

环保型电解质对溶液电导率的影响

张荣发^{1,2}, 廖爱娣³, 张淑芳^{1,2}, 李明杰², 史兴梅², 王海霞², 贾志翔², 王丽君², 刘利伟²

- (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. 江西科技师范学院 离退休人员工作办公室, 南昌 330013)

摘 要: 在含硅酸钠的碱性基本溶液中, 研究植酸($C_6H_{18}O_{24}P_6$)浓度对溶液电导率的影响。采用四因素三水平正交实验, 研究环保型电解质如氢氧化钠($NaOH$)、硅酸钠($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$)、硼酸(H_3BO_3)、钨酸钠($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$)、铝酸钠($NaAlO_2$)和碳酸钠(Na_2CO_3)对溶液电导率的影响规律。结果表明: 随着植酸和硼酸浓度增加, 溶液电导率减小; 随着 $NaOH$ 、 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 、 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 、 Na_2CO_3 和 $NaAlO_2$ 浓度增加, 溶液电导率增大。

关键词: 镁合金; 微弧氧化; 电解质; 电导率

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Influence of environmentally friendly electrolytes on solution conductivity

ZHANG Rong-fa^{1,2}, LIAO Ai-di³, ZHANG Shu-fang^{1,2}, LI Ming-jie², SHI Xing-mei²,
WANG Hai-xia², JIA Zhi-xiang², WANG Li-jun², LIU Li-wei²

- (1. Jiangxi Key Laboratory of Surface Engineering, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China;
2. College of Material Science and Engineering, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China;
3. Office of Retirement, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China)

Abstract: In an alkaline basic solution containing sodium silicate, the influence of phytic acid ($C_6H_{18}O_{24}P_6$) concentration on the solution conductivity was studied. The influence regularities of environmentally friendly electrolytes, such as $NaOH$, $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$, H_3BO_3 , $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, $NaAlO_2$ and Na_2CO_3 , on the solution conductivity were systematically studied by the orthogonal experiment with four factors and three levels. The results show that the solution conductivity decreases with the increase of phytic acid and boric acid, but increases with the increase of $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$, $NaOH$, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, Na_2CO_3 and $NaAlO_2$ concentrations.

Key words: magnesium alloys; micro arc oxidation; electrolyte; conductivity

镁是地球上储量最丰富的元素之一, 可以说是取之不尽, 用之不竭^[1]。镁合金由于密度小、比强度高、导热导电性好, 同时易于加工成型, 成为现代汽车、电子、通讯等行业的首选材料^[1-2]。但镁合金耐蚀性和

耐磨性差, 制约了其广泛应用。微弧氧化是在阳极氧化基础上发展起来以改善镁合金表面性能的一种有效方法, 所用电解质组成和浓度决定溶液的电导率^[3-5]。环保型镁合金微弧氧化工艺使用的电解质绝大

部分为无机物,常用的有硅酸盐^[3-8]、硼酸盐^[8-9]、硼酸^[9]、铝酸盐^[6]、碳酸盐^[7]和钨酸盐^[5, 8]等。有机物较少用作微弧氧化的电解质,已报道的有含羟基、磺酸基、羧基和氨基等官能团的物质,如甘油^[8]和柠檬酸盐^[9]等。这些有机物仅作为添加剂加入到溶液中,主要组分还是无机物。植酸是从粮食等作物中提取的天然无毒有机磷酸化合物,广泛应用于工、农、食品、医药、日化 and 金属防腐等各个领域^[10]。最近植酸作为一种主要电解质已用于镁合金微弧氧化^[11-12],并且氧化膜耐蚀性优于硅酸钠氧化膜的^[12]。溶液电导率是微弧氧化时溶液体系的一个重要参量,与微弧氧化起弧电压、陶瓷层生长速度、陶瓷层微观形貌以及陶瓷层的耐蚀性有关^[13]。在开发环保型微弧氧化工艺时,明确各电解质对溶液电导率的影响规律并选择恰当的组分非常重要。虽然已测量了少数电解质对溶液电导率的影响^[3-5, 11-12],但电解质改变溶液电导率的作用大小未见系统研究。本文作者研究植酸浓度对溶液电导率的影响,并采用正交实验系统对比氢氧化钠、硅酸钠、硼酸、钨酸钠、铝酸钠和碳酸钠对溶液电导率的影响规律。

