

7050 铝合金超厚板取样位置对阳极氧化膜耐蚀性的影响

李宏伟¹ 陈高红^{2,3}(1.哈尔滨飞机工业集团有限责任公司; 2.中国航发北京航空材料研究院;
3.北京市先进铝合金材料及应用工程技术研究中心)

摘要 以 200 mm 厚 7050-T7451 铝合金超厚板作为研究对象,在合金不同厚度、不同取向取样,研究不同取样位置处铝合金的显微组织特征,而后进行硫酸阳极氧化处理,并研究取样位置对氧化膜耐蚀性的影响。采用动电位极化、电化学阻抗谱(EIS)来评估其耐蚀性能。结果发现,从表层到中心层,铝合金试样组织结构有所不同;经过阳极氧化处理后,在表层 *L-T* 面试样腐蚀电流密度最低,阻抗最高,具有最好的耐蚀性能。

关键词 7050 铝合金;超厚板;取样位置;阳极氧化膜;耐蚀性

中图分类号 TG249.9;TG146.21;TG113.23⁺1

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.05.017

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Sampling Position in 7050 Aluminum Alloy Extra-thick Plate on Corrosion Resistance of Anodic Alumina Film

Li Hongwei¹, Chen GaoHong^{2,3}(1.Harbin Aircraft Industry Group Co., Ltd.; 2.Beijing Institute of Aeronautical Material;
3.Beijing Engineering Research Center of Advanced Aluminum Alloys and Application)

Abstract: 7050-T7451 aluminum alloy super-thick plate with thickness of 200 mm was taken as the research object, and samples were cut from different thickness and different orientation to investigate the microstructure characteristics of aluminum alloy at different sampling positions. Then the samples were anodized in sulfuric acid, and the influence of sampling position on corrosion resistance of anodic alumina film was also analyzed. The corrosion resistance was evaluated by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results reveal that the microstructure of the aluminum alloy samples is different to some extent from the surface to the center. After anodizing, the corrosion current density of *L-T* surface is the lowest, while the impedance is the highest, indicating the desirable corrosion resistance.

Key Words: 7050 Aluminum Alloy, Extra-thick Plate, Sampling Position, Anodic Film, Corrosion Resistance

7050 铝合金是在 7075 合金的基础上,通过优化主合金元素占比并进一步降低 Fe、Si 等杂质含量,开发出来的一种改进型 Al-Zn-Mg-Cu 系高强铝合金^[1]。7050

铝合金的强度和断裂韧度高,抗剥落腐蚀以及应力腐蚀性能较好^[2,3]。此外,合金热处理过程中的淬火敏感性小^[4]。因此,7050 铝合金厚板广泛用于各种航空航天

收稿日期:2021-11-19;修改稿收到日期:2021-12-16

第一作者简介:李宏伟,男,1974 年出生,高级工程师,哈尔滨(150066),E-mail:15046786858@139.com

引用格式:李宏伟,陈高红. 7050 铝合金超厚板取样位置对阳极氧化膜耐蚀性的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(5):605-609.

LI H W, CHEN G H. Effects of sampling position in 7050 aluminum alloy extra-thick plate on corrosion resistance of anodic alumina film[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(5):605-609.

- [5] 申林林. 基于动态压痕试验的低银无铅焊料动态力学性能研究[D].河北保定:河北大学,2019.
- [6] 骆刚. 42CrMo 热塑性流变及动态再结晶行为研究[D].重庆:重庆大学,2010.
- [7] 张继祥,冯伟,文辉,等. 6016 铝合金高温流变应力行为研究[J]. 热加工工艺,2012, 41(22): 5-8.
- [8] 张莉. 焊锡钎料温度与应变速率相关拉伸性能的本构描述[D].天津:天津大学,2004.
- [9] 余晖, YOUNGMIN K, 于化顺,等. Mg-Zn-Zr-Ce 合金高温变形行为与热加工性能研究[J]. 金属学报, 2012, 48(9): 1 123-1 131.

