

# 熱處理對鋁合金 7178 晶界腐蝕之影響

## Effect of heat treatment on the intergranular corrosion of AA7178

黃財賞<sup>1\*</sup>

Gerald S. Frankel<sup>2</sup>

Tsai-Shang Huang Gerald S. Frankel

<sup>1</sup>中國鋼鐵公司新材料研究發展處

<sup>2</sup>俄亥俄州立大學材料科學與工程學系

\*Email:152827@mail.csc.com.tw TEL:07-8021111 ext. 2999 FAX:07-8051107

81233 高雄市小港區中鋼路 1 號

### 摘要

7 千系鋁合金為時效硬化型之高強度鋁合金，尤其以 T6 熱處理得到之強度最高，然而其耐蝕性卻不佳，易遭受晶界腐蝕。文獻指出，過時效之 7 千系鋁合金，如 T7 或 RRA 熱處理，雖然其強度比 T6 稍弱，卻可大幅提昇材料之耐蝕性。本文針對鋁合金 7178 分別進行 T6 與 T7 之熱處理，發現 7178-T7 之硬度雖然較 T6 稍弱，然而其晶界腐蝕速率卻大幅降低。材料之微觀組織指出，AA7178-T6 在晶界上有小而連續的 $\eta$ 相 ( $MgZn_2$ )，而 AA7178-T7 晶界上的 $\eta$ 相較大且分散。因為 $\eta$ 相的腐蝕電位較基材低，故連續分佈的 $\eta$ 相會加速腐蝕侵蝕，而過時效的 AA7178-T7 雖然使得 $\eta$ 相在晶界上變大，但卻也間隔較遠，延緩了晶界腐蝕的行進。

**關鍵字：**鋁合金 7178、晶界腐蝕、熱處理、極化曲線

### Abstract

AA7xxx is an age-hardened aluminum alloy with the highest strength in T6 condition. However, it is very susceptible to localized corrosion, such as intergranular corrosion. It was reported that over-aged AA7xxx, such as in T7 or RRA condition, exhibits better corrosion resistance, although a little decrease in strength. AA7178 was heat treated to T6 and T7 in this

study and the hardness and corrosion rate were measured. The results show that AA7178-T6 exhibited a higher hardness although AA7178-T7 had a lower corrosion rate. A high density of fine  $\eta$  phase ( $MgZn_2$ ) particles was found in T6 grain boundaries while large and spaced  $\eta$  phase particles in T7 grain boundaries. The corrosion potential of  $\eta$  phase particles is lower than that of the matrix and would be corroded preferentially. A continuous distribution of  $\eta$  phase particles at the grain boundaries was found to accelerate the corrosion propagation. The over-aged AA7178-T7 had larger and more spaced  $\eta$  phase particles at the grain boundaries which retarded the corrosion progress.

**Keywords:** AA7178, intergranular corrosion, heat treatment, polarization curve

### 1. 前言

晶界腐蝕是局部腐蝕的一種，其發生情形主要有兩種：(1)活性大的二次相於晶界上析出而被腐蝕；(2)固溶體內之耐蝕元素於晶界上缺乏，導致晶界上的缺乏區較晶粒內部更容易被腐蝕<sup>(1)</sup>。前者如 5 千系鋁合金， $\beta$ 相 ( $Mg_5Al_8$ ) 易於晶界上連續析出，且較基材固溶體活潑，易導致嚴重的晶界腐蝕<sup>(2, 3)</sup>。後者如 2 千系鋁合金， $\theta$ 相 ( $Al_2Cu$ ) 會沿著晶界析出，使其相

Table 1 Chemical compositions of the specimen.

Alloy	Fe	Cu	Si	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
AA7178	0.28	1.95	0.04	0.056	2.76	0.19	6.91	0.053	Bal.

