

纳米二氧化钛硅烷接枝密度对水性环氧 涂层耐蚀性能的影响

安成强, 李庆鲁, 郝建军

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 沈阳 110159)

摘要: **目的** 研究水性环氧/硅烷化纳米 TiO_2 复合防护涂层在 3.5%NaCl 溶液中的失效规律和防腐性能。**方法** 采用 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 化学接枝改性纳米 TiO_2 颗粒, 将硅烷改性纳米 TiO_2 均匀分散在水性环氧涂料中, 并把混合涂料涂覆在 Q235 钢试样上。采用傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 和热重分析仪 (TGA) 测试纳米 TiO_2 表面化学接枝改性情况, 采用电化学工作站测试复合涂层的电化学性能, 采用激光共聚焦显微镜观察复合膜层的表面形貌。**结果** 使用质量分数 10% APTES 改性纳米 TiO_2 , 单齿螺旋结构占有的比例更高; 使用质量分数 20% APTES 改性纳米 TiO_2 , 具有最高的接枝密度, 为 $11.78 \text{ APTES}/\text{nm}^2$ 。电化学测试结果显示, 环氧/ TiO_2 复合涂层比纯环氧涂层具有更好的耐蚀性能, 其中加入质量分数 20% APTES 改性纳米 TiO_2 的环氧/ TiO_2 复合涂层对基体的保护性能最好, 其涂层电阻是纯环氧涂层的 12 倍, 电荷转移电阻是纯环氧涂层的 18 倍。在相同的腐蚀条件下, 单齿螺旋结构更容易被破坏。加入硅烷纳米 TiO_2 颗粒后, 可以显著减少涂层表面尖峰状突起和孔洞。**结论** 纳米 TiO_2 的 APTES 接枝分子密度, 是水性环氧/硅烷化纳米 TiO_2 复合防护涂层耐腐蚀性能提高的直接原因。

关键词: 硅烷改性; 纳米二氧化钛; 水性涂层; 环氧涂层; 耐蚀性; 接枝密度; 失效规律

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)03-0248-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.03.031

Effect of Grafting Density of Nano- TiO_2 Silane on Corrosion Resistance of Waterborne Epoxy Coatings

AN Cheng-qiang, LI Qing-lu, HAO Jian-jun

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

ABSTRACT: The work aims to study the invaliding laws and corrosion resistance of waterborne epoxy/silanated nano- TiO_2 composite protective coating in 3.5%wt sodium chloride solution. The surface of the nano- TiO_2 particles was chemically grafted with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and uniformly dispersed in a waterborne epoxy coating. The mixed coating was coated on a Q235 steel sample. The chemical grafting modified behavior on the surface of nano- TiO_2 was investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermo gravimetric analyzer (TGA). The electrochemical performance of the composite coating was tested by electrochemical workstation. The morphology of the composite coating was observed by laser confocal microscopy. The chemical grafted structure of nano- TiO_2 modified by 10wt% APTES was mainly the single-tooth

收稿日期: 2019-03-13; 修订日期: 2019-05-20

Received: 2019-03-13; Revised: 2019-05-20

作者简介: 安成强 (1962—), 男, 硕士, 教授, 主要研究方向为表面工程。邮箱: acq306@163.com

Biography: AN Cheng-qiang (1962—), Male, Master, Professor, Research focus: surface engineering. E-mail: acq306@163.com

引文格式: 安成强, 李庆鲁, 郝建军, 等. 纳米二氧化钛硅烷接枝密度对水性环氧涂层耐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(3): 248-254.
AN Cheng-qiang, LI Qing-lu, HAO Jian-jun, et al. Effect of grafting density of nano- TiO_2 silane on corrosion resistance of waterborne epoxy coatings[J]. Surface technology, 2020, 49(3): 248-254.

spiral structure; while the nano-TiO₂ modified by 20wt% APTES had the highest grafting density of 11.78 APTES/nm². The electrochemical test results showed that the epoxy/TiO₂ composite coating had better corrosion resistance than the pure epoxy coating and the epoxy/TiO₂ composite coating obtained by modifying nano-TiO₂ with 20wt% APTES provided the best protection for the substrate, because the coating resistance was 12 times that of the pure epoxy coating, and the charge transfer resistance was 18 times that of the pure epoxy coating. Under the same corrosion conditions, the single-tooth spiral structure was more easily destroyed. The addition of silanated nano-TiO₂ particles could significantly reduce the peaks and holes in the coating surface. The grafting density of APTES molecular on nano-TiO₂ particles is the direct factor to improve the corrosion resistance of waterborne epoxy/silanated nano-TiO₂ composite protective coating.

KEY WORDS: silane modification; nano titanium dioxide; waterborne coating; epoxy coating; corrosion resistance; grafting density; invaliding law

金属材料的腐蚀不仅给社会造成巨大的经济损失,而且给工程建设、运载工具带来不可预测的风险与隐患,同时还会造成不可预测的环境污染。利用有机涂层涂覆金属基材是目前全球均采用且切实有效的防止金属结构腐蚀的方法。环氧树脂(EP)可快速室温固化和热固化,固化后粘附性和物理阻隔性较强,常被制成金属防腐涂层^[1-2]。但水性化后,环氧涂层的防腐能力大幅降低,为进一步提高水性环氧涂层的防腐性能,常在涂层中掺混纳米 TiO₂、纳米 SiO₂、氧化石墨烯等无机粒子,来提高涂层的阻隔性能和电化学防腐能力^[3-5]。其中,纳米 TiO₂ 粒子的半导体性能最好,除作光触媒外,与环氧树脂共混可赋予涂层耐腐蚀性、自清洁性、抗紫外老化等特点^[6-8],因而被广泛应用于改善环氧涂层的耐蚀性能^[9-11]。

