

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20180120003

石墨烯改性环氧树脂涂层的制备及其性能

郝松松, 孙晓峰, 宋巍, 李占明, 邱骥
(陆军装甲兵学院 装备保障与再制造工程系, 北京 100072)

摘要: 为增强传统环氧树脂涂料的耐腐蚀性能, 将改性石墨烯与涂料复合, 制备了不同石墨烯含量的复合涂层。利用扫描电子显微镜 (SEM)、接触角测定仪、显微红外光谱仪、热重分析仪、多功能表面测试仪等表征了添加不同含量石墨烯涂层前后的截面形貌、接触角、耐热性能以及摩擦磨损性能; 采用电化学阻抗谱 (EIS)、极化曲线研究涂层浸泡在 3.5% NaCl 溶液中的电化学行为, 并通过中性盐雾试验测试不同石墨烯含量涂层的耐盐雾腐蚀性能。结果表明: 当石墨烯添加量为 1% 时, 涂层各方面性能相对最佳。与未添加改性石墨烯涂层相比, 改性石墨烯涂层的接触角增加 5°, 疏水性能增加; 平均摩擦系数从 0.28 降至 0.08, 耐磨损性能提高; 自腐蚀电流减小, 自腐蚀电位正移耐腐蚀性能显著增强; 1 800 h 盐雾试验中 1% 石墨烯涂料样板未发生明显腐蚀。

关键词: 石墨烯; 7A52 铝合金; 耐蚀性; 环氧树脂

中图分类号: TG174.46

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)03-0108-08

Preparation and Properties of Graphene Modified Epoxy Resin Coating

HAO Song-song, SUN Xiao-feng, SONG Wei, LI Zhan-ming, QIU Ji

(Department of Equipment Support and Remanufacturing, Army Academy of Armored Forces, Beijing 100072)

Abstract: To enhance the corrosion resistance of the traditional epoxy resin coatings, a composite coating with different graphene content was prepared by combining the traditional coating with the modified graphene. The section morphology, contact angle, thermal properties and tribological properties were characterized before and after adding different contents of graphene coating by using scanning electron microscopy (SEM), contact angle measurement, micro infrared spectrometer, thermogravimetric analyzer, multifunctional surface tester. The electrochemical behavior of the coating immersed in 3.5% NaCl solution was studied by using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization curve. The salt fog resistance of the coating with different contents of graphene was tested using the neutral salt spray. When the graphene content is 1%, the coating has the best properties. Compared with the unmodified graphene coating, the contact angle of the modified graphene coating increases by 5 degrees, and the hydrophobic property of the modified graphene coating is improved. The average friction coefficient decreases from 0.28 to 0.08, and the wear resistance is improved. The corrosion resistance of positive shift of self-corrosion potential is significantly enhanced with the decrease of self-corrosion current. In salt spray test for 1 800 h, no obvious corrosion occurs in coating sample with addition of 1% graphene.

Keywords: graphene; 7A52 aluminum alloy; corrosion resistance; epoxy resin

收稿日期: 2018-01-20; 修回日期: 2018-04-28

网络出版日期: 2018-05-09 09:11; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180509.0910.028.html>

通讯作者: 孙晓峰 (1977—), 男 (汉), 副研究员, 博士; 研究方向: 材料加工工程; E-mail: sxf19999@126.com

基金项目: 装备预研共用技术项目 (41404010203)

Fund: Supported by Equipment Pre-research Sharing Technology Project (41404010203)

引文格式: 郝松松, 孙晓峰, 宋巍, 等. 石墨烯改性环氧树脂涂层的制备及其性能[J]. 中国表面工程, 2018, 31(3): 108-115.

HAO S S, SUN X F, SONG W, et al. Preparation and properties of graphene modified epoxy resin coating[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(3): 108-115.

0 引言

随着装备轻量化发展,两栖装备大量应用铝合金材料,由于两栖装备所处海洋环境恶劣,腐蚀严重影响装备使用性能。目前,有喷涂、电镀、有机涂层等多种金属腐蚀防护技术,其中涂层体系是金属防护中最有效和使用最广泛的技术之一。环氧树脂是涂层体系中常用的成膜物质,它具备优良的耐腐蚀性能。但环氧树脂在固化过程中易产生大量微孔,腐蚀介质可以通过这些微孔达到基体,降低涂层耐腐蚀性能。为提高传统环氧树脂涂层的耐腐蚀性能,现多采用改性填料来增强涂层的耐腐蚀性能,其中纳米填料由于其小尺寸效应、高比表面积等特点成为首选。

