

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.11.008

铝合金表面植酸转化膜的制备及耐腐蚀性能研究

刘钟书¹, 刘纯², 迟霖¹, 杨曦淇¹, 席嘉恒¹, 房大然^{1*}

(1. 东北大学秦皇岛分校 资源与材料学院, 河北 秦皇岛 066004; 2. 河北科技师范学院 化学工程学院, 河北 秦皇岛 066004)

摘要: 对 Al-Cu-Mg 合金在单一植酸溶液、植酸+Zn²⁺溶液、植酸+Mn²⁺溶液中分别进行化学转化处理。结果显示, 合金在植酸+Zn²⁺溶液和植酸+Mn²⁺溶液中得到的表面膜层比在单一植酸溶液中的膜层更完整致密。化学转化处理提高了合金试样的腐蚀电位, 并减小了其阳极电流密度。与在单一植酸中转化的合金相比, 在植酸+Zn²⁺、植酸+Mn²⁺溶液中处理的合金具有更好的耐蚀性。

关键词: 铝合金; 植酸; 化学转化; 耐蚀性

中图分类号: TG178 **文献标识码:** A

Preparation and corrosion resistance of phytic acid conversion coating on aluminum alloys

Liu Zhongshu¹, Liu Chun², Chi Lin¹, Yang Xiqi¹, Xi Jiaheng¹, Fang Daran^{1*}

(1. School of Resources and Materials, Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, China; 2. School of Chemical Engineering, Hebei Normal University of Science & Technology, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: The phytic acid conversion coating was prepared by immersing the Al-Cu-Mg alloy samples in single phytic acid solution, phytic acid+Zn²⁺ solution, and phytic acid+Mn²⁺ solution respectively. The results show that the conversion coating on the samples in phytic acid+Zn²⁺ solution or phytic acid+Mn²⁺ solution is denser than that in single phytic acid solution. Moreover, the chemical conversion increases the corrosion potential of the alloy, and decreases the anodic current density of the samples. Compared with the sample in single phytic acid solution, the samples in phytic acid+Zn²⁺ solution or phytic acid+Mn²⁺ solution have better corrosion resistance.

Keywords: aluminum alloy; phytic acid; chemical conversion; corrosion resistance

铝及其合金具有许多优点,如密度低、比强度高、导电性和导热性良好等,因此在多个工业领域有着广泛的应用。在空气中铝表面会生成 Al₂O₃ 氧化层,但膜层较薄,防护能力有限,例如在工业和海洋环境中铝制品易发生腐蚀。因此,需要对铝合金采

取表面防护处理^[1]。

在各种表面处理技术中,化学转化法具有工艺简单、生产效率高、成本低等优点。其中,铬酸盐转化工艺成熟,防护效果最好,得到了广泛应用^[2-3]。但是,铬酸盐转化溶液中含有六价铬,对人体和环境

收稿日期: 2022-11-25

修回日期: 2022-12-10

作者简介: 刘钟书(2001—),男,本科生, email: 1000610@neuq.edu.cn

*通信作者: 房大然, email: fangdaran@163.com

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目(E2021501019)

有毒害作用^[4-5]。目前,许多国家制定了新的工业废水排放标准,严格限制铬在铝合金表面处理中的使用。因此,急需开发环境友好型的绿色化学转化工艺。

近来,植酸转化法受到了广泛的关注^[6-7]。植酸,环己六醇六磷酸,分子式 $C_6H_{18}O_{24}P_6$,是从植物中提取的一种有机磷类化合物。植酸对环境友好,对人体无害。研究显示,植酸易与金属配位形成多个螯合环,形成稳定性极强的配合物,可在金属表面形成一层致密的保护膜^[8-9]。目前,植酸转化的研究主要集中于镁合金^[10-22],通过调整转化溶液配方及工艺参数,使镁合金表面生成了完整致密的保护膜层,其耐腐蚀性能甚至优于传统的铬酸盐转化膜^[23]。然而,对铝合金进行植酸转化处理的研究及其有限。本文尝试在铝合金表面制备植酸转化膜层,并研究其耐腐蚀性能,这对于铝合金环保型表面处理技术的发展具有重要意义。

