

壳聚糖对钛锆转化膜组织结构及耐蚀性的影响

陈文¹, 苏文男², 李欣琳², 崔秀芳², 谢恩雨², 王一丹², 金国²

(1. 山东莱芜职业技术学院, 山东 莱芜 271100; 2. 哈尔滨工程大学, 哈尔滨 150001)

摘要: **目的** 研究壳聚糖对铝合金表面天冬氨酸-钛锆转化膜组织结构及耐蚀性能的影响。**方法** 在 5083 船用铝合金表面分别制备添加不同含量壳聚糖的天冬氨酸-钛锆转化膜, 采用 SEM、EDS、FT-IR、XPS 等表征手段, 对转化膜的组织结构以及成分进行分析。通过电化学工作站对添加不同含量壳聚糖转化膜的开路电位-时间曲线及极化曲线进行分析。**结果** 成功制备了添加不同含量壳聚糖的天冬氨酸-钛锆转化膜, 添加壳聚糖后, 转化膜的裂纹减少, 并在红外光谱结果中存在较强的氢键, 出现与天冬氨酸及壳聚糖相对应的特征峰。XPS 结果表明, 转化膜中的 Zr 以 ZrO_2 及 Zr 的有机络合物形式存在, 转化膜中的 Ti 以 TiO_2 形式存在, 同时也存在天冬氨酸自身结构以及壳聚糖自身结构的峰位。腐蚀电流密度由未添加壳聚糖时的 $3.966 \times 10^{-6} A/cm^2$ 降低至 $3.274 \times 10^{-7} A/cm^2$, 耐蚀性具有明显提升。**结论** 添加壳聚糖能够与传统天冬氨酸-钛锆转化膜结合形成络合物转化膜。适量添加壳聚糖能够改善钛锆转化膜的裂纹情况及耐蚀性, 当壳聚糖添加量为 15 mL/L 时, 膜层裂纹最少, 同时转化膜的耐蚀性最优。

关键词: 钛锆转化膜; 壳聚糖; 天冬氨酸; 耐蚀性; 裂纹

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2018)11-0189-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.11.027

Effect of Chitosan on Microstructure and Corrosion Resistance of Ti-Zr-based Conversion Coating

CHEN Wen¹, SU Wen-nan², LI Xin-lin², CUI Xiu-fang², XIE En-yu², WANG Yi-dan², JIN Guo²

(1. Laiwu Vocational and Technical College, Laiwu 271100, China; 2. Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of chitosan on microstructure and corrosion resistance of aspartic acid-Ti-Zr-based conversion coating on aluminum alloy surface. Aspartic Acid-Ti-Zr-based conversion coating with different contents of chitosan was prepared on the surface of the 5083 marine aluminum alloys. The microstructure and composition of the conversion coating were analyzed by SEM, EDS, FT-IR and XPS. Open-circuit potential-time curves and polarization curves of conversion coatings with different contents of chitosan were analyzed by electrochemical work station. The aspartic acid-zirconium-titanium conversion coatings with different contents of chitosan were successfully prepared. The crack of conversion coating was reduced after the addition of chitosan. There were strong hydrogen bonds in the infrared spectrum results, and characteristic peaks corresponding to aspartic acid and chitosan appeared. XPS results showed that Zr in the conversion coating existed as an organic complex of ZrO_2 and Zr. Ti in the conversion coating existed in the form of TiO_2 , and the structure of aspartic acid and the peak position of chitosan existed. The corrosion current density was reduced from $3.966 \times 10^{-6} A/cm^2$ to $3.274 \times 10^{-7} A/cm^2$.

收稿日期: 2018-02-13; 修订日期: 2018-06-10

Received: 2018-02-13; Revised: 2018-06-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51775127)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51775127)

作者简介: 陈文 (1967—), 男, 硕士, 副教授, 主要研究方向为表面工程。

Biography: CHEN Wen (1967—), Male, Master, Associate professor, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 金国 (1977—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程。邮箱: jinjg721@163.com

Corresponding author: JIN Guo (1977—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering. E-mail: jinjg721@163.com

$3.274 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$. The corrosion resistance was significantly improved. Chitosan can be added to conventional Aspartic Acid-Ti-Zr-based conversion coating to form a complex conversion coating. The appropriate addition of chitosan can improve the cracking and corrosion resistance of the Zr-Ti-based conversion coating. When the amount of chitosan is 15 mL/L, the crack of the conversion coating is the least, and the corrosion resistance of the conversion coating is optimal.

