第 52 卷　第 11 期　　稀有金属材料与工程　　Vol.52, No.11
2023 年　11 月　　RARE METAL MATERIALS AND ENGINEERING　　November 2023
DOI: 10.12442/j.issn.1002-185X.20220853

阳极氧化铝表面 MgAl-LDH 的原位构筑及改性研究

王作凯[1]，祁子恒[1]，李子昱[2]，应丽霞[1]，巫瑞智[1]，王志登[1]，王桂香[2]
(1. 哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院，黑龙江 哈尔滨 150001)
(2. 哈尔滨工程大学 烟台研究院，山东 烟台 264006)

摘　要：为了提高铝合金的耐蚀性能，采用阳极氧化法在铝表面制备多孔阳极氧化膜，并以阳极氧化膜为骨架，用原位生长法在其表面构筑具有层状双金属结构的镁铝水滑石（MgAl-LDH）。首次利用缓蚀剂二苄基二硫代氨基甲酸锌（ZBEC）对制备的 MgAl-LDH 膜层进行改性，通过 SEM、EDS、XPS、FT-IR 研究了改性 MgAl-LDH 膜层的形貌、成分，通过电化学阻抗谱（EIS）技术研究了 ZBEC 浓度、改性温度、改性时间对改性膜层耐腐蚀性能的影响。结果表明，水滑石膜层呈垂直于基体表面的片状交错结构，ZBEC 分子可以成功地与 MgAl-LDH 膜层进行结合。当 ZBEC 溶液的浓度为 0.03 mol/L、温度为 45 ℃、时间为 15 min 时，改性前后膜层的 EIS 低频模值由 $7.94\times10^5\ \Omega\cdot cm^2$ 增加到 $1.995\times10^6\ \Omega\cdot cm^2$，说明 ZBEC 改性提高了 MgAl-LDH 膜层的耐蚀性能。

关键词：铝合金；镁铝水滑石；耐腐蚀性能；缓蚀剂
中图法分类号：TG174.451; TG146.21　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1002-185X(2023)11-3873-08

铝在地壳中含量丰富，其合金具有密度小、比强度高、导热导电性能好及可塑性和成型性好等特点，在造船工业、航空航天、电力运输、汽车、电子产品等领域得到了广泛的应用[1-2]。由于铝较负的标准电极电位，导致铝及其合金的化学性质也较活泼，耐蚀性较差，虽然其能在空气中形成一层阳极氧化膜，对基体起到一定的保护作用，但是在苛刻的环境下这层极薄的自然膜层无法为基体提供更好的防护[3]。

解决这些问题就需要对铝合金进行表面处理，来提高铝合金的耐腐蚀等性能。常用的表面改性方法有电镀[4]，阳极氧化[5-6]，微弧氧化[7-8]，激光熔覆[9]等。在众多的表面处理方法中，阳极氧化工艺简单，形成的氧化膜较均匀，并且具有较好的力学性能、硬度高以及能提高基体材料的耐腐蚀性能等，在众多领域得到广泛地使用。但是阳极氧化膜内层是致密的阻挡层，外层是疏松的多孔层，这种特殊的结构使得其极易吸附环境中的腐蚀介质而发生腐蚀，因此需要对制备的阳极氧化膜进行封孔处理以提高其耐蚀性。

阳极氧化膜封孔工艺一般采用金属盐密封和沸水密封。铬盐封孔和镍盐封孔工艺具有良好的耐腐蚀性，但存在严重的环境问题。沸水封孔工艺更加环保，但是其存在能耗高、耐腐蚀性能有限等明显缺点[10]。

近年来，人们通过原位生长法和电沉积法在金属表面制备水滑石膜层，对水滑石用作防腐涂层进行了大量的研究[11]。水滑石是一种阴离子黏土，其主体层板由 2 种金属氢氧化物所组成，因此又被称为层状双金属氢氧化物（layered doubled hydroxides，LDH）[12-13]。其通式可以表示为$\left[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}\left(OH\right)_2\right]^{x+}(A^{n-})_{x/n}\cdot mH_2O$，在该通式中，$M^{2+}$和 M^{3+}分别代表组成水滑石膜层的二价金属阳离子和三价金属阳离子，常见的二价金属离子有：Mg^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}等，常见的三价金属离子主要有：Al^{3+}、Fe^{3+}、Co^{3+}、Cr^{3+}等[14-15]。其中 A^{n-}是水滑石层板间起支撑作用的阴离子，除了天然水滑石层板间为 CO_3^{2-} 外，常见水滑石层板间阴离子还可以为 NO_3^-、SO_4^{2-}、PO_4^{3-} 等，n 代表水滑石膜层间的阴离子所带电荷值。由于水滑石所具有的层间阴离子可交换性和层间阳离子可搭配性的独特结构，使得水滑石在催化、吸附、防腐、药物传递等领域都展示出广阔的应用前景[16-17]。

收稿日期：2023-01-06
基金项目：国家自然科学基金（51971071, 52075112, 52261135538）；烟台市科技创新发展计划 (2022JCYJ023)
作者简介：王作凯，男，1994 年生，硕士生，哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院，黑龙江 哈尔滨 150001，E-mail: wangzkheu@163.com

