

表面腐蝕生成物對熱處理 AA7050 鋁合金在鹼性 3.5% NaCl 水溶液中應力腐蝕之影響

廖學隆^{1,2}、林景崎*¹、曾群安¹、李勝隆¹

Effect of Pre-immersion on the SCC of Heat-treated AA7050 in an Alkaline 3.5% NaCl

Hsueh-Lung Liao^{1,2}, Jing-Chie Lin*¹, Qun-An Zeng¹, Sheng-Long Lee¹

摘要

本文研究 AA7050 鋁合金經過不同熱處理 T6、T73、RRA、OP1 以及 OP2 後，預浸泡在鹼性(pH=12) 3.5% NaCl 水溶液中 240 小時，對其應力腐蝕破裂(SCC)之影響。使用慢應變速率拉伸試驗(Slow Strain Rate Test, SSRT)、電化學試驗(Electrochemical Test)、霍氏光譜分析(FTIR)及化學分析電子光譜儀(ESCA)等方法，探討合金生成表面膜與應力腐蝕破裂(SCC)性質關係。實驗結果顯示，AA7050 鋁合金試片若預先浸泡在鹼性氯化鈉腐蝕液中 240 小時，則因表面生成腐蝕生成物，會提高其抗 SCC 能力，此種影響以 T6 熱處理試片最大，其次為 RRA 熱處理，即 T6 (43%) > RRA (27%) > OP1 (18%) > OP2 (14%) > T73 (11%)。透過 EDS 分析 AA7050 鋁合金表面腐蝕生成物，其主要成份為 Al、Zn、Mg 及 Cu 之氫氧化物；在 FTIR 的結果中顯示，T6 熱處理試片，其表面腐蝕生成物中，Cu 的氫氧化物較 OP1 熱處理者多，此時抗 SCC 能力最低。AA7050 試片在不同熱處理後，浸泡於鹼性 3.5% NaCl 溶液中 240 小時，其表面腐蝕生成物經 ESCA 分析顯示，T6 表面生成膜主要為 CuO 組成，OP1 與 RRA 則為 CuO 與 CuCl₂ 混合生成物。

關鍵詞：表面生成膜；應力腐蝕(SCC)；慢速率拉伸(SSRT)；AA7050 鋁合金；預浸泡；熱處理。

ABSTRACT

Aluminum alloy AA7050 heat-treated variously (i.e., T6, T73, RRA, OP1, and OP2) was pre-immersed in an alkaline (pH = 12) 3.5% NaCl for 240 hours, and the effect of the pre-immersion on its stress corrosion cracking (SCC) in the same environment was of interest. This effect was investigated using slow strain rate test (SSRT) under electrochemical monitoring. The

1 國立中央大學機械工程研究所/材料所

1 Institute of Materials Science and Engineering/ Department of Mechanic Engineering, National Central University

2 財團法人車輛研究測試中心

2 Automotive Research & Testing Center

* 連絡作者：jclincom@cc.ncu.edu.tw

corrosion products on the specimens were analyzed through Fourier-transform infrared spectrometer (FTIR) and electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA).

For the specimens experienced the same heat treatment, the pre-immersed ones revealed higher SCC-resistance than those without pre-immersion. The enhancement of SCC-resistance varied with the type of heat treatments, i.e., T6 (43%) > RRA (27%) > OP1 (18%) > OP2 (14%) > T73 (11%). Analysis of the corrosion products benefited to delineate the enhancement in SCC-resistance. Examination of through scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy dispersive spectrophotometer (EDS) demonstrated that the corrosion products consist of elements such as Al, Zn, Mg, Cu and oxygen. Resulting from FTIR spectra, the corrosion product on T6 specimen enriched more copper hydroxide than on OP1 and RRA specimens. Analysis of ESCA exhibited that pre-immersion leads to the formation of CuO in the corrosion products of T6 and a mixture of CuO and CuCl₂ in the corrosion products of OP1 and RRA..

Keywords: Films; Stress corrosion cracking (SCC); Slow strain rate testing (SSRT); AA7050; Pre-immersion; Heat treatment.

