

镁合金表面新型高耐蚀性植酸化学转化膜的制备

曾纪勇¹, 郭兴伍^{1,2}, 郭嘉成¹, 聂乐文¹, 弓磊超¹, 彭立明^{1,2}, 丁文江^{1,2}

(1.上海交通大学 材料科学与工程学院 轻合金精密成型国家工程研究中心和金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240; 2.上海材料创新研究院, 上海 200240)

摘要: **目的** 提高镁合金的耐蚀性能。**方法** 通过在单一植酸转化膜基础上, 利用植酸的强络合作用, 在反应溶液中引入金属离子, 获得新型高耐蚀性植酸转化膜层。通过正交实验、SEM、EDS 和电化学方法, 对新型植酸转化膜层的工艺配方、微观形貌、元素组成和耐蚀性进行分析。**结果** 正交试验研究得到了新型植酸转化膜层的最佳工艺参数为: 25 g/L $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ +10 g/L 植酸, 反应温度 95 °C, 反应时间 10 min。在此工艺下, 得到的膜层均匀, 和未添加 Mn 离子的膜层相比, 裂纹明显减小。EDS 结果表明, 膜层的主要元素为 Mg、P、O、Mn、C, 转化膜的成分可能是锰、镁与植酸形成的络合物。动电位极化曲线的实验结果表明, 新型植酸转化膜可以极大地降低镁合金的腐蚀电流密度 ($J_{\text{corr}}=0.337 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), 对镁合金的保护效率为 96.37%。**结论** 通过在植酸转化膜中添加 Mn 元素, 不仅可以减小植酸膜层的裂纹宽度, 还可以极大地提高镁合金的耐蚀性。

关键词: 镁合金; 植酸; 化学转化膜; 正交试验; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)10-0230-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.10.028

Preparation of New Phytic Acid Chemical Conversion Coating with Excellent Corrosion Resistance on Magnesium Alloys

ZENG Ji-yong¹, GUO Xing-wu^{1,2}, GUO Jia-cheng¹, NIE Le-wen¹,
GONG Lei-chao¹, PENG Li-ming^{1,2}, DING Wen-jiang^{1,2}

(1.National Engineering Research Center of Light Alloy Net Forming and Key State Laboratory of Metal Matrix Composites, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;
2.Shanghai Innovation Institute for Materials, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the corrosion resistance of magnesium alloy. A new type of phytic acid chemical conversion coating with high corrosion resistance was obtained based on single phytic acid chemical conversion coatings by introducing metal ions into the reaction solution through the strong interaction of phytic acid. The process formula, microstructure, elemental composition and corrosion resistance of the new coating were analyzed by orthogonal experiment, SEM, EDS and electrochemical method. The optimal process parameters of the new phytic acid conversion coating obtained

收稿日期: 2019-05-07; 修订日期: 2019-07-11

Received: 2019-05-07; Revised: 2019-07-11

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFB0301005); 高等学校学科创新引智计划 (B16032)

Fund: Supported by the National Key R & D Program of China (2016YFB0301005) and the Programme of Introducing Talents of Discipline to Universities (B16032)

作者简介: 曾纪勇 (1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面处理。

Biography: ZENG Ji-yong (1994—), Male, Master, Research focus: surface treatment.

通讯作者: 郭兴伍 (1966—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为表面科学与薄膜技术。邮箱: xingwuguo@sjtu.edu.cn

Corresponding author: GUO Xing-wu (1966—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface engineering and film technology.
E-mail: xingwuguo@sjtu.edu.cn

through orthogonal experiment included 25 g/L of $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, 10 g/L of phytic acid, reaction temperature of 95 °C and reaction time of 10 min. The phytic acid coating prepared by the optimal process had a uniform surface and contained fewer cracks, compared with the coating without Mn ions. The EDS results showed that the main elements of the coating were Mg, P, O, Mn, and C. The composition was a complex of manganese and magnesium phytate. The results of the potentiodynamic polarization curves showed that the new coating could greatly reduce the self-corrosion current density ($J_{\text{corr}}=0.337 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) of the magnesium alloy, and the protection efficiency for the magnesium alloy was 96.37%. Adding Mn into the phytic acid conversion coating cannot only reduce the width of the phytic acid coating cracks, but also greatly improve the corrosion resistance of magnesium alloy.

KEY WORDS: magnesium alloy; phytic acid; chemical conversion coating; orthogonal experiment; corrosion resistance

镁合金作为最轻的金属结构材料, 由于其低密度、高比强度、优良的铸造性能和电磁屏蔽等特点, 在汽车制造、航空航天和电子工业中有重要的应用前景^[1-2]。据报道, 在镁合金中加入 RE 元素, 可以显著提高其机械性能, 例如 NZ30K 合金 (Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr), 添加 Nd 元素后, 使其在室温和高温下具有比其他镁合金更好的机械性能^[3-5]。在汽车制造业中, 镁合金被认为是发动机缸体系统的候选材料之一。然而, 镁合金耐腐蚀性低的缺点限制了它的应用^[6]。当镁合金用于发动机时, 它将不可避免地与冷却液接触, 这些商业冷却液通常是铸铁、铝合金等传统材料而设计, 其中的缓蚀剂无法为镁合金提供足够的保护^[7]。为了提高镁合金在冷却液中的耐腐蚀性, 许多研究人员通过研究缓蚀剂的影响从而开发新的冷却液体系^[7-8]。例如, Huang D B 等人^[9]发现有机和无机抑制剂的结合有利于镁合金的腐蚀防护。然而, 现有的冷却剂产品相对成熟, 并且在开发用于镁合金发动机的新的特殊冷却剂时, 可能存在许多商业问题。如果能够在不改变商业冷却剂的前提下, 通过简单的表面处理方法提高镁合金的耐腐蚀性能, 那将极大地推动镁合金在发动机领域的应用。

