

固溶后Mg-1.5Zn-1.0Gd合金表面电化学沉积LDH涂层及其耐腐蚀性能研究

袁 蒙, 葛淑萍*

重庆理工大学化学化工学院, 重庆

收稿日期: 2025年5月6日; 录用日期: 2025年6月14日; 发布日期: 2025年6月24日

摘 要

层状双氢氧化物(Layered Double Hydroxides, LDHs)具有优异的屏蔽性能和离子交换性能,能够有效隔绝镁合金与腐蚀介质的接触,阻止或减缓腐蚀反应的发生。本文采用电化学沉积法在固溶后Mg-1.5Zn-1.0Gd合金表面制备LDH涂层,借助扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、X射线衍射仪(XRD)、傅里叶红外吸收光谱仪(FT-IR)以及电化学工作站等多种手段,详细探究了不同电沉积电压对涂层的微观结构及其耐腐蚀性的影响。实验结果表明,在-1.4 V电沉积电压下,LDH涂层表面裂纹相对均匀平整,有少量的小颗粒,与基体结合良好。相比于-1.3 V及-1.35 V电沉积电压下的LDH涂层,-1.4 V时的LDH涂层的LDH相的峰面积较大, α -Mg的峰强度较小,LDH涂层更厚。当电沉积电压为-1.4 V时,其腐蚀电位为正,自腐蚀电流密度最小,为 $8.96 \times 10^{-7} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,且 R_{ct} 值最大,低频区($f < 1 \text{ Hz}$)交流阻抗模值最大。在3.5 wt.% NaCl溶液浸泡后,-1.4 V下的LDH涂层表面腐蚀程度较轻,pH值及析氢量明显较小,表现出优异的耐腐蚀性能。因此,通过不断优化沉积工艺及其深入探究涂层形成机制,有望进一步提升该合金材料在航空航天、汽车制造、电子信息等领域的应用性能和市场竞争力。

关键词

Mg-Zn-Gd合金, LDH涂层, 电化学沉积, 耐腐蚀性

Study on the Electrochemical Deposition of LDH Coating on the Surface of Mg-1.5Zn-1.0Gd Alloy after Solid Solution and Its Corrosion Resistance

Meng Yuan, Shuping Ge*

*通讯作者。

文章引用: 袁蒙, 葛淑萍. 固溶后 Mg-1.5Zn-1.0Gd 合金表面电化学沉积 LDH 涂层及其耐腐蚀性能研究[J]. 材料科学, 2025, 15(6): 1265-1276. DOI: 10.12677/ms.2025.156134

Abstract

Layered Double Hydroxides (LDHs) have excellent shielding performance and ion exchange performance. They can effectively isolate magnesium alloys from the contact of corrosive media and prevent or slow down the occurrence of corrosion reactions. In this paper, LDH coatings were prepared on the surface of Mg-1.5Zn-1.0Gd alloy after solution treatment by electrochemical deposition method. With the help of various means such as scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), X-ray diffractometer (XRD), Fourier Fourier infrared absorption spectrometer (FT-IR), and electrochemical workstation. The influence of different electrodeposition voltages on the microstructure and corrosion resistance of the coating was explored in detail. The experimental results show that at an electrodeposition voltage of -1.4 V, the surface cracks of the LDH coating are relatively uniform and smooth, with a small number of small particles, and they bond well with the substrate. Compared with the LDH coatings under the electrodeposition voltages of -1.3 V and -1.35 V, the peak area of the LDH phase in the LDH coating at -1.4 V is larger, the peak intensity of α -Mg is smaller, and the LDH coating is thicker. When the electrodeposition voltage is -1.4 V, its corrosion potential is positive, the self-corrosion current density is the smallest, which is $8.96 \times 10^{-7} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, and the R_{ct} value is the largest. The AC impedance modulus value in the low-frequency region ($f < 1 \text{ Hz}$) is the largest. After soaking in 3.5 wt.% NaCl solution, the surface corrosion degree of the LDH coating at -1.4 V was relatively mild, and the pH value and hydrogen evolution amount were significantly smaller, showing excellent corrosion resistance. Therefore, through continuous optimization of the deposition process and in-depth exploration of the coating formation mechanism, it is expected to further enhance the application performance and market competitiveness of this alloy material in fields such as aerospace, automotive manufacturing, and electronic information.

Keywords

Mg-Zn-Gd Alloy, LDH Coating, Electrochemical Deposition, Corrosion Resistance

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

镁合金因其低密度、高比强度和良好延展性等优点,在航空航天、汽车制造和电子信息等领域具有广泛应用前景[1]-[5]。然而,镁合金的化学性质活泼,极易在潮湿环境或含有氯离子的环境中遭受腐蚀,这在一定程度上限制了其应用范围[6]-[8]。因此,提高镁合金的耐腐蚀性能成为当前材料领域研究的热点之一。Mg-1.5Zn-1.0Gd合金作为镁合金的一种重要体系,虽然具备良好的机械性能和生物相容性,但其耐腐蚀性能仍有待提高。为了提高镁合金的耐腐蚀性能,表面改性技术如阳极氧化[9]、微弧氧化[10]、化学转化膜[11]和热喷涂[12]等处理等已被广泛研究和应用。

层状双氢氧化物(LDH)涂层作为一种具有独特层状结构的功能性材料,因其可调控的化学组成、优异的离子交换能力[13]和良好的生物相容性[14][15],在防腐涂层领域展现出极大的应用潜力。LDH能够通过金属表面形成稳定的化学键合,有效阻止腐蚀性介质的侵蚀,从而显著提升金属的耐腐蚀性能。此

