科研与开发

导电云母/二氧化钛复合材料增强富锌涂层防腐性能研究

魏铭泽,宫安琪,孙 文*,刘贵昌,王立达
(大连理工大学化工学院,辽宁 大连 116024)

摘要:采用溶胶-凝胶法和水热法合成了导电云母/锐钛矿型二氧化钛(ACT)和导电云母/金红石型二氧化钛(RCT)复合材料,将复合材料作为填料添加到富锌涂层中,通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、交流阻抗、动电位极化、盐雾试验、Mott-Schottky曲线、功函数及氧还原反应等测试对复合材料和涂层防腐性能及机理进行分析。实验结果表明添加导电云母/二氧化钛复合材料能显著提升富锌涂层的防腐效果,并且ACT防腐效果优于RCT。锌粉和填料间会发生电子转移,促进锌粉的腐蚀,加速氧气等腐蚀介质的转化,避免其进一步腐蚀基材,起到化学屏蔽作用,增强了富锌涂层的防护作用。

关键词:导电云母;二氧化钛;富锌涂层;腐蚀促进作用;化学屏蔽
中图分类号:TG174.4 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2026)11-0093-09
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.11.017

Study on the enhancement of corrosion protection performance of zinc-rich coatings by conductive mica/titanium dioxide composites

WEI Ming-ze, *GONG An-qi*, *SUN Wen**, *LIU Gui-chang*, *WANG Li-da*
(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Conductive mica/anatase TiO_2 (ACT) and conductive mica/rutile TiO_2 (RCT) composites were synthesized via sol-gel and hydrothermal methods and incorporated as functional fillers into zinc-rich coatings. The corrosion protection performance and underlying mechanisms of the composites and coatings were investigated using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarization, salt spray tests, Mott-Schottky curves, work function measurements, and oxygen reduction reaction tests. The experimental results demonstrate that adding conductive mica/TiO_2 composites significantly enhances the corrosion resistance of zinc-rich coatings, with ACT exhibiting superior protective performance compared to RCT. Electron transfer occurs between zinc particles and the fillers, which promotes the corrosion of zinc and accelerates the conversion of corrosive species such as oxygen, thereby suppressing their further attack on the substrate. This process provides a chemical shielding effect and effectively improves the overall protective performance of zinc-rich coatings.

Key words: conductive mica; titanium dioxide; zinc-rich coatings; corrosion-promoting effect; chemical shielding

世界平均腐蚀所造成的经济损失约占GDP的3.4%,其中,海洋腐蚀损失约占总腐蚀损失的三分之一[1]。国内外经验表明,25%~40%的腐蚀损失是能够通过有效的防护措施来避免的,其中防腐涂层是一种最简便、经济有效的手段[2]。富锌涂层是当下应用最广泛的海洋重防腐涂料之一,其具有优异的阴极保护性能,常常被应用于各种腐蚀性环境来保护基体[3-4]。由于树脂的本征导电性较差,富锌涂层的干膜含锌量至少达70%才能维持其与金属基体之间的电连接,但研究表明只有25%的锌粉在涂层中发挥阴极保护作用[5-6],涂层中锌粉的利用率低,造成金属资源的浪费。

近年来,研究人员应用石墨、碳纳米管和石墨烯等导电填料来增加锌粉与基材之间的电连接,延长富锌涂层的阴极保护时间,提高富锌涂层的防腐性能[7-9]。但上述碳基导电填料仍然存在一些弊端,比如易发生团聚,分散性差,成本高昂,碳纳米管甚至对人体健康存在潜在危害[10],因此开发低成本、对人体友好的新型防腐填料是十分必要的。导电云母粉是以湿法白云母为基质,通过表面处理和半导

收稿日期:2026-01-04;**修回日期**:2026-08-15
基金项目:国家自然科学基金项目(52571068);新疆"揭榜挂帅"项目(2023JBGS01)
作者简介:魏铭泽(2000-),女,硕士生,研究方向为富锌防腐涂层,wmz00214@163.com;孙文(1988-),男,博士,副教授,硕士生导师,研究方向金属腐蚀与防护,通讯联系人,sunw@dlut.edu.cn。

体掺杂技术,制得的一类新型导电功能性半导体填料[11]。其具有片层结构,能够延长腐蚀介质的渗透路径,以及具有半导体性能,能够促进锌粉之间的电连接,从而提高涂层的防护能力[11]。一些研究表明 TiO_2 能够加速其与金属之间的电子转移,具有“腐蚀促进活性”[12-13],基于此考虑 TiO_2 能与锌粉之间进行电子传递,从而提高锌粉的利用率和阴极保护作用。因此,本文制备导电云母/TiO_2 复合材料,作为富锌涂层的填料,研究其对富锌涂层防腐性能的影响并对机理进行探究。

1 实验方法

1.1 原料

导电云母粉(800 目,石韵之彩矿物材料)、钛酸四丁酯(≥99%,上海阿拉丁)、四氯化钛(化学纯,国药集团)、锌粉(分析纯,天津大茂)、氯化钠(分析纯,天津科密欧)、去离子水(大连理工大学)、无水乙醇(分析纯,天津嘉宇精细化工)、环氧清漆及固化剂(南通星辰合成材料)、浓硝酸(65.0%~68.0%,国药集团)等。

1.2 导电云母/二氧化钛的制备

通过改变反应物以及调整实验条件,制备了含有不同晶型二氧化钛的导电云母/二氧化钛(CM/TiO_2)复合材料。

1.2.1 导电云母/锐钛矿型二氧化钛制备方法

含有锐钛矿型 TiO_2 的 CM/TiO_2(ACT)材料是采用溶胶-凝胶法[14]制备的。量取 60 mL 无水乙醇于烧杯中,在磁力搅拌条件下向其中加入 10 mL 的钛酸四丁酯,搅拌 30 min,记为 A 液。另取 30 mL 无水乙醇向其中加入 5 mL 去离子水,充分搅拌,向其中加入少量浓硝酸,使 pH 控制在 2~3 之间,记为 B 液。将 B 液倒入 A 液中,搅拌 1 h 记为 AB 液。称取 0.5 g 导电云母粉,向其中加入适量的无水乙醇,超声分散均匀后加入 AB 液,充分搅拌 1 h。搅拌后静置沉降 48 h,倒掉上层液体,60℃下干燥,取出粉末,放入马弗炉中 400℃下加热 2 h。

1.2.2 导电云母/金红石型二氧化钛制备方法

含有金红石型 TiO_2 的 CM/TiO_2(RCT)材料是通过水热法[15]制备的。将 15 mL 去离子水和 15 mL 浓盐酸分别加入水热反应釜内衬中,向其中加入 1 mL 的四氯化钛和 0.5 g 导电云母粉,充分搅拌 30 min。将搅拌后的溶液在 180℃下加热 12 h,之后用去离子水充分洗涤,真空干燥,得到白色粉末,400℃下加热 2 h。

