

镁合金表面植酸转化膜研究 · pH 值对镁合金植酸转化膜的影响

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:通过 SEM 观察、AES 元素深度分析、成膜增重实验、动电位极化曲线和 EIS 电化学测试, 研究了植酸处理液的 pH 值对 AZ91D 镁合金转化膜生长速度及耐蚀性的影响。结果表明: 溶液在 pH = 8 时, 转化膜生长速度最快, 膜层较厚, 且完整, 无碎裂; pH = 12 时, 转化膜生长速度较慢, 膜层较薄; pH = 5 时, 转化膜生长速度最慢, 有碎裂。当植酸溶液的 pH 值在 5 ~ 12 时, 镁合金表面形成的转化膜均可提高其耐蚀性, 且 pH = 8 时形成的膜耐蚀性最好。

关键词:镁合金; pH 值; 植酸; 转化膜

中图分类号: TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495 (2007) 04-0275-03

STUDY ON PHYTIC ACID CONVERSION COATINGS FOR MAGNESIUM ALLOY · Influence of pH on Phytic Acid Conversion Coating on Magnesium Alloy

CUI Xiu-fang, LI Qing-fen

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

Abstract: The influence of pH on the microstructure and corrosion resistance of phytic acid conversion coatings on AZ91D alloy was investigated by SEM, AES, potentiodynamic polarization curves and EIS. Results show that the microstructure of the phytic acid conversion coating formed at pH 8 is integrated, uniform and no fragmentized. The coating gained at pH 5 is fragmentized for its high dissolution rate and that at pH 12 is thin for its low deposition rate. The coatings deposited at pH of 5 ~ 12 can all improve the corrosion resistance of magnesium alloy, and among which the one formed at pH of 8 has the best corrosion resistance.

Keywords: magnesium alloy; pH; phytic acid; conversion coating

镁合金虽然目前已经部分取代了航空、航天和汽车工业中应用的铝制件, 然而, 耐蚀性差一直是阻碍镁合金应用的主要因素之一^[1,2]。提高镁合金抗蚀能力主要有两种途径, 一种是从材料设计和铸造工艺角度, 另一种就是从表面改性角度^[3]。后者因成本低、操作简单而得到广泛应用, 其中化学转化膜是最常用的方法之一^[4,5]。

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。植酸转化膜表面富含羟基和磷酸基等有机官能团, 对提高镁合金表面涂装的附着力进而提高其耐蚀性具有非常重要的意义^[6,7]。目前对此研究尚处探索阶段。

影响镁合金表面化学转化膜成膜的因素一般包括: 转化处理液组分、pH 值、温度及处理时间等, 其中 pH 值是关键因素^[8]。本文对不同 pH 值条件下 AZ91D 镁合金表面植酸转化膜的成膜过程及其耐蚀性能进行了研究。

1 实验方法

试样选择应用最为广泛的压铸 AZ91D 镁合金, 尺寸为 20 mm × 10 mm × 5 mm。植酸溶液处理前对试样表面进行细磨、碱性除油, 并用蒸馏水、无水乙醇清洗后吹干。

以单位时间内、单位面积上膜的增重来表示不同 pH 值植酸溶液中转化膜的生长速度。成膜时间选用 15 min, 为保证膜层充分干燥, 所有试样称重前都在干燥皿中放置 48 h。用电子天平 (精度 0.1 mg) 测量试样成膜前后的质量, 从而获得转化膜的质量, 则转化膜的生长速度 v 可由下式确定:

$$v = (M_1 - M_0) / (St) \quad (1)$$

式中, M_0 为试样原始质量; M_1 为试样成膜后质量; S 为试样的表面积; t 为成膜时间。

收稿日期: 2006-11-20 初稿; 2007-03-01 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: cuixiuf7721@yahoo.com.cn

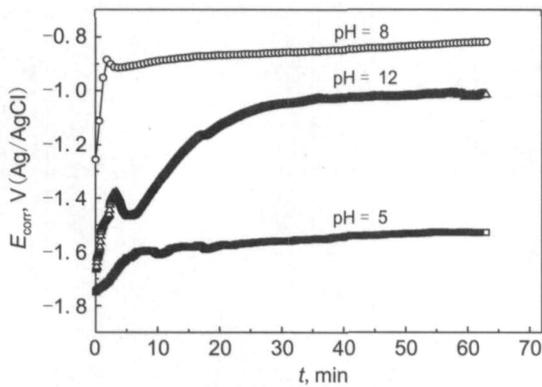


Fig. 1 Open circuit potential vs. immersion time of AZ91D alloy in phytic acid solutions with at different pH

