

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.09.003

Ce₂O₃的颗粒度对农机涂装附着力的影响

李红艳*, 李增权, 徐明磊

(河南质量工程职业学院, 河南 平顶山 467001)

摘要: 农业机械常在户外作业,其保护涂层经常受到破坏,因此提高农机涂层与基体的结合性能继而提高其对基体的保护十分重要。采用稀土元素对涂装底漆进行改性是目前涂装领域的一个重要热点,本文通过添加颗粒度不同的稀土氧化物 Ce₂O₃ 颗粒对底漆进行改性并测试其附着力。结果表明,当添加 Ce₂O₃ 颗粒的质量百分数为 0.1%~0.2%,颗粒度为 10~15 μm 时,漆膜附着力可以达到 0 级,优于常规涂装获得的涂层附着力。

关键词: 农业机械; Ce₂O₃; 涂装; 附着力; 耐腐蚀

中图分类号: TQ638

文献标识码: A

Effect of Particle Size of Ce₂O₃ on Adhesion of Agricultural Machinery Coating

LI Hongyan*, LI Zengquan, XU Minglei

(Henan Quality Polytechnic, Pingdingshan 467001, China)

Abstract: Agricultural machinery often works outdoors and its protective coating is often damaged, so it is very important to improve the combination performance of agricultural machinery coating and matrix, and then improve the protective performance of the matrix. The hotspot in the field of coating is to modify the primer by using rare earth elements. In this paper, Ce₂O₃ with different particle size was added to modify the primer and its adhesion was tested. The results showed when the mass percentage of Ce₂O₃ was 0.1%~0.2%, the particle size was 10~15 μm, the adhesion can reach 0 level, it was superior to the coating performance obtained by conventional coating.

Keywords: agricultural machinery; Ce₂O₃; painting; adhesion; corrosion resistance

农机涂装破坏后修复一直是个难题,因为其服役环境比较差,恶劣的自然环境对设备腐蚀严重,人为因素忽视其涂层的重要性,所以其涂层破坏后修复属于非规定动作,造成有些农机轻微腐蚀破坏后,腐蚀持续发展,影响到设备的整机性能,最终产品提前老化或者退出服役。其次,目前补漆施工多

局限于常规涂料类型,维修效果不佳。基于此,为提高维修的质量,需设计性能更优的涂料进行修复。选用稀土元素对涂料进行改性已成为涂装行业研究热点,稀土对涂料尤其是对环氧树脂底漆有明显的作用,研究表明添加稀土氧化物后环氧树脂涂料具有更加优良的施工性能,且可以大幅提高漆

收稿日期: 2020-04-15

修回日期: 2020-06-27

通信作者: 李红艳, email: sbxaau@163.com

基金项目: 河南省光伏发电农业温室的研究及应用(2018GGJS270)

膜与基体的附着力^[1-2]。目前对于稀土元素添加含量的研究比较多,实际上其颗粒度对漆膜结合性能同样有着一定影响。为进一步提高漆膜与基体的附着力,需要对稀土元素颗粒度对漆膜性能的影响开展研究,以获得性能更优的涂料新品种,为农业机械涂装维修提供借鉴。

1 底漆改性

近年来,技术人员在环氧树脂配方的基础上添加稀土元素进行改性,表明稀土是良好的活性剂与催化剂,可以提高涂料反应的活性,与树脂反应化合物键能极强^[3-5]。

考虑到稀土元素可以作为活性剂与催化剂,在涂层反应过程中可以作为作用支点,在其添加含量一定的情况下,其颗粒度的大小会决定着作用支点的多少,颗粒度太小会由于其自身不易均匀分散,最终作用支点非常有限。颗粒度太大会由于其颗粒数量相对较少,最终作用支点也不会太多。只有合适的颗粒度才能做到稀土元素分散均匀而作用支点较多。基于此,实验中选择多种颗粒度的稀土氧化物(Ce_2O_3)对环氧树脂涂料进行改性,研究 Ce_2O_3 对其漆膜性能的影响。

