

镁合金阴极电泳动力学研究

吴超云^{1,2}, 张津¹

(1. 北京科技大学 腐蚀磨蚀与表面技术实验室, 北京 100083;

2. 中国航天标准化与产品保证研究院, 北京 100071)

[摘要] 通过分析传统阴极电泳动力学公式, 结合镁合金特点分析及理论研究, 对传统公式进行修正。采用 AZ31 镁合金进行阴极电泳动力学研究, 经试验验证, 公式的推算具有合理性和正确性, 并最终得出镁合金阴极电泳动力学公式 $3.6 \times 10^{11} \delta^2 + 4.77 \times 10^5 \delta = t$ (δ 为厚度; t 为时间, 且 $t < 3$ min), 为指导镁合金阴极电泳涂层的制备提供了理论依据。

[关键词] 镁合金; 阴极电泳; 涂层; 动力学

[中图分类号] TQ630.6

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)04-0115-04

Kinetics of Cathode Electrodeposited Coating on Magnesium Alloy

WU Chao-yun^{1,2}, ZHANG Jin¹

(1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. China Academy of Aerospace Standardization and Product Assurance, Beijing 100071, China)

[Abstract] The traditional cathode electrophoresis kinetic equation was revised, combined with the analysis and theoretical studies of the characteristics of magnesium alloy. A revised kinetic equation ($3.6 \times 10^{11} \delta^2 + 4.77 \times 10^5 \delta = t$) of a typical magnesium alloy AZ31 was obtained by the experimental verification for their rationality and validity, which provided a theoretical guidance for the preparation of electrodeposited coating on magnesium alloy.

[Key words] magnesium alloy; cathode electrophoresis; coating; kinetics

镁合金具有比重小、比强度高、电磁屏蔽性能优异等特点, 近年来在汽车、摩托车、电子等领域得到广泛的应用。然而, 镁合金电极电位较低, 且在潮湿环境下易形成疏松的氧化膜, 该疏松氧化膜对基体没有好的防护作用, 这严重制约了镁合金的工业应用, 因此镁合金表面需进行一定的表面处理。

阴极电泳是提高钢铁耐腐蚀性最常用的技术之一, 其工业化管理相对成熟, 但该技术应用于镁合金相对较少, 其电泳动力学机理的研究鲜有报道。文中在传统阴极电泳动力学的基础上, 根据镁合金的特点, 采用实验方法对传统动力学模型进行了修正, 为镁合金阴极电泳的工业化应用提供一定参考。

1 阴极电泳动力学增长机理

阴极电沉积是非常复杂的电化学反应, Begona Ferrari^[1]总结了七种沉积质量随时间变化的模型, 其中大多数模型是无机溶胶的电沉积。早在 20 世纪 80

年代, 阴极电泳沉积有机漆膜技术就得到迅速发展, 相关的动力学增长模型也建立起来。Percy E. Pierce^[2]系统地研究了阴极电沉积过程的物理化学作用, 认为带正电荷的树脂胶粒在电场作用下向阴极泳动, 同时在阴极附近电解水产生 OH^- 而使其界面层 pH 升高, 当 pH 达到 12 时, 树脂胶粒与 OH^- 结合而形成树脂涂层^[3-7], 见反应式(1)和(2)。



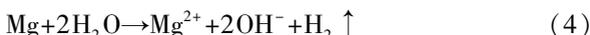
在胶体粒子向阴极泳动的过程中, 存在以下关系式:

$$m = C_s u_{\text{滴}} SEt \quad (3)$$

式中: m 为胶体沉积质量, 单位 g; C_s 为胶体粒子浓度, 单位 g/m^3 ; $u_{\text{滴}}$ 为电泳淌度, 单位 $\text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$; S 为胶体沉积面积, 单位 m^2 ; E 为电解液中的电场强度, 单位 V/m ; t 为沉积时间, 单位 s。

