

钢表面原位生长 $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3^{2-}$ -层状双金属氢氧化物防锈膜的碳化增强

洪舒贤, 彭 铭, 刘文杰, 杨清瑞, 董必钦

(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, 广东 深圳 518000)

摘 要: 钢上原位生长层状双金属氢氧化物(LDH)膜在保护钢筋防止锈蚀上具有巨大的应用潜能。由于 LDH 垂直生长的特性, LDH 薄膜具有微米级孔隙, 因此需要对其进行密实。采用 2 种方式密实 LDH 膜的孔隙。第 1 种方式由 LDH 膜的多孔结构吸附 CO_2 , 后引入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 形成碳酸钙填补 LDH 孔隙; 第 2 种方式让 LDH 膜孔隙浸入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 再进行碳化, 2 种方式形成对比。结果表明: 2 种方式均成功密实 LDH 膜的孔隙, 膜层截面观察到碳酸钙的密实修饰不改变薄膜的厚度。电化学结果表明先浸泡 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 后碳化的方式具有最优异的电化学性能, 防腐效率达 95.22%。

关键词: 氯离子; 原位生长; 层状双金属氢氧化物; 碳化增强; 防锈膜

中图分类号: TU503 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)05-1554-08

网络出版时间: 2024-02-22



氯化物诱导钢筋腐蚀是引起滨海混凝土基础设施劣化的最主要的原因之一^[1-3]。近年来, 层状双金属氢氧化物(LDH)是一种具有巨大前景的保护涂层^[4-5], 它的一般分子式为 $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^n)_{x/n}\cdot m\text{H}_2\text{O}$, 其中 M^{2+} 、 M^{3+} 分别代表 2 价和 3 价的金属阳离子, A^n 代表层间插层的阴离子, 而水分子通常在合成过程中嵌入到氢氧化物层之间, x 表示 $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+}+\text{M}^{3+})$ 的摩尔比, 范围从 0.20 到 0.33^[6-7]。由于钢在碱性环境下易钝化, 大多数学者都集中于镁铝合金的腐蚀研究^[8-9], 很少有学者在钢表面原位生长 LDH 膜。Hong 等实现在钢上原位生长 LDH 膜^[10], 并阐述了其前期生长机理^[11], 证实其存在不影响钢筋与砂浆之间的机械咬合力^[12], 研究表明其在钢筋防腐应用上具有很大潜力。然而 LDH 与 LDH 片状交错之间具有微米级孔隙, 这些缺陷可能成为腐蚀剂到达金属基体的运输通道, 这在很大程度上限制了 LDH 薄膜在极端条件下在钢上的广泛应用^[13]。因此, 合成具有良好完整性涂层的复合薄膜以满足对钢的有效保护的要求仍然是一个挑战。

为了增强 LDH 防锈膜的性能, 现有的复合薄膜大多通过硬脂酸^[14]或者月桂酸^[15-16]等有机物密实

或将 LDH 膜由亲水性变为疏水性, 薄膜的疏水性为侵蚀性物质提供了有效的屏障, 从而为涂层金属基材提供了长期的腐蚀保护。然而, 对于混凝土环境而言, 钢筋处于一种强碱环境, 重要工程中超百年的服役寿命要求, 有机物在碱性环境中难以满足其稳定性与耐久性^[17]。也有学者采用石墨烯来修饰 LDH 膜^[6], 它可以作为不透水和惰性层来抵抗水分子和侵蚀性氯化物的侵蚀, 但是合成石墨烯的成本昂贵, 合成方式复杂, 不利于工业化应用, 因此研究一种简单、经济、快速的 LDH 无机密实方法是非常有必要的。Hong 等^[12]之前的研究表明 $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3^{2-}$ -LDH 膜在饱和氢氧化钙溶液等碱性环境能够稳定存在, 且碳酸钙这种无机物是在混凝土中能够稳定存在的物质也是混凝土中常见的产物^[18], 碳化处理也是个简单易于工业化应用的方法, 因此碳酸钙填充孔隙是一个合适的选择。由于 LDH 多孔结构吸附 CO_2 的特性^[19], 本研究第 1 种方式将 LDH 膜置于 CO_2 的环境中, 使其孔隙处充分吸引 CO_2 , 再通过混凝土的碱性 Ca^{2+} 与其反应生成 CaCO_3 , 填补孔隙, 以及第 2 种方式先让 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 充分渗入 LDH 膜的孔隙中再通过简单的碳化生成 CaCO_3

收稿日期: 2023-07-20。 修订日期: 2023-09-27。

基金项目: 国家杰出青年科学基金(51925805); 国家优秀青年科学基金(52122907); 国家自然科学基金面上项目(52078298)。

第一作者: 洪舒贤(1982—), 女, 博士, 教授。

通信作者: 董必钦(1975—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-07-20. Revised date: 2023-09-27.

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

E-mail: sxhong@szu.edu.cn

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

E-mail: incise@szu.edu.cn

密实 LDH 膜的孔隙。

为了进一步探究碳酸钙密实影响, 对比了 2 种方式下碳酸钙密实的情况, 使用 XRD、FTIR、SEM、BET 等手段证明碳酸钙的生成及密实, 通过电化学阻抗谱和动电位极化曲线研究不同方式下复合膜的耐蚀性。

1 实验

1.1 样品制备

采用 $15\text{ mm}\times 15\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的低碳钢基底与长 35 mm 、直径 3 mm 的钢筋样品(用于检测微孔平均孔径与微孔总体积), 通过水热法在钢材表面原位生长 LDH 薄膜。化学试剂使用分析纯的六水合硝酸镁 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、九水合硝酸铝 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、氢氧化钙 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 购置深圳市博莱恩科技有限公司, 尿素 $(\text{H}_2\text{NCONH}_2)$ 购置于广东光华化学试剂厂, 硝酸 (HNO_3) 购置深圳市宏鑫璐科技有限公司, 氯化钠 (NaCl) 深圳市万顺旭有限公司, 所有的化学试剂均未经过进一步提纯处理。

