

引用格式:张俊,赵景茂,邵磊,等.超重力法制备的 LDH 涂层对镁合金耐蚀性的提升作用[J].北京化工大学学报(自然科学版),2021,48(6):17–24.

ZHANG Jun, ZHAO JingMao, SHAO Lei, et al. Improvement effect of LDH coating prepared by the high gravity method on corrosion resistance of magnesium alloy[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2021,48(6):17–24.

超重力法制备的 LDH 涂层对镁合金耐蚀性的提升作用

张 俊¹ 赵景茂^{1*} 邵 磊² 师 凡¹ 杨秋祥¹

(北京化工大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘 要:采用超重力法在旋转填充床(RPB)中制备富马酸根与柠檬酸根复配插层的层状双氢氧化物(LDH)浆液,然后进行水热处理,在 AZ31 镁合金表面生长出富马酸根与柠檬酸根插层的 LDH 涂层。利用 X 射线衍射仪(XRD)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对 LDH 粉末进行表征,利用 X 射线光电子能谱仪(XPS)对 AZ31 镁合金表面的 LDH 涂层进行表征,结果证明成功制备出富马酸根与柠檬酸根插层的 LDH 涂层。使用场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察 LDH 涂层的外观形貌,通过电化学试验测试了生长 LDH 涂层的 AZ31 镁合金的耐腐蚀性能,结果表明,采用超重力法制备的含有富马酸根与柠檬酸根插层的 LDH 涂层表面生成完整、致密的覆盖层,几乎看不到簇立状的 LDH 片。与共沉淀法相比,使用超重力法制备的 LDH 涂层,其动电位极化曲线拟合出的腐蚀电位更大,腐蚀电流密度更小。在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 96 h 后,采用超重力法制备的含有富马酸根与柠檬酸根插层的 LDH 涂层的阻抗值 R_{ct} 为 $56.69 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$,大于仅浸泡 1 h 的采用共沉淀法制备的不含富马酸根与柠檬酸根插层的 LDH 涂层(R_{ct} 为 $49.45 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$),表明超重力法制备的 LDH 涂层表现出更好的耐腐蚀性。

关键词:镁合金;超重力;富马酸钠;柠檬酸钠;层状双氢氧化物;耐腐蚀性

中图分类号: TG174.4 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2021.06.003

引 言

镁合金是现有最轻的结构合金,具有卓越的机械强度和抗蠕变性^[1]。但是由于镁合金的易腐蚀性和热力学不稳定性,其应用受到限制,特别是在含有氯离子的海洋环境中^[2]。采用合适的表面处理技术可以有效提高镁合金的耐腐蚀性能,例如采用化学转化膜^[3]、阳极氧化^[4]、溶胶-凝胶^[5]和电化学电镀^[6]等技术。其中,在镁合金表面生成层状双氢氧化物(LDH)涂层是一种经济且有效的防腐蚀手段^[7]。LDH 是二维层状结构,由带正电荷的金属氢氧化物、层间带负电荷的阴离子以及水分子组成。层间的阴离子具有离子交换性,可捕获腐蚀性氯离子,也可插入不同的阴离子缓蚀剂,形成抑制剂嵌入

的 LDH 颗粒,从而进一步增强 LDH 涂层的耐腐蚀性^[8],因此 LDH 受到了人们的广泛关注^[9]。

超重力旋转填充床(RPB)可以通过旋转产生大于重力加速度的向心加速度,使得旋转中的物质处于超重力状态,强化粒子之间的扩散和传质过程^[10]。RPB 中相界面的快速更新使得相间传质速率比传统的搅拌釜式反应器(STR)高 1~3 个数量级,颗粒能够在微观均匀的环境下成核生长,其粒径更小且分布更窄^[11]。Kang 等^[12]利用 RPB 制备了平均粒径约为 6 nm 的透明度良好的单分散 CaCO_3 ,与 STR 相比,由 RPB 制备的产品具有更好的单分散性、更小的平均粒径和更窄的尺寸分布。Chen 等^[13]通过 RPB 获得了平均粒径约为 31 nm 的单分散 Mg-Al LDH 纳米颗粒,与 STR 相比,来自 RPB 的产物具有更小的粒径、更窄的尺寸分布和更高的透明度;更重要的是,反应时间从 20 min 显著缩短到 20 s,可以实现有效的连续制备。

目前,利用超重力技术已成功制备出很多性能优异的单分散纳米粒子,但是将超重力技术运用到

收稿日期:2021-07-15

第一作者:男,1997 年生,硕士生

* 通信联系人

E-mail: jingmaozhao@126.com

镁合金表面 LDH 涂层制备的研究尚未见报道。本文采用超重力法制备了富马酸根和柠檬酸根复配插层的 LDH 浆液,然后通过水热处理在 AZ31 镁合金表面生长出 LDH 涂层,并对 LDH 涂层进行了表征,通过电化学试验测试了生长 LDH 涂层的 AZ31 镁合金的耐腐蚀性能,以期对镁合金的防腐蚀提供新的思路和方法。

