

层状双氢氧化物膜在镁合金防腐蚀领域的研究进展

王乘风^{1,2}, 杜小青², 陈东初², 王梅丰¹

(1. 南昌航空大学材料科学与工程学院, 南昌 330063;

2. 佛山科学技术学院材料科学与氢能学院, 佛山 528000)

摘要: 介绍了层状双氢氧化物(LDH)膜的常见类型及其制备方法, 重点总结了其在镁合金防腐蚀方面的应用现状和可能存在的问题。概述了 LDH 膜改性的研究进展, 最后对 LDH 膜未来的研究方向进行了展望。

关键词: 层状双氢氧化物; 镁合金; 防腐蚀

中图分类号: TG178

文献标志码: A

文章编号: 1005-748X(2024)02-0018-09

镁合金具有比强度高、密度低、抗辐射能力强、生物相容性好和可生物降解等优点, 在工业生产和日常生活中都有广泛应用^[1-3]。但是, 镁合金的化学性质活泼、耐蚀性差^[4], 因此需要寻找合适的方法提高其耐蚀性。这些方法主要包括热处理^[5]和表面处理技术(如化学转化^[6], 阳极氧化^[7], 微弧氧化^[8], 气相沉积^[9]和激光表面处理^[10]等)。水滑石和类水滑石化合物统称层状双氢氧化物(LDH), 其不仅可以较好的物理屏障作用有效阻碍腐蚀介质对基体的破坏, 而且其良好的阴离子交换性能还可将腐蚀性阴离子固定在 LDH 层间, 阻止其与基体进一步接触造成腐蚀。因此, LDH 膜在镁合金防腐蚀领域受到了广泛关注。

LDH 通常由两个部分组成: 阳离子主体层板和阴离子层。阳离子主体层板通常由二价和三价金属阳离子组成, 近期研究表明其他化合价态的金属阳离子同样可以构成 LDH 的阳离子层板, 例如 Li^+ , Ti^{4+} , Zr^{4+} 和 Sn^{4+} ; 阴离子层由有机或无机阴离子组成。LDH 可用通式 $[\text{M}_1^{2+} \text{M}_2^{3+} (\text{OH})_2]^{x+} (\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m \text{H}_2\text{O}$ 表示, 其中 M^{2+} 和 M^{3+} 代表层板上占据八面体孔的阳离子, A^{n-} 表示层间电荷补偿阴离子, n 是插层间阴离子的电荷, m 是客体水分子的数量, x 表示 $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$ 的摩尔比, 其范围一般在 0.20~0.33。在一定的 $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$ 摩尔比范围内, 主体层板上的 M^{2+} 可以被离子

半径接近的 M^{3+} 同晶取代, 从而使层板带部分正电荷, A^{n-} 与层板上多余正电荷相平衡。因此, 整个 LDH 结构通常呈电中性^[11-12]。

另外, LDH 的阳离子层板未必一定是由一对阳离子组成, 三元或者四元体系也可以组成阳离子层板, 这些研究进一步扩大了 LDH 的多样化^[13-17]。LDH 层板间的阴离子可以通过其特定的阴离子交换进行化学改性, 常见的层间阴离子交换先后顺序为 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 I^- , 一般来说高价的阴离子更容易交换低价的阴离子^[18-19]。LDH 良好的物理屏障作用以及独特的层间阴离子交换能力使它们能够捕获侵蚀性阴离子(如 Cl^-), 从而大幅改善镁合金的耐蚀性, 图 1 为 LDH 的基本结构及其腐蚀防护机理^[20]。

LDH 膜层制备工艺简单, 但 LDH 膜在腐蚀介质中长期浸泡时, 其对镁合金的防护性能仍不尽如人意^[21]。因此如何在镁合金表面制备出与基体结合力好、耐磨性高、耐蚀性稳定的 LDH 膜成为目前的研究热点, 并且推动 LDH 膜制备工艺的快速发展^[22]。作者介绍了镁合金表面几种常见的 LDH 膜及其制备方法, 概述了 LDH 膜的改性研究进展, 总结了其在镁合金防腐蚀方面的应用现状和可能存在的问题, 最后对 LDH 膜未来可能的研究方向进行了展望。

1 镁合金表面 LDH 膜的制备方法

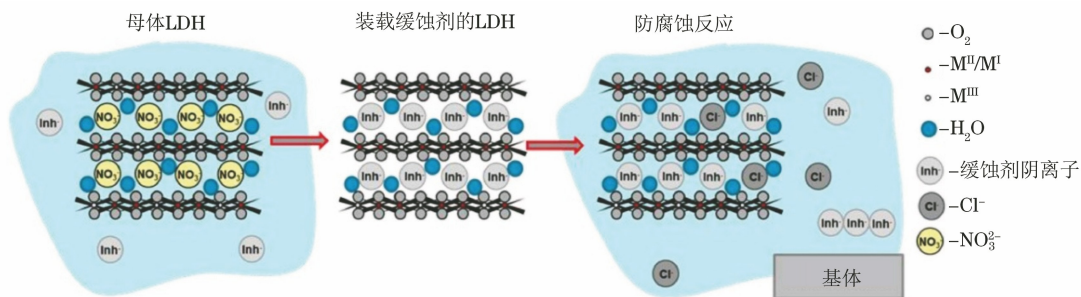
1.1 水热反应法

水热反应法是将镁合金基体置于碱性金属盐溶液中, 然后在高温、高压条件下使镁合金表面生成 LDH 膜。李玉林等^[23]采用水热反应法(120 °C, 反

收稿日期: 2021-12-20

基金项目: 广东省重点研发计划子课题(2020B010186001)

