

水滑石/石墨烯自愈合材料增强富锌涂层防腐性能研究

韩兴旺¹, 孙文^{2*}, 刘贵昌², 陈煦², 翟晓康¹

(1.海洋化工研究院有限公司, 高端装备涂料全国重点实验室, 山东青岛 266072;
2.大连理工大学化工学院, 辽宁大连 116024)

摘要:富锌涂层在严苛腐蚀环境中的“过活跃”响应会极大缩短其实际服役寿命。利用离子交换法与石墨烯锚定策略制备了一种水滑石/石墨烯自愈合材料, 该材料通过物理屏蔽效应、牺牲阳极保护与智能自愈合作用相协同, 用于增强富锌涂层对基体的腐蚀保护。通过离子交换法将缓蚀剂 MBT 负载至水滑石层间, 制备了具有片状夹层结构的水滑石/石墨烯自愈合材料。表征结果表明, 缓蚀剂通过离子交换法成功负载至水滑石层间。将该复合材料作为填料加入涂层中, 研究了其对涂层防腐性能的影响。相应的电化学测试表明, 该复合材料不仅具备优异的物理屏蔽性能, 而且还表现出了良好的自愈合效果。与富锌涂层相比, 自愈合材料增强富锌涂层在 600 h 时仍表现出稳定的阴极保护, 并且划伤涂层的低频阻抗模值也至少提升了半个数量级。

关键词:自愈合; 缓蚀剂; LDHs; 石墨烯; 阴极保护

中图分类号: TQ630.49

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)06-0099-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.06.018

Study on the anticorrosion performance of zinc-rich coatings enhanced by self-healing LDH/graphene materials

HAN Xing-wang¹, SUN Wen^{2*}, LIU Gui-chang², CHEN Xu², ZHAI Xiao-kang¹

(1.State Key Laboratory of Coatings For Advanced Equipment, Marine Chemical Research Institute Co., Ltd., Qingdao 266072, China; 2.School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The “over-active” response of zinc-rich coatings in harsh corrosive environment significantly shortens their actual service life. LDHs/Graphene self-healing material was prepared through ion exchange and graphene anchoring strategies. This material synergistically combines physical shielding effects, sacrificial anode protection, and intelligent self-healing to enhance the corrosion protection of zinc-rich coatings on substrates. The corrosion inhibitor MBT was loaded into the inter-layer space of LDHs via ion exchange, receiving a LDHs/Graphene self-healing material with a lamellar intercalated structure. Characterization results indicate that the corrosion inhibitor was successfully loaded into LDHs interlayer via ion exchange. The composite material was incorporated as a filler into coatings, and its impact on the coating's anti-corrosion performance was investigated. Corresponding electrochemical tests revealed that the composite not only exhibits excellent physical shielding properties but also demonstrates good self-healing effects. Compared with the zinc-rich coating, the self-healing material-enhanced zinc-rich coating maintained stable cathodic protection even after 600 hours, and the low-frequency impedance modulus of the scratched coating was improved by at least half an order of magnitude.

Key words: self-healing; corrosion inhibitor; LDHs; graphene; cathodic protection

在富锌涂层服役中后期, 随着腐蚀介质的不断渗透, 涂层会产生吸水溶胀现象, 并且锌粉腐蚀产物的生成还会增大涂层的孔隙度, 从而为氯离子等腐蚀介质提供快速渗透入侵的路径。此外, 牺牲性锌粉填料在强腐蚀环境中总是不可避免地呈现“过活跃”现象, 这必然会导致锌粉的快速腐蚀消耗甚至缩短富锌涂层的服役期限。而层状双氢氧化物

(LDHs) 作为填料加入富锌涂层后, 其独特的层间结构可以在捕获外来氯离子的同时将缓蚀剂释放到涂层环境中^[1], 为锌粉提供一个较为温和的腐蚀环境从而避免了富锌涂层在苛刻腐蚀条件下的快速失效。

然而, 关于未改性水滑石增强有机涂层阻隔性能或者是腐蚀防护的报道很少。造成这种现象的一

收稿日期: 2026-02-09; 修回日期: 2026-04-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(21978036)

作者简介: 韩兴旺(1999-), 男, 硕士生, 研究方向为石墨烯防腐涂层, 13275341726@163.com; 孙文(1988-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为石墨烯及其类似物的结构设计与新型功能涂料, 通讯联系人, sunw@dlut.edu.cn。

一个重要原因就是水滑石属于亲水性离子导体^[2-3],而水滑石的存在将为水和其他腐蚀介质在涂层基体内的渗透提供捷径,从而加速涂层失效^[4]。本课题组在 2024 年提出了一种借助化学键在水滑石表面锚定疏水石墨烯的策略^[5-6],制备得到了具有夹层疏水结构的水滑石/石墨烯复合材料。而作为改性模板的层状水滑石可以作为负载缓蚀剂的纳米容器,进而在涂层内部发挥防腐效能。尽管现阶段水滑石作为纳米容器负载缓蚀剂的相关研究已经比较成熟^[7],但其在富锌涂层中的自愈合研究却仍然空缺。

因此,本文通过离子交换法与石墨烯锚定策略相结合,将缓蚀剂载入水滑石层间,从而制备了一种水滑石/石墨烯自愈合材料,并将该复合材料作为填料加入涂层中,利用开路电位测试、电化学阻抗谱测试以及中性盐雾加速试验等手段研究其对富锌涂层防腐性能的综合影响。