外, LDH 还具备一定的自修复能力[16], 能在涂层受损时释放储存的缓蚀剂, 进一步保护基底金属[17]。因此, 将 LDH 作为防护涂层应用于 Mg-1.5Zn-1.0Gd 合金表面, 有望实现对其耐腐蚀性能的显著提升。电化学沉积技术[18]因其操作简便、成本低廉且易于实现工业化生产, 成为制备 LDH 涂层的重要方法之一[19] [20]。通过电化学沉积, 可以在 Mg-1.5Zn-1.0Gd 合金表面直接生长出致密且附着力强的 LDH 涂层。与传统的涂装工艺相比, 电化学沉积不仅能实现涂层与基底之间的牢固结合, 还能通过调控沉积条件(如电流密度、沉积时间、溶液温度等)来精确控制涂层的厚度、组成和微观形貌, 从而获得最佳的防腐效果。例如, SUN 等[21]研究了在铝基底上进行电沉积 Mg-Al 层状双氢氧化物(LDH)薄膜的实验。结果表明, 溶液的 pH 值对 Mg-Al LDH 薄膜的成膜过程有显著影响。当 pH 值较低时, 不利于 LDH 结构的形成, 得到的薄膜结构不完整; 随着 pH 值逐渐升高, 有助于 LDH 结构的构建, 但过高的 pH 值可能会导致杂质的共沉积, 影响薄膜的纯度和性能。Zhao 等[22]在铜基底上研究了电沉积 Co-Al 层状双氢氧化物(LDH)的过程及其电催化性能。研究发现, 沉积时间对 Co-Al LDH 的形成和性能有重要影响。较短的沉积时间会导致薄膜厚度较薄, 不能完全覆盖基底, 影响其性能。随着沉积时间的增加, 薄膜厚度逐渐增大, 但其结构和性能会在达到一定时间后趋于稳定, 继续延长沉积时间可能会使薄膜出现裂纹等缺陷。Luo 等[23]研究聚焦于电沉积用于超级电容器应用的 Ni-Fe 层状双氢氧化物(LDH), 探讨温度对其电沉积过程的影响。结果表明, 较低温度下, 反应动力学较慢, 成膜速度较慢, 且得到的 LDH 薄膜结晶度较低; 随着温度的升高, 反应速率加快, 薄膜的结晶度提高, 但过高的温度可能会导致副反应加剧, 影响薄膜的组成和性能。固溶处理作为一种有效的热处理方法, 可以显著改善镁合金的微观组织和性能, 优化其微观组织与化学成分, 为后续涂层制备奠定基础。综上所述, 本研究拟采用电化学沉积技术, 在固溶处理后的 Mg-1.5Zn-1.0Gd 合金表面制备 LDH 涂层及探究沉积电压对 LDH 涂层的微观形貌和耐腐蚀性能的影响。

2. 实验材料与方法

2.1. 实验材料

以固溶温度 520℃, 时间为 8 h 的 10 mm × 10 mm × 2 mm 的 Mg-1.5Zn-1.0Gd 合金(主要元素的质量分数为: Zn(1.52%), Gd(0.9%))作为基体, 依次使用 600#、800#、1000#、1200#、1500#及 2000#SiC 砂纸对合金表面进行逐级打磨, 之后用无水乙醇超声清洗 5 min。将该合金放入 40 g/L NaOH 溶液中浸泡 30 s, 以去除表面氧化层, 取出并分别用无水乙醇和去离子水冲洗, 干燥后放在密封袋中备用。

2.2. Zn-Al-LDH 涂层的制备

按 $n(\text{Zn}^{2+}):n(\text{Al}^{3+}) = 2.5:1$ 称量 3.75 g 的 9 水合硝酸铝, 量取 25 mL 1 mol/L 的硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶液, 加去离子水, 配制成 500 mL 0.05 mol/L $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.02 mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液。使用 1 mol/L 的硝酸溶液调节上述溶液 pH 值至 3.6, 充分搅拌后, 得到电化学沉积溶液。采用三电极体系, 工作电极 of 固溶后的 Mg-1.5Zn-1.0Gd 合金, 工作面积为 1 cm², 对电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。电化学沉积条件为: 使用恒电位沉积方法, 电位选择 -1.3 V、-1.35 V、-1.4 V (vs. SCE), 沉积时间 1200 s。电化学沉积后的样品分别用无水乙醇和去离子水冲洗, 并在 45℃ 的低温烘箱中烘干, 得到 Zn-Al LDH 涂层。

2.3. 涂层微观结构表征

采用能量色散 X 射线光谱仪(EDS, AZtech Max2, Oxford Instruments, London, UK)和场发射扫描电子显微镜(FEGSEM, Zeiss Sigma HD, Zeiss, Dresden, Germany)观察 LDH 涂层表面微观结构及腐蚀形貌, 并

完成涂层成分组成测定。利用 X 射线衍射技术(XRD, Empyrean Series2, PANalytical, Almelo, The Netherlands)确定涂层物相成分。使用傅里叶红外吸收光谱仪(FT-IR)对 LDH 涂层的化学键的变化及阴离子种类进行分析。

2.4. 耐腐蚀性能测试

2.4.1. 电化学测试

采用电化学工作站对涂层进行室温电化学性能测试, 以 3.5% NaCl 溶液为电解质, 工作电极为被测样品, 对电极为铂电极, 有效工作面积为 1 cm^2 , 参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。测试之初, 进行 30 min 开路电位(OCP)的测量, 以稳定电化学体系。随后将 OCP 作为 EIS 测试的初始电压, 电压振幅为 10 mV, 扫描频率范围为 100 kHz~0.1 Hz。测试所得到的数据使用 Z-view 软件进行拟合。动电位极化曲线在 EIS 之后测量, 以开路电位作为参考, 在 -0.5~1.3 V 电压范围内, 以 1 mV/s 的扫描速率进行测试, 最终通过 Tafel 外推法得到相应的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度等数据。

2.4.2. 静态腐蚀测试

将暴露面积为 1 cm^2 的 Zn-Al LDH/Mg-1.5Zn-1.0Gd 浸入 3.5% 的 NaCl 溶液中, 使用滴定管和倒锥形组成的析氢装置收集产生的氢气, 每 12 h 记录氢气释放量, 并测试溶液的 pH 值, 整个过程持续 48 h。同时, 在腐蚀 12 h 后, 对样品的腐蚀形貌进行观察。为了确保数据的可靠性, 每个参数都进行 3 次独立的析氢实验。

3. 实验结果与分析

3.1. 电沉积 Zn-Al LDH 涂层的物相结构

3.1.1. 电沉积 Zn-Al LDH 涂层的物相组成

对不同沉积电压下制备的 Zn-Al LDH 涂层样品进行 XRD 分析, 其衍射结果如图 1 所示。在图 1(a)中, 2θ 为 10° 和 20° 附近出现了不太明显的衍射峰, 这是由于制备的电沉积 LDH 涂层晶形结构不够完善所导致的。图 1(b)是图 1(a)在 $10\sim 30^\circ$ 范围内的放大图, 从中可以观察到, Zn-Al LDH 涂层样品的 X 射线衍射图谱在 12.72° 和 19.48° 附近出现了 Zn-Al LDH 的(003)和(006)晶面的特征峰, 表明成功制备出了 Zn-Al LDH 涂层。通过比较不同沉积电压下 Zn-Al LDH 相的衍射峰面积与强度发现, 当沉积电压为 -1.4 V 时, 样品的 Zn-Al LDH 相衍射峰面积达到最大, 且(006)晶面的特征峰强度最为显著。同时, 在该沉积电压下, $2\theta = 30.28^\circ$ 、 33.22° 和 35.5° 处的 α -Mg 特征衍射峰强度相对较弱。综上所述, 在 -1.4 V 的沉积电压下制备的电沉积 Zn-Al LDH 涂层样品, 无论在含量还是厚度方面, 均优于其他两种条件下制备的电沉积 Zn-Al LDH 涂层样品。

