响应曲面法优化超音速等离子喷涂 Al, O, -40%TiO, 涂层工艺

刘 明1,王海军1,姜 祎2,宋亚南1,郭永明1

(1.装甲兵工程学院 再制造技术重点实验室, 北京 100072;2. 海军工程大学 勤务学院, 天津 300450)

摘 要:为获得低孔隙率的 Al₂O₃-40% TiO₂(AT40)涂层,采用响应曲面法(RSM)优化超音速等离子喷涂 AT40 涂层的 工艺参数,利用 Box-Behnken(BBD)设计分析送粉量、喷涂功率、氩气流量、氢气流量 4 个主要因素对涂层截面孔隙率的 影响规律,利用 Design Expert 软件设计试验方案,统计分析试验数据,并得到二次多元回归模型.研究表明,在本试验条 件下,4 种因素对孔隙率影响顺序依次为氩气流量>氢气流量>喷涂功率>送粉量,最优工艺参数为送粉量 30 g/min,喷涂 功率 51.4 kW,氩气流量 3.0 m³/h,氢气流量 0.45 m³/h,试验测得此时涂层孔隙率为 2.74%.

关键词:超音速等离子喷涂;响应曲面法;优化;孔隙率

中图分类号:TG174.442 文献标志码:A 文章编号:1005-0299(2014)02-0011-06

Optimization of supersonic plasma sprayed $Al_2O_3-40\%TiO_2$ coatings by response surface methodology

LIU Ming¹, WANG Haijun¹, JIANG Yi², SONG Yanan¹, GUO Yongming¹

(1.Science and Technology on Remanufacturing Laboratory, Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072, China; 2.Logistic Academy, Naval University of Engineering, Tianjin 300450, China)

Abstract: To reduce $Al_2O_3 - 40\% TiO_2(AT40)$ coating porosity, an optimization experiment was designed to get the optimal performance of supersonic sprayed AT40 coating. Response surface methodology (RSM) based on Box-Behnken design (BBD) has been used in this experimental design. Input factors were designed with four representative spraying parameters: powder feed rate, spraying power, argon flow rate and hydrogen flow rate. Porosity of AT40 coating performance. Results indicate that the porosity is the most sensitive to change argon flow rate, followed by hydrogen flow rate, spraying power and powder feed rate. Optimum Spraying parameters were powder feed rate 30 g/min, spraying power 51.4 kW, argon flow rate 3.0 m³/h and hydrogen flow rate 0.45 m³/h, under which the average porosity was 2.72%.

Keywords: supersonic plasma spray; response surface methodology; optimization; porosity

超音速等离子喷涂技术是近年来发展较为 迅速的一种热喷涂技术.它的焰流温度高,能量集 中,喷涂粒子飞行速度高,最高可达 700 m/s^[1], 可制备高性能的 ZrO₂、NiCr-Cr₃C₂、Cr₂O₃、Al₂O₃、 12Co-WC、NiCrBSi 等陶瓷、金属陶瓷及金属涂

- 作者简介:刘 明(1979-),男,硕士,讲师.
- 通信作者:刘 明,E-mail: hzaam@163.com.

层^[2-4]. Al₂O₃-40%TiO₂(AT40)是一种具有较高 化学稳定性,热导率低、热膨胀系数小、耐磨损、耐 腐蚀的陶瓷材料,利用这种材料制备的涂层已广 泛应用于机械、冶金、化工、电力、造纸、纺织等 行业^[5-6].

等离子喷涂涉及的工艺参数较多,包括工作 电压(U)、工作电流(I)、氩气流量(Q_{Ar})、氢气流 量(Q_{H2})、载气流量(Q_{N2})、送粉量($R_{送粉率}$)、喷涂 距离(D)、粉末粒度(M_z)、喷枪移动速度(V_{ξ})和 步距(Δd)等.它们都在不同程度上影响着涂层的

收稿日期: 2012-12-25.

基金项目:国家自然科学基金面上资助项目(51175513);国家高 技术研究发展计划资助项目(2011CB013403);国家 科技支撑计划资助项目(2011BAC10B05).

质量. 通常,喷涂材料不同,参数选择范围不同, 则这些参数对涂层性能的敏感程度也会存在差 别. 笔者及所在的课题组曾分别采用单因素法、 正交法等方法对超音速等离子喷涂工艺参数的优 化进行了研究^[7-9],这些方法都是以数值的形式 反映各因素对评价指标的敏感程度,并不直观,且 对试验数据的统计分析较为繁琐.

