

pH 值对 AZ91D 镁合金表面植酸转化膜的影响

陈言坤, 杜仕国, 鲁彦玲, 汪明球

(军械工程学院三系, 石家庄 050003)

[摘要] 在 pH 值不同的几种植酸转化液中对 AZ91D 镁合金进行表面转化处理, 利用扫描电镜及自带能谱仪、Tafel 曲线和阻抗谱等分析手段, 结合 NaCl 水溶液点滴实验, 研究了 pH 值对植酸转化膜表面成分及耐蚀性的影响。结果表明: 在酸性条件下形成的植酸转化膜的耐蚀性较好; 转化液的 pH 值会影响植酸螯合物的形成和转化膜的物质组成, 进而影响转化膜的耐蚀性能; 在酸性条件下, 镁合金表面形成的植酸转化膜应属于电子导体膜, 它阻碍了腐蚀介质与基体的接触, 同时抑制腐蚀产物的扩散, 对镁合金起到防护作用。

[关键词] 镁合金; 植酸; 转化膜; 耐蚀性

[中图分类号] TG174.45

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)05-0080-04

Influence of pH Value on Phytic Acid Conversion Coating on AZ91D Magnesium Alloy

CHEN Yan-kun, DU Shi-guo, LU Yan-ling, WANG Ming-qi

(The 3rd Department of Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

[Abstract] The matrix metal, AZ91D magnesium alloy, was treated in solutions of phytic acid with different pH value. SEM, EDS, Tafel, EIS were adopted and spot test was carried out to investigate the influence of pH value on the composition and the corrosion resistance of conversion coating. Results show that the coating formed in acid solution can improve the corrosion resistance of magnesium alloy evidently. The pH value of solution has influence on formation, composition and corrosion resistance of the conversion coating. The conversion coating obtained in acid solution is a kind of coating that hinders the contact between corrosion medium and matrix metal and inhibits the diffusion of corrosion products.

[Key words] magnesium alloy; phytic acid; conversion coating; corrosion resistance

对于镁合金, 人们常采用表面转化处理技术来提高其耐蚀性, 但常用的转化处理液多少都对环境有一定的污染, 有的甚至易致癌^[1-6]。随着社会的进步, 人们越来越意识到环保的重要性, 开发环保型的镁合金表面转化处理溶液已成为当前研究的热点。

植酸($C_6H_{18}O_{24}P_6$)是从粮食等作物中提取的有机磷酸化合物, 是一种少见的金属多齿螯合剂。它天然无毒, 在金属表面与金属发生配位反应时, 易形成一层致密的保护膜, 可有效阻止腐蚀介质的渗入, 从而对金属起到防护作用^[7-9], 用于镁合金的表面处理, 不但环保, 而且防护效果较好。此外有研究表明, 植酸转化膜中含有的羟基、磷酸基和酯基等活性基团可与有机涂料中的极性基团形成氢键或发生化学反应, 故其与有机涂层的粘接性更好^[10], 因此植酸转化膜可用作镁合金涂层的底层。但该处理技术在工艺优化、成膜规

律及耐腐蚀机理方面还有待进一步的深入研究, 文中主要研究了 pH 值对镁合金植酸转化膜表面成分和耐蚀性的影响。

1 实验

1.1 试样

实验材料为压铸镁合金 AZ91D, 其成分(质量分数)为: Al 8.5%~9.5%, Zn 0.45%~0.90%, Mn 0.17%~0.4%, Ni 低于 0.001%, Cu 低于 0.015%, Ca 低于 0.01%, Si 低于 0.05%, K 低于 0.01%, Fe 低于 0.004%。将 AZ91D 镁合金加工为若干个 20 mm×10 mm×5 mm 的试样, 分别用水磨砂纸逐级打磨至 2 000#, 并用蒸馏水、无水乙醇清洗, 室温自然干燥后备用。

[收稿日期] 2010-07-06; **[修回日期]** 2010-08-13

[基金项目] 军械工程学院基金资助项目(yjjsm09028)

[作者简介] 陈言坤(1985—), 男, 河南人, 硕士生, 主攻军用防护材料。

1.2 转化处理

采用三乙胺调节植酸溶液的 pH 值,将备用的镁合金试样浸入不同 pH 值的植酸溶液中 15 min,取出后于室温自然干燥,即得转化膜试样。

1.3 表征方法

1) 点滴实验。将加入酚酞的 3.5% (质量分数,后同) NaCl 水溶液滴在转化膜表面,点滴液由无色变为红色的时间即为点滴时间,点滴时间越长,转化膜的耐蚀性越好。

