

介孔分子筛纳米微容器装载缓蚀剂对 环氧涂层防腐蚀性能的影响

张展¹, 张博威¹, 姚琼², 李欣荣¹, 卢帅¹,
肖葵¹, 马国佳³, 孙刚³, 靳磊³, 吴俊升¹

(1. 北京科技大学, 北京 100083; 2. 航天发射场可靠性技术重点实验室, 海口 571000;
3. 中国航空制造技术研究院, 北京 100024)

摘要: **目的** 研究添加装载缓蚀剂的介孔分子筛对环氧涂层防腐蚀性能的影响。**方法** 通过浸渍法分别添加有机缓蚀剂葡萄糖酸锌和无机缓蚀剂硝酸铈对介孔分子筛 MCM-41 改性获得缓蚀颗粒, 将缓蚀颗粒与环氧涂层混合获得具有自修复功能的复合环氧涂层。通过中性盐雾试验、电化学交流阻抗谱和局部电化学交流阻抗谱测试, 评价了复合环氧涂层的防腐蚀性能, 并通过光学显微镜对腐蚀后形貌进行了观察。**结果** 当缓蚀颗粒含量为 5% 时, 浸泡 50 d 后, 环氧清漆的涂层电阻从 $9.93 \times 10^4 \Omega$ 降至 $3.71 \times 10^4 \Omega$, 而铈改性复合涂层的电阻从 $2.33 \times 10^5 \Omega$ 降至 $1.06 \times 10^5 \Omega$, 其变化趋势更稳定且阻抗值更大, 有机锌盐改性复合涂层在浸泡后的起泡现象也得到了明显改善。缓蚀颗粒含量较多 (10%) 时, 复合涂层中的微孔缺陷含量增高, 同时引起渗透压的改变, 使得腐蚀介质更易渗透至金属基体表面, 加速腐蚀的发生。在带缺陷涂层中, 两种改性涂层缺陷周围测得的阻抗值呈现先减小后增大的趋势, 涂层均出现自修复现象。**结论** 适量装载缓蚀剂介孔分子筛颗粒的加入, 有效地提高了环氧涂层的防腐蚀性能。 $\text{Zn}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$ 在缺陷处形成难溶化合物阻碍腐蚀反应是提高涂层防腐蚀能力的主要原因。

关键词: 硝酸铈; 葡萄糖酸锌; 介孔分子筛; 环氧涂层; 自修复; 防腐蚀

中图分类号: TQ630 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)11-0024-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.11.003

Effect of Molecular Sieve Loaded with Corrosion Inhibitor on Corrosion Resistance of Epoxy Coating

ZHANG Zhan¹, ZHANG Bo-wei¹, YAO Qiong², LI Xin-rong¹, LU Shuai¹, XIAO Kui¹,
MA Guo-jia³, SUN Gang³, JIN Lei³, WU Jun-sheng¹

收稿日期: 2020-10-15; 修订日期: 2020-11-11

Received: 2020-10-15; Revised: 2020-11-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51771027); 国家科技基础资源调查专项 (2019FY101400); 中央高校基本科研业务专项资金项目 (FRF-MP-19-001, FRF-AT-20-07)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51771027), National Science and Technology Resources Investigation Program of China (2019FY101400) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (FRF-MP-19-001, FRF-AT-20-07)

作者简介: 张展 (1994—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为腐蚀与防护。

Biography: ZHANG Zhan (1994—), Male, Doctor, Research focus: corrosion and protection.

通讯作者: 吴俊升 (1976—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为先进功能涂层制备。邮箱: wujs@ustb.edu.cn

Corresponding author: WU Jun-sheng (1976—), Male, Doctor, Professor, Research focus: preparation of advanced functional coatings. E-mail: wujs@ustb.edu.cn

引文格式: 张展, 张博威, 姚琼, 等. 介孔分子筛纳米微容器装载缓蚀剂对环氧涂层防腐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(11): 24-32. ZHANG Zhan, ZHANG Bo-wei, YAO Qiong, et al. Effect of molecular sieve loaded with corrosion inhibitor on corrosion resistance of epoxy coating[J]. Surface technology, 2020, 49(11): 24-32.

(第二十一届全国缓蚀剂学术讨论及应用技术经验交流会优秀论文推荐)

(1.University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2.Key Laboratory of Space Launching Site Reliability Technology, Haikou 571000, China; 3.China Aviation Manufacturing Technology Institute, Beijing 100024, China)

ABSTRACT: To investigate the effect of mesoporous molecular sieve loaded with corrosion inhibitor on the corrosion resistance of epoxy coating, in this paper, corrosion inhibition particles were obtained by adding organic corrosion inhibitor $C_{12}H_{22}ZnO_{14}$ and inorganic corrosion inhibitor $Ce(NO_3)_3$ respectively to modify mesoporous molecular sieve MCM-41, and then the obtained corrosion inhibition particles were mixed with the epoxy coating to prepare the composite epoxy coating with self-repairing function. The corrosion resistance of composite epoxy coatings was evaluated by neutral salt spray test, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and local electrochemical impedance spectroscopy (LEIS), and the surface morphology after corrosion was observed by optical microscope. When the corrosion inhibitor content is 5%, the coating resistance of EV from $9.93 \times 10^4 \Omega$ fell to $3.71 \times 10^4 \Omega$ after immersing for 50 d, while cerium modified composite coating resistance from $2.33 \times 10^5 \Omega$ fell to $1.06 \times 10^5 \Omega$, indicating that change tendency is more stable. organic zinc salt modified composite coating foaming phenomenon has been obviously improved after immersing. When the corrosion inhibitor content is 10%, the content of microporous defects in the composite coating increases, and meanwhile causes the change of osmotic pressure, which makes the corrosive medium penetrate more easily to the surface of the metal substrate and accelerates corrosion. In the coating with defects, the measured impedance values around the defects of the two kinds of modified coatings tended to decrease first and then increase, and self-repairing phenomena occurred in both coatings. Above all, the addition of mesoporous molecular sieve particles with appropriate amount of corrosion inhibitor can effectively improve the anti-corrosion performance of epoxy coating. Zn^{2+}/Ce^{3+} could form insoluble compounds at the defects area resulting the limit of corrosion reaction, which is the main reason for improving the anti-corrosion ability of epoxy coating.

