

銲接鋁鋅鎂合金銲道白區之應力腐蝕破裂

廖 啓 民

中國鋼鐵公司鋼鋁研究發展處工程師

摘 要

銲接鋁鋅鎂合金容易發生應力腐蝕破裂，而且總是發生在銲珠／母材界面附近之熱影響區的所謂“白區”上。本文即在討論白區之溶質偏析，白區與熱影響區母材之性質差異，以及影響白區之應力腐蝕破裂敏感度的因素。

I. 前 言

鋁鋅鎂合金具有優良的機械強度，良好的銲接性質，是一種廣泛應用於交通、軍事等的合金，但其缺點是在特定的腐蝕環境中會有應力腐蝕破裂 (Stress

Corrosion Cracking, SCC) 的傾向，尤其在銲接後更是敏感。

應力腐蝕破裂的發生是材料、環境以及應力三大因素的共同作用，圖1即是SCC發生之條件的示意圖。此三大因素缺一不可，若只有材料與應力則發生的是一般的機械破壞；若只有材料與環境的效應，則發生的是一般的各種腐蝕；而當材料—環境—應力三者共同作用時就可能發生應力腐蝕或腐蝕疲勞 (Corrosion Fatigue)，前者的應力條件是靜態拉伸應力，而後者則為週期式應力，在此只討論應力腐蝕破裂現象

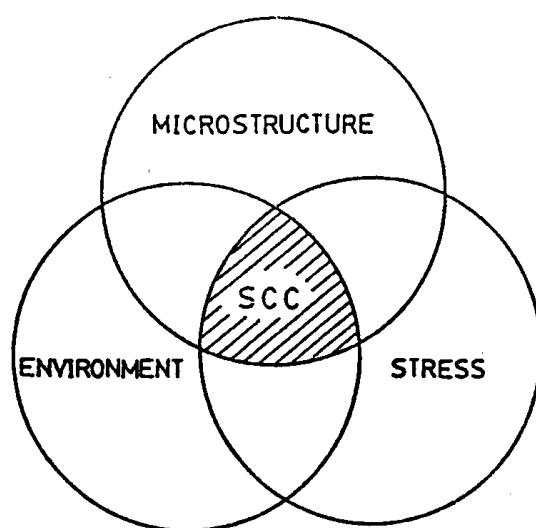


圖1 應力腐蝕破裂 (SCC) 發生的條件

。在影響應力腐蝕破裂的三大因素中，材料因素又包括：材質之差異、合金元素之影響、溶質之偏析、顯微組織之差異等等；環境因素則包括：有害物質之差異、溫度、濃度、pH 值等等效應；應力因素則為：應力之大小以及應力的形式，目前除了少數文獻^(1,2)之外，一般均認為只有拉伸應力 (tensile stress) 才會造成應力腐蝕破裂現象。

銲接是一種金屬熔融、混合、凝固的過程，因此銲接過程中改變了影響應力腐蝕破裂之三大因素中的兩項，亦即是應力與材料因素。銲接後的材料中通常含有殘留應力 (residual stress)，銲件一般之所以較母材 (parent metal) 容易發生應力腐蝕破裂，殘留應力的存在即是原因之一。除了應力狀況的改變之外，銲接過程中影響最大的改變是銲道部分的組成、顯微組織、溶質分佈、析出狀況等均異於母材部分，因此銲道與母材間的抗應力腐蝕性質自然也有所不同。本文即在討論 Al-Zn-Mg 合金銲接後，銲道“白區” (white zone) 之特性以及其對銲接 Al-Zn-Mg 合金之抗應力腐蝕性質的影響。

II. 白區之特性及其應力腐蝕性質

Al-Zn-Mg 合金銲接後，在銲珠 (weld bead) 與母材之界面會有所謂白區生成，如圖 2 所示，此名詞之得名是因為此區域較不易受浸蝕 (etching)，而比其週圍區域之顏色為亮之故。而此白區正是 Al-Zn-Mg 合金銲道對

