



铝片表面蒙脱石/环氧树脂纳米复合涂层的制备与性能

刘静祎¹, 刘书杰¹, 吴世照¹, 高 静^{1,2}, 胡信全^{1,2}, 李国华^{1,2}

(1. 浙江工业大学 化学工程学院, 杭州 310014;

2. 浙江工业大学 绿色化学合成技术国家重点实验室培训基地, 杭州 310014)

摘 要: 为了提高铝基材料的抗腐蚀性能, 采用插层复合法在铝片表面制备具有良好韧性、耐磨性和耐盐耐酸性能的蒙脱石/环氧树脂复合涂层。研究不同膜厚对涂层在 1.0 mol/L NaCl 溶液和 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中抗腐蚀性能的影响。采用光学显微镜、小角 X 射线衍射、红外光谱、SEM 和 TEM 等手段表征防腐涂层的表面结构、物相组成、化学组成和微结构等特征; 采用 Tafel 极化曲线和 EIS 交流阻抗图谱等手段测试了其电化学防腐性能。结果发现: 经剥离改性后的蒙脱石(001)晶面间距从 1.4490 nm 扩大到了 2.8504 nm。膜的厚度与其防腐性能密切相关; 当膜厚为 0.66 mm 时, 其防腐性能较好, 在 NaCl 溶液中的腐蚀电位为 0.8794 V, 腐蚀电阻为 3412 Ω·cm²; 在 H₂SO₄ 溶液中的腐蚀电位为 0.5285 V, 腐蚀电阻为 5313 Ω·cm²。

关键词: 蒙脱石; 环氧树脂; 纳米复合; 涂层; 电化学性能

文章编号: 1004-0609(2021)-09-2464-11

中图分类号: O646

文献标志码: A

引文格式: 刘静祎, 刘书杰, 吴世照, 等. 铝片表面蒙脱石/环氧树脂纳米复合涂层的制备与性能[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(9): 2464–2474. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-39609

LIU Jing-yi, LIU Shu-jie, WU Shi-zhao, et al. Preparation of montmorillonite/epoxy resin anticorrosive membrane on aluminum plate and its properties[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(9): 2464–2474. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-39609

铝合金的研制和开发不仅可提高铝材的综合性能, 而且扩大了铝材的应用范围, 使其可广泛用于交通运输、机械制造、航天航空和电气元件等多个方面^[1-4]。铝合金的耐腐蚀性较差, 维护时带来了一定困扰。为解决上述问题, 国内外学者研究了不少防腐处理工艺, 如铬酸盐、磷酸盐和钼酸盐等钝化处理技术^[5-8], 但这些技术均在不同程度上面临环境污染问题, 且处理工艺复杂, 成本高。随着人们环境意识的增强和国家环保要求的逐步提高, 尤其是世界各国对铬、磷排放浓度标准的大幅度降低, 研究开发既能有效提高涂层与金属基体的结合力, 又环保的表面处理新工艺, 已引起了国内外学

者的重点关注^[9-10]。

环氧树脂是一种性能优异的热固性树脂, 因具有优良的力学性能、黏结性能、耐热性、耐溶剂性和易加工、易成型等优点, 而应用广泛^[11]。但由于环氧树脂属于高交联度的热固性材料, 固化后有韧性不足、耐冲击性差和容易开裂的缺点, 限制了它的实际使用。传统的蒙脱石/环氧树脂复合膜材料固化干燥速度慢、时间长, 且膜与空气界面处存在一定胶黏性, 使膜表面易黏附细小粉尘、碎屑、水珠和带电荷的单体等一系列杂质, 长期暴露空气中, 不仅使金属表面防腐膜外观不美观, 而且容易在金属-膜层-杂质之间产生微小电流从而加速基体金

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21173193, 21301154); 浙江省自然科学基金资助项目(LQ19B010002); 浙江省非金属矿工程技术研究中心开放基金资助项目(ZD2020K08)

收稿日期: 2020-09-23; **修订日期:** 2020-12-20

通信作者: 李国华, 教授, 博士; 电话: 0571-88320238; E-mail: nanozjut@zjut.edu.cn

属的腐蚀,无法充分体现金属表面防腐的功效^[12-15]。因此,如何制备一种表面光滑复合涂层,一方面,在确保涂层与金属界面黏结力增强且不容易脱落的前提下,使涂层与空气界面光滑稳定,从而减少膜层自腐蚀现象发生的概率;另一方面,能加快涂层固化干燥速度,使涂层具有良好的韧性和耐腐蚀能力。

为解决上述问题,利用纳米粒子提高环氧树脂的韧性、分散性和耐腐蚀性成为了环氧树脂复合材料研究的热点之一。蒙脱石是一种具有天然纳米结构的层状硅酸盐矿物,其层间具有大量可交换阳离子^[16]。利用蒙脱石的阳离子交换性质,让蒙脱石与长链季铵盐发生反应,使亲水性的蒙脱石转变为亲油性;再利用蒙脱石层间作用力弱的特点,将改性后的环氧树脂插入蒙脱石的层间,使蒙脱石层被剥离,并以单层或纳米薄层的形式均匀分散于聚合物中,构成蒙脱石/环氧树脂复合涂层,使复合涂层的性能得到了很好的提升^[17-18]。

受上述工作的启发,本文先将蒙脱石纳米化,并对其进行有机改性,加入合适的促进剂和固化剂后,制得了蒙脱石纳米片层分散均匀的胶体体系,将其涂覆于经处理的铝片表面,获得了表面光滑且与铝片具有较强黏结力的复合涂层,并首次报道了复合涂层的韧性、耐盐耐酸性和抗腐蚀能力。这为蒙脱石复合涂层的应用探索了可行的技术路径,具有较强的借鉴意义。

1 实验

1.1 原料与设备

实验原料如下:铝片(尺寸为100 mm×15 mm×1 mm),碱性钠基蒙脱石(鑫铨矿产品有限公司);自制锌系磷化液(氧化锌、85%磷酸、氟化钠、钼酸钠、植酸、吐温、复合促进剂(均为阿拉丁试剂公司)按一定比例配制),十六胺(阿拉丁试剂公司),硅烷偶联剂 KH-550(南京创世化工助剂有限公司),环氧树脂 E51(巴陵石化公司),活性稀释剂 669(无锡钱广化工原料有限公司),固化剂为低分子聚酰胺 650(丹宝树脂有限公司),促进剂为 DMP-30(即 2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚,常州市润翔化工有限公司)。

主要仪器设备如下: BAS224S 电子分析天平(赛多利斯科学仪器有限公司), TG16-WS 台式高速离心机(湖南湘仪有限公司), DHG-9146A 电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司), DZF-6050 真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司), 101-5 不锈钢数显电热鼓风干燥箱(上海锦屏仪器仪表有限公司), KQ-50B 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司), NT 水热合成反应釜(安徽科睿机械科技有限公司), MS-H1280-Pro 恒温磁力搅拌器(无锡德凡仪器有限公司), PHS-25 数显 pH 计(上海仪电科学仪器股份有限公司)。

