

鐸接對 Al-3.7 wt%Zn-2.5 wt%Mg 合金應力腐蝕性質的影響[†]

廖啟民 論著

Influence of Welding on SCC Resistance of an Al-3.7wt%Zn-2.5wt%Mg Alloy

Chi-Min Liao

摘 要

本研究以十字型鐸件試驗、U型試件試驗、定負荷試驗、以及自創的鐸道雙懸臂樑試驗等四種方法，探討過時效之 Al-3.7 wt%Zn-2.5 wt%Mg 合金的母材、鐸件或熱影響區（Heat Affected Zone, HAZ）的應力腐蝕破裂（Stress Corrosion Cracking, SCC）性質。

實驗結果顯示，只有鐸接殘留應力而無外加應力的十字型鐸件在3.5%NaCl水溶液中不會有 SCC 發生；U型試件試驗和定負荷試驗結果亦顯示長軸和長橫軸方向的抗 SCC 性質十分優良，且鐸接後仍能保有此優良性質；第一型雙懸臂樑試驗得知短橫軸方向受力時，裂縫會發生，但因為母材與熔填金屬的性質差異，裂縫會被鐸道阻擋而停止；第二型雙懸臂樑試驗被證實可以適用於熱影響區的 SCC 性質探討，而其獲得的區域Ⅱ速率與應力腐蝕臨界應力強度值顯示 HAZ 的抗 SCC 性質優於母材，原因是鐸接過程中 HAZ 因為熱影響而產生再次過時效現象，使得晶界析出物粗化、數目變少及間距變大，造成其抗 SCC 性質提升。

ABSTRACT

Four testing methods were performed to investigate the stress corrosion cracking (SCC) resistance of the base metal, weldment and heat affected zone

[†] 本文榮獲中華民國防蝕學會第一屆優良防蝕工程論文獎



廖啟民：民國73年畢業於國立成功大學冶金及材料工程學系，75年取得同校之礦冶及材料科學研究所碩士學位，並於同年進入中國鋼鐵公司鋼鋁研究發展處任職工程師迄今。主要工作為鋼材與鋁材的應力腐蝕性質及其他相關腐蝕行為的研究及性質改善。

(HAZ) of an overaged Al-3.7wt%Zn-2.5wt%Mg Alloy in 3.5% NaCl solution.

Cruciform weldment test results reveal that the residual stress from welding cannot result in SCC. The results of U-bend and constant load tests also show that this alloy loaded in longitudinal and long transverse direction has excellent SCC resistance even after welding. Furthermore, type I double cantilever beam (DCB) test shows the crack occurs in specimens loaded in the short transverse direction but cannot propagate through weldment due to the better SCC resistance of ER5183 Al-Mg filler metal. Type II DCB test indicates that the SCC resistance of HAZ is better than that of base metal because of reoveraging which results in coarsening and reducing amount of precipitates and increasing space between precipitates in grain boundaries during welding.

一、前言

由於質量輕且具有優良的強度和耐疲勞性，因此 Al-Zn-Mg 系鋁合金被應用於航空器材結構、橋樑、火車以及許多軍事裝備上。且由於 Al-Zn-Mg 合金具有優良的可銲性，因此也廣泛應用於許多必需銲接的場合。

雖然具有強度高等諸多優良性質，但應力腐蝕破裂 (Stress Corrosion Cracking, SCC) 卻一直是困擾高強度鋁合金應用的一大問題。顯微組織是影響 SCC 性質的重要因素之一，而銲接是一種加熱、熔融、冷卻、凝固、散熱的過程，因此在銲接後，顯微組織已經過變化，而與原來不同，因此銲接對 Al-Zn-Mg 合金的抗應力腐蝕性質影響便成為十分重要而值得探討的問題。除了顯微組織之外，應力方向對鋁合金的 SCC 性質亦會有影響。

本文主要即在研究銲接對過时效 (Overaged) 的 Al-3.7 wt%Zn-2.5 wt%Mg 合金之影響，並討論應力方向的效應，以四種不同的 SCC 試驗方法，分別探討不同的應力方向下，受有外加應力或只受銲接殘留應

力時的 Al-3.7 wt%Zn-2.5 wt%Mg 合金之母材 (Base Metal)，銲件 (Weldment)，以及熱影響區 (Heat Affected Zone, HAZ) 的應力腐蝕行為。

二、實驗

本研究所採用的合金為經過熱軋、固溶及過时效處理的 Al-3.7 wt%Zn-2.5 wt%Mg 合金，厚度為 1 英吋或 10 mm，其化學成分如表 1 所示。採用金屬—鈍態氣體 (Metal Inert Gas, MIG) 電弧銲方式，熔填金屬為 ER 5183 之 Al-Mg 合金。

表 1 研究之 Al-3.7 wt%Zn-2.5wt%Mg 合金成份

元 素	Zn	Mg	Mn	Si	Cr	Fe	Al
wt%	3.66	2.48	0.29	.026	0.22	0.17	bal.

本研究所採用的應力腐蝕試驗方法有四種，分別是：十字型銲件試驗 (Cruciform Weldment Test)、U 型試件試驗 (U-Bend Test)、定負荷試驗 (Constant

Load Test)、以及雙懸臂樑試驗 (Double Cantilever Beam, DCB Test)。各種試驗方法及其所代表之意義分別說明如下：

2-1 十字型銲件試驗 (Cruciform Weldment Test) ⁽¹⁾

本試件採用十字型角接方式銲接，板厚 1 英吋，每一個角銲均為三道銲，銲件的形狀、尺寸及角銲的次序如圖 1⁽¹⁾所示。銲接後將銲件兩側各切除 2 cm，而後以絕緣膠帶遮蔽，只露出銲道 (Weld Metal) 及其附近區域，再將試件浸於 3.5% NaCl 水溶液中，觀察並記錄應力腐蝕裂縫發生的時間和位置。

