

植酸在镁合金防护中的应用现状

Applied Stats of Phytic Acid in Protection of Magnesium Alloys

张荣发^{1,2},巢强花²,赵芳²,王为²,
聂新兵²,周冲²,张洪²,胡长员^{1,2},朱光宇³

(1 江西科技师范学院 江西省材料表面工程重点实验室,
南昌 330013; 2 江西科技师范学院 材料科学与工程学院,

南昌 330013; 3 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640)

ZHANG Rong-fa^{1,2}, CHAO Qiang-hua², ZHAO Fang², WANG Wei²,
NIE Xin-bing², ZHOU Chong², ZHANG Hong², HU Chang-yuan^{1,2}, ZHU Guang-yu³

(1 Jiangxi Key Laboratory of Surface Engineering, Jiangxi Science and Technology
Normal University, Nanchang 330013, China; 2 School of Material Science and Engineering,
Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China; 3 School of Mate-
rials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

摘要: 植酸是从谷类作物中提取的无毒有机磷酸化合物, 由于它可迅速与 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} 和 Zn^{2+} 等金属离子结合形成螯合物, 因此可用于金属的防护。本文综述了植酸在镁合金化学转化膜和阳极氧化上的应用。由于植酸环保而且效果好, 在镁合金防护上具有较大应用前景。

关键词: 镁合金; 化学转化; 阳极氧化; 植酸

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)11-0071-04

Abstract: Phytic acid, an innocuous and organic phosphate, is separated from cereal crops. Owing to fast reaction with many metal ions such as Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} and Zn^{2+} to form chelate compounds, phytic acid can be used in protection of metals. This paper reviews the applications of phytic acid in conversion coating and anodizing on magnesium alloys. As an environmentally friendly and effective treating agent, phytic acid has a good application prospect in protection magnesium from corrosion.

Key words: magnesium alloy; conversion coating; anodizing; phytic acid

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。化学转化膜、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有效方法^[2], 而所用电解液是决定处理后样品耐蚀性的一个重要因素^[3,4]。目前, 大部分处理液中使用了对环境和人身有毒、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, 开发环保型镁合金处理液已成为一项重要而紧迫的研究课题。

1 植酸的性能及结构

植酸(Phytic acid)的化学名称为环肌醇六磷酸酯

(Inositol hexaphosphate ester), 分子式 $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$, 分子量为 660.08。植酸是从粮食等作物中提取的天然无毒有机磷酸化合物, 外观为棕黄色透明糖浆状液体, 易溶于水、丙二醇、甘油等, 难溶于醚、苯、氯仿。光谱分析其分子构象为六碳环, 具有不对称结构。由于植酸分子中含有 12 个酸性氢原子, 呈强酸性, 其各级电离常数与酸性见表 1^[5]。

表 1 植酸的电离常数与酸性^[5]

Table 1 The ionized constant and acidity of phytic acid ^[5]		
Ionized constant	The number of ionized proton	pH
1.8	6 strongly ionized protons	4.5-5.0
6.3	2 weakly ionized protons	7.5-8.0
9.7	4 very weakly ionized protons	> 10

植酸分子具有能同金属配合的 24 个氧原子、12 个羟基和 6 个磷酸基, 因此植酸是一种少见的金属多齿螯合剂, 可迅速与 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} 和 Zn^{2+} 等离子

结合形成螯合物,因此植酸可用于螯合水中的铅、铜、砷和汞等重金属离子,改善水质和解除人、畜重金属中毒等^[6]。植酸在金属表面与金属发生配位反应时,易在金属表面形成一层致密的单分子保护膜,有效地阻止腐蚀介质渗入金属表面,从而起到防护作用^[7]。

植酸除了具有螯合作用外,还具有抗氧化性和防癌作用,因此其广泛应用于工、农、食品、医药、日化和金属防腐等各个领域^[5, 6]。本文综述了植酸在镁合金防护上的应用现状,希望这种环境友好的物质能引起大家的重视。