1.2 复合材料的制备

1.2.1 铝片表面预处理

1) 依次用 1 号和 4 号砂纸打磨试样,用丙酮超声除油;

2) 酸化:室温下将试样放入 2%(质量分数)的盐酸溶液中,浸泡 10 min 后取出,用去离子水冲洗后 60℃烘箱烘干;

3) 磷化:用 4 号砂纸打磨试样,室温下将试样放入自制锌系磷化液中,浸泡 30 min 后取出,用去离子水冲洗后 60℃烘箱烘干;

4) 硅烷膜制备:用 4 号砂纸打磨试样,按 KH-550、乙醇、去离子水体积比 3:22:75 的配制硅烷水解溶液,用氨水调溶液的 pH 值到一定的数值,磁力搅拌 30 min,静置一段时间,至水解平衡即可使用。将经过前处理的铝片放置于室温下达到水解平衡的硅烷水溶液中 10 min 后取出,用吹风机吹干,然后放入烘箱中在 120℃下固化 60 min 后取出,即得硅烷膜。

1.2.2 原始蒙脱石的剥离

将原始钠基蒙脱石(Na-Mnt)和去离子水按质量比 1:20 的比例溶于 2000 mL 烧杯中,机械超声搅拌 24 h,静置 72 h,待分层明显后取中间纳米水溶胶部分离心(8000 r/min, 6 min),并用烧杯将离心管中的沉淀干燥备用,得到提纯后的纳米蒙脱石(Nano-Mnt)。以 8 mol/L 氯化锂溶液为剥离剂,将 2 g Nano-Mnt 与 70 mL 氯化锂溶液均匀混合于 100 mL 水热反应釜中,并放置于 140℃的烘箱中,反应 24 h,然后用乙醇、蒸馏水(体积比 1:1)反复洗涤数次直至分离液中不含 Cl^- (加入 AgNO_3 不产生沉

淀),再将样品放在 80 °C 烘箱中干燥,研磨即得到剥离后的蒙脱石(E-Mnt)样品^[19-20]。

1.2.3 有机蒙脱石的制备

将剥离后的 Nano-Mnt 干燥 24 h 备用。在 1000 mL 三口烧瓶中加入 250 mL 蒸馏水、250 mL 95% 乙醇、0.03 mol 十六胺和 2.5 mL 盐酸搅拌升温至 80 °C 时加入 10 g Nano-Mnt,保持该温度搅拌回流 15 h,然后将所得到的混浊液高速离心分离(8000 r/min, 6 min),再用乙醇、蒸馏水(体积比 1:1)洗涤反复数次直至分离液中不含 Cl^- (加入 AgNO_3 不产生沉淀),最后将分离物在室温下真空干燥。

1.2.4 蒙脱石/环氧树脂纳米复合材料的制备

在 250 mL 三口烧瓶中加入 100 g 环氧树脂 E51, 3%(质量分数)有机改性蒙脱石, 15% 活性稀释剂 669,搅拌均匀,升温至 80 °C,保温搅拌 2 h,再在高温下超声分散 10 min,然后真空脱泡 10 min;冷却到接近室温后向混合物中加入 50% 固化剂聚酰胺 650, 3% 促进剂 DMP-30,充分搅拌均匀后涂覆在铝片 A(涂覆 1 层,膜厚 0.22 mm)、B(涂覆 2 层,膜厚 0.45 mm)和 C(涂覆 3 层,膜厚 0.66 mm)表面,室温固化不少于 48 h,制备出蒙脱石/环氧树脂纳米复合材料。

1.3 样品的表征与测试

1.3.1 样品的表征

XRD 分析采用荷兰 PANalytical 公司的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪。测试用 Cu 靶, K_α 射线($\lambda=0.1541$ nm)为入射源,以连续扫描方式进行,工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,步长 0.04°,扫描速度 2.4 (°)/min,扫描范围为 5°~80°或 10°~80°,小角衍射的扫描范围 0.5°~10°。官能团分析采用美国热电尼高力公司的 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪和英国雷尼绍公司的 inVia 型拉曼光谱仪,测量范围为 400~4000 cm^{-1} ,通过 ATR 技术对样品进行处理与测定。宏观形貌分析使用奥林巴斯光学显微镜。表面形貌分析使用日本 Hitachi 公司的 S24700 型场发射扫描电镜,测试加速电压为 15 kV,测试前对样品进行喷金处理来增加样品的导电性。微结构分析(微观形貌、晶面间距)采用荷兰 Philips-FEI 公司的 Tecnai G2 F30 型高分辨透射电子显微镜。亲疏水性能使用德国 Dataphysics 公司的 OCA-20 型视频光学接触角测量仪。

1.3.2 样品的电化学性能测试

使用 CHI 660E 型电化学工作站,腐蚀介质分别为 1.0 mol/L NaCl 和 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液。采用三电极体系,以 1.2.4 节制备的表面涂覆蒙脱石/环氧树脂纳米复合膜的铝片浸入腐蚀介质中浸泡 30 min 后作工作电极(WE),Ag/AgCl 电极为参比电极(RE),铂电极为对电极(CE),通过电化学工作站在腐蚀介质中进行 Tafel 极化曲线和交流阻抗测试(EIS)。Tafel 极化曲线扫描电位区间为 0.2~1.4 V 和 0~1.2 V,扫描速率为 3 mV/s; EIS 测试的频率范围为 0.1~10⁵ Hz。

2 结果与讨论

2.1 有机改性蒙脱石

图 1 所示为蒙脱石剥离改性前后的 XRD 谱。由图 1 可知,原始 Na-Mnt 在 $2\theta=6.1^\circ$ 出现(001)面的强衍射峰,根据 Bragg 衍射方程 $2d\sin\theta=\lambda$ ($\lambda=0.1542$ nm),可算出对应的层间距 $d_{(001)}=1.4490$ nm。与原始 Na-Mnt 相比,剥离改性后的衍射特征峰向小角度方向移动到 3.1° ,由 Bragg 衍射方程可算出,(001)面的晶面层间距 $d_{(001)}$ 从 1.4490 nm 扩大到 2.8504 nm,且图 1(b)中仍然存在 $2\theta=6.1^\circ$ 的衍射特征峰,这是因为在十六胺插层过程中,不是每个蒙脱石的层间均插入了十六胺,十六胺成功插层进入了大部分蒙脱石层间,仍然有少部分蒙脱石没有被十六胺插层。

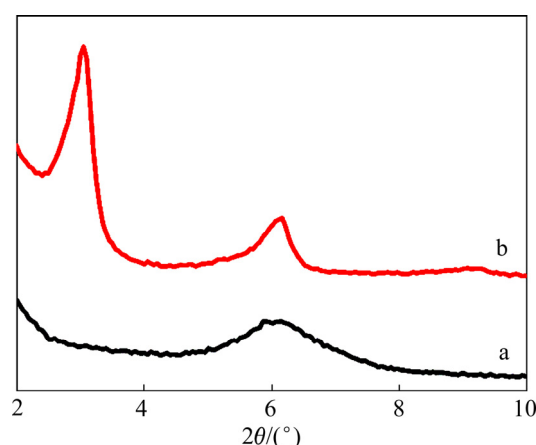


图 1 蒙脱石的小角衍射 XRD 谱

Fig. 1 Small angle diffraction XRD patterns of Mnts: a—Na-Mnt; b—Mnt after LiCl exfoliation and hexadecylamine organic modification

