

DOI: 10.13657/j.cnki.gxkxyxb.20181204.006

刘欣, 李鉴洋, 曾宇翔, 等. 铝合金表面 ZSM-5 型分子筛涂层耐蚀性研究[J]. 广西科学院学报, 2018, 34(4): 268-273.

LIU X, LI J Y, ZENG Y X, et al. Title research of corrosion resistance of ZSM-5 zeolite membrane on the surface of aluminum alloy[J]. Journal of Guangxi Academy of Sciences, 2018, 34(4): 268-273.

铝合金表面 ZSM-5 型分子筛涂层耐蚀性研究*

Title Research of Corrosion Resistance of ZSM-5 Zeolite Membrane on the Surface of Aluminum Alloy

刘欣¹, 李鉴洋², 曾宇翔³, 刘旭光¹, 张盾³, 张杰³

LIU Xin¹, LI Jianyang², ZENG Yuxiang³, LIU Xuguang¹, ZHANG Dun³, ZHANG Jie³

(1. 青岛科技大学, 山东青岛 266042; 2. 中国科学院金属研究所, 辽宁沈阳 110016; 3. 中国科学院海洋研究所, 海洋环境腐蚀与生物污损重点实验室, 山东青岛 266071)

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, Shandong, 266042, China; 2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, Liaoning, 110016, China; 3. Key Laboratory of Marine Environmental Corrosion and Bio-fouling, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, Shandong, 266071, China)

摘要:【目的】探究分子筛作为填料添加到水性涂料中对涂层防腐性能的影响。【方法】利用光学显微镜、XRD 及 SEM 对涂层的中分子筛填料分散效果和涂层微观形貌进行表征, 利用极化曲线分析分子筛水性涂层的电化学性能。【结果】分子筛粉末在水性漆中的最大添加比例为 15%, 超过此比例会出现大块团聚现象。其中 10% 的分子筛粉末对涂料耐蚀性提升最大。【结论】分子筛良好的高温水热稳定性有助于提高涂料的耐蚀性, 但由于水性树脂不能够将分子筛颗粒紧密粘结, 其添加量过大时会导致涂层耐蚀性能下降。

关键词: ZSM-5 分子筛 水性涂料 防腐

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7378(2018)04-0268-06

Abstract:【Objective】In order to explore the effect of zeolite as filler on the corrosion resistance performance of waterborne coatings.【Methods】The dispersion effect of zeolite filler and micromorphology of coatings were characterized by optical microscopy, XRD and SEM. The electrochemical properties of waterborne coatings were analyzed by polarization curves.【Results】It was found that the maximum addition ratio of zeolite powder to waterborne coatings was 15%. The bulk agglomeration phenomenon appeared beyond this proportion. Among them, 10% of the zeolite powder had the greatest improvement in the corrosion resistance of coatings.【Conclusion】The good high temperature hydrothermal stability of the zeolite helps to improve the corrosion resistance of the coating. However, if the addition amount is too

large, the waterborne resin cannot bind the zeolite particles tightly, resulting in a decrease in the corrosion resistance of the coating.

Key words: ZSM-5 zeolite, waterborne, corrosion protection

收稿日期: 2018-01-10

作者简介: 刘欣(1978-), 女, 副教授, 主要从事金属材料的表面改性及其腐蚀防护研究, E-mail: liuxin@qust.edu.cn.

