

基体表面状态对硅烷环氧杂化树脂涂层/ 2024 铝合金间附着力影响

王浩伟, 慕仙莲, 刘成臣

(中国特种飞行器研究所 结构腐蚀防护与控制航空科技重点实验室, 湖北 荆门 448035)

摘要: **目的** 研究不同表面状态对硅烷环氧杂化树脂涂层/2024 铝合金间附着力影响规律。**方法** 结合硅烷环氧杂化树脂涂层的综合性能与实际应用情况,选取4种常见的预处理方式来改变基体表面状态,采用拉拔测试仪测试不同基体表面状态(基体表面pH值、基体表面粗糙度、基体表面能),涂层/基体间的附着力值,研究基体表面状态对该涂层/基体间附着力的影响关系。**结果** 基体表面状态影响涂层附着力的根本原因是基体表面能、基体表面pH值和基体表面粗糙度。**结论** 对于硅烷环氧杂化树脂涂层,其表面处理方式可用热碱清洗方法代替传统铬酸盐钝化;当硅烷环氧杂化树脂涂层喷涂厚度为30 μm 时,将铝合金基体表面粗糙度控制在 $Ra=4.75 \mu\text{m}$ 左右,可保证涂层有好的附着性,附着力值为8.84 MPa。

关键词: 硅烷环氧杂化树脂涂层;预处理;附着力;表面能;粗糙度

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2016.01.003

中图分类号: TJ04; TB304 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2016)01-0014-05

Effect of Substrate Surface State on Adhesion of Silane Epoxy Hybrid Resin Coating/2024 Aluminium Alloy

WANG Hao-wei, MU Xian-lian, LIU Cheng-chen

(Structure Corrosion Protection and Control of Aviation Science and Technology Key Laboratory, China Special Vehicle Reach Institute, Jingmen 448035, China)

ABSTRACT: **Objective** To study influencing pattern of different surface states on adhesion between silane hybrid epoxy resin coating/2024 aluminium alloy. **Methods** In combination with the comprehensive performance of silane hybrid epoxy resin coating and actual application, four kinds of common pretreatment ways were chosen to change the substrate surface state. The drawing tester was used to test adhesion between coating/substrate on different substrate surface states (substrate surface pH value, surface roughness of substrate, substrate surface energy), the relationship of the substrate surface state and the adhesion between coating/substrate was studied. **Results** The state and shape of substrate surface can affect coating adhesion and the root causes of affecting were substrate surface energy, substrate

收稿日期: 2015-09-27; 修订日期: 2015-10-12

Received: 2015-09-27; Revised: 2015-10-12

作者简介: 王浩伟(1966—),男,湖北天门人,硕士,副总师,主要从事结构腐蚀防护与控制研究。

Biography: WANG Hao-wei (1966—), Male, from Tianmen, Hubei, Master graduate student, Assistant chief engineer, Research focus: study of corrosion prevention and control structure.

surface pH, and substrate surface roughness. **Conclusion** For silane hybrid epoxy resin coating, the surface treatment methods of hot alkali cleaning can substitute for traditional chromate passivation. When the silane hybrid resin coating epoxy coating thickness was 30 μm , the substrate surface roughness of the aluminium alloy can be controlled as $Ra=4.75\ \mu\text{m}$ to ensure good adhesion, and the coating adhesion value was 8.84 MPa.

KEY WORDS: silane epoxy hybrid resin coating; pretreatment; adhesion; surface energy; roughness

硅烷环氧杂化树脂涂层材料由有机树脂与无机材料复合而成,因而兼具了环氧树脂、硅烷胶以及硅烷偶联剂的优良特性,具有很好的力学性能和耐腐蚀性能^[1-2]。附着力是考核防腐涂料涂膜性能的重要指标,只有防腐涂料薄膜具有一定的附着力,才能很好地附着在被喷涂物体上,以发挥其所具有的防腐性能及保护作用,达到防腐涂料应用的目的^[3-5]。影响涂层与基体间的附着力主要因素为:化学键力、机械键力,吸附力^[6-9]。根据传统工艺可知,对金属基体进行表面预处理不仅可去除表面力学性能差、与基体结合强度低且在空气等环境中不稳定的物质,还可提高涂层与表面物质之间的亲和性,确保界面粘结力。铝合金常用的预处理方式有:阳极氧化、化学氧化、有机硅烷化处理等^[10-12]。