图2所示为蒙脱石的红外光谱(FTIR)谱。由图2可知,原始 Na-Mnt 在 $1091\sim 1037\text{ cm}^{-1}$ 附近为 Si—O 键的伸缩振动, 520 cm^{-1} 附近为 Si—O—Al 键的伸缩振动, 469 cm^{-1} 附近为 Si—O—Si 键的伸缩振动。改性后的蒙脱石在 $3626\sim 3406\text{ cm}^{-1}$ 处出现了吸收光谱且有明显的干扰,这表明有 NH_2^+ 基团的插入;在 2919 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 出现的特征峰是十六胺中 C—H 键的不对称和对称伸缩振动所致,说明十六胺已插层到蒙脱土的层间;在 $1635\sim 1468\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了加强的特征峰是 NH_2^+ 所产生的;在 1552 cm^{-1} 附近是 N—H 的弯曲振动。由图2(b)曲线3、4和5可知,与环氧树脂复合后,蒙脱石的 C—H、Si—O、Si—O—Al 和 Si—O—Si 的特征峰仍然存在,且对应的峰强均有所减弱和轻微蓝移,说明蒙脱石和环氧树脂成功复合。

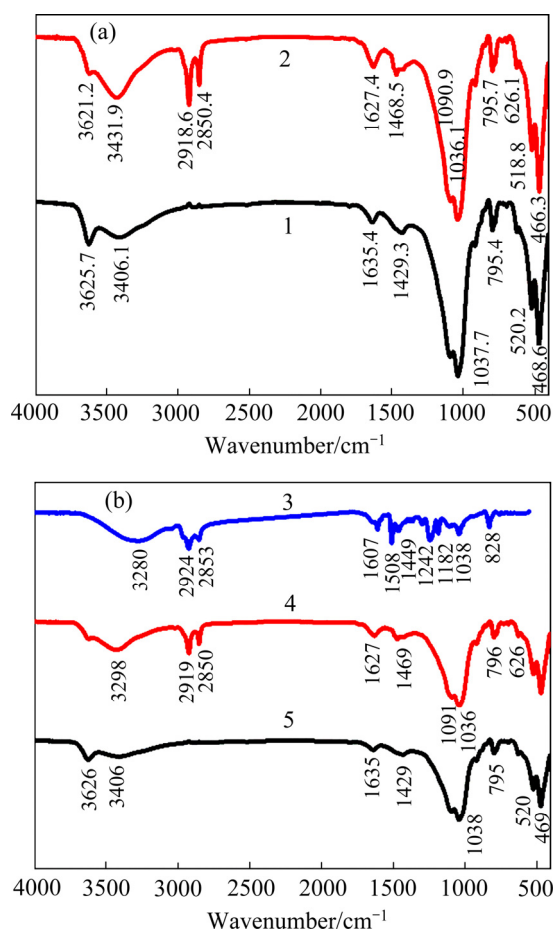


图2 样品的 FTIR 谱

Fig. 2 FTIR spectra of samples: 1—Na-Mnt; 2—Mnt after LiCl exfoliation and hexadecylamine organic modification; 3, 4, 5—Mnt/Epoxy resin composite membrane with one, two and three layers on surface of aluminum plate, respectively

图3所示为蒙脱石的拉曼光谱(Raman)图,由图3(a)可知,纯环氧树脂的 Raman 特征峰为 $3070\sim 2878\text{ cm}^{-1}$, $1608\sim 1458\text{ cm}^{-1}$ 和 $1245\sim 634\text{ cm}^{-1}$, 分别可归属于 C—H、C=C、C—O 和 C—C 的吸收。蒙脱石的 Raman 特征峰为“单峰”(见图3(b)),经 LiCl 剥离和十六胺改性后变成了“双峰”(见图3(c));环氧树脂与蒙脱石复合后对应特征峰的强度均有所减弱(见图3(d)、(e)和(f)),且均呈现“多峰”特征,说明蒙脱石与环氧树脂复合。

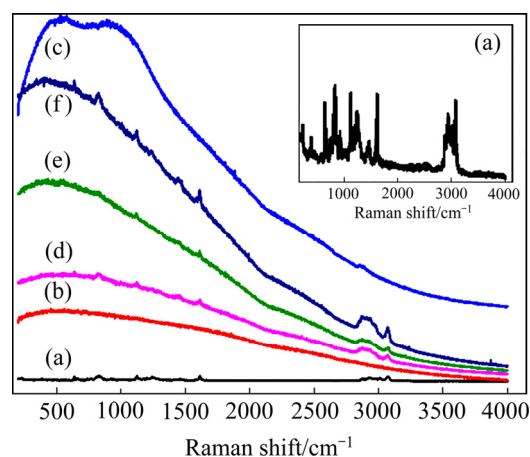


图3 蒙脱石的 Raman 图谱

Fig. 3 Raman spectra of Mnt: (a) Epoxy resin E51; (b) Na-Mnt; (c) Mnt after LiCl exfoliation and hexadecylamine organic modification; (d), (e), (f) Mnt/Epoxy resin composite membrane with one, two and three layers on surface of aluminum plate, respectively

图4所示为蒙脱石剥离改性前后的 SEM 像由图4可知,原始 Na-Mnt 团聚成片层状聚集体,表面平坦规整,无卷边现象;经剥离有机改性后,外观变化明显,呈分散的片状或松散结构,片层边缘发生卷曲,并且可看到明显的鱼鳞状片层结构,如图4(b)所示。这说明剥离后蒙脱石的分散性增强。

2.2 改性蒙脱石/环氧树脂复合膜

2.2.1 改性蒙脱石/环氧树脂复合膜的组成与结构分析

图5所示为铝片及其经表面预处理后的光学显微镜照片。图5(a)所示为未经过处理的原始铝片;图5(b)所示为经过1号砂纸粗磨和4号砂纸细磨的铝片,其表面明显比原始铝片光滑平整;图5(c)所

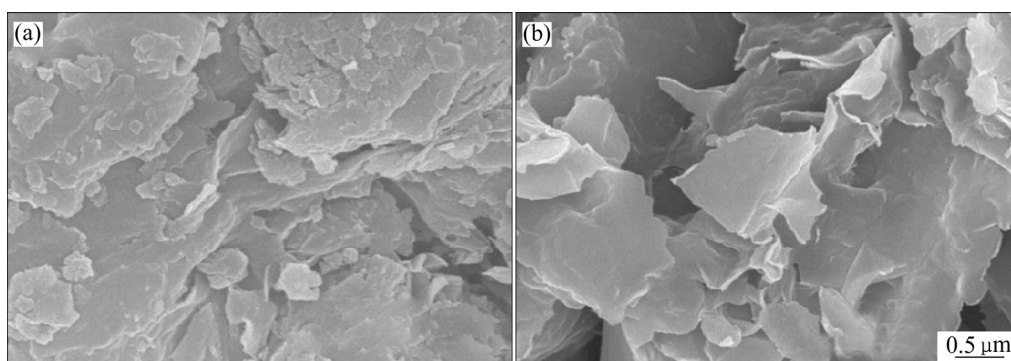


图 4 蒙脱石的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of Mnt: (a) Na-Mnt; (b) Mnt after LiCl exfoliation and hexadecylamine organic modification