本試驗方法目的在探討未受外加應力，而只受有銲接後殘留應力狀況下銲件之 SCC 行為。

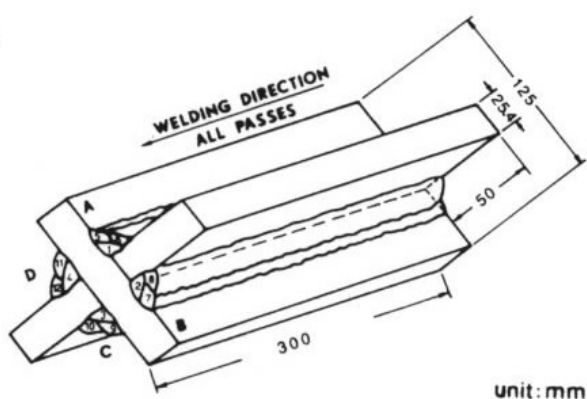
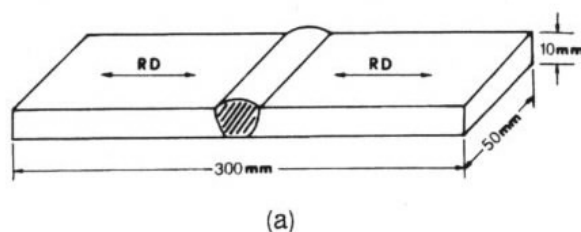


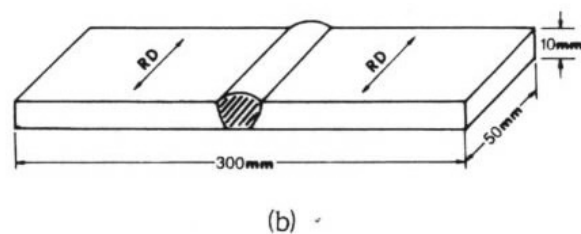
圖 1 十字型銲件的形狀、尺寸及銲接次序

2-2 U 型試件試驗 (U-Bend Test) ^(1,2)

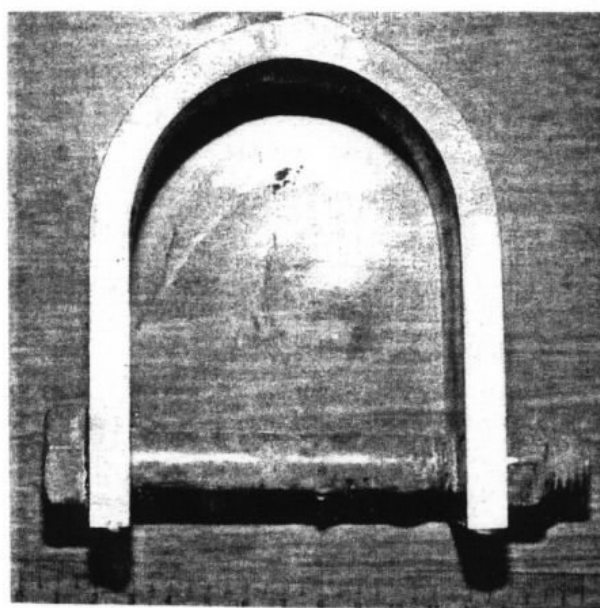
本試件採用 10 mm 厚之鋁板，以單 V 槽對接方式銲接，對銲方式有二，一為銲道方向與軋延方向垂直，一則為平行，此二者銲後之外觀和尺寸分別如圖 2(a)和圖 2(b)所示。將此銲件彎成 $R=44\text{ mm}$ ，如圖 2(c)所示之 U 型試件，此時前者受長軸方向 (Longitudinal Direction) (L 方向) 之應力，而



(a)



(b)



(c)

圖 2 (a)銲道方向與軋延方向垂直的銲件
(b)銲道方向與軋延方向平行的銲件
(c)銲件的 U 型試件外觀

後者則受長橫軸方向 (Long Transverse Direction) (LT 方向) 應力。未銲接的同尺寸 L 方向和 LT 方向母材亦予以測試比較。將 U 型試件浸於 3.5% NaCl 水溶液中，觀察並記錄試片的應力腐蝕情況。

U 型試件的主要目的是測試銲件在塑性

變形狀態，且受有外加應力情況下的應力腐蝕行為。

2-3 定負荷試驗 (Constant Load Test)

(1,3)

本試件採用 1 吋厚之鋁板，以雙 V 槽方式對接，對銲的方式亦如同 U-Bend 銲件一般，有銲道方向與軋延方向垂直與平行兩種。將銲件車削成如圖 3 之定負荷試棒，並使銲道和熱影響區均位在平行區 (Gauge Length) 中。當試棒受力時，銲道方向與軋延方向垂直者，其母材部分受 L 方向之應力；而兩方向平行者則受 LT 方向之應力。為了比較方便，未銲接之試棒亦分別予以測試 L 和 LT 方向的 SCC 性質。將試棒於 3.5%NaCl 水溶液中分別施以該銲件或母材的 100% 降伏強度 (Yield Strength, Y.S.) 之應力，量測其破斷時間 (Time to Failure, t_f)，並以經過 720 小時而試棒未斷裂的最大應力為該試棒的臨界應力 (Threshold Stress, σ_{th}) σ_{th} 愈大者表示其抗 SCC 性質愈佳。

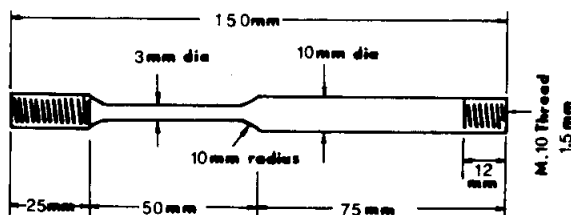


圖 3 定負荷試棒的形狀與尺寸

由於定負荷試棒經過車削，已將銲接造成的殘留應力消除掉，因此此一方法乃在測試外加應力對材質之 SCC 性質的影響。

2-4 雙懸臂樑試驗 (DCB Test) (4)

以上三種方法除了十字型銲件無特定的受力方向外，其它 U-Bend 及定負荷試棒則

因為鋁板厚度之限制而只能測試長軸方向和長橫軸方向的 SCC 性質，而 DCB 試驗的目的則是探討短橫軸方向 (Short Transverses Direction) (ST 方向) 受力時的 SCC 性質。DCB 試片是一種極適合探討 ST 方向 SCC 性質的試片，而為了探討 ST 方向受力時之性質，基本上其試片取法必需如圖 4 (4) 所示，使試片與軋延方向一致，如此則在試驗時，試片將受 ST 方向的應力，而裂縫將沿軋延方向 (L 方向) 生長。