Zhang 等[18]采用原位生长法在铝合金上制备了镁铝层状双羟基化合物涂层，通过电化学测试研究了结晶时间对耐蚀性能的影响，结果表明，延长结晶时间可以提高水滑石膜层的耐蚀性能，自腐蚀电流密度相比基体（4.27×10^{-5} A/cm^2）降低了 1 个数量级，其主要是由离子交换效应和氯离子在合金表面的竞争吸附所致。Scavetta 等[19]通过阴极还原的方法在硝酸镍和硝酸铝的溶液中将水滑石薄膜沉积在了铂电极上，并通过循环伏安法和交流阻抗法研究了在碱性溶液中不同还原时间和 Ni/Al 比对水滑石膜层电化学性能的影响。结果表明，随着还原时间的增加，沉积物会由 $Al(OH)_3$ 转变为类水滑石化合物。膜层的耐腐蚀性能主要是受电沉积时间的影响。

然而，LDH 膜的结构相对松散，腐蚀性阴离子仍容易与合金基体接触而引发局部腐蚀[20]。因此需要对制备的水滑石膜层进行改性处理，以进一步提高膜层的耐蚀性。在本研究中，为了使制备的水滑石膜层对基体具有更好的腐蚀防护作用，使用二苄基二硫代氨基甲酸锌（ZBEC）分子对水滑石膜层进行改性，探究了改性条件对水滑石膜层耐腐蚀性能的影响。

1　实 验

实验中所用材料为 1060 铝，其元素质量分数为 Al 99.6%，Si 0.25%，Cu 0.05%，Mg 0.03%，Zn 0.05%，Mn 0.03%，Ti 0.03%，V 0.05%，Fe 0.35%。

阳极氧化铝的制备：将铝片裁剪成 90 mm×50 mm ×0.3 mm 大小，放置在 45 ℃的 60 g/L Na_3PO_4 和 40 g/L Na_2CO_3 的混合溶液中进行碱洗，时间约 2 min。采用 40 g/L 的 HNO_3 进行酸洗处理，温度为室温，时间为 1 min。在 95 g/L H_2SO_4、10 g/L $C_2H_2O_4\cdot2H_2O$ 中进行阳极氧化，温度控制在 16~18 ℃，电流密度为 1.8 A/dm^2，阳极氧化时间为 40 min，使用石墨板作为阴极。

MgAl-LDH 膜层的制备：称取一定量 $Mg(NO_3)_2$ 溶解在硝酸铵的溶液中，使 Mg^{2+}与 NO_3^-摩尔比为 1:6，Mg^{2+}浓度为 0.1 mol/L，用氨水调节溶液 pH 为 9，把配制好的溶液倒入反应釜中，溶液占反应釜体积的 2/3，再将制备的阳极氧化铝裁剪成 25 mm× 50 mm，放入反应釜中，将反应釜密闭放入烘箱中，温度为 90 ℃，时间为 18 h。

ZBEC 改性水滑石膜层的制备：称取一定量的 ZBEC 试剂，溶入 N,N-二甲基乙酰胺溶液中，配制成一定浓度的溶液，将制备的 LDH 薄膜放入配制好的 ZBEC 溶液中，通过单因素实验，调节溶液的温度、静置时间、ZBEC 浓度来探究各因素对膜层耐蚀性能的影响。

（1）不同 ZBEC 浓度制备水滑石膜层

将配制好的 ZBEC 溶液放置在水浴中，保持温度恒定在 35 ℃，水滑石膜浸入时间为 15 min，配置溶液浓度分别为 0.01、0.02、0.03、0.04、0.05 mol/L，待时间结束，取出，干燥。

（2）不同温度制备水滑石膜层

将 ZBEC 溶液的浓度设定为 0.03 mol/L，水滑石浸入时间为 15 min，设置温度为 30、35、40、45、50 ℃，待时间结束，取出，干燥。

（3）不同时间制备水滑石膜层

将 ZBEC 溶液的浓度设定为 0.03 mol/L，温度设置为 45 ℃，浸入时间分别为 2、5、10、15、30 min，待时间结束，取出，干燥。

使用美国 Thermo Fisher 公司生产的高分辨扫描电镜（APREO S LOVAC）对制备的样品进行形貌表征，同时使用 SEM 附带的 X 射线能谱仪对试样表面的元素组成进行分析。采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Spectrum 100 红外光谱仪对制备的样品进行结构分析，测量波数范围为 450~4000 cm^{-1}。使用表面分析系统（Thermofisher Escalab Xi+）进行 XPS 测试。以 Al Kα 射线源（$h\nu$ = 1486.6 eV）和 500 μm 的光斑对样品进行表征，高分辨率光谱以 30 eV 的通过能量和 0.05 eV 的步长记录，通过将 C 1s 峰设置为 284.8 eV 来校正其他元素的结合能，然后进行峰拟合。采用上海辰华 CHI760E 电化学工作站对制备的试样进行电化学阻抗谱（EIS）测试。电化学测试采用了传统的三电极系统，饱和甘汞电极为参比电极，铂丝为辅助电极，涂层试样为工作电极。工作电极在 3.5% NaCl 电解液中浸泡 120 s，以开路电位为 Init-E 电位，进行 EIS 测试，测试频率为 10^5~10^{-2} Hz，振幅为 5 mV。

2　结果与讨论

2.1　改性条件对 LDH 膜层耐蚀性能的影响

2.1.1　ZBEC 浓度对 LDH 膜层耐蚀性能的影响

EIS 是研究腐蚀行为最有效的方法之一，通过 EIS 测试，表征了水滑石膜层和不同改性条件下水滑石膜层的腐蚀行为。图 1 为水滑石膜层改性前后的等效电路。图 2 是经过不同浓度 ZBEC 缓蚀剂分子改性后的水滑石膜层在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱。

