

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.07.004

AZ31B 镁合金表面电化学沉积 LDH 涂层及其耐腐蚀性能研究

刘敬春*, 赵子晔, 赵建国, 侯俊英, 王会强, 郝建军

(河北农业大学 机电工程学院, 河北 保定 071001)

摘要: 为提高 AZ31B 镁合金的耐腐蚀性能, 优化了原位电化学沉积层状双金属氢氧化物(Mg-Al-LDH)涂层的工艺参数。配制了不同浓度的溶液, 用原位电化学沉积方法在 AZ31B 表面沉积了一层 LDH 涂层, 用硬脂酸修饰后得到 SA-LDH 复合涂层。测试了其微观组织和化学成分, 利用电化学极化和交流阻抗(EIS)实验表征了涂层的耐腐蚀性, 确定优选的电化学沉积工艺对其组织性能的影响。结果表明: 优选的溶液浓度为 0.05 mol/L 时, 所得涂层表面多孔, 与基体结合良好。X 射线衍射能谱(XRD)中存在 LDH(003)与(006)两个特征峰。极化曲线显示 LDH 涂层腐蚀电流密度为 9.21×10^{-6} A/cm², 与无涂层镁合金相比降低两个数量级, SA-LDH 涂层的腐蚀电位提升到 -1.33 V。在 3.5 wt.% NaCl 溶液浸泡后的 LDH 涂层交流阻抗显示阻抗模值和频率增加, 表现出较好耐腐蚀性。添加硬脂酸可以在涂层表面形成一层超疏水薄膜, 能够有效地阻碍腐蚀介质 Cl⁻ 对 AZ31B 镁合金的渗透侵蚀。

关键词: 镁合金; 电化学沉积; LDH; 耐腐蚀性; 涂层

The corrosion resistance of LDH coatings constructed via electrodeposition technique on AZ31B

Liu Jingchun*, Zhao Ziyue, Zhao Jianguo, Hou Junying, Wang Huiqiang, Hao Jianjun

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Hebei Agricultural University, Baoding 071001, China)

Abstract: Aiming at improving the corrosion resistance of AZ31B magnesium alloy, the in-situ electrochemical deposition process parameters of Mg-Al layered double hydroxide (LDH) coating was optimized. Different concentrations of electrochemical deposition solutions were prepared, and a layer of LDH coating was deposited on the surface of AZ31B by in situ electrochemical deposition method, and SA-LDH composite coating was obtained after modification with stearic acid. The microstructure and chemical composition were tested and analyzed, the corrosion resistance of the coating was characterized by electrochemical polarization and alternating impedance (EIS) experiments, so the influence of the preferred electrochemical deposition process on its microstructure properties was determined. The results show that the preferred solution concentration is 0.05 mol/L, and the surface of the obtained coating is porous and well combined with the matrix. The X-ray diffraction (XRD) pattern showed two characteristic peaks of LDH (003) and (006). The polarization curve results showed that the corrosion current density of LDH coating was 9.21×10^{-6} A/cm², which was reduced by two orders of magnitude compared with uncoated magnesium alloy, and the corrosion potential of SA-LDH coating increased to -1.33 V. The AC impedance of LDH coating after immersion in 3.5 wt.% NaCl solution showed an

收稿日期: 2023-09-04

修回日期: 2023-09-25

作者简介: 刘敬春(1982—)男, 副教授, 从事材料的腐蚀防护与表面涂层研究工作, email: jcliu33@126.com

基金项目: 河北省高等学校科学技术研究项目(ZD2018224); 河北农业大学人才引进项目(ZD201717); 河北农业大学理工基金项目(LG201801)

increase in impedance modulus and frequency, showing good corrosion resistance. By adding stearic acid, a superhydrophobic film can be formed on the coating surface, which can effectively hinder the penetration and erosion of AZ31B magnesium alloy by the corrosive medium Cl^- .

Keywords: magnesium alloy; electrodeposition; LDH; corrosion resistance; coatings

镁合金是最轻的金属结构材料^[1-2],具有高的导热性能、良好的铸造性能、优异的电磁屏蔽性能以及显著的生物相容性^[3],因此在电子产品、航空零部件、汽车零部件、医疗器械等领域有着广泛应用。但是单质镁的电极电位只有 -2.37 V ,镁合金在水溶液中容易发生腐蚀^[4],耐蚀性的不足制约了镁合金的工程应用。材料科学研究者开发出多种表面处理技术改善镁合金的耐腐蚀性能,如化学转化膜^[5]、阳极氧化^[6]、电化学沉积^[7]、热喷涂^[8]、化学气相沉积^[9]等技术。

层状双金属氢氧化物(LDH),又称水滑石,是一种三维网状结构^[10],其主体的层板结构由两种金属的氢氧化物构成,层间有阴离子嵌入,并通过离子键或氢键与主体层板结合^[11],化学组成通常为 $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{n-}_{x/n}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 。水滑石涂层具有离子交换性、电中性、对腐蚀介质的屏蔽性、热稳定性以及记忆效应,因此水滑石涂层可用作耐腐蚀涂层,溶液中腐蚀介质会刺激LDH层间的缓蚀剂阴离子释放,同时LDH将捕获溶液中的腐蚀性阴离子以保持电荷平衡,从而起到耐腐蚀的作用。目前制备LDH涂层的方法主要有原位生长法^[12]、共沉淀法^[13]、水热合成法^[14-15]、离子交换法^[16]、尿素水解法^[17]、溶胶凝胶法^[18]、旋转涂膜法^[19]、电化学沉积^[20],本文采用电化学沉积法在AZ31B镁合金表面原位合成水滑石涂层,研究电化学沉积LDH涂层的组织结构与性能。

