

# 鳞片石墨对镁合金表面聚苯胺环氧 涂层防护性能的影响

张颖君<sup>1,2</sup>, 李婷<sup>1</sup>, 窦宝捷<sup>1</sup>, 崔学军<sup>1</sup>, 邵亚薇<sup>2</sup>, 韩沁雯<sup>1</sup>

(1.四川轻化工大学 材料科学与工程学院, 四川 自贡 643000;

2.哈尔滨工程大学 材料化学与工程学院, 哈尔滨 150001)

**摘要:** **目的** 针对聚苯胺环氧涂层物理屏蔽性能欠佳的问题, 通过引入具有片层结构的鳞片石墨, 从而进一步提高涂层对镁合金的腐蚀防护性能。**方法** 利用化学氧化聚合法在鳞片石墨表面合成聚苯胺, 通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱仪, 对所得到的聚苯胺/鳞片石墨复合粉末进行表征。将合成的复合粉末均匀分散于环氧树脂中后, 在 AZ91D 镁合金表面制备涂层, 通过电化学阻抗测试对涂层在 3.5%氯化钠溶液中的腐蚀防护性能进行研究。**结果** 聚苯胺可以在鳞片石墨的表面聚合, 鳞片石墨的加入使聚苯胺环氧涂层的附着力略有降低, 涂层硬度、柔韧性及耐冲击性能没有明显改变, 但鳞片石墨的加入明显提高了聚苯胺环氧涂层的阻抗值。在浸泡前 1488 h, 苯胺与鳞片石墨的质量比为 1:1 时, 涂层的阻抗值为  $1.3 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 防护性能最好。但随着浸泡时间的延长, 苯胺与鳞片石墨的质量比为 4:1 时, 涂层的阻抗值逐渐高于其他涂层, 当浸泡 4008 h 后, 其阻抗值为  $1.6 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 仍具有较优异的防护性能。**结论** 环氧涂层中添加聚苯胺/鳞片石墨复合粉末后, 通过鳞片石墨前期的屏蔽与聚苯胺长期缓蚀的协同作用达到了对镁合金较好的防护效果, 而涂层的这一防护效果和苯胺与鳞片石墨比例有关。

**关键词:** 镁合金; 聚苯胺; 鳞片石墨; 腐蚀防护

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)04-0304-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.04.031

## Effect of Flake Graphite on Protection Performance of Epoxy Coating Containing Polyaniline on the Magnesium Alloy Surface

ZHANG Ying-jun<sup>1,2</sup>, LI Ting<sup>1</sup>, DOU Bao-jie<sup>1</sup>, CUI Xue-jun<sup>1</sup>, SHAO Ya-wei<sup>2</sup>, HAN Qin-wen<sup>1</sup>

(1.College of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China;

2.Materials Science & Chemical Engineering College, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

**ABSTRACT:** Targeting at the poor physical shielding performance of the epoxy coating containing polyaniline, this paper aims to further improve the corrosion protection performance of epoxy coating containing polyaniline (PANI) on magnesium alloys

收稿日期: 2020-01-04; 修订日期: 2020-05-26

Received: 2020-01-04; Revised: 2020-05-26

基金项目: 国家重点研发项目 (2016YFB0300604); 国家自然科学基金 (51801131)

**Fund:** Supported by the National Key Research and Development Program (2016YFB0300604); the National Natural Science Foundation of China (51801131)

**作者简介:** 张颖君 (1984—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为防腐蚀涂料。邮箱: zhangyingjun@hrbeu.edu.cn

**Biography:** ZHANG Ying-jun (1984—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: anti-corrosion coating. E-mail: zhangyingjun@hrbeu.edu.cn

**引文格式:** 张颖君, 李婷, 窦宝捷, 等. 鳞片石墨对镁合金表面聚苯胺环氧涂层防护性能的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(4): 304-312.

ZHANG Ying-jun, LI Ting, DOU Bao-jie, et al. Effect of flake graphite on protection performance of epoxy coating containing polyaniline on the magnesium alloy surface[J]. Surface technology, 2021, 50(4): 304-312.

by adding the flake graphite with lamellar structure into the coating. Firstly, PANI was synthesized on the surface of flake graphite via chemical oxidation polymerization. The synthetic PANI/flake graphite composite powder was characterized by X-ray diffractometer, scanning electron microscope and Fourier transform infrared spectrometer. Then different coatings were prepared on the surface of AZ91D magnesium alloy after the composite powder was dispersed evenly in epoxy resin. At last, the corrosion performances of different coatings in 3.5wt% sodium chloride solution was studied by electrochemical impedance test. The results indicate that PANI can be polymerized successfully on the surface of flake graphite, the adhesion of the epoxy coating containing polyaniline was slightly reduced with the addition of flake graphite, and there is no apparent effect on the hardness, flexibility and impact resistance of the coating, but the addition of flake graphite significantly increased the impedance value of the epoxy coating containing polyaniline. When the ratio of aniline to flake graphite was 1 : 1, the impedance value of coating was  $1.3 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  after being soaked in the solution for 1488 hours, and the coating had an excellent protection performance. However, with the extension of the soaking time, the impedance value of the coating was gradually higher than that of the other coatings when the ratio of aniline to flake graphite was 4 : 1. After being soaked for 4008 hours, its impedance value was  $1.6 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , and the coating still had a good protection performance. Therefore, it can be concluded that, after the addition of PANI/flake graphite composite powder in the epoxy coating, a better protection effect on magnesium alloy is achieved through the mechanism of the synergy between shield effect of flake graphite in the early stage and the long-term corrosion inhibition effect of PANI, and that the protection effect of this coating is related to the ratio of polyaniline to flake graphite.