3.1.2. 电沉积 Zn-Al LDH 涂层的红外吸收光谱

图 2 为不同沉积电压下得到的 Zn-Al LDH 涂层的傅里叶变换红外吸收光谱。从图中可以看出, 不同电沉积电压下涂层的红外光谱吸收峰大致相同。其中, 水分子中的 O-H 的伸缩振动和弯曲振动所产生的特征峰分别出现于 3417 cm^{-1} 处和 1630 cm^{-1} , 结合 2924 cm^{-1} 处 NO_3^- - H_2O 间氢键的伸缩振动吸收峰, 说明层间水分子与插层离子间氢键的存在[24]。此外, NO_3^- 的特征吸收峰出现于 1401 cm^{-1} 处, 表明 Zn-Al LDH 中间层阴离子主要是水分子和 NO_3^- 。值得注意的是, 在 -1.4 V 电沉积电压下得到的 Zn-Al LDH 涂层样品具有最大的峰面积, 这说明在该条件下制备的涂层样品其层间的 NO_3^- 含量要高于另外两种电沉积电压下制备的涂层样品。

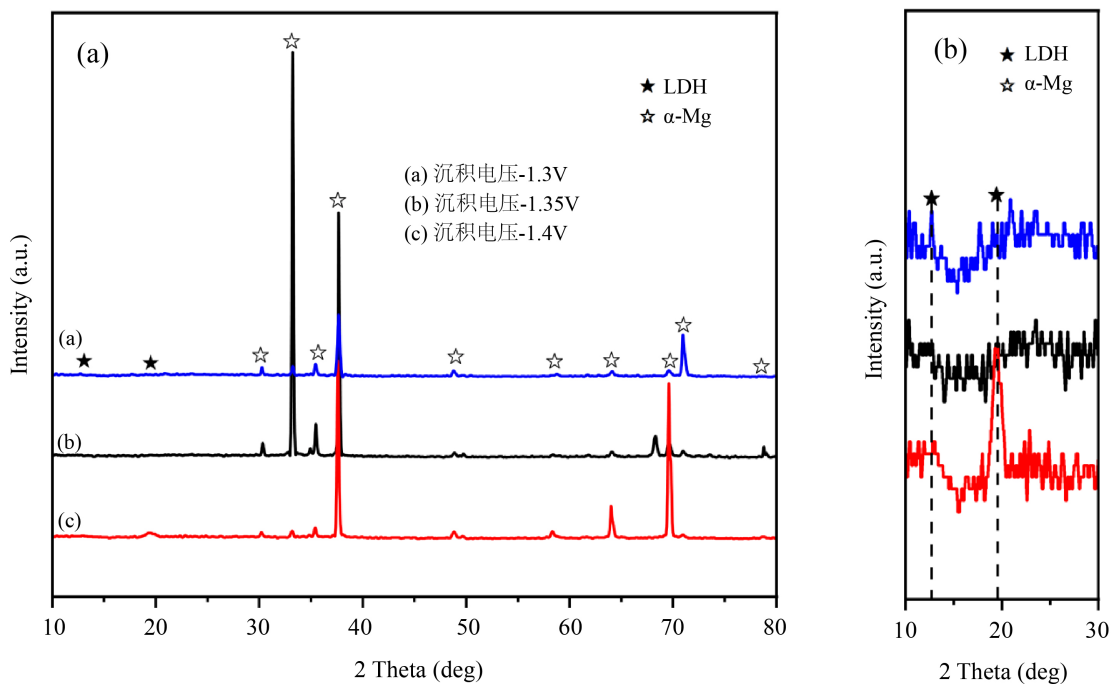


Figure 1. X-ray diffraction spectra of Zn-Al LDH coatings with different electrodeposition voltages: (a) 10° to 80°; (b) 10° to 30°
图 1. 不同电沉积电压 Zn-Al LDH 涂层的 X 射线衍射谱: (a) 10° to 80°; (b) 10° to 30°

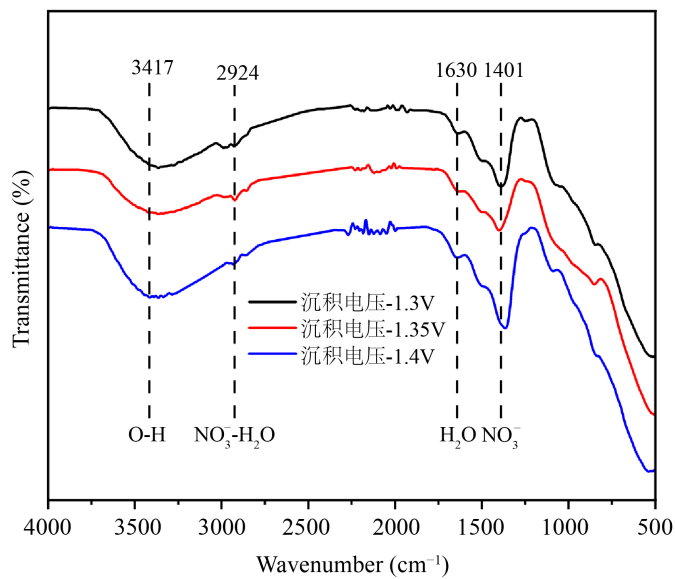


Figure 2. Infrared absorption spectra of Zn-Al LDH coatings at different electrodeposition voltages
图 2. 不同电沉积电压 Zn-Al LDH 涂层的红外吸收光谱

3.2. 电沉积 Zn-Al LDH 涂层的微观形貌

3.2.1. 电沉积 Zn-Al LDH 涂层的表面形貌

图 3 为不同沉积电压下在固溶后 Mg-1.5Zn-1.0Gd 合金表面制得的 Zn-Al LDH 涂层表面微观形貌。

通过高倍 SEM 照片(图 3(a), 图 3(c), 图 3(e))能够观察到-1.3 V (图 3(a))、-1.35 V (图 3(c))和-1.4 V (图 3(e))三个电沉积电压下 Zn-Al LDH 涂层均呈现裂纹状, 但表面裂纹及颗粒情况有所不同。低倍 SEM 照片(图 3(b), 图 3(d), 图 3(f))则可以更为清晰、明显地察觉到三种不同沉积电压下形成涂层的不同之处。在-1.3 V 电压下(图 3(b)), 裂纹均匀分布且表面附着均匀小颗粒, 但裂纹较大。这可能是由于电沉积应力集中导致薄弱部位开裂。对于-1.35 V 下的涂层(图 3(d)), 其裂纹多且分布不均匀, 大小不一的颗粒与大量小裂纹同时存在, 导致涂层内部存在较多缺陷。颗粒大小差异会在颗粒与涂层主体之间形成微电池效应, 降低涂层的致密性。而小裂纹单个来看对涂层破坏程度较小, 但大量小裂纹会相互协同作用, 为腐蚀介质提供更多的渗透通道。当沉积电压达到-1.4 V (图 3(f))时, Zn-Al LDH 涂层裂纹分布最为均匀, 仅有少量颗粒。这种微观结构使得涂层具有良好的完整性和致密性, 在受到外界腐蚀时, 能够更均匀地分散腐蚀应力, 降低腐蚀介质穿透涂层的可能性。

