

文章编号:1000-582X(2012)03-047-05

表面缺陷对 7075 铝合金阳极氧化膜的影响

黄志涛, 田文怀

(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 为了研究加工状态对阳极氧化处理的影响, 对 7075 高强铝合金进行了阳极氧化表面处理, 利用金相显微镜、体视显微镜、扫描电镜 (SEM) 以及 EDS 观察和分析了氧化膜的微观组织、表面形貌和成分。结果表明铝合金表面析出相附近氧化膜出现中断、裂缝等缺陷; 在铝合金表面有缺陷的部位, 其生成的氧化膜厚度较薄, 缺陷边缘尖角处氧化膜存有裂缝; 通过增加表面光洁度, 可以提高阳极氧化膜的质量, 满足耐腐蚀性能的要求。由于表面存在缺陷, 使得形成的氧化膜厚度不均匀或不完整, 进而削弱了氧化膜对铝合金基材的保护作用。

关键词: 铝合金; 阳极氧化处理; 析出相; 耐腐蚀性

中图分类号: TQ153. 6

文献标志码: A

Effect of surface defects on anodic oxidation coating of 7075 aluminum alloy

HUANG Zhi-tao, TIAN Wen-huai

(School of Materials Science and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China)

Abstract: To study the effect of processing on anodization of 7075 high strength aluminum alloy, the aluminum anodic oxidation coating is prepared and the microstructure, surface morphology and the composition are analyzed by metallurgical microscope, stereomicroscope, scanning electron microscopy (SEM) and EDS. The results show that interruptions and cracks of the anodizing film appear in the surface near the precipitates; the anodizing film is thinner around the surface defects and there are cracks in the edge of sharp corners of it. It can improve the quality of the anodic film and meet the requirements of corrosion resistance by increase the surface degree of finish. The anodic oxidation coating is uneven or incomplete, which weakens the protection for the aluminum alloy substrate, due to the surface defect.

Key words: aluminum alloy; anodizing; precipitates; corrosion resistance

7075 铝合金, 即 Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金, 具有密度低、强度高、加工性能好及焊接性能良好等突出优点^[1-3], 被广泛应用于飞机、建筑、桥梁、车辆及火箭等^[4]。美国和前苏联早在 20 世纪 40 年代初期就开发出这一系列铝合金, 牌号分别为 7075^[5-6] 和

B95^[7], 国内的研究从 20 世纪 80 年代初开始, 东北轻合金加工厂和北京航空材料研究院对这一系列的铝合金进行了系统的研究, 目前已进入实用阶段, 用于制造各种航空器结构件^[8]。

在铝中加入 Zn、Mg、Cu 形成合金后, 自然条件

收稿日期: 2011-10-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50671012)

作者简介: 黄志涛 (1982-), 男, 北京科技大学博士, 主要从事金属材料加工性能及检测方面研究, (E-mail) zhitaohuang@yahoo.cn。

下表面容易形成厚度约为 4 nm 的氧化膜,该氧化膜不均匀,疏松多孔,因此这一系列铝合金耐蚀性差。阳极氧化表面处理^[9]可以在铝合金表面生成纯度较高且致密的 Al_2O_3 铝薄膜,对铝合金起到了较好的保护作用,该薄膜外层吸附力强,与漆膜有很高的吸附力,因此常用的高强铝合金由氧化膜和漆膜来防护。其中氧化膜是否连续完整对铝合金的表面防护至关重要。国内对其研究^[10-11]主要集中在其工艺如电解液组成、浓度及电解参数等对阳极氧化膜的影响。笔者通过经阳极氧化表面处理后的 7075 铝合金的表面组织、微观形貌与氧化膜生成质量的关系,分析影响生成氧化膜厚度不均匀以及存在微观缺陷的原因,为优化 7075 铝合金阳极氧化表面处理工艺提供重要参考数据。