Percy E. Pierce^[2]认为阴极表面产生的 OH^- 需达到一定浓度时, 胶体粒子才开始发生沉积, 故存在一个

临界的 OH^- 浓度 $c(\text{OH}^-)$, 即需通电一段时间 τ (称为诱导时间) 之后, 胶体粒子才开始沉积。Acamovic N. M. [8] 研究表明, 在外加恒电压 250 V 时, 钢基表面电沉积诱导时间 τ 为 0.1 ~ 0.4 s。但是 Song Guangling [9-10] 认为镁合金不同于其它材料, 在溶液中, 其表面极易发生如(4)式所示的化学反应, 从而使表面 pH 值增大, 甚至可以使得胶体粒子在没有外加电流或电压的情况下发生沉积反应。由此可见, 在恒定外压下, 胶体粒子发生沉积的诱导时间可以忽略不计 [11-12]。



在恒定外压下, 膜层增长符合以下基本等式:

$$\frac{d\delta}{dt} = cJ \quad (5)$$

式中: δ 为膜层厚度, 单位 m; $\frac{d\delta}{dt}$ 为膜层增长速率,

单位 m/s; c 为库伦效率, 单位 g/C。假设膜层电流密度与电压符合欧姆定律, 即:

$$J = \frac{\sigma_F U}{\delta} \quad (6)$$

式中: σ_F 为膜层电导率, 单位 S/m 或 $1/(\Omega \cdot \text{m})$; U 为外加电压, 单位 V。将(6)式代入(5)式得:

$$\delta \frac{d\delta}{dt} = c\sigma_F U \quad (7)$$

由于 c, σ_F 和 U 均为常数, 且诱导沉积时间可以忽略, 因此得出:

$$\delta = c\sigma_F U t^{1/2} \quad (8)$$

可见, 膜层厚度与时间平方根呈线性关系。

不过, 上述膜层的生长公式是在假设(5)、(6)式成立的前提下得出的。假设在膜层的生长过程中, 其两端电压为外加电压, 通过电泳过程的等效电路示意图(图1)可知, 膜层两端电阻相当于滑移电阻 R_f , 随着电泳过程的不断进行, 膜层厚度增加, R_f 增加, 从而膜层两端电压 V 也逐渐变大, 因此有必要对假设的(6)式进行修正处理, 分析等效电路可得膜层两端电压:

$$V = U - IR_s \quad (9)$$

式中: I 为总电流(单位 A), 且 $I = JS$, S 为试样面积(单位 m^2); R_s 为溶液电阻, 单位 Ω , 是一常数。联合(9)式可得:

$$J = \frac{\sigma_F U}{\delta + R_s \sigma_F S} \quad (10)$$

由于 σ_F, U, R_s 和 S 均为常数, 故令 $a = \sigma_F U, b = SR_s \sigma_F$, a 和 b 也为常数。则等式(10)可以简化为:

$$J = \frac{a}{\delta + b} \quad (11)$$

将(11)式代入(5)式可得:

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{ca}{\delta + b} \quad (12)$$

其边界条件为: $t=0, \delta=0$ 。解等式(12)可得:

$$\delta^2 + b\delta = act \quad (13)$$

解等式(13)可得:

$$\delta = \sqrt{act + \frac{b^2}{4}} - \frac{b}{2} \quad (14)$$

(14)式即为电泳过程中的膜层增长动力学公式。

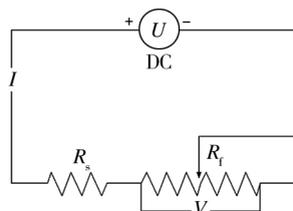


图1 电泳过程等效电路示意图

Fig. 1 Equivalent circuit sketch of electrophoretic process

2 模型分析与试验验证

为分析和验证上述阴极电泳动力学模型, 采用应用较为广泛的 AZ31 镁合金板进行阴极电泳。将镁板材加工成 150 mm × 70 mm × 1 mm 的试样, 作为阴极电泳的阴极, 不锈钢片作为阳极, 两极间距为 15 cm, 电泳前进行除油去氧化皮处理。电泳电压为 100 ~ 120 V, 槽液温度控制在 28 ~ 32 °C, 电泳液选用 E 型环氧树脂改性聚酰胺树脂电泳漆, 电导率为 0.12 S/m。记录不同电泳时刻的电流密度、涂层厚度及涂层质量, 为确保试验数据可靠, 每组试验重复 5 次, 去掉最高和最低值后取其平均值。

