

镁合金表面缓蚀剂插层 LDHs 涂层 自愈合性能的研究

孙俊丽¹, 李思远¹, 许恒旭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, 山西 太原 030024)

(2. 太原科技大学, 山西 太原 030024)

摘要: 通过水热法在 AZ31 镁合金表面原位合成层状双氢氧化物 (LDHs) 膜 MgAl-LDHs-NO₃, 采用阴离子交换反应将钨酸根阴离子 (WO₄²⁻) 和半胱氨酸 (Cys) 阴离子嵌入 LDHs 层间, 制得 MgAl-LDHs-WO₄ 和 MgAl-LDHs-Cys。利用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS)、电化学阻抗测试 (EIS) 研究了膜层的形貌、结构、耐蚀性和自愈合性能。结果表明, 在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中 3 种膜层的耐蚀性由强到弱依次为 LDHs-WO₄ > LDHs-Cys > LDHs-NO₃。预制划痕后在 3.5% NaCl 溶液中浸泡, 实验结果表明, 3 种膜层均表现出良好的自愈合能力, 电化学结果显示浸泡 8 d 时耐蚀性最佳, 随后呈下降趋势, 且 LDHs-WO₄ 和 LDHs-Cys 自愈合能力明显优于 LDHs-NO₃。这是由于 LDHs-WO₄ 和 LDHs-Cys 含有缓蚀性阴离子, 膜层不仅阻隔溶液对基体的腐蚀, 而且 LDHs 的层间结构还可以释放缓蚀性离子, 这些离子与镁结合形成难溶沉淀, 促进膜层的自愈合过程。

关键词: 镁合金; LDHs; 离子交换; 耐蚀性; 自愈合

中图分类号: TG174.45

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)12-4236-10

镁合金由于其低密度、高强度、良好的机械加工能力和可回收性, 以及电磁屏蔽能力、防辐射能力、抗电磁波干扰能力强, 已被应用到电子产品、航空航天、交通运输等领域^[1]。但潮湿环境下镁合金耐蚀性较差, 是制约其应用的瓶颈问题^[2-5]。因此, 受到研究者的广泛关注。

通过表面制备涂层可有效提高镁合金的耐蚀性。目前, 采用微弧氧化^[6-8]、化学转化处理^[9,10]、化学镀^[11,12]、复合涂层^[13]等方法可在镁合金表面制备涂层来阻隔介质对基体的腐蚀。但是, 在镁合金表面构筑的保护屏障一旦消失或损坏, 镁合金基体将马上受到破坏性离子的腐蚀。因而开发一种集屏障保护、特定功能和受损自修复特性于一体的新型涂层迫在眉睫^[14-17]。

层状双氢氧化物 (layered double hydroxides, LDHs) 是一类阴离子粘土, 也称为类水滑石材料, 属于阴离子插层型层状化合物, 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, 层间阴离子可通过离子交换反应置换成缓蚀剂阴离子, 使用过程中与环境中的氯离子发生阴离子交换: 一方面阻止腐蚀性离子直接侵蚀基体, 另一方面, 使

用过程中交换到溶液中的缓蚀性阴离子也可保护基体免受局部腐蚀^[18,19], 这使它们可以作为具有自我修复能力的保护涂层。因此, 将缓蚀剂封装到 LDHs 中以提高耐蚀性能, 增强膜层对金属基材的自修复保护成为研究的一大热点。

Chen^[20]等通过在合成的 MgAl-LDH-CO₃²⁻层压板中嵌入具有金属螯合能力的有机化合物植酸 (PA) 制备 MgAl-LDH-PA, 实现了 LDH 和缓蚀剂 (PA) 的双重腐蚀保护。Zhang 等人^[21]在铝合金上制备了用天冬氨酸 (ALCC) 改性的自修复 Li-Al 层状双氢氧化物转化膜 (LCC), 研究发现其能为基体提供有效腐蚀保护且膜层具有自愈合能力。Yan 等人^[22]制备了一种具有自愈合能力的含铝层状双氢氧化物 (ZnAl-LDH) 膜层, 显著增强了试样在含氯溶液中的耐蚀性能, 随后用剃须刀制造了约 30 μm 宽的人工缺陷, 研究了膜层的自愈合过程。但是, 目前文献中的工作主要研究单一膜层的自愈合性能, 较少有文献对比阴离子交换反应前后及无机、有机缓蚀性离子对膜层自愈合性能的影响。半胱氨酸作为有机缓蚀剂的一种, 其性能已在多种腐蚀体系中得到验证^[23,24], Ashraf^[25]等人研究了将

收稿日期: 2020-03-28

基金项目: 山西省基地平台项目 (201805D121003); 中央引导地方科技发展资金项目; 山西省科技重大专项 (20191102006)

作者简介: 孙俊丽, 女, 1994 年生, 硕士, 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024, 电话: 0351-6018683, E-mail: 649063290@qq.com

多种氨基酸混入溶胶凝胶涂层中以提高其在 AZ91 镁合金表面的耐蚀性,发现半胱氨酸的耐腐蚀效果优于另外 3 种氨基酸,在对涂层耐蚀性的改善效果上表现最佳。 WO_4^{2-} 作为无机缓蚀剂,既兼具了无机缓蚀剂缓蚀效果较好的优点,同时绿色无毒,是值得研究的对象。

本研究选择 AZ31 镁合金作为基体,通过一步水热法直接在基体表面原位制备 MgAl-LDHs-NO_3 膜层,分别选择无机缓蚀剂(钨酸钠 NaWO_4)和有机缓蚀剂(半胱氨酸 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$, Cys),采用离子交换法分别制备了 MgAl-LDHs-WO_4 和 MgAl-LDHs-Cys 膜层,通过研究不同层间阴离子对 LDHs 膜层耐蚀性的影响,并通过划痕实验评估了 3 种膜层的自愈合性能,提出了膜层的自愈合机制。

1 实验

试样选用 AZ31 镁合金作为基底材料,成分如表 1 所示。试样大小为 $30\text{ mm}\times 15\text{ mm}\times 5\text{ mm}$,使用 600#、1200#、2000#的 SiC 砂纸机械研磨至表面光亮,置于无水乙醇超声清洗 10 min,低温吹干待用。

本实验均采用分析纯化学药品及去离子水配置溶液。

将镁合金试样浸入 $\text{pH}=11$ 的 NaOH 水溶液中保持 10 min 以去除表面油脂。

配置 0.02 mol/L 硝酸铝溶液(使用 2 mol/L NaOH 溶液调节至 $\text{pH}=12$),将其倒入反应釜中,将试样垂直放置于反应釜中,密封反应釜。120 °C 恒温炉加热。取出后用去离子水冲洗样品并干燥,制得 MgAl-LDHs-NO_3 薄膜。