KEY WORDS: $Ce(NO_3)_3$; $C_{12}H_{22}ZnO_{14}$; mesoporous molecular sieve; epoxy coating; self-repairing; anti-corrosion

金属防腐的方法有很多种,其中涂层防腐具有选择性宽、适用范围广、节省能源等优点,仍是迄今为止最有效、最经济和应用最普遍的方法^[1-3]。环氧树脂是最常用的有机涂层之一,其与基体结合力强,分子结构致密,可有效隔绝腐蚀介质的侵蚀。但单一环氧涂层的防腐性能有限,往往通过添加颜填料的方式来改善环氧涂层各方面性能^[4-6]。近年来,结合缓蚀剂与装载颗粒性能特点的复合涂层成为涂层研究工作的一项热点,一些研究发现,在水滑石^[7-9]和分子筛^[9-12]等具有离子交换性质的无机材料中装载缓蚀剂,并将其作为防腐颜填料应用于涂层,能明显提高涂层的防腐性能。

MCM-41 是一种新型的介孔分子筛,具有孔隙率高、比表面积大的特点,在其表面进行装载改性,可制备出具有特殊功能的介孔分子筛^[13-15]。有机缓蚀剂与涂层的相容性好,其缓蚀官能团的吸附作用可使金属表面活性降低,生成的吸附膜也可阻挡腐蚀介质^[16-17]。铈离子已经被证明是一种有效的无机缓蚀剂,而铈离子掺杂可为涂层提供主动保护,以修复涂层的缺陷,从而使涂层获得自修复的效果,为基体提供长期防腐保护^[18-20]。将缓蚀剂引入到介孔分子筛中的方式有水热合成法、离子交换法、浸渍法等,其中浸渍法不经洗涤直接干燥,可有效控制分子筛的负载量^[21-22]。但通过浸渍法将缓蚀剂装载于介孔分子筛纳米微容器,以提高涂层防腐性能的报道较少。本文通过浸渍法分别将有机缓蚀剂葡萄糖酸锌和无机缓蚀剂硝酸铈,装载于介孔分子筛 MCM-41 中制成缓蚀颗粒,然后将缓蚀颗粒掺杂于环氧涂层中,并通过

中性盐雾试验和局部电化学阻抗等手段,对复合涂层的防腐性能进行了研究。

1 试验

基体选用低碳钢冷轧钢板 Q235,化学成分(以质量分数计)为: $C \leq 0.18\%$, $Mn \leq 0.7\%$, $Si \leq 0.30\%$, $S \leq 0.050\%$, $P \leq 0.040\%$, Fe 余量。将 Q235 线切割成尺寸为 $135 \text{ mm} \times 45 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的试片,砂纸逐级打磨至 200#,随后用丙酮除油,酒精洗净后,将试样置于干燥器中,备用。介孔分子筛颗粒 MCM-41 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,化学式为 $(SiO_2)_x(Al_2O_3)_y$,其中 Al_2O_3 的质量分数约为 3%,颗粒平均孔径约为 3 nm。硝酸铈和葡萄糖酸锌($C_{12}H_{22}ZnO_{14}$)采用分析纯,均购于上海麦克林生化科技有限公司。硅烷偶联剂采用 WD-60,购于武汉有机硅公司。环氧树脂采用双酚 A 型环氧树脂 E-44,环氧值为 0.41~0.47 EP/100 g,购于北京市通广精细化工公司。

1.1 改性分子筛颗粒的制备

改性分子筛颗粒的制备步骤为:1)将 10 g MCM-41 分子筛颗粒加入 120 mL 50 g/L 和 90 g/L 的缓蚀剂溶液中并搅拌均匀,对该混合溶液的容器进行封闭并抽气,通过形成空气压力差使缓蚀剂进入分子筛颗粒,抽气 10 min 后,将混合溶液静置 5 h,保证缓蚀剂充分进入分子筛颗粒中;2)对静置后的混合溶液进行抽滤,并将获得的颗粒在 50 °C 下干燥 2 d,称量

并记录干燥后颗粒的质量；3）将干燥后的颗粒和硅烷偶联剂 WD-60 加入二甲苯溶液，并对所得溶液进行球磨，球磨时间为 7.5 h，以增强分子筛颗粒之间的分散性，对球磨后溶液进行抽滤干燥，获得下一步试验所需的缓蚀颗粒。

1.2 复合环氧涂层的制备

复合环氧涂层的制备步骤为：将缓蚀颗粒加入环氧树脂 E-44，研磨获得母液，随后加入 651 型固化剂并熟化 1 h，将获得的复合环氧溶液刷涂在金属基体表面。为对比研究制备的缓蚀颗粒及其添加量对复合环氧涂层防腐性能的影响，试验制备了不同缓蚀颗粒添加量的环氧涂层，不同涂层的颗粒添加情况列于表 1 中。其中，环氧清漆 EV 用于对比研究颗粒的添加对涂层防腐性能的影响。4 种添加缓蚀颗粒的环氧涂层的编号以 EV/M5-Zn 为例，表示涂层中含 Zn 缓蚀颗粒的添加量相对环氧树脂 E-44 的质量分数为 5%。

表 1 不同缓蚀颗粒环氧涂层组分

Tab.1 The composition of epoxy coating with different corrosion inhibition particle

Coatings	Packing type	Amount/wt.%	Thickness/ μm
EV			113.3
EV/M5-Zn	M-Zn	5	109.3
EV/M10-Zn	M-Zn	10	125.3
EV/M5-Ce	M-Ce	5	116.8
EV/M10-Ce	M-Ce	10	116.7

1.3 中性盐雾试验

碳钢试样表面刷涂复合环氧涂层后，采用硅胶对试样边缘进行封边，并且对试样底部的涂层进行划叉，划痕透至碳钢基体，具体规范参照 GB/T 1771—2007《色漆和清漆 耐中性盐雾性能的测定》^[23]。采用 Q-panel 公司的 Q-FOG 盐雾箱对复合涂层进行中

性盐雾试验，实验依据 GB/T 10125—2012《人造气氛腐蚀实验 盐雾实验》进行^[24]。实验条件为：5% NaCl 溶液，pH 值 6.7~7.2，温度 $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$ ，盐雾沉降量 $2\text{ mL}/(\text{h} \cdot 80\text{ cm}^2)$ ，连续喷雾。盐雾试验周期为 20 d，试验过程中定期对涂层试样的表面形貌进行观察和记录。

1.4 电化学测试

采用 Princeton 公司的 PARSTAT 2273 电化学测试系统测试复合环氧涂层的交流阻抗谱。试验采用三电极体系，以中间带圆孔的铂片为辅助电极，饱和甘汞电极为参比电极，复合环氧涂层试样为工作电极。腐蚀介质为 3.5%NaCl 溶液，频率范围为 $10^5 \sim 10^{-2}\text{ Hz}$ ，正弦波信号的振幅为 20 mV。浸泡时间为 1、3、7、15、30、40、50 d 时，进行测量。

采用 Ametec 公司的 PAR LEIS270 扫描测试系统，测量带有缺陷的涂层样品的局部交流阻抗。人为制造一条深达基体的划痕，LEIS 测试溶液和涂层浸泡溶液均为 0.1 mol/L NaCl 溶液，溶液的电导率为 1.132 S/m，分别测量浸泡 0、2、5、9 h 后缺陷及周围区域局部电化学阻抗值。测试采用 Area Scan 模式，扫描频率为 10 Hz，扫描面积为 $3000\text{ }\mu\text{m} \times 2250\text{ }\mu\text{m}$ ，扫描点数为 32×24 个。测量时，探针距试样表面平均距离控制在 100 μm 左右。

