

## AM60B 压铸镁合金前处理表面缺陷的研究

丁培培, 叶丛望, 凌国平

(浙江大学金属材料研究所, 浙江 杭州 310027)

[摘要] 在对 AM60B 镁合金轮毂压铸件进行表面耐蚀处理时, 发现在前处理酸洗后, 表面某些区域会产生黑色条纹状缺陷。采用体视显微镜观察、金相显微镜观察、扫描电镜观察和能谱分析, 对该现象产生区域的微观组织与成分进行研究, 并对其形成机制作了分析。结果表明: 压铸件在边缘处存在成分和组织的不均匀现象, 这种不均匀是凝固后期的合金在应力作用下产生的裂纹被周围的低熔点成分的富铝金属液补缩后形成的。富铝金属液含有一定含量的低电位 Mg 元素, 在腐蚀环境下与周围组织形成局部原电池, Mg 被选择性腐蚀。同时裂纹处存在大量高电位共晶组织, 使得周围组织更容易被腐蚀, 最终形成黑色条纹状形貌。

[关键词] AM60B 镁合金; 压铸; 酸洗; 表面缺陷

[中图分类号] TG146.2; TG174

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)01-0008-03

### Investigation on Surface Defects Produced in Pretreatment of Die-casting AM60B Magnesium Alloy

DING Pei-pei, YE Cong-wang, LING Guo-ping

(Institute of Metallic Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

[Abstract] It is found that the surface defect like black stripes appeared in certain surface regions of die-casting wheel hub AM60B magnesium alloy after acid pickling in the anti-corrosion treatment. The microstructure and composition were observed by means of stereomicroscopy, metallomicroscopy and scanning electron microscopy combined with energy spectrum analysis. The formation mechanism of the defect was discussed. The results show that the microstructure and composition on the edge of die casting AM60B magnesium alloy are nonhomogeneous. Such nonhomogeneity is attributed to the crack which originates under stress at later solidification is feeded by surrounding low melting point Al-rich molten metal. Al-rich molten metal contains certain content of low potential element Mg, and local galvanic cell is formed between Mg and ambient composition in corrosive environment. Mg is selective corroded accordingly. The ambient composition around the crack is easier to be eroded for a great deal of high potential eutectic structure existing at the same time crack, ultimately forming the morphology of black stripes.

[Key words] AM60B magnesium alloy; Die casting; Acid cleaning; Surface defect

## 0 引言

作为最轻的工程结构材料, 镁合金具有比强度高, 弹性模量小, 刚性好, 抗震力强, 长期使用不易变形, 抗电磁干扰及屏蔽性好的性能优点, 在航空航天、汽车和电子工业领域中得到了广泛应用。但是由于镁是一种电负性极强的金属 ( $E^\circ = -2.37 \text{ V}$ ), 镁合金具有很强的化学活性, 在普通大气或者溶液环境下会发生氧化和腐蚀, 影响镁合金在各个领域的应用<sup>[1]</sup>。因此如何增强镁合金在使用环境下的耐腐蚀性能成为镁合金研究的热点课题。尽管可以通过控制杂质含量, 或采用合金化等方法来减少镁合金腐蚀的倾向, 但对镁合金表面进行防腐蚀处理, 因具有工

艺简单、成本低、能获得功能性涂层等优点, 而得到广泛的应用。目前国内外的镁合金表面防护技术主要有: 电化学氧化(阳极氧化和微弧氧化)、金属涂层(化学镀和电镀)、化学转化膜、表面涂装和强束流表面改性(激光束、电子束、离子束辐射处理)等<sup>[2-5]</sup>。

