

AZ31 鎂合金在 3.5wt.% NaCl 水溶液中之應力腐蝕行爲

曹龍泉^{1,*}、莊東漢²

Stress-Corrosion Cracking Behavior of AZ31 Alloy in 3.5 Pct NaCl Solution

L. C. Tsao^{1,*} and T. H. Chuang²

摘 要

本研究是以商業化 AZ31 鎂合金，在 1.33Pa 真空下進行 T4 及退火之熱處理後，在 3.5 wt.% NaCl 溶液中進行慢速拉伸試驗 (SSRT) 以評估 AZ31 鎂合金的應力腐蝕行爲。實驗結果顯示：此材料具有高敏感性的應力腐蝕行爲，其破斷面是屬於穿晶應力腐蝕破裂，並且晶粒劈裂面能明顯地觀察到雙晶變形所造成平行裂縫 (double line)，此雙晶變形與不連續析出 $Mg_{17}Al_{12}$ 相是造成此合金高感應力腐蝕破裂的主要因素。

關鍵詞：AZ31鎂合金；穿晶應力腐蝕破裂；敏感性；慢速拉伸試驗。

ABSTRACT

The stress corrosion cracking behavior of a commercialized AZ31 magnesium alloy after T4 and annealing heat treatments under a vacuum of 1.33 Pa has been evaluated via slow strain rate tensile tests (SSRT) in an aqueous 3.5 wt.% NaCl solution. The experimental results show that this material displays a high sensitivity to stress corrosion cracking. The fractured surface appears in a transgranular mode. Double-line cracking resulted from twinning can be readily spotted on the cleavage plane. The presence of such deformation twins accompanied by the discontinuous precipitates of $Mg_{17}Al_{12}$ is the main reason for the stress corrosion cracking susceptibility of this alloy.

Keywords: AZ31 Mg alloy; TGSCC; susceptibility; SSRT

1 台灣師範大學工教系

The Department of Industrial Education, National Normal University.

2 台灣大學材料系

The Department of Materials Science and Engineering, National Taiwan University.

* 連絡作者 (TEL:02-2917-2165)

一、前言

鎂合金擁有許多的優點如高的比強度、耐衝擊、良好的阻尼、優異的尺寸穩定性、低的慣性及所有結構合金最輕等優點，近年來被廣泛的使用於電子、汽車及航空工業^[1]。其中代表性的商業化鎂合金為 Mg-Al-Zn (AZ) 系統如有 AZ31、AZ61、AZ91。Mg-Al 二元相圖中含有 HCP 結構 α -phase 和 bcc 結構析出強化相 $Mg_{17}Al_{12}$ (β -phase)^[2]。然而，HCP 結構的鎂合金變形滑移系統只有唯一的 (0001)[11 $\bar{2}$ 0]，因而限制鎂合金在室溫加工成型性。若於冷加工時，發生於 {10 $\bar{1}$ 2} 之雙晶成為另一個重要變形方式，並且能快速的析出不連續析出相於此位置^[3]。

由於鎂具有極活潑的化學性質，容易造成腐蝕現象，因而限制鎂合金應用。若鎂合金同時處於受力與腐蝕環境下，將造成應力與環境相互影響而產生應力腐蝕破裂 (SCC)。根據鎂合金應力腐蝕文獻報導^[4-9]，提到相關破裂模式是屬於穿晶應力腐蝕破裂 (TGSCC)，其中 Chakapani 等人^[10]提到此破裂的起因於氫脆。關於 AZ31 鎂合金的研究，主要是針對微結構、超塑性成形性、機械性質及腐蝕行為的研究^[11-12]，至於應力腐蝕行為研究，至今並無相關文獻。因此，本研究利用熱處理獲得不同組織結構，在慢速應變拉伸試驗 (SSRT) 下來評估 AZ31 鎂合金的應力腐蝕破裂之敏感性，其拉伸破斷面利用電子掃描式顯微鏡 (SEM) 觀察破裂機構。

二、實驗方法

本研究是利用商業化的 AZ31 鎂合金，其板材厚度為 2.6mm。經 ICP-AES 化學分析成份 (wt.%) 為 Mg-2.95Al-0.90Zn-0.39Mn-0.003Cu-0.002Ni-0.71Si。為了防止氧化及燃燒現象，所有熱處理均在 1.33Pa 真空中進行。T4 處理試片是原材在 390°C