1.3 环氧富锌涂层的制备

将一定含量的 ACT 和 RCT 分别加入到 4 g 环氧清漆中,超声分散 30 min,再将质量分数 70%的锌粉加入环氧清漆中,磁力搅拌 2 h,向其中加入 1 g 环氧清漆固化剂,继续磁力搅拌 5 min。最后,采用刮涂法将制备好的上述涂料涂敷在预先打磨光滑的 Q235 碳钢基材上,常温固化 24 h,80℃加热固化 5 h,涂层干膜厚度为(80±5)μm。为了方便描述,将锐钛矿导电云母/二氧化钛富锌涂层命名为 ACT/ZRT,金红石导电云母/二氧化钛富锌涂层命名为 RCT/ZRT。以上述方式分别制备的复合粉末载量分别为 0.3%、0.5%、0.8%、1%、3%和 5%的复合涂层,并制备了未添加填料的 70%富锌涂层(ZRT)和相同浓度的导电云母富锌涂层(CM/ZRT)作为对照。为了保证实验的准确性和可重复性,每组试样制备 3 个平行样进行实验。

1.4 测试与表征

利用 X 射线衍射(XRD,D8 ADVANCE,德国布鲁克)对样品和腐蚀产物进行分析。借助场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,ZEISS Ultra 55,德国)对样品形貌、复合涂层断面形貌进行表征。使用 X 射线光电子能谱仪(ESCALAB250Xi,美国赛默飞)进行紫外光电子能谱(UPS)测试,施加-5 V 的偏压,计算功函数。

使用 SP300 电化学工作站(法国 Bio-logic)进行电化学测试,测试温度保持在 25℃,其中使用涂层试样或样品粉末压片为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,铂电极作为辅助电极。在 3.5% NaCl 溶液中进行电化学阻抗谱(EIS)测试。测试频率范围为 100 kHz~10 mHz,振幅为 10 mV。动电位极化曲线测试(LSV)的扫描方式是从阴极到阳极,扫描范围为 E_{OCP}-250 mV~E_{OCP}+250 mV,扫速为 10 mV/min。使用 CHI750E 电化学工作站进行 Mott-Schottky 测试和氧还原反应活性测试,Mott-Schottky 测试频率为 1 kHz,电位范围为-0.4~0.4 V;氧还原反应活性测试前向溶液中通入氧气 20 min 以确保达到氧饱和状态,旋转圆盘电极转速为 1 000 r/min,该测试电位的扫描范围为 0.2~-1.0 V vs.SCE,扫描速率为 5 mV/s。

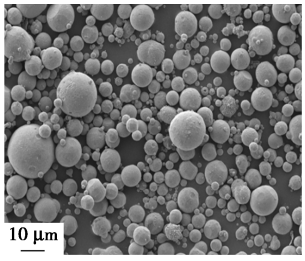
将尺寸为 5 mm×50 mm×50 mm 的碳钢涂层试样表面划出两条长度为 5 cm、宽为 0.2 mm 的 X 形划痕,在盐雾试验箱中进行中性盐雾试验,温度 35℃,盐雾质量分数 5%。

2　实验结果与讨论

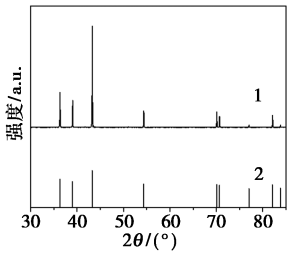
2.1　扫描电镜和 XRD 测试结果

图 1(a)为锌粉的 SEM 图,可以看出锌颗粒为球状形貌,直径主要在 1~25 μm 范围。图 1(b)为锌粉的 XRD 图,其衍射峰与标准锌相(PDF#04—0831)高度一致,未检测到氧化锌和碱式碳酸锌等杂质,表明所用锌粉具有较高纯度。图 2(a)和图 2(b)为导电云母粉的 SEM 图。从图中可观察到,导电云母为不规则的片状结构。图 2(c)为导电云母的 EDS 元素分析图,显示样品主要含有 Si、O、Al、K 等元素,同时检测到少量 Sn 元素,说明云母表面负载了氧化锡,赋予其一定的导电性与半导体性能。图 2(d)为导电云母粉的 XRD 图,显示导电云母粉体主要是由多硅锂云母(Polylithionite-1M,ferroan)和二氧化硅(SiO_2) 2 种物质组成。

图 3 和图 4 分别是两种导电云母/二氧化钛的 SEM 和 XRD 测试结果图。从图 3(a)、(b)中可看出,溶胶-凝胶法制备的二氧化钛呈现颗粒状,紧密的附着在导电云母的片层上。图 4(a)为对应的



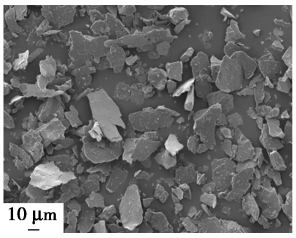
(a)锌粉的 SEM 图



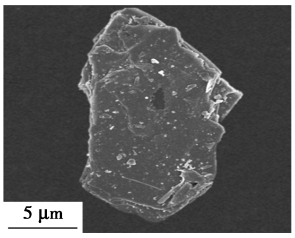
1—锌粉;2—Zinc (PDF#04—0831)

(b)锌粉的 XRD 图

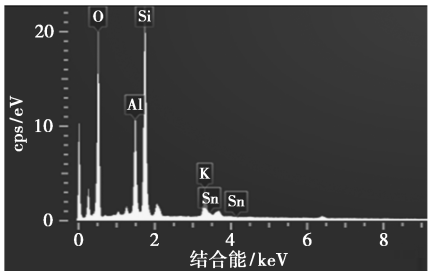
图 1　锌粉测试结果图



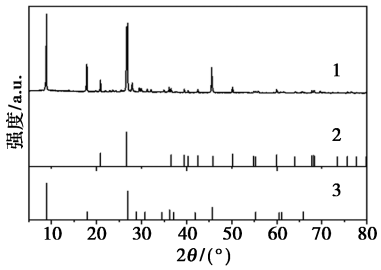
(a)导电云母粉的 SEM 图



(b)导电云母粉的 SEM 图



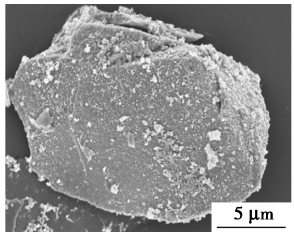
(c)导电云母粉的 EDS 图



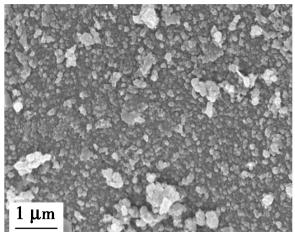
1—导电云母粉;2—Quartz,syn(PDF#46—1045);3—Polylithionite-1M,ferroan(PDF#42—1399)

