

## 銅含量及晶出物對鋁合金孔蝕影響之研究

劉宏義\*、陳溪鎔\*\*、蘇俊仁\*\*

### Effects of Copper Content and Primary Precipitate on the Pitting Corrosion of 1050 Aluminum Alloy

Horng-Yih Liou, Shi-Rong Chen, and Jiunn-Ren Su

#### 摘 要

鋁合金耐蝕性質受到合金元素、顯微組織及環境之影響。本文主要研究不同銅含量1050鋁合金，藉由不同製程處理，改變不同晶出物的組成、形態及分佈，分別探討在Cl<sup>-</sup>及SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>環境中之抗孔蝕性質變化。結果發現：(1) 當鋁合金Cu含量差異不大下，長期孔蝕成長與Cu含量之相關性不強，但短時間含Cu量較高的鋁合金，其蝕孔發生之速率會較快。(2) 高Cl<sup>-</sup>環境有助於孔蝕之起始，而混合SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及Cl<sup>-</sup>溶液，則有助於蝕孔之成長。(3) 浸泡試驗結果證實，研磨面之腐蝕現象較未研磨面輕微，顯示鋁材表面的異質體與鋁片孔蝕發生機率息息相關。(4) 孔蝕起始位置即時觀察證實鋁合金表面的孔蝕起始位置為晶出物周圍，這些呈陰極的Al-Fe-Si或Al-Fe-Si-Cu晶出物，若為網狀連續結構或聚集密度較大時，孔蝕發生時間就愈短，而晶出物之種類並非鋁合金易腐蝕之主要原因。

關鍵詞：1050鋁合金，銅含量，晶出物，孔蝕。

#### ABSTRACT

Effects of copper content and primary precipitates of 1050 aluminum alloy on the pitting corrosion in Cl<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> solutions were investigated in this study. The results showed that copper assisted pitting initiation. However, the pitting growth rate of aluminum alloy was almost independent of the copper content below 0.112%. High Cl<sup>-</sup> environment enhanced the initiation of pitting, and mixed solution of Cl<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> helped the propagation of pitting. Surface polishing improved the pitting corrosion resistance. This result implied that surface constituent particles had close relation with the pitting corrosion of aluminum alloy. In-situ observation test indicated that pitting initiated in the vicinity of primary precipitates. The primary precipitates like Al-Fe-Si and Al-Fe-Si-Cu were nobler than the Al matrix. If they were arranged with network or cluster, the time to bring out pitting corrosion would dramatically be shortened.

Keywords: 1050 Aluminum Alloy, Copper Content, Primary Precipitate, Pitting Corrosion.

---

\* 中國鋼鐵公司新材料研究發展處  
New Materials R & D Department, China Steel Corporation  
\*\* 中國鋼鐵公司鋼鋁研究發展處  
Steel and Aluminum R & D Department, China Steel Corporation

## 一、前言

鋁合金由於具有質量輕、比強度高、加工容易及耐蝕性佳等優點，早被廣泛應用於許多場合，包括：鋁門窗、鍋子、食品罐頭、飛機、火車、汽車...等<sup>(1)</sup>。其中純鋁是所有鋁合金中耐蝕性最好的，在pH值約4~9的中性範圍，於室溫下會生成4nm厚的非晶質氧化鋁 ( $Al_2O_3$ )，保護性非常良好。但在潮濕的環境中，會水解形成不同的含水化合物(如： $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ,  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ )，使得保護性下降<sup>(2)</sup>。因此鋁合金又被稱為兩性金屬。

雖然在純鋁表面生成的氧化層具有極佳的鈍化作用，但隨著鋁合金成分改變或雜質作用，其氧化膜的保護作用即大幅下降<sup>(3)</sup>。例如鋁合金中添加了氧化作用比鋁強的鎂，會形成保護性較差的氧化層；另一方面，鋁合金若含有活性較鋁差的銅，會回鍍於鋁合金表面或形成較鈍態的晶出物，使得伽凡尼電流增加，而提高鋁合金的腐蝕性。因此，當鋁合金遭遇腐蝕因子（主要為  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ...）侵蝕時，即會在（1）氧化膜較薄弱的區域，或是（2）異質體暴露的位置發生孔蝕。

由於鋁合金耐蝕性質受到合金元素、顯微組織及環境之影響。故本文主要研究不同含銅量1050鋁合金，藉由不同製程處理，來改變不同晶出物的組成、形態及分佈，分別探討其在  $Cl^-$  及  $SO_4^{2-}$  環境中之抗孔蝕性質變化。

## 二、實驗方法

### 2-1. 材料

為了瞭解銅含量及製程對於鋁板抗孔蝕能力之影響，分別選取CC(continuous casting)料及DC(direct chill)料等各種不同製程之鋁片，來進行耐蝕試驗及晶(析)出物分析。主要選取的鋁片編號、成分及澆鑄製程如表1所示。

### 2-2. 浸泡試驗

分別將不同成分、製程、研磨加工及熱處理的鋁材置於自來水、3.5wt%NaCl及100ppm  $Cl^-$ +1000ppm  $SO_4^{2-}$ 溶液中若干時間後，再取出觀察試片表面孔蝕嚴重程度或量測其腐蝕速率。其中試片尺寸為5cm×2cm，每個鋁材取兩片以上試片。

### 2-3. 電化學試驗

由於近中性水溶液環境中，對於鋁合金孔蝕影響因素最大的腐蝕因子為  $Cl^-$  及  $SO_4^{2-}$ 。為了釐清兩者間之角色，以及評估CC料及DC料在相關溶液中之腐蝕行為，分別選取1170A（CC料）及74027（DC料）兩種鋁材，在100ppm  $Cl^-$ 、1000ppm  $SO_4^{2-}$ 及100ppm  $Cl^-$ +1000ppm  $SO_4^{2-}$ 溶液中進行電化學動電位極化曲線量測，並找出鋁材之孔蝕起始電位( $E_{np}$ )及孔蝕保護電位( $E_{pp}$ )。

### 2-4. 孔蝕起始位置觀察

為了瞭解孔蝕起始位置及成長過程，設計出點銹起始位置即時監控試驗方法如圖1所示。分別將試片表面輕微拋光，並以Keller's reagent浸蝕露出晶出物後，置於3.5wt%NaCl溶液的玻璃皿內，整個實驗裝置並放於光學顯微鏡之載物平台上。利用長工作距離之鏡頭，連續監測腐蝕起始位置，並視需要進一步以SEM/EDS觀察分析銹蝕起始位置顆粒之合金成分。

### 2-5. 晶(析)出物分析

為了瞭解CC料及DC料鋁材中晶(析)出物種類、形態及分佈之情形，分別以XRD、SEM/EDS及AEM進行晶(析)出物鑑定。並嘗試以均質化、中間退火及預冷軋再退火等不同處理製程，來瞭解CC料鋁材析出物形態之變化，及對於後續抗孔蝕性之影響。

### 三、結果與討論

#### 3-1. 浸泡試驗

##### 3-1-1. 銅的效應

首先選擇R46363 (CC料)、R46083 (CC料) 及74027 (DC料) 等3種試片進行3.5wt%NaCl溶液中之浸泡試驗，試驗時間為30天。結果發現僅僅兩天時間，R46363即開始產生孔蝕現象，且隨著浸泡試驗之增加，孔蝕現象有增加之趨勢(圖2)。對照表1合金成分，初步歸納出高Cu含量及低Cu含量材料的抗孔蝕性似乎有差異。銅含量較高之R46363 (380ppm Cu)，最容易誘發孔蝕，而其餘材料之含Cu量皆低於100ppm，發生孔蝕之時間有延後之趨勢。

為了證實Cu的效應，進一步選取不同Cu合金之1050/CC料，其銅含量分別從1120ppm變化至70ppm，進行3.5wt%NaCl溶液中72小時之浸泡試驗，試驗結果如圖3所示。其中Cu含量高於300ppm，誘發蝕孔的能力較強，而Cu含量低於100ppm，發生孔蝕之機率較低。若持續將試片浸泡於3.5wt%NaCl溶液中達50天，卻發現不論是高Cu含量或是低Cu含量鋁合金試片，皆會發生孔蝕現象(圖4)。由此結果可以推測在Cu含量差異不是很大的情形下(如相對於2024鋁合金含銅量約3.8~4.9%)，長期孔蝕成長與Cu含量之相關性不強，但短時間含Cu量較高的鋁合金，其蝕孔發生之速率會較快。

有關鋁合金中Cu效應之探討許多文獻中均有提到，Mazurkiewicz等人<sup>(4)</sup>發現鋁合金中Al<sub>2</sub>Cu在硫酸鹽中會發生溶解，而Cu<sup>2+</sup>會重新析鍍在鋁合金表面形成金屬銅，使得銅附近之鋁材呈陽極而加速腐蝕之發生。廖啟民等人<sup>(5、6)</sup>更進一步發現金屬銅會優先析鍍在晶出物上，使得晶出物相對於鋁材之陰極性更強，故晶出物周圍鋁材的腐蝕趨勢也就更強。另外，也有學者發現2024-T3鋁合金中之AlCuMg相對於Al合金呈陽極活性態，其中Al及Mg在NaCl溶

液中會優先被溶解而留下富銅之晶出物，此種去合金(dealloying)現象造成陰極性極強的晶出物被留下來，而使得周圍母材發生孔蝕<sup>(7)</sup>。故Cu回鍍現象，Reboul等人<sup>(8)</sup>認為是造成鋁合金孔蝕之主要幫凶。