- [10] HERKOMMER D, PUNCH J, REID M. A reliability model for SAC solder covering isothermal mechanical cycling and thermal cycling conditions[J]. Microelectronics Reliability, 2010, 50(1): 116-126.
- [11] 林高用,周佳,孙利平,等. BFe10-1-1 铜合金热压缩流变应力行为[J]. 材料科学与工艺, 2009, 17(3): 441-444.
- [12] LIU W J. A unified theoretical model for work-hardening of polycrystalline metals[J]. Acta Materialia, 1996, 44(6): 2 337-2 343.

(编辑:刘晨辉)

结构件^[1],如 F-22、F-35 隐形战斗机机身的主体结构件,波音 777 客机的机身框架、翼梁和尾翼等。未来的军机以及民用飞机结构材料设计时,7050 铝合金应用前景依然广阔^[5]。

随着航空工业的发展,越来越多的航空部件倾向于用厚板代替锻件。这是因为使用厚板制造尺寸复杂的结构件时,可以减少结构件中的焊接以及铆接工艺,避免由组织性能不均匀造成的结构件服役寿命下降的现象,所以航空工业对厚板的厚度提出了更高的要求。目前国内使用的 7050-T7451 铝合金超厚板最大厚度达到 200 mm。当铝合金板材厚度较大时,在冶炼过程中容易出现铸锭组织不均匀现象^[6];在轧制加工时,合金易发生不均匀变形,而在热处理过程中,合金厚板的表层和芯部也会因冷却速度差异而导致微观组织和残余应力有所区别。这些因素造成超厚合金板材的显微组织形貌、织构及力学性能受厚度和取向影响,即表现出明显的各向异性^[7]。这一特性对超厚板材在航空、航天领域的应用带来不利影响^[8]。目前关于超厚板显微组织^[9]、力学性能^[10]以及抗腐蚀性能^[11]随厚度以及取向的变化报道较多。但关于铝合金超厚板取样位置对表面处理最终效果的影响研究报道较少。另外,铝合金厚板机加工为零件后均需经过一定的表面处理来提高耐腐蚀性。机加工后的零件形状尺寸各异,且不同取样位置处的试样均经同一参数的表面工艺处理,经常出现不同表面或不同取向的试样表面膜层厚度以及耐腐蚀性能不一致的现象,对于材料的长期使用产生不利的影响。

因此,本课题选取厚度为 200 mm 的 7050-T7451 铝合金超厚板为研究对象,对铝合金厚板不同位置的金相组织进行观察。采用硫酸阳极氧化后,进行沸水封孔。之后研究试样表面氧化膜的形貌及其成膜规律,并对氧化膜的耐腐蚀性能进行分析,为铝合金厚板的应用提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验合金

选用 200 mm 厚的 7050 铝合金板,其化学成分见表 1。在合金的表层、距表层 50 mm 处($D/4$)、距表层 100 mm 处($D/2$)分别取样,取样示意图见图 1。图中的 L 代表板材的纵向, T 代表板材的横向, S 代表板材

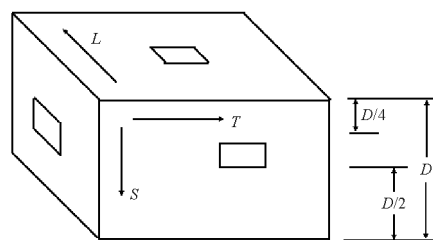


图 1 7050 铝合金取样示意图

Fig.1 Schematic diagram of 7050 aluminum alloy sampling 的短横向。每个试样的尺寸为 30 mm×20 mm×5 mm。

1.2 试验方案

1.2.1 阳极氧化处理

制备好的试样经过砂纸打磨、碱洗、抛光等预处理后,在 150 g/L 硫酸溶液中进行阳极氧化。具体的工艺参数为:15 V 恒电位阳极氧化,阳极氧化时间为 35 min (缓起 5 min)。阳极氧化后进行沸水封孔 30 min。

1.2.2 表征与性能测试

使用 120~2000 号砂纸依次打磨需要观察的合金表面,对打磨好的试样进行抛光处理。使用 Keller 试剂(1 mL 的 HF+1.5 mL 的 HCl+2.5 mL 的 HNO₃+95 mL 的 H₂O)对抛光后的试样进行腐蚀处理后,采用 XJP-6A 金相显微镜对铝合金试样的金相组织形貌进行观察。通过场发射扫描电镜(JSM-7500)对铝合金阳极氧化膜的表面形貌进行分析。