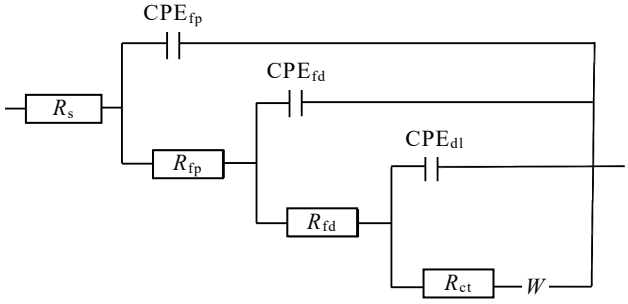

图 1　水滑石膜层等效电路

Fig.1 Equivalent circuit of hydrotalcite film

如图 1 所示，R_s 为溶液电阻，R_{fp} 为涂层的外层电阻，CPE_{fp} 为膜层和溶液界面处电容，R_{fd} 为膜层内层电阻，CPE_{fd} 为膜层内层电容，R_{ct} 为电荷转移电阻，CPE_{dl} 为界面外双电层电容，W 为扩散阻力。

从图 2a 可以看出经过 ZBEC 缓蚀剂改性后的水滑石膜层在高频处的容抗弧要比未改性的容抗弧要大，说明缓蚀剂在起始阶段就表现出了耐腐蚀特性，在中低频区未改性水滑石膜层呈略微弯曲的圆弧状，经过 ZBEC 改性后的膜层在中频区为斜向上的直线，并且阻值更大，说明随着腐蚀的进行腐蚀主要由扩散控制，直线的斜率越接近于 1 越近似于理想的扩散状态。

如图 2b，在相位角曲线中经过 ZBEC 改性和未改性的相位角曲线都表现为 3 个时间常数，并且经过 ZBEC 改性后的膜层相位角曲线都表现出了相似的变化特征，说明经过缓蚀剂修饰的膜层有着相同的腐蚀机制。经过缓蚀剂改性处理过的膜层，第 2 个时间常数出现的更早，这主要与缓蚀剂与膜层相互作用有关，当腐蚀介质渗入基体的时候，由于缓蚀剂的吸附作用，可以阻挡腐蚀介质通过膜层。

通过图 2c 可以看出，制备的膜层经过 ZBEC 改性处理后，在频率为 10^{-2} Hz 处的模值相比未经过处理的膜层拥有更高的阻抗模量，也进一步说明了经过缓蚀剂改性后膜层对铝合金基体具有更好的保护作用。从图 2d 模值曲线在低频处的放大图可以看出，缓蚀剂的浓度并非越高越好，只有浓度为 0.03 mol/L 时低频模值达到最大，随着浓度的不断升高，低频模值略有减小，这可能是由于缓蚀剂浓度太高，导致膜层表面 ZBEC 分子发生了无序吸附，所以缓蚀剂用量不能无限增加。

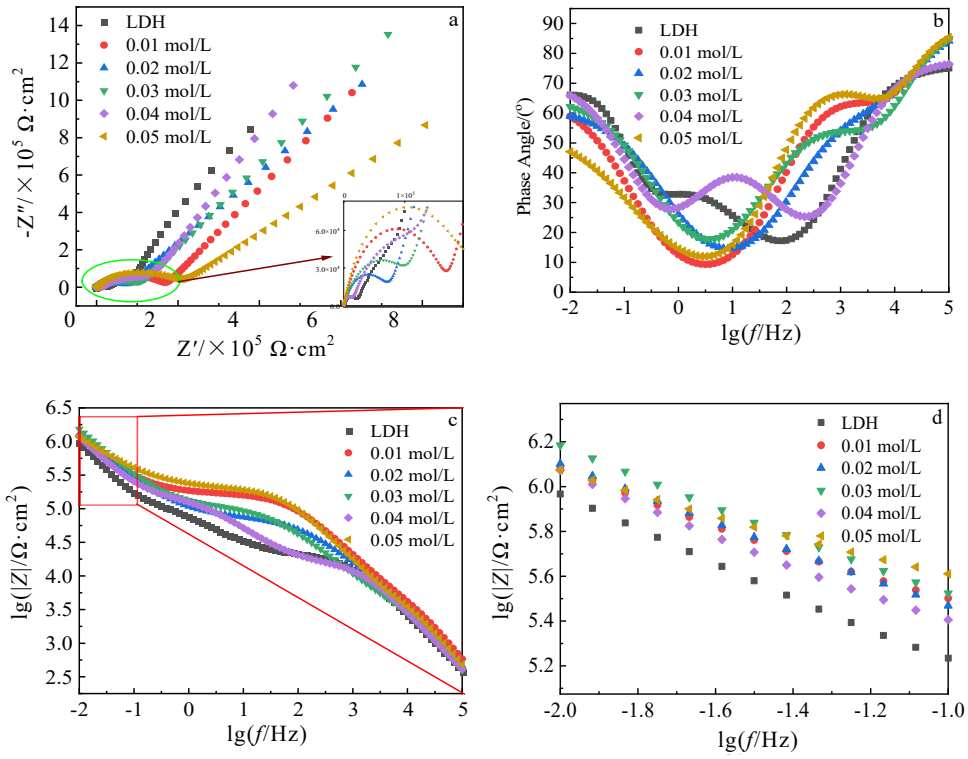

图 2　不同 ZBEC 浓度改性的 MgAl-LDH 膜层在 3.5%NaCl 溶液中的电化学交流阻抗谱

Fig.2　Electrochemical impedance spectra of different ZBEC concentration-modified MgAl-LDH coatings in 3.5%NaCl solution: (a) Nyquist plots, (b) phase angle diagram, and (c-d) modulus value of impedance