响应曲面法(Response surface methodology, F)是一种通过对响应面等值线的分析寻求最优 工艺参数,采用多元二次回归方程来拟合因素与 响应值之间函数关系的一种统计方法^[10],是将体 系的响应(如涂层的孔隙率)作为一个或多个因 素(如Ar、D、PFR等)的函数,运用图形技术将这 种函数关系显示出来,以供试验者直接观察各因 素与响应值的敏感关系.本文采用RSM中的Box-Behnken 设计(BBD)对超音速等离子喷涂 AT40 涂层的工艺参数进行了优化,利用 Design-Expert 软件辅助设计试验,绘制响应曲面图,并进行模型 适合性检验.

1 试验

1.1 涂层制备方法

采用我实验室自主研发的高效能超音速等离 子喷涂系统^[1,11](喷枪示意图如图1所示),制备 AT40涂层.喷涂材料为北京桑尧科技开发有限 公司提供的粒径35~55 μm的粉末,粉末形貌如 图2所示.基体为45号钢,制成10 mm×60 mm的 试片.喷涂前用丙酮对试件进行超声波清洗,去 除表面污染物,然后进行喷砂处理,提高基体的清 洁度和表面粗糙度,有利于提高涂层的结合.



图1 超音速等离子喷枪及工作示意图



图 2 AT40 粉末形貌

1.2 孔隙率测量

采用 Quanta200 型扫描电子显微镜(SEM)表 征喷涂粉末和涂层截面. 孔隙率的测定采用灰度 法^[12-13]. 涂层内部的气孔大小和裂纹长度采用它 们在二维平面上的面积分布表示. 主要包括如下 步骤:采集 SEM 图像并输入软件、转化图像、处理 图像、记录孔隙率. 由于采用图像处理测定的涂 层孔隙率具有一定的随机性,因此,对每个涂层试 样的微观结构,采集 10 张微观照片,然后,基于每 张微观照片进行孔隙率计算. 涂层截面的微观结 构统一采用 400 倍放大.

1.3 试验设计

本试验根据 BBD 中心组合实验设计原理,综 合以往经验,选取 $Q_{Ar}(m^3/h)(C)$ 、 $Q_{H2}(m^3/h)$ (D)、P, kW(B)、 $R_{\delta m *}(g/min)(A)$ 为试验因素, 涂层的孔隙率为响应值,进行 4 因素 3 水平响应 面分析试验,优化喷涂工艺参数.采用 Design-Expert进行试验设计,产生 29 组试验,试验因素 和水平见表 1. 在试验过程中,其他喷涂参数保持 不变,喷涂距离 100 mm;载气流量为 0.6 m³/h;线 速度 40 m/min;每组参数涂层厚度均为 350 μ m.

表1 响应面分析因素及水平表

编码值及水平	A	В	С	D
-1	25	48	2.8	0.40
0	30	53	3.0	0.45
1	35	58	3.2	0.50

2 结果与讨论

2.1 响应曲面试验结果

响应曲面分析方案及试验结果见表 2. 因目前实验室使用的第一代超音速等离子喷涂系统在 $Q_{\rm Ar}$ 和 $Q_{\rm H2}$ 较小时,功率最高只能调节至 56 kW,故 第 14、22 组试验的功率为 56 kW.

2.2 试验数据统计分析

以孔隙率为响应值,假设由最小二乘法拟合 的响应值与自变量之间相关关系的二次多元回归 方程模型为

 $Y = a_0 + a_1A + a_2B + a_3C + a_4D + a_5AB + a_6AC + a_7AD + a_8BC + a_9BD + a_{10}CD + a_{11}A^2 +$

$$a_{12}B^2 + a_{13}C^2 + a_{14}D^2 . (1)$$

采用统计软件 Design-Expert 对表 2 试验数据进行 回归分析,得到二次多元回归方程模型为

Y = 2.79 + 0.17A + 0.19B + 0.38C + 0.23D - 0.73AB + 1.03AC + 0.052AD - 1.3BC + 0.18BD + 0.34CD + 0.052AD - 0.052AD + 0.052AD

 $0.84A^2 + 0.89B^2 + 1.4C^2 + 1.09D^2$. (2)