(d)导电云母粉的 XRD 图

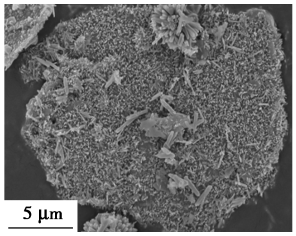
图 2　导电云母粉测试结果图



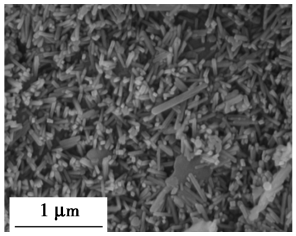
(a)ACT 的 SEM 图



(b)ACT 的 SEM 图

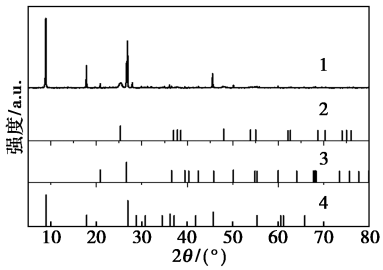


(c)RCT 的 SEM 图



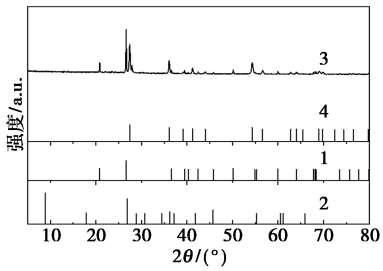
(d)RCT 的 SEM 图

图 3　不同种类的导电云母/二氧化钛 SEM 测试图



1—ACT;2—Anatase,syn(PDF#21—1272);3—Quartz,syn(PDF#46—1045);4—Polylithionite-1M,ferroan(PDF#42—1399)

(a)ACT 的 XRD 图



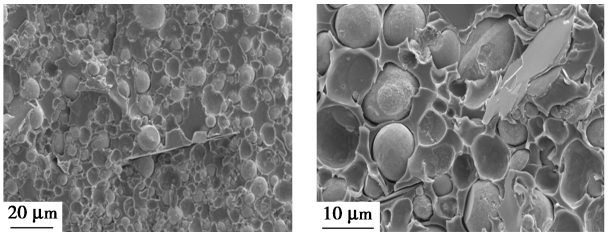
1—Quartz,syn(PDF#46—1045);2—Polylithionite-1M,ferroan(PDF#42—1399);3—RCT;4—Rutile,syn(PDF#71—0650)

(b)RCT 的 XRD 图

图 4　不同种类的导电云母/二氧化钛 XRD 测试图

XRD 测试结果,将其与锐钛矿型标准卡片(PDF# 21—1272)精确对比,样品的衍射峰分别与锐钛矿型 TiO_2 标准卡片中的(101)、(103)、(004)、(200)、(105)、(211)晶面特征衍射峰相吻合,表明导电云母片上负载了锐钛矿型 TiO_2,成功制备了导电云母/锐钛矿型二氧化钛(ACT)。从图 3(c)、(d)中可看出,水热法制备出的二氧化钛呈现针状,布满整个导电云母片。图 4(b)为其对应的 XRD 测试图,样品衍射峰与金红石型 TiO_2 标准卡片(PDF#71—0650)中的(110)、(101)、(210)、(211)、(220)、(301)晶面的特征衍射峰符合。此外,XRD 图中 RCT 的云母反射峰在反应后消失,这可能是由于水热反应过程中云母晶体被破坏[15],但仍然维持片状形态。导电云母/二氧化钛相结合,既保留了片状结构,又一定程度抑制了 TiO_2 的团聚。

为了观察锌粉在涂层中的分散情况和涂层的微观形貌,将复合涂料涂敷在塑料薄膜上,固化后小心揭下涂层,通过扫描电子显微镜观察其截面。图 5 为 CM/ZRT 涂层截面 SEM 形貌,从图 5(a)可以看出涂层内部由大量球形锌颗粒构成,呈现紧密堆积状态,锌粉在涂层中具有良好的分散性。少量呈片状的导电云母填料均匀嵌入于锌粉骨架之间。在较高放大倍数的图 5(b)中,片状导电云母清晰可见,具有明显的二维层状结构。片状填料横跨或接触多个锌颗粒,使得分散的锌颗粒之间出现潜在连接作用。

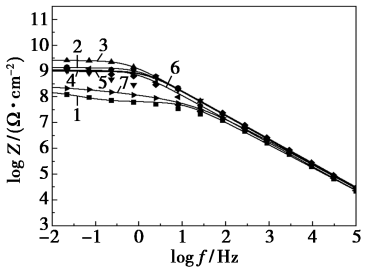


(a) (b)

