

УДК 532.501.32:669.14.018.28

ОБЪЕМНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАПЛИ НИКЕЛЯ, СОДЕРЖАЩЕЙ ТУГОПЛАВКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ, ПРИ СОУДАРЕНИИ С ПОДЛОЖКОЙ

А. Н. Черепанов, В. Н. Попов, О. П. Солоненко

Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, 630090 Новосибирск
E-mail: ancher@itam.nsc.ru

Разработана математическая модель неравновесной объемной кристаллизации, модифицированной механоактивированными тугоплавкими наночастицами металлической капли при ее соударении с твердой подложкой. Модель учитывает кинетику гетерогенного и гомогенного зародышеобразования в процессе охлаждения расплава. Численно исследованы особенности кристаллизации жидкого металла (никеля) в зависимости от концентрации и размера модифицирующих частиц. Характерная особенность рассматриваемого процесса — максимальное переохлаждение расплава, значение которого зависит от размера частиц и интенсивности охлаждения. При этом гомогенное зародышеобразование практически отсутствует. Рассчитанные значения радиусов затвердевшей на подложке капли удовлетворительно согласуются с известными опытными данными.

Ключевые слова: капля, подложка, модифицирование, наночастицы, кристаллизация, зародышеобразование.

Введение. Повышению качества поверхностей деталей и механизмов в последние годы уделяется большое внимание. Одним из перспективных методов решения этой задачи является плазменное напыление, с помощью которого получают высококачественные металлические и композиционные покрытия [1, 2]. Существенное значение для обеспечения комплекса физико-механических и эксплуатационных свойств таких покрытий имеют внутренние границы раздела между сплэтами (затвердевшими каплями металла), границы их раздела с поверхностью подложки, а также внутренняя структура самого сплэта. Основными функциональными параметрами, определяющими свойства плазменных покрытий, являются прочность их сцепления с поверхностью подложки, пористость, кристаллическая структура и фазовый состав.

Предварительные экспериментальные исследования [3] по напылению механоактивированных металлических порошков, модифицированных керамическими ультрадисперсными частицами (наночастицами), показали, что получаемые покрытия отличаются высокой адгезией, высокой плотностью и однородностью структурных составляющих по сравнению с контрольными образцами.

Экспериментальное исследование и отработка процессов высокоскоростного взаимодействия капель с подложкой является сложной задачей как с методической, так и с технической точки зрения. Для оптимизации технологического процесса требуется описание всего многообразия возникающих явлений — теплообмена с подложкой, деформации капли,

Работа выполнена в рамках Программы Президиума РАН “Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов” и интеграционного проекта № 93 СО РАН на 2003–2005 гг.

зарождения и роста кристаллов и др. Поэтому наиболее эффективным методом изучения этих процессов является математическое моделирование.

Ниже рассмотрим математическую модель растекания и кристаллизации капли жидкого металла, модифицированного ультрадисперсным порошком (УДП) тугоплавкого соединения.

Постановка задачи и допущения. Рассмотрим кинетику затвердевания жидкой частицы (капли) металла после ее соударения с твердой подложкой. Примем, что сферическая частица объемом V_0 соударяется с подложкой под прямым углом с некоторой скоростью v и начинает растекаться по ее поверхности, сохраняя в процессе движения форму сфероидального сегмента. Вещество частицы является чистым металлом, предварительно модифицированным ультрадисперсным порошком тугоплавкого соединения. Массовое содержание частиц порошка в расплаве мало (не более 0,05 %), их размер R_p много меньше характерного размера жидкой капли, так что влияние УДП на физические параметры жидкости можно не учитывать. Частицы порошка механически активированы и служат активными центрами кристаллизации. Температура подложки и окружающей среды ниже температуры кристаллизации металла.

С целью упрощения задачи примем следующие допущения.

1. Характерный размер d жидкой частицы достаточно мал, поверхность подложки содержит оксидную пленку, вследствие чего внутреннее термическое сопротивление частицы много меньше внешнего ($d/\lambda \ll 1/\alpha$, где λ — теплопроводность металла; $\alpha = \lambda_3/\delta_3$, δ_3 , λ_3 — толщина и теплопроводность пленки).