1 实验材料及方法

使用时效态的 Al-Cu-Mg 系合金作为实验材料,合金成分如表 1 所示。用线切割将合金加工成直径 10 mm、高 15 mm 的圆柱。圆柱体的一个平面为工作面,另一平面焊接铜导线,之后用环氧树脂封样,暴露工作平面。之后,工作面依次用 100#~2000# 水磨砂纸打磨,再用无水乙醇清洗、蒸馏水漂洗后吹干。

表 1 合金的化学组成

Tab. 1 Chemical composition of the alloy

成分	Mg	Cu	Zn	Mn	Si	Fe	Al
含量/(wt.%)	1.31	3.26	0.35	0.33	0.61	0.43	余量

合金样品分别在三种溶液中进行转化处理,单一植酸溶液(20 g/L),植酸(20 g/L)+ $ZnCl_2$ (10 g/L)溶液,植酸(20 g/L)+ $MnCl_2$ (10 g/L)溶液。转化温度为 50 °C,转化时间都是 20 min。转化完成后,使用 DMI 5000 光学显微镜(OM)和 SUPRA-55 型扫描电镜(SEM)观察合金表面的膜层形貌,用扫描电镜所带能谱仪(EDS)进行元素面扫描分析。

使用 CS300 电化学工作站测试合金试样的极化曲线。采用三电极体系,铝合金试样为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,石墨棒为辅助电极。将试样放入 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡一段时间,待

开路电位稳定后开始测试,扫描速度为 1 mV/s。

2 结果与讨论

图 1 是化学转化前后合金的表面形貌照片。图 1(a)是未转化处理的原始合金的金相(OM)照片,可以看到铝基体上分布着颗粒状的第二相。图 1(b)是合金在单一植酸溶液中转化得到的表面膜层金相照片,可以看到,膜层没有完全覆盖整个合金表面,有些部分露出了铝合金基体。在植酸溶液中分别添加 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 后,合金表面则被完整的膜层覆盖,如图 1(c)和图 1(d)的扫描电镜(SEM)照片所示。可见,在植酸溶液中添加 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} ,铝合金表面更容易形成完整的膜层

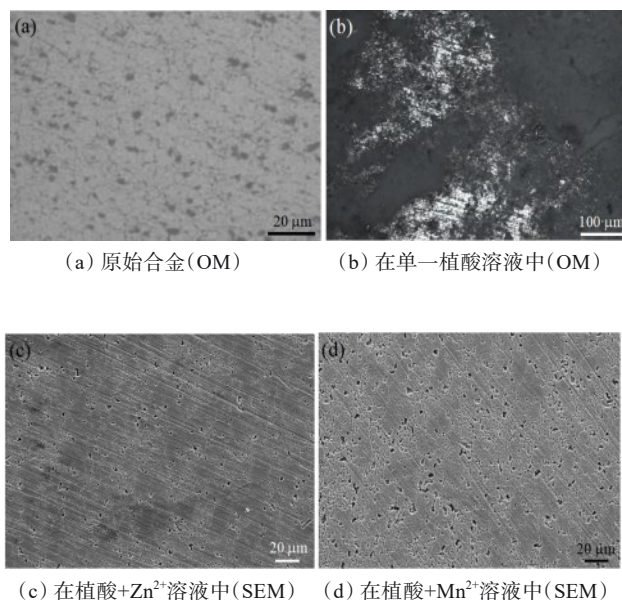


图 1 转化前后合金的表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of the samples before and after conversion

图 2 是合金在植酸+ Zn^{2+} 溶液中转化后的表面 EDS 面扫描得到的元素分布图,可知膜层含有 Al、Zn、O、C、P 元素。图 3 是合金在植酸+ Mn^{2+} 溶液中转化后表面的面扫描元素分布图,可知膜层含有 Al、Mn、O、C、P 元素。各种元素在合金表面的分布也比较均匀。可见,来自植酸的 C、P、O 元素成为了膜层的重要组分。图 2(b)和图 3(b)都是 Al 元素的 EDS 面扫描图,图片中都显示了大面积的红色,说明两种合金样品膜层中 Al 元素的含量都很多。比较

图2(d)、2(f)和图3(d)、3(f),可知在两种转化溶液得到的膜层中O元素和P元素的分布和含量很接近。根据图2(e)和图3(e),图3中的C元素的分布要比图2中稍多一些。此外,图2的转化膜中存在大

量Zn(图2(c)),而图3的转化膜中Mn含量较少(图3(c))。这表明在此转化条件下, Zn^{2+} 更容易和植酸结合从而进入到膜层中,而 Mn^{2+} 和植酸的结合能力要差一些。

