

提高 6063 铝合金表面耐蚀性能的途径研究

张建新¹, 高爱华²

(1. 河南理工大学 材料科学与工程学院, 河南 焦作 454000; 2. 河南理工大学 机械与动力工程学院, 河南 焦作 454000)

摘要: 研究了提高 6063 铝合金表面耐蚀性能的途径, 并从理论上分析了改善耐蚀性能的作用机理。结果表明: 合理调整合金的化学成分有利于提高材料的耐蚀性能, Mg, Si 元素的质量比值在 1.55 附近时性能较佳; 对铸锭进行必要的均匀化处理有助于型材耐蚀性能的提高, 均匀化后铸锭适宜采取快速冷却; 挤压工艺对材料的腐蚀性能有重要影响, 型材的出口温度在 510℃ 左右时具有较好的耐蚀性能。

关键词: 铝合金; 腐蚀性能; 组织处理; 挤压工艺

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5053.2011.2.016

中图分类号: TG146.2⁺1 **文献标识码:** A

文章编号: 1005-5053(2011)02-0085-04

6063 铝合金具有良好的热塑性、优良的耐蚀性及理想的综合机械性能, 而且容易进行电镀处理, 因而被广泛用于生产工业型材、建筑行业型材及电子散热器材。根据应用环境的不同, 对材料的性能要求存在很大差别, 例如用于电子基站散热系统的高端产品, 往往要经过复杂的镀镍、镀锡处理, 这对材料的表面性能要求较高^[1-3]。生产实践中发现, 不少铝型材经过镀锡处理后, 产品表面出现很多黑斑点, 随后斑点处表层开始剥落(大约 2 个月后), 型材表面出现了大面积的腐蚀缺陷(见图 1), 严重影响了产品的表面质量。电镀前要经过很多中间环节(如碱蚀、酸洗、镀锌等), 材料所处环境极为恶劣^[4-6]。为了合理改善铝型材的组织结构, 获得良好的耐蚀性能, 有必要研发一种高性能电镀铝合金材料, 以适应当前高端产品的市场需求^[7]。本工作以 6063 铝合金为研究对象, 通过调整化学成分、改善均匀化制度和采用合理的挤压工艺三种途径, 对电镀产品的耐蚀性能进行了分析。

1 实验材料和方法

采用纯铝锭、纯镁、铝硅中间合金配制 6063 铝合金, 合金化学成分见表 1。在 7.5kW 电阻炉中用

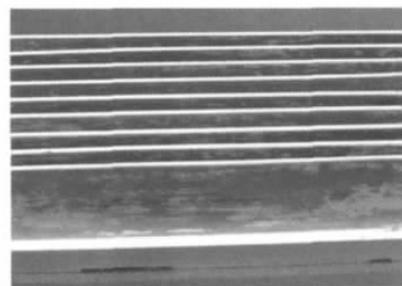


图 1 电镀铝型材出现的表面缺陷

Fig. 1 Surface defect of plating aluminum extrusion

石墨坩埚熔炼相应的实验材料, 然后浇铸成直径为 85mm 的圆形铸锭, 用 300 吨油压机将铸锭挤压成散热铝型材, 然后对挤压型材进行人工时效处理。各试样编号后进行表面镀锡, 然后对比材料的电镀性能。

表 1 6063 铝合金的化学成分(质量分数/%)

Table 1 The chemical ingredient of 6063 aluminum alloy (mass fraction/%)

| Mg | Si | Fe | Cu | Mn | Zn | Ti | Al |
|------------|-----------|-------|------|------|------|------|------|
| 0.45 ~ 0.9 | 0.2 ~ 0.6 | <0.35 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | Bal. |

用 PHILIPS-XL30 型扫描电子显微镜观察组织的形貌特征, 利用 EPMA 电子探针技术分析材料的成分组成, 采用 X 射线衍射仪进行物相定性分析(XRD), 用物理天平和化学腐蚀方法测定其他腐蚀参数。