植酸 (PA) 是一种环境友好的有机化合物, 由六个磷酸基团和十二个羟基组成^[10]。磷酸基团的高密度负电荷, 使 PA 分子能够和多价金属阳离子结合^[11-14]。许多研究者对镁合金上植酸化学转化膜的制备做了大量研究^[15-18], 但主要集中在使用单一的植酸来形成膜层。例如, Hernández L A 等人^[16]采用统计学方法研究了 AZ31 镁合金上植酸转化膜的处理工艺, 得到了植酸转化膜形成的最佳条件。但是, 单一植酸化学转化膜提供的保护有限。Pan F S 等人^[17]在 AZ61 镁合金上获得了植酸转化膜, 在 5%NaCl 水溶液中, AZ61 镁合金的自腐蚀电流密度为 $429.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 而植酸膜层的为 $373.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 保护效率仅为 13%。最近, 许多研究已经报道了基于多功能配体与金属离子形成的复合物, 在金属基底上形成新型化学转化膜层的研究, 这种络合膜层可以明显提高原始膜层的各项性能, 如 Dopa-Fe 络合物^[19]、PA-Fe(III) 络合物^[20,21]。R Yan 等人^[22]也发现在铁基材上 PA-金属膜层比单一

PA 膜层具有更好的耐腐蚀性。在铝合金上, 林碧兰^[23]也尝试过在植酸中添加金属盐, 其结果表明, 在单纯的植酸转化膜中, 其保护效率仅为 86.8%, 而添加钼酸盐之后, 其保护效率达到 98.6%。赵雅情等^[24]研究了植酸中添加硝酸钙、偏钒酸铵和酒石酸钠等之后 AZ91D 上转化膜的耐蚀性, 结果表明, 添加添加剂后可以提高膜层的耐蚀性。这种植酸和金属络合膜层, 目前在镁合金上研究较少, 因此笔者在镁合金上制备 PA-金属膜层。Mn 和植酸之间具有很好的亲和作用, 因此选择在 PA 中添加 Mn 离子。一般而言, 化学转化膜层的形成受许多因素的影响, 例如溶液组成、组分浓度、pH 值、处理时间、溶液温度等。为了获得最佳的工艺参数, 通过正交实验设计来制备膜层。由于在较高的 pH 下, 植酸和 Mn 的溶液会出现沉淀。因此, 本文固定 pH 为 2.5, 研究了植酸浓度、磷酸二氢锰浓度、反应温度和时间 4 个影响因素对膜层耐蚀性的影响。通过 SEM 和 EDS, 研究了新型植酸膜层的微观形貌和元素组成; 采用动电位极化曲线研究了 PA-金属膜层的耐蚀性。通过 EIS 建立了膜层的结构模型及等效电路图, 同时还研究了 PA-金属膜层的生成机理。

1 实验

1.1 样品准备

本实验所采用材料为铸态 NZ30K 镁合金, 其成分组成 (以质量分数计) 为: Nd 3.0%, Zn 0.2%, Zr 0.4%, Mg 余量。所有样品均切成尺寸为 $\phi 14 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$ 的圆柱形。样品在做转化膜前进行的前处理为: 2000 目砂纸打磨→蒸馏水冲洗→无水乙醇中超声清洗 10 min→干燥, 备用。正交实验因素水平设计如表 1 所示。溶液 pH 由 H_3PO_4 和 NaOH 调节。在完成膜层制备后, 用流动的去离子水冲洗样品并在室温下干燥。选取自腐蚀电流来判断样品的耐蚀性能。

1.2 性能表征

采用 SEM 及 EDS 观察样品表面微观形貌及元素组成, 设备型号 Phenom XL, 电子枪加速电压为 5~

20 kV。采用 PARSTAT 2273 电化学系统测试动电位极化曲线 (PD) 和电化学阻抗谱 (EIS), 分析转化膜层的腐蚀行为。所有电化学测试均在室温下采用标准三电极系统进行, 饱和 KCl 甘汞电极 (SCE) 为参比电极 (RE), 石墨棒为对电极 (CE), 样品为工作电极 (WE), 多功能商用汽车发动机冷却剂 FD-1 为腐蚀介质。测量前, 所有实验电极均用蒸馏水清洗并

干燥。样品暴露于 FD-1 冷却液中的面积为 1.3 cm^2 。在 PD 和 EIS 测试之前, 将样品浸入电解质中 1 h, 使系统有足够的时间稳定。EIS 测试频率范围在 $100 \text{ kHz} \sim 10 \text{ mHz}$ 之间, 正弦扰动振幅为 10 mV 。极化曲线从相对于稳定电位约 -500 mV 开始正向扫描, 并且在阳极电位达到约 -0.8 V 时停止。扫描速度为 1 mV/s 。自腐蚀电流由 EC-Lab 软件拟合得到。

表 1 正交实验因素水平设计表
Tab.1 Design of orthogonal experiment factor level

Level	Concentration of phytic acid A/(g·L ⁻¹)	Concentration of manganese dihydrogen phosphate B/(g·L ⁻¹)	Temperature C/°C	Time D/min
1	0.5	25	25	5
2	5	35	65	10
3	10	45	95	15