2 植酸在化学转化膜上的应用

化学转化工艺需要的设备简单,投资少,容易操作,成本低。由于该工艺不使用电源,在处理过程中不存在由于电力线分布不均而导致的膜层厚度不均匀及深孔处不能沉积膜层的弊端,只要是电解液可以到达的表面,都能够获得厚度均匀的转化膜,因而应用广泛。

目前镁合金常用的化学转化处理液主要有铬酸

盐^[8],高锰酸盐^[9]、高锰酸盐+磷酸盐^[10]、锡酸盐^[11]等转化技术。磷酸盐和高锰酸盐对环境污染危害的程度虽然没有铬酸盐严重,但还是具有一定影响,因此人们不断努力学习使用环保型化学转化剂。由于植酸环保以及具有特殊性能,作为一种全新的无毒环保型金属表面处理剂,它最早应用于铝合金的化学处理上^[12],后用于镁合金化学转化膜的处理剂^[13-18]。

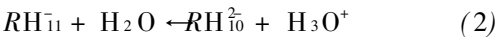
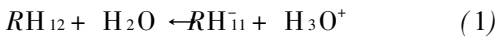
崔秀芳和李庆芬^[13]选择对转化膜起主要作用的成膜温度、处理浓度、处理时间和 pH 值,进行正交实验,以浸泡在 3.5% NaCl 水溶液中自腐蚀电流的变化作为评价依据,确定了 AZ91D 镁合金表面植酸转化膜的最佳成膜工艺参数;他们还发现植酸溶液中存在着一个临界 pH 值,该条件下转化膜生长速度最快完整性最好,致密度最高,且其耐蚀性最好^[14]。Liu Jianrui 等^[15]采用电化学方法将植酸转化膜与铬酸盐转化膜的耐蚀性进行对比,结果表明它们两者的效果相当。张华云等^[16]研究了 AZ91 和 AZ31 两种基体的植酸转化工艺。以上镁合金植酸转化工艺和效果见表 2。

表 2 镁合金植酸转化膜工艺条件

Table 2 Treating processes and results of conversion coatings by phytic acid

No	Substrate	Treating process	Result	Reference
1	AZ91D	5 g/L phytic acid at 20℃ and pH= 8 for 15min	The corrosion resistance of AZ91D is improved evidently and the corrosion current density decreases 6 orders of magnitude.	[13]
2	AZ91D	0.5%-1% phytic acid at 25-60℃ and pH= 3-5 for 30-60min	The corrosion resistance of phytic acid conversion coating was comparable with the chromate containing.	[15]
3	AZ31	1.0% phytic acid at 30-40℃ and pH= 3 for 45min	The conversion coating by phytic acid is uniform and compact, and its corrosion resistance is better than that by chromate coating.	[16]
	AZ91	0.7% phytic acid at 18℃ and pH= 4 for 30min		

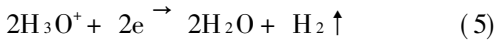
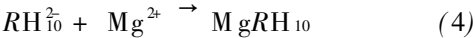
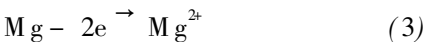
在 NaCl 水溶液中浸泡实验或电化学测试表明,植酸可提高镁合金的耐蚀性^[13-16, 18],效果与铬酸盐相当。表面形貌表明,虽然植酸转化膜较薄,但膜层非常完整、均匀,无破裂现象,因此吸附的植酸有机膜可以改善化学转化膜的龟裂问题^[13, 17]。正因为植酸可在金属表面形成一层致密的保护膜,因而使金属不受腐蚀介质的破坏。郑润芬等^[18]采用植酸对 AZ91D 镁合金进行化学转化处理,并根据扫描电镜观察、电子能谱分析和衰减全反射红外光谱测试结果,发现植酸在镁合金表面发生化学吸附,以植酸盐的形式在合金表面形成一层致密的、具有网状裂纹的转化膜,同时提出了植酸转化膜成膜机理。植酸是一种多元强酸,在水溶液中发生电离,电离方程为^[18]:



...

