

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-39653

引文格式: 许恒旭, 孙俊丽, 李思远等. 水热反应温度对 AZ31 镁合金 CaAl-LDH 膜层结构及耐蚀性的影响[J]. 中国有色金属学报, DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-39653

XU Heng-Xu, SUN Jun-Li, LI Si-Yuan. Effect of Hydrothermal Reaction Temperature on the Structure and Corrosion Resistance of CaAl-LDH Film on AZ31 Magnesium Alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-39653



水热反应温度对 AZ31 镁合金 CaAl-LDH 膜层结构及耐蚀性的影响

许恒旭¹, 孙俊丽¹, 李思远¹, 侯利锋¹, 杜华云¹, 刘宝胜^{1,2}, 卫英慧^{1,2}

(1. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024;

2. 太原科技大学 材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘要: 通过一步水热法在 AZ31 镁合金上制得一层 CaAl-LDH 膜层。采用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS)、电化学阻抗测试 (EIS)、极化曲线等分析表征手段研究了水热反应温度对 CaAl-LDH 膜层微观形貌、组织成分及耐蚀性的影响, 探讨了 CaAl-LDH 膜层的生长机制和水热反应温度对膜层生长的影响。结果表明: 随水热反应温度的升高, CaAl-LDH 膜层的厚度和致密度增加, 片层尺寸增大, 耐蚀性先增加后减少; 当水热反应温度为 120 °C 时, CaAl-LDH 膜层的表面最平整致密, 膜层的耐蚀性最佳。

关键词: AZ31; 水热法; CaAl-LDH; 耐蚀性; 温度

基金项目: 中央支持地方合作项目, 山西省重点科研项目(MC2016 - 06, 201805D121003); 山西平台基地建设(201805D121003)

通信作者: 侯利锋, 教授, 博士; 电话: 0351-6018683; E-mail: houlifeng78@126.com

Effect of hydrothermal reaction temperature on structure and corrosion resistance of CaAl-LDH film on AZ31 magnesium alloy

XU Heng-Xu¹, SUN Jun-Li¹, LI Si-Yuan¹, HOU Li-Feng¹, DU Hua-Yun¹, LIU Bao-Sheng^{1,2}, WEI Ying-Hui^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, PR China;

2. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, PR China)

Abstract: A one-step hydrothermal method was used to prepare a CaAl-LDH film on the AZ31 magnesium alloy. X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy spectrometer (EDS), electrochemical impedance test (EIS), polarization curve and other analytical characterization methods were used to study the effects of the hydrothermal reaction temperature on the morphology, chemical composition and corrosion resistance of the CaAl-LDH film. The effects of the growth mechanism of the CaAl-LDH film and the hydrothermal reaction temperature on the film growth were discussed. The results show that as the hydrothermal reaction temperature increases, the thickness and density of the CaAl-LDH film increase, the sheet size increases, and the corrosion resistance increases first and then decreases; when the hydrothermal reaction temperature is 120 °C, the surface of the CaAl-LDH film layer is the most flat and dense, and the corrosion resistance of the film layer is the best.

Key words: AZ31; Hydrothermal method; CaAl-LDH; Corrosion resistance; Temperature

Fundation item: The central government supports local cooperation projects, Shanxi key scientific research projects (MC2016-06, 201805D121003); Shanxi platform base construction project (201805D121003)

Corresponding author: HOU Li-Feng, Professor, Doctor; Tel: +86-351-6018683; E-mail: houlifeng78@126.com

镁合金具有很多优异的力学性能,如低的密度、高的比强度、良好的铸造加工性能等,而且作为一种工程材料,已在交通运输、航空航天、电子、医用材料等行业有所应用^[1]。但是镁合金的耐蚀性较差,在实际工程应用中很容易被腐蚀侵蚀而导致镁合金的服役寿命缩短或使命的终结。因此,为了保证镁合金的正常服役,改善镁合金的耐蚀性至关重要。

目前,改善镁合金耐蚀性的方法的方法众多,主要有合金化、缓蚀剂、表面涂层等^[2]。合金化通过添加特定的合金元素减少杂质元素的危害或改善微观结构从而提高镁合金的耐蚀性,但是合金化对镁合金耐蚀性的改善效果不明显^[3]。缓蚀剂通过在表面沉积成膜或吸附成膜,阻隔腐蚀介质与镁合金的接触,虽然缓蚀剂对耐蚀性的改善效果强于合金化,但是缓蚀剂的使用受到很多条件的限制,如使用量和使用环境等,所以这种方法不适合大范围的工程应用^[4]。相比较之下,在镁合金的表面制备表面涂层不仅可以有效阻隔镁合金与腐蚀介质的接触,而且制约表面膜层使用的因素少,更适合工业化的推广。传统的表面涂层有铬酸盐转化膜、磷酸盐转化膜、电镀等技术,但是这些表面膜层的制备可能会污染环境,而且表面涂层的保护性能单一^[5]。近些年来,具有很多优异性能的智能涂层成为了新一代表面膜层的代表,其中作为纳米涂层代表的 LDH 膜层已被应用在镁合金的表面膜层^[6]。

层状双金属氢氧化物(Layered double hydroxides, LDH)是一种典型的阴离子粘土,具有典型的层状结构,主体层是带正电荷的金属氢氧化物层,层间是带负电荷的阴离子和层间水。它的化学通式是 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$, M^{2+} 和 M^{3+} 分别为二价金属离子和三价金属离子, A^{n-} 为 n 价阴离子, x 为 $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ 的摩尔比, m 为层间水的数量^[7]。LDH 具有很多独特的性能,如离子交换性、层间距可调性、记忆效应、化学组成多样性等,在催化、离子吸附、药物载体等领域被广泛研究^[8],而且其独特的性能也吸引了腐蚀防护研究人员的目光。Wu 等人^[9]通过原为水热法在阳极化的镁合金上制备得到了 MgAl-LDH 膜层,并发现水热温度的改变会影响膜层的生长取向和致密度。Hou 等人^[10]研究了硝酸根、钨酸根和甲硫酸离子交换后插入的 MgAl-LDH 膜层的耐蚀性能,结果表明钨酸根插入的 LDH 膜层的耐

