

# 镁合金表面植酸转化膜研究 植酸转化膜成膜机理与耐蚀性研究

崔秀芳, 李庆芬

哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150001

**摘要:**利用电化学方法研究了 AZ91D 镁合金表面植酸转化膜耐蚀性能;借助 SEM、EDAX 和 FTIR 等方法分析了转化膜的形貌、成分和官能团构成等,并对成膜机理进行了研究.结果表明,最佳成膜工艺为:植酸处理浓度 5g/L,成膜温度 20℃,成膜时间 15min, pH 值为 8,该条件下获得的植酸转化膜无碎裂现象,覆盖度高,表面富含羟基与磷酸基,膜层主要由 Mg、Al、O、P 和 C 等元素组成;植酸转化膜可以明显提高 AZ91D 镁合金的耐蚀性能,自腐蚀电流降低约 6 个数量级.

**关键词:**植酸;转化膜;工艺参数;耐蚀性

**中图分类号:** TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2007)03-0203-04

## STUDY ON PHYTIC ACID CONVERSION COATINGS FOR MAGNESIUM ALLOY

### I. Formation Mechanism and Corrosion

### Resistance of Phytic Acid Conversion Coatings

CUI Xiu-fang, LI Qing-fen

School of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001

**Abstract:** The corrosion resistance of phytic acid conversion coatings on AZ91D magnesium alloy surface was studied by electrochemical methods. Morphology, composition and functional group of coatings were investigated by SEM, EDAX and FTIR, respectively. The formation mechanism of phytic acid conversion coatings was also discussed. Results show that the corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy is improved by phytic acid coatings evidently. The conversion coatings formed under optimal processing parameters are found of high coverage and no cracks. The main elements of the conversion coatings are Mg, Al, O, P, and C. The FTIR results indicate that the coatings contain hydroxyl and phosphate radicals.

**Keywords:** phytic acid; conversion coatings; processing parameters; corrosion resistance

镁合金作为最轻的工程材料,具有良好的应用前景<sup>[1-3]</sup>.然而目前其应用潜力与现实之间依然存在着巨大的反差,其中耐蚀性差是制约其应用的重要因素之一<sup>[4-6]</sup>.

化学转化膜处理是镁合金防腐蚀的有效方法<sup>[7-10]</sup>,所形成的转化膜可以提高基体的耐蚀性,同时还能提高涂装漆膜的附着性<sup>[11]</sup>.现有的镁合金表面化学转化膜处理技术通常采用铬酸盐溶液处理,但所使用的六价铬化合物有毒,对环境造成严重的危害<sup>[12]</sup>.植酸(化学名称为肌醇六磷酸酯)是从粮食等作物中提取的天然无毒有机磷酸化合物,它是一种少见的金属多齿螯合剂,当其与金属络合时,易形成多个

螯合环,且所形成的络合物稳定性极强,因此可替代有毒铬酸盐溶液来制备化学转化膜.植酸在金属表面形成一层致密的单分子保护膜,能有效地阻止氧等进入金属表面,从而提高金属耐蚀性;同时该转化膜表面富含羟基和磷酸基等有机官能团,这对提高镁合金表面涂装的附着力进而提高其耐蚀性也具有非常重要的意义<sup>[13]</sup>.

本文在 AZ91D 镁合金表面制备了无毒环保型植酸转化膜,分析了处理工艺参数对膜的形成及腐蚀过程的影响,讨论了转化膜的形成机制,并对转化膜的耐蚀性能进行了研究.

## 1 实验方法

选用 AZ91D 镁合金为试验材料,加工成 20 mm × 10 mm × 5 mm 的试样片.在进行植酸转化膜成膜试验前,采用 400# 到 1000# 水砂纸对试样表面进行打磨,碱性除油,并用蒸馏水、无水乙醇清洗.考虑对转化膜起主要作用的成膜温度、处

收稿日期: 2005-12-30 初稿; 2006-03-14 修改稿

作者简介: 崔秀芳(1978-),女,博士研究生,讲师,从事镁合金腐蚀与防护研究.