(注 $R = C_6H_6O_6(PO_3)_6$)

植酸溶液中存在 H_3O^+ ,当金属与溶液接触时,金属易失去电子,带正电荷。同时,由于溶液中的 RH_{11}^- 和 RH_{10}^{2-} 等带负电荷,并且具有 6 个磷酸基,每个磷酸基中的氧原子都可以作为配位原子和金属离子进行螯合。因此,其极易与金属表面呈正电性的金属离子结合,在金属表面发生化学吸附,形成植酸盐。而氢离子则得到电子生成氢气。反应方程为:



3 植酸在阳极氧化上的应用

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,研究较多的物质为硅酸盐^[19, 20]、硼酸盐^[20, 21]和铝酸盐^[22, 23]。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^[19]。另外,它还具有细化膜层、改善膜层耐蚀性的作用^[20]。硼酸盐与膜层的厚度^[20, 21]和耐磨性有关^[21]。

目前,植酸用于镁合金阳极氧化电解质报道不多。由于植酸呈强酸性,如果以它作为电解质,还须加入其它碱性物质如硅酸钠、氢氧化钠或氢氧化钾等,只有最终溶液为碱性,镁在其中不会腐蚀才可保证氧化膜顺利形成。作者^[24]较早使用植酸作为镁合金微弧氧化电解质,并申请了国家发明专利。惠华英等^[25]开发了以植酸作为添加剂的环保型镁合金阳极氧化工艺,得到的氧化膜光滑致密,与基体的结合力强,耐蚀性高,但没有报道植酸的用量以及植酸对氧化膜性能的影响。作者^[26, 27]还研究了植酸对氧化膜形成过程、氧化膜表面形貌、成分、厚度、颜色以及耐蚀性的影响。

在含 10 g/L NaOH 和 18 g/L Na_2SiO_3 的基础电解液中,使用同样的电参数,随着植酸浓度的增加,氧化终电压增大,结果见图 1^[26]。

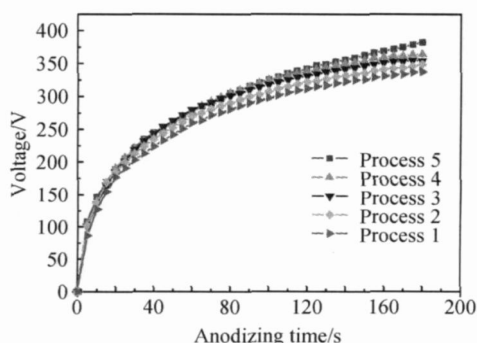


图 1 不同氧化工艺时电压-时间曲线^[26]

Fig. 1 Voltage-time responses by different anodizing

processes: Process 1 the base solutions of 10g/L NaOH and

18 g/L Na_2SiO_3 ; Process 2, 3, 4, and 5 separately the

base solutions with 4g/L, 8g/L, 12g/L and 16g/L phytic acid^[26]

在硅酸钠碱性溶液中,植酸使氧化膜孔与孔之间的距离增大,并且单位面积孔的个数减少,最终使氧化膜耐蚀性增加^[26, 27]。EDX 分析表明,植酸参与氧化膜的 formation 过程。氧化膜中含有来自植酸中的磷,并且含量随溶液中植酸用量的增加而增大。另外,氧化膜的颜色受溶液中植酸用量影响并且随其增加逐渐加深。正交实验结果表明,在 Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 ,

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 与 $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$ 四种环保型电解质中,植酸对氧化最终电压和耐蚀性影响最大,而对氧化膜厚度影响不显著^[28]。