分别采用 240#、500#、1 000#、2 000# 的 SiC 砂纸对钢片和钢筋进行逐级打磨, 以去除表面氧化物, 打磨后放入无水乙醇在超声波中清洗 5 min , 去除表面杂质后, 为光滑均匀的裸钢, 命名为 B。分别选取 0.0575 mol/L 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 0.025 mol/L 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 0.375 mol/L 的尿素溶于去离子水(DI)中, 将上述钢材通过浓度为 5% 的稀硝酸进行表面酸洗后垂直放入反应釜中, 设置的加热温度参数如下: 从室温加热至 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 的升温时间为 2 h , $120\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 24 h 。其压力由加热过程中的反应釜自身提供, 水热反应结束后取出, 用去离子水冲洗、干燥 3 d 后为仅生长了 $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3^{2-}$ -LDH 膜的样品, 命名为 L_1 。此外将 LDH 样品放入浓度为 100% 的 CO_2 环境中静置半天后放入饱和氢氧化钙 2 h , 取出放入 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中, 干燥 3 d 后, 为第 1 种方式的碳酸钙密实后的 LDH 样品, 命名为 L_2 。将 LDH 样品放入饱和氢氧化钙中 6 h 后, 再使用 CO_2 碳化 10 s 后放入烘箱中, 干燥 3 d 后为第 2 种方式的碳酸钙密实后的 LDH 样品, 命名为 L_3 , 以探究 LDH 孔隙之间碳酸钙密实最优方式。

1.2 样品表征

使用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)对不同样品进行分析, 以确定其晶体结构和组成成分, 将被检测样品平放在检测承台上, 保证检测高度, 设置扫描时间 0.1 s , 扫描步长 0.01° , 扫

描范围 $2\theta=5^\circ\sim 70^\circ$ 。采用美国 PerkinElmer 型 Fourier 变换红外(FTIR)进行确认 LDH 膜的组成及碳酸钙的复合, 将钢片上的膜层用刀刮下, 将刮下的粉末与 KBr 按照质量比 1:100 混合后朝一个方向研磨, 直到没有明显颗粒感, 设置扫描波长范围为 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。不同样品的微观形貌、元素以及其界面厚度采用配备能谱仪(EDS)探测器的 Quanta TM 250 FEG 场发射环境扫描电镜(SEM)对样品进行分析。为了定量检测样品的孔隙密度且不破坏样品孔隙结构, 将长为 35 mm 的钢筋样品切割为 7 根长度为 4.5 mm 的样品, 被用作检测样品。采用美国的 Micromeritics ASAP2460 型设备在 77 K 下记录 N_2 吸脱附等温线^[20], 采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)法计算样品的平均孔径(直径小于 50 nm 、吸附分支得到的平均孔径), 基于 BET 理论的单点法得到样品的孔容(在 $p/p_0=1$ 的条件下所测得的孔容直径小于 385.95 nm 的孔的总体积)。

1.3 样品的耐腐蚀性能表征

电化学工作站选取 Parstat MC 4000 型, 将样品放入质量分数为 3.5% 的 NaCl 人造海水中进行腐蚀同时测试电化学阻抗谱(EIS)和动电位极化(Tafel)。测试采用三电极的测试模式, 工作电极为所测样品, 暴露面积为 1 cm^2 ; 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极; 铂片电极作为对电极。将样品放入腐蚀溶液后进行 30 min 的 OCP 测量, 保证其开路电位的稳定后进行 EIS 的测量, EIS 测试的频率范围是 $0.01\sim 100\,000.00\text{ Hz}$, 交流电压为 10 mV ; EIS 结束后进行 Tafel 的动电位极化, 因为 LDH 样品为阳极膜, 为了防止阴极极化给阳极膜带来不利影响, 其极化范围为稳定电位的 $-10\sim 250\text{ mV}$, 扫描速率为 0.1667 mV/s , 使用电化学软件对 EIS 结果进行等效电路拟合。采用稳定电位的 $60\sim 120\text{ mV}$ 的电位进行线性拟合, 以确定每个状态下的腐蚀电位(E_{corr})和腐蚀电流密度(i_{corr})。每组电化学进行 3 个平行实验, 以确保结果的重复性。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为不同样品的 XRD 谱。由图 1 可见, B 样品在 2θ 为 44.6° 和 65° 看到比较明显的铁的衍射峰, L_1 、 L_2 、 L_3 样品在 $11.7^\circ(003)$; 层间距 $d=0.76$ 为碳酸根插层的 LDH、 $23.6^\circ(006)$ 是 LDH 的典型特征峰, 其他的 LDH 特征峰, 均与 Mg/Al -LDH 的反射峰对应, 在图 1 中已标记, 其中 L_2 、 L_3 样品在 29.3° 左

右出现了碳酸钙晶体的反射峰^[21], 表明 2 种方式处理后碳酸钙均成功复合在 LDH 膜之中。从图 1 可以看出 L_3 在 29.3° 的特征峰更为明显, 初步表明 L_3 样品具有更多的碳酸钙含量。

