

532.501.32:669.14.018.28

## **Численный анализ динамики растекания и кристаллизации модифицированной металлической капли на подложке\***

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

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

E-mail: Popov@itam.nsc.ru

Предложена физико-математическая модель и выполнены численные исследования процессов деформации и неравновесной кристаллизации жидкой капли металла с модифицирующими тугоплавкими твердыми нановключениями при ее соударении с твердой подложкой в условиях, характерных для газотермического, в том числе плазменного, нанесения покрытий. Проведен анализ формирования сплэтов в зависимости от температуры подложки.

**Ключевые слова:** Плазменное напыление, соударение капли с подложкой, кинетика кристаллизации, переохлаждение.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Обеспечение высоких механических и прочностных свойств плазменных покрытий во многом обуславливается микроструктурой последовательно осаждаемых на поверхность подложки сплэтов — растекшихся и затвердевших капель расплава. Высокая дисперсность и однородность кристаллического зерна благоприятно сказываются на качестве покрытий. Одним из перспективных способов решения этой задачи является применение экзогенного модифицирования напыляемых порошковых материалов наноинокуляторами. В качестве таких инокулирующих добавок могут быть использованы специально подготовленные тугоплавкие соединения (карбиды, нитриды, карбонитриды и др.) [1, 2]. При этом увеличение дисперсности частиц позволяет при их одинаковом массовом содержании в расплаве увеличить количество центров кристаллизации, а следовательно, измельчать структурные составляющие сплава и повышать структурную и химическую однородность покрытий.

В работе [3] предложена математическая модель и представлены результаты численных исследований неравновесной объемной кристаллизации на холодной подложке металлической капли, материал которой модифицирован тугоплавкими

---

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта № 90 СО РАН “Научные основы создания многоуровневых наноструктурных покрытий и интерфейсов в гетерогенных материалах для работы в полях экстремальных внешних воздействий”, 2006–2008 гг.

наночастицами. Было выявлено существование переохлаждения в начальной стадии кристаллизации, степень которого зависела от размера частиц и интенсивности охлаждения. Однако модель не описывала гидродинамические процессы внутри жидкой капли и их влияние на динамику ее деформации.

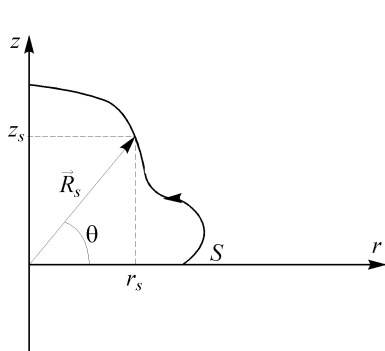
В настоящей работе рассматривается процесс соударения с подложкой капли металла, модифицированной активированными тугоплавкими наночастицами, являющимися центрами зарождения кристаллической фазы. Сформулирована математическая модель, описывающая термо- и гидродинамические явления внутри капли при ее соударении с твердой подложкой, кинетику комплексного зародышеобразования (гетерогенного и гомогенного) в процессе охлаждения расплава. При решении гидродинамической задачи в области роста свободных кристаллов учитывается связь вязкости расплава с долей твердой фазы вплоть до образования кристаллического каркаса. Рассмотрен процесс зарождения и роста твердой фазы в зависимости от размера наночастиц при их одинаковом массовом содержании в расплаве.

### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Предположим, что сферическая частица расплава диаметром  $d_0$  соударяется с подложкой под прямым углом к ее поверхности со скоростью  $v_0$  и начинает растекаться по ее поверхности (рис. 1). Материал капли предварительно модифицирован наночастицами тугоплавкого соединения, которые служат активными центрами кристаллизации. Массовое содержание частиц  $m_p$  в расплаве мало ( $m_p \leq 0,05\%$ ), их диаметр  $d_p$  много меньше характерного размера жидкой капли, так что влиянием включений на теплофизические параметры расплава можно пренебречь. Температура подложки ниже температуры кристаллизации металла.