2 结果及分析

2.1 分子筛颗粒的负载率

图 1a 为分子筛颗粒的 TEM 微观形貌，观察到单个分子筛颗粒半径在 200 nm 左右，分子筛颗粒内部均匀分布着大量的孔洞，图 1b 为载有葡萄糖酸锌的缓蚀颗粒的 TEM 微观形貌，可见缓蚀剂进入到了分子筛的孔洞之中。表 2 为在不同缓蚀剂溶液中制得的

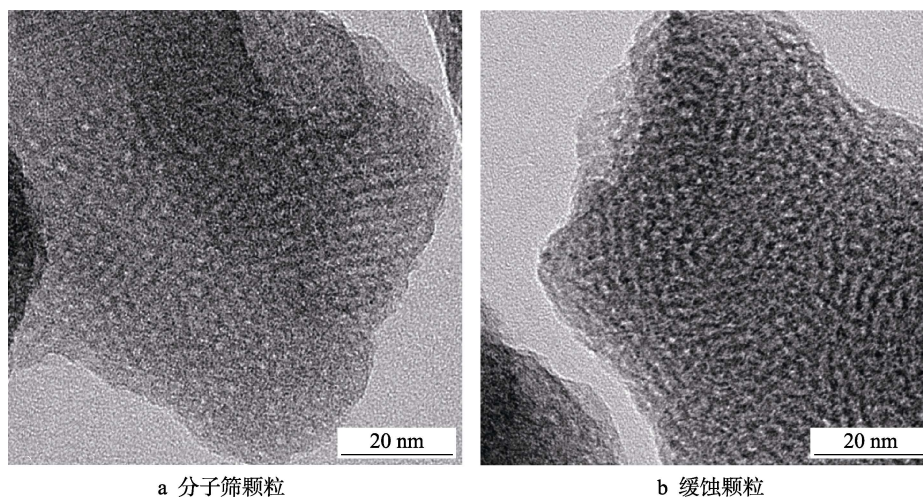


图 1 分子筛颗粒的 TEM 微观形貌

Fig.1 Microscopic morphology of molecular sieve

表 2 不同缓蚀剂溶液下制得缓蚀颗粒的负载率
Tab.2 The load rate of corrosion inhibitor particles prepared in different solution

Corrosion inhibitor solution	Concentration/(g·L ⁻¹)	The original weight of molecular sieve/g	The weight of corrosion inhibitor particle/g	Load rate of corrosion inhibitor particle/%
C ₁₂ H ₂₂ ZnO ₁₄	50	10	11.8359	15.51
C ₁₂ H ₂₂ ZnO ₁₄	90	10	12.8193	21.99
Ce(NO ₃) ₃	50	10	11.7871	15.16
Ce(NO ₃) ₃	90	10	14.0139	28.64

缓蚀颗粒的负载率。当缓蚀剂质量浓度为 50 g/L 时，分子筛颗粒对葡萄糖酸锌的负载率为 15.51%，对硝酸铈的负载率为 15.16%；当缓蚀剂质量浓度为 90 g/L 时，分子筛颗粒对葡萄糖酸锌的负载率为 21.99%，对硝酸铈的负载率为 28.64%。由上可知，相对于硝酸铈，分子筛对葡萄糖酸锌的负载更易达到饱和状态。为避免缓蚀剂在分子筛颗粒表面的沉积现象，因此选用缓蚀剂质量浓度为 50 g/L 时制得的两种缓蚀颗粒应用于复合环氧涂层的制备，并分别记为 EV/M-Zn 和 EV/M-Ce。

2.2 中性盐雾试验

图 2 为不同环氧涂层经 3 d 中性盐雾实验后的表面形貌。在完整涂层区域，缓蚀颗粒含量为 5% 的涂层经 3 d 中性盐雾实验后起泡较少，而缓蚀颗粒含量为 10% 的涂层起泡现象严重。这一方面是由于缓蚀颗粒含量的提高，增加了涂层中微孔和缺陷数量，使涂层对腐蚀介质的阻隔能力下降；另一方面是由于缓蚀剂从分子筛颗粒中释放到涂层后，通过产生渗透压使水不断经涂层渗入而形成起泡现象^[25]。在人造划痕周围不同环氧涂层均发生了少量腐蚀。

图 3 为不同环氧涂层经 20 d 中性盐雾实验后的表面形貌。如图 3a 所示，环氧清漆周围也出现了起

泡现象。由图 3b 和 3d 可知，EV/M5-Zn 和 EV/M5-Ce 经 20 d 中性盐雾实验后的起泡和腐蚀程度均低于环氧清漆（EV）涂层，这说明该含量缓蚀颗粒的添加能一定程度上提高涂层的防腐蚀性能。对于 EV/M10-Zn 涂层，相较 3 d 的腐蚀状况，盐雾 20 d 的腐蚀情况发展较慢，缓蚀效果良好。而 EV/M10-Ce 涂层出现了较大面积的起泡脱落和黑褐色锈迹，涂层已经失效。根据上述现象分析可以得出，EV/M5-Zn 和 EV/M5-Ce 的耐盐雾能力优于 EV、EV/M10-Zn 和 EV/M10-Ce。

2.3 电化学阻抗谱测试

EIS 是研究有机涂层/金属体系最主要的方法之一。图 4 是复合环氧涂层在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间的 Nyquist 图。环氧清漆在浸泡 1 d 后，Nyquist 图中出现两个不完整的半圆，说明在浸泡初期，已有少量腐蚀介质渗透进入涂层。浸泡时间在 3~15 d 之间时，高频区的容抗弧半径不断减小，低频区的容抗弧趋于完整，表明腐蚀介质到达了基体与涂层界面，涂层逐渐失效，此趋势一直保持到 50 d。如图 4b 所示，EV/M5-Zn 涂层在浸泡 1 d 后呈两条弧，阻抗值较大，这时涂层的防腐蚀性能较好。涂层浸泡 30 d 后，Nyquist 图上出现明显的扩散弧，说明溶液已经

