

POEM 法制备微米级 Cu 球形粒子的传热与凝固行为模拟研究

王旭东^{1,2}, 李鹏宇^{1,2}, 汤思璠¹, 岳怡心¹, 姚曼¹, 董伟¹

(1. 大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024)

(2. 大连理工大学 辽宁省凝固控制与数字化制备技术重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 脉冲微孔喷射法(POEM)制备微米级球形粒子是典型的无容器传热和凝固过程, 制备出的球形粒子具有粒径均一、圆整度高、热履历一致等特点, 对流和辐射主导的传热机制对其制备工艺、凝固过程和组织控制至关重要。针对脉冲微孔喷射法微米级球形金属粒子的制备过程、冷却传热与凝固特征, 本研究建立了三维球坐标系下的粒子传热与凝固数值计算模型, 考虑纯 Cu 粒子在无约束凝固过程中的对流和辐射换热特点, 采用温度回升法处理纯金属的凝固潜热, 计算了金属粒子在凝固过程不同阶段的温度变化与分布特点, 考察了粒子凝固进程中的温度梯度、冷却速率、液固界面推进与凝固速度; 模拟分析粒子的对流、辐射换热特征及贡献强度, 探讨了不同制备工艺对粒子对流换热的影响, 为 POEM 法微米级球形粒子制备工艺的优化和凝固过程调控提供参考。

关键词: 球形金属粒子; 脉冲微孔喷射法; 传热与凝固; 对流和辐射换热; 数值模拟

中图法分类号: TG146.1⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)01-0124-12

球形微米级粒子尺寸介于纳米和毫米之间, 下承纳米加工的上限, 上承机械加工的下限, 在增材制造、电子封装、精密制造等领域具有无可替代的作用^[1-3], 圆整度高、尺寸均匀金属球形粒子制备技术的开发和应用得到了广泛关注^[4]。按成形机制划分, 微米级球形粒子制备方法可分为以下 3 类: 基于机械剪切成形的切丝/打孔法^[5]; 基于液滴喷射凝固成形的气雾化法^[6]、脉冲微孔喷射法^[7]等; 以及基于浆料分散成形的凝胶注模法^[8]。微米级球形粒子的冷却速率极高, 通常在 10^3 K/s 以上, 热冲击对凝固过程的影响十分显著, 晶粒尺寸 ($10^0\text{--}10^2 \mu\text{m}$) 大幅降低, 偏析也得到极大改善, 鉴于粒子在尺寸、传热特征、制备过程等方面特殊性, 建模与数值计算成为探讨粒子传热与凝固行为的首要途径。

张胤等^[9]依据传热学理论和牛顿力学, 建立了雾化法球形粒子制备过程的传热数值模型, 研究了金属粒子的温度变化与凝固特征。赵九洲等^[10-11]基于群体动力学, 提出了描述合金雾化液滴凝固过程的动力学模型, 探讨了液滴尺寸、速度等因素对 Al-4.5%Cu 合金粒子凝固过程的影响。王鹏云等^[12]以改进的水平集

法为基础, 建立了逐滴喷射金属微粒子的气液两相流模型, 研究了气体脉冲宽度和脉冲压力对粒子初速和尺寸的影响。N. Yodoshi^[13]、董伟等^[14-16]建立了基于牛顿冷却定律的粒子传热模型, 计算了 $\text{Fe}_{76}\text{Si}_{10}\text{B}_4$ 和 Fe 基合金微粒子形成完全非晶相的临界冷却速率。D. Gianoglio 等^[17]采用气雾化法制备 Al-4.5%Cu 合金粒子, 结合建立的传热数值模型, 考察了晶胞间距与冷却速率、粒子尺寸间的联系。

微米级球形粒子成形过程中, 液-固前沿温度梯度、凝固界面的推进速度均与粒子的冷却和传热行为密切相关, 是制备工艺与凝固组织控制的核心。但在已有研究和建立的模型中, 普遍认为由于粒子的直径较小, Biot 数低于 0.015, 将粒子传热视为集总模型(温度均匀分布), 忽略其内部的热传导与液-固界面的推进^[18-21]。然而, 实验研究证实, 在合金导热系数较低或直径尺寸较大等条件下, 球形粒子在径向上的组织存在显著区别^[22], 这是由于凝固过程中粒子的表面和中心出现了极大的温度梯度, 温度的不均匀分布、液-固界面前沿的温度梯度对凝固组织的形貌和分布有着重要影响。鉴于此, 针对微米级球形粒子成形过程的

收稿日期: 2023-01-22

基金项目: 国家自然科学基金 (51974056, 51474047)

作者简介: 王旭东, 男, 1979 年生, 博士, 教授, 大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024, 电话: 0411-84707347, E-mail: hler@dlut.edu.cn

传热和凝固特征,本研究基于有限差分法,在三维球坐标系下建立了描述金属粒子传热、凝固过程的数值计算模型,对粒子冷却过程中的温度变化、传热特点和凝固进程进行计算和分析,把握影响粒子换热的主导机制与主要因素,为 POEM 法微米级球形粒子的制备与凝固过程调控提供支持。

1 POEM 法微粒子制备原理及实验结果

脉冲微孔喷射法(pulsated orifice ejection method, POEM)是一种按需喷射的微米级球形金属粒子制备技术,高温脉冲微孔喷射设备主要分为真空系统、温度控制、差压控制、压电陶瓷驱动、粒子喷射以及收集系统六部分组成,如图 1 所示。

实验原料选择标号为 TU2 纯度 99.97% 的无氧铜,作为料锭置于高纯石墨制备的坩埚内。实验开始,先将腔室内部抽真空至 10^{-3} Pa,然后充入惰性气体(He 或 Ar)至一个标准大气压,加热坩埚至熔点以上 20 °C 并保温 20 min,调节坩埚内外差压使其产生正的压力差。设定脉冲电压和波形经放大器传递给压电陶瓷,带动压电陶瓷底部的传动杆做往复运动。熔融的金属熔液在传动杆的作用下受迫扰动,在差压控制系统的共同作用下,当扰动的能量超过微孔处液面的表面张力引起的附加应力时,一定量的微液滴从液面离散出来,降落过程中在表面张力作用下形成球形粒子,制备频率可高达 1000 Hz。金属液滴在惰性保护气体中

以一定的初始速度下落,与周围气体及设备腔室器壁发生热交换,液滴温度快速降低,当温度到达液相线温度后开始凝固,同时释放结晶潜热,直至液滴完全凝固。将制备的纯 Cu 粒子置于光学显微镜和扫描电子显微镜下观察其形貌和尺寸,4 个不同直径的金属微粒子如图 2 所示,直径分别为 150、200、300 和 400 μm,尺寸的偏差分别在 8.28、2.02、4.31 和 3.22 μm 之内;150 μm 纯 Cu 粒子的表面形貌及横截面形貌如图 3 所示,粒子内部晶粒尺寸较小,数目相近,表明制得的粒子圆整度高、粒径均一,热履历几乎完全一致^[23-25],下文即针对不同直径球形粒子的传热和凝固行为进行建模计算和分析。

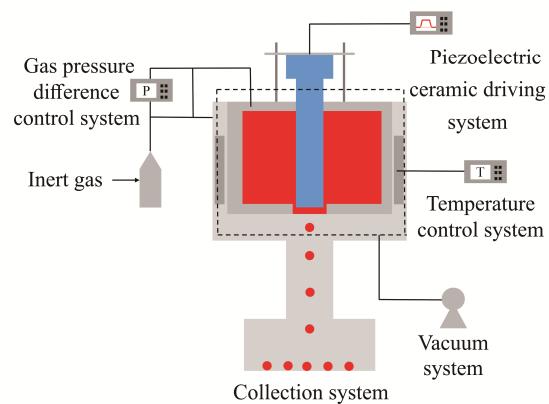


图 1 脉冲微孔喷射法制备装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the preparation device of POEM

