

蓖麻油-SiO₂ 复合改性 AZ91 镁合金环氧 有机涂层防腐性能研究

孙丽美^{1,2,3} 包乌云嘎^{1,4} 李苏日古嘎¹ 石乐乐¹ 张益佳¹

(1.内蒙古民族大学化学化工学院,通辽 028000;2.内蒙古民族大学内蒙古自治区
纳米碳材料重点实验室,通辽 028000;3.内蒙古自治区高校蓖麻产业工程技术研究中心,
内蒙古自治区蓖麻育种重点实验室,内蒙古自治区蓖麻产业协同创新培育中心,通辽 028000;
4.内蒙古兴安盟科右前旗第一中学,兴安盟 137400)

摘 要 采用化学浸渍法在 AZ91 镁合金表面制备磷酸盐转化膜,继而进行环氧有机涂层制备,在环氧涂层中,分别添加了不同用量的纳米二氧化硅(SiO₂)和蓖麻油。并对制得的蓖麻油-二氧化硅复合改性 AZ91 镁合金环氧有机涂层进行表征,考察了蓖麻油和纳米 SiO₂ 加入量及两者共同改性对复合有机涂层防腐性能的影响。结果表明,在蓖麻油添加量为 3%(wt,质量分数),纳米 SiO₂ 用量为 1%(wt,质量分数)条件下,两者共同改性的复合环氧有机涂层的腐蚀电位达到-0.732V,阻抗可达到 220.5MΩ,对基底具有较好的防护作用。

关键词 蓖麻油, SiO₂, 环氧树脂, 有机膜, 防腐, 镁合金

Corrosion resistance of AZ91 Mg alloy with epoxy resin coating modified by castor oil and silica

Sun Limei^{1,2,3} Bao Wuyunga^{1,4} Li SuRiguga¹ Shi Lele¹ Zhang Yijia¹

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University for the Nationalities, Tongliao 028000;2.Inner Mongolia Key Laboratory of Carbon Nanomaterials, Inner Mongolia University for the Nationalities, Tongliao 028000;3.Inner Mongolia Industrial Engineering Research Center of Universities for Castor, Inner Mongolia Key Laboratory of Castor Breeding, Inner Mongolia Collaborative Innovation Cultivate Center for Castor, Tongliao 028000;4.NO.1 Middle School in Ke You Qian Banner of Xing An League of Inner Mongolia, Xing An League 137400)

Abstract A phosphate conversion coating and an epoxy organic coating was prepared in sequence on the surface of AZ91 magnesium alloy by chemical impregnation. Nano SiO₂ and castor oil at different amounts were added to the epoxy coating. The coating was characterized and the effect of adding quantity and their combined modification of castor oil and SiO₂ to the coating performance were tested. The results showed that when castor oil and nano SiO₂ was added at 3wt% and 1wt% respectively, the corrosion potential of coating reached -0.732V, the impedance value can reach 220.5MΩ, the coating had a good protective effect for substrate.

Key words castor oil, SiO₂, epoxy resin, organic coating, anticorrosion, magnesium alloy

镁合金由于密度小,其合金比强度及比刚度高,广泛应用于通讯电子、汽车制造、武器装备和航空航天等领域。但由于镁元素极其活泼的化学性质,其腐蚀电位较低,在使用过程中,镁合金极易被腐蚀,因此,镁合金防腐已成为科研人员关注的重点,包括

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等^[10]。其中,有机涂层是一种互穿网络结构的抗蚀材料与增韧耐热树脂进行共聚反应,得到的耐腐蚀性好的功能聚合物涂层,其制备方法简单,防腐性能优异,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]。

