

轨腰仿生自分层防腐梯度涂料合成及影响因素和结构探究

郑禹¹, 胡萍^{1,2}, 李珂¹, 李建平³, 黄樟华²

(1. 武汉理工大学 化学化工与生命科学学院, 武汉 430070; 2. 浙江宝晟铁路新材料科技有限公司, 浙江 嵊州 312400; 3. 中国铁路集团公司上海局杭州工务段, 杭州 310000)

摘要: 目的 仿荷藕结构及功能, 制备一种自分层防腐涂料。方法 合成聚氨酯改性环氧树脂 (PU/EP) 及氟硅改性丙烯酸树脂 (氟硅改性 PAA), 将两种树脂共混形成自分层涂料。通过铅笔硬度测试、机械性能测试、接触角测试、耐老化测试、划格法附着力测试、电化学阻抗测试等, 分别评价两种树脂比例、混合溶剂比例对涂膜自分层行为及性能的影响, 并通过 SEM-EDS、红外光谱等表征技术分析涂膜分层后的结构。结果 当 PU/EP : 氟硅改性 PAA=1 : 1 时, 接触角达到 96.0°, 柔韧性为 0.5 mm, 耐冲击为 50 cm, 附着力等级为 1, 失光率降至 19%; 乙酸丁酯 (NBAC) : 正丁醇 (NBA)=4 : 6 时, 涂膜分层情况良好, 接触角达到 107.7°, 浸泡水中 48 h 耐水性无变化, 失光率降至 17%。SEM-EDS、红外光谱分析表明, 自分层涂膜上层为氟硅改性 PAA、底层为 PU/EP, 中间存在过渡涂层, 过渡层两种树脂中的—COOH、—OH、环氧基发生反应, 使整个涂层更具稳定性。经由 EIS 分析, 在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 40 天后, 腐蚀介质没有渗透涂膜到达基底金属界面。结论 制备的轨腰仿生自分层涂膜的机械性能、附着力、疏水性、耐老化、防腐蚀性优异, 涂膜结构稳定。

关键词: 涂料; 环氧树脂; 丙烯酸树脂; 轨腰; 自分层; 仿生荷藕结构; 防腐蚀; 涂膜结构

中图分类号: TQ630 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2020)01-0245-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.01.029

Synthesis, Influencing Factors and Structure of Bionic Self-layering Anti-corrosion Gradient Coating for Rail Waist

ZHENG Yu¹, HU Ping^{1,2}, LI Ke¹, LI Jian-ping³, HUANG Zhang-hua²

(1. School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Zhejiang Baosheng Railway New Materials Technology Co., Ltd, Shengzhou 312400, China;

3. Hangzhou Works Section of Shanghai Bureau of China Railway Group Corporation, Hangzhou 310000, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare a self-layering anticorrosive coating based on the structure and function of the lotus. Self-layering coatings were prepared by mixing polyurethane modified epoxy resin (PU/EP) and fluorosilicone modified acrylic

收稿日期: 2019-07-03; 修订日期: 2019-12-03

Received: 2019-07-03; Revised: 2019-12-03

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51075311); 铁路轮轨摩擦控制产品研发 (611609921)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51075311), Develop Friction Control Products for Railway Wheels and Tracks (611609921)

作者简介: 郑禹 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为轨道保护材料。

Biography: ZHENG Yu (1993—), Male, Master, Research focus: track protection material.

通讯作者: 胡萍 (1962—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为轨道防腐蚀保护及摩擦控制。邮箱: huping87850507@126.com

Corresponding author: HU Ping (1962—), Female, Doctor, Professor, Research focus: track anti-corrosion protection and control friction. E-mail: huping87850507@126.com

resin (fluorosilicon modified PAA). The effects of the ratio of two resins, and the mixed solvent ratio on self-layering behavior and performance were evaluated by pencil hardness test, mechanical property test, contact angle test, aging resistance test, cross-hatch adhesion test, and EIS test, etc. The structure of the coating layer was analyzed by SEM-EDS, FTIR and other characterization techniques. When PU/EP : fluorosilicone modified PAA was 1 : 1, the contact angle reached 96.0°, the flexibility was 0.5 mm, the impact resistance was 50 cm, the adhesion level was 1, and the loss rate was reduced to 19%; When NBAC : NBA was 4 : 6, the coating film stratification was good, the contact angle reached 107.7°, water resistance had no change after immersion in water for 48 h, and the loss rate was reduced to 17%. By SEM-EDS and FTIR, the upper layer of the coating film was fluorosilicone modified PAA, the bottom layer was PU/EP, and there was a transition coating in the middle. In the transition layer, —COOH, —OH and epoxy groups in two resins reacted make the entire coating more stable. After immersion in 3.5% NaCl solution for 40 days, the electrolyte solution did not penetrate into the interface between the coating and the base metal by the EIS test. Therefore, the prepared rail waist bionic self-layering coating has excellent mechanical properties, adhesion, hydrophobicity, aging resistance and anti-corrosion, and the coating film structure is stable.

KEY WORDS: coating; epoxy resin; acrylic resin; rail waist; self-layering; bionic lotus structure; anti-corrosion; coating structure

铁轨长期裸露在大气环境中,会受到各种环境因素(闷湿、高温、酸雨、冰冻、灰尘、尿液、酸碱化学性化学物质、污染气体等)腐蚀,极易发生损伤和毁坏。据相关数据显示,我国铁路轨道的设计使用寿命平均约为 10 年,而由于腐蚀的存在,实际的使用过程大大缩减,仅仅约有 5 年左右^[1-3]。

随着近几年各国对钢铁腐蚀的重视,越来越多的机构开始着手研究该课题。国内外研究增强钢轨耐蚀性能的方法主要是表面喷涂防护层,如喷涂防锈油^[4-6]、复合防护涂层^[7-10]、表面涂层保护^[11-13]、火焰喷涂合金涂膜^[14-17]等,但由于成本过高、施工困难、维护繁琐等,目前仍没有可以大规模的推广办法和产品。

为有效保护钢轨、降低施工难度和成本,人们研发了轨腰及扣件自分层梯度防腐蚀材料,研制的涂层按照荷藕结构进行仿生设计,如图 1 所示,喷涂后可自行分层,分层后的涂层表面疏水自清洁、抗紫外线,底层附着力强、耐腐蚀,中间层起稳定作用。本文深入探究了自制树脂的分层理论、影响因素、涂层分层结构,通过对比其防腐性能、机械性能、疏水性、附着力等,得到最佳配比,制备了高防腐的智能梯度仿生涂层。