2 结果和讨论

2.1 工艺参数优化

以自腐蚀电流密度 (J_{corr}) 的大小评价植酸-金属膜层的耐蚀性, 电流越小, 代表膜层的耐蚀性越好。正交实验结果如表 2 所示。结果表明, J_{corr} 的范围为 $0.352 \sim 3.512 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ 。表 3 列出了正交实验的极差分析结果。其中 \bar{K}_i 代表某一因素在某一水平所有实验 J_{corr} 的平均值, R_j 为同一因素下 \bar{K}_i 的最大值与最小值之差。 R_j 的大小反映了各个因素对膜层耐蚀性能的影响程度, R_j 越大, 代表该因素的影响越大, 其取值对膜层制备越重要。从表 3 的结果可以看出, $R_C > R_B > R_A > R_D$, 因此对转化膜层耐蚀性影响重要因素的排序为溶液温度 > 磷酸二氢锰浓度 > 植酸浓度 > 处理时间, 即温度对植酸-金属转化膜层的耐蚀性影响最明显。而 \bar{K}_i 的大小代表了在某一因素下, 某一水平对膜层的影响, 在本实验中, 该值越小, 代表该水平为最优

表 2 正交实验结果
Tab.2 Result of orthogonal experiments

Trial No.	A	B	C	D	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
1	1	1	1	1	3.504
2	1	2	2	2	3.021
3	1	3	3	3	1.921
4	2	1	2	3	2.090
5	2	2	3	1	2.235
6	2	3	1	2	3.512
7	3	1	3	2	0.352
8	3	2	1	3	3.354
9	3	3	2	1	2.162

表 3 极差分析
Tab.3 Range analysis

Value name	A	B	C	D
\bar{K}_1	2.815	1.982	3.457	2.634
\bar{K}_2	2.612	2.870	2.424	2.295
\bar{K}_3	1.956	2.532	1.503	2.455
R_j	0.859	0.888	1.954	0.339

水平。由表 3 可知, A 因素有 $K_3 < K_2 < K_1$, B 因素有 $K_1 < K_3 < K_2$, C 因素有 $K_3 < K_2 < K_1$, D 因素有 $K_2 < K_3 < K_1$ 。

从以上分析可以得到最佳工艺为 $A_3B_1C_3D_2$, 即溶液的最佳配方为 $25 \text{ g/L Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 10 \text{ g/L}$ 植酸, 最佳溶液温度为 $95 \text{ } ^\circ\text{C}$, 最佳处理时间为 10 min 。

2.2 微观结构和组成

在 2.1 节得到的最佳工艺条件进行成膜, NZ30K 镁合金上形成均匀、在光线下呈现彩虹状颜色的膜层。图 1 为 NZ30K 合金转化膜层的微观形貌, 可以看出, 在形成转化膜后, 仍然观察到原始的 Mg_{12}Nd 共晶化合物^[5], 并且它们的形状和分布保持不变。这表明在基材上形成的转化膜层较薄, EDS 的电子信号强度足以穿透膜层。此外, 转化膜层上存在许多微裂纹。膜层上出现的彩虹状颜色可能是由于这些微裂纹中光线干涉造成的。微裂纹的形成很可能是由于后续干燥脱水过程或化学反应过程中的氢气析出造成的^[24]。

表 4 给出了图 1a 中某些区域 (位置 1、位置 2 和白色颗粒聚集体) 的 EDS 分析结果。除 Nd 元素外, 区域 1 和区域 2 的化学成分及其含量几乎相同。白色颗粒聚集体的元素与位置 1 和位置 2 基本相同, 但 O、P、Mn 的含量高于膜层, Mg 的含量低于膜层。图 1b 为转化膜层在图 1a 中裂纹位置上的线扫元素分布图。裂纹部位的 Mg 含量较高, 而 O、P、Mn、C 含

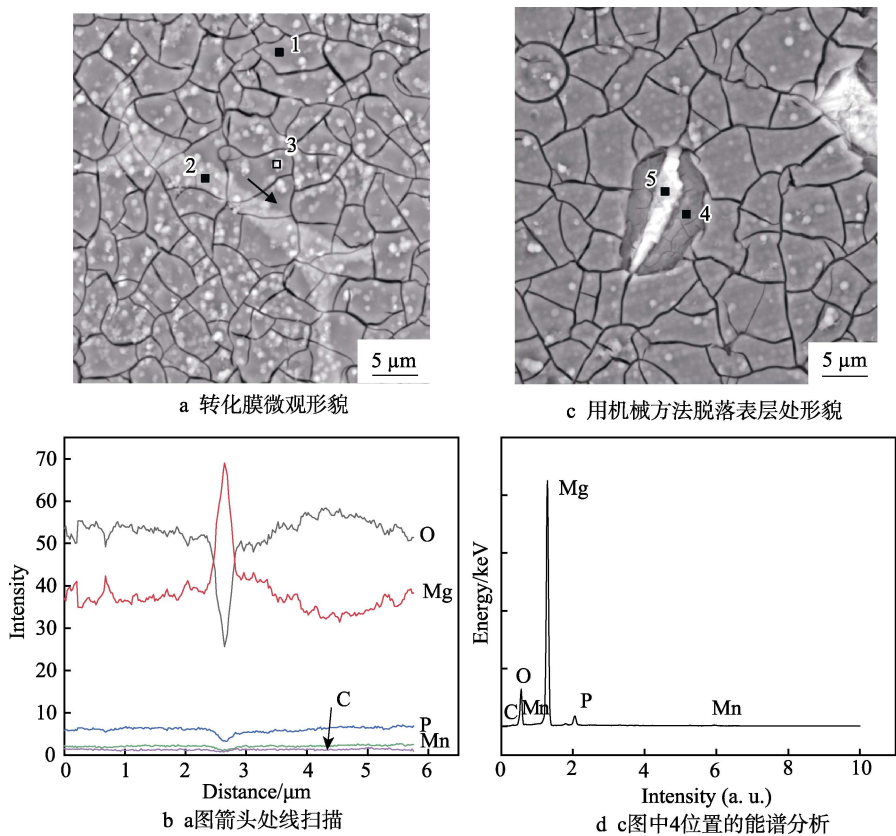


图 1 植酸转化膜表面形貌及元素分析
Fig.1 a) SEM of conversion coating, b) line scanning at arrow, c) morphology of surface mechanically peeled off, d) energy spectrum analysis of position 4 in Fig.1c

