

锌对 6063 铝合金雪花状腐蚀的影响^①

余 庆 吴继勋 卢燕平
(北京科技大学表面科学与腐蚀工程系, 北京 100083)

摘 要 研究了合金中锌含量对 6063 铝合金型材在阳极氧化前表面预处理过程中发生雪花状腐蚀的影响。结果表明, 当合金中锌含量高于 0.063% 时, 型材易发生雪花状腐蚀, 锌含量低于 0.046% 时, 型材一般不发生雪花状腐蚀。利用 EPMA 对表面进行成分分析发现, 在碱洗过程中, 锌含量较高的型材表面出现锌富集现象。这是因为合金中锌元素在碱洗过程中, 由于溶解与再沉积作用, 在型材表面富集, 从而使合金表面电化学性质不均匀, 造成碱洗不均匀, 引发雪花状腐蚀。

关键词 6063 铝合金 局部腐蚀 阳极氧化 碱洗

中图法分类号 TG178

6063 铝合金是一种被广泛应用的建筑铝型材。通常型材要进行阳极氧化处理, 以提高其耐蚀性, 并达到装饰的效果。型材在阳极氧化前的表面预处理过程中经常发生雪花状腐蚀, 经过阳极氧化也不能消除这种腐蚀缺陷^[1], 严重影响了型材的表面质量, 致使产品报废, 造成很大经济损失。Franz^[2], Fraunce^[3] 和 Kape^[4] 曾对引起雪花状腐蚀的原因进行了初步研究, 但这方面仍需进行深入系统的研究工作。本文主要研究合金中锌含量对雪花状腐蚀的影响规律及雪花状腐蚀发生机制。

预处理后立即将试样浸在 pH 值为 2.5 的自来水中, 20 min 后观察雪花状腐蚀。

表 1 实验所用材料熔次及化学成分
Table 1 Chemical compositions of test materials (%)

Alloy No.	Zn	Mg	Si
283	0.014	0.52	0.44
787	0.019	0.51	0.46
033	0.034	0.56	0.46
013	0.046	0.52	0.44
739	0.063	0.51	0.46
102	0.073	0.52	0.40
024	0.080	0.49	0.47

1 实验方法

1.1 实验材料

实验材料 6063 铝合金是由渤海铝业有限公司提供的, 所用铝型材熔次及成分如表 1 所示。实验用试样大小为 2.5 cm × 2.5 cm。

1.2 预处理工艺^[5]

脱脂(20% H₂SO₄, 室温, 5 min) → 清洗(自来水, 室温, 30 s) → 碱洗(5% NaOH, 60 ℃, 4 min) → 清洗(自来水, 室温, 30 s) → 中和 → 清洗(自来水, 室温, 30 s)。

1.3 腐蚀评定方法

用透明并带有方格的塑料薄膜罩在实验后的试样表面, 观察 4 cm² 的面积内发生雪花状腐蚀的面积, 方格总数为 N_0 , 腐蚀区所占方格数为 n , 腐蚀面积率 = $n / N_0 \times 100\%$, 计算单位面积内雪花状腐蚀区所占比例, 误差 5%。

1.4 表面分析方法

实验中, 采用光学显微镜和 JSM-35 型, Cambridge 360 型扫描电子显微镜(SEM) 观察腐蚀试样表面形貌。利用扫描电子探针定量仪

① 冶金部腐蚀与磨损开放实验室资助项目 收稿日期: 1997- 04- 15; 修回日期: 1997- 06- 28 余庆, 男, 26 岁, 硕士

(SEM Q₂) 对腐蚀试样表面进行成分分析。

2 实验结果

2.1 合金中锌含量对雪花状腐蚀的影响

合金中锌含量对雪花状腐蚀的影响结果如表 2 所示。从表 2 容易发现, 当合金中锌含量高于 0.064% 时, 试样表面易发生雪花状腐蚀, 当合金中锌含量低于 0.046% 时, 试样表面一般不发生雪花状腐蚀。

表 2 合金中锌含量对 6063 铝合金雪花状腐蚀的影响

Table 2 Effect of zinc content on snowflake-type corrosion of 6063 alloy (%)		
Alloy No.	Zn	Corrosion area ratio/ %
283	0.014	0
787	0.019	0
033	0.034	0
013	0.046	0
739	0.063	12
102	0.073	15
024	0.080	16

