

改性水滑石的制备及对环氧富锌漆性能的影响

刘光明¹, 周街胜¹, 王义元², 刘志雷¹, 黄健航¹, 张正华³, 李四维⁴

(1.南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063; 2.上海宇航系统工程研究所, 上海 201109; 3.国家电投江西电力有限公司景德镇发电厂, 江西 景德镇 333000; 4.西安交通大学 理学院, 西安 710049)

摘要: **目的** 改善有机涂层和无机缓蚀剂相容性差的问题, 实现缓蚀剂的可控释放, 提高有机涂层的防护性能。**方法** 用共沉淀方法将缓蚀剂钼酸根离子插入镁铝水滑石中, 并用硅烷偶联剂 KH560 对其表面接枝改性来提高填料在富锌涂层中的分散性。**结果** XRD、FTIR 光谱分析结果表明, 水滑石的层间距离增大, 钼酸根成功装载进水滑石层中, 在水滑石表面成功接枝硅烷偶联剂 KH560。**结论** 通过将该填料添加到环氧富锌漆中, 发现涂层的附着力、柔韧性均没有发生明显的下降, 表明填料在环氧富锌涂层中分散均匀, 对涂层的力学性能影响较小。结合电化学阻抗谱技术对比研究添加填料与未添加填料的涂层浸泡在 NaCl 溶液中的腐蚀行为, 表明了该填料的添加可以提高富锌漆的耐腐蚀性能。

关键词: KH560; 环氧富锌漆; 水滑石; 改性

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)03-0223-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.03.034

Preparation of Modified Hydrotalcite and Its Effects on Performance of Epoxy Zinc-rich Paint

LIU Guang-ming¹, ZHOU Jie-sheng¹, WANG Yi-yuan²,
LIU Zhi-lei¹, HUANG Jian-hang¹, ZHANG Zheng-hua³, LI Si-wei⁴

(1.School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China; 2. Shanghai Aerospace System Engineering Institute, Shanghai 201109, China; 3. SPIC Jiangxi Electric Power Co., Ltd, Jingdezhen Power Plant, Jingdezheng 333000, China; 4. School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the poor compatibility between organic coating and inorganic corrosion inhibitor, and realize the controlled release of corrosion inhibitor with the aim of improving protective property of organic coating. Magnesium aluminum hydrotalcite loaded with molybdate was synthesized by co-precipitation method. And the as-prepared hydrotalcite was modified by silane coupling agent KH560 to improve dispersion of pigments. The XRD and FTIR spectral analysis showed that the interlayer distance of hydrotalcite has been magnified, indicating that the molybdate has been inserted into the layers of hydrotalcite successfully, and silane coupling agent KH560 has been grafted to surface of as-prepared hydrotalcite. As KH560 modified filler was incorporated into epoxy zinc-rich paint, the adhesion and flexibility of coating show no obvious degradation, indicating that the filler disperse uniformly in the coating, fillers had smaller effect on mechanical properties of the coating. Furthermore, from the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) we can conclude that the corrosion resistance of zinc-rich

收稿日期: 2016-09-27; 修订日期: 2016-10-31

Received: 2016-09-27; Revised: 2016-10-31

基金项目: 国家自然科学基金 (51161022); 江西省教育厅项目 (DB201301133, DB201301050)

Fund: National Science Foundation of China (51161022), Science and Technology Foundation of Department of Education of Jiangxi Province, China (DB201301133, DB201301050)

作者简介: 刘光明 (1971—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料腐蚀与防护。

Biography: LIU Guang-ming (1971—), Male, Doctor, Professor, Research focus: corrosion and protection of materials.

paint can be enhanced by adding the filler by studying corrosion behaviors of coatings with filler and without filler in NaCl solution.

