05

Растекание и затвердевание на подложке капли металла с высокой объемной концентрацией твердых тугоплавких включений

© *О.П. Солоненко*

Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск
E-mail: solo@itam.nsc.ru

Поступило в Редакцию 26 июля 2011 г.

Предложена инженерно-физическая модель растекания и затвердевания при соударении с подложкой капли металлического расплава с высокой объемной концентрацией ультрадисперсных твердых включений, позволяющая оценивать конечную толщину и диаметр диска (сплэта), закрепившегося на поверхности подложки. Работа может представлять интерес для специалистов в области газотермического, в том числе плазменного, напыления нано- и субмикроструктурированных порошковых покрытий.

Газотермическое, в том числе плазменное, напыление нано- и субмикроструктурированных металлокерамических покрытий из порошков, частицы которых состоят из ультрадисперсных включений высокотвердых соединений (карбиды, бориды и т.п.) в матрице из металлических сплавов, открывает широкие возможности при создании износостойких покрытий и поверхностных слоев, предназначенных для экстремальных условий эксплуатации. Так, в работе [1] приводятся результаты, посвященные плазменному напылению композиционного порошка, полученного путем механического измельчения компакта „карбид титана–металлическая связка“, синтезированного в режиме взрыва порошковой смеси исходных элементов под давлением. Металлокерамические частицы имеют структуру высокодисперсного строения: включения карбидной фазы преимущественно округлой формы со средним размером около $3\,\mu$m равномерно распределены в металлическом связующем (нихроме) во всем объеме частиц. Высокое объемное содержание включений карбидной фазы в порошковых частицах

(50–70 vol.%) определяет значительную вязкость расплава, что обусловливает низкую степень деформации напыляемых частиц при их соударении с подложкой или напыляемым покрытием. Поэтому плазменное покрытие имеет сравнительно высокую пористость, которая образуется как на стыках отдельных растекшихся и затвердевших частиц (сплэтов) между собой, так и на границе раздела „подложка–покрытие“ [1].

В этой связи представляет интерес теоретическое и экспериментальное исследование процесса формирования одиночных сплэтов, закрепившихся на подложках при полном контроле ключевых физических параметров (КФП) — скорости, температуры и размера частицы и температуры основы, при повышенной объемной концентрации керамических включений в расплаве металлической связующей. Автору не известны какие-либо публикации, посвященные данной проблеме.

Данная работа посвящена созданию инженерно-физических основ данного явления. Для этого рассмотрим процесс деформации, теплообмена и фазовых превращений при соударении сферической частицы декамикронного размера D_p, состоящей из металлической связующей, находящейся в расплавленном состоянии, в которой равномерно распределены нерастворимые твердые тугоплавкие ультрадисперсные включения с объемной концентрацией $0 < s < 1$ и характерным размером $d_p \ll D_p$. Пусть u_{p0} и T_{p0} — скорость и температура частицы в момент ее соударения с подложкой, температура которой $T_{b0} < T_{p0}$. При этом должно выполняться неравенство $T_{1m} \leqslant T_{p0} < T_{2m}$, где T_{1m} и T_{2m} — температуры плавления связующей и твердых включений соответственно. Как и в работе [1], введем в рассмотрение эффективные значения плотности, теплоемкости и теплопроводности композиционного материала: $\rho_p(s) = (1-s)\rho_1 + s p_2$, $c_p(s) = (1-s)c_1 + sc_2$, $\lambda_p(s) = (1-s)\lambda_1 + s\lambda_2$, где ρ_j, c_j, λ_j — плотность, теплоемкость и теплопроводность j-го компонента в частице ($j = 1, 2$ для связующего и включений соответственно). Для определения эффективной динамической вязкости высококонцентрированной суспензии „металлический расплав — тугоплавкие твердые включения“ воспользуемся формулой Догерти–Кригера (Dougherty–Krieger) $\mu_s = \mu_{10}(1 - s/s_m)^{-\alpha \cdot s_m}$, анализ которой выполнен в [2], где $\alpha = 2.5$, $s_m \in [0.59; 0.65]$ — концентрация твердых включений, при которой вязкость обращается в бесконечность (в расчетах ниже $s_m = 0.63$), μ_{10} — динамическая вязкость связующей при температуре плавления. При соударении частицы с подложкой и формировании сплэта затвердевает лишь металлический расплав, Характерные теплофизические свойства материалов