1 实验材料与方法

1.1 试剂与仪器

硝酸锌(分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司),硝酸钠(分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司),硝酸铝(分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司),氢氧化钠(分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司),2-巯基苯并噻唑(分析纯,Sigma-Aldrich),盐酸(质量分数 36.5%~38.0%,Sigma-Aldrich),KH-550、KH-560(试剂纯,济南兴飞隆化工有限公司),环氧清漆及其固化剂(工业级,辽宁鹏维化工制漆有限责任公司),锌粉(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S,巩义市予华仪器有限责任公司),pH 计(PHS-3C,上海雷磁仪器厂),台式高速离心机(TG16-WS,湘仪离心机有限公司),扫描电子显微镜(FEI Nova Nano SEM 450,美国),透射电子显微镜(TF30,赛默飞世尔),红外光谱仪(Nicolet IS50,赛默飞世尔),热重分析仪(Q500,美国 TA 仪器),紫外-可见分光光度计(UV-5100BPC,上海元析仪器有限公司),盐雾测试箱(LRHS-108-RY,上海林频仪器股份有限公司),电化学工作站(VMP300,法国 Bio-Logic)。

1.2 实验方法

1.2.1 Zn-Al-LDHs@MBT/rGO 的制备

首先,在室温剧烈搅拌下,将 7.44 g 的硝酸锌与 4.69 g 的硝酸铝溶解于 50 mL 去离子水中。然

后再将所得溶液缓慢添加至 100 mL 1.5 mol/L 硝酸钠溶液中。通过逐渐滴加 2 mol/L 氢氧化钠溶液将体系 pH 保持在 10 ± 0.5 的恒定值。为了使硝酸根插层的锌铝水滑石(Zn-Al-LDHs-NO₃)颗粒结晶,将获得的浆料在 65℃ 下进行持续 24 h 的水热处理。然后,使用煮沸的蒸馏水离心洗涤 4 次,并收集 Zn-Al-LDHs-NO₃ 产物。为了避免水滑石层间的碳酸盐嵌入,以上合成过程均在氮气气氛下进行,并且所有溶液都使用煮沸的蒸馏水制备。

在第 2 步中,使用制备的 Zn-Al-LDHs-NO₃ 颗粒进行阴离子交换过程,以制备缓蚀剂嵌入的水滑石颗粒。在本阶段,通过加入等量的氢氧化钠溶液来中和 2-巯基苯并噻唑(MBT)的水溶液,进而制备 0.1 mol/L 的巯基苯并噻唑钠 NaMBT 溶液(最终 pH 为 10)。然后,将先前制备的白色凝胶状 Zn-Al-LDHs-NO₃ 颗粒分散在 60 mL 0.1 mol/L NaMBT 溶液中,并在室温下持续搅拌 24 h。最后,将缓蚀剂嵌入的水滑石离心洗涤数次,并将产物在 50℃ 下持续加热 24 h 以获得巯基苯并噻唑插层的锌铝水滑石(Zn-Al-LDHs@MBT)。

为得到最终产物巯基苯并噻唑插层的水滑石/石墨烯(Zn-Al-LDHs@MBT/rGO),使用 3-氨丙基三乙氧基硅烷与 3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷先后对 Zn-Al-LDHs@MBT 进行硅烷改性,得到硅烷改性的水滑石^[5-6]。然后,将改性水滑石缓慢加入到氧化石墨烯悬浮液中,反应制备得到巯基苯并噻唑插层的水滑石/氧化石墨烯(Zn-Al-LDHs@MBT/GO)。紧接着,在体系中滴加 1 mL 水合肼进行还原反应,得到最终产物 Zn-Al-LDHs@MBT/rGO。以上反应步骤均在氮气气氛下进行。

1.2.2 Zn-Al-LDHs@MBT/rGO 复合涂层的制备

将一定量的 Zn-Al-LDHs@MBT/rGO 填料加入到 1.8 g 商业环氧清漆中,超声搅拌 40 min。待其在涂层内部分散均匀后,再将聚酰胺 593 固化剂(环氧树脂与固化剂比例为 6:1)加入环氧清漆中,并使用电磁搅拌器分散均匀。最后,将制备好的复合涂料涂覆在待用的碳钢基材上。试样在室温下水平放置 7 d,使树脂完全固化,并控制最终涂层厚度为 (80 ± 5) μm,暴露的涂层面积为 0.785 cm²。以上述方式分别制备 Zn-Al-LDHs@MBT/rGO 质量分数为 0.5%、1%、1.5% 的复合涂层,涂层配方细节见表 1。作为对照,硝酸根插层的锌铝水滑石复合涂层(Zn-Al-LDHs-NO₃/EP)的制备流程与其相同,共 3 种涂层,同见表 1。

表1 涂层配方汇总

样品名	Zn-Al-LDHs-	Zn-Al-LDHs@
	NO ₃ /g	MBT/rGO/g
Zn-Al-LDHs-NO ₃ -0.5/EP	0.0063	—
Zn-Al-LDHs-NO ₃ -1/EP	0.0127	—
Zn-Al-LDHs-NO ₃ -1.5/EP	0.0192	—
Zn-Al-LDHs@ MBT/rGO-0.5/EP	—	0.0063
Zn-Al-LDHs@ MBT/rGO-1/EP	—	0.0127
Zn-Al-LDHs@ MBT/rGO-1.5/EP	—	0.0192