1 试验材料与方法

试验材料为 7075 铝合金,试样尺寸为 10 mm×20 mm×10 mm,其中厚度为 10 mm。将试样分三组,第一组表面进行精加工,加工精度较高且相同;第二组为表面未经加工,其上存在少量的缺陷,如凹坑等;第三组进行精加工,表面无缺陷,但其加工精度不同,设精度较低的面为 A 面,精度较高的面为 B 面。

通过参考已有的研究结果^[12-14],设定阳极氧化工艺。首先对铝试样进行碱洗,碱洗液的组成及工艺参数为:氢氧化钠 30 g/L,碳酸钠 10 g/L,十二烷基磺酸钠 0.002~0.003 g/L,50~60 °C,1~3 min;再用体积浓度为 500 mL/L 的浓硝酸,在室温条件下对铝试样酸洗 3~5 min;然后,将试样放入阳极氧化槽液中进行阳极氧化。其工艺参数为:180 g/L H_2SO_4 溶液,温度 20 °C,时间 30 min,直流电源,电流密度恒定为 5 mA/cm²,阳极为铝片试样,阴极为铅;最后用去离子水洗净,冷风吹干。

利用 OLYMPUS BX51M 金相显微镜、OLYMPUS SZX7 体视显微镜和 LEO-1450 扫描电子显微镜观察样品内部的金相组织(侵蚀蚀剂为 1 mL HF+100 mL H_2O)、氧化膜断面及表面形貌;利用能谱仪(EDS)测定铝合金内部析出相、表面析出相和氧化膜的化学成分,尤其关注氧化膜缺陷处的情况。

2 结果与讨论

2.1 表面析出相对阳极氧化保护膜的影响

图 1 是 7075 高强铝合金基体组织的显微组织图片。可见,其内部组织整体呈现带状分布,这种带

状组织是原材料在轧制过程中所产生的。同时可以看到,在带状组织中有粗大的第二相存在。图 2 是 7075 高强铝合金基体组织的扫描电镜背散射照片。由图 2 可见,第二相以粗大的针状和块状析出,且沿着带状组织的晶界呈线状分布。

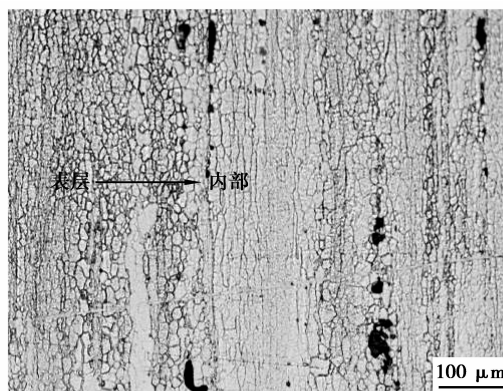


图 1 7075 高强铝合金基体显微组织

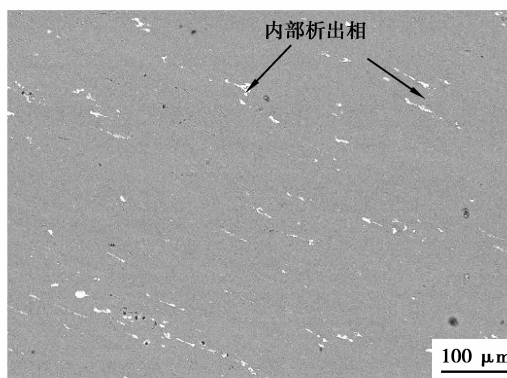
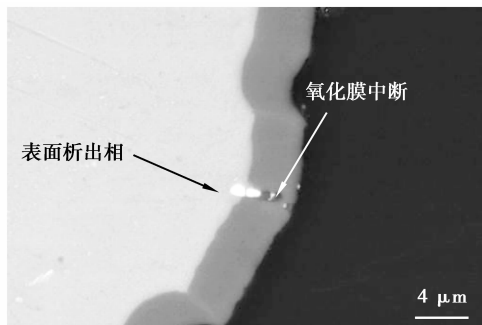