分别配置 0.1 mol/L 钨酸钠和半胱氨酸水溶液,使用 2 mol/L 的氢氧化钠溶液将其 pH 调至 10。将制得的 MgAl-LDHs-NO_3 分别放入上述溶液中并在 60 °C 下保持 24 h。取出后用去离子水冲洗样品并干燥,分别得到 MgAl-LDHs-WO_4 膜和 MgAl-LDHs-Cys 膜。

利用配备有能量色散 X 射线光谱仪(EDS, Oxford instruments)的扫描电子显微镜(SEM, TESCAN VEGA3)表征 LDHs 膜的表面形态微观结构和元素组成。采用 X 射线衍射仪(XRD, TD-3500, China, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射)记录 X 射线衍射图谱。

电化学测试使用的是 Bio-logic SP-150 型电化学工作站,采用传统的三电极体系,参比电极为饱和甘

汞电极(SCE),辅助电极为铂电极,工作电极为 LDHs 膜层试样,暴露面积为 1 cm^2 。测试使用溶液均为 3.5%NaCl(质量分数)溶液且在室温($25\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$)下进行。电化学阻抗谱测试使用 10 mV 扰动,在 0.01~100 kHz 频率下进行。通过 ZSimpWin 分析电化学阻抗谱(EIS)测试的数据。所有电化学测试重复 3 次以上以确保可重现性。

用陶瓷小刀刮划试样表面制造人工划痕,划痕宽度约为 $25\text{ }\mu\text{m}$ 。将带有划痕的试样在 3.5%NaCl 溶液中分别浸泡 0、4、8、12、16、20 和 24 d,对其进行电化学阻抗谱(EIS)测试,并通过扫描电子显微镜(SEM)观察划痕区域的形貌,通过能谱仪(EDS)测试自愈合产物成分。

使用 ASTM D 3359-02 方法 B^[26]进行涂层的结合力测试。使用刀片在涂层表面制造若干间隔 1 mm 的平行划痕,随后将试样旋转 90°,重复操作。将 3M 胶带粘贴到切割表面上,并用橡皮摩擦末端以确保与涂层完全接触,90 s 后撕下。通过扫描电子显微镜(SEM)进行结合力表征。

2 结果与讨论

2.1 LDHs 薄膜的组成和微观结构

图 1 为 AZ31 镁合金上制备的 LDHs-NO_3 、 LDHs-

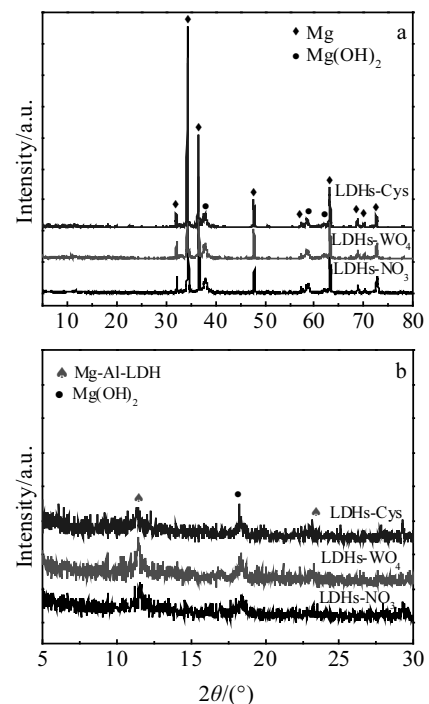


图 1 LDHs-NO_3 、 LDHs-WO_4 和 LDHs-Cys 的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of LDHs-NO_3 , LDHs-WO_4 and LDHs-Cys in different ranges: (a) $0^\circ\sim 80^\circ$ and (b) $5^\circ\sim 30^\circ$

表 1 AZ31 镁合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of AZ31 magnesium alloy ($\omega/\%$)

Al	Zn	Mn	Ca	Mg
3.0	0.9	0.4	0.04	Bal.

WO₄ 和 LDHs-Cys 的 XRD 图谱。从图中可以看出, Mg 基底的衍射峰强度极高, 是由于 X 射线穿透膜层抵达镁合金基体。为了便于观察, 将图 1a 中的 5°~30° 范围局部放大, 如图 1b 所示, 可以看到 MgAl-LDHs-NO₃ 位于 11.47° 的 (003) 面的特征衍射峰, 且 $d_{(003)}$ 的值为 7.6454 nm, 表明形成了典型的 MgAl-LDHs。LDHs-WO₄ 和 LDHs-Cys 的衍射峰位置相较 LDHs-NO₃ 向左发生了偏移, 由布拉格方程可知, 其晶面间距增大, 这说明了阴离子成功嵌入到 LDHs 层间。

图 2 显示了 LDHs-NO₃、LDHs-WO₄ 和 LDHs-Cys 表面和截面的 SEM 照片以及对应的 EDS 结果。从表面形貌图中可以看到, MgAl-LDHs 涂层由竹叶状纳米片组成, 纳米片彼此交联, 在镁合金表面致密均匀, 且垂直于基体生长。通过对比图 2d~2f 可以看到, LDHs-NO₃、LDHs-WO₄、LDHs-Cys 纳米片长度分别为 1~1.3、0.6~1 和 0.6~1 μm, 离子交换后膜层变得更加致密。通过 EDS 结果, 发现 LDHs-NO₃ 表面含有 Mg、Al、O 和 N 元素, LDHs-WO₄ 和 LDHs-Cys 结果

中分别出现了 W 和 S 的元素信号, 说明 WO₄²⁻ 和 Cys 阴离子成功嵌入到 MgAl-LDHs 的层间, 这与 XRD 结果一致。从截面形貌 (图 2j~2l) 中可以看出 3 种膜层的厚度相近, 重复多次实验测得 3 种膜层厚度均在 9.37~9.45 μm 之间, 膜层厚度一致。说明离子交换过程对膜层厚度影响不大。

图 3 为结合力测试后试样表面 SEM 照片, 3 种膜层切口边缘光滑, 胶带没有使表面发生分层或剥离, 表明 LDHs-NO₃、LDHs-WO₄ 和 LDHs-Cys 3 种涂层均很好地粘附在基体表面。

2.2 LDHs 薄膜的电化学性能

图 4a 为在 AZ31 镁合金上负载不同层间离子的 MgAl-LDHs 薄膜的阻抗谱图。容抗弧越大代表试样有更好的耐腐蚀性, 从图中可以看出, 容抗弧半径从大到小依次为 LDHs-WO₄ > LDHs-Cys > LDHs-NO₃, 即离子交换后, 膜层的耐蚀性提升。根据 Nyquist 图低频段的走势可以看出, 工作电极在测试时出现扩散现象, 表明涂层均具有离子交换能力^[27]。