* 国家海洋局公益性项目(201405013-4)和中国科学院海洋研究所海洋环境腐蚀与生物污损重点实验室项目(MCKF201407)资助。

0 引言

【研究意义】铝合金具有较高的机械强度和表面硬度,并仍然保持着低密度的固有特性,因此广泛应用于各个领域。但是铝合金在潮湿环境中易发生大气腐蚀,导致产品性能下降乃至失效,限制了铝及其合金在潮湿含盐环境中的使用^[1]。铬化处理是一种最常用也是最有效的表面处理方法,经过铬化处理得到的铬化膜具有良好的耐蚀性,但是该膜之所以有良好的耐腐蚀性能是因为膜结构中存在六价铬,六价铬不仅具有高度的毒性,而且有很强的致癌性,对人体及环境有严重的危害^[2-3]。因此目前铬化处理正在逐步被无铬处理取代,研究环境友好型的表面处理方法是我们的研究热点和重点。分子筛是一种硅铝酸盐晶体,具有高温热稳定性、抗化学侵蚀与生物侵蚀、离子交换性能等优点^[4-5]。其中高硅分子筛具有水蒸气稳定性和憎水性,高硅分子筛的合成过程中使用了有机模板剂,这种有机模板剂不会自行挥发,而是会留在分子筛晶体孔道结构中,只有在 350℃ 以上的高温培烧才能除去,且模板剂的存在会使基体与外界环境分离,使得气体难以透过未经培烧的高硅 MFI 型分子筛膜。可见分子筛是一种具有环保前景的无毒且环境友好型材料,这些特点使得 ZSM-5 型分子筛在金属的腐蚀与防护方面有着广阔的应用前景^[6-8]。**【前人研究进展】**Huang 等^[9]发现利用溶胶凝胶法和原位沉积法在 Al 基体表面沉积 MFI 型分子筛能够显著提高基体在 NaCl 溶液中的耐腐蚀性能。Lew 等^[10]通过研究发现纯硅型分子筛在耐酸性腐蚀方面效果突出。Chen 等^[11]发现,分子筛沉积到低碳钢上后,低碳钢的耐有机酸性能有明显提高,而且还具有一定的抗菌作用。目前分子筛在防腐领域的研究多集中在分子筛膜方面,而分子筛在金属基体表面的沉积尚存在均匀差、与基体结合性差及厚度薄等问题,限制了它的推广应用,因此本研究将试图从分子筛水性涂料入手,实现分子筛对金属材料的防腐加工^[12-13]。**【本研究切入点】**随着消费者环保意识的不断提升,环保涂料的发展迎来了机遇。以 ZSM-5 分子筛为代表的分子筛是 20 世纪 40 年代发展起来的一种新型无机材料,具有良好的抗酸性、热稳定性及水热稳定性,在防腐领域崭露头角^[14-15]。如在水性漆中以 ZSM-5 为填料,进一步提升水性漆的耐蚀性能而用于铝合金的防腐,将有望获得环保高效的防腐涂料。**【拟解决的关键问题】**由于水性漆存在颜料

分散性差、易流挂等缺点,因此本研究将确定分散均匀的分子筛的工艺条件,并对获得的分子筛水性涂料的微观形貌和耐蚀性能展开研究,分析分子筛对于水性漆耐蚀性提升的可行性。

1 材料与方 法

1.1 材 料

本实验选用航空用铝合金为基底材料,其牌号为硬铝 12,主要合金成分如表 1 所示。

表 1 硬铝 12 主要合金元素成分

Table 1 Major alloying elements of duralumin 12 (wt%)

名称 Name	含量 Content	名称 Name	含量 Content
Si	0.5	Mg	1.2~1.8
Fe	0.5	Cr	0.1
Cu	3.8~4.9	Zn	0.25
Mn	0.3~1.0	Al	余量 Balance

实验中涉及到的实验试剂包括四丙基氢氧化铵(25%,分析纯,寿光市鲁科化工有限公司)、正硅酸乙酯(分析纯,上海紫一试剂厂)、硝酸铝(分析纯,南京化学试剂股份有限公司)、氯化钠(分析纯,南京化学试剂股份有限公司)、镍粉(99.99%,济宁宏伟化工有限公司)、环氧树脂(分析纯,郑州富佳化工科技有限公司)、聚酰胺树脂(分析纯,镇江丹宝树脂有限公司)、市售水性丙烯酸树脂(河北晨阳工贸集团有限公司)。

1.2 方 法

1.2.1 试样前处理

将铝合金板加工成实验所需尺寸 18 mm×10 mm×2 mm 的铝片,上端打直径为 Φ3 mm 的孔。利用 600#、1000#、2000# 的砂纸对试样表面进行逐级打磨,以去除表面划痕,去离子水清洗干净后,经无水乙醇脱水,待用。

1.2.2 ZSM-5 分子筛粉末的制备

利用原位水热合成法制备了分子筛粉末。首先将 12 mL TPAOH 与 80 mL 去离子水混合,在室温下剧烈搅拌,同时缓慢滴加 TEOS(1 d/s),出现浑浊时停止滴加,搅拌清澈继续滴加直至滴完。滴加结束后加入 0.0328 g 的 Al(NO₃)₃ 和 36 mL 的 TPAOH,混合后搅拌 6 h,然后将液体置于 50 mL 的晶化釜(约 4/5)中,并将其放入烘箱,在 180℃ 下恒温 12 h。将制得的液体自然冷却,离心(5 500~6 000 r/min)至中性,于 60℃ 下干燥。最后取出干

