

The Forming Mechanism of the White Spot on the Chemical Conversion Coating of the Die-Casting Magnesium Alloy

Minjie Han¹, Baosheng Liu²

¹College of Material Science and Engineering, North University of China, Taiyuan

²College of Material Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan

Email: ltms_521@163.com, 251630506@qq.com

Received: Dec. 21st, 2012; revised: Jan. 19th, 2013; accepted: Feb. 16th, 2013

Abstract: The forming mechanism of the white spot of the die-casting magnesium was investigated by means of SEM and OM. The roughness of the white spot was also tested. It indicated that the larger α phase caused by the uneven temperature distribution of the die result in the formation of the white spot. It can be improved by changing the agent spraying parameter.

Keywords: Magnesium Alloy; Corrosion Resistance; Chemical Conversion; White Spot

镁合金压铸件化成后表面白斑形成机理

韩氏杰¹, 刘宝胜²

¹中北大学材料科学与工程学院, 太原

²太原理工大学材料科学与工程学院, 太原

Email: ltms_521@163.com, 251630506@qq.com

收稿日期: 2012年12月21日; 修回日期: 2013年1月19日; 录用日期: 2013年2月16日

摘要: 本文研究了镁合金压铸件化成处理后表面白斑形成机理, 对其形态和组织进行了 SEM 及金相显微观察, 并对其表面进行了粗糙度分析试验。结果表明: 异型大块 α 相是白斑形成的主要原因, 而白斑出现的本质是在压铸过程中, 由于模具表面温度不一致, 使得铸件表面形成粗大的先析 α 相, 改变喷涂离型剂方法可消除此种不良现象。

关键词: 镁合金; 耐腐蚀性; 化成; 白斑

1. 引言

镁合金以其轻质量, 比强度、比刚度高以及良好的抗电磁辐射能力等特性已在 3C(汽车、航空、电子产品)^[1,2]领域得到非常广泛的应用。然而, 镁的耐蚀性极差(标准电极电位为 -2.37 V)^[3], 极易受到腐蚀, 使其应用受到极大的限制。

目前, 国内外所采用的防腐措施主要有阳极氧化、微弧氧化、激光表面合金化、表面充填密封和化学镀及电镀等^[4]。化成处理因其操作简单, 成本低廉而成为镁合金防腐蚀最广泛的方法^[5,6], 而其中的磷化

膜处理又由于其环保性能好而成为取代铬酸盐膜最好的选择^[7]。但是在实际生产过程中, 磷化膜处理后经常发现各种各样的缺陷, 严重影响产品质量, 本文主要针对化成后表面白斑的形成机理进行分析, 并提出相应的改善对策。

镁合金薄壁压铸件(肉厚为 0.5~0.8 mm)化成处理后, 在不同位置出现了数量、大小不等的白斑, 如图 1 所示, A 处为正常的化成膜, B 处为表面的白斑, 正反面位置基本对称, 呈穿透性白斑。该种白斑呈不规则岛状, 分布较密。该压铸件压铸参数如表 1 所示。

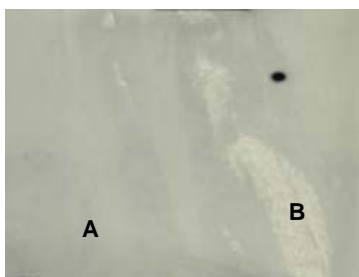


Figure 1. Surface morphology of the die-cast after chemical conversion treatment with white spots
图 1. 镁合金压铸件表面化成处理后出现的白斑宏观形貌

Table 1. Die-casting parameters for the casting
表 1. 压铸件的压铸工艺参数

锁模力	3960 N	喷嘴温度	730℃
射出速度	2.5 m/s	熔汤温度	650℃
一个循环的时间	15 s	模具温度	285℃
铸造压力	16 Mpa		

2. 实验方法

利用 MAHR M1 表面粗糙度测量仪测量化成膜正常区域与白斑区域的表面粗糙度。从该产品带有缺陷的某一压铸件截取约 $30 \times 30 \text{ mm}^2$ 的试样，研磨去表面化成膜后用电火花原子发射光谱仪测试其化学成分。通过 JSM-6390 扫描电子显微镜观察分析白斑形貌。利用 ZEISS 金相显微镜对化成处理后出现的白斑表面、截面进行观察分析。

3. 实验结果

3.1. 表面粗糙度

表面粗糙度测试显示，正常的化成膜的中心线平均粗糙度值(Ra)为 $0.823 \mu\text{m}$ ，白斑区域平均值 Ra 为 $3.575 \mu\text{m}$ ，白斑区域表面较正常区域明显不平整，白斑处出现一定程度的下凹。

3.2. 基体化学成分

火花原子发射光谱仪测试结果表明，该试样基体成分基本符合 ASTM B 93/B 93M-04 标准，如表 2 所示。

3.3. 表面 SEM 形貌观察

图 2 是该产品表面化成膜的微观形貌，可以看出

Table 2. Chemical composition of the sample (wt%)
表 2. 试样化学成分(wt%)