对镁合金进行表面处理时, 一般需要经过碱洗、酸洗等步骤, 以去除表面的油污、氧化层等杂质, 暴露出新鲜清洁的镁合金基底, 提高反应的活性或增加基体与表面层的附着力。我们在对 AM60B 镁合金轮毂压铸件进行耐蚀表面处理的研究中, 发现试样在用磷酸、硫酸等进行酸洗时, 表面会出现细小黑色条纹状的缺陷, 且常出现在试样表面某些特定部位, 如轮毂外缘处等。这些黑色条纹即使通过延长酸洗前的脱脂时间, 以及强化清洗过程, 也难以消除。这种缺陷既影响外观, 也可能对铸件的力学性能产生影响, 成为使用过程中的安全隐患。因此需要进行深入研究, 明确该缺陷产生的原因, 从而有利于提出更适合的方法消除缺陷, 提高铸件的性能及外观质量。

[收稿日期] 2007-11-20

[作者简介] 丁培培(1985-), 女, 安徽淮南人, 在读硕士, 主要从事镁合金耐蚀处理研究。

## 1 试验

### 1.1 样品描述

镁合金轮毂为 AM60B 压铸件,成分见表 1。铸件形状如图 1a 所示,箭头所指处即为经常观察到的酸洗后出现表面缺陷的位置。垂直轮毂外缘切取试样,尺寸约 30mm × 20mm × 7mm。图 1b 为黑色条纹在试样上的位置示意图,对出现黑色条纹状处制取试样进行金相观察和 SEM 观察分析,阴影面为试样切剖面及观察面。

表 1 AM60B 镁合金的化学成分(质量分数 %)

Table 1 Chemical composition of AM60B magnesium alloy (%)

合金	Al	Mn	Zn	Be	Fe	Si	Ni	Cu	Mg
AM60B	5.9176	0.3048	0.1709	0.0003	0.0024	0.0196	0.0005	0.0018	余量

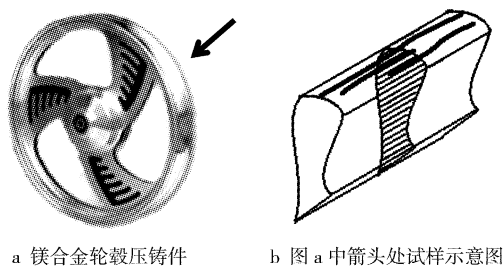


图 1 压铸件及试样黑纹缺陷分布示意图

Figure 1 Distribution of black stripe defects on die casting and samples

### 1.2 试验过程

试样耐蚀表面处理的前处理过程为:碱洗→水洗→酸洗→水洗。碱洗液成分为 37g/L NaOH, 10g/L  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 温度 90℃, 时间 6min; 酸洗溶液的质量分数为 75% 浓磷酸, 酸洗在室温下进行, 时间 30s。

用体视显微镜 (KEYENCE VHX-100) 观察其表面形貌, 用金相显微镜 (Laica) 观察试样的组织, 用场发射扫描电子显微镜 (SIRION-100) 及所附的能谱分析仪, 对试样进行形貌观察和成分分析。

## 2 结果和讨论

### 2.1 酸洗缺陷现象

原始试样经酸洗前处理后, 表面某些区域会产生黑色条纹状表面缺陷。用体视显微镜观察, 条纹宽度基本在 150 ~ 200mm, 如图 2a 所示。进一步观察发现, 原始试样表面上有肉眼不易辨别的灰白色条状组织, 如图 2b 所示 (箭头所指), 该处就是酸洗后出现明显黑色条纹的位置。

用体视显微镜高倍观察, 发现黑色条纹呈现凹槽状外貌, 即只是相对表面下凹几个到几十个微米, 而不是裂纹, 因为裂纹通常呈现向材料内部延伸的孔隙状外貌。

### 2.2 金相组织观察

垂直于酸洗处理后表面黑色条纹取截面, 制取金相试样进行观察, 观察前用 4% 硝酸酒精腐蚀, 如图 3a、图 3b 所示。

从图 3a 可观察到, 在表面出现黑色条纹的位置为起点, 存在类似于裂纹由表面向内部扩展的组织形貌特点, 但高倍观察显示 (图 3b), 黑色裂纹状组织中有明显的亮白色组织存在, 说明该组织并不是真正的裂纹。进一步对该试样抛光, 不进行硝酸酒精腐蚀而直接观察试样, 其结果如图 3c 所示。可见, 图 3a 中黑色裂纹状组织, 实际呈现白色。