燥的粉末,利用玛瑙研钵进行研磨,待用。

1.2.3 分子筛涂层的制备

在前期实验的基础上,确定分子筛粉末在水性环保漆中填量依次为0%、5%、10%、15%、20%,按照上述比例制备分子筛涂料并涂覆在铝合金表面,试样分别记作A₀、A₁、A₂、A₃、A₄。制备分子筛涂料时,首先将环保水性漆经100目的筛网过滤,然后用量筒称取适量的环保水性漆,将适量分子筛粉末与水性漆混合后用玻璃棒搅拌均匀,再经磁力搅拌器搅拌(2~3 min)、超声分散(2~3 min)、磁力搅拌器再次搅拌(2~3 min)后,利用100目筛网滤去气泡等杂质。可用胶头滴管吸取少量分散均匀的涂料滴加到载玻片上,在显微镜下观察分子筛的分散情况,余料涂覆在铝合金表面。

1.3 性能测试

为分析分子筛涂层对于铝合金试样耐蚀性的提升,对所获得的试样进行了表征。利用光学显微镜(双目倒置,上海光学仪器一厂)观察分子筛粉末在涂料中的分散情况。对制备好的分子筛粉末进行XRD(Rigaku D/max-rA,日本理学公司)物相分析。利用扫描电子显微镜(JSM-6700F,日本电子公司)对铝合金试样的腐蚀形貌进行表征,分析其腐蚀特点和机理。利用膜测厚仪(TT260,武汉华泰科仪检测设备)对分子筛涂层的厚度进行测试分析。利用电化学工作站(CS380,武汉科思特仪器有限公司)对已覆盖分子筛膜的铝合金试样进行动电位极化曲线扫描,分析不同填充比例下试样的电化学性能,进而确定最佳的填充比例。

2 结果与分析

2.1 XRD 衍射分析

为确定本实验所制备的分子筛粉末物相组成,对其进行了XRD物相分析。如图1所示,~8°、~9°、~23°、~24°、~25°(2θ)为ZSM-5的XRD特征峰(曲线a),水热法制备的分子筛的XRD特征峰(曲线b)与之相同,表明通过水热法合成了ZSM-5分子筛粉末。

2.2 膜厚测试

涂层厚度是影响涂层性能的因素之一,通常涂层越厚其耐蚀性越好,为了更好的分析分子筛涂层的耐蚀性能,本实验涂覆了涂层厚度相近的5组试样,厚度如表2所示。

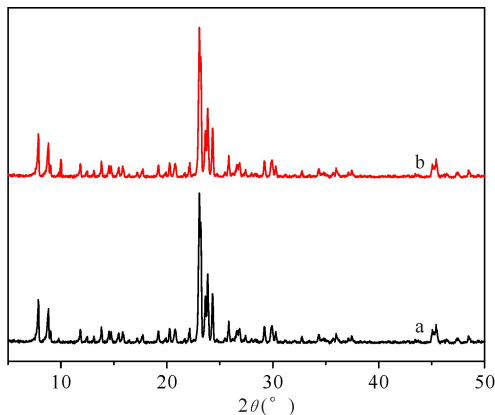


图1 180℃,12 h条件下ZSM-5分子筛的XRD

Fig. 1 XRD aluminum alloy coating under the condition of 180℃,12 h

表2 不同添加比例下样品的膜厚

Table 2 Film thickness of different proportion zeolite

样品 Sample	平均膜厚 Average thickness of film(μm)
A ₀	90.0
A ₁	83.1
A ₂	89.5
A ₃	93.0
A ₄	72.4

2.3 添加分子筛的显微形貌分析

利用光学显微镜观察了不同比例下配制的分子筛涂料分散程度,如下图2所示。图2为×200倍下不同比例的分子筛分散情况,可以看到各比例的涂料中分子筛分散情况相似,分散相对均匀,无明显的大范围聚集现象。