KEY WORDS: KH560; epoxy zinc-rich paint; hydrotalcite; modification

水滑石(LDH)又称阴离子黏土,不溶于水,具有亲水性的双层结构。双层结构中的层壁是 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 OH^- 组成的,带正电。由于电荷平衡作用,层间由 NO_3^- 及层间水分子组成。水滑石层间离子由于只受微弱的静电作用,使层间离子易被其他阴离子替换^[1]。水滑石也因这种性质可以作为装载其他试剂的工具,其应用已经在催化剂^[2]、吸附剂^[3]、药物分子载体^[4-5]等领域得到广泛的推广。水滑石的离子交换特性在防腐领域也有良好的应用前景。

在防腐涂层领域,水滑石作为缓蚀剂载体也得到了广泛的研究^[6-7]。Williams和McMurray^[8]将装载苯并三唑、乙基黄原酸酯和草酸盐的水滑石添加到聚乙烯醇缩丁醛涂层中,提高了涂层的防护性能。Kendig和Hon^[9]研制出了2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑插层水滑石,将其添加到涂层中,提高了涂层的防腐效果。于湘等^[10]通过改变合成条件制备出了纳米ZnO/插层锌铝水滑石,插层水滑石的表面生长纳米氧化锌粒子,添加到涂层后,涂层更致密,防护性能更好。

装载缓蚀剂的水滑石加入到涂料中可避免因直接在有机涂层中加入无机缓蚀剂引起的弊端,实现缓蚀剂的可控释放,提高有机涂层的防护性能^[11],但水滑石的亲水性导致水滑石与有机涂层相容性差,甚至在有机涂层中引入缺陷,导致涂层易出现起泡的现象。本论文中利用共沉淀的方法合成具有释放缓蚀剂功能的钼酸根插层水滑石(LDH-Mo),并通过KH560接枝的方法,减少水滑石表面的羟基,降低极性,同时在其表面引入可以反应的环氧基团从而与涂层形成化学键,提高改性水滑石与有机涂层的相容性,进而提高富锌涂层的耐腐蚀性。

1 试验

1.1 方法

钼酸根插层水滑石(LDH-Mo)的合成方法采用共沉淀法^[6],具体的方法如下: $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 一起溶解到蒸馏水中(去除 CO_2),控制 Mg^{2+}/Al^{3+} 的摩尔比为2/1即制得溶液A; $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 溶解在去离子水中(去除 CO_2),用氢氧化钠调节溶液的pH=10,控制 MoO_4^{2-} 与 Al^{3+} 的摩尔比为2/1,即制得溶液B。溶液A与溶液B一起缓慢滴加到装有去离子水的烧瓶中并通入氮气,同时用氨水控制其pH=10左右,温度维持在80℃中强烈搅拌,反应48h后陈化12h。用去离子水洗涤抽滤,反复4次制得LDH-Mo滤饼,真空干燥24h,并研磨过筛即制得LDH-Mo粉末。

KH560改性LDH-Mo的方法:LDH-Mo粉末首先与适量的丙酮在单口烧瓶中超声分散30min形成A液;KH560与适量的丙酮在单口烧瓶中超声分散30min形成B液。A液与B液混合在一起,在70℃、pH=4.5的水浴锅中高速搅拌反应3h以上,其中KH560的用量为LDH-Mo粉末的1.5%(质量分数)。后用纯丙酮进行洗涤、抽滤,反复4次制得KH560改性LDH-Mo粉末,真空干燥30min后为目标产物(LDH-Mo-KH560)。

环氧富锌漆涂层的制备:不同组分(质量分数为5%、10%、15%)的LDH-Mo-KH560添加到环氧富锌漆中,并在单口烧瓶中混合,加热到70℃并强烈搅拌过夜即制得环氧树脂混合A组分。组分A与固化剂搅拌15min即为所需物质,用刮膜器在镀锌基材上涂抹成厚度约为65μm的涂层。

1.2 测试与表征。

1)傅里叶变换红外光谱。将样品采用KBr压片法,利用德国Bruker有限公司V70型傅里叶红外光谱仪(FTIR)进行表征。

2)附着力。画格器进行测试,画格间距1mm。

3)硬度。铅笔硬度计进行测试。

4)抗冲击强度。落锤式冲击试验机进行测试。

5)柔韧性。漆膜圆柱弯曲试验器(QTY-32)进行测试。

6)耐热水性。将蒸馏水放入恒温水浴锅,调节水温60℃,保持该温度,并将试样全部浸入,在标准规定的时间内检查涂层是否有起泡、脱落等缺陷。

7)极化曲线、电化学阻抗。利用Parstat 2273电化学工作站测量,实验测试条件:室温,三电极体系(饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极),测试频率为 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz,扰动信号为10mV。