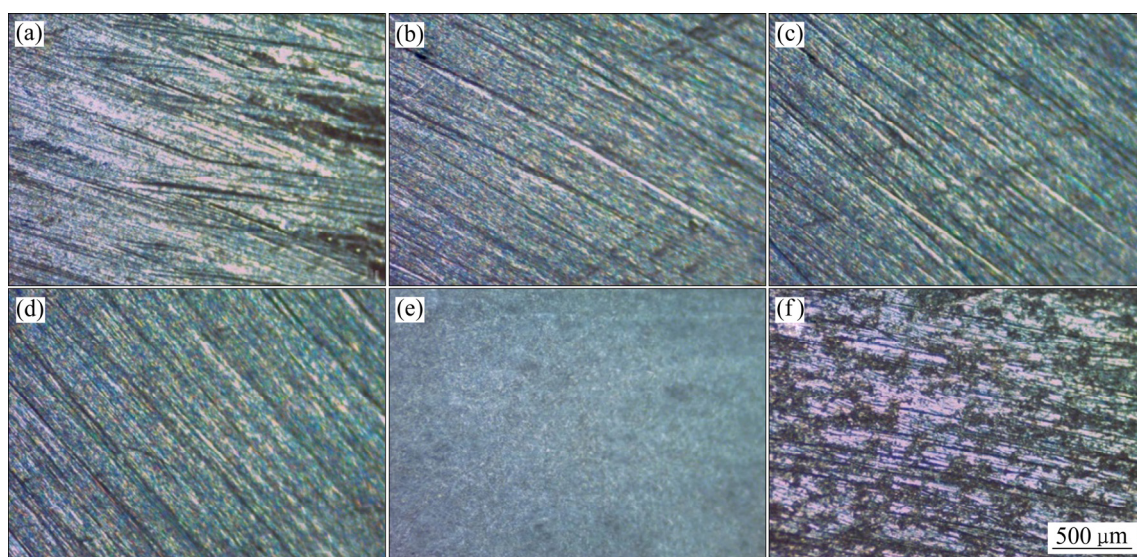


图 5 原始铝片经过砂纸打磨、酸化、磷化、硅烷偶联剂成膜和原始铝片电化学腐蚀后(f)的光学显微组织

Fig. 5 Optical microstructures of original aluminum plate(a) after sandpaper grinding(b), acidification(c), phosphating(d), silane coupling agent film formation(e) and electrochemical corrosion of original aluminum plate(f)

示为 2 % (质量分数) 盐酸酸化后的铝片, 酸化之后其表面没有太大变化。图 5(d) 和 (e) 所示分别为经过磷化和硅烷偶联剂成膜处理的铝片表面; 从图 5(e) 中还可看出, 硅烷膜较为致密, 为后期的复合膜表面涂覆可起良好的促进作用。图 5(f) 所示为原始铝片在没有涂覆复合膜的情况下直接进行电化学防腐测试, 表面凹凸不平并伴随有生锈迹象, 说明铝片表面腐蚀严重。

图 6 所示为在铝片表面的改性蒙脱石/环氧树脂复合膜在电化学腐蚀前后变化的光学显微组织。图 6(a1)、(b1) 和 (c1) 所示为复合膜电化学腐蚀前的光学显微照片, 图 6(a2)、(b2) 和 (c2) 所示为复合膜电化学腐蚀后的光学显微照片, 两者对比可看出, 当只涂覆了 1 层复合膜, 从图 6(a1) 和 (a2) 中无法清

晰看出到膜的情况; 涂覆了 2 层复合膜后, 从图 6(b2) 中可清晰看到膜被腐蚀成轻微糊状, 并有微小气泡; 涂覆了 3 层, 防腐性能较好, 从图 6(c2) 中可观察到膜表面只有少量细微的小气泡。

图 7 所示为样品 A、B 和 C 经电化学腐蚀后的表面和截面的 SEM 像。与图 6 相比, 图 7 中可以更清晰地看到复合膜的表面结构, 图 7(a2)、(b2) 和 (c2) 中的白色小点分布密度即电化学腐蚀后膜层表面产生的微小气泡的分布密度, 可以很好地体现它们的结构差异。从这 3 张图可看出, 随着涂层数的增加, 气泡分布密度逐渐减少, 即涂层厚度增加, 复合膜防腐性能提升。由图 7(a)、(b) 和 (c) 可知, 复合膜暴露于空气的一面是光滑平整的, 表面越光滑, 疏水性越好, 结构越完整, 防腐性能越好; 而

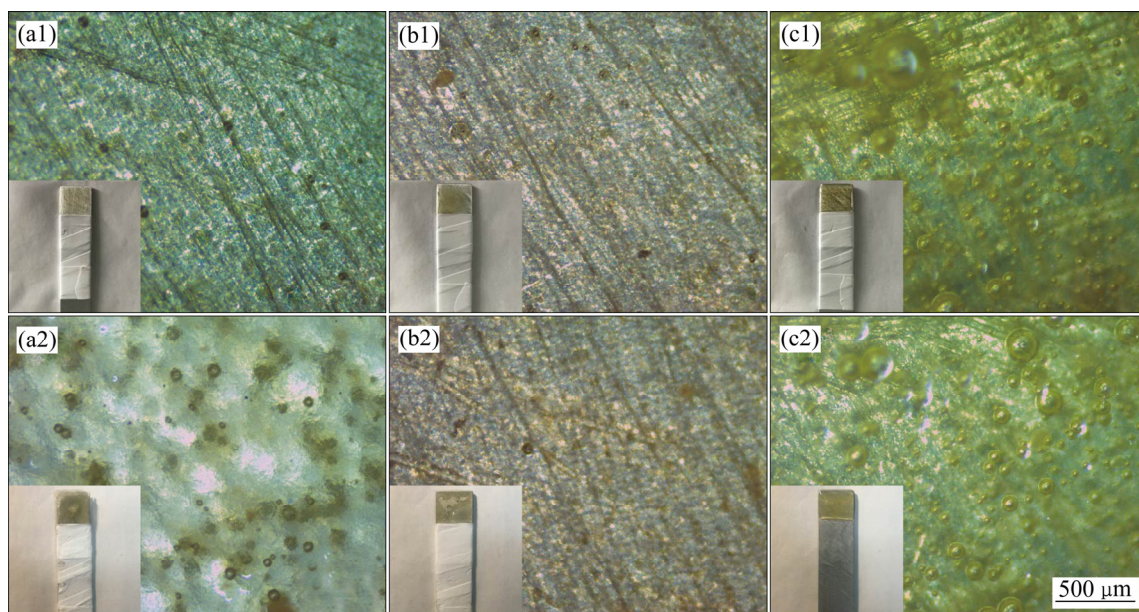


图 6 样品 A、B、C 蒙脱石/环氧树脂复合膜在电化学腐蚀前后变化的光学显微组织

Fig. 6 Optical microstructures of Mnt/Epoxy composite membrane of samples A, B and C (before (a1), (b1), (c1)) and after ((a2), (b2), (c2)) electrochemical corrosion