纳米二氧化硅(SiO_2)是无毒、无味、无污染的白色无定型絮状物,具有独特的抗老化性及耐化学性,广泛用于有机涂层添加剂,来提升有机涂层的抗蚀性,扩大其使用范围,提高利用率。Liu 等^[15]采用环氧/纳米 SiO_2 复合涂层对碳钢进行防护,并考察了流体静压对复合涂层的影响,研究结果表明纳米 SiO_2 的加入可以填补涂层的缝隙,提高涂层的防护性能。Zhou 等^[16]制备聚苯并噁嗪/纳米 SiO_2 复合涂层对低碳钢进行防护,发现纳米 SiO_2 的添加提升了低碳钢基底在 3.5% 氯化钠(NaCl)溶液中的抗腐蚀效果,对基底有较好的防腐作用。蓖麻油(CO)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,已用于防腐涂层的制备^[17-18]。Thakur 等^[19]将蓖麻油、甲苯二异氰酸酯(TDI)、1,4-丁二醇及聚(ϵ -己内酯二醇)反应制备超支化聚氨酯。得到的超支化聚氨酯具有抗拉强度大、易伸长和热稳定性好等优点。Saravari 等^[20]采用蓖麻油和麻疯树油混合与甲苯异氰酸酯进行酯交换反应,制得聚氨酯醇酸。制得的聚氨酯醇酸树脂具有优异的附着力、耐冲击性和优异的抗水和抗酸性。本研究以传统的环氧有机涂层为基础膜,结合无机有机材料复合改性的特点,在涂层中分别添加不同用量的蓖麻油和纳米 SiO_2 ,考察了二者共同改性的环氧有机涂层的抗蚀性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

AZ91 镁合金、蒸馏水、碱、磷酸钠、过硫酸铵、磷酸、*N*-甲基吡咯烷酮、蓖麻油、 SiO_2 (SS-200 型)、聚酰胺树脂(650 型)、环氧树脂(E44 型),国药集团化学试剂有限公司。

恒速搅拌器(S212 型),上海梅颖浦仪器制造有限公司;真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;X 射线衍射仪(XRD,D8FOCUS 型),德国布鲁克公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Nicolet-5700 型),美国尼高力公司;扫描电子显微镜(SEM,JSM-6480 型),日本日立公司;电化学工作站(PARSTAT-2273 型),美国普林斯顿公司。

1.2 有机涂层制备

1.2.1 镁合金预处理

采用 600# 砂纸打磨 AZ91 镁合金试样,蒸馏水

清洗,冷风吹干。然后进行碱洗除油。为了增加有机涂层与镁合金表面的结合力,在涂层与镁合金基底之间,制得一层无机磷酸盐转化膜,磷酸盐化学转化溶液组成为磷酸钠 150g/L,过硫酸铵 75g/L,采用磷酸调节 pH 为 3.0~3.5,处理温度为室温,处理时间 8min。

1.2.2 改性有机涂层制备

在 15mL *N*-甲基吡咯烷酮中加入不同含量蓖麻油或 SiO_2 (SS-200 型),采用恒速搅拌器(S212 型,上海梅颖浦仪器制造有限公司)充分搅拌,待分散均匀后加入 20g 环氧树脂(E44 型)搅拌 1h 至均匀稳定,加入 6g 聚酰胺树脂(650 型)后继续搅拌,将预处理的镁合金基底浸入并搅拌 24h,取出预处理的镁合金基底采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)60℃ 真空干燥,即制得蓖麻油或 SiO_2 改性环氧有机涂层,根据添加的蓖麻油或 SiO_2 ,分别记为 CO-COM 和 SiO_2 -COM。采用相同的方法制备 CO- SiO_2 复合改性环氧有机涂层,记为 CO- SiO_2 -COM,无复合改性环氧有机涂层记为 COM。

1.3 样品的测试

采用 X 射线衍射仪(XRD,D8FOCUS,德国布鲁克公司)对 SiO_2 改性涂层组成进行分析。采用傅里叶变换红外光谱仪(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涂层组成进行分析。采用扫描电子显微镜(SEM,JSM-6480 型,日本日立公司)分析 SiO_2 改性涂层的微观结构。采用电化学工作站(PARSTAT-2273 型,美国普林斯顿公司)以标准三电极系统[参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为高纯碳棒,工作电极为待测试样,腐蚀电解质为 3.5%(wt,质量分数,下同) NaCl 溶液中]测试样品的电化学阻抗及极化性能。

2 结果与讨论

2.1 蓖麻油改性环氧有机涂层研究

2.1.1 FT-IR 分析

蓖麻油不同用量改性环氧有机涂层的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,添加了蓖麻油的有机涂层谱图中,在 1686.2cm^{-1} 处出现的吸收峰为碳氧双键吸收峰,这是由蓖麻油中的酯基键引起的,说明蓖麻油成功添加到环氧有机涂层中。