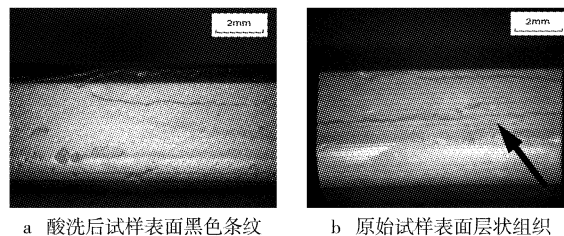
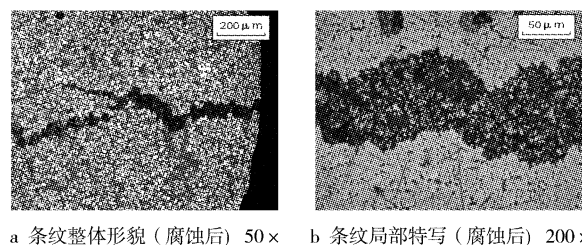
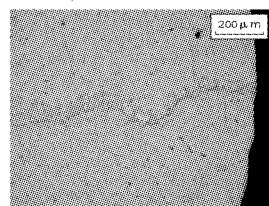


图 2 酸洗前后缺陷处体视显微形貌 25 ×

Figure 2 Stereomicroscopic morphology of the defects before and after pickling (25 ×)



a 条纹整体形貌 (腐蚀后) 50 × b 条纹局部特写 (腐蚀后) 200 ×



c 条纹整体形貌 (未腐蚀) 50 ×

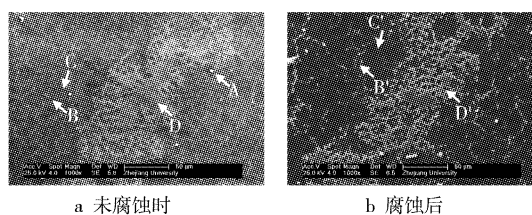
图 3 黑色条纹表面的金相组织

Figure 3 Metallographic structure of black stripes surface

结合体视显微观察的结果, 可以确定试样酸洗后由表面延伸到内部的条纹缺陷不是裂纹, 而是与周围基体不同组织的物质, 正是这种组织的差异, 造成试样在酸洗时因腐蚀程度不同, 产生不同的形貌特点。

### 2.3 电镜观察与能谱分析

为了分析裂纹状条纹是什么, 又为什么具有裂纹状形貌特征, 用扫描电镜和能谱仪对其形貌及组成进行了观察、分析。结果如图 4 和表 2 所示。图 4a 为未腐蚀的金相试样 SEM 照片, 由图可知, 试样中存在 4 种组织: 少量的白色点状物 A, 网络状灰白状物 B 以及 B 所包围的晶粒 C, D 则是对应图 3c 中的白色



a 未腐蚀时 b 腐蚀后

图 4 黑色条纹表面的 SEM 照片 1000 ×

Figure 4 SEM micrograph of black stripes surface (1000 ×)

条纹,呈骨骼状,与基体组织明显不同。结合能谱分析以及后述 AM60B 的组成和相图,可知 A 为  $Mn_5Al_8$  金属间化合物<sup>[6]</sup>;B 为沿晶界析出的  $Mg_{17}Al_{12}$  化合物,C 为固溶有少量 Al 的  $\alpha$ -Mg。而 D 的成分则与 B 相近。

表 2 腐蚀前后各区域元素含量(原子数%)

Table 2 Element contents around the region before and after pickling (at%)