2. Подложка в исходном состоянии нагрета до температуры ниже температуры плавления ее материала и исходной температуры капли, капля же перегрета относительно равновесной температуры плавления настолько, что можно предположить отсутствие зарождения и роста твердой кристаллической фазы в ней на стадии растекания.

3. Закон движения контактного пятна R_c известен и определяется выражением [4]

$$R_c(t) = 0,922R_0 \left(\frac{2R_0v}{\nu_1} \right)^{1/4} \left\{ 1 + \frac{1}{\pi} \left[\sqrt{\frac{vt}{R_0} \left(2 - \frac{vt}{R_0} \right)} - 2 \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{2 - vt/R_0}{vt/R_0}} \right] \right\}, \quad (1)$$

где R_0 — исходный радиус капли; ν — кинематическая вязкость расплава; t — время.

Основные уравнения и краевые условия. Учитывая принятые допущения, будем рассматривать процесс затвердевания металла как объемный, а распределение температуры в процессе охлаждения и кристаллизации металла — однородным. При этом считаем, что все ультрадисперсные частицы являются центрами кристаллизации.

Систему цилиндрических координат z , r выберем с началом в центре основания сфероидального сегмента и осью r , лежащей в плоскости поверхности подложки. Ось z направлена вниз в сторону подложки.

Из соотношения баланса тепла в затвердевающей капле получим дифференциальное уравнение для определения осредненной по объему частицы температуры T_1 :

$$M_1 c_1 \frac{dT_1}{dt} = F_c \lambda_2 \left. \frac{\partial T_2}{\partial z} \right|_{z=0} - F_f \alpha_f (T_1 - T_g) + M_1 \varkappa_1 \frac{df_s}{dt}, \quad f_s \equiv 1 \quad \text{при} \quad T < T_e, \quad (2)$$

где первый член в правой части определяет теплоотвод в подложку, второй — в окружающую среду за счет излучения, третий — выделение скрытой теплоты в процессе кристаллизации; M_1 — масса частицы; c_1 — теплоемкость металла; T_2 — температура подложки; F_c — площадь контактного пятна; λ_2 — теплопроводность подложки; F_f — площадь свободной поверхности капли; $\alpha_f = \varepsilon \sigma_0 (T_1^2 + T_g^2) (T_1 + T_g)$ — коэффициент радиационного теплообмена ее свободной поверхности с окружающей средой (газом); ε — приведенная

степень черноты; σ_0 — постоянная Стефана — Больцмана; \varkappa_1 — теплота кристаллизации; f_s — сечение (доля) твердой фазы; T_g — температура окружающего газа; T_e — равновесная температура кристаллизации; индексами 1, 2 обозначены параметры капли и подложки соответственно.

Величины $F_c(t)$ и $F_f(t)$ определяются соотношениями

$$F_c(t) = \pi R_c^2(t), \quad F_f = \pi(R_c^2 + H^2), \quad (3)$$

где H — высота затвердевающей частицы, выражение для которой следует из условия постоянства объема частицы

$$(4\pi/3)R_0^3 = (\pi/6)H(3R_c^2 + H^2).$$

Отсюда имеем

$$H(t) = R_0 \left[\sqrt[3]{\sqrt{(R_c/R_0)^6 + 16} + 4} - \sqrt[3]{\sqrt{(R_c/R_0)^6 + 16} - 4} \right].$$

Температура подложки T_2 определяется из решения уравнения теплопроводности для цилиндрической области, соответствующей контактному пятну:

$$c_2\rho_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} = \frac{\lambda_2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_2}{\partial r} \right) + \lambda_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial z^2} \quad (5)$$

с краевыми условиями

$$T_2|_{t=0} = T_{20}, \quad \frac{\partial T_2}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad \frac{\partial T_2}{\partial r} \Big|_{r=R_c} = 0; \quad (6)$$

$$\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial z} \Big|_{z=0} = \alpha(T_2|_{z=0} - T_1), \quad \frac{\partial T_2}{\partial z} \Big|_{z=h_2} = 0, \quad (7)$$

где h_2 — толщина подложки; $\alpha = \lambda_3/\delta_3$ — коэффициент теплопередачи от капли к подложке. Индексом 3 обозначены параметры оксидной пленки. Третье условие в (6) означает условие адиабатичности на цилиндрической границе, радиус которой совпадает с радиусом контактного пятна. Это допущение справедливо для рассматриваемой задачи, поскольку число Пекле, характеризующее соотношение между конвективным и кондуктивным переносами тепла много больше единицы ($Pe = v_c R_c / (\lambda_1 / c_1 \rho_1) \gg 1$, v_c — характерная скорость движения границы контактного пятна).

