

纳米防腐耐磨涂料的制备及其性能研究

周武艺, 高琼芝, 毛新华, 贾金亮, 杨卓鸿

(华南农业大学理学院应用化学系, 广东 广州 510642)

[摘要] 制备了一种纳米防腐耐磨涂料, 为了考察纳米材料在防腐耐磨涂料中的作用机制, 对其进行性能检测和各种技术表征, 研究表明: 纳米 SiO_2 由于呈三维网络结构和高的表面活性, 大大增强了涂层的致密化和结合力; 微量的 SiC 纳米粒子能有效提高环氧树脂的耐磨性。纳米 SiC 粒子和基体环氧树脂之间建立了较强的相互作用(包括化学键合与物理作用), 材料界面强度得以提高, 从而大大提高了涂层的耐磨防腐性能。

[关键词] 纳米材料; 防腐耐磨涂料; 纳米 SiO_2 ; 纳米 SiC

[中图分类号] TQ633

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)06-0033-03

Study on the Preparation and Property of Nano Anti-corrosion and Wear Resistant Coating

ZHOU Wu-yi, GAO Qiong-zhi, MAO Xin-hua, JIA Jin-liang, YANG Zhuo-hong

[Abstract] A kind of nano anti-corrosion and wear-resistant coating was prepared. The properties of the coating were characterized in order to detect the mechanism of nano-materials used in the coating. The results display that nano- SiO_2 improves the densification and combination of coating for the three-dimensional network chain structure and high surface activity. The nano- SiC nanoparticles with a low content can effectively promote wear resistance of epoxide resin. A strong reciprocity is produced between nano- SiC particles and basic epoxide resin, which improves the interface intensity of the coating, and the anti-corrosion and wear resistance properties are also greatly enhanced.

[Key words] Nano-materials; Anti-corrosion and wear-resistance coating; Nano SiO_2 ; Nano SiC

0 引言

环氧树脂涂料在金属表面具有很高的粘结力和机械强度, 其耐化学药品性和耐油性较好。因此, 在金属基材表面涂覆环氧树脂基防腐涂料可大大提高金属基材的防腐蚀能力, 延长其使用寿命, 节约资源, 具有非常重要的应用价值^[1-4]。但是, 其自身具有脆性的弱点。随着纳米科技的快速发展, 纳米材料的优异性能逐渐被应用于涂料工业中, 通过添加纳米填料可以提高环氧涂料的防腐能力和耐磨性能^[5-8]。目前, 纳米材料的应用主要包括2个方面: 一是将纳米材料添加到某种传统材料中去来进一步提高传统材料的性能, 二是将纳米材料通过成型工艺制成纳米固体材料。但是后者工艺复杂, 成本高, 很难实现产业化。因此, 本论文主要制备了一种纳米防腐涂料, 通过添加纳米粉体材料提高环氧树脂涂料的防腐和耐磨性能, 并研究其在涂料中的作用机制。

1 实验

1.1 原料

实验所用原料主要有: 环氧树脂、环氧树脂固化剂、锌粉

(分析纯)、正丁醇(分析纯)、浓硫酸(分析纯)、二甲苯(分析纯)、乙酸乙酯(分析纯)、氢氧化钠(分析纯)、 SiC 微粉(平均粒径 $14\mu\text{m}$)、 Al_2O_3 (平均粒径 $5\mu\text{m}$)、纳米 SiO_2 (平均粒径 10nm)、纳米 SiC (平均粒径 62nm)。

1.2 试样的制备

金属基体在涂覆涂料前表面往往附着有油脂、灰尘及氧化皮等污物, 必须在涂覆防腐涂料前尽可能被清除掉。否则, 不但影响涂层与金属基体的附着力, 而且表面上的氧化皮和铁锈易与涂层一起脱落, 影响涂层的使用寿命。表面处理是使表面粗糙适当, 以消除金属内部腐蚀的隐患, 增加涂层和基体间的附着力^[9-10]。因此, 必须对基体进行表面预处理。本实验采用以下流程进行 A3 钢板表面处理: 除油→热水冲洗→冷水冲洗→除锈→水洗→吹干→待涂。