采用动电位极化曲线和电化学阻抗谱等方法评价铝合金阳极氧化试样的耐腐蚀性。采用三电极工作体系,铝合金试样为工作电极,铂片为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。铝合金试样浸入电解液中的面积为 1 cm²。动电位扫描极化曲线的电压扫描范围为 -0.25~0.25 V(vs OCP),扫描速度为 0.5 mV/s。电化学阻抗谱测试的外加激励信号幅值为±20 mV,测试频率范围为 10 mHz~100 kHz。测试得到动电位扫描极化曲线数据,采用 Tafel 直线外推法,确定相应的腐蚀电流和腐蚀电位。通过等效电路图中各电路元件的参数来进一步评价膜层的耐腐蚀性。

2 试验结果与讨论

2.1 组织形貌分析

对不同厚度处 L - T 、 L - S 和 S - T 面的金相组织利用 PS 技术合成三维视图,见图 2。可以看出,不同取样位置处的 7050 铝合金中均出现再结晶现象,试样表面出现较多的尺寸细小的亚晶以及再结晶晶粒,其中 L - S 面上再结晶晶粒沿轧制方向呈带状分布。由于板材厚

表 1 7050 铝合金板的化学成分

Tab.1 Chemical compositions of 7050 aluminum alloy plate %									
w_B									
Zn	Cu	Mg	Cr	Mn	Zr	Ti	Fe	Si	Al
5.7~6.7	2.0~2.6	1.9~2.6	≤0.04	≤0.10	0.08~0.15	≤0.06	≤0.15	≤0.12	余量

度增加,在加工过程中会产生明显的各向异性。不同厚度处,晶粒中均含有大量的第二相粒子^[12]。7050 铝合金厚板在轧制加工过程中,表层所受剪切力更大,使得表层第二相粒子分布更加均匀,尺寸较小;而心部近乎

圆形的第二相粒子较多,尺寸较大。从表层到板材中心部位,晶粒的尺寸、数量及类型都会发生明显的变化。造成晶粒分布不均的现象,主要原因就是轧制过程中沿着不同方向变形不均匀及固溶过程中发生的再结

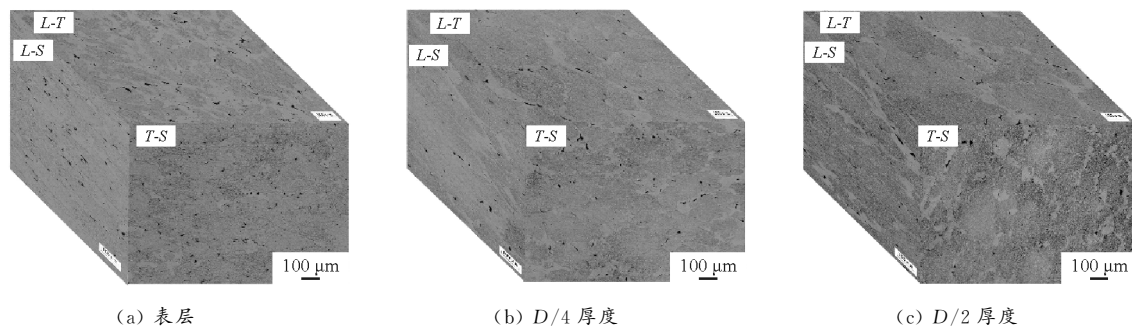


图 2 7050 铝合金不同取样位置处的金相组织

Fig.2 Metallographic structure of different positions in 7050 aluminum alloy

晶导致的^[9]。

经过硫酸阳极氧化处理后,表面会形成氧化膜,氧化膜的宏观形貌见图 3。可以看出,不同取样位置处的 7050 铝合金试样经相同的硫酸阳极氧化工艺处理后,氧化膜的表面形貌有所差异。其中表层 $L-T$ 面试样的氧化膜最为光洁亮丽,膜表面无肉眼可见缺陷,而其他

试样表面则都分布着或多或少的黑色夹杂物。 $D/4$ 厚度、 $D/2$ 厚度 $L-T$ 面试样表面均出现均匀分布的黑色点状物。 $D/2$ 厚度处 $T-S$ 面和 $L-S$ 面试样的表面黑色夹杂物均沿着轧制方向呈带状分布。可以看出,不同取样位置的试样经过阳极氧化处理后,由于其金相组织的区别,在宏观表面出现明显差异。