持溫 12 h (SI Unit) 固溶處理後，直接淬火進入冷水。退火處理試片是原材在 345°C 持溫 2h (SI Unit) 後，再爐內退火。隨後進行金相組織、微硬度及應力腐蝕試驗。根據 ASTM E8M-92 矩型拉伸試片的有效長度為 25mm 和 6mm 寬度。其拉伸試驗方向平行滾軋方向，所有試片表面利用 #1000 水砂紙研磨，丙酮超音波清洗及去離水沖洗。根據 ASTM G129-96 之應變率 $4 \times 10^{-6} s^{-1}$ 情形下進行 SSRT 試驗，其腐蝕環境為空氣及浸滲於 3.5 wt.% NaCl 溶液。延伸率量測是依據 ASTM B557M 規範，將破斷試片小心地被接合量測有效範圍內之延伸率。金相腐蝕溶液配方為醋酸 (5ml)、苦味酸 (5g)、乙醇 (100ml) 與水 (10ml)，腐蝕時間約為 4 秒。

三、結果與討論

圖 1 為利用光學顯微鏡觀察之 AZ31 鎂合金及真空熱處理試片的顯微組織結構，結果顯示原材試片金相顯微組織內含有高密度的不連續析出 $Mg_{17}Al_{12}$ 相 (β -phase)，所測得層狀空間距離約為 1.4 μm ，意味著原材是經過熱處理材料。當試片經 T4 或是退火處理後，不連續析出相幾乎完全消失。原材、T4 處理及退火處理試片的平均晶粒大小分別 22.0 μm 、73.2 μm 及 81.6 μm ，微硬度分別為 54.5Hv、52.2Hv 及 54.3Hv，以上結果顯示，熱處理方式能明顯地影響晶粒大小，但對硬度影響似乎較小。

所有試片在空氣與 3.5 wt.% NaCl 溶液中 SSRT 測試之應力-應變曲線，如圖 2 及圖 3 所示，由圖 2 與圖 3 所獲得極限強度 (UTS)、0.2% 偏移降伏強度 (0.2 YS) 及延伸率 (E%) 分別列於表 1 及 2。從表 1 結果顯示原材具有最佳的機械性質，因原材顯微組織內晶粒細小與不連續析出強化相的貢獻。另外，這些試片的應力腐蝕敏感性，是根據 D. Nguyen^[13] 所提出延伸率損失量 (E_{Loss}) 的方程式來評估：

$$E_{Loss} = [1 - (E_{SCC} / E_{SSRT})] \times 100 (\%) \quad [2]$$

其 E_{SSRT} 與 E_{SCC} 分別是在空氣及 3.5 wt. % NaCl 溶液利用 SSRT 所量測的延伸量。從表 2 中，原材、T4 試片及退火試片的延伸損失率為 78%、73% 及 75%，這結果明顯地指出 AZ31 鎂合金具有高敏感的應力腐蝕破裂行為，其中原材試片的敏感性最高。與圖 1 比較分析，顯示出原材組織結構含有晶粒細小及不連續析出 $Mg_{17}Al_{12}$ 相，根據 Makar 等人^[14] 研究 AZ61 鎂合金的腐蝕行為，提到晶粒越細小能降低腐蝕現象。另外，介金屬之不連續析出 $Mg_{17}Al_{12}$ 相較於 AZ31 鎂合金具有較低活性。並且鎂合金 (hcp) 在發生大變形時容易以雙晶變形方式，且促進 $Mg_{17}Al_{12}\{10\bar{1}2\}$ 處析出。由此可見不連續析出 $Mg_{17}Al_{12}$ 相是提高 AZ31 鎂合金的 SCC 敏感性的因素之一。

