



## 植酸 pH 值对 AZ31 镁合金水滑石/植酸复合膜的影响

雷黎, 闫然, 陈守刚, 刘宝裕, 黄晓昕, 高春丽

(中国海洋大学 材料科学与工程学院, 青岛 266100)

**摘要:** 针对镁合金表面单一水滑石膜开裂严重的问题, 采用植酸对其进行后处理, 制备水滑石/植酸复合膜。利用扫描电镜、X 射线衍射仪、傅里叶红外光谱仪及电化学实验等分析手段, 研究植酸 pH 值对水滑石/植酸复合膜微观形貌、组织成分以及电化学性能的影响, 探讨水滑石/植酸复合膜的成膜机制。结果表明: 植酸后处理可以改善膜层裂纹, 植酸 pH 值影响水滑石/植酸复合膜的致密性及化学组成; 当植酸溶液的 pH 值为 7 时, 水滑石/植酸复合膜最致密, 膜层耐腐蚀性最优。

**关键词:** 镁合金; 水滑石/植酸复合膜; 耐腐蚀性; 成膜机制

**文章编号:** 1004-0609(2019)-06-1178-09

**中图分类号:** TG174

**文献标志码:** A

镁合金作为轻质结构材料, 具有密度小、比强度/比刚度、电磁屏蔽性强、热传导性优良等一系列优异性能, 广泛应用于汽车制造、航空航天、交通工具以及电子通讯等领域<sup>[1-2]</sup>。我国镁资源丰富, 其储量、产量和出口量均占世界第一位。《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006~2020 年)》<sup>[3]</sup>指出, 到 2020 年, 高强轻质镁合金将得到大规模应用。然而镁的电极电位极低, 这使它极易遭受腐蚀破坏。因此, 要加快推广镁合金应用, 必须在镁合金的研究中首先解决其腐蚀问题。在镁合金表面构筑规整致密的膜层, 通过阻隔它与腐蚀环境的接触, 可以抑制或延缓腐蚀的发生, 达到提高镁合金耐蚀性的目的。

目前, 应用于镁合金表面的处理方法很多, 化学转化技术<sup>[4-5]</sup>因操作简便、成本低廉、性能稳定受到广泛关注。镁合金化学处理工艺中常用高锰酸盐<sup>[6]</sup>、磷酸盐<sup>[7]</sup>等溶液体系, 磷酸盐和高锰酸盐的污染虽然较铬酸盐小, 但是仍然具有一定的环境危害性。因此, 开发环保型镁合金处理溶液成为当前的研究热点。

层状双羟基复合金属氧化物(Layered double hydroxide, LDH)又称水滑石, 是一种由带正电荷的金属氢氧化物层和层间填充带负电荷的阴离子所构成的层状化合物 $[M_{1-x}^{2+}, M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+} A_{x/2}^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , 其

组成通式中  $M^{2+}$ 、 $M^{3+}$  分别为二价和三价的金属阳离子,  $A$  为价数为  $-n$  的层间阴离子。水滑石膜环境友好, 是一种具有前途的、可用于镁合金保护的膜层<sup>[8-9]</sup>。在诸多水滑石膜的制备方法中, 原位生长技术操作简便、不受试样形状影响<sup>[10]</sup>, 同时它利用金属基体作为反应物源, 得到的薄膜直接附着在基体上, 可以有效解决基体/膜层结合力问题。然而, JOBBÁGY 等<sup>[11]</sup>在 2011 年的研究中表明, 单一水滑石膜过于疏松, 表面开裂严重, 这些裂纹会为腐蚀性电解质的渗入提供通道, 致使膜层溶解失效。由此, 有必要对单一水滑石膜后处理, 通过改善裂纹提高膜层的致密度, 以此增强膜层的腐蚀防护作用。

植酸(PA)( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_{24}\text{P}_6$ )是从废弃谷壳中提取的天然、无毒的有机磷酸化合物, 由于其分子中含有 6 个磷酸基, 因此植酸是一种少见的金属多齿螯合剂。植酸在金属表面与金属发生配位反应时, 容易在金属表面形成一层致密的保护膜, 保护膜的存在可以有效阻止腐蚀介质的渗入, 从而起到腐蚀防护的作用。郑润芬等<sup>[12]</sup>和陈东初等<sup>[13]</sup>的研究中, 采用植酸作为钝化液, 得到了组织和性能优良的植酸转化膜, 膜层中含有的羟基、磷酸基和酯基等活性基团可以与有机涂料中的极性基团形成氢键或发生化学反应, 进而提高金

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51572249); 中央高校基本科研业务费专项资助项目(201851012); 国家级大学生创新创业计划资助项目(201710423030)

**收稿日期:** 2018-05-25; **修订日期:** 2018-10-22

**通信作者:** 陈守刚, 教授, 博士; 电话: 0532-66781688; E-mail: sgchen@ouc.edu.cn

属表面与有机涂层的黏接性。2013年, SONG等<sup>[14]</sup>课题组在使用pH值分别为6.5和10的植酸溶液对水滑石膜进行处理以后发现,膜层的耐蚀性得到一定程度的提高。但是到目前为止,植酸pH值对水滑石/植酸复合膜的影响规律尚未明确,植酸后处理的作用机制仍然有待深入探索。

本文采用一步水热法在镁合金表面制备原位生长水滑石膜,利用化学转化技术使用植酸对水滑石膜后处理,两步获得水滑石/植酸复合膜层。利用扫描电镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)及电化学实验等分析手段深入研究植酸pH值对水滑石/植酸复合膜层微观形貌、组织成分以及电化学性能的影响,探讨不同植酸pH条件下水滑石/植酸复合膜的成膜机制。

## 1 实验

实验材料为AZ31镁合金板,该合金的化学成分(质量分数)为:3.20% Al, 0.80% Zn, 0.40% Mn, 0.014% Si, 余量为Mg。试样表面依次使用400~1000号砂纸打磨,无水乙醇超声清洗5 min,蒸馏水冲洗,备用。