图 2 为不同处理方式下 CaCO_3 密实 LDH 膜的 FT-IR 谱。由图 2 可进一步证实 $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3^{2-}$ -LDH 在钢基底的原位生长以及碳酸钙的复合。强带在 3473 cm^{-1} 处较宽的吸收峰与羟化物层和插层水分子的羟基的拉伸振动相关^[22–23], 而在 1631 cm^{-1} 附近的带可以归因于插层水的弯曲振动, 对应于羟基的伸缩震动^[24]; 1357 、 875 、 780 cm^{-1} 分别对应于 CO_3^{2-} 基团的反对称伸缩振动、平面外弯曲振动、平面外伸缩振动^[24], 680 、 554 、 448 cm^{-1} 分别对应于吸收峰与八面体主层中 $\text{M}(\text{Mg}$ 和 $\text{Al})$ 的 $\text{M}-\text{O}$ 伸缩振动和 $\text{M}-\text{OH}$ 拉伸振动相关, 表明通过水热法成功制备了 $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3^{2-}$ -LDH。另外可以明显地看出 L_2 、 L_3 样品在 875 cm^{-1} 的红外峰值, 其可归因于碳酸钙所对应的 CO_3^{2-} 的平外弯曲振动^[25], L_3 明显比 L_2 更加突出, 这与上述 XRD 的峰值对应, 表明 L_3 具有更高含量的碳酸钙。

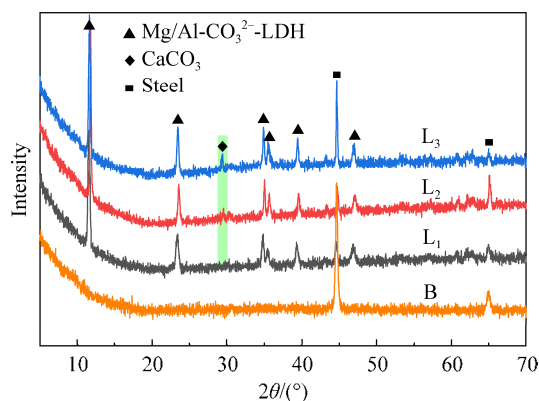


图 1 不同处理方式下 CaCO_3 密实 LDH 膜的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of compacted LDH(layered double hydroxide) film with different treatment methods for CaCO_3

空白组样品的 SEM 形貌如图 3a 所示, 钢片表面较为平整, 有条状打磨的痕迹。图 3b 为 $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3^{2-}$ -LDH 膜的微观形貌照片, $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3^{2-}$ -LDH 膜显示出片状结构, 这与在先前研究中报道的 $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3^{2-}$ LDH 膜的特征结构相同, 这种形貌表明金属羟基与内部离子的结合已成功发生^[26]。LDH 呈直片状形态, 表明该膜具有较高的晶化程度^[27], 如图 3b 圆圈标记所示, LDH 膜中存在微孔隙。这

些孔隙为侵蚀性离子提供了到达基材的通道。图 3c 和图 3d 分别代表 L_2 和 L_3 样品, 其微观形貌表明两种处理方式都能够填补 LDH 孔隙, 但是 L_3 样品显示出在 LDH 膜的孔隙之间更为密实的碳酸钙填充, 提供了密实的 LDH/ CaCO_3 阻隔层。图 4 采用 SEM 探究膜层的厚度及截面密实度。从图 4a、图 4c、图 4f 可以看出膜层与基板紧密连接, 表明原位生长的膜层具有优异的阻隔性能, 但是如图 4b 所示, 纯的 LDH 膜的截面中存在部分孔隙。如图 4c 和图 4e 所示, 经过碳酸钙密实后的 LDH 薄膜厚度基本不变, 大约在 $17\text{ }\mu\text{m}$ 。如图 4d 和图 4f 所示, LDH 膜层的界面孔隙中被碳酸钙填充, 该结果表明碳酸钙也能充分地渗透到膜层截面孔隙中, 碳酸钙的填充不仅仅停留在 LDH 膜表面, 在内部的孔隙也具有密实效果, 其中 L_3 样品的碳酸钙的分布更为明显, 截面孔隙也填充的比 L_2 样品更为完整, 这与前述表征对应。