Уравнения (2)–(7) дополним соотношением, описывающим кинетику роста твердой фазы на готовых центрах кристаллизации (затравках), которыми являются тугоплавкие наночастицы УДП. Для этого примем, что в исходном расплаве в единице объема содержится N_p затравок (наночастиц), на которых происходит образование кристаллической фазы. Скорость роста кристаллов будем описывать степенным законом [5, 6]

$$v_k = K_v(T_e - T)^m, \quad (8)$$

где K_v — константа роста; m — показатель, характеризующий механизм роста кристаллов ($m = 1$ — нормальный, $m = 2$ — дислокационный). Считаем, что зародыши имеют сферическую форму. В этом случае закон роста твердой фазы имеет вид [5, 8]

$$f_s = 1 - \exp \left\{ -\varphi \left[N_p \left(R_p + K_v \int_{t_e}^t \Delta T^m d\xi \right)^3 + \int_{t_e}^t J_n(\xi) \left(K_v \int_{\xi}^t \Delta T^m d\zeta \right)^3 d\xi \right] \right\}, \quad (9)$$

где f_s — доля твердой фазы; $\varphi = 4\pi/3$; N_p — число наночастиц в единице объема расплава; $t_e = t(T_e)$ — время, соответствующее моменту охлаждения расплава до равновесной температуры кристаллизации T_e ; $\Delta T = T_e - T$ — переохлаждение расплава; $J_n(t)$ — скорость гомогенного зародышеобразования, определяемая формулой [7]

$$J_n(t) = K_n \exp \{ -[U + W/(\Delta T)^2] \}, \quad (10)$$

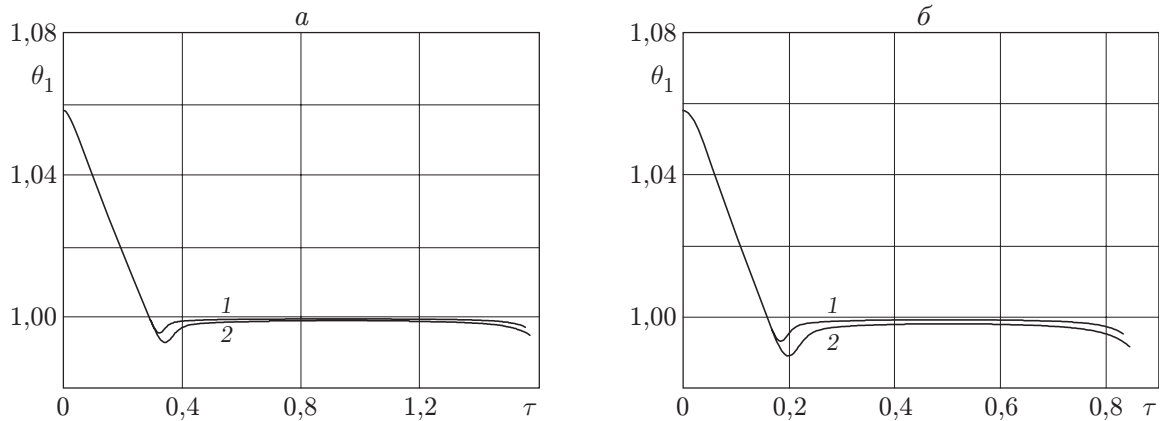


Рис. 1. Изменение температуры капли модифицированного расплава, кристаллизующегося объемно на подложке, при различных толщинах оксидной пленки δ_3 и радиусах наночастиц R_p :

а — $\delta_3 = 10$ мкм; 1 — $R_p = 0,025$ мкм; 2 — $R_p = 0,05$ мкм; *б* — $\delta_3 = 5$ мкм; 1 — $R_p = 0,025$ мкм; 2 — $R_p = 0,05$ мкм

где $K_n = 2nd_m\sqrt{\sigma_1 kT/h}$; $W = 16\pi\sigma_1^3 T_e^2 / [3(\varkappa\rho_1)^2 kT]$; n — число атомов в единице объема расплава; d_m — диаметр атома; σ_1 — поверхностное натяжение; h — постоянная Планка.