元素	未腐蚀				腐蚀后	
	A	B	C	D	C'	D'
O	4.0	4.82	3.21	3.75	7.04	11.33
Mg	84.25	92.74	64.57	64.52	89.11	59.18
Al	8.85	2.44	32.22	31.75	3.85	29.49
Mn	2.90	—	—	—	—	—

试样经硝酸酒精腐蚀后,其黑色裂纹状组织(图 3b)的形貌如图 4b 所示。可见,该组织与未腐蚀试样的组织基本相同,只是腐蚀前完整的骨骼状条纹形貌在腐蚀后变得破碎,连贯性下降,这进一步证实了该组织不是裂纹。EDX 分析结果表明(表 2),虽然基体处 C' 的成分与未腐蚀试样相比,Mg/Al 含量比有所下降,但在黑色组织出现的区域,骨骼状物质的成分 D' 未出现明显的变化,Mg/Al 比接近 2。说明黑色组织是由于 D 中部组织被腐蚀,破坏其完整性所致。此外,B' 成分与 B 相同。

实验中还发现采用热处理的方法可以消除这种成分不均匀的现象。将同一块原始试样垂直于表面切割为相同的两部分,一部分放入烘箱中,在 420℃ 热处理 70h 后取出制成金相试样观察,结果未热处理试样出现如图 3a 所示的形貌,而热处理后试样经腐蚀后组织如图 5 所示,可见黑色裂纹状组织消失。

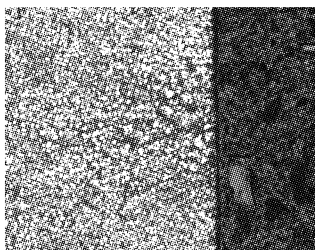


图 5 热处理后黑色条纹处金相组织形貌 200 ×

Figure 5 Metallographic structure of black stripes after heat treatment (200 ×)

## 2.4 试验结果分析

图 6 为 Mg-Al 合金富镁部分相图,右边虚线表示为 AM60B 镁合金中的镁铝成分比。可以看出,在 AM60B 镁合金降温凝固时,先析出树枝晶  $\alpha$ -Mg(固溶有少量 Al),树枝晶在生长过程中,固液界面前沿熔体中的 Al 含量沿液相线向右变化,不断增大,当温度降低到 437℃ 附近时,富 Al 的残余液体在枝晶间隙发生共晶转变,最后凝固形成  $\alpha$ -Mg +  $Mg_{17}Al_{12}$  的共晶组织。对试样进行的能谱分析结果(见表 2)与上述变化是一致的。先析出的  $\alpha$ -Mg 晶粒中固溶了一定量的 Al 元素(图 4a 中 C 处),在晶界处则为共晶  $\alpha$ -Mg +  $Mg_{17}Al_{12}$  组织(图 4a 中 B 处),因为组织中含有一定量的  $\alpha$ -Mg,因此,C 处 Mg/Al 含量比要高于  $Mg_{17}Al_{12}$ 。D 处成分与 C 接近,说明该处在凝固前液体的组成与发

