

环境因素对硅烷环氧杂化树脂涂层/LY12铝合金 间附着力时效性的影响分析

慕仙莲, 甘志宏, 王广超

(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** 研究不同环境因素对硅烷环氧杂化树脂涂层/LY12铝合金间附着力时效性的影响规律。**方法** 制备涂层厚度为30 μm 的样板,采用拉拔测试仪测试不同环境因素(温度、湿度及酸碱溶液)、不同时间段下涂层/基体间的附着力值,研究环境因素对该涂层/基体间附着力时效性的影响。**结果** 低温或高温环境下,涂层暴露时间越长,其附着力下降程度越大;在湿热环境下,随着试验周期的增加,涂层的附着力明显削弱;酸碱溶液对于涂层体系破坏较为严重。**结论** 环境因素对于硅烷环氧杂化树脂涂层/LY12铝合金间附着力的影响时效性,较为严重的是高低温、酸盐溶液。

关键词: 环境因素; 硅烷环氧杂化树脂涂层; 附着力时效性

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2015.06.005

中图分类号: TJ04; TG172.3 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2015)06-0031-05

Impact of Environmental Factors on the Adhesion Aging of the Silane Epoxy Hybrid Resin Coating /LY12 Aluminum Alloy

MU Xian-lian, GAN Zhi-hong, WANG Guang-chao

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

ABSTRACT: Objective To study the influencing law of different environmental factors on the adhesion aging of silane hybrid epoxy resin coating/LY12 aluminum alloy. **Methods** Coating template with a thickness of 30 μm was prepared, and the cohesion between the silane epoxy hybrid resin coating and the substrate under different environmental factors (temperature, humidity and the acid-base solution) and in different time period was tested using the pull tester. **Results** In low or high-temperature environment, the decrement of adhesion increased with the elongation of exposure time. In hot and humid environment, with the increase of test cycle, the adhesion of coating was significantly weakened. Acid and alkali solutions caused serious damage to the coating system. **Conclusion** In terms of the effects of environmental factors on the adhesion aging of silane hybrid epoxy resin coating/LY12 aluminum alloy, high and low

收稿日期: 2015-07-11; 修订日期: 2015-08-13

Received: 2015-07-11; Revised: 2015-08-13

基金项目: “十二五”空装预研项目

Fund: Supported by "Twelfth five-Year" Empty Pre-research Project

作者简介: 慕仙莲(1987—),女,陕西榆林人,工程师,硕士,主要从事腐蚀损伤分析及监测工作。

Biography: MU Xian-lian(1987—),Female,from Yulin,Shaanxi,Master,Engineer,Research focus:corrosion damage analysis and monitoring work.

temperature as well as acid salt solution had serious influences.

KEY WORDS: environmental factors; silane epoxy hybrid resin coating; adhesion aging

涂层/金属基体之间的附着机理是一个复杂但又具有重要理论和应用意义的研究内容,涂层附着力的实质是一种界面作用力^[1-3]。涂层在各种外界因素的作用下(湿度、温度及各种化学腐蚀介质等),会出现涂层与基体间附着力下降的现象,即附着力具有时效性^[4-8]。硅烷环氧杂化树脂涂层与金属基体的附着力和胶粘剂在金属基体上的粘合、粘接力的本质是相同的,都是一种界面作用力,因此涂料附着力的理论和胶合粘接的理论基本相似。同类物质分子间的内聚所引起的力,称之为内应力^[9-11]。涂层中的内应力能抵消附着力,使得只需要较小的外力就能破坏粘结键,可见这种内聚力也是影响漆膜在基体表面附着的一个重要因素。引起涂层内聚力下降的主要因素有漆膜力学性能差和严酷的环境作用^[12-14]。

涂层必须形成致密、牢固、连续的膜层,才能起到良好的抵挡作用。关于涂层附着力的微观机制,现在仍不清楚哪种附着机制对于防腐蚀涂层而言是起主要决定作用的,同时,涂层/基体界面区域是如何作用的,其机制和影响附着力的因素仍处在研究阶段。文中将从高温、湿热和酸碱溶液外界环境,测试分析这些因素对涂层附着力及附着力时效性的影响,希望找出提高和保护涂层附着力的方法。

1 试验

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,固化剂选用德国固赛 Dynasytan 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。试验材料为 LY12 铝合金板材,材料化学成分(以质量分数计)为:Cu 3.8%~4.9%, Mg 1.2%~1.8%, Mn 0.3%~0.9%, Fe 0.5%, Si 0.5%, Zn 0.3%, Ti 0.15%, Ni 0.1%, Al 90.85%~93.15%。试件尺寸为 150 mm × 70 mm × 0.8 mm。