2 实验方法

2.1 实验材料

基材为45#钢铁合金材料,其元素质量百分比(wt%)分别为:0.42~0.50 C;0.17~0.37 Si;0.50~0.80 Mn; ≤ 0.25 Cr; ≤ 0.30 Ni;余量为Fe。试片规格为:100 mm×70 mm×1 mm。

涂装体系:环氧树脂底漆+丙烯酸聚氨酯面漆。环氧树脂底漆采用含量为0.1%~0.2%的 Ce_2O_3 进行改性。颗粒尺寸分别为 $\leq 5 \mu\text{m}$ 、5~10 μm 、10~15 μm 、15~20 μm 与20~25 μm 。

2.2 工艺方案

前处理:热镀锌钙系中温磷化,温度60~70 $^{\circ}\text{C}$,时间20 min,磷化膜厚度约4 μm 。

底漆喷涂:空气压力,喷出压力0.3~0.4 MPa,喷涂2次,生成厚度约为30 μm ,自然干燥2 h。

面漆喷涂:空气压力,喷出压力0.3~0.4 MPa,喷涂2次,生成厚度约为70 μm ,自然干燥。涂层总厚度不低于100 μm 。

2.3 性能检测

参考国家标准GB4956—2003采用DP-2100膜层测量仪测试厚度,每一类样品取3个样品,分别测试磷化膜、底漆膜层与总厚度^[6]。参考国家标准GB/T 9286—1998测试涂层结合力,切割规则为水平与竖直各6次,间隔为2 mm^[7]。

参考国家标准GBT10125—2012采用JST-120盐雾腐蚀试验箱测试漆膜耐腐蚀性能,5% NaCl溶液,pH为6.5~7.2,温度 35 ± 2 $^{\circ}\text{C}$,连续喷雾。涂层耐蚀试验观察周期24 h,测量划线处的锈蚀宽度^[8]。

实验中采用未添加稀土氧化物的环氧树脂作为底漆,丙烯酸聚氨酯作为面漆对试片进行涂装,总厚度不低于100 μm ,并测试涂层性能,与添加稀土氧化物的涂层体系进行比较。

3 结果与讨论

3.1 磷化膜、底漆及总厚度

磷化膜层厚度测试结果如表1中所示,不同规格的 Ce_2O_3 ,其厚度几乎保持一致,处于同一个等级,约为3~4 μm ,均值3.33~3.67 μm 之间,磷化膜状态如图1(a)所示。膜层厚度相差不多,有利于说明后续涂装涂层在不同的 Ce_2O_3 规格下的附着力与耐腐蚀等性能。

涂装施工烘干后对涂层成膜状态进行检查,发现实验样品无论是底漆还是面漆其涂层固化均呈现良好状态,涂层饱满光滑,不存在橘皮、漆豆、流挂等缺陷,表明涂料施工质量良好,漆膜质量较优。试验中测试涂层的底漆厚度与涂装总厚度,结果如表1,底漆厚度介于32~35 μm 之间,整体厚度介于103~107 μm 之间,尽量保证各种 Ce_2O_3 规格下涂层厚度比较接近,测试结果更具说服力。另外同期实验的未添加 Ce_2O_3 的涂层,虽然也获得良好的涂层,但是其涂层的圆润与光滑程度稍逊于添加 Ce_2O_3 的实验样品。添加 Ce_2O_3 后漆膜状态如图1(b)所示。通过漆膜,尤其是底漆的成膜状态,说明通过添加不同规格的 Ce_2O_3 ,对油漆成膜、提高漆膜性能均有较好的影响。

3.2 涂层附着力

测试涂层的附着力,结果如表2。可以看出,在环氧树脂底漆中添加 Ce_2O_3 后,与没有添加 Ce_2O_3 的环氧树脂底漆比较其漆膜附着力有所提升,在其含

表1 磷化膜、底漆厚度及总厚度(μm)

