

AA7XXX 系鋁合金經陽極處理後之表面缺陷觀察與分析

*吳忠春、蘇武忠、楊政峰、洪雅秀、陳韋志

南臺科技大學機械工程系

*wcc@mail.stust.edu.tw

摘要

本研究主要探討 AA7XXX 系鋁合金經陽極處理後之表面缺陷觀察與分析，利用微小維克氏硬度機、金相顯微鏡(OM)、雷射共軛焦、白光干涉儀以及穿透式電子顯微鏡(TEM)等設備，針對四種市面上常用 AA7XXX 系列鋁合金(7003、7005、7046 以及 7050)，在相同熱處理與陽極處理條件參數下，進行表面缺陷觀察以及分析比較，藉由本實驗找出條紋缺陷產生之原因，進而有效提升鋁合金表面光澤度。根據研究結果發現各種 7XXX 系列鋁合金之表面硬度值皆比 AA6063 鋁合金之表面硬度值來的佳，但是 7XXX 系列鋁合金經陽極處理後之試片表面可以觀察到有嚴重的條紋狀缺陷產生，與 AA6063 鋁合金試片表面比較後發現 7XXX 系列鋁合金的表面光澤度較差。AA7003 鋁合金經陽極處理後之氧化層表面，同時具有較佳之表面硬度與氧化層表面光澤度，其表面光澤度與 AA6063 較為相近。AA7003 鋁合金經陽極處理後可獲得氧化層厚度約 10um 左右，而且氧化層本身為透明層，使得基材表面的缺陷在表面氧化層形成之後仍然看的見。經分析發現陽極處理過程，除了在鋁基材表面會形成氧化層外，在處理的過程中亦會造成鋁基材表面受腐蝕的影響而產生明顯的高低起伏造成有條紋狀之缺陷。實驗結果顯示，AA7003 鋁合金陽極處理後的條紋缺陷，可能係因鋁基地之晶粒晶面指向不同，導致腐蝕速率的差異而形成。除此之外鋁合金表面缺陷，雖然是產生在鋁合金基材上，而不是在氧化層表面上；但是表面缺陷的產生，還是會影響到陽極處理後 AA7003 陽極層的生長品質與產品外觀。

關鍵詞：AA7XXX 鋁合金、陽極處理、表面缺陷、表面光澤度

The Observations and Analyses of the Surface Defects in Several Anodized 7XXX Aluminum Alloys

Chung-Chun Wu, Wu-Chung Sue, Cheng-Feng Yang, Ya-Hsiu Hung, Wei-Chih Chen

Department of Mechanic Engineering, Southern Taiwan University of Science and Technology

Abstract

The purpose of the study is to observe and analyze the surface defects of several anodized 7XXX Aluminum Alloys by using a variety of equipment, including optical microscopy, micro Vickers hardness testing equipment, confocal laser microscopy, white light interferometer and transmission electron microscopy (TEM). The mechanical property and microstructural changes of the heat-treated and then anodized 7XXX Aluminum Alloys are also investigated in the present study. The experimental results revealed that surface hardness of the 7XXX aluminum alloys were significantly better than the 6063 aluminum alloy; however the surface glossiness property seemed relatively poor because of the severe striped defects. The anodized 7003 aluminum alloy will possess the best combination of surface hardness and glossiness property among several 7XXX series aluminum alloys in the present study. The surface glossiness of the 7003 aluminum alloy was similar to that of the 6063 aluminum alloy; however the surface hardness of the 7003 aluminum alloy was obviously higher than the 6063 aluminum alloy. The thickness of the anode layer of the AA7003 aluminum

Received: Aug. 13, 2015; first revised: Nov.17, 2016; accepted: Feb., 2017.

Corresponding author: C.-C. Wu, Department of Mechanic Engineering, Southern Taiwan University of Science and Technology, Tainan, Taiwan..

alloy was measured to be about 10 μ m. It was found that during the process of anodic treatment, the surface of the aluminum matrix will also be affected by corrosion reaction in addition to the formation of an oxide anode layer. The obvious undulation will result in the severe striped defects on the surface of AA7003 aluminum alloy. Based on our experimental observations, the severe stripe-like defects may be caused by the different corrosion rates of grains with different orientation relationship of the aluminum matrix. It was noted that the stripe-like defects formed on the surface of the substrate will affect the quality and appearance of the anodic layer of the AA7003 aluminum alloy.

Key words : 7XXX Aluminum Alloy, Anodic Treatment, Surface Defect, Surface Glossiness Property

壹、前言

鋁合金具有良好的加工性、成型性、散熱性、結構性、耐腐蝕性、低成本而且重量輕等等優點[1-9]，鋁合金中又以 7XXX 系列鋁合金的強度為最大，其廣泛使用於船艦、飛機、自行車架以及球棒等產品，近年來也有不少 3C 產品外框材質選用鋁合金，例如 I-Phone 6 手機外殼，其鋁合金常使用陽極處理進行表面處理，來增加鋁合金表面的光澤度以及批覆色彩進而增加賣點，利用陽極處理之目的，即其易氧化之特性，藉由電化學處理方式控制氧化層之生長，以防止鋁基材進一步氧化，同時增加鋁合金表面的機械性質。

目前市面上產品的鋁合金還是以 AA6063 居多，主要是因為 AA6063 鋁合金經陽極處理後具有好的表面鏡度，利用光澤機量測可以達到 1000GU 左右，不過隨著 3C 產品的輕薄化，對於產品的外殼的要求也愈來愈薄，這對於 60XX 系列鋁合金來說面臨強度不足的問題，因此 AA7XXX 系列鋁合金就具有比 60XX 系列鋁合金更高強度，可以因應輕薄化的 3C 產品外殼，不過 AA7XXX 系列鋁合金過去較不常用於 3C 產品外殼上是因為 AA7XXX 系列鋁合金在陽極處理的過程中，鋁合金表面易生成微細的紋路與缺陷，大幅降低了鋁合金表面鏡度與光澤度，影響美觀降低銷售量。

