膜层技术

# 晶须强化等离子喷涂涂层中的熔滴扁平化及晶须偏转行为的模拟

李静，王卫泽，舒杰

（华东理工大学 承压系统与安全教育部重点实验室，上海 200237）

**摘 要：目的** 了解等离子喷涂涂层过程中的晶须偏转行为，为提高涂层的抗冲蚀性能提供新思路。**方法** 分别采用计算流体动力学软件 FLUENT 和有限元分析软件 ANSYS，模拟研究等离子喷涂熔滴碰撞基体后的扁平过程，以及熔滴扁平期间晶须在力矩作用下的偏转行为。**结果** 熔滴碰撞基体后，可以观察到熔滴的扁平化过程大约持续 1.5 μs。在力矩从 $1\times10^{-18}$ N·m 变化到 $3\times10^{-18}$ N·m 时，最大偏转角度从 23°增长到 70°。**结论** 通过研究熔滴形状和最大扁平速度随时间的变化，得到了扁平化完成时间。熔滴沿基体表面的最大铺展速度与碰撞速度有关。当力矩在一定范围内改变时，晶须发生偏转。

**关键词：** 等离子喷涂；氧化铝；晶须；偏转角度

**中图分类号：** TG174.442 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3660(2015)05-0001-04

**DOI：** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.05.001

# Droplet Flattening and Whisker Deflection in the Whisker Strengthened Plasma Spraying Coating

*LI Jing*, *WANG Wei-ze*, *SHU Jie*

(Key Laboratory of Pressure Systems and Safety, Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**ABSTRACT: Objective** To research the deflection of the whisker in the plasma sprayed alumina coatings, thus provide new ideas to enhance the erosion resistance. **Methods** The flattening of plasma sprayed droplets was simulated by FLUENT software after the droplets impacted on a flat substrate. And the deflection of whisker was characterized using ANSYS software during the flattening process of droplets. **Results** The flattening of droplets was observed after the impact which lasted about 1.5 μs. When the moment

**收稿日期：** 2014-11-27；**修订日期：** 2014-12-21

**Received**: 2014-11-27; **Revised**: 2014-12-21

**基金项目：** 国家自然科学基金(51275172)

**Fund**: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51275172)

**作者简介：** 李静(1991—)，女，安徽人，硕士生，主要研究晶须强化涂层。

**Biography**: LI Jing(1991—), Female, from Anhui, Master student, Research focus: whisker strengthened coating.

**通讯作者：** 王卫泽(1975—)，女，上海人，博士，教授，主要研究表面技术、材料连接技术、失效分析与材料的冷处理等。

**Corresponding author**: WANG Wei-ze(1975—), Female, from Shanghai, Doctor, Professor, Research focus: surface technology, material connection technology, failure analysis and material of cold treatment, etc.

shifted in the range of $1\times10^{-18}$ to $3\times10^{-18}$ N·m, the maximum deflection angle was increased from 23° to 70°. **Conclusion** The finish-time of flattening is obtained by studying the effect of impacting duration on the droplet shape and maximum flattening velocity. The flattening velocity of droplet flow along the substrate surface is affected by the impact velocity. Deflection of whisker occurs when the moment is changed in certain range.

**KEY WORDS**: plasma spraying; alumina; whisker; deflection angel

冲蚀磨损广泛存在于机械、冶金、能源、航空、航天等各工业部门,已成为材料破坏或设备失效的重要原因之一[1]。等离子喷涂陶瓷涂层具有硬度高、化学稳定性强、熔点高等特点,在冲蚀角度小、腐蚀、高温等极端条件下得到了广泛应用。但等离子喷涂陶瓷涂层呈现多孔层状特征,涂层层间结合强度不高[2]。已有研究表明,传统等离子喷涂陶瓷涂层的抗冲蚀性能与涂层层间结合强度呈正比。因此,为了提高涂层的抗冲蚀性能,提高涂层的层间结合强度极为关键。

