

明新科技大學 校內專題研究計畫成果報告

鐵、鈹含量以及固溶處理對 A319.0 鑄鋁合金腐蝕特性之影響
Effects of Fe, Be content and solution treatment on the corrosion characteristics of A319.0 casting aluminum alloys.

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：MUST-97 ME-007

執行期間：97 年 3 月 1 日至 97 年 9 月 30 日

計畫主持人：王派祥

共同主持人：溫炯亮

計畫參與人員：

處理方式：除涉及專利或其他智慧財產權外得立即公開，
為必要時本校得展開發表時限。

- 可立即對外提供參考
(請打√) 一年後可對外提供參考
兩年後可對外提供參考

執行單位：機械系

中 華 民 國 97 年 10 月 30 日

摘要

本研究在探討鐵、微量鈹以及固溶處理溫度對 A319.0 鑄鋁合金腐蝕特性的影響，經由微結構觀察、腐蝕電流與 Tafel 斜率之量測、CV 量測等結果可以得知：A319.0 鑄鋁合金中鐵含量較高時其腐蝕電流也較高，富鐵相數量的增加會使材料的抗腐蝕能力降低。A319.0 鑄鋁合金腐蝕電流隨固溶處理溫度之升高而降低。然而，固溶溫度達 530°C 時，在枝晶間或晶界處發生熔化的現象，此熔化區域在淬火時形成複雜的組織，反而使腐蝕電流之升高。A319.0 鋁合金最佳耐腐蝕與機械性質之固溶處理溫度為：低鐵(0.17 wt%)不含鈹合金為 510°C；而高鐵(1.0 wt%)不含鈹與含鈹合金則為 520°C。

關鍵字：A319.0 鑄鋁合金、固溶處理、腐蝕電流、Tafel 量測。

Abstract

The influences of Fe, trace Be and solution heat treatment temperature on the corrosion characteristics of the A319.0 aluminum casting alloys are investigated. The experimental results of microstructure observations, corrosion current and Tafel tests, and CV tests indicate that the corrosion current of the A319.0 aluminum casting alloy increases with the Fe content. The anti-corrosion potential of the A319.0 aluminum casting alloy is decreased with higher amount of iron-bearing phases. The corrosion currents of the A319.0 aluminum casting alloys decrease with the increasing solution treatment temperatures. However, raising the solution temperature to 530°C will induce the melting phenomena on the dendrite and grain boundary, consequently resulting with non-structural microstructures on quenching which increases the corrosion currents. The optimizing solution treatment temperatures for anti-corrosion and mechanical properties of the A319.0 aluminum alloys are 510°C and 520°C for the Be-free alloy with low iron content (0.17 wt%) and for the Be-free and Be-containing alloys with high iron content (1.0 wt%), respectively.

Keywords: A319.0 Aluminum alloy, solution heat treatment, corrosion current, Tafel test.

總目錄

	頁數
中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
目錄.....	III
圖目錄.....	V
表目錄.....	VI
一、前言.....	1
二、理論基礎.....	3
2.1 鋁合金之腐蝕性質.....	3
2.2 電化學反應.....	5
2.3 極化現象.....	6
2.4 參考電極.....	9
2.5 腐蝕電位和腐蝕電流.....	11
2.6 極化和腐蝕控制.....	12
2.7 腐蝕電流測量.....	13
2.8 電動勢和伽凡尼系列.....	16
2.9 電化學效應.....	16
三、實驗方法與步驟.....	18
3.1 合金配製與鑄造.....	18
3.2 熱處理.....	19
3.3 電化學試片製作.....	19
3.4 腐蝕液調配.....	20
3.5 腐蝕電流與 Tafel 斜率之量測.....	20

3.6 循環動態與電位極化量測.....	20
3.7 金相觀察.....	21
四、結果與討論.....	26
4.1 微結構分析.....	26
4.2 腐蝕電流與 Tafel 斜率之量測.....	31
4.3 循環動態電位極化之量測.....	36
4.4 腐蝕表面之觀察.....	39
五、結 論.....	40
六、參考文獻.....	41