蚀性能显著提高。Zhou 等人^[11]采用水热法制备了 ZnAl-LDH 膜层,研究了加载氯离子和钒酸根离子的 ZnAl-LDH 膜层对 AZ91 镁合金耐蚀性的影响,其中加载钒酸根的 ZnAl-LDH 对耐蚀性的提高最为明显。Ye 等人^[12]研究发现通过简单水热法制备的 NiAl-LDH 膜层可以显著提高镁合金的耐蚀性。CaAl-LDH 除了与 MgAl-LDH、ZnAl-LDH、NiAl-LDH 具有相同的优异性能外,其对侵蚀性离子如氯离子(Cl⁻)的亲合度更高,而且对氯离子的亲合度和对碳酸根的相近^[13-15]。这种独特性能使得 CaAl-LDH 可以捕捉更多的氯离子,而且因为对氯离子和碳酸根离子的亲合度相近,可以避免因碳酸根的交流而大量释放层间氯离子,从而避免了局部氯离子浓度过高引起的膜层破坏。但目前,还未见到关于 CaAl-LDH 膜层的报道。

本文通过一步水热法在 AZ31 镁合金表面制备 CaAl-LDH 膜层,共选择 7 种水热反应温度。利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、电化学阻抗(EIS)和极化测试等表征和分析手段研究了水热反应温度对 CaAl-LDH 膜层结构和耐蚀性的影响,探讨了不同水热反应温度下 CaAl-LDH 膜层的生长机理。

1 实验

1.1 膜层制备

实验材料选用 AZ31 镁合金 (元素成分: Al 为 3.0 wt%, Zn 是 0.9 wt%, Mn 为 0.4 wt%, Ca 为 0.04 wt%, 余量为 Mg), 切割成尺寸为 30 mm×20 mm×5 mm 的试样, 试样的表面用砂纸逐级打磨至 2000#, 以去除试样表面的氧化层并保证表面粗糙度一致, 然后在乙醇中超声清洗以去除油脂, 再用去离子水冲洗, 暖风吹干。

一步水热法制备 CaAl-LDH 膜层: 在去离子水中溶解 0.04 mol/L 的 Ca(NO₃)₂ 和 0.02 mol/L 的 Al(NO₃)₃, 用 2 mol/L 的 NaOH 调节 pH 至 11, 配置成反应溶液, 倒入水热反应釜中, 垂直放入镁合金试样, 密封反应釜, 在恒定的水热反应温度, 分别为 90、100、110、120、130、140 和 150 °C, 下反应 12 h, 取出反应釜, 待冷却到室温后, 取出试样, 再用去离子水冲洗, 暖风吹干。

1.2 性能测试和形貌结构观察

CaAl-LDH 膜层的物质结构用 X 射线衍射仪(XRD, TD-3500,China)进行表征, 靶材为铜靶, 射线波长为 0.154 nm, 衍射角度从 5°到 30°, 步长 0.02°。采用扫描电子显微镜(SEM, TESCAN VEGA3)对 CaAl-LDH 膜层的表面微观形貌和截面进行观察, 同时用附带的能谱仪(EDS, Oxford instruments)对膜层的元素组成进行分析。

为了确定 CaAl-LDH 膜层的耐蚀性能, 对 CaAl-LDH 膜层试样进行电化学阻抗(EIS)和极化测试。这两种电化学测试都是在电化学工作站(SP-150, Biologic Science Instruments Co. Ltd, France)上完成, 测试系统采用标准的三电极电解池, 其中 CaAl-LDH 膜层试样作为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极, 铂网作为辅助电极, 电解质溶液为 3.5 wt% 的 NaCl 溶液, 工作电极暴露面积 1 cm²。在进行电化学测试前先要进行 15 min 的开路电位测试(OCP)。电化学阻抗谱测试的频率范围为 10 mHz~100 KHz, 以开路电位为基准, 外加幅值为 10 mV 的正弦波扰动。极化测试的电位范围为腐蚀电位上下 500 mV, 扫描速率为 1 mV/s。为了保证电化学测试结果的可靠性, 所有的电化学测试重复 3 次以上。

2 结果与分析

2.1 水热反应温度对 CaAl-LDH 膜层结构的影响

图 1 是不同水热反应温度下制备的 CaAl-LDH 膜层表面形貌的 SEM 图。水热反应温度不同, CaAl-LDH 膜层的表面形貌存在差异, 当水热反应温度为 90 °C 时, 膜层表面较为平整, 有一些细小的划痕、裂纹和剥落, 组成膜层的 LDH 片层尺寸很小, 大约为 0.1 μm , 片层的生长趋向随机; 当水热反应温度为 100 °C 时, 膜层的平整度较差, 有大量的膜层剥落, 片层的尺寸较小, 大约为 0.3 μm , 一部分片层生长趋向平行于基体叠加生长; 当水热反应温度为 110 °C 时, 膜层的平整度较差, 膜层有很多条状起伏, 剥落较少, 片层的尺寸大约为 0.2~0.5 μm , 片层生长趋向于垂直于基体交叉生长; 当水热反应温度为 120 °C 时, 膜层的平整度最好, 没有出现明显的剥落, 片层的尺寸约为 0.5 μm , 片层生长趋向于垂直于基体交叉生长, 一部分区域的 LDH 膜层致密; 当水热反应温度为 130 °C 时, 膜层的平整度较差, 出现大量大块膜层剥落, 片层的尺寸约为 0.5 μm , 片层生长趋向于垂直于基体交叉生长; 当水热反应温度为 140 °C 时, 膜层的平整度较差, 剥落较少, 条状起伏变宽, 片层的尺寸约为 0.8 μm , 片层生长趋向于垂直于基体交叉生长; 当水热反应温度为 150 °C 时, 膜层的平整度较差, 没有明显的剥落, 存在较宽的条状起伏, 片层的尺寸约为 0.8~1 μm , 片层生长趋向于垂直于基体交叉生长, 同时有一些倾斜的 LDH 片层, 在 LDH 片层的缝隙间有破碎的小片层。不同水热反应温度下制备的 CaAl-LDH 膜层的表面形貌符合典型的 LDH 片层形貌^[16]。随着水热反应温度的升高, 组成 CaAl-LDH 膜层的片层的尺寸逐渐增大。

图 2 是不同水热反应温度制备的 CaAl-LDH 膜层的截面 SEM 图, 图 3 是 CaAl-LDH 膜层的厚度随水热反应温度的变化走势。当水热反应温度为 90 °C 时, 膜层的厚度较薄, 约为