1.3 纳米涂层制备

先将 E-44 双酚 A 环氧树脂和 EP 型环氧树脂固化剂分别与二甲苯、乙酸乙酯和正丁醇等溶剂(作为稀释剂)按一定比例混合, 得到两种溶液, 再互相混合并搅拌均匀形成透明溶液, 再加入锌粉和适量的流平剂、分散剂、消泡剂等助剂, 在室温下混合搅拌均匀制成环氧富锌底漆, 静置 $10 \sim 15\text{min}$, 涂于钢板上, 悬挂起来在室温下干燥。

再配制表面涂层: 先将固体颗粒陶瓷粉料 SiC 、 Al_2O_3 、纳米 SiC 、纳米 SiO_2 按一定比例混合后研磨, 并加入适量研磨剂, 研磨有助于充分混合均匀使制得的产品表面更平滑。然后加入环

[收稿日期] 2008-09-08

[作者简介] 周武艺(1976-), 男, 湖南耒阳人, 副教授, 博士, 主要研究方向为纳米功能材料的制备及其应用。

氧树脂及固化剂,将混合物在室温下混合搅拌均匀且添加少量助剂制得表面涂层用涂料,静置 10~15min,涂刷于已充分干燥的富锌底漆之上。纳米涂层配方见表 1。

表 1 纳米防腐涂料配方

Table 1 Formula of nano anti-corrosion coating

原料	底部涂层(质量分数)/%	表面涂层(质量分数)/%
环氧树脂	8.5~10	33~40
环氧树脂固化剂	5~8	13~20
锌粉	77~80	
陶瓷骨料 SiC		25~30
陶瓷骨料 Al_2O_3		8~10
纳米 SiC		3~5
纳米 SiO_2		1~2
助剂	适量	适量

1.4 涂层性能表征

用 PhilipsXL30 ESEM 型环境扫描电镜观察底部涂层和表面涂层的形貌,用 ACATAR 360 FT-IR 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)观测涂层中有机物的基团。

2 结果与讨论

2.1 纳米防腐涂料的性能检测

根据国家标准 GB/T1733 和 GB/T1763 分别进行耐水性和防腐性能检测,结果如表 2 所示。其中 A-1、A-2、A-3 分别为未加入纳米材料的 3 种不同配方的涂层;B-1、B-2、B-3 分别为 3 种加入一定量纳米材料的涂层。

表 2 纳米材料对涂层耐水性和耐腐蚀性能的影响

Table 2 Effect of nano materials on the anti-water and anti-corrosion property of coating

样品 编号	耐水性/h				耐碱性(5% NaOH 溶液)/h			
	168	264	360	456	168	216	264	312
A-1	√	▽	▽	○	√	▽	○	●
A-2	√	▽	▽	○	√	▽	▽	○
A-3	√	√	▽	▽	√	√	▽	▽
B-1	√	√	▽	○	√	√	▽	▽
B-2	√	√	√	√	√	√	√	√
B-3	√	√	√	√	√	√	▽	○

注:√表示无异常;▽表示轻微发白;○表示明显发白;●表示明显发白,轻微起泡。

从表 2 中可见,没有添加纳米材料的样品在 264h 就有轻微发白现象,456h 出现了明显发白现象;而添加纳米材料的样品则在 360h 后才出现轻微发白,其耐水性明显较前者好。在耐腐蚀性能方面,未添加纳米材料的样品在 216h 就出现了轻微发白现象,312h 后出现了轻微起泡现象,而添加纳米材料的样品在 264h 才出现轻微发白现象,可见其耐腐蚀性能也比前者好。

2.2 纳米材料对涂层耐磨性能的影响

众所周知,提高涂层的硬度可以提高涂层的耐磨性能,要提高涂层的耐磨性一般都是通过在涂料中加入高硬度的原料。纳米 SiC 是一种硬度比普通 SiC 更高的陶瓷材料,通过加入纳米

