

BI@ZIF-8/EP 涂层的制备及在深海压力下的防护性能研究

景超杰¹, 郭辉², 赵方超¹, 吴德权¹, 陈雪晴^{3*}, 刘杰^{2*}

(1.西南技术工程研究所 国防科技工业自然环境试验研究中心, 重庆 400039;
2.烟台大学 化学化工学院, 山东 烟台 264005; 3.中国航空综合技术研究所, 北京 100028)

摘要: **目的** 制备负载苯并咪唑 (BI) 的 BI@ZIF-8 粒子, 研究 BI@ZIF-8/EP 涂层在 2 种静水压力下的失效行为。**方法** 制备并表征 BI@ZIF-8 粒子。制备 BI@ZIF-8/EP 涂层, 在常压 (0.1 MPa) 和模拟深海压力 (6 MPa) 开展浸泡实验。通过微观形貌、失光率、色差、附着力、红外光谱、电化学阻抗谱等手段进行涂层失效行为对比分析。**结果** 成功制备了 BI@ZIF-8 粒子; 在相同压力条件下, BI@ZIF-8/EP 涂层具有更高的附着力和阻抗值; 同种涂层在 6 MPa 下退化更加严重, 附着力和阻抗值下降速率增大; 随着浸泡时间的延长, 6 MPa 下 BI@ZIF-8/EP 涂层中的 BI 特征峰强度明显减弱, 2 种涂层的主要特征峰强度均有下降。**结论** ZIF-8 粒子中的咪唑基, 能增加环氧涂层交联密度, 降低侵蚀性粒子渗透速率; 高静水压能显著加速侵蚀性粒子向涂层内部的扩散, 并加速有机涂层失效进程; BI 分子和 2-Melm 分子中 N 原子的孤电子对与 Fe 原子的空轨道能在金属基体表面形成吸附膜, 并且 Zn^{2+} 和 OH^- 能在金属基体表面形成沉积膜, 有效减缓了金属腐蚀。此外, 2 种涂层的退化机制不受静水压力升高的影响。

关键词: 静水压力; 模拟深海压力; 失效进程; 红外光谱; 电化学阻抗谱; 吸附膜

中图分类号: TG174.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)08-0093-14

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.08.009

Preparation and Protective Performance of BI@ZIF-8/EP Coating under Deep-sea Pressure

JING Chaojie¹, GUO Hui², ZHAO Fangchao¹, WU Dequan¹, CHEN Xueqing^{3*}, LIU Jie^{2*}

(1. Weathering Test and Research Center of Science Technology and Industry for National Defense, Southwest Institute of Technology and Engineering, Chongqing 400039, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Shandong Yantai 264005, China; 3. AVIC China Aero-Polytechnology Establishment, Beijing 100028, China)

ABSTRACT: The high pressure, low temperature, low dissolved oxygen and other harsh environments in the deep sea could cause accelerated failure of organic coatings. This has seriously threatened the service safety of deep-sea equipment. ZIF-8 is a representative zeolite imidazole type MOFs material. It is widely used in metal corrosion protection field because of its small

收稿日期: 2023-05-05; 修订日期: 2023-09-12

Received: 2023-05-05; **Revised:** 2023-09-12

基金项目: 重庆市技术创新与应用发展专项重点项目 (KJJ202105); 国家自然科学基金 (51971192); 山东省自然科学基金面上项目 (ZR2020ME132)

Fund: Key Program of Technological Innovation and Application Development of Chongqing (KJJ202105); National Natural Science Foundation of China (51971192); Natural Science Foundation General Project of Shandong Provincial (ZR2020ME132)

引文格式: 景超杰, 郭辉, 赵方超, 等. BI@ZIF-8/EP 涂层的制备及在深海压力下的防护性能研究[J]. 表面技术, 2024, 53(8): 93-106.
JING Chaojie, GUO Hui, ZHAO Fangchao, et al. Preparation and Protective Performance of BI@ZIF-8/EP Coating under Deep-sea Pressure[J]. Surface Technology, 2024, 53(8): 93-106.

*通信作者 (Corresponding author)

particle size, high porosity and high specific surface area. Therefore, the work aims to develop a test protocol to investigate the failure behavior of the coating containing ZIF-8 particles loaded with corrosion inhibitors under two seawater pressure. In this work, the BI@ZIF-8 functional particles were prepared by the one-pot method, and the BI@ZIF-8/EP coatings were prepared by adding BI@ZIF-8 directly to epoxy coatings at the optimal mass ratio based on the conclusions drawn from the content of the previous studies. The structural characterization of the BI@ZIF-8 functional particles was carried out by FI-IR, XRD, UV, SEM, and TG. The prepared BI@ZIF-8/EP coatings were also subject to simulated seawater (3.5 wt.% NaCl) immersion tests at atmospheric pressure (0.1 MPa) and simulated deep-sea pressure (6 MPa). A blank control group of EP coating was also set up for comparison clarity. The comparative analysis of the failure behavior of the coating was carried out from the perspective of surface morphology, light loss rate, color difference, coating adhesion, electrochemical impedance spectrum and chemical structure. The test results showed that high hydrostatic pressure could significantly accelerate the diffusion of corrosive particles to the interior of the coating and accelerate the failure process of the coating. In the test of adhesion, BI@ZIF-8/EP coating had higher adhesion, and the adhesion decreased by 21.6% and 55.7% for 1 008 h under 0.1 and 6 MPa, respectively, which was significantly higher than that of EP coating under the same conditions. This was because the imidazole group in ZIF-8 particles could increase the crosslink density of epoxy coating and reduce the permeability of corrosive particles, which made BI@ZIF-8/EP coating have a higher adhesion. The BI@ZIF-8/EP coating consistently had higher impedance values under the same pressure conditions. After 1 008 h of test under 6 MPa, the impedance value of the EP coating dropped to $3.2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, which meant that the protective performance of the EP coating was largely lost. At this time, the impedance value of the BI@ZIF-8/EP coating was $4.39 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ and the coating still had a certain protection ability. The reason was that the lone electron pair of N atom in BI molecule and 2-Melm molecule and the empty orbital of Fe atom could form adsorption film on the surface of metal substrate, and Zn^{2+} and OH^- could form deposition film on the surface of metal substrate. The area and intensity of electrochemical reactions under the coating were effectively reduced. The rust at high water pressure and high Cl^- concentration were transformed into streaky corrosion products. In the FT-IR test, the intensity of the BI characteristic peak in the BI@ZIF-8/EP coating under 6 MPa was significantly weakened with increasing immersion time, indicating that the degradation mechanism of the coating was not affected by pressure conditions.

KEY WORDS: hydrostatic pressure; simulated deep-sea pressure; failure process; infrared spectrum; electrochemical impedance spectroscopy; adsorption film

近年来,我国加快了深海远洋装备研发和建设的脚步,力争实现从“浅近海”到“深远海”的历史跨越,如何提升装备的深海环境适应性问题已受到广泛关注^[1-6]。深海的严酷环境(高静水压力、低温、低溶解氧、各种盐类、水流速度和悬浮淤泥等)会严重影响深海设备的使用寿命,同时,深海环境下服役设备存在维修维护难度大、成本高等问题。因此,能在最小干预下自行释放修复物以获得较长使用寿命的防腐涂层成为解决该问题的方向之一^[7-10]。外援型防腐涂层因其更简单的制备工艺和更高效的防腐性能引起了人们的广泛关注^[11-12]。当涂层内部或外部产生微裂纹或发生局部破损时,修复剂从涂层基质中释放以减缓金属腐蚀。目前,缓蚀剂作为最直接的防腐蚀方法已被广泛应用^[13-14]。为了解决缓蚀剂直接引入而破坏涂层完整性的问题,将缓蚀剂封装于刺激响应型纳米容器被证实是解决此问题的一条有效途径^[15-16]。金属有机框架材料(MOFs)具有体积小和孔隙率高等优点。其多孔的特性使之能负载足量的缓蚀剂,较小的粒径能有效避免引入过多微小缺陷,且与涂层具有较好的相容性,是理想的纳米容器^[17]。ZIF-8是代

表性的沸石咪唑类 MOFs 材料^[18],由 Zn^{2+} 与 2-甲基咪唑配位而成,在高温环境和有机溶剂中可以保持良好的稳定性^[19-20],这使得 ZIF-8 被广泛应用于金属防腐领域。Yang 等^[21]将 BTA 包封至 ZIF-8,并使用单宁酸改性制备了 BTA@ZIF-8@单宁酸/EP(ZBT/EP)涂层,结果表明 ZBT 的加入有效提高了涂层的防护性能,浸泡 20 d 的阻抗值比纯 EP 涂层高约 2 个数量级。Yin 等^[22]通过沉积法制备了 ZIF-8 材料,使用聚偏氟乙烯(PVDF)和全氟癸基三乙氧基硅烷(PFOTS)进行改性。制备的超疏水双涂层系统(SZPL)由 ZIF-8 外层内部的双金属氢氧化物(LDH)组成,此涂层在测试中表现出良好的耐蚀性。然而,不同反应条件制备的 ZIF-8 在粒径和孔隙率方面存在较大差异,且涂层测试环境局限于实验室模拟浅海环境,如海水和氯化钠溶液^[23-24]。复合涂层在深海高压环境中的应用尚缺乏报道。

本研究使用一锅法制备了 BI@ZIF-8 粒子,并将其添加至环氧涂层中制备 BI@ZIF-8/EP 涂层。在常压和模拟深海压力下开展浸泡试验,从涂层表面和涂层下金属的微观形貌、涂层热稳定性、表面光泽和色差

变化等方面研究了 BI@ZIF-8 粒子对涂层防护性能的影响, 并对高水压下涂层的失效进程做了详细分析。

1 试验

1.1 样品的制备

1.1.1 BI@ZIF-8 粒子制备

采用一锅法制备 BI@ZIF-8 粒子。将 2 组 25 mL 的甲醇溶液分别标记为溶液 A 和溶液 B, 将 1.36 g 六水合硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 加入 A 液, 1.5 g 2-甲基咪唑 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$) 加入 B 液。在甲醇溶液中加入 BI 至质量浓度为 2 mg/mL, 先将溶液 B 加入其中, 搅拌 10 min, 再将溶液 A 加入其混合溶液, 在搅拌 0.5 h 后将其静置 24 h, 并用甲醇将此混合物洗涤 3 遍。最后, 在 70 °C 的真空干燥箱中干燥 24 h, 即可制得 BI@ZIF-8 粒子。

