

碳钢表面生长不同阳离子层状双金属氢氧化物膜及耐碱耐蚀性能

董必钦, 刘文杰, 彭 铭, 曾 磊, 陈沛榆, 杨清瑞, 洪舒贤

(深圳大学土木与交通工程学院, 广东省滨海土木工程耐久性重点实验室,
深圳市低碳建筑材料与技术重点实验室, 广东 深圳 518060)

摘 要: 碳钢在海洋环境下的锈蚀尤为严重, 层状双金属氢氧化物(LDH)因可设计性而在金属防腐上拥有巨大潜力。通过电沉积-水热法在碳钢表面原位生长 $\text{Zn}/\text{Al}-\text{NO}_3^-$ -LDH 和 $\text{Mg}/\text{Al}-\text{NO}_3^-$ -LDH 膜, 并研究两者在混凝土高碱性环境下的适应性和在氯化钠溶液中的阻锈性能。结果表明: 在高碱性饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中, $\text{Zn}/\text{Al}-\text{NO}_3^-$ -LDH 膜难以稳定存在而新生成 $\text{Ca}/\text{Al}-\text{NO}_3^-/\text{OH}^-$ -LDH 和部分无定形氢氧化物, $\text{Mg}/\text{Al}-\text{NO}_3^-$ -LDH 膜则保持稳定且阴离子交换为 $\text{Mg}/\text{Al}-\text{NO}_3^-/\text{OH}^-$ -LDH 膜。电化学结果显示在 3.5% (质量分数)NaCl 溶液中, $\text{Mg}/\text{Al}-\text{NO}_3^-$ -LDH 膜拥有更高的阻抗和更低的腐蚀电流密度, 其对碳钢基体的腐蚀保护效率高达 97.43%, 有效地抵御了氯离子侵蚀。

关键词: 电沉积-水热法; 层状双金属氢氧化物; 金属阳离子; 耐碱性; 耐腐蚀性

中图分类号: TU503 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)02-0513-09

网络出版时间: 2023-12-02



钢筋混凝土材料因强度高、性价比好、可模性强等特点, 被广泛应用于海洋建设工程, 然而, 钢筋锈蚀在海洋环境中十分棘手^[1-2]。涂层处理是保护钢筋免受侵蚀的常用方法, 传统防锈涂层多为有机材料(如环氧树脂类、聚氨酯类), 其存在易局部破损、钢筋/有机涂层/混凝土之间界面附着力低、易老化等问题^[3-4]。

层状双金属氢氧化物(LDH), 是一种可在金属表面原位生长成膜的无机非金属材料, 化学通式为 $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ^[5]。其中 M^{2+} 和 M^{3+} 分别代表 2 价金属阳离子和 3 价金属阳离子, 当离子半径合适时, 金属阳离子可与羟基发生共价键作用形成 LDH 层板, 层板的稳定性将直接影响 LDH 的结构稳定性^[6]。 A^{n-} 代表层间阴离子, 其通过弱化学作用力与层板连接, 这使得层间阴离子可以很容易地发生交换, 且不会影响 LDH 的结构稳定。LDH 层间对常见阴离子的亲和力由大到小依次排序为: CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- ^[7]。由于阴阳离子均可调控, 这赋予了 LDH 很强的可设计性, 使其被广泛应用于吸附、药物输送、缓蚀剂

和金属防腐^[8]。

因 LDH 层间对 NO_3^- 阴离子的亲和力较弱, 研究者们常在镁、铝等金属表面原位生长 NO_3^- -LDH 膜, 利用其阴离子交换功能释放 NO_3^- 阴离子并捕获亲和力更高的氯离子, 以作为纳米容器充当氯离子陷阱。同时, NO_3^- -LDH 膜还被用于交换成具有缓蚀功能的阴离子(如 MoO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 或 $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$), 当薄膜遭受侵蚀时释放缓蚀阴离子抑制腐蚀进一步发生, 以实现物理阻隔、固氯、腐蚀抑制和化学自修复等多功能防腐应用^[9-10]。Zheng 等^[11]在 AZ31 镁合金表面通过原位生长 NO_3^- -LDH 膜再阴离子交换为 PO_4^{3-} -LDH 膜, 层间 PO_4^{3-} 阴离子可以与环境中侵入的 Ca^{2+} 结合, 生成 Ca-P 沉淀物, 阻止腐蚀进一步发生。

然而, 碳钢在 LDH 生长的碱性条件下会发生钝化, 阻碍 LDH 在钢表面生长成膜, 使得当前仅能通过尿素水解法的前期酸性刻蚀条件, 方可在钢表面原位生长成 LDH 膜。但由于尿素分解产生 CO_2 , 使得该方法仅能制备亲和力极强的 CO_3^{2-} -LDH 膜, 这限制了 LDH 膜层间阴离子交换功能及多功能防腐应用^[4]。除此以外, 大多文献常研究 LDH 膜在中性

收稿日期: 2023-06-19。 修订日期: 2023-07-18。

基金项目: 国家自然科学基金(52078298, 52122907, 51925805)。

第一作者: 董必钦(1975—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 洪舒贤(1982—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2023-06-19. Revised date: 2023-07-18.

First author: DONG Biqin (1975—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: incise@szu.edu.cn

Correspondent author: HONG Shuxian (1982—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: sxhong@szu.edu.cn

氯化钠溶液中的长期防腐能力^[8],但在钢筋服役的混凝土高碱性工况下,不同阳离子组成的 LDH 膜能否稳定存在并发挥对碳钢的保护有待研究。

由于电沉积法具备将 LDH 晶核阴极沉积到金属表面的潜力,水热法可将晶核原位生长成膜。基于上述思路,本工作通过电沉积-水热法在碳钢表面原位生长 $\text{Mg}/\text{Al}-\text{NO}_3^-$ -LDH 膜和 $\text{Zn}/\text{Al}-\text{NO}_3^-$ -LDH 膜,并研究两者浸泡在模拟混凝土高碱性环境下的适应性,最后通过电化学实验比较浸泡前后样品在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中的腐蚀防护能力。

1 实验

1.1 制备

使用尺寸为 15 mm×15 mm×2 mm 的 Q235 钢片,依次经过 240#, 500#, 1 000#, 2 000# 的 SiC 砂纸打磨,随后在无水乙醇中超声清洗 10 min,以去除表面的氧化物和污渍,并命名为空白钢。所用的化学试剂均为分析纯的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、NaCl、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、KBr,所有溶液均由去离子水配置而成。