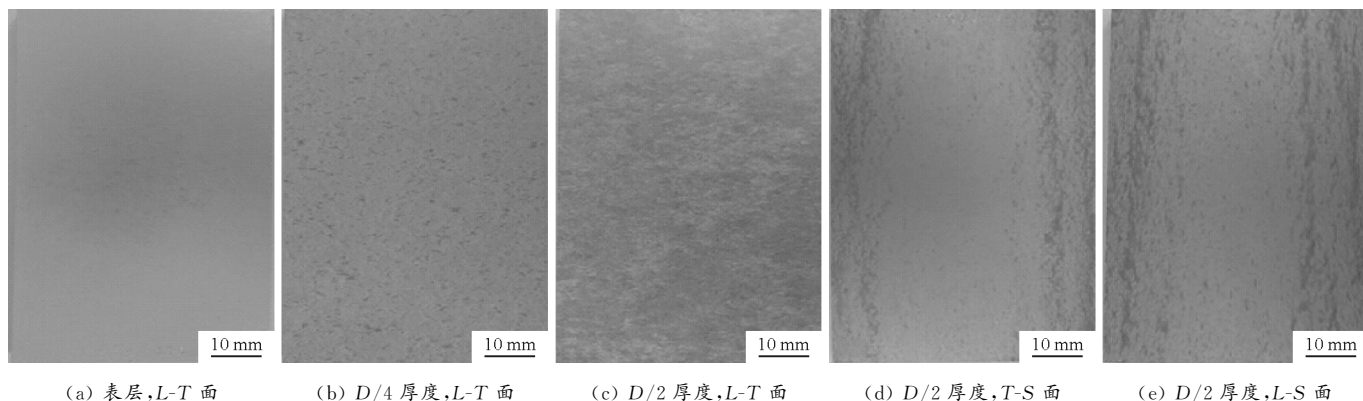


图 3 7050 铝合金阳极氧化后表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of AA7050 after anodization

阳极氧化膜的微观形貌见图 4。可以看到 7050 铝合金经硫酸阳极氧化和沸水封孔处理后,表面出现了网格状的裂纹。这主要是因为沸水封闭时,氧化膜表面的 Al_2O_3 可以与水反应生成 $Al_2O_3 \cdot H_2O$,水合氧化铝在较高温度下因脱水而体积收缩,促使膜中产生拉应力,最终氧化膜表面开裂,产生网格状的裂纹。

由于 7050 铝合金不同位置处金相组织差异大(见图 2),晶粒的数量,尺寸以及类型的区别,在阳极氧化后表面形貌有很大的变化。在 $D/2$ 位置处,第二相粒子尺寸较大,试样表面阳极氧化后能够观察到肉眼可见的微孔,且微孔的方向沿轧制方向分布;而在表层,第二相粒子尺寸较小且均匀分布,试样表面阳极氧化后没有明显的缺陷。

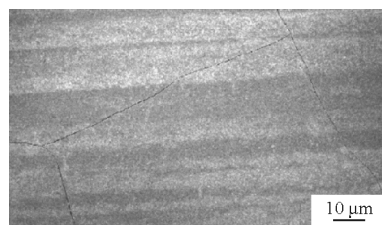


图 4 7050 铝合金封闭后表面 SEM 形貌

Fig.4 SEM morphology of 7050 aluminum alloy surface after sealing

2.2 动电位极化曲线分析

图 5 为不同取样位置 7050 铝合金试样经相同的硫酸阳极氧化工艺处理后,在 3.5% 的 NaCl 溶液中的动电位极化曲线测试结果。表 2 为采用 Tafel 直线外推

法计算所得到的 7050 铝合金表面阳极氧化膜层的腐蚀电流密度 J_{corr} 和腐蚀电位 E_{corr} 等参数。可以看到不同取样位置处 7050 铝合金表面阳极氧化膜层的腐蚀电位具有一定区别,腐蚀电流密度不同。板材表层试样的腐蚀电位为 -0.782 V ,高于其他取样位置的腐蚀电位。腐蚀电位越高,膜层的腐蚀倾向性越低。因此表层试样的耐蚀性更好。取样位置为 $D/2$ 厚度处,不同方向的腐蚀电位也略有差异, $T-S$ 方向的腐蚀电位最正,说明 $D/2$ 厚度处垂直于轧制方向表面耐蚀性最好。