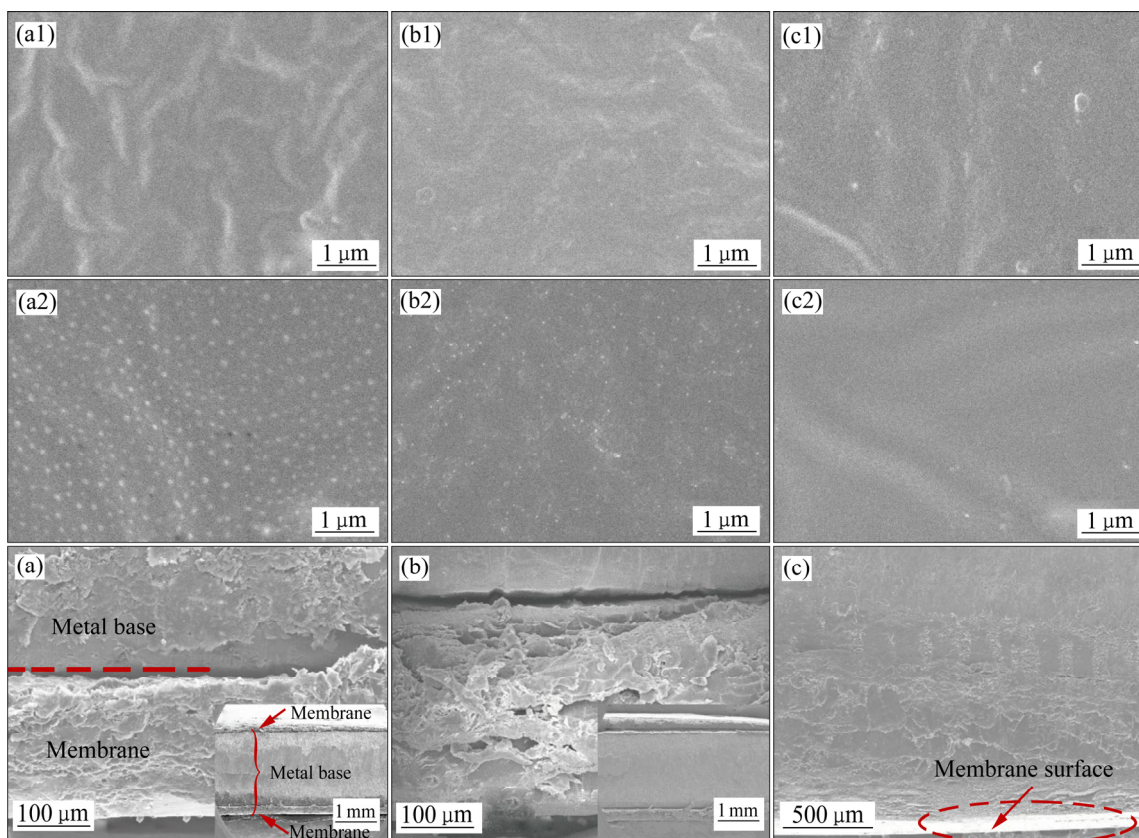


图 7 样品 A、B、C 蒙脱石/环氧树脂复合膜在电化学腐蚀前后变化和截面的 SEM 像

Fig. 7 SEM images of Mnt/Epoxy resin composite membrane of samples A, B and C: (a1), (b1), (c1) Before electrochemical corrosion; (a2), (b2), (c2) After electrochemical corrosion; (a), (b), (c) Section images of Mnt/Epoxy resin composite membrane of samples A, B and C after electrochemical corrosion.

在复合膜与金属紧密接触的一面相对粗糙。表面越粗糙,与金属间的结合力越好,越不容易发生脱落。对比图 7(a)与(b)和(c)可以看出,样品 B 和 C 中复合膜与金属接触的界面相对要平滑一些,而样品 A 中复合膜与金属接触的界面要粗糙得多。

2.2.2 改性蒙脱石/环氧树脂复合膜的接触角与结合力测试

表 1 所示为不同样品的接触角。其中,纯环氧树脂 E51 的接触角为 $(84.6\pm3.1)^{\circ}$ 。上述结果表明,Na-Mnt 是亲水的,而样品 A、B 和 C 的接触角均大于 90° ,是疏水的,且表面复合膜膜层越厚,对

表 1 样品 A、B 和 C 以及纯环氧树脂和原始蒙脱石的接触角

Table 1 Contact angle of sample A, B and C, pure epoxy resin and original Na-Mnt

Sample	Contact angle/($^{\circ}$)
Na-Mnt	15.8
A	96.1
B	98.9
C	105.7
Pure epoxy (theoretical value)	(84.6 ± 3.1)

应的接触角越大,润湿性越差,疏水性越好。

按照国际标准 DIN EN ISO 2409—2007《色漆和清漆划格实验》所述的试验方法进行检测,用百格刀在样品 A、B、C 改性蒙脱石/环氧树脂复合膜和纯环氧树脂膜试样表面横竖各划一次,在试样上获得 100 个 1 mm^2 的正方形格子。划格后将专用的 3 M 胶带粘贴在整个划格区域处,然后快速撕去胶带,重复 5 次,通过光学显微镜观察划格区域内的复合膜是否有脱落现象,根据膜层的脱落情况对其结合力进行评价。

图 8 所示为样品 A、B、C 和纯环氧树脂膜试样的划格测试结果,各涂层体系均未见涂层脱落现象,达到了 ISO 附着力等级中的 0 级标准,说明改性蒙脱石/环氧树脂复合膜与铝片基体的结合力良好。

2.2.3 改性蒙脱石/环氧树脂复合膜的电化学性能测试

图 9 所示为原始铝片和样品 A、B 和 C 表面改性蒙脱石/环氧树脂复合膜在 1.0 mol/L NaCl (见图 9(a))和 $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ (见图 9(b))溶液中的 Tafel 极化曲线。原始铝片在不同电解液中的 Tafel 极化曲线不同。