图2为电泳过程中实测的电流密度与时间的关系曲线。可以看出, 在沉积初期, 电流密度非常大, 之后急速下降, 大约 150 s 后, 电流密度基本保持一定。沉积初期, 试样表面电阻值比较小, 故电流密度较大。随后有机膜层不断沉积在镁合金基体上, 试样表面电阻值增大, 电流密度下降。当膜层厚度停止增长或增长非常缓慢时, 电流密度则变化不大, 维持在大约 0.6 mA/cm², 此时的电流密度为溶解电流密度 [13-15]。由

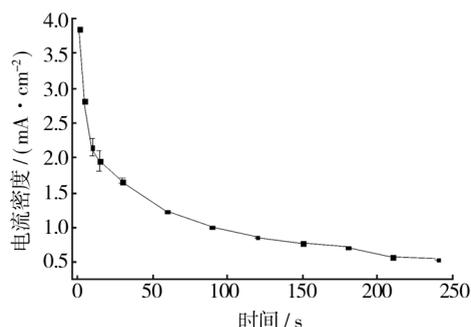


图2 电流密度与沉积时间的关系

Fig. 2 Plot of current density and deposition time

此可知, 镁合金电泳过程通常在前 3 min 内属于有效电泳过程, 之后延长电泳时间, 电泳膜层厚度基本保持不变。

结合等式(11)和(13)可得:

$$\frac{a}{J^2} - \frac{b}{J} = ct \quad (15)$$

将图 2 转换坐标, 并将参数的单位标准化, 可得时间与沉积电流密度倒数的关系, 如图 3 所示。采用等式(15)拟合后, 效果良好, 可以得出沉积电流密度与时间的关系式:

$$\frac{6540}{J^2} - \frac{64}{J} = t \quad (16)$$

结合等式(15)与(16), 可以得出:

$$a/b = 102.2 \quad (17)$$

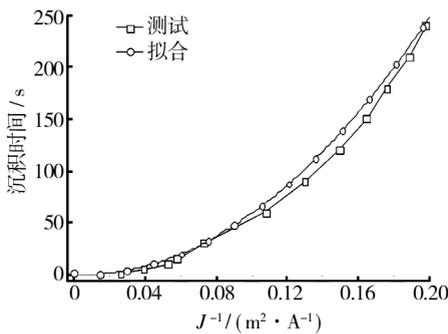


图 3 电流密度倒数与沉积时间的关系

Fig. 3 Relationship reciprocal of current density and deposition time

采用实际试验参数计算与拟合所得的 a/b 值来验证修正后公式的正确性。试验中采用的外加恒定电压 U 为 120 V, 电泳漆电导率(即溶液电导率) $\sigma_s = 0.12$ S/m, 则 $a = 120\sigma_F$, $b = SR_s\sigma_F = S \frac{L}{\sigma_s S} \sigma_F = \frac{L\sigma_F}{\sigma_s}$ (L 为极间距, 约 0.15 m), 可得 $b = 1.25\sigma_F$, 因此 $a/b = 96$ 。这与公式拟合结果 $a/b = 102.2$ 非常接近, 由此可见, 公式的推算具有合理性和正确性。

公式(10)可以转换为膜层厚度与电流密度倒数的关系式:

$$\delta = \frac{\sigma_F U}{J} - R_s \sigma_F S \quad (18)$$

可见, 厚度与电流密度倒数呈线性关系, 且根据线性函数的斜率 k , 可以得出膜层电导率 σ_F 。图 4 为实验所得膜层厚度与电流密度倒数的关系曲线。由图可见, 曲线呈线性状, 这与上述分析一致。经拟合, 直线斜率为 1.345×10^{-4} , 即 $a = 1.345 \times 10^{-4}$, 因此 $\sigma_F = 1.12 \times 10^{-6}$ S/m, 同时还可以得出 $b = 1.32 \times 10^{-6}$, $c = 2.06 \times 10^{-8}$ m³/C。

通过以上的数值可以得到镁合金涂层增长的动力学方程:

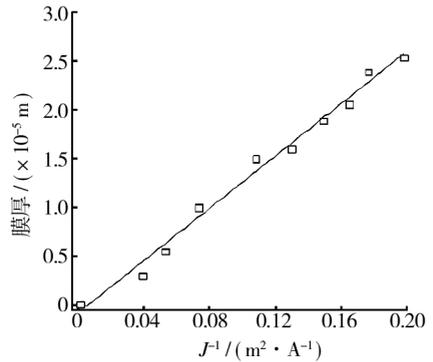


图 4 膜层厚度与电流密度倒数的关系

Fig. 4 Relationship between coating thickness and reciprocal of current density

$$3.6 \times 10^{11} \delta^2 + 4.77 \times 10^5 \delta = t \quad (19)$$

从图 2 可知, 电泳至一定时间后, 电流密度趋近于某一恒定值, 此时电泳已经达到平衡, 电泳时间 t 无限增长时, 涂层厚度不可能无限增加, 因此公式(19)的适用范围为电泳时间 $t < 3$ min。

3 结论

针对镁合金阴极电泳过程, 通过理论分析对传统电泳动力学公式进行了修正, 获得了镁合金涂层增长动力学方程, 即 $3.6 \times 10^{11} \delta^2 + 4.77 \times 10^5 \delta = t$ 。镁合金阴极电泳一定时间后, 电流密度趋于平衡, 达到一恒定值。在达到恒定前, 可以用该动力学方程根据电泳时间预测涂层厚度。

[参 考 文 献]

- [1] FERRARI B, MORENO R. EPD Kinetics: A Review [J]. J Eur Ceram Soc, 2010, 30(5): 1069—1078.
- [2] PIERCE P E. The Physical Chemistry of the Cathodic Electrodeposition Process [J]. J Coat Technol, 1980, 53(672): 52—67.
- [3] 蒋永锋, 杨华山, 包晔峰, 等. 镁合金微弧氧化陶瓷层表面的电泳成膜机理 [J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(7): 1562—1569.
- [4] FRITZ B, HARALD G. Potentiodynamic Electrodeposition of Paint [J]. J Appl Electrochem, 1985, 15: 825—836.
- [5] 苏鹏, 杜翠薇, 李晓刚, 等. AZ63 镁合金牺牲阳极的研究进展 [J]. 装备环境工程, 2009, 4(3): 101—106.
- [6] WU C Y, ZHANG J. Corrosion Protection of Mg Alloys by Cathodic Electrodeposition Coating Pretreated with Silane [J]. J Coat Technol Res, 2010, 7(6): 727—735.
- [7] ZHANG J, WU C Y. Corrosion Protection Behavior of AZ31

- Mg Alloy with Cathodic Electrophoretic Coating Pretreated by Silane[J]. Prog Org Coat, 2009, 66(4): 387—392.
- [8] ACAMOVIC N M, DRAZIC D M, MISKOVIC-STANKOVIC V B. Influence of Substrate on the Formation and Growth Kinetics of Cathodic Electrocoat Paint [J]. Prog Org Coat, 1995, 25(3): 293—307.
- [9] SONG G L. "Electroless" E-Coating: An Innovative Surface Treatment for Magnesium Alloys[J]. Electrochem Solid-state Lett, 2009, 12(10): 77—79.
- [10] SONG G L. "Electroless" Deposition of a Pre-film of Electrophoresis Coating and Its Corrosion Resistance on a Mg Alloy [J]. Electrochim Acta, 2010, 55(7): 2258—2268.
- [11] MISKOVIC S V B, DRAZIC D M, TEODOROVIC M J. Electrolyte Penetration Through Epoxy Coatings Electrodeposited on Steel[J]. Corros Sci, 1995, 37(2): 241—252.
- [12] CIOU S J, FUNG K Z, CHIANG K W. The Mathematical Expression for Kinetics of Electrophoretic Deposition and the Effects of Applied Voltage [J]. J Power Sources, 2007, 172: 358—362.
- [13] PIERCE P E. The Physical Chemistry of the Cathodic Electrodeposition Process [J]. J Coat Technol, 1981, 53(672): 52—67.
- [14] FURUNO N, KAWAI H, OYABU Y. Mechanism of Film Formation by the Electrodeposition Coating [J]. J Col Interf Sci, 1976, 55(2): 297—304.
- [15] ONO S. Surface Phenomena and Protective Film Growth on Magnesium and Magnesium Alloys [J]. Metallurgical Science and Technology, 1998, 16: 91—104.

