

铝合金壳体阳极化膜颜色异常分析

王影 谢国君 袁建宇 逢锦程 韩露

(航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

文 摘 铝合金壳体在阳极化处理后表面阳极化膜存在颜色异常(发黑)现象。本文通过对壳体阳极化膜表面及基体形貌观察、金相分析和成分分析对发黑的原因进行了分析。结果表明壳体阳极化膜发黑的原因是由于该区域存在成分偏析(合金含量高),导致该区域的晶粒尺度比正常区域小、耐腐蚀性比正常区域差,膜层微观结构与正常区域存在差异,膜层内部化合物较多,致使该区域膜层呈现黑色。

关键词 铝合金(7A09), 阳极化, 成分偏析, 耐腐蚀性

中图分类号: TB31

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2019.03.017

Color Abnormity Analysis of Anodized Film of Aluminum Alloy Product

WANG Ying XIE Guojun YUAN Jianyu PANG Jingcheng HAN Lu

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract The surface of the anodized film had uneven color (blacking). In order to find out the reason, macroscopic analysis, fracture observation and other physical and chemical analyses were carried out. It is determined that the reason for the blackening of the anodized film is due to the existence of composition segregation (high alloy content), resulting in a relatively smaller grain size, worse corrosion resistance and difference of microstructure of film. There are more alloying compounds inside the film, therefore the film exhibits a black color.

Key words Aluminum alloy (7A09), Anodization, Composition segregation, Corrosion resistance

0 引言

铝及其合金比强度高、导热和导电性好、色泽美观、耐腐蚀性能优异、塑性和成形性能好、对低温环境不敏感,是一种具有优良综合性能的有色金属材料。当前,铝及其合金已广泛用于航空航天、汽车、船舶等。由于铝的电极电位较低,在潮湿环境中易发生点蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀、剥蚀等,因此铝合金表面一般进行包铝或阳极化处理来预防和减缓腐蚀的发生^[1]。产品在阳极化处理后有时表面阳极化膜存在鼓包、剥落、颜色不均等异常现象^[2-4]。

本文就7A09铝合金壳体阳极化后出现局部发黑现象进行分析,采用形貌观察、成分分析、显微组织分析等手段对阳极化处理后壳体进行分析。通过对比颜色正常区域和黑色区域形貌、成分及组织差异,找出壳体阳极化后发黑的原因。

1 实验

7A09铝合金壳体由直径为200 mm的棒材机加工成型,壳体加工后进行超声探伤,符合AA级标准要求,之后进行热处理(T6态)。在热处理后进行硫

酸阳极化处理,采用硫酸阳极化和重铬酸盐封孔的工艺在壳体表面形成一层致密氧化膜,膜层厚度要求7~10 μm。在产品出槽清洗吹干后发现,从同一个原材料棒上截取加工的11件壳体阳极化膜颜色不均,部分区域阳极化膜呈现黑色,发黑区域的位置相同、形态相似,从中挑选一件产品进行表面膜层发黑的原因分析。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌观察与成分分析

铝合金壳体的宏观形貌见图1,壳体的纵向及横向(原棒材纵向及横向)如图1所示,端面观察(原棒材横向)壳体两端面中部各存在一处黑色区域,黑色区域形态相似,尺寸基本相当,约为25 mm×25 mm;中心区域的孔壁表面可见沿纵向分布的黑色区域,该区域与端面黑色区域相连;黑色区域未见机械损伤或基体裸露现象,壳体其他正常区域表面呈黄绿色。结合壳体尺寸、黑色区域分布位置判断,黑色区域出现的位置为原始棒材心部区域。

在黑色区域采用无尘布擦拭或胶布粘取均未见

收稿日期:2019-01-06

第一作者简介:王影,1978年出生,硕士研究生,主要从事机械产品失效分析工作。E-mail:zhuchg@163.com

物质剥落现象,采用丙酮清洗,黑色区域无变色,用手触摸黑色区域与其他正常区域的高低及粗糙度均未感差异;体视显微镜下观察,黑色区域与正常区域相比除颜色有差异外、未见其他差异,见图2。