1. 前言

鋁合金 7050 鍛造材，具有質輕及高強度的優良機械性質，是航空器結構最廣泛使用的材料。然而鋁合金在腐蝕性的大氣中使用，容易遭受應力腐蝕破裂(Stress Corrosion Cracking, SCC)，尤其經過 T6 頂時效(Peak-aged)熱處理後，雖材料強度提高，但應力腐蝕破裂^[1,2]敏感性也增高，甚至導致意外發生。實用上，常以 T73 過時效(Overaging)處理來增強抗應力腐蝕破裂能力，如此就犧牲了 10 ~ 15% 的材料強度^[3]。

爲了同時保有高強度及抗 SCC 能力，Cina 和 Ranish^[4,5] 提出對 AA7075 施予再回復處理(Retrogression and Reaging, RRA)，既可增強抗應力腐蝕破裂能力，且仍保有較高的材料強度。RRA 處理乃在固溶後以高溫進行階段式淬火，以期獲得材料能兼具高強度，且高抗 SCC 的能力。除了 RRA 外，經改良式熱處理(OP1、OP2)也能改善試片抗 SCC 能力及材料強度，使其比 T73 熱處理好，並且熱處理程序比較簡化^[6]。Kanematsu 等人^[7]認爲：Al-Zn-Mg 合金在 0.6 N NaCl 水溶液的 SCC 破裂模式中，沿晶 SCC 是歸因於脆性氧化膜沿晶界破裂造成的；另一方面，穿晶 SCC 則是由孔蝕引起。由於在真空中鋁合金發生沿晶 SCC 的現象較在空氣中少，因此一般認爲鋁合金表面先在空氣中產生一層氧化膜，

此脆性氧化膜再以沿晶破裂方式產生 SCC。有關應力腐蝕破裂 Bruleigh^[8]歸納出鋁合金應力腐蝕破裂的可能機理主要有三種：(1) 沿晶腐蝕的陽極溶解，(2) 氫原子誘導脆裂及(3) 鈍化膜之沿晶破裂。

Haruna^[9]研究 6061 鋁合金之環境促成裂紋行爲 environment-assisted cracking (EAC)，將試片預浸泡在酸性(pH = 1)氯化物溶液後，在空氣中進行抗拉試驗，顯示預泡腐蝕液將會侵蝕試片晶界，導致抗拉變形量微量下降，無明顯 EAC 現象。而直接在腐蝕液中進行試驗，變形量大量下降，產生 EAC 現象。

本研究另針對 AA7050 鋁合金在 T6、T73、RRA、OP1 及 OP2 五種不同熱處理條件下所得試片，長時間浸泡(240 h)在鹼性(pH = 12) 3.5% NaCl 腐蝕溶液中，使其表面長出一層腐蝕生成物，然後以慢應變速率拉伸試驗機進行 SCC 試驗，以探討腐蝕生成物對熱處理鋁合金應力腐蝕行爲之影響。一般而言，應力腐蝕測試均在未經長時間腐蝕液之浸泡下進行，而工程上應力腐蝕斷裂均在長期腐蝕環境下發生，因此本研究對於工程上鋁合金應力腐蝕行爲解析具有重要意義。

2. 實驗方法

實驗材料爲 Alcoa 公司的 AA7050 熱延厚板，材料合金成份如表 1 所示，此合金經 T6、T73、RRA、

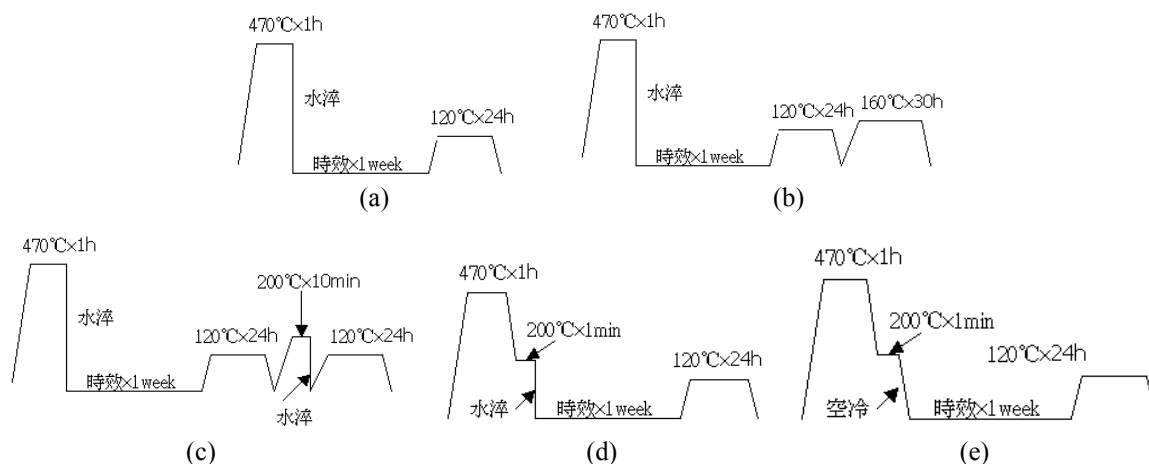


圖 1 AA7050 鋁合金 T6、T73、RRA、OP1 及 OP2 五種不同熱處理條件與程序，(a) T6 熱處理，(b) T73 熱處理，(c) RRA 熱處理，(d) OP1 熱處理，(e) OP2 熱處理。

Figure 1 The conditions adopted in each stage of the heat treatments T6, T73, RRA, OP1 and OP2 for AA7050.