收稿日期: 2010-09-01; 修订日期: 2011-01-05

基金项目: 河南省教育厅自然科学研究计划项目(2008B430010)

作者简介: 张建新(1972—), 男, 副教授, 主要从高性能金属材料的应用研究, (E-mail) edu001@163.com。

2 实验结果与分析

2.1 化学成分的影响

为了获得表面耐蚀性能较好的铝型材制品,先分析腐蚀缺陷处残留物的化学成分,筛选出合理的成分配比。表2是利用EPMA电子探针技术对腐蚀处残留物进行成分分析的数据,其中编号为1,2,3,4的试样表面腐蚀情况较为严重,5号试样则是按正常工艺处理,腐蚀缺陷情况较轻。

表2 腐蚀缺陷处残留物的成分分析(质量分数/%)

Table 2 Composition analysis of residuum in corrosion defect(mass fraction/%)

| No. | Fe | Si | Mg | Cl | Al |
|-----|------|-------|------|------|-------|
| 1 | — | 37.68 | 0.22 | 2.19 | 59.91 |
| 2 | — | 40.51 | 0.29 | — | 59.20 |
| 3 | 4.81 | 9.13 | 1.23 | — | 84.83 |
| 4 | 6.04 | 11.12 | — | 1.69 | 81.15 |
| 5 | 15.3 | 11.33 | — | — | 73.37 |

从表中数据可知,腐蚀斑点处的残留物成分主要是游离Si相(1,2点)和AlSiFe相(3,4点),而另一种合金元素Mg则很少参与,同时还发现氯元素在残留物处发生了吸附,这说明氯离子(Cl^-)可能参与了腐蚀过程。不论是游离Si相还是三元化合物AlSiFe相,都有Si元素的参与。设想组织中并没有多余的Si元素存在,也就消除了游离Si相和AlSiFe相,从这个意义分析,说明合理调整铝合金的化学成分十分重要。在6063铝合金中,主要合金元素Mg, Si成分范围较宽,不同用途的材料其质量比值不同,为了改善合金的强度,确保Mg元素能充分形成强化相 Mg_2Si ,一般在配制合金成分时使Si元素适量过剩,因为随着Si含量的增加,组织晶粒变细,热处理效果明显^[8]。另一方面, Si元素的过剩也有负面作用,使合金材料的塑性降低,耐蚀性能变坏。研究表明:当镁、硅质量比值在1.70~1.50之间时(正常比值为1.73),组织中出现的游离Si相和AlSiFe相很少,合金材料的耐蚀性能较好,电镀型材的表面出现腐蚀缺陷的概率大大降低(见图2);当镁、硅质量比值小于1.4后,晶界处出现了很多游离态Si元素(见图3),铝合金的耐蚀性能显著降低,电镀后产品表面出现了大面积的腐蚀缺陷。

