, при использовании стандартных плазмотронов с турбулентным истечением струи, обычно применяемых для плазменного напыления, возможно, при соответствующем выборе режима обработки, обеспечить гарантированное плавление агломерированных частиц оксидов ($D_p \sim 50$ мкм и менее) в пределах начального участка плазменной струи. Гарантированное же плавление агломерированных частиц оксидов ($D_p \sim 100$ мкм и более) и перегрев сформировавшихся полых капель до температуры кипения возможны

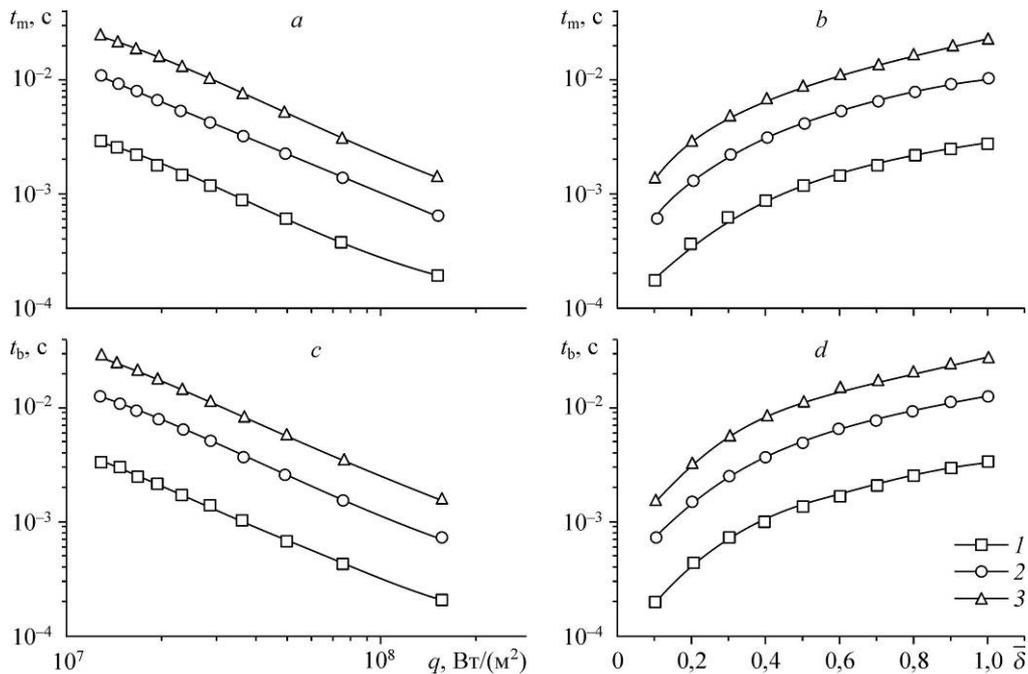


Рис. 5. Зависимости времени t_m полного плавления агломерированных частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($D_{p0} = 50$ (1), 100 (2) и 150 (3) мкм, пористость $P = 0,45$) (a, b) и времени t_b нагрева сформированных полых капель до температуры кипения (c, d) от плотности мощности теплового потока $q = q(\bar{\delta})$ от плазмы к частице (a, c), необходимого для завершения первого этапа при заданной толщине $\bar{\delta}$ теплового пограничного слоя (см. рис. 3с), и от соответствующей толщины $\bar{\delta}$ теплового пограничного слоя в момент завершения первого этапа (b, d).

лишь при использовании плазмотронов с ламинарным истечением высокоэнтальпийных струй [10], а также высокочастотных и гибридных плазмотронов [11] за счет кратного увеличения времени пребывания частиц в зоне активной обработки. Как следует из результатов, представленных на рис. 4, максимальный размер полых капли и минимальная толщина ее оболочки достигается при ее перегреве до температуры кипения.

Выводы

Впервые предложены теоретические основы, позволяющие в критериальном виде формулировать требования к потоку плазмы, при обработке в котором агломерированных частиц могут быть получены полые микросферические капли контролируемого размера и толщины оболочки. Размер полых капли и толщина ее оболочки зависят от степени дегазации пористого агломерата на стадии его нерегулярного нагрева и образования тонкой поверхностной пленки расплава, капсулирующей оставшийся газ. При этом окончательные значения параметров, характеризующих полую микросферу, зависят от перегрева сформировавшейся полых капли и интенсивности ее последующей закалки, поскольку при медленном охлаждении перегретой полых капли происходит восстановление ее размера и толщины оболочки, которые имели место в момент формирования при температуре плавления.