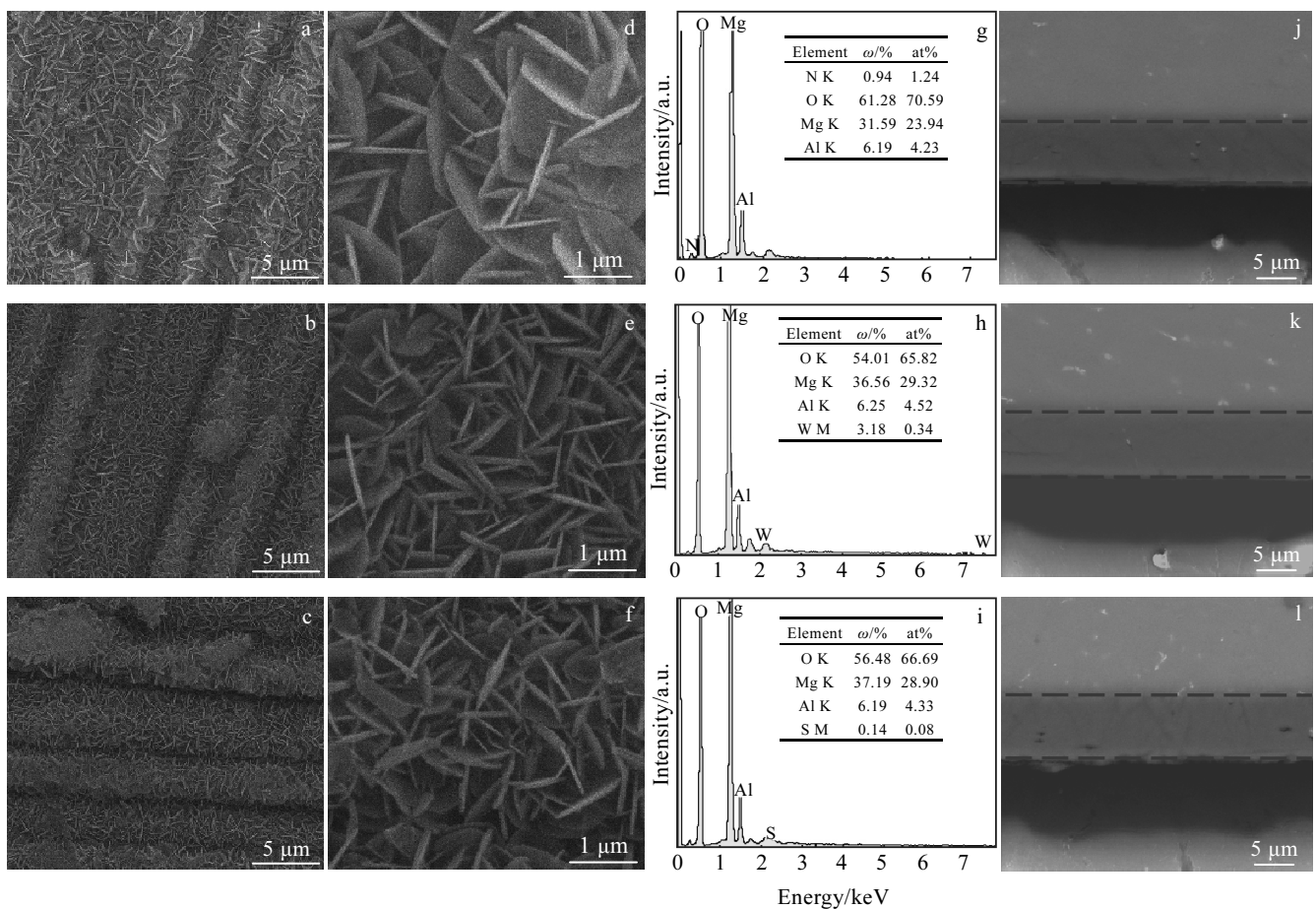


图 2 LDHs-NO₃、LDHs-WO₄ 和 LDHs-Cys 的表面和截面的 SEM 照片及 EDS 能谱分析

Fig.2 SEM images of surface (a~f) and cross-sectional (j~l) morphologies and EDS analysis (g~i) of LDHs-NO₃ (a, d, g, j), LDHs-WO₄ (b, e, h, k), and LDHs-Cys (c, f, i, l)

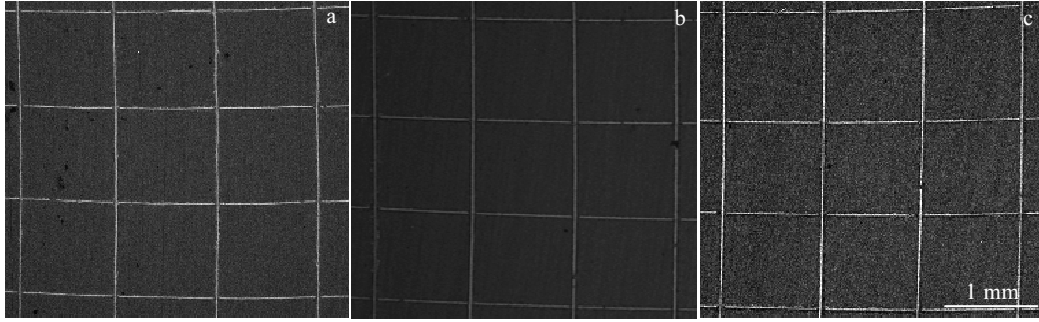


图 3 LDHs-NO₃、LDHs-WO₄ 和 LDHs-Cys 结合力测试后的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of LDHs-NO₃ (a), LDHs-WO₄ (b), and LDHs-Cys (c) after adhesion test

为进一步分析膜层耐蚀性，对图 4a 的阻抗谱进行等效电路（图 4b）拟合，结果列于表 2。 R_s 代表溶液电阻， R_{inner} 和 R_{outer} 分别代表内、外膜层电阻， CPE_{out} 和 CPE_{in} 分别代表内外膜层电容， n_{in} 和 n_{dl} 为常相位角原件的 n 指数， W 代表扩散阻抗， CPE_{dl} 和 R_{ct} 分别代表基材的双电层的电容和电荷转移电阻， R_{ct} 可以反应膜层对基体的保护状态^[28]。拟合数据显示 LDHs-WO₄ 和 LDHs-Cys 2 种膜层内外膜层电阻及 R_{ct} 相较 LDHs-NO₃ 均有明显升高。综合比较 R_{outer} 、 R_{inner} 和 R_{ct} 得到 3 种膜层耐腐蚀性由强到弱顺序为：LDHs-WO₄>LDHs-Cys>LDHs-NO₃。这是由于 NO₃⁻不是缓蚀性阴离子，在 LDHs 膜层中只能起到阻挡溶液中 Cl⁻ 侵蚀基体的作用，而 LDHs-WO₄ 和 LDHs-Cys 在此基础上还能释放出缓蚀性阴离子^[29]。LDHs-WO₄ 耐蚀性优于 LDHs-Cys，一种可能的原因是缓蚀剂阴离子的释放是随缓蚀剂的交换机制依次发生的，按需提供保护；另一种可能的原因是 Mg 基体释放的 Mg²⁺ 与缓蚀剂离子结合分别形成保护性的 Mg(OH)₂ 和 MgWO₄，Mg(OH)₂ 和 Mg(Cys) 结合物，由于 Cys 在水解中呈酸性，钨酸钠呈碱性，这使得 WO₄²⁻ 与 Cys 阴离子相比，更容易与 Mg²⁺ 结合，生成具有保护作用的难溶沉淀^[30,31]。

