

具有阳极氧化膜的镁合金电极性能的研究

迟毅* 杨萍 林秀峰

(哈尔滨工程大学化工系 哈尔滨 150001)

摘要 镁合金电极上生成阳极氧化膜的保护技术,使电极耐大气腐蚀的性能大大优于用铬酸盐膜保护的镁电极。阳极氧化工艺条件不同,镁电极的耐腐蚀性和电压滞后性能不同,本文讨论了膜的组成、形态、厚度等对性能的影响。

关键词 镁合金电极, 阳极氧化膜, 耐蚀性, 电压滞后

海水电池是储备电池,使用前干式储存。当海水注入电池,电池建立起电压,在规定的时间内启动装置,按要求进行工作。镁合金电极材料是非常活泼的,干式储存时,为防止大气条件下的腐蚀,一般采用使电极表面生成铬酸盐的化学转化膜来保护或者经过处理后再密封保存。因铬酸膜很薄,具有裂缝等缺陷,耐海洋性大气腐蚀能力很差。海洋性大气湿度大并含有Cl⁻的盐雾,容易使电极发生孔蚀,这要求保护膜致密性好,具有一定厚度,而电极的电压滞后性能则要求电极保护膜在海水作用下迅速被破坏。这是一种对保护膜的双重相互矛盾的要求。

镁合金阳极氧化膜工艺在工业上已应用于镁合金结构材料的直接防腐蚀或作为有机涂层的底层,未见用于电极材料。我们研究了阳极氧化薄膜工艺、阳极氧化膜的组成、厚度、形态等对镁电极耐蚀性能和电压滞后性能的影响。

1 实验方法

1.1 电极制备

镁合金阳极材料选用MB8[成份Mn(1.5%~2.5%)+Ce(0.15%~0.35%)+Mg(余量)]和MB3[成份Al(3.5%~4.5%)+Mn(0.3%~0.6%)+Zn(0.8%~1.4%)+Mg(余量)]二种镁合金,经镀前处理后,进行阳极氧化处理。阳极氧化液选用酸性和碱性二种氧化液。阳极氧化采用交流电流制得试样。

1.2 阳极氧化膜厚度测试

镁合金的阳极氧化膜是不导电的绝缘膜,可用涡流法测量其厚度。所用测量仪器是德国E. P. K.公司生产的MNITEST4000测厚仪,N400型探头,读数精度0.1微米。

1.3 阳极氧化膜的X射线衍射分析

采用D/max-Y_K衍射仪,试样为MB8镁合金在酸性及碱性氧化液中制得的阳极氧化膜。实验条件:铜靶,铜滤波,40 kV,50 mA。

表 1 酸性阳极氧化液的工艺配方

Tab 1 Compositions of the acidic solution

组成	配方
$\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$	214~ 360
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$	100
$\text{H}_3\text{PO}_4(85\%) / \text{ml} \cdot \text{dm}^{-3}$	90
温度/	70~ 82
电流密度/ $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$	0.5~ 5
终止电压/V	50~ 80
氧化时间/min	5~ 30

表 2 碱性阳极氧化液的工艺配方

Tab 2 Compositions of the alkaline solution

组成	配方
锰酸铝钾(以 MnO_4^{2-} 计) $/\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$	20~ 50
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$	40~ 60
$\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$	80~ 120
$\text{Al}(\text{OH})_3/\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$	40~ 60
$\text{KOH}/\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$	140~ 180
温度/	室温
电流密度/ $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$	2~ 4
终止电压/V	40~ 70
氧化时间/min	5~ 25

1.4 阳极氧化膜外观

阳极氧化膜外观形貌用日本 Hitachx-650 型扫描电镜(SEM)观测

1.5 阳极氧化膜耐蚀性测试

以现在海水电池使用的有铬酸盐化学转化膜保护的镁合金电极作参照物, 进行中性盐雾试验, 试验方式: 间断喷雾, 每天喷雾 8 小时, 停机存放 16 小时为一周期, 然后评定试验等级

1.6 具有阳极氧化膜的镁电极电压滞后性能测试

采用三电极体系, 铂或不锈钢电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 在 3% NaCl 溶液中, 对镁电极进行恒电流阶跃测其电压滞后性能 所用仪器: JH2C 型恒电位仪, LZ3-304 型 X-Y 函数记录仪 测试温度为 25 ± 0.1 .