2.1.2　改性温度对 LDH 膜层耐蚀性能的影响

不同温度下经过 ZBEC 缓蚀剂分子改性后的膜层在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱如图 3 所示。从图 3a 可以看出，在不同温度下经过 ZBEC 改性后的膜层在高频区的容抗弧都比未改性的大，在低频都表现为扩散控制的腐蚀过程，当温度为 45 ℃时，阻抗达到最大值，并且斜率接近于 1，说明腐蚀介质在膜层中的扩散近似于理想的状态。

由图 3b 所示，对于经过缓蚀剂改性后的膜层起始相位角值要高于未改性的膜层，并且经过改性后的膜层，第 2 个时间常数相比于未改性的膜层出现得更早，说明缓蚀剂在膜层中的吸附阻挡了腐蚀介质对基体的腐蚀，并且膜层改性后的相位角曲线与未改性膜层不同，说明 ZBEC 分子作用于水滑石膜层改变了膜层的耐腐蚀机制。

在模值曲线的高频区可以看到（图 3c），改性和未改性膜层的斜率都接近于–1，并且改性膜层的斜率可以延伸到中频区，说明所有膜层都对腐蚀介质有一定的阻挡作用，但是用缓蚀剂改性后的膜层相比于未改性膜层具有更好的阻挡腐蚀介质的作用。如图 3d 低频模值的放大图所示，在不同的改性温度下经过缓蚀剂修饰后的低频阻抗模量都比未经过缓蚀剂改性的要高，并且不同改性温度下的低频阻抗值相差不大，说明温度对 ZBEC 缓蚀剂对水滑石膜层改性影响不是很大，但是 45 ℃下用缓蚀剂改性的膜层低频模值略高。

2.1.3　改性时间对 LDH 膜层耐蚀性能的影响

不同时间下经过 ZBEC 缓蚀剂分子改性后的膜层在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱如图 4 所示。

对于不同时间下经过 ZBEC 改性后的膜层比未改性膜层在高频区具有更大的容抗弧，说明在腐蚀的起始阶段改性膜层就具有比未改性膜层更好的耐腐蚀性能（图 4a）。在中低频区域，经过缓蚀剂改性后的膜层表现为比未改性膜层具有更大的阻抗值，并且都是斜向上的曲线，说明后期的腐蚀都是由溶液中腐蚀介质在膜层中的扩散引起的，当改性时间为 15 min 的时候，中低频斜率为 1，说明此时接近于理想的扩散控制状态，可以看出，此时阻抗值最大。

由图 4b 可知，经过缓蚀剂改性后的膜层相比于未改性的膜层第 2 个时间常数出现的更早，并且都出现在高频区，在相位角曲线中除了改性 2 min 的膜层外，其余相位角在高频处的初始值都高于未改性的膜层，但是所有经过改性的膜层的相位角曲线在不同时间下都表现为相同的演化特征，说明 ZBEC 缓蚀剂是作用于水滑石膜层的。

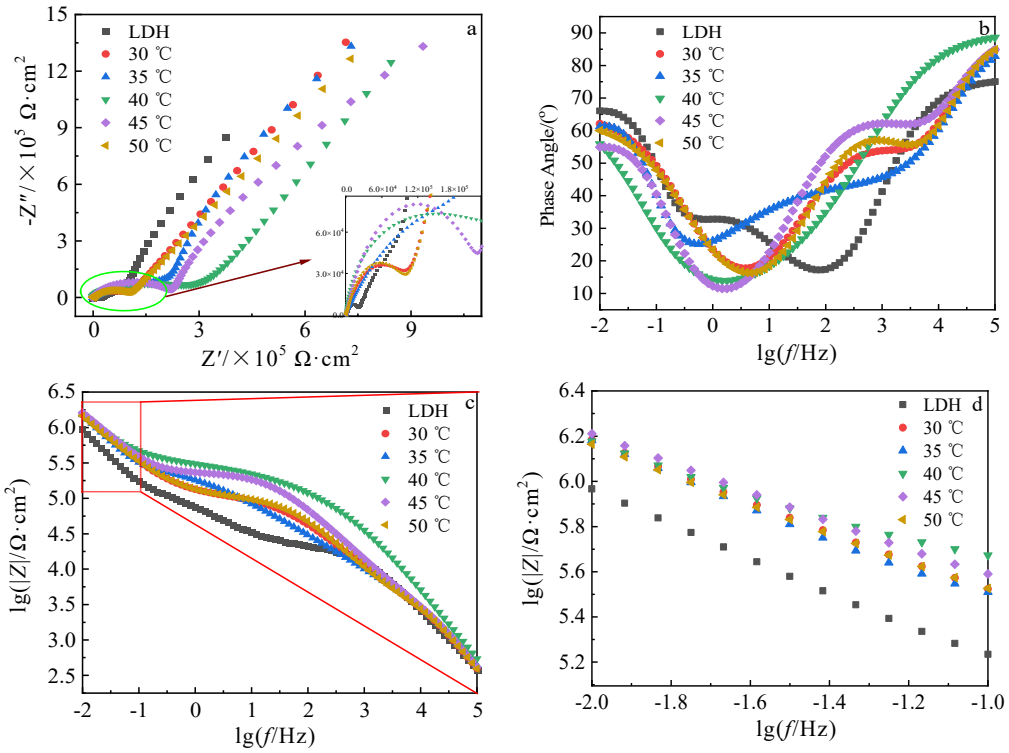

图 3　不同改性温度下 MgAl-LDH 膜层在 3.5%NaCl 溶液中的电化学交流阻抗谱

Fig.3　Electrochemical impedance spectra of MgAl-LDH film in 3.5%NaCl solution at different modification temperatures: (a) Nyquist plots, (b) phase angle diagram, and (c-d) modulus value of impedance