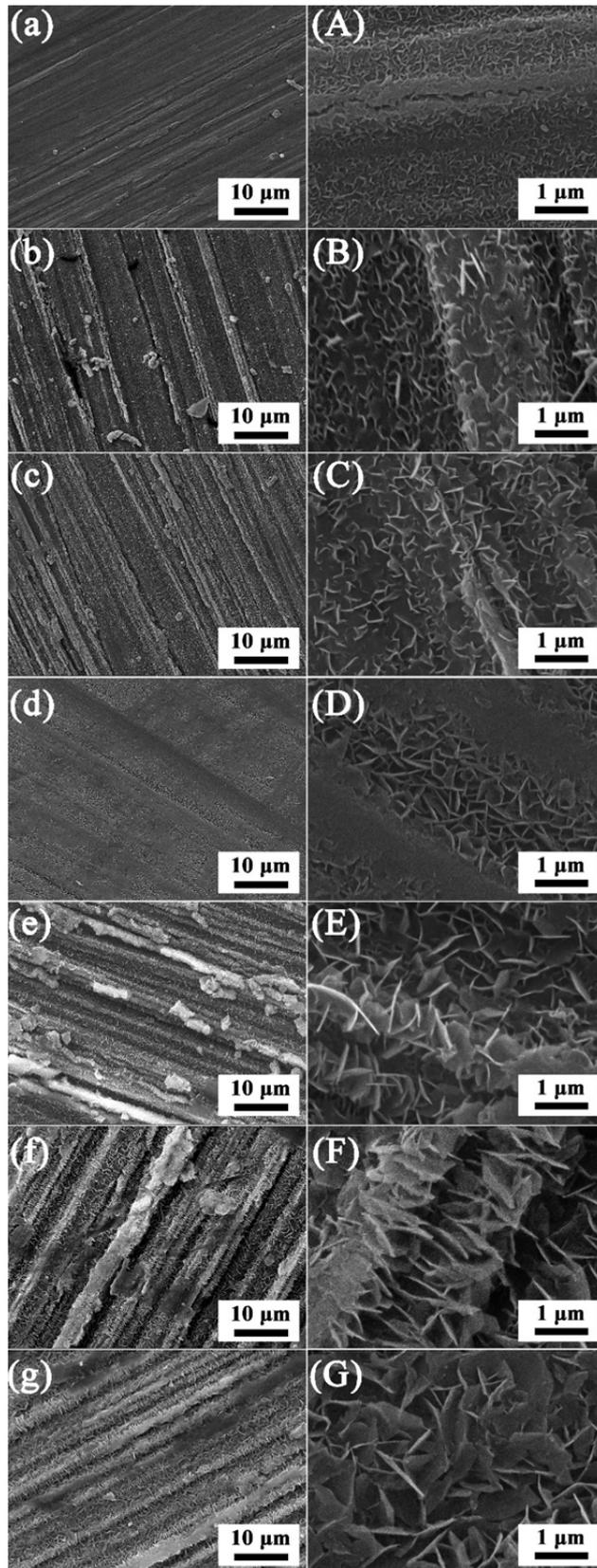


图 1 不同水热反应温度下制备的 CaAl-LDH 膜层的表面形貌。(a-g) 分别为 90、100、110、120、130、140 和 150 °C 制备的 CaAl-LDH 膜层的宏观形貌，(A-G) 为对应的微观形貌

Fig. 1 Surface micro-morphology of LDH film prepared at seven temperatures. (a-g) are the macroscopic morphology of CaAl-LDH films prepared at 90, 100, 110, 120, 130, 140, and 150 °C, and (A-G) are the corresponding microscopic morphologies

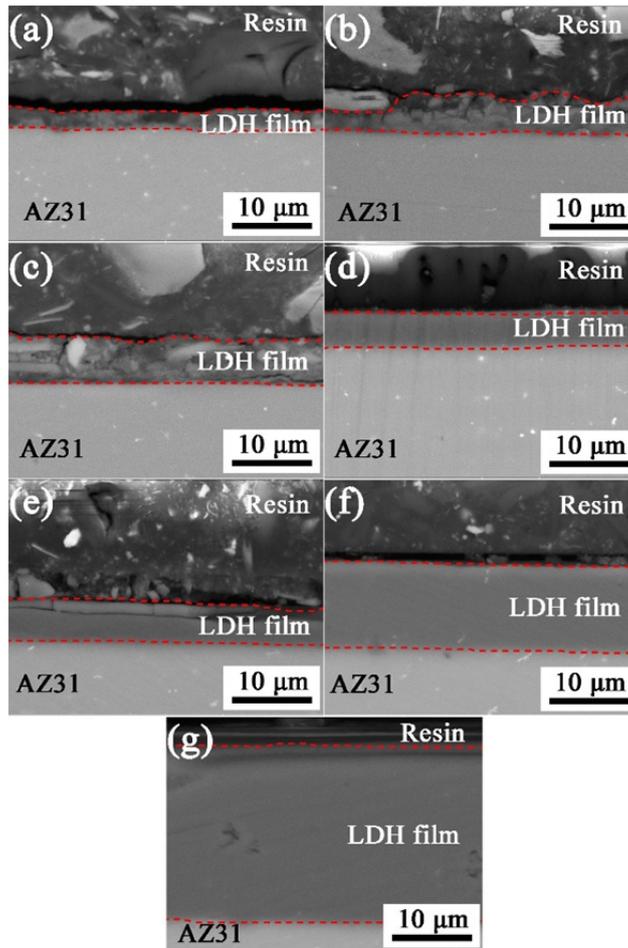


图 2 不同水热反应温度: 90 °C (a)、100 °C (b)、110 °C (c)、120 °C (d)、130 °C (e)、140 °C (f)、150 °C (g), 下制备的 CaAl-LDH 膜层的截面 SEM 图

Fig. 2 Section of CaAl-LDH films prepared at different hydrothermal reaction temperatures: 90 °C (a), 100 °C (b), 110 °C (c), 120 °C (d), 130 °C (e), 140 °C (f) and 150 °C (g)

