

# 锻造 LF6 法兰阳极化后表面深灰色原因分析

刘 伟

(西安航天发动机厂, 陕西 西安 710100)

**摘 要:** 锻造 LF6 材料法兰硫酸阳极化后表面产生深灰色物质, 影响产品质量和性能。分析认为这种现象与材料、机械加工和表面腐蚀有关, 为此设计了一系列工艺验证试验, 探寻深灰色物质产生的原因。试验结果表明, 锻造 LF6 材料自身所含有的金属元素、机械加工和生产周期过长是阳极化封闭后零件表面产生深灰色的主要原因。

**关键词:** 锻造 LF6; 表面处理; 阳极化

**中图分类号:** V434

**文献标识码:** A

**文章编号:** (2008) 01-0039-06

## Analysis of abnormal surface colour of forged LF6 flange after anodizing

Liu Wei

(Xi'an Space Engine Factory, Xi'an 710100, China)

**Abstract:** Abnormal colour was observed on the surface of forged LF6 after being anodized with sulphuric acid, which effects quality and performance of the material. To determine the reason for this abnormal colour, a series of tests were designed and conducted. Tests results show that the main reasons of the abnormal colour are the metal elements of the alloy and the long period of processing.

**Key words:** forged LF6; surface treatment, anodizing

### 1 引言

铝及铝合金质地软、耐腐蚀性相对较差, 其合金容易产生一种最危险的腐蚀破坏——晶间腐

蚀, 其表面需经过阳极氧化处理后方可得到较好的耐蚀性, 但实践中发现, 锻造 LF6 连接法兰在阳极氧化前碱洗及硫酸阳极氧化封闭后, 在零件表面经常出现深灰色至发黑现象。这种深灰色物质在各种因素的作用下, 会因脱落造成产品多余

收稿日期: 2006-10-26; 修回日期: 2007-04-25。

作者简介: 刘伟 (1973—), 男, 学士, 研究领域为表面处理电化学。

物的隐患。同时,因阳极化膜层表面颜色不一致,影响产品外观。为提高产品质量针对此问题开展了试验研究。

## 2 现象描述

阳极化后产品的深灰色部位主要集中于大小内孔表面和连接法兰梅花瓣外圆表面,如图1所示。其它部位有时也有深灰色现象出现,但相对于内孔和梅花瓣外圆表面较少。

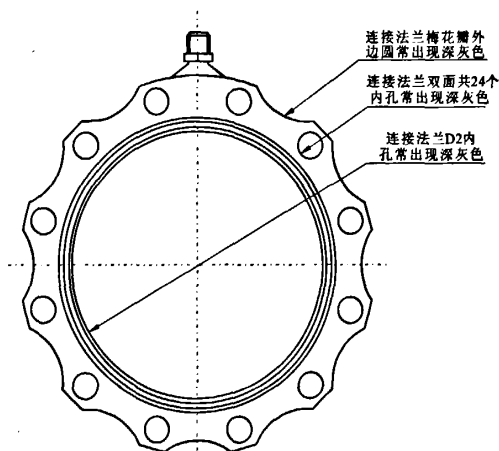


图1 连接法兰常出现深灰色部位

Fig.1 Location of abnormal colour on the flange

实践中发现,连接法兰在阳极氧化前碱洗就有深灰色物质的出现,硝酸出光后深灰色浮灰消失,表面呈白色,且有微小麻坑,硫酸阳极化封闭后深灰色现象又出现。如适当延长碱洗时间,或退掉阳极化膜层二次阳极化,表面深灰色现象会减轻甚至消失。后根据多批次生产,此现象每次都复现。这一现象说明这种深灰色物质在零件表面有一定厚度,可以消除,且与阳极化工艺关系不大,可能与其它加工工艺有关。考虑到这种深灰色物质在零件表面有一定厚度,阳极氧化前碱洗就有,采取措施可以消除。认为这种现象与热处理、焊接、表面处理关系不大。产生的主要原因可能与材料、机械加工和表面腐蚀有关。

实际生产中,有些产品使用非锻造的 LF6 材料,经机械加工和阳极化处理后表面未出现深灰

色现象,偶尔个别零件在加工挤压面(表面粗糙且机加时挤压程度较大)上有深灰色现象出现,而锻造 LF6 材料生产加工的连接法兰在阳极氧化后局部表面经常出现深灰色现象。