1 试验

1.1 试验材料

基体采用 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的AZ31B镁合金(主要元素的质量分数为:Al(2.5%~3.0%)、Zn(0.7%~1.3%)、Mn(0.2%)、Mg(bal)),采用600目、800目、1000目、1200目及2000目水磨砂纸对镁合金表面进行打磨,用无水乙醇超声清洗10 min。随后,将镁合金放入40 g/L NaOH溶液中浸泡20 s以去除表面氧化层,取出并分别用无水乙

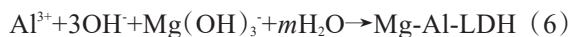
醇和去离子水冲洗,干燥后放在密封袋中备用。

1.2 Mg-Al-LDH涂层的制备

电化学沉积溶液主要成分为:0.05 mol/L硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、40 g/L氢氧化钠(NaOH)、0.05 mol/L硬脂酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$)。试验采用三电极体系,工作电极为镁合金,工作面积为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$,对电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。电化学沉积条件为:阳极溶出电位选择 1.5 V (vs. SCE)、溶出时间100 s,阴极沉积电位选择 -0.9 V (vs. SCE),沉积时间300 s,沉积温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$ ^[21]。电化学沉积后的样品分别用无水乙醇和去离子水冲洗,并在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 的干燥箱中干燥2 h,记作Mg-Al-LDH。

电化学沉积溶液为0.20 mol/L、0.10 mol/L、0.05 mol/L、0.01 mol/L硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)溶液。随后,将制备好的LDH涂层置于0.05 mol/L硬脂酸溶液中浸泡2 h,取出并用去离子水和无水乙醇冲洗,然后干燥,样品记作SA-LDH。

通过电化学沉积法在镁合金表面原位制备Mg-Al-LDH双金属氢氧化物涂层。采用恒电位极化技术,先设置阳极溶出过程,使工作电极处于过钝化区间发生阳极氧化反应,即AZ31B镁合金溶解为 Mg^{2+} 和MgO,如反应式(1)和(2)。随后立即设置阴极沉积过程,还原溶液是硝酸根水溶液,在工作电极的表面聚集 OH^- ,与阳极溶出过程生成的 Mg^{2+} 与MgO反应生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,如反应式(5),同时和溶液中的 Al^{3+} 反应在镁合金表面生成Mg-Al-LDH涂层,反应式为(6)。



1.3 涂层结构表征

采用NOVA NANOSEM 450冷场发射扫描电子

显微镜观察样品表面微观形貌。利用X射线衍射能谱(XRD)测定样品表面元素成分,并通过获得的数据对涂层表面成分进行分析。利用X射线光电子能谱(XPS)检测涂层的元素价态。使用JGW-360A润湿角仪测定2 μL 水滴的接触角,取3个不同位置分别测试接触角,最后取平均值作为样品的接触角。

1.4 耐腐蚀性能测试

采用CS350电化学工作站对涂层进行室温电化学性能测试,以3.5wt.% NaCl溶液为电解质,工作电极为被测样品,对电极为铂电极(工作面积10 mm \times

10 mm),参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。在扫描电压范围内(相对于开路电位的 ± 0.3 V),由阴极向阳极扫描,扫描速率为1 mV/s。将OCP作为EIS参数的初始电压,在频率范围为100 kHz~0.1 Hz,电压振幅5 mV条件下测试涂层的电化学阻抗谱。

2 结果与讨论

2.1 电化学沉积 Mg-Al-LDH 涂层的物相组成

考察了不同硝酸铝溶液浓度对原位电化学沉积 Mg-Al-LDH 涂层组成与结构的影响(见图1)。

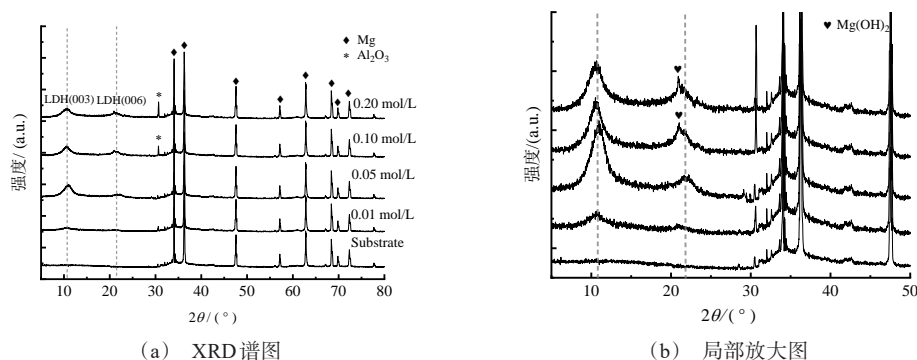


图1 不同 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液浓度所制备 Mg-Al-LDH 涂层的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Mg-Al-LDH coatings obtained at different $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ concentrations

图1(a)的XRD图显示溶液浓度为0.01 mol/L时,在 2θ 为 10° 和 20° 附近,衍射峰不明显。随着离子溶液浓度的增加 2θ 为 9.8° 和 19.8° 处出现了明显的 Mg-Al-LDH 的(003)晶面和(006)晶面的衍射峰^[22],表明成功制备出了 Mg-Al-LDH 涂层。当溶液浓度为0.10 mol/L与0.20 mol/L时,除了(003)与(006)晶面的衍射峰之外,在 31.3° 位置出现了 Al_2O_3 衍射峰,这是因为在该浓度下 Al^{3+} 浓度过大,在沉积过程中 Al^{3+} 失电子变成Al后又与水溶液反应生成 Al_2O_3 。图1(b)的 $5^\circ\sim 50^\circ$ 局部放大图显示,在浓度为0.05 mol/L时,(003)晶面与(006)晶面衍射峰信号最强,因此选取原位电化学沉积溶液 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 浓度为0.05 mol/L。

2.2 电化学沉积 Mg-Al-LDH 涂层的元素价态

图3为 Mg-Al-LDH 涂层的 XPS 谱图。从样品的全谱图和高分辨率图可以看出,涂层主要含有N、O、C、Mg和Al元素。在N元素的高分辨率XPS光谱中发现397 eV处存在来自金属氮化物的峰,另外

