

植酸对镁合金微弧氧化膜性能影响*

张荣发¹, 王方圆², 娄瑾¹, 白凌云¹, 张淑娟¹, 周泽华¹, 杨干兰¹,
刘庭芝¹, 张淑芳¹

(1.江西科技师范学院 江西省材料表面工程重点实验室, 江西 南昌 330013;

2.浙江金华职业技术学院, 浙江 金华 321007)

摘要: 在 18g/L 的碱性硅酸钠溶液中, 加入 7.5g/L 的环保无毒植酸, 研究它对镁合金氧化膜表面形貌、成分、颜色、厚度以及耐蚀性影响。加入植酸后, 氧化膜孔的直径范围由 1~5 μm 增加到 1~8 μm , 但氧化膜表面单位面积孔的个数由 0.05 个/ μm^2 减少到 0.02 个/ μm^2 。植酸参与氧化膜的形成过程, 并使氧化膜颜色随着植酸加入量的增加逐渐加深。植酸使氧化膜的厚度由 11 μm 增加到 16 μm 。浸泡实验表明, 植酸可进一步提高氧化膜耐蚀性, 产生第一个腐蚀点时间由 24h 延长到 50h。

关键词: 镁合金; 氧化膜; 电解质; 植酸

中图分类号: TG174

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2007)增刊-3762-03

1 引言

镁合金由于性能独特, 正成为继钢铁、铝之后第三大金属工程材料, 被誉为“21 世纪绿色工程材料”, 全世界镁产业以每年 15%~25% 的幅度增长, 这在近代工程金属材料的应用中是前所未有的^[1]。但是镁是活泼金属之一, 耐蚀性差, 使用前须进行表面处理。阳极氧化以及在此基础上发展起来的微弧氧化是提高镁合金耐蚀性的一种有效方法^[2,3], 而电解液是决定氧化膜性能的一个重要因素^[4]。由于镁的活性高、容易腐蚀, 因此大部分氧化电解液中使用了对环境 and 人身有害的物质, 如铬酸盐、氟化物或磷酸盐等。铬酸盐毒性高且致癌, 氟化物和磷酸(盐)对人身和水资源有影响。为解决上述问题, 开发环保型镁合金阳极氧化工艺已成为一项重要而紧迫的研究课题。

目前已开发的环保型镁合金阳极氧化工艺, 都是采用在碱性溶液中加入能改善氧化膜性能的电解质。关于电解质对氧化膜性能的影响, 研究较多的物质为硅酸盐^[5,6]、硼酸盐^[6,7]和铝酸盐^[2,3]。硅酸盐能使金属基体强烈钝化而形成膜层, 是微弧氧化过程中的成膜剂^[5]。另外, 它还具有细化膜层、改善膜层耐蚀性的作用^[6]。硼酸盐与膜的厚度^[6,7]和耐磨性有关^[7]。电解液中使用铝盐如 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 AlO_2^- 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 后, 氧化膜中含有 Al_2O_3 ^[3] 或形成具有尖晶石结构的 MgAl_2O_4 ^[2]。尖晶石缺位较少, 因而离子不易通过, 具有较好的抗腐蚀和耐磨性能。

植酸的化学名称为环己醇六磷酸酯, 是一种全新的无毒环保型金属表面处理剂, 它开始应用于铝合金的化学处理上^[8], 后来用于镁合金化学转化膜的处理剂^[9-11]和阳极氧化的电解质^[12,13]。郑润芬等^[9]采用植酸对 AZ91D 镁合金进行化学转化处理, 结果表明形成的转化膜能有效地阻止浸蚀性阴离子与金属基体接触, 从而提高了镁合金的耐蚀性能。陈东初等^[10]研究了植酸对镁合金表面及其表面化学转化膜进行后处理的改性作用, 结果为吸附的植酸有机膜可以改善化学转化膜的龟裂问题, 提高镁合金表面以及化学转化处理后的镁合金表面的耐蚀性。作者^[12]开发了使用植酸为电解质的环保型镁合金阳极氧化工艺, 但没有研究植酸对氧化膜表面形貌、成分、厚度、颜色以及耐蚀性的影响。本文对此方面进行了研究。

2 实验

选择 AZ91HP 镁合金作为试验材料, 使用 ICP 方法分析其化学成分为 (% 质量分数): Al 8.93, Zn 0.47, Mn 0.22, Si 0.03, Cu 0.002, Ni 0.001, Fe 0.001, Mg 余量。首先线切割并用硅酮耐候密封胶密封留出试样面积为 50mm \times 60mm, 再用 180~1000 $\#$ 的水砂纸由粗到细依次打磨, 然后在蒸馏水中清洗, 最后用丙酮擦洗并用热风吹干后置入干燥器中待用。