2 结果与讨论

2.1 阳极氧化膜的厚度

通过测定不同终止电压、不同氧化时间所得试样的氧化膜厚度, 可以看出: 无论是酸性氧化液, 还是碱性氧化液, 基体是MB8 还是MB3, 镁合金阳极氧化膜的厚度都随终止电压的增加、氧化时间的增长而增长。同样条件(终止电压、氧化时间)下MB3 上形成的膜要比MB8 上形成的膜更厚。

2.2 阳极氧化膜的组成、结构和形态

在MB8 镁合金上形成的阳极氧化膜的组成经X 射线衍射分析知碱性氧化液生成的阳极氧化膜是由MgO 和MgAl₂O₄ 组成, 而酸性氧化液生成的阳极氧化膜是由MgF₂、MgO、MgCr₂O₇ 和MgCrO₄ 组成。见图1, 图2。

阳极氧化膜的结构: 一般认为镁的阳极氧化膜的结构与铝的阳极氧化膜的结构相似, 也由阻挡层和多孔层组成。阻挡层的厚度在很大程度上取决于阳极氧化时外加的电压, 电压愈高, 电压上升速度愈快, 阻挡层厚度愈大。

我们做了以下的实验也证明了镁电极的阳极氧化膜由阻挡层和多孔层组成。

(1) 开路条件下把具有阳极氧化膜的镁电极放在电极氧化液中测试电极的腐蚀电位随时间的变化(图3)。

开始阶段电位变化不大, 说明氧化膜的溶解主要有多孔层的孔壁, 即外层进行, 到某一

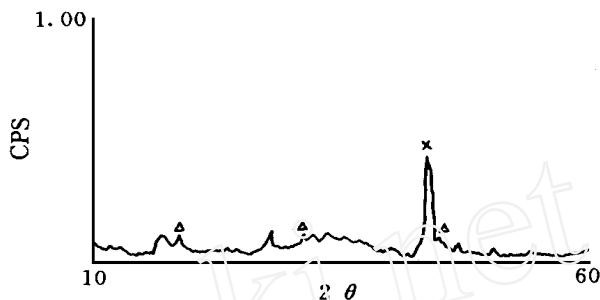


图1 碱性氧化液中MB8 镁合金的阳极氧化膜的X 射线衍射图
×代表MgO, △代表MgAl₂O₄

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of anodized film produced in an alkaline solution for MB8 Mg alloy electrode

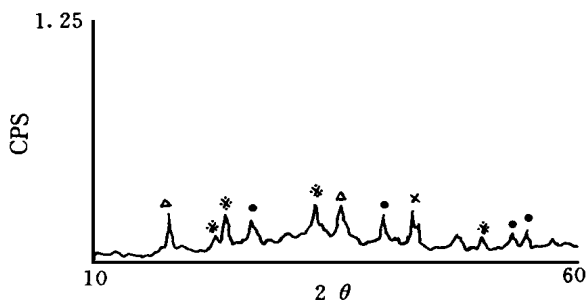


图2 酸性氧化液中MB8 镁合金的阳极氧化膜的X 射线衍射图
·代表MgF₂ ×代表MgO △代表MgCr₂O₇ *代表MgCrO₄

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of anodized film produced in an acidic solution for MB8 alloy electrode

刻电位突然降低表明阻挡层被腐蚀, 说明了镁的氧化膜是由多孔层和阻挡层构成[1].

(2) 在 3.5% NaCl 溶液中, 腐蚀电位随时间的变化与上述完全不同. 由于 Cl^- 的活化作用, 阻挡层从一开始就被破坏了, 最后电位上升是生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 再钝化作用产生的结果(图 4).