**KEY WORDS:** magnesium alloy; polyaniline; flake graphite; corrosion protection

镁合金以质轻、比强度和比刚度高、易于回收等众多优点成为汽车、航空航天等制造业轻量化发展的首选材料<sup>[1]</sup>, 但较差的耐蚀性严重限制了其更广泛的应用<sup>[2-3]</sup>。众多学者通过一些表面处理技术(如微弧氧化、阳极氧化等<sup>[4-5]</sup>)对镁合金进行处理以提高其耐蚀性能, 目前仍不能满足长期耐蚀性能的要求。有机涂层不但工艺简单、施工方便, 而且有较优异的防护性能, 是多数金属材料在苛刻环境下长期使用时的首选防护方法。但关于镁合金的有机涂层的研究和应用相对较少, 主要是因为: (1) 镁合金的活性较高, 有效的防腐填料选择困难; (2) 在多数环境下镁合金的阴极反应为析氢反应, 当腐蚀介质通过有机涂层局部缺陷到达基体时, 镁合金将快速发生腐蚀反应并产生大量的氢气, 致使涂层迅速鼓泡、剥离、失效。

在涂料的制备过程中加入适宜的防腐填料, 可以有效地抑制或减缓金属的腐蚀反应, 从而改善涂层的防护性能。自从 1984 年 De Berry<sup>[6]</sup>发现聚苯胺(PANI)对金属材料有缓蚀作用以来, 研究人员对聚苯胺的合成、防护性能以及防护机理进行了大量的研究<sup>[7-10]</sup>。笔者的研究结果也表明, 在环氧树脂中加入适量的聚苯胺粉末可以大大提高涂层对镁合金的防护性能, 而且掺杂态聚苯胺的防护性能要优于本征态的<sup>[11]</sup>。但单一的聚苯胺作为填料在涂层中主要起缓蚀作用, 不能有效地阻止腐蚀介质的渗入。片状填料可在涂层中交替排列, 产生迷宫效应, 延长溶液的扩散通道, 提高涂层的抗渗透作用<sup>[12]</sup>。目前研究的片层材料除了常规的玻璃鳞片、云母氧化铁、蒙脱土等外<sup>[13-15]</sup>, 还有近几年的热点材料——石墨烯<sup>[16-17]</sup>, 但石墨烯在涂层中较差的分散性以及较高的成本限制

了其更广泛的应用。鳞片石墨形似鱼鳞状, 不但具有良好的化学稳定性和润滑性, 同时还具有良好的片层结构, 已有研究表明适量的鳞片石墨添加可以改善环氧涂层的强度和吸水性<sup>[18]</sup>。而关于鳞片石墨对涂层防护性能的研究相对较少。因此, 本文在已有研究基础上, 将鳞片石墨与聚苯胺制备成复合粉末后, 均匀分散于环氧树脂中, 涂覆在镁合金表面, 对所得到的涂层的防腐性能进行研究。

## 1 试验

### 1.1 材料

试验材料包括: 无水乙醇、苯胺、过硫酸铵、盐酸、氯化钠均为分析纯, 环氧树脂为蓝星集团 E44, 水性固化剂为上海绿嘉水性涂料有限公司的水分散性胺固化剂 LJ1788。所用金属基体为 AZ91D 镁合金。依次用 100 目、400 目的砂纸对镁合金表面打磨后, 去离子水、丙酮清洗, 吹干备用。

### 1.2 聚苯胺/鳞片石墨的合成及表征

称取苯胺于三口瓶中, 在 300 r/min 转速下滴加盐酸, 调制 pH 到 1~1.5 为止。分别按不同的质量比( $m(\text{苯胺}) : m(\text{鳞片石墨}) = 4 : 1, 1 : 1$ )加入鳞片石墨, 继续搅拌分散 1 h 后, 滴加适量的质量分数为 10% 的过硫酸铵, 继续反应 5 h 后, 用去离子水洗涤、抽滤直至滤液无色, 并将得到的粉末进行烘干。同时以相同的合成条件, 不加鳞片石墨制备纯聚苯胺粉末作为对比。

用捷克 TESCAN 生产的 VEGA3SBU 扫描电子显微镜对合成粉末的形貌进行观察。利用美国铂金埃尔默公司生产的 Frontier Near 红外光谱仪,采用溴化钾压片法对合成的粉末进行分析。用 Bruker-D2 型 X 射线衍射仪进行 XRD 测试。

### 1.3 聚苯胺/鳞片石墨涂层的制备

将合成的聚苯胺及聚苯胺/鳞片石墨复合粉末按环氧树脂质量的 10% 加入到环氧树脂中,以 2000 r/min 的速度高速分散 1 h 后,按照环氧树脂与固化剂的质量比为 1:1.3 加入水性固化剂并混合均匀,加入适量的水调节好涂料黏度后,涂覆在处理好的镁合金表面。固化过程为:室温 48 h, 60 °C × 24 h。涂层的厚度为  $(150 \pm 10) \mu\text{m}$ 。

### 1.4 涂层的性能测试

用 AMETEK VersaSTAT3F 电化学工作站进行阻抗测试,1 cm<sup>2</sup> 的铂电极为对电极,Ag/AgCl (饱和 KCl) 电极为参比电极,涂覆了不同涂层的镁合金试样为工作电极。测试频率为  $10^{-2} \sim 10^5$  Hz,扰动为 30 mV,测试溶液为 3.5% NaCl 溶液。

根据国标要求,分别利用上海现代环境工程技术股份有限公司生产的 PPH-1 铅笔硬度计、QCJ 冲击试验器、QTX 漆膜柔韧性测定器,对涂层的硬度、耐冲击性能及柔韧性进行测试。利用广州标格达试验室仪器用品有限公司生产的 BGD500 数显拉开法附着力测试仪进行附着力测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成聚苯胺/鳞片石墨复合粉末的分析及表征

图 1 是所合成的聚苯胺及不同比例的苯胺与鳞片石墨合成粉末的红外测试结果。试验所合成的聚苯胺粉末属于盐酸掺杂态。根据文献[19-22]可知,在 1559 cm<sup>-1</sup> 及 1471 cm<sup>-1</sup> 处的特征吸收峰分别对应于醌

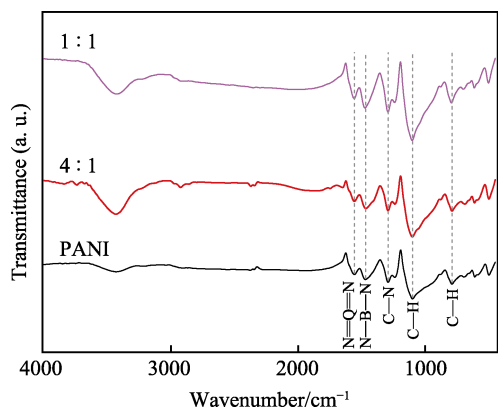


图 1 合成粉末的红外光谱  
Fig.1 Infrared spectra of synthesized powder

式结构 ( $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ )、苯式结构 ( $\text{N}-\text{B}-\text{N}$ )。在 1292 cm<sup>-1</sup> 处的特征吸收峰为芳胺 C—N 的伸缩振动。在 1159、790 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰分别属于醌环结构的 C—H 键弯曲和伸缩振动。可以看到,鳞片石墨的加入对所合成的聚苯胺特征吸收峰没有发生改变,也没有新的特征峰形成,因此所合成的聚苯胺和鳞片石墨没有发生化学反应。