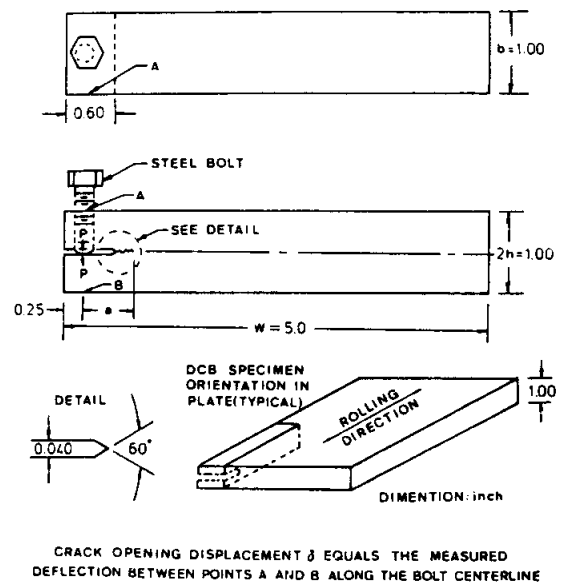


圖 4 DCB 試片的外觀和尺寸以及其與軋延方向的關係 (4)

DCB 試片的形狀和尺寸如圖 4 (4) 所示，方法是藉鎖緊螺栓而預裂試片，預裂約 2 mm，而後用蠟將螺栓與試片接觸部份包覆起來，以避免試片與螺栓之間因伽凡尼電位 (Galvanic Potential) 而產生伽凡尼腐蝕 (Galvanic Corrosion)。將試片浸於 3.5 %NaCl 水溶液中，定期量測裂縫長度，並利用方程式 (1) (4) 計算該裂縫尖端的應力強度 (Stress Intensity, K)。此外，依據

所量測的裂縫長度變化計算裂縫生長速率 v ，以 v 值和 K 值評斷材質的抗 SCC 性質優劣。

$$K = \frac{\delta E h \{ 3h (a + 0.6h)^2 + h^3 \}^{1/2}}{4 \{ (a + 0.6)^3 + h^2 a \}} \dots\dots(1)$$

δ ：試片 A、B 兩點預裂前後之變形量

E ：楊氏係數 a ：裂縫長度 h ：試片厚度之一半

DCB 試驗包括母材及兩種不同軋延方向對銲的銲件，母材的 DCB 試片取法即如圖 4 所示般符合 DCB 試片的取法原則，亦即試片方向與軋延方向平行，換言之，也就是試片的方向與長軸方向一致。而銲件的 DCB 試片則採兩種自創的試片取法，此二型式試片所需的銲件銲接時均採 K 槽設計，如此可在銲件中獲得呈帶狀而長直分佈的熱影響區。此二型試片的銲接方式、試片取法、以及所代表的意義分別說明如下：

第一型 DCB—兩軋延方向一致的 25.4 mm 厚鋁板，以 K 槽方式⁽¹⁾對銲，即銲道方向與軋延方向（L 方向）垂直，銲道的開槽方式及鋁板的方位關係如圖 5(a) 所示。DCB 試片的取法示於圖 5(b)，此種取法使得預裂用的開槽（Notch）位置位於母材上，試片在試驗時受 ST 方向應力，而裂縫將自母材朝向熱影響區及銲道生長。

第二型 DCB—以 K 槽方式⁽¹⁾將 L 方向與 ST 方向相對的兩 25.4 mm 厚鋁板對銲，如圖 6(a) 所示。此銲件之試片取法示於圖 6(b)，是將預裂用的開槽開在長直分佈之熱影響區的中央附近位置，如此將使得試片在試驗時受 ST 方向應力，而裂縫將在熱影響區中生長。

以上兩種 DCB 試片均可符合圖 4 之要求，即試片受 ST 方向應力，且裂縫沿 L 方向生長。

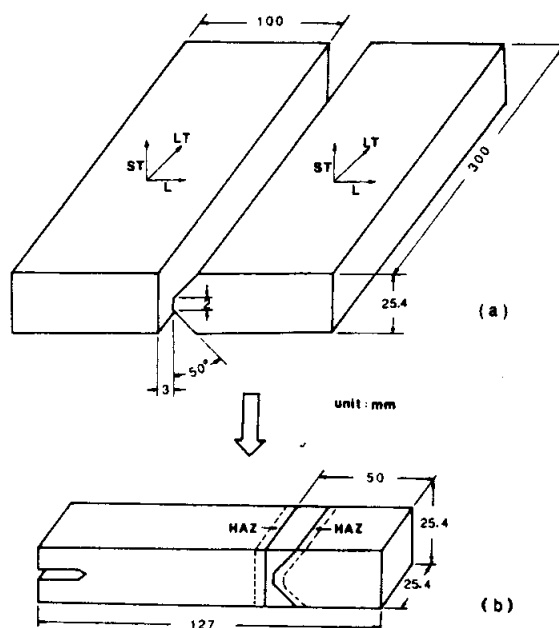


圖 5 (a)第一型 DCB 試片所需的銲接設計
(b)第一型 DCB 試片與母材、HAZ、及銲道的關係

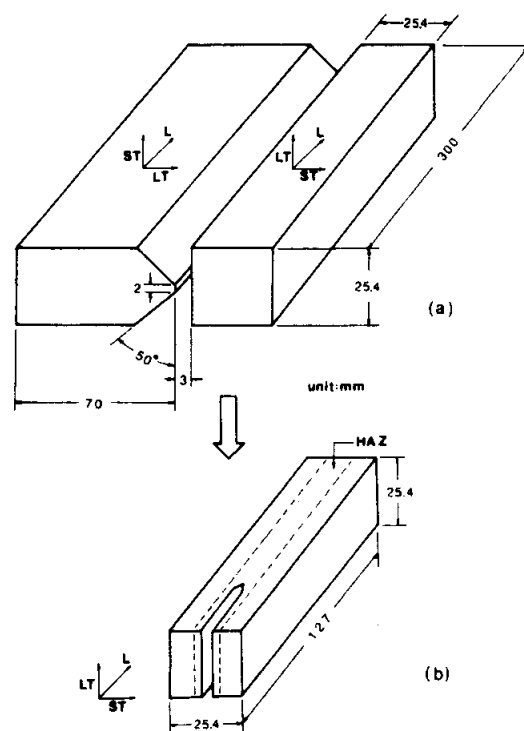


圖 6 (a)第二型 DCB 試片所需的銲接設計
(b)第二型 DCB 試片與母材、HAZ、及銲道的關係

為瞭解顯微組織，尤其是析出物狀態對 SCC 性質的影響，以 TEM 觀察材質之薄膜，此外亦進行微硬度分佈量測，以完全確定母材、HAZ 及鐸道的確實位置。

三、結果與討論

上述四種不同之 SCC 試驗方法所得之結果簡要的示於表 2，以下就針對這些結果及其所代表的意義說明如下：

3-1 十字型鐸件試驗之結果

十字型鐸件在 3.5% NaCl 水溶液中經過 5000 小時的浸泡試驗後，仍未觀察到有裂縫存在，為了進一步確定是否有 SCC 發生，將試件予以三等分切割，並經過研磨、拋光後，以光學顯微鏡（Optical Microscope，OM）觀察之，結果仍然未發現裂縫，因此可以確定經過 5000 小時的 3.5% NaCl 水溶

