

# 生物基纳米植酸铈的制备及在 环氧涂层中的腐蚀抑制机理

郝永胜, 段恩铭, 申永伟, 刘思佳

(沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110000)

**摘要:** 采用生物提取物植酸 (PA) 和六水合硝酸铈制备了生物基防锈颜料纳米植酸铈 (Ce-PA), 将其添加到环氧树脂 (EP) 中, 制备了不同纳米 Ce-PA 含量 (以 EP 的质量为基准, 下同) 的环氧涂层, 采用 FTIR、TGA、SEM 对 Ce-PA 进行了表征。对涂层的微观结构、力学性能和耐腐蚀性能进行了测试, 探讨了 Ce-PA 在环氧涂层中的作用机理。结果表明, 纳米 Ce-PA 平均粒径为 185 nm, 具有良好的单分散性和热稳定性, 在环氧涂层中也具有较好的分散性, 其赋予环氧涂层良好的力学性能。Ce-PA 浸出液可以有效保护铝合金免受外界腐蚀介质的侵蚀, 其保护效率可达 98.7%。由含量为 4% 的纳米 Ce-PA 制备的涂层在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 50 d, 涂层电阻始终保持在  $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  级别, 其缺陷涂层在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 14 d 后, 涂层电阻为  $7.5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。Ce-PA 在水中释放出的  $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{PA}^{n-}$  在铝合金表面形成一层由植酸转化膜和  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  组成的复合保护膜, 从而有效提高了环氧涂层的耐腐蚀性能。

**关键词:** 铝合金; 植酸铈; 环氧涂层; 电化学阻抗; 耐蚀性能; 功能材料

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 07-1479-13

## Preparation and corrosion inhibiting mechanism of bio-based cerium phytate nanoparticles

HAO Yongsheng, DUAN Enming, SHEN Yongwei, LIU Sijia

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110000, Liaoning, China)

**Abstract:** A series of epoxy coatings with different cerium phytate (Ce-PA) content (based on the mass of epoxy resin, the same below) was obtained by adding bio-based anticorrosion pigment Ce-PA prepared from phytic acid (PA) and cerium nitrate. Ce-PA was characterized by FTIR, TGA and SEM. The microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of the coatings were analyzed, while the action mechanism of Ce-PA in epoxy coating was discussed. The results showed that Ce-PA, with an average diameter of 185 nm, displayed a good mono-dispersity and thermal stability. In addition, Ce-PA dispersed homogeneously in epoxy coating and led to good mechanical properties. Ce-PA leaching solution effectively protected aluminum alloy from external corrosive media, with protection efficiency reaching 98.7%. The prepared epoxy coating with 4% Ce-PA presented the best protectiveness for aluminum alloy, with the coating resistance of intact coating maintained at  $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  after 50 d of immersion in mass fraction 3.5% NaCl solution, while the coating resistance of the coating with artificial defect also reached  $7.5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  after 14 d of immersion in mass fraction 3.5% NaCl solution. Ce-PA could release  $\text{Ce}^{4+}$  and  $\text{PA}^{n-}$  and form a composite protective film composed of PA conversion film and  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  on the surface of aluminum alloy, thereby effectively improving the corrosion resistance of the epoxy coating.

**Key words:** aluminum alloy; cerium phytate; epoxy coatings; electrochemical impedance; corrosion resistance; functional materials

铝合金具有优异的耐腐蚀性和抗疲劳性，在航空航天、船舶制造等领域已得到广泛应用<sup>[1-6]</sup>，其表面在空气中可形成一层致密的钝化膜，保护铝合金基体免受腐蚀。但铝合金表面的钝化膜在潮湿或其他重腐蚀环境中会破裂，进而失去对铝合金的保护作用。铝合金的其他防腐防护措施主要包括化学转化膜<sup>[7]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[8]</sup>、阳极氧化法<sup>[9]</sup>、有机涂层<sup>[10]</sup>等。环氧涂层具有较高的机械性能、在金属表面优良的附着力及良好的耐化学腐蚀性能，已应用在金属防腐涂层中。但单纯的环氧涂层不能为金属提供长效的保护，通常需要在环氧涂层中添加一些活性防锈颜料以增强环氧涂层的耐腐蚀性能。

植酸 (PA) 是一种从植物中提取的有机多元酸，其分子结构中的多个磷酸基团具有很强的螯合性，能与金属离子形成难溶于水的螯合物，进而保护金属免受外界腐蚀介质的侵蚀<sup>[11]</sup>。刘钟书等<sup>[12]</sup>研究了 Al-Cu-Mg 合金在不同植酸溶液中的化学转化处理对其耐腐蚀性能的影响，发现在植酸/ $Zn^{2+}$ 和植酸/ $Mn^{2+}$ 溶液中处理的合金表面形成的膜层比在单一植酸溶液中的膜层更完整致密，显著提高了合金试样的腐蚀电位，并减小了其腐蚀电流密度。SHI 等<sup>[13]</sup>研究了植酸转化膜对 2024-T3 铝合金的腐蚀防护能力，结果表明，pH 为 3.0~5.5 时制备的植酸转化涂层能为铝合金提供有效的保护，而较低 pH 时则会发生析氢反应，难以得到稳定致密的植酸转化膜。YANG 等<sup>[14]</sup>研究了一种双重预处理方法，用于提高碳钢在模拟混凝土孔隙溶液中的耐腐蚀性能。通过结合植酸转化膜和钼酸盐腐蚀抑制剂的双重保护，经电化学分析证实，与单一植酸和钼酸盐预处理相比，双重预处理的碳钢耐腐蚀性能分别提高了 99.0% 和 102.3%。通过形态和成分分析研究双重预处理的防腐机制发现，植酸与铁基体通过螯合作用结合，而钼酸盐抑制剂通过植酸膜裂缝与铁基体反应形成  $Fe_2(MoO_4)_3/FeMoO_4$ ，两者展现出卓越的协同效应。此外，植酸还可在铝合金、镁合金表面生成一层致密的转化膜，为其提供有效保护。铈离子可在铝表面生成铈盐转化膜，能有效阻止铝合金的腐蚀<sup>[15-16]</sup>。ZHANG 等<sup>[17]</sup>采用铈盐表面处理在 Al-Zn-Mg-Cu 合金上形成了转化膜，考察了该合金在含氯环境中的耐腐蚀性，通过极化曲线、自由腐蚀电位监测和浸泡测试发现，经过铈盐处理后合金对点蚀和均匀腐蚀的耐腐蚀性得到了显著提高。该铈盐转化膜能延缓阳极和阴极反应过程。SEM 图显示，膜的形态呈现出由两种不同处理步骤形成的双层结构，表面存在一种类似裂缝的网络。BETHENCOURT 等<sup>[18]</sup>探讨了通过在含铈盐的溶液中进行热处理和化学激活来保护 AA2017 铝合金免受 NaCl 水溶液腐蚀的方法，

SEM/X 射线能量色散光谱 (XEDS) 显示，在合金表面形成了由铝氧化物/氢氧化物膜和分散在阴极金属相上的铈组成的异质层。

本文拟将植酸和铈离子结合来制备生物基纳米植酸铈 (Ce-PA)，在此基础上构建基于 Ce-PA 的环氧复合涂层，采用电化学阻抗谱 (EIS)、极化曲线和盐雾实验，系统探讨 Ce-PA 在环氧涂层中的腐蚀抑制机理。以期纳米 Ce-PA 可将植酸和铈离子的缓蚀功能有机结合，赋予环氧涂层优异的耐腐蚀性能。

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂与仪器

AA2024 铝合金，中国铝业；环氧树脂 (901-75X)，工业级，南亚环氧树脂有限公司；植酸 (质量分数 70%)、六水合硝酸铈 (AR)，上海麦克林生化科技股份有限公司；8115 固化剂，工业级，上海江桥化工有限公司。

JSM-IT800 型场发射扫描电子显微镜 (SEM)，日本电子株式会社；NEXUS470 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)，瑞士布鲁克拜厄斯宾有限公司；STA449C 型同步热分析仪 (DSC)，德国 Netzsch 公司；Autolab 302N 型电化学工作站，瑞士 Metrohm 公司。

### 1.2 Ce-PA 及涂层的制备

Ce-PA 粉末及其环氧涂层制备流程示意图见图 1。

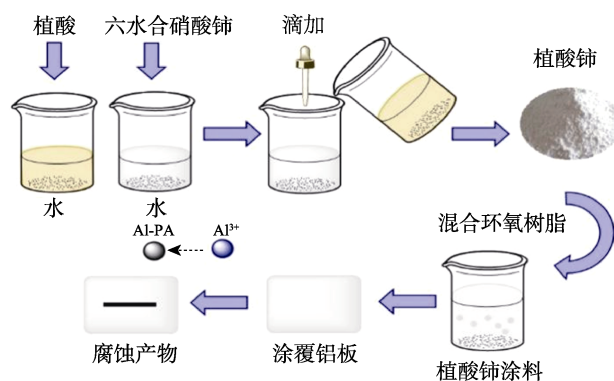


图 1 纳米 Ce-PA 及其涂层制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of Ce-PA nanoparticles and coating

常温下，配制 100 mL 浓度为 0.15 mol/L 的硝酸铈溶液和 100 mL 浓度为 0.1 mol/L 的植酸溶液。搅拌条件下，用注射器将植酸溶液以 1 滴/s 的速率加入到硝酸铈溶液中，将得到的白色沉淀物过滤后，用去离子水清洗至 pH=7，烘干得到白色粉末，即 Ce-PA。

采用 400#、800#、1200# 砂纸对铝合金进行打磨，清洗干燥备用。将 5 g Ce-PA 加入到 20 mL 二甲苯中超声 20 min，均匀分散后加入到环氧树脂中，

Ce-PA 含量 (以环氧树脂质量为基准, 下同) 分别为 2%、4%、6%、8%、10%, 得到环氧涂料。将环氧涂料采用线棒涂布在表面经过打磨的 AA2024 铝合金基材表面上, 室温固化 24 h, 60 °C 固化 12 h, Ce-PA 涂层的平均厚度 65 μm, 制备的相应涂层分别记为 EP-2、EP-4、EP-6、EP-8、EP-10。制备不添加 Ce-PA 的环氧清漆涂层, 记为 EP 涂层, 作为对照。

### 1.3 表征方法和性能测试

SEM 测试: 采用二次电子像模式, 工作电流 20 μA, 电子加速电压 15.0 kV。FTIR 测试: 波数范围 4000~400 cm<sup>-1</sup>, 分辨率 4 cm<sup>-1</sup>, 扫描次数 32 次。TGA 测试: N<sub>2</sub> 气氛, 气体流速 15 mL/min, 温度 25~700 °C, 升温速率 10 °C/min。涂层的柔韧性、耐冲击性能、附着力以及铅笔硬度分别依据 GB/T 6742—2007、GB/T 1732—2020、GB/T 9286—2021 和 GB/T 6739—2022 规定的方法测试。