有研究指出,采用传统大气等离子喷涂系统制备涂层,在改变喷涂功率、喷涂距离、喷涂送气压力等工艺参数后,涂层的层间结合强度依然非常有限,层间结合率最高才达到 1/3[2—3];改变涂层制备方法,采用低压等离子喷涂、爆炸喷涂等制备涂层,层间结合率依然得不到提高[3]。提高基体温度虽然可以提高涂层层间结合率[4—6],但是在实际操作过程中很难做到,而且实际部件因处理条件、部件性能要求等,可能无法进行处理。因此,通过简单改变工艺及其参数,都无法进一步减少涂层层间的未结合区域。传统调控涂层结构的手段收效甚微,亟需新的调控思路。

已有一些研究表明,如果在材料制备过程中控制晶须的方位,使其定向分布,能使材料在某些方位上获得非常高的力学性能[7—9]。本项目组利用高压电源接铝极板制成高压电场,将基体置于一侧极板上部,绝缘放置,等离子喷涂时,在外加电场作用下,掺入晶须的粉末沉积形成涂层,层间便形成晶须的定向排布,从而涂层的层间结合强度和其他相关性能得到提高。有研究者发现,在高压静电场作用下,SiC 晶须会朝着静电场方向定向排列[10]。熔滴中的晶须在电场中产生偏转是电场中施加的动力矩和液滴的阻力矩共同作用的结果。在喷涂过程中,熔滴还未撞击到基体前,阻力矩主要由熔滴的黏性决定。一旦撞击开始,阻力矩则由熔滴的黏性和撞击速度共同决定。然而,撞击时的晶须偏转行为并不清楚。

从开始碰撞到完全冷却凝固的整个过程只有几微秒到几十微秒[11],且熔滴在喷涂过程中的扁平化和凝固过程可以认为是独立的[11—12]。文中通过合理的假设,建立了熔滴扁平过程中流动与传热耦合的二维数学模型,采用数值模拟方法模拟了单个喷涂粒子碰撞基体后的扁平化过程,得到了扁平化所需要的时间,并探讨了这段时间内力矩对晶须偏转行为的影响。通过理论计算,为进一步实验选取合适的电场打下基础。

## 1 数值模拟

### 1.1 熔滴扁平化

考虑到等离子喷涂射流的加热加速特性,认为粉末颗粒形成的熔滴为不可压缩牛顿黏性流体,其流动方式为层流,因此通过联立求解黏性不可压缩流体动力学方程对熔滴碰撞基体后的扁平过程进行计算[13],即质量守恒方程(连续性方程)、动量守恒方程(Navier-Stockes 方程)以及能量守恒方程,依次如(1),(2),(3)式所示:

$$\nabla\cdot u=0 \tag{1}$$

$$\frac{\partial u}{\partial t}+(u\cdot\nabla)u=-\frac{1}{\rho}\nabla p+\frac{\mu}{\rho}\nabla^2u+f \tag{2}$$

$$\rho\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}+\rho\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{u^2}{2}\right)=\nabla\cdot(k\nabla T)+\rho q+\rho f\cdot u+\nabla\cdot(p\cdot u) \tag{3}$$

式中:$u$ 为速度矢量;$t$ 为时间;$p$ 为压力;$\rho$ 为熔滴密度;$\mu$ 为熔滴黏性系数;$f$ 为质量力;$E$ 为熔滴的内能;$k$ 为热导率;$T$ 为温度;$q$ 为单位体积内,由于辐射或其他原因传入的热量。

在直角坐标系下的非结构化网格中,运用有限体积法对上述控制方程进行求解。熔滴的自由表面采用流体体积法(VOF 模型)进行追踪和定位。VOF 方法引入体积分数的概念,其中体积分数方程采用几何重构方案来获取界面通量。在 VOF 方法中规定一种流体为目标流体,将每个网格上的体积分数 $a$ 定义为目标流体体积与网格总体积的比值。在本文中,$a$ 为控制体内液相所占体积与控制体的总体积之比,即定义 $a=\begin{cases}1, & \text{液相}\\ 0, & \text{固相}\end{cases}$,其值由欧拉网格法下的流体控制方程算得。当 $0<a<1$ 时,该网格为固液混合区,称为界面单元,即在此确定自由界面的位置。由于熔滴的扁

