DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2021.06.021

镁合金表面水滑石膜制备及性能研究进展

汪永民[1,2],陈 贤[1,2],丁玉萍[1],许言武[1],黄 予[1],巴志新[1,2]

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

摘 要:镁合金具有一系列优异的性能而被应用于许多领域,但在实际环境中镁合金易受到腐蚀,需要对其表面进行防护。水滑石具有酸碱双性、可调控性、记忆效应、层间阴离子可交换性和热稳定性,近年来受到研究者的青睐。基于这些特性研究者开发了使用阴离子交换法和水热法制备不同特性的水滑石膜,通过两步法、电场辅助、超声辅助提升膜层制备效率,水滑石膜能够有效阻挡腐蚀介质与基体的直接接触,但可能出现膜层结合力不强、致密性不够等问题。为了进一步提升水滑石膜的耐蚀性,后来根据缓蚀剂表面修饰改性、低表面能物质修饰改性和复合膜制备等对水滑石膜进行改性工艺的研究。最后对水滑石膜的发展趋势及应用前景做出了展望。

关键词:镁合金;水滑石膜;制备方法;耐蚀性

中图分类号:TG146.2 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8365(2021)06-0527-08

Research Progress on Preparation and Properties of Hydrotalcite film on Magnesium Alloy

WANG Yongmin[1,2], CHEN Xian[1,2], DING Yuping[1], XU Yanwu[1], HUANG Yu[1], BA Zhixin[1,2]

(1. School of Materials Science and Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China; 2. Jiangsu Province Advanced Structural Materials and Application Technology Laboratory, Nanjing 211167, China)

Abstract: Magnesium alloy has a series of excellent properties and has been used in many fields, however, in the actual environment, magnesium alloy is vulnerable to corrosion, and its surface needs to be protected. Hydrotalcite has been favored by researchers in recent years because of its acid-base ambidextrity, controllability, memory effect, interlayer anion exchangeability and thermal stability. Based on these features, researchers using anion exchange method and hydrothermal method is developed for different features of hydrotalcite membranes, by two-step method, electric field assisted, ultrasonic assisted membrane layer preparation efficiency of hydrotalcite film can effectively stop the corrosive medium and direct contact with the substrate, but possible coating binding force is not strong, the density is not enough. In order to further improve the corrosion resistance of hydrotalcite film, the modification technology of hydrotalcite film was studied according to surface modification of corrosion inhibitor, modification of low surface energy substance and preparation of composite film. Finally, the development trend and application prospect of hydrotalcite membrane are prospected.

Key words: magnesium alloy; LDH; preparation method; corrosion resistance

镁合金因拥有比强度和比刚度高、密度小、优良的导电导热性能等特点而受到极大关注[1,2]。我国是镁资源存储量最多的国家之一[3],近年来镁合金重点应用于航空航天、汽车、电传感器和计算机等行业[4]。此外,镁是人骨中必要的元素[5],镁合金拥有和人骨相似的力学性能以及比聚合物生物材料更好的力学性能,在生物材料方面具有良好的应用前景[6]。但镁合金的腐蚀电位低,耐蚀性较差,常受到电偶腐蚀、丝状腐蚀、疲劳腐蚀等[7],限制了其更大的发展[8]。为了提高镁合金的耐蚀性,人们采用了多种表面处理方法,主要包括化学镀、激光处理、微弧氧化、离子注入[9]等。这些方法虽然取得了一定的成效,但却在制备过程中存在耗时长、工艺复杂、污染环境等问题,尤其难以满足医用镁合金对生物安全性和耐蚀性的双重要求。因此需要寻找一种新方法改善镁合金耐蚀性。

LDH(layered double hydroxide)即层状双氢氧化物,是水滑石(HT)和类水滑石化合物的统称,其通式为$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}\cdot mH_2O$[10]。LDH既具有层间阴离子$A^{n-}$的可交换性,又具有层板上阳离子$M^{2+}$和$M^{3+}/M^{4+}$的同晶取代性,既可通过离子交换将环境中的腐蚀离子(Cl^-)存留在化合物层间提高耐蚀性,又可以通过取代形成不同特性的化合物。近

收稿日期:2021-02-24

基金项目:国家自然科学基金(51701093);江苏省青蓝工程

作者简介:汪永民(1998—),福建福州人,硕士生,研究方向:镁合金表面改性.电话:15295756630,
Email:244671753@qq.com

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

年来，在镁合金表面设计、制备各种清洁、耐蚀的LDH膜得到了广泛研究，对于扩大镁合金的应用范围，尤其是其作为生物医用材料的应用前景，具有重要的理论意义和工程价值。本文综述了水滑石的特性，镁合金表面水滑石膜的的制备、改性和耐蚀机理研究进展，并展望了水滑石膜的发展方向。

1 LDH的特性

图1为LDH的结构图，其中M^{2+}和M^{3+}分别代表二价金属阳离子(Mg^{2+}、Ca^{2+}、Cu^{2+}、Mn^{2+}、Zn^{2+}等)和三价金属阳离子(Al^{3+}、Cr^{3+}、Fe^{3+}、Co^{3+}等)[11]。A^{n-}是层间阴离子(NO^{3-}，Cl^-，CO_3^{2-}，PO_4^{3-}等)，n是层间阴离子的电荷，水分子在合成过程中一般嵌入在氢氧化物层之间。X表示$M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$的摩尔比，范围为0.20~0.33[8]。