402.5 eV、399.9 eV处的峰,分别来自N-O、H-N-H键,结合能为407.3 eV的特征峰是硝酸根中的N 1s^[23]。在宽峰谱中O比其它三种元素强度高得多,组分强度的差异也可以从O 1s高分辨率光谱中看出,O峰的强度要比C=O键与金属氧化物组分高的多,这是因为涂层中存在大量的 OH^- 与金属阳离子发生反应生成双金属氢氧化物。进一步分析了O元素的化合价存在形式,O 1s高分辨谱主要有3处峰,分别位于531.1 eV、531.5~532 eV、533 eV,3个峰分别对应O、C-O、C=O,表明O元素主要以这3种化学键的形式存在。在C 1s的高分辨率光谱中看出,C-C键的强度比C-O、O-C=O组分高得多,表明涂层中存在大量的C-C键组分,少量C-O、O-C=O组分。从Mg 1s的高分辨率图谱中可以看出,Mg在涂层中主要以 Mg^{2+} 形式存在,这是因为在阳极溶出的过程中,镁合金溶出 Mg^{2+} ,为双金属氢氧化物涂层提供二价金属阳离子。

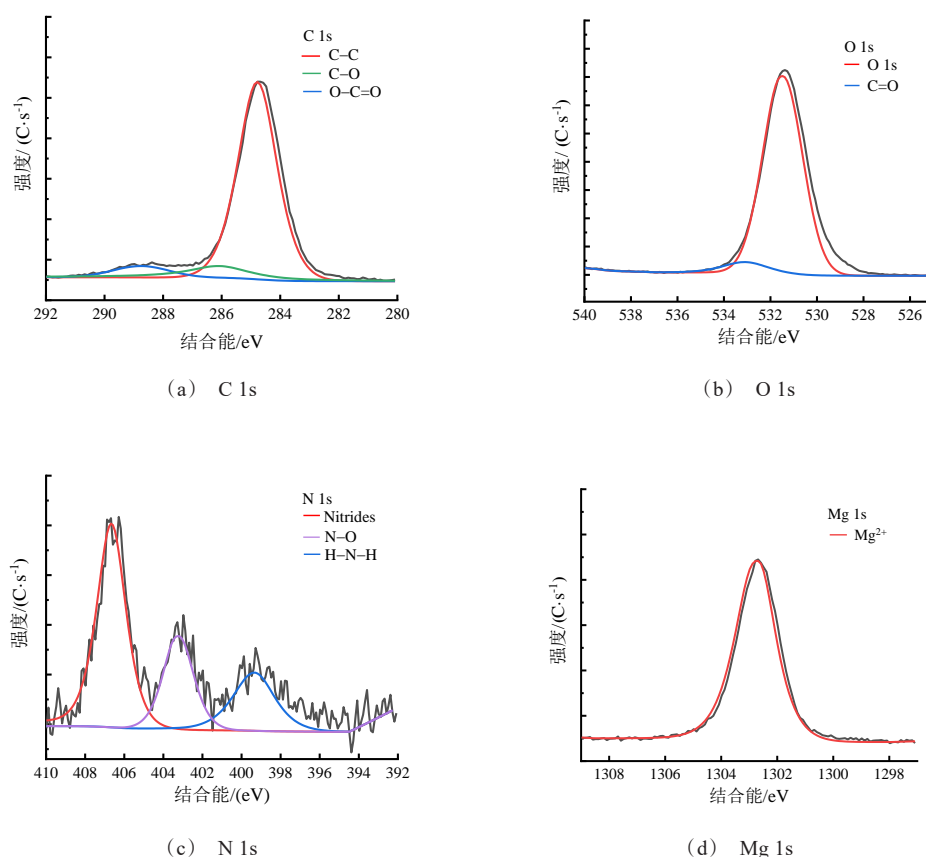


图2 Mg-Al-LDH涂层XPS光谱
Fig.2 XPS spectra of Mg-Al-LDH coating

2.3 电化学沉积 Mg-Al-LDH 涂层的表面形貌

图 3(a) 为 AZ31B 镁合金表面原位电化学沉积 Mg-Al-LDH 涂层的微观结构形貌。从图中可以看出, 镁合金表面生长出垂直于基体的片状物^[24], 另外, 涂层除了具有对整片金属基体的全覆盖底层以外, 在上层还有一些微纳米级的突起, 整体呈现微纳米粗糙结构。图 3(b) 是 AZ31B 镁合金表面原位电化学沉积 SA-LDH 涂层的微观结构形貌, 可观察到在镁合金表面生长了一层类似于鱼鳞状的结构, 这些微观结构随机分布在整个表面, 并形成了带有大量不规则气孔的层级纳米结构, 这种层级微观结构使得空气被困在粗糙的峰谷孔隙之间^[33], 进而提升 AZ31B 镁合金的耐腐蚀性能。

2.4 电化学沉积 Mg-Al-LDH 涂层的成分分析

图 4 为 Mg-Al-LDH 涂层的横截面形貌以及元素分布, 可见电化学沉积涂层中含有 Mg、Al、C、O 元素。图 5(a) 为经过原位电化学沉积制备的水滑

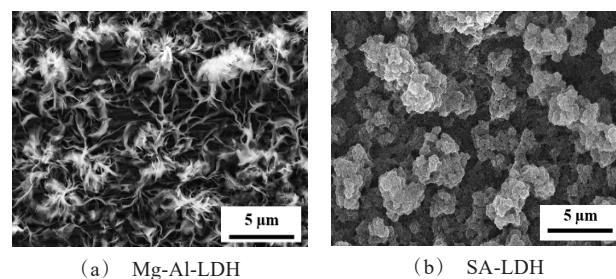


图3 Mg-Al-LDH和SA-LDH的微观形貌
Fig.3 Microstructure morphology of Mg-Al-LDH and SA-LDH

石涂层以及直接在镁合金表面进行阴极沉积所得涂层的能谱图。由图 5 可知, 原位电沉积后 AZ31B 镁合金表面氧原子占比大(原子分数为 62.9%), 镁与铝原子比(X)在标准范围内($2 \leq X \leq 4$)^[25]。说明水溶液中电解出 OH⁻ 以及 NO₃⁻ 发生还原生成 OH⁻ 与 AZ31B 镁合金阳极溶出的 Mg²⁺ 和溶液中的 Al³⁺ 发生

