

# 电场辅助镁铁类水滑石膜的制备及耐蚀性研究

李壮壮<sup>1</sup>, 巴志新<sup>1,2</sup>, 王涛<sup>1</sup>, 匡娟<sup>1</sup>, 赵斐<sup>1</sup>, 张玲玲<sup>1</sup>

(1.南京工程学院, 南京 211167; 2.江苏省先进结构材料与应用技术重点实验室, 南京 211167)

**摘要:** **目的** 在纯镁表面制备镁铁类水滑石膜, 提高其在模拟体液中的耐蚀性。**方法** 将纯镁基体在  $\text{Fe}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$  溶液中预处理后, 再放入 pH 为 10 的碱性溶液中, 同时让试样作阳极, 施加电流辅助成膜, 通过控制电流大小和成膜时间, 研究电场对膜层质量的影响规律。利用扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪表征镁铁类水滑石膜的表面形貌和物相组成, 通过电化学实验(极化曲线及交流阻抗)研究膜层的耐蚀性能。**结果** 不同电场条件下均在纯镁表面制得镁铁类水滑石膜, 随着电流增大, 时间延长, 膜层质量和耐蚀性呈先提高后下降的变化规律, 当电流为 50 mA, 时间为 1 h 时, 制备的膜层质量和耐蚀性最好。电场环境可有效促进反应的进行, 极大地缩短了时间, 改善了制备工艺。最佳工艺条件下制备的膜层试样腐蚀电流密度为  $9.24 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ , 约为纯镁基体 ( $1.09 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ) 的 1/10, 低频区 Z 模值约为  $2410 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 约为基体 ( $668 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) 的 4 倍。**结论** 采用电场辅助工艺, 成功在纯镁表面制得镁铁类水滑石膜。通过此工艺可缩短膜层制备的时间, 且制备的膜层可有效提高纯镁基体在模拟体液中的耐蚀性。

**关键词:** 纯镁; 水滑石膜; 电场辅助; 表面形貌; 极化曲线; 交流阻抗

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)03-0069-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.03.010

## Fabrication and Corrosion Resistance of Mg-Fe Layered Double Hydroxide Films on Pure Mg Substrates by Electric Field

LI Zhuang-zhuang<sup>1</sup>, BA Zhi-xin<sup>1,2</sup>, WANG Tao<sup>1</sup>, KUANG Juan<sup>1</sup>, ZHAO Fei<sup>1</sup>, ZHANG Ling-ling<sup>1</sup>

(1.Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China;

2.Jiangsu Key Laboratory of Advanced Structural Materials and Application Technology, Nanjing 211167, China)

**ABSTRACT:** The work aims to prepare Mg-Fe hydrotalcite film on the surface of pure magnesium to improve the corrosion resistance in simulated body fluids. Pure magnesium matrix was pretreated in the  $\text{Fe}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$  solution, and then placed in an alkaline solution with a pH of 10, while the sample was used as an anode and the current was applied to assist film formation. The effect of electric field environment on the quality of the film was studied by controlling the current and formation time. The surface morphology and phase composition of the Mg-Fe hydrotalcite film were characterized by scanning electron microscopy and

收稿日期: 2018-12-10; 修订日期: 2019-01-30

Received: 2018-12-10; Revised: 2019-01-30

基金项目: 国家自然科学基金(51701093); 江苏省自然科学基金(BK20170764); 江苏省研究生创新基金项目(SJCX18\_0586); 南京工程学院创新基金项目(TB201816008, TP20180010)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51701093), Jiangsu Natural Science Foundation (BK20170764), the Innovative Foundation Project for Graduate Students of Jiangsu Province (SJCX18\_0586) and the Innovative Foundation Project for Students of Nanjing Institute of Technology (TB201816008, TP20180010)

作者简介: 李壮壮(1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为镁合金表面改性。

Biography: LI Zhuang-zhuang (1993—), Male, Master, Research focus: magnesium alloy surface modification.

通讯作者: 巴志新(1979—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料表面改性。邮箱: bzhx@njit.edu.cn

Corresponding author: BA Zhi-xin (1979—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: magnesium alloy surface modification. E-mail: bzhx@njit.edu.cn

X-ray diffractometric. The electrochemical experiments (potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy) were conducted to study corrosion resistance of Mg-Fe hydrotalcite film. Mg-Fe hydrotalcite film was prepared on pure magnesium surface under different electric field conditions. As the current increased and the time prolonged, the film quality and corrosion resistance increased first and then decreased. When the current was 50 mA and the time was 1 h, the prepared film had the best quality and corrosion resistance. The electric field environment could effectively promote the reaction, greatly shorten the time and improve the preparation process. The corrosion current density of the sample prepared under the optimum process conditions was  $9.24 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, which was about 1/10 of the pure magnesium matrix ( $1.09 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>). The Z modulus was about 2410 Ω·cm<sup>2</sup>, which was about 4 times that of the substrate (668 Ω·cm<sup>2</sup>). The Mg-Fe hydrotalcite film is successfully prepared on the surface of pure magnesium by electric field assisted process. The preparation time of the film can be shortened by this process, and the prepared film layer can effectively improve the corrosion resistance of the pure magnesium matrix in the simulated body fluid.