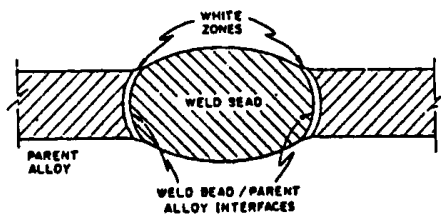


圖 2 銲接鋁合金之白區的生成位置

應力腐蝕破裂敏感的區域。圖 3 即是白區處的沿晶應力腐蝕破裂情況。

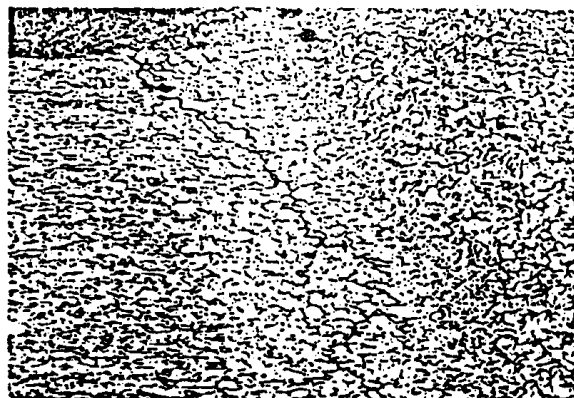


圖 3 白區的沿晶應力腐蝕破裂情形
3% NaCl 水溶液，pH=4，3X

1. 白區的溶質偏析現象

雜質或溶質原子在晶界上偏析這個問題已經被重視已久，Stein⁽³⁾ 證實在晶界附近會有溶質原子富化 (enrichment) 現象，形成原子層。對鋁合金而言，在經過固溶、淬火之後即可發現此種富化現象，因此相信溶質的偏析是在淬火過程中所發生的，而經過回火後則可以消除此現象。

Doig⁽⁴⁾ 曾將 Al-5.9wt% Zn-3.2wt% Mg 從 500°C 固溶後經水淬、油淬及空冷以比較晶界偏析的差異，結果發現水淬的晶界上有 Mg 的富化現象，而油淬和空冷的晶界上則有 Mg 的貧乏 (depletion) 現象如圖 4 所示，後兩者乃是因為冷卻速率較慢，使晶界上的 Mg 有足夠的時間擴散，而形成不連續的 MgZn₂ 相的析出物。而水淬的試片若再經過高溫時效，則亦會有相似的結果。然而 Green 等人^(5,6) 則認為若以較精細的標準而言，Al-Zn-Mg 合金在任何熱處理狀況下均會有 Mg 的富化現象。他們利用 AES 分析，發現 Zn、Mg 兩者的行為有異：所有的 Zn 從基地中擴散至晶界上而形成 MgZn₂；

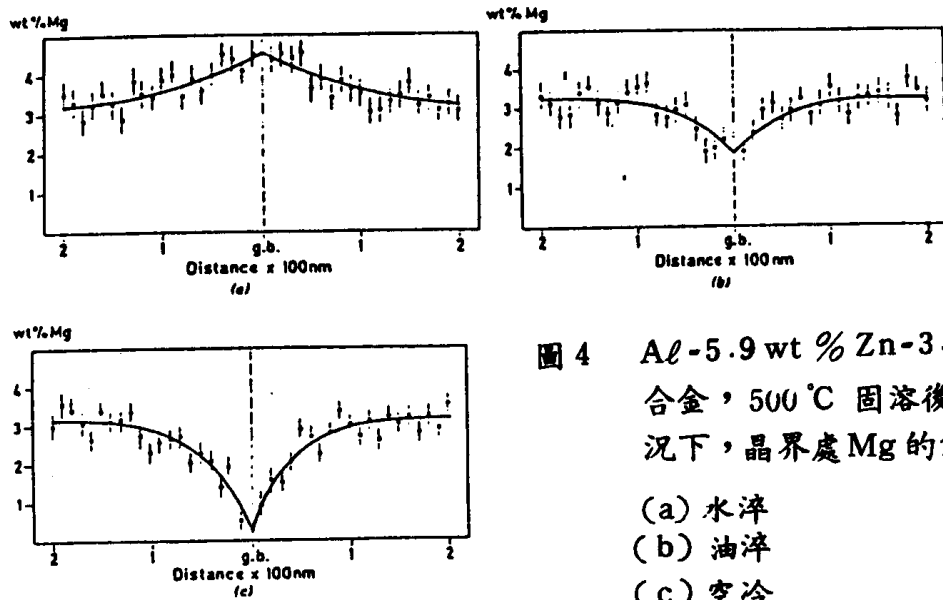


圖 4 Al-5.9 wt % Zn-3.2 wt % Mg 合金，500 °C 固溶後不同處理狀況下，晶界處 Mg 的分佈情形

- (a) 水淬
- (b) 油淬
- (c) 空冷

而 Mg 則有 40 % 未結合成 $MgZn_2$ ，而以數個原子層的厚度在晶界上偏析。

鋁合金銲接後銲道附近之晶界區域的溶質分佈情形亦很重要，尤其是在母材與熔填金屬的成份差異很大時，在這種狀況下，近於銲珠/母材 (weld bead/parent metal) 界面上的溶質含量會有明顯改變，Cordier⁽⁷⁾ 稱這個區域為白區 (white zone)，因為在浸蝕 (etching) 時，這個區域較不易被浸蝕，而比其兩旁區域光亮。