平时间比凝固时间短一个数量级[14—15],即熔滴的沉积过程具有先扁平、后凝固的特点,可以认为熔滴在发生充分变形后,还没来得及凝固,所以计算中不考虑凝固过程。假设基体为刚性、光滑、无滑移的固壁界面,并假设熔滴与基体垂直碰撞,利用流体动力学计算软件 Fluent12.0 进行计算。选取等离子喷涂氧化铝为算例,初始参数为:氧化铝熔滴直径 100 μm,初始飞行速度 100 m/s,初始温度 2500 K,比热容 810 J/(kg·K),导热系数 25 W/(m²·K),初始黏度0.04 Pa·s,表面张力系数 0.9,密度 3900 kg/m³;低碳钢基底初始温度 600 K,密度 7840 kg/m³,比热容 502.48 J/(kg·K),导热系数 48 W/(m²·K)。

### 1.2　晶须的偏转

在电场作用下,熔滴中的 SiC 晶须首先被极化,从而产生束缚电荷,单根的 SiC 晶须将成为一个处在电场下的电偶极子,受到电场力的作用产生偶极矩,偶极矩使得 SiC 晶须朝电场方向发生转动。晶须在电场中产生偏转是受到电场中施加的动力矩和熔滴的阻力矩共同作用的结果。当动力矩克服了阻力矩时,晶须发生偏转。晶须在电场中受到的动力矩为[16]:

$$M_e = -K \sin\theta\cos\theta \tag{4}$$

其中:

$$K = \frac{\pi}{4} L^2 d\varepsilon_p E^2 \tag{5}$$

式中:$\theta$ 是晶须的长轴方向与电场方向的夹角;$L$ 是晶须的长度;$d$ 是晶须的直径;$\varepsilon_p$ 是晶须的介电常数;$E$ 是电场强度。

晶须在熔滴中受到的阻力矩为:

$$M_f = -C\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} \tag{6}$$

其中:

$$C = \frac{16\pi}{3}\frac{\rho v L^3}{2\ln[8v/(dL\bar{\omega})] - 2\gamma + 1} \tag{7}$$

式中:$t$ 是电场作用时间;$\rho$ 是熔滴密度;$\nu$ 是熔滴黏度系数;$\bar{\omega}$ 是晶须的平均偏转角度;$\gamma$ 是欧拉常数。

本文选取 SiC 晶须为研究对象,由于 SiC 晶须弹性模量很大,可以假设为刚体。对于 ANSYS 瞬态动力学模块,只需要定义刚体材料的密度,再利用转动来建立零件之间的连接。不同于 ANSYS 其他处理模块,ANSYS 瞬态动力学分析不需划分网格。ANSYS 多刚体动力学分析采用的是显式积分算法,与隐式积分算法相比,不需要进行迭代运算,因而获得精确解所需要的时间步长更小。在求解之前,首先需要定义模型的初始条件,在 ANSYS 刚体动力学分析过程中,可以通过运动副载荷为模型施加力矩。ANSYS 刚体动力学只支持同步求解,即求解过程和结果在同一 Workbench 进程下完成。

初始参数为:晶须长度 1 μm,直径 0.1 μm,密度 3250 kg/m³,初始角度为与 X 轴呈 30°。

## 2　结果与讨论

### 2.1　熔滴的扁平过程

熔滴的变形过程如图 1 所示。熔滴在变形初期呈球冠状,并维持一段时间。当碰撞时间为 0.06 μs 时,熔滴端部沿基体表面开始出现径向铺展,之后径向铺展越来越明显。当碰撞时间达到 1.5 μs 时,熔滴几乎扁平成一个圆盘。