图 4c 显示了在 10^3~10^5 Hz 频率范围内，所有模值曲线都是斜向下接近于−1 的直线，这是因为在腐蚀的起始阶段膜层对腐蚀介质的阻挡作用，并且改性后的膜层在 10^2~10^5 Hz 范围内都是接近于−1 的直线，表现为比未改性膜层具有更好的阻挡腐蚀介质的作用。在 10^3 Hz 处，从相位角曲线可以看出，经过不同时间改性后的膜层的时间常数开始改变，对应于模值图中从 10^3 Hz 开始到低频范围，改性后的模值曲线都要高于未改性的膜层。在低频处，模值的大小可以反映膜层整体的耐蚀性能。如图 4d 低频模值放大图所示，随着改性时间的增加，模值逐渐增加，当改性时间为 15 min 的时候具有最大的模值，当改性时间继续增加到 30 min 时，低频处的模值几乎没有太大的变化，说明随着改性时间的增加，ZBEC 缓蚀剂分子不断与膜层作用，直至达到饱和的状态，之后随着改性时间的继续增加，其对耐蚀性的影响不是很明显。未经过 ZBEC 改性的膜层的低频模值约为 7.94×10^5 Ω·cm^2，经过改性后膜层的低频模值约为 1.995×10^6 Ω·cm^2，模值明显增加，说明改性膜层对基体的保护作用增强。

2.2　ZBEC 改性水滑石膜层的结构表征

2.2.1　改性膜层表面形貌和成分分析

为了进一步表征 ZBEC 改性对水滑石膜层表面形貌和元素组成的影响，对改性前后的水滑石膜层进行了微观形貌和成分表征，测试结果如图 5 所示。

图 5a 和图 5b 为改性前后的表面形貌，将水滑石膜层放入 ZBEC 溶液中进行改性后，水滑石膜层的表面形貌与未改性前一致，由大量弯曲交联且垂直于基体的纳米级薄片组成的鸟巢状结构仍然清晰可见，说明 ZBEC 在水滑石表面结合的过程中不会发生对水滑石膜层的溶解等重构现象，而是 ZBEC 分子中电负性较大的原子与水滑石膜发生了吸附作用。为进一步确认 ZBEC 对水滑石膜层的改性，对用 ZBEC 改性后的水滑石膜层进行了 EDS 分析。如图 5d 所示，EDS 测试结果表明，膜层中主要含有 C、N、O、Mg、Al、S、Zn 元素，通过比对未改性水滑石膜层的 EDS 能谱，ZBEC 交换后改性水滑石膜相比未改性水滑石膜层增加了 C 元素、S 元素和 Zn 元素，其中 Zn、S 元素是 ZBEC 分子的标志性元素，据此可以说明水滑石膜层表面有 ZBEC 分子的存在。该测试进一步说明 ZBEC 分子与水滑石层进行了结合。

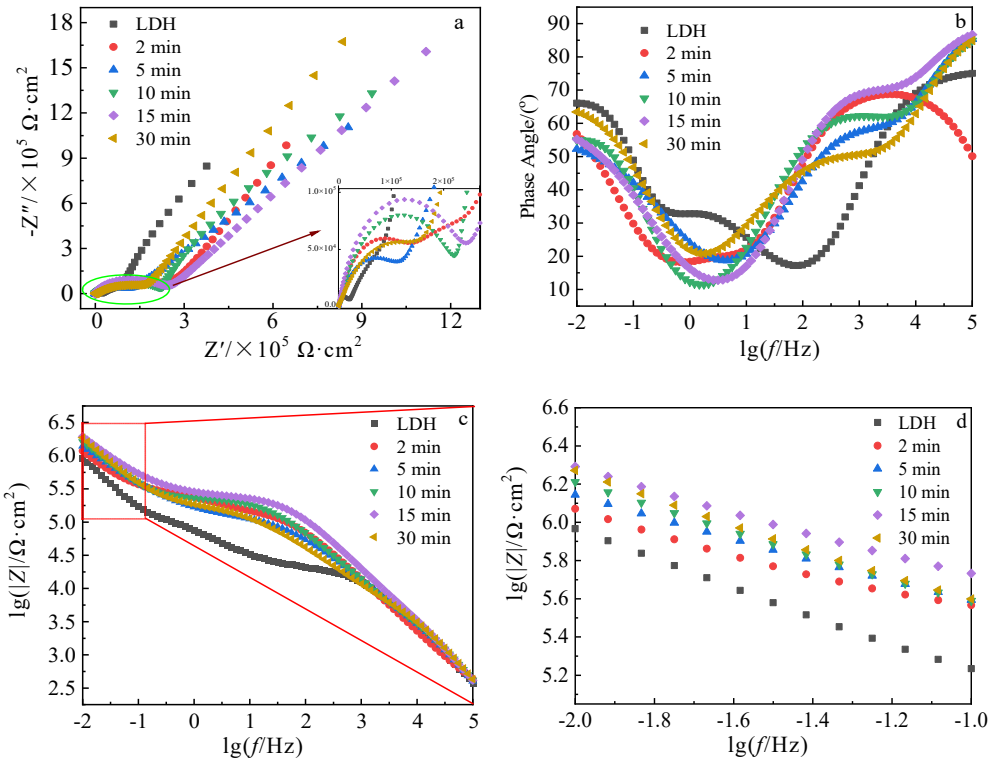

图 4　不同改性时间制备的 MgAl-LDH 膜层在 3.5%NaCl 溶液中的电化学交流阻抗谱

Fig.4　Electrochemical impedance spectra of MgAl-LDH films prepared for different modification time in 3.5% NaCl solution: (a) Nyquist plots, (b) phase angle diagram, and (c-d) modulus value of impedance