1.1.2 EP、BI@ZIF-8/EP 涂层制备

将新戊二醇二缩水甘油醚 (NGDE) 和双酚 A 二缩水甘油醚 (BADGE) 混合均匀, 加入 BI@ZIF-8 粒子, 在机械搅拌 30 min 后加入固化剂 (D230), 超声处理 1 h。将制备的涂层均匀涂覆至 Q235 碳钢表面, 在室温 (25 °C) 静置 7 d 使其完全固化。纯环氧树脂涂层 (EP 涂层) 也使用相同方法制备。2 种涂层厚度均为 (90 ± 5) μm 。

1.2 ZIF-8、BI@ZIF-8 的表征

1.2.1 红外光谱测试

使用 Hoffen-10 红外光谱测试仪 (天津嘉鑫海机械设备有限公司) 对所制备的粒子在 400~4 000 cm^{-1} 范围内进行表面基团分析, 累计扫描 32 次。

1.2.2 XRD 测试

使用 Smart Lab III 衍射仪 (日本理学公司) 对制备样品进行 X 射线衍射 (XRD), 使用 Cu $\text{K}\alpha$ 辐射 ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) 在 5~40° 的范围内表征样品的结晶相, 电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 使用 Jade 进行相关物相搜索。

1.2.3 SEM 测试

ZIF-8、BI@ZIF-8 的表面形态由 FE-1050 扫描电子显微镜 (钢研纳克检测技术股份有限公司) 监测, 加速电压为 20 kV。在分析之前, 对其表面进行喷金使之具有导电性。

1.2.4 热重测试

使用 JB/T 6856—1993 型热重-差热分析仪 (上海盈诺精密仪器有限公司) 对 ZIF-8、BI@ZIF-8 进行热重测试。在氮气氛围 (流量为 10 cm^3/min) 下进行测试, 温度范围为 25~800 °C, 升温速率为 10 °C/min。

1.2.5 紫外测试

使用 TU1810 紫外可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限公司) 在波长为 10~800 nm 的范围内进行定量测试。根据物质含量与一定波长上吸收强度的正比关系测量溶液中某物质的含量。

1.3 BI@ZIF-8/EP 涂层的表征

1.3.1 附着力测试

基于 ASTM D4541-02 标准, 使用 XH-M 型拉脱式附着力测试仪 (北京天地星火科技发展有限公司) 进行附着力测试。测试所用钝子的直径为 20 mm, 每种测试样品在每个时间点选取 6 个位置进行附着力测试并取平均值。测试时间点为第 0、240、480、1 008 h。

1.3.2 形貌分析

测试参数同 1.2.3 节的 SEM 测试。

1.3.3 光泽度和色差测试

通过涂层失光率及色差评估涂层外观变化。使用 CS-300S 型光泽计 (杭州彩谱科技有限公司) 在 60° 入射角下测量不同浸泡周期的涂层表面光泽度。

$$\Delta G = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 为未老化涂层表面光泽度; A_1 为不同浸泡周期涂层表面光泽度。

涂层表面色差值使用 MS3003 型多角度分光测色仪 (广东三恩时智能科技有限公司) 进行测量。在每个样品选取 6 个位置测量色差后取平均值。

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (2)$$

式中: ΔE 为色差值; ΔL 为明暗差值; Δa 为红绿差值; Δb 为黄蓝差值。测试时间点为第 0、240、480、1 008 h。

1.3.4 电化学阻抗测试 (EIS)

在进行电化学测试之前, 进行 30 min 的开路电位测试, 待开路电位稳定后再进行电化学测试。使用 CS310 电化学测试系统 (武汉科思特仪器股份有限公司) 在 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz 频率范围内测量涂层的 EIS 光谱, 扰动电压为 20 mV。采用 Ag/AgCl 电极为参比电极以应对模拟高水压环境, 对电极为石墨电极, 电解质溶液为 3.5% (质量分数) NaCl 溶液。EIS 数据由 ZSimpWin 进行拟合分析。

1.3.5 红外光谱测试

测试参数同 1.2.1 节的红外光谱测试。

1.4 试验参数及方法

选择常压 (0.1 MPa) 和模拟深海压力 (6 MPa) 2 组试验压力。以 3.5% (质量分数) NaCl 溶液模拟海水, 使用水泵向高压釜中加水至设定压力。加压前

向釜中通入高纯氮气以调节溶解氧含量 (3.0 mg/L); 通过外接工业冷水机调节试验温度为 5 °C; 用 NaOH 溶液调节模拟海水的 pH 值至 8.0。为确保对比的有效性, 应保证测试变量的单一性, 在 0.1 MPa 下测试温度、浸泡溶液、溶解氧含量、pH 值均保持与深海测试条件一致。测试周期为 1 008 h。

2 结果与讨论

2.1 BI@ZIF-8 粒子表征

2.1.1 红外光谱分析

图 1 为 BI 和 ZIF-8、BI@ZIF-8 粒子的 FT-IR 光谱。其中, ZIF-8 上属于甲基环和咪唑环上的 C—H 键伸缩振动峰在 3 136 和 2 929 cm^{-1} 处被发现, 咪唑 C=N 键的特征峰在 1 579 cm^{-1} 处出现, C—N 键的伸缩振动峰在 1 145 和 995 cm^{-1} 处出现, Zn—N 键的伸缩振动峰在 421 cm^{-1} 处出现^[21,25-26]。BI@ZIF-8 粒子红外光谱的主要特征峰与 ZIF-8 一致, 除此之外, 可以在 1 268 cm^{-1} 处观察到苯环上 C—H 键的伸缩振动峰, 这说明 BI 被成功负载至 ZIF-8 中。

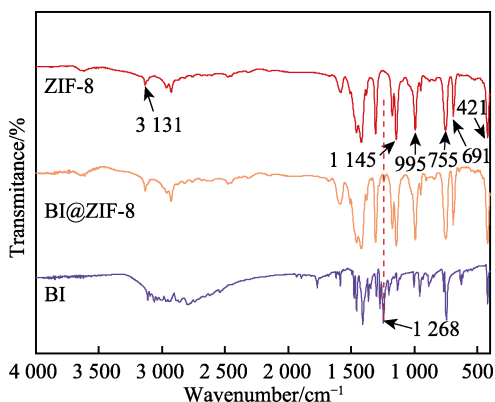


图 1 ZIF-8、BI@ZIF-8 粒子和 BI 的 FT-IR 光谱
Fig.1 FT-IR spectra of ZIF-8 BI@ZIF-8 and BI

2.1.2 X 射线衍射分析

图 2 为 ZIF-8 和 BI@ZIF-8 的 XRD 光谱。从 XRD

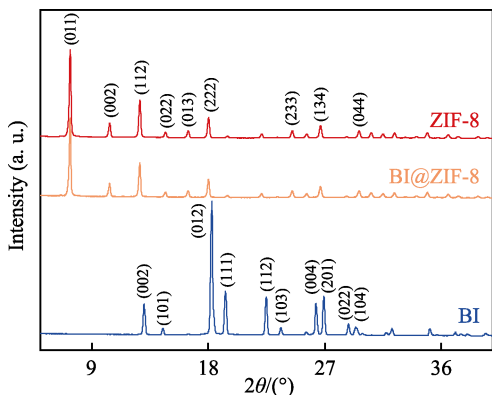
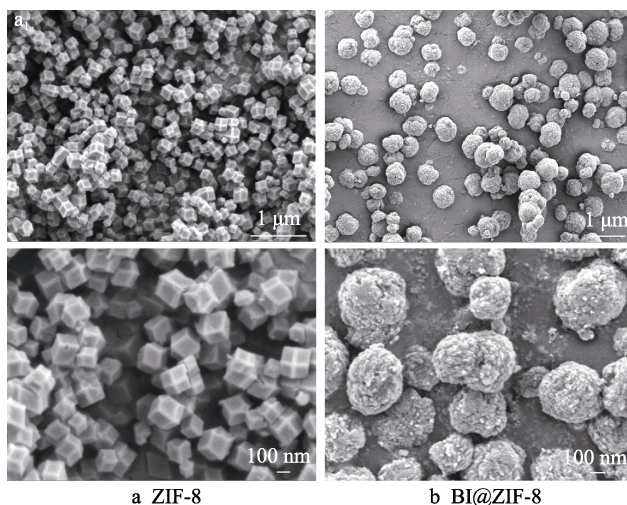


图 2 ZIF-8、BI@ZIF-8 和 BI 的 XRD 光谱
Fig.2 XRD spectra of ZIF-8, BI@ZIF-8 and BI

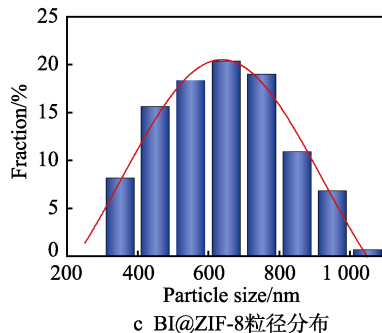
图谱中可以发现, ZIF-8 的主要衍射峰出现在 $2\theta=7^\circ$ 处。 $2\theta=10^\circ$ 、 12° 、 18° 处的衍射峰分别对应于 (011)、(002)、(112)、(222) 晶面^[27]。制备的 BI@ZIF-8 粒子同样具有高的结晶度和尖锐的衍射峰, 无多余杂峰出现, 说明合成的 BI@ZIF-8 粒子具有较高的纯净度。BI@ZIF-8 粒子的晶体形态与 ZIF-8 相似, 与 BI 衍射峰的位置均不相同, 间接说明了 BI 在没有破坏 ZIF-8 晶体结构的情况下被成功负载至 ZIF-8 中。

2.1.3 扫描电子显微镜分析

通过扫描电子显微镜对 ZIF-8、BI@ZIF-8 粒子的表面特征进行分析, 测试结果如图 3 所示。由图 3a 可知, 制备的 ZIF-8 粒子呈现出菱形十二面体形状, 粒子表面平整光滑, 粒径均一, 整体粒径在 100 nm 左右, 具有较高的结晶度和纯度。由图 3b 可知, 负载 BI 后的 BI@ZIF-8 粒子呈球状, 表面较为粗糙。结合图 3c 中 BI@ZIF-8 粒子的粒径分布图可以看出 BI 负载至 ZIF-8 后, BI@ZIF-8 粒子的平均粒径在 600 nm 左右, 整体粒径分布区间在 300~1 100 nm。BI@ZIF-8 粒子的粒径较 ZIF-8 粒子有所增加, 其原因是 BI 与 2-Melm 的配位竞争效应, 使得 Zn^{2+} 与 2-Melm 之间的成核点数量减少, 最终导致 BI@ZIF-8 粒子的粒径增大^[28-29]。



a ZIF-8 b BI@ZIF-8



c BI@ZIF-8 粒径分布

图 3 ZIF-8、BI@ZIF-8 的 SEM 图像和 BI@ZIF-8 粒子的粒径分布

Fig.3 SEM images of ZIF-8, BI@ZIF-8 and particle size distribution of BI@ZIF-8

2.1.4 热重分析

图 4 显示了 ZIF-8、BI 和 BI@ZIF-8 的 TGA 及 DTG 曲线。由图 4 可知, BI 在 132 °C 时开始分解, 当温度达到 262 °C 时 BI 完全分解。ZIF-8 具有良好的热稳定性, 在室温到 612 °C 的加热过程中, 质量损失率约为 7.1%, 少量的质量损失主要是由 ZIF-8 表面的水和甲醇蒸发造成的, 612 °C 后 ZIF-8 的失重主要是由内部羟基脱水反应引起的。