Для численного исследования динамики поведения жидкой капли после ее соударения с твердой плоской поверхностью воспользуемся уравнениями Навье–Стокса для вязкой несжимаемой жидкости. Значения теплофизических свойств материала капли в жидком и твердом состояниях считаем постоянными и равными средним значениям в рассматриваемых интервалах температур. Поверхность подложки предполагается плоской и абсолютно смачиваемой. Динамический угол контакта в перемещающейся точке соприкосновения поверхности капли и подложки определяется из решения задачи. Радиационным теплообменом на поверхностях капли и подложки пренебрегаем ввиду его малости по сравнению с теплоотдачей в подложку.

С учетом принятых допущений уравнения движения жидкости и неразрывности в цилиндрической системе координат, представленной на рис. 1 ( $r, z$  — радиальная и аксиальная составляющие), имеют вид [4]



$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} + v \frac{\partial v}{\partial z} + = - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} +$$

$$+ \frac{1}{\rho} \left[ \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \mu r \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \mu \left( \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial u}{\partial r} \right) \right) \right] - \frac{2\mu u}{r^2},$$

Рис. 1. Схема деформирующейся капли после соударения с подложкой.

$$\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{\rho} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( \mu r \frac{\partial v}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \mu \frac{\partial v}{\partial z} \right) \right] - g, \quad (1)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial (ru)}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial z} = 0.$$

Здесь  $u, v$  — компоненты вектора скорости вдоль координат  $r$  и  $z$  соответственно,  $p$  — давление,  $\mu$  — динамическая вязкость, значение которой для жидкой и дисперсной сред определяется, согласно [5], по формуле

$$\mu = \begin{cases} \mu_0, & \text{при } f_s \equiv 0, \\ \mu_0 \exp[5f_s / 3(1 - f_s)], & \text{при } 0 < f_s \leq 0,3, \end{cases}$$

где  $f_s$  — доля твердой фазы в расплаве (при  $f_s > 0,3$   $u = 0, v = 0$ ).

Начальные условия ( $t = 0$ ) для уравнений (1):

$$u = 0, v = -v_0, p = 4\sigma/d_0, \quad (2)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение металлического расплава.

Граничные условия для гидродинамической задачи при  $r = 0$  определены как

$$u = 0, \partial v / \partial r = 0, \partial p / \partial r = 0, \quad (3)$$

а на свободной поверхности жидкой частицы:

$$\begin{aligned} \left( P - 2\sigma K - 2\mu \frac{\partial u}{\partial r} \right) n_r - \mu \left( \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial v}{\partial r} \right) n_z &= 0, \\ \left( p - 2\sigma K - 2\mu \frac{\partial v}{\partial z} \right) n_z - \mu \left( \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial v}{\partial r} \right) n_r &= 0, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $n_r, n_z$  — компоненты единичного вектора по нормали к свободной поверхности капли  $\mathbf{n}$  по осям  $r$  и  $z$  соответственно, кривизна поверхности капли  $K$  определяется соотношением

$$K = \frac{r^2 (r'z'' - z'r'') + [(r')^2 + (z')^2] rz'}{2r^2 [(r')^2 + (z')^2]^{3/2}}.$$

Здесь штрих означает производную относительно длины дуги  $s$  (см. рис. 1).

До начала затвердевания материала капли на поверхности подложки ( $z = 0$ ) и далее на границе расплав–твердая фаза выполняются условия прилипания

$$u = 0, v = 0. \quad (5)$$

Уравнение, описывающее перенос тепла в капле, запишем в виде

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial r} + v \frac{\partial T}{\partial z} = \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( a_{ef} r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} a_{ef} \frac{\partial T}{\partial z} \right] + \frac{\kappa}{c_2} \frac{\partial f_s}{\partial t}, \quad (6)$$

где

$$a_{ef} = \begin{cases} a_1, & f_s \equiv 0, \\ a_1(1 - f_s) + a_2 f_s, & 0 < f_s < 1, \\ a_2, & f_s \equiv 1, \end{cases}$$

и  $u = 0, v = 0$  при  $f_s > 0,3$ . Здесь  $a_i = \lambda_i / (c_i \rho_i)$  — температуропроводность жидкой ( $i = 1$ ) и твердой ( $i = 2$ ) фаз материала капли, материала подложки ( $i = 3$ ) соответственно,  $\lambda, c, \rho$  — теплопроводность, теплоемкость и плотность соответственно,  $\kappa$  — удельная теплота плавления.