KEY WORDS: Ti-Zr-based conversion coating; chitosan; aspartic acid; corrosion resistance; crack

铝合金无铬转化膜技术因具备环境友好性,受到国内外学者的关注。目前无铬转化膜技术包括有机磷酸盐化学转化膜、有机硅烷化学转化膜、其他无机盐化学转化膜、稀土盐化学转化膜以及钛/锆化学转化膜^[1-4]。其中钛锆转化膜被视为铬酸盐转化膜最有潜力的替代品,但钛锆转化膜平整性欠佳且易产生裂纹,这也是阻碍其工业应用的重要原因之一^[5-6,9-10,17-18]。

为了进一步优化钛锆转化膜,使其能够进行工业应用,国内外学者对铝合金表面钛锆转化膜进行了进一步研究^[4,11-14]。郭瑞光^[6]对铝合金基体表面进行钛酸盐处理,进一步证实钛酸盐转化膜与铬酸盐转化膜的相似性,均能够有效保护铝合金基体。Adhikari等^[7]通过实验验证,在铬酸盐成膜溶液中添加铜元素能够提升转化膜在铝合金、铁以及锌表面的沉积速度。Cerezo^[8]通过开路电位、XPS以及EDS等手段,探究了铬酸盐转化膜在不同金属基材表面的生长机理以及生长动力学,结果表明,转化膜溶液在不同金属表面的成膜以及生长机理较为相似,基材类型不同,其转化膜的生成速率也不尽相同。当前钛锆盐转化膜的应用尚处在实验阶段,虽然该转化膜的成膜工艺简单,绿色环保,但是该转化膜仍然存在不够稳定的明显缺点,难以大规模应用。

壳聚糖作为当前自然界储量最丰富的聚合物之一,具有良好的成膜性,能够较好地膜层表面裂纹进行改善,现阶段已经被多个行业广泛应用^[15-16]。但国内外相关研究并未涉及在钛锆转化膜中添加壳聚糖来减少转化膜的缺陷及提高耐蚀性能。本文通过在5083船用铝合金表面制备添加不同含量壳聚糖的天冬氨酸-钛锆转化膜,并对转化膜的组织结构、成膜机理以及耐蚀性能进行了研究。

1 试验

1.1 转化膜的制备

5083船用铝合金为本研究应用的基体材料,试样尺寸为15 mm×15 mm×15 mm,化学成分(以质量分数计)为:Si 0.25%,Cu 0.10%,Mg 4%~4.9%,Zn 0.25%,Ti 0.15%,Cr 0.04%,Fe 0.4%,Al余量。

本文中制备试样的具体流程如下:切割试样→除油→去离子水冲洗→酸洗→去离子水冲洗→活化→去离子水冲洗→制备转化膜。除油、酸洗以及活化液成分如表1所示。转化处理条件为:3 g/L K_2ZrF_6 +

1.5 g/L K_2TiF_6 +1 g/L $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ +0.5 g/L NaBF_4 +1 g/L 天冬氨酸,转化温度25℃,转化时间15 min, pH=5。在此基础上,保证其他变量均不变,向转化液中添加0、10、15 mL/L的壳聚糖。

表1 碱性除油溶液、酸洗液、活化液成分
Tab.1 Composition of alkaline degreasing solution, pickling solution and activation liquid

Solution	Compositions
Alkaline degreasing solution	Na_2CO_3 + Na_3PO_4 +OP Emulsifier
Pickler	Thiourea+ HNO_3
Activation solution	NaF + Na_2CO_3 +Potassium Pyrophosphate

1.2 性能表征

应用FEIQuant200型扫描电子显微镜(SEM)对添加不同含量壳聚糖的天冬氨酸-钛锆转化膜层组织结构进行观察分析。同时应用配套搭载的Genesisxm-2型能谱仪对转化液中添加15 mL/L壳聚糖的天冬氨酸-钛锆转化膜的表面化学成分进行分析。