OP1 及 OP2 五種熱處理條件與程序如圖 1 所示。實驗使用之試片先在 400 °C 空氣爐中退火 1 小時，進行熱軋(在軋軋過程中試片保持材料退火溫度)，軋軋至試片厚度為 2 mm。

以去離子水配製成 3.5% NaCl 溶液，經多孔燒結玻璃通氮氣 30 分鐘，除去溶液中的溶氧，使其 pH 值維持在 7 ± 0.2 。鹼性(pH = 12)則以 NaOH 水溶液滴入調整。含其他鹽類之溶液則以 $ZnCl_2$ 、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 及 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 分別加入 3.5% NaCl 中，調製成含有 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 及 Cu^{2+} 等離子成份之 3.5% NaCl 水溶液。

試片以美國 CORTEST 公司之慢應變速率拉伸試驗機進行 SCC 分析。採用 EG&G Model 6310 電化學阻抗分析儀進行循環陽極動態極化(CAPPC)掃描與開路電位監測，試片之工作電極由銅板接出，飽和甘汞電極(SCE)為參考電極，白金片為輔助電極。試片表面生成膜則以霍氏光譜分析(FTIR)與化學分析電子光譜儀(ESCA)進行分析。

3. 結果

3.1 循環陽極動態極化(CAPPC)掃描與開路電位監測結果

圖 2 為五種熱處理試片浸泡在 3.5% NaCl pH = 12 水溶液中，進行 240 小時的腐蝕電位(E_c)監測。比較圖中試片在剛接觸水溶液時，經由五種不同熱處理的試片，其腐蝕電位(E_c)均在 -1.4 V 以下(此因新鮮材料剛接觸到腐蝕液時，較活性材料的腐蝕反應所致)，但以 OP1、OP2 試片的 E_c 的電位較正。由電位與時間的關係顯示：所有試片的腐蝕電位均隨著時間增加而向陽極偏移，浸泡 240 小時後，全部試片的腐蝕電位均會趨向一穩定值(-0.7 ~ -0.8 V)。且 OP1 在 60 小時以後，維持一穩定較正電位，在 150 小時後，則腐蝕電位較其他試片低。

圖 3 為經 OP1 熱處理的 AA7050 試片循環陽極動態極化掃描結果。圖中電位最高的 I 區陽極孔蝕區；其次 II 區稱為不完整鈍化區；III 區稱為完整鈍化區；IV 區為陽極不穩定區；而 V 區為陰極氫脆等

表 1. AA7050 鋁合金化學成分。

Table 1 Chemical composition of the AA7050.

Element	Zn	Mg	Cu	Zr	Fe	Si	Ti	Mn	Al
wt%	6.14	2.11	2.05	0.11	0.08	0.07	0.03	0.03	Bal.

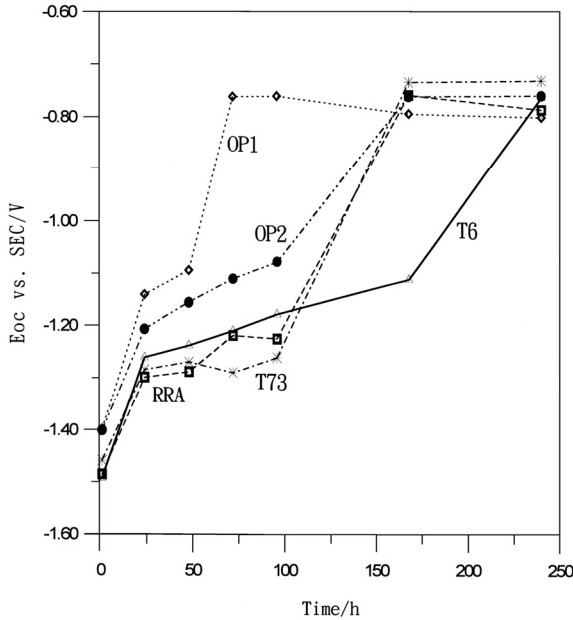


圖 2 五種熱處理試片浸泡在 3.5% NaCl (pH=12) 水溶液中，進行 240 小時的腐蝕電位(Ec) 監測結果。

Figure 2 The corrosion potential (EC) of aluminum alloy AA7050 heat-treated variously was pre-immersed in an alkaline (pH=12) 3.5%NaCl for 240 hours.