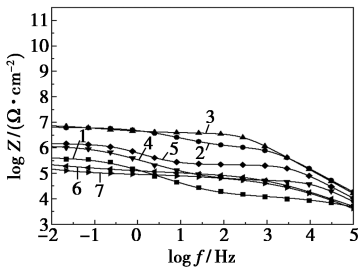
图 5 CM/ZRT 涂层截面的 SEM 图

2.2 防腐性能测试结果

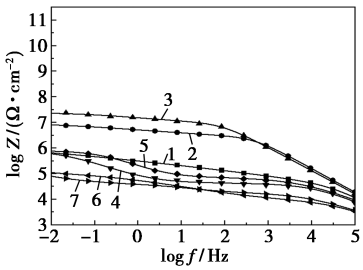
采用等效电路 R(QR)和 R(Q(R(QR)))对阻抗数据进行拟合,图 6~图 8 分别显示了不同浓度 CM/ZRT、ACT/ZRT、RCT/ZRT 和 ZRT 涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 0、14、28 d 的波特图。波特图分为低频区和高频区,分别对应于金属腐蚀响应和涂层响应。通常,在 0.01 Hz 处的阻抗模值($|Z|_{0.01}$ Hz)大小可以作为涂层阻隔性强弱的重要指标。从图中可发现,所有涂层的低频阻抗模值都随着浸泡时间的延长下降,表明在浸泡过程中,腐蚀介质逐渐渗入涂层,涂层的物理屏蔽性能不可避免地发生衰减。对于 CM/ZRT 涂层(图 6),在导电云母添加量不高于 1%时,低频模值高于空白富锌涂层,说明少量导电云母的引入有助于提升富锌涂层的防护性能。并且导电云母粉添加量为 0.5%的低频模值高于同期其他含量,在 28 d 时比空白富锌涂层高出 1.5 个数量级。而进一步增加导电云母粉的添加量(≥3%),涂层的低频模值显著降低,低于空白富锌涂层。这可能是由于过量填料在涂层中堆叠,形成空隙,影响了涂层的致密性。由图 4 相角图发现,在浸泡初期除 ZRT 涂层外其他涂层样品在相角曲线上仅能在高频区观察到 1 个明显的特征峰,即只存在 1 个时间常数;当浸泡第 14 d 时,涂层在中低频处出现第 2 个时间常数,表明溶液在涂层内部开始渗透并逐渐腐蚀内部的锌粉;当浸泡 28 d 时,涂层的第 2 时间常数逐渐向低频方向移动,表明锌粉被进一步的腐蚀。相比之下,ACT/ZRT 涂层(图 7)在各添加量和各浸泡时间的低频阻抗模值均优于空白富锌涂层及同含量 CM/ZRT 涂层。0.5ACT/ZRT 在 28 d 的低频阻抗模值仍高于 $10^9\ \Omega\cdot cm^2$,相较于空白涂层提高了 3 个数量级,且相位角曲线只存在一个时间常数,在所有涂层中具有最优异的防腐效果。对于 RCT/ZRT 涂层(图 8),除 0.3RCT/ZRT 和 0.5RCT/ZRT 外,其他浓度涂层的低频模值高于空白涂层,防腐性能均随添加量呈现先增加后减小趋势。其中,3RCT/ZRT 低频模值最高,比空白涂层高 2 个数量级。但金红石型导电云母/二氧化钛的防腐效果与纯导电云母相比没有明显提升。