除了材料本身含銅量會影響鋁合金之孔蝕抵抗能力外，環境中若含有銅離子，也會使得鋁合金之腐蝕速率提高，此種現象稱為沈積腐蝕，它是伽凡尼腐蝕的一種特殊例子，形態上以孔蝕方式居多<sup>(1)</sup>。此種因Cu<sup>2+</sup>沈積所造成的孔蝕現象在鹵化物的溶液中最強，即使Cu<sup>2+</sup>低至0.05ppm也有可能發生。而在無Cl<sup>-</sup>存在的環境中，當Cu<sup>2+</sup>存在下，也會使得鋁合金發生孔蝕。Blackwood等人<sup>(9)</sup>量測6063在含CuSO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>及Cl<sup>-</sup>溶液中之腐蝕速率即發現，無Cl<sup>-</sup>存在下鋁合金蝕孔的生長速率為1.2mm/year，而當Cl<sup>-</sup>存在下，其蝕孔穿透深度甚至可高達19mm/year。可見Cu<sup>2+</sup>配合Cl<sup>-</sup>之條件下，鋁合金孔蝕速率是相當快的。

雖然從文獻的報導，可以瞭解Cu<sup>2+</sup>不論存在溶液中或是在材料內部，均會以 $3\text{Cu}^{2+} + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{Cu}$ 之反應方式促進鋁合金之腐蝕。但在本實驗中，儘管初始孔蝕發生之時間有差異，但經過50天測試下，並無法徹底分離出Cu<sup>2+</sup>之效應，故當銅含量低於0.112%，對於1050鋁合金孔蝕成長差異之影響是不大的。

##### 3-1-2. 晶出物的效應

由於材料孔蝕之發生基本上和表面的鈍化膜被破壞有關<sup>(10)</sup>，故有許多研究報導著重於鋁合金表面鈍化膜之性質變化<sup>(11、12)</sup>。純鋁在室溫下會生成非晶質Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，其保護性很好。但實際上商用鋁合金的耐蝕性卻遠低於純鋁，其中除了合金元素(如Cu, Fe)之效應外，最重要的影響因子就是內部雜質。

因為一般材料內部及表面通常會含有許多非均勻相，例如：晶出物、介在物、析出物等，這些異質體位置的氧化膜會有微裂縫存在，造成鈍化膜之

缺陷<sup>(13)</sup>。除此之外，異質體之電位與基材不同，也會產生電位差，這些現象皆會促進局部腐蝕之發生<sup>(14)</sup>。例如在2024-T3鋁合金的孔蝕研究中，已證實晶出物顆粒之種類及分佈對於材料之孔蝕有極大之影響<sup>(6, 15)</sup>；Nisancioglu等人<sup>(16)</sup>發現孔蝕容易發生於金屬間化合物位置上；Dunford等人<sup>(17)</sup>也觀察到7075鋁合金的孔蝕發生於 $Al_7Cu_2Fe$ 顆粒上；而富Fe的晶出物顆粒（如 $Al_3Fe$ 及 $\alpha-AlFeSi$ ）也被證實電位較鋁基地更穩定，故會促進底材孔蝕的發生<sup>(18)</sup>。綜合上述討論，以下將針對晶出物對孔蝕之效應進行分析。

圖5為0989B（1050/CC料）及0742B（1235/CC料）鋁合金原材及經砂紙研磨表面後分別在自來水及100ppm  $Cl^-$ +1000ppm  $SO_4^{2-}$ 溶液中浸泡15天之表面腐蝕情形，很明顯地發現原材在自來水溶液中產生許多小蝕孔在試片表面，而在 $Cl^-$ 加 $SO_4^{2-}$ 溶液中表面之蝕孔數目較少，但孔徑較大。另一方面，研磨材不論在自來水或 $Cl^-$ + $SO_4^{2-}$ 溶液中，幾乎不發生腐蝕。

從這裡可以獲得兩點推論，(1)高 $Cl^-$ 環境有助於孔蝕之起始，而混合高 $SO_4^{2-}$ 及低 $Cl^-$ 溶液中，似乎有助於蝕孔之成長。(2)CC料鋁合金表面似乎存在促進孔蝕發生之起始源，將表面均勻磨掉一層材料後，試片之耐蝕性會提昇。有關溶液環境之影響，將在下節電化學試驗中說明，至於CC料鋁合金表面為何會有機會誘發孔蝕，是否跟前述異質體之存在有關，將進一步探討如下。

在此先假設試片表面誘發孔蝕的位置為異質體，故針對異質體（主要為晶出物）的種類、形態、數目及分佈之不同，分別設幾種實驗條件，包括：(1)砂紙研磨前後一瞭解晶出物數目之影響，(2)完軋材進行高溫退火（580°C及620°C）—可以改變晶出物種類、形態及分佈之效應，(3)as-cast材先分別冷軋至3或4mm，接著進行530°C或620°C/4小時中間退火，再冷軋至1mm—此有助於晶出物被軋碎，增加球化機會，而減少連續狀之晶出物殘留。所有實驗結果如表2、3及圖6~8所示，茲一一說明如下：

圖6及表2為0989B、0748B、0742B及1405A鋁材直接冷軋至1mm後，經自來水溶液浸泡3天、7天及86天之表面孔蝕生長情形，明顯發現浸泡3天已經使全部試片未研磨面均發生孔蝕，而研磨面僅1405A、0748B及0989B有蝕孔被發現(表2)。當時間增加至7天，仍無法使0742B(研磨面)發生孔蝕。一直到86天浸泡週期下，所有試片均發生孔蝕，但研磨面之腐蝕現象仍較未研磨面輕微。

圖7及表3顯示0989B、0748B、0742B、1405A完軋料及625A鑄材分別經580及620°C高溫退火後再經自來水溶液浸泡3天、7天及55天之表面孔蝕生長情形，當測試時間為3日時，僅625A/580°C處理試片未研磨面在自來水中有明顯蝕孔，其餘試片均無明顯蝕孔發生。當浸泡時間增加至7天，在自來水中浸泡之1748B/620°C及625A/580°C試片已有明顯孔蝕現象。對照直接完軋未作高溫熱處理的試片，也可以證實退火有助於鋁合金表面抗孔蝕能力之提昇。即使持續浸泡至55天，經熱處理後之試片在自來水溶液中，表面孔蝕發生情形均較直接冷軋試片輕微（圖6、7）。

1XXX系鋁合金常見的金屬間化合物有 $Al_3Fe$ 、 $Al_6Fe$ 、 $Al_{11}Fe$ 、 $\alpha-AlFeSi$ 、Si等，其中 $Al_6Fe$ 及 $Al_{11}Fe$ 是不穩定相，當凝固時冷速高於10°C/sec可能產生 $Al_{11}Fe$ ，冷速在1~10°C/sec間，可能生成 $Al_6Fe$ ，而冷速小於1°C/sec，則皆為 $Al_3Fe$ <sup>(19)</sup>。且在熱處理過程，當溫度高於500°C時， $Al_6Fe$ 及 $Al_{11}Fe$ 均會相變化為 $Al_3Fe$ <sup>(20)</sup>。另外，Shoji等人<sup>(21)</sup>也發現1200鋁合金在均質化過程，於290°C易析出塊狀Si（FCC， $a=5.42\text{Å}$ ，0.1~2  $\mu\text{m}$ 大小）於晶粒內部；在400°C左右易析出球狀 $\alpha-AlFeSi$ （BCC， $a=12.6\text{Å}$ ，0.01~0.2  $\mu\text{m}$ 大小）；而溫度高於500°C，則易析出桿狀或針狀 $Al_3Fe$ （單斜方晶， $a=15.5\text{Å}$ ， $b=8.1\text{Å}$ ， $c=12.5\text{Å}$ ， $\beta=107.5^\circ$ ，0.01~0.3  $\mu\text{m}$ 大小）。其中以尺寸較大的塊狀Si，對孔蝕性質之影響較大，因Si為陰極，會促進周圍鋁合金底材形成陽極而發生孔蝕。文獻中<sup>(22)</sup>也指 $Al_3Fe$ 在1M  $AlCl_3$ 溶液中之標準電位為0.44V(SHE)，相較於純Al的標準電位-1.66V(SHE)，

$\text{Al}_3\text{Fe}$  屬於貴重陰極區。但  $\text{Al}_3\text{Fe}$  之 Al 活性強，相對之下會優先溶解，故發生  $(\text{Al})_{\text{in Al}_3\text{Fe}} = \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$  反應。接著  $\text{Al}_3\text{Fe}$  中之 Fe，也會發生  $(\text{Fe})_{\text{in Al}_3\text{Fe}} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$  反應， $\text{Fe}^{2+}$  與  $\text{Al}^{3+}$  競爭結果， $\text{Fe}^{2+}$  會因為電位關係重新析出於底材上 ( $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$ )，使得附著位置及其周圍易發生氫氣之釋放 ( $2\text{Al} + 6\text{H}^+ = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2$ )，加速孔蝕之進行。且此現象隨著 Al-Fe 合金中 Fe 含量增加，腐蝕速率有增加之趨勢，故一般認為  $\text{Al}_6\text{Fe}$  之耐蝕性要優於  $\text{Al}_3\text{Fe}$ 。

