

无取向硅钢绝缘涂层剥离机理的分析

吴树建¹ 储双杰² 孙宝德¹ 王 俊¹ 陈 晓²

(1 上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030; 2 宝山钢铁股份有限公司, 上海 201900)

摘 要 通过所建立的厚涂层附着模型和电子探针微区分析仪(EPMA)、辉光放电光谱仪(GDS), 分析和研究了无取向硅钢绝缘涂层剥离前后的形貌和成分。结果表明, 涂层和基板为物理附着, 产生剥离的主要形式为涂层与基板的界面剥离, 同时伴有涂层自身的层间剥离; 弯曲产生的涂层龟裂可能是导致剥离的一个重要原因。

关键词 无取向硅钢 绝缘涂层 剥离机理

An Analysis on Mechanism of Insulating Coating's Stripping of Non-oriented Silicon Steel

Wu Shujian¹, Chu Shuangjie², Sun Baode¹, Wang Jun¹ and Chen Xiao²

(1 The State Key Laboratory of Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030;
2 Silicon Branch, Baoshan Iron and Steel Co Ltd, Shanghai 201900)

Abstract The morphology and component of insulating coating of non-oriented silicon steel before and after stripping have been analyzed and studied by established adhesive model of thick coating, electron probe micro analyzer (EPMA) and glow discharge spectroscopy (GDS). Results showed that the adhesion mechanism of insulating coating with non-oriented silicon steel was physical, the main stripping form was interface stripping between substrate and coating which was accompanied coating's interlaminar stripping. Rimous crack caused by bending may be an important cause for stripping.

Material Index Non-oriented Silicon Steel, Insulating Coating, Stripping Mechanism

无取向硅钢绝缘涂层主要包括无机、有机和半有机涂层^[1]。本实验研究了一种以重铬酸盐和乳胶漆树脂为主要成分的半有机涂层, 基板为 0.5 mm 厚 1.5% Si、0.3% Al 的中牌号无取向硅钢。

1 附着机理分析与绝缘涂层剥离模型

涂层与基板的结合形式, 主要是范德华力、扩散附着、机械锁合、静电引力、化学键力等的综合作用^[2,3]。但是这些力都来自涂层与基板界面之间的相互作用, 广义地可分为物理和化学附着两种。物理附着的形式主要有力学锁合作用和由单分子层间接触所引起的附着力。这两种力主要是范德华力, 偶极子效应、诱起效应和劳伦兹力 3 种力的总和。化学附着可分为由两相邻材料之间发生化学反应所引起的附着和由于扩散所引起的附着。

化学附着是发生化学反应或者是相互深入渗透引起的, 它们之间的附着力比物理附着大得多^[4]。

在对剥离原理进行试验分析之前, 为便于理解, 预先建立厚涂层附着模型(图 1)。

在该模型中, 厚涂层被认为是薄涂层上增加了一层涂液。在存在表面粗糙度的基板上, 紧贴基板的底层涂液由浅色表示, 远离基板的表层由深色表示。附着性测试时, 紧贴在涂层之上的透明胶带则是产生剥

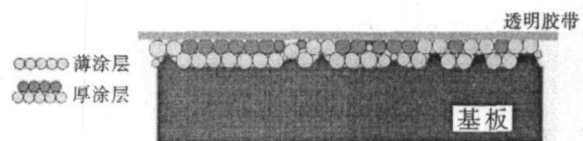


图 1 厚涂层附着模型

Fig. 1 Adhesive model for thick coating

离的一个外界条件。剥离可能以 3 种形式产生, 即涂层自身的层间剥离、涂层与基板的界面剥离、混合型剥离。其表现形式分别如图 2(a)、(b)、(c)。

在图 2(a)中, 经过胶带粘结后, 紧贴基板表面的底层涂层仍牢牢附着在基板上, 只有远离基板的表层被胶带剥离带走。在图 2(b)中, 受到外界剥离力后, 与基板有较大接触面积的涂层被剥离掉, 与基板凹凸部位接触较多的涂层由于相对平坦区域涂层厚度更薄, 所以得到较好的保留。图 2(c)的混合剥离模型则兼有(a)、(b)特征, 较厚的涂层除了在与基板平坦部分被剥离之外, 本身也发生了层间剥离。