文中采用4种常见的预处理方式,测试研究了各预处理方式对硅烷环氧杂化树脂涂层材料涂层附着力的影响规律。

1 试验

1.1 试验件及其表面处理

试验所用涂料为德国 TegoChemie 公司生产的 Silikopon EF 硅烷环氧杂化树脂,固化剂选用了德国固赛 Dynasylan AMEO。树脂使用之前用乙酸丁酯和正丁醇稀释,与固化剂质量配比为4:1。试验材料采用2024 铝合金板材,试件尺寸为150 mm×70 mm×0.8 mm。

试验件的表面处理如下:

1) 分别采用机械处理、脱脂处理、乙酸丁酯清洗处理和铬酸盐钝化处理等4种预处理方式对试样进行处理,而后放置在干燥器中备用,具体的预处理方法见表1。

2) 在室温条件下对试件进行喷涂,涂层喷涂厚度为30 μm 左右。在温度为23 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度为60%的条件下进行固化,时间为6 h。

为避免铝合金基体经不同预处理方法处理后,其表面粗糙度对涂层附着性的影响,采用机械抛光的方

表1 4种预处理方法

Table 1 Four kinds of common pretreatment

预处理类型	编号	处理程序
机械处理	101	采用800目砂纸打磨去除试验件表面防护薄膜及氧化物。
脱脂处理	202	用脱脂棉蘸取乙酸丁酯擦拭清洗,直至试验件表面无肉眼可见污迹。
化学处理	303	采用pH=9~10, 70 $^{\circ}\text{C}$ 的热碱超声清洗1 min,再用防尘纸蘸取乙酸丁酯擦拭清洗。
化学处理	404	按照《MIL-C-5541 铝和铝合金的化学转化膜》,做铬酸盐钝化处理。

式,将各试样表面粗糙度控制在0.054 μm 左右。其中,对于铬酸盐钝化膜,在铬酸盐钝化液内加入适量氟化钾,对试样起到了很好的化学抛光作用,这很好地避免了粗糙度的影响作用。

1.2 试验方法

在喷涂前,采用PS1德国马尔粗糙度仪测试各试样的粗糙度。在涂层表干后,采用PosiTest AT-A全自动液压附着力检测仪,对4种预处理方式下的试样作附着力精准测量,其测试参数为:锭子尺寸 $D=20\text{ mm}$ 、加压速率为1.00 MPa/s、测试单位为MPa。该测试方法中,只有涂层从基体完全分离的测试值为有效值,如图1所示状态。试验在常温条件下进行(温度为23 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度为60%)。

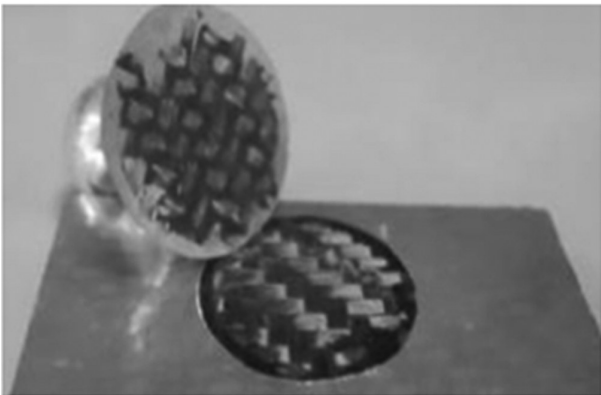


图1 附着力拉拔试验有效状态

Fig.1 The valid state of adhesion test by drawing tester

2 结果与讨论

每组试验各测试5件试样,试样对应编号分别为:101#1,101#2,...,404#4,404#5,测试结果如图2所示。

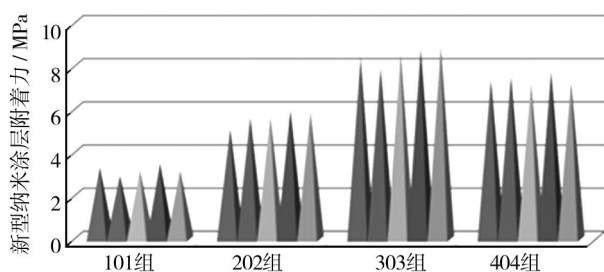


图2 4种预处理条件下涂层附着力测试值

Fig.2 Adhesion test values after four kinds of common pretreatment

从图2得到的测试结果可以总结如下。

1) 101组试样附着力最小,其平均值为3.24 MPa;303组试样附着力最大,其平均值为8.59 MPa;其他两组试样附着力值也差异明显。由此可见,基体经4种不同预处理方法处理以后,涂层附着力有差异且较明显。

