

# 极地低温高强韧耐磨破冰涂层制备及性能评价

蓝席建<sup>1</sup>, 张馨<sup>1,2</sup>, 朱能杰<sup>1</sup>, 刘文静<sup>1,2</sup>, 宣孝文<sup>1,3</sup>,  
沈权<sup>4</sup>, 王立平<sup>1</sup>, 严明龙<sup>1</sup>, 伍大恒<sup>1</sup>, 吴斌<sup>1</sup>

(1.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室, 浙江 宁波 315201; 2.沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110142;  
3.中国科学技术大学 纳米科学技术学院, 江苏 苏州 215123;  
4.中国极地研究中心, 上海 200136)

**摘要:** **目的** 制备低温下具有高耐磨和高强韧性能的极地破冰涂层, 并研究其低温服役性能。**方法** 以氢化环氧树脂和氨基有机硅固化剂为基料, 涂层交联固化时依靠 Si=C、Si—O—Si 键的作用形成软硬嵌段结构, 有效改善环氧树脂的低温脆性, 降低表面张力, 将 KH560 改性的 SiC、玄武岩等高硬度无机粉体和柔性减阻的聚四氟乙烯粉等骨料在基料中充分分散均匀, 制备极地低温高强韧耐磨破冰涂层。同时关注到此类产品仅有应用案例而无标准的现状, 基于产品实际及潜在应用, 增设部分新的指标及检测方法并进行了探讨。通过-50℃低温下的附着力、抗冲击性能、柔韧性能来评价涂层的低温服役性能。通过-50℃低温下的摆杆硬度、耐磨性来评价涂层的低温高耐磨性能, 通过耐中性盐雾试验、人工加速老化试验及各试验前后 3 000 h 的附着力、SEM 形貌变化来评价涂层的耐久性。通过接触角、着冰力来表征涂层的防冰性能。**结果** 涂层的硬度和耐磨性随着颜基比的增大而逐渐增大, 接触角、着冰力、耐盐雾性能和拉开法附着力均先增后降。其中, c 组的摆杆硬度为 0.553, 磨耗为 16 mg (1 000 g/750 r), 接触角约为 98.8°, 着冰力为 32 N, 综合性能表现最优; 人工加速老化试验和中性盐雾试验的 SEM 形貌也表明 c 组涂层具有较强的耐久性。**结论** 氢化环氧树脂和氨基有机硅交联的环氧聚硅氧烷体系保持较高硬度的同时可有效避免低温脆性, 涂层的低温服役性能、高耐磨性能、耐久性能、防冰性能良好, 低温附着力、耐冲击性能、柔韧性好。涂层在高硬度无机粉体和柔性减阻填料的协同作用下, 有效提高涂层在低温下的耐磨性、硬度等性能, 可满足极地低温环境下舰船破冰区防护的要求。

**关键词:** 极地; 低温; 破冰; 防冰; 耐磨性; 高强韧; 涂料

**中图分类号:** TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)06-0059-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.06.006

收稿日期: 2022-04-25; 修订日期: 2022-06-06

Received: 2022-04-25; Revised: 2022-06-06

基金项目: 宁波市科技创新 2025 重大专项 (2020Z053); 浙江省自然科学基金 (LQ21E050021)

Fund: Science and Technology Innovation 2025 Major Project of Ningbo (2020Z053); Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (LQ21E050021)

作者简介: 蓝席建 (1979—), 男, 硕士, 高级工程师, 硕士生导师, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

Biography: LAN Xi-jian (1979-), Male, Master, Senior engineer, Master tutor, Research focus: marine corrosion and protection.

通讯作者: 王立平 (1980—), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要研究方向为特殊环境下材料多因素损伤、表面多途径延寿设计的理论与工程应用。

Corresponding author: WANG Li-ping (1980-), Male, Doctor, Professor, Doctoral tutor, Research focus: the theory and engineering application of material multi factor damage and surface multi-way life extension design in special environment.

引文格式: 蓝席建, 张馨, 朱能杰, 等. 极地低温高强韧耐磨破冰涂层制备及性能评价[J]. 表面技术, 2022, 51(6): 59-66.

LAN Xi-jian, ZHANG Xin, ZHU Neng-jie, et al. Preparation and Performance Evaluation of Polar Low Temperature High Strength, Toughness, Wear Resistance and Ice Breaking Coating[J]. Surface Technology, 2022, 51(6): 59-66.

## Preparation and Performance Evaluation of Polar Low Temperature High Strength, Toughness, Wear Resistance and Ice Breaking Coating

LAN Xi-jian<sup>1</sup>, ZHANG Xin<sup>1,2</sup>, ZHU Neng-jie<sup>1</sup>, LIU Wen-jing<sup>1,2</sup>, XUAN Xiao-wen<sup>1,3</sup>,  
SHEN Quan<sup>4</sup>, WANG Li-ping<sup>1</sup>, YAN Ming-long<sup>1</sup>, WU Da-heng<sup>1</sup>, WU Bin<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Zhejiang Ningbo 315201, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China; 3. Nano Science and Technology Institute, University of Science and Technology of China, Jiangsu Suzhou 215123, China; 4. Polar Research Institute of China, Shanghai 200136, China)