圖 4 為利用 SEM 觀察 AZ31 鎂合金在空氣及 $4 \times 10^{-6} s^{-1}$ 應變率中 SSRT 測試之破斷面。原材試片的破斷表面是由準劈裂面與 dimple 共同組成，當中亦夾雜少許的沿晶撕裂小孔洞。T4 試片破斷面顯示是由大部分準劈裂面及沿晶撕裂大碟型孔洞。退火試片破斷面顯示出明顯地準劈裂面夾雜特定方位滑移現象、晶界處有撕裂形成小碟型孔洞。Lü 等人^[15] 提到準劈裂模式是晶粒受到巨大應力造成晶粒發生雙晶變形並且造成局部撕裂，隨著局部成長至最後形成孔洞現象。由劈裂表面滑移線可推測，從受力至破斷過程中試片受到大量雙晶變形，促使 AZ31 鎂合金具有良好的延伸率。由以上實驗結果顯示，熱處理和晶粒大小是最直接影響成雙晶變形及破裂模式。

圖 5 為 AZ31 鎂合金在 3.5 wt.% NaCl 溶液中經 SSRT 測試後之 SEM 分析破斷面，其結果顯示所有試片的均為穿晶應力腐蝕破裂 (TGSCC)，原材試片破斷面顯示出不規則條紋夾雜一些 dimple，其原因是原材試片具有高密度及不同方位之不連續析出相，在腐蝕環境與應力共同作用下，成為誘發破裂起源處。另外，從 T4 試片及退火試片的破斷面分析，其晶粒內之劈裂面可明顯地觀察到雙晶變形

所造成平行裂縫 (double line)，此破裂模式在許多研究純鎂和鎂-鋁合金的 SCC 特有現象^[4-9]。此結果顯示，雙晶變形是造成 AZ31 鎂合金具有高敏感的應力腐蝕破裂主要因素之一。另外，T4 試片的平行裂縫空間距離寬度較大且規則性，而退火試片隱約地可觀察到晶界處有 dimple 形成，暗示著退火處理所造成晶界析出 $Mg_{17}Al_{12}$ 能阻礙穿晶應力腐蝕破裂進而成為沿晶應力腐蝕破裂。

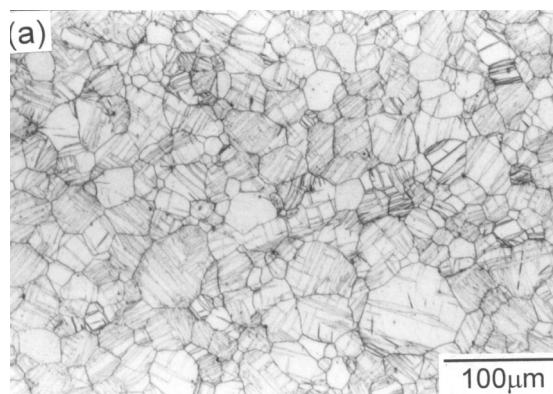
四、結論

1. AZ31 鎂合金的熱處理能明顯地改變的晶粒大小，但對硬度影響似乎較小。
2. 造成 AZ31 鎂合金具有高敏感的應力腐蝕行為，除了鎂合金具有高活性的化學性質外，另有兩因素，其一 是雙晶變形造成高敏感性的應力腐蝕破裂。其二是 不連續析出 $Mg_{17}Al_{12}$ 相將提高此合金應力腐蝕破裂的敏感性。
3. 在慢速拉伸試驗下，在空氣環境中 AZ31 試片之破斷面型態明顯地受到熱處理影響形成不同破裂模式。在 3.5 wt.% NaCl 溶液中所有 AZ31 試片之破斷面型態均為穿晶應力腐蝕破裂 (TGSCC)，並且晶粒劈裂面明顯地觀察到雙晶變形所造成平行裂縫 (double line)。

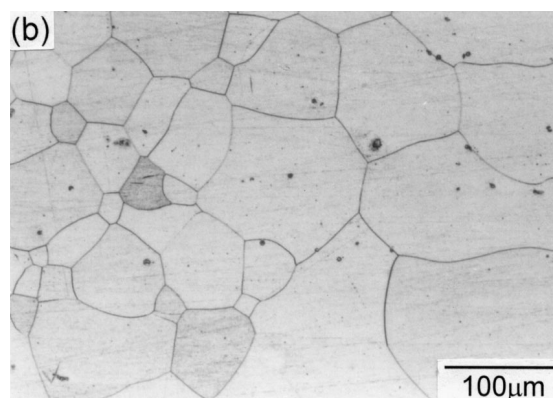
參考文獻

1. B. L. Mordike and T. Ebert, Mater. Sci. Eng., A302 (2001) 37.
2. A. A. Nayeb-Hashemi and J. B. Clark, Ed., Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys, ASM International, 1988.
3. J. B. Clark, Acta Metall. 16 (1968) 141.
4. D. G. Chakrahi and E. N. Pugh, Metall. Trans. A, 6A (1975) 1155.

