

# LA43M 镁锂合金表面水热合成 Mg-Al LDH 膜层的耐腐蚀及磨损性能

张菊梅<sup>1</sup>, 候安荣<sup>1</sup>, 李嘉诚<sup>1</sup>, 段鑫<sup>1</sup>, 王博<sup>2</sup>, 连朵朵<sup>1</sup>, 张萌春<sup>1</sup>

(1. 西安科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710054;

2. 国网陕西省电力公司电力科学研究院, 西安 710054)

**摘要:** 目的 提高镁锂合金的耐蚀和耐磨性, 拓宽其应用范围。方法 保持水热温度为 90 ℃, 改变水热时间, 采用原位水热法在 LA43M 镁锂合金表面制备了 Mg-Al 层状双金属氢氧化物 (LDH) 膜层。利用扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS)、X 射线衍射仪 (XRD) 分别表征了膜层的表面形貌、成分及物相。采用浸泡试验、析氢试验、动电位极化测试以及摩擦磨损试验对膜层的耐蚀性、耐磨性进行了评估。结果 水热反应后, 在合金表面形成了细小片状结构, 且随着水热时间的延长, 尺寸变大, 数量增加, 分布越密集。经 XRD 分析, 得到了 LDH 特征衍射峰。浸泡及析氢试验表明, LDH 膜层的耐蚀性顺序为 LDH-30 h > LDH-18 h > LDH-12 h > LA43M 基体。其中 LA43M 基体在浸泡 8 d 后, 腐蚀严重, 出现了明显的腐蚀坑和裂纹; 而 LDH 膜层试样腐蚀程度较轻, 只在部分区域出现点蚀和微裂纹。动电位极化测试表明, 水热 30 h 的膜层具有良好的耐蚀性。与基体相比, 其自腐蚀电位提高了 143.7 mV, 腐蚀电流密度降低了约 2 个数量级。摩擦磨损试验结果显示, 基体的摩擦因数最大, 磨痕深而宽, 而 LDH 膜层的摩擦因数均明显小于基体, 磨痕浅而窄。结论 Mg-Al LDH 膜层在提高镁锂合金基体耐蚀性的同时, 也能使基体的耐磨性有所改善。

**关键词:** 镁锂合金; 水热法; LDH; 耐蚀性; 耐磨性

中图分类号: TG174.4; TH117 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2022)11-0318-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.11.030

## Corrosion and Wear Resistance of Mg-Al LDH Coatings on LA43M Magnesium Lithium Alloy by Hydrothermal Method

ZHANG Ju-mei<sup>1</sup>, HOU An-rong<sup>1</sup>, LI Jia-cheng<sup>1</sup>, DUAN Xin<sup>1</sup>,  
WANG Bo<sup>2</sup>, LIAN Duo-duo<sup>1</sup>, ZHANG Meng-chun<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Xian University of Science & Technology, Xi'an 710054, China;

2. State Grid Shannxi Electric Power Research Institute, Xi'an 710054, China)

收稿日期: 2021-09-18; 修订日期: 2022-01-28

Received: 2021-09-18; Revised: 2022-01-28

基金项目: 陕西省教育厅专项科研计划项目 (14JK1465); 2020 年陕西省大学生创新创业训练计划项目 (S202010704129)

Fund: Shaanxi Provincial Education Department (14JK1465); College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program of Shaanxi Province (S202010704129)

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。

Biography: ZHANG Ju-mei (1978-), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: corrosion and protection of light alloy, surface engineering, etc.

引文格式: 张菊梅, 候安荣, 李嘉诚, 等. LA43M 镁锂合金表面水热合成 Mg-Al LDH 膜层的耐腐蚀及磨损性能[J]. 表面技术, 2022, 51(11): 318-327.

ZHANG Ju-mei, HOU An-rong, LI Jia-cheng, et al. Corrosion and Wear Resistance of Mg-Al LDH Coatings on LA43M Magnesium Lithium Alloy by Hydrothermal Method[J]. Surface Technology, 2022, 51(11): 318-327.

**ABSTRACT:** It is an advanced surface treatment technology by in-situ synthesis of Mg-Al Layered double hydroxide (LDH), which can improve surface properties without changing the matrix material, such as corrosion resistance, wear resistance, hydrophobic performance and other properties. Due to the active chemical properties of the magnesium alloy matrix and their low standard potential and poor corrosion resistance, which seriously limits its wide application and development. How to improve anticorrosion of magnesium alloys have attracted considerable attention. This article studies the corrosion resistance and wear corrosion of LDH coatings on surface of LA43M Mg-Li alloy.

The LA43M Mg-Li alloy was divided into 25 mm×25 mm×3 mm thin slices as substrate. At room temperature (25 °C), 0.05 mol/L Al (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (AR) was prepared in 40 mL deionized water, and 0.01 mol/L NaOH (AR) was added to adjust the pH of the solution, keep it in the range of 12-13. The cleaned substrate samples and the mixed solution were transferred to a hydrothermal reactor and heated with an electric drying oven(101-OBS) at 90 °C, and the hydrothermal time is 12, 18 and 30 h, respectively. After cooling to room temperature, the sample was removed and cleaned with alcohol and deionized water. The surface morphology, composition and phase of the coating were characterized by SEM, EDS and XRD respectively. The corrosion resistance and wear resistance of LDH coated samples were evaluated by immersion test, hydrogen evolution test, potentiodynamic polarization curves and friction and wear test.

A well-formed LDH coating, which is uniform, strong adhesive to the substrate, was successfully prepared on the surface of LA43M Mg-Li alloy via a in-situ hydrothermal treatment. SEM results showed that after the hydrothermal reaction, fine sheet structures are formed on the surface of the alloy, and with the increase of hydrothermal time, their size and quantity increase, and their distribution become more densely. Meanwhile, the lamellar LDH nanosheet is well bonded with the substrate and its thickness gradually increased with an increase in the hydrothermal time. XRD result demonstrated that the Mg-Al LDH coating is mainly composed of LDH and Mg(OH)<sub>2</sub> nanosheets. The experiments of immersion and hydrogen analysis showed that the corrosion resistance of LDH coatings rank as LDH-30 h > LDH-18 h > LDH-12 h > LA43M. After 8 days corrosion in simulated seawater 3.5wt.% NaCl solution, LA43M substrate were corroded into holes, with cracks and pitting corrosion. However, LDH coated samples had light corrosion, only some of them had pitting corrosion and microcracks. The potentiodynamic polarization curves of the film coated at 30 h exhibited excellent corrosion resistance. Compared with the substrate, its self-corrosion potential increased by 143.7 mV, and its corrosion current density decreased by about two orders of magnitude. The friction and wear test results showed that the substrate has the largest friction coefficient and the wear marks were deep and wide, and its wear mechanism is typical abrasive wear. while the friction coefficients of LDH coating were obviously smaller than the substrate, and the wear marks were shallow and narrow.