从图 2 合成粉末的 XRD 图谱可以看出,所合成的聚苯胺在  $2\theta=15^\circ$ 、 $20^\circ$ 、 $25^\circ$  处存在较为宽泛的衍射峰,说明聚苯胺的结晶度相对较低,同时鳞片石墨在  $2\theta=27^\circ$  处有很强的衍射峰。随着合成的聚苯胺/鳞片石墨中鳞片含量的增加、聚苯胺含量的减少,鳞片石墨的特征衍射峰强度逐渐增加,而聚苯胺的宽泛衍射峰逐渐减弱。

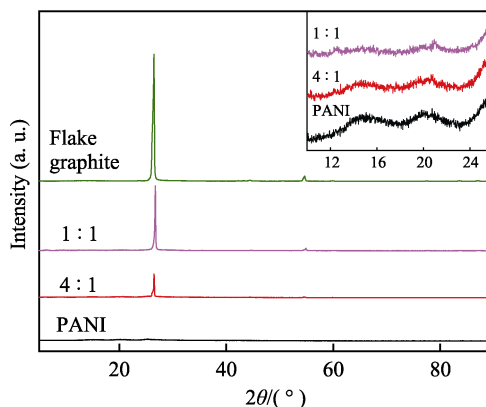


图 2 所合成粉末的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD of synthesized powder

图 3 是所合成的粉末的形貌照片,可以看出,所合成的纯聚苯胺粉末为不规则颗粒状。当苯胺与鳞片石墨的质量比为 4:1 时,在合成过程中,聚苯胺将鳞片石墨完全包覆,所合成的粉末颗粒也明显增大。当苯胺与鳞片石墨的质量比为 1:1 时,部分鳞片石墨被聚苯胺所包覆,还有部分只是在鳞片石墨上吸附少量的聚苯胺颗粒。同时也可以看出,鳞片石墨的片长以 20~40 μm 为主。通过以上表征,可以推测出在聚苯胺/鳞片石墨的合成过程中,在合成条件下部分苯胺单体溶液在鳞片石墨表面吸附,随着氧化剂的加入,苯胺发生聚合反应并在鳞片石墨表面沉积包覆。

### 2.2 涂层性能分析

#### 2.2.1 涂层物理性能分析

图 4 是不同涂层的干态附着力测试结果。可以看出,3 种涂层的附着力都较低,这主要与所选用的水性环氧固化体系有关。纯聚苯胺环氧涂层的附着力为 2.3 MPa,当苯胺与鳞片石墨的质量比为 4:1 和 1:1 时,涂层的附着力分别为 2.1、2.0 MPa。可见鳞片石墨加入后,聚苯胺环氧涂层的附着力略有降低。

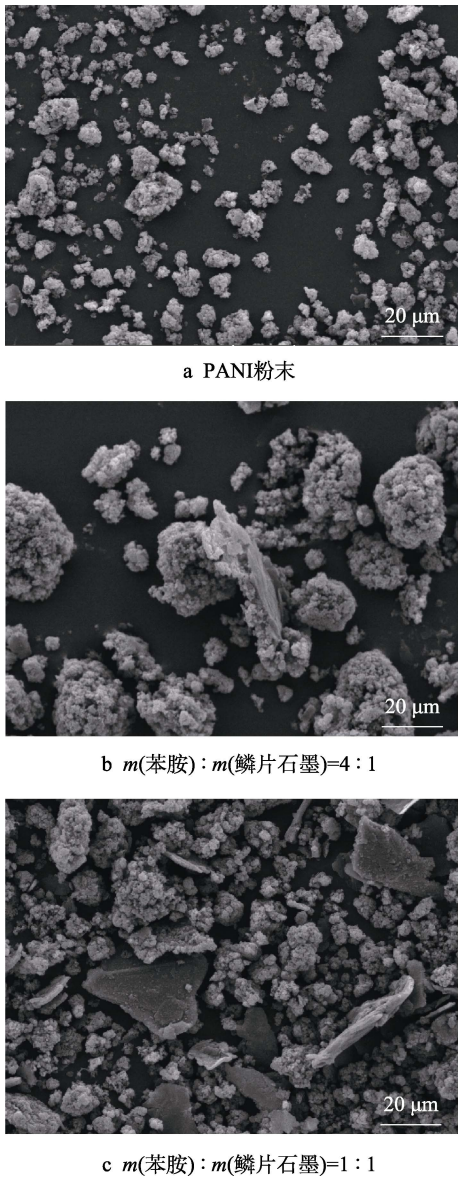


图 3 合成粉末的 SEM  
Fig.3 SEM images of synthesized powder: a) PANI, b)  $m(\text{aniline}) : m(\text{flake graphite}) = 4 : 1$ , c)  $m(\text{aniline}) : m(\text{flake graphite}) = 1 : 1$

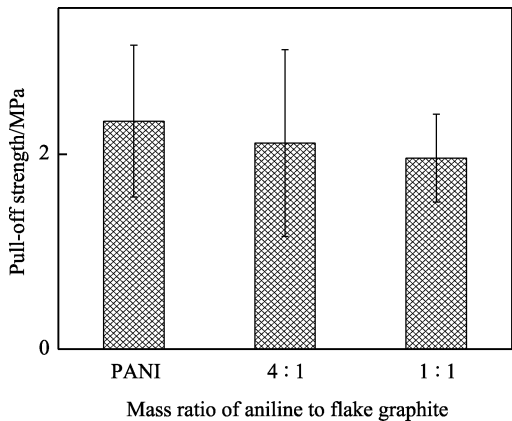


图 4 3 种涂层的干态附着力  
Fig.4 Dry adhesion of three coatings

分析其主要原因可能是：本研究所选用的固化剂为水性环氧固化剂，在涂层制备过程中会含有少量的水，同时由于镁的活性较高，因此在涂层固化、水分挥发的过程中会导致镁合金表面发生腐蚀反应，对涂层的附着力产生不利影响。在这一过程中，涂层中的聚苯胺可以起到一定的缓蚀作用，纯聚苯胺涂层中聚苯胺含量高于其他两种涂层，所以缓蚀效果略好于其他两种涂层，附着力也略高于其他两种涂层。