生共晶转变的残余液体相近。

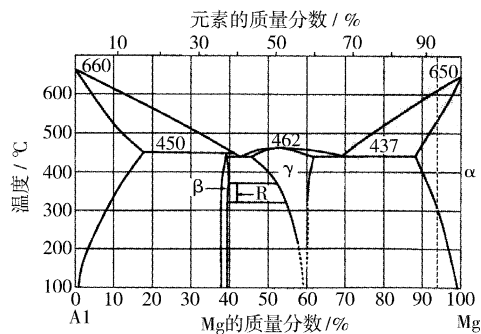


图 6 Mg-Al 合金相图<sup>[7]</sup>

Figure 6 Mg-Al alloy phase diagram

D 处组织之所以具有裂纹状形貌特征,在于该处正好是压铸过程中热裂纹产生的位置。仔细观察图 3a 中条纹两侧的形貌,可以看到:条纹两侧的不规则齿状边缘可以合在一起,也就是说开裂所致。镁合金压铸时,金属液以喷射的方式进入金属模具型腔,此时由于模具温度较低,快速吸热导热,附着型腔内壁的金属液快速冷却凝固,形成很薄的金属壳层。冷却凝固过程中产生的收缩应力全部由极薄的金属壳层承担,若应力或塑性变形超过合金在该温度下的强度极限和伸长率,壳层将发生撕裂,形成热裂纹<sup>[8-9]</sup>。此时,后续填充的高温金属液从金属壳层的表面流过,并进入裂纹,使得裂纹深处被焊合。正是由于后续填充高温金属液的组成已经接近共晶成分,使得 D 处组成也接近共晶成分。王业双等在对 AZ91D 镁合金热裂行为的研究中,也发现这种 Mg/Al 含量比接近共晶成分的粗大骨骼状组织<sup>[10]</sup>。

因此,可以认为,D 处所示的组织不均匀现象,是凝固后期的合金在应力作用下产生的裂纹被周围的低熔点成分的富铝金属液补缩后形成的。这种金属液中还含有一定量的 Mg 元素,而 Mg 的电位要比  $Mg_{17}Al_{12}$  金属间化合物低,因此在腐蚀环境下形成局部原电池,Mg 被选择性腐蚀,破坏了 D 处组织的完整性,从而产生了如图 4b 中所示的 D' 形貌。同时 D 处由于存在大量的高电位共晶组织,也使得周围组织更容易被腐蚀,最终形成了黑色的条纹状形貌。

虽然高温热处理可以消除这种成分和组织的不均匀,但因为热处理温度接近第 2 相熔点而影响材料的力学性能<sup>[9-10]</sup>,且这种处理是依靠原子的扩散来实现的,耗时很长。为了更好地避免这种缺陷现象,应当在模具设计、模具材料选择、压铸工艺参数等方面作讨论并提出改进,积极发展新的压铸工艺如半固态压铸技术等。

## 3 结论

AM60B 镁合金轮毂压铸件在边缘处存在成分和组织的不均匀现象,这种不均匀是凝固后期的合金在应力作用下产生的裂纹被周围的低熔点成分的富铝金属液补缩后形成的。富铝金属液含有一定量的低电位 Mg 元素,在腐蚀环境下与周围组织形成局部原电池,Mg 被选择性腐蚀。同时裂纹处存在大量高电

(下转第 36 页)

表4 基体与镀层在5%醋酸中的腐蚀现象  
Table 4 The phenomenon of AZ91D and plating coat in 5% HAc

基体与镀层	0.5h	1h	1.5h	2h
AZ91D	放入后有大量气泡生成,腐蚀相当严重,腐蚀坑很多,银白色镁变黑。	气泡量增多,继续严重腐蚀。	气泡继续增加,全部覆盖在镁表面,很难观察到镁基体。	镁基体只剩下很薄的1层镁片
镀液含 0.4g/L CuSO <sub>4</sub>	有气泡产生,有些许气泡、掉皮现象。	—	—	—
镀液含 0.5g/L CuSO <sub>4</sub>	没有任何反应	表面没有变化,但仔细观察可以看到有少许气泡停留在试样表面。	仍然是没有明显的变化,有少许气泡停留。	有1个小表面出现部分掉皮现象。
镀液含 0.6g/L CuSO <sub>4</sub>	没有严重反应,悬孔处有少许气泡。	气泡有所增加。	基体产生气泡	气泡增多,有2个面出现掉皮现象。