Tel: 13478295914 E-mail: cuix97721@yahoo.com.cn

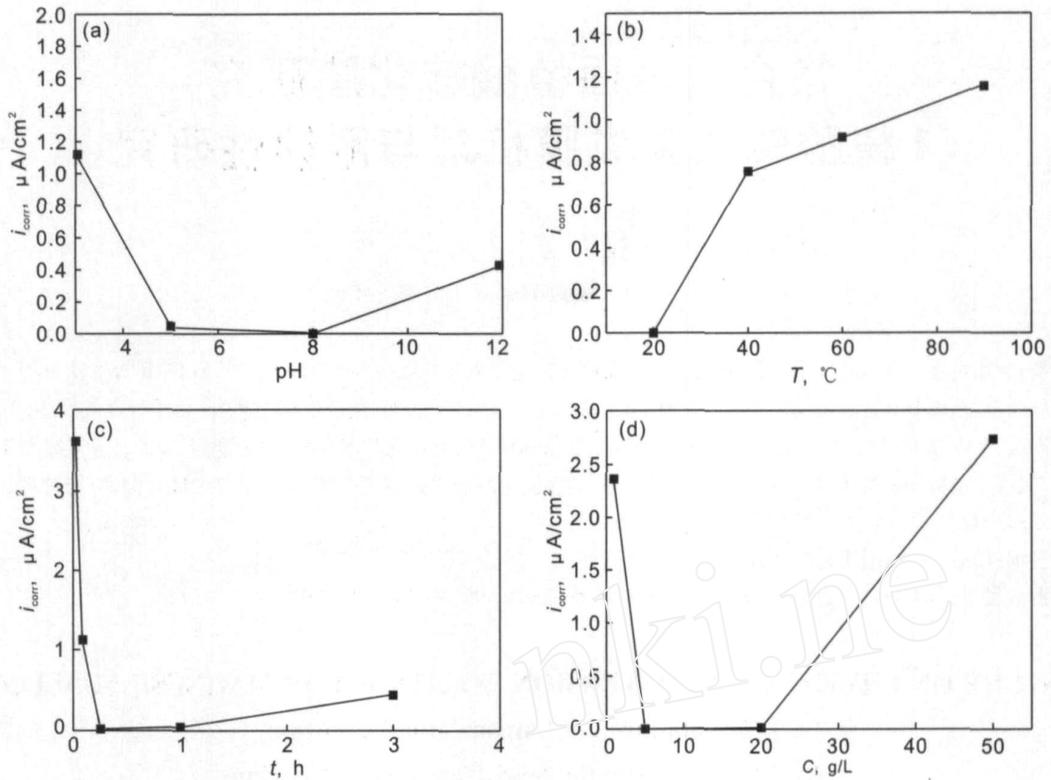


Fig 1 Influence of processing parameters on corrosion resistance of conversion coatings  
(a) pH, (b) temperature, (c) time, (d) phytic acid concentration

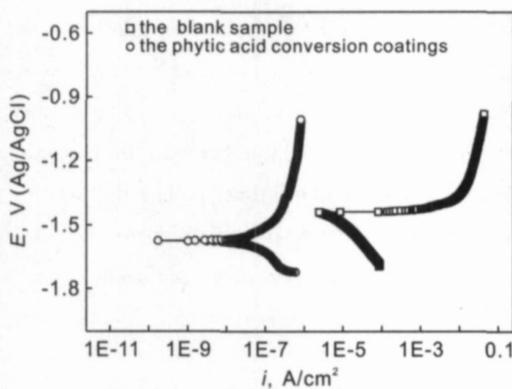


Fig 2 Polarization plots of magnesium alloy without and with phytic acid conversion coatings in sodium chloride solutions

