

蓖麻油对 AZ91 镁合金环氧有机涂层防腐性能的提升作用研究

孙丽美^{1,2,3,4} 包乌云嘎^{1,5} 张益佳¹ 何乌日嘎木拉¹ 石乐乐¹

(1.内蒙古民族大学化学化工学院,通辽 028200;

2.内蒙古自治区高校蓖麻产业工程技术研究中心,通辽 028200;

3.内蒙古自治区蓖麻育种重点实验室,通辽 028204;

4.内蒙古自治区高校蓖麻产业协同创新培育中心,通辽 028200;

5.内蒙古兴安盟科右前旗第一中学,兴安盟 137400)

摘 要 以环氧树脂为胶粘剂,以聚酰胺为固化剂,采用化学浸渍法在 AZ91 镁合金表面制备了环氧有机涂层,在制备过程中添加不同含量的蓖麻油,采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)和红外光谱(FT-IR)等手段表征了复合有机涂层的组成及微观结构,并用电化学极化曲线及电化学阻抗谱考察了蓖麻油的添加对环氧有机涂层防腐性能的影响。结果表明:环氧有机涂层具有一定的抗腐蚀性能,在制备有机涂层前,对镁合金基底进行磷酸盐转化,可以提高有机涂层与基底的结合力;适量蓖麻油的添加可大大提高复合涂层的防腐能力,当蓖麻油加入量为 3% 时,得到的复合涂层防腐性能最佳,其腐蚀电位可以达到 -0.823V ,比未添加时提升了 374mV 。

关键词 AZ91 镁合金,环氧树脂,蓖麻油,有机环氧涂层

Influence of castor oil on the corrosion resistance of epoxy coating on AZ91 magnesium alloy

Sun Limei^{1,2,3,4} Bao Wuyunga^{1,5} Zhang Yijia¹ He Wurigamula¹ Shi Lele¹

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering,Inner Mongolia University for the Nationalities, Tongliao 028200;2.Inner Mongolia Industrial Engineering Research Center of Universities for Castor, Tongliao 028200;3.Inner Mongolia Key Laboratory of Castor Breeding,Tongliao 028204; 4.Inner Mongolia Collaborative Innovation Cultivate Center for Castor,Tongliao 028200; 5.NO. 1 Middle School in Ke You Qian Qi Xing An League Inner Mongolia,Xingan League 137400)

Abstract The epoxy organic coating was prepared by chemical immersion method on the surface of AZ91 magnesium alloy with the epoxy resin as adhesive and polyamide as curing agent.And the different concentration castor oil was added in the preparation process.The microstructure and composition of complex organic coating were characterized using scanning electron microscopy (SEM),X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FT-IR), and the influence of castor oil on the performance of coating was investigated by the electrochemical polarization curve and the electrochemical impedance spectroscopy.The results showed that the coating had the corrosion resistance and the conversion of phosphate before the preparation of organic coating can improve the adhesion of coating and the magnesium alloy substrate.A certain amount of castor oil can greatly improve the corrosion resistance of coating and the best corrosion resistance appeared when the amount of castor oil was 3%, the corrosion potential can reach -0.823V ,the increasing was 374mV more than that without castor oil.

Key words AZ91 magnesium alloy,epoxy resin,castor oil,epoxy organic coating

镁合金由于密度小、强度高已被广泛应用于飞机机身、发动机零件、笔记本电脑外壳和航天科技等

领域。但由于镁元素是碱土金属,化学性质极其活泼、腐蚀电位较低,在盐水环境下镁合金极易产生电

基金项目:国家自然科学基金(21463017 和 21003070);内蒙古自然科学基金(BMYJ2010005);内蒙古自治区蓖麻育种重点实验室开放基金项目(2012MS0208、BMYJ2015-03 和 MDK2016002);内蒙古自治区通辽市和内蒙古民族大学合作项目(SXYB2012053)

作者简介:孙丽美(1980-),女,博士研究生,教授,主要研究方向为防腐涂层。

化学腐蚀,这使其应用受到限制。提高镁合金防腐性能已成为镁合金应用中的主要问题,镁合金防腐膜已然成为各界关注的重点。目前应用较多的镁合金防腐技术主要有:阳极氧化^[1-3]、无机转化^[4-7]、有机涂层^[8]、沉积技术^[9]、离子注入技术及纳米复合镀膜等^[10]。其中,有机涂层是在基体表面涂覆一层有机聚合物树脂,将基体与介质分离,以达到防腐蚀的作用。这种有机涂层通常具有良好的成膜性和柔韧性,并可通过加入各种无机或有机粒子的方法对涂层进一步改性^[11-14]。在众多的改性剂中,蓖麻油(CO)具有重要的特点,作为可再生原材料之一,其价格低廉、来源丰富。同时,蓖麻油具有独特的分子结构,其中羟基的平均官能度为 2.7,已经被用于防腐涂层的制备中^[15-16]。本研究以传统的环氧有机涂层为基础膜,在其中添加不同含量的蓖麻油,考察了蓖麻油对环氧有机涂层抗蚀性能的影响。