Таким образом, задача сводится к решению системы интегродифференциальных уравнений (2), (5), (9) с учетом соотношений (1)–(4), (8), (10) и краевых условий (6), (7). Для численной реализации полученной системы использовался алгоритм, основанный на применении методов Рунге — Кутты и конечных разностей.

Исходные данные для капли никеля [9]: $R_0 = 10^{-5}$ м; $v = 50$ м/с; $K_v = 0,025$ м/(с · К); $m = 1$; $n_1 = 8,06 \cdot 10^{28}$ 1/м³; $T_{10} = 1828$ К; $\rho_1 = 7,79 \cdot 10^3$ кг/м³; $\lambda_1 = 71,5$ Вт/(м · К); $c_1 = 735$ Дж/(кг · К); $\nu_1 = 5,7 \cdot 10^{-7}$ м²/с; $\varkappa_1 = 3,056 \cdot 10^5$ Дж/кг; $T_e = 1728$ К; $T_g = 303$ К; $\varepsilon = 0,35$; $\sigma_0 = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Дж/(м² · К); для стальной подложки: $h_2 = 3 \cdot 10^{-3}$ м; $T_{20} = 970$ К; $\rho_2 = 7,25 \cdot 10^3$ кг/м³; $\lambda_2 = 16,78$ Вт/(м · К); $c_2 = 650$ Дж/(кг · К); $\lambda_3 = 3,5$ Вт/(м · К); $\delta_3 = (5-10) \cdot 10^{-6}$ м.

Анализ результатов. Проведены численные расчеты процесса охлаждения и кристаллизации капли после ее соударения и растекания на твердой стальной подложке (сталь 1Х18Н9Т). Как отмечалось выше, для выполнения условия объемной кристаллизации необходимо обеспечить невысокую интенсивность теплоотвода от капли в подложку, чтобы в процессе охлаждения и кристаллизации градиенты температуры в ее объеме были малы. Это может быть реализовано за счет подогрева подложки, что имеет место в реальных условиях напыления, при этом число $Bi_1 = \lambda_3 R_0 / (\lambda_1 \delta_3) \ll 1$. Поэтому в расчетах принималось, что поверхность подложки имеет оксидную пленку толщиной $\delta_3 \geq 5$ мкм. Тогда при теплопроводности пленки (например, FeO) $\lambda_3 = 3,5$ Вт/(м · К) для капли никеля радиусом $R_0 = 10$ мкм с теплопроводностью металла $\lambda_1 = 71,5$ Вт/(м · К) число $Bi_1 \leq 0,05$. Для выполнения этого условия при проведении расчетов толщина оксидной пленки принималась равной 5–10 мкм.

Исследовалось влияние размера и концентрации частиц-модификаторов на кинетику кристаллизации расплава. Результаты расчетов приведены на рис. 1–4, где $\Delta\theta_1 = 1 - T_1/T_e$, $\theta_1 = T_1/T_e$, $\tau = at/R_0^2$. Как видно из положения кривой охлаждения (рис. 1), характерной ее особенностью является существование наибольшего переохлаждения расплава $\Delta\theta_{1\max}$, которое достигается в начале процесса кристаллизации, и минимального переохлаждения $\Delta\theta_{1\min}$, практически не меняющегося до конца процесса. Переход от $\Delta\theta_{1\max}$

