

镁铝水滑石的制备及其涂层耐腐蚀性能的研究

吴慧, 王继虎, 温绍国*, 丁胜男, 宋佳, 王浩鹏, 隋沛辰

(上海工程技术大学 化学化工学院, 上海 201620)

摘要: **目的** 为了提高水性工业涂料的防腐性能, 常常会添加以含锌为主的防腐填料。然而, 随着环保要求越来越高, 以及欧盟限锌令的颁布, 片层无锌镁铝水滑石 (MgAl-LDHs) 有望用于涂料中替代含锌填料。**方法** 采用共沉淀法合成无锌水滑石复合填料, 并将其进行硅烷偶联剂表面改性, 最后添加到丙烯酸树脂中, 制备了水滑石防腐涂料。研究了不同制备工艺与水滑石结构之间的关系, 以及不同添加量对涂料防腐性能的影响。**结果** 通过对比实验可以看出, 当 Mg : Al (物质的量比) = 2 : 1, 滴定终点 pH 值为 11, 能制备出相对完美的具有片层形貌、结晶度高、结构完整的镁铝水滑石; FTIR 以及悬浮性测试表明, 当 MgAl-LDHs 被 KH570 成功改性后, 实现了表面亲水到疏水的转变, 有效增加了与树脂的相容性; 电化学考评发现, 添加 5% (质量分数) MgAl-LDHs 的涂层 240 h 后防腐性能最好, 塔菲尔电流密度最低为 $6.35 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 容抗弧曲率半径最大; 同时, 耐盐雾试验证明, 添加 5% (质量分数) MgAl-LDHs 涂层的耐腐蚀性能同样最佳, 与电化学测试结果相匹配。**结论** 当 MgAl-LDHs 的添加量为 5% (质量分数) 时, 涂层的防腐性能最佳。MgAl-LDHs 作为颜填料, 能有效改善水性工业涂料防腐性能。

关键词: 镁铝水滑石; 填料; 偶联剂; 复合涂层; 电化学; 耐腐蚀

中图分类号: TG174 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)12-0126-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.12.010

Preparation of Magnesium-aluminium Hydrotalcite and Corrosion Resistance of Its Composite Coatings

WU Hui, WANG Jihu, WEN Shaoguo*, DING Shengnan, SONG Jia, WANG Haopeng, SUI Peichen

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

ABSTRACT: In order to improve the corrosion resistance of waterborne industrial coatings, anti-corrosion fillers containing zinc are often added. However, with the increasing environmental requirements and the European Union's zinc restriction decree, lamellar zinc-free magnesium aluminum hydrotalcite (MgAl-LDHs) is expected to be used to replace zinc-containing fillers in coatings. Hydrotalcite (LDHs) has a layered structure, as well as features such as ion exchangeability, thermal stability, modifiable compositional structure, and recoverability. In this paper, the Zn-free hydrotalcite composite filler was synthesized by co-precipitation method, which is a commonly used method at present. The surface of the filler was modified by silane coupling agent, and finally added to the acrylic resin to prepare an anticorrosive coating. The relationship between different preparation process and the structure of hydrotalcite was explored to study the effect of MgAl-LDHs content on corrosion resistance of composite coating and determine the optimal content of MgAl-LDHs by analyzing the effect of MgAl-LDHs on the

收稿日期: 2023-07-29; 修订日期: 2023-11-02

Received: 2023-07-29; Revised: 2023-11-02

引文格式: 吴慧, 王继虎, 温绍国, 等. 镁铝水滑石的制备及其涂层耐腐蚀性能的研究[J]. 表面技术, 2024, 53(12): 126-134.

WU Hui, WANG Jihu, WEN Shaoguo, et al. Preparation of Magnesium-aluminium Hydrotalcite and Corrosion Resistance of Its Composite Coatings[J]. Surface Technology, 2024, 53(12): 126-134.

*通信作者 (Corresponding author)

corrosion resistance of the composite coating. The crystal structure and phase composition of hydrotalcite were analyzed by X-Ray Diffraction (XRD). The surface morphology, particle size and dispersion of the filler were observed by scanning electron microscope (SEM). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to determine the active functional groups present in the hydrotalcite, which was beneficial to surface modification and improved the interaction between the filler and the resin. The corrosion rate and anti-corrosion effect of fillers on the coating were evaluated by Tafel polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy. In addition, the salt spray resistance of the coating was tested. In this work, the BGB 2300 tinplate steel (80 mm×25 mm×0.28 mm) was used as the metal substrate, and the D012 acrylic acid coating was rolled on the surface of the metal substrate. The test samples of the D012 acrylic acid coating/BGB 2300 tinplate steel system was put it into a salt spray resistant box. The test samples were divided into 3 cycles: 24, 72, 96 h. The macro morphology of the acrylic acid coating surface. Through comparative experiments, it can be found that when $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Al}^{3+}) = 2 : 1$ and the titration endpoint $\text{pH}=11$, relatively perfect Mg-Al hydrotalc with lamellar morphology, high crystallinity and complete structure could be prepared. The results of FTIR and suspension test showed that when MgAl-LDHs were successfully modified by KH570, the surface was transformed from hydrophilic to hydrophobic, which effectively increased the compatibility with the resin. The electrochemical test results show that the coating with 5wt.% hydrotalcite has the best anti-corrosion performance after soaking for 240 h. The lowest Tafel current density is $6.35 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, and the curvature radius of the resistance arc is the largest. At the same time, the salt spray resistance test shows that the coating with 5wt.% filler also has the best corrosion resistance, which is consistent with the electrochemical test results. MgAl-LDHs, as a new type of zinc-free pigment filler, can effectively improve the anti-corrosion performance of the coating, and has a broad application prospect in the future.

