

正交优化带油特种钢材表面高温耐磨涂料

张爱黎, 徐景雨, 夏春雷, 袁志华

(沈阳理工大学, 沈阳 110159)

摘要: **目的** 改善特种钢材在高温、中低速等恶劣工况服役条件下的摩擦磨损性能。**方法** 采用涂料制备技术对带有二甲基硅油处理的特种钢材进行表面处理。以环氧 E-51 树脂为基料, 可膨胀石墨、 CaF_2 等高温耐磨材料为颜填料, 制备了一种适用于特种钢材表面带油涂装的涂料, 并以高温磨损、热失重率、腐蚀电流密度等共同作为评价标准, 其中高温磨损作为主要评价标准。在单因素实验的基础上进行正交优化试验, 利用熵权法将 9 组正交优化试验进行分析。**结果** 优化试验结果表明, 当颜基比为 1.2 : 1、石墨用量为 35%、 CaF_2 用量为 22%、玻璃鳞片用量为 18% 时, 漆膜的高温磨损率仅为 0.97%, 200 °C 热失重率仅为 5.41%, 400 °C 热失重率为 37.84%, 腐蚀电流密度仅为 $1.337 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, 漆膜的综合性能最好, 其他性能也同样满足国家标准, 其中漆膜的耐碱性能远大于国家标准。**结论** 通过综合加权法计算的正交优化方案的性能比正交 9 组试验有较为明显的提高, 其中高温耐磨率由 2.5% 降低至 0.97%, 腐蚀电流密度由 $2.61 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 降低至 $1.337 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, 而耐高温性能也由原本的最高 350 °C 提高到 400 °C。

关键词: 正交试验; 带油涂装; 高温耐磨; 特种钢材; 熵权法

中图分类号: TQ630 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2020)10-0253-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.10.029

High-temperature Wear-resistant Coatings on Surface of Special Steel by Orthogonal Optimization Experiment

ZHANG Ai-li, XU Jing-yu, XIA Chun-lei, YUAN Zhi-hua

(Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the friction and wear performance of special steel materials under severe service conditions like high temperature, medium and low speed, etc. The surface of special steel materials with dimethicone was treated by coating preparation technology. The epoxy resin E-51 was used as the base material, and high-temperature wear-resistant materials such as expandable graphite and CaF_2 were used as pigment fillers to prepare a coating suitable for oil coating on the surface of special steel. High-temperature wear, thermal weight loss rate, corrosion current density, etc. were used as the evaluation criteria, and high-temperature wear was used as the main evaluation criterion. The orthogonal optimization experiment was carried out on the basis of single factor experiment, and 9 groups of orthogonal optimization experiments were

收稿日期: 2019-10-08; 修订日期: 2020-01-22

Received: 2019-10-08; Revised: 2020-01-22

基金项目: 工业联合基金 (BK-2017-02Y)

Fund: Supported by the Industrial Joint Fund (BK-2017-02Y)

作者简介: 张爱黎 (1964—), 女, 博士, 副教授, 硕导, 主要研究方向为涂料与涂装技术。邮箱: 872881349@qq.com

Biography: ZHANG Ai-li (1964—), Female, Doctor, Associate professor, Postgraduate tutor, Research focus: coating and coating technology. E-mail: 872881349@qq.com

引文格式: 张爱黎, 徐景雨, 夏春雷, 等. 正交优化带油特种钢材表面高温耐磨涂料[J]. 表面技术, 2020, 49(10): 253-259.

ZHANG Ai-li, XU Jing-yu, XIA Chun-lei, et al. High-temperature wear-resistant coatings on surface of special steel by orthogonal optimization experiment[J]. Surface technology, 2020, 49(10): 253-259.

analyzed by entropy weight method. The optimization experiment results showed that when the pigment base ratio was 1.2 : 1, the amount of graphite was 35%, the amount of CaF_2 was 22%, and the amount of glass flakes was 18%, the high-temperature wear rate of the film was 0.97%, the weight loss rate of 200 °C and 400 °C was 5.41% and 37.84% respectively, and the corrosion current density was $1.337 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, indicating the best comprehensive performance. The other properties also met the national standards, and the alkali resistance of the film was far greater than the value stipulated by the national standard. The results of the orthogonal optimization scheme calculated by the comprehensive weighting method have obvious performance improvement, in which the high-temperature wear resistance rate is reduced from 2.5% to 0.97%, the corrosion current density is reduced from $2.61 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ to $1.337 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, and the high temperature resistance is also increased from the original 350 °C to 400 °C.