两步获得水滑石/植酸复合膜。第一步,采用水热法制备原位生长水滑石膜:配置尿素/硝酸铝摩尔比为6:1的混合溶液100 mL,溶液稳定后将其转入水热釜中,垂直放入经过前处理的镁合金试样,水热釜在110℃的烘箱内反应5 h后随炉冷却,随后取出镁合金试样,蒸馏水冲洗;第二步,采用化学浸渍法进行植酸后处理:配置植酸水溶液30 ml/L,用4 g/L的NaOH调节植酸溶液的pH值分别为5、7和10,室温下将镁合金水滑石膜试样浸入不同pH值的植酸水溶液中,保持30 min,取出镁合金试样,蒸馏水冲洗。

使用日本JEOL公司JSM-6700型冷场发射扫描电子显微镜观察镁合金表面膜层的微观形貌。利用德国布鲁克公司D8 Advance型X射线衍射仪分析膜层的物质结构,测试扫描角度范围为10°~70°,步长为0.05°,每步扫描时间为0.5 s。使用美国赛默飞公司Nicolet IS 50型傅里叶变换红外光谱仪测定膜层的化学键与官能团,测试波长范围为400~4000 cm<sup>-1</sup>。

采用美国Gamery公司Interface 1000型电化学工作站对膜层在3.5%NaCl溶液中的极化曲线和电化学交流阻抗(EIS)进行测试。使用三电极测量系统,其中辅助电极为铂电极,参考电极为饱和甘汞电极,工作电极为镁合金成膜试样。工作电极表面积为1 cm<sup>2</sup>,非工作表面用环氧树脂涂封。电化学阻抗测试频率范

围为100 mHz~10 KHz,外加正弦波扰动的幅值为5 mV,测试前膜层试样在3.5%的NaCl溶液中稳定10 min。极化曲线在电化学交流阻抗测试完成后进行,以10 mV/s的扫描速率从腐蚀电位-200 mV扫至+200 mV,计算膜层的腐蚀电位和腐蚀电流密度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 植酸pH值对膜层形貌的影响

图1所示为单一水滑石膜与不同pH值下水滑石/植酸复合膜的SEM像。由高倍数放大图片看出(见图1(b)、(d)、(f)和(h)),植酸处理后,膜层仍然保持着水滑石具有的典型“片层状”微观形貌,植酸处理液的pH值主要影响膜层的致密性与均匀性。

未经植酸处理的水滑石膜开裂严重,裂纹分布无规则,裂纹宽度在1 μm左右(见图1(a))。植酸处理后,由于植酸膜层的沉积覆盖,水滑石膜的开裂现象均得到一定程度的改善,但是不同pH值下水滑石/植酸复合膜的表面形貌并不相同。当植酸溶液的pH值为5时,水滑石/植酸复合膜粗糙且不均匀(见图1(c)),这是由于镁合金在pH值为5的溶液中会发生溶解,如反应(1)所示,生成的Mg<sup>2+</sup>虽然可以为后处理膜层的沉积提供足够的金属阳离子,但是另一方面,阴极析氢反应(反应(2))剧烈,大量气体逸出,这会使形成的膜层粗糙;当植酸溶液的pH值为10时,由于镁合金在碱性环境中溶解速度减缓,因此与磷酸根螯合的镁离子较少,植酸膜层的生长速度减慢,如果成膜时间过短,形成的膜层不完整,如果处理时间过长,膜层疏松多孔并伴有龟裂(见图1(g));当植酸溶液的pH值为7时,溶液可以为植酸后处理膜的形成提供相对稳定的成膜环境,成膜速率与膜层溶解速率达到动态平衡,此时生成的膜层最致密、最均匀(见图1(e))。



### 2.2 植酸pH值对膜层成分的影响

图2所示为镁合金表面单一水滑石膜与不同pH值下水滑石/植酸复合膜的XRD谱。由图2可看出,在单一水滑石膜中除了具有来自镁基体的Mg衍射峰外,在10.9°和22.1°处检测到了Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O(LDHs)相的特征峰<sup>[15]</sup>,这说明采用一步水热法可以在镁合金表面获得水滑石膜。经过植酸处理后,水滑石/植酸复合膜在相同位置处仍出现稳定的LDHs衍射