表 2 响应曲面试验方案及结果

序号	A	В	С	D	实际 值/%	预测 值/%	残差	学生化 残差
1	25.00	48.00	3.00	0.45	3.35	3.42	-0.072	-0.926
2	35.00	48.00	3.00	0.45	5.28	5.22	0.056	0.728
3	25.00	58.00	3.00	0.45	5.21	5.26	-0.050	-0.699
4	35.00	58.00	3.00	0.45	4.22	4.14	0.078	1.088
5	30.00	53.00	2.80	0.40	4.92	5.00	-0.082	-1.055
6	30.00	53.00	3.20	0.40	5.00	5.09	-0.090	-1.153
7	30.00	53.00	2.80	0.50	4.85	4.80	0.053	0.683
8	30.00	53.00	3.20	0.50	6.27	6.22	0.046	0.595
9	25.00	53.00	3.00	0.40	4.30	4.36	-0.064	-0.830
10	35.00	53.00	3.00	0.40	4.58	4.60	-0.021	-0.271
11	25.00	53.00	3.00	0.50	4.76	4.72	0.036	0.470
12	35.00	53.00	3.00	0.50	5.25	5.17	0.079	1.038
13	30.00	48.00	2.80	0.45	3.25	3.20	0.047	0.619
14	30.00	56.00	2.80	0.45	5.17	5.02	0.150	1.607
15	30.00	48.00	3.20	0.45	6.51	6.57	-0.059	-0.835
16	30.00	58.00	3.20	0.45	4.32	4.34	-0.019	-0.247
17	25.00	53.00	2.80	0.45	5.51	5.51	0.003 9	0.050
18	35.00	53.00	2.80	0.45	3.62	3.79	-0.170	-2.165
19	25.00	53.00	3.20	0.45	4.35	4.20	0.150	1.920
20	35.00	53.00	3.20	0.45	6.58	6.61	-0.025	-0.329
21	30.00	48.00	3.00	0.40	4.66	4.52	0.140	1.776
22	30.00	56.00	3.00	0.40	4.09	3.97	0.120	1.342
23	30.00	48.00	3.00	0.50	4.55	4.63	-0.076	-1.075
24	30.00	58.00	3.00	0.50	5.23	5.37	-0.140	-1.837
25	30.00	53.00	3.00	0.45	2.85	2.79	0.065	0.604
26	30.00	53.00	3.00	0.45	2.74	2.79	-0.085	-0.793
27	30.00	53.00	3.00	0.45	2.75	2.79	-0.035	-0.327
28	30.00	53.00	3.00	0.45	2.75	2.79	-0.055	-0.514
29	30.00	53.00	3.00	0.45	2.81	2.79	0.025	0.232

在试验设计范围内,一次项的偏回归系数的 绝对值 C>D>B>A,说明 Q_{Ar}对孔隙率的影响最 大,其次是 Q_{H2}、P、R_{送粉率}.对该模型进行方差分 析,结果见表 3.

从表 3 方差分析结果来看,回归模型的 P 值 <0.000 1,说明模型高度显著;模型的 R₂ 和校正 R₂ 分别为 0.994 2 和 0.988 5,说明该模型能解释 98.85%响应面的变化,仅有总变异的 1.15%不能 用次模型解释.失拟项 p>0.05,说明模型拟合程度 良好,试验误差小^[14-15].故该模型可用于预测涂 层孔隙率.分析还可知,模型中 C、D、AB、AC、BC、 CD、A²、B²、C²、D² 的 P 值均小于 0.000 1,对涂层 孔隙率影响高度显著, *A*、*B*、*BD*的 *p*值均小于 0.05, 对涂层孔隙率影响显著, *AD*的 *p*值大于 0.05, 对涂层孔隙率影响不显著.

表 3 回归模型方差分析

变异源	平方和	自由度	均方	F 值	<i>p</i> 值	
A	0.350	1	0.350	24.44	0.000 2	
В	0.360	1	0.360	24.81	0.000 2	
С	1.690	1	1.690	118.21	< 0.000 1	
D	0.640	1	0.640	44.52	< 0.000 1	
AB	2.130	1	2.130	148.74	< 0.000 1	
AC	4.240	1	4.240	296.11	< 0.000 1	
AD	0.011	1	0.011	0.77	0.395 2	
BC	5.410	1	5.410	377.82	< 0.000 1	
BD	0.110	1	0.110	7.34	0.016 9	
CD	0.450	1	0.450	31.32	< 0.000 1	
A^2	4.650	1	4.650	324.78	< 0.000 1	
B^2	4.150	1	4.150	289.75	< 0.000 1	
C^2	12.560	1	12.560	876.67	< 0.000 1	
D^2	7.610	1	7.610	531.27	< 0.000 1	
模型	34.620	14	2.470	172.54	< 0.000 1	
残差	0.200	14	0.014			
失拟	0.190	10	0.019	4.99	0.067 5	
误差	0.015	4	0.003 72			
总变异	34.820	28				
$R_2 = 0.994 \ 2$			校正 R ₂ =0.988 5			