表 1 是 3 种涂层几种物理性能的测试结果。可以看出，3 种涂层都具有较好的柔韧性和耐冲击性能，鳞片石墨的加入对聚苯胺水性环氧涂层的硬度、柔韧性及耐冲击性能没有影响。

表 1 涂层的物理性能测试结果 Tab.1 Test results of physical properties of the coatings			
Coatings	Pencil hardness	Flexibility	Impact resistance
PANI	4H	Radius of curvature (0.5±0.1) mm	50 cm
4 : 1	4H	Radius of curvature (0.5±0.1) mm	50 cm
1 : 1	4H	Radius of curvature (0.5±0.1) mm	50 cm

2.2.2 涂层防护性能分析

图 5 是聚苯胺涂层以及苯胺与鳞片石墨质量比为 4 : 1、1 : 1 时涂层的原始电化学阻抗谱的 Nyquist 和 Bode 图。可见，3 种涂层的 Nyquist 图都由容抗弧组成，而且容抗弧半径整体上呈现了相同的变化趋势，即随着浸泡时间的延长，容抗弧减小，但发生变化的浸泡时间明显不同。涂层的低频阻抗模值可以用来表征涂层的防护性能<sup>[23-24]</sup>，在本研究中取频率为 0.01 Hz 时涂层的阻抗值，结果如图 6 所示。可以看出，聚苯胺涂层、苯胺与鳞片石墨的质量比为 4 : 1 时涂层的低频阻抗值都呈现先降低后逐渐增加的趋势，而当苯胺与鳞片石墨质量比为 1 : 1 时，涂层的低频阻抗值呈现先降低、后增加、再次降低的趋势。此外，从图 6 还可以看出，鳞片石墨的加入可以提高聚苯胺环氧涂层的阻抗值，增加了涂层的防护性能。在浸泡 2208 h 前，苯胺与鳞片石墨质量比为 1 : 1 时，涂层的防护性能最好，但随着浸泡时间的延长，苯胺与鳞片石墨的质量比为 4 : 1 时涂层的阻抗值逐渐高于其他两种涂层。

选用图 7 的等效电路对所得到的数据进行拟合。其中  $R_s$  为溶液电阻， $Q_{\text{coating}}$  和  $R_{\text{coating}}$  分别为涂层电容和涂层电阻， $Q_{\text{dl}}$  和  $R_t$  分别为涂层下镁合金基体腐蚀反应的双电层电容和镁合金腐蚀反应的电荷转移电阻。拟合曲线如图 5 中红色实线所示。拟合所得到的参数如表 2—4 所示。