纳米填料中石墨烯由于其单分子片层结构、化学惰性、极好的导电性、独特的力学性能成为最佳选择。石墨烯是一种二维网状材料,碳原子按六边形排布,结构稳定^[1]。单层碳原子厚度的石墨烯均匀分散在涂料中,可以阻隔腐蚀介质的渗入,起到物理隔绝作用。但是由于石墨烯片层之间强烈的 π - π 作用,石墨烯极易发生团聚,形成缺陷,无法形成阻隔屏障。现多采用物理化学方法对石墨烯进行改性,比如对石墨烯进行有机包覆、无机包覆、与高分子聚合、枝节有机小分子、颗粒负载等。为确保石墨烯在复合材料中具有好的分散性能,需将石墨烯进行氧化或者官能化,增强其在有机聚合物中的溶解性。用有机羧酸氨处理氧化石墨烯,在其表面接上官能团,减弱其亲水性,该片层可与不同的有机聚合物均匀混合。采用超声法可以有效将石墨烯分散在溶剂中,超声处理使得石墨烯衍生物以亚稳定结构分散在聚合物中。高速剪切法和冰浴相结合可以有效分散石墨烯,首先制备亲水石墨烯片层,然后官能化改变石墨烯表面,最后将其与聚合物均匀混合^[2]。Chang等^[3]在多聚磷酸介质中制备聚苯胺/石墨烯复合涂料,涂料自腐蚀电位从-647 mV升至-537 mV,耐腐蚀性能显著提高;Yu等^[4]采用原位聚合法制备功能化石墨烯,将其添加到聚苯乙烯中制备涂料,涂层的保护效率从37.9%提高到99.53%;王玉琼等^[5]在碳钢表面制备石墨烯环氧涂层,相比纯环氧涂层Fick扩散系数降低,说明水分子在涂层中的渗透能力减弱,涂层的疏水性增强。

文中将改性石墨烯包覆在滑石粉上形成改性填料,滑石粉作为涂料的一种成分,改性后的石墨烯与涂料之间有很好的相容性,制备不同石墨烯含量的环氧涂层,探讨石墨烯含量对涂层性能的影响,重点对涂层的耐腐蚀性能进行研究。

1 材料与方法

1.1 涂层制备

将石墨烯在丙酮中超声分散,采用多层石墨烯,石墨烯层数为5~10层,然后加入少量高分子量聚乙烯,超声30 min,得到均匀稳定的悬浮液,沉淀干燥得到粉末;将粉末与滑石粉放入球磨机中,加入分散剂,球磨24 h后将球磨后的溶液过滤、烘干得到改性石墨烯粉末。将环氧锆黄底漆A组分与改性石墨烯填料放入行星式球磨机进行分散后,用刮板细度计初步观察填料在A组分中的分散情况,观察是否有明显的大颗粒状物质,如观察无明显颗粒物后,球磨过程中涂料粘附在钢球上,需用稀释剂对钢球进行洗涤,洗涤得到质量分数为1%的石墨烯主剂。在已经配好的1%石墨烯主剂中加入环氧锆黄底漆对其进行稀释,制备出石墨烯含量(质量分数)分别为0%、0.4%、0.6%、0.8%和1.0%的涂料。对7A52铝合金表面进行喷砂处理,清洗干净后用丙酮擦拭再次清洗油脂及污染物,7A52铝合金成分如表1。试验样板采用喷涂,涂层厚度控制在35 μm 左右。喷涂后在干燥箱内80 $^{\circ}\text{C}$ 烘干2 h。

表1 7A52铝合金化学成分

Table 1 Chemical composition of 7A52 aluminum alloy (w%)					
Element	Si	Fe	Cu	Mn	Mg
Content	0.25	0.30	0.05-0.20	0.2-0.5	2-2.8
Element	Cr	Zn	Ti	Zr	Al
Content	0.15-0.25	4-4.8	0.05-0.18	0.05-0.15	Bal.

1.2 电化学测试试样制备

采用线切割的方法将7A52铝合金加工成10 mm \times 10 mm \times 2 mm的方形试样,在非工作表面采用点焊的方式将铜线与试样连在一起,用环氧树脂密封并抽真空。用砂纸将测试面打磨并抛光,并保证测试面不发生倾斜,然后用丙酮、去离子水进行清洗,干燥箱中干燥后待用。用涂覆棒将已经配好的浓度为0%、0.4%、0.6%、0.8%

和 1.0% 的石墨烯涂料涂覆在测试面上。石墨烯作为填料, 含量为 1% 已经很高, 继续增加含量, 极易出现团聚现象; 石墨烯含量的增加会降低涂料的施工性能; 并综合考虑到涂料整体的经济性, 所以涂料研究的含量选取范围为 0%~1%。

1.3 表征与性能测试

使用 Nova Nano 扫描电镜观察改性石墨烯环氧涂层中的断面形貌; 使用 QCJ 漆膜冲击器耐冲击试验仪测试涂层耐冲击性能; 使用 JY-PHb 型接触角测定仪测试不同含量涂层接触角, 测试时将 3 μL 水滴在样品表面, 浸润液体为蒸馏水, 采用 Fowkes 方法计算不同含量涂层对应的表面能; 使用 Diamond 热重/差热综合热分析仪分析热失重, 升温速率 10 $^{\circ}$ /min, 气氛 N_2 ; 使用 Cary660+620 型显微红外光谱仪分析涂层红外光谱; 使用 MFT-4000 多功能表面性能测试仪测试涂层的摩擦学性能, 磨痕长度 5 mm, 磨痕频率 50 mm/min, 试验时间 20 min。