BI@ZIF-8 粒子的失重情况分为 2 个阶段: 第一阶段在 25~132 °C, 此阶段的 BI@ZIF-8 失重主要与样品表面水和溶剂的去除有关。第二阶段在 132~612 °C, 主要由缓蚀剂 BI 的质量损失造成。与此时 ZIF-8 7.1% 质量损失相比, 可以计算出 BI@ZIF-8 粒子中的 BI 含量为 18% (质量分数)。第三阶段是在 612~800 °C, 主要由 ZIF-8 内部羟基脱水引起。

2.1.5 紫外光谱分析

使用紫外可见分光光度计定量测定溶液中 BI 的含量以校准 BI 的标准曲线。分别制备了质量浓度为 32、16、8、4、2 mg/L 的 BI 标准溶液, 采用紫外可见分光光度法测定吸收强度。对数据进行线性拟合处理, 得到 BI 标准溶液曲线, 如图 5a 所示。由拟合结

果得到浓度 (Con) 与吸收强度 (Abs) 的关系式, 见式 (3)。

$$S_{\text{Abs}} = 0.044\ 54\ C_{\text{Con}} + 0.027\ 46 \quad (3)$$

图 5b 为 BI@ZIF-8 在不同 pH 值去离子水中的 BI 释放曲线。结果表明, BI 在 pH=7 的中性环境中释放量较低, 可有效避免 BI 在中性环境泄露。在 pH=5 和 10 的弱酸、弱碱性环境中具有较高释放量, 这使得当涂层/金属界面处发生电化学反应而引发 pH 变化时, BI 有较高的释放量, 可以减缓金属腐蚀。

2.2 BI@ZIF-8/EP 涂层表征

2.2.1 附着力分析

图 6 为不同静水压力下涂层附着力与浸泡时间的关系图。将 EP 涂层和 BI@ZIF-8/EP 涂层在 0.1 MPa 和 6 MPa 下开展浸泡试验, 每种样品测试 6 件, 并分别求取平均值。由图 6 可知, EP 涂层和 BI@ZIF-8/EP 涂层的初始附着力分别为: 8.64、8.74 MPa 和 9.16、8.98 MPa。BI@ZIF-8/EP 涂层具有更高的原始附着力, 其原因是 BI@ZIF-8/EP 涂层中 N 和 Zn 原子与金属表面的强烈相互作用, 并且 BI@ZIF-8 粒子中的咪唑基能增加环氧涂层交联密度, 降低侵蚀性粒子渗透速率^[30-31]。EP 涂层在 6 MPa 下附着力下降严重, 这

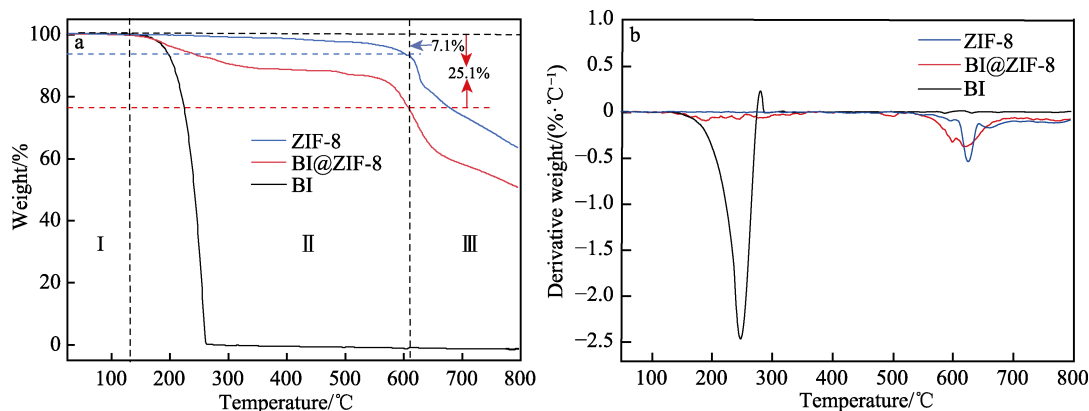


图 4 ZIF-8、BI@ZIF-8 和 BI 的 TGA (a) 和 DTG 曲线 (b)
Fig.4 TGA (a) and DTG (b) curves of ZIF-8, BI@ZIF-8 and BI

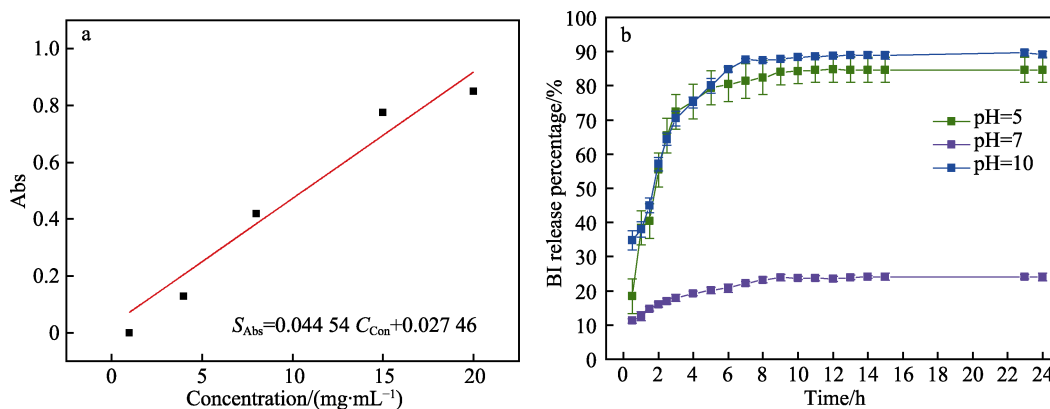


图 5 BI 标准溶液曲线 (a) 以及 BI@ZIF-8 在不同 pH 值的去离子水中的 BI 释放曲线 (b)
Fig.5 Standard solution curve of BI (a) and release curves of BI from BI@ZIF-8 in deionized water at different pH values (b)

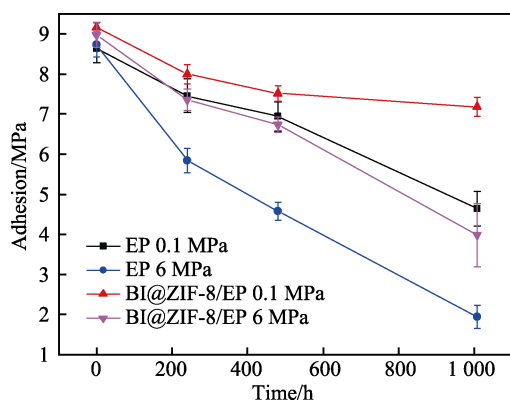


图 6 2 种静水压力下涂层附着力与浸泡时间的关系
Fig.6 Variation of adhesion of coatings with immersion time under two hydrostatic pressure

是由于侵蚀性粒子在压力作用下快速渗透至涂层和金属界面^[32-33], 涂层和碳钢之间的极性(如氢键)相互作用被破坏所致。最终在 1 008 h 时附着力降为 1.94 MPa, 损失率为 77.8%。0.1 MPa 下的 EP 涂层附着力在前 480 h 下降较慢, 这是因为环氧涂层能保持较好的防护作用。480 h 后由于界面处发生电化学反应, 附着力下降加快, 最终附着力降为 4.64 MPa, 损失率为 46.3%。

BI@ZIF-8/EP 涂层在 0.1 MPa 下浸泡 1 008 h 时附着力为 7.18 MPa, 损失率为 21.6%。这是因为 BI@ZIF-8 粒子释放的 BI 分子和 2-Melm 分子中 N 原子的孤电子对能与 Fe 原子空轨道结合形成致密氧化膜, 有效避免了侵蚀性粒子和金属基体直接接触。6 MPa 下 BI@ZIF-8/EP 涂层附着力在浸泡的前 240 h 下降较快, 这与 BI@ZIF-8 粒子的引入带来更多细小孔洞、侵蚀性粒子透过孔洞向涂层内部渗透加快有关, 1 008 h 时附着力为 3.98 MPa, 损失率为 55.7%, 仍能保持一定的屏障作用^[31]。

2.2.2 光泽度与色差分析

图 7a 为 2 种静水压力下涂层失光率随时间的变化图。由图可知, 2 种静水压力环境下 EP 涂层和

BI@ZIF-8/EP 涂层的失光率呈线性增长趋势, 6 MPa 下的 BI@ZIF-8/EP 涂层的失光率较高, 说明此时涂层缺陷较多, 表面较为粗糙。1 008 h 时 0.1 和 6 MPa 下 EP 涂层和 BI@ZIF-8/EP 涂层的失光率分别为 36.6%、43.8%和 33.7%、40.6%, 按照 GB/T 1766—2008 《色漆和清漆涂层老化的评级方法》中关于漆膜失光等级的评定方法, 均属于明显失光(3 级)。

图 7b 为 2 种静水压力下涂层色差随时间变化图。结果显示, 当测试压力为 0.1 MPa 时, EP 涂层在 240 h 时的色差值最低。在 480 h 时, 2 种涂层色差值几乎相同。此后, EP 色差值快速上升, 在第 1 008 h 时已经明显高于 BI@ZIF-8/EP 涂层。6 MPa 下的 BI@ZIF-8/EP 涂层始终具有更高的色差值。1 008 h 时 0.1 和 6 MPa 下 EP 涂层和 BI@ZIF-8/EP 涂层的色差值分别为 11.93、11.51 和 11.14、9.32, 均属于较大变色。

