

养兔场兔笼用 Q235 钢表面防锈蚀涂层的制备及其性能研究

王海珠, 鲁庆东

(宜宾职业技术学院, 四川 宜宾 644003)

摘要: 目的 针对养兔场兔笼用 Q235 钢焊接处表面易锈蚀问题, 利用带锈涂料在其表面制备防锈蚀涂层以提高其耐腐蚀能力。方法 利用磷酸酯单体和丙烯酸及其脂类单体与乳化液混合得到防锈涂料, 按照 GB/T 4054—2008 在 Q235 钢表面进行涂覆。通过划圈仪参照 GB 1720—1979 评价涂层结合力, 依据 GB/T 6739—2006 利用铅笔硬度测定涂层的硬度, 通过涡流测厚仪测定涂层厚度, 通过烟雾试验、NMP 试验、EIS 试验、Machu 试验评价涂层的耐蚀性能。结果 在 Q235 钢表面制备的防锈蚀涂层与基体的结合力为 1 级, 结合强度高, 涂层硬度 5 级, 厚度约为 12 μm , Machu 试验结果表明涂层腐蚀区域较小, 显示出较好的抗腐蚀性能。涂层试样经过 120 h 的 NMP 试验后依然保持较好的完整度, 表现出较好的耐溶胀性能。EIS 试验结果说明涂层试样阻抗模值明显低于 Q235 钢, 体现出较好的耐蚀性能。试样涂层经过 240 h 的盐雾试验后保持完整, 体现出较好的耐蚀性能。结论 在 Q235 钢表面制备防锈蚀涂层后, 试样的耐蚀性能得到大幅提高。

关键词: Q235 钢; 防锈蚀涂层; 涂层结合力; 耐蚀性; NMP 试验; 盐雾试验

中图分类号: TG172.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)11-0139-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.11.022

Preparation and Property of Anti-rust Coating on Q235 Steel Used for Warren Rabbit Hutch

WANG Hai-zhu, LU Qing-dong

(Yibin Vocational & Technical College, Yibin 644003, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the corrosion resistance of welded surface of Q235 steel applied with antirust coating prepared by coating with rust, with respect to the problem of surface corrosion likely to occur thereon for warren rabbit hutch. Antirust coating was obtained by mixing phosphate, acrylic acid and its lipid monomers with the emulsified liquid. Coating was applied on the surface of Q235 steel in accordance with the standard (GB/T 4054—2008). Binding force of coating was evaluated with circle-drawing instrument by reference to GB 1720—1979. Coating hardness was measured by the pencil hardness based on GB/T 6739—2006. Coating thickness was measured by eddy current thickness meter. The smoke test, NMP test, EIS test and Machu test were carried out to assess the corrosion resistance of the coating. The results showed that binding force of

收稿日期: 2016-01-24; 修订日期: 2016-04-21

Received: 2016-01-24; Revised: 2016-04-21

作者简介: 王海珠 (1983—), 女, 硕士, 讲师, 主要从事机械设计制造应用研究。

Biography: WANG Hai-zhu(1983—), Female, Master, Research focus: the application of mechanical design and manufacturing.

antirust coating prepared for Q235 steel surface and the substrate was class 1, with high bonding strength, class 5 coating hardness and thickness of about 12 μm . Machu test results showed that the smaller corroded coating area indicated relatively good corrosion resistance. The integrity of coated samples after 120 h NMP test remained good, showing good resistance to swelling. The results of EIS test showed that the impedance magnitude of the coating samples was obviously lower than Q235 steel, which showed better corrosion resistance. After 240 h salt spray test, the coating samples remained intact, reflecting better corrosion resistance. The results show that after antirust coating is prepared and applied on the surface of Q235 steel, the corrosion resistance of the samples is substantially improved.