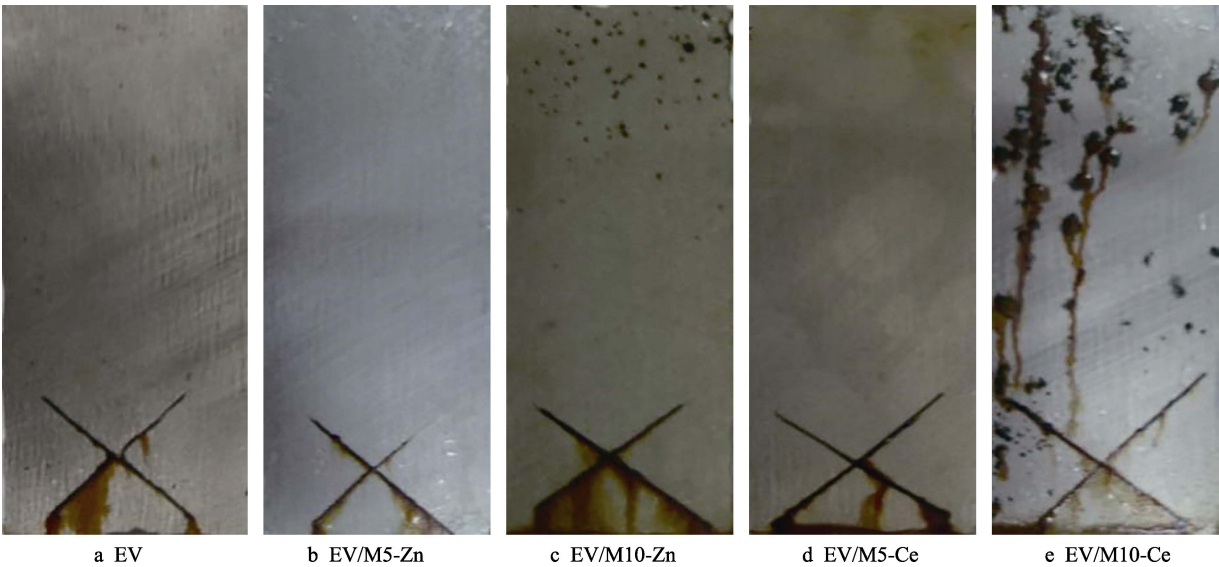


图 2 不同环氧涂层经 3 d 盐雾试验后的表面形貌
Fig.2 Surface morphology of different epoxy coatings after salt spray test for 3 d

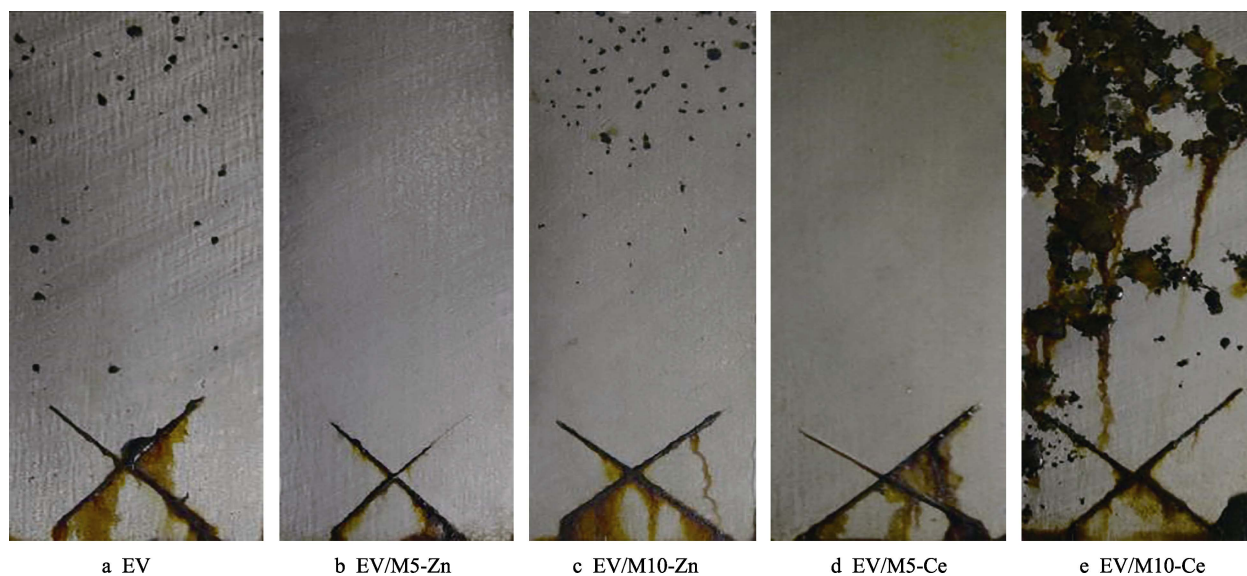


图3 不同环氧涂层经 20 d 盐雾试验后的表面形貌

Fig.3 Surface morphology of different epoxy coatings after salt spray test for 20 d

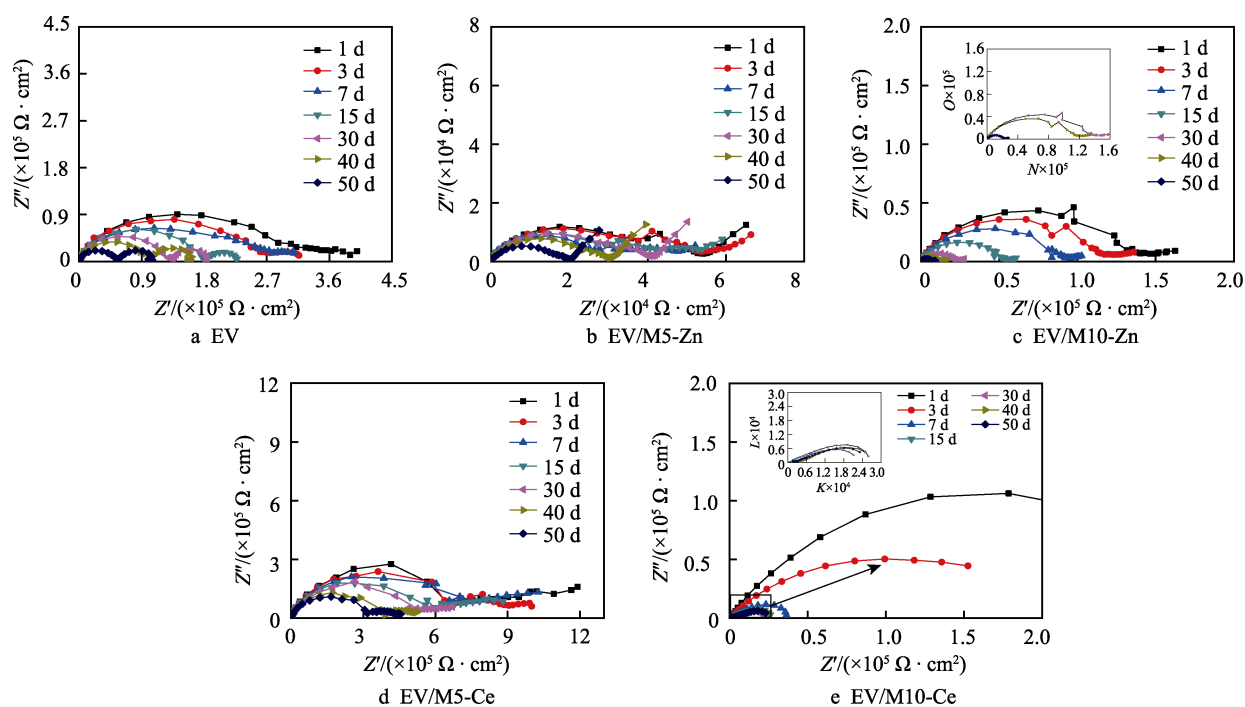


图4 不同缓蚀颗粒添加量涂层的 Nyquist 图

Fig.4 Nyquist plots of coating with different addition of corrosion inhibitor particles