KEY WORDS: magnesium aluminum hydrotalcite; filler; coupling agent; composite coating; electrochemistry; corrosion resistant

金属防腐是急需要解决的问题^[1-5], 目前最简单、高效的防腐方法是在金属表面涂覆防腐涂料^[6]。涂料的防腐性能主要取决于树脂, 同时, 防腐颜料对提高防腐性能也具有很好的作用^[7]。由于水性树脂用作底涂层时, 涂层表面会覆盖有大量的微孔, 不能有效地阻隔腐蚀介质^[8]。因此, 为了提高有机涂层的耐腐蚀性能, 通常需要添加一些特殊结构或功能的颜填料^[9-10]以延长涂层的使用寿命。

根据防腐涂层对金属底材屏蔽、缓蚀和阴极保护的 3 种形式, 兼具屏蔽、缓蚀作用的水滑石类化合物 (LDHs) 从云母、玻璃和二氧化硅等片层材料中脱颖而出^[11]。水滑石是一种由二价与三价金属离子组成的无机功能材料, 具有层状结构, 同时还具有离子交换性、热稳定性、组成结构可调控性、可恢复性等特性^[12-13]。LDHs 的独特性能在防腐防护领域吸引了众多研究者的目光^[14-15], 张菊梅等^[16]用原位水热法在镁锂合金表面制备了 MgAl-LDHs 膜, 发现与基体相比, 其自腐蚀电位提高了 143.7 mV, 腐蚀电流密度降低了约 2 个数量级, Yu 等^[17]制备了还原氧化石墨烯(rGO)-ZnAlLDHs, 当添加量为水性环氧树脂的 0.5% (质量分数) 时, 涂层的耐腐蚀性显著提高。因此 LDHs 可用于涂料中替代含锌填料, 实现涂层的高效防腐性能^[18]。

本文研究了不同镁铝物质的量比、滴定终点的 pH 值^[19]以及改性剂对制备水滑石填料的影响。通过 XRD 判定水滑石的物相和晶体结构, 通过 SEM 观察

水滑石微观形貌, 通过 FTIR 观察改性前后水滑石官基团的变化, 探讨了水滑石合成的最优条件。最后通过电化学工作站研究了镁铝水滑石添加量对丙烯酸涂层防腐性能的影响。

1 试验

1.1 涂层制备

所用基材为马口铁板, 马口铁板的前处理流程为: 去离子水中浸泡 40 min→擦拭→600 目砂纸打磨光滑→无水乙醇洗净→晾干备用。

样品制备步骤如下: 1) 按 $\text{Mg} : \text{Al}$ (物质的量比) = 1 : 1、2 : 1、3 : 1、1 : 2 称取 MgCl_2 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 并溶于 50 mL 去离子水中, 制备盐溶液 A; 同时按碳酸脲与去离子水质量比 1 : 6 配制碳酸脲碱溶液 B; 将 B 溶液缓慢滴入 A 溶液中, 在 100 °C, 搅拌速度 400 r/min 下进一步回流反应 10 h, 通过控制碱溶液 B 的量, 将滴定终点 pH 值分别调节至 8、9、10 和 11。反应后, 离心过滤, 得到白色产物, 用无水乙醇洗涤数次至 $\text{pH}=7.0$, 90 °C 下干燥 10 h, 研磨, 得到 MgAl-LDHs; 2) 为了使 MgAl-LDHs 粉末更好地分散在树脂中, 采用 KH550, KH560 和 KH570 对 MgAl-LDHs 进行表面改性。具体步骤为: 将 0.5 g MgAl-LDHs、49.5 g 乙醇、49.5 g 去离子水和 0.5 g 硅烷偶联剂混合, 60 °C 下搅拌 4 h 后, 用冰乙酸调节酸度至 7 左右。将混合物离心并用乙醇洗涤数次

后烘干、研磨,得到改性镁铝水滑石;3)称取一定量的去离子水,加入适量分散剂,消泡剂低速搅拌 30 min,加入不同含量的改性后的 MgAl-LDHs 粉末(0%、1%、3%、5%(质量分数))调节转速至 800 r/min,搅拌 1 h 后依次加入丙烯酸树脂及其他助剂,并持续搅拌 1 h。将复合涂料用线棒涂覆在马口铁上,涂层厚度为 $(40 \pm 5) \mu\text{m}$,室温下成膜,养护 7 d 后进行性能测试。

1.2 性能测试及组织观察

1)采用 X'PertPRO X 射线衍射仪分析不同金属物质的量比、pH 值和偶联剂改性条件下制备的 MgAl-LDHs 晶相结构,扫描速度为 $10 (^{\circ})/\text{min}$,衍射角为 $(5 \sim 80)^{\circ}$,靶材为铜靶,加速电压为 40 kV。

2)采用 Nicolet iS10 红外光谱仪对改性前后 MgAl-LDH 的官能团变化情况进行分析,采用粉末压片法制备测试样品,扫描范围为 $500 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。

3)采用 SU8010 扫描电镜观察水滑石微观形貌。

4)通过 CHI660E 电化学工作站评估涂层的腐蚀速率,电解质为 3.5% (均以质量分数计) NaCl 溶液,温度为 25°C 。根据 ASTM-B117 标准,利用 CHY-7B 盐雾试验对 MgAl-LDHs 复合涂层的耐盐雾性能进行测试。

2 结果及分析

2.1 不同镁铝物质的量比对 MgAl-LDHs 合成的影响

其他条件相同时,制得 Mg : Al (物质的量比)分别为 1 : 1、2 : 1、3 : 1、1 : 2 的 MgAl-LDHs,采用 XRD 对其进行晶相结构分析,结果见图 1a。由图 1a 可知, Mg : Al (物质的量比) = 1 : 1、2 : 1、3 : 1 的 MgAl-LDHs 都表现出 LDHs 类材料明显的(003)、(006)、(009)、(015)、(018)、(110)和(113)晶面衍射^[20],与标准化合物($\text{Mg}_{0.667}\text{Al}_{0.333}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.167} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (JCPDSICDD No.89-0460)的特征峰一致。说明采用本

方法可制备出 MgAl-LDHs 样品。但是样品的物相和结晶度会有轻微的差别,这可能是由于离子位置和排列方式的改变以及晶格畸变等因素造成的。而 Mg : Al (物质的量比) = 1 : 2 时,制备的 MgAl-LDHs 特征峰与标准化合物存在较大差异。从 SEM 图中可看出 MgAl-LDHs 已不是片状无机物了,这可能与较高的铝离子含量有关, Al^{3+} 是两性物质,在制备过程中会发生絮凝沉淀,还存在着氢氧化镁沉淀物,从而导致 XRD 谱图的差异。

图 2 为不同镁铝物质的量比的 MgAl-LDHs SEM 图。由图 2 可以看出,当镁铝物质的量比为 1 : 1 时, MgAl-LDHs 的形状大多呈针状,少部分成层状,且有团聚现象发生。而镁铝物质的量比为 1 : 2 的 MgAl-LDHs 出现团聚,结合 XRD 分析可知,产物不是 MgAl-LDHs。当镁铝物质的量比为 2 : 1 和 3 : 1 时, MgAl-LDHs 呈现明显的层状结构。主要原因是镁离子的半径较大,与铝离子形成的结构较为稳定,当镁离子的比例适当增加时,会促进 MgAl-LDHs 晶体的形成。因此,当 Mg : Al (物质的量比) = 2 : 1 时,形成的 MgAl-LDHs 形貌最佳。