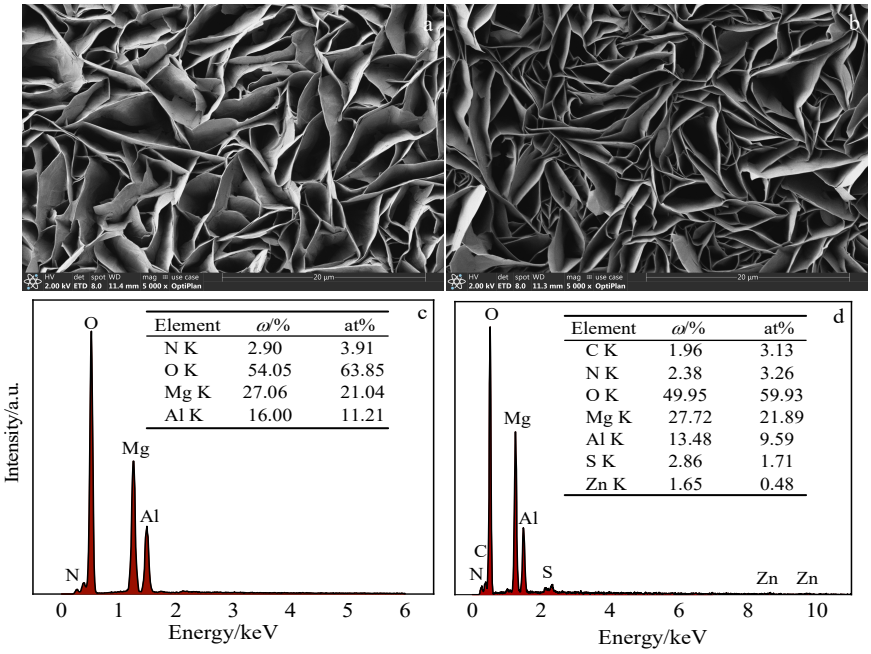

图 5　ZBEC 改性前后 MgAl-LDH 膜层的 SEM 形貌和 EDS 分析结果

Fig.5　SEM morphologies (a-b) and EDS analysis results (c-d) of MgAl-LDH film before (a-c) and after (b-d) ZBEC modification

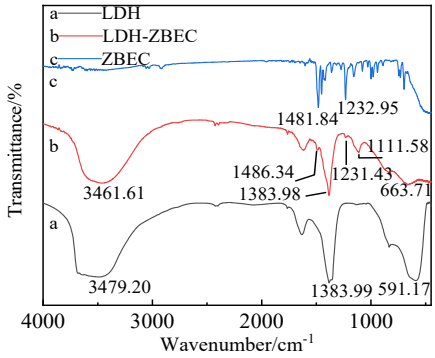

图 6　LDH 膜层、ZBEC 改性的 LDH 膜层与 ZBEC 粉末红外光谱

Fig.6　Infrared spectra of LDH coating, ZBEC-modified LDH coating and ZBEC powder

2.2.2　改性膜层红外光谱分析

图 6 为 LDH 膜层、ZBEC 改性的 LDH 膜层和 ZBEC 粉末的红外光谱图。

对比图 6 中 a 和 b 曲线可知，经过 ZBEC 改性后的水滑石膜层相比未改性的水滑石膜层在低波数区域有明显区别，相较于 a 曲线，b 曲线在 1486.34 cm^{-1} 处出现了吸收峰，该峰归属于 ZBEC 分子中的苯环骨架伸缩振动引起的吸收峰，而在 1231.43 cm^{-1} 处出现的吸收峰为 ZBEC 分子中 C=S 伸缩振动引起的吸收峰；1111.58 cm^{-1} 处出现的吸收峰归属于 C-N 伸缩振动引起的吸收峰，该键来源于 ZBEC 分子，但是相比 ZBEC 分子，其中 C-N 键的吸收峰向低波数移动，说明 N 原子与水滑石膜层发生了相互作用。对比图 6 中 a 和 b 曲线，可以看出经过 ZBEC 改性后的膜 Al-O 键的晶格振动峰出现在 663.71 cm^{-1} 处，相比未处理的水滑石膜层，改性后的水滑石膜层的吸收峰向高波数方向移动，可以认为是 ZBEC 分子与水滑石膜层结合后，其中电负性的基团对 Al-O 键的诱导效应，使其向高频方向移动。通过以上红外谱线分析，可以证明 ZBEC 分子对水滑石膜层进行了改性。

2.2.3　改性膜层 XPS 分析

为了进一步研究 ZBEC 分子修饰后水滑石膜层的元素成分，对用其处理后的镁铝水滑石薄膜进行了 XPS 测试，表征结果如图 7 所示。图 7a 为 XPS 全谱图，从全谱图中可以看出在膜层表面检测到 Mg 1s、Al 2p、O 1s、N 1s、C 1s、S 2p、Zn 2p 的谱峰，说明膜层主要由 C、N、O、S、Mg、Al、Zn 元素组成，其中 S、Zn 元素是 ZBEC 分子的特征元素。图 7b、图 7c、图 7d 和图 7e 分别为 ZBEC 分子修饰后 MgAl-LDH 膜层的 Mg 1s、Al 2p、O 1s、C 1s、S 2p、Zn 2p 的窄谱图。

如图 7b Mg 1s 光谱在 1303.9 eV 处仅显示 1 个峰，该峰归属于 Mg-O 的成键能，表明存在含镁氢氧化物。如图 7c，在 Al 的高分辨光谱中，Al 2p 峰位