理液浓度、成膜时间和 pH 值 4 个因素,进行正交试验。以浸泡在 3.5% NaCl 水溶液中自腐蚀电流的变化作为评价依据,确定 AZ91D 镁合金表面植酸转化膜的最佳成膜工艺参数。电化学测量采用的是 EG&G 公司的由 273 恒电位仪、5210 锁相放大器组成的 PAR398 电化学测试系统,以及 PARSTAT2273 电化学测量系统,电极体系为三电极体系,参比电极采用银/氯化银电极,辅助电极为铂电极,研究电极为待测试样。测定试样在室温,3.5% NaCl 水溶液中的动电位极化曲线,其有效暴露面积为  $1\text{ cm}^2$ ,扫描速度均为  $0.33\text{ mV/s}$  使用 Philips XL-30FEG 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察

AZ91D 镁合金表面植酸转化膜的形貌,采用能谱仪 (EDAX) 测定转化膜的成分,借助傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 分析转化膜的官能团构成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 成膜工艺优化

图 1 给出了浓度、温度、pH 值和时间 4 个因素与转化膜耐蚀性的关系。由图可确定 AZ91D 镁合金表面转化膜的最佳成膜工艺如下:处理液浓度为  $5\text{ g/L}$ ;成膜温度为  $20^\circ\text{C}$ ;成膜时间为  $15\text{ min}$ ;pH 值为 8

### 2.2 转化膜耐蚀性

图 2 所示为 AZ91D 镁合金表面制备植酸转化膜前后动电位极化曲线。通过线性拟合得到空白试样自腐蚀电流密度为  $225\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,有植酸转化膜的试样为  $316\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,成膜前后减小近 6 个数量级,说明植酸转化膜起到了明显阻碍腐蚀反应的作用。

### 2.3 转化膜形貌和成分

从图 3 所示的 AZ91D 镁合金表面植酸转化膜表面形貌照片可以看出,AZ91D 镁合金是双相合金,图 3a 中白色块状的为  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相,深色基体为  $\text{Mg}$  相,由于  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相硬度稍高于  $\text{Mg}$  相,所以磨光后  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相略有突起。图 3b 为最佳工艺条件下形成的转化膜,由扫描形貌照片可以看出,膜层非常完整,均匀,无碎裂现象,但仍能清晰看到  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  相的存在,说明转化膜较薄。

图 4 为植酸转化膜的 EDAX 能谱分析结果,由图 4 可知,植酸转化膜主要由  $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{P}$  和  $\text{C}$  等 5 种元素组成。参

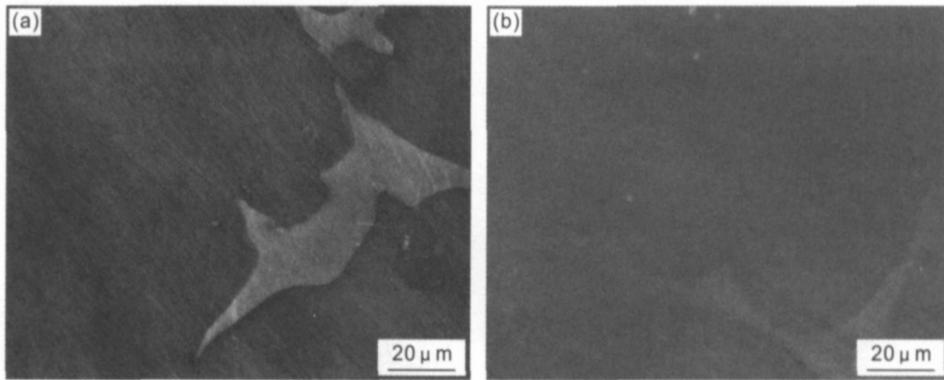


Fig 3 SEM photographs of phytic acid conversion coating on magnesium alloy  
(a) blank sample, (b) phytic acid conversion coatings