电化学试验在 CS 电化学工作站上进行, 采用三电极体系, 工作电极为试样, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂片, 极化曲线动电位扫描范围为开路电位 ± 0.5 V, 扫描速率为 1 mV/s, 电化学阻抗测量范围 0.01 ~ 10 5 Hz, 交流扰动电压振幅 20 mV。测试选用质量分数为 3.5% NaCl 溶液, 用水为去离子水, 在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 常规理化性能测试

对添加不同含量石墨烯涂层进行颜色外观、附着力、耐冲击强度和铅笔硬度测试。涂层的颜色随石墨烯含量的增加呈现梯度加深变化, 如图 1。采用百格法测试其附着力, 附着力都达到 0 级; 拉拔仪测试其附着力都达到 8 MPa 以上, 1% 涂层的附着力达到 8.5 MPa 较未添加石墨烯涂层增加 0.3 MPa。通过正冲反冲试验表明石墨烯的添加并未明显增加涂层的耐冲击性能, 正冲反冲都大于 50 kg $\cdot\text{cm}$ 。铅笔硬度值随石墨烯含量的增加有所提高, 1% 含量石墨烯涂层达到 3 H, 比未添加的涂层铅笔硬度增加 1 H。不同石墨烯含量涂层常规性能见表 2。改性石墨烯的添加并未对涂层常规性能有大幅度提高, 主要是因为这些常规

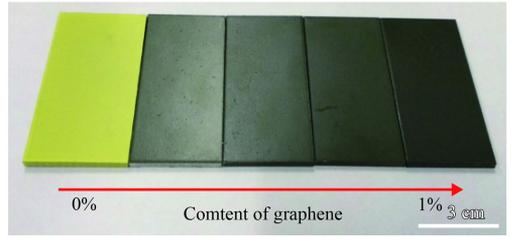


图 1 不同含量石墨烯涂层外观颜色

Fig.1 Appearance color of graphene coatings with different content

表 2 不同含量石墨烯涂层的常规性能测试

Table 2 Conventional performance test of graphene coatings with different contents

Graphene content	Pencil hardness	Adhesvity	Positive impact test/(kg $\cdot\text{cm}$)	Recoil experiment/(kg $\cdot\text{cm}$)
0	3 B	0	>50	>50
0.4%	1 H	0	>50	>50
0.6%	1 H	0	>50	>50
0.8%	2 H	0	>50	>50
1.0%	3 H	0	>50	>50

性能主要是由整个涂料体系所确定的, 并不会因为改性石墨烯的添加导致各项性能大幅提高。

2.2 接触角测试

对涂料而言, 不易浸润固体表面意味着可以有效阻止水分子等物质达到基体, 大大延缓基体的腐蚀速率^[6]。图 2 为不同含量石墨烯涂层进行接触角测试结果, 从图中可以看出, 涂层中添加一定量的石墨烯可以使接触角有一定的提高, 在一定含量范围内, 随着石墨烯含量的增加, 涂层的接触角逐渐增加。当石墨烯含量达到 1% 时, 接触角为 82.26 $^{\circ}$, 较 0% 时 77.31 $^{\circ}$ 提高了 6.4%。涂

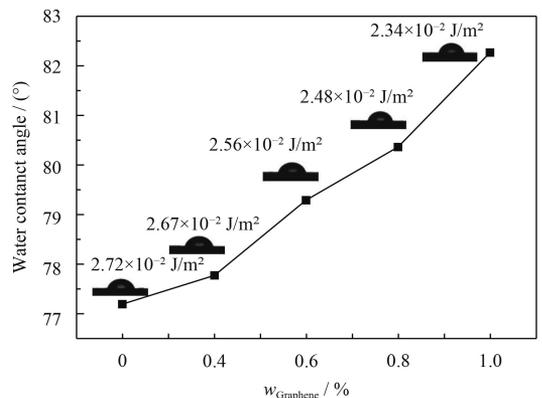


图 2 不同石墨烯含量涂层的接触角

Fig.2 Contact angle of coatings with different content of graphene

层的表面能也从 $2.72 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$ 减小到 $2.58 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$, 说明涂层的浸润性降低, 石墨烯的添加有助于提高涂层的疏水性。涂层的阻隔作用增强, 一定程度上阻止腐蚀介质的渗透。疏水性能增加的原因是石墨烯自身的疏水性能, 以及纳米填料增加了树脂基体的致密性。

2.3 红外分析

环氧树脂基体的耐腐蚀性能是影响涂层耐腐蚀性的关键因素, 为研究改性石墨烯的加入是否改变环氧树脂结构, 对添加 1% 石墨烯涂层与未添加石墨烯涂层进行显微红外分析, 红外光谱如图 3 所示。3 355 cm^{-1} 为环氧链上的—OH 伸缩振动, 2 928 cm^{-1} 为环氧环中—CH₃ 伸缩振动峰, 1 465 cm^{-1}