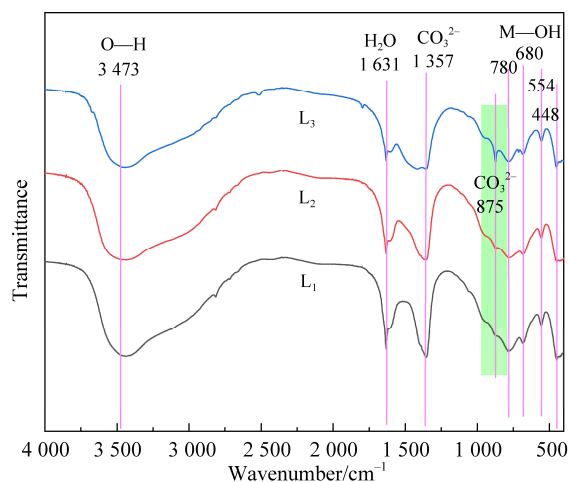
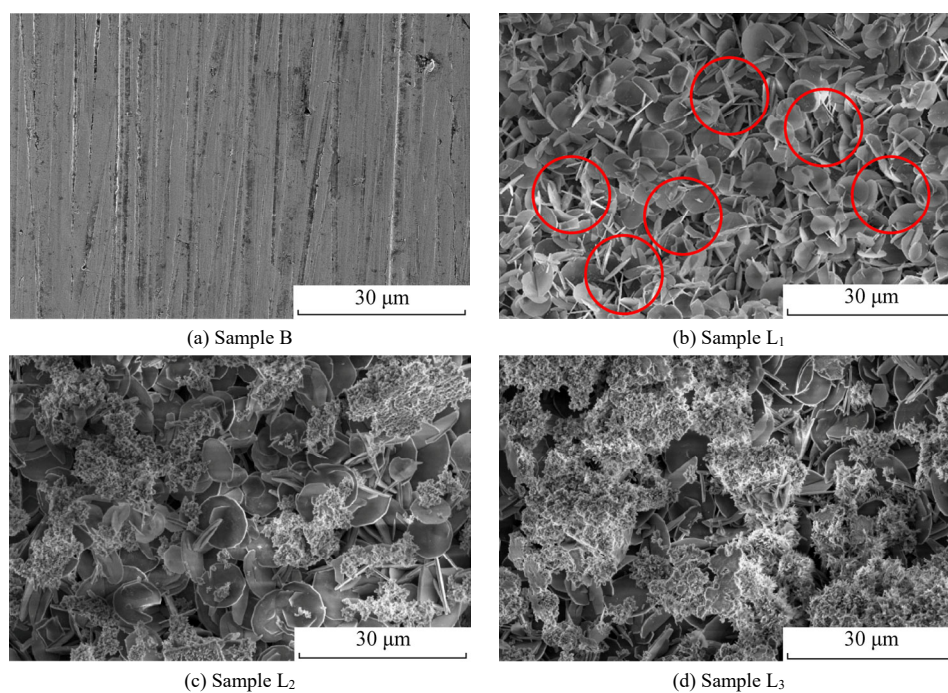
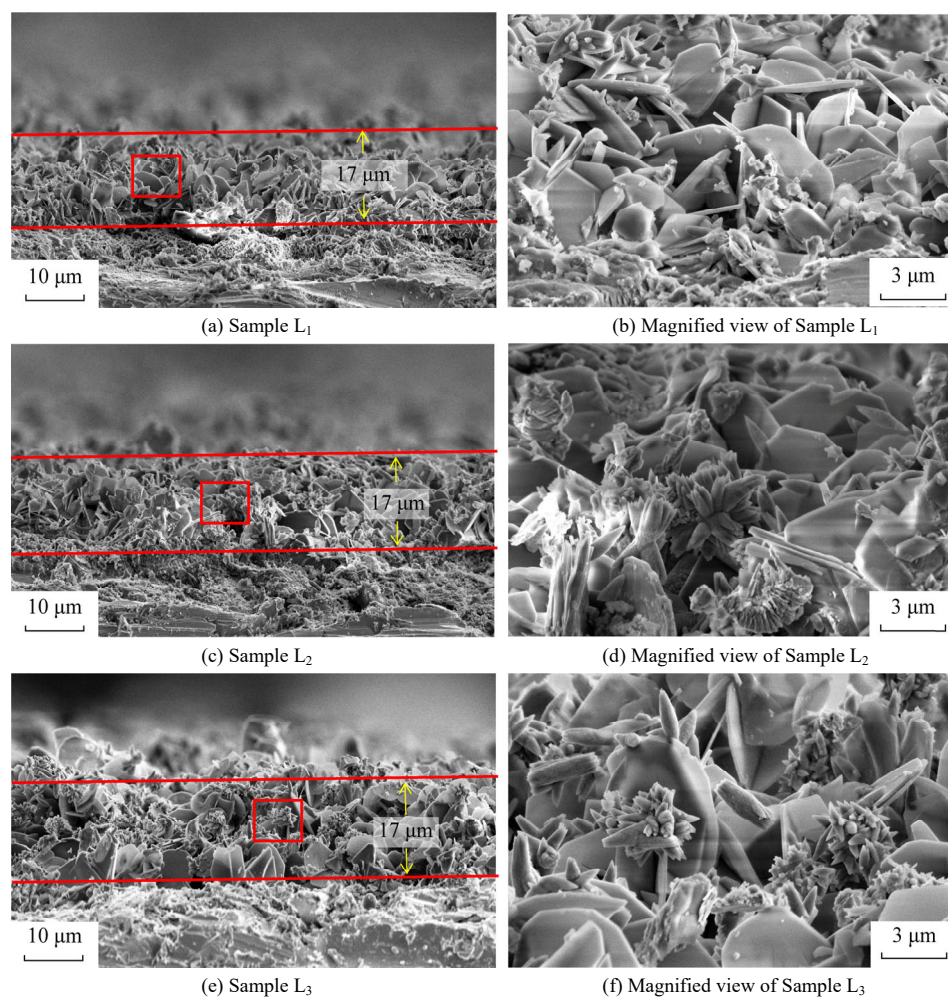


图 2 不同处理方式下 CaCO_3 密实 LDH 膜的 FTIR 谱
Fig. 2 FTIR spectra of compacted LDH film with different treatment methods for CaCO_3

为了进一步收集样品密实度的证据, 对不同样品进行了 BET 测试, 测试的吸脱附等温曲线如图 5 所示, 基于该等温线数据计算样品的平均孔径和孔总体积, 结果如表 1 所示, 结果表明 L_1 、 L_2 、 L_3 样品的平均孔径大小与孔总体积依次减小, 表明经过碳化增强后的样品能够填补 LDH 的微小孔径, 孔径越小就越有利于防止氯离子的侵蚀。 L_3 样品具有最低的平均孔径和孔总体积, 表明其密实程度最高, 这与上述的实验结果对应。

2.2 防腐性能

电化学阻抗谱(EIS)测试被用来研究膜的耐蚀性能。在 Nyquist 谱(见图 6a)中, B 试样出现较小的

图 3 不同处理方式下 CaCO_3 密实 LDH 膜的 SEM 照片Fig. 3 SEM images of compacted LDH film with different treatment methods for CaCO_3 图 4 不同处理方式下 CaCO_3 密实 LDH 膜横截面的 SEM 照片Fig. 4 SEM cross-sectional images of compacted LDH film with different treatment methods for CaCO_3