放大到500倍下观察时(图3),发现涂层中分子筛是以团聚体形式分散在涂层中,该团聚体的尺寸随着分子筛加入量的增加而增大。A₂、A₃2组样品的分子筛团聚体尺寸依次增大,从A₃即添加15%的分子筛起,视野中出现了较大块的团聚现象,不过整体来看团聚体的分散仍然比较均匀。涂料中填料的分散情况是影响其耐蚀性能的重要因素,其对性能的影响需要进一步的试验来验证。

2.4 添加分子筛的极化曲线测试

测定铝合金基体(Al)及涂覆分子筛涂层的铝合金共6组试样的极化曲线。在极化曲线测试中,电化学工作站的初始电位设置为-0.05 V(Vs. OCP),终止电位是-0.5 V(Vs. SCE),扫描速率0.5 mV/s,测试结果如图4所示。实验中测得的腐蚀电位、腐蚀电流密度和腐蚀速度,列于表3中。

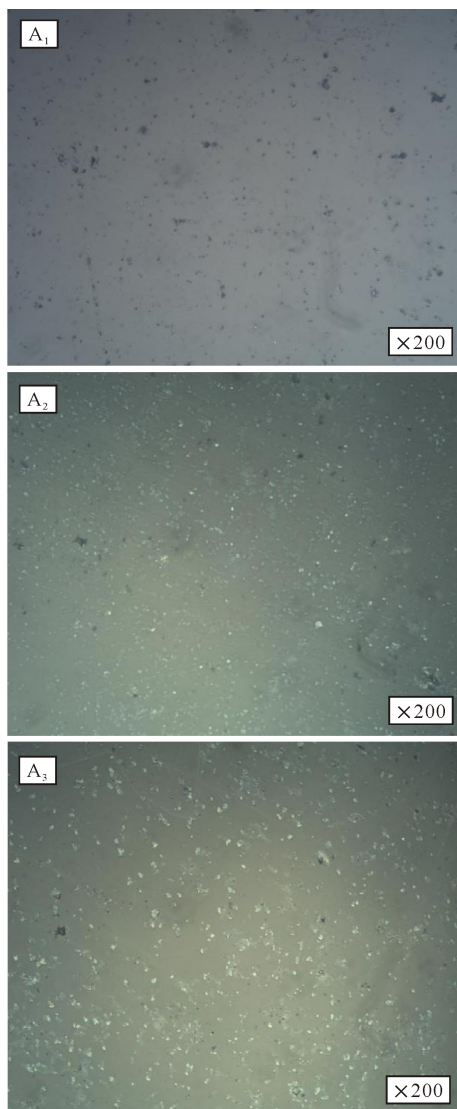


图2 分子筛在 200 倍下的分散情况

Fig. 2 Zeolite dispersion situation($\times 200$)

从图 4 和表 3 中可以看出,随着分子筛添加量的增加,各试样的腐蚀电位呈现先增加后降低的趋势。 A_0 、 A_1 、 A_2 、 A_3 4 组试样的腐蚀电位相对于铝合金基体而言均有所增加,其中 A_2 样品腐蚀电位最正,其他 3 组试样的腐蚀电位相差不大。从极化曲线图还可以看出铝合金基体活化溶解区范围很大,而其他涂覆涂料的各组试样随着极化电位的升高,阳极极化区均早于铝合金基体进入钝化区,展现了不同程度的钝化能力。

从表 3 中还可以发现,涂覆涂料后的铝合金试样的腐蚀速率均略高于铝合金基体,不过在各涂覆试样中 A_2 试样的腐蚀速率最低,与铝合金基体腐蚀速度相近。考虑 A_2 组试样具备较高的自腐蚀电位、较大的阳极极化率和较低的自腐蚀电流,综合电化学性能优异,体现了较好的耐腐蚀性能,相对铝合金