无机纳米氧化物粒子表面的水分子易解离,其表面存在大量的活性羟基^[12],颗粒之间易团聚,难以在有机基质中均匀分散。故纳米 TiO₂ 在使用前需进行表面处理,以提高 TiO₂ 在有机基质中的分散效果^[13]。硅烷是一种可以将无机-有机物质偶联在一起的有机硅化合物^[14],近年来已经有将硅烷应用于金属耐腐蚀涂层的报道^[15]。利用硅烷接枝改性纳米 TiO₂ 颗粒后加入到 EP 涂层中,可以有效降低纳米颗粒的团聚效应,并增强涂层对腐蚀介质的阻隔性能^[16-18]。然而,国内外的相关文献大多为涂层防腐性能的工艺研究,少有对改性 TiO₂ 增强 EP 涂层耐蚀性相关机理的研究。本文利用 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)对纳米 TiO₂ 接枝改性,探讨了 APTES 接枝分子密度对 EP/TiO₂ 复合涂层耐腐蚀性能的影响。

1 试验

1.1 试验原料

金红石型纳米 TiO₂ (比表面积 60 m²/g), 上海阿拉丁工业公司; 分析纯 APTES, 山东优索化工科技有限公司; 水性环氧分散体, 常州广树化工科技有限公司。70 mm×35 mm×5 mm 的 Q235 钢材(各元素质量分数分别为: C≤0.18%, Mn≤0.7%, Si≤0.30%,

S≤0.050%, P≤0.040%), 经 350#砂纸打磨, 再用 800#砂纸打磨去除污渍, 作为基体试样。其余试剂若无注明, 均为分析纯。

1.2 硅烷改性 TiO₂ 的制备

取一定量的 APTES(质量分数分别为 10%、15%、20%、25%) 加入到 10% (质量分数) 的乙醇水溶液中预水解 30 min。添加质量分数 3% 处理后的纳米 TiO₂ 颗粒(200 °C 恒温干燥 12 h)到上述硅烷预水解液中, 室温搅拌 24 h, 利用高速离心机在 8000 r/min 下进行离心分离。离心分离得到的颗粒用丙酮冲洗 3 次后, 置于真空干燥箱中 70 °C 恒温干燥 10 h, 得到硅烷改性的 TiO₂-X (X 为 10、15、20、25, 分别表示 APTES 的质量分数)。

1.3 水性环氧/硅烷化纳米 TiO₂ 复合涂料的制备步骤

首先将 20 g 水性环氧分散体与 5 g 去离子水共混, 1000 r/min 搅拌 0.5 h, 加入 2.5 g 辅助溶剂二乙二醇单丁醚和 1 g 含硅水性消泡剂, 并以 2500 r/min 搅拌 0.5 h, 制成 A 液。用去离子水、无水乙醇按质量比 1:1 配制 5 g 分散液, 取 0.25 g 的 TiO₂-X 分别加入分散液, 超声分散 10 min, 制得 B 液。将 A、B 液共混, 在 2500 r/min 条件下继续搅拌 1 h, 静置 24 h, 得到 EP/TiO₂-X 复合涂料。用 RDS9#涂布辊在 Q235 钢试样上涂覆, 涂层厚度为 20~25 μm。

1.4 性能测试及组织观察

采用 BT-9300S 型激光粒度分布仪分析纳米 TiO₂ 颗粒改性前后的粒径变化。采用 WQF-410 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 分析硅烷化纳米 TiO₂ 颗粒表面的有机官能团, 扫描范围 500~4000 cm⁻¹。采用 STA 449C 热重分析仪 (TG) 分析硅烷改性 TiO₂ 颗粒在升温过程中接枝在颗粒表面的偶联剂分子热降解过程, 温度范围 0~700 °C, 升温速率 10 °C/min。

采用上海华辰公司 CHI660E 型电化学工作站分析膜层的电化学阻抗行为。测试采用三电极体系: 涂

覆复合涂层的 Q235 试样为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 辅助电极为铂电极。试样的测试区域面积为 1 cm^2 , 以 3.5%NaCl 溶液为腐蚀介质, 测试频率范围 $10^{-2}\sim 10^6\text{ Hz}$ 。试样浸泡在 3.5%NaCl 溶液 24、72、168 h 后, 测试膜层的电化学阻抗, 得到的数据用 Zview 软件拟合分析。

参照 GB/T 1771—1991《色漆和清漆 耐中性盐雾性能的测定》, 采用美国 Q-Panel 公司生产的 Q-FOG 循环腐蚀试验箱测试涂层的耐盐雾性能。采用 OLS4100 激光共聚焦显微镜观察膜层的微观形貌。

2 结果及分析

2.1 粒径分布

未改性纳米 TiO_2 颗粒与硅烷化纳米 TiO_2 颗粒的粒径分布如图 1 所示。纯纳米 TiO_2 颗粒与改性纳米 TiO_2 颗粒的粒度分布基本相似。其中, 纯纳米 TiO_2 颗粒的平均粒径约为 750 nm, $\text{TiO}_2\text{-X}$ 的平均粒径约为 755、758、760、752 nm, 改性后的纳米 TiO_2 颗粒的平均粒径较改性前增加了 5~10 nm。

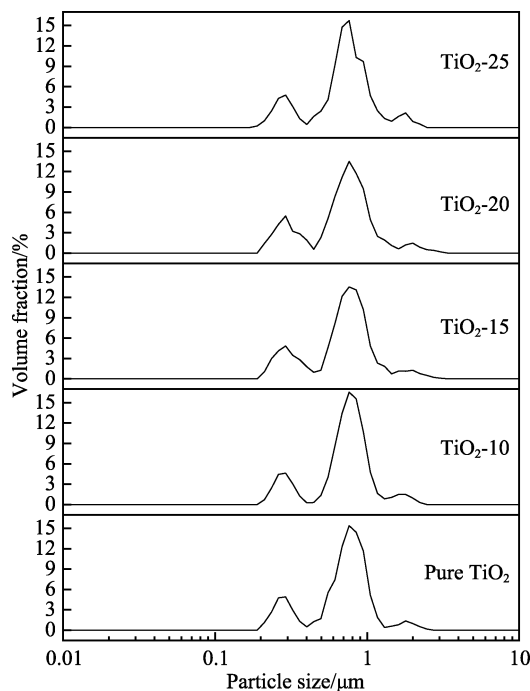


图 1 未改性纳米 TiO_2 和硅烷改性纳米 TiO_2 的粒径分布
Fig.1 Particle size distribution of unmodified nano- TiO_2 and silane-modified nano- TiO_2