于 74 eV，表明存在含铝氢氧化物，以上结果证实了镁铝氢氧化物的存在，但是镁铝氢氧化物结合能的数值都略有减小，出现该现象的原因是由于 ZBEC 分子中锌离子的作用，导致镁原子和铝原子周围的电子云密度降低，对电子的束缚作用减弱，导致结合能略有降低。如图 7g，在 Zn 2p 的高分辨光谱中，Zn $2p_{1/2}$ 和 Zn $2p_{3/2}$ 峰分别位于 1044.7 和 1021.4 eV，这 2 个峰对应于含锌氢氧化物，说明 ZBEC 分子中的锌离子和水滑石层板中的氧结合成键。

图 7d 为 C 1s 谱峰，主要由 4 个峰组成，结合能分别为 284.3、284.8、285.4、287.4 eV，其拟合峰分别归属于 ZBEC 分子中的 C-N 键、C-C 键、C-S 键和 C=S 键。在图 7e 中，O 1s 峰可以分为 2 个峰，结合能分别为 532.1 和 531.5 eV，分别对应于膜层上吸附的水分子和金属氢氧化物中的氧。图 7f 为 S 2p 谱峰，结合能为 168.7 和 162.7 eV，分别对应于 S=C 键和 S-C 键。因此，由 XPS 结果可知，ZBEC 分子对制备的 MgAl-LDH 膜层进行了改性。

2.3　ZBEC 改性水滑石膜层的耐腐蚀机制

通过 FT-IR、EDS 和 XPS 测试，证实了 ZBEC 分子与水滑石膜层进行了结合，并且通过模值测试图可以看出，经过 ZBEC 改性后的水滑石模值曲线相比未改性水滑石膜层的模值曲线在更宽的频率范围内斜率都接近于–1，充分说明了改性后的水滑石膜层对腐蚀介质的阻挡作用进一步增加。这主要是由于 ZBEC 作为有机分子吸附在水滑石膜层上，阻挡了腐蚀性氯离子的浸入，同时当有氯离子浸入时，水滑石膜层又起到了保护屏障的作用，膜层间的阴

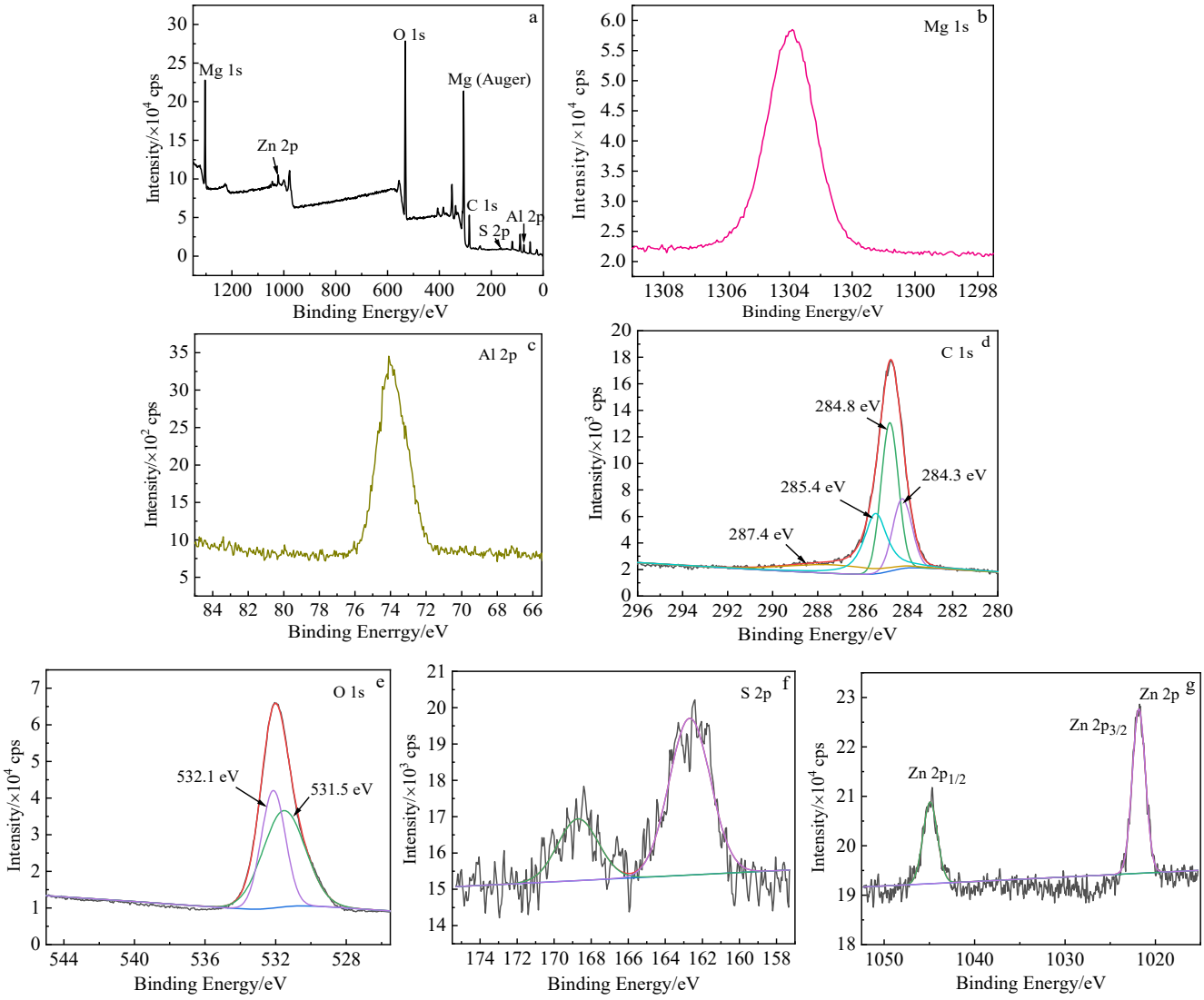

图 7　ZBEC 改性 MgAl-LDH 膜层的 XPS 光谱

Fig.7　XPS spectra of the ZBEC modified MgAl-LDH film: (a) general spectrum, (b) Mg 1s, (c) Al 2p, (d) C 1s, (e) O 1s, (f) S 2p, and (g) Zn 2p

