УДК 669:519.6:532.517+621.7

В.Н. Попов, А.Н. Черепанов, В.О. Дроздов

Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН (г. Новосибирск)

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНВЕКТИВНОГО ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА ПРИ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ МЕТАЛЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ*

Аннотация. Проведено численное моделирование процесса модифицирования поверхностного слоя металла тугоплавкими наноразмерными частицами с помощью импульсного лазерного излучения с учетом зависимости поверхностного натяжения от концентрации поверхностно-активного вещества в расплаве. Получена оценка влияния поверхностно-активной примеси на характер формирующихся течений, распределение частиц модифицирующего вещества и процесс кристаллизации расплава.

Ключевые слова: модифицирование, наноразмерные тугоплавкие частицы, импульсное лазерное излучение, конвективный тепломассоперенос, численное моделирование.

THE MODELING OF CONVECTIVE HEAT AND MASS TRANSFER IN LASER METAL PROCESSING WITH THE USE OF MODIFIER MATERIALS

Abstract. A numerical simulation of the modifying process of the surface layer of refractory metal nanoparticles using pulsed laser radiation with the surface tension depends on the presence of a surfactant in the melt. An estimate of the influence of surface-active impurities on the nature of the emerging trends, the distribution of the particles of the modifying agent and the crystallization of the melt have been received.

Keywords: modification, nano-sized refractory particles, pulsed laser radiation, convective heat and mass transfer, numerical simulation.

Процессы, происходящие в поверхностном слое металла при воздействии лазерного импульса, изучаются уже продолжительное время [1, 2]. Известно, что одним из главных факторов, определяющих эффективность модифицирования, является термокапиллярная конвекция, способствующая гомогенному распределению модифицирующих добавок, предварительно нанесенных на поверхность металла в виде суспензии или слоя порошка и проникающих в ходе подплавления в расплав. В работах [3, 4] рассмотрено влияние растворенных в расплаве поверхностно-активных веществ (ПАВ) на структуру течений в образующейся жидкой лунке и показано повышение однородности распределения легирующих добавок в объеме расплава [4].

Обеспечение высоких механических и прочностных свойств модифицированных поверхностей во многом обуславливается макро- и микроструктурой металла, затвердевшего после прекращения лазерного импульса. Высокие дисперсность и однородность кристаллических зерен благоприятно сказываются на качестве обработки. Одним из перспективных способов решения этой задачи является модифицирование расплава наноразмерными модификаторами, в качестве которых могут быть использованы специально подготовленные частицы тугоплавких соединений (карбиды, нитриды, карбонитриды и др.) [5]. При этом увеличение дисперсности частиц позволяет при сохранении их массы увеличивать количество центров кристаллизации, а следовательно, измельчать структурные составляющие затвердевшего металла и повышать однородность покрытий.

В настоящей работе с использованием численного моделирования исследуется распределение модифицирующего материала, проникающего в металлическую подложку с ее поверхности при импульсном лазерном воздействии; анализируется характер течений, переносящих модифицирующие наноразмерные частицы, в зависимости от наличия поверхностно-активного вещества в металле, а также процессы зарождения и роста твердой фазы; сформулирована математическая модель, описывающая разогрев металла, его плавление, тепло- и массоперенос в расплаве и затвердевание после окончания импульса.

В качестве объекта исследований рассматривается низкоуглеродистый сплав железа с различным содержанием серы, являющейся поверхностно-активным веществом.

Рассматривается воздействие импульсного лазерного луча с фокусным пятном радиуса r_0 на металлическую подложку. Продолжительность импульса составляет $t_н$; плотность интенсивности импульса описывается распределением Гаусса. Поверхность подложки покрыта

* Работа выполнена в рамках партнерского интеграционного проекта ИМАШ УрО РАН – ИТПМ СО РАН № 4 и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 11-08-00814-а.