因此，如果能有效改善 AA7XXX 系列鋁合金陽極處理後的表面品質，可以提升 AA7XXX 系列鋁合金的新附加價值於 3C 產品上。過去已有多位學者的研究指出利用不同的電解液、溫度、電壓以及電流可以有效控制陽極氧化膜的性質[10-16]，過去陽極處理參數的研究大多屬於公司機密，對於陽極處理後所產生的缺陷探討又較為稀少，因此本研究主要是針對 7XXX 系列鋁合金，經陽極處理後所產生之紋路缺陷進行分析，研究條紋缺陷產生的原因與機構，進而改變 7XXX 系列鋁合金熱處理條件與陽極處理條件後，期能克服鋁合金表面光澤度不佳的現象，進而提升 7XXX 鋁合金在 3C 產品應用的附加價值。

貳、實驗方法

本研究所採用材料為 AA6063、AA7003、AA7005、AA7046 及 AA7050 鋁擠型(厚度約為 6mm)的鋁合金，其材料成份如表 1 所示。本實驗先將各鋁合金試片施以 475 $^{\circ}$ C 固溶處理 1 小時，再經空冷至室溫，接著施以兩段式人工時效處理，其時效熱處理參數為先加熱 100 $^{\circ}$ C 持溫 5 小時，使材料均勻受熱後再升溫至 150 $^{\circ}$ C 持溫 9 小時。然後將時效後之鋁合金試片，施以陽極處理，在試片陽極處理之前試片必須先利用精密切割機將已熱處理完的試片裁切至適當大小(100 \times 60mm)，再利用研磨機與砂紙進行研磨，其砂紙研磨號數依#600、#1000、#2000、#3000、#4000 順序研磨，接著將研磨好的鋁合金施以電化學拋光至高鏡面度，然後沖洗以及脫脂後在進行陽極處理，其陽極處理之參數條件為電解液： H_2SO_4 、溫度：15 $^{\circ}$ C、電壓：15V、電流：0.5A。

本實驗觀察分析未封孔以及未塗色之陽極處理後鋁合金試片，利用微小維克氏硬度機、金相顯微鏡(OM)、雷射共軛焦顯微鏡、白光干涉儀以及穿透式電子顯微鏡(TEM)對各試片進行觀察與分析。另外於分析前會先將試片裁切成 50 \times 60 mm 的大小進行觀察分析，至於穿透式電子顯微鏡試片備製是利用聚焦式離子束顯微鏡(FIB)進行切割取樣後，將薄區試片黏貼於直徑 3mm 的銅網載具上，以利試片的觀察。

表 1 本論文研究之各種鋁合金成份分析表

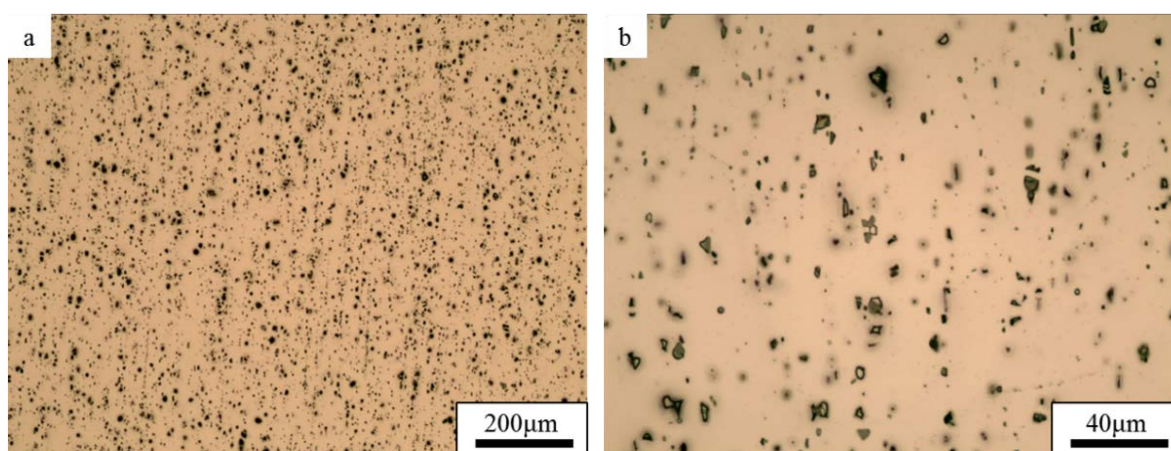
Element	AA6063	AA7003	AA7005	AA7046	AA7050
Si wt%	0.35	0.31	0.28	0.15	0.10
Fe wt%	0.35	0.35	0.34	0.32	0.11
Cu wt%	0.11	0.22	0.08	0.21	2.45
Mn wt%	0.14	0.32	0.58	0.24	0.08
Mg wt%	0.65	0.71	1.20	1.42	2.42
Cr wt%	0.10	0.22	0.11	0.12	0
Zn wt%	0.09	5.83	4.74	7.16	6.47
Zr wt%	0	0.11	0.08	0.14	0.12
Ti wt%	0	0.21	0	0	0
Al wt%	Other	Other	Other	Other	Other

