

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20181120003

交替压力环境下 KH-550 改性氧化石墨烯环氧涂层的失效机制

孟凡帝¹, 刘莉¹, 崔宇², 王福会^{1,2}

(1. 东北大学 沈阳材料科学国家研究中心, 沈阳 110819; 2. 中国科学院金属研究所 腐蚀与防护实验室, 沈阳 110016)

摘要: 石墨烯因其优异的力学性能及热化学稳定性、较大的比表面积而在防腐涂层应用中备受关注。采用硅烷偶联剂 KH550 对氧化石墨烯 (GO) 进行表面改性, 研究了改性 GO 对深海交替压力模拟环境下环氧涂层失效机制的影响。利用 TEM 和沉降实验观察了 GO 粉末的分散性及其与环氧树脂的相容性; 利用重量法、附着力测试和拉伸测试研究了涂层的防护性能; 利用 OCP 和 EIS 研究了涂层在交替压力下的失效历程。结果表明: KH550 改性 GO 涂层在抗渗透性、强韧性、附着力等方面均有明显提高。添加改性 GO 减少了涂层的表面缺陷, 更加致密的涂层结构有效阻碍了溶液的扩散。改性 GO 与环氧树脂结合良好的界面可延缓交替压力的破坏作用, 从而延长了涂层在交替压力环境下的服役寿命。

关键词: 氧化石墨烯; 硅烷偶联剂; 有机涂层; 交替压力; 失效机制

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)04-0027-09

Failure Mechanism of an Epoxy Coating with KH-550 Modified Graphene Oxide Under Alternating Hydrostatic Pressure

MENG Fandi¹, LIU Li¹, CUI Yu², WANG Fuhui^{1,2}

(1. Shenyang National Laboratory for Materials Science, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Corrosion and Protection Division, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: Graphene has attracted much attention in the application of anticorrosive coatings, due to its excellent mechanical properties, thermochemical stability and large specific surface area. The surface modification of graphene oxide (GO) was performed by silane coupling agent KH550, and the effect of modified GO on the failure mechanism of epoxy coating under simulated marine alternating hydrostatic pressure (AHP) was investigated. The dispersibility of GO powder and its compatibility with epoxy resin were observed by TEM and sedimentation experiments. The protective properties of the coating were studied by gravimetric method, adhesion test and tensile test. OCP and EIS were utilized to study the failure process of the coating under AHP. Results show that the anti-permeability, mechanical properties and adhesion of the coating are improved by modification of KH550-GO. The addition of modified GO reduces the surface defects of the coating, producing a compact coating structure, which effectively retards the diffusion of the solution. The well bonded interface between modified GO and epoxy resin can prevent the destruction of AHP and thus, extend the service life of the coating under AHP environment.

Keywords: graphene oxide; silane coupling agent; organic coating; alternating hydrostatic pressure; failure mechanism

收稿日期: 2019-01-20; 修回日期: 2019-07-30

通信作者: 刘莉 (1979—), 女 (汉), 教授, 博士; 研究方向: 海洋腐蚀与防护; E-mail: liuli@mail.neu.edu.cn

基金项目: 中央高校基本科研业务专项资金 (N170212021, N170203005); 中国博士后科学基金 (2018M640256); 辽宁省“兴辽英才计划”项目 (XLYC1807076)

Fund: Supported by Fundamental Research Funds for Central Universities of China (N170212021, N170203005), China Postdoctoral Science Foundation (2018M640256) and Liaoning Revitalization Talents Program (XLYC1807076)

引用格式: 孟凡帝, 刘莉, 崔宇, 等. 交替压力环境下 KH-550 改性氧化石墨烯环氧涂层的失效机制[J]. 中国表面工程, 2019, 32(4): 27-35.

MENG F D, LIU L, CUI Y, et al. Failure mechanism of an epoxy coating with KH-550 modified graphene oxide under alternating hydrostatic pressure[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(4): 27-35.

0 引言

随着海洋资源开发和国际战略新格局的不断变化,海洋已成为我国经济和军事的战略要地。未来海洋事业无疑将向着远洋化、深海化发展。目前,我国在深海环境下资源探测开发、专项任务实施面临的关键问题之一就是服役设备的腐蚀与防护问题。高效可靠的防护手段是确保该环境下开发工作的前提。面对深海这种复杂、苛刻的环境,涂覆有机防护涂层仍是金属材料防腐最有效的方法之一^[1]。因此,针对深海的实际服役环境特点,揭示有机涂层的失效机制,对高性能新型防护涂层的研发具有重要意义。

深海环境的腐蚀影响因素中,静水压力对涂层失效的加速作用最为明显^[2]。此外,许多深海服役设备如深潜器等,具有经常上浮下潜的工作特点,使其面临着更为复杂严峻的压力交变条件,不断交替变化的静水压力对涂层的防护性能产生了不可忽视的影响。课题组前期研究表明^[3-5],深海交变压力(Alternating hydrostatic pressure, AHP)会促使水更快地向涂层内部渗透。其产生的“推-拉”作用会逐渐破坏涂层本体的填料/基料树脂界面和涂层/基体金属界面,成为涂层失效的根本原因。进一步研究发现,同常规的微米尺寸屏蔽型填料(如玻璃鳞片、云母)相比,添加小尺寸填料的涂层在交变压力环境下具有更优异的抗渗透性能及附着能力。小尺寸填料有助于减少界面缺陷的产生,并能有效缓解交变压力对填料/基料界面的破坏,如防止界面裂纹的扩展等。因此,采用小尺寸填料,特别是纳米阻挡型填料的思路应对深海用长效防护涂层的理论设计具有一定意义。