利用傅里叶变换红外光谱仪Spectrum100对转化膜成分进行分析,依照测定结果对特定官能团进行分析,判断转化膜的反应过程,测试过程选择KBr压片法,在恒温环境下进行,光谱范围选择在 $350\sim 7800 \text{ cm}^{-1}$ 。应用ThermoK-AlpHa型能谱仪进行化合物成分以及化学状态分析。在进行XPS分析前,应用C1s峰作为参考基准校正,并采取消除荷电的相关措施。

选用上海辰华CHI660E系列电化学分析仪进行耐蚀性分析,整个测试过程中待测试样、铂电极以及甘汞电极共同形成三电极体系,在常温、稳定的状态下进行测试。选用的铂电极为214型铂电极,甘汞电极为217型饱和甘汞电极,用去离子水与NaCl配制3.5%NaCl溶液作为测试溶液。

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖对转化膜微观形貌的影响

图1a-c为3种天冬氨酸-钛锆转化膜SEM图。未添加壳聚糖的转化膜表面布满裂纹,裂纹尺寸较大,这可能是由于未添加壳聚糖时,结合力较弱,从

而产生大量裂纹；添加 10 mL/L 壳聚糖后，转化膜表面裂纹显著减少；当壳聚糖添加量达到 15 mL/L 时，转化膜表面的裂纹几乎消失不见，减少裂纹的效果达到最优。壳聚糖能够增加天冬氨酸-钛锆转化膜的结合强度，使其充分连接，进而减少裂纹。图 1d 为壳

聚糖添加量为 15 mL/L 的天冬氨酸-钛锆转化膜 EDS 分析结果，可知 Al 的含量较高，达到了 68.65%，这是由于转化膜过薄，进行 EDS 分析时将基体中的铝纳入了计算。膜层中存在 Ti、Zr 等元素，说明在 5083 铝合金表面成功制备了天冬氨酸-钛锆转化膜。