综合红外光谱、XRD 和 SEM 的结果进行分析,当镁铝物质的量比为 2 : 1 时,制备的 MgAl-LDHs 结构和形貌性能最佳。

2.2 滴定终点 pH 值对 MgAl-LDHs 合成的影响

图 3 为镁铝物质的量比为 2 : 1,不同滴定终点 pH 值下制备的 MgAl-LDHs 的 XRD 图。在水滑石合成过程中,控制滴定终点的 pH 值可以避免氢氧化物杂相的生成。一般情况下, pH 值过高会造成 Al^{3+} 及其他离子的溶解,得到不纯的产品,并且结晶度较差;而低 pH 值则会产生氢氧化镁和氢氧化铝等中间产物,容易发生聚集或沉淀,导致产物的体积缩小或形态不规则,并且沉淀不完全。由图 3 可以看出,当 pH 值为 11 时, MgAl-LDHs 晶体的衍射峰更加尖锐,结晶度较好。

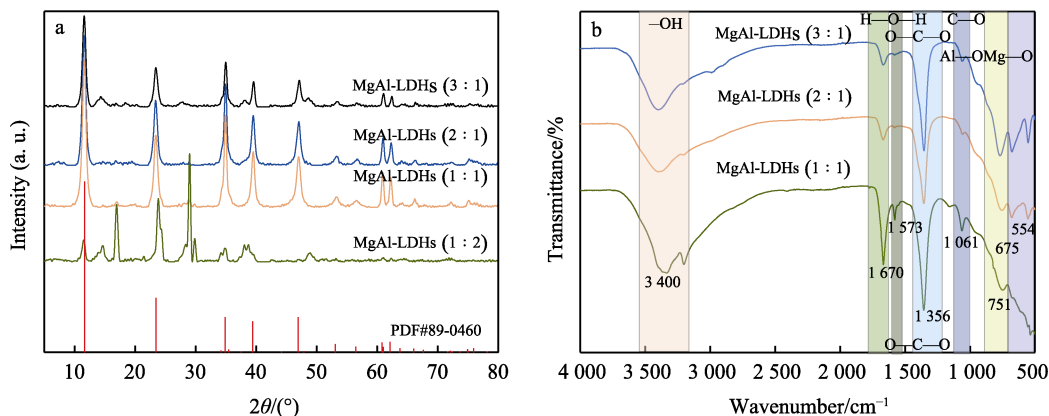


图 1 不同镁铝物质的量比的 MgAl-LDHs XRD (a) 和 FTIR 图 (b)
Fig.1 XRD (a) and FTIR (b) spectra of Mg-Al-LDHs with different Mg-Al molar ratios

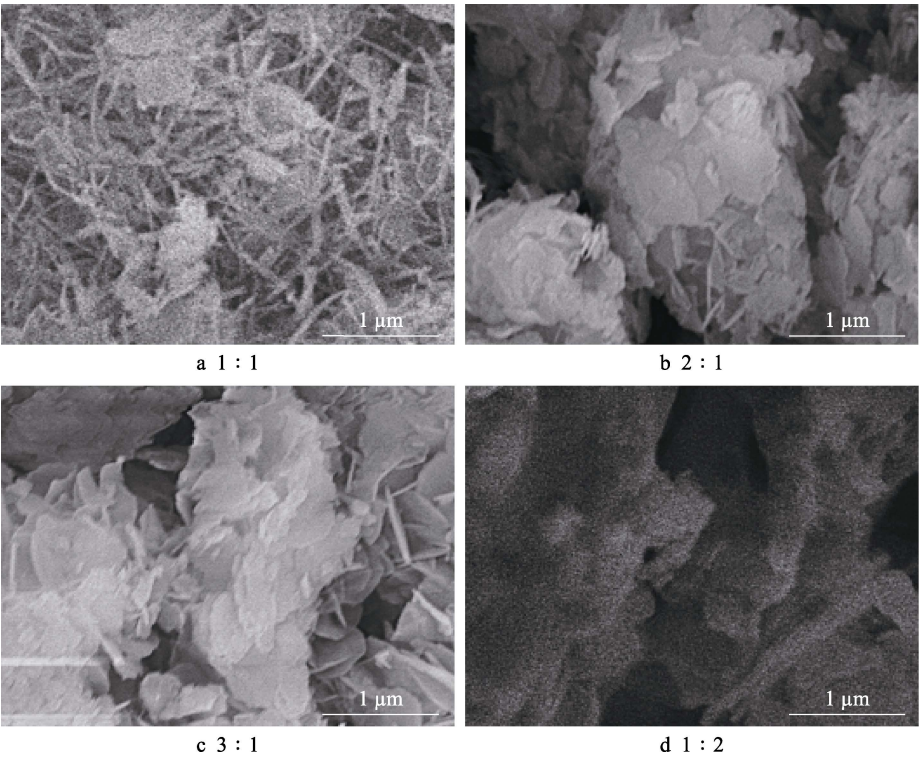


图 2 不同镁铝物质的量比的 MgAl-LDHs SEM 谱图
Fig.2 SEM spectra of MgAl-LDHs with different Mg-Al molar ratios

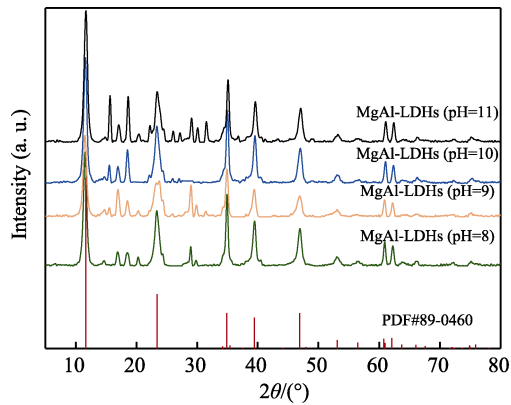


图 3 不同滴定终点 pH 的 MgAl-LDHs XRD 谱图
Fig.3 XRD spectra of MgAl-LDHs with different titration endpoint pH