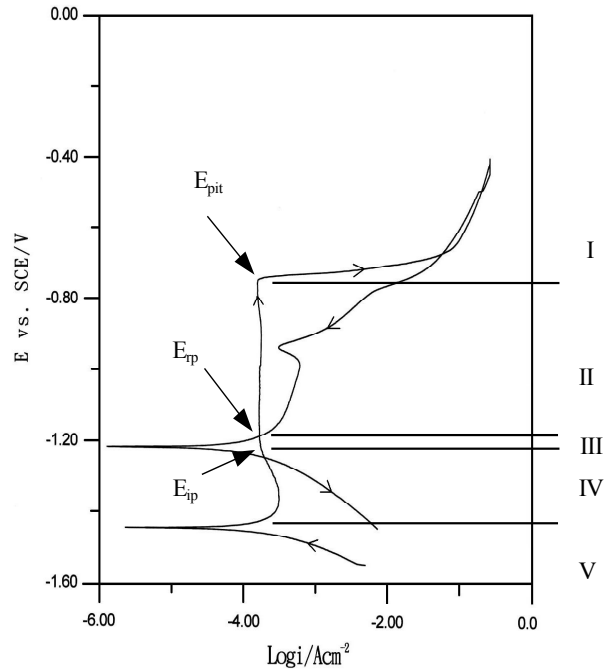


圖 3 OP1 處理的試片之循環陽極動態極化掃描結果結果。

Figure 3 A cyclic potentiodynamic polarization plots for OP1 specimens.

五個區域。圖 3 中之陽極極化曲線出現遲滯環，其他不同熱處理試片也均出現遲滯環，經比較遲滯環面積大小，T6 面積最大，孔蝕傾向最強。由鈍化區的比較，可以看到除了 OP1 在很小的電位範圍(-1.19 ~ -1.23 V)有完整鈍化區之外，T6 及 T73 只存在不完整鈍化區。再由孔蝕電位(E_{pit})以上的遲滯環大小比較，OP1 的孔蝕區最小。表 2 列出 T6、T73 及 OP1 之再鈍化電位(E_{rp})、再鈍化電流(I_{rp})、孔蝕電位(E_{pit})及孔蝕電流(I_{pit})值。

3.2 慢應變速率拉伸試驗(SSRT)結果

圖 4 為 OP2 在 3.5% NaCl pH = 12 水溶液中，使用不同應變速率的拉伸結果，在拉伸速率與抗 SCC 能力的關係比較，可由圖中看出在拉伸速率為 5.08×10^{-6} mm/s 及 2.03×10^{-5} mm/s 時，伸長率較小，試片會有明顯的應力腐蝕敏感性，本實驗為能快速進行 SSRT 試驗，採用 2.03×10^{-5} mm/s 為拉伸速率條件。

圖 5(a)為比較五種不同熱處理試片預浸 240 小時與未預浸在 3.5% NaCl pH = 12 水溶液中的慢應變速率拉伸結果，圖 5(b)為抗 SCC 改善結果，計算式

表 2. T6、T73、OP1 之再鈍化電位(E_{rp})、再鈍化電流(I_{rp})、孔蝕電位(E_{pit})及孔蝕電流(I_{pit})。

Table 2 The datum of potential of re-passivation (E_{rp}) and current of re-passivation (I_{rp}) and potential of pitting (E_{pit}) and current of pitting (I_{pit}) for T6, T73 and OP1.

熱處理方式	再鈍化電位(E_{rp} , V)	再鈍化電流(I_{rp} , mA/cm ²)	孔蝕電位(E_{pit} , V)	孔蝕電流(I_{pit} , mA/cm ²)
T6	-1.31	58.88	-0.80	37.15
T73	-1.27	79.43	-0.73	34.67
OP1	-1.19	16.60	-0.75	15.49