2.2 腐蚀表面形貌

用肉眼观察腐蚀试样表面, 腐蚀部位形似雪花, 不均匀分布在试样表面, 与镀锌钢板表面的“锌花”相似。在金相显微镜下观察腐蚀区, 如图 1a 所示, 发现一些完整的晶粒被腐蚀

成黑块, 交错连结在一起, 在宏观上构成雪花状。这种腐蚀通常局限在一个个完整的晶粒上。用扫描电镜观察腐蚀区, 如图 1b 所示, 发现黑块晶粒已经被严重腐蚀, 表面凹凸不平, 存在许多深浅不一的蚀坑, 具有一定的方向性。

2.3 碱洗后腐蚀表面成分分析

从图 2 中可以看到, 锌含量较高的材料在碱洗过程中, 各晶粒的腐蚀程度存在很大差异, 易造成表面腐蚀不均匀, 从而引发雪花状腐蚀, 而锌含量较低的材料在碱洗过程中, 表面腐蚀均匀。利用电子探针对碱洗后的含锌量不同的 6063 铝合金试样表面进行了成分分析^[6], 结果如表 3 和图 2 所示。

表 3 碱洗后电子探针点分析结果

Table 3 EPMA results of surface after etching			
Location	A	B	C
Zn content/ %	0.3637	0.1232	0

图 2 中 A 点为高锌试样碱洗后腐蚀较严重的晶粒。电子探针点分析结果表明, 该晶粒表面的锌含量远远高于材质的锌含量, 表面出现锌富集。B 点为高锌试样碱洗后腐蚀较浅的晶粒, 该晶粒表面的锌含量也高于材质, 但要比 A 点的锌含量要低。C 点为低锌试样碱洗后表面晶粒, 表面未发现锌。

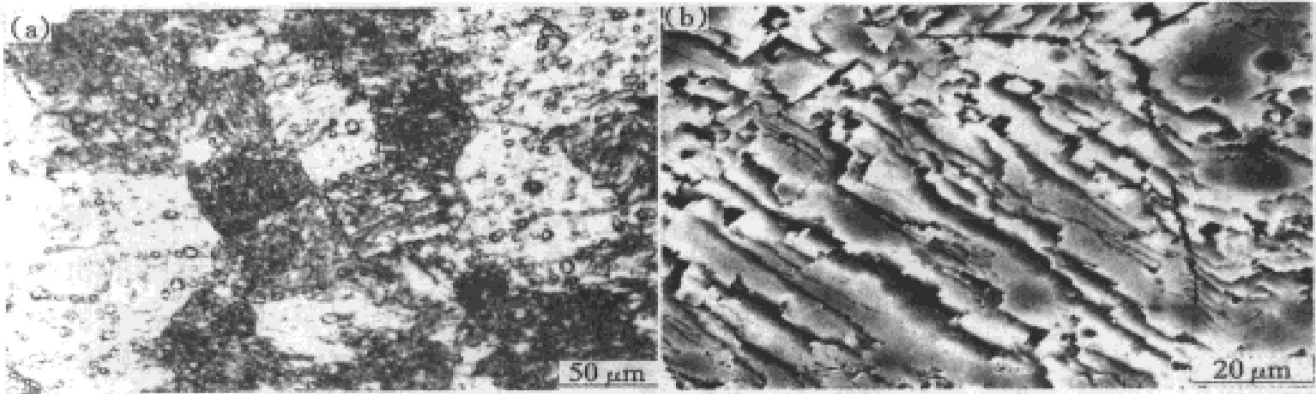


图 1 6063 铝合金雪花状腐蚀照片

Fig. 1 Morphologies of snowflake-type corrosion of 6063 alloy (No. 102)
(a) —Optical microscope; (b) —SEM

