

TiO₂/玻璃鳞片复合颗粒的制备及抗渗透性能研究

郭毅^{1,2}, 杜仕国¹, 许建国², 刘振宇², 张宝华², 严凤斌²

(1. 军械工程学院 弹药工程系, 石家庄 050003; 2. 武汉军械士官学校 弹药与仓储系, 武汉 430075)

摘要: **目的** 制备 TiO₂/玻璃鳞片复合颗粒以改善玻璃鳞片与涂层的界面性能, 提高复合涂层的抗渗透能力。 **方法** 利用溶胶回流法在玻璃鳞片表面制备一层 TiO₂ 薄膜, 通过 SEM, EDS 以及 XPS 等技术表征 TiO₂ 薄膜的表面状态。制备复合涂层, 利用 EIS 和盐雾试验测试 TiO₂/玻璃鳞片的抗渗透能力, 并与玻璃鳞片的抗渗透性进行对比。 **结果** 玻璃鳞片表面被 TiO₂ 薄膜包覆, TiO₂ 薄膜与玻璃鳞片表面以 Si—O—Ti 化学键连接, 浸泡 15 d 后, 玻璃鳞片涂层的 Z_w 为 8781 Ω , TiO₂/玻璃鳞片涂层的 Z_w 为 75234 Ω 。盐雾试验后, TiO₂/玻璃鳞片涂层下的金属几乎没有腐蚀。 **结论** 玻璃鳞片经过 TiO₂ 包覆后, 具有较强的抗渗透能力。

关键词: TiO₂; 玻璃鳞片; 涂层

中图分类号: TQ630.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)04-0109-04

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.04.019

Preparation and Anti-penetration Performance of TiO₂/Glass Flake Composite Particle

GUO Yi^{1,2}, DU Shi-guo¹, XU Jian-guo², LIU Zhen-yu², ZHANG Bao-hua², YAN Feng-bin²

(1. Ammunition Engineering Department, Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China;

2. Ammunition and Storage Department, Wuhan Ordnance Officer School, Wuhan 430075, China)

ABSTRACT: **Objective** To prepare TiO₂/glass flake composite particles in order to improve the interface properties of glass flake and the coating, and enhance the anti-penetration capability of the composite coating. **Methods** A layer of TiO₂ film was prepared on the surface of glass flake by Sol- refluxing method, and the surface state of the TiO₂ film was characterized by SEM, EDS and XPS. The composite coating was prepared and its anti-penetration ability was tested by EIS and salt spray test, and contrasted with that of glass flake. **Results** The surface of glass flake was coated by TiO₂ film, and the TiO₂ film connected with glass flake through Si—O—Ti chemical bond. After immersing in salt solution for 15 d, Z_w of glass flake coating was 8781 Ω , and that of TiO₂/glass flake coating was 75234 Ω . After salt spray test, the metal protected by TiO₂/glass flake coating was nearly not corroded. **Conclusion** The glass flake, coated by TiO₂ film, had strong anti-penetration ability.

KEY WORDS: TiO₂; glass flake; coating

玻璃鳞片的长厚比很大, 作为填料添加到涂层中, 一方面可以形成层叠状的结构, 产生迷宫效应^[1-5]; 另一方面可以把涂层分割为无数细小部分,

当涂层固化时, 可以降低涂层的内应力, 减少裂纹的产生^[6-9]。涂层性能的提升主要取决于玻璃鳞片与树脂的界面性能^[10-13]。

收稿日期: 2014-11-08; 修订日期: 2015-01-18

Received: 2014-11-08; Revised: 2015-01-18

作者简介: 郭毅(1985—), 男, 河南人, 博士, 主要从事军用防护材料及应用方面的研究。

Biography: GUO Yi(1985—), Male, from Henan, Ph. D., Research focus: military protective materials and application.