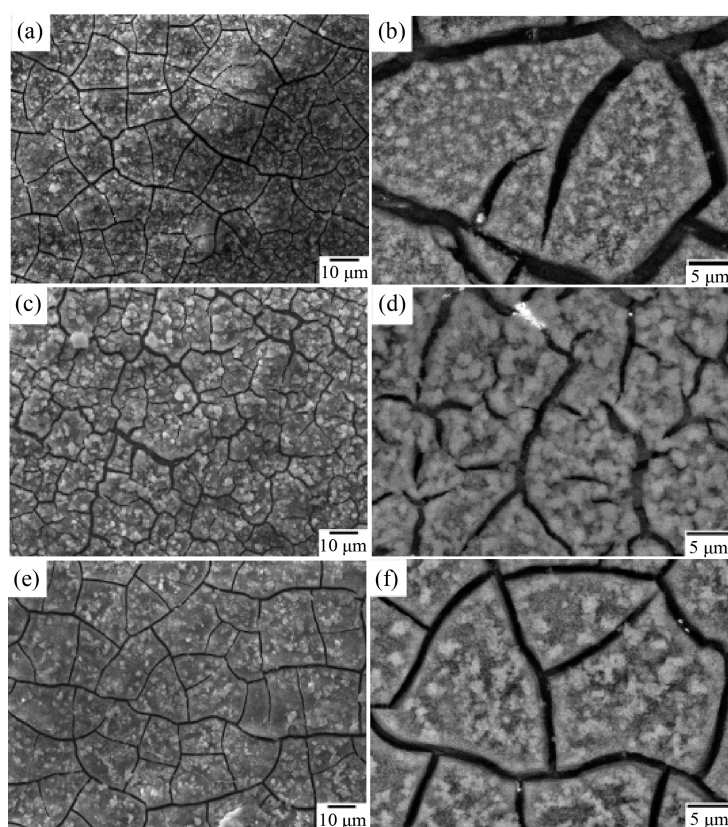


Figure 3. Surface morphology of Zn-Al LDH coatings at different electro-deposition voltages: (a) (b) -1.3 V; (c) (d) -1.35 V; (e) (f) -1.4 V

图 3. 不同电沉积电压 Zn-Al LDH 涂层表面形貌: (a) (b) -1.3 V; (c) (d) -1.35 V; (e) (f) -1.4 V

3.2.2. 电沉积 Zn-Al LDH 涂层的成分分析

图 4 为不同电沉积电压下 Zn-Al LDH 涂层表面的 EDS 扫描结果。根据 EDS 能谱图可知, Zn-Al LDH 涂层由五种元素组成。O 元素为主要元素, 其含量分别为 50.69%、50.11%、55.12%, 而 Al、Zn 元素分别被检测出 14%~27%、9%~13% 的含量, 这表明电沉积所得的 Zn-Al LDH 涂层是由铝和锌的氢氧化物组成的。其中, Al 元素的含量高于 Zn 元素, 这说明在电沉积过程中, Al 离子的沉积速率相对较快, 同时, Al 的加入可以增强涂层与基底之间的结合力, 进而提高涂层的整体质量和使用寿命。此外, Mg 元素来

自于固溶后 Mg-1.5Zn-1.0Gd 合金基体, 其含量分别为 7.99%、17.50%、4.11%, 当沉积电压为-1.4 V 时 (图 4(c))检测出的 Mg 元素含量明显低于沉积电压为-1.3 V (图 4(a))和-1.35 V (图 4(b))的样品, 由此可以推断出沉积电压为-1.4 V 时所形成的 Zn-Al LDH 涂层的厚度相对较厚。

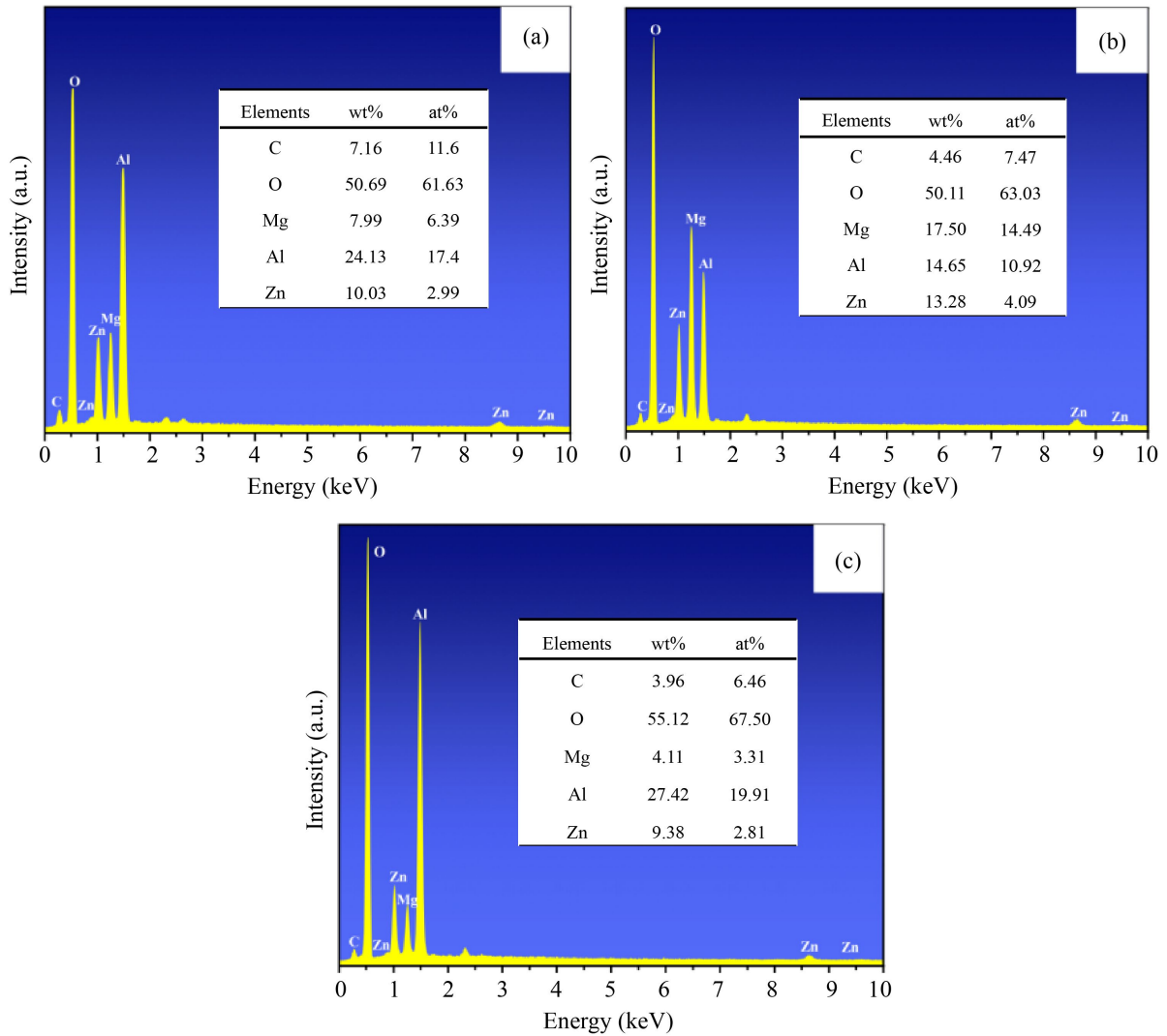


Figure 4. Analysis of EDS surface sweep element content on Zn-Al LDH coating surface at different electrodeposition voltages: (a) -1.3 V; (b) -1.35 V; (c) -1.4 V

