

镁合金表面无铬化学转化处理液工艺参数最佳范围的研究

李勇

(浙江工贸职业技术学院先进材料研发中心, 浙江 温州 325003)

[摘要] 为了确定能获得性能优良转化膜的处理液的工艺参数最佳范围, 研究了一种新型镁合金处理液的酸度比、pH 值与转化膜质量的关系。试验表明: 随着处理镁合金的表面积增加, 处理液总酸度增加, 游离酸度减小, 处理液 pH 值与酸度比都增高。利用扫描电子显微镜 (SEM) 分析不同酸度比处理液处理所得的转化膜形貌可知: 酸度比过高与过低的处理液都不能形成完整的转化膜, 当处理液酸度比在 8.2 ~ 9.4 的范围内时, 能够得到均匀完整的转化膜, 72h 的盐雾试验表明, 酸度比在 8.2 ~ 9.4 范围内的处理液处理所得的转化膜的腐蚀面积较小。

[关键词] 镁合金; 转化膜; 处理液; 酸度比; 耐蚀性

[中图分类号] TG174.451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)04-0049-03

Study on the Optimum Range of Technical Parameters of Chromium-free Conversion Treatment Solution for Magnesium Alloy

LI Yong

(Zhejiang Industry & Trade Polytechnic, Wenzhou 325003, China)

[Abstract] In order to know the optimum range of technical parameters of chromium-free conversion treatment solution which produce good quality coating, a new conversion treatment solution for magnesium alloy was analyzed, the relation between the acidity ratio as well as pH value and conversion coating quality was researched systematically. The results demonstrate that the values of total acidity and pH increase with the increase of the area of magnesium alloy specimen treated in solution. However, the value of free acidity is just the reverse. The surface morphology of conversion coating produced by treatment solution with different acidity ratio had been studied by means of SEM. The results indicate that the conversion coating treated by solution with too high and low acidity ratio is not completed and the uniform and complete conversion coating will be produced on condition that the acidity ration of treatment solution ranged from 8.2 to 9.4. Moreover, its corrosion area ratio is low based on the results of 72h salt spray testing.

[Key words] Magnesium alloy; Conversion coating; Treatment solution; Acidity ratio; Corrosion resistance

0 引言

镁合金是目前工程应用中最轻的一种金属材料, 具有密度小、比强度高、比刚度大, 抗震动性、切削加工和抛光性能好等优异性能, 已广泛应用于汽车制造、航空航天等领域。但是, 镁的化学性质活泼, 表面氧化膜不能将基体表面完全覆盖, 起不到保护作用, 所以它的耐蚀性极差^[1], 这使其应用受到了很大的限制, 需要进行有效的防护处理来发挥镁合金的优良性能。化学转化膜处理以其工艺简单、成本低廉而被广泛采用^[2-5]。

由于传统的铬酸盐转化处理法严重污染环境, 近年来, 国内外科技人员研究了可替代铬酸盐转化处理法的环保镁合金表面改性处理方法^[3-9]。尽管在研究中表明该转化膜的耐蚀性能与传统铬酸盐转化处理工艺所得的转化膜相当, 但在转化处理过程中, 处理液组分的消耗速率不同造成转化膜的质量不稳定。

因此, 确定能获得性能优良转化膜的处理液工艺参数的最佳范围对于获得优良稳定的转化膜极为重要。当然, 通过分析基础配方处理液中的每种成分可以确定处理液的最佳处理范围; 但是, 处理液的成分为复杂的多组分, 这些成分之间可能存在相关性, 各种成分的消耗时间很不规律, 应该用较少的综合指标分析综合存在于各变量中的各类信息。迄今为止, 还未见镁合金表面转化处理液最佳处理范围的研究报道。

因此, 本文分析了转化处理过程中, 由磷酸、硝酸盐、加速剂及成膜剂组成的新型镁合金无铬转化处理液的酸度比及 pH 值的变化与转化膜质量的关系, 为确定镁合金处理液的最佳工艺范围提供了理论依据。