电化学测试: 测试体系为三电极体系, 以铝合金或涂覆涂层的铝合金试板为工作电极、饱和甘汞电极为参比电极、铂片为辅助电极。极化曲线扫描范围 -0.2~0.2 V [相对于开路电位 (OCP)], 扫描速率 1 mV/s。EIS 测试频率 0.01~1.0×10<sup>5</sup> Hz, 扰动电压 20 mV, 测试面积 19.6 cm<sup>2</sup>。极化曲线和 EIS 的测试溶液均为质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液。利用 Zsimpwin 3.1 拟合 EIS 曲线。

Ce-PA 浸出液缓蚀测试: 将 50 mg Ce-PA 加入到 100 mL 质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中搅拌 24 h, 得到 Ce-PA 浸出液; 然后, 将表面抛光的铝合金电极放入 Ce-PA 浸出液中浸泡不同时间。根据式 (1) 计算金属保护效率:

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

式中:  $\eta$  为金属保护效率, %;  $i_{\text{corr}}^0$  和  $i_{\text{corr}}$  分别为铝合金浸泡在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液和 Ce-PA 的浸出液中的腐蚀电流密度<sup>[19]</sup>, μA/m<sup>2</sup>。

缺陷环氧涂层的耐腐蚀性能测试: 在环氧涂层的表面划出一道露出基材的划痕, 将其浸泡在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中, 通过电化学阻抗和开路电位探讨 Ce-PA 对破损环氧涂层的腐蚀抑制作用。

中性盐雾实验: 依据 ASTM B117—2019 进行, 溶液为质量分数 5% 的 NaCl 溶液, 测试温度 35 °C, 测试之前在试板表面划出露出基材的划痕。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的表征

#### 2.1.1 FTIR 分析

图 2 为 Ce-PA 的 FTIR 谱图。

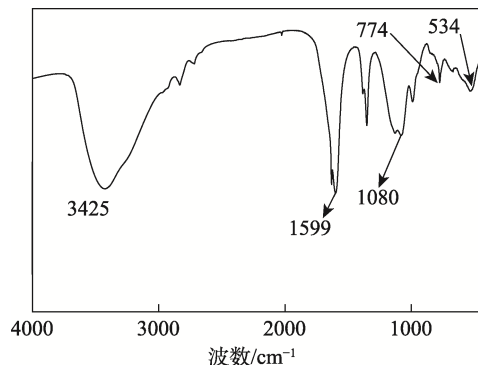


图 2 Ce-PA 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of Ce-PA

从图 2 可以看出, 3425、1599 和 1080 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归属于—OH 的伸缩振动<sup>[20]</sup>、P—O 键的反对称伸缩振动<sup>[21]</sup>以及 P=O 键的伸缩振动<sup>[22]</sup>。774 和 534 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为 Ce—O 键的伸缩振动<sup>[23]</sup>。以上分析表明, 已经成功制备了 Ce-PA。

#### 2.1.2 TGA 分析

图 3 为 Ce-PA 的 TGA 和 DTG 曲线。

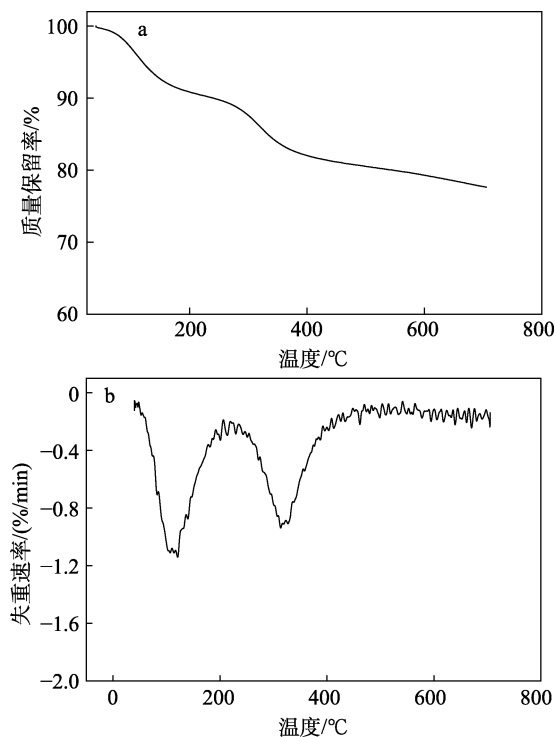


图 3 Ce-PA 的 TGA (a) 和 DTG (b) 曲线

Fig. 3 TGA (a) and DTG (b) curves of Ce-PA

从图 3 可以看出, Ce-PA 具有两个明显的失重阶段; 从室温到 200 °C 的失重过程为 Ce-PA 的失水过程; 而在 300 °C 出现明显快速失重是由 Ce-PA 在高温分解所致。综合来看, Ce-PA 具备较高的热稳定性。

#### 2.1.3 SEM 分析

图 4 为 Ce-PA、EP 涂层和 EP-2~EP-10 的截面 SEM 图。

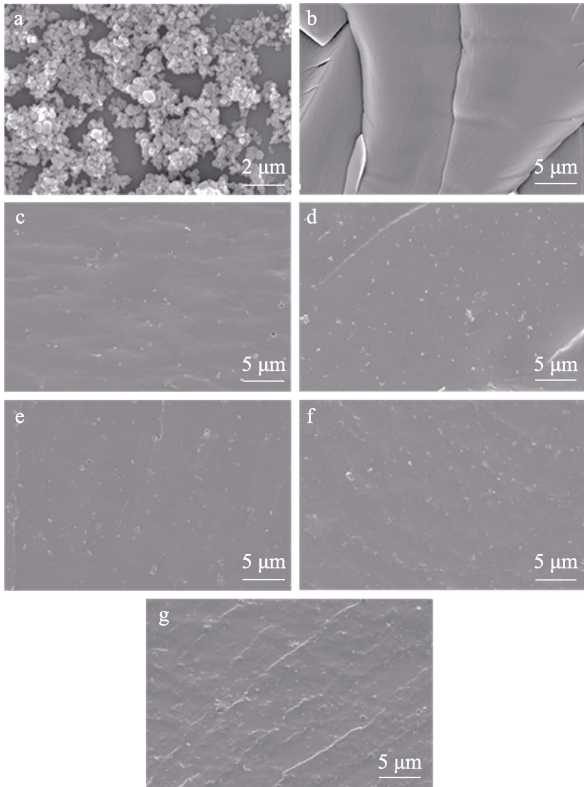


图 4 Ce-PA (a)、EP 涂层 (b)、EP-2 (c)、EP-4 (d)、EP-6 (e)、EP-8 (f)、EP-10 (g) 的截面 SEM 图  
Fig. 4 Cross-section SEM images of Ce-PA (a), EP coating (b), EP-2 (c), EP-4 (d), EP-6 (e), EP-8 (f), EP-10 (g)

从图 4 可以看出, Ce-PA 具有良好的分散性(图 4a), 经测定, 其平均粒径为 185 nm; EP 涂层表面光滑(图 4b); 纳米 Ce-PA 在环氧涂层中含量较低时(2%~6%), 可在环氧涂层中均匀分散(图 4c~e), 但随着纳米 Ce-PA 含量的继续增加(8%、10%), 涂层中会出现纳米 Ce-PA 的团聚现象(图 4f、g)。纳米 Ce-PA 的团聚将会增加涂层的缺陷, 进而降低涂层的耐腐蚀性能。

### 2.2 Ce-PA 浸出液对铝的缓蚀作用

图 5 为铝合金在 Ce-PA 浸出液和质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中的极化曲线和 EIS 谱图。极化曲线的拟合结果见表 1; EIS 谱图曲线采用图 5d 的等效电路拟合, 拟合结果见表 2。

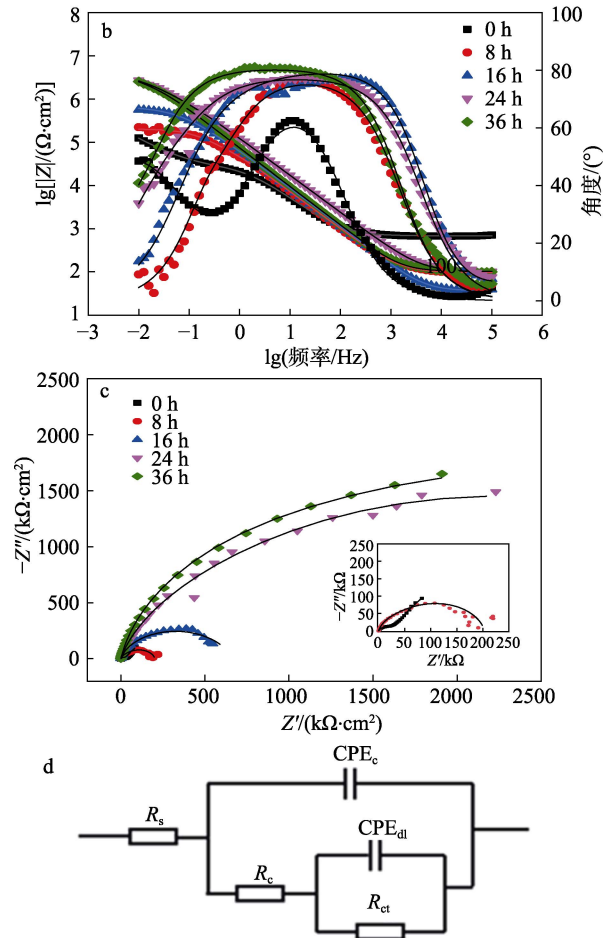
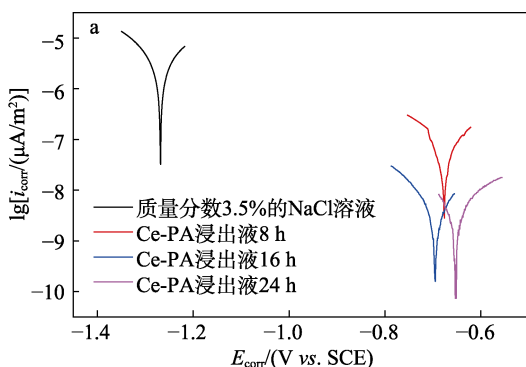


图 5 铝合金在 Ce-PA 浸出液和 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线 (a)、Bode 图 (b) 和 Nyquist 图 (c), 拟合 EIS 谱用等效电路 (d)  
Fig. 5 Polarization curves (a), Bode plots (b), and Nyquist plots (c) of aluminum alloy immersed in the extract of Ce-PA and mass fraction of 3.5% NaCl solution, equivalent electrical circuit used to fit the EIS curves (d)