1 实验部分

1.1 实验材料

采用 AZ31 镁合金作为基体,其化学组成如表 1 所示。试样尺寸为 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 2\text{ mm}$,试样经砂纸打磨后,用蒸馏水洗涤,乙醇棉球擦试,吹干备用。六水合硝酸镁、九水合硝酸铝、氢氧化钠、富马酸钠和柠檬酸钠均为分析纯,北京市通广精细化工公司。

表 1 AZ31 镁合金的化学组成

Table 1 Chemical composition of AZ31 magnesium alloy

| 元素 | Al | Zn | Mn | Mg |
|--------|---------|-----------|------|----|
| 质量分数/% | 2.5 ~ 3 | 0.7 ~ 1.3 | >0.2 | 余量 |

1.2 LDH 涂层的制备

分别采用超重力法和普通共沉淀法制备 LDH,制备过程如图 1 所示。

1.2.1 超重力法

将 0.02 mol 六水合硝酸镁和 0.01 mol 九水合硝酸铝溶解在 50 mL 去离子水中,配成溶液 A。将适量氢氧化钠、 0.4 g 富马酸钠和 0.6 g 柠檬酸钠溶解在 50 mL 去离子水中,得到溶液 B。通过蠕动泵将溶液 A 和溶液 B 泵入自制的 RPB,其参数如表 2 所示。将液体出口与溶液 A 进口连接,形成循环,在气体进口通入氮气。当溶液 B 全部泵入 RPB 后,泵入 1 mol/L NaOH 溶液以调节 pH 为 10。从液体出口接取 LDH 浆液,将所得浆液移入衬有特氟龙的高压釜,该高压釜中装有抛光和脱脂的 AZ31 镁合金,然后将高压釜在 $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热 24 h 。取出镁合金样品,命名为 Mg-RPB-Cl,用蒸馏水冲洗并干燥,所得 LDH 粉末命名为 LDH-RPB-Cl。在溶液 B 中不添加富马酸钠和柠檬酸钠,其他处理过程与上述方法相同,得到的镁合金片命名为 Mg-RPB- NO_3^- ,对应的 LDH 粉末命名为 LDH-RPB- NO_3^- 。

1.2.2 普通共沉淀法

溶液 B 中不添加富马酸钠和柠檬酸钠,反应时将溶液 A 与 B 同时滴加到三颈烧瓶中,通入氮气,

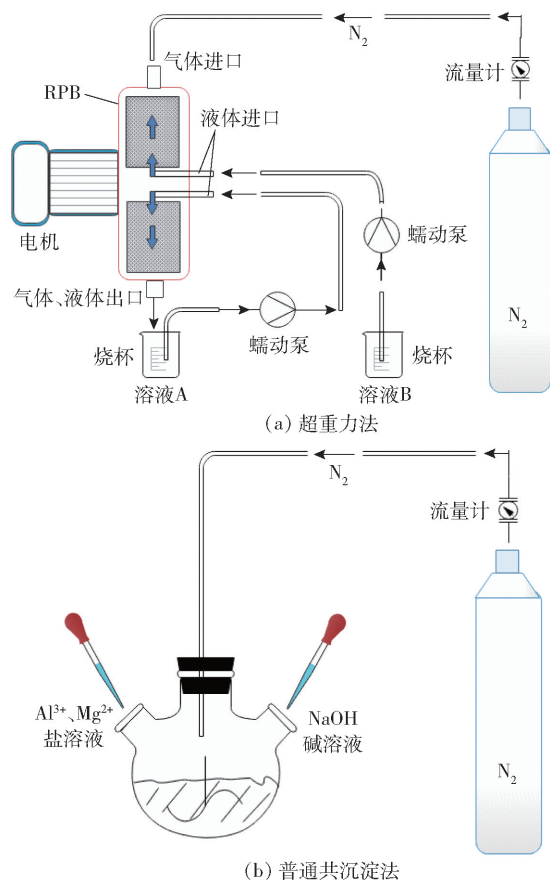


图 1 超重力法和普通共沉淀法制备 LDH 示意图

Fig. 1 Schematic diagram of LDH preparation by high gravity method and normal coprecipitation method

表 2 RPB 参数

Table 2 Parameters of RPB

| 参数 | 数值 |
|---|--------------------|
| 转子环层数 | 5 |
| 定子环层数 | 4 |
| 转子环内径/mm | 96, 82, 69, 54, 40 |
| 定子环内径/mm | 91, 77, 63, 49 |
| 腔体内径/mm | 120 |
| 转子转速/($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$) | 1 000 |
| 超重力因子 | 71.47 |

边滴加边搅拌,最后使用 1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 为 10,后续处理过程与 1.2.1 节相同,制备的镁合金片命名 Mg-NC- NO_3^- ,对应的 LDH 粉末命名为 LDH-NC- NO_3^- 。

1.3 表征方法

采用 X 射线衍射仪(XRD)(XRD-6000 型,日本岛津公司)测试样品的晶体结构, $\text{CuK}\alpha$ 辐射(波长为 0.15418 nm),扫描范围 $5^{\circ} \sim 40^{\circ}$,扫描速率为