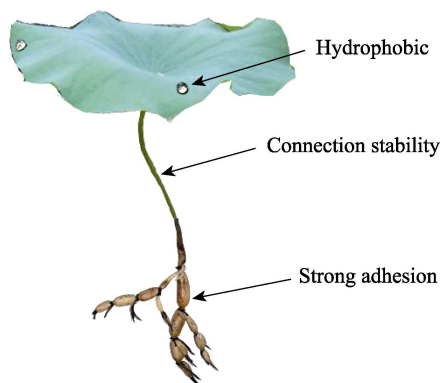


图 1 荷藕结构图
Fig.1 Lotus structure

1 试验

1.1 涂膜的制备

制备聚氨酯环氧树脂互穿网络 PU/EP。先向三口烧瓶中通 30 min N_2 ,然后称取 6 g 聚氨酯预聚物、34 g 环氧树脂(E44)、6.8 g 丙酮、0.2 g 有机硅消泡剂(AFE-1410),搅拌并升温至 70 °C,回流反应 4 h,之后停止加热,加入 0.2 g AFE-1410 并搅拌 1 h,降至室温取出。

制备氟硅改性丙烯酸树脂(氟硅改性 PAA)。先向三口烧瓶中通 30 min N_2 ,加入 1.2 g 乙烯基三甲氧基硅烷(VTMO)、6 g 正丁醇(NBA)、0.2 g AFE-1410、1.2 g 八甲基环四硅氧烷(D4),开启回流装置,搅拌升温至 70 °C,滴加 0.8 g 苯乙烯(St)、0.6 g 过氧化苯甲酰(BPO)、1.6 g 甲基丙烯酸羟乙酯、3.2 g 甲基丙烯酸甲酯(MMA)、4 g 丙烯酸丁酯(BA),滴加 1 h 并保温 1 h 后,再滴加 0.6 g BPO、0.8 g St、3.2 g MMA、4 g BA、0.2 g AFE-1410、8 g 甲基丙烯酸六氟丁酯(HFBMA),滴加 2 h 后保温 2 h,降至室温取出。

将乙酸丁酯(NBAC)、NBA、氟硅改性 PAA、DOP、AFE-1410 加入三口烧瓶中搅拌 1 h,最后加入固化剂 T31 搅拌 10 min,之后参照 GB 1727—92(刷涂法),涂至马口铁片上,即快速均匀地沿横纵方向涂刷均匀,控制涂膜干膜厚度为 $(45 \pm 5) \mu m$ 。

1.2 轨腰自分层树脂合成原理

聚氨酯预聚物改性 E44(PU/EP)机理如图 2 所示。

氟硅改性丙烯酸树脂(氟硅改性 PAA)机理如图 3 所示。

1.3 测试与表征

采用 Nicolet iS5 红外光谱仪对涂膜进行 FTIR 表征;

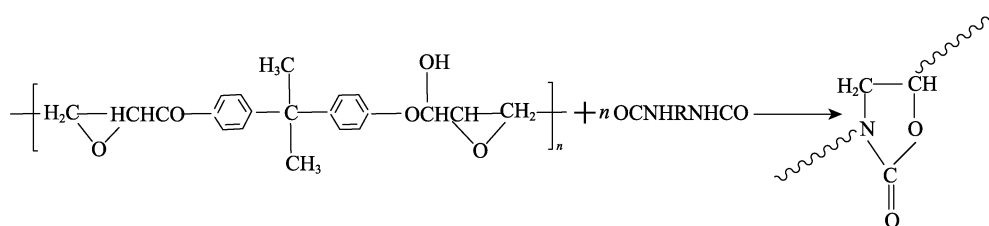


图 2 PU/EP 互穿网络机理
Fig.2 Principle of PU/EP interpenetrating network

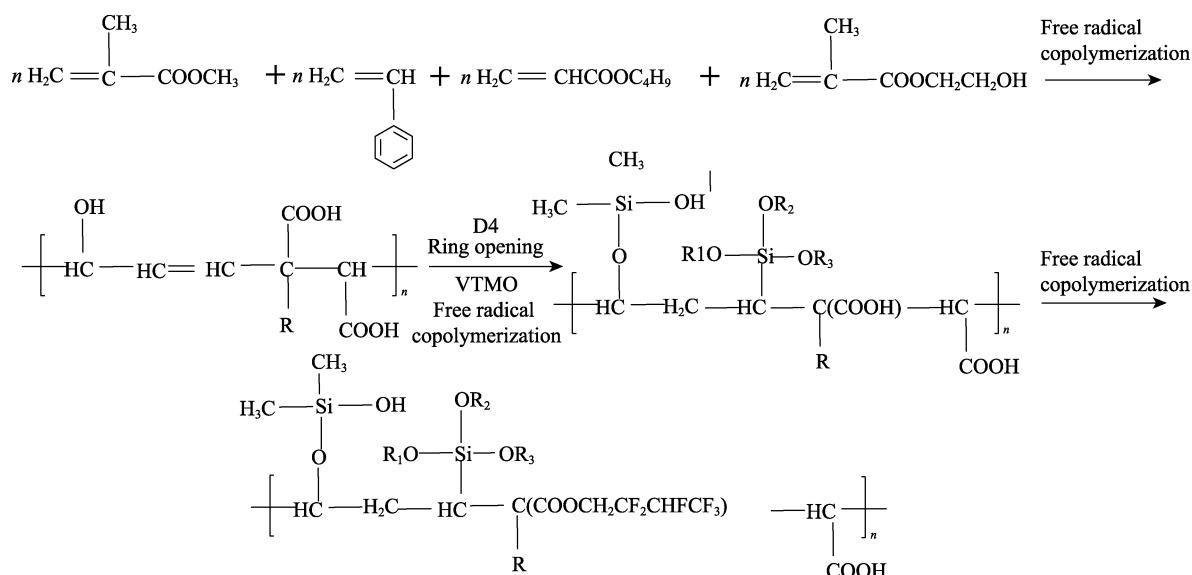


图 3 氟硅改性 PAA 机理
Fig.3 Principle of fluorosilicon modified PAA

通过 JSM-IT300 扫描电子显微镜观察涂膜横截面形貌及上下面元素;通过 JC2000CS 接触角测试仪测试涂层的水接触角和正十六烷接触角,每次用量保持在 1~2 μL ,在漆层的不同位置分别测定 5 次,取平均值;采用 SCZN-L 紫外老化箱测试涂膜失光率,以此判断抗紫外线性能。

依照 GB/T 6739—2006 测试涂膜硬度,依照 GB/T 1764—79 测试涂膜厚度,依照 GB/T 1720—1979 测试涂膜附着力,依照 GB/T 1731—1993 测试涂膜柔韧性,依照 GB/T 1728—79 测试涂膜表干、实干时间,依照 GB/T 1732—1993 测试涂膜耐冲击性能,依照 GB/T 1733—93 测试涂膜耐水性,依照 GB/T 1771—2007 测试涂膜耐盐雾性。

通过 CS2350 电化学工作站测试涂膜电化学阻抗谱,以饱和甘汞电极为参比电极,以石墨电极为辅助电极。电化学阻抗谱频率在 10^{-2} ~ 10^5 Hz 之间,交流幅值为 20 mV,工作范围为 1 cm^2 ,电解质溶液为 3.5%NaCl 溶液。