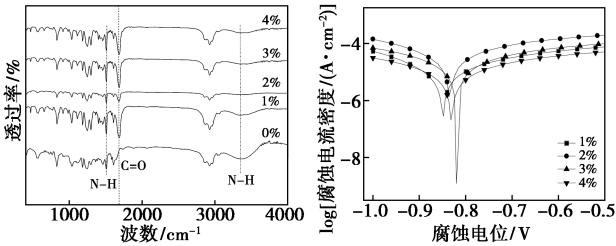


图 1 蓖麻油不同用量
改性环氧有机涂层的
FT-IR 谱图

图 2 蓖麻油不同用量
改性环氧有机涂层的
极化曲线图

2.1.2 防腐性能分析

蓖麻油不同用量改性环氧有机涂层的极化曲线见图 2。蓖麻油不同用量改性环氧有机涂层的腐蚀数据见表 1。从图 2 和表 1 可知,在蓖麻油用量为 3% 条件下,制得的改性环氧有机涂层的腐蚀电位为 -0.823V,腐蚀电流密度为 $2.007 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,腐蚀电阻可达到 $2.147 \times 10^7 \text{ }\Omega/\text{cm}^2$ 。

表 1 蓖麻油不同用量改性环氧有机涂层的腐蚀数据

蓖麻油 用量/%	腐蚀电压/ V	腐蚀电流密度/ ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	腐蚀电阻/ ($\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$)
1	-0.848	1.624×10^{-6}	9.674×10^7
2	-0.837	4.598×10^{-6}	9.133×10^6
3	-0.823	2.007×10^{-6}	2.147×10^7
4	-0.833	1.309×10^{-6}	4.525×10^7

蓖麻油不同用量改性环氧有机涂层的电化学阻抗曲线见图 3。从图可以看出,有较大的容抗弧,在蓖麻油用量为 3% 条件下,制得的改性环氧有机涂层的阻抗值最大达到 7286Ω 。研究结果说明蓖麻油的加入可以有效提升环氧有机涂层的防腐性能,主要原因是:(1)蓖麻油的加入使有机体中的活泼氢数量增加,可使更多的环氧基团参与反应,从而使涂层更为致密;(2)蓖麻油属油类,疏水基团的存在可能导致介质与基底隔离从而降低腐蚀程度。

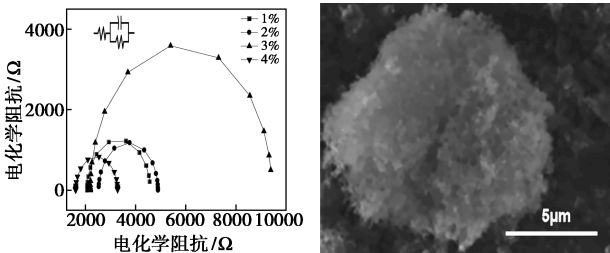


图 3 蓖麻油不同用量
改性环氧有机涂层的
电化学阻抗曲线图

图 4 SiO₂(商业 SS-200 型)
的 SEM 图

2.2 SiO₂ 改性环氧有机涂层研究

2.2.1 SEM 分析

SiO₂(商业 SS-200 型)的 SEM 图见图 4。从图可以看出,所使用的 SiO₂ 为纳米级粒子,以絮状物形态聚集存在。

2.2.2 XRD 分析

SiO₂ 改性环氧有机涂层的 XRD 谱图见图 5。从图可以看出, SiO₂ 改性环氧有机涂层的 2θ 为 32.18° 、 34.40° 、 36.60° 、 47.80° 、 57.38° 、 63.08° 、 67.34° 、 68.64° 、 70.02° 、 72.50° 和 77.84° 的峰均为镁的特征衍射峰(PDF # 65—3365),而 2θ 为 12.08° (PDF # 16—0380)及 19.22° (PDF # 51—1593)出现的衍射峰,对应的是 SiO₂ 的特征峰,这说明 SiO₂ 成功掺杂在环氧有机涂层中。