由上述文獻的說明，鋁合金經過  $580^\circ\text{C}$  或  $620^\circ\text{C}$  高溫均質化後耐孔蝕能力提高之原因可能有兩點：(1) 晶出物均質化溫度升高，使得塊狀 Si 晶出物發生溶解，重新析出微細  $\text{Al}_3\text{Fe}$  顆粒，降低晶出物與鋁合金之電位差<sup>(23)</sup>。(2) 均質化也會造成晶出物形態之改變，從大顆粒或較連續狀晶出物轉變為小顆粒不連續狀晶出物，避免較大且嚴重之蝕孔發生。為了印證第二點之推論，將鑄造鋁材先行冷粗軋至 3 或 4 mm，再進行  $530^\circ\text{C}/4\text{hr}$  中間退火，接著進行冷精軋至 1mm 觀察其耐孔蝕性質之影響。

圖8及表3為 0989B、0748B、0742B、1405A 分別浸泡 3 天、7 天及 95 天之實驗結果，明顯發現先預冷軋退火有助於鋁合金在短時間浸泡之抗孔蝕性，但將浸泡時間延長至 95 天，鋁合金表面的孔蝕現象則無法避免(圖8)。此結果顯示，預冷軋雖有機會軋碎晶出物，且冷加工所產生的差排也有助於 Si 及  $\alpha\text{-AlFeSi}$ ，重新析出成較小顆粒，但顯然無法完全達到預期之效果。

總結晶出物的效應，可以發現適當減少表面晶出物存在，改變晶出物種類或改變晶出物分佈形態，皆有助於鋁合金抗孔蝕性質。因此接下來將進一步分析鋁合金孔蝕與晶出物及環境間之相關性為何。

### 3-2. 電化學試驗

1170A (1050/CC料) 及 74027 (1050/DC料) 鋁板分別在 1000ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ 、100ppm  $\text{Cl}^-$  及 100ppm  $\text{Cl}^-$

+1000ppm  $\text{SO}_4^{2-}$  溶液中之電化學動電位極化曲線比較如圖9所示，圖9a顯示 CC 料在 1000ppm  $\text{SO}_4^{2-}$  及 100ppm  $\text{Cl}^-$  溶液之陽極極化曲線電流密度較大，且孔蝕起始電位 ( $E_{\text{pp}}$ ) 也較低，表示 CC 料在此兩種環境中皆容易誘發孔蝕。但當環境改變為兩種溶液混合在一起時，反而發現，CC 料有較明顯鈍化現象，且  $E_{\text{pp}}$  也提高至約 450mV 左右，表示 CC 料在  $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$  溶液中反而不易誘發孔蝕，這是一個很有趣的現象。同時發現鋁材在此溶液中循環掃描之磁滯現象也增大，表示鋁材雖不易誘發孔蝕，但當蝕孔形成，蝕孔之成長速率會較高。圖9b顯示 DC 料在 100ppm  $\text{Cl}^-$  溶液中之陽極極化電流密度最大，其次是 1000ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ ，最小同樣為兩者混合液。同時也可以發現 DC 料在三種不同溶液之  $E_{\text{pp}}$  大小，分別為混合溶液  $> 1000\text{ppm } \text{SO}_4^{2-} > 100\text{ppm } \text{Cl}^-$ 。而鋁材在混合溶液也顯示較寬廣的鈍態區，及較大的遲滯現象。

進一步將兩種鋁材在不同溶液中極化曲線作一比較(圖10)，可以發現 CC 料在 1000ppm  $\text{SO}_4^{2-}$  溶液中之陽極電流密度較 DC 料大，換算出之腐蝕速率也較高。而在 100ppm  $\text{Cl}^-$  溶液中兩者的極化曲線差異不大，在混合溶液中反而 CC 料之  $E_{\text{pp}}$  略高一些。故綜合鋁材製程及溶液相關性，可以發現製程會影響鋁材之抗蝕性，特別是在 1000ppm  $\text{SO}_4^{2-}$  溶液中，CC 料及 DC 料之差異性最大。另一方面也可以瞭解，改變水質會大幅度影響鋁合金之抗蝕性，特別是在  $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$  溶液中最顯著。

文獻中已經證實<sup>(9)</sup>，雖然環境中不需要  $\text{Cl}^-$  存在下，鋁合金依然可以發生孔蝕(例如 0.1 M  $\text{NaSO}_4$ )，但  $\text{Cl}^-$  仍是鋁合金誘發蝕孔最主要的原因。概  $\text{Cl}^-$  能(1) 穿透鈍化膜到達底材，使鋁合金溶解。(2) 在鈍化膜與氧產生競爭吸附，導致具導電性而非絕緣性之薄膜生成。(3) 藉著形成氫氧化合物，使得氧化物溶解。同時根據黑田周等人<sup>(24、25)</sup> 的研究，當  $\text{SO}_4^{2-}$  加入  $\text{Cl}^-$  溶液中，會因為同時減少陽極及陰極反應，故降低孔蝕發生之密度，即  $E_{\text{pp}}$  會提高。但當 pit 形成時， $\text{SO}_4^{2-}$  又會導致較高濃度  $\text{Cl}^-$  進

入蝕孔內部，反而會提高蝕孔之成長速率，使得 pit 的深度增加。此種競爭吸附及互相干擾的現象，在低  $\text{Cl}^-$  高  $\text{SO}_4^{2-}$  條件下較明顯。當  $\text{Cl}^-$  濃度提高時，蝕孔的起始及成長即完全受到  $\text{Cl}^-$  所控制，此時  $\text{SO}_4^{2-}$  之效應就不大了。

### 3-3. 孔蝕起始位置分析

由於在3-1-2節中已經發現鋁合金孔蝕發生之原因和材料表面晶出物的種類、分佈及形態可能有關，文獻中也證實鋁合金中的晶出物對於材料發生孔蝕佔有一席之地，故本節將進行孔蝕起始位置的分析。

圖11為0361A鋁板(as-cast)下表面經3.5%NaCl溶液浸泡前及浸泡1、6及10小時即時觀察之金相照片，圖11a顯示CC料鋁板鑄胚表面存在網狀的晶出物，此晶出物經SEM/EDS分析含有Al-Fe-Si或Al-Fe-Cu-Si(圖12)。隨著浸泡時間增加，晶出物的顏色開始變深，區域也有擴大現象，當試驗持續10小時時，試片表面已經佈滿黑色產物(圖11d)。進一步以SEM觀察鋁板銹蝕狀況，發現連續狀晶出物附近鋁材已經開始發生腐蝕，由於晶出物本身並未被優先吃掉，顯示晶出物為陰極，此結果與文獻觀察有一致性，且晶狀物的成分仍以Al-Fe-Si及Al-Fe-Si-Cu為主(圖13)。

若將CC料鑄軋板進行冷軋後，再浸泡於3.5%NaCl溶液中作相同測試48小時，雖然晶出物不再形成網狀結構，但仍可以發現群聚的晶出物位於試片表面，而腐蝕的發生即從晶出物周圍開始生成。由於晶出物較不連續且顆粒較小，故有明顯周圍底材被吃掉而掉落晶出物現象，主要成分仍為Al-Si-Fe或Al-Si(圖14)。

圖15為0625A先進行500°C/2hr均質化處理，再浸泡於3.5%NaCl溶液中之浸泡試驗結果，由於熱處理溫度不高，時間不長，故試片表面仍然佈滿大量的晶出物。隨著浸泡時間從24小時逐漸增加至75小時，可以同樣觀察到晶出物附近鋁材被吃的很嚴重

之現象。若提高退火溫度至580°C，時間增加為6小時，明顯看到原始鑄胚表面網狀晶出物結構被破壞，故雖然浸泡時間持續至48小時，0440B鋁板表面的腐蝕現象仍極輕微(圖16)。

從孔蝕起始位置即時觀察及前述浸泡試驗結果，可以明確瞭解鋁合金表面的孔蝕起始位置確實為晶出物周圍。這些呈陰極的Al-Fe-Si或Al-Fe-Si-Cu晶出物若呈網狀連續結構或聚集密度較大時，孔蝕發生時間就愈短。若晶出物受到高溫長時間熱處理，因為晶出物的形態及分佈改變，雖然EDS分析仍屬於Al-Fe-Si晶出物，但整體的抗孔蝕性有增加之趨勢。由此可以間接判斷，在晶出物組成差異不大之情形下，決定孔蝕起始難易程度的首要因子為晶出物之數目及分佈形態。

### 3-4. 晶出物分析

表4為不同鋁合金(DC及CC料)經不同溫度、時間熱處理後晶出物XRD分析結果，DC料的晶出物包括： $\text{Al}_3\text{Fe}$ 、 $\text{Al}_{11}\text{Fe}$ 、 $\alpha\text{-AlFeSi}$ 等。而CC料原材(as-cast、as-cold rolled)的晶出物以 $\alpha\text{-AlFeSi}$ 為主，經520°C以下低溫熱處理仍維持 $\alpha\text{-AlFeSi}$ ，而退火溫度提高至545°C以上，則逐漸轉變為以 $\text{Al}_3\text{Fe}$ 為主之晶出物。此分析結果類似Shoji等人<sup>(21)</sup>及小菅張弓等人<sup>(20)</sup>之分析結果。