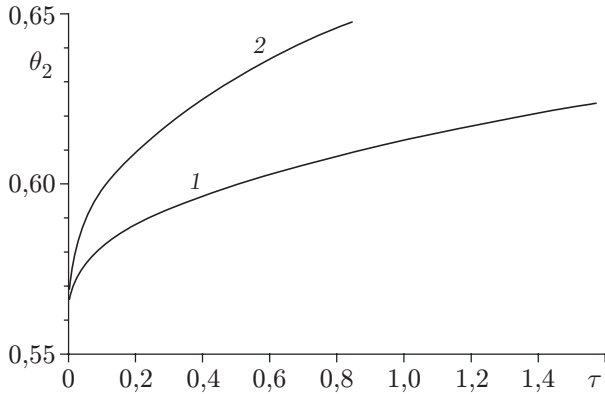


Рис. 2

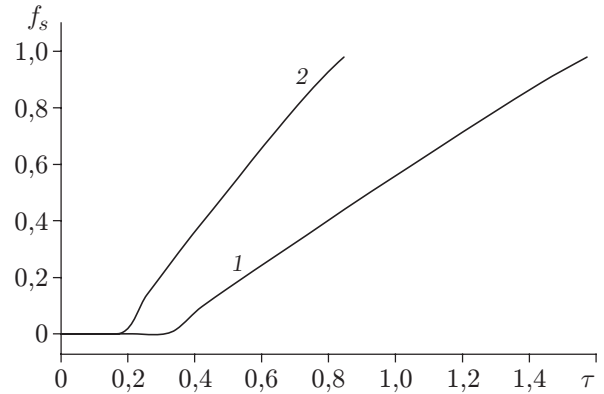


Рис. 3

Рис. 2. Изменение температуры поверхности подложки в области контакта в процессе охлаждения капли при $\delta_3 = 10$ мкм (кривая 1) и $\delta_3 = 5$ мкм (кривая 2); $R_p = 0,025-0,05$ мкм

Рис. 3. Кинетика роста объемной доли твердой фазы при кристаллизации капли на подложке при $\delta_3 = 10$ мкм (кривая 1) и $\delta_3 = 5$ мкм (кривая 2); $R_p = 0,025-0,05$ мкм

к $\Delta\theta_{1\min}$ обусловлен повышенным ростом твердой фазы. Это приводит к разогреву (рекалесценции) переохлажденного расплава за счет выделяющейся теплоты кристаллизации.

С уменьшением диаметра частицы снижается значение максимального переохлаждения и уменьшается время рекалесценции. Так, в случае $\delta_3 = 5$ мкм при $R_p = 2,5 \cdot 10^{-8}$ м максимальное переохлаждение $\Delta T_{\max} = 12,1$ К, а при $R_p = 5 \cdot 10^{-8}$ м $\Delta T_{\max} = 19$ К. При этом время полного затвердевания, а также температура поверхности подложки в области контакта (см. рис. 1) и темп кристаллизации (рис. 2) меняются незначительно. Увеличение интенсивности теплосъема (уменьшение δ_3) от капли к подложке приводит к возрастанию переохлаждения (рис. 1, б), а также температуры поверхности подложки в контактном пятне (рис. 3, кривая 1) и темпа кристаллизации (рис. 2, кривая 2). Время кристаллизации при этом уменьшается. Гомогенное зародышеобразование, как следует из проведенных расчетов, практически отсутствует в силу малости переохлаждения. Зарождение и рост кристаллической фазы осуществляются лишь на наночастицах-затравках. Дисперсность структуры затвердевшего сплава определяется числом наночастиц в объеме капли. При массовой доле модифицирующего порошка $m_p = 5 \cdot 10^{-4}$ и $R_p = 5 \cdot 10^{-8}$ м число частиц (при условии их равномерного распределения) в капле радиусом $R_0 = 10^{-5}$ м $N_p = 6450$, а при $R_p = 2,5 \cdot 10^{-8}$ м и том же значении R_0 $N_p = 51\,600$. Следует отметить, что для рассматриваемых условий охлаждения кристаллизация начинается после полного растекания капли, при этом радиус контактного пятна R_c^s (а следовательно, и радиус сплэта) определяется лишь числом Рейнольдса и при $v = 50$ м/с и $R_0 = 10^{-5}$ м составляет $\sim 5,8 \cdot 10^{-5}$ м (или $R_c^s/R_0 = 5,8$), а его высота в центре ($r = 0$) $H_0^s/R_0 = 0,238$. Эти значения достаточно удовлетворительно согласуются с обобщенными данными, приведенными в [2]. Несколько завышенное здесь значение R_c^s обусловлено тем, что в [2] учитывается затвердевание частицы во время ее растекания. Заметим также, что результаты численных расчетов указывают на справедливость принятых допущений, в частности о пренебрежении влиянием доли твердой фазы на вязкостные свойства расплава, а также об однородности температурного поля в объеме жидкого слоя, поскольку соотношение времени прохождения тепловой волны для растекшейся частицы $t_T = (H_0^s)^2/a$ и времени ее кристаллизации $t_s \sim (1,0-1,6)R_0^2/a$ много меньше единицы.