1.2.3 Zn-Al-LDHs@ MBT/rGO 复合富锌涂层的制备

为了研究缓蚀剂 MBT 对富锌涂层防腐性能的影响,控制环氧清漆与固化剂的质量分别为 1.8、0.3 g,其余填料如表 2 所示,分别制备了 Zn-Al-LDHs-NO₃ 与 Zn-Al-LDHs@ MBT/rGO 载量均为 1% 的增强富锌涂层。

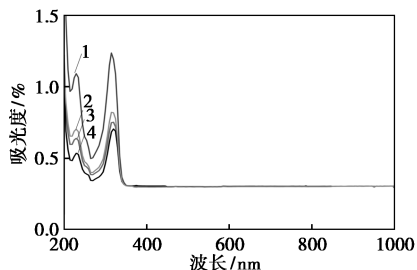
表2 涂层配方汇总

样品名	Zn-Al-LDHs-	Zn-Al-LDHs@	锌粉/ g
	NO ₃ /g	MBT/rGO/g	
Zn-Al-LDHs-NO ₃ -1/ZRE	0.0127	—	2.96
Zn-Al-LDHs@ MBT/rGO-1/ZRE	—	0.0127	2.96
ZRE	—	—	2.96

2 结果与讨论

2.1 缓蚀剂的释放

为了验证缓蚀剂 MBT 已成功负载水滑石层间,借助紫外-可见分光光度法(UV-Vis)定性地表征了负载 MBT 水滑石纳米容器的阴离子交换能力。图 1 是添加负载 MBT 的水滑石纳米容器后,质量分数 3.5% NaCl 溶液的 UV-Vis 光谱随时间的变化。如图所示,所有光谱都由 $\lambda = 312$ nm 处的一个峰组成,该峰归属于 MBT 阴离子^[8]。此外,在 312 nm 的

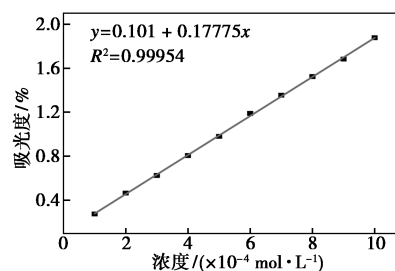


1—Zn-Al-LDHs@ MBT/rGO-6 h; 2—Zn-Al-LDHs@ MBT/rGO-3 h; 3—MBT; 4—Zn-Al-LDHs@ MBT/rGO-1 h

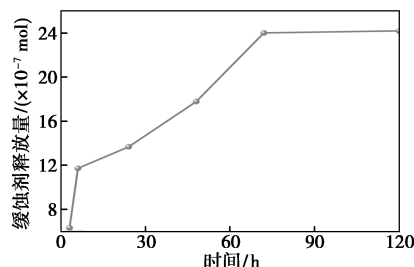
图1 Zn-Al-LDHs@ MBT/rGO 在 3.5% NaCl 中固定时间间隔内的 UV-Vis 光谱

Zn-Al-LDHs@ MBT/rGO 光谱处,MBT 峰的强度随着时间的延长而逐渐增加。这不仅揭示了缓蚀剂可以通过与层间硝酸根进行阴离子交换从而负载至锌铝水滑石层间,并且还能够与氯离子进行相应的阴离子交换进而被释放到外部环境中。

随后,利用 UV-Vis 光谱对 Zn-Al-LDHs@ MBT/rGO 缓蚀剂释放规律进行了定量研究。图 2(a)为缓蚀剂 MBT 在 3.5% NaCl 溶液中的吸光度曲线,而图 2(b)展示了一定质量的 Zn-Al-LDHs@ MBT/rGO 在 3.5% NaCl 溶液中的缓蚀剂释放曲线。如图 2(b)所示,层间缓蚀剂的释放经历了 2 个阶段,即浸泡初期(3~72 h)的缓蚀剂迅速释放阶段和浸泡后期(72~120 h)达到释放阈值的停滞阶段。因此,Zn-Al-LDHs@ MBT/rGO 的缓蚀剂释放阈值约为 2.422×10^{-6} mol(缓蚀剂负载当量:6.8%)。



(a) 缓蚀剂 MBT 的标准吸光度曲线



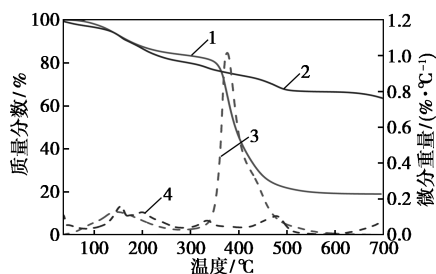
(b) Zn-Al-LDHs@ MBT/rGO 在 3.5% NaCl 溶液中的缓蚀剂释放曲线

图2 Zn-Al-LDHs@ MBT/rGO 缓蚀剂释放曲线

2.2 材料的表征与分析

如图 3 所示,首先对两种材料进行热重分析表征,以进一步验证缓释剂 MBT 成功负载水滑石层间。对于 Zn-Al-LDHs-NO₃,其热重微分曲线在 380℃ 处出现了一个强烈的失重速率峰,对应于层间硝酸根离子的特征分解^[7]。Zn-Al-LDHs@ MBT/rGO 的热重曲线大致可以分为 2 个阶段:第 1 个阶段发生在 120~250℃,这可以归属于水滑石层间水分子的热分解逃逸;第 2 个阶段为 300~500℃ 左右,对应于水滑石 Brucite 层脱去羟基和缓蚀剂阴离子的分解过程^[9]。根据第 2 热分解阶段中层间缓蚀剂