8)XRD测试。测试条件为:Cu, Ka, $\lambda=15.42$ nm,管压为30kV,扫描速度10(°)/min,管电流为150mA,对样品进行三遍扫描,扫描范围为5°~65°。

9)耐热盐水。将溶有50g/L NaCl的溶液加热到60℃,保持该温度,并将试样全部浸入,在规定的时间内检查涂层是否有起泡、脱落等缺陷。

2 结果与讨论

2.1 改性水滑石的表征

钼酸根插层水滑石通过共沉淀的方法合成,其制备方法简单、方便。图1为共沉淀法合成的LDH-Mo

的 XRD 图谱, 从图 1 可知, 合成的产物表现出明显的水滑石层状结构。在 2θ 为 8.72° 和 17.35° 处出现水滑石 (003) 和 (006) 晶面的特征衍射峰, 该峰相对于碳酸根插层水滑石 2θ 向低角度方向偏移, 根据布拉格公式计算得晶面间距 $d_{003}=1.07\text{ nm}$ ^[12], 相对于硝酸根插层水滑石 $d_{003}=0.85\text{ nm}$ 及碳酸根插层水滑石 $d_{003}=0.78\text{ nm}$ ^[13]而言, 晶面间距变大, 表明水滑石的层间距离变大, 这是由于钼酸根离子插入到层间造成的。晶面间距值与一些文献的晶面间距稍有差别, 可能是由于水滑石装载的钼酸根的含量不同, 或者是钼酸根离子以 $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ 的状态插层于水滑石中^[14]。

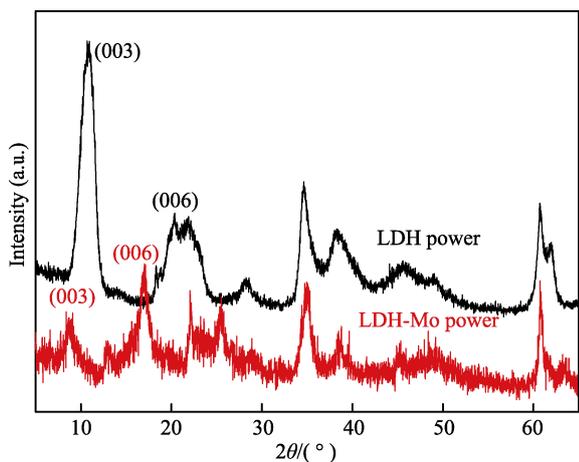


图 1 LDH-Mo 粉末的 XRD
Fig.1 XRD spectra of LDH-Mo powder

图 2 为 KH560 改性 LDH-Mo 前后的红外吸收光谱, 从图 2 可知, 改性前后, 3449 cm^{-1} 处宽的吸收峰在两种粉末中都存在, 说明该处的吸收峰是存在于 LDH-Mo 粉末表面的羟基吸收峰。LDH-Mo 粉末经过硅烷偶联剂处理后, 其红外光谱中出现新的红外吸收峰, 其中 940 cm^{-1} 、 2840 cm^{-1} 为 KH560 的亚甲基特征吸收峰, 1087 cm^{-1} 为硅氧键的特征吸收峰, 820 cm^{-1} 为硅碳键的特征吸收峰, 1250 、 1190 、 910 cm^{-1} 为环氧基团的伸缩振动峰。表明在 LDH-Mo 表面成功接枝了 KH560, 且接枝到水滑石表面的偶联剂的环氧基团没有遭到破坏, 可以与固化剂发生化学反应形成化学键, 降低水滑石表面的极性, 提高 LDH-Mo 粉末在涂层中的分散性。 828 cm^{-1} 为 Mo—O—Mo 的特征吸收峰, 偶联剂 KH560 改性后其吸收峰没有消失, 而是被宽化, 这可能是由于硅碳键的吸收峰导致的, 同时说明钼酸根装载进水滑石中, 并且稳定存在。因