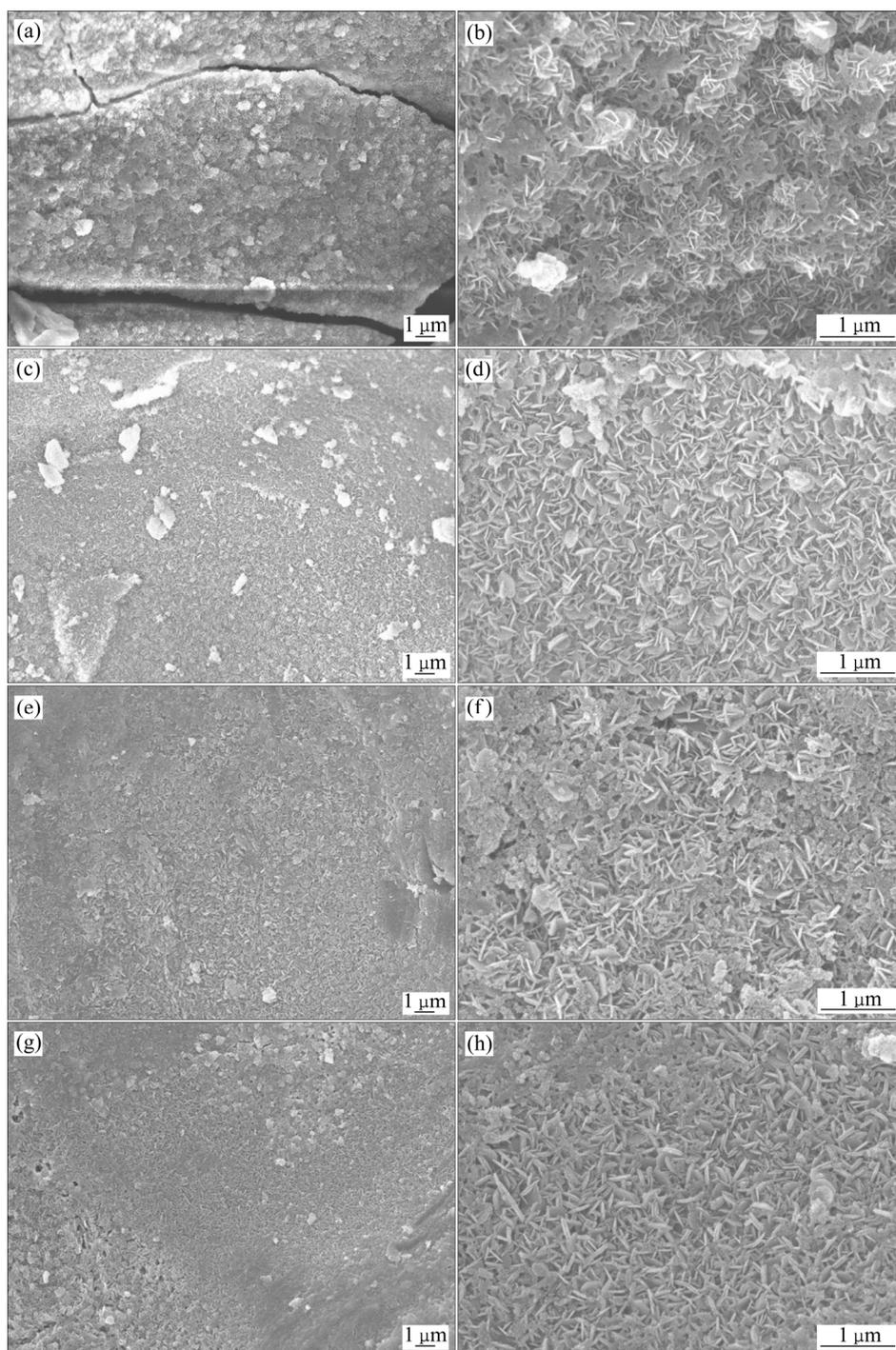


图1 不同放大倍数下膜层的SEM像

**Fig. 1** SEM images of films under different magnifications: (a), (b) Unmodified LDHs film; (c), (d) LDHs/PA film, pH=5; (e), (f) LDHs/PA film, pH=7; (g), (h) LDHs/PA film, pH=10

峰，峰位没有偏移，这说明植酸后处理没有改变水滑石的晶体结构，即植酸中的磷酸根阴离子没有插入水滑石层间，植酸后处理膜是以物理沉积的方式形成于水滑石膜表面的。除此以外，当植酸溶液的pH值为5和7时，水滑石/植酸复合膜中出现了属于 $\text{MgHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x=3/7$ )的衍射峰，这证明了 $\text{MgHPO}_4$

的生成；当植酸溶液pH值为10时，水滑石/植酸复合膜的XRD谱与单一水滑石膜的类似，没有新物质的衍射峰出现，这说明在pH值为10的植酸处理液中植酸与镁反应所生成的化合物以无定形相存在。

为深入探究膜层的化学组成，对膜层进行了FT-IR测试，其结果如图3所示。在 $3400\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 出现的

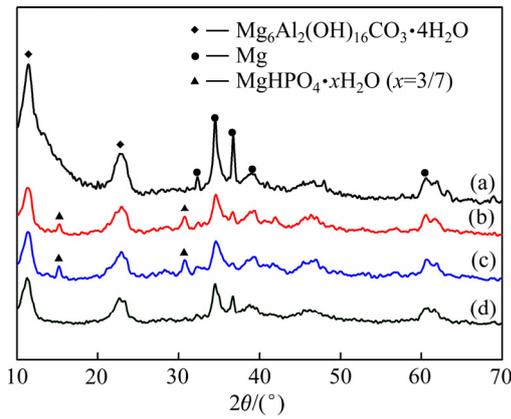


图 2 膜层的 XRD 谱  
**Fig. 2** XRD pattern of films: (a) Unmodified LDHs film; (b) LDHs/PA film, pH=5; (c) LDHs/PA film, pH=7; (d) LDHs/PA film, pH=10

宽峰属于水滑石层状结构中的物理吸附水分子, 3417  $\text{cm}^{-1}$  的峰对应于 O—H 基团不对称拉伸和植酸中 P—OH 基团的弯曲振动<sup>[16]</sup>, 1660  $\text{cm}^{-1}$  附近的峰为 H—O—H 基团特征吸收峰, 这是水滑石膜层间结晶水通过强氢键与表面羟基结合的变形振动<sup>[17]</sup>, 1427  $\text{cm}^{-1}$  和 860  $\text{cm}^{-1}$  附近出现的峰为水滑石层间  $\text{CO}_3^{2-}$  基团的不对称伸缩振动<sup>[18]</sup>。

植酸处理后, 膜层的 FT-IR 谱(见图 3)呈现不同的特征, 曲线(b)和(c)中在 1427  $\text{cm}^{-1}$  附近只探测到微弱的峰, 这说明膜层中的  $\text{CO}_3^{2-}$  在经过 pH 为 5 和 7 的弱酸性植酸溶液处理后仅有少量残留, 在 1380  $\text{cm}^{-1}$  与 761  $\text{cm}^{-1}$  处出现的新峰分别属于 O=P—O—Me<sup>[19]</sup> 和 O=C—H, 这两个基团的存在证明了植酸与镁的作用<sup>[20]</sup>。此外, 由于磷酸盐在不同 pH 值的溶液中以不同的形式存在<sup>[21]</sup>, 如在酸性溶液中, 以  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  或