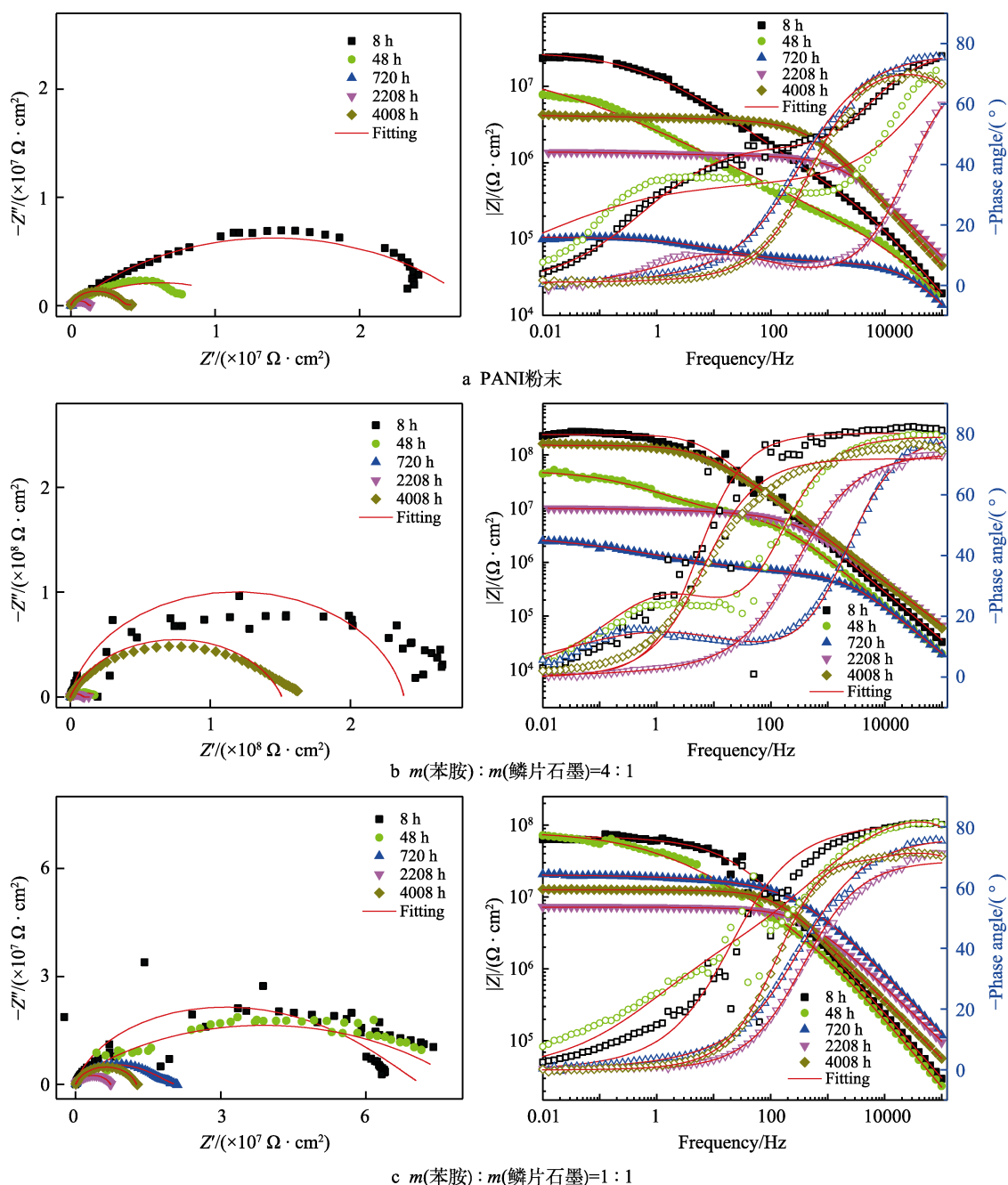


图5 3种涂层的EIS谱图

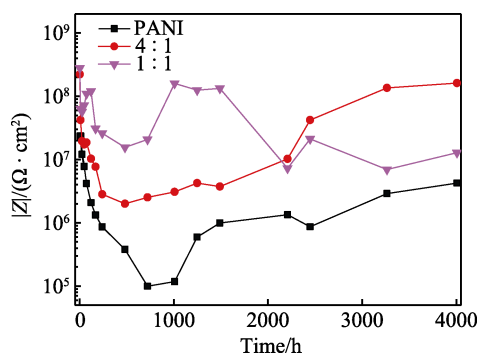
Fig.5 EIS spectra of the three coatings: a) PANI, b)  $m(\text{aniline}):m(\text{flake graphite})=4:1$ , c)  $m(\text{aniline}):m(\text{flake graphite})=1:1$ 

图6 3种涂层的低频阻抗值随时间的变化

Fig.6 Changing curves of the low-frequency impedance value with time of the three coatings

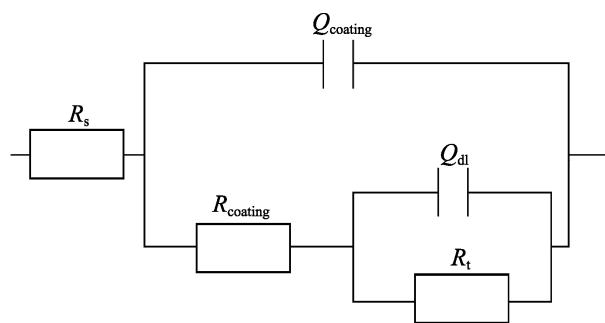


图7 等效电路

Fig.7 Equivalent electrical circuit

表 2 聚苯胺涂层的 EIS 拟合结果  
Tab.2 EIS fitting results of the PANI coating

Immersion time/h	$Q_{\text{coating}}$		$R_{\text{coating}}$		$Q_{\text{dl}}$		$R_t$	
	Value/ ( $\times 10^{-10} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Rel. std. error/%	Value/ ( $\times 10^5 \Omega\cdot\text{cm}^2$ )	Rel. std. error/%	Value/ ( $\times 10^{-8} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Rel. std. error/%	Value/ ( $\times 10^5 \Omega\cdot\text{cm}^2$ )	Rel. std. error/%
8	4.99	32.21	3.88	20.92	1.86	3.377	277	2.089
24	7.42	15.88	1.82	5.183	7.26	1.422	146	1.522
48	7.91	30.58	1.60	6.758	11.7	2.127	97.3	2.319
72	6.26	14.67	1.40	3.459	21.4	1.683	52.7	1.907
120	8.52	29.03	1.21	7.223	52.5	3.69	29.2	5.923
168	3.75	17.19	1.00	5.748	84.6	3.164	24.6	8.217
240	8.88	24.95	0.959	5.579	133	3.868	13.3	7.879
480	6.37	15.81	1.25	2.466	170	6.144	2.69	3.879
720	9.47	19.25	0.492	2.33	226	7.732	0.578	2.391
1008	5.07	7.514	1.01	0.84	422	11.8	0.199	2.89
1248	6.50	3.612	5.46	0.6268	273	17.83	0.567	8.053
1488	6.77	2.097	9.16	0.38	218	12.99	0.877	5.827
2208	5.85	1.642	12.5	0.2948	220	10.6	1.24	5.055
2448	7.67	2.788	7.85	0.4345	301	13.15	0.902	6.286
3264	6.37	3.467	26.4	0.5565	49.4	22.81	2.25	8.565
4008	4.47	3.424	37.0	0.6488	41.1	26.99	3.17	10.32

表 3 苯胺与鳞片石墨质量比为 4 : 1 时涂层的 EIS 拟合结果  
Tab.3 EIS fitting results of the coating when  $m(\text{aniline}) : m(\text{flake graphite}) = 4 : 1$

Immersion time/h	$Q_{\text{coating}}$		$R_{\text{coating}}$		$Q_{\text{dl}}$		$R_t$	
	Value/ ( $\times 10^{-10} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Rel. std. error/%	Value/ ( $\times 10^5 \Omega\cdot\text{cm}^2$ )	Rel. std. error/%	Value/ ( $\times 10^{-8} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Rel. std. error/%	Value/ ( $\times 10^6 \Omega\cdot\text{cm}^2$ )	Rel. std. error/%
8	2.71	17.55	69.2	17.32	0.238	17.61	37.7	5.391
24	3.67	14.03	4.51	5.116	2.66	2.18	22.7	1.584
48	2.19	15.05	3.13	5.132	5.23	1.915	19.8	2.06
72	3.55	23.69	4.29	14.98	3.86	3.017	23.5	3.01
120	4.37	13	6.83	5.046	9.29	3.408	12.5	4.048
168	4.12	8.49	9.84	3.804	12.6	3.414	8.39	4.08
240	4.25	12	3.32	4.049	34.0	3.131	3.48	4.287
480	3.27	9.319	3.50	6.295	48.1	3.279	2.63	6.509
720	3.94	9.442	5.71	3.262	42.8	4.111	2.68	5.759
1008	2.22	6.783	13.2	9.158	26.4	7.494	2.37	11.73
1248	1.91	10.78	13.2	27.46	20.2	11.04	4.44	23.27
1488	1.78	9.662	14.7	31.3	12.5	24.69	2.79	6.483
2208	3.66	3.567	85.8	0.9771	3.54	20.56	1.25	7.874
2448	2.54	5.345	261	4.149	0.0619	16.68	13.6	7.91
3264	3.30	4.229	891	4.757	0.105	22.2	41.7	10.15
4008	2.70	3.769	1000	4.599	0.0757	19.12	52.1	8.83

