

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.06.012

热加工铝5A06材料化学氧化膜的色差控制技术

仝晓刚*

(西南电子技术研究所, 四川 成都 610036)

摘要: 设计并加工了铝5A06的热处理、氩弧焊以及电子束焊工艺样件。分别对3种样件进行了SEM形貌分析、能谱分析, 分析结果表明3种处理方法均在样件表面生成了氧化膜, 氩弧焊、电子束焊样件在热影响区、焊缝区形成了第二相。首先采用30%的盐酸去除热处理、氩弧焊以及电子束焊样件表面的氧化膜, 然后按照1:3的比例采用HF酸和HNO₃的混合酸对3种样件进行酸侵蚀, 最后对其进行化学氧化处理, 结果表明3种样件表面的化学氧化膜色泽基本一致。

关键词: 热加工; 铝5A06; 化学氧化膜; 色差

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A

Appearance color control technology for chemical oxide film of thermal processing Al 5A06 materials

Tong Xiaogang*

(Southwest Institute of Electronic Technology, Chengdu 610036, China)

Abstract: The heat treatment, argon arc welding and electron beam welding of Al 5A06 samples were designed and processed. SEM morphology analysis and energy spectrum analysis were carried out on the three samples, and the analysis results showed that the oxide film was generated on the surface of the samples by the three treatment methods, and the second phase was formed in the heat-affected zone and weld zone of the argon arc welding and electron beam welding samples. Firstly, 30% hydrochloric acid was used to remove the oxide film on the surface of the three samples, and then HF acid and HNO₃ acid was mixed by 1:3 volume ratio to corrode the samples, the chemical oxidation treatment was lastly carried out on the samples, the results showed that the color of the oxide film on the three kinds of samples was basically the same.

Keywords: hot processing; aluminum 5A06; chemical oxide film; color difference

现代微波系统的集成度、复杂度大幅增加, 其性能特点也朝着小型化、轻量化、低成本、高集成度不断演进^[1-3]。这种发展趋势也促使产品结构和工艺的复杂性增加, 热处理、焊接等热加工工艺成为了复杂微波系统使用的必备工艺。铝合金化学氧化膜由于成本低、导电性好以及良好的三防性能, 广泛应用于微波系统, 实现微波系统的防护、电磁屏蔽以及接

地等功能。但铝合金化学氧化膜的色泽受铝合金材料表面状态的影响较大, 特别是经过热处理、焊接的产品氧化后, 与其他没有热加工的产品外观对比, 色泽差异显著, 不满足产品的外观质量和一致性要求。

国内外当前对于铝合金化学氧化膜的研究大都集中在配方、膜层性能及成膜机理的研究上^[4-6], 对于铝合金基材表面状态与膜层性能的相关性及控制

收稿日期: 2023-09-25

修回日期: 2023-11-20

*通信作者: 仝晓刚(1984—), 男, 高级工程师, 主要从事电子设备防护研究, email: tongxiaogang7@163.com

技术研究方面鲜有报道。铝合金基材的表面状态严重影响其化学氧化膜的外观质量与色泽一致性。为了揭示铝合金外观色泽与铝合金表面状态的相关性,实现不同表面状态铝合金产品表面化学氧化膜的色差一致性控制,设计样件开展了相关的实验验证与分析研究工作。

1 试样制作

在样件的设计上,选择了实际工程中对铝 5A06 产品化学氧化膜色泽一致性影响较大的热处理、电子束焊及真空钎焊过程。

热处理样件在 200 °C 条件下,保温 2 h;电子束焊样件采取对接方式焊接,在 5 mA 电流条件下焊接 5 min;亚弧焊样件也采用对接方式焊接,焊接电流为 20 A。

样件材料:铝 5A06;样件尺寸:100 cm×50 cm×2 cm;样件完成热加工后,热处理样件随机裁取 1 cm×1 cm 块状样件 1 个;氩弧焊、电子束焊样件以焊缝为中心裁取 1 cm×1 cm 块状样件各 1 个。

采用扫描电子显微镜确定其界面,然后采用能谱仪分析第二相元素含量。去应力炉采用成都节能工业炉制造有限公司生产的 CJHL-60-5 型;氩弧焊设备采用成都电焊机厂 BX-3-5-00-1 型;电子束焊设