слоем специально подготовленных модифицирующих наночастиц тугоплавкого соединения, которые служат активными центрами кристаллизации. Под воздействием лазерной энергии металл разогревается и плавится. Фазовый переход происходит при температуре плавления материала подложки (T_m). В образовавшейся и увеличивающейся со временем жидкой лунке развивается конвекция под действием капиллярных и термогравитационных сил. Хорошо смачиваемые наночастицы под действием конвективных потоков проникают в глубь проплавленной лунки. Учитывается условие прилипания на фронте кристаллизации, отражающее факт молекулярного сцепления между поверхностью твердого тела и вязкой жидкостью.

После завершения импульса за счет отвода тепла в неразогретый материал подложки и за счет теплообмена с окружающей средой происходит остывание расплава и его объемно-последовательная кристаллизация в предположении, что все проникшие наночастицы являются ее центрами. Границы r_g и z_g рассматриваемой области расчета выбраны таким образом, чтобы их положение не оказывало влияния на исследуемые процессы.

Для упрощения задачи считается, что теплофизические характеристики жидкой, твердой и двухфазной сред одинаковые и не зависят от температуры. Массовое содержание частиц $m_\text{р}$, проникающих в расплав, мало ($m_\text{р} \le 0{,}05$ %), диаметр частиц $d_\text{р}$ много меньше характерного размера жидкой лунки, так что влиянием включений на физические параметры расплава можно пренебречь. Количество растворенных примесных компонентов в расплаве незначительно, так что можно не учитывать их влияние на температуру фазового перехода, полагая $T_m = \text{const}$. Плавление металла рассматривается в приближении Стефана с использованием эффективной теплоемкости. Предполагается, что при рассматриваемых режимах нагрева небольшие величины конвективных скоростей обуславливают плоскую форму свободной поверхности жидкости [6].

Запишем математическую формулировку рассматриваемой задачи в безразмерных величинах. Распределение температурного поля в твердом и жидком материале подложки описывается уравнением конвективного теплопереноса в цилиндрической системе координат

$$\frac{\partial\theta}{\partial t} + (\nabla \mathrm{u})\theta = \frac{1}{\mathrm{Pr}}\nabla^2\theta + \mathrm{St}\frac{\partial f_s}{\partial t},\ 0 \le r \le r_g,\ -z_g \le z \le 0, \quad (1)$$

где θ – температура; t – время; $\mathrm{Pr} = \nu/a$ – число Прандтля; ν – кинематическая вязкость расплава; a – температуропроводность; u – вектор скорости в расплавленном металле с компонентами u и w в радиальном r и вертикальном z направлениях соответственно (в твердом металле $u \equiv 0$, $w \equiv 0$); $\mathrm{St} = \kappa/(c_p T_m)$ – число Стефана; κ – удельная теплота плавления; c_p – удельная теплоемкость; f_s – доля твердой фазы в материале (безразмерные параметры определяются с помощью характерного размера r_0, скорости $v_0 = \nu/r_0$, времени $t_0 = r_0/v_0$ и температуры T_m: $r = r/r_0$, $z = z/r_0$, $u = u/v_0$, $w = w/v_0$, $t = t/t_0$, $q = T/T_0$).

При плавлении материала скорость v_n каждой точки границы расплав – твердая фаза $f(r, z, t)$ определяется условием

$$\mathrm{St}\, v_n = \frac{1}{\mathrm{Pr}}\left(\left.\frac{\partial\theta}{\partial n}\right|_{\theta=1-} - \left.\frac{\partial\theta}{\partial n}\right|_{\theta=1+}\right),$$

где n – единичный вектор нормали.

При затвердевании предполагается, что все наночастицы являются центрами кристаллизации; тогда доля твердой фазы f_s в двухфазной зоне расплава определяется [7] из соотношения $f_s = 1 - \exp\{-\Omega N_p\}$. Объем растущего зародыша, возникшего в момент времени $t = \xi$, определяется зависимостью

$$\Omega(r, z, t-\xi) = \frac{4\pi}{3}\left[r_\text{р} + K_\nu \int_\xi^t (T_m - T)d\xi\right]^3,$$

где N_p – число наночастиц в единице объема расплава; $r_\text{р} = d_\text{р}/2$; K_ν – эмпирическая константа.