钢表面原位生长 LDH 膜包括电沉积和水热 2 个步骤。电沉积步骤采用三电极体系,以钢片为工作电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,铂片(15.0 mm×15.0 mm×0.1 mm)为对电极。电解液由 50 mL 的 0.045 mol/L $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.015 mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 组成,将钢片浸入电解液中稳定 500 s,然后施加-1.5 V 的电势持续 300 s。水热步骤使用的水热溶液由 50 mL 的 0.06 mol/L $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.02 mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 组成,并滴加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 以调整溶液的 pH 值至 9。随后将电沉积后的钢片垂直放入含水热溶液的聚四氟乙烯内衬,在 90 °C 的均相反应器中反应 18 h。待反应结束并冷却至室温后,取出带有薄膜的钢片,用去离子水清洗后再移入烘箱中干燥并命名为 M_1 。同理,将上述 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 替换成 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,得到的样品命名为 Z_1 。为测试两种样品在混凝土高碱性环境中的适应性,将 M_1 和 Z_1 样品分别浸泡在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中 24 h 后取出,用去离子水清洗并移入烘箱干燥,得到的样品分别命名为 M_2 和 Z_2 ,随后将上述 4 种样品浸泡在 3.5% NaCl 溶液中进行耐腐蚀性测试。

1.2 方法

1.2.1 材料表征 使用 X 射线衍射仪(XRD,

Bruker, D8 Advance, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, 德国)表征不同样品的晶体结构,扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim70^\circ$,辐射电压和电流分为 40 kV 和 40 mA。从碳钢表面刮下 LDH 膜,与 KBr 粉末(质量比: 1:100)混合研磨并压制成片,使用 Fourier 变换红外光谱仪(FT-IR, PerkinElmer, Spotlight 200, 美国)在 $400\sim4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 的波数范围内检测其官能团和化学键。使用带有 X 射线能谱仪的高分辨扫描电子显微镜(Thermo scientific, APREOS, 荷兰)测试样品的表面形貌和化学成分。

1.2.2 腐蚀测试和电化学表征 使用电化学工作站(AMETEK, ParStat4000, 美国)测试电化学阻抗光谱(EIS)和动电位极化以评估样品的阻抗及耐腐蚀性,待测样品浸没在 3.5% NaCl 溶液中,所有测试均在开路电位(OCP)稳定的条件下进行。实验采用经典的三电极体系,样品(暴露面积为 $1\ \text{cm}^2$)为工作电极,铂片(15.0 mm×15.0 mm×0.1 mm)为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。EIS 在 100 kHz~0.01 Hz 的频率范围内测试,电压扰动范围为 10 mV。动电位极化以 0.167 mV/s 的扫描速率在-10 mV~250 mV (vs.OCP)进行测试,并在 60 mV~120 mV 范围内进行拟合。采用 ZSimpWin 和 Cview 软件分别对 EIS 和极化数据进行拟合和分析。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1 为不同样品的 XRD 谱。由图 1 可见,所有样品均有铁的 2 个特征峰 44.6° 和 65° (JCPDS 06-0696),对应于碳钢基底。经电沉积-水热后的 M_1 和 Z_1 样品均有明显的 LDH 特征峰且无其他杂质峰,其中(003)峰位于 9.85° ,由 Bragg 方程计算出基底间距 $d_{(003)}$ 为 0.897 nm,恰好符合 NO_3^- 阴离子插层,表明在碳钢表面成功原位生长结晶良好的 NO_3^- -LDH 膜^[12]。

M_2 样品相对 M_1 样品,LDH 特征峰往更大方向移动,其中(003)峰偏移至 11.43° ,经计算偏移后的基底间距 $d_{(003)}$ 为 0.774 nm,层间距的变化表明层间发生了阴离子交换。这是因为 LDH 层板对 NO_3^- 阴离子的亲和力较低,而对饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的 OH^- 阴离子亲和力更高。然而,若层间均为 OH^- 阴离子,其基底间距 $d_{(003)}$ 应为 0.755 nm,这说明层间 NO_3^- 阴离子并未完全被 OH^- 阴离子取代^[13]。

值得注意的是, Z_2 样品相对于 Z_1 样品,LDH 特征峰几乎消失不见,仅在与 M_2 的(003)峰位置 11.43° 处有一个小突起。这表明 Z_1 样品的 LDH 晶体

在高碱性混凝土环境中难以稳定存在, 导致 LDH 晶体可能部分发生反应, 或全部发生反应但新生成了一种含量较少的 LDH 晶体。因 Z_2 样品的(003)峰与 M_2 一致, 这表明其层间阴离子也一致。

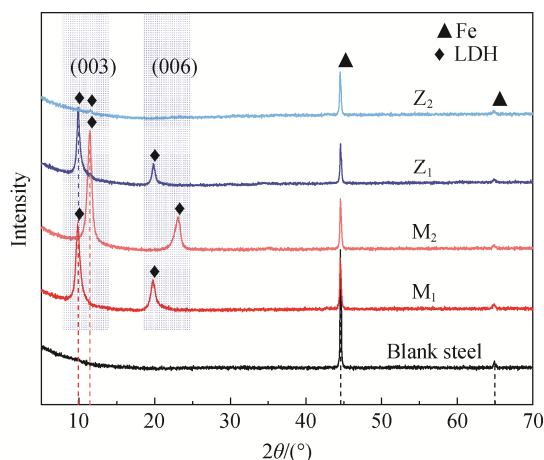


图 1 不同样品的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of different samples

图 2 为不同样品的 Fourier 变换红外(FT-IR)谱。由图 2 可见, 样品均符合 LDH 的特征吸收带, 其中 $3\,468\text{ cm}^{-1}$ 处的宽吸收带对应于水镁石层和夹层水分子中羟基 O—H 的伸缩振动, $1\,636\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于层间水分子的弯曲振动。 M_1 和 Z_1 样品均出现了尖锐的 NO_3^- 吸收峰, 其中 $1\,384\text{ cm}^{-1}$ 和 828 cm^{-1} 的吸收峰分别对应 NO_3^- 阴离子的伸缩振动和弯曲振动, 670 cm^{-1} 和 553 cm^{-1} 对应着 Al—O 键, 448 cm^{-1} 对应着 Mg—O 键, 611 cm^{-1} 和 428 cm^{-1} 对应着 Zn—O 键^[14-15], 表明在碳钢表面成功原位生长出 Mg/Al- NO_3^- -LDH 膜和 Zn/Al- NO_3^- -LDH 膜。

