

## 退火温度对 LF6M 铝合金组织及其阳极氧化膜微观结构的影响

李明, 程丛高, 李敏伟

(中航工业综合技术研究所, 北京 100028)

**[摘 要]** 将 220 °C 退火的 LF6M 铝合金试样在 320 °C 重新进行热处理, 观察了 220 °C 退火试样和 320 °C 退火试样的金相组织和晶界显微结构, 对比研究了 2 种退火状态的 LF6M 铝合金在硫酸溶液中的阳极极化行为, 并观察了 2 种基材上硫酸阳极氧化膜的微观结构。结果表明: 220 °C 退火试样中的  $\beta$  相沿晶界集中分布, 在 320 °C 重新热处理后,  $\beta$  相在晶界及晶内均匀分布, 晶界腐蚀敏感性减弱;  $\beta$  相粒子在阳极氧化过程中优先溶解, 会造成氧化膜中的微小孔洞缺陷, 因此 220 °C 退火试样阳极氧化时, 氧化膜中因孔洞缺陷的集中形成了更大的局部缺陷, 防护性能下降, 而 320 °C 重新热处理可以改善这一状况。

**[关键词]** LF6M 铝合金; 退火温度; 阳极氧化;  $\beta$  相

**[中图分类号]** TG156.2; TG174.451

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)06-0033-03

## The Influence of Annealing Temperature on Microstructure of LF6M Aluminum Alloy Substrates and Anodic Oxide Films

LI Ming, CNENG Cong-gao, LI Min-wei

(China Aero-Polytechnology Establishment, Beijing 100028, China)

**[Abstract]** LF6M aluminum alloys annealed at 220 °C were retreated at 320 °C. The influence of annealing temperature on microstructure of LF6M aluminum alloy substrates and anodic oxide coatings formed in sulfuric acid solution was studied. The anodic behavior of LF6M alloys in sulfuric acid solution was researched using potentiodynamic polarization curves.  $\beta$ -phase particles concentrated in grain boundaries of LF6M alloys annealed at 220 °C, but distributed equably in grains and boundaries for alloys treated at 320 °C.  $\beta$ -phase particles dissolved preferentially during anodic oxidation and cavities formed in the films on both annealing condition. For LF6M alloys annealed at 220 °C, larger cavities were caused by preferential dissolution of  $\beta$ -phase particles along grain boundaries, which lead to the decline of the oxide films' corrosion resistance. However, retreatment at 320 °C could restrain the formation of larger cavities in the oxide films.

**[Key words]** LF6M aluminum alloy; annealing temperature; anodic oxide;  $\beta$ -particles

阳极氧化是一种成本低且操作简单的铝及铝合金表面处理方法<sup>[1-3]</sup>, 阳极氧化膜能有效提高铝及铝合金的耐腐蚀性能, 并能提高金属表面与有机涂层的结合性能, 在建筑、航空航天、汽车、微电子等领域中的应用非常广泛<sup>[4-6]</sup>。铝合金基体表面分布的第二相颗粒在阳极氧化过程中会发生局部反应, 引起阳极氧化膜中的微观结构缺陷, 造成氧化膜防护性能下降<sup>[7-8]</sup>。热处理和变形加工对铝合金的组织结构和性能具有较大影响, 也直接或间接地对材料的耐腐蚀性能和表面处理性能产生影响。

LF6M 铝合金具有较高的强度和耐海水腐蚀性, 广泛应用于海洋工程、航空航天等领域<sup>[2]</sup>。为了消除残余应力, 航空制造部门通常在 220 °C 对 LF6M 铝

合金零件进行退火处理, 但相关研究表明<sup>[9-10]</sup>, 这一退火处理工艺会显著提高 LF6M 铝合金的晶间腐蚀敏感性, 而将退火温度提高到 320 °C 可消除该不利影响。实际生产中也发现, LF6M 铝合金零件阳极氧化处理后, 都会出现不同程度的氧化膜发灰, 甚至发黑的现象, 且 220 °C 退火处理的零件更容易出现耐腐蚀性能检测不合格的情况。

针对上述实际问题, 笔者所在项目组对不同温度退火状态的 LF6M 铝合金试样进行了硫酸阳极氧化处理, 并对铝合金的微观组织结构、阳极极化行为、阳极氧化膜的微观结构等进行了研究, 分析了铝合金组织结构变化对阳极氧化膜微观结构的影响。