2.2 红外光谱分析

未改性纳米 TiO_2 颗粒与硅烷化纳米 TiO_2 颗粒的红外谱图如图 2 所示。可知, 羟基的吸收峰出现在 3444 cm^{-1} 和 1655 cm^{-1} , 但改性纳米颗粒并没有出现羟基吸收峰随 APTES 质量分数增加而减弱的现象^[19], 这可能是由于偶联剂分子与纳米颗粒通过单齿螺旋

或双齿螺旋结构^[20]结合, 暴露出孤立的 Si-OH 键, 进而与颗粒表面吸附水叠加造成的。其中 $\text{TiO}_2\text{-10}$ 羟基吸收峰最强, 随着硅氧烷含量的提高, 羟基吸收峰有所降低, 即偶联剂分子与纳米颗粒由单齿螺旋结构向多齿螺旋结构转变。改性后, TiO_2 颗粒在 2870 cm^{-1} 出现了 $-\text{CH}_3$ 的特征吸收峰, 在 1380 cm^{-1} 出现 $-\text{CH}_2-$ 的特征峰, 这是由于 $\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$ 基团尚未水解完全; 在 1145 cm^{-1} 出现了由 APTES 分子间脱水产生的 Si-O-Si 键反对称吸收峰, 并且在 1010 cm^{-1} 出现了 Si-O-Ti 键的吸收峰^[21], 这表明硅烷偶联剂分子已经接枝在纳米 TiO_2 颗粒的表面。

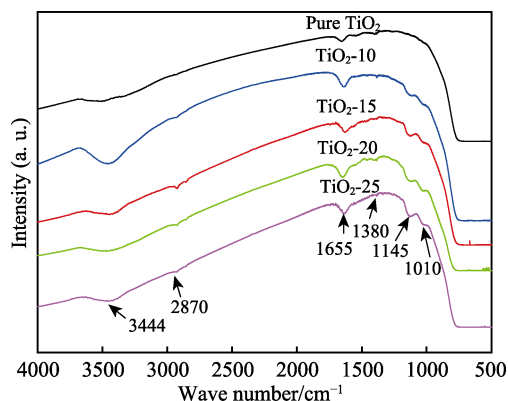


图 2 未改性纳米 TiO_2 和硅烷改性纳米 TiO_2 的 FTIR 谱图
Fig.2 FTIR spectra of unmodified nano- TiO_2 and silane-modified nano- TiO_2

2.3 热分析

未改性纳米 TiO_2 颗粒与硅烷化纳米 TiO_2 颗粒的热重分析 (TGA) 曲线如图 3 所示。从图 3 可以看出, 未改性 TiO_2 颗粒在测试温度范围内损失的总质量为 0.64%, 是样品脱水造成的。对于硅烷改性 $\text{TiO}_2\text{-X}$ 颗粒的质量损失主要分为两个部分: $60\sim 230\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 主要是脱水以及物理吸附的 APTES (沸点为 $217\text{ }^\circ\text{C}$) 挥发造成的; $230\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 四个 $\text{TiO}_2\text{-X}$ 样本均有明显质量损失, 按照公式(1)计算, 质量损失分别

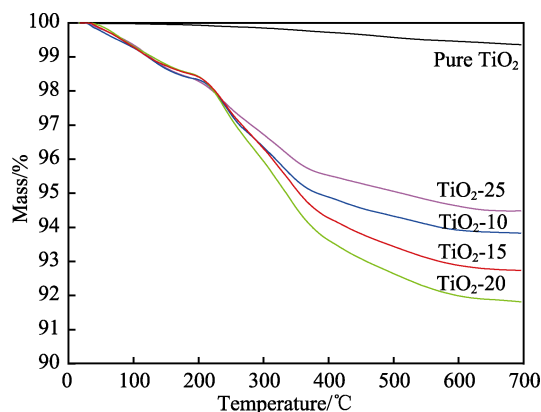


图 3 未改性纳米 TiO_2 和硅烷改性纳米 TiO_2 的 TGA 曲线
Fig.3 TGA curves of unmodified nano- TiO_2 and silane-modified nano- TiO_2

为 3.31%、5.08%、5.88% 和 3.98%，这是由于硅烷偶联剂分子化学键热分解造成的。

根据样品失重，计算出纳米 TiO_2 表面化学接枝硅烷数，计算过程如下。

样品失重计算：

$$\Delta W = \frac{m_{230} - m_{650}}{m_{230}} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中， m_{230} 为样品在 230 °C 的剩余质量， m_{650} 为样品在 650 °C 的剩余质量。

化学接枝摩尔数：

$$n_A = \frac{\Delta W \cdot m_{230}}{M_B} \quad (2)$$

式(2)中， M_B 为温度 230~650 °C 范围内热分解的 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ —基团的相对分子质量。

TiO_2 的质量：

$$m_{\text{TiO}_2} = m_{230} - n_A \cdot M_C \quad (3)$$

式(3)中， M_C 为接枝硅烷分子的分子量。接枝硅烷分子可能存在少量 $\text{Si—O—C}_2\text{H}_5$ 基团（这一结论已在红外光谱测试中得到证实），且较难确定单齿、双齿、三齿螺旋结构的比例^[20]。当采用双齿螺旋计算接枝分子量时， $M_C=135 \text{ mol/g}$ 。

纳米 TiO_2 总表面积：

$$S = S_{\text{BET-TiO}_2} \times m_{\text{TiO}_2} \times 10^{18} \quad (4)$$

每平方纳米硅烷接枝数：

$$n_A^S = \frac{n_A \cdot N_A}{S} \quad (5)$$

结合式(1)~(5)，可得到：

$$n_A^S = \frac{\Delta W \cdot N_A}{(M_B - \Delta W \cdot M_C) \cdot S_{\text{BET-TiO}_2} \cdot 10^{18}} \quad (6)$$

由式(6)分别计算 TiO_2 -X 接枝分子密度，结果为 7.59、9.97、11.78、6.20 APTES/ nm^2 ，即各组分接枝 APTES 分子密度有： TiO_2 -20 > TiO_2 -15 > TiO_2 -10 > TiO_2 -25。其中， TiO_2 -25 的 APTES 质量分数最高，但接枝分子密度最低。这可能是因为 APTES 分子在该条件下水解程度较低，生成可以发生接枝反应的活性硅醇较少，所以 TiO_2 -25 的硅烷接枝数也比较低。