图 4. 不同电沉积电压 Zn-Al LDH 涂层表面 EDS 面扫元素含量分析: (a) -1.3 V; (b) -1.35 V; (c) -1.4 V

3.3. 电沉积 Zn-Al LDH 涂层的耐腐蚀性测试

3.3.1. 电沉积 Zn-Al LDH 涂层的电化学腐蚀性能测试

图 5 为不同沉积电压下 Zn-Al LDH 涂层在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱。图 5(a)为奈奎斯特图, 从图中可以观察到三种样品均出现了容抗弧, 但圆弧半径差距明显。其中, 沉积电压为-1.4 V 的样品表现出最大的弧半径。低频区($f < 1$ Hz)的阻抗模值 $|Z|$ 可以反映被测对象的耐蚀性[25], 阻抗模值 $|Z|$ 越大, 耐腐蚀性越强。从图 5(b)的波特模值图可知, 当 f 为 0.1 Hz 时, 三种沉积电压下的涂层样品的阻抗模值 $|Z|$ 分别为 5340.7 ohm·cm²、3182.5 ohm·cm²、10150 ohm·cm², 由此可知, 沉积电压为-1.4 V 的 Zn-Al LDH

涂层的阻抗模值最高, 耐腐蚀性最好。图 5(c) 的波特相角图表明三种样品均只有一个时间常数。图 6 为不同沉积电压下电沉积 Zn-Al LDH 涂层样品在 3.5% NaCl 溶液中的交流阻抗谱的等效电路图。图中 R_s 代表溶液电阻, R_{ct} 代表电荷转移电阻, CPE 是恒相元件, 用来代表双电层的电容。表 1 为不同沉积电压下电沉积 Zn-Al LDH 涂层样品在 3.5% NaCl 溶液中的交流阻抗谱相对应的拟合结果。沉积电压为 -1.3 V、-1.35 V、-1.4 V 的电沉积样品的 R_{ct} 分别为 1701 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ 、1613 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$ 、5480 $\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$, 一般而言, 电荷转移电阻 R_{ct} 越大说明涂层对基体的防护效果越好。结合阻抗模值 $|Z|$ 来看, 沉积电压为 -1.4 V 时电沉积样品具备最佳的耐腐蚀性能。

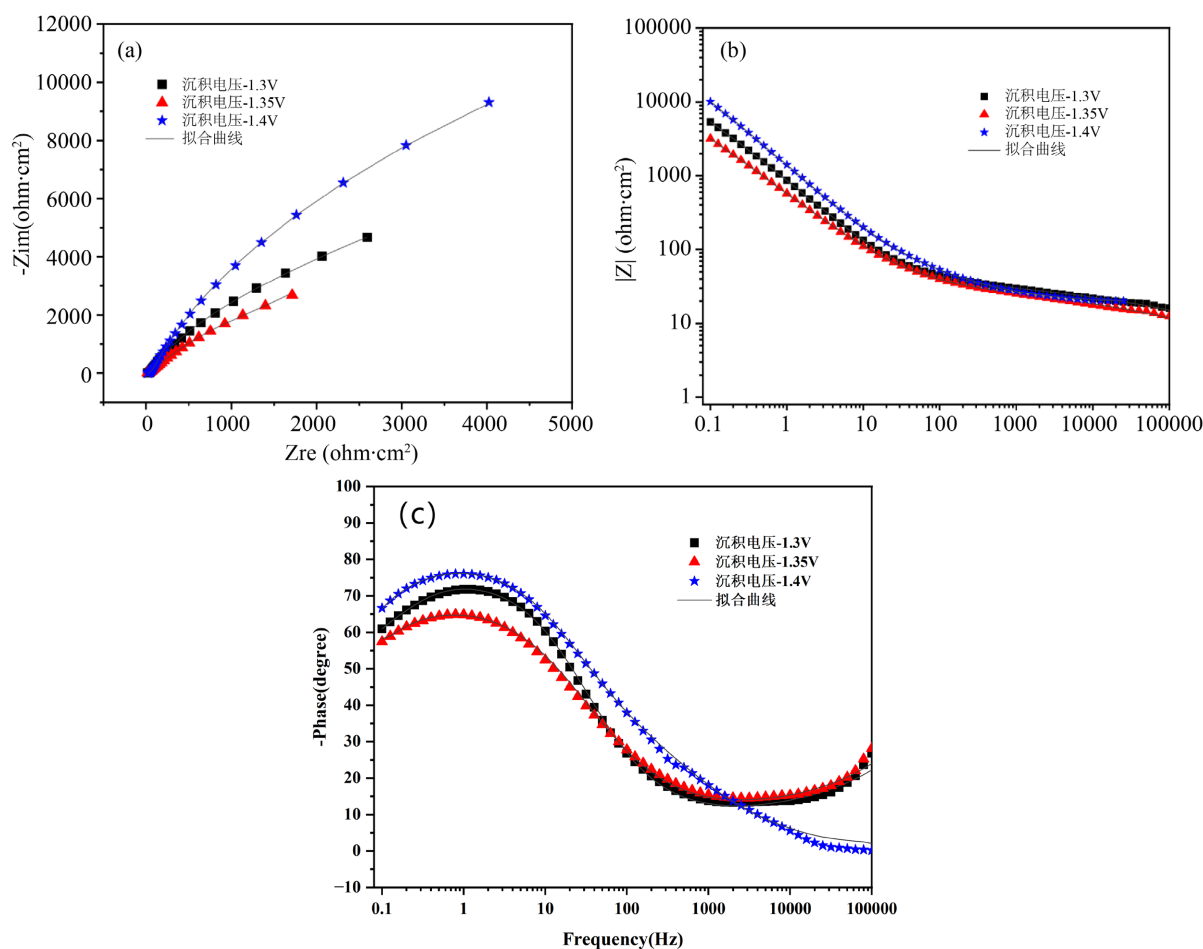


Figure 5. EIS of Zn-Al LDH coatings with different electrodeposition voltages in 3.5% NaCl solution: (a) Nyquist diagram; (b) Baud mode diagram; (c) Baud phase Angle diagram