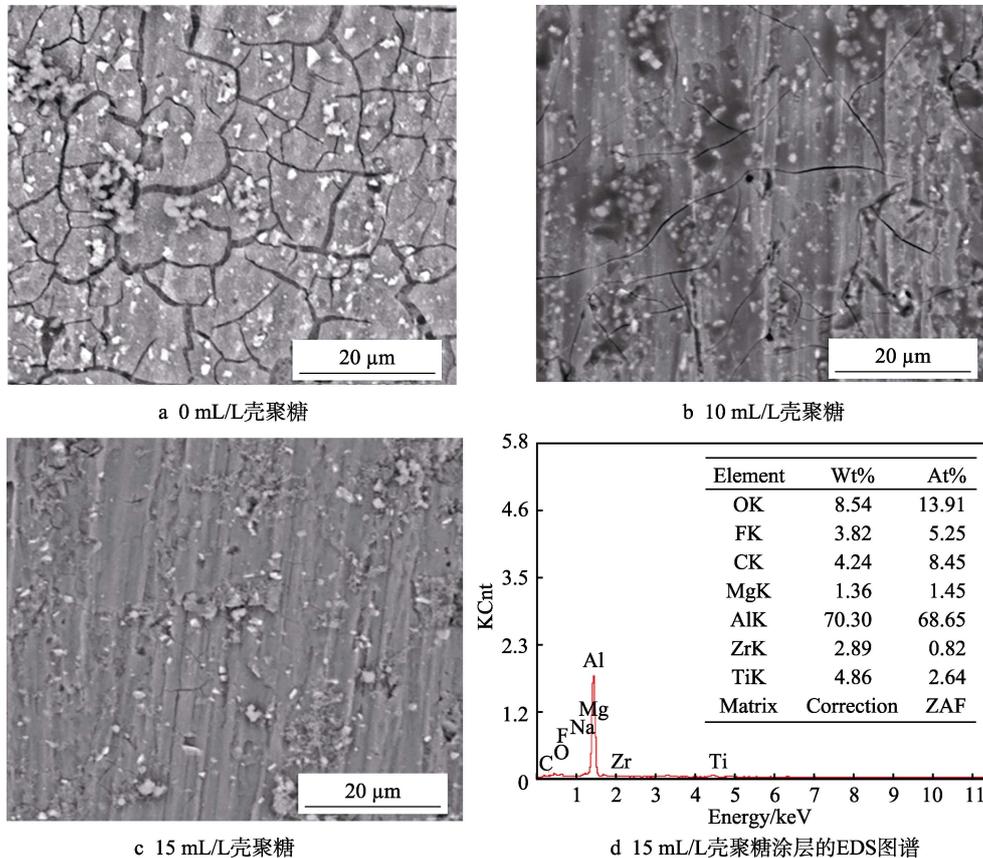


图 1 添加不同含量壳聚糖的天冬氨酸-钛锆转化膜扫描电镜图及 EDS 分析
Fig.1 Scanning electron micrograph (a, b, c) and EDS analysis (d) of aspartic acid-Ti-Zr conversion coating with different contents of chitosan

壳聚糖添加量为 15 mL/L 的天冬氨酸-钛锆转化膜红外分析结果如图 2 所示，在红外光谱结果中发现转化膜存在较强的氢键，这是由于转化膜中添加了一

定含量的壳聚糖所致。在 1765、1700 cm^{-1} 处为酰胺 I 带吸收峰，在 1570 cm^{-1} 处为酰胺 II 带吸收峰，与标准壳聚糖吸收峰存在一定的偏移，这是因为 Ti、Zr 与壳聚糖的键合位置为羧基上的氧和酰胺基上的氮。同时，C—CH₃ 变形振动吸收峰（1500 cm^{-1} ）及酰胺 III 带（1412 cm^{-1} ）吸收峰的存在也能够充分证明壳聚糖分子中仍存在一定数量的乙酰基。另外，在 3642 cm^{-1} 处的吸收峰为天冬氨酸的标志特征峰，这充分证明天冬氨酸-钛锆转化膜已在 5083 船用铝合金表面成功制备。

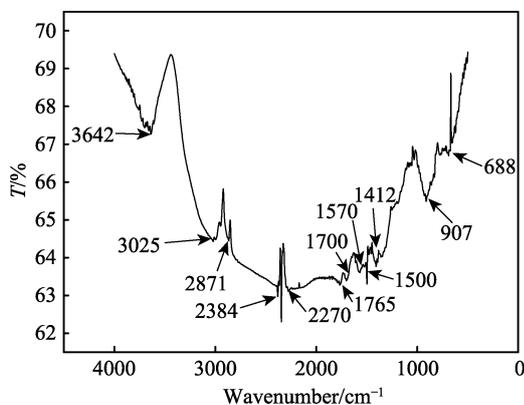


图 2 壳聚糖添加量 15 mL/L 时天冬氨酸-钛锆转化膜的红外光谱图
Fig.2 Infrared spectrum of aspartic acid-Ti-Zr conversion coating added with chitosan of 15 mL/L

为了进一步对添加壳聚糖的钛锆转化膜组成成分进行探究，对转化膜进行了 XPS 分析，图 3 为铝合金表面制备的添加壳聚糖钛锆盐转化膜的 XPS 分析结果。为了清晰分析各元素在钛锆转化膜中的存在形式，用 XPSPEAK 软件对各元素的谱图进行分峰拟合，并依照元素标准结合能对照表对膜层元素可能存在的结合态进行对照分析。另外，XPS 不能检测出 H 元素，因此也并不排除转化膜中含有 H 元素。图 3a