2.3 LDHs 薄膜的自愈合性能

图 5 为 3 种膜层划痕处理后浸泡不同时间后的阻抗图谱和对应的拟合电路。LDHs-NO₃ 和 LDHs-Cys 在 0 d 时的结果区别于其他曲线的 2 个弧，呈现出 3

个弧，包括高频容抗弧，中频容抗弧和低频感抗弧，因而对应不同的等效电路。高频区容抗弧表示涂层界面处双电层电容对溶液的阻隔性能，中频容抗弧与 LDHs 涂层有关^[32]，低频感抗弧与基体的溶解和离子的吸附有关^[20,33]。一般来说，阻抗图谱中容抗弧半径越大说明涂层对基体的保护作用越好。从图 5a~5c 中

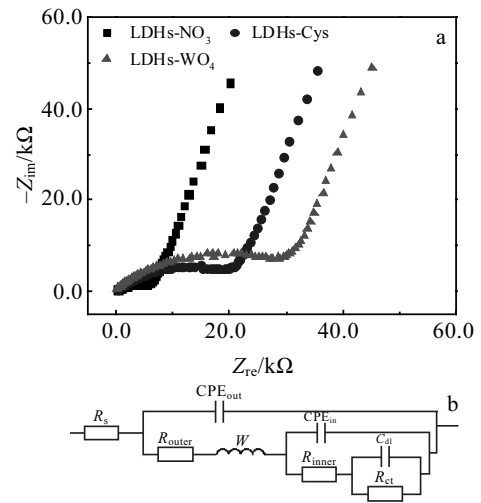


图 4 LDHs-NO₃、LDHs-WO₄ 和 LDHs-Cys 的阻抗图谱及对应的等效电路

Fig.4 Nyquist plots (a) and equivalent circuit (b) of LDHs-NO₃, LDHs-WO₄ and LDHs-Cys

表 2 LDHs-NO₃、LDHs-WO₄ 和 LDHs-Cys 的阻抗谱数据拟合
Table 2 Fitting data of impedance of LDHs-NO₃, LDHs-WO₄ and LDHs-Cys

Sample	$R_s / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$CPE_{out} / \times 10^{-9} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$R_{outer} / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$W / \times 10^{-5} \text{ S}^{0.5} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	$CPE_{in} / \times 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$	n_{in}	$R_{inner} / \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$	$C_{dl} / \times 10^{-5} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$	n_{dl}	$R_{ct} / \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$
LDH-NO ₃	11.12	1.29	103.1	7.41	1.86	0.51	5.64	1.19	0.91	2.47
LDH-WO ₄	27.34	1.97	342.1	52.8	1.78	0.52	24.7	1.32	0.85	5.52
LDH-Cys	32.88	2.79	433.6	2.19	1.49	0.50	36.7	1.29	0.86	3.77

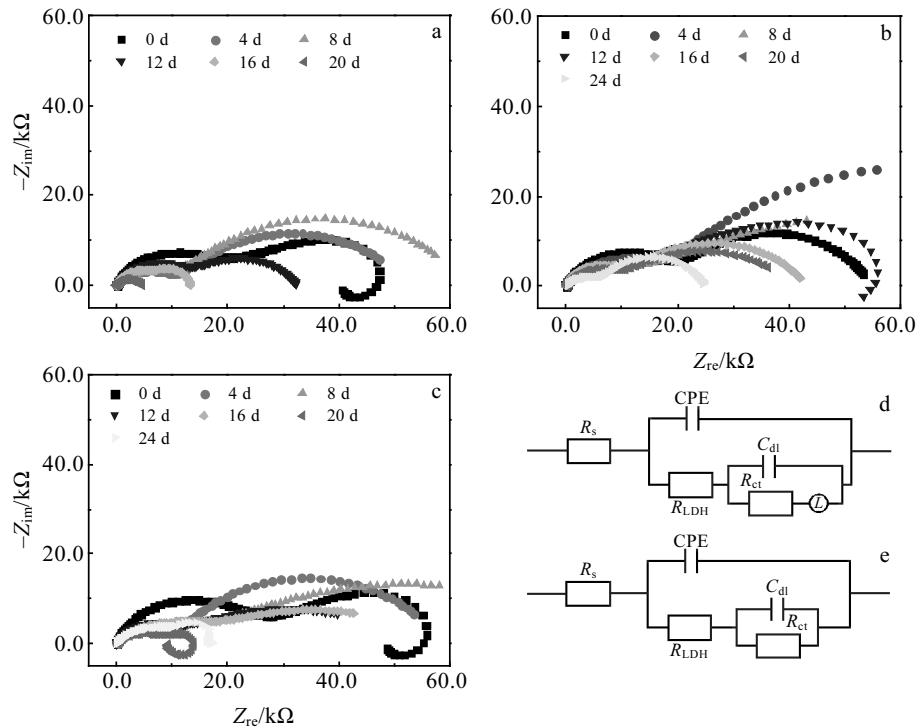


图 5 LDHs-NO₃、LDHs-WO₄ 和 LDHs-Cys 在预制划痕后于 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间的阻抗图谱；LDHs-NO₃ 和 LDHs-Cys 在 0 d 时的等效电路及其他图谱的等效电路

Fig.5 Nyquist plots of scratched LDHs-NO₃ (a), LDHs-WO₄ (b) and LDHs-Cys (c) after soaking in 3.5%NaCl solution for different days; equivalent circuits of LDHs-NO₃ and LDHs-Cys for 0 d (d) and of the other samples for different days (e)

可以看出，3 种膜层的容抗弧半径随浸泡时间的延长均呈现先增大后减小的趋势。根据图 5d、5e 进行拟合，将得到的数据绘制成折线图表示在图 6 中。整体来看，LDHs-WO₄ 的 R_{ct} 值高于另外 2 种膜层。LDHs-NO₃ 和 LDHs-Cys 在 0 d 时 R_{ct} 的初始值接近，随后 LDHs-Cys 电阻值升高更快。膜层的电阻整体呈现先增大后减小的趋势，3 种膜层均在 8 d 时对基体的保护效果最好。