基体而言,其耐蚀性也是有所提高的,这一结论尚需结合其他的测试手段来验证。

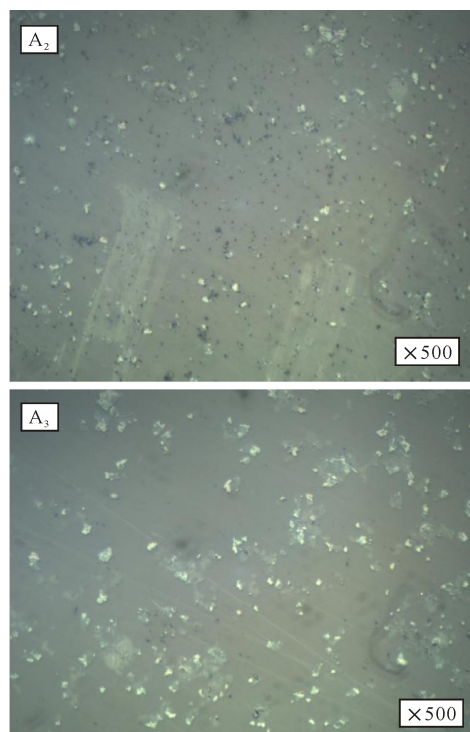


图3 分子筛在 500 倍下的分散情况

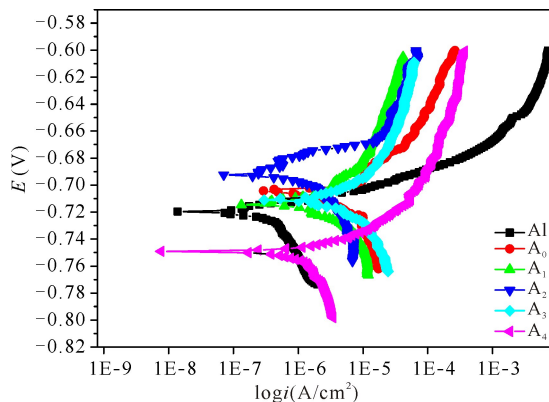
Fig. 3 Zeolite dispersion situation($\times 500$)

图4 添加不同比例分子筛粉末的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves of different proportion zeolite

表3 添加不同比例分子筛粉末测得的腐蚀电位

Table 3 Corrosion potential of different proportion zeolite

样品 Sample	腐蚀电位 Corrosion potential (V/Vs. SCE)	腐蚀速率 Corrosion rate ($\times 10^2$ mm/a)	腐蚀电流密度 Corrosion current density ($\times 10^3$ mA/cm 2)
Al	-0.719 6	1.61	1.48
A_0	-0.704 3	11.93	11.00
A_1	-0.714 6	5.62	5.20
A_2	-0.692 4	4.22	3.87
A_3	-0.711 1	10.97	10.1
A_4	-0.749 2	5.45	5.00

2.5 SEM 形貌分析

在扫描电镜下观察试样的腐蚀形貌及分子筛的分散情况。从 SEM 图片(图 5)可以看出,铝合金基体试样的表面出现了蚀坑,而涂覆涂层的试样其表面明显受到保护,无明显的腐蚀现象。但是添加不同比例分子筛的水性漆涂覆到铝基体表面形成涂层

后,涂层在腐蚀环境中也表现出不同性能,有些涂层会出现细小的孔洞,这是发生腐蚀后的现象,即涂层出现了破损,例如 A_3 、 A_4 。而试样 A_0 、 A_1 、 A_2 表面涂层并没有出现明显的破损。进一步将 A_1 与 A_2 样品表面进行对比,可以看出 A_2 样品的表面分子筛分布致密且尺寸比较均匀。