浸泡饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液后, M_2 相对于 M_1 样品的 M=O 键(M: 金属)未发生改变, 表明 Mg/Al-LDH 层板结构未发生变化。而 Z_2 相对于 Z_1 样品, Zn=O 键消失, 新出现了 533 cm^{-1} 和 424 cm^{-1} 的 Ca=O 键^[16]、 $3\,542\text{ cm}^{-1}$ 处的 M=O—H 键以及部分小的吸收带^[17], 暗示 Zn/Al-LDH 层板结构发生了变化并出现了许多新物质。值得注意的是, M_2 与 Z_2 样品的层间阴离子变化一样, NO_3^- 阴离子吸收峰有所减弱但并未消失, 表明 NO_3^- 阴离子并没有被完全取代, 而是部分被 OH^- 阴离子取代, 这归因于两者同为 1 价阴离子, 亲和力差距不大。同时, 新出现的 770 cm^{-1} 的吸收峰由 CO_3^{2-} 阴离子的面外伸缩振动所引起, 这是因为制备或储存过程中 CO_2 溶于碱性溶液的影响^[1, 18]。

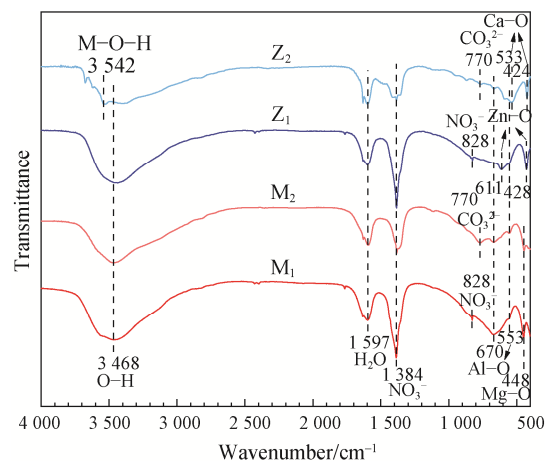


图 2 不同样品的 FT-IR 谱
Fig. 2 FT-IR spectra of different samples

图 3 为不同样品的扫描电子显微镜(SEM)照片, 其中右上照片为对应的光学图。由图 3a 可见, Mg/Al- NO_3^- -LDH 膜由单个纳米片组成, 各纳米片交错生长且致密地覆盖钢基体, 少部分片积聚成球状, 光学图显示薄膜呈淡黄色。由图 3b 可见, 将其浸泡在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液后 LDH 膜的基本形貌未发生改变, 进一步表明 Mg/Al-LDH 膜可在混凝土高碱性环境下保持结构稳定。

由图 3c 可见, Zn/Al- NO_3^- -LDH 膜是由竖直纳米片组成的网状结构, 中间有许多孔隙, 这可能不利于保护样品免受侵蚀, 光学图显示此时薄膜呈银白色。由图 3d 可见, 浸泡在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液后 LDH 形貌变成由杂乱的片状结构堆积而成, 同时光学图显示薄膜呈亮白色, 与浸泡前相比发生较大变化, 表明 Zn/Al-LDH 膜在混凝土高碱性环境下难以稳定存在。值得注意的是, 尽管采用相同的生长条件, 但不同阳离子的类型将影响 LDH 的成核和结晶过程, 造成 M_1 与 Z_1 的 LDH 膜呈现不同的晶体取向, 从而影响其晶体尺寸^[14, 19]。

图 4 为各样品的能谱图(EDS), 元素比例以原子百分比表示。图 4a、图 4c 显示的元素含量均符合相应 NO_3^- -LDH 的分子式。浸泡饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液后, 图 4b、图 4d 显示 N 摩尔分数有所减少, 这归因于 NO_3^- 阴离子被 OH^- 阴离子部分取代, 其结论与 XRD 及 FT-IR 一致。值得注意的是, M_2 与 M_1 样品相比, 金属元素几乎无变化, 少量的 Ca 元素来源于冲洗后仍存在的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 干扰。然而, Z_2 与 Z_1 样品相比, Zn 含量大幅减少, Ca 含量大幅增加, 结合 XRD、FT-IR 及 LDH 分子式分析, 表明 Zn/Al-LDH 发生化学反应而在高碱性环境下难以稳定存在, 因溶液中存在大量 Ca^{2+} 和 OH^- , 导致新

生成少量 Ca/Al-LDH 和无定形氢氧化物残留在碳钢表面。同时, Fe 元素含量增加也间接表明新生成的残留物质厚度较小, 从而更多检测到钢基底。上述结果表明 Zn/Al-LDH 在高碱性混凝土环境中

难以稳定存在, 这可能归因于其组成成份 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 均为两性氢氧化物。而 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为碱性氢氧化物, 使得 Mg/Al-LDH 在高碱性环境下可保持结构稳定。

