

# 石墨烯改性增强富镁涂层对 AZ91D 镁合金的腐蚀防护效果

左洋<sup>1</sup>, 魏晗<sup>1</sup>, 左禹<sup>1</sup>, 张寒露<sup>2</sup>, 唐聿明<sup>1</sup>, 赵旭辉<sup>1</sup>

(1.北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029;

2.中国人民解放军 92228 部队, 北京 100072)

**摘要:** **目的** 在保证环氧富镁涂层阴极保护作用的同时, 降低涂层中的镁粉含量, 进一步提高环氧富镁涂层对镁合金基体的保护效果。**方法** 将不同含量的石墨烯(1%、2%、4%)加入环氧富镁涂层中替代等质量的镁粉来制备改性富镁涂层, 利用 Machu 测试、电化学交流阻抗测试、扫描电子显微镜观察等方法, 对改性富镁涂层的防护性能进行研究。**结果** 石墨烯添加量过多(4%)时, 涂层的耐蚀性降低; 添加量较少(1%和2%)时, 涂层的孔隙率降低, 附着力升高, 涂层的屏蔽效果得到提高, 开路电位测得的阴极保护作用时间也有一定程度的延长, 其中石墨烯添加量为2%、镁粉含量为48%时, 涂层的阴极保护时间为145 h, 改善作用最明显。**结论** 适量石墨烯加入环氧富镁涂层中增强了镁颗粒与基体之间的电连接, 有效提高了涂层中镁粉的利用率, 降低了镁合金的腐蚀速度, 并且没有改变富镁涂层中镁粉的作用机制。同时, 由于石墨烯片层状结构和较小的粒径, 填充了涂层中的孔隙, 并且在涂层中形成迷宫结构, 有效延长了电解质的扩散通道, 使涂层屏蔽性能得到提高。

**关键词:** 石墨烯; 富镁涂层; AZ91D 镁合金; 电化学交流阻抗; 阴极保护

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)01-0395-10

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.01.036

## Corrosion Protection of Graphene Particles Modified Mg-rich Coating on AZ91D Magnesium Alloy

ZUO Yang<sup>1</sup>, WEI Han<sup>1</sup>, ZUO Yu<sup>1</sup>, ZHANG Han-lu<sup>2</sup>, TANG Yu-ming<sup>1</sup>, ZHAO Xu-hui<sup>1</sup>

(1.Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymer, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2.No.92228 PLA, Beijing 100072, China)

**ABSTRACT:** The work aims to further improve the protection performance of Mg-rich coating on magnesium alloy on the condition of ensuring the cathodic protection and decreasing content of the magnesium powder. Firstly, graphene modified

收稿日期: 2020-06-07; 修订日期: 2020-08-03

Received: 2020-06-07; Revised: 2020-08-03

作者简介: 左洋(1991—), 男, 硕士, 主要研究方向为材料腐蚀与防护。

**Biography:** ZUO Yang (1991—), Male, Master, Research focus: materials corrosion and protection.

通讯作者: 唐聿明(1971—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料腐蚀与防护。邮箱: tangym@mail.buct.edu.cn

通讯作者: 赵旭辉(1972—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料电化学。邮箱: xhzhao@mail.buct.edu.cn

**Corresponding author:** TANG Yu-ming (1971—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: materials corrosion and protection. E-mail: tangym@mail.buct.edu.cn

**Corresponding author:** ZHAO Xu-hui (1972—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: material electrochemistry. E-mail: xhzhao@mail.buct.edu.cn

引文格式: 左洋, 魏晗, 左禹, 等. 石墨烯改性增强富镁涂层对 AZ91D 镁合金的腐蚀防护效果[J]. 表面技术, 2021, 50(1): 395-404.

ZUO Yang, WEI Han, ZUO Yu, et al. Corrosion protection of graphene particles modified Mg-rich coating on AZ91D magnesium alloy[J]. Surface technology, 2021, 50(1): 395-404.

Mg-rich coating were prepared by adding different mass fractions of graphene (1wt%, 2wt% and 4wt%) to Mg-rich coating to replace part of the magnesium powders. Then, the protection performance of different graphene modified Mg-rich coatings was studied by Machu test, electrochemical impedance measurement (EIS), open circuit potential (OCP) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the addition of excessive graphene (4wt%) to the Mg-rich coating results in a significant deterioration of the protective effect of the coating. However, addition of a small amount of graphene (1wt% and 2wt%) to the epoxy magnesium-based coatings can significantly improve the compactness of the coating and the adhesion force between coating and Mg alloy. Among them, the protective performance of the coating with the 2wt% graphene and 48wt% Mg powder is the best and the OCP result shows that the cathode protection period of the graphene modified Mg-rich coating is extended to 145 h. Thus, the protective effect of the Mg-rich coating on AZ91D magnesium alloy is significantly improved. The addition of graphene to the Mg-rich coating can effectively enhance the electrical contact between the metals, which is beneficial to improve the effective utilization of the pure Mg particles and reduce the corrosion rate of AZ91D substrate, and meanwhile does not change the protection mechanisms of the Mg-rich coating on AZ91D magnesium alloy. In addition, because of the unique two-dimensional (2D) structure and small size, graphene could prolong the penetration path of the aggressive solution and block the defect pores of the Mg-rich coating firmly, which improves the barrier property of the coating.

**KEY WORDS:** graphene; Mg-rich coating; AZ91D magnesium alloy; EIS; cathode protection

AZ91D 镁合金具有高的比强度和良好的加工性能、减震性能及导电导热性能等,在航空、汽车工业等领域具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。但是镁合金电位很负,很容易发生腐蚀,必须使用合适的表面处理技术对其进行保护。有机涂层是最常用的腐蚀防护手段之一,通过在涂层中掺杂不同的颜填料,可以使涂层的屏蔽性能进一步提高,或者加入活泼性更高的金属颗粒利用阴极保护作用保护基体金属,例如广泛用于碳钢防腐的富锌涂层<sup>[2]</sup>以及用于铝合金防腐的富镁涂层<sup>[3]</sup>。纯镁相对于镁合金腐蚀电位更负, Y. ZUO 课题组前期<sup>[4-5]</sup>采用纯镁粉作为活性颜料加入环氧涂层,研究发现镁粉作为牺牲阳极颜料能够对 AZ91D 镁合金基体提供阴极保护,同时其腐蚀产物 ( $\text{MgO}$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) 较稳定,也可增强涂层的屏蔽作用,使涂层对镁合金的保护作用显著加强。但与富锌涂层中的锌粉腐蚀产物不同,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  微溶于水,并且由于镁的电化学活性很强,当电解质溶液渗透到涂层内部与镁粉发生反应后,容易形成孔隙,从而降低涂层屏蔽性能<sup>[6-7]</sup>。因此,适当减少镁粉含量的同时保证其导电连接,有利于降低涂层孔隙率,进一步提高富镁涂层的阴极保护作用 and 屏蔽性能。