2.4 电化学阻抗谱测试

电化学阻抗谱 (EIS) 可直接反映涂层腐蚀过程中膜层保护机制与失效原理，是研究腐蚀过程中膜层保护机制与失效原理的重要手段。图 4 为 EP 涂层和 EP/ TiO_2 -X 复合涂层在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗曲线，图 5 为其拟合电路图，表 1 为电化学阻抗拟合参数，其中 R_s 为溶液电阻， R_c 和 Q_c 分别是涂层电阻和涂层电容， R_t 和 Q_{dl} 是电荷转移电阻和双层电容。

由图 4 可以看出，浸泡 24 h 后，纯 EP 涂层 Bode- $|P|$ 图在中频区与低频区出现了两个时间常数，EP/ TiO_2 -10 涂层分别在高频区和低频区出现了两个时间常数，对应 Nyquist 图中出现的两个不完整的半圆。这说明在浸泡初期，腐蚀介质就已穿过涂层缺陷，进入了金属基体与涂层界面。由 Bode- $|P|$ 图和 Nyquist 图可以看出，EP/ TiO_2 -15、EP/ TiO_2 -20、EP/ TiO_2 -25 涂层只出现了一个时间常数，其中 EP/ TiO_2 -20 涂层的相位角值与容抗弧半径均高于其他涂层。结合表 1，

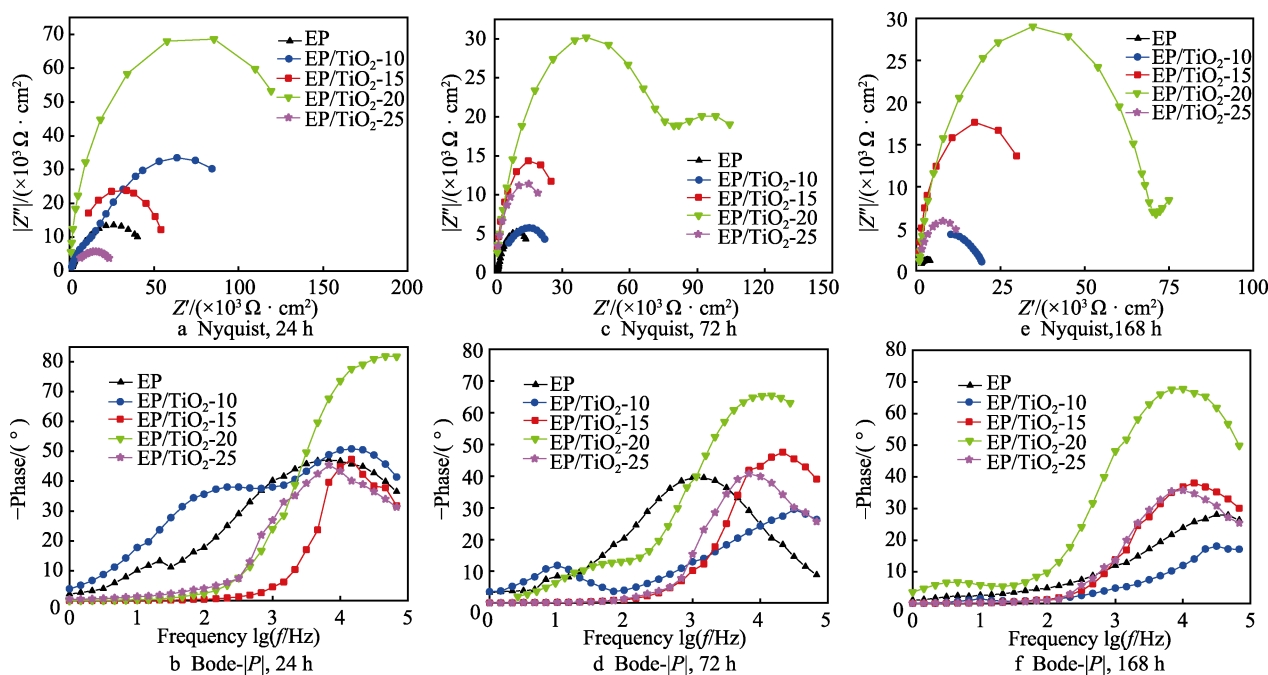


图 4 EP 涂层和 EP/ TiO_2 -X 复合涂层在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗曲线

Fig.4 Electrochemical impedance curve of EP coating and EP/ TiO_2 -X composite coating after immersion for different time in 3.5%NaCl solution

EP/TiO₂-20 的涂层电阻值 R_1 可达 $1.4 \times 10^5 \Omega$ 以上, 这说明该涂层对腐蚀介质有很好的阻隔能力。

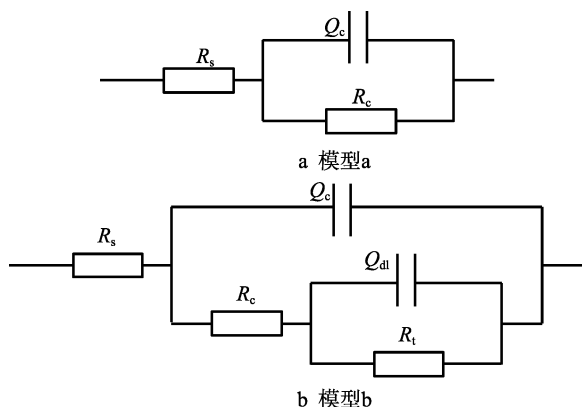


图 5 等效电路图

Fig.5 Equivalent circuit diagram: a) model a, b) model b

表 1 EP 涂层和 EP/TiO₂-X 复合涂层在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗参数

Tab.1 Electrochemical impedance parameters of EP coating and EP/TiO₂-X composite coating after immersion for different time in 3.5%NaCl solution