此, LDH-Mo 表面成功接枝偶联剂且没有改变水滑石本身成分, 这与文献中 KH560 改性其他填料的结果相似^[15]。

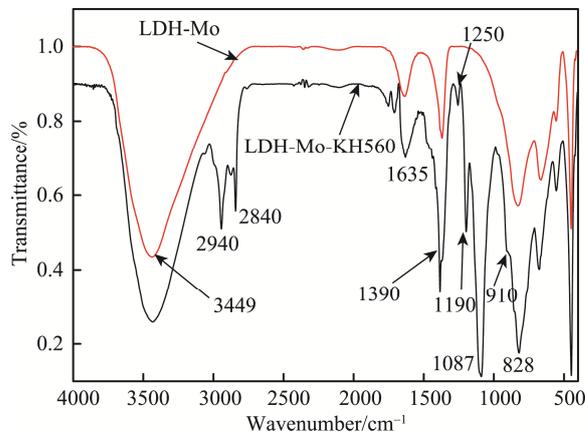


图 2 LDH-Mo-KH560 和 LDH-Mo 的 FTIR 表征
Fig.2 FTIR spectra of LDH-Mo-KH560 and LDH-Mo

2.2 改性水滑石对富锌漆基本性能的影响

改性水滑石在添加到环氧富锌漆后, 其含量会对涂层性能有重要影响。表 1 为添加不同含量的 LDH-Mo-KH560 粉末对涂层基本性能的影响。涂层由于锌含量高而导致硬度、冲击强度、柔韧性偏低。当加入 5%、10% 的 LDH-Mo-KH560 填料时, 涂层的柔韧性、附着力、抗冲击强度均无变化, 说明该填料在环氧富锌漆中以较稳定的方式存在, 对涂层的物理性能基本无影响。而当填料含量提升到 15% 后, 环氧富锌漆的硬度、柔韧性和附着力下降, 这是由于涂层的固含量太高导致环氧树脂间的相互作用力减弱。同时, 涂层在浸泡 6 d 后, 环氧富锌漆首先出现起泡现象, 说明该涂层已经腐蚀透, 且腐蚀到金属基材上。而粉末填料含量为 5% 时, 涂层起泡现象有所好转, 填料含量为 10% 时, 样品表面仅边缘有轻微腐蚀, 说明添加 LDH-Mo-KH560 粉末填料能够提高环氧富锌漆的防护性能。涂层防护性能的提升是由于水滑石填料释放缓蚀剂钼酸根, 从而提高涂层的防护性能^[16], 而填料含量达 15% 时, 由于涂层中固含量过高, 导致涂层中出现缺陷, 造成涂层的耐蚀性能降低。

2.3 涂层的电化学性能测试

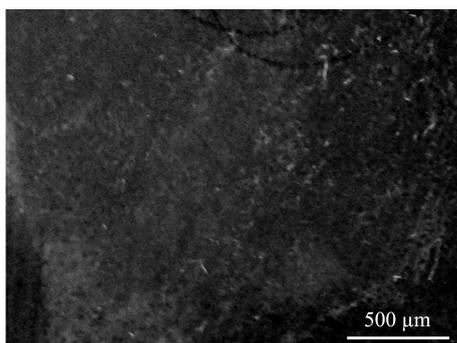
图 3 为环氧富锌+10%LDH-Mo-KH560 涂层和环氧富锌涂层在 NaCl 溶液中浸泡 25 h 后的表面形貌图, 从图 3 可知, 未加入 LDH-Mo-KH560 的环氧涂

表 1 涂层基本性能

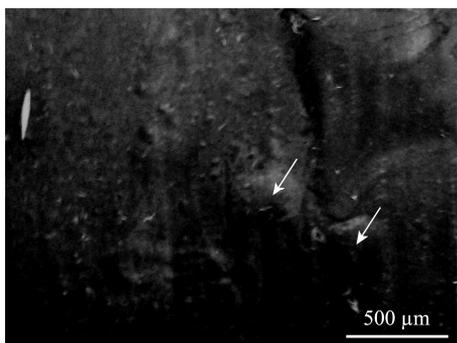
Tab.1 The basic properties of the coating