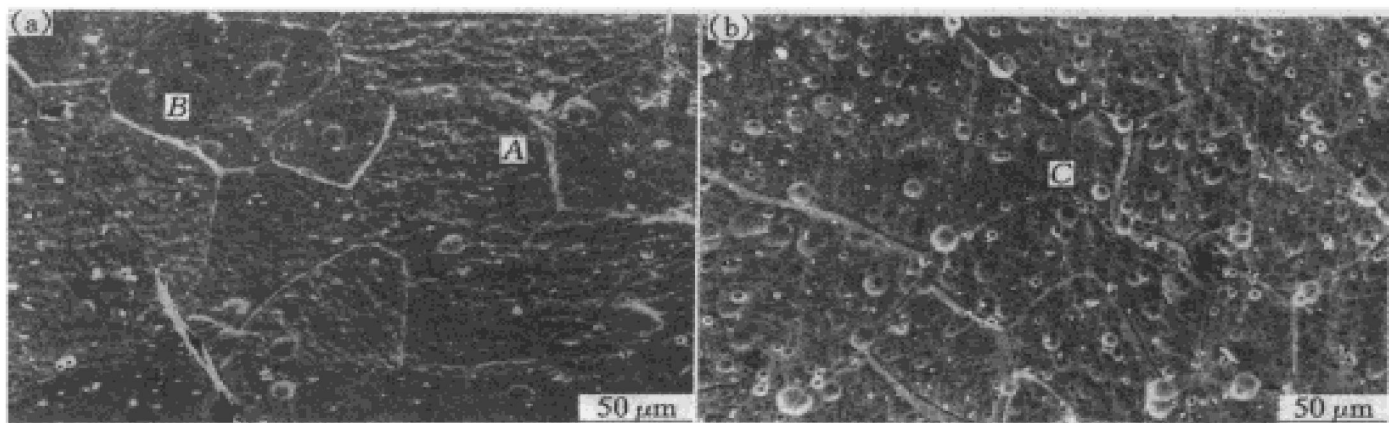


图2 碱洗后不同锌含量试样 SEM 照片

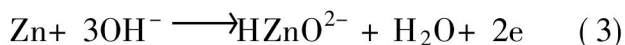
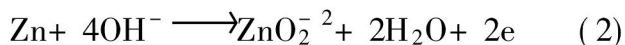
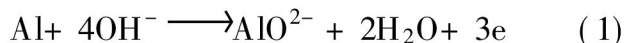
Fig. 2 SEM photographs of samples No. 024 (a) and No. 283 (b)

3 分析与讨论

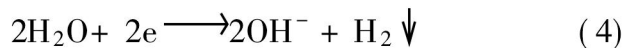
铝在碱液中的腐蚀形式为全面腐蚀。但我们认为,由于锌在碱液中的不均匀溶解与再沉积作用,导致其在铝合金表面富集,使合金表面电化学性质不均匀,从而造成铝在碱液中的不均匀腐蚀。

从电化学热力学角度来讨论 6063 铝合金中锌元素在碱液中的溶解与再沉积过程。从 $\text{Al-H}_2\text{O}$ 系和 $\text{Zn-H}_2\text{O}$ 系电位-pH 图^[7]可知,当 pH 值大于 12 时,铝和锌是可溶解的。铝和碱反应生成 AlO_2^- , 锌固溶于铝合金,和碱反应一般生成 ZnO_2^{2-} 和 HZnO_2^- 两种离子。在碱液中可能发生的电极反应如下:

阳极反应

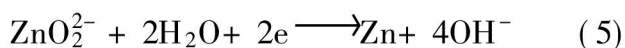


阴极反应



如果锌在碱液中能发生再沉积反应,电极反应如下:

阴极反应



根据不可逆热力学原理,只有当两个电极反应发生耦合时,这种溶解与再沉积的过程才可能发生,也就是说,只有在反应(5)和反应(6)的单电极电位高于反应(2)和反应(3)的单电极电位时,锌在碱液中的溶解与再沉积过程才可能同时进行。根据能斯特方程 $E = E_0 + [RT/(NF)] \ln a_{\text{Zn}}$ 来判断反应单电极电位。最初,碱液中的 ZnO_2^{2-} 和 HZnO_2^- 的浓度很低,反应(5)和反应(6)的单电极电位低于反应(2)和反应(3),因此它们之间没有发生耦合,沉积反应不能发生。随着碱洗时间的延长,铝合金表面附近, ZnO_2^{2-} 和 HZnO_2^- 与水的络合离子的浓度增加,反应(5)和反应(6)的单电极电位也随之升高了。当锌浓度达到一定值时,反应(5)和反应(6)的单电极电位就会高于反应(2)和反应(3),这时它们之间发生耦合,锌的沉积反应就可能发生,从而导致铝合金表面的锌富集。这一点从前面的电子探针实验结果可以得到证明。锌的沉积,作为阴极反应之一,加速了铝基体的溶解,从而使铝基体的腐蚀速度加快。