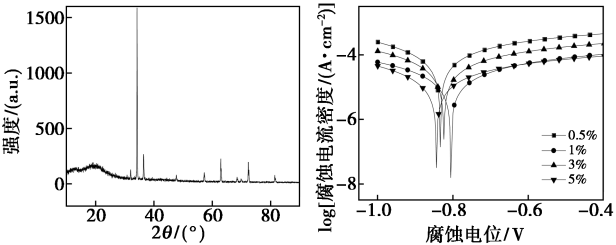


图 5 SiO₂ 改性环氧
有机涂层的 XRD 谱图

图 6 SiO₂ 不同用量
改性环氧有机涂层的
极化曲线图

2.2.3 耐腐蚀性能分析

SiO₂ 不同用量改性环氧有机涂层的极化曲线见图 6。SiO₂ 不同用量改性环氧有机涂层的腐蚀数据见表 2。从图 6 和表 2 可知,加入 SiO₂ 的改性环氧有机涂层的腐蚀电位均在 -0.8V 左右,相比镁合金腐蚀电位均有正移,随着 SiO₂ 用量的增加改性环氧有机涂层的腐蚀电位呈先增大后减小的态势,而腐蚀电流密度则有减小趋势,在 SiO₂ 用量为 1% 条件下制得的改性环氧有机涂层的腐蚀电位达到 -0.809V,相比镁合金提高了 706mV,相比未改性的复合涂层腐蚀电位提高了 388mV,腐蚀电流密度达到 $1.943 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,腐蚀电阻为 $2.384 \times 10^7 \text{ }\Omega/\text{cm}^2$ 。

表 2 SiO₂ 不同用量改性环氧有机涂层的腐蚀数据

SiO ₂ 用量/ %	腐蚀电压/ V	腐蚀电流密度/ ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	腐蚀电阻/ ($\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$)
0.5	-0.836	9.215×10^{-6}	5.532×10^6
1.0	-0.809	1.943×10^{-6}	2.384×10^7
3.0	-0.826	4.891×10^{-6}	9.653×10^6
5.0	-0.845	1.790×10^{-6}	3.076×10^7

SiO_2 不同用量改性环氧有机涂层的阻抗曲线见图 7。从图可以看出,改性环氧有机涂层的阻抗值呈先增大后减小趋势,在 SiO_2 用量为 1% 条件下,改性环氧有机涂层的阻抗值最大达到 4490Ω 。说明 SiO_2 的加入可以有效提升环氧有机涂层的防腐性能,这是由于 SiO_2 的加入可以有效填充环氧有机涂层的缝隙所导致的。

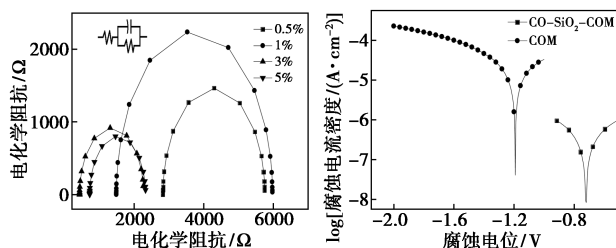


图 7 SiO_2 不同用量
改性环氧有机涂层的
阻抗曲线图

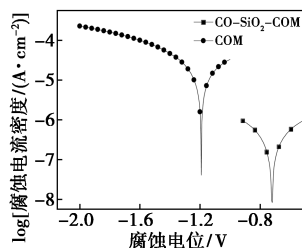


图 8 蓖麻油- SiO_2
复合改性环氧有机涂层的
极化曲线图

2.3 蓖麻油- SiO_2 复合改性环氧有机涂层的防腐性能研究

在蓖麻油用量为 3% (0.1g), SiO_2 用量为 0.1% (0.2g) 条件下,蓖麻油- SiO_2 复合改性环氧有机涂层的极化曲线见图 8。蓖麻油- SiO_2 复合改性环氧有机涂层的腐蚀数据见表 3。从图 8 和表 3 可知,蓖麻油- SiO_2 复合改性环氧有机涂层的腐蚀电位相比镁合金基底腐蚀电位正移,腐蚀电流密度大幅度降低,其腐蚀电位达到 -0.732V ,相比单一有机涂层提高了 465mV ,相比蓖麻油、 SiO_2 单一改性的有机涂层分别提高 91mV 和 77mV ,蓖麻油- SiO_2 复合改性环氧有机涂层的腐蚀电流密度为 $7.496 \times 10^{-8} \text{A}/\text{cm}^2$,腐蚀电阻为 $2.450 \times 10^8 \Omega/\text{cm}^2$ 。