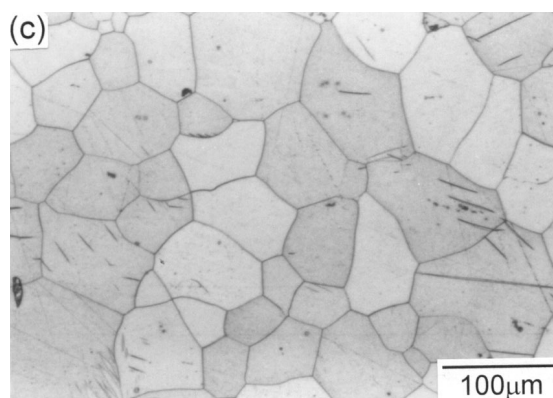
5. E. I. Meletis and R. F. Hochan, *Corr. Sci.* 40 (1984) 39.
6. W. R. Wearmouth, G. P. DeAn, and R. N. ParKing, *Corrosion-Nace*, 29, 6 (1973) 251.
7. D. G. Chakrapani and E. N. Pugh, *Corrosion-Nace*, 31, 7 (1975) 247.
8. G. Oryall and D. Tromans, *Corrosion-Nace*, 27, 8 (1971) 334.
9. G. L. Makar, J. Kruger and K. Sieradzki, *Corr. Sci.* 34, 8 (1993) 1311.
10. D. G. Chakrapani and E. N. Pugh, *Metall. Trans. A*, 7A (1976) 173.
11. L. C. Tsao, C. F. Wu, and T. H. Chuang *Z. Metallkd.* 92 (2001) 572.
12. A. Mwembela, E. B. Konopleva, and H J. McQueen, *Scripta Mater.* 37, 11 (1997) 1789.
13. D. Nguyen, A. W. Thompson, and I. M. Bernstein, *Acta Metall.*, 35 (1987) 2417.
14. G. L. Maker and J. Kruger, *J. Electrochem. Soc.* 137, 2 (1990) 414.
15. Y. Lu, Q. Wang, X. Zeng, W. Ding, C. Zhai, and Y. Zhu, *Mater. Sci. Eng. A278* (2000) 66.



(a)



(b)



(c)

圖1. AZ31鎂合金顯微組織結構：(a) 原材，(b)退火處理，(c) T4處理。

Fig. 1. Metallography of the AZ31 specimens: (a) as-received, (b) after annealing treatment, (c) after T4 treatment.

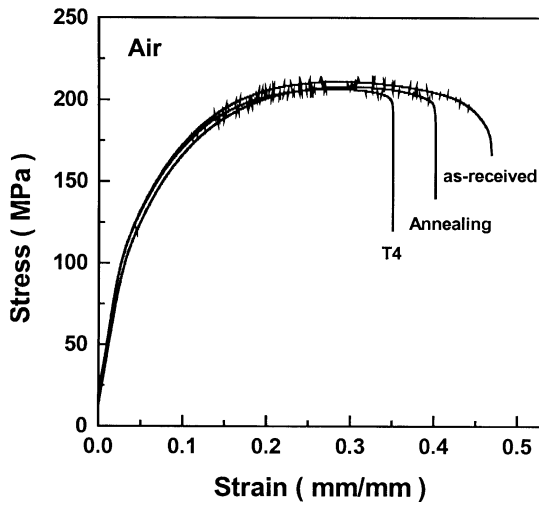


圖2. 不同AZ31鎂合金試片 ($\dot{\epsilon} = 4 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$) 在空中進行慢速拉伸試驗的結果。

Fig. 2. Slow strain rate tests in air for the various AZ31 specimens ($\dot{\epsilon} = 4 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$).