KEY WORDS: orthogonal experiment; oil coating; high-temperature wear resistance; special steel; entropy weight method

我国耐热涂料产品的研发始于 1952 年, 早期发展缓慢, 应用有限。从 20 世纪 80 年代开始, 耐热涂料在航天、汽车、化工等领域逐渐获得广泛应用, 国内科学家关于耐高温涂料的研究不断取得新的进展。国外关于耐高温涂料的研究始于 20 世纪 40 年代, 经过 70 多年的发展, 已经建立起比较齐全的有机硅耐热涂料研发体系, 制备的耐高温涂料广泛地应用于航空发动机、热交换器、汽车消音器、锅炉燃烧器、石油裂解管道等高温部件表面^[1-3]。

在实际的生产、作战过程中, 常常需要在基体表面有机油的情况下进行涂装, 而现阶段常用的手法是喷砂和手工除油, 不仅增加了工作量, 降低了生产效率, 同时也对工人的健康造成了严重的影响^[4]。研发出具有较好的适应表面带机油或润滑油的涂装环境的涂料势在必行。而二甲基硅油因其具有突出的黏温特性以及耐高温性能, 常常应用在航空航天以及特种装备的减震及润滑油上^[5]。因此, 在试验中选择二甲基硅油对基材表面进行带油处理。

磨损在特种装备的使用和维护中是非常常见的现象, 也是装备失效的主要原因之一。由于它不可避免, 往往会对特种装备的使用和维护造成不小的隐患^[6]。飞行器和一些军用设备在亚音速和超音速巡航的情况下, 表面温度往往会达到 200 °C 左右^[7]。而且长时间处于高温环境中, 金属易发生氧化腐蚀, 从而丧失机械性能直至破坏, 严重影响了使用效能的发挥^[8-10]。在这种高温、中低速等恶劣工况服役条件下, 高铬钢耐磨性的不足往往导致其过早失效^[11], 所以研究军用设备磨损涂层来解决材料在高温下的摩擦磨损问题显得十分必要。

本文主要研究一种在特殊钢材表面实现带油涂装, 并在高温条件下获得较好的耐磨性能且综合性能良好的漆膜。该涂料属复合涂料, 可将耐高温和耐磨损两个性能共同联系起来, 且所获漆膜在带油低表面上的附着力良好。制备出的漆膜在高温下对特种钢材具有一定的保护作用。同时, 将熵权法应用在涂料工业上, 具有一定的科学价值。

1 实验

1.1 主要原料及设备

主要材料包括环氧 E-51 树脂、水性胺类固化剂、可膨胀石墨、 CaF_2 、玻璃鳞片、气相 SiO_2 、石英砂 (SiO_2)、正丁醇、二甲苯、二甲基硅油。

主要仪器设备包括电液伺服摩擦磨损试验机(济南舜茂试验仪器有限公司)、QFM 涂层打磨性试验机、箱式电阻炉、电化学工作站(上海辰华仪器有限公司 CHI660E)、傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Scientific Nicoletti S50)。

1.2 基础制备工艺

1.2.1 带油试片的制备工艺

试片分为直径 5 cm 的圆试片和 50 mm×70 mm 的方试片。试片经打磨除油除锈处理后, 在圆试片上涂 0.15 g 二甲基硅油, 在方试片上涂 0.3 g 二甲基硅油, 尽量涂均匀。涂油之后的试片, 在空气中放置 2 h 以上, 令基材充分吸收二甲基硅油。使用时, 用脱脂棉擦去基材表面多余的二甲基硅油, 使其表面留有一层薄薄的油膜^[12]。

1.2.2 特殊钢材表面带油高温耐磨涂料制备

按配方量及比例配制混合溶剂, 水性胺类固化剂:混合溶剂按质量比为 4 : 1 的比例分散配制成 B 组分, 其余全部溶剂分散环氧 E-51 树脂并置于 1#烧杯中。按照配方称取可膨胀石墨、 CaF_2 、玻璃鳞片、石英砂 (SiO_2) 和气相 SiO_2 于研钵中, 共同研磨至面粉状, 将研磨好的颜填料用药匙取到 2#烧杯中备用。取适量 1#烧杯中的树脂溶液倒入 2#烧杯中, 用玻璃棒搅拌使颜填料完全润湿, 再加入 1#烧杯中余下的全部树脂溶液, 调稀, 获得 A 组分, 加入磁子均匀分散, 分散均匀后, 加入配制好的 B 组分, 继续分散, 再次分散均匀后进行滚涂。将适量涂料倒在已经进行前处理的试片上, 双手握住线棒涂布器两端, 以恒定压力和速度将线棒拉向自己, 涂装后室温干燥、养护。

