

镁合金微弧氧化涂层表面原位制备 MgCr-LDH 纳米层及其耐蚀机理研究

梁思琰¹, 任巍巍¹, 林文鑫¹, 邹林池², 崔喜平³, 陈俊锋¹

(1. 福州大学, 福建 福州 350116)

(2. 福建工程学院, 福建 福州 350118)

(3. 哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 为了进一步提升镁合金耐蚀性, 将水滑石 (layered double hydroxides, LDH) 与微弧氧化 (MAO) 涂层结合制备一种主动防护的高耐蚀复合涂层。采用原位法在 AZ31 镁合金 MAO 涂层表面制备了层间含 NO_3^- 的 MgCr-LDH 层, 构成 LDH/MAO 复合涂层, 研究原有 MAO 涂层表面 LDH 的微观组织结构及其与原始 MAO 涂层的相互作用, 并利用长时间浸泡法和电化学法测试 MgCr-LDH/MAO 复合涂层试样在 3.5%NaCl (质量分数) 溶液中的耐蚀性能, 揭示 LDH 层耐蚀机理, 研究结果显示: LDH 易于在镁合金表面 MAO 层的孔洞中形成, 最终生成均匀致密片状结构的层。LDH 的原位生长过程对原始 MAO 涂层没有破坏, MgCr-LDH 与 MAO 涂层之间属于化学结合, 具有强的粘附性与机械稳定性。MgCr-LDH/MAO 复合涂层明显提高了 AZ31 镁合金的耐腐蚀性能, LDH 层的耐蚀机理主要表现为两部分, 一是 LDH 均匀形成于原始 MAO 层上, 有效地覆盖了 MAO 层的孔洞与裂纹, 阻挡氯离子通过 MAO 涂层的固有缺陷进入合金基体产生破坏; 二是 LDH 的硝酸根层间阴离子能够与腐蚀环境中的氯离子进行离子交换, 降低溶液中的氯离子浓度, 从而延长涂层的耐蚀性。

关键词: 镁合金; 水滑石; 原位制备; 复合涂层; 耐蚀机理

中图分类号: TG178.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)08-2830-09

镁及其合金由于优异的性能, 如低密度, 高强度, 高导热性等, 广泛地应用在现代工业领域^[1,2]。然而, 低的耐腐蚀性限制了工业上镁合金的使用^[3,4]。近年来, 表面处理技术如超声辅助化学镀^[5], 锡酸盐转化膜^[6], 镧转化膜^[7]等有效提高镁合金的抗腐蚀性, 但是这些涂层要么有害要么成本高, 不宜大面积推广^[8]。微弧氧化 (MAO) 是一种新颖、环保的表面处理方法, 能在 Mg 合金^[9,10]表面形成陶瓷层, 提升合金的耐蚀性能。但是微弧氧化过程中形成的陶瓷层不够致密, 伴随有许多缺陷, 如火山状孔洞、裂纹等, 不利于合金性能进一步的改进^[11,12]。MAO 层的这些缺陷成为制约合金耐蚀性提升的关键因素^[13,14]。因此吸引着大量研究对微弧氧化进行前处理或后处理来减少其固有缺陷, 提高合金的耐蚀性能^[15]。制备复合涂层是克服单一涂层固有缺陷的一种十分有效的方法, 制备具有更好的主动防腐功能的复合防腐涂层, 可以显著提升合金的耐蚀性能^[16,17]。

最近层状双金属氢氧化物 (layered double hydroxides, LDH) 作为一种先进的耐蚀材料, 覆盖在许多金属表面具有优异的耐蚀性能, 吸引了学者的广泛关注^[18,19]。层状双金属氢氧化物是一类由带正电荷阳离子的层板和层间阴离子堆积而成的无机功能材料^[20,21], 其成分通常表示为 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}A^{m-}_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, M^{2+} 和 M^{3+} 表示金属阳离子, A^{m-} 为阴离子^[22]。Buchheit 等人^[23]在 2024 合金表面成功制备了 ZnFe-LDH 层, 提高了该铝合金的耐蚀性。LDH 涂层在镁合金表面的制备和耐蚀应用也吸引了大量的研究^[24,25]。LDH 涂层不仅致密而且具有主动防腐功能, 结合 MAO 层和 LDH 层, 制备一种新型的 LDH/MAO 复合涂层不仅能够对原有 MAO 层缺陷起到修复的作用, 而且还能起到复合耐蚀作用。Dou 等人^[26]在 6061 铝合金 MAO 层上生成了 NiFe-LDH 纳米片, 形成 LDH/MAO 复合涂层显著提高了合金的耐蚀性能。但是, 当前有关合金表面制备 LDH/MAO 复合涂层的报道还很少, 更是缺乏 LDH 与

收稿日期: 2019-08-27

基金项目: 国家自然科学基金 (51871057, 51771064); 福建省自然科学基金 (2019J01227); 福建省教育厅科技基金 (JK2015030)

作者简介: 梁思琰, 男, 1995 年生, 硕士生, 福州大学材料科学与工程学院, 福建 福州 350116, 电话: 0591-22866532, E-mail: chenjunfeng@fzu.edu.cn

原始 MAO 层间的交互作用和 LDH 层对 MAO 层的耐蚀机制的研究。本研究提出在镁合金 MAO 层表面原位生成 LDH 层, 制备一种新型的 LDH/MAO 复合涂层, 表征复合涂层的形貌与结构特征, 研究 LDH 与原始 MAO 涂层间的交互作用和 LDH 层的耐蚀机理。