## 1 实验

采用 LF6M 钣金件(厚 4 mm,其化学成分见表

表 1 LF6M 铝合金的化学成分

Tab.1 Chemical compositions of the LF6M aluminum alloys

元素	Cu	Mn	Mg	Zn	Fe	Si	Ti	其它	Al
质量分数/%	0.10	0.50~0.80	5.8~6.8	0.20	0.40	0.40	0.02~0.10	0.10	余量

样表面的包铝层,对试样表面进行水砂纸打磨和机械抛光。按照 HB/Z 233-93《铝及铝合金硫酸阳极氧化工艺》的规定进行阳极氧化处理。阳极氧化溶液为 18% 的  $H_2SO_4$  溶液,温度为 20  $^{\circ}C$ ,机械搅拌,外加电流密度为 1.2 A/dm<sup>2</sup>,阳极氧化时间为 25 min。机械抛光试样的动电位极化曲线测试在上述阳极氧化溶液中进行,扫描电位为 -150 mV(vs.  $E_{ocp}$ )~1 000 mV(vs. SCE),扫描速率为 1 mV/s。

阳极氧化处理后,将试样进一步裁截,采用环氧树脂封装→水砂纸打磨→机械抛光进行处理,之后用 OLYMPUS BX51M 型光学显微镜观察裁截试样不同位置处的表面和截面金相组织,金相试样采用 Keller 试剂(2.5 mL HCl,1.5 mL  $HNO_3$ ,95 mL  $H_2O$ )浸蚀 1 min。采用 HITACHI S-530 型扫描电子显微镜(SEM)观察经喷金处理的氧化膜试样的表面形貌。采用 JOEL JEM 1230 型透射电子显微镜(TEM)观察晶界和晶粒内部合金相的分布,透射电镜的工作电压为 200 kV,透射电镜试样的制作过程为:机械打磨成约 100  $\mu m$  厚的小片,利用 10% 的  $HClO_4$  乙醇溶液,在 15 V 电压下进行双喷减薄。

## 2 结果与讨论

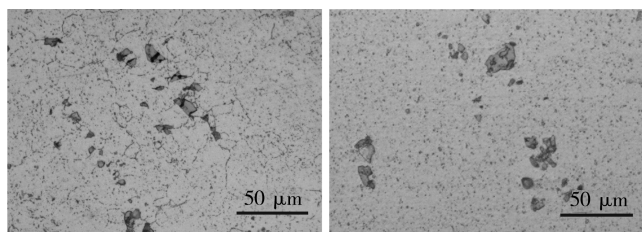
### 2.1 退火温度对 LF6M 铝合金微观组织的影响

LF6M 铝合金是一种不可热处理强化的变形铝合金,最主要的合金元素 Mg 主要以固溶状态和  $\beta$  相( $Mg_2Al_3$  或  $Mg_5Al_8$ )存在,由于 Mg 含量较高, $\beta$  相在晶粒内部以及晶界处大量析出。另外,合金中还含有 Mn,Fe, Si 等合金元素,这些元素在基体中形成  $(FeMn)Al_6$ ,  $Mg_2Si$  和游离 Si 等杂质相<sup>[11]</sup>。

图 1 为未经阳极氧化的 LF6M 试样 LT 面的金相组织照片,图中尺寸较大的浅色相即为主要杂质相  $(FeMn)Al_6$ ,杂质相在分布上具有明显的方向性,形成了一系列的杂质相带,这一分布规律是由轧制过程中杂质相颗粒破碎并沿变形方向分布造成的。该合金中最主要的析出相—— $\beta$  相,尺寸较小,呈麻点状,遍布视场。

1),截取 40 mm×30 mm 片状试样。原材料退火制度为 220  $^{\circ}C$  保温 1 h,空冷;重新热处理的制度为 320  $^{\circ}C$  保温 45 min,空冷。

采用 10%(质量分数,后同)的 NaOH 溶液去除试



a 220  $^{\circ}C$ 退火

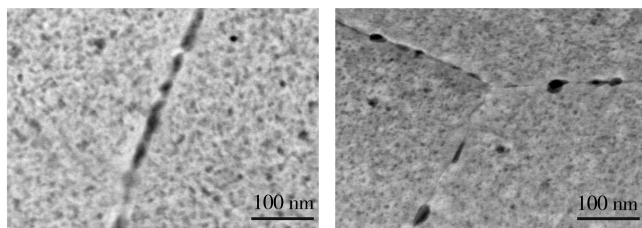
b 320  $^{\circ}C$ 退火

图 1 LF6M 铝合金试样的金相组织

Fig.1 Metallographic morphologies of LF6M aluminium alloys

不同温度下退火处理的 LF6M 试样在显微组织上最显著的差别在于  $\beta$  相的分布。220  $^{\circ}C$  退火试样浸蚀后,基体呈现出明显的网纹结构,而 320  $^{\circ}C$  退火试样没有观察到类似结构。这表明 220  $^{\circ}C$  退火试样中的  $\beta$  相沿晶界集中、连续分布,320  $^{\circ}C$  退火试样中的  $\beta$  相在晶界及晶内均匀分布。

