

DOI:10.16356/j.1005-2615.2015.05.013

## $\gamma$ 射线对低红外发射率涂层电化学腐蚀行为的影响

马志远 徐国跃 谭淑娟 钱雪 王文弟 刘凯

(南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京,211106)

**摘要:**将环氧改性有机硅树脂用 $^{60}\text{Co}$ 源 $\gamma$ 射线辐照处理,利用傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)对树脂结构变化进行表征。制备成低红外发射率涂层后测试凝胶分数、塔菲尔曲线以及交流阻抗来综合研究耐腐蚀性能并利用扫描电镜观察涂层表面的形貌。结果表明采取该措施可以提高涂层的交联度,在不影响 $8\sim 14\ \mu\text{m}$ 波段红外发射率的前提下,能够改善涂层的耐腐蚀性能。

**关键词:**涂层;环氧改性有机硅树脂; $\gamma$ 射线;交联度;红外发射率;耐腐蚀性能

中图分类号:TQ324.2;TQ323.5

文献标志码:A

文章编号:1005-2615(2015)05-0709-04

## Effect of $\gamma$ irradiation on Electrochemical Corrosion Behaviour of Low Infrared Emissivity Coating

Ma Zhiyuan, Xu Guoyue, Tan Shujuan, Qian Xue, Wang Wendi, Liu Kai

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China)

**Abstract:** The silicone resins modified by epoxy is irradiated by the  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  irradiation and the chemical structure change of the resin before and after irradiating is demonstrated by the Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer. The corrosion resistance of the prepared infrared emissivity coating is studied by using gel fraction, polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy and scanning electron microscope (SEM) surface analysis. The results show that the corrosion resistance is superior by using  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$  irradiation without performance degradation of infrared emissivity between  $8\sim 14\ \mu\text{m}$ , since the degree of crosslinking is improved.

**Key words:** coating; silicone resins modified by epoxy; gamma ray; degree of crosslinking; infrared emissivity; anti-corrosion properties

采用低红外发射率涂层是降低武器装备红外辐射、实现隐身的措施之一<sup>[1]</sup>。该涂层主要由填料和粘合剂组成。填料主要决定其红外发射率,而粘合剂则主要影响其力学性能、耐温性能以及耐环境性能等<sup>[2]</sup>。环氧改性有机硅树脂作为粘合剂的耐温型低红外发射率涂层,在 $180\ ^\circ\text{C}$ 下加热固化可以达到良好的综合性能<sup>[3-4]</sup>,可用于不同的作战环境。但是在工程应用中,大型装备器件无法实现高温固

化。而常温固化型低红外发射率涂层的电化学腐蚀行为不尽如人意,限制其在海洋以及潮湿的大气等环境中的应用。所以,需要研究如何实现在常温下固化,以保持红外发射率基本不变;以及如何进一步改善其电化学腐蚀行为,以满足工程应用。

$^{60}\text{Co}$ 源 $\gamma$ 射线作用于材料时,可将其能量转移给被辐照物质,产生电离和激发,释放出轨道电子,并形成自由基,使被辐照物质的物理性能和化

**基金项目:**国家自然科学基金(90505008)资助项目;国家自然科学基金青年基金(51403102)资助项目;江苏省自然科学基金青年基金(SBK2014042556)资助项目;江苏高校优势学科建设工程资助项目。

**收稿日期:**2015-06-30;**修订日期:**2015-08-20

**通信作者:**徐国跃,男,教授,博士生导师,E-mail:xuguoy@nuaa.edu.cn。

学组成发生变化。目前,国内外使用 $^{60}\text{Co}$ 源 $\gamma$ 射线手段处理材料多用于直接辐照交联、降解等<sup>[5]</sup>,而关于先将原料辐照处理,再添加固化剂固化的方式以及在低红外发射率涂层材料中的应用鲜有报道。

本文选用铝粉/环氧改性有机硅树脂体系,重点探究 $^{60}\text{Co}$ 源 $\gamma$ 射线辐照能否改善涂层电化学腐蚀行为以及作用机理,对于最佳辐照剂量暂不予以讨论。

## 1 实验过程

### 1.1 实验原料

本文实验选用原料为:铝粉,实验室自制;环氧改性有机硅树脂,固含量52%,中昊晨光化工研究院有限公司;T31,杭州五会港胶粘剂有限公司;二甲苯,分析纯,南京化学试剂有限公司。

### 1.2 样品的制备

(1)原料处理:对于环氧改性有机硅树脂其中一组不做任何处理,另一组辐照50 kGy。 $^{60}\text{Co}$ 源 $\gamma$ 射线辐照源:源活度为 $1.48 \times 10^{16}$  Bq,剂量率为0.78 kGy/h,南京航空航天大学辐照中心。