由于水滑石组层中主体层板阳离子和层间客体阴离子的特殊性，水滑石有如下的主要特性：

(1)酸碱双性　水滑石分子结构中含有羟基(-OH)，在化学反应中能够呈现碱性；而含有的M^{2+}/M^{3+}使其具有酸性，酸性的强弱与金属的氢氧化物有关[13]。基于水滑石的酸碱双性，研究者开发了酸碱两步法制备水滑石膜工艺。

(2)可调控性　水滑石具有特殊的结构，层板中的M^{2+}、M^{3+}离子具有同晶替代性，在一定范围内调整M^{2+}和M^{3+}的比例可以改变水滑石的化学组成，形成新的层状结构。在某些特殊情况下一价离子Li^+和四价离子Ti^{4+}也能替换，所以水滑石具有很强的可调控性[14]，有助于在镁合金表面开发具有不同特性的水滑石膜，如具有良好生物安全性的Mg-Fe、Mg-Mn类水滑石膜[15-16]。

(3)记忆效应　水滑石记忆效应指的是水滑石物质在一定温度下燃烧转变为氧化物，而转变后的产物在空气或水溶液当中能够吸收阴离子而恢复其原来的层状结构。这种结构转变在低于500 ℃时是可逆的，记忆效应可以帮助水滑石膜在500 ℃内对基体起到保护作用[17]。

(4)层间阴离子可交换性　由于水滑石层间阴离子通过氢键作用与层板连接，结合力较弱，使其它阴离子能够交换出原有的层间阴离子。通常阴离子半径越小，电荷数越多，交换能力也越强[18]。利用阴离子可交换性，可以把环境中的Cl^-等腐蚀性离子交换到层板之间，避免直接渗入基体表面，从而提高膜层的耐蚀性。

综上，由于水滑石材料的优异特性，可在镁合金表面制备一系列质量良好的水滑石膜，进一步提高镁合金的耐蚀性和功能特性，从而拓宽镁合金的应用前景。

2 镁合金表面单一水滑石膜的制备

单一水滑石膜的制备最早是依据水滑石的阴离子交换性，采用浸泡法直接在镁合金表面制得，之后为了获得更加致密、工艺性更好的膜层，研究者在水热法制备水滑石粉的基础上开发了水热法膜层制备工艺。

2.1 阴离子交换法

阴离子交换法主要是依靠水滑石层间阴离子的可交换性得到目标LDHs，该方法分为两个阶段：首先合成目标LDH的前驱体膜，然后再进行阴离子交换得到LDH。实验过程中，pH值、温度、离子半径等因素都会对实验结果产生一定影响。常见的阴离子交换顺序为：$CO_3^{2-}>SO_4^{2-}>OH^->F^->Cl^->Cr^->NO_3^-$。

2.1.1 一步浸泡法

Lin等[20]通过直接浸泡法将镁合金AZ91D置于CO_2水溶液中，在镁合金表面生成了Mg-Al LDH($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_34H_2O$)，实验结果显示经过24 h处理的试样具有最致密的涂层。电化学测试表明在3.5%NaCl溶液中24 h试样腐蚀电位(E_{corr})比镁合金提高了0.15 V，腐蚀电流密度(i_{corr})由80 μA·cm^{-2}降至10 μA.cm^{-2}。如图2所示，24 h试样在0.6 mol/L NaCl溶液中浸泡60 h后的无腐蚀斑点，而相同实验条件下无外保护的镁合金表面已经严重腐蚀。

一步浸泡法将试样浸泡于饱和CO_2水溶液中

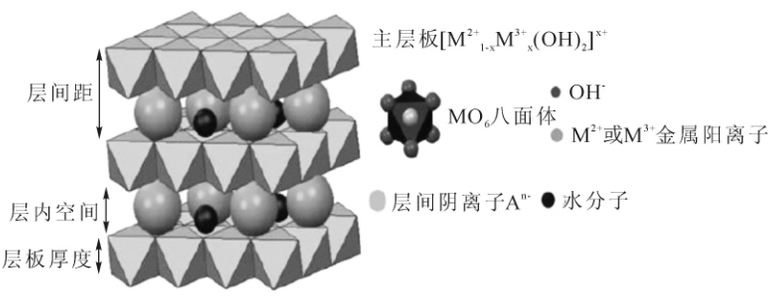
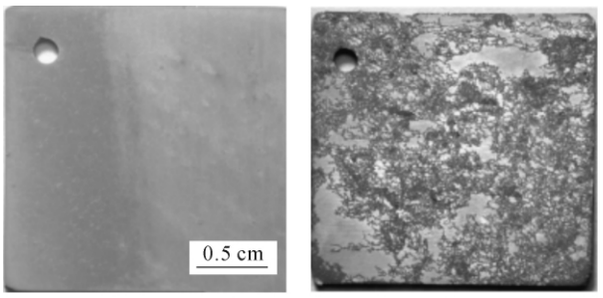


图1 LDH的结构[12]
Fig.1 Structure of LDH

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a)有水滑石薄膜(24 h处理)　(b)压铸表面没有水滑石薄膜