Граничные условия для уравнения (1):

– на оси симметрии

$$\frac{\partial\theta}{\partial r} = 0,\ r = 0,\ -z_g \le z \le 0; \quad (2)$$

– на внешней боковой границе расчетной области

$$\frac{\partial\theta}{\partial r} = 0,\ r = r_g,\ -z_g \le z \le 0; \quad (3)$$

– на верхней границе ($z = 0$) при нагреве от источника $t \le t_\text{н}$

$$\frac{\partial\theta}{\partial z} = q(r),\ 0 \le r \le 1;\ \frac{\partial\theta}{\partial z} = \alpha(\theta_\text{с} - \theta),\ 1 \le r \le r_g; \quad (4a)$$

– после завершения импульса ($t > t_\text{н}$)

$$\frac{\partial\theta}{\partial z} = \alpha(\theta_\text{с} - \theta),\ 0 \le r \le r_g; \quad (4б)$$

– на нижней границе расчетной области

$$\frac{\partial\theta}{\partial z} = 0,\ 0 \le r \le r_g,\ z = -z_g; \quad (5)$$

здесь $\alpha = \alpha_0 r_0/\lambda$; $q(r) = q_0 \exp(-2r^2) r_0/(\lambda T_m)$; $\alpha_0 = \varepsilon\sigma_0 \times (T^2 + T_\text{с}^2)(T + T_\text{с})$; $q(r)$ – плотность мощности теплового источника (в безразмерном виде); σ_0 – постоянная Стефана-Больцмана; λ и ε – теплопроводность и степень черноты материала подложки; q_0 – максимальная плотность мощности потока; $T_\text{с}$ – температура окружающей среды ($\theta_\text{с} = T_\text{с}/T_m$).

При плавлении металла в области $\theta > 1$ с границей расплав – твердая фаза $f(r,z,t)$ течение в жидкости описывается уравнениями Навье-Стокса в приближении Буссинеска

$$\frac{\partial u}{\partial t} + (\nabla u)u = -\nabla p + \nabla^2 u + k\mathrm{Gr}(\theta - 1); \quad \nabla u = 0; \qquad (6)$$

здесь $p = p/p_0$ – давление; $p_0 = \rho\nu_0^2$; ρ – плотность материала подложки; $\mathrm{Gr} = \beta_\rho g r_0^3 T_m/\nu^2$ – число Грасгофа; g – ускорение свободного падения; β_ρ – коэффициент объемного теплового расширения расплава; k – единичный вектор вдоль координатной оси z.

Граничные условия для уравнений (6):

– на поверхности расплав – твердая фаза $f(r,z,t)$

$$u = 0,\ w = 0; \qquad (7)$$

– на оси симметрии $r = 0$, $-z_f(t) \le z \le 0$ (здесь $-z_f(t)$ – координата границы фазового перехода)

$$u = 0,\ \frac{\partial w}{\partial r} = 0; \qquad (8)$$

– на поверхности жидкости $z = 0$, $0 \le r \le r_f(t)$

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\mathrm{Mn}}{\mathrm{Pr}}\frac{\partial \theta}{\partial r},\ w = 0; \qquad (9)$$

здесь $r_f = r_f(t)$ – радиус лунки расплавленного металла на свободной поверхности; $\mathrm{Mn} = \dfrac{\left(\dfrac{\partial \sigma}{\partial T}\right)T_m r_0}{\rho\nu a}$ – число Марангони; σ – поверхностное натяжение.