**ABSTRACT:** The exploration and development of the Antarctic and Arctic regions requires the support of safe and reliable polar equipment and technologies. However, the preparation of polar ice-breaking coatings with high wear resistance and high toughness at low temperatures is still a huge challenge. In this work, we propose to use hydrogenated epoxy resin and amino silicone as reactive raw materials, and rely on Si=C and Si—O—Si bonds to form a soft and hard block structure during cross-linking and curing stage of the coating, so as to effectively improve the low temperature brittleness of epoxy resin and reduce the surface tension. High-hardness inorganic powders such as SiC and basalt modified with KH560 and flexible rent-reducing fillers such as polytetrafluoroethylene powders are added to the modified resin to prepare a polar icebreaker coating with low temperature resistance, high strength and toughness. At the same time, we pay attention to the current situation that such products have only application cases and no standards. From the perspective of actual and potential application of products, some new indicators and detection methods are added and discussed. The low temperature service performance of the coating was evaluated by the adhesion circle test, impact resistance test and flexibility test at  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The low temperature wear resistance of the coating was evaluated by the pendulum rod hardness test and wear resistance test under  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The durability of the coating was evaluated by neutral salt spray resistance test, artificial accelerated aging test, the change of adhesion and morphology (SEM) before and after each 3 000 h test. The anti-icing performance of the coating was characterized by the contact angle tester and the icing force tester. The hardness and wear resistance of the coatings increased gradually with the increase of the pigment to varnish base ratio, while the contact angle, icing force, salt spray resistance and pull-off adhesion of the coating increased first and then decreased. Among them, the hardness of the coating in group c is 0.553, the wear resistance is 1 000 g/750 r, the wear is 16mg, the contact angle is about  $98.8^{\circ}$ , the ice force is 32 N, indicating that the overall performance is the best. Artificial accelerated aging and salt spray SEM morphology analysis also showed that the c-group coating had the best durability. The epoxy-polysiloxane system prepared from hydrogenated epoxy resin and amino silicone can effectively avoid the low temperature brittleness of epoxy while maintaining high hardness. Under the low temperature service, the coating exhibits high wear resistance, durability, good anti-icing performance, high low-temperature adhesion, good impact resistance, good flexibility, and good anti-icing performance. It can be seen that under the synergistic effect of high-hardness inorganic powder and flexible drag-reducing filler, the coating can effectively improve the wear resistance, hardness and other properties of the coating at low temperature, and then can meet the protection needs of ships in the ice-breaking area under the low temperature environment.

**KEY WORDS:** polar region; low temperature; ice breaking; anti icing; wear resistance; high strength and toughness; coating

随着全球变暖的加剧和科技的发展,两极地区因其丰富的自然资源和潜在的便捷国际航道成为大国竞争的热点<sup>[1]</sup>,也是未来大国之间围绕利益和影响力竞争的战略制高点之一。目前,世界主要极地国家均将极地视为重要的国家战略区域,加快谋篇布局极地步伐,抢抓极地开发主导权<sup>[2]</sup>。破冰船广泛用于破碎冰层,开辟航道,引导舰船在冰区航行,保障舰船进出冰封港口,是世界各国推进极地战略的重要抓手,

具有重要的实际意义<sup>[3-5]</sup>。和其他海域航行的船舶相比,极地船舶的上层及其装备要求防结冰、易除冰和防腐蚀,需涂装防冰防腐一体化涂层<sup>[6-9]</sup>;水线附近及以下部分除了需要保护船体结构、耐海水浸泡、重防腐功能,还要抵抗冰层撞击和浮冰摩擦<sup>[10-12]</sup>,这极大地增大了对破冰漆的开发难度。目前“雪龙”号和“雪龙2”号极地考察船都使用国外的破冰漆,因此加快发展极地低温高强韧耐磨涂层具有重要意义

义。国际上以 Akzo Nobel 旗下 International ERA 系列和 JOTUN 公司高耐磨涂料为代表, 多采用改性环氧体系, 不具备防冰性能, 有应用案例但无标准可循。

低温是两极地区最显著的气候特征, 低温下涂层内部分子的运动速率减小, 有机涂层容易因为低温脆化而失去保护效果<sup>[13-16]</sup>, 因此破冰漆的主要科学问题是要实现涂层在低温下高强韧、高硬度和高耐磨的统一<sup>[17]</sup>。此外, 极地臭氧层空洞<sup>[18-19]</sup>、南极洲高海拔<sup>[20]</sup>、极地冰雪覆盖造成紫外线反射较强<sup>[21]</sup>等因素, 结合船舶破冰或到达极地停泊时水线以下的破冰漆常露出水面, 该部位存在浮冰机械摩擦、干湿交替、富氧、强紫外等耦合损伤环境, 破冰船被冻住需要救援的情况时有发生, 所以本研究基于实际和潜在应用, 尝试增设耐老化、着冰力、接触角等可量化、方便工程应用的新指标及手段来表征, 以期完善破冰涂层综合评价体系。

普通环氧树脂(如双酚 A 环氧等)虽然具有优越的防腐性能和很高的性价比, 并在工程中大量应用, 但因其分子链段刚性较大, 而且分子结构中存在大量的不饱和和双键和苯环, 导致材料韧性差、不耐受紫外线, 使其户外应用受限。对其苯环加氢后转变成饱和六元环, 增加了分子链段柔性, 克服了双键易断裂、不稳定的缺陷, 表现出良好的耐候性、耐电晕、耐漏电痕迹性、耐化学药品性等性能, 使其成为一种优异的耐光老化树脂<sup>[22]</sup>。同时张学忠等<sup>[23]</sup>引入氨基有机硅作为固化剂, 这是一种由硅氢加成反应制得的固化剂, 通过胺基与环氧基发生开环反应, 有机硅与环氧基团相互间隔形成软硬嵌段的环氧聚硅氧烷涂层, 有效减少了涂层内应力并改善了涂层低温韧性及耐候性, 同时有机硅树脂的低表面能效应有效提升接触角、降低着冰力, 增加了防冰耐磨效果。Menini 等<sup>[24]</sup>在铝板上涂刷含聚四氟乙烯的涂层, 结果显示, 该涂层可以使着冰力降为普通铝表面的 1/4, 而且进行 10 次的结冰除冰往复测试后性能几乎无衰减, 证明聚四氟乙烯具有较好的防冰减阻性能。

本文以氢化环氧和氨基有机硅为基料, KH560 改性处理的 SiC 和玄武岩、聚四氟乙烯粉等为骨料, 制备有机无机杂化的极地低温高强韧耐磨聚硅氧烷涂层, 通过对涂层的常温或低温高强韧、高耐磨、耐久性、防冰等性能进行全面评价分析, 结合 SEM 微观形貌观察等分析手段, 揭示涂层的防护失效机制和低温高强韧、高耐磨的作用机理。