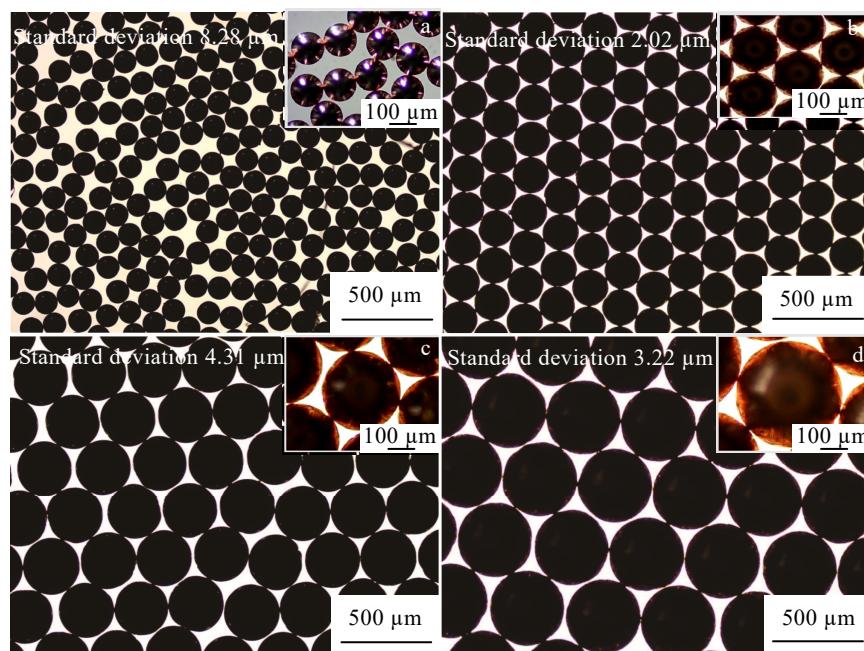


图 2 不同直径的铜粒子及其标准偏差

Fig.2 Cu particles of different diameters and their standard deviations: (a) 150 μm, (b) 200 μm, (c) 300 μm, and (d) 400 μm

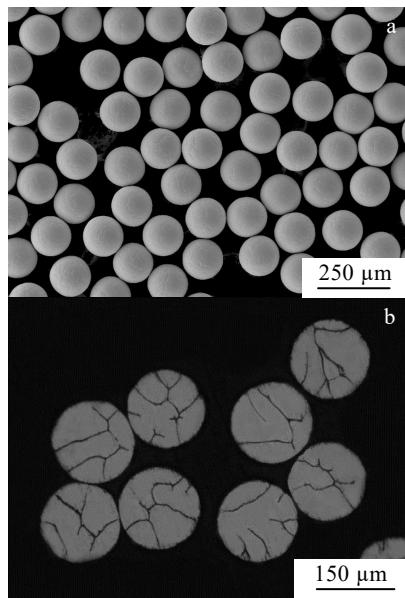


图 3 150 μm 铜粒子形貌

Fig.3 SEM image of surface topography (a) and OM image of cross-sectional topography (b) of 150 μm copper particles

2 传热数值计算模型描述

2.1 传热-凝固数值计算模型

2.1.1 模型假设

微米级铜球 ($d \leq 400 \mu\text{m}$) 的凝固时间极短 ($< 0.3 \text{ s}$)^[26], 且在下落过程中趋近于微重力状态, 因此可忽略粒子内部熔体热对流对传热的影响, 仅考虑导热传热, 此外, 建立模型时还需作如下假设:

- (1) 将粒子视为完整的球体, 忽略凝固过程中的收缩和变形;
- (2) 粒子表面各处的换热条件相同;
- (3) 腔室内壁温度恒定, 为冷却水温度;
- (4) 铜的密度、比热和导热系数等物性参数随温度变化, 视为温度的函数。

2.1.2 控制方程

基于以上假设, 在三维球坐标系下, 将球心置于坐标系原点, 在 r 、 θ 、 φ 方向上划分网格, r 、 θ 、 φ 分别表示径向距离、天顶角、方位角, 单位分别为 m、rad 和 rad, 取值范围分别是 $r \in [0, +\infty)$ 、 $\theta \in [0, \pi]$ 、 $\varphi \in [0, 2\pi]$, 将粒子划分成体积不同的单元体, 如图 4 所示, 其中 ABCD-A'B'C'D' 即为微粒子内部单元体。

建立粒子的传热控制方程:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho c_p T) = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial \varphi} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\lambda \sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) + Q \quad (1)$$

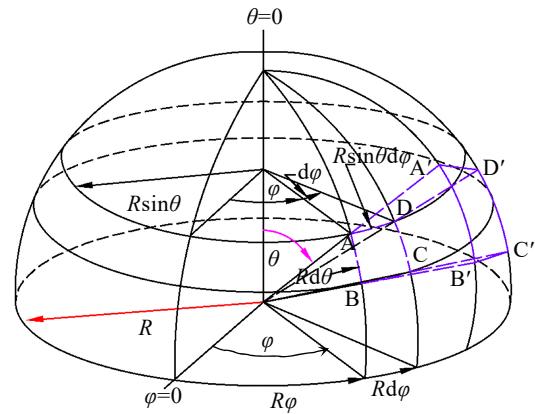


图 4 球坐标系剖分单元体示意图

Fig.4 Schematic diagram of the spherical coordinate system dividing the unit body

式中, ρ 是密度, kg/m^3 ; c_p 是比热, $\text{J}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$; t 是时间, s ; λ 是导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$; T 为微元体温度, $^\circ\text{C}$; Q 为粒子内热源, J ; 计算过程中将凝固潜热作为内热源处理。

2.1.3 凝固潜热处理

由于计算物质为纯金属铜, 因此, 采用温度回升^[27-29]处理结晶潜热。假设结晶潜热呈线性释放, 则纯金属在凝固过程中下一时刻温度可描述为:

$$(T^{p+1})^* = \frac{T_L \cdot L + T^{p+1} \cdot c_p \cdot (T_L - T_S)}{L + c_p \cdot (T_L - T_S)} \quad (2)$$

式中, T^p 是前一时刻的温度, T^{p+1} 是没有考虑潜热释放的下一时刻温度, $(T^{p+1})^*$ 是考虑潜热释放下一时刻校正的温度, T_L 和 T_S 分别是液相线温度和固相线温度, $^\circ\text{C}$; L 是结晶潜热, kJ/kg 。纯金属的固相线和液相线温度相同, 因此将补偿的温度变化表示为液相线与当前时刻未补偿温度的差值。

2.2 初始条件和边界条件

对于计算中的初始条件, 坩埚内金属熔体温度保持在 $T_0=1103$ $^\circ\text{C}$, 冷却气室中惰性气体温度与气室壁面温度相同, 为 $T_g=T_w=20$ $^\circ\text{C}$, 液滴经微孔喷出时的下落初速度 v_0 为 2 m/s。球形液滴从微孔处形成后以一定初速下落, 在凝固过程中不与容器和铸型接触, 是无约束、无接触的特殊凝固过程, 与环境的热交换主要以对流和辐射为主, 即粒子与惰性气体的对流换热以及向容器内腔的辐射换热。

2.2.1 辐射换热

对于辐射换热, 热流可通过下式计算:

$$q_{\text{rad}} = \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4) \quad (3)$$

式中, q_{rad} 为辐射换热所产生的热流密度, W/m^2 ; ε 为液滴的黑度或辐射率, 本研究取 0.8; σ 为斯蒂芬-波尔兹曼常数, $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}^4)$, 数值为 5.67×10^{-8} ; T 为粒子表面温度, $^\circ\text{C}$; T_w 为环境温度, $^\circ\text{C}$ 。

2.2.2 对流换热

对于对流换热, 有:

$$q_{\text{conv}} = -h(T - T_g) \quad (4)$$

式中, q_{conv} 为对流换热所产生的热流密度, W/m^2 ; h 为对流换热系数, $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$; T_g 为气体温度, $^\circ\text{C}$ 。假设液滴在静止气体中下落与静止液滴在强制对流环境中传热条件相同, 传热系数 h 可以通过 Ranz-Marshall 方程确定^[1]:

$$h = \frac{k_g}{d} (2.0 + 0.6 \sqrt{Re} \sqrt[3]{Pr}) \quad (5)$$

$$Re = \rho_g d v_m / \mu_g \quad (6)$$

$$Pr = c_{pg} \mu_g / k_g \quad (7)$$

式中, Re 为雷诺数; Pr 为普朗特数; d 为冷却当量长度, m , 在此为粒子直径; k_g 为气体热导率, $\text{W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$; v_m 为金属粒子与气体的相对运动速度, m/s , 计算过程中忽略气体的运动, v_m 视为粒子的运动速度; ρ_g 为气体密度, kg/m^3 ; μ_g 为气体的黏度系数, $\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$; c_{pg} 为气体比热, $\text{J}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$ 。