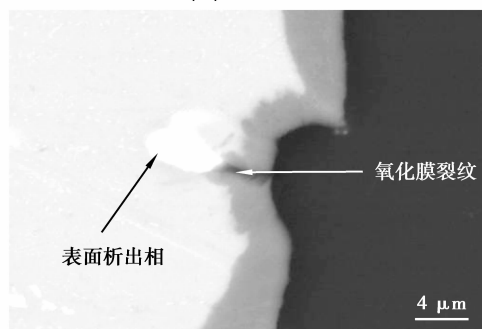
图 2 7075 高强铝合金中第二相的背散射电子像

图 3 为试样经阳极氧化处理后,其内部析出相与阳极氧化膜缺陷的扫描电镜背散射电子像。可以看出,在表面无第二相析出的部位,阳极氧化膜分布连续,厚度均匀,其值约为 5 μm,如图 3(a)所示;而在表面存在第二相析出的部位,阳极氧化膜存在中断、裂缝及厚度不均等缺陷,见图 3,这使得氧化膜不连续或不完整,不利于铝合金表面耐蚀性的。同时,分别对基体内部析出相和暴露于样品表面的析出相进行了 EDS 成分分析,其结果见表 1。由表 1 可知,7075 高强铝合金内部组织中存在的第二相是以铁和铜为基的化合物,而后者除了铝、铁和铜元素以外,还检测出了氧、硫和锌的存在。根据现有研究^[15-16],可以判断,铝合金内部组织中存在的第二相应为 Al_2O_3 、Al-Fe-Cu 及少量金属硫化物等。由于析出相与基体的电化学性能存在较大差异,在进行阳极氧化表面处理时,表面含有析出相的部位就会

形成 Al_2O_3 氧化保护膜的中断或者厚度的不均匀性,同时由于局部受力不均及尖角作用而产生裂缝等微观缺陷。



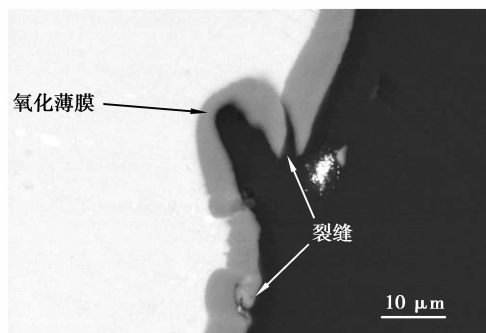
(a)中断



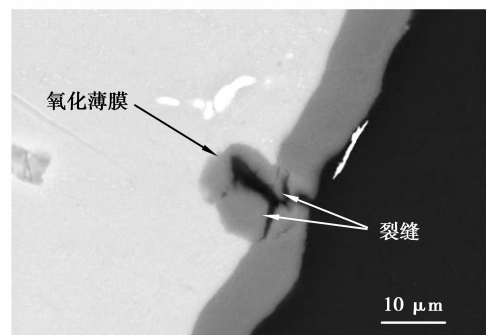
(b)裂缝

图3 7075表面析出相附近阳极氧化膜缺陷的扫描电镜背散射像

生了不同形态的裂缝。因此在生产实践中,由于样品表面存在缺陷时,会使形成的氧化膜厚度不均匀或不完整,对铝合金基材形不成有效的保护作用。



(a)单锐角凹坑



(b)双锐角凹坑

图4 7075表面凹坑附近阳极氧化膜缺陷的扫描电镜背散射电子像

表1 内部析出相和表面析出相成分(质量分数) %

分析元素	O	Al	S	Fe	Cu	Zn
内部组织中的析出相	—	53.63	—	13.48	32.89	—
暴露于表面的析出相	20.90	58.43	2.04	11.83	4.46	2.34