1.3 漆膜性能评价

1) 以 GB/T 1728—1979 (1989)《漆膜、腻子漆干燥时间测定法》、GB/T 9286—1998《色漆和清漆漆膜的划格试验》和 GB/T 9274—1988《色漆和清漆耐液体介质的测定》评价漆膜的基础性能。

2) 高温耐磨性能评价。将试片安装于装置内,按照程序设置测试温度为 200 ℃,转速为 2000 r/min,测试时间为 1 min,降温至室温后取出,试验需测量漆膜测试前后的膜厚,以评判高温磨损率。

3) 常温耐磨性能评价。按标准要求设定打磨次数为 500 次并进行试验,试验结束后,小心取下打磨砂纸,目测打磨砂纸上沾有的打磨粉末为砂纸面积的 20%~80%即为合格。

4) 耐高温性能评价。按 GB/T 1735—2009《漆膜耐热性测定法》要求,将养护后的漆膜放入箱式电阻炉中,升温至所需温度并保持恒温 2 h,自然冷却至室温后取出;通过漆膜热失重评价其漆膜的耐高温性能。

5) 耐腐蚀性能评价。按照 GB/T 9274—1988《色漆和清漆耐液体介质的测定》,在 25 ℃下,使用 5% H₂SO₄ 水溶液对漆膜进行耐酸性测定;使用 5%NaOH 水溶液对漆膜进行耐碱性测定;使用 3.5%NaCl 水溶液对漆膜进行耐盐水性测定。

6) 电化学测试。在 25 ℃下使用电化学工作站对漆膜进行极化曲线测试,腐蚀介质为 3.5%氯化钠水溶液。

2 结果与讨论

2.1 正交试验方案设计

在单因素实验的基础上,选择实验配方中的颜基比(A)、可膨胀石墨用量(B)、CaF₂用量(C)、玻璃鳞片用量(D)为正交实验中的主要因素,进行四因素三水平试验。正交实验方案设计如表 1 所示。

表 1 正交试验因素水平表
Tab.1 Orthogonal experiment factor level

| Level | Factor | | | |
|-------|---------|-----|-----|-----|
| | A | B | C | D |
| 1 | 0.6 : 1 | 35% | 18% | 18% |
| 2 | 0.9 : 1 | 40% | 20% | 20% |
| 3 | 1.2 : 1 | 45% | 22% | 22% |

该正交试验方案,选用 4 因素 3 水平的正交表 L₉(3⁴),以漆膜高温磨损、热失重率、腐蚀电流密度共同作为评价标准,试验方案及结果见表 2。漆膜其他辅助性能评价结果见表 3。

表 2 正交试验结果
Tab.2 Orthogonal experiment results

| Test | A | B | C | D | High temperature wear/% | TG(250 ℃)/% | J_{corr} /(×10 ⁻⁷ A·cm ⁻²) |
|------|---|---|---|---|-------------------------|-------------|---|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 4.19 | 11.29 | 7.48 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 16.25 | 13.43 | 4.11 |
| 3 | 1 | 3 | 3 | 3 | 4.00 | 9.09 | 12.8 |
| 4 | 2 | 1 | 2 | 3 | 13.11 | 8.47 | 5.82 |
| 5 | 2 | 2 | 3 | 1 | 3.17 | 7.79 | 3.77 |
| 6 | 2 | 3 | 1 | 2 | 8.92 | 6.98 | 12.8 |
| 7 | 3 | 1 | 3 | 2 | 2.50 | 10.00 | 4.55 |
| 8 | 3 | 2 | 1 | 3 | 8.47 | 10.91 | 2.61 |
| 9 | 3 | 3 | 2 | 1 | 12.73 | 5.71 | 3.05 |

表 3 其他性能评价结果
Tab.3 Other performance evaluation results

| Test items | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Film thickness/μm | 43 | 56 | 46 | 37 | 36 | 42 | 76 | 59 | 55 |
| Dry time /min | 27 | 25 | 37 | 23 | 23 | 10 | 10 | 11 | 12 |
| Adhesion (level) | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Acid resistance (5%H ₂ SO ₄)/d | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 | 3 | 3 | 3 |
| Alkali resistance (5%NaOH)/d | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 |
| Salt water resistant (3.5%NaCl)/d | 13 | 13 | 13 | 13 | 13 | 9 | 5 | 5 | 8 |
| Normal temperature wear resistance/% | 50 | 30 | 25 | 35 | 30 | 45 | 40 | 50 | 50 |
| High temperature resistance/℃ | 300 | 250 | 250 | 300 | 300 | 300 | 300 | 300 | 350 |