抵达金属/涂层界面,并发生了电化学反应。之后随着浸泡时间的增长,涂层的阻抗急剧减小,涂层的防腐蚀能力下降。EV/M10-Zn 涂层在浸泡过程中,Nyquist 图上均呈现两条弧,随着时间的延长,阻抗值下降明显。从图 4d 可以看出, EV/M5-Ce 的 Nyquist 图中均呈现两条弧,说明腐蚀性介质不断渗入涂层,并到达金属基体界面,涂层在浸泡 50 d 后,仍呈现两条弧,但其涂层阻抗值仍能保持较高值,说明 EV/M5-Ce 涂层的防腐蚀性能较好。EV/M10-Ce 涂层浸泡 1 d 后,阻抗在 Nyquist 图上表现为单容抗弧特征,涂层在浸

泡初期具有很好的防护性能。浸泡 3 d 后开始出现两条弧,说明腐蚀介质开始渗入到金属基体表面。之后,随着浸泡时间的增长,涂层的阻抗值骤降,涂层防腐蚀能力下降明显,结果与盐雾试验相符。

图 5 为四种不同等效电路图,其中 R_s 为溶液电阻, R_c 和 C_c 分别为涂层电阻和涂层电容, R_{ct} 和 C_{dl} 是电荷转移电阻和双电层电容。单容抗弧采用图 5a 拟合,双容抗弧采用图 5b 和 5d 拟合,具有扩散弧的采用图 5c 拟合。图 6 为涂层电阻和电荷转移电阻随浸泡时间的变化曲线。

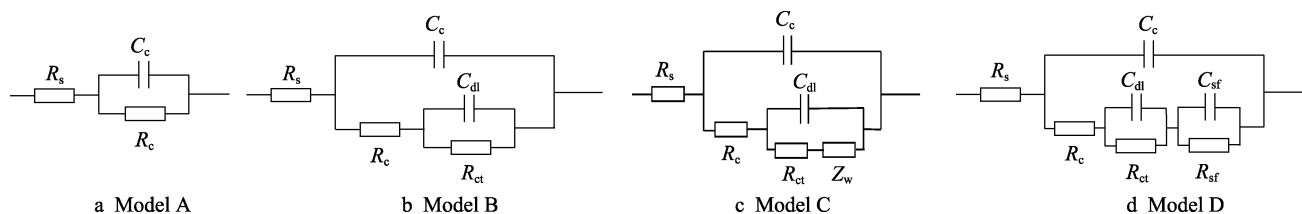


图 5 涂层等效电路

Fig.5 Equivalent circuit of different coating

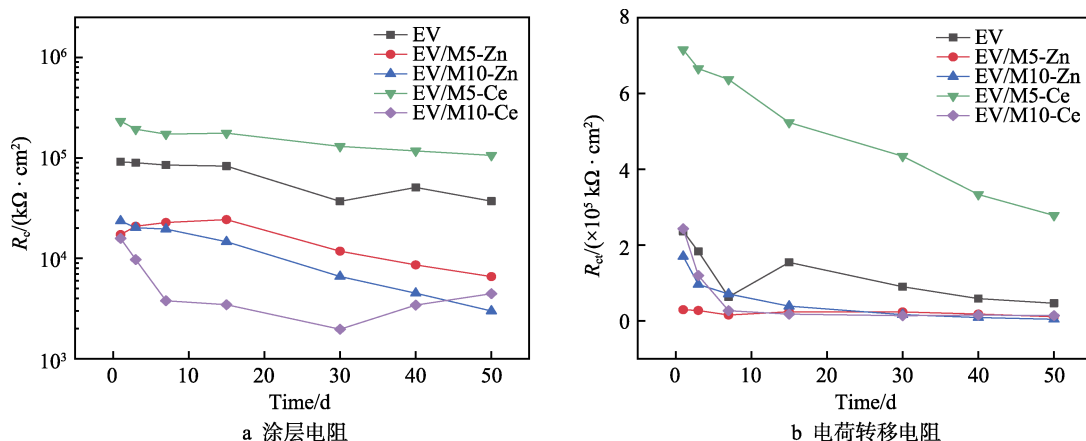


图 6 涂层电阻和电荷转移电阻随浸泡时间的变化曲线

Fig.6 Curve of coating resistance and charge transfer resistance with immersion time

由图 6a 可以看出, EV/M5-Ce 的涂层电阻均略高于环氧清漆, 对于浸泡 50 d 后 EV/M5-Ce 涂层, 其电阻由 $2.33 \times 10^5 \Omega$ 降至 $1.06 \times 10^5 \Omega$, 而环氧清漆的电阻由 $9.93 \times 10^4 \Omega$ 降至 $3.71 \times 10^4 \Omega$, EV/M5-Ce 涂层电阻的变化范围更小, 趋势更平稳。说明在浸泡过程中, 缓蚀颗粒中的硝酸铈释放并与阴极反应产生的 OH^- 反应生成难溶沉淀物, 阻挡腐蚀反应的进行和腐蚀性介质向涂层/金属界面的迁移。当涂层中缓蚀颗粒的添加量为 10% 时, 涂层电阻急剧下降, 低于添加量为 5% 的涂层电阻近一个数量级, 说明缓蚀颗粒添加量的提高, 增加了涂层中微孔等微观缺陷的数量, 并造成渗透压, 使腐蚀介质更易进入金属/涂层界面, 导致涂层的阻挡防护能力下降。同样, 界面电荷转移电阻也有明显的下降趋势, 这与盐雾试验的结果相符。

2.4 局部电化学阻抗

图 7 为带缺陷 EV 涂层浸泡不同时间的 LEIS 图。在浸泡初期, 缺陷处的阻抗较低。随着浸泡时间的延长, 低阻抗区域逐渐扩大, 到 9 h 后, 缺陷周围的阻抗不断降低且趋于一致, 说明缺陷周围涂层已经失效。

图 8 为带缺陷 EV/M5-Zn 涂层浸泡不同时间的 LEIS 图。在浸泡初期, 缺陷处的阻抗比周围完整涂层的阻抗低。随着腐蚀性介质不断渗入缺陷处并影响周围的涂层, 缺陷及其邻近涂层部位的阻抗值不断降

低, 浸泡 2 h 的最低值为 1482Ω 。当浸泡 5 h 后, 如图 8c 所示, 宏观缺陷及其周围涂层的阻抗有所增加, 最小值升高为 1633Ω 。其缓蚀机理可以从两方面解释: 一方面由于局部碱性的 Zn^{2+} 在阴极区域沉淀, 形成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 层, 阻止氧扩散到金属表面, 抑制阴极反应过程; 另一方面 $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)^-$ 与铁产生螯合作用并吸附于阳极表面, 抑制阳极反应过程^[26]。之后浸泡时间继续增长, 缺陷处和周围涂层的阻抗开始下降。在缺陷周围测得的阻抗值呈现先减小后增大的趋势, 且腐蚀程度比环氧清漆要小, 说明葡萄糖酸锌的释放在一定程度上增加了涂层宏观缺陷处的防腐性能。

