

腐蚀与防护

纳米钛基杂化材料对水性环氧涂层 组织结构和耐蚀性能的影响

焦志强¹, 魏世丞², 韩庆¹, 王博^{2*}, 陈建设¹, 李斌川¹

(1. 东北大学, 沈阳 110819;

2. 陆军装甲兵学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

摘要: **目的** 研究不同纳米钛基杂化材料含量对水性环氧树脂涂层组织结构和耐腐蚀性能的影响。**方法** 以纳米钛基杂化材料为填料, 采用物理共混法对水性环氧涂料进行改进, 通过铅笔硬度测试、十字划格附着力测试、扫描电镜 (SEM)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、电化学测试以及盐雾试验等方法对涂层的力学性能、微观形貌、组织结构及耐蚀性能进行检测。**结果** 随着纳米钛基杂化材料含量的增加, 涂层硬度逐渐上升, 由 HB 变为 3H, 并且涂层的附着力保持为 0 级, 同时涂层的防腐性能随纳米钛基杂化材料含量的增加先增强后减弱。当纳米钛基杂化材料质量分数为 10% 时, 涂层最为致密, 涂层的腐蚀电位最高, 为 -1.0249 V , 腐蚀电流密度最小, 为 $8.09 \times 10^{-8}\text{ A/cm}^2$, 涂层低频部分的阻抗模值最大, 为 $7.6 \times 10^5\text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$, 较纯水性环氧树脂涂层提升了 3 倍, 并且在 60d 的盐雾试验后涂层表面状况最佳, 表现出良好的防腐性能。**结论** 纳米钛基杂化材料可以明显改善环氧树脂颗粒团聚的现象, 提升涂层的致密性, 增加涂层的铅笔硬度, 增强涂层的防腐性能。

关键词: 纳米钛基杂化材料; 水性环氧树脂; 组织结构; 防腐性能; 电化学测试

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)09-0189-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.09.015

Effect of Nano-titanium Polymer on Microstructure and Corrosion Resistance of Water-based Epoxy Coatings

JIAO Zhi-qiang¹, WEI Shi-cheng², HAN Qing¹, WANG Bo^{2*}, CHEN Jian-she¹, LI Bin-chuan¹

(1. Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. National Key Laboratory for
Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China)

ABSTRACT: To study the effect of different nano-titanium polymer (NTP) contents on the microstructure and corrosion resistance of water-based epoxy resin coatings. In this experiment, NTP was used as fillers to improve the water-based epoxy coatings for the first time by physical blending. Pencil hardness test, cross-cut adhesion test, scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), electrochemical test and salt spray test were taken to detect the

收稿日期: 2022-06-18; 修订日期: 2023-02-27

Received: 2022-06-18; **Revised:** 2023-02-27

基金项目: 国家重点研发计划 (2019YFB2005300); 国家自然科学基金 (51905543); 国防科技卓越青年科学基金 (2017-JCJQ-ZQ-001); 中国博士后科学基金 (2018M643857)

Fund: The National Key R&D Program of China (2019YFB2005300); National Natural Science Foundation of China (51905543); Science Fund for National Defense Science and Technology Excellence Youth (2017-JCJQ-ZQ-001); China Postdoctoral Science Foundation (2018M643857)

引文格式: 焦志强, 魏世丞, 韩庆, 等. 纳米钛基杂化材料对水性环氧涂层组织结构和耐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(9): 189-198.

JIAO Zhi-qiang, WEI Shi-cheng, HAN Qing, et al. Effect of Nano-titanium Polymer on Microstructure and Corrosion Resistance of Water-based Epoxy Coatings[J]. Surface Technology, 2023, 52(9): 189-198.

microscopic morphology, microstructure and anti-corrosion properties of the coatings. The pencil hardness of the coating was improved from HB to 3H by adding NTP and all coating adhesion grades were 0, which indicated good adhesion between the coating and the substrate. SEM test results showed that adding NTP could significantly reduce the agglomeration of epoxy resin latex particles, but agglomeration would occur when NTP was added in excess. Only when the addition amount was 10wt.%, the surface defects of the coating were the least. EIS tests were performed on the coatings. And the results of each group of coatings were fitted with two different models. The penetration process of corrosive medium in the coating was analyzed by fitting the results and the improvement mechanism of NTP on the coating was explained by combining the SEM results: NTP could significantly alleviate the agglomeration of epoxy resin latex particles and could participate in the cross-linking curing reaction of the coating to enhance the denseness of the coating, but it could not be added in excess. When the addition amount of NTP was 10wt.%, the coating was the densest and the capacitive arc radius of the coating in the high frequency band was the largest, and the impedance modulus value in the low frequency band was the largest, which was three times higher than that of the pure water-based coating. The results of Tafel curve showed that the addition of NTP positively shifted the corrosion potential of the coating. When the content of NTP was 10wt.%, the corrosion potential of the coating was the highest, which was -1.0249 V , and the corrosion current density was the smallest, which was $8.09 \times 10^{-8}\text{ A/cm}^2$. The results of salt spray test showed that the NTP could significantly improve the corrosion resistance of the coating, and the optimum addition amount was consistent with the other test results, which was 10wt.%. To sum up the above, when the content of NTP is 10wt.%, the surface defects of the coating are the least and the coating has the best anti-corrosion performance.

KEY WORDS: nano-titanium polymer; water-based epoxy; microstructure; corrosion resistance; electrochemical testing

有机防腐涂层作为应用最普遍,最经济的防腐手段^[1-3],一直都是金属防护领域的研究热点^[4]。进入新世纪以来,随着人们环保意识的增强以及各种限制挥发性有机物(VOC)排放政策的实施^[5],水性防腐涂料愈发受到人们重视^[6]。与传统的溶剂型防腐涂料相比,水性防腐涂料以水为溶剂,在使用过程中大大减少了VOC的排放,更加绿色环保^[7],但同时因为水的表面张力较大,造成水性涂料在成膜过程中容易产生裂纹,并且水性涂料在制备过程中多会引入亲水性基团,造成涂层亲水性增强,上述原因造成水性涂料的耐腐蚀性能不佳^[8-9]。因此,如何提高水性涂料的耐腐蚀性能是目前的研究重点,其中,采用纳米填料是一个重点研究方向^[10-12]。

早期科研人员发现,纳米材料所具有的表面效应、小尺寸效应等特殊性质在改善涂层耐腐蚀性能方面效果显著^[13-16],但纳米材料在涂料中极易发生团聚,反而会造成涂层耐腐蚀性能下降,因此科研人员通常会先对纳米材料进行表面改性,改善其在涂料中的分散能力^[17-18]。钛作为一种耐腐蚀性极强的金属,具有密度小、无毒、比强度高等优点,拥有“未来金属”的美誉,广泛应用于航空航天、石油化工等领域。在原子结构上,钛具有空穴轨道和3d电子,易与含弧对电子的有机官能团结合^[19],因此容易对其进行化学改性。目前化学改性纳米复合材料的制备方法主要有溶胶-凝胶法、原位聚合法、共混法、插层法和机械力化学法等,其中机械力化学以其制备工艺简单、产品纯度高、分散稳定性好、生产效率高、易形成工业大规模生产等优点,成为当前有机-无机纳米复合材料制备的重要发展方向^[20]。