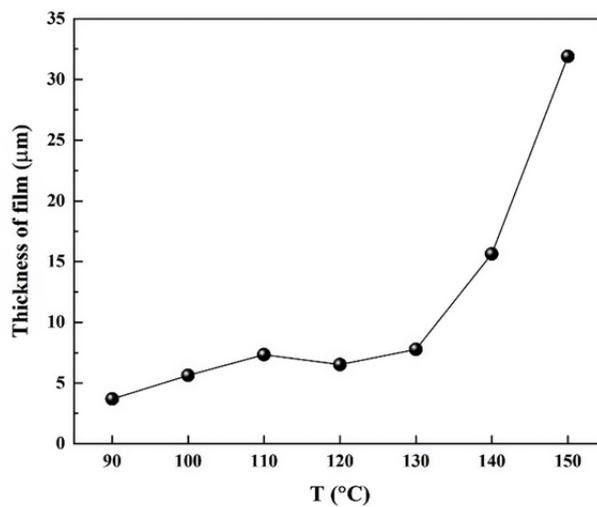


图 3 不同水热反应温度下制备的 CaAl-LDH 膜层的厚度变化

Fig. 3 Variation in thickness of CaAl-LDH films prepared at different hydrothermal reaction temperatures

4 μm , 膜层的表面较平直, 未观察到膜层剥落, 膜层较疏松; 当水热温度为 100 $^{\circ}\text{C}$ 时, 膜层的厚度变厚, 约为 5 μm , 膜层的表面起伏幅度较大, 观察到膜层剥落, 膜层较 90 $^{\circ}\text{C}$ 时更加疏松, 层间有很多细小的微裂纹; 当水热反应温度为 110 $^{\circ}\text{C}$ 时, 膜层的厚度增加, 约为 7 μm , 膜层表面有轻微的起伏, 未观察到明显的膜层剥落, 膜层疏松, 除膜层间的裂纹外, 与基体间出现细微的裂纹, 说明于膜层的结合力下降; 当水热反应温度为 120 $^{\circ}\text{C}$ 时, 膜层的厚度轻微下降, 约为 6 μm , 膜层表面平直, 无膜层剥落, 膜层致密均一; 当水热反应温度为 130 $^{\circ}\text{C}$ 时, 膜层的厚度增加, 约为 7 μm , 膜层的顶部出现开裂, 观察到膜层剥落, 但是整体膜层致密; 当水热反应温度为 140 $^{\circ}\text{C}$ 时, 膜层厚度增加, 约为 16 μm , 膜层的表面平直, 观察到一些剥落, 膜层致密, 无微裂纹; 当水热反应温度为 150 $^{\circ}\text{C}$ 时, 膜层的厚度增加, 约为 32 μm , 膜层的表面平直, 未观察到剥落, 膜层整体致密, 但是存在一些孔隙。随着水热反应温度的升高, 膜层的厚度逐渐的增加, 膜层的致密性先增加后减少。截面图中观察到的结果与图 1 中观察到的结果一致。

2.2 水热反应温度对 CaAl-LDH 膜层成分的影响

图 4 是不同水热反应温度制备的 CaAl-LDH 膜层的 XRD 图谱。结果显示所有水热反应温度下都检测到很强的 Mg 峰, 因为 X 射线穿透膜层抵达镁合金基体(PDF# 89-5003); 而且检测到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 峰, 说明在膜层中存在氢氧化钙(PDF# 84-1274)。随着水热反应温度的升高, 在 37.6 $^{\circ}$ 和 58.6 $^{\circ}$ 的 CaAl-LDH 特征峰(114)和(126)显著增强, 说明随着水热反应温度的提高, CaAl- NO_3 -LDH 的结晶度增加(PDF# 89-6723)。由于 Mg 的峰极强, 掩盖了 LDH 的特征峰, 所以对 5 $^{\circ}$ ~30 $^{\circ}$ 范围的 XRD 图谱进行放大。在图 4b 中, 在 11 $^{\circ}$ 左右的峰为 CaAl- NO_3 -LDH 的(002)特征峰, 不同水热反应温度的特征峰强度差别不大, 层间距则有所不同, 90 $^{\circ}\text{C}$ 为 0.794 nm, 100 $^{\circ}\text{C}$ 为 0.802 nm, 110 $^{\circ}\text{C}$ 为 0.846 nm, 120 $^{\circ}\text{C}$ 为 0.776 nm, 130 $^{\circ}\text{C}$ 为 0.765 nm, 140 $^{\circ}\text{C}$ 为 0.764 nm, 150 $^{\circ}\text{C}$ 为 0.758 nm (PDF# 89-6723)。随水热反应温度的升高, 层间距先增大, 后减少。金属氢氧化物主体层的厚度为 0.48 nm, 而 NO_3^- 的离子大小为 0.2 nm, 所以层间有足够的空间插入 NO_3^- [17]。

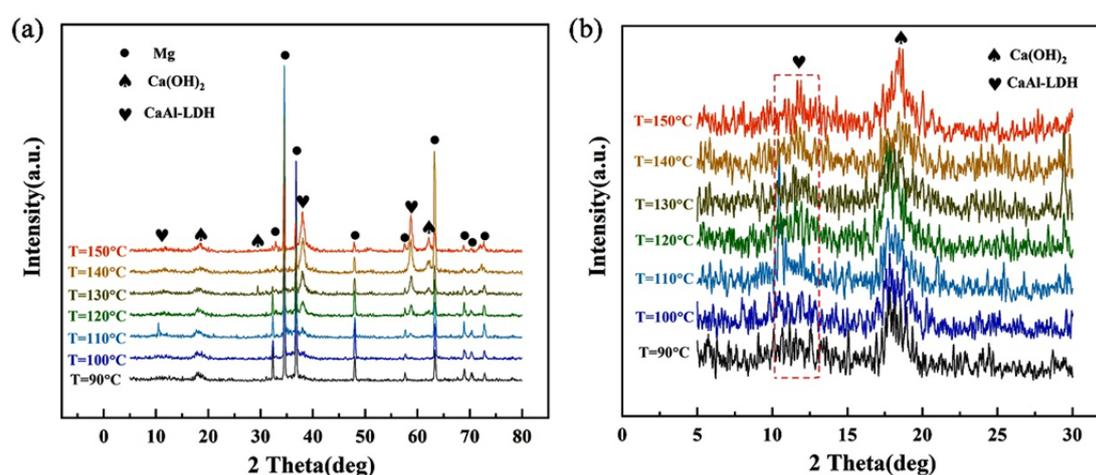


图 4 (a) 不同水热反应温度下制备的 CaAl-LDH 膜层的 XRD 图谱, (b) 5 $^{\circ}$ 至 30 $^{\circ}$ 范围的放大图
 Fig. 4 (a) XRD patterns of CaAl-LDH films prepared at different hydrothermal reaction temperatures, (b) enlarged image from 5 $^{\circ}$ to 30 $^{\circ}$.