图 9 为 EV/M5-Ce 涂层在浸泡过程中的 LEIS。由图 9 可知, 远离缺陷的完整涂层部分, 其阻抗值没有明显变化, 说明具有较好的防腐性能。在缺陷部分, 浸泡初期的阻抗值很小, 最小为 3352Ω , 且低阻抗区域的面积较大, 金属没有涂层的屏蔽保护作用, 容易发生腐蚀; 在浸泡 2 h 后, 如图 9b 所示, 缺陷处及缺陷附近的阻抗值明显增大, 最小值升高为 6036Ω , 这是由于硝酸铈从分子筛中释放, 在缺陷处形成难溶的氢氧化铈沉淀, 起到了缓蚀的作用。随后缺陷周围的阻抗又开始降低, 说明腐蚀介质仍持续渗透到缺陷和涂层内部, 加速了腐蚀过程。但是, 在浸泡 9 h 后, 测得缺陷处和涂层部位的最小阻抗值为 5369Ω , 仍比浸泡初期的高, 说明硝酸铈的加入, 可以明显提高涂层和缺陷处的防腐性能。

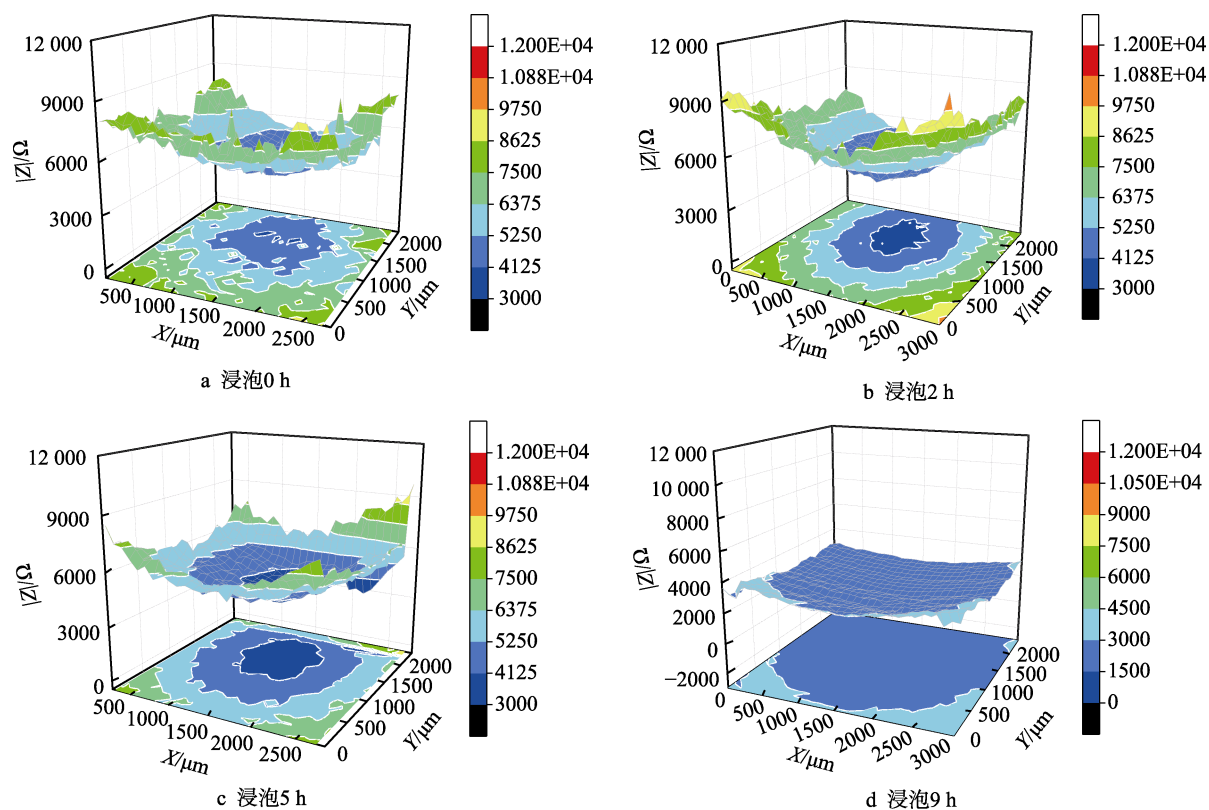


图7 带缺陷 EV 涂层浸泡不同时间的局部交流阻抗图谱
Fig.7 LEIS of EV coatings with damage immersed for different time