**KEY WORDS:** pure magnesium; hydrotalcite; electric field; surface topography; polarization curve; AC impedance

镁合金具有质轻、比强度高、电磁屏蔽性好、价格低廉以及生物相容性好等优点,在交通运输、航空航天、电子通讯及生物医用等<sup>[1-2]</sup>领域具有较好的应用潜力。但镁的电极电位较低,在空气中形成的钝化膜主要为疏松多孔的 MgO 和 Mg(OH)<sub>2</sub>,无法起到较好的保护作用,因此在使用过程中极易发生腐蚀失效<sup>[3]</sup>。镁合金表面防护是提高其耐蚀性,并拓宽应用范围的重要手段。常用的表面防护方法有化学转化、电沉积、阳极氧化、热喷涂等<sup>[4-7]</sup>。其中,水滑石膜作为一种绿色高效的防护手段,具有制备工艺简单、价格低廉、制备过程清洁无污染、膜层耐蚀性好等优点,受到研究者广泛的关注。水滑石类化合物结构(层状双金属氢氧化物)与水镁石相似(Mg(OH)<sub>2</sub>),其通式为  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{n+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , M<sup>2+</sup>和 M<sup>3+</sup>分别为 2 价和 3 价金属离子,具有同晶取代性, A<sup>n-</sup>为层间阴离子,具有可交换性<sup>[8-9]</sup>。Lin 等<sup>[10]</sup>最先在 AZ91D 镁合金表面制备了镁铝水滑石膜。他们采用一步浸泡法在碳酸溶液中浸泡 24 h,反应溶液由酸性逐渐变为碱性,最后形成水滑石膜,膜层试样的腐蚀电流密度比基体降低了一个数量级,有效提高了基体的耐蚀性。由于直接浸泡工艺制备周期长, Lin 等<sup>[11]</sup>又改进工艺,通过酸碱两步法将成膜时间缩短至 4 h。Chen 等<sup>[12-13]</sup>采用酸碱两步法,通过后处理液中溶解铝片提供 Al<sup>3+</sup>,在 AZ31 镁合金表面制备了镁铝水滑石膜。Ba 等<sup>[14]</sup>在前处理液中添加 Al(SO)<sub>3</sub>,以提供 Al<sup>3+</sup>,成功在 Mg-6Gd-2Zn 镁合金表面制备了镁铝水滑石。Zeng 等<sup>[15]</sup>通过在尿素溶液中添加 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,直接在 AZ31 镁合金表面制得了镁铝水滑石膜。Zhang 等<sup>[16]</sup>在阳极氧化后的 AZ31 镁合金表面制备了阳极氧化膜和镁铝水滑石膜的复合膜层,其耐蚀性显著提高。

上述研究表明,镁铝水滑石膜能有效提高镁合金的耐蚀性。但铝可在脑组织中蓄积,引起中枢神经功能紊乱,还会作用于骨组织,引起骨病理改变,是对人体有害的元素,因此镁铝水滑石膜无法用于生物镁

合金的表面防护。而铁是人体必需的微量元素,是血红蛋白的重要组成部分,因此在生物镁合金表面制备镁铁类水滑石膜在生物医用方面有良好的应用前景。Wu 等<sup>[17]</sup>以阳极氧化后的 AZ31 镁合金为基体,通过在 125 °C 的高压反应釜中浸泡 12 h,成功制得镁铁类水滑石膜。Lin 等<sup>[18]</sup>采用酸碱两步法,通过在前处理溶液中添加 Fe<sup>3+</sup>,在碱溶液中浸泡 20 h,成功在纯镁表面制得镁铁类水滑石膜,细胞毒性试验结果显示,制备的膜层具有良好的生物相容性。上述研究中,虽然成功在镁合金表面制得镁铁类水滑石膜,但是膜层的制备周期较长,无法满足实际的生产需求,因此本文在前人研究的基础上进行了工艺改进。课题组前期研究<sup>[19]</sup>发现,将电场引入镁铝水滑石膜的制备过程中,电场辅助能够有效促进水滑石膜层的生成,经 2 h 处理后的膜层试样腐蚀电流密度比基体低两个数量级。外加电场可改变试样表面的极化状态并促进阴、阳离子发生定向移动,从而达到加速反应及改变膜层结构和成分的目的。本文拟采用电场辅助手段,在纯镁表面制备镁铁类水滑石膜,研究电流大小和电场辅助时间对膜层质量及其耐蚀性的影响规律,从而实现对膜层质量和片层结构的有效控制,同时缩短时间,优化制备工艺。