2.2 表面缺陷对阳极氧化保护膜的影响

阳极氧化处理之前,由于未进行加工,样品表面局部存在 $10\ \mu\text{m}$ 左右的凹坑。图4为阳极氧化处理后表面凹坑附近阳极氧化膜缺陷的扫描电镜背散射像。由图可以看出,由于凹坑的存在,使得氧化膜出现了不同形态的裂缝如图4所示,这样就破坏了氧化膜的连续性;在凹坑底部出现了氧化薄膜层,其厚度小于 $1.5\ \mu\text{m}$,远小于正常部位的 $5\ \mu\text{m}$,破坏了氧化膜的均匀性,使得其对基体的保护能力大幅降低。这是因为在阳极氧化过程中,由于屏蔽作用,促成局部电流密度变小,氧化膜相对变薄,仅为正常部位的 $1/3$ 至 $1/5$,破坏了氧化膜的均匀性。裂缝的产生则是由于凹坑存在尖角,易导致局部应力集中过大,因此产

2.3 表面粗糙度对阳极氧化保护膜的影响

在制备样品时,进行了样品两个表面不同的加工精度处理,样品的A表面比B表面粗糙。图5为A、B表面阳极氧化膜体式显微组织图。可以看出,阳极氧化后,A表面的氧化膜出现了直径为 $200\ \mu\text{m}$ 左右的圆坑;而B表面的氧化膜表面完整、致密,分别如图5(a)和(b)所示。图6(a)为图5(a)中D部位(圆坑)的SEM图像。可见,圆坑中氧化膜表面不致密,且还存在少量的微裂纹,表明氧化膜分布不均匀,导致局部因应力过大而引起开裂。图6(b)为图6(a)中E部位的放大图像。由图可见,该部位表面氧化膜已严重龟裂。图7(a)为B表面的SEM图像。可以看出,此处氧化膜均匀致密,无缺陷存在。表2为有裂纹的缺陷部位和正常部位的能谱(EDS)成分分析结果。可以看出,A表面缺陷部位的O、S和Cl的含量较B表面高出很多,因此可以推断,表面有腐蚀产物的存在。综上可知,表面光洁度较低时,对阳极氧化膜的生成有较大影响,使其分布不均匀,局部还会产生微裂纹甚至发生腐蚀现象,严重影响了阳极氧化膜的质量。