本研究中, 在氦气和氩气环境下雷诺数取值范围分别为 2.16~21.39、18.70~185.27, 任意条件下雷诺数值都小于 1000, 符合 Ranz-Marshall 方程适用条件。

基于以上分析, 粒子与周围环境的热交换为辐射和对流热流密度之和:

$$q_{\text{total}} = q_{\text{rad}} + q_{\text{conv}} \quad (8)$$

2.2.3 粒子运动速度

从式(5)、(6)可以看出, 计算对流换热的前提是粒子的运动速度 v_m 是已知的, 因此, 需要对粒子下落中的运动行为进行分析和求解。忽略粒子下落过程中所受的气体阻力, 在重力的作用下, 以匀加速直线运动下落, 可依据初始速度和下落高度来计算粒子在某一时刻的瞬时速度:

$$t_t = \left(\sqrt{v_0^2 + 2gh_t} - v_0 \right) / g \quad (9)$$

$$v_t = \sqrt{v_0^2 + 2gh_t} \quad (10)$$

式中, t_t 是粒子的下落时间, s ; h_t 是粒子下落距离, m ; g 是重力加速度, m/s^2 , 数值为 9.81; v_0 和 v_t 是粒子的初始速度和瞬时速度, m/s 。代入式(4)后, 即

可计算粒子的对流换热热流密度。

2.3 方程离散与稳定性条件

2.3.1 传热控制方程离散

采用显示有限差分方法离散传热控制方程, 将粒子沿径向、天顶角和方位角方向划分网格, 时间上采用向前差分, 空间采用中间差分, 得到内部单元, 边界单元差分方程:

$$T_{i,j,k}^{p+1} = \frac{\alpha(r_{i,j,k} + \Delta r/2)^2 \Delta \tau}{(r_{i,j,k} \cdot \Delta r)^2} T_{i+1,j,k}^p + \frac{\alpha(r_{i,j,k} - \Delta r/2)^2 \Delta \tau}{(r_{i,j,k} \cdot \Delta r)^2} T_{i-1,j,k}^p \\ + \frac{\alpha \sin(\theta_{i,j,k} + \Delta \theta/2) \cdot \Delta \tau}{\sin \theta_{i,j,k} (r_{i,j,k} \Delta \theta)^2} T_{i,j+1,k}^p + \frac{\alpha \sin(\theta_{i,j,k} - \Delta \theta/2) \Delta \tau}{\sin \theta_{i,j,k} (r_{i,j,k} \Delta \theta)^2} T_{i,j-1,k}^p \\ + \frac{\alpha \Delta \tau}{(r_{i,j,k} \cdot \sin \theta_{i,j,k} \cdot \Delta \varphi)^2} (T_{i,j,k+1}^p + T_{i,j,k-1}^p) \\ \left. \begin{cases} 1 - \frac{\alpha \Delta \tau}{(r_{i,j,k} \cdot \Delta r)^2} \left((r_{i,j,k} + \Delta r/2)^2 + (r_{i,j,k} - \Delta r/2)^2 \right) \\ - \frac{\alpha \cdot \Delta \tau}{\sin \theta_{i,j,k} (r_{i,j,k} \Delta \theta)^2} (\sin(\theta_{i,j,k} + \Delta \theta/2) + \sin(\theta_{i,j,k} - \Delta \theta/2)) \\ - \frac{2 \alpha \Delta \tau}{(r_{i,j,k} \cdot \sin \theta_{i,j,k} \cdot \Delta \varphi)^2} \end{cases} \right\} T_{i,j,k}^p \quad (11)$$

$$T_{i,j,k}^{p+1} = \frac{q}{\rho c_p} \frac{(r_{i,j,k} + \Delta r/2)^2 \cdot \Delta \tau}{r_{i,j,k}^2 \cdot \Delta r} + \frac{\alpha(r_{i,j,k} - \Delta r/2)^2 \Delta \tau}{(r_{i,j,k} \cdot \Delta r)^2} T_{i-1,j,k}^p \\ + \frac{\alpha \cdot \sin(\theta_{i,j,k} + \Delta \theta/2) \Delta \tau}{\sin \theta_{i,j,k} (r_{i,j,k} \Delta \theta)^2} T_{i,j+1,k}^p + \frac{\alpha \cdot \sin(\theta_{i,j,k} - \Delta \theta/2) \Delta \tau}{\sin \theta_{i,j,k} (r_{i,j,k} \Delta \theta)^2} T_{i,j-1,k}^p \\ + \frac{\alpha \Delta \tau}{(r_{i,j,k} \cdot \sin \theta_{i,j,k} \cdot \Delta \varphi)^2} (T_{i,j,k+1}^p + T_{i,j,k-1}^p) \\ \left. \begin{cases} 1 - \frac{\alpha(r_{i,j,k} - \Delta r/2)^2 \Delta \tau}{(r_{i,j,k} \cdot \Delta r)^2} \\ - \frac{\alpha \cdot \Delta \tau}{\sin \theta_{i,j,k} (r_{i,j,k} \Delta \theta)^2} (\sin(\theta_{i,j,k} + \Delta \theta/2) + \sin(\theta_{i,j,k} - \Delta \theta/2)) \\ - \frac{2 \alpha \Delta \tau}{(r_{i,j,k} \cdot \sin \theta_{i,j,k} \cdot \Delta \varphi)^2} \end{cases} \right\} T_{i,j,k}^p \quad (12)$$

式中, α 为热扩散率, $\alpha = \lambda / \rho c_p$; T 右侧上角标表示时刻, 右侧下角标表示单元体编号; q 为边界热流, W/m^2 ; Δr 表示网格径向上的空间步长, μm ; $\Delta \theta$ 和 $\Delta \varphi$ 表示网格在天顶角、方位角方向上的空间步长, rad ; $\Delta \tau$ 表示时间步长, s 。

2.3.2 稳定性条件

由式(11)可知, 单元体 (i,j,k) 在 $p+1$ 时刻的温度受到周围 6 个单元体以及自身单元在 p 时刻温度的影响, 七者的系数之和为 1, $p+1$ 时刻单元体 (i,j,k) 的温度可看作七者的加权平衡。要使显示差分格式的计算结果符合物理意义, 7 个单元体 p 时刻温度系数均不应小于零; 同时, 为了保证差分方程结果的稳定性, $T_{i,j,k}^p$ 的系数需大于 0, 即式(11)中 $T_{i,j,k}^p$ 的系数 ≥ 0 , 三维球

坐标系下差分方程稳定性条件可表示为:

$$\Delta\tau \leq \frac{1}{\alpha \left[\frac{2r_{i,j,k}^2 + \Delta r^2}{2} + \frac{(\sin(\theta_{i,j,k} + \Delta\theta/2) + \sin(\theta_{i,j,k} - \Delta\theta/2))}{\sin\theta_{i,j,k}(r_{i,j,k}\Delta\theta)} + \frac{2}{(r_{i,j,k}\cdot\sin\theta_{i,j,k}\cdot\Delta\theta)^2} \right]} \quad (13)$$

通过以上条件确定空间和时间步长。

2.4 实验条件与物性参数

本实验制备的材料为 TU2 无氧铜, 保护性气体为氦气或氩气, 热物性参数分别见表 1 和表 2, 实验条件和计算参数见表 3。

考虑到计算精度和效率, 根据粒子直径不同, 计算时在径向分别划分 20、22、24、26 个网格, $\Delta r \approx 3.75$ 、 4.55 、 6.25 、 $7.69 \mu\text{m}$; 在天顶角和方位角方向上各划分 5 个网格, 在满足式(13)的情况下, 时间步长 $\Delta\tau$ 取值为 $8.75 \times 10^{-10} \text{ s}$ 。