反应生成双金属氢氧化物,因此在镁合金表面主要以镁铝的氢氧化物为主。图5(b)为直接在镁合金表面进行阴极沉积,能谱显示表面O原子含量较少,主要为镁、铝元素,表明在直接进行阴极沉积过程中

没有溶出 Mg^{2+} 或者溶出较少,大多以 Mg 的形式存在,因此镁合金表面的阳极步骤对于 Mg-Al-LDH 涂层的形成起到至关重要的作用。

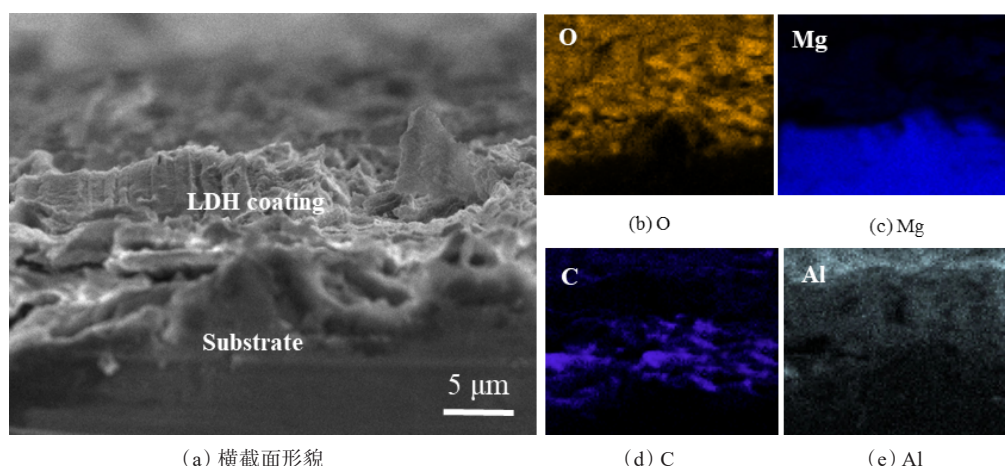
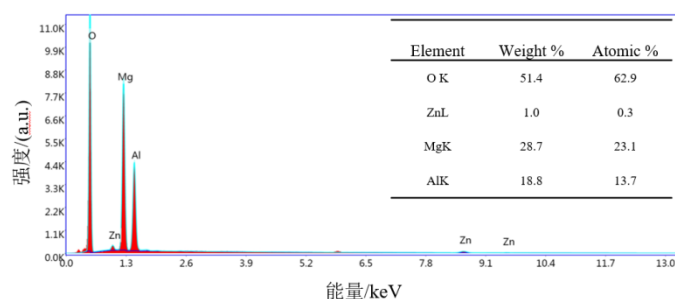
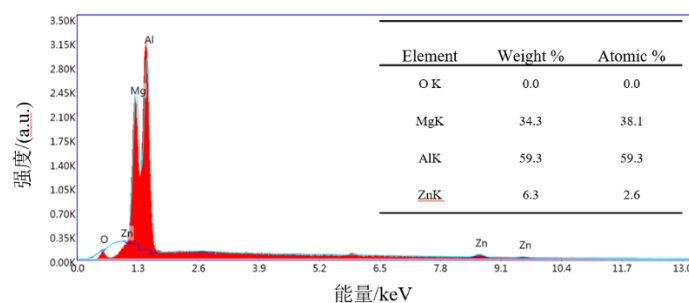


图4 Mg-Al-LDH涂层的横截面形貌以及元素分布

Fig.4 Cross-sectional morphology and element distribution of Mg-Al-LDH coating



(a) Mg-Al-LDH涂层



(b) 直接阴极沉积LDH涂层

图5 EDS能谱图

Fig.5 EDS energy spectra

2.5 电化学沉积 Mg-Al-LDH 涂层表面润湿性

接触角是表征液体对固体表面浸润程度的物理量,与涂层表面形貌具有相关性。图6是镁合金表

面、Mg-Al-LDH涂层与SA-LDH复合涂层的表面接触角,镁合金表面的平均接触角为 12.2° ,电化学沉积LDH涂层后的接触角为 46.3° ,低于 90° ,因此镁

合金表面与 LDH 涂层均为亲水性。硬脂酸对 LDH 涂层进行表面改性后,长碳链结构提高了表面疏水性。水滴在样品上润湿性的光学图像可以显示出差异,在镁合金和 LDH 涂层镁合金上,水会浸湿表面并在表面扩散,水滴不能在表面形成完整的球形。然而,在 SA-LDH 涂层上,可以清楚地观察到水滴在

表面呈球形并可以从表面轻易滑落^[26],证实了 SA-LDH 涂层的超疏水性。硬脂酸改性后的 LDH 涂层表面的平均接触角为 151.2° ,归因于 LDH 形成了粗糙的结构,长链提供了低表面能,长链硬脂酸沉积到 LDH 的粗糙结构上,有助于形成致密的疏水层。