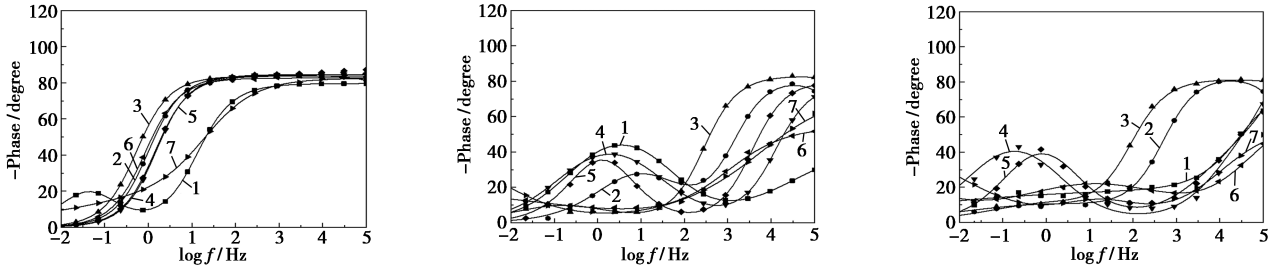
(a)0 d 的阻抗模值图



(b)14 d 的阻抗模值图



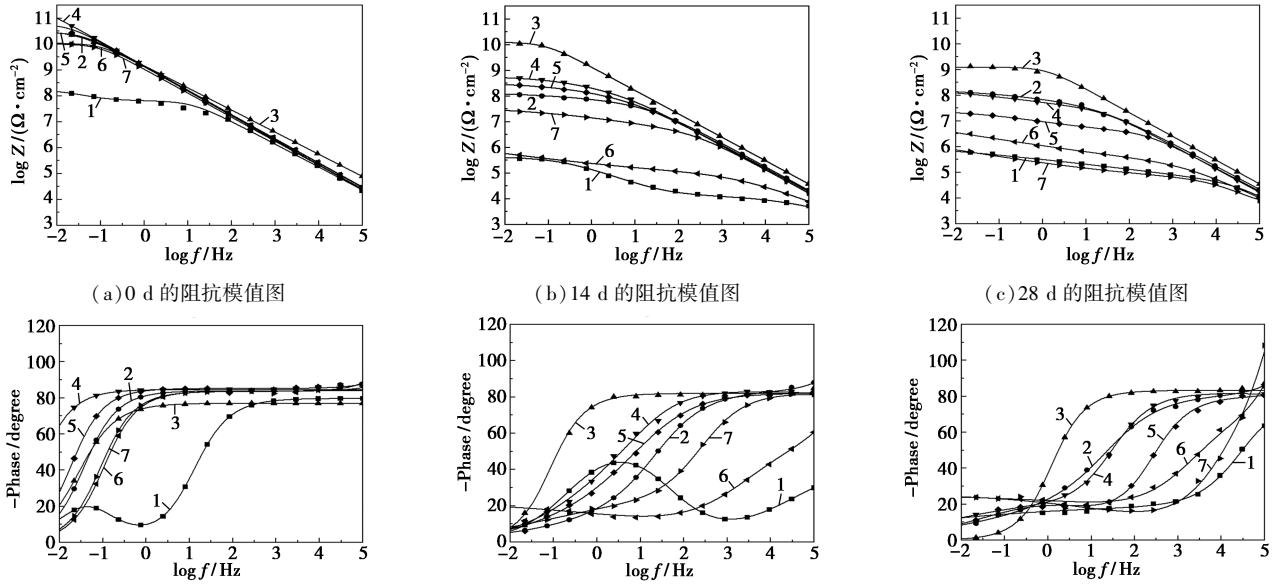
(c)28 d 的阻抗模值图



(d)0 d 的相角图　　(e)14 d 的相角图　　(f)28 d 的相角图

1—ZRT;2—0.3CM/ZRT;3—0.5CM/ZRT;4—0.8CM/ZRT;5—1CM/ZRT;6—3CM/ZRT;7—5CM/ZRT

图 6　CM/ZRT 和 ZRT 在 3.5% NaCl 溶液中浸泡的波特图

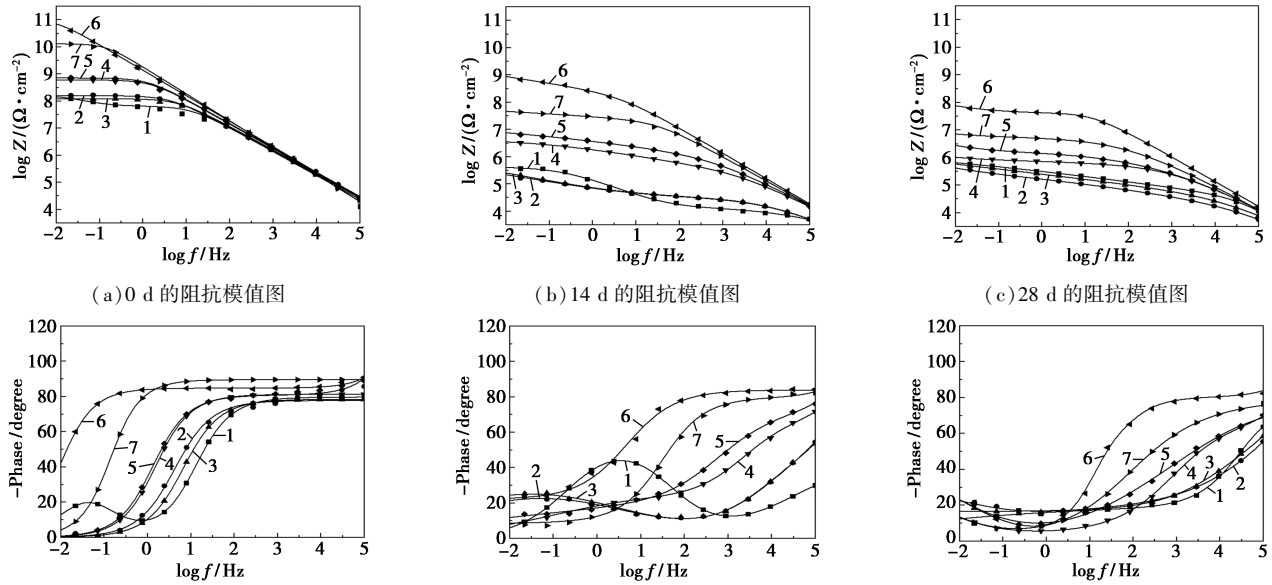


(a)0 d 的阻抗模值图　　(b)14 d 的阻抗模值图　　(c)28 d 的阻抗模值图

(d)0 d 的相角图　　(e)14 d 的相角图　　(f)28 d 的相角图

1—ZRT;2—0.3ACT/ZRT;3—0.5ACT/ZRT;4—0.8ACT/ZRT;5—1ACT/ZRT;6—3ACT/ZRT;7—5ACT/ZRT

图 7　ACT/ZRT 和 ZRT 在 3.5% NaCl 溶液中浸泡的波特图



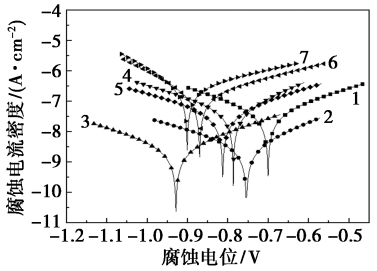
(a)0 d 的阻抗模值图　　(b)14 d 的阻抗模值图　　(c)28 d 的阻抗模值图

(d)0 d 的相角图　　(e)14 d 的相角图　　(f)28 d 的相角图

1—ZRT;2—0.3RCT/ZRT;3—0.5RCT/ZRT;4—0.8RCT/ZRT;5—1RCT/ZRT;6—3RCT/ZRT;7—5RCT/ZRT

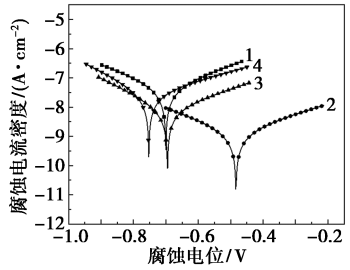
图 8　RCT/ZRT 和 ZRT 在 3.5% NaCl 溶液中浸泡的波特图

对浸泡 28 d 后低频阻抗模值低于 $10^8\ \Omega\cdot cm^2$ 的涂层进行动电位极化测试，极化曲线如图 9 所示，采用 Tafel 外推法对测试结果进行拟合，拟合参数列入表 1。通常，腐蚀电流密度 I_{corr} 越小，涂层的耐蚀性能越强。较空白 ZRT 而言，导电云母粉添加量小于 1%的 CM/ZRT 腐蚀电流值更小，表明其腐蚀速率更小，而导电云母粉添加量大于 3%时，涂层腐蚀电流值显著变大，表明相比空白 ZRT 更快发生腐蚀。ACT/ZRT 的腐蚀电流均低于空白富锌涂层。而在 RCT/ZRT 涂层中，3RCT/ZRT 具有最低的腐蚀电流，是最优的防腐添加量。极化测试结果与 EIS 测试得出了一致的结论。



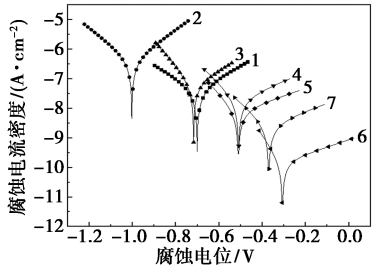
1—ZRT；2—0. 3CM/ZRT；3—0. 5CM/ZRT；4—0. 8CM/ZRT；5—1CM/ZRT；6—3CM/ZRT；7—5CM/ZRT

(a) CM/ZRT



1—ZRT；2—1ACT/ZRT；3—3ACT/ZRT；4—5ACT/ZRT

(b) ACT/ZRT



1—ZRT；2—0. 3RCT/ZRT；3—0. 5RCT/ZRT；4—0. 8RCT/ZRT；5—1RCT/ZRT；6—3RCT/ZRT；7—5RCT/ZRT

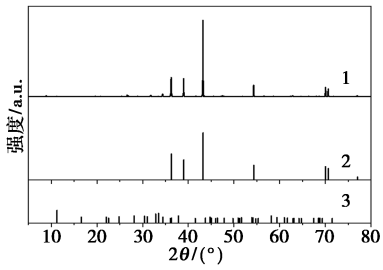
(c) RCT/ZRT

图 9 不同涂层在 3. 5% NaCl 中的极化曲线

表 1 不同涂层在 3. 5% NaCl 中的极化曲线参数

样品名	I_{corr}/(A·cm^{-2})	E_{corr}/V(vs.SCE)
ZRT	4.4×10^{-8}	−0. 700
0. 3CM/ZRT	4.7×10^{-9}	−0. 754
0. 5CM/ZRT	3.2×10^{-9}	−0. 928
0. 8CM/ZRT	4.1×10^{-8}	−0. 788
1CM/ZRT	4.3×10^{-8}	−0. 812
3CM/ZRT	1.6×10^{-7}	−0. 869
5CM/ZRT	2.8×10^{-7}	−0. 900
1ACT/ZRT	2.9×10^{-9}	−0. 484
3ACT/ZRT	8.6×10^{-9}	−0. 695
5ACT/ZRT	2.8×10^{-8}	−0. 753
0. 3RCT/ZRT	3.8×10^{-7}	−1. 002
0. 5RCT/ZRT	5.7×10^{-7}	−0. 717
0. 8RCT/ZRT	1.8×10^{-8}	−0. 508
1RCT/ZRT	8.2×10^{-9}	−0. 510
3RCT/ZRT	1.5×10^{-10}	−0. 306
5RCT/ZRT	3.9×10^{-9}	−0. 369