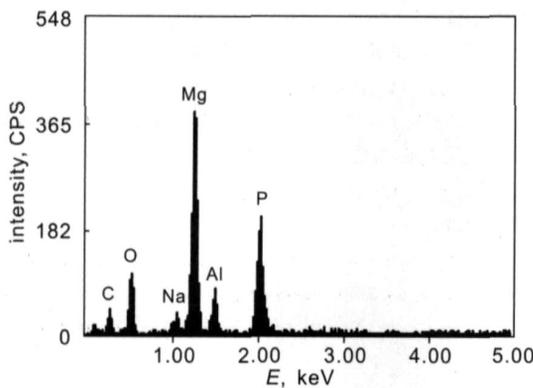


Fig 4 EDAX results for phytic acid coatings

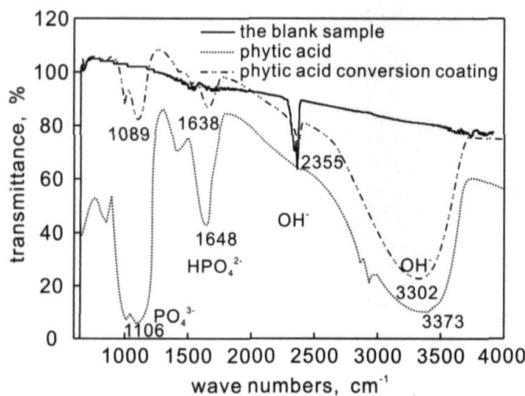


Fig 5 Infrared spectrum of phytic acid and phytic acid conversion coatings on magnesium alloy

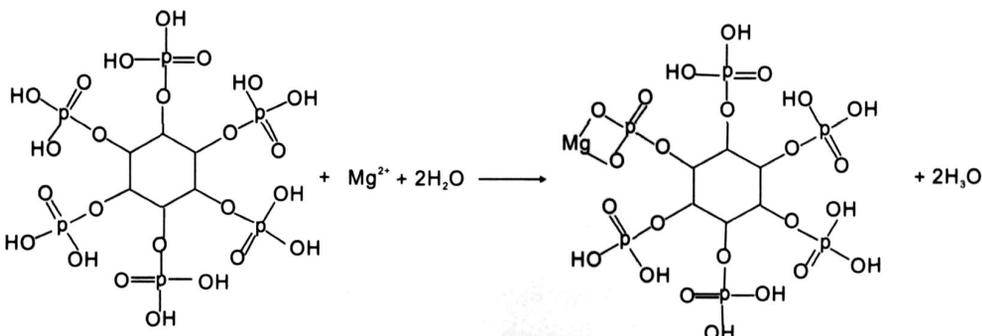


Fig 6 Phytic acid complex reaction

照 AZ91D 镁合金和植酸的组成可知, Mg 和 Al 是镁合金的主要组成元素, 而 O、P 和 C 则来源于与镁合金发生反应的植酸。

#### 2.4 转化膜形成机理

镁是活泼金属, 在空气或水溶液中会形成一定厚度的氧化膜, 这层膜耐蚀性极差。经植酸溶液处理后会已经在形成氧化膜的镁合金表面重新形成具有一定耐蚀性的膜层。这层膜与镁自身在空气或水中形成的表面氧化膜相比无论成分还是耐蚀性能均有很大的不同。这主要是由于植酸是一种多元的中强酸, 分子结构中有十二个羟基, 六个磷酸基<sup>[14, 15]</sup>, 这些羟基和磷酸基等活性基团, 在水溶液中具有极强的螯合能力, 当植酸在水溶液中电离后每个磷酸基中的氧原子都可以作为配位原子和  $Mg^{2+}$  发生络合, 形成稳定的螯合物, 从而在金属表面形成一层致密的保护膜, 使金属不受腐蚀介质的破坏。

为了验证上述分析, 分别对空白镁合金、植酸和镁合金表面植酸转化膜进行了 FTIR 分析, 结果如图 5 所示: 空白镁合金表面只有波数为 2355 的  $OH^-$  特征峰, 来自于空气中形成的腐蚀产物膜中的氢氧化镁; 植酸的主要特征峰是  $PO_4^{3-}$ 、 $HPO_4^{2-}$  和  $OH^-$ ; 植酸转化膜的主要特征峰为  $PO_4^{3-}$ 、 $HPO_4^{2-}$  和两个不同波数的  $OH^-$ , 其中  $PO_4^{3-}$ 、 $HPO_4^{2-}$  和波数为 3302 的  $OH^-$  特征峰相来自于植酸转化膜, 其中  $OH^-$  特征峰发生了近 70 波数的位移, 这说明镁合金表面的镁离子主要与植酸中的  $OH^-$  基发生了络合反应, 如图 6 所示。从 FTIR 分析结果可以看出, 经植酸处理后的镁合金表面富含羟基与磷酸基, 这些有机官能团的存在有利于涂料在其上吸附, 这使得植酸转化膜技术在涂料应用领域同样具有重要的意义。