试件制备:将试件打磨,然后丙酮去油,再用乙酸丁酯清洗,吹干放置在干燥器中备用。室温条件下对试件采用喷气式喷枪进行喷涂,在温度为 23 ℃、相对湿度为 60%的条件下进行固化,时间为 6 h。

试验条件:采用 PosiTest AT-A 全自动液压附着力检测仪,对在不同环境因素下的涂层附着力进行精确测量,试验在常温条件下进行(温度为 23 ℃,相对湿度为 60%)。主要试验内容及试验条件见表 1。

表 1 试验条件

Table 1 Test conditions

试验内容	试验机型号	试验条件
低温试验	LK-500T	$t=-55\text{ }^{\circ}\text{C}$
高温试验	CS101-1EB	$t=70\text{ }^{\circ}\text{C}, t=180\text{ }^{\circ}\text{C}$
湿热试验	HTP201E	$t=43\text{ }^{\circ}\text{C}$, RH 为 98%
酸碱试验	白瓷器皿	质量浓度: 3.5% NaOH 溶液、3.5% H ₂ SO ₄ 溶液

2 结果与讨论

2.1 温度的影响

2.1.1 低温

选取 L30(涂层厚度为 30 μm)组试样 5 件,在试验前,参照 GB/T 1766—2008《涂层老化的评级方法》对各试样进行外观形貌、光泽度、色差等项目的初期检测,记录数据见表 2。试样经 -55 ℃ 低温试验 24 h 后,其表面出现大量肉眼可见的裂缝,光泽度下降率为 15%,色差等级为 0 级,可见低温试验对于涂层光泽度、色差的破坏程度较低。如图 1 所示,从左到右依次为试样在 0, 2, 6, 12, 24 h 不同阶段下的低温服役形貌。从图 1 可见,试样在低温服役 6 h 以后,其表面开始出现不同程度的龟裂。在工程应用中,当涂层出现大量肉眼可见的裂缝时,其附着力的测试已无实际意义^[15],因此,该试验所有试样 6 h 以后的附着力可等效为 0 MPa。此外,试样在 0, 2, 6 h 附着力测试的平均值分别为: 7.5, 7.2, 6.5 MPa。从该组试验数据可得,在一定时间内,随着低温试验时间的增加,涂层附着力值呈现下降趋势,但该趋势并不明显。

表 2 初始检测记录

Table 2 Initial inspection records

试样标号	外观检测描述	光泽度	色差
L30#1	表面光滑、均匀一致	36.3	0 级
L30#2	表面光滑、均匀一致	36.5	0 级
L30#3	表面光滑、均匀一致	37.1	0 级
L30#4	表面光滑、均匀一致	36.4	0 级
L30#5	表面光滑、均匀一致	35.9	0 级

为进一步研究这些因素对涂层附着力的破坏机

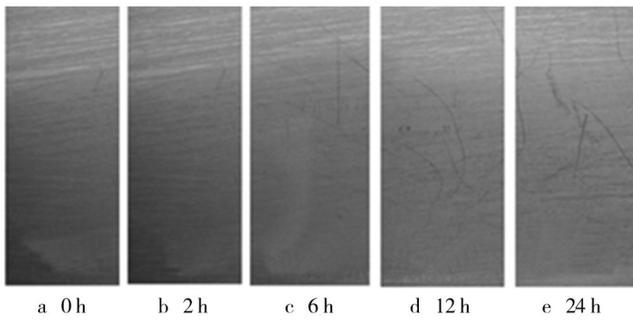


图1 试样在低温服役环境下不同阶段的外观形貌

Fig.1 The surface morphology of specimen after working in low-temperature environment for different time

理,采用数码显微镜 Dino-Lite 对试样表面进行观察,采集区放大220倍。如图2所示,黑色区域为基体,灰白色区域为涂层区域,涂层在试验前(0 h)、试验中(6 h)、试验后(24 h)局部形貌变化明显。具体情况为:在0 h时,涂层与基体结合紧密,可见试样喷涂质量较好;在低温服役6 h时,试样局部出现肉眼未见的微小裂缝,其最大间距0.114 mm;在低温服役24 h后,试样表面出现大量可见缝隙,其最大间距高达0.437 mm。