从表 3 中可以看出,随着颜基比的增大,漆膜的
表干时间变短,这是由于在颜填料吸附树脂的过程
中,颜填料的含量增加,吸附的比表面积增大,即混
合溶剂的蒸发面积增大,则干燥时间减少。而随着颜
基比的增大,漆膜的耐酸性和耐盐水性变差,这是由
于随着颜基比的增大,树脂无法完全充满于颜填料无
规紧密堆积所成的孔隙中,导致漆膜出现孔隙,漆膜
的透过性大大增加,因此防腐性能明显增加。正交
9 组试验的漆膜附着力、耐碱性、常温耐磨性能均优
异,其中耐碱性能远远超过了国家标准。

2.2 正交试验结果分析

2.2.1 各因素对高温磨损的影响分析

各因素水平下,高温漆膜磨损率的均值大小与极
差分析结果见表 4。从表 4 可知, CaF_2 用量对高温磨
损的影响最大,这是由于 CaF_2 本身是具有自润滑性
能的固体润滑剂^[13],能使涂层的耐磨性得到大幅度的
提高。各因素对高温磨损的影响排序为 CaF_2 用量>可
膨胀石墨用量>玻璃鳞片用量>颜基比。对各因素不同
水平均值进行对比,得出各因素对高温耐磨最佳因素
水平组合为 $\text{C}_3\text{B}_1\text{D}_1\text{A}_3$,即:颜基比为 1.2 : 1,可膨
胀石墨用量为 35%, CaF_2 用量为 22%,玻璃鳞片用
量为 18%。

表 4 高温磨损极差分析结果

Tab.4 Range analysis results of high-temperature wear

| Variable | A | B | C | D |
|--------------------------------|--|-------|-------|-------|
| K_1 | 24.44 | 19.80 | 21.58 | 20.09 |
| K_2 | 25.20 | 27.89 | 42.09 | 27.67 |
| K_3 | 2.70 | 25.65 | 9.67 | 25.58 |
| k_1 | 8.14 | 6.60 | 7.19 | 6.69 |
| k_2 | 8.40 | 9.29 | 14.03 | 9.22 |
| k_3 | 7.90 | 8.55 | 3.22 | 8.52 |
| R | 0.50 | 2.69 | 10.80 | 2.52 |
| Factor (main→ secondary) | CBDA | | | |
| Optimization | $\text{C}_3\text{B}_1\text{D}_1\text{A}_3$ | | | |

2.2.2 各因素对热失重率的影响分析

各因素水平下,热失重率的均值大小与极差分析
结果见表 5。从表 5 可知,颜基比对热失重率的影响
最大,这是由于在高温环境中,涂料中的有机成分部
分受热分解,主要是颜填料起到功能性作用。各因素
对热失重率的影响排序为:颜基比>可膨胀石墨用量>
玻璃鳞片用量> CaF_2 用量。对各因素不同水平均值进
行对比,得出各因素对热失重率最佳因素水平组合为
 $\text{A}_2\text{B}_3\text{D}_1\text{C}_3$,即:颜基比为 0.9 : 1,可膨胀石墨用量为
45%, CaF_2 用量为 22%,玻璃鳞片用量为 18%。

表 5 热失重率极差分析结果

Tab.5 Analysis results of thermal weight loss rate

| Variable | A | B | C | D |
|--------------------------------|--|-------|-------|-------|
| K_1 | 33.81 | 29.76 | 29.18 | 24.79 |
| K_2 | 23.24 | 32.13 | 27.61 | 30.41 |
| K_3 | 26.62 | 21.78 | 26.88 | 28.47 |
| k_1 | 11.27 | 9.92 | 9.72 | 8.26 |
| k_2 | 7.74 | 10.71 | 9.20 | 10.13 |
| k_3 | 8.87 | 7.26 | 8.96 | 9.49 |
| R | 3.52 | 3.45 | 0.76 | 1.87 |
| Factor (main→ secondary) | ABDC | | | |
| Optimization | $\text{A}_2\text{B}_3\text{D}_1\text{C}_3$ | | | |

2.2.3 各因素对腐蚀电流密度的影响分析

各因素水平下,腐蚀电流密度的均值大小与极差
分析结果见表 6。从表 6 可知,可膨胀石墨用量对腐
蚀电流密度的影响最大,这是由于基体中呈孤岛形式
分布的石墨相互连接,形成连续致密的防腐隔绝层,
防腐效果较为理想^[14]。各因素对腐蚀电流密度的影响
排序为可膨胀石墨用量>颜基比> CaF_2 用量>玻璃鳞
片用量。对各因素不同水平均值进行对比,得出各因
素对腐蚀电流密度最佳因素水平组合为 $\text{B}_2\text{A}_3\text{C}_2\text{D}_1$,
即:颜基比为 1.2 : 1,可膨胀石墨用量为 40%, CaF_2
用量为 20%,玻璃鳞片用量为 18%。