穿透式電子顯微鏡觀察是利用 Philips Tecnai G2 F20 FEG-STEM 型掃描穿透式電子顯微鏡，操作電壓為 200 kV。

參、結果與討論

一、陽極處理對鋁合金之表面形貌與微硬度值分析

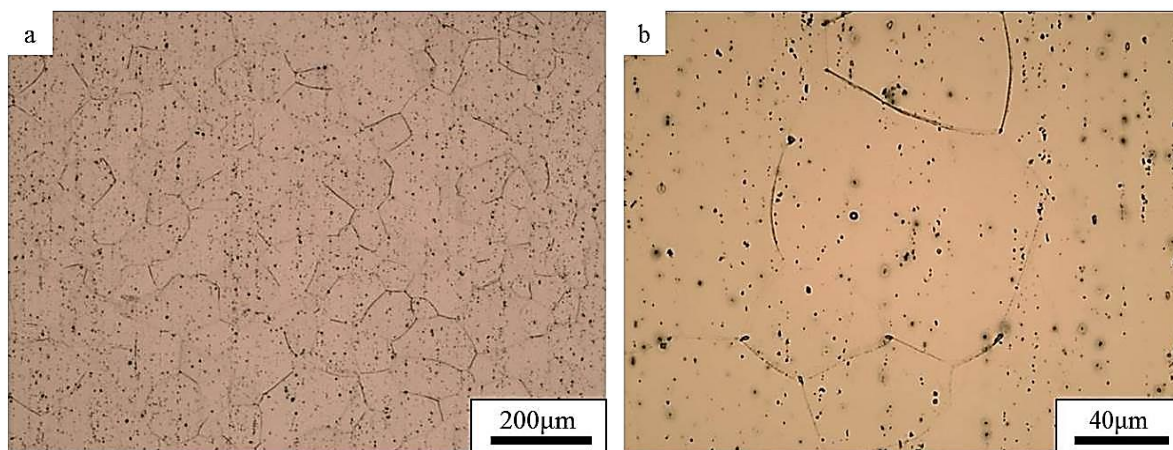
首先探討各鋁合金在相同陽極處理參數下(電解液： H_2SO_4 、溫度： 15°C 、電壓：15V、電流：0.5A)對五種不同型號鋁合金之表面影響，圖 1 至圖 5 分別為 AA6063、AA7003、AA7005、AA7046、AA7050 鋁合金經陽極處理後試片表面之光學顯微鏡照片，比較各鋁合金之表面照片後可以發現本實驗中 AA7XXX 在鋁合金陽極處理後之表面光澤度幾乎都比 AA6063 鋁合金之表面光澤度差，由圖 3 至 5 照片中皆可以看見明顯條紋狀缺陷，由放大倍率照片可以觀察到缺陷是由明顯的晶粒邊界所形成。不過在本實驗 7XXX 鋁合金中也有例外，就是 AA7003 鋁合金經陽極處理後可以發現氧化層表面相較於其他 7XXX 鋁合金之氧化層表面，具有較佳之氧化層表面光澤度，而且表面光澤度與 AA6063 鋁合金較為相近。本研究進一步探討各種不同型號鋁合金硬度值之比較，圖 6 為五種鋁合金之微小維克氏硬度之比較圖，由圖中可以發現 AA7XXX 鋁合金皆比 AA6063 鋁合金具有較優異之硬度值，而且 AA7003 鋁合金經陽極處理後具有與 AA6063 鋁合金表面光澤度相近的表面特性，並且比 AA6063 鋁合金硬度值來的優異甚多，因此認為 AA7003 鋁合金是較為有潛力運用於 3C 產品外殼之高強度高表面品質鋁合金材料。