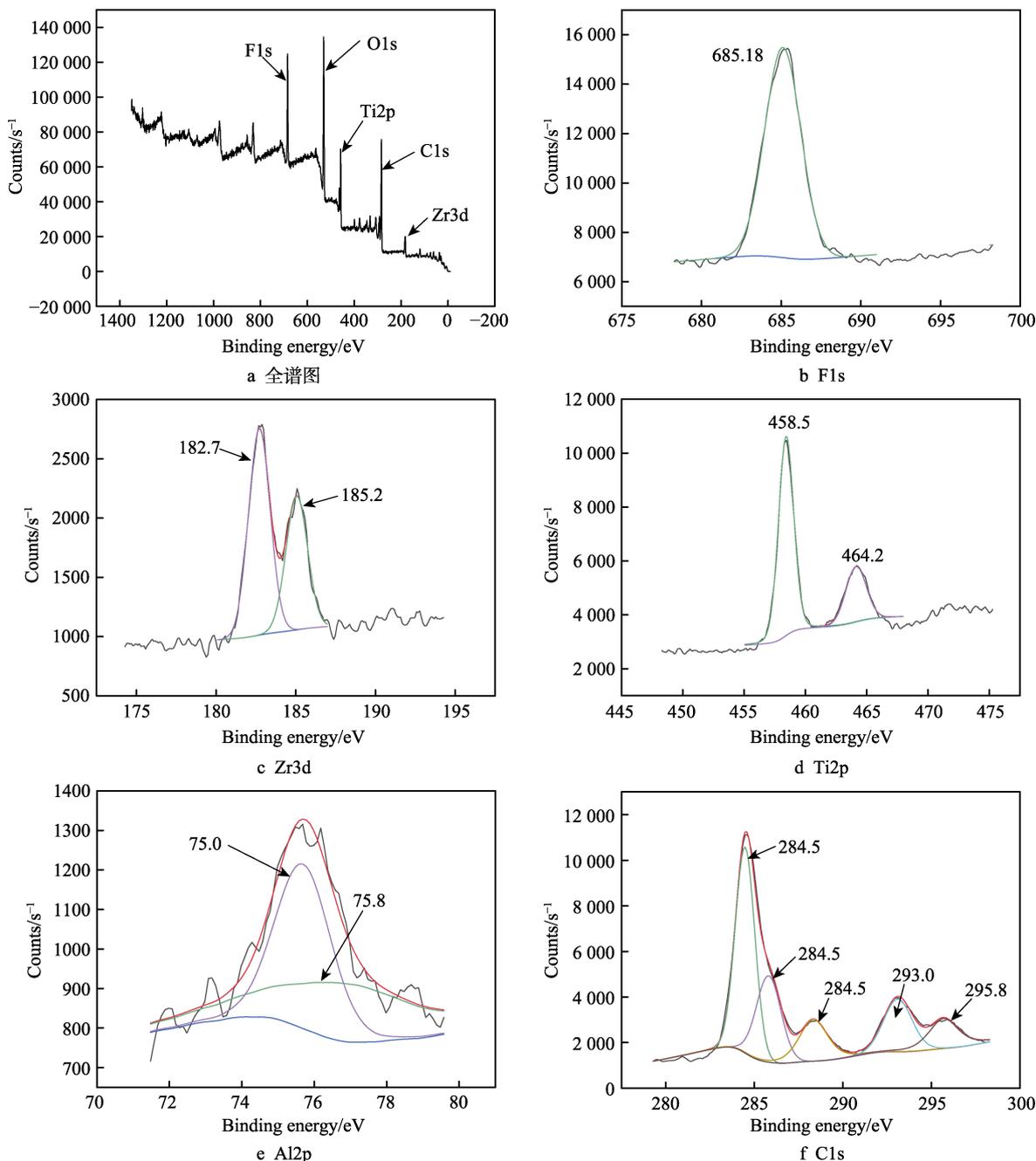


图3 壳聚糖添加量 15 mL/L 的天冬氨酸-钛锆转化膜的 XPS 分析

Fig.3 XPS analysis of aspartic acid-Ti-Zr conversion coating added with chitosan of 15 mL/L (a Full spectrum of the conversion coating)

表明,转化膜中含有 F、Zr、Ti、C、O、Al 等元素,这与实验预期相一致。F1s 中的结合能为 685.2 eV,是 AlF_6^{3-} 的标准峰位(图 3b)。Zr3d 中的结合能为 182.7、185.0 eV,分别对应 Zr 的有机络合物中的 Zr3d 峰以及 ZrO_2 中的 $\text{Zr3d}_{3/2}$ 峰,这也说明了转化膜中 Zr 以 ZrO_2 以及 Zr 的有机络合物形式存在(图 3c)。Ti2p 经过拟合后的结合能分别为 458.5、464.2 eV,与 TiO_2 标准峰位一致(图 3d)。图 3e 中,经过拟合后,结合能分别为 75.0、75.8 eV,其中 75.0 eV 对应铝的络合物,而 75.8 eV 对应 Al_2O_3 。图 3f 为 C 的谱图,经过拟合后,发现 284.5 eV 对应壳聚糖的标志峰,285.6、