本文使用两种电解液: 第一种为常用的硅酸钠水溶液; 第二种除使用硅酸钠外还加入了植酸, 两种工艺均使用氢氧化钠调节溶液 pH 值为 12.6, 以保证镁合金在溶液中能顺利成膜。采用国产微弧氧化电源, 使用单(正)脉冲恒流氧化, 工艺组成及电参数见表 1。实验所用植酸含量为 70%, 硅酸钠和氢氧化钠为化学纯。

表 1 阳极氧化电解液的组成及浓度(g/L)

Table 1 Compositions and concentrations of anodization electrolytes (g/L)

Process	Concentration	Electric parameters
Process 1	Na_2SiO_3 18 g/L	Current density 20 mA/cm ² , anodizing time 30min.
Process 2	Na_2SiO_3 18 g/L, phytic acid 7.5 g/L	

氧化样品经喷金后, 采用 ESEM Quanta 200 扫描电子显微镜进行表面形貌观察, 并用 INCAEDS 成分分析仪对氧化膜成分进行测定。

* 收到稿件日期: 2007-05-23

通讯作者: 张荣发

作者简介: 张荣发 (1965-), 男, 江西德安人, 博士, 教授, 从事镁合金腐蚀与防护的研究。

微弧氧化膜厚度测量使用香港生产的 6000-FN1 涡流测厚仪。先使用相同的基体材料对测厚仪调零, 然后对氧化膜厚度进行测量。氧化样品的耐蚀性采用全浸实验来评价, 即将试样完全浸泡在 3.5% NaCl 水溶液中, 腐蚀介质体积与工作面积之比为 20ml: 1cm², pH 值为 7, 实验温度为室温。根据实验时试样表面第一个腐蚀点产生的时间来评价试样耐蚀性。

3 实验结果与讨论

3.1 植酸对氧化膜表面形貌影响

虽然两种工艺制得的氧化膜表面都分布着小孔, 但工艺不同, 氧化膜的表面形貌也不同。对于工艺 1, 氧化膜孔的分布比较均匀, 孔的直径范围为 1~5μm, 但大孔数量很少, 一般为 1μm。氧化膜表面单位面积孔的个数约为 0.05 个/μm² (图 1a)。加入植酸后, 氧化膜的形貌发生了变化, 主要是孔的均匀性变差, 孔的分布范围增加到 1~8μm, 氧化膜表面单位面积孔的个数约为 0.02 个/μm², 因此植酸使氧化膜单位面积孔的个数大大减少。

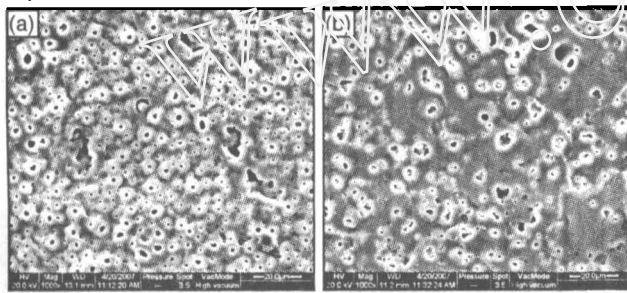


图 1 AZ91HP 在工艺 1(a)和工艺 2(b)中氧化后的表面形貌
Fig 1 Surface morphologies of AZ91HP anodized in Process 1 (a) and Process 2 (b)

3.2 植酸对氧化膜成分影响

氧化膜的 EDX 谱图见图 2。

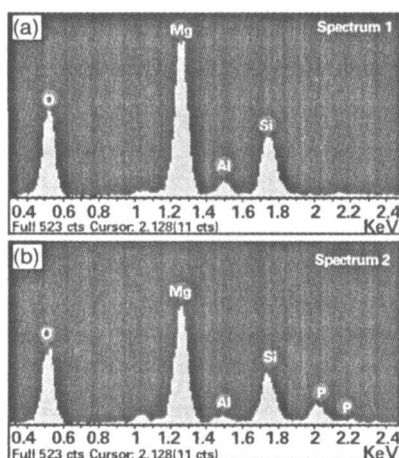


图 2 AZ91HP 在工艺 1 (a)和工艺 2 (b)中氧化后的 EDX 谱图

Fig 2 EDX spectra of AZ91HP anodized in process 1 (a) and process 2 (b)