石墨烯具有优良的导电性能,并且存在双极性电场效应,电子迁移率可达  $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ <sup>[8]</sup>。前人的研究发现,将石墨烯加入环氧树脂中,可以有效提高涂层的屏蔽性能、耐强酸性、耐强碱性以及涂层附着力<sup>[9-10]</sup>;同时,石墨烯的密度小,在有机涂层中不易沉积<sup>[11]</sup>。Krishnamurthy 等<sup>[12]</sup>发现,涂层中添加石墨烯也可以阻碍微生物的附着,避免发生微生物腐蚀。近年来,有研究发现利用石墨烯替代部分锌粉可以提高环氧富锌涂层的防护性能,这是因为石墨烯片层结构具有很好的阻隔性能,并且其良好的导电性能可以使得涂层中的锌颗粒均匀活化,延长富锌涂层的阴极保护时

间<sup>[13-14]</sup>。尽管文献表明在环氧富锌涂层中加入石墨烯可以提高其防腐性能,但是对于石墨烯改性环氧富镁涂层对镁合金防护性能的改善研究目前少有报道。

本文通过在富镁涂层中加入石墨烯替代等质量的镁粉,探究不同含量石墨烯对富镁涂层阴极保护性能和屏蔽性能的影响,目的是在保证涂层阴极保护效果的同时,降低涂层中镁粉含量与涂层活性,进一步提高富镁涂层对镁合金的保护作用。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

实验所用基材为 AZ91D 镁合金,其主要成分(以质量分数计)为: 9.4%Al, 0.23%Mn, 0.82%Zn, 0.005%Fe, 0.01%Si, 0.002%Ni, 0.02%Cu, Mg 余量。将镁合金切割成为  $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  的试板,依次用 120#、240#、600#砂纸打磨表面去除污渍与氧化层,再用去离子水冲洗和丙酮擦拭,然后晾干。实验所用镁粉 (Mg) 纯度为 99% (秦皇岛太极环有限公司生产),平均粒径为  $30 \mu\text{m}$ 。石墨烯 (Gr) 纯度为 99.5% (上海晶纯生化科技有限公司生产),厚度为 4~20 nm,微片大小约为  $5 \mu\text{m}$ ,层数约为 10 层。

将石墨烯加入到稀释剂、水杨酸、乙醇和钛酸酯偶联剂的混合溶液中进行分散。然后,用丙酮和去离子水对混合溶液抽滤清洗,获得的粉体与镁粉按所需制备的配比 (镁粉与石墨烯的质量比分别为 50 : 0、49 : 1、48 : 2、46 : 4,颜填料总质量约占涂层干膜质量的 50%) 加入玛瑙球磨罐中,同时加入环氧树脂、BYK-A530 消泡剂及其他助剂,封口球磨 2 h,并超声分散后加入 H53-33 配套固化剂 (环氧树脂与固化剂的质量比为 5:2) 搅拌 30 min<sup>[6]</sup>,最后在  $45^\circ\text{C}$  环境

中静置 0.5 h 除泡, 制得石墨烯改性环氧富镁涂料。使用手工涂刷的方法在镁合金试板上制备涂层, 晾一周后, 用 TT 230 非磁性测厚仪测量涂层干膜厚度, 厚度分别为 $(150 \pm 5) \mu\text{m}$  (用于阻抗等测试) 和 $(50 \pm 5) \mu\text{m}$  (用于极化曲线测试)。

## 1.2 测试方法

**Machu 测试与划叉浸泡测试:** 用石蜡涂封涂层/镁合金试样的边缘, 用美工刀在涂层中央垂直刻画两条长度为 3 cm 的直线, 刻痕达基体。将一部分试样浸泡于 Machu 溶液 (50 g/L NaCl+5 mL/L  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 温度 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ ) 中。24 h 后向溶液中补充 5 mL/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液, 48 h 后取出试样, 观察划痕处金属的腐蚀情况, 评定涂层的防护性能。将另外一部分试样浸泡于中性 3.5% NaCl 溶液, 进行划叉浸泡试验, 每隔 48 h 更新溶液, 最后将涂层剥离后观察镁合金表面的腐蚀形貌, 评价涂层的防护性能。

**涂层附着力测试:** 根据 ISO 4624—2002 标准, 使用拉开法测试涂层与 AZ91D 镁合金的附着力。用快干胶将半径为 10 mm 的锭子粘接在涂层表面。待快干胶固化后, 通过 HCTC-10C 附着力测试仪将锭子拔下, 测得涂层与镁合金剥离时所需拉力。每种涂层设置 3 个平行样, 结果取平均值。

**电化学交流阻抗测试 (EIS):** 使用 PARSTAT2273 测试系统对涂层/镁合金试样在 3.5% NaCl 溶液中进行

EIS 测试。测试频率为 100 kHz~0.01 Hz, 正弦波振幅为 10 mV。涂层的暴露面积为  $10 \text{ cm}^2$ 。

**开路电位测试与极化曲线测试:** 使用 CS300 电化学工作站 (武汉科斯特公司) 对涂层/镁合金试样在中性 3.5% NaCl 溶液中进行开路电位与动电位极化曲线测试。极化曲线测试的涂层中央用小刀刻出两条长为 200 mm 中心垂直相交的线段, 深达基底, 在溶液中浸泡约 10 min, 待开路电位稳定后, 测试极化曲线, 扫描速率为 0.5 mV/s。作为参照, 对裸镁合金也进行极化曲线测试, 试样测试面积为  $10 \text{ cm}^2$ 。电化学测试均采用三电极体系, 试样为工作电极, 铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极。皆在室温条件下进行。

**扫描电镜观察:** 采用 S4700 扫描电子显微镜 (TESCAN 公司) 对涂层试样截面进行形貌观察。测试前对试样进行喷金处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 含不同质量分数石墨烯改性富镁涂层的 Machu 测试结果

含不同质量分数石墨烯的富镁涂层经过 Machu 试验 48 h 后, 将表面涂层剥离, 观察基体的表面形貌, 结果如图 1 所示。可以看出, 未添加石墨烯和添加 4%

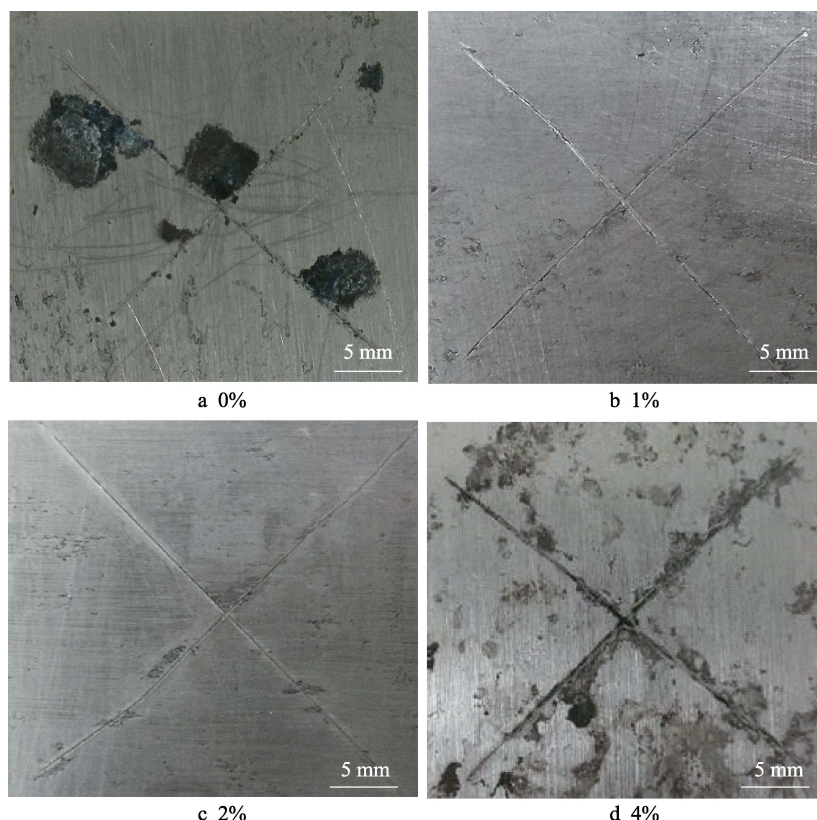


图 1 含不同质量分数石墨烯的环氧富镁涂层经过 Machu 试验后镁合金基体的表面照片

Fig.1 Surface morphologies of Mg alloy substrate under the epoxy Mg-rich coating with different mass fractions of graphene: (a) 0%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 4% after Machu test