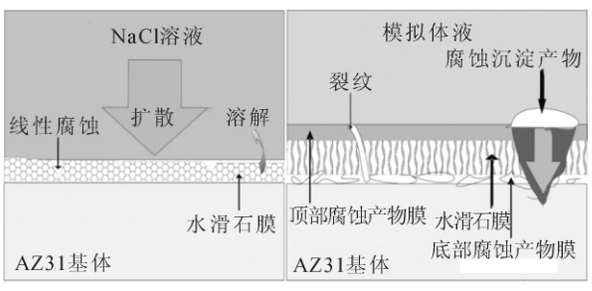
图 2 腐蚀试验后的光学显微组织
(0.6 mol/L NaCl 溶液，60 h) [19]
Fig.2 Microstructure after corrosion test
(Soaked in 0.6 mol/L NaCl solution for 60 h)[19]

得到 LDH 膜，该方法操作简单，但存在结晶度低、耗时长，涂层制备效率低等缺点。

2.1.2 两步浸泡法

为了进一步缩短反应时间，在直接浸泡成膜的基础上发展起两步法，将 LDH 的形成分为两个阶段：首先 Mg 在酸性溶液中溶解得到 Mg^{2+}，Mg^{2+} 与其它离子结合形成前驱体膜，然后在碱性溶液环境中对前驱体膜后处理，进行离子交换得到水滑石膜。目前两步法在纯镁及镁合金表面制备水滑石膜中得到了广泛应用。

Lin 等[20]首先提出使用两步法在镁合金 AZ91D 表面制备了 Mg-Al LDH，在 CO_2 水溶液中处理 2 h 和碱性溶液中处理 2 h 的样品具有最佳的耐蚀性，腐蚀电流密度仅为基体的 1/2。Chen 等[21]将镁合金 AZ31 先在 CO_2 水溶液中浸泡 30 min 得到前驱体膜；再滴加 NaOH 调节 pH 至 10.5 以上，浸泡 1.5 h 得到 Mg-Al LDH。图 3 为受 LDH 保护镁合金在 NaCl 溶液和模拟体液（Simulate Body Fluid, SBF）的腐蚀行为。图 3(a)显示在 NaCl 溶液中水滑石膜发生溶解；图 3(b)表明在 SBF 中水滑石膜上方有腐蚀产物层析出，可作为阻止电解液吸收的扩散屏障，表明腐蚀环境能影响 LDH 的腐蚀行为。



(a)NaCl溶液　(b)SBF

图 3 LDH 的腐蚀行为[21]
Fig.3 Corrosion behavior of LDH in NaCl solution and SBF

Lin 等[22]还通过两步法在 Mg 上制备了具有良好生物相容性的 Mg-Fe LDH。实验表明，LDH 的存在增强了纯 Mg 的细胞粘附性，对于 Mg 作为生物医用材料的应用具有重要作用。Li 等[15]在纯 Mg 表面开发了 Mg-Mn LDH 两步法制备工艺，并对其在 SBF 中的耐蚀性进行研究。极化曲线显示随着制备时间增长，经过 20 h 后处理的 Mg-Mn LDH 耐蚀性最佳，腐蚀电流密度仅约为基体的 1/3，能够有效地保护镁不受到侵蚀，具有良好的生物兼容性。

两步浸泡法与直接浸泡法相比，制备时长大大缩短，且制备样品耐蚀性与直接浸泡法制备样品差别不大。后来又通过在镁基体表面开发含生物亲和元素（如 Fe、Mn 等）的新型类水滑石膜，提升了镁合金作为无毒无害的生物医用材料的应用范围。两步法通过在前后处理溶液中添加不同类型的的金属阳离子，能够制备多种类型的类水滑石膜。

2.1.3 电场辅助法

电场辅助能够加速离子沉积速率，缩短水滑石膜的制备时长，且拥有简单的设备以及适用于复杂的几何形状，是制备 LDH 涂层的有效技术。本课题组[23]通过电场辅助将镁合金 AZ91D 在酸性和碱性溶液中分别浸泡 1 h 生成 Mg-Al LDH，电化学极化曲线和阻抗图谱（EIS）显示 LDH 样品腐蚀电流密度比基体降低了约两个数量级，极化电阻提高了近 30 倍，大大提高了基体的抗腐蚀性能。Li 等[16]利用电场辅助在纯 Mg 表面制备了 Mg-Fe LDH，研究了电流大小和电场辅助时间对成膜质量的影响规律。

2.1.4 超声辅助法

超声波具有机械效应和空化效应，能加速离子扩散，为反应添加动力，从而加速膜层形成。本课题组[24-25]采用超声辅助浸泡的制备方法在镁合金 AZ91D 表面制备了 Mg-Al LDH。电化学测试表明超声辅助酸碱浸泡 2 h 的试样耐蚀性最佳，腐蚀电流密度较基体降低了一个数量级。

在两步法制备水滑石膜的基础上引入电场和超声辅助，电场和超声能够加速膜层制备过程中的离子交换，进一步提升了膜层制备效率，且最佳工艺下的制备样品耐蚀性与前者相差无几。但是电场辅助的成本比其它方法高得多，并且操作更复杂，制备过程中需要电解，可能造成资源浪费；而长时间的电场或超声辅助会使得膜层内应力加剧，产生裂纹，造成局部膜层脱落，降低基体耐蚀性。

2.2 水热法

水热法是一种制备水滑石膜的常用方法。水热法最早用于制备 LDH 粉体，后来成功用于膜层的制备[26]。水热法将镁合金和构成 LDH 主体层板的金属阳离子的氧化物或氢氧化物，在碱性条件下先通过