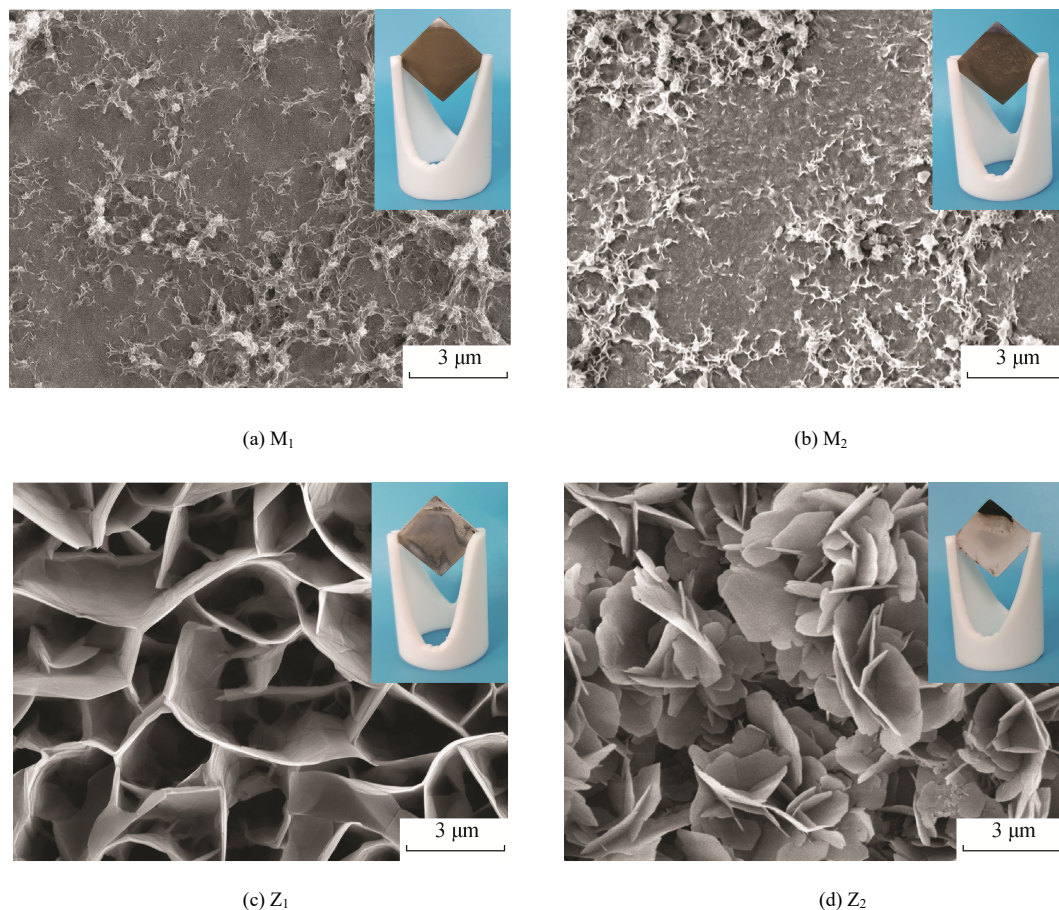


图3 不同样品的 SEM 及光学图

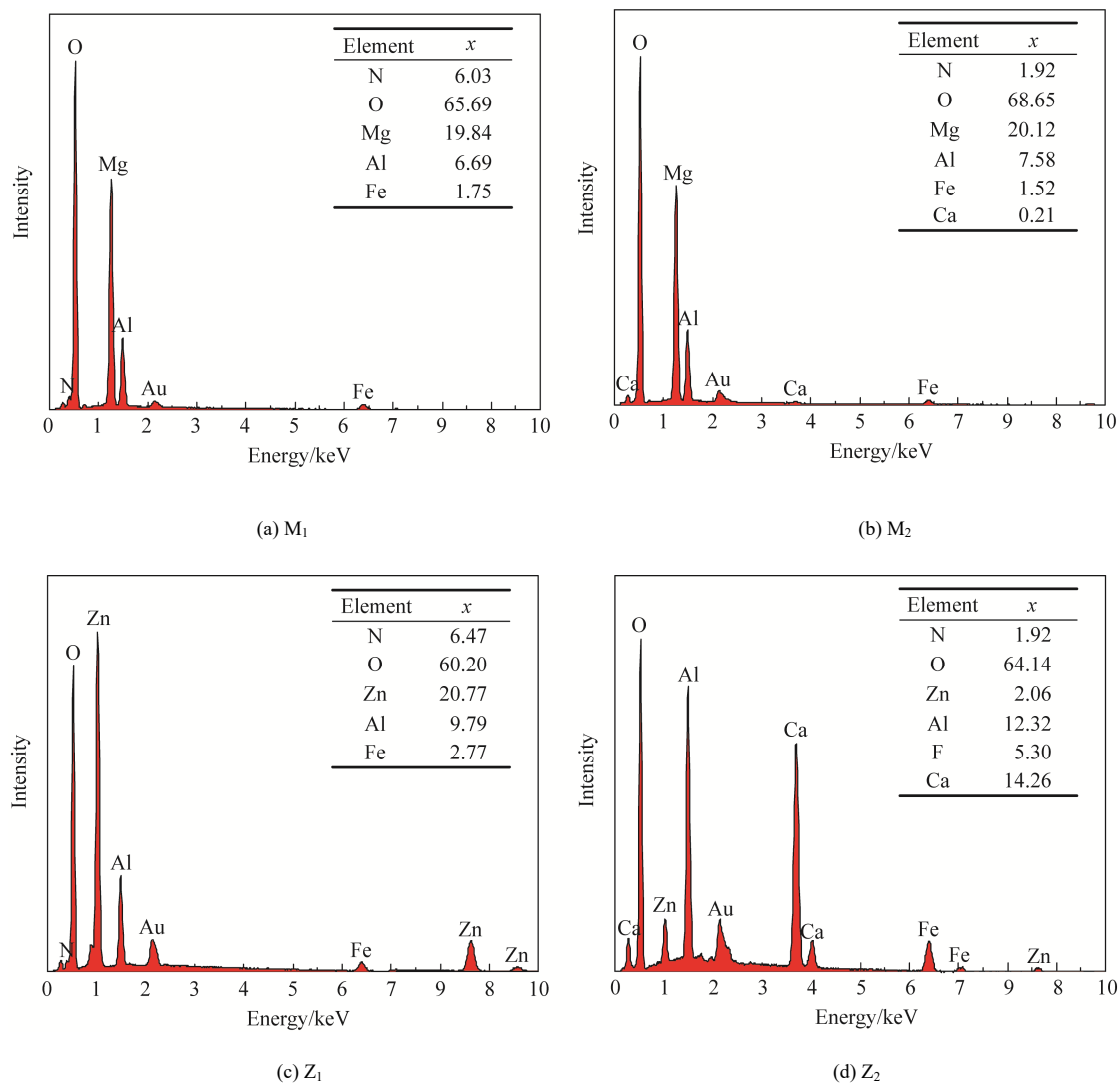
Fig. 3 SEM and optical images of different samples

2.2 防腐性能测试

电化学阻抗测试(EIS)和电位极化是研究薄膜耐腐蚀行为的常用方法^[1]。图5为不同样品在3.5% NaCl溶液中的Nyquist和Bode曲线。由图5a可见, 容抗弧半径越大, 耐腐蚀性越好, 可看到空白钢拥有最小的容抗弧半径, 有LDH膜的样品则体现更大的半径。由图5b可见, 较低频率下(0.01 Hz)的阻抗模量主要反应出电阻特性, 数值越高代表防护能力越强, 这与Nyquist曲线的结果一致^[20]。由图5c可见, 空白钢显示出1个时间常数, LDH膜样品则显示2个时间常数, 多出的时间常数对应着LDH膜样品的薄膜结构^[21]。然而, Z₁样品的第2个时间常数并不明显, 这表明该样品的薄膜效果并不

明显, 结合SEM图结果可能归因于其较多的孔隙结构。

图6为结合不同样品的时间常数分别对其进行拟合采用的等效电路示意图。 R_s 、 R_{LDH} 和 R_{ct} 分别对应工作电极和参比电极之间的溶液电阻、LDH膜电阻和电荷转移电阻, 其中电荷转移电阻是评估目标物体的电化学锈蚀行为的极为重要的指标。 CPE_{LDH} 和 CPE_{dl} (CPE为常相位角元件, 以代替电容器来补偿系统中的不均匀性, 如电极表面粗糙度和杂质等带来的影响)分别对应于LDH膜电容和钢表面双电层电容。 Y 、 R 和 n 分别代表CPE元件的导纳、电阻和CPE元件指数($0 < n < 1$)^[22]。



x is mole fraction.