# 1 试验

## 1.1 涂层制备

基于前期大量试验确定树脂和固化剂, 在保持双组分混合后固含量基本一致的前提下, 通过调整 A 组分中基料和骨料的含量, 进行各方面涂层性能测

试, 掌握颜基比对涂层性能的影响规律, 最终筛选出最佳的配方。试验配方中骨料主要考虑涂层硬度、耐磨、防冰、屏蔽等性能要求, 主要选取碳化硅、玄武岩鳞片等硬质填料, 聚四氟乙烯粉等柔性减阻填料, 氧化铁红等防腐填料, 沉钡等体质填料。助剂的选择考虑涂层的成膜、耐老化等性能要求, 选取润湿分散剂、防沉剂、消泡剂、紫外线吸收剂等来共同增强涂层的综合性能。

氢化环氧树脂和氨基有机硅固化剂由上海博怀化工有限公司提供。碳化硅由山东金蒙新材料有限公司提供, 目数为 600 目。玄武岩鳞片由安徽梦谷纤维材料科技有限公司提供, 目数为 400 目。聚四氟乙烯粉由上海忆乐化工有限公司提供。氧化铁红由朗盛(宁波)颜料有限公司提供。沉淀硫酸钡由山西南风化工有限公司提供。紫外吸收剂由上海萃和新材料有限公司提供。润湿分散剂和消泡剂由荣冠化工(常州)有限公司提供。膨润土由浙江丰虹新材料有限公司提供。混合二元酸酯、二甲苯和正丁醇由宁波化工原料有限公司提供。

涂料样品制备步骤如下: 在确保 A、B 组分混合后固含量基本保持一致的前提下, 调整颜基比得到不同成分的配方, 分别记为 a、b、c、d, 涂料配方见表 1。此时颜填料添加量对配方颜基比的影响见图 1。制备时先将基料与溶剂混合, 在搅拌状态下依次加入骨料、助剂, 研磨至细度符合要求后分别密封保存待用。涂层制备时按配方给定比例充分混合均匀后, 分别在马口铁板、玻璃板、Q235 碳钢板、铝板上喷涂制得 4 种涂层样板, 室温养护后同步比对测试, 含铁金属底材均提前采用砂纸或喷砂表面处理至 St3, 其他底材表面清理干净并确认平整, 无水分或其他污染物残留即可。

表 1 涂料配方  
Tab.1 Coating component formula

		wt. %			
Component		a	b	c	d
Raw material A	Hydrogenated epoxy	74.6	63	49	30
	Silicon carbide	0	5.5	11	16.5
	Basalt	0	2.5	5	7.5
	Iron oxide red	0	5.5	11	11
	Polytetrafluoroethylene powder	0	2	2	2
	Precipitated barium sulphate	0	4	10	22
	Ultraviolet absorber	1.4	1.4	1.4	1.4
	Wetting dispersant	0.8	0.8	0.8	0.8
	Defoamer	0.5	0.5	0.5	0.5
	Anti sedimentation agent	0	0.4	0.8	0.8
	DBE	7	2.5	8	7.5
	Xylene	11.8	8.9	0.5	0.0
	N-butanol	3.9	3.0	0.0	0.0
Raw material B		83.8	70.8	55.1	33.7

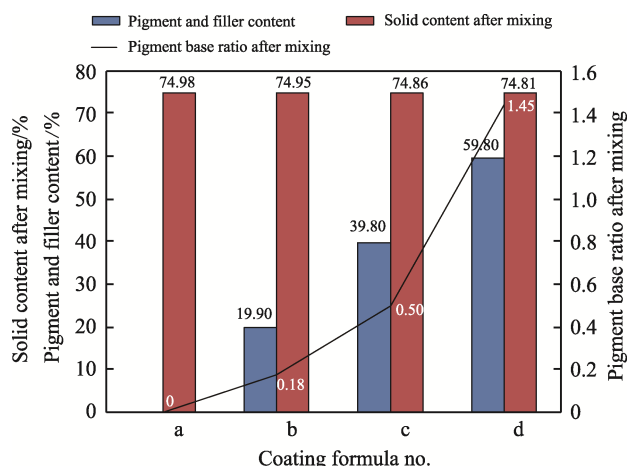


图1 混合后相同固含量时颜填料变化对颜基比的影响  
Fig.1 Effect of pigment and filler content on pigment base ratio under the same solid content after mixing

## 1.2 性能测试及组织观察

1) 涂层低温服役性能表征主要指低温环境下的高强韧性, 高强韧和耐磨性都是展示极地破冰漆抵抗浮冰磨损能力的重要指标<sup>[25]</sup>。涂层的高强韧性主要通过涂层附着力(划圈法)、柔韧性、耐冲击性等指标来表征。测试底材采用马口铁板, 喷涂或刷涂1道, 干膜厚度为 $(23 \pm 3)$   $\mu\text{m}$ 。测试方法分别按 GB/T 1720、GB/T 1731、GB/T 1732 进行。考虑到极地低温环境, 上述指标测试环境温度定为 $-50^\circ\text{C}$ , 低温环境主要利用自然气候模拟实验室来实现, 该实验室可模拟户外阳光、风、霜、雨、雪等户外各种自然因素, 温度在 $-65 \sim 50^\circ\text{C}$ 内可调。

2) 涂层低温高耐磨性的表征主要包括硬度和耐磨性。硬度测试按 GB/T 1730《摆杆式阻尼试验(A法)》进行, 测试底材采用玻璃板, 喷涂1道, 干膜厚度为 $(100 \pm 10)$   $\mu\text{m}$ , 室温养护7 d。耐磨性按照 GB/T 1768—2006《色漆和清漆 耐磨性的测定 旋转橡胶砂轮法》进行, 耐砂轮型号为 CS-17, 摩擦方式设置为 1 000 g/750 r, 测试底材采用铝板, 喷涂2道且每道厚度为 200  $\mu\text{m}$  或刮涂1道, 涂层干膜总厚为 $(400 \pm 20)$   $\mu\text{m}$ , 室温养护7 d。考虑到极地低温环境, 测试环境温度统一规定为 $-50^\circ\text{C}$ , 低温环境主要利用自然气候模拟实验室来实现。