表 4 苯胺与鳞片石墨质量比为 1 : 1 时涂层的 EIS 拟合结果  
Tab.4 EIS fitting results of the coating when  $m(\text{aniline}) : m(\text{flake graphite}) = 1 : 1$

Immersion time/h	$Q_{\text{coating}}$		$R_{\text{coating}}$		$Q_{\text{dl}}$		$R_t$	
	Value/ ( $\times 10^{-10} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Rel. std. error/%	Value/ ( $\times 10^6 \Omega\cdot\text{cm}^2$ )	Rel. std. error/%	Value/ ( $\times 10^{-10} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Rel. std. error/%	Value/ ( $\times 10^7 \Omega\cdot\text{cm}^2$ )	Rel. std. error/%
8	2.98	9.817	45.0	8.318	22.6	40.91	2.22	17.44
24	4.57	11	29.9	6.523	54.6	26.75	2.25	11.05
48	1.96	23.84	2.60	36.37	52.7	8.129	7.21	4.432
72	4.14	9.924	49.2	5.118	147	17.16	6.21	9.34

续表 4

Immersion time/h	$Q_{\text{coating}}$		$R_{\text{coating}}$		$Q_{\text{dl}}$		$R_t$	
	Value/ ( $\times 10^{-10} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	Rel. std. error/%	Value/ ( $\times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Rel. std. error/%	Value/ ( $\times 10^{-10} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	Rel. std. error/%	Value/ ( $\times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Rel. std. error/%
120	3.20	12.55	44.6	26.9	120	22.62	16.7	48.11
168	2.66	17.75	4.98	27.36	218	13.59	3.15	15.67
240	2.54	5.35	5.46	8.764	442	4.939	2.68	9.225
480	2.60	5.279	3.66	27.36	192	10.61	1.42	8.864
720	1.92	6.168	16.4	1.647	117	25.77	0.312	10.01
1008	0.359	13.48	10.9	23.56	5.09	3.641	15.0	1.989
1248	0.325	18.49	7.08	32.66	5.37	3.889	12.0	2.108
1488	0.268	35.12	3.93	58.69	4.71	4.231	13.1	6.996
2208	1.34	21.11	1.88	22.63	5.45	6.835	0.537	7.994
2448	1.52	6.15	7.95	8.829	3.47	7.289	1.34	5.34
3264	3.19	2.725	3.78	10.11	0.163	23.19	0.306	12.44
4008	2.91	2.024	4.72	7.443	0.139	9.846	0.784	4.446

### 3 涂层防护机理分析

有机涂层的主要防护机理一般有 3 种,包括屏蔽作用、缓蚀作用、牺牲阳极的阴极保护作用。本研究体系的防护机理主要为涂层的屏蔽作用及缓蚀作用。关于聚苯胺的缓蚀机理已经进行了大量的研究,提出的理论包括钝化作用、电场作用、腐蚀界面转移等<sup>[25-28]</sup>。笔者前期研究结果表明,聚苯胺可以使镁合金表面生成一层致密的腐蚀产物膜,从而提高了环氧涂层的防护性能。

#### 3.1 涂层的屏蔽作用

图 8 是 3 种涂层的涂层电阻 ( $R_{\text{coating}}$ ) 随浸泡时间的变化曲线,涂层的电阻值越高,表明涂层的屏蔽性能越好<sup>[29]</sup>。可以看出,在整个测试过程中,鳞片石墨的加入明显提高了涂层的屏蔽性能,主要是因为合成的聚苯胺为不规则颗粒状(图 1a),而聚苯胺/鳞片石墨粉末部分为片层结构,添加在涂层中可以产生迷宫效应,延长涂层的扩散通道,提高涂层的屏蔽性能。聚苯胺涂层以及苯胺与鳞片石墨质量比为 4:1 时的阻抗值随浸泡时间的增加整体呈现先逐渐降低后增加的趋势。阻抗值的降低主要是在浸泡前期溶液不断渗入到涂层中,而随后的增加可能是由于腐蚀产物的产生或是聚苯胺的缓蚀作用所致。但当苯胺与鳞片石墨的质量比为 1:1 时,涂层在浸泡前 1488 h 的涂层电阻值高于其他两种涂层,随着浸泡时间的增加,涂层电阻值总体变化较小。这主要是因为涂层中鳞片石墨的含量相对较高,所以在前期对溶液有较好的屏蔽作用,但随着浸泡时间的增加,溶液不断扩散渗透后,涂层阻抗值逐渐降低,而涂层中聚苯胺的含量相对较少,所以聚苯胺的缓蚀作用相对较小,浸泡后期没有出现涂层电阻值明显增加的现象。

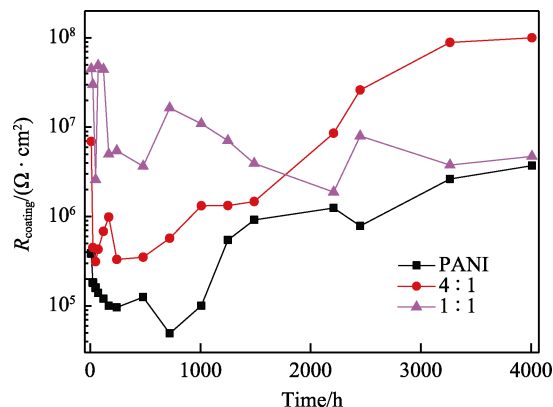


图 8 涂层电阻随浸泡时间的变化曲线

Fig.8 Changing curve of the coating impedance with the soaking time

#### 3.2 涂层的缓蚀作用

图 9 是涂层下镁合金的电荷转移电阻 ( $R_t$ ) 随浸泡时间的变化曲线。 $R_t$  值越高,涂层下的镁合金越难发生腐蚀反应<sup>[30]</sup>。可以明显看出,鳞片石墨加入后可

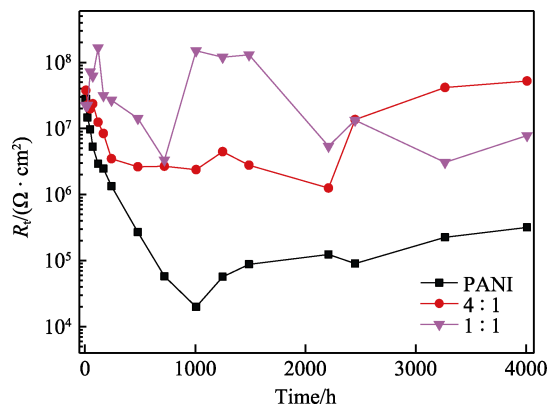


图 9 涂层下镁合金的电荷转移电阻随浸泡时间的变化曲线  
Fig.9 Changing curve of the charge-transfer resistance of magnesium alloy under the coating with the soaking time