石墨烯的富镁涂层下方的基体表面出现了较大范围的深色腐蚀区域,部分区域有小蚀坑。加入少量(1%和2%)石墨烯替代等质量镁粉后,基体表面的腐蚀程度明显下降。可见,适量石墨烯等质量替代镁粉后,涂层对镁合金基体的保护效果明显增强,但石墨烯含量过多会导致涂层防护性能下降。这可能是由于,石墨烯为纳米层状结构,在富镁涂层中可以阻挡水的扩散,延长电解质的扩散通道<sup>[14-15]</sup>,一定程度上可能堵塞树脂中的空隙,而过多的石墨烯可能会引起团聚、涂层附着力下降等问题<sup>[15-16]</sup>。

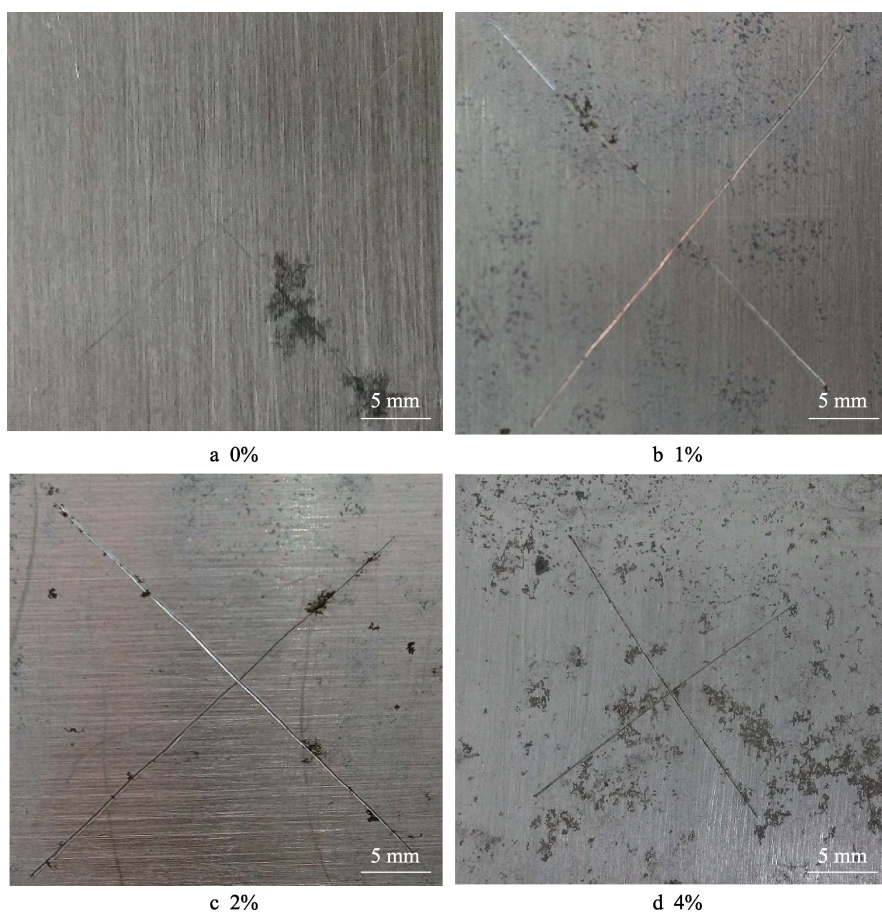


图2 含不同质量分数石墨烯的富镁涂层在划叉浸泡10 d后的基体表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of Mg alloy substrate under the Mg-rich coating with different mass fractions of graphene: (a) 0%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 4% after scratch test for 10 d

## 2.3 涂层附着力测试

表1为添加石墨烯对环氧富镁涂层与镁合金之间表面附着力的影响。为了表达方便,镁粉与石墨烯的质量比为50:0、49:1、48:2、46:4的四种条件依次表示为50%Mg-0%Gr、49%Mg-1%Gr、48%Mg-2%Gr和46%Mg-4%Gr。由表1可知,在富镁涂层(MgRC)中加入适量石墨烯使涂层附着力略有上升。这可能是由于石墨烯在涂层中与环氧高分子链发生柔性缠绕,增大了涂层与镁合金的接触面积<sup>[17]</sup>,并且石墨烯的含氧官能团能与合金表面形成共价键<sup>[15]</sup>,从而使涂层附

## 2.2 划叉浸泡测试

石墨烯改性富镁涂层试样进行划叉浸泡实验10 d后,将表面涂层去除,镁合金基体的腐蚀情况如图2所示。可以看出,少量石墨烯替代镁粉后,涂层的缓蚀效果增强,镁合金表面没有出现大面积腐蚀区域。其中,石墨烯添加量为1%时,镁合金表面腐蚀程度最低;石墨烯添加量为2%时,腐蚀程度与添加1%石墨烯时较接近。而当石墨烯添加量为4%时,镁合金表面出现较多的黑色腐蚀产物,并有点蚀坑。此结果与Machu测试结果相符合。

表1 石墨烯含量对环氧富镁涂层附着力的影响

Tab.1 Effect of graphene content on the adhesive strength of Mg-rich coating

Samples	Adhesive strength average and range/MPa	Fracture mode
50%Mg-0%Gr	6.91 (6.73~7.24)	100% off
49%Mg-1%Gr	7.10 (6.92~7.25)	100% off
48%Mg-2%Gr	6.96 (6.74~7.08)	100% off
46%Mg-4%Gr	6.35 (6.09~6.41)	100% off

着力提高。而加入过量(4%)石墨烯后,涂层附着力有所下降,这可能是由于过多石墨烯会导致环氧树

脂被分割的单位数增多,从而使环氧树脂分子间作用力以及与基材的作用力降低<sup>[18]</sup>。

2.4 开路电位与极化曲线测试

图 3 为石墨烯改性富镁涂层试样的开路电位随时间的变化曲线。在中性 3.5%NaCl 溶液中,当试样的开路电位降至-1.5 V (vs. SCE) 以下时,认为涂层对镁合金基体具有阴极保护效果<sup>[19]</sup>。由图 3 可知,随着时间的延长,4 种涂层的开路电位均是先下降然后又上升。浸泡初期,涂层被溶液逐渐渗透,镁颗粒开始活化,开路电位快速下降,大约 35 h 后,46%Mg-4%Gr 涂层试样的开路电位最先降至-1.5 V(vs. SCE) 以下。随着浸泡时间进一步延长,开路电位逐渐回升,这是因为非导电的镁粉腐蚀产物包裹在镁颗粒周围,降低了镁颗粒的电化学活性<sup>[20]</sup>。与其他涂层相比,48%Mg-2%Gr 涂层的开路电位保持在-1.5 V (vs. SCE) 以下的时间最长(145 h),表明该比例下石墨烯对镁粉的电连接效果最好,涂层中镁粉的利用率最高。当石墨烯添加量为 4%(46%Mg-4%Gr 涂层)时,开路电位处于-1.5 V (vs. SCE) 以下的时间明显缩短。有文献<sup>[21]</sup>指出,在涂层中加入过多的石墨烯可能会与基体发生电接触,导致合金发生电偶腐蚀。因此,在使用石墨烯改善富镁涂层的防腐蚀性能时,需要注意石墨烯的添加量。