3 Cu 球粒子传热与凝固行为计算及结果讨论

3.1 粒子表面与中心温度

表 1 TU2 无氧铜物性参数

Table 1 Physical parameters of oxygen-free copper

Parameter	Value
Thermal conductivity/W·(m·°C) ⁻¹	170-389
Density/kg·m ⁻³	8960
Specific heat/J·(kg·°C) ⁻¹	402-495
Latent heat/ $\times 10^5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$	2.05
Liquidus temperature/°C	1083
Solidus temperature/°C	1083

表 2 氦气、氩气的物性参数

Table 2 Physical parameters of He and Ar

Parameter	He	Ar
Thermal conductivity/W·(m·°C) ⁻¹	0.16	0.02
Density/kg·m ⁻³	0.15	1.51
Viscosity/ $\times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$	2.10	2.42
Specific heat/J·(kg·°C) ⁻¹	5193.30	520

表 3 实验条件和计算参数

Table 3 Experimental conditions and calculation parameters

Parameter	Value
Particle diameter/ μm	150, 200, 300, 400
Gas temperature/°C	20
Wall temperature/°C	20
Initial temperature/°C	1103
Initial velocity/m·s ⁻¹	2, 3, 4

不同直径金属粒子在初速为 2 m/s、1 个标准大气压 Ar 气环境中冷却时, 表面温度及中心温度随时间的变化如图 5 所示。4 组数据均从 T_0 开始冷却, 凝固过程分为 3 个阶段: (1) 第 1 阶段为液相过热状态, 伴随着液滴与外界环境的换热, 温度逐渐降低, 此时液滴全部为液相; (2) 第 2 阶段为凝固和潜热释放阶段, 当温度降低至金属熔点 T_m 时液滴由外至内开始凝固, 伴随着结晶潜热的释放, 温度维持在熔点保持不变; (3) 第 3 阶段为固相冷却阶段, 粒子中心温度降低至熔点以下, 凝固潜热释放完毕, 完全凝固成固相粒子, 温度降低速率增大, 快速冷却至环境温度。液滴表面温度降低至金属熔点 T_m 代表凝固开始, 球心温度低于熔点 T_m 代表凝固结束, 两者的时间间隔为凝固时间。

根据图 5 中曲线趋势变化, 相同直径粒子的表面温度与中心温度变化趋势几乎一致, 不同直径下的粒子的凝固时间均在 0.3 s 以内。150 μm 粒子从 0.0026 s 开始凝固, 至 0.0567 s 凝固结束, 凝固时间为 0.0541 s; 200、300、400 μm 的凝固时间为 0.0837、0.1499 和 0.2221 s。制备不同直径的粒子, 尽管凝固开始时刻大致相同, 但与 150 μm 粒子相比, 凝固结束时刻存在极大差异, 凝固时间分别增长了 54.7%、177.1% 和 310.5%。相同冷却条件下, 随着粒子直径的增大, 粒子表面与中心温度的变化放缓, 意味着较大直径粒

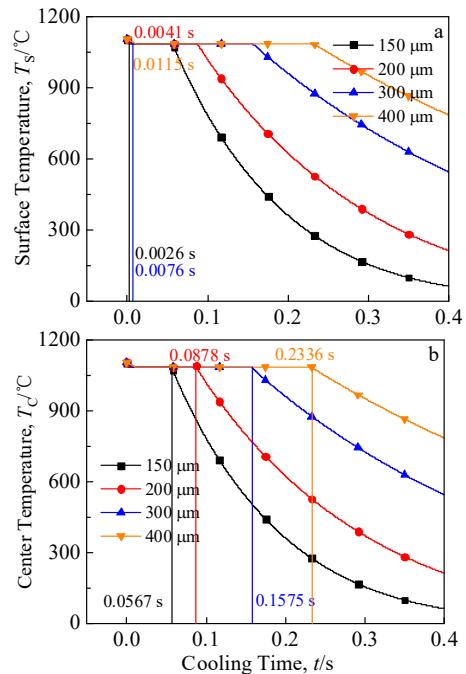


图 5 不同直径粒子的温度随时间的变化

Fig.5 Temperature variation of particles of different diameters with time: (a) surface temperature and (b) center temperature

子的冷却速率大幅下降, 给凝固过程中的液-固界面推进带来显著影响。

3.2 粒子冷却过程特征时刻横截面温度分布

以直径为 200 μm 、初速为 2 m/s、在 0.1 MPa Ar 气环境中冷却的粒子为例, 图 6a~6c 分别示出了液相过热 (0.0031 s)、凝固 (0.0850 s)、固相冷却 (0.1001 s) 3 个阶段不同时刻的横截面温度分布, 图 6d 为粒子冷却凝固过程中的径向温差 (中心与表面温度之差)。

结合图 5 与图 6d 可得, 粒子在 0.0041 s 之前处于过热阶段, 表面与环境之间开始换热, 表面温度降低, 径向温差逐渐升高; 在热传导机制作用下, 液滴中心温度开始降低, 径向温差逐渐减小。在液滴表面温度降低至金属熔点时, 表面处发生液固相变, 结晶潜热开始释放, 表面温度回升至熔点, 此时中心温度也逐渐降低至熔点, 径向温差为零; 0.0153 s 时, 液滴表面潜热释放结束, 形成固相坯壳, 表面温度开始降低至熔点以下, 液-固界面开始由外至内推进; 由于粒子内部液相部分仍在释放潜热, 中心温度维持在熔点保持不变, 在对流和辐射换热的作用下表面温度不断下降, 导致径向温差

逐渐升高, 液-固界面前沿与粒子表面之间产生极大的温度梯度, 伴随着液-固界面推进, 径向温差在 0.0878 s 时达到最大, 在 100 μm 的径向间隔上形成了约 1.91 $^{\circ}\text{C}$ 的温度落差。粒子进入固相冷却阶段后, 伴随着与环境之间的换热, 逐渐冷却至腔室温度, 径向温差快速减小。粒子表面在热对流和热辐射共同作用下, 温度变化较快, 中心区域在热传导的作用下温度变化相对较慢。过热和固相冷却阶段时粒子横截面温度分布如图 6a、6c, 体现为由外至内同心圆环宽度逐渐增加; 凝固阶段由于粒子心部潜热仍在释放, 横截面温度分布大致呈现出三段式变化, 如图 6b。

温度梯度是凝固过程中的重要参数, 高的温度梯度导致粒子凝固过程中热流向单一方向散热, 从而影响液固界面的推进速度、形态与微观组织生长, 研究粒子内部温度梯度的变化对其制备和组织控制是十分必要的。

3.3 粒子冷却与凝固进程特征

由图 6 看出, 粒子冷却凝固过程中不同阶段径向温差呈现出不同变化趋势, 以径向温差与半径的比值表示温度梯度, 即可得到初速为 2 m/s、0.1 MPa Ar 气