液浸泡後，十字型鐸件也不會發生應力腐蝕破裂。

由於十字型鐸件並未受外加之應力，但此種試件受有很大的鐸接拘束應力（即鐸接殘留應力），因此表示鐸接後的殘留應力並不足以使此一 Al-Zn-Mg 合金產生 SCC。

3-2 U 型試件試驗之結果

本試驗共測試四種不同的試件，分別為：長軸方向受力之母材、長橫軸方向受力之母材、長軸方向受力之鐸件、以及長橫軸方向受力之鐸件。在 3.5% NaCl 水溶液中經過 2100 小時的浸泡試驗後，上述四種試件仍均未觀察到有裂縫，如表 2 所示。試驗後之試件再經切割、研磨、拋光，以光學顯微鏡觀察，結果仍未發現裂縫，因此可以確定四種 U-Bend 均未發生 SCC。雖然 ASTM-G 58-85⁽¹⁾ 和 G 30-79⁽²⁾ 規範中並未規定 U-Bend

表 2 各種 SCC 試驗方法的試驗條件及其試驗結果

SCC 試驗方法	測試部位	受力方向	應力大小或性質	試驗時間 (hr)	試驗結果
十字型鐸件	鐸件	—	鐸接殘留應力	5000	無裂縫發生
U-Bend	母材	L 方向	彎曲應力	2100	無裂縫發生
		LT 方向	彎曲應力	2100	無裂縫發生
	鐸件	L 方向	彎曲應力	2100	無裂縫發生
		LT 方向	彎曲應力	2100	無裂縫發生
定負荷試驗	母材	L 方向	100% σ_y	1500	無裂縫發生
		LT 方向	100% σ_y	1500	無裂縫發生
	鐸件	L 方向	100% σ_y	1500	無裂縫發生
		LT 方向	100% σ_y	1500	無裂縫發生
第一型 DCB	鐸件	ST 方向	—	—	裂縫被鐸道阻止而停下
第二型 DCB	母材	ST 方向	—	—	區域 II 速率 = $2 \times 10^{-3/2}$ m/sec $K_{SCC} \approx 20 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-3/2}$
	HAZ	ST 方向	—	—	區域 II 速率 = 4×10^{-9} m/sec $K_{SCC} \approx 30 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-3/2}$

試驗的試驗時間，但作者相信2100小時已足以測試出材質的 SCC 性質。由上述之結果可知：即使經過塑性變形，且又受有外加應力的情況下，不論母材或銲件，其長軸和長橫軸方向的抗 SCC 性質均甚為優良。

3-3 定負荷試驗之結果

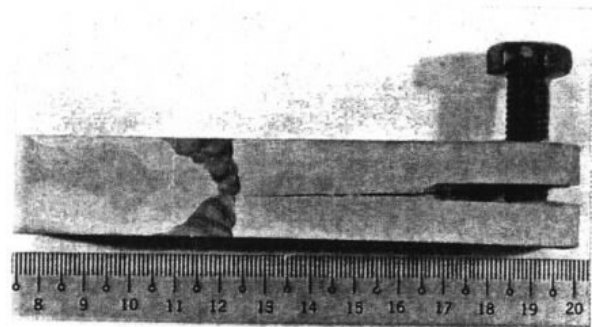
定負荷試驗與 U 型試件試驗一樣，有四種不同應力方向或銲接與否的試棒，分別為：長軸方向受力之母材、長橫軸方向受力之母材、長軸方向受力之銲件、以及長橫軸方向受力之銲件。試驗持續進行了1500小時，四種不同之試棒在受100% Y.S. 應力之下，亦未發生破裂，如表 2 所示。而將這些試棒對切、研磨、拋光後，以光學顯微鏡觀察橫截面，結果均未發現微裂縫，因此可以肯定並無 SCC 發生，因此其 t_r 必大於100% Y.S.。

此一結果不僅顯示此一 Al-Zn-Mg 合金的長軸和長橫軸方向抗 SCC 性質優良，而且也表示即使經過銲接，仍保有其優良的抗應力腐蝕性質。

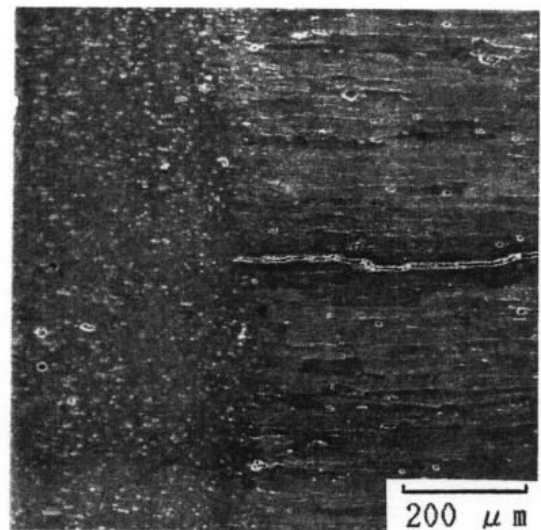
3-4 雙懸臂樑試驗結果

第一型 DCB 試片的設計乃是讓試片在受有短橫軸方向之應力下，使裂縫由母材朝向熱影響區及銲道生長，而試驗結果發現裂縫在進入熱影響區與銲道的交界處，即熔融線 (Fusion Line) 時，即被阻擋而停止，圖 7(a)和圖 7(b)分別是裂縫生長情況的巨觀與微觀觀察，可明顯觀察到上述結果。由於本研究所採用的熔填金屬是 ER 5183 銲條，乃為 Al-Mg 合金，一般而言，Al-Mg 合金的抗 SCC 性質優於析出硬化型的 Al-Zn-Mg 合金^(5,6)，相信此即為裂縫會被銲道所阻擋的原因。

第二型 DCB 試片的設計乃是讓試片在受有短橫軸方向之應力下，使裂縫在帶狀的



(a)



(b)