2) 4组试验中,基体经碱性溶液清洗后,硅烷环氧杂化树脂涂层附着力值最大,可替换传统有毒的铬酸盐钝化。

3) 附着力较大组为303组、404组,两组试样附着力平均值分别为8.59,7.48 MPa。这表明铬酸盐钝化不仅可改善铝合金表面结构和光泽,提高其耐蚀性能及使用寿命,并能改善涂层与基体金属的结合力。同时,303组对涂层附着力的提高程度更为明显。由此可见,硅烷环氧杂化树脂涂层与传统涂层的附着性有差异,而且喷涂前的机械及化学抛光处理,一定程度上避免了粗糙度对涂层附着力的影响,那么,该试验中涂层与金属的附着是以化学键或者吸附作用为主。

4) 从101组处理方法可见,金属基体经简单的机械抛光后,涂层厚度仅为30 μm左右,而其附着力最高可达3.8 MPa。该值较“ISO·4624拉开法附着力测试”中对于涂层体系(干膜厚度大于250 μm时)的附着力至少要达到5 MPa的规定,具有明显的优势。由此可推测,该组涂层以化学附着为主。

2.1 基体表面pH值对涂层附着力的影响分析

2024铝合金基体经热碱处理后,其表面形貌如图3所示,与经机械打磨后的试样表面(图4)相比,其凹凸

曲面分布均匀。同时采用便携式pH测试仪对试样表面进行pH值测定,热碱处理后试样表面的pH值为9.5,机械打磨后试样表面的pH值为7.0。硅烷环氧杂化树脂涂料含有大量的硅烷偶联剂助剂,该物质使得涂层在固化过程中与铝合金基体之间发生化学反应后,形成了结合紧密的Al—O—Si共价键。该反应过程如下:

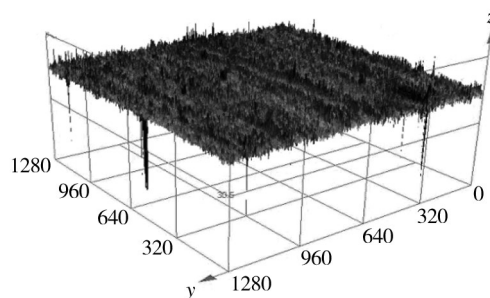
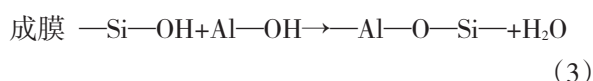
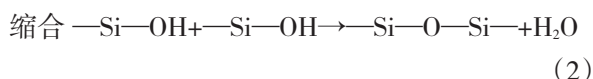
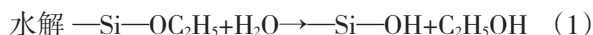


图3 热碱清洗后试样表面SEM形貌

Fig.3 The sample surface morphology after hot alkali cleaning

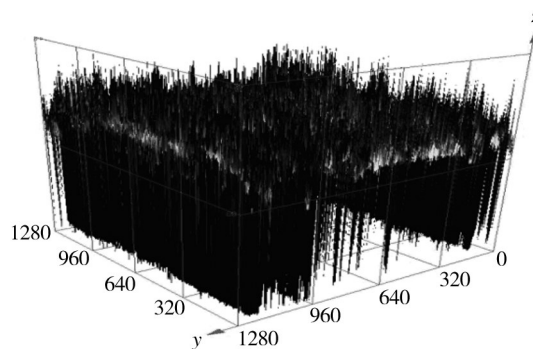


图4 机械打磨后试样表面SEM形貌

Fig.4 The sample surface morphology after mechanical polishing

从式(1)~(3)可见,硅氧烷中的烷氧基可直接与金属表面氧化物反应形成共价键与配位键。影响硅醇键形成的速率,取决于—Si—OMe中—OMe的多少以及水解的pH值。从而可见,经热碱处理后铝合金表面含有大量的—OH离子,为硅烷环氧杂化树脂涂层提供了较好的极性附着表面。铝合金表面经101号处理方式处理后,其湿润性较差,再采用机械抛光后,较薄的硅烷环氧杂化树脂涂层附着力仍可达3.8 MPa,其主要贡献因素为该涂料中的偶联剂,从而可见基体表面pH值决定了涂层与金属基体间的化学键力。