从表 1 可以看出, 当铝合金浸泡在 Ce-PA 浸出液中, 腐蚀电流密度显著降低, 同时自腐蚀电位正向移动。

表 1 AA2024 铝合金在 Ce-PA 浸出液中的极化曲线拟合结果

Table 1 Fitted polarization parameters and inhibition efficiency of AA2024 aluminum alloy immersed in Ce-PA leaching solution

浸泡液	$E_{corr}/$ (V vs. SCE)	$i_{corr}/$ ( $\mu\text{A}/\text{m}^2$ )	$-b_c/$ (mV/dec)	$b_a/$ (mV/dec)	$\eta/\%$
质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液 0 h	-1.268	$2.3 \times 10^{-8}$	55	36	—
Ce-PA 浸出液 8 h	-1.077	$1.9 \times 10^{-8}$	36	35	97.4
Ce-PA 浸出液 16 h	-0.695	$8.3 \times 10^{-9}$	229	19	98.6
Ce-PA 浸出液 24 h	-0.653	$9.7 \times 10^{-9}$	29	27	98.7

注: “—”代表无相关数据;  $-b_c$  和  $b_a$  均为拟合软件导出数据, 分别为阴极和阳极的塔菲尔斜率。

浸泡 8 h 后, Ce-PA 浸出液对铝合金的保护效率可达 97.4%, 浸泡时间延长至 24 h 后, 保护效率进一步提高到 98.7%, 表明纳米 Ce-PA 浸出液可有效抑制铝合金在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中的腐蚀。

表 2 中,  $R_c$  和  $R_{ct}$  为涂层电阻和电荷转移电阻;  $CPE_c$  和  $CPE_{dl}$  为涂层电容和双电层电容;  $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$  为

涂层低频阻抗模值;  $n_c$  和  $n_{dl}$  分别为涂层电容和双电层电容的弥散指数。随着浸泡时间的延长,  $R_c$  不断升高, 在浸泡 24 h 后, 其比初始  $R_c$  升高了两个数量级, 表现出优异的腐蚀抑制性能。

图 6 为铝合金在 Ce-PA 浸出液和质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡不同时间的表面 SEM 图。

表 2 AA2024 铝合金在 Ce-PA 浸出液中电化学阻抗拟合结果

Table 2 Fitted results of impedance parameters of AA2024 aluminum alloy immersed in Ce-PA leaching solution

浸泡液	$CPE_c$		$R_c/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_{dl}$		$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$ Z _{0.01\text{ Hz}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
	$Y_c/(F \cdot \text{S}^{n-1}/\text{cm}^2)$	$n_c$		$Y_{dl}/(F \cdot \text{S}^{n-1}/\text{cm}^2)$	$n_{dl}$		
质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液	$5.9 \times 10^{-6}$	0.84	$3.0 \times 10^4$	$5.1 \times 10^{-5}$	0.84	$3.0 \times 10^4$	$1.2 \times 10^5$
Ce-PA 浸出液 8 h	$3.9 \times 10^{-6}$	0.86	$1.5 \times 10^5$	$1.1 \times 10^{-5}$	1.00	$5.7 \times 10^4$	$2.2 \times 10^5$
Ce-PA 浸出液 16 h	$1.2 \times 10^{-6}$	0.64	$6.7 \times 10^5$	$2.6 \times 10^{-6}$	0.91	$3.0 \times 10^5$	$5.6 \times 10^5$
Ce-PA 浸出液 24 h	$1.7 \times 10^{-6}$	0.86	$1.7 \times 10^6$	$1.6 \times 10^{-6}$	0.62	$2.8 \times 10^6$	$2.7 \times 10^6$

注:  $Y_c$  和  $Y_{dl}$  为常相位角元件, 下同。

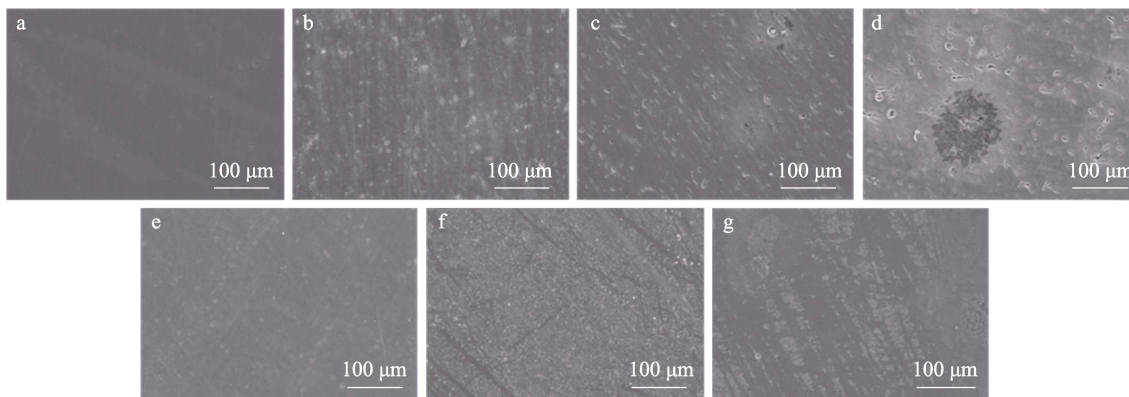


图 6 AA2024 铝合金在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 0 h (a)、2 h (b)、16 h (c)、24 h (d) 的 SEM 图及在 Ce-PA 浸出液中浸泡 2 h (e)、16 h (f)、24 h (g) 的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of AA2024 aluminum alloy immersed in mass fraction 3.5% NaCl solution for 0 h (a), 2 h (b), 16 h (c), 24 h (d), as well as immersed in Ce-PA leaching solution for 2 h (e), 16 h (f), 24 h (g)

从图 6 可以看出, 当铝合金在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 2 h 后, 铝合金表面便出现大量的点蚀坑, 而浸泡在 Ce-PA 浸出液中的铝合金表面则没有看到点蚀坑。随着铝合金在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡时间的延长, 点蚀变得越来越严重, 出现了大的点蚀坑。铝合金浸泡在 Ce-PA 浸出液中, 随着浸泡时间的延长, 铝合金表面不仅未观察到点蚀坑, 反而生成了一层致密的保护膜, 该保护膜能有效保护铝合金不受腐蚀。这一结果也与极化曲线和 EIS 的测试结果一致。

表 3 为 AA2024 铝合金在 Ce-PA 浸出液中浸泡 24 h 后的 EDX 数据。

从表 3 可见, 该样含有 P 和 Ce 元素, 表明 Ce-PA 可在水中水解释放出植酸根和铈离子, 最终在铝合金表面形成一层复合保护膜, 有效抑制了铝合金的腐蚀。

表 3 AA2024 铝合金在 Ce-PA 浸出液中浸泡 24 h 后的 EDX 数据

Table 3 EDX data of AA2024 aluminum alloy immersed in Ce-PA leaching solution for 24 h

元素	原子序数	质量分数/%	原子个数百分比/%
Al	13	94.33	92.04
O	8	4.24	6.98
P	15	1.08	0.92
Ce	58	0.34	0.06

### 2.3 涂层的力学性能分析

表 4 为不同涂层的力学性能。

从表 4 可以看出, 环氧涂层中添加纳米 Ce-PA 后, EP2~EP10 的铅笔硬度、柔韧性、耐冲击性能与附着力均无明显变化, 表现出优良的力学性能。这主要是由于纳米 Ce-PA 具有较小的粒径, 能在环氧涂层中均匀分散, 即使环氧涂层中添加较高含量 (10%) 的纳米 Ce-PA, 也不会造成环氧涂层力学

性能的下降。

表 4 不同涂层的力学性能  
Table 4 Mechanical properties of different coatings

涂层	铅笔硬度/H	柔韧性/mm	冲击性能/(kg·cm)	附着力/级
EP	2	1	50	0
EP-2	2	1	50	0
EP-4	2	1	50	0
EP-6	2	1	50	0
EP-8	2	1	50	0
EP-10	2	1	50	0

2.4 涂层的耐腐蚀性能分析

OCP 常用来初步评价涂层的耐腐蚀性能<sup>[24-25]</sup>。

图 7 为不同环氧涂层在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 50 d 的 OCP。

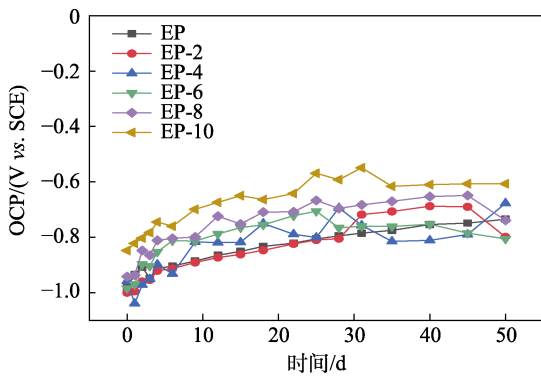
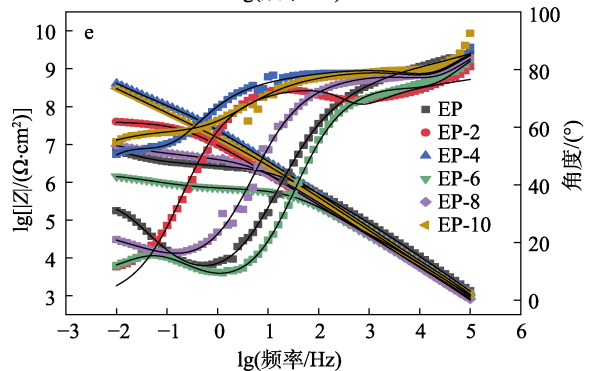
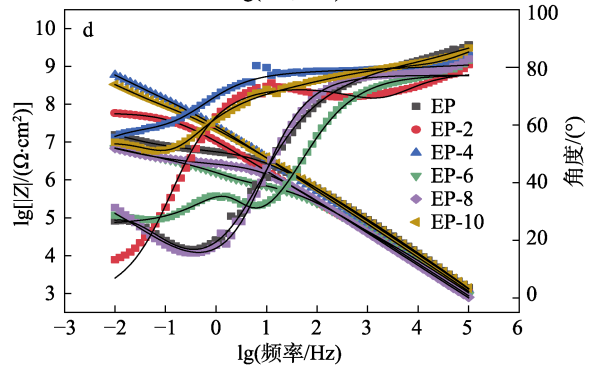
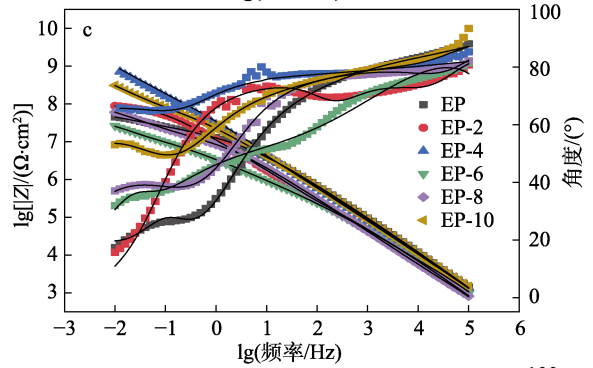
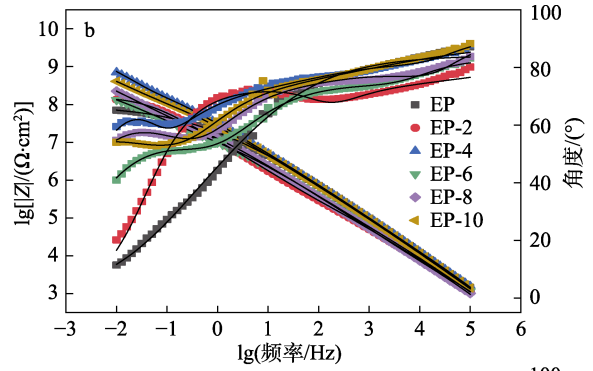
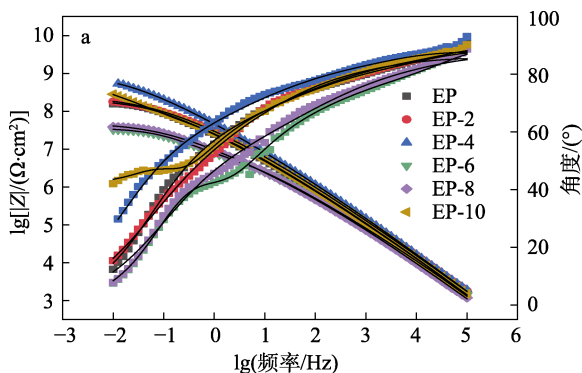