Wiener^[8]认为,6063 铝合金碱洗时,锌在铝合金表面特定的晶粒有选择的沉积与晶粒取向有关。由于锌在某些晶粒表面的沉积,使其表面存在富锌的疏松层。尽管铝的自钝化能力很强,但在强碱介质中和铝合金表面的析氢的影响下,使铝处于活性态。锌的标准电极电位

为 -0.762 V , 而铝的标准电极电位为 -1.67 V , 锌和铝之间存在较大电位差。当锌不均匀沉积到铝表面时, 锌能作为有效的阴极, 构成 Al-Zn 腐蚀原电池, 加速了铝基体的局部腐蚀, 使晶粒表面凹凸不平, 呈沟纹状, 从而引发雪花状腐蚀。

图3为锌含量0.080%的024试样在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 碱洗12 min后的SEM照片。从图3可见, 经过长时间的碱洗后, 由于锌的不均匀溶解与再沉积, 使铝合金表面晶粒之间的局部腐蚀程度

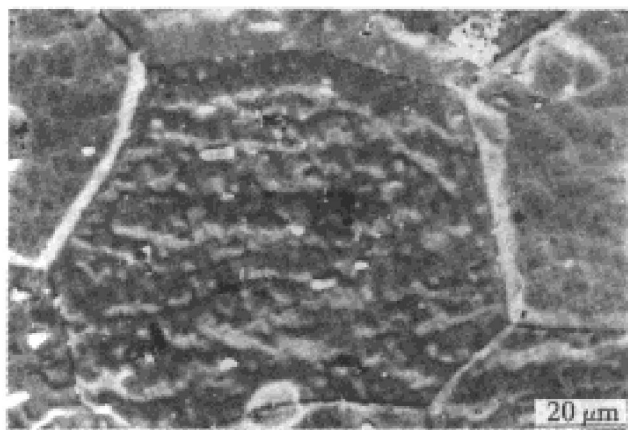


图3 024试样碱洗12 min后SEM照片

Fig. 3 SEM photograph of sample No. 024 after 12 min etching

不同。锌富集的晶粒腐蚀严重, 表面凹凸不平, 而其周围锌含量较低的晶粒表面腐蚀较均匀, 表面状况与锌含量较低的6063铝合金碱洗后相似。

本工作自始至终得到渤海铝业公司的大力支持与帮助, 深表谢意。

REFERENCES

- 1 Dean S W. Aluminum Finishing Seminar, 1973, 13: 10.
- 2 Franz E C. Light Metal Age, 1982, 40 (7/8): 6.
- 3 Faunce John P. In: Fourth International Aluminum Extrusion Technology Seminar, 1988: 465.
- 4 Kape J M. Trans Inst Met Finish, 1970, 48: 43.
- 5 Bohai Aluminium Industry Co Ltd. Extrusion Process Operation Order, 1995.
- 6 Li Shuqiu. Light Metals(轻金属), 1985, 11: 43.
- 7 Yang Xizhen(杨熙珍). Metal Corrosion Electrochemical Thermomechanics(金属腐蚀电化学热力学). Beijing: Chemical Industry Press, 1991: 204, 208.
- 8 Wiener B. Product Finishing, 1968, July: 54.

EFFECT OF ZINC CONTENT ON SNOWFLAKE-TYPE CORROSION OF 6063 ALLOY IN 5% NaOH SOLUTION

Yu Qing, Wu Jixun and Lu Yanping

*Department of Surface Science and Corrosion Engineering,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China*

ABSTRACT One common corrosion is known as “galvanizing” in the pretreatment process of 6063 alloy for anodizing. The effects of zinc content in the alloy on “galvanizing” were studied. The results show that the “galvanizing” only appear on the 6063 alloy which contains zinc of more than 0.05%. EPMA analysis indicates that zinc segregates on the 6063 alloy with higher zinc content during etching in caustic soda solution. This phenomenon may result from the dissolution of zinc in the bath and then its reprecipitation on the surface of the alloy in the etching process.

Key words 6063 alloy localized corrosion anodizing etching

(编辑 彭超群)