量低于无裂纹部位。此外，在裂纹部位，O、P、Mn、C 元素仍有分布，因此可以推断在基材和转化层之间存在中间层。为进一步判断中间层的存在，用机械方法去除部分表面层。图 1c 中为其微观形貌，可以看出，将表层去除后，还存在一层比较致密的膜层。图 1d 为图 1c 位置 4 的元素分析，可以看出，其含有基材中不可能存在的 P、Mn、C 等元素，这就表明了中间层的存在，中间层膜层元素组成和表层一致，但是含量上存在很明显的差异（见表 4）。图 2 为膜层的

表 4 EDS 分析结果
Tab.4 EDS analysis results

No.	at. %					
	Mg	O	P	Mn	C	Nd
1	47.29	45.57	5.19	1.22	0.73	—
2	47.66	42.11	4.85	1.48	0.75	3.14
3	37.65	53.11	6.13	2.25	0.85	—
4	63.67	32.96	2.85	0.37	0.14	—
5	59.94	32.98	2.45	0.42	0.19	4.03

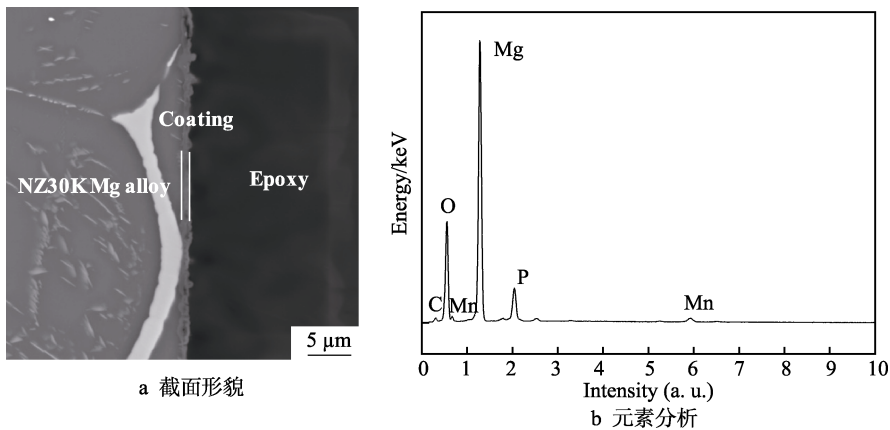


图 2 转化膜层截面及元素分析
Fig.2 Cross section (a) and elemental analysis (b) of conversion coating

截面示意图,可以看出,膜层的厚度约为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。转化膜主要含有 O、Mg、P、Mn、C 元素, P、Mn、O、C 来自转化液,而 Mg 来自 NZ30K 合金,这表明转化膜层是 NZ30K 镁合金与转化液的反应产物。但是由于在 XRD 分析中,无法匹配完整的三强峰,无法判断其具体相组成,从元素组成及文献可以知道,沉

积在表面的产物为植酸锰、植酸镁等络合物。

图 3 为单一植酸转化膜 (PA) 和加入锰元素之后的新型植酸转化膜 (PA-金属)。可以看出,不加 Mn 元素时,植酸转化膜呈现出明显的大裂纹状,膜层呈现破碎状态;而当加入 Mn 元素后,膜层裂纹极大的减小,且趋于平整。