SiC 可以提高涂层的耐磨性能。不同的加入量对涂层的耐磨性能有一定影响,结果如图 1 所示。

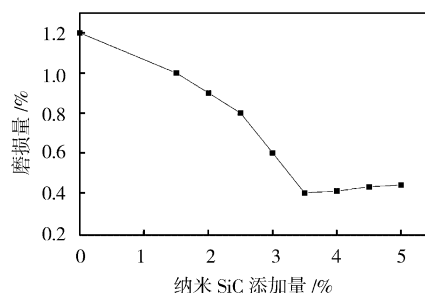


图 1 纳米 SiC 添加量对涂层耐磨性能的影响

Figure 1 Effect of content of nano SiC on wear resistance of coating

纳米 SiC 粉末在耐磨防腐涂料中可以明显改善涂层的耐磨性能,由于 SiC 材料自身的稳定性,在一定程度上可以提高涂层的防腐性能^[11]。对底部涂层和表面涂层进行 SEM 观察,结果如图 2 所示。图 2a、图 2b、图 2c、图 2d 分别是富锌底漆的表面和横断面扫描电镜图,其中图 2c 和图 2d 中的区域 1 是钢板基材,区域 2 是底部涂层,区域 3 是表面涂层。可见涂层表面基本均匀致密,没有裂纹。涂层制备过程中有小气泡出现,这可能导致其表面出现桔皮状缺陷,但在加入消泡剂用量达 0.5% 后,情况好转,漆膜较平整,见图 2c 和图 2d。图 3 和图 4 分别是在其他组分不变的情况下,对未添加纳米材料、填充了纳米材料 SiC 和 SiO_2 的表面涂层进行比较,涂层都不团聚,但后者显示出更

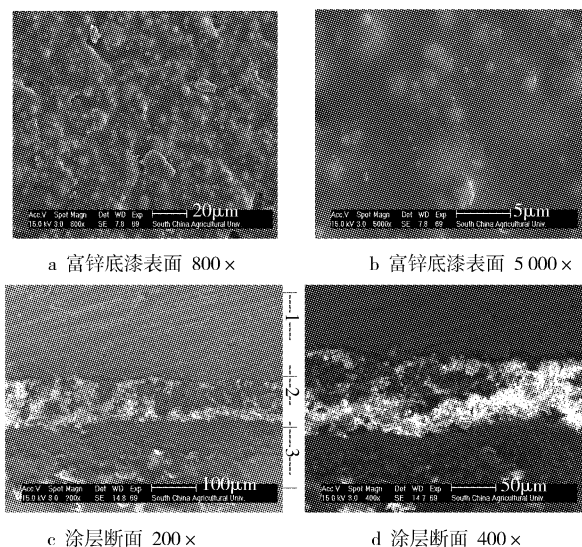


图 2 不同放大倍数下底部涂层的 SEM 图

Figure 2 SEM photographs of base coating in various multiple magnifications

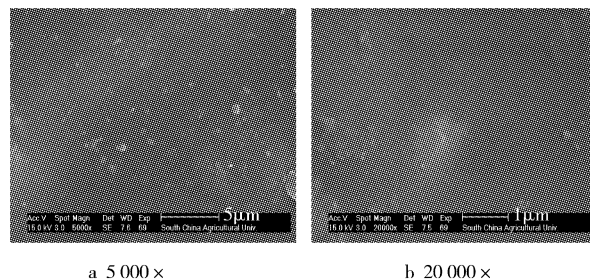


图 3 无纳米材料表层表面 SEM 图

Figure 3 SEM of the surface layer coating without nanomaterials

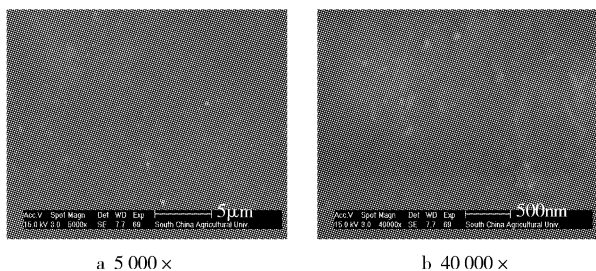
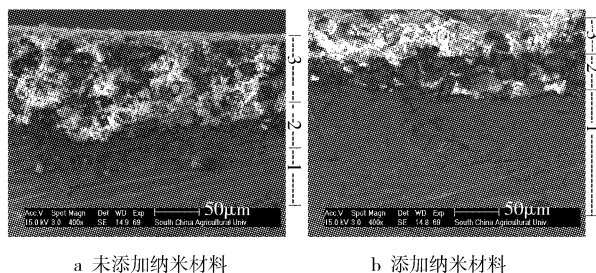