Tab.1 The thickness of phosphating film, primer film and total thickness

Ce ₂ O ₃ 规格	膜层	试样1	试样2	试样3	平均值
≤5	磷化	4	4	3	3.67
	底漆厚度	31	32	36	33
	总厚度	101	105	104	103
5~10	磷化	4	4	3	3.67
	底漆厚度	30	33	36	33
	总厚度	100	107	105	104
10~15	磷化	4	3	3	3.33
	底漆厚度	32	32	38	34
	总厚度	103	107	102	104
15~20	磷化	4	3	4	3.67
	底漆厚度	33	35	37	35
	总厚度	108	100	106	104
20~25	磷化	3	4	3	3.33
	底漆厚度	34	33	31	32
	总厚度	107	105	101	104
无添加	磷化	3	4	3	3.33
	底漆厚度	34	33	31	32
	总厚度	107	105	101	104

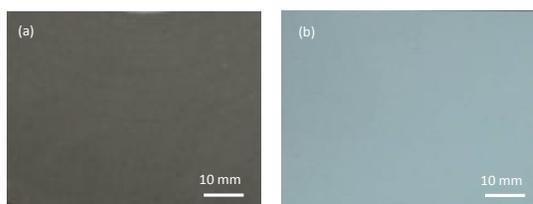
(a) 磷化膜状态 (b) 添加Ce₂O₃后漆膜

图1 涂装形貌

Fig.1 Coating morphology

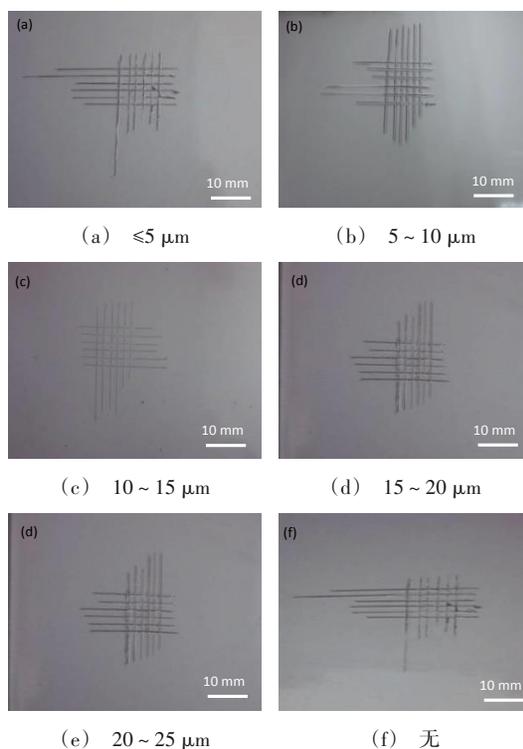
量一定的情况下,添加颗粒从小到大,其附着力首先出现增大趋势,达到最优后,又开始逐渐减小。

涂层与基体的结合状况测试结果如图2。Ce₂O₃颗粒≤5 μm 时,在切口交叉处有少许脱落,受影响面积约为0.9%,评定为1级。Ce₂O₃颗粒为5~10 μm 时,在切口交叉处有少许脱落,受影响面积约为0.45%,评定为1级,从切口交叉处脱落情况看,其漆膜与基体结合状态应该有明显提升。Ce₂O₃颗粒为10~15 μm 时,切口边缘平滑,无脱落,评定为0级,相比较Ce₂O₃颗粒为5~10 μm 时状况,其漆膜结合状况又明显提高。Ce₂O₃颗粒为15~20 μm

表2 漆膜附着力评级

Tab.2 The adhesion rating of paint film

Ce ₂ O ₃ 规格/ μm	现象	评级
≤5	切口交叉处有少许脱落,受影响面积为0.9%	1
5~10	切口交叉处有少许脱落,受影响面积为0.45%	1
10~15	切口边缘平滑,无脱落	0
15~20	切口交叉处有少许脱落,受影响面积为1.2%	1
20~25	切口交叉处有少许脱落,受影响面积为1.3%	1
无	切口交叉处有少许脱落,受影响面积为1.4%	1