3) 涂层耐久性测试。耐中性盐雾和耐人工气候老化测试底材采用 Q235 碳钢板, 附着力拉开法测试底材为 Q235 碳钢柱, 制板均按喷涂或刷涂2道, 每道厚度为 200  $\mu\text{m}$ , 涂层干膜总厚度为 $(400 \pm 20)$   $\mu\text{m}$ , 室温养护7 d。耐中性盐雾试验按 GB/T 1771 进行。耐人工气候老化试验按 GB/T 14522—2008 进行, 荧光紫外灯类型为 UVA340, 辐照度为 $(0.71 \pm 0.02)$   $\text{W}/\text{m}^2$ , 暴露段为 4 h 光照、4 h 冷凝为 1 个周期, 循环进行。采用 10 kN 的 MTS 拉力机(E43.104)按 GB/T 5210 的规定对上述 2 个试验前后的样板进行拉开法附着

力对比测试。进一步采用高真空、10.00 kV 电场发射 S4800 扫描电子显微镜(SEM, Hitachi)分别观测耐盐雾和耐人工气候老化试验前后涂层表面形貌的变化。

4) 涂层防冰性能表征。由于极地低温环境的特殊性, 极地破冰涂层除了低温下的高强韧性和高耐磨性还需要一定的防覆冰、易除冰性能<sup>[26]</sup>, 主要目的是使涂层表面不易附着、积聚水滴而结冰, 或一旦发生结冰, 其与涂层间的附着力较弱, 在舰船航行震动或承受其他外力过程中冰层也容易脱离涂层表面, 减少以往破冰船进入冰区后因船体被“冻住”需要救援的尴尬。涂层防覆冰、易除冰性能通过接触角和冰黏附力等方面的指标来表征。接触角是用来表征涂层亲水或疏水性能的常用指标, 表示固液两相分子间作用力的大小, 即水滴在被覆盖物体表面张力的大小<sup>[27]</sup>。接触角越高疏水性越强, 涂层表面残留的水越少, 则结冰的可能性越小<sup>[28-29]</sup>, 因此接触角疏水程度可用来间接表示防冰性能。接触角测试按 GB/T 23764 进行。冰黏附力的表征方面, 2003 年国际防结冰材料实验室率先提出黏附力减少因子( $\delta_{\text{ARF}}$ )的概念,  $\delta_{\text{ARF}} > 1$  时, 涂层具有疏冰性, 其值越高疏冰性越强;  $\delta_{\text{ARF}} < 1$  时, 涂层具有亲冰性。本文参照 HG/T 5367.5《轨道交通车辆用涂料 第5部分: 防结冰涂料》进行研究。

## 2 结果及分析

### 2.1 涂层低温服役性能评价与分析

涂料配方主要由基料、骨料、助剂、溶剂组成, 根据图1可知, 涂料混合后的质量固含量均为 75%, 以此为前提调整骨料和基料的比例(颜基比)得到 4 种极地低温高强韧高耐磨环氧聚硅氧烷涂层的服役性能, 结果见表 2。

表2 涂层低温服役性能的测试结果  
Tab.2 Comparison of low temperature service performance of coatings

Parameters	a	b	c	d
Mass solid content (mixed)/%	75	75	75	75
pigment binder ratio/%	0.00	0.18	0.50	1.45
Viscosity (mixed)/(Pa·s)	0.70	1.22	3.40	8.50
Density (mixed)/(g·cm <sup>-3</sup> )	1.029	1.108	1.375	1.695
(-50±5) °C adhesion	1	1	1	2
(circle)(grade)	1	1	1	5
(-50±5) °C flexibility/mm	00	00	00	0
(-50±5) °C impact resistance/(kg·cm)				

由表2数据可知, 相同固含量时, 随着颜基比的增大, 涂料黏度和密度持续增大, 当颜基比达到 1.45 时, 低温附着力(划圈)和低温耐冲击性均下降。这是由于颜基比过大, 骨料含量过多, 基料含量偏少,

基料难以对骨料进行完全浸润, 造成有机相和无机相之间的界面相容性变差。

## 2.2 涂层低温耐磨性能评价与分析

通常情况下涂层的硬度和耐磨性主要由树脂和固化剂(基料)决定<sup>[30]</sup>, 相同基料前提下, 骨料的添加会对涂层内部残余应力、硬度等产生影响。耐磨性测试时分别将摆杆硬度计和 Tabler 磨耗仪放入环境温度为 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的自然气候模拟实验室中进行, 4 种涂层的低温高耐磨性能测试结果见图 2, 其中蓝色线为低温磨耗测试比较结果, 橙色线为摆杆硬度测试比较结果。

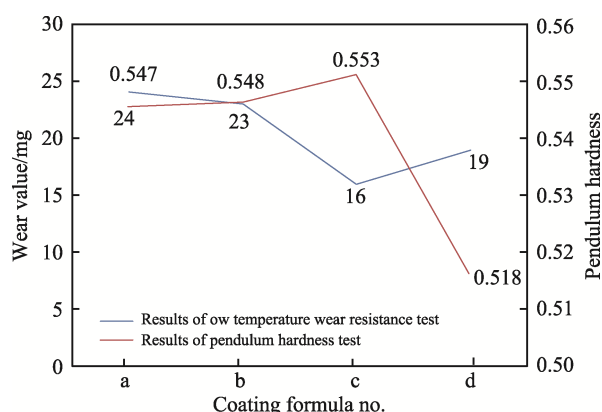


图 2 硬度和耐磨性测试结果

Fig.2 Results of hardness and wear resistance test

图 2 验证了基料对涂层硬度和耐磨性起到决定作用的判断<sup>[31]</sup>。环氧聚硅氧烷涂层由于自身具有较高的硬度和交联密度, 因此从 a 组至 c 组, 随着颜基比的增大, 涂层摆杆硬度虽有增加, 但变化不大。其中 c 组的摆杆硬度最高, 为 0.553, d 组的摆杆硬度略有下降, 说明基料对硬度起主导作用, 以此为前提的颜基比对硬度的影响是先增后降。

