

鋁合金的腐蝕與防治

廖啓民* 論述

一、前言

由於質量輕，比强度高，加工容易，以及耐蝕性佳等諸多優點，因此鋁合金的應用十分普遍，大至太空梭、飛機、火車、汽車等交通工具，小至鋁門窗、煮菜鍋、食品罐頭、百葉簾等家庭用品，均可發現鋁合金的蹤影，其應用的普遍性，早已與人類生活密不可分。因此鋁合金的各種性質，值得人們研究與探討，本文即針對鋁合金的腐蝕性質及防治方法作介紹。

腐蝕(Corrosion)是材料與週圍環境反應而發生性質退化的現象，腐蝕發生過程中，金屬由原子狀態變成離子狀態，因此是一種電化學反應，而反應的難易與材料的氧化還原電位有關係。表1是各種元素的標準氧化還原電位，其值愈負表示愈活性(Active)，也就是由原子狀態變成離子狀態的反應愈容易，換言之，其腐蝕之發生較容易。由此表觀之，可知鋁的電位很負，因此基本上鋁合金十分活性，即應很容易發生腐蝕反應，但是實際上，鋁合金在大氣中、清水中有十分優良的耐蝕性，其原因乃是鋁合金表面總會生成一層保護性的氧化膜，阻隔了底材與周圍腐蝕環境的接觸，因此提高了耐蝕性。鋁金屬一暴露於空氣中或水中，表面即刻生成氧化鋁，並快速生長。在一般狀況下，於空氣中生成的氧化膜厚約50 Å (5nm)，其厚度

隨溫度升高而增加。而在水中，氧化膜的生長速率則較快，所能生成的氧化膜亦較厚。

鋁合金表面雖然會生成保護性氧化膜，但此氧化膜僅在 pH 值大約為 4~8.5 範圍之間呈穩定狀態，而在強酸和強鹼環境中則十分容易被溶解，且一旦保護膜被溶，則露出

表1 標準氧化還原電位

$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{+3} + 3\text{e}$	1.42	Noble
$\text{Pt} \rightleftharpoons \text{Pt}^{+1} + 2\text{e}$	1.2	
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.23	
$\text{Pd} \rightleftharpoons \text{Pd}^{+2} + 2\text{e}$	0.83	
$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}$	0.799	
$2\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{+2} + 2\text{e}$	0.798	
$\text{Fe}^{+3} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+2}$	0.771	
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	0.401	
$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+2} + 2\text{e}$	0.34	
$\text{Sn}^{+4} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{+2}$	0.154	
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.000	Reference
$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{+2} + 2\text{e}$	-0.126	
$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{+2} + 2\text{e}$	-0.140	
$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{+2} + 2\text{e}$	-0.23	
$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{+2} + 2\text{e}$	-0.27	
$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{+2} + 2\text{e}$	-0.402	
$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}$	-0.44	
$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{+3} + 3\text{e}$	-0.71	
$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}$	-0.763	
$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{+3} + 3\text{e}$	-1.66	
$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{+2} + 2\text{e}$	-2.38	
$\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{e}$	-2.71	
$\text{K} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{e}$	-2.92	Active

*中國鋼鐵股份有限公司鋼鋁研究發展處工程師

的鋁底材即被快速腐蝕。圖1即為鋁的電位-pH圖(Pourbaix Diagram)，可明顯觀察到在pH值為4~8.5的範圍內，穩定的相為 Al_2O_3 ，而當 $\text{pH} < 4$ 時，則 Al^{3+} 為穩定態，而 $\text{pH} > 8.5$ 時，則 AlO_2^- 較為穩定，換言之，在較酸和較鹼環境中，氧化膜將被破壞而分別反應成為 Al^{3+} 和 AlO_2^- ，故鋁合金在酸和鹼中都容易發生腐蝕。

由於氧化膜的穩定區域有限，且由於所形成的氧化膜常有均勻性不一的情況，所以即使處在pH值4~8.5的環境中，鋁合金也可能因局部氧化膜被破壞而產生各種局部腐蝕(Localized Corrosion)。

二、鋁合金的表面膜

2.1 在空氣中

當鋁的新鮮表面曝露於空氣中時，表面會快速生成緻密之鋁的氧化保護膜，並阻止

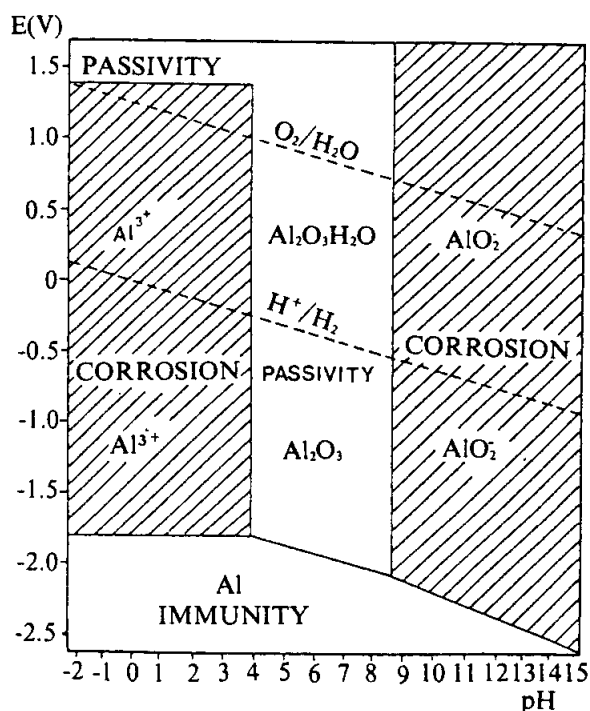


圖1 鋁的電位-pH圖(Pourbaix Diagram)