本实验室以钛粉和环氧树脂等为原料,采用机械力化学法自制了纳米钛基杂化材料,并采用物理共混法制备了6组不同纳米钛基杂化材料含量的水性环氧树脂涂层,通过扫描电镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、电化学测试以及盐雾试验等方法对各涂层进行检测,研究不同纳米钛基杂化材料的含量对水性环氧树脂涂层组织结构和耐腐蚀性能的影响。

1 实验

1.1 涂层制备

1.1.1 材料选择

纳米钛基杂化材料,实验室自制;汉中水性环氧H228(防腐),工业级,上海汉中化工有限公司;去离子水,自制。

纳米钛基杂化材料的物相结构如图1所示,经过高能机械球磨后,钛粉的粒径明显减小,尺寸由微米级减小至纳米级,且红外光谱图跟TEM的测试结果均表明,球磨后钛粉表面通过物理或化学吸附作用包覆有一层环氧树脂基团,有效降低了钛粉的表面活性,增强了其分散性能。对该材料制备工艺及物相结构的研究在前期的实验论文中已进行了完整的阐述^[20-21],本文不再赘述。

1.1.2 制备流程

纳米钛基杂化材料水性环氧树脂涂层的制备流程为:(1)称取5g固化剂放入烧杯,加入2.5g去离子水,先缓慢搅拌至两者混合,然后按照表1的设定依次添加定量的纳米钛基杂化材料,手动搅拌至三

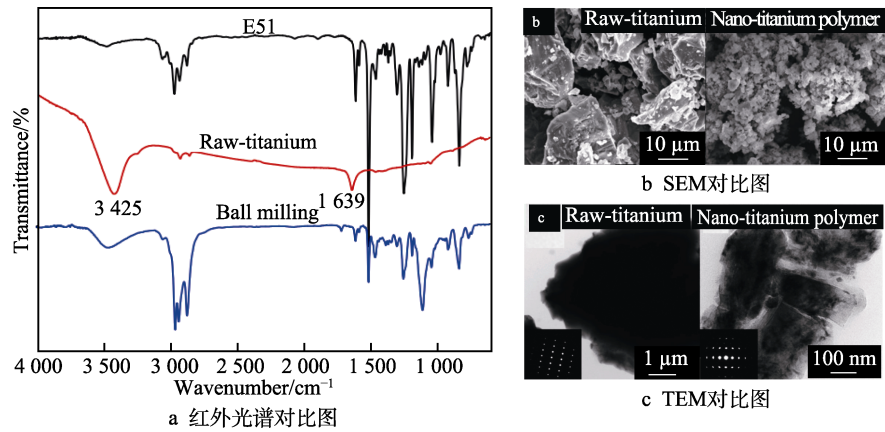


图 1 工业钛粉与纳米钛基杂化材料对比图^[20-21]
Fig.1 Comparison chart of NTP and titanium powder: a) infrared spectrogram; b) SEM chart; c) TEM chart^[20-21]

者均匀混合后，再用磁力搅拌器搅拌 30 min；(2) 将搅拌完成后的混合液超声除气泡 5 min，将混合液内部的气泡排至表面，然后放入真空箱中抽真空除气泡 60 min；(3) 除完气泡的混合物中添加 2.5 g 的水性环氧树脂，缓慢搅拌，使得两者分散均匀后，先超声除气泡 5 min，将混合液内部气泡排至表面后再放入真空箱中抽真空除气泡 30 min；(4) 将制备好的涂料用 120 μm 涂布棒，分别均匀施涂在经预处理的样片表面，于室温通风处放置 3.5 h 使其彻底固化，每批测试样品，均需在相同条件下涂布，以保证涂层能够满足防腐性能测试要求。

表 1 不同涂层中纳米钛基杂化材料的含量表
Tab.1 Coatings with different NTP contents

Number	Adding amount of NTP/g	Quality percentage/wt. %
NTP 0	0	0
NTP 0.5	0.5	5
NTP 0.75	0.75	7.5
NTP 1	1	10
NTP 1.25	1.25	12.5
NTP 1.5	1.5	15

1.2 测试与表征

- 1) 参照 GB/T 6739—2006 标准《色漆和清漆-铅笔法测定漆膜硬度》，对不同水性环氧树脂涂层进行铅笔硬度测试。硬度等级从高到低分为：9H—1H、HB、1B—6B。测试前将铅笔笔心打磨好，保证其端面平整，边缘锐利。每次测试共划痕五道，每道划痕长约 1 cm。硬度评估标准为：找出涂层被刮破两道以上(包括两道)及未刮破两道的标号相邻的两支铅笔，未刮破两道的铅笔硬度标号即为该涂层的硬度等级。
- 2) 参照 GB/T 9286—1998 标准《色漆和清漆-漆膜的划格试验》，运用十字划格法，对涂层附着力

进行测试。附着力由高到低分级为：0~5 级，判断标准如表 2 所示。

表 2 涂层附着力等级的判断标准表
Tab.2 Judgment standard table of coating adhesion grade

分级	涂层脱落程度	脱落面积比划割面积/%
0	切割边缘完全平滑，无一格脱落	0
1	在切口交叉处有少许涂层脱落	<5
2	在切口交叉处和边缘有涂层脱落	5~15
3	涂层切割边缘部分或全部以大碎片脱落	15~35
4	涂层沿切割边缘大碎片脱落	35~65
5	剥落的程度超过 4 级	>65

- 3) 采用扫描电子显微镜(Nova Nano FE-SEM650)对各涂层的微观形貌进行检测，观察前对涂层表面进行喷金，然后用导电胶将涂层样品粘在底座上，利用电子束扫描样品的表面，检测被激发产生的二次电子信号成像，从而对样品表面的微观形貌进行表征。
- 4) 采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 380)对涂层组织结构进行检测，扫描的波数范围为 500~4 000 cm⁻¹。
- 5) 采用武汉科斯特 CS350 电化学工作站对涂层进行电化学阻抗谱及动电位扫描测试。电化学测试采用三电极体系进行测量，其中，工作电极为涂覆水性环氧树脂涂层的铝合金，参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为铂片(Pt)，测试仪器选用武汉科斯特 CS350 电化学工作站。动电位极化测试(Potentiodynamic Polarization)的扫描速率为 0.5 mV/s，测试范围为 -0.5~+0.5 V (vs. OCP)，测得的数据采用 CorrView 软件运用 Tafel 外推法进行拟合分析。电化学交流阻抗谱(EIS)的测试频率范围为 10⁻²~10⁵ Hz，扫描速度为 20 mV/s。测试结果采用 ZSimDemo 3.30d 软件进行拟合，分析涂层保护过程中基底发生腐蚀的过程。