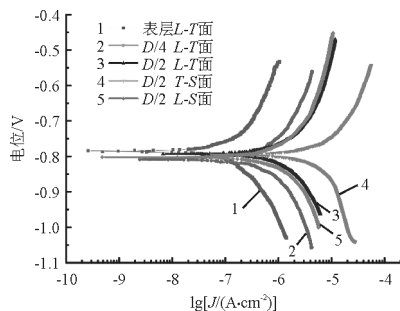


图 5 在 3.5% 的 NaCl 溶液中,7050 铝合金阳极氧化试样不同取样位置的动电位极化曲线

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of different position in 7050 aluminum alloy after anodization in 3.5% NaCl solution

表 2 7050 铝合金腐蚀电流密度 J_{corr} 和腐蚀电位 E_{corr}
Tab.2 Corrosion current density J_{corr} and corrosion potential E_{corr} of 7050 aluminum alloy

试样	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
表层 L-T 面	-0.782	2.70×10^{-7}
$D/4$ L-T 面	-0.793	1.55×10^{-6}
$D/2$ L-T 面	-0.806	1.27×10^{-6}
$D/2$ T-S 面	-0.797	8.25×10^{-6}
$D/2$ L-S 面	-0.804	3.18×10^{-6}

7050 铝合金表层 $L-T$ 面试样的氧化膜具有最小的腐蚀电流密度,为 $2.70 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, $D/4$ 厚度、 $D/2$ 厚度 $L-T$ 面试样表面氧化膜的腐蚀电流密度分别为 1.55×10^{-6} 、 $1.27 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,相比于表层 $L-T$ 面试样,上升了将近一个数量级。腐蚀电流越大,表明膜层腐蚀速度越快。 $D/2$ 厚度的 $L-S$ 面和 $T-S$ 面试样的氧化膜腐蚀电流更高,分别为 3.18×10^{-6} 、 $8.25 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 。说明 $D/2$ 厚度处,不同方向的试样表面的腐蚀电流密度在一个数量级上,腐蚀速率基本相同。可见对于 7050 铝合金厚板,表层 $L-T$ 面的试样阳极氧化处理后,氧化膜具有最好的耐腐蚀性能;而 $D/2$ 厚度处的 $L-T$ 面、 $L-S$ 面和 $T-S$ 面,阳极氧化后氧化膜耐腐蚀性能基本相当。

总体来说,从阳极氧化后不同厚度处试样的动电位极化曲线图后可以看出,厚板不同位置阳极氧化膜层的耐蚀性能不同。表层试样阳极氧化膜层耐蚀性能最好,优于中间试样的氧化膜。就同一取样位置而言,不同取样方向($L-T$ 面, $L-S$ 面和 $T-S$ 面)试样的阳极氧化后, $L-T$ 面氧化膜的腐蚀电流密度最小,耐蚀性最好。

2.3 电化学阻抗谱分析

图 6 为不同取样位置处 7050 铝合金试样经硫酸阳极氧化处理后,在 3.5% 的 NaCl 溶液中的电化学阻抗谱 Bode 图。可以看出,不同取样位置处 7050 铝合金试样 Bode 图形状类似,都具有两个时间常数特征,分别对应阳极氧化膜的阻挡层和多孔层。电化学阻抗谱中高频区域与多孔层电容和溶液电阻有关,低频区域与阻挡层的电阻和电容有关,而中频区域与多孔层的电阻有关。