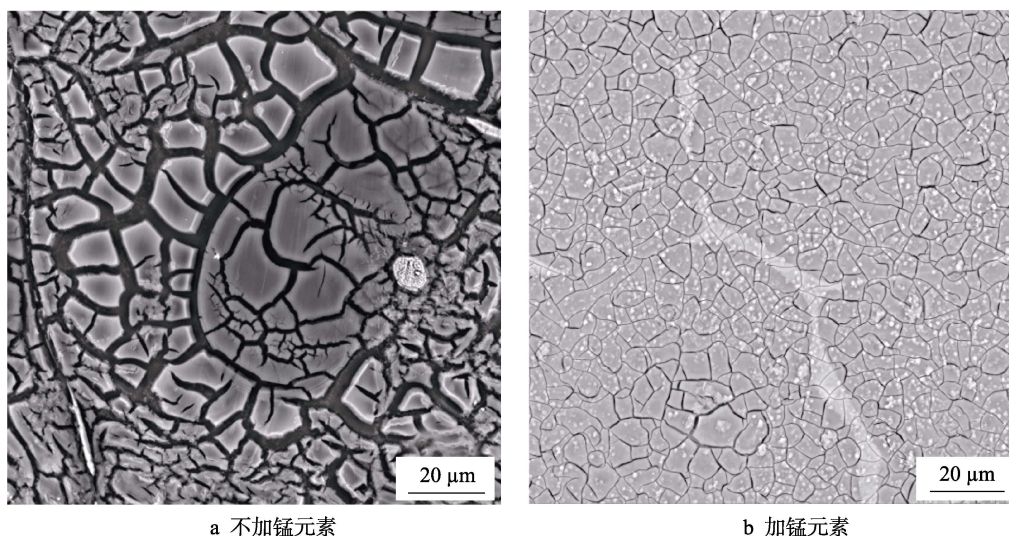


图 3 植酸转化膜

Fig.3 PA conversion coating: a) without Mn ion; b) with Mn ion

2.3 膜层耐蚀性

采用动电位极化曲线 (PD) 评价了 PA-金属转化膜层在 FD-1 多功能汽车发动机冷却剂中的腐蚀性能,并将其与 NZ30K 镁合金基材和单独植酸转化膜 (PA) 对比,其结果如图 4 所示。对比基材和 PA-金属转化膜,可以看出,经过化学转化处理之后,阳极和阴极电流密度均出现下降,这意味着阴极和阳极反应都被抑制了,表明转化膜层是通过抑制阳极溶解反应和阴极析氢反应来提高膜层耐蚀性。对极化曲线进一步用 Ec-Lab 软件进行拟合,结果如表 5 所示,

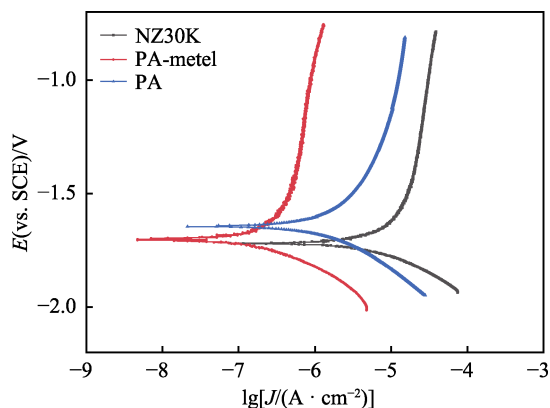


图 4 转化膜层与基体在 FD-1 多功能冷却液中的动电位极化曲线

Fig.4 PD curves of conversion coating and substrate in FD-1 multi-functional coolant

可以看出,新型植酸转化膜的腐蚀电流密度为 $0.337\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$,远远小于基材的 $9.279\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$,其保护效率为 96.37%。有研究^[25]表明,汽车发动机冷却液中,镁合金的可接受 J_{corr} 要小于 $8.8\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。未经处理的 NZ30K 合金的 J_{corr} 明显高于该值,而 PA-金属转化膜层远远小于 $8.8\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$,这表明转化膜层可显著改善 NZ30K 镁合金在 FD-1 多功能冷却液中的耐腐蚀性,并达到了可接受的 J_{corr} 这一评价指标。同时比较 PA-金属转化膜和 PA 转化膜,可以看出,加入锰元素后,转化膜的耐蚀性得到了明显提高。此外,其自腐蚀电流小于所有正交实验的结果,也验证了正交实验的准确性。

表 5 极化曲线拟合结果
Tab.5 Fitting results of polarization curve

	$E_{\text{corr}}(\text{vs. SCE})/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	PE/%
Bare Substrate	-1.718	9.279	
PA	-1.654	2.296	75.25
PA-metal	-1.698	0.337	96.37

图 5 为室温下,在 FD-1 多功能汽车发动机冷却液中裸露的 NZ30K 合金和转化膜层的 EIS 测试结果。根据结果,采用图 6 所示的两个等效电路^[26-27]拟合 NZ30K 合金和转化膜层的阻抗谱,拟合结果与实验结果一致。在裸 NZ30K 合金的情况下,可以观察到

其 Nyquist 图中存在两个容抗环。一般来说, 高频容抗环代表在浸入冷却液期间形成的腐蚀产物膜, 并且其阻抗可以由电阻 R_{ox} 和常相位元件 CPE_{ox} 表示, 如图 6a 的等效电路所示, R_s 代表溶液电阻。低频容抗环代表 NZ30K 合金和电解质之间的双电层, 它的阻抗可用 R_p 和 CPE_p 表示。与未处理 NZ30K 镁合金相比, 转化膜具有更高的阻抗, 其阻抗数量级远远大于基材。根据微观形貌和 EIS 试验的分析结果, 转化膜的结构模型如图 7 所示。整个转化膜由两层组成, 即顶层和中间层。顶层有许多微裂纹, 相反, 中间层更