KEY WORDS: Q235; anti-rust coating; binding force of coating; corrosion resistance; NMP test; salt spray test

Q235 钢是一种低碳钢,具有良好的塑性和焊接性能,具有一定的强度,实用性能好,性价比高,因此在国内养兔场中有着极为广泛的应用^[1]。然而在相对湿润的养兔场环境中,Q235 钢在焊接处极易发生锈蚀^[2-3],直接影响到整个兔笼的稳定性和安全性。目前应用较广泛的防锈技术主要有合金化处理^[4],介质处理^[5],电化学保护^[6],添加缓蚀剂^[7-8]以及应用最广泛的表面涂覆层处理^[9]。应用涂层对结构钢进行防护处理之前,通常需要喷砂处理技术或高压水枪冲洗技术对其表面进行处理,然而喷砂处理工艺所需费用高,且容易产生大量的粉尘污染和噪声污染^[10],高压水枪冲洗后表面很难达到表面处理级别,同时极易发生瞬间氧化腐蚀。因此利用带锈涂料对结构钢进行处理,就不需要前期喷砂处理和高压水枪处理,由此可避免喷砂处理过程带来成本支出、环境污染和表面氧化^[11]。

带锈涂料在我国起源于 20 世纪 70 年代,近些年来得到快速发展,其最大的优势在于可在带锈金属表面直接涂刷,并且与基体之间有较高的结合力^[12-14]。然而大量的防锈涂料中多采用环氧体系并添加贵金属离子,环氧体系具有防腐性能高、附着力强、收缩率低等优点,但户外耐候性差,而贵金属离子的添加对环境造成一定的危害^[15]。因此研究一种附着力高、渗透性强、防腐能力强的防锈涂料迫在眉睫。磷酸酯表面活性剂具有优良的润湿性、增溶性、乳化性、缓蚀防锈等特性^[16-17],因此本文提出选用无污染的磷酸酯等脂类作为原料与乳化剂制得防锈涂料,针对养兔场用 Q235 钢焊接处易腐蚀特点,利用带锈防锈涂料在其表面进行涂覆处理,可在不改变兔笼结构的前提下实现对兔笼的低成本防腐蚀处理。

1 实验

1.1 材料

实验中用到的 Q235 钢的化学成分(以质量分数计)为: C 0.62%~0.70%, Mn 0.90%~1.20%, S $\leq 0.035\%$, P $\leq 0.035\%$, Cr $\leq 0.25\%$, Ni $\leq 0.30\%$ 。试验中采用 Q235 钢不经过砂纸打磨和去锈处理,表面可见明显锈层,与实际兔笼使用中 Q235 钢表面状态一致,方便现场处理。试验所用到的带锈防锈涂料选用的是含有丙烯酸及其脂类单体经过自由基共聚制备的乳液。首先将甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸和磷酸酯混合,然后与过硫酸铵溶液加入盛有乳化剂的烧瓶中,随后在 80 $^{\circ}\text{C}$ 左右进行搅拌、回流 2 h,恒温 1 h 后,自然冷却到室温即可得到试验用带锈防锈涂料,涂料在 Q235 钢表面按照涂料涂覆标准(GB/T 4054—2008)进行涂覆。Machu 试验中 Q235 钢样品的尺寸为 $\phi 13\text{ mm} \times 1\text{ mm}$, NMP 试验中 Q235 钢样品的尺寸为 $40\text{ mm} \times 1\text{ mm}$,盐雾试验中 Q235 钢样品的尺寸为 $40\text{ mm} \times 80\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 。

1.2 性能表征

依据 GB 1720—1979 规定的漆膜附着力测定方法来评价涂层的结合力,参照 GB/T 6739—2006 进行测试,利用涡流测厚仪对涂层厚度进行测定。Machu 试验中首先对涂层进行封边处理,在矩形对角线上用工具刀在涂层表面刻划两条深达基体的划痕,划痕长度为 4 cm,所用的腐蚀介质为质量分数为 5%NaCl+0.6% H_2O_2 溶液,在 37 $^{\circ}\text{C}$ 下浸泡 24 h 后,将腐蚀溶液更新,再浸泡 24 h,取出试样,用透明胶带沿划痕剥离涂层,观察涂层脱落程度,

并对其进行形貌观察。NMP 试验中将样品冲成直径为 13 mm 的圆片,在 60 ℃ 的水域温度下在 NMP 液 (N-甲基吡咯烷酮) 中浸泡 120 h, 每隔一段时间观察拍照一次, 记录样品表面宏观形貌变化。M273 恒电位测试仪对涂层试样阻抗进行测量。参照 GB 5938—86 对 Q235 钢和涂层试样进行盐雾试验, 评价试样的耐盐雾腐蚀性能。