Материал	ρ, kg/m^3	C, J/kg $\cdot$ K	λ, W/m $\cdot$ K	T_m, K	L_m, J/kg
TiC	4920	572.5	17	3530	$1.4 \cdot 10^6$
(Ni–Cr)-сплав	8340	460	12.2	1663	298851
Сталь SUS430	7700	582	28	1808	276785
60%TiC + 40%(Ni–Cr)$^{(1)}$	6288	527.5	15.1	1663	119540
50%TiC + 50%(Ni–Cr)$^{(1)}$	6630	516.25	14.6	1663	149426
40%TiC + 60%(Ni–Cr)$^{(1)}$	9672	505	14.1	1663	179311
30%TiC + 70%(Ni–Cr)$^{(1)}$	7314	493.75	13.6	1663	209196
20%TiC + 80%(Ni–Cr)$^{(1)}$	7656	482.5	13.2	1663	239081

$^{(1)}$ Объемное содержание компонента в металлокерамической композиции.

объемная доля которого в гетерогенном материале равна $1 - s$. Следовательно, в уравнении Стефана, характеризующем затвердевание металлической связующей в гетерогенном материале, должна фигурировать эффективная теплота затвердевания $L_m(s) = (1 - s)L_{1m}$. В таблице приведены необходимые теплофизические свойства металлокерамики NiCr–TiC, параметрически зависящие от концентрации включений.

Ограничимся рассмотрением процесса формирования сплэта в условиях, отвечающих наиболее распространенному сценарию при плазменном напылении: растекание и одновременное затвердевание частицы на твердой подложке. Для построения адекватной модели необходимо оценить число Прандтля $\mathrm{Pr} = \mu^l_{pm} c^{(l)}_{pm} / \lambda^{(l)}_{pm}$ для металлокерамических частиц NiCr–TiC, $\mu^{(l)}_{pm}$, $c^{(l)}_{pm}$, $\lambda^{(l)}_{pm}$ — динамическая вязкость, теплоемкость и теплопроводность при температуре плавления связующего, объемная доля включений в котором составляет $s = 0.2$; 0.3, 0.4, 0.5 и 0.6. Воспользовавшись данными таблицы и принимая в качестве вязкости NiCr вязкость никеля $\mu_{10} = 0.00472\,\mathrm{Pa \cdot s}$, получим значения чисел Прандтля $\mathrm{Pr} \approx 0.32$, 0.47, 0.82, 20 и 112 соответственно. Следовательно, толщина теплового слоя в растекающейся частице для первых трех случаев одного порядка, а для двух последних случаев существенно меньше толщины вязкого слоя, что позволяет воспользоваться решением задачи нестационарного сопряженного теплообмена в окрестности точки торможения ($2r \leqslant D_p$) для системы „растекающаяся капля–затвердевающий слой–подложка“ [3]. Данное решение, характеризующее динамику фронта затвердевания расплава $\overline{\xi}$ при числах Прандтля $\mathrm{Pr} > 1$, применительно к нашему случаю запишется в виде

$$\overline{\xi}(\mathrm{Fo}) = c_\xi \sqrt{\mathrm{Fo}}, \quad c_\xi = P\left[\sqrt{1 + 4Q/P^2} - 1\right]/2, \tag{1}$$

$$P = \frac{\pi \lambda_{p,p}^{(s,l)} \mathrm{Ku}_p^{(l)} + 2\mathrm{K}_\varepsilon^{(b,p)}(\vartheta_{p0} - 1)}{\sqrt{\pi}\mathrm{K}_\varepsilon^{(b,p)} \mathrm{Ku}_p^{(l)}},$$

$$Q = 2\lambda_{p,p}^{(s,l)} \frac{\mathrm{K}_\varepsilon^{(b,p)}(1 - \vartheta_{b0}) - (\vartheta_{p0} - 1)}{\mathrm{K}_\varepsilon^{(b,p)} \mathrm{Ku}_p^{(l)}}, \tag{2}$$

$$\vartheta_c = (1 + c_\xi \lambda_{p,p}^{(l,s)} \mathrm{K}_\varepsilon^{(b,p)} \vartheta_{b0}/\sqrt{\pi})/(1 + x_\xi \lambda_{p,p}^{(l,s)} \mathrm{K}_\varepsilon^{(b,p)}/\sqrt{\pi}), \tag{3}$$

