

有机-无机纳米聚硅氧烷涂料的耐蚀性研究

邢新侠, 甘志宏

(中国特种飞行器研究所, 湖北 荆门 448035)

摘要: **目的** 研究有机-无机纳米聚硅氧烷涂料的耐蚀性。**方法** 将涂层试样制作划痕后, 采用盐雾试验方法和盐溶液周浸试验方法进行加速腐蚀试验, 采用最大剥落值对涂层剥落程度进行量化考核。**结果** 获得了4种涂料在试验环境下的腐蚀失效模式、失效过程、失效程度、以及涂层损伤随加速腐蚀时间的变化规律等方面的试验数据。**结论** 在盐雾试验中, 涂层的失效模式主要是剥落, 盐溶液周浸试验主要是剥落和鼓泡。在盐雾腐蚀环境下, 3#涂料耐蚀性最佳, 在周浸腐蚀环境下1#涂料耐蚀性最佳。采用最大剥落值对涂层的剥落程度进行量化考核是可行的。

关键词: 涂料; 耐蚀性; 盐雾试验; 盐溶液周浸试验

DOI:10.7643/issn.1672-9242.2014.06.011

中图分类号: V250.2; TG174.2 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2014)06-0065-05

Research on the Corrosion Resistance of Organic-Inorganic Nano Polysiloxane Coatings

XING Xin-xia, GAN Zhi-hong

(Special Vehicle Research Institute of China, Jingmen 448035, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the corrosion resistance of organic-inorganic nano polysiloxane coatings. **Methods** According to the salt spray test method and salt solution alternate immersion test method, the accelerated corrosion tests were conducted on the coated samples with scratches. The maximum peeling value was used to quantitatively assess the peeling degree of coatings. **Results** Corrosion failure mode, corrosion degradation process, corrosion damage extent, and the change disciplinarian of corrosion damage extent with the accelerated corrosion time were obtained for the four kinds of coatings in the test environment. **Conclusion** The major failure mode of coatings in salt fog test was peeling, while the major modes in salt solution alternate immersion test were peeling and blistering. In the salt spray corrosion environment, 3# coating had the best corrosion resistance, and in the alternate immersion corrosion environment, 1# coating had the best corrosion resistance. Using the maximum peeling value to quantitatively assess the peeling degree of coatings was practical.

KEY WORDS: coating; corrosion resistance; salt fog test; salt solution alternate immersion test

收稿日期: 2014-07-07; 修订日期: 2014-07-27

Received: 2014-07-07; Revised: 2014-07-27

作者简介: 邢新侠(1981—), 女, 河北南宫人, 硕士, 工程师, 主要研究方向为腐蚀防护与控制。

Biography: XING Xin-xia(1981—), Female, from Nangong, Hebei, Master, Engineer, Research focus: corrosion prevention and control.

水上飞机多在海洋环境下服役,海洋环境十分恶劣,具有风浪大、湿度大、温差大、盐雾重、大气污染重等特点,腐蚀问题非常严重^[1-4]。腐蚀在很大程度上降低了装备的安全性、战备完好性和作战效能的发挥,同时也造成巨大的经济损失。因此水上飞机在设计中要根据产品的使用特点、寿命、环境、防护目的等合理地选择表面防护涂层。这可以有效地控制金属材料的腐蚀,提高飞机抗蚀性能^[5-6]。有机-无机纳米聚硅氧烷涂料具有优异的耐久性、高固体分、低 VOC 和非异氰酸酯固化等优势,成为取代传统面漆的理想产品^[7-10]。文中通过对有机-无机纳米聚硅氧烷涂料试样制作划痕,开展中性盐雾试验和酸性盐溶液周浸试验,研究了 4 种纳米聚硅氧烷涂料的耐腐蚀性能^[11-12],为评定水上飞机候选涂层的抗腐蚀品质和实验室加速腐蚀环境谱的编制提供了参考。

