

表面强化及功能化

# 基于响应面法的铁表面 PTFE 涂层的使用寿命研究

秦浩峰<sup>1</sup>, 曹磊<sup>1</sup>, 高建国<sup>2</sup>, 林海军<sup>3</sup>, 万勇<sup>1</sup>

(1.青岛理工大学 机械工程学院, 山东 青岛 266033; 2.山东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 山东 青岛 266001; 3.浙江爱仕达电器股份有限公司, 浙江 温岭 317500)

**摘要:**目的 模拟生活中不粘锅的使用环境, 采用响应面法预测铁表面 PTFE 涂层的使用寿命, 为生活中合理使用不粘锅提供支撑。方法 通过响应面法考察转速和载荷对铁表面 PTFE 涂层使用寿命的影响, 采用中心组合试验设计 (CCD) 考察载荷以及转速对于铁表面 PTFE 涂层使用寿命的影响及其相互作用。结果 载荷和转速对于涂层使用寿命的影响都极为显著, 检验值 ( $F$ ) 都小于 0.0001。通过试验设计软件得出使用寿命与转速和载荷的二阶多项式方程, 并且复相关系数  $R^2$  为 0.9951, 能解释 99.51% 响应值的变化, 因此模型能够较准确地预测铁表面 PTFE 涂层的使用寿命。该实验工况下铁表面 PTFE 涂层的最佳使用参数分别为转速 200 r/min 和载荷 25 N, 此时涂层寿命为 147 min 左右。结论 模拟日常生活中使用不粘锅的实际情况, 并运用响应面法分析和预测 PTFE 涂层的使用寿命具有科学性和可操作性, 能够很好地指导生活中安全使用不粘锅。

**关键词:** 不粘锅; PTFE 涂层; 中心组合试验设计; 寿命; 相关系数; 响应面法

**中图分类号:** TG335.86 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)02-0133-05

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.02.021

## Service Life of PTFE Coating on Iron Surface Based on Response Surface Methodology

QIN Hao-feng<sup>1</sup>, CAO Lei<sup>1</sup>, GAO Jian-guo<sup>2</sup>, LIN Hai-jun<sup>3</sup>, WAN Yong<sup>1</sup>

(1.School of Mechanical Engineering, Qingdao Technology University, Qingdao 266033, China;

2.Inspection and Quarantine Center of Shandong Exit & Entry Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266001, China;

3.Zhejiang Aishida Electric Co. Ltd, Wenling 317500, China)

**ABSTRACT:** The work aims to predict service life of PTFE coating on iron surface to provide basis for using non-stick pan reasonably by simulating service environment of non-stick pan in daily life. The response surface methodology was used to explore the effects of revolving speed and load on service life of PTFE coating on iron surface. Central composite design (CCD) was used to analyze the effects of revolving speed and load on the service life of PTFE coating on iron surface as well as their interactions. Load and revolving speed both had significant effects on service life of the coating. The test values ( $F$ ) were all less than 0.0001. A second-order polynomial equation involving service life, speed and load was established by using a test design software. Multiple correlation coefficient was 0.9951, which could explain why response value changed to be 99.51%. There-

收稿日期: 2016-08-23; 修订日期: 2016-10-21

Received: 2016-08-23; Revised: 2016-10-21

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51375249); 国家质检总局公益项目 (201410083)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51375249) and General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of China (201410083)

作者简介: 秦浩峰 (1990—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: QIN Hao-feng (1990—), Male, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 万勇 (1968—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为润滑材料。

Corresponding author: WAN Yong (1968—), Male, Doctor, Professor, Research focus: lubricating materials.

fore, the model could accurately predict the service life of PTFE coating on iron surface. The optimum applied parameters of the coating were: load as 25 N and revolving speed as 200 r/min. The expected service life of the coating was about 147 min. It is scientific and reliable to study the service life of PTFE coating by using response surface methodology and simulating practical situation with non-stick pan. It can provide effective guidance for safe use of non-stick pan in daily life.