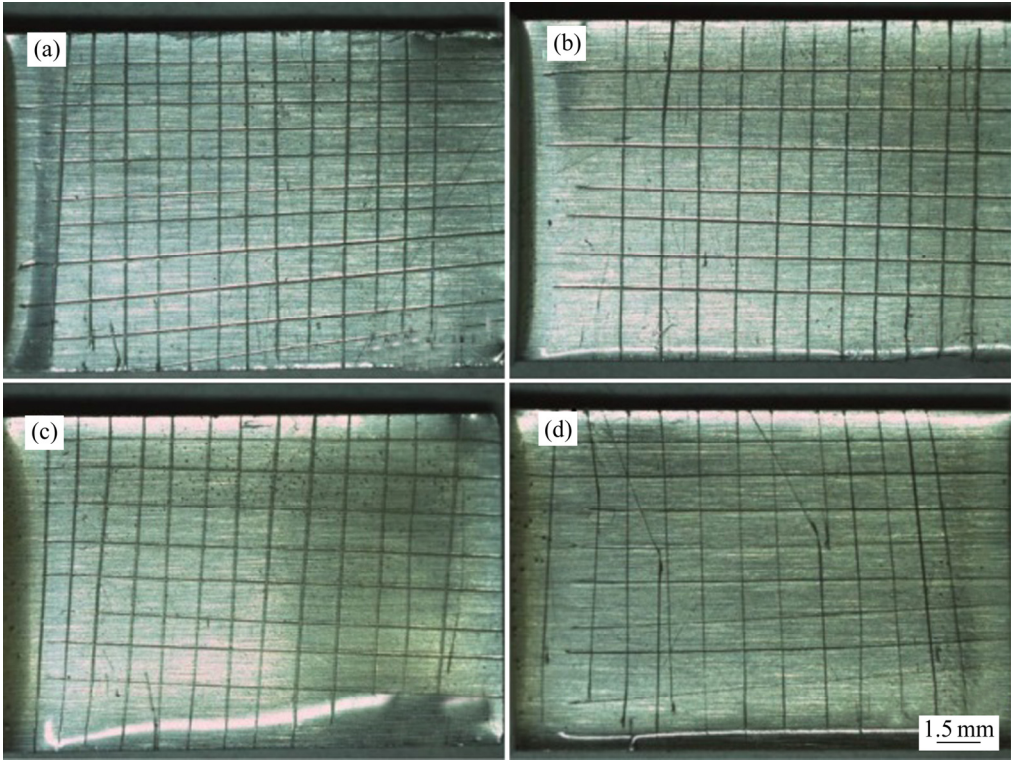


图 8 经划格实验试样的光学显微镜照片

Fig. 8 Optical micrographs of cross-cut test of samples: (a) Sample A; (b) Sample B; (c) Sample C; (d) Pure epoxy resin membrane

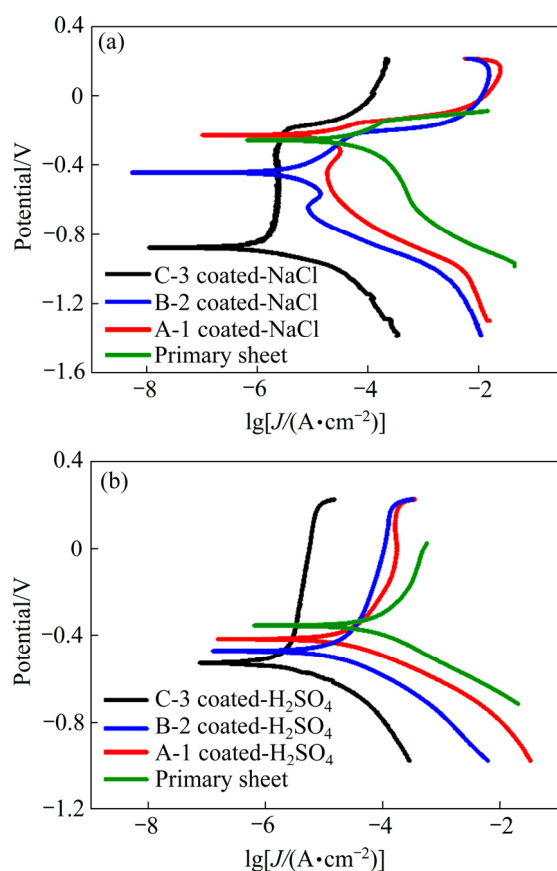


图 9 原始铝片和样品 A、B、C 表面蒙脱石/环氧树脂复合膜在 1.0 mol/L NaCl 和 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的 Tafel 极化曲线

Fig. 9 Tafel polarization curves of Mnt/Epoxy resin composite membrane on surface of original aluminum plate and samples A, B and C in 1.0 mol/L NaCl(a) and 0.5 mol/L H₂SO₄(b) solution

对图 9(a)中弱极化区进行拟合, 计算出各种厚度涂层的腐蚀电位(V)和腐蚀电流密度(A/cm²)。原始铝片的腐蚀电位是 0.2092 V, 腐蚀电流密度是 2.5811×10^{-5} A/cm²; 样品 A(涂覆 1 层)的腐蚀电位是 0.2294 V, 腐蚀电流密度是 1.0300×10^{-5} A/cm², 均与原始铝片相差不大。这说明只在表面涂覆 1 层复合膜不能大幅提高铝片的耐腐蚀性。样品 B(涂覆 2 层)的腐蚀电位是 0.4454 V, 腐蚀电流密度是 3.0325×10^{-6} A/cm²。样品 C(涂覆 3 层)的腐蚀电位是 0.8794 V, 腐蚀电流密度是 5.1618×10^{-7} A/cm²。同样地, 对图 9(b)中弱极化区进行拟合。原始铝片的腐蚀电位是 0.3555 V, 腐蚀电流密度是 3.5522×10^{-5} A/cm²。样品 A、B 和 C 的腐蚀电位是

0.4175 V、0.4735 V 和 0.5285 V, 腐蚀电流密度是 7.5266×10^{-6} A/cm²、 5.0304×10^{-6} A/cm² 和 4.0514×10^{-7} A/cm²。

从上述结果可以看出, 从表面复合膜涂覆 1 层、2 层到 3 层, 极化曲线对应的腐蚀电位依次增加, 对应的腐蚀电流密度依次减小一个数量级。这充分说明膜层越厚, 电阻越大, 越有利于复合膜对铝片的防护。

为了进一步研究改性蒙脱石/环氧树脂复合膜的抗腐蚀能力, 对其进行交流阻抗测试。图 10 所示为原始铝片和样品 A、B 和 C 表面改性蒙脱石/环氧树脂复合膜在 1.0 mol/L NaCl(见图 10(a))和 0.5 mol/L H₂SO₄(见图 10(b))溶液中的交流阻抗图谱。原始铝片在不同电解液中的界面电阻不同, 所以其交流阻抗值不同。

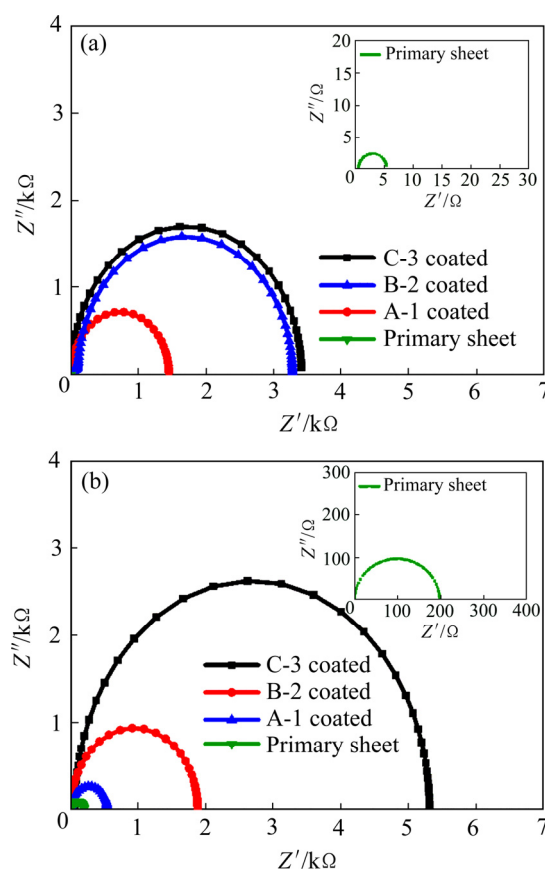


图 10 原始铝片和样品 A、B、C 表面蒙脱石/环氧树脂复合膜在 1.0 mol/L NaCl 和 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的交流阻抗图谱