针对以上理论分析,结合多次现场实验对比,得出控制6063铝型材电镀产品的腐蚀缺陷,改善6063铝型材耐蚀性能的途径之一就是:在满足材料

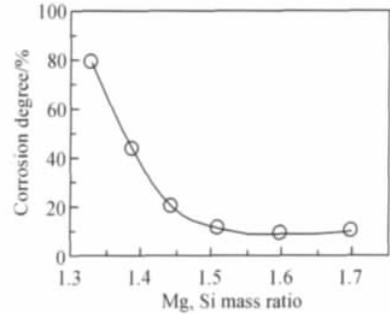


图2 镁硅质量比与相对腐蚀度的关系
Fig.2 Relationship of Mg, Si mass ratio and relative corrosion

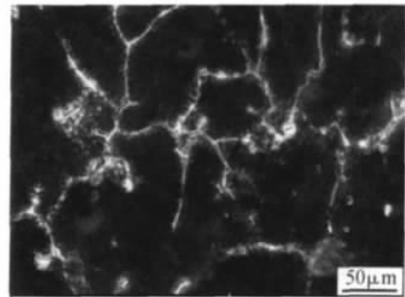


图3 晶界处析出的过剩Si元素
Fig.3 Precipitated surplus Si on grain-boundary

强度要求的前提下,采用下限配制合金化学成分,具体配方为Mg含量0.596%, Si含量0.383%,此时二者质量之比为1.556, Si过剩0.04%。

2.2 均匀化处理的影响

铝合金铸锭在挤压成型前的均匀化处理对改善型材的组织十分重要。不少厂家为了降低加工成本,省去了均匀化处理,然而对于电镀铝型材产品这道工序不能没有,因为均匀化处理对铝型材的表面性能至关重要。为了分析均匀化处理对材料耐蚀性能的影响,采取对比手法做了如下实验:在室温条件下,将经过均匀化处理快速冷却、均匀化处理缓慢冷却及未经均匀化处理的试样分别称重后浸入3.5% NaCl + 1% H_2O_2 的腐蚀介质中72h,取出晾干后再次用物理天平称重,获得表3数据,其中 W_f , W_a 分别表示试样腐蚀前后的质量, H_f 表示均匀化处理方式, $Slip$ 代表相对损失率。

表中数据表明:经均匀化处理快速冷却方式得到的试样具有良好的耐蚀性能,未经均匀化处理的试样耐蚀性能最差,而经均匀化处理缓慢冷却的试样耐蚀性能居中。6063铝合金产生腐蚀的典型现象是局部点蚀,从电化学腐蚀的机理看,引起局部点蚀的重要原因是微电池的形成,一般说来,

表 3 均匀化处理对合金腐蚀性能的影响
Table 3 Effect of homogenizing treatment on corrosion performance

| No. | H_t | W_f/g | W_a/g | Slip/% |
|-----|----------------------------|---------|---------|--------|
| 1 | Without homogenizing | 5.23 | 5.21 | 0.42 |
| 2 | Homogenizing slow cooling | 5.19 | 5.18 | 0.30 |
| 3 | Homogenizing rapid cooling | 5.36 | 5.35 | 0.20 |

成分及组织的均匀性提高可抑制微电池的形成,这就是说组织越均匀,腐蚀中反应速率越慢,材料的相对损失率越小^[9]。铸锭通过均匀化处理后,合金铸态组织发生如下变化:晶界和晶内偏析基本消除,强化相 Mg_2Si 溶入 α 基体铝中,不平衡共晶组织消失,针状 β ($Al_9Fe_2Si_2$) 相向球状 α ($Al_{12}Fe_3Si_2$) 相转化(见图 4)。通过上述变化,合金材料的加工性能得到很大改善,如降低了挤压时金属流动的不均匀性、减少了型材表面裂纹倾向等不利因素,后续挤压过程中也确实证明了这一点;另外,采用快速冷却主要是使组织中析出的 Mg_2Si 相细小均匀,在后续加工过程中易于重溶,这使得产品的时效热处理效果较为理想。

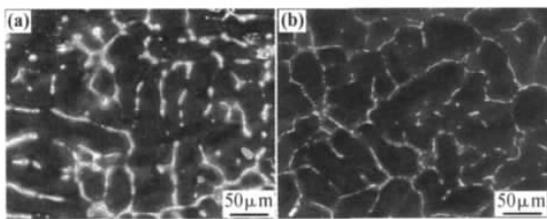


图 4 均匀化处理对合金铸态组织的影响对比
(a) 均匀化前; (b) 均匀化后

Fig. 4 The effect of homogenizing treatment on cast structure of the alloy (a) before homogenizing; (b) after homogenizing

综合以上分析,实验中得出的最佳均匀化处理工艺如图 5 所示,不难看出改善铝型材耐蚀性能的途径之二是:挤压前对铸锭进行必要的均匀化处理,采用 $560^\circ C/6h$ 热处理制度效果较好,铸锭出炉后先进行强制风冷, $230^\circ C$ 以后用水雾强制冷却至室温,整个冷却过程应在 1h 左右完成。