工艺 1 氧化膜中含有 O、Mg、Si 和 Al 等元素, 工艺 2 氧化膜中含有 O、Mg、Si、Al 和 P 等元素。

两种工艺制得氧化膜的成分见表 2。工艺 1 中含有

16.54%的硅, 它来自电解液中的硅酸钠, 而工艺 2 中除含有 13.92%的硅外, 还含有来自植酸中的磷, 为 6.4%。

表 2 氧化膜的化学成分(wt %)

Process	O	Mg	Si	Al	P
Process 1	48.26	31.81	16.54	3.39	
Process 2	49.81	27.99	13.92	1.88	6.40

3.3 植酸对氧化膜颜色影响

在 18g/L 的硅酸钠溶液中, 加入 7.5g/L 的植酸后, 氧化样品的颜色就由原来的白色变为银灰色。植酸本身的颜色为棕色, 因此氧化膜颜色的变化归于植酸参与了氧化膜的形成过程并且植酸对氧化膜颜色影响很大。随着植酸加入量的增加, 氧化样品的颜色越来越深。当植酸用量为 15g/L 时, 氧化膜为黑色, 此时氧化样品外观比较难看。从美观考虑, 植酸用量不能超过 10g/L。

3.4 植酸对氧化膜厚度影响

在硅酸钠溶液中加入植酸后, 氧化膜的厚度由原来的 11μm 增加到 16μm (图 3)。这表明植酸能增加氧化膜厚度。

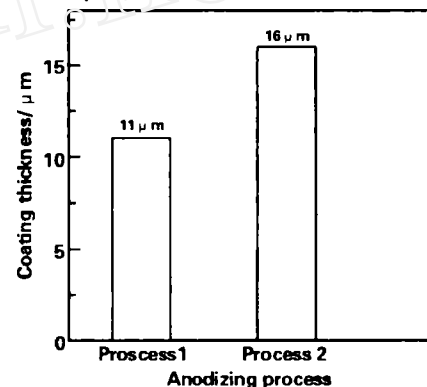


图 3 工艺 1 和工艺 2 的氧化膜厚度

Fig 3 Coating thickness formed by Process 1 and Process 2

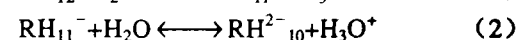
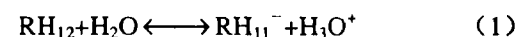
3.5 植酸对氧化膜耐蚀性的影响

基体镁合金耐蚀性很差, 在含有 NaCl 的水溶液中浸泡几秒钟, 表面就开始腐蚀并析出气体。工艺 1 得到的氧化膜浸泡 24h 产生第一个腐蚀点; 加入植酸后, 也就是工艺 2, 产生第一个腐蚀点的时间延长到 50h, 这说明两种工艺都能提高基体的耐蚀性, 而且植酸对进一步提高氧化膜耐蚀性有益。

电解液通过影响镁合金微弧氧化陶瓷层的成分和显微结构, 从而影响氧化膜耐蚀性^[14,15]。由于两种工艺使用的电解质不同, 导致氧化膜化学成分、表面形貌、厚度以及耐蚀性不同。

首先, 电解液中加入植酸后, 改变了氧化膜的成分和结构, 植酸参与了氧化膜的形成过程并可能以植酸镁盐存在于氧化膜中。过程如下:

植酸是一种多元强酸, 在水溶液中发生电离, 电离方程为^[9]:



...

(注 R=C₆H₆O₆(PO₃)₆)

由于 RH_{11}^- 和 RH_{10}^{2-} 等带负电荷,它们在电场作用下向阳极移动。到达阳极/电解液界面后,与阳极(镁合金)氧化后生成的镁离子反应生成植酸镁。反应式为:



其次,植酸使氧化膜的表面形貌和膜厚发生变化。与工艺1相比,工艺2所得氧化膜孔的直径以及孔与孔之间的距离增大,单位面积孔的个数由工艺1的0.05个/ μm^2 减少到0.02个/ μm^2 ,因此总的来说植酸使氧化膜孔隙率降低。另外氧化膜厚度由工艺1的11 μm 增加到16 μm 。

氧化膜的耐蚀性由其成分、孔隙率和厚度等决定。使用植酸后,氧化膜中可能存在植酸镁。由于植酸镁在水中通常是溶解度很小的沉淀(微溶或不溶)^[16],因此氧化膜性能稳定。另外,植酸使氧化膜的孔隙率降低和膜厚增加,均使氧化膜的耐蚀性增加。因为氧化膜的腐蚀起始于多孔处^[17],因此孔隙率低意味着更高的耐蚀性;而厚度更厚的氧化膜能更好地阻挡腐蚀性物质如 Cl^- 从溶液中扩散进入氧化膜中,从而对基体进行更好保护^[18]。因此工艺2能更好地提高镁基体耐蚀性。