2 结果与讨论

2.1 自分层理论分析

涂膜进行自行分层行为最重要的先决条件是表面层、底层成膜物质互不相容。通过透反射显微镜观察自制的两种树脂相容情况,如图 4 所示。

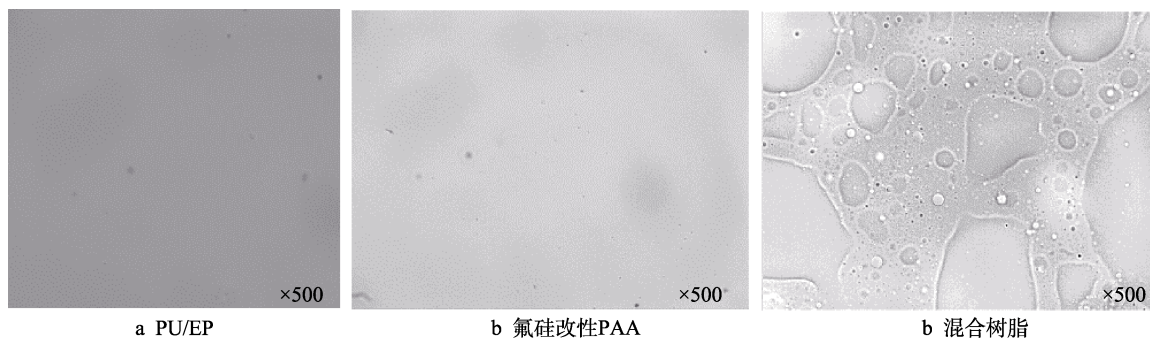


图 4 显微镜测定膜表面形态图

Fig.4 Membrane surface morphology determined by microscopy: a) PU/EP; b) fluorosilicon modified PAA; c) mixed resin

从图 4 中可明显看出, PU/EP 树脂和氟硅改性 PAA 的膜表面均一透明(图 4a、b), 但两种树脂混合后的涂膜出现了明显的相分离(图 4c), 说明 PU/EP、氟硅改性 PAA 两种自制树脂不相容。

除了两种树脂不相容以外, 此次研究选取的树脂要符合表面能理论, 表面能理论的核心要素是以下两点: 1) 当涂料涂布在钢轨表面时, 树脂与钢轨之间的界面张力差会造成两种树脂对底材的润湿性不同。一种树脂与钢轨润湿性较好, 会向底面迁移成为底漆; 另一种树脂与钢轨润湿性差, 会被排挤到表面作为面漆。2) 分层后总表面能和界面能为最小。故树脂和底材的表面能之间应该满足以下公式^[18]:

$$\gamma_{s1} - \gamma_{s2} - \gamma_{12} \geq 0 \quad (1)$$

$$\gamma_s - (\gamma_1 + \gamma_{s2} + \gamma_{12}) \geq 0 \quad (2)$$

$$\gamma_{s1} + \gamma_2 - (\gamma_1 + \gamma_{s2}) \geq 0 \quad (3)$$

式中, γ_1 为氟硅改性 PAA 的表面能; γ_2 为 PU/EP 树脂的表面能; γ_s 为钢轨基材的表面能; γ_{s1} 为氟硅改性 PAA 和钢轨基材的界面能; γ_{s2} 为 PU/EP 树脂和钢轨基材的界面能; γ_{12} 为氟硅改性 PAA 和 PU/EP 树脂

之间的界面能。当满足以上 3 个公式时, 涂料即有 70% 以上的可能发生自分层行为。

使用 Owens 二液法计算钢轨、PU/EP 和氟硅改性 PAA 的表面能, 计算式为式(4)—(6)^[19]:

$$\gamma_{L_1} (1 + \cos \theta_1) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_{L_1}^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_{L_1}^p} \quad (4)$$

$$\gamma_{L_2} (1 + \cos \theta_2) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_{L_2}^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_{L_2}^p} \quad (5)$$

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (6)$$

式中, 水的 γ_{L_1} 、 $\gamma_{L_1}^d$ 和 $\gamma_{L_1}^p$ 分别为 72.8、21.8、51.0 mJ/m², 正十六烷的 γ_{L_2} 、 $\gamma_{L_2}^d$ 和 $\gamma_{L_2}^p$ 分别为 27.6、27.6、0 mJ/m², θ_1 和 θ_2 分别表示涂膜的水接触角和正十六烷接触角。

自制树脂、钢轨基材以及各自界面的表面能见表 1。得到树脂和钢轨基材的表面能以后, 还需要对界面能进行计算, 界面能计算公式如式(7)所示。将计算好的界面能带入式(1)—(3), 验证涂料是否会发生自分层。计算结果如表 2 所示。

$$\gamma_{ab} = (\sqrt{\gamma_a} - \sqrt{\gamma_b})^2 / (1 - 0.015\sqrt{\gamma_a \gamma_b}) \quad (7)$$

表 1 自制树脂及钢轨基材的表面能
Tab.1 Surface energy of self-made resin and rail substrates

	Rail	PU/EP	Fluorosilicon modified PAA	γ_{12}	γ_{s1}	γ_{s2}
$\theta_1/(\circ)$	42.75	56.25	110.50	—	—	—
$\theta_2/(\circ)$	0	11.25	6.25	—	—	—
Surface energy/(mJ·m ⁻²)	$\gamma_s=52.21$	$\gamma_2=43.78$	$\gamma_1=27.74$	2.62	7.10	1.28

表 2 界面能自分层理论计算
Tab.2 Interface energy self-layering theory calculation

	$\gamma_{s1} - \gamma_{12} - \gamma_{s2}$	$\gamma_s - (\gamma_{12} + \gamma_{s2} + \gamma_1)$	$\gamma_{s1} - \gamma_{s2} - \gamma_1 + \gamma_2$
Result	3.21	17.60	19.01

根据上表可以得出结论, 本论文中制备的 PU/EP、氟硅改性 PAA 树脂本身能发生自分层行为。

2.2 NBAC 与 NBA 的比例对涂膜性能的影响

关于溶剂型自分层涂料, 溶剂需为混合溶剂且满足 2 个条件: 一是两种树脂可溶于其中一种挥发性相对较高的溶剂, 另一种溶剂要挥发慢、表面张力小且只溶解表层树脂; 二是混合溶剂挥发速率不能过高, 因为分层需要时间, 成膜物质需在黏度不过高时分层成膜。

本文选取 NBAC、NBA 作为混合溶剂, NBAC 的相对挥发速率为 1, NBA 的相对挥发速率为 0.44, 且自制的两种树脂均可溶于 NBAC, 氟硅改性 PAA 只溶于 NBA, 符合设计分层的要求。混合溶剂之间的比例对涂层分层具有很大影响, 设定 NBAC 与 NBA 总量为 50%, 两者之间比例为 9:1、8:2、7:3、6:4、5:5、4:6、3:7、2:8、1:9, 通过性能测试确定两者最佳比例。在 2:8、1:9 两种比例下,