(a)放大 100 倍之金相照片

(b)放大 500 倍之金相照片

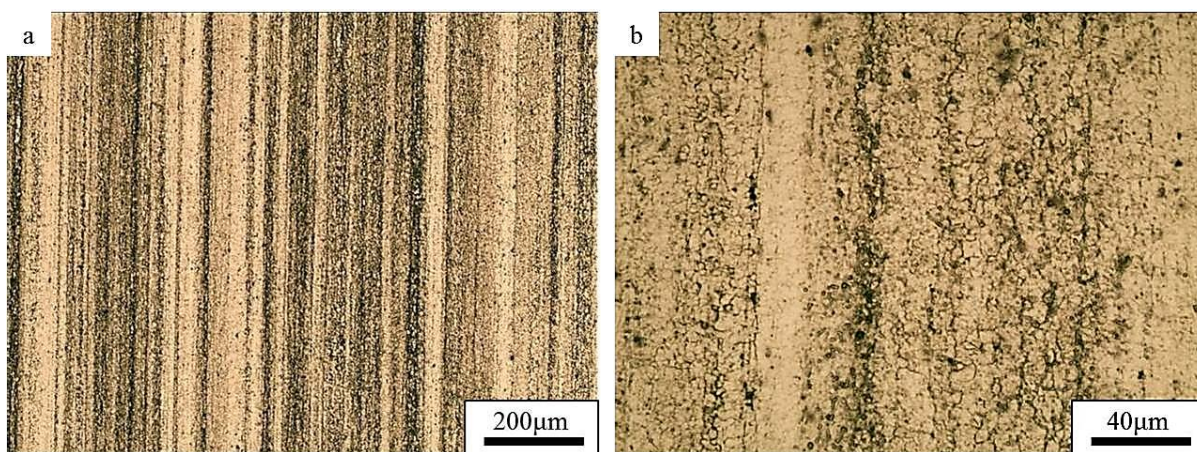
圖 1 AA6063 鋁合金陽極處理後之陽極表面的金相顯微組織照片



(a)放大 100 倍之金相照片

(b)放大 500 倍之金相照片

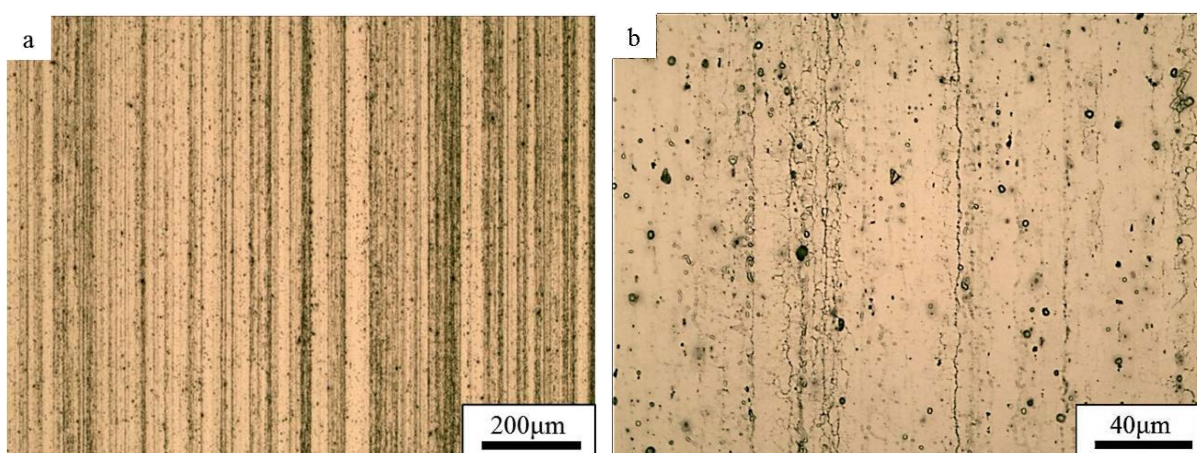
圖 2 AA7003 鋁合金陽極處理後之陽極表面金相顯微組織照片



(a)放大 100 倍之金相照片

(b)放大 500 倍之金相照片

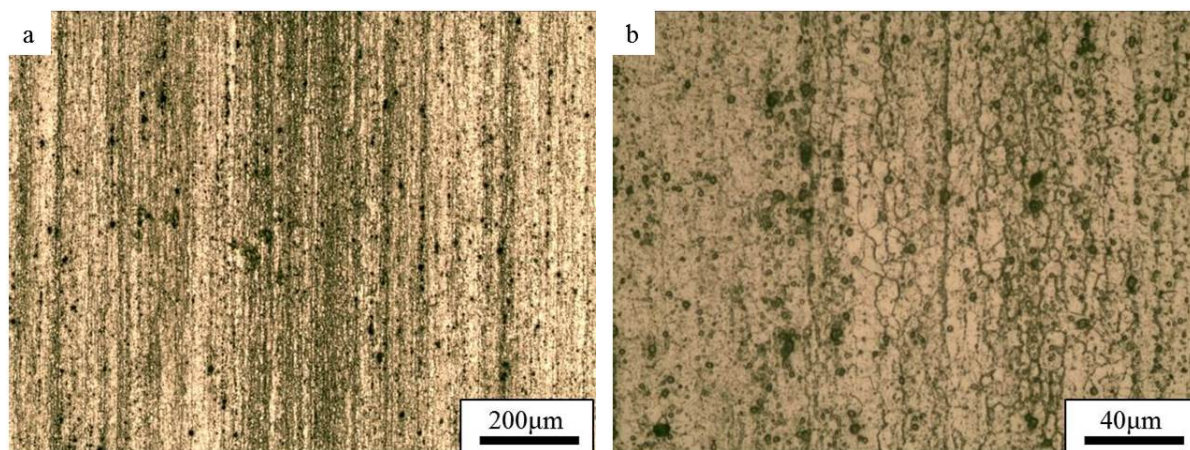
圖 3 AA7005 鋁合金陽極處理後之陽極表面的金相顯微組織照片



(a)放大 100 倍之金相照片

(b)放大 500 倍之金相照片

圖 4 AA7046 鋁合金陽極處理後之陽極表面的金相顯微組織照片



(a)放大 100 倍之金相照片

(b)放大 500 倍之金相照片

圖 5 AA7050 鋁合金陽極處理後之陽極表面的金相顯微組織照片

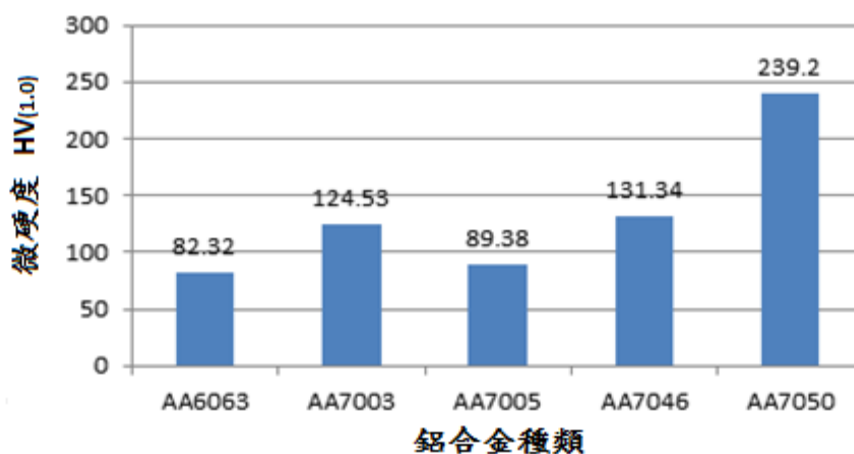


圖 6 本論文研究五種鋁合金表面微小維克氏硬度圖(荷重:1kg)