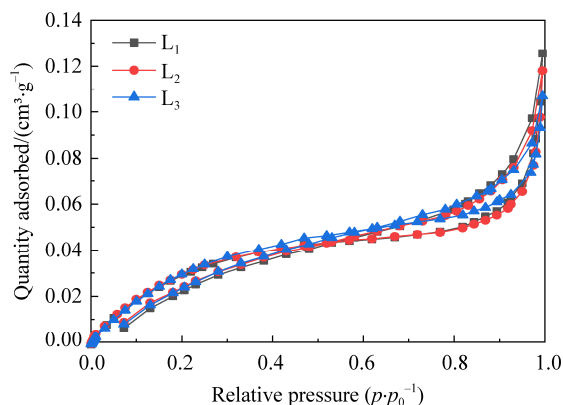
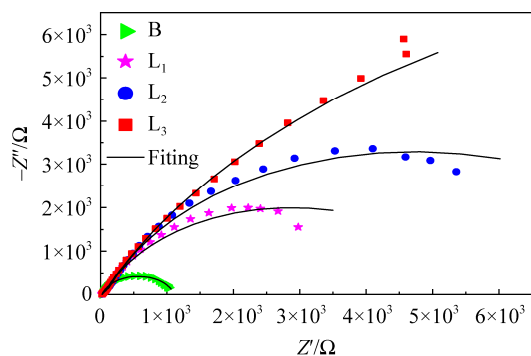
图5 不同处理方式下样品的N₂吸附-脱附等温线Fig. 5 N₂ adsorption-desorption isotherms of samples under different treatment conditions

表1 样品的孔径、孔容计算结果

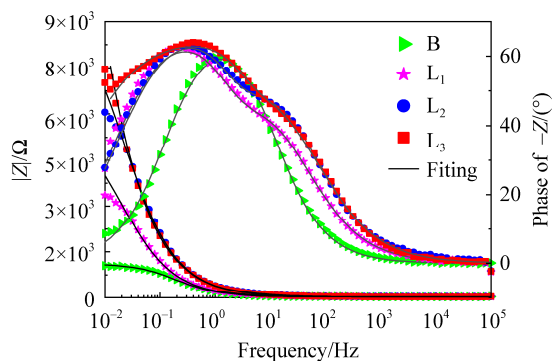
Table 1 Pore diameter and pore volume results of the samples

Sample	Average pore diameter*/nm	Total pore volume*/(cm ³ ·g ⁻¹)
L ₁	5.206 5	0.000 194
L ₂	4.864 0	0.000 183
L ₃	4.100 6	0.000 165

*Average pore diameter and total pore volume of steel bar and film integral samples.



(a) Nyquist plot

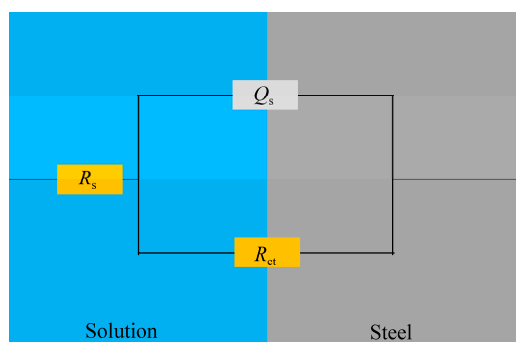


(b) Bode plot

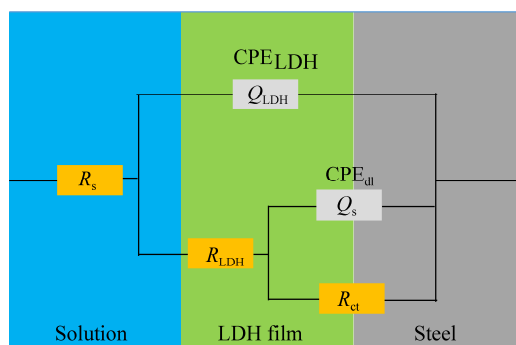
图6 不同处理方式下CaCO₃密实LDH膜在3.5%NaCl(质量分数)中的EIS曲线Fig. 6 EIS plots of compacted CaCO₃-modified LDH film in 3.5% NaCl (in mass) under different treatment methods

容抗弧, 表明在氯离子侵蚀的环境下, 裸露的钢具有较大的可能性发生腐蚀, L₁~L₃样品具有更大的容抗弧半径, 表明膜层的存在提升了钢的耐腐蚀性能。其中L₃样品的半圆弧半径最大(见图6a), 这证明该膜具有最好的抗腐蚀性能, 这归因于L₃具有更加密实的膜层结构, 能够有效地阻挡氯离子的侵蚀。在0.01 Hz时的低频阻抗模量(简称|Z|_{0.01 Hz})也被用于评估样品的整体耐腐蚀性。Bode图中, B、L₁、L₂、L₃样品的低频阻抗模量依次增加(见图6b)。值得注意的是, L₃样品的|Z|_{0.01 Hz}比B样品大得多, 表明LDH膜具有出色的耐蚀保护性能。一般来说, 薄膜的相位角越高越宽, 说明薄膜电容越小, 薄膜电阻越大, 即防锈蚀性能越好^[28], 样品的相位角结果与低频阻抗模量对应。此外, L₃样品在低频区的相位角仍保持在较高的数值, 这意味着L₃样品具有优异的抗腐蚀能力。

为了进一步分析样品的耐蚀性, 采用等效电路对EIS数据进行拟合。图7为所有样品在3.5%(质量分数)NaCl中测试的等效电路, 包含分别表示空白样品和膜层样品的等效电路(EC), R_s、R_{LDH}和R_{ct}分别代表溶液电阻、LDH膜层电阻和电荷转移电



(a) Sample B

(b) Samples L₁, L₂, and L₃

R_s is solution resistance. R_{ct} is charge-transfer resistance. Q_s is normal phase of solution. Q_{LDH} is normal phase of LDH. CPE_{dl} is double-layer capacitance. CPE_{LDH} is capacitance of LDH.