涂料中有部分物质未溶解。这是由于 NABC 比例过低, 使得混合溶剂整体溶解度降低, 故对该两种比例不做研究。两种溶剂不同比例对涂膜性能的影响如表 3、图 5 所示。

表 3 涂膜性能与溶剂之间比例的关系
Tab.3 Relationship between film properties and solvent ratio

Proportion	Dry time/h	Hard time/h	Water resistance (48 h)	Rate of loss of light/%
9:1	2.83	6.00	Whitening	51
8:2	3.00	6.50	Whitening	50
7:3	3.17	7.00	Whitening	48
6:4	3.33	7.50	Whitening	25
5:5	3.50	7.50	Unchanged	19
4:6	3.50	7.50	Unchanged	17
3:7	3.67	8.00	Unchanged	17

由表 3、图 5 可知, 随着 NBAC 的占比减少, 涂膜的表干、实干时间增加, 主要是由于 NBAC 相对挥发速率大于 NBA, 当 NBAC 占比减少时, 导致混合溶剂整体挥发速率下降。此外, 随着 NBAC 占比减少, 涂膜的耐水性、耐老化、疏水性提高, 说明 PU/EP、氟硅改性 PAA 发生分层, 且氟硅改性 PAA 迁移至涂膜表面。

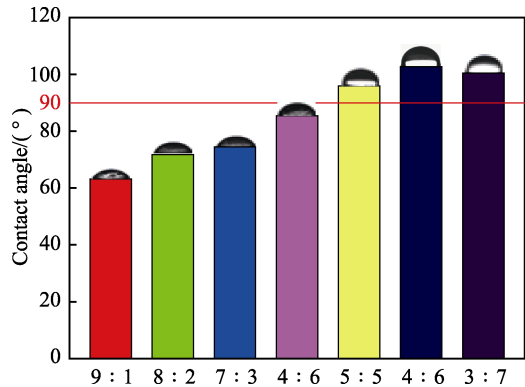


图 5 两种溶剂不同配比对涂膜水接触角的影响
Fig.5 Effect of two solvents with different ratios on the coating film water contact angle

这是由于随着混合溶剂的挥发，NBAC 挥发较快，使得 PU/EP 逐渐析出，此时当 NBA 量较多时，涂料整体黏度不大，使 PU/EP、氟硅改性 PAA 有充足的时间发生相互分离和迁移，最终形成梯度涂层。权衡涂膜的综合性能，选取 NBAC 与 NBA 比例为 4 : 6。

2.3 PU/EP 与氟硅改性 PAA 的比例对涂膜性能的影响

PU/EP、氟硅改性 PAA 之间的比例对涂膜的机械

性能、疏水性、耐老化性等都有很大影响，设定 PU/EP 与氟硅改性 PAA 总量为 30%，两者之间比例为 1 : 0、1 : 0.4、1 : 0.8、1 : 1、1 : 1.2、1 : 1.6、1 : 2、0 : 1 进行试验。涂膜性能与两种树脂不同配比的关系如表 4、图 6 所示。

由表 4、图 6 可知，随着氟硅改性 PAA 的占比增大，涂膜的疏水性、耐老化性提高，但铅笔硬度下降，由于氟硅改性 PAA 具有耐老化性、疏水性，说明氟硅改性 PAA 自动分布在涂层表面，同时由于氟硅改性 PAA 膜的铅笔硬度低于 PU/EP，随着其含量的增加，使得涂膜的耐老化、疏水性能提高，铅笔硬度降低。此外，涂膜的柔韧性提高，耐冲击性先升高后降低，这是因为氟硅改性 PAA 比 PU/EP 的柔韧性、耐冲击性好。随着氟硅改性 PAA 的占比增大，涂膜的附着力下降，这是因为与基材接触的是 PU/EP，当 PU/EP 量减少时，PU/EP 中的环氧键与钢材表面的离子开环形成的化学键以及羟基、醚键与基材产生较强的范德华力和氢键都会减少，导致附着力下降。权衡涂膜的综合性能，选取 PU/EP 与氟硅改性 PAA 比例为 1 : 1，此时，接触角达到 96.0°，柔韧性为 0.5 mm，耐冲击为 50 cm，附着力等级为 1，失光率降至 19%。

表 4 涂膜性能与树脂之间比例的关系
Tab.4 Relationship between film properties and resin ratio

PU/EP:Fluorosilicon modified PAA	Flexibility/mm	Impact resistance/cm	Hardness	Adhension/grade	Rate of loss of light/%
1 : 0	2.5	27	3H	1	67
1 : 0.4	2	35	3H	1	42
1 : 0.8	1	40	2H	1	31
1 : 1	0.5	50	2H	1	19
1 : 1.2	0.5	50	HB	2	17
1 : 1.6	0.5	48	B	4	18
1 : 2	0.5	42	B	4	16
0 : 1	0.5	37	B	4	14

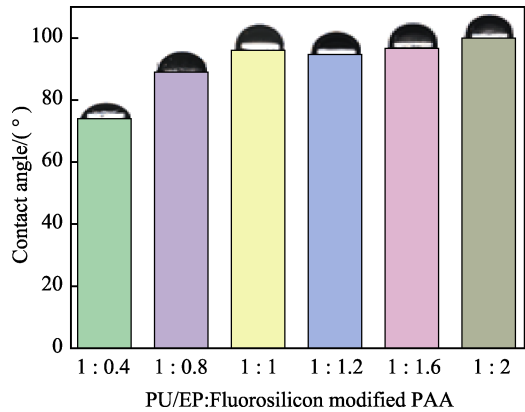


图 6 两种树脂不同比例对涂膜水接触角的影响
Fig.6 Effect of two resins with different ratios on the coating film water contact angle

2.4 涂膜结构分析

按上述最佳用量比例进行试验，根据涂料发生自分层行为以后，其上表面和底面的树脂构成会产生明显的不同，因此上表面和底面的水接触角也会有变化。故通过验证涂料上表面和底面的水接触角来验证涂料的分层情况，如图 7 所示。

从图 7 可知，自制 PU/EP、氟硅改性 PAA 制备的涂层，其表面和底面的水接触角基本一致，并且 PU/EP 的水接触角要远远小于氟硅改性 PAA。在混合涂料中，涂层表面和底面的水接触角出现了较大的不同，其表面接触角要比底面接触角大，而且可以发现其表面水接触角与氟硅改性 PAA 相近，而底面接触角与 PU/EP 涂层相近。通过接触角实验可知，涂层