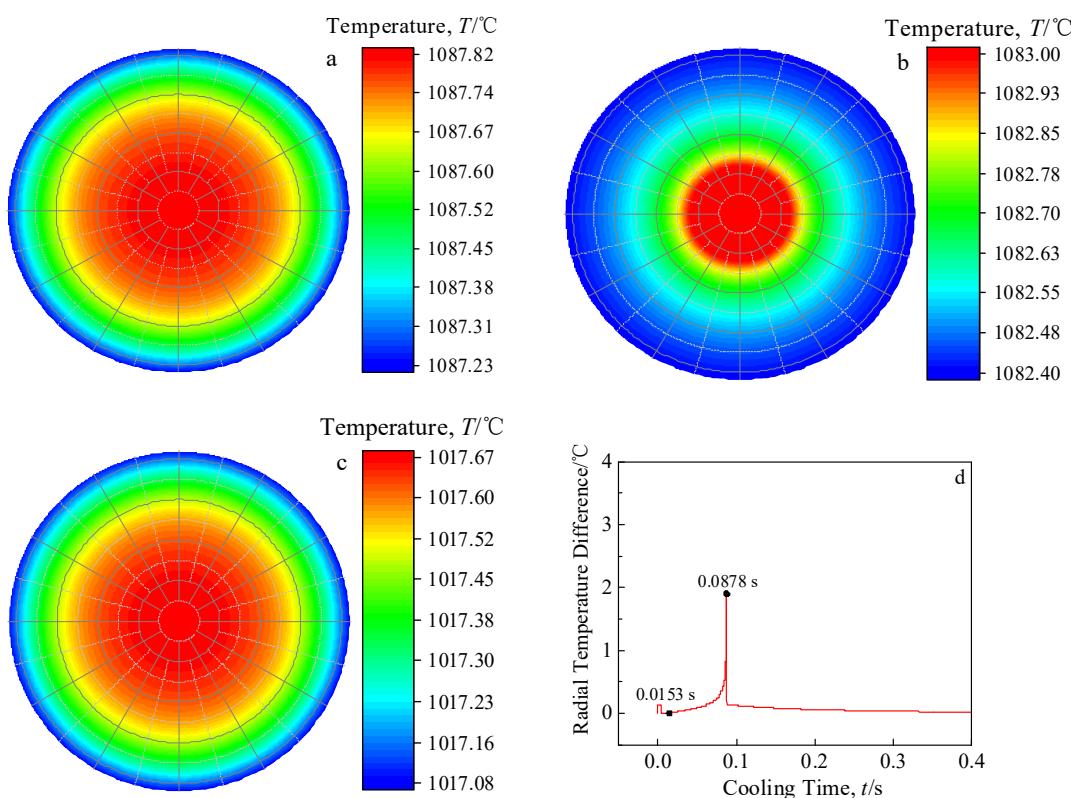


图 6 200 μm 粒子凝固过程温度分布及凝固过程中粒子的径向温差

Fig.6 Temperature distribution during solidification of 200 μm particles: (a) overheating stage, (b) solidification stage, and (c) solid phase cooling stage; (d) radial temperature difference of particles during solidification

环境中冷却时, 不同粒子凝固过程中温度梯度随时间的变化, 如图 7a。不同直径的粒子冷却过程中的温度梯度变化趋势相似, 但由于粒子完全凝固所用时间不同, 温度梯度峰值出现的时刻不同, 直径越小的粒子峰值越高, 峰值出现的时刻也越早, 如 150 μm 直径粒子温度梯度峰值为 23 197 °C/m, 400 μm 直径粒子峰值仅为 14 527 °C/m。将粒子冷却速度表示为相邻时刻表面温度差值与时间变化的比值, 如图 7b。过热阶段粒子与环境温度相差较大, 在对流与辐射换热的共同作用下温度迅速降低, 温度降低至熔点时结晶潜热开始释放, 冷却速度降为零, 直至完全凝固后粒子继续降温。从过热阶段到粒子完全凝固, 粒子速度增大对换热能力的影响高于由温度变化造成的影响, 进而导致粒子换热能力增强, 使得凝固结束后粒子冷却速度略高于初始时刻。之后伴随着粒子与环境温差逐渐减小, 冷却速度减小的趋势变缓。粒子直径越小, 冷却速度越大, 初始时刻不同直径粒子冷却速度分别为 7720、4930、2700、1783 °C/s。

图 7c、7d 列出了不同直径粒子以 2 m/s 的初速在 0.1 MPa Ar 气环境中冷却时液-固界面距表面距离、凝固速度随时间的变化。粒子直径越大, 液-固界面推进相同距离时发生液固相变部分的体积更大, 所需时间

更久, 凝固速度越小。随着液滴外层表面的凝固, 心部未凝的液滴直径不断减小, 使得由外而内液固界面的推进速度以抛物线形式逐渐增大。150、200、300、400 μm 粒子初始凝固速度分别为 463、393、319、280 μm/s, 最终分别增大至 31 250、37 875、52 083、64 100 μm/s。相比已有研究中建立粒子传热集总模型, 本模型中液-固界面是不断演化和推进的, 能够量化分析粒子的传热和凝固行为。

3.4 粒子冷却过程中对流换热与辐射换热

下落过程中的粒子通过热对流与热辐射 2 种形式向环境中释放热量。其中, 辐射换热主要取决于液滴与腔室壁面之间的温度四次方的差值, 对流换热除了需要考虑液滴与冷却气体之间的温差之外, 还与对流换热系数相关, 两者在不同阶段的变化趋势以及在总热流中的贡献比例有着较大差异, 图 8 绘制了初速为 2 m/s 的 200 μm 粒子在 0.1 MPa Ar 气环境中冷却时表面热流密度随时间的变化。

在过热阶段, 液滴温度降低, 冷却腔室壁面温度保持不变, 辐射热流密度减小; 凝固阶段由于潜热持续释放, 粒子温度保持不变, 辐射热流密度恒定; 进入固相冷却阶段后, 相变结束, 粒子温度持续降低, 粒子与腔室壁面之间的温度四次方的差值持续减小, 辐射热流密度降低趋势减缓。

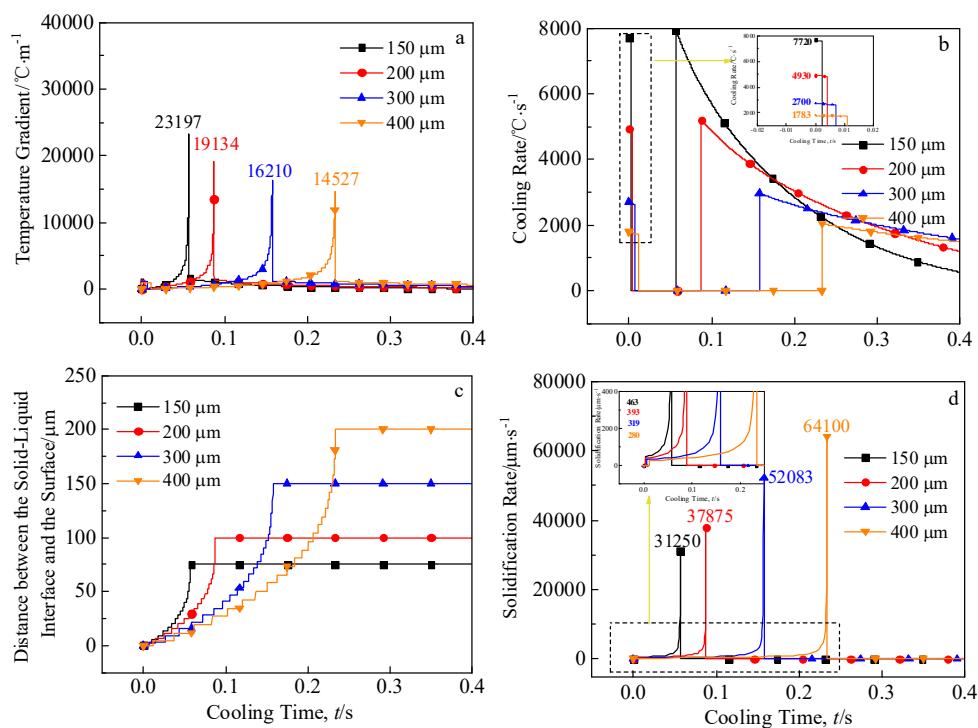


图 7 不同直径粒子冷却与凝固进程

Fig.7 Cooling and solidification process of particles with different diameters: (a) temperature gradient, (b) cooling rate, (c) the distance between the liquid/solid interface and the surface, and (d) solidification rate

200 μm 粒子表面温度与中心温度、对流换热系数随时间变化如图 9 所示。由曲线斜率可以看出, 在不同阶段液滴与冷却气体温差、对流换热系数对对流换热密度的影响和贡献不同。粒子维持在过热阶段的时间很短, 粒子初速和对流换热系数变化较小, 随着液滴与冷却气体之间温差的减小, 对流热流密度呈现出下降趋势; 在凝固阶段, 粒子与冷却气体之间温差几乎保持不变, 粒子速度增大导致对流换热系数增大和对流热流密度上升; 固相冷却阶段粒子与冷却气体温差再次成为对流换热主要影响因素, 对流热流密度降低。在辐射和对流换热的综合作用下, 液滴总体热流在冷却凝固过程中表现出下降-上升-下降的趋势, 对于直径 200 μm 粒子, 对流换热始终是影响总体热流的主导因素, 表面与中心温度曲线趋势近乎一致, 因此, 下文着重讨论对流换热的影响因素及表面温度随时间的变化。