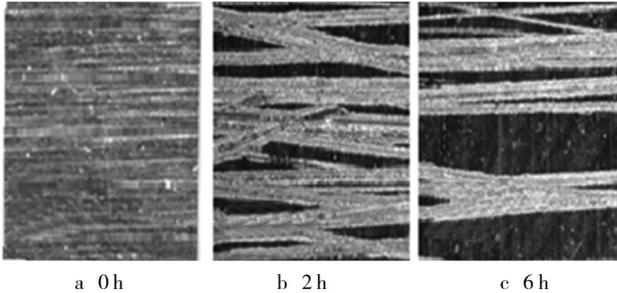


图2 试样在低温服役环境下不同阶段的破坏形貌

Fig.2 The surface damage morphology of specimen after working in low-temperature environment for different time

图2中三个试验阶段对应的附着力平均值分别为7.5,6.5,0 MPa,从该组数值可见,涂层自身开裂可严重破坏其与基体间的附着强度。此外,试验表明,随着低温试验时间的增加,涂层破坏面积剧增,当试验结束后,试样表面破坏区域已高达整体面积的85%。综合可知:低温试验对涂层与基体间附着力时效性的影响较大,它直接破坏了涂层的内聚力,导致涂层自身性能下降,从而引发涂层与基体机械附着强度消失。

2.1.2 高温

试样经70℃高温环境服役1 h后,采用10倍放大镜观察其表面,观察到涂层表面光滑、均匀一致,且无明显色差及光泽度下降。为进一步测试高温对涂层

与基体间附着力的影响,将试验温度调整为180℃,采用渐变式升温方式,连续加热6 h后结束试验。在0~6 h的试验过程中,试样表面色泽变化明显,如图3所示。由试验结果可见:随着试验时间的增加,涂层从无色透明状态,逐渐变为鹅黄色,最后进入焦黄色,且当试验6 h以后,涂层开始局部脱落,并发生剥离破坏。在试验进行中的各时间节点,随机抽取一件试样,对其完好区域进行附着力测试,其对应平均附着力分别为:7.6,7.3,6.8,4.2 MPa。从该组试验数据可知,随着试验时间的增加,涂层附着力呈现下降趋势。比较前三组数据,可见在4 h内其附着力下降并不明显,但当试样表面转变为焦黄色并出现局部剥离现象时(试验6 h后),涂层与基体附着力较试验前下降了3.4 MPa。涂层发生剥离破坏的原因可能为涂层与基体膨胀率差异较大,导致二者从界面处分离。同时,在试验过程中,试样散发出刺激性气味,其局部区域出现凝结熔化。

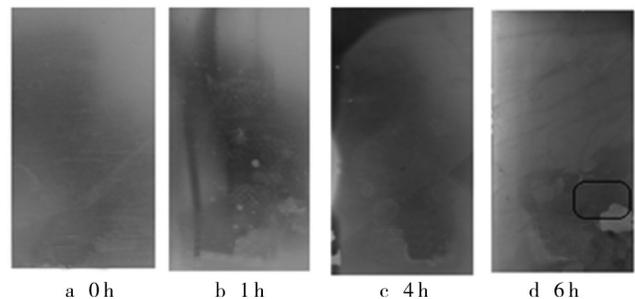


图3 试样在高温服役环境下不同阶段的表面形貌

Fig.3 The surface morphology of specimen after working in high-temperature environment for different time

类比低温试验,采用220倍电子显微镜,观察其表面状态,如图4所示。其中A,B区域色差等级分别为5级和0级,且A区域光泽度较B区域下降率约为80%,各试样A区域表面裂纹明显,局部涂层出现剥落现象。综合可知,高温试验对涂层色泽度破坏较为严重,严重影响其美观度,然而对于防腐涂料该试验结果将不做重点探讨。材料间膨胀系数的差异,会导致试样因温度引发变形后,涂层体系界面间产生无法复原的间隙^[6],从图3所示涂层与基体发生剥离破坏也可说明该结论。

与低温试验不同的是,高温试验中,涂层失效的主要原因不止其内聚力下降,还包括其界面机械结合力的下降。如图5所示,涂层高温服役6 h以后,其微观形貌揭示了涂层主要失效形式包括:涂层自身开裂、部分熔化、涂层与基体产生剥离。

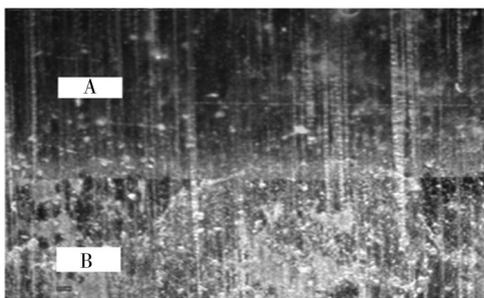


图4 试样局部色变形貌(A为变色区域、B为未变色区域)