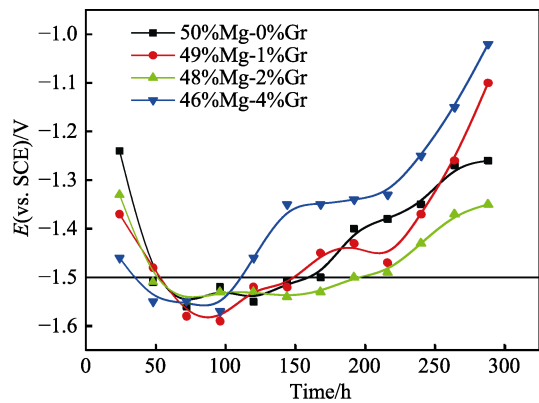


图 3 含不同质量分数石墨烯的富镁涂层试样的开路电位变化  
Fig.3 Variation of OCP for Mg-rich coating with different mass fractions of graphene

图 4 为极化曲线测试结果,可见纯富镁涂层的腐蚀电位相比 AZ91D 镁合金负约 20 mV,说明镁粉加入到环氧涂层中对镁合金基体可提供一定的阴极保护作用<sup>[20]</sup>;石墨烯替代部分镁粉后,涂层的腐蚀电位相对纯富镁涂层发生正移,且石墨烯含量增大,电位正移的幅度更大。这可能与石墨烯电位较正有关,加入涂层中可以提高涂层的自腐蚀电位<sup>[22]</sup>。利用 Tafel 外推法可以从极化曲线上得到试样的腐蚀电流密度(见表 2),随着富镁涂层中石墨烯的添加,腐蚀电流密度明显降低,说明镁合金基体腐蚀速率明显降低。这表明在富镁涂层中添加少量石墨烯进行改性,

可以有效改善富镁涂层对镁合金基体的保护作用。

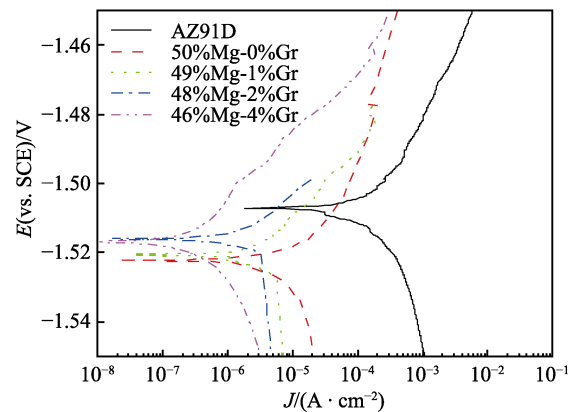


图 4 含不同质量分数石墨烯的富镁涂层试样及 AZ91D 镁合金的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of Mg-rich coating samples with different mass fractions of graphene and AZ91D Mg alloy sample

表 2 含不同质量分数石墨烯的富镁涂层试样及 AZ91D 镁合金试样的极化曲线拟合参数

Tab.2 Fitted parameters of polarization curves for Mg-rich coating samples with different mass fractions of graphene and AZ91D Mg alloy sample

Samples	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
AZ91D	-1.507	$2.29\times10^{-4}$
50%Mg-0%Gr	-1.522	$1.32\times10^{-5}$
49%Mg-1%Gr	-1.520	$5.65\times10^{-6}$
48%Mg-2%Gr	-1.516	$3.14\times10^{-6}$
46%Mg-4%Gr	-1.517	$7.26\times10^{-7}$

2.5 电化学交流阻抗测试

电化学交流阻抗法是检测和评价涂层失效和屏蔽性能的最常用方法,通过等效电路的拟合和分析,可以获得有关涂层、颜填料以及基体金属的电化学信息<sup>[23]</sup>。图 5—8 为 4 种不同石墨烯/镁粉质量比的涂层试样在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间的阻抗谱。从图 5 中的纯环氧富镁涂层试样的谱图中可以看出,浸泡初期(1 h),Nyquist 图表现为半径很大的圆弧,Bode 图中的低频阻抗值( $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ )约为  $3\times10^{10}\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ,说明富镁涂层对腐蚀性介质的屏蔽作用很好。随着浸泡时间的延长,低频阻抗值下降,24 h 时 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$  值降至  $1\times10^8\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ,这是由于渗入涂层中的溶液将镁颗粒浸润并发生反应,致使镁粉活化<sup>[4,19]</sup>。在 240~480 h 的浸泡过程中, $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$  值变化不大而略有上升,这是由于随着溶液渗入涂层内部导致越来越多的镁颗粒发生反应,生成的腐蚀产物( $\text{MgO}$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )阻塞涂层中的部分孔隙,从而使涂层屏蔽性能发生一定程度的提高。随着浸泡时间进一步延长,可能由于涂层中的醚键发生断裂<sup>[24]</sup>以及涂层中的堵塞被疏通等原因,低频阻抗值会再次下降。浸泡至 2160 h 时,低频阻抗模值降至  $1\times10^7\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ,基材表面出现锈点。

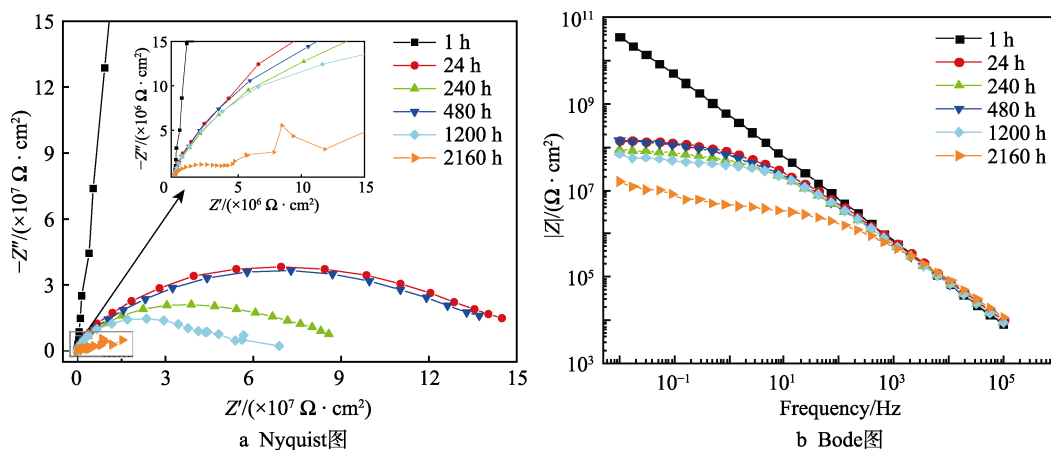


图5 不含石墨烯的环氧富镁涂层在3.5%NaCl溶液中浸泡不同时间的阻抗谱

Fig.5 EIS spectra of 50%Mg-0%Gr coating in 3.5%NaCl solution

图6为49%Mg-1%Gr石墨烯改性富镁涂层试样的EIS谱图,浸泡1 h后,低频阻抗值为 $4 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,说明涂层对溶液的屏蔽作用很好。随着浸泡时间的延长,溶液逐渐渗入涂层中,总体上试样的 $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$ 模值呈现持续下降的趋势。2160 h时,低频阻抗值降至 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,涂层表面无明显的劣化现象。