试样	铅笔硬度 (H)	柔韧性/mm	附着力	冲击强度/(kg·cm)	耐热盐水浸泡 (6 d)
环氧富锌漆	4	3	1 级	40	出现大气泡
5%LDH-Mo-KH560	4	3	1 级	40	少量小气泡
10%LDH-Mo-KH560	4	3	1 级	40	边缘轻微腐蚀
15%LDH-Mo-KH560	3	4	2 级	35	少量气泡

层在浸泡后表面轻微起泡（图中箭头所示），而加入了 LDH-Mo-KH560 的环氧涂层浸泡后表面完好。采用电化学技术测试涂层在 50 g/L NaCl 溶液中浸泡 25 h 后的腐蚀过程，来研究 LDH-Mo-KH560 粉末填料对环氧富锌涂层耐腐蚀性能的影响。图 4 与表 2 分别是涂层浸泡后的极化曲线及相应的拟合数据。从极化曲线可知，添加改性填料涂层的电位都明显正移，主要原因是富锌涂层本身锌粉含量比较高，腐蚀电位比较低，并且锌粉之间容易产生微小空隙等缺陷，添加一定填料后，涂层的缺陷减少。同时，改性水滑石粒子中装载的缓蚀剂经过离子交换后被释放出来，并在表面形成转化膜，促使涂层的腐蚀电位大幅度变正。同时从图 4 可知，自腐蚀电流下降，极化电阻升高，说明添加 LDH-Mo-KH560 粉末填料能够有效提高环氧富锌涂层的防护性能。同时，阳极与阴极 Tafel 斜率变化都较大，说明填料释放的缓蚀剂钼酸根抑制阳极反应的同时，也降低了氧气向内部扩散速度，从而抑制阴极反应，提高环氧富锌涂层的防护性能^[17]。分析可知，添加改性填料的环氧富锌涂层相对于原始涂层，具有更长久的防护能力。



a 环氧富锌+ 10%LDH-Mo-KH560



b 环氧富锌涂层

图 3 涂层的在 NaCl 溶液中浸泡 25 h 后的表面形貌
Fig.3 Surface morphologies of the coating after immersed in NaCl solution for 25 h: a) zinc-rich epoxy + 10%LDH-Mo-KH560 coating; b) zinc-rich epoxy coating

根据计算公式计算出不同涂层防腐蚀效率^[18]：

$$\eta = (1 - J_{corr} / J_{corr}^0) \times 100\% \quad (1)$$
 式中： J_{corr}^0 为环氧富锌漆浸泡后的自腐蚀电流密

度； J_{corr} 为添加改性填料环氧富锌漆浸泡后的自腐蚀电流密。根据电化学测试结果计算可以得出：添加 5%、10%和 15% LDH-Mo-KH560 粉末填料涂层的防腐蚀效率分别为 60%、97%和 95%。因此，当环氧富锌涂层被破坏，添加改性填料的涂层仍然有一定的防护能力，涂层的防护性能得到提高，且含量为 10%的环氧富锌漆的耐腐蚀能力最好。

表 2 涂层极化曲线拟合数据
Tab.2 Fit data of Polarization curves of coatings

Sample	E_{corr}/V	$J_{corr}/(\mu A \cdot cm^{-2})$	β_a	β_c	R/Ω
Zinc-rich paint	-0.543	1.052×10^{-5}	-5.051	-5.096	3769.8
5%LDH-Mo-KH560	-0.292	4.208×10^{-6}	-5.526	-5.521	10380.3
10%LDH-Mo-KH560	-0.287	2.554×10^{-7}	-6.730	-6.765	169631.1
15%LDH-Mo-KH560	-0.093	4.636×10^{-7}	-6.472	-6.485	97839.6

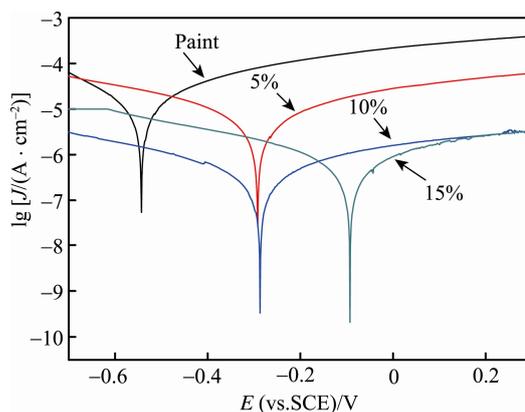


图 4 涂层浸泡在 NaCl 溶液中 25 h 后的极化曲线
Fig.4 Polarization curves of coatings after immersed in NaCl solution for 25 h