Fig. 10 EIS curves of Mnt/Epoxy resin composite membrane on surface of original aluminum plate and samples A, B and C in 1.0 mol/L NaCl(a) and 0.5 mol/L H₂SO₄(b) solution

由图 10(a)中的交流阻抗结果可知,样品 A、B、C 在腐蚀介质中的溶液电阻(R_s)接近且都非常低,这说明仪器阻抗、导线与电极连接的电阻对电荷转移的影响不明显。而电极表面复合膜的电阻(R_f)差异较大,原始铝片的电荷转移电阻为 $5.8 \Omega/\text{cm}^2$,样品 A、B、C 的电荷转移电阻分别为 $1455 \Omega/\text{cm}^2$ 、 $3278 \Omega/\text{cm}^2$ 、 $3412 \Omega/\text{cm}^2$ 。图 10(b)中的交流阻抗结果与图 10(a)中的类似,原始铝片的电荷转移电阻为 $197 \Omega/\text{cm}^2$,样品 A、B、C 的电荷转移电阻分别为 $546 \Omega/\text{cm}^2$ 、 $1884 \Omega/\text{cm}^2$ 、 $5313 \Omega/\text{cm}^2$,其中,样品 C 的电荷转移电阻最大。说明样品 C 拥有较低电子传输能力和较低的反应动力学,有效地提高了其耐腐蚀性能。

从图 10(a)和(b)可看出,在中性和酸性环境腐蚀后,铝片均表现出一个容抗弧,与腐蚀过程中复合膜和金属溶解性有关。该容抗弧的直径与电荷转移电阻,与腐蚀电阻有关。没有涂覆复合膜的原始铝片无论在何种环境中,其自身容抗弧都很小;涂覆了有一定抗腐蚀性能的复合膜之后,在中性和酸性溶液中,其容抗弧的直径由大到小的顺序均为样品 C、样品 B、样品 A,即腐蚀速率由小到大的顺序为样品 C、样品 B、样品 A。这与极化曲线结果一致,充分说明复合膜厚度不同,其耐腐蚀性能不同,且耐腐蚀性能与膜厚成正相关关系。

国内外学者也这方面的文献报道。NEMATOLLAHIA 等^[21]采用插层聚合法制备的 Mnt/EP 纳米复合涂料,其极化电阻为 $9 \times 10^5 \Omega/\text{cm}^2$,其涂层偏厚;刘钟余等^[22]采用原位化学氧化聚合法制备的 OAT/EP 纳米复合涂料根据 OAT 加入量的不同,其极化电阻在 $4 \times 10^3 \sim 16 \times 10^3 \Omega/\text{cm}^2$ 之间;纯 EP 涂膜的极化电阻为 $500 \sim 1000 \Omega/\text{cm}^2$ 。与上述报道相比,本文制备的 Mnt/EP 纳米复合膜涂层偏薄,根据涂层厚度的不同,其极化电阻为 $546 \sim 5313 \Omega/\text{cm}^2$ 。尽管如此,与纯 EP 膜相比,本文所报道的复合膜的性能有所提升。同时,还应该看到 WANG 等^[23]制备的 MCM-41/Mnt/EP 纳米复合涂料,其阻抗值在 $5 \times 10^7 \sim 2.75 \times 10^7 \Omega/\text{cm}^2$ 之间,DEYAB 等^[24]制备的黏土/磷酸盐/环氧树脂纳米复合涂料,其阻抗值在 $6 \times 10^8 \sim 49 \times 10^8 \Omega/\text{cm}^2$ 之间,均比单纯的 Mnt/EP 复合膜的耐腐蚀性好。这一方面说明,将无机材料与有机材料复合是提高涂膜的

耐腐蚀性能的一个重要研究方向,另一方面也反映 Mnt/EP 复合膜的耐腐蚀性能还有很大的提升空间,值得进一步研究。

3 结论

1) 改性蒙脱石/环氧树脂纳米复合膜不仅具有室温条件下便能固化成膜的优点,而且能满足复合膜结合力(ISO 2409—2007)的要求,还具有良好耐腐蚀性;

2) 蒙脱石与环氧树脂的复合涂层可显著提高铝片疏水和耐腐蚀性能,且其疏水和耐腐蚀性能与涂层厚度呈正相关关系。当复合涂层的厚度为 0.66 mm 时,其疏水性最好,在盐和酸性溶液中的耐腐蚀性能也最好。在 0.5 mol/L NaCl 溶液中的腐蚀电阻为 $3412 \Omega/\text{cm}^2$,是原始铝片腐蚀电阻的 588 倍;在 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的腐蚀电阻为 $5313 \Omega/\text{cm}^2$,是原始铝片腐蚀电阻的 27 倍。

3) 无机与有机复合是提升复合膜性能的重要手段,也是复合涂层的重要研究方向。深入研究蒙脱石与有机高分子材料复合膜,可进一步提升其性能,并有广阔的应用前景,值得进一步研究。

REFERENCES

- [1] 刘艳洁,王振尧,柯伟. 2024-T3 铝合金在模拟海洋大气环境中的腐蚀行为[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(5): 1208–1216.
LIU Yan-jie, WANG Zhen-yao, KE Wei. Corrosion behavior of 2024-T3 aluminum alloy in simulated marine atmospheric environment[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(5): 1208–1216.
- [2] 孙斌,宋仁国,李海,等. 7003 铝合金应力腐蚀裂纹扩展的电化学阻抗分析[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(9): 1832–1842.
SUN Bin, SONG Ren-guo, LI Hai, et al. EIS analysis of stress corrosion cracks propagation in 7003 aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(9): 1832–1842.
- [3] 祁星,宋仁国,王超. 阴极极化对 7050 铝合金应力腐蚀行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(3): 631–636.