Список обозначений

t , с — время,	L_m , Дж/кг — скрытая теплота плавления/затвердевания,
r , м — радиальная координата внутри частицы,	D_p , м — диаметр частицы, полых капли,
T , К — температура,	R_p , м — радиус частицы, полых капли,
m , кг — масса,	d_p , м — диаметр ультрадисперсных частиц, образующих агломерат,
q , Вт/м ² — плотность теплового потока от плазмы к частице,	P — пористость агломерированной частицы,
ρ , кг/м ³ — удельная плотность,	p , Па — давление газа,
c , Дж/кг·К — удельная теплоемкость,	Δ , м — толщина оболочки полых частицы, капли,
λ , Вт/м·К — теплопроводность,	δ , м — толщина теплового пограничного слоя.
$a = \lambda/\rho c$, м ² /с — температуропроводность,	
σ , Н/м — поверхностное натяжение,	

Нижние индексы

p, g — частица и газ, заполняющий ее поровый объем,	m, b — отвечает температуре плавления и кипения материала частицы,
$j = 1, 2$ — отвечает материалу частицы и внутреннему газу,	0 — начальное значение параметра,
	∞ — окружающая среда.

Верхние индексы

s, l — твердое и жидкое состояния материала соответственно.

Безразмерные переменные и критерии подобия

$\bar{r}, \bar{D}, \bar{R}, \bar{\Delta}$, etc — пространственные переменные,	$Ki_p^{(l)} = q\Delta_{p,m} / \lambda_1^{(l)} T_{1m}$ — критерий Кирпичева,
ϑ — температура,	характеризующий нагрев жидкой оболочки на стадии плавления агломерата,
$Fo = a_{pm}^{(s)} t / D_p^2$ — число Фурье,	$Ste_p^{(s)} = (1 - P)\rho_1^{(s)} L_{1m} / (\rho c)^{(s)} (T_{1m} - T_{p0})$ — критерий Стефана–Кутателадзе, характеризующий плавление агломерированной частицы.
$Ki_p^{(s)} = qR_{p0} / \lambda_p^{(s)} (T_{1m} - T_{p0})$ — критерий Кирпичева, характеризующий нагрев агломерата,	

Список литературы

1. Solonenko O.P., Gulyaev I.P., Smirnov A.V. Thermal plasma processes for production of hollow spherical powders: theory and experiment // J. of Thermal Sci. and Technology. 2011. Vol. 6, No. 2. P. 219–234.
2. Hurevich V., Pawlowski L., Smurov I. Heating of porous particles in plasma flame // Proc. of Int. Thermal Spray Conf. March 4–6, Essen, Germany, 2002. P. 32–36.
3. Karoly Z., Szepvolgyi J. Hollow alumina microspheres prepared by RF thermal plasma // Powder Technology, 2003. Vol. 132. P. 211–215.
4. Kumar A., Gu S. Modelling impingement of hollow metal droplets onto a flat surface // Intern. J. of Heat and Fluid Flow. 2012. Vol. 37. P. 189–195.
5. Физико-химические процессы обработки материалов концентрированными потоками энергии / Под ред. А.А. Углова. М.: Наука, 1989. 268 с.
6. Лыков А.В. Теплообмен: справочник. М.: Энергия, 1978. 480 с.
7. Дейнеко В.В. Методы приближенного решения обыкновенных дифференциальных уравнений. Новосибирск: Издатель, 1993. 240 с.
8. Маурах М.А., Митин Б.С. Жидкие тугоплавкие окислы. М.: Metallurgy. 1979. 288 с.
9. Solonenko O.P., Smirnov A.V., Gulyaev I.P. Spreading and solidification of hollow molten drop under impact onto substrate: computer simulation and experiment // Complex Systems: 5th Intern. Workshop on Complex Systems, 25–28 September 2007, Sendai, Japan, AIP Conf. Proceedings. 2008. Vol. 982. P. 561–568.
10. Солоненко О.П., Смирнов А.В. Ноу-хау. Многофункциональный плазмотрон для генерации стабильной, протяженной, малозумной квазиламинарной струи. Конструктивное решение. Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича Сибирского отделения РАН (ИТПМ СО РАН). 2007.
11. Solonenko O.P., Nishiyama H., Smirnov A.V., Takana H., Jang J. Visualization of arc and plasma flow patterns for advanced material processing // J. of Visualization. 2015. Vol. 18. DOI: 10.1007/s12650-014-0221-6.

Статья поступила в редакцию 4 августа 2014 г.