为了进一步研究退火温度对  $\beta$  相分布规律的影响,利用透射电镜观察了 LF6M 合金的晶界结构,见图 2。晶界处  $\beta$  相颗粒的尺寸比晶粒内部大,220  $^{\circ}C$  退火试样,粗大的  $\beta$  相颗粒在晶界处集中在一起,形成连续分布;而 320  $^{\circ}C$  退火试样, $\beta$  相颗粒只在晶界处呈现零星分布,被晶界处的无沉淀析出相带(PFZ)分隔开。这与金相观察的结果一致。



a 220  $^{\circ}C$ 退火

b 320  $^{\circ}C$ 退火

图 2 LF6M 铝合金试样的晶界结构

Fig.2 Grain boundaries' microstructure of LF6M aluminium alloys

### 2.2 不同退火状态 LF6M 铝合金的阳极极化行为

不同退火状态的 LF6M 铝合金试样动电位极化曲线见图 3。220  $^{\circ}C$  和 320  $^{\circ}C$  退火试样的极化曲线形状相似,由于扫描速率较慢,在很小的阳极过电位(约

50 mV)下,极化电流超过  $100\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,表面已经发生严重阳极溶解,掩盖了铝合金表面点腐蚀萌生、再钝化等电化学信息。较大的阳极极化电流说明 LF6M 铝合金表面活性位置数量多,阳极氧化溶液对铝合金基体侵蚀性较强。在极化曲线测试电位范围内,随着电极电位升高,没有出现电流密度下降的情况,说明铝合金表面没有生成连续的、具有一定防护效果的阳极氧化膜。320 °C 退火试样的阳极电流密度比 220 °C 退火试样小,说明在硫酸阳极氧化溶液中,320 °C 退火试样的腐蚀速率更低。

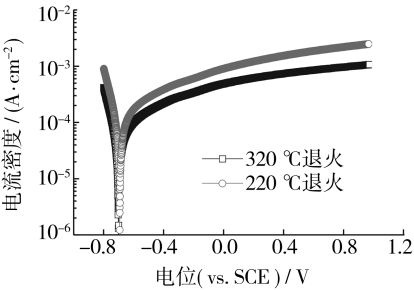


图 3 LF6M 铝合金试样的动电位极化曲线  
Fig. 3 Potentiodynamic polarization curves  
of LF6M aluminium alloys

图 4 是 LF6M 铝合金试样电化学极化到同一电极电位后的表面微观形貌。320 °C 退火试样表面分布着大量的小孔结构,这些孔是分布在试样表面的  $\beta$  相颗粒在极化过程中优先溶解造成。220 °C 退火试样表面呈现出大量的沟壑结构,这是试样晶界处的过分溶解造成的。在阳极氧化溶液中的电化学极化结果进一步说明,退火温度影响了 LF6M 铝合金中  $\beta$  相颗粒的分布:较高的退火温度使  $\beta$  相在晶界和晶粒内部均匀分布;较低退火温度使  $\beta$  相在晶界处连续、集中分布,而由于晶界处  $\beta$  相与无沉淀析出相带间的电位差更大,使得  $\beta$  相的溶解更加剧烈,溶解也更容易沿晶界向铝合金基体内部发展,造成阳极电流较 320 °C 退火试样大。另外,2 种退火试样中,粗大的杂质相周围出现了较多的缝隙和较大的孔洞,这主要是由于杂质相的

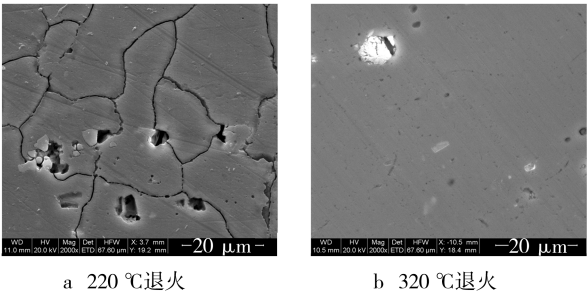


图 4 LF6M 铝合金试样电化学极化后的表面形貌  
Fig. 4 Surface morphologies of LF6M aluminium alloys  
after potentiodynamic polarization