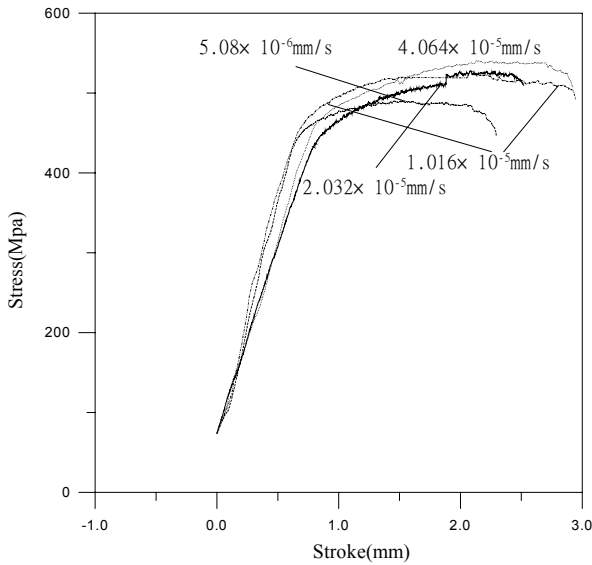


圖 4 OP2 在 3.5% NaCl (pH=12) 水溶液中，使用不同應變速率的拉伸結果。

Figure 4 The result of OP2 was investigated using variously slow strain rate test in an alkaline (pH=12) 3.5% NaCl.

如下：

$$EI\% = \frac{(\Delta L_{pre} - \Delta L_{nor})}{\Delta L_{nor}} \times 100\% \quad (1)$$

其中：

EI%：試片因預浸在腐蝕液中造成伸長率上升百分比

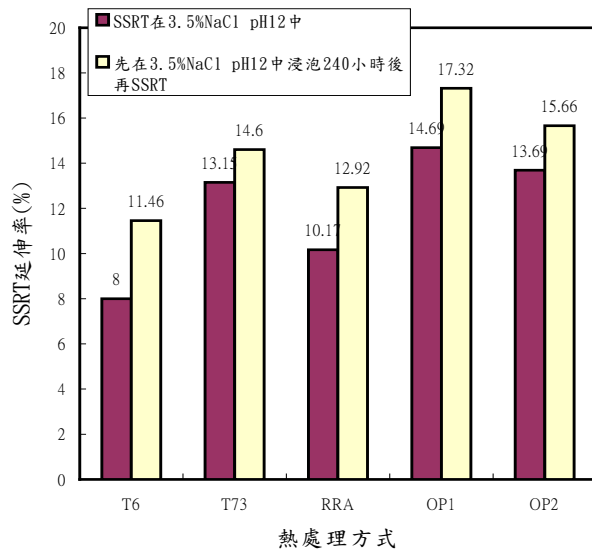
ΔL_{nor} ：試片未預浸在腐蝕液中之伸長率

ΔL_{pre} ：試片預浸在腐蝕液中之伸長率

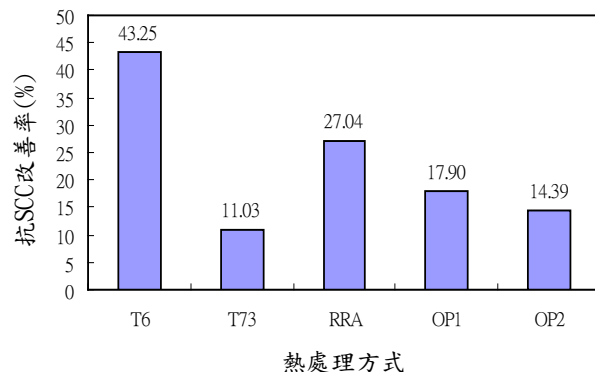
由圖 5 可以看出 AA7050 試片經過預浸 240 小時在 3.5% NaCl pH = 12 水溶液中的處理程序，可提升試片抗 SCC 的能力，尤其以 T6 熱處理試片提升 43.25% 最多。

3.3 光學顯微鏡(OM)金相觀察結果

利用 OM 觀察試片在 3.5% NaCl pH = 12 水溶液中，經過慢應變速率拉伸與浸泡 240 小時後的橫向面結果，如圖 6 所示。可以看到試片經過慢應變速率拉伸後，試片表面因腐蝕而凹凸不平，並產生嚴重的延晶裂紋，試片表面無明顯生成膜。但經過



(a)



(b)

圖 5 AA7050 試片預浸 240 小時與未預浸在 3.5%NaCl (pH=12) 水溶液中的慢應變速率拉伸結果：(a) 預浸 240 小時與未預浸慢應變速率拉伸結果，(b) 預浸 240 小時與未預浸慢應變速率拉伸之抗 SCC 改善結果。

Figure 5 (a) The result of SSRT for five specimens heat-treated variously was pre-immersed and non-immersed in an alkaline (pH=12) 3.5%NaCl for 240 hours. (b) The result of improvement of SCC for five specimens.