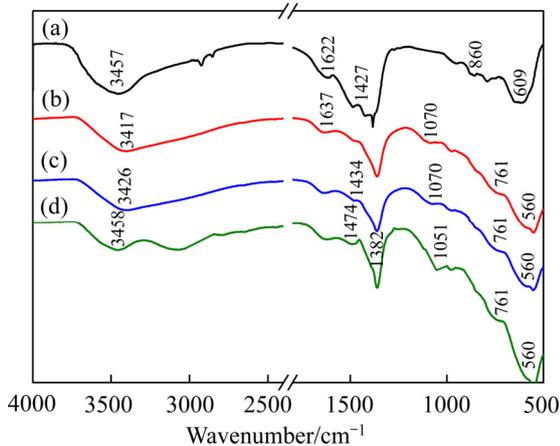


图 3 膜层的 FT-IR 谱  
**Fig. 3** FT-IR spectra of films: (a) Unmodified LDHs film; (b) LDHs/PA film, pH=5; (c) LDHs/PA film, pH=7; (d) LDHs/PA film, pH=10

$\text{HPO}_4^{2-}$  的形式存在, 而在碱性溶液中, 以  $\text{PO}_4^{3-}$  存在, 因此, 当植酸溶液 pH 值为 5 或 7 时, 曲线(b)和(c)中位于 1070  $\text{cm}^{-1}$  的峰属于  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  或  $\text{HPO}_4^{2-}$ , 当植酸溶液 pH 为 10 时, 曲线(d)在 1051  $\text{cm}^{-1}$  的峰属于  $\text{PO}_4^{3-}$ 。由此看出, 不同 pH 值下水滑石/植酸复合膜的化学组成并不相同, 水滑石/植酸复合膜的化学组成取决于植酸溶液的 pH 值。

### 2.3 植酸 pH 值对膜层电化学性能的影响

图 4 所示为镁合金表面单一水滑石膜与不同 pH 值下水滑石/植酸复合膜在 3.5% 的 NaCl 溶液中的极化曲线。极化曲线中的阳极分支代表基体的溶解, 阴极分支代表析氢反应, 对应的反应如反应(1)和(2), 阳极极化曲线与阴极极化曲线的交点即为腐蚀电位。

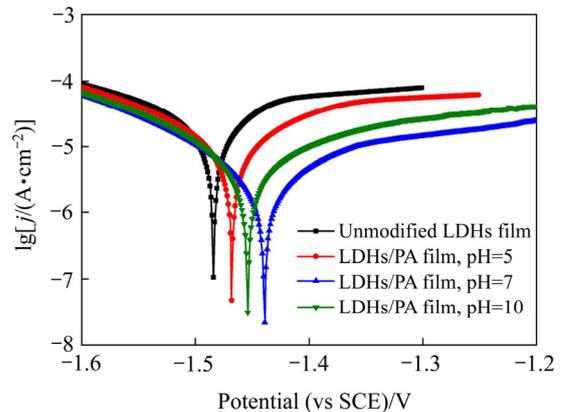


图 4 膜层在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线  
**Fig. 4** Polarization curves of films in 3.5% NaCl solution

使用腐蚀电位  $\varphi_{\text{corr}}$  与腐蚀电流密度  $j_{\text{corr}}$  衡量膜层的耐腐蚀性<sup>[22]</sup>, 利用塔菲尔(Tafel)外推法获得的  $\varphi_{\text{corr}}$  与  $j_{\text{corr}}$  值见表 1。单一水滑石膜与不同 pH 值下水滑石/植酸复合膜的  $\varphi_{\text{corr}}$  分别为 -1.484、-1.468、-1.439 和 -1.454 V,  $j_{\text{corr}}$  分别为 37.93、17.86、11.81 和 11.94  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 由数据可知, 与单一水滑石膜相比, 水滑石/植酸复合膜的腐蚀电位由 -1.484 V 逐渐增大, 而腐蚀电流密度值由 37.93  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  逐渐减小。一般来说, 腐蚀电位是衡量腐蚀的热力学参数, 其大小用来评价腐蚀倾向, 腐蚀电流密度是衡量腐蚀的动力学参数, 其大小用来评价腐蚀速率<sup>[23]</sup>。腐蚀电位的正向移动和腐蚀电流密度的负向移动说明植酸后处理可以降低膜层发生腐蚀的倾向和腐蚀速率, 预示着膜层耐腐蚀性的提高。膜层耐腐蚀性的改善程度与植酸溶液的 pH 值有关, 当植酸溶液的 pH 值为 7 时, 膜层具有最正的腐蚀电位和最负的腐蚀电流密度, 说明此时的水滑石/植酸复合膜发生腐蚀的倾向最小, 腐蚀速率最小, 膜层的耐腐蚀性最强。

表 1 膜层在 3.5% NaCl 溶液中极化曲线的拟合数值

Table 1 Parameters from polarization curves of films in 3.5% NaCl solution

Sample	$\phi_{corr}$ (vs SCE)/mV	$j_{corr}/(\mu A \cdot cm^{-2})$
Unmodified LDHs film	-1484	37.93
LDHs/PA film, pH=5	-1468	17.86
LDHs/PA film, pH=7	-1439	11.81
LDHs/PA film, pH=10	-1454	11.94

对单一水滑石膜与不同 pH 值下水滑石/植酸复合膜在 3.5% NaCl 水溶液中的 EIS 谱进行测定, 其 Nyquist 图和 Bode 图如图 5 所示。

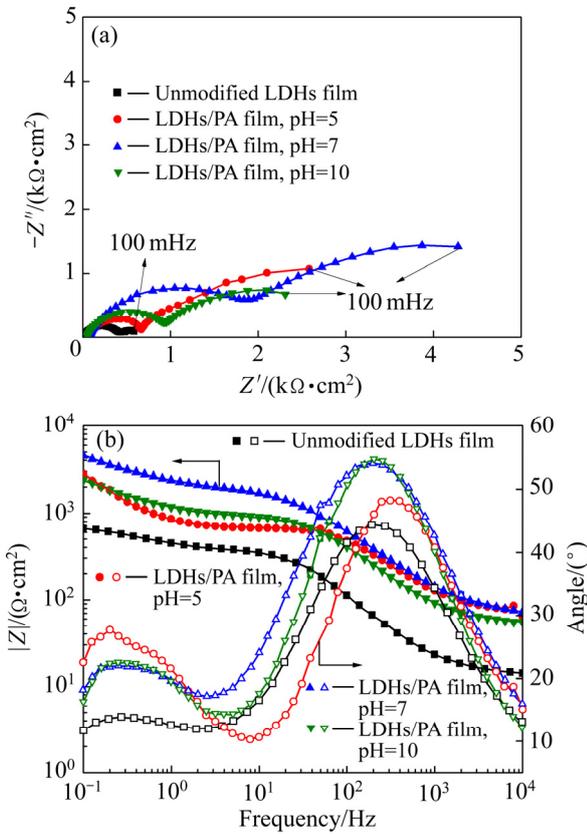


图 5 膜层在 3.5% NaCl 溶液中的 EIS 谱  
Fig. 5 EIS plots of films in 3.5% NaCl solution: (a) Nyquist plots; (b) Bode plots