圖 7 (a)第一型 DCB 試片的裂縫生長巨觀觀察
(b)第一型 DCB 試片的裂縫生長微觀觀察

HAZ 中生長，圖 8 即為試驗後的試片外觀，可觀察到裂縫確實只在帶狀 HAZ 中生長，而未偏向進入母材或銲道，顯示此一獨創之方法可適用於 HAZ 的 SCC 性質探討。

根據裂縫生長時所量測的裂縫生長速率 v ，以及計算所得的裂縫尖端應力常數 K ，可得如圖 9 所示的 v - K 曲線，並與母材之測試結果相比。在 v - K 曲線中，有兩個截然不同的區域，一為較低應力強度時，裂縫生長速率強烈相依於應力強度， K 值的少

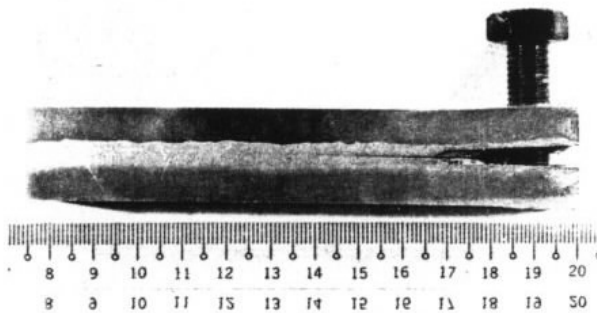


圖 8 第二型 DCB 試片的裂縫生長巨觀觀察

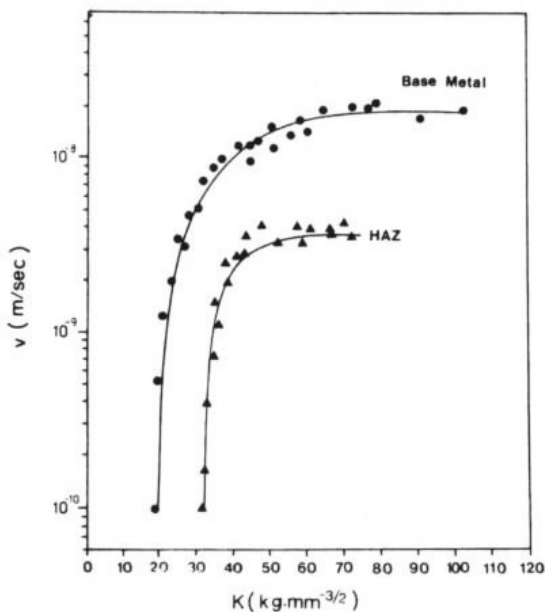


圖 9 母材與 HAZ 的裂縫生長速率與裂縫尖端應力強度之關係

量變化即可造成 v 值的劇烈改變，此區稱為區域 I (Region I)。在區域 I 中可定義出應力腐蝕裂縫生長所需的最小應力常數，或稱為應力腐蝕的臨界應力強度 (Threshold Stress Intensity of SCC, K_{ISCC})，一般以 $v=10^{-10}$ m/sec 處的 K 值為 K_{ISCC} ^(7,8)。當材質所受的應力強度低於 K_{ISCC} 時，可視為不會有 SCC 發生，因此具較高 K_{ISCC} 值

之材質的抗 SCC 性質較佳。另一個區域在較高應力強度處，由於受限於有害物質的傳送速率，因此此區的裂縫生長速率與應力強度值無關，而在 v - K 曲線中出現一段定速率區，此區稱為區域 II (Region II) 或高原區 (Plateau Region)，而此一定裂縫生長速率稱為區域 II 速率 (Region II Velocity) 或高原區速率 (Plateau Velocity)。由於區域 II 速率代表應力腐蝕裂縫穩定生長時的速率，因此區域 II 速率較小之材質的抗 SCC 性質較佳。

比較圖 9 中母材及第二型 DCB 試片之 HAZ 二者的 SCC 行為，其中 HAZ 區域 II 速率約為 4×10^{-9} m/sec，而母材則為 2×10^{-8} m/sec，亦即裂縫在 HAZ 的生長速率比在母材中慢。此外，HAZ 的 K_{ISCC} 約為 $30 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-3/2}$ ，而母材則僅約為 $20 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-3/2}$ ，表示要使 HAZ 發生 SCC 所需的應力強度要大於使母材發生者。由以上所述，HAZ 的區域 II 速率比母材小。而 K_{ISCC} 又比母材大的事實，顯示 HAZ 的抗 SCC 性質比母材優良。

圖 10 為銲道、HAZ、和母材的微硬度分佈情形，在銲道中，硬度分佈為定值，但在

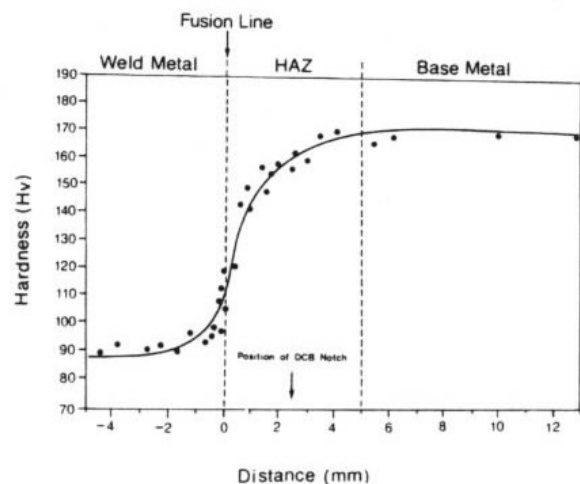


圖 10 銲道、HAZ、和母材的微硬度分佈情形

接近熔融線時，硬度值忽然急劇升高，而後逐漸平緩上升，最後則再次呈現定值，此即為母材的位置。母材與銲道之間即為 HAZ 區域，其寬度約為 5 mm，此寬度與浸蝕觀察所得的數值相當接近。由於母材已經過過時效處理，而 HAZ 之硬度卻又小於母材，因此可以確定在銲接過程中，HAZ 已被再次過時效 (Re-overaging)。析出硬化型鋁合金的抗 SCC 性質隨時效之進行而劣化，但卻又在過時效之後逐漸回復的現象已是眾所皆知的事實，而材料之強度 (硬度) 恰與 SCC 抗性相反，即隨時效之進行而強化，但卻又在過時效之後逐漸變差。以上析出硬化型鋁合金的 SCC 抗性和強度與時效時間之關係如圖 11 所示⁽⁹⁾。