鄰區域形成 Cu 缺乏區，此一 Cu 缺乏區相對於基材是較敏感的，所以容易沿著此缺乏區產生晶界腐蝕<sup>(4,5)</sup>。

7 千系鋁合金之主要添加元素為 Zn 與 Mg，為時效硬化型之高強度鋁合金，但耐蝕能力並不佳<sup>(6,7)</sup>。鋁合金之時效硬化過程，為過飽合固溶體（SSSS）分解而形成細微的析出物，靠著析出物阻止差排的移動而使材料的強度提高<sup>(6-15)</sup>。7 千系鋁合金之析出過程如下所示：

固溶處理→淬火→SSSS→GP zone→ $\eta'$ → $\eta$

GP zone 為球形組織， $\eta'$ 與 $\eta$ 為六角形  $MgZn_2$ <sup>(8)</sup>，而 7 千系鋁合金最常見的熱處理條件為 T6 與 T7。

T6 為最佳時效（peak aged）熱處理，可得到最高的材料強度<sup>(6)</sup>，然而其耐蝕力並不佳。為了提升其耐蝕性，於是發展出兩階段的 T7 過時效（over-aged）熱處理。

過時效熱處理，會使得材料強度降低，然而許多研究指出，7 千系鋁合金經過過時效熱處理後，在耐應力腐蝕的表現上可得到大幅度的提升。例如，Rajan 等人曾觀察不同熱處理條件的 AA7075 晶界析出物，並對照其應力腐蝕試驗結果，發現耐應力腐蝕較佳者，其晶界上的析出物較大且相隔較遠，屬於過時效熱處理條件<sup>(16)</sup>。Tsai 等人也曾針對 AA7475 作過類似的研究，其發現過時效熱處理可使晶界上的析出物變大且變得較遠，對應力腐蝕的成長有阻礙的效果，而且腐蝕過程中產生的氫原子，較容易在大的析出物附近形成氫氣，減少因氫原子擴散而導致的氫脆，進而減緩應力腐蝕的發生<sup>(17,18)</sup>。

應力腐蝕常伴隨著晶界腐蝕的發生，然而在 7 千系鋁合金上，少有純粹探討晶界腐蝕的

研究。因此，本研究針對在不施加應力的狀態下，探討 T6 及 T7 熱處理對 AA7178 的晶界腐蝕之影響。

## 2. 實驗方法

本實驗使用之 AA7178 材料來自一架報廢的 KC-135 戰機的機翼部分，厚度 8.5 mm，其成分經感應耦合電漿放射光譜儀（ICP-OES）確認如 Table 1 所示。此材料經長年的飛行使用，且在鋁合金的時效溫度不高的情形下，已非當時的 T6 狀態，故試片重新經過固溶處理後，再分別施以 T6 及 T7 之時效處理。熱處理條件如 Fig. 1 所示<sup>(3)</sup>。

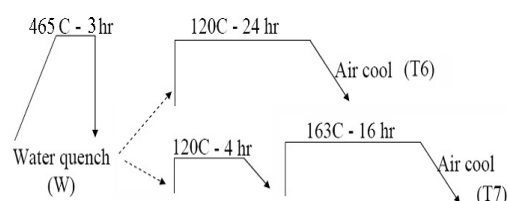


Fig. 1 Heat treatment cycles for AA7178.

熱處理後之材料特性由硬度試驗作確認，硬度試驗是利用 Matsuzawa MXT50 微硬度試驗機，測試 10 次後取平均值，壓痕器為 Vickers 方錐，荷重 300 g，施力時間 30 秒。

材料的腐蝕特性由動電位極化曲線（anodic polarization curve）的量測得知，測試溶液為 1 M NaCl，電壓掃描速率為 0.1 mV/sec，試片測試前先研磨至 800 號砂紙，並以酒精擦拭。

本材料為軋延過之板材，其晶粒呈扁平狀，原始材料的組織及材料方向表示如 Fig. 2(a)所示，腐蝕試片的準備如 Fig. 2(b)所示，以鑽石砂輪機切割，試片厚度介於 0.45~0.60

mm 之間。試片的一面將以電化學的方式誘發腐蝕孔洞，所以先以砂紙研磨至 800 號，另一面需觀察腐蝕是否穿透試片，故拋光至  $1\ \mu\text{m}$  以方便觀察，全程以酒精研磨，降低研磨過程中的腐蝕發生。