由图 2 还可知, 从 a 组至 c 组磨耗持续降低, c 组磨耗最低, 仅为 16 mg, 耐磨性最佳。这是因为聚硅氧烷基料的交联度和聚合度较高, 有机硅的表面能较低使得涂层本征耐磨性和防滑性较好, 而所添加的骨料中除了高硬度的玄武岩、碳化硅, 还添加了柔性的聚四氟乙烯微粒。相同固含量的情况下, 随着颜基比的增加, 加入柔性和硬性复配骨料能有效提升涂层的耐磨性。但当颜基比达到 1.45 (d 组) 时, 由于骨料的添加量过大, 基料对骨料无法完全包覆或浸润, 导致有机无机界面的相容性变差, 涂层的耐磨性变差, 这与前面硬度的结论一致。

## 2.3 涂层耐久性评价与分析

耐久性为重防腐性能的重要指标, 主要通过耐盐雾和耐候性来表征。由于聚硅氧烷的综合性能较好, 4 种涂层在经历 3 000 h 的中性盐雾和耐人工加速老化试验后, 通过宏观目测方法均未发现明显的锈蚀、

起泡或脱落等现象(见图 3), 说明 3 000 h 后 4 组样品的宏观耐久性均合格。但是通过数据对比分析其 3 000 h 前后拉开法附着力的变化和涂层表面 SEM 微观形貌可发现涂层已经产生了明显的变化。图 4 是 4 种涂层耐中性盐雾试验 3 000 h 和耐人工加速老化试验 3 000 h 前后拉开法附着力的变化情况。图 5 是 4 种涂层耐中性盐雾试验 3 000 h 前后的表面形貌。图 6 是 4 种涂层耐人工加速老化试验 3 000 h 前后的表面形貌。

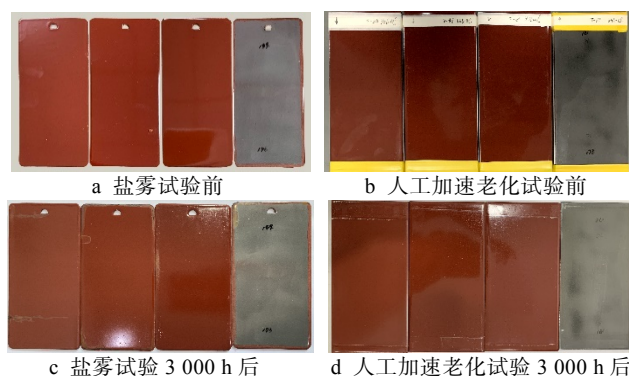


图 3 耐中性盐雾和人工加速老化试验前后涂层的表面形貌

Fig.3 Surface morphology of coating before and after neutral salt spray resistance and artificial accelerated aging test: a) appearance of sample plate before salt spray test; b) appearance of sample plate before artificial accelerated aging test; c) appearance of sample plate after 3 000 h salt spray test; d) appearance of sample plate after 3 000 h artificial accelerated aging test

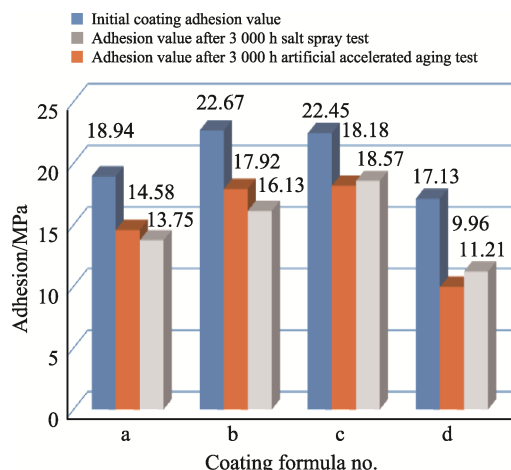


图 4 耐中性盐雾和耐人工加速老化试验前后涂层附着力的变化情况

Fig.4 Changes of adhesion before and after salt spray resistance and artificial accelerated aging test

由图 4 可知, 环氧聚硅氧烷体系涂层的初始附着力值均较高, 远高于国标对钢铁底材附着力不低于 3 MPa 的要求, 说明环氧聚硅氧烷体系对基材的黏附力和浸润性均较强。其中, a 组为清漆, 其颜基比为 0, 此时附着力体现的是纯基料对基材的影响, 与骨



料无关。随着颜基比的增大, b 组的黏附力 (22.67 MPa) 和 c 组的黏附力 (22.45 MPa) 相近, 但 d 组的黏附力出现较大降幅, 甚至低于清漆 a 组的黏附力。这说明相同基料体系下, 随着颜基比的增大, 涂料中基料对骨料的包覆浸润情况由足够包覆和完全浸润 (b、c 组) 到不完全浸润 (d 组), 使得涂层致密度降低, 进而导致附着力下降。

在经历 3 000 h 的耐中性盐雾和 3 000 h 的耐人工加速老化试验后 4 组涂层的附着力情况见图 4。其中, d 组的绝对值最低, 衰减率最大, a 组次之。b 组的颜基比虽然低于 c 组, 但附着力衰减高于 c 组, 分析其原因是基料对骨料能实现完全包覆的前提下, 骨料的加入有利于涂层抗渗透性的增强, b 组骨料添加量相比 c 组还有待提升, c 组则在经受 3 000 h 耐中性盐雾和 3 000 h 人工加速老化试验后的附着力分别高达

18.18 MPa 和 18.57 MPa, 衰减率分别为 -19.02% 和 -17.28%, 在 4 组中的绝对值均最高, 衰减率最低, 表现出较为优异的耐久性, 说明 c 组颜基比在 4 组中是最佳的。

图 5 的耐中性盐雾试验和图 6 干湿交替的人工气候老化试验前后的 SEM 形貌显示, 各自经过上述 2 项耐久性测试的涂层表面均出现了明显的损伤。a 组颜基比为 0, 属于清漆, 气泡、交联度、树脂和固化剂的耐水性对成膜状态起到较大的作用, 涂膜损伤主要是由成膜时留下的微小空泡所致。随着颜填料的加入, 树脂和颜填料间的有机无机界面浸润性对涂层的耐久性起到更为明显的作用, 其中 c 组颜填料的添加量为 40% 时, 损伤相对最轻, 说明合适的颜基比提升了涂层对环境的屏蔽能力, 耐盐雾性能和耐久性能表现最出色。当颜填料添加量达到 60% 时, 从图 6