表 2 膜层在 3.5% NaCl 溶液中的 EIS 拟合值

Table 2 Parameters from EIS of films in 3.5% NaCl solution

Sample	$R_s/(\Omega \cdot cm^2)$	$Q_1/(\mu F \cdot cm^{-2})$	$n_1$	$R_1/(\Omega \cdot cm^2)$	$Q_2/(\mu F \cdot cm^{-2})$	$n_2$	$R_2/(\Omega \cdot cm^2)$	$R_p/(\Omega \cdot cm^2)$
Unmodified LDHs film	33.95	8.646	0.8161	780.9	13.55	0.8772	43.16	824.06
LDHs/PA film, pH=5	67.55	6.469	0.8480	665.5	4.952	0.9333	2080	2745.5
LDHs/PA film, pH=7	65.58	9.414	0.7895	2048	3.200	0.7893	3831	5879
LDHs/PA film, pH=10	51.94	9.344	0.8508	957.3	5.575	0.8450	1810	2767.3

所有成膜试样的曲线均由一个高频容抗弧和一个低频容抗弧组成, 没有感抗弧以及扩散阻抗的出现, 这说明所有膜层在 NaCl 溶液中的失效行为均由电化学反应过程控制。高频容抗弧表示膜层与电解质溶液的扩散传递过程, 低频容抗弧表示膜层/基体的双电层作用<sup>[24]</sup>。容抗弧半径代表膜层的阻抗值, 容抗弧半径越大, 表示膜层的阻抗越高, 膜层耐腐蚀性能越好<sup>[25]</sup>。水滑石膜经过植酸处理后, 膜层的容抗弧半径均呈增大趋势, 这说明采用植酸后处理可以一定程度上提高水滑石膜的耐腐蚀性, 水滑石/植酸复合膜的容抗弧半径大小与植酸处理液的 pH 值有关。当植酸溶液的 pH 值为 7 时, 膜层的容抗弧半径与单一水滑石膜相比增长最大, pH 值为 10 时获得的膜层次之, pH 值为 5 时水滑石/植酸复合膜的容抗弧半径增长最小。

由 Bode 相位角图看出, 所有曲线包含低频端及高频端两个峰, 即对应两个时间常数, 这表明膜层作为阻挡层, 可以通过抑制腐蚀介质在膜层空隙中的扩散来阻碍腐蚀介质与基体的接触, 从而起到保护镁合金的作用。使用等效电路图  $R(QR(QR))$  进行拟合(见图 6), 该等效电路中  $R_s$  代表工作电极与辅助电极之间的溶液电阻, 选择常相位角元件 QPE 代替等效电容  $C$ 。当弥散指数  $n$  为 0 时, QPE 相当于一个纯电阻; 当  $n$  为 1 时, QPE 表示纯电容<sup>[26]</sup>。QPE<sub>1</sub> 和  $R_1$  代表高频区的电容和电阻, 即膜层特性, QPE<sub>2</sub> 和  $R_2$  代表低频区的电容和电阻, 即膜层/基体的界面特性。

通过等效电路拟合, 得到的电化学数据如表 2 所示。表中  $R_p$  为  $R_1$  与  $R_2$  之和, 代表着膜层的极化电阻, 用来评价膜层的耐腐蚀性<sup>[27]</sup>。由表 2 数据看出, 植酸处理以后, 水滑石/植酸复合膜的极化电阻大幅升高,

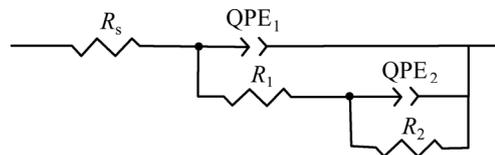


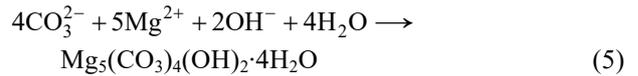
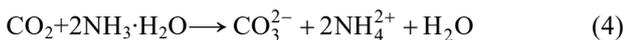
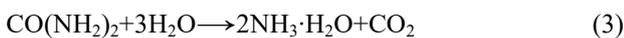
图 6 膜层在 3.5% NaCl 溶液中的等效电路图  
Fig. 6 Electrical equivalent circuit of films in 3.5% NaCl solution

这说明与单一水滑石膜相比,水滑石/植酸复合膜的抗腐蚀能力增强。当植酸溶液的pH值为7时,水滑石/植酸复合膜具有最高的极化电阻,其值是单一水滑石膜极化电阻的7倍,这说明该膜层具有最优的耐腐蚀性,其结果与极化曲线的测试结果一致。