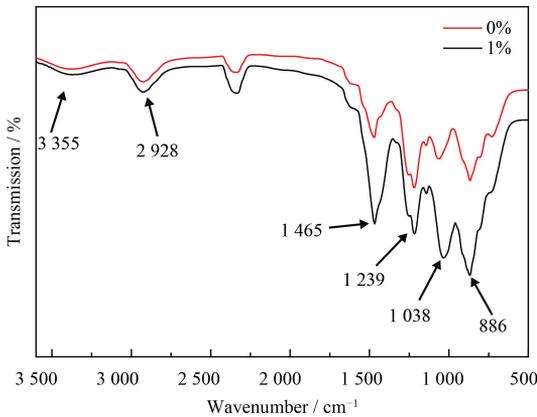


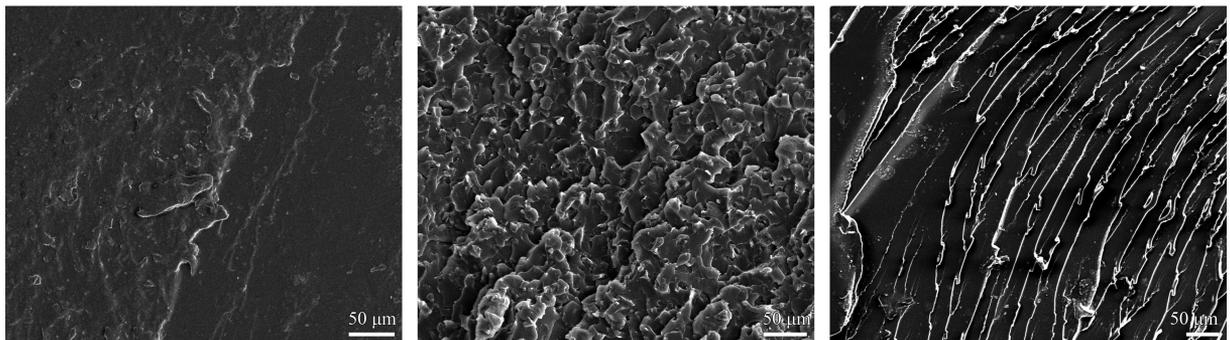
图 3 1% 石墨烯涂层与未添加石墨烯涂层的红外光谱

Fig.3 IR spectra of coatings with 1% graphene and graphene free

为苯环中—C=C—弯曲振动, 1 239 cm^{-1} 为环氧树脂中脂肪芳香醚 C—O—C 反对称伸缩振动特征吸收峰, 1 038 cm^{-1} 为对位取代苯环=CH 面内变形振动吸收峰, 886 cm^{-1} 为环氧基团的特征吸收峰^[7]。加入石墨烯前后, 环氧树脂的主要涂吸收峰位置均未发生偏移, 说明加入改性石墨烯并未改变固化后环氧树脂的化学性能, 石墨烯对环氧树脂的改性属于物理改性。

2.4 断面形貌分析

将改性前后石墨烯分别加入到环氧树脂中固化, 固化后的样品在液氮中淬断, 用扫描电镜观察断面形貌, 观察前喷金。石墨烯改性前后环氧树脂及纯环氧树脂的断面形貌如图 4 所示。纯环氧树脂的断面出现定向断裂的现象, 表面比较光滑平整, 银纹贯穿断面。未改性石墨烯的环氧树脂断面明显不同于纯环氧树脂, 其表面粗糙度发生变化, 石墨烯的添加扰乱了纯环氧树脂的定向断裂, 同时抑制裂纹的扩展, 使腐蚀介质到达基体的路径增加, 延缓腐蚀。但从图中还可以看出石墨烯发生团聚, 且分散不均匀, 这种石墨烯虽然可以起到一定阻隔作用, 但是效果不明显。改性石墨烯的环氧树脂断面明显不同于前两者, 可以发现, 石墨烯与树脂结合较好, 改性石墨烯在环氧树脂中出现层层堆叠的现象, 形成“迷宫效应”, 有效延长了水汽通道, 环氧树脂内部组织结构的致密性得到提高^[8]。



(a) Pure epoxy coating

(b) Unmodified graphene coating

(c) Modified graphene coating

图 4 纯环氧涂层与石墨烯改性前后涂层的断面形貌

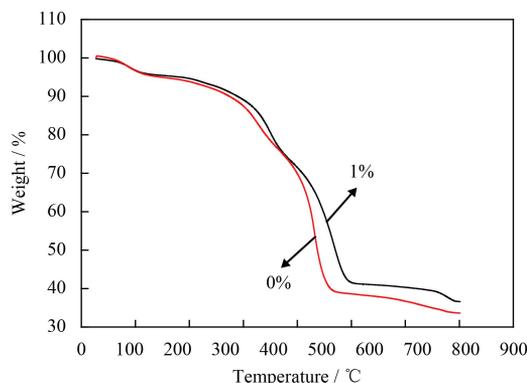
Fig.4 Cross section morphologies of pure epoxy coating and coatings before and after modification of graphene

