

水热反应温度对 LA103Z 镁锂合金表面 MAO/LDH 复合膜层微观组织及耐蚀性的影响

张菊梅, 段鑫, 王凯, 张阳, 蔡辉

(西安科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710054)

摘要: **目的** 研究层状双金属氢氧化物 (LDH) 形成的水热反应机理, 以及水热反应温度对 LA103Z 镁锂合金表面 MAO/LDH 复合膜层微观组织及耐蚀性的影响。**方法** 保持水热反应时间为 18 h, 改变水热反应温度, 在微弧氧化陶瓷层 (MAO) 表面制备 LDH 膜层。将制得的 Mg-Al LDH/MAO 复合膜层置于 3.5%NaCl 溶液中, 进行浸泡和析氢实验, 使用 XRD、SEM、EDS 等测试手段对腐蚀前后的膜层进行表征。**结果** 不同水热反应温度下, 均能在 MAO 陶瓷层表面形成细小针状结构, 经 XRD 分析得到了 LDH 的特征衍射峰。在 80、90、100 °C 条件下制备的 LDH 膜层, 表面均匀, 截面结构致密, 而在 120 °C 条件下制备的 LDH 膜层, 表面针状组织尺寸更为粗大, 分布更为密集, 但截面疏松。析氢实验中, 在不同水热反应温度下, 膜层析氢曲线的斜率由小到大依次为: 80 °C \approx 90 °C < 100 °C < 120 °C < LA103Z 基体。其中, 80、90、100 °C 条件下制备的 LDH 膜层在浸泡 8 d 后, 析氢量不足 50 mL, 远低于 120 °C 条件下制备的膜层 (析氢量为 150 mL)。**结论** 水热反应过程中, 首先在 MAO 陶瓷层表面形成 Mg(OH)₂, 随后溶液中的 Al³⁺ 取代部分 Mg(OH)₂ 中的 Mg²⁺, 形成 LDH, 最终生长成 LDH 膜层。在一定温度范围内, 随制备温度的降低, Mg-Al LDH/MAO 复合膜层的耐蚀性能逐渐增强, 这与其表面及截面的微观结构密切相关。

关键词: LA103Z 镁锂合金; 微弧氧化; LDH; 水热温度; 成膜机理; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)05-0261-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.05.029

Effect of Hydrothermal Temperature on Microstructure and Corrosion Behavior of MAO/LDH Composite Coatings on LA103Z Mg-Li Alloy

ZHANG Ju-mei, DUAN Xin, WANG Kai, ZHANG Yang, CAI Hui

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science & Technology, Xi'an 710054, China)

ABSTRACT: In order to study the hydrothermal reaction mechanism of layered double hydroxides (LDH) and the effect of hydrothermal treatment temperature on the microstructure and corrosion resistance of MAO/LDH composite coating, hydrothermal

收稿日期: 2020-04-02; 修订日期: 2020-08-31

Received: 2020-04-02; Revised: 2020-08-31

基金项目: 陕西省教育厅专项科研计划项目 (14JK1465); 2019 年陕西省大学生创新创业训练计划项目 (S201910704049)

Fund: Supported by Special Scientific Research Program Founded by Shaanxi Provincial Education Department (14JK1465), 2019 College Students Innovation and Entrepreneurship Training Program of Shaanxi Province (S201910704049)

作者简介: 张菊梅 (1978—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为轻合金表面腐蚀与防护、表面工程等。邮箱: feiyue-zjm@163.com

Biography: ZHANG Ju-mei (1978—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: corrosion and protection of light alloy, surface engineering, etc. E-mail: feiyue-zjm@163.com

引文格式: 张菊梅, 段鑫, 王凯, 等. 水热反应温度对 LA103Z 镁锂合金表面 MAO/LDH 复合膜层微观组织及耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 261-268.

ZHANG Ju-mei, DUAN Xin, WANG Kai, et al. Effect of hydrothermal temperature on microstructure and corrosion behavior of MAO/LDH composite coatings on LA103Z Mg-Li alloy[J]. Surface technology, 2021, 50(5): 261-268.

treatment temperature was changed, while hydrothermal time was maintained at 18 hours, and LDH were prepared on the surface of the MAO ceramic layer of LA103Z Mg-Li alloy. Then immersion experiment and hydrogen evolution experiment were carried out in a 3.5% NaCl solution. The composite coating was characterized by XRD, SEM, and EDS. After the hydrothermal treatment, fine texture structures can be formed on the surface of MAO coating at different hydrothermal temperatures. Through XRD analysis, the characteristic peaks of LDH were found. The surface of LDH coating prepared at 80 °C, 90 °C and 100 °C was uniform and cross-section structure was dense. The size of texture structure of LDH coating prepared at 120 °C was coarser, and the surface was more densely, but cross section was fluffy. In the hydrogen evolution experiment, the slopes of hydrogen evolution curves of the composite coating at different hydrothermal temperatures showed 80 °C \approx 90 °C < 100 °C < 120 °C < LA103Z substrate. Among them, the amount of hydrogen evolution of the LDH coating prepared at 80 °C, 90 °C and 100 °C for 8 days was less than 50 mL, which was much lower than 150 mL of 120 °C. The results show that during the hydrothermal treatment, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ is first formed on the surface of MAO ceramic layer, then Al^{3+} in the solution replaces the position of Mg^{2+} in $\text{Mg}(\text{OH})_2$ to form LDH, and finally grows into LDH coating. Within a certain temperature range, the corrosion resistance of Mg-Al LDH/MAO composite coating is gradually enhanced with the decrease of preparation temperature, which is closely related to its microstructure.