1 实验

实验选用商业 AZ31 镁合金为研究的基材, 其化学成分(质量分数, %)为: Fe 3~3.2, Zn 0.8~1, Mn 0.5~0.75, Si 0.13~0.15, Mg 余量。根据微弧氧化设备与测试要求, 实验用到的材料尺寸通过线切割加工成 60 mm×15 mm×3 mm 的薄板。所有的试样都经过 600#, 800#, 1000#, 1500# 的 SiC 砂纸抛光, 去油去脂后经过去离子水冲洗干燥后进行微弧氧化处理。微弧氧化电解液由 20 g/L Na₂SiO₃, 10 g/L Na₃PO₄ 和 2 g/L NaOH 组成, MAO 涂层制备采用恒电流模式, 电流密度为 2 A/dm²、频率 800 Hz、占空比 40%、反应时间 20 min, 在反应过程中利用磁力转子不断搅拌, 同时通过低温恒温反应浴的水冷系统使得电解液温度保持在 25 ℃ 以下。微弧氧化后用去离子水冲洗试样并干燥待用。

将经过微弧氧化处理后的 AZ31 镁合金试样浸泡在硝酸盐溶液中, 通过水热反应原位生成 LDH 层。具体细节为: 将 0.01 mol Cr(NO₃)₃·9H₂O 和 0.06 mol NH₄NO₃ 分别溶于 100 mL 去离子水中, 配置得到硝酸盐溶液, 随后利用 NaOH 调节 pH 至 12, 接着在 125 ℃ 下将微弧氧化试样浸入上述硝酸盐溶液中水热反应 24 h。试样取出后用去离子水冲洗并干燥, 在 AZ31 镁合金试样表面制备得到 MgCr-LDH/MAO 复合涂层。

采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察涂层的表面与截面形貌, 并利用能谱仪 (EDS) 表征涂层表面的元素分布情况。由于涂层主要成分为陶瓷相, 进行扫描测试前需要进行喷碳处理。为了更加真实反应复合涂层的截面, 通过夹具夹持试样进行磨削, 完整保持涂层的厚度进行观测。涂层的物相结构采用 D/max Ultima III 型 X 射线衍射仪测定, 本研究更加注重 LDH 的物相, 因此扫描角度为 5°~30°。衍射仪操作参数如下: XRD 分析采用 Cu 靶, K α 辐射源, X 射线管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA, 扫描速度为 4°/min。使用 Jade 软件分析测试结果, 得到涂层的物相结构。将复合涂层试样制备成 3 mm×3 mm×1 mm, 然后超声清洗干燥备用, 采用 ESCFEAB 250 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析复合涂层表面元素价态, 测得的数据使用 Advantage 软件进行分析, 得到涂层表面阳离子化合价态。

涂层的耐蚀性能主要通过 Gamry Reference600 电化学工作站测试交流阻抗谱 (EIS), 根据交流阻抗谱

的结果表征涂层的耐蚀性能, 探讨 LDH 层耐蚀机理。电化学测试采用三电极体系, 在平板腐蚀池中进行, 铂网作为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 涂层试样为工作电极, 并且保证涂层与溶液接触的面积为 100 mm², 所用腐蚀液为 3.5% NaCl (质量分数)。由于涂层电阻比较大, 需要在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 3 d, 待涂层已经充分润湿再测试 EIS, 阻抗测量频率范围为 100 kHz~10 mHz, 正弦波扰动信号振幅为 10 mV。测量结束后, 采用 ZsimpWin 软件对电化学数据进行拟合, 从而获得相应的电化学参数。

2 结果与讨论

2.1 MgCr-LDH/MAO 复合涂层的形貌与化学分析

图 1 分别给出原位生成的 MgCr-LDH/MAO 复合涂层与单一 MAO 涂层试样的 XRD 图谱和红外图谱, 从图 1a 中可知, AZ31 镁合金微弧氧化处理后在含 Cr(NO₃)₃·9H₂O 的溶液中水热反应 24 h 后, XRD 图谱中出现了 LDH 的 (003) 和 (006) 晶面对应的衍射峰, 表明原位生成的 MgCr-LDH 呈现出较好的结晶度, 衍射峰较强。根据布拉格方程: $2d\sin\theta=\lambda$, 其中测定物相结构时采用 Cu-K α 辐射, $\lambda=0.154$ nm, MgCr-LDH 的层间距为 0.791 nm。另外由 XRD 图谱可知, 形成 LDH 的同时出现 Mg(OH)₂ 的衍射峰, 表明 MAO 层上原位合成 LDH 的过程中还伴随着 Mg(OH)₂ 的生成, Mg(OH)₂ 的形成有利于促进 MgCr-LDH 的形核与长大, 其结果与 Zhang 等人^[27]的研究相似。LDH/MAO 复合涂层与 MAO 涂层的红外谱图如图 1b 所示, MgCr-LDH/MAO 复合涂层在 1384 cm⁻¹ 附近出现了 NO₃⁻ 的伸缩振动, 表明 LDH 中 NO₃⁻ 作为阴离子成功进入插层。由 XRD 与 FT-IR 数据可知, 通过水热反应在镁合金 MAO 层表面成功地原位制备了层间阴离子为硝酸根的 LDH, 且晶化程度较好, LDH 层中的二价阳离子来源于 MAO 层中氧化镁。

图 2 为 MgCr-LDH/MAO 复合涂层的 XPS 谱图, 由图 2a 总谱可知, 复合涂层表面存在有 C、O、Cr 元素, 进行荷电校准时 C 1s 谱图最低结合能端的峰校准到 284.8 eV。图 2b 为 O 元素的能带谱图, 谱图中存在有 3 个拟合峰, 结合能分别为 530.8、531.9 与 532.5 eV^[28]。低结合能 (530.8 eV) 的信号峰对应着氧化物 (M-O) 中的 O²⁻, 本研究中 M 为 Mg 或者 Cr; 峰值为 531.9 eV 的拟合峰代表着金属氢氧化物或者羟基, 用 -OH 来表示, 其中金属氢氧化物为 Mg(OH)₂, 这之前的 XRD 数据相符, 即经过原位生长 LDH 后, MAO 层中的氧化镁部分转化为氢氧化镁。532.5 eV 的信号峰与 H₂O 相关, H₂O 源于外部或者 LDH 层间客体水分