通信作者: 杜小青, 博士, 研究方向为金属腐蚀与防护, 13018533360, amyjz88@163.com

图1 LDH的结构及其腐蚀防护机理^[20]Fig. 1 Structure and corrosion protection mechanism of LDH^[20]

应时间 12 h)在 AZ91D 镁合金表面成功获得了 Mg-Al-NO₃ LDH 膜。电化学测试结果表明,覆盖有该 LDH 膜的 AZ91D 镁合金的耐蚀性有所提升。

CHEN 等^[24]将 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和天冬氨酸(ASP)的混合溶液以及镁合金一起转移入水热反应釜内,然后在 120 °C 下水热反应 9 h,成功制备了 Mg-Al-ASP LDH 膜,并研究了水热反应时间对所得膜层耐蚀性的影响。结果发现:随着反应时间的增加,涂层的耐蚀性增强,并在水热反应 12 h 时达到最大值;但是当反应时间延长到 15 h 时,膜层的耐蚀性反而降低。为了尽可能缩短水热反应时间,KAMIYAMA 等^[25]试图通过升高反应温度来获得具有同样耐蚀性的 Mg-Al LDH 膜,但即使反应温度提高到 160 °C,也需要 5 h 水热反应才能获得耐蚀性相对出色的 LDH 膜。ZENG 等^[26]将 AZ31 镁合金浸入含 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的尿素溶液中进行水热反应,试图利用尿素水解释放大量 NH_3 提高溶液 pH,从而达到加快反应速率的目的。但结果表明,水热反应同样需要经过 5 h 才能获得耐蚀性相对出色的 LDH 膜。

LDH 膜的耐蚀性和其捕获侵蚀性阴离子(如 Cl^-)的能力有关。在制备 LDH 膜的过程中 CO_3^{2-} 很可能会占据其层间,由于 LDH 对 CO_3^{2-} 具有高吸附能力,使得其吸附 Cl^- 的能力不佳^[11];并且,如果 CO_3^{2-} 的电荷密度过高,后续在 LDH 层间插入缓蚀剂的过程也会变得困难,导致 LDH 膜的耐蚀性不佳^[27]。

1.2 共沉淀法

共沉淀法一般是指将试样在一定温度金属盐和插层阴离子混合溶液中反应获得 LDH 膜的方法。GU 等^[28]通过共沉淀法在镁合金表面合成了硅酸铝改性的 Ni-Al LDH 膜。该膜层可以有效提高镁合金的耐蚀性,在 3.5%(质量分数)的 NaCl 溶液中

浸泡 7 d 后仍表现出优秀的防护性能,说明其具有长效耐蚀性。然而,直接通过共沉淀法制备的 LDH 膜,其膜基结合力往往不佳。所以,现有研究一般先通过共沉淀法合成得到 LDH 悬浮液,再通过水热法等其他方法使 LDH 悬浮液和金属基体反应,从而改善膜层在金属基体表面的结合力^[29]。

1.3 电化学沉积法

电化学沉积法是通过电化学反应在镁合金表面沉积制备 LDH 膜。该方法具有反应条件温和(可在室温下进行)、沉积时间较短等特点,且具备处理较大规模部件的能力,因此也常被用来在各种基板上制备 LDH 膜^[30]。WU 等^[31]以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为 Zn^{2+} 源、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作为 Al^{3+} 源,在室温下将 AZ91D 镁合金浸泡在 pH 3.0 的 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 混合溶液中进行恒电位沉积。结果表明,镁合金表面的 LDH 膜使其具有更好的耐腐蚀性能,膜层与基体的结合力较好。

1.4 阴离子交换法

基于 LDH 具有层间阴离子可交换的特性,制备层间含有特定阴离子的 LDH 膜层。首先,制备层间阴离子半径较小(如 NO_3^-)的 LDH 前驱体;随后在一定条件下通过阴离子交换反应将目标产物阴离子与 LDH 前驱体的层间阴离子交换,最终获得含有目标阴离子的 LDH 膜。WEN 等^[32]在含苯基膦酸(PPA)的水溶液(W)和乙醇溶液(E)通过阴离子交换反应对镁合金表面 Mg-Al-NO₃ LDH 膜进行改性,得到 W-PPA-Mg-Al LDH 膜和 E-PPA-Mg-Al LDH 膜。结果发现:在腐蚀前期,两种改性 LDH 膜对镁合金的防护性能都有一定程度的提高;随着腐蚀时间的延长,改性 LDH 膜发生降解,薄膜结构被破坏,对镁合金的防护性能降低,但通过原位生长法引入 PPA 获得的 Mg-Al-PPA LDH 膜始终表现出较好的耐腐蚀性能;改性 LDH 膜的模型如图 2 所示。

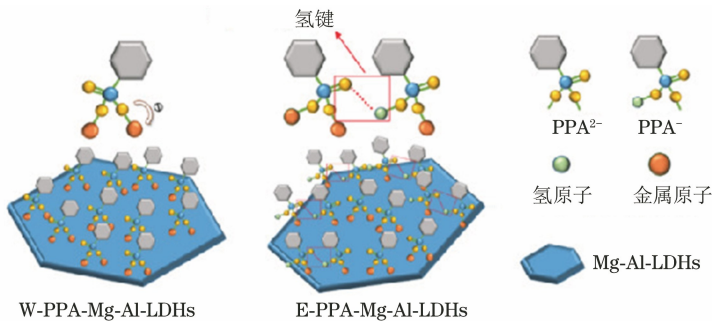


图 2 改性 LDH 膜的模型^[32]