	Al	Zn	Mn	Si	Cu
	8.91	0.77	0.17	0.03	0.003
	8.5~9.5	0.45~0.9	0.17~0.40	0.08 max	0.025 max
	Ni	Fe	Be	Mg	
试样成分	<0.0005	0.002	0.00021	Bal.	
ASTM	0.001 max	0.004 max	5~15 ppm	Remain	

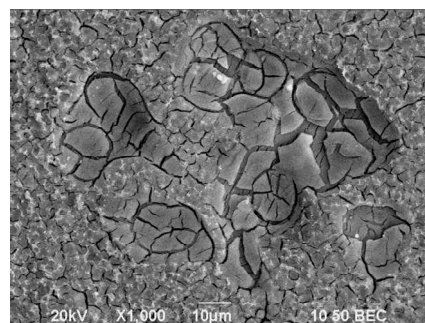


Figure 2. The SEM morphologies of sample surface
图 2. 样品表面SEM形貌观察

正常的化成膜与白斑处的转化膜存在很大的差别：正常的化成膜，膜层致密平整，“晶粒”尺寸均匀，裂纹分布一致；而白斑处的表面形貌呈岛状，岛状白斑尺寸大小不一，分布于正常的化成膜之间。

3.4. 金相组织观察

图 3 所示为含白斑的化成膜的表面微观形貌。图 3(a)为直接在金相显微镜下观察的形貌。从图可以看出，白斑处出现了许多的岛状组织，大小不均。图 3(b)为正常化成膜的显微组织，化成膜结构均匀致密，而从图中发现两者是有很大差别的，图 3(b)为细小的共晶($\alpha + \beta$)组织，而图 3(a)则由很多形态各异的先析 α 相+共晶($\alpha + \beta$)组织组成，且先析 α 相部位最终导致形成的化成膜表面白斑的出现。

图 4 是白斑处横截面金相组织和 SEM 图，值得注意的是先析 α 相处的表面呈弧状下凹，这可能是因为在化成膜形成过程中先析 α 相发生了一定程度的腐蚀溶解所致。

正常的压铸组织中， α 相的腐蚀溶解终止于网状分布的 β 相，故腐蚀程度较轻，表面基本平整。而先析 α 相由于没有网状分布的 β 相的保护而发生较严重的腐蚀溶解，致使表面形成弧状下凹，这也是白斑处表面粗糙度大于正常转化膜的主要原因。

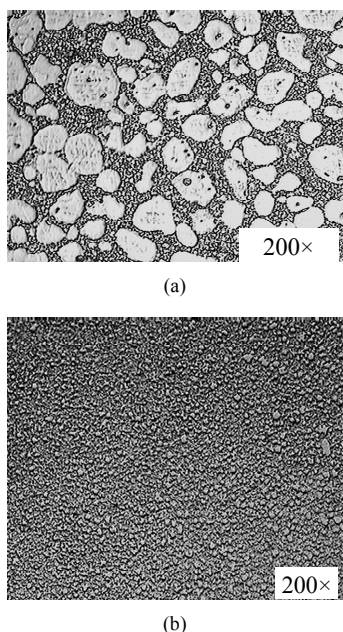


Figure 3. Metallographical morphologies of different positions: (a) matrix under white spots; (b) matrix under normal coating
图 3. 金相组织: (a) 白斑下基体组织; (b) 正常化成膜下的基体组织

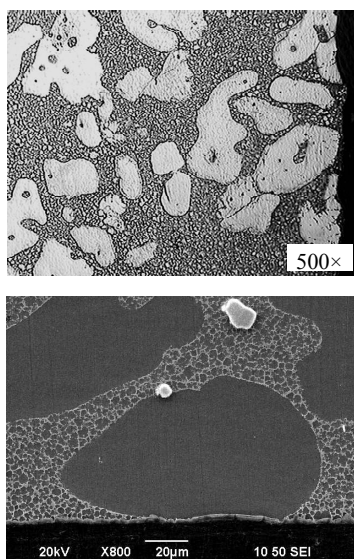


Figure 4. Metallographical and SEM morphology of cross-section under bright spots
图 4. 白斑处横截面金相组织及 SEM 图

4. 讨论

4.1. 白斑的形成

1) 先析 α 相的腐蚀溶解

先析 α 相的腐蚀溶解发生在活化阶段, 这是由于活化液为酸性溶液, 而先析 α 相含 Al 量较少, 耐蚀

性较差, 与活化液发生化学反应, 正常基体由于存在网状分布的 β 相而得到保护。粗大的先析 α 相由于其裸露面积较大, 无网状 β 相的保护, 故发生了一定程度的腐蚀溶解, 从截面处观察呈弧状下凹, 导致宏观表面的凹凸不平。