## 1 试验

### 1.1 膜层制备

本试验以纯镁为原材料(Mg>99.5%),试样尺寸为 20 mm×15 mm×5 mm。试样经预磨机预磨后,依次用 500#、800#和 1000#的 SiC 砂纸打磨平整,再分别置于乙醇和去离子水中超声清洗 5 min,冷风吹干。取 1 L 去离子水,持续通入高纯 CO<sub>2</sub> 气体 10 min,制备饱和碳酸溶液(pH=4.0);以 10 g/L 的比例将还原铁粉加入碳酸溶液中,水浴保温 30 °C,持续 2 h,后将溶液中多余的铁粉过滤,制成 pH 约为 5.5 的

$\text{Fe}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$  预处理液；使用 1.25 mol/L 的 NaOH 溶液滴定碳酸溶液，调节 pH 值至 10，制得电场条件下的反应溶液。将纯镁基体浸入预处理溶液中，温度为 50 °C，时间为 45 min，试样记作 0+0.45。将预处理后的试样置于反应溶液中，试样作阴极，铂片作阳极，温度为 50 °C。为研究电流大小和电流辅助时间对膜层质量的影响规律，将试验分为两组。第一组控制反应时间为 1 h，改变电流大小分别为 10、50、100 mA，试样记作 10+1、50+1、100+1；第二组控制电流为 50 mA，改变反应时间分别为 0.5、1、4 h，试样记作 50+0.5、50+1、50+4。

## 1.2 膜层组织观察及性能测试

使用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜观察膜层表面形貌。通过 UltimalV 型 X 射线衍射仪分析膜层物相组成，衍射靶材为铜靶，电子加速电压为 40 kV，电流为 40 mA，采用小角度衍射，入射角设为 1°，扫描速度为 10 (°)/min，扫描范围为 5°~80°。使用 PARSTAT2273 电化学工作站测试基体及膜层的动电位极化曲线 (Tafel) 和电化学阻抗谱 (EIS)，评价膜层的耐蚀性能。电化学测试系统为三电极体系，其中饱和甘汞电极为参比电极，铂电极为辅助电极，待测试样为工作电极，测试面积为 1 cm<sup>2</sup>。极化曲线测试扫描速度为 3 mV/s，交流阻抗测量所用的正弦波激励信号幅值为 10 mV，频率范围为 10<sup>5</sup>~10<sup>-1</sup> Hz。所有的电化学测试均在室温下的模拟体液中进行，其化学组成如下：8 g/L NaCl、0.4 g/L KCl、0.35 g/L NaHCO<sub>3</sub>、1 g/L glucose、0.1 g/L MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、0.14 g/L CaCl<sub>2</sub>、0.1 g/L MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O、0.06 g/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、0.126 g/L Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O。

## 2 结果及分析

### 2.1 膜层物相分析

图 1 为预处理及不同电场处理条件下制得膜层的 XRD 图谱。由图可见，在电场辅助条件下制得的膜层除了镁基体的特征峰外，在 2θ 为 11.3° 和 22.7° 处也有明显的特征峰，与镁铁类水滑石的特征峰位置一致，说明在纯镁基体表面成功制得镁铁类水滑石膜。预处理后的 0+0.45 试样除了镁基体的特征峰外，在 2θ=11.3° 处有一个小峰，说明预处理后基体表面有新的物相产生。由于预处理是在酸性条件下进行，而镁铁类水滑石是层状双金属氢氧化物，所以在预处理过程中只能生成少量不完全结晶的镁铁水滑石。电场条件下制备的膜层在 2θ=18.5° 处均有特征峰出现，说明电场条件下制备的膜层除了有镁铁水滑石外，还有部分 Mg(OH)<sub>2</sub> 生成。根据 10+1、50+1 和 100+1 三个试样的图谱比较可得，当处理时间一定时，随着电流增大，镁铁水滑石的衍射峰先增强后减小，说明当电

流为 50 mA 时，对水滑石膜的生成有较好的促进作用。根据 50+0.5、50+1 和 50+4 三个试样的图谱比较可得，当电流一定时，随着时间延长，镁铁水滑石的衍射峰强度不断增大，说明在 50 mA 的电流辅助下，时间越长，生成的水滑石越多。