試片較粗糙的一面先經電化學前處理，使該面接觸 1 M NaCl 溶液，並施以  $-725\ \text{mV}_{\text{SCE}}$  的定電壓 2 小時，可在試片表面誘發腐蝕孔洞。接著將試片置於高溼度的密閉容器中，並

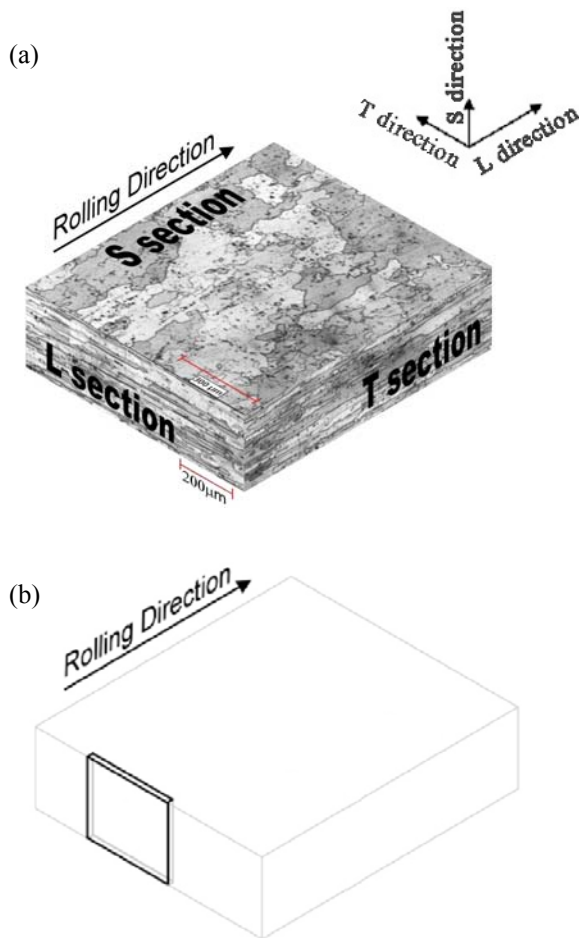


Fig. 2 (a) Metallographic sections of as-received AA7178 and the nomenclature used for the plate orientations relative to the rolling direction: L (longitudinal), T (long transverse), and S (short transverse). (b) Schematic diagram of sample orientation.

Table 2 Grain Dimensions of as-received AA7178.

Orientation	AA7178
L	$1040 \pm 692\ \mu\text{m}$
T	$511 \pm 261\ \mu\text{m}$
S	$38 \pm 16\ \mu\text{m}$

Table 3 Hardness of AA7178 in different tempers.

Tempers	Hardness Vickers (HV)
As-received	198
T6	199
T7	184

使拋光的一面置於容易觀察的位置，晶界腐蝕會開始成長。以高解析數位相機每日記錄拋光面的影像，直至觀察到腐蝕穿透試片為止。

高溼度環境是以過飽和硫酸鈉溶液置於密封的燒杯中產生，經量測其在室溫下所形成的溼度約為 96% RH。

### 3. 結果與討論

#### 3.1 材料組織與硬度

AA7178 試片為軋延板材，晶粒呈扁平狀，如 Fig. 2(a)所示。晶粒尺寸的量測是將材料的 L 截面及 T 截面拋光至  $1\ \mu\text{m}$ ，並以 Keller's 腐蝕液腐蝕。晶粒在 L 及 S 方向的長度是從 T 截面量得，而晶粒在 T 方向的長度是從 L 截面量得，每個方向至少取 20 個量測值，求其平均值及標準差，並列於 Table 2。晶粒在 S 方向的長度，大約只有 L 方向的 4%，可知材料經過極大的軋延量，晶粒十分的扁長。經過 T6 及 T7 熱處理的試片，其晶粒大小及形狀並無明顯的差異，仍舊保有十分扁長的晶粒特質。