3 种剥离模型的力学机理就是涂层与基板之间的附着力与涂层本身的内聚力之间的关系。当附着力明显大于内聚力时产生图 2(a)的层间剥离、当附着力明显小于内聚力时产生图 2(b)的界面剥离、当附着力和内聚力都没有达到理想强度时则产生图

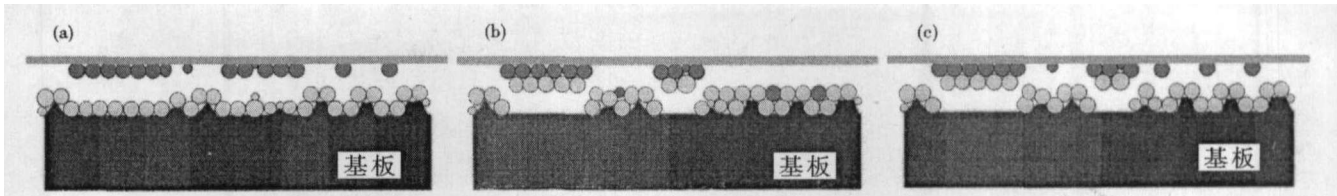


图2 涂层剥离模型:(a)层间剥离;(b)界面剥离;(c)混合剥离
Fig. 2 Stripping model of coating: (a) Interlaminar stripping; (b) Interface stripping; (c) Mixed stripping

2(c)的混合剥离。

2 试样的制备

取大生产的无取向电工钢厚涂层产品 300 mm × 30 mm 条样一根,用国标法(GB/T2522-1988)又称弯辊法测量其附着性。即沿钢板的轧向(RD)取的试样,在其表面贴上一块透明压敏胶带,胶带紧贴试片表面。然后,将试片紧紧围绕在直径为 10 mm 的黄铜塔形圆柱逐段弯曲 180°,之后再弯平,迅速揭掉胶带,贴在白纸上,进行涂层附着性的评定。再于胶带粘过的部位裁减一块平整的 10 mm × 10 mm 试样,浸泡在丙酮溶液中超声波清洗 1 min,在 EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) 下进行形貌观察和能谱分析。

3 试验结果与分析

3.1 涂层与基板界面剥离

图 3(a) 绝缘涂层在作附着性测试(剥离)以前,即使是带钢轧制纹和粗糙度比较明显的部位,涂层也能完整的覆盖在基板表面,如图 3(a) 中的谱图 2,其能谱分析为 Cr、Mg 涂层成分谱线,表明涂层覆盖完整。

在图 3(c) 的低倍视场里,测过附着性的试样呈现无规律的斑纹状。与剥离前形貌对比,试样上出现大量的浅色区域,能谱分析含有 Fe、Si、Al、C 等元素,不含涂层成分,表明这些部位就是无取向硅钢基板,如图 3(b)、(c) 的图谱 1 处所示。而对深色的岛屿状部位的能谱分析显示,这些部位主要元素是 Cr、Mg、O、C 等,均为涂层成分,表明深色部位即是涂层附着的区域。由图 3(c) 可见,在基板凹凸比较集中的部位,涂层附着良好,而相对平坦的区域,涂层剥离严重。