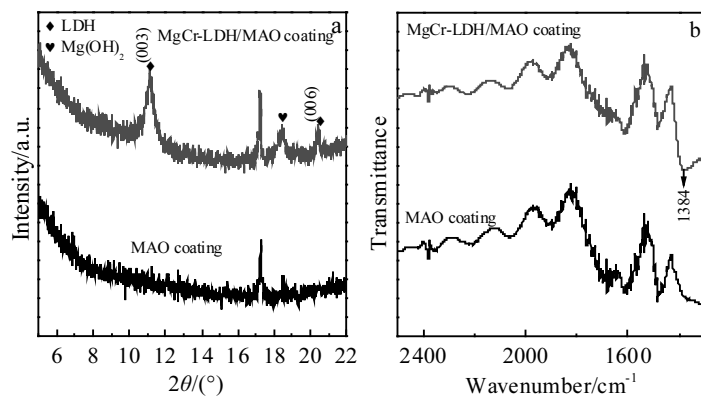


图 1 MgCr-LDH/MAO 复合涂层与单一 MAO 涂层试样的 XRD 图谱和 FT-IR 图谱

Fig.1 XRD patterns (a) and FT-IR spectra (b) of MgCr-LDH/MAO composite coating and MAO coating

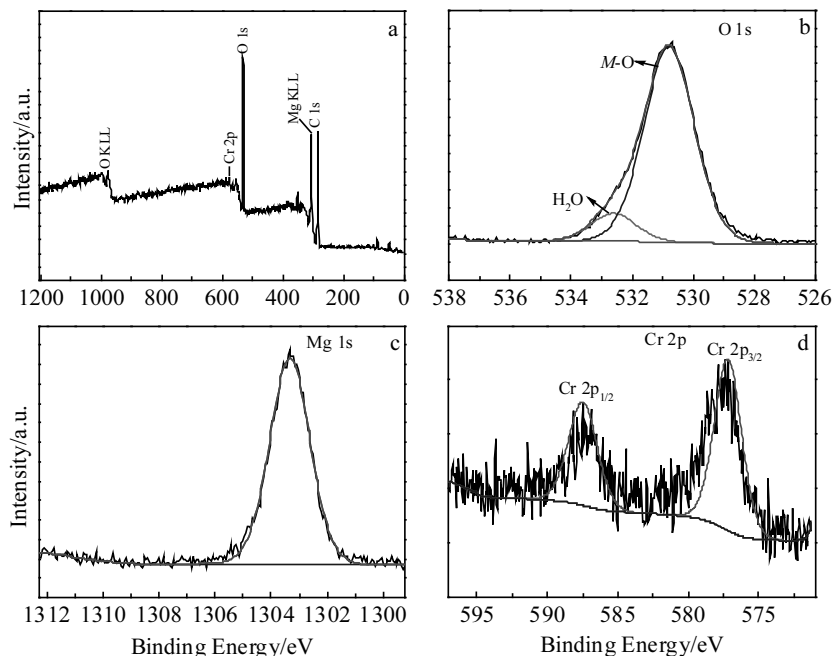


图 2 MgCr-LDH/MAO 复合涂层试样的 XPS 图谱

Fig.2 XPS spectra of MgCr-LDH/MAO composite coating: (a) general spectrum, (b) O 1s, (c) Mg 1s, and (d) Cr 2p

子。结合文献中的报道^[29], Cr 的 XPS 谱图呈现为 2 个信号峰, 位于 577.2 eV 的高强度峰对应 $\text{Cr}2\text{p}_{3/2}$, 低强度峰(587.5 eV)与 $\text{Cr}2\text{p}_{1/2}$ 相关, Cr 元素以三价形式存在于 MgCr-LDH 中。从图 2c 与 2d 的能带谱图可知, MgCr-LDH/MAO 复合层表面的 Mg 呈现二价, Cr 元素为三价, 作为层板阳离子构建 LDH 层。

通过 SEM/EDS 表征 MAO 涂层和 MgCr-LDH/MAO 复合涂层的表面形貌与元素分布。图 3 为 AZ31 合金表面单一 MAO 涂层和 MgCr-LDH/MAO 复合涂层的表面形貌, 低倍下 MAO 与 MgCr-LDH/MAO 样品的形貌没有明显的差异, 每一个试样表面都存在

类似火山状、大小不一、分布不均匀的孔洞。高倍率下有/无 LDH 处理的试样有明显的差别。由图 3a~3c 可知, MAO 试样表面平整区域光滑, 存在较多的孔洞和裂纹等缺陷, 孔洞内干净, 无其他颗粒存在。MAO 层经过 LDH 处理后, MAO 层平整区域形成大量细小的 MgCr-LDH 纳米片, 且分布均匀。在 MAO 层孔洞内 MgCr-LDH 呈现出花状结构, 底部由大尺寸片状 LDH 组成, 顶部则分布着细小的片状 LDH, 相较于 MAO 层的平整区域, 孔洞内堆集的 LDH 的数量更多, 由此可见 LDH 易于在孔洞内形核长大。大量原位生成的 MgCr-LDH 纳米片形成一密集层, 致密地覆盖在原