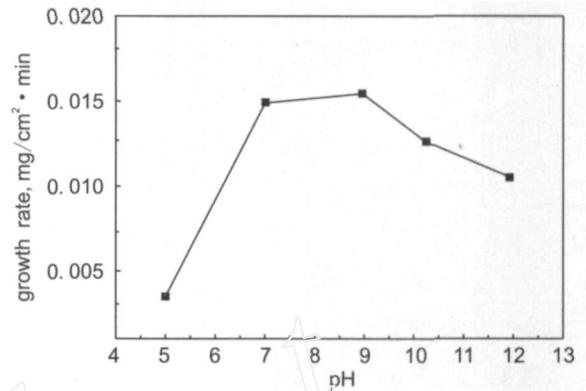


Fig. 2 Influence of pH on growth rate of phytic acid conversion coatings

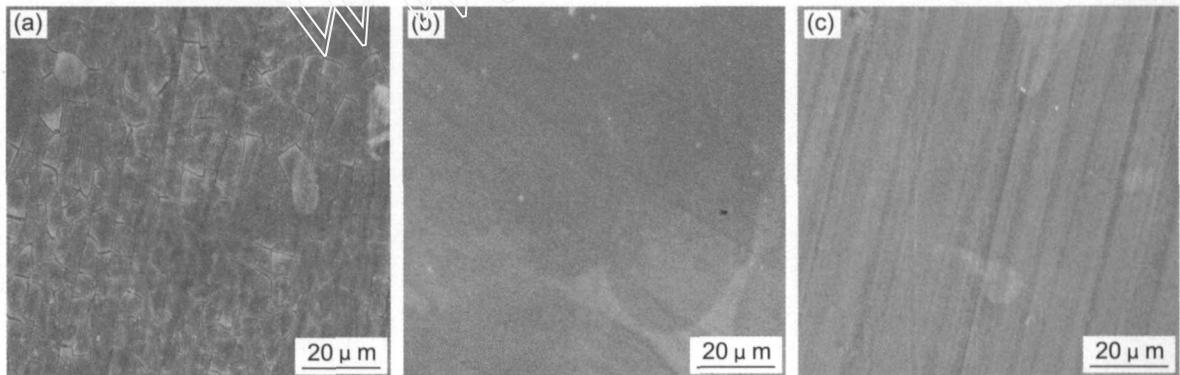


Fig. 3 SEM images of conversion coatings of AZ91D alloy in phytic acid solutions with different pH (a) 5, (b) 8, (c) 12

用 Philips XL-30FEG型扫描电子显微镜观察转化膜的表面形貌. 通过 AES分析最佳 pH条件下主要成膜元素 P 的深度, 以确定该条件下转化膜的厚度. 借助 PARSTAT2273 电化学综合测量系统测定试样在不同 pH值的植酸水溶液中的开路电位随时间变化曲线, 跟踪合金表面的成膜过程; 测试不同 pH值条件下形成的膜层在 3.5% NaCl水溶液中的动电位极化曲线, 比较其耐蚀性. 测试采用三电极体系, 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, 其有效暴露面积为 1 cm^2 , 扫描速度均为 0.33 mV/s . EIS 分别测量不同 pH值条件下形成的膜层在 3.5% NaCl水溶液中浸泡 1h 和 48h 阻抗模值的变化.

2 结果与讨论

2.1 植酸溶液的 pH值对成膜过程的阴、阳极行为影响

图 1 为 AZ91D 镁合金在不同 pH 值植酸溶液中的开路电位随时间变化曲线. 由图可知, 在 3 种 pH 条件下, AZ91D 镁合金的自腐蚀电位总的方向都是随着浸泡时间的增长而升高的, 最后稳定在 3 个不同的数值. 初始阶段的起伏是因最初形成的转化膜, 处于溶解和形成反应的竞争中. 由于电极电位的变化是成膜过程表面状态变化的反映, 所以, 可以断定不同 pH 值条件下植酸溶液中金属成膜状态是不同的.