图1 壳体宏观形貌及黑色区域分布情况

Fig. 1 Macrograph of product and distribute of the black region

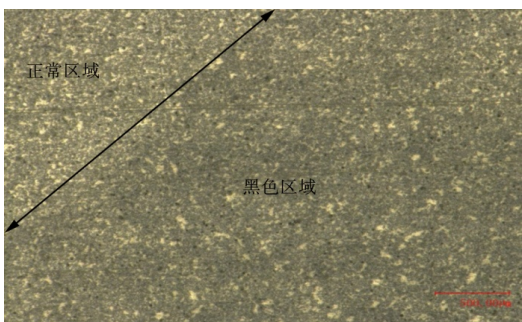


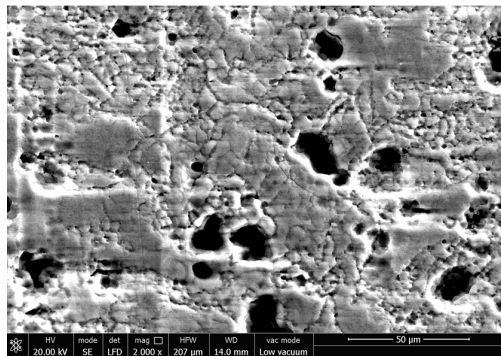
图2 不同区域宏观形貌

Fig. 2 Macrograph of different region

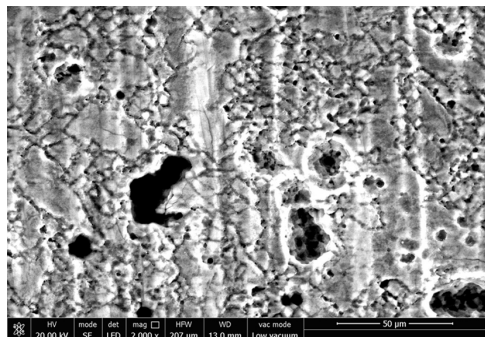
将壳体解剖后置于扫描电镜下进行微观形貌观察和能谱分析,观察结果表明:黑色区域及正常区域表面均存在连续致密的阳极化膜层,黑色区域阳极