KEY WORDS: LA103Z Mg-Li alloy; micro-arc oxidation; LDH; hydrothermal treatment temperature; film-forming mechanism; corrosion resistance

镁锂合金是最轻的合金,密度在 1.35~1.65 g/cm³,具有比强度高、弹性模量低、降噪减震性能好、电磁屏蔽性能优越、导热性好等特点,同时还有良好的切削加工性能^[1-3]。镁锂合金优异的综合性能使其成为航天航空、兵器工业、汽车、3C 产业、医疗产品等领域的理想结构材料之一^[4-6]。然而,镁锂合金组成元素的化学性质活泼,耐腐蚀性能极差^[7-9],这严重限制了其发展和应用。在诸多表面防护措施中,微弧氧化技术优势突出,且制备的 MAO 膜层综合性能优异^[10-11],但 MAO 膜层表面存在许多孔隙和微裂纹,防腐能力无法得到进一步提升^[12]。

研究发现,在 MAO 陶瓷层表面制备一层其他薄膜,可以达到封堵微弧氧化孔洞的目的,能有效提高单层 MAO 陶瓷层的耐腐蚀性能。目前,国内外对于微弧氧化膜封孔处理的报道很多。Sun 等^[13]利用溶胶-凝胶法在 LA141 合金的微弧氧化陶瓷层表面制备了一层溶胶-凝胶涂层;Zhang 等^[14]利用硬脂酸(SA)对 Mg-1Li-1Ca 镁合金的微弧氧化涂层进行修饰,制备了超疏水表面。这两种涂层均可将 MAO 膜层的孔洞和微裂纹完全封闭,防护作用较好,但在制备过程中,涂层容易发生开裂,故耐腐蚀性能提升有限。Zeng 等^[15]通过浸涂、冷冻干燥的方法在 Mg-1Li-1Ca 微弧氧化层表面制得了聚乳酸(PLA)膜层,具有一定的防护效果,但是 PLA 膜层容易降解,难以长期防护。Zhang 等^[16-17]分别在 AZ31 镁合金微弧氧化膜和阳极氧化膜表面制备了 LDH 膜层,研究了其受 MAO 膜层特性的影响,以及对阳极氧化和微弧氧化膜层耐蚀性的提升作用,取得的成果显著。LDH 结构可以在微弧氧化膜层表面乃至孔洞和微裂纹中生长,在适当的实验条件下,能将孔洞和裂纹填充封闭。同时,得益于 LDH 的离子交换特性,膜层试样置于含有 Cl^-

的腐蚀液中时, Cl^- 通过交换进入 LDH 板层内部,可以有效抑制 Cl^- 向膜基结合处渗透,从而达到耐腐蚀的效果。

虽然微弧氧化陶瓷层表面原位生长 LDH 膜层的研究已陆续展开,但对高锂含量的镁锂合金表面微弧氧化陶瓷层进行 Mg-Al LDH 膜层制备,以及对其微观组织结构和在 3.5% NaCl 溶液中腐蚀规律的研究却鲜有报道。本文着重研究不同水热反应温度下 Mg-Al LDH 膜层的生长规律以及其在 3.5% NaCl 溶液中的析氢、失重等腐蚀行为,进一步探讨 Mg-Al LDH/MAO 复合膜层的形成机理,对改善镁锂合金耐蚀性具有重要的理论意义。

1 实验

本实验所用材料为 LA103Z 镁锂合金,其化学成分(以质量分数计)为:9.5%~10.5% Li, 2.5%~3.5% Al, 2.5%~3.5% Zn, 0.50% Si, 0.05% Fe, 0.05% Cu, 其他元素为 0.30%,余量为镁。

使用线切割技术得到 25 mm×25 mm×3 mm 的薄块状样品。制备 LDH/MAO 复合膜层的工艺路线为:原试样→砂纸打磨除锈→去离子水冲洗→酒精冲洗→微弧氧化→去离子水冲洗→酒精冲洗→干燥→水热法制备 LDH→清水冲洗→干燥。其中,微弧氧化采用 MAO101H 恒压电源,型号为 XA-10H,溶液为硅酸盐体系, Na_2SiO_4 的质量浓度为 12 g/L,电压、频率、时间和占空比分别为 500 V、500 Hz、4 min 和 10%。在制得的 MAO 膜层表面制备 LDH 膜时,所用溶液为 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$,并用 NaOH 将溶液 pH 值保持在 9~13。将配制好的溶液和试样一同放入水热反应釜中,保持溶液浸没试样,并留出一定容积保存空气,

设置四个不同的反应温度（80、90、100、120 ℃），研究温度参数对 LDH 膜耐蚀性的影响。实验中用到的主要设备为水热合成反应釜（容积为 50 mL）和电热鼓风干燥箱（101-0BS）。

将制得的不同参数的膜层试样和基体在 3.5% NaCl 溶液中进行腐蚀实验，实验装置如图 1 所示。

实验后，分别用失重率和析氢量对腐蚀情况进行表征，浸泡实验进行 4 d，析氢实验持续 8 d，每隔 12 h 记录一次数据。失重率（ $m\%$ ）的计算公式为：

$$m\%=(m_0-m)/m_0\times100\% \tag{1}$$

式中： m_0 为试样浸泡之前的质量， m 为试样浸泡一定时间后的质量。

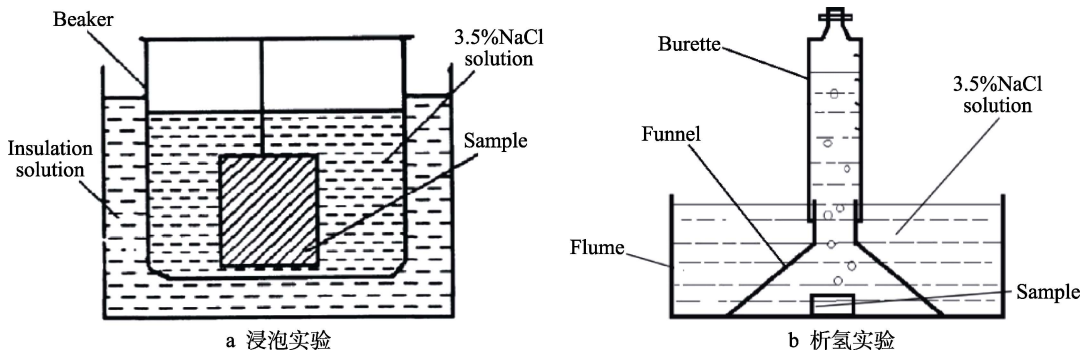


图 1 腐蚀实验装置示意图
Fig.1 Corrosion experiment device diagram: a) immersion experiment; b) hydrogen evolution experiment