4 对流换热的影响因素

4.1 粒子直径

图 10 列出了不同直径粒子以 2 m/s 的初速, 在 0.1 MPa Ar 气环境中冷却时对流、辐射、表面总体热流密度及对流与辐射热流各自占总体热流的比例随时间的变化。不同直径粒子对流、辐射热流密度变化趋势一致: 对流热流密度呈先下降-上升-下降的趋势, 如图 10a。随着粒子直径增大, 对流换热系数减小, 粒子对流换热能力减弱, 曲线上升或下降趋势放缓, 在粒子完全凝固时对流换热密度达到最大值, 其峰值随直径增大递减, 150、200、300、400 μm 粒子对流热流密度最大值分别为 624 051、526 081、428 213、380 106 W/m^2 ; 辐射热流密度呈下降-恒定-下降的趋势, 如图 10b。随粒子直径增大, 其体积

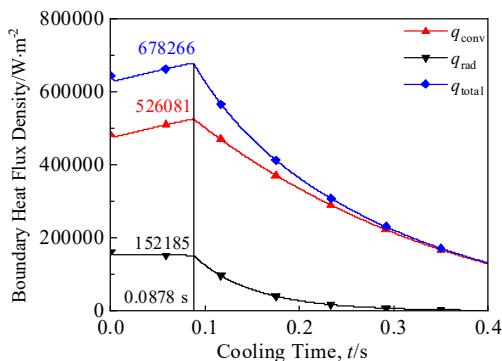


图 8 200 μm 粒子表面热流密度随时间的变化

Fig.8 Variation of heat flux density on the surface of 200 μm particles with time

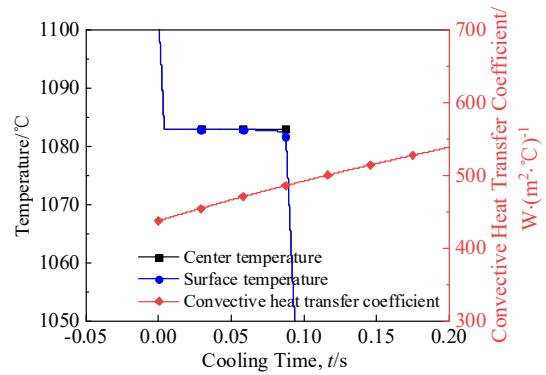


图 9 200 μm 粒子表面温度与中心温度、对流换热系数随时间的变化

Fig.9 Variation of surface temperature, center temperature and convective heat transfer coefficient of 200 μm particles with time

与表面积之比迅速增大, 通过辐射传热降低相同温度时, 直径越大的粒子所需时间越久。因为辐射热流密度仅与粒子温度与腔室壁面温度四次方的差值有关, 所以表面温度相同时不同直径粒子辐射热流密度相近, 以不同直径粒子完全凝固时刻为例, 辐射热流密度分别为 152 264、152 186、151 953、151 739 W/m^2 。表面热流密度即为对流、辐射热流密度之和, 表面总体热流与对流热流密度相比, 二者曲线变化趋势大致相同, 这一情况在过热阶段与固相冷却阶段更加明显, 如图 10c。

图 10d 给出了不同直径粒子对流、辐射换热占总体热流比例随时间的变化。在凝固过程的初始时刻, 150、200、300、400 μm 直径粒子对流换热占比分别为 77.6%、74.9%、69.1%、64.8%, 在后续的凝固过程中, 粒子与环境温差逐渐减小, 对流换热比例持续增大, 辐射换热占比持续减小, 且对流换热的比例随粒子直径的减小显著增大。通过以上结果可以看出, 相比于辐射换热, 对流换热是影响粒子传热与凝固行为的主导因素, 对流换热对粒子制备过程控制十分重要。由式(5)、(6)、(7)可知, 除粒子与冷却气体温差之外, 对流换热系数同样会影响对流换热强度, 与粒子下落初速、粒子直径、冷却气体性质(热导率、密度、黏度)等有关, 下文即讨论粒子下落初速、惰性气体、压强对粒子冷却凝固过程的影响。

4.2 粒子下落初速

图 11 列出了 200 μm 粒子在 0.1 MPa Ar 气环境中以 2、3、4 m/s 初速下落时表面温度、对流热流密度、凝固速率随时间的变化情况。由图 11a 可知, 除初速外其他条件相同, $v_0=2 \text{ m/s}$ 的 200 μm 粒子凝固用

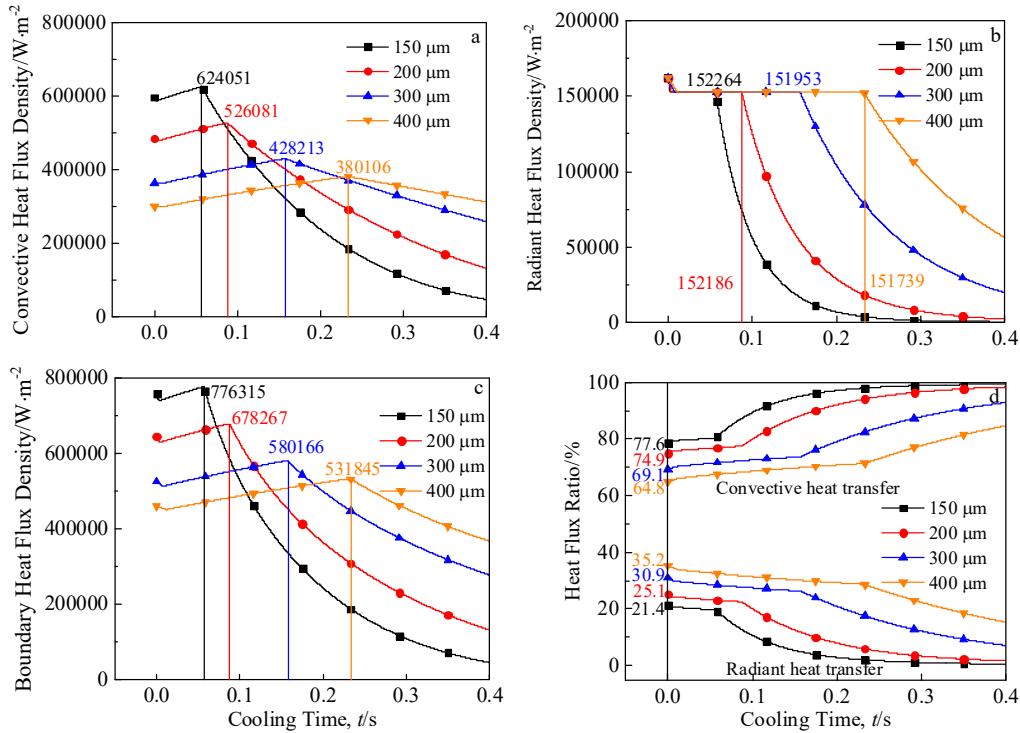


图 10 不同直径粒子对流、辐射、表面热流密度及热流比例随时间的变化

Fig.10 Variation of convection (a), radiation (b) and surface (c) heat flux density, and heat flux ratio (d) with time for particles with different diameters

时 0.0837 s, 3、4 m/s 时粒子凝固时间为 0.0767 和 0.0725 s, 分别为 $v_0=2$ m/s 时的 91.6%、86.6%。随着下落初速的增大, 相同时刻粒子凝固速度变大, 见图 11c, 粒子凝固时间缩短, 但减小幅度逐渐减弱。这是由于粒子初速增大使雷诺数增大, 对流换热系数加大, 对流换热能力上升。图 11b 中的初速越大, 对流热流密度越大, 对流热流密度的峰值分别为 526 080、574 719、618 323 W/m²。