6) 参照 GB/T 1771—2007《色漆和清漆耐中性盐雾性能的测定》对涂层进行盐雾试验,将涂层试样放置于盐雾试验箱中,通过由质量分数为 5% NaCl 溶液的连续喷射保持盐雾腐蚀环境,温度控制在 35 ℃,pH 控制在 7.0 左右,在涂层试样的中间区域用小刀划叉,保持测试面朝上,与垂线的夹角在 $20^{\circ} \pm 5^{\circ}$ 范围内,每隔一段时间观察涂层的是否有起泡、生锈现象以及从划痕处锈蚀的蔓延程度。

2 结果与讨论

2.1 纳米钛基杂化材料防腐涂层力学性能检测

参照 GB/T 6739—2006,对不同纳米钛基杂化材料水性环氧树脂涂层进行铅笔硬度测试,其测试结果如图 2 所示。

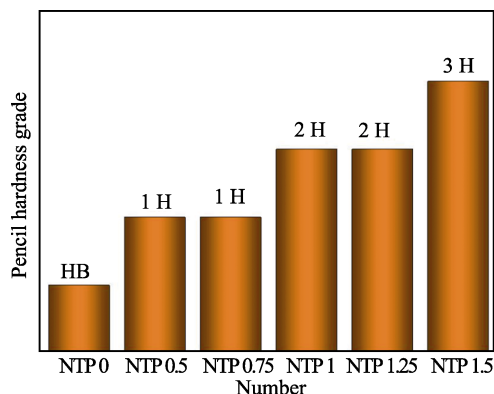


图 2 不同纳米钛基杂化材料水性环氧树脂涂层的铅笔硬度测试结果

Fig.2 Pencil hardness of water-based epoxy coatings with different NTP contents

如图 2 所示,各涂层的硬度随着纳米钛基杂化材料含量的增加逐渐增大,两者成正相关。原因是纳米钛基杂化材料具有很高的强度,加入涂层后可以明显提升涂层的硬度。其次是纳米钛基杂化材料表面包覆有一层环氧树脂,能直接参与涂层的交联固化反应,不但使涂层更加致密,还能使涂层的交联网络具有更强的骨架结构,在一定程度上增加涂层的硬度。参照 GB/T 9286—1998 标准,运用十字划格法,对涂层的附着力进行测试。不同纳米钛基杂化材料涂层的附着力测试结果如表 3 所示。

不同纳米钛基杂化材料涂层的附着力测试结果均为 0 级,为十字划格法所能测得的最好等级。原因是环氧树脂分子结构中具有环氧基、羟基及醚键等极性基团,这些基团使环氧树脂分子与相邻界面产生电磁吸附或化学键吸附,因此涂层与基底间具有很强的结合力,并且基底在经过喷砂工艺处理后,与涂层之间的结合力再次大大增强,所以采用十字划格法很难检测出纳米钛基杂化材料的添加对涂层附着力的影

表 3 不同纳米钛基杂化材料涂层的附着力等级
Tab.3 Adhesion of coatings with different NTP contents

Number	Quality percentage/wt.%	Adhesion of coatings/level
NTP 0	0	0
NTP 0.5	5	0
NTP 0.75	7.5	0
NTP 1	10	0
NTP 1.25	12.5	0
NTP 1.5	15	0

响。不同纳米钛基杂化材料含量的涂层附着力测试结果均为 0 级,说明涂层与基底间结合紧密,均达到了使用的标准。

2.2 纳米钛基杂化材料防腐涂层微观形貌检测

图 3 为不同纳米钛基杂化材料水性环氧树脂涂层表面的微观形貌图,由图可知,当不添加纳米钛基杂化材料时,涂料中的水性环氧树脂乳胶颗粒在成膜过程中会发生严重团聚,并且在团聚周围产生了明显裂缝,说明所选择的水性环氧树脂涂料成膜性能不好,涂层的致密性差,屏蔽性能不佳。当加入纳米钛基杂化材料后,上述情况得到了明显改善,涂层的致密性有明显提升,这是因为纳米钛基杂化材料比表面积大,且表面接枝有环氧树脂分子,能参与涂层中的交联固化反应,提高涂层的交联密度,所以能在一定程度上减少涂层成膜过程中环氧树脂乳胶颗粒团聚的现象,改善涂层的成膜性能。当纳米钛基杂化材料的添加量为 5% 时,水性环氧树脂乳胶颗粒团聚的情况明显减轻,并且涂层的致密性与屏蔽性也得到一定程度的提升,但环氧树脂乳胶颗粒团聚现象依旧存在。当纳米钛基杂化材料的添加量增加至 7.5% 时,涂层表面环氧树脂乳胶颗粒团聚的情况得到彻底改善,涂层表面缺陷进一步减少。当纳米钛基杂化材料的添加量进一步增加为 10% 时,涂层表面环氧树脂乳胶颗粒团聚现象基本完全消失,此时涂层表面的缺陷最少,致密性最强。当纳米钛基杂化材料的添加量继续增加到 12.5% 时,纳米钛基杂化材料开始团聚,涂层的致密程度有所下降,当添加量提高到 15% 后,纳米钛基杂化材料严重团聚,并且在团聚周围产生明显的裂缝,这将会严重影响涂层的耐腐蚀性能。因此通过对不同纳米钛基杂化材料水性环氧树脂涂层表面微观形貌图的观察,可以得出结论:纳米钛基杂化材料的添加能显著减少涂层表面的缺陷,当纳米钛基杂化材料的添加量为 10% 时,涂层最为致密,表面裂缝最少,纳米钛基杂化材料对水性涂料的改善效果最好。