進一步氧化。在剛軋完的鋁表面，其表面膜非常薄，大約只有25Å。此一薄膜相信是由非晶質(Amorphous)的 Al_2O_3 所組成。由於此一氧化膜很薄，且又是非晶質，因此其特性很難研究，而有關合金元素對其組成及形態和性質的影響都有待探討。Godard曾將多種不同鋁合金在室溫之下曝露於不同相對濕度(RH)的空氣中，以量測其表面膜的生長。結果發現，在52%RH狀況下曝露五年，許多鋁合金的氧化膜大約70Å厚，而在100%RH狀況下則可達30倍厚。

在空氣中，表面氧化膜的生長速率隨溫度之升高而加快，當溫度低於200°C時，膜厚的極限是一、二百Å，在400~600°C範圍，極限膜厚約為400Å。當溫度高於約400°C以上時，可生成結晶型(Crystallized)的氧化膜($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)。Godard相信在空中生成的鋁氧化膜的水合程度($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)會因相對溼度和溫度而異。

對含有Mg的鋁合金而言，膜中將含有一些MgO，此些MgO的量與Mg含量成比例，但MgO的百分比高於合金中Mg含量的百分比。當Al-Mg合金在空氣中受熱時，膜中MgO的比例會提高，結果將會使抗蝕性降低。在弱酸中浸泡時，膜中的MgO即會溶解，使得氧化膜恢復原來的保護性。

2.2 在水中

當鋁合金浸在水中時，表面膜會快速生長，且隨溫度上升而增快。即使在20°C，於水中的氧化膜生長速率也會是在空氣中的許多倍。膜的生長速率因時間而漸減，最後達到的極限厚度與溫度、水中的含氧量，以及水中的離子種類有關。

在水中生成的氧化膜是水的鋁化物($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)，水合的程度(x)決定於溫度。大

約 75°C 以下，氧化膜主要為 Bayerite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)，高於 75°C 則主要為 Boehmite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。水中的陽離子和陰離子也會影響膜的生長速率。當鋁剛浸入水中時，原本在空氣中生成的膜一開始有很高的局部電池活性度(Activity)，但通常很快就可降下。是否會發生局部腐蝕則視膜的破壞和復原(Repair)的速率何者較快，而此二者均受離子的影響，且亦受表面顯微組織之影響。

通常容易誤以為將水中的空氣去除則鋁將會發生腐蝕，此因誤認氧是表面膜生成時的必要條件，而事實上正好相反，在缺氧狀態的水中，膜的生長較為快速。實際應用上可得到印證：在 Venezuela 的 Maracaibo 湖底的鋁管經過長時間的使用仍保持良好的狀況，因為湖底是缺氧(Anaerobic)狀況。

三、鋁合金的局部腐蝕

3.1 孔蝕 (Pitting)

孔蝕是金屬表面局部被腐蝕而產生孔洞，其發生通常需要兩個條件。第一是材料需具有鈍態膜，鋁合金的鈍態膜厚度及緻密性雖然不如不銹鋼、鈦、鉻等高耐蝕材料，但仍具有基本的耐蝕性。第二個條件是材料所處的環境必須含有侵蝕性離子(Aggressive Ions)的電解質存在，此電解質可為液體、濕的固體、液態薄膜或水滴等不同型態。對鋁合金而言，此些侵蝕性離子主要是 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等鹵素離子，尤其是 Cl^- 。

氯離子破壞鈍態膜發生的優先位置有兩類，第一類為氧化膜較薄弱的區域；第二類則為異物所在的位置。這些異物可能為金屬間化合物(Intermetallic Compound)，如 CuAl_2 ， FeAl_3 等；或為埋在表面膜中的較貴重金屬，如 Fe 或 Cu 等；此外，亦有可能為間隙(Crevice)位置，或異金屬接觸點。

這兩類位置與其周圍的大面積氧化膜相比為陽極區，形成鈍態－活態電池(Passive-Active Cell)，而兩電極間的電位差可高達 0.5V 或更高，陽極的高電流密度使得其溶解速率提高，且保護了周圍的陰極區域，此時陽極的位置固定，結果造成孔蝕。

孔蝕發生的早期階段，其速率是自我催化(Autocatalytic)的，原因是當蝕孔生成後，孔內陽極的環境變成酸性(pH 3~4)，而陰極部位則成為微鹼性，這種環境差異會增強局部電池的趨動電位(Driving Potential)和孔蝕電流(Pitting Current)。此外，由於蝕孔內的陽離子過多，為了維持電位的平衡，蝕孔外帶有負電荷的 Cl^- 離子會被吸入蝕孔中，而氯離子的增加使得保護性氧化膜的修復更為困難。因此蝕孔中的氯離子和氫離子含量的增加，將加速孔蝕的速率，而達自我催化效果。然而當達到穩定狀態(Steady State)後，孔蝕電流維持穩定，且受外在陰極控制，而陰極的面積又受電解質之導電度的影響。

任何蝕孔所流出之電流愈大則愈能陰極保護蝕孔周圍之面積，故其周圍再生成另外蝕孔之機會愈不容易。因此，每單位面積上觀察到深孔之數目通常要比小淺蝕孔來得少，而且蝕孔的數目愈多，則其深度較淺。而在深的蝕孔內部為腐蝕生成物所覆蓋，因此外在陰極區域的角色變成較不重要，反倒是蝕孔內部電解質的 pH 值可能較為重要。

經過雙重精煉之非常高純度鋁(1099)耐孔蝕性相當優良，且比任何一種商用合金好。以高純度鋁煉製，作為實驗加熱用容器的 3003 合金也有良好的耐孔蝕性。而在一般商用合金中，Al-Mg 合金 (5XXX 系) 發生孔蝕的機會最低，即使發生，其速也是最慢。銅含量低 ($\leq 0.04\%$) 的 Al-Mn 合金