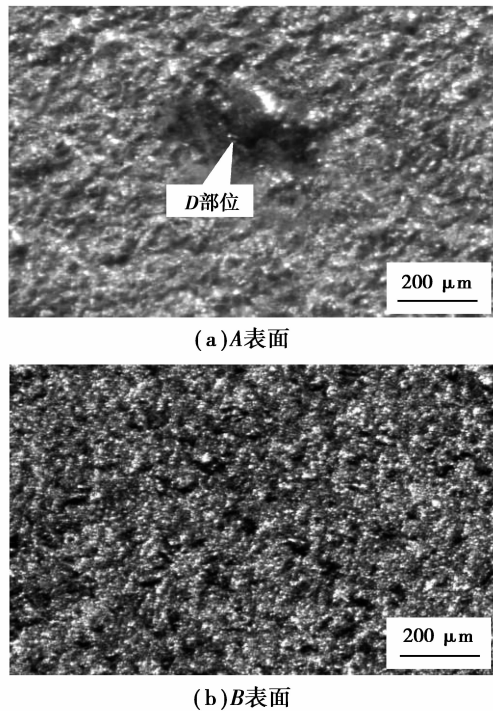


图 5 A、B 表面阳极氧化膜光镜照片

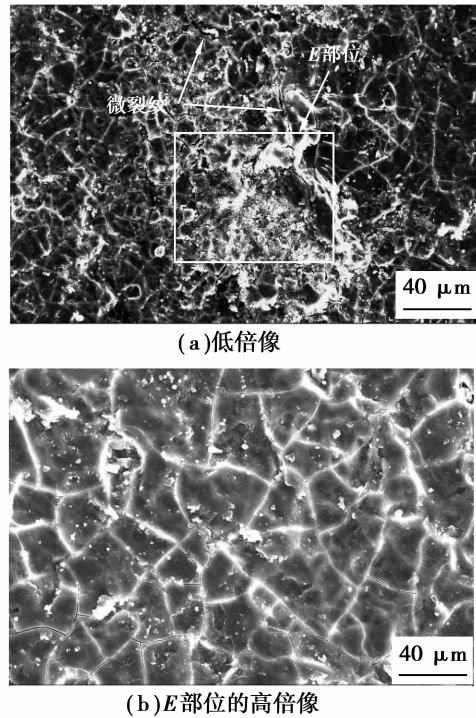


图 6 图 5 中 D 部位 SEM 照片

表 2 缺陷部位和正常部位 EDS 分析(质量分数)

分析元素	O	Al	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Zn	%
A 面-缺陷部位 (图 5 中 E 部位)	51.93	32.68	8.07	1.89	0.35	1.19	0.40	0.54	1.06	
B 面-正常部位	50.32	40.93	4.71	0.92	0.43	0.78	—	—	1.91	

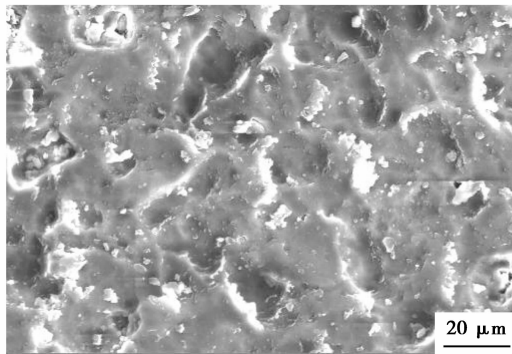


图 7 正常部位氧化膜表面 SEM 照片

3 结 论

1) 显微组织中有较粗大的针状和块状含铁析出相,当析出相暴露在样品表面时,将会影响该部位阳极氧化时的成膜性能。

2) 由于样品表面存在缺陷,会使形成的氧化膜厚度不均匀及不完整,对铝合金基材形不成有效的保护作用。

3) 表面光洁度较差,这将导致其电流密度分布的不均匀性,使形成的氧化膜厚度不均匀,造成了较大的内应力,导致局部微裂纹。

参考文献:

- [1] 刘瑛,张新明,李慧中,等. 3 种高强铝合金的低温拉伸力学性能研究[J]. 金属热处理, 2007, 32(1): 53-56.
LIU YING, ZHANG XIN-MING, LI HUI-ZHONG, et al. Tensile properties of three kinds of aluminum alloys at low temperature [J]. Heat Treatment of Metals, 2007, 32(1): 53-56.
- [2] 汝继刚,伊琳娜. 高纯化对 Al-Zn-Mg-Cu 系高强合金性能的影响[J]. 航空材料学报, 2003, 23(Z1): 5-7.
RU JI-GANG, YI LIN-NA. The effect of high purification on the properties of Al-Zn-Mg-Cu high strength aluminum alloy [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2003, 23(Z1): 5-7.
- [3] 杨军军,徐国富,聂祚仁,等. 微量 Er 对高强铝合金组织与性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2006,