图 4 不同样品的 EDS 谱
Fig. 4 EDS spectra of different samples

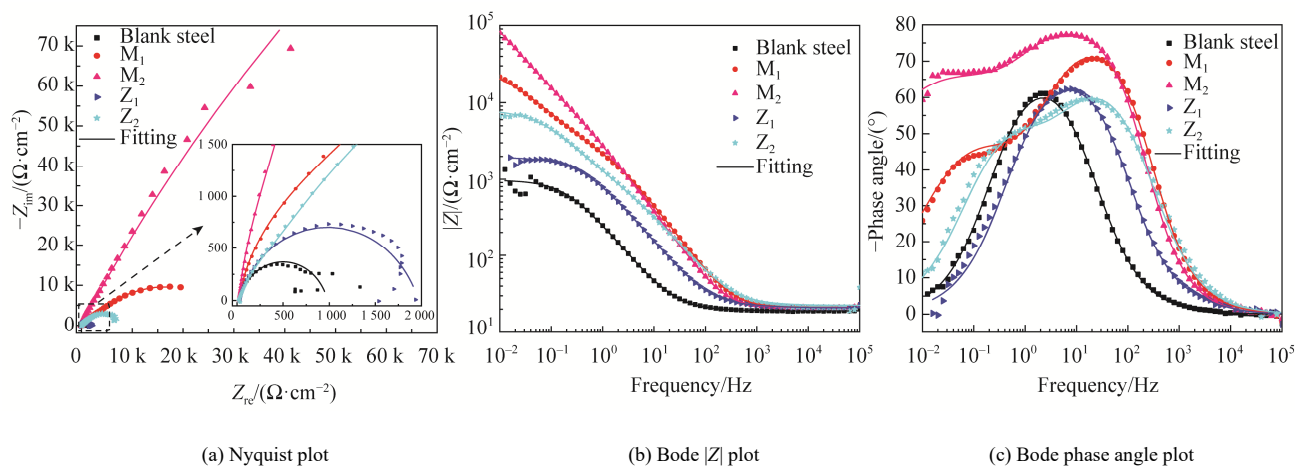
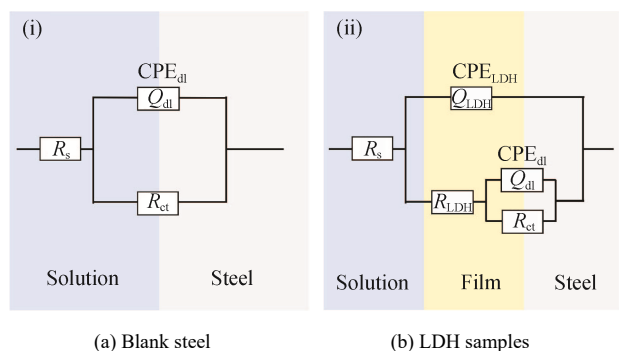


图 5 不同样品在 3.5% NaCl 溶液的 EIS 曲线
Fig. 5 EIS curves of different samples under 3.5% NaCl solution



LDH is layer double hydroxides. CPE is constant phase angle element.

图 6 用于拟合 EIS 结果的等效电路

Fig. 6 Equivalent electrical circuits used to fit EIS results

拟合结果如表 1 所示。各样品均浸泡在 3.5% NaCl 溶液中进行测试，故溶液电阻 R_s 几乎一致，约为 $20 \Omega/\text{cm}^2$ 。LDH 膜电阻 R_{LDH} 用于描述 LDH 膜上离子传导路径的形成，反映膜的抗渗透能力，通常，较大的阻抗对应于薄膜更好的阻隔性能^[23]。从表 1 可看到 Z_1 样品的 LDH 膜阻抗最低，仅为 $3.18 \Omega/\text{cm}^2$ ，结合 SEM 图说明多孔的 $\text{Zn}/\text{Al}-\text{NO}_3^-$ -LDH 薄膜难以有效阻止外界侵蚀。浸泡饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液后，薄膜转换为 $\text{Ca}/\text{Al}-\text{NO}_3^-/\text{OH}^-$ -LDH 膜及无定形氢氧化

物，阻抗从 $3.18 \Omega/\text{cm}^2$ 提升到 $1\,227 \Omega/\text{cm}^2$ ，这可能归因于 Ca/Al -LDH 层间储存的 OH^- 阴离子使钢发生了一定程度的钝化。

与之形成对比的是， M_1 样品的 LDH 膜阻抗达到了 $2\,722 \Omega/\text{cm}^2$ ，这得益于 $\text{Mg}/\text{Al}-\text{NO}_3^-$ -LDH 膜的致密结构和阴离子交换特性，使腐蚀环境中的 Cl^- 被 NO_3^- 置换到 LDH 层间，从而捕获侵入膜层的 Cl^- 而减少对基底的侵蚀，达到物理阻隔和“固氯”双重保护效果^[24]。浸泡饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液后， M_2 的薄膜阻抗提升到了 $10\,380 \Omega/\text{cm}^2$ ，说明 OH^- 阴离子的嵌入极大增强了 LDH 膜的阻抗，这归因于 LDH 层间对 OH^- 阴离子的亲和力较强，使其既能作为物理阻隔作用防止 Cl^- 离子的侵入，又能对碳钢基体进行一定程度的钝化。最后，各样品的电荷转移电阻 R_{ct} 由大到小依次排序为： M_2 、 M_1 、 Z_2 、 Z_1 、Blank steel，含有 LDH 膜的样品有着更高的 R_{ct} ，表明 LDH 膜有效抑制了基底表面的电荷转移。