图 7 不同涂层在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡不同时间的 OCP

Fig. 7 OCP of different coatings immersed in mass fraction 3.5% NaCl solution for different time

从图 7 可以看出, 环氧涂层的 OCP 随着 Ce-PA 含量的增加而逐渐升高, 当 Ce-PA 含量为 10% 时, EP-10 具有最高的 OCP, 表明高含量的 Ce-PA 有利于提高涂层的 OCP。

图 8、9 为不同涂层在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 0、7、15、30、50 d 的 Bode 和 Nyquist 图, 图 10 为拟合 EIS 的等效电路图, 拟合数据如表 5 所示。其中,  $R_s$  为溶液电阻。



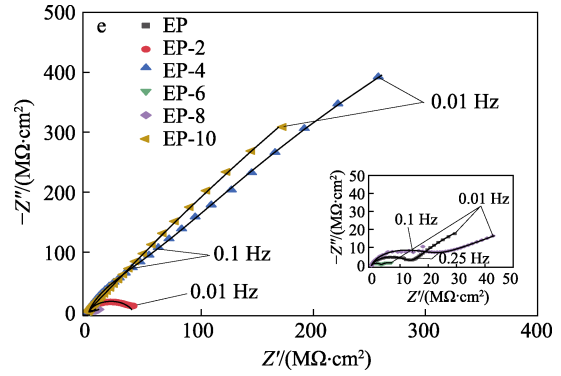
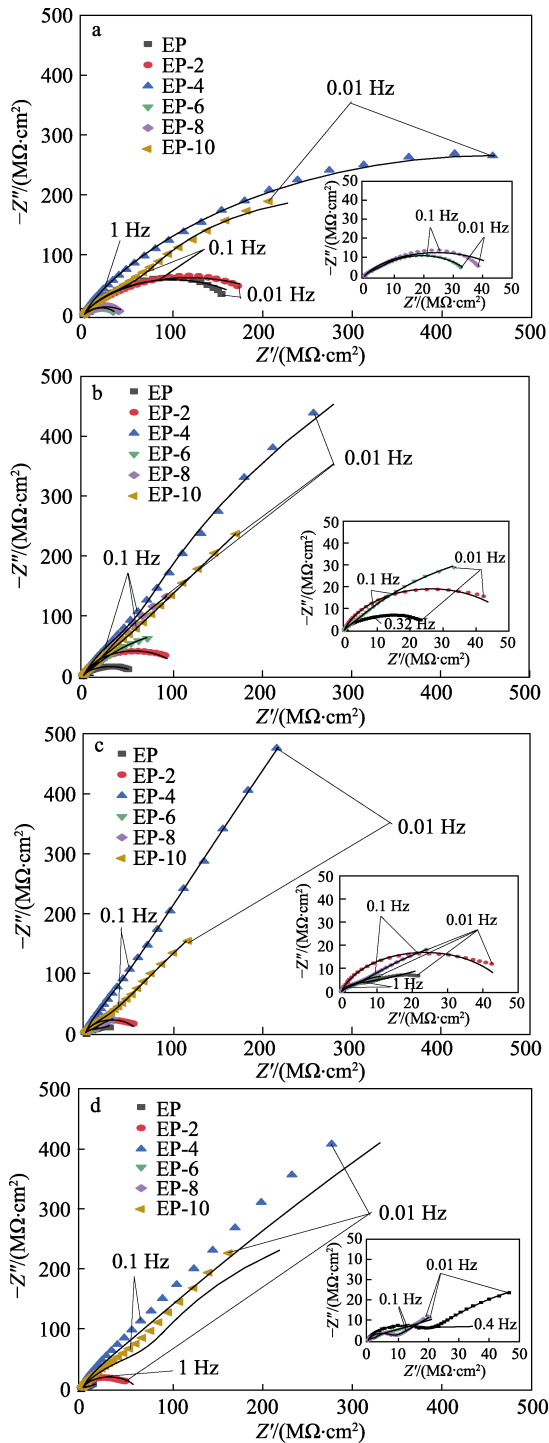
a—0 d; b—7 d; c—15 d; d—30 d; e—50 d

图 8 不同涂层在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡不同时间的 Bode 图

Fig. 8 Bode plots of different coatings immersed in mass concentration 3.5% NaCl solution for different time

涂层的  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  常用于评价涂层的整体保护性能, 其越大, 涂层的耐腐蚀性能越好<sup>[26-27]</sup>。从表 5 可以看出, 经过 7 d 浸泡, 涂层 EP 的  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  从  $1.6 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  降至  $7.1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 当浸泡 50 d 后, 其  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  已降至  $6.9 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 几乎失去对基材的保护能力。相反, 添加了纳米 Ce-PA 的环氧涂层的

$|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  均显著高于涂层 EP。如 EP-4 的  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  在浸泡前期逐渐升高, 且在整个浸泡周期内始终保持在  $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  级别, 表现出优异的耐腐蚀性能。但随着纳米 Ce-PA 含量的增加, 环氧涂层的防腐性能下降, 例如: 涂层 EP-6、EP-8。这是由于纳米 Ce-PA 含量的升高会引起涂层中 Ce-PA 的团聚, 增加了涂层缺陷, 进而削弱了涂层的耐腐蚀性能。但当纳米 Ce-PA 含量升至 10% 时, 涂层又体现出较好的耐腐蚀性能, 其  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  经过 50 d 浸泡后仍可稳定在  $3.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。



a—0 d; b—7 d; c—15 d; d—30 d; e—50 d

图 9 不同涂层在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡不同时间的 Nyquist 图

Fig. 9 Nyquist plots of different coatings immersed in mass fraction 3.5% NaCl solution at different immersion time

$CPE_c$  常用来表征涂层的抗渗透性<sup>[28]</sup>, 其通常会随着水的连续渗透而逐渐升高。从表 5 可以看出, EP 涂层的  $CPE_c$  经过 50 d 浸泡后升至  $6.9 \times 10^{-8} \text{ F} \cdot \text{S}^{-1} / \text{cm}^2$ , 而添加纳米 Ce-PA 的涂层的  $CPE_c$  则体现出相对较低的升高速率。EP-4 的  $CPE_c$  经过 50 d 浸泡后仍可保持在  $7.3 \times 10^{-9} \text{ F} \cdot \text{S}^{-1} / \text{cm}^2$ , 且其值在所有涂层中始终较低, 体现出优异的抗渗性。

$R_c$  常用来表征涂层的耐腐蚀性能,  $R_c$  越大表明涂层的耐腐蚀性能越好<sup>[29]</sup>。从表 5 还可以看出, EP 涂层的  $R_c$  仅仅在浸泡 7 d 后便从初始的  $2.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$  降至  $9.1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 表明涂层保护性正在变弱。相反, 添加纳米 Ce-PA 的环氧涂层的  $R_c$  均高于纯环氧涂层 EP。此外, 随着浸泡时间的延长, 添加纳米 Ce-PA 环氧涂层的  $R_c$  大体上先下降后上升, 表明 Ce-PA 可修复涂层中的一些微缺陷, 有助于提高涂层的耐腐蚀性能。其中, EP-4 的  $R_c$  在浸泡 50 d 后仍能达到  $5.9 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 不仅比 EP 涂层高出了 2 个数量级, 也显著高于其他涂层, 体现出优异的耐腐蚀性能。此外, EP 涂层的  $R_{ct}$  在浸泡周期内上升幅度很小, 表明生成的铝的腐蚀产物无法为基材提供有效的保护。相反, 添加纳米 Ce-PA 的涂层的  $R_{ct}$  均较大幅度升高, 表明 Ce-PA 的加入可有效抑制腐蚀介质在涂层中的渗透。其中, EP-4 的  $R_{ct}$  在整个浸泡周期内不仅波动很小, 而且始终最高, 体现出优于其他涂层的耐腐蚀性能。涂层的双电层电容  $CPE_{dl}$  可反映涂层的抗剥离性能<sup>[30]</sup>。添加纳米 Ce-PA 后, 环氧涂层的  $CPE_{dl}$  在浸泡周期内均呈现逐渐降低的趋势, 尤其是 EP-4 的  $CPE_{dl}$  经过 50 d 浸泡后保持在  $1.9 \times 10^{-9} \text{ F} \cdot \text{S}^{-1} / \text{cm}^2$  这一较低的数值, 体现出较好的抗剥离性能。

表 5 完整涂层的 EIS 拟合数据  
Table 5 Fitted parameters of EIS curves for complete coatings