The Mg-Al LDH coating exhibited an improved corrosion resistance, even after immersion in 3.5wt.% NaCl solution for 8 days, showing good corrosion resistance and durability. Furthermore, anti-corrosion and anti-wear protection mechanism of Mg-Al LDH layer was investigated and proposed. The corrosion protection ability of LDH coatings may be due to barrier protection, ion-exchange, competitive adsorption for chloride and self-healing property. Besides, LDH coating is strong adhesive to the substrate and stable chemical properties are also an important reason for improving corrosion resistance. On the other hand, LDH could significantly reduce the friction coefficient and wear of Mg-Li alloy substrate. The anti-wear mechanism of LDH could be described as follows: It contains a large number of active groups (such as hydroxyl, etc.), can effectively cover the rubbing pair, shear slip occurs between layers, thereby reducing the friction coefficient. In addition, micron-nano particles acted as lubricant to reduce the coefficient of friction and wear. All in all, this method is effective to improve the corrosion resistance and wear resistance of Mg-Li alloys, which is simple, cost-effective and eco-friendly.

**KEY WORDS:** magnesium lithium alloy; hydrothermal method; LDH; corrosion resistance; wear resistance

镁锂合金是目前最轻的金属结构材料,因具有优良的比强度、导电导热性及电磁屏蔽性等众多优异特点,在航天航空、3C 产品、国防军工等诸多领域应用前景广阔<sup>[1-2]</sup>。然而,较差的耐蚀性,严重制约了镁锂合金的发展和应用<sup>[3-4]</sup>。因此,采用适当的防护方法改善其耐蚀性至关重要。目前,改善镁锂合金耐

蚀性的方法较多,但主要集中在表面处理方面。相对成熟的表面处理技术有电镀、化学转化膜、有机涂层等,采用这些方法虽然均能一定程度增强镁锂合金的耐蚀性,但都有局限性<sup>[5-6]</sup>。电镀应用范围广,但能耗较大;化学转化膜操作简单,但膜层保护性单一;有机涂层制备工艺简单,但膜层较薄,耐蚀能力有限,

无法为基体提供长久性的保护。因而开发一种绿色环保、耐蚀性能优异的新型智能涂层迫在眉睫<sup>[7]</sup>。

层状双金属氢氧化物 (Layered Double Hydroxide, LDH) 是一种新型的二维无机纳米材料<sup>[8]</sup>。其通式可表示为  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n} \cdot mH_2O$ , 其中阳离子  $M^{2+}$  和  $M^{3+}$  分别代表二价和三价金属阳离子,  $A^{n-}$  代表层间阴离子<sup>[9-10]</sup>。因具有离子可交换性、层板间距可调性、记忆效应等独特性能, LDH 在医药、催化、材料等领域被广泛研究<sup>[11-12]</sup>。近年来, LDH 的独特性能在腐蚀防护领域显示出广阔的应用前景, 并吸引了众多研究者的目光<sup>[13]</sup>。Zhang 等<sup>[14]</sup>采用共沉淀法和水热法在 AZ31 镁合金表面成功制备了致密均匀的 Mg-Al LDH 涂层, 显著提高了镁合金基体的耐蚀性。Wu 等<sup>[15]</sup>通过原位水热法在阳极氧化后的镁合金表面制备了 Mg-Al LDH 涂层, 并发现水热溶液的 pH 对膜层的致密度有很大的影响。Wang 等<sup>[16]</sup>采用缓蚀剂对 Mg-Al LDH 膜层进行了修饰, 在 AZ31 镁合金表面获得了超疏水特性的复合膜层, 从而具有优异的耐蚀性能。此外, 水热温度和成膜时间对 LDH 膜层的微观结构和耐蚀性也有影响<sup>[17-18]</sup>。

综上所述, 镁合金表面 LDH 膜层制备和耐蚀性的相关研究已经开展起来, 但有关 LA43M 镁锂合金表面原位制备 LDH 膜层及其耐蚀耐磨性研究鲜有报道。因此, 本文采用原位水热法在 LA43M 镁锂合金表面制备了 Mg-Al LDH 膜层, 考察了水热时间对 Mg-Al LDH 膜层形貌结构、耐蚀性以及耐磨性的影响, 并探讨了 LDH 膜层的形成机理及耐蚀机理, 对镁锂合金的广泛应用具有重要的指导意义。

## 1 试验

### 1.1 材料

本试验以 LA43M 镁锂合金作为基体材料, 其化学成分如表 1 所示。试样尺寸为 25 mm×25 mm×3 mm。依次使用牌号为 240#、600#、1000#、1200#、2000#、3000#、5000# 的金相砂纸打磨基材表面, 除去表面的氧化皮和毛刺。打磨光滑后用酒精和去离子水将其表面清洗干净, 低温吹干待用。

表 1 LA43M 镁锂合金的化学成分  
Tab.1 Chemical composition of LA43M magnesium-lithium alloy

						wt. %
Li	Al	Zn	Si	Fe	Cu	Mg
3.5-4.5	2.5-3.5	2.5-3.5	0.5	0.05	0.05	Bal.

### 1.2 LDH 膜层制备

室温下, 配制 0.05 mol/L  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  溶于 40 mL 去离子水中, 同时配制 0.01 mol/L NaOH 来调节溶液

pH, 使其稳定在 12 左右。配制好的混合溶液用超声波震荡 5 min, 然后将处理好的试样和配制好的混合溶液转移到水热反应釜中, 并放于恒温鼓风干燥箱中。在保持水热温度为 90 °C 的情况下, 分别设置时间参数为 12、18、30 h 进行 LDH 膜层的制备。水热制备过程结束后, 待冷却至室温后取出试样, 用去离子水清洗干净。

### 1.3 表征与测试

采用 TESCAN7718 型扫描电镜分别对所制备 Mg-Al LDH 膜层的表面、截面形貌以及腐蚀后的形貌进行表征, 并使用配备的 EDS 对 LDH 膜层试样进行点扫描、面扫描, 分析其元素组成。采用 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪分别对 LA43M 基体和 LDH 膜层进行 XRD 物相分析。其中 X 衍射时, 靶材为铜靶, 扫描角度为 10°~80°, 加速电压为 40 kV, 扫描速度为 3.75(°)/min。

分别采用失重法和析氢法表征膜层在 3.5% NaCl 溶液中的失重速率和析氢速率。失重测试开始时, 先将试样悬挂在装有 3.5% NaCl 溶液的烧杯中, 调整悬挂位置, 避免试样与烧杯接触。为减小试验误差, 不同参数的试样设置 3 个平行对照。试验时, 每隔 24 h, 取出烧杯中的试样, 用去离子水将表面的腐蚀产物冲洗干净, 吹干表面水分后使用精度为 0.000 1 g 的分析天平进行称量。试样的失重速率计算公式为:

$$V_m = \frac{W_0 - W}{St} \quad (1)$$

式中:  $V_m$  表示试样的失重速率,  $mg/(cm^2 \cdot h)$ ;  $W_0$  为浸泡前的初始质量,  $mg$ ;  $W$  为试样浸泡一段时间后的质量,  $mg$ ;  $S$  为试样的表面积,  $cm^2$ ;  $t$  为腐蚀时间,  $h$ 。

对基体和 LDH 膜层试样做析氢测试, 先计算试样的表面积, 然后将样品放入盛有 3.5% NaCl 溶液的烧杯中, 并连接好倒置漏斗和滴定管, 记录滴定管初始刻度并开始计时, 每间隔 24 h 记录 1 次, 累计 8 d。试样的析氢速率计算公式为:

$$V = \frac{\Delta V}{St} \quad (2)$$

式中:  $V$  表示试样的析氢速率,  $mL/(cm^2 \cdot h)$ ;  $\Delta V$  为析出气体体积,  $mL$ ;  $S$  为试样的有效表面积,  $cm^2$ ;  $t$  为腐蚀时间,  $h$ 。