图7 等效拟合电路

Fig. 7 Equivalent circuit fitting

阻。 CPE_{LDH} 和 CPE_{dl} 表示膜电容和双层电容，其中 CPE 是一个常数相位角元素，用于描述纯电容参数非理想时的物理量，纯电容参数非理想通常被称为分散效应，这主要考虑到膜层表面的不均匀性。由图 6b 中 Bode 图可见，B 样品仅有 1 个时间常数，以图 7a 所示等效拟合电路进行拟合， $\text{L}_1\sim\text{L}_3$ 样品均出现 2 个时间常数；以图 7b 所示等效拟合电路进行拟合，拟合结果见表 2。 R_{ct} 是评估电化学腐蚀行为极为重要的指标，因此采用 R_{ct} 来评价膜层的耐腐蚀效率公式^[29]，如式(1)所示。

$$\eta = \frac{R_{\text{ct}} - R_{\text{ct}}^0}{R_{\text{ct}}} \quad (1)$$

式中： R_{ct} 代表膜层样品的电荷转移电阻； R_{ct}^0 代表空白样品的电荷转移电阻。表 2 显示， R_s 值在不同

组之间几乎没有变化，表明所有的 LDH 膜层对 R_s 影响不大。相反， R_{ct} 值随膜层的添加而大幅上升， L_3 样品甚至增加了 1 个数量级， R_{ct} 值的大幅增加表明金属表面被有效吸附的保护膜覆盖，由 L_3 样品提供更紧密的膜层以保护金属基体，值得注意的是 L_3 样品具有最高的腐蚀保护效率，高达 95.22%。

通过动电位极化曲线(见图 8)，进一步监测样品的阳极反应，并评估原位生长的膜层的缓蚀行为，计算得到主要的电化学参数腐蚀电位(E_{cor})和腐蚀电流密度(i_{cor})，如表 3 所示。与 B 样品相比， $\text{L}_1\sim\text{L}_3$ 样品显示出 E_{cor} 值向正向移动，表明膜层的耐腐蚀性能均有所提升，显著的是 L_3 样品的 i_{cor} 比 B 样品低了接近 1 个数量级，较低的腐蚀电流密度说明其具有更好的抗腐蚀能力。

表 2 电化学参数拟合结果
Table 2 Fitting results of electrochemical parameters

Sample	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	CPE_{dl}		$R_{\text{ct}}/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	$\eta/\%$
		$Y/(10^{-5}\cdot\Omega\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{S}^n)$	n		
B	25.07	109.40	0.834 2	1084	
L_1	23.27	81.87	0.734 3	5479	80.22
L_2	25.69	48.01	0.735 3	8982	87.93
L_3	23.23	62.69	0.707 4	22700	95.22

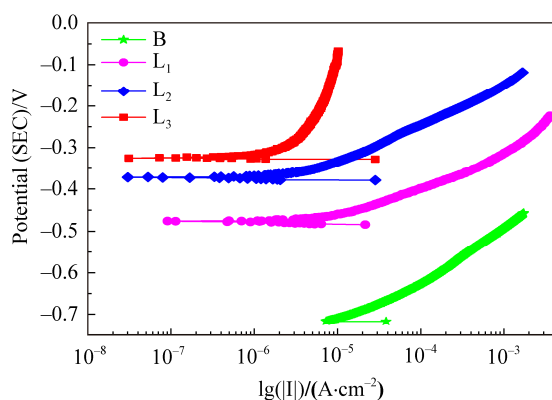


图 8 不同处理方式下样品的 Tafel 曲线
Fig. 8 Tafel plots for samples of different treatment methods

表 3 试样的腐蚀电位和腐蚀电流密度
Table 3 Corrosion potential and corrosion current density of the samples

Sample	E_{cor}/mV	$I_{\text{cor}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
B	-715.87	$1.507\ 4\times10^{-5}$
L_1	-477.89	$7.340\ 1\times10^{-6}$
L_2	-372.96	$4.865\ 3\times10^{-6}$
L_3	-325.23	$2.408\ 1\times10^{-6}$

在各项测试中 L_3 均表现出优于 L_2 的耐腐蚀性。其原因是 L_2 样品先放入 CO_2 的环境，会有一部分二氧化碳停留在孔隙中，但气体不易控制，其填充的

孔隙相对较少；然而 L_3 先浸 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液，浸泡过程中， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液会充分地渗透在膜层的孔隙中，通过碳化该样品能够形成大量的碳酸钙以密实 LDH 膜，进而提供了更加优秀的保护性能，该方式的填充也更为简单、经济、快速，更有利于工业化应用。

3 结论

1) 通过 2 种方式均成功在钢基底原位生长的 $\text{MgAl}-\text{CO}_3^{2-}$ -LDH 膜的孔隙中进行碳酸钙的密实复合。

2) 通过碳酸钙复合后的 LDH 薄膜的厚度几乎不改变，为 $17\ \mu\text{m}$ 左右，碳酸钙的密实不仅停留在 LDH 表面，还渗透到 LDH 膜内层的孔隙中。

3) 所有的 LDH 膜层在氯离子侵蚀环境均表现出优异的抗腐蚀能力，其中先浸泡 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 后进行碳化的样品具有最优异的阻锈性能，防腐效率高达 95.22%。

参考文献：

- [1] MIRDARSOLTANY M, ABED F, HOMAYOONMEHR R, et al. A comprehensive review of the effects of different simulated environmental conditions and hybridization processes on the mechanical behavior of different FRP bars[J]. Sustainability, 2022,