1 实验

首先在 1 g/L NaOH 和 5 g/L Na₂SiO₃·9H₂O 的基本溶液中,分别加入 1、2、3 和 4 g/L 植酸,测定植酸加入前、后溶液的电导率。然后采用四因素三水平正交实验研究氢氧化钠、硅酸钠、硼酸、钨酸钠、铝酸钠和碳酸钠对溶液电导率影响规律。实验所用植酸纯度不小于 70%,其余试剂为分析纯,溶液用蒸馏水配置。使用 Sartorius 电子天平(精度 0.01 mg)称量试剂质量,用 DDS-307 电导率仪测量溶液电导率。

2 结果与讨论

2.1 植酸对基本溶液电导率影响

在 1 g/L NaOH+5 g/L Na₂SiO₃·9H₂O 基本溶液中,分别加入不同浓度植酸,溶液电导率变化如图 1 所示(测量温度 18℃)。

由图 1 可见,随着植酸浓度增加,溶液电导率逐渐减小。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^[10]。作为一种多元强酸,植酸在水溶液中发生电离,电离方程为^[14]

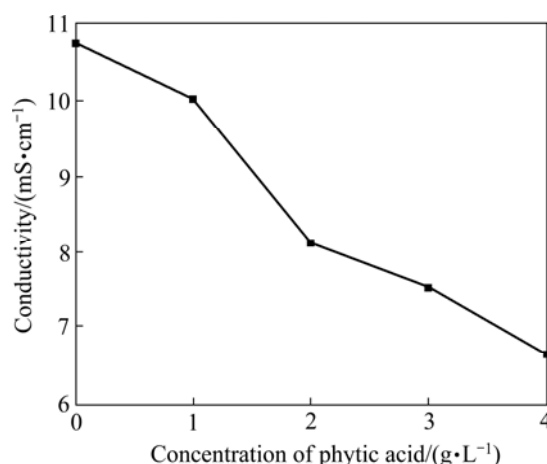
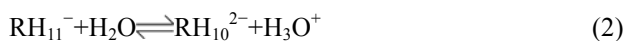


图 1 植酸浓度对溶液电导率影响

Fig.1 Influence of phytic acid concentration on solution conductivity in base solution containing 1 g/L NaOH and 5 g/L Na₂SiO₃·9H₂O



...



当植酸加入碱性基本溶液中, H₃O⁺ 可与基本溶液中的 OH⁻ 发生反应,生成水。加入植酸前,基本溶液中的阴离子为 SiO₃²⁻ 和 OH⁻。每加入一个植酸分子,溶液中就减少一个 OH⁻,增加一个植酸离子。由于植酸离子比 OH⁻ 大得多,在水溶液中移动速度慢,因此加入植酸后,溶液电导率减少。

表 1 植酸的电离常数与酸性^[10]

Table 1 Ionized constant and acidity of phytic acid^[10]

Ionized proton number	Ionized constant	pH
6 strongly ionized protons	1.8	4.5-5.0
2 weakly ionized protons	6.3	7.5-8.0
4 very weakly ionized protons	9.7	> 10

微弧氧化击穿电压与溶液电导率密切相关,且随电导率的增加而减小^[5, 15]。在基本溶液中加入植酸后,溶液电导率减少,因此微弧氧化时击穿电压升高,这与作者以前的实验结果相一致^[11]。

2.2 电解质对溶液电导率的影响

由于需研究的电解质有氢氧化钠、硅酸钠、硼酸、钨酸钠、铝酸钠和碳酸钠,因此本实验两次使用四因素三水平正交实验,分别研究它们对溶液电导率的影响。

先使用正交实验比较氢氧化钠、硅酸钠、硼酸和钨酸钠对溶液电导率影响。正交实验因素水平见表 2。

表 2 正交实验的各因素和水平

Table 2 Factors and levels of orthogonal experiment

Level	$c(\text{NaOH})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{H}_3\text{BO}_3)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$c(\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$
1	0.05	0.05	0.05	0.05
2	0.10	0.10	0.10	0.10
3	0.15	0.15	0.15	0.15

选择 $L_9(3^4)$ 正交实验表, 将各个因素依次放在正交表头的适当位置上^[16]。正交实验表以及实验结果见表 3。

正交实验数据分析使用直观分析法, 表 3 中 K_1 、 K_2 、 K_3 分别为各因素第一水平、第二水平和第三水平的电导率的加和值。 k_1 、 k_2 、 k_3 分别为各因素相应水平的平均值, 即将 K_1 、 K_2 、 K_3 的值除以 3。极差(R)为各因素相应水平的平均值 k_1 、 k_2 和 k_3 中最大值与最小值之差, 它的大小反应实验中各因素作用的大小, 极差大表明这个因素对指标的影响大, 通常为重要因素。从表 3 的试验结果可见, 影响溶液电导率的因素从大到小依次为 NaOH、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 H_3BO_3 。