图 5 是不同水热反应温度制备的 CaAl-LDH 膜层的 EDS 分析结果。其中, 检测到 Ca、Al 和 O 元素, 说明生成的膜层为 CaAl-LDH 膜层, 而 Al 元素的含量高于 Ca 元素, 因为在

检测时射线可能穿透膜层打到镁合金基体上，从而检测到镁基体中的元素，这也是 Mg 含量很高的原因；检测到 N 元素，说明 CaAl-LDH 的层间离子为 NO_3^- 离子。EDS 的检测结果证明镁合金表面制备得到的膜层为 CaAl-LDH 膜层，这一结果与 XRD 的结果一致。

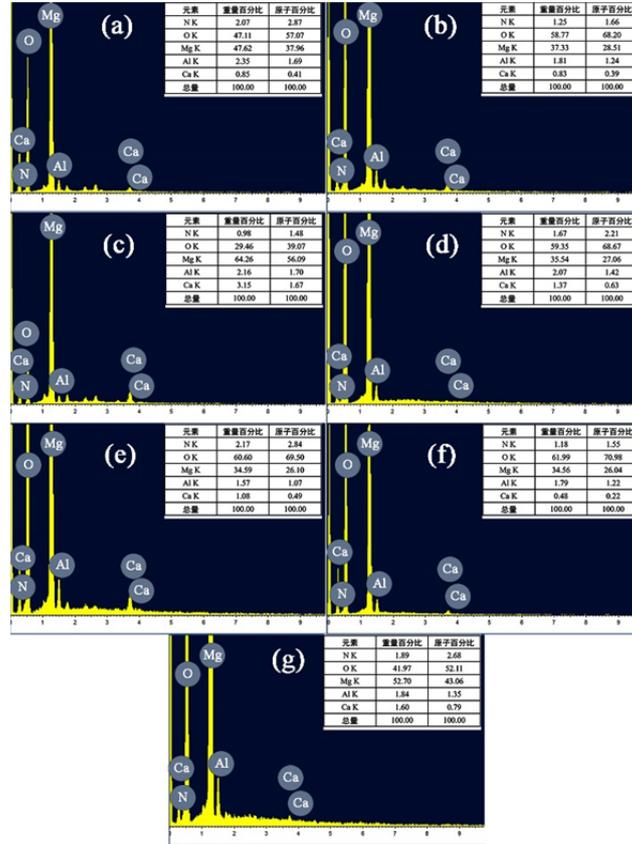


图 5 不同水热反应温度：90 °C (a)、100 °C (b)、110 °C (c)、120 °C (d)、130 °C (e)、140 °C (f)、150 °C (g) 下制备的 CaAl-LDH 膜层的 EDS 能谱

Fig. 5 EDS spectra of LDH films prepared at different hydrothermal reaction temperatures: 90 °C (a), 100 °C (b), 110 °C (c), 120 °C (d), 130 °C (e), 140 °C (f) and 150 °C (g)

2.3 CaAl-LDH 膜层的电化学性能

图 6 是不同水热反应温度下制备的 CaAl-LDH 膜层的电化学阻抗谱(a、b 图)和拟合所用的等效电路图(1、2、3 图)。低频区的阻抗可以反映一个腐蚀体系的耐蚀性能^[18,19]。在图 6a 中，与裸样 AZ31 相比，CaAl-LDH 膜层在低频区的阻抗提高了 2 至 3 个数量级，说明通过水热法制备的 CaAl-LDH 膜层提高了 AZ31 的耐蚀性能。比较低频区的阻抗，CaAl-LDH 膜层的低频区阻抗由大到小所对应的水热反应温度是 120 °C > 110 °C > 130 °C > 100 °C > 140 °C > 150 °C > 90 °C。为了量化 CaAl-LDH 膜层对镁合金耐蚀性的改善效果，选择 3 个等效电路对裸样 AZ31 和 7 种水热反应温度下制备的 CaAl-LDH 膜层的电化学阻抗结果进行拟合，得到的拟合参数如表 1 所示。 R_s 是溶液电阻， Q_{dl} 是双电层电容， R_{ct} 是电荷转移电阻， Q_{in} 和 Q_{out} 是内部膜层和外部膜层的电容， R_{in} 和 R_{out} 是内部膜层和外部膜层的电阻， Z_w 是扩散阻抗。水热反应温度为 90 时，拟合结果中没有代表外部膜层的时间常数 R_{out} 和 Q_{out} 。不同的水热反应温度制备的 CaAl-LDH 膜层的 R_{in} 有一定的规律性，随温度的升高先增加后减少，在温度为 120 °C 时，膜层的 R_{in} 最大。参数 R_{ct} 可以反应一个体系的耐蚀性能^[18]。裸样