2.3 因素水平优化

Q_{Ar}、Q_{H2}、P和 R_{送粉率}等喷涂参数对涂层孔隙 率影响的响应曲面如图 3 所示.图 3(a)是当 Q_{Ar} 和 Q_{H2}一定时,获得的 P 和 R_{送粉率}对孔隙率影响的 响应曲面.观察可知,响应曲面呈中间低四周高 的凹形.当P一定时,孔隙率随 R_{送粉率}的增大先减 小后增大;当 R_{送粉率}一定时,孔隙率随 P 的增大也 是先减小后增大.这主要是因为 P 与等离子焰流 的能量变化是一致的,喷涂粉末的熔化需要一定 的能量,当等离子焰流的能量过小,或送入焰流中 的粉末过多,都会造成粉末熔化不充分,涂层中未 熔颗粒和杂质增多,孔隙率增加;当焰流的能量过 大,或送入焰流中的粉末过少,又会造成粉末过 炼,熔融粒子撞击到基体上产生大量飞溅,使得孔 隙率增加,因此,R_{送粉率}与 P 应有一个最佳的匹配 值,该值应该就在图 3(a)曲面的最低处.

在图 3(b)~(f)中都可看到与图 3(a)类似的 凹形响应曲面. 说明当其他几个参数一定时,随 着 Q_{H2}或 Q_A的增加,孔隙率也是先减小后增大.

了模型的正确性.

这主要是因为, Q_{H2}增加时会增大等离子焰流的电 压和能量, 如前所述, R_{送粉率}与焰流的能量是相互 匹配的, R_{送粉率}与 Q_{H2}也应是相匹配的, Q_{H2}不能过 高或过低; Q_A增加时会在一定程度上增大等离子 焰流的热焓和射流的速度,这会有助于获得致密、低孔隙率的涂层,但过多 Q_{Ar}又会造成工作气体不能充分电离,降低焰流的温度,使粉末不能充分 熔化,增大孔隙率.因此,Q_{Ar}也不能过高或过低.



图 5 残差与预测值的关系图

2.5 优化验证

为验证上述优化结果,按照确定的最优条件, 实际取表4的喷涂参数进行喷涂试验,制备出的 涂层截面形貌如图6所示,可以看到涂层致密,层 状结构不明显,空隙和杂质很少.进一步计算涂层 截面孔隙率.其实际测量平均值为2.74%与模型 的2.70%较为接近,进一步说明此回归模型的拟 合程度较好.



图 6 AT40 涂层截面形貌

3 结 论

1)超音速等离子喷涂 AT40 涂层的其他条件 不变时,利用响应曲面法可建立涂层孔隙率与氩 气流量、氢气流量、送粉量、喷涂功率 4 种因素的 二次回归模型,获得 4 种因素与孔隙率的响应曲 面,响应曲面均呈凹形,说明每种因素单独增加 时,孔隙率都是先减小后增加.

2)在试验选定的参数范围内,4种因素对 AT40涂层孔隙率的影响显著性依次为氩气流量 >氢气流量>喷涂功率>送粉量.利用软件进行优 化分析得到最优工艺参数为送粉量 30 g/min,喷 涂功率 51.4 kW,氩气流量 3.0 m³/h,氢气流量 0.45 m³/h,在此条件下涂层孔隙率的预测值为 2.70%,试验值为 2.74%,试验值与预测值接近, 模型是可靠的.

3)采用响应曲面法优化喷涂工艺参数,各因 素对响应值的影响关系更直观,数据分析较简便, 且结果可靠.这种方法也可借鉴于其他喷涂方法 及其他工艺参数,如喷涂距离、粉末粒度、送粉位 置、喷嘴孔径等的优化.

参考文献:

[1] 张平, 王海军, 朱胜, 等. 高效能超音速等离子喷 涂系统的研制[J]. 中国表面工程, 2003, 60(3): 12-16.

ZHANG Ping, WANG Haijun, ZHU Sheng, et al. The development of high efficiency supersonic plasma spraying system [J]. China Surface Engineering, 2003, 60(3); 12–16.