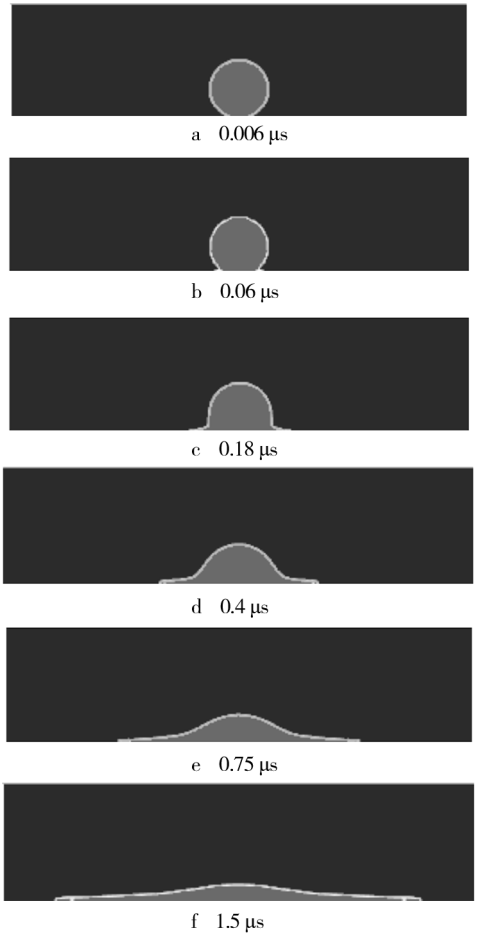



图 1　熔滴的扁平过程

Fig. 1 Droplet flattening process

图 2 是熔滴端部沿基体表面的最大铺展速度,即扁平速度随时间变化的计算结果。在碰撞时间为

0.06 μs 时,扁平速度迅速达到最大值,从图 1 可以看出,此时铺展液流刚刚出现。之后随着扁平粒子逐渐长大,扁平速度逐渐降低。当碰撞时间达到 1.5 μs 时,速度的变化幅度已经非常小,考虑到碰撞后熔滴的形状变化,认为 1.5 μs 时熔滴已经完成大部分变形。

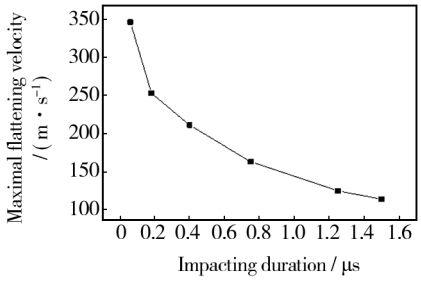



图 2　熔滴最大铺展速度随时间的变化

Fig. 2 Variation of maximal flattening velocity over time

熔滴变形的能量来源于熔滴的初始动能,所以熔滴端部沿基体表面的铺展速度和初始碰撞速度有关。改变熔滴的初始碰撞速度,得到其与 1.5 μs 时刻扁平直径、扁平速度的关系曲线,如图 3 所示。可见,随着初始碰撞速度的增加,熔滴扁平直径和扁平速度也近乎线性增加。

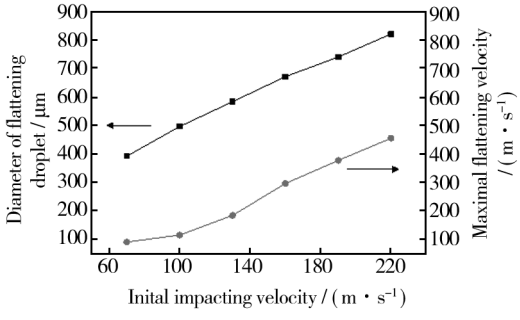



图 3　熔滴扁平速度和扁平直径随碰撞速度的变化

Fig. 3 Variation of flattening velocity and diameter by collision velocity

## 2.2　晶须的偏转情况

目前电场强度还未知,但是根据熔滴扁平过程的计算结果,认为在碰撞时间为 1.5 μs 时,熔滴已经扁平化完成。相应地,计算了这段时间范围内晶须的偏转角度。图 4 是在 1.5 μs 内,晶须的最大偏转角度随力矩变化的计算结果。可以看出,偏转角度与力矩呈正比关系,在力矩从 $1\times10^{-18}$ N·m 变化到 $3\times10^{-18}$ N·m 时,最大偏转角度从 23°增长到 70°。计算了当力矩为 $2\times10^{-18}$ N·m 时,晶须在碰撞期间的偏转角度,结果如图 5 所示。随着碰撞时间的延长,最大偏转角度没有像之前那样呈现线性增加。