二、鋁合金表面之雷射共軛焦與白光干涉儀分析

接下來進一步利用雷射共軛焦與白光干涉儀來觀察各鋁合金經陽極處理後之試片表面形貌，圖 7 為各鋁合金表面之雷射共軛焦分析圖，由圖 7(c)至(e)中可以發現 AA7005、AA7046、AA7050 鋁合金經陽極處理後試片表面會有嚴重的缺陷產生，這些缺陷在雷射共軛焦觀察下是明顯的高低起伏，造成表面平均粗糙度不佳，另外在圖 7(b)AA7003 鋁合金經陽極處理後雷射共軛焦觀察下有較其他 AA7XXX 系列鋁合金較佳之表面平均粗糙度，而且與圖 7(a)AA6063 鋁合金之表面平均粗糙度較為相近。圖 8(a)至圖 8(e)分別為 AA6063、AA7003、AA7005、AA7046 及 AA7050 鋁合金表面之白光干涉儀分析圖，由各鋁合金分析圖中發現與雷射共軛焦結果相近，AA7003 鋁合金經陽極處理後有較佳平均粗糙度與表面光澤度，而且與 AA6063 相近。不過本研究比對雷射共軛焦與白光干涉儀之分析結果發現，兩種儀器分析出的表面平均粗糙度值差異很大，這是因為雷射共軛焦是顯示鋁合金試片基材表面形貌，而白光干涉儀則是顯示鋁合金氧化層表面形貌，由此可知雷射共軛焦顯示的表面粗糙度值較大是因為基材表面本身高低起伏明顯，而白光干涉儀表面粗糙度值較小是因為氧化層表面還算是很平坦，但是主要受到基材本身高低起伏的影響，所以不同鋁合金氧化層平均粗糙度值之間稍微有一點差異。綜上所述實驗結果發現缺陷主要

產生在鋁合金基材上，而並不是氧化層表面上，其缺陷產生原因是鋁合金在陽極處理過程中基材表面受到腐蝕影響產生明顯的高低起伏，這些明顯的高低起伏可能是形成的條紋狀缺陷主要因素，此外又因氧化層本身為透明色所以使得基材上的缺陷能透過氧化層，被明顯的看見。