加工铝制品时,使用的冷却液为煤油、偏碱性的乳化液或其它 PH 值较高呈弱碱性的冷却液,且不同操作者加工时使用刀具的锋利程度也不同,高速钢刀刀尖圆角易磨锋利,硬质合金刀刀尖圆角不易磨锋利。表面处理程序中,焊接前的碱洗,连接法兰表面深灰色现象较少。碱洗、焊接、表面局部精加工后再次碱洗时,深灰色现象较严重,硝酸除灰后深灰消失,表面阳极化封闭处理后深灰色现象又出现。

## 3 验证试验及结果分析

针对以上现象和分析,设计了相应工艺验证试验,探索连接法兰局部表面产生深灰色的主要原因。

### 3.1 试验件

试验选用两件报废的连接法兰(锻造 LF6)试件(已经历锻造→热处理→机械加工几道工序,未阳极化)和一件非锻造 LF6 试件(棒材,经过热处理→机械加工,未阳极化)。

### 3.2 试验项目、现象及其结果分析

#### 3.2.1 锻造的影响

试验采用较锋利刀具加工非锻造 LF6 材料和锻造 LF6 材料以作对比,并用煤油作冷却液,非锻造 LF6 材料和锻造 LF6 材料试件机械加工和表面处理过程相同,并同槽硫酸阳极化。试验结果见表 1。

从表 1 可以看到,硫酸阳极化封闭后,非锻造 LF6 材料膜层表面颜色均匀,而锻造 LF6 材料膜层表面颜色有差异,部分有深灰色麻坑。这是因为 LF6 材料在锻压时,其铸态晶粒和枝晶网残留物被压碎,晶粒沿压延方向延伸,化合物成行排列起来,具有明显的方向性,并从  $\alpha$  (Al) 基体中析出大量的  $\beta$  ( $Mg_2Al_3$ )、 $Mg_2Si$  等相的质点<sup>[9]</sup>。这些质点因化学和电化学腐蚀在零件表面堆积导致阳极化后零件表面深灰色物质的生成。

表 1 锻造的影响  
Tab.1 Effects of forging

材料	非锻造 LF6	锻造 LF6
机加后	表面光亮	表面光亮
碱洗后	表面有轻微深灰色浮灰	表面有大量深灰色浮灰
出光后	深灰色浮灰消失, 白亮	深灰色浮灰消失, 白色, 表面有麻坑
阳极化封闭后	膜层表面颜色均匀	膜层表面颜色有差异, 部分有深灰色麻坑
焊接影响区		焊接热影响区附近无深灰色

根据有关资料, 锻造制品流纹的粗细与锻造毛料组织和锻造工艺方法有关。用压挤毛料一次模压, 金属沿模型轮廓流动的方向性很强, 淬火后形成细的流纹, 用铸造毛料模压或经多方锻造, 多次模压生产的产品, 金属流动的方向性较弱, 淬火及时效后, 流纹较粗。锻件的组织变化很复杂, 和锻件大小、模锻工艺、锻件形状有关。

纯铝的耐蚀性较好, 由于镁、铁、铜、锌等金属的加入, 而使合金的耐蚀性能及工艺性能下

降。尤其是当镁含量超过 5% 时, 抗应力腐蚀性开始下降。合金中  $\alpha$  (Al) +  $\beta$  ( $Mg_2Al_3$ ) 不平衡共晶的出现与镁含量也有密切关系。在 LF2 和 LF3 合金中, 没有看到  $\beta$  ( $Mg_2Al_3$ ) 相, 在 LF5 合金中能看到少量的  $\beta$  ( $Mg_2Al_3$ ) 相, 而在 LF6 及 LF12 合金中,  $\beta$  ( $Mg_2Al_3$ ) 相的数量随镁含量的提高而相应地增加<sup>[1]</sup>。镁含量的提高, 也导致了阳极化后膜层颜色的加深。在生产中, LF6 经阳极化和重铬酸钾溶液封闭后膜层颜色比 LF2 更为深绿就是这个原因。