近年来,石墨烯在多个科研领域掀起研究热潮。石墨烯较大的比表面积、优异的力学性能及热化学稳定性,使其在防腐涂层应用中也备受关注^[6-7]。石墨烯二维高纵横比的片状结构、对水等分子的不渗透性可能强于目前所有有机涂层中的填料,因而被认为是比其他传统纳米填料更理想的候选材料。与聚合物形成复合材料时,少量石墨烯即能带来明显的性能增强。在对石墨烯/环氧树脂纳米复合材料的研究中发现^[8],将质量分数仅为0.1%的石墨烯薄片加入环氧树脂中,临界屈曲

载荷就能增加52%。然而,实际应用中直接添加石墨烯并不会使涂层的机械性能、防腐性能得到增强,这是由于石墨烯片层间 π - π 键的作用导致其极易发生团聚,以及其与有机涂料的相容性差等原因造成的。为了解决分散性及相容性差的问题,就需要对石墨烯进行表面修饰。通过向石墨烯接枝有利于其分散、可与高聚物反应的官能团或采用氧化石墨烯(GO)作为替代进行改性。作为石墨烯衍生物,氧化石墨烯的基本结构与石墨烯相同,其平面或边缘处联结有羟基(-OH)、羧基(-COOH)、环氧基(-O-)、羰基(C=O)等含氧基团,这些赋予了氧化石墨烯多种接枝改性的可能性。Ramezanzadeh^[9]采用对苯二胺改性氧化石墨烯,与羧基反应后成功将氨基接枝到氧化石墨烯表面,实现了填料分散性的提升。Yu^[10]成功制备了GO-Al₂O₃杂化颗粒,将其加入环氧涂层后可提高涂层的防腐性能。Shao^[11]采用原位聚合的方式将脲醛树脂接枝到氧化石墨烯表面,有效改善了氧化石墨烯与环氧涂层的相容性。

针对深海环境下涂层界面易被破坏的特点,文中研究目的是将氧化石墨烯与环氧树脂进行有效地化学结合,实现氧化石墨烯有机化。利用硅烷偶联剂充当化学“挂钩”作用的思想,使氧化石墨烯与环氧树脂形成紧密结合的界面,从而获得良好的分散性、相容性。对加入改性氧化石墨烯涂层的防护性能及失效行为进行了评价,最终分析了交变压力涂层的失效机制,以为涂层设计提供理论依据。

1 试验方法

1.1 涂料样品制备

1.1.1 KH-550 改性氧化石墨烯制备

采用改进的Hummer法^[12]制备氧化石墨烯薄片。将1g天然石墨粉分散至120mL的H₂SO₄溶液并在冰浴条件下搅拌4h。随后,将1g硝酸钠和6g高锰酸钾逐渐加入到上述溶液中,混合并搅拌72h,然后用600mL去离子水稀释。向混合物中加入5mL H₂O₂(30%)以结束氧化反应,获得氧化石墨。将上述获得的悬浮液采用HCl溶液和去离子水的混合物反复洗涤,用4000r/min的速度离心2min。当pH \approx 5时停止洗涤,最终获得稳定的氧化石墨烯粉末。

取 2 g 氧化石墨烯溶于 200 mL 乙醇并超声分散 30 min, 另取 25 g 的 KH550 溶于 100 mL 乙醇及去离子水后将二部分混合, 超声 1 h。然后在磁力搅拌条件下, 60 °C 搅拌 2 h, 80 °C 条件下搅拌 1 h, 100 °C 条件下搅拌 0.5 h, 取出后在抽滤的情况下, 用丙酮反复洗涤, 烘干即得到 KH-550 改性氧化石墨烯 (KH550-GO) 样品。

1.1.2 有机涂层制备

选用现役重防腐涂料中常用的环氧类有机涂料。涂层成膜物质为 E-44 双酚 A 型环氧树脂, 其固化剂为低分子 TY-650 聚酰胺, 溶剂为二甲苯, 三者质量配比为 1 : 0.8 : 0.4。改性及未改性的氧化石墨烯粉末作为填料各自加入成膜物质并制成涂层, 其质量占比为 0.1%。涂料配好后在 25 °C 的环境中静置 0.5 h, 充分熟化后即可涂装。

自由膜样品用于称重测量及拉伸实验。将涂料刷涂至硅胶板表面, 经 40 °C 固化 4 h 后进行裁剪。拉伸样品按照 GB/T 528-92 标准的尺寸进行裁剪。裁剪完成后, 将自由膜继续在 60 °C 固化 20 h, 而后取出在室温下 (25 °C, RH30%) 固化 24 h, 以确保溶剂完全挥发。涂层/金属样品则是将涂料刷涂至 10Ni5CrMoV 低碳钢试样表面, 经 40 °C 固化 4 h, 60 °C 固化 20 h 后, 再在室温下 (25 °C, RH30%) 固化 1 d。固化后干态涂层厚度平均值为 (200±10) μm。

1.2 交变压力实验及涂层性能测试

交变压力实验均在深海模拟装置^[13]中进行, 交变压力条件设置为: 常压 0.1 MPa 与高静水压 6 MPa 循环加载, 以 24 h 为一个交变周期。前半周期 (12 h) 在高静水压 6 MPa 下浸泡, 后半周期 (12 h) 在常压下浸泡, 浸泡至少 10 个周期共 240 h。由于加、卸压过程的时间较短, 近似于瞬时完成, 因此相对于压力恒定过程可被忽略。试验温度通过恒温控温槽控制在 (25±1) °C, 溶解氧含量保持在空气饱和值 (约 8×10⁻⁶, 即 8 ppm)。