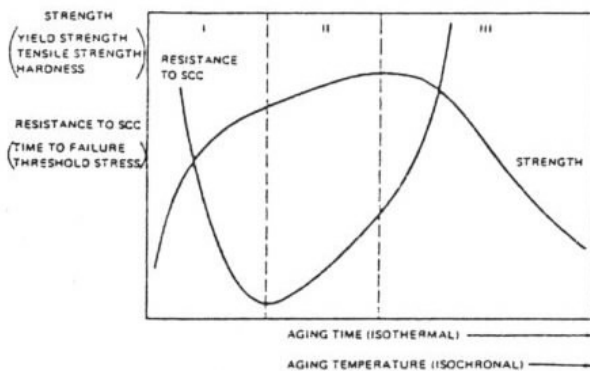
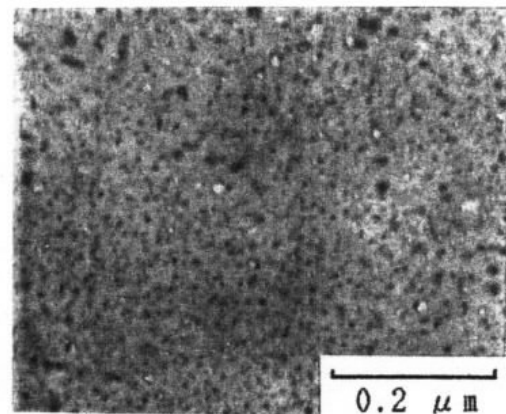
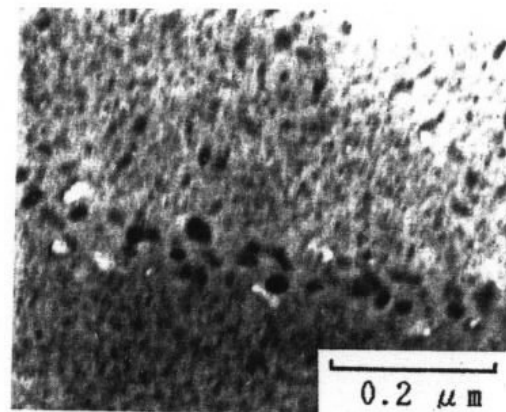


圖 11 時效過程中 7XXX 系鋁合金的強度與 SCC 抗性的關係⁽⁷⁾

除了硬度分佈可證實 HAZ 的再次過時效之外，亦可藉析出物的 TEM 觀察予以進一步說明。圖 12(a)和圖 12(b)分別為母材之基地和晶界上的析出物分佈狀況，而圖 13(a)和圖 13(b)則為 HAZ 的析出物分佈情形。比較此二圖可明顯發現 HAZ 的基地析出物不僅比母材大，且亦較為稀疏；而晶界析出物則差異更大，HAZ 中的晶界析出物不僅大於



(a)



(b)

圖 12 (a)母材的基地析出物分佈狀況
(b)母材的晶界析出物分佈狀況

母材者，且其數目也較少，析出物間距亦較大。由於母材已是過時效材質，因此 HAZ 的析出物比母材析出物大的現象，更可確定在銲接過程中由於熱的效應，HAZ 發生再次過時效現象。

再次過時效使得 HAZ 的基地和晶界析出物異於母材的析出物，而此一現象與兩者間的抗 SCC 性質差異關係為何呢？析出物大小、數目及間距對 Al-Zn-Mg 合金的 SCC 性質影響又如何呢？

許多學者認為鋁鋅鎂合金之 SCC 敏感性，主要是受晶粒內部變形過程的控制，而

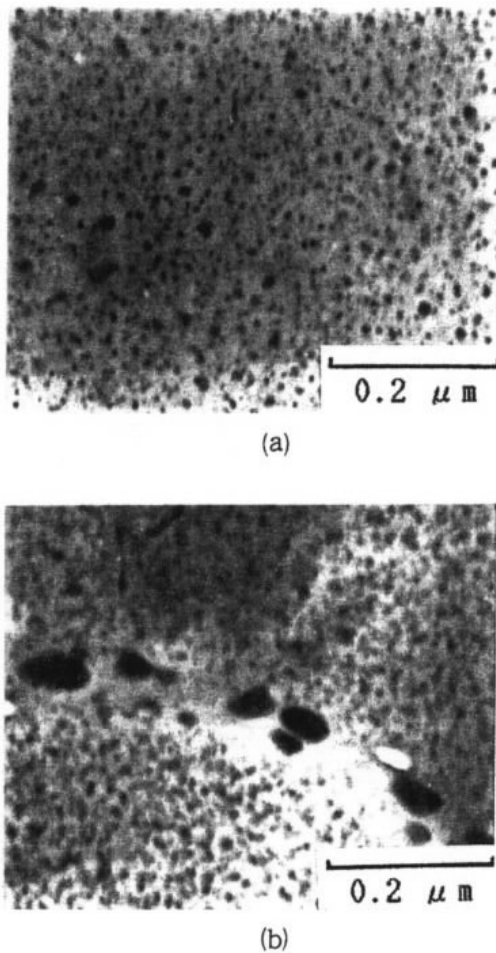


圖13 (a)HAZ的基地析出物分佈狀況
(b)HAZ的晶界析出物分佈狀況

變形過程則又控制於基地中析出物的型態、大小和距離等因素。Gruhl⁽¹⁰⁾指出，SCC 敏感度與基地中 G.P. Zone 的存在有關係，而抗 SCC 性的改善則受不整合之 $MgZn_2$ 析出物的影響。A.J. De Ardo 等人⁽¹¹⁾曾針對基地析出物之整合性與差排運動的關係提出解釋，當基地析出物為整合相時，差排在滑動面 (Slip Plane) 上移動時可剪過 (Shear) 析出物⁽¹²⁻¹⁴⁾，而後，來自同一差排源 (Dislocation Source) 的差排便保持在同一個滑動面上。而當基地中之析出物不整合時，差排無法剪過析出物，而必須藉爬升

(Climbing)，如此將生成差排環 (Dislocation Loop)，且差排間的反應增強，這兩種狀況將使得移動到晶界的差排密度小於整合性析出的情況。

Holl⁽¹³⁾和 Gruhl⁽¹⁵⁾認為在應力和腐蝕環境並存的狀況下滑動帶 (Slip Band) 與晶界的交叉點可為 SCC 的起始點。而如上所述，當基地析出物為整合相時，到達晶界的差排密度較大，且集中於少數幾個交叉點上，因此 SCC 容易從此些交叉點上發生，而當基地析出物為不整合相時，到達晶界的差排較少，因此 SCC 發生的機會較小。