1 试验

采用中性盐雾试验模拟水上飞机停放的环境,测试涂层的耐盐雾性能。采用酸性盐溶液周浸试验方法模拟飞机干湿交替的服役环境,测试涂层的耐酸性盐水周期浸泡性能。

1.1 试样

平板试样(试片)材质为 2A12 铝合金,每种涂层制备 7 件平行试样,其中 1 件备用,3 件用于盐雾试验,3 件用于盐溶液周浸试验。铝板经过硫酸阳极化处理,用丙酮清洗干净后烘干,浸涂涂料,所用涂料为纳米金属氧化物和特殊的硅烷。基于溶胶-凝胶(sol-gel)技术制备而成的有机-无机聚硅氧烷复合涂料,除 3[#]为 1K Clearcoat-U-SIL110(Nano Tech Coatings, GMBH)外,其余为国内研究院所自主研发。膜层固化后,测量漆膜厚度。试样沿对角线预制 2 条交叉划痕,划痕应划透涂层及阳极化膜层至底材,且划痕离试板的任一边缘大于 20 mm。试样相关信息见表 1。

1.2 试验设备

采用 VSC1000 盐雾试验箱和 ZJF-100 周期浸润试验箱进行加速腐蚀试验。

表 1 试样详情
Table 1 Information of the samples

编号	涂层	固化条件	漆膜厚度/ μm
1-1—1-7	1 [#] (国产)	常温,7 天	21.9
2-1—2-7	2 [#] (国产)	常温,7 天	23.6
3-1—3-7	3 [#] (德国)	热固化,2 天	0.61
4-1—4-7	4 [#] (国产)	常温,7 天	22.7

1.3 试验方法

1.3.1 盐雾试验

按照 GJB 150.11—86 军用设备环境试验方法进行盐雾试验^[13],采用中性盐溶液连续喷雾。试验温度为 35 ℃,盐溶液为(5±1)% 的氯化钠溶液,pH 值为 6.5~7.2,盐雾沉降量为 1~2 mL/(80 cm²·h)。试验周期 32 天。

1.3.2 盐溶液周浸试验

按照 GB/T 19746—2005 进行盐溶液周浸试验^[14]。试验溶液温度为 40 ℃(采用定制恒温水浴槽控制),试验相对湿度为(60±5)% (试验过程中设备敞开),试验溶液为(50±5)g/L 的氯化钠溶液,用稀硫酸和稀硝酸调节溶液 pH 值为 3.5±0.1,暴露时间选用浸渍 1.5 min 和干燥 13.5 min。试验周期为 21 天。

1.4 检测

盐雾试验每 4 天检测 1 次试样外观,盐溶液周浸试验每天观察 1 次外观,如遇开箱可适当缩短检测周期,拍照记录外观形貌。为便于比较,采用最大剥落值描述划痕处涂层的剥落情况。最大剥落值即图 1 中垂线段 ef 的长度。

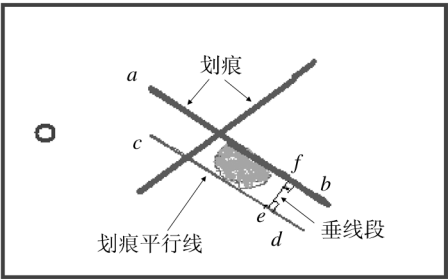


图 1 最大剥落值示意

Fig. 1 Sketch of the maximum value of peeling

2 结果与分析

2.1 划痕处涂层剥落情况

对盐雾试验试样和周浸试验试样划痕处涂层的最大剥落值进行测量,对同种漆膜 3 个平行试样的最大剥落值求取平均值作图,如图 2 所示。

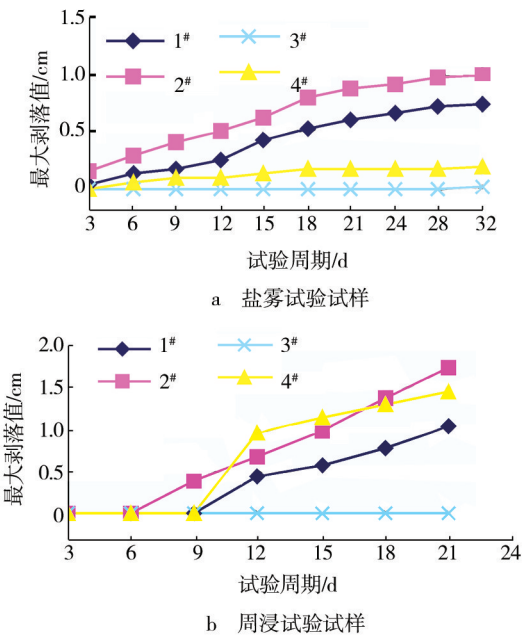


图 2 划痕处涂层剥落情况

Fig. 2 The coatings' peeling status of the scratch site

由图 2a 可见,盐雾试验结束时,试样划痕处涂层的剥落程度依次是:2#>1#>4#>3#。在盐雾试验 18 天后各涂层试样曲线基本趋于直线,剥落扩展速度基本恒定。比较涂层剥落速度(直线斜率),依次为:2#=1#>4#>3#。由图 2b 可见,周浸试验结束时,试样划痕处的涂层的剥落程度依次是:2#>4#>1#>3#。在周浸试验 12 天后各试样曲线基本趋于直线,剥落扩展速度基本恒定。比较涂层剥落速度(直线斜率),依次为:2#>1#>4#>3#。由图 2 可见,两种试验中 3# 涂层均未发生明显的剥落现象,2# 涂层剥落最为严重。