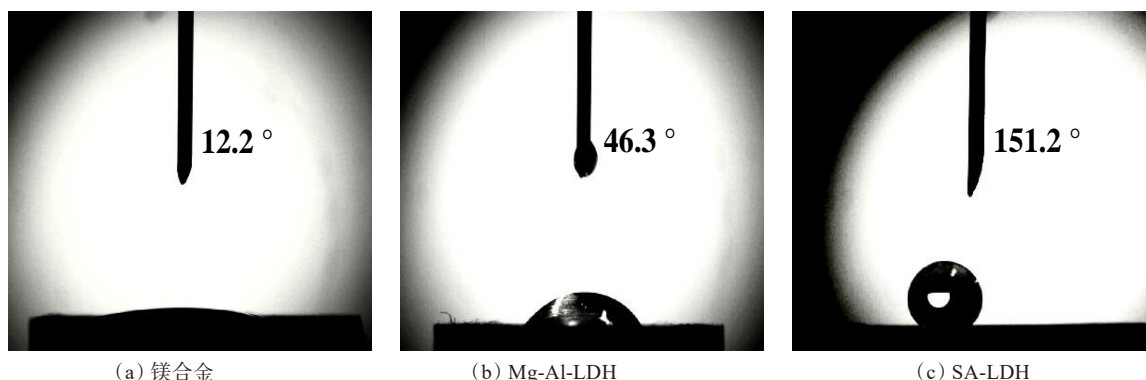


图 6 镁合金表面、Mg-Al-LDH 和 SA-LDH 的接触角图像

Fig.6 Images of contact angle of magnesium alloy surface, Mg-Al-LDH and SA-LDH

2.6 电化学沉积 Mg-Al-LDH 涂层的电化学性

图 7 分别为 AZ31B 镁合金、Mg-Al-LDH 涂层、SA-LDH 复合涂层的极化曲线,数据用 Cview2 进行拟合,拟合结果如表 1 所示。结果表明:涂层的电势愈高,其自身的腐蚀电流愈低,其抗侵蚀能力愈强。从表 1 中可以看到,未经处理的镁合金样品的自腐蚀电位在 -1.61 V 附近;在原位电化学沉积 Mg-Al-LDH 涂层后,自腐蚀电位负移降为 -1.59 V,自腐蚀电流密度下降 2 个数量级;加硬脂酸修饰后的自腐蚀电位降为 -1.33 V,自腐蚀电流密度降低 4 个数量级。通常来说,较好的耐蚀性具有较高 E_{corr} 的和较低的 I_{corr} ,对应于较低的腐蚀速率^[27]。此外,由 SEM 表面形貌可见,硬脂酸的修饰使得涂层表面更加致密,腐蚀介质在流动到基体过程中遇到阻碍变大,到达基体时间变慢,复合涂层不容易发生腐蚀,沉积层的耐腐蚀性能增加。相较于镁合金和 Mg-Al-LDH 涂层,SA-LDH 涂层的自腐蚀电位更负,表明 Mg-Al-LDH 涂层耐蚀性的提高主要是阻挡屏蔽机制在起作用,而 SA-LDH 涂层除了具有屏障保护作用,还提供了额外的电化学缓蚀作用。

为了更直观的考察 Mg-Al-LDH 涂层的耐腐蚀性能,本研究开展了盐水浸泡实验,结果如图 8 所示。将样品浸入 3.5 wt.% NaCl 溶液中,镁合金基体

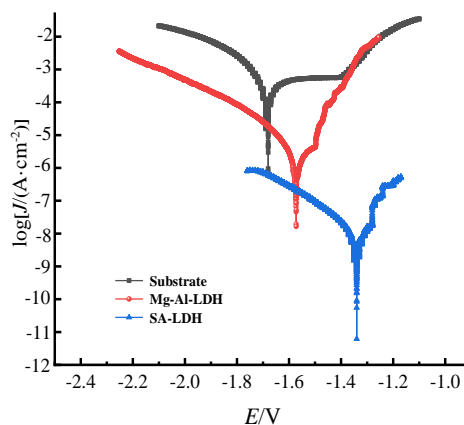


图 7 在 3.5 wt.% NaCl 溶液中镁合金 Mg-Al-LDH 和 SA-LDH 的极化曲线

Fig.7 Polarization curves of magnesium alloy, Mg-Al-LDH and SA-LDH in 3.5 wt.% NaCl solution

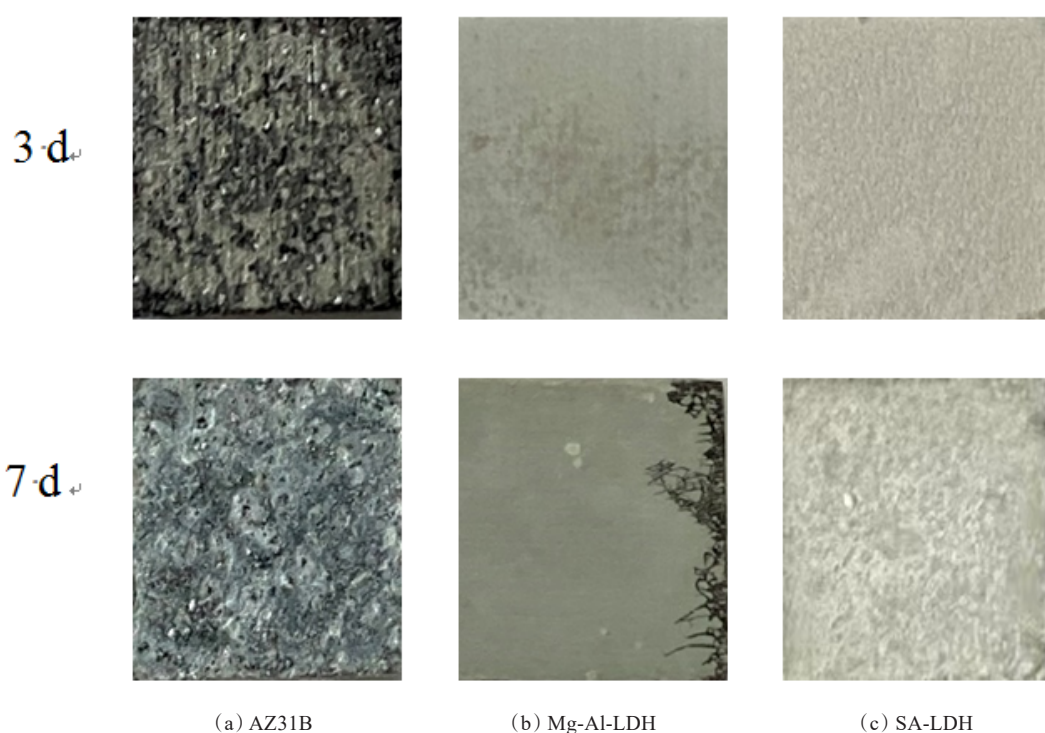
在刚浸入 2 h 内就发生了明显的腐蚀,在浸泡 3 d 后,镁合金表面发生十分严重的腐蚀现象,并生成了大量腐蚀产物(见图 8(a))。Mg-Al-LDH 涂层表面也出现了轻微的腐蚀(见图 8(b)),这是由于该涂层比较薄,且具有垂直于基体的取向。添加硬脂酸修饰后的复合涂层在 3 d 后没有看到明显的腐蚀现象(见图 8(c))。SA-LDH 涂层在 7 d 后腐蚀程度仍不明