2) 表面形貌及能谱分析。采用日立 S-4800I 冷场发射高分辨率扫描电镜观察转化膜表面微观形貌特点,用所附带的能谱分析仪测定转化膜表面的成分。

3) 电化学测试。所用仪器为上海辰华公司生产的 CHI660B 电化学工作站,采用三电极体系(饱和甘汞电极为参比电极;铂电极为辅助电极;转化膜试样为工作电极,其有效暴露面积为 1 cm^2),测定转化膜试样在 3.5% NaCl 水溶液中的动电位极化曲线和电化学阻抗谱,并通过极化曲线拟合出相关的电化学参数。

2 结果与分析

2.1 点滴时间及耐蚀性分析

图 1 是在不同 pH 值条件下所得转化膜的耐蚀性比较。由图 1 可以看出,在酸性条件下形成的植酸转化膜,其耐蚀性能较好,显著改善了镁合金基体的耐蚀性;而在中性或碱性条件下形成的转化膜,其耐蚀性能明显比在酸性条件下形成的转化膜差,原因可能是 pH 较高时不利于植酸螯合物的吸附与成膜。

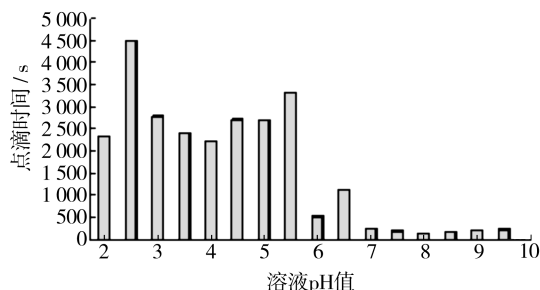


图 1 不同 pH 值条件下所得转化膜的耐蚀性比较

Fig. 1 Anti-corrosion of the conversion coatings formed in different pH value

2.2 微观形貌及能谱分析

植酸转化膜表面的微观形貌见图 2,成分分析结果见图 3。

图 2 中,在 pH=2.5 的条件下形成的转化膜,表面裂纹宽约 $2\sim 4\text{ }\mu\text{m}$,且较深,裂纹的底部还存在有更大的裂纹;在 pH=4.5 的条件下形成的转化膜,表面

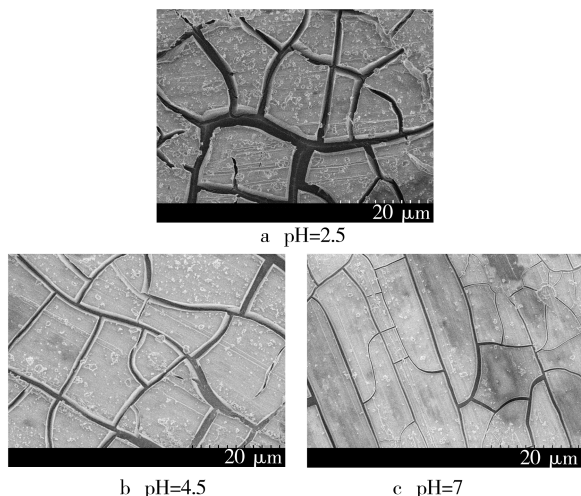


图 2 不同 pH 值条件下所得转化膜的微观形貌

Fig. 2 The SEM photograph of the conversion coatings formed in different pH value

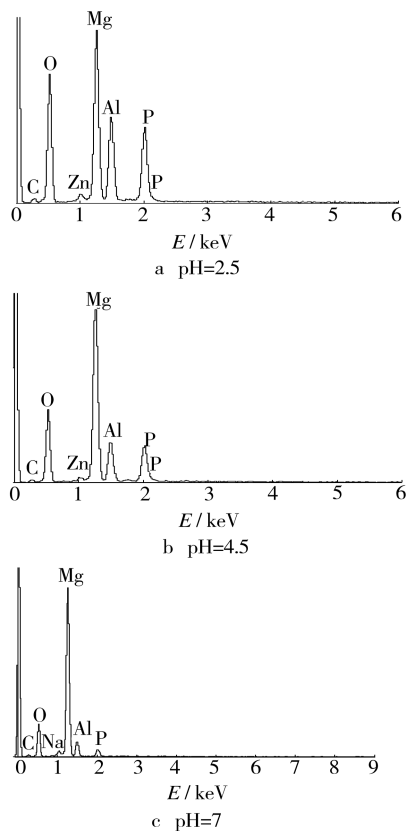


图 3 不同 pH 值条件下所得转化膜的能谱图

Fig. 3 The EDS photograph of the conversion coatings formed in different pH value