2.3 偶联剂改性对 MgAl-LDHs 合成的影响

水滑石颗粒小, 结构中含结构水、吸附水及表面非架桥羟基, 易发生团聚。在晶化与干燥过程中, 水滑石粒子间易通过氢键结合发生聚集, 使粒子大小分布不均匀, 影响水滑石在树脂中的分散性能。通常使用硅烷偶联剂对粉体进行表面改性, 提高粉体与树脂的相容性, 增加其在树脂中的分散程度。不同硅烷偶联剂改性的 MgAl-LDHs 的红外光谱图和改性前后水中悬浮性能, 见图 4。

由图 4a 可以看出, 相较于 MgAl-LDHs (Mg : Al 物质的量比为 2 : 1) 时的红外图, 2 986、2 907 cm⁻¹

出现了特征峰, 对应—CH₃ 和—CH₂ 基团中 C—H 的拉伸振动, KH560 和 KH570 改性后水滑石表面有更明显的 C—H 伸缩振动吸收峰, 表明有机基团的引入更为充分。加入偶联剂后 1 669 cm⁻¹ 处的特征峰消失, 可能的原因是硅烷偶联剂水解后的羟基 (—OH) 与镁铝水滑石表面羟基发生了脱水缩合反应, 形成醚键。另外, 偶联剂改性 MgAl-LDHs 后, 表面形成了疏水结构, MgAl-LDHs 表面和层间的吸附水显著降低。1 262 cm⁻¹ 周围存在吸附峰, 则为 Si—O—Si 基团, 表明硅烷偶联剂与 MgAl-LDHs 形成了稳定的化学键。KH570 改性后水滑石伸缩振动吸收峰更明显, 硅氧键的形成更加紧密。从图 4a 中可看出 KH550 特征峰值强度较小, 可能是因为 KH550 含有氨基, MgAl-LDHs 中的—OH 和—CO₃ 官能团都具有亲电性, 会与氨基形成氢键。KH570 虽然也含有氨基, 但与 KH550 相比, KH570 的甲基丙烯氧基官能团具有类似于丙烯酰氧基的效果, 氢键相对更容易断裂。由图 4b、c 可以看出, MgAl-LDHs 经过 KH570 改性后悬浮性能得到显著改善。综上所述, KH570 作为表面改性剂表现更为突出, 其改性后的镁铝水滑石表面有更多的亲水基团和有机基团, 表面的化学键合更为紧密, 有利于提高水滑石在树脂中的分散性能。

2.4 不同 MgAl-LDHs 添加量对复合涂层防腐性能的影响

在 Mg : Al 物质的量比为 2 : 1, 滴定终点 pH=11,

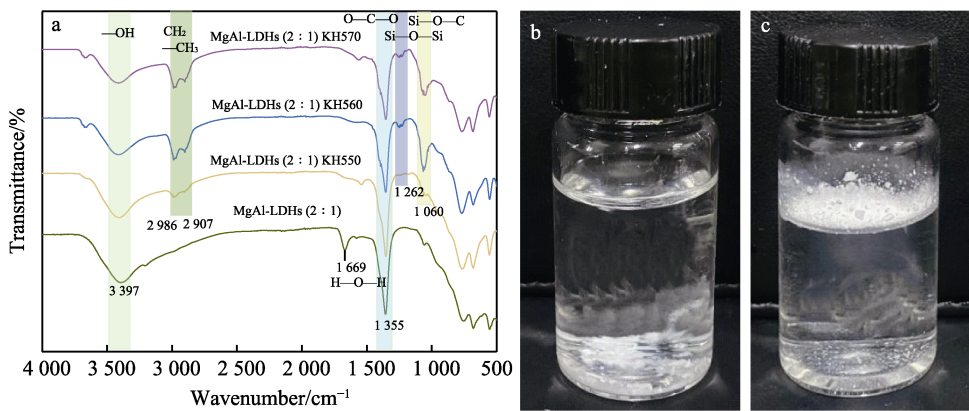


图 4 不同偶联剂改性 MgAl-LDHs 的 FTIR 谱图 (a) 以及 KH570 改性前后悬浮性测试 (b~c)
Fig.4 FT-IR spectra of MgAl-LDHs modified by different coupling agents (a) and the dispersion test of KH570 before and after modification (b-c)

改性剂为 KH570 的条件下, 探究 MgAl-LDHs 不同添加量 (0%、1%、3%、5% (质量分数)) 对涂层耐腐蚀性能的影响。

2.4.1 电化学测试

将涂层浸泡在 3.5%NaCl 溶液中, 测试不同添加

量的 MgAl-LDHs 涂层在 24、168、240 h 的塔菲尔曲线, 结果如图 5 所示, 具体测试数据如表 1 所示, 其中 E_{corr} 表示腐蚀电位, V; J_{corr} 表示腐蚀电流密度, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; R_p 表示极化电阻; b_a 表示阳极塔菲尔斜率; b_c 表示阴极塔菲尔斜率。

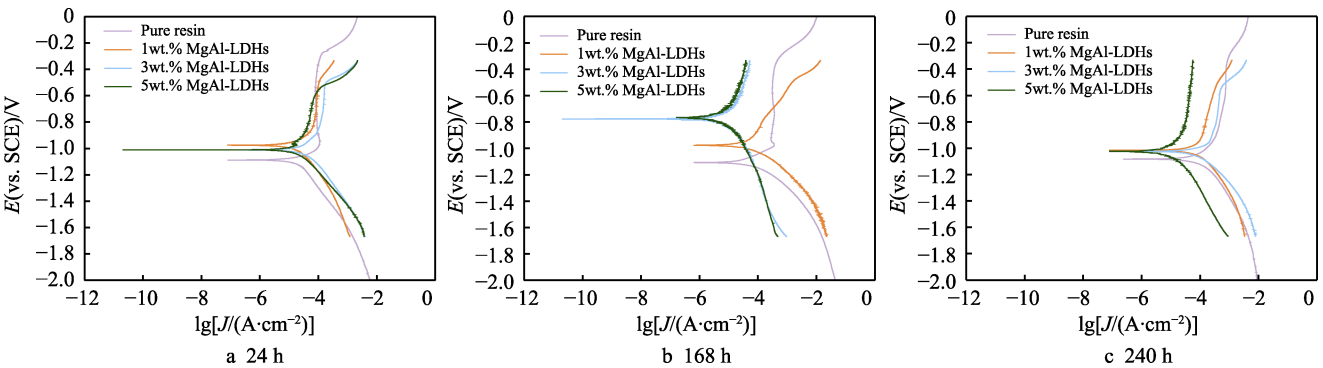


图 5 不同 MgAl-LDHs 添加量涂层的塔菲尔曲线
Fig.5 Tafel curves of coatings with different MgAl-LDHs additions