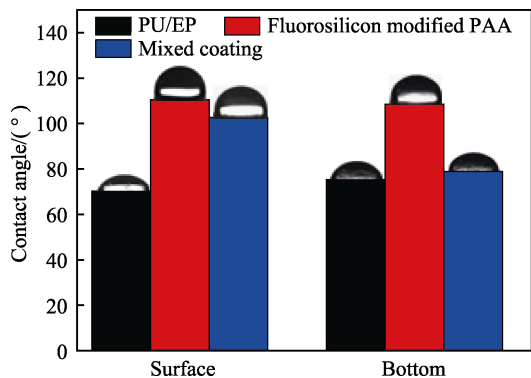


图 7 涂层上表面及底面水接触角

Fig.7 Water contact angle of coating surface layer and bottom layer

具有分层可能,但还需进一步验证。

通过 EDS 对涂膜的表面、底面进行元素成分分析,进而分析涂层的分层状况。EDS 测定结果如图 8 和表 5 所示。

由图 8、表 5 可知,涂膜表面元素除了 C、O 以外,还含有 1.08% 的 F 和 0.4% 的 Si,但涂层底面 F、Si 含量为 0,说明氟硅改性 PAA 主要分布在涂层表面,涂膜底面没有氟硅改性 PAA。故通过 EDS 元素分析可知,涂层具有分层行为。

涂层的截面形貌一定程度上可以表征内部相界面情况。本试验通过对涂层进行液氮脆断并观察断面形貌的方法,来判断内部结构是否发生相分离。通过扫描电镜可以清晰地观察到不同树脂片的断面形貌,本文分别对 PU/EP 涂层、氟硅改性 PAA 涂层、混合涂层的断面进行扫描电镜分析,如图 9 所示。

从图 9a、c 可以看出,PU/EP 涂层、氟硅改性 PAA 涂层截面的表面与底层形貌均一,且氟硅改性 PAA 涂层截面形貌更为致密。从图 9b 可知,混合涂层截面形貌出现了梯度变化,表层致密,与氟硅改性 PAA 涂层截面形貌一致,底层与 PU/EP 涂层截面形貌一致,这与 EDS 元素分析结果一致。这是因为混合涂层中间出现过渡层,两种树脂相互交融,使整个涂层性能更加稳定。

表 5 混合涂层上下 EDS 数据
Tab.5 EDS data of mixed coating surface layer and bottom layer

Coating	C	O	F	Si	Cl
Surface	26.22	70.3	1.08	0.4	1.86
Bottom	27.52	72.48	0	0	0.01

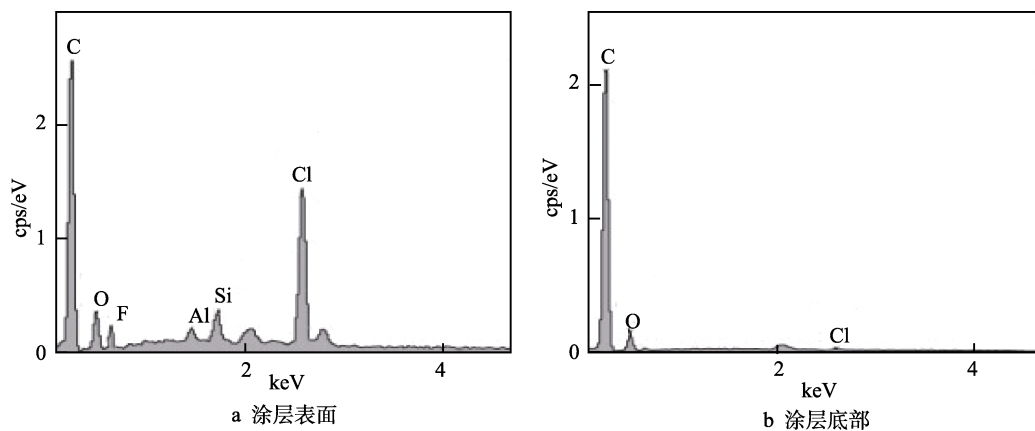
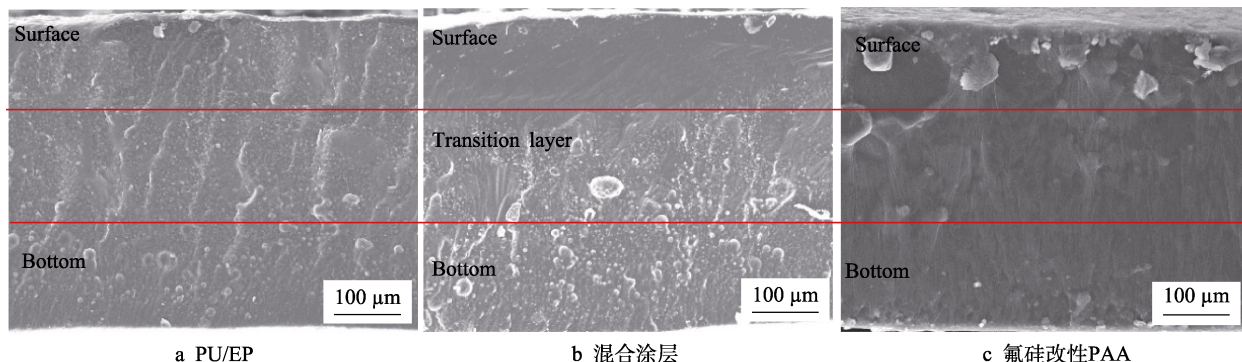


图 8 混合涂层上下 EDS 能谱

Fig.8 EDS of mixed coating surface layer and bottom layer: a) surface of coating; b) bottom of coating



a PU/EP

b 混合涂层

c 氟硅改性PAA

图 9 涂层截面的 SEM 图

Fig.9 SEM of the coating cross section: a) PU/EP; b) mixed coating; c) fluorosilicon modified PAA

进一步依据 PU/EP 与氟硅改性 PAA 所带官能团不同, 将涂层进行切割, 保证涂层表面、中间层与底层厚度分别为 $(15 \pm 5) \mu\text{m}$ 。通过 FTIR 分析涂层表面、中间层与底层的官能团, 从而分析梯度涂层内部结构的变化, 如图 10 所示。

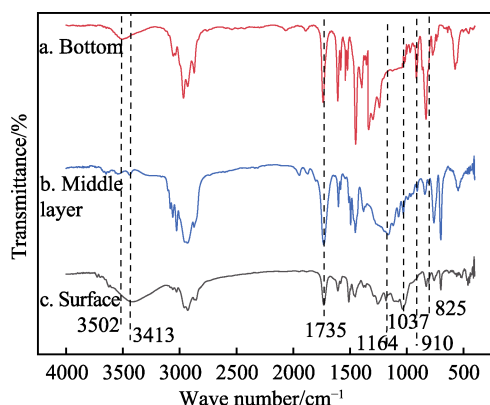


图 10 涂膜表层、中间层、底层红外分析
Fig.10 FT-IR spectra of coating surface layer, middle layer and bottom layer

图 10 中曲线 a、b、c 分别为涂层底层、中间层与面层的红外吸收曲线。 910 cm^{-1} 处为环氧基团的特征吸收峰, 但在曲线 c 中, 910 cm^{-1} 处没有峰, 且曲线 a 中该处峰比曲线 b 的大, 表明在涂层表面无