在銲接過程中，白區發生再結晶，而且晶粒的移動掃集 (sweep up) 了這個區域之晶粒中的溶質原子及中間金屬化合物，此種偏析現象對於鋁鋅鎂合金之沿晶應力腐蝕破裂 (Intergranular Stress Corrosion Cracking, IGSCC)、熱裂以及微裂縫有明顯的影響。

Rahman 等人⁽⁸⁾ 發現在遠離銲道的母材中，晶界處的 Zn、Mg 含量有明顯的貧乏現象，其寬度 (無析出區寬度) 約為 $0.1 \mu m$ ，而在白區處的晶界上，則 Zn 和 Mg 有明顯富化的現象如圖 5 所示。而再固溶處理對於遠離銲道之母材處之晶粒的貧乏現象並無影響，

但卻可使白區處晶界溶質富化現象程度下降。Rahman 等人⁽⁸⁾ 同時亦進行鋁鋅鎂合金銲接後的應力腐蝕試驗，溶液是 2 % NaCl + 0.5 % Na_2CrO_4 ，pH = 3。結果顯示白區處之晶界上的 Zn、Mg 偏析程度愈大則其抗 IGSCC 的能力愈低；此外他們亦發現含有 Ag 的熔填金屬可增進銲道的抗 SCC 性質，這是因為熔填金屬中的 Ag 可與 Mg、Zn 及空孔 (vacancy) 起強烈作用，因而降低白區之晶界上 Zn、Mg 原子的偏析程度，如圖 6 所示。

有個有趣的問題是：在促進 SCC 的角色上，究竟是 Zn 或 Mg 的偏析較為重要？Rahman 等人⁽⁹⁾ 曾針對此問題予以探討，他們發現 Al-Zn-Mg 1 (7005) 合金，銲接後的白區晶界上，Zn 的偏析量總是比 Mg 大，這是因為在 Al 中，Zn 的擴散比 Mg 快。此外由於 Al-Zn-Mg 合金之白區的晶界對 SCC 敏感，而 Al-Mg-Si 合金則否，因此他們認為在促進 SCC 方面，Zn 比 Mg 重要，這個結論可能可適用於所有 Al-Zn-Mg 合金系統。