表 6 腐蚀电流密度极差分析结果

Tab.6 Range analysis results of corrosion current density

| Variable | A | B | C | D |
|--------------------------------|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| K_1 | 2.44×10^{-6} | 1.78×10^{-6} | 2.28×10^{-6} | 1.42×10^{-6} |
| K_2 | 2.23×10^{-6} | 1.49×10^{-6} | 1.29×10^{-6} | 2.14×10^{-6} |
| K_3 | 1.28×10^{-6} | 2.86×10^{-6} | 2.11×10^{-6} | 2.12×10^{-6} |
| k_1 | 8.13×10^{-7} | 5.95×10^{-7} | 7.61×10^{-7} | 4.76×10^{-7} |
| k_2 | 7.45×10^{-7} | 3.49×10^{-7} | 4.32×10^{-7} | 7.14×10^{-7} |
| k_3 | 3.42×10^{-7} | 9.54×10^{-7} | 7.47×10^{-7} | 7.85×10^{-7} |
| R | 4.73×10^{-7} | 6.44×10^{-7} | 3.29×10^{-7} | 2.37×10^{-7} |
| Factor (main→ secondary) | BACD | | | |
| Optimization | $\text{B}_2\text{A}_3\text{C}_2\text{D}_1$ | | | |

2.2.4 综合加权法计算正交试验优化方案

加权法计算正交试验优化方案,即通过计算各因
素的加权平均值所获得的优化方案的方法。其方法是
通过经验或对产品的客观要求以及重要程度,确定指
标在产品各项指标中的权重,进而对产品方案进行优
选。其分析结果合理、可靠,常用做正交分析的辅助
手段^[15]。

基于上述正交实验结果,得到方案集对指标集的

模糊评价矩阵 $X=(x_{ij})_{n \times m}$, 其中, n 为设计的实验方案数量, m 为高温磨损率、热失重率和腐蚀电流密度 3 个指标, 即 $n=9, m=3$ 。则有:

$$X = \begin{bmatrix} 4.19 & 11.29 & 0.75 \\ 16.25 & 13.43 & 0.41 \\ 4.00 & 9.09 & 1.28 \\ 13.11 & 8.47 & 0.58 \\ 3.17 & 7.79 & 0.38 \\ 8.92 & 6.98 & 1.28 \\ 2.50 & 10.00 & 0.46 \\ 8.47 & 10.91 & 0.26 \\ 12.73 & 5.71 & 0.31 \end{bmatrix}$$

由于各指标具有不可公度性, 无法对矩阵进行处理, 需先将模糊矩阵 X 归一化处理, 得到归一化矩阵 $Z=(z_{ij})_{n \times m}$ 。由于三个评价标准具有越小越好的特性, 则归一化的公式^[16]为:

$$z_{ij} = \frac{(x_j)_{\max} - x_{ij}}{(x_j)_{\max} - (x_j)_{\min}} \quad (1)$$

则有:

$$Z = \begin{bmatrix} 0.88 & 0.28 & 0.51 \\ 0 & 0 & 0.85 \\ 0.89 & 0.56 & 0 \\ 0.23 & 0.64 & 0.68 \\ 0.95 & 0.73 & 0.88 \\ 0.53 & 0.84 & 0 \\ 1 & 0.44 & 0.81 \\ 0.56 & 0.33 & 1 \\ 0.26 & 1 & 0.96 \end{bmatrix}$$

在此试验中, 根据所设计的漆膜使用的工况条件和运输储存方式, 通过对相关专家和工人询问调查, 设计了各项指标的主观权重, 并由此获得了主观权重向量 $\alpha=[0.7, 0.2, 0.1]^T$ ^[17]。

由熵值法 $h_j = (\ln n)^{-1} \sum_{i=1}^n p_{ij} \ln p_{ij}$, $\beta_j = (1 - h_j) /$

$\sum_k 1 - h_k$ ($i=1, 2, 3, \dots, n; j=1, 2, 3, \dots, m$) 得到了各项指标的客观权重, 并且得到了客观权重向量 $\beta=[0.334,$

$0.336, 0.330]^T$ 。其中, $p_{ij} = z_{ij} / \sum_{i=1}^n z_{ij}$, 且当 $p_{ij}=0$ 时,

规定 $p_{ij} \ln p_{ij}=0$ ($i=1, 2, 3, \dots, n; j=1, 2, 3, \dots, m$)。

最后, 由优化决策模型式(2)得到综合权重。

$$\begin{aligned} \min F(w) &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \{ \mu [(w_j - \alpha_j) z_{ij}]^2 + \\ &\quad (1 - \mu) [(w_j - \beta_j) z_{ij}]^2 \} \\ \text{s.t.} &\begin{cases} \sum_{j=1}^m w_j = 1 \\ w_j \leq 0, j = 1, \dots, m \end{cases} \end{aligned} \quad (2)$$