2) 先析 α 相对化成膜的影响

化成成膜过程本质上是电化学反应过程, 由于镁合金中富 Mg 的 α 相的电极电位(-1.73 V)比富 Al 的 β 相电位(-1.0 V)低得多, 所以, 成膜时 β 相作为有效阴极将导致 α 相产生大的阳极极化。宋光铃等^[9]曾用不同 Al 含量的镁合金模拟了初生 α 相和共晶 α 相的腐蚀电化学行为, 发现阳极极化较大时共晶 α 相比初生 α 相的电化学活性高。因此, 在化成处理溶液中, 共晶 α 相优先发生金属阳极溶解, 同时 β 相上进行的阴极析氢反应导致溶液局部 pH 值升高, 扩散到共晶($\alpha + \beta$)相的金属离子和 $H_2PO_4^-$ 离子将发生反应而生成磷酸盐沉淀、优先在该位置形核, 故在共晶($\alpha + \beta$)区域的转化膜最厚, 膜层连续均匀。

根据这一成膜机制, 合金组织中共晶($\alpha + \beta$)相体积分数越大, 分布越均匀、连续, 则越有利于转化膜的形核和生长, 越容易更快地形成完整致密的膜层。正常的压铸 AZ91D 镁合金组织为细小的共晶($\alpha + \beta$), 成膜时扩展速度快, 故膜层最为均匀、致密, 耐蚀性好, 即对基体有很好的保护作用; 而白斑处基体的组织为粗大的先析 α 相, 成膜时扩展较慢, 所以其磷化膜的形核和生长速率较慢, 在相同的成膜时间内生成的转化膜较薄, 并且所生成的转化膜与基材的结合力差, 容易剥落。

由于先析 α 相无 Al 或低 Al 保护, 故在活化阶段发生腐蚀溶解而形成弧状下凹, 且膜层生长速度较慢, 膜层较薄。先析 α 晶粒尺寸较大, 表面平整, 接近镜面反射, 成为白斑。而正常的组织由共晶($\alpha + \beta$)组成, 易散射, 故不能形成白斑。

4.2. 改善对策

白斑出现的本质是在压铸过程中, 由于模具表面温度不一致, 使得铸件表面存在粗大的先析 α 相所致, 故白斑的消除就是要得到均匀细小的压铸组织, 因此消除白斑的办法就得从模具上的热点入手, 首先要均匀喷涂离型剂, 并适当延长离型剂喷涂时间, 从而使模具表面形成的薄膜均匀, 表面温度一致, 模具各部

分散热均匀, 同时也可适当降低熔液的温度, 加快凝固, 使组织更加均匀细小。实际生产中已按照建议改善, 白斑异常最终得到有效控制。

5. 结论

白斑的形成主要是基体组织中存在较大块先析 α 相所致。由于先析 α 相耐腐蚀性较差, 所以在化成前处理的活化处理中, 先析 α 相发生少量的腐蚀溶解, 使该部位呈弧状下凹, 并且由于粗大的 α 相上膜层较薄, 最终导致磷化膜宏观白斑的出现。解决白斑的办法就是消除模具上的热点, 均匀喷涂离型剂, 并可适当延长离型剂喷涂时间, 使模具表面形成均匀的薄膜, 表面模温一致, 模具各部分散热均匀, 同时也可适当降低熔液的温度, 加快凝固, 使组织均匀细小。

参考文献 (References)

[1] Y. Kojima. Plat form science and technology for advanced

- magnesium alloys. *Materials Science Forum*, 2000, 350-351: 3-18.
- [2] R. M. Wang. Microstructures and dislocations in the stressed AZ91D magnesium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 2002, 344(1): 279-287.
- [3] M. Zhao, S. S. Wu. A chromium-free conversion coating of magnesium alloy by a phosphate-permanganate solution. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200(18-19): 5407-5412.
- [4] C. S. Lin, H. C. Lin. Formation and properties of stannate conversion coatings on AZ61 magnesium alloys. *Corrosion Science*, 2006, 48(1): 93-109.
- [5] A. L. Rudd, C. B. Breslin and F. Mansfeld. The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium. *Corrosion Science*, 2000, 42(2): 275-288.
- [6] M. A. Gonzalez-Nunez, C. A. Nunez-Lopez, P. Skeldon, et al. A non-chromate conversion coating for magnesium alloys and magnesium-based metal matrix composites. *Corrosion Science*, 1995, 37(11): 1763-1772.
- [7] J. E. Gray, B. Luan. Protective coatings on magnesium and its alloys-a critical review. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 336(1-2): 88-113.
- [8] 王业双, 张咏波, 王渠东等. Mg-9Al 合金铸造凝固模型[J]. *金属学报*, 2002, 5: 539-543.
- [9] G. L. Song, A. Atrens and M. Dargusch. Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D. *Corrosion Science*, 1999, 41(2): 249-273.