圖目錄

	頁數
圖 2-1 電位與時間所代表的腐蝕形式.....	4
圖 2-2 Electrochemical Cell.....	6
圖 2-3 標準氫參考電極.....	10
圖 2-4 甘汞參考電極.....	10
圖 2-5 鋅在鹽酸中腐蝕的電極動力(電位)曲線示意圖.....	12
圖 2-6 鋅的平衡電位示意圖.....	13
圖 2-7 電化反應極化測量示意圖.....	15
圖 2-8 典型電化學反應裝置.....	15
圖 2-9 典型的鈍化陽極曲線.....	17
圖 3-1 實驗流程圖.....	22
圖 3-2 鑄造流程圖.....	23
圖 3-3 試片測試實際接線圖.....	24
圖 3-4 腐蝕電流與循環動態極化曲線測量模式示意圖.....	24
圖 4-1 低鐵不含鉍 A 合金在不同固溶溫度之 OM 照片.....	28
圖 4-2 高鐵不含鉍之 B 合金在不同固溶溫度之 OM 照片.....	29
圖 4-3 高鐵含鉍之 C 合金在不同固溶溫度之 OM 照片.....	30
圖 4-4 低鐵不含鉍 A 合金腐蝕電流與 Tafel 斜率之量測結果.....	33
圖 4-5 高鐵不含鉍 B 合金腐蝕電流與 Tafel 斜率之量測結果.....	34
圖 4-6 高鐵含鉍 C 合金腐蝕電流與 Tafel 斜率之量測結果.....	35
圖 4-7 低鐵不含鉍 A 合金環動態電位極化之量測結果.....	36
圖 4-8 高鐵不含鉍 B 合金環動態電位極化之量測結果.....	37
圖 4-9 高鐵含鉍 C 合金環動態電位極化之量測結果.....	38

表目錄

	頁數
表 1-1 常用鑄造鋁合金之成份表.....	2
表 3-1 A319.0 鑄件之成份分析表.....	25
表 4-1 Tafel 電壓電流數據結果表.....	32
表 4-2 A319.0 合金電化學量測後之試片腐蝕面 OM 結果表.....	39

一、前言：

319(Al-Si-Cu-Mg)鑄鋁合金(表1-1)為一可熱處理型合金^[1]，具有良好的可鑄性、熔接性、氣密性、導熱性及強度。此合金已廣泛應用於汽車工業上：如內燃機、柴油引擎之曲柄軸箱、燃油箱、盛油盤、後軸殼、水冷氣缸頭等引擎零件，或者引擎本體^[2]。

台灣屬海島型氣候國家，腐蝕問題格外嚴重。為加強耐蝕性可由環境的阻隔、成分的控制、製程技術以及熱處理等來改善。然而，國內外學者對於319鑄鋁合金之研究較少^[2-10]，而且主要集中在機械性質方面。Y. Shimizu等人探討非平衡熱處理對AC2B鑄鋁合金衝擊強度之影響^[4-5]。L.A. Narayanan等人在319鑄鋁合金中添加Mn並結合非平衡熱處理^[6]，來探討富鐵相之溶解行為及其對機械性質的影響。J. Gauthier等人研究不同固溶溫度與持溫時間對機械性質之影響^[7-8]。Samuel等人則探討不同固溶溫度與持溫時間對富銅相溶解行為之影響^[9]。而國內則除了319合金中加入微量鉍元素並結合高溫固溶處理^[2-3]，其延性、品質指標因而獲得很大的改善。但是，國內外學者對於319型鑄鋁合金腐蝕特性方面之研究則闕如，鑑於319合金之實用性，所以本研究擬藉由探測平衡電位及電位極化量測來探討鐵、鉍與固溶處理對A319.0鑄鋁合金腐蝕特性之影響。

表 1-1 常用鑄造鋁合金之成份表(wt.%)^[1].