進一步以AEM鑑別CC料熱處理後之晶出物(圖17)，也可以證實450°C/4小時熱處理析出大量微細的 $\alpha\text{-AlFeSi}$ 晶出物；而545°C/6小時有粗大 $\alpha\text{-AlFeSi}$ 晶出物，但數目已大幅度減少；當溫度升高至580°C/6小時，則會析出桿狀之 $\text{Al}_3\text{Fe}$ 晶出物。對照DC料之試片(圖18)，鋁材內部同樣可以看到 $\text{Al}_{11}\text{Fe}$ 、 $\text{Al}_3\text{Fe}$ 及 $\alpha\text{-AlFeSi}$ ，故再一次證實晶出物之種類並非腐蝕之主要原因，而是晶出物之尺寸、分佈及數目，才是鋁材表面孔蝕嚴重性程度之控制因素。

### 3-5. 孔蝕機構

綜合晶出物分析、孔蝕起始位置分析及浸泡試

驗結果，CC 料易發生孔蝕之原因和表面晶出物之尺寸、數目及分佈狀態關連性較大，當晶出物顆粒愈大，數目愈多且分佈呈連續網狀結構，此類晶出物彼此距離短，易產生連續腐蝕反應，故蝕孔發生之速率及成長情形均較高，形成嚴重孔蝕 (Severe pit)。反之，則孔蝕發生情形較輕微。至於晶出物之種類及底材之含銅、鐵、矽等元素之多寡，雖會造成孔蝕起始難易程度之差異，但從長時間浸泡結果分析，則差異並不明顯，這是因為獨立之晶出物，雖然會因為電位差原因產生伽凡尼腐蝕，使晶出物附近底材發生腐蝕或自己本身產生溶解，但因為數目太少或晶出物本身分佈較遠，無法持續形成有效的伽凡尼電位，使得腐蝕之發生無法持續，終告停頓形成淺而小的蝕孔，稱為一般蝕孔 (general pit)。整個晶出物誘發鋁合金的孔蝕機構如圖 19 所示。

#### 四、結論

1. 當鋁合金 Cu 含量差異不大情形下 (<0.112%)，長期孔蝕成長與 Cu 含量之相關性不強，但短時間含 Cu 量較高的鋁合金，其蝕孔發生之速率會較快。
2. 高 Cl<sup>-</sup> 環境有助於孔蝕之起始，而混合高 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 及低 Cl<sup>-</sup> 溶液中，則有助於蝕孔之成長。
3. 浸泡試驗結果證實，研磨面之腐蝕現象較未研磨面輕微，顯示鋁材表面的異質體與鋁片蝕孔發生機率息息相關。
4. 孔蝕起始位置即時觀察及浸泡試驗結果證實：鋁合金表面的孔蝕起始位置為晶出物周圍，這些呈陰極的 Al-Fe-Si 或 Al-Fe-Si-Cu 晶出物若為網狀連續結構或聚集密度較大時，孔蝕發生時間就愈短。
5. 晶出物受到高溫長時間熱處理，因為晶出物的形態及分佈改變，雖然 EDS 分析仍屬於 Al-Fe-Si 晶出物，但整體的抗孔蝕性有增加之趨勢。

#### 五、誌謝

本研究之完成要感謝許瑞民君協助試驗進行。另外，廖啟民博士及林思寧副研究員在孔蝕機構上給予有用之建議及討論，在此也表示感謝。更要謝謝中鋁公司同仁費心之取樣，特別是張榮邦兄之幫忙，更是本研究完成不可或缺的要素。

#### 六、參考文獻：

1. 廖啟民，防蝕工程，第五卷第四期，(1991) 29.
2. R.S. Alwitt, Oxides, Oxide films, ed. J.W. Dekker, New York, 4 (1976) 169.
3. M.M. Lohrengel, Material Science and Engineering, 11 (1993) 243.
4. B. Mazurkiewicz and A. Piotrowski, Corrosion Science, 23 (1983) 697.
5. C.M. Liao and R.P. Wei, China Steel Technical Report, 12 (1998) 28.
6. 廖啟民，防蝕工程 13，1 (1999) 1.
7. R.G. Buchheit, R.P. Grant, P.F. Hlava, B Mckenzie, and G.L.Zender, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 2621.
8. M.C. Reboul, J.J. Warner, H. Mayet, and B Baroux, Corrosion Reviews, 15, 3-4 (1997) 471.
9. D.J. Blackwood and A.S.L.Chong, British Corrosion Journal, 33 (1998) 219.
10. H.H. Uhlig, The Corrosion Handbook, John Wiley & Sons, New York, 1951, P.165.
11. H.P. Godard, Materials Performance, 20 (1981) 9.
12. Z.A. Foroulis and M.J. Thubrikar, J.Electrochem. Soc., 122 (1975) 1296.
13. G. Wood, W.H. Sutton, J.A. Richardson, T.N.K. Riley, and A.G. Malherbe, Localized Corrosion, NACE-3, eds. By R. Staehle, B Brown, J. Kruger, A. Agrawal, NACE, 1974, P.526.

14. ASM Specially Handbook, Aluminum and Aluminum Alloys, ASM International, metals Park, Ohio, 1994, P.580.
15. G..S. Chen, M. Gao, and R.P. Wei, Corrosion, 52 (1996) 8.
16. K. Nisancioglu, K.Y. Davanger, and D. Sirandmyr, J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 1523.
17. T.G. Dunford, B.E. Wilde, Microstructural Science, Vol.15, eds. M.E. Blum, P.M. French, R.M. Middleton, G.F. Vander Voort, ASM International Metals Park, Ohio, 1987, P.263.
18. W.K. Johnson, Brit. Corros.J., 6 (1971) 200.
19. 三木功、小菅張弓、長兵勝介，輕金屬，25,1 (1975)1.
20. 小菅張弓、高田秀男，ibid, 29, 2 (1979) 64.
21. R. Shoji and C. Fujikura, Key Engineering Materials, 44&45 (1990) 163.
22. O. Seri and M. Imaizumi, Corrosion Science, 30, 11 (1990) 1121.
23. R.G. Buchheit, J. Electrochem. Soc., 142, 11 (1995) 3994.
24. 黑田周、當摩建，輕金屬48, 6 (1998) 282.
25. 黑田周、當摩建，Ibid，48, 6 (1998) 288.

表1. 實驗用鋁材之合金成分(wt%)及其澆鑄製程

Table 1. Chemical compositions (wt%) and casting processes of aluminum alloys used in this study

編號	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ti	B	V	Ni	Ca	製程
R46363	99.645	0.074	0.216	0.038	0.005	0.0005	0.0002	0.0139	0.0002	0.0099	0.0041	0.0001	CC
R46083	99.698	0.064	0.222	0.001	0.0055	0.0001	0.0003	0.0055	--	0.0083	--	--	CC
74027	99.77	0.074	0.118	0.0032	0.0082	--	0.0017	0.020	--	--	--	--	DC
0361A	99.44	0.06	0.363	0.112	0.0053	0.0002	0.0004	0.0118	0.0001	0.0099	0.0034	0.0001	CC
0440B	99.46	0.096	0.405	0.0013	0.0082	0.0015	0.0028	0.0178	0.0009	0.0067	0.0003	0.0001	CC
0625A	99.58	0.086	0.259	0.0492	0.0057	0.0010	0.0004	0.0149	0.0004	0.0092	0.0042	0.0001	CC
1165A	99.55	0.108	0.266	0.049	0.0040	0.0031	0.0007	0.0150	0.0009	0.0060	0.0150	0.0001	CC
1166A	99.59	0.096	0.244	0.0424	0.0041	0.0022	0.0007	0.0141	0.0009	0.0059	0.0141	0.0001	CC
1167A	99.61	0.0916	0.233	0.0368	0.0040	0.0023	0.0006	0.0161	0.0010	0.0060	0.0161	0.0001	CC
1168A	99.57	0.101	0.263	0.0378	0.0044	0.0017	0.0011	0.0155	0.0009	0.0064	0.0155	0.0001	CC
1169A	99.60	0.0919	0.236	0.0345	0.0039	0.0023	0.0007	0.0259	0.0019	0.0060	0.0259	0.0001	CC
1170A	99.62	0.0928	0.242	0.0242	0.0039	0.0020	0.0005	0.0140	0.0008	0.0054	0.0140	0.0001	CC
1171A	99.63	0.0897	0.252	0.0235	0.0040	0.0018	0.0007	0.0160	0.0013	0.0061	0.0160	0.0001	CC
1172A	99.64	0.0945	0.231	0.0132	0.0041	0.0021	0.0006	0.0126	0.0007	0.0058	0.0126	0.0001	CC
1181A	99.66	0.083	0.217	0.0069	0.0040	0.0031	0.0007	0.0150	0.0008	0.0055	0.0150	0.0001	CC
0989B	99.67	0.076	0.224	0.0014	0.0030	0.0008	0.0018	0.017	0.0064	0.0009	0.0018	0.0001	CC
0748B	99.15	0.061	0.698	0.0617	0.0042	0.0032	0.0011	0.016					CC
0742B	99.45	0.138	0.369	0.0016	0.0052	0.0084	0.0019	0.014					CC
1405A	99.36	0.150	0.351	0.1048	0.0046	0.0021	0.0012	0.014					CC
81848	99.68	0.076	0.210	0.102	0.0033	0.0075	0.0019	0.0047	0.0004	0.0064	0.0037	0.0001	DC
76646	99.26	0.1400	0.110	0.1100	--	--	--	0.0220	--	--	0.010	--	DC