裂纹宽度较前者小,约为 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$,裂纹的底部平整、均匀、致密;pH=7 的条件下形成的转化膜存在狭长裂纹,裂纹宽约为 $0.5\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 。由此可见,镁合金表面植酸转化膜的裂纹宽度随 pH 值的增大而减小。结合电化学测量法考察的耐蚀性结果,即 pH=4.5 时所得转化膜的耐蚀性最好,pH=2.5 时次之,pH=7 时所得转化膜的耐蚀性最差,可以推断,裂纹的存在及尺寸

大小并不影响转化膜的耐蚀性,这与张华云等^[11]的研究结果一致。由图 2b 可以看出,植酸转化膜表面形成的裂纹,断裂面非常平整,多呈线状,窄而深,裂纹与裂纹之间有交错,局部还留有转化膜表面由于受拉应力而产生裂纹的痕迹;由此可以推断,转化膜表面的裂纹是在干燥处理时由于表层转化膜体积收缩而产生的。

由图 3 可以看出,植酸转化膜主要由 Mg、Al、O、P 和 C 元素组成,其中, Mg 和 Al 元素全部来源于镁合金基体, P 元素全部来源于植酸。由此可以推断,基体合金阳极溶解得到的 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 与植酸发生了螯合,该螯合物是植酸转化膜的重要组成部分。由图 3 还可得知: P 元素含量随着 pH 值的增大而逐渐减小,由 pH=2.5 时的 11.21% (质量分数,后同) 减小到 pH=7 时的 3.18%; Mg 元素含量随着 pH 值的增大而增大,由 pH=2.5 时的 20.07% 增加到 pH=7 时的 46.14%。由此可以推断,溶液 pH 值的改变影响了植酸螯合物的形成和转化膜的物质组成,进而可影响转化膜的耐蚀性能。

2.3 电化学测试结果及分析

图 4 和图 5 分别为在不同 pH 值条件下制得的植酸转化膜在 3.5% NaCl 溶液中开路电位下的极化曲线和阻抗谱,由极化曲线拟合出的电化学参数见表 1。表 1 中的 b_a 和 b_c 分别表示腐蚀过程阳极反应和阴极反应的常用对数塔菲尔斜率; R_p 表示极化电阻,由斯特恩公式^[12]算得。

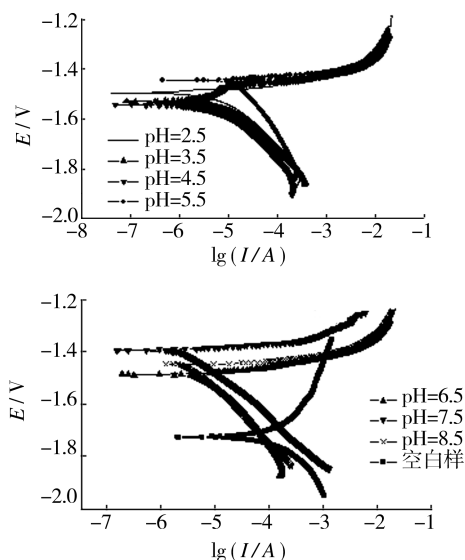


图 4 不同 pH 值条件下所得转化膜的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves of the conversion coatings formed in different pH value

由表 1 可以看出: 转化液 pH 值为 4.5 时形成的植酸转化膜的自腐蚀电流最小,说明该转化膜的耐蚀性能最好;此外, pH 值为 3.5 和 4.5 时形成的转化膜在阳极极化时腐蚀电流急剧增大,这可能是由于转化