试验通过重量法计算涂层的吸水率。将浸泡前自由膜的重量记为 m_0 , 在不同浸泡时间 t 条件下的重量称重并记为 m_t , 则涂层的吸水率按如下公式进行计算:

$$Q_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, Q_t 为 t 时刻的吸水率; m_t 为 t 时刻自由膜的重量; m_0 为自由膜的初始重量。每组测量 3 个平行样品, 最终结果为其平均值。附着力测试按照 ASTM D4541-02 进行。用快固 AB 胶黏剂将不同浸泡时间条件下的涂层样品表面与拉伸铝锭 (直径 20 mm) 粘结起来, 待粘结剂完全固化后, 将涂层从基体上拉开时所需的临界附着强度, 即为涂层与金属的附着力。每组试验选取 5 个平行样, 最终结果为其平均值。涂层的强韧性测试按照 ISO 37—2005 进行, 将浸泡后的拉伸试样采用万能拉伸试验机在室温下进行测试, 加载速率为 2 mm/min。为保证数据的重现性, 每组试验采用 6 个平行样品。

电化学阻抗谱采用瑞士万通的 AutoLab 电化学工作站进行测量, 测量在开路电位下进行, 测试频率范围为 10⁻²~10⁵ Hz, 正弦扰动信号为 20 mV。交变压力下三电极体系中的工作电极为涂层/金属电极, 参比电极为固态高压参比电极 ($E_{vs.SCE} = -0.157$ V), 辅助电极为铂电极。阻抗数据经计算机采集后, 用 ZSimpWin 软件进行拟合。

2 结果与讨论

2.1 KH550 改性氧化石墨烯表征

氧化石墨烯表面一般含有较多的羟基, 可用来与硅烷偶联剂进行反应。硅烷偶联剂的通式为 Y-Si-X₃, 其中 Y 是可与聚合物反应的有机官能团, 如-NH₂ 等。X 为可水解的基团, 如 Si-O-CH₃ 水解形成 Si-OH。KH550 中的 Si-O-C₂H₅ 在进行水解偶联处理后, 偶联剂的 Si-OH 与氧化石墨烯表面的-OH 反应, 形成氢键并缩合成-Si-O-C 共价键, 使氧化石墨烯有机化, 反应机理如图 1 所示。

在进行改性后加入环氧树脂与 KH550 上的 -NH₂ 有机官能团进行结合, 通过偶联剂发挥“桥梁”作用, 实现了氧化石墨烯与环氧树脂的紧密结合。

为分析 KH550 改性对氧化石墨烯团聚的影响, 采用 TEM 观察 GO 及 KH550-GO 粉末的微观形貌。从图 2(a) 可以看出, 未改性的氧化石墨烯多层片层相互叠加, 片层之间的皱褶较多, 未打开的多层氧化石墨烯会导致其不能很好的分散在环氧树脂中, 不能很好地发挥涂层对腐蚀介质的阻隔作用。

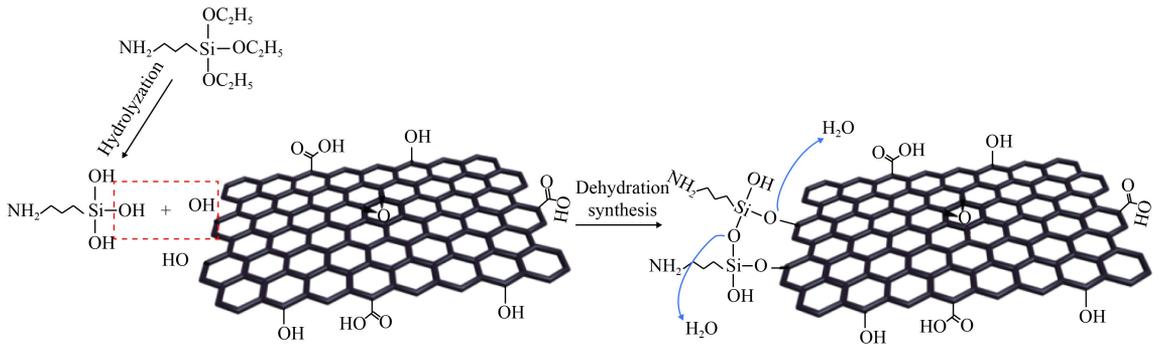
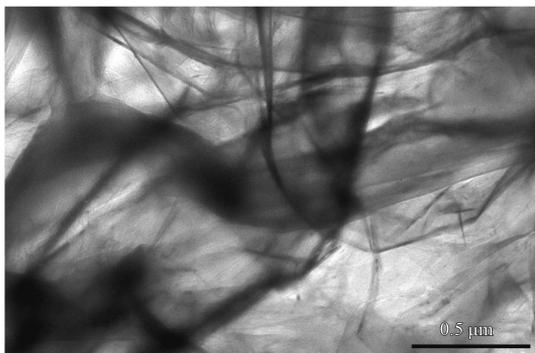
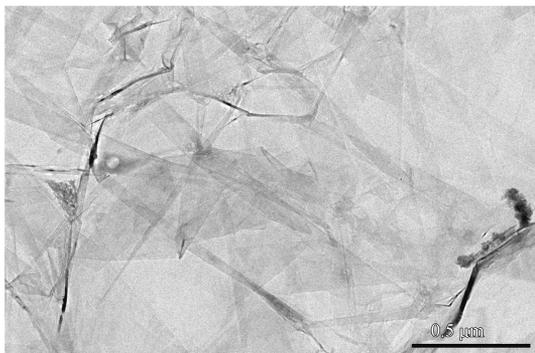