离子与氯离子发生离子交换，进一步阻止腐蚀性离子的浸入。综上所述，ZBEC 改性水滑石膜层对提高基体的耐腐蚀性能起到了重要的作用。

3 结 论

1） ZBEC 分子可以成功地与 MgAl-LDH 膜层结合。

2）水滑石膜层经过 ZBEC 改性后可以进一步提高对基体的保护能力，当温度在 30~50 ℃之间时，改性温度对膜层耐蚀性影响较小。同等条件下随着缓蚀剂浓度的提高，改性时间的增加，改性膜层对铝合金的保护能力也增加，改性后水滑石膜层的 EIS 低频模值由约 7.94×10^5 Ω·cm^2 增加到约 1.995×10^6 Ω·cm^2。

参考文献　References

[1] Jia Xiangdong(贾向东), Zhao Yang(赵 阳), Xu Siqi(徐思齐). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(3): 963

[2] Lu Zhenyang(卢振洋), Gong Wentao(龚文韬), Chen Shujun(陈树君) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(4): 1267

[3] Zhang Fan, Örnek Cem, Nilsson Jan-Olov *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 164: 108 319

[4] Ghanbari S, Mahboubi F. *Materials & Design*[J], 2011, 32(4): 1859

[5] Saeedikhani M, Javidi M, Vafakhah S. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2017, 27(3): 711

[6] Yang Y, Kushima A, Han W Z *et al. Nano Letters*[J], 2018, 18(4): 2492

[7] Wen L, Wang Y M, Zhou Y *et al. Corrosion Science*[J], 2010, 52(8): 2687

[8] Zhou Kai(周 恺), Xie Faqin(谢发勤), Wu Xiangqing(吴向清) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(11): 3753

[9] Wu Xiaoquan(吴孝泉), Yan Hong(闫 洪), Xin Yong(辛勇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(8): 2574

[10] Zhu P, Ma Y, Li K *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 394: 125 852

[11] Guo L, Wu W, Zhou Y F *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2018, 34(9): 1455

[12] Zubair M, Daud M, McKay G *et al. Applied Clay Science*[J], 2017, 143: 279

[13] Shkirskiy V, Keil P, Hintze-Bruening H *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(45): 25 180

[14] Gu Z, Atherton J J, Xu Z P. *Chemical Communications*[J], 2015, 51(15): 3024

[15] Jiang L T, Chen J F, An Y *et al. Science of the Total Environment*[J], 2020, 745: 141 163

[16] Gong M, Li Y G, Wang H L *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2013, 135(23): 8452

[17] Zhang G, Wu L, Tang A T *et al. Corrosion Science*[J], 2018, 139: 370

[18] Zhang F, Zhang C L, Song L *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(10): 3498

[19] Scavetta E, Mignani A, Prandstraller D *et al. Chemistry of Materials*[J], 2007, 19(18): 4523

[20] Li Yingdong, Li Songmei, Zhang You *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 630: 29

Preparation and Modification of MgAl-LDH Film on Anodic Aluminum Oxide

Wang Zuokai[1], Qi Ziheng[1], Li Ziyu[2], Ying Lixia[1], Wu Ruizhi[1], Wang Zhideng[1], Wang Guixiang[2]

(1. College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

(2. Yantai Research Institute, Harbin Engineering University, Yantai 264006, China）

Abstract: In order to improve the corrosion resistance of aluminum alloy, a porous anodizing film was prepared on the surface of aluminum by anodizing method, and a magnesium-aluminum hydrotalcite (MgAl-LDH) with layered bimetallic structure was constructed on the surface by the in situ growth method using the anodic oxide film as the skeleton. For the first time, zinc dibenzyl dithiocarbamate (ZBEC) was used to modify the prepared MgAl-LDH film, and the morphology and composition of the modified MgAl-LDH film were studied by SEM, EDS, XPS and FT-IR, and the effects of ZBEC concentration, modification temperature and modification time on the corrosion resistance of the modified film were studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that the hydrotalcite film is a flaky staggered structure perpendicular to the surface of the matrix, the ZBEC molecule can successfully bind to the MgAl-LDH film, and the modified film has a good binding force. When the concentration of ZBEC modified solution is 0.03 mol/L, the temperature is 45 °C, and the time is 15 min, the EIS low-frequency modulus value of the modified film increases from about 7.94×10^5 Ω·cm^2 to 1.995×10^6 Ω·cm^2, indicating that the ZBEC modification improves the corrosion resistance of the MgAl-LDH film.

Key words: aluminum alloy; magnesium-aluminum hydrotalcite; corrosion resistance; corrosion inhibitors

Corresponding author: Wang Guixiang, Associate Professor, Yantai Research Institute, Harbin Engineering University, Yantai 264006, China P. R. China, E-mail: wangguixiang@hrbeu.edu.cn