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

镁合金腐蚀产生前驱体，再将前驱体放入高压容器中在高温高压环境下制得 LDH。水热法的优势在于能够精确控制晶相和晶粒尺寸，且结晶度高，使膜层的结合力增强，并增加膜层的厚度和致密性，最终提升基体耐蚀性。

Wu 等[27]通过水热法在镁合金 AZ31 表面制备了 Mg-M LDH（M 为 Fe^{3+}、Al^{3+}、Cr^{3+}），经扫描电镜（SEM）和电化学测试分析，表面具有纳米结构的 LDH 试样耐蚀性提升明显。如图 4 为 LDH 的腐蚀防护机理，膜层从上到下共有 4 层：扩散边界层、LDH、阳极氧化膜和基底，防腐蚀机制可能与离子交换、$Mg(OH)_2$ 沉积以及与阳极氧化膜的协同保护机制有关。尿素在室温下为中性，在 90 ℃以上经高温分解产生 NH_3，能够提供碱性环境。Zeng 等[30]使用水热法（尿素）在镁合金 AZ31 表面制备了 Mg-Al LDH。如图 5 所示，溶解的 Mg^{2+} 首先沉积到前驱体膜中（$MgCO_3$ 和 $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$），然后在尿素分解的碱性条件下，前驱体膜转化为 $Mg(OH)_2$，最后 Al^{3+} 置换 Mg^{2+}，CO_3^{2-} 取代 OH^- 形成 LDH。通过极化曲线得到制备时间为 5 h 的试样耐蚀性最高，其腐蚀电位比基体提高了 0.14 V，腐蚀电流密度降低一半，显著改善了基体的耐腐蚀性能。

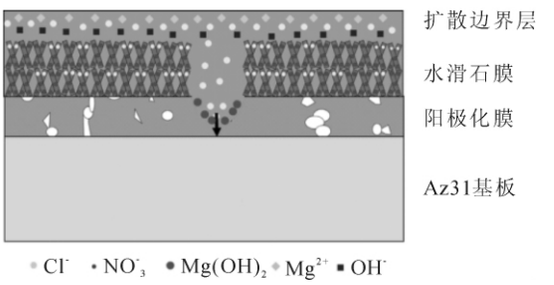


图 4 LDH 膜的腐蚀防护机理模型[27]

Fig.4 Corrosion protection mechanism model of LDH film

水热法进一步提升了膜层保护基体不受侵蚀的特性，但是水热法需要高温高压的特殊环境，且制备时间长，容易造成资源浪费和污染环境。

除了以上制备 LDH 的方法外，还有焙烧复原法、溶胶–凝胶法、电沉积法等制备方法，但这些方法通常应用不够普遍、效果一般。

3 镁合金表面改性水滑石膜制备

目前的研究结果表明，无论采用哪种方法制得的单一 LDH，都会在不同程度上出现膜层结合力不强、致密性不够等问题，LDH 涂层在浸入水溶液后会发生溶解并产生微裂纹，这些裂纹可能会演变成腐蚀介质入侵基体的通道，从而导致局部腐蚀。因此对 LDH 进行进一步改性，提高其对镁合金的腐蚀保护作用就显得很有必要。目前 LDH 改性研究主要有 3 个方向：①缓蚀剂表面修饰改性；②低表面能物质修饰改性；③复合膜制备。

3.1 缓蚀剂表面修饰改性

通过添加不同的缓蚀剂，可以依靠缓蚀剂自身的缓蚀效果或缓蚀剂与 LDH 的复合作用来提高基体的耐蚀性。

Li 等[29]用水热法制备了 Mg-Al LDH，然后采用一种新型噻吩类缓蚀剂（CI）对 LDH 改性处理（见图 6）。通过扫面电镜发现改性膜层与 LDH 相比消除了大的空穴和缝隙，耐蚀性显著提高。耐蚀性提高除物理阻挡作用外，还可归因于以下自愈合过程：①Mg^{2+} 与 LDH 层中的 CO_3^{2-} 发生化学反应；②CI 在 Mg 晶面和 Mg 的氧化物上的物理化学吸附，形成新的致密阻挡膜，从而修复物理损伤。Wu 等[30]通过水热处理和真空冷冻干燥法在镁合金 AZ31 表面制备了聚 L–谷氨酸 /Mg-Al LDH 复合膜，通过析氢测试发现复合膜具有推迟 pH 减小的能力和最低的氢气释放速率，有效起到延缓腐蚀的效果；而细胞相容性测试表明，复合膜对小鼠胚胎纤维细胞有生物兼容性，有望成为生物医学镁合金的理想涂层。

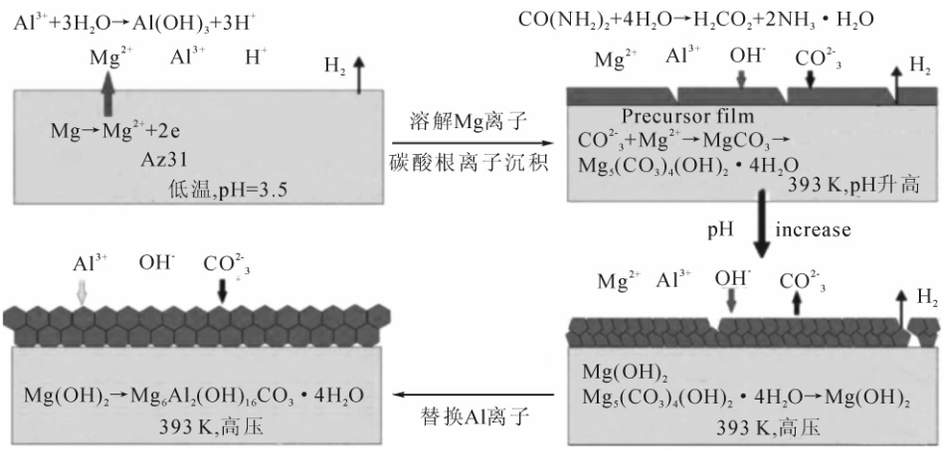


图 5 成膜机理[28]