2.3 挤压工艺的影响

要获得表面耐蚀性能较强的材料,挤压工艺参数是其重要一环。为了制定出适合 6063 铝合金的挤压工艺,参照前一节实验原理,对相同规格的挤压制品做了三个批次的耐蚀性能研究,具体实验数

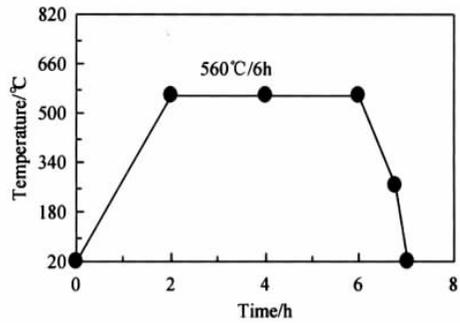


图 5 均匀化处理工艺示意图

Fig. 5 Diagrammatic sketch of homogenizing treatment craft

据如见表 4 所示,其中符号 T_{out} , C_m , W_f , W_a 和 Slip 分别代表型材的出口温度、冷却方式、试样腐蚀前质量、腐蚀后质量及腐蚀相对损失率。

表 4 挤压工艺对合金腐蚀性能的影响

Table 4 Effect of extrusion technology on corrosion property of alloy

| No. | $T_{out}/^\circ C$ | C_m | W_f/g | W_a/g | Slip/% |
|-----|--------------------|---------------|---------|---------|--------|
| 1 | 490 | Rapid cooling | 5.32643 | 5.30608 | 0.3821 |
| 2 | 490 | Slow cooling | 5.41279 | 5.38920 | 0.4359 |
| 3 | 510 | Rapid cooling | 5.29876 | 5.28385 | 0.2813 |
| 4 | 510 | Slow cooling | 5.30146 | 5.28359 | 0.3371 |
| 5 | 530 | Rapid cooling | 5.35120 | 5.33169 | 0.3646 |
| 6 | 530 | Slow cooling | 5.34079 | 5.31933 | 0.4019 |

分析表中数据知道:当型材出口温度为 $510^\circ C$ 快速冷却时,挤压型材具有最佳的耐腐蚀性能,出口温度过高或过低均对材料的耐腐蚀性能有负面影响;相对于快速冷却,缓慢冷却方式不利于材料的耐腐蚀性能发挥。6063 铝合金可加工性能较好,挤压前的快速预热温度一般在 $480^\circ C$ 左右,坯锭的快速预热并不会改变均匀化组织结构,而且沉淀相 Mg_2Si 仍然保持着较低的变形抗力^[10]。对于实心型材而言,为了改善组织的均匀性,通常型材的挤出速率在 $30m/min$ 以上;再者,为了使 Mg_2Si 充分固溶于铝基体中,型材的出口温度应大于 $500^\circ C$,但为了保证型材的表面质量及尺寸精度,出口温度一般不超过 $530^\circ C$ 。实际上在一定的挤压条件下,型材的出口温度随出口速率的增加而增加(见图 6),为了保证型材出口温度在 $510^\circ C$ 左右,可以采取改变挤压速率的方法调节型材出口温度,图中对应于 $510^\circ C$ 的型材出口速率大约为 $37m/min$,这个速率数值与前面的分析范围一致;最后需要特别指出的是,出模

型材的快速冷却有利于改善材料的强度, Mg_2Si 强化相不容易脱溶^[11]。

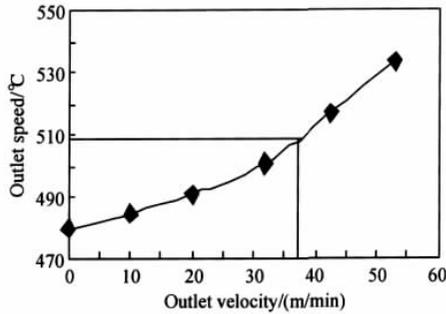


图6 铝型材出口速率与出口温度的关系

Fig. 6 Relationship of outlet velocity and outlet temperature of aluminum extrusion