Sathiyarayanan 等^[14]在玻璃鳞片的表面制备了聚苯胺涂层,并应用到防腐蚀涂料中,含有聚苯胺玻璃鳞片复合颗粒涂层的电阻可达 $10^8 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。Broughton 等^[15]利用氨基硅烷和钛酸酯两种偶联剂处理玻璃鳞片,硅烷偶联剂处理的玻璃鳞片增强聚丙烯涂层能够很好地提高涂层的机械性能。

本文在玻璃鳞片表面制备一层 TiO_2 涂层,提高玻璃鳞片表面粗糙度和比表面积,并应用到对碳钢的腐蚀防护涂层中,利用 EIS 和盐雾箱试验测试涂层的抗渗透能力。

1 实验

实验所用试剂主要有:钛酸丁酯(化学纯,上海美兴化工有限公司)、盐酸(分析纯,石家庄市华迪化工工贸有限公司)、无水乙醇(分析纯,天津市永大化学试剂开发中心)、四氯化锡(分析纯,天津市纵横兴工贸有限公司化工试剂分公司)、玻璃鳞片(工业级,廊坊鹏翔玻璃鳞片有限公司)、乙酰丙酮(分析纯,天津市北宏试剂厂)、KH550(化学纯,济南郭氏伟业化工有限公司)、环氧树脂(E-44,河南驰奥商贸有限公司)。

将一定量乙酰丙酮和 3 mL 钛酸丁酯先后加入 20 mL 无水乙醇中,在剧烈搅拌下,缓慢滴加 6 mL 去离子水至完全沉淀;滴加 HCl 至白色沉淀消失,加入定量的 SnCl_4 ,搅拌均匀后形成 A 溶液。于三颈烧瓶中加入 5 g 经过偶联剂 KH550 预处理的玻璃鳞片和适量的乙醇,开启搅拌器充分混合,将 50% 的 A 液加入三颈烧瓶中于 80 °C 回流 50 min,反应物移至 100 mL 烧杯分离玻璃鳞片,交替用无水乙醇和去离子水清洗后干燥。将 D60 钢加工成 10 mm×10 mm×4 mm 的试样,工作面暴露面积为 1 cm^2 ,非工作面用聚四氟乙烯密封。工作面依次经过 600#, 800#, 1200# 水砂纸打磨,经丙酮脱脂,蒸馏水超声波清洗后,再用乙醇清洗,干燥后放入干燥器中备用。

将玻璃鳞片与环氧树脂按照质量比为 1:5 混合(涂层 a),玻璃鳞片复合颗粒与环氧树脂按照质量比为 1:5 混合(涂层 b),再分别加入适量的消泡剂,研磨均匀后,刷涂于所制备试样的工作面上,干燥后备用。

利用 S-4800 型冷发射场扫描电子显微镜观察样品的表面形貌,用 D8ADVANCE X 射线衍射仪分析粉体表面的物相,用 ESCA System PHI1600 型 X 射线光

电子能谱仪测试样品表面的元素组成。使用上海晨华 CHI660B 型电化学工作站,以饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极,涂有涂层的试样为工作电极,进行电化学阻抗测试,试验介质为 3.5% (质量分数,下同) NaCl 溶液,利用 Zview 软件对 EIS 数据进行拟合。将所制备的片状试样暴露于盐雾箱中,连续喷雾一定时间,观察涂层变化及金属腐蚀情况。

2 结果与分析

2.1 TiO_2 /玻璃鳞片复合颗粒的表征

图 1 为玻璃鳞片和 TiO_2 包覆玻璃鳞片的电镜照片,图 1a 为玻璃鳞片的电镜照片,其表面无任何包覆层,图 1b 为 TiO_2 包覆玻璃鳞片的电镜照片,玻璃鳞片表面被连续的包覆层覆盖,并且包覆层光滑、无裂纹和碎片。这说明经过溶胶回流,在玻璃鳞片的表面能够包覆一层比较均匀光滑的薄膜。图 2 为玻璃鳞片表面及包覆层的 EDS 图,包覆后出现了 Ti 元素的特征峰,说明薄膜中含有 Ti 元素。