浸泡时间/d	涂层	CPE <sub>c</sub>		R <sub>c</sub> /(Ω·cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>dl</sub>		R <sub>ct</sub> /(Ω·cm <sup>2</sup> )	Z  <sub>0.01 Hz</sub> /(Ω·cm <sup>2</sup> )
		Y <sub>c</sub> /(F·S <sup>n-1</sup> /cm <sup>2</sup> )	n <sub>c</sub>		Y <sub>dl</sub> /(F·S <sup>n-1</sup> /cm <sup>2</sup> )	n <sub>dl</sub>		
0	EP	1.4×10 <sup>-9</sup>	0.98	2.0×10 <sup>8</sup>	9.7×10 <sup>-9</sup>	0.63	6.5×10 <sup>4</sup>	1.6×10 <sup>8</sup>
	EP-2	1.7×10 <sup>-9</sup>	0.95	2.5×10 <sup>8</sup>	8.5×10 <sup>-9</sup>	0.55	2.7×10 <sup>5</sup>	1.8×10 <sup>8</sup>
	EP-4	1.2×10 <sup>-9</sup>	0.97	9.6×10 <sup>8</sup>	4.8×10 <sup>-9</sup>	0.61	3.9×10 <sup>5</sup>	5.6×10 <sup>8</sup>
	EP-6	2.1×10 <sup>-9</sup>	0.96	1.4×10 <sup>7</sup>	3.5×10 <sup>-8</sup>	0.53	2.5×10 <sup>4</sup>	3.3×10 <sup>7</sup>
	EP-8	2.3×10 <sup>-9</sup>	0.96	9.3×10 <sup>7</sup>	2.9×10 <sup>-8</sup>	0.56	2.4×10 <sup>4</sup>	3.9×10 <sup>7</sup>
	EP-10	2.3×10 <sup>-9</sup>	0.94	3.9×10 <sup>9</sup>	1.3×10 <sup>-8</sup>	0.49	2.8×10 <sup>5</sup>	2.8×10 <sup>8</sup>
7	EP	2.8×10 <sup>-8</sup>	0.93	9.1×10 <sup>7</sup>	1.5×10 <sup>-8</sup>	0.45	2.1×10 <sup>5</sup>	7.1×10 <sup>7</sup>
	EP-2	1.1×10 <sup>-8</sup>	0.85	1.6×10 <sup>8</sup>	9.1×10 <sup>-8</sup>	0.75	2.9×10 <sup>5</sup>	1.4×10 <sup>8</sup>
	EP-4	2.6×10 <sup>-9</sup>	0.93	3.6×10 <sup>8</sup>	6.6×10 <sup>-9</sup>	0.60	2.2×10 <sup>5</sup>	7.1×10 <sup>8</sup>
	EP-6	6.9×10 <sup>-9</sup>	0.88	4.1×10 <sup>7</sup>	2.8×10 <sup>-8</sup>	0.50	7.1×10 <sup>5</sup>	1.3×10 <sup>8</sup>
	EP-8	1.1×10 <sup>-8</sup>	0.85	2.3×10 <sup>9</sup>	1.9×10 <sup>-8</sup>	0.61	1.6×10 <sup>7</sup>	2.3×10 <sup>8</sup>
	EP-10	3.2×10 <sup>-9</sup>	0.92	1.1×10 <sup>9</sup>	9.6×10 <sup>-9</sup>	0.52	3.5×10 <sup>5</sup>	4.1×10 <sup>8</sup>
15	EP	3.5×10 <sup>-8</sup>	0.91	1.5×10 <sup>8</sup>	3.7×10 <sup>-8</sup>	0.30	2.7×10 <sup>5</sup>	4.5×10 <sup>7</sup>
	EP-2	1.9×10 <sup>-8</sup>	0.80	3.0×10 <sup>7</sup>	1.3×10 <sup>-7</sup>	0.99	9.2×10 <sup>5</sup>	8.8×10 <sup>7</sup>
	EP-4	4.1×10 <sup>-9</sup>	0.91	9.9×10 <sup>8</sup>	4.9×10 <sup>-9</sup>	0.61	2.1×10 <sup>6</sup>	8.4×10 <sup>8</sup>
	EP-6	1.1×10 <sup>-8</sup>	0.86	7.3×10 <sup>7</sup>	1.1×10 <sup>-7</sup>	0.48	1.8×10 <sup>5</sup>	2.6×10 <sup>7</sup>
	EP-8	1.2×10 <sup>-8</sup>	0.86	4.3×10 <sup>8</sup>	6.4×10 <sup>-8</sup>	0.50	8.6×10 <sup>6</sup>	6.0×10 <sup>7</sup>
	EP-10	3.3×10 <sup>-9</sup>	0.92	1.5×10 <sup>8</sup>	1.2×10 <sup>-8</sup>	0.49	1.5×10 <sup>6</sup>	3.1×10 <sup>8</sup>
30	EP	6.1×10 <sup>-8</sup>	0.87	4.9×10 <sup>6</sup>	—	—	—	1.6×10 <sup>7</sup>
	EP-2	2.0×10 <sup>-8</sup>	0.80	1.4×10 <sup>7</sup>	1.3×10 <sup>-7</sup>	1	5.6×10 <sup>7</sup>	5.8×10 <sup>7</sup>
	EP-4	6.7×10 <sup>-9</sup>	0.83	3.5×10 <sup>8</sup>	5.7×10 <sup>-9</sup>	0.55	7.8×10 <sup>7</sup>	5.9×10 <sup>8</sup>
	EP-6	1.3×10 <sup>-8</sup>	0.85	1.5×10 <sup>7</sup>	3.2×10 <sup>-7</sup>	0.45	4.6×10 <sup>5</sup>	7.0×10 <sup>7</sup>
	EP-8	1.4×10 <sup>-8</sup>	0.86	2.4×10 <sup>6</sup>	—	—	—	6.9×10 <sup>7</sup>
	EP-10	4.3×10 <sup>-9</sup>	0.90	1.1×10 <sup>8</sup>	1.1×10 <sup>-8</sup>	0.49	2.6×10 <sup>5</sup>	3.3×10 <sup>8</sup>
50	EP	6.9×10 <sup>-8</sup>	0.86	2.3×10 <sup>6</sup>	—	—	—	6.9×10 <sup>6</sup>
	EP-2	8.3×10 <sup>-8</sup>	0.87	3.9×10 <sup>7</sup>	1.4×10 <sup>-8</sup>	0.75	4.9×10 <sup>4</sup>	4.0×10 <sup>7</sup>
	EP-4	7.3×10 <sup>-9</sup>	0.88	5.9×10 <sup>8</sup>	1.9×10 <sup>-9</sup>	0.54	5.0×10 <sup>7</sup>	4.1×10 <sup>8</sup>
	EP-6	1.4×10 <sup>-8</sup>	0.85	8.9×10 <sup>6</sup>	3.1×10 <sup>-7</sup>	0.43	4.1×10 <sup>5</sup>	5.4×10 <sup>6</sup>
	EP-8	1.4×10 <sup>-8</sup>	0.85	4.2×10 <sup>6</sup>	—	—	—	9.2×10 <sup>6</sup>
	EP-10	8.8×10 <sup>-9</sup>	0.87	1.1×10 <sup>8</sup>	1.3×10 <sup>-8</sup>	0.57	1.2×10 <sup>7</sup>	3.0×10 <sup>8</sup>

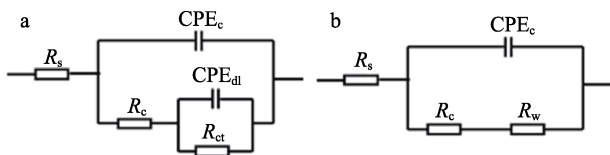


图 10 等效电路图

Fig. 10 Equivalent electrical circuits

综合不同涂层在整个浸泡周期内的电化学阻抗谱，EP-4 始终保持着最高的涂层电阻 (R<sub>c</sub>=3.5×10<sup>8</sup>~9.9×10<sup>8</sup> Ω·cm<sup>2</sup>) 和最低的涂层电容 (CPE<sub>c</sub>=1.2×10<sup>-9</sup>~7.3×10<sup>-9</sup> F·S<sup>n-1</sup>/cm<sup>2</sup>)，体现出优于其他涂层的优异耐腐蚀性能，其可为铝合金提供长效防腐。

### 2.5 缺陷涂层的耐腐蚀性能分析

涂层在日常服役过程中，常会遭遇外界机械损伤，难免造成破损。若涂层破损时，其添加的活性

防锈颜料能够有效作用于破损处，便可有效延长涂层的服役期限。图 11 为缺陷涂层在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 14 d 的 OCP。

从图 11 可以看出，缺陷涂层的 OCP 变化趋势与完整涂层相反，EP-4 具有较高的 OCP，而过高纳米 Ce-PA 含量的环氧涂层 (EP-8、EP-10) 的 OCP 较低，这可能是由于，过高的纳米 Ce-PA 含量会增加涂层的缺陷，涂层一旦破损，腐蚀介质极易沿着涂层缺陷渗透入涂层中，降低涂层对基材的保护性。相反，过低的纳米 Ce-PA 含量无法为涂层提供有效保护。EP 涂层的 OCP 比与其他涂层具有较高的数值，这可能是由于铝的腐蚀产物能在一定程度上堵塞腐蚀介质的扩散通道。由此可见，仅通过观察 OCP 的变化并不能判定涂层耐腐蚀性能的优劣，还需要

