

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.01.002

磷酸二氢铵对水性耐腐蚀涂层的性能影响

赵荣兴, 郝建军*, 尹鸿鹄, 张子聪

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

摘要: 为了提高水性丙烯酸树脂涂层的耐腐蚀性能, 加入磷酸二氢铵改变其耐腐蚀性能。采用扫描电镜、耐盐雾测试与电化学工作站等对加入不同质量磷酸二氢铵的水性丙烯酸树脂涂层进行测试, 通过观察涂层微观形貌并对比耐腐蚀时间、腐蚀电位和腐蚀电流的方法确定磷酸二氢铵的用量。结果表明, 当磷酸二氢铵为丙烯酸树脂乳液质量的 0.15% 时, 涂层组织结构最为紧密, 耐腐蚀涂层的腐蚀电位为 -1.0649 V , 腐蚀电流为 $1.293\text{ }\mu\text{A}$, 耐盐雾时间可达 110 h, 极化电阻为 $7.506\text{ k}\Omega$ 。

关键词: 丙烯酸树脂; 磷酸二氢铵; 耐腐蚀涂层

中图分类号: TQ637

文献标识码: A

Effect of Ammonium Dihydrogen Phosphate on the Performance of Waterborne Corrosion Resistant Coatings

ZHAO Rongxing, HAO Jianjun*, YIN Hongkun, ZHANG Zicong

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: In order to improve the corrosion resistance of the aqueous acrylic resin coating, ammonium dihydrogen phosphate was added to change its corrosion resistance. Scanning electron microscope, salt spray resistance test and electrochemical workstation were used to test the water-borne acrylic resin coating with different quality of ammonium dihydrogen phosphate, and the amount of ammonium dihydrogen phosphate was determined by observing the coating microstructure, corrosion resistance time, corrosion potential and corrosion current comparison. The results showed that when the ammonium dihydrogen phosphate was 0.15% of the mass of the acrylic resin emulsion, the coating structure was the closest. And the corrosion potential of the corrosion coating was -1.0649 V , the corrosion current was $1.293\text{ }\mu\text{A}$, the salt spray resistance time can reach 110 h, and the polarization resistance can reach $7.506\text{ k}\Omega$.

Keywords: acrylic resin; ammonium dihydrogen phosphate; corrosion resistant coating

丙烯酸树脂涂层主要是以甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯共聚而成的丙烯酸树脂溶液在常温下干燥的涂层, 这种膜层具有很强的硬度

主要是因为丙烯酸树脂是以甲基丙烯酸甲酯为主体, 而其具有一定的柔韧性是因为丙烯酸树脂中含有丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯的共聚物^[1-3]。由于丙

收稿日期: 2019-11-20

修回日期: 2020-03-10

作者简介: 赵荣兴, 男, 硕士生, email: 903840509@qq.com

通信作者: 郝建军, email: hjj68881@163.com

烯酸树脂涂层的性能较好,在醇酸树脂之后,丙烯酸树脂涂料成为世界上第二类通用的合成树脂涂层。丙烯酸树脂也是金属表面良好的耐腐蚀涂层,但其存在耐腐蚀性能和机械性能差等缺点^[4-8]。硅烷偶联剂具有无污染、操作方法简单方便并且易于水解,还有一定的耐腐蚀性的优点,但是涂层薄且存在耐水性差、硬度低等缺点^[9-12]。磷酸盐涂层作为一种新型无机涂层,与有机涂层、硅酸盐无机涂层相比,它凭借优异的耐腐蚀、耐高温、附着力强、无毒无污染等优点吸引了同类行业科研人员的广泛关注。

本文采用在水性丙烯酸树脂涂层中加入磷酸二氢铵的方法,通过改变膜层的组织致密性,使膜层与镀锌板结合更加紧密,提高其耐腐蚀性能。

1 实验方法

1.1 实验材料

实验采用的药品如表1所示。

表1 实验药品

Tab.1 Experimental chemicals

名称	规格	来源
丙烯酸树脂	工业纯	国药集团化学试剂有限公司
硅烷偶联剂	工业纯	国药集团化学试剂有限公司
磷酸二氢铵	工业纯	国药集团化学试剂有限公司
乙酰丙酮氧钒	工业纯	国药集团化学试剂有限公司