Fig. 2 Models of modified LDH films^[32]

通过阴离子交换反应使 LDH 膜层间掺杂稳定性很高且具有一定缓蚀效果的阴离子,可获得稳定性高、致密性好的 LDH 膜^[24]。ZHOU 等^[33]通过水热法在 AZ91 镁合金上制备出了 Zn-Al-NO₃ LDH 膜,随后以 Zn-Al-NO₃ LDH 膜为基材,采用钒酸盐阴离子通过阴离子交换法得到 Zn-Al-VO_x LDH 膜。Zn-Al-NO₃ LDH 膜由致密、均匀的片状结构组成,阴离子交换处理后,膜的形貌发生

了显著变化,其由片状结构变为无规则的块状结构。TANG 等^[34]首先在 AZ31 镁合金表面合成了 Zn-Al-NO₃ LDH,将其作为前驱体,通过阴离子交换法成功插层不同阴离子(如 Cl⁻、PO₄³⁻、MoO₄²⁻、VO₄³⁻),实现了 Zn-Al LDH 膜不同阴离子插层的可控制备。

对以上镁合金表面 LDH 膜不同制备方法的优缺点进行总结,如表 1 所示。

表 1 镁合金表面 LDH 膜制备方法的优缺点

Tab. 1 Advantages and disadvantages of preparation methods for LDH films on magnesium alloy surface

制备方法	优点	缺点	参考文献
水热反应法	膜层结构致密、耐蚀性相对较好,可消除 CO ₃ ²⁻ 带来的不利因素	制备时需要高温高压环境,反应时间较长,导致能耗过大	[23-27]
共沉淀法	操作简便、反应无需高温高压环境	耗时过长,和基体结合力较差	[28-29]
电化学沉积法	沉积速度快,可在常温常压下进行,可以处理形状复杂的工件,膜层与基体的结合力出色	制备过程影响因素多,制备成本偏高	[30-31]
阴离子交换法	操作简便,可以改性 LDH 前驱体膜	耗时过长,所得产物纯度不高	[32-34]

2 镁合金表面常见 LDH 膜的种类

由于 LDH 层板上金属离子有多种选择,因此可以根据所选金属离子的种类制备出多种 LDH 膜。以下简单介绍几种常见的 LDH 膜层及其结构。

2.1 Mg-Al 类 LDH 膜

Mg-Al LDH 膜是目前镁合金表面最常见的 LDH 膜。CHEN 等^[35]先将纯铝板溶解在 Na₂CO₃ 溶液中,再将 AZ31 镁合金放入该溶液中,调节各工艺参数获得了耐蚀性较好的 Mg-Al LDH 膜。结果发现:当镀液温度升高时,所得膜层的裂纹数目和膜厚均减小;而随着沉积时间的延长,所得膜层的微粒尺寸和膜厚均增大。LI 等^[36]通过水热法合成了 Mg-Al LDH 膜。该膜层由垂直于基体的纳米片组成,且纳米片层间存在许多缝隙。这些缝隙会增大膜层的实际表面积,从而增强膜层对腐蚀性离子(如 Cl⁻)的吸附能力,并将更多的腐蚀性粒子固定在层板

间,延迟其迁移到基体表面,增强对基体的防护效果。

2.2 Zn-Al 类 LDH 膜

PENG 等^[37]在镁合金表面制备了 Zn-Al LDH 和 Mg-Al LDH 两种膜层。这两种膜层均表现出优秀的抗菌性和良好的耐蚀性,植入人体后不会引起炎症反应,但膜层中过量的铝会产生神经毒性,还会使膜层面临免疫反应的考验,因此通过制备含铝的 LDH 膜来提高镁合金在生物体内耐蚀性的工艺还需要进一步完善。单一的 LDH 膜尚不能达到理想的耐蚀性,覆有 LDH 膜的镁合金目前仅成功植入动物体内,但动物体内和人体内的环境存在差异,因此 LDH 膜在生物材料方面的应用需要进一步的探索研究^[38]。

2.3 Ni-Al 类 LDH 膜

镍薄膜在金属防腐蚀方面具有广泛应用,在镁合金表面镀镍可以有效提升镁合金的耐蚀性^[39],因此人们试图利用镍制备出耐蚀性优异的 LDH 膜。

GU 等^[27]通过共沉淀法在镁合金表面合成了 Ni-Al LDH 膜,膜层厚度约 7 μm ,并且与镁合金基体具有良好的结合力。在 3.5 % (质量分数)的 NaCl 溶液中,覆盖 Ni-Al LDH 膜镁合金的腐蚀电流密度比裸露 AZ31 镁合金基体的腐蚀电流密度降低了两个数量级,这说明 Ni-Al LDH 膜具有较高耐蚀性。但是,在制备 Ni-Al LDH 膜过程中,阴离子交换过程相对困难^[34],而且 Ni^+ 参与导致其制备过程对环境不友好。同时,现有关于 Ni-Al LDH 膜层防腐机理的研究不够深入,因此 Ni-Al LDH 膜一般只作为镁合金防腐的潜在候选材料。

2.4 Mg-Mn 类 LDH 膜

铝元素具有神经毒性,而锰元素在生理环境中没有毒性且在多种酶系统的活化中起重要作用^[40],因此新型 Mg-Mn 类 LDH 膜在医用级镁合金的腐蚀防护方面具有重要意义。KUANG 等^[41]使用 MnCl_2 在纯镁样品上预制了 Mg-Mn LDH 膜,再将预制膜层浸泡在肉豆蔻酸乙醇溶液中,成功制备了超疏水的 Mg-