采用 SEM（VEGA II XMU）分别对所制备膜层的表面、截面形貌及浸泡腐蚀后的微区形貌进行观察，同时采用 SEM 附带的 EDS 对复合膜层及浸泡腐蚀样品进行点扫描和面扫描，分析其化学成分。用 XRD（D8 ADVANCE）分析对比基体和复合膜层的物相结构，其中 X 射线衍射仪采用铜靶材，连续扫描模式，扫描速度为 10 (°)/min，衍射角为 10°~80°，加速电压为 40 kV。

2 结果及分析

2.1 Mg-Al LDH/MAO 复合膜层形貌

图 2 是经不同温度水热反应 18 h 后制备的 Mg-Al LDH/MAO 复合膜层表面 SEM 形貌。图中的孔洞是微弧氧化形成的孔隙结构，在孔洞和裂纹周围可以观察到针状结构的 LDH 薄膜，针状结构尺寸细小，整

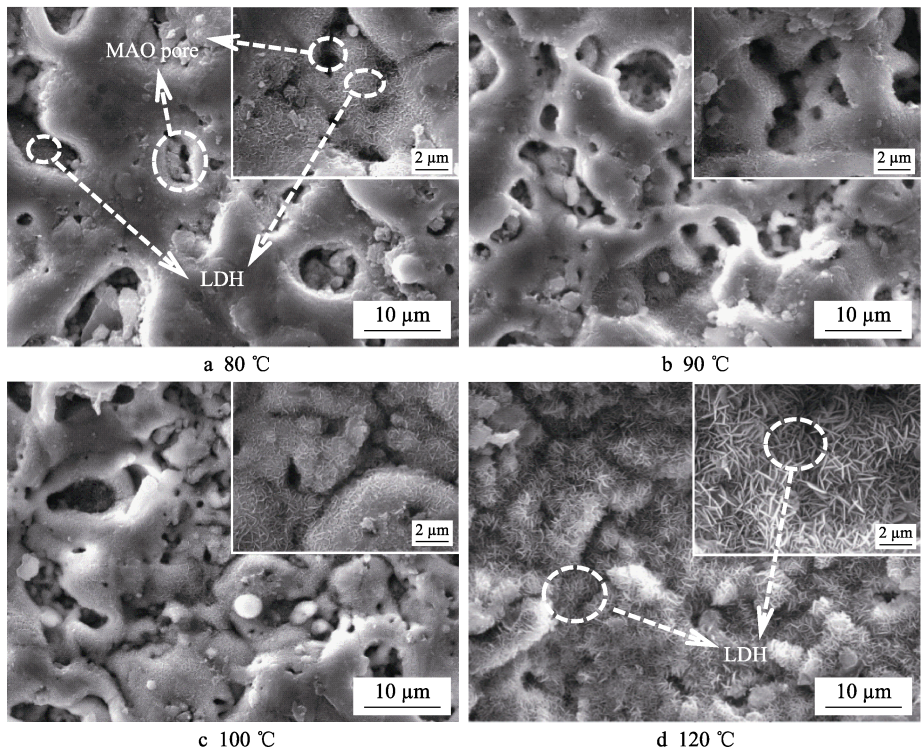


图 2 不同水热温度下制备的 Mg-Al LDH/MAO 复合膜层表面形貌
Fig.2 The surface morphology of Mg-Al LDH/MAO composite coating prepared at different temperatures

个分布于微弧氧化陶瓷层表面。随着反应温度的升高, LDH 薄膜生长得越加密实, 对微弧氧化陶瓷层表面微孔、缝隙的覆盖也越加完善 (图 2c、d)。在高倍率显微镜下发现, 在 100 °C 时, 形成的针状结构明显比 80 °C 和 90 °C 时的密集。而在 120 °C 条件下得到的 LDH 结构尺寸较大且聚集更为紧密, 将 MAO 孔洞基本覆盖。

为了进一步明确所制备 Mg-Al LDH/MAO 复合膜的微观组成, 对其成分及分布进行了 EDS 面扫描分析, 结果见图 3。发现该复合膜层由 Mg、Al、O、Si、Na 组成, 其中 O、Si、Na 元素来自微弧氧化膜层, 而 Mg、Al 元素则主要来自 LDH 膜层。其中, Si、Mg、

O、Al 元素的面扫图像亮点密集、分布均匀, 而 Na 元素的分布较稀疏。进一步观察发现, Mg、Al 元素的面扫描光点几乎均匀分布于整个膜层表面, 微弧氧化孔洞处的亮点稍稀疏, 结合图 2 Mg-Al LDH/MAO 复合膜层的形貌变化, 即 80 °C 水热处理条件下, 针状结构的 LDH 膜层还较稀薄, 不能很好地覆盖 MAO 陶瓷层, 其主要沿孔洞分布。随着处理温度的升高, 微弧氧化陶瓷层微孔、表面均已覆盖 LDH 膜层, 其尺寸增大, 变得更加均匀、致密。这也表明, 采用水热原位生长法可在微弧氧化陶瓷层上构筑封孔效应。