- [2] 王海军,谢兆钱,郭永明,等. 高效能超音速等离 子喷涂粒子特性及涂层特点[J].中国表面工程, 2010,23(3):84-88.
 WANG Haijun, XIE Zhaoqian, GUO Yongming, et al. Characteristic of high efficiency supersonic plasma spraying particles and coatings [J]. China Surface Engineering, 2010, 23(3): 84-88.
- [3] 王海军,韩志海,王建,等.超音速等离子喷涂WC -Co涂层性能研究[J].装甲兵工程学院学报, 2006,20(1):85-89.
 WANG Haijun, HAN Zhihai, WANG Jian, et al. Study on the performance of supersonic plasma sprayed WC - 12Co coatings [J]. Journal of Academy of Armored Force Engineering, 2006, 20(1):85-89.
- [4] 王海斗,徐滨士,姜祎,等.超音速等离子喷涂层的组织及性能分析[J].焊接学报,2011,32(9):1-4.

WANG Haidou, XU Binshi, JIANG Yi, et al. Microstructure and mechanical properties of supersonic plasma sprayed coating [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2011, 32(9): 1-4.

- [5] 邓春明,周克崧,刘敏,等.大气等离子喷涂 Al₂O₃-3% TiO₂ 涂层的性能[J].中国表面工程,2011,23(1):19-23.
 DENG Chunming, ZHOU Kesong, LIU Min, et al. Properties of air plasma sprayed Al₂O₃ 3% TiO₂ coatings [J]. China Surface Engineering, 2011,23
- (1):19-23.
 [6] 韩志海,王海军,王斌利,等.超音速等离子喷涂 制备先进陶瓷涂层的特点[J].有色金属(冶炼部 分),2008,S1:61-66.
 HAN Zhihai, WANG Haijun, WANG Binli, et al. Characteristics of advanced ceramic coatings by supersonic plasma sprayed [J]. Nonferrous Metals

(Extractive Metallurgy), 2008, S1: 61-66.

- [7] 陆欢,王海军,郭永明,等.超音速等离子喷涂参数对粒子速度温度的影响[J].中国表面工程,2008,21(1):19-23.
 LUHuan, WANG Haijun, GUO Yongming, et al. The influence of supersonic plasma spray parameters on flying particles velocity and temperature [J]. China Surface Engineering, 2008, 21(1):19-23.
 [8] 王海军,郭永明,陆欢.电弧功率对超音速等离子
- [8] 土海车,郭水明,陆欢.电弧切率对超音速等离于 喷涂氧化铝粒子状态及涂层性能的影响[J].装甲 兵工程学院学报,2007,21(5):16-18.
 WANG Haijun, GUO Yongming, LU Huan. The influence of arc power on supersonic plasma sprayed Al₂O₃ particles state and property of the coatings [J]. Journal of Academy of Armored Force Engineering, 2007, 21(5): 16-18.
- [9] 王海军. 热喷涂工程师指南[M]. 北京: 国防工业

出版社, 2010.

- [10] 徐向宏,何明珠. 试验设计与 Design-Expert、SPSS 应 用[M]. 第二版.北京:科学出版社, 2012.
- [11] 王海军,徐滨士,张平,等. 超音速等离子喷涂枪
 [P].中国: 01101077.0. 2001-07-04.
 WANG Haijun, XU Binshi, ZHANG Ping, et al. Supersonic plasma spraying gun[P].China, 01101077.
 0.2001-07-04.
- [12] 李剑锋,周霞明,丁传贤.等.离子喷涂 Cr₃C₂-NiCr 涂层的气孔率统计分析[J]. 航空材料学报,2000, 20(1):33-39.

LI Jianfeng, ZHOU Xiaming, DING Chuanxian. Statistical analysis of porosity variations in plasma sprayed Cr_3C_2 – NiCr coatings [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2000, 20(1): 33–39.

[13] ZHANG X C, XU B S, XUAN F Z, et al. Statistical analyses of porosity variations in plasma-sprayed Nibased coatings [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 467: 501-508.

- [14] JOGLEKAR A M, MAY A T. Product excellence through design of experiments [J]. Cereal Foods World, 1987, 32(12):857-868.
- [15] 陈乐平,彭文飞,束学道.基于响应面法的楔横轧 非对称轴类件轴向平衡研究[J].材料科学与工艺, 2013,21(1):129-133.
 CHEN Leping, PENG Wenfei, SHU Suedao. Axial balance on ceross wedge rolling of asymmetric shaft parts based on response surface methodology [J]. Materials Science & Technology, 2013, 21(1): 129-133.
- [16] PADMANABAN G, BALASUBRAMANIAN V. Optimization of pulsed current gas tungsten arc welding process parameters to attain maximum tensile strength in AZ31B magnesium alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011 (21): 467-176. (编辑 吕雪梅)