图 5. 不同电沉积电压 Zn-Al LDH 涂层在 3.5% NaCl 溶液中的电化学阻抗谱: (a) 奈奎斯特图; (b) 波特模值图; (c) 波特相角图

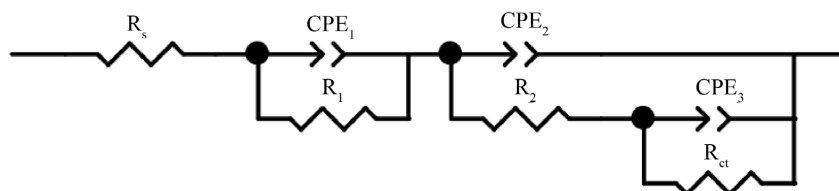


Figure 6. Fitting circuits of Zn-Al LDH coatings with different electrodeposition voltages

图 6. 不同电沉积电压 Zn-Al LDH 涂层的拟合电路

Table 1. Fitting results of EIS of Zn-Al LDH coatings with different electrodeposition voltages in 3.5% NaCl solution
表 1. 不同电沉积电压 Zn-Al LDH 涂层在 3.5% NaCl 溶液中电化学阻抗谱拟合结果

Voltage	R_s	R_1	CPE_1		R_2	CPE_2		R_{ct}	CPE_3	
(V)	($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$)	($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$)	Y_0 ($\text{S}\cdot\text{s}^n\cdot\text{cm}^{-2}$)	n	($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$)	Y_0 ($\text{S}\cdot\text{s}^n\cdot\text{cm}^{-2}$)	n	($\text{ohm}\cdot\text{cm}^2$)	Y_0 ($\text{S}\cdot\text{s}^n\cdot\text{cm}^{-2}$)	n
-1.3	1.358×10^{-3}	49.1	1.484×10^{-3}	0.259	11522	2.371×10^{-4}	0.865	1701	3.597×10^{-4}	1.072
-1.35	20.2	37.15	4.832×10^{-4}	0.631	42333	1.401×10^{-4}	0.889	1613	1.728×10^{-4}	2.659
-1.4	4.422×10^{-3}	49.7	2.529×10^{-3}	0.242	14883	4.123×10^{-4}	0.793	5480	6.871×10^{-4}	3.483

图 7 为不同沉积电压下 Zn-Al LDH 涂层在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线。使用 Tafel 外推法拟合的自腐蚀电位 E_{corr} 和自腐蚀电流密度 I_{corr} 结果如表 2 所示。从表 2 可知, 只有沉积电压为-1.4 V 的 Zn-Al LDH 涂层样品表现出正的 E_{corr} , 为 0.0384 V。-1.3 V、-1.35 V 和-1.4 V 三种沉积电压下的自腐蚀电流密度 I_{corr} 分别为 $3.06 \times 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $1.22 \times 10^{-5} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $8.96 \times 10^{-7} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 对比可知, 沉积电压为-1.4 V 时的 Zn-Al LDH 涂层样品的 I_{corr} 比-1.3 V 沉积电压下的涂层样品低 $2.164 \times 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 比-1.35 V 沉积电压下的涂层样品低约 2 个数量级。综合自腐蚀电位和自腐蚀电流密度可以得出沉积电压为-1.4 V 时所制备的电沉积 Zn-Al LDH 涂层样品腐蚀速率最小, 耐腐蚀性能最好[26]。由此可见, 自腐蚀电流密度 I_{corr} 所反映的腐蚀规律与阻抗谱一致。

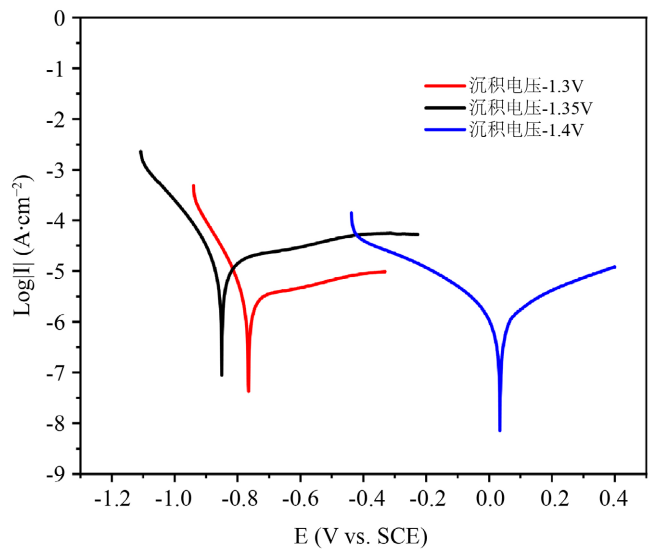


Figure 7. Polarization curves of Zn-Al LDH coatings at different electrodeposition voltages in 3.5% NaCl solution
图 7. 不同电沉积电压 Zn-Al LDH 涂层在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线

Table 2. Polarization curve fitting results of Zn-Al LDH coatings with different electrodeposition voltages in 3.5% NaCl solution
表 2. 不同电沉积电压 Zn-Al LDH 涂层在 3.5% NaCl 溶液中极化曲线拟合结果

Voltage (V)	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	β_a ($\text{V}\cdot\text{dec}^{-1}$)	$-\beta_c$ ($\text{V}\cdot\text{dec}^{-1}$)	R_p ($\text{ohm}\cdot\text{cm}^{-2}$)
-1.3	-0.760	3.06×10^{-6}	1.18146	10.89496	1.880×10^{-5}
-1.35	-0.848	1.22×10^{-5}	2.28637	9.09598	1.087×10^{-5}
-1.4	0.0348	8.96×10^{-7}	4.45857	5.81868	9.244×10^{-6}

3.3.2. 电沉积 Zn-Al LDH 涂层的静态腐蚀测试

图 8 为不同沉积电压下 Zn-Al LDH 涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 48 h 的析氢曲线与 pH 值变化曲线。从图中可以观察到, -1.3 V 、 -1.35 V 、 -1.4 V 三种沉积电压下的 Zn-Al LDH 涂层样品在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 48 h 期间, 析氢速率和 pH 值均呈现上升趋势, 由此可知, 随着浸泡时间的延长, 腐蚀程度在逐渐加剧。这是由于 NaCl 溶液中的 Cl^- 具有侵蚀性, 会破坏涂层表面的防护层, 使基体逐渐暴露在腐蚀环境中, 从而导致腐蚀速率增加。其中, -1.4 V 沉积电压下的 Zn-Al LDH 涂层样品的析氢速率和 pH 值变化相对平缓, 说明其腐蚀反应的速率相对较慢, 产生 H_2 的量与 OH^- 也相对较少。同时也表明 -1.4 V 沉积电压下制备的涂层样品能够有效地阻挡 Cl^- 的侵蚀、更好地保护合金基体, 减少腐蚀反应的发生, 从而提高 Zn-Al LDH 涂层的耐腐蚀性能。该结果与上述电化学腐蚀性能测试得到的结果一致。