Перенос тепла в подложке описывается уравнением

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a_3 \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right]. \quad (7)$$

Начальные значения ( $t = 0$ ) температур материала и доля твердой фазы в капле

$$T = T_{10} \text{ и } f_s \text{ при } T > T_m \quad (8)$$

( $T_m$  — температура плавления материала капли) и в подложке

$$T = T_{30}. \quad (9)$$

Граничное условие на поверхности соприкосновения капли и подложки  $z = 0, r \leq r_c(t)$ :

$$\lambda_i \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{0+} = \lambda_3 \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{0-} = k (T|_{0+} - T|_{0-}), \quad i = 1, 2; \quad k = \frac{\lambda_0}{\delta_0}. \quad (10)$$

Здесь предполагаем наличие оксидной пленки на поверхности подложки толщиной  $\delta_0$  с теплопроводностью материала  $\lambda_0, r_c(t)$  — радиус контактного пятна.

Так как мы предполагаем, что основной теплообмен происходит только между каплей и подложкой, то потерями тепла в окружающую среду можно пренебречь:

$$\lambda_i \frac{\partial T}{\partial \mathbf{n}} = 0. \quad (11)$$

Условия симметрии в капле и подложке ( $r = 0$ )

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0. \quad (12)$$

Граничные условия на нижней ( $z = -h_s, 0 \leq r \leq r_c$ ), верхней, несмоченной, ( $z = 0, r > r_c$ ) и боковой ( $r > r_3, -h_s \leq z \leq 0$ ) поверхностях подложки имеют вид

$$\lambda_3 \frac{\partial T}{\partial z} = 0, \quad (13)$$

где  $h_s, r_3$  — толщина и поперечный размер подложки ( $2r_3 \gg d_0$ ).

Считая, что все наночастицы являются центрами кристаллизации и зарождение твердой фазы происходит одновременно на всех частицах совместно с гомогенным зародышеобразованием, определим долю твердой фазы согласно соотношениям [1, 6]

$$f_s = 1 - \exp \left\{ - \frac{4\pi}{3} \left[ \Omega + \int_{t_e}^t J_n(r, z, \eta) \left( K_V \int_{\xi}^t \Delta T d\xi \right)^3 d\eta \right] \right\}. \quad (14)$$

Здесь  $\Omega(r, z, t - \xi) = N_p \left( r_p + K_v \int_{\xi}^t \Delta T d\zeta \right)^3$  — объем растущего зародыша, возникшего в момент времени  $t = \xi$  в переохлажденном расплаве,  $\Delta T = T_m - T(r, z, t)$ ,  $N_p$  — число наночастиц в единице объема,  $r_p = d_p / 2$ ,  $J_n(r, z, \xi)$  — скорость гомогенного зародышеобразования, определяемая выражением

$$J_n(r, z, \xi) = K_n \exp\left[-(U + W / \Delta T^2) / kT\right],$$

где  $K_n = 2na\sqrt{\sigma kT} / h$ ,  $W = 16\pi\sigma^3 T_m^2 / [3(\kappa\rho_2)^2]$ ,  $n$  — число атомов в единице объема расплава,  $h$  — постоянная Планка,  $k$  — константа Больцмана,  $U$  — энергия активации вязкого течения расплава,  $a$  — диаметр атома.

Предполагается, что рост кристаллической фазы подчиняется нормальному механизму и определяется линейной зависимостью скорости роста от переохлаждения  $\dot{R} = K_v \Delta T$ , где  $R$  — радиус кристалла.