1 试验原理

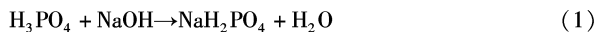
该处理液中磷酸 1 级电离出来的氢离子浓度称为游离酸度 (Fa), 游离酸度的量表示磷化液中游离磷酸的浓度。处理液中总酸度 (Ta) 为第 1 级和第 2 级电离出来的氢离子和溶液中其它盐类水解后电离出来的氢离子以及各种金属离子的总和, 表

[收稿日期] 2008-04-18

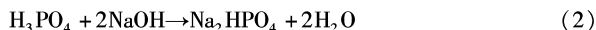
[基金项目] 温州市工业科技资助项目 (G20080045)

[作者简介] 李勇 (1976-), 男, 河南新县人, 讲师, 硕士, 主要从事镁、铝合金材料成形及表面处理技术的研究。

示磷化溶液中全部酸液成分量的总和。酸度比是处理液的总酸度(Ta)与游离酸度(Fa)的比值。磷酸滴定曲线在 pH 约为 4.5 和 9.5 的地方,表现出 2 个明显的滴定终点,如图 1 所示。pH 为 4.5 这个终点,用于测定游离磷酸。游离磷酸首先侵蚀金属,这是成膜反应的第 1 步,如反应式(1)^[10]。



在 pH 为 9.5 这个终点的滴定,指示出磷酸向磷酸钠盐的转化。如反应式(2)。



处理液中硝酸盐及成膜剂都会影响这种滴定。当滴定 10mL 处理液 pH 达 9.5,以酚酞作为指示剂,消耗标准碱(0.1 mol/L NaOH)的毫升数即是总酸度。这种滴定的实际化学过程是相当复杂的,但提供了一种合理的、准确的处理液的浓度测定方法。游离酸度的监测和调节可以采用许多指示剂,如甲基橙、甲基黄、溴酚蓝等。

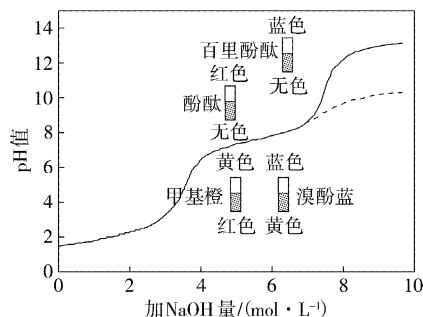


图1 处理液的滴定原理^[11]

Figure 1 The titration mechanism of treatment solution

2 试验方法

2.1 转化处理

选取 AZ91D 压铸镁合金,加工成 40mm × 20mm × 6mm 片试样。AZ91D 镁合金成分(质量分数)为:9.03% Al、0.73% Zn、0.205% Mn、0.001 83% Si、0.001 0% Cu、0.000 3% Ni、0.001 2% Fe,其余为 Mg。在试样上制备该转化膜的程序如下:将试样放入加有氢氧化钠、磷酸钠、水玻璃的碱洗液中去酯清洗,用清水洗净试样表面,浸入处理溶液[配方为 2.2g/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、9g/L 成膜剂、23.56g/L 磷酸(85%)、0.33g/L 促进剂],在 55℃ 处理液中处理 6min 后,用清水洗净试样表面,然后风干 1h,获得转化膜层以待进一步分析。将圆盘状镁合金压铸零件浸入不同 pH 值及酸度比的处理液中,在前述处理镁合金试样块的条件处理得到转化膜以进行盐雾试验。

2.2 总酸度及游离酸度

每一块镁合金试样在同一处理槽的处理液中处理完后,分别取 10mL 处理液进行 pH 值、总酸度及游离酸度的滴定分析。处理液的 pH 值运用 pH 计测定,总酸度测量采用无色酚酞试剂测定,采用溴酚蓝试剂测定游离酸度。

总酸度点的测定:将 0.1g 酚酞指示剂溶于 100mL 60% 的乙醇中配制为总酸度点提示剂。取待测转化处理液 10mL,往待测转化处理液中滴入 1~2 滴配制好的酚酞试剂,然后逐步滴入