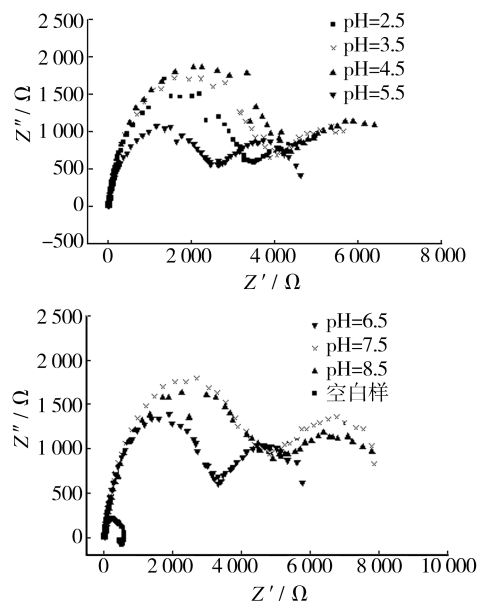


图 5 不同 pH 值条件下所得转化膜的阻抗谱

Fig. 5 EIS of the conversion coatings formed in different pH value

表 1 Tafel 曲线的电化学参数

Tab. 1 The electrochemical parameters of Tafel curves

转化液 pH 值	E_{corr}/V	J_{corr} $/(A \cdot cm^{-2})$	b_a $/mV$	b_c $/mV$	R_p $/(Ω \cdot cm^2)$
2.5	-1.495	4.962×10^{-6}	8.818	5.988	3.1208×10^2
3.5	-1.529	2.261×10^{-6}	35.03	6.011	9.8531×10^2
4.5	-1.543	1.756×10^{-6}	33.32	5.938	1.2462×10^3
5.5	-1.445	9.934×10^{-5}	5.158	4.434	1.1150×10^1
6.5	-1.488	2.126×10^{-5}	11.16	5.166	1.0305×10^2
7.5	-1.394	1.592×10^{-5}	8.997	6.811	1.2075×10^2
8.5	-1.449	1.570×10^{-4}	6.541	5.241	8.047 2
空白 镁合金	-1.380	8.647×10^{-3}	4.173	5.854	0.122 3

膜的脱附引起的。随着转化膜的脱附,转化膜的局部逐渐变薄,直至腐蚀介质可以和镁合金基体直接接触,此时转化膜的防护作用减弱,腐蚀电流急剧增大。由图 5 可以看出,转化膜的阻抗谱由 1 个高频容抗弧和 1 个低频容抗弧组成。高频容抗弧的形成与镁合金表面的转化膜有关,说明其对基体镁合金具有一定的防护作用,能够阻碍电荷的转移;低频容抗弧源于电解质在转化膜层中的扩散作用。一般来说,低频段的阻抗值可以用来评估膜层的防护作用,它可以反映电解质在膜层扩散中的难易程度,其值越大,电解质在膜层孔隙中扩散的难度就越大,表明膜层的孔隙越小或电解质扩散至基体金属表面的路径越长,说明膜层对基体金属的防护效果也越好。图 5 表达的转化液 pH 值对转化膜耐蚀性的影响规律与图 4 所表达的基本一致。

由表 1 数据可知,转化液 pH 值为 4.5 时形成的转

化膜,其极化电阻比空白镁合金试样增大了约10 000倍,自腐蚀电流密度是空白镁合金试样的1/5 000,表明该转化膜显著改善了镁合金的耐蚀性能。转化液 pH 值发生变化时, b_a 变化较大,而 b_c 基本保持不变,这说明转化膜的表面状态和结构的不同主要影响电极的阳极反应,即腐蚀金属的阳极溶解反应,对电极的阴极反应影响不大。由此可推断,镁合金表面形成的植酸转化膜应属于电子导体膜,该膜层的形成阻碍了腐蚀介质与镁合金基体的接触,同时抑制了腐蚀产物的扩散。

3 结论

1) 在酸性条件下形成的植酸转化膜的耐蚀性较好,可显著改善镁合金基体的耐蚀性能;而在中性或碱性条件下形成的转化膜的耐蚀性则明显较差。

2) 植酸转化膜表面的裂纹是在干燥处理时由于表层转化膜体积收缩而产生的,裂纹宽度随 pH 值的增大而减小;不过,裂纹的存在及尺寸大小对转化膜的耐蚀性无明显影响。

3) 植酸转化膜主要由 Mg, Al, O, P 和 C 元素组成,随着转化液 pH 值的增大, P 元素含量降低,而 Mg 元素含量增大。转化液 pH 值的改变影响了植酸螯合物的形成和转化膜的物质组成,进而可影响转化膜的耐蚀性能。