Fig.4 Local color change morphology of specimen (A: discolored area ,B: non-discolored area)

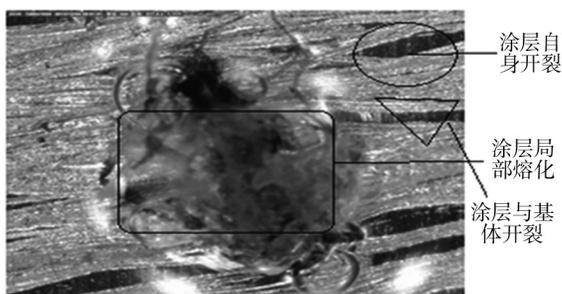


图5 涂层高温服役6 h后的微观形貌

Fig.5 The microstructure of coating after working at high temperature for 6 h

2.2 湿度的影响

试验采用L30涂层体系试样,试验前用涂料密封处理。湿热加速7天为1个周期,每个周期取出试样作附着力测试,并作密封处理后,继续进行试验。如图6所示,前4个周期内,试样附着力几乎无变化,第7周期较第1周期附着力测试值下降约为8%。通过肉眼观察试样,可以看到其表面光滑、均匀一致且无色泽变化。采用电子显微镜将试验表面放大220倍,其形貌如图7所示,可见涂层无任何损坏。

为进一步研究7周期内湿热试验对涂层/基体间附着力值影响变化较小的微观原因,采用电化学测试仪测对涂层/基体在水溶液中的腐蚀电化学行为进行测试,分析涂层体系在浸泡过程中的不同阻抗模型。结果表明,涂层体系的作用过程可分为3个阶段:浸泡初期为涂层吸水;中期为烷氧基硅烷的水解和缩聚;后期主要为阻挡层保护。涂层/金属体系在海水溶液中浸泡不同时间段的Nyquist图谱如图8所示,可以看出,随着反应时间的增加,涂层阻抗值趋于稳定,显示了较好的致密度和交联度。其原因是涂层中硅烷的水解与缩聚

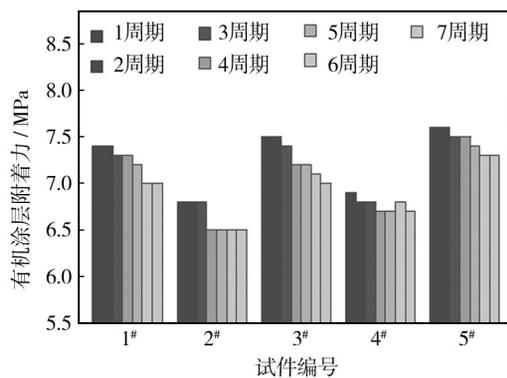


图6 试样在湿热服役环境下不同周期的附着力测试值

Fig.6 The adhesion test values of specimen after working in hot and humid environment for different cycles