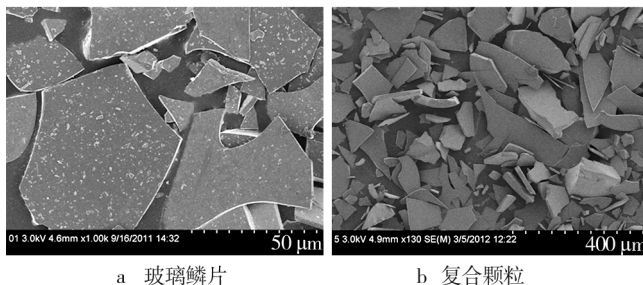


图 1 玻璃鳞片和 TiO_2 /玻璃鳞片复合颗粒的电镜照片
Fig. 1 SEM photos of glass flake and glass flake with TiO_2 film:
a) glass flake, b) glass flake with TiO_2 film

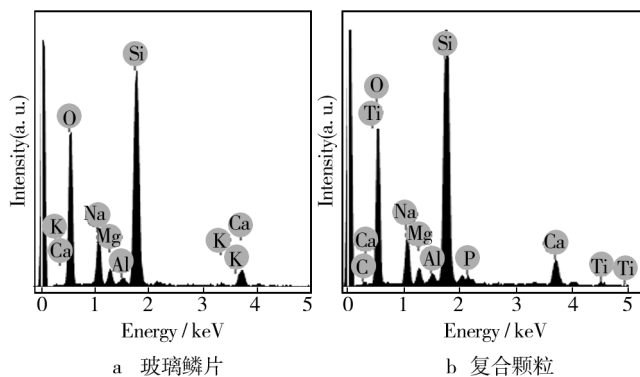


图 2 玻璃鳞片和 TiO_2 /玻璃鳞片复合颗粒的 EDS 分析
Fig. 2 EDS analysis of glass flake and glass flake with TiO_2 film:
a) glass flake, b) glass flake with TiO_2 film

图 3 是玻璃鳞片和复合颗粒的 XPS 全谱图。可以看出,玻璃鳞片表面由 Si、O、Na、Al 等元素组成,C 元素的存在可能是受到含碳物质的污染所致。从复合颗粒的 XPS 谱可以看出,结合能为 101.50 eV 的特征峰归属于 Si2p 轨道,结合能为 528.40 eV 的强特征峰归属于 O1s 轨道,结合能为 283.00 eV 的特征峰对应为 C1s 轨道,结合能为 456.90 eV 的特征峰对应 Ti2p 轨道,结合能为 485.2 eV 的特征峰对应为 Sn3d 轨道,所以 TiO₂/玻璃鳞片复合颗粒的表面除了有 Ti 和 O 之外,还有 Si、C 和 Sn 元素。

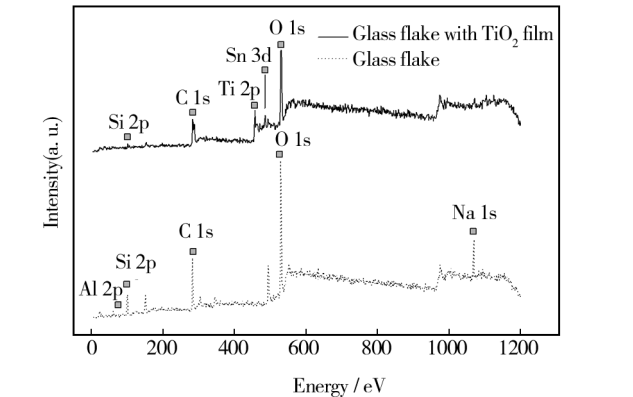


图 3 玻璃鳞片和包覆 TiO₂ 玻璃鳞片的 XPS 全谱图
Fig. 3 XPS patterns of glass flake and glass flake with TiO₂ film