(上接第 78 页)

[参 考 文 献]

- [1] 龙伟民. 焊接速查手册[M]. 郑州:河南科学技术出版社, 2012:248—250.
- [2] SUI Fang-fei, LONG Wei-min, LIU Sheng-xin, et al. Effect of Calcium on the Microstructure and Mechanical Properties of Brazed Joint Using Ag-Cu-Zn Brazing Filler Metal [J]. Materials and Design, 2013, 46: 605—608.
- [3] 王星星, 龙伟民, 马佳, 等. 几种新技术在钎焊连接中的应用 [J]. 焊接, 2013(1): 28—31.
- [4] 王星星, 龙伟民, 裴夤峯, 等. 异种材料超声波钎焊连接的研究现状 [J]. 焊接技术, 2013, 42(6): 1—6.
- [5] CHEN Hong-sheng, FENG Ke-qin, WEI Shi-feng, et al. Microstructure and Properties of WC-Co/3Cr13 Joints Brazed Using Ni Electroplated Interlayer [J]. Int Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, 33: 70—74.
- [6] ALHAZAA A N, KHAN T I. Diffusion Bonding of Al7075 to Ti-6Al-4V Using Cu Coatings and Sn-3.6Ag-1Cu Interlayers [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 494: 351—358.
- [7] 张永清, 任家烈, 赵彭生. 陶瓷表面复合电镀 Ni-Ti 改性及其钎焊性 [J]. 材料科学与工艺, 2005, 13(3): 291—293.
- [8] 王星星, 龙伟民, 裴夤峯, 等. BA_g45CuZn 钎料表面化学镀锡的研究 [J]. 表面技术, 2013, 42(3): 56—58.
- [9] 张三元, 张磊. 电镀层均匀性和镀液稳定性——问题与对策 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 45—48, 151—158.
- [10] 刘伟, 常立民, 段小月. 超声波对电沉积 Ni-Al₂O₃ 复合镀层耐磨性的影响 [J]. 表面技术, 2009, 38(5): 29—31.
- [11] 张著, 郭忠诚, 龙晋明, 等. 电流密度对甲基磺酸盐电沉积亚光锡的影响 [J]. 材料工程, 2012(4): 76—81.

(上接第 103 页)

- [43] CAO T, WU Z S, LIANG C. Research of Coating BaAl₁₂O₁₉: Mn²⁺ Phosphors with MgF₂ [J]. Chin J Electron Device, 2008, 31(1): 229—232.
- [44] 董岩, 蒋建清, 梁超, 等. 氧化铝包膜荧光粉及其膜包覆方法: 中国, CN1667081A [P]. 2005-09-14.
- [45] 梁超, 蒋建清, 董岩, 等. 氧化镁包膜荧光粉及其包膜方法: 中国, CN1664051A [P]. 2005-09-07.
- [46] YANG H, WANG X J, DUAN G H, et al. Luminescent Properties of BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ Phosphors Modified with MgF₂ [J]. Mater Lett, 2004, 58: 2374.
- [47] CHEN Z, YAN Y W, LIU J M, et al. Microstructure and Luminescence of Surface-coated Nano BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ Blue Phosphor [J]. J Alloys Compd, 2009, 478(1/2): 679—683.
- [48] ZHU Hong-yang, YANG Hai-bin, FU Wu-you, et al. The Improvement of Thermal Stability of BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ Coated with MgO [J]. Materials Letters, 2008, 62(4/5): 784—786.
- [49] JEONG Young Kyu, KIM Hyug-jong, KIM Hee Gyu, et al. Luminescent Properties of BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ Blue Phosphor Grown with SiO₂ Using Atomic Layer Deposition [J]. Current Applied Physics, 2009, 9(3): 249—251.