通过上述理论分析,结合铝电镀材料对耐蚀性能的特殊要求,可得出提高铝型材耐蚀性能的途径之三是:挤压前铸锭的快速预热温度应控制在 $480^{\circ}C$,采取适宜的挤压速率保证型材的出口温度在 $510^{\circ}C$ 左右,出模后型材要快速冷却。

3 结论

(1) 合理调整6063铝合金的化学成分有利于提高材料的耐蚀性能, Mg , Si 元素的质量比值在1.55附近时性能较佳。

(2) 对铸锭进行必要的均匀化处理有助于挤压型材耐蚀性能的发挥,均匀化后铸锭应及时采取快速强制冷却。

(3) 适宜的挤压工艺对铝型材的组织特性至关重要,型材的出口温度在 $510^{\circ}C$ 左右时材料具有较

好的耐蚀性能。

参考文献:

- [1] 孙华, 马洪芳, 刘科高, 等. 铝合金化学镀 Ni-P 前处理工艺条件的优化 [J]. 表面技术, 2010, 39(1): 67 - 68.
- [2] 赵爱彬. 热处理对 6063 铝合金组织与性能的影响 [J]. 热加工工艺, 2010, 39(4): 139 - 140.
- [3] 潘道召, 王芝秀, 李海, 等. 双级时效对 6061 铝合金拉伸性能和晶间腐蚀性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(3): 435 - 436.
- [4] 尹国光. 铝合金化学镀镍预处理新工艺 [J]. 表面技术, 2004, 33(2): 43 - 44.
- [5] 刘慧丛, 谷岸, 朱立群, 等. 局部包铝层对铝合金疲劳板盐雾环境中点腐蚀的影响 [J]. 航空材料学报, 2009, 29(4): 52 - 53.
- [6] GRUENBERG K M, CRAIG B A. Predicting fatigue life of pre-corroded 2024-T3 aluminium [J]. International Journal of Fatigue, 2004, 26(6): 629 - 633.
- [7] 刘贵立, 方戈亮. Al-Zn-Mg-Cu 超高强铝合金晶界偏聚与腐蚀机制研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(9): 1598 - 1599.
- [8] 张建新, 高爱华. 过剩 Si 对 6063 铝合金组织与性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2008, 28(2): 148 - 149.
- [9] 刘晓宁, 王宇. 金属材料表面纳米化对腐蚀性能的影响 [J]. 热处理技术与装备, 2008, 29(5): 17 - 20.
- [10] 刘静安, 盛春磊, 王文琴. 铝合金挤压在线淬火技术 [J]. 轻合金加工技术, 2010, 38(2): 11 - 13.
- [11] 陈新孟. FAST 试验结构用 6082 铝合金挤压型材的研制开发 [J]. 铝加工, 2009(6): 16 - 17.

Approach Study of Improving Surface Corrosion Resistance of 6063 Aluminum Alloy

ZHANG Jian-xin¹, GAO Ai-hua²

(1. Institute of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, Henan China; 2. Institute of Mechanical and Power Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, Henan China)

Abstract: The approach to improving surface corrosion resistance of 6063 aluminum alloy was studied, and the mechanism of surface corrosion resistance was discussed in theory. The results indicate that reasonable chemical composition is of advantage to corrosion resistance, its property is better as Mg , Si mass ratio at about 1.55. The necessary homogenizing treatment of cast ingot subserves corrosion resistance of aluminum extrusion, and the cast ingot should be cooled quickly after heat treatment. Significant effect of extrusion technology on erosive property is observed for aluminum alloy, aluminum extrusion has good corrosion resistance when outlet temperature is at about $510^{\circ}C$.

Key words: aluminum alloy; corrosivity; microstructure treating; extrusion technology