где $\mathrm{Fo} = a_{pm}^{(l)} t/D_p^2$ — число Фурье, t — время, $\mathrm{Ku}_p^{(l)} = L_m(s)/[c_{pm}^{(l)} T_{1,m}]$ — критерий фазового перехода Стефана–Кутателадзе, $\mathrm{K}_\varepsilon^{(b,p)} = \lambda_{b,p}^{(s,l)} \sqrt{a_{p,b}^{(l,s)}}$ — критерий тепловой активности материала подложки к материалу частицы, c_ξ — константа затвердевания, $\vartheta = T/T_{1m}$ — безразмерная температура; ϑ_c — контактная температура. Здесь и ниже: индексы p и b соответствуют частице и основе (подложке), в то время как индексы s и l отвечают твердому и жидкому состояниям связующей; дополнительный нижний индекс m характеризует свойство при температуре плавления связующей; $\overline{\xi} = \xi/D_p$, $\lambda_{p,p}^{(l,s)} = 1/\lambda_{p,p}^{(s,l)}$, $\lambda_{p,p}^{(s,l)} = \lambda_{pm}^{(s)}/\lambda_{pm}^{(l)}$, $a_{p,p}^{(l,s)} = a_{pm}^{(l)}/a_{pm}^{(s)}$ — отношение коэффициентов теплопроводности и температуропроводности металлокерамики.

В то же время динамика деформации на подложке гетерогенной квазижидкой частицы должна существенно отличаться от динамики деформации капли, рассмотренной в [3], поскольку в нашем случае мы имеем существенно более вязкое течение. Будем предполагать, что в момент соударения квазижидкой частицы во всем ее объеме устанавливается поле скоростей, характерное для вязкого течения в окрестности точки торможения с нормальной компонентой скорости $u_{pz} = -\beta z^2$, $\beta = u_{p0}/D_p^2$, и далее имеет место инерционное растекание частицы, текущая безразмерная координата $\overline{z}_p$ вершина которой находится из уравнения $d\overline{z}_p/d\mathrm{Fo} = -\mathrm{Pe} \cdot \overline{z}_p^2$. Проводя интегрирование данного уравнения с начальными условиями $\overline{z}_p(\mathrm{Fo} = 0) = 1$, получим решение для текущей безразмерной координаты частицы: $\overline{z}_p(\mathrm{Fo}) = 1/(1 + \mathrm{Pe} \cdot \mathrm{Fo})$, где $\mathrm{Pe} = D_p u_{p0}/a_{pm}^{(l)}$ — число Пекле. Как и в работе [3], окончательная безразмерная толщина сплэта $\overline{h}_s = \overline{\xi}(\mathrm{Fo}^*) = \overline{z}_p(\mathrm{Fo}^*)$ в окрестности точки торможения отвечает моменту времени Fo^*, когда вершина растекающейся частицы встретит фронт затвердевания, т.е. $1/(1 + \mathrm{Pe} \cdot \mathrm{Fo}) = c_\xi \sqrt{\mathrm{Fo}}$. Вводя переменную $y = \sqrt{\mathrm{Fo}}$, получаем кубическое уравнение в каноническом виде: $y^3 + py + q = 0$, где $p = 1/\mathrm{Pe}$, $q = -1/\mathrm{Pe} \cdot c_\xi$. Единственным физически реализуемым корнем уравнения является

$$y^* = \sqrt{\mathrm{Fo}^*} = \frac{1}{\sqrt[3]{2\mathrm{Pe}c_\xi}} \left[\sqrt[3]{\sqrt{1+\kappa}+1} - \sqrt[3]{\sqrt{1+\kappa}-1} \right], \text{ где } \kappa = \frac{4}{27} \frac{c_\xi}{\mathrm{Pe}}. \tag{4}$$

Учитывая, что $\overline{h}_s = c_\xi \sqrt{\mathrm{Fo}^*}$, получаем окончательную расчетную зависимость

$$\overline{h}_s = \sqrt[3]{\frac{c_\xi^2}{2\mathrm{Pe}}} \left[\sqrt[3]{\sqrt{1+\kappa}+1} - \sqrt[3]{\sqrt{1+\kappa}-1} \right]. \tag{5}$$