镁合金在水溶液中表面存在众多微观腐蚀电池, 微阳极

区发生镁的氧化, 释放出电子, 变成镁离子; 在微阴极区, 植酸在水溶液中发生电离释放出的氢离子俘获电子被还原, 释放出氢气. 溶液中植酸根与合金表面的镁离子在适宜条件下会发生螯合, 形成植酸转化膜. 当植酸溶液 pH 较低时, 镁合金表面阳极溶解使阴极区产生的氢气过多, 会阻碍植酸与镁离子螯合物的形成与沉积, 使转化膜成膜困难, 膜层粗糙、疏松、且不连续. 由图 1 可见, pH = 5 时, $E-T$ 曲线初始阶段呈波状, 这是析氢和膜层的溶解对成膜过程的影响. pH = 12 时, 自腐蚀电位在初始阶段升高较快但始终小于 pH = 8 时, 这是因为 pH 较高时, 生成镁离子及氢气的电化学反应不容易被启动. 所以镁合金表面可以和植酸根离子螯合的镁离子较少, 膜的生长速度缓慢. 表现为电位值增长缓慢; 得到的膜层较薄. 因此, 可以断定, 植酸转化膜的形成有个最佳的 pH 值范围. 图 1 显示 pH = 8 时较适宜植酸转化膜的形成. 初始阶段电位迅速增加是由于溶液条件比较适宜镁离子和植酸根的螯合, 所以当试样放入溶液中, 微阳极区产生的镁离子与溶液中电离的植酸根离子发生螯合反应, 生成物大量地吸附在镁合金表面, 促使镁合金表面微阳极区数量急剧变小, 导致阳极反应受阻, 进而开路电位大幅度升高. 随着浸泡时间增加, 镁合金表面微阳极区数量变化减弱, 数量较少, 释放的镁离子变少, 合金逐渐形成连贯完整的膜层, 此时电极电位仍随浸泡时间的增加而增加, 但增长幅度渐缓, 最终趋于平稳.

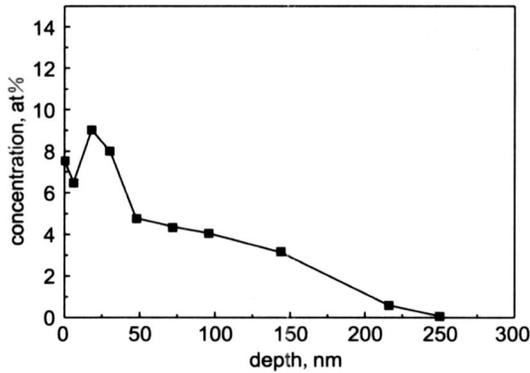


Fig 4 Depth profile of P in conversion coating for AZ91D magnesium alloy

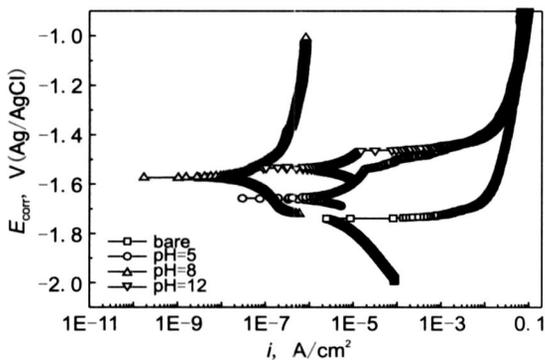


Fig 5 Potentiodynamic polarization curves of AZ91D alloy coated by different conditions in 3.5% NaCl solution

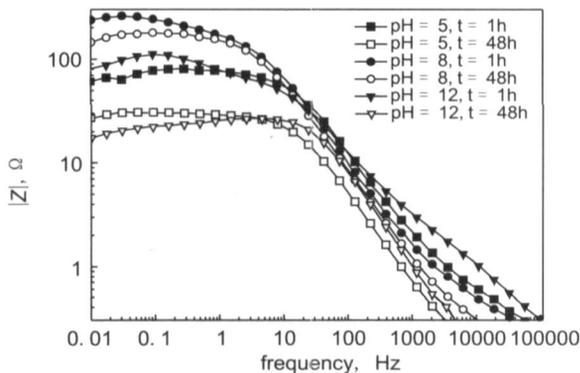


Fig 6 Impedance modulus diagram of AZ91D immersed in phytic acid solutions with different pH value for 1h and 48h