Mn LDH 膜。超疏水 Mg-Mn LDH 膜可以提高镁合金在生物体内的耐蚀性,但关于膜层的附着力、渗透性和降解性等问题尚缺乏系统的研究。

2.5 Mg-Fe 类 LDH 膜

Mg-Fe 类 LDH 膜层具备生物相容性,可用于生物环境中镁合金的腐蚀防护,并且其在模拟体液中可降解为人体需要的 Mg^{2+} 和 Fe^{3+} ^[42]。CHEN 等^[43]通过两步共沉淀法制备了 Mg-Fe LDH 膜层。在 Hank's 溶液中,该膜层表现出较好的防护性能,其腐蚀电流密度比裸露镁合金的腐蚀电流密度下降了约一个数量级。但是,Mg-Fe 类 LDH 膜的成膜机理尚不明确,因此无法通过制备工艺进一步改善其耐蚀性。

表 2 列出了镁合金表面几种常见的 LDH 膜,并对 LDH 膜层的典型特征进行了分析总结。表 3 中列举了镁合金表面常见 LDH 膜层的耐蚀性。腐蚀电流密度(J_{corr})越小,腐蚀速率越小,膜层的腐蚀防护性能越强。

表 2 镁合金表面 LDH 膜层的种类和特性

Tab. 2 Types and characteristics of LDH films on magnesium alloy surface

膜层种类	特性	参考文献
Mg-Al 类 LDH 膜	易于阴离子交换反应,合成阶段无需额外的 Mg^{2+} 源,优秀的抗菌性,但植入人体后可能带有神经毒性	[35-37]
Zn-Al 类 LDH 膜	易于阴离子交换反应,优秀的抗菌性,不会造成细胞的炎症反应,但植入人体后可能有神经毒性	[34,37]
Ni-Al 类 LDH 膜	耐蚀性出色,阴离子交换反应困难,对环境有一定污染	[28,34]
Mg-Mn 类 LDH 膜	超亲水性,生物相容性出色,膜层易降解	[40-41]
Mg-Fe 类 LDH 膜	生物相容性出色,成膜机理尚不明确	[42-43]

表 3 镁合金表面不同 LDH 膜的耐蚀性

Tab. 3 Corrosion resistance of different LDH films on magnesium alloy surface

制备方法	镁合金型号	LDH 膜	腐蚀电流密度/($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)		参考文献
			基体	LDH 膜	
水热反应法	AZ91D	Mg-Al- NO_3 LDH	3.05×10^{-6}	3.36×10^{-7}	[23]
阴离子交换法	AZ91D	Mg-Al- WO_3 LDH	3.05×10^{-6}	8.70×10^{-8}	[23]
水热反应法	AZ31	Mg-Al-ASP LDH	2.70×10^{-5}	5.70×10^{-8}	[24]
共沉淀法	AZ31	Ni-Al LDH	2.20×10^{-4}	4.80×10^{-5}	[28]
电化学沉积法	AZ91D	Zn-Al- NO_3 LDH	4.23×10^{-5}	2.12×10^{-6}	[31]
水热反应法	AZ31	Mg-Al-PPA LDH	1.49×10^{-5}	2.47×10^{-9}	[32]
阴离子交换法	AZ31	W-PPA-Mg-Al LDH	1.49×10^{-5}	3.93×10^{-9}	[32]
阴离子交换法	AZ31	E-PPA-Mg-Al LDH	1.49×10^{-5}	4.41×10^{-9}	[32]
水热反应法	AZ91D	Zn-Al- NO_3 LDH	6.42×10^{-4}	1.33×10^{-5}	[33]
阴离子交换法	AZ91D	Zn-Al- VO_x LDH	6.42×10^{-4}	2.21×10^{-6}	[33]
水热反应法	AZ31	Zn-Al- NO_3 LDH	7.48×10^{-5}	2.14×10^{-5}	[34]
阴离子交换法	AZ31	Zn-Al-Cl LDH	7.48×10^{-5}	7.18×10^{-6}	[34]
阴离子交换法	AZ31	Zn-Al- PO_4 LDH	7.48×10^{-5}	3.69×10^{-6}	[34]
阴离子交换法	AZ31	Zn-Al- MoO_4 LDH	7.48×10^{-5}	3.42×10^{-6}	[34]
阴离子交换法	AZ31	Zn-Al- VO_4 LDH	7.48×10^{-5}	3.03×10^{-7}	[34]
共沉淀法	AZ31	Mg-Al- CO_3 LDH	5.94×10^{-5}	1.38×10^{-6}	[35]
水热反应法	AZ31	Mg-Al- NO_3 LDH	5.88×10^{-6}	1.54×10^{-9}	[36]

3 LDH 膜改性的研究进展

LDH 膜在镁合金防腐蚀方面具有较好的应用前景,已被成功应用于汽车、生物和医药等领域。但是,在实际运用中 LDH 膜仍存在不少问题,如膜层与基体的结合力不佳、防护耐久性不好等。为此,人们通过各种技术对 LDH 膜层进行改性以提高其性能。下面介绍几种常见的改性 LDH 膜。

3.1 缓蚀剂改性 LDH 膜

通常情况下,将 LDH 膜直接应用于镁合金表面防腐蚀时,其耐蚀性和耐久性往往很难满足实际应用的需求,而通过阴离子交换反应往 LDH 的阴离子层中引入合适的缓蚀剂,可显著改善 LDH 膜的化学稳定性;同时,缓蚀剂掺杂在 LDH 膜的片状结构中也可以减缓腐蚀介质向膜层内部扩散的速度,从而提升 LDH 膜的防护耐久性。