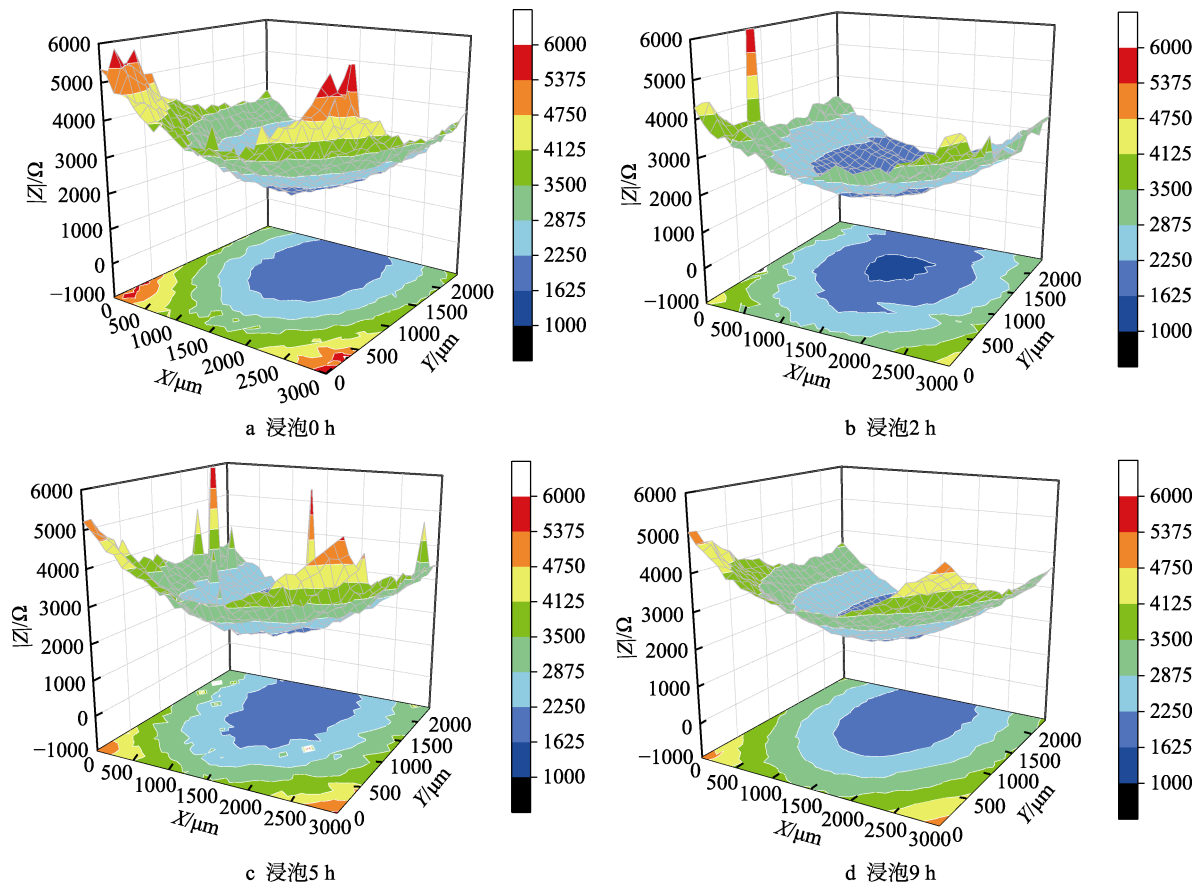


图8 带缺陷 EV/M5-Zn 涂层浸泡不同时间的局部交流阻抗图谱
Fig.8 LEIS of EV/M5-Zn coatings with damage immersed for different time

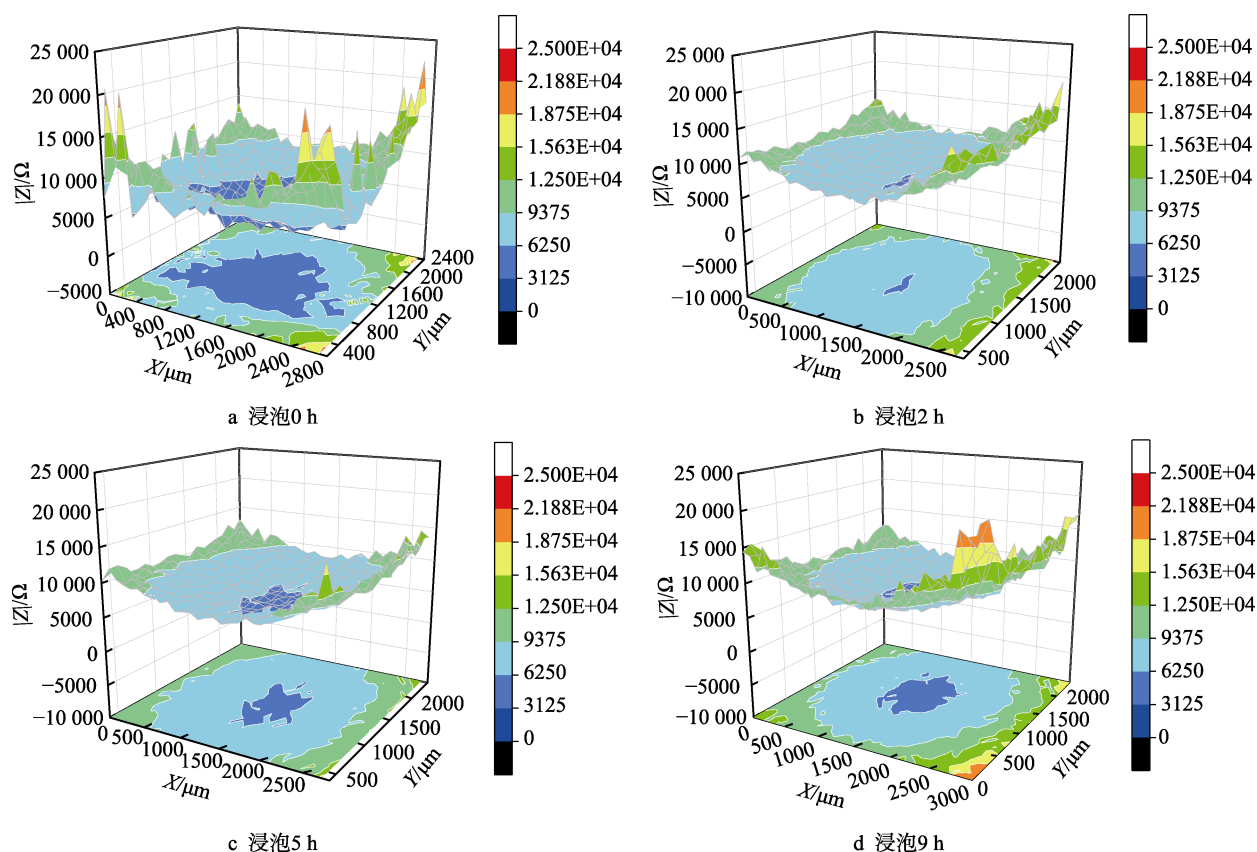


图 9 带缺陷 EV/M5-Ce15 涂层浸泡不同时间的局部交流阻抗图谱
Fig.9 LEIS of EV/M5-Ce coatings with damage immersed for different time

3 结论

1) 分别采用有机缓蚀剂葡萄糖酸锌和无机缓蚀剂硝酸铈对 MCM-41 分子筛进行改性, 并获得缓蚀性能, 通过控制缓蚀剂溶液浓度, 可调节缓蚀颗粒的负载率。

2) 当掺杂 5% 的缓蚀颗粒后, 环氧涂层的耐腐蚀性能有所提高, 当掺杂 10% 的缓蚀颗粒后, 环氧涂层中的微孔和缺陷增加, 且过多的缓蚀颗粒会产生渗透压, 使腐蚀介质不断渗入金属/涂层界面, 反而使涂层的阻挡防护能力降低, 涂层电阻相对于 5% 的降低了一个数量级。

3) 有机缓蚀剂葡萄糖酸锌从分子筛中释放以后, Zn^{2+} 在阴极生成难溶氢氧化锌并阻碍腐蚀反应进行, 有机缓蚀官能团生成的吸附膜同样阻碍腐蚀介质的侵蚀, 从而使复合涂层的耐腐蚀性能提高。无机缓蚀剂硝酸铈释放后, 在缺陷处形成难溶的氢氧化铈沉淀, 阻止腐蚀反应和物质迁移, 使涂层局部的阻抗值增加, 长时间浸泡后, 阻抗变化幅度较小, 涂层获得自修复效果。

参考文献:

[1] ZHANG Fan, JU Peng-fei, PAN Meng-qiu, et al. Self-healing

mechanisms in smart protective coatings: A review[J]. Corrosion science, 2018, 144: 74-88.