表2. 不同鋁合金浸泡於自來水溶液之試驗結果

Table 2. Immersion test results of different aluminum alloys in tap water for 3 and 7 days

Specimen	3 days	7 days
1405A(1100)	Pit(正/反)	Pit(正/反)
0742B(1235)	Pit(正)	Pit(正)
0748B(1100)	Pit(正/反)	Pit(正/反)
0989B(1050)	Pit	Pit

註：1."正"表未研磨面，"反"表研磨面。



表3. 不同軋程鋁合金浸泡於自來水溶液之試驗結果

Table 3. Immersion test results of aluminum alloys with different rolling processes in tap water for 3 and 7 days

Specimen	3 days	7 days
1405A-3-530	pass	Pit
1405A-4-530	pass	Pit
1405A-620	pass	pass
0742B-3-530	pass	Pit
0742B-4-530	pass	Pit
0742B-620	Pit(非常輕微, 正)	Pit(非常輕微, 正)
0748B-3-530	pass	Pit
0748B-4-530	pass	Pit
0748B-620	pass	Pit(正)
0989B-3-530	Pit	Pit
0989B-4-530	pass	Pit
0989B-620	pass	pass
625A-580	Pit(正)	Pit(正)

註：1. 軋程包含先軋至3或4mm再經530°C×4小時中間退火後軋至1mm、先軋至4mm再經620°C×4小時中間退火後軋至1mm以及先經580°C及620°C退火在軋至1mm等4種軋程。

2."正"表未研磨面,"反"表研磨面。

表4. 不同成分鋁合金鑄造材、冷軋材及熱處理材之晶出物XRD分析

Table 4. X-ray diffraction analyses of primary precipitates in different aluminum alloys from casting, rolling and heat-treated processes

Sample	Alloy	Phases	Heat Treatment
G-DC	1050	Al <sub>3</sub> Fe+Al <sub>m</sub> Fe+α-AlFeSi	As-CR
361A-AC	1100	α-AlFeSi(cubic)	As-cast
440B-3	1N30	Al <sub>3</sub> Fe	580°C×6h
440B-AC	1N30	α-AlFeSi(cubic)	As-cast
104B-HT	1N30	α-AlFeSi(cubic,hep)	500°C×4h
440B-AC	1N30	α-AlFeSi(cubic)	As-cast
440B-CR	1N30	α-AlFeSi(cubic)	As-CR
625A-AC	1050	α-AlFeSi(cubic)	As-cast
625A-CR	1050	α-AlFeSi(cubic)	As-CR
440B-7&8	1N30	Al <sub>3</sub> Fe	620°C×6h&20h
440B-4	1N30	Al <sub>3</sub> Fe	580°C×20h
440B-5&6	1N30	Al <sub>3</sub> Fe/α-AlFeSi	545°C×6h&20h
440B-9	1N30	α-AlFeSi(cubic)	520°C×6h
440B-10	1N30	α-AlFeSi(cubic)	495°C×27h

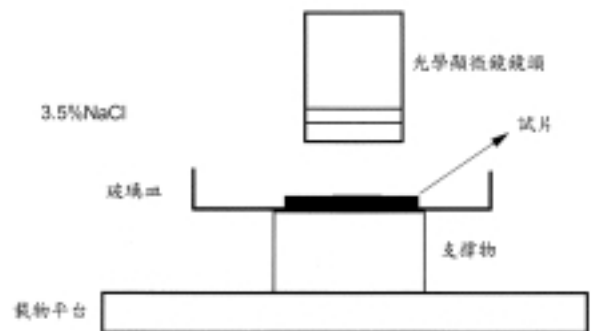


圖1. 鋁合金板片點蝕起始位置即時監控試驗示意圖

Fig. 1 Schematic diagram of in-situ monitoring of the pitting initiation site of aluminum alloy

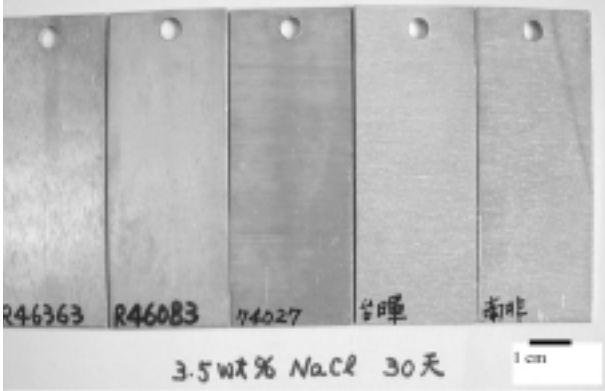


圖 2. 5種試片在3.5wt%NaCl溶液中浸泡30天再經濃硝酸清洗後之表面孔蝕生長情形

Fig. 2 Surface pitting morphology of 5 specimens immersed in 3.5 wt% NaCl solution for 30 days

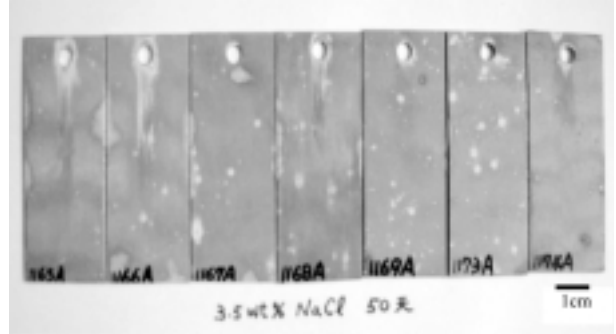


圖 4. 不同含銅量鋁合金試片 (1165A ~1175A) 在 3.5wt%NaCl溶液中浸泡50天之表面孔蝕生長情形

Fig. 4 Surface pitting morphology of aluminum alloys with different copper contents immersed in 3.5 wt% NaCl solution for 50 days

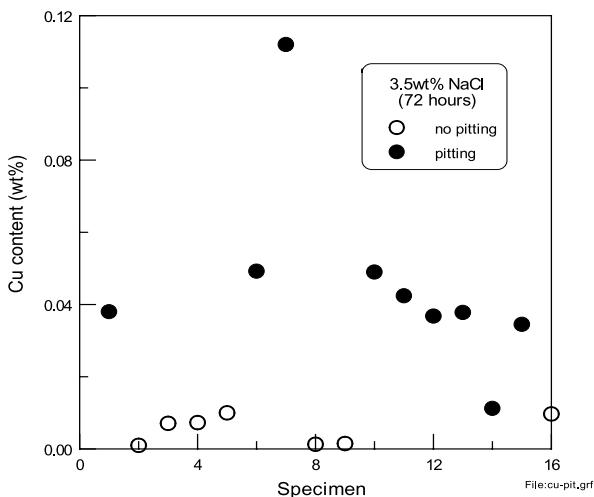


圖 3. 銅含量對鋁合金在3.5wt%NaCl溶液中浸泡72小時之孔蝕發生機率影響

Fig. 3 Effect of copper content on pitting possibility of aluminum alloy immersed in 3.5 wt% NaCl solution for 72 hours

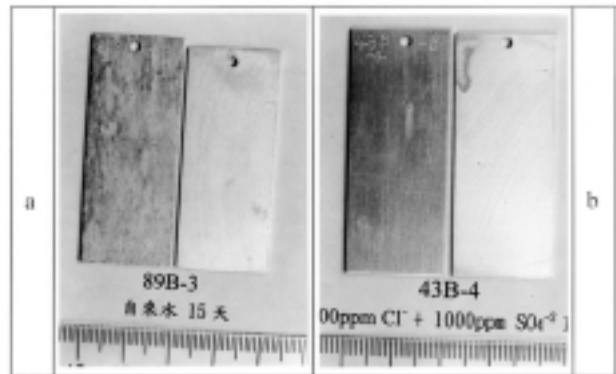
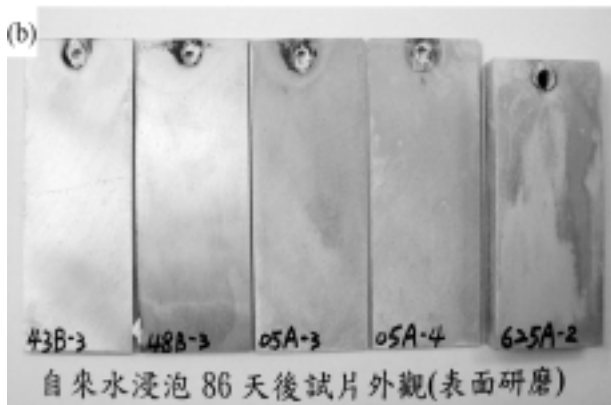
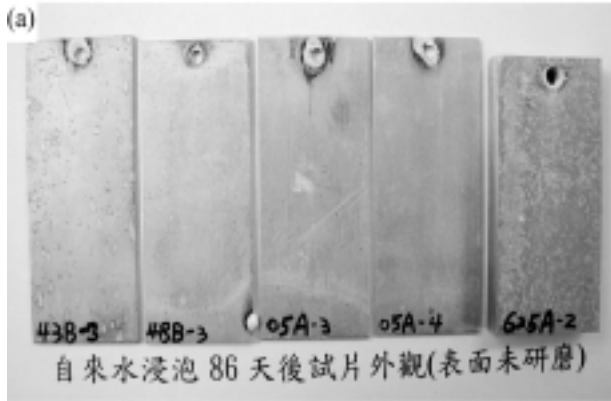