辅以其他手段。

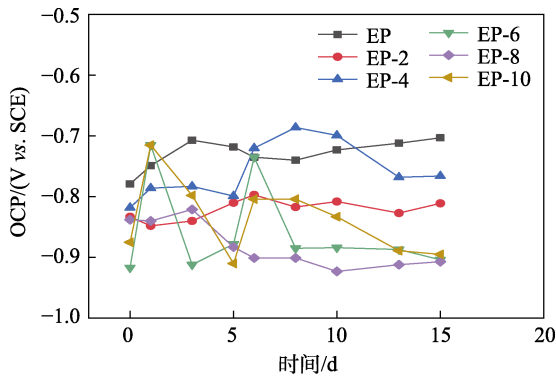
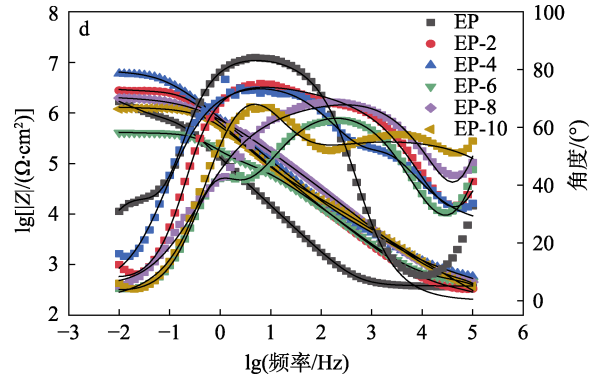
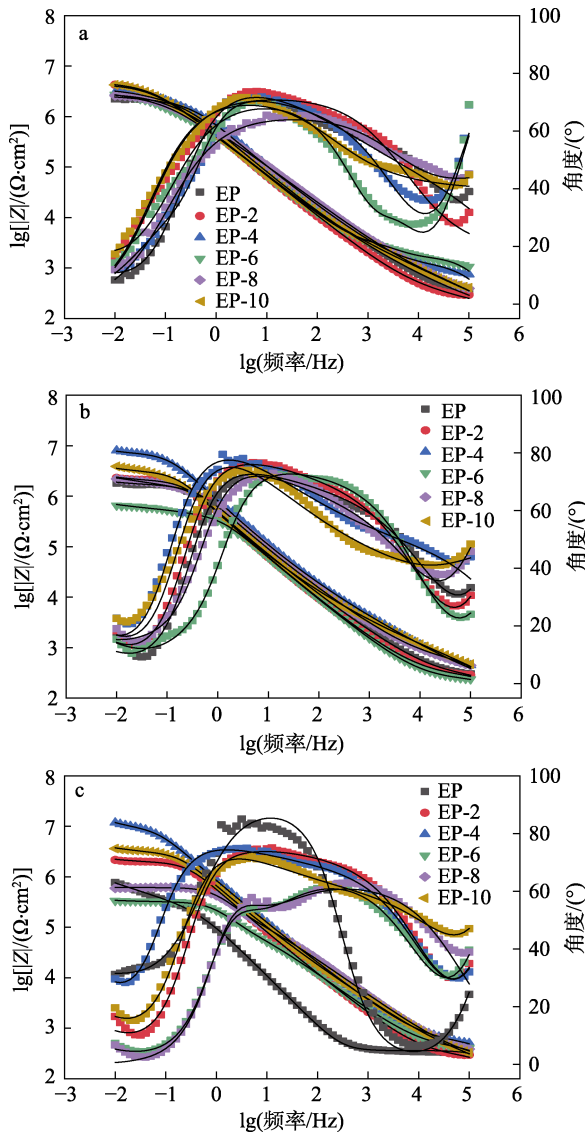


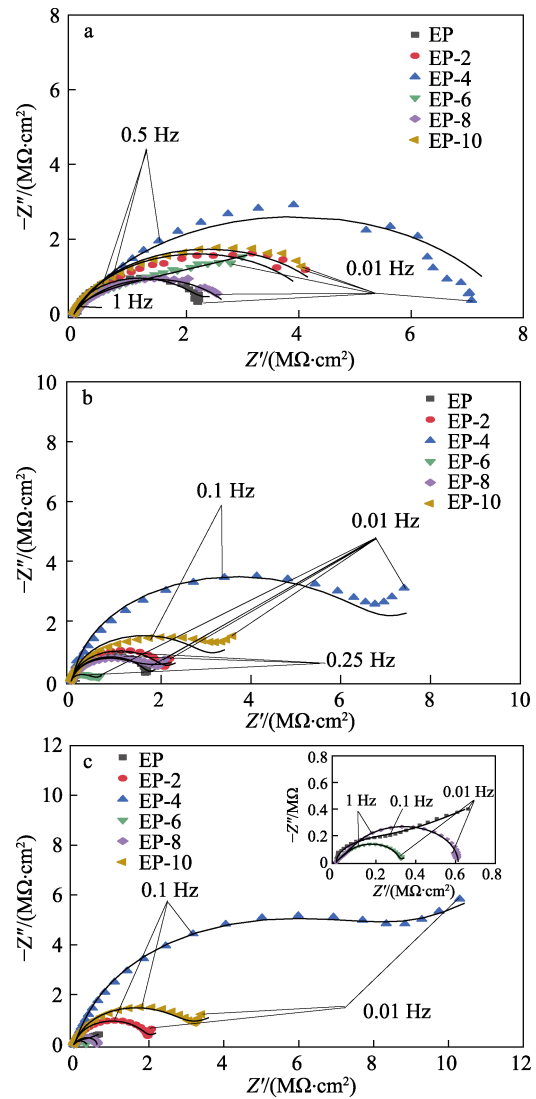
图 11 缺陷涂层在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡的 OCP  
Fig. 11 OCP of coatings with artificial defects immersed in mass fraction 3.5% NaCl solution

图 12 和 13 为缺陷涂层在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 14 d 内的 Bode 和 Nyquist 图, EIS 采用图 10a 中的等效电路拟合, 拟合数据如表 6 所示。



a—0 d; b—1 d; c—7 d; d—14 d  
图 12 缺陷涂层在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡不同时间的 Bode 图  
Fig. 12 Bode plots of coatings with artificial defects immersed in mass fraction 3.5% NaCl solution

从表 6 可以看出, 所有涂层的  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  在浸泡初期均呈现出急剧下降的趋势, 这是由于 NaCl 溶液不断地从缺陷处渗入涂层与金属基材界面, 引起涂层  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  的急剧下降。



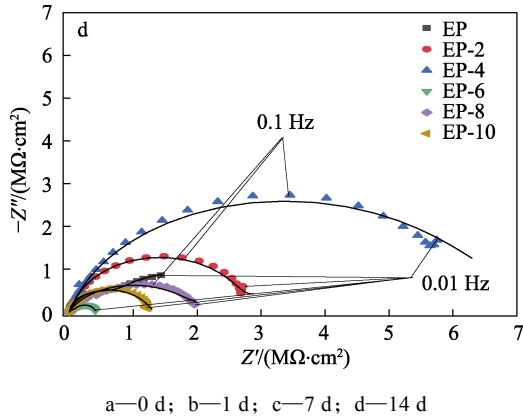


图 13 缺陷涂层在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡不同时间的 Nyquist 图  
Fig. 13 Nyquist plots of coatings with artificial defects immersed in mass fraction 3.5% NaCl solution

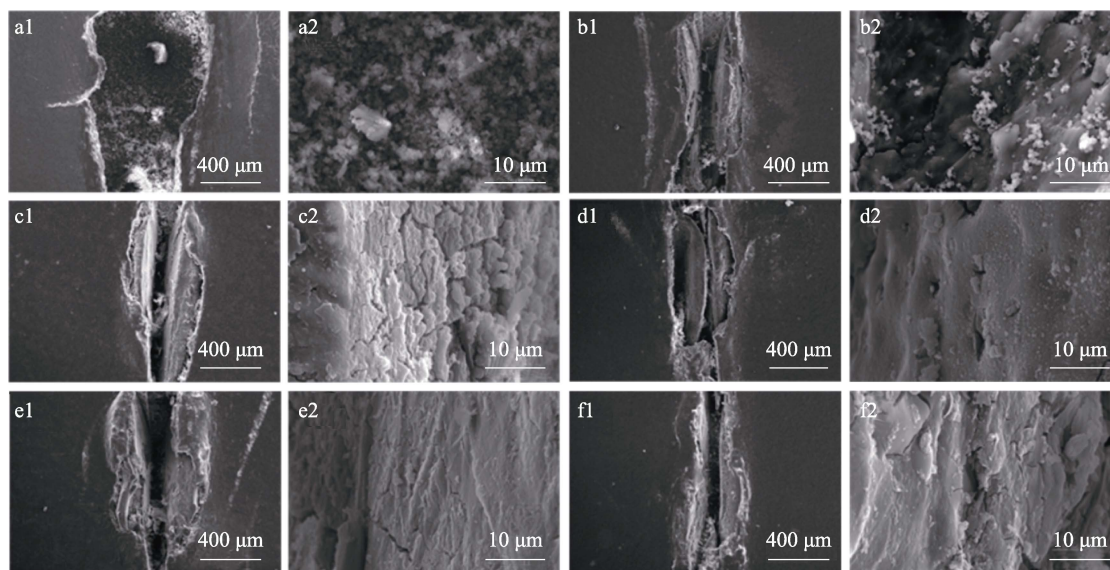
随着浸泡时间的延长，添加纳米 Ce-PA 涂层的  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  呈现不同程度的上升，表明缺陷处的腐蚀得到了显著抑制，究其原因是由于缺陷处表面生成了

一层保护层，有效阻止了基材腐蚀。这一点也可从铝合金在纳米 Ce-PA 浸出液中浸泡的表面 SEM 看出。特别是涂层 EP-4 的  $|Z|_{0.01 \text{ Hz}}$  在浸泡 14 d 后仍可达到  $6.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，显著高于其他涂层，表现出优良的耐腐蚀性能。从表 6 还可以看出，涂层 EP 的  $R_c$  随着浸泡时间的延长先增加后降低，浸泡 14 d 后降至  $1.7 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。虽然沉积在缺陷处的腐蚀产物可在一定程度上阻挡 NaCl 溶液的扩散，但这种腐蚀产物较疏松，无法为铝合金提供长效的保护。同时涂层中纳米 Ce-PA 的含量对涂层的耐腐蚀性能也有重要影响，过高或过低的含量均不利于获得较好的耐腐蚀性能。综合来看，涂层 EP-4 在浸泡 14 d 的  $R_c$  值最高，为  $7.5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，体现出优于其他涂层的耐腐蚀性能，这一结果也与表 5 一致。

图 14 为缺陷涂层在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 14 d 后的 SEM 图，表 7 为 EDX 数据。

表 6 缺陷涂层的 EIS 拟合数据  
Table 6 Fitted parameters of EIS for coatings with artificial defects