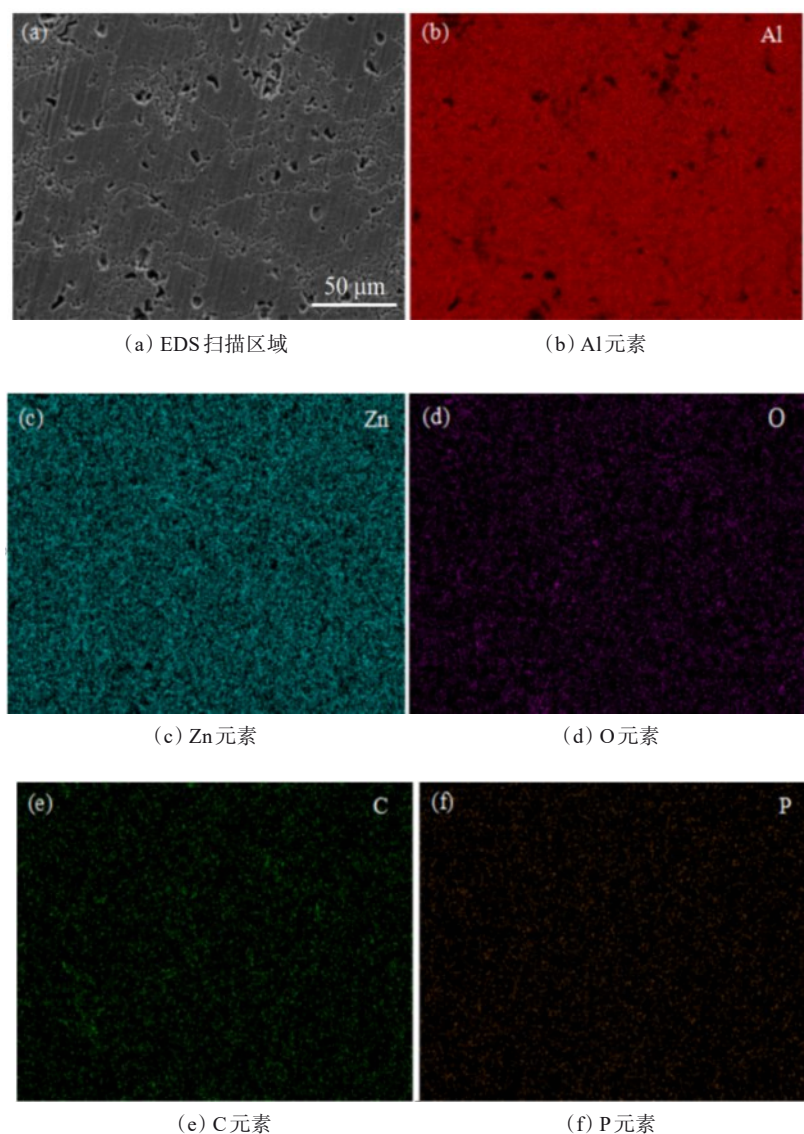


图2 在植酸+ Zn^{2+} 溶液中转化的合金表面膜层的EDS面扫描图

Fig. 2 EDS scan images of the coating on the alloy in phytic acid+ Zn^{2+} solution

图4是不同合金试样的极化曲线,表2是拟合后的腐蚀电位和腐蚀电流数据。图4中曲线1是未经转化处理的原始合金的极化曲线,其腐蚀电位为 -0.69 V 。经转化处理后,合金的腐蚀电位明显升高。在单一植酸溶液中转化后,合金腐蚀电位升高到 -0.18 V ,如图4中曲线2所示。在植酸+ Zn^{2+} 、植

酸+ Mn^{2+} 溶液中处理后,合金的腐蚀电位进一步升高,都接近 0 V ,如图4中曲线3和曲线4所示。此外,合金在植酸+ Zn^{2+} 的溶液中处理后,其极化曲线显示出明显的钝化特征(图4中曲线3),表明其表面膜层比单一植酸处理的合金膜层具有更的防护效果。合金在植酸和 Mn^{2+} 的溶液中处理后,其转化膜