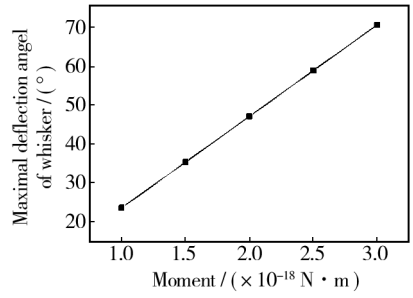



图 4　晶须偏转角度随力矩的变化

Fig. 4 Variation of the deflection angle of whisker by torque

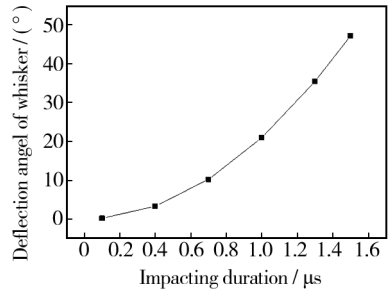



图 5　晶须偏转角度随时间的变化

Fig. 5 Variation of the deflection angle of whisker over time

## 3　结论

1）从模拟结果可以看出,熔滴完成扁平化需要的时间是 1.5 μs。晶须的偏转角度与力矩呈正比,在力矩从 $1\times10^{-18}$ N·m 变化到 $3\times10^{-18}$ N·m 时,最大偏转角度从 23°增长到 70°,且最大偏转角度随着力矩增加而呈现线性增长趋势。可见,在熔滴完成扁平化过程期间,如果外加适合的电场,可以使晶须旋转并实现定向分布,从而强化涂层的层间结合强度。

2）由于目前模型简单,且认为熔滴没有凝固,计算结果一定会存在一些误差,但以上的工作为电场的选取提供了重要的理论基础。进一步的研究还在继续。

3）本研究开阔了提高涂层抗冲蚀性能的研究思路。

## 参考文献

[1]　李诗卓,董祥林. 材料的冲蚀磨损与微动磨损[M]. 北京:机械工业出版社,1987.
LI Shi-zhuo, DONG Xiang-lin. Material Erosion Wear and Fretting Wear[M]. Beijing: China Machine Press, 1987.

(下转第 37 页)

gical Properties of Nanostructured Zirconia Coatings Deposited by Plasma Spraying[J]. Wear,2002,253:885—893.

[18] RICOA A,RODRIGUEZ J,OTERO E,et al. Wear Beha-viour of Nanostructured Alumina-Titania Coatings Deposited by Atmospheric Plasma Spray[J]. Wear,2009,267:1191—1197.

[19] LUO Hong,GOBERMAN Daniel,SHAW Leon,et al. Indentation Fracture Behavior of Plasma-sprayed Nanostructured $Al_2O_3$/13wt.% $TiO_2$ Coatings[J]. Materials Science and Engineering A,2003,346:237—245.

[20] BANSAL Pavitra,PADTURE Nitinp,VASILIEV Alexandre. Improved Interfacial Mechanical Properties of $Al_2O_3$-13wt.% $TiO_2$ Plasma-sprayed Coatings Derived from Nanocrystalline Powders[J]. Acta Materialia,2003,51:2959—2970.

[21] TIAN Wei,WANG You,YANG Yong,et al. Toughening and Strengthening Mechanism of Plasma Sprayed Nanostructured $Al_2O_3$-13wt.% $TiO_2$ Coatings[J]. Surface & Coatings Technology,2009,204:642—649.

[22] YUGESWARAN S,SELVARAJAN V,SEO D,et al. Effect of Critical Plasma Spray Parameter on Properties of Hollow Cathode Plasma Sprayed Alumina Coatings[J]. Surface & Coatings Technology,2008,203:129—136.

[23] YUGESWARAN S. Influence of Critical Plasma Spraying Parameter (CPSP) on Plasma Sprayed Alumina-Titania Composite Coatings[J]. Ceram,2009,10:1016—1022.