**KEY WORDS:** non-stick pan; PTFE coating; central composite design; life; correlation coefficient; response surface methodology

不粘锅是把不粘涂层涂敷在金属材料基底内表面的一种脱变于煎锅的炊具。在欧美等国,不粘锅早已普及,在我国不粘锅的使用要追溯到 20 世纪 90 年代,大批消费者被其特异的功能所俘获<sup>[1-2]</sup>。21 世纪不粘锅的发展进入高速发展阶段,表现出产量大、种类全、制造水平先进等特点,并应用于汤锅、炒锅、汤奶锅、煎烤机等系列厨房用具以及电饭锅、电压力锅内胆等配套设备上。从金属基底材料来看,不粘锅的基底材料也从最初的铝及铝合金发展到铁、不锈钢等材料<sup>[3-5]</sup>。

不粘锅表面特殊的润湿功能主要来源于其表面存在一层聚四氟乙烯 (PTFE) 涂层。由于碳-氟键的聚合效应,PTFE 具有摩擦系数低、自润滑性能好、耐化学腐蚀性优异及使用温度范围宽等特点,并且在低温下保持高强度、韧性和自润滑等性能,因此其一问世就受到世界润滑技术界的高度关注<sup>[6-9]</sup>。目前,关于 PTFE 复合涂层摩擦学性能的研究已经出现了很多<sup>[10-12]</sup>,但是对 PTFE 复合膜的使用寿命分析及预测相对较少,特别是由于 PTFE 广泛应用于不粘锅涂层,对其使用寿命的研究对其使用安全性具有重要意义。

响应面法 (RSM) 是一种分析各影响因素与响应值之间关系的数学统计学方法,应用于确定在实验过程中各影响因素的相互作用以及对响应值的影响,通过试验设计软件准确地表达响应值与各影响因素的相互关系,同时可通过已建立的数学模型选择不同的实验条件来控制响应值的变化。它通常采用中心组合试验给出一个拟合的数学模型,通过模型选择最优的操作条件。在试验结果与预测方面很受欢迎,普遍应用于化工、建筑工程、生物工程等领域<sup>[12-16]</sup>。本文中采用响应面分析法,模拟生活中使用不粘锅的实际情况,将载荷和速率作为整体来研究 PTFE 涂层使用寿命的影响规律及其相互作用,并预测 PTFE 涂层的使用寿命。

## 1 试验

### 1.1 涂层制备

涂层的制备在浙江爱仕达电器股份有限公司完

成,具体实验步骤如下:把加工好的铁片(尺寸 $\phi 57$  mm)先后用石油醚(分析纯)、无水乙醇(分析纯,纯度 99.7%)和丙酮(分析纯)分别超声清洗 10 min,氮气吹干备用。涂膜采用喷涂方法制备,将商品名为 455G-12392 TOPCOAT SP BLACK 不粘锅涂料(科慕氟化物科技有限公司生产)喷涂在铁片上。

### 1.2 性能测试及组织观察

通过微观摩擦磨损试验机 (UMT-3, 美国 CETR 公司)测定涂层的摩擦磨损性能。对偶件为 304#钢球,直径为 9.525 mm。实验条件:室温(20 ℃左右),相对湿度保持在 40%~50%之间,当摩擦系数超过 0.5 时认为涂层已经失效。

### 1.3 实验设计

采用标准响应面设计方法 (RSM) 中的中心组合设计 (CCD) 手段预测 PTFE 涂层使用寿命,该方法主要考察载荷和转速对 PTFE 涂层使用寿命的影响。通过商用软件对试验进行常用模型设计并对其进行响应面分析。试验因素见表 1。

表 1 试验因素  
Tab.1 Experimental factors and codes

参数	Load/N	Speed/(r·min <sup>-1</sup> )
Low	25	200
High	75	600
$-\alpha$	14.6446	146.4466
$+\alpha$	85.3553	853.5534

RSM 分析实验结果和影响因素之间可以用式 (1) 的二次多项式来表达:

$$P = \alpha_0 + \sum_{i=1}^n \alpha_i F_i + \sum_{i=1}^n \alpha_{ii} F_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \alpha_{ij} F_i F_j \quad (1)$$

式中:  $P$  为预测的响应值;  $F_i$  和  $F_j$  为独立变量;  $\alpha_0$  为方程回归截距;  $\alpha_i$  为一次项回归系数;  $\alpha_{ii}$  和  $\alpha_{ij}$  为二次项回归系数。通过软件对实验结果进行方差分析 (ANOVA), 并通过回归分析获得响应值与影响因素之间的二次多项式拟合方程<sup>[17]</sup>。