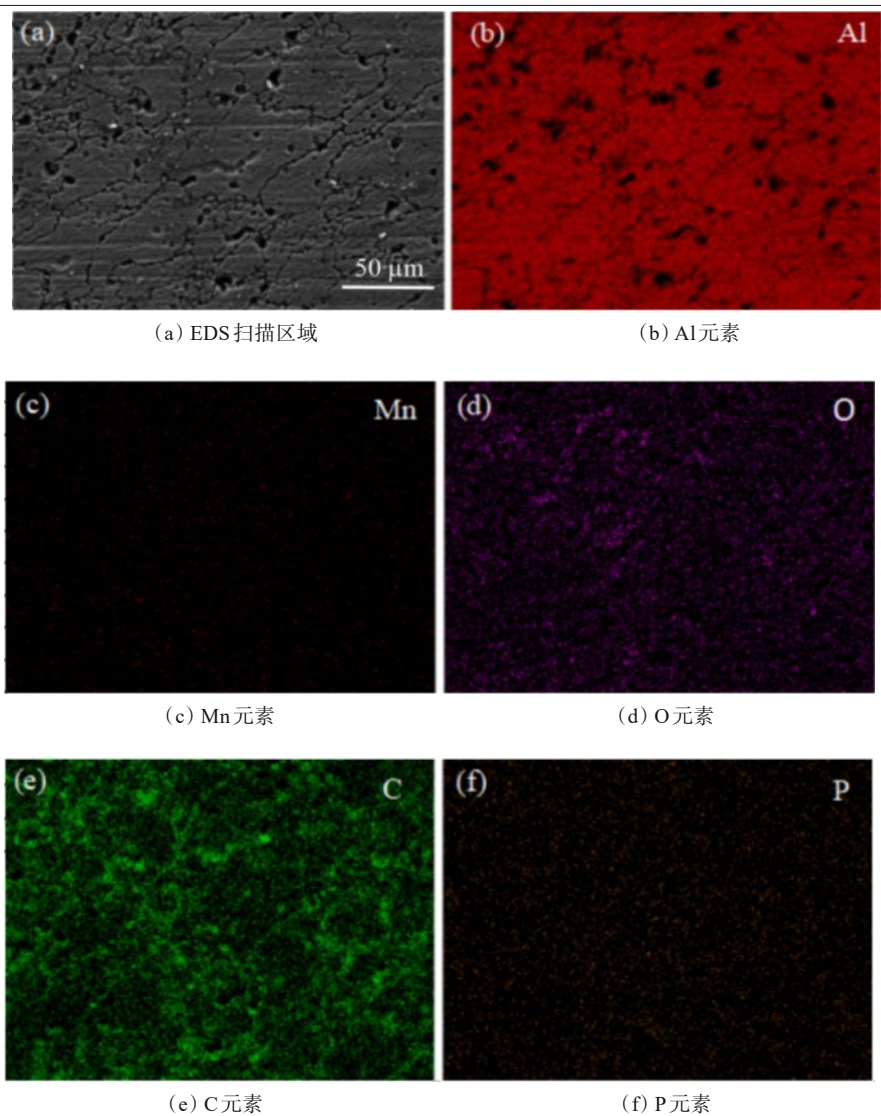


图 3 在植酸+ Mn^{2+} 溶液中转化的合金表面膜层的EDS面扫描图

Fig. 3 EDS scan images of the coating on the alloy in phytic acid+ Mn^{2+} solution

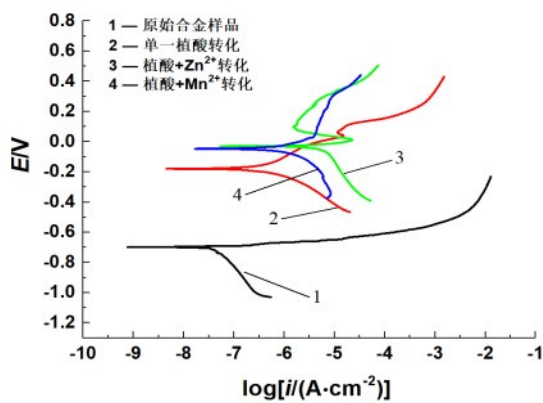


图 4 不同合金样品的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves of different alloy samples