綜合以上之敘述，簡單結論如下：

基地析出物整合→差排循同一滑動面移動→差排集中於少數晶界上→SCC 容易起始。
基地析出物不整合→差排無法循同一滑動面移動→差排與晶界的交叉數目較少但較均勻→SCC 較不易起始。

時效時間愈長，則基地中的不整合析出物愈多愈大，此將導至抗 SCC 性質愈佳。此外，有許多學者認為 Al-Zn-Mg 合金的抗 SCC 性質主要是與晶界之析出物有關⁽¹⁶⁻¹⁸⁾。Dix 等人⁽¹⁹⁻²¹⁾發現 Al-Zn-Mg 合金的晶界析出物 (η 相 - $MgZn_2$) 對於 Al 基地為陽極，因而在腐蝕性環境中， $MgZn_2$ 將優先溶解，而使該位置之晶界弱化，而進一步溶解和撕裂；Sedriks 等人⁽²²⁾亦曾針對 Al-Zn-Mg 合金做過仔細的電化學測量，亦得相同結論。

影響腐蝕速率的因素中，很重要的一點為局部電池 (Local Cell) 的陰極/陽極面積比 (Cathodic Anodic Ratio)，比值愈大，則陽極被侵蝕的速率愈大，反之則愈慢。根據 Dix⁽¹⁹⁻²¹⁾和 Jacobs⁽²³⁾之 $MgZn_2$ 優先溶解理論，若晶界析出物 (陽極) 的體積大，則相對的陰極/陽極面積比較小，此時

晶界析出物之溶解速率較緩慢，引起的 SCC 成長便較緩和，因而其抗 SCC 能力較佳；反之若晶界析出物細小，則相對的陰極／陽極面積比較大，析出物之溶解速率較快，因而抗 SCC 能力較差。因此，學者^(17,24)均認為晶界析出物的粗化有助於 SCC 性質的改善。

此外，有些學者^(16-18,24)認為晶界析出物的間距(Spacing)及數目亦是影響 Al-Zn-Mg 合金抗 SCC 性質的重要因素。Poulose 等人⁽²⁴⁾曾對 Al-5.5%Zn-2.5%Mg 合金施以不同熱處理而得到不同晶界組織，結果發現除了析出物愈大之外，析出物之數目愈少，可使 SCC 抗性提升。Kent^(17,18)在研究 Al-4.3%Zn-2.3%Mg 合金之顯微組織與抗 SCC 性之關係時亦發現，過時效後的合金，晶界析出物數目下降而 SCC 抗性提升。Adler 等人⁽¹⁶⁾亦曾報導 7075 合金之 SCC 抗性隨析出物之間距變大而提升。

綜合以上所述，可知 Al-Zn-Mg 合金之晶界析出物 $MgZn_2$ 的體積愈大、數目減少或間距愈大，則其抗 SCC 能力較佳；反之則否。

除了上述之陽極溶解理論之外，許多學者⁽²⁵⁻²⁹⁾認為氫的效應也是影響 Al-Zn-Mg 合金 SCC 性質的重要因素。

Rajan 等人⁽²⁷⁾認為當氫以原子形態固溶於鋁材中時會促進金屬鍵的去鍵結(Decohesion)，有害抗 SCC 性質；反之，若以分子狀態存在時，則不會有上述現象。何以如此？首先需瞭解氫的捕集點(Trapping Site)有可逆(Reversible)與不可逆(Irreversible)兩種，氫在可逆捕集點的停留時間短，而被不可逆捕集點捕獲的氫則形成氫分子，不可能再被釋放⁽²⁸⁾。因此，若不可逆捕集點的體積分率愈大，則可捕獲的

氫愈多，以原子態固溶的氫便愈少，金屬鍵被破壞的情形便較不嚴重，因此有益於抗 SCC 性質的改善。Rajan 亦認為晶界析出物愈大，則不可逆捕集點的體積分率愈高，因此可捕集的氫愈多。Christodoulou 等人⁽²⁹⁾認為足以使氫原子聚集形成氫分子之捕集點的臨界大小(Critical Size)約為 20 nm (0.02 μm)，Rajan⁽²⁷⁾也讚同此一說法。比較本研究之結果，圖 13(b)中 HAZ 之晶界析出物絕大部份均大於 20 nm，而圖 12(b)，母材之晶界析出物中，大於 20 nm 的數目則比 HAZ 晶界析出物少得多。

由於高強度鋁合金的 SCC 均為沿晶形式⁽³⁰⁾，裂縫在生長過程中將會遇到晶界析出物，因此晶界析出物的角色便十分重要，現在再以裂縫尖端(Crack Tip)的顯微觀點來討論晶界析出物的影響。當鋁合金在含氯離子的水溶液中發生 SCC 時，裂縫尖端處為陽極，產生 $Al \rightarrow Al^{+++} + 3e^-$ 的溶解反應，而尖端附近的氧化膜上則發生陰極反應 $H^+ + e^- \rightarrow H$ 其中部分 H 彼此結合成 H_2 而進入溶液中，但部分 H 則以原子狀態穿透氧化膜進入鋁材中，這便是腐蝕發生時，鋁材中氫含量的主要來源。因腐蝕而生成並進入鋁材的氫，以及材質中原本即存在的氫可沿著裂縫尖端附近的差排擴散至裂縫尖端，若大量的氫在此處被不可逆捕集點捕捉，則其去鍵結能力自然大減。因此晶界上的析出物愈大，則可捕捉的氫量愈多，便可控制裂縫生長。反之，若裂縫尖端的晶界析出物較小，則被捕的氫量少，未被捕的氫便有較強的去鍵結能力，其 SCC 性質自然較差。除了析出物大小差異外，HAZ 的晶界析出物數量較母材少，間距較母材大，以氫效應之理論而言，此一現象似乎會有捕氫能力較母材弱，導至其抗 SCC 性質較差的可能。然而

實際結果正好相反，其間的矛盾原因何在？雖然 HAZ 晶界析出物的總量較母材少，且間距亦較母材大，但實際上若以臨界大小之析出物而言，大於 20 nm 的 HAZ 晶界析出物數量反而比母材多，且其間距亦小於母材，因此實際上與事實並不矛盾。本研究的結果指出 HAZ 的晶界析出物較母材者大，使得銲接後銲件的抗 SCC 性質並未劣化，甚至於 HAZ 的抗性優於母材等現象，亦可藉此種氫效應予以合理解釋。