式中: μ 为偏好系数, $0 < \mu < 1$, 取 $\mu=0.5$ 得到各项指标的综合权重向量 $w=[0.50, 0.27, 0.23]^T$ ^[18]。由综合

加权评分公式 $f_i = \sum_{j=1}^m z_{ij} w_j$, 得到最终各项指标的综合

评分向量为 $f=[0.633, 0.196, 0.596, 0.444, 0.874, 0.492, 0.805, 0.599, 0.621]^T$, 则基于多指标下的综合加权方法的极差分析如表 7 所示。由表 7 可见, CaF_2 用量对综合加权评分的影响最大, 各因素对综合加权评分的影响排序为: CaF_2 用量 > 玻璃鳞片用量 > 颜基比 > 可膨胀石墨用量。对各因素不同水平平均值进行对比, 得出各因素对综合加权评分的最佳因素水平组合为 $\text{C}_3\text{D}_1\text{A}_3\text{B}_1$, 即: 颜基比为 1.2 : 1, 可膨胀石墨用量为 35%, CaF_2 用量为 22%, 玻璃鳞片用量为 18%。

表 7 综合加权法的极差分析

Tab.7 Range analysis of comprehensive weighting method

| Variable | A | B | C | D |
|--------------------------------|--|------|------|------|
| K_1 | 1.42 | 1.88 | 1.72 | 2.13 |
| K_2 | 1.81 | 1.67 | 1.26 | 1.49 |
| K_3 | 2.02 | 1.71 | 2.28 | 1.64 |
| k_1 | 0.47 | 0.63 | 0.57 | 0.71 |
| k_2 | 0.60 | 0.56 | 0.42 | 0.50 |
| k_3 | 0.67 | 0.57 | 0.76 | 0.55 |
| R | 0.20 | 0.07 | 0.34 | 0.21 |
| Factor (main→ secondary) | CDAB | | | |
| Optimization | $\text{C}_3\text{D}_1\text{A}_3\text{B}_1$ | | | |

2.3 正交优化方案试验结果

正交优化方案试验结果见表 8。从表 8 中可以看出, 在最佳组合条件下, 漆膜的高温磨损率仅为 0.97%, 200 °C 热失重率仅为 5.41%, 400 °C 热失重率为 37.84%, 腐蚀电流密度仅为 $1.337 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, 漆膜的其他性能均满足国家标准。

2.4 红外光谱分析 400 °C 烧结前后漆膜成分变化

图 1 为红外光谱分析 400 °C 烧结前后漆膜成分变化。从图 1 中可以看出, 漆膜经过 400 °C 烧结后有机峰全部消失, 由于石墨的化学成分主要是碳原子, 所以在红外光谱中没有明显化学键的吸收峰, 而是近似一条直线^[19], 其他的是 SiO_2 的各个吸收峰以及其他无机吸收峰。1077 cm^{-1} 吸收峰是 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的反对称伸缩振动峰, 780 cm^{-1} 和 466 cm^{-1} 处的峰为 $\text{Si}-\text{O}$ 键的对称伸缩振动峰。3433 cm^{-1} 处出现了一 OH 的振动吸收峰, 但峰强度低, 此处峰可能是试样吸收了空气中的水分子。

表 8 正交优化方案实验结果
Tab.8 Experimental results of orthogonal optimization scheme

| Test items | Test results | Test items | Test results |
|---|--------------|--------------------------------------|--------------|
| Film thickness/ μm | 61.6 | 200 °C thermal weight loss rate/% | 5.41 |
| Dry time/min | 19 | 250 °C thermal weight loss rate/% | 10.81 |
| Hard time/h | 12 | 300 °C thermal weight loss rate/% | 21.62 |
| Adhesion (level) | 0 | 350 °C thermal weight loss rate/% | 33.78 |
| Acid resistance (5% H_2SO_4)/d | 3 | 400 °C thermal weight loss rate/% | 37.84 |
| Alkali resistance (5% NaOH)/d | 15 | 450 °C thermal weight loss rate/% | 39.18 |
| Salt water resistant (3.5% NaCl)/d | 3 | Normal temperature wear resistance/% | 45 |
| $J_{\text{corr}}/(\times 10^{-7} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2})$ | 1.337 | High temperature wear/% | 0.97 |
| High temperature resistance/ $^{\circ}\text{C}$ | 400 | | |