Table 3 為試片的硬度值，T6 的硬度與原始試片相當，由此推測原始材料仍舊保有 T6 之強度。而 T7 屬於過時效熱處理，其硬度較

T6 低。

### 3.2 極化曲線

Fig. 3 為 T6 及 T7 試片在 1 M NaCl 溶液中量測的動電位極化曲線，由試片的開放電位（Open circuit potential）量起，漸漸往正電位方向掃描。

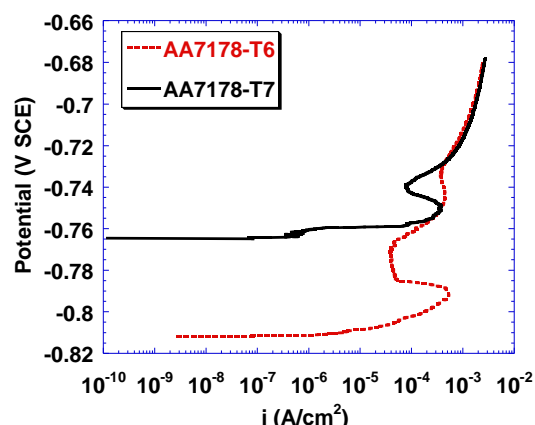


Fig. 3 Anodic polarization curves for AA7178-T6 and AA7178-T7 in aerated 1 M NaCl solution at scan rate of 0.1 mV/sec.

開放電位指的是在該電壓下，其陽極反應之電流密度（正值）等於陰極反應之電流密度（負值），所以淨電流密度趨近於 0，亦稱為腐蝕電位。當電壓從腐蝕電位逐漸增加時，陽極反應開始大於陰極反應，電流密度有陡增的現象。一般來說，當電壓高於腐蝕電位時，其陽極反應會趨於穩定，並反應出一較穩定之電流密度，然而在 AA7178 的極化曲線中，不論是 T6 或 T7，在電壓高於腐蝕電位 200~300 mV 左右的地方，會有電流密度下降的不穩定現象。此一不穩定現象，可能是因為材料中活性較大的析出物被溶解<sup>(19)</sup>、晶界附近的材料被腐蝕<sup>(20)</sup>、或者是研磨過程於表層形成的敏感層被溶解等因素<sup>(21, 22)</sup>。雖然此一不穩定現象的真正原因尚不明朗，但從 Fig. 3 可以知道的是，T6 的不穩定電壓範圍較 T7 來得大。

此外，T7 的腐蝕電位為  $-764 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ ，較 T6 的  $-810 \text{ mV}_{\text{SCE}}$  高出許多。一般來說，腐蝕電位愈低，代表該材料愈容易腐蝕，所以從極化曲線可以得知，T7 應有較好的耐蝕性。

### 3.3 晶界腐蝕速率

速率為距離與時間的關係，因此晶界腐蝕速率，可以用晶界腐蝕的長度與其生長的時間來表示，其中腐蝕生長時間指的是從實驗開始到試片被腐蝕穿透的時間，試片的一面拋光到  $1 \mu\text{m}$  即是為了方便觀察晶界腐蝕是否已經穿透試片。基本上，試片的準備方式 (Fig. 1(b)) 是讓腐蝕沿著晶界在 L 方向成長，而晶粒在 L 方向十分長，超過試片的厚度，因此，其腐蝕路徑理論上是沿著晶界筆直地由上往下生長，亦即試片厚度即為其晶界腐蝕長度。然而，實驗開始時需經過電化學前處理來誘發腐蝕孔洞，所以實際的晶界腐蝕長度需將試片厚度減掉腐蝕孔洞的深度<sup>(23)</sup>。Fig. 4 即為一標準的晶界腐蝕試片，試片上方的腐蝕孔洞是於電化學前處理時所誘發的<sup>(23)</sup>，實際的晶界腐蝕成長是從該孔洞繼續往下長，直到其穿透試片，而其晶界腐蝕長度可以經由橫截面的金相組織觀察而得。

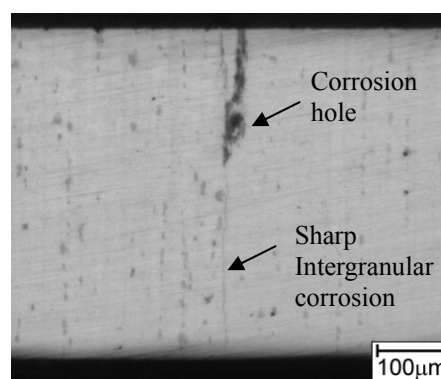


Fig. 4 Corrosion morphology including an electrochemical pretreated corrosion hole and the sharp intergranular corrosion.