有 MAO 层表面, 达到了良好的封孔的作用, 这使得 MgCr-LDH/MAO 复合涂层能有效地阻挡腐蚀介质的渗透, 提升合金耐腐蚀性能。

MgCr-LDH/MAO 复合涂层试样的 EDS 元素分布如图 4 所示, 通过 EDS 分析可知试样表面主要分布着 Mg、O、Si、Cr 等元素。其中 Mg、O 元素主要形成 MAO 层内氧化镁, Si 元素来源于微弧氧化电解液, 在微弧氧化过程中 Si 元素参与了 MAO 层的形成。MgCr-LDH/MAO 复合涂层中还可以检测到均匀分布的 Cr 元素, 表明原位制备 LDH 过程中, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中 Cr^{3+} 作为三价阳离子, 与 MAO 层中的 Mg^{2+} 构建形成 MgCr-LDH 层, 这与前面的 XRD 和 FT-IR 数据相符。Cr 元素的均匀分布也反映出 LDH 密集且均匀地覆盖在原始 MAO 层表面。

2.2 MAO 层与 MgCr-LDH 的相互作用

当前关于 MAO 层与 LDH 之间的相互作用机理研

究不足, LDH 生长主要为朝外生长与向内生长, LDH 生成过程中, MAO 层中的主相氧化镁发生溶解, LDH 向涂层内部生长, 随着反应时间延长, LDH 沿垂直方向生长。通过上述的 XRD 与 SEM, 单一 MAO 涂层与 MgCr-LDH/MAO 复合涂层试样的局部截面形貌如图 5 所示。图 5a 为单一 MAO 涂层试样的横截面, MAO 层可分为外部的疏松层与内部的致密层, MAO 涂层呈现多孔状, 局部区域存在空腔, 涂层的厚度约为 $17.5\ \mu\text{m}$, 明显高于镁合金天然的氧化层以及阳极氧化层。经过原位生长 LDH 后, 复合层的厚度未发生明显改变, 厚度大致与原始 MAO 层厚相等, 表明 LDH 的形成对 MAO 层原始形貌与厚度没有影响。复合层仍然分为疏松层与致密层, LDH 主要生长于疏松层上以及孔洞中。此外在实际应用中, 耐蚀涂层一个重要的性能指标是涂层与基体的粘附性, 由于微弧氧化中镁合金基体表面发生弧光放电, 在瞬时高温高压作用

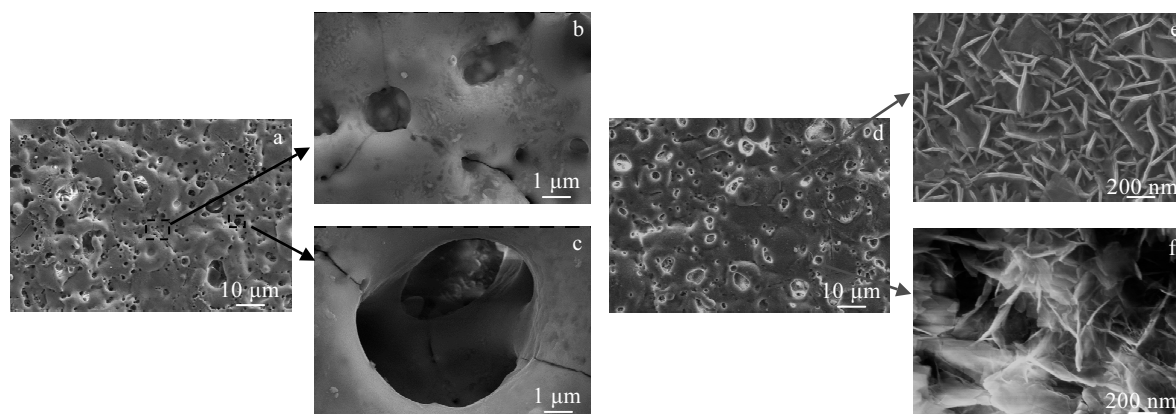


图3 单一 MAO 涂层试样和 MgCr-LDH/MAO 复合涂层试样表面形貌

Fig.3 SEM images of samples with MAO coating (a~c) and MgCr-LDH/MAO composite coating (d~f)

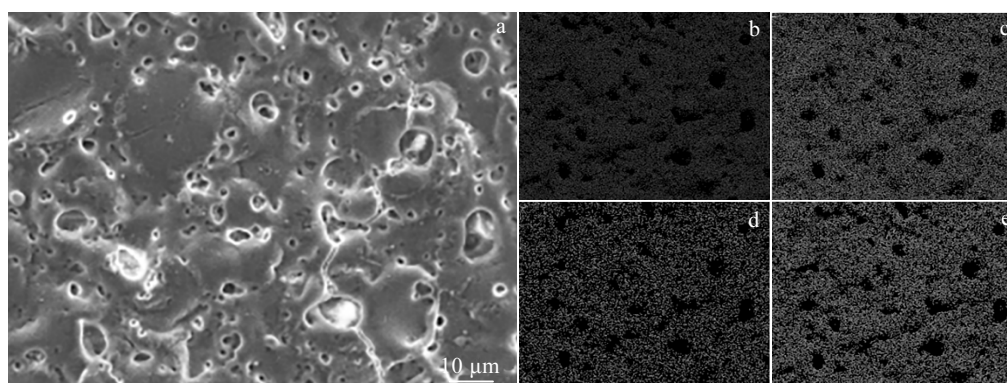


图4 MgCr-LDH/MAO 复合涂层样品的表面形貌及元素分布

Fig.4 SEM image (a) and mappings of elements for sample with MgCr-LDH/MAO composite coating: (b) O, (c) Mg, (d) Si, and (e) Cr