Fig.5 Film-forming mechanism

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



图 6 原位生长 Mg-Al LDH 膜和 CI-Mg-Al LDH 膜的原理图[29]

Fig.6 In-situ growth of Mg-Al LDH membrane and preparation of CI-Mg-Al LDH membrane on magnesium alloy surface

通过在类水滑石膜表面添加缓蚀剂，组成的涂层显示出高度致密的表面结构，没有大的孔和间隙，从而增强了抵抗腐蚀性物质渗透的能力，且缓蚀剂涂层使镁合金基体具有良好生物相容性的有机涂层并进一步加强长期保护。但目前该方向成膜机理和腐蚀行为尚待研究，如何改善方案制备更加优异的膜层也成为研究的热点。

3.2 低表面能物质修饰改性

受“莲花效应”的启发，可在金属表面上制备疏水涂层，以使含有腐蚀介质的溶液远离，从而提高对金属基底的保护作用。首先通过阳极氧化或水热法等方法在镁合金基体上制备 LDH，再通过低表面能改性得到超疏水涂层（见图 7），将 Cl^- 等腐蚀性离子隔离在基体外。

Qiu 等[31]采用蒸汽镀膜技术和肉豆蔻酸(MA)对 AZ31 表面的 Mg-Al LDH/$Mg(OH)_2$ 改性，成功制备了蒸汽涂层(SC)/MA 超疏水膜层。经电化学实验和接触角测试，水静接触角达到 129°±3.5°，腐蚀电流密度仅为基体的 1/1 000，有效地提高了水滑石膜的疏水性和耐蚀性。Wang 等 [34] 采用原位生长法在 AZ31 表面制备了超疏水膜层。如图 8 所示，插入硬脂酸钠（SS）、月桂酸（LA）和 MA 改性 Mg-Al LDH 的静态接触角分别为 139.4°、148.6°和 145.2°，超疏水涂层优异的耐蚀性可能是由于下列因素的协同作用(如图 9 所示)：①LDH 起到物理屏障的作用，阻止 Cl^- 与基体直接接触；②缓蚀剂阴离子的存在提高了耐蚀性；③疏水涂层的制备可以进一步隔离存在于水溶液中的 Cl^-。本课题组[32-33]通过调整制备工艺制得了表面具有微纳分级粗糙结构的 Mg-Mn LDH，然后通过浸泡法和电沉积法用 MA 对膜层进行修饰，均获得了在 SBF 中静态接触角超过 150°的超疏水膜。图 10 为浸泡法改性机理图，由图可见，MA 以吸附为主，少量通过离子交换进入到 LDH 片层，形成键结合。当样品浸入 SBF 中，以 Cl^- 表示的侵蚀性离子需要穿透 LDHs 膜和超疏水涂层。另外，一些 MA^- 交换成 LDHs 层压板之间的通道，使得表面能够捕获空气，从而防止 H_2O 和 Cl^- 侵入，明显提升基体的耐蚀性。

低表面能物质和 LDH 协同作用是超疏水膜具有良好腐蚀耐久性的主要原因，但由于低表面能物质与 LDH 主要以物理吸附的方式结合，膜层结合力较弱，低表面能物质在腐蚀过程中容易发生解吸。因

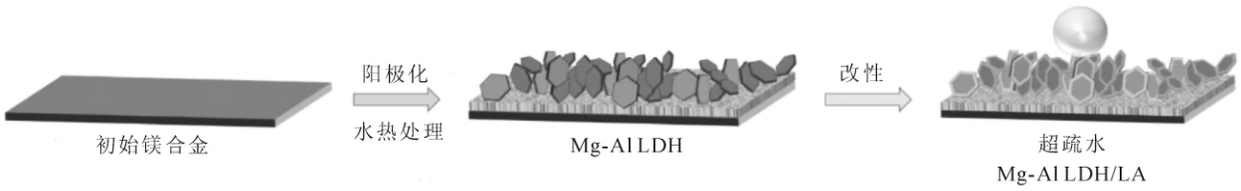


图 7 AZ31 表面疏水 Mg-Al LDH 涂层制备工艺示意图[34]

Fig.7 Preparation process diagram of hydrophobic Mg-Al LDH coating on AZ31 surface[34]

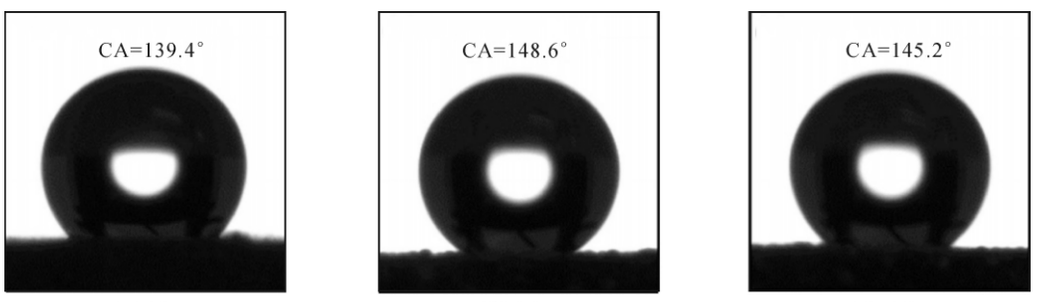


图 8 改性超疏水涂层的水静接触角[31]