动电位极化曲线测试使用 Parstat4000 型电化学工作站, 通过三电极体系测试, 其中 LDH 膜层试样为工作电极, 暴露面积为  $1 cm^2$ , Pt 电极为对电极, Ag-AgCl 电极为参比电极。整个测试过程均在室温下 3.5% NaCl 溶液中进行。测试时, 先将待测试样置于三电极体系中, 待开路电位稳定后开始测试, 电位扫描范围为 -2~2 V, 扫描速度为 1 mV/s。

采用 MFT-R4000 高速往复摩擦磨损试验机对试样进行摩擦性能分析, 摩擦副采用直径为 4 mm 的

GCr15 小球, 对磨材料为 LA43M 基体和 LDH 膜层试样, 其中摩擦载荷为 5 N, 往复距离为 5 mm, 往复频率为 2 Hz, 摩擦时间为 10 min。

2 结果与分析

2.1 膜层的微观结构及成分分析

图 1 为不同水热时间下制备的 Mg-Al LDH 膜层的表面及截面形貌。由表面形貌可知, 12 h 时表面比较光滑, 但低洼处已有细小的物质出现, 可能是由于水热时间较短, LDH 正处在缓慢生长过程中。而 18 h 所制备的膜层表面则密集分布着大量细小且彼此交错的纳米薄片, 它们均匀且垂直排列在基体上。之后

随着水热时间的延长, 纳米薄片生长得越来越致密, 尺寸也明显变大, 30 h 时纳米片已经彼此交联形成了一个整体, 将基体完全覆盖。从截面形貌可知, 各膜层与基体之间均无明显的界面或间隙存在, 且膜层的截面均匀致密, 这表明 LDH 膜层与基体之间结合良好。此外, 还发现 12、18、30 h 下所制备的膜层厚度逐渐增加, 其中水热 30 h 下的膜层厚度最大。由此说明通过水热法可在 LA43M 镁锂合金表面构筑起一道完整的保护屏障, 且在保持水热温度一定的情况下, 延长水热时间, 有利于 LDH 膜层的生长。

为进一步明确所制备 Mg-Al LDH 膜层的微观组成, 利用 SEM 附带的能谱仪对 18 h 所制备的膜层成分及分布进行了点扫描、面扫描分析, 扫描结果如图 2

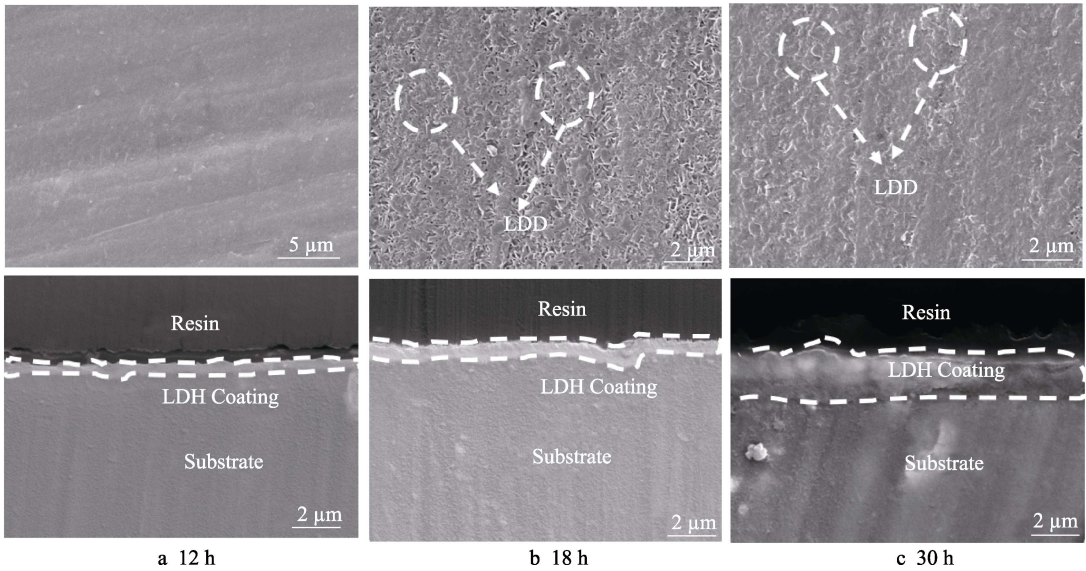


图 1 不同水热时间下制备的 Mg-Al LDH 膜层表面及截面形貌  
Fig.1 The surface and cross-section morphologies of Mg-Al LDH coating prepared at different times

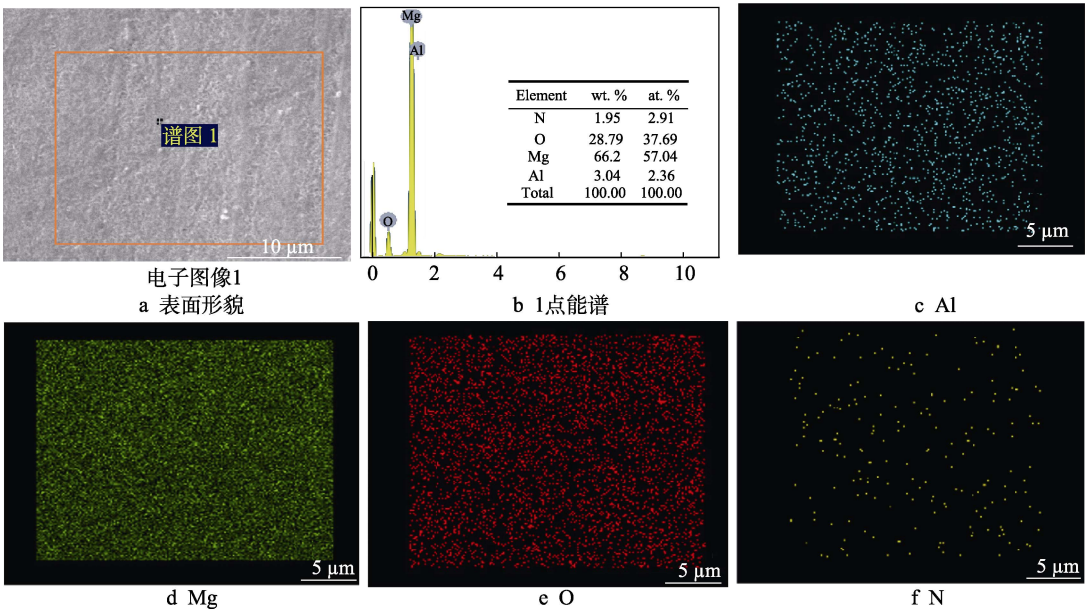


图 2 18 h 下制备的 Mg-Al LDH 膜层表面所含元素点扫描及面扫描图像  
Fig.2 Point analysis spectrums and Surface scan images for the surface of Mg-Al coating prepared at 18 h

所示。由图 2b 点扫描能谱图可知该膜层由 Mg、Al、O、N 元素组成, 其中 Mg、Al 元素主要来自 LDH 膜层, N、O 元素来自  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  溶液。进一步观察 EDS 面扫描图像发现, Mg、Al、O 元素亮点密集, 且亮点在整个膜层表面均匀分布, 而 N 元素分布相对较分散(图 2f), 同时结合图 1 中 Mg-Al LDH 膜层的形貌变化发现, 水热 12 h 后的针状结构 LDH 膜层还较稀少, 无法将基体覆盖, 之后随着水热时间的延长, LA43M 基体表面逐渐被 LDH 膜层所覆盖, 变得更均匀、致密。