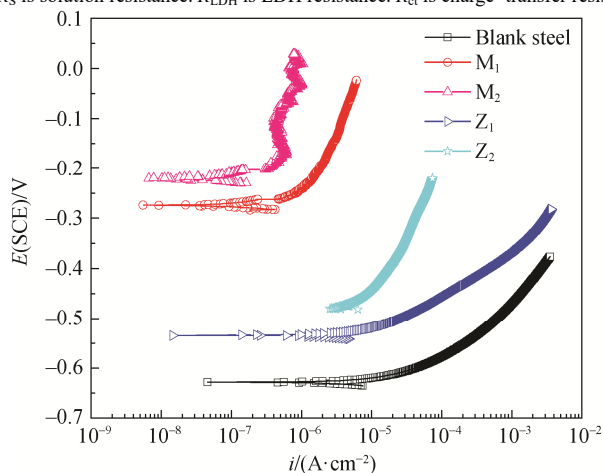
为进一步评估样品的耐腐蚀性能，继续进行电位极化实验。图 7 为相应样品的极化曲线图。由图 7 可见，有 LDH 膜的样品曲线整体向上偏移，呈现

表 1 EIS 拟合结果

Table 1 Fitting results of EIS

Sample	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	CPE_{LDH}			$R_{\text{LDH}}/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	CPE_{dl}		$R_{\text{ct}}/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$
		$Y_1/(10^{-5} \cdot \Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	n_1			$Y_2/(10^{-5} \cdot \Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	n_2	
Blank steel	19.06					84.42	0.829	963
Z_1	20.97	2.327	0.990	3.18		22.31	0.769	1\,945
Z_2	22.45	9.826	0.811	1\,227.00		155.20	0.719	6\,953
M_1	21.13	5.292	0.895	2\,722.00		17.42	0.664	30\,500
M_2	21.06	6.078	0.914	10\,380.00		4.742	0.674	842\,000

R_s is solution resistance. R_{LDH} is LDH resistance. R_{ct} is charge-transfer resistance.



E is potential. i is current density.

图 7 不同样品在 3.5% NaCl 溶液的极化曲线

Fig. 7 Polarization curves of different samples under 3.5% NaCl solution

出高腐蚀电位(E_{corr})。腐蚀电位代表腐蚀起始热力学趋势，更正腐蚀电位的样品往往更惰性^[23]。这说明 LDH 膜提供了有效的保护屏障，减少了钢发生锈蚀的概率。其中 M_2 呈现出最高的腐蚀电位，且阳极分支出现明显的钝化区域，表明 M_2 样品具有最好的保护效果^[25]。

为确定腐蚀电流密度(i_{corr})，对极化曲线的拟合结果如表 2 所示，可知腐蚀电流密度由小到大依次排序为： M_2 、 M_1 、 Z_2 、 Z_1 、Blank steel，其中，更低的腐蚀电流密度代表着更低的腐蚀速率和更好的耐腐蚀性能，这与 EIS 图体现的防腐能力排序一致。阳极斜率(β_a)反应电流随电压的变化程度，数值越大表明电流变化越小，耐腐蚀性越好。最后，腐蚀防护效率(η)通过下式进行计算^[18]：

$$\eta(\%) = \frac{i_{\text{corr},0} - i_{\text{corr},1}}{i_{\text{corr},0}} \times 100\%$$

其中 $i_{\text{corr},0}$ 和 $i_{\text{corr},1}$ 分别代表空白钢样品和 LDH 膜样品的腐蚀电流密度。经计算 Z_1 、 Z_2 、 M_1 和 M_2 样品在 3.5% NaCl 溶液中对碳钢的防腐保护效率分别为 63.86%、78.21%、97.43% 和 99.13%。与 $\text{Zn}/\text{Al}-\text{NO}_3^-$ -LDH 膜相比, $\text{Mg}/\text{Al}-\text{NO}_3^-$ -LDH 膜更加有效地保护碳钢抵御氯离子侵蚀, 这归因于其优良的物理阻隔及“固氯”的作用, 且浸泡饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液 24 h 后再在 NaCl 溶液中进行测试, 其保护效率从 97.43% 提升到 99.13%。

表 2 极化曲线拟合结果
Table 2 Fitting results of polarization curves

Sample	E_{corr} (SCE)/mV	$i_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	β_a	$\eta/\%$
Blank steel	-629.78	34.431	101.49	
Z_1	-534.62	12.444	82.98	63.86
Z_2	-479.20	7.502	211.57	78.21
M_1	-275.27	0.885	243.09	97.43
M_2	-220.61	0.299	453.36	99.13

β_a is anode slope; η is corrosion protection efficiency.

3 结论

1) 采用电沉积-水热法成功在 Q235 钢表面原位生长高结晶度的 $\text{Zn}/\text{Al}-\text{NO}_3^-$ -LDH 膜和 $\text{Mg}/\text{Al}-\text{NO}_3^-$ -LDH 膜用于海洋腐蚀防护。微观表征出 $\text{Zn}/\text{Al}-\text{NO}_3^-$ -LDH 膜片状多孔, $\text{Mg}/\text{Al}-\text{NO}_3^-$ -LDH 膜致密均匀。

2) $\text{Zn}/\text{Al}-\text{NO}_3^-$ -LDH 膜对碳钢基体的腐蚀保护效率为 63.86%, $\text{Mg}/\text{Al}-\text{NO}_3^-$ -LDH 膜则展现出较高的阻抗和较低的腐蚀电流密度, 其对碳钢基体的腐蚀保护效率高达 97.43%, 有效地保护了碳钢抵御氯离子侵蚀。

3) 在高碱性饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中, $\text{Zn}/\text{Al}-\text{NO}_3^-$ -LDH 膜难以稳定存在而新生成 $\text{Ca}/\text{Al}-\text{NO}_3^-/\text{OH}^-$ -LDH 和部分无定形氢氧化物, $\text{Mg}/\text{Al}-\text{NO}_3^-$ -LDH 膜则保持稳定且阴离子交换为 $\text{Mg}/\text{Al}-\text{NO}_3^-/\text{OH}^-$ -LDH 膜。

参考文献:

- [1] MA G X, XU J X, HAN L, et al. Enhanced inhibition performance of NO_2^- intercalated Mg/Al -LDH modified with nano- SiO_2 on steel corrosion in simulated concrete pore solution[J]. Corros Sci, 2022, 204: 110387.
- [2] 鲍玖文, 魏佳楠, 张鹏, 等. 海洋环境下混凝土抗氯离子侵蚀的相似性研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(5): 689-704.
BAO Jiuwen, WEI Jianan, ZHANG Peng, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(5): 689-704.
- [3] HOU D S, YANG Q R, WANG P, et al. Unraveling disadhesion mechanism of epoxy/CSH interface under aggressive conditions[J].