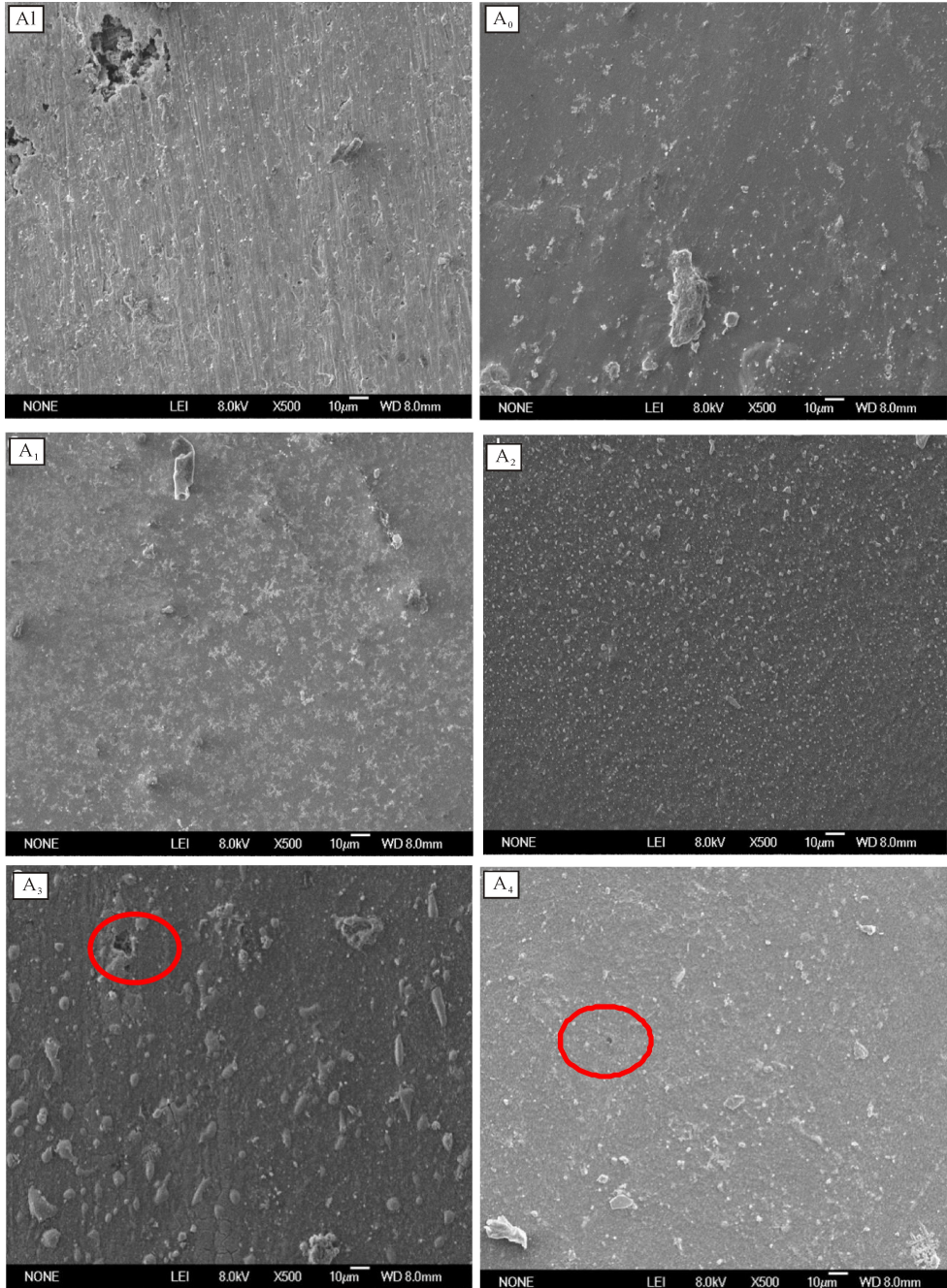


图 5 添加不同比例分子筛粉末的铝合金腐蚀形貌 SEM 图

Fig. 5 SEM images of corrosion morphology of Al alloy with different proportion zeolite powder

由于涂层的固化过程为失水固化,即涂层内部的水分会通过涂层中的微孔散失,因此在固化后的涂层中也就存在了微孔,加入分子筛后,可适当填充

涂层中的微孔,提升其耐蚀性能。同时,涂层中的分子筛需要利用树脂粘结,如果分子筛含量过大,水性树脂含量较小,不能够将分子筛颗粒紧密粘结,因此

会对涂层的耐蚀性产生不利影响,所以随着分子筛添加量的增加,耐蚀性反而降低。

综合考虑分子筛在涂料中的分散情况、各试样的电化学性能和微观腐蚀形貌、涂覆涂料后的膜厚、宏观腐蚀形貌这几方面因素发现, A₂ 组的样品分子筛分散均匀、无明显的大块团聚、其电化学性能的测试中腐蚀电位最正, 腐蚀速率和腐蚀电流密度与铝合金基体相当, 且明显低于其他几组样品, 而铝合金基体由于活化溶解区范围较大, 其耐腐蚀性能反而不如 A₂ 组的样品。腐蚀后形貌 A₂ 组的样品表面无明显腐蚀缺陷, 保持了致密的涂层结构。综上所述, 可以确认在水性漆中添加分子筛比例为 10% 的样品的耐腐蚀性能最为优异。