Fig.8 Hydrostatic contact angles of modified superhydrophobic coatings

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

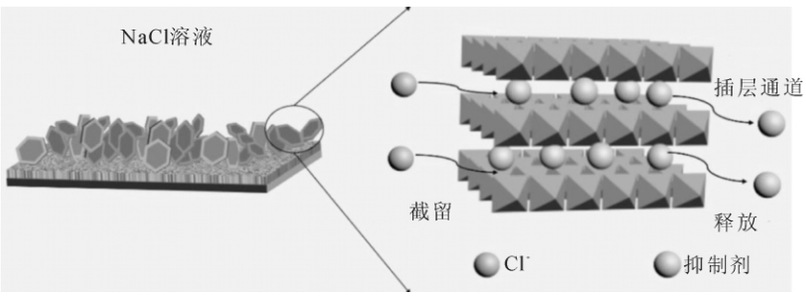


图 9 超疏水涂层防腐机理示意图[31]
Fig.9 Anticorrosion mechanism diagram of superhydrophobic coating

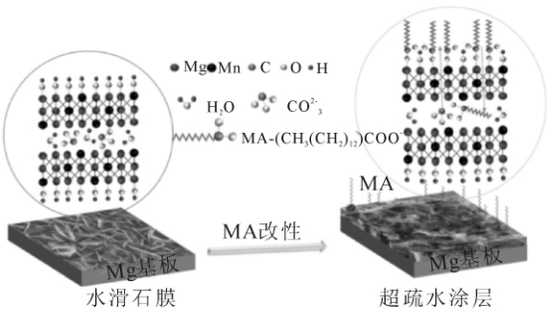


图 10 超疏水涂层改性示意图[32]
Fig.10 Diagram of Superhydrophobic Coating Modification

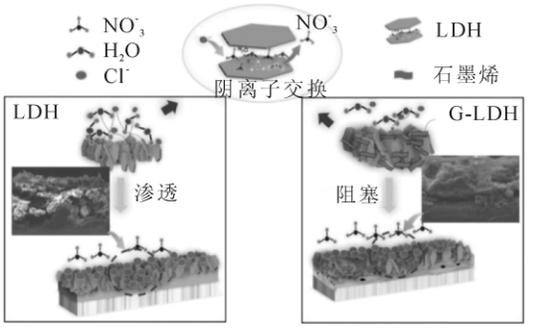


图 11 浸入过程中腐蚀性介质通过薄膜传播的模拟图 [35]
Fig.11 Simulation of corrosive medium propagating through thin film during immersion

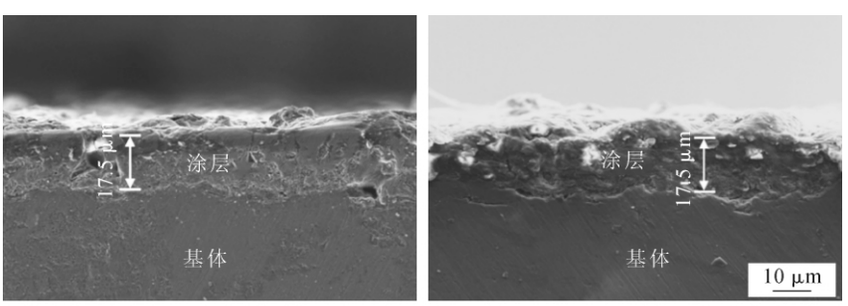
此,超疏水膜层的疏水稳定性仍然较差,在 SBF 中浸泡 24 h,静态接触角就由 152°降低至 103°[33]。选用更稳定的、易于和 LDH 形成键结合的官能团去降低表面能,或制备自修复膜层,是目前主要的研究方向和解决办法[34]。

3.3 复合膜制备

通过对基体进行表面处理,能够与 LDH 形成致密的复合膜,相较于单一 LDH,复合膜能够封闭 LDH 上的微孔和裂纹,提供更强的阻隔效果,进一步提升基体的耐蚀性。

Wu 等[35]通过低温冷喷涂技术预喷涂石墨烯包覆铝(G/Al)涂层在 Mg 合金表面制备了一种新型的复合膜层。实验结果表明 G/Al 涂层上原位生长的 G-LDH 的致密结构提供了增强的阻隔效果;原位生长在 LDH 中的 G 产生阻挡作用,以延迟腐蚀性介质的渗透。图 11 为腐蚀介质入侵 LDH 和 G-LDH 的过程,在初始过程中,LDH 中的层间 NO_3^- 通过离子交换过程捕获 Cl^-。随着浸入时间的增加,LDH 上的微孔为侵蚀性介质提供了通道并引起点蚀;而 G-LDH 膜的腐蚀破坏是逐步逐层进行的,延缓了腐蚀时长,改善了基体耐腐蚀性。Liang 等[36]通过微弧氧化法和水热法原位制备了微弧氧化层(MAO)/Mg-Cr LDH 复合膜,复合膜相较于单一 MAO 厚度仍为 7.5 μm(见图 12),因此水滑石主要生长在 MAO 的孔洞中,最终形成致密堆垛的复合膜。经 EIS 测试表明,复合膜的阻抗值为单一 MAO 涂层的 9 倍,能够有效抑制腐蚀离子渗入。Peng 等[37]通过水热法在可降解生物镁合金(JDBM)的 $Mg(OH)_2$ 上制备了 Mg-Al LDH/ $Mg(OH)_2$ 复合膜,体内腐蚀试验结果表明,与纯 $Mg(OH)_2$ 涂层和未经处理的镁合金相比,水滑石膜涂层提供了最大的持久防腐蚀保护,并引发了最轻微的炎症。