图2 涂料中添加不同尺寸Ce₂O₃颗粒涂装附着力Fig.2 The adhesion of paint film with Ce₂O₃ addition of different size

时,在切口交叉处有少许脱落,受影响面积约1.2%,评定为1级,相比较Ce₂O₃颗粒为10~15 μm 时状况,其漆膜结合状况有所变差。而当Ce₂O₃颗粒为20~25 μm 时,在切口交叉处有少许脱落,受影响面积约1.3%,评定为1级,与前者比较,其漆膜结合情况持续变差。当无Ce₂O₃添加时,在切口交叉处

有少许脱落,受影响面积约1.4%,评定为1级。可以看出,添加稀土元素后可明显提高环氧树脂底漆与基体的附着力,稀土元素作为活性剂与催化剂,进一步提高了涂料反应的活性,与树脂反应所得化合物键能极强,涂层性能可以得到进一步提高。

通过附着力测试也可以看出,当 Ce_2O_3 颗粒度不同其涂层附着力差别是比较大的。颗粒度 $\leq 5\ \mu\text{m}$ 时,其涂层附着力较小。当其颗粒度为 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 时其涂层附着力明显提高。当其颗粒度约 $10\sim 15\ \mu\text{m}$ 时其涂层附着力继续提升且达到最高。当其颗粒度约为 $15\sim 20\ \mu\text{m}$ 时其涂层附着力明显下降。当其颗粒度为 $20\sim 25\ \mu\text{m}$ 时其涂层附着力持续下降。这种现象可以进行以下分析: Ce_2O_3 的颗粒度较小 $\leq 5\ \mu\text{m}$ 时其涂层附着力较小,应该是由于其颗粒度较小,在涂料中不易分散均匀所致,其附着力与无 Ce_2O_3 的涂层比较有所提高,但提高是有限的; Ce_2O_3 的颗粒度为 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 时其涂层附着力提升比较明显,应该是其颗粒度比较大容易分散继而作用质点增加所致。 Ce_2O_3 的颗粒度为 $10\sim 15\ \mu\text{m}$ 时,其颗粒度比较合适,颗粒质量合适,所以更加容易分散,形成的活性剂与催化剂最多,有助于提高其涂层的附着力,故其涂层附着力更高; Ce_2O_3 的颗粒度为 $15\sim 20\ \mu\text{m}$ 时,其颗粒度过大,尽管颗粒质量较大,容易分散,但是形成的较大活性支点较少,虽有助于提高其涂层的附着力,但其提升程度有限,故其附着力开始下降; Ce_2O_3 的颗粒度为 $20\sim 25\ \mu\text{m}$ 时,其颗粒度进一步增大,活性支点更少,其涂层的附着力进一步减小。由此可以看出, Ce_2O_3 的颗粒度约为 $10\sim 15\ \mu\text{m}$ 时是比较合适的。

3.3 中性盐雾腐蚀试验

为了进一步验证添加 Ce_2O_3 及其颗粒度对涂层的性能提升效果,通过中性盐雾试验测试各类涂层的耐腐蚀性能,与未添加 Ce_2O_3 的涂层性能进行比较,结果如表3。

可以看出在环氧树脂底漆中添加 Ce_2O_3 后,与没有添加 Ce_2O_3 的环氧树脂底漆比较,涂层耐蚀性明显提升。从漆膜出现红锈的时间看, Ce_2O_3 颗粒为 $\leq 5\ \mu\text{m}$ 时,试验进展到24 h腐蚀可见,而 Ce_2O_3 颗粒介于 $5\sim 15\ \mu\text{m}$ 之间,试验进展到36 h时腐蚀可见。继续增大 Ce_2O_3 颗粒度,至 $15\sim 25\ \mu\text{m}$ 之间,同样是试验进展到24 h时腐蚀可见。没有添加