2.5 热重分析

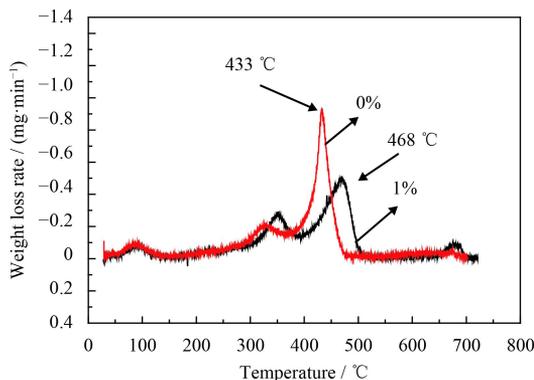
为研究涂层耐热性能变化, 对添加石墨烯前后涂层进行热重分析, 图 5 为添加石墨烯前后涂

层的 TG 和 DTG 曲线。从图 5(a) 中可以看出, 涂层在 100 $^{\circ}\text{C}$ 范围内损失较小, 主要是水与稀释剂等物质的挥发, 300~500 $^{\circ}\text{C}$ 重量损失严重, 此阶

段主要是环氧树脂的分解。当重量损失 50% 时, 添加 1% 石墨烯涂层的分解温度从 436 °C 提高到 470 °C, 增加 34 °C。DTG 曲线(图 5(b)) 反映试样质量的变化率和温度 T 的关系, 从 DTG 曲线可以明显观察到未添加石墨烯的涂层在 433 °C 时, 分解速率达到最大值, 加入石墨烯涂层在 468 °C 时分解速率才达到最大, 并且分解速率仅为未添加涂层最大分解速率的一半。添加石墨烯涂层在 700 °C 以上时, 产物剩余量高于未添加石墨烯涂层, 耐热性能提高。原因可能是涂层中的石墨烯形成有效的物理屏障层, 产物挥发可能会走“弯路”, 延迟挥发物的逸出和碳的形成。



(a) TG



(b) DTG

图 5 1% 石墨烯涂层与未添加石墨烯涂层的 TG 和 DTG 曲线

Fig.5 TG and DTG curves of coatings with 1% graphene and without graphene

2.6 摩擦磨损性能

为研究石墨烯复合涂层的摩擦学性能, 对不同含量石墨烯涂层进行摩擦磨损试验, 摩擦因数如图 6。从图 6 可以看出, 当添加改性石墨烯含量在 0.6% 以上时, 涂层的摩擦因数稳定, 并且随着石墨烯含量的增加摩擦因数在减小; 当石墨烯含量为 1% 时, 涂层的平均摩擦因数从 0.28 降至

0.08, 未添加石墨烯涂层的摩擦因数不停波动, 10 min 后摩擦因数开始稳定。磨痕形貌如图 7。从磨痕形貌可以看出, 未添加石墨烯涂层已经磨穿, 露出基体。石墨烯添加量为 0.4% 时, 涂层没有被磨穿, 但是出现明显较大裂纹; 当石墨烯含量在 0.8% 以上时, 涂层只出现轻微磨损。涂层中添加石墨烯后, 在涂层受到外界作用力时可以有效传递应力, 降低裂纹扩张^[9]。涂层在干摩擦时, 涂层会因为接触温度较高而导致局部过热降解, 发生塑性变形。而改性石墨烯的加入增强了涂层的耐热性能, 降低了因塑性变形导致涂层脱落。改性石墨烯与涂层良好的结合, 减少涂层的剥落, 降低磨粒磨损, 所以摩擦因数减小。

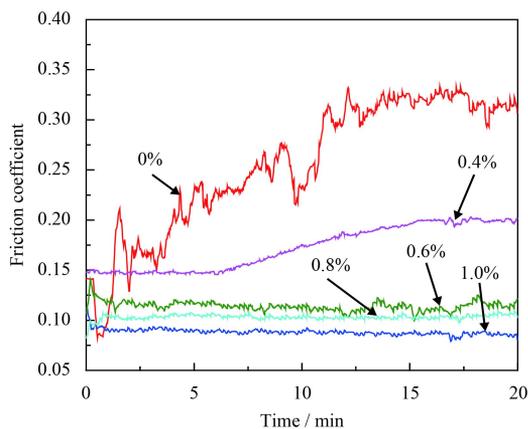


图 6 不同含量石墨烯复合涂层的摩擦因数

Fig.6 Friction coefficient of composite coatings with different content of graphene

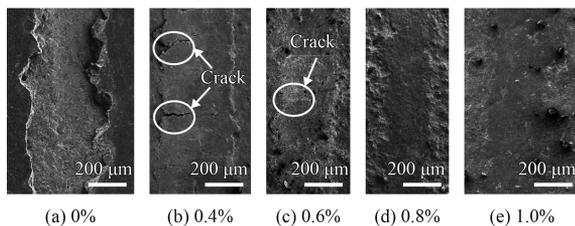
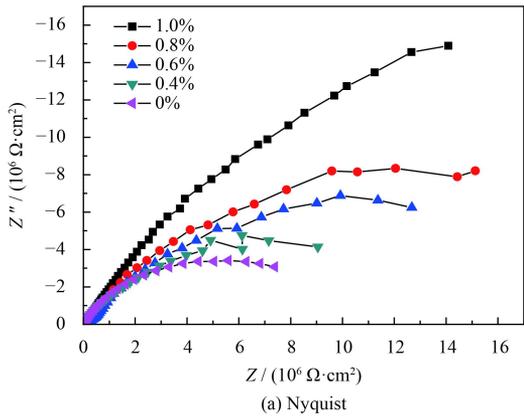