圖 5. 0989B(1050/CC料)及0742B (1235/CC料) 鋁合金原材及經砂紙研磨表面後分別在(a)自來水及(b)100ppm Cl<sup>-</sup>+1000ppm SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>溶液中浸泡15天之表面腐蝕情形

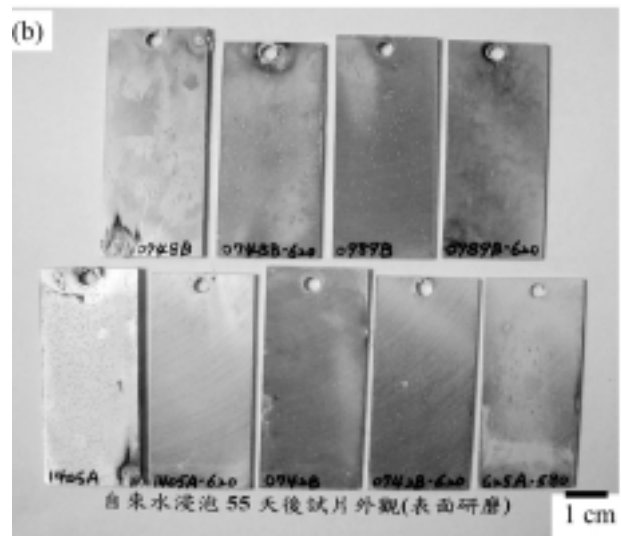
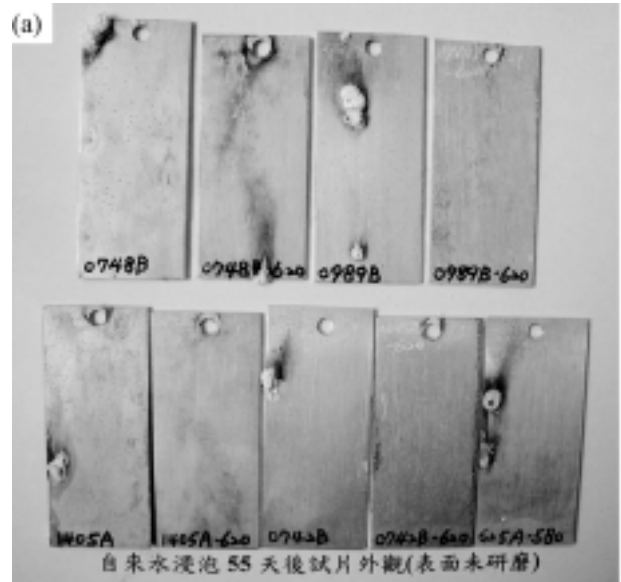
Fig. 5 Surface pitting morphology of aluminum alloys under as-received and as-abraded conditions immersed in (a) tap water and (b) 100ppm Cl<sup>-</sup>+1000ppm SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> solution for 15 days



1 cm

圖 6. 0989B (1050)、0748B(1100)、0742B (1235) 及 1405 A(1100) 經冷軋至 1 mm 鋁片及 0625A(1050) as-cast 分別經自來水浸泡 86 天之表面孔蝕生長情形，(a) 表面未研磨，(b) 表面先研磨

Fig. 6 Surface pitting morphology of aluminum alloys under (a) as-received and (b) as-abraded conditions immersed in tap water for 86 days



1 cm

圖 7. 0989B(1050)、0748B(1100)、0742B(1235)、1405A(1100) 完軋料及 625A 鑄材分別經 580 °C、620 °C 高溫退火後再經自來水浸泡 55 天之表面孔蝕生長情形，(a) 表面未研磨，(b) 表面先研磨

Fig. 7 Surface pitting morphology of aluminum alloys with and without high temperature annealing under (a) as-received and (b) as-abraded conditions immersed in tap water for 55 days

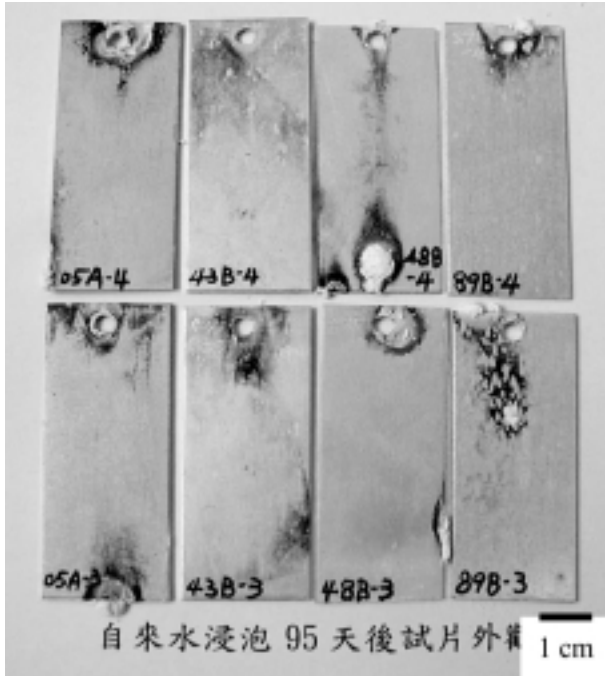
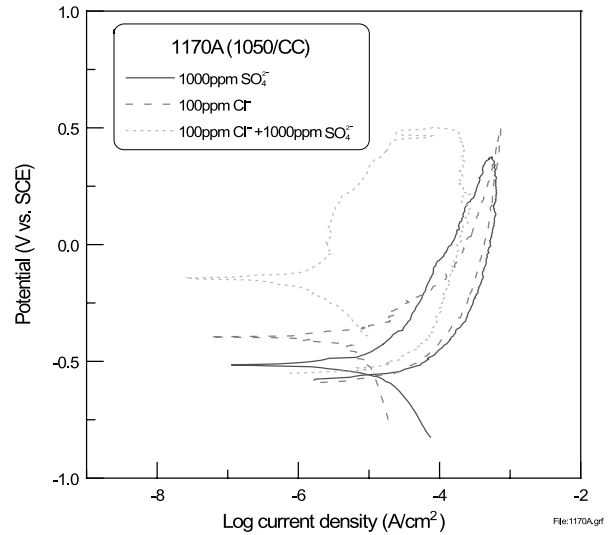
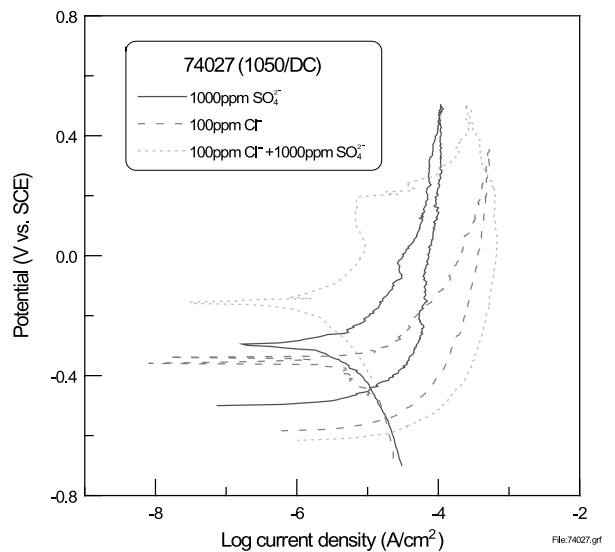


圖 8. 0989B (1050) 、0748B(1100) 、0742B(1235) 及1405A(1100)分別先經預冷軋至4及3mm，並進行530°C中間退火，再精軋至1mm鋁片後經自來水浸泡95天之表面孔蝕生長情形  
Fig. 8 Surface pitting morphology of aluminum alloys after pre-rolling, inter-annealing and finish rolling treatment immersed in tap water for 95 days



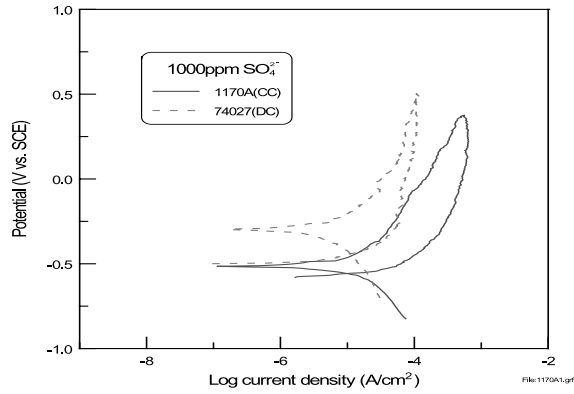
(a)



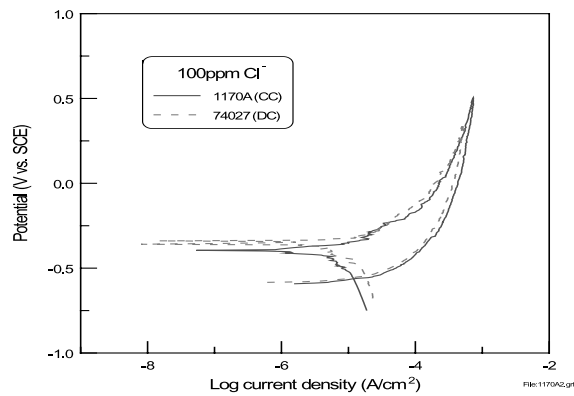
(b)