PU/EP, 而且中间层的 PU/EP 含量小于底层。曲线 b、c 在 825 、 1037 、 1164 cm^{-1} 均有特征吸收峰, 分别为 C—F 吸收峰、Si—O—C 反对称伸缩振动峰、—CF₃ 伸缩振动峰, 曲线 a 中没有该三处峰, 说明氟硅改性 PAA 存在于涂层表面、中间层, 底层没有氟硅改性 PAA。在 1735 cm^{-1} 附近表现为 C=O 键的吸收峰, 且该处曲线 b 的峰大于曲线 a、c, 可能是由于中间层包括两种树脂, 导致 C=O 含量增加。此外, 曲线 a、c 中 3502 cm^{-1} 与 3413 cm^{-1} 附近表现为—OH 特征吸收峰, 但曲线 b 中—OH 峰几乎没有, 有可能是在涂层中间层, PU/EP 和氟硅改性 PAA 中的—OH 分别与环氧基、—COOH 反应, 使得中间层—OH 减少。

通过红外光谱数据分析, 说明整个涂层形成梯度变化, 底层为 PU/EP, 表面为氟硅改性 PAA, 中间层为过渡涂层, 包含两种树脂, 且 PU/EP 与氟硅改性 PAA 反应生成—O—C—O—、C=O, 使整个涂膜更加稳定。

2.5 梯度自分层结构模型探究

通过前面的试验以及对涂膜的表征及分析可知, PU/EP 对钢材润湿性强, 向钢材方向自发迁移, 将氟硅改性 PAA 排挤到表面, 且中间存在过渡层, 形成梯度涂膜, 图 11 为涂层自分层界面状态图, 图 12 为自分层梯度涂层机理图。

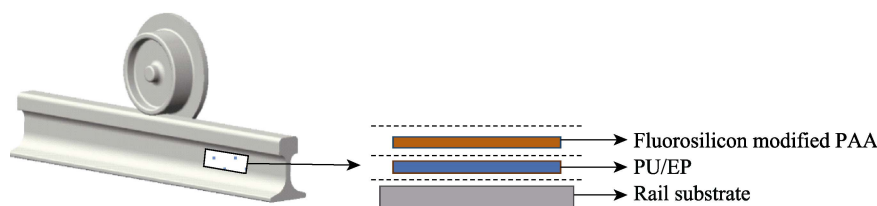


图 11 涂膜自分层界面状态
Fig.11 State of coating film self-layering interface

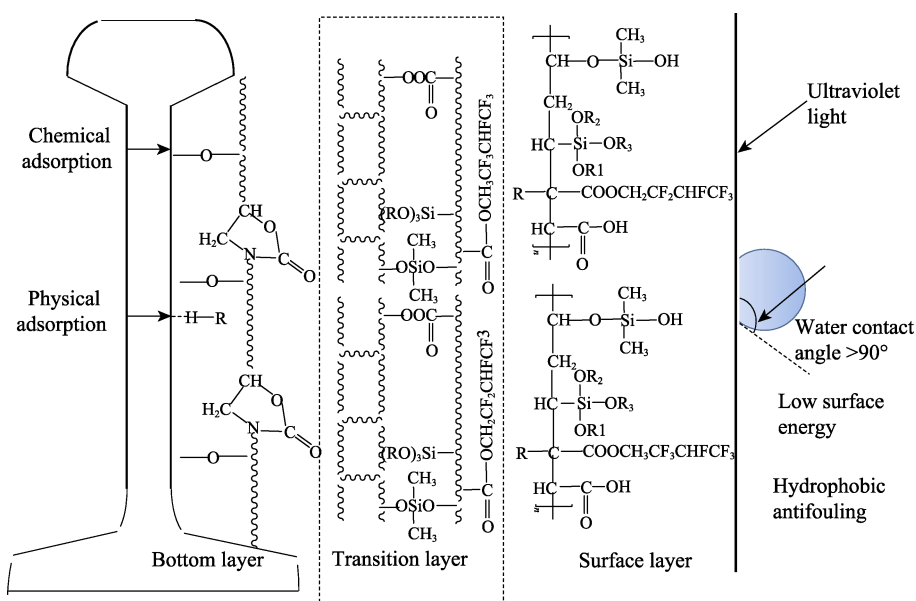


图 12 自分层梯度涂层结构图
Fig.12 Self-layering gradient coating structure

如图 11、图 12 所示, PU/EP 迁移至钢材表面, PU/EP 中的环氧键与钢材表面的离子开环形成化学键, 同时极性的羟基、醚键与钢材产生较强的范德华力和氢键, 此外羊毛脂、石油磺酸钡与钢材形成氢键, 与 PU/EP 一同产生强附着力。在过渡涂层中, PU/EP 中的一 OH、环氧基团分别与氟硅改性 PAA 中的一 COOH、—OH 反应, 形成过渡涂层, 使得涂层整体更具稳定性。氟硅改性 PAA 被排挤到表面, 形成表层, 由于 PAA 具备抗老化性, 并且经过氟硅改性后的 PAA 具备优异的疏水性、防污性, 故整个梯度涂层具备良好的附着力、稳定的结构、抗老化、疏水防污等性能, 符合荷藕结构特性。

2.6 自清洁性分析

将液滴滴到涂层表面, 液滴很容易滚动, 说明涂

层具有很好的自清洁性^[20]。将 0.4 g 碳粉撒在涂层的表面, 用 10 mL 水流经涂层表面, 其结果如图 13 所示。

从图 13 可明显看出, 自分层涂膜、氟硅改性 PAA 涂膜的自清洁能力远远高于 PU/EP 涂膜, 且两者自清洁程度相当, 主要是由于两种涂层表面均分布了 C—F、Si—O—C 等低表面能基团, 故具有优异的自清洁能力。

2.7 阻抗分析

图 14 为 PU/EP 涂膜、自分层涂膜、氟硅改性 PAA 涂膜在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀不同阶段 (1 d、40 d) 后得到的 Nyquist 图和 Bode 图。图 15 为涂膜腐蚀不同阶段的等效电路图。电路图中 R_s 代表溶液电阻, R_c 代表涂膜电阻, C_c 代表涂膜电容, W 表示 Warburg 阻抗。表 6 为各涂层在不同浸泡时期的阻抗拟合阻值。