0.1mL/L 的 NaOH 溶液使之到达 pH 值 9.5,使滴有酚酞的溶液由无色转变为稳定的粉红色,消耗的 NaOH 溶液的毫升数就是转化处理液的总酸度。

游离酸度点的测定:将 0.1g 溴酚蓝指示剂溶于 100mL 20% 的乙醇中配制为游离酸度点指示剂。取待测转化处理液 10mL,往待测转化处理液中滴入 1 滴配制好的溴酚蓝试剂,逐步滴入 0.1mL/L 的 NaOH 溶液使之到达 pH 值 4.5,使滴有溴酚蓝试剂的黄色溶液转变为稳定的蓝色,此时所消耗的 NaOH 溶液的毫升数就是转化处理液的游离酸度。

2.3 转化膜的耐蚀性能

圆盘状镁合金压铸零件盐雾试验在 FQY 型试验箱内进行,试验箱内温度为 35℃,盐雾沉积率为 $1.38 \times 10^{-2} \text{ mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$,试验时间为 72h,喷雾方式为连续喷雾,转化膜表面的耐蚀能力指标以试样经过盐雾试验后表面的腐蚀面积率进行判定,根据 ASTM117B 进行盐雾试验测量得转化膜的耐蚀性能。采用三电极法进行动电位极化曲线扫描,试样作为工作电极,其暴露区面积 1.0 cm^2 ,铂作为辅助电极,饱和甘汞电极作为参比电极,电化学动力学极化曲线的扫描速率为 0.5 mV/s 。

3 试验结果及讨论

每升处理液处理镁合金试样的面积与游离酸度和总酸度的关系如图 2 所示,与酸度比和处理液 pH 值的关系如图 3 所示,

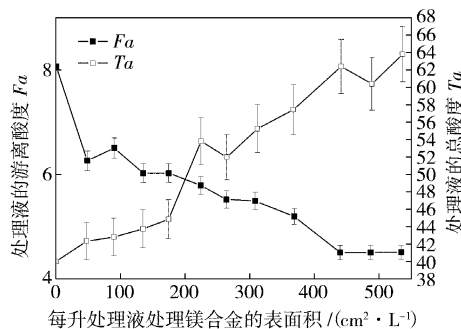


图2 单位体积处理液处理镁合金的面积与游离酸度和总酸度的关系

Figure 2 The relation between Ta as well as Fa and magnesium alloy surface area per unit volume treatment solution

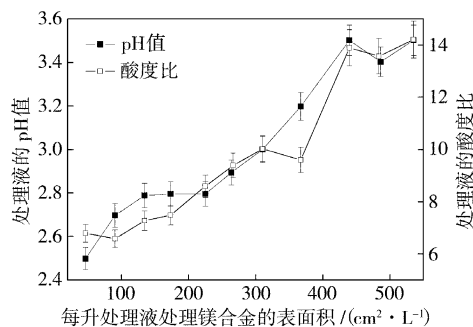


图3 单位体积处理液处理镁合金的面积与酸度比和处理液 pH 值的关系

Figure 3 The relation between acidity ratio as well as the value of pH and magnesium alloy surface area per unit volume treatment solution

每条曲线关系在相同试验条件下做 3 次取平均值。图 2 中单位处理液处理镁合金试样的面积和游离酸度的误差不大于 3%，总酸度误差不大于 5%；图 3 中单位体积处理液处理镁合金试样的面积和 pH 值的误差不大于 5%，而酸度比误差不大于 2%。

由图 2 可知，随着处理液处理镁合金表面的面积增加，处理液总酸度点稳定地增加，游离酸度却随着处理镁合金表面面积的增加而减小。未处理镁合金的处理液的游离酸度较高，达到 8 点。当每升处理液处理约 50cm² 镁合金后，其 Fa 值降到 6.5 左右，而镁合金的处理面积达到 450cm² 时， Fa 值降至 3.5。未处理镁合金的处理液总酸度为 40 点左右，而镁合金的处理面积达到 450cm² 时，总酸度值升至 60 以上。由图 3 可知，随着处理液处理镁合金表面的面积增加，处理液的 pH 值与酸度比都稳定地增高。当每升处理液处理镁合金试样面积大于约 400cm² 后，酸度比的增幅明显高于处理试样面积小于 400cm² 的增幅。从图 2 可知，这是由于游离酸度的急剧下降及总酸度的持续增加造成的。