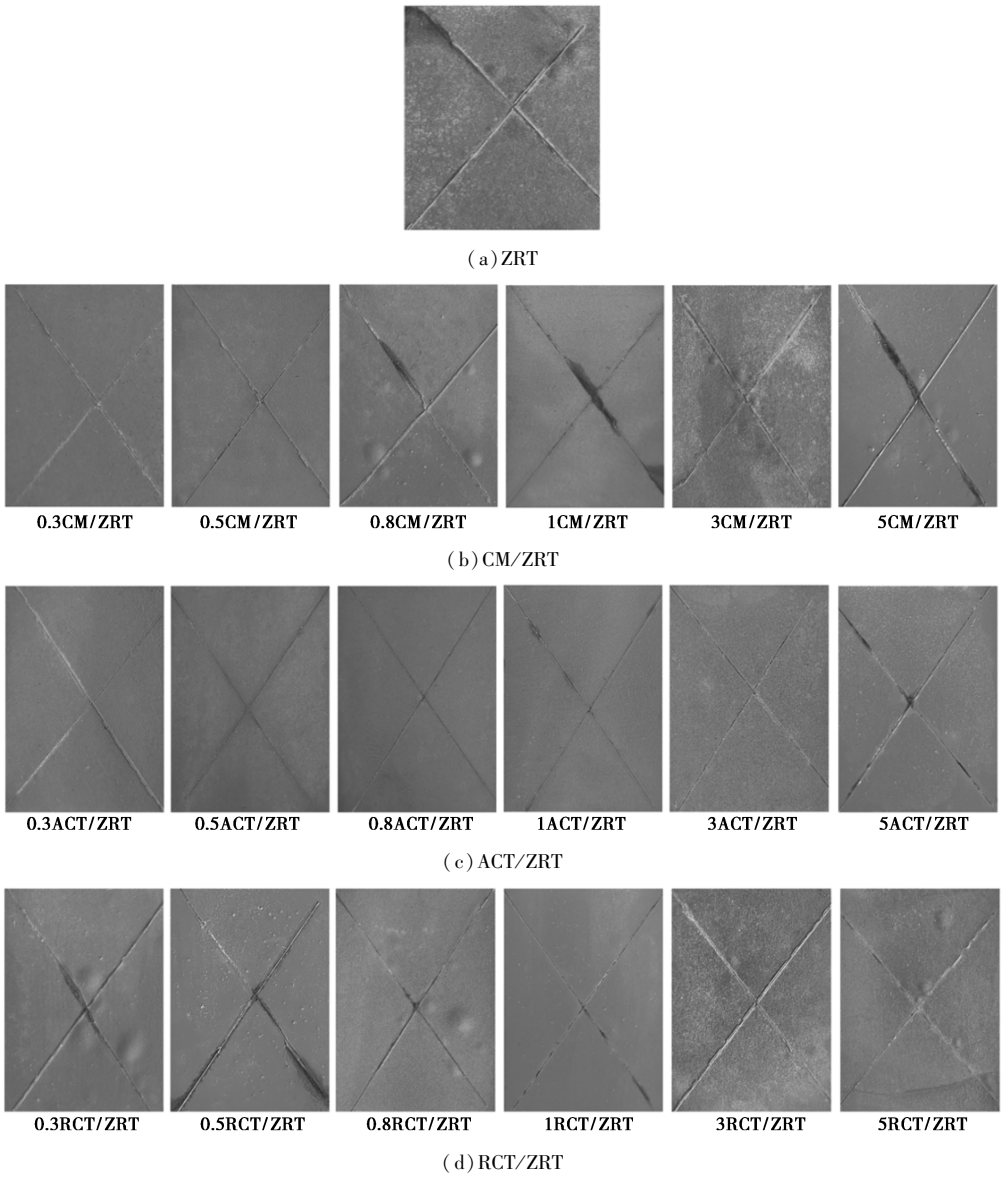
将浸泡 45 d 后的 CM/ZRT 涂层样品清洗后晾干，刮取涂层进行 XRD 测试，结果如图 10 所示。衍射峰与 Zn(PDF # 04—0831)及碱式氯化锌 $Zn_5(OH)_8Cl_2\cdot H_2O$(PDF#07—0155)标准卡片高度匹配，表明涂层中锌粉在长期浸泡过程中主要生成碱式氯化锌。腐蚀产物的形成有助于填补涂层空隙，起到一定的屏蔽和保护作用。



1—锌粉腐蚀产物；2—Zinc，syn，ferroan(PDF#04—0831)；3—Simonkolleite，syn(PDF#07—0155)

图 10 CM/ZRT 在 3. 5. % NaCl 中浸泡 45 d 后的 XRD 图

ZRT、CM/ZRT、ACT/ZRT 和 RCT/ZRT 涂层中性盐雾实验 25 d 的结果如图 11 所示。空白 ZRT 涂层在划痕处出现明显的生锈和起泡现象。相比之下，添加适量填料的复合涂层在划痕区域腐蚀明显减轻。对于 CM/ZRT 体系，低添加量(≤0. 5%)涂层划痕处腐蚀较轻，而随着添加量进一步增加，腐蚀程度加剧，说明过量填料不利于涂层致密性。ACT/ZRT 涂层整体表现出较好的耐蚀性能，0. 5ACT/ZRT 和 0. 8ACT/ZRT 划痕处几乎没有生锈。在 RCT/ZRT 体系中，3RCT/ZRT 样品的腐蚀最为轻微，表现出最佳的盐雾防护效果。盐雾实验结果与阻抗及极化测试结果一致，进一步验证了适量添 CM、ACT 和 RCT 可有效提升富锌涂层的耐蚀性能。



(a)ZRT

(b)CM/ZRT

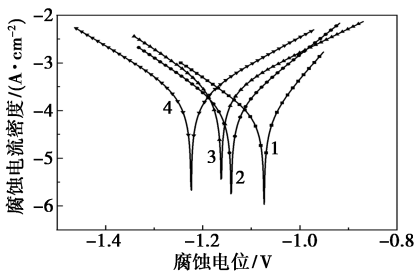
(c)ACT/ZRT

(d)RCT/ZRT

图 11　不同涂层中性盐雾实验 25 d 的宏观图

2.3　涂层防腐机理研究

将纯锌粉、锌粉与 CM、锌粉与 ACT 以及锌粉与 RCT 按质量比 10∶1混合后压制成片,分别作为工作电极,在 3.5% NaCl 溶液中进行动电位极化曲线测试,测试结果如图 12 所示,拟合结果如表 2 所示。



