

压铸镁合金无铬转化的工艺探讨

宋东福¹, 龙思远¹, 曹凤红¹, 张心灵¹, 林伟鸿²

(1. 重庆大学, 重庆 400030; 2. 东莞宜安电器制品有限公司, 东莞 523662)

[摘要] 为了改善镁合金无铬转化膜耐蚀性能, 采用正交试验法确定压铸镁合金无铬转化的优化处理工艺, 讨论了工艺参数对转化膜性能的影响机制, 并通过 SEM, EDS, XRD 等方法分析了优化工艺转化膜的微观形貌、化学成分和相组成。研究表明: 当 A 剂 80 g/L; B 剂 2 g/L; C 剂 1 g/L 时转化膜的耐蚀性能最佳; 在优化工艺条件下, 转化膜由底层、致密的中间层以及由大量的宽度为 1~3 μm 纵横交错的“裂纹”所分割成的小岛表层组成。表面成分由 Mg, Al, O, P 及少量的 Ca 和 V 元素组成, 物相则主要由 Mg, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 及不定形相组成。

[关键词] 镁合金; 无铬转化膜; 耐蚀性; 工艺优化

[中图分类号] TG292

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)02-0070-04

Process Discussion of Chrome-free Conversion on Die Casting Magnesium Alloy

SONG Dong-fu¹, LONG Si-yuan¹, CAO Feng-hong¹, ZHANG Xin-ling¹, LIN Wei-hong²

(1. Chongqing University, Chongqing 400045, China;

2. Dongguan E-ande Electrical Products Co Ltd, Dongguan 523662, China)

[Abstract] In order to improve corrosion resistance of chrome-free conversion films on magnesium alloys, the process parameters of chrome-free conversion on die casting magnesium alloy had been optimized by orthogonal experiment. The effects of process parameters on properties of conversion film were discussed, and the morphology, chemical composition and phase structure were analyzed by SEM, EDS, XRD. The results show that the optimum corrosion resistance of films is acquired when the conversion solution concentration is as follows: 80 "cracks" with 1~3 μm width. Furthermore, the chemical composition of film surface consists of Mg, Al, O and P, as well as a small amount of Ca and V, while the phases compose of Mg, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ and amorphous phase.

[Key words] magnesium alloy; chrome-free conversion film; corrosion resistance; process optimization

镁合金具有比强度和比刚度高、铸造性能好、电屏蔽和阻尼性能优异及可回收利用等特点而被广泛地应用于航空航天、汽车摩托车、工具、电子通讯、光学仪器、计算机制造等领域^[1-3]。但镁合金耐蚀性差的缺点制约了镁合金应用领域的拓展^[4]。为了改善镁合金表面的耐蚀性能, 许多防护处理方法相继被开发出来, 如化学转化、阳极氧化、微弧氧化、金属覆层、气相沉积以及有机涂层等^[5-8]。其中化学转化法具有工艺简单、成本低廉、不受工件形状和尺寸的影响以及与有机涂层结合力强等优点^[5,9-10]而备受人们的青睐。化学转化法主要分铬酸盐转化法和无铬转化法 2 种。铬酸盐转化以美国的 DOW 公司开发的一系列处理液为代表^[11], 具有工艺成熟, 所得转化膜性能优良, 但处理液中含有毒的 Cr 离子, 对人体和环境有极大的危害^[12],

阻碍了其应用; 无铬转化主要以磷酸盐系转化为代表, 高锰酸盐、钼酸盐、锡酸盐、钴酸盐等系转化液的研究也有报道^[13-15]。无铬转化膜的性能虽不及铬转化膜, 但由于技术的环境友好性而成为当今研究的热点。本文利用正交试验方法优化了一种镁合金无铬转化的处理工艺, 以获得耐蚀性能良好、膜厚适中的转化膜, 并分析了在优化工艺条件下转化膜的微观形貌、化学成分及物相组成。

1 试验

1.1 试样制备

试验材料采用 AZ91D 压铸镁合金片, 规格为 80

[收稿日期] 2010-01-30; **[修订日期]** 2010-03-02

[基金项目] 广东省教育部产学研结合项目(2009B090300319); 重庆市科技攻关项目(CSTC 2009AB4010)