备采用中国航空工业集团公司北京航空制造工程研究所 ZD60-15-CCV-5M 型;SEM 采用日本 JEOL JSM-5600LV 型;能谱仪采用英国 Oxford IE300 X 型。

2 结果与分析

为了掌握 5A06 铝合金热处理、焊接后对其化学氧化膜色泽影响的机制,同时为了解决该问题,对实验结果进行了分析,在此基础上结合实验结果重新设计了前处理工艺,并对处理效果进行了验证。

2.1 热处理样件形貌及能谱分析

从图 1 热处理试样的形貌图可以看出其组织比较均匀,主要为片状不规则的组织,这种组织是材料在轧制等成型工艺时留下的。这与黄淑萍等^[7]对 5A06 铝合金在 150 ~ 260 °C 下退火后的组织性能研究的结果一致,且 200 °C 下的热处理不会生产新的相,不会对铝 5A06 的组织与形态产生影响;另外表面上有白色的圈状物质,赵磊等^[8]的研究表明白色物质为 $Al_6(FeMn)$ 颗粒,且热处理过程对其分布和形态影响不大。另外,从 2000 倍(图 1 中 D1 仅代表氧化膜测试点位标记)形貌图可以看出在试样表面生成了一层氧化膜,该膜层的厚度约为 2 μm ,且氧化膜比较致密。

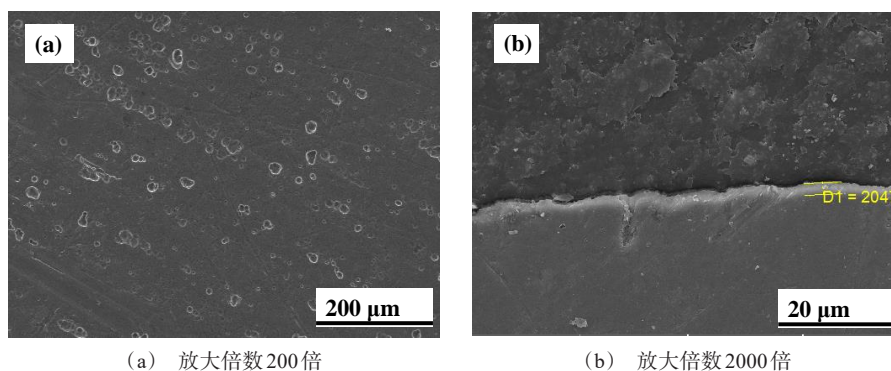


图 1 热处理样件的形貌

Fig.1 Morphology of heat-treat samples

由于样件表面吸附了水汽,且铝金属比较活泼,因此在热处理状态下很容易生成氧化膜。铝金属生成的氧化膜一般以 Al_2O_3 为主。对表面打磨前后的热处理样件进行了能谱分析,如表 1 所示。结果表明,打磨后热处理样件表面的 Al 重量有略微的增加,其原子含量百分比相对于打磨前也增加;O 元素

的重量略微减少,且 O 原子含量百分比比打磨前也略微减少。由于 EDS 测试前,样件在空气中的停留时间较长,导致样件表面发生了氧化,因此导致其表面的氧元素含量降低较小。

2.2 氩弧焊样件形貌及能谱分析

从图 2、图 3 中可以看出,氩弧焊样件由基体、热

影响区以及焊缝组成,且三个区域的微组织出现显著的差异。氩弧焊样件基体的形貌和热处理的基本一致,区别不大,但热影响区、焊缝区的组织要更加致密和细小一些。另外,从氩弧焊样件的 2000 倍形

貌图可以看出,其表面均分散着白色的点状物质;在基体、热影响区以及焊缝上都生产了一层氧化膜,氧化膜的厚度为 1.8~2.2 μm ,且氧化膜组织比较致密。

表 1 热处理样件能谱分析结果

Tab.1 The results of EDS analysis of heat-treat samples

序号	元素种类	打磨前		打磨后	
		重量百分比/(wt.%)	原子百分比/(at.%)	重量百分比/(wt.%)	原子百分比/(at.%)
1	Al	91.31	89.15	91.71	89.80
2	Mg	6.67	6.15	6.17	6.71
3	O	2.53	4.17	2.12	3.50