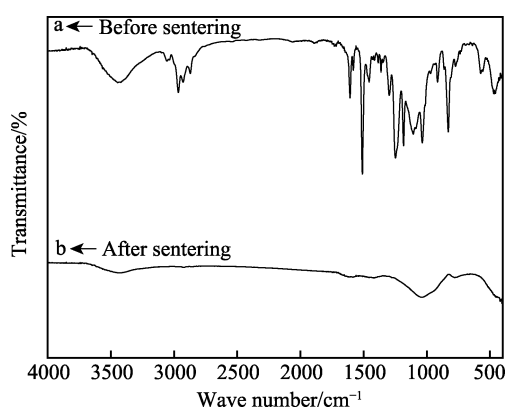


图 1 红外光谱分析 400 °C 烧结前后漆膜成分的变化
Fig.1 Infrared spectroscopy analysis of composition changes of film before and after sintering at 400 °C

2.5 漆膜的热失重分析

图 2 为漆膜的热失重率变化曲线。从图 2 中可以看出,当温度在 200 °C 以下时,涂料有轻微失重,这是由于涂料中未完全挥发的二甲苯、正丁醇等低沸物挥发导致的。当温度在 200~400 °C 之间时,涂料失重迅速,这是由于涂料中的有机胶黏剂受热分解并碳化,分解和碳化的产物被空气带走。当温度到达 400 °C 以上时,涂料的失重趋于平缓。

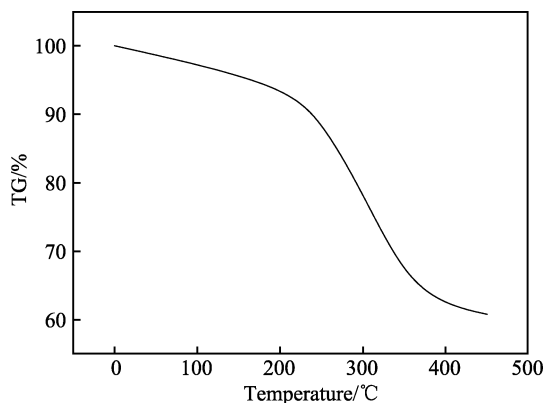


图 2 热失重率的变化曲线
Fig.2 Thermal weight loss rate curve

3 结论

1) 通过极差分析表明,在颜基比、可膨胀石墨用量、 CaF_2 用量和玻璃鳞片用量等主要影响因素参数中, CaF_2 用量对高温磨损性能的影响最为明显,颜基比对漆膜热失重率的影响最大,可膨胀石墨的用量对腐蚀电流密度的影响最大。

2) 通过对正交试验进行综合加权法进行分析,得到了特种钢材表面带油高温耐磨涂料的优化配方为:颜基比 1.2 : 1,可膨胀石墨用量 35%, CaF_2 用量 22%,玻璃鳞片用量 18%。经验证,在最佳组合条件下,漆膜的高温磨损率仅为 0.97%,200 °C 热失重率为 5.41%,400 °C 热失重率为 37.84%,腐蚀电流密度为 $1.337 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$,漆膜的其他性能均满足国家标准。

参考文献:

- [1] DOUCETTE J J J, FRANCHITTO A R. Three dimensionally reinforced ablative/insulative composite: U. S., 5985405[P]. 1999-11-16.
- [2] TANAKA R. Research and development of ultra-high temperature materials in Japan[J]. Materials at high temperatures, 2000, 17(4): 457-464.
- [3] GIAVERI S, GRONCHI P, BARZONI A. IPN polysiloxane-epoxy resin for high temperature coatings: Structure effects on layer performance after 450 °C treatment[J]. Coatings, 2017, 7(12): 213
- [4] 练兆华, 张强, 霍晟. 低表面处理涂料性能测试[J]. 船海工程, 2019, 48(2): 135-137.
LIAN Zhao-hua, ZHANG Qiang, HUO Sheng. Performance test for coating of low surface treatment[J]. Ship & ocean engineering, 2019, 48(2): 135-137.
- [5] 刘维民, 许俊, 冯大鹏, 等. 合成润滑油的研究现状及发展趋势[J]. 摩擦学报, 2013, 33(1): 91-104.