Samples	Time/h	R_c/Ω	Q_c/F	R_t/Ω	Q_{dl}/F
EP	24	47 680	1.376×10^{-7}	9230	8.724×10^{-6}
	72	16 437	3.436×10^{-7}	5855	4.283×10^{-5}
	168	5630	5.194×10^{-7}	895	9.317×10^{-5}
EP/TiO ₂ -10	24	108 035	2.338×10^{-9}	10385	3.735×10^{-8}
	72	21 126	2.172×10^{-7}	6350	2.159×10^{-7}
	168	18 039	3.581×10^{-7}	1277	5.364×10^{-7}
EP/TiO ₂ -15	24	58 700	5.380×10^{-10}	—	—
	72	35 647	1.114×10^{-9}	—	—
	168	31 263	1.397×10^{-9}	—	—
EP/TiO ₂ -20	24	145 770	5.992×10^{-10}	—	—
	72	75 626	2.874×10^{-9}	49532	4.876×10^{-7}
	168	69 805	9.126×10^{-9}	20718	3.163×10^{-6}
EP/TiO ₂ -25	24	48 958	4.639×10^{-10}	—	—
	72	25 835	1.739×10^{-9}	—	—
	168	14 980	5.475×10^{-9}	—	—

浸泡 72 h 后, 所有涂层的电阻均降低, 涂层电容均增加。由图 4 中还可以看出, EP/TiO₂-20 涂层的两个电容弧发生了分离, 分别在高频区和低频区出现了两个时间常数, 这表明腐蚀介质开始渗透进涂层, 与 Q235 基体接触; 并且相位角和容抗半径也出现下降和减小, 但其涂层电阻仍可达到 $7.5 \times 10^4 \Omega$ 以上, 明显高于其他四种涂层。而对于 EP/TiO₂-10 涂层, 其电阻由 $1.0 \times 10^5 \Omega$ 骤降到了 $2.1 \times 10^4 \Omega$, 较其他试验样板下降最为明显。结合图 2 的红外光谱分析, 导致这种结果的原因可能是: TiO₂-10 涂层中 APTES 分子与纳米 TiO₂ 的结合方式以单齿螺旋居多, 在浸泡过程初期, 孤立的 Si—OH 基可很好地与 EP 涂层交联, 但随着浸泡时间延长, Cl⁻、H₂O 等腐蚀组分破坏了 APTES 分子与纳米 TiO₂ 之间的结合。

继续浸泡 168 h 后, EP/TiO₂-15、EP/TiO₂-25 涂层的电容环虽然仍未发生分离, 但其容抗弧半径明显大于纯 EP 涂层。由表 1 可知, 随着浸泡时间的增加, 所有组的涂层电阻均有所下降, 涂层电容有所增加。其中, EP/TiO₂-25 涂层并没有出现预期中更高的阻抗值, 结合热重分析, 这可能是由于硅氧烷接枝分子量较少, 致使与 EP 涂层交联出现瑕疵或漏洞。由 Nyquist 图可以看出, 5 种涂层均未出现向上扬起的直线, 这说明只有较少的腐蚀介质透过涂层表面并腐蚀基体, 腐蚀速率不由扩散过程控制。与纯 EP 涂层相比, 所有 EP/TiO₂ 复合涂层浸泡 168 h 后仍可以保持较好的电化学性能, 特别是 EP/TiO₂-20 涂层, 涂层电阻是纯 EP 涂层的 12 倍, 电荷转移电阻则是纯 EP 涂层 18 倍。这说明硅烷改性纳米 TiO₂ 可以有效提高 EP 涂层的耐蚀性能。复合涂层耐腐蚀性的改善可能是由于改性颗粒与 EP 树脂形成紧密的交联网络, 从而提高了对腐蚀介质的阻隔能力。

2.5 中性盐雾实验

图 6 为 EP 涂层和 EP/TiO₂-X 复合涂层经 72 h 中性盐雾实验后的形貌, 可以看出, 5 种涂层均出现了不同程度锈蚀。由图 6a 可知, 纯 EP 涂层试样腐蚀最为严重, 在人造划痕周围出现了较多黑色斑点和少量

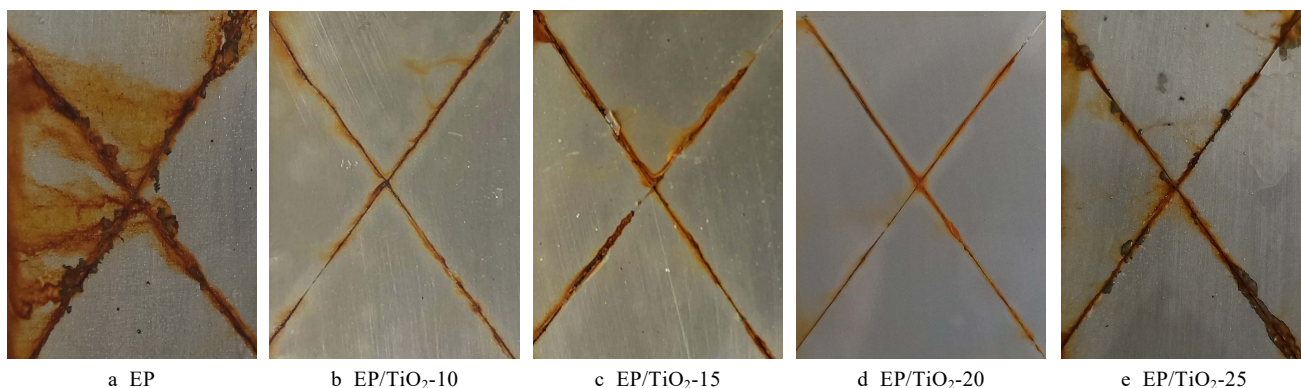


图 6 EP 涂层和 EP/TiO₂-X 复合涂层经 72 h 中性盐雾实验后的形貌

Fig.6 Morphology of EP coating and EP/TiO₂-X composite coating after 72 h neutral salt spray test

的涂层剥落。这是由于 EP 涂层被人工划伤后, 涂层基质出现破损, 并且没有颜填料的阻隔和保护, 从而对腐蚀介质的阻隔能力较差。由图 6b—6e 可知, TiO_2 -X 复合涂层的腐蚀程度均低于纯 EP 涂层, 这说明硅烷改性 TiO_2 颗粒对腐蚀介质具有较好的阻隔作用。