AA No.	Pro-duc ts ^(a)	Chemical Composition					
		Si	Fe	Cu	Mg	Zn	Other
201.0	S	<0.10	<0.15	4.6	0.35	-	0.7Ag, 0.35Mn
A206.0	S, P	<0.05	<0.10	4.6	0.25	-	0.35Mn
319.0	S, P	5.5~6.5	<1.0	3.0~4.0	<0.10	<1.0	-
356.0	S, P	7.0	<0.6	<0.25	0.35	<0.35	-
A356.0	S, P	7.0	<0.2	<0.2	0.35	<0.10	-
357.0	S, P	7.0	<0.15	<0.05	0.55	<0.05	-
A357.0	S, P	7.0	<0.2	<0.2	0.55	<0.10	0.05Be
380.0	D	8.5	<2.0	3.5	<0.10	<3.0	-
390.0	D	17.0	<1.3	4.5	0.55	<0.10	<0.1Mn
413.0	D	12.0	<2.0	<1.0	<0.1	-	-

(a) S: Sand casting; P: Permanent mold casting; D: Die-casting.

二、理論基礎：

2.1 鋁合金之腐蝕性質

鋁的化學活性很強，容易在表面形成一層緻密的氧化鋁，具有保護作用，所以會用電化學方式控制，在表面形成適當厚度的氧化鋁來防止繼續腐蝕。

一般而言，鋁在中性與弱酸水溶液中有良好的耐蝕性，但在鹼性水溶液中，鋁很容易與OH⁻離子形成錯離子，並依下式形成AlO₂⁻離子，此反應在室溫即可快速進行，而若鐵欲進行相似反應過程NaFeO₂與Na₂FeO₂，則必須在濃鹼與高溫的環境中。

鋁合金腐蝕除了受到水溶液 pH 值影響外，孔蝕也是另一個重要的因素，在含有鹵素離子的環境中，尤其是氯離子，能穿透鋁氧化層或與氧化層反應造成嚴重腐蝕。在 NaCl 水溶液中，鋁合金存有一孔蝕電位，當外加電位到達孔蝕電位時，腐蝕速率會急劇升高，而當氯離子濃度增加時，孔蝕電位會形成陰極，因此材料腐蝕傾向會變得較為活性。

伽凡尼腐蝕的產生是由於兩種或兩種以上不同的導電材料結合在一起時，產生一個電位差，而這電位差的存在，造成了電化學反應的驅動力，加速材料的腐蝕。兩種相距較遠的材料耦合時，鈍性者形成陰極，而另一極為陽極，於是產生了腐蝕現象。若選擇相距較近的材料，則形

成的電位差較小，腐蝕的情形也較不嚴重。腐蝕速率不單是與陰極、陽極金屬所具之活性有關，也與在較鈍性金屬表面上所進行的還原反應速率有關。而且其數值也會隨浸泡時間、海水溶氧量、含鹽量等而改變。例如：銅管和鋼管相接，必然引起鋼管的加速腐蝕。

纖維腐蝕是一種特例，它只發生在金屬表面，不會滲入內部因此主要的破壞為影響外觀，令一特徵為腐蝕的蔓延只直線前進，愈到障礙時及反射前進。

腐蝕電位在短時間內朝貴性電位的方向上升至一穩定電位值如圖2.1，乃意謂此材料產生鈍態膜或氧化膜，具有良好的保護性，不易產生腐蝕作用。反之如果曲線呈不規則波動狀則鈍化膜不具有安定性，極有可能造成孔蝕，也就是縱向腐蝕。