- LIU Wei-min, XU Jun, FENG Da-peng, et al. The research status and prospect of synthetic lubricating oils[J]. Tribology, 2013, 33(1): 91-104.
- [6] 白静静. 耐高温耐磨纳米复合涂层的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
- BAI Jing-jing. Study on heat resistant anti-wear nano-composite coating[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012.
- [7] 吴琳琳. 飞行器表面温度场及其相似性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- WU Lin-lin. Study on surface temperature field and its similarity of aircraft[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [8] 吴杨敏, 周升国, 卢光明, 等. 环氧树脂水性化制备技术及防腐性能研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(11): 135-142.
- WU Yang-min, ZHOU Sheng-guo, LU Guang-ming, et al. Waterborne preparation technology and corrosion resistance of epoxy resins[J]. Surface technology, 2017, 46(11): 135-142.
- [9] 杨宏波, 刘朝辉, 丁逸栋, 等. 金属表面耐高温防腐涂料的研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(3): 216-222.
- YANG Hong-bo, LIU Zhao-hui, DING Yi-dong, et al. Research progress of high temperature resistant anticorrosive coatings on metal surface[J]. Surface technology, 2017, 46(3): 216-222.
- [10] 张瑞珠, 刘晓东, 蒲亚博, 等. 海洋风电重防腐涂料环氧玻璃鳞片的性能研究[J]. 表面技术, 2015, 44(7): 97-102.
- ZHANG Rui-zhu, LIU Xiao-dong, PU Ya-bo, et al. Performance of the heavy-duty coating epoxy glass flake[J]. Surface technology, 2015, 44(7): 97-102.
- [11] 金浩, 李德元, 常占河, 等. 炮钢表面电弧离子镀TiAlN薄膜的摩擦磨损性能[J]. 沈阳工业大学学报, 2018, 40(1): 43-47.
- JIN Hao, LI De-yuan, CHANG Zhan-he, et al. Friction and wear performance of arc ion plated TiAlN film on gun steel surface[J]. Journal of Shenyang University of Technology, 2018, 40(1): 43-47.
- [12] 韩世忠, 邱大健, 李斌, 等. 高性能无溶剂低表面处理涂料[J]. 材料保护, 2011, 44(4): 22-24.
- HAN Shi-zhong, QIU Da-jian, LI Bin, et al. High performance solvent-free low surface treatment coatings[J]. Material protection, 2011, 44(4): 22-24.
- [13] 王勇刚, 刘和剑, 回丽, 等. 激光熔覆原位自生碳化物增强自润滑耐磨复合涂层的高温摩擦学性能[J]. 材料工程, 2019, 47(5): 72-78.
- WANG Yong-gang, LIU He-jian, HUI Li, et al. High temperature tribological properties of laser cladding in-situ carbide reinforced self-lubricating wear resistant composite coating[J]. Journal of materials engineering, 2019, 47(5): 72-78.
- [14] 刘立柱, 张佳文, 徐航, 等. 石墨微片/环氧复合防腐涂料的制备及防腐机制[J]. 复合材料学报, 2018, 35(7): 1738-1744.
- LIU Li-zhu, ZHANG Jia-wen, XU Hang, et al. Preparation of graphite nanosheets/epoxy anti-corrosive coating and its anti-corrosion mechanism[J]. Acta materiae compositae sinica, 2018, 35(7): 1738-1744.
- [15] APOSTOLOS K, DIMITRIS M, VASSILIS S, et al. Dynamic optimization of molecular weight distribution using orthogonal collocation on finite elements and fixed pivot methods: An experimental and theoretical investigation[J]. Computer aided chemical engineering, 2006, 21: 478.
- [16] 王丽慧, 张英芝, 申桂香, 等. 基于加权平均法的电火花线切割加工参数优化[J]. 机床与液压, 2014, 42(17): 81-83.
- WANG Li-hui, ZHANG Ying-zhi, SHEN Gui-xiang, et al. Optimization of machining parameters of wedm based on weighted mean method[J]. Machine tool & hydraulics, 2014, 42(17): 81-83.
- [17] 李峰, 储满生, 唐珏, 等. 用综合加权评分法优化高铬型钎钛矿电热熔分工艺[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2016, 37(9): 1327-1331.
- LI Feng, CHU Man-sheng, TANG Jue, et al. Optimization of high chromium vanadium-titanium magnetite electric melting process by comprehensive weighted scoring method[J]. Journal of Northeastern University, 2016, 37(9): 1327-1331.
- [18] 陶菊春, 吴建民. 综合加权评分法的综合权重确定新探[J]. 系统工程理论与实践, 2001(8): 43-48.
- TAO Ju-chun, WU Jian-min. New study on determining the weight of index in synthetic weighted mark method[J]. Systems engineering-theory & practice, 2001(8): 43-48.
- [19] 李昌奎, 秦翠梅, 刘乐, 等. 超细石墨再生纤维素复合纤维制备及性能研究[J]. 针织工业, 2019(5): 18-20.
- LI Chang-lei, QIN Cui-mei, LIU Le, et al. Preparation and properties study of ultrafine graphite and regenerated cellulose composite fiber[J]. Knitting industries, 2019(5): 18-20.