化膜上微孔数量比正常区域略少,进一步放大观察膜层微观形貌未见明显差异,见图3。

对黑色区域和正常区域阳极化膜进行能谱分析,两个区域阳极化膜成分未见差异,均主要含有O、Al和少量的S、Cr、Zn元素,能谱图见图4。



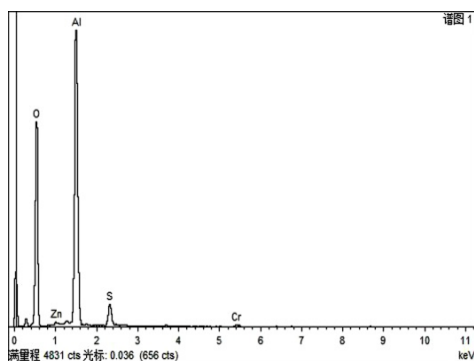
(a) 正常区域



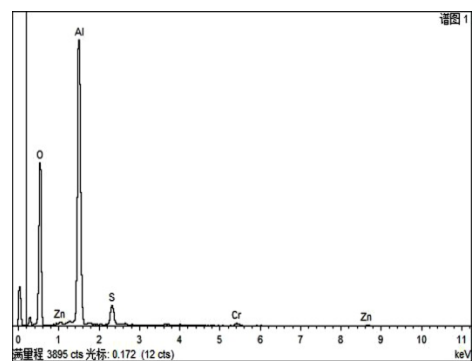
(b) 黑色区域

图3 不同区域阳极化膜表面形貌 2000×

Fig. 3 Micrograph of different region of anodized films



(a) 正常区域



(b) 黑色区域

图4 不同区域阳极化膜表面能谱图

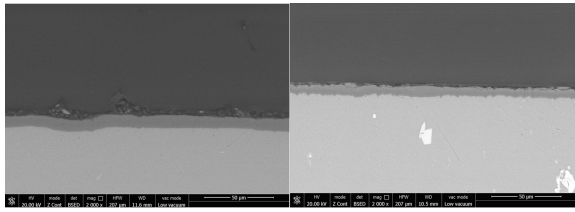
Fig. 4 Different EDS of anodized films

2.2 金相分析及显微硬度测试

在黑色区域及附近正常区域分别制备一个纵向及横向试样进行组织比对观察,横向试样直接磨抛端面。

2.2.1 不同区域的阳极化膜

黑色区域和正常区域表面均存在连续致密的阳极化膜层,正常区域膜层厚度约8 μm、黑色区域膜层厚度约7 μm,见图5。



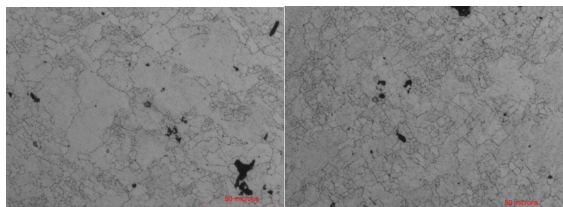
(a) 正常区域膜层厚度 (b) 黑色区域阳极化膜

图5 不同区域阳极化膜宏观形貌

Fig. 5 Microstructures of different anodized films

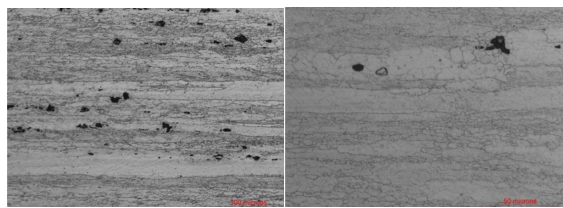
2.2.2 不同区域的显微组织

将试样磨抛、浸蚀后对不同区域的组织进行观察,黑色区域平均晶粒尺寸比正常区域小,由于目前没有变形铝合金晶粒度评级标准,参照GB/T 6462-2002《金属平均晶粒度测试方法》,对两个区域横向晶粒度进行评级,黑色区域晶粒度为9~12级、正常区域晶粒度为7~12级,见图6。



正常区域 黑色区域

(a) 不同区域横向组织形貌



正常区域 黑色区域

(b) 不同区域纵向组织形貌

图6 不同区域组织形貌

Fig. 6 Microstructures of different regions

2.2.3 不同区域的能谱成分分析

采用扫描电镜及能谱仪对黑色区域及正常区域基体分别进行能谱分析(各随机分析三个区域取平均值),分析结果见表1,黑色区域的合金元素含量高于正常区域,尤其Zn元素明显高于7A09牌号标准要求的上限。

表1 不同区域合金元素质量分数

Tab. 1 Alloy contents of different regions

测试区域	Cu	Mg	Zn
正常区域	1.6	2.3	5.7
黑色区域	1.8	2.5	6.3
航空材料手册	1.2~2.0	2.0~3.0	5.1~6.1

2.2.4 不同区域的显微硬度

对黑色区域及正常区域基体进行显微硬度测试,随机测试三个区域取平均值。测试结果表明黑色区域硬度值为HV145、正常区域为HV139,黑色区域硬度比正常区域略高。

2.2.5 低倍腐蚀试验

对试样进行低倍腐蚀(10% NaOH水溶液、浸泡3 min)后观察,黑色区域耐蚀程度明显比其他区域差,见图7。



图7 低倍腐蚀后不同区域宏观形貌

Fig. 7 Macrostructures of different corroded regions

3 化学成分分析

由于基体能谱分析结果黑色区域合金元素存在偏高现象,因此在黑色区域及正常区域分别取样进行化学成分分析,分析结果表明黑色区域合金元素含量明显高于正常区域,尤其Zn元素含量比标准要求高,测试结果详见表2。

表2 不同区域化学分析结果

Tab. 2 Alloy contents of different regions % (质量分数)

测试区域	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
正常区域	0.3	0.2	1.5	0.07	2.1	0.20	5.6	0.08
黑色区域	0.3	0.2	1.9	0.07	2.5	0.21	6.4	0.08
7A09	0.5	0.5	1.2~2.0	0.15	2.0~3.0	0.16~0.30	5.1~6.1	0.10

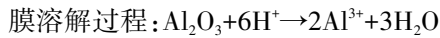
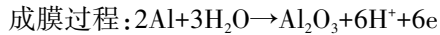
4 分析讨论

壳体在表面阳极化后出现从同一个棒料上加工的产品表面均存在部分区域发黑现象,从黑色区域分布的形态结合原始棒材尺寸判断,壳体上黑色区域位于原材料棒中部、沿轴向连续分布。金相分析及形貌分析结果表明黑色区域表面存在致密阳极化膜,但膜层比正常区域略薄,膜层的微观形貌(2 000×以下)及成分与正常区域未见明显差异。