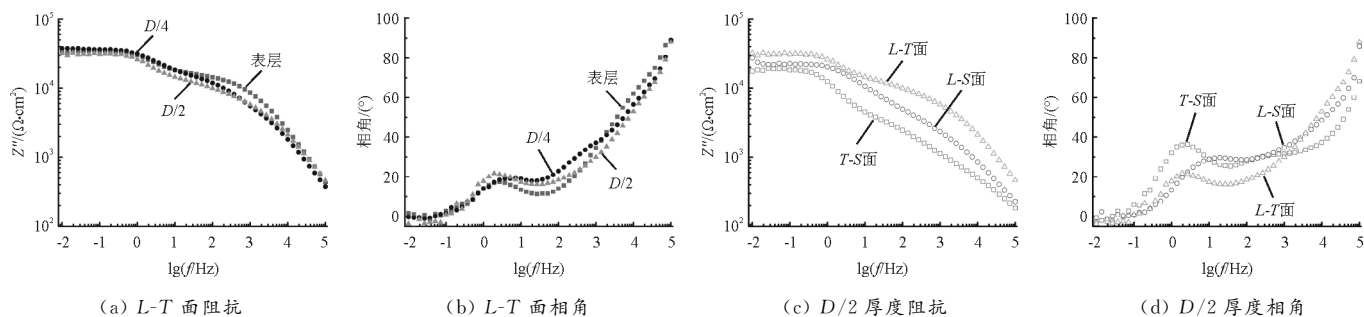


图 6 在 3.5% 的 NaCl 溶液中,7050 铝合金阳极氧化试样不同取样位置的 Bode 图

Fig.6 Bode plots of different position in 7050 aluminum alloy after anodization in 3.5% NaCl solution

表 3 为不同取样位置处在 0.01 Hz 处的阻抗值。可以看出,在不同厚度处(表层, $D/4$ 和 $D/2$) $L-T$ 面在 0.01 Hz 处电阻基本相当。而在 $D/2$ 厚度处,不同方向上($L-T$, $T-S$ 和 $S-L$ 面)阻抗值差异较大,其中 $L-T$ 面阻抗值最大,为 $31\,989.9 \Omega \cdot \text{cm}^2$,耐蚀性最好。

图 7 为 7050 铝合金氧化膜 EIS 等效电路。其中,

R_s 为溶液电阻, R_p 、 Q_p 分别为多孔层电阻和电容, R_b 、 Q_b 分别为阻挡层电阻和电容^[13]。由于侵蚀性离子必须穿过经封闭处理后的多孔层才能进一步腐蚀氧化膜,多孔层电阻越大,对侵蚀性离子的阻碍作用也越强。采用多孔层电阻可以来评价 7050 铝合金硫酸阳极氧化膜的耐蚀性。

表 3 不同取样位置 7050 铝合金在 0.01 Hz 下的阻抗值

Tab.3 Impedance values of different positions in 7050 aluminum alloy at 0.01 Hz

试样	阻抗/($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
表层 L-T 面	33 960.6
D/4 L-T 面	37 471.1
D/2 L-T 面	31 989.9
D/2 T-S 面	27 407.4
D/2 L-S 面	17 620.2

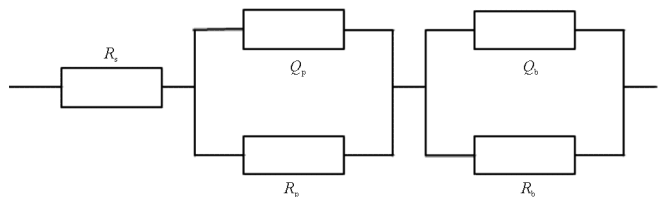


图 7 7050 铝合金氧化膜 EIS 等效电路

Fig.7 EIS equivalent circuit of AA7050 anodic alumina film

表 4 为不同取样位置处 7050 铝合金表面阳极氧化膜电化学阻抗谱的拟合结果。可以看出,表层 L-T 面试样氧化膜的多孔层阻抗 R_p 值最高,达到了 $13.61 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, D/4 厚度、D/2 厚度 L-T 面试样氧化膜的多孔层阻抗 R_p 值相比于表层 L-T 面有所降低。而在 D/2 厚度处, L-T 面试样的氧化膜多孔层阻抗 R_p 值最高,达到了 $9.311 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, L-S 面和 T-S 面试样氧化膜多孔层阻抗 R_p 值仅分别为 4.139 、 $2.425 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。可见对于 7050 铝合金厚板,不同厚度试样表层 L-T 面的试样阳极氧化处理后阻抗值最大,氧化膜具有最好的耐腐蚀性能;而对于 D/2 厚度处的 L-T 面、L-S 面和 T-S 面,阳极氧化后 L-T 面具有最大的阻抗值,氧化膜耐腐蚀性能最好。