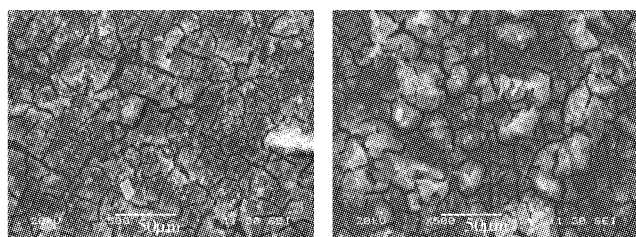
3.1 不同酸度比处理液所得转化膜的形貌

用不同酸度比的处理液对镁合金进行处理，具体处理液的酸度比及 pH 值如表 1 所示。图 4 为不同酸度比处理液得到的转化膜表面形貌。如图 4a 所示，1 号试样膜层表面不均匀，在某些区域膜层结晶较大，且有宽阔的裂纹。1 号试样的处理液酸度比为 7.4，此时处理液中游离酸度过高导致总酸度比较低，转化处理速度慢，转化膜过薄或不完整导致局部无法形成转化

表 1 不同酸度比的处理液的转化处理

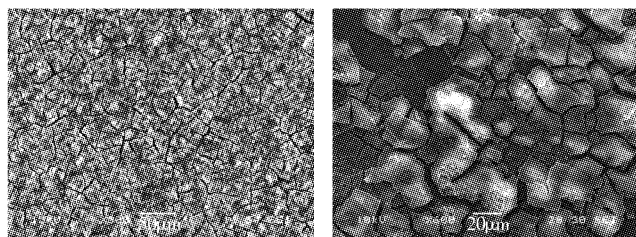
Table 1 Magnesium alloy treated by the treatment solution with different acidity ratio

试样编号	处理液 pH 值	处理液酸度比
1	2.8	7.4
2	3.9	8.2
3	3.1	9.4
4	3.3	10.3



a 酸度比为 7.4

b 酸度比为 8.2



c 酸度比为 9.4

d 酸度比为 10.3

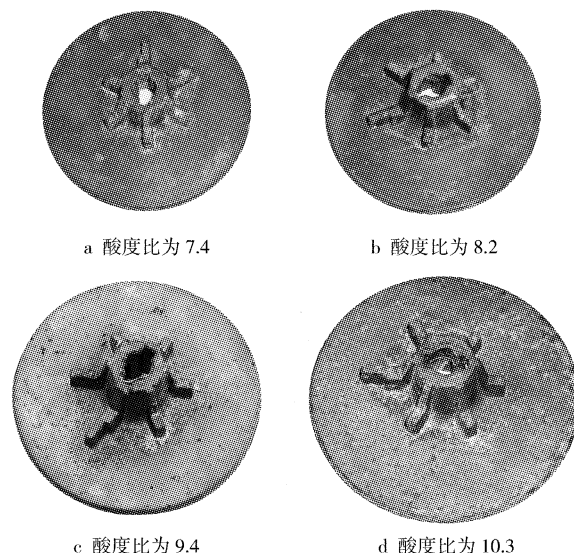
图 4 不同酸度比处理液所得转化膜的表面形貌

Figure 4 The surface morphology of conversion coating produced by treatment solution with different acidity ration

膜。如图 4b 所示，2 号试样表面膜层的晶粒也较为粗大，但是晶粒大小较为平均，其表面的裂纹也比 1 号试样表面裂纹窄。如图 4c 所示，3 号试样表面膜层不仅均匀、晶粒细致，而且表面裂纹非常密致。如图 4d 所示，4 号试样膜层表面不仅晶粒异常粗大，而且在很多区域根本没有转化膜层的形成。4 号试样的处理液酸度比为 10.3，此时处理液中游离酸度过低导致总酸度比较高，镁合金基体溶解困难，处理液稳定性差，镁合金表面某些区域不能形成转化膜，所形成的转化膜层的结晶粗大。