浸泡时间/d	涂层	CPE <sub>c</sub>		R <sub>c</sub> /(Ω·cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>dl</sub>		R <sub>ct</sub> /(Ω·cm <sup>2</sup> )	Z  <sub>0.01 Hz</sub> /(Ω·cm <sup>2</sup> )
		Y <sub>c</sub> /(F·S <sup>n-1</sup> /cm <sup>2</sup> )	n <sub>c</sub>		Y <sub>dl</sub> /(F·S <sup>n-1</sup> /cm <sup>2</sup> )	n <sub>dl</sub>		
0	EP	$2.5 \times 10^{-7}$	0.79	$2.1 \times 10^6$	$1.4 \times 10^{-7}$	0.87	1994	$2.2 \times 10^6$
	EP-2	$5.6 \times 10^{-7}$	0.78	$3.4 \times 10^6$	$1.6 \times 10^{-5}$	0.86	706	$4.3 \times 10^6$
	EP-4	$1.6 \times 10^{-9}$	0.75	$7.9 \times 10^6$	$1.6 \times 10^{-7}$	0.84	406	$7.1 \times 10^6$
	EP-6	$4.8 \times 10^{-7}$	0.73	$3.5 \times 10^6$	$4.5 \times 10^{-6}$	0.85	1945	$3.4 \times 10^6$
	EP-8	$4.3 \times 10^{-7}$	0.73	$2.9 \times 10^6$	$3.5 \times 10^{-7}$	0.72	885	$2.6 \times 10^6$
	EP-10	$1.8 \times 10^{-7}$	0.72	$5.4 \times 10^6$	$3.9 \times 10^{-7}$	0.77	1576	$4.3 \times 10^6$
1	EP	$2.0 \times 10^{-7}$	0.83	$1.7 \times 10^6$	$2.2 \times 10^{-6}$	0.82	868	$1.9 \times 10^6$
	EP-2	$3.5 \times 10^{-8}$	0.82	$2.5 \times 10^6$	$4.1 \times 10^{-7}$	0.84	395	$2.3 \times 10^6$
	EP-4	$7.6 \times 10^{-8}$	0.77	$9.7 \times 10^6$	$1.9 \times 10^{-7}$	0.82	1756	$8.0 \times 10^6$
	EP-6	$4.5 \times 10^{-8}$	0.78	$6.1 \times 10^5$	$1.7 \times 10^{-7}$	0.82	291	$6.5 \times 10^5$
	EP-8	$8.2 \times 10^{-8}$	0.76	$2.2 \times 10^6$	$3.0 \times 10^{-7}$	0.80	1111	$2.2 \times 10^6$
	EP-10	$1.8 \times 10^{-7}$	0.71	$4.5 \times 10^6$	$3.1 \times 10^{-7}$	0.82	2602	$3.9 \times 10^6$
7	EP	$1.8 \times 10^{-6}$	0.65	$6.1 \times 10^5$	$1.4 \times 10^{-5}$	0.85	360	$7.7 \times 10^5$
	EP-2	$2.7 \times 10^{-8}$	0.84	$2.3 \times 10^6$	$3.4 \times 10^{-7}$	0.83	378	$2.2 \times 10^6$
	EP-4	$2.6 \times 10^{-8}$	0.80	$1.5 \times 10^7$	$2.3 \times 10^{-7}$	0.81	761	$1.2 \times 10^7$
	EP-6	$2.1 \times 10^{-8}$	0.81	$3.6 \times 10^5$	$8.5 \times 10^{-7}$	0.71	410	$3.3 \times 10^5$
	EP-8	$8.5 \times 10^{-8}$	0.72	$6.9 \times 10^5$	$3.5 \times 10^{-7}$	0.72	500	$5.9 \times 10^5$
	EP-10	$9.3 \times 10^{-8}$	0.77	$4.2 \times 10^6$	$2.5 \times 10^{-7}$	0.77	1003	$3.6 \times 10^6$
14	EP	$1.0 \times 10^{-6}$	0.20	$1.9 \times 10^6$	$1.2 \times 10^{-6}$	0.96	389	$1.7 \times 10^6$
	EP-2	$2.2 \times 10^{-8}$	0.86	$3.2 \times 10^6$	$3.0 \times 10^{-7}$	0.83	426	$2.8 \times 10^6$
	EP-4	$4.3 \times 10^{-8}$	0.77	$7.5 \times 10^6$	$2.6 \times 10^{-7}$	0.78	1116	$6.0 \times 10^6$
	EP-6	$7.9 \times 10^{-6}$	0.56	$4.9 \times 10^5$	$1.4 \times 10^{-7}$	0.86	943	$4.1 \times 10^5$
	EP-8	$2.7 \times 10^{-7}$	0.66	$2.1 \times 10^6$	$3.6 \times 10^{-8}$	0.90	1264	$2.0 \times 10^6$
	EP-10	$1.0 \times 10^{-6}$	0.61	$1.3 \times 10^6$	$3.2 \times 10^{-7}$	0.89	10000	$1.2 \times 10^6$



a1、a2—EP 涂层; b1、b2—EP-2; c1、c2—EP-4; d1、d2—EP-6; e1、e2—EP-8; f1、f2—EP-10

图 14 缺陷涂层的表面 (a1~f1) 及内部 (a2~f2) SEM 图

Fig. 14 Surface (a1~f1) and inside (a2~f2) SEM images of coatings with artificial defects

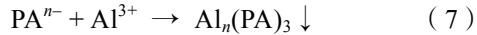
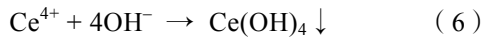
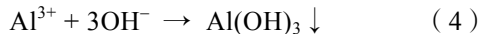
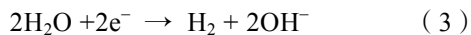
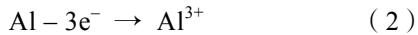
表 7 涂层浸泡 14 d 后缺陷处的 EDX 数据

Table 7 EDX data at the defect of coatings after 14 d immersion

涂层	元素	原子序数	质量分数/%	原子个数百分比/%	涂层	元素	原子序数	质量分数/%	原子个数百分比/%
EP	O	8	54.85	64.46	EP-6	Al	13	65.17	55.01
	Al	13	39.47	27.51		O	8	28.23	40.19
	C	6	4.84	7.58		P	15	6.50	4.78
	Cl	17	0.84	0.45		Ce	58	0.10	0.02
EP-2	O	8	49.33	62.50		EP-8	Al	13	55.80
	Al	13	44.76	33.63		O	8	33.50	47.14
	P	15	5.91	3.87		P	15	8.08	5.87
EP-4	Al	13	46.20	37.61		Ce	58	2.63	0.42
	O	8	38.78	53.24	EP-10	O	8	42.65	58.15
	P	15	12.30	8.72		Al	13	40.36	32.63
	Ce	58	2.72	0.43		P	15	11.98	8.44
					Ce	58	5.01	0.78	

从图 14 可见, EP 涂层缺陷表面主要被疏松的铝腐蚀产物所覆盖 (图 14a1)。而添加了纳米 Ce-PA 涂层缺陷处表面逐渐被致密的保护层所覆盖 (图 14 b1~f1)。由表 7 可知, 涂层 EP-2 的划痕处出现了 P 元素, 而随着 Ce-PA 含量的增加, 相继在涂层 EP-4、EP-6、EP-8 和 EP-10 的划痕处除了 P 元素外又出现了 Ce 元素, 并且 P 元素和 Ce 元素的含量随着纳米 Ce-PA 含量的增加先增加后减少又增加, 这一变化趋势也与 EIS 谱一致。这是因为, 铝合金在 NaCl 溶液中的主要腐蚀过程为铝的阳极溶解, 如式 (2)~(4) 所示。此外, 涂层中添加的纳米 Ce-PA 会在水中水解释放出  $Ce^{4+}$  和植酸根离子 ( $PA^{n-}$ ), 此过程如式 (5) 所示。释放出的  $Ce^{4+}$  能

与  $OH^-$  生成  $Ce(OH)_4$  沉淀, 如式 (6) 所示, 同时  $PA^{n-}$  也与  $Al^{3+}$  发生络合反应生成  $Al_n(PA)_3$ , 如式 (7) 所示。生成的  $Al_n(PA)_3$  比较致密, 能有效保护铝合金免受腐蚀, 这也是铝合金表面植酸转化膜的主要成膜机制。而  $Ce(OH)_4$  则可进一步提升  $Al_n(PA)_3$  的致密度。但纳米 Ce-PA 添加过多会增加涂层的缺陷, 反而难以得到理想的效果。结合缺陷涂层电化学测试结果和缺陷处的 SEM 及 EDX 数据, EP-4 表现出最佳的耐腐蚀性能, 即环氧涂层中仅添加含量 4% 的纳米 Ce-PA, 便可获得优异耐腐蚀性能。与其他防锈颜料相比, 如磷酸锌含量 (30%)<sup>[31]</sup>、铁酸盐含量 (10%)<sup>[32]</sup> 等, 纳米 Ce-PA 具有含量低 (4%)、效果优的特点。



## 2.6 盐雾实验分析

图 15 为不同涂层盐雾实验结果。

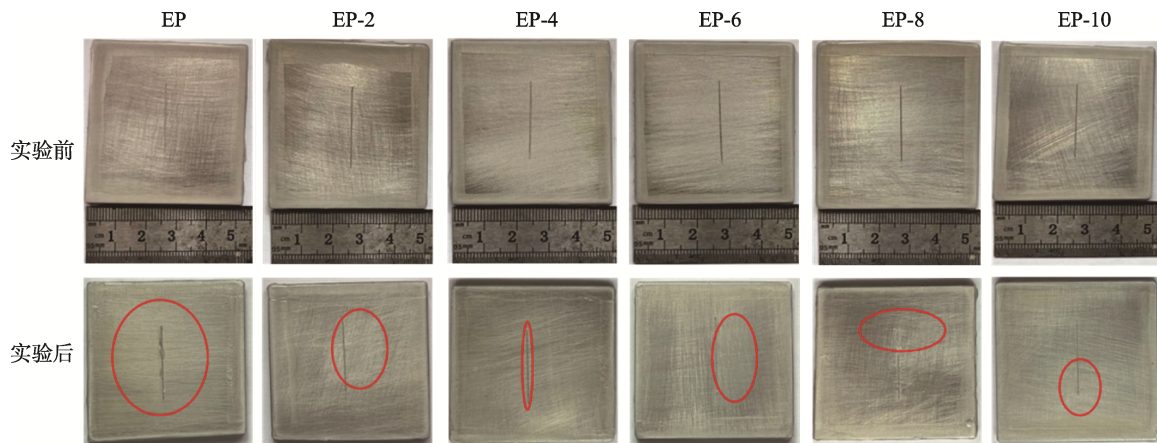


图 15 50 d 盐雾实验前后不同涂层光学照片

Fig. 15 Optical photos of different coatings before and after 50 d salt spray test

## 3 结论

采用一步法成功制备了生物基防锈颜料纳米植酸铈 Ce-PA，将其添加到环氧树脂中，制备了防腐涂层。

(1) Ce-PA 平均粒径为 185 nm，具有良好的分散性和热稳定性，可在环氧树脂中均匀分散，但过量（含量 8%、10%）的纳米 Ce-PA 会在环氧涂层中产生团聚，影响环氧涂层的耐腐蚀性能。

(2) 铝合金浸泡在纳米 Ce-PA 浸出液中，其表面可生成一层保护膜，有效保护铝合金免受腐蚀，保护效率可达 98.7%。

(3) 纳米 Ce-PA 的添加能有效提高环氧涂层耐腐蚀性能。添加含量 4% 纳米 Ce-PA 的环氧涂层（EP-4）表现出最佳的耐腐蚀性能，经过在质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液中 50 d 的浸泡，涂层电阻仍能维持在  $5.9 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。其缺陷涂层电阻经过 14 d 浸泡后，仍能达到  $7.5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