[作者简介] 宋东福(1984—), 男, 江西人, 硕士研究生, 主攻材料腐蚀和防护。

mm×50 mm×2 mm。试样经 120[#],400[#] 砂纸打磨打磨后进行表面的脱脂、表面调整,最后进行无铬转化处理。具体流程为:试样→打磨→除油脱脂→水洗→表调→超声波清洗→水洗→无铬转化处理→水洗两遍→干燥。

转化液采用深圳某科技公司生产的镁合金专用无铬环保转化液,它主要由 3 种组分组成,即含 H₂PO₄⁻ 的主成膜剂 A、含 VO₃⁻ 的助剂 B 以及含 NO₂⁻ 添加剂 C。本文拟采用正交实验法确定无铬转化的优化处理工艺,根据相关技术资料选择试验的因素和水平见表 1。

表 1 正交试验因素水平

Tab.1 Factors and levels of orthogonal test

因素	A	B	C	D
	/(g·L ⁻¹)	/(g·L ⁻¹)	/(g·L ⁻¹)	/min
1	80	1	0.5	1
2	100	1.5	1	3
3	120	2	1.5	5

将正交试验得到 9 种试样分 2 组,其中 1 组进行膜厚测试,另 1 组则后续涂装一层厚度约为 25 μm 的丙烯酸树脂,然后测试后续有机涂层的结合力及耐腐蚀性能,以表征转化膜耐蚀性能的差异。

1.2 性能检测

转化膜的厚度采用 TT 260 涡流测厚仪测量,试样正反两面各测 5 次,取平均值。转化膜后续有机涂层结合力试验参照 GB/T 9286-1998《色漆和清漆 漆膜的划格试验》;转化膜后续涂层耐蚀性能试验参照 GB/T 1771-1991《色漆和清漆 耐中性盐性能的测定》,本试验需在涂层表面划痕,以 48 h 盐雾测试后涂层表面痕的腐蚀扩展宽度来对比转化膜的耐蚀性,扩展宽度越小,其耐蚀性能越好。

用 Tescan Vega II 扫描电子显微镜观察分析转化膜的微观形貌,转化膜的化学成份由扫描电镜附带的 EDS 测试仪测试与分析;表面物相组成由 XRD-6000 型 X 射线衍射仪测试。

2 试验结果与分析讨论

2.1 正交试验极差分析

表 2 是无铬转化正交试验的结果,包括无铬转化膜厚度、后续有机涂层附着力及划痕腐蚀扩展宽度。

用极差分析法对正交试验结果进行分析,分析结果见表 3。

表 3 中 K₁,K₂ 和 K₃ 分别表示各因素在水平 1、2、3 下所对应的指标的总和,k₁,k₂ 和 k₃ 则为其平均

表 2 正交试验结果

Tab.2 Results of orthogonal test

编号	膜层厚度	附着力测试	扩展宽度
	/μm	/级	/mm
1	0.5	1	0.72
2	0.9	1	0.54
3	1.3	1	0.15
4	3.0	1	0
5	1.4	1	1.25
6	0.8	1	0.40
7	1.3	1	0.82
8	2.7	1	0.44
9	0.5	1	0.56

表 3 试验结果极差分析表

Tab.3 Range analysis of test results

指标	膜厚/μm				划痕盐雾测试/mm			
	A	B	C	D	A	B	C	D
K ₁	2.7	4.8	4.0	2.4	1.41	1.54	1.94	2.53
K ₂	5.2	5.0	4.4	3.0	1.65	2.23	0.98	1.76
K ₃	4.5	2.6	4.0	7.0	1.82	1.11	1.96	0.59
k ₁	0.9	1.6	1.3	0.8	0.37	0.51	0.65	0.84
k ₂	1.7	1.7	1.5	1	0.53	0.74	0.33	0.55
k ₃	1.5	0.9	1.3	2.3	0.61	0.37	0.65	0.20
R	0.8	0.8	0.2	1.5	0.24	0.37	0.32	0.64

值。R 为极差,表示各水平平均指标的最大值与最小值之间的差值,反映了该因素对性能指标的影响程度大小。在同一性能中,极差越大表明该因素对性能的影响越大。

根据表 3 中工艺参数对转化膜性能的 R 值情况,可以得到工艺参数水平对转化膜性能的影响程度。由表 3 可见,处理时间对转化膜的厚度影响最为显著,极差 R 达到 1.5;因素 A、B 的极差值均为 0.8,为 D 因素的 50%左右,影响程度相对较小;因素 C 的极差值是最小的,仅为最大值的 13%,影响最小。因此,各因素对膜厚影响度顺序为 D>A≈B>>C。