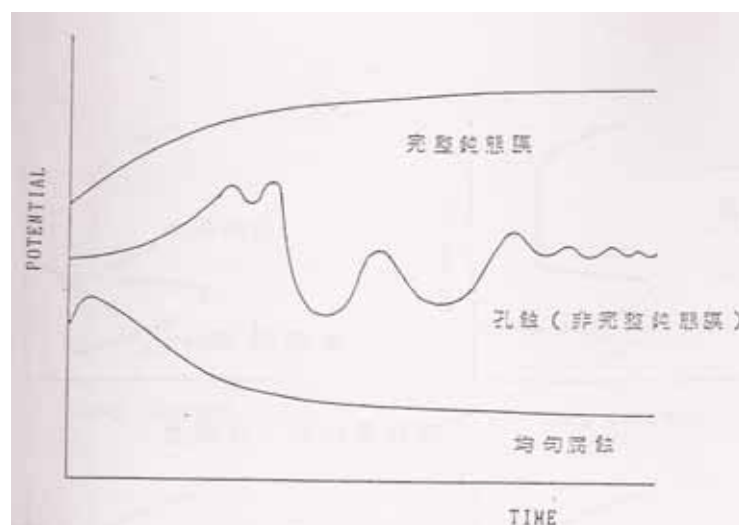


圖2.1 電位與時間所代表的腐蝕形式

2.2 電化學反應

由於電流通過而發生的化學反應，及稱之為電化學反應。一個電化學反應發生時，他必須有陽極(anode)、陰極(cathode)、電解液(electrolyte)和電子通路或負載(load)，如此才能產生一個完整的電路。在一個電化學反應中，電極板上進行著電荷轉移的現象，陽極板上發生氧化反應或稱陽極反應，放出電子，對金屬而言，他被氧化成離子而游離出來或成為金屬化合物，即所謂的腐蝕行為；對電池而言，他是電流流入的接收點，是一個負極。而陰極板上發生還原反應，或稱陰極反應，吸收電子，電解液中某一成分被氧化還原；對電池而言，電流由陰極流出，它是一個正極。電解液在反應槽內提供離子使電流通，反應槽外則是由負載以電子提供電流的流通，完成電路的流通，圖 2.2 為一個電化學反應槽(electrochemical cell)的示意圖。電化學反應的驅動力(driving force)是兩極之間存在的電位差，這個電位差可以是由於電極反應自由能變化不同，自然存在的電動勢差，譬如電池即是；它也可以由電源供應器提供，譬如電鍍槽與電解槽均是。

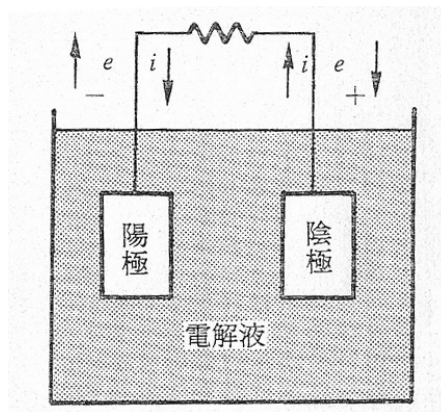


圖 2.2 Electrochemical Cell ^[11]

2.3 極化現象

進行中的運動或反應必然會有一種阻力，如同機械運動的摩擦和電流線路上的電阻，電化學反應的阻力則以極化現象(polarization)存在。極化現象可分為活性極化(activation polarization)及濃度極化(concentration polarization)兩種，它們同時而且獨立的發生於電化學反應過程。電化學反應時，電極和電解液界面

進行著電荷的轉移。電荷轉移後，電極上的化合物即被氧化或還原。活性極化就是電荷轉移時的阻力，如同化學反應需要克服活化能(activation energy)一樣。濃度極化則為電極表面的離子濃度，因電化學反應而改變，形成一個濃度階梯，這種濃度的階梯形成了電位的差異，即為濃差電池。根據理察特利爾原理(principle of Le Chatelier)，在一個物理或化學系統，任何改變平衡的因素，均會存在一阻力以降低此改變平衡的因素。