图 4 含纳米材料表层表面 SEM 图

Figure 4 SEM of the surface layer coating with nanomaterials

好的匀称性和平整性,粒子的分散效果更好,有利于达到更好的防腐效果^[12]。

图 5 对未添加纳米材料和填充了纳米材料 SiC 和 SiO₂ 的表面涂层横断面进行了比较,图 5a 和图 5b 分别是未添加和填充了纳米材料的涂层扫描电镜图。1、2、3 区域分别是钢板基材、富锌底部涂层、表面涂层。可见:表面涂层中各组分均匀分布于涂膜内,两涂层分隔明确,表明有很好的遮盖性,涂层由于含有不同粒径的陶瓷颗粒,小颗粒填充在大颗粒的空隙中,提高了颗粒在基体中的有效分布面积,更好地使树脂及其固化剂包覆在陶瓷颗粒表面,从而提高涂层的防介质渗透能力。SiC 纳米颗粒能嵌入金属表面凹陷中,形成“滚珠”作用;另外,由于纳米 SiC 在摩擦界面上有优异的承载能力,本身具有的小尺寸效应,球形和准球形纳米 SiC 颗粒可在摩擦表面形成滚珠轴承效应,使滑动摩擦变成滚动摩擦^[13],因此可大大提高涂层的耐磨性。测试过程中涂层没有起皮脱落现象,表明涂层与底层的结合力很好。另外,添加纳米 SiO₂ 与普通 SiO₂ 粒子相比,由于其表面存在缺陷,非配位原子多,因此与聚合物发生物理或化学结合的可能性大,增强了粒子与聚合物基体的界面结合,提高了聚合物承担载荷及增韧的能力^[14]。由于纳米颗粒小,在高温下具有高强度、高韧性、高稳定性的特点,可大大提高涂层的热稳定性。