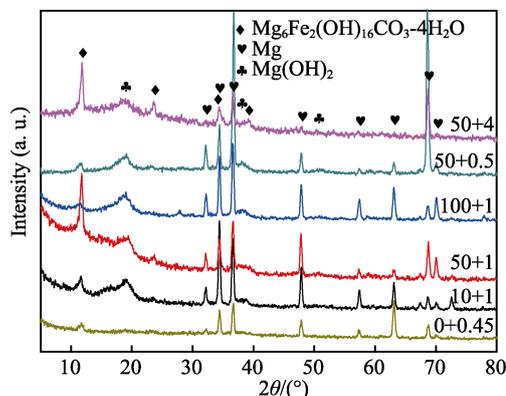


图 1 膜层的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of films

### 2.2 表面形貌分析

预处理及不同电场辅助条件下制得膜层的表面形貌如图 2 所示。由图 2a 可见，纯镁基体在  $\text{Fe}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$  溶液中预处理后，表面生成一层化学转学膜，由放大后的表面形貌 (图 2b) 可以看到，膜层主要由细小的絮状物质和不完整的片状物质组成，结合 XRD 分析可知，片状物质可能为不完全结晶的镁铁水滑石。根据不同电流下各试样放大 1000 倍后的表面形貌 (图 2c、e、g) 可以看到，电场辅助试样表面均形成了较为完整、致密的膜层，且表面分布着颗粒状物质。随着辅助电流的增大，膜层表面裂纹和颗粒状物质先减少后增多，由放大 10 000 倍后的表面形貌 (图 2d、f、h) 可见，水滑石膜的片层结构尺寸不断减小。由图 2b 可见，预处理后，微观下的试样表面不均匀，导致电流在试样与溶液界面间的传导也是不均匀的，而电流的存在可以促进反应的进行，电流大的区域由于反应速度快，形成优先反应区，而电流小的区域反应速度慢，则形成落后反应区。当电流为 10 mA 时，膜层表面平均电流相对较小，优先反应区相对较少，表面反应不够充分，而优先反应区在电流促进下保持较快的速度生长，而且可以生长成较大的尺寸，所以膜层表面颗粒状物质较多。此外，反应速度不同，也会导致优先反应区与落后反应区之间形成较大差异，引起裂纹产生。当电流增大至 50 mA 时，膜层表面整体较为平整，颗粒状物质相对较少。随着电流继续增大到 100 mA，膜层表面颗粒状物质增多，同时裂纹数量增多。由于试样表面平均电流较大，优先反应区充足，反应过程中，新生成的片层数量急剧增加，在有限的反应面积和反应时间内，片层尺寸无法得到充分的生长，制得的膜层片层尺寸较小，同时诱发较