图7为48%Mg-2%Gr石墨烯改性富镁涂层试样的EIS谱图。浸泡1 h,试样的低频阻抗值为 $6 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。随着溶液的渗透,阻抗模值下降,但是下降速率相对于前两种涂层较缓,2160 h时为 $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,此时涂层表面未出现明显的腐蚀现象,说明2%Gr石墨烯改性富镁涂层对基体的保护作用最好。这可能是因为

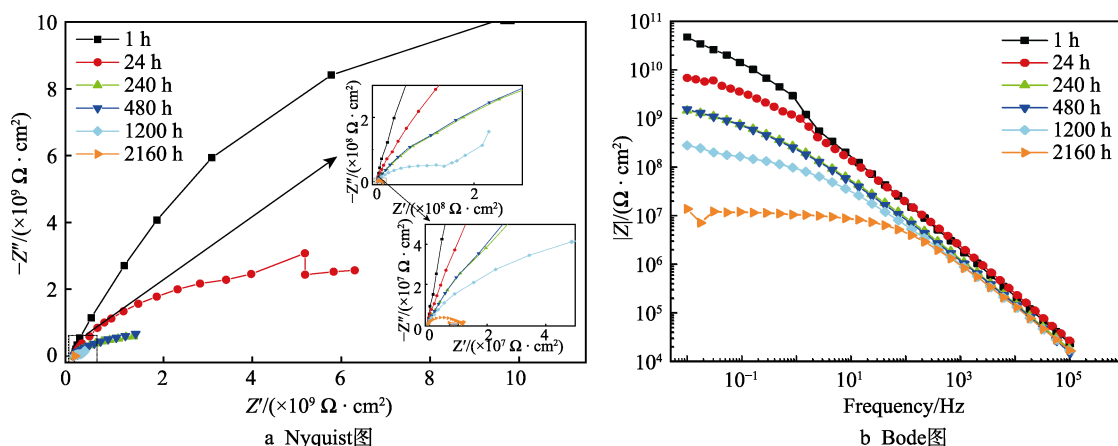


图6 含有1%石墨烯的富镁涂层试样的电化学阻抗谱

Fig.6 EIS plots of 49%Mg-1%Gr coating sample

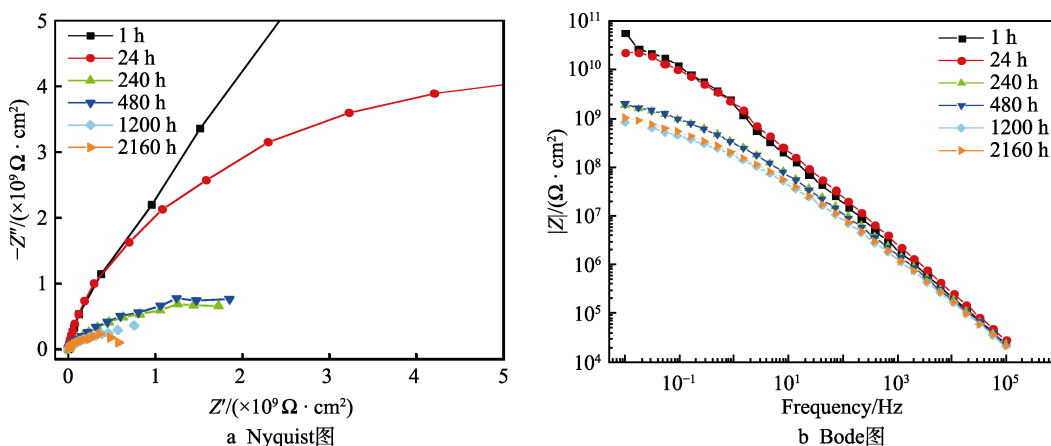


图7 含有2%石墨烯的富镁涂层试样的电化学阻抗谱

Fig.7 EIS plots of 48%Mg-2%Gr coating sample



石墨烯在涂层中能够形成迷宫结构, 延长电解质的扩散通道, 并且石墨烯可以填充涂层中的微孔<sup>[14]</sup>, 使得改性涂层优异的屏蔽性能保持更长时间。

图 8 为 46%Mg-4%Gr 石墨烯改性富镁涂层的 EIS 谱图。浸泡 1 h 后, Nyquist 图中出现第二个容抗弧, 这可能是由于石墨烯团聚使涂层内部成分不均引起的, 此时, 低频阻抗值为  $3 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 比前三种涂层均低。浸泡过程中, 试样低频阻抗值的下降幅度很大, 2160 h 时降至  $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  以下。这可能是因为涂层中过多的石墨烯因其强大的范德华力而发生团聚, 可导致涂层孔隙率上升, 屏蔽性能下降<sup>[16]</sup>。

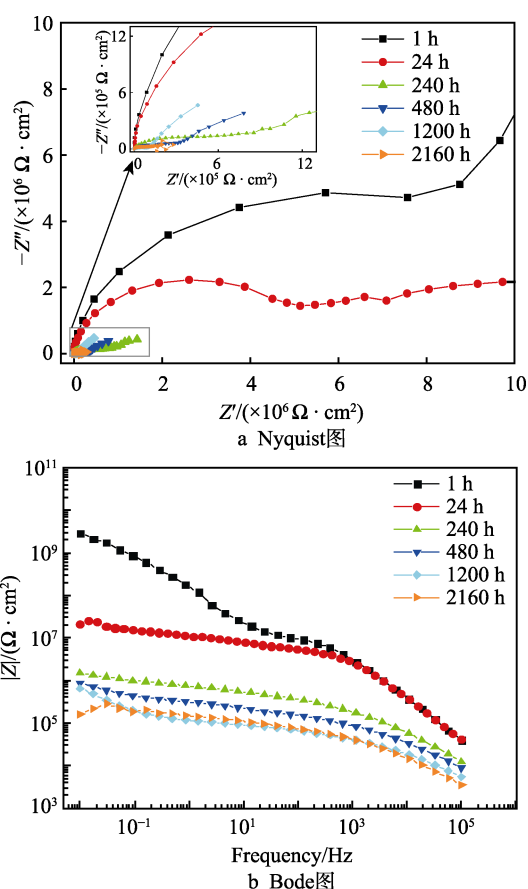


图 8 含有 4% 石墨烯的富镁涂层试样的电化学阻抗谱  
Fig.8 EIS plots of 46%Mg-4%Gr coating sample

图 9 为含不同质量石墨烯的富镁涂层的  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  随时间的变化对比。浸泡初始, 49%Mg-2%Gr 涂层和 49%Mg-1%Gr 涂层试样的低频阻抗值都比纯富镁涂层试样的高, 而 46%Mg-4%Gr 涂层的低频阻抗值则远低于纯富镁涂层试样的阻抗模值。随着试验的进行, 4 种试样的  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  随时间的变化均是先快速下降然后又较缓慢下降的趋势。但是, 总体上, 添加 2%Gr 富镁涂层的阻抗值始终最高, 添加 1%Gr 富镁涂层的阻抗值次之, 说明少量石墨烯的加入对环氧富镁涂层的屏蔽性能有积极作用。