2.2.3 电化学阻抗谱分析

图 8 为 EP 涂层在 2 种静水压力下浸泡不同时间的 Nyquist 图及拟合结果。如图 8a 所示, 试验 0.5 h 时, EP 涂层在 2 种静水压力下的 Nyquist 图均呈现出一个高阻抗的单容抗弧^[34-35]。使用图 9a 中等效电路对 EIS 数据进行拟合, 其中的 R_s 为溶液电阻, R_c 为涂层电阻, Q_c 为涂层电容。表 1 和表 2 分别为拟合 2 种静水压力下涂层 EIS 结果的电化学参数, 表 3 为 2 种静水压力下 EP 涂层和 BI@ZIF-8/EP 涂层阻抗值随浸泡时间的变化。当浸泡时间为 240 h 时, 0.1 MPa 下 EP 涂层低频区阻抗模值降至 $2.19 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 涂层仍具有较好的防护性能。虽然在 Nyquist 图中并未显现出 240 与 96 h 的明显变化, 但从拟合电路来看, 浸泡 240 h 时的 EIS 数据采用图 9b 进行等效电路分析误差较为合理, Q_{dl} 和 R_{ct} 分别为双电层电容和电荷转移电阻。说明此时腐蚀性粒子已经透过涂层微小缺陷, 涂层/金属界面处已经发生了腐蚀电化学反应^[36]。然而, 界面处电化学反应面积很小, 电化学反应强度也很弱, 与电化学反应相关的时间常数以及与涂层物理阻抗相关的时间常数在数量级上非常接近, 所以在表观上只呈现出一个时间常数^[37-38]。

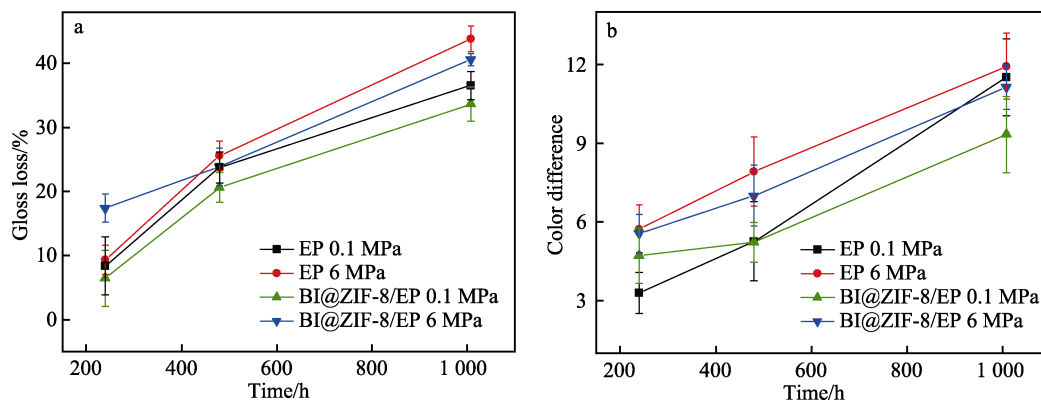


图 7 2 种涂层在 2 种静水压力下失光率 (a) 和色差 (b) 随时间的变化
Fig.7 Plot of gloss loss ratio (a) and color difference (b) with time for two coatings under two hydrostatic pressure

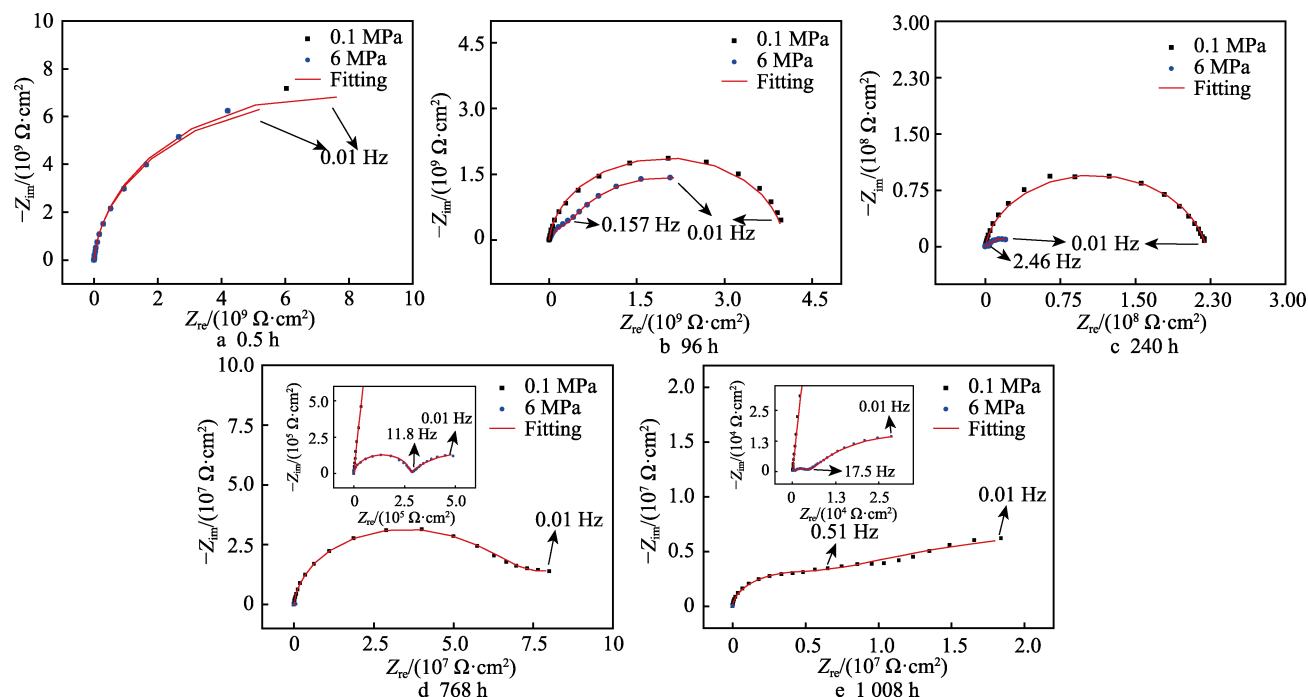


图 8 EP 涂层在 2 种静水压力下浸泡不同时间的 Nyquist 图及拟合结果
Fig.8 Nyquist plots and fitting results of EP coatings immersed for different time under two hydrostatic pressure

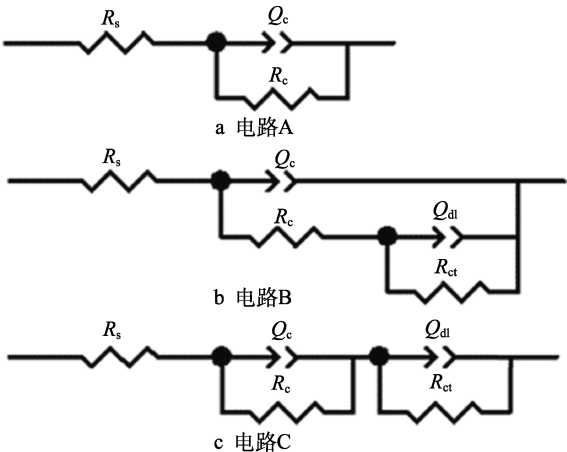


图 9 不同试验条件下的等效电路
Fig.9 Equivalent circuit under different test conditions:
a) circuit A; b) circuit B; c) circuit C

6 MPa 下 EP 涂层 EIS 响应表现为明显的双容抗弧, 阻抗值下降至 $2.21 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 涂层防护性能下降明显。改用图 9c 中的等效电路对 EIS 数据进行拟合。 Q_c 与 R_c 贡献了高频端的时间常数, Q_{dl} 和 R_{ct} 贡献了低频端的时间常数^[39-42]。高频区容抗弧的半径小于低频区容抗弧半径, 说明界面处的腐蚀电化学反应为主要控制步骤^[43]。当浸泡至 768 h 时, 0.1 MPa 下的 Nyquist 图中出现了明显双容抗弧, 阻抗值下降至 $8.02 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 说明电化学反应区域变大, 腐蚀程度加深。如图 8d 所示, 6 MPa 下的 Nyquist 图低频区半径减小, 这与腐蚀产物积累导致堵塞涂层缺陷有关^[44]。随着浸泡时间延长至 1 008 h 时, 0.1 MPa 下的金属表面电化学反应继续加剧, EP 涂层阻抗值最终降低至 $1.90 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 防护性能减弱。而此时 6 MPa 下 EP 涂层的阻抗值已经降为 $3.23 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 说明其防护能力完全丧失。

表 1 EP 涂层在 2 种静水压力下浸泡不同时间的电化学参数拟合结果
Tab.1 Fitting results for the main electrochemical parameters of EP coatings immersed for different time under two hydrostatic pressure

Conditions	Time/h	$R_c/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_c/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	n_1	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl}/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	n_2
0.1 MPa	0.5	1.46×10^{10}	9.28×10^{-10}	0.96	—	—	—
	96	4.01×10^9	2.27×10^{-10}	0.95	—	—	—
	240	5.96×10^7	9.37×10^{-10}	0.96	1.96×10^8	4.74×10^{-10}	0.71
	768	2.49×10^7	7.87×10^{-9}	0.96	1.61×10^8	9.78×10^{-8}	0.35
	1 008	3.95×10^6	8.26×10^{-9}	0.95	3.76×10^7	1.27×10^{-7}	0.40
6 MPa	0.5	1.39×10^{10}	9.20×10^{-10}	0.96	—	—	—
	96	3.38×10^9	3.16×10^{-9}	0.89	3.26×10^8	1.66×10^{-9}	0.88
	240	3.41×10^6	4.18×10^{-9}	0.98	2.33×10^7	2.09×10^{-7}	0.91
	768	2.78×10^5	1.47×10^{-9}	0.95	5.13×10^5	1.47×10^{-5}	0.61
	1 008	5.61×10^3	5.62×10^{-6}	0.44	5.60×10^4	1.17×10^{-4}	0.62

表 2 BI@ZIF-8/EP 涂层在 2 种静水压力下浸泡不同时间的电化学参数拟合结果
Tab.2 Fitting results for the main electrochemical parameters of BI@ZIF-8/EP coatings immersed for different time under two hydrostatic pressure