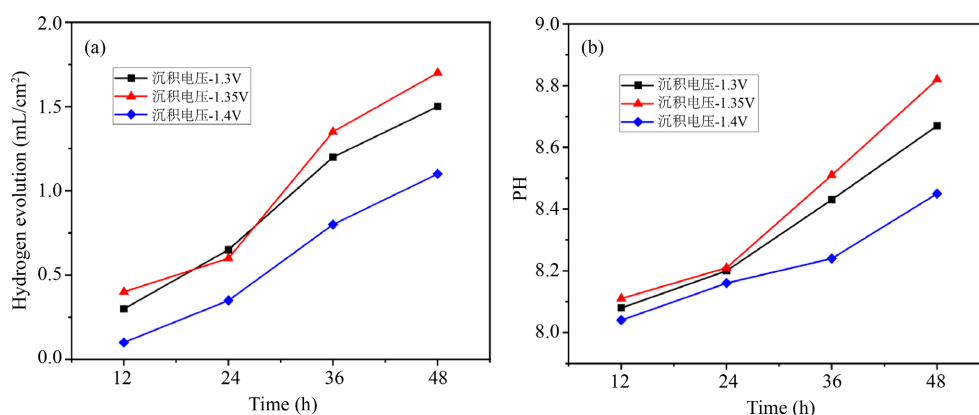


Figure 8. Hydrogen evolution curve and pH change curve of Zn-Al LDH coating with different electrodeposition voltages in 3.5% NaCl solution: (a) Hydrogen evolution rate; (b) pH value

图 8. 不同电沉积电压 Zn-Al LDH 涂层在 3.5% NaCl 溶液中的析氢曲线与 pH 值变化曲线: (a) 析氢速率; (b) pH 值

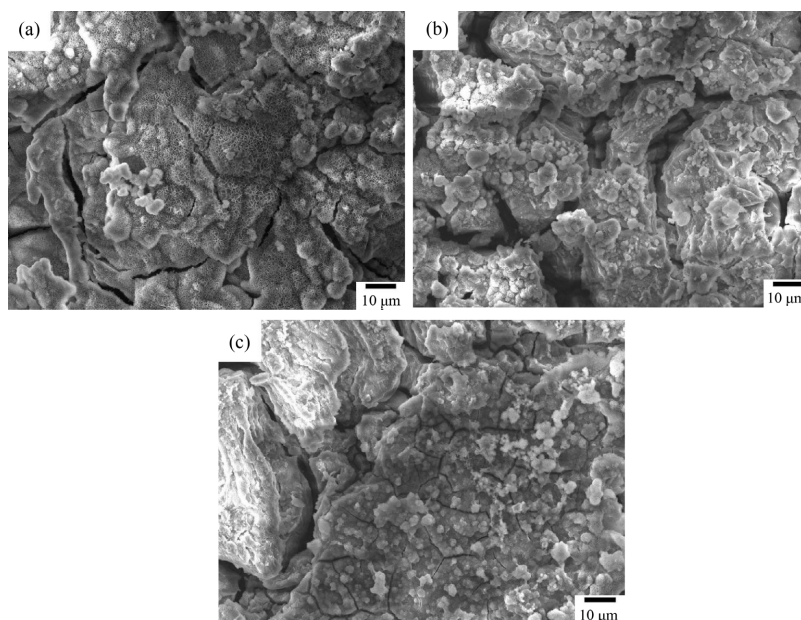


Figure 9. Corrosion morphology of Zn-Al LDH coating with different electrodeposition voltages after soaking in 3.5% NaCl solution for 12 h: (a) -1.3 V ; (b) -1.35 V ; (c) -1.4 V

图 9. 不同电沉积电压 Zn-Al LDH 涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 12 h 后的腐蚀形貌: (a) -1.3 V ; (b) -1.35 V ; (c) -1.4 V

图9为不同沉积电压下 Zn-Al LDH 涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 12 h 后的腐蚀形貌。由图可知, 当在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 12 h 后, 沉积电压为-1.35 V 的 Zn-Al LDH 涂层样品表面腐蚀程度较为严重且出现涂层的剥落现象。这是由于在 3.5% NaCl 溶液浸泡过程中, 氯离子容易通过大小不一的裂纹到涂层与基体的界面处, 引发严重的局部腐蚀。同时, 由于涂层结合力相对较弱, 在腐蚀产物的积累和内应力的作用下, 容易出现涂层剥落现象。而在-1.4 V 沉积电压下制得的 Zn-Al LDH 涂层样品仅有轻微的腐蚀迹象。这与电化学测试、析氢实验及相应 pH 值变化所得结果一致。

4. 结论

本文运用电化学沉积法, 在固溶处理后的 Mg-1.5Zn-1.0Gd 合金表面制备 Zn-Al LDH 涂层。通过扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、X 射线衍射仪(XRD)、傅里叶红外吸收光谱仪(FT-IR)以及电化学工作站等多种手段, 深入探究了不同电沉积电压对涂层微观结构以及耐腐蚀性的影响, 具体结论如下:

(1) 在-1.3 V、-1.35 V 及-1.4 V 三种不同电压条件下, 采用电化学沉积法, 成功在固溶温度为 520℃, 时间为 8 h 后的 Mg-1.5Zn-1.0Gd 合金表面制备 Zn-Al LDH 涂层。XRD 谱显示, 该涂层由 Zn-Al LDH 和 α -Mg 两相组成, 说明 Zn-Al LDH 涂层被成功沉积在基体表面。红外吸收光谱则证明了中间层阴离子主要是水分子和 NO_3^- 。

(2) 由不同沉积电压下制备的电沉积 Zn-Al LDH 涂层表面形貌可知, 在-1.3 V 电压下, 裂纹均匀分布且表面存在均匀的小颗粒, 但裂纹较大。-1.35 V 下的涂层, 裂纹多且分布不均匀, 大小不一的颗粒与大量小裂纹同时存在。而沉积电压为-1.4 V 时, Zn-Al-LDH 涂层裂纹分布最为均匀, 仅有少量颗粒。EDS 能谱图显示, Zn-Al LDH 涂层中 O 元素为主要元素, 其含量分别为 50.69%、50.11%、55.12%, Al、Zn 元素分别检测出 14%~27%、9%~13%的含量, 而 Mg 元素来自于基体, 含量分别为 7.99%、17.50%、4.11%, 因此说明, 电沉积 Zn-Al LDH 涂层由铝和锌的氢氧化物组成且沉积电压为-1.4 V 时所形成的 Zn-Al LDH 涂层的厚度较厚。