在相同后续涂装工艺条件下,各个工艺条件下有机涂层对转化膜的附着良好,其附着力均能到达 1 级以上,因此本试验中处理工艺后续有机涂层附着力的影响程度不明显;而处理工艺对转化膜后续有机涂层的耐蚀性能却影响显著。由表 3 中的数据分析得知,处理时间的极差值最大为 0.64,其余因素均在 0.3 左右,为最值的 50%,影响系数相对较小。因此,处理工艺对转化膜耐蚀性影响度顺序为 D>B>C>A。

2.2 转化工艺对无铬转化膜性能的影响

对表 3 中转化膜及后续涂层性能数据进行分析,得到处理工艺对转化膜及后续涂层性能的影响曲线见

图 1 和 2。

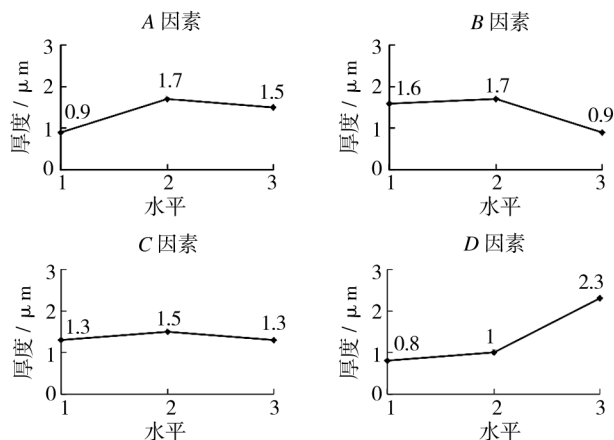


图 1 处理工艺对转化膜厚度的影响

Fig. 1 Effects of treatment technology on thickness of conversion film

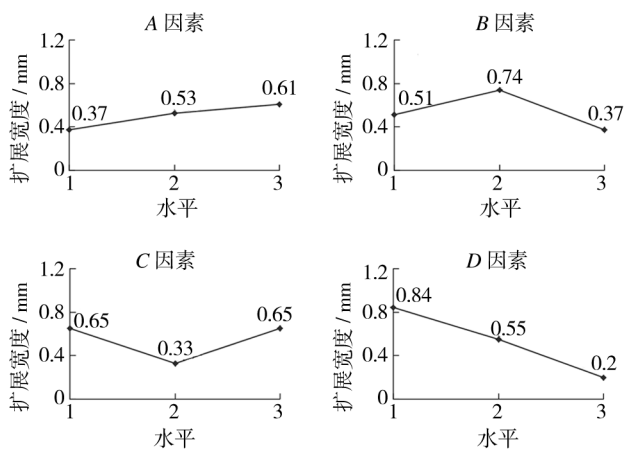


图 2 处理工艺对转化膜耐蚀性的影响

Fig. 2 Effects of treatment technology on corrosion resistance of conversion film

图 1 是转化膜工艺水平对转化膜厚度的影响。由图 1 可以看出,转化膜厚度随着处理的时间延长而增厚,且增长幅度慢慢增大,反映了转化膜的生长速度随时间的变化趋势;而膜厚随其余工艺水平的增加是先增后降,增长率和下降率有所区别。A 因素在较低水平时膜厚增长率较快,到达极值后减小速率变缓;而 B 因素则相反。C 剂浓度水平对厚度的影响微弱,厚度值几乎没有变化。

由图 2 可以看出,工艺水平对转化膜后续涂装划痕盐雾腐蚀扩展宽度影响趋势均不一样,随 A 因素水平的提高而增加;随 D 因素水平的增加而减小,且近似直线变化;而在 B, C 因素则在中间水平出现极值, B 为极大值, C 为极小值,增长率和下降率相差不大。

因为转化膜的耐腐蚀性能为主要考察性能,膜厚其次。因此,根据上述分析可先确定转化工艺的最佳处理时间,即为 D3; A, B 和 C 因素对耐蚀性能的影响

程度相近,综合这 3 个因素对膜厚的影响,组分质量浓度分别取 A1、B3、C2。因此,无铬转化处理优化工艺为 A1B3C2D3,即 A 因素 80 g/L; B 因素 2 g/L; C 因素 1 g/L; 处理时间为 5 min。