表 1 不同 MgAl-LDHs 添加量涂层的 Tafel 电化学测试数据

Tab.1 Tafel electrochemical test data of coatings with different MgAl-LDHs additions

Samples	Time/h	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	R_p/Ω	b_a	$-b_c$
0wt.%	24	-1.088	37.64	1 465.6	4.073	3.809
	168	-1.107	45.05	574.1	7.244	9.566
	240	-1.082	99.83	439.1	5.137	4.782
1wt.%	24	-0.963	16.39	2 948.5	4.859	4.140
	168	-0.964	33.86	1215	6.997	3.571
	240	-1.024	70.96	775.3	4.612	3.291
3wt.%	24	-1.016	35.48	1 513.8	3.526	4.569
	168	-0.665	4.52	9 499.2	5.168	4.954
	240	-1.036	70.65	650.2	5.423	4.024
5wt.%	24	-1.015	24.03	2 442.2	2.880	4.530
	168	-0.650	4.57	9 888.2	5.084	5.538
	240	-1.035	6.35	7 375.4	4.969	4.310

分析图 5 和表 1 发现,在丙烯酸树脂中添加复合填料后,发现腐蚀电流密度发生了显著变化。24 h 后纯树脂涂层和添加 MgAl-LDHs 的涂层的腐蚀电压相差不大,168 h 后纯树脂涂层和添加 5% (质量分数) MgAl-LDHs 的涂层的腐蚀电流为 $4.57\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$,240 h 后添加 5% (质量分数) MgAl-LDHs 复合填料的涂层,腐蚀电流密度最小为 $6.35\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。腐蚀电流越小,材料的耐蚀性能越好;当材料的腐蚀电流相差不大时,腐蚀电位越高,材料的耐蚀性能越好。添加 MgAl-LDHs 涂层的腐蚀电流在每个时间段均小于未添加 MgAl-LDHs 的涂层,说明 MgAl-LDHs 可有效改善水性丙烯酸涂料的耐腐蚀性能。通过电化学工作站测量了不同 MgAl-LDHs 添加量涂层在 3.5%NaCl 水溶液中分别浸泡 24、169、240 h 后的数据,并利用等效电路对实验结果进行了拟合分析。然后将涂层

腐蚀过程的电化学参数表示为 Nyquist 图,见图 6。

Nyquist 图中的容抗弧直径越大,涂层的耐腐蚀性越强^[21]。由图 6 可以看出,168、240 h 后,添加 MgAl-LDHs 涂层容抗弧直径大于空白样品。随着时间浸泡时间的延长,涂层容抗弧直径最大的始终是添加 5% (质量分数) MgAl-LDHs 的涂层,其中,168 h 后,容抗弧直径明显高于其他涂层。图 7 为不同 MgAl-LDHs 添加量的涂层浸入 3.5%NaCl 溶液中 24、16、240 h 的 Bode 图,低频相角也是评估涂层耐腐蚀的重要参数^[22]。

从复合涂层的 Bode 图可以发现,随着浸泡时间的延长,添加 5% (质量分数) MgAl-LDHs 涂层的低频阻抗模值始终最高,240 h 后,相位角也是最高,分析结果与 Nyquist 图一致。

表 2 为不同 MgAl-LDHs 添加量的涂层浸入 3.5%

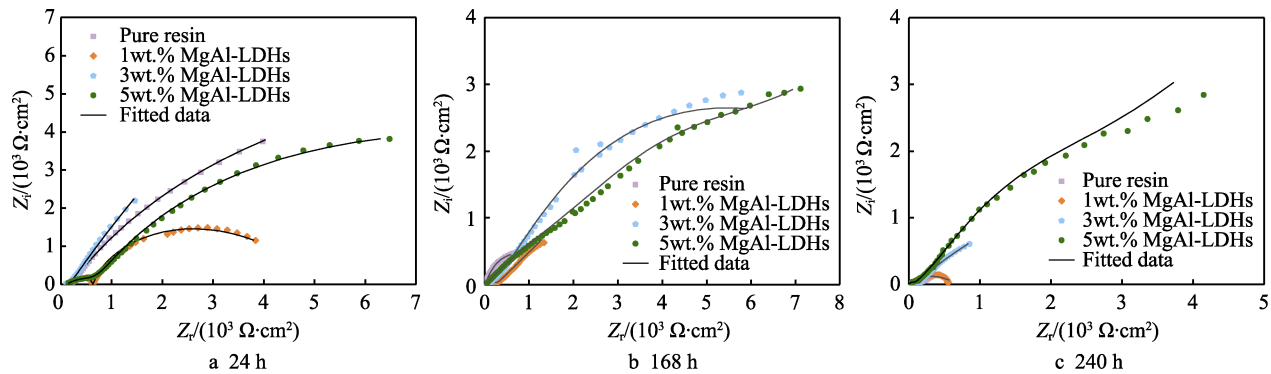


图 6 不同 MgAl-LDHs 添加量涂层的 Nyquist 图
Fig.6 Nyquist plots of coatings with different MgAl-LDHs additions