(3) EIS 测试结果表明, 沉积电压为-1.4 V 的样品表现出最大的弧半径, 且 R_{ct} 值最大, 低频区($f < 1$ Hz)下, -1.4 V 沉积电压下 Zn-Al LDH 涂层的阻抗模值最高。极化曲线拟合结果表明, 仅沉积电压为-1.4 V 的 Zn-Al LDH 涂层样品表现出正的 E_{corr} , 为 0.0384 V。对比三种沉积电压下的 Zn-Al LDH 涂层样品的自腐蚀电流密度 I_{corr} , 沉积电压为-1.4 V 时的 I_{corr} , 比-1.3 V 下的低 $9.14 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 比-1.35 V 时的低 $1.1304 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 约 2 个数量级。由此得出, -1.4 V 电沉积电压下所制备的电沉积 Zn-Al LDH 涂层样品腐蚀速率最小。在 3.5% NaCl 溶液的静态浸泡腐蚀实验下, -1.4 V 沉积电压下的涂层样品的析氢速率及 pH 值变化相对平缓, 仅有轻微的腐蚀迹象。综上所述, -1.4 V 条件下的涂层样品的耐腐蚀性最好。

基金项目

国家自然科学基金青年基金资助项目(31700826)。

参考文献

- [1] Mordike, B.L. and Ebert, T. (2001) Magnesium: Properties-Applications-Potential. *Materials Science and Engineering: A*, **302**, 37-45. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01351-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01351-4)
- [2] Hornberger, H., Virtanen, S. and Boccaccini, A.R. (2012) Biomedical Coatings on Magnesium Alloys—A Review. *Acta Biomaterialia*, **8**, 2442-2455. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.04.012>
- [3] Song, J., She, J., Chen, D. and Pan, F. (2020) Latest Research Advances on Magnesium and Magnesium Alloys Worldwide. *Journal of Magnesium and Alloys*, **8**, 1-41. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.02.003>
- [4] Liu, Y., Zhang, Y., Wang, Y., Tian, Y. and Chen, L. (2021) Research Progress on Surface Protective Coatings of

- Biomedical Degradable Magnesium Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **885**, Article ID: 161001. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161001>
- [5] Lyu, J., Kim, J., Liao, H., She, J., Song, J., Peng, J., *et al.* (2020) Effect of Substitution of Zn with Ni on Microstructure Evolution and Mechanical Properties of LPSO Dominant Mg-Y-Zn Alloys. *Materials Science and Engineering: A*, **773**, Article ID: 138735. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138735>
 - [6] 王丹, 刘荣萍, 丁文斌, 等. 激光熔覆技术制备镍基合金涂层的研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(5): 539-546.
 - [7] 张新平, 刘金合, 王渠东, 等. 稀土镁合金研究现状及展望[J]. 中国稀土学报, 2009, 27(6): 709-723.
 - [8] 马小黎, 游国强, 李阳, 等. 镁合金机械连接技术综述[J]. 兵器材料科学与工程, 2015, 38(3): 143-148.
 - [9] 张奇, 马勤. 镁锂合金表面处理技术的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(6): 41-49.
 - [10] Yin, Z., Qi, W., Zeng, R., Chen, X., Gu, C., Guan, S., *et al.* (2020) Advances in Coatings on Biodegradable Magnesium Alloys. *Journal of Magnesium and Alloys*, **8**, 42-65. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.09.008>
 - [11] 高晓辉. 镁锂合金表面硅烷复合耐蚀膜层的制备及性能研究[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2017.
 - [12] Lin, X., Tan, L., Zhang, Q., Yang, K., Hu, Z., Qiu, J., *et al.* (2013) The in Vitro Degradation Process and Biocompatibility of a ZK60 Magnesium Alloy with a Forsterite-Containing Micro-Arc Oxidation Coating. *Acta Biomaterialia*, **9**, 8631-8642. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.12.016>
 - [13] Mishra, G., Dash, B. and Pandey, S. (2018) Layered Double Hydroxides: A Brief Review from Fundamentals to Application as Evolving Biomaterials. *Applied Clay Science*, **153**, 172-186. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.021>
 - [14] Xu, M. and Wei, M. (2018) Layered Double Hydroxide-Based Catalysts: Recent Advances in Preparation, Structure, and Applications. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1802943. <https://doi.org/10.1002/adfm.201802943>
 - [15] Tan, J.K.E., Balan, P. and Biribilis, N. (2021) Advances in LDH Coatings on Mg Alloys for Biomedical Applications: A Corrosion Perspective. *Applied Clay Science*, **202**, Article ID: 105948. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105948>
 - [16] 方露, 何青青, 胡吉明, 等. 二维层状双金属氢氧化物(LDHs)在金属腐蚀防护中应用的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2019, 31(6): 665-671.
 - [17] Anjum, M.J., Zhao, J., Zahedi Asl, V., Yasin, G., Wang, W., Wei, S., *et al.* (2019) In-Situ Intercalation of 8-Hydroxyquinoline in Mg-Al LDH Coating to Improve the Corrosion Resistance of AZ31. *Corrosion Science*, **157**, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.05.022>
 - [18] Daugherty, R.E., Zumbach, M.M., Sanders, S.F. and Golden, T.D. (2018) Design Challenges in Electrodepositing Metal-Anionic Clay Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Corrosion Resistance of Nickel-LDH Nanocomposite Coatings. *Surface and Coatings Technology*, **349**, 773-782. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.05.026>
 - [19] He, Q., Zhou, M. and Hu, J. (2020) Electrodeposited Zn-Al Layered Double Hydroxide Films for Corrosion Protection of Aluminum Alloys. *Electrochimica Acta*, **355**, Article ID: 136796. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136796>
 - [20] Tan, J.K.E., Balan, P., Raj, N.A.N. and Nayak, S. (2021) Influence of Ph on Corrosion Resistance of Electrodeposited Mg-Fe LDH Composite Films on Mg Alloys We43. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **1195**, Article ID: 012036. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1195/1/012036>
 - [21] Sun, Y., Wang, H., Chi, L., *et al.* (2022) Study on the Electrochemical Deposition of Mg-Al Layered Double Hydroxide Films on Aluminum Substrates. *Applied Surface Science*, **573**, 120789-120798.
 - [22] Hao, J., Liu, C., Wang, D., *et al.* (2021) Investigation on the Electrodeposition Process of Co-Al Layered Double Hydroxide on Copper Substrate and Its Electrocatalytic Performance. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 23456-23465.
 - [23] Luo, Q., Fu, X., Yao, R., *et al.* (2020) The Effect of Temperature on the Electrochemical Deposition of Ni-Fe Layered Double Hydroxide for Supercapacitor Applications. *Electrochimica Acta*, **316**, 123456-123473.
 - [24] 陈冬梅, 陈森森, 张朝平. 类水滑石的制备及表征[J]. 贵州化工, 2012, 37(1): 17-19.
 - [25] Iqbal, M.A., Secchi, M., Iqbal, M.A., Montagna, M., Zanella, C. and Fedel, M. (2020) MgAl-LDH/Graphene Protective Film: Insight into LDH-Graphene Interaction. *Surface and Coatings Technology*, **401**, Article ID: 126253. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126253>
 - [26] Ding, C., Tai, Y., Wang, D., Tan, L. and Fu, J. (2019) Superhydrophobic Composite Coating with Active Corrosion Resistance for AZ31B Magnesium Alloy Protection. *Chemical Engineering Journal*, **357**, 518-532. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.133>