(3XXX系)孔蝕情況輕微；但銅含量達0.15%時，則孔蝕容易發生，尤其是在海水中。對商用純鋁(1XXX系)而言，純度愈高其耐孔性愈佳，且鐵和銅的含量愈低越好。在Al-Mg-Si合金(6XXX系)中，孔蝕和沿晶腐蝕同時會發生，例如6351合金之擠型材在嚴苛的工業性大氣中和海水中會有表面輕度起泡現象發生。片狀的Al-Cu合金(2XXX系)和Al-Zn-Mg-Cu合金(7XXX系)通常需要作夾層保護，否則容易發生孔蝕。

3.2 伽凡尼腐蝕(Galvanic Corrosion)

由於各種材質在每一種環境中均有其反應性的差異，也就是各有不同的氧化還原電位，當反應性較強(較活性)的金屬與反應性較弱(較鈍性)者接觸時，較鈍性之金屬將成為陰極而受到保護，反之，較活性的金屬則成為陽極而遭到腐蝕，其腐蝕速率將大於未彼此接觸的情況，這便是伽凡尼腐蝕。

表2是多種鋁合金及其他金屬在鹽水環境中的腐蝕電位，電位愈負者表示活性愈大，換言之，電位值較負的金屬與電位值較正的金屬在此環境下接觸時，前者將產生伽凡尼腐蝕。

由表2中任兩相異金屬在鹽水中偶合後的差異，可得知其腐蝕趨勢，以及腐蝕反應快慢的差異，基本上，兩金屬的電位差異愈大，則反應趨勢愈強，腐蝕速率應愈大。但是，速率大小並不完全取決於電位大小，腐蝕作用電流回路上所有阻抗以及其他因素都會影響伽凡尼腐蝕電流的大小。因此，伽凡尼腐蝕的程度除了受電位差大小影響之外，還與另外4個因素有關：(1)兩金屬間的接觸電阻(2)溶液的導電性(3)陰極／陽極的面積比(4)兩金屬的極化特性。

在許多環境中，鎘(Cd)與鋁的電位最接

表2 不同金屬在鹽水中腐蝕電位伽凡尼列

Metal	Corrosion potential, V(a)
Magnesium	-1.65
Zinc	-1.02
Aluminum alloys 7072	-0.88
Aluminum alloys 5×××	-0.77 to -0.79
Aluminum alloys 7075-T3	-0.76
Aluminum alloys 1×××, 3×××, 6×××	-0.72 to -0.75
Gadmiun	-0.74
Aluminum alloys 2024-T6	-0.73
Low-carbon steel, cast and wrought iron	-0.50
Lead	-0.47
Tin	-0.41
Lead-tin solder(60-40)	-0.37
Brass(60-40)	-0.20
Copper	-0.12
Inconel	-0.04
Stainless steel(18-8, passive)	-0.01
Bronze(95-5)	+0.00
Nickel	+0.01
Monel	+0.02

(a)With reference to a saturated calomel electrode. values calculated from those measured in 53g/l (6oz/gal) NaCl Plus 3 g/l (0.3oz/gal)H₂O₂ at 25°C (77°F). using a 0.1N calomel electrode.

近，因此鋼製但鍍鎘螺絲、螺帽可直接與鋁合用，而鍍錫也可以令人滿意。鋅是陽極因此在中性和酸性電解質中，可陰極保護鋁；然而在鹼性中，其極性顛倒，會加速腐蝕鋁。鎂對鋁而言是陽極，但偶合時電位差異和電流流動量均太高，以致會過度陰極保護鋁，而使鋁受到損害。當鋁與鎂製成合金時，鋁所受到這類之損害便會減至最小程

度。高純度鋁可與鎂偶合而兩者皆不受損害，這是因為鐵、銅、和鎳等不純物的含量減少，使得高純度鋁的伽凡尼電流下降。鋁絕不要與銅或銅合金偶合，因為如此會損害鋁，也避免鋁與流過銅製水板或水槽之雨水相接觸，因為這種水中所溶解之少量 Cu^{++} ，也會造成損害。

在鄉村地區，鋼與鋁偶合通常有問題，但在海岸區域會加速鋁之腐蝕，而在淡水中，對鋼而言，鋁可能是陽極或陰極，此與水所含成分之差異有關。

3.3 沉積腐蝕(Deposition Corrosion)

沉積腐蝕是伽凡尼腐蝕的一種特殊例子，其形態是孔蝕方式。它的發生原因是溶液中含有陰極性比鋁強的粒子附著在鋁表面時，形成局部伽凡尼電池。對鋁具侵蝕性的離子有 Cu、Pb、Hg、Ni 和 Sn，通常都是較貴重之金屬。在酸性溶液中，此些重金屬的效應較大，而在鹼性溶液中，由於其溶解度低很多，故危害性較小。

最常使鋁合金發生沉積腐蝕的是銅離子，常見的例子是雨水流經銅製之遮雨板，使得鋁製的排水管發生腐蝕，即使是低到 0.05 ppm 的微量銅也可能有破壞性。此外，曝露的環境差異也會有不同影響，例如在鹵化物溶液中，銅的破壞反應比在非鹵化物溶液中強。對鋁而言，汞離子是最具侵害性的，即使微量也會很嚴重，幸運的是，天然的水或商用水溶液中很少含有汞，但是有時候在不預期的場合也會發現有汞，例如破掉的溫度計。

液態的汞並不會潤濕鋁表面，因此可以用陽極處理過的鋁罐來裝液態汞，但是若氧化膜破裂（鹵素的存在會促進此效應），則鋁會溶解於汞中而形成汞合金，使得腐蝕反應變得很激烈。汞中若有一點水氣存在，則