- 14(14): 8834.
- [2] WU L J, XIANG Z Y, JIANG H, et al. A review of durability issues of reinforced concrete structures due to coastal soda residue soil in China[J]. *J Mar Sci Eng*, 2022, 10(11): 1740.
 - [3] FENG W P, TARAKBAY A, ALI MEMON S, et al. Methods of accelerating chloride-induced corrosion in steel-reinforced concrete: a comparative review[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 289: 123165.
 - [4] YANG H, XIONG C S, LIU X Y, et al. Application of layered double hydroxides (LDHs) in corrosion resistance of reinforced concrete-state of the art[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 307: 124991.
 - [5] MALLAKPOUR S, HATAMI M, HUSSAIN C M. Recent innovations in functionalized layered double hydroxides: Fabrication, characterization, and industrial applications[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2020, 283: 102216.
 - [6] 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.
 - [7] BOUALI A, SERDECHNOVA M, BLAWERT C, et al. Layered double hydroxides (LDHs) as functional materials for the corrosion protection of aluminum alloys: a review[J]. *Appl Mater Today*, 2020, 21: 100857.
 - [8] DING C D, TAI Y, WANG D, et al. Superhydrophobic composite coating with active corrosion resistance for AZ31B magnesium alloy protection[J]. *Chem Eng J*, 2019, 357: 518–532.
 - [9] WANG X, JING C, CHEN Y X, et al. Active corrosion protection of super-hydrophobic corrosion inhibitor intercalated Mg–Al layered double hydroxide coating on AZ31 magnesium alloy[J]. *J Magnes Alloys*, 2020, 8(1): 291–300.
 - [10] HONG S X, QIN S F, LIU Z M, et al. Enhanced corrosion resistance and applicability of Mg/Al- CO_3^{2-} layered double hydroxide film on Q235 steel substrate[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 276: 122259.
 - [11] QIN S F, WU Y J, ZHANG C J, et al. Acid activation-based growth behaviors and enhanced corrosion resistance of layer-by-layer Mg/Al- CO_3^{2-} layered double hydroxide film on a steel substrate[J]. *Appl Clay Sci*, 2022, 226: 106589.
 - [12] HONG S X, PENG M, LIU Z M, et al. Corrosion resistance and mechanical properties of *in situ* grown Mg/Al layered double hydroxide coatings on reinforcing steel[J]. *J Build Eng*, 2023, 78: 107593.
 - [13] HAO L, YAN T T, ZHANG Y M, et al. Fabrication and anticorrosion properties of composite films of silica/layered double hydroxide[J]. *Surf Coat Technol*, 2017, 326: 200–206.
 - [14] ALADPOOSH R, MONTAZER M. Functionalization of cellulose fibers alongside growth of 2D LDH platelets through urea hydrolysis inspired Taro wettability[J]. *Carbohydr Polym*, 2022, 275: 118584.
 - [15] HUANG M Y, LU G M, PU J B, et al. Superhydrophobic and smart MgAl-LDH anti-corrosion coating on AZ31 Mg surface[J]. *J Ind Eng Chem*, 2021, 103: 154–164.
 - [16] WU L, WU J H, ZHANG Z Y, et al. Corrosion resistance of fatty acid and fluoroalkylsilane-modified hydrophobic Mg-Al LDH films on anodized magnesium alloy [J]. *Appl Surf Sci*, 2019, 487: 569–580.
 - [17] 李克非, 景炜, 杨睿. 混凝土表面硅烷浸渍及其长期防护效果研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(8): 1181–1190.
 - LI Kefei, JING Wei, YANG Rui. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(8): 1181–1190.
 - [18] 冯福平, 刘子玉, 路大凯, 等. CO_2 对水泥石腐蚀机理及密封性的影响研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(2): 247–255.
 - FENG Fuping, LIU Ziyu, LU Dakai, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(2): 247–255.
 - [19] ZHU B, XU Q X, BAO X Y, et al. Highly selective CO_2 capture and photoreduction over porous carbon nitride foams/LDH monolith[J]. *Chem Eng J*, 2022, 429: 132284.
 - [20] DANESHVAR H, SEYED DORRAJI M S, AMANI-GHADIM A R, et al. Enhanced sonocatalytic performance of ZnTi nano-layered double hydroxide by substitution of Cu (II) cations[J]. *Ultrason Sonochem*, 2019, 58: 104632.
 - [21] 白仟, 刘全, 柴玉朴, 等. 以白云岩为原料制备Mg-Al- CO_3 类水滑石/方解石复合粉体及机理[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(4): 793–798.
 - BAI Qian, LIU Quan, CHAI Yupu, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(4): 793–798.
 - [22] KONG L C, TIAN Y, PANG Z, et al. Synchronous phosphate and fluoride removal from water by 3D rice-like lanthanum-doped La@MgAl nanocomposites[J]. *Chem Eng J*, 2019, 371: 893–902.
 - [23] HUANG L J, YUAN Y, WANG Y, et al. Visible-Light-Driven photocatalytic oxidation of H_2S by Boron-doped TiO_2 /LDH Heterojunction: synthesis, performance, and reaction mechanism[J]. *Chem Eng J*, 2022, 448: 137607.
 - [24] LI B, ZHANG Y X, ZHOU X B, et al. Different dye removal mechanisms between monodispersed and uniform hexagonal thin plate-like MgAl- CO_3^{2-} -LDH and its calcined product in efficient removal of Congo red from water[J]. *J Alloys Compd*, 2016, 673: 265–271.
 - [25] ORTEGA-ZAVALA D E, SANTANA-CARRILLO J L, BURCIAGA-DÍAZ O, et al. An initial study on alkali activated limestone binders[J]. *Cem Concr Res*, 2019, 120: 267–278.
 - [26] WU L, YANG D N, ZHANG G, et al. Fabrication and characterization of Mg-M layered double hydroxide films on anodized magnesium alloy AZ31[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 431: 177–186.
 - [27] ANJUM M J, ZHAO J M, ZAHEDI ASL V, et al. *In-situ* intercalation of 8-hydroxyquinoline in Mg-Al LDH coating to improve the corrosion resistance of AZ31[J]. *Corros Sci*, 2019, 157: 1–10.
 - [28] SONG Y L, WANG H Y, LIU Q, et al. Sodium dodecyl sulfate (SDS) intercalated MgAl layered double hydroxides film to enhance the corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy[J]. *Surf Coat Technol*, 2021, 422: 127524.
 - [29] HE C, LI X Q, FENG G L, et al. A universal strategy for green and *in situ* synthesis of carbon dot-based pickling solution[J]. *Green Chem*, 2022, 24(15): 5842–5855.