Ti 元素的窄谱图如图 4 所示,Ti2p 轨道可以分成 456.9 eV 和 462.7 eV 处的两个峰,根据文献,这两个峰分别对应 Ti—O—Ti 和 Ti—O—Si 中 Ti 的内层电子的结合能,结合标准卡分析,Ti 为+4 价态。

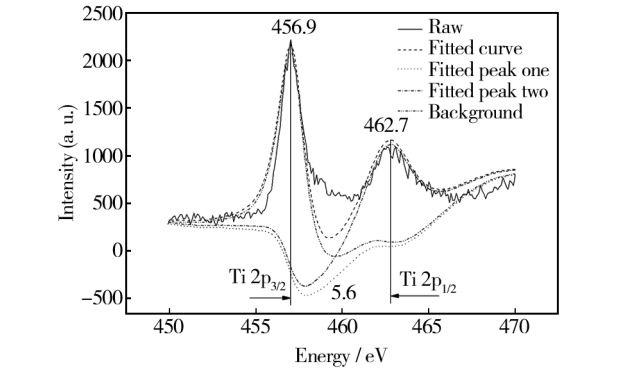


图 4 包覆 TiO₂ 玻璃鳞片 Ti 元素的拟合 XPS 谱
Fig. 4 Fitting XPS spectra of Ti element on glass flake with TiO₂ film

图 5 是 Si2p 轨道谱图。Si2p 轨道的谱峰可分成两个峰,高结合能(101.9 eV)处的峰是 Si—O—Si,低结合能(101.2 eV)处的峰是 Si—O—Ti。

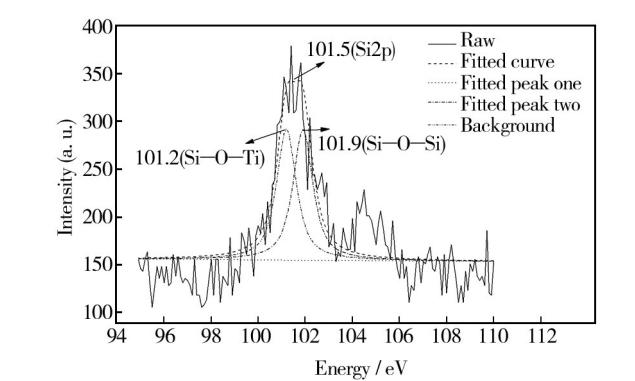


图 5 包覆 TiO₂ 玻璃鳞片 Si 元素的拟合 XPS 谱
Fig. 5 Fitting XPS spectra of Si element on glass flake with TiO₂ film

综上所述,包覆层与玻璃鳞片表面处反应生成了 Si—O—Ti 键,形成了化学连接。

2.2 抗渗透性能分析

利用电化学阻抗谱和盐雾箱试验对涂层 a 和涂层 b 进行抗盐离子渗透性能分析,电化学阻抗谱是两种涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 15 d 后,在开路电位下测试所得。图 6 分别为两种涂层浸泡 15 d 后的阻抗谱,图 7 为两种涂层浸泡 15 d 后的电化学等效电路,表 1 为两种涂层浸泡 15 d 后部分电化学等效元件拟合值。