在 500℃ 左右呈现的失重特征峰,可以大致推断出缓蚀剂的负载量约为 6.64%。因此,热重分析结果表明缓蚀剂 MBT 能够与层间的硝酸根离子进行交换从而被负载至锌铝水滑石层间。



1—Zn-Al-LDHs-NO₃ 的热重曲线;2—Zn-Al-LDHs@MBT/rGO 的热重曲线;3—Zn-Al-LDHs-NO₃ 的热重微分曲线;4—Zn-Al-LDHs@MBT/rGO 的热重微分曲线

图 3 复合材料热重与热重微分曲线

Zn-Al-LDHs-NO₃ 以及 Zn-Al-LDHs@MBT/rGO 的扫描电镜分析结果如图 4 所示。通常来说,锌铝水滑石都是具有片状形态的较小颗粒聚集体^[10]。对于 Zn-Al-LDHs@MBT/rGO,从图 4(c)中可以看出,将石墨烯锚定在水滑石表面的策略有效地降低了它的团聚倾向,并且在图 4(d)中能够清楚地观察到自展开的石墨烯片层包覆在片状水滑石表面。

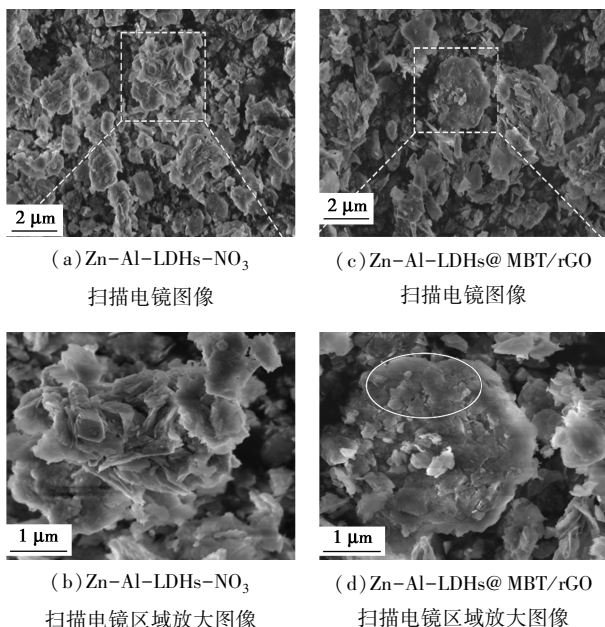


图 4 复合材料扫描电镜形貌

利用透射电镜进一步表征复合材料的形貌。如图 5(a) 所示,未改性的锌铝水滑石是电子透明的,并且呈现出典型的片状团聚形貌。然而,如图 5(b) 所示,复合材料 Zn-Al-LDHs@MBT/rGO 表现出明

显的夹层结构,并且可以观察到在其表面展开的石墨烯片层。

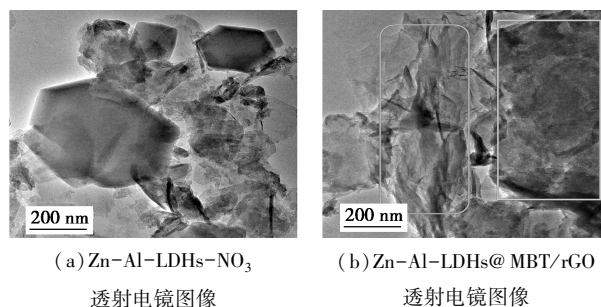
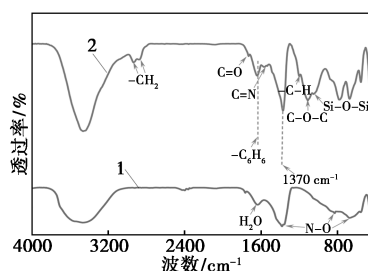


图 5 复合材料透射电镜

图 6 为复合材料的傅里叶红外变换谱图。对于 Zn-Al-LDHs-NO₃ 样品,由于 NO₃⁻ 阴离子的面外对称变形模式 ν_2 和反对称变形模式 ν_4 ,在 825 cm⁻¹ 和 669 cm⁻¹ 处可以观察到相应的微弱特征峰^[11]。经过硅烷改性以及石墨烯的锚定,Zn-Al-LDHs@MBT/rGO 的红外谱图中表现出了微弱的 MBT 分子(1 370 cm⁻¹ 处噻唑环 N=C—S 环的伸缩振动峰以及 1 566 cm⁻¹ 处归属于 C=N 的伸缩振动峰)相关特征峰^[12],并且其在 2 870、2 930 cm⁻¹ 处表现出—CH₂—基团的特征吸收峰。此外,在 1 045、1 110 cm⁻¹ 以及 1 730 cm⁻¹ 处出现了分属于 Si—O—Si、C—O—C 和 C=O 的特征峰,证明了石墨烯成功锚定在水滑石表面^[13]。因此,缓蚀剂 MBT 通过离子交换法成功负载水滑石层间,并且借助化学键,石墨烯也得以锚定在水滑石表面。



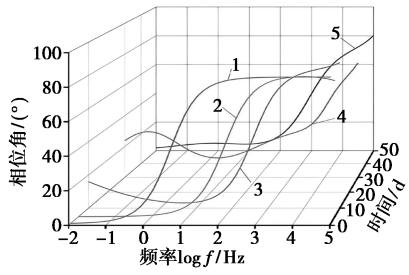
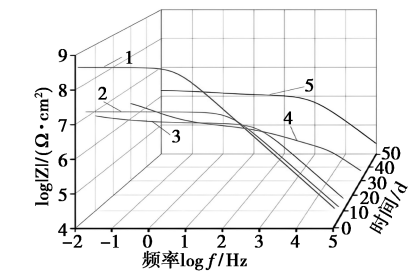
1—Zn-Al-LDHs-NO₃ 红外光谱;
2—Zn-Al-LDHs@MBT/rGO 红外光谱