图 7 为 EP 涂层和 EP/ TiO_2 -X 复合涂层经 168 h 中性盐雾实验后的形貌。由图 7a 和 7e 可以看出, EP 涂层和 EP/ TiO_2 -25 涂层出现了脱落和较大面积的黑

褐色锈迹, 说明这两种涂层已经失效。对于 EP/ TiO_2 -10、EP/ TiO_2 -15 和 EP/ TiO_2 -20 这三种涂层, 除人造划痕附近出现了少量铁锈外, 涂层整体的腐蚀现象较轻。其中, EP/ TiO_2 -20 涂层腐蚀程度最低, 这说明硅烷改性 TiO_2 -20 颗粒较其他改性颗粒对涂层耐盐雾性能的增强更为明显。根据上述分析可以得出, 各涂层耐盐雾能力由高到低排序为: EP/ TiO_2 -20 > EP/ TiO_2 -15 > EP/ TiO_2 -10 > EP/ TiO_2 -25 > EP。

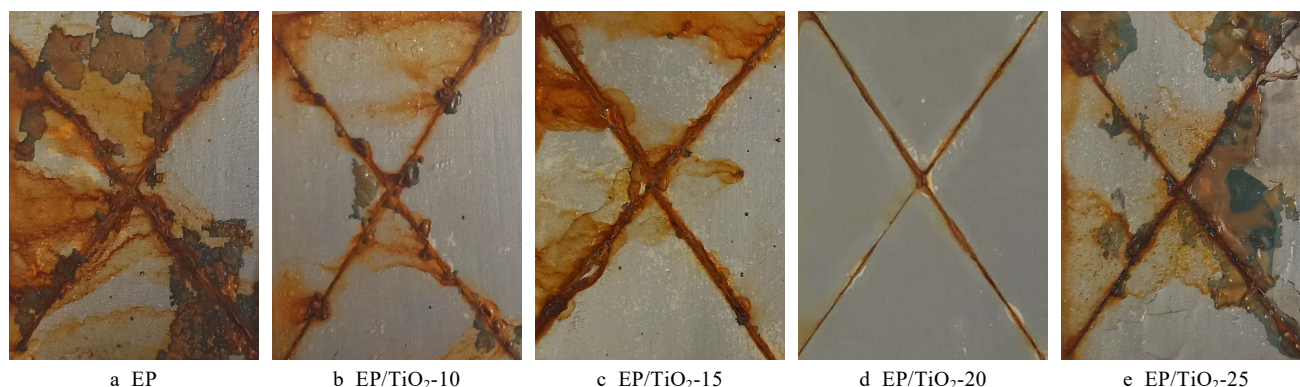


图 7 EP 涂层和 EP/ TiO_2 -X 复合涂层经 168 h 中性盐雾实验后的形貌
Fig.7 Morphology of EP coating and EP/ TiO_2 -X composite coating after 168 h neutral salt spray test

2.6 微观形貌分析

图 8a 和图 8b—8e 分别为纯 EP 涂层和 EP/ TiO_2 -X 复合涂层的激光共聚焦微观图像。由图 8a 可知, 由于不添加纳米 TiO_2 颗粒, 纯 EP 涂层表面光泽透亮, 但是其表面存在较多的突起瑕疵和孔洞, 这是涂覆后湿膜中的 H_2O 与溶剂挥发甬道未能最终流平所致。四种 EP/ TiO_2 复合涂层表面的白色点状物为纳米 TiO_2 颗粒。EP/ TiO_2 -25 复合涂层出现了较大的鼓包

(图 8e), 这是纳米颗粒团聚的结果, 这也验证了电化学阻抗谱试验结果对其表面状态的推测。对于其他复合涂层, 改性 TiO_2 颗粒的加入极大减少了膜层表面的瑕疵, 并填补了 EP 涂层存在的缺陷。特别是 EP/ TiO_2 -20 复合涂层, 表面平整致密, 基本没有突起或孔洞。结合 TGA 和 EIS 数据分析, 这可能是多齿螺旋结构化学接枝在纳米 TiO_2 颗粒表面的硅烷偶联剂分子的比例较高, 使 TiO_2 颗粒与树脂基质交联程度更高, 漆膜更加致密性, 故对腐蚀介质的物理屏蔽能力更强。

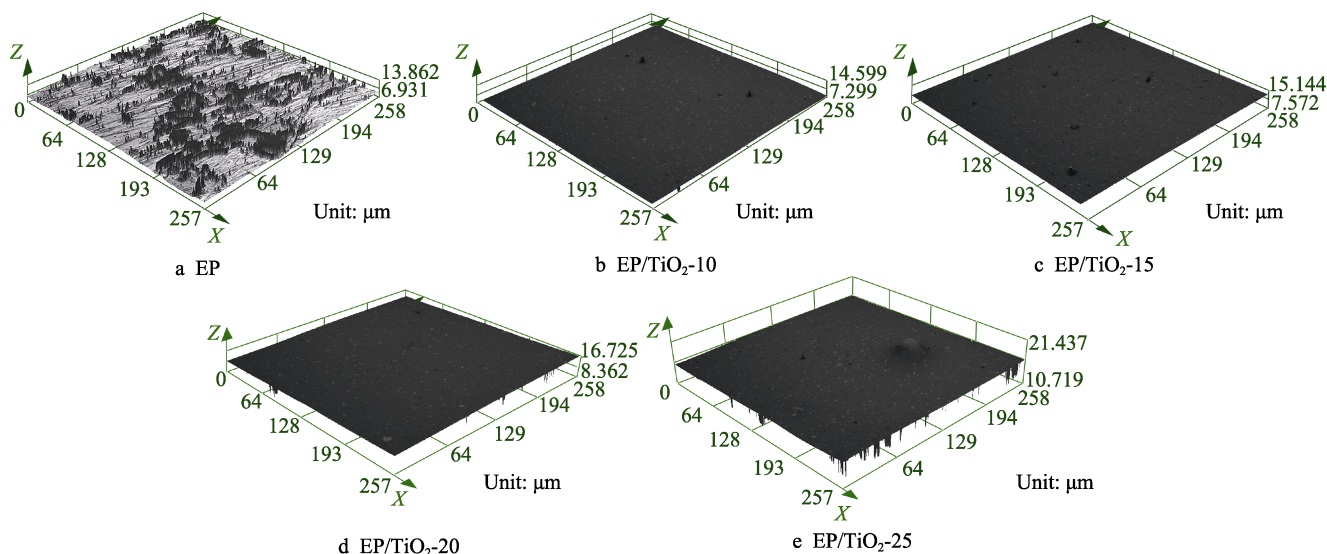


图 8 EP 涂层和 EP/ TiO_2 -X 复合涂层的激光共聚焦微观图像
Fig.8 Laser confocal microscopic image of EP coating and EP/ TiO_2 -X composite coating