2 结果与讨论

2.1 RSM 模型的设计与建立及 PTFE 涂层使用寿命的评价

采用商业软件进行设计,实验因素及水平选取见表 1,共 13 组实验,具体的试验顺序及相应的加载载荷与转速见表 2。图 1 为 PTFE 涂层在表 2 所示实验条件下的摩擦系数随滑动时间的变化曲线,可以看出,PTFE 涂层表现出相似的摩擦学行为。样品的摩擦系数在初始阶段大多为 0.02,然后迅速升到 0.2,

之后缓慢增长到 0.3,再瞬间升高到 0.5 以上,此时基底材料表面的 PTFE 涂层被磨穿,该滑动时间为 PTFE 涂层的使用寿命。PTFE 涂层在不同转速及载荷条件下的使用寿命见表 2。

经 RSM 分析,得到 PTFE 涂层寿命的响应值与 2 个操作条件(载荷和转速)之间的二次多项式拟合方程,见式(2):

$$T=276.940\,498\,8-3.515\,881\,814\times a-0.320\,153\,52\times b+0.001\,108\,5\times ab+0.016\,390\,6\times a^2+0.000\,154\,728\times b^2$$
(2)

式中:  $T$  为 PTFE 涂层的使用寿命;  $a$  为载荷;  $b$  为转速。

表 2 试验序号及结果  
Tab.2 Test number and results

Running order	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Load ( $a$ ) /N	50	50	50	75	50	25	14	85	50	50	75	50	25
Speed ( $b$ )/(r·min <sup>-1</sup> )	400	682	400	600	400	200	400	400	400	117.16	200	400	600
Practical life	58.97	32.78	65.72	20.75	58.40	148.00	132.00	28.13	64.78	111.13	67.02	57.07	79.56
Forecast life	60.99	33.50	60.99	18.94	60.99	147.00	132.20	30.80	60.99	113.23	64.23	60.99	79.52

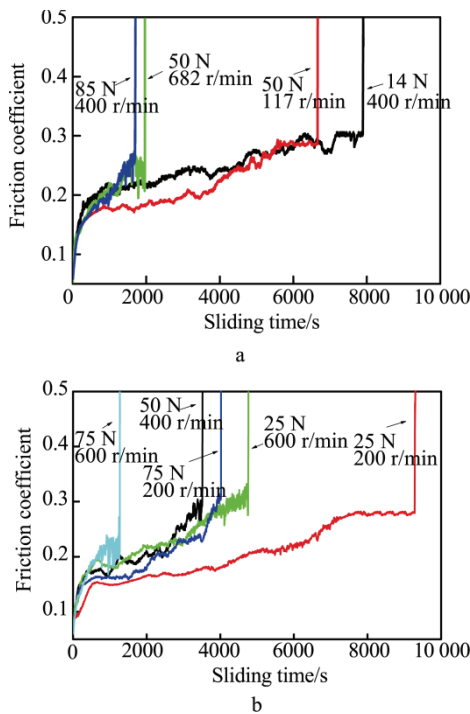


图 1 摩擦系数-时间曲线  
Fig.1 Frictional traces

2.2 方差分析

方差分析(ANOVA)是由数学统计学方法和最小二乘法组合而成用于确定影响因子和预测值之间关系的一种数学统计学方法,该试验结果是 PTFE 涂层使用寿命与载荷和转速之间的关系。输入实验数据通过软件获得相应的二次多项式拟合方程,对二

次拟合模型中 PTFE 使用寿命的拟合结果进行方差分析,结果见表 3。由表 3 可知:该模型的检验值( $F$ )小于 0.0001,表明此模型有 0.01%的可能性发生失拟,不发生失拟的可能性为 99.99%,因此此模型十分显著,具有科学性。同时二次项回归模型的失拟值为  $0.51 > 0.05$ ,表明该模型发生失拟的可能性很小,同检验值一起可以判断得到的二次项回归方程与实验结果非常拟合,因此可以判断该二次项回归方程所代表的数学模型十分接近真实的结果。复相关系数  $R^2=0.9951$ ,表明该模型的拟合程度很高,仅有较小的实验误差。校正决定系数  $R^2$  为 0.9916,表明此模型能够解释 99.16%响应值的变化<sup>[18]</sup>。变异系数(CV)为 4.96%,其误差范围在工程许可范围之内,因此,实验值与预测值较接近,此模型合适,可以用此模型对 PTFE 涂层的耐磨寿命进行分析和预测。同时由表 3 还可知:模型一次项  $a$ 、 $b$  极显著,二次项  $ab$ 、 $a^2$ 、 $b^2$  显著。