图 5 与图 6 分别为涂层浸泡后的电化学交流阻抗及相应的拟合电路图，表 3 为涂层浸泡后的拟合数据。 R_s 代表溶液电阻， C_c 代表涂层在溶液中的双电层， R_{po} 代表涂层的孔隙电阻， C_{co} 代表涂层的孔隙电容， R_{co} 代表涂层电阻， R_{pi} 代表金属基材的腐蚀极化电阻， C_{pi} 代表基材的锈蚀电容。高频端的大容抗弧代表电荷传递过程，反映涂层抗渗透的能力，低频区反映界面产物的生成过程。

从图 5 中 Nyquist 图可知，涂层浸泡后，改性填料含量为 10%的涂层的高频阶段容抗弧最大且只有一个时间常数，而其他含量的涂层都出现 2 个容抗弧和多个时间常数，同时 Bode 图中 10%的涂层的低频阻值也最高，说明 LDH-Mo-KH560 粉末填料明显提高了防护作用，有效减缓了金属基材的电化学腐蚀反应。

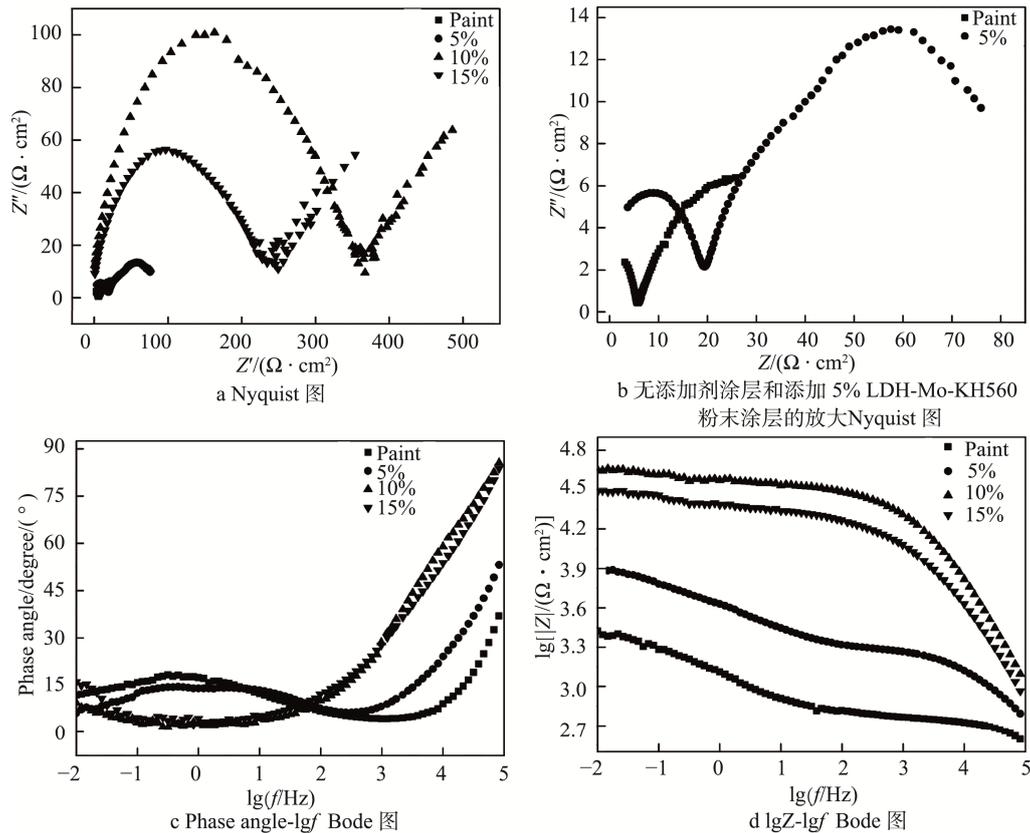


图 5 涂层浸泡 250 h 后的交流阻抗谱

Fig.5 EIS curves of coatings soaked in hot salt water for 250 h: a) Nyquist curve; b) the magnified Nyquist curve of the paint without/with 5wt.% LDH-Mo-KH560; c) phase angle- $\lg f$ Bode curve; d) $\lg Z$ - $\lg f$ Bode curve