氧化膜便立即被溶解，造成劇烈的腐蝕，速率可達到 1270 mm/year(50in/year)。水溶中含有多少汞為安全極限是很難定義的。

3.4 層剝腐蝕(Exfoliation)

層剝腐蝕又稱為層狀腐蝕(Layer Corrosion)或薄片狀腐蝕(Lamellar Corrosion)，這是一種平行於金屬表面，產生好幾層同時進行的表面侵蝕形態，圖 2 即為典型的層剝腐蝕橫截面，通常沿著晶界(Intergranular)進行，但也有可能沿著平行於加工方向分佈的析出物進行的穿晶(Transgranular)型態。層剝腐蝕主要是發生在經過大量加工，使得晶粒被拉長之組織的鋁板片，尤其是處於酸性環境中，或與陰極金屬相偶合時，更容易發生。層剝腐蝕發生的原因是由於腐蝕生成物的體積較原來膨脹，迫擠未受腐蝕區域，此種楔型應力(Wedging Stress)使材料呈層狀剝離，經過應力測試，發現此種楔型應力可以高達 1.5 KN。

各種調質度的商業純鋁(1 XXX)及 Al-Mn(3 XXX)合金皆有良好的耐層剝腐能力。5 XXX 如 5456-H 321 船殼鋁板則相當

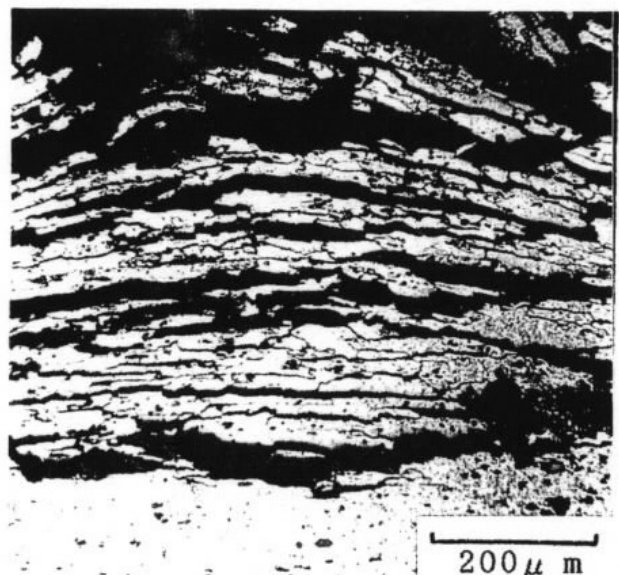


圖 2 層剝腐蝕的橫截面型態

敏感，因此發展出有高耐層剝腐蝕能力的 H 116 調質度者。

熱處理型 2 XXX 及 7 XXX 合金則僅於薄，高加工量且拉長的晶粒組織，例如 13mm 厚的 2124-T 7351 有層剝腐蝕問題，50 mm 及 100 mm 厚者因較無方向性組織而無此問題。擠型材表面為再結晶組織有良好耐蝕力，但次表面之非再結晶組織則為其弱點。含 Cu 之 Al-Zn-Mg 7 XXX，如 7075 可用過時效手段改善耐蝕力，通常為 T 7 xxx 煉度，雖損失 5~10% 強度，但可增強耐層剝腐蝕能力。無 Cu 或低 Cu 之 7 XXX 合金，可用過時效或再結晶熱處理或控制某些合金成份來改善。2 XXX 合金以人工時效至 T 6 或 T 8 可改善耐層剝腐蝕能力。

3.5 間隙腐蝕(Crevice Corrosion)

兩密接之鋁片的隙縫中，或鋁合金與襯墊之間若有電解質存在，則孔蝕或補丁式侵蝕(Etch Patch)方式的局部腐蝕便有可能發生。間隙內部之液體中的氧含量會與鋁反應生成氧化膜而被消化掉，但由於氧由外面擴散進來補充的速率很慢，因此腐蝕反應停止。然而在間隙口處的溶液由於直接曝露於空氣中，或至少經由整體溶液(Bulk Solution)的擴散較容易，因此氧的補充很充份。此種情況下，含氧量較多的溶液與含量較少的溶液之間便有電位差，形成局部電池（稱為濃差電池(Concentration Cell)，或充氣電差(Differential Aeration Cell)），使得含氧量較少區域（間隙內部）被腐蝕，這便是間隙腐蝕。一旦間隙腐蝕發生，陽極區域逐漸變成酸性，而陰極區域則為鹼性，此種 pH 值差異更進一步促進局部電池的反應。

影響間隙腐蝕的一個主要因素是間隙開口的寬度，因為寬度大小會影響氧擴散進入間隙內部的難易，且也同時會影響間隙中溶

液的電阻大小。

在液體中有一個影響間隙腐蝕的重要因素，就是間隙中活性腐蝕表面與外部之有效陰極的面積比，比值愈小，則間隙腐蝕愈嚴重。除了外部陰極面積變大之外，間隙開口愈小也會使間隙愈嚴重。Al-Cu 合金及 Al-Zn-Mg-Cu 合金的間隙腐蝕速率比 1100, 3 XXX 或 5 XXX 合金快上許多倍。

在大部份淡水中，鋁合金的間隙腐蝕可以忽略，但是在海水中則否，其間隙蝕腐以孔蝕形態呈現。鋁合金的抗海水間隙腐蝕能力與抗孔蝕能力一致，Al-Mg 合金的抗間隙腐蝕能比 Al-Mg-Si 合金佳。

3.6 迷失電流腐蝕(Stray Current Corrosion)