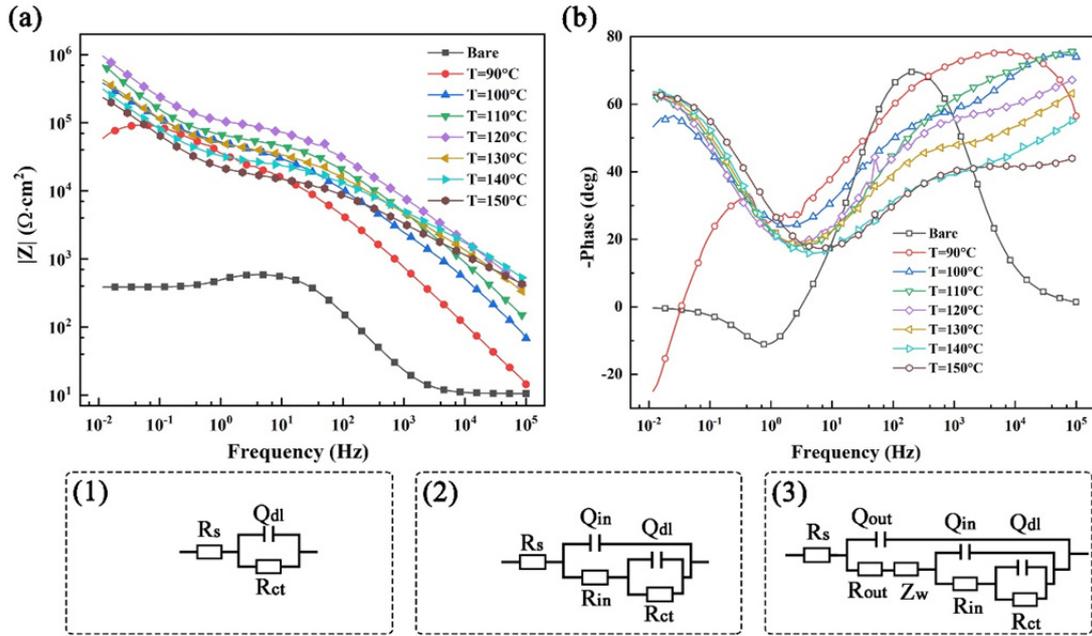


图 6 不同水热反应温度下制备的 CaAl-LDH 膜层与裸样 AZ31 的 Bode 图。(a) Bode 阻抗图; (b) Bode 相角图; (1) AZ31 裸样的等效电路; (2) 90 °C 制备的 LDH 膜的等效电路; (3) 100、110、120、130、140 和 150 °C 制备的 LDH 膜的等效电路

Fig. 6 Bode diagrams of CaAl-LDH films and bare AZ31 prepared at different hydrothermal reaction temperatures. (a) Bode impedance diagram;(b) Bode phase diagram; (1) equivalent circuit of bare AZ31; (2) equivalent circuit of LDH film prepared at 90 °C; (3) equivalent circuit of LDH film prepared at 100, 110, 120, 130, 140 and 150 °C

表 1 裸样 AZ31 及不同水热反应温度制备的 CaAl-LDH 膜的电化学阻抗拟合数据

Table 1 Fitting data of electrochemical impedance of bare AZ31 and CaAl-LDH films prepared at different hydrothermal reaction temperatures

T °C	CPE _{out}		R _{out} Ω cm ²	W S ^{0.5} Ω ⁻¹ cm ⁻²	CPE _{in}		R _{in} Ω cm ²	C _{dl}		R _{ct} Ω cm ²
	S s ⁿ cm ⁻²	n			S s ⁿ cm ⁻²	n		S s ⁿ cm ⁻²	n	
Bare	-	-	-	-	-	-	-	1.440×10 ⁻⁵	0.936	599.4
90	-	-	-	-	1.162×10 ⁻⁶	0.813	2.841×10 ⁴	9.073×10 ⁻⁶	0.763	5.100×10 ⁴
100	2.35×10 ⁻⁸	0.986	701.6	1.769×10 ⁻⁵	1.389×10 ⁻⁶	0.654	3.390×10 ⁴	5.769×10 ⁻⁵	0.699	1.098×10 ⁶
110	7.941×10 ⁻⁸	0.858	412.6	3.063×10 ⁻⁵	6.886×10 ⁻⁷	0.563	5.254×10 ⁴	1.489×10 ⁻⁵	0.884	4.428×10 ⁶
120	3.441×10 ⁻⁹	1	839.4	1.181×10 ⁻⁵	1.297×10 ⁻⁴	0.611	9.430×10 ⁴	1.135×10 ⁻⁵	0.898	9.933×10 ⁶
130	1.387×10 ⁻⁸	0.752	306.7	5.149×10 ⁻⁵	8.054×10 ⁻⁷	0.608	3.943×10 ⁴	1.925×10 ⁻⁵	0.791	2.356×10 ⁶
140	3.285×10 ⁻⁸	0.906	771.9	1.267×10 ⁻⁵	1.698×10 ⁻⁶	0.539	3.028×10 ⁴	1.996×10 ⁻⁵	0.811	1.003×10 ⁶
150	3.565×10 ⁻⁹	0.936	399.1	1.027×10 ⁻⁵	2.046×10 ⁻⁶	0.564	1.785×10 ⁴	2.291×10 ⁻⁵	0.653	8.647×10 ⁵

AZ31 的 R_{ct} 较小, 相比之下, CaAl-LDH 膜层的 R_{ct} 在 10⁴~10⁶ 数量级, 提高了 2~4 个数量级, 而且不同水热反应温度下制备的 CaAl-LDH 膜层的 R_{ct} 也存在规律性, 随温度的升高, R_{ct} 先增加后减少, 在温度为 120 °C 时, R_{ct} 最大。所以 CaAl-LDH 膜层可以极大的提高镁合

金的耐蚀性能，当水热反应温度为 120 °C 时，制备的 CaAl-LDH 膜层的耐蚀性最好。

为了进一步确定 CaAl-LDH 膜层对 AZ31 耐蚀性的改善效果以及水热反应温度对膜层耐蚀性能的影响，对裸样 AZ31 及 CaAl-LDH 膜层试样进行极化测试，极化曲线如图 7 所示。

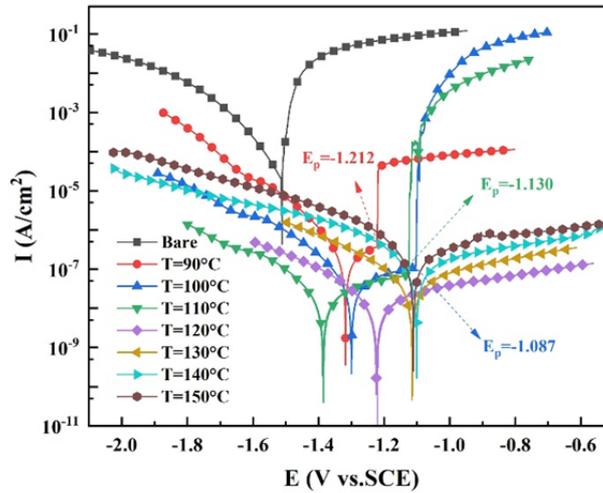


图 7 不同水热反应温度制备的 CaAl-LDH 膜层和裸样 AZ31 的极化曲线

Fig. 7 Polarization curves of CaAl-LDH films and bare AZ31 prepared at different hydrothermal reaction temperatures