При численном моделировании процессов конвекции в жидких металлах и сплавах изменение поверхностного натяжения в зависимости от концентрации растворимых компонентов обычно не учитывается [3]. Однако при наличии в расплаве поверхностно-активных веществ зависимость величины $\partial\sigma/\partial T$ от изменения концентрации ПАВ может быть существенной, поэтому для описания поверхностного натяжения воспользуемся эмпирической формулой [8]

$$\sigma = \sigma_0 - k_\sigma(T - T_m) - TR\Gamma_s \ln(1 + KC_s);$$

$$K = S_l \exp\left(\frac{-\Delta H^\circ}{RT}\right);$$

здесь σ_0 – поверхностное натяжение в чистом металле в точке плавления; $k_\sigma = -\partial\sigma_0/\partial T$ – температурный градиент поверхностного натяжения для чистого металла; R – универсальная газовая постоянная; C_s – концентрация примеси ПАВ на поверхности расплава; S_l – константа, соответствующая энтропии сегрегации; ΔH° – стандартная теплота адсорбции; Γ_s – избыток примеси в поверхностном слое на единицу площади.

Тогда можно записать

$$\frac{\partial \sigma}{\partial T} = -k_\sigma - R\Gamma_s \ln(1 + KC_s) - \frac{KC_s}{1 + KC_s}\frac{\Gamma_s \Delta H^\circ}{T}. \qquad (10)$$

Из этого выражения следует, что при $\Delta H^\circ < 0$ величина $\partial\sigma/\partial T$ может быть не только меньше, но и больше нуля в зависимости от соотношения величин T и C_s.

Начальные условия для уравнения теплопереноса (1)

$$\theta = \theta_0, \qquad (11)$$

для уравнения (6) в только что расплавившемся металле

$$u = 0,\ w = 0. \qquad (12)$$

Предполагается, что хорошо смачиваемые модифицирующие частицы под действием конвективных потоков проникают в поверхностный слой расплавленного металла. Движение и распределение наночастиц в расплаве оценивали с помощью M-маркеров, начальное положение которых описывается координатами (r_m^0, z_m^0), $0 \le r_m^0 \le 1$, $z_m^0 = -r_\text{р}$, $m = 1, ..., M$. Маркеры перемещаются в соответствии с локально осредненными скоростями в ближайшей окрестности каждого. После завершения лазерного импульса решение задачи продолжали до момента полного затвердевания материала подложки. Конвективное перераспределение маркеров происходило только в расплаве, а в затвердевшей области фиксировали последние вычисленные координаты. Отметим, что результатом решения такой задачи может быть только качественная картина, так как не рассматривается подробно механизм взаимодействия с расплавом частиц модифицирующего вещества, расположенных на поверхности подложки.

Численные исследования проводили при следующих параметрах: $r_0 = 0{,}001$ м; $z_g = 0{,}0006$ м; $r_g = 0{,}0015$ м; $t_\text{н} = 0{,}004$ с; $T_\text{с} = 300$ K; $T_0 = 300$ K; $q_0 = 4\cdot10^8$ Вт/м^2. Теплофизические свойства сплава: $\rho = 7065$ кг/м^3; $c_p = 787$ Дж/(кг·K); $\lambda = 27$ Вт/(м·K); $\kappa = 2{,}77\cdot10^5$ Дж/кг; $T_1 = 1775$ K; $\nu = 8{,}5\cdot10^{-7}$ м^2/с; $k_\sigma = 4{,}3\cdot10^{-4}$ Н/(м·K); $\beta_\rho = 1{,}18\cdot10^{-4}$ 1/K; $\varepsilon = 0{,}5$; $R = 8314{,}3$ Дж/(кг·моль·K); $S_l = 3{,}18\cdot10^{-3}$; $\Gamma_s = 1{,}3\cdot10^{-8}$ кг·моль/м^2; $K_\nu = 0{,}025$ м/(с·K); $\Delta H^\circ = -1{,}88\cdot10^8$ Дж/(кг·моль); $d_\text{р} = 10^{-7}$ м; $N_\text{р} = 2{,}0\cdot10^{18}$ 1/м^3 [3, 8]. Рассматриваемые объемы серы в железе C_s – ноль и 0,02 % (от массы), $M = 100$.