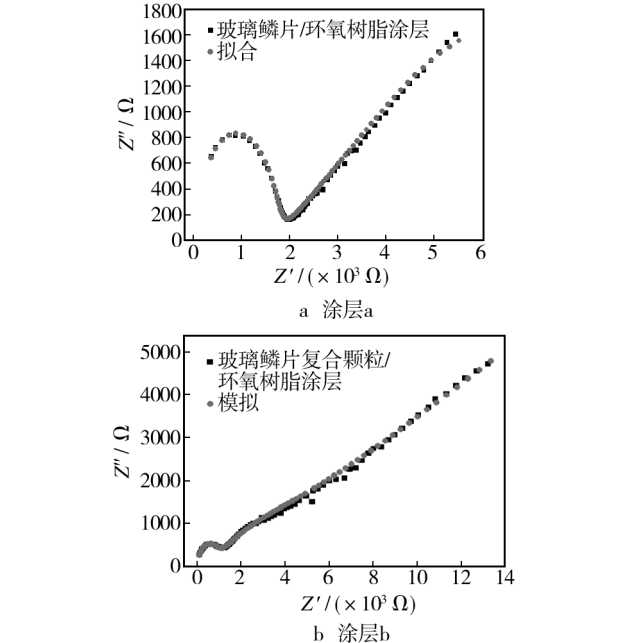


图 6 在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 15d 后涂层的 EIS 图
Fig. 6 EIS diagrams of the coating after 15d immersion in 3.5% NaCl solution

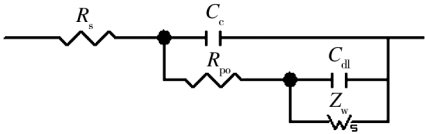


图 7 在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 15 d 后两种涂层的电化学等效电路

Fig. 7 Equivalent circuit diagram of the two types of coatings after 15d immersion in 3.5% NaCl solution

表 1 浸泡 15 d 涂层电化学等效元件拟合值
Tab.1 Equivalent electric circuit element fitting for the coating after 15d immersion

样 品	C_c/F	R_{po}/Ω	Z_w/Ω
a	2.055×10^{-9}	1646	8781
b	5.329×10^{-9}	1937	75234

经过 15 d 浸泡后,涂层 a 和涂层 b 在其电化学等效电路中出现 Warburg 阻抗 Z_w ,而 Warburg 阻抗主要是腐蚀介质在涂层中横向渗透引起,从表 1 中可知,涂层 a 的 Z_w 为 8781 Ω ,涂层 b 的 Z_w 为 75234 Ω ,这说明玻璃鳞片包覆 TiO_2 后,对腐蚀介质的抗渗透能力较强。图 8 为在盐雾箱中试验 30 d 后涂层和剥离涂层之后钢片的图片,涂层 a 钢基体发生腐蚀,而涂层 b 钢基体基本没有腐蚀,通过对比可知,涂层 b 对盐雾的阻隔性能最好。

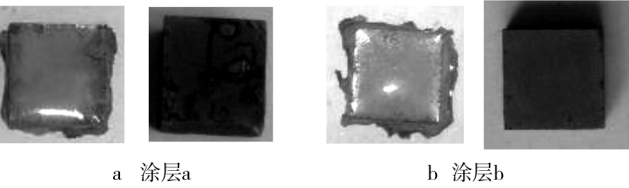


图 8 涂层 a 和涂层 b 盐雾试验 30 d 后的表面形貌及剥离涂层后钢基体的表面形貌

Fig. 8 Surface morphology of coating samples a, b and of the steel substrate after 30d of salt spray test

3 结 论

利用溶胶回流法在玻璃鳞片表面制备了 TiO_2 薄膜, TiO_2 薄膜与玻璃鳞片基体表面以 Si—O—Ti 化学键的方式连接。
将制备的复合颗粒应用到涂层中,与玻璃鳞片相比,经过 TiO_2 包覆后对腐蚀介质具有较强的抗渗透性能。

参考文献

[1] 盖国胜. 微纳米颗粒复合与功能化设计[M]. 北京:清华大学出版社, 2008.
GAI Guo-sheng. Micro-nanometer Particle Composite and Function Design [M]. Beijing: Tsinghua University Press, Beijing,2008.

[2] GIESCHE H. Preparation and Application of Coated Powders in Ceramics and Related Field[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 1998, 19: 249—265.

[3] FU D G. Low Temperature Preparation of Anatase TiO_2 -coated Activated Carbon[J]. Colloids and Surfaces: A, 2008, 312: 125—130.