Cem Concr Res, 2021, 146: 106489.

- [4] QIN S F, WU Y J, ZHANG C J, et al. Acid activation-based growth behaviors and enhanced corrosion resistance of layer-by-layer $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3^{2-}$ layered double hydroxide film on a steel substrate[J]. Appl Clay Sci, 2022, 226: 106589.
- [5] LI J, LUO M S, CHEN Z, et al. Anti-corrosion mechanism of mgal-ldhs inhibitors with varying anionic charge on reinforcing steel in simulated concrete pore solutions[J]. Constr Build Mater, 2023, 363: 129882.
- [6] GUO L, WU W, ZHOU Y F, et al. Layered double hydroxide coatings on magnesium alloys: a review[J]. J Mater Sci Technol, 2018, 34(9): 1455-1466.
- [7] HONG S X, QIN S F, LIU Z M, et al. Enhanced corrosion resistance and applicability of $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3^{2-}$ layered double hydroxide film on Q235 steel substrate[J]. Constr Build Mater, 2021, 276: 122259.
- [8] CAO Y H, ZHENG D J, ZHANG F, et al. Layered double hydroxide (LDH) for multi-functionalized corrosion protection of metals: a review[J]. J Mater Sci Technol, 2022, 102: 232-263.
- [9] CAO Y H, ZHENG D J, LIN C J. Effect of physical barrier and anion-exchange process of nitrate-intercalated Zn/Al layered double hydroxide films grown on Al on corrosion protection[J]. Surf Coat Technol, 2021, 421: 127436.
- [10] ALI Y M, ELKE G, KIM V T, et al. New findings on the contribution of $\text{Mg}/\text{Al}-\text{NO}_3$ layered double hydroxides to the hydration and chloride binding capacity of cement pastes[J]. Cem Concr Res, 2023, 163: 107037.
- [11] ZHENG B, OU J, LI H Y, et al. Preparation of phosphate ion-doped $\text{Zn}-\text{Fe}$ -layered double hydroxide with corrosion resistance and inducing $\text{Ca}-\text{P}$ deposition on AZ31 Mg alloy[J]. J Mater Res, 2022, 37(3): 763-772.
- [12] HE Q Q, ZHOU M J, HU J M. Electrodeposited $\text{Zn}-\text{Al}$ layered double hydroxide films for corrosion protection of aluminum alloys[J]. Electrochim Acta, 2020, 355: 136796.
- [13] ZHU Y X, SONG G L, WU P P. Self-repairing functionality and corrosion resistance of *in-situ* Mg/Al LDH film on Al-alloyed AZ31 surface[J]. J Magnes Alloys, 2023, 11(5): 1567-1579.
- [14] CHEN H Y, ZHANG F Z, CHEN T, et al. Comparison of the evolution and growth processes of films of M/Al -layered double hydroxides with $\text{M}=\text{Ni}$ or Zn [J]. Chem Eng Sci, 2009, 64(11): 2617-2622.
- [15] PÉREZ-TORO I, DOMÍNGUEZ-MARTÍN A, CHOQUESILLO-LAZARTE D, et al. Synthesis, thermogravimetric study and crystal structure of an N-rich copper(II) compound with tren ligands and nitrate counter-anions[J]. Thermochim Acta, 2014, 593: 7-11.
- [16] HENRIQUE D C, HENRIQUE D C, SOLANO J R S, et al. Calcined mytella falcata shells as a source for Ca/Al -LDH production: synthesis and characterization[J]. Colloid Surface A, 2022, 644: 128752.
- [17] FANG D X, HUANG L P, FAN J P, et al. New insights into the arrangement pattern of layered double hydroxide nanosheets and their ion-exchange behavior with phosphate[J]. Chem Eng J, 2022, 441: 136057.
- [18] WU B, ZUO J D, DONG B Q, et al. Study on the affinity sequence between inhibitor ions and chloride ions in Mg/Al layer double hydroxides and their effects on corrosion protection for carbon steel[J]. Appl Clay Sci, 2019, 180: 105181.
- [19] DING P, LI Z Z, WANG Q, et al. *In situ* growth of layered double hydroxide films under dynamic processes: influence of metal cations[J]. Mater Lett, 2012, 77: 1-3.

- [20] 刘思勤, 齐玉明, 彭振军, 等. 不同电解液中镁合金微弧氧化膜生长过程及腐蚀防护性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(6): 1213–1221.
LIU Siqin, QI Yuming, PENG Zhenjun, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(6): 1213–1221.
- [20] 刘思勤, 齐玉明, 彭振军, 等. 不同电解液中镁合金微弧氧化膜生长过程及腐蚀防护性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(6): 1213–1221.
LIU S Q, QI Y M, PENG Z J, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(6): 1213–1221.
- [21] TAN J K E, BIRBILIS N, CHOUDHARY S, et al. Corrosion protection enhancement of Mg alloy WE43 by *in situ* synthesis of MgFe LDH/citric acid composite coating intercalated with 8HQ[J]. Corros Sci, 2022, 205: 110444.
- [22] 董必钦, 张成杰, 秦韶丰, 等. 金属离子浓度对 Q235 钢上 Mg/Al-CO₃²⁻-LDH 防锈膜原位生长的影响[J]. 建筑材料学报, 2022, 25(9): 917–923.
DONG B Q, ZHANG C J, QIN S F, et al. J Build Mater, 2022, 25(9): 917–923.
- [23] SUI Y Q, LIU X H, BAI S F, et al. Phosphate loaded layered double hydroxides for active corrosion protection of carbon steel[J]. Corros Eng Sci Technol, 2022, 57(1): 7–14.
- [24] CHEN J F, LIN W X, LIANG S Y, et al. Effect of alloy cations on corrosion resistance of LDH/MAO coating on magnesium alloy[J]. Appl Surf Sci, 2019, 463: 535–544.
- [25] ZENG R C, LIU Z G, ZHANG F, et al. Corrosion of molybdate intercalated hydrotalcite coating on AZ31 Mg alloy[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(32): 13049–13057.