2.2 基体表面能对涂层附着力影响分析

采用接触角法测量基板的表面能,将 Young 方程^[13-14]进行如下简化:

$$\Gamma=a\cos \theta +b \tag{4}$$

式中: Γ 为表面能; θ 为接触角; a, b 为常数。

在文中表面能只作横向相对值对比,所以不用求出绝对值,均用表示表面能的相对值。从式(4)可见,基体表面能越大,即 θ 值越小,基体的润湿能力越强,基体和漆膜结合越紧密,越有利于形成有效和高性能的粘结结构,附着力越好。采用机械打磨、热碱清洗的方法,分别处理 2024 铝合金裸板。接触角测试结果见表 2 和图 5。

表 2 两组基体表面能
Table 2 Surface energy of two substrates

基板	液滴质量/g	球缺直径/ μm	接触角/rad	表面自由能/($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
L30(a)	0.0066	4.4	1.0013	0.5236
	0.0017	3.05	0.9605	
	0.0042	3.0	1.1264	
	0.0008	2.6	0.9230	
	0.0019	2.5	1.0815	
L30(b)	0.0146	6.15	0.967	0.5631
	0.0106	5.65	0.9577	
	0.0056	4.2	0.9972	
	0.0122	5.85	0.9630	
	0.0048	4.15	0.9780	

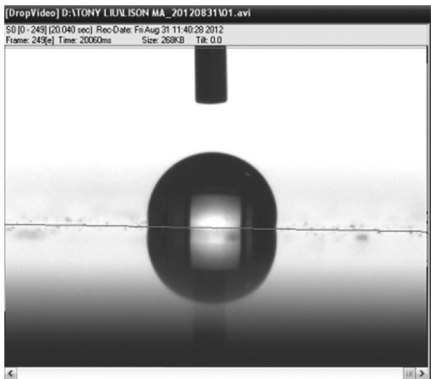


图 5 接触角测量
Fig.5 Contact angle test

由表 2 可见,L30(b)组试样基体表面能较高,经测量两组试样附着力平均值分别为:6.37,8.52 MPa。由此可见,基体表面能较高的试样,硅烷环氧杂化树脂涂层附着力值较高,与传统防腐涂料的基体接触角越

小,涂层附着力相对越好的结论一致。结果表明,通过增加基体表面能,可提高硅烷环氧杂化树脂涂层/2024 铝合金间附着力。

2.3 粗糙度对涂层附着力影响分析

由于 101, 202, 303, 404 等 4 种预处理方式均相对地回避了基体表面粗糙度对于硅烷环氧杂化树脂涂层/2024 铝合金间附着强度的影响,所以选取 Ra 作为表征参数,采用 60#, 150# 水砂纸打磨及机械抛光获取具有代表性的 3 组 Ra ,并为减少基板表面湿润性对涂层附着力的影响,采用 202 号预处理方法(即只用乙酸丁酯脱脂清洗)。涂层厚度为 30 μm 左右,3 组试样编号分别为 2021, 2022, 2023。基板经打磨以后,其试样表面形貌如图 6 所示。采用 PSI 便携式粗糙度仪对预处理后的试样进行精准测量,其测试结果见表 3。

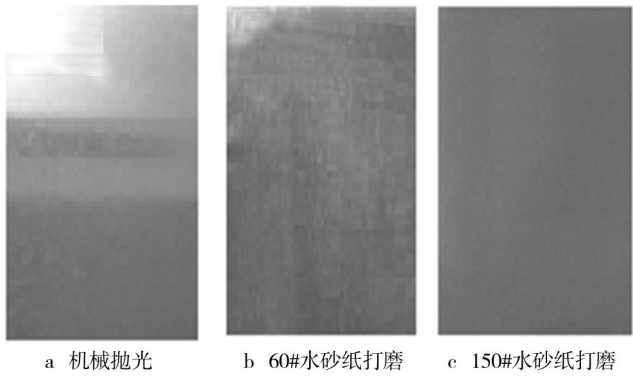


图 6 基板不同粗糙度的宏观形貌
Fig.6 The macro morphology of substrates with different roughness