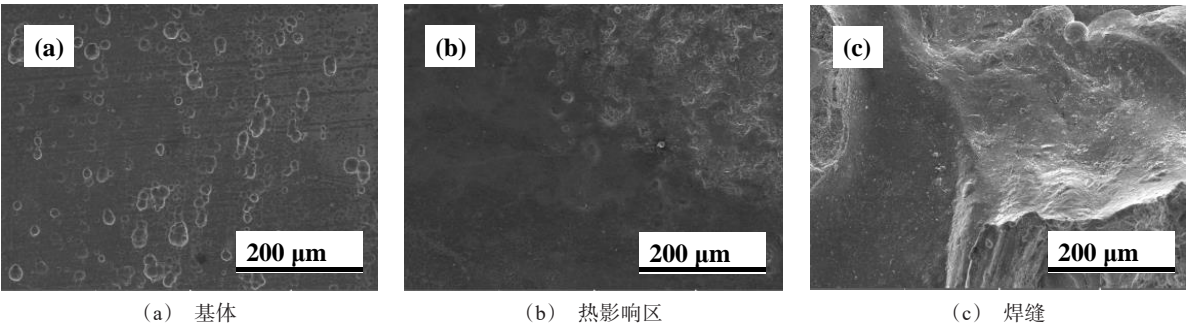


图 2 氩弧焊样件 200 倍下的形貌

Fig.2 Morphology of argon arc welding sample at 200 times

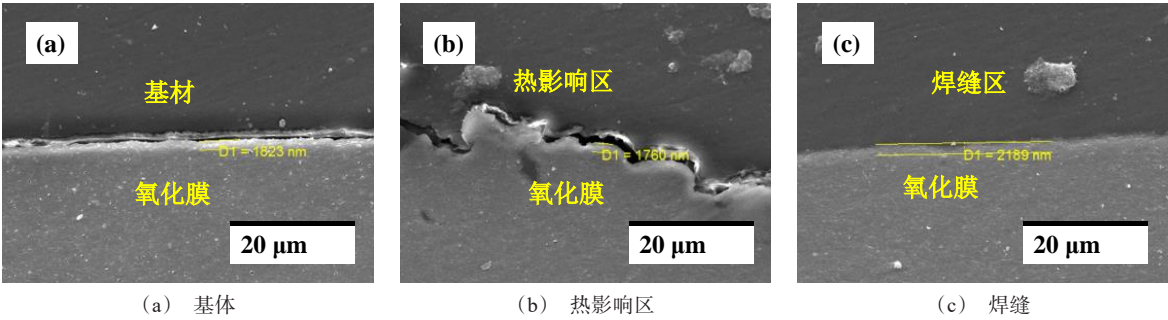


图 3 氩弧焊样件 2000 倍下的形貌

Fig.3 Morphology of argon arc welding sample at 2000 times

在氩弧焊过程中,熔融区金属组织由于过冷重新结晶导致其组织比热影响区和基体要细小一些,同时焊缝、热影响区由于不平衡结晶过程产生了偏析相。聂和旭^[9]的研究也证明了这一点,焊接过程中 Mg、Si 元素会聚集,形成具有强化作用的第二相 Al_3Mg_2 、 Mg_2Si ,其对焊缝起到补强作用,且第二相的形态呈现出球状和长条状。

另外,氩弧焊过程中在整个样件表面生成

了 1.8~2.2 μm 氧化膜,这是由于铝合金比较活泼,在焊接中接触空气形成的。薄膜的能谱分析结果显示 C 原子含量为 74.43%、O 原子含量为 5.69%、Mg 原子含量为 1.07%、Al 原子含量为 18.6%、Si 原子含量为 0.05%、Mn 原子含量为 0.04%、Fe 原子含量为 0.12%。能谱分析结果也表明了氩弧焊样件的薄膜为氧化铝、氧化镁为主的氧化膜,其中 C 原子含量高是由于焊接过程中铝合金原子在高温下与二氧化碳

反应生成了四氧化三铝,该物质具有吸湿性,因此溶解二氧化碳生成碳酸盐类物质残留在了膜层中。

2.3 电子束焊样件形貌及能谱分析

电子束焊样件的200倍形貌(图4)和氩弧焊的样件类似,均有明显的基材区、热影响区、焊缝区,但从图4(b)可以看出,电子束焊产生的热影响区比氩

弧焊小的多。另外,从2000倍的形貌图(图5)可以看出电子束焊后,样件的基材、热影响区以及焊缝表面均生产了氧化膜,但氧化膜的厚度在 $0.42 \sim 0.63 \mu\text{m}$,比热处理、氩弧焊样件表面的氧化膜薄的多;热影响区、焊缝区出现了裂缝,特别是焊缝区裂纹加多,有片状物堆积。