2.3 RSM 分析

由图 2 可以看出,通过拟合方程算得的冷轧铁表面 PTFE 涂层使用寿命的预测值和实验得到的数值基本上都分布在直线  $y=x$  上,说明通过软件得到的此二次多项式方程模型与实际试验结果十分吻合。图 3 给出了标准残差和拟合值之间的关系曲线,由图 3 可以得出:拟合值是随机分散的,表明通过软件得到的此二次多项式方程模型能够很好地反应试验结果。

表 3 方差分析  
Tab.3 Variance of analysis RSM

Source	Quadratic sum	DOF	AVG	F value	Prob>F	Significance level
Model	17 650.12	5	3530.02	283.89	<0.0001	Significance
<i>a</i>	10 273.49	1	10 273.49	826.21	<0.0001	Significance
<i>b</i>	6357.05	1	6357.05	511.24	<0.0001	Significance
<i>ab</i>	122.88	1	122.88	9.88	0.0163	
<i>a</i> <sup>2</sup>	730.03	1	730.03	58.71	0.0001	
<i>b</i> <sup>2</sup>	266.47	1	266.47	21.43	0.0024	
Residual	87.04	7	12.43			
Lack of fit	24.15	3	8.05	0.51	0.69	Non-significant
Pure error	62.891 88	4	15.72			

注： $R^2=0.9951$ ，调整  $R^2=0.9916$ ，信噪比 AP=53.45，变异系数 CV=4.96%。

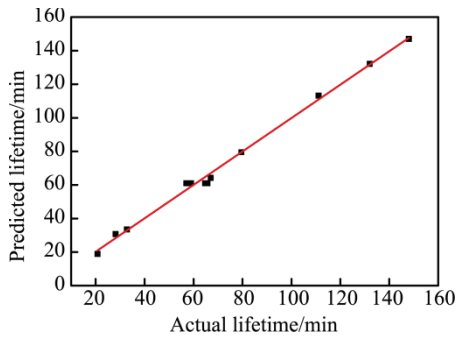


图 2 预测值和实际值的关系曲线  
Fig.2 Relation curve of the predicted and actual values

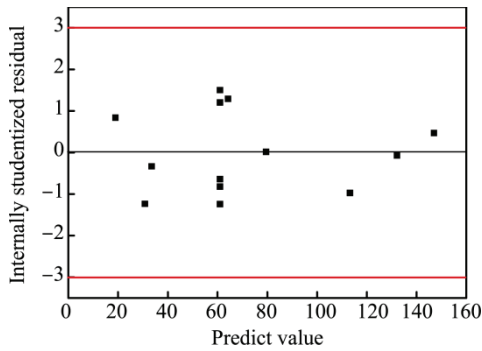


图 3 标准残差和拟合值的关系曲线  
Fig.3 Relation curve of the predicted values and fitted value

为了更明了地展现载荷和转速对 PTFE 涂层寿命的影响，以及更形象地表征响应曲面函数的形状，画出坐标分别为载荷和转速的等高线图及 3D 曲面图，结果见图 4 和图 5。由图中可以看出：在高速高载的条件下，涂层的使用寿命较短；在低速低载下的条件下，涂层的使用寿命较长。在相同载荷下，随着转速的升高，涂层的耐磨寿命变短；在相同转速下，随着载荷的增大，涂层的耐磨寿命缩短。这是由于剪切作用产生的 PTFE 小颗粒在摩擦过程中进入接触区起到了固体润滑剂的作用，在高速重载的情况下，产生的 PTFE 小颗粒更多，同时 PTFE 涂层消耗的更快，当 PTFE 涂层完全消耗时，冷轧铁基底与 304<sup>#</sup> 不锈钢钢