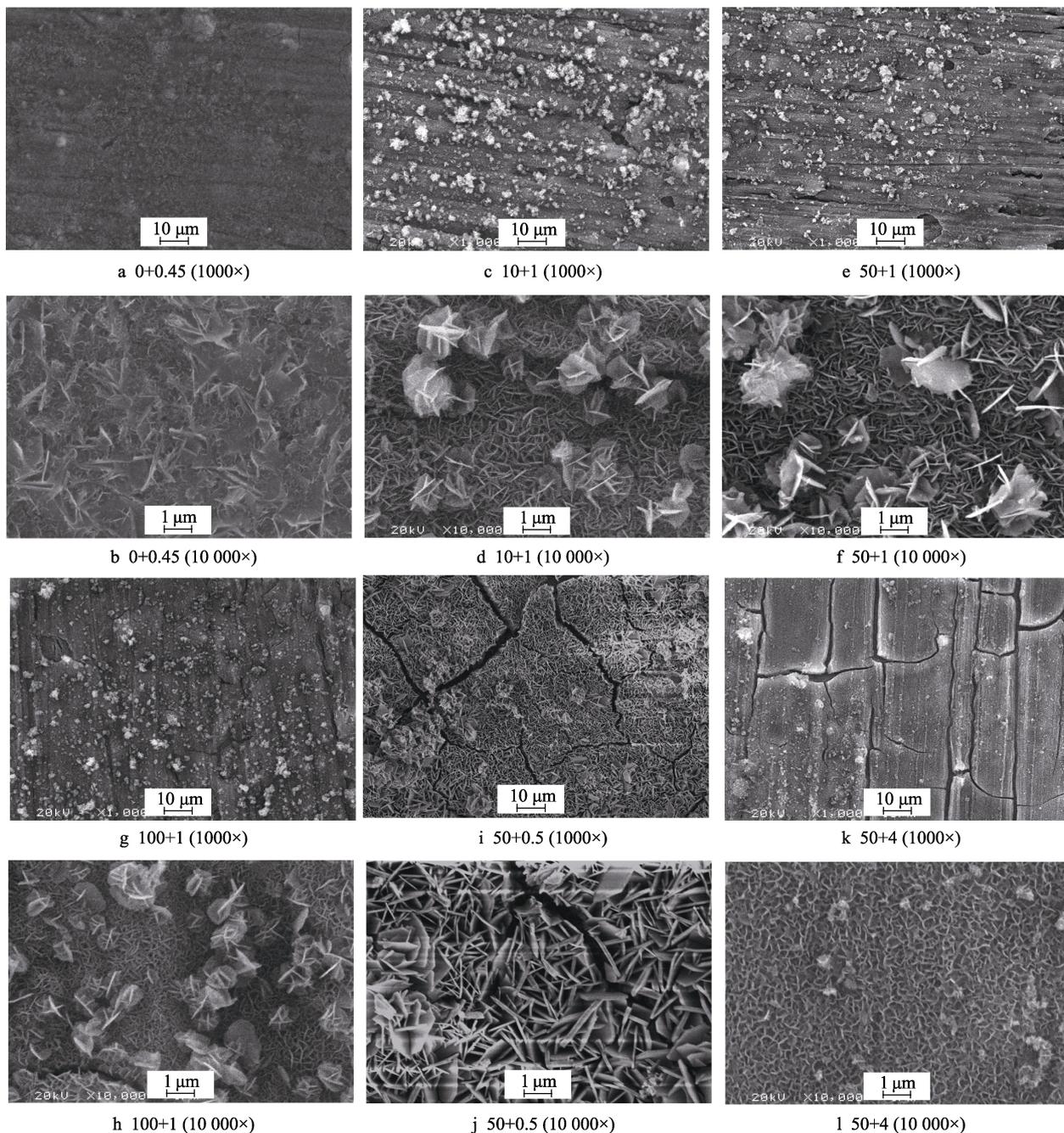


图2 膜层的表面形貌  
Fig.2 SEM of coatings

多的水滑石片往外层生长,形成很多尺寸相对较小的颗粒状物质。由于电流始终保持在 100 mA,膜层生长速度较快,相邻区域间很容易产生速度差,导致裂纹产生。图 2e、i、k 分别为在电流 50 mA 下处理不同时间的试样放大 1000 倍后的表面形貌。由图可见,随着电场辅助时间延长,膜层表面裂纹先变小后增大。由放大 10 000 倍后的表面形貌可见,膜层的片层尺寸不断减小,片层形状不断变化。由图 2e、f 可见,当处理时间为 0.5 h 时,膜层表面裂纹较大,片状结构尺寸相对较大。由于电场对反应有较好的促进作用,膜层表面反应区数量较多,片层可以充分长大,

不同反应区同时长大,相邻区域相遇时,片层取向相差不大的两边可以发生融合,而片层取向相差较大的则会产生明显的边界,从而导致裂纹产生。随着时间的延长,片层区域进一步生长,由于电流保持不变,已生成水滑石膜的区域导电性相对较差,对电流有一定的阻隔作用,从而使裂纹处的局部电流增大,使裂纹处取向较大的片层继续生长,从而对裂纹进行封闭,同时片与片之间也变得更加紧密。当时间进一步延长至 4 h 时,膜层表面出现很多大裂纹,片层结构也由片状交叠变为网状。由于反应时间过长,在膜层生长过程中,被封闭的裂纹处由于片层取向不同,因

而存在一定的内应力，且随着反应继续进行，片层间的差异也在不断增加，当达到一定程度时，便会发生局部断裂，导致裂纹重新产生。而在区域内部，由于反应持续进行，片层不断生长，片与片之间由相互交叉阻隔，逐渐过渡成网状。

### 2.3 膜层耐蚀性分析

图 3 为镁基体及膜层试样在模拟体液中的极化曲线，腐蚀电位  $E_{corr}$  和拟合得到的腐蚀电流密度  $J_{corr}$  数值见表 1。由图及表中数据可见，膜层试样的腐蚀电位较纯镁均略有正移，腐蚀电位反映腐蚀的热力学倾向性， $E_{corr}$  越正，腐蚀的倾向性越低。试样在腐蚀过程中，实际腐蚀速率由其动力学决定，并通过腐蚀电流密度  $J_{corr}$  体现， $J_{corr}$  越小，试样的耐蚀性能越好。

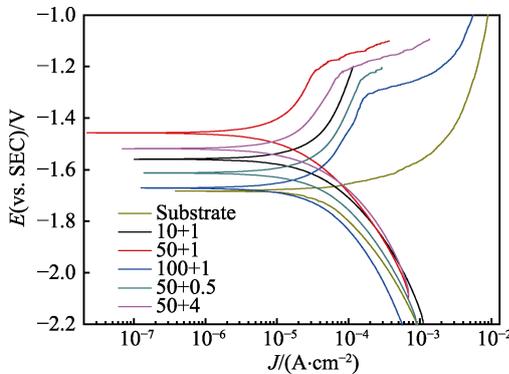


图 3 镁基体及膜层试样的极化曲线

Fig.3 Polarization curve of Mg substrate and coating samples

表 1 极化曲线拟合后得到的相关参数

Tab.1 Parameters obtained after polarization curve fitting

| Samples   | $E_{corr}/V$ | $J_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$ |
|-----------|--------------|------------------------------|
| Substrate | -1.68        | $1.09 \times 10^{-4}$        |
| 10+1      | -1.56        | $2.63 \times 10^{-5}$        |
| 50+1      | -1.45        | $9.24 \times 10^{-6}$        |
| 100+1     | -1.67        | $5.16 \times 10^{-5}$        |
| 50+0.5    | -1.61        | $2.45 \times 10^{-5}$        |
| 50+4      | -1.52        | $2.05 \times 10^{-5}$        |