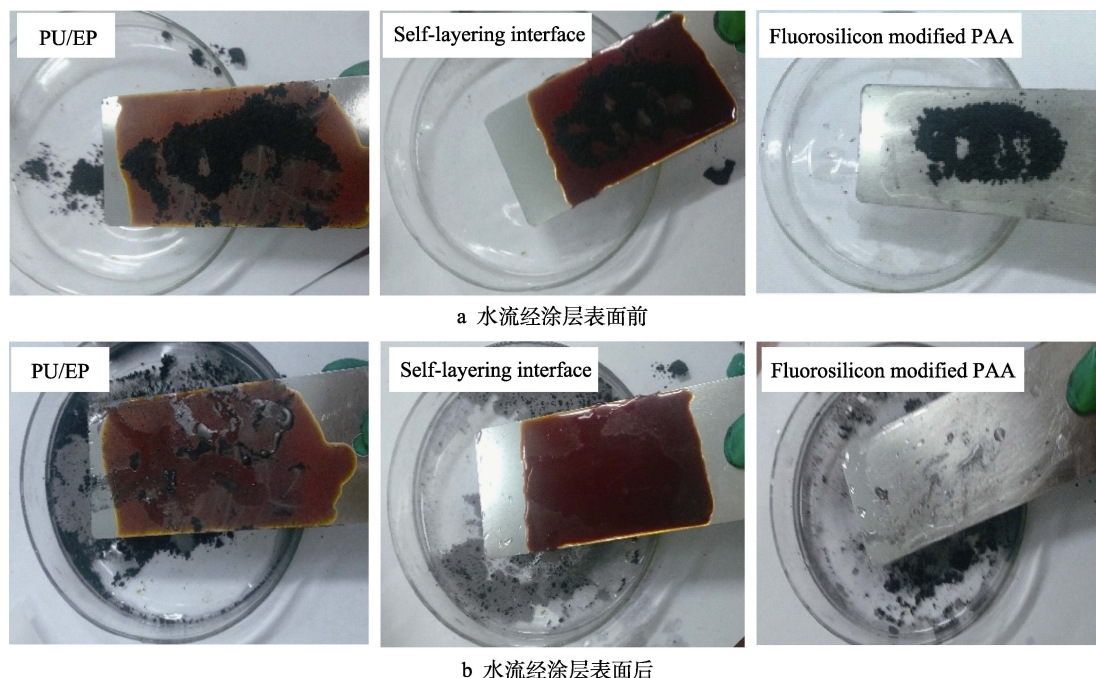


图 13 涂层表面自清洁性能测试图

Fig.13 Self-cleaning performance test of coating surface: a) before the water flows through the surface of the coating; b) after the water flows through the surface of the coating)

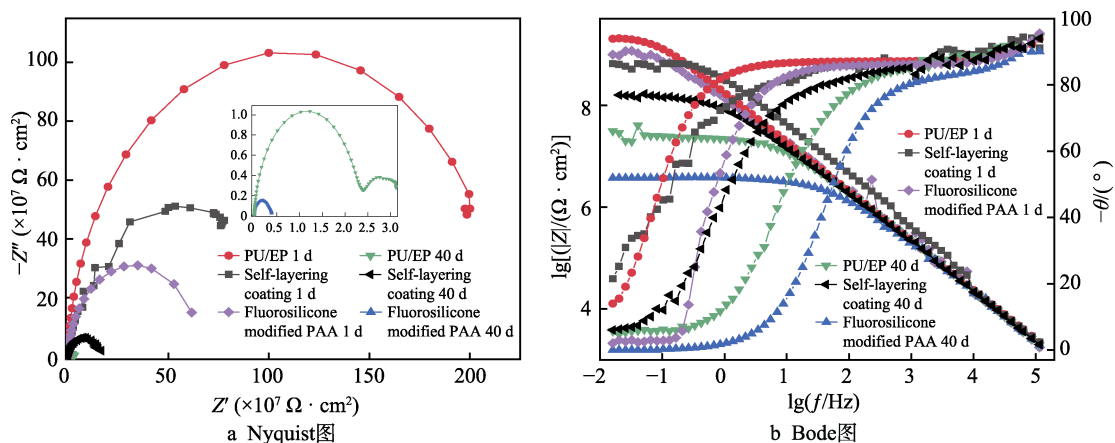


图 14 浸泡试验自分层涂层 EIS 图

Fig.14 EIS of the coating in the immersion test: a) Nyquist diagram; b) Bode diagram

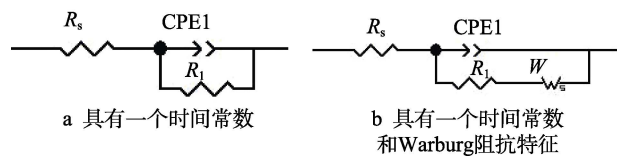


图 15 浸泡期涂层的等效电路图
Fig.15 Equivalent circuit diagram of coating during immersion: a) a time constant; b) a time constant and Warburg impedance characteristics

表 6 各涂层不同时期的阻抗拟合数据
Tab.6 Impedance fitting data for each coating during different periods

Sample	PU/EP	Self stratification	Fluorosilicon modified PAA
$R_1(1\text{ d})/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	2.22×10^9	1.02×10^9	6.69×10^8
$R_1(40\text{ d})/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	2.26×10^7	1.37×10^8	3.36×10^6

由图 14 可知，三种涂膜在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 1 d 时，Nyquist 图均显示为单容抗弧，Bode 图近似为一条直线，各个阶段等效电路图均为图 15a 所示。在浸泡 40 d 后，PU/EP 涂膜出现 Warburg 阻抗特征，说明此时腐蚀介质已经渗透涂膜到达基底金属界面，等效电路图为图 15b 所示。氟硅改性 PAA 涂膜为一个时间常数，等效电路图为图 15a，此时 R_1 为 $3.36\times10^6\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，其阻值小于 $10^7\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，涂膜已失效。自分层涂膜仍为一个时间常数且没有出现 Warburg 阻抗特征，说明此时腐蚀介质没有渗透涂膜到达基底金属界面，经图 15a 的等效电路拟合得到的 R_1 为 $1.37\times10^8\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，涂膜依旧具备优异的防腐性能，因为涂膜的面层由 PU/EP-氟硅改性 PAA 形成，结构致密且具有疏水性能，说明涂膜可以持久地阻绝腐蚀介质渗入，从而达到长期保护基材的效果。

3 结论

- 1) 设计的轨腰仿生防腐自分层涂料，符合荷藕结构，即面层疏水、底层附着力强，中间过渡涂层起连接作用，使整个涂层更具稳定性。
- 2) 通过分析及理论计算，自制树脂不互溶且符合表面能理论，可进行自分层行为。通过表征分析，涂料进行了自分层行为，涂膜表面层为氟硅改性 PAA，底层为 PU/EP，且中间含有过渡层。过渡层、氟硅改性 PAA 中的 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 可与 PU/EP 中的 $-\text{OH}$ 、环氧基发生反应。
- 3) 当 PU/EP：氟硅改性 PAA=1：1、NBAC：NBA=4：6 时，涂膜分层明显，且具有优异的耐冲击性、附着力、柔韧性、耐老化、疏水、防腐蚀等性能。