以降低涂层下镁合金的腐蚀速度。纯聚苯胺涂层下, 镁合金的  $R_t$  随时间的增加呈现先降低后略有增加的趋势, 这是由于聚苯胺的缓蚀作用导致的。当苯胺与鳞片石墨的质量比为 1 : 1 时, 涂层在浸泡前期有较高的  $R_t$ , 随着浸泡时间的增加,  $R_t$  值短期增加后又逐渐降低。这主要是因为前期涂层有较高的屏蔽性能, 所以涂层的渗透扩散速度较慢, 涂层下镁合金的腐蚀速度较低, 但随着时间的增加, 扩散通道形成, 镁合金的腐蚀速度增加, 而涂层中聚苯胺的含量相对较少, 导致涂层的缓蚀效果不够理想,  $R_t$  值没有较明显的增加。当苯胺与鳞片石墨的质量比为 4 : 1 时, 由于前期鳞片石墨的屏蔽低于与苯胺与鳞片石墨的质量比为 1 : 1 时的, 所以  $R_t$  值也略低, 但后期在聚苯胺的缓蚀作用下,  $R_t$  值不断增加, 2208 h 后, 呈现最

高的  $R_t$  值。

### 3.3 聚苯胺/鳞片石墨环氧涂层的防护机理

将聚苯胺/鳞片石墨复合粉末分散到涂层后, 通过鳞片石墨片层结构所产生的迷宫效应与聚苯胺缓蚀的协同作用, 可实现对镁合金较好的防护。从以上研究结果可以看到, 在浸泡前期过程, 涂层中鳞片石墨的增加可以有效提高涂层的屏蔽性能, 使涂层有较好的防护性能, 起主要作用。而随着浸泡时间的增加, 溶液会逐渐形成扩散通道, 此时聚苯胺的缓蚀作用可以有效减缓涂层下金属的腐蚀速度, 从而发挥主要作用, 防护机理如图 10 所示。因此, 通过调节涂层中聚苯胺与鳞片石墨的质量比来实现环氧涂层不同的腐蚀防护性能。

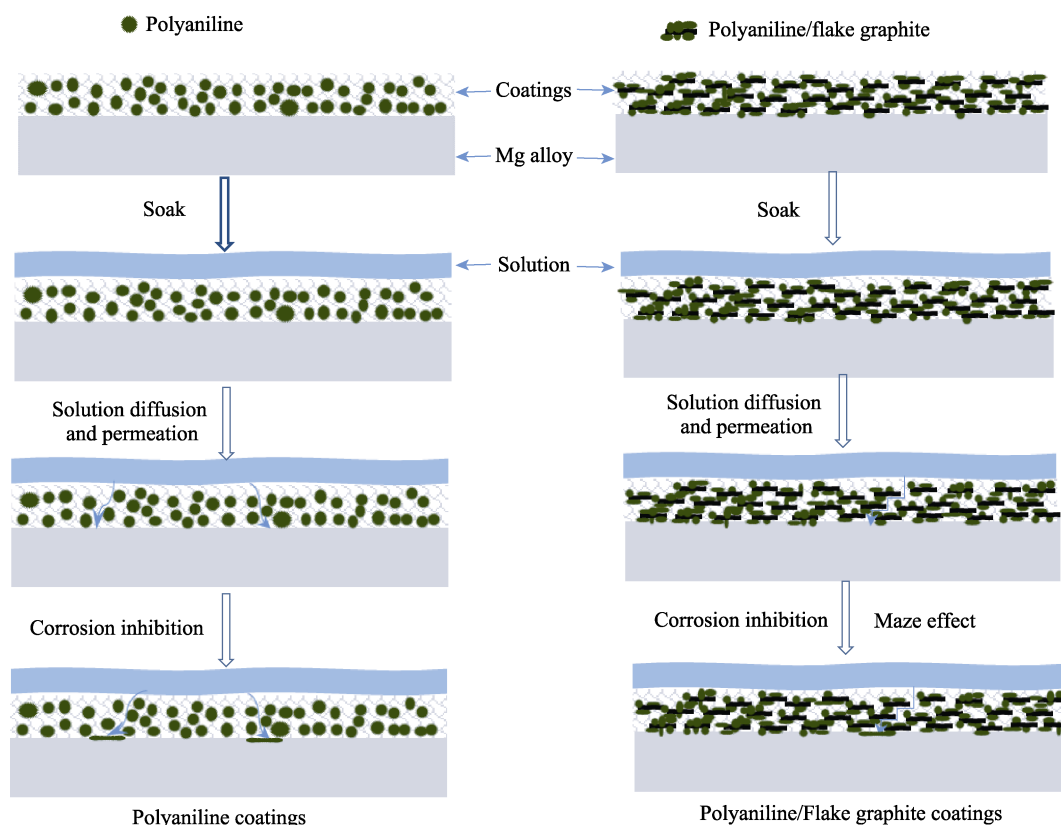


图 10 涂层的防护机理示意图

Fig.10 Schematic diagram of protection mechanism of coatings

## 4 结论

1) 通过化学氧化法实现了聚苯胺在鳞片石墨表面聚合, 当苯胺与鳞片石墨的质量比不同时, 对聚苯胺涂层物理性能的影响较小, 但对腐蚀防护性能有不同的影响。

2) 在 3.5wt% 氯化钠溶液中的测试结果表明: (1) 鳞片石墨的加入可以提高聚苯胺环氧涂层对镁合金的防护性能。(2) 当苯胺与鳞片石墨的质量比为 1 : 1 时, 涂层在短时间内有较好的腐蚀防护效果;

当苯胺与鳞片石墨的质量比为 4 : 1 时, 涂层在长时间浸泡时有较好的腐蚀防护效果。

### 参考文献:

- [1] 丁文江, 付彭怀, 彭立明, 等. 先进镁合金材料及其在航空航天领域中的应用[J]. 航天器环境工程, 2011, 28(2): 103-109.  
DING Wen-jiang, FU Peng-huai, PENG Li-ming, et al. Advanced magnesium alloys and their applications in