因此電位差的方向必然是朝著阻止濃度差的形成而存在，也就是電化學反應進行的阻力。因為兩種極化現象是獨立而且同時存在，也就是電化學反應進行的阻力。因為兩種極化現象是獨立而且同時存在，故全部極化作用的阻力為兩者之和。極化作用的大小和通過的電流有關，電流越大極化越嚴重，但並非以直線關係存在。其大小通常以電壓表示，也就是兩極之間實際電壓和平衡電壓之差。

以下是極化原理(Polarization)的解釋：

電化學反應可以利用日常使用的乾電池說明，未通電時，電極是處於平衡狀態，量得電壓 1.5V，而電路接通時，電壓即降至開路電壓或平衡電壓，這種現象即稱之為電化學反應的極化，事實上是一種電化學反應的阻力，阻力大小通常以電壓表示，稱之為過電壓(Overvoltage 或 overpotential)，而極化現象可以分為活性極化(Activation Polarization)與濃度極化(Concentration Polarization)，它們是互相獨立而且同時存在於陽極與陰極，茲分述如下：

(A) 活性極化

活性極化是電化學反應進行時，發生在電極表面，電荷轉移過程的一種阻力，也就是要克服化學反應的活化能(activation energy)，電化學反應實際上是一種不電交流作用的現象，電流大小正負取決於方向與

負方向反應之差:

$$i = i_f - i_b$$

當反應為陽極時， $i_f \gg |i_b|$ ，並令 $i_f = i_b$ 時電流為 i_0 :

$$i_{a,a} \sim i_0 \exp [bz F \eta / RT]$$

當反應為陰極時， $i_f \ll |i_b|$ ，並令 $i_f = i_b$ 時電流為 i_0 :

$$i_{a,c} \sim i_0 \exp [-(1-b) F \eta / RT]$$

式中 i_0 : 交換電流密度; z : 價數; η : 過電位 b : 對稱參數; F : 法拉弟常數

簡單移項後:

$$\eta_{a,a} = \beta_a \log (i_a / i_0)$$

$$\eta_{a,c} = \beta_c \log (i_c / i_0)$$

其中 Tafel 常數 β_a 與 β_c 為

$$\beta_a = 2.3RT / \beta z F$$

$$\beta_c = -2.3RT / (1 - \beta) z F$$

由(2-8)式中， i 為電流密度 η 為過電壓，而 β 為常數，因此在電壓與電流對數座標中，活性極化區內電位與電流關係為線性，且斜率為 β 。

(B) 濃度極化

濃度極化現象可以用氫離子在電極上的還原作用來說明，如圖 2-9，在平衡狀態時，氫離子在溶液中的濃度是均勻的，當還原作用進行時，接近電極表面的氫離子還原成氫氣，結果造成電極表面與電解液主體

的濃度差，藉由擴散理論與 Nernst equation 可以推算出濃度及化公式如下：

其中 i_L 為極限電流，其意義為電極表面氫離子進行還原反應而消耗接近零時，氫離子擴散速率即達極限，而電極也達最大電流，因此在電位電流的對數關係圖中，濃度極化的結果會使得電流趨向一極值 i_L 。

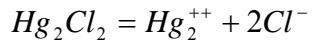
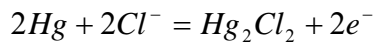
綜合以上之討論，在活性極化區內，電位與電流呈非線性關係，而在濃度極化區內，電流會有一極限值 i_L ，兩種極化現象是獨立且同時存在，故全部的極化過電壓為兩者之合，而需注意的是，在陽極並無濃度極化的現象，因為金屬的溶解沒有濃度差的問題，只有活性極化存在，通常活性極化在低電流時，為主要極化現象，濃度極化並不明顯，當電流升高至接近極限電流時，濃度極化急劇上升。