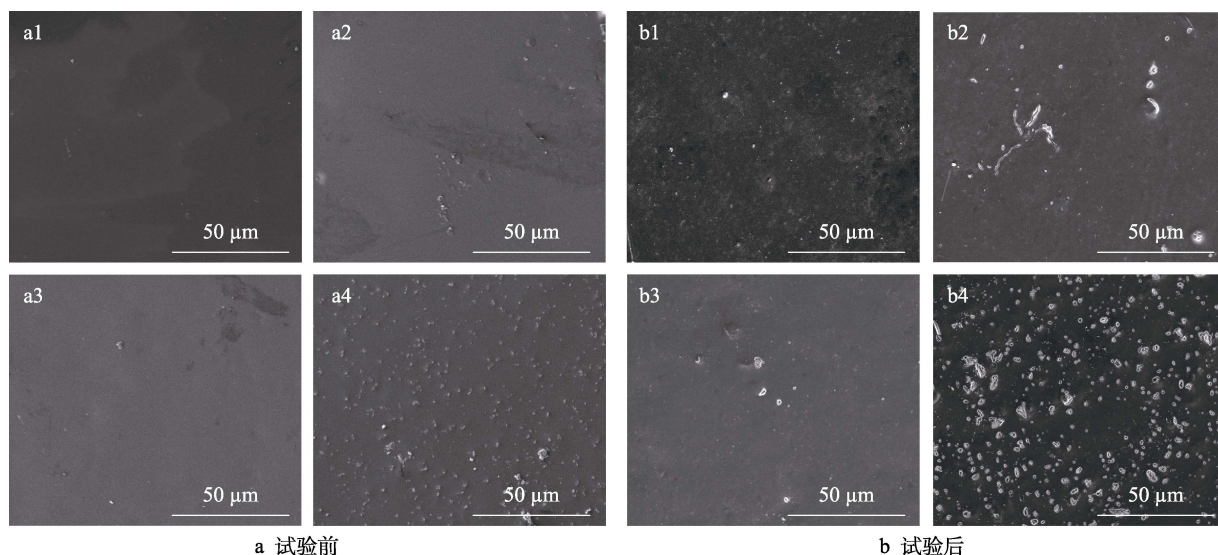


图 5 耐中性盐雾试验前后涂层的表面形貌

Fig.5 SEM comparison of coating surface before (a) and after (b) neutral salt spray test

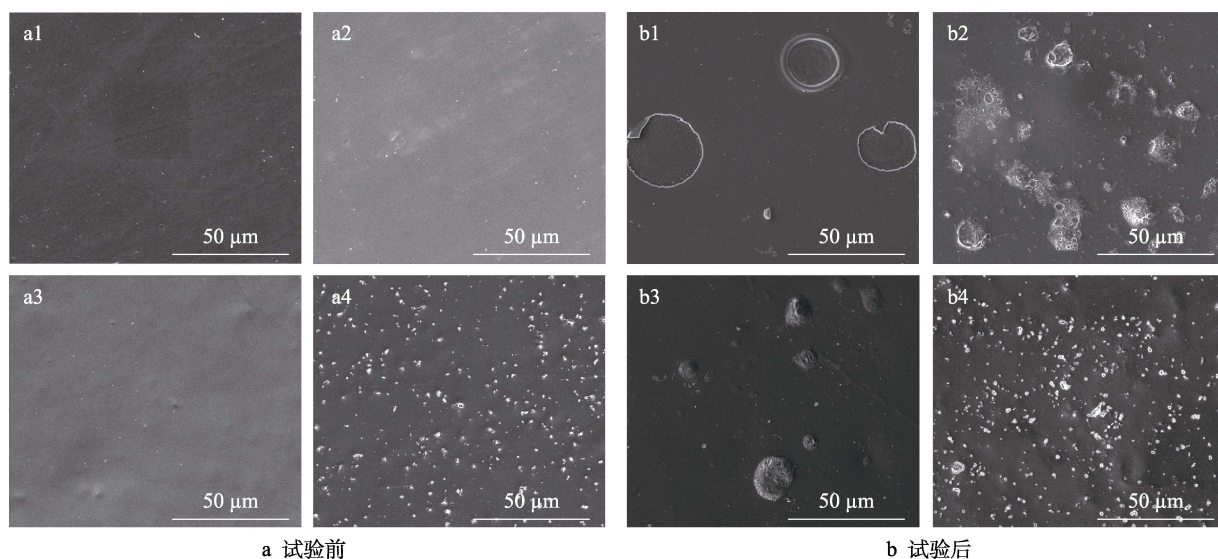


图 6 耐人工加速老化试验前后涂层的表面形貌

Fig.6 SEM comparison of coating surface before (a) and after (b) artificial accelerated aging test

中 a3 图可以看出, 人工加速老化试验前涂层表面就有许多微小颗粒, 这些颗粒是由有机无机界面相容性变差导致成膜后部分无机颜填料没有被基料包覆所致, 该涂层经历 3 000 h 的中性盐雾试验和人工加速老化试验后白点明显增大、增多 (图 5 和图 6 中的 b3 图), 说明 d 组涂层的致密度和抗渗透性均较差, 虽然宏观差别不大, 但微观上涂层的耐久性显著下降, 这也与涂层耐久性评价中拉开法附着力衰减规律以及涂层低温耐磨性评价与分析中的硬度和耐磨性规律互相佐证。

2.4 涂层防冰性能评价与分析

着冰力是直观表征防冰性能的重要指标。2002 年 Laforte 等<sup>[32]</sup>通过实验证实疏水涂层的确能够降低冰的黏附力, 为通过接触角间接佐证防冰性能提供了依据。4 种涂层的着冰力测试结果见表 3, 静态接触角测试结果见图 7。