1 实验部分

1.1 复合涂层制备

将 AZ91 镁合金试样用 600# 砂纸打磨光亮,清洗吹干,取适量氢氧化钠溶液和盐酸溶液分别进行碱洗和酸洗除油,清洗吹干后放入 pH=3.0~3.5 的 $\text{Na}_3\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 混合溶液中处理 8min,清洗备用,产生的磷酸盐转化膜记为 PM。在 15mL N-甲基吡咯烷酮稀释剂中加入不同含量的蓖麻油(0%、1%、2%、3%和 4%),搅拌均匀后加入 20g 环氧树脂 E44,搅拌 30min,加入 6g 聚酰胺树脂 650 搅拌均匀,将上述处理好的镁合金基底浸入该溶液 24h,60℃ 真空干燥即得一系列蓖麻油复合环氧涂层,记为 COM-1-0、COM-1-1、COM-1-2、COM-1-3 和 COM-1-4。为作比较,同时在 AZ91 镁合金表面制备了无磷酸盐转化过程的蓖麻油环氧涂层,记为 COM-2。

1.2 测试方法

采用扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型,日本日立公司)进行试样腐蚀前后的形貌分析;采用 X 射线衍射仪(XRD,D8FOCUS 型,德国布鲁克公司)对磷酸盐转化膜进行表面组成分析;采用红外光谱仪(FT-IR,Nicolet-5700 型,美国尼高力公司)对环氧有机涂层及蓖麻油改性复合涂层进行组成分析;采用电化学工作站(PARSTAT-2273 型,美国普林斯顿公司),以标准三电极体系(参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为高纯石墨棒,工作电极为待测试样,腐蚀电解质为质量分数 3.5% 的 NaCl 溶

液)测试样品的极化曲线及电化学阻抗谱。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌及组成分析

图 1 为试样的 SEM 图。由图 1(a)~(b)可知,腐蚀前,镁合金表面较光滑,有刮痕,这是由于预处理过程中砂纸打磨导致的;经腐蚀后,镁合金表面粗糙、凸凹不均,产生很多疏松的腐蚀产物,且易脱落。在未加入蓖麻油的情况下,环氧涂层表面均匀光滑,但镁合金基底与有机涂层的结合不牢固,剪切边缘有开裂现象[图 1(c)]。而 COM-1-0 并没有脱落或开裂现象,且剪切边缘基底与涂层之间贴合紧密。这说明,磷酸盐转化提高了镁合金基底与环氧有机涂层之间的结合力,使有机涂层的附着力增强。

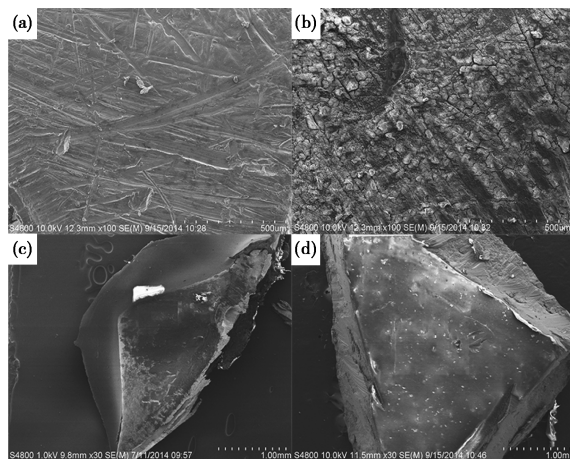


图 1 试样的 SEM 图

[(a) 镁合金腐蚀前; (b) 镁合金腐蚀后; (c) COM-2; (d) COM-1-0]

为了考察镁合金表面的磷酸盐转化膜的形貌及组成,对其进行 SEM 和 XRD 测试,结果如图 2 所示。

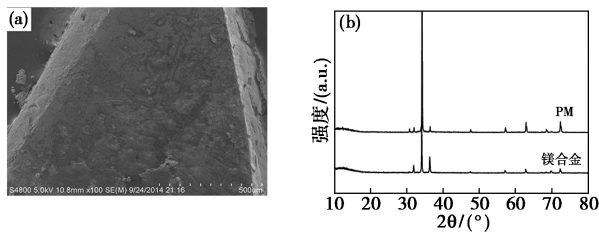


图 2 镁合金表面磷酸盐转化膜 PM 的 SEM 图(a)和 XRD 谱图(b)

由图 2(a)中可以看出,镁合金表面形成一层致密的膜,均匀无裂痕且边缘平整无开裂现象。图 2(b)中,经磷酸盐转化的镁合金中 Mg 的特征峰出现一定的减弱现象,表明基底表面镁合金的含量降低。

在 $2\theta\approx 34.3^{\circ}$ 时出现的强衍射峰,对应的是 $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ 的衍射峰,表明经过转化处理后镁合金表面生成了复合磷酸盐。正是这层复合磷酸盐无机膜增强了蓖麻油环氧有机涂层与镁合金基底的结合力。