3 结论

1) APTES 已化学接枝在纳米 TiO_2 表面。使用质量分数 10% APTES 接枝时, APTES 与纳米 TiO_2 颗粒结合的单齿螺旋结构占有的比例更高。采用质量分数 20% 的 APTES 时, 具有最高的接枝密度, 为 11.78 APTES/nm^2 。

2) EP/ TiO_2 复合涂层与纯 EP 涂层相比, 具有更好的耐腐蚀能力。其中 EP/ TiO_2 -20 涂层对基体的保护性能最强, 浸泡 168 h 后, 涂层电阻是纯 EP 涂层的 12 倍, 电荷转移电阻是纯 EP 涂层的 18 倍。高单齿螺旋结构含量的 APTES 改性纳米 TiO_2 颗粒得到的环氧涂层易被腐蚀介质进攻或浸透, 涂层更容易被破坏; 纳米 TiO_2 的 APTES 接枝分子密度越大, 得到的环氧涂层的耐蚀性能越好。

3) 加入硅烷纳米 TiO_2 颗粒后, 可以减少 EP 涂层表面尖峰状突起和孔洞, 从而提高涂层对腐蚀介质的阻隔性能, 使得涂层的耐蚀性能大幅提升。

参考文献:

- [1] 周强, 潘梦雅, 张曦霞, 等. 双组分水性环氧防腐涂料的研制及其在钢表面的应用[J]. 材料保护, 2018, 51(12): 77-81.
ZHOU Qiang, PAN Meng-ya, ZHANG Xi-xia, et al. Preparation of two-package waterborne anticorrosive epoxy coatings and its application on the steel surface[J]. Materials protection, 2018, 51(12): 77-81.
- [2] 崔灿灿, 王磊, 刘浩亮, 等. 水性环氧防腐涂料研究[J]. 表面技术, 2017, 46(12): 18-22.
CUI Can-can, WANG Lei, LIU Hao-liang, et al. Waterborne epoxy anticorrosive paint[J]. Surface technology, 2017, 46(12): 18-22.
- [3] YU Z X, DI H H, MA Y, et al. Preparation of graphene oxide modified by titanium dioxide to enhance the anti-corrosion performance of epoxy coatings[J]. Surface & coatings technology, 2015, 276: 471-478.
- [4] EMAMGHOLIZADEH A, ROSTAMI A A, OMRANI A, et al. Performance of EP/PpPDA and EP/PpPDA/ SiO_2 nanocomposite on corrosion inhibition of steel in hydrochloric acid solution[J]. Progress in organic coatings, 2015, 82: 7-16.
- [5] ZHAN Y Q, ZHANG J M, WAN X Y, et al. Epoxy composites coating with Fe_3O_4 , decorated graphene oxide: modified bio-inspired surface chemistry, synergistic effect and improved anti-corrosion performance[J]. Applied surface science, 2018, 436: 756-767.
- [6] 何毅, 陈春林, 钟菲, 等. KH560 改性纳米二氧化钛对环氧涂层性能影响[J]. 材料科学与工艺, 2018, 22(6): 728-739.
HE Yi, CHEN Chun-lin, ZHONG Fei, et al. The impact of nano titanium dioxide modified by KH560 on epoxy coating performance[J]. Materials science and technology, 2018, 22(6): 728-739.
- [7] 周树学, 杨玲. 二氧化钛自清洁涂层的研究现状与评述[J]. 电镀与涂饰, 2013, 32(1): 57-62.
ZHOU Shu-xue, YANG Ling. Research status quo and review of TiO_2 -based self-cleaning coatings[J]. Electroplating & finishing, 2013, 32(1): 57-62.
- [8] 张杨. 二氧化钛/聚氨酯紫外光屏蔽涂层的制备[D]. 上海: 复旦大学, 2009.
ZHANG Yang. The preparation of titania/polyurethane UV blocking coatings[D]. Shanghai: Fudan University, 2009.
- [9] LIU J, YU Q, YU M, et al. Silane modification of titanium dioxide-decorated graphene oxide nanocomposite for enhancing anticorrosion performance of epoxy coatings on AA-2024[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 744: 728-739.
- [10] WANG N, FU W L, ZHANG J, et al. Corrosion performance of waterborne epoxy coatings containing polyethylenimine treated mesoporous- TiO_2 nanoparticles on mild steel[J]. Progress in organic coatings, 2015, 89: 114-122.
- [11] 李健. 纳米级钛黑与二氧化钛在环氧树脂涂料中的对比改性作用[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015.
LI Jian. Modification effect comparison of titanium black and TiO_2 nanoparticles on epoxy resin coatings[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2015.
- [12] 乔冰, 高晗, 王亭杰, 等. 二氧化硅表面修饰硅烷偶联剂 APTS 的过程和机制[J]. 化工学报, 2014, 65(7): 2629-2637.
QIAO Bing, GAO Han, WANG Ting-jie, et al. Process and mechanism of surface modification of silica with silane coupling agent APTS[J]. CIESC journal, 2014, 65(7): 2629-2637.
- [13] 蒋翀, 何厚康, 吴文华, 等. 纳米二氧化钛粒子的表面处理及其分散性研究[J]. 合成纤维工业, 2003, 26(3): 12-14.
JIANG Chong, HE Hou-kang, WU Wen-hua, et al. Study on surface treatment of titanium dioxide nanoparticles and dispersion behavior thereof[J]. China synthetic fiber industry, 2003, 26(3): 12-14.
- [14] 王雅珍, 张雪泽, 狄语韬. 近年硅烷偶联剂在聚合物改性中的研究进展及应用[J]. 化工新型材料, 2018, 46(11): 5-12.
WANG Ya-zhen, ZHANG Xue-ze, DI Yu-tao, et al. Research progress and application of silane coupling agent in polymer modification[J]. New chemical material, 2018, 46(11): 5-12.
- [15] 林元华, 马毓聪, MOHD Talha, 等. 硅烷涂层对 316L 不锈钢耐腐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(2): 220-225.
LIN Yuan-hua, MA Yu-cong, MOHD Talha, et al. Effect of silane coating on corrosion resistance of 316L stainless steel[J]. Surface technology, 2019, 48(2): 220-225.