图 3a 为 LA43M 镁锂合金基体及所制备膜层的 XRD 图谱。图 3b 是将图 3a 中  $2\theta=10^\circ\sim 30^\circ$  范围放大后的 XRD 图谱。LA43M 镁锂合金中 Li、Al 质量分数分别大约为 4%、3%, 其相结构由 Mg 基体和 LiAl 相构成, 在图 3a 所示的 XRD 图谱中可清楚地看到 Mg 和 LiAl 的衍射峰。而经过水热处理后 XRD 图谱发生了较大变化, 由于 X 射线穿透力很强, 因此在水热处理后的试样中也出现了基体相的衍射峰。其中  $90^\circ\text{C}-18\text{h}$  所制备的膜层除  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  外, 还在  $11.57^\circ$  和  $24.52^\circ$  衍射角处出现了 LDH 特征衍射峰, 结合 EDS 分析结果, 可以证实水热处理后在镁锂合金表面生成了 LDH。

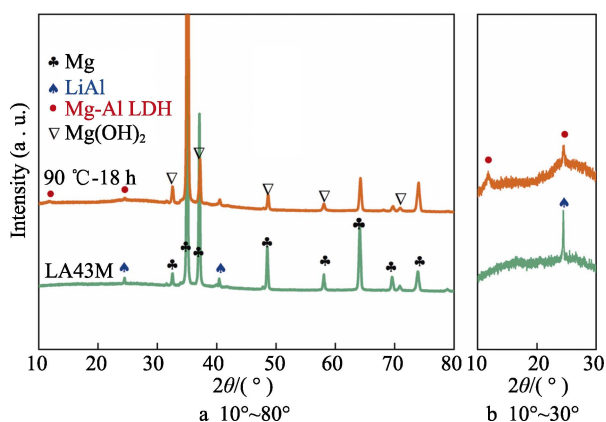


图 3 LA43M 基体和  $90^\circ\text{C}-18\text{h}$  下制备的

Mg-Al LDH 膜层的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of LA43M alloy and Mg-Al LDH coatings prepared at  $90^\circ\text{C}-18\text{h}$

## 2.2 膜层的耐蚀性

LA43M 镁锂合金基体、不同水热时间制备的 Mg-Al LDH 膜层试样在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 192 h 后的失重速率如图 4 所示。从图中可以看到, 基体失重速率最大, 达到了  $0.008\,789\text{ mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$ , 表明其耐蚀性较差。而与基体相比, LDH 膜层试样表现出较好的耐蚀性。不同水热时间所制备的 LDH 膜层(12、18、30 h)的失重速率依次为  $0.006\,694$ 、 $0.006\,563\,9$ 、 $0.006\,046\text{ mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$ 。LDH 膜层良好的耐蚀性可归因于其致密的片层状纳米片具有阻隔作用以及层间阴离子可交换性能够捕获腐蚀性离子, 从而抑制了腐蚀<sup>[19]</sup>。

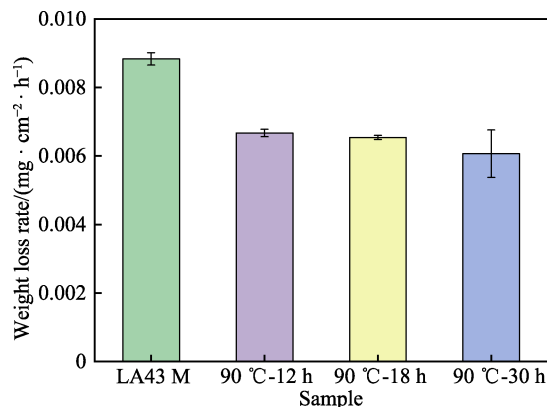


图 4 试样在 3.5% NaCl 溶液中的失重速率

Fig.4 Weight-loss curve of samples in 3.5wt.% NaCl solution

为进一步评估各试样的耐蚀性, 分别对基体、Mg-Al LDH 膜层试样进行了析氢测试。各试样在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 192 h 的析氢速率如图 5 所示。由图可知, 随浸泡时间的推移, 各试样的析氢速率均明显增大, 但 LA43M 基体的析氢速率的增长速度最快, 浸泡 192 h 后, 析氢速率为  $0.057\,91\text{ mL}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$ ; 相比之下, Mg-Al LDH 膜层试样的析氢速率均小于基体。在 0~120 h 范围内, 18 h 的膜层试样的析氢速率一直比 12 h 膜层试样的析氢速率小, 在浸泡 120 h 后, 18 h 的膜层试样的析氢速率略大于 12 h 的膜层试样。而水热 30 h 的膜层试样在整个析氢测试过程中, 析氢速率最小; 特别是浸泡 96 h 后, 其析氢速率发生了明显的下降, 之后一直维持在  $0.024\,5\text{ mL}/(\text{cm}^2\cdot\text{h})$  附近, 这可能归因于 LDH 膜层的自修复能力<sup>[20]</sup>。各试样呈现此趋势的原因: LA43M 基体化学性质活泼, 在没有膜层保护的情况下, 直接与腐蚀溶液发生析氢反应, 并形成点蚀坑, 且随浸泡时间的延长, 腐蚀越严重, 因此析氢速率持续加快。而经过膜层保护的试样, 可以起到屏障保护、离子交换的作用; 同时膜层越致密、厚度越厚, 抑制腐蚀的效果越好, 对应的析氢速率越小。结合图 1 膜层表面及截面形貌发现, 水热 30 h 的膜

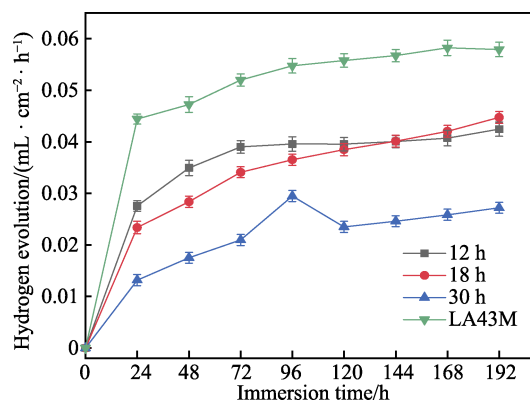


图 5 LA43M 合金基体、Mg-Al LDH 膜层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 192 h 的析氢速率

Fig.5 Hydrogen evolution rate of LA43M alloy, Mg-Al LDH coatings soaked in 3.5wt.% NaCl solution for 192 h

层形貌完整, 厚度最大, 18 h 的次之, 12 h 的最差, 这与析氢速率变化规律基本吻合。浸泡 120 h 后出现了 18 h 膜层试样的析氢速率略大于 12 h 膜层试样的现象, 其原因可能是浸泡过程中, 12 h 的膜层试样先遭到了破坏, 产生了  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  等腐蚀产物, 并紧密附着在基体表面, 起到了一定的保护作用。综上分析, 30 h 的膜层试样表面形貌完整且膜度最厚, 可有效抵御腐蚀溶液对内部基体的破坏, 耐蚀性能最佳。