(3) 为了进一步研究 Cl^- 的活化作用, 我们研究了具有阳极氧化膜的镁电极在非常稀的 NaCl 溶液中的交流阻抗(图 5). 中频范围内观察到的感抗圆说明存在有钝化膜, 而低频范围内观察到的容抗圆说明氧化膜在 Cl^- 作用下, 生成含 Cl^- 的络合离子而溶解[2]. 即使在 10 ppm 这样低的浓度下, Cl^- 仍表现出活化作用.

不同工艺条件下形成的镁合金的阳极氧化膜的表面形态, 经扫描电镜(SEM)观察如图 6.

随着阳极氧化终止电压和氧化时间的增加, 氧化膜表面孔径加大, 孔深加深. 在相同终止电压和氧化时间下, 酸性氧化工艺制得阳极氧化膜孔径比碱性氧化工艺制得阳极氧化膜的孔径小.

2.3 具有阳极氧化膜镁电极的耐腐蚀性能

根据表 3 实验结果可知, MB8 基本上形成的阳极氧化膜随氧化终止电压升高, 氧化时间增长, 耐蚀能力提高. MB3 的阳极氧化膜耐蚀能力比 MB8 要差一些, 随氧化终止电压升高, 耐蚀性能提高幅度较小, 说明阳极氧化膜的耐蚀性能与镁合金材料关系很大.

总之具有阳极氧化膜保护的镁电极的耐蚀性大大优于铬酸盐保护的镁电极.

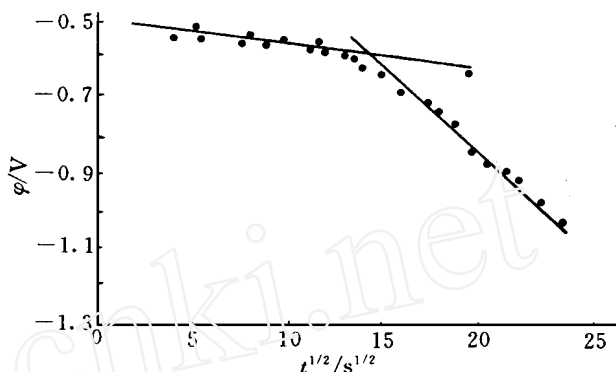


图 3 酸性氧化液中腐蚀电位随时间的变化曲线
电极基本为 MB8 镁合金, 其上的阳极氧化膜在酸性氧化液中形成

Fig. 3 Corrosion potential (V S SCE)-time curve for Mg alloy electrode with anodized film in an acidic solution

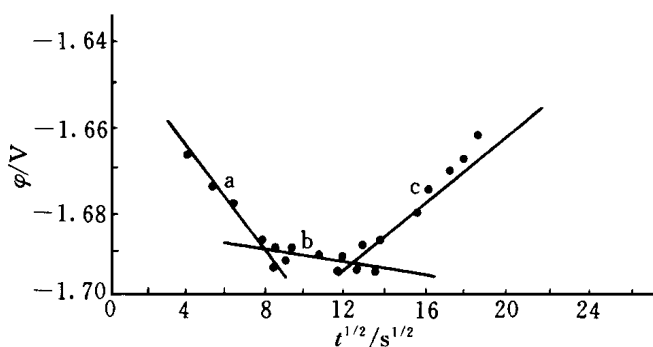


图 4 3.5% NaCl 溶液中腐蚀电位随时间的变化曲线
电极基体为 MB8 镁合金, 其上的阳极氧化膜在酸性氧化液中形成

Fig. 4 Corrosion potential (V S SCE)-time curve for Mg alloy electrode with anodized film in a 3.5% NaCl solution

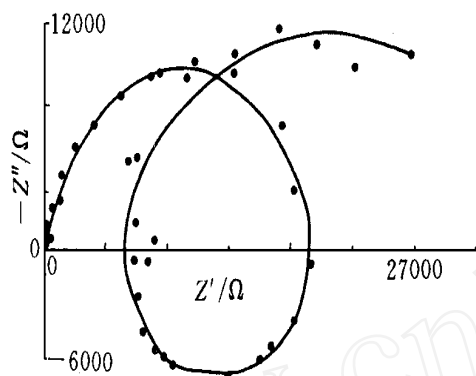


图 5 具有阳极氧化膜的镁电极的交流阻抗图
测量前电位 - 1.626 V, 测量后电位 - 1.631 V (相对于饱和甘汞电极). 氧化膜在碱性氧化液中生成, 电极基体为 MB8 镁合金, 测试电解液为 10 ppm NaCl 溶液