不論是直流或交流電，只要有電流自鋁合金流向週遭環境（例如水、土壤、或混凝土），則電流流出去的區域將會發生腐蝕，且其程度與電流量成比例，這就是迷失電流腐蝕或電分解(Electrolysis)。

在低電流密度情況下，腐蝕形態為孔蝕，而在較高電流密度時，則可能會發生相當大的破壞。腐蝕速率不會隨時間而減緩。迷失電流腐蝕以及環境中含有汞所造成的腐蝕，是鋁合金發生意外且腐蝕快速發生的兩種主要原因。

由於電流流出的鋁合金表面處為陽極，產生腐蝕，該區域會有酸化現象，因此當其表面有酸存在時，通常即可能有不預期之迷失電流存在。即使在鹼性環境中（例如混凝土），也可能會有局部酸化的現象發生。

在實際應用上遇到的迷失電流通常是直流電（例如來自銲接之電源產生器），但也有可能是交流電。對大部分金屬而言，交流電可以忽視，但對鋁合金而言則不可輕視。只有在低於某個臨界值以下，交流電才不會

有明顯效應，而此一臨界大小則各家說法不一，從0.006至5.7mA/cm²均有人報導。

鋁合金的迷失電流腐蝕曾有許多發生的例子，例如電線導管在混凝土中，船體在海水中，以及排水管在土壤中均曾發生。通常可藉適當的設計與保護來避免迷失電流腐蝕的發生。例如要避免鋁合金製的電線導管在混凝土中腐蝕，則須在任何狀況下均不使導管成為接地(Ground)，尤其是在鉚接時。此外，控制混凝土中的氯離子含量以及避免與鋼筋接觸也是避免腐蝕的方法。而鉚接時的電流產生器需使用分開的接地系統。

迷失電流腐蝕的一個特殊案例是鋁船栓在鐵船塢，而船上的用電系統插到船塢中的110 V 交流電源上，以節省船上的蓄電池用電時，由於鉛船可藉著接地系統與鐵船塢形成偶合，使得長13 m 的鋁船可有高達160 mA 之電流通過，而此些伽凡尼電流會集中在漆膜的破裂點，加速鋁船的穿孔。

在土壤中，靠近外加電流方式之陰極保護狀況下的其他金屬系統附近，也可能有迷失電流，此電流可流進埋在土中的鋁系統，

而在某一位置流出，將所有距離相近的土中的金屬系統相連是避免此一腐蝕經常被使用的方法。

3.7 應力腐蝕破裂(Stress Corrosion Cracking, SCC)

鋁合金的另一個重要的腐蝕行為是應力腐蝕破裂，這是材料在特定環境中，受一定程度以上之拉伸應力時所產生的腐蝕破裂行為。在鋁合金中，以2XXX，5XXX，及7XXX系合金較容易發生SCC，其他合金則較無此種困擾。表3就是各種鋁合金的抗SCC能力表。

最容易使鋁合金發生SCC的是Cl⁻、Br⁻、I⁻等三種離子，尤其是在含有Cl⁻的環境。此外有些有機液體或水氣亦可能有害。溫度可影響鋁合金的SCC性質，溫度較高時，不僅裂縫生長速率較快，且所需的SCC起始應力亦較低。而應力方向對鋁合金的SCC也有影響，當長軸(Longitudinal, L)方向或長橫軸(Long Transverse, LT)方向受力時，鋁合金對SCC不敏感，即使受力達到降伏強度時，亦不容易發生SCC。但

表3 鋁合金的抗應力腐蝕能力

Alloy series	Type of alloy	Strengthening method	Tensile strength		SCC rating
			Mpa	ksi	
1XXX	Al	Cold working	69-172	10-25	(a)
2XXX	Al-Cu-Mg-Si(3-6% Cu)	Heat treatment	379-517	55-75	(b)
3XXX	Al-Mn-Mg	Cold working	138-276	20-40	(a)
5XXX	Al-Mg(1-2.5% Mg)	Cold working	138-290	20-42	(a)
5XXX	Al-Mg-Mn(3-6% Mg)	Cold working	290-379	42-55	(b)
6XXX	Al-Mg-Si	Heat treatment	152-379	22-55	(a)
7XXX	Al-Zn-Mg	Heat treatment	379-503	55-73	(b)
7XXX	Al-Zn-Mg-Cu	Heat treatment	517-621	75-90	(b)

(a)No known instance of SCC in service or in laboratory tests. (b)SCC has occurred in service with certain alloys and tempers, service failures can be avoided by careful design and assembly and proper selection of alloy and temper.

是當材質受短橫軸(Short Transverse, ST)方向應力時，其抗 SCC 能力即大減，所需的應力遠比其他兩個方向小。此一現象的原因是高強度鋁合金都具有強烈的晶粒優生方位，即晶粒沿加工方向拉長，而鋁合金的 SCC 均為沿晶(Intergranular)方式，在短橫軸方向受力時，裂縫生長所需之晶界路徑比其他兩個方向要短很多，且短橫軸方向應力與絕大部分的晶界垂直，其它兩個方向之應力則僅與少數晶界垂直。由於應力腐蝕具有方向性，所以敏感方向的應力應該避免。成型時造成的殘留應力或銲接引起之殘留應力，以及機械操作所施予之外加應力，或零件組合所產生的應力都可能使鋁合金發生 SCC。而殘留應力必需特別留意，因為在設計或製造時往往被忽略，因而造成使時發生 SCC。

Al-Cu-Mg(2 XXX)合金主要的強化機構為固溶及時效硬化，Si 和 Mg 可增加強度，而 Cu 含量在 4~6% 範圍可得最大強度。經過固溶處理及淬火之後，可藉室溫自然時效(Natural Aging)強化至 T3 或 T4 調質度，或藉人工時效強化至 T6 或 T8 調質度。在這些過程中，晶界上會生成平衡相 CuAl_2 或 Al_2CuMg 等析出物，而在晶界附近造成缺銅區。應力腐蝕的難易即受晶界析出物、溶質缺乏區、基地之間的電位差所影響。