通过动电位极化测试对各试样的耐蚀性能进行了表征, 测试结果及其拟合结果如图 6 及表 2 所示。通常, 较正的自腐蚀电位或较小的自腐蚀电流密度意味着较低的腐蚀速率和较好的耐腐蚀性。由极化曲线可知: LA43M 镁锂合金基体的腐蚀电位最负 ( $-1.410\text{ V}$ ), 腐蚀电流最大 ( $8.568\text{ 2}\times 10^{-5}\text{ A}$ ), 故 LA43M 镁锂合金基体的耐蚀性较差。经水热处理后的 LDH 膜层试样的腐蚀电流 ( $I_{\text{corr}}$ ) 由基体的  $8.568\text{ 2}\times 10^{-5}\text{ A}$  降低至  $1.758\times 10^{-7}\text{ A}$ , 下降了约 2 个数量级; 而腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ ) 由  $-1.410\text{ V}$  增加至  $-1.267\text{ V}$ , 提高了约  $143.7\text{ mV}$ 。此外还发现, 随着水热时间的延长, LDH 膜层试样的自腐蚀电位向右明显偏移, 腐蚀电流也明显降低。其中水热 30 h 的 LDH 膜层具有最正的腐蚀电位 ( $-1.267\text{ V}$ ), 最低的腐蚀电流 ( $1.758\times 10^{-7}\text{ A}$ )。这些数据说明水热处理能较为显著地提高镁锂合金基体的耐蚀性; 不同水热时间下得到的 LDH 膜层的耐蚀性由大到小顺

序为  $\text{LDH-30 h} > \text{LDH-18 h} > \text{LDH-12 h} > \text{LA43M}$ , 这与析氢及浸泡试验结果基本一致。

为进一步直观反映 Mg-Al LDH 膜层的耐蚀能力, 图 7 显示了 LA43M 镁锂合金基体以及不同水热

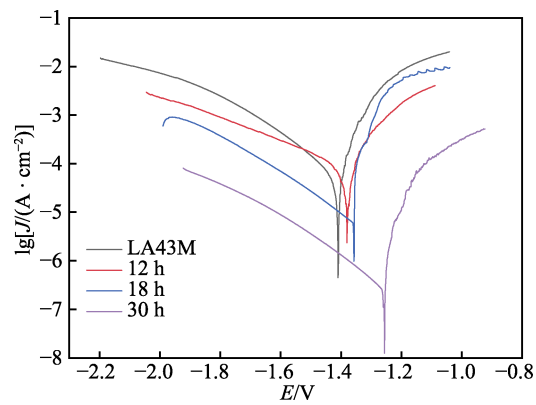


图 6 LA43M 基体、Mg-Al LDH 膜层的极化曲线  
Fig.6 Polarization curves of LA43M substrate and Mg-Al LDH coating

表 2 LA43M 基体、Mg-Al LDH 膜层极化曲线拟合数据  
Tab.2 Corrosion parameters of polarization curves

Sample	LA43M	LDH-12h	LDH-18h	LDH-30
$I_{\text{corr}}/\text{A}$	$8.568\times 10^{-5}$	$5.697\times 10^{-5}$	$1.54\times 10^{-5}$	$1.758\times 10^{-7}$
$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$-1.410\text{ 7}$	$-1.376\text{ 6}$	$-1.355\text{ 7}$	$-1.276\text{ 7}$

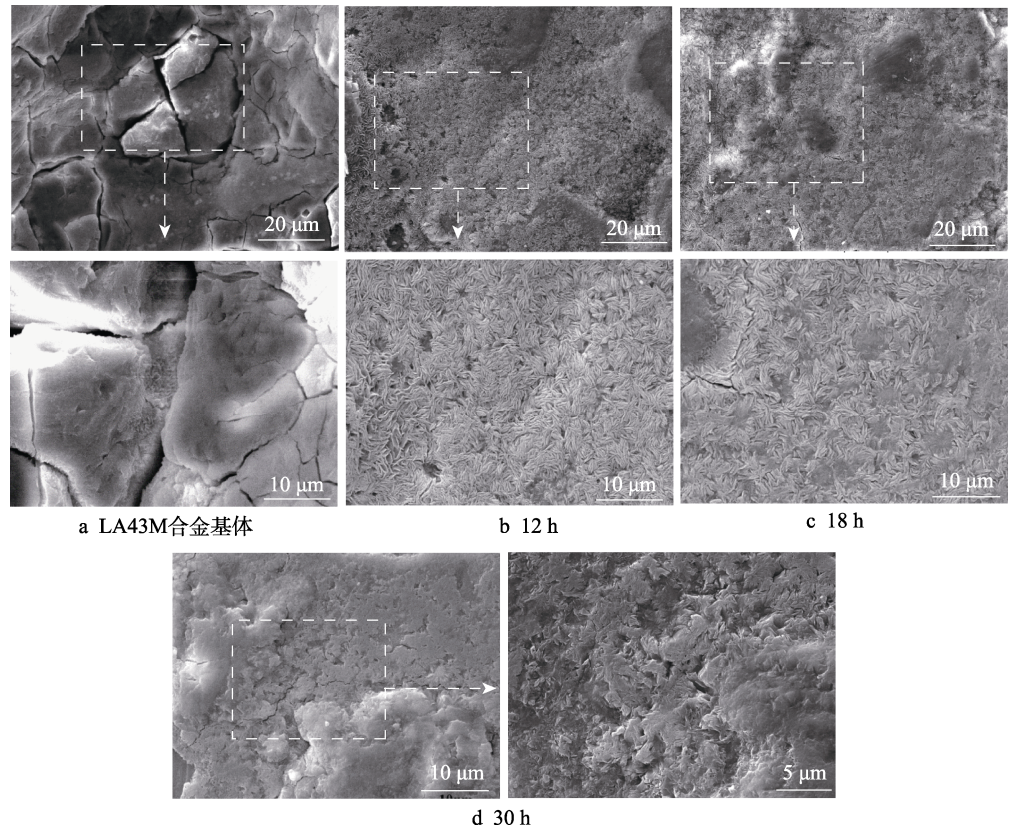


图 7 样品在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 8 d 的表面形貌  
Fig.7 Surface morphologies of sample soaked in 3.5wt.% NaCl solution for 8 days:  
(a) the LA43M alloy substrate, (b-d) Mg-Al LDH: (b) 12 h, (c) 18 h, (d) 30 h

时间所制备的 Mg-Al LDH 膜层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 8 d 后的表面形貌。从图 7a 可清晰地看到基体腐蚀严重, 表面出现了大的腐蚀坑, 且周围还交错分布着许多裂纹和裂缝, 在低倍下表现更为明显。这是由于镁锂合金化学性质活泼, 在浸泡过程中, 腐蚀溶液与基体发生析氢反应, 形成点蚀坑, 并不断向基体内部及四周逐渐扩大, 形成较深的腐蚀凹坑; 同时腐蚀产物在界面不断聚集, 由此产生的应力导致基体表面形成了裂纹<sup>[21-22]</sup>。而经过水热处理的 LDH 膜层试样均保持着相对平整的表面形态, 无大的腐蚀坑出现。其中 12 h (图 7b) 和 18 h (图 7c) 下制备的膜层试样腐蚀较轻。低倍显示, 浸泡 8 d 后试样表面出现了较多的微裂纹和腐蚀坑, 以及剥落痕迹。但从高倍发现, 膜层表面还残留着针状 LDH 结构, 它们紧密地附着于基体表面, 起到了屏障保护的作用, 阻止了腐蚀性 Cl<sup>-</sup> 向基体内部渗入; 此外, 裂纹深度较浅, 腐蚀不太严重, 防护效果较好。而水热 30 h (图 7d) 的膜层试样表面部分区域起伏不平, 高倍显示 LDH 膜层也受到了局部破坏而发生部分剥落, 但整体比较完整。综合以上分析可知, Mg-Al LDH 膜层试样在浸泡过程中腐蚀程度较轻, 未出现大的腐蚀凹坑, 具有保护基体, 增强其耐蚀性的能力。