2.2 植酸溶液的 pH值对膜的生长速度和微观形貌的影响

图 2 为植酸溶液的 pH 值对镁合金表面植酸转化膜生长速度的影响。可看出随 pH 值的升高, 转化膜的生长速度呈现先增加后减小的趋势, 当植酸溶液呈弱碱性 (pH 值在 7~9) 时, 生长速度最大。由此可知, 弱碱性条件最适宜镁合金表面植酸转化膜的生长。

由图 3 不同 pH 值植酸溶液中成膜 15 min 后试样的表面形貌可以看出, 3 种 pH 值条件下生成的转化膜, 都很均匀, 膜层很薄。但 pH=5 时, 形成的转化膜上分布着很多的小裂纹; pH=8 时, 形成的转化膜均匀完整; pH=12 时, 从第二相显露程度来看, 形成的膜厚度比 pH=8 时小, 这一现象和

我们前面分析的结果是对应的。

图 4 为 AES 测得的 AZ91D 镁合金在 pH=8 时植酸溶液中成膜 15 min 后 P 元素的含量随深度的变化。由于镁合金本身不含有 P 元素, 转化膜中的 P 元素均来自植酸溶液, 因此, 可以用 P 元素含量在转化膜表面的深度变化来表征转化膜的厚度。由图可知 pH=8 时植酸溶液中成膜 15 min 后镁合金的表面转化膜厚度约为 250 nm。

2.2 植酸溶液的 pH 值对膜耐蚀性的影响。

由图 5 AZ91D 镁合金在不同 pH 条件下成膜 15 min 后在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线可知, 3 种 pH 值的植酸溶液成膜后, 自腐蚀电位升高, 自腐蚀电流下降。由此可以证明植酸转化膜的存在抑制了阳极反应, 成膜后电化学稳定性提高, 即 3 种条件下的转化膜都不同程度的提高了镁合金的耐蚀性。在相同的极化电位下, pH=8 时的极化电流密度始终远远小于其他 2 种, 这说明在这一 pH 值条件下形成的膜层耐蚀性最好。

由图 6 可知在 pH=8 的植酸溶液中形成的转化膜在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 48 h 阻抗模值无明显降低, 而 pH=12 和 pH=5 时形成的膜层降低较明显, 这是因为 pH=5 时形成的膜层有裂纹, 不能有效地阻挡腐蚀介质的侵蚀, 而 pH=12 时形成的膜层虽然较致密, 但是由于膜层过薄, 仍然无法提供对底材较长时间的保护。

3 结论

AZ91D 镁合金在植酸溶液中制备植酸转化膜的过程中, 植酸溶液存在着一个临界 pH 值 (pH=8), 该条件下转化膜生长速度最快, 完整性最好, 致密度最高, 且其耐蚀性最好; pH 值高于临界值时, 由于金属溶解速度的减缓, 转化膜生长速度降低, 其耐蚀性稍差; pH 低于临界值时, 金属/溶液界面难以达到生成难溶物的条件, 转化膜生长速度最低, 且有碎裂现象, 其耐蚀性最差, 但仍然高于未处理试样。

参考文献:

- [1] Guosong Wu, Xiaoqin Zeng, Wenbin Ding, et al Characterization of ceramic PVD thin films on AZ31 magnesium alloys [J]. Applied Surface Science, 2006, 252 (20): 7422.
- [2] G L Song, D St.Jhon. Corrosion behaviour of magnesium in ethylene glycol [J]. Corrosion Science, 2004, 46 (6): 1381.
- [3] H F Guo, M Z An, H B Huo, et al Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions [J]. Applied Surface Science, 2006, 252 (22): 7911.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] G Y Li, J S Lian, L Y Niu, et al Influence of pH of phosphating bath on the zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy [J]. Advanced Engineering Materials, 2006, 8 (1-2): 123.