1.2 实验仪器

使用HITACHI公司的SU3500型扫描电子显微镜分析水性丙烯酸耐腐蚀涂层的微观形貌。采用上海辰华仪器有限公司的CHI660D型电化学工作站测试水性丙烯酸耐腐蚀涂层的电化学性能。以质量分数为3.5%的NaCl溶液为电解液,采用三电极体系,饱和甘汞电极作参比电极,铂电极作辅助电极,制备的水性丙烯酸耐腐蚀涂层试样作为工作电极。根据国家标准GB/T10125—1997,使用无锡市卓诚实验设备有限公司的YWX/Q-150型盐雾箱进行中性盐雾试验,用质量分数5%的NaCl溶液测试不同含量磷酸二氢铵处理下的水性丙烯酸耐腐蚀涂层出现白色腐蚀产物的时间,以判断磷酸二氢铵对水性丙烯酸耐腐蚀涂层耐蚀性的影响。

1.3 工艺流程

实验材料为镀锌板,试片规格90 mm×60 mm×

5 mm。具体工艺流程包括:(1)丙烯酸树脂的分散:利用数显恒速强力电动搅拌机以300 r/min的速度将丙烯酸树脂乳液进行4 h的搅拌,使丙烯酸树脂乳液充分的分散;(2)硅烷偶联剂的醇解:将硅烷偶联剂、蒸馏水、无水乙醇按5:5:1的比例加入烧杯中,把集热式恒温加热磁力搅拌器的加热锅加上水,加热温度调整到30℃,24 h后,等待烧杯中的溶液成透明状,醇解完全;(3)复合乳液的制备:在16 g丙烯酸树脂中加入4 g蒸馏水配制成丙烯酸树脂乳液,再加入硅烷偶联剂、乙酰丙酮氧钒、磷酸二氢铵(质量分别为丙烯酸树脂乳液质量的10%、0.5%和0.05%~0.45%),进行充分溶解并搅拌均匀;(4)涂覆:利用涂棒均匀涂覆在镀锌板表面上;(5)固化:在50℃烘干箱中烘干30 min;(6)测试:经过扫描电镜观察涂层微观形貌,耐盐雾测试,电化学工作站进行测试。

2 结果与分析

2.1 磷酸二氢铵加入量对涂层微观形貌的影响

图1为加入不同质量的磷酸二氢铵涂层与基体的微观形貌图,图1(a)是基体的扫描电镜图片,镀锌板上面有许多裂纹。图1(b)~(d)分别对应的是磷酸二氢铵相对于丙烯酸树脂乳液的质量比为0.05%、0.15%和0.25%时制备的水性丙烯酸树脂涂层。耐腐蚀涂层涂覆在热镀锌板之后,有效地覆盖热镀锌板上面的裂纹,可以阻止锌层的腐蚀,但是从图1(b)与图1(d)中可看出截面组织结构相对混乱,涂层的致密程度不够良好,影响涂层的耐腐蚀性能。在图1(c)中涂层由多层典型的波浪形层状组织构成,涂层组织结构紧密。由此可见,在磷酸二氢铵的质量为丙烯酸树脂质量的0.15%时,膜层组织结构最为紧密。

2.2 磷酸二氢铵加入量对膜层耐腐蚀性能的影响

2.2.1 中性盐雾试验

根据国家标准GB/T10125—1997,采用盐雾箱进行中性盐雾试验,实验温度为35℃,pH为6.5~7.0,用质量分数为5%的NaCl溶液进行测试。图2为磷酸二氢铵质量比对水性丙烯酸树脂涂层的耐盐雾时间影响。随着磷酸二氢铵质量的增加,耐盐雾时间先升高后降低,当磷酸二氢铵质量为丙烯酸树脂乳液质量的0.15%时,涂层耐盐雾时间最长,达

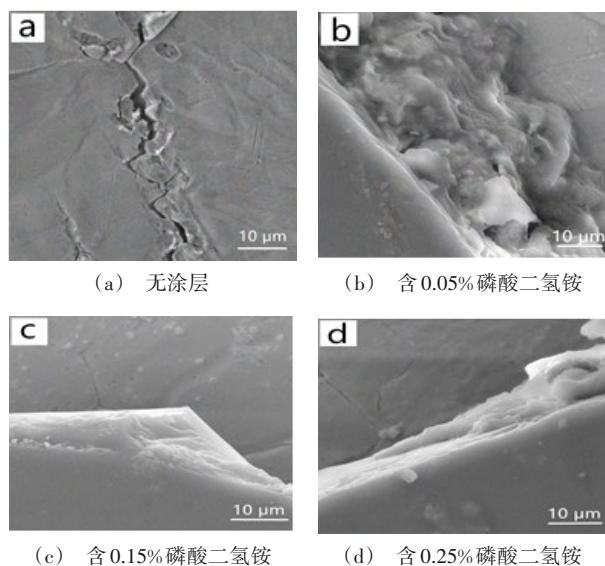


图1 含不同质量的磷酸二氢铵涂层与基体的微观形貌图
Fig.1 SEM image of coating and substrate with different mass of ammonium dihydrogen phosphate