[24] WANG Dong-sheng,TIAN Zong-jun,SHEN Li-da,et al. Microstructural Characteristics and Formation Mechanism of $Al_2O_3$-13wt.% $TiO_2$ Coatings Plasma-sprayed with Nanostructured Agglomerated Powders[J]. Surface & Coatings Technology,2009,203:1298—1303.

(上接第 4 页)

[2] LI Chang-jiu,OHMORI A. Relationship between the Microstructure and Properties of Thermally Sprayed Deposits[J]. Thermal Spray Technology,2002,11:365—374.

[3] LI Chang-jiu,OHMORI A. Relationship between Particle Erosion and Lamellar Microstructure for Plasma-sprayed Alumina Coatings[J]. Wear,2006,260:1166—1172.

[4] WANG Wei-ze,XUAN Fu-zhen,LIANG Jia-chun. Effect of Substrate Temperature on the Properties and Dissolution of Plasma Spraying[J]. Thermal Spray Technology,2012,21(5):908—916.

[5] CERNUSCHI F,LORENZONI L,CAPELLI S,et al. Solid Particle Erosion of Thermal Spray and Physical Vapour Deposition Thermal Barrier Coatings[J]. Wear,2011,271:2909—2918.

[6] SPENCER K,ZHANG Ming-xing. The Use of Kinetic Metallization to Form Intermetallic Reinforced Composited Coatings by Post-spray Heat Treatment[J]. Surface and Coatings Technology,2009,203(20/21):3019—3025.

[7] GOTO Y,TSUGE A. Mechanical Properties of Unidirectionally Oriented SiC Whisker Reinforced $Si_3N_4$ Fabricated by Extrusion and Hot Pressed[J]. American Ceramic Society,1993,76:1420—1424.

[8] WANG Chang-an. The Effect of Whisker Orientation in SiC Whisker-reinforced $Si_3N_4$ Ceramic Matrix Composites[J]. European Ceramic Society,1999,19:1903—1909.

[9] SUZUKI T S,SAKKA Y,KITAZAWA K. Preferred Orientation of the Texture in the SiC Whisker-dispersed $Al_2O_3$ Ceramics by Slip Casting in a High Magnetic Field[J]. The Ceramic Society of Japan,2001,109:886—891.

[10] 姚奎毅,郭英奎. SiC 晶须在高压静电场作用下单向排列的研究[J]. 机械工程材料,1997,21(3):19—20.
YAO Kui-yi, GUO Ying-kui. Study of One-directional Arrangement of SiC Whiskers under High Voltage Electrostatic Field[J]. Materials for Mechanical Engineering, 1997, 21(3):19—20.

[11] MOREAU C,CIELO P,LAMONTAGNE M,et al. Temperature Evolution of Plasma-sprayed Niobium Particles Impacting on a Substrate[J]. Surface and Coatings Technology, 1991,46:173—187.

[12] KURODA S,CLYNE T W. The Quenching Stress in Thermally Sprayed Coatings[J]. Thin Solid Films,1991,200:49—66.

[13] 李长久,李京龙. 等离子喷涂熔滴扁平过程数值模拟[J]. 航空制造技术,1999,11(5):57—59,62.
LI Chang-jiu,LI Jing-long. Numerical Simulations of Droplet Flattening in Plasma Spraying[J]. Aviation Manufacturing Technology,1999,11(5):57—59,62.

[14] BERTAGNOLLI M,MARCHESE M,JACUCCI G. Modeling of Particles Impacting on a Rigid Substrate under Plasma Spraying Conditions[J]. Thermal Spray Technology,1995,4(1):41—49.

[15] TRAPAGA G,MATTHYS E F,VALENCIA J J. Fluid Flow, Heat Transfer and Solidification of Molten Metal Droplets Impinging on Substrates:Comparison of Numerical and Experimental Result[J]. Metall Trans B, 1992, 23B:701—718.

[16] YAMAGUQI. Forming of Product Enhanced by Fiber in Controlled Direction[C]// Proceedings of the 1997 Annual Conference on Precision Engineering. Braunschweig:[s. n.], 1997:210.