На рис. 1, 2 представлены результаты решений задачи при различных (0 и 0,02 %) концентрациях поверхностно-активного вещества в расплаве и одинаковых прочих параметрах. В случае постоянного значения $\partial\sigma/\partial T$ при $C_s = 0$ (рис. 1, *а*, *б*) определено, что с момента подплавления подложки в области максимального воздействия теплового источника в расплаве вблизи свободной поверхности существует расходящееся от центра течение, которое у границы фазового перехода формирует интенсивный нисходящий поток. В цент-

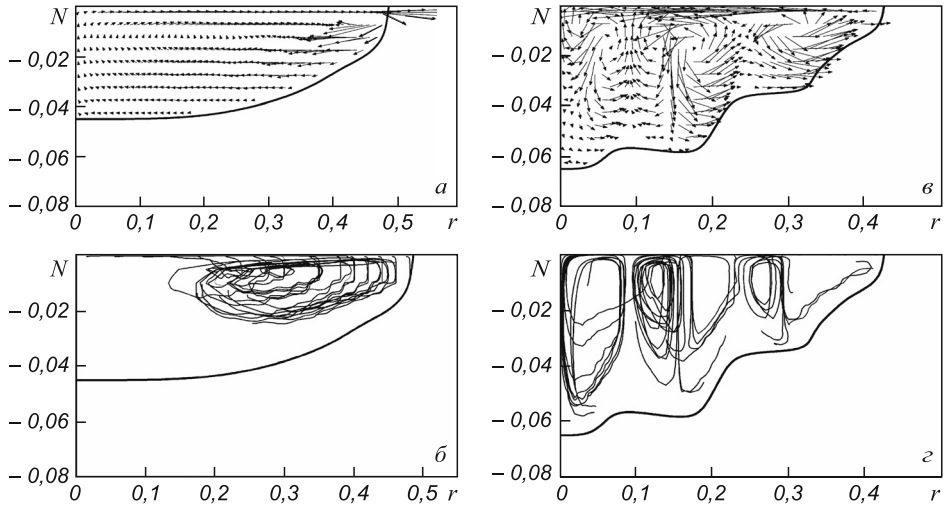

Рис. 1. Поле скоростей (*а*, *в*), траектории и распределение маркеров (*б*, *г*) в расплаве в отсутствии (*а*, *б*) и при наличии (*в*, *г*) ПАВ (на *а*, *в* стрелками показано направление потока, а длина стрелок характеризует интенсивность потока)

ральной части лунки происходит восходящее движение жидкости. По мере прогрева подложки размер лунки увеличивается, ее форма и структура течения в ней сохраняются. На рис. 1, *а* показано поле скоростей в расплаве в момент завершения лазерного импульса. Существующая структура течения приводит к тому, что модифицирующие частицы не проникают в расплав в центральной области лунки, а переносятся к фазовой границе, где с помощью нисходящего потока проникают на глубину до 30 мкм (рис. 1, *б*). В ходе численных экспериментов определено, что при $0 < C_s \le 0{,}01$ % характер течений и распределение модифицирующих частиц существенно не менялись и оставались близкими к рассмотренному варианту.

На рис. 1, *в*, *г* приведены результаты, полученные при $C_s = 0{,}02$ %. Из расчетов следует, что к моменту прекращения импульса вдоль свободной поверхности жидкости имеет место существенная немонотонность параметра $\partial\sigma/\partial T$, приводящая к возникновению пяти тороидальных вихрей (рис. 1, *в*). Такая структура течения способствует переносу тепла в глубь расплава к границе фазового перехода, что существенно изменяет ее форму, а также к гомогенному распределению модифицирующих частиц во всем объеме лунки (рис. 1, *г*).