2.2 鼓泡情况

盐雾试验中,各涂层试样均未出现鼓泡现象。周浸试验中涂层试样的鼓泡情况比较严重。其中比

较特殊的是 3# 涂层试样,盐雾试验结束时,3# 涂层表面光滑如初,受到盐雾影响不大。周浸试验中 3# 涂层试样在第 1 周期就出现了广布不连续的蚀点,后随试验的进行,蚀点逐渐衍变为鼓泡,试验结束(21 天)时,涂层表面鼓泡发生破裂,蚀点完全连成一体。3# 涂层试样在盐雾试验第 32 天时的宏观形貌如图 3a 所示,3# 涂层试样在试验第 6 天和第 21 天时的宏观形貌分贝如图 3b 和图 3c 所示。出现这种情况主要是由于这两种腐蚀试验的腐蚀溶液和试验方法不同而引起的。周浸试验时,试样处于干湿交替的状态,试验温度和腐蚀溶液的氢离子含量高于盐雾试验,同时还受到烘烤灯加热的作用,涂层的部分分子键遭到破坏,抗渗透性下降。此外由于氢离子的催化作用,复合涂层体系还会进一步发生水解反应,以致涂层难以形成完整致密的保护层。这样有害介质就会渗入涂层,达到涂层/金属界面,形成微观腐蚀原电池^[15],继而铝合金底材发生点蚀。随着腐蚀产物的增加,漆膜逐渐被顶起,形成了大面积的鼓泡。由于 3# 涂层存在这样巨大性能差异,其只宜用于飞机飞机内部。

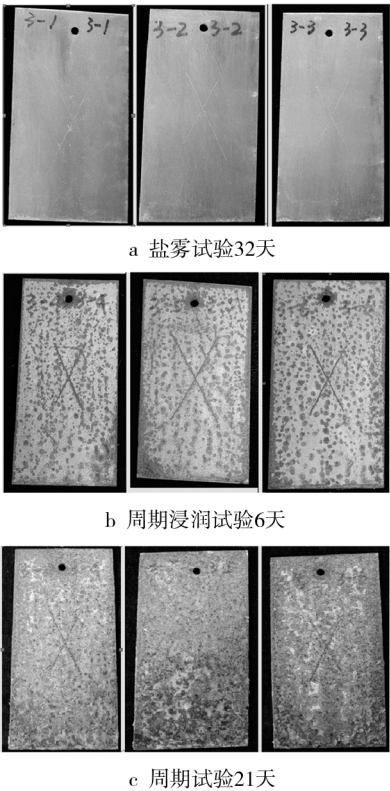


图 3 3# 涂层试样照片

Fig. 3 Images of 3# coating samples

盐溶液周浸试验中各试样的蚀点和鼓泡情况见表 2。由表 2 可知,1[#]和 4[#]涂层耐酸性盐水周期浸泡性能较好。虽然 4[#]比 1[#]先出现鼓泡,但在试验结束时二者鼓泡总个数和最大直径是相同的。这说明 4[#]涂层试样鼓泡变大的速度比 1[#]小。这与从剥落曲线上得到的 4[#]涂层小于 1[#]涂层剥落速度的结果是一致的。

2.3 试样宏观形貌分析

1[#],2[#],4[#]涂层试样在盐雾试验第 32 天和周浸

试验第 21 天时的宏观形貌如图 4 所示。由于试样边缘的剥落情况受多种因素的影响,如浸涂工艺、试样边缘的磨损程度、边缘效应等,故不宜将试样边缘涂层剥落情况作为主要的筛选依据,但仍有一定的参考价值。由图 4 可见,相对 1[#]涂层试样,在两种腐蚀试验环境下 4[#]涂层试样边缘剥落情况均较严重,2[#]涂层试样最为严重。