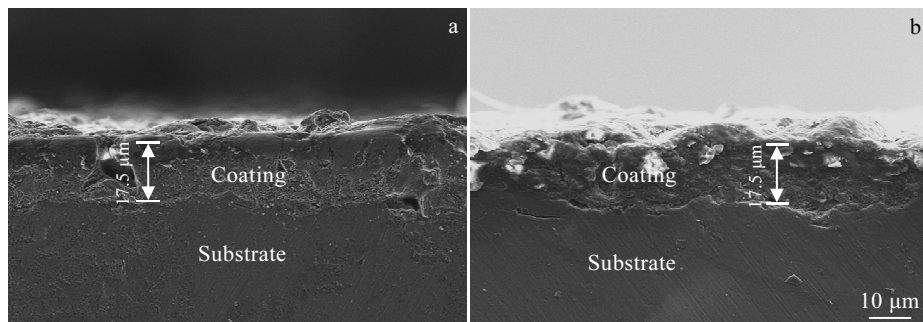


图 5 单一 MAO 涂层试样和 MgCr-LDH/MAO 复合涂层试样的截面形貌

Fig.5 Cross-sectional SEM images of the samples with MAO coating (a) and MgCr-LDH/MAO composite coating (b)

下表面生长出以氧化镁为主的陶瓷层,陶瓷层与镁合金具有十分牢固的结合,因此原位制备的 LDH/MAO 复合涂层主要考虑 LDH 层与 MAO 层之间的结合力,本研究采用划痕粘附性实验来表征 LDH 层与 MAO 层的结合力大小^[30,31]。

图 6 为划痕粘附实验后的 MgCr-LDH/MAO 复合涂层的表面形貌,从图中可以看出,划痕没有划透 MAO 层,因此可以表征结合力大小。如图 6b 所示,划痕粘附实验后除了划痕处外其它区域 LDH 未出现剥落露出下面的 MAO 层,根据文献和美国测试标准^[30,31],可见原位生长的 MgCr-LDH 层与 MAO 层结合十分牢固,具有很高的粘附性与机械稳定性,不容易发生剥落现象。

2.3 MgCr-LDH/MAO 复合涂层的耐蚀性能

单一 MAO 涂层试样与 MgCr-LDH/MAO 复合涂层试样在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同天数后的宏观图像如图 7 所示。经过微弧氧化处理后,镁合金表面生成一层浅灰色的陶瓷层,MgCr-LDH/MAO 复合涂层试样表面颜色为深灰色。浸泡试验开始前 2 个试样的表面均较光滑,未有腐蚀坑。浸泡 7 d 后,单一 MAO 涂

层试样局部发生剥落,镁合金基体裸露出来,形成腐蚀坑,然而 LDH/MAO 复合涂层试样表面依旧完好,未出现腐蚀现象。随着浸泡天数的增加,单一 MAO 涂层试样腐蚀程度逐渐增加,腐蚀坑不断扩张,局部区域剥落露出新的涂层。当浸泡天数为 24 d 时,单一 MAO 涂层试样局部剥落腐蚀现象加重,腐蚀主要集中在试样边缘区域,而 LDH/MAO 复合涂层试样表面仍未发生明显腐蚀。浸泡 28 d 后 2 个试样出现了不同程度的腐蚀,单一 MAO 涂层试样腐蚀严重,涂层剥落显著,而 MgCr-LDH/MAO 复合涂层试样只是局部区域产生了少许腐蚀坑。

2.4 MgCr-LDH 层的耐蚀机理

为了进一步探明 LDH 层对原有涂层的耐蚀机理,对单一 MAO 涂层试样与 MgCr-LDH/MAO 复合涂层试样进行交流阻抗谱测试。图 8 显示了 MgCr-LDH/MAO 复合涂层试样和单一 MAO 涂层试样在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 3 d 后测得的交流阻抗谱。由图可见,2 种涂层试样的相位角频响曲线中均含有高频段与中频段的 2 个时间常数,高频段与中频段的时间常数分别对应着涂层的疏松层与致密层的电化学响应。LDH/MAO 复