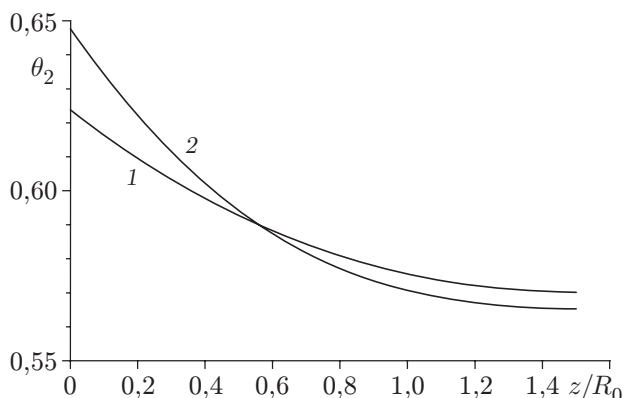


Рис. 4. Распределение температуры подложки вдоль оси z в области контактного пятна при $\delta_3 = 10$ мкм (кривая 1) и $\delta_3 = 5$ мкм (кривая 2); $R_p = 0,025-0,05$ мкм

Влияние радиационного теплопереноса со свободной поверхности на процессы охлаждения и кристаллизации капли, как показали результаты расчета, пренебрежимо мало, т. е. капля охлаждается в основном за счет стока тепла в подложку. Изменение температуры в подложке иллюстрирует рис. 4, на котором видно, что глубина прогрева ее составляет порядка полутора радиусов капли.

Выводы. Предложена модель неравновесной объемной кристаллизации капли металла, модифицированного активированными тугоплавкими наночастицами, при ее соударении с твердой подложкой. Указаны условия применимости этой модели, исследованы особенности кинетики кристаллизации расплава в зависимости от интенсивности теплоотвода в подложку, концентрации и характерного размера модифицирующих наночастиц. Показано, что малыми добавками высокоактивированных ультрадисперсных инокуляторов можно эффективно управлять дисперсностью кристаллической структуры сплэтов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кудинов В. В.** Плазменные покрытия. М.: Наука, 1977.
2. **Низкотемпературная плазма.** Т. 18. Высокоэнергетические процессы обработки материалов / О. П. Солоненко, А. П. Алхимов, В. В. Марусин и др. Новосибирск: Наука, 2000.
3. **Cherepanov A. N., Poluboyarov V. A., Solonenko O. P., et al.** Impact of mechanical activation and modification of initial powder with refractory nanoparticles on the properties of plasma-sprayed coatings // Progress in Plasma Processing of Materials 2003 / Ed. by P. Fauchais. N. Y.: Begell House, Inc., 2003. P. 507–514.
4. **Гасин Д. А., Урюков Б. М.** Динамика взаимодействия жидкой частицы с поверхностью // Изв. СО АН СССР. 1986. № 16. Сер. техн. наук. Вып. 3. С. 95–100.
5. **Баландин Г. Ф.** Основы теории формирования слитка. М.: Машиностроение, 1979.
6. **Флемингс М. С.** Процессы затвердевания. М.: Мир, 1977.
7. **Федорченко А. И.** Гидродинамические и теплофизические особенности соударения капель расплава с твердыми поверхностями. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Новосибирск, 2000.
8. **Модифицирование стали и сплавов дисперсными инокуляторами** / В. П. Сабуров, Е. Н. Еремин, А. Н. Черепанов и др. Омск: Изд-во Омск. гос. техн. ун-та, 2002.
9. **Зиновьев В. Е.** Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: Справ. изд. М.: Металлургия, 1989.

Поступила в редакцию 30/XII 2004 г.,
в окончательном варианте — 29/IV 2005 г.