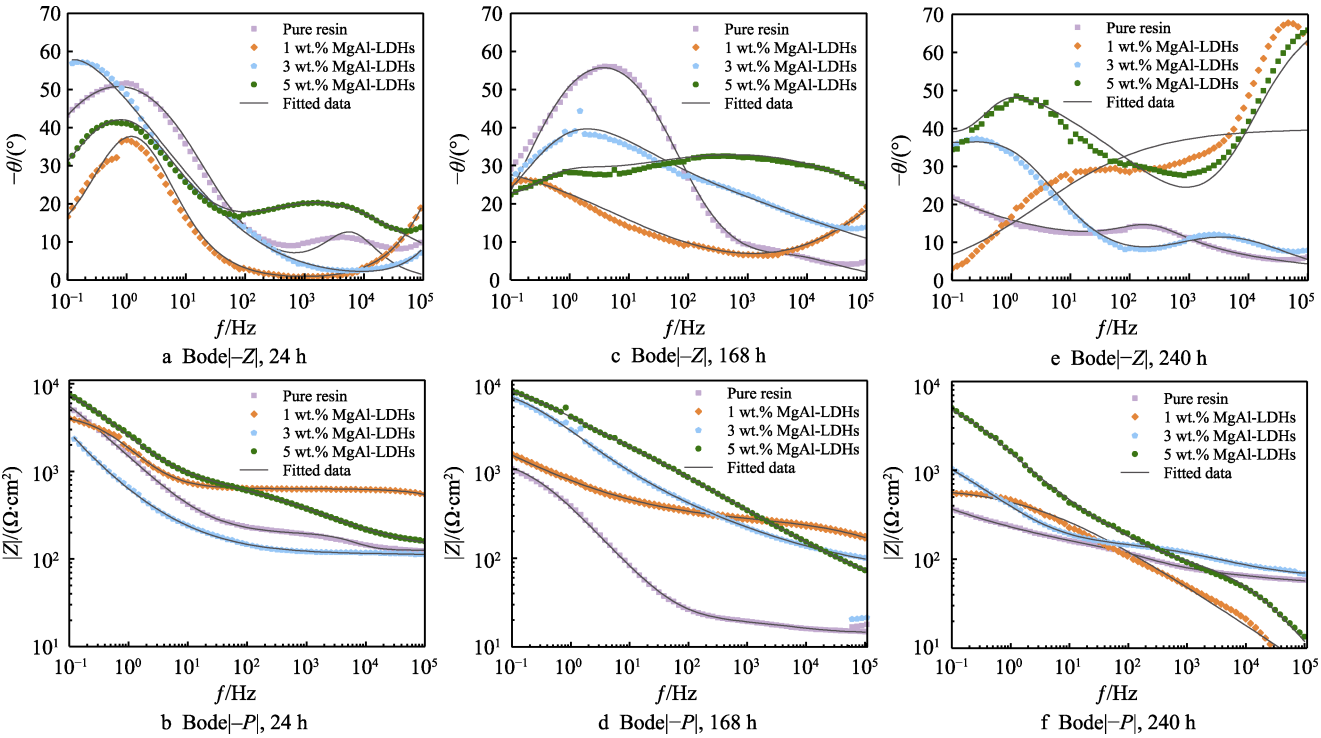


图 7 不同 MgAl-LDHs 添加量涂层的 Bode 图
Fig.7 Bode plots of coatings with different MgAl-LDHs additions

表 2 不同 MgAl-LDHs 添加量涂层的电化学阻抗谱数据
Tab.2 electrochemical impedance spectroscopy data of coatings with different MgAl-LDHs additions

Samples	Time/h	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_f/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	n_f	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_{dl}/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	n_{dl}	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Z_w/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
0wt. %	24	103.80	3.12×10^{-5}	0.55	10.52	1.79×10^7	1.95×10^{-4}	0.70	1.42×10^4
	168	14.36	1.31×10^{-4}	0.71	4.376	7.75×10^6	6.08×10^{-4}	0.75	1 369.00
	240	45.23	7.59×10^{-5}	0.90	24.75	9.50×10^{-3}	3.81×10^{-3}	0.23	476.30
1wt. %	24	0.01	1.29×10^{-4}	0.83	3 652	3.40×10^{-3}	9.63×10^{-7}	0.83	631.50
	168	0.10	2.29×10^{10}	0.80	0.54	4.03×10^{-5}	4.06×10^{-4}	0.44	663.30
	240	0.01	9.66×10^{-4}	0.80	1.60×10^5	1.40×10^{-13}	3.76×10^{-10}	0.80	256.20
3wt. %	24	26.98	3.09×10^{-9}	1.00	85.75	9.25×10^{-4}	1.06×10^{-3}	0.97	5 982.00
	168	60.11	4.64×10^{-3}	0.29	0.01	1.70×10^{-11}	1.52×10^{-4}	0.72	5 303.00
	240	62.34	9.08×10^{-4}	0.66	1 291.00	1.46×10^{-3}	7.69×10^{-4}	0.54	85.04
5wt. %	24	121.30	1.13×10^{-4}	0.73	930.20	5.45×10^{-4}	4.11×10^{-5}	0.48	641.70
	168	25.82	8.10×10^{-5}	0.41	5 328.00	3.31×10^{-4}	2.16×10^{-4}	0.82	2 354.00
	240	0.010	2.05×10^{-6}	0.79	77.31	3.18×10^{-4}	4.60×10^{-4}	1.00	925.70

NaCl 溶液中涂层的电化学阻抗谱数据, 其中 R_s 、 R_f 和 R_{ct} 分别代表溶液电阻、膜电阻和电荷转移电阻。 CPE_f 、 CPE_{dl} 和 Z_w 分别是薄膜电容、双层电容和 Warburg 扩散系数。

金属的腐蚀速率随 R_{ct} 和 R_f 的增加而降低。在腐蚀中后期, 电解质与介电常数密切相关, CPE_f 增大促进了电解质的扩散^[23]。 R_{ct} 值与涂层防护性能呈正相关, 而下降则表明涂层抵抗腐蚀介质的渗透性能变差^[24]。从表 2 可以看出, 添加 5% (质量分数) MgAl-LDHs 涂层的 R_{ct} 值呈上升的趋势, 说明腐蚀介质涂层后, 片层结构的 MgAl-LDHs 可以有效阻止腐蚀介质进入基材。另外, 腐蚀介质中的钠离子与镁离子、铝离子发生离子交换反应, 从而使涂层 R_{ct} 值增加、耐腐蚀性能提高。因此, 填料的类型和添加量对涂层的防腐性能具有至关重要的影响。

2.4.2 耐盐雾实验

盐雾试验是评估有机涂层防腐性能的最直观有效的方法^[25]。图 8 列出了纯树脂涂层和 MgAl-LDHs 不同添加量涂层在不同时间的耐盐雾测试结果。

对比图 8 中不同涂层防腐效果可以发现, 暴露于中性盐雾 24 h 后, 纯树脂涂层和 MgAl-LDHs 添加量为 1% (质量分数) 的涂层出现水泡, 纯树脂涂层全面发生腐蚀, MgAl-LDHs 添加量为 3% (质量分数) 的涂层出现零星的锈斑, MgAl-LDHs 添加量为 5% (质量分数) 的涂层完好。暴露于中性盐雾 48 h 后, 腐蚀的严重程度从大到小为: 纯树脂涂层>MgAl-LDHs 添加量为 1% (质量分数) 的涂层>MgAl-LDHs 添加量为 3% (质量分数) 的涂层>MgAl-LDHs 添加量为 5% (质量分数) 的涂层, MgAl-LDHs 添加量为 5% (质量分数) 的涂层未见生锈, 随着 MgAl-LDHs 添加量的增加会与铁形成钝化膜, 起到了良好的保护作用。当暴露于中性盐雾 96 h 后, 所有涂层均显示生锈, 但与其他涂层相比, MgAl-LDHs 添加量为 5%