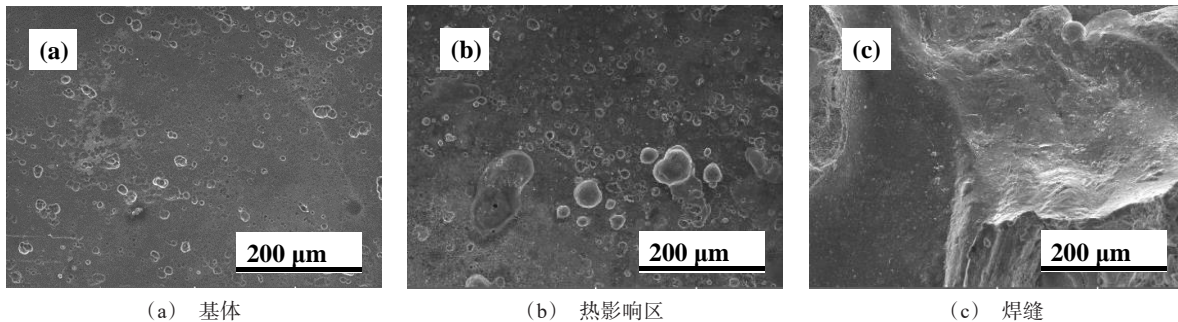


图4 电子束焊样件200倍下的形貌

Fig.4 The morphology of electron beam welding sample at 200 times

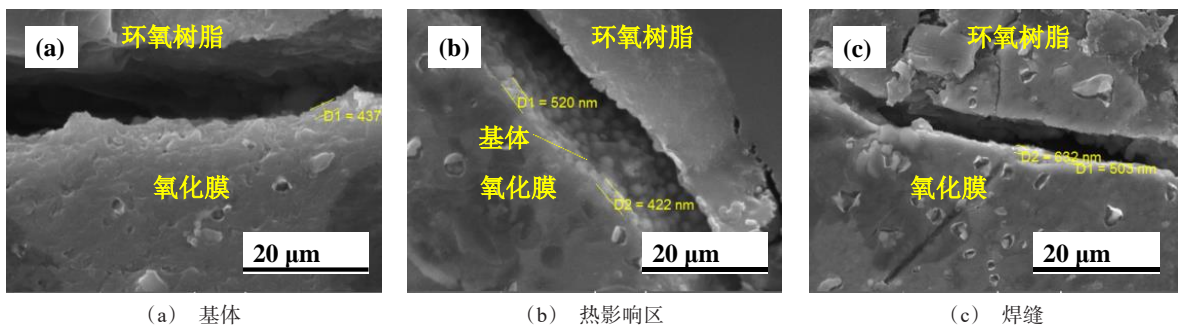


图5 电子束焊样件2000倍下的形貌

Fig.5 The morphology of electron beam welding sample at 2000 times

陈文静等^[10]的研究表明,电子束焊时焊缝中心的温度均高于焊缝边缘,越靠近热影响区温度越低,且焊缝区的第二相主要为 AlFe_3 和 Al_6CuMg_4 。由于热影响区的温度较低,因此热影响区的范围也比较小,且热影响区组织与基体比较相似,变化不明显。组织中的裂纹是由于在电子束焊接过程中能量集中,焊缝周围金属凝固速度太快而产生了应力,从而组织表面产生了裂纹。

由于电子束焊在真空条件下进行,因此电子束焊样件表面的氧化膜要比热处理、氩弧焊样件表面的氧化膜薄的多,其氧化膜产生的主要原因是由于样件表面吸附的微量的氧及水汽造成;从能谱分析

结果(表2)来看,打磨前后电子束焊样件基体、热影响区以及焊缝区的O原子数量均大幅降低,这也证明了电子束焊接过程中会在样件表面生产氧化膜。另外,焊缝中元素种类也与陈文静等^[10]的研究相匹配;热影响区出现了Cu元素,尽管热影响区比较小,但由于电子束焊能量高,在热影响区也可能出现了第二相的生成。