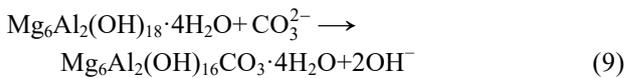
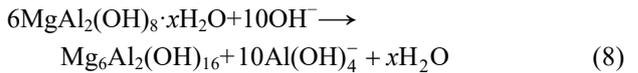
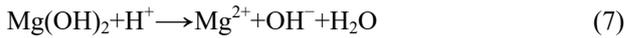
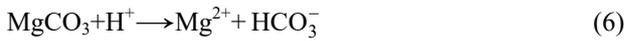
膜层的耐腐蚀性与其微观结构密切相关。膜层越致密、越完整,说明其阻隔电解质溶液渗入的能力越强,对基体的防护越有效。结合SEM像(见图1)看出,单一水滑石膜表面分布着不规则裂纹,裂纹的存在破坏了膜层的完整性,裂纹为Cl<sup>-</sup>提供了扩散通道,Cl<sup>-</sup>一旦渗入,将引起电极反应(1)、(2)的不断进行。植酸处理以后,单一水滑石膜表面的裂纹得到很好的控制和改善,膜层微观结构的致密可以减小活性区域的暴露,更有效地阻隔NaCl溶液的渗入,从而阻碍电极反应的进行,进而延缓镁合金基体的腐蚀。当植酸溶液的pH值为7时,水滑石/植酸复合膜具有最致密、最均匀的微观结构,这种结构可以为镁合金基体提供最优的腐蚀防护。

### 2.4 成膜机制

镁合金浸入由Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O与CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>组成的混合溶液(pH≈5)中,会发生镁阳极溶解反应与阴极析氢反应,如反应(1)、(2)。随着水热釜反应温度升高到110℃,尿素在高温高压下将发生水解反应,生成Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O前驱体膜。



Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O是一种亚稳态的含水碳酸盐,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>不仅为水滑石结构提供了层间阴离子,它的存在还可以保证溶液的pH值保持在8左右<sup>[28]</sup>。随着反应的进行,Al<sup>3+</sup>取代部分Mg<sup>2+</sup>,前驱体膜逐渐转变为Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O水滑石膜。



镁合金表面水滑石/植酸复合膜中除了含有水滑石成分(Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O)外,在植酸后处理过程中,由XRD(见图2)和FT-IR(见图3)的测试结果可知,植酸的作用机制取决于植酸溶液的pH值。当植酸溶液的pH值为10时,植酸阴离子以PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的形式存在,由于此时镁以稳定的化合物形式存在,提供的Mg<sup>2+</sup>非常有限,因此水滑石层间的Al<sup>3+</sup>将与PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>反应,生成AlPO<sub>4</sub><sup>[29]</sup>;当植酸溶液的pH值为5或7时,Mg溶解生成Mg<sup>2+</sup>,而此时Al<sup>3+</sup>的溶出为零<sup>[11]</sup>,由于植酸与Mg<sup>2+</sup>的螯合能力很强<sup>[30]</sup>,因此,Mg<sup>2+</sup>会与植酸活性基团反应生成不溶于水的植酸镁螯合物<sup>[31]</sup>,植酸镁大分子逐渐解聚生成MgHPO<sub>4</sub>,植酸与镁的螯合机制如图7所示。镁合金表面水滑石/植酸复合膜的成膜过程如图8所示。