### 2.3 膜层的耐磨性

随着镁锂合金应用领域的不断拓展, 将面临更复杂的服役环境, 因此在提高镁锂合金耐蚀性的同时, 还需要满足一定的耐磨性。为检验 Mg-Al LDH 膜层的耐磨性能, 对其进行了摩擦磨损试验。LA43M 镁锂合金基体、不同水热时间下所制备的 Mg-Al LDH

膜层的摩擦因数如图 8 所示。由图可以看出, 随摩擦时间的增加, 各试样的摩擦因数均呈现出先增大后相对稳定的态势。其中 LA43M 基体的摩擦因数最大, 且在整个试验过程中产生了较大的起伏, 表明基体发生了剧烈的磨损。而经过水热处理的膜层试样的摩擦因数都比较小, 波动幅度平缓, 说明磨损过程相对平稳。同时摩擦磨损试验报告显示基体的平均摩擦因数为 0.552, 而 12、18、30 h 膜层试样的平均摩擦因数分别为 0.30、0.231、0.195。由此可见, 在 LA43M 基体表面制备 Mg-Al LDH 膜层可改善其耐磨性, 且摩擦因数随着水热制备时间的延长而减小。

为进一步研究 LDH 膜层的摩擦学性能, 对磨损后的试样进行了 SEM 形貌分析。图 9 为 LA43M 镁锂合金基体、90 °C-18 h 的 Mg-Al LDH 膜层试样的

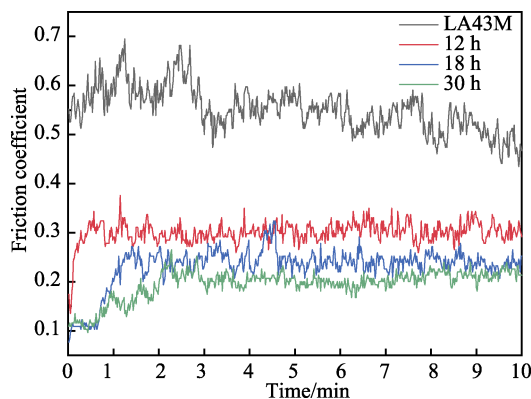


图 8 LA43M 基体、不同水热时间下制备的 Mg-Al LDH 膜层的摩擦因数

Fig.8 Friction coefficient of LA43M alloy, Mg-Al LDH coatings prepared at different hydrothermal time

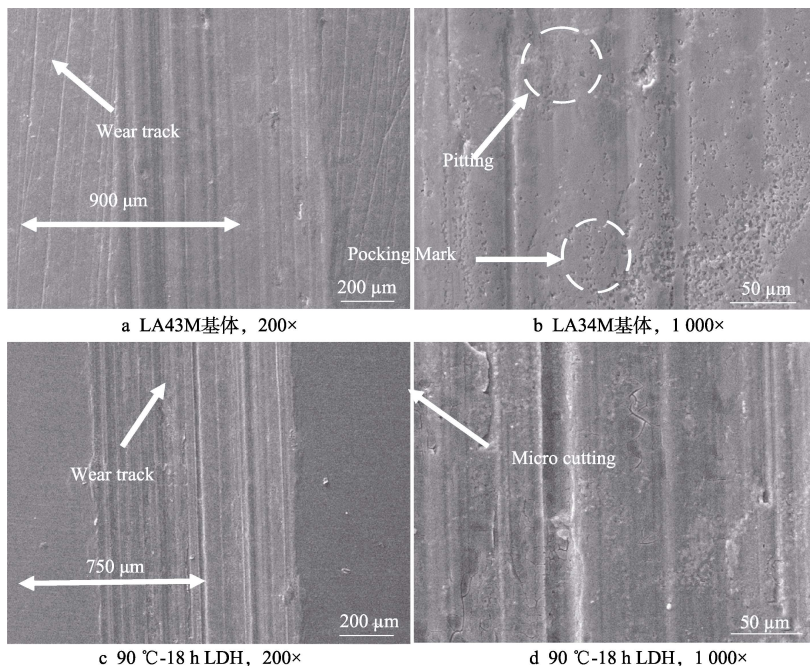


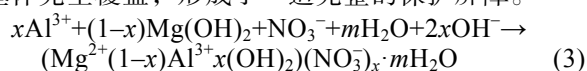
图 9 样品磨损形貌

Fig.9 Wear morphologies of sample: (a, b) the LA43M alloy substrate, (c, d) 90 °C-18 h Mg-Al LDH

磨损形貌。与动态摩擦因数结果相类似, LA43M 基体(图 9a)表面存在明显的犁沟以及塑性变形引起的隆起, 且磨痕较宽, 约为 900  $\mu\text{m}$ , 表明基体发生了严重的磨粒磨损<sup>[23]</sup>。而 Mg-Al LDH 膜层(图 9c)表面的犁沟较为轻微, 且磨痕较窄(约为 750  $\mu\text{m}$ ), 磨损颜色较浅, 同时磨损的痕迹浅而光滑, 表明 LDH 膜层试样发生了轻微的磨粒磨损<sup>[24]</sup>。此外, 在高倍显微图像(图 9b)下发现, 基体表面还存在凹坑、切削状的磨损产物以及许多白色的麻点, 这表明基体在发生剧烈磨粒磨损的同时, 还伴随有严重的氧化磨损, 而 Mg-Al LDH 膜层试样(图 9d)除犁沟区被放大外, 还保持着相对平整和光滑的表面形态。综上可说明, Mg-Al LDH 膜层在摩擦磨损过程中可起到一定的减摩效果, 耐磨性较好。

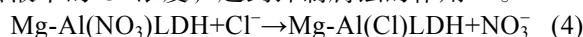
## 2.4 分析与讨论

水热反应时, 镁锂合金基体首先与溶液发生反应, 产生大量的  $\text{Mg}^{2+}$ , 在碱性条件下,  $\text{Mg}^{2+}$  与  $\text{OH}^-$  结合形成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 并慢慢附着于基体上, 形成了板层状的水镁石结构<sup>[25]</sup>。同时, 如反应式(3)所示,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  中的部分  $\text{Mg}^{2+}$  被溶液中的  $\text{Al}^{3+}$  取代, 导致膜层带正电, 为了维持电荷平衡, 溶液中的  $\text{NO}_3^-$  插入板层中, 使  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  转化为更稳定的 LDH<sup>[26]</sup>。随着水热时间的延长, 溶液与基体反应更充分, LDH 得以持续生长, 膜层也变得更加致密, 因此图 1 所示, 12、18、30 h 下制备的 LDH 纳米片尺寸逐渐增大, 表面分布更加密实, 其中 30 h 时的纳米片彼此交联, 将基体完全覆盖, 形成了一道完整的保护屏障。