2.3 纳米钛基杂化材料防腐涂层组织结构分析

对不同纳米钛基杂化材料水性环氧树脂涂层进

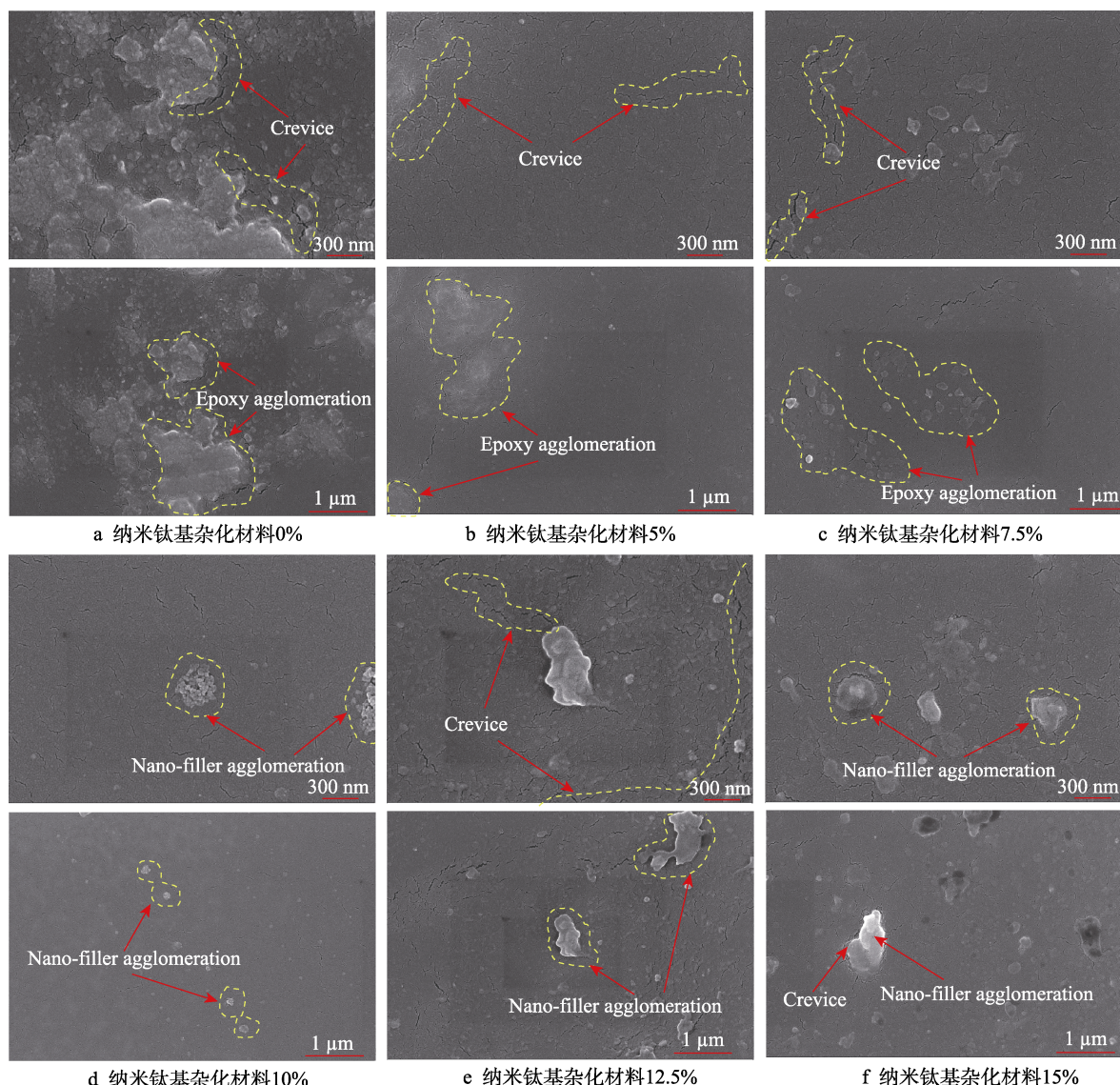


图 3 不同纳米钛基杂化材料水性环氧树脂涂层的 SEM 图

Fig.3 SEM images of water-based epoxy coatings with different NTP contents: a) NTP 0wt.%; b) NTP 5wt.%; c) NTP 7.5wt.%; d) NTP 10wt.%; e) NTP 12.5wt.%; f) NTP 15wt.%

行红外光谱检测, 结果如图 4 所示, 不同纳米钛基杂化材料涂层的红外特征吸收峰几乎无区别。在 3439 cm^{-1} 处为 O—H 的伸缩振动吸收峰; 在 2870 cm^{-1} 处为甲基基团—CH₃ 的伸缩振动吸收峰; 在 2920 cm^{-1} 和 1607 cm^{-1} 处为亚甲基基团—CH₂ 的伸缩振动吸收峰; 在 1510 、 1459 cm^{-1} 处为苯环的伸缩振动吸收峰; 在 1358 cm^{-1} 处为甲基基团—CH₃ 的对称变形震动吸收峰; 在 1245 cm^{-1} 处为芳香醚的伸缩振动吸收峰; 在 1181 cm^{-1} 处为仲羟基的伸缩振动吸收峰; 在 1105 、 1036 cm^{-1} 处为烷基醚中 C—O—C 的伸缩振动吸收峰; 在 945 、 828 cm^{-1} 处为环氧基团振动吸收峰; 在 740 cm^{-1} 处为苯环单吸收峰。纳米钛基杂化材料的添加在涂层中没有形成新的特征吸收峰, 可能是因为纳米钛基杂化材料表面的环氧树脂分子与固化剂发生交联固化反应, 产生的红外吸收峰与涂层产生

的红外吸收峰相似而被掩盖, 且纳米钛基杂化材料的添加量太低, 产生新的特征吸收峰也很难检测出来, 所以各涂层间的红外光谱图没有表现出明显的区别。

2.4 纳米钛基杂化材料防腐涂层电化学测试分析

为了判断纳米钛基杂化材料添加对涂层耐腐蚀性能的影响, 对各涂层进行了交流阻抗测试。为保证测试过程中各涂层开路电位稳定, 在测试前先将涂层浸泡 12 h, 测试结果如图 5 所示。图中各涂层的 Nyquist 曲线均出现了两个时间常数, 表明 NaCl 溶液已经渗透到涂层/基底界面, 涂层已经进入浸泡中期阶段^[24]。结合扫描电镜的结果, 这是因为涂层表面存在明显裂缝, 导致 NaCl 溶液很容易渗透进涂层, 因此造成涂层在很短时间内进入到浸泡中期阶段。对比

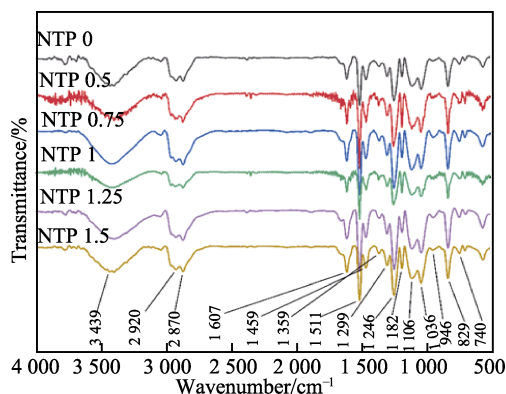


图4 不同纳米钛基杂化材料水性环氧树脂涂层的红外光谱图
Fig.4 FT-IR images of water-based epoxy coatings with different NTP contents

各涂层 Nyquist 曲线可以发现,在高频部分,各涂层的容抗弧半径先增大后减小,即纳米钛基杂化材料质量分数从 5% 增加至 10% 时,涂层在高频部分的容抗弧半径不断增大,当纳米钛基杂化材料质量分数从 10% 增加至 15% 时,涂层在高频部分的容抗弧半径不断减小。因为 Nyquist 曲线在高频部分的容抗弧半径越大,表明涂层对电荷转移的阻碍能力越大,涂层耐腐蚀性能越好^[25-26],所以当纳米钛基杂化材料质量分数为 10% 时,涂层防腐能力最强。根据 Bode 图低频部分阻抗模值的大小也可以直观判断涂层的耐腐蚀性能,阻抗模值越大,涂层对基底的保护能力越强^[27]。因此通过 Bode 图可以判断出,当纳米钛基杂化材料质量分数为 10% 时,涂层低频部分的阻抗模值最大,涂层的耐腐蚀性能最好。

运用 ZSimpWin 软件各涂层电化学阻抗谱的测试结果进行电路拟合,在拟合过程中发现各涂层的最佳拟合电路存在差异,最终选用图 6g 所示的 3 种电路模型进行拟合并对比,结果如图 6 所示。在 3 种电路模型中,Model A 表示腐蚀介质渗入涂层到达涂层/基底界面的过程是非均匀渗透的,即渗透只发生在局部地方,存在特定的腐蚀通道。而 Model B 表示腐蚀介质是均匀渗透涂层的,没有特定的通道。若腐蚀介