- 26(7): 393-396.
- YANG JUN-JUN, XU GUO-FU, NIE ZUO-REN, et al. Effects of trace Er on structures and properties of high strength Al-Zn-Mg alloy[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2006, 26(7): 393-396.
- [4] 谢伟杰, 李荻, 胡艳玲, 等. 高强铝合金腐蚀等级的近似量化[J]. *北京航空航天大学学报*, 1999, 25(5): 502-504.
- XIE WEI-JIE, LI DI, HU YAN-LING, et al. Half quantification of high strength aluminum alloys corrosion rank[J]. *Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics*, 1999, 25(5): 502-504.
- [5] WLOKA J, BURKLIN G, VIRTANEN S. Influence of second phase particles on initial electrochemical properties of AA7010-T76[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(4): 2055-2059.
- [6] ZUO Y B, NAGAUMI H, CUI J Z. Study on the sump and temperature field during low frequency electromagnetic casting a superhigh strength Al - Zn - Mg - Cu alloy[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 197(1-3): 109-115.
- [7] STIERLE A, FORMOSO V, COMIN F, et al. Surface X-ray diffraction study on the initial oxidation of NiAl (100) [J]. *Surface Science*, 2000, 467(1): 85-97.
- [8] 林毅, 曾建民. 高强度铝合金的发展[J]. *大众科技*, 2008(12): 143-144.
- LIN YI, ZENG JIAN-MIN. The development of high-strength aluminum alloy [J]. *Popular Science & Technology*, 2008(12): 143-144.
- [9] ROUXEL D, PIGEAT P. Surface oxidation and thin film preparation of AlCuFe quasicrystals[J]. *Progress in Surface Science*, 2006, 81(10-12): 488-514.
- [10] 张斗, 周海晖, 旷亚非. 3005 铝合金常温快速硬质阳极氧化工艺研究[J]. *电镀与涂饰*, 2009, 28(6): 28-33.
- ZHANG DOU, ZHOU HAI-HUI, KUANG YA-FEI. Study on rapid hard anodization process of 3005 aluminum alloy at room temperature[J]. *Electroplating & Finishing*, 2009, 28(6): 28-33.
- [11] 张勇, 冯辉, 金远锋, 等. 多孔铝阳极氧化膜的制备及膜孔的影响因素[J]. *电镀与精饰*, 2009, 31(3): 9-12.
- ZHANG YONG, FENG HUI, JIN YUAN-FENG, et al. Preparation and influence factors of porous aluminum anodizing film [J]. *Plating and Finishing*, 2009, 31(3): 9-12.
- [12] 李剑虹, 李娜. 铝合金交流电阳极氧化膜电镀黑镍的研究[J]. *电镀与环保*, 2010, 30(2): 37-40.
- LI JIAN-HONG, LI NA. A study of black nickel electroplating on AC aluminum alloy anodic oxide coating[J]. *Electroplating & Pollution Control*, 2010, 30(2): 37-40.
- [13] 李剑虹, 李娜. 铝合金交流电阳极氧化膜的制备工艺研究[J]. *表面技术*, 2010, 39(1): 74-76.
- LI JIAN-HONG, LI NA. Process study on anodic oxide coating preparation of aluminum alloy with alternating current[J]. *Surface Technology*, 2010, 39(1): 74-76.
- [14] 赵鹏辉, 左禹, 赵景茂. 几种 Al 合金阳极氧化膜的孔蚀行为[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2003, 15(2): 82-85.
- ZHAO PENG-HUI, ZUO YU, ZHAO JING-MAO. Pitting corrosion behavior of anodization film of three aluminum alloys[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2003, 15(2): 82-85.
- [15] 李英, 王顺才, 姚俊臣, 等. 7075 高强铝合金粗大夹杂相微观研究[J]. *材料工程*, 1992(S1): 245-246.
- LI YING, WANG SHUN-CAI, YAO JUN-CHEN, et al. Microstructure of thick inclusions in 7075 Aluminum alloy [J]. *Journal of Materials Engineering*, 1992(S1): 245-246.
- [16] 毕娟娟, 廖恒成, 潘冶, 等. 铸造铝合金中氧化夹杂物的研究进展[J]. *铸造*, 2009, 58(12): 1224-1228.
- BI JUAN-JUAN, LIAO HENG-CHENG, PAN YE, et al. Research progress on oxide inclusions in cast aluminum alloys [J]. *Foundry*, 2009, 58(12): 1224-1228.

(编辑 王维朗)