表 3 电导率正交实验结果

Table 3 Results of orthogonal experiment about conductivity

L_9	A	B	C	D	Conductivity at 18 $^{\circ}\text{C}/(\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$
1	1	1	1	1	26.1
2	1	2	2	2	36.7
3	1	3	3	3	44.5
4	2	1	2	3	37.7
5	2	2	3	1	32.8
6	2	3	1	2	57.4
7	3	1	3	2	44.4
8	3	2	1	3	60.1
9	3	3	2	1	55.1
K_1	107.3	108.2	143.6	114.0	
K_2	127.9	129.6	129.5	138.5	
K_3	159.6	157.0	121.7	142.3	
k_1	35.8	36.1	47.9	38.0	
k_2	42.6	43.2	43.2	46.2	
k_3	53.2	52.3	40.6	47.4	
R	17.4	16.2	7.3	9.4	

A: $c(\text{NaOH})$; B: $c(\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O})$; C: $c(\text{H}_3\text{BO}_3)$; D: $c(\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O})$

以各因素的水平作横坐标, 指标的加和值为纵坐标, 可画出因素与指标关系图(见图 2)。从图 2 可见, 溶液电导率随 NaOH、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 浓度增加而增大, 但随 H_3BO_3 的增加而减小。

当电解质组分组合为 $\text{A}_3\text{B}_3\text{C}_1\text{D}_3$ 时, 即 NaOH 用量为 0.15 mol/L、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为 0.15 mol/L、 H_3BO_3 为 0.05 mol/L、 $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为 0.15 mol/L 时, 溶液电导率最大; 而当电解质组分组合为 $\text{A}_1\text{B}_1\text{C}_3\text{D}_1$ 时, 即 NaOH 用量为 0.05 mol/L、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为 0.05 mol/L、 H_3BO_3 为 0.15 mol/L、 $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为 0.05 mol/L 时, 溶液电导率最低。表 3 中没有以上两种组合, 因此还须按照 $\text{A}_3\text{B}_3\text{C}_1\text{D}_3$ 和 $\text{A}_1\text{B}_1\text{C}_3\text{D}_1$ 条件重新配置溶液, 并测量溶液电导率, 其结果见表 4, 表明以上 2 种组合得到的溶液电导率确实比表 3 中 9 种组合中的任一种组合电导率分别要大和小。

参照表 2, 同样使用正交实验比较 NaOH、 NaAlO_2 和 Na_2CO_3 对溶液电导率影响。正交实验因素水平以及实验结果分别见表 5 和 6。

从表 6 可见, 影响溶液电导率的因素从大到小依次为 NaOH、 Na_2CO_3 和 NaAlO_2 , 3 种组分取高水平时, 电导率就高; 取低水平时, 电导率就低。

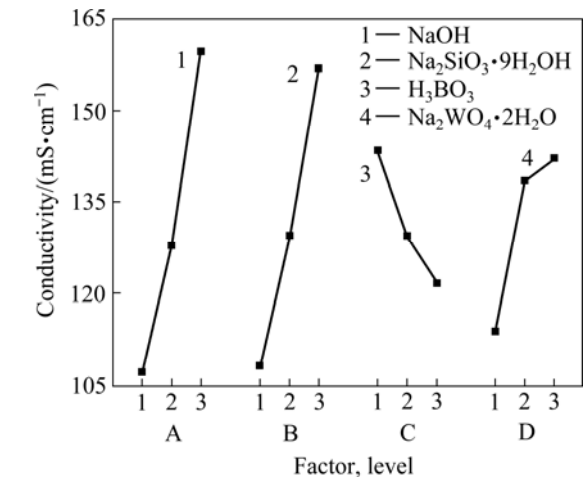


图 2 各因素对溶液电导率的影响

Fig.2 Effect of factors on electrolytic conductivity: (a) NaOH; (b) $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$; (c) H_3BO_3 ; (d) $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

表 4 最大和最小电导率时溶液组成

Table 4 Electrolyte compositions with maximum and minimum conductivities

$c(\text{NaOH})/$ (mol·L ⁻¹)	$c(\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O})/$ (mol·L ⁻¹)	$c(\text{H}_3\text{BO}_3)/$ (mol·L ⁻¹)	$c(\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O})/$ (mol·L ⁻¹)	Conductivity at 18 /(mS·cm ⁻¹)
0.15	0.15	0.05	0.15	65.8
0.05	0.05	0.15	0.05	17.5