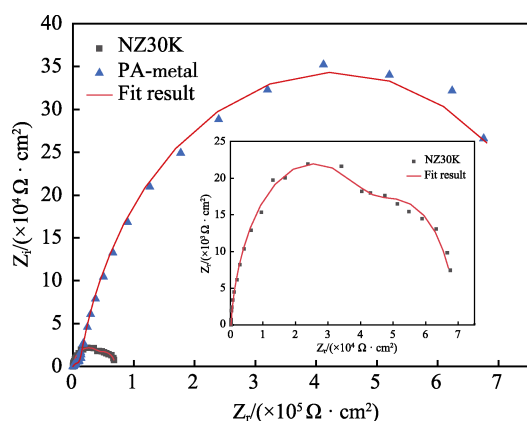


图 5 基材和转化膜层电化学阻抗谱

Fig.5 EIS results of substrate and conversion coating

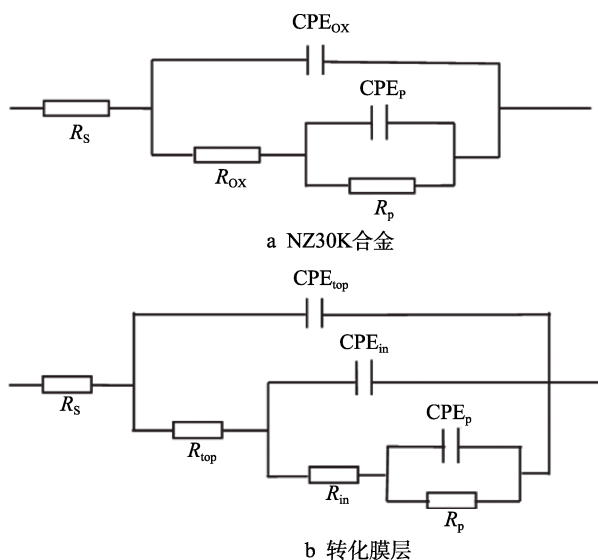


图 6 等效电路图

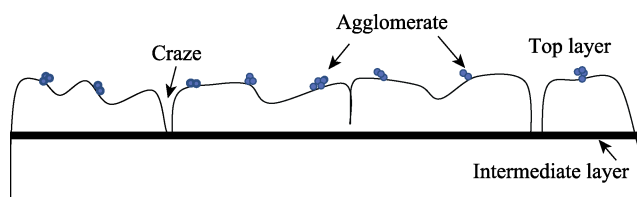
Fig.6 Equivalent circuit diagram:
a) NZ30K alloys, b) conversion coating

图 7 转化膜结构示意图

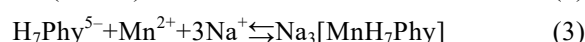
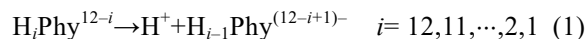
Fig.7 Diagram for structure of conversion coating

紧凑。转化膜层的等效电路如图 6b 所示, R_{top} 常相位原件 CPE_{top} 表示顶层阻抗, R_{in} 常相位原件 CPE_{in} 表示中间层阻抗, NZ30K 基板和电解质之间的双电层阻抗可用 R_p 和 CPE_p 表示。

2.4 PA-金属膜层的形成机理

在 NZ30K 合金上形成新型植酸转化膜的机理如图 8 所示。在 PA 和 $Mn(H_2PO_4)_2$ 的混合溶液中, PA 和 $Mn(H_2PO_4)_2$ 首先发生电离, 其电离方程式如 (1) 和 (2) 所示^[17]。在 pH=2.5 情况下, PA 电离之后存在的结构主要有 3 种^[28]: $[H_7Phy]^{5-}$ 、 $[H_8Phy]^{4-}$ 和 $[H_6Phy]^{6-}$, 且 $[H_7Phy]^{5-}$ 是主要成分。这些具有高负电荷密度的 $[H_7Phy]^{5-}$ 可以与 Mn^{2+} 螯合形成植酸锰络合物 (反应 3), 该过程如图 8a 所示。在低 pH 值下, 该植酸锰络合物是可溶解的, 因此溶液澄清。当 NZ30K 合金浸入混合溶液中时, 镁合金将发生阳极溶解反应, 同时阴极相发生析氢反应, 其反应方程式分别如式 (4) 和 (5) 所示。由于 H^+ 的消耗, Mg^{2+} 和 OH^- 在 NZ30K 合金和溶液的界面处富集。富集的 Mg^{2+} 和溶液中的植酸等发生反应, 由于锰离子在配制溶液过程中就已经和植酸进行了络合反应, 因此只需结合很少的金属离子植酸络合物就可以发生沉淀反应, 从而附着在镁合金表面形成膜层, 又由于有膜层的产生, 使得镁合金的腐蚀 (反应 4) 减缓, 放出电子少, 导致反应 (5) 减缓, 使得析氢减少, 因此裂纹明显减小。这就说明, Mn^{2+} 的加入可以参与形成膜层, 降低析氢速率, 从而能减小膜层裂纹的宽度, 其整个过程如图 8b 所示。

随着反应进一步进行, $[H_7Phy]^{5-}$ 将不再是主要成分, 这些植酸分子会释放出更多的 H^+ , 可以结合更多的金属离子。新形成的金属植酸盐络合物通过螯合反应和分子间氢键与底层结合, 形成顶层, 如图 8c 所示。由于顶层中的植酸络合物一个 PA 分子与更多金属离子螯合, 含有的可结合键少, 氢键较弱, 因此顶层结合强度较弱, 可能会产生裂纹。此外, 在干燥过程中, 脱水也可能造成裂纹的产生^[24]。分布在膜层表面的白色颗粒聚集体主要是在高温和高 pH 值下形成的金属 (Mn, Mg) 植酸盐复合物的沉淀, 这些金属 (Mn, Mg) 植酸盐配合物中的 1 个 PA 分子将与 5 个 Mn 离子螯合^[29]或镁螯合, 不能与膜层结合或结合强度较弱, 所以团聚在表面。最后, 在 NZ30K 合金基底上自发地形成具有致密中间层和有裂纹的表层转化膜。