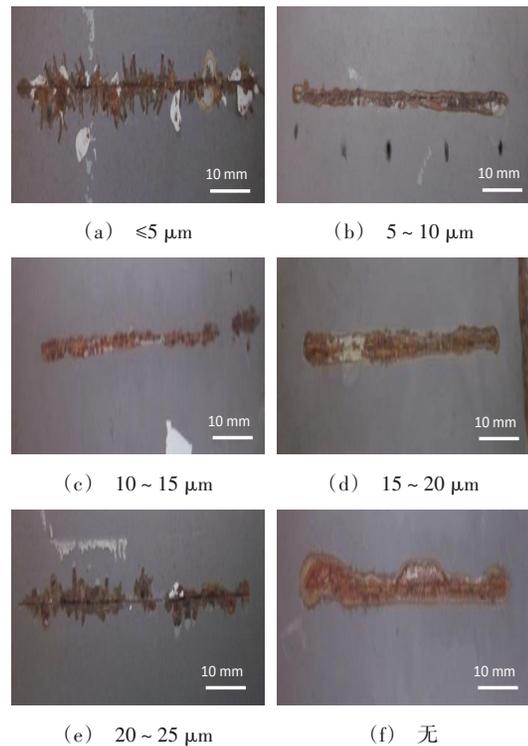


图3 添加不同尺寸 Ce_2O_3 颗粒涂装划线处锈蚀程度
Fig.3 Corrosion degree of marking with Ce_2O_3 addition of different size

Ce_2O_3 ,试验进展到24 h时腐蚀可见。试验结果与漆膜附着力测试形成了很好的对照,在表2中已经显示 Ce_2O_3 颗粒介于 $5\sim 15\ \mu\text{m}$ 之间,其附着力检测漆膜脱落较少,附着力良好,漆膜对基材的保护较好,所以其耐蚀性也是最优。从划线处腐蚀宽度看, Ce_2O_3 颗粒为 $\leq 5\ \mu\text{m}$ 时与无 Ce_2O_3 添加耐腐蚀性能比较接近,而 Ce_2O_3 其余颗粒度其耐蚀性则明显有所提升,且在 Ce_2O_3 颗粒介于 $5\sim 15\ \mu\text{m}$ 之间,其在试验过程中其划线处腐蚀宽度均是比较窄。具体而言, Ce_2O_3 颗粒为 $\leq 5\ \mu\text{m}$ 时与无添加 Ce_2O_3 ,在试验进展到192 h,划线处腐蚀宽度分别达到1.1 mm与1 mm,在持续试验过程中起扩展速度比较快,试验结束时其划线处腐蚀宽度分别达到3.5 mm与3.2 mm。在 Ce_2O_3 颗粒为 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 与 $10\sim 15\ \mu\text{m}$ 时,在试验进展到192 h,划线处腐蚀宽度分别达到0.3 mm与0.2 mm,在持续试验过程中起扩展速度比较慢,试验结束时其划线处腐蚀宽度仅仅为1.8 mm。在 Ce_2O_3 颗粒为 $20\ \mu\text{m}$ 与 $25\ \mu\text{m}$ 时,在试验结束时划线处腐蚀宽度分别达到0.6 mm与0.6 mm,在持续

试验过程中起扩展速度比较慢,试验结束时其划线处腐蚀宽度分别达到2.6 mm与2.5 mm。

其实,耐腐蚀性能的测试结果可以通过附着力测试结果解释,添加 Ce_2O_3 后,涂层附着力明显提升,其耐腐蚀性能也明显提升。而 Ce_2O_3 的颗粒度为10~15 μm 时,其附着力提升最大,其耐腐蚀性

能提升最高。其余颗粒度的 Ce_2O_3 添加后,其附着力虽有一定提升,但不是最优。通过以上测试结果可以获得结论,当 Ce_2O_3 添加含量为10~15 μm 时,涂层获得最佳性能。作为农业机械服役条件比较苛刻,建议使用采用添加稀土氧化物的涂料进行涂装,并且要严格控制稀土氧化物的颗粒度。