Conditions	Time/h	$R_c/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_c/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	n_1	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{ct}/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	n_2
0.1 MPa	0.5	1.16×10^{10}	1.97×10^{-10}	0.93	—	—	—
	96	8.92×10^9	1.29×10^{-9}	0.95	—	—	—
	240	4.53×10^8	1.01×10^{-9}	0.98	1.28×10^{10}	7.40×10^{-10}	0.73
	768	7.13×10^7	9.35×10^{-8}	0.97	6.10×10^8	8.10×10^{-9}	0.68
	1 008	5.69×10^7	8.48×10^{-8}	0.97	4.32×10^8	3.65×10^{-9}	0.72
6 MPa	0.5	1.04×10^{10}	2.31×10^{-10}	0.98	—	—	—
	96	3.68×10^8	1.97×10^{-10}	0.97	3.80×10^9	6.30×10^{-10}	0.71
	240	5.11×10^7	9.61×10^{-9}	0.97	7.29×10^8	9.03×10^{-8}	0.61
	768	1.90×10^7	1.92×10^{-8}	0.97	2.07×10^8	1.02×10^{-8}	0.69
	1 008	3.98×10^5	1.40×10^{-5}	0.98	3.99×10^6	7.20×10^{-6}	0.77

表 3 2 种静水压力下 EP 涂层和 BI@ZIF-8/EP 涂层阻抗值随浸泡时间的变化
Tab.3 Variation of impedance values of EP coating and BI@ZIF-8/EP coating with immersion time under two hydrostatic pressure

Coating type	Conditions	Impedance values/ $(\Omega \cdot \text{cm}^2)$				
		0.5 h	96 h	240 h	768 h	1 008 h
EP coatings	0.1 MPa	9.38×10^9	3.97×10^9	2.19×10^8	8.02×10^7	1.90×10^7
	6 MPa	8.16×10^9	2.46×10^9	2.21×10^7	4.96×10^5	3.23×10^4
BI@ZIF-8/EPcoatings	0.1 MPa	7.62×10^9	7.17×10^9	5.50×10^9	5.97×10^8	4.85×10^8
	6 MPa	1.50×10^{10}	4.09×10^9	7.07×10^8	4.58×10^8	4.39×10^6

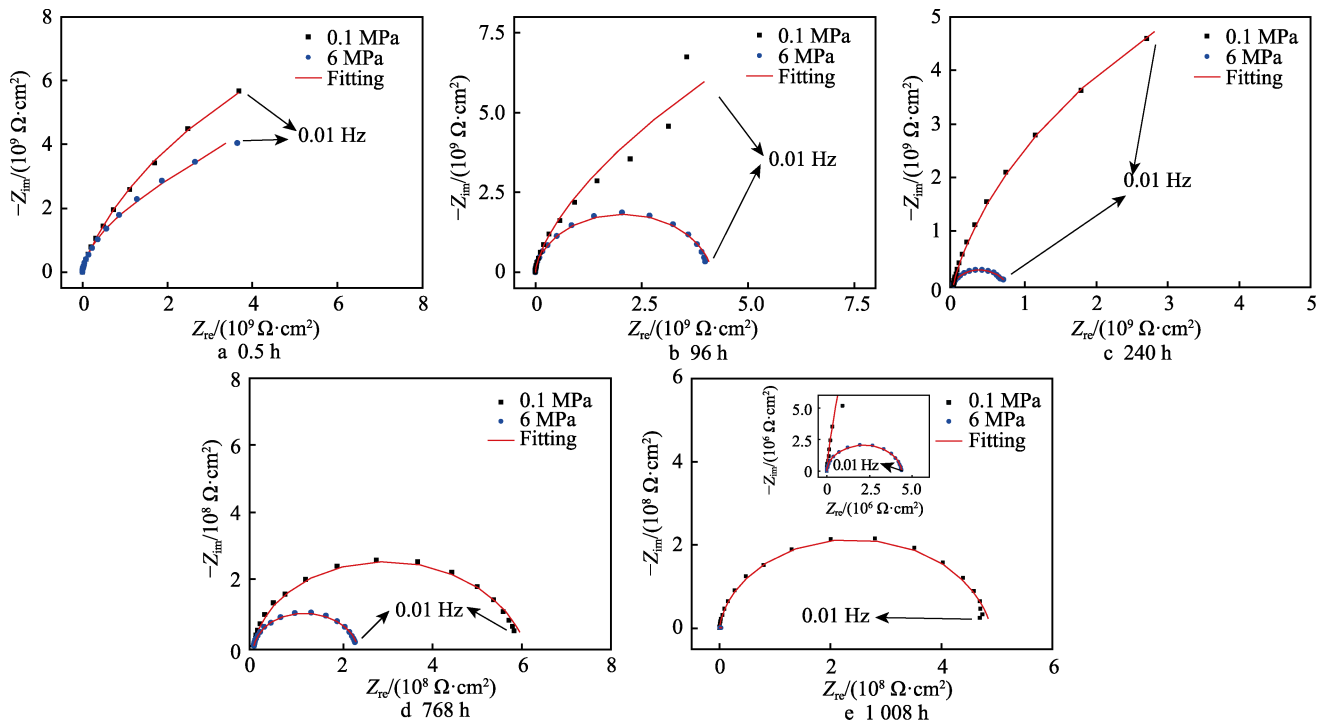


图 10 BI@ZIF-8/EP 涂层在 2 种静水压力下浸泡不同时间的 Nyquist 图及拟合结果
Fig.10 Nyquist plots and fitting results of BI@ZIF-8/EP coatings immersed for different time under two hydrostatic pressure

BI@ZIF-8/EP 涂层在 2 种静水压力下浸泡不同时间的 Nyquist 图及拟合结果如图 10 所示。在测试 0.5 h 时, 2 种静水压力下 BI@ZIF-8/EP 涂层的 Nyquist 图无明显差异, 说明此时压力的影响效果不明显, 均采

用图 9a 的等效电路对 EIS 数据进行拟合。在测试至第 96 h 时, 6 MPa 下 BI@ZIF-8/EP 涂层的 Nyquist 图中只表现出一个半径较大的单容抗半圆弧, 但采用图 9b 的等效电路误差更小, 说明在压力作用下, 侵

蚀性粒子已经渗透至涂层/金属界面处, 由图 11 的 Bode 图可知, 其低频阻抗值降至 $4.09 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而 6 MPa 下 EP 涂层的阻抗值为 $2.46 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 说明在 BI@ZIF-8 粒子的作用下, 界面处的电化学反应被有效抑制。如图 10c 所示, 当浸泡时间为 240 h 时, 2 种静水压力下的 EIS 数据均采用图 9b 中等效电路进行拟合。6 MPa 下 BI@ZIF-8/EP 涂层的 Nyquist 图表现为一个明显的双容抗弧, 阻抗值为 $7.07 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而 0.1 MPa 下 BI@ZIF-8/EP 涂层的阻抗仍然大于 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 这与深海压力加速了侵蚀性粒子向涂层/金属界面的渗透有关。在第 768 h 时, 6 MPa 下 BI@ZIF-8/EP 涂层的低频区阻抗值下降不明显, 波动较小, 这与 BI 分子和 2-Melm 分子中 N 原子的孤电子对与 Fe 原子的空轨道在金属基体表面形成了吸附膜及 Zn^{2+} 与 OH 在金属基体表面形成了沉积膜有关, 此时的自愈过程与腐蚀破坏之间处于一定的平衡状态^[45]。测试 1 008 h, 0.1 MPa 下 BI@ZIF-8/EP 涂层阻抗值下降不明显, 最终降为 $4.85 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。6 MPa 下 BI@ZIF-8/EP 涂层的低频阻抗值发生明显下降, 阻抗值降低为 $4.39 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 说明在浸泡 1 008 h 后, BI@ZIF-8/EP 涂层中 BI@ZIF-8 粒子的作用减弱, 涂层/金属界面处电化学反应加剧。

图 12 为 2 种静水压力下 EP 涂层和 BI@ZIF-8/EP 涂层的涂层电阻 (R_c) 随浸泡时间的变化。由图 12

可知, 0.1 MPa 下, BI@ZIF-8 粒子的加入导致 BI@ZIF-8/EP 涂层 R_c 下降缓慢。在浸泡 1 008 h 时 EP 涂层的 R_c 比 BI@ZIF-8/EP 涂层低一个数量级, 两者的 R_c 分别为 1.90×10^7 和 $4.85 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 说明 BI@ZIF-8/EP 涂层的防护性能更优。

6 MPa 下 EP 涂层的 R_c 迅速下降, 1 008 h 时 R_c 降至 $5.61 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 涂层阻隔能力基本丧失。而 BI@ZIF-8/EP 涂层的 R_c 值为 $3.98 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。说明 BI@ZIF-8 的加入能有效提高涂层的防护性能, 显著延长涂层使用寿命, 有效抑制了涂层的腐蚀电化学反应。

2.2.4 SEM 及腐蚀产物成分分析

图 13 为 EP 涂层和 BI@ZIF-8/EP 涂层在 0.1 MPa 下浸泡不同时间涂层底面的 SEM 图像。当 EP 涂层和 BI@ZIF-8/EP 涂层在 NaCl 溶液中浸泡 240 h 时, 2 种涂层表面均较为平整, 无凹坑、孔洞出现。随着浸泡时间延长至 1 008 h, EP 涂层表面变得凹凸不平, 大部分区域变得蓬松, 并伴有 $1.5 \mu\text{m}$ 左右的孔洞出现, 说明涂层下电化学反应的区域和强度较大。而 BI@ZIF-8/EP 涂层在浸泡 1 008 h 后, 如图 13b₂ 所示, 涂层表面变得粗糙, 但并未观察到明显孔洞, 这主要与咪唑基可改善环氧涂层固化程度、增强环氧涂层交联密度以及降低侵蚀性粒子向涂层和涂层/金属界面扩散速率有关。