a 未添加纳米材料 b 添加纳米材料

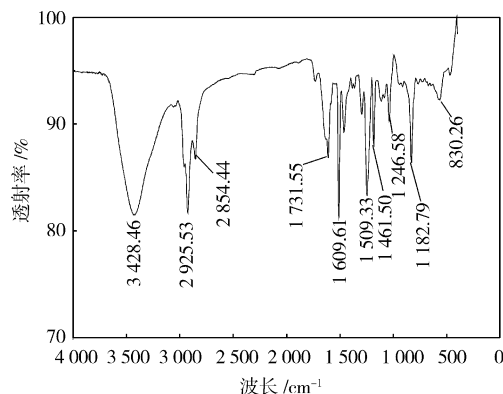
图 5 表层横断面 SEM 图

Figure 5 SEM photographs of surface layer coating

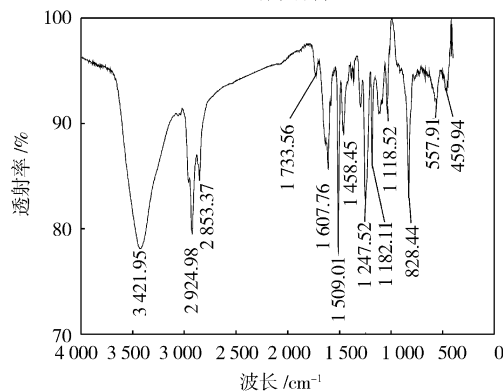
2.3 红外光谱表征和分析

对未填充和填充了纳米 SiC、SiO₂ 的涂层进行红外图谱分析,如图 6 所示,两者大体相似。环氧基团本应在 910 ~ 920cm⁻¹处具有特征吸收峰,而图谱中此区域并没有出现吸收峰,表明环氧基团已发生固化且完全反应。图中,3 421.95cm⁻¹处为 O—H 伸缩振动的宽而强的吸收峰,2 924.98cm⁻¹处为 C—H 的伸缩振动,1 733.56cm⁻¹和 1 607.76cm⁻¹处为芳烃的骨架振动,1 458.45cm⁻¹处为—CH₃ 的弯曲振动,1 182.11cm⁻¹和 1 118.52cm⁻¹处为 C—O 伸缩振动吸收,1 509.01cm⁻¹处的吸收表示有芳环的存在,828.44cm⁻¹处是 C—H 面外的弯曲振动。图 6b 中出现了 1 034.7cm⁻¹处的—Si—O—Si—特征吸收峰,表明

了纳米 SiO₂ 存在于涂层中。



a 无纳米材料



b 添加纳米材料

图 6 纳米防腐耐磨涂层的 IR

Figure 6 IR of nano anti-corrosion and wear resistance coating

3 结 语

纳米材料添加到防腐耐磨涂料中可大大改善涂层的耐磨性能和防腐性,表面层所用的纳米 SiO₂ 由于其分子呈三维链状网络结构,使得纳米颗粒表现出高的表面活性,从而能够增强涂层致密度和结合力。纳米 SiC 粒子能在较低含量(质量分数为 3% ~ 5%)时提高涂层的耐磨性,纳米 SiC 粒子与基体环氧树脂之间通过形成较强的相互作用而提高材料界面强度,从而大大提高涂层的耐磨防腐性能。

[参 考 文 献]

- [1] 马绍斌. 涂料工艺环氧树脂漆[M]. 北京:化学工业出版社, 1997. 633-635
- [2] 杜存山. 锌粉含量对环氧富锌漆防锈性能的影响[J]. 腐蚀与保护, 1999, 20(4): 168-172
- [3] 金晓鸿, 郑添水. 磷片状锌基环氧富锌漆的研究[J]. 材料保护, 1999, 32(4): 25-26
- [4] 席时俊. 富锌漆的评介[J]. 中国涂料, 2000, 43(2): 23-25
- [5] 徐涛, 谢长生. 纳米材料在涂料中的应用进展[J]. 化工进展, 2001, 20(11): 28-30
- [6] 周树学, 武利民. 纳米材料在涂料中的应用研究[J]. 中国涂料, 2001, 44(3): 33-35

(下转第 38 页)

小的针状马氏体、成束的低碳马氏体,其间弥散分布少量残余奥氏体和碳化物颗粒。液态金属中首先析出一次碳化物,碳化物的大量析出使得基体“贫碳”^[4],为低碳马氏体的形成创造了条件。整个焊缝组织晶粒细小,晶界数量较多,加之残余奥氏体内分布的渗碳体薄片^[5]在组织中能起到缓和冲击和降低应力

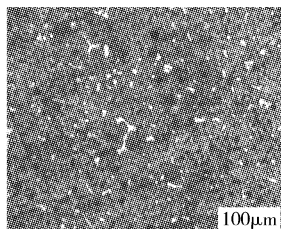
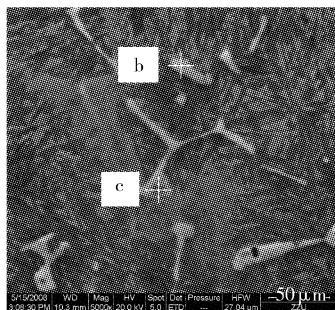
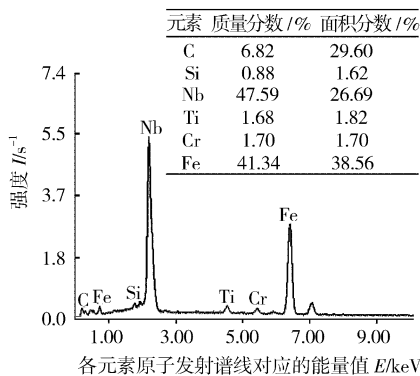