表 2 周浸试验中涂层鼓泡情况
Table 2 Blistering of coatings in alternate immersion test

试验件	第 1 周期	第 2 周期	第 3 周期	第 4 周期	第 5 周期	第 6 周期	第 7 周期
	3 天	6 天	9 天	12 天	15 天	18 天	21 天
1 [#]	1-4	0	0	+0.20(1)	0.40(5)	0.50(5)	0.70(7)
	1-5	0	0	+0.10(2)	0.15(2)	0.25(3)	0.45(6)
	1-6	+	0	0	0.40(2)	0.50(4)	0.60(7)
2 [#]	2-4	++	0.20(1)	0.70(13)	1.40(13)	1.50(14)	1.70(9)
	2-5	+	0.10(6)	0.20(6)	0.30(7)	0.40(7)	0.50(7)
	2-6	+	+	0.20(2)	0.40(4)	0.60(4)	0.70(5)
3 [#]	3-4	+++++	+++++	+++++	广布蚀点扩大形成大面积腐蚀,涂层大面积脱落		
	3-5	+++++	+++++	+++++			
	3-6	+++++	+++++	+++++			
4 [#]	4-4	0	0	0.30(4)	0.40(5)	0.60(5)	0.65(5)
	4-5	0	0.20(1)	0.40(6)	0.50(6)	0.50(7)	0.60(7)
	4-7	0	0	0.30(5)	0.50(6)	0.50(6)	0.50(7)

注:1. +(1~5), ++(6~10), +++(11~15), ++++(16~20), +++++(21 以上) 括号内表示蚀点个数;
2. 以 0.4(5) 为例,0.4 表示最大鼓泡直径(cm),5 表示鼓泡的总个数。

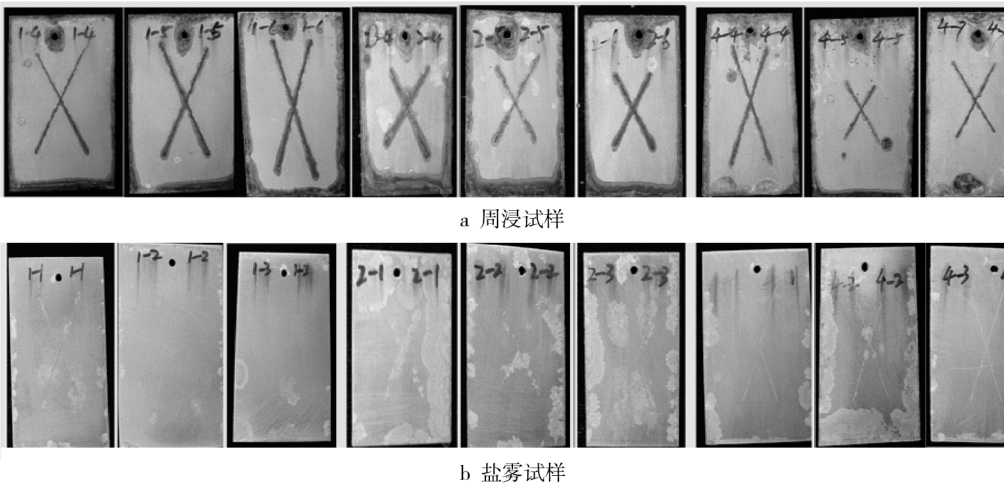


图 4 周期浸润试验 21 天和盐雾试验 32 天各试样宏观形貌

Fig. 4 Macroscopic morphology of each sample after twenty-one days' alternate immersion test and thirty-two days' salt fog test

3 结论

1) 盐雾试验涂层试样的主要失效形式是剥落,周浸试验涂层试样主要是剥落和鼓泡。综合考虑各涂层试样的剥落、鼓泡情况、起始破坏时间及各试样最终宏观形貌,在盐雾腐蚀环境下,3[#]涂料耐蚀性最好,1[#]涂料次之,2[#]涂料最差;在周浸腐蚀环境下,1[#]涂料耐蚀性最好,4[#]涂料次之,3[#]涂料最差。

2) 采用最大剥落值对涂层的剥落情况进行量化考核是可行的。该方法除了可直观比较各涂层的耐剥落性能外,还可用于分析各涂层剥落情况随试验时间的变化规律,预测涂层剥落速度。

3) 鉴于3[#]涂层在两种加速腐蚀试验中巨大性能差异,3[#]涂层只宜作为飞机内部的装饰性面漆。

参考文献:

- [1] 傅百先. 海洋环境及其对直升机飞行影响[J]. 航空学报, 1989, 10(4): 192.
FU Bai-xian. The Oceanic Environment and Its Effects on Flight[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 1989, 10(4): 192.
- [2] 曲晓燕, 邓力. 舰载武器海洋环境适应性分析[J]. 舰船电子工程, 2011, 31(4): 138—142.
QU Xiao-yan, DENG Li. Analysis of the Environmental Worthiness of Shipborne Weapons in Marine Environment[J]. Ship Electr Onic Engineering, 2011, 31(4): 138—142.
- [3] 林武强, 徐定海. 舰艇装备环境及其影响和存在问题分析[J]. 装备环境工程, 2005, 2(2): 48—52.
LIN Wu-qiang, XU Ding-hai. The Influence and Existing Problems of the Environment for and on Carrierbased Materiel[J]. Equipment Environmental Engineering, 2005, 2(2): 48—52.
- [4] 马丽娥. 舰船武器装备环境适应性研究与分析[J]. 舰船科学技术, 2006, 28(2): 42—44.
MA Li-e. Research and Analysis on Ship Equipment Suitability of Environment[J]. Ship Science and Technology, 2006, 28(2): 42—44.
- [5] GJB 4239—2001, 装备环境工程通用要求[S].
GJB 4239—2001, General Requirements for Material Environmental Engineering[S].
- [6] 曾凡阳, 刘元海, 丁玉洁. 海洋环境下军用飞机腐蚀及其系统控制工程[J]. 装备环境工程, 2013, 10(6): 77—81.
ZENG Fan-yang, LIU Yuan-hai, DING Yu-jie. Research on Corrosion and System Engineering Control Technology of Military Aircraft in Marine Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(6): 77—81.
- [7] 姜秀杰, 崔显林, 王同良, 等. 有机聚硅氧烷杂化涂料的研究进展[J]. 现代涂料与涂装, 2009, 12(10): 31—33.
JIANG Xiu-jie, CUI Xian-lin, WANG Tong-liang, et al. Research Progress in Organopolysiloxane Hybrid Coating[J]. Modern Paint & Finishing, 2009, 12(10): 31—33.
- [8] 潘煜怡, 陈月珍, 张伟丽. 改性聚硅氧烷面漆的发展现状[J]. 涂料技术与文摘, 2010, 31(4): 24—26.
PAN Yu-yi, CHEN Yue-zhen, ZHANG Wei-li. Development Status of Modified Polysiloxane Topcoat[J]. Coatings Technology & Abstracts, 2010, 31(4): 24—26.
- [9] VRIES Gerard De, ROY Gerritsen, MICHEL Gillard, et al. Organo-Functional Polysiloxanes; EP, 1359182[P]. 2002-03-05.
- [10] NEIL W. Evolution of Inorganic/Organic Hybrid Systems for the Protective Coating Industry[J]. JPCL, 2005(8): 30—33.
- [11] 张连飞, 王旭东, 孙东柏, 等. 国外海洋大气环境下涂层循环加速腐蚀试验方法简介[J]. 材料保护, 2010, 43(6): 84—86.
ZHANG Lian-fei, WANG Xu-dong, SUN Dong-bai, et al. Introduction of Accelerated Corrosion Test of Foreign Countries in Simulation Marine Atmosphere[J]. Materials Protection, 2010, 43(6): 84—86.
- [12] 蔡森. 海洋混凝土结构表面防护涂料环境适应性评价研究进展[J]. 装备环境工程, 2013, 10(6): 66—67.
CAI Sen. Research Progress in Environmental Adaptability Evaluation of Concrete Protective Coating in Marine Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(6): 66—67.
- [13] GJB 150. 11—1986, 军用装备实验室环境试验方法 第11部分: 盐雾试验[S].
GJB 150. 11—1986, Laboratory Environmental Test Methods for Military Materiel—Part 11: Salt Fog Test[S].
- [14] GB/T19746—2005, 金属和合金的腐蚀 盐溶液周浸试验[S].
GB/T19746—2005, Corrosion of Metals and Alloys Alternate Immersion Test in Salt Solution[S].
- [15] 刘文珽, 李玉海. 飞机结构日历寿命体系评定技术[M]. 北京: 航空工业出版社, 2004.
LIU Wen-ting, LI Yu-hai. Technology for Calendar Life System Assessment of Aircraft Structure[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2004.