图 7 不同石墨烯含量涂层的摩擦磨痕形貌

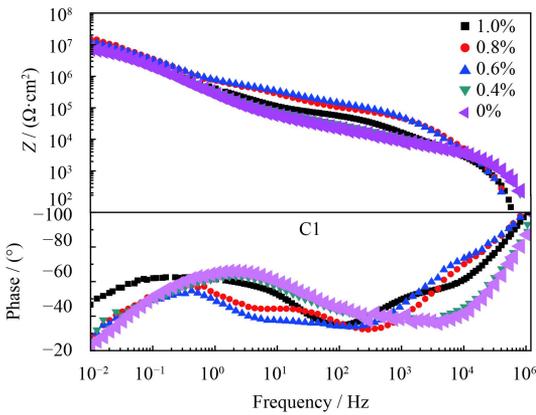
Fig.7 Friction and wear morphologies of coatings with different content of graphene

2.7 电化学阻抗测试

用电化学阻抗谱评价不同石墨烯含量涂层的耐腐蚀性能。浸泡一周后阻抗谱如图 8 所示。从图中可以看出, 同一浸泡时间, 改性石墨烯含量为 1% 时, Nyquist 图中其容抗弧最大, 容抗弧半径随石墨烯含量减少而减小, 说明石墨烯的添加



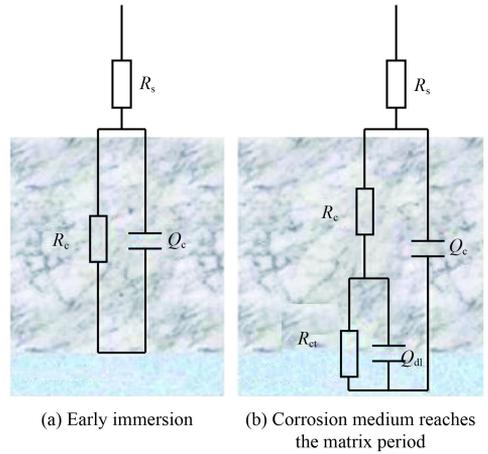
(a) Nyquist



(b) Bode

图8 浸泡1周后不同含量石墨烯改性涂层的 Nyquist 和 Bode 图
Fig.8 Nyquist and Bode diagrams of modified coatings with different content of graphene after soaking for 1 week

增强了涂层的耐腐蚀性能; bode 图中同样也是随石墨烯含量的增加, 涂层的阻抗模值增大, 并且相位角曲线下降, 表明涂层电阻值减小, 耐腐蚀性能下降。添加 1% 改性石墨烯比未添加石墨烯涂层的阻抗模值高出半个数量级, 说明此时涂层可以很好的阻隔腐蚀介质, 起到了很好的保护基体作用。根据阻抗谱可以得到相应的等效电路, 等效电路如图 9。图 9(a) 对应刚浸泡时的涂层, 添加石墨烯涂层与传统涂层保持一致, 浸泡初期的涂层在 Nyquist 上为一条垂直于实轴的直线, 此时涂层可以等效为一个纯电容, 对基体有很好保护作用。随着浸泡时间延长, 腐蚀介质达到基体表面, 界面的电化学反应开始形成^[10]。图 9(b) 可以对此阶段阻抗谱进行较好拟合。高频段对应涂层自身阻抗, 低频区对应 Al/溶液界面的电阻, R_c 、 R_{ct} 涂层电阻和对应电荷转移电阻, Q_c 、 Q_{dl} 涂层电容, 与金属电极表面的双电层电容。电荷转移电阻是金属基底表面电荷转移的电阻值, 表征



(a) Early immersion

(b) Corrosion medium reaches the matrix period

图9 涂层不同浸泡时期对应的等效电路

Fig.9 Equivalent circuit corresponding to different soaking period of the coatings

电极反应的难易程度。图 10 为浸泡 1 周后不同石墨烯含量涂层随时间变化的电荷转移值。从图中看出, 涂层添加石墨烯后, R_{ct} 明显增大。随浸泡时间延长, 不同石墨烯含量涂层的 R_{ct} 都发生不同程度的下降, 其中石墨烯添加量为 1% 的涂层 R_{ct} 仍然最大, 表明金属基底表面的电荷转移受到抑制, 石墨烯的添加延长腐蚀介质到达基体的时间, 增强了涂层的耐腐蚀性能。