ZHANG 等^[44]采用植酸作为缓蚀剂对 Mg-Al LDH 膜进行改性,电化学测试结果表明:相比未改性的 LDH 膜,植酸改性成功提高了 LDH 膜的耐蚀性。ANJUM 等^[45]在 AZ31 镁合金上成功制备了插入 8-羟基喹啉(8HQ)缓蚀剂的 Mg-Al-LDH 膜;相比改性前,8HQ 改性后的 Mg-Al LDH 膜还具有形成螯合物的能力,这进一步提升了膜层的耐蚀性。

3.2 自修复 LDH 膜

在实际服役过程中,LDH 膜不可避免受到外界环境(如冲刷、打磨等)的影响,导致膜层破损,从而减弱其腐蚀防护效果。自修复 LDH 膜克服了其在特定介质中不能稳定存在的缺点^[46-47],为镁合金基体提供长久的防护。YAO 等^[46]在 AZ31 镁合金基体上制备了甲基三甲氧基硅烷(MTMS)和 CeO_2 改性的 Mg-Al LDH 膜,在 3.5%(质量分数)NaCl 溶液中浸泡 72 h 后,该膜层上的划痕已被完全密封复原,这说明该膜层具备良好的自修复性。但是,膜层的自修复特性一般在膜层受损后才会显现,而部分腐蚀介质在膜层受损时已经进入基体内部,并引发局部腐蚀,因此具有自修复特性的 LDH 膜也不能完全阻止腐蚀介质对基体的损坏。

3.3 超疏水 LDH 膜

超疏水防护涂层是目前金属防腐蚀领域最具前景的防护技术之一,其通过多孔的粗糙结构将部分空气截留,阻止液体在涂层表面停留,从而达到防腐蚀的效果。材料表面的超疏水技术能有效缩短水性介质在其表面的维持时间、抑制表面连续性电解液膜

的形成,并阻止腐蚀介质到达镁合金基体表面^[48-52]。

长链脂肪烷烃和含氟硅的烷基类化合物通常被用于制备超疏水 LDH 膜层。WU 等^[50]分别使用硬脂酸(SA)、月桂酸钠(SL)、肉豆蔻酸(MA)和 1H,1H,2H,2H-全氟癸基三甲氧基硅烷(PFDTMS)对 AZ31 镁合金表面原位生长的 Mg-Al LDH 膜进行改性,成功制备了超疏水 LDH 薄膜。该膜层接触角由 13° 左右增大至 150° 左右,其粗糙的表面可以捕获大量的空气,从而增大气液界面,使腐蚀介质不能穿透粗糙的膜层结构,提高膜层的耐蚀性。ZHANG 等^[51]首先对 AZ31 镁合金进行阳极氧化处理,随后在阳极氧化膜表面制备了 LDH 膜,最后使用肉豆蔻酸(MA)和 1H,1H,2H,2H-全氟癸基三甲氧基硅烷(PFDTMS)对 LDH 膜进行超疏水改性,并通过电化学测试发现,两种超疏水 LDH 膜的腐蚀电流密度相比改性前都下降了一个数量级。

但是,在腐蚀介质中长期浸泡后,超疏水 LDH 膜粗糙孔内的空气会慢慢被腐蚀介质占据,其对腐蚀介质的隔绝作用逐渐减弱,耐蚀性和疏水性都会有所降低^[52]。同时,经含氟类化合物改性的超疏水 LDH 膜,其最外层大都被 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2$ 等低表面能基团覆盖,这些基团的耐磨性以及和基体的结合力都有待进一步研究。

3.4 基于 LDH 的复合膜

LDH 膜是由垂直于基体的纳米片组成的层状结构薄膜,其对镁合金防腐蚀作用主要源于薄膜的物理阻隔。若所得膜层的致密性、均匀性较差或耐磨性不佳,LDH 膜的耐蚀性和防护持久性都会受到影响。因此,对膜层进行复合处理如采用封孔或添加硬度高的化合物等,得到的多功能复合薄膜可增强单一 LDH 膜的防腐蚀性能。ABDI-AIGHANAB 等^[53]首先采用水热法在 AM60B 镁合金表面制备了 Mg-Al LDH 膜,然后采用化学镀在 LDH 膜表面沉积 Ni-P 复合物,得到的复合膜均匀覆盖在镁合金表面。孔隙率测试结果表明:该复合膜呈现致密、无孔结构,使腐蚀介质不易渗透到基体表面,因而表现出更强的耐蚀性。WU 等^[54]采用电泳沉积法在 AZ31 镁合金表面的 Mg-Al LDH 膜上沉积一层 Al_2O_3 纳米颗粒层,最终获得 LDH/ Al_2O_3 复合膜。结果发现:添加 Al_2O_3 纳米颗粒后,LDH 膜的耐磨性显著增强;由于 LDH 膜与 Al_2O_3 纳米颗粒的协同作用,复合膜的耐蚀性也得到增强。

将 LDH 膜和其他表面处理技术结合可以得到

耐蚀性更加出色的防护涂层体系。CHEN 等^[55]先在 AZ31 镁合金表面制备了微弧氧化(MAO)膜,随后采用水热法制备了石墨烯(GO)/ Mg-Al LDH 复合膜。相比单一的微弧氧化膜,该复合膜的耐蚀性和不可渗透性显著提升。CAO 等^[56]首先在 AZ31 镁合金表面制备了氟离子插层的 LDH 前驱体膜层,随后用硬脂酸钠水溶液(St)对膜层进行改性,最后在膜层表面涂覆了环氧树脂(EP)膜,得到 LDH-F-St-EP 复合膜。该膜层具有优异的超疏水性,在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 30 d 后依旧拥有一定的防护能力。此外,LDH 优异的阴离子交换能力可以使