好地保护基体,质量损失很小,镀层的平均腐蚀速率为 1.09 mg/(cm<sup>2</sup>·h),比镁基体提高了 0.84 倍,镀层的耐蚀性得到了改善。

### 3 结 论

1) AZ91D 在加入硫酸铜的硫酸镍镀液中可直接获得 Ni-Cu-P 镀层,镀层的结合力良好。

2) 在硫酸铜为 0.5g/L 的镀液中获得的镀层的耐磨性最好,相对于 AZ91D 基体而言,其相对耐磨性为 2.30,热处理后相对耐磨性为 6.77。

3) 在硫酸铜为 0.5g/L 的镀液中获得的镀层的耐蚀性最好,在氯化钠中镀层的平均腐蚀速率为 0.6mg/(cm<sup>2</sup>·h),在醋酸中镀层的平均腐蚀速率为 1.09mg/(cm<sup>2</sup>·h)。

#### [参 考 文 献]

(上接第 10 页)

位共晶组织,也使得周围组织更容易被腐蚀,最终形成了黑色的条纹状形貌。通过高温热处理可以有效地消除这种缺陷,但热处理会影响材料的力学性能,且耗时过长。应当通过完善镁合金压铸的工艺设计,提高镁合金产品铸件质量。

#### [参 考 文 献]

- [1] 刘正,张奎,曾小勤. 镁基轻质合金理论基础及其应用[M]. 北京:机械工业出版社,2002. 1-34,142-163
- [2] Gray J E, Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys—a critical review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 336(1/2):88-113
- [3] 王莹,张津,麻彦龙,等. 镁合金表面处理新进展[J]. 表面技术, 2006, 35(6):61-64
- [4] 郑臻,余新泉,孙扬善. 环保型镁合金化学镀镍工艺研究[J]. 材料保护,2006, 39(8):22-25

- [1] Ruden T J, Albright D L. Hight ductility magnesium alloy sinauto motiveap plications[J]. Advanced Mater and Processes, 1999, 145(6): 28-32
- [2] 刘正,王越,王中光,等. 镁基轻质材料的研究与应用[J]. 材料研究学报,2000, 14(6):449-456
- [3] Clark J B. Age hardening in a Mg-9wt. % Al alloy[J]. Aata Metallurgica, 1968, (16):141-152
- [4] Luo A, Renau D J, Nakatsugawa I, et al. Magnesium casting for auto mobile applications[J]. JOM, 1995, 47(7):28-31
- [5] Hu H. Squeeze of magnesium alloy sand their composite[J]. Mater Sci., 1998, (3):1579-1589
- [6] 向阳辉,胡文彬,沈彬,等. 镁合金化学镀的初始沉积机制[J]. 上海交通大学学报,2000, 34(12):1638-1644
- [7] Xing Y H. A study on surface state during theore treatment of electroless nickel plating on magnesium alloys[J]. Trans IMF, 2001, 79(1): 30-35
- [8] Fairwenther W A. Electroless nickel plating of magnesium[J]. Trans IMF, 1997, 75(3):113-117

- [5] 陈飞,周海,杨英歌,等. 镁合金表面处理新技术[J]. 石油化学院学报,2005, 3(4):6-10
- [6] Ye H Z, Liu X Y. Microstructure and tensile properties of Ti6Al4V/AM60B magnesium matrix composite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 402(1/2):62-169
- [7] 长崎诚三,平林真. 二元合金状态图集[M]. 北京:冶金工业出版社,2004. 35
- [8] 夏明许,袁森,蒋百灵,等. 镁合金压铸铸件收缩缺陷分析及对策[J]. 特种铸造及有色合金,2002, 22(6):23-25
- [9] 廖慧敏,龙思远,曹韩学,等. 镁合金压铸热裂纹形成机制及工艺对策[J]. 特种铸造及有色合金,2006, 26(6):350-352
- [10] 王业双,丁文江,王渠东,等. 镁合金的热裂行为测试研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2001, 21(3):13-15
- [11] 于海朋,王峰,于宝义,等. 工艺参数和热处理对压铸 AZ91D 力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2002, 22(2):27-28
- [12] 董文超,王朝晖,康永林,等. T61 热处理和过热度对 AM60 镁合金组织及力学性能的影响[J]. 汽车工艺与材料,2004, (7):26-28