阳极氧化膜的形成过程与化学转化膜形成过程类似,只是在进行化学处理时,溶液中的离子迁移只有两种方式:从溶液本体向电极界面的扩散、浓差和温差等引起的溶液对流;而阳极氧化时外加了电场,此时溶液中的离子迁移除了以上两种方式外,还增加了电迁移这种方式。植酸是一种多元强酸,在水溶液中发生电离为 RH^- 和 RH^{2-} ^[18],这些带负电荷的离子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,而阴极发生析氢反应。反应方程为^[26]:



4 发展方向

植酸是一种环保、有效的金属处理剂,而且使用植酸进行表面处理还能提高有机涂层的附着力。镁合金无论是经过化学转化还是阳极氧化处理后,使用前还需涂覆有机涂层以进一步提高工件耐蚀性,因此采用植酸作为镁合金的处理试剂,具有一般试剂所不能比拟的特性,其在镁合金防护上具有较大应用前景。为了充分发挥植酸性能,扩大其在镁合金防护上的用量,作者认为以下两方面需加强研究:

(1) 植酸用于转化膜和阳极氧化处理剂时,转化膜或氧化膜的成膜机理需进一步研究。

(2) 作为添加剂,植酸已用于镁合金的化学转化和阳极氧化上,但目前还没有看到植酸在镁合金化学镀上的应用,应该开展这方面工作以满足镁合金在工业上应用需要。

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.
- [2] GRAY J E, LUAN B. Protective coatings on magnesium and its alloys—a critical review [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 336: 88–113.
- [3] 吴纯素. 化学转化膜[M]. 北京:化学工业出版社, 1988.
- [4] CAI Q, WANG L, WEI B, et al. Electrochemical performance of microarc oxidation films formed on AZ91D magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200: 3727–3733.
- [5] 祝群英,刘捷. 多功能绿色食品添加剂植酸[J]. 粮食加工, 2004, 6: 57–61.
- [6] 陈红霞. 植物的生物学特征与应用[J]. 生物学通报, 2006, 41

- (2): 14– 16.
- [7] 胡会利, 程瑾宁, 李宁, 等. 植酸在金属防护中的应用现状及展望[J]. 材料保护, 2005, 38(12): 39– 43.
 - [8] Standard practice for applying non-electrolytic conversion coatings on magnesium and magnesium alloys[S]. Pennsylvania: ASTM, 1998. B879– 897.
 - [9] HIROYUKI U. An investigation of the structure and corrosion resistance of a permanganate conversion coating on AZ91D magnesium alloys [J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 2000, 50(3): 109– 115.
 - [10] HAWKE D, ALBRIGHT D L. A phosphate-permanganate conversion coating for magnesium [J]. Metal Finishing, 1995, 10: 34– 38.
 - [11] LIN C S, LIN H C, LIN K M, et al. Formation and properties of stannate conversion coatings on AZ61 magnesium alloys [J]. Corrosion Science, 2006, 48: 93– 109.
 - [12] YASHIRO, KUNI J, MORIYA, et al. Metal surface coating agent [P]. USA Patent: 4341558, 1982-07-27.
 - [13] 崔秀芳, 李庆芬. 镁合金表面植酸转化膜研究 I. 植酸转化膜机理与耐蚀性研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19(3): 203– 206.
 - [14] 崔秀芳, 李庆芬. 镁合金表面植酸转化膜研究 II. pH 值对镁合金植酸转化膜的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19(4): 275– 277.
 - [15] LIU J R, GUO Y N, HUANG W D. Study on the corrosion resistance of phytic acid conversion coating for magnesium alloys [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201: 1536– 1541.
 - [16] 张华云, 李华伦, 郭伊娜. 镁合金化学转化膜的耐蚀性研究[J]. 材料保护, 2007, 40(1): 10– 12.
 - [17] 陈东初, 吴飞鹏, 李文芳. 植酸在镁合金表面处理中的应用研究[J]. 材料保护, 2006, 39(11): 24– 26.
 - [18] 郑润芬, 梁成浩, 邵林. AZ91D 镁合金植酸转化膜组成与耐蚀性能研究[J]. 大连理工大学学报, 2006, 46(1): 16– 19.
 - [19] YEROKHIN A L, NIE X, LEYLAND A, et al. Plasma electrolysis for surface engineering [J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 122: 73– 93.
 - [20] 罗胜联, 戴磊, 周海梅, 等. 镁合金环保型阳极氧化工艺研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2005, 32(3): 15– 18.
 - [21] KOBAYASHI, WAICHI, UEHORI, et al. Anodizing solution for anodic oxidation of magnesium or its alloys [P]. USA Patent: 4744872, 1988.
 - [22] GUO H F, AN M Z. Growth of ceramic coatings on AZ91D magnesium alloys by micro-arc oxidation in aluminate-fluoride solutions and evaluation of corrosion resistance [J]. Applied Surface Science, 2005, 246: 229– 238.
 - [23] HSIAO H Y, TSAI W T. Characterization of anodic films formed on AZ91D magnesium alloy [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 190: 299– 308.
 - [24] 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, 2004-12-20.
 - [25] 惠华英, 余刚, 叶立元. 环保型镁合金阳极氧化工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2005, 25(6): 34– 37.
 - [26] ZHANG R F, XIANG J H, WANG F Y, et al. Effects of $C_6H_{18}O_{24}P_6$ on properties of micro arc coatings formed on AZ91HP magnesium alloy in Na_2SiO_3 electrolyte [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2007, 17: s789– s793.
 - [27] 张荣发, 王方圆, 姜瑾, 等. 植酸对镁合金微弧氧化膜性能影响[J]. 功能材料, 2007, 38(s10): 3762– 3764.
 - [28] 张荣发, 曲铁平, 巢强花, 等. 环保型电解质对镁合金氧化膜性能影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(6): 1027– 1031.