Для второго варианта задачи рассмотрим процессы охлаждения и кристаллизации расплава. Полагаем, что объемная концентрация наночастиц в расплаве составляет $N_p = 2{,}0 \cdot 10^{18}$ 1/м^3, что при их диаметре 10^{-7} м соответствует оптимальному количеству порошка примерно 0,04 % (по массе) для модифицирования металлов [5]. За время кристаллизации (1,3 мс) распределение модифицирующих наноразмерных частиц существенно не меняется. На рис. 2 показано изменение температуры (*а*) и положение границы фазового перехода (*б*) вдоль оси *z* в подложке при $r = 0$ по завершению импульса до момента затвердевания материала. После отключения источника энергии температурные градиенты в жидкости уменьшаются, интенсивность конвекции снижается, металл остывает и затвердевает, чему способствует низкая начальная температура подложки. Отметим значительный перегрев расплава вблизи фазовой границы в центральной части лунки к моменту завершения импульса (рис. 2, *а*), что определяется нисходящим течением, переносящим тепло с поверхности (рис. 1, *в*). На отвод этого тепла требуется время, чем объясняется задержка в движении границы фазового перехода (рис. 2, *б*). После снятия перегрева в металле начинается объемно-последовательная кристаллизация в направлении к поверхности подложки.

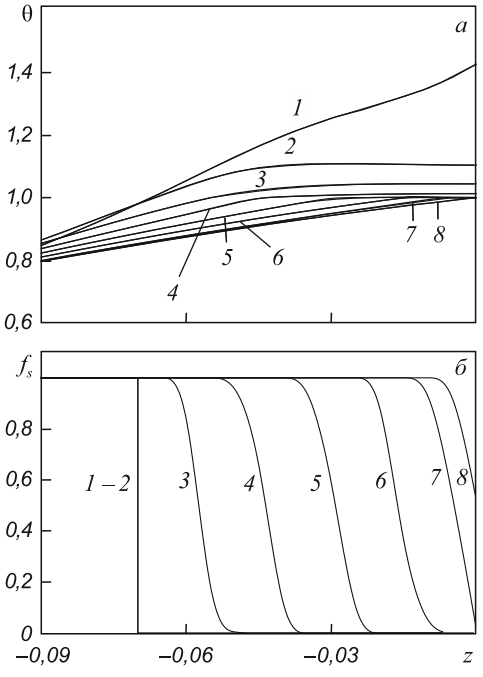

Рис. 2. Изменение температуры (*а*) и доли твердой фазы (*б*) в подложке при затвердевании расплава при различных значениях $t - t_н$, мс:
1 – 0; *2* – 0,20; *3* – 0,40; *4* – 0,60; *5* – 0,80; *6* – 1,00; *7* – 1,20; *8* – 1,26

Толщина двухфазной зоны может достигать 10 мкм.

На рис. 3 представлены изменения температуры (*а*) и доли твердой фазы (*б*) в различных точках расплава на оси z при $r = 0$ в зависимости от разности времени достижения равновесной температуры кристаллизации и времени затвердевания материала, иллюстрирующие кинетику кристаллизации.

По результатам расчетов определено, что значения времени метастабильного состояния, когда доля кристаллической фазы практически равна нулю, существенно отличаются при затвердевании металла в глубине жидкой лунки (0,008 мс) и на ее поверхности (0,35 мс). Переохлаждение, темп кристаллизации и время затвердевания меняются от точки максимального проплавления к свободной поверхности жидкого металла (рис. 3, *а*, *б*). Кинетика кристаллизации характеризуется наличием переохлаждения расплава при зарождении твердой фазы (рис. 3, *а*). Наибольшие значения переохлаждений определены в глубине жидкой лунки, где они достигают 1 K. На свободной поверхности расплавившейся подложки переохлаждение меньше (около 0,5 K). Все эти особенности можно объяснить постепенно снижающейся скоростью охлаждения, так как тепло отводится в затвердевший разогретый металл.