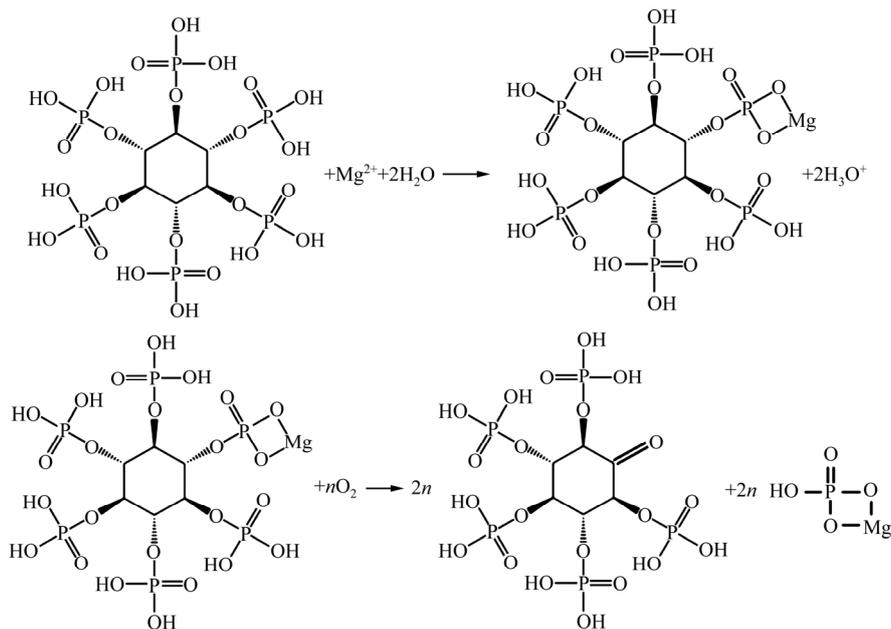


图7 植酸作用机制

Fig. 7 Mechanism for chelate process of phytic acid

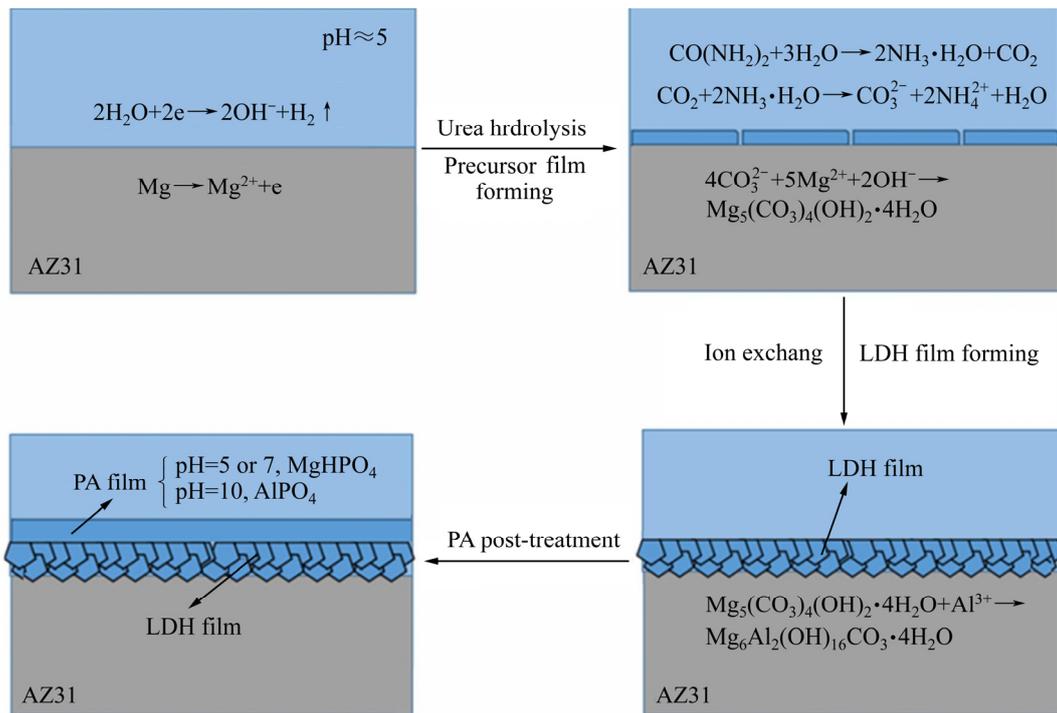


图8 镁合金表面水滑石/植酸复合膜成膜机理示意图

Fig. 8 Schematic diagram of formation of LDHs/PA film on magnesium alloy

### 3 结论

1) 采用植酸对 AZ31 镁合金单一水滑石膜进行后处理, 有效改善了水滑石膜的裂纹, 膜层致密性和均匀性得到提高。当植酸溶液的 pH 值为 7 时, 制备的水滑石/植酸复合膜最致密、最均匀。

2) 植酸后处理没有改变水滑石(LDHs)的晶体结构, 水滑石/植酸复合膜的成分与植酸溶液的 pH 有关, 当植酸溶液的 pH 为 10 时, 水滑石层间的  $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{PO}_4^{3-}$  结合生成  $\text{AlPO}_4$ , 当植酸溶液的 pH 值为 5 或 7 时,  $\text{Mg}^{2+}$  与植酸活性基团反应生成  $\text{MgHPO}_4$ 。

3) 植酸后处理提高了膜层的物理阻隔作用, 致密、均匀的膜层可以有效隔绝腐蚀介质与镁合金基体的接触。当植酸溶液 pH 值为 7 时, 水滑石/植酸复合膜具有最正的腐蚀电位和最负的腐蚀电流密度, 膜层的极化电阻是单一水滑石膜的 7 倍, 该膜层具有最优的耐腐蚀性能。

### REFERENCES

[1] SONG W, MARTIN H J, HICKS A, SEELY D, WALTON C A, LAWRIMORE W B, WANG P T, HORSTEMEYER

M F. Corrosion behavior of extruded AM30 magnesium alloy under salt-spray and immersion environment[J]. Corrosion Science, 2014, 78: 353–368.

[2] ASMUSSEN R M, JAKUPI P, DANAIE M, BOTTON G A, SHOESMITH D W. Tracking the corrosion of magnesium sand cast AM50 alloy in chloride environments[J]. Corrosion Science, 2013, 75: 114–122.

[3] 中国科学院先进材料领域战略研究组. 中国至 2050 年先进材料科技发展路线图[M]. 北京: 科学出版社, 2009. Strategic Research Group of Advanced Materials Field of the Chinese Academy of Sciences. Road map of advanced materials science and technology development from China to 2050[M]. Beijing: Science Press, 2009.

[4] LEI L, SHI J, WANG X, LIU D, XU H. Microstructure and electrochemical behavior of cerium conversion coating modified with silane agent on magnesium substrates[J]. Applied Surface Science, 2016, 376(15): 161–171.

[5] DUAN G, YANG L, LIAO S, ZHANG C, LU X, YANG Y, ZHANG B, WEI Y, ZHANG T, YU B, ZHANG X, WANG F. Designing for the chemical conversion coating with high corrosion resistance and low electrical contact resistance on AZ91D magnesium alloy[J]. Corrosion Science, 2018, 135: 197–206.