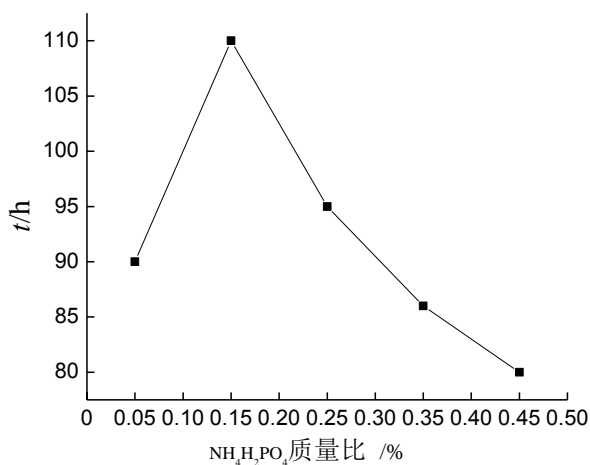


图2 磷酸二氢铵质量比对水性丙烯酸树脂涂层的耐盐雾时间影响曲线

Fig.2 The influence curve of ammonium dihydrogen phosphate content on the salt spray resistance time of waterborne acrylic resin coating

到了 110 h。磷酸二氢铵的含量不断增加,乳液中的不溶颗粒也随之增多,在涂膜过程中涂覆困难,不易在镀锌板表面形成均匀涂层,从而对热镀锌板表面水性丙烯酸树脂耐腐蚀涂层的致密性造成影响,涂层的耐盐雾时间随之减少。

2.2.2 电化学测试

为了进一步确定磷酸二氢铵的加入量对丙烯

酸树脂涂层耐腐蚀性能的影响,使用三电极体系,在质量分数为 5% 的 NaCl 溶液环境下测试水性丙烯酸耐腐蚀涂层的电化学性能,结果如图 3 和图 4 所示,表 2 为图 4 的拟合结果。可以看出,随着加入的磷酸二氢铵的质量增加,阻抗数值越来越大,当磷酸二氢铵的加入量为丙烯酸树脂乳液的 0.15% 时,极化电阻达到 7.506 kΩ,说明此时耐腐蚀涂层的耐蚀性最好。但当向溶液里加入的磷酸二氢铵的质量进一步增大时,此时耐腐蚀涂层的耐腐蚀效果变差,涂层的耐蚀性也明显下降。由图 4 可以看出,当磷酸二氢铵的加入量为丙烯酸树脂乳液的 0.15% 时,腐蚀电位为 -1.0649 V,此时腐蚀电流数值最小,为 1.293 μA。

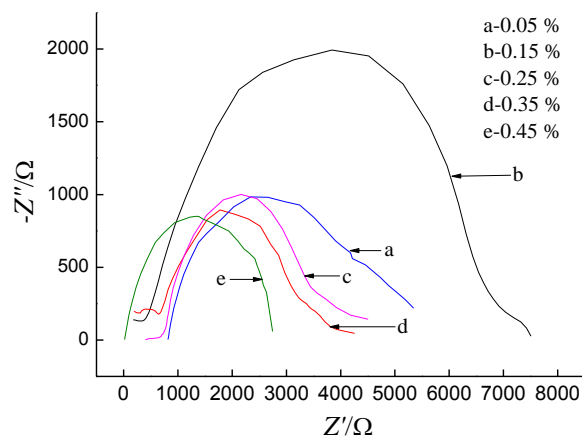


图3 不同质量的磷酸二氢铵涂层的交流阻抗图

Fig.3 AC impedance diagrams of coatings with different quality of ammonium dihydrogen phosphate

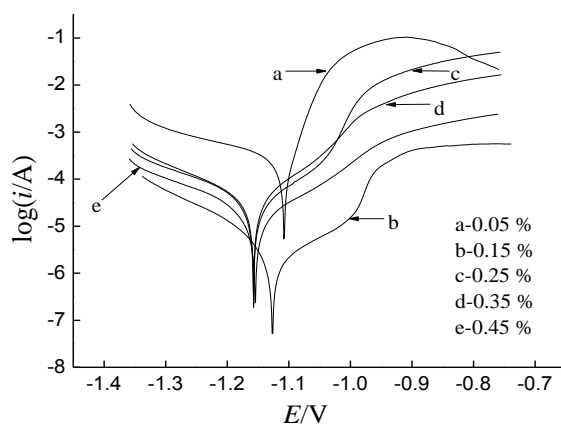


图4 不同质量的磷酸二氢铵涂层的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of coatings with different quality of ammonium dihydrogen phosphate