基金项目: 江西省教育厅资助科研项目(GJJ08363)

收稿日期: 2008-01-10; 修订日期: 2008-05-08

作者简介: 张荣发(1965–), 男, 博士, 教授, 从事镁合金腐蚀与防护的研究, 联系地址: 江西科技师范学院 124 信箱(330013). E-mail: rfzhang-10@163.com

(上接第 70 页)

- [5] PREVEY P S, CAMMETT J T. The influence of surface enhancement by low plasticity burnishing on the corrosion fatigue performance of AA7075-T6 [J]. International Journal of Fatigue, 2004, 26(9): 975– 982.
- [6] GOMEZ R G, RUBIO G C, OCANA J L, et al. High level compressive residual stresses produced in aluminum alloys by laser shock processing[J]. Applied Surface Science, 2005, 252(4): 883– 887.
- [7] 高玉魁, 殷源发, 李向斌, 等. 喷丸强化对 0Cr13Ni8Mo2Al 钢疲劳性能的影响[J]. 材料工程, 2001, (12): 46– 48.
- [8] 王东坡, 霍立兴, 张玉凤. 超声冲击法对钛合金焊接接头疲劳性能的改善[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(6): 1456– 1460.
- [9] ABRAMOV V O, SOMMER F, GRADOV O M, et al. Surface hardening of metals by ultrasonically accelerated small metal balls [J]. Ultrasonics, 1998, 36(6): 1013– 1019.
- [10] 张晓化. 高温下钛合金微动疲劳行为及表面处理技术影响的研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2004.
- [11] SHEPARD M J, PREVEY P S, JAYARAMAN N. Effect of surface treatments on HCF performance and FOD tolerance of a T+6A+4V vane[A]. Proceedings of the 8th National Turbine Engine High Cycle Fatigue (HCF) Conference[C]. Monterey, CA, 2003.

基金项目: 留学回国人员科研启动基金-教外留司[2005]373 号

收稿日期: 2007-10-15; 修订日期: 2008-04-10

作者简介: 李礼(1981–), 男, 博士研究生, 主要研究方向为表面强化、寿命预测等, 联系地址: 北京市丰台区杜家坎 21 号装备再制造工程系(100072). E-mail: r_rank@163.com