При $\mathrm{Pe}/c_\xi^2 > 100$, что обычно выполняется при плазменном напылении, получаем приближенную зависимость, аппроксимирующую (5) с погрешностью не более 7%:

$$\overline{h}_s = \sqrt[3]{\frac{c_\xi^2}{\mathrm{Pe}}}. \tag{6}$$

Безразмерный диаметр сплэта $\overline{D}_s = D_s/D_p$ находится из баланса объема частицы до и после соударения, т.е. $\overline{D}_s = \sqrt{2/(3\overline{h}_s)}$, который с учетом (6) примет вид

$$\overline{D}_s = \sqrt{\frac{2}{3}} \sqrt[6]{\frac{\mathrm{Pe}}{c_\xi^2}}. \tag{7}$$

Полученное решение позволяет проводить оперативные оценки толщины и диаметра сплэта, а также температуры, устанавливающейся в контакте частица–подложка, в зависимости от КФП и теплофизических свойств подложки, металлического связующего, а также тугоплавких включений и их объемной концентрации.

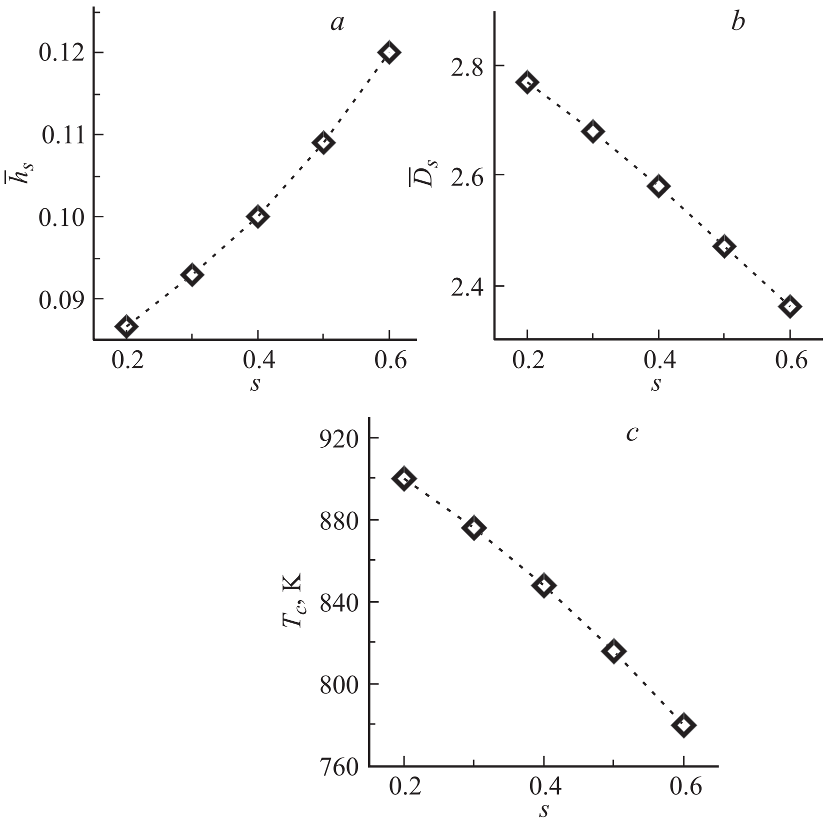

Рис. 1. Относительные значения толщины (a) и диаметра (b), сплэтов, а также температуры в контакте „частица–подложка“ (c), в зависимости от концентрации твердых включений при значениях КФП: $D_p = 50\,\mu$m, $u_{p0} = 200$ m/s, $T_{p0} = 2000$ K, $T_{b0} = 300$ K, материал подложки — сталь SUS430.