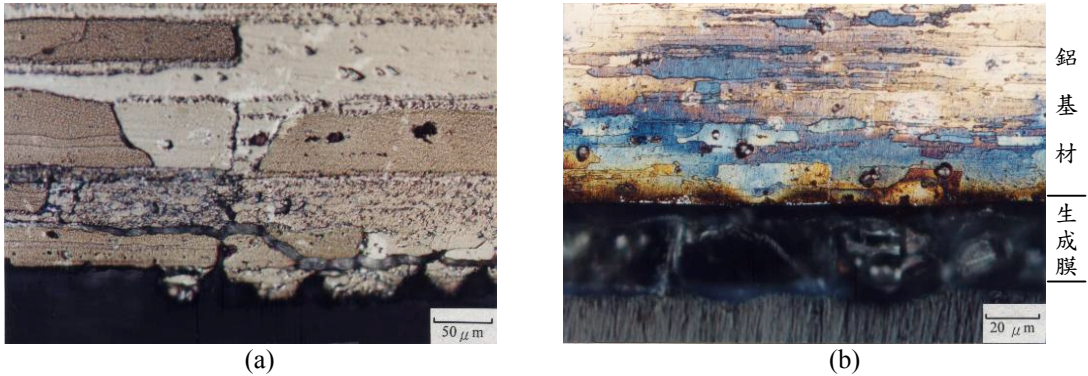


圖 6 OP1 試片在 3.5%NaCl (pH=12)水溶液中，經過慢應變速率拉伸與浸泡 240 小時後的橫向面結果。
Figure6 The OM morphology of cross-sectional for the specimens were pre-immersed in an alkaline (pH=12) 3.5%NaCl for 240 hours. (a) after SSRT (b) after 240 hours pre-immersed.

240 小時浸泡後，試片表面則生成約 40 μm 厚的膜，試片內找不到無明顯裂紋。

3.4 霍氏光譜分析(FTIR)結果

圖 7 為 T6、RRA 及 OP1 在 3.5% NaCl pH = 12 水溶液中進行 SSRT 拉伸後的 FTIR 分析結果，可看出三種試片除了以 Al 氫氧化物的吸收峰最大之外，OP1 及 RRA 的 Zn 氫氧化物吸收強度較大(約在 1156 ~ 1464 cm^{-1})，Cu 氫氧化物則最小(約在 1000/ cm^{-1})。T6 則是 Cu 氫氧化物的吸收強度較大，Zn 氫氧化物較小。此結果表示在 SSRT 拉伸試驗時，T6 試片表面生成膜有較大的 Cu 氫氧化物吸收峰強度比。

圖 8 為 RRA 試片在 3.5% NaCl pH = 12 水溶液中未加及加入飽和的 CuCl_2 ，再進行 SSRT 拉伸後的 FTIR 分析結果。由圖中曲線比較，可以看到在含飽和 CuCl_2 溶液中的 Cu 氫氧化物吸收峰強度相較於 Zn 氫氧化物吸收峰有增大趨勢，所以在水溶液中加入飽和 CuCl_2 溶液，會提高生成膜的 Cu 氫氧化物含量百分比，在鹼性腐蝕液中試片表面有較大量的氫氧化物(Al-O-H、Zn-O-H 及 Cu-O-H 等)生成膜。

由上述結果顯示，在慢速率應變拉伸試驗時，試片浸泡在腐蝕液中，因腐蝕溶解而覆蓋試片表面 Cu 之氫氧化物含量，會因試片經過不同熱處理而不同；生成膜上含較多的 Cu 氫氧化物時，代表由試片溶解出來的 Cu 離子較多，此種熱處理的試片，其抗 SCC 能力也較差。

3.5 化學分析電子光譜儀(ESCA)

由 FTIR 表面分析圖得知，試片表面生成膜由 Cu 之氫氧化物所貢獻吸收量約 1000 cm^{-1} ，T6 較高於 OP1 與 RRA，T6 試片的 Cu 氫氧化物的吸收強度