图1 硅烷偶联剂 KH550 改性氧化石墨烯机理图

Fig.1 Schematic illustration of silane coupling agent KH550 bonding to KH550-GO



(a) GO sheets



(b) KH550-GO sheets

图2 未改性及改性氧化石墨烯粉末片层的 TEM 形貌

Fig.2 TEM images of GO and KH550-GO sheets

而 KH550-GO(如图 2(b) 所示) 大部分具有较少的片层堆叠, 并且皱褶数量相对较少, 说明通过硅烷偶联剂改性后, 氧化石墨烯的片层之间有一定程度的剥离, 片层打开有利于其在有机涂层中获得良好的分散性, 减少涂层缺陷, 提高涂层防护性能。

图 3 为不同氧化石墨烯粉末加入环氧树脂溶液的沉降实验结果, 用于对比改性前后氧化石墨烯在环氧树脂中的分散性。分散液经超声波分散 30 min 后, 在室温下静置。初始时 (0 h) 两种分散液都呈均一、黑色不透明的状态。2 h 后, 未改性 GO 与环氧树脂逐渐出现分层现象。上层主要为无色透明的环氧, 下层是不断沉积的氧化石墨烯。而此时, KH550-GO 溶液并没有出现分层现象。8 h 以后, 未改性的氧化石墨烯继续沉降, 几乎完全沉到了溶液底部, 此时 KH550 改性的氧化石墨烯仍未出现明显的分层。结果显示, 直到 24 h 时 KH550-GO 仍能保持较好的分散性, 沉降得十分缓慢, 说明硅烷偶联剂的接枝提高了氧化石墨烯在环氧树脂中分散性。

将未改性与改性的氧化石墨烯加入涂料随后

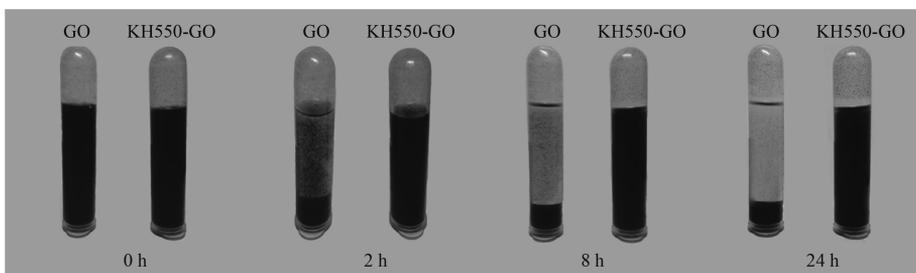
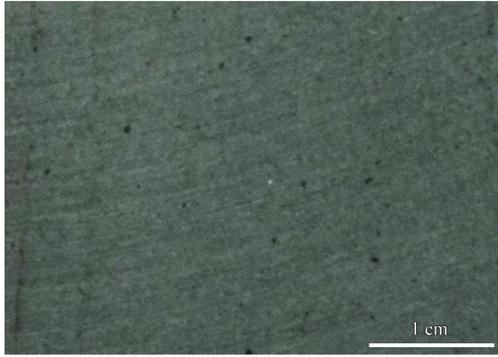


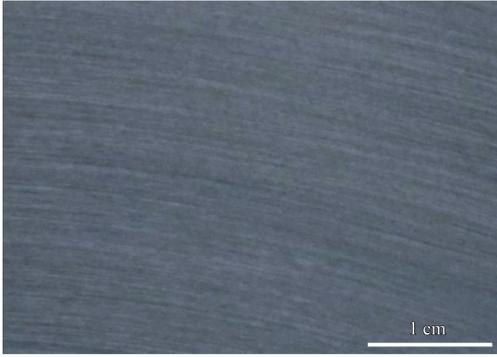
图3 不同时间条件下 GO 和 KH550-GO 粉末在环氧树脂中的分散稳定性

Fig.3 Stability of GO and KH550-GO dispersed in epoxy resin at different time

制备成有机涂层, 二者的表面宏观形貌如图 4 所示。在图 4(a) 中, 未改性 GO 填料在涂层中的团聚可明显看出, 说明其在环氧树脂里的分散性和相容性较差。图 4(b) 的改性 GO 涂层则未发现明显的黑色颗粒状物质, 整个表面状态较为一致, 表明了氧化石墨烯的分布比较均匀。



(a) Coating with GO



(b) Coating with KH550-GO

图 4 未改性及改性氧化石墨烯涂层表面的宏观照片

Fig.4 Optical images of coating surfaces with GO and KH550-GO

2.2 交变压力环境下涂层服役性能评价

2.2.1 涂层的抗渗透性评价

图 5 为交变压力条件下分别加入 GO、KH550-GO 填料及无填料的环氧涂层 (简称 GO 涂层、KH550-GO 涂层和清漆) 吸水率变化曲线。未改性氧化石墨烯涂层的吸水率明显呈现快速增长的趋势, 吸水率最终接近 7%。同清漆相比, 未改性氧化石墨烯的直接添加不仅不能有效延缓腐蚀介质的快速渗透, 反而加速了吸水率。这是由于添加 GO 引入了填料/树脂界面。界面结合较差或填料团聚产生的微观缺陷远比高聚物更容易被水渗透。另一方面, 改性氧化石墨烯涂层整体吸水增幅速度低于清漆, 7 d 后其吸水率达到 5% 左右。这表明 KH550 改性填料的添加明显提升了涂层的