图 6 复合材料红外光谱

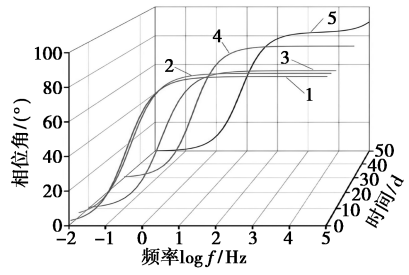
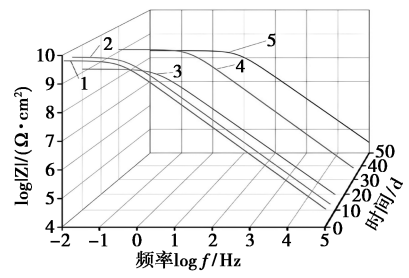
2.3 复合涂层电化学测试

2.3.1 Zn-Al-LDHs@MBT/rGO 复合涂层

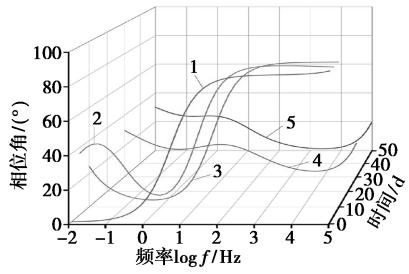
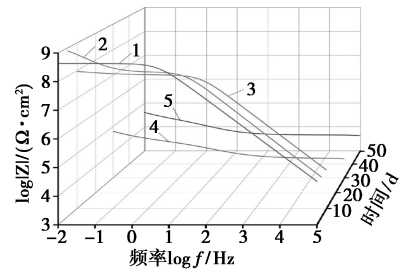
图 7、图 8 显示了在 3.5% NaCl 溶液中不同浸泡时间测量的 Zn-Al-LDHs-NO₃/EP 和 Zn-Al-LDHs@MBT/rGO/EP 涂层的波特图。采用等效电路 R(QR)、R{Q[R(QR)]} 以及 R{Q{R{Q[R(QR)]}}}} 来拟合电化学阻抗谱(EIS)数据。



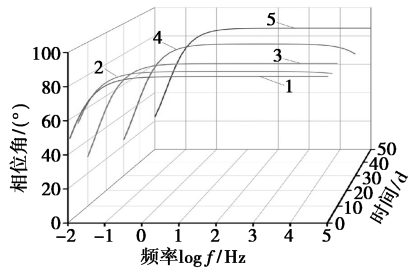
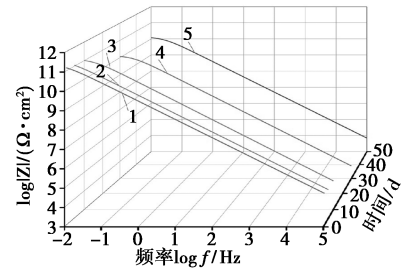
(a) Zn-Al-LDHs-NO₃-0.5/EP



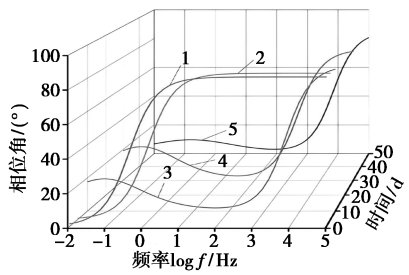
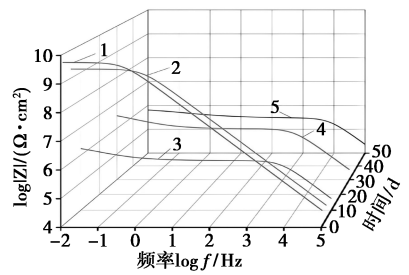
(a) Zn-Al-LDHs@MBT/rGO-0.5/EP



(b) Zn-Al-LDHs-NO₃-1/EP



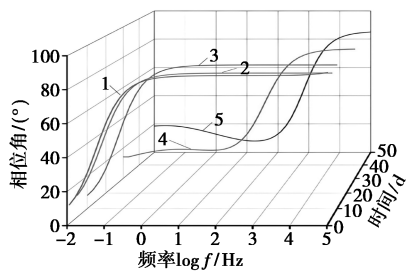
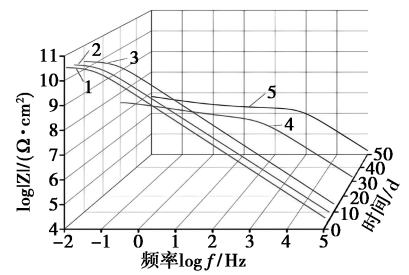
(b) Zn-Al-LDHs@MBT/rGO-1/EP



(c) Zn-Al-LDHs-NO₃-1.5/EP

1—5 d; 2—10 d; 3—15 d; 4—30 d; 5—50 d

图 7 涂层波特图



(c) Zn-Al-LDHs@MBT/rGO-1.5/EP

1—5 d; 2—10 d; 3—15 d; 4—30 d; 5—50 d

图 8 涂层波特图

如图 7 所示,由于未改性水滑石交换能力有限以及自身的亲水倾向,使得 Zn-Al-LDHs-NO₃/EP 的涂层阻抗在浸泡前期(10 d)就出现了明显的降低,并且随着填料 Zn-Al-LDHs-NO₃ 质量分数的上升,涂层阻抗降低的程度也就越大。此外,以 Zn-Al-LDHs-NO₃-1/EP 为例,在浸泡 10 d 后其波特相角图的低频区就出现了对应于下方金属基体的腐蚀响应。因此,Zn-Al-LDHs-NO₃/EP 无法为基体提供有效的腐蚀防护。