Как показали численные расчеты, возможный 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 необходимые условия для возникновения такого типа зародышеобразования не достигаются.

Так как не рассматривается механизм взаимодействия с расплавом частиц модифицирующего вещества, расположенных на поверхности подложки, то получаем качественное решение задачи. Очевидно, что не все наночастицы будут центрами кристаллизации, однако присутствие ПАВ в расплаве влияет на проникновение их большого количества на значительную глубину, процессы теплопереноса и кристаллизации, что способствует измельчению структурных составляющих затвердевшего металла для повышения его однородности.

Выводы. Поверхностно-активные вещества, являясь растворенными компонентами расплава, эффективно воздействуют на структуру течения расплава и способствуют однородному распределению модифицирующей добавки в объеме жидкометаллической ванны. Следовательно, поверхностно-активные вещества, вводимые в расплав в композиции с модифицирующими наночастицами, могут быть использованы как один из механизмов управления процессами кристаллизации

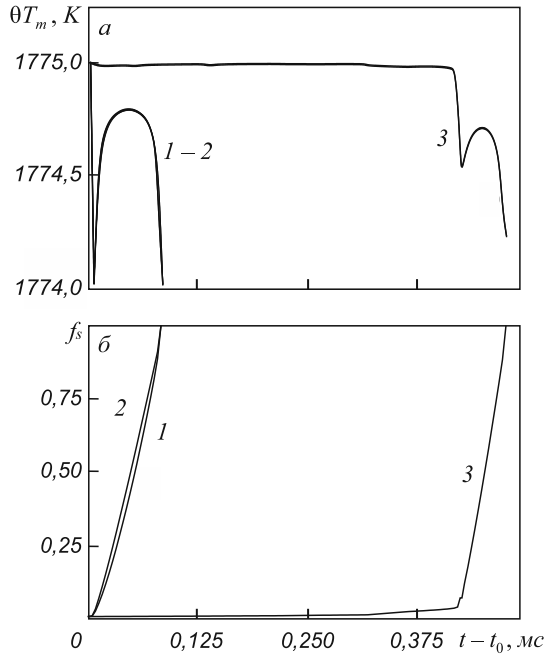

Рис. 3. Изменение температуры (*а*) и доли твердой фазы (*б*) в затвердевающем расплаве в точке максимального проплавления (*1*), на поверхности подложки (*3*) и между этими точками (*2*) (t_0 – время остывания металла до равновесной температуры кристаллизации в рассматриваемой точке)

для улучшения качества поверхностного слоя металла при его обработке лазерным лучом.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Веденов А.А., Гладуш Г.Г. Физические процессы при лазерной обработке материалов. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 208 с.
2. Майоров В.С. – В кн.: Лазерные технологии обработки материалов: современные проблемы фундаментальных исследований и прикладных разработок. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. С. 439 – 469.
3. Ehlen G., Ludwig A., Sahm P.R. // Metall. Mater. Trans. A. 2003. Vol. 34A. P. 2947 – 2961.
4. Попов В.Н., Цивинский М.Ю., Цивинская Ю.С. // Математическое моделирование. 2012. Т. 24. № 3. С. 87 – 96.
5. Модифицирование сталей и сплавов дисперсными инокуляторами / В.П. Сабуров, Е.Н. Еремин, А.Н. Черепанов, Г.Н. Миннеханов. – Омск: изд. ОмГТУ, 2002. – 212 с.
6. Höche D., Müller S., Rapin G. et al. // Metall. Mater. Trans. B. 2009. Vol. 40. № 4. P. 497 – 507.
7. Баландин Г.Ф. Основы теории формирования слитка. – М.: Машиностроение, 1979. – 335 с.
8. Sahoo P., Deb Roy T., McNallan M.J. // Metall. Trans. B. 1988. Vol. 19B. P. 483 – 491.

© 2013 г. *В.Н. Попов, А.Н. Черепанов, В.О. Дроздов*

Поступила 28 марта 2013 г.