2.3 转化膜形貌分析

用上述优化工艺制得无铬转化膜,并采用 1.2 章节中的测试方法对无铬转化膜的性能进行检测,得到无铬转化膜平均膜厚为 2 μm、后续有机涂层附着力为 1 级、划痕盐雾测试 48 h 后无腐蚀区域无明显扩展,耐腐蚀性能是上述 9 组中最好的,且无铬转化膜厚度较 4 号转化膜的 3 μm 小,优化结果得到很好地验证。

图 3 和 4 分别是在优化配方条件下获得无铬转化膜表面、截面形貌。无铬转化膜表面光滑,手感良好,颜色较为均匀呈灰色,见图 3a。由图 3b 和 c 可以看出,转化膜表面形貌由大量宽度为 1~3 μm、纵横交错的“裂纹”,将转化膜划分成近似多边形独立的小岛,小岛与小岛间面积不一,但均在一定范围内,相对比较均匀。从转化膜的截面形貌图来看见图 4,可将转化膜分为 3 部分,底层与基体金属结合良好,两层之间无明显的孔隙;中间层均匀、致密,未发现穿孔;表面近似成锯齿状,能与有机涂层形成良好附着,可作为涂装底层。

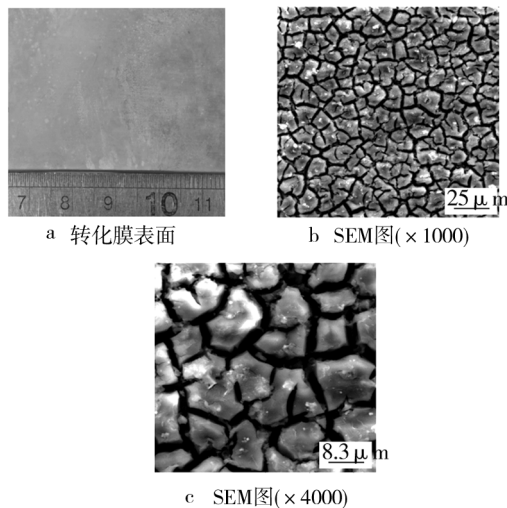


图 3 无铬转化膜表面形貌

Fig. 3 Surface morphologies of chrome-free conversion film

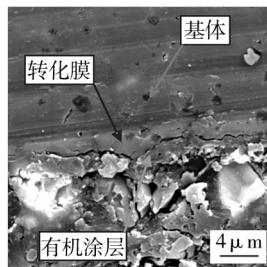


图 4 无铬转化膜截面形貌

Fig. 4 Cross section morphology of chrome-free conversion film

2.4 转化膜表面化学成分与物相分析

利用 EDS 的能谱图,见图 5,分析优化工艺制备的转化膜的化学成分,结合表 4 中转化膜表面各元素含量可知,P,O,Mg 和 Al 元素是转化膜的主要成分,它们的原子分数高达 98%,可以推测转化膜的主要成分是难溶性磷酸盐。此外,能谱中还发现少量的 Ca 和 V 元素,但不含有害和重金属元素。

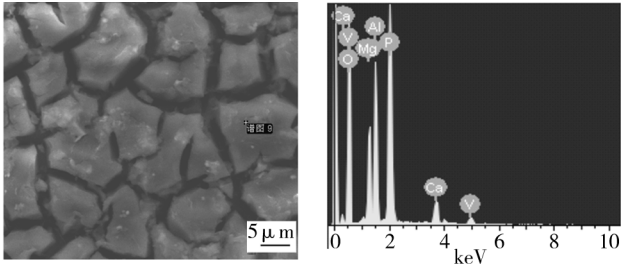


图 5 无铬转化膜表面 EDS 测试点和谐
Fig. 5 EDS test point and results of chrome-free conversion film surface

图 6 为优化工艺条件下转化膜 XRD 图谱,根据衍射峰值累积强度分析可知,图谱中的峰值主要为 Mg, $Mg_{17}Al_{12}$ 两种物质的峰,未发现其它物质特征峰,是典型的镁铝合金峰。但由膜表面各元素的原子数分数可知,转化膜还含有大量的非定形相组成。