實驗結果如 Fig. 5 所示，橫座標為腐蝕時間，縱座標為晶界腐蝕長度，基本上，其斜率即為晶界腐蝕速率。雖然實驗數據稍嫌發散，但仍可明顯看出熱處理對晶界腐蝕速率的影響，T6 的晶界腐蝕速率比 T7 快很多。比如說，同樣 100 小時的時間，晶界腐蝕於 T6 試片中可以生長約 600  $\mu\text{m}$  的距離，而在 T7 試片中只生長了約 200  $\mu\text{m}$  的距離。

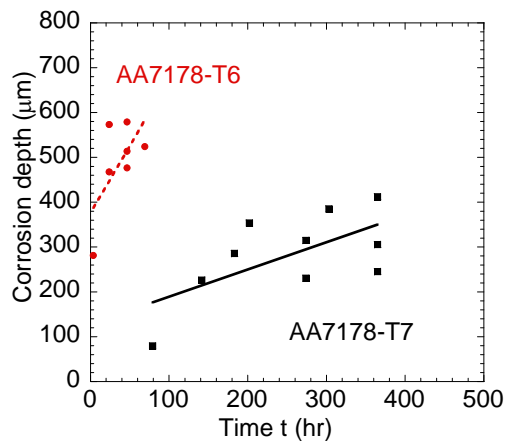


Fig. 5 Intergranular corrosion rates of AA7178 in 96% RH. T6 shows a higher rate than T7.

由以上的實驗結果顯示，AA7178 經過 T7 熱處理，其腐蝕電位較 T6 高出許多，耐蝕性變佳，也從晶界腐蝕速率的量測得到驗證。

### 3.4 晶界腐蝕機構

為探討 AA7178 晶界腐蝕的成因，以及熱處理對其之影響，於是針對材料的晶界區域進行微觀分析。Fig. 6 與 Fig. 7 分別為 AA7178-T6 及 AA7178-T7 之晶界顯微組織，白色顆粒部分為  $\eta$  相 ( $\text{MgZn}_2$ )，是 7 千系鋁合金的析出強化相，除了散布在晶粒內，也於晶界上析出，且以晶界上之  $\eta$  相顆粒較大。

一般來說，析出物或二次相顆粒通常與基材有不同的電化學特性，可能較活潑，也可能較鈍化，因此容易導致不均勻腐蝕。文獻指出， $\text{MgZn}_2$  於 1M NaCl 溶液中的腐蝕電位約

為  $-1050 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ ，比純鋁的腐蝕電位還要低很多<sup>(24, 25)</sup>，因此，其相對於基材是較活潑、較易腐蝕的。而晶界腐蝕發生的成因，即晶界上有較基材易於被腐蝕的成分，換句話說， $\eta$  相顆粒於晶界上析出，是導致 7 千系鋁合金晶界腐蝕的主要原因。

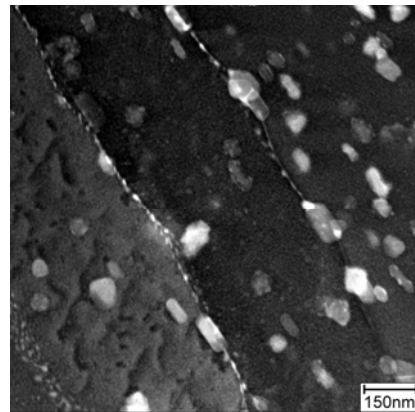


Fig. 6 Grain boundary microstructure of AA7178-T6, which has fine and continuous  $\eta$  phase particles along the grain boundary.