由表 1 数据可知，相较于纯镁基体，膜层试样的腐蚀电流密度均有明显的下降，表明膜层表面阳极反应活性点和阴极反应活性点数量减少，腐蚀抗力增加。且从图 3 中可看出，膜层试样阳极端出现钝化，腐蚀电流密度随电位增长较缓。纯镁基体阳极端电流密度随电位的增加而快速增长，表现出活性溶解行为，而膜层试样的阴、阳极塔菲尔斜率均大于纯镁基体，表明膜层通过阻滞阴极析氢反应和阳极溶解反应，减缓了腐蚀。50+1 试样的腐蚀电流密度为  $9.24 \times 10^{-6} A/cm^2$ ，约为纯镁基体 1/10，表明电场条件下制备的膜层可有效提高镁基体的耐蚀性。但当电位高于 -1.2 V 时，可见到 50+1 试样的阳极电流密度迅速增大，表明涂层表面发生点蚀，呈“过钝”状态。随着辅助电流增大，处理时间延长，膜层试样的耐蚀性呈先上升后下降的变化规律，当电流为 50 mA、时间为 1 h 时，试样的耐蚀性最好。

图 4 为纯镁基体和膜层试样的 Nyquist 和 Bode 曲线，其中点为实际测得的数据，实线为拟合后得到的数据。由图可见，纯镁基体的阻抗谱含有 2 个时间参数，这里由于纯镁基体易被氧化生成氧化物和氢氧化物薄层，高频容抗弧与该薄层的双电层有关，低频容抗弧与纯镁基体的腐蚀溶解反应有关。膜层试样的阻抗谱类型相似，均含 3 个时间常数，其中高频容抗弧与水滑石膜-溶液界面双电层有关，中频容抗弧表示膜层内部的降解，低频容抗弧对应纯镁基体的腐蚀。Bode 图中高频区的 Z 模数值与溶液电阻相关，因而所有试样的高频区曲线趋于重合；而低频区的 Z 模数值则体现了试样耐蚀性能的优劣，Z 模值越大表明膜层的腐蚀速率越低，抗腐蚀效果越优异。从图中可看出，膜层试样的 Z 模值较纯镁基体均得到显著提高，腐蚀速率减缓。膜层试样的低频区 Z 模值随电流增加和时间延长的变化，呈先增后减的变化规律，当电流为 50 mA、时间为 1 h 时，试样低频区 Z 模值约为  $2410 \Omega \cdot cm^2$ ，约为基体 ( $668 \Omega \cdot cm^2$ ) 的 4 倍，表明镁铁类水滑石膜可有效提高纯镁基体的耐蚀性。

图 5 为根据交流阻抗，使用 ZsimpWin 软件拟合得到的等效电路图，拟合后的相关参数见表 2。其中，

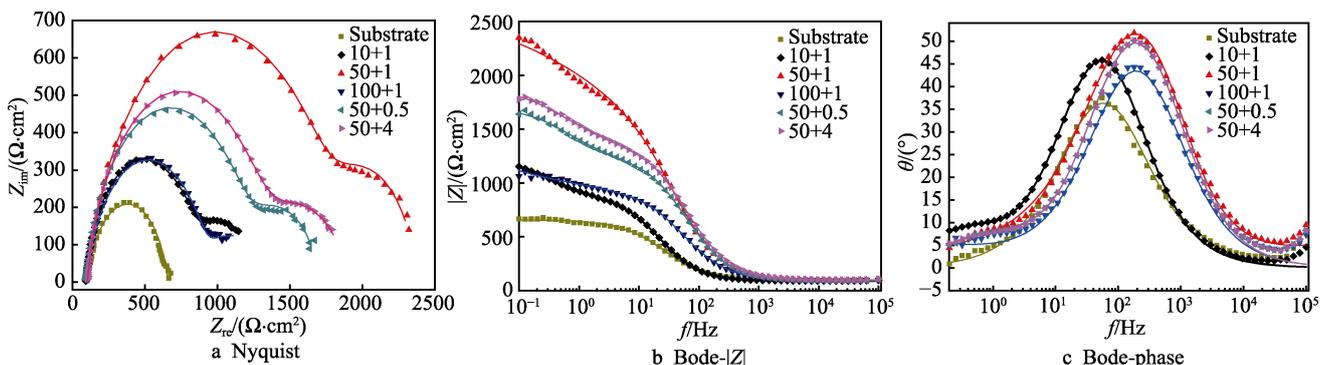


图 4 基体及膜层试样的交流阻抗

Fig.4 Electrochemical impedance spectroscopy of substrate and coating samples

由于膜层为非均匀活性表面, 孔隙、粗糙度不同等原因将造成电流分布的不均匀变化, 致使产生时间常数的弥散效应, 因此用常相位角原件 CPE 代替纯电容  $C$  (CPE 由  $n$  和  $Y_0$  决定,  $n$  越接近 1, 表示 CPE 越接近纯电容)。  $R_{ct}$  为镁基体溶解时的电荷转移电阻,  $C_{dl}$  代表膜层与基体间的双电层电容。  $R_s$  为溶液电阻, 电解质溶液均为模拟体液, 故溶液电阻  $R_s$  相差不大, 约为  $93 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。  $R$  为水滑石膜的膜层电阻, 是评价膜层耐蚀性的主要依据,  $R$  值越大, 膜层防护效果越好。 50+1 试样的  $R$  为  $1788 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 约为基体试样 ( $170.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) 的 10 倍, 说明镁铁水滑石膜可有效提高基体的耐蚀性。