(2)涂层制备:依次将铝粉、环氧改性有机硅树脂(辐照和未辐照)混合搅拌均匀,超声波震荡10 min,加入T31固化剂,用二甲苯调节粘度喷涂在铝板上(基板经过砂纸打磨—水洗—烘干处理),厚度为 $(40 \pm 5)$   $\mu\text{m}$ ,表干之后放于35  $^{\circ}\text{C}$ 鼓风干燥箱中48 h固化。下文所述均指将树脂辐照预处理后制备涂层,而非辐照涂层。

### 1.3 性能测试

(1)红外光谱:傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR),NEXUS 670,美国尼高力公司。

(2)凝胶分数:称量滤纸的质量为 $\omega_0$ ,将一定量涂料刮涂在滤纸上,与喷涂一组在相同条件下固化,提取前称量质量为 $\omega_1$ ,选用二甲苯作为溶剂,在索氏提取器中160  $^{\circ}\text{C}$ 回流24 h后取出,真空干燥至恒重 $\omega_2$ <sup>[5]</sup>。表达式为

$$\text{凝胶分数} = \frac{\omega_2 - \omega_0}{\omega_1 - \omega_0} \times 100\%$$

(3)8~14  $\mu\text{m}$ 波段的红外发射率:IR-2双波段发射率测量仪,中国科学院上海技术物理研究所。

(4)塔菲尔曲线:将松香和石蜡按质量1:1混合熔化对样品进行封边,露出1.5 cm $\times$ 1.5 cm的面积,在3.5 wt% NaCl水溶液中浸泡30 min。测

试采用三电极系统,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极,自制涂层为工作电极,置于3.5 wt% NaCl水溶液中,在CHI660b电化学工作站上测试电化学性能。塔菲尔曲线的扫描速度为10 mV,扫描范围为开路电位 $\pm 0.3$  V。交流阻抗谱在开路电位下完成,频率扫描范围为 $10^5 \sim 10^{-2}$  Hz,振幅为5 mV。

(5)微观形貌:场发射扫描电子显微镜,Hitachi S4800。

## 2 结果与讨论

### 2.1 辐照对树脂结构的影响

环氧改性有机硅树脂辐照前后的FT-IR图如图1所示。在图1未辐照树脂的红外图谱中波数为3 415  $\text{cm}^{-1}$ 附近较宽的吸收峰,归属于缔合羟基的伸缩振动;波数为2 963  $\text{cm}^{-1}$ 处为 $-\text{CH}_3$ 反对称伸缩振动;波数为1 430  $\text{cm}^{-1}$ 处的尖锐吸收峰为 $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ 中苯环的特征振动;在1 260  $\text{cm}^{-1}$ 和804  $\text{cm}^{-1}$ 处产生的尖锐吸收峰是 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的吸收;在1 000~1 130  $\text{cm}^{-1}$ 有一个宽而强的吸收带,是 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的反对称伸缩振动;913  $\text{cm}^{-1}$ 处很弱的峰为环氧基团的特征峰。由此可知该树脂为带有甲基、苯基取代基的环氧改性有机硅树脂。经过辐照之后,在3 415  $\text{cm}^{-1}$ 处缔合羟基较宽吸收峰消失,同时在3 630  $\text{cm}^{-1}$ 处出现游离羟基的特征峰,说明 $\gamma$ 射线与环氧改性有机硅树脂相互作用,使体系中缔合的羟基转变为具有较高化学活性的游离羟基<sup>[6]</sup>。

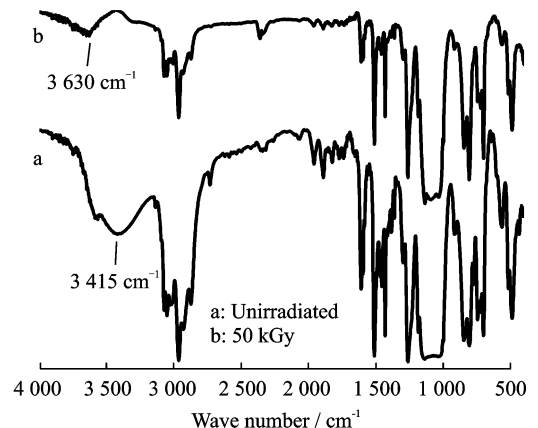


图1 辐照前后环氧改性有机硅树脂FT-IR图  
Fig. 1 FT-IR of silicone resins modified by epoxy resin before and after irradiation