(4) 纳米 Ce-PA 可在水中水解生成  $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{PA}^{n-}$ ，生成的  $\text{Ce}^{4+}$  与溶液中的  $\text{OH}^-$  生成  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ ，而  $\text{PA}^{n-}$  也与  $\text{Al}^{3+}$  发生络合反应生成  $\text{Al}_n(\text{PA})_3$ 。由  $\text{Al}_n(\text{PA})_3$  和  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  组成的致密保护膜能为铝合金提供有效保护，进而提高环氧涂层的耐腐蚀性能。

从图 15 可以看出，经过 45 d 的盐雾实验，EP 涂层的划痕两侧有严重的锈蚀扩展，划痕处失去金属光泽，特别是在标红区域有明显的水扩散现象，因为涂层为透明涂层，水扩散在盐雾实验照片上难以体现出来。相反，添加纳米 Ce-PA 的环氧涂层的划痕处的腐蚀扩展程度均显著小于 EP 涂层，仍具有金属光泽。特别是 EP-4 划痕两侧水扩散区域最小，表现出优异的耐腐蚀性能。

## 参考文献：

- [1] DENG J H (邓俊豪), CHEN D Y (陈荻云), ZHANG B (张博), *et al.* Application of PCA-ANN on prediction of corrosion data for aluminum alloy of typical aviation material[J]. Environmental Technology (环境技术), 2023, 41(5): 97-103.
- [2] YANG L Y (杨柳勇). Research on corrosion resistance of laser coated coating of aviation aluminum alloy[D]. Shanghai: Donghua University (东华大学), 2022.
- [3] ZHANG Q (张琪). Current status and prospects of heat-resistant aluminum alloys[J]. Nonferrous Metals Processing (有色金属加工), 2021, 50(1): 1-4.
- [4] CAO L (曹遛), CHEN B (陈彪), JIA Z D (贾振东), *et al.* Research progress and aerospace applications of aluminum matrix composites [J]. Foundry Technology (铸造技术), 2023, 44(8): 685-705.
- [5] WU Y Z (吴逸智), SU Y P (苏燕萍), KONG D C (孔德成). Application and development of aluminum alloy pipe in ship[J]. Marine Equipment (船舶物资与市场), 2020(5): 21-22.
- [6] LIU Y (刘宇), LIN Z F (林祝芬), ZHAO R (赵芮), *et al.* Feasibility study on application of aluminum alloy cable in ship industry[J]. Guangdong Shipbuilding (广东造船), 2019, 38(2): 86-89.
- [7] YEGANEH M, OMIDI M, RABIZADEH T. Anti-corrosion behavior of epoxy composite coatings containing molybdate-loaded mesoporous silica[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 126: 18-27.
- [8] SULEIMAN R K, ADESINA A Y, KUMAR A M, *et al.* Anticorrosion properties of a novel hybrid sol-gel coating on aluminum 3003 alloy[J]. Polymers, 2022, 14(9): 1798.
- [9] GUO F, CAO Y Z, WANG K J, *et al.* Effect of the anodizing temperature on microstructure and tribological properties of 6061 aluminum alloy anodic oxide films[J]. Coatings, 2022, 12(3): 314.
- [10] HUANG X Q (黄小庆), YANG J J (杨建军), CHEN C J (陈春俊), *et al.* Research progress on functional epoxy-based anti-corrosion coatings[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(8): 1625-1635, 1666.

- [11] JU J J, WANG Y, YU M H, *et al.* Preparation and study of modified phytic acid/epoxy resin anti-corrosion coating[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2024, 302(1): 117-127.
- [12] LIU Z S (刘钟书), LIU C (刘纯), CHI L (迟霖), *et al.* Preparation and corrosion resistance of phytic acid conversion coating on aluminum alloys[J]. *Plating and Finishing (电镀与精饰)*, 2023, 45(11): 54-59.
- [13] SHI H W, HAN E H, LIU F C, *et al.* Protection of 2024-T3 aluminium alloy by corrosion resistant phytic acid conversion coating[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 280: 325-331.
- [14] YANG H, XU N, LIU X Y, *et al.* The dual pretreatment of phytate-molybdate for corrosion resistance of carbon steel in simulated concrete pore solution[J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 78: 107643.
- [15] FAHRENHOLTZ W G, O'KEEFE M J, ZHOU H F, *et al.* Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2002, 155(2): 208-213.
- [16] MACHKOVA M, MATTER E A, KOZHUKHAROV S, *et al.* Effect of the anionic part of various Ce(III) salts on the corrosion inhibition efficiency of AA2024 aluminium alloy[J]. *Corrosion Science*, 2013, 69: 396-405.
- [17] ZHANG W, LI J Q, WU Y S, *et al.* Corrosion resistance of conversion film formed on aluminium alloy using cerium salt surface treatment[J]. *Surface Engineering*, 2002, 18(3): 224-227.
- [18] BETHENCOURT M, BOTANA F J, CANO M J, *et al.* Protection by thermal and chemical activation with cerium salts of the alloy AA2017 in aqueous solutions of NaCl[J]. *Metallurgical and Materials Transactions*, 2012, 43(1): 182-194.
- [19] REN S C, MENG F D, LI X M, *et al.* A self-healing epoxy composite coating based on pH-responsive PCN-222 smart containers for long-term anticorrosion of aluminum alloy[J]. *Corrosion Science*, 2023, 221: 111318.
- [20] LI Y (李永), LIU X H (刘新华), QIAN Y (钱勇), *et al.* Preparation and property of functionalized bacterial cellulose composite[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2017, 45(9): 247-249.
- [21] LIN D Y (林德源). Effects of phytic acid sealing on corrosion resistance of electroless Ni-P plating layer on aluminum cable steel reinforced[J]. *Materials Protection (材料保护)*, 2016, 49(12): 50-53.
- [22] YANG G C (杨国超), ZHANG Q H (张求慧). Preparation of bio-based flame-retardant kraft paper by chelating selfassembly and its flame-retardant mechanism[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2022, 38(10): 46-55.
- [23] ZHONG X M (钟学明), ZHOU W (周韦), WANG X (王侠), *et al.* Infrared spectroscopic and thermal analysis of cerium acetate crystal[J]. *Journal of Nanchang Hangkong University (Natural Sciences) (南昌航空工业学院学报: 自然科学版)*, 2005(3): 50-52.
- [24] CHEN Y N, REN B H, GAO S Y, *et al.* The sandwich-like structures of polydopamine and 8-hydroxyquinoline coated graphene oxide for excellent corrosion resistance of epoxy coatings[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 565: 436-448.
- [25] XUE D, MENG Q B, LU Y X, *et al.* Achieving high performance anticorrosive coating *via in situ* polymerization of polyurethane and poly(propylene oxide) grafted graphene oxide composites[J]. *Corrosion Science*, 2020, 176: 109055.
- [26] LIU X W, XIONG J P, LYU Y W, *et al.* Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 64(4): 497-503.
- [27] LI X W, DU S M, MA C H, *et al.* Nano-SiO<sub>2</sub> based anti-corrosion superhydrophobic coating on Al alloy with mechanical stability, anti-pollution and self-cleaning properties[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(6): 9469-9478.
- [28] BRUG G J, VAN DEN EEDEN A L G, SLUYTERS-REHBACH M, *et al.* The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1984, 176(1/2): 275-295.
- [29] CHENG L, WU H, LI J, *et al.* Polydopamine modified ultrathin hydroxyapatite nanosheets for anti-corrosion reinforcement in polymeric coatings[J]. *Corrosion Science*, 2021, 178: 109064.
- [30] WANG P, CAI D Y. Study of the protection of aluminum alloy surfaces by a graphene-modified fluorocarbon anticorrosive coating[J]. *International Journal of Photoenergy*, 2020, 2020: 1-8.
- [31] HAO Y S, LIU F C, HAN E H, *et al.* The mechanism of inhibition by zinc phosphate in an epoxy coating[J]. *Corrosion Science*, 2013, 69: 77-86.
- [32] HAO Y S, LIU F C, HAN E H. Inhibitive behavior and mechanism of a ferrite inhibition pigment in epoxy paints[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(9): C403-C410.

(上接第 1447 页)

- [123] CHEN J F, ZHANG Y, WANG Y N, *et al.* Internal electric field promoted NCDs/BiOBr/AgBr Z-scheme heterojunction with rich oxygen vacancies for efficient photocatalytic degradation of tetracycline and reduction of Cr(VI)[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(3): 112476.
- [124] BANO K, KAUSHAL S, KUMAR A, *et al.* Sunlight-driven photocatalytic degradation of 4-nitrophenol and adsorptive removal of Mn(II) ions from industrial wastewater by biogenic synthesized CuO/SnO<sub>2</sub> heterojunction[J]. *Materials Today Chemistry*, 2022, 26: 101193.
- [125] ZHONG X, LING Q, WANG S, *et al.* Visible-light-driven 2D/2D bismuth oxyhalides/covalent organic framework heterojunctions for synchronous photocatalytic U(VI) reduction and bisphenol A degradation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(4): 108097.
- [126] JASIM N A, AMMAR S H, EBRAHIM S E. Assembling ZnMnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Ag-AgVO<sub>3</sub> nanostructure heterojunctions for photocatalytically degrading RhB and *Pseudomonas aeruginosa* bacteria under visible irradiation[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2024, 449: 115380.
- [127] KOKILAVANI S, SYED A, KUMAR B H, *et al.* Facile synthesis of MgS/Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> nanohybrid heterojunction: Outstanding visible light harvesting for boosted photocatalytic degradation of MB and its anti-microbial applications[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 627: 127097.
- [128] ZHONG S Q, WANG Y B, CHEN Y, *et al.* Improved piezo-photocatalysis for aquatic multi-pollutant removal *via* BiOBr/BaTiO<sub>3</sub> heterojunction construction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 488: 151002.
- [129] TRAN V T, CHEN D H. Ag<sub>2</sub>O@BiFeO<sub>3</sub> heterostructure composite coupling built-in electric field with piezopotential for enhanced photocatalytic pollutant degradation and photoelectrochemical water splitting[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 625: 157175.
- [130] ZHOU X Y, LIU Y Y, MIAO Y Q, *et al.* Coupled radical and nonradical activation of peroxymonosulfate by the piezo-photocatalytic effect of  $\alpha$ -SnWO<sub>4</sub>/ZnO heterojunction to boost the degradation and detoxification of carbamazepine[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 323: 124410.
- [131] YU S Y, XIE Z H, WU X, *et al.* Review of advanced oxidation processes for treating hospital sewage to achieve decontamination and disinfection[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35(1): 108714.
- [132] JING Q F, LIU Z Y, CHENG X, *et al.* Boosting piezo-photocatalytic activity of BiVO<sub>4</sub>/BiFeO<sub>3</sub> heterojunctions through built-in polarization field tailoring carrier transfer performances[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 464: 142617.