2 结果与讨论

2.1 涂层的力学性能

表 1 为涂层试样的力学性能, 可以看出涂层的铅笔硬度为 5H, 符合 GB/T 6739—96 规定的合格硬度。涂层的高硬度可在一定程度上避免兔笼在实际服役过程中其他硬质物体擦碰带来的损伤和破坏, 可有效保证涂层的完整性, 从而为涂层的综合性能提供保障。在兔笼用 Q235 钢在实际使用过程中, 喂养铁质器具或其他类型工具时常与其发生碰撞、摩擦, 极易导致其表面涂层划伤或者剥落失效。高硬度的带锈防锈蚀涂层可有效避免导致器具磕碰、摩擦引发的裂纹或剥落, 进而为 Q235 钢基体提供保护。涂层与钢基体结合力为 1 级, 涂层厚度为 12 μm, 符合涂层国家标准 GB/T 9271—2008 标准。

表 1 涂层力学性能
Tab.1 Mechanical properties of the coating

基材	硬度	结合力		厚度/μm
		画格	画圈	
Q235	5H	1级	1 级	12

图 1 是涂层试样经过划圈法和划格法评价涂层与 Q235 钢结合力后表面宏观照片。结合表 1 涂层与基体之间的结合力为 1 级, 级数越低结合力越好, 从而反应出涂层与基体之间有较高的结合力。涂层结合力是指涂层与基体之间通过化学或者物理作用相互粘接的能力, 是一种界面作用力, 包括涂层与基体表面的粘附力以及涂层本身的内聚力^[18]。涂层与基体的结合力是影响涂层性能的重要因素, 结合力越高的涂层才能有效保证涂层在服役过程中的完整性, 从而保证其他性能的体现。从图 1a 可以看出, 涂层经过划圈后仍然保持很好的完整度, 未见明显凸起剥落, 按照划圈评级方法^[18]可知, 涂层

与基体的结合力达到 1 级。由图 1b 可以看出, 涂层试样最外层的格子基本完整, 按照划格试验评级方法^[18]可得涂层与基体结合力亦达到 1 级, 说明在 Q235 钢表面制备的带锈防锈蚀涂层与基体的结合力高, 涂层可为实际兔笼用 Q235 钢提供很好的保护作用。试验中的带锈涂料具有足够的渗透能力, 能够充分浸润、渗透整个疏松多孔的锈层, 形成连续的涂层, 封闭整个锈层表面。通过对试验中带锈防锈蚀涂层力学性能的测定结果表明, 在带锈的 Q235 钢表面直接刷涂带锈防锈涂层硬度高, 与基体结合强度高, 原理在于涂料中树脂和聚磷酸盐和磷酸盐及氧化锌已经浸润及渗透整个锈层, 与锈层中活泼的铁氧化物发生反应转化形成无害填料, 消除了铁锈中活泼有害成分, 防止铁锈的进一步扩散, 从而与涂料一起构成了钢表面封闭保护涂层。

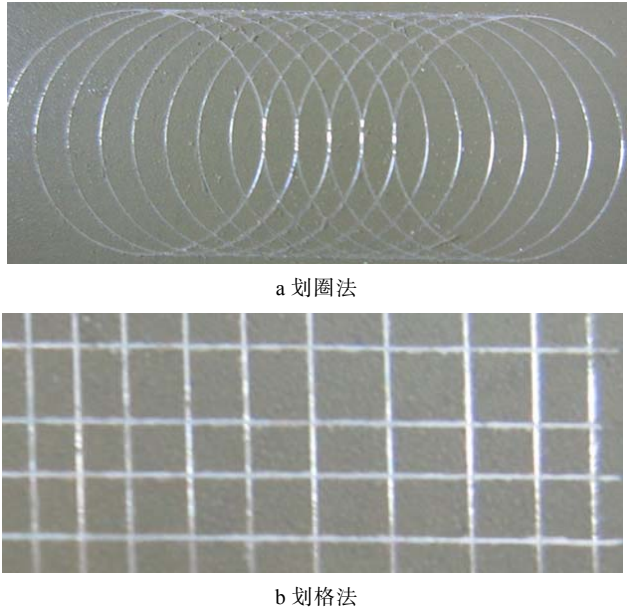


图 1 涂层试样划痕结合力测试后表面形貌
Fig.1 The surface morphology of the specimen after scratch coating adhesion test, a) circle method; b) crosshatch