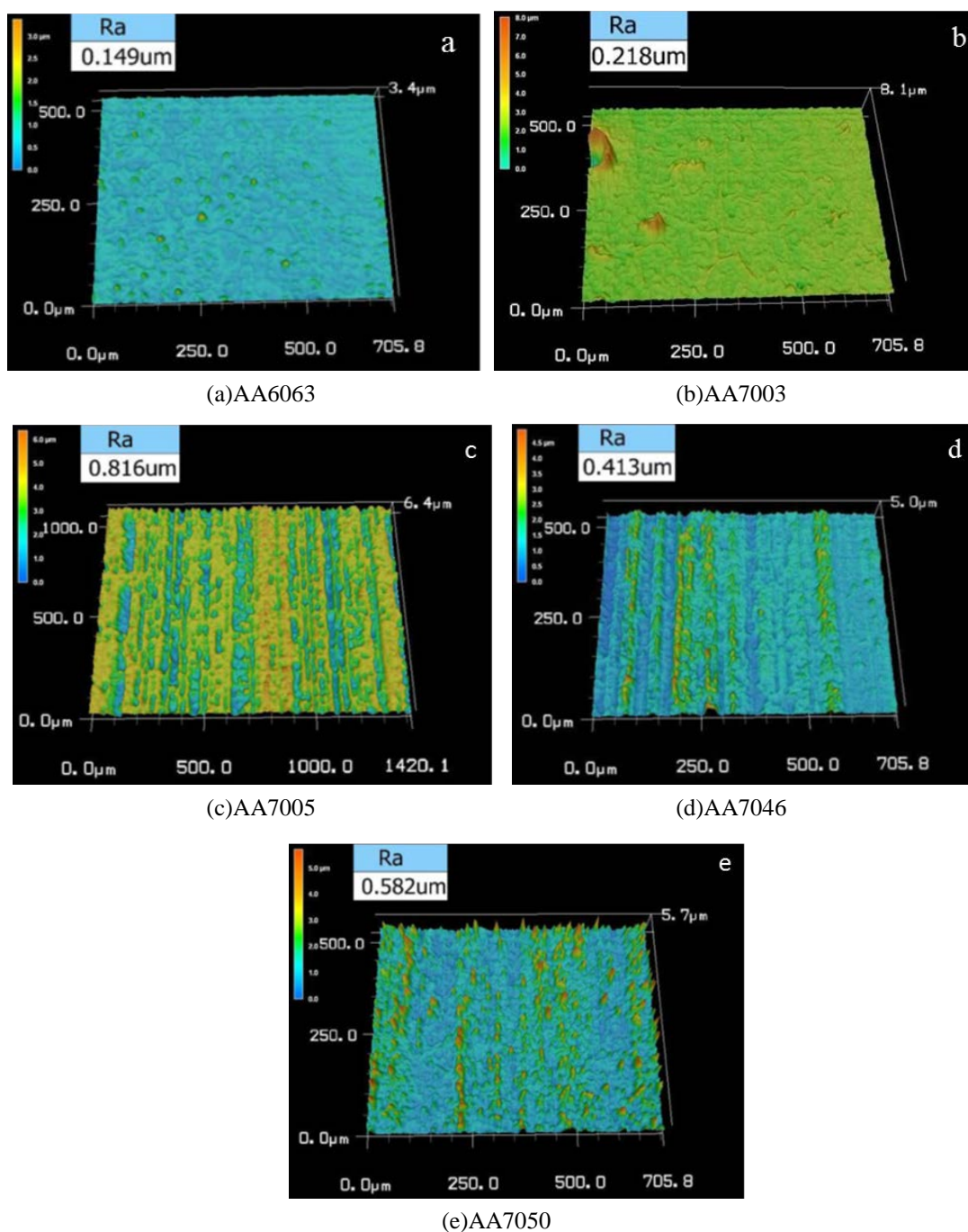


圖 7 鋁合金表面缺陷觀察之雷射共軛焦顯微組織照片

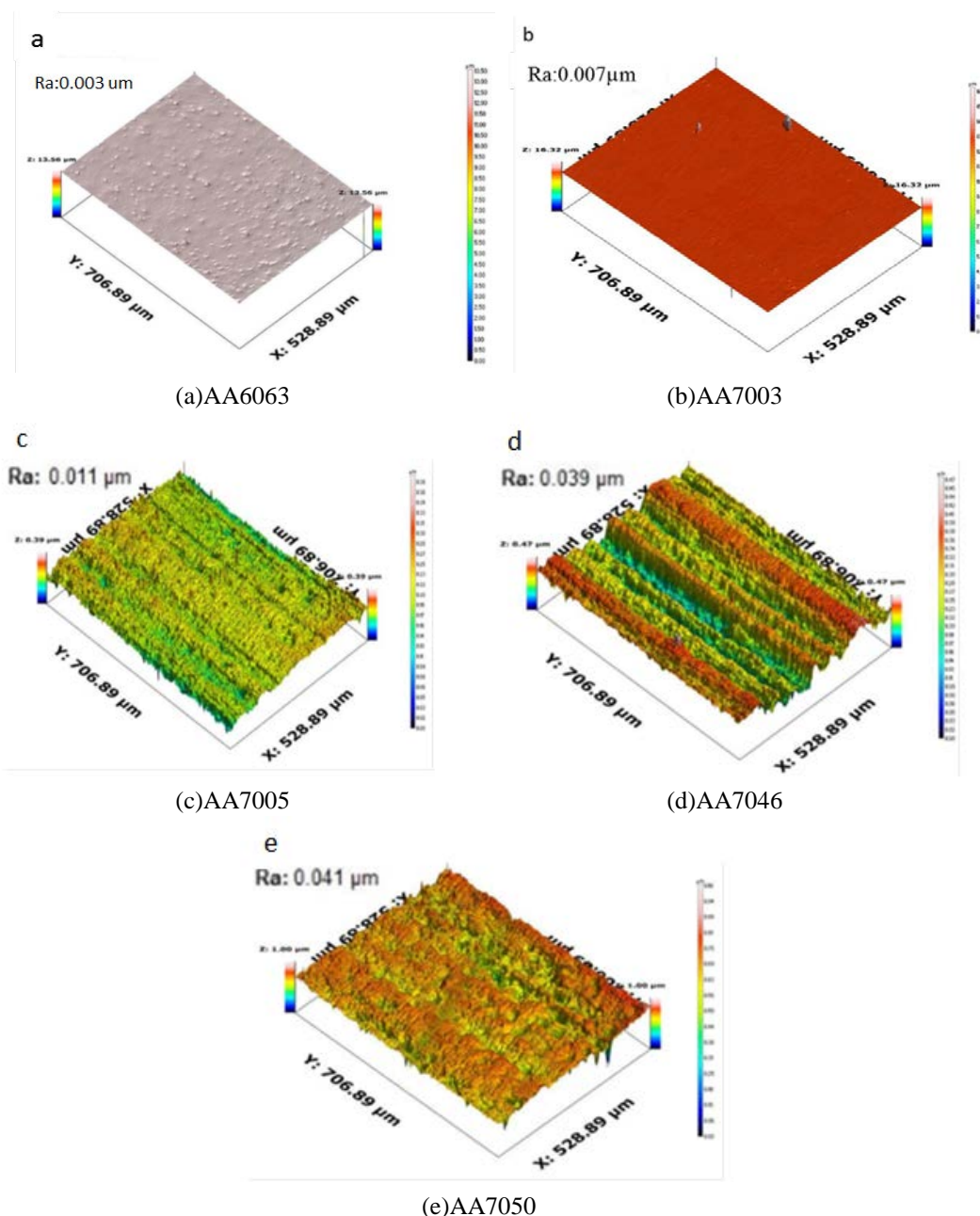


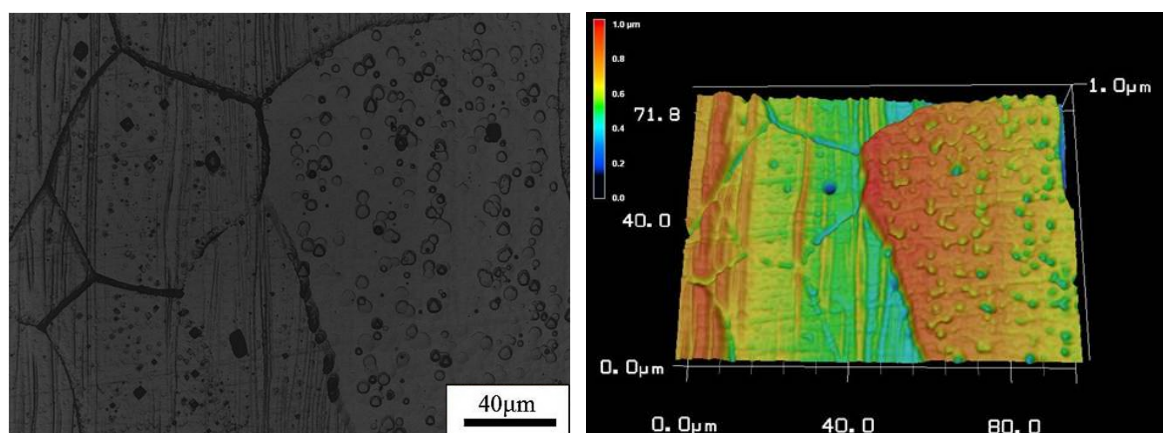
圖 8 利用白光干涉儀分析觀察鋁合金陽極層表面形貌之影像

三、AA7003 鋁合金經陽極處理後表面缺陷分析

為了進一步證明鋁合金缺陷是形成在基材表面上，而且與試片表面受到腐蝕有關，因此本研究將經陽極處理後的 AA7003 鋁合金試片，把氧化層研磨掉以後再進行金相試驗(研磨拋光後，利用 42%磷酸腐蝕)來釐清缺陷產生的原因。圖 9(a)與(b)分別為 AA7003 鋁合金研磨拋光後腐蝕之金相照片及雷射共軛焦照片，由圖 9(a)金相照片可以觀察與陽極處理後相同的缺陷條紋，主要就是明顯晶粒邊界所形成的，另外亦可以觀察到不同深淺的晶粒，圖 9(b)為與圖 9(a)相同位置之雷射共軛焦照片，由圖中可以發現晶粒邊界較容易受腐蝕所以明顯晶粒邊界處較為凹陷，另外晶粒之間也有不同高低差異，由此可知缺陷主要是晶粒之間高低的差異與明顯晶粒邊界受腐蝕所產生的。

綜上所述 AA7XXX 鋁合金在陽極處理過程中不只在基材上形成氧化層，同時基材也會受到腐蝕的影響，鋁基材受到腐蝕過程中，因為晶粒之間有不同晶面指向，所以晶粒之間受腐蝕的速率也有所不同，這就造成晶粒之間的高低差，導致缺陷的產生，另外晶粒邊界一般較容易受腐蝕所以也容易有形成表面

缺陷。另外 AA7003 鋁合金表面條紋狀之缺陷是由於腐蝕造成的高低起伏，由於氧化層為透明的所以會穿透氧化層被觀察到，另外雖然缺陷是產生在鋁合金基材上，並不是在氧化層表面上，但是缺陷的產生，還是會影響陽極處理過程中氧化層的好壞。