显,添加硬脂酸后可以进一步提高涂层的耐腐蚀性能。

表1 3.5 wt.% NaCl溶液中镁合金、Mg-Al-LDH和SA-LDH的动电位极化试验结果

Tab.1 Results of potentiodynamic polarization test of magnesium alloy, Mg-Al-LDH and SA-LDH in 3.5 wt.% NaCl solution

样品	$I_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}}/\text{V}(\text{vs SCE})$	$r_{\text{corr}}/(\text{mm}\cdot\text{a}^{-1})$
AZ31B 镁合金	6.7×10^{-4}	-1.61	14.64
Mg-Al-LDH	9.21×10^{-6}	-1.59	0.9545
SA-LDH	6.52×10^{-8}	-1.33	0.01475



(a) AZ31B

(b) Mg-Al-LDH

(c) SA-LDH

图8 在3.5wt.%NaCl溶液中浸泡3 d、7 d后样品的表面形貌

Fig.8 Surface morphology of samples after immersion in 3.5 wt.% NaCl solution for 3 d and 7 d

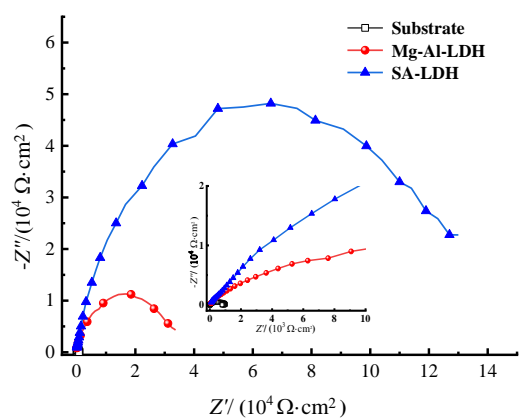
3 电化学沉积 Mg-Al-LDH 涂层的耐腐蚀机理

为了进一步理解 Mg-Al-LDH 涂层的耐腐蚀机理,研究了盐水浸泡 LDH 涂层的电化学性能。图9 显示了镁合金基体、Mg-Al-LDH 涂层、SA-LDH 涂层于浸泡 3.5 wt.% NaCl 溶液 72 h 后的 Mg-Al-LDH 涂层的 EIS 图谱。AZ31B 镁合金在浸泡 2 h 后发生明显的腐蚀现象,与 LDH 涂层样品相比,AZ31B 镁合金在整个频率范围内的阻抗值都要低很多,除了在中频处有一个时间常数对应于金属或者电解质接触面的腐蚀反应过程外,还在低频段发现了一种弛

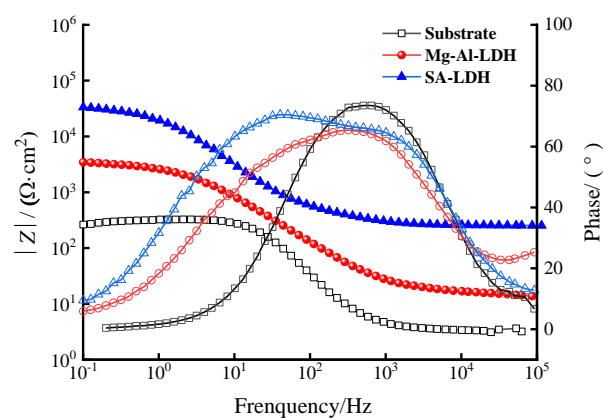
豫现象^[28],表明受腐蚀产物的扩散过程控制。LHD 涂层在高频段的时间常数是源于阻挡层的存在,金属表面覆盖涂层后经常会在高频端出现时间常数。由 Nyquist 图可知,LDH 涂层与 SA-LDH 复合涂层容抗弧曲线的半径增加明显,表明硬脂酸改性后的涂层耐腐蚀性能增加。此外,SA 改性前后的 LDH 涂层相位角均为 70°左右,表明涂层在浸泡 72 h 后没有发生点蚀。浸泡后样品的 Bode 图表示出相似的特性,在相位角与频率的 Bode 曲线图中可以观察到两个明确的时间常数,表明有两个电化学过程,这是镁合金表面存在 LDH 涂层的缘故。样品浸泡后

的 Nyquist 与 Bode 图中可以看到 Mg-Al-LDH 涂层的阻抗模值和频率不降反增,这表明 LDH 涂层有较好的耐腐蚀性能。在腐蚀过程中,LDH 在腐蚀介质中刺激层间缓蚀剂阴离子释放并捕获腐蚀阴离子,