### 2.2 辐照对涂层交联程度的影响

交联度是指交联的主链单元在总单元中所占的分数,这是一个微观层面的概念。本文采用凝胶

分数来宏观表征涂层的交联度<sup>[7]</sup>。树脂经过辐照前后制备涂层的凝胶分数如表1所示。从表1中可以得知,树脂经过γ射线辐照后,再制备成的涂层凝胶分数比未辐照的高,即辐照预处理树脂可以提高涂层的交联度。T31是一种酚醛胺类固化剂,含有酚羟基、伯胺基、仲氨基等活性基团。这些基团具有活泼氢,可与环氧基团按离子加成聚合反应形成三维网格立体结构<sup>[8]</sup>。在前文中已经分析<sup>60</sup>Co源γ射线辐照环氧改性有机硅树脂之后产生具有较高化学活性的游离羟基,这些羟基能够促进环氧基开环反应,使涂层交联程度得到提高。

表1 树脂经过不同剂量辐照制备成涂层后的凝胶分数

**Tab. 1 Gel fraction of coating prepared by resin before and after irradiation**

涂层	未辐照	50 kGy 辐照
凝胶分数/%	71.31	77.60

### 2.3 辐照对红外发射率的影响

表2为树脂未辐照和辐照后制备的涂层在8~14 μm波段的红外发射率。由此可见,树脂经过处理后制备的涂层在这一波段范围的红外发射率可保持在0.2以下,并不影响应用需求,这也是在低红外发射率涂层材料体系可以继续研究该方法的重要前提条件。

表2 8~14 μm 红外发射率

**Tab. 2 Infrared emissivity between 8—14 μm**

波段/μm	未辐照	50 kGy 辐照
8~14	0.179	0.170

### 2.4 辐照对涂层耐腐蚀性能的影响

对于本实验材料体系更加关注其电化学腐蚀过程。为了快速评价涂层耐腐蚀性能好坏,按照1.2节中的制备方法和1.3节中的处理方式得到涂层的塔菲尔曲线(图2)和交流阻抗图(图3)<sup>[9]</sup>。

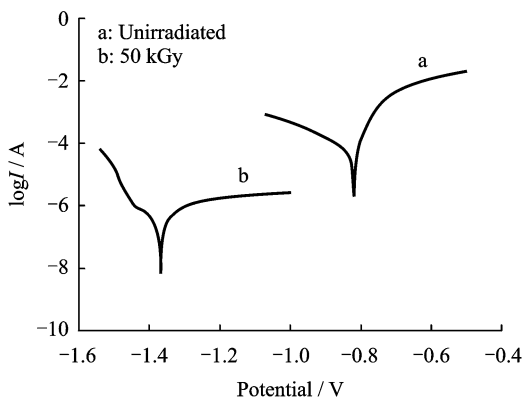


图2 涂层的塔菲尔曲线

Fig. 2 Tafel curves of coatings

从塔菲尔曲线中得到的电化学腐蚀参数见表3,由此可知树脂经过辐照处理后制备的涂层有更小的腐蚀电流密度和更小的腐蚀电位,说明辐照后的样品虽然有较高的热力学腐蚀倾向,但由于动力学反应过慢,使其有更好的耐腐蚀性能。从图3中可以得知树脂经过辐照处理的涂层阻抗半圆的半径更大,拥有更好的耐腐蚀性能。

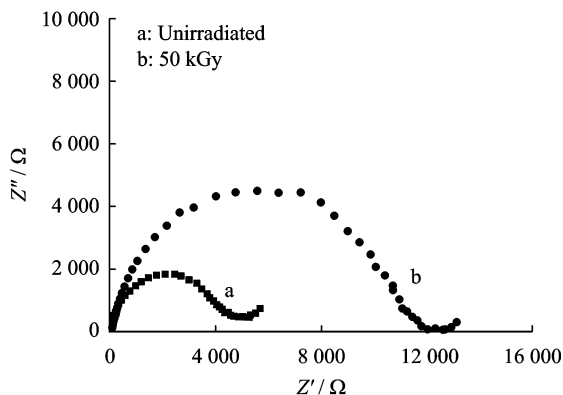


图3 涂层的交流阻抗图

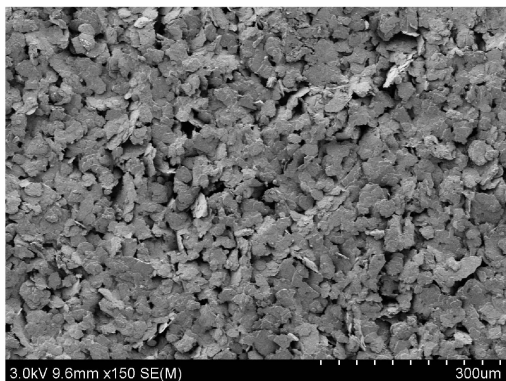
Fig. 3 Electrochemical impedance spectrum of coatings