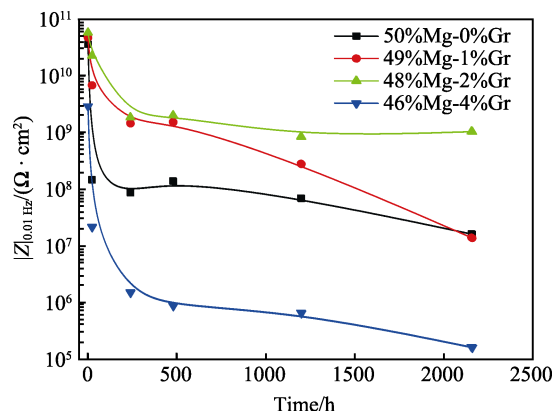


图 9 含不同质量分数石墨烯的涂层在 3.5%NaCl 溶液中的低频阻抗值随时间的变化

Fig.9 Variation of  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  of Mg-rich coating with different contents of graphene in 3.5%NaCl solution with time

采用图 10 中的等效电路对上述 4 种富镁涂层试样的 EIS 数据进行拟合<sup>[19]</sup>。浸泡初期, 选用模型 A,  $R_c$  表示涂层电阻, 涂层的单位面积孔隙率越低,  $R_c$  值越高;  $Q_c$  表示涂层电容, 反映涂层中溶液渗入的程度。随着浸泡时间的延长, 涂层中的镁粉被渗入涂层的溶液活化, 此阶段采用模型 B 进行拟合,  $Q_{dl}$  和  $R_{ct}$  分别为镁颗粒/溶液界面的反应电阻和双电层电容。随着镁粉不断被腐蚀, 模型 C 可以很好地拟合阻抗数据, 其中由  $R_{diff}$  和  $Q_{diff}$  并联组成的  $Z_{diff}$  与镁颗粒腐蚀产物引起的扩散过程有关<sup>[19-20]</sup>。浸泡后期, 电解质渗透至涂层/镁合金界面, 基体开始发生电化学反应,  $Q_{st}$  与  $R_{st}$  分别为涂层/镁合金界面处的双电层电容和电荷转移电阻, 如模型 D 所示。表 3 为各涂层在浸泡不同时间时采用的等效电路模型。

根据公式 (1) 和 (2)<sup>[25-26]</sup>可求出涂层孔隙率  $P$  和吸水率  $\varphi$ 。其中,  $A$  代表电极的测试面积 ( $\text{cm}^2$ ),  $k$  为 3.5% NaCl 溶液电导率 ( $0.01 \text{ S/m}$ ),  $d$  为涂层厚度 ( $\mu\text{m}$ ),  $C_t$  和  $C_0$  分别是浸泡  $t$  时间之后的涂层电容和初始涂层电容。

$$P = \frac{R_{Pt}}{R_c}, R_{Pt} = \frac{d}{Ak} \quad (1)$$

$$\varphi = \frac{\lg(C_t / C_0)}{\lg 80} \quad (2)$$

图 11 为石墨烯改性富镁涂层 EIS 数据拟合参数随时间的变化。比较涂层孔隙率  $P$  可以看出, 浸泡初期, 各组涂层试样的  $P$  值持续增大, 这与起初溶液迅速进入涂层疏通了涂层的溶液通道有关, 之后  $P$  值逐渐趋于稳定, 这可能是由于涂层中的镁粉逐渐溶解消耗, 镁粉反应产物堵塞溶液通道, 涂层为合金提供屏蔽保护<sup>[18]</sup>。49%Mg-1%Gr 涂层和 48%Mg-2%Gr 涂层的孔隙率均比纯富镁涂层的低, 说明少量石墨烯对富镁涂层的孔隙率有改善作用。其中, 48%Mg-2%Gr 石墨烯改性富镁涂层始终保持着最低的孔隙率且后期很稳定, 说明 2% 石墨烯对涂层孔隙率的改善作用

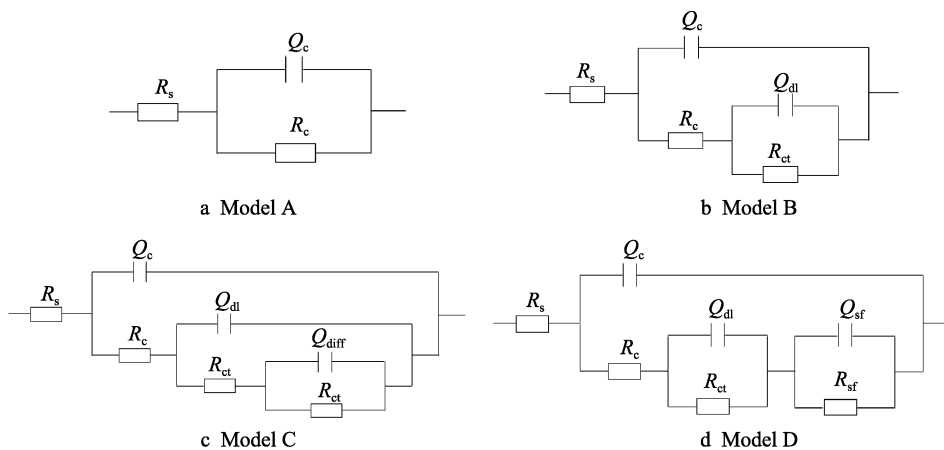


图 10 富镁涂层试样在 3.5%NaCl 溶液浸泡过程中的等效电路  
Fig.10 Equivalent circuits for Mg-rich primer samples in different periods

表 3 不同浸泡阶段的涂层试样的电路模型  
Tab.3 Circuit models of coating samples at different immersion stages

Samples	Model A	Model B	Model C	Model D
50%Mg-0%Gr	1~24 h	24~720 h	720~1800 h	1800~2160 h
49%Mg-1%Gr	1~120 h	120~1104 h	1224~1920 h	1920~2160 h
48%Mg-2%Gr	1~432 h	432~1920 h	1920~2160 h	
46%Mg-4%Gr	1~4 h	4~240 h	240~744 h	960~2160 h