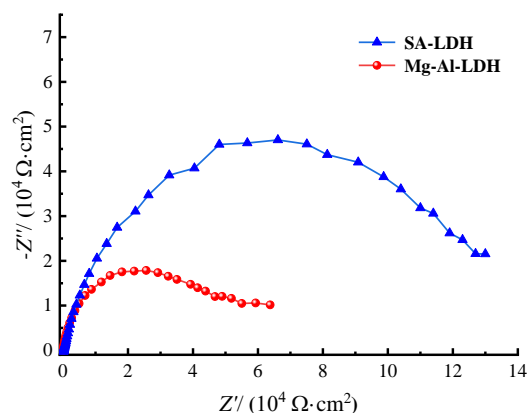
腐蚀阴离子扩散受阻,进而保护基体合金免受腐蚀。硬脂酸改性后的 LDH 涂层由于良好的超疏水性,能够起到隔绝水以及空气中的氧气的作用,抑制腐蚀的发生,具有良好的耐腐蚀性能。



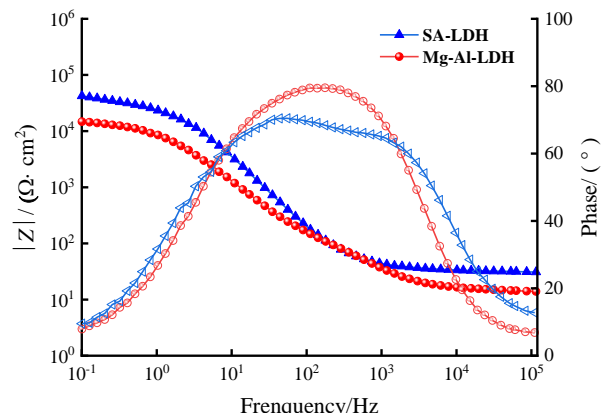
(a) 浸泡前 Nyquist 图



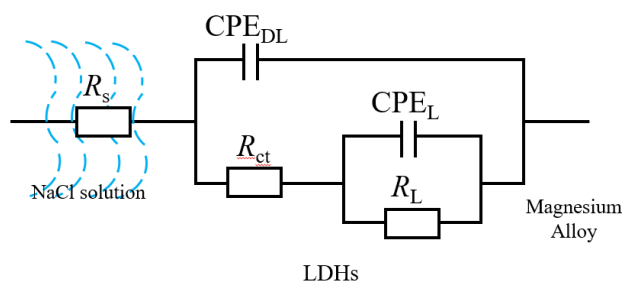
(b) 浸泡前 Bode 图



(c) 浸泡后 Nyquist 图



(d) 浸泡后 Bode 图



(e) 用于拟合所得 EIS 曲线的等效电路

图 9 在 3.5 wt.% NaCl 溶液中镁合金, Mg-Al-LDH 和 SA-LDH 涂层的 Nyquist 图和 Bode 图

Fig. 9 Nyquist diagrams and Bode diagrams of magnesium alloy, Mg-Al-LDH and SA-LDH coatings in 3.5 wt. % NaCl solution after the sample has been immersed in 3.5 wt.% NaCl solution for 72 h

图9中(e)提供了用于EIS拟合的等效电路, R_s 、 R_{ct} 、 CPE_L 、 R_L 、 CPE_{DL} 分别是工作电极与参比电极之间的溶液电阻。基于等效电路,对EIS谱进行了拟合,数据拟合结果列于表2中。表2结果表明,LDH涂层阻抗(R_s 和 R_L)值在浸泡72 h后降低,与原始LDH涂层相比 R_s 值降低一个数量级,这与阴离子交换过程对LDH涂层的变化有关。AZ31B镁合金的 R_{ct} 值仅为 $59.78 \Omega \cdot \text{cm}^2$,远低于Mg-Al-LDH

($8846 \Omega \cdot \text{cm}^2$)和浸泡后的LDH($1.417 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$)。AZ31B镁合金基体的 CPE_L 值为 $20.2900 \mu\text{F}/\text{cm}^2$,该值远远高于Mg-Al-LDH($0.8935 \mu\text{F}/\text{cm}^2$)和浸泡后LDH涂层($0.1723 \mu\text{F}/\text{cm}^2$),表明Mg-Al-LDH涂层对提高镁合金耐腐蚀性能有重要作用。一般认为 R_{ct} 越高, CPE_{DL} 越低,防腐蚀性能越好。将浸泡前后LDH涂层进行比较,浸泡72 h后的涂层耐蚀性更好,这与Nyquist图结果一致。

表2 EIS拟合结果计算所得参数

Tab.2 Parameters calculated from EIS fitting results

样品	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_L/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$R_L/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_{DL}/(\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
AZ31B	26.10	20.29	157.3	1.193×10^{-4}	5.978×10^1
Mg-Al-LDH	28.30	0.8935	32.87	1.872×10^{-5}	8.846×10^3
浸泡72 h后LDH	24.20	0.1723	24.31	6.724×10^{-6}	1.417×10^4

4 结论

采用原位电化学沉积在AZ31B表面制备了Mg-Al-LDH涂层,研究了Mg-Al-LDH涂层的微观组织结构以及耐腐蚀性能,得到如下结论:

(1)采用原位电化学沉积在AZ31B表面制备了Mg-Al-LDH涂层,探究了不同离子溶液浓度对涂层结构和形貌的影响规律。通过抑制电化学沉积溶液中适当比例 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 的还原策略,能获得Mg-Al-LDH涂层,通过XRD与EIS分析确定最适宜的电化学沉积离子溶液浓度为 0.05 mol/L ,所制备涂层结晶性、致密性、完整性良好。

(2)扫描电镜和XRD分析表明,Mg-Al-LDH涂层的显微结构致密,呈现粗糙多孔的组织形貌,且与镁合金基体具有良好的附着力。Mg-Al-LDH涂层呈现(003)与(006)的双择优取向垂直于基体生长,采用硬脂酸修饰后,涂层具有一定的超疏水性能,其耐腐蚀性能得到较大程度的提高。

(3)结合XPS元素价态分析和EIS拟合数据,探究了LDH涂层的耐腐蚀机制,LDH在腐蚀介质中刺激层间缓蚀剂阴离子释放并捕获腐蚀阴离子,腐蚀阴离子扩散受阻,进而保护AZ31B镁合金。硬脂酸改性后的LDH涂层由于良好的超疏水性,能够隔绝水以及空气中的氧气向涂层内部渗透,从而提升了镁合金的耐腐蚀性能。