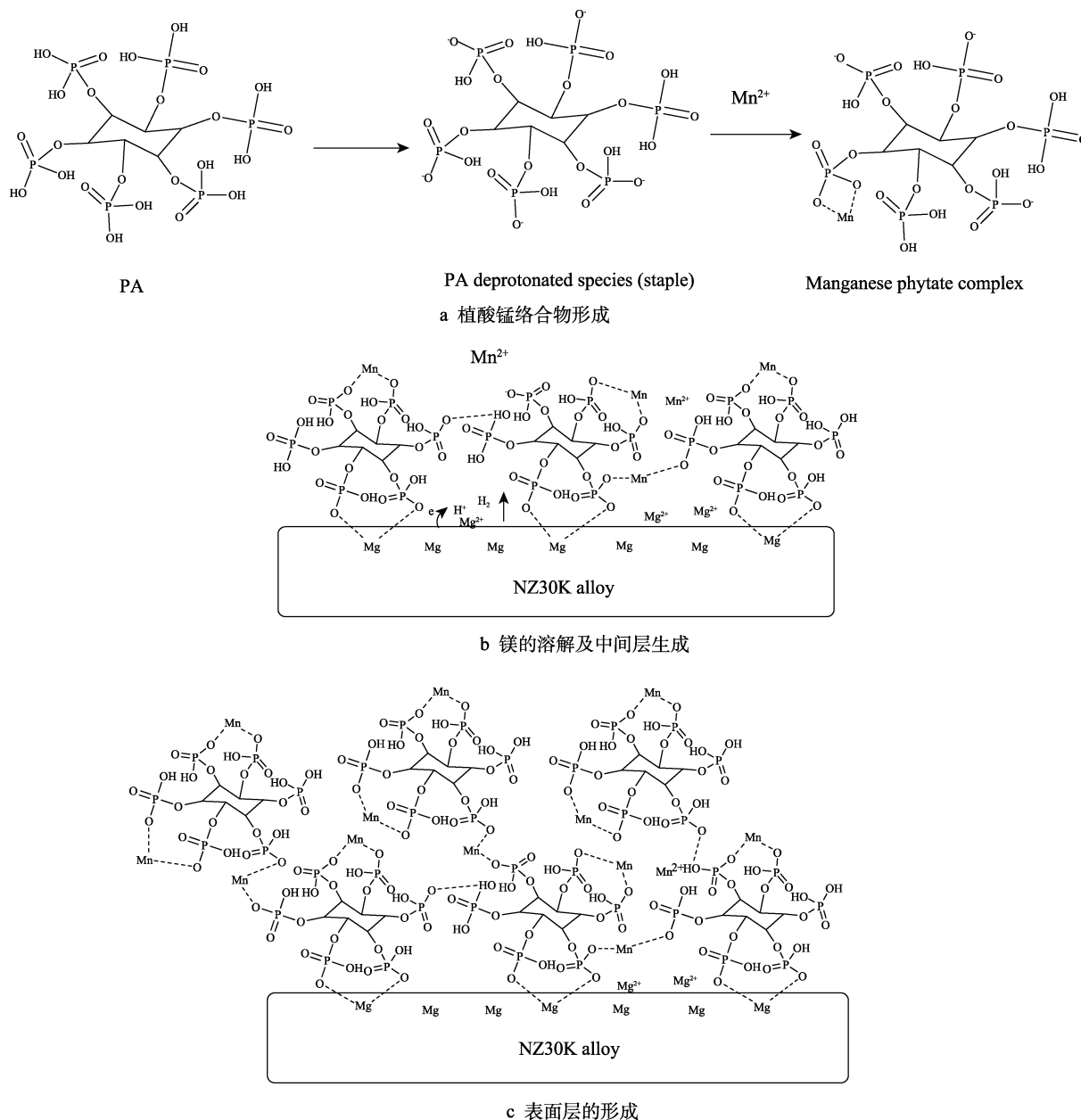


图8 膜层生成机理

Fig.8 Generation mechanism of coating: a) formation of manganese phytate complex; b) dissolution of magnesium and formation of intermediate layer; c) formation of top layer

3 结论

1) 利用植酸与金属离子的强络合能力, 在 NZ30K 合金上成功获得了具有优异防腐性能的环保型植酸金属化学转化膜。通过正交试验获得最佳工艺参数为: 25 g/L $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ +10 g/L 植酸, 反应温度 95 ℃, 反应时间 10 min。

2) 所制备的新型植酸转化膜层均匀平整, 膜层由两层组成, 表面层存在微裂纹和小颗粒团聚物, 中间层较为致密, 膜层总厚度约为 1 μm。膜层可以极大地提高镁合金的耐腐蚀性, 对镁合金的保护效率为 96.37%。

3) Mn^{2+} 的加入可以参与膜层的形成, 降低析氢速率, 从而能减小膜层裂纹的宽度, 增加膜层的致密度和平整性。

参考文献:

- [1] ESMAILY M, SVENSSON J E, FAJARDO S, et al. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion[J]. Progress in materials science, 2017, 89: 92-193.
- [2] CAO F, SONG G L, ATRENS A. Corrosion and passivation of magnesium alloys[J]. Corrosion science, 2016, 111: 835-845.
- [3] PENG L M, FU P H, LI Z, et al. High cycle fatigue properties of cast Mg-xNd-0.2Zn-Zr alloys[J]. Journal of