如图 8 所示,与 Zn-Al-LDHs-NO₃/EP 相比,Zn-Al-LDHs@MBT/rGO/EP 涂层体系在浸泡测试周期内展现出优异的屏蔽性能,并且有效消除了涂层阻抗快速降低的现象。这种防腐性能提升可以解释为:一方面,外来氯离子在涂层内部会与层间缓蚀剂发生阴离子交换作用而被截留至水滑石层间,从而降低涂层中氯离子的浓度,在一定程度上改善了涂层的防腐性能^[14];即使在浸泡中后期,水滑石释放的缓蚀剂 MBT 也会通过吸附并占据下方金属基体的电化学活性位点形成缓蚀层,从而有效抑制金属基体的进一步腐蚀^[15]。而另一方面,石墨烯的锚定,在消除水滑石亲水倾向的同时还提升了其自身防腐效能,进而增强了复合涂层的综合防腐性能。此外,在 0~50 d 浸泡周期内,Zn-Al-LDHs@MBT/rGO-1/EP 复合涂层的低频阻抗模值始终大于 10 Ω·cm²,表明其具备最优异的防腐效果。

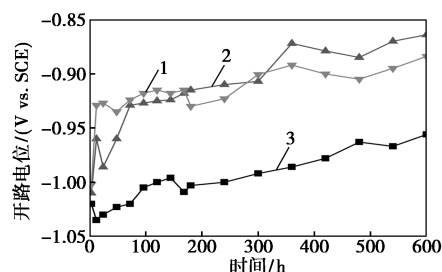
因此,Zn-Al-LDHs@MBT/rGO 在涂层内部通过石墨烯物理屏蔽与缓蚀剂自愈协同保护下方金属基体。

2.3.2 Zn-Al-LDHs@MBT/rGO 复合富锌涂层

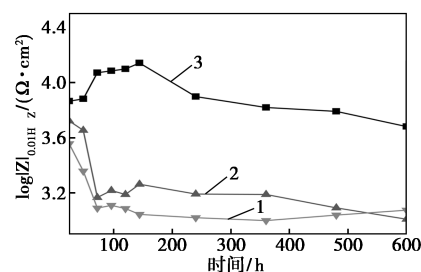
如前可知,当 Zn-Al-LDHs@MBT/rGO 填料量为 1% 时,其防腐增强性能最佳,因此控制复合富锌涂层中填料载量均为 1%。为了研究自愈合材料对富锌涂层防腐性能的影响,用刀片在涂层试样表面制造一条长 3 mm 的划痕,然后将划伤的样品浸泡在 3.5% 的 NaCl 溶液中,稳定 2 h 后进行后续测试。

图 9 分别展示了 Zn-Al-LDHs-NO₃/ZRE、Zn-Al-LDHs@MBT/rGO/ZRE 和 ZRE 3 种划伤试样在 600 h 测试周期内开路电位以及低频阻抗模值随时间的变化。对于图 9(a)来说,所有测试涂层的开路电位均随时间的延长而出现了不同程度的正向移动。这种现象与富锌涂层内部“活化锌”的减少和锌粉导电网络的衰减有关。在浸泡前期,空白富锌涂层 ZRE 表现出了最不稳定的开路电位变化轨迹,即涂层开路电位在 24 h 内从 -1 V 突升至 -0.93 V

而后稳定在较正的电位范围内。对于未负载缓蚀剂的水滑石增强富锌涂层,虽然其可以通过水滑石的“离子陷阱”功能捕获氯离子从而为锌粉提供一个较为温和的腐蚀环境^[14],但由于其交换容量有限,其也呈现出与空白富锌涂层类似的电位变化趋势。



(a) 划伤试样的开路电位变化曲线



(b) 低频阻抗模值变化曲线

1—ZRE; 2—Zn-Al-LDHs-NO₃-1/ZRE;
3—Zn-Al-LDHs@MBT/rGO-1/ZRE

图 9 划伤试样的开路电位变化以及低频阻抗模值变化曲线

而 Zn-Al-LDHs@MBT/rGO/ZRE 划伤涂层的开路电位在整体上表现出了不同的演变特征。首先,在浸泡 0~48 h 时间段内,其开路电位出现了负向移动趋势。这种现象可以解释为水滑石表面的石墨烯作为“导电桥梁”能够在涂层内部迅速构建起完整的导电网络使得锌粉得到更为均匀的“活化”^[16]。随着浸泡时间的延长,划伤涂层的开路电位也开始正向移动,但在 150 h 时出现独特的“电位回落”现象,并且在剩余测试周期内还表现出了温和的正向移动轨迹。以上现象可以解释为:在浸泡前中期,氯离子被水滑石捕获从而降低了涂层环境中的氯离子浓度,为牺牲性填料锌粉的腐蚀提供了一个相对侵蚀性较小的环境^[14];另一方面,随着氯离子被水滑石所捕获,其层间负载的缓蚀剂 MBT 便会借助阴离子交换而被释放至外部环境中并通过吸附络合作用占据锌粉以及碳钢表面的电化学反应活性位点^[15],从而有效抑制二者的阳极腐蚀溶解,使得涂层能够为下方金属基体提供持续稳定的阴极保护。