表 3 着冰力测试结果  
Tab.3 Ice adhesion test results

Item	N				Ave.
	Ice adhesion 1	Ice adhesion 2	Ice adhesion 3	Ice adhesion 4	
a	37.0	48.1	50.9	42.5	44.6
b	42.1	48.6	47.3	37.1	43.8
c	36.6	23.3	24.9	43.1	32.0
d	43.3	37.7	55.0	45.8	45.5

表 3 数据显示 4 组涂层均具有较低的着冰力, 基料中的固化剂因含硅树脂而具有较低表面能, 二是添加的低表面能聚四氟乙烯微粒也起到了一定的疏水功效。从整个趋势看, 在固含量一致的前提下, 加入适量的骨料能够降低着冰力。其中, c 组的着冰力均值最小, 为 32.0 N, d 组由于颜基比过大, 基料对骨料的浸润性不足, 着冰力反而增大, 这和其他结论互相印证。

图 7 显示 a 组环氧聚硅氧烷清漆的接触角最高,

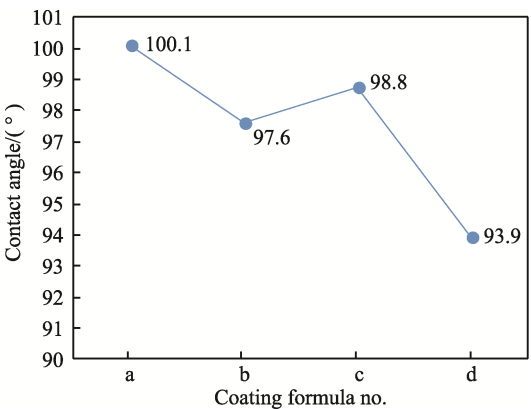


图 7 4 组涂层表面静态接触角  
Fig.7 Static contact angle of 4 groups coating

达 100.1°。随着颜基比的增大, 接触角开始降低, 说明基料对涂层接触角起主要作用。但 c 组较 b 组和 d 组更高, 达 98.8°。结合 SEM 表面形貌观测的数据, 推测主要是由于 c 组基料对骨料的包覆和浸润比较完全, 有机无机相界面的相容性好, 成膜效果最佳。

3 结论

1) 环氧聚硅氧烷基涂层的低温服役性能和防冰性能主要由基料决定, 以氢化环氧和氨基有机硅作为基料的环氧聚硅氧烷涂层体系在-50 °C 低温下的柔韧性、附着力、耐冲击、着冰力、接触角性能表现良好, 实现了涂层低温下高强韧、高硬度和高耐磨的统一并具有一定的防冰效果。

2) 颜填料的加入能有效提升涂层的硬度和耐磨性, 但添加量过大时, 由于有机无机界面相容性变差, 涂层表面变粗糙, 硬度和耐磨性反而降低。

3) 当采用颜基比为 0.50 的 c 组配方时, 涂层在-50 °C 下的磨耗为 16 mg (1 000 g/750 r), 摆杆硬度为 0.553, 接触角为 98.8°, 着冰力为 32.0 N, 耐中性盐雾和耐人工加速老化试验前后的损伤最小, 耐腐蚀性最佳。c 组配方所制备的极地低温高强韧高耐磨环氧聚硅氧烷涂层能有效满足极地舰船装备破冰和腐蚀防护的要求。

参考文献:

[1] 张磊. 国际法视野中的南北极主权争端[J]. 学术界, 2010(5): 65-73.  
ZHANG Lei. Sovereignty Dispute between the North and South Poles from the Perspective of International Law[J]. Academics, 2010(5): 65-73.

[2] 张向培. 基于冰雷达探测技术的南极冰盖冰层厚度和冰下地形特征研究[D]. 长春: 吉林大学, 2007.  
ZHANG Xiang-pei. The Study of Ice Thickness and Bed Topography in the Antarctic Ice Sheet Detected by Ice Penetrating Radar[D]. Changchun: Jilin University, 2007.

[3] YU Ming-dong, FAN Cai-quan, GE Feng, et al. Anticorrosion Behavior of Organic Offshore Coating Systems in UV, Salt Spray and Low Temperature Alternation Simulated Arctic Offshore Environment[J]. Materials Today Communications, 2021, 28: 102545.

[4] MOMBER A W, IRMER M, GLÜCK N. Hoar Frost Accretion on Organic Coatings under Offshore Conditions[J]. Journal of Offshore Mechanics and Arctic Engineering, 2016, 138(6): 235.

[5] MULHERIN N D, HAEHNEL R B. Ice Engineering: Progress in Evaluating Surface Coatings for Icing Control at Corps Hydraulic Structures[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2003, 45: 589.

[6] RAMEZANZADEH B, MOHAMADZADEH MOGHADAM M H, SHOHANI N, et al. Effects of Highly Crystalline and Conductive Polyaniline/Graphene Oxide Com-