Growth of Different Cationic Layered Double Hydroxides Films on Carbon Steel Surfaces and Alkali and Corrosion Resistances

DONG Biqin, LIU Wenjie, PENG Ming, ZENG Lei, CHEN Peiyu, YANG Qingrui, HONG Shuxian

(College of Civil and Transportation Engineering, Guangdong Provincial Key Laboratory of Durability for Marine Civil Engineering, Shenzhen Key Laboratory for Low-carbon Construction Material and Technology, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong, China)

Extended Abstract

Introduction Steel corrosion is particularly severe in marine environments with a high concentration of chloride ions, which causes huge economic losses and also hinders engineering construction in coastal areas. Coating treatment is one of the common methods to protect steel from corrosion. Conventional thicker organic coatings are prone to local breakage, reduced mechanical interlocking force between steel and concrete, and being easy to deteriorate. Since the anions and cations of layered double hydroxides (LDH) both are tunable, this designability gives them a variety of potentials for metal corrosion protection, such as physical barrier, chlorine fixation, corrosion inhibition and chemical self-repair. In this paper, Mg/Al-NO₃⁻-LDH and Zn/Al-NO₃⁻-LDH films were grown *in-situ* on the surface of steel Q235 by an electrodeposition-hydrothermal method, and their adaptability in a simulated high-alkaline concrete environment and corrosion inhibition performance in NaCl solution were investigated.

Methods The *in-situ* growth of LDH film on steel surface includes electrodeposition and hydrothermal treatment. In the electrodeposition, a three-electrode system was used, with a steel sheet as a working electrode, an Ag/AgCl electrode as a reference electrode, and a platinum sheet as a counter electrode. The electrolyte solution consisted of 50 mL of 0.045 mol/L Mg(NO₃)₂·6H₂O and 0.015 mol/L Al(NO₃)₃·9H₂O, and the steel sheet was immersed in the electrolyte solution to stabilize it for 500 s, and then a potential of -1.5 V was applied for 300 s. The hydrothermal treatment used a hydrothermal solution consisting of 50 mL of 0.06 mol/L Mg(NO₃)₂·6H₂O and 0.02 mol/L Al(NO₃)₃·9H₂O. NH₃·H₂O was added dropwise to adjust the pH value of the solution to 9. Subsequently, the electrodeposited steel sheet was vertically placed into a Teflon[®]-lined autoclave containing the hydrothermal solution, and reacted in a homogeneous reactor at 90 °C for 18 h. After the reaction was completed and cooled down to room temperature, the sheet with the film was removed and named M₁. Similarly, the obtained sample was named Z₁ when replacing Mg(NO₃)₂·6H₂O with Zn(NO₃)₂·6H₂O. To examine the adaptability of the two samples in a high-alkaline concrete environment, the samples M₁ and Z₁ were immersed in saturated Ca(OH)₂ solution for 24 h and then taken out, resulting in samples named M₂ and Z₂, respectively.

The crystal structures of the different samples were characterized using a model D8 Advance X-ray diffractometer (Bruker Co., Germany, λ=0.154 06 nm). Sample's functional groups and chemical bonds were detected using a model Spotlight 200 Fourier transform infrared spectrometer (PerkinElmer Co., USA). The surface morphology and chemical composition of the samples were determined by a model APREO S high-resolution scanning electron microscope with an X-ray energy spectrometer (Thermo scientific Co., The Netherlands). The impedance and corrosion resistance of the four samples in 3.5% (mass fraction) NaCl solution were analyzed *via* electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization in a ParStat 4000 electrochemical workstation (AMETEK Co., USA).

Results and discussion The electrodeposition and hydrothermal method was employed to *in-situ* grow a dense and uniform Mg/Al-NO₃⁻-LDH film and a lamellar porous Zn/Al-NO₃⁻-LDH film on the surface of steel Q235. After immersing these two LDH films in a saturated Ca(OH)₂ solution for 1 d, the lamellar structure of Mg/Al-LDH remains unchanged, and the interlayer anions are

partially exchanged from NO_3^- to OH^- due to the slightly higher affinity of OH^- in the solution. Also, the lamellar structure of Zn/Al-LDH undergoes a chemical reaction due to the presence of a large amount of Ca^{2+} and OH^- , resulting in the generated portion of $\text{Ca/Al-NO}_3^-/\text{OH}^-$ -LDH and amorphous hydroxides remaining on the carbon steel surface. The results above indicate that Zn/Al-LDH is difficult to be stabilized in highly alkaline concrete environments since its constituents, *i.e.*, Zn(OH)_2 and Al(OH)_3 , both are amphoteric hydroxides. In contrast, Mg(OH)_2 is an alkaline hydroxide, allowing Mg/Al-LDH to maintain a structural stability in high alkaline environments.

The EIS results show that in a 3.5% (in mass fraction) NaCl solution, the impedance of the Zn/Al- NO_3^- -LDH film is only $3.18 \Omega/\text{cm}^2$, whereas the Mg/Al- NO_3^- -LDH film exhibits a greater impedance of $2\,722 \Omega/\text{cm}^2$, which is attributed to the dense structure of the Mg/Al- NO_3^- -LDH film. The results of dynamic potentiodynamic polarization tests indicate that the corrosion protection efficiency of the Zn/Al- NO_3^- -LDH film and the Mg/Al- NO_3^- -LDH film for carbon steel is 63.86% and 97.43%, respectively. Clearly, the Mg/Al- NO_3^- -LDH film is more effective in protecting carbon steel against chloride ion erosion due to its superior physical barrier and the double protection effect of "fixing chlorine".

Conclusions Zn/Al- NO_3^- -LDH and Mg/Al- NO_3^- -LDH films with a high crystallinity were grown *in-situ* on the surface of steel Q235 by an electrodeposition-hydrothermal method for corrosion protection. The microscopy showed that the Zn/Al- NO_3^- -LDH films were lamellar and porous, and the Mg/Al- NO_3^- -LDH films were dense and uniform. The electrochemical results indicated that in 3.5% (in mass fraction) NaCl solution, the corrosion protection efficiency of Zn/Al- NO_3^- -LDH film on carbon steel substrate was 63.86%, while the Mg/Al- NO_3^- -LDH film had a higher impedance and a lower corrosion current density, and its corrosion protection efficiency was 97.43%, effectively protecting the carbon steel against chloride ion erosion. In a high-alkaline saturated Ca(OH)_2 solution, the Zn/Al- NO_3^- -LDH film exhibited an instability, leading to the formation of partially $\text{Ca/Al-NO}_3^-/\text{OH}^-$ -LDH and amorphous hydroxides. In contrast, the Mg/Al- NO_3^- -LDH film remained stable, and the anion exchange resulted in the formation of Mg/Al- $\text{NO}_3^-/\text{OH}^-$ -LDH film.

Keywords electrodeposition-hydrothermal; layered double hydroxide; metal cation; alkali resistance; corrosion resistance