图 4 为不同水热温度条件下制备的 Mg-Al LDH/MAO 复合膜层截面 SEM 形貌, 中部较薄的部分为

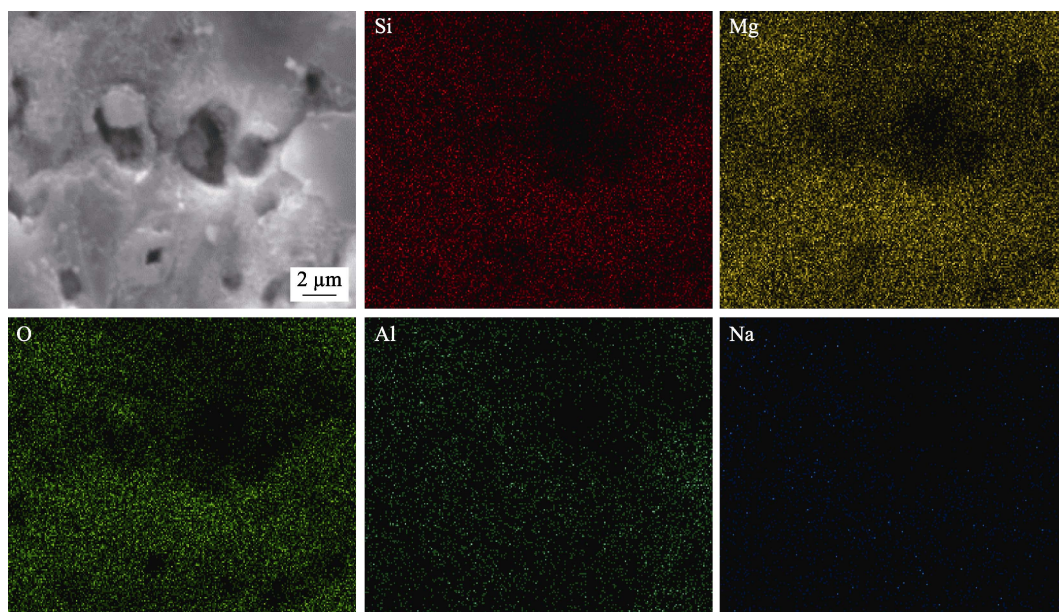


图 3 90 °C 下制备的 Mg-Al LDH/MAO 复合膜层表面元素面扫描图像

Fig.3 Surface scan images for the surface of Mg-Al LDH/MAO composite coating prepared at 90 °C

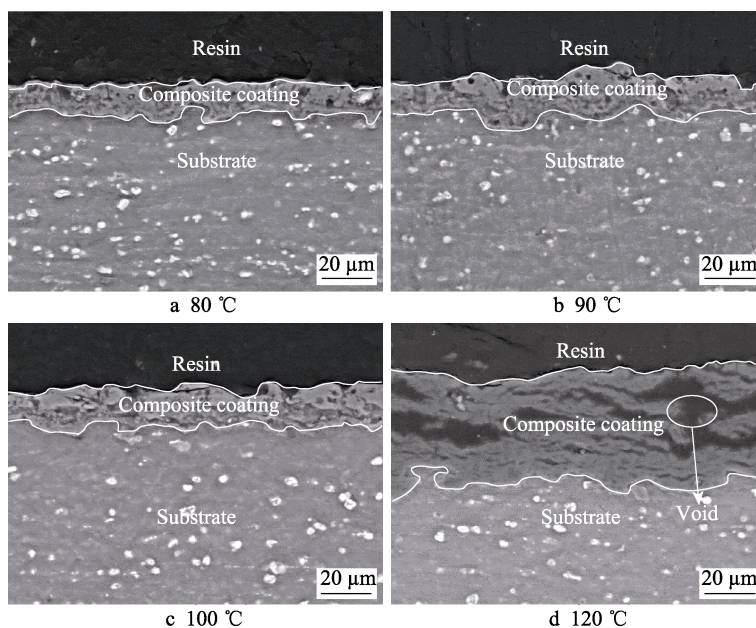


图 4 不同温度下制备的 Mg-Al LDH/MAO 复合膜层截面形貌

Fig.4 The section morphology of Mg-Al LDH/MAO composite coating prepared at different temperatures

Mg-Al LDH/MAO 复合膜层。在 80、90、100 °C 条件下制备的复合膜截面均匀致密, 而在 120 °C 条件下制备的复合膜层最厚, 但较为疏松。因 LDH 膜层很薄, 复合膜层厚度主要体现在 MAO 膜上, 120 °C 下的复合膜层厚而疏松, 膜层之间出现大的空隙, 其原因可能是水热处理温度太高, 导致膜层剥离和分层。

图 5 是 90 °C 水热反应 18 h 条件下得到的 Mg-Al LDH/MAO 复合膜层的截面元素的线扫描结果。可以看出, Si、O、Na 元素是 MAO 陶瓷层的重要组成元素, 在图像的开端和中部都保持着较高的含量, 越靠近基体, 其含量越低。在复合膜层最外侧, Mg、Al 含量较高, 是由于最外层形成了 Mg-Al LDH 膜层。随着线扫描的进行, Mg、Al 含量基本保持恒定, 这是由于 MgO、MgSiO₄ 以及含 Al 物质的形成, 该层为 MAO 膜层。线扫描最深处 (到达基体位置), Mg 含量达到最大。因 Al 在 LA103Z 合金中的含量只占 3%, 并非主要成分, 故在此处铝含量并没有明显变

化, 与 MAO 膜中的含量持平。

2.2 XRD 分析

对实验所用 LA103Z 镁锂合金及制备的膜层进行物相分析, 结果如图 6 所示。在 LA103Z 镁锂合金基体的 XRD 图谱中, 出现了 Li₃Mg₇、Li_{0.92}Mg_{4.08}、Mg₁₇Al₁₂、LiAl 相以及未发生固溶的 Mg、Al 两相。在 80、90、100、120 °C 条件下制备的 Mg-Al LDH/MAO 复合膜试样的相组成基本相同, X 射线穿过 LDH/MAO 复合膜后到达基体, 因此复合膜试样中出现了基体相, 此外, 还多出了 Mg(OH)₂、MgO、MgSiO₄、LDH 等相, 其中 MgO、MgSiO₄ 相来自于 MAO 陶瓷层。不同水热处理的复合膜层在 11.47° 和 22.94° 处出现了 LDH 特征衍射峰, 随着处理温度的升高, LDH 峰强愈加明显, 证明了 MAO 膜层表面生成了双金属氢氧化物。同时, 80 °C 复合膜层的 LDH 衍射峰不明显, 可能是因为生成的膜层太薄。