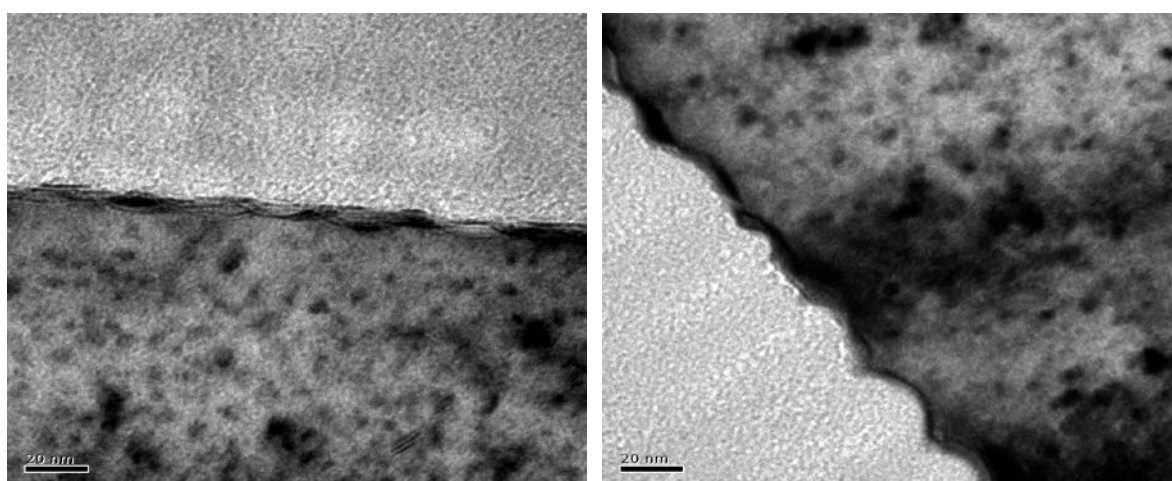
(a) 基材表面放大 500 倍的金相照片

(b) 同區域表面雷射共軛焦顯微照片

圖 9 AA7003 鋁合金基材表面缺陷照片

四、AA7003 鋁合金表面陽極層之穿透式電子顯微鏡顯微結構觀察分析

為了進一步釐清缺陷產生的原因，本研究利用穿透式電子顯微鏡針對鋁基材與氧化層之間介面作觀察，利用聚焦離子束(FIB)切割試片橫截面，再放入 Phillip 掃描穿透式電子顯微鏡觀察其組織結構。圖 10(a)為 AA7003 鋁合金缺陷區基材與氧化層界面之電子顯微鏡照片，由圖中可觀察到陽極層與基材界面之間阻障層雜亂不均的情形；圖 10(b)為正常區基材與陽極層界面之電子顯微鏡照片，圖中可觀察到陽極層與基材界面形成的阻障層整齊整均勻的情形。另外利用膜厚量測分析儀量測，可以發現氧化層膜厚平均在 10 μm 左右，一般鋁合金陽極氧化層厚度在 15 μm 以下為透明，可以保有原有的金屬光澤，由於 3C 產品外殼的輕薄化以及金屬鏡面光澤質感的要求，氧化層膜厚在 8~12 μm 以內最佳，AA7003 鋁合金經陽極處理後可獲得的氧化層厚度約 10 μm，不過缺陷區陽極層厚度明顯比正常區厚約 2~3 μm，由此可知缺陷區較容易受腐蝕，所以缺陷區較正常區更容易形成氧化層。綜上所述，7003 鋁合金在陽極處理過程中鋁基材表面會形成氧化層外，亦會造成鋁基材表面受到腐蝕的現象，由於晶粒之晶面指向不同，會導致腐蝕速率的差異，造成缺陷產生，缺陷較嚴重區域表示晶粒之晶面指向較容易受到腐蝕作用影響，進而促使氧化較易形成，但鋁基材表面也較易有缺陷紋路影響光澤度，此外缺陷區阻障層雜亂不均是因為氧化層孔洞歪斜不均，影響陽極處理過程中氧化層形成的好壞。