电位更正,在阳极氧化溶液中不易溶解,反而促进了周围分布的  $\beta$  相颗粒和固溶体的溶解。

2.3 退火温度对阳极氧化膜微观结构的影响

320 °C 和 220 °C 退火试样阳极氧化膜的表面 SEM 形貌见图 5。由图 5 可见,320 °C 退火试样与 220 °C 退火试样中都分布着大量尺寸不足  $1\ \mu\text{m}$  的细小麻点,且局部区域分布着尺寸较大的孔洞缺陷。尺寸较大的孔洞缺陷由合金基体中的粗大相颗粒造成,这些相颗粒在阳极氧化过程中造成电流集中,促进了周围氧化膜的溶解,而有的发生脱落,造成氧化膜中尺寸较大的孔洞。尺寸较小的麻点状结构由合金基体中大量存在的  $\beta$  相粒子引起,这些细小的合金相颗粒在阳极氧化过程中优先溶解,从而在氧化膜中留下分布广泛的细小孔洞。220 °C 退火试样的麻点状孔洞分布基本反应了铝合金基体组织中的晶界分布情况,也说明 320 °C 退火处理只能使得  $\beta$  相在晶界集中和连续分布的情况得到改善,而无法消除或减少氧化膜中大量存在的麻点状缺陷。

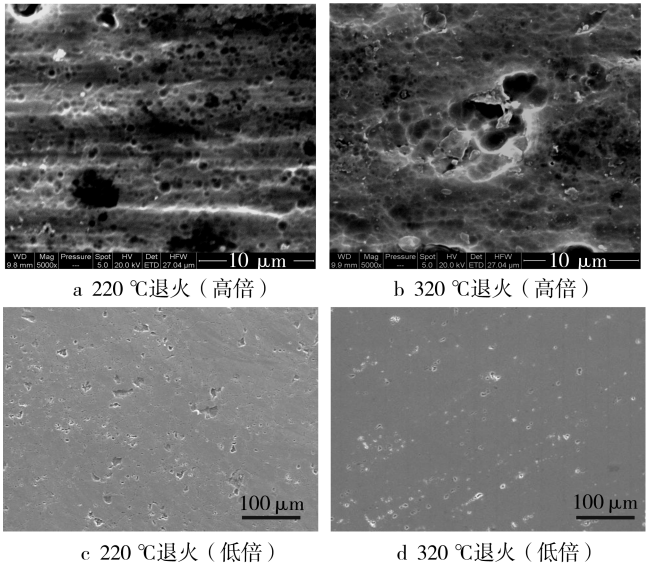


图 5 LF6M 铝合金试样阳极氧化膜的微观表面形貌  
Fig. 5 Surface morphologies of  
anodic oxides on LF6M aluminium alloys

LF6M 铝合金基体中的  $\beta$  相在阳极氧化过程中的优先溶解,造成了阳极氧化膜中主要的孔洞缺陷。220 °C 退火试样的  $\beta$  相颗粒沿晶界优先溶解,不仅会造成晶界处氧化膜较薄、缺陷集中、阳极氧化膜起伏较大等问题,而且在阳极氧化过程中往往造成一定程度的晶界敏感,对整个零件的强度及耐蚀性等存在不利影响。320 °C 退火处理改变了  $\beta$  相粒子在晶界处集中、连续分布的状态,从而可改善阳极氧化膜中孔洞缺陷集中、连续分布的情况,提高氧化膜结构的均匀性。

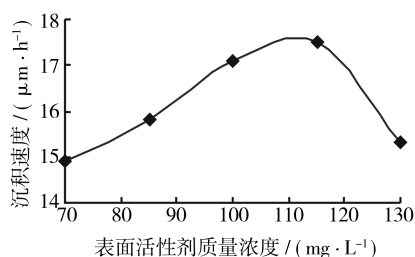


图4 表面活性剂浓度对沉积速度的影响

Fig. 4 Effects of the mass concentration of surfactants on deposition rate

为:表面活性剂是一种具有降低表面张力,减小表面能,能对溶液进行乳化、润湿、成膜等功能的物质,适量的表面活性剂能促进沉积速度的提高,但过多的表面活性剂会遮掩工件表面的活性点,共沉积的颗粒就会减少,从而导致沉积速度减小。实验中表面活性剂的质量浓度以70~100 mg/L为宜。