Воспользовавшись полученным решением, оценим влияние объемной концентрации ультрадисперсных включений карбида титана в расплаве (Ni–Cr)-сплава на относительные значения толщины и диаметра сплэтов, а также контактную температуру. Как видно из результатов, представленных на рис. $1, a, b$, относительная толщина сплэтов и степень растекания капли на подложке без ее подогрева и существенного

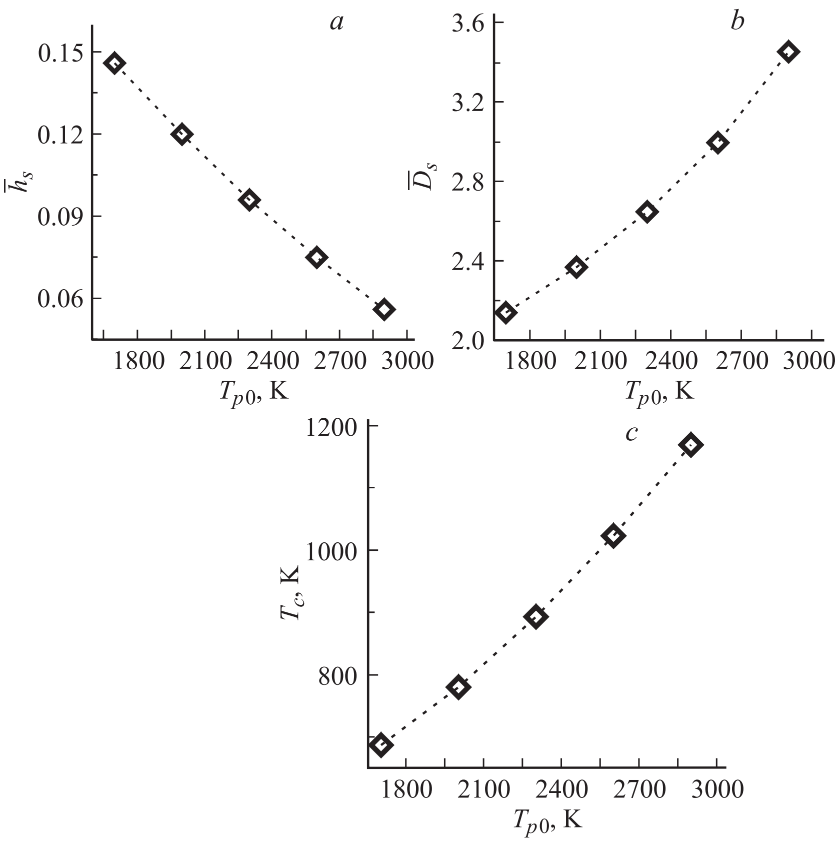

Рис. 2. Относительные значения толщины (a) и диаметра (b), сплэтов, а также температуры в контакте „частица–подложка“ (c), в зависимости от начальной температуры частиц при следующих значениях остальных КФП: $D_p = 50\,\mu$m, $u_{p0} = 200$ m/s, $T_{b0} = 300$ K, материал подложки — сталь SUS430.

перегрева частиц претерпевают незначительные изменения с повышением объемной концентрации включений, что обусловлено высокой скоростью охлаждения и затвердевания расплава связующего и поведением контактной температуры, которая уменьшается с повышением концентрации твердых включений (рис. 1, c). На рис. 2 представлены результаты расчетов, характеризующие влияние начальной температуры частиц. Как видно, перегрев частиц выше температуры плавления металлической связующей приводит к существенному уменьшению толщины сплэта (рис. 2, a), увеличению его диаметра (рис. 2, b) и росту контактной температуры (рис. 2, c), что должно обеспечивать напыление более качественных покрытий.

Таким образом, при плазменном напылении металлокерамических порошков с высокой концентрацией тугоплавких дисперсий, для которого диапазон характерных скоростей частиц $u_{p0} = 100-300\,\mathrm{m/s}$ и их размеров $D_p = 50-100\,\mu\mathrm{m}$, весьма проблематично нанесение высокоадгезионных покрытий с низкой пористостью без перегрева частиц выше температуры плавления связующей и подогрева подложки.

Работа выполнена при частичной поддержке президиума СО РАН (Программа президиума РАН № 22 на 2009–2011 гг., проект № 7).

Список литературы

[1] *Solonenko O.P., Ovcharenko V.E., Ivanov Yu.F., Golovin A.A.* // Thermal Spray Technology. 2011. V. 20. N 4. P. 927–938.

[2] *Урьев Н.Б., Потанин А.А.* // Текучесть суспензий и порошков. М.: Химия, 1992. 256 с.

[3] *Solonenko O.P.* // International J. High Temperature Material Processes. 2003. V. 7. Issue 2. P. 187–194.