阻挡能力, 其主要原因为改性氧化石墨烯具有较好的分散性, 与树脂较好的相容性也一定程度上减少了有机涂层内部缺陷的产生, 涂层抗渗透性能得到提高。

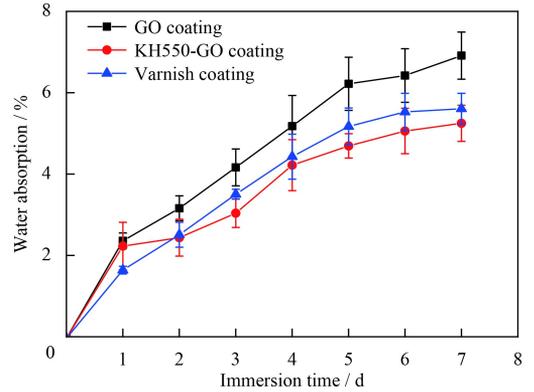
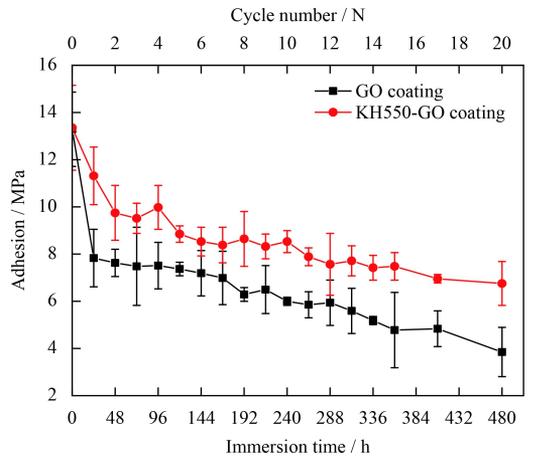


图 5 交变压力下 GO 涂层、KH550-GO 涂层和清漆的吸水率变化曲线

Fig.5 Water absorption curves for GO, KH550-GO and varnish coatings under AHP

2.2.2 涂层的附着力评价

图 6 为交变压力下两种涂层的附着力变化曲线。浸泡前, 未改性氧化石墨烯、改性氧化石墨烯涂层的干态附着力都较好, 分别为 13.29 和 13.35 MPa, 说明 KH550 对 GO 的改性对涂层干态附着力并未产生明显改变。浸泡后干态附着力会变为湿态附着力, 这也是影响涂层性能的一个重要参数。一个交变周期后两种涂层的附着力均明显下降, 分别降至 7.86 和 11.32 MPa, 而 KH550-GO 涂层的附着力丧失速度明显更慢。

图 6 交变压力下 GO 和 KH550-GO 试样的附着力随时间变化
Fig.6 Variation between adhesion with immersion time for GO and KH550-GO samples under AHP

经验数据表明, 涂层附着力降至 3 MPa 左右后, 交变压力下已不能提供较好的防护能力。随交变的持续进行, 两种涂层的附着力逐渐丧失, 20 个周期后 KH550-GO 涂层湿态附着力降至 6.8 MPa, 仍具有一定防护能力, 而此时 GO 涂层湿态附着力降至 3.88 MPa, 已不能很好地依附于金属基体之上。以上结果表明, 有机涂层与金属基体的结合力会在交变压力作用下迅速下降, 而氧化石墨烯的改性能够有效减缓湿态附着力的丧失。这主要是由于填料/基料树脂界面的相容性得到了改善, 延缓了水扩散造成的涂层解离。

2.2.3 涂层的强韧性评价

图 7 为两种涂层自由膜典型的干态拉伸曲线。从图中可看出, 未改性的 GO 涂层呈脆性断裂的特征, 其延伸率为 2% 左右。而 KH550-GO 涂层则具有较好的塑性, 其抗拉强度和延伸率均明显优于 GO 涂层。结果表明, KH550 改性使得干态涂层的强韧性明显提升, 这得益于氧化石墨烯填料与环氧树脂相容性的改善。

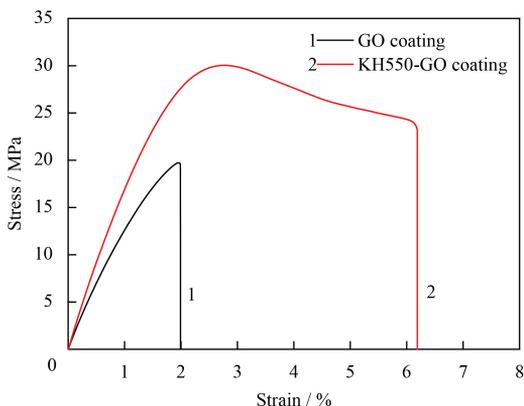


图 7 GO 和 KH550-GO 涂层自由膜的典型干态拉伸曲线

Fig.7 Typical tensile curves of dry free films for GO and KH550-GO coatings

在交变压力的循环作用下, 两种涂层的拉伸强度统计值均呈现出不同程度的降低 (见表 1), 但 KH550-GO 涂层的拉伸强度始终高于未改性的 GO 涂层。另一方面, 两种涂层的平均延伸率均有所提升, 这是由于水对涂层的“增塑作用”引起的, 一种可能的解释是水分子占据高聚合物网络的自由体积导致相邻的交联节点更容易移动^[14-16]。同样地, KH550-GO 涂层的塑性均优于未改性涂层, 这些都表明相容性较好的填料/基料树脂界面能延缓交变压力对涂层力学性能的恶化。

表 1 交变压力下 GO 涂层和 KH550-GO 涂层的拉伸强度及延伸率随浸泡时间变化

Table 1 Tensile strength and elongation of GO and KH550-GO coatings with varying immersion time under AHP