图 7 为 LDHs-NO₃、LDHs-WO₄ 和 LDHs-Cys 在不同浸泡时间后的 SEM 形貌。从图 7 中可以看出，3 种膜层划痕区表现出相似的微观腐蚀自愈合特征。4 d (图 7a, 7g, 7m) 时划痕处生长出较为疏松的膜层，此时保护性能较差。从 8 d (图 7b, 7h, 7n) 到 16 d (图 7d, 7j, 7p)，膜层越来越致密，裸露的基体基本被完全覆盖，并且逐渐开始出现明显的片层结构，24 d (7f, 7l, 7r) 时看到微裂纹完全消失，且划痕区域形成的膜层和原膜层高度基本相同。对比离子交换前后膜层自愈合情况，LDHs-NO₃ 在 16 d (图 7d)、20 d (图 7e) 相较另外 2 种膜层仍然存在较大的微裂纹，24 d (图 7f) 时自愈合产物相较另外 2 种不够平整，仍然存在缺陷。

图 8 为划痕处理后 LDHs-WO₄ 试样在不同浸泡时

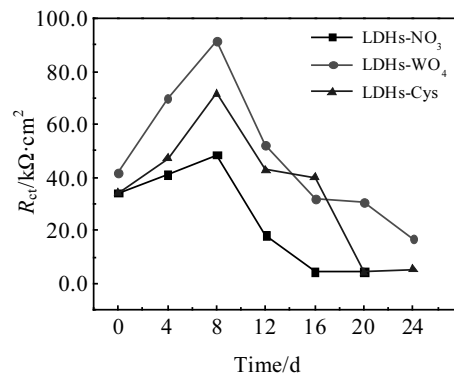


图 6 3 种膜层多周期浸泡实验的拟合电路 R_{ct} 曲线
Fig.6 R_{ct} curves of fitting circuit of three different films under multiperiod immersion experiment

间后非划痕区域的 SEM 形貌，随着浸泡时间的延长，膜层受到氯离子的侵蚀，鼓泡脱落情况逐渐明显。因此，电化学测试结果表明，试样在 8 d 时 R_{ct} 值达到最大，随后开始下降，0~8 d R_{ct} 的增长是由于膜层发生了自愈合过程，膜层自愈合对 R_{ct} 值带来的影响大于膜层在溶液中被破坏带来的影响。8 d 后 R_{ct} 开始下降，

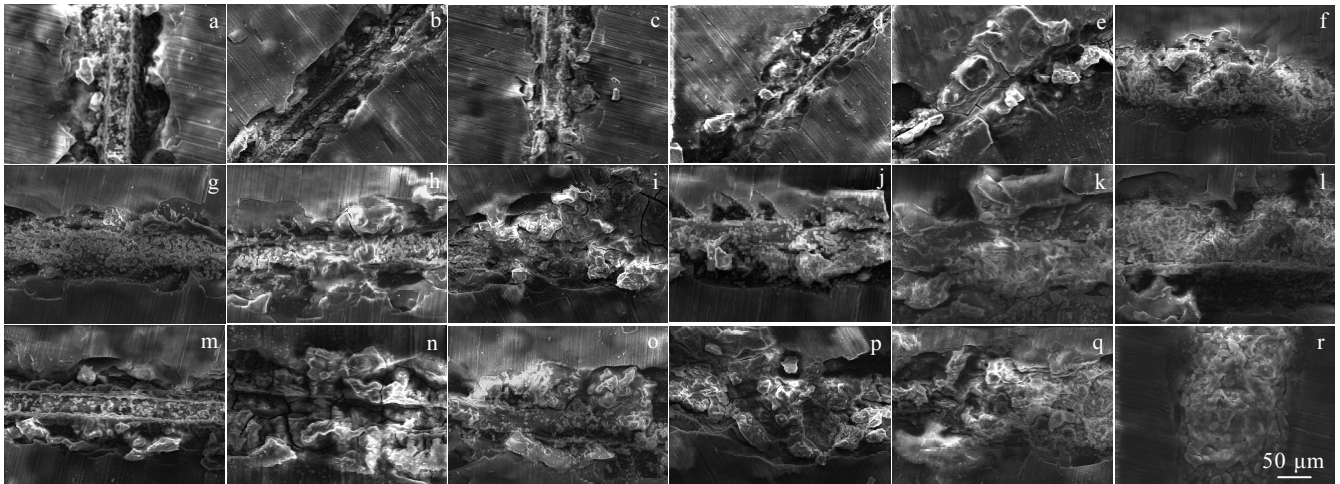


图 7 LDHs-NO₃、LDHs-WO₄ 和 LDHs-Cys 膜层不同浸泡周期后划痕区域的 SEM 形貌

Fig.7 SEM morphologies of scratched area of LDHs-NO₃ (a~f), LDHs-WO₄ (g~l), and LDHs-Cys (m~r) after soaking for different days: (a, g, m) 4 d, (b, h, n) 8 d, (c, i, o) 12 d, (d, j, p) 16 d, (e, k, q) 20 d, and (f, l, r) 24 d

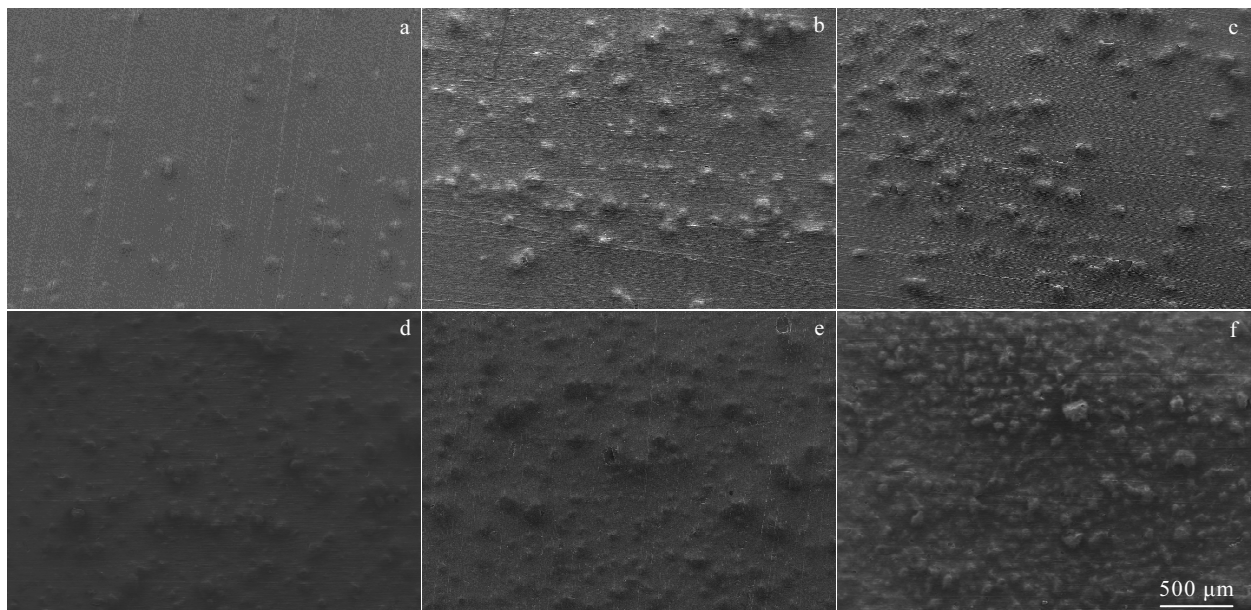


图 8 LDHs-WO₄ 在不同浸泡周期下非划痕区域的 SEM 形貌

Fig.8 SEM morphologies of non-scratched area of LDHs-WO₄ films after soaking for different days: (a) 4 d, (b) 8 d, (c) 12 d, (d) 16 d, (e) 20 d, and (f) 24 d