附着性测试之后,涂层区域性整体剥落,大量的

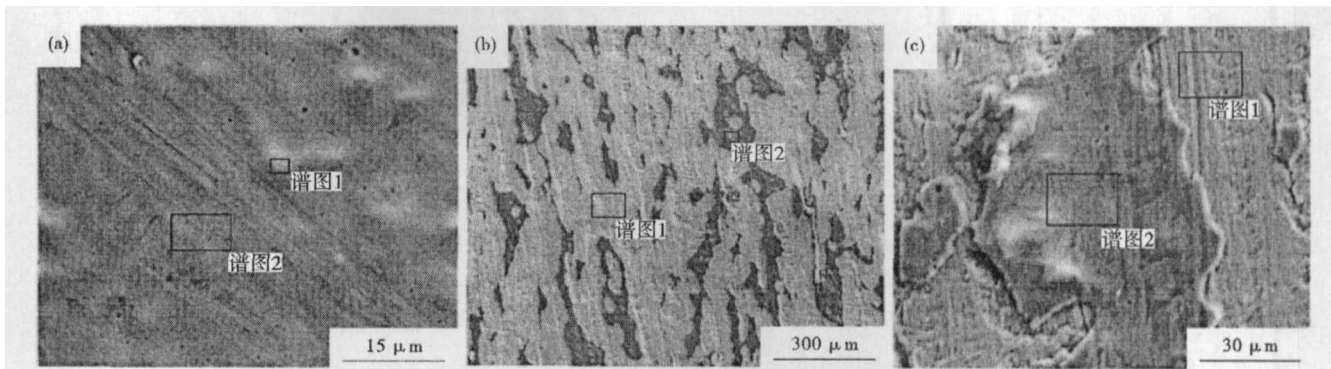


图3 涂层形貌:(a)剥离前;(b)剥离后低倍;(c)剥离后高倍
Fig. 3 Morphology of coating: (a) before stripping; (b) after stripping, macro; (c) after stripping, micro

基板暴露出来,表明存在基板与涂层的界面剥离。另外,对该区域的能谱分析中,没有检测到任何涂层成分,由此可以证明,涂层与基板之间不存在化学反应,属于物理附着。

为了解释涂层区域性整体剥落的原因,取厚涂层试样一块,先直接观察其表面形貌,如图 4(a) 所示。然后模拟附着性测试过程,在不贴胶带的条件下,将试样在直径 10 mm 的黄铜棒上弯曲 180°,然

后将弯曲后的试样直接放在金相显微镜下进行形貌观察(图 4b)。

在图 4(a) 中,涂层均匀完整的涂敷在基板表面,涂层致密无裂纹。而图 4(b) 的形貌中,涂层表面出现很多区域性密布的龟裂纹。

3.2 涂层自身层间剥离的分析

虽然大量基板的暴露表明涂层剥离主要是以层间剥离为主,但是剥离后岛屿状残余涂层是否减薄,

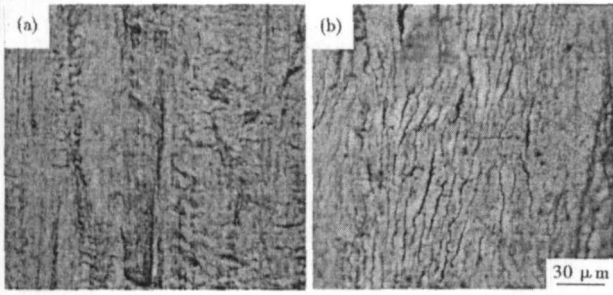


图 4 涂层剥离前(a)和剥离后(b)基板表面形貌图 ×500
Fig. 4 Morphology of substrate surface with coating before stripping (a) and after stripping (b) ×500