相应地,图9(b)则表示了以上3种划伤涂层试样低频阻抗模值随时间的变化曲线。首先,随着浸泡时间的延长,所有测试涂层的低频阻抗模值均出现了不同程度的下降,即表现出相似的时间依赖性。对于空白富锌涂层(ZRE),它的低频阻抗模值在浸泡初期就出现了不可逆的断崖式下降并在剩余测试周期内均未表现出十分明显的起伏波动。对于Zn-Al-LDHs-NO₃/ZRE,其划伤涂层的低频阻抗模值也经历了不可逆的降低。然而对于Zn-Al-LDHs@MBT/rGO/ZRE涂层,其低频阻抗模值在72~144 h内出现了明显的提升,这正好对应于缓蚀剂MBT的释放。此外,石墨烯对腐蚀介质的不可渗透性也使得划伤涂层的低频阻抗模值在测试周期内始终维持最高的水平。综上,凭借着石墨烯的“迷宫效应”、“导电桥梁”以及释放缓蚀剂对锌粉与碳钢腐蚀活性的抑制,Zn-Al-LDHs@MBT/rGO可以通过多功能协同增强富锌涂层的防腐性能。

采用R{Q|R{Q[R(QR)]}}等等效电路对3种划伤试样的EIS数据进行拟合,获得了不同涂层在划伤处的电荷转移电阻 R_{ct} ,汇总结果如图10所示。由图可知,ZRE和Zn-Al-LDHs-NO₃/ZRE涂层试样的 R_{ct} 值基本一致,并且两种涂层的 R_{ct} 值均随浸泡的延长而下降。对于Zn-Al-LDHs@MBT/rGO/ZRE涂层试样,在浸泡1 d时,由于石墨烯具备较强的腐蚀促进活性,其 $R_{ct,1d}$ 值(5 195 $\Omega \cdot \text{cm}^2$)相比于 $R_{ct,0d}$ (5 652 $\Omega \cdot \text{cm}^2$)出现了小幅度的降低而后随着缓蚀剂的释放其在2~6 d又逐渐升高至11 720 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。因此,与图9(a)分析结果相同,石墨烯的存在能够延缓层间缓蚀剂的激活释放从而赋予复合涂层优异的自愈合性能。

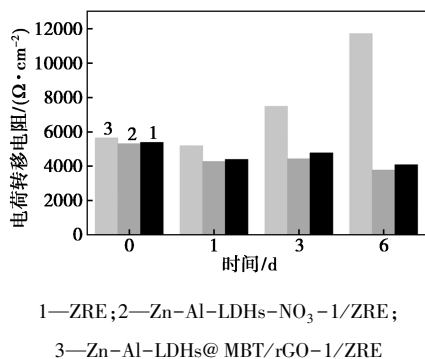


图10 不同划伤涂层试样电荷转移电阻 R_{ct} 的柱状图

2.4 中性盐雾加速实验

通过中性盐雾加速实验对以上3种涂层进行了

耐腐蚀性能测试。从表3中可以看出,与其他两个涂层试样相比,Zn-Al-LDHs@MBT/rGO/ZRE划痕处暴露的金属基体表现出了较轻程度的腐蚀损伤形貌,这意味着其具备优异的综合防腐性能。盐雾试验240 h后,ZRE和Zn-Al-LDHs-NO₃/ZRE划痕附近均可观察到明显的棕黄色锈蚀,这表明这些涂层具有相对较差的防腐性能。此外,在盐雾试验480 h后,Zn-Al-LDHs@MBT/rGO/ZRE涂层划痕处出现了少量白色产物,这可以解释为锌粉的腐蚀产物,包括氢氧化锌、水锌矿和氯锌矿等。

表3 不同涂层中性盐雾实验480 h后的宏观形貌

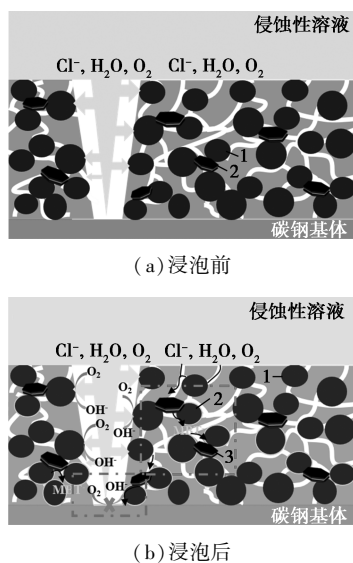
时间/h	ZRE	Zn-Al-LDHs-NO ₃ /ZRE	Zn-Al-LDHs@MBT/rGO/ZRE
24			
240			
480			

2.5 涂层防腐机理研究

富锌涂层服役中后期,腐蚀介质的不断渗透会导致涂层发生吸水溶胀现象,并且锌粉腐蚀产物的生成还会使得涂层的孔隙度逐渐增加,从而为氯离子等腐蚀介质提供快速渗透入侵的路径,进一步缩短了其服役寿命。