3 结论

分子筛的低介电常数、耐高温、耐腐蚀和无毒性等优点, 使其未来有可能替代含铬、锌等对人类和环境造成严重危害的传统涂料, 有望应用于航空铝合金表面的环境友好型良性耐蚀涂层, 提高航空用铝合金寿命及保障航空安全。本实验的结果表明:

(1) 分子筛粉末在水性漆中最大分散比例为 15%, 超过 15% 后会在宏观上发生大块团聚, 而低于 15% 时, 分子筛无明显团聚, 分散效果比较好。

(2) 当分子筛作为填料添加到水性漆中时, 其添加比例低于 15% 时会提高涂层的耐蚀性能, 且当分子筛添加比例为 10% 时, 对涂层的防腐性能提升最为明显, 分子筛比例为 20% 时其耐蚀性最差。

参考文献:

- [1] 林玉珍, 杨德钧. 腐蚀和腐蚀控制原理[M]. 北京: 中国石化出版社, 2014.
LIN Y Z, YANG D J. Corrosion and principle of corrosion control[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2014.
- [2] 于兴文, 曹楚南. 达克罗技术研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2001, 22(1): 1-4.
YU X W, CAO C N. Development of research on the dacromet technique[J]. Corrosion & protection, 2001, 22(1): 1-4.
- [3] NING L I, CHEM L, ZHOU D R. Survey on dacromet patents[J]. Materials Protection, 2000, 1975(1): 196-197.
- [4] KOKOTAILO G T, LAWTON S L, OLSON D H, et al. Structure of synthetic zeolite ZSM-5[J]. Nature, 1978, 272(5652): 437-438.
- [5] 董艳娟. 铝合金表面 MFI 沸石分子筛膜的合成及其防腐性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
DONG Y J. Synthesis of MFI zeolite coatings and their corrosion protection on aluminum alloy [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [6] 李小丽, 姜先策, 戚玉玺, 等. 铝合金表面防腐技术综述[J]. 科技创新导报, 2011(3): 65-66.
LI X L, JIANG X C, QI Y X, et al. Overview of corrosion protection technology of aluminum alloy surface [J]. Science and Technology Innovation Herald, 2011(3): 65-66.
- [7] 吴春田, 丛昱, 王晓东, 等. 高温合金表面 ZSM-5 分子筛涂层的浸涂制备研究[J]. 工业催化, 2010, 18: 168-170.
WU C T, CONG Y, WANG X D, et al. Preparation of ZSM-5 zeolite coating on high temperature alloy by dip coating[J]. Industrial Catalysis, 2010, 18: 168-170.
- [8] PANDE H B, PARIKH P A. Novel application of ZSM-5 zeolite: Corrosion-resistant coating in chemical process industry[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2013, 22(1): 190-199.
- [9] HUANG L Y, HAO Y C, YUAN W C, et al. Growth of MFI zeolite film as corrosion protection layer of aluminum alloy[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 217: 71-80.
- [10] LEW C M, LIU Y, DAY B, et al. Hydrofluoric-acid-resistant and hydrophobic pure-silica-zeolite MFI low-dielectric-constant films[J]. Langmuir, 2009, 25(9): 5039-5044.
- [11] CHEN G X, BEDI R S, YAN Y S, et al. Initial colloid deposition on bare and zeolite-coated stainless steel and aluminum; Influence of surface roughness [J]. Langmuir, 2010, 26(15): 12605-12613.
- [12] 郎林. MFI 型取向分子筛膜的制备与应用[D]. 天津: 天津大学, 2009.
LANG L. Fabrication and applications of oriented MFI zeolite membranes[D]. Tianjin: Tianjin University, 2009.
- [13] 张雄福. ZSM-5 型沸石膜的合成、表征及反应性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2000.
ZHANG X F. Synthesis and Properties of ZSM-5 type zeolite membrane [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2000.
- [14] LIU X, YANG C, XIE G W, et al. Study on the corrosion-resistant performance of ZSM-5 zeolite film on the surface of Al2024 [J]. Advanced Materials Research, 2014(1033/1034): 1254-1257.
- [15] 陈琴, 刘欣, 程坤, 等. 用于金属材料的耐腐蚀沸石薄膜和涂层的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2017, 29(4): 457-461.
CHEN Q, LIU X, CHENG K, et al. Research development of anti-corrosion films and coatings of zeolites for metallic materials[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2017, 29(4): 457-461.