质在渗透过程中受到填料的阻挡而出现 Warburg 阻抗,则选用 Model C 表示^[28]。对比各涂层的拟合结果发现,当不添加纳米钛基杂化材料时,涂层的测试曲线与 Model A 较为契合,说明腐蚀介质在涂层中是非均匀渗透的,结合扫描电镜的结果,分析原因是纯水性环氧树脂涂料在成膜过程中乳胶颗粒会发生团聚,在团聚处产生了大的裂缝,腐蚀介质会优先从这些明显的缺陷中发生渗透,所以腐蚀介质是非均匀渗透的。当加入纳米钛基杂化材料后,纳米钛基杂化材料会参与整个涂层的交联固化反应,改善了乳胶颗粒团聚行为,减少了涂层表面大的缺陷,提升了涂层的致密性,此时腐蚀介质只能通过涂层表面小的裂缝发生渗透,这些裂缝是随机均匀分布的,所以当纳米钛基杂化材料添加量为 5% 与 7.5% 时,涂层的拟合电路与 Model B 更为契合。当纳米钛基杂化材料添加量为 10% 时,涂层的拟合电路与 Model C 更为契合,原因是此时的涂层整体最为致密,纳米钛基杂化材料形成的交联网络结构会阻碍腐蚀介质的渗透,所以出现了 Warburg 阻抗。当纳米钛基杂化材料添加量为 12.5% 时,纳米钛基杂化材料发生团聚,对涂层的改善效果下降,所以 Warburg 阻抗消失。当纳米钛基杂化材料添加量为 15% 时,纳米钛基杂化材料发生了严重团聚,且在团聚周围产生明显裂缝,为腐蚀介质的渗透提供了直接的通道,腐蚀介质会优先从这些通道中发生渗透,所以此时涂层的拟合电路又与 Model A 更为契合。综上所述,当纳米钛基杂化材料的添加量为 10% 时,涂层对腐蚀介质的屏蔽能力最强,涂层的耐腐蚀性能最好。

对各涂层的拟合数据进行对比分析,拟合数据如表 4 所示,其中, R_s 代表溶液电阻, Q_c 代表涂层电容, R_c 代表涂层电阻, Q_{dl} 代表涂层双电层电容, R_{ct} 代表电荷转移电阻, R_w 代表 Warburg 阻抗^[29-30]。其中,涂层电容 Q_c 的大小与离子溶液的渗透量有关,其数值越小,表示涂层中离子溶液的渗透量越少,即涂层的屏蔽性能越好,抗离子渗透能力越强;涂层电阻 R_c 的大小与涂层的孔隙缺陷有关,其数值越大,

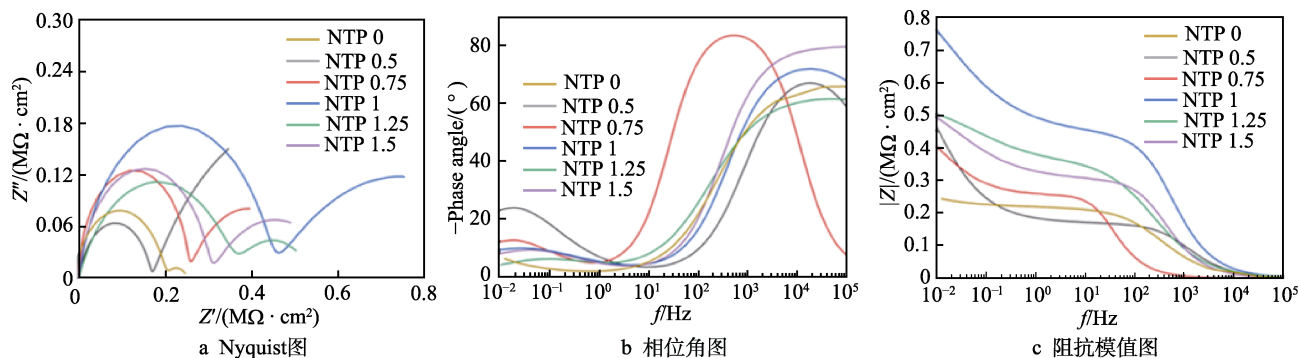


图5 不同纳米钛基杂化材料水性环氧树脂涂层的 EIS 图
Fig.5 EIS spectra of water-based epoxy coatings with different NTP contents: a) Nyquist plots; b) phase angle plots; c) bode plots