表 3 2024 铝合金打磨及抛光后的粗糙度 Ra 测试值
Table 3 Test values of roughness Ra after grinding and polishing of 2024 aluminium alloy

试样组	试样号				
	1#	2#	3#	4#	5#
2021 组	6.325	6.421	6.444	6.298	6.375
2022 组	4.761	4.533	4.772	4.658	4.800
2023 组	0.220	0.207	0.203	0.197	0.247

涂层附着力测试结果如图 7 所示。从该图各折线高低位置可观察到,2023 组试样涂层附着力最小,2022 组试样涂层附着力最大,且 2022 组与 2021 组试样附着力测试结果差异较小。

为进一步研究基体粗糙度与涂层附着力的关系,将各试样基体粗糙度值与其对应附着力测试结果作

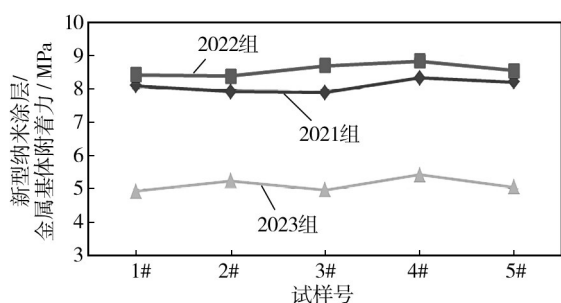


图7 三组试样的附着力测试值

Fig.7 Adhesion test values of three groups of samples

曲线拟合,如图8所示。可以看出,随着基体粗糙度的增大,涂层附着力增大。该曲线的横坐标 Ra 在 $4.75\sim 4.80\ \mu\text{m}$ 之间时,其纵坐标值达到最大,随后呈现下降趋势。从曲线中的拐点值可见,基体粗糙度对涂层附着力的影响并非线性增长,该拐点值可作为硅烷环氧杂化树脂涂层在2024铝合金基体上使用时的基体表面粗糙度的参考值。

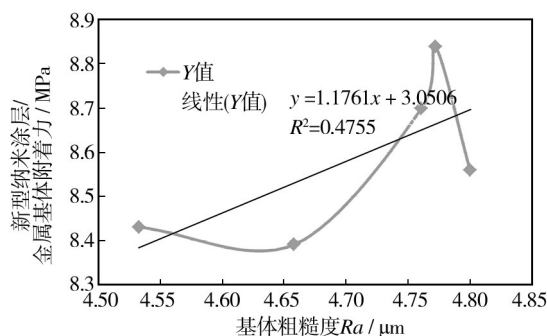


图8 基体粗糙度-涂层附着力关系

Fig.8 Relational diagram of substrate roughness-coating adhesion

综上可知,基体粗糙度的增大对涂层附着力的影响具有双面性,该规律与文献[15]试验结果一致。同时,在试验前排除了基体湿润性、碱性界面对涂层附着力的影响,那么,对于涂层附着力的变化,其表面几何形貌起决定作用。因此,基体表面粗糙度的改善有助于提高涂层附着力。

3 结论

1) 预处理可提高涂层附着力,但不同预处理方法对涂层附着力的提高程度各不相同,对于硅烷环氧杂化树脂涂层,在喷涂前的基体预处理时,可用热碱清洗方法代替传统铬酸盐钝化,前者对于涂层附着力的提高更为显著。

2) 硅烷环氧杂化树脂涂层与传统防腐涂料一样,

可通过增加基体表面能,提高涂层附着力。

3) 热碱溶液清洗后的铝合金基体表面含有大量的 $-OH$ 离子,为硅烷环氧杂化树脂涂层提供了较好的极性附着表面,因而 pH 值大于7的碱性基体表面,可保证涂层良好的附着性。

4) 随着基体表面粗糙度的增加,涂层与其附着强度逐渐增加,但二者并非线性相关,对于硅烷环氧杂化树脂涂层/2024铝合金基体,当硅烷环氧杂化树脂涂层喷涂厚度为 $30\ \mu\text{m}$ 时,将铝合金基体表面粗糙度控制在 $Ra=4.75\ \mu\text{m}$ 左右,可保证涂层好的附着性,附着力值为 $8.84\ \text{MPa}$ 。