Immersion time / h	Tensile strength / MPa		Elongation / %	
	GO	KH550-GO	GO	KH550-GO
0	19.76	30.11	2.06	6.21
48	12.63	25.08	2.11	6.33
120	10.28	21.43	2.19	6.45
216	9.78	19.84	2.46	6.62
336	7.50	15.21	2.69	6.69
480	6.74	12.81	2.98	7.07

2.3 交变压力下涂层的失效历程演变

2.3.1 涂层的开路电位变化

利用电化学测量方法监测交变压力下涂层的失效历程变化规律, 包括开路电位 (OCP) 和电化学阻抗谱 (EIS)。OCP 是表征涂层防护性能的重要参数, 通过其变化过程可判断涂层的失效情况。一般认为开路电位越正, 涂装金属体系越不容易腐蚀^[17]。

如图 8 所示, KH550-GO 涂层在 0 h 的开路电位就高于未改性 GO 涂层, 表现出更好的耐蚀性能。随着浸泡时间延长, 两种涂层的 OCP 均逐渐负移, 表明水逐渐扩散进涂层内部, 涂层的防护性能在逐渐降低。其中, GO 涂层的电位 24 h 后开始迅速下降并到负值, 72 h 后降至 -0.1 V 左右; KH550 改性石墨烯涂层的电位则下降缓慢且一直维持在正值, 84 h 时电位负移至 0.03 V 左右, 其相对变化大小表明防护能力下降速度明显缓于未改性涂层。

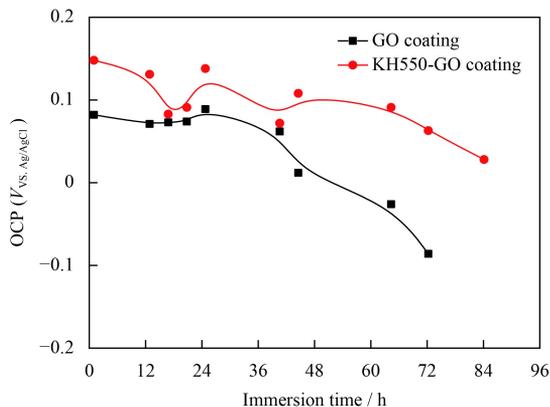


图 8 交变压力下 GO 和 KH550-GO 涂层的 OCP 曲线

Fig.8 OCP curves of GO and KH550-GO coatings under AHP

2.3.2 涂层的 EIS 演化规律

图 9 为交变压力下不同浸泡时间的 GO 涂层 Nyquist 图谱。可以看出, GO 涂层在浸泡初期呈现单容抗弧的特征 (图 9(a)), 且弧的半径逐渐减小。实验室前期研究表明, 单纯的加、卸压过程对涂层失效影响不大, 涂层防护性能下降是压力交变下时间累积的结果。到 60 h 左右阻抗值迅速下降, 出现双容抗弧 (图 9(b)), 说明基体金属腐

蚀开始发生。即便压力条件没有变化, 61 h 时阻抗值下降迅速, 说明此时从溶液到金属表面形成了更多的微观导电通道。交变压力 72 h 后涂层阻抗值降至 10^5 数量级 (图 9(c)), 表明此时涂层快速失效, 失去防护作用。

未改性的石墨烯与环氧树脂较差的相容性严重影响了涂层的防护性能, 浸泡 240 h 后基体表面大量腐蚀产物宏观可见 (图 10(a))。

另一方面, KH550 化学改性的石墨烯涂层在初期也呈现单容抗弧特征, 阻抗值高达 10^{11} 数量级 (图 11(a))。如前所述, 涂层阻抗下降是压力交变破坏逐渐累积的结果, 并不因常、高压条件本身的不同而有较大差异。因此所选取测试时间点在整个浸泡周期内具有可比性。在 72 h 左右可用具有两个时间常数的等效电路进行拟合, 基体金属的腐蚀反应较弱因而其 Nyquist 图谱仍呈现一个容抗弧的特征。在 168 h 后阻抗仍接近 10^{10} 数量级, 维持较好的防护能力, 最终浸泡 240 h 后基体表面仅有较少腐蚀产物 (图 10(b))。