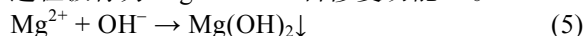


综合失重试验、析氢试验、动电位极化以及浸泡后的腐蚀形貌分析结果, 提出了如图 10 所示的 Mg-Al LDH 膜层的耐蚀性机理。LDH 膜层具有长期耐蚀性的原因如下: 片层状纳米结构的 LDH 具有较强的化学稳定性、良好的致密性, 当 LDH 膜层暴露在 3.5% NaCl

溶液中时, 起到屏障保护的作用, 阻挡  $\text{Cl}^-$  向基体内部侵入, 且膜层越致密, 保护效果越好。由表面及截面形貌(图 1)可知, 水热 30 h 的膜层最完整, 厚度最大, 因此具有最小的失重速率和较为完整的腐蚀形貌。与此同时, LDH 具有层间阴离子可交换的特性, 发生式(4)的反应, 捕捉和吸附溶液中的  $\text{Cl}^-$ , 从而降低溶液中的  $\text{Cl}^-$  浓度, 起到抑制腐蚀的作用<sup>[27]</sup>。



其次, 在浸泡过程中, LDH 膜层中的  $\text{Mg}^{2+}$  也会与  $\text{OH}^-$  发生式(5)所示的反应, 形成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀, 并附着于 LDH 膜层之上, 对基体起到二次保护作用, 这一过程被称为 Mg-Al LDH 自修复功能<sup>[28]</sup>。



因此, LDH 膜层的耐蚀性机理归纳为: LDH 膜层的屏障作用、层间阴离子交换性以及自修复性三者的协同保护。

根据摩擦因数变化(图 8)以及磨损后的形貌(图 9)可知, LA43M 基体表面磨损最为严重, 不仅有深而宽的犁沟状磨痕产生, 而且在摩擦过程中产生了凹坑、切削状的磨损产物以及许多麻点, 因而导致摩擦因数较大, 波动明显, 其磨损机理主要为磨粒磨损, 此外还伴有氧化磨损, 可能存在黏着磨损<sup>[29-30]</sup>。而 LDH 膜层试样在整个磨损过程中摩擦因数变化相对稳定, 尽管磨痕表面也存在犁沟, 但磨痕浅而窄, 磨损机理主要为轻微磨粒磨损。在基体表面制备 LDH 膜层可以降低摩擦力, 具有一定的减摩效果。其原因如下: (1) LDH 膜层是通过原位水热法制备而来, 与基体结合良好, 在摩擦磨损过程中不易剥落, 具有一定的抗磨性; (2) LDH 层板间中含有离子键、氢键等弱化学键, 使得 LDH 层板间的作用力较弱, 变形抗力小、剪切强度低, 在摩擦磨损过程中具有一定的减摩效果<sup>[31]</sup>; (3) LDH 层状结构中含有羟基、氢键等大量活性基团, 可有效覆盖摩擦副表面, 受到剪切应力时易发生层间滑动, 从而降低了摩擦因数<sup>[32]</sup>; (4) 在摩擦磨损过程中脱落的 LDH 粉末, 可能在摩擦副之间起到润滑作用, 可减小摩擦阻力。

## 3 结论

1) 通过简单原位水热法在 LA43M 镁锂合金表面上成功制备了 Mg-Al LDH 膜层。Mg-Al LDH 膜层主要由  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和 LDH 纳米片组成。

2) 水热时间变化对 Mg-Al LDH 膜层表面形貌有很大影响。在一定的时间范围内, 延长水热时间, LDH 纳米片尺寸变大, 数量变多, 分布更密集。

3) Mg-Al LDH 膜层明显提高了镁锂合金基体的耐蚀性, 不同水热时间下 LDH 膜层的耐蚀性由大到小依次为 LDH-30 h > LDH-18 h > LDH-12 h > LA43M。

4) Mg-Al LDH 膜层有效改善了基体的耐磨性, 与

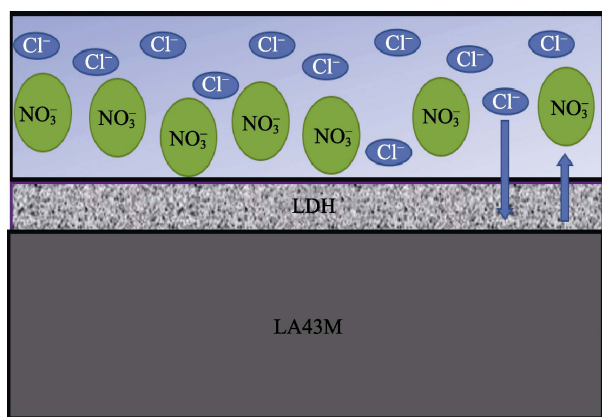


图 10 Mg-Al LDH 膜层的耐蚀性机理  
Fig.10 Mechanism of the corrosion resistance of the Mg-Al LDH coating