层间氟离子与腐蚀介质中的氯离子交换,被交换释放出的氟离子与镁离子反应,在镁合金表面形成氟化镁(MgF₂)保护膜,进一步对镁基体起到防护作用。LDH 复合膜可以显著提升镁合金的耐蚀性,具有广阔的应用前景。

3.5 不同改性方法所得 LDH 膜层的耐蚀性比较
表 4 列出了不同方法改性前后 LDH 膜的耐蚀性。从表 4 可以看出,改性前 LDH 膜的腐蚀电流密度比基体腐蚀电流密度明显减小,改性后 LDH 膜的腐蚀电流密度进一步减小,这说明改性后 LDH 膜可以进一步改良镁合金的耐蚀性。

表 4 不同方法改性前后 LDH 膜的耐蚀性

Tab. 4 Corrosion resistance of LDH films before and after modification by different methods

基体	LDH 膜种类	改性方法	腐蚀电流密度/(A·cm ⁻²)			参考文献
			基体	改性前 LDH 膜	改性后 LDH 膜	
AZ31	PEO/Mg-Al LDH-P	缓蚀剂	1.36×10 ⁻⁵	5.10×10 ⁻⁷	5.00×10 ⁻⁸	[44]
AZ31	Mg-Al-8HQ LDH	缓蚀剂	8.36×10 ⁻⁶	4.87×10 ⁻⁶	1.70×10 ⁻⁷	[45]
AZ31	LDH/PMTMS/CeO ₂	自修复	2.82×10 ⁻⁵	1.03×10 ⁻⁶	1.23×10 ⁻¹⁰	[46]
AZ31	Mg-Al-NO ₃ LDH/SS	超疏水	1.53×10 ⁻⁵	3.10×10 ⁻⁷	1.90×10 ⁻⁷	[50]
AZ31	Mg-Al-NO ₃ LDH/LA	超疏水	1.53×10 ⁻⁵	3.10×10 ⁻⁷	5.70×10 ⁻⁹	[50]
AZ31	Mg-Al-NO ₃ LDH/MA	超疏水	1.53×10 ⁻⁵	3.10×10 ⁻⁷	4.24×10 ⁻⁸	[50]
AZ31	Mg-Al-NO ₃ LDH/MA	超疏水	—	6.92×10 ⁻⁶	1.51×10 ⁻⁷	[51]
AZ31	Mg-Al-NO ₃ LDH/PFDTMS	超疏水	—	6.92×10 ⁻⁶	2.29×10 ⁻⁷	[51]
AM60B	Mg-Al-NO ₃ LDH/Ni-P	复合膜层	6.53×10 ⁻⁵	1.78×10 ⁻⁶	8.30×10 ⁻⁸	[53]
AZ31	Mg-Al LDH/Al ₂ O ₃	复合膜层	1.65×10 ⁻⁴	2.20×10 ⁻⁵	1.60×10 ⁻⁶	[54]
AZ31	GO/LDH-MAO	复合膜层	1.54×10 ⁻⁵	2.30×10 ⁻⁷	8.50×10 ⁻⁹	[55]

4 结束语

LDH 膜是一种极具研究价值和应用价值的功能化膜层,在镁合金防腐蚀领域有着广阔的应用前景。镁合金表面 LDH 膜的制备及改性工艺已经取得了巨大的进展。区别于传统的铬酸盐化学转化膜,LDH 膜的制备过程相对绿色环保,适用于交通运输、家用电器、航空航天等领域,而且其良好的生物相容性使得其在生物、医药等方面同样具有较好的研究价值。但是,目前关于 LDH 膜的研究和应用仍存在很多问题,比如制备过程能耗过大,机械耐磨性、防护耐久性不佳等。因此,为了进一步提升 LDH 膜的实际应用效果,未来的研究重点可能有以下几个方面。

(1) 在镁合金表面制备 LDH 膜需要高温、高压或长时间反应等条件,制备能耗高。为了拓宽 LDH 膜的应用前景,需要减少 LDH 膜的制备时间,降低膜

层的制备成本,让生产过程更加节能、高效和绿色。
(2) 在酸性较强的环境中 LDH 膜的层板易坍塌,导致其防护性能失效,如果能制备出耐酸性环境的 LDH 膜,那么将进一步拓宽其应用范围。同时应当针对不同种类的腐蚀环境制备相应的 LDH 复合膜,提高 LDH 膜和防腐蚀涂料的结合力,以提高镁合金表面复合膜层的防护耐久性。
(3) LDH 膜具备良好的生物相容性,因此可以解决当今生物医学中镁合金的耐蚀性问题。但是,单一的 LDH 膜尚不能做到理想的防腐蚀可控,且目前的探索大多处于实验室阶段,在植入人体后覆有 LDH 膜镁合金的生物相容性、抗菌性以及对人体内环境的影响等都缺乏足够的数据支撑,需进行更深入的研究和探索。

参考文献:

[1] 吴国华,陈玉狮,丁文江. 镁合金在航空航天领域研究

- 应用现状与展望[J]. 载人航天, 2016, 22(3): 281-292.
- [2] 李海燕,李志生,张世珍,等. 镁合金的腐蚀与防护研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(11): 878-881, 895.
- [3] 田亚强,赵冠璋,刘芸,等. 生物可降解医用镁合金体内外降解行为研究进展[J]. 材料工程, 2021, 49(5): 24-37.
- [4] ESMAILY M, SVENSSON J E, FAJARDO S, et al. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion[J]. Progress in Materials Science, 2017, 89: 92-193.
- [5] 贾启华,高丹. 热处理对镁合金化学镀 Ni-P 镀层性能的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2019, 42(6): 34-37.
- [6] 朱青. 化学转化膜在镁合金表面的研究进展[J]. 金属功能材料, 2018, 25(3): 50-54.
- [7] 霍宏伟,郑志国,李明升,等. 镁合金的阳极氧化研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(9): 1345-1348.
- [8] 周吉学,陈燕飞,宋晓村,等. 一种 AZ80 铸造镁合金用高效微弧氧化工艺[J]. 腐蚀与防护, 2018, 39(11): 860-866.
- [9] SIDDIQUI A R, MAURYA R, KATIYAR P K, et al. Superhydrophobic, self-cleaning carbon nanofiber CVD coating for corrosion protection of AISI 1020 steel and AZ31 magnesium alloys [J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 404: 126421.
- [10] TALTAUVULL C, TORRES B, LÓPEZ A J, et al. Novel laser surface treatments on AZ91 magnesium alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 222: 118-127.
- [11] JING C, DONG B Q, RAZA A, et al. Corrosion inhibition of layered double hydroxides for metal-based systems[J]. Nano Materials Science, 2021, 3(1): 47-67.
- [12] GUO L, WU W, ZHOU Y F, et al. Layered double hydroxide coatings on magnesium alloys: a review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(9): 1455-1466.
- [13] LI J, LIN K D, LUO X H, et al. Enhanced corrosion protection property of Li-Al layered double hydroxides (LDHs) film modified by 2-guanidinosuccinic acid with excellent self-repairing and self-antibacterial properties[J]. Applied Surface Science, 2019, 480: 384-394.
- [14] ARIAS S, SOUSA L V, BARBOSA C B M, et al. Preparation of NiAlZr-terephthalate LDHs with high Al and Zr content and their mixed oxides for cyclohexane dehydrogenation [J]. Applied Clay Science, 2018, 166: 137-145.
- [15] SHEN Y L, YIN K J, AN C H, et al. Design of a difunctional Zn-Ti LDHs supported PdAu catalyst for selective hydrogenation of phenylacetylene [J]. Applied Surface Science, 2018, 456: 1-6.
- [16] ZHU Y R, AN Z, HE J. Single-atom and small-cluster Pt induced by Sn (IV) sites confined in an LDH lattice for catalytic reforming [J]. Journal of Catalysis, 2016, 341: 44-54.
- [17] 段雪,张法智. 无机超分子材料的插层组装化学[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [18] MIYATA S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds [J]. Clays and Clay Minerals, 1983, 31(4): 305-311.
- [19] HUNTER B M, HIERINGER W, WINKLER J R, et al. Effect of interlayer anions on [NiFe]-LDH nanosheet water oxidation activity [J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(5): 1734-1743.
- [20] BOUALI A C, SERDECHNOVA M, BLAWERT C, et al. Layered double hydroxides (LDHs) as functional materials for the corrosion protection of aluminum alloys: a review [J]. Applied Materials Today, 2020, 21: 100857.
- [21] CHEN J, WU L, DING X X, et al. Effects of deformation processes on morphology, microstructure and corrosion resistance of LDHs films on magnesium alloy AZ31 [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 64: 10-20.
- [22] 巴志新,陈永俊,董强胜,等. 镁合金表面水滑石膜耐蚀性研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(11): 144-150, 157.
- [23] 李玉林. 镁合金表面 LDHs 涂层的制备及耐蚀性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
- [24] CHEN J L, FANG L, WU F, et al. Corrosion resistance of a self-healing rose-like MgAl-LDH coating intercalated with aspartic acid on AZ31 Mg alloy[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 136: 105234.
- [25] KAMIYAMA N, PANOMSUWAN G, YAMAMOTO E, et al. Effect of treatment time in the Mg(OH)₂/Mg-Al LDH composite film formed on Mg alloy AZ31 by steam coating on the corrosion resistance [J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 286: 172-177.
- [26] ZENG R C, LIU Z G, ZHANG F, et al. Corrosion resistance of in situ Mg-Al hydrotalcite conversion film on AZ31 magnesium alloy by one-step formation [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(6): 1917-1925.
- [27] KASEEM M, RAMACHANDRAIAH K, HOSSAIN