Carbonization Enhanced *in-situ* Growth of Mg/Al- CO_3^{2-} -Layer Double Hydroxides on Steel Surface for Corrosion Protective Film

HONG Shuxian, PENG Ming, LIU Wenjie, YANG Qingrui, DONG Biqin

(College of Civil and Transportation Engineering, Guangdong Provincial Key Laboratory of Durability for Marine Civil Engineering, Shenzhen 518000, Guangdong, China)

Extended Abstract

Introduction Chloride-induced corrosion is a primary factor contributing to the degradation of coastal concrete infrastructure. To counteract the corrosion of steel reinforcement, epoxy resin coatings are commonly used. However, ensuring their durability in alkaline environments is a challenge, and these epoxy coatings also alter the mechanical bond between steel and concrete. It is thus crucial to develop thin inorganic conversion coatings. Layered double hydroxides (LDH) have a potential application in corrosion protection. However, steel tends to passivate in alkaline environments, limiting the growth of LDH on its surface. Hong *et al* achieved the *in-situ* growth of LDH on steel and elucidated its growth mechanism. Despite its potential in corrosion prevention, the growth of LDH presents a lamellar structure, creating micropores that serve as channels for the invasion of corrosive ions. Hence, developing a dense composite film for effective steel protection remains a challenge. This paper was to investigate two methods for LDH densification and characterize their composition, density, and corrosion resistance.

Methods Steel sheets and rebars were sequentially polished with #240, #500, #1 000 and #2 000 SiC sandpaper to remove surface oxides. After polishing, they were placed in anhydrous ethanol for 5 min under ultrasonic cleaning to eliminate surface impurities, resulting in a smooth and uniform bare steel named as B. Subsequently, steel samples were immersed in solutions containing 0.057 5 mol/L $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.025 mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, and 0.375 mol/L urea dissolved in deionized water (DI). The surface of steel materials was washed with 5% dilute nitric acid and then vertically placed in a reaction vessel. The heating procedure was to increase from room temperature to 120 °C for 2 h, and maintain at 120 °C for 24 h. The pressure was self-supplied by the reaction vessel during the heating process. After the hydrothermal reaction, the samples were removed, rinsed with deionized water and dried for 3 d, resulting in the samples with only $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3^{2-}$ -LDH membrane growth, named as L_1 .

Furthermore, LDH samples were placed in a 100% CO_2 for half a day, then immersed in saturated calcium hydroxide for 2 h. Afterwards, they were taken out, placed in an oven at 50 °C, and dried for 3 d. The sample represented the first method of calcium carbonate densification after LDH growth, named as L_2 . For the second method, LDH samples were immersed in saturated calcium hydroxide for 6 h, followed by exposure to CO_2 for 10 s, and then dried in an oven for 3 d, resulting in the sample denoted as L_3 . This aimed to investigate the optimal method for calcium carbonate densification between LDH pores. All the samples obtained the two methods were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and specific surface area analysis (BET). The corrosion resistance of the composite films under different conditions was also determined by electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization analysis.

Results and discussion Based on the XRD patterns and FTIR spectra, a layered double hydroxide (LDH) film and calcium carbonate composite occur on the steel surface. The results show that the peak intensity of calcium carbonate of the sample L_3 is higher than that of the sample L_2 , indicating a higher content of calcium carbonate in the sample L_3 . Based on the SEM images, the surface pores and the compactness of calcium carbonate occur, and the thickness and cross-sectional compactness appear. The analysis of internal compactness reveals that the compacted samples maintain their thickness and achieve a compaction in internal pores. From the analysis of pore size and pore volume, the pore size and volume decrease for the samples L_1 , L_2 , and L_3 .

The results by electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization curves indicate that the sample L_3 has an optimum corrosion resistance. Also, the sample L_3 has a superior corrosion resistance rather than the sample L_2 . This can be since the sample L_2 is initially placed in CO_2 , resulting in some carbon dioxide remaining in the pores. However, the sample L_3 is firstly immersed in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution. In the soaking process, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution effectively penetrates the pores in the film layer. This sample is able to form a large amount of calcium carbonate to compact the LDH film through carbonization, having a protective performance. This method of filling is simpler, more economical, and faster, making it more conducive to industrial applications.

Conclusions The *in-situ* growth of $\text{MgAl}-\text{CO}_3^{2-}$ -LDH films on steel substrates was achieved through two methods, allowing for the compact composite of calcium carbonate within the pores of the LDH film.

- 1) The thickness of the LDH film hardly changed after the incorporation of calcium carbonate, remaining at approximately 17 μm . The compaction of calcium carbonate was on the surface of the LDH and permeated into the inner pores of the LDH film.
- 2) All the LDH film layers exhibited a superior corrosion resistance in chloride ion intrusion. The sample subjected to $\text{Ca}(\text{OH})_2$ immersion followed by carbonization had a superior corrosion inhibition performance and an impressive corrosion inhibition efficiency of 95.22%.

Keywords chloride ions; *in-situ* growth; layered double hydroxide; carbonation enhancement; corrosion protective film