如图11所示,对于完整涂层,Zn-Al-LDHs@MBT/rGO在富锌涂层内部可以通过捕获氯离子等腐蚀介质来为锌粉提供一个较为温和的腐蚀环境,并同时协助增强石墨烯的“迷宫效应”来延缓腐蚀介质在涂层内部的渗透^[14]。另一方面,其表面的石墨烯能够将内部更多的锌粉“活化”并建立起稳定的电子连接,而释放的缓蚀剂阴离子MBT⁻可以吸附到电活性位点上并有效抑制锌粉的腐蚀倾向^[15],从而达到延长涂层阴极保护寿命的效果。而当涂层表面存在划痕等缺陷时,涂层内部的锌粉导电网络可以作为牺牲阳极为下方碳钢基体提供相应的阴极保护,并且Zn-Al-LDHs@MBT/rGO释放的缓蚀剂MBT⁻也可以吸附在碳钢电化学活性位点上从而有

效抑制其表面氧化还原反应的发生^[17]。



1—无缓蚀剂 MBT 吸附的锌粉; 2—有缓蚀剂 MBT 吸附的锌粉;
3—Zn-Al@MBT/rGO

图 11 自愈合材料增强富锌涂层防腐机理

因此,在富锌涂层中,Zn-Al-LDHs@MBT/rGO 能够通过石墨烯的物理屏蔽、“导电桥梁”功能以及释放的缓蚀剂自愈合作用协同保护碳钢基体。

3 结论

(1)通过离子交换法与石墨烯锚定策略制备了具有夹层结构的水滑石/石墨烯自愈合材料 Zn-Al-LDHs@MBT/rGO。紫外-可见分光光度测试以及热重分析结果表明,缓蚀剂能够通过离子交换法成功负载至水滑石层间并且其负载当量约为 6.8%。扫描电镜、透射电镜等形貌表征结果显示,石墨烯锚定在水滑石表面有效降低了其团聚倾向,并且复合材料呈现出明显的二维片状夹层结构。红外分析测试结果进一步证明,缓蚀剂 MBT 通过离子交换法成功负载至水滑石层间。

(2)将 Zn-Al-LDHs@MBT/rGO 加入涂层中,研究了其对富锌涂层防腐性能的影响。相应的电化学测试表明,其不仅具备优异的物理屏蔽提升性能而且还表现出了良好的自愈合效果。与 ZRE (-0.86 V)、Zn-Al-LDHs-NO₃/ZRE (-0.88 V) 相比,Zn-Al-LDHs@MBT/rGO/ZRE 划伤涂层在 600 h 时仍表现出稳定的阴极保护性能 (-0.97 V),并且其低频阻抗模值至少提升了半个数量级。此外,对以上 3 种富锌涂层划伤并进行盐雾加速试验,480 h 后 Zn-Al-LDHs@MBT/rGO/ZRE 涂层仍表现出优异的耐腐蚀性能。

参考文献

- [1] Zheludkevich M L, Poznyak S K, Rodrigues L M, *et al.* Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor[J]. *Corrosion Science*, 2009, 52(2): 602-611.
- [2] Xu X, Wang L, Wang J, *et al.* Hydroxide-ion-conductive gas barrier films based on layered double hydroxide/polysulfone multilayers[J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2018, 54(56): 7778-7781.
- [3] Sun P, Ma R, Bai X, *et al.* Single-layer nanosheets with exceptionally high and anisotropic hydroxyl ion conductivity[J]. *Science Advances*, 2017, 3(4): e1602629.
- [4] Rohwerder M, Michalik A. Conducting polymers for corrosion protection: What makes the difference between failure and success?[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(3): 1300-1313.
- [5] 韩兴旺, 孙文, 王立达, 等. 石墨烯形貌调控及其对鳞片状锌粉涂层防腐性能的影响[J]. *现代化工*, 2024, 44(11): 85-91.
- [6] 韩兴旺. 水滑石/石墨烯多功能复合材料增强富锌涂层防腐性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2024.
- [7] Ma L, Qiang Y, Zhao W. Designing novel organic inhibitor loaded MgAl-LDHs nanocontainer for enhanced corrosion resistance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 408: 127367.
- [8] Frederico M, João T, D L A, *et al.* Silica nanocontainers for active corrosion protection[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(4): 1287-1298.
- [9] 周立彝. 基于层状双金属氢氧化物的离子刺激响应自修复环氧复合涂料的研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2023.
- [10] Roberto M, Tânia O, Cátia S, *et al.* Effects of a novel anticorrosion engineered nanomaterial on the bivalve *Ruditapes philippinarum*[J]. *Environmental Science: Nano*, 2017, 4(5): 1064-1076.
- [11] Aghazadeh M, Ghaemi M, Sabour B, *et al.* Electrochemical preparation of α -Ni(OH)₂ ultrafine nanoparticles for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, 18(6): 1569-1584.
- [12] 霍胜娟, 陈利红, 祝卿, 等. 2-巯基苯并噻唑对铜腐蚀行为的表面增强红外光谱研究[J]. *物理化学学报*, 2013, 29(12): 2565-2572.
- [13] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, *et al.* Improved synthesis of graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8): 4806-4814.
- [14] Tedim J, Kuznetsova A, Salak A N, *et al.* Zn-Al layered double hydroxides as chloride nanotraps in active protective coatings[J]. *Corrosion Science*, 2012, 55: 1-4.
- [15] Tedim J, Poznyak S K, Kuznetsova A, *et al.* Enhancement of active corrosion protection via combination of inhibitor-loaded nanocontainers[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2010, 2(5): 1528-1535.
- [16] Ding R, Chen S, Lv J, *et al.* Study on graphene modified organic anti-corrosion coatings: A comprehensive review[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 806: 611-635.
- [17] 王美. 埃洛石纳米管负载缓蚀剂型自愈涂层的制备与耐蚀性能[D]. 天津: 天津大学, 2019. ■