- posites on the Corrosion Protection Performance of a Zinc-Rich Epoxy Coating[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 320: 363-375.
- [7] DAS S, KUMAR S, SAMAL S K, et al. A Review on Superhydrophobic Polymer Nanocoatings: Recent Development and Applications[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(8): 2727-2745.
- [8] ZHANG P, LV F Y. A Review of the Recent Advances in Superhydrophobic Surfaces and the Emerging Energy-Related Applications[J]. Energy, 2015, 82: 1068-1087.
- [9] LEE C, CHOI C H, KIM C J. Superhydrophobic Drag Reduction in Laminar Flows: A Critical Review[J]. Experiments in Fluids, 2016, 57(12): 176.
- [10] 何纤纤, 夏鑫, 刘雨鸣. 极地破冰船的破冰技术发展趋势研究[J]. 中国水运, 2020(6): 76-80.  
HE Qian-qian, XIA Xin, LIU Yu-ming. Research on the Development Trend of Ice-Breaking Technology of Polar Icebreakers[J]. China Water Transport, 2020(6): 76-80.
- [11] 黄汉金, 邢炳亮. 冰区耐磨低阻力油漆的应用[J]. 广船科技, 2019, 39(1): 26-28.  
HUANG Han-jin, XING Bing-liang. Application of Wear-Resistant Low-Resistance Paint in Ice Area[J]. GSI Shipbuilding Technology, 2019, 39(1): 26-28.
- [12] 吴刚. 从“雪龙 2”号研制谈中国极地装备发展[J]. 船舶工程, 2021, 43(7): 7-13.  
WU Gang. On the Development of China's Polar Equipment from the Development of “Xuelong 2”[J]. Ship Engineering, 2021, 43(7): 7-13.
- [13] YU Rui-en, FANG Chang-qing, LIU Pei, et al. Storage Stability and Rheological Properties of Asphalt Modified with Waste Packaging Polyethylene and Organic Montmorillonite[J]. Applied Clay Science, 2015, 104: 1-7.
- [14] LIU Wei-lan, CHEN Hai-feng, SHEN Yi-zhou, et al. Facile Fabricating Superhydrophobic Resin-Based Coatings with Lower Water Freezing Temperature and Ice Adhesion for Anti-Icing Application[J]. Journal of Bionic Engineering, 2019, 16(5): 794-805.
- [15] JIANG Tong-wu, KUILA T, KIM N H, et al. Enhanced Mechanical Properties of Silanized Silica Nanoparticle Attached Graphene Oxide/Epoxy Composites[J]. Composites Science and Technology, 2013, 79: 115-125.
- [16] SHENG Xin-xin, MO Rui-bin, MA Yue, et al. Waterborne Epoxy Resin/Polydopamine Modified Zirconium Phosphate Nanocomposite for Anticorrosive Coating[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(36): 16571-16580.
- [17] CHEN Jing, DOU Ren-mei, CUI Da-peng, et al. Robust Prototypical Anti-Icing Coatings with a Self-Lubricating Liquid Water Layer between Ice and Substrate[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(10): 4026-4030.
- [18] BITTENCOURT G D, PINHEIRO D K, BAGESTON J V, et al. Investigation of the Behavior of the Atmospheric Dynamics during Occurrences of the Ozone Hole's Secondary Effect in Southern Brazil[J]. Annales Geophysicae, 2019, 37(6): 1049-1061.
- [19] FANG Xue-kun, PYLE J A, CHIPPERFIELD M P, et al. Challenges for the Recovery of the Ozone Layer[J]. Nature Geoscience, 2019, 12(8): 592-596.
- [20] JUAN Chen-yue, HONG Zhang, XUNQIANG Bi. Numerical Experiment for the Impact of the Ozone Hole over Antarctica on the Global Climate[J]. Advances in Atmospheric Sciences, 1998, 15(3): 300-311.
- [21] COCKELL C S, CORDOBA-JABONERO C. Coupling of Climate Change and Biotic UV Exposure through Changing Snow-Ice Covers in Terrestrial Habitats[J]. Photochemistry and Photobiology, 2004, 79(1): 26-31.
- [22] 李洪春, 张广成, 陈挺, 等. 氢化双酚 A 型环氧树脂的合成与表征[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2008, 23(1): 85-88, 115.
- [23] LI Hong-chun, ZHANG Guang-cheng, CHEN Ting, et al. Synthesis and Characterization of Hydrogenated Bisphenol-A Epoxy Resin[J]. Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition), 2008, 23(1): 85-88, 115.
- [24] 张学忠, 张志杰. 硅骨架环氧对环氧树脂性能的影响[C]//第十五届全国复合材料学术会议论文集(下册). 哈尔滨: [l. n.], 2008: 737-740.  
MENINI R, GHALMI Z, FARZANEH M. Highly Resistant Icephobic Coatings on Aluminum Alloys[J]. Cold Regions Science and Technology, 2011, 65(1): 65-69.
- [25] 陈卓. 冰层钻具表面疏水涂层防覆冰性能实验研究[D]. 长春: 吉林大学, 2020.  
CHEN Zhuo. Experimental Study on Anti-Icing Performance of Hydrophobic Coating on Surface of Ice Drill[D]. Changchun: Jilin University, 2020.
- [26] HU Jian, ZHOU Li. Experimental and Numerical Study on Ice Resistance for Icebreaking Vessels[J]. International Journal of Naval Architecture and Ocean Engineering, 2015, 7(3): 626-639.
- [27] 刘媛. 抗结冰高耐磨涂层研究进展[J]. 现代涂料与涂装, 2019, 22(10): 15-18.  
LIU Yuan. Research Progress on the Coating with Anti-Icing and High Wear-Resistance[J]. Modern Paint & Finishing, 2019, 22(10): 15-18.
- [28] SAITO H, TAKAI K I, YAMAUCHI G. A Study on Ice Adhesiveness to Water-Repellent Coating[J]. Journal of the Society of Materials Science, Japan, 1997, 46(9): 185-189.
- [29] KULINICH S A, FARHADI S, NOSE K, et al. Superhydrophobic Surfaces: Are they Really Ice-Repellent? [J]. Langmuir, 2011, 27(1): 25-29.
- [30] 周明, 邱益军, 韩东辉, 等. FS 型抗冲耐磨涂层的研制及其在水利水电工程中的应用[J]. 水利水电工程学报, 2003(1): 34-38.  
ZHOU Ming, QIU Yi-jun, HAN Dong-hui, et al. Development of FS Wear-Proof Coating and Its Application in Hydraulic and Hydroelectric Engineering[J]. Hydro-Science and Engineering, 2003(1): 34-38.
- [31] LIU Xiao-lin, CHEN Hua-wei, KOU Wei-peng, et al. Robust Anti-Icing Coatings via Enhanced Superhydrophobicity on Fiberglass Cloth[J]. Cold Regions Science and Technology, 2017, 138: 18-23.
- [32] LAFORTE C, LAFORTE J L, CARRIÈRE J C. How a Solid Coating Can Reduce the Adhesion of Ice on a Structure[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry, 2002, 36: 265.