参考文献

- [1] Mordike B L, Ebert T. Magnesium: Properties-applications-potential[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 302(1): 37-45.
- [2] Hotnberger H, Vitranen S, Boccaccini A R. Biomedical coatings on magnesium alloys-A review[J]. Acta Biomater, 2012, 8: 2442-2455.
- [3] Song J F, She J, Chen D L, et al. Latest research advances on magnesium and magnesium alloys worldwide[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2020, 8(1): 1-41.
- [4] Wei J, Li B, Jing L, et al. Efficient protection of Mg alloy enabled by combination of a conventional anti-corrosion coating and a super amphiphobic coating[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 390: 124562.
- [5] Chun Y Z, Shang J Y, Bao X L, et al. Ratio of total acidity to pH value of coating bath: A new strategy towards phosphate conversion coatings with optimized corrosion resistance for magnesium alloys[J]. Corrosion Science, 2019, 150: 279-295.
- [6] Lu X P, Blawert C, Tolnai D, et al. 3D reconstruction of plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy via synchrotron radiation tomography[J]. Corrosion Science, 2018, 139: 395-402.
- [7] Wu F, Liang J, Peng Z, et al. Electrochemical deposition and characterization of Zn-Al layered double hydroxides (LDHs) films on magnesium alloy[J]. Applied Surface Science, 2014, 313: 834-840.
- [8] Chen Y, Lu X P, Blawert C, et al. Formation of self-lubricating PEO coating via *in situ* incorporation of

- PTFE particles[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 337: 379-388.
- [9] Adsul S P, Raju S, Satadab V, et al. Evaluation of self-healing properties of inhibitor loaded nanoclay-based anticorrosive coatings on magnesium alloy AZ91D[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2018, 6(3): 299-308.
- [10] 李文涛, 周升国, 赵文杰. 层状双金属氢氧化物耐蚀材料的研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(1): 241-248.
- [11] 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]. Journal of Magnesium and Alloys, 2020, 8(1): 291-300.
- [12] Tan J K E, Bitbilis N, Choudhor Y S, et al. Corrosion protection enhancement of Mg alloy WE43 by *in situ* synthesis of Mg-Fe LDH/citric acid composite coating intercalated with 8HQ[J]. Corrosion Science, 2022, 205: 110444.
- [13] Hang T X, Ttuc T A, Duong N T, et al. Layered double hydroxides as containers of inhibitors in organic coatings for corrosion protection of carbon steel[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 74(2): 343-348.
- [14] 张菊梅, 候安荣, 李嘉诚, 等. LA43M 镁锂合金表面水热合成 Mg-Al-LDH 膜层的耐腐蚀及磨损性能[J]. 表面技术, 2022, 51(11): 318-327.
- [15] 张菊梅, 段鑫, 王凯, 等. 水热反应温度对 LA103Z 镁锂合金表面 MAO/LDH 复合膜层微观组织及耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 261-268.
- [16] Zeng R C, Liu Z G, Zhang F, et al. Corrosion of molybdate intercalated hydrotalcite coating on AZ31 Mg alloy[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(32): 13049-13057.
- [17] Chen H, Zhang F, Fu S, et al. *In situ* microstructure control of oriented layered double hydroxide monolayer films with curved hexagonal crystals as superhydrophobic materials[J]. Advanced Materials, 2006, 18(23): 3089-3093.
- [18] Adsul S H, Raju K R C S, Satada B V, et al. Evaluation of self-healing properties of inhibitor loaded nanoclay-based anticorrosive coatings on magnesium alloy AZ91D[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2018, 6(3): 299-308.
- [19] Kamiyama N, Panomsuwan G, Yamamoto E, et al. Effect of treatment time in the $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg-Al}$ LDH composite film formed on Mg alloy AZ31 by steam coating on the corrosion resistance[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 286(7): 172-177.
- [20] Wu L, Ding X, Zhang Z, et al. Doubly-doped Mg-Al-Ce- V_2O_7^+ LDH composite film on magnesium alloy AZ31 for anticorrosion[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2021, 64: 66-72.
- [21] He Q Q, Zhou M J, Hu J M. Electrodeposited Zn-Al layered double hydroxide films for corrosion protection of aluminum alloys[J]. Electrochimica Acta, 2020, 355: 136796.
- [22] Wang L, Zong Q, Sun W, et al. Chemical modification of hydrotalcite coating for enhanced corrosion resistance[J]. Corrosion Science, 2015, 93: 256-266.
- [23] Li J, Zhang C L, Liu Y, et al. Effect of annealing treatment on corrosion resistance in solutions of NaCl and NaOH for electrodeposited nanocrystalline nickel films[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2016, 28(3): 235-240.
- [24] Guo X, Zhang F, Evans D G, et al. Layered double hydroxide films: Synthesis, properties and applications [J]. Chemical Communications, 2010, 46(29): 5197-5210.
- [25] Rohit R C, Jagadale A D, Shinde S K, et al. A review on electrodeposited layered double hydroxides for energy and environmental applications[J]. Materials Today Communications, 2021, 27: 102275.
- [26] Cionti C, Taroni T, Meroni D. Bouncing droplets: A hands-on activity to demonstrate the properties and applications of superhydrophobic surface coatings[J]. Journal of Chemical Education, 2019, 96(9): 1971-1976.
- [27] Liu Q, Chen D, Kang Z. One-step electrodeposition process to fabricate corrosion-resistant superhydrophobic surface on magnesium alloy[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2015, 7(3): 1859-1867.
- [28] Tedim J, Zhelu M L, Bastios A C, et al. Influence of preparation conditions of layered double hydroxide conversion films on corrosion protection[J]. Electrochimica Acta, 2014, 117: 164-171.