表 2 铝-镁合金的化学成分  
Tab.2 Composition of aluminium-magnesium alloy

合金 牌号	主要成分含量/%				最大杂质含量/%				
	Mg	Mn	Be	Ti	Fe	Si	Cu	Zn	其它
LF6	5.8~6.8	0.5~0.8	0.0001 ~0.005	0.02~ 0.1	0.4	0.4	0.1	0.2	0.1

另外, Si 元素在通电情况下, 在硫酸电解液中不溶解, 沉积在膜层中使得膜层色泽为灰色。Cu、Zn、Mg 在阳极化处理时与 Al 同时与溶液发生化学及电化学反应, 生成相应的不同颜色的化合物, 故而使得膜层呈灰黑色 (含 Cu、Zn 较多时) 或墨绿色 (含 Mg)。

3.2.2 机械加工的影响

为对比机械加工过程对产生深灰色现象的影响, 同一零件 (锻造 LF6 材料) 用同一冷却液, 零件表面加工一半时, 换用另一种刀具, 同一零件用不同锋利程度的刀具加工, 表面状态对比明

显, 见表 3。

从表 3 看出, 硫酸阳极化封闭后, 极锋利刀具加工的表面阳极化后膜层深灰色较少, 而较锋利刀具加工的表面阳极化后膜层深灰色较多。

这是因为机械加工时, 刀具的锋利程度与被加工零件表面的粗糙度和表面状态有很大关系。极锋利刀具刀尖圆角 (R 角) 较小、切削刀片前角较大。加工零件时以切削为主, 挤压少一些, 铝件表面的车刀纹较致密 (见图 2), 表面状态较好, 粗糙度较高; 而较锋利刀具刀尖圆角较大、切削刀片前角较小, 加工时挤压多一些, 加工后

表面的车刀纹较大，刀纹与刀纹之间的距离较大（见图 3）， $\beta$  ( $Mg_2Al_3$ )、 $Mg_2Si$  等相的质点易被完全暴露出来，碱洗后产生的麻坑较大，且不规则，阳极化后表面的外观质量明显较差。

表 3 机械加工的影响  
Tab.3 Effects of mechanical processing

刀具	极锋利刀具		较锋利刀具	
冷却液	煤油	乳化液	煤油	乳化液
机加后	光亮	基本光亮	光亮	雾状,不亮
碱洗后	深灰色浮灰较少	深灰色浮灰较少	深灰色浮灰较多	深灰色浮灰较多
出光后	深灰色浮灰消失,麻坑较小,均匀	深灰色浮灰消失,麻坑较小,均匀	深灰色浮灰消失,麻坑较大,不均匀	深灰色浮灰消失,麻坑较大,不均匀
阳极化封闭后	阳极化膜层深灰色较少	阳极化膜层深灰色较少	阳极化膜层深灰色较多	阳极化膜层深灰色较多

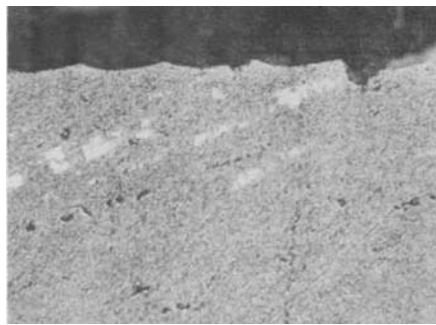


图 2 极锋利刀具加工的试件表面组织  
Fig.2 Structure of the surface after being processed with sharp tools

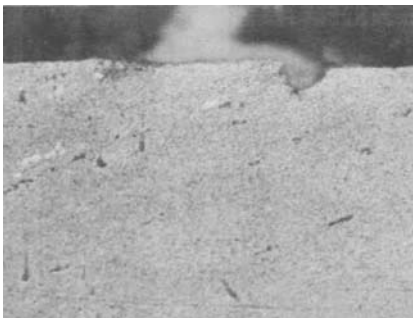


图 3 较锋利刀具加工的试件表面组织  
Fig.3 Structure of the surface after being processed with less sharp tools