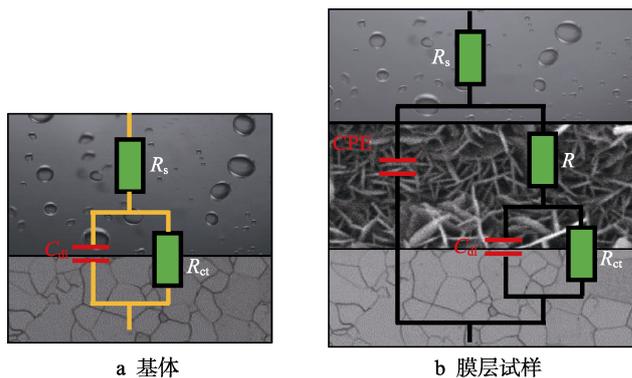


图 5 等效电路

Fig.5 Equivalent circuits: a) substrate; b) film sample

表 2 拟合得到的相关参数  
Tab.2 Related parameters obtained by fitting

| Sample    | $R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $Y_0/(\times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$ | $n$    | $R/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $C_{dl}/(\times 10^{-6} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$ | $R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ |
|-----------|----------------------------------|---|--------|--------------------------------|---|-------------------------------------|
| Substrate | 93.6                             |   |        |                                | 12.7  | 387.3                               |
| 10+1      | 91.7                             | 2.468   | 0.8704 | 816.4                          | 17.72   | 273.8                               |
| 50+1      | 93.3                             | 8.125   | 0.8235 | 1788                           | 5.42  | 468.8                               |
| 100+1     | 94.2                             | 10.47   | 0.8305 | 862.5                          | 13.49   | 190.8                               |
| 50+0.5    | 92.1                             | 7.474   | 0.8568 | 1190                           | 6.41  | 357                                 |
| 50+4      | 93.3                             | 6.822   | 0.8563 | 1310                           | 6.26  | 378.1                               |

## 2.4 膜层生长模型

根据不同电场条件下的 SEM 照片可以看到, 制备镁铁类水滑石膜时主要经历四个过程: 1) 纯镁基体经预处理后, 在表面生成不完整的片状结构 (图 6a); 2) 当加入电场后, 试样表面局部区域形成优先反应区 (图 6b 红色区域); 3) 随着时间的延长,

片层结构不断长大, 不同生长区之间由于片层方向和反应速度不同而形成裂纹 (图 6c); 4) 随着反应的继续进行, 由于已生成水滑石膜的区域膜层较厚且其导电性相对较差, 在保持总电流不变的情况下, 裂缝处的电流增大, 水滑石片开始在裂缝处生长, 对裂缝起到较好的封闭作用 (图 6d), 使膜层整体较为平整均匀, 膜层质量提高。

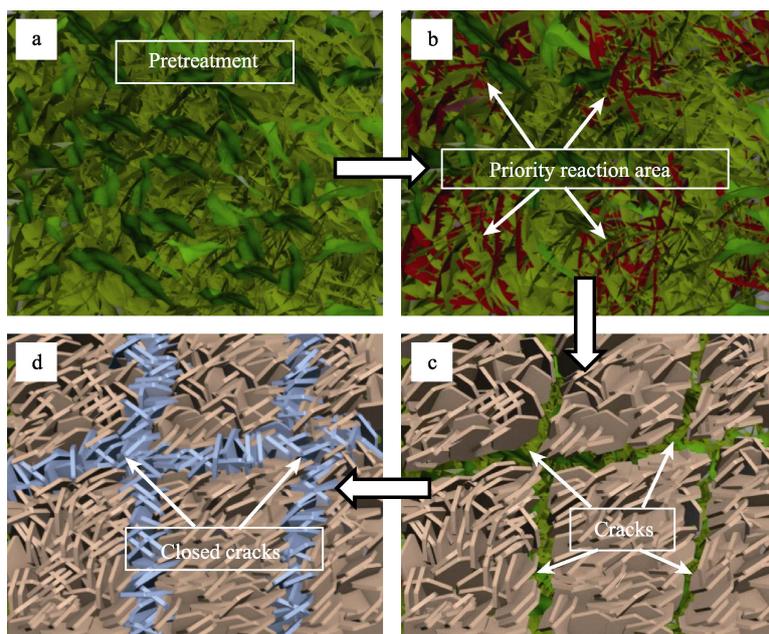


图 6 膜层生长模型

Fig.6 Film growth model

### 3 结论

1) 本文采用电场辅助手段, 成功在纯镁表面制得主要成分为镁铁类水滑石和氢氧化镁的转化膜。制得的膜层可有效提高基体在模拟体液中的耐蚀性。

2) 随着辅助电流增大及制备时间延长, 膜层的耐蚀性呈先上升后下降的变化趋势, 当电流为 50 mA、时间为 1 h 时, 膜层试样的耐蚀性最好, 腐蚀电流密度为  $9.24 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, 约为纯镁基体 ( $1.09 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>) 的 1/10。