(质量分数) 的涂层没有被完全腐蚀。因此, 在丙烯酸树脂中 MgAl-LDHs 添加量为 5% (质量分数) 时, 涂层具有最佳的防腐蚀效果。

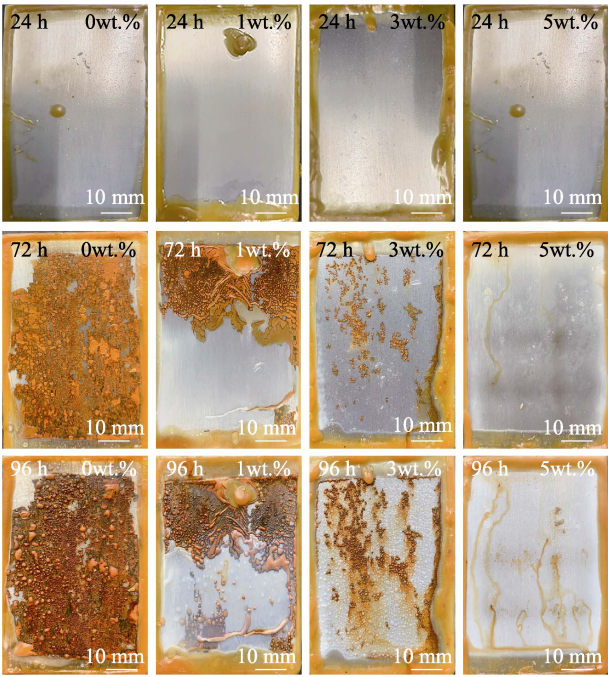


图 8 不同 MgAl-LDHs 添加量涂层的耐盐雾性能
Fig.8 Salt spray test results of coatings with different MgAl-LDHs additions

3 结论

1) 共沉淀法制备的 MgAl-LDHs 具有明显清晰的片层结构。在不同镁铝物质的量比下, 由于镁铝粒子的大小差异、电荷数差异导致其结构间距发生变化, 镁铝物质的量比为 2 : 1 时可获得具有清晰片层结构的水滑石。

2) 制备 MgAl-LDHs 的滴定终点 pH 值影响结晶

纯度。pH 值高, 晶型更完整。由产物的形貌、纯度和晶形等可知, pH 值为 11 的工艺条件更适合获得晶形较完整的 MgAl-LDHs。

3) 硅烷偶联剂改性的 MgAl-LDHs 可实现表面亲水到疏水的转变, 提高与树脂的相容性。使用 KH570 改性的 MgAl-LDHs, 表面的化学键合更为紧密, 更利于提高水滑石在树脂中的分散性能。

4) 电化学测试结果表明, 当 MgAl-LDHs 的添加量为 5% (质量分数) 时, 240 h 后涂层的最低腐蚀电流密度为 $6.35 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 防腐性能最佳。耐盐雾实验证明, 与纯树脂相比, 填充 MgAl-LDHs 的涂层具有出色的阻隔性, 能有效地保护金属基材。

参考文献:

- [1] LIU Y F, FENG H X, WANG L Y, et al. Preparation of Bis-Thiophene Schiff Alkali-Copper Metal Complex for Metal Corrosion Inhibition[J]. *Materials*, 2023, 16(8): 14-32.
- [2] LI Y H, BAI Z Y, DING S M, et al. Electrochemical Techniques and Mechanisms for the Corrosion of Metals and Alloys in Sub- and Supercritical Aqueous Systems[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2023, 19(4): 83-105.
- [3] XU Y, GAO D M, DONG Q, et al. Anticorrosive Behavior of Epoxy Coating Modified with Hydrophobic Nano-Silica on Phosphatized Carbon Steel[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 15(1): 51-60.
- [4] SUN Y H, WANG R C, PENG C Q, et al. Corrosion Behavior and Surface Treatment of Superlight Mg-Li Alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(7): 1455-1475.
- [5] CAO Z F, LU F, QIU P, et al. Formation of a Hydrophobic and Corrosion Resistant Coating on Manganese Surface via Stearic Acid and Oleic Acid Diethanolamide[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 55(5): 372-380.
- [6] ZHU K, LI X R, WANG H H, et al. Electrochemical and Anti-Corrosion Behaviors of Water Dispersible Graphene/Acrylic Modified Alkyd Resin Latex Composites Coated Carbon Steel[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(11): 44-45.
- [7] 方健君, 马胜军. 环境友好型防锈颜料的研究进展及发展展望[J]. *涂料技术与文摘*, 2011, 32(11): 18-23.
FANG J J, MA S J. Progress and Prospect of Environment Friendly Antirust Pigments[J]. *Coatings Technology & Abstracts*, 2011, 32(11): 18-23.
- [8] YI H, CHEN C L, ZHONG F, et al. Preparation of Aluminum Oxide-Toated Carbon Nanotubes and the Properties of Composite Epoxy Coatings Research[J]. *High Performance Polymers*. 2014, 26(3):255-264.
- [9] 徐杰. 一种钼酸锌/氧化石墨烯纳米复合防锈涂料制备及电化学性能探究[J]. *涂层与防护*, 2023, 44(6): 1-8, 22.
- XU J. Preparation and Properties of Coatings Based on ZnMoO₄/GO Composites[J]. *Coating and Protection*, 2023, 44(6): 1-8.
- [10] ZHAO Y, CHEN Y P, WANG W, et al. One-Step in Situ Synthesis of Nano Silver-Hydrotalcite Coating for Enhanced Antibacterial and Degradation Property of Magnesium Alloys[J]. *Materials Letters*, 2020, 26(5): 27-34.
- [11] MU J, GAO F J, CUI G, et al. A Comprehensive Review of Anticorrosive Graphene-Composite Coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 15(7): 32-40.
- [12] CHEN Y N, WU L, YAO W H, et al. Growth Behavior and Corrosion Resistance of Graphene Oxide/MgAl Layered Double Hydroxide Coating Grown on Micro-Arc Oxidation Film of Magnesium Alloys[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 11(7): 319-332.
- [13] HOSSEINI M G, ABOUTALEBI K. Improving the Anticorrosive Performance of Epoxy Coatings by Embedding Various Percentages of Unmodified and Imidazole Modified CeO₂ Nanoparticles[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 12(2): 56-63.
- [14] 许恒旭, 孙俊丽, 李思远, 等. 水热反应温度对 AZ31 镁合金 CaAl-LDH 膜层结构及耐蚀性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(2): 298-309.
XU H X, SUN J L, LI S Y, et al. Effect of Hydrothermal Reaction Temperature on Structure and Corrosion Resistance of CaAl-LDH Film on AZ31 Magnesium Alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(2): 298-309.
- [15] 李岩, 章晴云, 卢小鹏, 等. 微弧氧化工艺参数对镁合金表面水滑石复合膜层耐蚀性的影响[J]. *表面技术*, 2021, 50(8): 327-336.
LI Y, ZHANG Q Y, LU X P, et al. Effect of Process Parameters on Corrosion Resistance of MAO/LDH Composite Coatings[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(8): 327-336.
- [16] 张菊梅, 候安荣, 李嘉诚, 等. LA43M 镁铝合金表面水热合成 Mg-Al LDH 膜层的耐腐蚀及磨损性能[J]. *表面技术*, 2022, 51(11): 318-327.
ZHANG J M, HOU A R, LI J C, et al. Corrosion and Wear Resistance of Mg-Al LDH Coatings on LA43M Magnesium Lithium Alloy by Hydrothermal Method[J]. *Surface Technology*, 2022, 51(11): 318-327.
- [17] YU D Y, WEN S G, YANG J X, et al. RGO Modified ZnAl-LDH as Epoxy Nanostructure Filler: A Novel Synthetic Approach to Anticorrosive Waterborne Coating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 32(6): 207-215.
- [18] 吴慧, 温绍国, 王继虎, 等. 涂料用水滑石填料的合成及其改性研究进展[J]. *涂料工业*, 2023, 53(5): 81-88.
WU H, WEN S G, WANG J H, et al. Research Progress in Synthesis and Modification of Hydrotalcite Analogues for Coatings[J]. *Paint & Coatings Industry*, 2023, 53(5): 81-88.
- [19] 任巍巍, 梁思琰, 符殿宝, 等. 铝合金 PEO 涂层表面原