是由于膜层非划痕区域溶解破裂^[22]带来的影响大于膜层划痕区域自愈合产生的影响,即 R_{ct} 为划痕区域和非划痕区域共同作用的测试拟合结果。

为了进一步了解自愈合过程的生长机制,选择 LDHs-WO₄ 做表征。图 9 为 LDHs-WO₄ 划痕区域在不同浸泡时间下的表面形貌,相应的 EDS 结果列在图 10 中。可以看到,浸泡 1 d 后,划痕处先产生了相对

疏松的产物,EDS 结果显示此时的产物成分为 O、Mg 和 W,推断产物为 Mg(OH)₂ 和 MgWO₄ 结合而成的难溶沉淀^[31]。浸泡 5 d 后可以看到,生成的产物虽然仍然存在微裂缝,但相较图 9b,产物变得致密,对基体的覆盖作用增强。根据 EDS 结果推断,此时的成分为 MgWO₄ 和 LDHs。当浸泡时间达到 8 d 时,LDHs 晶核逐渐长大,划痕处初步出现片层结构,微裂纹几乎

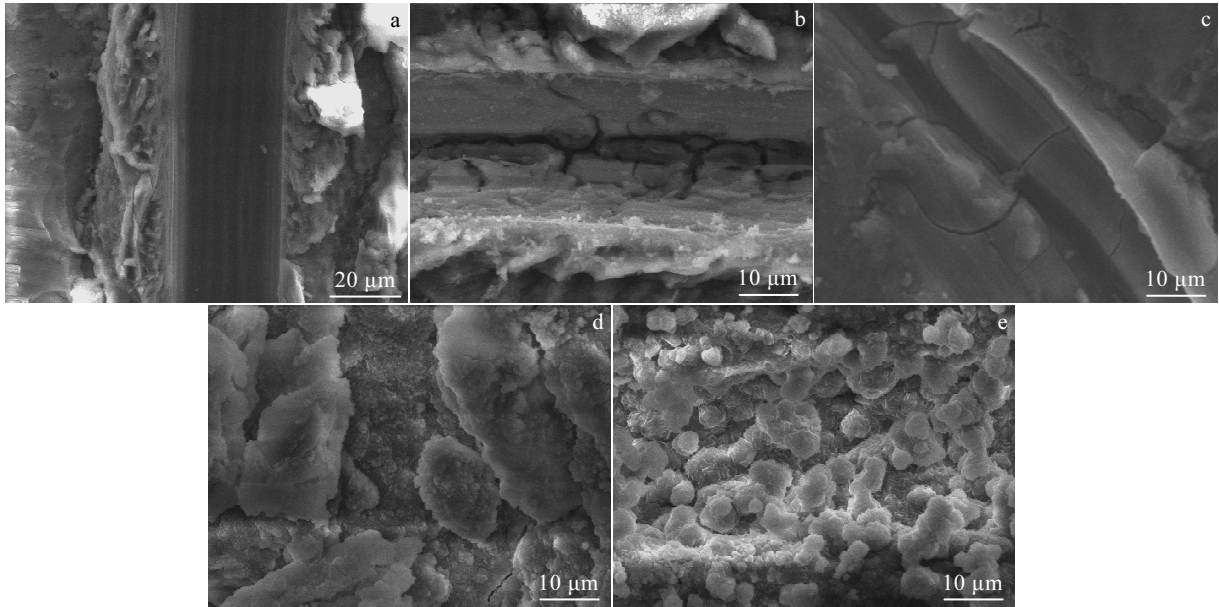


图 9 LDHs-WO₄ 浸泡不同时间后划痕区域的 SEM 形貌

Fig.9 SEM morphologies of scratched area of LDHs-WO₄ films after soaking for different days: (a) 0 d, (b) 1 d, (c) 5 d, (d) 9 d, and (e) 14 d

完全消失，对基体的保护作用增强。EDS 结果显示此时的成分仍然为 MgWO₄ 和 LDHs。浸泡时间为 14 d 时，形貌表现为明显的片层水平堆叠在一起，LDHs

完成了形核长大过程，微裂纹彻底消失，划痕处完成自愈合。

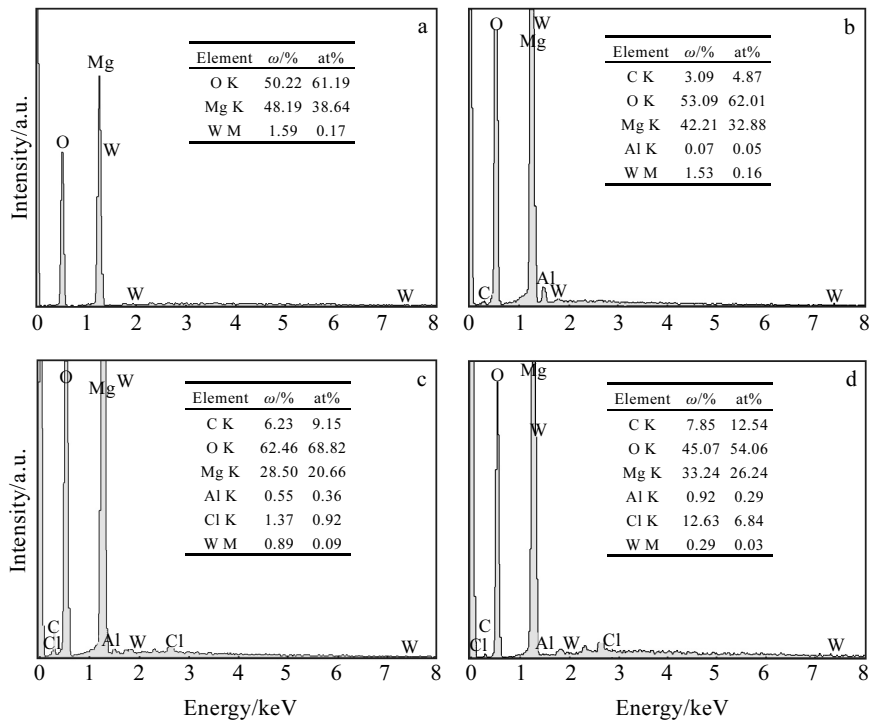


图 10 LDHs-WO₄ 浸泡不同时间后划痕区域的 EDS 能谱分析

Fig.10 EDS analysis of scratched area of LDHs-WO₄ films after soaking for different day: (a) 1 d, (b) 5 d, (c) 8 d, and (d) 14 d