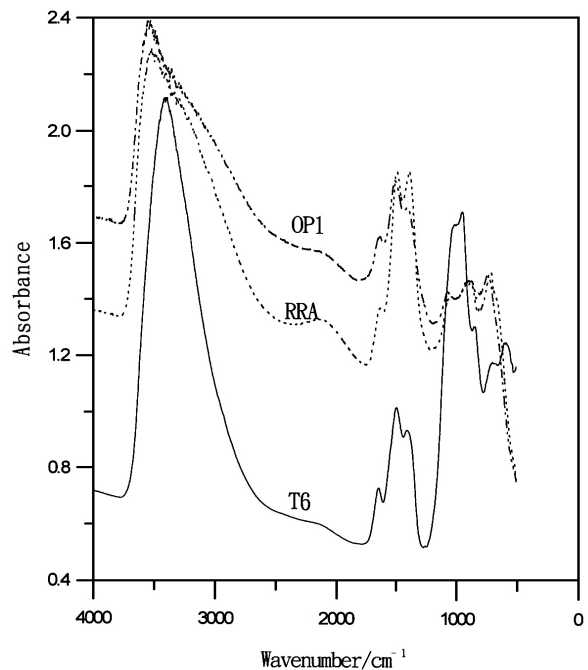


圖 7 T6、RRA 及 OP1 在 3.5% NaCl (pH=12)水溶液中進行 SSRT 拉伸後的 FTIR 分析結果。
Figure 7 The result of FTIR for T6 and RRA and OP1 specimens were carried out SSRT in an alkaline (pH=12) 3.5%NaCl.

較大，Zn 氫氧化物較小。另利用 ESCA 偵測試片浸泡 240 小時後之表面 0.5 ~ 2.5 nm 厚度化學成份，如圖 9 所示。其結果顯示，除了 T6 吸收量高於 OP1 與 RRA 之外，T6 的生成膜主要組成 CuO，OP1 與 RRA 表面膜主要組成則另會產生 CuCl₂ 化合物。另利用 ESCA 偵測試片浸泡 240 小時後之表面化學成份，以 Zn 元素細掃的結果，T6、RRA 與 OP1 表面則會產生 ZnCl₂ 化合物。

浸泡初期 T6 試片與鹼性腐蝕液之反應較為激烈，試片中 Cu 離子快速溶解出來，導致溶液 pH 值下降較快，容易產生鈍化膜，此 Cu 離子優先與溶液中的氧氣化合，形成具有鈍化保護效果的 CuO 膜，可防止溶液中 Cl⁻ 離子侵入，造成試片進一步腐蝕，因此當 T6 試片經長時間浸泡所產生的 CuO 表面膜，可使得其抗應力腐蝕能力提升的比其他試片高。

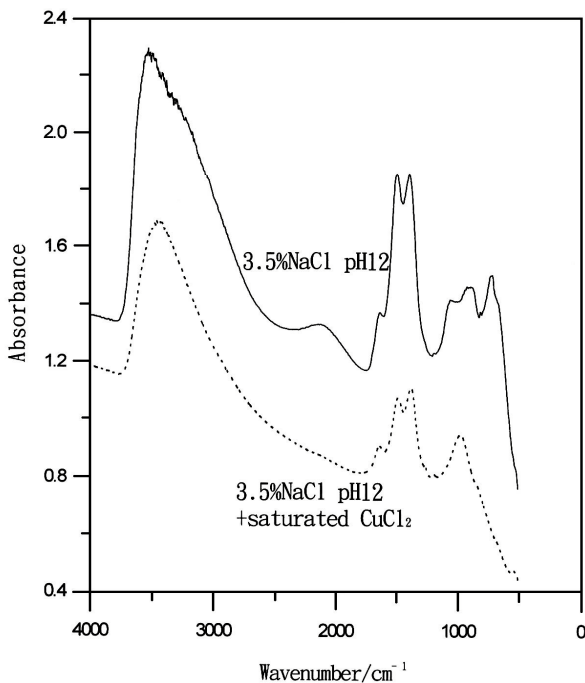
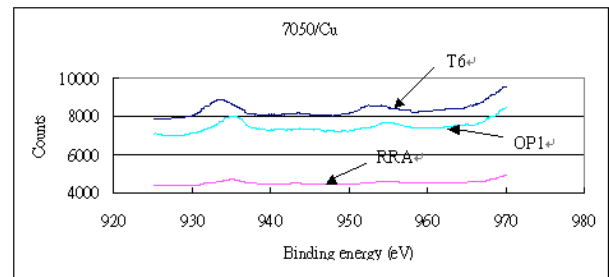


圖 8 RRA 在 3.5%NaCl (pH=12)水溶液中未加及加入飽和的 CuCl₂，再進行 SSRT 拉伸後的 FTIR 分析結果。

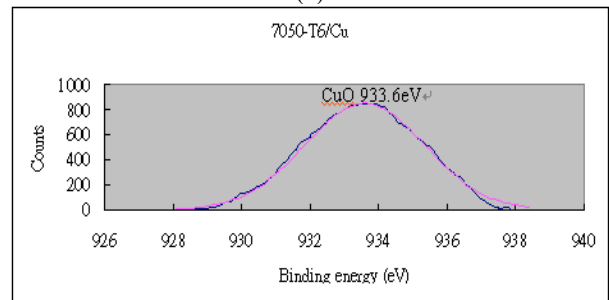
Figure 8 The result of FTIR for RRA specimen was carried out SSRT in an alkaline (pH=12) 3.5%NaCl added or not saturated CuCl₂.