3.2 不同处理参数所得转化膜的耐蚀性

如图 5a、图 5b、图 5c 所示，1 号、2 号、3 号试样经过 72h 的盐雾试验后，处理面积的腐蚀率分别为 5.429%、4.878% 和 4.203%，腐蚀区域主要集中在凸台周围表面。如图 5d 所示，4 号试样面积腐蚀率为 17.16%，腐蚀区域不但散布全表面，而且凸台周围表面腐蚀程度更重。显然 2 号和 3 号工件的腐蚀试验结果显示出其膜层已经具有了较好的耐腐蚀性能。4 号工件处理时的处理液已接近工艺所要求的处理负载，离子的消耗已经影响了膜的耐蚀性，膜的耐蚀性明显下降就难以避免。由盐雾试验结果可知，1 号、2 号、3 号和 4 号工件表面经打磨处理，光洁度较高，而凸台表面未得到充分打磨，导致了该部位在盐雾试验中优先被腐蚀。



a 酸度比为 7.4

b 酸度比为 8.2

c 酸度比为 9.4

d 酸度比为 10.3

图 5 经不同酸度比处理液处理的镁合金压铸零件表面盐雾试验 72h 结果

Figure 5 The surface morphology of magnesium alloy part produced by treatment solution with different acidity ration after 72h salt spray test

4 结 论

1) 随着处理液处理镁合金表面的面积增加，总酸度点稳定地增加，相反，游离酸度却随着处理镁合金表面面积的增加而减小，处理液的 pH 与酸度比都稳定地增高。

2) 总酸度过高及游离酸度过低导致酸度比过高时，磷化槽液沉渣多，镁合金基体溶解困难，处理液稳定性差，镁合金表面某些区域不能形成转化膜，所形成的转化膜层的结晶粗大，且耐蚀性能很差。总酸度过低且游离酸度过高导致酸度比过低

(下转第 62 页)

- 2004, 33(6): 80-82
- [6] 于元春. 无铬钝化与三价铬钝化的研究进展[J]. 表面技术, 2005, 34(5): 6-9
- [7] Vukosovich M S, Farr P G. Molybdatein corrosion inhibition-a review [J]. Materials Performances, 1986, 25(5): 9-18
- [8] 湛虹. 铝合金钼酸盐转化膜[J]. 电镀与环保, 1999, 19(5): 23-25
- [9] 王成, 江峰, 林海潮. LY12 铝合金钼酸盐转化膜研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(2): 130-133
- [10] 陈东初, 黄柱周, 李文芳. 铝合金表面无铬化学转化膜的研究[J]. 表面技术, 2005, 34(6): 38-39
- [11] Wilcox G D, Wharton J A. A review of chromate-free passivation treatments for zinc and zinc alloys [J]. Trans IMF, 1997, 75(6): B140-B142
- [12] Schram T, Goeminne G, Terryn H, et al. Study of the composition of zirconium free conversion layers on aluminum [J]. Trans IMF, 1995, 73(3): 91-95
- [13] Deck P D, Reichgott D W. Characterization of chromium-free no-rinse prepaint coatings on aluminum and galvanized steel [J]. Met Fin, 1992, 90(9): 29-35
- [14] Gal-Or L, Silberman I, Chain R. Electrolytic ZrO_2 [J]. Electrochem Soc, 1991, 138(9): 1 939-1 942
- [15] Nakada Kazuya, Kawaguchi Motoya, Maeda Kazuhiro. Surface treating solution for light metal or light alloy material [P]. Japan: JP11036082, 1999-02-09
- [16] Matthias P Schriever. Non-chromated oxide coating for aluminum substrates [P]. US: 5468307, 1995-11-21
- [17] Matthias P Schriever. Non-chromated cobalt conversion coating method and coated articles [P]. US: 5472524, 1995-12-05
- [18] Matthias P Schriever. Non-chromated oxide coating for aluminum substrates [P]. US: 5551994, 1996-09-03
- [19] Campestrini P, Terryn H, Hovestad A, et al. Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 176(3): 365-381
- [20] Hinton B R W, Arnott D R, Ryan N E. Cerium conversion coatings for the corrosion protection of aluminum [J]. Materials Forum, 1986, 9(3): 162-173
- [21] Arnott D R, Hinton B R W, Ryan N E. Cationic film forming inhibitors for the protection of AA7075 aluminum alloy against corrosion in aqueous chloride solution [J]. Corrosion, 1989, 45(1): 12-19
- [22] Mansfeld F, Wang V. Corrosion protection of high copper aluminum alloy by surface modification [J]. British Corrosion Journal, 1994, 29(3): 194-200
- [23] Bethencourt M, Botana F J, Cano M J, et al. Advanced generation of green conversion coatings for aluminium alloys [J]. Applied Surface Science, 2004, 238(1-4): 278-281
- [24] Bethencourt M, Botana F J, Cano M J, et al. High protective, environmental friendly and short-time developed conversion coatings for aluminium alloys [J]. Applied Surface Science, 2002, 189(1/2): 162-173
- [25] Aballe A, Bethencourt M, Botana F J, et al. $CeCl_3$ and $LaCl_3$ binary solutions as environment-friendly corrosion inhibitors of AA5083 Al-Mg alloy in NaCl solutions [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 323/324: 855-858
- [26] Neil W, Garrard C. The corrosion behaviour of aluminium-silicon carbide composites in aerated 3.5% sodium chloride [J]. Corrosion Science, 1994, 36(5): 837-851
- [27] Dav'o B, Damborenea J J de. Use of rare earth salts as electrochemical corrosion inhibitors for an Al-Li-Cu (8090) alloy in 3.56% NaCl [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(27): 4 957-4 965
- [28] 刘伯生. 铝及铝合金上铈转化膜的研究[J]. 材料保护, 1992, 25(5): 16-19
- [29] 陈根香, 曹经情, 吴纯素. 铝合金上铈氧化膜形成的电化学研究[J]. 材料保护, 1995, 28(3): 1-3
- [30] 李久青, 卢翠英, 高陆生, 等. 铝合金表面稀土铈耐蚀膜[J]. 北京科技大学学报, 1995, 17(6): 584-589
- [31] 李久青, 高陆生, 卢翠英, 等. 铝合金表面四价铈盐转化膜及其耐蚀性[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1996, 8(4): 271-274
- [32] 李久青, 田虹, 卢翠英. 铝合金稀土转化膜的碱性成膜工艺[J]. 材料保护, 1998, 31(9): 11-13
- [33] 于兴文, 曹楚南, 林海潮. 铝基复合材料表面四价铈转化膜的研究[J]. 电镀与精饰, 2000, 22(3): 6-9