Для решения системы уравнений (1)–(6) с граничными условиями (7), (13) применялся балансный конечно-разностный метод [8]. При решении задачи растекания капли на подложке положение свободной границы расплава фиксировалось частицами-маркерами, перемещающимися с локальной скоростью жидкости. Адекватность модели и алгоритма ее реализации подтверждена качественным и количественным совпадением результатов расчетов с данными физических экспериментов [4, 8, 9].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Численное исследование динамики растекания и кристаллизации модифицированной металлической капли на подложке проводилось при следующих параметрах. Исходные данные для капли никеля [7]:  $d_0 = 2 \cdot 10^{-5}$  м,  $v_0 = 50$  м/с,  $\mu_0 = 0,0444$  кг/(м·с),  $\sigma = 0,255$  Н/м,  $c_1 = 735$  Дж/(кг·К),  $\lambda_1 = 69$  Вт/(м·К),  $\rho_1 = 7,79 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $\kappa = 3,056 \cdot 10^5$  Дж/кг,  $c_2 = 605$  Дж/(кг·К),  $\lambda_2 = 75,3$  Вт/м·К,  $\rho_2 = 8,5 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $T_m = 1728$  К,  $T_{10} = 1828$  К,  $K_v = 0,025$  м/(с·К),  $d_p = 10^{-7}$  м (количество наночастиц соответствует  $m_p = 0,05$  % от веса капли),  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К,  $a = 1,48 \cdot 10^{-20}$  м,  $U = 9,15 \cdot 10^{-20}$  Дж/моль,  $n = 7,98 \cdot 10^{28}$ ,  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж·с. Для материала подложки (нержавеющая сталь):  $h_S = 3 \cdot 10^{-3}$  м,  $T_{30} = 570$  К, 970 К, 1370 К,  $c_3 = 650$  Дж/(кг·К),  $\rho_3 = 7,25 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $\lambda_3 = 16,78$  Вт/(м·К),  $\lambda_0 = 2,2$  Вт/м·К,  $\delta_0 = 10^{-7}$  м.

Из проведенных расчетов следует, что полное растекание жидкости при заданных параметрах происходит за 1 мкс. Рис. 2 иллюстрирует динамику деформации капли после ее соударения с подложкой (временной шаг построения кривых равен 0,2 мкс). Диаметр сформировавшегося сплэта при рассматриваемых параметрах капли и скорости соударения равен 50,4 мкм, толщина — 2,1 мкм.

Результаты решения теплофизической задачи получены для объемной концентрации наночастиц  $N_p = 2,05 \cdot 10^{18}$  1/м<sup>3</sup>, которое соответствует количеству порошка 0,05 % от массы жидкости при

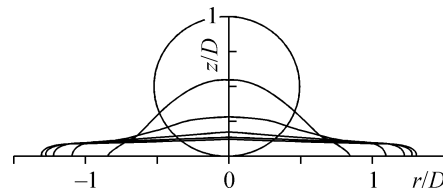


Рис. 2. Динамика деформации капли.

диаметре наночастиц, равном  $10^{-7}$  м. Исследовалась кинетика кристаллизации капли в зависимости от температуры подложки  $T_{30}$ . Представленные ниже данные определены для температур подложки 1370, 970, 570 К соответственно. Во время деформации капли температура металла меняется незначительно. После полного растекания перегрев жидкости в плоскости контактного пятна снимается за время  $t_0 = 2,3, 1, 0,6$  мкс, а на свободной поверхности за 3, 1,5, 1 мкс соответственно (рис. 3, *a*). После снятия перегрева в металле начинается объемно-последовательная кристаллизация в направлении от подложки к свободной поверхности капли. При этом времена метастабильного состояния, когда доля кристаллической фазы практически равна нулю, уменьшаются при уменьшении температуры подложки и равны 1,1, 0,7, 0,55 мкс соответственно.

Переохлаждение, темп кристаллизации и время затвердевания существенно зависят от величины  $T_{30}$  и меняются с расстоянием от подложки к свободной поверхности (см. рис. 3, *a* и 3, *b*). Особенностью кинетики кристаллизации является наличие максимального и минимального переохлаждений на температурных кривых (см. рис. 3, *a*). Наибольшие значения переохлаждений достигаются в плоскости контактного пятна, где они равняются 11, 20,5, 28,5 К. На свободной поверхности растекшейся капли эти значения меньше и равны 7,5, 12,5, 17 К соответственно. Отсюда следует, что более высоким скоростям охлаждения соответствуют большие значения переохлаждений. При этом температура рекалесценции (температура, при которой происходит выравнивание локальных интенсивностей подвода скрытой теплоты кристаллизации и ее отвода в затвердевшую корку металла и подложку) растет в сторону свободной поверхности. В результате этого происходит разогрев нижних затвердевших слоев частицы (см. рис. 3, *a*). Времена полного затвердевания металла уменьшаются с уменьшением температуры подложки и составляют 27, 12, 7,5 мкс.