4) 在酸性条件下,镁合金表面形成的植酸转化膜应属于电子导体膜,该膜层的形成阻碍了腐蚀介质与镁合金基体的接触,同时抑制腐蚀产物的扩散,对镁合金起到了防护作用;但对转化膜进行阳极极化的过程中出现脱附现象,从而破坏了膜的完整性,降低了其防护效果。

[参 考 文 献]

[1] Song G L, St Jhon D. Corrosion Behaviour of Magnesium in Ethylene Glycol[J]. Corrosion Science, 2004, 46(6): 1381—1389.

(上接第 60 页)

[11] 赵东林,罗发,周万城,等. 纳米 SiC 和 SiC(N)粉体的微波介电特性及其与微波的作用机理[J]. 西北工业大学学报,2005, 20(2): 167—171.

[12] 葛凯勇,王群,张晓宁,等. 碳化硅吸波性能改进的研究[J]. 功能材料与器件学报,2002, 8(3): 263—266.

[13] 葛副鼎,朱静,陈利民. 超微颗粒吸收与散射截面[J]. 电子学报,1996, 24(6): 82—86.

[14] 阮圣平,董玮,吴凤清,等. 纳米晶钛酸钡的介电性能[J]. 物理化学学报, 2003, 19(1): 17—20.

[2] Ambat R, Zhou W. Electroless Nickel-plating on AZ91D Magnesium Alloy: Effect of Substrate Microstructure and Plating Parameters[J]. Surface and Coating Technology, 2004, 179(2/3): 124—134.

[3] 高瑾,涂运骅,李久青. 镁合金涂装保护体系失效特性及铬酸盐转化膜的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(3):169—171.

[4] Eppensteiner F W, Jenkins M R. Chromate Conversion Coatings[J]. Metal Finishing, 2002, 100(1): 479—491.

[5] Nan J Y, Li C F, Yu B L. Characterization and Improvement in the Corrosion Performance of a Hot-chamber Diecast Mg Alloy Thin Plate by the Removal of Interdendritic Phases at the Die Chill Layer[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2008, 39 (3): 703—715.

[6] Niu L Y, Jiang Z H, Li G Y, et al. A Study and Application of Zinc Phosphate Coating on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Surf Coat Techn, 2006, 200: 3021—3030.

[7] Cui X F, Li Q F, Li Y, et al. Microstructure and Corrosion Resistance of Phytic Acid Conversion Coatings for Magnesium Alloy[J]. Applied Surface Science, 2008, 255: 2098—2103.

[8] Liu J R, Guo Y N, Huang W D. Study on the Corrosion Resistance of Phytic Acid Conversion Coating for Magnesium Alloys[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201: 1536—1541.

[9] Zhang S Y, Li Q, Chen B, et al. Preparation and Corrosion Resistance Studies of Nanometric Sol-gel-based CeO₂ Film with a Chromium-free Pretreatment on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Electrochim Acta,2009(余不详).

[10] Dorsch A, Cook A, Kevin A. Seed Phosphoms and Inositol Phosphate Phenotype of Barley Low Phytic Acid Genotype[J]. Phytochemistry, 2003, 62: 691—706.

[11] 张华云,李华伦,郭伊娜. 镁合金化学转化膜的耐腐蚀性研究[J]. 材料保护, 2007, 40(1): 10—14.

[12] Zhang R F, Zhang S F, Duo S W. Influence of Phytic Acid Concentration on Coating Properties Obtained by MAO Treatment on Magnesium Alloys[J]. Applied Surface Science, 2009, 255: 7893—7897.

[15] Heaney M B. Measurement and Interpretation of Nonuniversal Critical Exponents in Disordered Conductor-insulator Composites[J]. Phys Rev B, 1995, 52:12477—12480.

[16] Wessling B. Electrical Conductivity in Heterogenous Polymer Systems[J]. Polym Eng Sci, 1991, 31(16):1200—1206.

[17] 段玉平,刘顺华,管洪涛,等. 非连续体吸波平板的设计制备及吸波机理分析[J]. 复合材料学报,2006, 23(3): 37—43.