球发生接触，涂层润滑失效。

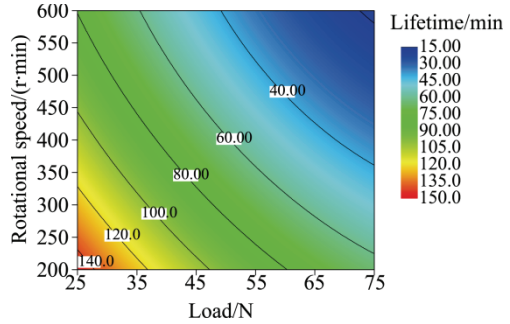


图 4 载荷和转速影响涂层使用寿命的等高线图  
Fig.4 The influence of load and speed on the contour plot

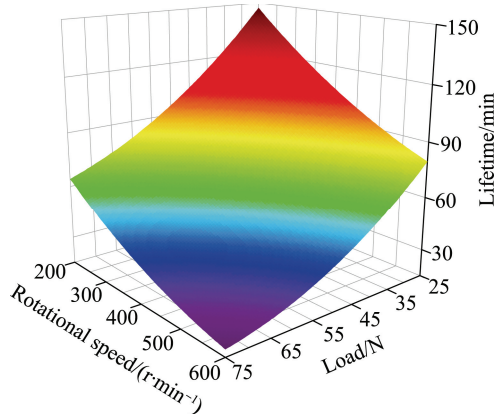


图 5 载荷和转速影响涂层使用寿命的 3D 曲面图  
Fig.5 The influence of load and speed on the 3D surface

## 2.4 模型检验

载荷和转速对 PTFE 涂层的使用寿命具有决定性的作用，因此利用响应面法对其使用条件进行研究，并对最佳使用条件进行验证。由使用寿命的二次多项式模型可得，在转速和载荷分别为 200 r/min 和 25 N 的使用工况下，PTFE 涂层的使用寿命最长。对该最佳使用条件重新进行验证，经过 5 次重复性实验可得，其使用寿命为(148±5) min，并且与 147 min 模型预测的最长寿命值几乎一致，表明通过该拟合模型得

到的 PTFE 涂层的使用寿命预测值十分精准。

### 3 结语

根据模型优化铁表面 PTFE 涂层在可预测范围内的最佳使用条件为: 载荷 25 N, 转速 200 r/min, 预测寿命 147 min。由实验得到的最优 PTFE 涂层的使用寿命为 148 min, 与预测值几乎一样。通过响应面分析得到 PTFE 涂层使用寿命与载荷和转速之间的二次回归拟合方程:  $P=276.940\ 498\ 8-3.515\ 881\ 814\times a-0.320\ 153\ 52\times b+0.001\ 108\ 5\times ab+0.016\ 390\ 6\times a^2+0.000\ 154\ 728\times b^2$ , 已知载荷和转速能够比较精确地预测铁表面 PTFE 涂层的使用寿命。