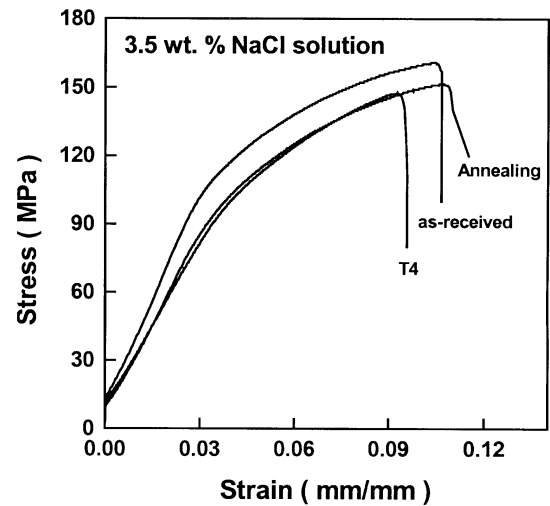


圖3. 不同AZ31鎂合金試片 ($\dot{\epsilon} = 4 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$) 在 3.5 wt.% NaCl 水溶液中進行慢速拉伸試驗的結果。

Fig. 3. Slow strain rate tests in 3.5 wt.% NaCl solution for the various AZ31 specimens ($\dot{\epsilon} = 4 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$).

Specimen	UTS _{SSRT} (MPa)	0.2 YS _{SSRT} (MPa)	E _{SSRT} (Pct)
As - received	211	119	46.9
T4	206	119	35.0
Annealed	208	105	40.2

表1. 不同AZ31鎂合金試片 ($\dot{\epsilon} = 4 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$) 在空中進行慢速拉伸試驗所獲得數據的結果。

Table 1. Data from the slow strain rate tests in Air ($\dot{\epsilon} = 4 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$) for various AZ31 specimens.

Specimen	UTS _{SCC} (MPa)	0.2 YS _{SCC} (MPa)	E _{SCC} (Pct)	E _{Loss} (Pct)
As - received	160.5	118.5	10.5	78
T4	147.5	109.5	9.3	73
Annealed	158.9	109.3	9.7	75

表2. 不同AZ31鎂合金試片 ($\dot{\epsilon} = 4 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$) 在 3.5 wt.% NaCl 水溶液中進行慢速拉伸試驗所獲得數據的結果。

Table 2. Data from the slow strain rate tests in 3.5 wt.% NaCl solution ($\dot{\epsilon} = 4 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$) and the elongation percentage loss for the various AZ31 specimens.