3 自愈合机制

在 3.5%NaCl 溶液环境下, 在 LDHs 试样表面人为制造划痕, 如图 11a。首先划痕处发生阳极溶解和阴极析氢反应, 同时膜层中的 WO_4^{2-} 或 Cys 阴离子逐渐释放到溶液中, 阳极溶解产生的 Mg^{2+} 与 WO_4^{2-} /Cys 结合生成 $\text{MgWO}_4/\text{Mg}(\text{Cys})$, 以及与腐蚀产生的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 形成具有一定保护作用的难溶沉淀^[34], 如图 11b。这种难溶沉淀的覆盖导致裸露基体处的腐蚀电流减小, 腐蚀过程减缓, 为下一步自愈合提供条件。相较于离子交换后的膜层, MgAl-LDHs-NO_3 在自愈合的第 1 步只能生成保护性较差的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 划痕处的腐蚀电流密度较大。因而 LDHs-WO_4 和 LDHs-Cys 的自愈合性能优于 LDHs-NO_3 。而 LDHs-WO_4 和 LDHs-Cys 的自愈合性能差异可能是由于膜层释放出的不同缓蚀剂离子, 不同缓蚀剂离子作用机理存在差异。 WO_4^{2-} 与镁的结合是化学结合^[34], 而镁与半胱氨酸则是通过

吸附作用。半胱氨酸分子上的亲水性极性基团吸附在基体上, 亲油性的非极性基团排列在外侧^[35,36]。相较 WO_4^{2-} , 半胱氨酸排列在外侧的亲油性基团可能导致自愈合产物的进一步覆盖存在一定阻力。

划痕处的阴极析氢导致局部区域的 pH 及离子浓度发生变化^[37], 这种变化使 MgAl-LDHs 结构被破坏, 发生溶解再结晶^[22,38], 在划痕处生成新的 LDHs 沉积。 $\text{MgWO}_4/\text{Mg}(\text{Cys})$ 与 LDHs 共同形成保护膜, 划痕区域初步自愈合。但此时的 LDHs 还不能完全形核长大^[39], 这是由于溶解再结晶是一个形核长大的过程, 离子浓度、温度、pH^[21]等影响了 LDHs 的形核速度, 因而未能呈现出明显的片层结构, 如图 11c。

进一步延长浸泡时间, 划痕区域 LDHs 逐渐形核长大, LDHs 呈现出明显的片层结构, 这些片层水平排列堆叠在划痕处, 与 $\text{MgWO}_4/\text{Mg}(\text{Cys})$ 共同存在, 膜层不存在微裂纹, 对基体起到很好的保护作用, 划痕实现自愈合。

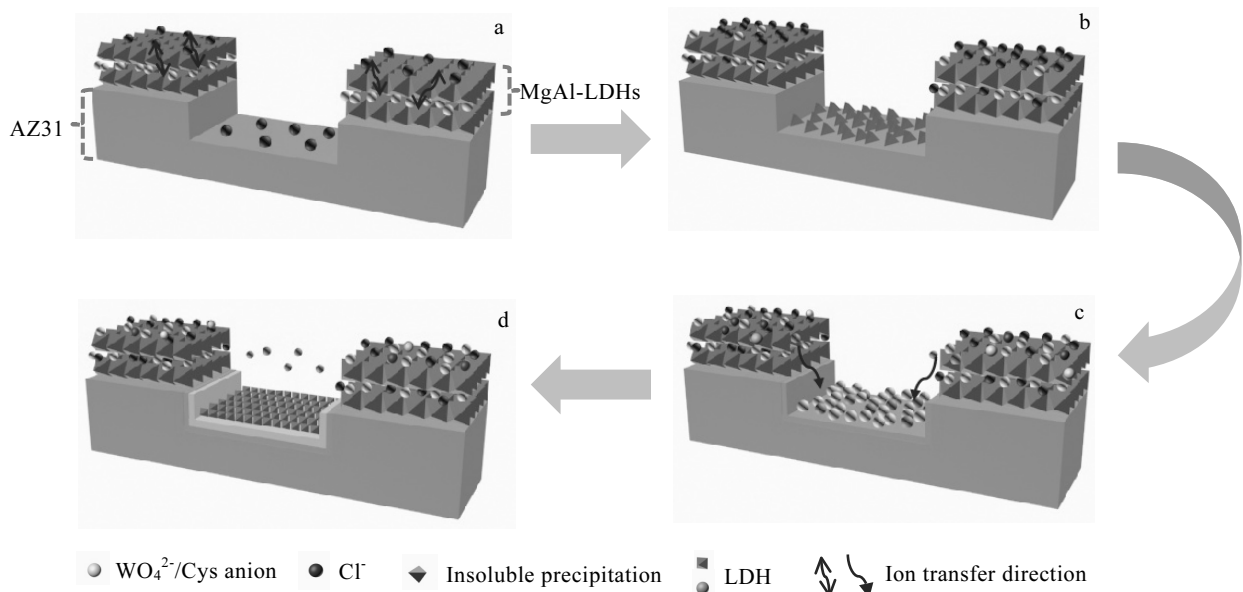


图 11 MgAl-LDHs-WO_4 、 MgAl-LDHs-Cys 在 3.5% NaCl 溶液中膜层的自愈合机理

Fig.11 Self-healing mechanism of MgAl-LDHs-WO_4 and MgAl-LDHs-Cys coating in 3.5% NaCl solution

4 结论

1) 通过水热法和离子交换制备的 MgAl-LDHs 薄膜具有良好的耐腐蚀性, 通过离子交换嵌入 WO_4^{2-} 和 Cys 能提高膜层的耐蚀性, 3 种膜层对基体耐蚀性改善作用由大到小排列为 $\text{LDHs-WO}_4 > \text{LDHs-Cys} > \text{LDHs-NO}_3$ 。这是由于 LDHs-WO_4 和 LDHs-Cys 相较

LDHs-NO_3 存在的缓蚀性阴离子 WO_4^{2-} 和 Cys, 既能起到阻挡溶液中 Cl^- 侵蚀基体的作用, 又能通过缓蚀性离子发挥抑制腐蚀的作用。

2) 3 种 MgAl-LDHs 膜层在在 3.5%NaCl 溶液中均体现出了自愈合能力, SEM 照片显示, 划痕处在 3.5% NaCl 溶液浸泡 24 d 后自愈合效果最佳, 此时自愈合产物对划痕区域的保护作用最强。膜层电化学性能在