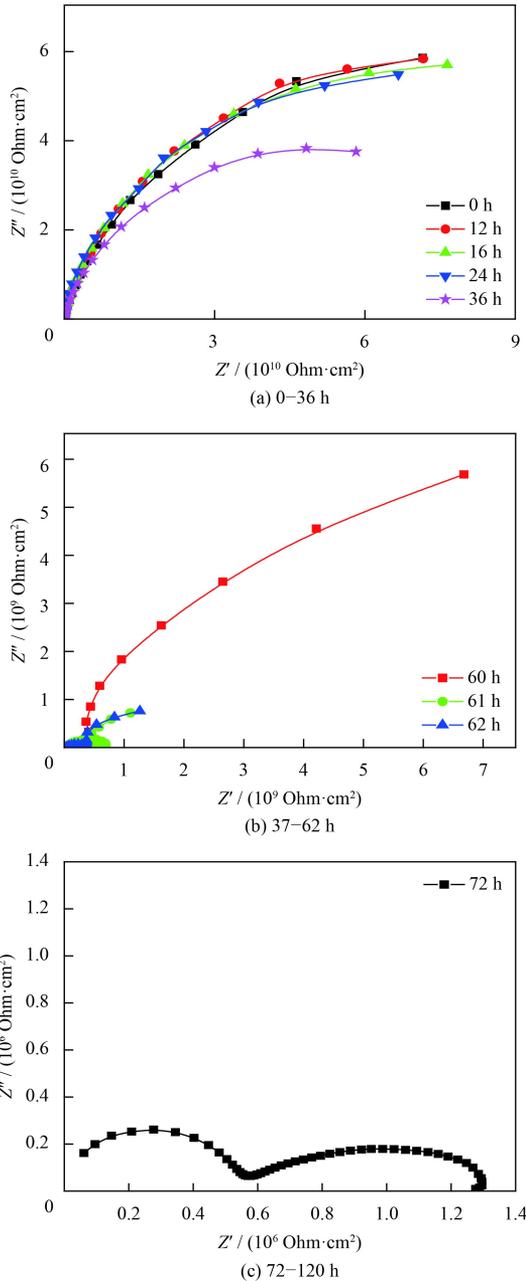
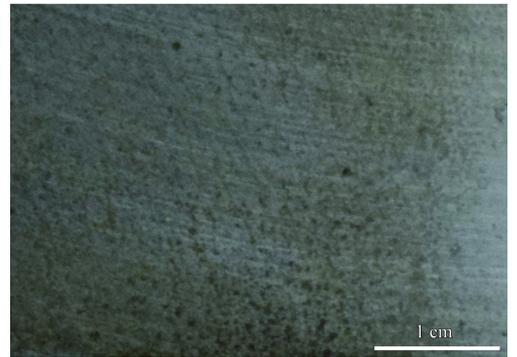
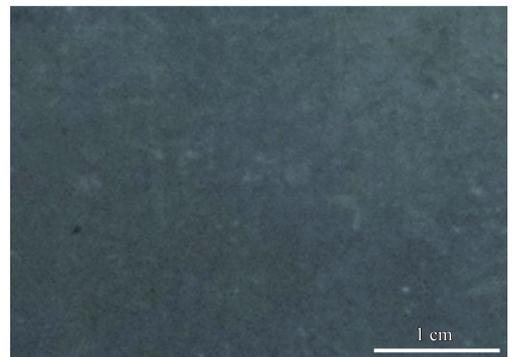


图 9 交变压力下不同浸泡时间 GO 涂层/金属体系的 Nyquist 图

Fig.9 Nyquist plots of GO coating/steel at different immersion time under AHP



(a) Coating with GO after immersion



(b) Coating with KH550-GO after immersion

图 10 未改性及改性氧化石墨烯涂层浸泡 240 h 后表面的宏观形貌

Fig.10 Optical images of the coating surface with GO and KH550-GO pigments after 240 h immersion

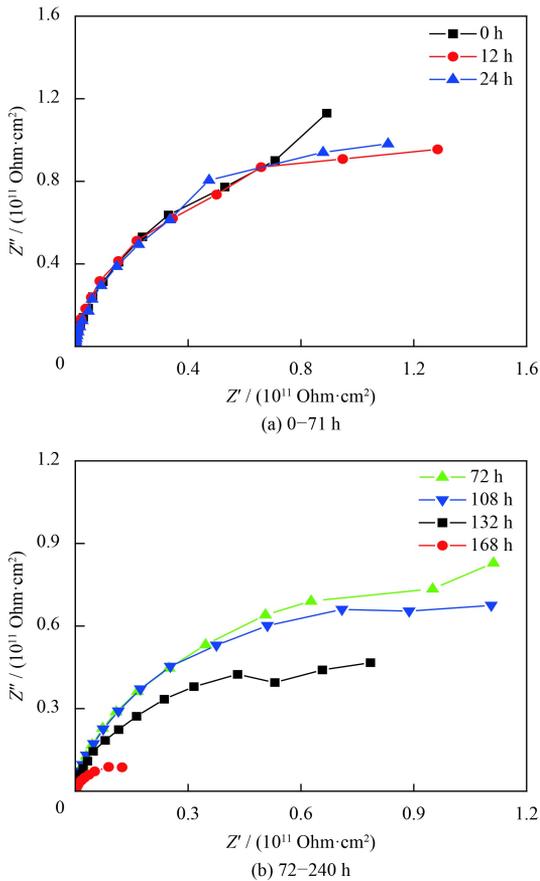


图 11 交变压力下不同浸泡时间 KH550-GO 涂层/金属体系的 Nyquist 图

Fig.11 Nyquist plots of KH550-GO coating/steel at different immersion time under AHP

2.4 交变压力下 KH550-GO 涂层失效机制

通过以上分析可知,未改性氧化石墨烯涂层的失效过程主要分为 3 个阶段(图 12(a))。第一阶段,腐蚀介质通过涂层存在的微观缺陷快速进入内部。氧化石墨烯分布的不均匀导致涂层容易产生孔洞等微观缺陷。水、氧气及其它离子经由这微观通道不断扩散到涂层内部,在交变压力作用下,扩散通道被进一步打通,涂层的阻滞能力显著降低。第二阶段,腐蚀介质到达金属表面,界面电化学反应开始进行,在交变压力的作用下界面结合力逐渐减弱,涂层局部与金属脱离。第三阶段,界面上腐蚀反应大量发生,腐蚀产物堆积,涂层界面附着力快要接近丧失,涂层即将丧失对基体金属的保护作用。由于石墨烯的团聚,不仅不能保证小尺寸填料应起到的“迷宫效应”作用,反而在交变压力的破坏下,填料/基料树脂界面成为涂层结构的薄弱环节。