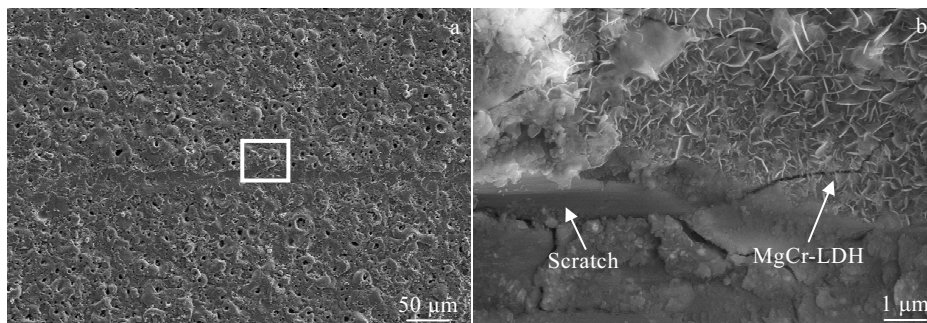


图 6 划痕粘附实验后 MgCr-LDH/MAO 复合涂层试样表面形貌

Fig.6 SEM images of the MgCr-LDH/MAO composite coating after adhesion test

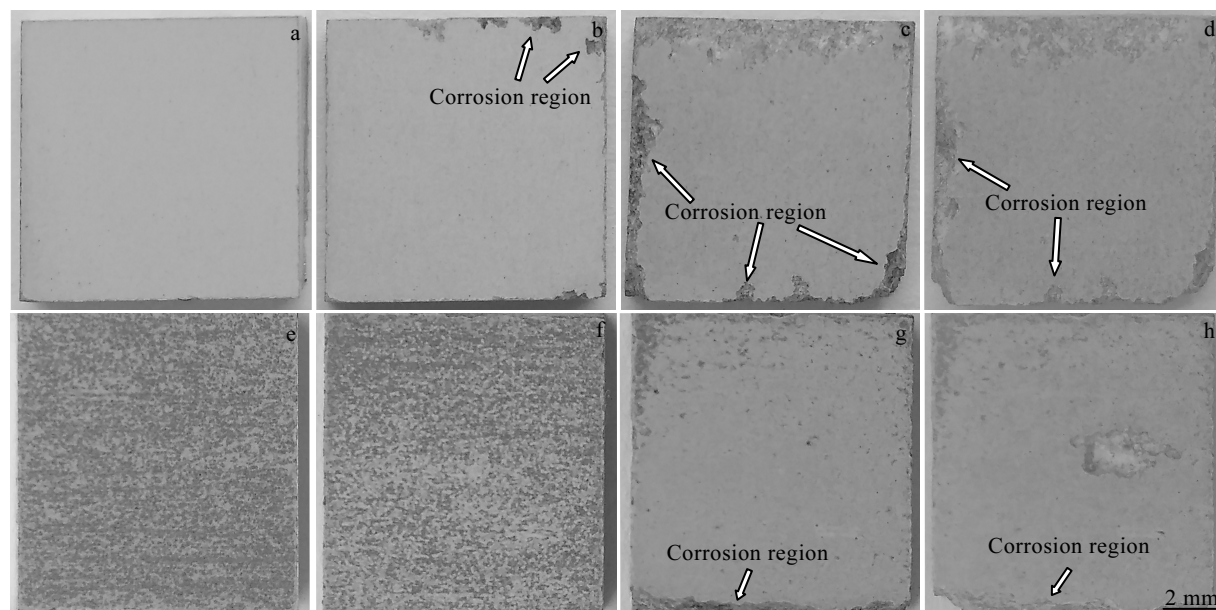


图 7 MAO 涂层试样与 MgCr-LDH/MAO 复合涂层试样浸泡数天后的宏观形貌

Fig.7 Corrosion morphologies of samples with single MAO coating (a~d) and MgCr-LDH/MAO composite coating (e~h) immersed in 3.5% NaCl solution for different days: (a, e) 0 d, (b, f) 7 d, (c, g) 24 d, and (d, h) 28 d

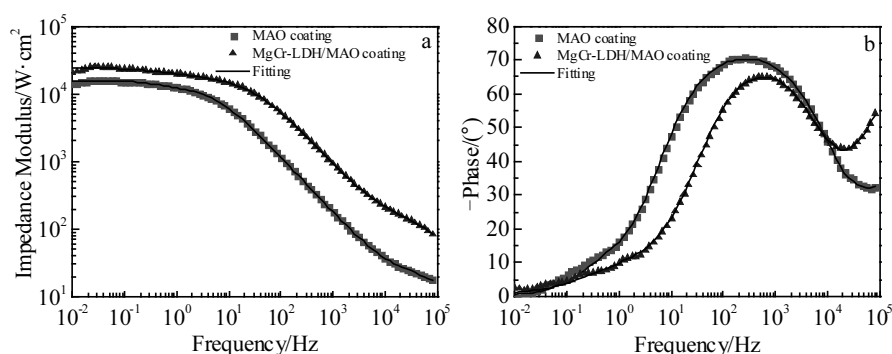


图 8 MgCr-LDH/MAO 复合涂层试样和单一 MAO 涂层试样在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 3 d 后的 EIS 图

Fig.8 Impedance spectra of the samples with MgCr-LDH/MAO and MAO coatings after immersing in 3.5% NaCl solution for 3 d:

(a) impedance modulus and (b) phase angle

合涂层试样的高频段的相位角大于单一 MAO 涂层试样, 说明 MAO 涂层表面原位生长的 LDH 层主要形成于疏松层, 使得复合涂层的疏松层对腐蚀液渗透的抵抗性得到提高。低频区的阻抗模量越高表示试样的耐腐蚀性能越好, MgCr-LDH/MAO 复合涂层低频区的阻抗模量比单一 MAO 涂层试样的阻抗模量大 1 个数量级。

在 EIS 结果的基础上拟合得到 MgCr-LDH/MAO 复合涂层试样的等效电路, 如图 9 所示。在等效电路中, R_s 对应着腐蚀溶液的电阻, R_{por} 和 CPE_{por} 代表涂层的疏松层的电化学响应, R_{bar} 、 CPE_{bar} 与涂层致密层的电阻

和电容有关, 当试样在 3.5%NaCl 中浸泡 3 d 后腐蚀液渗透到基体中, 引入 R_{ct} 与 CPE_{dl} , 分别表示镁合金表面的电荷转移电阻和双电层电容。利用等效电路对电化学数据进行拟合, 评价原位生长 LDH 层对 MAO 涂层的影响。拟合结果如表 1 所示, R_{por} 与 R_{bar} 反映了试样对腐蚀的抵抗性。从表 1 可知, MgCr-LDH/MAO 复合涂层试样的 R_{por} 的值是单一 MAO 涂层试样的 9 倍, 从 $21.01 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 迅速增大到 $194.4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 说明生成的 LDH 能有效地抑制腐蚀液的渗透。然而 MgCr-LDH/MAO 复合涂层试样的 R_{bar} 值与 MAO 试样的差异不大, 均增大

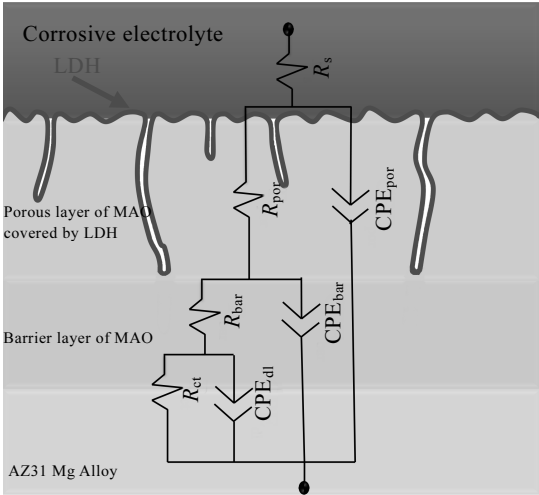


图 9 MgCr-LDH/MAO 复合涂层试样在 3.5%NaCl 溶液浸泡中
等效电路示意图

Fig.9 Equivalent circuit of the samples with MgCr-LDH/MAO
composite coating immersed in 3.5% NaCl solution