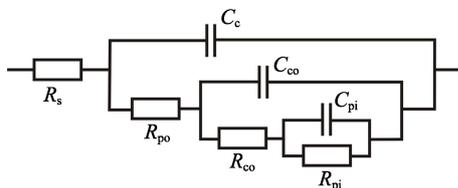


图 6 等效电路图

Fig.6 Equivalent electric circuit diagrams of coatings

从表 3 可知，随着 LDH-Mo-KH560 粉末填料的加入，涂层的孔隙电阻 R_{po} 、涂层极化电阻 R_{co} 得到提升，涂层的孔隙电容 C_{co} 下降。10%制富锌漆的 R_{po} 与 R_{co} 分别为 $12\ 620\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $17\ 010\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，是所有涂层中最高的，涂层孔隙电容 C_{co} 是所有涂层当中最低的，说明涂层的孔隙率最低，涂层最致密，耐腐蚀性最高。

环氧富锌漆浸泡一段时间后，腐蚀介质透过涂层

渗透到金属基材表面发生电化学腐蚀，随着腐蚀产物不断溶解到溶液中，涂层表面产生微孔，而微孔的形成成为腐蚀介质的渗透提供便利，加快了金属基材的腐蚀，导致孔隙电阻 R_{po} 和涂层极化电阻 R_{co} 下降，孔隙电容 C_{co} 升高。由表 3 可知，添加改性填料的涂层的防护性能得到提高，这主要是因为：LDH-Mo-KH560 粉末填料的添加提高了环氧富锌漆的致密性，降低了涂层的孔隙率，从而减少了腐蚀介质渗透到基材的通道，提高了防护性能；从 LDH-Mo-KH560 粉末填料释放的缓蚀剂钼酸根具有缓蚀的作用，在涂层形成微孔的初期，填料与腐蚀介质发生离子交换，释放缓蚀剂钼酸根，钼酸根对涂层中的锌和基体铁有一定的钝化效果，形成的金属钼酸盐可阻碍腐蚀介质的渗透，抑制腐蚀继续发生，从而提高了涂层的防护效果。

表 3 涂层浸泡 250 h 的 EIS 拟合数据

Tab.3 Fit data of EIS curves of coatings soaked in hot salt water for 250 h

Sample	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_c/(10^{-9}\ \text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{po}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{co}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{co}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{pi}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{pi}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Paint	181.8	7.304	425.9	4.543×10^{-5}	623.4	8.33×10^{-4}	1218
5%	338.2	5.549	1550	7.724×10^{-6}	1884	2.13×10^{-4}	3356
10%	62.55	1.704	12 620	7.664×10^{-9}	17 010	1.01×10^{-6}	10 380
15%	49.83	2.33	6880	1.276×10^{-8}	10 540	8.86×10^{-7}	8464

3 结论

采用共沉淀的方法可以成功合成钼酸根插层镁铝水滑石。通过 XRD 表征, 其具有明显的衍射峰, 说明所合成的钼酸根插层水滑石具有良好的晶体结构。

钼酸根插层镁铝水滑石通过硅烷偶联剂 KH560 处理后, 红外表征显示, KH560 成功接枝在水滑石表面, 并且涂料中的环氧基团没有遭到破坏, 说明水滑石表面成功接枝偶联剂并没有改变水滑石本身的结构及成分。

在富锌漆中加入 10%(质量分数)的改性水滑石, 涂层的柔韧性、附着力、抗冲击强度均无变化, 说明该填料在环氧富锌漆中以较稳定的方式存在, 对涂层的物理性能基本无影响, 且相较于普通富锌漆具有更好的防护效果。

参考文献:

- [1] 李俊燕. 水滑石改性环氧树脂纳米复合材料的研究进展[J]. 塑料科技, 2013(10): 107—111.
LI Jun-yan. Research Progress in Epoxy Resin/Hydrotalcite Nanocomposites[J]. *Plastics Technology*, 2013(10): 107—111.
- [2] AY A N, KARAN B Z, TEMEL A, et al. Bioinorganic Magnetic Core-shell Nanocomposites Carrying Antiarthritic Agents: Intercalation of Iibuprofen and Glucuronic Acid into Mg-Al-layered Double Hydroxides Supported on Magnesium Ferrite[J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48(18): 8871—8877.
- [3] 于湘, 牛显春, 俞志东. 缓蚀剂钼酸盐插层水滑石对 Cl⁻ 吸附行为的研究[J]. 表面技术, 2012, 41(6): 26—29.
YU Xiang, NIU Xian-chun, YU Zhi-dong, et al. Study on Adsorption of Chloride Ion on Molybdate Intercalated Hydrotalcite[J]. *Surface Technology*, 2012, 41(6): 26—29.
- [4] NAKAYAMA H, AKASAKA H, TSUHAKO M. Complete Protection of Sodium Valproate from Humidity by Using a Hydrotalcite Composite[J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2009, 98(1): 46—49.
- [5] LI F S, JIN L, HAN J B, et al. Synthesis and Controlled Release Properties of Prednisone Intercalated Mg-Al Layered Double Hydroxide Composite[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(12): 5590—5597.
- [6] ZENG R C, LIU Z G, ZHANG F, et al. Corrosion of Molybdate Intercalated Hydrotalcite Coating on AZ31 Mg Alloy[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(32): 13049—13057.
- [7] ZHANG F Z, MENG S, XU S L, et al. Fabrication of Oriented Layered Double Hydroxide Films by Spin Coating and Their Use in Corrosion Protection [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 141(3): 362—367.
- [8] WILLIAMS G, MCMURRAY H N. Inhibition of Filiform Corrosion on Polymer Coated AA2024-T3 by Hydrotalcite-like Pigments Incorporating Organic Anions [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7(5): 219—228.
- [9] MARTIN K, MELITTA H. A Hydrotalcite-like Pigment Containing an Organic Anion Corrosion Inhibitor[J]. *Electrochemical & Solid State Letters*, 1995, 28(12): 1360—1361.
- [10] YU X, WANG J, ZHANG M, et al. Synthesis, Characterization and Anticorrosion Performance of Molybdate Pillared Hydrotalcite/In-situ Created ZnO Composite as Pigment for Mg-Li Alloy Protection[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 203(3): 250—255.
- [11] SHCHUKIN D, ZHELUDKEVICH M, YASAKAU K, et al. Layer-by-Layer Assembled Nanocontainers for Self-healing Corrosion Protection[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(13): 1672—1678.
- [12] AYA N, MAFRA L. A Simple Mechanochemical Route to Layered Double Hydroxides: Synthesis of Hydrotalcite-like Mg-Al-NO₃-LDH by Manual Grinding in a Mortar[J]. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2009, 35(10): 1470—1475.
- [13] SHARMA U, TYAGI B, JASRA R V. Synthesis and Characterization of Mg₆₁Al₆₁Co₃ Layered Double Hydroxide for Co Adsorption[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(23): 9588—9595.
- [14] 于湘. 缓蚀剂插层类水滑石/氧化物材料用于镁合金防腐研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2009.
YU Xiang. Study on Anticorrosion Properties of Inhibitor Intercalated Hydrotalcite-like Compounds/Oxide Materials for Mg Alloy Protection[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2009.
- [15] LI B, LI S M, LIU J H, et al. The Heat Resistance of a Polyurethane Coating Filled with Modified Nano-CaCO₃ [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 315(10): 241—246.
- [16] TREACY G M, WILCOX G D, RICHARDSON M O W. Behaviour of Molybdate-passivated Zinc Coated Steel Exposed to Corrosive Chloride Environments[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1999, 29(5): 647—654.
- [17] WANG G X, ZHANG M L, WU R Z. Molybdate and Molybdate/Permanganate Conversion Coatings on Mg-8.5Li Alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(7): 2648—2654.
- [18] BENTISS F, JAMA C, MERNARI B, et al. Corrosion Control of Mild Steel Using 3,5-Bis(4-Methoxyphenyl)-4-Amino-1,2,4-Triazole in Normal Hydrochloric Acid Medium[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(8): 1628—1635.