基体成分分析结果表明黑色区域合金元素含量高于正常区域,尤其Zn元素明显高于7A09牌号要求的上限值。铝合金中合金元素含量高会导致基体耐腐蚀性能降低,低倍腐蚀试验证明了黑色区域耐蚀性明显低于正常区;同时会导致该区域与其他区域组织存在明显差异,金相观察结果表明黑色区域平均晶粒尺寸比正常区域细小。

铝合金硫酸阳极氧化过程中阳极的化学反应方

程式如下(包括成膜过程和膜的溶解过程):



不同牌号的铝合金(合金元素不同)的阳极氧化过程主反应方程式相同,但在沉积膜中的Cu、Zn、Mg合金元素在阳极化处理时与Al同时和溶液发生化学及电化学反应,生成相应的不同颜色的化合物(CuO/CuSO₄、ZnO/ZnSO₄、MgO/MgSO₄等),不同化合物及不同占比会呈现不同颜色,当Mg含量高时膜层颜色呈现灰色,Cu和Zn元素含量高时膜层颜色呈灰黑色^[5-7]。壳体表面黑色区域基体所含Cu、Mg、Zn合金元素较多时,导致该区域耐蚀性差,阳极化成膜过程中膜层内部微结构与正常区域存在差异(如膜层内部微孔数量、尺度等),其光学效应也存在差异。膜层微观结构及内部化合物的共同作用导致膜层颜色发黑。

合金在铸造过程中铸锭边缘为极冷层,形成细等轴晶,中部区域为柱状晶,心部为粗大等轴晶,心部等轴晶为最后凝固区,如果铸造过程中冷却速度慢,心部共晶相较多,容易造成合金元素含量偏高,形成心部宏观成分偏析缺陷,当宏观成分偏析缺陷在后续均匀化处理(锻造、热处理等)不能完全消除时,就会导致锻棒心部遗传铸件宏观偏析组织。

综合分析认为:壳体阳极化后表面局部发黑的原因是由于该区域存在成分偏析(合金含量高),发黑的机理有两点:(1)合金元素含量高导致膜层的微观结构与正常区域存在差异,其光学效应不同;(2)沉积膜中的Cu、Zn、Mg合金元素含量高时,生成相应的不同颜色的化合物多,不同化合物及不同占比会

呈现不同颜色,当Zn元素含量高时膜层颜色呈灰黑色。

5 结论

(1)壳体阳极化后表面局部发黑,发黑的区域对应原始棒材的心部区域、沿纵向连续分布。

(2)壳体阳极化后表面局部发黑的原因是由于该区域存在成分偏析(合金含量高),发黑的机理有两点:合金元素含量高导致膜层的微观结构与正常区域存在差异,其光学效应不同;沉积膜中的Cu、Zn、Mg合金元素含量高时,生成相应的不同颜色的化合物多,不同化合物及不同占比会呈现不同颜色,当Zn元素含量高时膜层颜色呈灰黑色。

(3)壳体所用原材料棒心部偏析为铸件心部宏观成分偏析组织遗传。

参考文献

- [1] 张圣麟. 铝合金表面处理技术[M]. 北京:化学工业出版社,2009.
- [2] 陈松棋. 用于航空工业铝合金阳极化的质量控制[J]. 电镀与环保,2018(3):73-74.
- [3] 刘志国,李旭东,穆志韬. 航空铝合金点蚀行为微观结果影响因素分析[J]. 装备环境工程,2017,14(3):23-26.
- [4] MURER N, BUCHHEIT R G. Stochastic Modeling of Pitting Corrosion in Aluminum Alloy[J]. Corrosion Science,2013(69):139-148.
- [5] MANSFELD F. Corrosion protection of high copper aluminum alloy by surface modification [J], British Corrosion Journal,1994,29(3):194-200.
- [6] 刘伟. 锻造LF6法兰阳极化后表面深灰色原因分析[J]. 火箭推进,2008,34(1):39-44.
- [7] 文斯雄. 铝合金阳极氧化故障的分析与预防[J]. 材料保护,2003,36(5):67-68.