[4] KIM T K. Development of Surface Coating Technology of TiO_2 Powder and Improvement of Photocatalytic Activity by Surface Modification[J]. Thin Solid Films, 2005, 475: 171—177.

[5] NAKANE K, KURITA T. Properties of Poly (Vinyl Butyral)/ TiO_2 Nano Composites Formed by Sol-gel Process[J]. Composites Part B, 2004, 35: 219—222.

[6] 李敏,王秀娟,刘宝成,等. 海洋环境防腐蚀玻璃鳞片涂料的研制[J]. 涂料工业, 2010, 40(1): 49—53.
LI Min, WANG Xiu-juan, LIU Bao-cheng, et al. Development of Epoxy Glass Flake Heavy-duty Anticorrosive Coatings Used in Marine Environment[J]. Paint & Coatings Industry, 2010, 40(2): 49—53.

[7] 袁建君,刘智恩,薛明俊,等. 玻璃鳞片/环氧树脂复合材料的界面优化研究[J]. 材料工程, 1997(5): 23—25.
YUAN Jian-jun, LIU Zhi-en, XUE Ming-jun, et al. A Study of the Interface Optimization of Glass-elake/Fepoxy-resin Composites[J]. Journal of Materials Engineering, 1997(5): 23—25.

[8] 倪楠楠,贾梦秋. 聚苯胺包覆玻璃鳞片复合物的制备与表征[J]. 涂料工业, 2010, 4(11): 19—23.
NI Nan-nan, JIA Meng-qiu. Preparation and Characterization of Conductive Polyaniline Coated Glass Flakes [J]. Paint & Coatings Industry, 2010, 4(11): 19—23.

[9] 林安,张三平,杨丽霞,等. 玻璃鳞片含量对环氧类重防蚀涂层抗蚀性能的影响[J]. 材料保护, 2002, 35(12): 13—15.
LIN An, ZHANG San-ping, YANG Li-xia, et al. Effect of Glass Flake Content on Corrosion Resistance of Epoxy Based Coatings [J]. Materials Protection, 2002, 35(12): 13—15.

[10] 郭军科,于金山,彭翔,等. 加速腐蚀实验研究碳钢的大气腐蚀行为[J]. 表面技术, 2014, 43(4): 68—73.