参考文献:

- [1] 张飞. 有机无机杂化环氧树脂涂层材料的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2011.
ZHANG Fei. Organic Inorganic Hybrid Epoxy Coating Materials[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2011.
- [2] 邢新侠, 甘志宏. 有机-无机纳米聚硅烷涂料的耐蚀性研究[J]. 装备环境工程, 2014, 11(6): 65—69.
XING Xin-xia, GAN Zhi-hong. Organic-Inorganic Nanometer Polysiloxane Coating Corrosion Resistance Research[J]. Environmental Engineering Equipment, 2014, 11(6): 65—69.
- [3] SALAZAR-BANDA G R, EGUILUZ K I B, MOTHEO A J, et al. Environmentally Friendly Sol-gel-based Anticorrosive Coatings on Aluminium Alloy 2024[J]. Materials Research, 2013, 35(2): 15—24.
- [4] 于喜年. 金属防腐涂层附着力影响因素分析[J]. 大连铁道学院学报, 2006, 27(2): 42—45.
YU Xi-nian. Metal Anti-corrosion Coating Adhesion Factor Analysis[J]. Journal of Dalian Railway Institute, 2006, 27(2): 42—45.
- [5] 姚竞迪, 梁成浩, 黄乃宝, 等. 有机涂层耐阴极剥离的影响因素研究进展[J]. 表面技术, 2014, 43(3): 137—143.
YAO Jing-di, LIANG Cheng-hao, HUANG Nai-bao, et al. The Influence Factors of Organic Coating Cathodic Disbonding Resistance Research Progress[J]. Surface Technology, 2014, 43(3): 137—143.
- [6] KAMISHO T, TAKESHITA Y, SAKATA S, et al. Water Absorption of Water-based Anticorrosive Coatings and Its Effect on Mechanical Property and Adhesive Performance[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2013, 24(3): 1—7.
- [7] 翟兰兰. 纳米改性高分子与钢铁附着机理的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
ZHUO Lan-lan. The Researches on the Mechanism of the Modification of Polymer and Steel Adhesion[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008.

(下转第44页)

- Development of Nanocomposite Electro-brush Plating Technique Facing the Equipment Remanufacturing[J]. China Surface Engineering, 2010, 23(1): 87—91.
- [8] 徐滨士. 舰船装备再制造防腐技术研究及应用[J]. 中国材料进展, 2014(7): 405—413.
- XU Bin-shi. Research and Application of Anti-corrosion Remanufacture on Ship Equipment[J]. Materials China, 2014(7): 405—413.
- [9] 谭俊, 徐滨士. 纳米结构镀层的制备及其应用[J]. 电刷镀技术, 2003(3): 16—21.
- TAN Jun, XU Bin-shi. Preparation and Application of Nano Structured Electroplated Coating[J]. Electro Brush-Plating Technology, 2003(3): 16—21.
- [10] 谭俊, 陈建敏, 刘敏, 等. 面向绿色制造与再制造的表面工程[J]. 机械工程学报, 2011, 47(20): 95—103.
- TAN Jun, CHEN Jian-min, LIU Min, et al. Surface Engineering towards Green Manufacturing and Remanufacturing[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2011, 47(20): 95—103.
- [11] 张小彬, 昌霞, 叶宏, 等. 铸铁电刷镀 Ni-P 和 Ni 镀层性能研究[J]. 表面技术, 2015, 44(4): 27—31.
- ZHANG Xiao-bin, CHANG Xia, YE Hong, et al. Properties of Ni-P and Ni-based Coating on Cast Iron Prepared by Electro-brush Plating[J]. Surface Technology, 2015, 44(4): 27—31.
- [12] 夏成宝, 杨后川, 葛文军. 飞机起落架作动筒内壁 n-Al₂O₃/Ni-Cr 复合电刷镀修复[J]. 材料保护, 2009, 42(7): 57—58.
- XIA Cheng-bao, YANG Hou-chuan, GE Wen-jun. Repair of Worn Zone on the Internal Surface of Cylinder of Landing Gear by Brush Plating n-Al₂O₃/Ni-Cr Composite Coating[J]. Journal of Materials Protection, 2009, 42(7): 57—58.
- [13] 冯春晓, 李青峰, 扬萍, 等. 飞机起落架作动筒活塞杆的电刷镀修复[J]. 材料保护, 2003, 36(10): 50—51.
- FENG Chun-xiao, LI Qing-feng, YANG Ping, et al. Repairing of Piston Rod in Actuating Cylinder of Airplane Undercarriage by Brush Electroplating [J]. Journal of Materials Protection, 2003, 36(10): 50—51.
- [14] 刘佑厚, 井玉兰. 低氢脆(LHE)刷镀镉工艺[J]. 材料保护, 1994, 27(5): 14—18.
- LIU You-hou, JING Yu-lan. Low Hydrogen Embrittlement (LHE) Brush Plating Cadmium Process[J]. Journal of Materials Protection, 1994, 27(5): 14—18.
- [15] 颜华, 文庆杰. 高强度钢刷镀镉工艺研究[J]. 涂装与电镀, 2007(2): 31—32.
- YAN Hua, WEN Qing-jie. Study of Brush Plating Cadmium Process for High Tensile Strength Steel[J]. Painting & Electroplating, 2007(2): 31—32.
- [16] 刘鹏, 王旭东, 蔡健平, 等. A100 钢低氢脆刷镀镉镀层海洋环境腐蚀行为研究[J]. 材料工程, 2012(6): 54—68.
- LIU Peng, WANG Xu-dong, CAI Jian-ping, et al. Corrosion Behaviour of Low Hydrogen Brittleness Brush Plating Cadmium on A100 Steel in Marine Environment[J]. Journal of Materials Engineering, 2012(6): 54—68.
- [17] 张旭, 王锐, 宋玉生, 等. 4340 合金钢电刷镀镉工艺的应用[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(10): 1037—1039.
- ZHANG Xu, WANG Rui, SONG Yu-sheng, et al. Application of Electric-brush Plating Cadmium Process to 4340 Steel[J]. Corrosion and Protection, 2014, 35(10): 1037—1039.