图1 堆焊层的显微组织

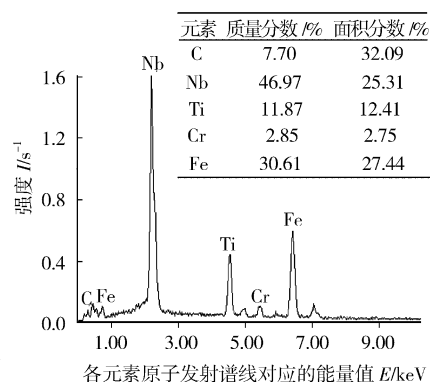
Figure 1 Microstructure of surfacing layer



a 10# 试样的扫描电镜组织



b 白色颗粒能谱分析图



c 黑色核心能谱分析图

图2 10#试样堆焊层 SEM 组织和 EDAX 能谱分析图

Figure 2 SEM and EDAX analysis of specimen 10#

3 结论

1) 利用正交优化试验方法,确定焊条最优方案为 A2B3C1D3,堆焊层成分为:0.6%C、3.0%Cr、1.5%Nb、0.4%Mo,硬度达到 HRC59.1。优化焊条不仅具有高的硬度和耐磨性,还具有高抗裂性,焊前不预热,焊后不缓冷,连续堆焊不产生裂纹。

2) 堆焊层组织为混合型和少量残余奥氏体+弥散分布的 NbC-TiC, NbC-TiC 硬质相分布于基体之间或镶嵌在基体中,强韧的马氏体基体提供了支撑作用,使耐磨性得到提高。

3) 在保证抗裂性的前提下,要进一步提高硬度和耐磨性,需要添加更多的 Nb、V、Ti 以增加碳化物数量,高强韧的混合型马氏体基体上弥散分布着相当多的硬质相是最合理的组织。

[参考文献]

- [1] 刘雪梅,张彦华. 高能束粉末堆焊技术[J]. 表面技术, 2005, 34(4): 9-11
- [2] 李强,汤文博,郭云刚. 含硼耐磨抗裂堆焊焊条的优化设计[J]. 热加工工艺, 2008, 37(15): 1-3
- [3] 马成良,张海军,李素平. 现代试验设计优化方法及应用[M]. 郑州: 郑州大学出版社, 2007. 121-159
- [4] 李午申,张炳范,徐凯龄,等. 免预热耐磨堆焊焊条的研究[J]. 焊接学报, 1997, 18(2): 1-5
- [5] 崔忠圻. 金属学与热处理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2006. 240-244
- [6] 王智慧,贺定勇. NbC 增强 Fe-Cr-C 耐磨堆焊合金组织与磨粒磨损性能[J]. 焊接学报, 2007, 28(2): 55-58
- [7] 徐国财. 纳米 SiO₂ 在紫外固化涂料中的应用[J]. 涂料工业, 1999, 29(7): 3-6
- [8] 柯博,黄志杰,左美祥,等. 纳米 SiO₂ 在涂料中的应用[J]. 涂料工业, 1998, 28(12): 29-30
- [9] 邝少林,暨调和. 电镀理论与工艺[M]. 长沙: 湖南大学出版社, 1993. 15-36
- [10] 高学敏,黄世德,李全. 粘接和粘接技术手册[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1990. 17-50
- [11] 丛巍巍,周康健,宋书香,等. 纳米填料对环氧涂料防腐耐磨性能影响的研究[J]. 表面技术, 2008, 37(1): 71-74
- [12] 刘竞超,李小兵,张华林,等. 纳米二氧化硅增强增韧环氧树脂的研究[J]. 胶体与聚合物, 2000, 18(4): 15-17
- [13] Mannling H D, Patil D S, Moto K, et al. Thermal stability of superhard nanocomposite coatings consisting of immiscible nitrides [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, (146/147): 263-267
- [14] 黄水华,肖卫东,何培新,等. 环氧树脂聚酰胺固化物的热裂解反应研究[J]. 湖北大学学报(自然科学版), 1995, 17(4): 363-367

(上接第 35 页)