了一些,表明 MgCr-LDH 形成对致密层的影响较小,主要形成于微弧氧化的疏松层。 R_{ct} 与试样的腐蚀速率呈反比关系, R_{ct} 越大即越难发生腐蚀反应,比较两者的 R_{ct} 可知 MgCr-LDH/MAO 复合涂层试样的耐蚀性较好。众所周知,具有 MAO 涂层试样的合金在含 Cl^-

的腐蚀环境中,腐蚀液中的 Cl^- 会破坏 MAO 层,通过 MAO 层的孔洞和裂纹等缺陷渗透进合金基体,使得基体发生严重的腐蚀破坏。由图 3 复合涂层的表面形貌可知,原位生成的 MgCr-LDH 致密层均匀形成于原始 MAO 层表面,很好地填补了原始 MAO 层的孔洞与裂纹,能有效阻挡 Cl^- 通过 MAO 层的缺陷进行侵蚀破坏。

另一方面,由于 LDH 特殊的层状结构,层间阴离子为 NO_3^- ,易于与溶液中 Cl^- 交换,置换进 LDH 层,从而降低腐蚀液中 Cl^- 的浓度,减少对 MAO 涂层的破坏,从而提升 MgCr-LDH/MAO 复合涂层的阻抗模量。对比 MgCr-LDH/MAO 复合涂层试样浸泡于 3.5%NaCl 溶液 28 d 后的 XRD 和红外波谱的变化,能有力佐证 LDH 对溶液中 Cl^- 离子的吸收作用,如图 10 所示。腐蚀后的试样存在 LDH(003)晶面对应的衍射峰,依旧呈现出较好的结晶性,表明试样表面还存在完整的 LDH,在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 28 d 未破坏 LDH 层。图 10a 显示,腐蚀后试样的 X 射线衍射峰峰位发生右移,根据布拉格方程计算可知 LDH 的层间距减小,这是由于 LDH 独特的离子交换性,腐蚀溶液中的 Cl^- 与层间的 NO_3^- 发生交换, Cl^- 插层进 LDH 层间,而 Cl^- 的半径小于 NO_3^- ,造成层间距减小,LDH 峰位右移。图 10b 中浸泡腐蚀后的 MgCr-LDH/MAO 复合涂层试样的红外谱图未观察到 1380 cm^{-1} 附近的 NO_3^- 的伸缩振动峰。该结果也表明浸泡过程中,LDH 层间的 NO_3^-

表 1 单一 MAO 层试样与 MgCr-LDH/MAO 复合涂层试样在 3.5%NaCl 溶液中浸泡 3 d 后的 EIS 拟合结果

Table 1 Fitting results of EIS plots of the samples with MAO and MgCr-LDH/MAO coatings after immersing in 3.5% NaCl solution for 3 d

Sample	$R_{por}/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$CPE_{por}/\times 10^{-8}$	n	$R_{bar}/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$CPE_{bar}/\times 10^{-7}$	n	$R_{ct}/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$CPE_{dl}/\times 10^{-5}$	n	$\chi^2/\times 10^{-4}$
MAO	21.01	56.80	0.86	13100	35.61	0.82	6515	15.91	0.95	4.88
MgCr-LDH/MAO	194.4	1.379	0.84	15800	6.809	0.82	9442	4.751	0.55	4.63

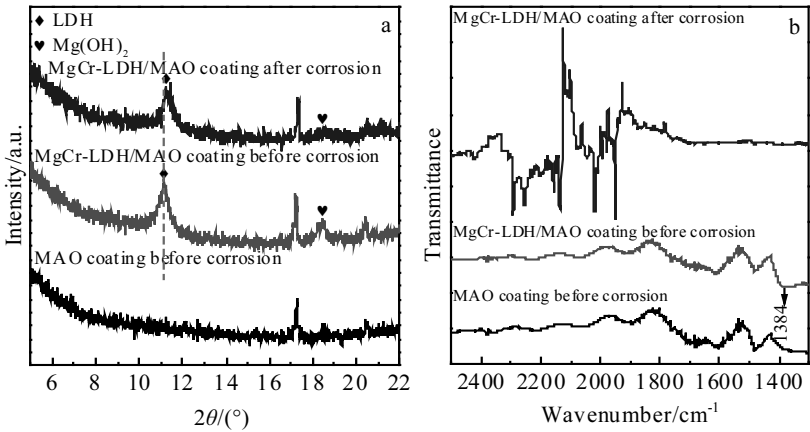


图 10 2 种涂层试样于 3.5%NaCl 溶液浸泡 28 d 前后的 XRD 图谱和红外波谱

Fig.10 XRD patterns (a) and FT-IR spectra (b) of samples with different coatings after 28 d immersion in 3.5% NaCl solution

阴离子被腐蚀介质 Cl^- 所交换, 这与腐蚀后的 XRD 结果相符。MgCr-LDH/MAO 复合涂层试样中, LDH 层既能够密封原有 MAO 层孔洞, 又能主动吸附腐蚀溶液中 Cl^- , 对合金具有显著的主动耐蚀功能。

3 结 论

1) MgCr-LDH 主要形成于镁合金原始微弧氧化的疏松层, 能够很好地修补 MAO 层原有孔洞和裂纹等缺陷, 对致密层影响较小, 具有强的粘附性与机械稳定性。原位生长法制备的 MgCr-LDH 对 MAO 层的形貌和厚度没有影响。