- 位制备 Mg-Al LDH 膜及其耐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(4): 254-262.
- REN W W, LIANG S Y, FU D B, et al. In-Situ Preparation of Mg-Al LDH/PEO Film on Aluminum Alloy PEO Coatings and Its Corrosion Resistance[J]. Surface Technology, 2020, 49(4): 254-262.
- [20] HU J L, GAN M Y, MA L, et al. Preparation and Enhanced Properties of Polyaniline/Grafted Intercalated ZnAl-LDH Nanocomposites[J]. Applied Surface Science, 2015, 32(8): 325-334.
- [21] CONRADI M, KOCIJAN A, KEK-MERL D, et al. Mechanical and Anticorrosion Properties of Nanosilica-Filled Epoxy-Resin Composite Coatings[J]. Applied Surface Science, 2014, 29(2): 432-437.
- [22] POURHASHEM S, VAEZI M R, RASHIDI A, et al. Exploring Corrosion Protection Properties of Solvent Based Epoxy-Graphene Oxide Nanocomposite Coatings on Mild Steel[J]. Corrosion Science, 2017, 11(5): 78-92.
- [23] WU Y T, WEN S G, CHEN K M, et al. Enhanced Corrosion Resistance of Waterborne Polyurethane Containing Sulfonated Graphene/Zinc Phosphate Composites[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 13(2): 409-416.
- [24] QIU S H, CHEN C, CUI M J, et al. Corrosion Protection Performance of Waterborne Epoxy Coatings Containing Self-Doped Polyaniline Nanofiber[J]. Applied Surface Science, 2017, 40(7): 213-222.
- [25] RAMEZANZADEH B, MOHAMADZADEH MOGHADAM M H, SHOHANI N, et al. Effects of Highly Crystalline and Conductive Polyaniline/Graphene Oxide Composites on the Corrosion Protection Performance of a Zinc-Rich Epoxy Coating[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 32(1): 363-375.
-
- (上接第 92 页)
- [66] WANG Z Y, FENG K, LI Z G, et al. Self-Passivating Carbon Film as Bipolar Plate Protective Coating in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(13): 5783-5792.
- [67] WU M G, LU C D, TAN D P, et al. Effects of Metal Buffer Layer for Amorphous Carbon Film of 304 Stainless Steel Bipolar Plate[J]. Thin Solid Films, 2016, 616: 507-514.
- [68] BI F F, PENG L F, YI P Y, et al. Multilayered Zr-C/a-C Film on Stainless Steel 316L as Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells[J]. Journal of Power Sources, 2016, 314: 58-65.
- [69] 曾彦玮, 贺子豪, 华千慧, 等. 铝合金双极板表面改性及其耐蚀性能研究[C]//第十届全国腐蚀大会摘要集. 北京: 中国腐蚀与防护学会, 2019: 1.
- ZENG Y W, HE Z H, HUA Q H, et al. Surface Modification of Aluminium Alloy Bipolar Plates and Their Corrosion Resistance[C]//A Collection of Abstracts from the 10th National Corrosion Conference. Beijing: Chinese Society for Corrosion and Protection, 2019: 1.
- [70] ZENG Y W, HE Z H, HUA Q H, et al. Polyacrylonitrile Infused in a Modified Honeycomb Aluminum Alloy Bipolar Plate and Its Acid Corrosion Resistance[J]. ACS Omega, 2020, 5(27): 16976-16985.
- [71] JOSEPH S, MCCLURE J C, SEBASTIAN P J, et al. Polyaniline and Polypyrrole Coatings on Aluminum for PEM Fuel Cell Bipolar Plates[J]. Journal of Power Sources, 2008, 177(1): 161-166.
- [72] DEYAB M A. Corrosion Protection of Aluminum Bipolar Plates with Polyaniline Coating Containing Carbon Nanotubes in Acidic Medium Inside the Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell[J]. Journal of Power Sources, 2014, 268: 50-55.
- [73] CHEN P, FANG F F, ZHANG Z N, et al. Self-Assembled Graphene Film to Enable Highly Conductive and Corrosion Resistant Aluminum Bipolar Plates in Fuel Cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(17): 12593-12600.
- [74] JIN C K, KANG C G. Fabrication by Vacuum Die Casting and Simulation of Aluminum Bipolar Plates with Micro-Channels on both Sides for Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(2): 1661-1676.
- [75] LEE C H, LEE Y B, KIM K M, et al. Electrically Conductive Polymer Composite Coating on Aluminum for PEM Fuel Cells Bipolar Plate[J]. Renewable Energy, 2013, 54: 46-50.