表 2 不同合金样品的极化曲线 Tafel 拟合结果

Tab. 2 Tafel fitting data of polarization curves of different alloy samples

样品	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	缓蚀率/%
原始合金样品	-0.69	18.910	
单一植酸转化	-0.18	0.602	96.8
植酸+ Zn^{2+} 转化	-0.02	0.398	97.9
植酸+ Mn^{2+} 转化	-0.04	0.412	97.8

层比单一植酸处理的合金膜层具有更小的腐蚀电流密度(图 4 中曲线 4),说明其耐腐蚀性能进一步增强。因此,合金经转化处理后,其

耐蚀性明显提高,从表2也可以看到转化后合金的缓蚀率都在90%以上。在含有 Zn^{2+} 或 Mn^{2+} 的植酸溶液中得到膜层的耐蚀性要好于在单一植酸溶液中得到膜层的耐蚀性,因为转化液中加入 Zn^{2+} 或 Mn^{2+} 后,合金表面的转化膜层更完整,具有更好的隔绝基体和腐蚀介质的作用。

与镁合金在植酸中的反应相似,当Al合金置于溶液中时,合金中的Al发生电化学溶解反应,生成 Al^{3+} , Al^{3+} 通过配位键与植酸形成复合物,沉积在铝合金表面形成转化膜^[24-26]。在植酸溶液中加入 Zn^{2+}

和 Mn^{2+} 后,一方面 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 与植酸会形成螯合物沉积在合金表面,另一方面,在 Al^{3+} 连接植酸分子的基础上, Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 也会起到连接植酸分子的作用,使更多的植酸分子成膜,如图5所示。此外,有研究表明, Zn^{2+} 能够促进植酸在金属表面的吸附^[27], Mn^{2+} 可能也有类似的作用,所以转化液中加入 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} ,更有利于成膜。因此,在植酸溶液中添加的 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 参与了转化膜的形成,使铝合金表面的膜层更加完整致密,其膜层耐蚀性能比单一植酸转化得到的样品进一步提高。

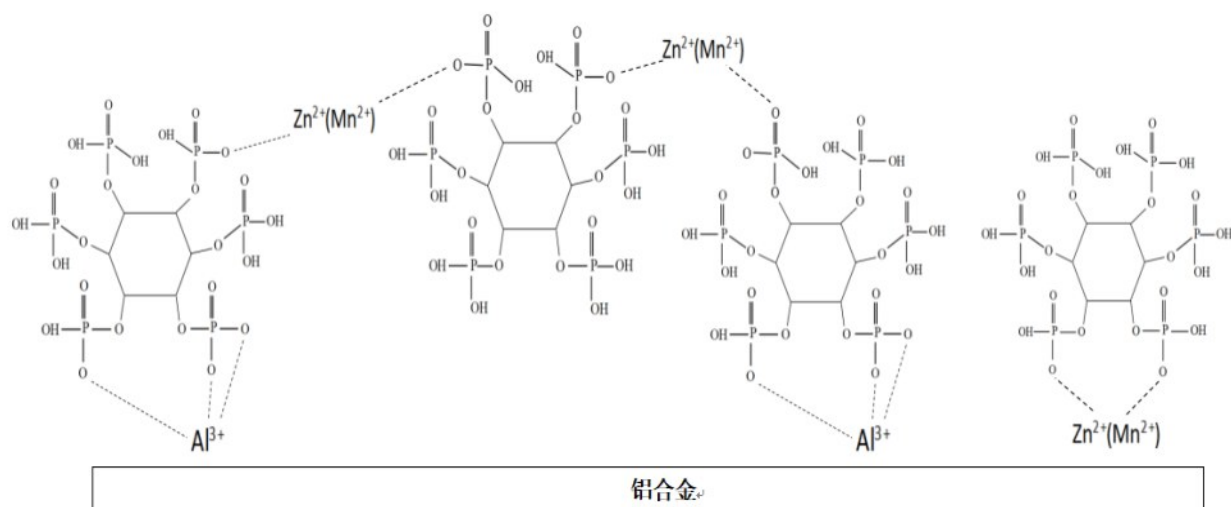


图5 合金表面植酸转化膜层形成机理

Fig. 5 Generation mechanism of phytic acid conversion coating on the aluminum alloy

3 结论

(1) Al-Cu-Mg合金在单一植酸溶液中形成的表面膜层不完整,在植酸溶液中分别添加 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 后,合金表面被完整的膜层覆盖。