2) AZ31 镁合金 MAO 层上原位生长 LDH 层具有主动防护效果, 能够显著提升合金的耐腐蚀性。MgCr-LDH 层的耐蚀机理主要表现为: 一方面原位生长的 LDH 覆盖了原始 MAO 涂层的孔洞与裂纹, 有效阻碍氯离子通过孔洞与裂纹渗透进 MAO 层产生侵蚀破坏; 另一方面, LDH 独特的离子交换性, 通过吸附氯离子, 降低涂层区域腐蚀环境中的氯离子的活跃程度; 以上两方面共同作用降低腐蚀液对涂层的破坏, 延长涂层对镁合金基体的保护周期, 大大提高合金的耐蚀性。

参考文献 References

- [1] Bowen P K, Drelich J, Goldman J. *Acta Biomaterialia*[J], 2014, 10(3): 1475
- [2] Wang X J, Xu D K, Wu R Z *et al.* *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2018, 34(2): 245
- [3] Jang Y, Collins B, Sankar J *et al.* *Acta Biomaterialia*[J], 2013, 9(10): 8761
- [4] Ding Wenjiang(丁文江), Wu Yujuan(吴玉娟), Peng Liming(彭立明) *et al.* *Materials China*(中国材料进展)[J], 2010, 29(8): 37
- [5] Zhang Z W. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2015, 162: 64
- [6] Yang L H, Zhang M L, Li J Q *et al.* *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2009, 471(1-2): 197
- [7] Song D L, Jing X Y, Wang J *et al.* *Corrosion Science*[J], 2011, 53(11): 3651
- [8] Li Z J, Yuan Y, Jing X Y. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2017, 706: 419
- [9] Toorani M, Aliofkhazraei M, Golabadi M *et al.* *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2017, 719: 242
- [10] Han Y, Song J F. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2009, 92(8): 1813
- [11] Narayanan T S N S, Park I S, Lee M H. *Progress in Materials Science*[J], 2014, 60: 1
- [12] Ge Yanfeng(葛延峰), Jiang Bailing(蒋百灵), Li Yulei(李育磊) *et al.* *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2011, 25(1): 79
- [13] Cui L Y, Zeng R C, Guan S K *et al.* *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2017, 695: 2464
- [14] Chen J F, Lin W X, Liang S Y *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2019, 463: 535
- [15] Wang Ping(王平), Wu Ting(伍婷), Xiao Youtao(肖佑涛) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(5): 1260
- [16] Yasakau K A, Kuznetsova A, Kallip S *et al.* *Corrosion Science*[J], 2018, 143: 299
- [17] Shi P, Niu B, E S S *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 262: 26
- [18] Zhang Y, Yu P H, Wang J P *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2018, 433: 927
- [19] Zhang F Z, Sun M, Xu S L *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2008, 141: 362
- [20] Williams G R, O'Hare D. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2006, 16: 3065
- [21] Li C M, Wei Y Z, Wang X P *et al.* *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*[J], 2018, 85: 193
- [22] Khan A I, O'Hare D. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2002, 12(11): 3191
- [23] Buchheit R G, Guan H, Mahajanam S *et al.* *Progress in Organic Coatings*[J], 2003, 47(3-4): 174
- [24] Zhang F, Liu Z G, Zeng R C *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2014, 258: 1152
- [25] Wu F X, Liang J, Peng Z J *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2014, 313: 834
- [26] Dou B, Wang Y, Zhang T *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2016, 163: 917
- [27] Zhang G, Wu L, Tang A *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2018, 165: 317
- [28] Xie Y Y, Yuan X Z, Wu Z B. *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2019, 536: 440
- [29] Kushwaha S, Sreedhar B, Sudhakar P P. *Bioresource Technology*[J], 2012, 116: 15
- [30] Liu Y, Yu T W, Cai R *et al.* *RSC Advance*[J], 2015, 5(37): 29552
- [31] ASTM D 3359B-02[S], 2002

In-Situ Preparation of MgCr-LDH Nano-Layer on MAO Coating of Mg Alloy and Its Anti-Corrosion Mechanism

Liang Siyan¹, Ren Weiwei¹, Lin Wenxin¹, Zou Linchi², Cui Xiping³, Chen Junfeng¹

(1. Fuzhou University, Fuzhou 350116, China)

(2. Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

(3. Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: A highly corrosion-resistant and active-protection composite coating was prepared using layered double hydroxides (LDH) layer and micro-arc oxidation (MAO) to further improve the anti-corrosion property of Mg alloy. MgCr-LDH/MAO composite coating was prepared through in-situ growing LDH layer including NO_3^- on the surface of MAO coating. The morphology, composition and microstructure of the MgCr-LDH/MAO composite coating were characterized by XRD, XPS, FT-IR, SEM, and the interaction between LDH and original MAO coating was investigated. The anti-corrosion properties of the MgCr-LDH/MAO coating were tested through immersion in 3.5% NaCl (mass fraction) solution and electrochemical experiments. The results show that the LDHs form a dense sheet-like layer on the original MAO coating surface, which can effectively cover the inherent defects of MAO coating, and LDH layer is preferentially formed in the pores of original MAO coating. LDHs do not damage the original MAO coating during the growth process, and the adhesion of LDH layer and MAO layer are strong and stable. The composite coating shows the optimum corrosion protection, since MgCr-LDH layer growing on the original MAO coating can hinder the penetration of chloride ions and effectively adsorb a large number of NO_3^- to exchange Cl^- in corrosion solution.

Key words: magnesium alloys; layered double hydroxide; in-situ preparation; composite coating; anti-corrosion mechanism

Corresponding author: Chen Junfeng, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, P. R. China, Tel: 0086-591-22866532, E-mail: chenjunfeng@fzu.edu.cn