表3 划线处锈蚀宽度汇总表

Tab.3 The width of corrosion

序号	Ce_2O_3 规格/ μm	出红锈时间/h	划线处腐蚀宽度/mm				
			192 h	336 h	472 h	758 h	1080 h
1	≤ 5	24	1.1	1.6	1.8	2.2	3.5
2	5~10	36	0.3	0.4	0.5	0.9	1.8
3	10~15	36	0.2	0.4	0.5	0.8	1.8
4	15~20	24	0.6	0.8	1.1	1.5	2.6
5	20~25	24	0.6	0.9	1.2	1.6	2.5
6	无	24	1	1.5	1.6	2	3.2

4 结论

本文研究在环氧树脂底漆中添加不同规格的 Ce_2O_3 ,以添加 Ce_2O_3 的环氧树脂底漆为底漆,以丙烯酸聚氨酯为面漆进行施工,测试其附着力与耐腐蚀性能。结果表明,环氧树脂底漆中 Ce_2O_3 质量百分为0.1%~0.2%, Ce_2O_3 的颗粒尺寸为10~15 μm ,漆膜厚度约为100 μm ,其附着力可以达到最佳,达到0级;涂层中性盐雾试验进行36 h开始出现红锈,在试验进展到192 h,划线处腐蚀宽度最小为0.2 μm ,在持续试验过程中起扩展速度较慢,试验结束即进展到1080 h时其划线处腐蚀宽度均达到1.8 mm,耐腐蚀性能最优,且明显优于未添加稀土元素的涂层,可以为农业机械涂装维修提供借鉴。

参考文献

- [1] 李红艳. 喷砂粒径对农业机械涂装膜层性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2019(7): 36-39.
Li H Y. Effect of sand blasting particle size on property of coating layer of agricultural machinery [J]. Plating & Finishing, 2019(7): 36-39 (in Chinese).
- [2] 李红艳, 李增权, 徐明磊. 农用机械便利型涂装修复技术[J]. 电镀与精饰, 2018(12): 33-37.
Li H Y, Li Z Q, Xu M L. General type painting repair technology of agricultural machinery [J]. Plating & Finishing, 2018(12): 33-37 (in Chinese).

- [3] 李宝增, 姚彦芳. Ce_2O_3 改性环氧涂料在高压开关产品涂装修复中的应用[J]. 电镀与精饰, 2016(11): 33-36.
Li B Z, Yao Y F. Application of Ce_2O_3 modified epoxy paint in the painting repair of high voltage switch [J]. Plating & Finishing, 2016(11): 33-36 (in Chinese).
- [4] 李扬, 周春利, 冯春苗, 等. 稀土金属配位聚合物在涂料中的应用前景分析[J]. 涂料技术与文摘, 2017(11): 37-40.
Li Y, Zhang C L, Feng C M, et al. Application of rare earth metallic coordination polymer in coatings [J]. Coatings Technology & Abstracts, 2017(11): 37-40 (in Chinese).
- [5] 史琛, 李国新, 李秉洁, 等. 添加稀土的富锌铝防腐涂料制备及性能研究[J]. 涂料工业, 2015(8): 25-28.
Shi C, Li G X, Li B J, et al. Preparation and performance of zinc/aluminium-rich coatings containing lanthanum and praseodymium [J]. Paint & Coatings Industry, 2015(8): 25-28 (in Chinese).
- [6] 武汉材料保护研究所. GB/T 4956—2003 磁性基体上非磁性覆盖层 覆盖层厚度测量 磁性法[S]. 北京: 国家质量监督检验检疫总局, 2003.
- [7] 化工部常州涂料化工研究所. GB/T 9286—1998 色漆和清漆 划格试验[S]. 北京: 国家质量技术监督局, 1998.
- [8] 武汉材料保护研究所, 等. GB/T 10125—2012 人造气氛腐蚀试验盐雾试验[S]. 北京: 国家质量标准化管理委员会, 2012.