- S, et al. A review on LDH-smart functionalization of anodic films of Mg alloys[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(2): 536.
- [28] GU Z P, HUANG Y Z, WANG Y, et al. An aluminum silicate modified Ni-Al LDHs film to improve the corrosion resistance of AZ31 Mg alloy[J]. *Materials Letters*, 2019, 252: 304-307.
- [29] WU W, SUN X, ZHU C L, et al. Biocorrosion resistance and biocompatibility of Mg-Al layered double hydroxide/poly-L-glutamic acid hybrid coating on magnesium alloy AZ31 [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 147: 105746.
- [30] YAO P Y, LI Z, ZHU J C, et al. Controllable synthesis of NiCo-LDH/Co(OH)₂@PPY composite via electrodeposition at high deposition voltages for high-performance supercapacitors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 875: 160042.
- [31] WU F X, LIANG J, PENG Z J, 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.
- [32] WEN T T, YAN R, WANG N, et al. PPA-containing layered double hydroxide (LDH) films for corrosion protection of a magnesium alloy [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 383: 125255.
- [33] ZHOU M, YAN L C, LING H, et al. Design and fabrication of enhanced corrosion resistance Zn-Al layered double hydroxides films based anion-exchange mechanism on magnesium alloys[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 404: 246-253.
- [34] TANG Y, WU F, FANG L, et al. A comparative study and optimization of corrosion resistance of ZnAl layered double hydroxides films intercalated with different anions on AZ31 Mg alloys[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 358: 594-603.
- [35] CHEN J, SONG Y W, SHAN D Y, et al. In situ growth process of Mg-Al hydrotalcite conversion film on AZ31 Mg alloy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2015, 31(4): 384-390.
- [36] LI L X, XIE Z H, FERNANDEZ C, et al. Development of a thiophene derivative modified LDH coating for Mg alloy corrosion protection [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 330: 135186.
- [37] PENG F, WANG D H, ZHANG D D, et al. The prospect of layered double hydroxide as bone implants: a study of mechanical properties, cytocompatibility and antibacterial activity [J]. *Applied Clay Science*, 2018, 165: 179-187.
- [38] 李峰,殷正正,张芬,等. 生物医用金属表面水滑石涂层的进展[J]. *表面技术*, 2021, 50(2): 1-12.
- [39] YANG S Q, LIU H P, HAN S M, et al. Effects of electroless composite plating Ni-Cu-P on the electrochemical properties of La-Mg-Ni-based hydrogen storage alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 271: 210-215.
- [40] JUROWSKI K, KROŚNIAK M, FOŁTA M, et al. The analysis of Cu, Mn and Zn content in prescription food for special medical purposes and modified milk products for newborns and infants available in Polish pharmacies from toxicological and nutritional point of view[J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2019, 53: 144-149.
- [41] KUANG J, BA Z X, LI Z Z, et al. Fabrication of a superhydrophobic Mg-Mn layered double hydroxides coating on pure magnesium and its corrosion resistance [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 361: 75-82.
- [42] LI Y Y, YAN J L, ZHOU W H, et al. In vitro degradation and biocompatibility evaluation of typical biodegradable metals (Mg/Zn/Fe) for the application of tracheobronchial stenosis[J]. *Bioactive Materials*, 2019, 4: 114-119.
- [43] CHEN J, FENG J, YAN L, et al. In situ growth process of Mg-Fe layered double hydroxide conversion film on MgCa alloy[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2021, 9(3): 1019-1027.
- [44] ZHANG G, WU L, TANG 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.
- [45] ANJUM M J, ZHAO J M, ZAHEDI ASL V, et al. In-situ intercalation of 8-hydroxyquinoline in Mg-Al LDH coating to improve the corrosion resistance of AZ31[J]. *Corrosion Science*, 2019, 157: 1-10.
- [46] 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.
- [47] 孙俊丽,李思远,许恒旭,等. 镁合金表面缓蚀剂插层LDHs涂层自愈性能的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2020, 49(12): 4236-4245.
- [48] ZHANG B B, XU W C, ZHU Q J, et al. Mechanically robust superhydrophobic porous anodized AA5083 for marine corrosion protection[J]. *Corrosion Science*,

- 2019,158:108083.
- [49] KIM S, CHO H, HWANG W. Robust superhydrophilic depth filter and oil/water separation device with pressure control system for continuous oily water treatment on a large scale[J]. Separation and Purification Technology,2021,256:117779.
- [50] WU L, WU J H, ZHANG Z Y, et al. Corrosion resistance of fatty acid and fluoroalkylsilane-modified hydrophobic Mg-Al LDH films on anodized magnesium alloy[J]. Applied Surface Science, 2019, 487:569-580.
- [51] ZHANG G, TANG A T, WU L, et al. In-situ grown super or hydrophobic Mg-Al layered double hydroxides films on the anodized magnesium alloy to improve corrosion properties [J]. Surface and Coatings Technology,2019,366:238-247.
- [52] 邵余,傅佳骏. 钼插层水滑石-超疏水复合涂层的制备及其在镁合金防腐蚀中的应用[J]. 腐蚀与防护, 2018,39(3):202-206.
- [53] ABDI-AIGHANAB K, SEIFZADEH D, RAJABALIZADEH Z, et al. High corrosion protection performance of the LDH/Ni-P composite coating on AM60B magnesium alloy[J]. Surface and Coatings Technology,2020,397:125979.
- [54] WU L,DING X X,ZHENG Z C,et al. Fabrication and characterization of an actively protective Mg-Al LDHs/Al₂O₃ composite coating on magnesium alloy AZ31[J]. Applied Surface Science, 2019, 487: 558-568.
- [55] CHEN Y N,WU L,YAO W H,et al. One-step in situ synthesis of graphene oxide/MgAl-layered double hydroxide coating on a micro-arc oxidation coating for enhanced corrosion protection of magnesium alloys [J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 413: 127083.
- [56] CAO K Y, YU Z X, ZHU L J, et al. Fabrication of superhydrophobic layered double hydroxide composites to enhance the corrosion-resistant performances of epoxy coatings on Mg alloy [J]. Surface and Coatings Technology,2021,407:126763.

Research Progress on Layered Double Hydroxide Films in Corrosion Protection for Magnesium Alloy

WANG Chengfeng^{1,2}, DU Xiaoqing², CHEN Dongchu², WANG Meifeng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;

2. School of Materials Science and Hydrogen Energy, Foshan University, Foshan 528000, China)

Abstract: The common types of layered double hydroxide (LDH) films and their preparation methods are introduced. The application status and possible problems of LDH films in corrosion protection for magnesium alloys are summarized. The research progress on the modification of LDH films is introduced in brief. Finally, the research directs of LDH films in the future are proposed.

Key words: layered double hydroxide (LDH); magnesium alloy; corrosion protection