划痕产生并浸泡 8 d 时达到最佳, 这是由于电化学测试为划痕区域和非划痕区域共同作用的结果。

3) 自愈合初期, 划痕处初始产物为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{MgWO}_4/\text{Mg}(\text{Cys})$ 组成的难溶沉淀, 过渡期由 $\text{MgWO}_4/\text{Mg}(\text{Cys})$ 与 MgAl-LDHs 共同作用保护基体, 且过渡期 LDHs 片层尚未形核长大。随着浸泡时间的延长, 划痕处完全被溶解再结晶沉积的 MgAl-LDHs 覆盖, 完成自愈合。

参考文献 References

- [1] Guo L, Wu W, Zhou Y F *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2018, 34(9): 1455
- [2] Heakal F E T, Fekry A M, Jibril M A E B. *Corrosion Science*[J], 2011, 53(4): 1178
- [3] Zeng R C, Kainer K U, Blawert C *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(13): 4462
- [4] Song G L. *Electrochimica Acta*[J], 2010, 55(7): 2258
- [5] Yang H Y, Chen X B, Guo X W *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2012, 258(14): 5472
- [6] Fattah-Alhosseini A, Joni M S. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2015, 24(9): 3444
- [7] Guo Y C, Li J P, Li J S *et al.* *Advanced Materials Research*[C], Zurich: Trans Tech Publications, 2011, 189-193: 891
- [8] Li Changyang, Fan Xiaoli, Zeng Rongchang *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2019, 35(6): 134
- [9] Kim S J, Zhou Y, Ichino R *et al.* *Metals and Materials International*[J], 2003, 9(2): 207
- [10] Sidik N F W M, Zamzuri M Z M, Mat Salleh M *et al.* *Advanced Materials Research*[J], 2012, 576: 438
- [11] Jia S Q, Guan J X, Qiu J D *et al.* *Advanced Materials Research*[J], 2013, 652-654: 1908
- [12] Zhu Ming(朱明), Zhu Qing(朱青), Yu Yong(余勇) *et al.* *Surface Technology*(表面技术)[J], 2016, 45(5): 162
- [13] Chen J F, Lin W X, Liang S Y *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2019, 463: 535
- [14] Zeng R C, Qi W C, Song Y W *et al.* *Frontiers of Materials Science*[J], 2014, 8(4): 343
- [15] Wang Y M, Guo J W, Wu Y F *et al.* *Frontiers of Materials Science*[J], 2014, 8(3): 295
- [16] Liang J, Zhang R H, Peng Z J *et al.* *Frontiers of Materials Science*[J], 2014, 8(3): 307
- [17] Li X, Shi C, Bai J *et al.* *Frontiers of Materials Science*[J], 2014, 8(3): 281
- [18] Poznyak S K, Tedim J, Rodrigues L M *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2009, 1(10): 2353
- [19] Lin J K, Hsia C L, Uan J Y. *Scripta Materialia*[J], 2007, 56(11): 927
- [20] Chen J, Song Y W, Shan D Y *et al.* *Corrosion Science*[J], 2013, 74: 130
- [21] Zhang C X, Luo X H, Pan X Y *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2017, 394: 275
- [22] Yan T T, Xu S L, Peng Q *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2013, 160(10): C480
- [23] Wang D P, Gao L X, Zhang D Q *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2016, 169: 142
- [24] Shkirskiy V, Keil P, Hintze-Bruening H *et al.* *Corrosion Science*[J], 2015, 100: 101
- [25] Ashraf M A, Liu Z L, Peng W X *et al.* *Progress in Organic Coatings*[J], 2019, 136: 105 296
- [26] McDonnell A M P, Beving D, Wang A J *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2005, 15(2): 336
- [27] Liu Zhenguo(刘振国). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2015
- [28] Wang L D, Zong Q F, Sun W *et al.* *Corrosion Science*[J], 2015, 93: 256
- [29] Zhou M, Yan L C, Ling H *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2017, 404: 246
- [30] Hou L F, Li Y L, Sun J L *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2019, 487: 101
- [31] Zhang G, Wu L, Tang A T *et al.* *Corrosion Science*[J], 2018, 139: 370
- [32] Ishizaki T, Chiba S, Watanabe K *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1(31): 8968
- [33] Song Y W, Shan D Y, Chen R S *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2009, 203(9): 1107
- [34] Li Lingjie(李凌杰), Yao Zhiming(姚志明), Lei Jinglei(雷惊雷) *et al.* *Journal of Electrochemistry*(电化学)[J], 2008, 14(4): 427
- [35] Ma Jingling(马景灵), Tong Shuai(通帅), Ren Fengzhang(任凤章) *et al.* *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2018, 38(4): 45
- [36] Fan Baowan(范保弯), Bu Chaoyang(补朝阳), Ren Yuxuan(任宇轩) *et al.* *Journal of Henan University, Natural Science* (河南大学学报, 自然科学版)[J], 2018, 48(5): 596
- [37] Reboul M C, Baroux B. *Materials and Corrosion*[J], 2011, 62(3): 215
- [38] Arizaga G G C, Satyanarayana K G, Wypych F. *Solid State Ionics*[J], 2007, 178(15-18): 1143
- [39] Chen Jialing, Fang Liang, Wu Fang *et al.* *Progress in Organic Coatings*[J], 2019, 136: 105 234

Self-Healing Properties of Corrosion Inhibitor Intercalated LDHs Film on Magnesium Alloy Surface

Sun Junli¹, Li Siyuan¹, Xu Hengxu¹, Hou Lifeng¹, Du Huayun¹, Liu Baosheng^{1,2}, Wei Yinghui^{1,2}

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

(2. Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: A layered double hydroxide (LDH) film layer MgAl-LDHs-NO₃ was synthesized by hydrothermal method. Tungstate anions (WO₄²⁻) and cysteine (Cys) anions were intercalated into the LDHs interlayer through anion exchange reaction to acquire MgAl-LDHs-WO₄ and MgAl-LDHs-Cys films, respectively. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), and electrochemical impedance test (EIS) were used to study the morphology, structure, corrosion resistance and self-healing performance of these films. The results show that the corrosion resistance of the three films is in the sequence of LDHs-WO₄>LDHs-Cys>LDHs-NO₃. All of the three films have effective self-healing ability. Electrochemical results indicate that the films with scratch treatment have the optimum corrosion resistance after immersing in 3.5wt%NaCl solution for 8 d, and then their corrosion resistance shows a downward trend. Compared to LDHs-NO₃, LDHs-WO₄ and LDHs-Cys containing corrosion inhibiting anions, display better self-healing ability, because the films can not only capture Cl⁻, but also release corrosion-inhibiting anions.

Key words: magnesium alloy; LDHs; anion exchange; corrosion resistance; self-healing

Corresponding author: Hou Lifeng, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6018683, E-mail: houlifeng78@126.com