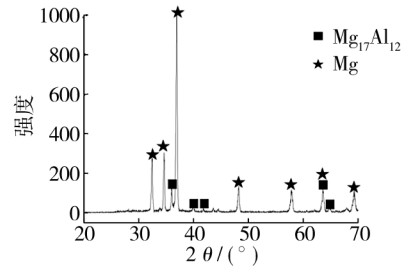


图 6 无铬转化膜表面 XRD 谱
Fig. 6 XRD results of chrome-free conversion film surface

表 4 无铬转化膜表面化学成分及含量

Tab. 4 Chemical composition and concentration of chrome-free conversion film

元素种类	O	P	Al	Mg	Ca	V
质量分数/%	51.99	22.44	13.04	7.82	3.38	1.33
原子数分数/%	66.46	14.82	9.88	6.58	1.72	0.54

3 结论

1) 通过正交试验方法得到无铬转化最佳处理工艺,当 A 因素 80 g/L,B 因素 2 g/L,C 因素 1 g/L,处理时间为 5 min 时,转化膜的耐蚀性能最佳,且膜厚适中。

2) 转化膜厚度随处理时间的延长而增加;厚度随 A,B 和 C 浓度的增加先增后减,其中组分 C 对膜厚影

响不显著;而转化膜后续涂层耐蚀性也随时间的延长而提高,随 A,B 浓度的增加先降后增,C 组分则相反。

3) 在优化工艺条件下,获得了与基材结合良好、中间层致密、表层被大量的宽度为 1~3μm 纵横交错的“裂纹”所分割的转化膜。

4) 转化膜表面成分由 Mg,Al,O,P 及少量的 Ca 及 V 元素组成,物相则主要由 Mg、 $Mg_{17}Al_{12}$ 及不定形相组成。

[参 考 文 献]

[1] 曾荣昌,柯伟,徐永波,等. Mg 合金的最新发展及应用前景[J]. 金属学报, 2001,37(7):673.

[2] 许越,陈湘. 镁合金表面腐蚀特性及防护技术[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2001,33(6):753-755.

[3] 姚素娟,张英. 镁及镁合金的应用与研究[J]. 世界有色金属, 2004,20(1):26-33.

[4] Makar G L, Kruger J. Corrosion of Magnesium [J]. International Materials Reviews, 1993,38(3):138-153.

[5] Gray J E, Luan B. Protective Coatings on Magnesium and its Alloys—a Critical Review [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 366(1): 88-113.

[6] 王梅,刘建睿,沈淑娟,等. 镁合金表面处理技术的发展现状[J]. 铸造技术, 2006, 27(3):295-298.

[7] 张新平,熊守美,沈厚发,等. 镁合金表面覆盖层形成方法及相关国家标准[J]. 材料科学与工艺,2005,13(6):627-632.

[8] 韦春贝,张春霞,田修波,等. 镁合金表面耐蚀改性技术[J]. 轻合金加工技术,2004,32(6):6-10.

[9] 钱建刚,李获,郭宝兰. 镁合金的化学转化膜[J]. 材料保护,2002,35(3):5-6.

[10] 兰伟,秦启彬,周安若,等. 镁合金磷化工艺及磷化后涂层的性能研究[J]. 涂料工业,2006,36(4):57-60.

[11] Michel Aredsian, et al. ASM Specialty Handbook-magnesium and Magnesium Alloy[M]. Washington D C: ASM Press, 1999.

[12] 周学华,陈秋荣,卫中领,等. 镁合金化学转化膜[J]. 腐蚀与防护,2004,25(11):468-472.

[13] Umehara H, Terauchi S, Takaya M. Structure and Corrosion Behavior of Conversion Coatings on Magnesium Alloys[J]. Magnesium Alloys 2000 Mater Sci Forum, 2000, 350(3):273.

[14] Gonzaleznunez M A, Nunezlopez C A, Skeldon P, et al. A Non-chromate Conversion Coating for Magnesium Alloys and Magnesium-based Metal Matrix Composites [J]. Corrosion Science, 1995, 37(11): 1 763-1 772.

[15] Schriever, Matthias P. Non-chromated Cobalt Conversion Coating:EP,0488430A2[P],1991-08-27.