2.2 显微组织形貌

图 2 为在 Q235 钢表面涂覆制备的防锈涂层表面和截面 SEM 显微形貌。从图 2a 可以看出, 涂层致密均匀, 未见明显裂纹及其他缺陷。试验制备的乳液单体在带锈 Q235 钢表面进行涂覆干燥后, 乳液中单体之间的相互聚合度好, 形成了致密涂层。涂料中的甲基丙烯酸单体和磷酸酯单体在引发剂作用下与锈层中铁的氧化物共发生聚合, 一方面使涂料更好地浸透到锈层内部, 另一方面与锈层一起形成与基体具有较好结合力的致密涂层(见图 2b)。

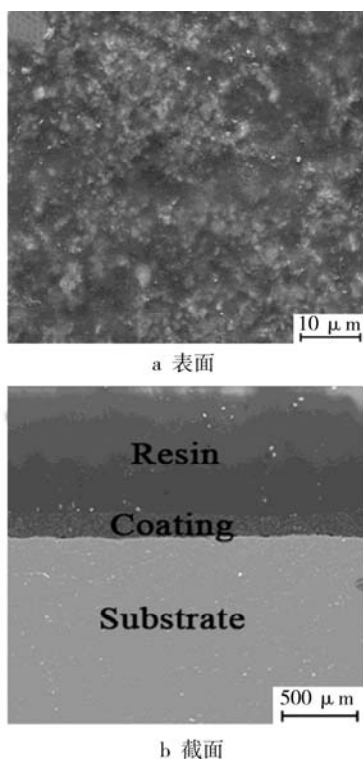


图2 涂层表面和截面 SEM 显微形貌

Fig.2 The surface and cross-section SEM microscopic morphology of coating, a) surface; b) cross-section

2.3 NMP 试验结果讨论

图3为涂层试样经过120 h NMP 试验后表面宏观形貌,从图3可以看出,涂层未发生脱落,其表面仍保持很好的完整度。在养兔场中,兔笼与周围环境接触过程中,不可避免地会和一些有机溶剂接触,有机溶剂的浸入可能一方面会破坏防锈涂料中树脂和铁锈形成的稳定物,从而降低涂层与Q235 钢基体的结合强度,进而导致涂层失效;另一方面有机物的浸入会引起涂层的溶胀,也会在一定程度上破坏涂层的完整性使涂层失效。通过NMP 试验可以评价整个涂层有机物浸入条件下保持完整性的能力。在NMP 试验过程中,有机物渗入涂层中,其溶胀作用将对涂层与基体之间产生一定的牵扯作用,试验结果表明,涂层与基体在有机溶剂的溶胀作用下未发生剥落,体现出涂层与基体之间较好的结合力。试验用带锈涂料中树脂和渗透剂对铁锈进行浸润、渗透和包裹作用,将铁锈和周围的腐蚀介质隔离开来,避免铁锈进一步扩散,同时涂料中的树脂反应基团与锈层中的成分反应形成稳定的抑制化合物,从而形成连续、均匀、致密、结合强度高的封闭涂层。