铝在机加成型时，由于刀具的锋利程度（刀尖圆角、切削刀片前角不同）、切削深度、切削速度以及在受压磨擦中产生的较高温度等因素，易使铝及铝合金表层的晶格发生扭裂变形，会引起局部的晶间腐蚀。因此，制件表面总会受到不同程度的损伤，也易在制件表面产生冷作硬化层。刀具极锋利时，加工时零件表面生成的冷作硬化层较薄，反之，刀具较锋利时，挤压程度明显，表面粗，生成的冷作硬化层较厚，引起局部的晶间腐蚀也更严重，更容易产生电化学腐蚀。 $Cu$ 、 $Zn$  等元素和  $\beta$  ( $Mg_2Al_3$ )、 $Mg_2Si$  等相的质点随着电化学腐蚀易被暴露出来，使阳极化后深灰色物质在零件表面堆积，导致膜层颜色局部不一致。

铝件冷却液应采用煤油或铝件专用冷却液。如果使用乳化液或 PH 值较高呈弱碱性的冷却液，可加快零件表面的化学和电化学腐蚀，在铝制件内腔及表面易生成腐蚀斑点，影响产品外观。

观察发现，膜层颜色正常和颜色发灰部位对应的金属基体组织正常，化学成分相近，只是颜色发灰部位微观表面深灰色物质较多且集中，大面积分布，宏观看起来显现出表面颜色发灰甚至发黑。颜色正常处局部微观表面也有深灰色物质（局部含  $Cu$ 、 $Zn$ 、 $Si$  较多），只是零星分散且不集中，宏观看起来不明显（见表 4）。这是因为机

机械加工使晶格发生扭裂变形，引起了局部  $\beta$  晶间腐蚀，又因为加工周期过长，加剧了化学腐蚀（ $Mg_2Al_3$ ）、 $Mg_2Si$  等相的质点及 Cu、Zn 等元素的腐蚀，最终导致阳极化后表面深灰色物质的产生。

表 4 颜色正常处与深灰色处化学成分对比

Tab.4 Composition comparison between normal and abnormal surfaces

	主要成分含量/%					杂质含量/%			
	Mg	Mn	Be	Ti	Fe	Si	Cu	Zn	Al
正常色处	5.92	0.62	0.0029	0.0043	0.24	0.13	0.08	0.019	余
深灰色处	5.87	0.64	0.0029	0.0041	0.24	0.13	0.08	0.019	余

表 5 生产周期的影响

Tab.5 Effects of time

放置时间		机加碱洗三日后	机加碱洗三月后
碱洗后		深灰色浮灰较少	深灰色浮灰较多
出光后		深灰色浮灰消失，有麻坑	深灰色浮灰消失，有麻坑
阳极化 封闭后	内表面	阳极化膜层深灰色比外表面多	阳极化膜层深灰色最多
	外表面	阳极化膜层深灰色较少	阳极化膜层深灰色较少

3.2.3 生产周期的影响

试验采用较锋利刀具加工锻造 LF6 材料，并用煤油作冷却液。试件机加碱洗后分别放置 3 天和 3 个月后再进行硫酸阳极化并对结果进行对比（见表 5）。

从表 5 可以看到，硫酸阳极化封闭后，生产周期短的零件阳极化膜层深灰色物质较少，生产周期长的零件阳极化膜层深灰色物质较多。这是因为生产周期长加剧了零件表面化学和电化学腐蚀，较多质点随着腐蚀而被暴露出来。

锻造 LF6 材料制作的连接法兰在机加碱洗后，表面会产生腐蚀麻点，暴露出的  $\beta$  ( $Mg_2Al_3$ ) 等相也较多。金属表面粗糙度明显增加，腐蚀速率会明显上升。这是因为，其表面轻微的粗糙都会造成对水分的吸附和其它污物的存留而导致腐蚀。LF6 材料中的 Mg 含量较高，它能与 Al 形成电位较正的金属间化合物  $\beta$  ( $Mg_2Al_3$ ) 相，在铝表面形成微电池，并起阴极作用，使 Al 的腐蚀加快。LF6 在加工过程中，也会在晶界上产生阳极区，而作为阴极的晶粒中心和固溶体析出相的面