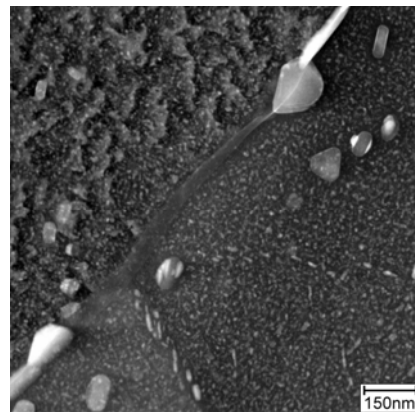


Fig. 7 Grain boundary microstructure of AA7178-T7, which has large and spaced  $\eta$  phase particles at the grain boundary.

比較 T6 與 T7 之晶界組織，最大的差別在於  $\eta$  相的顆粒大小及分布情形。T6 熱處理使其晶界上有小而連續的  $\eta$  相顆粒析出，而 T7 的過時效熱處理，其晶界上的  $\eta$  相顆粒變得較

大，且顆粒間的距離相隔更遠。因為腐蝕易沿著晶界的 $\eta$ 相顆粒侵蝕而前進，若晶界上的 $\eta$ 相顆粒呈連續分布，其晶界腐蝕便容易加速前進。因此，7 千系鋁合金於 T6 熱處理狀態下不耐晶界腐蝕的原因，極可能是因為小而連續的 $\eta$ 相顆粒於晶界上析出。相反地，若使 $\eta$ 相顆粒在晶界上不呈連續性的分布，則可延緩腐蝕的速率，而 T7 熱處理即可達到這樣的目的。

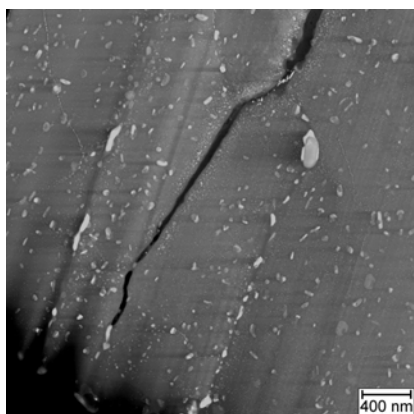


Fig. 8 A TEM image indicating the tip of an intergranular corrosion in AA7178-T7.

Fig. 8 是利用聚焦離子顯微鏡 (FIB) 於晶界腐蝕區域製作之 TEM 試片，可以清楚看到晶界腐蝕裂縫正往下一個 $\eta$ 相顆粒侵蝕。

#### 4. 結論

本研究探討了 T6 及 T7 熱處理對 AA7178 晶界腐蝕之影響，並獲得以下幾點結論：

- (1) 經 T6 熱處理的 AA7178，其硬度與原始材料的硬度相當，而比經 T7 熱處理的硬度高。
- (2) 由極化曲線得知，AA7178-T6 的腐蝕電位較 AA7178-T7 低，且不穩定之電壓範圍也較大。
- (3) 經電化學處理的試片，在 96% RH 的溼度環境下，AA7178-T6 的晶界腐蝕速率比 AA7178-T7 快很多。
- (4) AA7178-T6 晶界上有小而連續的 $\eta$ 相顆

粒，而在 AA7178-T7 的晶界上， $\eta$ 相顆粒較大且相隔較遠。

- (5) 相對於鋁合金基材， $\eta$ 相顆粒是較活潑、易腐蝕的，因此在 AA7178-T6 晶界上連續分布的 $\eta$ 相顆粒，是導致其晶界腐蝕的主要原因。
- (6) 相較於 T6 熱處理，AA7178 經過 T7 之過時效熱處理後， $\eta$ 相顆粒間的距離變長了，進而延緩了晶界腐蝕的行進。