- (1):104—110.
- [4] LIU G, ROZNIATOWSKI K, KURZYDLOWSKI K J. Quantitative Characteristic of FeCrAl Films Deposited by Arc and High-velocity Arc Spraying[J]. Materials Characterization, 2001, 46(2/3):99—104.
- [5] ZANCHUK W. The Use of Tafaloy 45CT, an Ni-Cr-Ti alloy, As an Arc Sprayed Corrosion Barrier in High Temperature Sulfurous Environments[J]. Surface and Coatings Technology, 1989(39/40):65—69.
- [6] 王泽旺, 张寰, 赵程. 氩弧熔覆 TiC 颗粒增强 Fe 基涂层组织性能研究[J]. 表面技术, 2014, 43(5):51—54.
- WANG Ze-wang, ZHANG Huan, ZHAO Cheng. Study on Microstructure and Properties of TiC-Fe₄₅-based Composite Coating by Argon Tungsten-arc Cladding[J]. Surface Technology, 2014, 43(5):51—54.
- [7] LOU De-yuan. Microstructure and Performances of Graphite Scattered Cr₃C₂-NiCr Composites Prepared by Laser Processing[J]. Materials Letters, 2013(93):304—307.
- [8] WU Y. Cycle Oxidation Behavior of Nanostructured Ni60-TiB₂ Composite Coating Sprayed by HVOF Technology[J]. Applied Surface Science, 2011, 257:10224—10232.
- [9] DURSUN O. An Investigation into the Wear Behaviour of TiB₂ Particle Reinforced Aluminum Composites Produced by Mechanical Alloying[J]. Science and Engineering of Composite Materials, 2011, 18(1/2):5—12.
- [10] WU Y. Microstructure and Sliding Wear Behavior of Nanostructured Ni60-TiB₂ Composite Coating Sprayed by HVOF Technology[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 206:1102—1108.
- [11] 孟君晟, 吉泽升. 氩弧熔覆原位合成 TiC-TiB₂/Ti 基复合涂层组织及性能分析[J]. 焊接学报, 2013, 34(9):67—70.
- MENG Jun-sheng, JI Ze-sheng. Microstructure and Properties of Insitu TiC-TiB₂/Ti Composite Coating by Argon Arc Cladding[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2013, 34(9):67—70.
- [12] 吴姚莎, 曾德长, 邱万奇, 等. 高能球磨制备纳米 Ni60-TiB₂ 金属基陶瓷结构喂料及其结构特性[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(2):507—511.
- WU Yao-sha, ZENG De-chang, QIU Wan-qi, et al. Ni60-TiB₂ MMC Nanostructured Feedstock Prepared by High-energy Ball-milling and Its Structural Properties[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(2):507—511.
- [13] RAPP R A. Hot Corrosion of Materials[J]. Pure and Applied Chemistry, 1990, 62(1):113—122.
- [14] JACOBSON N S. Sodium Sulfate: Deposition and Dissolution of Silica[J]. Oxidation of Metals, 1989, 31(1/2):91—103.
- [15] 龙世宗, 陈永忠, 程彬, 等. KCl-K₂SO₄-Na₂SO₄ 系统低温融体形成的温度范围[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(4):504—506.
- LONG Shi-zong, CHEN Yong-zhong, CHENG Bin, et al. Temperature Range of Eutectic Mixture Formation for KCl-K₂SO₄-Na₂SO₄ System[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, 34(4):504—506.
- [16] MA S. Study of Hot Corrosion Resistance Mechanisms of Arc Spraying Coatings[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 12(5):1007—1013.
- (上接第 112 页)
- GUO Jun-ke, YU Jin-shan, PENG Xiang, et al. Study on the Atmospheric Corrosion Behavior of Carbon Steel Using Accelerated Corrosion Test[J]. Surface Technology, 2014, 43(4):68—73.
- [11] 刘金和, 张雅琴, 刘慕懿, 等. 有机涂层在模拟沙漠大气环境下的加速试验研究[J]. 表面技术, 2014, 43(4):64—67, 96.
- LIU Jin-he, ZHANG Ya-qin, LIU Mu-yi, et al. Study on Accelerated Test of Organic Coating in Desert Atmospheric Environment[J]. Surface Technology, 2014, 43(4):64—67.
- [12] 肖军, 樊会涛, 周惠娣. 颜/填料分散工艺对环氧防热涂层性能的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(2):150—155.
- XIAO Jun, FAN Hui-tao, ZHOU Hui-di. Effect of Dispersing Technique of Fillers and Paints on the Properties of Epoxy Thermo-protective Coating[J]. Surface Technology, 2014, 43(2):150—155.
- [13] 姚竞迪, 梁成浩, 黄乃宝, 等. 有机涂层耐阴极剥离的影响因素研究进展[J]. 表面技术, 2014, 43(3):137—143.
- YAO Jing-di, LIANG Cheng-hao, HUANG Nai-bao, et al. Research Progress in Influencing Factors of Cathodic Disbondment of Organic Coatings[J]. Surface Technology, 2014, 43(3):137—143.
- [14] SATHIYANARAYANAN S. Corrosion Protection Coating Containing Polyaniline Glass Flake Composite for Steel[J]. Electrochim Acta, 2008, 53:2078—2094.
- [15] BROUGHTON W R. Influence of Coupling Agents on Material Behaviour of Glass Flake Reinforced Polypropylene[J]. Composites, 2010, 41:506—514.