4. 結論

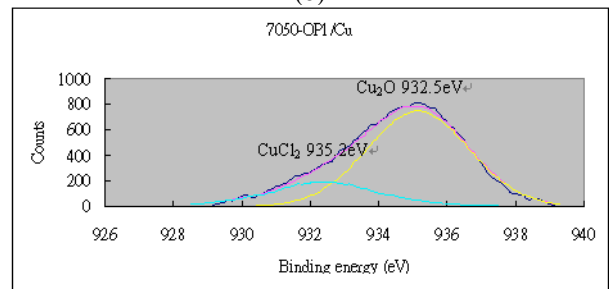
1. AA7050 試片預浸在 3.5% NaCl pH = 12 的水溶液中 240 小時，使其表面產生約 40 μm 厚的鈍化膜。
2. 將試片預浸在 3.5% NaCl pH = 12 的水溶液中 240 小時，各種熱處理試片均會使腐蝕電位趨向鈍化電位，此將有助於抗 SCC 能力。
3. 在慢速率應變拉伸試驗中，將試片預浸的措施，將使得其抗 SCC 能力，會隨著不同熱處理有不同的提升效果，依序 T6 (43%) > RRA (27%) > OP1



(a)



(b)



(c)

圖 9 ESCA 偵測 7050 T6 RRA OP1 試片浸泡 240 小時後之表面以 Cu 元素掃描結果。

Figure 9 The result of ESCA for the films of the specimens were pre-immersed in an alkaline (pH=12) 3.5% NaCl for 240 hours. (a) AA7050 scanned under Cu element, (b) T6 scanned under Cu element, (c) OP1 scanned under Cu element.

(18%) > OP2 (14%) > T73 (11%)，以 T6 熱處理試片提升最大。

4. 預浸泡的表面生成物分析，T6 表面生成膜主要為 CuO 組成，OP1 與 RRA 則為 CuO 與 CuCl₂ 混合生成物。T6 試片生成比較鈍化的 CuO 膜，有助於試片之 SCC 能力的提昇效果。

誌謝

本研究感謝行政院國家科學委員會補助經費 (NSC-85-2216-E-008-010) 使本實驗得以順利完成，特此致謝。

參考文獻

1. M. O. Speidel, "Stress corrosion cracking of aluminum alloys", *Metall. Trans.*, 6A (1975) 631.
2. W. Gruhl, "Stress corrosion cracking of high strength aluminum alloys", *Z. Metallkde.*, 75 (1984) 819.
3. J. J. Thompson, E. S. Tankins, and V. S. Agarwala, "A heat treatment for reducing corrosion and stress corrosion cracking susceptibilities in 7xxx aluminum alloys", *Materials Performance*, June (1987) 45.
4. B. M. Cina, U. S. Patent 3856584, Dec. 24 (1974).
5. B. Cina and B. Ranish, "A new technique for reducing susceptibility to stress corrosion of a high strength aluminum alloy", unpublished work, Israeli Aircraft Industries, Ltd., Lod Airport, Israel.
6. Jing-Chie Lin and Hsueh-Lung Liao, "Effect of heat treatments on the tensile strength and SCC-resistance of AA7050 in an alkaline saline solution", *Corrosion Science*, 48 (2006) 3139-3156.
7. H. Kanematsu, M. Okido, and T. Oki, "Potentiostatic slow strain rate tests and analysis of fracture surface on three kinds of Al-Zn-Mg alloys", *J. Jpn Inst. Light Met.*, 36 (1986) 333.
8. T. D. Burleigh, "The Postulated Mechanisms for Stress Corrosion Cracking of Aluminum Alloys — A review of the literature 1980-1989", *Corrosion*, 47 (1991) 89.
9. Takumi Haruna, Takashi Kouno, and Shinji Fujimoto, "Electrochemical conditions for environment-assisted cracking of 6061 Al alloy", *Corrosion Science*, 47 (2005) 2441-2449.

收到日期：2007年7月20日

修訂日期：2007年12月4日

接受日期：2008年3月4日