- [2] ZHANG Zhan, RONG Wan, WU Jun-sheng, et al. Direct preparation of nanostructured Ni coatings on aluminium alloy 6061 by cathode plasma electrolytic deposition[J]. Surface and coatings technology, 2019, 370: 130-135.
- [3] 范益, 王金科, 马菱薇, 等. 光热自修复涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(2): 146-153.
- FAN Yi, WANG Jin-ke, MA Ling-wei, et al. Research progress of photothermally triggered self-healing coatings[J]. Surface technology, 2020, 49(2): 146-153.
- [4] ATTAEI M, CALADO L M, MOROZOV Y, et al. Smart epoxy coating modified with isophorone diisocyanate microcapsules and cerium organophosphate for multilevel corrosion protection of carbon steel[J]. Progress in organic coatings, 2020, 147: 105864.
- [5] ZHONG Fei, HE Yi, WANG Ping-quan, et al. Self-assembled graphene oxide-graphene hybrids for enhancing the corrosion resistance of waterborne epoxy coating[J]. Applied surface science, 2019, 488: 801-812.
- [6] 安成强, 李庆鲁, 郝建军. 纳米二氧化钛硅烷接枝密度对水性环氧涂层耐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(3): 259-265.
- AN Cheng-qiang, LI Qing-lu, HAO Jian-jun. Effect of grafting density of nano-TiO₂ silane on corrosion resistance of waterborne epoxy coatings[J]. Surface technology, 2020, 49(3): 259-265.

- [7] 彭光春, 贾文超, 乔芊芊, 等. 铝合金表面水滑石薄膜的制备及其耐蚀性研究进展[J]. 工程科学学报, 2020, 42(1): 1-15.
PENG Guang-chun, JIA Wen-chao, QIAO Qian-qian, et al. Research progress on the preparation and corrosion resistance of layered double hydroxides film on aluminum alloys[J]. Chinese journal of engineering, 2020, 42(1): 1-15.
- [8] GUO Lian, WU Wei, ZHOU Yong-feng, et al. Layered double hydroxide coatings on magnesium alloys: A review[J]. Journal of materials science & technology, 2018, 34(9): 1455-1466.
- [9] IQBAL M A, FEDEL M. The effect of the surface morphologies on the corrosion resistance of in situ growth MgAl-LDH based conversion film on AA6082[J]. Surface & coatings technology, 2018, 352: 166-174.
- [10] WANG Na, CHENG Ke-qí, WU Hang, et al. Effect of nano-sized mesoporous silica MCM-41 and MMT on corrosion properties of epoxy coating[J]. Progress in organic coatings, 2012, 75(4): 386-391.
- [11] ALIPOUR K, NASIRPOURI F. Smart anti-corrosion self-healing zinc metal-based molybdate functionalized-mesoporous-silica (MCM-41) nanocomposite coatings[J]. RSC advances, 2017, 7(82): 51879-51887.
- [12] 陈琴, 刘欣, 程坤, 等. 用于金属材料的耐腐蚀沸石薄膜和涂层的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2017(4): 129-133.
CHEN Qin, LIU Xin, CHENG Kun, et al. Research development of anti-corrosion films and coatings of zeolites for metallic materials[J]. Corrosion science and protection technology, 2017(4): 129-133.
- [13] 夏燎原, 吴义强, 胡云楚. 锡掺杂介孔分子筛在木材阻燃中的烟气转化作用[J]. 无机材料学报, 2013, 28(5): 532-536.
XIA Liao-yuan, WU Yi-qiang, HU Yun-chu. Study on smoke catalytic conversion by Sn-substituted mesoporous silica composite in wood fire retardance[J]. Journal of inorganic materials, 2013, 28(5): 532-536.
- [14] SANTHANARAJ D, SURESH C, GURULAKSHMI M, et al. Room temperature synthesized spherical V-MCM-41: A catalyst for vapour phase oxidation of diphenylmethane[J]. J porous mater, 2012, 19: 1027-1036.
- [15] 胡灯红, 郑华均. MCM-41 介孔分子筛改性研究进展[J]. 浙江化工, 2011, 42(3): 15-19.
HU Deng-hong, ZHENG Hua-jun. Research development of modified mesoporous molecular sieve MCM-41[J]. Zhejiang chemical industry, 2011, 42(3): 15-19.
- [16] REINHARD G, SIMON P, RAMMELT U. Application of corrosion inhibitors in water-borne coatings[J]. Progress in organic coatings, 1992, 20(s3-4): 383-392.
- [17] BRAIG A. A new class of corrosion inhibitors for waterborne coatings: 4-methyl- γ -oxo-benzene-butanoic acid complexes[J]. Progress in organic coatings, 1998, 34(1): 13-20.
- [18] ZHELUDKEVICH M L, TEDIM J, FERREIRA M G S. "Smart" coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers[J]. Electrochimica acta, 2012, 82: 314-323.
- [19] MONTEMOR M F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances[J]. Surface & coatings technology, 2014, 258: 17-37.
- [20] YASAKAU K A, KALLIP S, ZHELUDKEVICH M L, et al. Active corrosion protection of AA2024 by sol-gel coatings with cerium molybdate nanowires[J]. Electrochimica acta, 2013, 112: 236-246.
- [21] 李永梅, 徐勇军. 稀土分子筛的合成与应用研究进展[J]. 广东化工, 2009(3): 47-50.
LI Yong-mei, XU Yong-jun. Advances in synthesis and application of rare earth zeolites[J]. Guangdong chemical industry, 2009(3): 47-50.
- [22] 陈平, 王晨, 王瑶, 等. MCM-41 介孔分子筛合成与改性的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2017(9): 3024-3029.
CHEN Ping, WANG Chen, WANG Yao, et al. Advances in synthesis and modification of MCM-41 mesoporous molecular sieve[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017(9): 3024-3029.
- [23] 王秀民, 王培, 孙阳超, 等. Q235 钢在模拟海洋大气环境中的耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2015, 44(11): 104-111.
WANG Xiu-min, WANG Pei, SUN Yang-chao, et al. Corrosion resistance of Q235 steel in simulated marine atmospheric environment[J]. Surface technology, 2015, 44(11): 104-111.
- [24] 冯利军, 董鹏飞, 程正冲, 等. 镀锌板在不同加速腐蚀环境下的腐蚀行为研究[J]. 表面技术, 2017, 46(8): 246-253.
FENG Li-jun, DONG Peng-fei, CHENG Zheng-chong, et al. Corrosion behavior of galvanized sheet in different accelerated corrosion environment[J]. Surface technology, 2017, 46(8): 246-253.
- [25] 刘宗晨. 涂层起泡原因及控制[J]. 上海涂料, 2005(7): 57-59.
LIU Zong-chen. Causes and control of coating blistering[J]. Shanghai coatings, 2005(7): 57-59.
- [26] 穆振军, 杜敏. 天然海水中高效缓蚀剂对碳钢缓蚀作用的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(4): 205-208.
MU Zhen-jun, DU Min. The study of inhibitive mechanism of corrosion inhibitors for carbon steel in natural seawater[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2005, 25(4): 205-208.