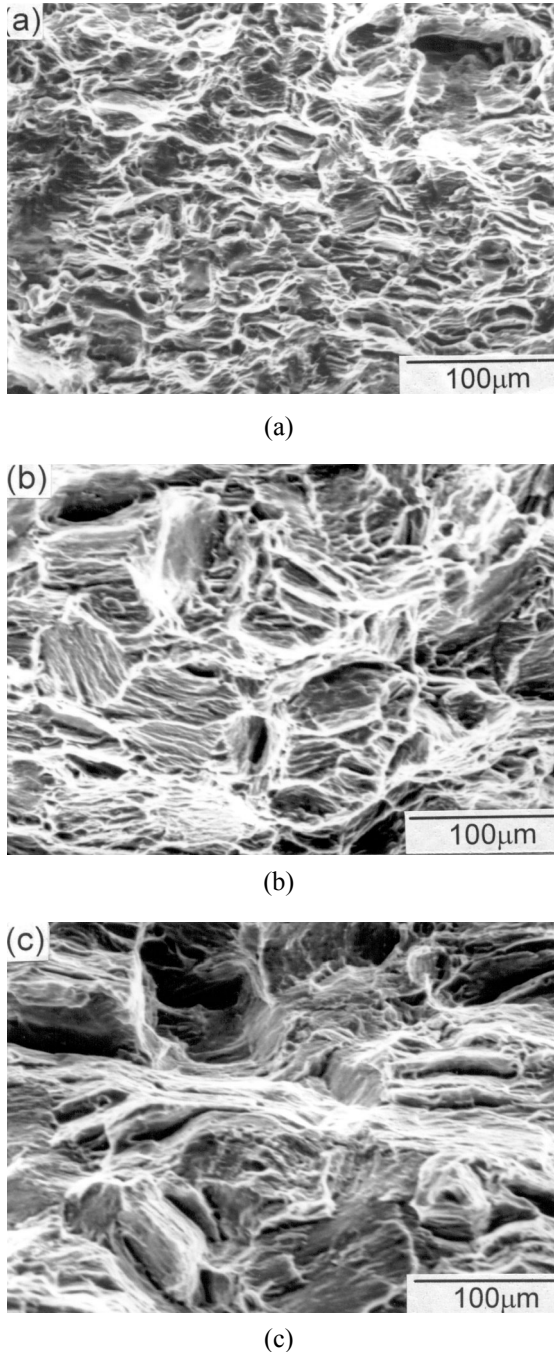


圖4. 不同AZ31鎂合金試片在空中進行慢速拉伸試驗之 ($4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) 之破斷面：(a) 原材，(b) 退火處理，(c) T4 處理。

Fig. 4. Fractographs of various AZ31 specimens after slow strain rate tests ($4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) in air: (a) as-received, (b) after annealing treatment, (c) T4 treatment.

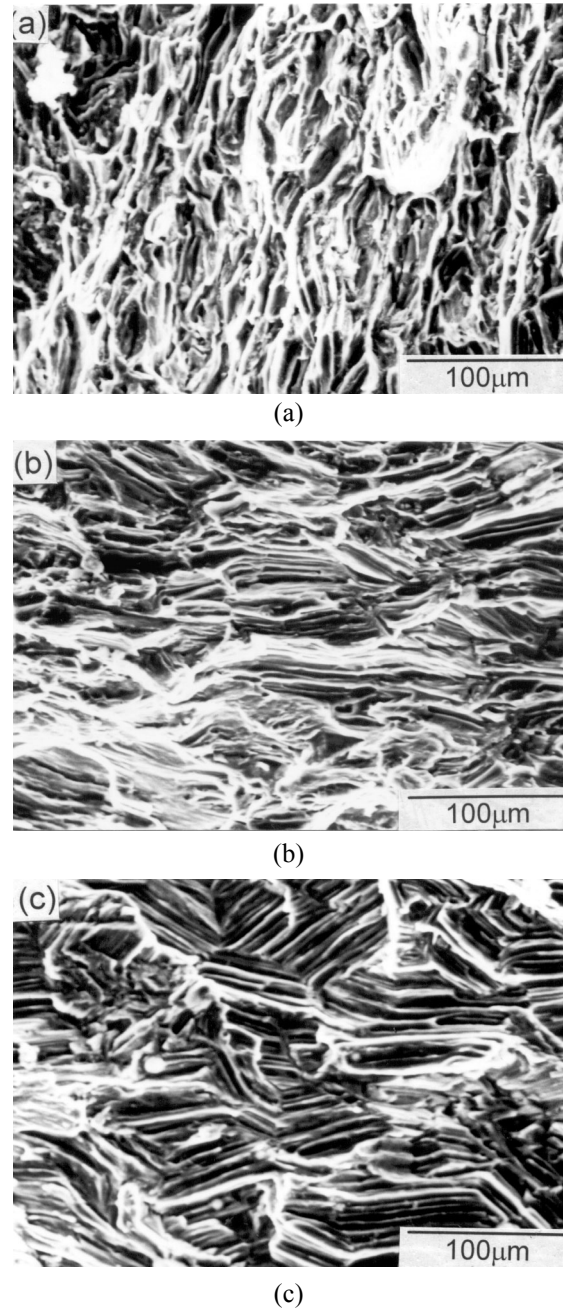


圖5. 不同 AZ31 鎂合金試片在 3.5 wt.% NaCl 水溶液中進行慢速拉伸試驗之 ($4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) 之破斷面：(a) 原材，(b) 退火處理，(c) T4 處理。

Fig. 5. Fractographs of various AZ31 specimens after slow strain rate tests ($4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) in 3.5 wt.% NaCl solution: (a) as-received, (b) after annealing, (c) T4 treatment.