表 2 裸样 AZ31 及不同水热反应温度制备的 CaAl-LDH 膜的极化参数

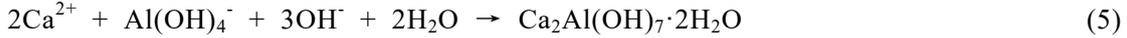
Table 2 Polarization parameters of bare AZ31 and CaAl-LDH films prepared at different hydrothermal reaction temperatures

	Bare	90°C	100°C	110°C	120°C	130°C	140°C	150°C
E_{corr} (V)	-1.526	-1.311	-1.289	-1.391	-1.222	-1.116	-1.099	-1.102
I_{corr} (A/cm ²)	8.8×10^{-4}	1.8×10^{-7}	4.7×10^{-8}	2.0×10^{-8}	8.0×10^{-9}	4.1×10^{-8}	1.1×10^{-7}	1.6×10^{-7}
β_a (V dec ⁻¹)	0.032	0.270	0.485	0.432	0.283	0.407	0.462	0.336
β_c (V dec ⁻¹)	0.138	0.110	0.159	0.157	0.154	0.197	0.192	0.164
E_p (V)	-	-1.212	-1.087	-1.130	-	-	-	-

与裸样 AZ31 相比，不同水热反应温度下制备的 CaAl-LDH 膜层的极化曲线向电位更正、电流密度更小的方向移动，而且可以观察到当水热反应温度为 90、100 和 110 °C 时，在极化曲线的阳极分支出现击穿现象。为了量化膜层的耐蚀性，对极化曲线采用 Tafel 外推法，得到的极化参数列在表 2 中。腐蚀电位越正，腐蚀倾向越小；腐蚀电流密度越小，耐蚀性越好^[20]。在表 2 中，不同水热反应温度下制备的 CaAl-LDH 膜层的腐蚀电位 E_{corr} 都要正于裸样 AZ31，大约差 0.2~0.4V，说明 CaAl-LDH 膜层比裸样 AZ31 的腐蚀倾向小；不同水热反应温度下制备的 CaAl-LDH 膜层的腐蚀电流密度 I_{corr} 都要小于裸样 AZ31，大约差 3~5 个数量级，说明 CaAl-LDH 膜层的耐蚀性要好于裸样 AZ31。不同水热反应温度制备的 CaAl-LDH 膜层的 I_{corr} 有一定的规律，随温度的升高， I_{corr} 先减小后增大，说明膜层的耐蚀性先增大后减小。在水热反应温度为 120 °C 时，制备的 CaAl-LDH 膜层的 I_{corr} 最小，说明此膜层的耐蚀性最好。极化曲线的分析结果于电化学阻抗的结果一致。

2.4 膜层的生长机制

在密封的水热反应釜中，反应溶液(pH≈11)中的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 先发生反应，生成大量的 CaAl-LDH 晶胚，反应如(1)~(6)。



CaAl-LDH 晶胚会沉积吸附在镁合金的表面，形成 CaAl-LDH 膜层的初始生长位点，在一定水热反应温度下，晶胚发展成晶核，随后晶核逐渐长大成为片层。但是镁合金表面的空间有限，当 CaAl-LDH 片层长大到一定的尺寸，有限的生长空间使得片层连结在一起交叉生长，片层间互相挤压，产生破碎得小片层，而这些小片层会填充在片层间的孔隙，这样 CaAl-LDH 片层由岛状的分散分布连结在一起，成为一个完成的膜层，随后在这个膜层上又开始新一轮的沉积、成核和生长。这种膜层的生长模式符合典型的 Stranski-Krastanov 生长模型^[21]。

由 XRD 和 SEM 的结果可知，水热反应温度的不同，影响了 CaAl-LDH 晶核的形成和长大。在水热反应温度较低时，由晶胚到晶核的孕育期较长，晶核的长大较为缓慢，这就导致在相同的时间内，镁合金表面可以沉积更多的 CaAl-LDH 晶胚，且由这些晶胚成核生长成的 LDH 片层的生长程度较低，片层的尺寸较小。所以，经过 12 h 的反应后，90 °C 下制备的 CaAl-LDH 的结晶度低，片层尺寸小。随水热反应温度升高，CaAl-LDH 的结晶度逐渐增加，片层尺寸逐渐增大。因此，不同水热反应温度下制备的 CaAl-LDH 膜层的表面形貌才会出现较大差异。当水热反应结束，CaAl-LDH 膜层的生长停止，膜层的最终结构由内部的较为致密层和外部的疏松层构成，其中外部疏松层主要是还未致密化的交叉生长的 LDH 片层，内部致密层是经过一系列生长过程的 LDH 层，如连结、挤压、破碎、填充和致密。在水热反应温度为 90、100 和 110 °C 时，由于温度较低，LDH 片层的生长速度较小，整体内部膜层的这一系列过程进行不充分，导致整体密层致密度较差；随着水热反应温度的升高，LDH 片层的生长速度加快，膜层的致密过程进行的更充分，但是当水热反应温度过高时，LDH 片层的生长速度过快，膜层的致密过程的时间缩短，而过快的致密过程导致一些缺陷，如被倾斜生长的 LDH 片层覆盖的孔隙，保留下来，导致整体膜层的致密度下降。在水热反应温度为 90 °C 时，LDH 的片层尺寸太小，外部疏松层的厚度小，不能在电化学阻抗中反映出来，所以此温度制备的 CaAl-LDH 膜层的电化学阻抗结果中代表膜层的时间常数只有一个： R_{in} 和 Q_{in} ；其他水热反应温度制备的 CaAl-LDH 膜层的电化学阻抗结果中代表膜层的时间常数由两个： R_{out} 和 Q_{out} ， R_{in} 和 Q_{in} 。

3 结论

1) 通过一步水热法，在 AZ31 镁合金上制备得到 CaAl-LDH 膜层，有效改善了镁合金的耐蚀性能。当水热反应温度为 120 °C 时，制备的 CaAl-LDH 膜层表面最为平整，结构最致密，耐蚀性的改善效果最为明显。