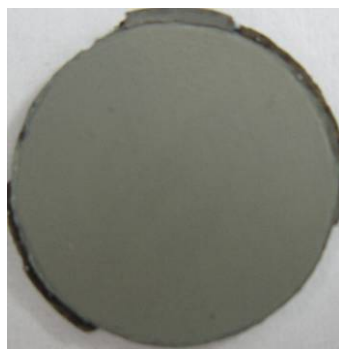


图3 120 h NMP 测试后涂层试样表面形貌

Fig.3 Surface morphology of the coated sample NMP tested after 120 h

2.4 Machu 试验结果讨论

图4为涂层试样经过120 h Machu 试验后表面宏观形貌。 H_2O_2 常用于日常消毒,在兔笼日常经营过程中也常用到,因此其不可避免地接触到兔笼。 H_2O_2 具有强氧化性,对金属有很强的腐蚀能力。 $NaCl$ 中的 Cl^- 与金属接触过程中,极易穿透钝化膜与金属基体接触加速金属的腐蚀。因此通过Machu 试验可评价涂层在 $NaCl$ 和 H_2O_2 溶液中的耐性行为。从图4可以看出,试样表面相对完整,在划痕边缘和交叉处均未发现明显的腐蚀行为,说明涂层可以有效避免钢基体在腐蚀液中进行腐蚀行为。致密的涂层对 Cl^- 和 H_2O_2 具有极好的阻挡屏蔽作用,避免 Cl^- 和 H_2O_2 浸入涂层与金属基体接触发生腐蚀,对基体起到了物理屏蔽作用。为进一步评价涂层耐蚀行为,采用裸 Q235 钢作为对比组,对涂层试样进行不同浸泡时间后 EIS 测试,得到反映试样表面腐蚀信息的反应电阻和双层电容值,测试结果见图5。在浸泡120 h 后, Q235 钢的阻抗模值比较低,只有 $12.2 \Omega \cdot cm^2$,而带有涂层试样经过120 h 浸泡后的阻抗模值为 $72.1 \Omega \cdot cm^2$,不锈钢的阻抗在浸泡后产生了感抗弧,这是不锈钢浸泡后产生了钝化导致的,对比可以发现,涂层可有效提高涂层的耐蚀性能。对阻抗进行拟合可以发现,不锈钢的拟合电路如图6所示。随着浸泡的进行,涂层不断被渗透,导电性增强,电容属性不断下降,涂层的阻抗模值降低,涂层的耐蚀性也在降低。在试验初期,涂层对基体起到物理屏蔽作用,防止腐蚀性 Cl^- 和 H_2O_2 渗透入涂层到达基体表面。在试验中期, Cl^- 和 H_2O_2 逐渐透过涂层的空隙慢慢进入涂层与钢基体接触发生腐蚀,形成的腐蚀产物并不能有效地防止腐蚀行为的扩展,加之涂层由于吸水等作用而

慢慢失效，涂层在这个时期开始逐渐失效，失去对基体的保护。试验后期，涂层完全失效、剥落。在实际使用过程中可针对实际情况进行涂层原位修复，带锈防锈蚀涂料的优点在于不需要对基体进行预处理直接原位制备，实际操作性强，成本低，方便操作。



图 4 涂层试样 Machu 试验 120 h 后表面形貌
Fig.4 The surface morphology of the coated sample Machu tested after 120 h

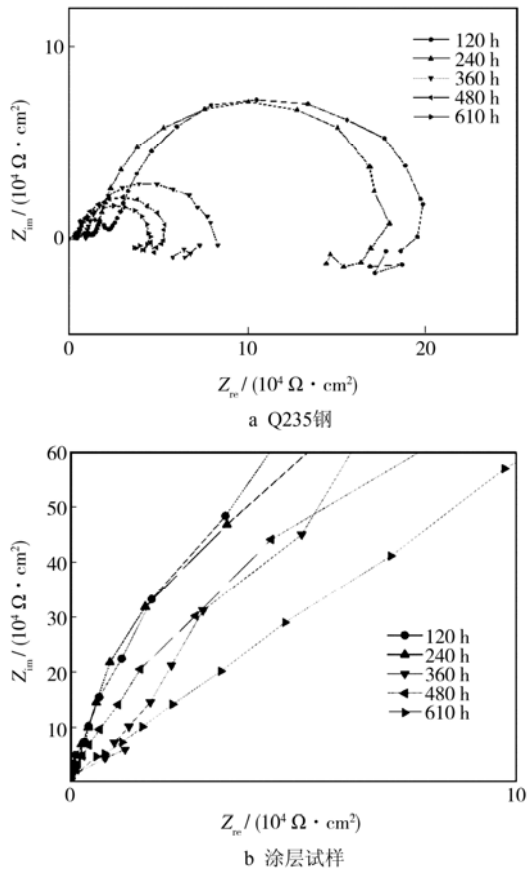


图 5 裸 Q235 钢和涂层试样 EIS 曲线
Fig.5 The EIS curves of Q235 steel and coated sample, a) Q235steel; b) coated sample

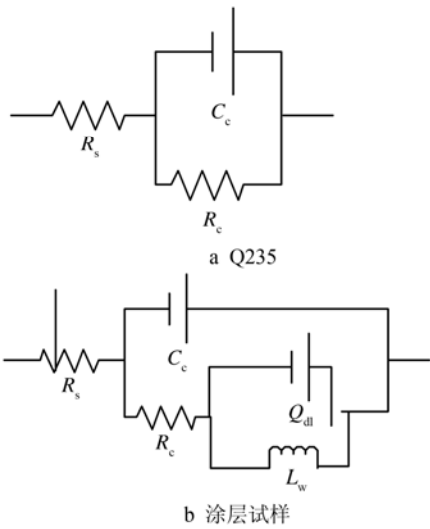


图 6 裸 Q235 钢和涂层试样拟合电路图
Fig.6 The fitting schematics of Q235 steel and coated sample, a) Q235steel; b) coated sample