- aerospace[J]. Spacecraft environment engineering, 2011, 28(2): 103-109.
- [2] 王福会, 杜克勤, 张伟. 镁合金的腐蚀与防护研究进展[J]. 中国材料进展, 2011, 30(2): 29-32.  
WANG Fu-hui, DU Ke-qin, ZHANG Wei. Progress in research of corrosion and protection of magnesium alloys[J]. Materials China, 2011, 30(2): 29-32.
- [3] 陶军, 龙思远, 刘榆, 等. 镁合金有机涂层体系研究现状及发展趋势[J]. 材料热处理技术, 2011, 40(24): 156-159.  
TAO Jun, LONG Si-yuan, LIU Yu, et al. Present status and development trend of research on organic coating system for Mg alloy[J]. Hot working technology, 2011, 40(24): 156-159.
- [4] 陈宏, 王成成, 康亚斌, 等. 镁合金微弧氧化的研究现状[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 49-60.  
CHEN Hong, WANG Cheng-cheng, KANG Ya-bin, et al. Research status of microarc oxidation of magnesium alloy[J]. Surface technology, 2019, 48(7): 49-60.
- [5] 林锐, 刘朝辉, 王飞, 等. 镁合金表面改性技术现状研究[J]. 表面技术, 2016, 45(4): 124-130.  
LIN Rui, LIU Zhao-hui, WANG Fei, et al. Development of corrosion surface modification technology for magnesium alloys[J]. Surface technology, 2016, 45(4): 124-130.
- [6] DEBERRY D W. Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating[J]. Journal of Electrochemical Society, 1985, 132(5): 1022-1026.
- [7] WESSLING B, POSDORFER J. Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): Corrosion test results[J]. Electrochemical acta, 1999, 44: 2139-2147.
- [8] 景遐斌, 王利祥, 王献红, 等. 导电聚苯胺的合成、结构、性能和应用[J]. 高分子学报, 2005(5): 655-663.  
JING Xia-bin, WANG Li-xiang, WANG Xian-hong, et al. Synthesis structure properties and applications of conducting polyaniline[J]. Acta polymerica sinica, 2005(5): 655-663.
- [9] POSDORFER J, WESSLING B. Corrosion protection by the organic metal polyaniline: Results of immersion, volta potential and impedance studies[J]. Fresenius journal of analytical chemistry, 2000, 367: 343-345.
- [10] WESSLING B. Passivation of metals by coating with polyaniline: Corrosion potential shift and morphological changes[J]. Advanced materials, 1994, 6: 226-228.
- [11] ZHANG Ying-jun, SHAO Ya-wei, ZHANG Tao, et al. The effect of epoxy coating containing emeraldine base and hydrofluoric acid doped polyaniline on the corrosion protection of AZ91D magnesium alloy[J]. Corrosion science, 2011, 53: 3747-3755.
- [12] COMPTON O C, KIM S, PIERRE C, et al. Crumpled graphene nanosheets as highly effective barrier property enhancers[J]. Advanced materials, 2010, 22(42): 4759-4763.
- [13] 颜晨曦, 王胜荣, 张天翼, 等. 海洋大气环境下玻璃鳞片/环氧复合涂层制备及其耐蚀性评价[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2019, 31(6): 597-602.  
YAN Chen-xi, WANG Sheng-rong, ZHANG Tian-yi, et al. Preparation and corrosion resistance of glass flake/epoxy composite coatings in marine atmosphere[J]. Corrosion science and protection technology, 2019, 31(6): 597-602.
- [14] 陈宇, 潘正凯, 陈均. 水性聚苯胺/蒙脱土/丙烯酸乳液复合防腐涂层研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(11): 83-86.  
CHEN Yu, PAN Zheng-kai, CHEN Jun. Study on waterborne polyaniline/montmorillonite/acrylic emulsion composite anti-corrosive coating[J]. New chemical materials, 2017, 45(11): 83-86.
- [15] 刘鸿铭, 费逸伟, 马军, 等. 鳞片防腐涂料机理与其应用研究[J]. 化工时刊, 2016, 30(7): 35-41.  
LIU Hong-ming, FEI Yi-wei, MA Jun, et al. Mechanism and application of scale anti-corrosion coatings[J]. Chemical industry times, 2016, 30(7): 35-41.
- [16] 蒋兴家, 崔新安. 石墨烯在防腐领域的应用研究进展[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2019, 36(5): 1-4.  
JIANG Xing-jia, CUI Xin-an. Research progress on application of graphene in anti-corrosion[J]. Corrosion & protection in petrochemical industry, 2019, 36(5): 1-4.
- [17] 李泽民, 王胜民, 赵晓军, 等. 石墨烯在涂镀层防腐领域的应用研究及进展[J]. 表面技术, 2020, 49(1): 154-162.  
LI Ze-min, WANG Sheng-min, ZHAO Xiao-jun, et al. Application and development of graphene in the field of coating-plating corrosion protection[J]. Surface technology, 2020, 49(1): 154-162.
- [18] 杨德容, 郑小玲, 张露露, 等. 鳞片石墨对环氧涂层强度和吸水性能的影[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(4): 27-29.  
YANG De-rong, ZHENG Xiao-ling, ZHANG Lu-lu, et al. Influence of graphite flake on the strength and water absorption of epoxy coating[J]. Electroplating & finishing, 2006, 25(4): 27-29.
- [19] TANG Jin-song, JING Xia-bin, WANG Bao-chen, et al. Infrared-spectra of soluble polyaniline[J]. Synthetic metal, 1988, 24: 231-238.
- [20] PARSA A, GHANI S A. The improvement of free-radical scavenging capacity of the phosphate medium electrosynthesized polyaniline[J]. Electrochemical acta, 2009, 54: 2856-2860.
- [21] MORAES S R, HUERTA-VILCA D, MOTHEO A J. Characteristics of polyaniline synthesized in phosphate buffer solution[J]. Europe polymer journal, 2004, 40: 2033-2041.
- [22] ŠEDENKOVA I, TRCHOVA M, BLINOVA N V, et al. In-situ polymerized polyaniline films, preparation in solutions of hydrochloric, sulfuric, or phosphoric acid[J]. Thin solid films, 2006, 515: 1640-1646.