2. 白區與母材之差異

除了上述的溶質偏析現象之外，白

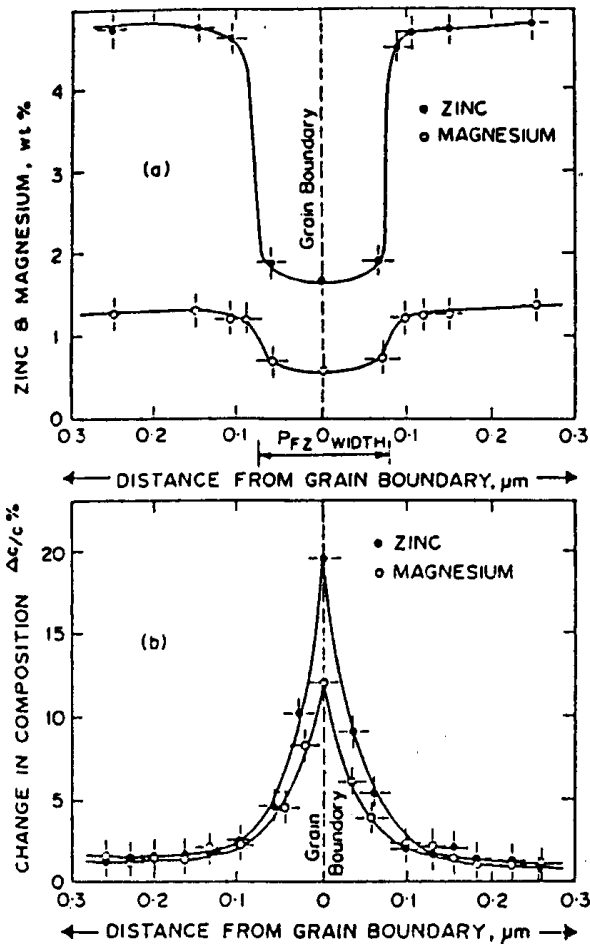


圖 5 晶界區域 Zn、Mg 的分佈情形
(a) Al-Zn-Mg-1 合金遠離鐳珠之母材 (b) 白區

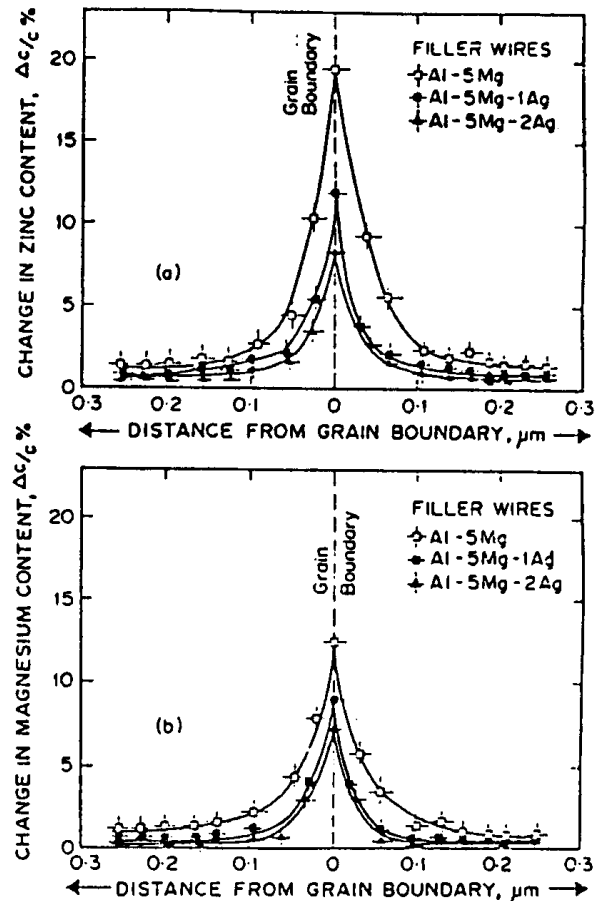


圖 6 含 Ag 之熔填金屬對於白區之晶界區域的 (a) Zn (b) Mg 分佈的影響，母材同圖 5

區與距鐳道中心約 10 mm 處之熱影響區 (Heat Affected Zone, HAZ) 內的母材間尚有下列數種差異⁽⁷⁾：

- (1) 白區與母材相比時，前者的晶粒較大，且基本上是等軸晶 (equi-axed grain)，圖 7。
- (2) 母材中含有析出物顆粒，而白區中則很少，如圖 7 所示。即使鐳件再經固溶、時效處理後，白區之析出物仍較母材為少，圖 8。
- (3) 從白區往母材方向移動可發現晶粒狀逐漸從等軸晶變化成狹長晶粒 (elongated grain)。
- (4) 母材的晶粒中有時會有大的金屬間化合物 (intermetallic compound)

) 的條狀物 (stringer) 存在，通常這些是鐵的不純物。而在白區中雖然

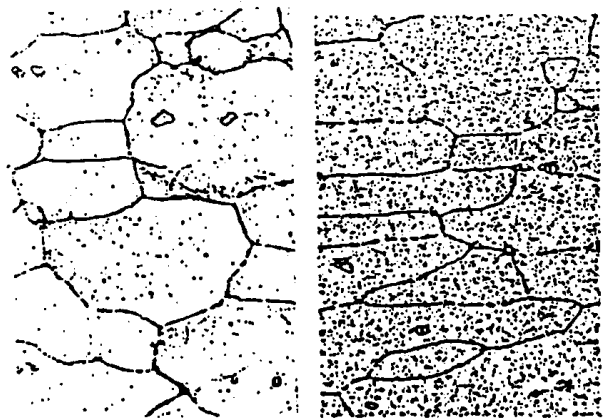


圖 7 (a) 白區 (b) 母材之金相
20% HNO₃ 水溶液浸蝕 2 小時，550 X



圖 8 鐳件經固溶、時效處理後，白區之金相，20% HNO₃ 水溶液浸蝕 2 小時，550 X

也有相似的化合物，但要比母材中的分佈散亂 (random) 得多。

- (5) 在部分白區的晶界上有大的金屬間化合物，但母材中則無此現象。
- (6) 白區中的一些晶粒呈現不規則狀，顯示此些晶界的移動受到上述之晶界上的化合物的牽絆 (pinning) 。
- (7) 經過時效處理後，白區中會有差排帶 (dislocation band) 形成，而在母材中，差排的分佈則均勻得多。
- (8) 鐳後熱處理之後，白區與母材中均會有細微的 η' 相析出，但母材之晶粒中的無析出區 (precipitate free zone, PFZ) 寬度較白區者為寬，且其析出物顆粒亦較大，因此其析出物間距 (particle spacing) 亦較大。此點顯示鐳接後白區的冷卻速率較快。
- (9) 白區和母材兩區域間的最大差異是次微米 (sub-micron)，金屬間化合物 (0.03 ~ 0.2 μm) 的存在差異。在母材的晶粒中存在有此物，但在白區中則很少發現。另外值得注意的是這些細微化合物可能是生成巨大片狀析出物 (推測是 η 相) 的非均質 (heterogeneous) 凝核點，而此種析