3) 电场辅助条件可有效促进反应的进行, 相较于普通浸泡法(浸泡时间 20 h), 极大地缩短了时间, 改善了制备工艺。

#### 参考文献:

- [1] LU K. The future of metals[J]. *Science*, 2010, 328(5976): 319-320.
- [2] XU W, BIRBILIS N, SHA G, et al. A high-specific-strength and corrosion-resistant magnesium alloy[J]. *Nature materials*, 2015, 14(12): 1229.
- [3] NORDLIEN J H, ONO S, MASUKO N, et al. A TEM investigation of naturally formed oxide films on pure magnesium[J]. *Corrosion science*, 1997, 39(8): 1397-1414.
- [4] BA Z, DONG Q, YIN J, et al. Surface properties of Mg-Gd-Zn-Zr alloy modified by Sn ion implantation[J]. *Materials letters*, 2017, 190: 90-94.
- [5] ARRABAL R, PARDO A, MERINO M C, et al. Corrosion of magnesium-aluminum alloys with Al-11Si/ SiC thermal spray composite coatings in chloride solution[J]. *Journal of thermal spray technology*, 2011, 20(3): 569-579.
- [6] HU R G, ZHANG S, BU J F, et al. Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings[J]. *Progress in organic coatings*, 2012, 73(2-3): 129-141.
- [7] SANKARA-NARAYANAN T S N, PARK I S, LEE M H. Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges[J]. *Progress in materials science*, 2014, 60: 1-71.
- [8] TERRY P A. Characterization of Cr ion exchange with hydrotalcite[J]. *Chemosphere*, 2004, 57(7): 541-546.
- [9] FRANCIS R C, ANDREAS L, UDO W, et al. Intercalation of Mg-Al layered double hydroxide by anionic surfactants: Preparation and characterization[J]. *Applied clay science*, 2008, 38(3-4): 153-164.
- [10] LIN J K, HSIA C L, UAN J Y. Characterization of Mg-Al-hydrotalcite conversion film on Mg alloy and Cl<sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> anion-exchangeability of the film in a corrosive environment[J]. *Scripta materialia*, 2007, 56(11): 927-930.
- [11] LIN J K, UAN J Y. Formation of Mg, Al-hydrotalcite conversion coating on Mg alloy in aqueous HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, and corresponding protection against corrosion by the coating[J]. *Corrosion science*, 2009, 51(5): 1181-1188.
- [12] CHEN J, SONG Y W, SHAN D Y, et al. Study of the in situ growth mechanism of Mg-Al hydrotalcite conversion film on AZ31 magnesium alloy[J]. *Corrosion science*, 2012, 63(5): 148-158.
- [13] CHEN J, SONG Y, SHAN D, et al. Study of the in situ growth mechanism of Mg-Al hydrotalcite conversion film on AZ31 magnesium alloy[J]. *Corrosion science*, 2012, 63(5): 148-158.
- [14] BA Z X, DONG Q S, KONG S X, et al. Formation and corrosion resistance of Mg-Al hydrotalcite film on Mg-Gd-Zn alloy[J]. *Surface review and letters*, 2017, 24(1): 1750003.
- [15] ZENG R, LIU Z, ZHANG F, 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.
- [16] ZHANG G, WU L, TANG A, et al. Sealing of anodized magnesium alloy AZ31 with MgAl layered double hydroxides layers[J]. *RSC advances*, 2018, 8(5): 2248-2259.
- [17] WU L, YANG D, ZHANG G, et al. Fabrication and characterization of Mg-M layered double hydroxide films on anodized magnesium alloy AZ31[J]. *Applied surface science*, 2018, 431: 177-186.
- [18] LIN J K, UAN J Y, WU C P, et al. Direct growth of oriented Mg-Fe layered double hydroxide (LDH) on pure Mg substrates and in vitro corrosion and cell adhesion testing of LDH-coated Mg samples[J]. *Journal of materials chemistry*, 2011, 21(13): 5011-5020.
- [19] BA Z X, ZHANG X B, WANG Z Z, et al. Electric field assisted chemical conversion process of AZ91D magnesium alloy in HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> solution[J]. *Transactions of non-ferrous metals society of China*, 2014, 24(12): 3818-3824.