## 2.5 镀层性能测试

在硫酸镍质量浓度25~35 g/L、pH值4.5~5.0、温度85~90℃、表面活性剂质量浓度70~100 mg/L的工艺参数范围内,所得镀层样品经弯曲试验,镀层不脱皮;经热浸试验,镀层不起泡;经人工汗试验,镀层不

(上接第35页)

## 3 结论

1) 220℃退火处理的LF6M铝合金基体中,β相颗粒沿晶界集中、连续分布,而320℃退火处理试样中的β相在晶界及晶内均匀分布。

2) LF6M铝合金中的β相颗粒在硫酸溶液中阳极极化时发生优先溶解。220℃退火试样中的β相颗粒沿晶界发生连续溶解,造成试样表面状态不均匀和阳极电流密度增大。而320℃退火试样中β相颗粒的优先溶解不能连续发生,表面反应均匀,阳极电流密度较小。

3) 铝合金中β相颗粒的存在引起阳极氧化膜中的细小孔洞缺陷。220℃退火处理的试样中,孔洞缺陷沿原有的晶界组织集中并连接在一起,形成尺寸更大的局部缺陷,造成氧化膜表面起伏增大,防护性能下降。320℃退火后,孔洞缺陷虽仍然存在,但改变了沿晶界的集中连续分布,使得氧化膜的均匀性显著提高。

### [参考文献]

- [1] 朱祖芳. 铝合金阳极氧化与表面处理技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [2] 王祝堂,田荣璋. 铝合金及其加工手册[M]. 长沙:中南大学出版社,2000.
- [3] Fanny Snogan, Christine Blanc, Georges Mankowski, et

生锈。三项试验均合格,说明镀层稳定。

## 3 结论

不锈钢化学镀镍的较佳工艺参数为:硫酸镍25 g/L,表面活性剂0.1 g/L,温度85℃,pH值4.6。在该工艺条件下,化学镀镍沉积速度为16.3 μm/h,所得镀层样品经弯曲、热浸和人工汗试验均合格。

### [参考文献]

- [1] 刘峰. 全光亮化学镀镍磷合金工艺研究[J]. 材料保护, 2007,40(5):40-42.
- [2] 华戟云,邵红红. 不锈钢球阀化学镀Ni-P合金镀层研究[J]. 电镀与涂饰,2005,24(11):19-22.
- [3] 何向明,范文学,刘股,等. 新型化学镀镍工艺[J]. 电镀与涂饰,2009,28(12):28-31.
- [4] 王慈鹰,陈焕铭,孙安,等. 光亮剂对化学镀镍磷合金镀层的影响[J]. 表面技术,2008,37(3):14-15.
- [5] 高岩,郑志军,朱敏. 不锈钢化学镀Ni-P/Ni-W-P合金镀层的研究[J]. 材料保护,2005,38(3):25-27.
- [6] 黄鑫,贺子凯,蔡晓兰. 中温酸性光亮化学镀镍[J]. 表面技术,2003,32(5):46-48.

al. Characterisation of Sealed Anodic Films on 7050-T74 and 2214-T6 Aluminium Alloys[J]. Surface and Coatings Technology,2002,154:94-102.

- [4] Masuda H. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina[J]. Science,1995,268:1466-1468.
- [5] Li X, Nie X, Wang L, et al. Corrosion Protection Properties of Anodic Oxide Coatings on an Al-Si Alloy[J]. Surface & Coatings Technology,2005,200:1994-2000.
- [6] Sachiko Ono, Makiko Saito, Miyuki Ishiguro, et al. Controlling Factor of Self-ordering of Anodic Porous Alumina[J]. Journal of the Electrochemical Society,2004,151(8):B473-B478.
- [7] Fratila-Apachitei L E, Terry H, Skeldon P, et al. Influence of Substrate Microstructure on the Growth of Anodic Oxide Layers[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 1127-1140.
- [8] Liu Y, Arenas M A, Skeldon P, et al. Anodic Behaviour of a Model Second Phase: Al-20at. %Mg-20at. %Cu[J]. Corrosion Science,2006,48:1225-1248.
- [9] 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.
- [10] 郑玉珍,郑鹏,李英. LF6合金退火制度对抗蚀性能的影响[J]. 材料工程,1994(8):7-9.
- [11] 金相图谱编写组. 变形铝合金金相图谱[M]. 北京:冶金工业出版社,1975.