2) 水热反应温度影响膜层的结构。在较低的水热反应温度下，CaAl-LDH 膜层疏松，

厚度小，片层尺寸小；随温度的升高，膜层厚度变厚，膜层的致密度先增加后下降，片层尺寸增加，片层方向趋向于垂直于基体。

3) 水热反应温度影响膜层的耐蚀性能。当水热反应温度较低时，膜层的结构疏松，存在微裂纹和缝隙，不能有效阻隔腐蚀介质接触镁合金，随水热反应温度升高，膜层变得致密，可以有效阻隔它们的接触。水热反应温度为 120 °C 时制备的 CaAl-LDH 膜层具有最大的电荷转移电阻和膜层电阻，最小的腐蚀电流密度，因此，具有最佳的耐蚀性能。

Reference

- [1] 张高会, 张平则, 潘俊德. 镁及镁合金的研究现状与进展[J]. 世界科技研究与进展, 2003, 25(1): 72-78.
ZHANG Gao-hui, ZHANG Ping-ze, PAN Jun-de. Research and Developments of Magnesium and Magnesium Alloys[J]. World Sci-Tech R&D, 2003, 25(1): 72-78.
- [2] 高志恒. 镁合金的腐蚀特性及防护技术[J]. 表面技术, 2016, 45(3): 169-177.
GAO Zhi-heng. Corrosion Characteristics and Protection Techniques for Mg Alloys[J]. Surface Technology, 2016, 45(3): 169-177.
- [3] 张景怀, 唐定骧, 张洪杰, 等. 稀土元素在镁合金中的作用及其应用[J]. 稀有金属, 2008, 32(5): 659-667.
ZHANG Jing-huai, TANG Ding-xiang, ZHANG Hong-jie, et al. Effect and Application of Rare Earth in Magnesium Alloys[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2008, 32(5): 659-667.
- [4] 周娜. NaCl 溶液中 AZ31 镁合金缓蚀剂的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2014.
ZHOU Na. Study on Corrosion Inhibitors for AZ31 Magnesium in NaCl Solution[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2014.
- [5] 林锐, 刘朝辉, 王飞, 等. 镁合金表面改性技术现状研究[J]. 表面技术, 2016, 45(4): 124-131.
LIN Rui, LIU Zhao-hui, WANG Fei, et al. Development of Corrosion Surface Modification Technology for Magnesium Alloys[J]. Surface Technology, 2016, 45(4): 124-131.
- [6] 李健, 王颖. 智能涂层及其研究现状[J]. 表面工程与再制造, 2006, 6(1):5-6.
LI Jian, WANG Ying. Intelligent coating and its research status[J]. Surface Engineering & Remanufacturing, 2006, 6(1):5-6.
- [7] 贺学智. 层状双金属氢氧化物 Zn(Cu)/Al(Ti)-LDHs 的制备及其光催化转化 CO₂-H₂O 的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2013.
HE Xue-zhi. The preparation of layered double hydroxides Zn(Cu)/Al(Ti)-LDHs and research on the photo-conversion of CO₂-H₂O with LDHs[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2013.
- [8] LI F, DUAN X. Applications of Layered Double Hydroxides[J]. Cheminform, 2006, 37(24):193-223.
- [9] WU L, ZHENG Z C, PAN F S, et al. Influence of Reaction Temperature on the Controlled Growth of Mg-Al LDH Film[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2017, 12(7): 6352-6364.
- [10] HOU L F, LI Y L, SUN J L, et al. Enhancement corrosion resistance of Mg/Al layered double hydroxides films by anion-exchange mechanism on magnesium alloys[J]. Applied Surface Science, 2019, 487: 101-108.
- [11] ZHOU M, YAN L C, LING H, et al. Design and Fabrication of Enhance Corrosion Resistance Zn-Al Layered Double Hydroxides Films Based Anion-Exchange Mechanism on Magnesium Alloys[J]. Applied Surface Science, 2017, 404(1): 246-253.
- [12] YE X, JIANG Z M, LI L X, et al. In-Situ Growth of Ni/Al-Layered Double Hydroxide on AZ31 Mg Alloy towards Enhanced Corrosion Protection[J]. Nanomaterials, 2018, 8(6): 411-420.
- [13] CHEN Y, SHUI Z, CHEN W, et al. Chloride Binding of Synthetic Ca-Al-NO₃ LDHs in Hardened Cement Paste[J]. Construction and Building Materials, 2015, 93: 1051-1058.
- [14] FAHAMI A, DURAI A E S M, BEALL G W, et al. Facile Synthesis and Structural Insight of Chloride Intercalated Ca/Al Layered Double Hydroxide Nanopowders[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 727: 970-977.
- [15] CHI L, WANG Z, ZHOU Y F, et al. Layered Double Hydroxides Precursor as Chloride Inhibitor: Synthesis, Characterization, Assessment of Chloride Adsorption Performance[J]. Materials, 2018, 11(12): 2537-2547.
- [16] PHILLIPS J D, VANDEPERRE L J. Anion capture with calcium, aluminium and iron containing layered double hydroxides[J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, 416(1-2):225-229.

-
- [17] YAO Q S, ZHANG F, SONG L, et al. Corrosion Resistance of A Ceria/Polymethyltrimethoxysilane Modified Mg-Al-Layered Double Hydroxide on AZ31 Magnesium Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 764: 913-928.
- [18] WANG L D, ZONG Q F, SUN W, et al. Chemical Modification of Hydrotalcite Coating for Enhanced Corrosion Resistance[J]. Corrosion Science, 2015, 93: 256-266.
- [19] ZHANG G, WU L, TNG A T, et al. Active Corrosion Protection by A Smart Coating Based on A MgAl-Layered Double Hydroxide on A Cerium-Modified Plasma Electrolytic Oxidation Coating on Mg Alloy AZ31[J]. Corrosion Science, 2018, 139: 370-382.
- [20] ZHANG Y, LIU J H, LI Y D, et al. Fabrication of Inhibitor Anion-Intercalated Layered Double Hydroxide Host Films on Aluminum Alloy 2024 and Their Anticorrosion Properties[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2015, 12(2): 293-302.
- [21] ZHANG G, Wu L, TANG A T, et al. Growth behavior of MgAl-layered double hydroxide films by conversion of anodic films on magnesium alloy AZ31 and their corrosion protection [J]. Applied Surface Science, 2018, 456: 419-429.