圖 9. (a) 1170A (1050/CC料) 及(b) 74027 (1050/DC料) 鋁板在三種不同溶液中之電化學動電位極化曲線比較

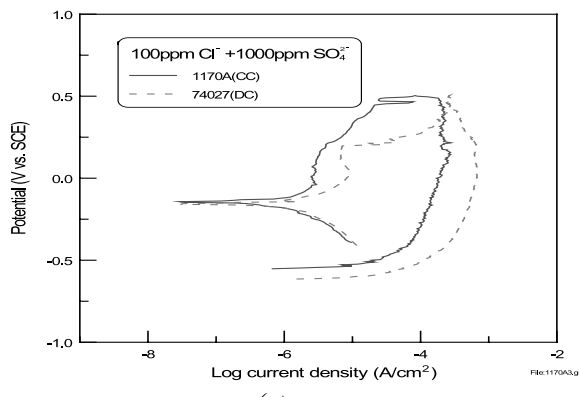
Fig. 9 Potentiodynamic polarization curves of (a) 1170A and (b) 74027 aluminum alloys in 3 different solutions



(a)



(b)



(c)

圖 10. 1170A(1050/CC料)及74027(1050/DC料)鋁板分別在(a)1000ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ 、(b)100ppm  $\text{Cl}^-$ 、(c)100ppm  $\text{Cl}^- + 1000\text{ppm SO}_4^{2-}$  溶液中之電化學動電位極化曲線比較

Fig. 10 Potentiodynamic polarization curves of 1170A and 74027 aluminum alloys in (a)1000ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ , (b)100ppm  $\text{Cl}^-$ , and (c)100ppm  $\text{Cl}^- + 1000\text{ppm SO}_4^{2-}$  solutions

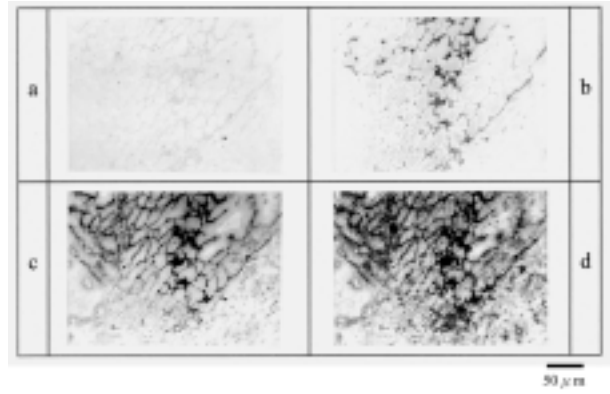
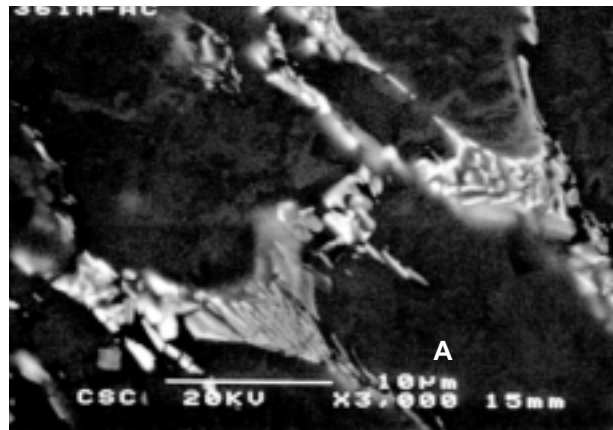


圖 11. 0361A 鋁板(as-cast)下表面經3.5%NaCl浸泡 0、1、6及10小時後之光學金相觀察

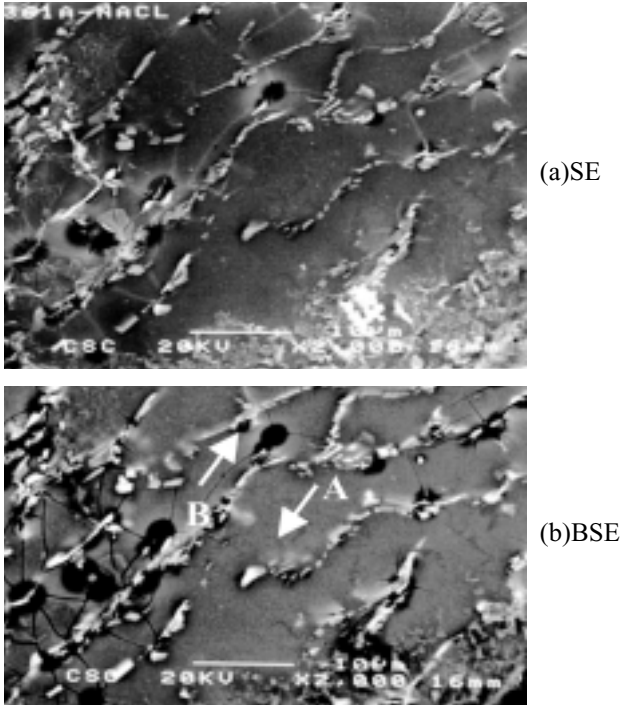
Fig. 11 Optical micrographs of 0361A aluminum alloy (as-cast) immersed in 3.5 wt% NaCl solution for 0, 1, 6, and 10 hours



A:Al-Fe-Cu-Si

圖 12. 0361A 鋁板(as-cast)下表面之SEM影像及EDS分析

Fig. 12 SEM micrograph and EDS analysis of 0361A aluminum alloy (as-cast)



A:Al-O-Fe-Si-Cu-Cl-Ca, B:Al-O-Fe-Si-Cu-Cl

圖 13. 0361A 鋁板(as-cast)下表面之經3.5% NaCl浸泡10小時後之SEM影像及EDS分析

Fig. 13 SEM micrograph and EDS analysis of 0361A aluminum alloy (as-cast) immersed in 3.5 wt% NaCl solution for 10 hours

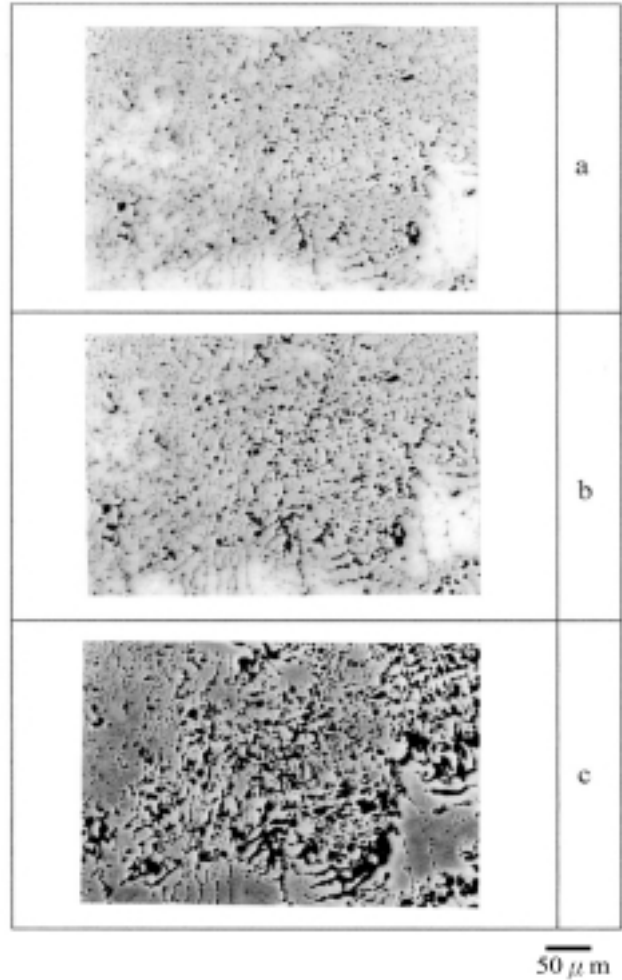
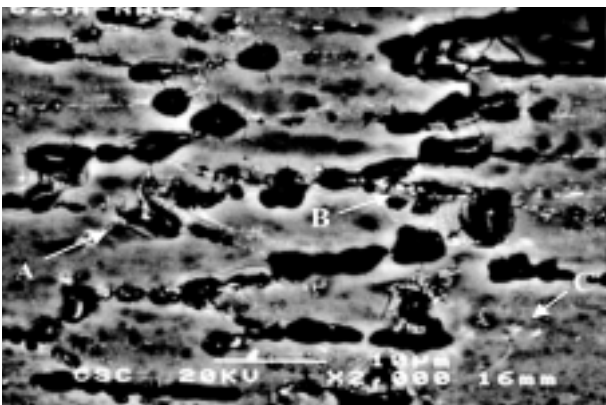


圖 15. 0625A 鋁板(500°C/2小時) 經3.5%NaCl浸泡 24、53及75小時後之光學金相觀察

Fig. 15 Optical micrographs of 0625A aluminum alloy (500°C/2 hours) immersion in 3.5 wt% NaCl solution for 24, 53 and 75 hours



A:Al-O-Si-Fe,B:Al-O-Si-Fe,C:Al-O-Si

圖 14. 0625A 鋁板(as-CR) 經3.5%NaCl 浸泡48小時後之SEM影像及EDS分析

Fig. 14 SEM micrograph and EDS analysis of 0625A aluminum alloy (as-CR) immersed in 3.5 wt% NaCl solution for 48 hours