總結以上之各種討論，可知不論 Al-Zn-Mg 合金的 SCC 機構是陽極溶解或氫的效應，也不論 SCC 性質是受基地析出物或晶界析出物控制，或二者皆有影響，析出物（不論基地或晶界上）愈大者，其抗 SCC 性質愈佳。然而，由於本研究所用之母材為過時效材質，基地中之析出物為不整合相，而 HAZ 在銲接時經過再次過時效處理，此過程只是使析出物粗化，而不會改變析出物為不整合相的事實，因此不論母材或 HAZ 的基地析出物均為不整合相，而這種析出物之整合程度不變而只有大小改變的現象對於 SCC 抗性的影響差異必不如整合相變為不整合相之影響程度。因此相信由第二型 DCB 試驗所觀察到的熱影響區 SCC 抗性優於母材的現象，主要是由於晶界析出物粗化、數目變少及間距變大所造成，而非由基地析出物粗化。而前述的其它三種試驗中，銲接後的 SCC 抗性並未比銲接前劣化，也是基於銲接後 HAZ 晶界析出物變化的相同道理。

四、結 論

1. 十字型銲件試驗的結果顯示在沒有外加應力，而只受銲接殘留應力的狀況下，本研究所探討之 Al-Zn-Mg 合金不會

有 SCC 發生。

2. 銲件與母材的 U 型試件試驗，以及受 100% 降伏強度之應力的定負荷實驗結果均指出，母材的 L 和 LT 方向的抗 SCC 性質優良，而且銲接之後，此二方向的抗 SCC 性質並未劣化。
3. 第一型 DCB 試片試驗的觀察中，發現 SCC 裂縫會被銲道阻止而停下，原因是熔填金屬 ER 5183 的抗 SCC 性質優於母材。
4. 由第二型 DCB 試驗與母材之 DCB 試驗，可知在受 ST 方向應力狀況下，HAZ 的裂縫生長速率和 K_{ISCC} 分別小於和大於母材者。
5. 第二型 DCB 試片試驗中可觀察到裂縫局限在帶狀 HAZ 中生長，並得到明確的裂縫生長速率和 K_{ISCC} 值，可知此一自創的試驗方法可適用於 HAZ 的應力腐蝕性質研究。
6. 微硬度分佈狀況以及析出物大小的觀察，證實 HAZ 在銲接時因為熱作用而產生再次過時效現象。HAZ 的析出物大於母材，而晶界析出物的粗化、數量變少及間距變大正是 HAZ 的抗 SCC 性質優於母材，或是銲接後的 SCC 抗性並未劣化的原因。

五、誌 謝

本文之完成有賴洪偉仁及許登發先生在銲接上幫忙，而吳進福、許瑞民、劉玉平、李繼淵四位先生在實驗上的協助，以及張國興、黃振瑞、黃福生、林玉麟四位先生在試片製作上的幫助，在此表示感謝。此外，郭衛中博士在 DCB 試驗上提供意見，亦在此一併致謝。

參考資料

- (1) ASTM G 58-85, Standard Practice for Preparation of Stress Corrosion Test Specimens for Weldment
- (2) ASTM G 30-79, Standard Practice for Making and Using U-Bend Stress Corrosion Test Specimens
- (3) ASTM G 58-85, Standard Practice for Preparation and Use of Direct Tension Stress Corrosion Test Specimens
- (4) M. V. Hyatt, Corrosion, 26(11) (1970) 487
- (5) N. Nacklry, W. Czyrkliis, and M. Levy, Corrosion' 85, Paper No.195
- (6) C. M. Liao, in : Environment-Induced Cracking of Metals, ed. by R. P. Ganglof and M. B. Ives, NACE-10, 1990, p.379.
- (7) M. O. Speidel, Metall. Trans., A6A (1975) 631
- (8) M. O. Speidel, in : The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys, ed. by J. C. Scully, 1979, p.289
- (9) M. O. Speidel, Proc. of the Conf. on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Ohio State University, NACE, 1969, p.561
- (10) W. Gruhl, Aluminum, 38 (1962) 775
- (11) A. J. DeArdo, Jr, and R. D. Townsend, Metall. Trans., 1 (1970) 2573
- (12) A. Kelly and R. B. Nicholson, Mater. Sci., 10 (1963) 216
- (13) H. A. Holl, Corrosion, 23 (1967) 173
- (14) D. Dew Hyghes and W. D. Robertson, Act. Met., 18 (1960) 156
- (15) W. Grubl and H. Cordier, Aluminum, 44 (1968) 403
- (16) P. W. Adler, R. Delasi, and G. Geschwind, Metall. Trans., 3A (1972)

3191

- (17) K. G. Kent, J. Aust. Inst. Metals, 15(3) (1970) 171
- (18) K. G. Kent, J. Inst. Metals, 97 (1969) 127
- (19) E. H. Dix, Jr, Trans. ASM, 42 (1950) 1057
- (20) R. B. Mears, R. H. Brown, and E. H. Dix, Jr, Symposium on Stress Corrosion of Metals, ASTM-AIME, 1944, p.327
- (21) E. D. Dix, Jr, Trans. of the ASM, 132 (1940) 11
- (22) A. J. Sedriks, J. A. S. Green, and D. L. Novack, U. R. Evans Int. Conf. on Localized Corrosion, Williamsburg, 1971, sponsored by NACE
- (23) A. J. Jacobs, Trans. of the ASM, 56 (1965) 579
- (24) P. K. Poulouse, J. E. Morral, and A. J. McEvily, Metall. Trans., 5 (1974) 1393
- (25) R. J. Gest and A. R. Troiano, Corrosion, 30(8) (1974) 274
- (26) R. Hoag, J. E. Morral, and A. J. McEvily, Environmental Degradation of Engineering Materials, ed. by M. R. Mouthan, Jr. and R. P. McNilt, p.19
- (27) K. Rajan, W. Wallace, and J. C. Beddoes, Journal of Materials Science, 17 (1982) 2817
- (28) G. M. Pressouyre and I. M. Bernstein, Met. Trans., 9A (1978) 1571
- (29) L. Christodoulou and H. M. Flower, Acta Metall., 28 (1980) 481
- (30) M. O. Speidel and M. V. Hyatt, in : Advance in Corrosion Science and Technology, Vol.2, ed. by M. G. Fontana and R. W. Staehle, 1972, p.126