镁合金表面上生长的复合膜层通过密封 LDH



(a)MAO涂层 (b)MgCr LDH/MAO复合涂层

图 12 涂层和镁合金基体扫描电镜形貌[36]
Fig.12 SEM morphology of cross section of MAO coating and MgCr LDH/Mao composite coating and magnesium alloy matrix

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

膜的孔洞和间隙明显提升了膜层致密性，膜层之间的协同作用可以显著提高镁合金的耐腐蚀性，复合膜还提高了镁合金的体外和体内耐腐蚀性，具有更好的生物相容性和防腐性，拥有广阔的应用前景。

4　总结

镁合金表面 LDH 膜的研究取得了很大进展，但到目前仍有一些问题需要进一步研究，需要进一步对水滑石膜进行开发再利用：

(1)研究新型制备工艺，提升水滑石膜的制备效率，提高膜层的致密性以及对基体的防护能力。

(2)研究水滑石膜提升镁合金在模拟体液中耐蚀性，将镁合金作为无毒无害的生物医用材料提升其应用范围。

(3)开发其它的功能性镁合金，如阻燃性、阻尼性、超导性等功能性镁合金。

随着研究的深入，镁合金作为一种绿色材料，LDH 膜将扩大镁合金应用范围。

参考文献：

[1] 宿辉，刘辉，张春波. AZ91D 镁合金表面环境友好直接化学镀镍工艺研究[J]. 材料工程，2020(8): 163-168.

[2] DONG Q S, ZHOU X X, FENG Y J, et al. Insights into self-healing behavior an-d mechanism of dicalcium phosphate dihydrate coating on biomedical Mg [J]. Bioactive Mat-erials, 2021(6): 158-168.

[3] 孙同椿，郑培坤，杨成伟，等. 镁铝系镁合金腐蚀行为研究[J]. 山东化工，2020，49(4): 129-130.

[4] 岳兴莲，穆桂脂，杨宏图. 挤压温度对汽车零件用新型镁合金性能的影响[J]. 热加工工艺，2021(13): 116-118.

[5] 郑义征，王保杰，赵明君，等. 固溶处理制度对挤压态 Mg-Zn-Y-Nd 镁合金在模拟体液中腐蚀和析氢行为的影响规律研究[J]. 中国腐蚀与防护学报，2020，40(4): 351-357.

[6] 蒋全通，杨黎晖，路东柱，等. 典型海洋大气环境中 AZ80 镁合金电偶腐蚀行为研究[J]. 海洋与湖沼，2020，51(4): 899-908.

[7] WANG X, JING C, CHEN Y, 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, 8: 291-300.

[8] GUO L, WU W, ZHOU Y F, et al. Layered double hydroxide coatings on magnesiumalloys: A review [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(9): 1455-1466.

[9] WEI X, LIU P D, MA S J, et al. Improvement on corrosion resistance and biocompab-ility of ZK60 magnesium alloy by car boxyl ion implantation [J]. Corrosion Science, 2020, 173: 108729-108749.

[10] WU H S, ZHANG L Y, ZHANG Y C, et al. Corrosion behavior of Mg-Al LDH film in-situ assembled with graphene on Mg alloy pre-sprayed Al layer [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 834: 155107-155140.

[11] JIANG L T, CHEN J F, AN Y, et al. Enhanced electrochemical performance by nickel-iron layered double hydroxides (LDH) coated on Fe_3O_4 as a cathode catalyst for single-cha-mber microbial fuel cells [J]. Science of the Total Environment, 2020, 745: 141163-141189.

[12] 赵栋. 类水滑石减摩材料制备及其减摩机理研究 [D]. 中国地质大学(北京), 2015.

[13] 王慧敏，邴威瀚，陈春源，等. 几何效应促进水滑石催化剂实现对羟醛缩合反应性能提升（英文）[J]. Chinese Journal of Catalysis，2020，41(8): 1279-1287.

[14] 周娇娇. 纳米阵列型 LDH 复合材料的制备及电化学性能研究[D]. 宁波大学，2019.

[15] LI Z, BA Z, WANG T, et al. Fabrication and characterization of Mg-Mn hydrotalcite films on pure Mg substrates [J]. Materials Research Express, 2019, 6: 116440-116449.

[16] 李壮壮，巴志新，王涛，等. 电场辅助镁铁类水滑石膜的制备及耐蚀性研究[J]. 表面技术，2019,48(3): 69-75.

[17] 熊长奇. Mg-Fe 类水滑石膜的制备及其在模拟体液中的耐蚀性研究[D]. 西华大学，2020.

[18] 林凯东. 香草醛缩 L- 天冬氨酸二钠改性锂铝水滑石转化膜的研究[D]. 湖南大学，2019.