LA43M 基体相比, Mg-Al LDH 膜层的磨痕浅而窄, 摩擦因数降低, 磨损机制主要为轻微磨粒磨损。

#### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] 王志虎, 张菊梅, 白力静, 等. AZ91 镁合金表面微弧氧化与化学镀铜复合处理层的微观组织与性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2018, 38(4): 391-396.  
WANG Zhi-hu, ZHANG Ju-mei, BAI Li-jing, et al. Microstructure and Property of Composite Coatings on AZ91 Mg-Alloy Prepared by Micro-Arc Oxidation and Electroless Cu-Layer[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2018, 38(4): 391-396.
- [3] 李岩, 章晴云, 卢小鹏, 等. 微弧氧化工艺参数对镁合金表面水滑石复合膜层耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(8): 327-336.  
LI Yan, ZHANG Qing-yun, LU Xiao-peng, et al. Effect of Process Parameters on Corrosion Resistance of MAO/LDH Composite Coatings[J]. Surface Technology, 2021, 50(8): 327-336.
- [4] WANG Zhi-hu, ZHANG Ju-mei, LI Yan, et al. Corrosion Resistance Enhancement of Micro-Arc Oxidation Ceramic Layer by Mg-Al-Co Layered Double Hydroxide Coating[J]. Transactions of the Indian Ceramic Society, 2020, 79(2): 59-66.
- [5] 任巍巍, 梁思琰, 符殿宝, 等. 铝合金 PEO 涂层表面原位制备 Mg-Al LDH 膜及其耐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(4): 254-262.  
REN Wei-wei, LIANG Si-yan, FU Dian-bao, et al. In-Situ Preparation of Mg-Al LDH/PEO Film on Aluminum Alloy PEO Coatings and Its Corrosion Resistance[J]. Surface Technology, 2020, 49(4): 254-262.
- [6] YAO Qing-song, LI Zhong-chao, QIU Zai-meng, et al. Corrosion Resistance of  $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg-Al}$ -Layered Double Hydroxide Coatings on Magnesium Alloy AZ31: Influence of Hydrolysis Degree of Silane[J]. Rare Metals, 2019, 38(7): 629-641.
- [7] 孙俊丽, 李思远, 许恒旭, 等. 镁合金表面缓蚀剂插层 LDHs 涂层自愈合性能的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(12): 4236-4245.  
SUN Jun-li, LI Si-yuan, XU Heng-xu, et al. Self-Healing Properties of Corrosion Inhibitor Intercalated LDHs Film on Magnesium Alloy Surface[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020, 49(12): 4236-4245.
- [8] CHEN Jun-feng, LIN Wen-xin, LIANG Shi-yan, et al. Effect of Alloy Cations on Corrosion Resistance of LDH/MAO Coating on Magnesium Alloy[J]. Applied Surface Science, 2019, 463: 535-544.
- [9] GUO Lian, WU Wei, ZHOU Yong-feng, et al. Layered Double Hydroxide Coatings on Magnesium Alloys: A Review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(9): 1455-1466.
- [10] ZHANG Gen, WU Liang, TANG Ai-tao, et al. Growth Behavior of MgAl-Layered Double Hydroxide Films by Conversion of Anodic Films on Magnesium Alloy AZ31 and Their Corrosion Protection[J]. Applied Surface Science, 2018, 456: 419-429.
- [11] HOU Li-feng, LI Yu-lin, SUN Jun-li, et al. Enhancement Corrosion Resistance of MgAl Layered Double Hydroxides Films by Anion-Exchange Mechanism on Magnesium Alloys[J]. Applied Surface Science, 2019, 487: 101-108.
- [12] WANG Zhi-hu, ZHANG Ju-mei, LI Yan, et al. Enhanced Corrosion Resistance of Micro-Arc Oxidation Coated Magnesium Alloy by Superhydrophobic Mg-Al Layered Double Hydroxide Coating[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(10): 2066-2077.
- [13] 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 Heng-xu, SUN Jun-li, LI Si-yuan, 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.
- [14] ZHANG Fen, LIU Zhen-guo, ZENG Rong-chang, et al. Corrosion Resistance of Mg-Al-LDH Coating on Magnesium Alloy AZ31[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 258: 1152-1158.
- [15] WU Liang, PAN Fu-sheng, LIU Yuan-huan, et al. Influence of pH on the Growth Behaviour of Mg-Al LDH Films[J]. Surface Engineering, 2018, 34(9): 674-681.
- [16] WANG Xin, JING Chuan, CHEN Yu-xiang, et al. Active Corrosion Protection of Super-Hydrophobic Corrosion Inhibitor Intercalated Mg-Al Layered Double Hydroxide Coating on AZ31 Magnesium Alloy[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2020(1): 291-300.
- [17] 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, 280.  
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, 280.
- [18] ZHANG Ju-mei, ZHANG Yang, WANG Kai, et al. The Influence of Holding Time on Morphologies and Electrochemical Properties of MAO/LDH Composite Film on LA103Z Mg-Li Alloy[J]. Transactions of the Indian Ceramic Society, 2020, 79(3): 166-171.
- [19] ZHANG Ju-mei, WANG Kai, DUAN Xin, et al. A Novel Mg-Al-Co LDH/MAO Composite Films on LA103Z

- Magnesium-Lithium Alloy and Its Active Anti-Corrosion Performance[J]. Transactions of the Indian Ceramic Society, 2021, 80(4): 251-257.
- [20] QIU Zai-meng, ZHANG Fen, CHU Jun-tong, et al. Corrosion Resistance and Hydrophobicity of Myristic Acid Modified Mg-Al LDH/Mg(OH)<sub>2</sub> Steam Coating on Magnesium Alloy AZ31[J]. Frontiers of Materials Science, 2020, 14(1): 96-107.
- [21] ZHANG Ju-mei, WANG Kai, DUAN Xin, et al. Effect of Hydrothermal Treatment Time on Microstructure and Corrosion Behavior of Micro-Arc Oxidation/Layered Double Hydroxide Composite Coatings on LA103Z Mg-Li Alloy in 3.5wt.% NaCl Solution[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2020, 29(6): 4032-4039.
- [22] 王志虎, 张菊梅, 白力静, 等. AZ31 镁合金微弧氧化陶瓷层表面 Mg(OH)<sub>2</sub> 膜层的制备及耐蚀性[J]. 无机材料学报, 2020, 35(6): 709-716.
- WANG Zhi-hu, ZHANG Ju-mei, BAI Li-jing, et al. Mg(OH)<sub>2</sub> Film on Micro-Arc Oxidation Ceramic Coating of AZ31 Magnesium Alloy: Preparation and Corrosion Resistance[J]. Journal of Inorganic Materials, 2020, 35(6): 709-716.
- [23] 马立民, 侯凯明, 杨志刚, 等. 不同阴离子插层双金属氢氧化物的制备及摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2017, 37(2): 192-198.
- MA Li-min, HOU Kai-ming, YANG Zhi-gang, et al. Synthesis of Various Co-Al LDH Interlayered with Different Anions and Their Tribological Properties as Oil Additive[J]. Tribology, 2017, 37(2): 192-198.
- [24] 沈倩倩, 向莉, 张瑜, 等. 复合表面处理改善 304 不锈钢的微观结构和耐磨性[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 208-215.
- SHEN Qian-qian, XIANG Li, ZHANG Yu, et al. Microstructure and Wear Resistance of 304 Austenitic Stainless Steel Improved by Duplex Surface Treatment[J]. Surface Technology, 2021, 50(5): 208-215.
- [25] ZHANG Ju-mei, ZHANG Yang, WANG Kai, et al. Morphology and Corrosion Resistance of MAO/Mg-Al LDH Composite Film Obtained on LA103Z Mg-Li Alloy at Different Temperatures[J]. Transactions of the Indian Ceramic Society, 2021, 80(1): 6-11.
- [26] ZENG Rong-chang, LIU Zhen-guo, ZHANG Fen, 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] ZHANG Ju-mei, DUAN Xin, HOU An-rong, et al. In Situ Preparation of Mg-Al-Co Layered Double Hydroxides on Microarc Oxidation Ceramic Coating of LA103Z Magnesium-Lithium Alloy for Enhanced Corrosion Resistance[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2021, 30(11): 8490-8499.
- [28] QIU Zai-meng, ZENG Rong-chang, ZHANG Fen, et al. Corrosion Resistance of Mg-Al LDH/Mg(OH)<sub>2</sub>/Silane-Ce Hybrid Coating on Magnesium Alloy AZ31[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(11): 2967-2979.
- [29] 许肖, 梁文萍, 缪强, 等. ZrN 改性层对 TA18 钛合金摩擦磨损性能的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 133-140.
- XU Xiao, LIANG Wen-ping, MIAO Qiang, et al. Effect of ZrN Modified Layer on Friction and Wear Properties of TA18 Titanium Alloy[J]. Surface Technology, 2021, 50(5): 133-140.
- [30] 朱阮利, 张津, 高帅, 等. SiO<sub>2</sub> 对镁合金阴极电泳涂层耐磨性的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(7): 27-33.
- ZHU Ruan-li, ZHANG Jin, GAO Shuai, et al. Effect of SiO<sub>2</sub> on the Abrasion Resistance of E-Coatings on Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2015, 44(7): 27-33.
- [31] 栾中岳, 白志民, 宋学礼, 等. Mg-Al 类水滑石的制备及摩擦性能[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(5): 679-684.
- LUAN Zhong-yue, BAI Zhi-min, SONG Xue-li, et al. Preparation and Tribological Properties of Mg-Al Hydrotalcite-Like Compounds[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41(5): 679-684.
- [32] 王晓波, 白志民, 贺智勇, 等. 镁-铝类水滑石的摩擦性能[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(5): 688-692.
- WANG Xiao-bo, BAI Zhi-min, HE Zhi-yong, et al. Friction Performances of Magnesium-Aluminium Layered Double Hydroxide[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2014, 42(5): 688-692.

责任编辑: 万长清