表 3 蓖麻油- SiO_2 复合改性环氧有机涂层的腐蚀数据

样品	腐蚀电压/ V	腐蚀电流密度/ ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	腐蚀电阻/ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)
CO- SiO_2 -COM	-0.732	7.496×10^{-8}	2.450×10^8
COM	-1.197	3.098×10^{-6}	5.475×10^6

蓖麻油- SiO_2 复合改性环氧有机涂层的阻抗曲线见图 9。从图可以看出,蓖麻油- SiO_2 复合改性有机涂层的阻抗值最大,可达到 $220.5\text{M}\Omega$,远高于蓖麻油、 SiO_2 单一改性的涂层。这表明,在有机涂层中加入无机、有机粒子,不仅能填充有机涂层中的缝隙,还可以提高涂层中的粘结剂与固化剂的连接,达到有效复合防腐的目的。

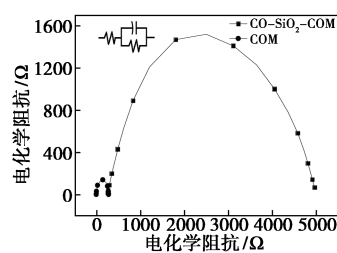


图 9 蓖麻油- SiO_2 复合改性环氧有机涂层的阻抗曲线图

3 结论

以环氧树脂为粘结剂,聚酰胺为固化剂,在 AZ91 镁合金表面制备了环氧有机涂层,并以蓖麻油和 SiO_2 为添加剂,改性了所制备的环氧有机涂层,在环氧有机涂层中分别加入不同用量的蓖麻油和 SiO_2 纳米粒子,可以有效地提升环氧有机涂层的抗腐蚀性能,在蓖麻油用量为 3%, SiO_2 用量为 1% 条件下,制得的蓖麻油- SiO_2 复合改性环氧有机涂层的腐蚀电位达到 -0.732V ,阻抗达到 $220.5\text{M}\Omega$,具有较好的防护性能。

参考文献

- [1] Veys-Renaux D, Rocca E, Henrion G. Microarc oxidation of AZ91 mg alloy: anin-situelectrochemical study[J]. Electrochemistry Communi- cations, 2013, 31(6): 42-45.
- [2] Zhang S F, Zhang R F, Li W K, et al. Effects of tannic acid on- properties of anodic coatings obtained by micro arc oxidation on AZ91 magnesium alloy[J]. Surface and Coatings Technol- ogy, 2012, 207(8): 170-176.
- [3] 赵旭辉, 张晓丰, 唐聿明, 等. AZ31 镁合金的微弧氧化处理及其对粘接性能的影响[J]. 材料导报, 2012, 26(1): 76-79.
- [4] Zhang X, Xiao G Y, Jiao Y, et al. Facile preparation of hopeite coating on stainless steel by chemical conversion method[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 240(2): 361-364.
- [5] Zeng R C, Lan Z D, Kong L H, et al. Characterization of calci- um-modified zinc phosphate conversion coatings and their in- fluences on corrosion resistance of AZ31 alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(2): 3347-3355.
- [6] Phuong N V, Lee K H, Chang D, et al. Effects of Zn^{2+} concen- tration and pH on the zinc phosphate conversion coatings on AZ31 magnesium alloy[J]. Corrosion Science, 2013, 74(9): 314-322.
- [7] Phuong N V, Moon S. Comparative corrosion study of zinc phosphate and magnesium phosphate conversion coatings on AZ31 Mg alloy[J]. Materials Letters, 2014, 122(5): 341-344.
- [8] 明杜, 舒武炳, 秦卫. 防腐环氧树脂粘接涂层的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2011, 20(7): 53-57.
- [9] She Z X, Wang Z W, Tan C, et al. Highly anticorrosion, self- cleaning superhydrophobic Ni-Co surface fabricated on AZ91D magnesium alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 251(25): 7-14.

(下转第 86 页)