### 3 结论

1. 采用以植酸为主要成分的处理液,在 AZ91D 镁合金表面制备植酸转化膜,确定了制备转化膜的最佳工艺条件:植酸处理浓度 5g/L,成膜温度 20℃,成膜时间 15min, pH 值为 8

2. 最佳工艺形成的转化膜覆盖度高,无碎裂现象,可以明显地提高 AZ91D 镁合金的耐蚀性能,成膜后自腐蚀电流密度降低 6 个数量级,可对基体合金起到有效的防护。

3. 初步的成膜机理分析表明,植酸中的磷酸基与镁合金表面的镁离子络合形成稳定的螯合物,在表面形成了一层致密的保护膜。

### 参考文献:

- [ 1 ] L Anicai, R Masi, M Santamaria, et al A photoelectrochemical investigation of conversion coatings on Mg substrates [J]. Corrosion Science, 2005, 47 (12): 2883.
- [ 2 ] M Zhao, S S Wu, J R Luo, et al A chromium-free conversion coating of magnesium alloy by a phosphate-permanganate solution [J]. Surface and Coating Technology, 2006, 200 (18/19): 5407.
- [ 3 ] X B Tian, C B Wei, S Q Yang, et al Corrosion resistance improvement of magnesium alloy using nitrogen plasma ion implantation [J]. Surface and Coating Technology, 2005, 198 (1/3): 454.
- [ 4 ] J E Gray, B Luan Protective coatings on magnesium and its alloys - a critical review [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 336 (1/2): 88.
- [ 5 ] G L Song, D St Jhon Corrosion behaviour of magnesium in ethylene glycol [J]. Corrosion Science, 2004, 46 (6): 1381.
- [ 6 ] R Lindström, L G Johansson, G E Thompson, et al Corrosion of magnesium in humid air [J]. Corrosion Science, 2004, 46 (5): 1141.
- [ 7 ] A L Rudd, C B Breslin, F Mansfeld The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium [J]. Corrosion Science, 2000, 42 (2): 275.
- [ 8 ] A Yfantis, I Paloumpa, D D Schmeier, et al Novel corrosion-resistant films for Mg alloys [J]. Surface and Coating Technology, 2002, 151 - 152: 400.
- [ 9 ] K Z Chong, T S Shih Conversion-coating treatment for magnesium alloys by a permanganate-phosphate solution [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 80 (1): 191.
- [ 10 ] H Umehara, M Takaya, S Terauchi Chrome-free surface treatments for magnesium alloy [J]. Surface and Coating Technology, 2003, 169 - 170: 666.
- [ 11 ] 周学华, 陈秋荣, 卫中领, 等. 镁合金化学转化膜 [J]. 腐蚀与防护, 2004, 25 (11): 468.
- [ 12 ] 赵明, 吴树森, 罗吉荣, 等. 镁合金无铬表面处理现状和前景 [J]. 铸造, 2003, 52 (7): 462.
- [ 13 ] 张洪生. 无毒植酸在金属防护中的应用 [J]. 电镀与精饰, 2000, 22 (1): 1.
- [ 14 ] Q L Luo, D A Joseph Phytic acid as an efficient low-molecular-mass displacer for anion-exchange displacement chromatography of proteins [J]. Journal of Chromatography B, 2000, 741 (1): 23.
- [ 15 ] A D John, C K A Allen Seed phosphorus and inositol phosphate phenotype of barley low phytic acid genotypes [J]. Phytochemistry, 2003, 62 (5): 691.