10(°)/min,管电压 40 kV,管电流 40 mA;采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)(TENSOR27 型,德国布鲁克公司)测试样品的表面基团,扫描范围 4 000 ~ 400 cm⁻¹;采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)(Thermo Scientific K-Alpha 型,美国赛默飞世尔科技公司)分析表面成键情况;采用冷场发射扫描电子显微镜(FESEM)(HITACHI S-4700 型,日本日立公司)观察样品的微观形貌。

1.4 电化学测试

采用电化学工作站(Interface 1000 型,美国 Gamry 公司)进行电化学测试。使用三电极体系,以铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,AZ31 镁合金为工作电极(有效接触面积为 1 cm²),在 3.5%(质量分数)NaCl 溶液的腐蚀性电解质中进行测试。以开路电位(OCP)为基准,在 1 000 kHz ~ 0.05 Hz 的频率范围内进行电化学阻抗(EIS)测试。使用 Cview 软件拟合动电位极化曲线,确定腐蚀电流密度和其他电化学参数。使用 ZSimpWin 软件对 EIS 数据进行拟合并计算 EIS 参数。

2 结果与讨论

2.1 LDH 粉末的晶体结构

图 2 为 LDH-NC-NO₃⁻、LDH-RPB-NO₃⁻ 和 LDH-RPB-CI 的 XRD 谱图。由结果可知,所有的 LDH 粉末都有 3 个尖锐衍射峰,这是源自于 LDH 晶体结构的(003)、(006)、(009)晶面,表明共沉淀法和超重力法都成功合成了 LDH^[14-15]。根据 Bragg 定律,计算得到 LDH-NC-NO₃⁻ 的(003)晶面的间距为 0.88 nm。制备过程中引入富马酸钠和柠檬酸钠后,由于富马酸根和柠檬酸根插入 LDH 结构的层间,导致 LDH-RPB-CI 与 LDH-NC-NO₃⁻、LDH-RPB-NO₃⁻ 相比,(003)晶面的衍射峰向左移至 7.815°, (003)晶面的间距增加到 1.13 nm。富马酸根和柠檬酸根的离子半径比 NO₃⁻ 大,晶面间距的增大说明富马酸根和柠檬酸根成功置换进入 LDH 层间。

2.2 LDH 粉末的表面基团

图 3 为 LDH-NC-NO₃⁻ 和 LDH-RPB-CI 的 FT-IR 谱图。由结果可知,这两种 LDH 粉末都具有典型的双金属氢氧化物的红外特征吸收峰,分别在 3 469 cm⁻¹和 3 502 cm⁻¹处出现宽大的羟基和层间结

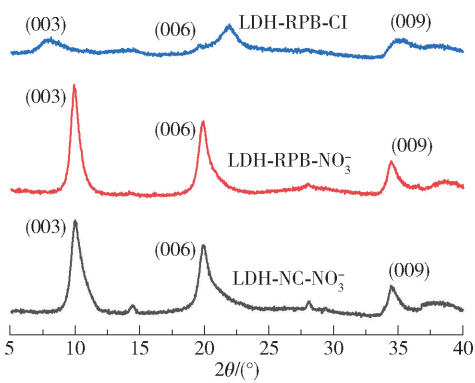


图 2 LDH-NC-NO₃⁻、LDH-RPB-NO₃⁻ 和 LDH-RPB-CI 的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of LDH-NC-NO₃⁻, LDH-RPB-NO₃⁻ and LDH-RPB-CI

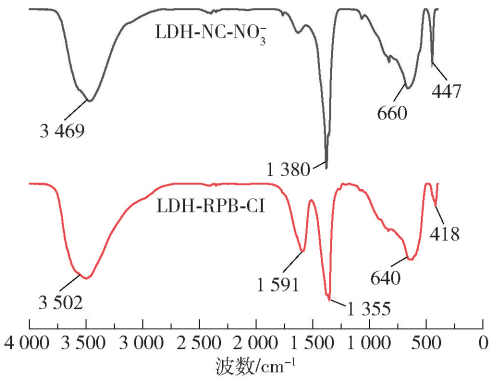


图 3 LDH-NC-NO₃⁻ 和 LDH-RPB-CI 的 FT-IR 谱图

Fig.3 FT-IR spectra of LDH-NC-NO₃⁻ and LDH-RPB-CI

晶水的氢键伸缩吸收带^[16-17]。LDH-NC-NO₃⁻ 在 1 380 cm⁻¹附近出现 NO₃⁻ 吸收峰^[18],LDH-RPB-CI 在 1 591 cm⁻¹和 1 355 cm⁻¹处出现的强峰是 C=O 伸缩振动特征峰,证明富马酸根和柠檬酸根成功取代 NO₃⁻,插入 LDH 间层。在 660、640、447、418 cm⁻¹处出现的吸收峰分别是 M-O、M-O-M、O-M-O(M 为 Mg、Al)的伸缩振动峰^[19-20]。