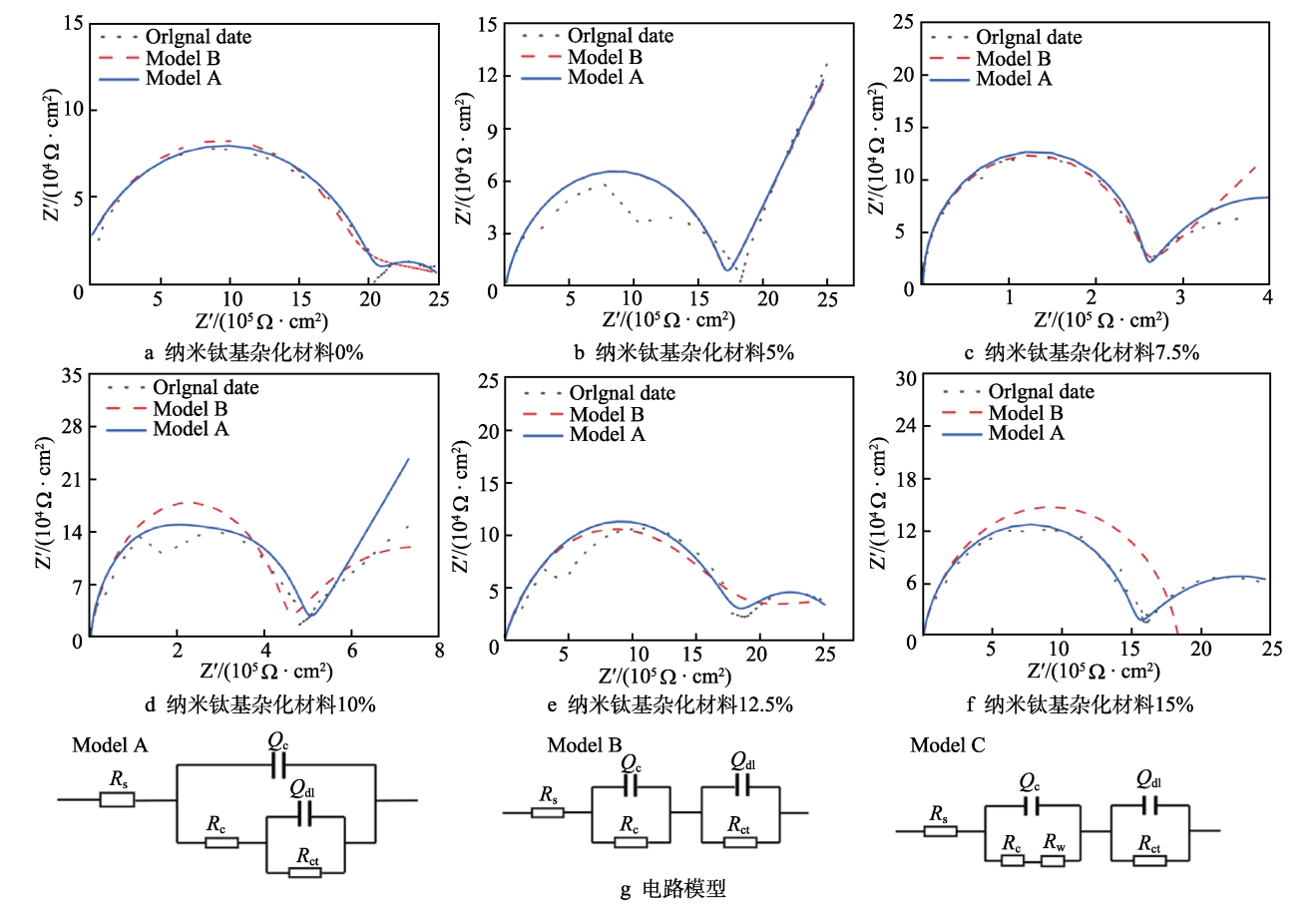


图 6 不同纳米钛基杂化材料水性环氧树脂涂层的电路拟合图
Fig.6 Circuit fitting diagram of water-based epoxy coatings with different NTP contents: a) NTP 0wt.%;
b) NTP 5wt.%; c) NTP 7.5wt.%; d) NTP 10wt.%; e) NTP 12.5wt.%; f) NTP 15wt.%; g) circuit fitting model

表 4 不同纳米钛基杂化材料涂层的电路拟合数据表
Tab.4 Equivalent circuit fitting data of coatings with different NTP contents

Number	R_s/Ω	Q_c		R_c/Ω	Q_{dl}		R_{ct}/Ω	R_w/Ω
		$Y_0/(F \cdot s^n)$	n		$Y_0/(F \cdot s^n)$	n		
NTP 0	0.1	5.41×10^{-5}	0.83	2.1×10^4	1.39×10^{-7}	0.98	1.96×10^5	—
NTP 0.5	0.1	1.26×10^{-5}	0.84	2.4×10^5	4.53×10^{-8}	0.83	1.69×10^5	—
NTP 0.75	0.1	2.47×10^{-8}	0.89	2.6×10^5	1.03×10^{-8}	0.84	3.01×10^5	—
NTP 1	0.1	1.69×10^{-9}	0.83	3.6×10^5	1.57×10^{-9}	0.92	3.28×10^5	1.2×10^5
NTP 1.25	0.1	2.01×10^{-8}	0.70	3.1×10^5	9.45×10^{-9}	0.86	2.91×10^5	—
NTP 1.5	0.1	1.04×10^{-7}	0.88	2.1×10^5	1.01×10^{-8}	0.85	1.84×10^5	—

表示涂层孔隙缺陷越少，涂层致密性越强；涂层双电层电容 Q_{dl} 的大小与涂层的失效面积有关，其数值越大，表示涂层耐腐蚀性能越差；电荷转移电阻 R_{ct} 的大小与基底处腐蚀介质的侵入程度有关，其数值越大，表示侵入基底的腐蚀介质越少，涂层的耐腐蚀性能越好。对比表中各数值大小可知，随着纳米钛基杂化材料含量的增加，涂层电容 Q_c 与涂层双电层电容 Q_{dl} 先减少后增大，涂层电阻 R_c 与电荷转移电阻 R_{ct} 先增大后减少，各参数的极值点均出现在 3# 样品处，因此可以得出结论：当纳米钛基杂化材料的添加量为 10% 时，涂层的表面缺陷最少，屏蔽性能最好，耐腐蚀性能最佳。

对各涂层进行动电位扫描测试，结果如图 7 所示，拟合参数如表 5 所示。由图 7 可知，在添加纳米钛基杂化材料后，各涂层的腐蚀电位均发生了明显的正移，这是因为纳米钛基杂化材料的添加提高了涂层的交联密度，减少了涂层的表面缺陷，提高了涂层的耐腐蚀性能。当纳米钛基杂化材料的添加量为 0% 时，涂层的腐蚀电位最低，为 -1.2508 V ，腐蚀电流密度最大，为 $1.46 \times 10^{-7}\text{ A/cm}^2$ 。随纳米钛基杂化材料含量的增加，涂层的腐蚀电位逐渐升高，腐蚀电流密度逐渐减小，当纳米钛基杂化材料的添加量为 10% 时，涂层腐蚀电位最高，为 -1.0249 V ，随后开始下降，腐蚀电流密度最小，为 $8.09 \times 10^{-8}\text{ A/cm}^2$ ，随后开始逐渐

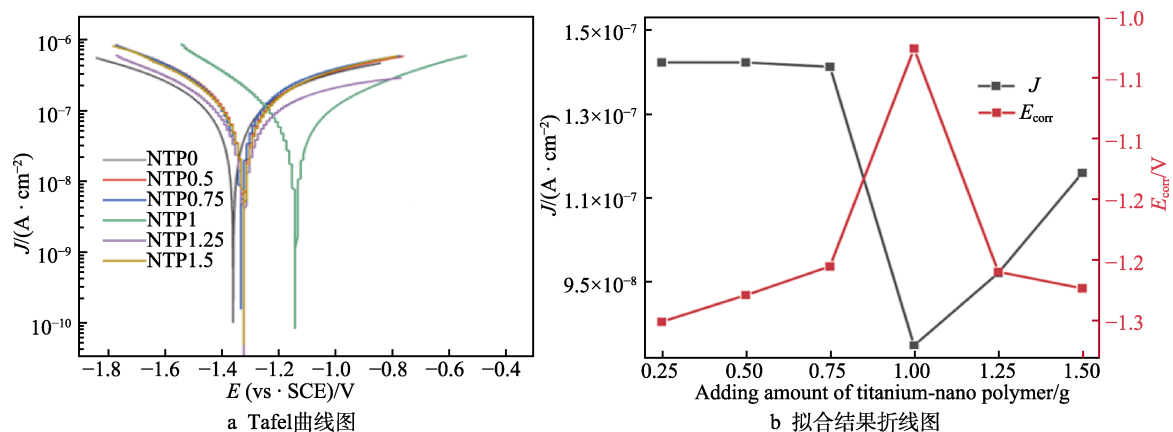


图7 不同纳米钛基杂化材料水性环氧树脂涂层的 Tafel 曲线

Fig.7 Tafel curves of water-based epoxy coatings with different NTP contents: a) Tafel curve; b) line chart of fitting results

表5 不同纳米钛基杂化材料水性环氧树脂涂层的极化曲线拟合数值表

Tab.5 Polarization curve fitting parameters for water-based epoxy coatings with different NTP contents