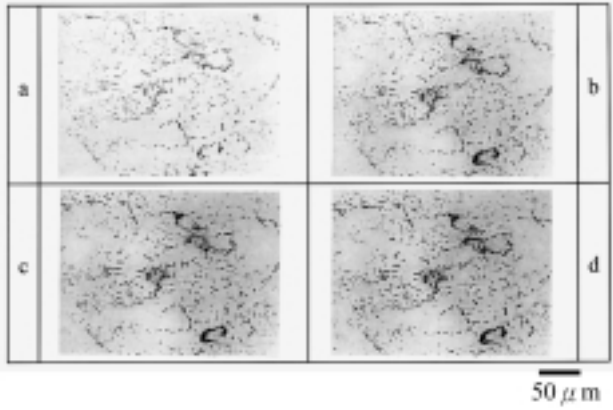


圖 16. 0440B 鋁板(580°C/6小時)下表面經3.5%NaCl 浸泡0、7、24及48小時後之光學金相觀察

Fig. 16 Optical micrographs of 0440B aluminum alloy (580°C/6 hours) immersed in 3.5 wt% NaCl solution for 0, 7, 24 and 48 hours

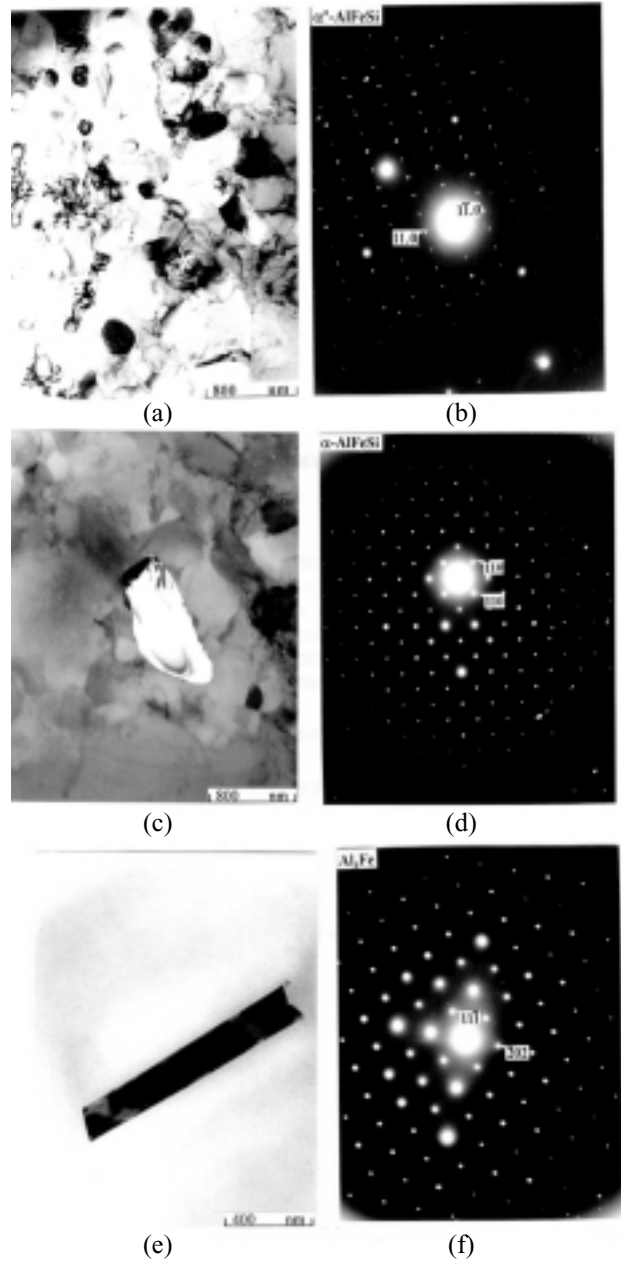


圖17. 鋁合金 (CC料) 的AEM照片及晶出物繞射分析, (a)、(b)450°C/4小時退火, (c)、(d) 545°C/6小時退火, (e)、(f) 580°C/6小時退火

Fig. 17 AEM micrographs and particle diffraction patterns of aluminum alloy (CC process), (a), (b) 450°C/4 hour annealing, (c), (d) 545°C/6 hour annealing, (e), (f) 580°C/6 hour annealing

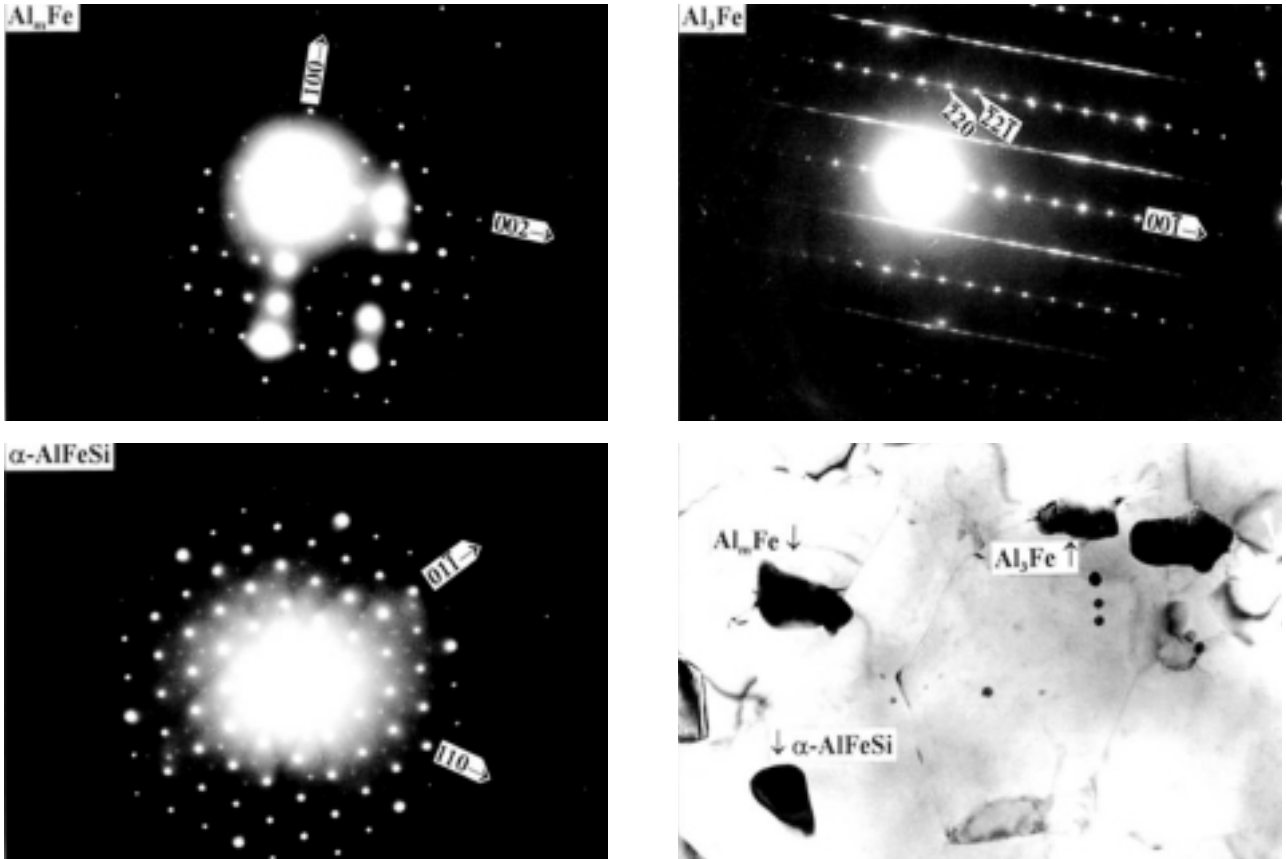


圖18. 鋁合金 (DC料) 的AEM照片及晶出物繞射分析

Fig. 18 AEM micrographs and particle diffraction patterns of aluminum alloy (DC process)

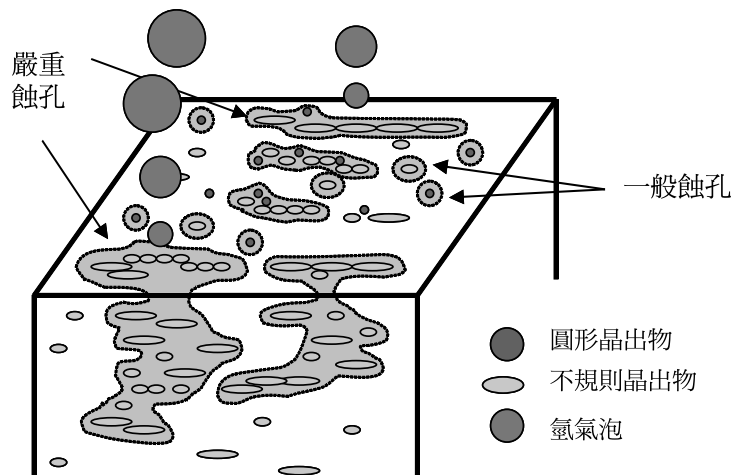


圖19. 晶出物誘發CC料鋁合金孔蝕機構示意圖

Fig. 19 Schematic diagram of particle induced pitting corrosion mechanism of aluminum alloy (CC process)