Al-Mg(5 XXX)是靠加工而強化，在長時間的室溫或短時間的高溫狀態下，會生成晶界析出物而導致 SCC 敏感性提高。通常這些現象局限於 5182、5053、5086、5154、5356 和 5456 等合金，因為它們含有超過 3% 以上的 Mg。在室溫下，析出反應進行得很慢，但是若有預先冷軋或在高溫下，則可加速析出反應。析出的 β 相(Mg_2Al_3)對 Al-Mg 基地而言是強烈陽極， β 相在晶界連續析出

會使 5 XXX 系鋁合金的 SCC 敏感性提高，溫度若升高至 200°C 以上，則析出物便成為不連續而降低此敏感性。

Al-Mg-Si(6 XXX)合金為強度中等，耐 SCC 性質良好的熱處理型合金，其強化是靠 Mg_2Si 析出。若經不正常的高溫固溶及慢速淬火，則 6061-T4 可能會發生 SCC，但時效至 T6 便可消除。因此，為避免 SCC 發生，必需同時避免過高溫的固溶以及慢速淬火。

Al-Zn-Mg 及 Al-Zn-Mg-Cu(7 XXX)合金是靠析出硬化方式予以強化材質，經過人工時效後可以得到穩定的 MgZn_2 及 Mg_2Al_3 析出物。加入 Cu 可以提高強度，但若得到較佳的銲接性及耐蝕性，則 Cu 的含量必需予以限制。少量的 Mn、Cr 和 Zr 可以抑制再結晶，保持高方向性的軋延組織，可耐 L 和 LT 方向的應力腐蝕。

含 Cu 高強度 7 XXX 系合金在未完全時效(Under Aging) (W 調質度) 和強度最高時效(Peak aging) (T6 調質度) 狀態下，短軸方向很容易發生 SCC，這限制了 T6 調質度的應用範圍。犧牲一些強度使 7 XXX 系合金過時效(Overaging)可以降低 SCC 敏感性。圖 3 即為 Al-Zn-Mg 合金之強度及 SCC 抗性與時效程度之關係。7075、7049

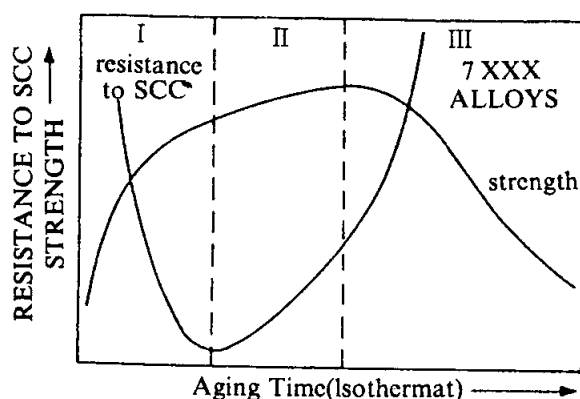


圖 3 7 XXX 系鋁合金之強度和抗 SCC 性質與時效程度關係

及7050等合金若經曼速淬分抗 SCC 性質不佳，欲改進其性質除了注意淬火速率外，可添加 Zr 或提高 Zn/Mg 比例，但超過 3 時對 SCC 性質有害，比例大約為2.7時可得最佳的抗 SCC 性質。

四、避免或抑制鋁合金腐蝕的方法

避免腐蝕的方法有很多，採用何種方法要考慮的是方便性、經濟性與實用性。在此僅針對八種避免或抑制鋁合金腐蝕的主要方法作介紹：

4.1 鋁種及調質度的選擇

鋁合金應用時的選擇，除了其強度、成型性、銲接性等的考慮之外，亦應包括腐蝕性質，否則極容易造成意外的材料破損。一般而言，Al-Mg 合金(5 XXX)有最佳的抗蝕性，其次是商業用純鋁(1 XXX)，Al-Mn(3 XXX)合金，以及 Al-Mg-Si 合金(6 XXX)。這些合金一般使用時並不作保護，但有時為了美觀，則予以上漆（如建築外牆）或陽極處理（如鋁門窗）。Al-Cu-Mg 合金(2 XXX)與中強度 Al-Zn-Mg-Cu 合金(7 XXX)通常需經過夾層(Cladding)或塗漆處理。

調質度的選擇也很重要，5083、5086和5456合金的 H 116調質度有較佳的抗沿晶腐蝕和層剝腐蝕能力。對 7 XXX 系合金而言，T-7x 調質度可提供較優良的抗 SCC 性質，例如7575的 T 73和 T 76調質度。這些調質度的選擇是一種妥協，因為其強度要比 T 6 調質度低。

4.2 設計(Desin)

設備的設計對腐蝕的影響極為重要，即使在某一環境下，正常狀況是不會發生腐蝕的鋁合金，也可能因為設計不良而造成腐

蝕。最常引起鋁合金意外發生腐蝕的不當設計有三種：(1)合金或調質度的選擇錯誤，例如 Al-Cu-Mg 合金用於海洋結構。(2)與鋁合金接合的異金屬選擇不當，造成伽凡尼腐蝕。(3)為了防水，在接合位置採用非硬化型彈性填充材料，結果反而造成間隙腐蝕。以上三種錯誤其實均可藉適當的設計而予以避免。此外，設備的設計可能因影響使用環境中的物理變數，如溫度、流速、漩渦等而改變腐蝕敏感度。