288.5 eV 对应酰胺基中的 C1s 峰,293.5 eV 对应天冬氨酸自身结构,295.8 eV 对应 C—OR 电离后生成的金属络合键,表明 C 在转化膜中以有机物络合形式和金属络合物的形式存在,这也与红外光谱分析结果一致。由此可知,添加的壳聚糖能够与传统天冬氨酸-钛锆转化膜结合形成络合物转化膜。

根据以上实验结果可以得出,在制备过程中添加壳聚糖能够与天冬氨酸共同形成天冬氨酸-钛锆转化膜。如图 4a 所示,未添加壳聚糖的转化膜,由于结合力较差,会产生尺寸较大的裂纹。添加壳聚糖后,如图 4b 所示,在沉淀过程初期,壳聚糖呈现出明显

的凝胶状，因此壳聚糖在沉积表层扩散，与钛锆酸盐离子结合，形成结合力较强的转化膜层，其均匀地覆盖在基体表面。如图 4c 所示，转化膜层与基体的结

合较牢固，因此裂纹含量较少。而过量添加壳聚糖可能会导致膜层与基体的结合力下降，因此裂纹数量反而增多。

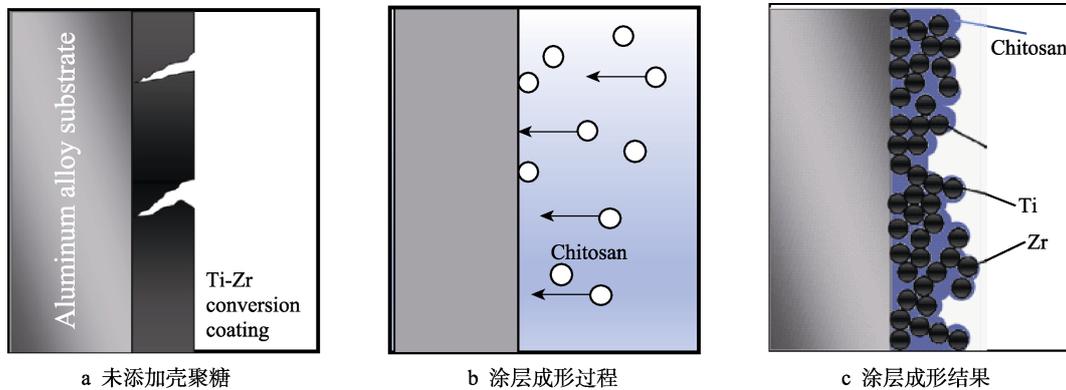


图 4 壳聚糖减少天冬氨酸-钛锆转化膜裂纹原理图

Fig.4 Schematic diagram of chitosan reducing crack on aspartic acid-Ti-Zr conversion coating: a) without chitosan, b) coating formation process, c) coating formation result

2.2 壳聚糖对转化膜耐蚀性的影响

图 5 为添加不同含量壳聚糖的天冬氨酸-钛锆转化膜的开路电位-时间曲线，由曲线可知，添加不同含量壳聚糖后，转化膜的开路电位-时间曲线基本平稳，添加量为 15 mL/L 时，转化膜的耐蚀性能最优。

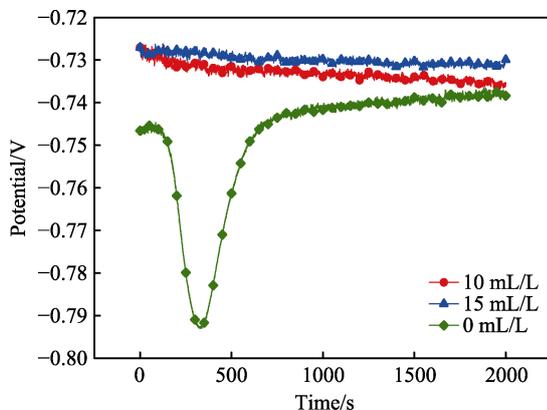


图 5 添加不同含量壳聚糖的天冬氨酸-钛锆转化膜的开路电位-时间曲线

Fig.5 Open circuit potential-time curve of aspartic acid-Ti-Zr conversion coating with different contents of chitosan