Как показали численные расчеты, учет гомогенного зарождения кристаллов при наличии в расплаве высокоактивированных наночастиц никак не сказывается на кинетике кристаллизации. Это связано с тем, что при реальных скоростях охлаждения и толщинах образующихся сплэтов переохлаждения, необходимые для возникновения такого типа зародышеобразования, не достигаются.

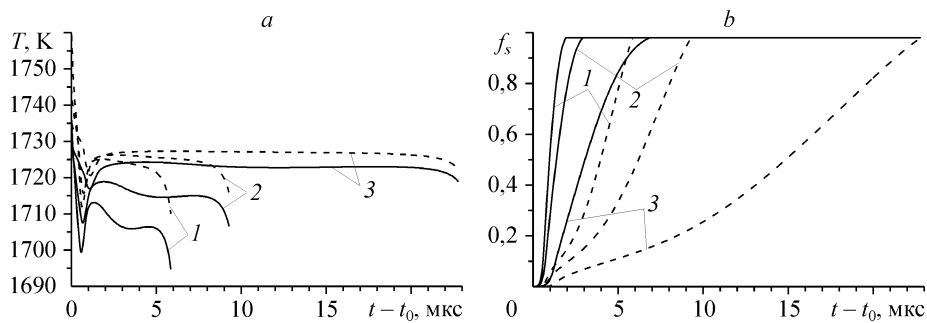


Рис. 3. Изменение температуры (*a*) и доли твердой фазы (*b*) в плоскости контакта с подложкой (сплошные линии) и на верхней поверхности растекшейся капли (штриховые линии) для различных значений температуры подложки  $T_{30} = 570$  (1), 970 (2), 1370 (3) К,  $t_0$  — время остывания металла на поверхности подложки до равновесной температуры кристаллизации.

## ВЫВОДЫ

Рассмотрена кинетика затвердевания жидкой капли металла (никеля), модифицированной тугоплавкими наночастицами, после ее соударения с твердой подложкой. Рассчитанные значения радиуса и высоты затвердевшего на подложке сплэта удовлетворительно согласуются с известными опытными данными. Проведено исследование особенностей кристаллизации расплава с модифицирующими частицами в зависимости от температуры подложки. Установлено, что температура подложки влияет на степень переохлаждения в расплаве в ходе кристаллизации и на время полного затвердевания. Гомогенного зарождения кристаллической фазы во время формирования сплэта не происходит.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Сабуров В.П., Черепанов А.Н., Жуков М.Ф. и др.** Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов. — Новосибирск: Наука, 1996. — 312 с.
2. **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.
3. **Черепанов А.Н., Попов В.Н., Солоненко О.П.** Объемная кристаллизация капли никеля, содержащей тугоплавкие наночастицы, при соударении с подложкой // ПМТФ. — 2006. — Т. 47, № 1. — С. 29–34.
4. **Предтеченский М.Р., Черепанов А.Н., Попов В.Н., Варламов Ю.Д.** Исследование динамики соударения и кристаллизации жидкометаллической капли с многослойной подложкой // ПМТФ. — 2002. — Т. 43, № 1. — С. 112–123.
5. **Мастрюков Б.С.** Теплофизика металлургических процессов. — М.: МИСИС, 1996. — 286 с.
6. **Баландин Г.Ф.** Основы теории формирования слитка. — М.: Машиностроение, 1979. — 335 с.
7. **Зиновьев В.Е.** Теплофизические свойства металлов при высоких температурах / Справ. изд. — М.: Металлургия, 1989. — 384 с.
8. **Попов В.Н.** Моделирование затвердевания металлической капли на холодной подложке // Математическое моделирование. — 2001. — Т. 13, № 9. — С. 119–127.
9. **Cherepanov A.N., Popov V.N., Solonenko O.P.** Modeling zirconia melt droplet — substrate interaction // Proc. of 17<sup>th</sup> Inter. Symp. on Plasma Chemistry, August 7-12, 2005, Toronto, Canada. — 6 p. (Electronic publication).

*Статья поступила в редакцию 21 марта 2008 г.*