[19] UAN J Y, LIN J K, SUN Y S, et al. Surface coatings for improving the corrosion resistance and cell adhesion of AZ91D magnesium alloy through environmentally clean methods [J]. Thin Solid Films, 2010, 518(24): 7563-7567.

[20] LIN J K, UAN J Y. Formation of Mg, Al-hydrotalcite conversion coating on Mg alloy in aque-ous HCO3-/CO32- and corresponding protection against corrosion by the coating [J]. Corrosion Science, 2009, 51(5): 1181-1188.

[21] CHEN J, KANG K, SONG Y W, et al. Corrosion Behavior of Hydrotalcite Film on AZ3-1 Alloy in Simulated Body Fluid [J]. Coatings, 2019, 9(2): 113-122.

[22] LIN J K, UAN J Y, WU C P, et al. Direct growth of oriented Mg-Fe layered double hydroxi-de (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.

[23] BA Z X, ZHANG X B, WANG Z Z, et al. Electric field assisted chemical conversion process of AZ91D magnesium alloy in HCO3-/CO32- solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(12): 3818-3824.

[24] 巴志新，章晓波，李壮壮，等. 超声波对镁合金镁铝水滑石膜耐蚀性的影响[J]. 功能材料，2015，46(20): 20092-20096.

[25] 巴志新，王章忠，董强胜，等. 超声辅助镁合金镁铝水滑石膜制备及性能[J]. 材料热处理学报，2014，35(7): 48-52.

[26] OGAWA M, KAIHO H. Homogeneous precipitation of uniform hydrotalcite particles[J]. Langmuir, 2002, 18(11): 4240-4242.

[27] WU L, YANG D N, 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.

[28] ZENG R C, LIU Z G, ZHANG F, et al. Corrosion resistance of in-situ Mg-Alhydrotalcite conversion film on AZ31 magnesium alloy by one-step formation [J]. Transactionsof Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(6): 1917-1925.

[29] LI L X, XIE Z H, FERNANDEZ C, et al. Development of a thio-

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

phene derivative m-odified LDH coating for Mg alloy corrosion protection [J]. Electrochimica Acta, 2020, 330: 135186.

[30] 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 A-Z31 [J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 147: 105746-105758.

[31] 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(1): 96-107.

[32] KUANG J, BA Z X, LI Z Z, et al. Fabrication of a superhydrophobic Mg-Mn l-ayered double hydroxides coating on pure magnesium and its corrosion resistance [J]. Surface & Coatings Technology, 2019, 361: 75-82.

[33] KUANG J, BA Z X, LI Z Z, et al. The study on corrosion resistance of superh-ydrophobic coatings on magnesium [J]. Applied Surface Science, 2020, 501: 144137.1-144137.9.

[34] YAO W H, WU L, HUANG G S, et al. Superhydrophobic coatings for corrosion protection of magnesium alloys [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 52: 110-118.

[35] WU H S, ZHANG L Y, ZHANG Y C, et al. Corrosion behavior of Mg-Al LDH film i-n-situ assembled with graphene on Mg alloy pre-sprayed Al layer [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 834: 155107-155117.

[36] 梁思琰,任魏巍,林文鑫,等. 镁合金微弧氧化涂层表面原位制备 MgCr-LDH 纳米层及其耐蚀机理研究[J]. 稀有金属材料与工程,2020,49(8): 2830-2838.

[37] PENG F, LI H, WANG D, et al. Enhanced Corrosion Resistance and Biocompatibility of Magnesium Alloy by Mg-Al-Layered Double Hydroxide [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(51): 35033-35044.

招贤纳士

襄阳聚力新材料科技有限公司

一、招聘销售工程师

任职要求：

1. 本科及以上学历,铸造、耐火材料、冶金、有色金属专业,熟悉二维、三维绘图软件者优先考虑。
2. 2 年以上铸造行业耐火材料销售或铸造涂料销售经验者。
3. 2 年以上铸造行业用中频炉或压铸行业工业炉销售经验者。
4. 2 年以上铸造行业铁合金生产或销售经验者。
5. 2 年以上耐火材料技术研发或产品应用经验者。
6. 2 年以上铸造涂料技术研发或产品应用经验者。
7. 2 年以上有在铸造厂工作经验,对中频炉熔炼或造型工艺熟悉者。
8. 在压铸厂或铝厂工作 2 年以上,对有色金属铜铝熔炼工艺流程熟悉者。

二、招聘销售经理

任职要求：

1. 大专及以上学历, 铸造、耐火材料、冶金、有色金属专业,熟练掌握办公软件,懂产品市场宣传,营销策划者优先考虑。
2. 5 年以上铸造行业耐火材料销售、铸造涂料或类似工业品销售经验者。
3. 5 年以上铸造行业用中频炉或压铸行业工业炉销售经验者。
4. 性格外向,诚信可靠,乐观向上,抗压力强。
5. 逻辑思维清晰,做事干净利落,工作效率高。
6. 善于多部门或多层次沟通协调。

三、销售助理

任职要求：

1. 男性,30 岁以下,本科学历,身体健康,适合经常出差。
2. 性格外向,诚信可靠,乐观向上,抗压力强。
3. 逻辑思维清晰,做事干净利落,工作效率高。
4. 善于多部门或多层次沟通协调。

有意向者请将简历发送至邮箱 wuhaiyan@xyjllc.com

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net