不當的設計對日後設備使用時所造成的困擾及有形無形的損失可能很大，因此在設計階段就必需將腐蝕因素考慮在內。以下是可以避免鋁合金腐蝕的幾個設計原則：

- (1)避免與異質金屬接觸，如果必要，則一定要作適當的保護。
- (2)避免間隙存在，若無法避免，則必需適當填塞，以免濕氣進入。
- (3)接點儘可能用連續銲接方式，其抗蝕效果比點銲或鉚接優良。
- (4)要能完全排水及容易清理。
- (5)避免與吸水性材料接觸，若有必要，則一定要作適當保護。
- (6)在管線系統中，避免彎銳角。
- (7)避免成為熱傳導時的高熱點。
- (8)避免流體的直接衝擊。
- (9)避免過度的機械應力集中。
- (10)設備的位置應選擇在腐蝕性最低的環境。
- (11)設備上的銳角部分應上漆保護。

為了使鋁合金發生伽凡尼腐蝕的可能性降至最低，在設計時應作下述之考慮：

- (1)不同金屬的接合，儘可能選擇伽凡尼電位中與鋁接近者。
- (2)接合兩相異金屬的螺栓等，選擇較鋁陰極性者，例如鋁鋼之接合用鋼釘，若用鍍鋁鋼釘則更佳（通常採熱浸鍍或蒸鍍）

- (3)使兩相異金屬完全電性絕緣，這通常是藉助絕緣的密合墊(Gasket)、套筒(Sleeve)、墊圈(Washer)
- (4)若接合面要油漆，則漆在陰極金屬上，而非鋁合金上，因為若漆在鋁合金上，由於陰極陽極面積比的問題，將會在針孔(Pin-hole)處造成伽凡尼腐蝕
- (5)在鋁管與其它金屬管的接合點上，裝置一個厚而可以替換的鋁接管
- (6)在鋁管與其它金屬管的接合點上，避免用螺紋接合，而以凸緣(Flange)接合替代，不僅可以達到絕緣效果，而且也可以減少間隙
- (7)如果可能，使異金屬接合位置遠離腐蝕性環境
- (8)若是在一個多種金屬接合，且為密閉的液態系統（例如汽車冷卻系統），則可以添加抑制劑
- (9)若兩相異金屬必需有外部的電性聯接，則儘可能使兩金屬遠離，以提高液體路徑的電阻
- (10)施以陰極保護
- (11)避免不當的陰極陽極面積比

底下五個原則可用以避免鋁合金的沉積腐蝕

- (1)減少可提供侵蝕性離子之重金屬的量
- (2)使用油漆
- (3)使用夾層鋁合金
- (4)使用抑制劑
- (5)經常清洗表面以去除沉積的重金屬

避免鋁合金的應力腐蝕，可以參考下列九個原則：

- (1)選擇抗 SCC 的合金或調質度
- (2)使用應力消除過之零件
- (3)在退火狀況下使之成型，之後若有強度之要求，則再施以熱處理或時效處理

- (4)在剛淬火之後立刻予以成型或拉直
- (5)熱處理之前車掉外表面，因為淬火後經常造成超過所要的表面壓應力
- (6)熱處理之後車掉內表面，以部份消除內應力
- (7)注意公差，避免使用不適當的零件，以免產生應力
- (8)若無法避免表面拉伸應力，則可施以珠擊處理和表面軋延，或經熱應力消除，以除去不需要之應力
- (9)銲接後施以後熱處理

4.3 有機塗裝(Organic Coating)

為了美觀，鋁合金經常使用有機塗裝，例如鋁合金外牆及汽車外殼，塗裝除了可以獲得所希望的顏色之外，也可以避免與大氣直接接觸。而為了避免合金在某些特殊環境下的腐蝕，也可以應用有機塗裝。不管是為了防蝕或美觀，適當的表面前處理及塗料的選擇，對於塗層的壽命都很重要。

大部分的有機塗裝是藉著在鋁表面形成物理障礙層(Physical Barrier)，而有些則加有腐蝕抑制劑(Inhibitor)，例如鉻酸鹽底漆(Chromate Primer)。若需要保存鋁的原色，又要阻隔大氣接觸則可以使用透明的有機塗裝。為了避免倉儲或運送過程中發生腐蝕，因此有時也應用短暫的塗裝方式，另外為了使埋在土中的混凝土中的鋁合金不發生腐蝕，有時也利用凝膠塗料(Mastic)或煤焦油(Coal Tar)。

遵循塗料供應廠商對於表面之準備、預先之處理、適當的化成處理，底漆，面漆等的選擇、塗料的應用範圍、及烤漆方式等的建議而進行，則可以使有機塗裝的功效發揮到最大。另外，為了保持長久的耐蝕效果，應該定時維修此有機塗裝系統。

4.4 加抑制劑

抑制劑的分類有許多種方式，其中可依其電化學特性分成兩類，例如鉻酸鹽等可以降低陽極腐蝕反應者稱為陽極型抑制劑(Anodic Inhibitor)，而像磷酸鹽等是藉著減緩陰極腐蝕反應而達到抑制效果者，稱為陰極型抑制劑(Cathodic Inhibitor)。陽極型抑制劑的用量若不足，則傾向於產生孔蝕，陰極型抑制劑在此方面則較為安全。

磷酸鹽、矽酸鹽、硝酸鹽、氟化物、安息香酸鹽，及一些其它化學物質可以單獨或混合使用於鋁合金的防蝕系統中。若有密閉系統，且有銅的在在，則可添加醯基苯並噻唑鈉(Sodium Mercaptobenzothiazole)，以抑制銅的腐蝕，並避免隨後在鋁合金上造成沉積腐蝕。在微鹼性水溶液中，可添加矽酸鈉抑制鋁的腐蝕。

4.5 應用夾層鋁合金(Cladded Aluminum)