1—Zn;2—Zn+CM;3—Zn+ACT;4—Zn+RCT

图 12　粉末压片的动电位极化曲线

由测试结果可知,与纯锌粉相比,加入填料后的样品腐蚀电流密度(I_{corr})均增大,且加入导电云母/锐钛矿二氧化钛后,腐蚀电流达到最大。表明 3 种填料均能够促进锌粉的腐蚀,ACT 促进效果最强。

表 2　粉末压片的极化曲线参数

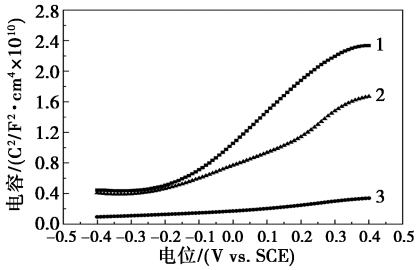
样品名	I_{corr}/(A·cm^{-2})	E_{corr}/V(vs.SCE)
Zn	6.83×10^{-5}	−1.074
Zn+CM	1.19×10^{-4}	−1.142
Zn+ACT	2.66×10^{-4}	−1.162
Zn+RCT	1.41×10^{-4}	−1.211

Mott-Schottky 测试得到曲线为 C^{-2}和电位 E 之间的线性关系,其中 p 型半导体和 n 型半导体分别满足公式(1)、(2)。

$$1/C^2 = -2/(e\varepsilon\varepsilon_0 N_A)(E - E_{fb} - kT/e) \quad (1)$$

$$1/C^2 = 2/(e\varepsilon\varepsilon_0 N_D)(E - E_{fb} - kT/e) \quad (2)$$

式中，C 为半导体中空间电荷层的电容，F/m²；e 为电子电量，1.602×10^{-19} C；ε_0 为自由空间的介电常数，8.854×10^{-12} F/m；ε 为相对介电常数；N_D 和 N_A 为载流子密度，m³；E 为施加的极化电位，V；E_{fb} 为平带电位，V；T 为绝对温度，K；玻尔兹曼常数 $k = 1.380\times10^{-23}$ J/K。通过曲线斜率的正负能够判断半导体的类型，斜率为正时是 n 型半导体，为负则是 p 型半导体。3 种填料在 3.5% NaCl 溶液中的 Mott-Schottky 曲线如图 13 所示。从图中可看出，3 条曲线的斜率都为正，说明 CM、ACT 和 RCT 均为 n 型半导体。



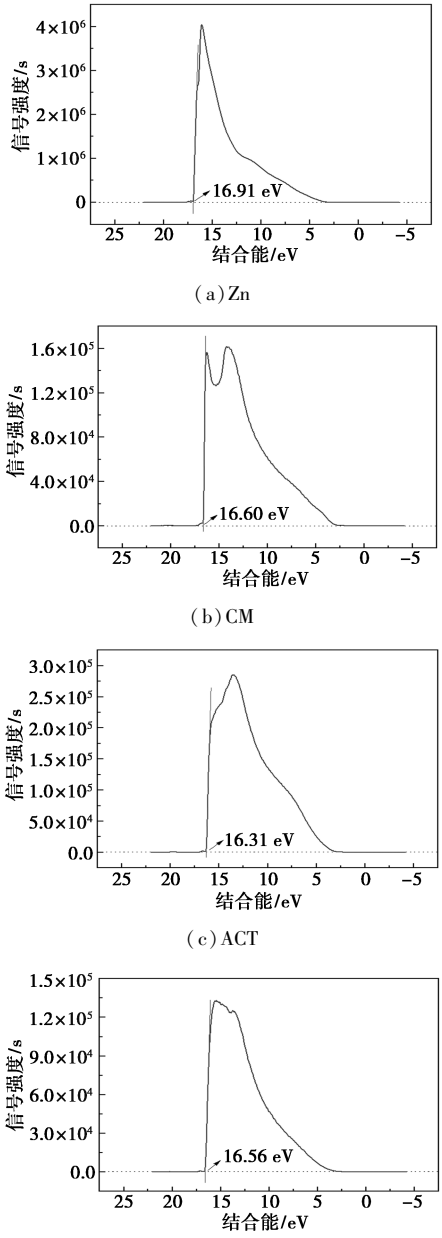
1—CM；2—ACT；3—RCT

图 13　3 种填料在 3.5% NaCl 溶液中的 Mott-Schottky 曲线

利用 UPS 测试计算锌粉及 3 种填料的功函数。利用 Avantage 软件对测试数据进行校正，校正后的数据如图 14 所示，对曲线的二次电子截止边作切线，交点的横坐标值即为 E_{cutoff}，根据公式(3)计算得到功函数，式中 $h\nu$ 为紫外光源光子能量(21.22 eV)。

$$\phi = h\nu - E_{cutoff} \quad (3)$$

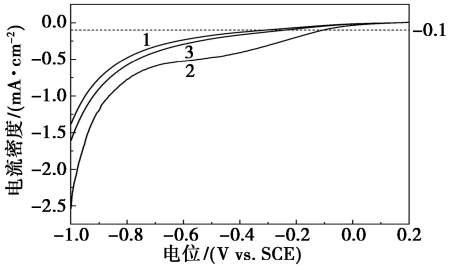
计算可得，Zn、CM、ACT 和 RCT 的功函数分别为 4.31、4.62、4.91、4.66 eV，3 种填料的功函数均大于锌粉。两相间的功函数差值是电子转移的驱动力。当两相接触时，电子易从功函数低的相转移到功函数高的相，直到它们的费米能级相等。并且两相之间的功函数差值越大，越有利于电子的转移。结合 Mott-Schottky 测试结果，当锌粉与这 3 种 n 型半导体粉末接触时，由于锌粉的功函数低于 3 种填料的功函数，会在接触界面上形成欧姆接触(n 型反阻挡层)，则电子倾向于从锌转移到填料上，促进了锌粉的腐蚀。ACT 的功函数最大，CM 和 RCT 功函数值接近，因此 ACT 的促进锌粉腐蚀作用最强，CM 和 RCT 促进锌粉腐蚀作用相差不大。锌的腐蚀是富锌涂层发挥牺牲阳极保护作用的前提，能使钢基体处于阴极保护状态。