2.3 Mg-RPB-CI 的 XPS 表征结果

图 4 为 Mg-RPB-CI 的高分辨 XPS 谱图。可以看出,C 1s 在 289.88、288.38、286.48、285.78 eV 处的 4 个特定吸附峰分别归属于羧酸碳(O—C=O)、羰基碳(C=O)、C—O 键、C—C 键^[21]。值得一提的是,O 1s 在 533.88、533.08、532.38、531.38 eV 处的 4 个吸附峰分别对应于 Mg—O 键、羟基(—OH)、羰基碳(C=O)、Al—O 键^[22-23]。这些峰进一步证实了 Mg-RPB-CI 中含有富马酸根与柠檬酸根的含氧官能团。

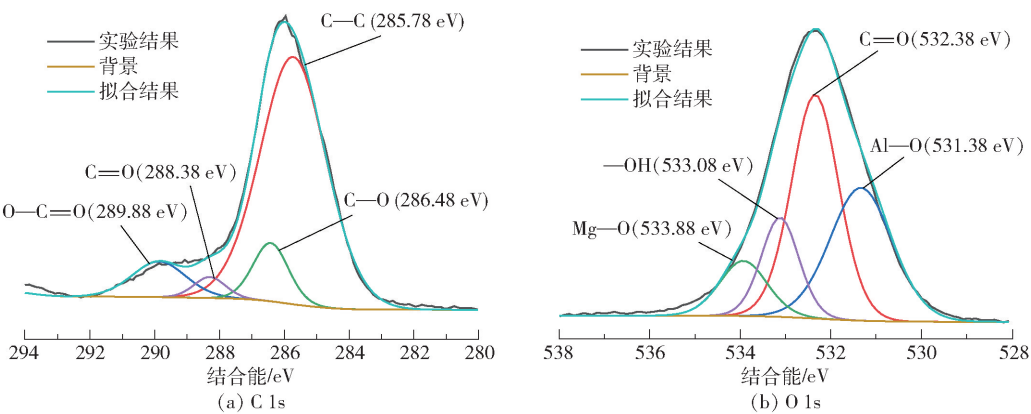


图4 Mg-RPB-Cl 的高分辨 XPS 谱图

Fig. 4 High resolution XPS spectra of Mg-RPB-Cl

2.4 LDH 涂层的微观形貌

图 5 为镁合金表面 3 种 LDH 涂层的 FESEM 图。可以看出,生成的 LDH 涂层分为两部分:底部簇立状的 LDH 片和顶部覆盖层的细小 LDH 颗粒。在没有添加富马酸根与柠檬酸根的两种 LDH 涂层 (Mg-NC-NO_3^- 和 Mg-RPB-NO_3^-) 中,簇立状的

LDH 片表面并没有全部生长覆盖层,仅有的覆盖部分十分粗糙,有很多孔洞。与 Mg-NC-NO_3^- 相比, Mg-RPB-NO_3^- 的簇立状 LDH 片更加细小、紧密,这是因为超重力法制备的 LDH 具有更小的粒径。在添加富马酸根与柠檬酸根后, Mg-RPB-Cl 表面几乎看不到簇立状的 LDH 片,而且覆盖层的 LDH