夾層鋁合金通常是將某一鋁合金包覆在強度較高的另一種鋁合金外表，再軋延成所需厚度的複合鋁合金。作為保護用的外層鋁合金厚度約為全厚的 5~10%，且此一被選作為夾層之合金的電位至少比內部合金要陽極性 100 mV 以上，作為犧牲陽極以陰極保護內部合金，因此夾層鋁合金常有很好的耐蝕性，尤其是耐孔蝕性。商用純鋁(1 XXX)常被用於 Al-Cu 合金的夾層，而 Al-Mn, Al-Cu 和 Al-Zn-Mg 合金則通常採用含 1% Zn 的 AA 7020 合金為外層。

夾層之 Al-Cu 合金中，若 Cu 從心部擴散至夾層部位（通常是因為不當的熱處理或慢速冷卻），則可能會使優良的抗蝕性遭到破壞。

由於製造上之困難，在擠形件中只有鋁管可作管內或管外夾層處理，或兩者皆可。由於擠形的製程限制，夾層厚度並不均勻，如此將有礙其抗蝕性，因此夾層鋁管的製造

有時並不用擠形，而是將夾層鋁板彎曲並作長軸縫銲接，而銲接時應採用快速銲接法，如此可使銲道處有較窄的夾層區域，且受周圍夾層的保護。

4.6 陰極防蝕

陰極防蝕是利用直流電經由電解質流向金屬，降低局部陽極的反應電流，以達到減低或避免金屬腐蝕的目的。此一直流電可由較活性金屬，如 Zn、Mg 等犧牲陽極提供，也可以藉整流器將外在電源所提供的交流電轉換成直流電方式而獲得。陰極防蝕需達到被保護金屬的表面局部電流為零時才算保護完全，而此一保護電流的大小決定此一保護系統的極化狀況和電阻大小。

如果保護電流太大，則會造成過度保護，使得鋁材表面產生高鹼性環境，造成陰極腐蝕(Cathodic Corrosion)。Zn 陽極系統可以安全保護鋁，而 Mg 陽極經適當設計後亦可安全使用。

4.7 表面保護膜增厚

1. 化成處理

化成皮膜處理是將金屬表面利用化學的方法加以處理，使其表面生成一層安定性化合物的方法。鋁的化成處理劑已從以往利用碳酸鈉、氫氧化鈉、各種鉻酸鹽等鹼性化合物的 MBV 的方法，改變到現在以鉻酸、磷酸、氟化物等酸性狀態的處理，目前常用的方法大致分為鉻酸化磷酸鹽、鉻酸化鉻酸鹽、及磷酸鹽皮膜處理。

經過化成處理後的鋁合金表面可產生大約 20nm (200 Å) 的皮膜，這種皮膜可增加塗漆的附著性，且皮膜因含有鉻酸鹽或磷酸鹽，因此皮膜本身具有防蝕性質，但因硬度較軟，所以除非使用時沒有磨損問題，否則需再做塗裝保護。

2. 陽極處理

鋁合金若浸於酸性電解質中，當作陽極通電，經過適當處理後，其表面會氧化而生成厚、硬且多孔的氧化鋁膜，然後在沸水中或蒸汽中或蒸汽中加熱使孔洞密封。經過此種陽極處理後氧化膜厚可達 $8\sim 25\mu\text{m}$ ，是自然氧化膜的 $1000\sim 3000$ 倍。此一緻密且厚的氧化膜即可提高鋁材的耐蝕性質，但它仍與自然氧化膜一樣會被強酸、強鹼腐蝕，因此在工業型大氣中也可能會發生孔蝕，其耐蝕能力與膜厚有關。

4.8 環境改變

有時候環境稍作改變即可降低腐蝕性，例如包裝或密封處理，以及溫度保持在露點以上時，即可防止腐蝕，尤其是對輥軋後的鋁片及鋁箔而言。調整 pH 值在 $4\sim 8.5$ 範圍內可避免鋁侵蝕，但若有 Cu 存在的環境中，則 pH 至少要在 8 以上，以防止銅的溶解以及隨後造成鋁的沉積腐蝕。除氯後的水可以大量降低孔蝕的發生率，而流動的水有時也可抑制孔蝕，另外有些化學品如石炭酸（酚）、甲醇等在無水狀況的高溫狀下，也會侵蝕鋁材，但只需添加少量的水（0.1%）即可抑制腐蝕。而液態的 SO_2 中若含有少量的水卻會促進鋁的腐蝕。

參考文獻

- (1) J. E. Hatch, Aluminum-Properties and Physical Metallurgy, ASM Metal Park, Ohio, 1983.
- (2) NACE Basic Corrosion Course, 4th ed., NACE, Houston, 1973.
- (3) H. H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control, John Wiley, New York, 1971.
- (4) D. G. Evans and P. W. Jeffrey, Proc. of the Conf. on Localized Corrosion, Williamsburg Virginia, 1971, Published by NACE, p. 614.
- (5) M. J. Robinson, Corrosion Science, 23(8)(1983)887.
- (6) M. O. Speidel, in: The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys, ed. by J. C. Scully, Pub. by North Atlantic Treaty Organization Scientific Affairs Division, Brussels, 1971, p. 289.
- (7) M. O. Speidel and M. V. Hyatt, in: Advances in Corrosion Science and Technology, Vol. 2, ed. by M. G. Fontana and R. W. Staehle, Pub. by Plenum Press, New York-London, 1972, p. 115.
- (8) M. O. Speidel, proc. of Conf. on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Ohio State University, 1967, Pub. by NACE, p. 567.
- (9) 張慶華，鋁材前處理及化成處理，鋁合金表面處理講習會，經濟部工業局、工技院材料所主辦，1988。
- (10) 彭裕民，防蝕通訊，22期，1988。