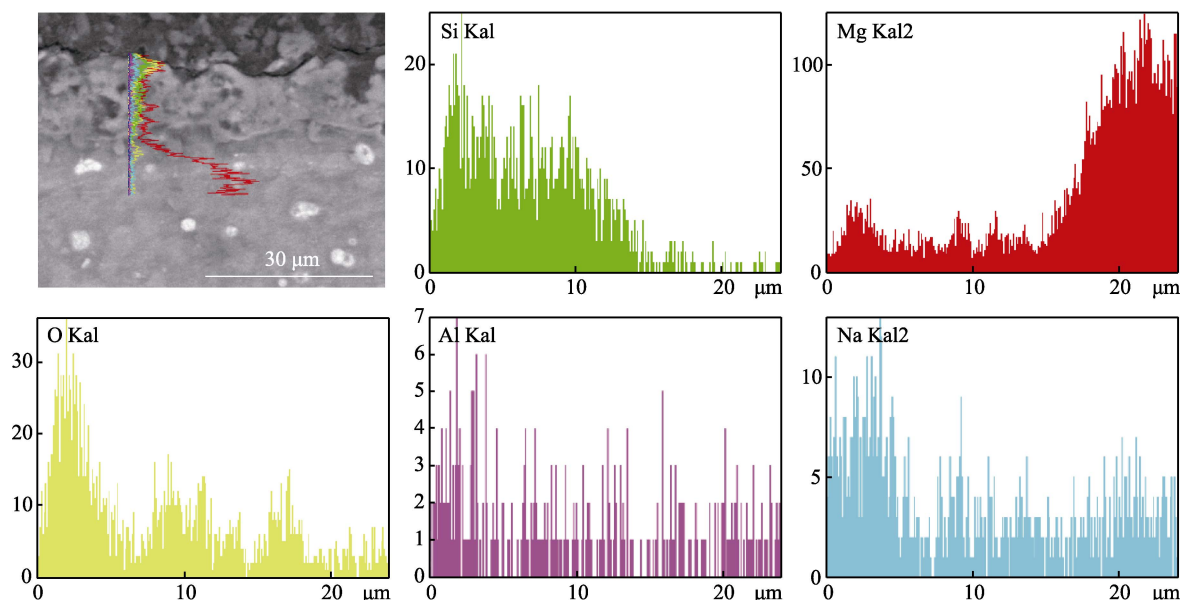


图 5 90 °C 下制备的 Mg-Al LDH/MAO 复合膜层截面元素线扫描结果

Fig.5 Line scan images for the cross section of Mg-Al LDH/MAO composite coating prepared at 90 °C

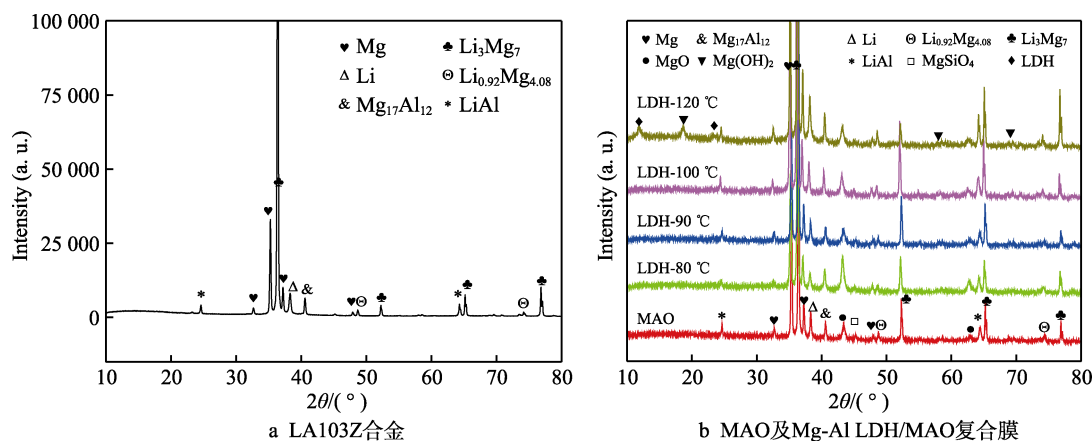


图 6 基体与膜层的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of substrate and coating: a) LA103Z Mg-Li alloy, b) MAO and Mg-Al LDH/MAO composite coating

2.3 浸泡实验和析氢实验

图7为不同水热温度下制备的Mg-Al LDH/MAO复合膜、MAO样品及基体试样在3.5% NaCl溶液中浸泡4 d的失重率曲线。可以看出,基体试样的失重率曲线位于负半轴,膜层试样失重率曲线在正半轴。这是因为基体试样的腐蚀产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 附于表面,且与基体结合紧密,不易去除,故而增重;而膜层试样的腐蚀产物与膜层结合较弱,故而失重。膜层试样失重速率较慢,失重率与时间呈线性关系,而基体的增重率曲线波动较大。当基体呈现增重趋势时,增重速率较快,以致基体在浸泡96 h时的增重率达到1.12%,几乎为120℃膜层试样失重率的2倍,远高于80、90、100℃膜层试样的最大失重率0.34%。这说明基体试样腐蚀严重,而各参数的Mg-Al LDH/MAO复合膜层均能抑制腐蚀,其中,80、90、100℃膜层的耐腐蚀性能优于120℃的膜层。MAO膜层试样的失重率略高于80、90、100℃的膜层试样,但低于120℃的膜层试样,可能的原因是,在温度过高时,MAO和LDH膜层之间的膜基结合能力变弱。