Fig 5 AC impedance spectra of Mg alloy electrode with anodized film
in a 10 ppm NaCl solution

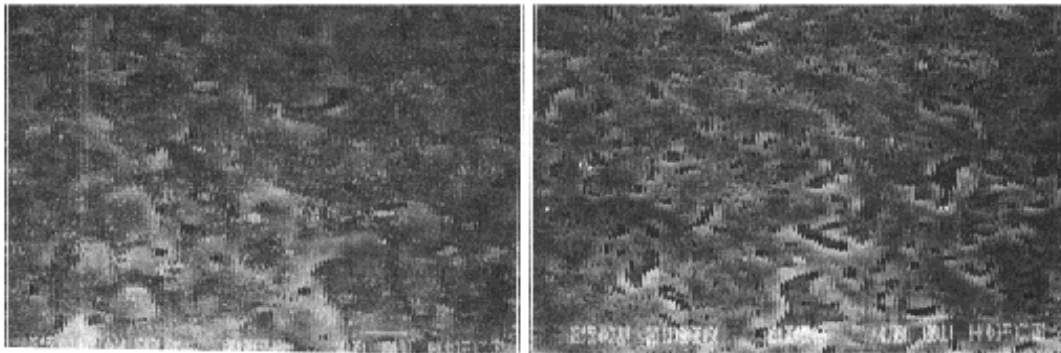


图 6 具有阳极氧化膜的镁电极的扫描电镜图
基体为 MB8 镁合金
a 氧化膜在酸性氧化液中生成, 氧化终止电压 55 V, 氧化时间 7.5 min
b 氧化膜在碱性氧化液中生成, 氧化终止电压 55 V, 氧化时间 7.5 min

Fig 6 SEM micrographs of MB8 Mg alloy electrodes with anodized film

表 3 碱性氧化液生成的阳极氧化膜盐雾试验结果(3 周期)

Tab 3 The results of salt spray corrosion test for Mg alloy electrode with anodized film produced in an alkaline solution (3 cycles)

试样材料	工艺条件	等 级				无阳极氧化
		40V 5min	45V 5min	50V 5min	60V 5min	
MB3		1	2~3	1~2		
MB8		2~3		2~3	4~5	
有铬酸盐膜 MB8						0
MB3 基材						0

注: (1) 试验结果是三片试样的平均值
(2) 每天喷雾 8 小时, 停机存放 16 小时为一周期

2.4 具有阳极氧化膜的镁电极的电压滞后性能

将试片背面和周边涂上清漆, 确定放电极面积, 恒温 25 ± 0.1 , 以饱和甘汞电极为参比电极, 将试片放入 3% NaCl 溶液, 立即进行恒电流阶跃放电, 其电极电位变化如图 7。

具有阳极氧化膜的电极, 恒电流阶跃一开始就有较大的欧姆降, 电位从 V_o 突跃变为电位 V_s , 氧化膜在最薄弱处遭到破坏后, 电极电位又逐渐变负, 以渐近线的形式达到稳定电位 V_e 。实验中以 5 秒内电位变化不大于 10 mV 视为已达到稳定电位 V_e (此时镁电极电位均负于 -1.5 V 左右), 从通电开始到电位稳定的时间为电压滞后时间。整个电极表面以分散的孔蚀类型破坏。由于氧化膜固相既不导电, 也不导离子, 恒电流一开始就产生很大阳极极化, 在金属与阻挡层间的界面上生成 $Mg^{+2} \cdot nH_2O$ 或 $Mg(OH)_2$, 由于产物的积