2.4 改进工艺及验证

热处理样件、氩弧焊样件以及电子束焊样件表面均生成了以 Al_2O_3 为主要成分的氧化膜。另外氩弧焊样件、电子束焊样件的焊缝区、热影响区均生成了第二相,这是导致经过热处理、氩弧焊、电子束焊

铝 5A06 产品化学氧化膜色泽不一致的主要原因。由于 Al₂O₃ 比较稳定,化学氧化时碱腐蚀、硝酸腐蚀

不能完全去除,所以在后续化学氧化时由于膜层不连续出现了色差。

表 2 电子束焊样件能谱分析结果

Tab.2 The results of EDS analysis of electron beam welding samples

序号	位置	O 原子百分比/ (at.%)		Mg 原子百分比/ (at.%)		Al 原子百分比/ (at.%)		Fe 原子百分比/ (at.%)		Cu 原子百分比/ (at.%)	
		打磨前	打磨后	打磨前	打磨后	打磨前	打磨后	打磨前	打磨后	打磨前	打磨后
1	焊缝	16.58	5.65	8.65	6.45	62.38	78.26	1.24	0.90	11.15	8.75
2	热影响区	33.50	4.60	16.62	6.40	43.52	88.26	0.37	—	5.68	—
3	基体	10.40	4.36	5.95	6.45	83.65	89.18	—	—	—	—

由于盐酸对金属氧化物具有很好的去除效果,且 HF 酸对 Si 等第二相物质的去除效果较好,因此将热处理、氩弧焊以及电子束焊产品的前处理设计为先采用 30% 的盐酸去除产品表面的氧化膜,然后碱腐蚀,再进行按 1:3 体积比组成的 HF 酸、硝酸混合酸中浸蚀去除产品表面的第二相及其挂灰。

采用改进后前处理方法对热处理、氩弧焊以及电子束焊过程的样件进行处理,然后化学氧化,三个样件表面的化学氧化膜色泽基本上达到一致,在后续产品上也进行了验证。

3 结 论

(1)从经过热处理、氩弧焊以及电子束焊的铝 5A06 样件来看,三者表面均生成了氧化膜,且氩弧焊、电子束焊样件热影响区、焊缝区生成了第二相,这是导致样件表面化学氧化膜出现色差的主要原因。

(2)采用 30% 的盐酸先去除热处理、氩弧焊以及电子束焊样件的氧化膜后,然后再进行碱洗,并采用 HF 酸和硝酸进行混合酸浸蚀;最后,经过化学氧化的 3 种样件表面的化学氧化膜色泽基本一致。

参考文献

[1] 闫超,詹珍贤,唐永福.高集成有源阵面多功能微波数字复合基板设计[J].电子信息对抗技术,2020,35(6):100-104.

[2] 冯颖,李岩,吴春邦,等.超宽带相控阵天线的发展现状及星载应用展望[J].空间电子技术,2023,20(4):9-19.

[3] Zhang G Y, Jia Y F, Yang L, et al. Analysis of radiation characteristics of the airborne VHF antenna[C]// IEEE: Proceedings of 2014 3rd Asia-Pacific Conference on Antennas and Propagation. 2014: 8-10.

[4] Markus B. Chemical-free chemical conversion coatings for aluminum alloys[J]. Corrosion Reviews, 2019, 37(4): 321-324.

[5] Theivaprakasam S, Girard G, Howlett P, et al. Passivation behaviour of aluminium current collector in ionic liquid alkyl carbonate (hybrid) electrolytes[J]. npj Materials Degradation, 2018, 2: 13.

[6] Ngongang R, Marceau E, Carrier X, et al. Surface passivation of aluminum alloy 6061 with gaseous trichlorosilane: A surface investigation[J]. Applied Surface Science, 2014, 292: 165-173.

[7] 黄淑萍,何克准,湖海辉,等.退火工艺对铝 5A06 铝合金冷轧板材组织与性能的影响[J].金属热处理,2019,5(44):190-192.

[8] 赵磊,牛博,马小昭,等.不同热处理状态下的 5A06 铝合金显微组织分析[J].科技视界,2015,20:60-66.

[9] 聂和旭.Ar-He 交替送气条件下 5A06 铝合金 TIG 焊缝组织及性能的影响研究[D].哈尔滨:哈尔滨理工大学,2022.

[10] 陈文静,范浩霖,陈群燕.5A06 的焊接工艺与性能[J].电焊机,2016,46(3):148-151.