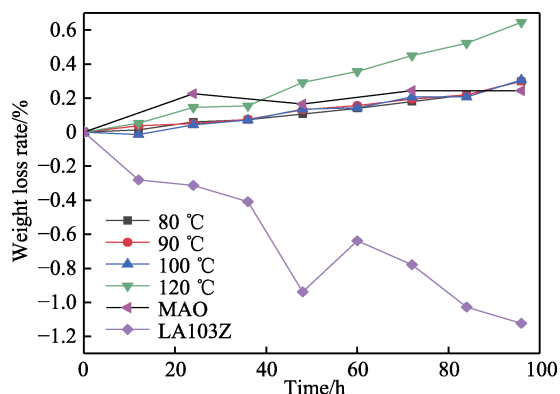


图7 试样在3.5% NaCl溶液中的失重率曲线
Fig.7 Weight-loss curves of samples in 3.5% NaCl solution

为进一步研究各样品的耐腐蚀性能,分别对基体、MAO样品及复合膜试样进行了析氢量测试,各样品于3.5% NaCl溶液中浸泡8 d的析氢曲线如图8所示。可以看出,随时间推移,各复合膜试样的析氢量均逐渐增大。基体的析氢量最多,在8 d时达到800 mL,且析氢速率最快;120℃的试样次之,8 d时的析氢量为150 mL,耐腐蚀效果不佳;100℃的试样析氢量及析氢速率明显低于120℃的试样,但高于80℃和90℃的膜层试样,耐蚀性能较好;80℃和90℃的膜层试样在8 d内的析氢量大致相同,均维持在较低的水平(约25 mL),有效削弱了腐蚀液对基体的破坏,耐蚀性能最好。结合失重率曲线(图7)可知,在一定温度范围内,该复合膜层的耐腐蚀性随温度升高而逐渐降低。MAO膜层的析氢量曲线介于100℃和120℃的复合膜试样之间,与失重率曲线呈现的规律基本相同,相较于MAO膜层,在80、

90、100℃下制备的复合膜层试样耐腐蚀性有所提升,而120℃的膜层耐蚀性较差。分析认为,这是高温对MAO膜层结构的破坏或对MAO和LDH膜层之间膜基结合能力的影响所造成。

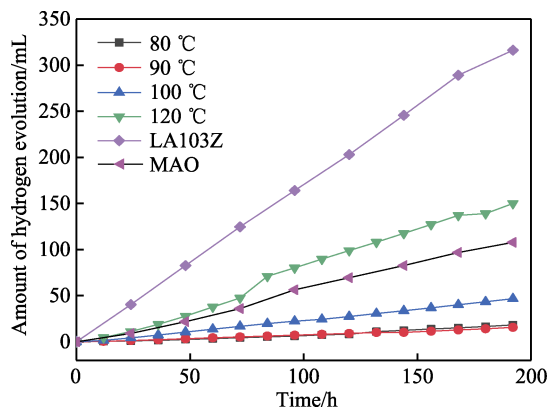


图8 试样在3.5% NaCl溶液中的析氢量曲线
Fig.8 Hydrogen evolution curves of samples in 3.5% NaCl solution

为深入研究NaCl溶液对各样品腐蚀性能的影响,对浸泡8 d后的Mg-Al LDH/MAO复合膜层进行物相分析,如图9所示。从XRD图谱中可以看到,腐蚀前后复合膜层的相组成基本相同,各物相峰值高度没有明显差别,浸泡8 d后,90℃下制备的Mg-Al LDH膜层仍存在于MAO陶瓷层表面,说明LDH膜层有着较强的稳定性,可以有效地阻隔NaCl溶液的侵蚀,对合金起着持续保护作用。

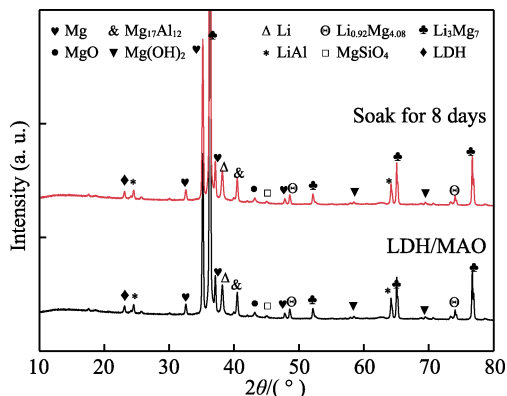


图9 90℃下制备的Mg-Al LDH/MAO复合膜层及其在3.5% NaCl溶液中浸泡8 d后的XRD图谱
Fig.9 The XRD pattern of Mg-Al LDH/MAO composite coating prepared at 90℃ before and after immersion in 3.5% NaCl solution for 8 days

2.4 浸泡后基体和膜层的微观形貌

图10是镁铝合金基体和经不同温度水热反应得到的Mg-Al LDH/MAO复合膜层试样在3.5% NaCl溶液中浸泡8 d的表面形貌。80℃和90℃下制备的膜层试样腐蚀不太严重,微弧氧化孔洞轮廓清晰可见,表面还能观察到针状LDH结构,膜层防护效果

较好。100 ℃下制备的膜层试样微弧氧化孔洞渐趋平整,但表面还存在针状结构,有一定防腐效果。120 ℃下制备的膜层试样表面发生严重腐蚀,观察不到 LDH 针状结构,腐蚀坑又多又大,以致微弧氧化孔洞模糊不清。MAO 试样在浸泡 8 d 后,出现大量裂纹,在孔洞及裂纹交汇处出现了腐蚀的痕迹,此时,腐蚀液