表2 极化曲线拟合结果

Tab.2 Polarization curve fitting results

组别	磷酸二氢铵的 质量比/%	腐蚀电位/ V	腐蚀电 流/ μA	极化电 阻/ $\text{k}\Omega$
a	0.05	-1.0200	3.443	5.610
b	0.15	-1.0649	1.293	7.506
c	0.25	-1.0496	7.725	4.258
d	0.35	-1.0012	7.880	4.104
e	0.45	-1.0313	3.351	3.798

3 结论

(1)通过对扫描电镜下的微观形貌图的对比,当加入磷酸二氢铵的质量为丙烯酸树脂乳液质量的0.15%时,水性丙烯酸树脂耐腐蚀涂层与镀锌板之间组织结构最为紧密。

(2)当加入磷酸二氢铵的质量为丙烯酸树脂乳液质量的0.15%时,水性丙烯酸树脂耐腐蚀涂层的耐盐雾时间可达110 h,腐蚀电位为-1.0649 V,腐蚀电流为1.293 μA ,极化电阻达到7.506 $\text{k}\Omega$,耐腐蚀性能最好。

参考文献

- [1] Sathiyarayanan S, Syed Azim S, Enkatachari G V. Corrosion resistant properties of polyaniline-acrylic coating on magnesium alloy [J]. Applied Surface Science, 2006, 253(5): 2113-2117.
- [2] 徐伟良. 丙烯酸树脂涂料国内外发展状[J]. 天津化工, 1987(5): 16-20.
Xu W L. Development status of acrylic resin coatings at home and abroad [J]. Tianjin Chemical Industry, 1987 (5): 16-20 (in Chinese).
- [3] 陈国强. 热塑性丙烯酸树脂及应用[J]. 表面技术, 1990, 19(5): 44-45.
Chen G Q. Thermoplastic acrylic resin and its application [J]. Surface Technology, 1990, 19(5): 44-45 (in Chinese).
- [4] 李进卫. 丙烯酸防腐涂料发展分析[J]. 化学工业,

2015, 33(12): 22-27.

Li J W. The Analysis of acrylic coatings development[J]. Chemical Industry, 2015, 33(12): 22-27 (in Chinese).

- [5] 王正, 张俊华, 张伟宏, 等. 高固体分涂料的应用研究[J]. 现代涂料与涂装, 2012, 20(7): 27-29.
Wang Z, Zhang J H, Zhang H W, et al. Study on application of high solid content coating [J]. Modern Paint & Finishing, 2012, 20(7): 27-29 (in Chinese).
- [6] 石家烽, 崔灿灿. 水性涂料的研究进展[J]. 现代涂料与涂装, 2018, 21(1): 27-29.
Shi J F, Cui C C. Research progress of waterborne coatings [J]. Modern Paint & Finishing, 2018, 21(1): 27-29 (in Chinese).
- [7] 庞启财. 防腐蚀涂料涂装和质量控制[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 48-50.
- [8] 周海晖, 许岩. 我国防腐蚀涂料的现状及其发展[J]. 表面技术, 2002, 31(1): 5-8.
Zhou H H, Xu Y. Present situation and development of anticorrosion coatings in our country [J]. Surface Technology, 2002, 31(1): 5-8 (in Chinese).
- [9] Gordon B, Roger B, Dante B, et al. Active metal-based corrosion protective coating systems for aircraft requiring no-chromate pretreatment [J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 67(2): 195-208.
- [10] 曲颖. 国内外重防腐涂料现状及发展方向[J]. 化学工业, 2013, 31(8): 25-34.
Qu Y. The present situation and developing direction of heavy-duty coating at home and abroad [J]. Chemical Industry, 2013, 31(8): 25-34 (in Chinese).
- [11] 杨锋, 吴庆余, 李淑柱, 等. 防腐蚀涂料[J]. 涂料工业, 1999(9): 32-35.
Yang F, Wu Q Y, Li S Z, et al. Corrosion protective coatings [J]. Paint & Coatings Industry, 1999(9): 32-35 (in Chinese).
- [12] 胡建修, 王科辉, 刘志平, 等. 水性防腐涂料的研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2006, 7(10): 47-50.
Hu J X, Wang K H, Liu Z P, et al. Research progress of waterborne anticorrosion coatings [J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2006, 7(10): 47-50 (in Chinese).