(a) Zn　(b) CM　(c) ACT　(d) RCT

图 14　功函数测试结果

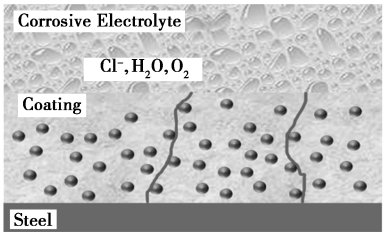
图 15 显示了 CM、ACT 和 RCT 在 O_2 饱和的 3.5% NaCl 溶液中的氧还原反应曲线。由图可知，CM、ACT 和 RCT 的起始电位($J = 0.1$ mA/cm² 时对应的电位)分别为 −0.309、−0.106、−0.242 V；在 −1.0 V 处的氧还原电流密度分别为 1.380、2.533、1.606 mA/cm²。材料的起始电位越正、相同电位下对应的电流密度越大则材料的氧还原反应活性越强，即与溶解氧发生反应的速度更快。故当电子从锌粉转移到填料上时，氧气可以快速发生还原反应，避免了电子在填料上的积累，使这一过程能持续的进行，相较于 CM 和 RCT，ACT 的氧还原反应活性更强，更能促进锌粉的腐蚀。



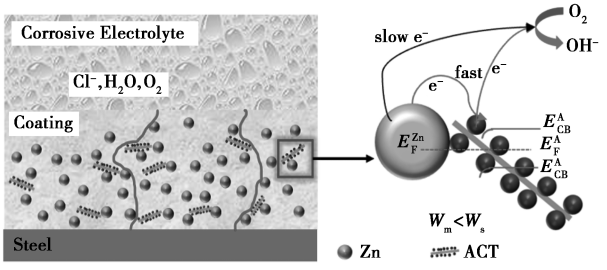
1—CM;2—ACT;3—RCT

图 15　3 种填料的线性伏安扫描曲线

复合涂层防腐机理如图 16 所示(以 ACT/ZRT 为例)。如图 16(a)所示,单纯的富锌涂层致密性有限,腐蚀介质易沿孔隙渗入涂层并到达碳钢基体,从而引发基体腐蚀。此外,涂层中锌粉主要起到物理填充和维持局部电连接的作用,其电化学活性未能充分发挥,导致锌粉利用率较低。如图 16(b)所示,在富锌涂层中加入 ACT 填料后,ACT 的片状结构有效延长了腐蚀介质的渗透路径,提高了涂层的物理屏蔽性能。ACT 与锌粉之间的接触截面形成欧姆接触,电子易从锌粉向 ACT 传输,提高了锌粉的利用率,同时溶解氧也发生还原反应,使氧气等腐蚀介质在渗透到基材前被消耗,起到了化学屏蔽的作用。综上,ACT 填料通过协同增强涂层的物理阻隔效应和化学屏蔽机制,显著提升了富锌涂层的整体防腐性能。



(a)ZRT



(b)ACT/ZRT

图 16　涂层防腐机理示意图

3　结论

(1)采用溶胶-凝胶法和水热法分别合成两种导电云母/TiO_2 材料,将制备的材料和导电云母按不同比例分别添加到富锌涂层中,交流阻抗、动电位极化测试以及盐雾实验结果表明,上述 3 种填料的适量加入,均能提高富锌涂层的防腐效果,ACT 填料效果最好,28 d 后低频阻抗模值比空白富锌涂层高出 3 个数量级,0.5ACT/ZRT 和 0.8ACT/ZRT 涂层在耐盐雾 25 d 后几乎未出现腐蚀现象。

(2)根据压片极化测试、Mott-Schottky 曲线、功函数和氧还原反应活性测试结果,锌粉能与导电云母、ACT 和 RCT 3 种填料在接触界面上形成欧姆接触,电子易从锌粉转移到填料上,促进锌粉的腐蚀,有利于提升富锌涂层的防腐性能。

参考文献

[1] 侯保荣,张盾,王鹏.海洋腐蚀防护的现状与未来[J].中国科学院院刊,2016,31(12):1326-1331.
[2] 韩恩厚,陈建敏,宿彦京,等.海洋工程结构与船舶的腐蚀防护——现状与趋势[J].中国材料进展,2014,33(2):65-76,113.
[3] Tang J,Yang M Y,Kainuma S,*et al*.Electrochemical interaction behaviors between adjacent zinc-rich coating defects on steel structures under immersion and wet-dry environments[J].International Journal of Electrochemical Science,2024,19(12):100860.
[4] Hussain A K,Seetharamaiah N,Pichumani M,*et al*.Research progress in organic zinc rich primer coatings for cathodic protection of metals-A comprehensive review[J].Progress in Organic Coatings,2021,153:106040.
[5] Langer E,Zubielewicza M,Kuczynska H,*et al*.Anticorrosive effectiveness of coatings with reduced content of Zn pigments in comparison with zinc-rich primers[J].Corrosion Engineering Science and Technology,2019,54(7):627-635.
[6] Ding R,Zheng Y,Yu H B,*et al*.Study of water permeation dynamics and anti-corrosion mechanism of graphene/zinc coatings[J].Journal of Alloys and Compounds,2018,748:481-495.
[7] Song Z W,Qian B.Effect of graphene on the electrochemical protection of zinc-rich coatings[J].Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion,2018,69(12):1854-1860.
[8] Huang X L,Yang C,Chen J Y,*et al*.Enhanced protective performance of carbon nanotube-reinforced waterborne epoxy zinc-rich coatings for corrosion protection of steel structures[J].Coatings,2024,14(12):1493.
[9] 赵振涌,陈玲,钟杰.石墨粉对低锌含量水性环氧富锌漆阴极保护性能的影响[J].电镀与涂饰,2014,33(18):774-777.
[10] Kolosnjaj-Tabi J,Just J,Hartman K B,*et al*.Anthropogenic carbon nanotubes found in the airways of parisian children[J].Ebiomedicine,2015,2(11):1697-1704.
[11] 刘敏,赵书彦,刘福春,等.抗静电耐腐蚀涂层的制备及性能研究[J].腐蚀科学与防护技术,2018,30(5):459-466.
[12] Radhakrishnan S,Siju C R,Mahanta D,*et al*.Conducting polyaniline-nano-TiO_2 composites for smart corrosion resistant coatings[J].Electrochimica Acta,2009,54(4):1249-1254.
[13] 张心宇.半导体材料/金属偶合体系的腐蚀机理研究[D].大连:大连理工大学,2020.
[14] 王荣荣,吕珺,郭凌坤,等.溶胶-凝胶法制备纳米 TiO_2/云母及光催化性能研究[J].合肥工业大学学报(自然科学版),2011,34(11):1628-1631,1714.
[15] Zuo S,Liu Z,Liu W,*et al*.TiO_2 nanorod arrays on the conductive mica combine photoelectrochemical cathodic protection with barrier properties[J].Journal of Alloys and Compounds,2019,776:529-553.■