图 3 为试样的 FT-IR 谱图。由图可知,所制备的有机涂层透光率好,在波长为 3362.7 和 1509.8cm^{-1} 处出现 N-H 的特征吸收峰,这来源于聚酰胺中的 N-H 键。聚酰胺分子中的活泼氢原子与环氧树脂中的环氧基发生聚合加成反应,生成互穿网络状的交联大分子,在常温下固化得到环氧有机涂层。当有蓖麻油加入后,在 1686.2cm^{-1} 处出现了由蓖麻油中的酯基键引起的碳氧双键吸收峰,这说明环氧有机涂层固化成功,并加入了蓖麻油添加剂。

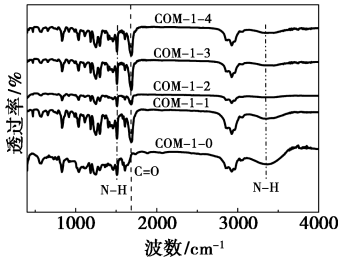


图 3 试样的 FT-IR 谱图

2.2 电化学性能分析

2.2.1 极化曲线分析

试样的极化曲线如图 4 所示。通过 Tafel 直线外推法得到膜层的自腐蚀电位 (E_{corr}) 和腐蚀电流密度 (I_{corr}),使用 Stern-Ueary 公式得到试样的极化电阻 (R_p),结果如表 1 所示。

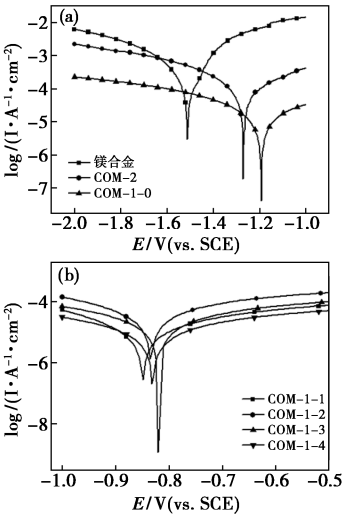


图 4 试样的极化曲线图

[(a)镁合金基体、COM-2 和 COM-1-0;(b)COM-1-1、COM-1-2、COM-1-3、COM-1-4]

表 1 AZ91 镁合金及其有机涂层腐蚀特性分析数据

样品	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$
镁合金	-1.515	2.083×10^{-4}	3.720×10^4
COM-2	-1.273	3.365×10^{-5}	0.923×10^6
COM-1-0	-1.197	3.098×10^{-6}	5.475×10^6
COM-1-1	-0.848	1.624×10^{-6}	9.674×10^7
COM-1-2	-0.837	4.598×10^{-6}	9.133×10^6
COM-1-3	-0.823	2.007×10^{-6}	2.147×10^7
COM-1-4	-0.833	1.309×10^{-6}	4.525×10^7

由图 4(a)及表 1 可见,镁合金基体的腐蚀电位在 -1.515V ,这与文献报道基本一致^[17]。COM-2 的腐蚀电位在 -1.273V ,COM-1-0 的腐蚀电位更高一些,在 -1.197V ,与镁合金相比,其腐蚀电位分别提升了 242 和 318mV ,这说明两种涂层均具有抗腐蚀能力,但镁合金基体上磷酸盐转化过程不仅增加了有机涂层的结合力,也提升了其抗腐蚀的能力。腐蚀电流密度也有相应的变化,环氧有机涂层和磷酸盐复合环氧有机涂层的腐蚀电流密度相比镁合金,分别减小一个和两个数量级,COM-1-0 的腐蚀电流密度可以达到 $3.098\times 10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$,具有更好的防腐性能。

由图 4(b)和表 1 可见,在磷酸盐复合环氧有机涂层中加入不同含量的蓖麻油时,腐蚀电位有较大的正移,可以达到 -0.83V 左右。COM-1-3 的腐蚀电位为 -0.823V ,相比未改性涂层提高了 374mV ,腐蚀电流密度从 $3.098\times 10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$ 下降到了 $2.007\times 10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$,电阻可达到 $2.147\times 10^7\Omega/\text{cm}^2$,表现了最佳的防腐性能。

2.2.2 电化学阻抗谱分析

图 5 是试样的电化学阻抗谱及其等效电路图。由图 5(a)可见,镁合金的阻抗值为 61.4Ω ,在高频区有容抗弧,低频区有感抗弧。高频容抗弧可能是由测试过程中镁合金及自然氧化膜溶解后的双电层电容引起的;低频感抗弧可能是由腐蚀产物吸附于基底产生引起的弛豫现象或是由 Cl^- 的点蚀而引起的^[2]。由图 5(b)可见,COM-2 和 COM-1-0 的电化学阻抗曲线均表现为高频容抗弧,表明这两者的电极反应为电荷传递过程。COM-2 的阻抗值约为 2119Ω ,而 COM-1-0 可达到 5001Ω 。另外,这两种涂层在测试时由于涂层表面与腐蚀介质间出现双电层,故而导致溶液电阻 R_s 的出现。在磷酸盐环氧复合涂层中添加不同含量的蓖麻油后[图 5(c)],蓖麻油改性磷酸盐环氧复合涂层的电化学阻抗谱图有