出物的生成亦將造成其附近基地之貧乏現象。此效應已廣知於 Al-Zn-Mg 合金，尤其有含 Cr 的顆粒存在時更為明顯。

3. 影響白區之沿晶破裂的因素

造成白區比其週圍區域容易沿晶破裂的因素如下 (7,8) :

- (1) 白區具有較大的等軸晶。
- (2) 白區之晶界上存在有較大的金屬間化合物，因此在鐳接後的冷卻過程中，沿著熔融之晶界 (liquated grain boundaries) 之破裂將會造成微裂縫 (micro-fissuring) 或所謂的熱影響區脆化 (HAZ embrittlement) 。
- (3) 白區處之 Zn 和 Mg 在晶界上的偏析造成這些區域比晶粒中心更為陽極性 (anodic)，因而較易造成 IGSCC。
- (4) 白區擁有較少量的次微米金屬間化合物，以及藉此些化合物而凝核析出的 η 相顆粒。在熱影響區之其他母材中，此 η 相則較普遍存在，而且與基地相比， η 相為強烈陽極性，因此它們的存在於基地中可增加陽極點 (anodic sites) 的總數，因此降低了晶界受集中侵蝕的速率。
- (5) 變形現象會使得差排在一些滑移帶 (slip bands) 上有集中的傾向。
- (6) 晶界附近的無析出寬度很窄。
- (7) 晶界上之析出物顆粒的距離很近。

以上諸因素中，(1)~(4) 會促進白區的沿晶腐蝕，(5)~(7) 則會增大其應力腐蝕破裂的敏感度。因素(6)是個值得商榷的因素，目前對於 PFZ 寬度對鋁合金之應力腐蝕破裂敏感度的影響程度如何，有三種完全不同的看法，部分學者認為 PFZ 寬度愈寬則愈敏感⁽¹⁰⁾；部分學者則認為 PFZ 寬度愈窄則愈敏感⁽¹¹⁾；而有的學者則主張鋁合金的應力腐蝕敏感性與 PFZ 寬度無關^(12,13)。

以實用觀點而言，若有方法能在銲接過程中保留住白區中的次微米中間金屬化合物，則即能改善白區的性質。

III. 結論

鋁鋅鎂合金之銲道對應力腐蝕破裂敏感，尤其是所謂的白區處。白區中的溶質偏析現象、金屬間化合物的分佈、析出物的析出狀況，以及滑移面上差排的聚集是造成此區域對應力腐蝕破裂敏感的原因。因此若能有方法改善此些現象，則能有效改善Al-Zn-Mg合金銲道的抗應力腐蝕性質。

IV. 參考文獻

1. Wu-Yang Chu, Jing Yao, and Chi-Mei Hsiao, Corrosion, Vol.40, No.6, June, 1984, P.302
2. W.-Y. Chu, R.-T. Ma, and C.-M. Hsiao, Corrosion, Vol.43, No.4, April, 1987, P.251.
3. D. F. Stein, W.C. Johnson, and C.L. White, Canadian Met.-Qtly, 13 (1974), P.7 quoted in Z. Metallkde, Vol.73, 1982, P.589.
4. Peter Doig, and Jeffery W. Edington, Metallurgical Transactions A, Vol.6A, April, 1975, P.943
5. J.M. Chen, T.S. Sun, R.K. Viswanadham, and J.A.S. Green, Metallurgical Transactions A, Vol.8A, 1977, P.1935
6. R.K. Viswanadham, T.S. Sun, and J.A.S. Metallurgical Transactions A, Vol. 11A, 1980, P.85
7. Hildegard Cordier, Margarete Schippers, and Ian Polmear, Z. Metallkde, Vol.68, 1977, P.280
8. M. Sajedur Rahman, Hildegard Cordier, and Ian Polmear, Z. Metallkde, Vol.73, 1982, P.529
9. M. Sajedur Rahman, and Ian Polmear, Z. Metallkde, Vol.74, 1983, P.733
10. I.J. Polmear, J. Australian Inst. Met., Vol.89, 1960, P.193
11. A.J. Sedriks, P.W. Slattery, and E.N. Pugh, Trans. ASM Vol.62, 1969, P.238.
12. P. Doig & J.W. Edington, Corrosion, Vol.31, No.10, October, 1975, P.347
13. W. Gruhl & Bonn, Aluminium, Vol.54, 1978, P.323.