通过裂纹轻易到达基体表面,其耐腐蚀性能大幅下降。基体浸泡 8 d 后,表面分布有大腐蚀坑,同时有剥落痕迹。因此,复合膜层的耐腐蚀性能强弱为:80 ℃和 90 ℃>100 ℃>120 ℃。这与析氢实验结果相一致。结合在 90 ℃下水热反应 18 h 得到的膜层样品和基体浸泡 8 d 后的表面点分析能谱(图 11),发现膜

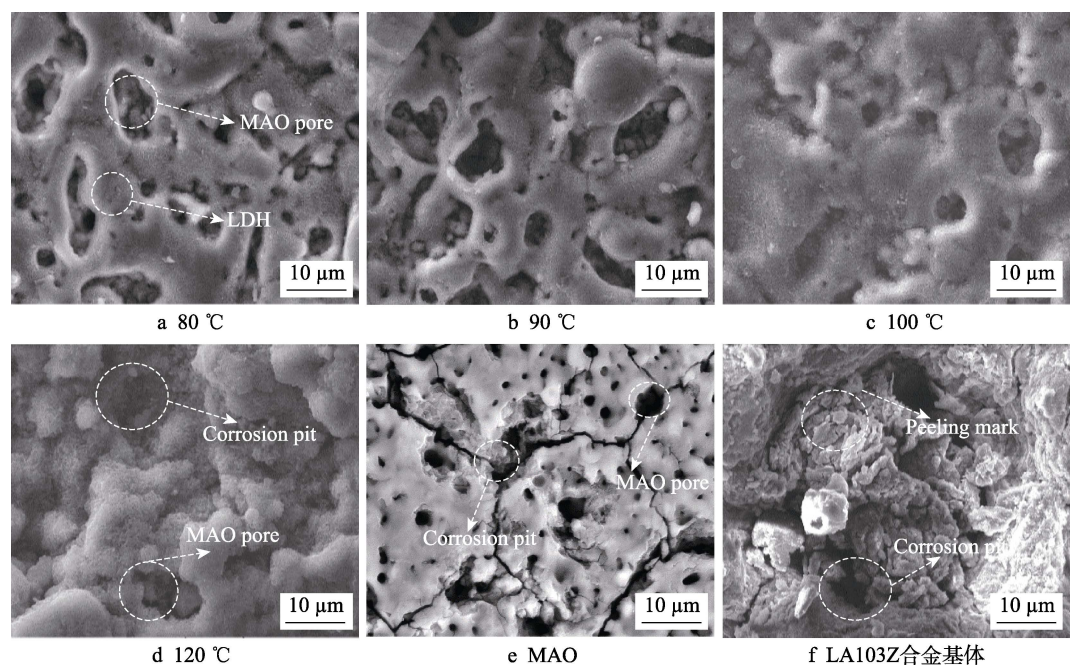


图 10 样品在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 8 d 的表面形貌

Fig.10 Surface morphology of samples soaked in 3.5% NaCl solution for 8 days: (a-d) Mg-Al LDH/MAO: a) 80 ℃, b) 90 ℃, c) 100 ℃, d) 120 ℃, e) MAO, f) the LA103Z alloy substrate

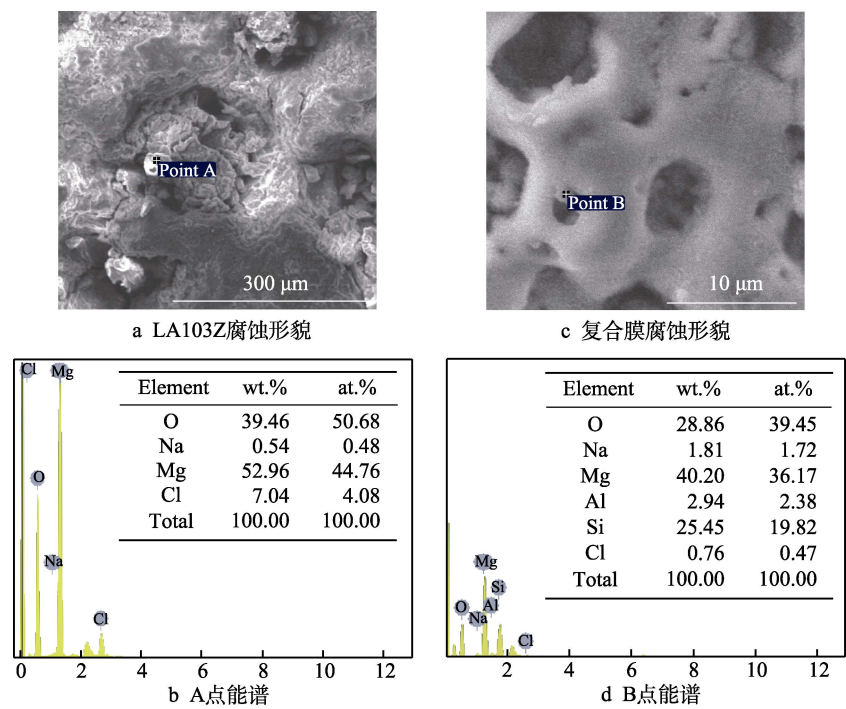


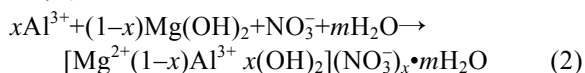
图 11 LA103Z 和 Mg-Al LDH/MAO 复合膜层试样在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 8 d 后的表面点分析能谱

Fig.11 Point analysis spectra for the surface of LA103Z and Mg-Al LDH/MAO composite coating prepared at 90 ℃ after 8 days of immersion in 3.5% NaCl solution: a) corrosion morphology of LA103Z; b) EDS of spectrum A; c) corrosion morphology of composite coating; d) EDS of spectrum B