参考文献：

[1] 杨永勤，孙加平，张丽荣，等. 浅析复合材料在高速动

车组上的应用[J]. 铁道车辆, 2014, 52(5): 20-22.
YANG Yong-qin, SUN Jia-ping, ZHANG Li-rong, et al. Analysis of the application of composite materials in high-speed EMU[J]. Railway vehicles, 2014, 52(5): 20-22.
[2] 董锡明. 近代高速列车技术进展[J]. 铁道机车车辆, 2006, 26(5): 1-11.
DONG Xi-ming. Technique progress of modern high-speed train[J]. Railway locomotive and rolling stock, 2006, 26(5): 1-11.
[3] YUTTANANT B, KANOKWAN S, SAWALEE S, et al. Corrosion behavior of reverse-pulse electrodeposited Zn-Ni alloys in saline environment[J]. Journal of materials engineering and performance, 2014, 23(1): 302-307.
[4] 杨奔奔, 付洪瑞, 李莎莎. 典型防锈剂在不同基础油中的防锈性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(20): 17-21.
YANG Ben-ben, FU Hong-rui, LI Sha-sha. Study on rust prevention performance of typical rust inhibitors in different base oils[J]. Electroplating & finishing, 2015, 34(20): 17-21.
[5] KATARZYNA W, MAGDALENA P. Electrolytic deposition and corrosion resistance of Zn-Ni coatings obtained from sulphate-chloride bath[J]. Bull mater, 2011, 34(10): 997-1001.
[6] 罗虞霞. 钢轨的腐蚀机理及有机复合涂层防护技术的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
LUO Yu-xia. Research on corrosion mechanism of rails and protection technology of organic composite coatings[D]. Changsha: Central South University, 2012.
[7] VAISHAKA R R, CHITHARANJAN H. Role of cadmium on corrosion resistance of Zn-Ni alloy coating[J]. Surface engineering and applied electrochemistry, 2014, 50(1): 63-71.
[8] WANG C M, WANG J Q, ZHANG B, et al. Ni-P coating on AZ31 magnesium alloy and its crystallization[J]. Rare met, 2013, 32(5): 465-468.
[9] JI X L, JIANG S, LI H B, et al. Microstructure evolution and corrosion-resistance of amorphous Ni-P coatings[J]. Met mater int, 2012, 18(4): 655-660.
[10] PETUKHOV I V, MEDVEDEVA N A, SUBAKOVA I R, et al. Corrosion electrochemical behavior of Ni-P coatings in acidic sulfate solutions[J]. Protection of metals and physical chemistry of surfaces, 2014, 50(7): 875-882.
[11] 刘椿. 防腐镀层制备及耐磨性研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2016.
LIU Chun. Preparation and wear resistance of coating for protection against corrosion[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2016.
[12] 田继红. 防护层剥离条件下钢铁的缝隙腐蚀分析[J]. 热加工工艺, 2013, 42(6): 75-78.
TIAN Ji-hong. Research on crevice corrosion behavior of iron and steel under protective coating[J]. Thermal processing technology, 2013, 42(6): 75-78.

- reparation[J]. Chinese journal of lasers, 2013, 40(4): 104-110.
- [27] 刘喜明, 连建设, 张庆茂. 送粉激光熔覆界面特性及熔覆层稀释率[J]. 机械工程学报, 2001, 37(4): 38-43.
LIU X M, LIAN J S, ZHANG Q M. Characteritics of the bound interface between the coating and the substrate formed by powder feeding laser cladding[J]. Chinese journal of mechanical engineering, 2001, 37(4): 38-43.
- [28] 郑凯宇, 林震铭. 激光熔覆法的孔隙现象研究[J]. 中国激光, 2009, 36(12): 3251-3255.
ZHENG K Y, LIN Z M. Study of the porosity phenomena in laser cladding[J]. Chinese journal of lasers, 2009, 36(12): 3251-3255.
- [29] 张富祯, 孙文磊, 王恪典, 等. 面向薄壁件的激光熔覆修复工艺参数优化研究[J]. 表面技术, 2019, 48(1): 168-174.
ZHANG F Z, SUN W L, WANG K D, et al. Optimization of laser cladding repair process parameters for thin-wall parts[J]. Surface technology, 2019, 48(1): 168-174.
- [30] LIU J, LI L. Effects of process variables on laser direct formation of thin wall[J]. Optics and laser technology, 2007, 39(2): 231-236.
- [31] SU X, YANG Y. Research on track overlapping during selective laser melting of powders[J]. Journal of materials processing technology, 2012, 212(10): 2074-2079.
- [32] 尹燕, 刘鹏宇, 路超, 等. 选区激光熔化成形 316L 不锈钢微观组织及拉伸性能分析[J]. 焊接学报, 2018, 39(8): 77-81.
YIN Y, LIU P Y, LU C, et al. Microstructure and tensile properties of selective laser melting forming 316L stainless steel[J]. Transactions of the China welding institution, 2018, 39(8): 77-81.
- [33] 宋建丽, 邓琦林, 胡德金, 等. 激光熔覆成形 316L 不锈钢组织的特征与性能[J]. 中国激光, 2005, 32(10): 1441-1444.
SONG J L, DENG Q L, HU D J, et al. Microstructure characterization and properties of laser cladding forming 316L stainless steel[J]. Chinese journal of lasers, 2005, 32(10): 1441-1444.

(上接第 253 页)

- [13] NAVEEN M C, KIRAN B, JYOTHIRMAYI A. The corrosion behavior of cold sprayed zinc coatings on mild steel substrate[J]. Journal of thermal spray technology, 2013, 22(4): 463-470.
- [14] 黄长靓. 钢铁在大气环境下存在自动催化腐蚀机理的研究[D]. 石家庄: 河北师范大学, 2007.
HUANG Chang-liang. Study on the automatic catalytic corrosion mechanism of steel under atmospheric environment[D]. Shijiazhuang: Hebei Normal University, 2007.
- [15] 肖峰. 钢轨腐蚀与防护研究述评[J]. 装备制造技术, 2016(4): 157-161.
XIAO Feng. Review on research of rail corrosion and protection[J]. Equipment manufacturing technology, 2016(4): 157-161.
- [16] JOAO E P, CUSTODIO M I. Waterborne acrylic varnishes durability on wood surfaces for exterior exposure[J]. Progress in organic coatings, 2006, 56(3): 59-67.
- [17] PADRON G H, ROJAS F, CASTAFLO V. Development and testing of anticorrosive SiO₂/phenolic-formal dihydric resin coatings[J]. Surface and coatings technology, 2006, 201: 1207-1214.
- [18] 华涛. 水性自分层环氧-丙烯酸涂料的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2015.
HUA Tao. Research on water-borne and self-stratifying coating in epoxy-acrylic resin[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2015.
- [19] YANG X, ZHANG T, WANG H, et al. A new solvent-free super high build epoxy coating evaluated by marine corrosion simulation apparatus[J]. Materials and corrosion, 2012, 63(4): 328-332.
- [20] 黄艳芬, 胡未能, 石其坤. 基于聚二甲硅氧烷和纳米 CaCO₃ 的超疏水自清洁涂层的制备[J]. 化工新型材料, 2018, 46(5): 242-244.
HUANG Yan-fen, HU Wei-neng, SHI Qi-kun. Preparation of self-cleaning superhydrophobic coating based on PDMS and nano-CaCO₃[J]. New chemical materials, 2018, 46(5): 242-244.