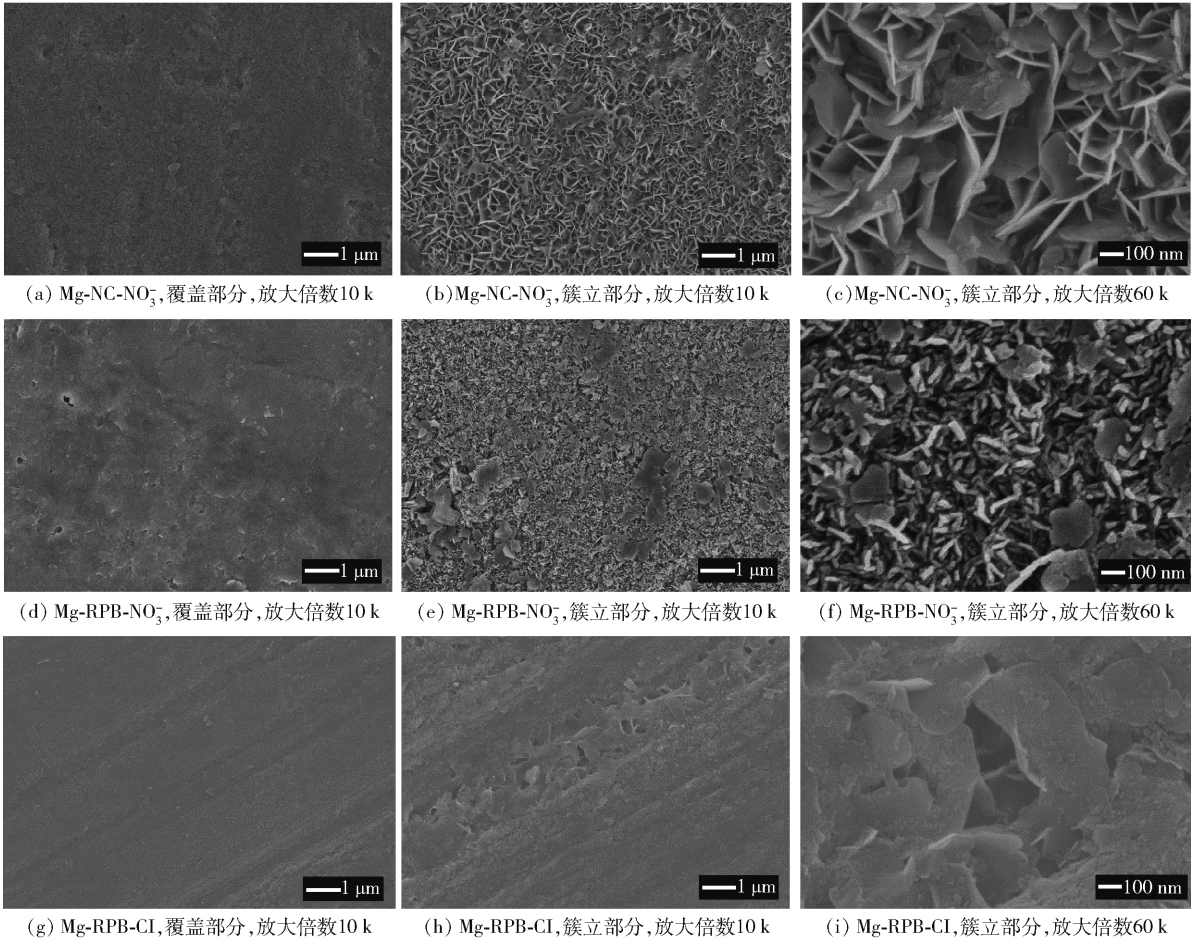


图5 Mg-NC-NO_3^- 、 Mg-RPB-NO_3^- 和 Mg-RPB-Cl 的 FESEM 图

Fig. 5 FESEM images of Mg-NC-NO_3^- , Mg-RPB-NO_3^- and Mg-RPB-Cl

生长得非常光滑、致密。这种现象可能是因为 LDH 片层中的富马酸根与柠檬酸根阴离子在释放后被吸附在了 LDH 表面,使得 LDH 之间的附着力更强,能在簇立状的 LDH 表面生长出致密的 LDH 覆盖层,从而起到良好的阻隔作用。

2.5 动电位极化曲线分析

图 6 为 AZ31 镁合金、Mg-NC-NO₃⁻、Mg-RPB-NO₃⁻ 和 Mg-RPB-Cl 的动电位极化曲线,表 3 列出了由动电位极化曲线拟合得到的电化学参数。由结果可知,腐蚀电位 E_{corr} 的大小顺序为:AZ31 镁合金 < Mg-NC-NO₃⁻ < Mg-RPB-NO₃⁻ < Mg-RPB-Cl,腐蚀电流密度 I_{corr} 的大小顺序为:AZ31 镁合金 > Mg-NC-NO₃⁻ > Mg-RPB-NO₃⁻ > Mg-RPB-Cl,其中, Mg-RPB-Cl 的腐蚀电位(-0.98 V)最大,腐蚀电流密度(2.79 nA/cm²)最小,结果表明 Mg-RPB-Cl 涂层具有最佳的耐腐蚀性。分析其原因为,当 Mg-RPB-Cl 与 3.5% NaCl 溶液接触时,顶部致密的 LDH 覆盖层对腐蚀性介质起到了一定的阻隔作用,当 Cl⁻ 突破覆盖层后会继续与簇立状 LDH 接触,由于 LDH 具有离子交换能力,Cl⁻ 被吸附,同时缓蚀剂离子被释放出来^[24]。富马酸根与柠檬酸根具有良好的缓蚀作用^[25],它们在 LDH 涂层表面形成扩散层,与 Cl⁻ 竞争吸附,进一步防止 Cl⁻ 与镁基体接触,从而 Mg-RPB-Cl 表现出良好的耐腐蚀性。

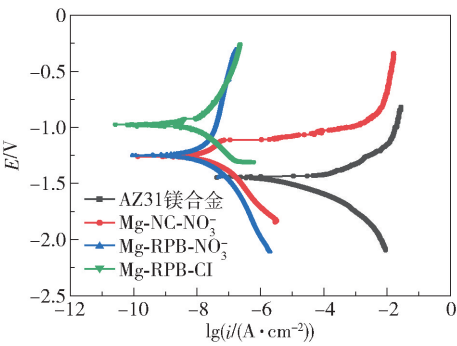


图 6 AZ31 镁合金、Mg-NC-NO₃⁻、Mg-RPB-NO₃⁻ 和 Mg-RPB-Cl 的动电位极化曲线

Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of AZ31 magnesium alloy, Mg-NC-NO₃⁻, Mg-RPB-NO₃⁻ and Mg-RPB-Cl

2.6 电化学阻抗分析

图 7 为 Mg-RPB-Cl 和 Mg-NC-NO₃⁻ 在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的 EIS 谱图。利用 ZSimpWin 软件选择等效电路对 EIS 数据进行拟合,所得的腐蚀模型和等效电路如图 8 所示。对 EIS 曲