表 5 正交实验的各因素和水平

Table 5 Factors and levels of orthogonal experiment

Level	$c(\text{NaOH})/$ (mol·L ⁻¹)	$c(\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O})/$ (mol·L ⁻¹)	$c(\text{H}_3\text{BO}_3)/$ (mol·L ⁻¹)
1	0.05	0.05	0.05
2	0.10	0.10	0.10
3	0.15	0.15	0.15

表 6 电导率正交实验结果

Table 6 Results of orthogonal experiment about conductivity

L ₉	A	B	C	D	Conductivity at 18 /(mS·cm ⁻¹)
1	1	1	1	1	22.4
2	1	2	2	2	31.5
3	1	3	3	3	39.4
4	2	1	2	3	36.8
5	2	2	3	1	44.7
6	2	3	1	2	38.9
7	3	1	3	2	49.6
8	3	2	1	3	43.6
9	3	3	2	1	51.1
K ₁	93.3	108.8	104.9	118.2	
K ₂	120.4	119.8	119.4	120.0	
K ₃	144.3	129.4	133.7	119.8	
k ₁	31.1	36.3	35.0	39.4	
k ₂	40.1	39.9	39.8	40.0	
k ₃	48.1	43.1	44.6	39.9	
R	17.0	6.8	9.6	0.6	

微弧氧化是在水溶液中进行的，溶液电导率对氧化过程以及氧化膜性能影响很大。首先，电导率与击穿电压(U_B)有关。微弧氧化膜依靠火花放电形成，火花放电产生的原因是施加的工作电压高于电解液的击穿电压。击穿电压与溶液电阻率(ρ)的经验公式为^[15]

$$U_B=a_B+b_B\lg \rho$$

(3)

式中：对一定的金属和电解液组成来说， a_B 和 b_B 为常数。

电导率是电阻率的倒数，根据式(3)可知，击穿电压随溶液电导率的增加而减小。若溶液的电导率很大，则击穿电压很低，所能使用的工作电压相应很低；相反地，若溶液电导率很小，则击穿电压很大，工作电压也很高，此时工作电压也可能高于电源额定电压，导致氧化被迫停止，电极表面未能生成完整的阳极氧化膜层^[17]。

其次，溶液电导率决定氧化膜性能。对于微弧氧化这样一个体系，溶液和陶瓷层可看作是串联在该电路系统中的两个负荷^[13]。因此，溶液电导率越大，陶瓷层的生长速度也越快，氧化膜表面的微孔孔径越大，陶瓷层的耐蚀性降低^[13]。

电导率与溶液中离子数目的多少和离子本身活动能力的大小有关^[18]。在本实验中，不同电解质 3 个水平的量相同。对于以上 7 种电解质，可以分为 3 类：1) 氢氧化钠、硅酸钠、碳酸钠和钨酸钠为一类，它们为碱性且是强电解质。当这些电解质加入到基本溶液中，溶液电导率随加入量的增加而增大，且对溶液电导率影响大。2) 植酸和硼酸为一类，它们呈酸性。植酸呈强酸性，而硼酸是一元弱酸，它的酸性是由于它是缺电子原子，加合了来自水分子中的 OH⁻ 而释出 H⁺。当这两种电解质加入到碱性基本溶液中，由于发生酸碱中和反应，溶液电导率随其浓度的增加而减少。另外，H₃BO₃ 是弱酸，因此其影响效果比 NaOH、Na₂SiO₃·9H₂O 和 Na₂WO₄·2H₂O 的小。3) 铝酸钠为一类，它是弱电解质，实际上溶液中并不存在铝酸根离子，铝酸盐是氢氧化铝溶于碱生成的络合物，溶液中大量存在的是络离子[Al(OH)₄]⁻或[Al_n(OH)_{4n+2}]⁽ⁿ⁺²⁾⁻^[19-20]。因此，当铝酸钠含量增加时，溶液电导率并没有大幅度增加^[20]，对溶液电导率影响因素小。以上有关电解质对溶液电导率影响的规律，可为设计镁合金微弧氧化工艺提供重要的试验依据。在选择添加的组分时，既要考虑其对氧化膜性能的影响，同时又要兼顾各组分之间的相互作用，使溶液电导率保持在一个合适的范围，从而获得恰当的微弧氧化工艺。