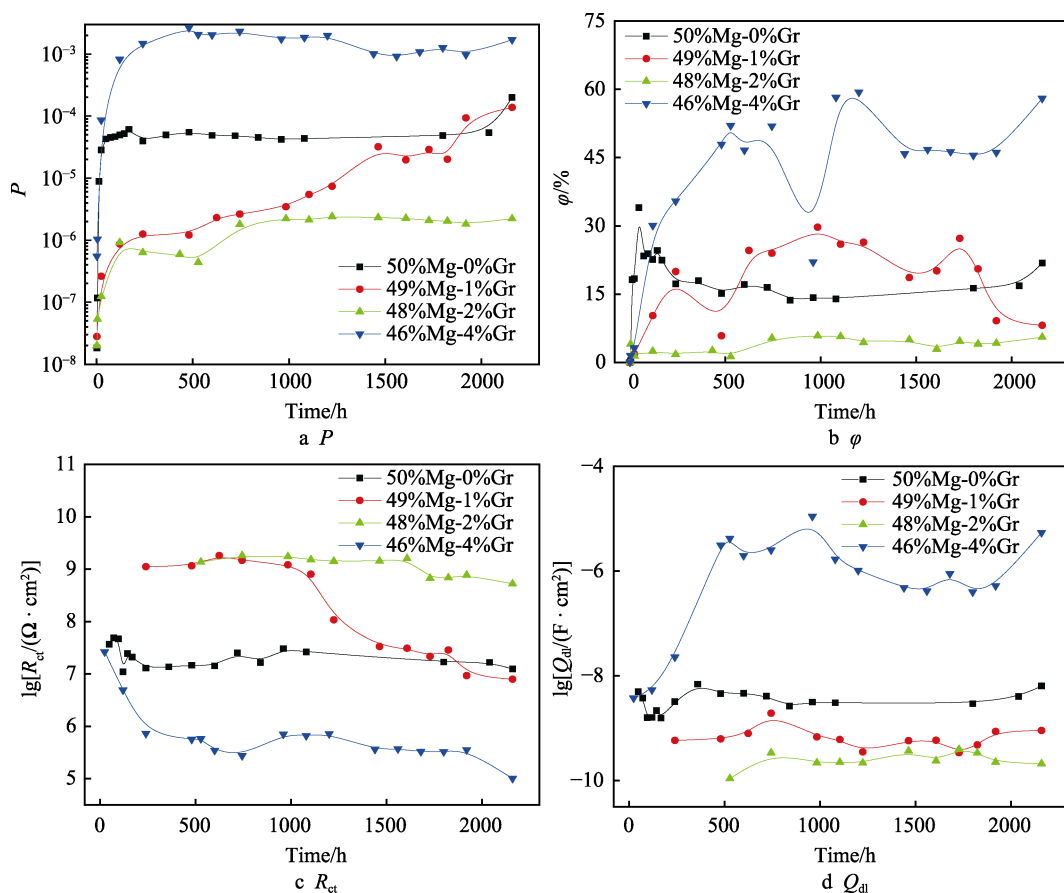


图 11 4 种富镁涂层试样的交流阻抗拟合参数随时间的变化  
Fig.11 Variation of fitting parameters for the four types of Mg-rich coating with time



最好。而 46%Mg-4%Gr 涂层孔隙率始终最高, 反而起到负面的影响。涂层吸水率的结果与孔隙率相一致, 添加 2% 石墨烯时, 涂层吸水率  $\varphi$  始终最低, 而添加 4% 石墨烯后, 涂层  $\varphi$  值的上升速度加快, 并且比不添加石墨烯的纯富镁涂层的吸水率更高。

$R_{ct}$  表示涂层中镁粉的反应电阻,  $R_{ct}$  值越低, 镁粉的腐蚀速度越快<sup>[5]</sup>。浸泡 48 h 后, 纯富镁涂层 (50%Mg-0%Gr) 中的镁粉开始发生反应,  $R_{ct}$  出现并迅速下降, 168 h 后趋于稳定。而用 1% 和 2% 石墨烯替换镁粉后, 涂层  $R_{ct}$  的出现时间明显延迟, 并且数值均比 50%Mg-0%Gr 涂层高, 说明石墨烯有效降低了富镁涂层中镁粉的腐蚀速率, 其中添加 2% 石墨烯的效果最好。而 46%Mg-4%Gr 涂层的  $R_{ct}$  值不仅明显低于其他三种涂层, 而且  $R_{ct}$  出现的时间最早 (24 h), 这与过量石墨烯可能发生团聚致使涂层孔隙和吸水率增大有关, 溶液最容易进入涂层引发镁粉活化。 $Q_{dl}$  可表示涂层中镁粉的表面活性面积,  $Q_{dl}$  值越小说明反应活化面积越小<sup>[20]</sup>。可以看出, 随浸泡时间的延长, 由于溶液的渗入, 各组试样的  $Q_{dl}$  值均呈上升趋势, 表明涂层中的镁粉逐渐被活化。当涂层中的溶液饱和后,  $Q_{dl}$  值逐渐稳定。相比较而言, 48%Mg-2%Gr 涂层的  $Q_{dl}$  值最低且最稳定, 说明加入 2% 石墨烯可以很好地降低涂层中镁粉的活化反应。

EIS 测试结果表明, 适量石墨烯替代镁粉可以使富镁涂层的屏蔽性能得到提高, 当石墨烯添加量为 2%、镁粉含量为 48% 时, 涂层的屏蔽效果最好, 可能是由于石墨烯独有的二维结构<sup>[14]</sup>在涂层中形成迷宫效应延长了溶液渗入涂层的路径长度, 同时降低了涂层孔隙率, 从而达到更好的屏蔽效果。石墨烯的导电性好, 比表面积大, 加入涂层后使得镁粉的连通率上升, 可提高镁粉利用率, 延长涂层的阴极保护时间<sup>[13-14,16]</sup>。不过需要指出的是, 这与极化曲线测试结果 (含 4% 石墨烯的富镁涂层试样腐蚀速率最小) 略有不同, 可能是由于极化曲线测试是划叉试样的瞬时腐蚀速率, 含石墨烯量比较高的富镁涂层, 初期的开路电位比较负 (从开路电位监测结果来看), 富镁涂层对基体的阴极保护作用比较早, 极化曲线测试的腐蚀速率较小。但二者结果都说明, 石墨烯改性可以有效提高富镁涂层对镁合金基体的腐蚀防护效果。

## 2.6 石墨烯改性富镁涂层的截面形貌分析

对纯富镁涂层和 48%Mg-2%Gr 改性富镁涂层的截面形貌进行扫描电子显微镜观察, 结果见图 12。可以看出, 纯富镁涂层中具有较多的微观孔隙 (图 12a)。添加 2% 石墨烯后 (图 12b), 涂层中的微观缺陷明显减少, 涂层更加致密, 说明石墨烯对涂层的致密性提高有积极的作用。这与 EIS 解析结果相吻合, 也与文献中的报道相一致, 石墨烯的二维片层结构使其在涂层中反复堆叠, 填补了涂层中的空隙<sup>[14]</sup>。

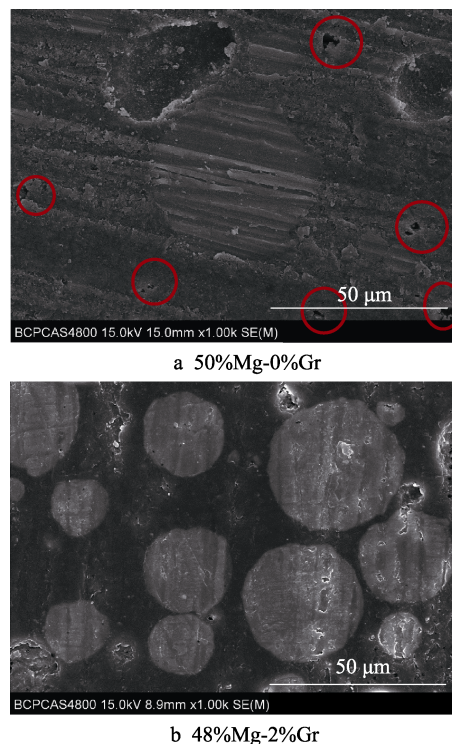


图 12 纯富镁涂层和含 2% 石墨烯的富镁涂层的 SEM 图  
Fig.12 SEM images of pure Mg-rich coating and Mg-rich coating with 2% graphene