表 3 动电位极化曲线的拟合参数

Table 3 Fitting parameters of potentiodynamic polarization curves

| 样品 | $E_{\text{corr}}^{\text{a)}}$ / V | $I_{\text{corr}}^{\text{b)}}$ / (nA·cm ⁻²) | $\beta_{\text{a}}^{\text{c)}}$ / (mV·dec ⁻¹) | $\beta_{\text{c}}^{\text{d)}}$ / (mV·dec ⁻¹) |
|-------------------------------------|-----------------------------------|--|--|--|
| AZ31 镁合金 | -1.45 | 433.01 | 16.39 | 34.45 |
| Mg-NC-NO ₃ ⁻ | -1.26 | 12.75 | 119.34 | 101.32 |
| Mg-RPB-NO ₃ ⁻ | -1.24 | 8.16 | 140.35 | 121.66 |
| Mg-RPB-Cl | -0.98 | 2.79 | 185.36 | 81.07 |

a—腐蚀电位;b—腐蚀电流密度;c—阳极斜率;d—阴极斜率。

线拟合得到的 EIS 参数如表 4 所示,其中, R_s 表示溶液电阻, R_{ct} 表示 AZ31 镁合金与 3.5% NaCl 溶液之间界面的电荷转移电阻, R_p 表示电解质渗入 LDH 涂层引起的微孔电阻, Q_c 表示 LDH 涂层与 3.5% NaCl 溶液之间的双电层电容, Q_{dl} 表示 AZ31 镁合金与 3.5% NaCl 溶液之间的双电层电容, W 表示扩散电阻。由结果可知,在浸泡 96 h 后,Mg-RPB-Cl 的阻抗值 R_{ct} 为 56.69 kΩ·cm²,大于仅浸泡 1 h 的 Mg-NC-NO₃⁻ 的阻抗值(49.45 kΩ·cm²)。结果表明 Mg-RPB-Cl 比 Mg-NC-NO₃⁻ 表现出更好的耐腐蚀性。

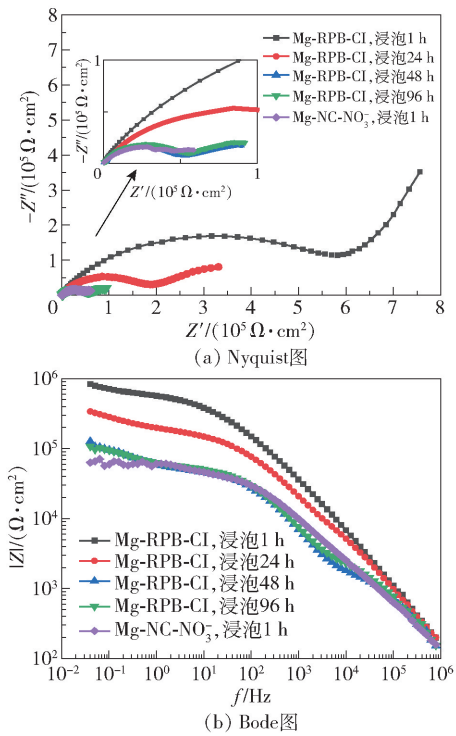


图 7 Mg-RPB-Cl 和 Mg-NC-NO₃⁻ 在 3.5% NaCl 溶液中浸泡不同时间的 EIS 谱图

Fig.7 EIS of Mg-RPB-Cl and Mg-NC-NO₃⁻ after soaking in 3.5% NaCl solution for different times

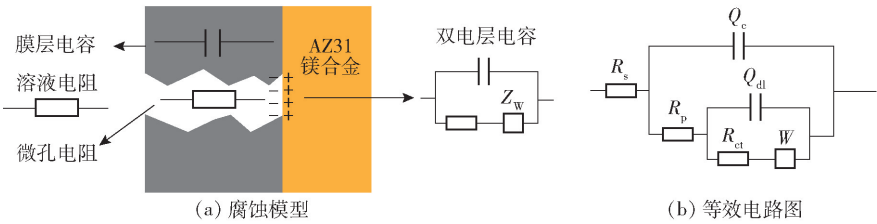


图 8 腐蚀模型和等效电路图

Fig. 8 Corrosion model and equivalent circuit diagram

表 4 EIS 拟合参数

Table 4 Fitting parameters of EIS

| 样品 | 浸泡时间/ h | $R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | $\text{CPE}^{\text{a})} (Q_c)$ | | $R_p/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | $\text{CPE}^{\text{a})} (Q_{dl})$ | | $R_{ct}/$ ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) | $W/$ ($\mu\Omega^{-1} \cdot \text{s}^{-1/2}$) |
|------------------------------------|------------|--|--|-----------------|--|--|-----------------|---|--|
| | | | $Y_0^{\text{b})}/$ ($\text{n}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$) | $n^{\text{c})}$ | | $Y_0^{\text{b})}/$ ($\text{n}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$) | $n^{\text{c})}$ | | |
| Mg-RPB-Cl | 1 | 32.51 | 93.81 | 0.61 | 20.96 | 2.7 | 0.93 | 573.60 | 5.28 |
| | 24 | 55.10 | 10.31 | 0.86 | 6360 | 152.4 | 0.61 | 184.20 | 12.24 |
| | 48 | 99.80 | 1.37 | 1 | 1174 | 179.4 | 0.76 | 51.23 | 34.64 |
| | 96 | 41.25 | 1.36 | 1 | 1371 | 234.8 | 0.72 | 56.69 | 34.13 |
| Mg-NC-NO ₃ ⁻ | 1 | 61.71 | 3.21 | 0.94 | 979.30 | 134.3 | 0.82 | 49.45 | 17.67 |