3 结论

1) 氢氧化钠、硅酸钠、碳酸钠和钨酸钠呈碱性, 且是强电解质, 它们对溶液电导率影响大, 且溶液电导率随加入量的增加而升高。

2) 植酸和硼酸呈酸性, 将其加入到碱性基本溶液中, 溶液电导率随其浓度的增加而下降。

3) 铝酸钠是弱电解质, 当铝酸钠含量增加时, 溶液电导率并没有大幅度增加。

REFERENCES

- [1] 师昌绪, 李恒德, 王淀佐, 李依依, 左铁镭. 加速我国金属镁工业发展的建议[J]. 材料导报, 2001, 15(4): 5-7.
SHI Chang-xu, LI Heng-de, WANG Dian-zuo, LI Yi-yi, ZUO Tie-yong. A proposal on accelerating development of metallic magnesium industry in China[J]. Material Review, 2001, 15(4): 5-7.
- [2] TSAI H K, LIAO C C, CHEN F K. Die design for stamping a notebook case with magnesium alloy sheets[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 201: 247-251.
- [3] LI W P, ZHU L Q, LIU H C. Effects of silicate concentration on anodic films formed on AZ91D magnesium alloy in solution containing silica sol[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201: 2505-2511.
- [4] LIANG J, HU L T, HAO J C. Characterization of microarc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes[J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 4490-4496.
- [5] DING Jun, LIANG Jun, HU Li-tian, HAO Jing-cheng, XUE Qun-ji. Effects of sodium tungstate on characteristics of microarc oxidation coatings formed on magnesium alloy in silicate-KOH electrolyte[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17: 244-249.
- [6] GHASEMI A, RAJA V S, BLAWERT C, DIETZEL W, KAINER K U. The role of anions in the formation and corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204: 1469-1478.
- [7] ZHANG Y J, YAN C W, WANG F H, LOU H Y, CAO C N. Study on the environmentally friendly anodizing of AZ91D magnesium alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2002, 161: 36-43.
- [8] WU D, LIU X D, LU K, ZHANG Y P, WANG H. Influence of $C_3H_8O_3$ in the electrolyte on characteristics and corrosion resistance of the microarc oxidation coatings formed on AZ91D magnesium alloy surface[J]. Applied Surface Science, 2009, 255: 7115-7120.
- [9] WU C S, ZHANG Z, CAO F H, ZHANG L J, ZHANG J Q, CAO C N. Study on the anodizing of AZ31 magnesium alloys in alkaline borate solutions[J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 3893-3898.
- [10] 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.
ZHU Qun-ying, LIU Jie. A multifunctional green food additive—phytic acid[J]. Grain Processing, 2004, 6: 57-61.
- [11] ZHANG R F, ZHANG S F, DUO S W. Influence of phytic acid concentration on coating properties obtained by MAO treatment on magnesium alloys[J]. Applied Surface Science, 2009, 255: 7893-7897.
- [12] ZHANG R F, XIONG G Y, HU C Y. Comparison of coating properties obtained by MAO on magnesium alloys in silicate and phytic acid electrolytes[J]. Current Applied Physics, 2010, 10: 255-259.
- [13] 蒋百灵, 张先锋. 不同电导率溶液中镁合金微弧氧化陶瓷层的生长规律及耐蚀性[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(3): 393-396.
JIANG Bai-ling, ZHANG Xian-feng. Growth rhythm and corrosion resistance of ceramic coatings formed by micro-arc oxidation on magnesium alloys in different conductivity solutions[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(3): 393-396.
- [14] 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.
- [15] BURGER F J, WU J C. Dielectric breakdown in electrolytic capacitors[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1971, 118: 2039-2042.
- [16] 栾军. 试验设计的技术与方法[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1987: 12.
LUAN Jun. The technology and method of experiment design[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 1987: 12.
- [17] 陈昌华, 刘晓烈, 孙立喜, 潘辉. 电解液浓度对镁合金阳极氧化膜层硬度的影响[J]. 西华大学学报: 自然科学版, 2008, 27(2): 86-88.
CHEN Chang-hua, LIU Xiao-lie, SUN Li-xi, PAN Hui. Effect of electrolyte concentrations on anode film's hardness for magnesium alloy[J]. Journal of Xihua University: Natural Science, 2008, 27(2): 86-88.
- [18] 梁英教. 物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983: 287.
LIANG Ying-jiao. Physical chemistry[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983: 287.
- [19] YEROKHIN A L, LEYLAND A, MATTHEWS A. Kinetic aspects of aluminium titanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation[J]. Applied Surface Science, 2002, 200: 172-184.
- [20] 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.

(编辑 李艳红)