积比阳极区大得多，较高的阳极区电流密度使晶界严重破坏，既发生晶间腐蚀。这些过程中产生的腐蚀产物一般是白色或灰白色的粉状物，并且腐蚀坑点经常为这些腐蚀产物所覆盖，不容易被发现。在经过阳极化处理就明显地反映出来，并且降低了阳极化膜层的质量。尤其在高温高湿季节，铝表面的腐蚀更加严重，从而使 LF6 表面富集  $\beta$  ( $Mg_2Al_3$ )、 $Mg_2Si$  等相的质点及 Cu、Zn 等元素。阳极化后膜层表面的深灰色物质主要是这些  $\beta$  ( $Mg_2Al_3$ ) 等相的质点存在所致。

3.2.4 正常氧化膜层和深灰色氧化膜层耐蚀性对比

点滴试验是铝合金阳极氧化处理后常用的检验阳极化膜层耐蚀性的方法，具体方法见表 6。对两件连接法兰在 17℃ 下进行了点滴试验，一件表面有深灰色，一件表面为正常黄绿色，无深灰色。表 7 为不同膜层对比点滴试验。从表 7 可以看出，无论零件表面有无深灰色，阳极氧化膜层的耐蚀性均符合点滴试验标准的要求。但表面无深灰色的阳极化膜层比表面有深灰色的阳极化膜层的耐蚀性更为优良。

表 6 点滴试验方法<sup>[4]</sup>  
Tab.6 Titration test method

膜层类别	试验液成分		终点颜色	备 注
铝及铝合金 阳极氧化膜	盐酸(密度 1.19)	25ml	液滴变为绿色	氧化封闭后 3 小 时内进行试验
	重铬酸钾	3g		
	蒸馏水	75ml		

表 7 不同膜层对比点滴试验  
Tab.7 Titration test results for different surfaces

膜层表面状态	有深灰色	无深灰色
开始起气泡时间/min	10	12
点滴液变绿时间/min	24	28

注：点滴试验规定在 17℃时点滴液变绿时间超过 8min 为合格。

3.2.5 阳极化膜层表面深灰色物质的掉落现象

连接法兰表面深灰色物质较为集中和严重的地方，阳极化后用酒精清洗时有深灰色物质溶解，用手能擦拭掉。在表面深灰色物质较为集中的部位，即使表面处理阳极化后初期擦拭不掉，在大气中放置一段时间后，用手擦也可能将深灰擦拭掉。在表面深灰色物质较少且不集中的部位，阳极化后初期擦拭不掉，放置一段时间后也难以擦拭掉。

4 结论

从验证试验和结果分析可知，LF6 合金中  $\beta$  ( $Mg_2Al_3$ )、 $Mg_2Si$  等相质点及 Cu、Zn 等元素是连接法兰深灰色物质的主要成份，而深灰色物质产生的主要原因是：生产周期过长造成零件表面化学和电化学腐蚀，Cu、Zn 等元素和  $\beta$  ( $Mg_2Al_3$ )、 $Mg_2Si$  等相的质点随着腐蚀而被暴露出来，使这些物质在零件表面堆积，导致阳极化后零件表面产生深灰色物质；焊接前的碱洗使金属表面粗糙度明显增加，腐蚀速率上升，暴露出较多等相质点及 Cu、Zn 等元素；机械加工时刀具的摩擦挤压在铝及铝合金表面易产生冷作硬化层，使表层

的晶格发生扭裂变形，引起局部的晶间腐蚀，加快了后面的化学和电化学腐蚀；机械加工时刀具的锋利程度影响零件表面的粗糙度，从而影响零件表面的腐蚀速率。

5 措施及建议

为减少和避免锻造 LF6 材料制作的连接法兰在阳极化后表面生成深灰色物质，经生产实践证明可采取以下防范措施：

- (1) 缩短加工周期，机加车间机加后及时送往表面处理车间碱洗及阳极氧化，尽量缩短碱洗-焊接-机加精加工-阳极化之间的加工周期，减少零件表面的化学和电化学腐蚀，尤其高温高湿季节，加工周期更应缩短。
- (2) 机加车间对铝件加工时应采用合理的加工工艺和合适的刀具，尽量减少对零件的摩擦挤压和减薄冷作硬化层，并同时用煤油或铝件专用冷却液冷却，机加后用航空洗涤汽油将零件内外表面清洗干净并及时干燥。

参考文献：

[1] 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.  
[2] 张允诚, 胡如男, 向荣, 等. 电镀手册 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1997.

(编辑：陈红霞)