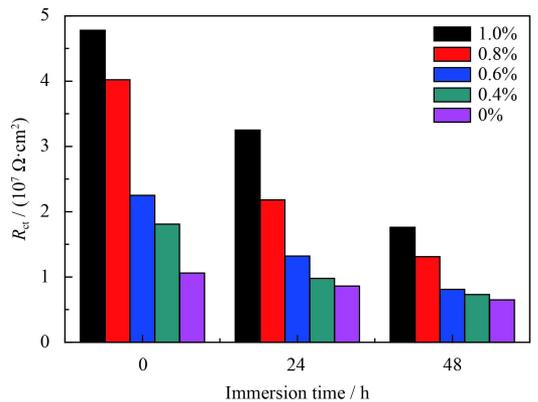


图10 不同含量石墨烯涂层 R_{ct} 随浸泡时间的变化

Fig.10 R_{ct} of coatings with different content of graphene varied with immersion time

2.8 极化曲线

图 11 为不同改性石墨烯含量涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 720 h 的 electrochemical polarization curves, 对该曲线采用最小二乘法拟合, 得到涂层的自腐蚀电流密度和腐蚀电位, 自腐蚀电位从热力学上反映材料发生腐蚀的难易程度, 自腐蚀电流从动力学上反

映腐蚀速率的快慢^[11]。拟合结果如表3。

涂层的自腐蚀电位越高,自腐蚀电流密度越低,说明涂层防护性越好^[12]。结合图11与表3可以看出,当涂层添加改性石墨烯后,涂层腐蚀电位明显正移,自腐蚀电位密度减小,并且随着石墨烯添加量的增加,其变化更加明显,当石墨烯添加量为1%时,腐蚀电位正移达到最大。这说明石墨烯的添加极大程度改变了涂层的抗渗透性能,增强了涂层的耐腐蚀性能。由表3可知,石墨烯添加量为1%时,涂层的自腐蚀由-1.388 V增加到-1.149 V,涂层的自腐蚀电流密度从 $1.73 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 下降到 $1.47 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$,即添加1%石墨烯后涂层的自腐蚀电流密度下降两个数量级。这说明改性石墨烯在涂层中分散良好,并且在涂层中形成了阻隔层,增强了涂层的抗渗透性,提高涂层的耐腐蚀性能。

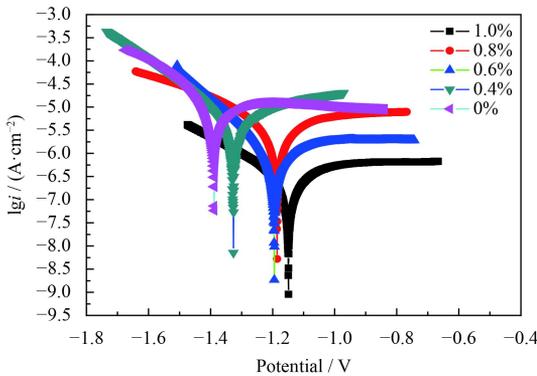


图11 不同含量石墨烯涂层的电化学极化曲线

Fig.11 Electrochemical polarization curves of coatings with different content of graphene

表3 不同石墨烯涂层的电化学极化曲线拟合参数

Table 3 Electrochemical polarization curve fitting parameters for coatings with different content of graphene

Graphene content	$E_{\text{corr(vs. SCE)}} / \text{V}$	$I_{\text{corr}} / (10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$
1.0%	-1.149	1.47
0.8%	-1.185	13.2
0.6%	-1.194	16.8
0.4%	-1.326	76
0.0%	-1.388	173

2.9 盐雾试验

为证明不同含量改性石墨烯涂层耐腐蚀性能,对涂层进行1800 h的中性盐雾试验,试验按照GB/T8013-2007进行,结果如图12所示。从图

中可以看出,随石墨烯含量的降低,腐蚀加剧。经过1800 h的盐雾试验,对于石墨烯复合涂层,划痕处有黄色腐产物生成,并随着石墨烯含量的增加,划痕处的腐蚀产物减少,其中加入1%石墨烯的样板没有发生明显的腐蚀。盐雾试验再次证明添加石墨烯涂层比未添加石墨烯涂层耐腐蚀性能优良,这与电化学试验结果一致,并且当石墨烯含量为1%时,涂层耐腐蚀性能最佳。

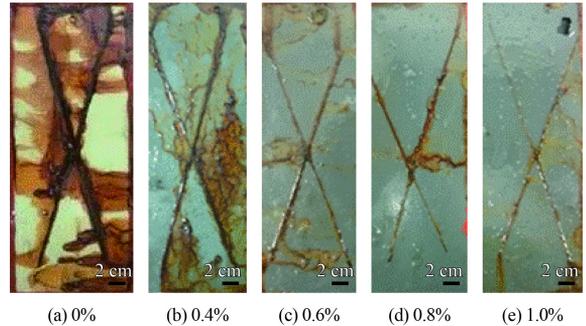


图12 不同含量石墨烯涂层经1800 h中性盐雾试验后的表面形貌

Fig.12 Surface morphologies of coatings with different content of graphene after neutral salt spray test for 1800 h