累、膨胀产生应力, 使膜在薄弱处破坏, 产生孔蚀。整个电位变化过程是膜的破坏和产物的再钝化两过程的结合[3], 所以电压滞后行为与氧化膜阻挡层与多孔层的组成和形态有关。因 Cl⁻ 活化能力强, 所以阻挡层的作用显得更为重要。

实验结果见表 4。

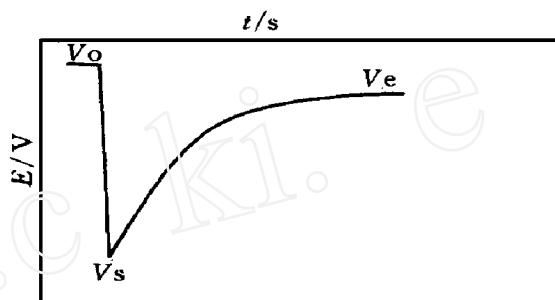


图 7 具有阳极氧化膜的镁电极的恒电流放电曲线示意图

Fig. 7 Typical potential-time curve for Mg alloy electrode with anodized film, measured in an experiment of current step

表 4 具有阳极氧化膜的镁电极的电压滞后性能

Tab. 4 The voltage delay of Mg alloy electrode with anodized film in a 3% NaCl solution

成膜工艺条件			恒流阶跃电流 密度/ $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	滞后时间/sec	稳定电位/V
电解液性质	氧化终止电压/V	氧化时间/min			
酸性	55~75	5	4	10~15	负于-1.50
酸性	55~75	10	4	10~15	负于-1.48
碱性	55~65	5	4	3~11	负于-1.50
有铬酸盐膜	55~70	10	4	4~16	负于-1.48
基材					

注: 基体材料为 MB8 镁合金

随氧化终止电压的升高, 滞后时间延长。氧化时间对电压滞后时间的影响较小。镁电极稳

定电位均接近 -1.5 V 。氧化终止电压升高, 氧化膜中的致密的阻挡层随之增厚是使电极电位滞后时间延长的原因。氧化终止电压升高, V_s 大致上也越正, 说明了膜阻主要由阻挡层决定。

对酸性氧化液中生成的阳极氧化膜用恒电流阶跃测出的滞后时间, 虽然也不长, 但 V_s 很正, 即膜阻较大, 在恒阻放电情况下, 实际滞后时间将要比恒流放电情况下长得多。而碱性氧化液工艺中生成的阳极氧化膜, V_s 也很负(负于 -1.0 V), 耐蚀性能较铬酸盐膜大大提高, 可以适应海水电池的需要。

3 结 论

1) 镁合金阳极氧化生成的薄膜由阻挡层和多孔层组成。它对镁电极耐蚀性能和电压滞后性能的影响, 由阳极氧化膜的组成、形态和厚度决定。

2) Cl^- 对氧化膜的破坏, 即使在 NaCl 浓度为 10^{-5} 时仍起作用。

3) 在碱性氧化液中, 镁合金表面用阳极氧化工艺生成的薄膜的耐蚀性能比化学转化的铬酸盐膜要好, 且能满足电压滞后的要求。

Study on properties of magnesium alloy electrode with anodized film

Chi Yi Yang Ping Lin Xiufeng

(Dept. of Chem. Engn., Harbin Engn. Univ., Harbin 150001)

Abstract The corrosion resistance of Mg alloy electrode with anodized film in atmosphere is bigger than that of the Mg alloy electrode with chromate film. The corrosion resistance and voltage delay of such electrode with anodized film in NaCl solution changed with anodizing condition. The effects of composition, morphology and thickness of the anodized film on the property of Mg alloy electrode are discussed.

Key words anodized film, corrosion resistance, voltage delay

References

- 1 M M Hefny. Morphologies of anodic oxide films deduced from dissolution studies. *J. Appl. Electrochem.*, 1991, 21: 483~486
- 2 S E Frers. AC-Impedance measurements on aluminium in chloride containing solutions and below the pitting potential et al. *J. Appl. Electrochem.*, 1990, 20: 996~999
- 3 S Sathyanarayana. The delayed action of magnesium anodes in primary batteries part II: theoretical studies et al. *J. Power Sources*, 1983, 10: 243~261