Number	Polarization curves parameters			
	E_{corr}/V	$J_{corr}/(10^{-7} A \cdot cm^{-2})$	B_a/mV	B_c/mV
NTP 0	-1.250 8	1.46	827.48	572.82
NTP 0.5	-1.228	1.45	711.62	443.49
NTP 0.75	-1.204 3	1.44	580.85	503.17
NTP 1	-1.024 9	0.809	563.13	326.49
NTP 1.25	-1.208 8	0.973	748.81	476.98
NTP 1.5	-1.222 4	1.20	561.94	419.96

增大。说明当纳米钛基杂化材料添加量为 10% 时, 涂层的耐腐蚀性能最佳。

2.5 纳米钛基杂化材料防腐涂层盐雾试验分析

对各组涂层进行了为期 60 d 的中性盐雾试验, 结果如图 8 所示。无纳米钛基杂化材料添加的涂层盐雾腐蚀 60 d 后, 划痕处的腐蚀发生了明显的扩散, 并且造成部分涂层脱落, 这一现象在其他组实验中均未发生, 说明纳米钛基杂化材料的加入能显著提升涂层与基底之间的结合强度, 能阻挡基底腐蚀行为扩散。对不同添加量的纳米钛基杂化材料涂层盐雾腐蚀 60 d 后的宏观图像进行对比, 发现当纳米钛基杂化材料的添加量为 5% 时, 涂层表面起泡现象明显, 起泡区域面积较大, 说明涂层基底遭遇腐蚀, 涂层防腐性

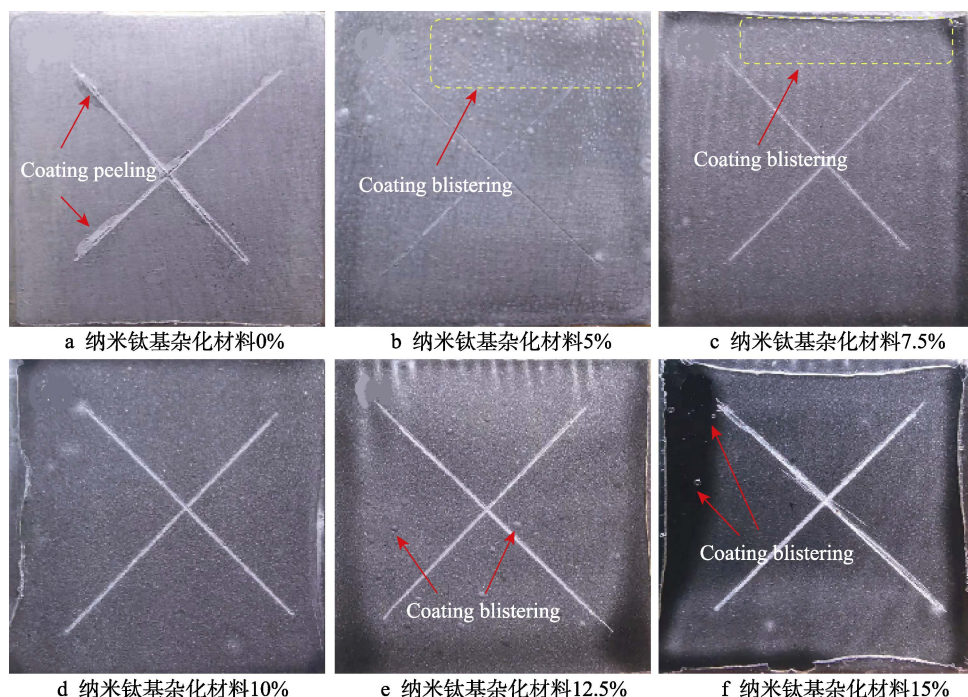


图8 不同纳米钛基杂化材料水性环氧树脂涂层的盐雾试验图

Fig.8 Salt spray test images of water-based epoxy coatings with different NTP contents: a) NTP 0wt.%; b) NTP 5wt.%; c) NTP 7.5wt.%; d) NTP 10wt.%; e) NTP 12.5wt.%; f) NTP 15wt.%

能不佳。当纳米钛基杂化材料的添加量为 7.5% 时, 起泡面积明显减少, 当纳米钛基杂化材料的添加量为 10% 时, 涂层表面气泡现象最少, 然而随着纳米钛基杂化材料含量继续增加后, 涂层表面的起泡情况又开始变得明显, 因此, 当纳米钛基杂化材料的添加量为 10% 时, 涂层表面状况最好, 涂层的耐腐蚀性能最佳。

3 结论

1) 以纳米钛基杂化材料为填料, 采用物理共混法改善水性环氧树脂涂料的耐腐蚀性能。铅笔硬度测试结果表明, 涂层的硬度随着纳米钛基杂化材料含量的增加逐渐增大。十字划格法测试结果表明, 经过喷砂工艺处理后, 基底与涂层之间的结合力大大增强, 所有涂层附着力等级均为 0 级。

2) SEM 检测结果表明纳米钛基杂化材料能显著改善环氧树脂乳胶颗粒团聚的状况, 但纳米钛基杂化材料添加过量时会发生团聚, 只有添加量为 10% 时, 涂层表面的缺陷最少, 致密性最强。

3) Tafel 曲线及 EIS 的测试结果表明纳米钛基杂化材料的添加使涂层的腐蚀电位正移, 当纳米钛基杂化材料的添加量为 10% 时, 涂层腐蚀电位最高, 腐蚀电流最小, 涂层低频部分的阻抗模值最大, 涂层的防腐性能最佳, 且此时涂层对腐蚀介质的渗透有明显的阻碍能力。

4) 中性盐雾试验结果表明, 纳米钛基杂化材料的添加能显著提升涂层与基底之间的结合强度, 阻止划痕处腐蚀发生扩散, 且随着纳米钛基杂化材料含量的增加, 涂层表面起泡面积减少, 当纳米钛基杂化材料添加量为 10% 时, 涂层表面状况最好。

参考文献:

- [1] KIM C, KARAYAN A I, MILLA J, et al. Smart Coating Embedded with pH-Responsive Nanocapsules Containing a Corrosion Inhibiting Agent[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(5): 6451-6459.
- [2] 刘勇, 陈海涛, 刘润芳, 等. 弹药金属包装材料的腐蚀与防护综述[J]. *包装工程*, 2020, 41(9): 232-237.
LIU Yong, CHEN Hai-tao, LIU Run-fang, et al. Review of Corrosion and Anti-corrosion of Ammunition Metal Packaging Materials[J]. *Packaging Engineering*, 2020, 41(9): 232-237.
- [3] NJOKU D I, CUI Miao-miao, XIAO Hai-gang, et al. Understanding the Anticorrosive Protective Mechanisms of Modified Epoxy Coatings with Improved Barrier, Active and Self-Healing Functionalities: EIS and Spectroscopic Techniques[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 15597.
- [4] IDUMAH C I, OBELE C M, EMMANUEL E O, et al. Recently Emerging Nanotechnological Advancements in Polymer Nanocomposite Coatings for Anti-Corrosion, Anti-Fouling and Self-Healing[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2020, 21: 100734.
- [5] 王宁, 刘伟, 宁森. 涂料 VOCs 含量环保标准制定研究[J]. *环境保护*, 2017, 45(13): 34-36.
WANG Ning, LIU Wei, NING Miao. Study on Formulation of Environmental Protection Standard for VOCs Content of Coating[J]. *Environmental Protection*, 2017, 45(13): 34-36.
- [6] WANG Jing-tao, QI Yu-hong, ZHAO Xu, et al. Electrochemical Investigation of Corrosion Behavior of Epoxy Modified Silicate Zinc-Rich Coatings in 3.5% NaCl Solution[J]. *Coatings*, 2020, 10(5): 444.
- [7] JIANG Feng-wei, ZHAO Wen-jie, WU Yang-min, et al. A Polyethyleneimine-Grafted Graphene Oxide Hybrid Nanomaterial: Synthesis and Anti-Corrosion Applications[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 479: 963-973.
- [8] GAO Jin, WANG Rui, ZHANG Zheng-ming, et al. Effect of Membrane Structure of Waterborne Coatings on the Transport Process of Corrosive Medium[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 124: 8-15.
- [9] WU Hao, CHENG Li, LIU Cheng-bao, et al. Engineering the Interface in Graphene Oxide/Epoxy Composites Using Bio-Based Epoxy-Graphene Oxide Nanomaterial to Achieve Superior Anticorrosion Performance[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 587: 755-766.
- [10] IZADI M, SHAHRABI T, RAMEZANZADEH B. Synthesis and Characterization of an Advanced Layer-by-Layer Assembled Fe_3O_4 /Polyaniline Nanoreservoir Filled with Nettle Extract as a Green Corrosion Protective System[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 57: 263-274.
- [11] NIROUMANDRAD S, ROSTAMI M, RAMEZANZADEH B. Effects of Combined Surface Treatments of Aluminium Nanoparticle on Its Corrosion Resistance before and after Inclusion into an Epoxy Coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 101: 486-501.
- [12] GHARAGOZLOU M, RAMEZANZADEH B, BARADARAN Z. Synthesize and Characterization of a Novel Anticorrosive Cobalt Ferrite Nanoparticles Dispersed in Silica Matrix ($\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$) to Improve the Corrosion Protection Performance of Epoxy Coating[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 377: 86-98.
- [13] ZHANG Xiao-hua, XU Wei-jian, XIA Xin-nian, et al. Toughening of Cycloaliphatic Epoxy Resin by Nanosize Silicon Dioxide[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(28): 3319-3323.
- [14] TJONG S C. Structural and Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites[J]. *Materials Science and*

- Engineering: R: Reports, 2006, 53(3-4): 73-197.
- [15] WETZEL B, HAUPERT F, ZHANG Ming qiu. Epoxy Nanocomposites with High Mechanical and Tribological Performance[J]. Composites Science and Technology, 2003, 63(14): 2055-2067.
- [16] PAUL D R, ROBESON L M. Polymer Nanotechnology: Nanocomposites[J]. Polymer, 2008, 49(15): 3187-3204.
- [17] JAVIDPARVAR A A, RAMEZANZADEH B, GHASEMI E. The Effect of Surface Morphology and Treatment of Fe_3O_4 Nanoparticles on the Corrosion Resistance of Epoxy Coating[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 61: 356-366.
- [18] MATIN E, ATTAR M M, RAMEZANZADEH B. Investigation of Corrosion Protection Properties of an Epoxy Nanocomposite Loaded with Polysiloxane Surface Modified Nanosilica Particles on the Steel Substrate[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 78: 395-403.
- [19] 袁恒. 纳米粒子修饰氧化石墨烯/环氧树脂涂层的制备与性能研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2020.
- YUAN Heng. Nanoparticles Modified Graphene Oxide/Epoxy Resin Coating Properties[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2020.
- [20] 王博. 钛纳米聚合物防腐功能涂层制备及防护机理研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
- WANG Bo. Preparation and Protective Mechanism of Nano-Ti Polymer Anti-Corrosion Coating[D]. Chongqing: Chongqing University, 2017.
- [21] WANG Bo, WEI Shi-cheng, WANG Yu-jiang, et al. Effect of Milling Time on Microstructure and Properties of Nano-Titanium Polymer by High-Energy Ball Milling[J]. Applied Surface Science, 2018, 434: 1248-1256.
- [22] 张巨生, 掌继锋, 刘志刚, 等. 应用高能球磨法制备纳米钛改性聚合物的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(12): 2204-2207.
- ZHANG Ju-sheng, ZHANG Ji-feng, LIU Zhi-gang, et al. Research on Nano-Ti Modified Polymer by High Energy Milling[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(12): 2204-2207.
- [23] 杨番, 张涛, 张中秋, 等. 钛纳米高分子合金涂层材料的开发及在油田防腐蚀领域的应用[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(S1): 119-124.
- YANG Fan, ZHANG Tao, ZHANG Zhong-qiu, et al. Development of Nano Titanium Polymer Alloy Coating and Application in Oilfield Anti-Corrosion[J]. Corrosion & Protection, 2012, 33(S1): 119-124.
- [24] 潘巍, 李瑜, 孙昭宜, 等. 电化学阻抗谱技术在腐蚀防护中的应用现状[J]. 化工新型材料, 2021, 49(10): 257-260, 265.
- PAN Wei, LI Yu, SUN Zhao-yi, et al. Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Corrosion Protection[J]. New Chemical Materials, 2021, 49(10): 257-260, 265.
- [25] ZHANG Yan, TIAN Jing-wei, ZHONG Jing, et al. Thin Nacre-Biomimetic Coating with Super-Anticorrosion Performance[J]. ACS Nano, 2018, 12(10): 10189-10200.
- [26] YE Yu-wei, ZHANG Da-wei, LIU Tong, et al. Superior Corrosion Resistance and Self-Healable Epoxy Coating Pigmented with Silanized Trianiline-Intercalated Graphene[J]. Carbon, 2019, 142: 164-176.
- [27] YAN Han, LI Wen, LI Hao, et al. Ti_3C_2 MXene Nanosheets Toward High-Performance Corrosion Inhibitor for Epoxy Coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 135: 156-167.
- [28] 张鉴清, 曹楚南. 电化学阻抗谱方法研究评价有机涂层[J]. 腐蚀与防护, 1998, 19(3): 99-104.
- ZHANG Jian-qing, CAO Chu-nan. Study and Evaluation on Organic Coatings by Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Corrosion & Protection, 1998, 19(3): 99-104.
- [29] RAMEZANZADEH B, NIROUMANDRAD S, AHMADI A, et al. Enhancement of Barrier and Corrosion Protection Performance of an Epoxy Coating through Wet Transfer of Amino Functionalized Graphene Oxide[J]. Corrosion Science, 2016, 103: 283-304.
- [30] YU Zong-xue, DI Hai-hui, MA Yu, et al. Fabrication of Graphene Oxide-Alumina Hybrids to Reinforce the Anti-Corrosion Performance of Composite Epoxy Coatings[J]. Applied Surface Science, 2015, 351: 986-996.

责任编辑: 万长清