表3 树脂经过不同剂量辐照制备涂层后的电化学腐蚀参数

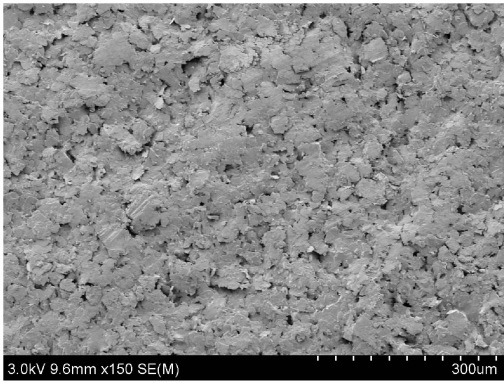
**Tab. 3 Parameters of electrochemical corrosion coating prepared by resin before and after irradiation**

树脂	$E_{corr}/V$	$i_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$	$R_p/\Omega$
未辐照	-0.798	$4.61 \times 10^{-5}$	10 950
50 kGy 辐照	-1.250	$3.96 \times 10^{-7}$	43 437

图4为树脂未辐照和经过50 kGy辐照处理后制备成涂层的扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)图。对比图4(a,b)可知,经过辐照的树脂制备出的涂层由于交联度较高,因此固化效果较好,涂层更加致密,并且铝粉排布更加平整,使得涂层的渗透性降低,使其拥有更好的耐腐蚀性能<sup>[10]</sup>。



(a) 树脂未辐照



(b) 树脂经50 kGy辐照

图4 涂层的SEM图

Fig. 4 SEM of coatings by unirradiated resin and 50 kGy irradiated resin

### 3 结束语

本文采用 $^{60}\text{Co}$ 源 $\gamma$ 射线预处理环氧改性有机硅树脂,使体系中产生具有较高化学活性的游离羟基。这些羟基有利于环氧基的开环反应,可改善固化效果、提高交联度。交联度的提高使涂层更加致密,渗透性降低,耐腐蚀性能得到提高,同时对 $8\sim 14\ \mu\text{m}$ 波段的红外发射率影响不大。本文方法操作简便、经济。本文主要证明了此方法的有效性,对于最佳辐照剂量及其影响因素问题将在下一步深入探究。

#### 参考文献:

- [1] 斯仁,吉洪湖,黄伟.低发射率对二元引射喷管无人机红外特征及探测距离的影响[J].南京航空航天大学学报,2013,45(5):665-670.  
Si Ren, Ji Honghu, Huang Wei. Effect of low emissivity on infrared signature and detection range of UAV with 2-D ejector nozzle[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2013, 45(5):665-670.
- [2] Yu Huijuan, Xu Guoyue, Shen Xingmei, et al. Low infrared emissivity of polyurethane/Cu composite coatings[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(12):6077-6081.
- [3] 丁儒雅.中温低红外发射率涂层材料的配方设计及制备工艺优化研究[D].南京:南京航空航天大学,2013.  
Ding Ruya. Study on formulation design and preparation technology optimization of low emissivity infrared coating applied at moderate temperature[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2013.
- [4] Yu Huijuan, Xu Guoyue, Shen Xingmei, et al. Low infrared emissivity of polyurethane/Cu composite coatings[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(12):6077-6081.
- [5] García-Huete N, Laza J M, Cuevas J M, et al. Study of the effect of gamma irradiation on a commercial polycyclooctene[J]. Thermal and Mechanical Properties, Radiation Physics and Chemistry, 2014, 102(9):108-116.
- [6] Sliverstein R M, Webster F X, Kiemle D J. Spectrometric identification of organic compounds[M]. 7th Ed. USA: John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [7] 宋伟强,邓刚,宋清焕.高分子材料辐射加工[M].北京:化学工业出版社,2008.  
Song Weiqiang, Deng Gang, Song Qinghuan. Polymer materials radiation processing[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [8] 李广宇,李子东,吉利,等.环氧胶黏剂与应用技术[M].北京:化学工业出版社,2007.  
Li Guangyu, Li Zidong, Ji Li, et al. Application technology of epoxy adhesives[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [9] Ghaffari M S, Naderi R, Sayehbani M. The effect of mixture of mercaptobenzimidazole and zinc phosphate on the corrosion protection of epoxy/polyamide coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 86(9): 117-124.
- [10] Wang Yajun, Xu Guoyue, Yu Huijuan, et al. Comparison of anticorrosion properties of polyurethane based composite coatings with low infrared emissivity[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(10):4743-4748.