3 结论

(1) 涂层中添加改性石墨烯后,环氧树脂的主要吸收峰并未发生改变,改性石墨烯并未影响环氧树脂的结构,因此涂层性能的提高主要是由于添加改性石墨烯填料。

(2) 涂层添加改性石墨烯后,表面接触角变大,表面能减小,疏水性增强;由于改性石墨烯的作用,涂层的摩擦因数减小,耐磨性能提高;改性石墨烯在涂层中形成层层堆叠的现象,提高了涂层的致密性能,改善涂层中存在的缺陷。

(3) 综合电化学阻抗谱、极化曲线和盐雾试验分析可知当改性石墨烯添加量为1%,石墨烯填料屏蔽效应更为充分,防腐强化效果最佳,涂层表现出良好的耐蚀性,说明添加改性石墨烯可以有效缓解腐蚀速率,增强涂层的耐腐蚀性能。

参考文献

- [1] 朱心奇. 石墨烯及其应用前景[J]. 化学教学, 2011(10): 68-70. ZHU X Q. Graphene and its application prospects[J]. Chemistry Teaching, 2011(10): 68-70 (in Chinese).
- [2] RAFIEE M A, RAFIEE J, WANG Z, et al. Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene

- content[J]. ACS Nano, 2009, 3(12): 3884.
- [3] CHANG C H, HUANG T C, PENG C W, et al. Novel anti-corrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites[J]. Carbon, 2012, 50(14): 5044-5051.
- [4] YU Y H, LIN Y Y, LIN C H, et al. High-performance polystyrene/graphene-based nanocomposites with excellent anti-corrosion properties[J]. Polymer Chemistry, 2013, 5(2): 535-550.
- [5] 王玉琼, 刘栓, 刘兆平, 等. 石墨烯掺杂水性环氧树脂的隔水和防护性能[J]. 电镀与涂饰, 2015(6): 314-319.
WANG Y Q, LIU S, LIU Z P, et al. Water insulating and protective properties of graphene doped-waterborne epoxy resin[J]. Electroplating and Finishing, 2015(6): 314-319 (in Chinese).
- [6] PRASAI D, TUBERQUIA J C, HARL R R, et al. Graphene: Corrosion-inhibiting coating[J]. ACS Nano, 2012, 6(2): 1102.
- [7] DIKIN D A, STANKOVICH S, ZIMNEY E J, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper[J]. Nature, 2007, 448(7152): 457.
- [8] MONDAL J, AARIK L, KOZLOVA J, et al. Functionalization of titanium alloy surface by graphene nanoplatelets and metal oxides: Corrosion inhibition[J]. Journal of Nanoscience & Nanotechnology, 2015, 15(9): 6533-6540.
- [9] LI P F, ZHOU H, CHENG X H. Nano/micro tribological behaviors of a self-assembled graphene oxide nanolayer on Ti/titanium alloy substrates[J]. Applied Surface Science, 2013, 285(1): 937-944.
- [10] RAMAN R K S, BANERJEE P C, LOBO D E, et al. Protecting copper from electrochemical degradation by graphene coating[J]. Carbon, 2012, 50(11): 4040-4045.
- [11] 刘栓, 姜欣, 赵海超, 等. 石墨烯环氧涂层的耐磨耐蚀性能研究[J]. 摩擦学学报, 2015(5): 598-605.
LIU S, JIANG X, ZHAO H C, et al. Wear resistance and corrosion resistance of graphene epoxy coatings[J]. Journal of Tribology, 2015(5): 598-605 (in Chinese).
- [12] 曹楚南. 腐蚀电化学原理(3版)[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008(3): 165-165.
CAO C N. Electrochemical principles of corrosion (3rd-edition)[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2008(3): 165-165 (in Chinese).

(责任编辑: 常青)

• 本刊讯 •

第三届国际真空镀膜技术与应用研讨会暨行业展览将在深圳召开

第三届国际真空镀膜技术与应用研讨会暨行业展览将于2018年11月19—20日在深圳召开。会议由深圳市真空技术行业协会主办, 深圳市真空学会、台湾镀膜科技行业协会、国际薄膜学会和上海真空学会协办, 会议将聚焦行业内上中下游的所有企业, 围绕“真空镀膜技术与应用”, 共同探讨真空技术的深度和广度及未来发展新趋势。

大会议题方向为硬质涂层技术与应用、光学薄膜技术与应用、涂层与薄膜技术应用、真空碳氢清洗技术与应用、工业镀膜电源与技术应用、渗碳与PVD涂层技术应用、新能源电池与薄膜技术应用、柔性基材卷绕镀膜技术与应用、摄像头虹膜识别镀膜技术与应用、硬质与超硬薄膜新技术与应用等。

本届大会在进一步突出产业应用的同时, 更强调真空镀膜技术与应用走向国际专业化, 注重与海外知名企业建立起友好长期合作关系, 拓展延伸核心产业链, 实现供需双方资源的精准对接, 助力真空产业迈向新台阶。

(本刊编辑部 供稿)