- materials science, 2014, 49(20): 7105-7115.
- [4] FU P H, PENG L M, JIANG H Y, et al. Chemical composition optimization of gravity cast Mg-yNd-xZn-Zr alloy[J]. Materials science and engineering: A, 2008, 496(1-2): 177-188.
 - [5] FU P H, PENG L M, JIANG H Y, et al. Effects of heat treatments on the microstructures and mechanical properties of Mg-3Nd-0.2Zn-0.4Zr(wt.%) alloy[J]. Materials science and engineering: A, 2008, 486(1-2): 183-192.
 - [6] SU Y, GUO Y, HUANG Z, et al. Preparation and corrosion behaviors of calcium phosphate conversion coating on magnesium alloy[J]. Surface and coatings technology, 2016, 307: 99-108.
 - [7] SEIFZADEH D, BASHARNAVAZ H. Corrosion protection of AZ91 magnesium alloy in cooling systems[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(9): 2577-2584.
 - [8] HUANG D B, HU J Y, SONG G L, et al. Self-corrosion, galvanic corrosion and inhibition of GW103 and AZ91D Mg alloys in ethylene glycol solution[J]. Corrosion engineering, science and technology, 2013, 48(2): 155-160.
 - [9] HUANG D, HU J, SONG G L, et al. Inhibition effect of inorganic and organic inhibitors on the corrosion of Mg-10Gd-3Y-0.5Zr alloy in an ethylene glycol solution at ambient and elevated temperatures[J]. Electrochimica acta, 2011, 56(27): 10166-10178.
 - [10] ZHANG M, CAI S, ZHANG F, et al. Preparation and corrosion resistance of magnesium phytic acid/hydroxyapatite composite coatings on biodegradable AZ31 magnesium alloy[J]. Journal of materials science: Materials in medicine, 2017, 28(6): 82.
 - [11] CUI X, LI Q, LI Y, et al. Microstructure and corrosion resistance of phytic acid conversion coatings for magnesium alloy[J]. Applied surface science, 2008, 255(5): 2098-2103.
 - [12] TAMIM N M, ANGEL R. Phytate phosphorus hydrolysis as influenced by dietary calcium and micro-mineral source in broiler diets[J]. Journal of agricultural and food chemistry, 2003, 51(16): 4687-4693.
 - [13] CREA F, DE Stefano C, MILEA D, et al. Formation and stability of phytate complexes in solution[J]. Coordination chemistry reviews, 2008, 252(10-11): 1108-1120.
 - [14] PAK S N, JIANG Z, YAO Z, et al. Fabrication of environmentally friendly anti-corrosive composite coatings on AZ31B Mg alloy by plasma electrolytic oxidation and phytic acid/3-aminopropyltrimethoxysilane post treatment[J]. Surface and coatings technology, 2017, 325: 579-587.
 - [15] CUI X, LI Y, LI Q, et al. Influence of phytic acid concentration on performance of phytic acid conversion coatings on the AZ91D magnesium alloy[J]. Materials chemistry and physics, 2008, 111(2-3): 503-507.
 - [16] HERNÁNDEZ-ALVARADO L A, HERNÁNDEZ L S, GARRIDO J, et al. Statistical design of the parameters involved in the obtainment of a biodegradable phytate coating over AZ31 alloy for possible endoprosthetic temporary applications[J]. Surface and coatings technology, 2017, 325: 473-481.
 - [17] PAN F, YANG X, ZHANG D. Chemical nature of phytic acid conversion coating on AZ61 magnesium alloy[J]. Applied surface science, 2009, 255(20): 8363-8371.
 - [18] GAO L, ZHANG C, ZHANG M, et al. Phytic acid conversion coating on Mg-Li alloy[J]. Journal of alloys and compounds, 2009, 485(1-2): 789-793.
 - [19] HARRINGTON M J, MASIC A, HOLTEN-ANDERSEN N, et al. Iron-clad fibers: A metal-based biological strategy for hard flexible coatings[J]. Science, 2010, 328(5975): 216-220.
 - [20] EJIMA H, RICHARDSON J J, LIANG K, et al. One-step assembly of coordination complexes for versatile film and particle engineering[J]. Science, 2013, 341(6142): 154-157.
 - [21] LI L, ZHANG G, SU Z. One-step assembly of phytic acid metal complexes for superhydrophilic coatings[J]. Angewandte chemie, 2016, 128(31): 9239-9242.
 - [22] YAN R, GAO X, HE W, et al. A simple and convenient method to fabricate new types of phytic acid-metal conversion coatings with excellent anti-corrosion performance on the iron substrate[J]. RSC advances, 2017, 7: 41152-41162.
 - [23] 林碧兰. 铝合金表面钼酸盐改进植酸转化膜的耐蚀性能[J]. 表面技术, 2016, 45(3): 115-119.
Lin Bi-lan. Corrosion resistance of phytic acid conversion coating modified by molybdate on surface of aluminum alloy[J]. Surface technology, 2016, 45(3): 115-119.
 - [24] 赵雅情, 戚文军, 宋东福, 等. 添加剂及 pH 对压铸镁合金 AZ91D 植酸转化膜的影响[J]. 铸造技术, 2012, 33(5): 565-568.
ZHAO Ya-qing, QI Wen-jun, SONG Dong-fu. Effect of additives and pH on phytic acid conversion coatings on AZ91D magnesium alloy[J]. Foundry technology, 2012, 33(5): 565-568.
 - [25] SONG G L, STJOHN D H. Corrosion of magnesium (Mg) alloys in engine coolants[M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011: 426-454.
 - [26] LI Q, XU S, HU J, et al. The effects to the structure and electrochemical behavior of zinc phosphate conversion coatings with ethanolamine on magnesium alloy AZ91D[J]. Electrochimica acta, 2010, 55(3): 887-894.
 - [27] LAMAKA S V, KNÖRNSCHILD G, SNIHIROVA D V, et al. Complex anticorrosion coating for ZK30 magnesium alloy[J]. Electrochimica acta, 2009, 55(1): 131-141.
 - [28] TORRES J, DOMÍNGUEZ S, CERDÁ M F, et al. Solution behavior of myo-inositol hexakisphosphate in the presence of multivalent cations. Prediction of a neutral pentamagnesium species under cytosolic/nuclear conditions[J]. Journal of inorganic biochemistry, 2005, 99(3): 828-840.
 - [29] EVANS W J, HINOJOSA O, MARTIN C J, et al. Phytic acid-manganese (II) ion interactions: A calorimetric and EPR study[J]. Journal of inorganic biochemistry, 1988, 32(1): 67-75.