表 4 图 7 中 EIS 拟合数据

Tab.4 EIS fitting results of Fig.7

试样	$R_p/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Q_p	
		$C_p/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_p
表层 L-T 面	13.61	0.053	0.804 9
D/4 L-T 面	8.163	0.111	0.748 5
D/2 L-T 面	9.311	0.177	0.732 9
D/2 T-S 面	2.425	0.452	0.710 4
D/2 L-S 面	4.139	10.17	0.470 9

3 结 论

(1) 200 mm 厚 7050-T7451 铝合金超厚板不同厚度处阳极氧化膜层的耐蚀性不同。表层 L-T 面试样的氧化膜具有最高的耐蚀电位 (-0.782 V), 最低的腐蚀电流密度 ($2.70 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$) 和最高的多孔层阻抗 ($13.61 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$), 耐蚀性最好。

(2) 相同厚度处, 不同取向的阳极氧化膜层耐蚀性有一定差异。D/2 厚度处 L-T 面具有最大的多孔层阻

抗 ($9.311 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$), 最小的腐蚀电流密度 ($1.27 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$), 耐蚀性能较好。

参 考 文 献

- [1] 王建国, 王祝堂. 航空航天变形铝合金的进展[J]. 轻合金加工技术, 2013, 41(8): 1-14.
- [2] WANG H B, ZHOU L, ZHANG Y W, et al. Effects of twin-roll casting process parameters on the microstructure and sheet metal forming behavior of 7050 aluminum alloy [J]. Mater. Process Tech., 2016, 233: 186-191.
- [3] QI X, SONG R G, QI W J, et al. Consistent variation of stress corrosion cracking susceptibility and passive film-induced stress for 7050 aluminum alloy with polarization potential [J]. Rare Metal Mat. Eng., 2016, 45(8): 1 943-1 948.
- [4] LI P Y, XIONG B Q, ZHANG Y A, et al. Quench sensitivity and microstructure character of high strength AA7050 [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22 (2): 268-274.
- [5] SONG F X, ZHANG X M, LIU S D, et al. The effect of quench rate and overageing temper on the corrosion behaviour of AA7050 [J]. Corrosion Science, 2014, 78: 276-286.
- [6] CONG F G, ZHAO G, JIANG F, et al. Effect of homogenization treatment on microstructure and mechanical properties of DC cast 7X50 aluminum alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(4): 1 027-1 034.
- [7] 张新明, 韩念梅, 刘胜胆, 等. 7050 铝合金厚板织构、拉伸性能及断裂韧性的不均匀性 [J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(2): 202-208.
- [8] 郝雪龙, 张东晖, 宋晓云, 等. 不同取向 7050 铝合金试样的晶间腐蚀动力学 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(1): 93-99.
- [9] 王胜玉, 肖柱, 王正安, 等. 工业化制备 7050 铝合金厚板显微组织与力学性能 [J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(3): 48-53.
- [10] 卢祥丰, 刘俊生, 蒋秋妹, 等. 7050 铝合金厚板平面应变断裂韧度的研究 [J]. 轻合金加工技术, 2016, 44(9): 22-25.
- [11] 宋丰轩. 7050 铝合金厚板局部腐蚀敏感性研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- [12] 郭奕文, 冯张, 刘吴, 等. 7A55 铝合金厚板的微观组织和性能不均匀性 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2015, 46(8): 2 824-2 830.
- [13] NIKPOUR B, RAMEZANZADEH B, BAHLAKEH G, et al. Synthesis of graphene oxide nanosheets functionalized by green corrosion inhibitive compounds to fabricate a protective system [J]. Corrosion Science, 2017, 127: 240-259.

(编辑: 栗万仲)

全球铝供需缺口扩大至 163 万吨

来自中金研究消息, 受地缘政治局势影响, 近期欧洲现货电价在淡季再度冲高至 300 美元/兆瓦以上, 预计欧洲铝厂已经关闭的产能在今年复产的概率较低。

此外, 随着欧洲未停产的铝厂与当地政府电力合约到期, 新合约价格较高也可能促使电解铝企业减产。2022 年, 预计国内和海外电解铝产量将分别同比增长 3.9% 和 2.1%, 总产量增速下调为 3.1%。全球铝供需缺口从 2021 年的 112 万吨扩大至 163 万吨。

(摘自压铸周刊)