## 3 结论

1) 采用石墨烯代替等质量的镁粉对含 50% 镁粉的环氧富镁涂层进行改性, 结果表明, 少量石墨烯 (1% 和 2%) 替代镁粉, 能够降低涂层的孔隙率, 增强富镁涂层对基体的腐蚀防护性能, 其中含 2% 石墨烯的环氧富镁涂层对镁合金基体的保护效果最好。但添加 4% 石墨烯时, 涂层的屏蔽性能反而减弱。

2) 少量石墨烯代替镁粉, 可明显延长富镁涂层对镁合金的阴极保护时间。而石墨烯添加量为 4% 时, 富镁涂层的阴极保护时间明显缩短, 且使涂层孔隙增多, 与镁合金基体的附着力下降。

### 参考文献:

- [1] MORDIKE B L, EBERT T. Magnesium: Properties-applications-potential[J]. Materials science and engineering, 2001, 302(1): 37-45.
- [2] MARCHEBOIS H, SAVALL C, BERNARD J, et al. Electrochemical behavior of zinc-rich powder coatings in artificial sea water[J]. Electrochimica acta, 2004, 49(17): 2945-2954.
- [3] BIERWAGEN G, BATTOCCHI D, SIMÕES A, et al. The use of multiple electrochemical techniques to characterize Mg-rich primers for Al alloys[J]. Progress in organic coatings, 2007, 59(3): 172-178.

- [4] LU X, ZUO Y, ZHAO X, et al. The improved performance of a Mg-rich epoxy coating on AZ91D magnesium alloy by silane pretreatment[J]. Corrosion science, 2012, 60(7): 165-172.
- [5] LU X, ZUO Y, ZHAO X, et al. The influence of aluminum tri-polyphosphate on the protective behavior of Mg-rich epoxy coating on AZ91D magnesium alloy[J]. Electrochimica acta, 2013, 93(4): 53-64.
- [6] 范育京, 左禹, 赵旭辉, 等. 三聚磷酸铝和氧化铈改性的环氧富镁涂层对 AZ91D 镁合金的保护性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(1): 1-6.  
FAN Yu-jing, ZUO Yu, ZHAO Xu-hui, et al. Performance of aluminum triphosphate and ceria modified Mg-rich epoxy coating on AZ91D magnesium alloy[J]. Corrosion science and protection technology, 2015, 27(1): 1-6.
- [7] FENG X, ZHU C, LU X, et al. The influence of hydrofluoric acid doped polyaniline on the protective performance of a Mg-rich epoxy coating on AZ91D magnesium alloy[J]. Progress in organic coatings, 2020, 141: 105550.
- [8] BOLOTIN K, SIKES K J, JIANG Z, et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene[J]. Solid state communications, 2008, 146(9): 351-355.
- [9] PRASAI D, TUBERQUIA JC, HARL R R, et al. Graphene: Corrosion-inhibiting coating[J]. ACS nano, 2012, 6(2): 1102-1108.
- [10] KIRKLAND N T, SCHILLER T, MEDHEKAR N, et al. Exploring graphene as a corrosion protection barrier[J]. Corrosion science, 2012, 56(3): 1-4.
- [11] LAYEK R K, NANDI A K. A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene[J]. Polymer, 2013, 54(6): 5087-5103.
- [12] KRISHNAMURTHY A, GADHAMSHETTY V, MUKHERJEE R, et al. Passivation of microbial corrosion using a graphene coating[J]. Carbon, 2013, 56(5): 45-49.
- [13] DING R, WANG X, JIANG J, et al. Study on evolution of coating state and role of graphene in graphene-modified low-zinc waterborne epoxy anticorrosion coating by electrochemical impedance spectroscopy[J]. Journal of materials engineering & performance, 2017, 26(7): 3319-3335.
- [14] HAYATDAVOUDI H, RAHSEPAR M. A mechanistic study of the enhanced cathodic protection performance of graphene-reinforced zinc rich nanocomposite coating for corrosion protection of carbon steel substrate[J]. Journal of alloys and compounds, 2017, 727(8): 1148-1156.
- [15] HUANG S, KONG G, YANG B, et al. Effects of graphene on the corrosion evolution of zinc particles in waterborne epoxy zinc-containing coatings[J]. Progress in organic coatings, 2020, 140: 105531.
- [16] DING R, CHEN S, LYU J, et al. Study on graphene modified organic anti-corrosion coatings: A comprehensive review[J]. Journal of alloys and compounds, 2019, 806(7): 611-635.
- [17] DING R, ZHENG Y, YU H, et al. Study of water permeation dynamics and anti-corrosion mechanism of graphene/zinc coatings[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 748(6): 481-495.
- [18] 黄坤, 曾宪光, 裴嵩峰, 等. 石墨烯/环氧复合导电涂层的防腐性能研究[J]. 涂料工业, 2015, 45(1): 17-20.  
HUANG Kun, ZENG Xian-guang, PEI Song-feng, et al. Research on anticorrosive performance of graphene/epoxy composite conductive coatings[J]. Paint & coatings industry, 2015, 45(1): 17-20.
- [19] LU X, ZUO Y, ZHAO X, et al. The study of a Mg-rich epoxy primer for protection of AZ91D magnesium alloy[J]. Corrosion science, 2011, 53 (1): 153-160.
- [20] 卢向雨, 吴静英, 左禹, 等. AZ91D 镁合金表面不同树脂体系富镁涂层的保护性能[J]. 化工学报, 2015, 66(11): 4578-4587.  
LU Xiang-yu, WU Jing-ying, ZUO Yu, et al. Protection performance of Mg-rich coatings formed by different epoxy resins on AZ91D alloys[J]. CIESC journal, 2015, 66(11): 4578-4587.
- [21] SONG Z, QIAN B. Effect of graphene on the electrochemical protection of zinc - rich coatings[J]. Materials and corrosion, 2018, 69(12): 1854-1860.
- [22] KUMAR C M P, VENKATESHA T V, SHABADI R. Preparation and corrosion behavior of Ni and Ni-graphene composite coatings[J]. Materials research bulletin, 2013, 48(4): 1477-1483.
- [23] CELIS J P, DREES D, MAESEN E, et al. Quantitative determination of through-coating porosity in thin ceramic physically vapour-deposited coatings[J]. Thin solid films, 1993, 224(1): 58-62.
- [24] 方志刚, 贾芳科, 左禹, 等. 5083 铝合金环氧涂层盐水浸泡失效研究[J]. 表面技术, 2015, 44(7): 86-91.  
FANG Zhi-gang, JIA Fang-ke, ZUO Yu, et al. Study on failure process of epoxy coating on 5083 aluminum alloy under salt immersing condition[J]. Surface technology, 2015, 44(7): 86-91.
- [25] BRASHER D M, KINGSBURY A H. Electrical measurements in the study of immersed paint coating on metal comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water uptake[J]. Journal of applied chemistry, 1954, 4(2): 62-72.
- [26] ARMSTRONG R D. Polymer protective coatings the distinction between coating porosity and the wetted metal area[J]. Electrochimica acta, 1993, 38(14): 1799-1801.