[6] KWO Z C. Conversion-coating treatment for magnesium

- alloys by a permanganate-phosphate solution[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 80(1): 191–200.
- [7] NIU L Y, JIANG Z H, LI G Y, GU C D, LIAN J S. A study and application of zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200(9): 3021–3026.
- [8] WANG L, ZONG Q, SUN W, YANG Z, LIU G. Chemical modification of hydrotalcite coating for enhanced corrosion resistance[J]. *Corrosion Science*, 2015, 93: 256–266.
- [9] CHEN J, SONG Y, SHAN D, HAN E. Study of the in situ growth mechanism of Mg-Al hydrotalcite conversion film on AZ31 magnesium alloy[J]. *Corrosion Science*, 2012, 63: 148–158.
- [10] ZENG R, LIU Z, ZHANG F, LI S, CUI H, HAN E. Corrosion of molybdate intercalated hydrotalcite coating on AZ31 Mg alloy[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2: 13049–13057.
- [11] JOBBAGY M, REGAZZONI A E. Dissolution of nano-size Mg-Al-Cl hydrotalcite in aqueous media[J]. *Applied Clay Science*, 2011, 51(3): 366–369.
- [12] 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.  
ZHENG Run-fen, LIANG Cheng-hao, SHAO-Lin. Study of composition and corrosion protection afforded by phytic acid conversion coatings applied to AZ91D magnesium alloy[J]. *Journal of Dalian University of Technology*, 2006, 46(1): 16–19.
- [13] 陈东初, 吴建峰, 龚伟慧, 李文芳, 徐东明. AZ91D 镁合金表面植酸转化膜的正交实验优化研究[J]. *兵器材料科学与工程*, 2009, 32(2): 4–7.  
CHEN Dong-chu, WU Jian-feng, GONG Wei-hui, LI Wen-fang, XU Dong-ming. Optimization of the preparing process for the phytic acid based conversion coating on AZ91D magnesium alloy by orthogonal experiment[J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2009, 32(2): 4–7.
- [14] CHEN J, SONG Y, SHAN D, HAN E. Modifications of the hydrotalcite film on AZ31 Mg alloy by phytic acid: The effects on morphology, composition and corrosion resistance[J]. *Corrosion Science*, 2013, 74: 130–138
- [15] KAMEDA T, FUBASAMI Y, YOSHIOKA T. Kinetics and equilibrium studies on the treatment of nitric acid with Mg-Al oxide obtained by thermal decomposition of  $\text{NO}_3^-$  intercalated Mg-Al layered double hydroxide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 362(2): 497–502.
- [16] JIA Y L, CHEN L, FENG X Z, ZHOU H D, CHEN J M. Tribological behavior of molybdenum disulfide bonded solid lubricating coatings cured with organosiloxane-modified phosphate binder[J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 69606–69615.
- [17] ZENG R, LIU Z, ZHANG F, LI S, HE Q, CUI H, HAN E. Corrosion resistance of in-situ Mg-Al hydrotalcite conversion film on AZ31 magnesium alloy by one-step formation[J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(6): 1917–1925.
- [18] LI K W, KUMADA N, YONESAKI Y, TAKEI T, KINOMURA N, WANG H, WANG C. The pH effects on the formation of Ni/Al nitrate form layered double hydroxides (LDHs) by chemical precipitation and hydrothermal method[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 121(1/2): 223–229.
- [19] HERNANDEZ-ALVARADO L A, HERNANDEZ L S, LOMELI M A, MIRANDA J M, NARVAEZ L, DIAZ I, ESCUDERO M L. Phytic acid coating on Mg-based materials for biodegradable temporary endoprosthesis applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 664: 609–618.
- [20] ZHANG R, CAI S, XU G, ZHAO H, LI Y, WANG X, HUANG K, REN M, WU X. Crack self-healing of phytic acid conversion coating on AZ31magnesium alloy by heat treatment and the corrosion resistance[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 313: 896–904.
- [21] OOKUBO A, OOI K, HAYASHI H. Preparation and phosphate ion-exchange properties of a hydrotalcite-like compound[J]. *Langmuir*, 1993, 9(5): 1418–1422.
- [22] HWANG D Y, KIM Y M, SHIN D H. Corrosion resistance of plasma-anodized AZ91 Mg alloy in the electrolyte with/without potassium fluoride[J]. *Materials Transactions*, 2009, 50(3): 671–678.
- [23] 雷黎, 王昕, 徐海港. 镁合金铈转化膜在 NaCl 溶液中的腐蚀行为及腐蚀机理[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(1): 125–132.  
LEI Li, WANG Xin, XU Hai-gang. Corrosion behavior and corrosion mechanism of cerium conversion coating on magnesium alloy in NaCl solution[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(1): 125–132.
- [24] NEJATI K, REZVANI Z, MANSURFAR M, MIRZAEI A, MAHKAM M. Adsorption of metanil yellow azoic dye from aqueous solution onto Mg-Fe- $\text{NO}_3$  layered double hydroxide[J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2011, 637: 1573–1579.

- [25] GAO H, LI Q, DAI Y, LUO F, ZHANG H. High efficiency corrosion inhibitor 8-hydroxyquinoline and its synergistic effect with sodium dodecylbenzenesulphonate on AZ91D magnesium alloy[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(5): 1603–1609.
- [26] 赵明. 镁合金表面无铬化学转化处理新技术研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2006: 103–105.  
ZHAO Ming. A study on new technology of chromium-free chemical conversion surface treatment for magnesium alloy[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2006: 103–105.
- [27] FUCHS-GODEC R, ZERJAV G. Corrosion resistance of high-level-hydrophobic layers in combination with Vitamin E-( $\alpha$ -tocopherol) as green inhibitor[J]. *Corrosion Science*, 2015, 97: 7–16.
- [28] LIN J K, UAN J Y. Formation of Mg, Al-hydroxalite conversion coating on Mg alloy in aqueous  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  and corresponding protection against corrosion by the coating[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(5): 1181–1188.
- [29] HALMA M, CASTRO K A D F, TAVIOT-GUEHO C, PREVOT V, FORANO C, WYPYCH F, NAKAGAKI S. Synthesis, characterization, and catalytic activity of anionic iron(III) porphyrins intercalated into layered double hydroxides[J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 257(2): 233–243.
- [30] CUI X, JIN G, LIU E, DING M, LI Q, WANG F. Influence of substrate composition on the formation of phytic acid conversion coatings[J]. *Materials Corrosion*, 2012, 63: 215–222.
- [31] CUI X, LI Q, LI Y, WANG F, JIN G, DING M. Microstructure and corrosion resistance of phytic acid conversion coatings for magnesium alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 255(5): 2098–2103.

## Effect of pH value of phytic acid on hydroxalite/phytic acid film on AZ31 magnesium alloy

LEI Li, YAN Ran, CHEN Shou-gang, LIU Bao-yu, HUANG Xiao-xin, GAO Chun-li

(School of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

**Abstract:** In view of the serious cracking of the single hydroxalite film on the surface of magnesium alloy, the hydroxalite/phytic acid (LDHs/PA) film was prepared by phytic acid post-treatment. The morphology, chemical composition and electrochemical property of the film were studied by means of SEM, XRD, FT-IR and electrochemical experiments. The formation mechanism of the film was discussed. The results show that the phytic acid post-treatment can improve the crack of the LDHs film. The pH value of phytic acid has effects on the compactness and chemical composition of the LDHs/PA film. When the pH value of phytic acid is 7, the LDHs/PA film is the densest and the corrosion resistance is the best.

**Key words:** magnesium alloy; LDHs/PA film; corrosion resistance; film forming mechanism

**Foundation item:** Project(51572249) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (201851012) supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China; Project (201710423030) supported by the National University Student Innovation and Entrepreneurship Training Program, China

**Received date:** 2018-05-25; **Accepted date:** 2018-10-22

**Corresponding author:** CHEN Shou-gang; Tel: +86-532-66781688; E-mail: sgchen@ouc.edu.cn

(编辑 何学锋)