a—常相位角元件;b—导纳;c—弥散系数。

3 结论

(1)FESEM 结果表明,在没有添加富马酸根与柠檬酸根插层时,采用超重力法与普通共沉淀法在 AZ31 镁合金表面制备的 LDH 涂层都没有生成致密的覆盖层,可以观察到簇立状的 LDH 片;与共沉淀法相比,使用超重力法制备的 LDH 涂层中簇立状的 LDH 片更加细小、紧密。在添加富马酸根与柠檬酸根插层时,采用超重力法制备的 LDH 涂层表面生成完整、致密的覆盖层,几乎看不到簇立状的 LDH 片。

(2)电化学试验结果表明,与共沉淀法相比,使用超重力法制备的 LDH 涂层,其动电位极化曲线拟合出的腐蚀电位更大,腐蚀电流密度更小,表现出更好的耐腐蚀性。在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 96 h 后, Mg-RPB-Cl 的阻抗值 R_{ct} 大于仅浸泡 1 h 的 Mg-NC-NO₃⁻ 的阻抗值,表明超重力法制备的 LDH 涂层表现出更好的耐腐蚀性。

参考文献:

[1] QIU Z M, ZHANG F, CHU J T, et al. Corrosion resistance and hydrophobicity of myristic acid modified Mg-Al LDH/Mg(OH)₂ steam coating on magnesium alloy AZ31 [J]. Frontiers of Materials Science, 2020, 14(1): 96-107.

[2] 张世艳, 张伦武, 魏小琴, 等. 模拟海洋环境中 Ni-Co

合金镀层对 AZ91D 镁合金的腐蚀防护研究[J]. 表面技术, 2017, 46(9): 229-234.

ZHANG S Y, ZHANG L W, WEI X Q, et al. Corrosion resistance of Ni-Co alloy coating prepared on AZ91D magnesium alloy in simulated marine environment [J]. Surface Technology, 2017, 46(9): 229-234. (in Chinese)

[3] 曾纪勇, 郭兴伍, 郭嘉成, 等. 镁合金表面新型高耐蚀性植酸化学转化膜的制备[J]. 表面技术, 2019, 48(10): 230-237.

ZENG J Y, GUO X W, GUO J C, et al. Preparation of new phytic acid chemical conversion coating with excellent corrosion resistance on magnesium alloys [J]. Surface Technology, 2019, 48(10): 230-237. (in Chinese)

[4] 张新宇, 唐聿明, 赵旭辉, 等. 硬脂酸添加剂对 AZ91D 镁合金阳极氧化膜耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(2): 220-226.

ZHANG X Y, TANG Y M, ZHAO X H, et al. Effect of stearic acid additive on corrosion resistance of anodized film on AZ91D magnesium alloy [J]. Surface Technology, 2020, 49(2): 220-226. (in Chinese)

[5] 张新芳, 欧孝通, 刘雷, 等. 镁合金表面无机-有机杂化硅膜的制备及其防护性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2017, 37(5): 435-443.

ZHANG X F, OU X T, LIU L, et al. Preparation and protective properties of inorganic-organic hybrid silane-