#### 致謝

感謝 Gerald S. Frankel 教授指導。

#### 參考文獻

1. J. R. Scully: Encyclopedia of Electrochemistry - Intergranular Corrosion, Wiley-VCH, 2007.
2. R. H. Jones, D. R. Baer, M. J. Danielson, J. S. Vetrano, "Role of Mg in the stress corrosion cracking of an Al-Mg alloy", Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science 32A, 2001, pp.1699-1711.
3. M. O. Speidel, M. V. Hyatt: Advances in Corrosion Science and Technology, Plenum Press, New York, 1972.
4. E. H. Dix, R. H. Brown, W. W. Binger: The Resistance of Aluminum Alloys to Corrosion, Metals Park, OH, p.916.
5. E. H. Dix: Acceleration of the Rate of Corrosion by High Constant Stress, 1940, p.11.
6. I. J. Polmear: Light Alloys: metallurgy of the light metals., John Wiley & Sons, Inc., 1996.
7. L. F. Mondolfo: Aluminum alloys: Structure and properties, Butterworths, Boston, 1976.
8. J. E. Hatch: Aluminum-Properties and

- Physical Metallurgy, ASM, Metal Park, OH, 1983.
9. R. B. Nicholson, G. Thomas, J. Nutting, "A technique for obtaining thin foils of aluminum and aluminum alloys for transmission electron metallography", *British J. Applied Physics* 9, 1958, pp.25-27.
  10. R. B. Nicholson, G. Thomas, J. Nutting, "Electron-microscopic studies of precipitation in aluminum alloys", *J. Inst. Metals* 87, 1959, pp.429-438.
  11. L. F. Mondolfo, "Structure of the aluminum-magnesium-zinc alloys", *Metallurgical Reviews* 153, 1971, pp.95-124.
  12. L. F. Mondolfo, N. A. Gjostein, D. W. Levinson, "Structural changes during the aging in an aluminum-magnesium-zinc alloy", *J. Metals* 8, 1956, pp.1378-1385.
  13. G. Thomas, J. Nutting, "The aging characteristics of aluminum alloys. Electronmicroscope studies of alloys based on the aluminum-zinc-magnesium system." *J. Inst. Metals* 88, 1960, pp.81-90.
  14. J. D. Embury, R. B. Nicholson, "Nucleation of precipitates. The Al-Zn-Mg system." *Acta Met.* 13, 1965, pp.403-417.
  15. G. W. Lorimer, R. B. Nicholson, "Further results on the nucleation of precipitates in the Al-Zn-Mg system", *Acta Met.* 14, 1966, pp.1009-1013.
  16. K. Rajan, W. Wallace, J. C. Beddoes, "Microstructural study of a high-strength stress-corrosion resistant 7075 aluminium alloy", *J. Materials Science* 17, 1982, pp.2817-2824.
  17. T. C. Tsai, J. C. Chang, T. H. Chuang, "Stress Corrosion Cracking of Superplastically Formed 7475 Aluminum Alloy", *Metallurgical and Materials Transactions A* 28A, 1997, pp.2113-2121.
  18. T. C. Tsai, T. H. Chuang, "Role of grain size on the stress corrosion cracking of 7475 aluminum alloys", *Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing* A225, 1997, pp.135-144.
  19. V. Guillaumin, G. Mankowski, "Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media", *Corrosion Science* 41, 1999, pp.421-438.
  20. S. Maitra, G. C. English, "Mechanism of Localized Corrosion of 7075 Alloy Plate", *Metallurgical Transactions A* 12A, 1981, pp.535-541.
  21. H. S. Isaacs, "Localized Surface Attack of 7xxx Series Aluminum Alloys", *Proceedings of The Electrochemical Society*, 2004.
  22. Q. Meng, G. S. Frankel, "Effect of Cu Content on Corrosion Behavior of 7xxx Series Aluminum Alloys", *J. Electrochem Soc.* 151, 2004, pp.B271-B283.
  23. T.-S. Huang, G.S. Frankel, "Kinetics of sharp intergranular corrosion fissures in AA7178", *Corrosion Science* 49, 2007, pp.858-876.
  24. E. Mattson, L. O. Gullman, L. Knotsson, R. Sundberg, B. Thundal, "Mechanism of exfoliation (layer corrosion) at Al-5%Zn-1%Mg", *British Corrosion Journal* 6, 1971, pp.73-83.
  25. A. J. Sedriks, A. S. Green, D. L. Novak, "Corrosion Processes and Solution Chemistry Within Stress Corrosion Cracks in Aluminum Alloys", *Proceedings of NACE*, 1971.