如图 12(b) 所示, KH550-GO 涂层由于硅烷偶联剂的桥接作用使得氧化石墨烯填料与环氧树脂间具有良好的相容性,界面缺陷减少,涂层内部结构致密,有效减缓了交变压力对填料/基料之间的推拉破坏作用;弥散分布的氧化石墨烯填料延长了腐蚀介质的扩散路径,能够阻滞水在涂层内部的扩散,从而使得涂层能够长时间保持良好的防护性能。

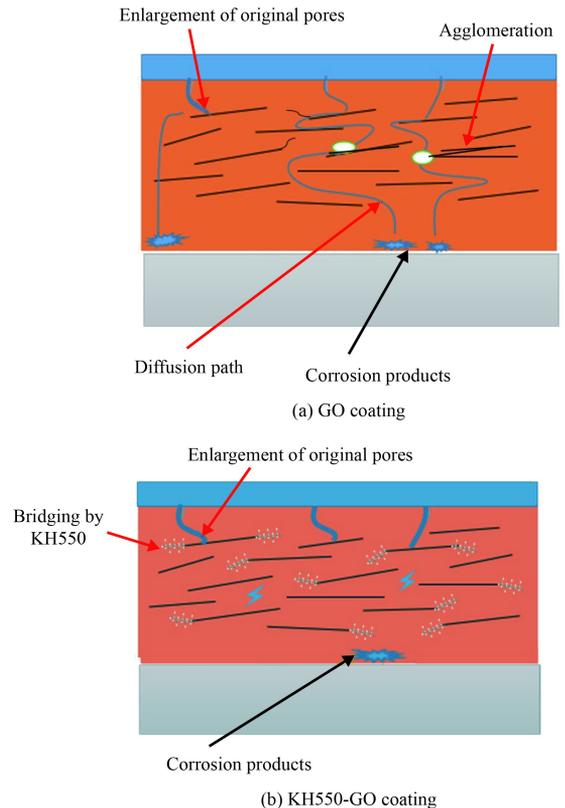


图 12 交变压力下 GO 和 KH550-GO 涂层失效过程的截面示意图

Fig.12 Schematic cross-section diagrams of failure process for the GO and KH550-GO coatings under AHP

3 结论

(1) KH550 硅烷偶联剂可实现对氧化石墨烯的表面改性。添加了改性氧化石墨烯的涂层在致密性、强韧性、附着力等方面的性能明显提高。

(2) KH550 化学改性通过提高氧化石墨烯的分散性及其与环氧树脂基料的相容性,减少涂层的表面缺陷,涂层的抗渗透性得到提高,这有效阻挡了腐蚀介质的扩散。

(3) KH550 作为“挂钩”使氧化石墨烯与环氧树脂形成紧密结合的界面,延缓了交变压力对该界

面的破坏作用, 从而延长涂层在交变压力环境下的使役寿命。

参考文献

- [1] SEE S C, ZHANG Z Y, RICHARDSON M O W. A study of water absorption characteristics of a novel nano-gelcoat for marine application[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 65(2): 169-174.
- [2] LIU B, FANG Z G, WANG H B, et al. Effect of cross linking degree and adhesion force on the anti-corrosion performance of epoxy coatings under simulated deep sea environment[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76(12): 1814-1818.
- [3] TIAN W L, LIU L, MENG F D, et al. The failure behaviour of an epoxy glass flake coating/steel system under marine alternating hydrostatic pressure[J]. *Corrosion Science*, 2014, 86(0): 81-92.
- [4] MENG F D, LIU L, TIAN W L, et al. The influence of the chemically bonded interface between fillers and binder on the failure behaviour of an epoxy coating under marine alternating hydrostatic pressure[J]. *Corrosion Science*, 2015, 101: 139-154.
- [5] LIU R, LIU L, MENG F, et al. Finite element analysis of the water diffusion behaviour in pigmented epoxy coatings under alternating hydrostatic pressure[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 123: 168-175.
- [6] 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.
- [7] LIN Y T, DON T M, WONG C J, et al. Improvement of mechanical properties and anticorrosion performance of epoxy coatings by the introduction of polyaniline/graphene composite[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2018: S0257897218300586.
- [8] RAFIEE M A, RAFIEE J, YU Z Z, et al. Buckling resistant graphene nanocomposites[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(22): 223103.1-223103.3.
- [9] 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.
- [10] YU Z X, DI H H, MA Y, 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.
- [11] ZHENG H P, SHAO Y W, WANG Y Q, et al. Reinforcing the corrosion protection property of epoxy coating by using graphene oxide-poly(urea-formaldehyde) composites[J]. *Corrosion Science*, 2017, 123: 267-277.
- [12] SCHNIEPP H C, LI J L, MCALLISTER M J, et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(17): 8535-8539.
- [13] TIAN W L, MENG F D, LIU L, et al. The failure behaviour of a commercial highly pigmented epoxy coating under marine alternating hydrostatic pressure[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 82: 101-112.
- [14] BIERWAGEN G, TALLMAN D, LI J P, et al. EIS studies of coated metals in accelerated exposure[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2003, 46(2): 148-157.
- [15] ZHAO H X, LI R K Y. Effect of water absorption on the mechanical and dielectric properties of nano-alumina filled epoxy nanocomposites[J]. *Key Engineering Materials*, 2007, 334-335(4): 617-620.
- [16] BOUVET G, DANG N, COHENDOZ S, et al. Impact of polar groups concentration and free volume on water sorption in model epoxy free films and coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 96: 32-41.
- [17] CAKMAKCI I, DURAN B, DURAN M, et al. Experimental and theoretical studies on protective properties of poly(pyrrole-co-N-methyl pyrrole) coatings on copper in chloride media[J]. *Corrosion Science*, 2013, 69: 252-261.