- coatings on Mg-alloy AZ31 [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2017, 37(5): 435 – 443. (in Chinese)
- [6] 张晓敏, 张金玲, 于彦冲, 等. 沉积时间对镀铝层 AZ31 镁合金耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(10): 251 – 257.
- ZHANG X M, ZHANG J L, YU Y C, et al. Effect of deposition time on corrosion resistance of Al-coated AZ31 magnesium alloy [J]. Surface Technology, 2019, 48(10): 251 – 257. (in Chinese)
- [7] ASL V Z, ZHAO J M, ANJUM M J, et al. The effect of cerium cation on the microstructure and anti-corrosion performance of LDH conversion coatings on AZ31 magnesium alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 821: 153248.
- [8] 朱占勃, 张晨, 赵景茂. WO_4^{2-} 插层的 Zn-Al 层状双氢氧化物对水性涂料防腐性能的提升[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2021, 48(3): 9 – 16.
- ZHU Z B, ZHANG C, ZHAO J M. Improvement of the anticorrosion performance of waterborne coatings by WO_4^{2-} intercalated Zn-Al layered double hydroxides[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2021, 48(3): 9 – 16. (in Chinese)
- [9] 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, 2021, 31(2): 298 – 309.
- XU H X, SUN J L, LI S Y, et al. Effect of hydrothermal reaction temperature on structure and corrosion resistance of CaAl-LDH film on AZ31 magnesium alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(2): 298 – 309. (in Chinese)
- [10] QI G S, REN H Y, FAN H L, et al. Preparation of CoFe_2O_4 nanoparticles based on high-gravity technology and application for the removal of lead[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2019, 147: 520 – 528.
- [11] FAN H L, ZHOU S F, JIAO W Z, et al. Removal of heavy metal ions by magnetic chitosan nanoparticles prepared continuously via high-gravity reactive precipitation method[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 174: 1192 – 1200.
- [12] KANG F, WANG D, PU Y, et al. Efficient preparation of monodisperse CaCO_3 nanoparticles as overbased nano-detergents in a high-gravity rotating packed bed reactor [J]. Powder Technology, 2018, 325: 405 – 411.
- [13] CHEN B, SUN Q, WANG D, et al. High-gravity-assisted synthesis of surfactant-free transparent dispersions of monodispersed MgAl-LDH nanoparticles[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(7): 2960 – 2967.
- [14] ZHELDUKOVICH M L, POZNYAK S K, RODRIGUES L M, et al. Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor[J]. Corrosion Science, 2010, 52: 602 – 611.
- [15] TEDIM J, KUZNETSOVA A, SALAK A N, et al. Zn-Al layered double hydroxides as chloride nanotraps in active protective coatings [J]. Corrosion Science, 2012, 55: 1 – 4.
- [16] LI W H, LIU A, TIAN H W, et al. Controlled release of nitrate and molybdate intercalated in Zn-Al-layered double hydroxide nanocontainers towards marine anticorrosion applications [J]. Colloid and Interface Science Communications, 2018, 24: 18 – 23.
- [17] LI D D, WANG F Y, YU X, et al. Anticorrosion organic coating with layered double hydroxide loaded with corrosion inhibitor of tungstate[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 71(3): 302 – 309.
- [18] CHHETRI S, SAMANTA P, MURMU N C, et al. Anticorrosion properties of epoxy composite coating reinforced by molybdate-intercalated functionalized layered double hydroxide [J]. Journal of Composites Science, 2019, 3(1): 11.
- [19] YAN H J, WANG J H, ZHANG Y, et al. Preparation and inhibition properties of molybdate intercalated ZnAlCe layered double hydroxide[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 678: 171 – 178.
- [20] HANG T T X, TRUC T A, DUONG N T, et al. Layered double hydroxides as containers of inhibitors in organic coatings for corrosion protection of carbon steel[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 74(2): 343 – 348.
- [21] 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.
- [22] ZONG P F, SHAO M, CAO D L, et al. Synthesis of potential Ca-Mg-Al layered double hydroxides coated graphene oxide composites for simultaneous uptake of europium and fulvic acid from wastewater systems[J]. Environmental Research, 2021, 196: 110375.
- [23] KUMARI P, PAL B, DAS R K. Superior adsorptive removal of eco-toxic drug diclofenac sodium by Zn-Al LDH- $\alpha\text{Bi}_2\text{O}_3$ layer double hydroxide composites [J]. Applied Clay Science, 2021, 208(1): 106119.
- [24] SHKIRSKIY V, KEIL P, HINTZE-BRUENING H, et al.

Factors affecting MoO_4^{2-} inhibitor release from Zn_2Al based layered double hydroxide and their implication in protecting hot dip galvanized steel by means of organic coatings[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015,

7(45): 25180–25192.

[25] LAMAKA S V, VAGHEFINAZARI B, DI M, et al. Comprehensive screening of Mg corrosion inhibitors[J]. Corrosion Science, 2017, 128: 224–240.

Improvement effect of LDH coating prepared by the high gravity method on corrosion resistance of magnesium alloy

ZHANG Jun¹ ZHAO JingMao^{1*} SHAO Lei² SHI Fan¹ YANG QiuXiang¹

(1. College of Materials Science and Engineering; 2. Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Slurries of layered double hydroxides (LDH) intercalated with fumarate and citrate anions have been prepared in a rotating packed bed (RPB) using a high gravity method. After hydrothermal treatment, a LDH coating intercalated with fumarate and citrate anions was grown on the surface of AZ31 magnesium alloy. The LDH powder was characterized by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and the LDH coating on AZ31 magnesium alloy was characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results showed that the LDH coating intercalated with fumarate and citrate anions was successfully prepared. The appearance of the LDH coating was observed by field emission scanning electron microscopy (FESEM), and the corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy with the LDH coating was measured by electrochemical tests. The results show that a complete and dense covering layer was formed on the metal surface using the LDH coating intercalated with fumarate and citrate anions prepared by the high gravity method, and very few cluster-like LDH sheets were observed. Fitting of the potentiodynamic polarization curve shows that compared with the conventional co-precipitation method, the LDH coating prepared by the high gravity method has larger corrosion potential and smaller corrosion current density. After soaking in 3.5% NaCl solution for 96 h, the impedance value R_{ct} of LDH coating intercalated with fumarate and citrate anions prepared by the high gravity method is $56.69 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, which is higher than that for an LDH coating without intercalated fumarate and citrate anions prepared by the co-precipitation method after soaking for only 1 h (R_{ct} is $49.45 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$). The results confirm that the LDH coating prepared by the high gravity method shows better corrosion resistance.

Key words: magnesium alloy; high gravity; sodium fumarate; sodium citrate; layered double hydroxides; corrosion resistance

(责任编辑:于少云)