2.4 參考電極

電極電位以氫的氧化還原作為標準電極，其相對電位為零。標準氫電極的構造如圖 2.3 所示，電極是一片鍍鉑黑的白金(鉑黑，係一催化劑)，置入活化度為 1.0 的氫離子溶液，並通以一大氣壓的氫氣。白金電極的氫交換電流最大，氫非常容易在其表面達到平衡，重覆性良好，因此需要其他的輔助參考電極。比較常見的參考電極：

甘汞電極

甘汞(calomel)的半電池反應如下：



$$E_0 = -0.268\text{V}$$

甘汞參考電極的構造如圖 2.4 所示，白金線插入底層水銀，其上鋪滿粉狀的氯化亞汞，氯化亞汞略溶於最上層的氯化鉀溶液。

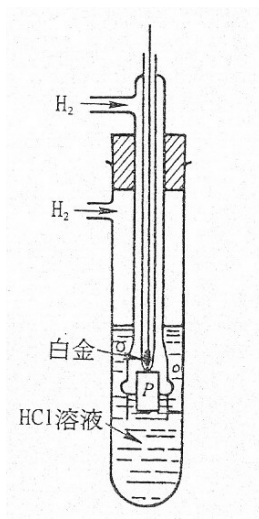


圖 2.3 標準氫參考電極^[11]

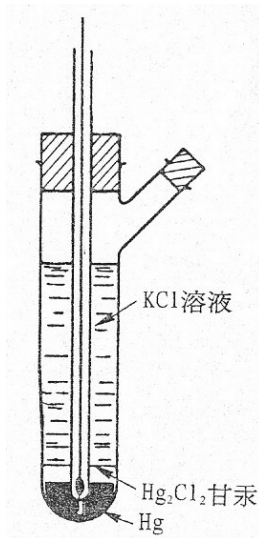


圖 2.4 甘汞參考電極^[11]

2.5 腐蝕電位和腐蝕電流

腐蝕進行中的金屬，其腐蝕電位和腐蝕電流可以藉由混合電位原理求得。以鋅在鹽酸中的腐蝕現象說明，鋅的氧化和氫離子的還原(氫氣冒泡)均發生在金屬鋅表面。金屬鋅為一良好導電體，故兩極必有同一電位，極混合電位(mixed potential)或腐蝕電位(corrosion potential)。根據混合電位原理，陽極電流必和陰極電流相等，陽極電流也就是腐蝕電流。假設鋅的腐蝕反應不是很快，則氧化電流或還原電流均不大，此時兩極的反應均可由活性電流支配，適用Tafel公式^[12]。陽極和陰極的極化曲線之交點的電位相等，兩者電流亦相同，因此金屬的腐蝕電位和腐蝕電流(corrosion current)可以很容易的藉由圖解獲得。圖 2.5 說明鋅在鹽酸中腐蝕的電極動力(電位)曲線，氧化和還原反應曲線均為直線，因為假設只有活性極化顯現。由混合電位原理得知陽極電流等於陰極電流，故兩線之交點即為腐蝕電位和腐蝕電流的座標。腐蝕電位 E_{cor} 陰極和陽極的共同電位亦即混合電位。鋅和氫的平衡電位及其交換電流密度均可由表查得如果求得Tafel斜率(可由氧化還原實驗測知)，極腐蝕電位和腐蝕電流即可由繪圖得知。可見電位平衡，交換電流和Tafel斜率乃為決定腐蝕電位和腐蝕電流的重要因素。