(a) 具有嚴重缺陷區域之橫截面 TEM 明視野照片 (b) 具有較無缺陷正常區域橫截面之 TEM 明視野照片

圖 10 AA7003 鋁合金基材與氧化層界面橫截面之 TEM 電子顯微鏡照片

肆、結論

7XXX 系列鋁合金雖然皆具有比 AA6063 鋁合金還要優良之硬度值，但是 7XXX 系列鋁合金經陽極處理後之試片表面光澤度卻比 AA6063 鋁合金試片表面差，而且可以觀察到嚴重的條紋狀缺陷產生。本研究結果顯示，只有 AA7003 鋁合金經陽極處理後之氧化層表面，具有較佳之氧化層表面鏡度，而且表面光澤度與 AA6063 較為相近，符合 3C 產品高強度、高表面品質特性之需求。

實驗結果顯示，AA7003 鋁合金經陽極處理後可獲得氧化層厚度約 10 μ m 左右，而且氧化層本身為透明層，使得基材表面的缺陷在表面氧化層形成之後仍然看的見。經分析發現陽極處理過程，除了在鋁基材表面會形成氧化層外，在處理的過程中亦會造成鋁基材表面受腐蝕的影響而產生明顯的高低起伏造成有條紋狀之缺陷。AA7003 鋁合金陽極處理後的條紋缺陷，可能係因鋁基地之晶粒晶面指向不同，導致腐蝕速率的差異而形成。

鋁合金表面缺陷，雖然是產生在鋁合金基材上，而不是在氧化層表面上；但是表面缺陷的產生，還是會影響到陽極處理後 AA7003 陽極層的生長品質與產品外觀。經由特定的熱處理參數與表面陽極處理參數，AA7003 鋁合金可以獲致兼具良好機械性質與優異表面光澤度的材料特性，已成功應用於 3C 產品鋁合金機殼材料。

參考文獻

- [1] 吳翼貽與林猷貴 (2011)。AA7003 析出強化特性研究，台灣金屬熱處理學會 2008 年度振鋒論文獎得獎論文，取自：<http://www.heattreatment.org.tw/PageFiles/149/A06%E5%8F%B0%E7%A7%91%E5%A4%A7%E5%90%B3%E7%BF%BC%E8%B2%BD%E7%AD%89%E5%85%A8%E6%96%87.pdf>。
- [2] 黃清添 (2003)。析出製程參數對 AA7005 鋁擠型合金機械性質與抗應力腐蝕之影響(碩士論文)。國立台灣科技大學機械工程系，臺北市。
- [3] J. J. Thompson, E. S. Tankins, V. S. Agarwala (1987). A Heat Treatment for Reducing Corrosion and Stress Corrosion Cracking susceptibilities in 7XXX Aluminum Alloys, *Materials Performance*, 26, 45-52。
- [4] L. K. Berg, J. Gjonnes, V. Hansen, X. Z. Li, M. K-Wedel, G. Waterloo, D. Schryvers, and L. R. Wallenberg (2001). G.P-Zones in Al-Zn-Mg Alloys and their roles in artificial aging, *Acta Materialia*, 49, 3443-3451。
- [5] K. C. Kim, and S. W. Nam (1998). Effect of Mn dispersoids on the fatigue mechanism in an Al-Zn-Mg alloy, *Materials Science and Engineering A*, 244(2), 257-262。
- [6] ASTM Standards B557-94 (1994). *Standard test methods of tension testing wrought and cast aluminum and magnesium alloy products(metric)*, West Conshohocken, PA: ASTM international.
- [7] J. G. Kaufman (2000). *Introduction to Aluminum alloys and tempers*. Phoenix, AZ: ASM International.
- [8] R. R. Sawtell, and C. L. Jensen (1990). Mechanical Properties and Microstructures of Al-Mg-Sc Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 21(1), 421-430。
- [9] 葉柄洋 (2008)。鋁鎢二元合金與含鎢 7050 鋁合金之析出研究(碩士論文)，大同大學材料工程研究所，臺北市。
- [10] M. Shahzad, M. Chaussumier, R. Chieragatti, C. Mabru, and F. Rezai-Aria (2010). Influence of Anodizing Process on Fatigue Life of Machined Aluminium Alloy, *Procedia Engineering*, 2(1), 1015-1024。
- [11] C. Wiesner, H. Kunzi and B. Ilschner (1991). Characterization of the topography of turned surfaces and its influence on the fatigue life of Al-7075, *Materials Science and Engineering: A*, 145(2), 151-158。

- [12] A. M. Cree and G. W. Weidmann (1997). Effect of anodized coatings on fatigue crack growth rates in aluminium alloy, *Journal of Surface Engineering*, 13(1), 51-55 °
- [13] S. Wernick, R. Pinner, and P. G. Sheasby (2001). *The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys* (5th ed.), Phoenix, AZ: ASM International.
- [14] ESDU item 87026 (1994). Fatigue strength of anodized aluminum alloy, Engineering Science Data Unit Ltd., London.
- [15] N. Du, S. X. Wang, Q. Zhao, Z. S. Shao (2012). Effects of boric acid on microstructure and corrosion resistance of boric/sulfuric acid anodic film on 7050 aluminum alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(7), 1655-1660 °
- [16] G. E. Thompson, L. Zhang, C. J. E. Smith and P. Skeldon (1999). Boric/Sulfuric acid anodizing of aluminum alloys 2024 and 7075: Film growth and corrosion resistance, *Corrosion*, 55(11), 1052-1061 °