(上接第 51 页)

时,转化处理速度慢,转化膜过薄或不完整也导致局部无法形成转化膜,其耐蚀性能也很差。

3) 这种新型镁合金表面化学无铬转化处理过程中,当处理液的酸度比在 8.2~9.4 范围内时,能够得到均匀完整的转化膜,该转化膜具有较为优良的耐蚀性能。

[参 考 文 献]

- [1] Michael M, Avedesian H. ASM specialty handbook magnesium and magnesium alloys [M]. U. S. A: ASM International Materials Park, 1999. 323-324
- [2] 吴纯素. 化学转化膜[M]. 北京:化学工业出版社,1987. 3-4
- [3] 蒋永锋,于赞. 两种镁合金化学转化膜层的耐候性研究[J]. 表面技术,2006, 35(1): 31-32
- [4] 许进,李捷,毕艳,等. 镁合金无铬化学转化处理的研究-第一部分——工艺参数的优化及膜层性能的测试[J]. 电镀与涂饰,2007, 26(5): 38-42
- [5] 许进,李捷,毕艳,等. 镁合金无铬化学转化处理的研究-第二部分——成膜及腐蚀过程研究[J]. 电镀与涂饰,2007, 26(6): 40-47
- [6] Gonzalea-nunez M A, Nunez-lopez 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
- [7] David Hawke, Albright D L. A phosphate-permanganate conversion coating for magnesium [J]. Met. Finishing, 1995, 93(10): 34-38
- [8] 贺慧彤. 镁合金的环保型表面处理法[J]. 轻合金加工技术, 2002, 30(1): 39-40
- [9] Zhou Wanqiu, Dayong, Han Enhou, et al. Phosphate conversion coating on diecast AZ91D and its corrosion resistance [J]. Materials Science forum, 2005, 488/489: 819-822
- [10] Guy L. Phosphating of metals: constitution, chemistry and technical applications of phosphating solutions [M]. Paris: Finishing Publications LTD, 1974. 142-145
- [11] 雷作斌, 胡梦珍. 金属的磷化处理[M]. 北京:机械工业出版社, 1992. 341-356