2.5 盐雾试验结果讨论

图 7 是裸 Q235 钢和涂层试样经过 240 h 盐雾试验后的表面宏观形貌。从图 7 可以看出，裸 Q235 钢经过烟雾试验后，试样表面出现明显的锈点锈蚀，带涂层试样在同样条件下未出现明显腐蚀行为。烟雾试验中，Q235 钢表面与盐雾试验条件下的 Cl^- 接触， Cl^- 极易吸附在金属表面与其发生化学反应，使金属发生腐蚀致其失效。而施加带锈涂料涂层后，在烟雾试验条件下，涂层有效地避免了试验中 Cl^- 与金属表面接触，提高了试样的耐蚀性能。实验结果表明，在 240 h 内 Cl^- 并未完全浸入涂层，说明涂层的物理屏蔽 Cl^- 作用效果明显，该过程尚处于涂层防腐蚀行为的第一个过程，体现出较好的耐腐蚀性能。与 Machu 试验结果分析类似，在实际使用过程中可对涂层进行监控，随时修补与完善。

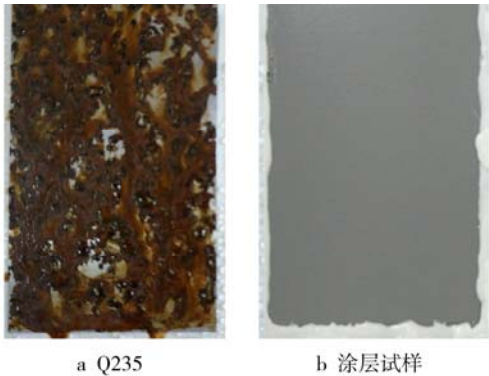


图 7 裸 Q235 钢和涂层试样盐雾试验 240 h 后表面形貌
Fig.7 The surface morphology of Q235 steel and coated sample salt spray tested for 240 h:a) Q235steel; b) coated sample

3 结论

以带锈防锈蚀涂料为原料,在 Q235 钢表面经过刷涂法制备的防锈蚀涂层的厚度约为 12 μm ,硬度可达 5H,与基体结合力为 1 级,具有较高的机械强度,与涂层的结合力高。涂层中的溶剂已完全浸润、浸入,并与铁氧化物反应形成稳定物,从而在 Q235 钢表面形成均匀、致密、结合强度高的封闭带锈涂层。涂层在 5%NaCl+0.6% H_2O_2 的腐蚀介质、N-甲基吡咯烷酮有机溶剂、3.5%NaCl 盐雾试验环境中均表现出较好的耐蚀行为。在兔笼用 Q235 钢表面不经过预处理,直接原位制备带锈防锈蚀涂层可有效提高试样的耐蚀性能。

参考文献:

- [1] 牛艳,林振龙,林国基,等. Q235 钢在海洋铁细菌作用下的腐蚀行为研究[J]. 海洋环境科学, 2014, 33(5): 739—744.
NIU Yan, LIN Zhen-long, LIN Guo-ji, et al. Research on Corrosion Behavior of Q235 Steel in Marine Iron-oxidizing Bacteria[J]. Marine Environmental Science, 2014, 33(5): 739—744.
- [2] 王奎涛,孟庆来,翟朋达,等. 过氧乙酸中硅酸钠对 Q235 钢的缓蚀影响[J]. 表面技术, 2015, 44(12): 122—126.
WANG Kiu-tao, MENG Qing-lai, ZHAI Peng-da et al. Corrosion Inhibition Effect of Sodium Silicate in Peroxyacetic Acid for Q235 Steel[J]. Surface Technology, 2015, 44(12): 122—126.
- [3] 张曼,陈朝轶,李军旗,等. 铝酸钠溶液中 Na_2S 对 Q235 钢腐蚀的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(8): 86—91.
ZHANG Man, CHEN Chao-tie, LI Jun-qi, et al. Effect of Na_2S in Sodium Aluminate Solution on the Corrosion Behavior of Q235 Steel[J]. Surface Technology, 2015, 44(8): 86—91.
- [4] Spinks G M, Dominis A J, Wallace G G, et al. Electroactive Conducting Polymers for Corrosion Control[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2002, 6(2): 85—100.
- [5] 陈启武. 镀铜焊丝防锈介质涂抹装置[J]. 金属制品, 2004, 30(02): 46.
CHEN Qi-wu. Copper Wire Rust-proof Medium Applicator Device[J]. Steel Wire Products, 2004, 30(02): 46.
- [6] Tallman D E, Spinks G, Dominis A, et al. Electroactive Conducting Polymers for Corrosion Control[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2002, 6(2): 73—84.
- [7] 赵欢,吕晓璇,周圣文,等. 金属防护用超疏水表面主要制备方法及应用研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(12): 49—55.
ZHAO Huan, LU Xiao-xuan, ZHOU Sheng-wen, et al. Research Progress in the Preparation Methods and Applications of the Superhydrophobic Surface for Metal Protection[J]. Surface Technology, 2015, 44(12): 49—55.
- [8] 毛礼娜,殷超凡,陈启明. HPA 对 Q235 钢在碱性溶液中的缓蚀性能[J]. 表面技术, 2015, 44(11): 79—86.
MAO Zha-na, YIN Chao-fan, CHEN Qi-ming. Electroactive Conducting Polymers for Corrosion Control[J]. Surface Technology, 2015, 44(11): 79—86.
- [9] 邓桂芳. 防腐涂料发展趋势分析[J]. 化学工业, 2015, 33(2-3): 28—32.
DENG Gui-fang. Analysis for the Development Trend of Anti-corrosion Coatings[J]. Chemical Industry, 2015, 33(2-3): 28—32.
- [10] 乔红超,赵吉宾,陆莹. 激光诱导冲击波应用技术研究现状[J]. 表面技术, 2016, 45(01): 1—6.
QIAO Hong-chao, ZHAO Ji-bin, LU Ying. Current Status of Laser-induced Shock Wave Application Technology [J]. Surface Technology, 2016, 45(01): 1—6.
- [11] 杜克敏. 水性带锈涂料的现状[J]. 涂料技术与文摘, 2010, 3(03): 10—14.
DU Ke-min. Current Situation of Water-based Residual Rust Paint[J]. Coatings Technology & Abstracts, 2010, 3(03): 10—14.
- [12] 杨印臣. 带锈涂料及其应用[J]. 腐蚀与防护, 1997, 18(06): 22—24.
YANG Yin-chen. Rust Paint and its Application[J]. Corrosion & Protection, 1997, 18(06): 22—24.
- [13] 吴小芳. 国内外带锈涂料的发展概况[J]. 上海涂料, 2000, 1(01): 28—30.
WU Xiao-fang. Development Situation at Home and Abroad with a Rust paint[J]. Shanghai Coatings, 2000, 1(01): 28—30.
- [14] 贾丛丛,王恩青,葛芳芳,等. Si 含量对 CrSiN 涂层结构和性能的影响[J]. 表面技术, 2016, 01(01): 62—68.
JIA Cong-cong, WANG En-qing, GE Fang-fang, et al. Influence of Si Content on Structure and Properties of CrSiN Coatings[J]. Surface Technology, 2016, 01(01): 62—68.
- [15] 虞兆年. 涂料工艺: 第二分册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.
YU Zhao-nian. Coating Technology: Volume II[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1996.
- [16] 刘国成. 聚氧乙烯醚磷酸酯的制备及应用[J]. 精细石油化工, (6): 68—70.
LIU Guo-cheng. Polyoxyethylene Ethers of Preparation and Application of Phosphate[J]. Petrochemicals, (6): 68—70.
- [17] 涂沛楷. 聚氧乙烯醚磷酸酯的合成与应用[J]. 广州化工, (2): 39—41.
TU Pei-kai. Synthesis and Application of Polyoxyethylene ether Phosphate Cool[J]. Guangzhou Chemical Industry, (2): 39—41.
- [18] 江水旺,陶乃旺,王华清. 涂层附着力测试方法分析比较[J]. 上海涂料, 2015, 53(7): 38—42.
WANG Shui-wang, TAO Nai-wang, WANG Huaqing. Analysis and Comparison of Coating Adhesion Test Method[J]. Shanghai Coatings, 2015, 53(7): 38—42.