层试样的能谱相比于基体多出了 Al 元素和 Si 元素,说明基体耐腐蚀性能的提升依赖于 Mg-Al LDH/MAO 复合膜层。

2.5 分析与讨论

微弧氧化后,在镁锂合金基体表面形成以镁和锂的氧化物为主要成分的 MAO 陶瓷层,该陶瓷层表面存在许多孔洞和微裂纹。水热反应时,部分 MAO 膜层溶解,部分基体与溶液发生反应,共同作用下产生大量 Mg^{2+} 。在碱性溶液环境下, Mg^{2+} 形成 $Mg(OH)_2$,附着到 MAO 膜层表面、孔洞和微裂纹中,形成板层状的水镁石结构。与此同时,如反应式(2)所示,溶液中的 Al^{3+} 取代 $Mg(OH)_2$ 中 Mg^{2+} 的位置,导致膜层带正电。为平衡电荷,溶液中的 NO_3^- 插入板层,形成双金属氢氧化物。随着水热处理时间的增加,Mg-Al LDH 结构持续生长,在 MAO 膜层表面形成了 Mg-Al LDH 膜层,当 Mg-Al LDH 在微弧氧化孔洞或微裂纹中生长时,便将其覆盖甚至填充。水热反应温度不同,得到的 LDH 结构也有差异。反应温度越高,反应速率越快,LDH 的生长速度也越快。因此在图 2 中发现,80、90、100、120 °C 条件下得到的 LDH 逐渐粗大,且表面 LDH 纳米结构分布更为密集。但从图 4 复合膜层的截面形貌中可以发现,温度过高时,反应釜中的高温高压将会破坏 MAO 膜层的结构,使其变得蓬松,这与图 7 中浸泡实验及图 8 析氢实验的结果一致。



通过复合膜层表面形貌观察和 EDS 面扫分析可知,Mg-Al LDH 在微弧氧化孔洞和微裂纹周围生长,甚至填充孔洞,切断了腐蚀液到达基体表面的路径,从而提高了 MAO 膜层的防腐效果。制备温度影响该复合膜层的形貌,进而影响膜层的耐腐蚀性能。水热反应温度越高,制备的 Mg-Al LDH/MAO 复合膜层表面的 LDH 越致密,封孔率越高,而截面十分疏松。80、90、100 °C 条件下制备的复合膜层表面针状结构分布较为紧促,且其截面致密,如图 2 和图 4 所示。以上三种膜层在浸泡 8 d 后,表面仍覆有针状结构,孔洞和微裂纹中也有针状结构覆盖,对应试样的析氢量较少,能有效保护基体。120 °C 条件下制备的膜层表面更为紧促,但截面疏松,浸泡第 8 d 后,针状结构消失,总体防腐能力较差。可见 Mg-Al LDH/MAO 复合膜层的耐腐蚀性能不仅与其表面形貌有关,还与其截面形貌有关。想要进一步提高其耐腐蚀性能,就要综合考虑,而不能一味通过提高其水热反应温度,增大表面致密程度,增大封孔率来实现目的。应考虑改变微弧氧化工艺参数,使其能承受更高的水热反应温度,当然也必须考虑高温下 LDH 在 MAO 膜层表面附着力的问题;或者改变 LDH 工艺,加入其他元素、催化剂,改变水热反应溶液等,使 LDH 膜层能

在低温下生长到理想水平。

3 结论

1) 通过水热法在 MAO 膜层表面原位生长了 Mg-Al LDH 薄膜。该膜层呈细小针状,交织堆叠,分布在 MAO 膜层的孔隙和微裂纹周围,甚至将其填充覆盖。

2) Mg-Al LDH/MAO 复合膜层形貌受水热反应温度的影响,水热反应温度越高,LDH 针状结构越粗大,分布越致密,但复合膜层截面越疏松。

3) Mg-Al LDH/MAO 复合膜层有效提高了基体在 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性能,且在一定温度范围内,随水热反应温度的升高,Mg-Al LDH/MAO 复合膜层耐蚀性能逐渐减弱。

参考文献:

- [1] 许晨阳,石艳松,兰昊天,等.二次冷轧对超轻双相镁锂合金组织与性能的影响[J].金属热处理,2019,44(5): 144-147.
XU Chen-yang, SHI Yan-song, LAN Hao-tian, et al. Effect of double cold reduction on microstructure and properties of ultralight duplex Mg-Li alloy[J]. Heat treatment of metals, 2019, 44(5): 144-147.
- [2] 曹富荣,夏飞.超轻 Mg-9.3Li-1.79Al-1.61Zn 镁锂合金力学性能与组织演变[J].中国材料进展,2019,38(2): 187-191.
CAO Fu-rong, XIA Fei. Mechanical properties and microstructural evolution of a superlight Mg-9.3Li-1.79Al-1.61Zn alloy[J]. Materials China, 2019, 38(2): 187-191.
- [3] MANIVANNAN S, DINESH P, MAHEMAA R, et al. Corrosion behavior of as-cast Mg-8Li-3Al+xCe alloy in 3.5wt% NaCl solution[J]. International journal of minerals metallurgy and materials, 2016, 23(10): 1196-1203.
- [4] 李慧,徐荣正,侯艳喜,等.镁锂合金的焊接技术及其在航天领域的应用[J].热加工工艺,2019,48(1): 1-4.
LI Hui, XU Rong-zheng, HOU Yan-xi, et al. Welding technology of Mg-Li alloy and its application in aerospace field[J]. Hot working technology, 2019, 48(1): 1-4.
- [5] 张婧,封小松,张成聪,等.镁锂合金搅拌摩擦焊接工艺特性分析[J].焊接学报,2017,38(4): 119-123.
ZHANG Jing, FENG Xiao-song, ZHANG Cheng-cong, et al. Investigation on friction stir welding of Mg-Li alloy [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2017, 38(4): 119-123.
- [6] ZENG Rong-chang, QI Wei-chen, SONG Ying-wei, et al. In vitro degradation of MAO/PLA coating on Mg-1.21Li-1.12Ca-1.0Y alloy[J]. Frontiers of materials science, 2014, 8(4): 343-353.

(下转第 280 页)