- alloy anodic oxidation in mixed acid[J]. Surface technology, 2018, 47(1): 198-202.
- [4] BENEDETTI M, FONTANARI V, BANDINI M, et al. High and high-cycle plain fatigue resistance of shot peened high-strength aluminum alloys: the role of surface morphology[J]. International journal of fatigue, 2015, 70: 451-462.
- [5] NAM Y S, JEONG Y I, SHIN B C, et al. Enhancing surface layer properties of an aircraft aluminum alloy by shot peening using response surface methodology[J]. Materials & design, 2015, 83: 566-576.
- [6] YIN Z Q, ZHANG Y. Direct polishing of aluminum mirrors with higher quality and accuracy[J]. Applied optics, 2015, 54(26): 7835-7841.
- [7] KI B K, BYUNG C K, SEOK J H, et al. Effect of pre-treatment polishing on fabrication of anodic aluminum oxide using commercial aluminum alloy[J]. Journal of mechanical science and technology, 2017, 37(9): 4387-4393.
- [8] WIED J, SCHEIL J, KLAMSER M, et al. Impact experiments and finite element simulation of surface roughness reduction by machine hammer peening[J]. Materialwiss werkst, 2011, 42(9): 827-832.
- [9] BLEICHER F, LECHNER C, HABERSOHN C, et al. Mechanism of surface modification using machine hammer peening technology[J]. CIRP annal-manufacturing technology, 2012, 6(1): 375-378.
- [10] BLEICHER F, LECHNER C, HABERSOHN C, et al. Improving the tribological characteristics of tool and mould surfaces by machine hammer peening[J]. CIRP annal-manufacturing technology, 2013, 62(1): 239-242.
- [11] BERGLUND J, LILJENGREN M, ROSEN B G. On finishing of pressing die surface using machine hammer peening[J]. International journal of advanced manufacturing technology, 2011, 52(1-4): 115-121.
- [12] LECHNER C, BLEICHER F, HABERSOHN C, et al. The use of machine hammer peening technology for smoothening and structuring of surfaces[C]// Proceedings of the 23rd International DAAAM Symposium. Vídeň: DAAAM International, 2012.
- [13] SCHULZE V, BLEICHER F, GROCHE P. Surface modification by machine hammer peening and burnishing[J]. CIRP Annal- Manufacturing technology, 2016, 65(2): 809-832.
- [14] CHEN T, JOHN H, XU J, et al. Influence of surface modifications on pitting corrosion behavior of nickel-base alloy 718. Part 1: Effect of machine hammer peening[J]. Corrosion science, 2015, 77(1): 230-245.
- [15] TRAUTH D, FEUERHACK A, MATTFELD P, et al. Analysis of the velocity distribution of an elliptic surface structure manufactured by machine hammer peening[J]. Tribology letters, 2015, 60(1): 1-13.
- [16] MANEL R R, FRANZ H, CHRISTOPH L. Enhanced sliding wear resistance of technical alloys by hard particle reinforcement using machine hammer peening[J]. Tribology letters, 2017, 60(3): 479-789.
- [17] KRALL S, CHRISTOPH L, MICHAEL N, et al. Robot based machine hammer peening using an electromagnetic driven hammering device[C]// 26th DAAAM International Symposium on Intelligent Manufacturing and Automation. New York: Curran Associates Inc, 2015.
- [18] YE Y, WANG H, TANG G, et al. Effect of electropulsing-assisted ultrasonic nanocrystalline surface modification on the surface mechanical properties and microstructure of Ti-6Al-4V alloy[J]. Journal of materials engineering and performance, 2018, 27(5): 2394-2403.
- [19] ZHU K, JIANG C, LI Z, et al. Residual stress and microstructure of the CNT/6061 composite after shot peening[J]. Materials and design, 2016, 107: 333-340.

(上接第 254 页)

- [16] 贾涉, 姚正军, 张莎莎, 等. 硅烷改性纳米 TiO₂-Zn-Al/水性环氧涂层的防腐性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(9): 109-117.
- JIA She, YAO Zheng-jun, ZHANG Sha-sha, et al. Anticorrosion performance of silane modified nano TiO₂-Zn-Al/waterborne epoxy coatings[J]. Acta materiae compositae sinica, 2018, 35(9): 109-117.
- [17] 胡传波, 郑燕升, 王发龙, 等. 聚邻甲苯胺/纳米二氧化钛环氧复合涂层的性能[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(14): 592-597.
- HU Chuan-bo, DENG Yan-sheng, WANG Fa-long, et al. Properties of poly-o-toluidine/nano-titania/epoxy composite coatings[J]. Electroplating & finishing, 2014, 33(14): 592-597.
- [18] POUR Z S, GHAEMY M, BORDBAR S, et al. Effects of surface treatment of TiO₂ nanoparticles on the adhesion and anticorrosion properties of the epoxy coating on mild steel using electrochemical technique[J]. Progress in organic coatings, 2018, 119: 99-108.
- [19] 王刚, 王克亮, 逮春晶, 等. 二氧化硅颗粒表面硅烷化对其润湿性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(7): 911-915.
- WANG Gang, WANG Ke-liang, LU Chun-jing, et al. Effect of surface silanization on wettability of silica particles[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2018, 46(7): 911-915.
- [20] QIAO B, WANG T J, GAO H, et al. High density silanization of nano-silica particles using γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES)[J]. Applied surface science, 2015, 351: 646-654.
- [21] SABZI M, MIRABEDINI S M, ZOHURIAAN-MEHR J, et al. Surface modification of TiO₂ nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating[J]. Progress in organic coatings, 2009, 65(2): 222-228.