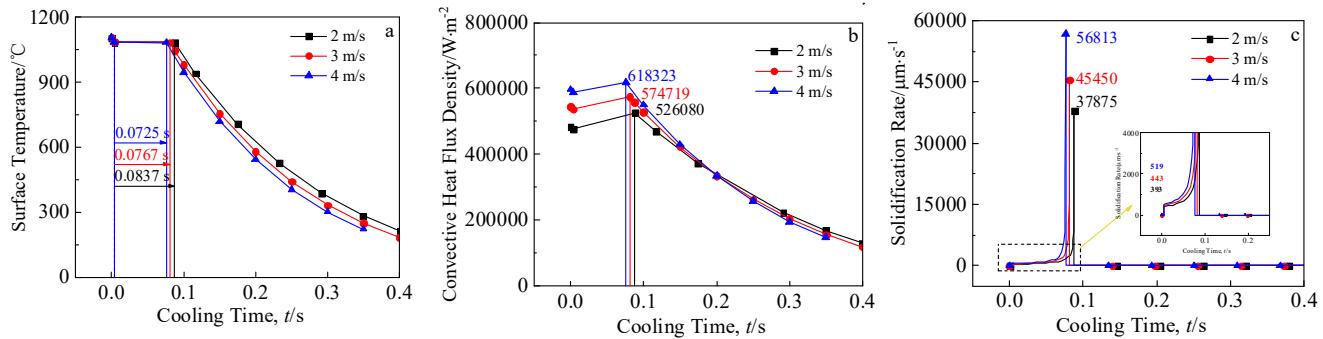
4.3 惰性气体种类

实验中主要使用 He 气与 Ar 气 2 种保护气体, 因此分别模拟了 0.1 MPa 下 200 μm 粒子以 2 m/s 初速在 2 种气体环境中表面温度、对流热流密度、液固界面距表面距离的变化情况, 如图 12, 2 种气体的相关物性参数见表 2。在 He 气中凝固时, 粒子中心在 0.0211 s 时液固相变结束, 对流热流密度高达 2 600 960 W/m², 整个凝固过程耗时 0.0201 s; 在 Ar 气中凝固时, 粒子中心在 0.0878 s 时完成凝固, 对流热流密度仅为 526 081 W/m², 整个凝固过程耗时 0.0837 s。通过计算, 粒子在 He 气中的平均凝固速度约为 Ar 气的 4.2 倍, 表明 He 气的冷却能力远大于 Ar 气。这是由于在相同条件下, 气体热导率对换热强度的影响最大, 密度次之, 比热容最小, 而

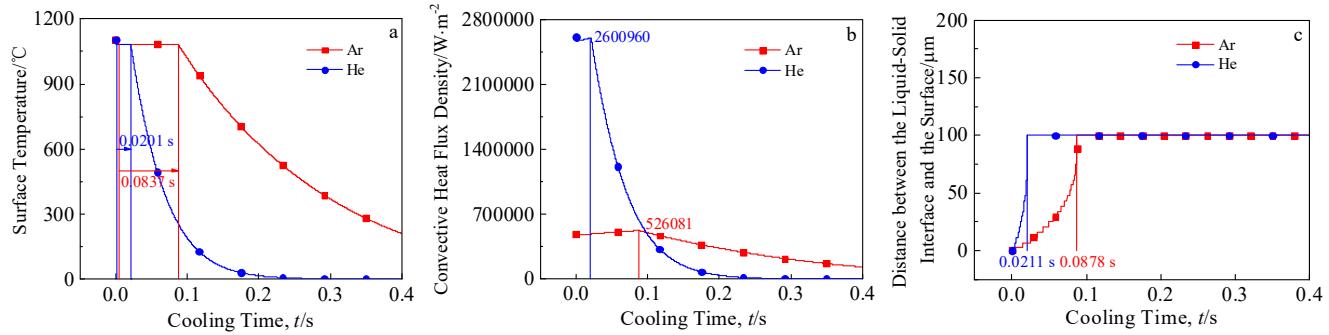
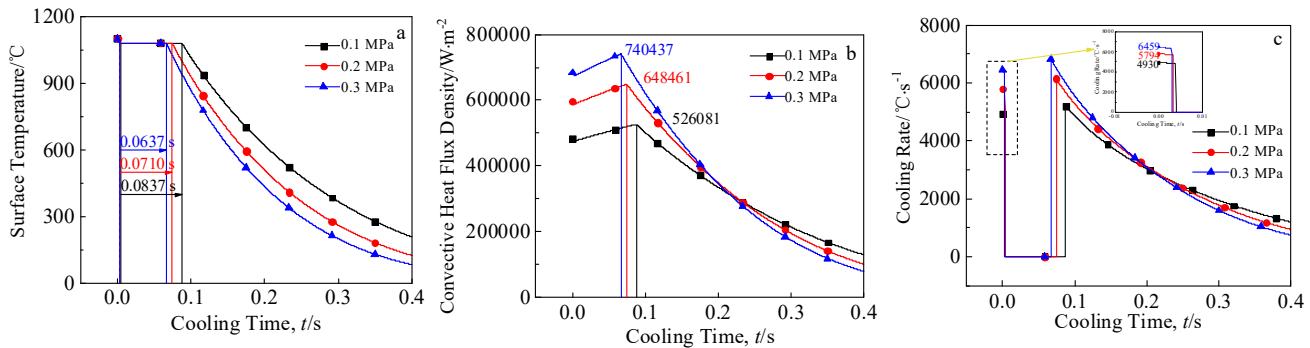
He 气的热导率约为 Ar 气的 8.7 倍。当直径相同时, 粒子在 He 气中冷却/凝固速率明显高于 Ar 气, 完全凝固用时更短, 凝固后冷却也更快。

4.4 冷却气体压强

图 13 中示出了 200 μm 粒子以 2 m/s 的初速在 Ar 气环境中冷却, 不同压强下表面温度、对流热流密度、冷却速率随时间的变化。每增加 0.1 MPa, 粒子凝固时间相应减少, 如 0.2 MPa 时粒子凝固时间为 0.0710 s, 约为 0.1 MPa 情况下的 84.8%, 0.3 MPa 时粒子凝固时间为 0.0637 s, 约为 0.1 MPa 时的 76.1%。冷却腔室体积不变, 增大气体压强, 气体更为稠密, 相当于增大了冷却气体的密度, 粒子下落时对流换热能力提高, 对流热流密度增大, 不同压强下完全凝固时刻对流换热密度值分别为 526 081、648 461、740 437 W/m²; 冷却速率增大, 初始时刻粒子冷却速度分别为 4930、5794、6459 °C/s。随着压强增大, 凝固时间减少幅度逐渐减弱。根据以上结果可以看出, 在制备相同直径的粒子时, 以粒子凝固过程中对流换热影响的贡献排序, 分别为: 惰性气体类型、环境气体压强和粒子下落初速, 可根据这一结果对 POEM 法微米级球形粒子的制备工艺、凝固行为进行优化和调控。

图 11 不同下落初速 $200 \mu\text{m}$ 粒子冷却/凝固特征随时间的变化Fig.11 Variation of cooling/solidification characteristics of $200 \mu\text{m}$ particles with different initial falling velocities with time:

(a) surface temperature, (b) convective heat flux density, and (c) solidification rate

图 12 不同冷却气体 $200 \mu\text{m}$ 粒子冷却/凝固特征随时间的变化Fig.12 Variation of cooling/solidification characteristics of $200 \mu\text{m}$ particles with different cooling gases with time: (a) surface temperature, (b) convective heat flux density, and (c) the distance between the liquid/solid interface and the surface图 13 不同气体压强 $200 \mu\text{m}$ 粒子冷却/凝固特征随时间的变化Fig.13 Variation of cooling/solidification characteristics of $200 \mu\text{m}$ particles under different gas pressures with time: (a) surface temperature, (b) convective heat flux density, and (c) cooling rate

5 结 论

针对脉冲微孔喷射法微米级球形金属粒子的制备特点, 本研究基于有限差分法和三维球坐标系, 建立

了描述金属粒子传热、凝固过程的数值模型和计算程序, 模拟了粒子凝固过程中不同阶段温度分布及凝固行为, 考察粒子凝固进程中的特征变化, 模拟分析粒子的传热行为与影响因素。得到以下结论:

1) 金属粒子冷却过程分为过热阶段、凝固阶段、固相冷却 3 个阶段, 粒子表面温度与中心温度数值与趋势几乎一致。不同直径金属粒子在初速为 2 m/s、0.1 MPa Ar 气环境中冷却时, 150~400 μm 粒子在 0.23 s 以内完全凝固, 400 μm 直径粒子的凝固时间是 150 μm 粒子凝固时间的 3 倍以上, 冷却速率随直径的增加大幅下降。

2) 不同粒子凝固过程中均存在着较大的径向温差, 由此导致了极大的温度梯度和冷却速率, 对于 150~400 μm 粒子, 径向温度梯度峰值在 14 527~23 197 °C/m 范围变化, 冷却速率随粒子直径的降低显著上升, 150 μm 粒子的冷却速率与凝固速度峰值分别达到了 7720 °C/s 和 31 250 μm/s, 粒子内部温度梯度的变化对其制备和组织控制的影响十分重要。

3) 在粒子冷却的不同阶段, 粒子对流与辐射换热对总体热流密度的影响和贡献不同。对流换热始终是影响总体热流的主导因素, 凝固过程中对流换热比例不断增大, 且对流换热的比例随粒子直径的减小显著增大, 是粒子凝固过程传热的主要机制。

4) 粒子在 He 气环境中换热效率远大于 Ar 气, 200 μm 粒子在 He 气环境中的平均凝固速度约为 Ar 气中的 4.2 倍; 随着下落初速的增大, 粒子凝固时间缩短; 粒子凝固时间随惰性气体压强的增大而降低, 200 μm 粒子在 Ar 气环境中冷却时, 0.2、0.3 MPa 压强下的凝固时间分别为 0.1 MPa 时的 84.8%, 76.1%。按强度贡献排序, 影响粒子凝固过程中的因素依次为惰性气体、气体压强和下落初速。

参考文献 References

- [1] Li Ying(李颖). *Fabrication and Characterization of Mono-sized Spherical Micro Particles*(均匀球形微米级粒子的制备及评价研究)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012
- [2] Dong Wei(董伟), Li Wenchang(李文畅), Kang Shiwei(康世薇) et al. *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2018, 46(2): 142
- [3] Wang Boya(王博亚), Lu Lin(卢林), Wu Wenheng(吴文恒) et al. *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2020, 38(3): 222
- [4] Wang Yanyang(王延洋). *Fabrication and Numerical Simulation of Mono-sized Copper Spherical Particles*(单分散球形金属铜粒子的制备与凝固计算研究)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021
- [5] Liu Haixia(刘海霞), Lei Yongping(雷永平), Xia Zhidong(夏志东) et al. *Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J], 2005(5): 21
- [6] Gao Deyun(高德云), Xia Zhidong(夏志东), Lei Yongping(雷永平) et al. *Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J], 2005(10): 56
- [7] Dong W, Masuda S, Takagi K et al. *Materials Science Forum*[J], 2007, 534-536: 149
- [8] Li Chengliang(李承亮), Hao Shaochang(郝少昌), Zhao Xingyu(赵兴宇) et al. *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2007(12): 63
- [9] Zhang Yin(张胤), Fan Junfei(樊俊飞), He Youduo(贺友多) et al. *Journal of Baotou Iron and Steel Institute*(包头钢铁学院学报)[J], 2003(3): 212
- [10] Liu Dongming(刘东明), Zhao Jiuzhou(赵九洲), Ye Heng-qiang(叶恒强). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2003(4): 375
- [11] Wang Xiaofeng(王晓峰), Zhao Jiuzhou(赵九洲), He Jie(何杰) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2005(9): 923
- [12] Wang Pengyun(王鹏云), Li Hejun(李贺军), Qi Lehua(齐乐华) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(S2): 520
- [13] Yodoshi N, Yamada R, Kawasaki A. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 643: S2
- [14] Li Ying(李颖), Dong Wei(董伟), Miura Ayako(三浦彩子) et al. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2012, 27(8): 849
- [15] Dong Wei(董伟), Li Wenchang(李文畅), Xu Fumin(许富民) et al. *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2018, 46(10): 30
- [16] Miura A, Dong W, Fukue M et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(18): 5581
- [17] Gianoglio D, Ciftci N, Armstrong S et al. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*[J], 2021, 52: 3750
- [18] Xu Kuangdi(徐匡迪), Zhai Qijie(翟启杰). *Solidification Science Technology and Material Development - Proceedings of the 211th Symposium of Xiangshan Science Conference*(凝固科学技术与材料发展-香山科学会议第 211 次学术讨论会论文集)[C]. Beijing: National Defence Industry Press, 2003: 36
- [19] Chang K C, Chen C M. *International Journal of Heat and Mass Transfer*[J], 2001, 44(8): 1573
- [20] Pi Z Q, Lu X, Wu Y et al. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*[J], 2017, 24(6): 657
- [21] Madhavan N, Brooks G A, Rhamdhani M A et al. *Metallurgical*

- and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science[J], 2021, 52(6): 4141
- [22] Dong Wei(董伟), Kang Shiwei(康世徽), Wei Yuting(魏宇婷) et al. Aeronautical Manufacturing Technology(航空制造技术)[J], 2016(12): 16
- [23] Wiskel J B, Henein H, Maire E. Canadian Metallurgical Quarterly[J], 2002, 41(1): 97
- [24] Dong Wei(董伟), Li Ying(李颖), Fu Yifan(付一凡) et al. Journal of Materials Engineering(材料工程)[J], 2012(9): 92
- [25] Dong Wei(董伟), Wei Yuting(魏宇婷), Kang Shiwei(康世徽) et al. Journal of Materials Engineering(材料工程)[J], 2016, 44(10): 1
- [26] Hu Yunfei, Zhou Xianglin, Xu Lianghui et al. Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science[J], 2021, 51(6): 2935
- [27] Sun Tianliang(孙天亮). National Metallurgical Automation Information Network Annual Conference Proceedings(全国冶金自动化信息网年会论文集)[C]. Chengde: Metallurgical Industry Automation, 2004: 86
- [28] Zhou Jianxing(周建兴), Liu Ruixiang(刘瑞祥), Chen Liliang(陈立亮) et al. Foundry(铸造)[J], 2001(7): 404
- [29] Li Donghui(李东辉), Gao Yunbao(高云宝), Xin Qibin(辛启斌) et al. Foundry(铸造)[J], 2004(12): 1005

Simulation on Heat Transfer and Solidification Behavior of Micron-sized Cu Spherical Particles Prepared by Pulsated Orifice Ejection Method

Wang Xudong^{1,2}, Li Pengyu^{1,2}, Tang Sifan¹, Yue Yixin¹, Yao Man¹, Dong Wei¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(2. Key Laboratory of Solidification Control and Digital Preparation Technology (Liaoning Province), Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The preparation of micron-sized spherical particles by the pulsed orifice ejection method (POEM) is a typical unconstrained heat transfer and solidification process, and the prepared spherical particles have the characteristics of uniform particle size, high roundness and consistent thermal history. The heat transfer mechanism dominated by convection and radiation is crucial for the preparation technology, solidification process and microstructure control. According to the preparation process, heat transfer and solidification characteristics of micron-sized spherical metal particles by POEM, a numerical calculation model of heat transfer and solidification in a three-dimensional spherical coordinate system was established. The proposed model considers the behavior of the convection and radiation heat transfer of pure Cu particles in the unconstrained solidification process, and adopts the temperature recovery method to deal with the latent heat of pure metal solidification. The temperature variation and distribution of spherical particles at different solidification stages were calculated, and the temperature gradient, cooling rate, liquid-solid interface movement and solidification rate during the solidification process were also investigated. In addition, the convective and radiative heat transfer and their contribution were simulated and analyzed, and the effects of different preparation processes on the convective heat transfer of the particles were explored. The results provide references for the optimization of the preparation and the regulation of the solidification process of micron-sized spherical particles by POEM.

Key words: spherical metal particles; pulsed orifice ejection method; heat transfer and solidification; convective and radiative heat transfer; numerical simulation

Corresponding author: Dong Wei, Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, Tel: 0086-411-84707455, E-mail: w-dong@dlut.edu.cn