(2) 经转化处理后,合金的腐蚀电位明显升高。此外,合金在植酸和 Zn^{2+} 的溶液中处理后,其极化曲线显示出明显的钝化特征。合金在植酸和 Mn^{2+} 的溶液中处理后,其转化膜层比单一植酸处理的合金膜层具有更小的腐蚀电流密度。

(3) Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 与植酸的螯合和连接作用,使合金表面膜层的耐蚀性能好于单一植酸溶液中得到膜层。

参考文献

- [1] 崔珊, 安成强, 郝建军. 铝及铝合金无铬钝化研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(6): 63-69.
- [2] 陈福瑞, 李文芳, 杜军, 等. 化学转化膜的自愈性研究进展[J]. 材料保护, 2021, 54(2): 122-126.
- [3] 赵晶晶, 胡爽飞, 于得水, 等. 大型体育馆用铝网壳结构表面三价铬转化膜性能研究[J]. 材料保护, 2022, 55(2): 105-108.
- [4] 纪红, 朱祖芳. 铝及铝合金无铬表面处理技术研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(6): 34-37.
- [5] 王双红, 刘常升, 单凤君. 铝及其合金无铬钝化的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(7): 48-51.
- [6] 张翌, 范云鹰. 有机为主复合钝化的综合对比研究与展望[J]. 材料保护, 2021, 55(5): 134-141.
- [7] 郭绍福, 赵春红. 植酸封孔对铝制件阳极氧化膜耐蚀性

- 的影响[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(8): 6-10.
- [8] 卢勇, 冯辉霞, 张晓芳. 金属表面植酸转化膜研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(5): 1455-1461.
- [9] 曾纪勇, 郭兴伍, 彭立明, 等. 镁合金植酸化学转化膜研究进展[J]. 材料保护, 2019, 52(12): 124-128.
- [10] 林继兴, 牛丽媛, 高光亮, 等. 镁表面防腐蚀植酸处理方法[J]. 轻合金加工技术, 2008, 36(9): 36-39.
- [11] 高焕方, 龙飞, 谭怀琴, 等. 转化时间对 AZ31B 镁合金植酸转化膜的影响[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(11): 1108-1112.
- [12] 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(5): 2098-2103.
- [13] Cui X F, Li Y, Li Q F, 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: 503-507.
- [14] 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.
- [15] 张华云, 刘治国. 工艺参数对镁合金植酸转化膜的影响[J]. 材料保护, 2009, 42(8): 46-50.
- [16] 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.
- [17] Ye C H, Zheng Y F, Wang S Q, et al. *In vitro* corrosion- and biocompatibility study of phytic acid modified WE43 magnesium alloy[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(8): 3420-3427.
- [18] Gao L L, Zhang M L, Huang X M, et al. Phytic acid conversion coating on Mg-Li alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 485: 789-793.
- [19] Chen Y Q, Wan G J, Wang J, et al. Covalent immobilization of phytic acid on Mg by alkaline pre-treatment: Corrosion and degradation behavior in phosphate buffered saline[J]. Corrosion Science, 2013, 75: 280-286.
- [20] Ou J F, Chen X. Corrosion resistance of phytic acid/Ce (III) nanocomposite coating with superhydrophobicity on magnesium[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 787: 145-151.
- [21] Gupta R K, Mensah D K, Kuma R D. Effect of post heat treatment on corrosion resistance of phytic acid conversion coated magnesium[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2013, 29(2): 180-186.
- [22] 行舒乐, 肖伟中, 车威, 等. AZ31 铸轧镁合金植酸转化成膜过程机理研究[J]. 热加工工艺, 2021, 51(4): 95-99.
- [23] Gao H F, Tan H Q, Li J, et al. Synergistic effect of cerium conversion coating and phytic acid conversion coating on AZ31B magnesium alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 212: 32-36.
- [24] 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.
- [25] Shi H W, Han E H, Liu F C, et al. Protection of 2024-T3 aluminium alloy by corrosion resistant phytic acid conversion coating[J]. Applied Surface Science, 2013, 280: 325-331.
- [26] Kim M, Choi E, So J, et al. Improvement of corrosion properties of plasma in an aluminum alloy 6061-T6 by phytic acid anodization temperature[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 11: 219-226.
- [27] Gao X, Li W H, Yan R, et al. Effect of zinc ion on the microstructure and electrochemical behavior of phytic acid based conversion coatings on Q235 steels[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 325(25): 248-256.