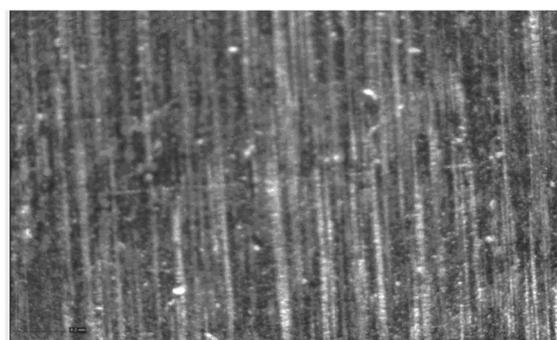


图7 试样经7周期湿热试验后的表面形貌

Fig.7 The surface morphology of specimen after 7 cycles of hot and humid test

增强了涂层的疏水性能,从而使涂层体系在浸泡过程中具备了修复和自愈(或逆损伤)的特点。

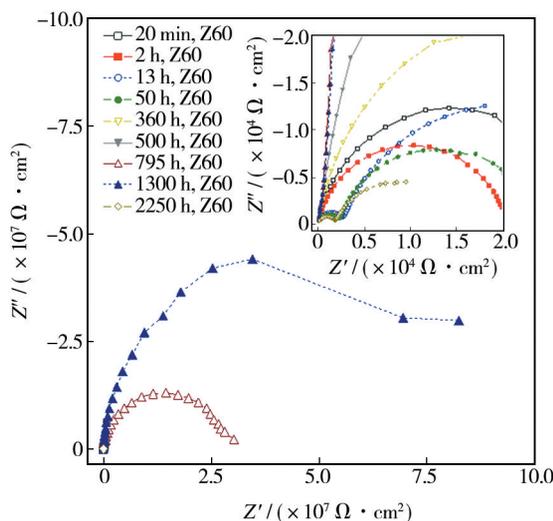


图8 涂层/金属体系在海水溶液中浸泡不同时间段的Nyquist图
Fig.8 Nyquist plot of silicon-epoxy hybrid coating/A-alloy electrodes immersed in seawater solution for different time

2.3 酸碱溶液的影响

采用L30涂层体系试样,每组试样选取5件,采用半浸泡的方式,将两组试样分别放入3.5%NaOH溶液、3.5% H_2SO_4 溶液,持续浸泡12 h后对其外观评级并记录试样质量,完毕后继续进行试验。试验24 h后,试样形貌如图9所示。可以看出,酸碱溶液对涂层损伤较大,浸泡12 h时各试样脱落面积已高达38%左右,对其完好部位进行附着力测试,平均值约为0.8 MPa,而试验前试样的平均附着力为7.4 MPa。可见,酸碱溶液对涂层附着强度的破坏较严重。为进一步探讨酸碱溶液对涂层附着力的影响规律,将试样继续浸泡12 h,此时可观察到:在酸性溶液中,涂层与基体完全脱离,且涂层严重软化;在碱性溶液中,涂层粉化严重,且铝合金基体也被大面积腐蚀破坏。由此可见,涂层在酸碱溶液中的破坏,主要原因可能为:涂层自身性能较弱,即环氧树脂耐酸碱性能较差,或者涂层孔隙率较大, OH^- 、 H^+ 渗透后很快与铝合金基体发生化学反应,大量的腐蚀产物填充物使得涂层发生剥离破坏。前文的湿热试验显示,涂层的渗透率较差,持续7周期湿热暴露后,其附着强度下降约8%。那么,推测酸碱溶液对附着力的影响主要在于涂层性能,而非涂层与基体的机械附着,对于涂层耐酸碱性能的提高,需从材料改性入手。

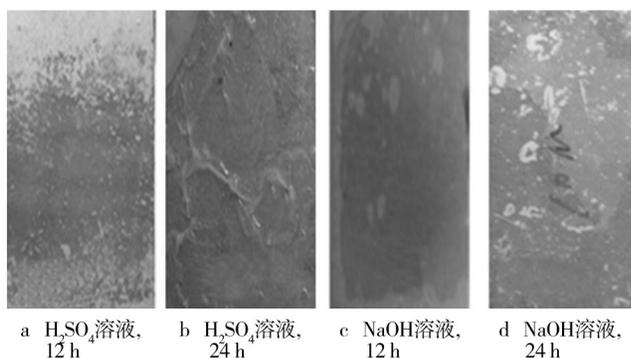


图9 试样浸泡酸碱溶液不同阶段的表面形貌

Fig.9 The surface morphology of specimen immersed in acid and alkali solutions for different time

3 结论

1) 低温或高温环境下,涂层暴露时间越长,其附着力下降程度越大,可见该涂层的附着力具有时效性。采用电子显微镜观察涂层与基体界面破坏形貌,发现涂层附着力的下降主要原因是其内部结构的损

伤。由此可见,高低温对于涂层内聚力的破坏,可导致该涂层附着力下降,进而引起涂层体系提前失效。

2) 在湿热环境下,随着试验周期的增加,涂层的附着力削弱明显。相比高低温服役环境,涂层附着力的下降程度并不明显。可见硅烷环氧杂化树脂涂层的致密性较好,不易发生溶胀。这种良好的内聚作用,显著提高了硅烷环氧杂化树脂涂层体系在湿热环境下的使用寿命。

3) 酸碱溶液对于涂层体系破坏较为严重。高浓度的 OH^- 、 H^+ 离子迅速降解了涂层中的环氧树脂成分,使涂层发生了较严重的软化甚至断层破坏。该破坏直接抵消了涂层的剥落力,从而导致涂层开裂、粉化。

参考文献:

- [1] 范纯,张家琪,姜宝宇. 彩涂板涂层附着力时效性能的研究[J]. 钢铁研究,2007,35(3):35—37.
FAN Chun, ZHANG Jia-qi, JIANG Bao-yu. Caitu Adhesion Coating Aging Performance Study[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2007, 35(3): 35—37.
- [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]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(6): 65—69.
- [3] 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.
- [4] 刘世念,苏伟,魏增福,等. 热喷涂防腐涂层在大气环境中的应用[J]. 装备环境工程,2013,10(6):72—76.
LIU Shi-nian, SU Wei, WEI Zeng-fu, et al. Application of Corrosion Resistant Coating of Thermal Spraying in the Atmospheric Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(6): 72—76.
- [5] 孔霞,瞿金清,朱延安,等. 聚氨酯丙烯酸水性木器涂料附着力影响因素的研究[J]. 涂料工业,2010,40(2):37—40.
KONG Xia, QU Jin-qing, ZHU Yan-an, et al. The Influence Factor of Polyurethane Acrylate Waterborne Wood Paint Adhesion Study[J]. Journal of Coatings Industry, 2010, 40(2): 37—40.
- [6] 张勇,丁文勇,陈跃良,等. 有机涂层户外曝晒与加速试验对比研究[J]. 装备环境工程,2013,10(2):14—17.
ZHANG Yong, DING Wen-yong, CHEN Yue-liang, et al.

(下转第52页)

- DONG Zhuo-min, WANG Yong, SUN De-min. An Experimental Investigation on the Active Vibration Control For Flexible structures[J]. Journal of Experimental Mechanics, 2003, 18(1):86—93.
- [12] SONG G, VLATTAS J, JOHNSON S E, et al. Active Vibration Control of a Space Truss Using a Lead Zirconate Titanate Stack Actuator. Proceeding of the Institute of Mechanical Engineers[J]. Pro Quest Science Journal, 2001, 215(6):355—361.
- [13] GOH C, CAUGHEY T K. On the Stability Problem Caused by Infinite Actuator Dynamics in the Collocated Control of Large Space Structure[J]. Int J Control, 1985, 41:787—802.
- [14] GU H, SONG G. Active Vibration Suppression of a Composite I-beam Using Fuzzy Positive Position Control[J]. Smart Materials and Structures, 2005, 14:540—547.
- [15] 杨拥民, 张华, 胡政. 正位置反馈的多模态振动主动控制实验. 振动工程学报. 2005, 18(3):355—359.
- YANG Yong-min, ZHANG Hua, HU Zheng. Positive Position Feedback Based Active Vibration Control of Multiple Modes[J]. Journal of Vibration Engineering, 2005, 18(3):355—359.
- [16] 蔡自兴. 智能控制——基础与应用[M]. 第一版. 北京: 国防工业出版社, 1998.
- CAI Zi-xing. Intelligent Control: Fundamentals and Applications[M]. First Edition. Beijing: National Defense Industry Press, 1998.

(上接第35页)

- Comparison Study on Outdoor Exposure and Accelerated Tests of Organic Coatings[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(2):14—17.
- [7] 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.
- [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] 王雷, 孙杰, 安成强. 粗糙度对彩色涂层与基体间附着力的影响[J]. 电镀与精饰, 2010, 32(5):41—43.
- WANG Lei, SUN Jie, AN Cheng-qiang. Roughness Effect on Color Adhesion between Coating and Matrix[J]. Journal of Plating and Finishing, 2010, 32(5):41—43.
- [10] 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.
- [11] 闫斌, 陈宏霞, 陈嘉宾. 功能性有机硅烷膜对金属腐蚀防护的研究现状及展望[J]. 材料保护, 2009, 42(3):54—57.
- YAN Bin, CHEN Hong-xia, CHEN Jia-bin. Current Status and Perspectives in Study of Organo-Functional Silane Films for Corrosion Prevention and Protection of Metals[J]. Materials Protection, 2009, 42(3):54—57.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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):153—158.
- 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):153—158.
- [16] 张树勋, 朱霞, 陈俊斌, 等. 基于模糊聚类分析的军用附属油料包装规格优化研究[J]. 包装工程, 2014, 35(11):28—32.
- ZHANG Shu-xun, ZHU Xia, CHEN Jun-bin, et al. Optimization of Packaging Specifications for Military Auxiliary Oil Based on Fuzzy Clustering Analysis[J]. packaging engineering, 2014, 35(11):28—32.
- [17] 房振乾, 陈群志, 董兵, 等. 飞机结构表面涂层体系改进研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(5):102—107.
- FANG Zhen-qian, CHEN Qun-zhi, DONG Bing, et al. Improvement of Aircraft Structure Surface Coating System[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(5):102—107.