(上接第 18 页)

- [8] 丁云飞, 唐珊, 吴会军. 表面微结构对冰粘附强度的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(4): 74—78.
- DING Yun-fei, TANG Shan, WU Hui-jun. The Influence of the Surface Microstructure of Ice Adhesion Strength[J]. Surface Technology, 2015, 44(4): 74—78.
- [9] 翟兰兰, 凌国平, 酆剑. 金属/高分子涂层附着机理的研究方法[J]. 材料导报, 2006, 20(S2): 274—277.
- ZHUO Lan-lan, LING Guo-ping, LI Jian. The Researches on the Mechanism of the Metal/Polymer Coating Adhesion Method [J]. Materials Review, 2006, 20(S2): 274—277.
- [10] 李红玲, 刘双枝. 金属表面无铬替代处理技术的研究进展[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 112—115.
- LI Hong-ling, LIU Shuang-zhi. The Research Progress of Metal Surface without Chromium Alternative Process Technology[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 112—115.
- [11] JEGDI B V, BAJAT J B, POPI J P, et al. Corrosion Stability of Polyester Coatings on Steel Pretreated with Different Iron - phosphate Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 70(2): 127—133.
- [12] 赵凯, 尹志民, 段佳琦, 等. 时效处理工艺对 1975 合金腐蚀性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(2): 42—44.
- ZHAO Kai, YIN Zhi-min, DUAN Jia-qi, et al. Aging Treatment Process on the Properties of 1975 Alloy Corrosion Effect [J]. Chinese Journal of Corrosion and Protection, 2013, 33(2): 42—44.
- [13] BLUM F D, PERERA H, SEDAI B, et al. Development of Hydrophobicity in Silane-treated Diatomaceous Earth Coatings [C]// Abstracts of Papers of the American Chemical Society. Washington: Amer Chemical Soc, 2013.
- [14] 宋相丽, 兰小军, 丁立群, 等. 涂层附着力的测定[J]. 上海涂料, 2010, 48(12): 52—54.
- SONG Xiang-li, LAN Xiao-jun, DING Li-qun, et al. The Determination of Coating Adhesion[J]. Journal of Shanghai coatings, 2010, 48(12): 52—54.
- [15] 王雷. 彩涂板涂层附着力时效性研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2009.
- WANG Lei. Caitu Coating Adhesion Timeliness Research[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2009.