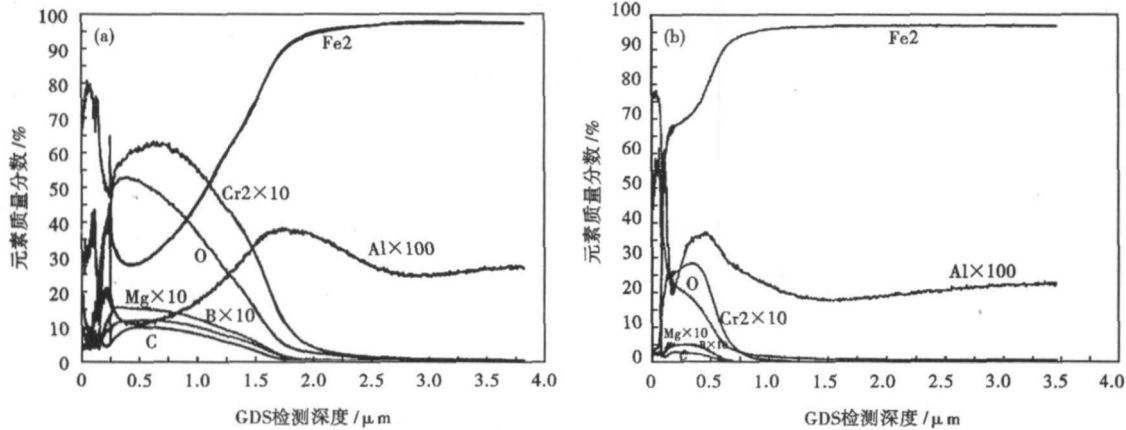


图 5 厚涂层剥离前(a)和剥离后(b)的 GDS 图
Fig. 5 GDS curves of coating before stripping (a) and after stripping (b)

明剥离前涂层厚度 1.5 ~ 1.8 μm。值得注意的是,C 作为涂层和基板共有的元素,在两张图中都表现为随深度增加含量浓度逐渐降低,这一方面是因为作为涂层元素,随着深度的增加其本身就有含量浓度递减的趋势;另一方面,C 也是基板元素,试验选取的试样采用湿气氮脱碳退火生产,脱碳退火后带钢碳含量降低,降低了磁时效,但却形成了一个由表及里递减的碳含量浓度梯度。此外,在成分分析的起始就有 Fe、Al 等基板元素,主要是因为 GDS 的检测区域是直径为 4 mm 的圆区,而谱图中的含量浓度数据是该圆区的平均数值,基板存在一定粗糙度,随着 GDS 逐层剥离的进行,基板的凸台部位很快就被检测到。所以,才会在一开始就有基板元素出现。

在图 5 (b) 中,Cr、O、Mg、C、B 等涂层元素在 0.6 ~ 0.8 μm 附近汇集并趋于平直,表明剥离后,涂层厚度仅有 0.6 ~ 0.8 μm,显然涂层在剥离过程中,存在层间剥离。

4 结论

(1) 涂层剥离主要有附着力大于内聚力的涂层

关系着剥离模型中是否存在涂层的层间剥离。为了论证这一点,利用辉光放电光谱仪 GDS (Glow Discharge Spectroscopy) 对剥离前和剥离后的涂层进行成分检测,通过定量逐层分析,绘制涂层中化学元素浓度与深度的关系曲线,确定涂层的厚度^[5]。

图 5(a) 表明,涂层主要成分为 Fe、Mg、O、Cr、Al 等,其中 O、Mg、Cr 等涂层元素随着深度尺寸的增加,其质量分数逐渐降低,而 Fe、Al 等基板元素的质量分数则与深度数据成正比,Cr、B、O、Mg、C 等涂层元素统一的在深度 1.5 ~ 1.8 μm 附近汇集后趋于 0 值,表

层间剥离,附着力小于内聚力的基板与涂层界面剥离以及混合剥离。

(2) 对暴露基板进行能谱分析,除检测到 Fe、Si、Al 等基板元素外,没有涂层成分渗入,表明涂层与基板之间没有发生化学反应,属于物理附着。

(3) 无取向硅钢绝缘涂层的剥离是以基板与涂层的层间剥离为主、涂层自身层间剥离为辅的混合型剥离。

参考文献

- 1 储双杰,瞿标,戴元远,等. 无取向硅钢表面绝缘涂层. 材料保护,1998,31(1):19
- 2 王力衡. 薄膜技术. 北京:清华大学出版社,1991
- 3 陆华,张小军,崔玉德. Ti/Al₂O₃ 界面的光电子能谱研究. 真空科学与技术,1995,15(1):1
- 4 滕林. 金属薄膜附着性的改进. 电子元件与材料,2003,6(6):41
- 5 张毅,陈英颖,张志颖. 辉光放电光谱法分析镀锌钢板. 理化检验(化学分册),2004,40(4):191

吴树建(1981-),男,2003 年西安建筑科技大学毕业,无取向电工钢的研究与开发。

收稿日期:2007-06-26