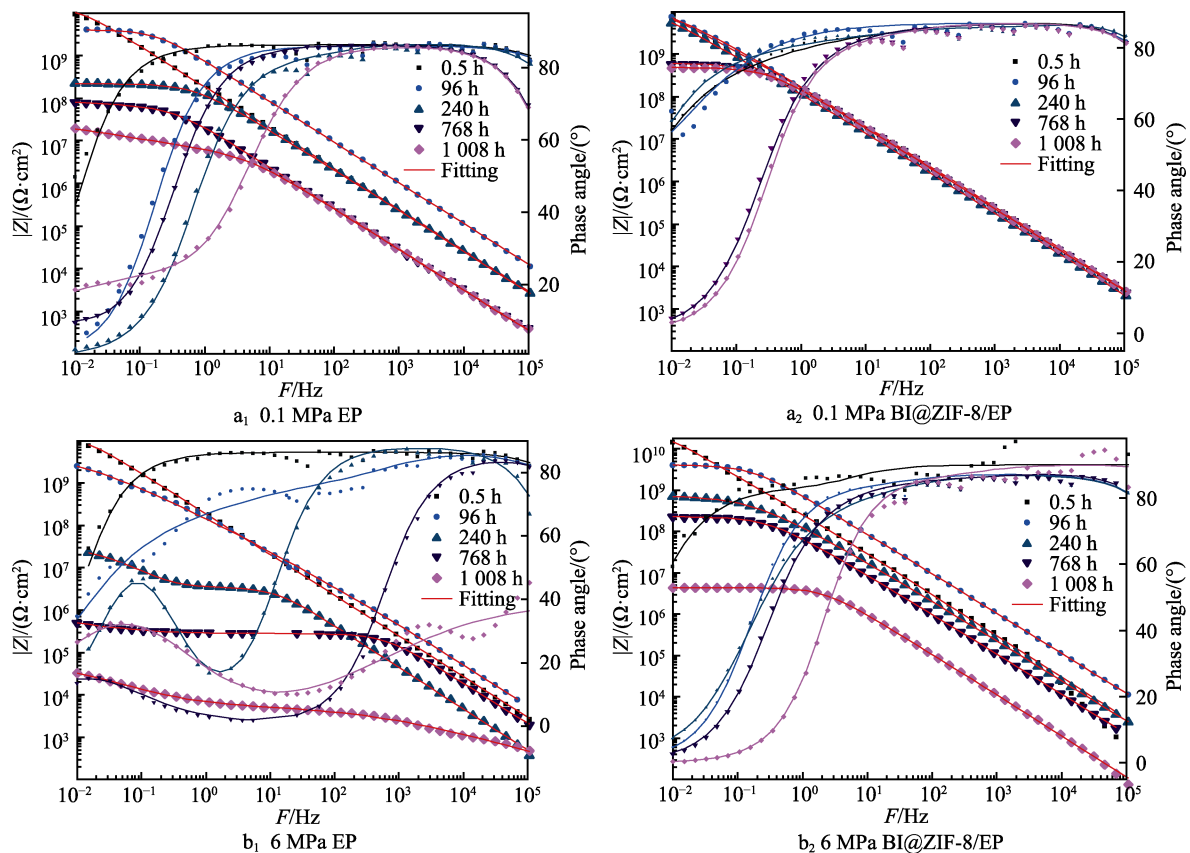


图 11 2 种静水压力下 2 种涂层的 Bode 图及拟合结果

Fig.11 Bode plots and fitting results of EP coatings and BI@ZIF-8/EP coatings under two hydrostatic pressure

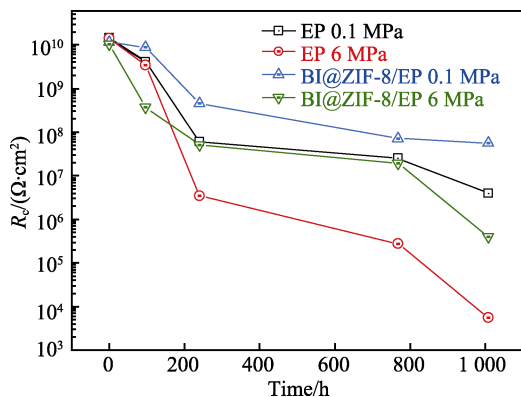


图 12 2种静水压力下 EP 涂层和 BI@ZIF-8/EP 涂层的涂层电阻 (R_c) 随浸泡时间的变化

Fig.12 Variation of coating resistance (R_c) with immersion time for EP coatings and BI@ZIF-8/EP coatings under two hydrostatic pressure

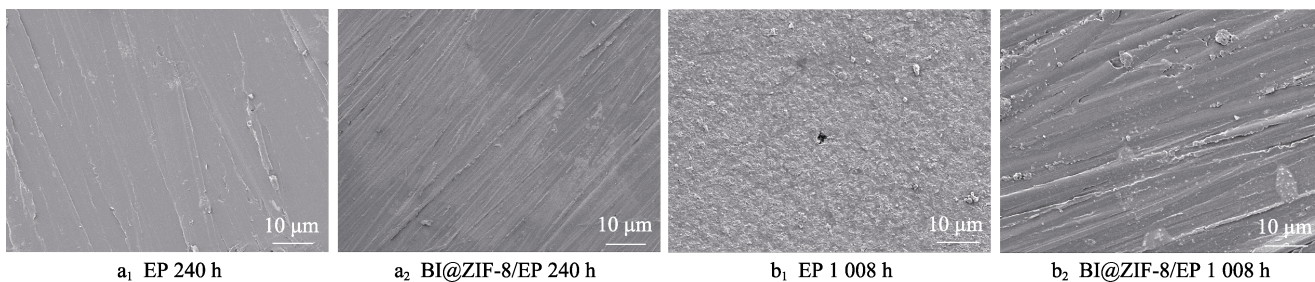


图 13 2种涂层在 0.1 MPa 下浸泡时涂层底面的 SEM 图像

Fig.13 SEM images of the bottom surface of coatings immersion under 0.1 MPa

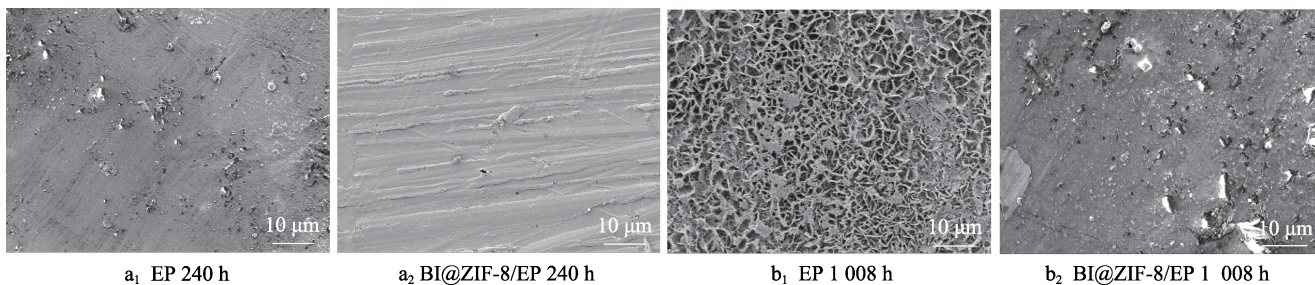


图 14 2种涂层在 6 MPa 下浸泡时涂层底面的 SEM 图像

Fig.14 SEM images of the bottom surface of coatings immersion under 6 MPa

图 15 为 0.1 和 6 MPa 条件下浸泡 1 008 h 后金属基体的 SEM 图像。在 0.1 MPa 条件下浸泡 1 008 h 后, 如图 15a₁ 所示, EP 涂层下金属基体表面出现明显的黑色腐蚀产物。BI@ZIF-8/EP 涂层下金属基体表面较为光滑。在 6 MPa 条件下浸泡 1 008 h 后, 如图 15b₁ 所示, EP 涂层下金属基体表面被腐蚀产物所覆盖, 腐蚀产物均匀地分布在金属基体表面, 金属基体腐蚀程度较为严重。由图 16 中腐蚀产物的 Raman 光谱可知, EP 涂层下金属基体的腐蚀产物在 224、682、1 304 cm^{-1} 处分别出现了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-FeOOH}$ 的特征峰, 在 295 和 396 cm^{-1} 处出现了 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的特征峰^[46]。因此 EP 涂层下腐蚀产物由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 $\alpha\text{-FeOOH}$ 组成。EP 涂层下锈层放大形貌见图 15c₁, 推断腐蚀产物主要成分为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。

图 14 为 EP 涂层和 BI@ZIF-8/EP 涂层在 6 MPa 下浸泡不同时间涂层底面的 SEM 图像。当 EP 涂层和 BI@ZIF-8/EP 涂层在 6 MPa 下浸泡 240 h 时, 如图 14a₁ 所示, EP 涂层表面较为粗糙, 并伴有大量孔洞出现, 表面出现了少量腐蚀产物, 说明此时金属基体已经发生了腐蚀反应。而 BI@ZIF-8/EP 涂层表面大部分区域保持平整光滑, 出现了少数直径在 1 μm 左右的孔洞。当浸泡时间延长至 1 008 h 时, EP 涂层和 BI@ZIF-8/EP 涂层表现出巨大差异, EP 涂层表面被大量腐蚀产物覆盖, 表明涂层劣化严重, 这与 EIS 测试结果一致。而 BI@ZIF-8/EP 涂层表面变得粗糙且出现较多孔洞, 但相对 EP 涂层, 其劣化程度较轻, 这主要与 2-Melm 分子和 BI 分子的作用有关。

这是由于早期形成的铁锈在高水压环境中长期存在, 在缺氧的高浓度 Cl^- 作用下铁锈转化为针铁矿 ($\alpha\text{-FeOOH}$)^[47]。研究表明 $\alpha\text{-FeOOH}$ 化学性质相对稳定, 往往在腐蚀后期出现^[48]。如图 15b₂ 和图 15c₂ 所示, BI@ZIF-8/EP 涂层下金属基体出现黑色腐蚀产物。腐蚀产物的 Raman 光谱中 682、752、1 440 cm^{-1} 处分别对应 Fe_3O_4 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征峰。此时腐蚀产物还未转化为较稳定的腐蚀产物 $\alpha\text{-FeOOH}$, 说明 BI@ZIF-8/EP 涂层下金属基体腐蚀程度较轻^[49-50], 原因是 BI 分子和 2-Melm 分子中 N 原子的孤电子对与 Fe 原子的空轨道在金属基体表面形成吸附膜, Zn^{2+} 和 OH^- 反应在金属基体表面生成沉积膜, 进而减缓了金属腐蚀。图 17 为 6 MPa 条件下 EP 涂层和 BI@ZIF-8/EP 涂层下金属基体腐蚀产物的 EDS 图,

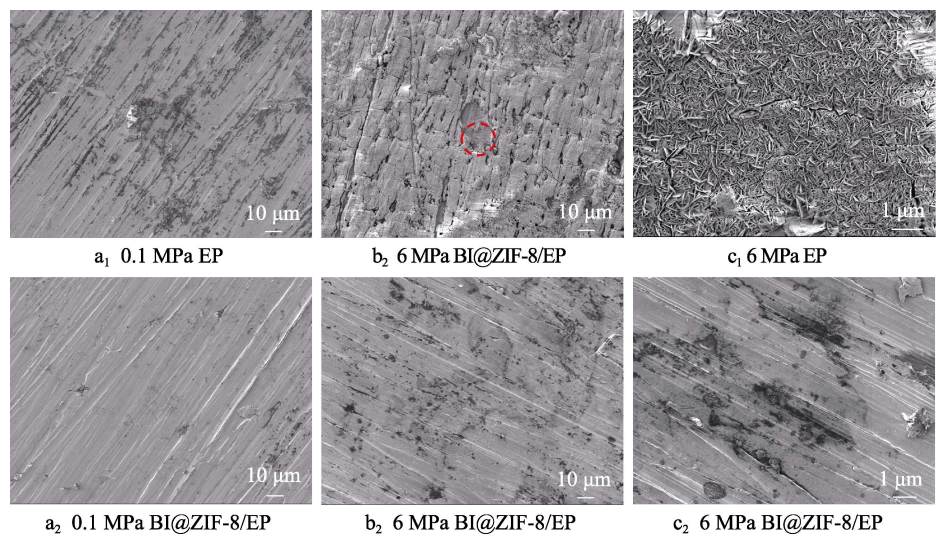


图 15 浸泡 1 008 h 时 2 种涂层下金属基体的 SEM 图像
Fig.15 SEM images of metal substrate with 2 coatings for 1 008 h of immersion