为了进一步分析壳聚糖对于天冬氨酸-钛锆转化膜的影响，对不同含量壳聚糖的天冬氨酸-钛锆转化膜进行电化学测试，极化曲线如图 6 所示，其中壳聚糖添加量为 15 mL/L 的转化膜腐蚀电流密度最低。通过拟合分析得到腐蚀电流密度以及腐蚀电位，如表 2 所示。随着壳聚糖添加量的变化，腐蚀电流密度以及腐蚀电位随之变化，其中添加 15 mL/L 壳聚糖的转化膜的腐蚀电位较高，腐蚀电流密度较小。未添加壳聚糖时，转化膜表面出现大量裂纹，导致腐蚀性较差。综合分析，添加 15 mL/L 壳聚糖的天冬氨酸-钛锆转

化膜的耐腐蚀性最佳，结合力也最强，裂纹情况最好，这也与之前的组织分析结果相吻合。

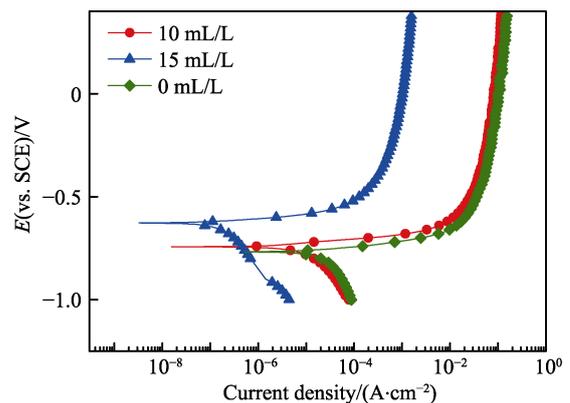


图 6 不同壳聚糖添加量的天冬氨酸-钛锆转化膜的极化曲线

Fig.6 Polarization curves of aspartic acid-titanium-zirconium conversion coatings with different amounts of chitosan

表 2 不同壳聚糖添加量的天冬氨酸-钛锆转化膜极化曲线参数

Tab.2 Polarization curve parameters of aspartic acid-Ti-Zr conversion coatings with different amounts of chitosan

Chitosan addition / (mL·L ⁻¹)	E_{corr}/V	$J_{corr}/(\times 10^{-6} A \cdot cm^{-2})$
10	-0.722 86	4.823
15	-0.698 73	0.3274
0	-0.776 85	3.966

3 结论

1) 利用转化膜技术在船用 5083 铝合金表面成功制备了壳聚糖含量不同的天冬氨酸-钛锆转化膜。

2) 适量添加 (15 mL/L) 壳聚糖能够改善天冬氨酸-钛锆转化膜的裂纹情况及耐腐蚀性能, 这是由于壳聚糖能够提高转化膜层的结合力, 进而减少转化膜的裂纹情况及耐腐蚀性能。

3) 当壳聚糖添加量为 15 mL/L 时, 天冬氨酸-钛锆转化膜裂纹最少, 耐蚀性最优。

参考文献:

- [1] 旷亚非, 许岩, 李国希. 铝及其合金材料表面处理研究进展[J]. 电镀与精饰, 2000(1): 16-20.
KUANG Ya-fei, XU Yan, LI Guo-xi. Research advances on the surface treatment of aluminum and its alloy[J]. Plating and finishing, 2000(1): 16-20.
- [2] 曹鹏军, 仵海东, 范培耕, 等. 铝合金的转化膜处理工艺研究[J]. 表面技术, 2003, 32(2): 44-46.
CAO Peng-jun, WU Hai-dong, FAN Pei-geng, et al. Study on convertible membranes technology of aluminium alloy [J]. Surface technology, 2003, 32(2): 44-46.
- [3] 谢伟杰, 李荻. 铝合金无铬转化膜研究[J]. 新技术新工艺, 1998(1): 36-37.
XIE Wei-jie, LI Di. Study on chromium-free conversion coating of aluminum alloy[J]. New technology & new process, 1998(1): 36-37.
- [4] CHENG W, FENG J. Chromate-phosphate conversion coatings for allminum alloy[J]. Corrsion science & technology protection, 2002, 36(13): 3215-3220.
- [5] 易爱华, 李文芳, 杜军, 等. 铝合金表面有色钛/锆转化膜的成膜机理及性能[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2012, 40(1): 101-106
YI Ai-hua, LI Wen-fang, DU Jun, et al. Formation mechanism and properties of colored Ti/Zr-based conversion coating on aluminum alloy[J]. Journal of South China University of Technology (natural science edition), 2012, 40(1): 101-106.
- [6] 郭瑞光, 杨杰, 康娟. 铝合金表面钛酸盐化学转化膜研究[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(1): 46-48.
GUO Rui-guang, YANG Jie, KANG Juan. Titanate-based conversion coatings on aluminum alloys[J]. Electroplating & finishing, 2006, 25(1): 46-48.
- [7] ADHIKARI S, UNOCIC K A, ZHAI Y, et al. Hexafluoro-zirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment[J]. Electrochimica acta, 2011, 56(4): 1912-1924.
- [8] CERESO J, VANDENDAEL I, POSNER R, et al. Initiation and growth of modified Zr-based conversion coatings on multi-metal surfaces[J]. Surface and coatings technology, 2013, 236(15): 284-289.
- [9] 陈溯, 陈晓帆, 刘传烨, 等. 铝合金表面稀土转化膜工艺研究[J]. 材料保护, 2003, 36(8): 33-36.
CHEN Su, CHEN Xiao-fan, LIU Chuan-ye, et al. Rare earth conversion coatings of aluminum alloys[J]. Journal of materials protection, 2003, 36(8): 33-36.
- [10] 姚美意, 周邦新. 镁合金耐蚀表面处理的研究进展[J]. 材料保护, 2001, 34(10): 19-21.
YAO Mei-yi, ZHOU Bang-xin. Review of the progress in surface treatments for magnesium alloys[J]. Journal of materials protection, 2001, 34(10): 19-21.
- [11] 张巧云, 陈泽民, 李天姿. 钢铁表面硅锰钼系化学转化膜的研究[J]. 表面技术, 2017, 46(12): 91-95.
ZHANG Qiao-yun, CHEN Ze-min, LI Tian-zi. Silicon manganese molybdenum chemical conversion coating on surface of steel[J]. Surface technology, 2017, 46(12): 91-95.
- [12] 王吉会, 袁静, 管瑜赟, 等. 镁合金表面磷酸盐-高锰酸盐转化膜的制备与耐蚀性能[J]. 表面技术, 2016, 45(12): 1-7.
WANG Ji-hui, YUAN Jing, GUAN Yu-yun, et al. Preparation and corrosion resistance of phosphate-permanganate conversion coating on surface of magnesium alloy[J]. Surface technology, 2016, 45(12): 1-7.
- [13] BREWIS D M. A comparison of chromate-phosphate and chromate-free conversion coatings for adhesive bonding [J]. Journal of adhesion, 1997, 61(1-4): 213-230.
- [14] RIVERO S, GARCIA M A, PINOTTI A. Crosslinking capacity of tannic acid in plasticized chitosan films[J]. Carbohydrate polymers, 2010, 82(2): 270-276.
- [15] AL-KHARAFI F M, BADAWY W A. Inhibition of corrosion of Al 6061, aluminum, and an aluminum-copper alloy in chloride-free aqueous media: Part 2 behavior in basic solutions[J]. Corrosion, 2012, 54(5): 377-385.
- [16] BUCHHEIT R G, DREWIEN C A, MARTINEZ M A, et al. Chromate-free corrosion resistant conversion coatings for aluminum alloys[J]. Office of scientific & technical information technical reports, 1995, 36: 105.
- [17] 陈诗琪, 张贤明. 天然高分子壳聚糖的特性及其应用[J]. 应用化工, 2016, 45(1): 152-155.
CHEN Shi-qi, ZHANG Xian-ming. The characteristics and application of natural polymer flocculant-chitosan[J]. Applied chemical industry, 2016, 45(1): 152-155.
- [18] 王小红, 马建标, 何炳林. 甲壳素、壳聚糖及其衍生物的应用[J]. 功能高分子学报, 1999(2): 197-202.
WANG Xiao-hong, MA Jian-biao, HE Bing-lin. Application of chitin, chitosan and its derivatives[J]. Journal of functional polymers, 1999(2): 197-202.