### 参考文献

- [1] 李曾婷. 不粘锅: 国内市场尚有增长空间[J]. 电器, 2015(10): 47.  
LI Zeng-ting. Non-stick Pan: The Domestic Market has Room to Grow[J]. China Appliance, 2015(10): 47.
- [2] 刘丽霞, 马志强, 赵腾, 等. 不粘锅产品的质量分析[J]. 理化检验(物理分册), 2016, 52(3): 183—185.  
LIU Li-xia, MA Zhi-qiang, ZHAO Teng, et al. Quality Analysis of Non-stick Pan Production[J]. Physical Testing and Chemical Analysis(Part A: Physical Testing), 2016, 52(3): 183—185.
- [3] HIU T M. Non-stick Cookware: U.S., 13606003[P]. 2012-09-06.
- [4] TANNENBAUM H P. Fluoropolymer Non-stick Coatings: U.S., 6761964[P]. 2004-07-13.
- [5] 韩雄伟, 李欣星, 冷真龙, 等. 铝合金不粘锅压铸模浇注系统设计及充型模拟[J]. 特种铸造及有色合金, 2012, 32(7): 624—627.  
HAN Xiong-wei, LI Xin-xing, LENG Zhen-long, et al. Design and Filling Simulation of Gating System for Die Casting Die of Aluminum Alloy Cookware Based on the Flow-3D[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2012, 32(7): 624—627.
- [6] 陈淑华, 宫秋苓, 张双定, 等. PTFE 固体润滑膜及其应用现状[J]. 表面技术, 1995, 24(3): 1—3.  
CHEN Shu-hua, GONG Qiu-ling, ZHANG Shuang-ding, et al. PTFE Solid Lubricant Film And Its Applications[J]. Surface Technology, 1995, 24(3): 1—3.
- [7] GONG D L, XUE Q J, WANG H L. Physical Models of Adhesive Wear of Polytetrafluoroethylene and Its Composites[J]. Wear, 1991, 147(1): 9—24.
- [8] KYUICHIRO T, SATOSHI K. Effect of Various Fillers on the Friction and Wear of Polytetrafluoroethylene-based Composites[J]. Wear, 1982, 79(2): 221—234.
- [9] 钱知勉. 聚四氟乙烯塑料的实用性[J]. 有机氟工业, 2003(1): 10—14.  
QIAN Zhi-mian. Practical Usage of PTFE Plastics[J]. Organo-Fluorine Industry, 2003(1): 10—14.
- [10] 王家序, 陈战, 秦大同, 等. 聚四氟乙烯复合材料的摩擦磨损性能研究[J]. 农业机械学报, 2002, 33(4): 9—101.  
WANG Jia-xu, CHEN Zhan, QIN Da-tong, et al. Study on Friction and Wear Properties of PTFE Composites[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery, 2002, 33(4): 99—101.
- [11] 辛存良, 何世安, 胡来平, 等. 聚四氟乙烯基耐磨涂层的摩擦学性能研究[J]. 涂料工业, 2015, 45(11): 12—15.  
XIN Cun-liang, HE Shi-an, HU Lai-ping, et al. Tribological Property of Wear Resistance Coatings Based on PTFE[J]. Paint & Coatings Industry, 2015, 45(11): 12—15.
- [12] 侯根良, 乔小平, 苏勋家, 等. 聚四氟乙烯涂层在高载荷条件下的摩擦学性能研究[J]. 润滑与密封, 2007, 32(6): 84—86.  
HOU Gen-liang, QIAO Xiao-ping, SU Xun-jia, et al. Study on Friction Behavior for PTFE Coatings under Overload Conditions[J]. Lubrication Engineering, 2007, 32(6): 84—86.
- [13] AHMADDI S, MANTEGHIAN M, KAZEMIAN H, et al. Synthesis of Silver Nano Catalyst by Gel-casting Using Response Surface Methodology[J]. Powder Technology, 2012, 228: 163—170.
- [14] PAVENTHAN R, LAKSHMINARAYANAN P R, BALASUBRAMANIAN V. Prediction and Optimization of Friction Welding Parameters for Joining Aluminium Alloy and Stainless Steel[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(7): 1480—1485.
- [15] 杨振凯, 王海军, 刘明, 等. 基于响应面法的 Ar-N<sub>2</sub> 等离子射流特性研究[J]. 表面技术, 2016, 45(1): 148—154.  
YANG Zhen-kai, WANG Hai-jun, LIU Ming, et al. Characteristics of the Ar-N<sub>2</sub> Plasma Jet by Response Surface Methodology[J]. Surface Technology, 2016, 45(1): 148—154.
- [16] MASMOUDI M, CAPEK D, ABDELHEDI R, et al. Application of Surface Response Analysis to the Optimisation of Nitric Passivation of Titanium and Ti6Al4V[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(24): 6651—6658.
- [17] 施建兵, 谢晶, 高志立, 等. 响应面法优化鲳鱼复合生物保鲜剂配方[J]. 食品科学, 2014, 35(20): 37—42.  
SHI Jian-bing, XIE Jing, GAO Zhi-li, et al. Optimization of Complex Biopreservatives to Improve Quality Preservation of Pomfret Fillet by Response Surface Methodology[J]. Food Science, 2014, 35(20): 37—42.
- [18] 邢奕, 志强, 洪晨, 等. 基于 RSM 模型对污泥联合调理的参数优化[J]. 中国环境科学, 2014(11): 2866—2873.  
XING Yi, WANG Zhi-qiang, HONG Chen, et al. Parameter Optimization of Sludge Co-conditioning Based on RSM Model[J]. China Environmental Science, 2014(11): 2866—2873.