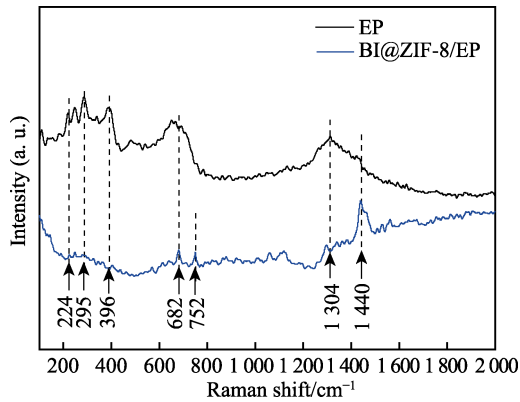


图 16 6 MPa 条件下金属基体表面腐蚀产物的 Raman 光谱
Fig.16 Raman spectrum of corrosion products on metal substance under 6 MPa

可以发现 BI@ZIF-8/EP 涂层下腐蚀产物中有明显且均匀的 Zn 和 N 元素分布, 这说明 BI@ZIF-8 粒子在涂层中均匀分布, 当涂层产生微小缺陷时释放 BI, 在金属表面生成缓蚀剂吸附膜与沉积膜, 实现了缺陷处的损伤自修复, 有效避免了缺陷处大面积腐蚀。

2.2.5 红外分析

图 18 为在 2 种静水压力下 BI@ZIF-8/EP 涂层和 EP 涂层的 FT-IR 光谱。如图 18a 所示, 2 932 cm⁻¹ 处为—CH₃ 对称伸缩振动峰, 2 858 和 1 458 cm⁻¹ 处分别属于—CH₂ 的对称和不对称伸缩振动峰, 双酚 A 中苯环对位取代基吸收峰在 1 506 和 830 cm⁻¹ 处出现, 在 1 246 cm⁻¹ 处出现芳香族醚键 (Ar—O—R) 伸缩

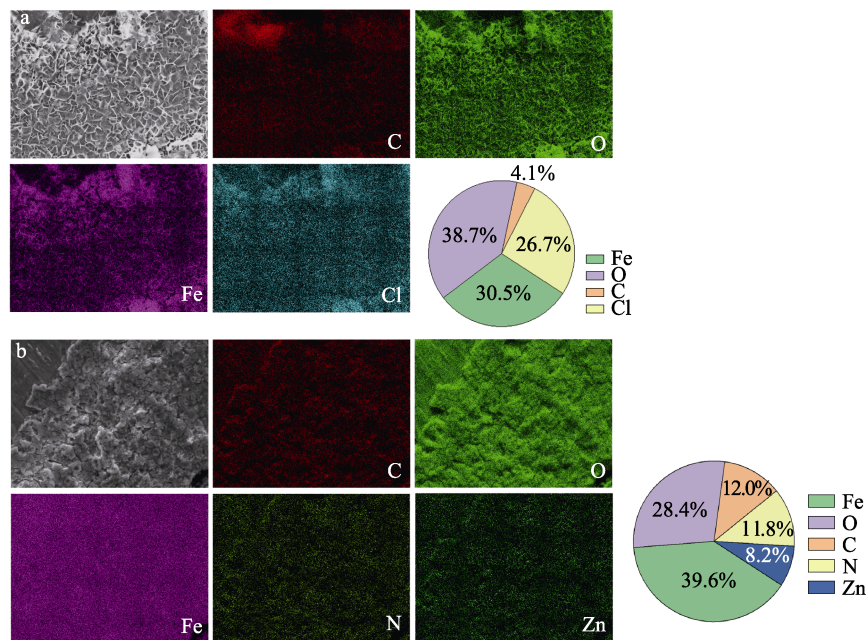


图 17 6 MPa 条件下 EP 涂层 (a) 和 BI@ZIF-8/EP 涂层 (b) 下金属基体腐蚀产物的 EDS 图
Fig.17 EDS diagrams of corrosion products on metal substance under EP coatings (a) and BI@ZIF-8/EP coatings (b) under 6 MPa

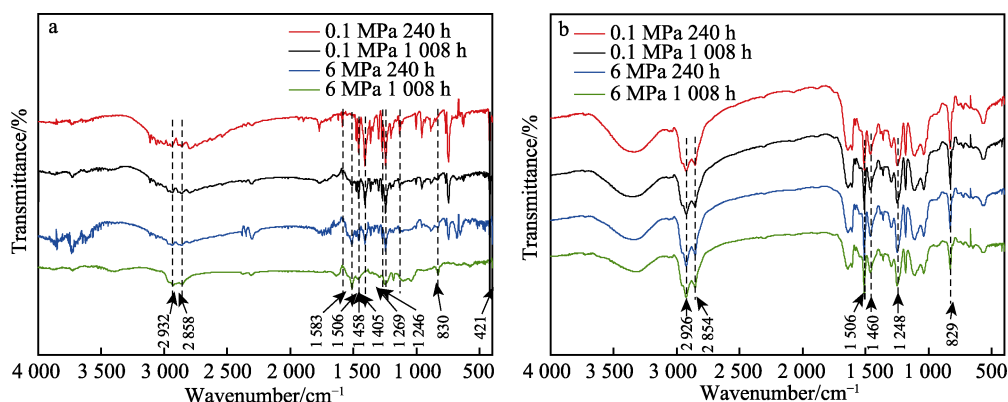


图 18 2 种静水压力下 BI@ZIF-8/EP 涂层 (a) 和 EP 涂层 (b) 的 FT-IR 光谱图
Fig.18 FT-IR spectra of BI@ZIF-8/EP coating (a) and EP coating (b) under two hydrostatic pressure

振动吸收峰^[51-52]。同时,在 421 cm^{-1} 处发现 ZIF-8 中 Zn—N 键的伸缩振动峰,BI 中苯环上 C—H 键的伸缩振动峰在 $1\,269\text{ cm}^{-1}$ 处出现。在浸泡 1 008 h 后,2 种涂层特征峰强度均表现为主要特征峰强度的降低,表明涂层的退化机制不受压力影响。当浸泡 1 008 h 时, 421 和 $1\,269\text{ cm}^{-1}$ 处 BI 的特征峰强度降低明显,表明涂层中 BI 含量减少,证明了 BI 在浸泡过程中被释放。

3 结论

1) 2 种静水压力下 BI@ZIF-8/EP 涂层的附着力更高,其原因是 ZIF-8 粒子中的咪唑基增加了环氧涂层交联密度,降低了侵蚀性粒子渗透速率。

2) 高静水压能显著加速侵蚀性粒子向涂层内部扩散,可以加速有机涂层失效进程。

3) 在同等压力条件下, BI@ZIF-8/EP 涂层的防护效果更优,原因是 BI 分子和 2-Melm 分子中 N 原子孤电子对与 Fe 原子空轨道在金属基体表面形成吸附膜, Zn^{2+} 与 OH^- 在金属基体表面形成沉积膜,有效减少了涂层下电化学反应面积和强度。

4) 在高静水压力下, EP 涂层下金属的腐蚀程度更大,腐蚀产物以高稳定性的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 为主。

参考文献:

[1] GOTO K, FUKUHARA T, KONDO S, et al. Deep-Sea Observation for Environmental Impact Assessment: For the Development of Marine Mineral Resources[J]. BUTSURI-TANSA (Geophysical Exploration), 2020, 73: 64-73.
[2] 方银霞, 包更生, 金翔龙. 21 世纪深海资源开发利用的展望[J]. 海洋通报, 2000, 19(5): 73-78.
FANG Y X, BAO G S, JIN X L. Prospects for the Exploitation and Utilization of Deep-Sea Resources in the 21 St Century[J]. Marine Science Bulletin, 2000, 19(5): 73-78.
[3] CUI W C, HU Y, GUO W, et al. Reprint of a Preliminary

Design of a Movable Laboratory for Hadal Trenches[J]. Methods in Oceanography, 2014, 10: 178-193.

- [4] LIU F, CUI W C, LI X Y. China's First Deep Manned Submersible, JIAOLONG[J]. Science China Earth Sciences, 2010, 53(10): 1407-1410.
[5] BELLINGHAM J G. Have Robot, Will Travel[J]. Methods in Oceanography, 2014, 10: 5-20.
[6] BALLARD R D, BRYAN W B, HEIRTZLER J R, et al. Manned Submersible Observations in the FAMOUS Area: Mid-Atlantic Ridge[J]. Science, 1975, 190(4210): 103-108.
[7] SANAEI Z, SHAMSIPUR A, RAMEZANZADEH B. Manipulating a Smart Multi-Functional Nano-Carrier Based on L-Cysteine-GO-ZIF67@ZIF8 Core@shell MOFs-LDH for Designing an Excellent Self-Healing Coating[J]. Applied Materials Today, 2023, 30: 101718.
[8] GUO C B, LIAN Y B, HUANG C, et al. Sustained-Release System Based on BTA@MOF-5 for Self-Healing Coating Application[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 654: 130139.
[9] TOMIĆ N Z, MUSTAPHA A N, ALMHEIRI M, et al. Advanced Application of Drying Oils in Smart Self-Healing Coatings for Corrosion Protection: Feasibility for Industrial Application[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 172: 107070.
[10] BI Z X, GAO F J, LIU M, et al. Multifunctional Self-Healing Coatings with Orderly Distributed Microcapsules Aligned by Magnetic Field[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 138250.
[11] EIVAZ MOHAMMADLOO H, MIRABEDINI S M, PEZESHK-FALLAH H. Microencapsulation of Quinoline and Cerium Based Inhibitors for Smart Coating Application: Anti-Corrosion, Morphology and Adhesion Study[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 137: 105339.
[12] CHEN Z H, YANG W Z, CHEN Y, et al. Smart Coatings Embedded with Polydopamine-Decorated Layer-by-Layer Assembled SnO_2 Nanocontainers for the Corrosion Protection of 304 Stainless Steels[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 579: 741-753.
[13] AN S, LEE M W, YARIN A L, et al. A Review on Corro-