在电解液中使用植酸后,不仅可以进一步提高氧化膜的耐蚀性,而且植酸处理后形成的有机膜层同有机涂料具有相近的化学性质,同时还由于膜层中含有的羟基和磷酸基等活性基团能与有机涂层发生化学作用,因此植酸处理过的金属表面与有机涂料有很强的粘接能力^[16],这项工作须进一步研究。

4 结 论

在硅酸钠碱性溶液中,加入植酸后使得氧化膜表面形貌发生变化,孔的最大直径以及孔与孔之间的距离增大,单位面积孔的个数由加入前的0.05个/ μm^2 减少到0.02个/ μm^2 。植酸参与氧化膜的形成过程,并且氧化膜

颜色随植酸用量增加逐渐加深。植酸可增加氧化膜厚度以及耐蚀性,因此可作为一种有效的镁合金阳极氧化电解质,具有较大应用前景。

参考文献:

- [1] 张津,章宗和. 镁合金及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004, 283.
- [2] Guo H F, An M Z. [J]. Applied Surface Science, 2005, 246: 229-238.
- [3] Hsiao H Y, Tsai W T. [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 190:299-308.
- [4] Cai Q, Wang L, Wei B, et al. [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200: 3727-3733.
- [5] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A, et al. [J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 122: 73-93.
- [6] 罗胜联, 戴磊, 周海梅, 等. [J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2005, 32(3):15-18.
- [7] Kobayashi, Waichi, Uehori, et al. Anodizing Solution for Anodic Oxidation of Magnesium or its Alloys [P]. USP: 4744872, 1988.
- [8] Yashiro, Kuni-ji, Moriya, et al. Metal Surface Coating Agent [P]. USP: 4341558, 1982-07-27.
- [9] 郑润芬, 梁成岩, 邵林. [J]. 大连理工大学学报, 2006, 46(1):16-19.
- [10] 陈东初, 吴飞鹏, 李文芳. [J]. 材料保护, 2006, 39(11): 24-26.
- [11] Liu Jianrui, Guo Yina, Huang Weidong. [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201: 1536-1541.
- [12] 张荣发, 单大勇, 韩恩厚. 一种环保型镁合金微弧氧化电解液以及微弧氧化方法[P]. 中国专利: 200410100411.4, 200411-20.
- [13] 惠华英, 余刚, 叶立元. [J]. 电镀与环保, 2005, 25(6): 34-37.
- [14] Fukuda H, Matsumoto Y. [J]. Corrosion Science, 2004, 46:2135-2142.
- [15] 郝建民, 陈宏, 张荣军, 等. [J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(4): 988-991.
- [16] 张洪生. [J]. 电镀与涂饰, 1999, 18(4): 38-41.
- [17] Dittich K H, Krysmann W, Kurze P, et al. [J]. Crystal Research and Technology, 1984, 19(1):93-99.
- [18] Duan H P, Du K Q, Yan C W, et al. [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51:2898-2908.

Effects of phytic acid on properties of micro arc coatings formed on magnesium alloys

ZHANG Rong-fa¹, WANG Fang-yuan², LOU Jin¹, BAI Ling-yun¹, ZHANG Shu-juan¹, ZHOU Ze-hua¹, YANG Gan-lan¹, LIU Ting-zhi¹, ZHANG Shu-fang¹

(1.Jiangxi Key Laboratory of Surface Engineering, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China; 2.Jinhua College of Profession and Technology, Jinhua 321007, China;)

Abstract: In an alkaline solution containing 18 g/L sodium silicate, 7.5 g/L phytic acid, which is harmless and environmentally friendly, was added to study its effects on surface morphology, chemical compositions, colour, thickness and corrosion resistance of anodic coatings formed on magnesium alloys. After addition of phytic acid, the range of pore diameter increased from 1~5 μm to 1~8 μm , but the number of pores per area on coating surface decreased from 0.05 to 0.02 per μm^2 . The phytic acid took part in the coating formation and the coating color became dark with the increase of phytic acid concentration. The phytic acid increased the coating thickness from 11 μm to 16 μm . The immersion test showed that the phytic acid could further improve the corrosion resistance of anodic coatings and the time when the first corrosion pit was developed prolonged from 24h to 50h.

Key words: magnesium alloys; anodic coatings; electrolyte; phytic acid