- QI Xing, SONG Ren-guo, WANG Chao. Effects of cathodic polarization on stress corrosion behavior of 7050 aluminum alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(3): 631–636.
- [4] HUANG Y, SARKAR D K, CHEN X G. Superhydrophobic aluminum alloy surfaces prepared by chemical etching process and their corrosion resistance properties[J]. Applied Surface Science, 2015, 356: 1012–1024.
- [5] JIANG Mei-yan, WU Lian-kui, HU Ji-ming, et al. Silane-incorporated epoxy coatings on aluminum alloy (AA2024). Part1: Improved corrosion performance[J]. Corrosion Science, 2015, 92: 118–126.
- [6] JIANG Mei-yan, WU Lian-kui, HU Ji-ming, et al. Silane-incorporated epoxy coatings on aluminum alloy (AA2024). Part 2: Mechanistic investigations[J]. Corrosion Science, 2015, 92: 127–135.
- [7] ZHU Wen, LI Wen-fang, MU Song-lin, et al. Comparative study on Ti/Zr/V and chromate conversion treated aluminum alloys: Anti-corrosion performance and epoxy coating adhesion properties[J]. Applied Surface Science, 2017, 405: 157–168.
- [8] VISSER P, TERRY H, MOL J M C. On the importance of irreversibility of corrosion inhibitors for active coating protection of AA2024-T3[J]. Corrosion Science, 2018, 140: 272–285.
- [9] REMI V, JOLANTA S, ANTOINE S, et al. Influence of surface pretreatments on the quality of trivalent chromium process coatings on aluminum alloy[J]. Applied Surface Science, 2017, 423: 927–938.
- [10] GHANBARI A, ATTAR M M. A study on the anticorrosion performance of epoxy nanocomposite coatings containing epoxy-silane treated nano-silica on mild steel substrate[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 23: 145–153.
- [11] BARI G A K M R, PARK S, PARVEEN A S, et al. High barrier performance of the multilayer film based on epoxy and montmorillonite[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 126: 1–7.
- [12] MILOG T, BRANKO D, MARIJA S N, et al. Dispersion efficiency of montmorillonites in epoxy nanocomposites using solution intercalation and direct mixing methods[J]. Applied Clay Science, 2018, 154: 52–63.
- [13] HUTTUNEN SAARIVIRTA E, VAGAANOV G V, et al. Characterization and corrosion protection properties of epoxy powder coatings containing nanoclays[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76: 757–767.
- [14] KRUPSKAYA V V, ZAKUSIN S V, TYUPINA E A, et al. Transformation of structure and adsorption properties of montmorillonite under thermochemical treatment[J]. Geochemistry International, 2019, 57(3): 314–330.
- [15] OMID Z, MOJTABA A, SAEID N, et al. A technical review on epoxy-clay nanocomposites: Structure, properties, and their applications in fiber reinforced composites[J]. Composites Part B, 2018, 135: 1–24.
- [16] 王立新, 张楷亮, 袁金凤, 等. 环氧树脂对脂肪胺阳离子交换蒙脱石浸润行为的研究[J]. 河北工业大学学报, 2000, 29(4): 24–27.
- WANG Li-xin, ZHANG Kai-liang, YUAN Jin-feng, et al. Swelling behaviour of montmorillonite cation exchanged for fatty amine by epoxy[J]. Journal of Hebei University of Technology, 2000, 29(4): 24–27.
- [17] 王立新, 蹇锡高, 袁金凤, 等. 环氧树脂-蒙脱石纳米复合材料制备与形成机理[J]. 大连理工大学学报, 2000, 40(6): 681–684.
- WANG Li-xin, JIAN Xi-gao, YUAN Jin-feng, et al. Preparation of epoxy-montmorillonite nanocomposite and its formation mechanism[J]. Journal of Dalian University of Technology, 2000, 40(6): 681–684.
- [18] SHATIFI M, EBRAHIMI M, JAFARIFARE S. Preparation and characterization of a high performance powder coating based on epoxy/clay nanocomposite[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 106: 69–76.
- [19] 郑翔, 孙海标, 张炫辉, 等. 蒙脱石剥离方法的对比与选择[J]. 矿物学报, 2014, 34(3): 427–432.
- ZHENG Xiang, SUN Hai-biao, ZHANG Xuan-hui, et al. Selection and comparison of exfoliating methods for montmorillonite[J]. Journal of Minerals, 2014, 34(3): 427–432.
- [20] LIU Jing-yi, CHEN Rui, LI Yu-ru, et al. Microstructure-related Pb^{2+} adsorption capability of Ti-pillared montmorillonite in aqueous solution[J]. Clays and Clay Minerals, 2018, 66: 439–406.
- [21] NEMATOLLAHI M, HEIDARIAN M, PEIKARI M, et al. Comparison between the effect of nanoglass flake and montmorillonite organoclay on corrosion performance of epoxy coating[J]. Corrosion Science, 2010, 52(5): 1809–1817.

- [22] 雷西萍, 刘钟余, 王 翀. 固化剂有机改性凹凸棒黏土/聚苯胺环氧树脂涂层性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(3): 910–915.
- LEI Xi-ping, LIU Zhong-yu, WANG Chong. Influence of curing agent on properties of epoxy resin based organic attapulgite clay/polyaniline coating[J]. Bulletin of Chinese Ceramic Society, 2017, 36(3): 910–915.
- [23] WANG Na, CHENG Ke-qi, WU Hang, et al. Effect of nano-sized mesoporous silica MCM-41 and MMT on corrosion properties of epoxy coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 75(4): 386–391.
- [24] DEYAB M A, HAMDI N, LACHKAR M, et al. Clay/phosphate/epoxy nanocomposites for enhanced coating activity towards corrosion resistance[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 123: 232–237.

Preparation of montmorillonite/epoxy resin anticorrosive membrane on aluminum plate and its properties

LIU Jing-yi¹, LIU Shu-jie¹, WU Shi-zhao¹, GAO Jing^{1,2}, HU Xin-quan^{1,2}, LI Guo-hua^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

2. State Key Breeding Base of Green Chemistry Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: In order to improve the corrosion resistance of aluminum-based materials, a Mnt/epoxy anti-corrosion composite membrane with good smoothness, wear property and resistance to acidic and salty corrosion was prepared by intercalation composite method. The effect of membrane thickness on the corrosion resistance of the membrane was emphatically studied in NaCl(1.0 mol/L) and H₂SO₄(0.5 mol/L) solution. The surface structure, crystal phase, chemical composition, microstructure of the anti-corrosion composite membrane were characterized by optical microscopy, small angle X-ray diffraction, FTIR, SEM and TEM. The results show that the interplanar distance of Mnt modified is expanded from 1.4490 nm to 2.8504 nm. The electrochemical corrosion resistance of the membrane was tested with Tafel polarization curves and EIS. The results show that the thickness of the membrane has a positive effect on its anti-corrosion performance. When the thickness is 0.66 mm, the corrosion potential and resistance are 0.8794 V and 3412 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ in NaCl solution, respectively, and they are 0.5285 V and 5313 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ in H₂SO₄ solution. These results indicate that the membrane exhibits excellent anticorrosive property, which can be found wide applications.

Key words: montmorillonite; epoxy resin; nanocomposite; anticorrosive membrane; electro-chemical performance

Foundation item: Projects(21173193, 21301154) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(LQ19B010002) supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China; Project(ZD2020K08) supported by the Open Fund Project of Zhejiang Non-metallic Mine Engineering Technology Research Center, China

Received date: 2020-09-23; **Accepted date:** 2020-12-20

Corresponding author: LI Guo-hua; Tel: +86-571-88320238; E-mail: nanozjut@zjut.edu.cn

(编辑 龙怀中)