- sion-Protective Extrinsic Self-Healing: Comparison of Microcapsule-Based Systems and those Based on Core-Shell Vascular Networks[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 344: 206-220.
- [14] LEE H I A, CHAN E S, CHAI S P, et al. A Novel Repeated Self-Healing Epoxy Composite with Alginate Multi-core Microcapsules[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(18): 8470-8478.
- [15] HAN R, WANG F, REN T R. Fabrication of PH-Responsive Microcapsules by Precipitation Polymerization on Calcium Carbonate Templates[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129(6): 3601-3605.
- [16] CHEN Y X, WEI W, ZHU Y, et al. Synthesis of Temperature/pH Dual-Stimuli-Response Multicompartmental Microcapsules via Pickering Emulsion for Preprogrammable Payload Release[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(4): 4821-4832.
- [17] 董秀婷, 张文, 赵颂, 等. 金属有机骨架材料的复合成型[J]. *化学进展*, 2021, 33(12): 2173-2187.
- DONG X T, ZHANG W, ZHAO S, et al. Shaping Methods for Metal-Organic Framework Composites[J]. *Progress in Chemistry*, 2021, 33(12): 2173-2187.
- [18] 封红瑞, 李松涛, 霍晓兵, 等. ZIF-8 材料的制备及应用进展[J]. *化学通报*, 2021, 84(12): 1314-1322.
- FENG H R, LI S T, HUO X B, et al. Progress in the Preparation and Application of ZIF-8 Materials[J]. *Chemistry*, 2021, 84(12): 1314-1322.
- [19] LI C, ZHANG M M, DI X, et al. One-Step Synthesis of Pt@ZIF-8 Catalyst for the Selective Hydrogenation of 1, 4-Butynediol to 1, 4-Butenediol[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(9): 1555-1561.
- [20] DAI H M, XIA B Q, WEN L, et al. Synergistic Catalysis of AgPd@ZIF-8 on Dehydrogenation of Formic Acid[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 165: 57-62.
- [21] YANG C, XU W J, MENG X, et al. A PH-Responsive Hydrophilic Controlled Release System Based on ZIF-8 for Self-Healing Anticorrosion Application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 415: 128985.
- [22] YIN X X, MU P, WANG Q T, et al. Superhydrophobic ZIF-8-Based Dual-Layer Coating for Enhanced Corrosion Protection of Mg Alloy[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(31): 35453-35463.
- [23] LIU J, LI Z, ZHANG L W, et al. Degradation Behavior and Mechanism of Polyurethane Coating for Aerospace Application under Atmospheric Conditions in South China Sea[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 136: 105310.
- [24] XIE J, LU Z H, ZHOU K, et al. Researches on Corrosion Behaviors of Carbon Steel/Copper Alloy Couple under Organic Coating in Static and Flowing Seawater[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 166: 106793.
- [25] REN B H, CHEN Y N, LI Y Q, et al. Rational Design of Metallic Anti-Corrosion Coatings Based on Zinc Gluconate@ZIF-8[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123389.
- [26] ZHOU C L, LI Z, LI J, et al. Epoxy Composite Coating with Excellent Anticorrosion and Self-Healing Performances Based on Multifunctional Zeolitic Imidazolate Framework Derived Nanocontainers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123835.
- [27] 龙厚昂. Au@ZIF-8 复合催化剂的制备及其催化性能的研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2022.
- LONG H A. Study on the Preparation and Catalytic Performance of Au@ZIF-8 Composite Catalyst[D]. Yantai: Yantai University, 2022.
- [28] TROYANO J, CARNÉ-SÁNCHEZ A, AVCI C, et al. Colloidal Metal-Organic Framework Particles: The Pioneering Case of ZIF-8[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(23): 5534-5546.
- [29] LUO Y C, FAN S Y, YU W Q, et al. Fabrication of Au₂₅(SG)₁₈-ZIF-8 Nanocomposites: A Facile Strategy to Position Au₂₅(SG)₁₈ Nanoclusters Inside and Outside ZIF-8[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(6): 1704576.
- [30] LI H, QIANG Y J, ZHAO W J, et al. 2-Mercaptobenzimidazole-Inbuilt Metal-Organic-Frameworks Modified Graphene Oxide towards Intelligent and Excellent Anti-Corrosion Coating[J]. *Corrosion Science*, 2021, 191: 109715.
- [31] LIU C, MULLINS M, HAWKINS S, et al. Epoxy Nanocomposites Containing Zeolitic Imidazolate Framework-8[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(1): 1250-1257.
- [32] SCHMIDT R G, BELL J P. Epoxy Adhesion to Metals[M]//DUŠEK K, ed. *Epoxy Resins and Composites II*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005: 33-71.
- [33] RAMARATHNAM G, LIBERTUCCI M, SADOWSKI M, et al. Joining of Polymers to Metal[J]. *Welding Journal-New York*, 1992, 71: 483.
- [34] LIU J, LU Z H, ZHANG L W, et al. Studies of Corrosion Behaviors of a Carbon Steel/Copper-Nickel Alloy Couple under Epoxy Coating with Artificial Defect in 3.5 WT.% NaCl Solution Using the WBE and EIS Techniques[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 148: 105909.
- [35] LIU Y W, ZHOU X R, LYON S B, et al. An Organic Coating Pigmented with Strontium Aluminium Polyphosphate for Corrosion Protection of Zinc Alloy Coated Steel[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 102: 29-36.
- [36] TAN Y J, FWU Y, BHARDWAJ K. Electrochemical Evaluation of Under-Deposit Corrosion and Its Inhibition Using the Wire Beam Electrode Method[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(4): 1254-1261.
- [37] ZHANG J T, HU J M, ZHANG J Q, et al. Studies of Impedance Models and Water Transport Behaviors of Polypropylene Coated Metals in NaCl Solution[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2004, 49(4): 293-301.
- [38] ZHANG J T, HU J M, ZHANG J Q, et al. Studies of Water Transport Behavior and Impedance Models of Epoxy-Coated Metals in NaCl Solution by EIS[J]. *Progress in*

- Organic Coatings, 2004, 51(2): 145-151.
- [39] 刘杰, 王伟, 王佳. 结合 EIS 和 WBE 技术研究环氧涂层劣化[J]. 材料科学与工艺, 2013, 21(5): 33-39.
LIU J, WANG W, WANG J. Evaluation of the Deterioration of Epoxy Coating by EIS and WBE Techniques[J]. Materials Science and Technology, 2013, 21(5): 33-39.
- [40] 张伟, 王佳, 李玉楠, 等. WBE 联合 EIS 技术研究缺陷涂层下金属腐蚀[J]. 物理化学学报, 2010, 26(11): 2941-2950.
ZHANG W, WANG J, LI Y N, et al. Evaluation of Metal Corrosion under Defective Coatings by WBE and EIS Technique[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(11): 2941-2950.
- [41] LIU J, ZHANG L W, MU X L, et al. Studies of Electrochemical Corrosion of Low Alloy Steel under Epoxy Coating Exposed to Natural Seawater Using the WBE and EIS Techniques[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 111: 315-321.
- [42] KONG D, WANG Y, ZHANG W, et al. Correlation between Electrochemical Impedance and Current Distribution of Carbon Steel under Organic Coating[J]. Materials and Corrosion, 2012, 63(6): 475-480.
- [43] 曹京宜, 张寒露, 左禹, 等. 采用电化学交流阻抗等测试方法研究聚氨酯涂层在海水腐蚀环境中的失效机理[J]. 现代仪器, 2010, 16(5): 55-58.
CAO J Y, ZHANG H L, ZUO Y, et al. The Failure Mechanism of Polyurethane Coating in Corrosion Environment Studied with Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Modern Instruments, 2010, 16(5): 55-58.
- [44] 王晓辉, 李守彪, 李钊, 等. 流动海水环境中人工破损有机涂层的劣化过程研究[J]. 装备环境工程, 2018, 15(11): 102-108.
WANG X H, LI S B, LI Z, et al. Degradation Processes of Organic Coating with Artificial Defects in Flowing Seawater[J]. Equipment Environmental Engineering, 2018, 15(11): 102-108.
- [45] WANG W, WANG H L, ZHAO J, et al. Self-Healing Performance and Corrosion Resistance of Graphene Oxide-Mesoporous Silicon Layer-Nanosphere Structure Coating under Marine Alternating Hydrostatic Pressure[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361: 792-804.
- [46] THIBEAU R J, BROWN C W, HEIDERSBACH R H. Raman Spectra of Possible Corrosion Products of Iron[J]. Applied Spectroscopy, 1978, 32(6): 532-535.
- [47] MARCO J F, GRACIA M, GANCEDO J R, et al. Characterization of the Corrosion Products Formed on Carbon Steel after Exposure to the Open Atmosphere in the Antarctic and Easter Island[J]. Corrosion Science, 2000, 42(4): 753-771.
- [48] 徐程程. 深海模拟环境中 X80 钢腐蚀行为及防护技术研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2022.
XU C C. Study on Corrosion Behavior and Protection Technology of X80 Steel in Simulated Deep-Sea Environment[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2022.
- [49] 刘杰, 李相波, 王佳. 模拟深海压力对 2 种低合金钢腐蚀行为的影响[J]. 金属学报, 2011, 47(6): 697-705.
LIU J, LI X B, WANG J. Effect of Hydrostatic Pressure on the Corrosion Behaviors of Two Low Alloy Steels[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(6): 697-705.
- [50] LEIDHEISER H Jr, MUSIĆ S. The Atmospheric Corrosion of Iron as Studied by Mössbauer Spectroscopy[J]. Corrosion Science, 1982, 22(12): 1089-1096.
- [51] 王海峰, 刘垚, 张进, 于海燕, 张庆新, 端羧基丁腈橡胶改性酚醛型环氧树脂的性能研究[J]. 热固性树脂, 2018, 33: 35-39.
WANG H, LIU Y, ZHANG J, et al. Study on the Properties of Carboxyl-Terminated Liquid Nitrile Rubber Modified Phenolic Epoxy Resin[J]. Thermosetting Resin, 2018, 33: 35-39.
- [52] 颜晨曦, 曹建平, 于洋. 大气环境下环氧涂层的老化行为及防护性能[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(6): 50-56.
YAN C X, CAO J P, YU Y. Aging Behavior and Protective Performance of Epoxy Coating in Atmospheric Environment[J]. Plating and Finishing, 2021, 43(6): 50-56.