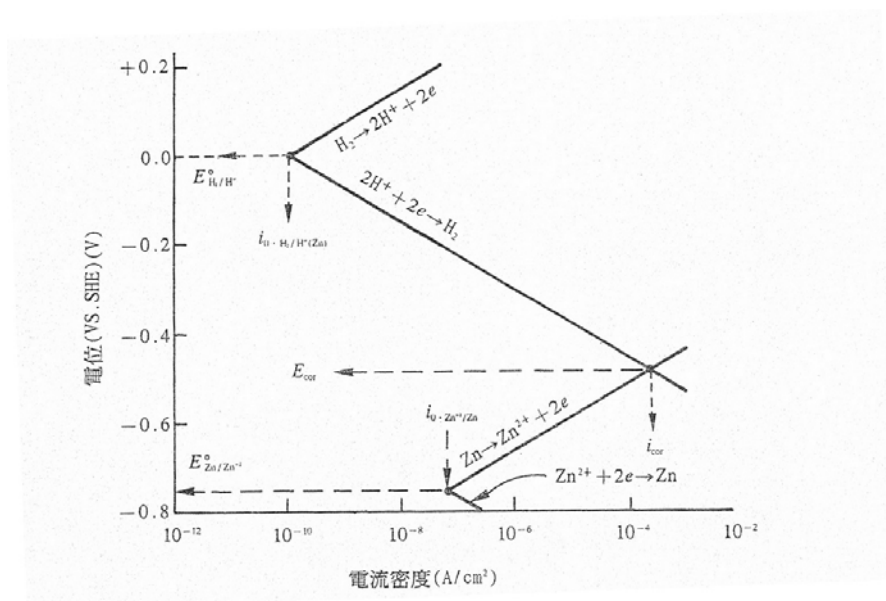


圖 2.5 鋅在鹽酸中腐蝕的電極動力(電位)曲線示意圖^[11]

2.6 極化和腐蝕控制

電化反應的阻抗除了極化反應之外，電解液的電阻有時也不能忽略。抗阻的主宰可分四種情況討論：(1) 阻抗集中在陽極的活性極化，則腐蝕電位接近陰極的平衡電位，腐蝕速率為陽極控制，譬如含銅雜質的鉛浸入硫酸，此時硫酸鉛蓋住了大部分的鉛陽極，並曝露出銅陰極；(2) 阻抗集中在陰極的活性極化，則腐蝕電位接近陽極的平衡電位，腐蝕速率為陰極控制，譬如鐵在水中的腐蝕；(3) 電解液的電阻很大，以致腐蝕電流不足以極化陽極或陰極，則金屬不會有一個穩定的混合電位，譬如表面塗裝或乾燥土壤中的金屬；(4) 混合控制，亦即非由任何一個阻抗主宰的腐蝕電流。

乾電池的鋅極一般皆含有少量的汞成分，主要是用來避免鋅的腐蝕，或自行放電，以利電池壽限的延長。合金中的汞(陰極，供 H^+ 還原)佔有了大部分的表面積，而氫在汞極上的過電壓特別大，鋅(陽極)的極化很小，開路電壓也接近鋅的平衡電位(圖 2.6)，故乾電池的鋅極含有少量的汞成份，可以避免鋅極的自然消耗。這屬於上述的第二種情形，陰極受到極端的極化作用。

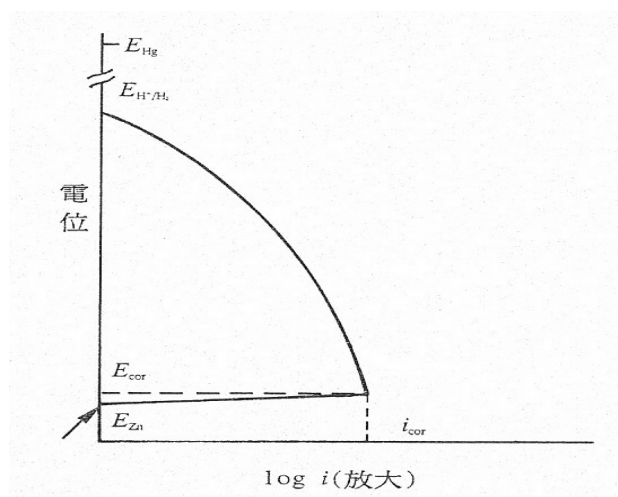
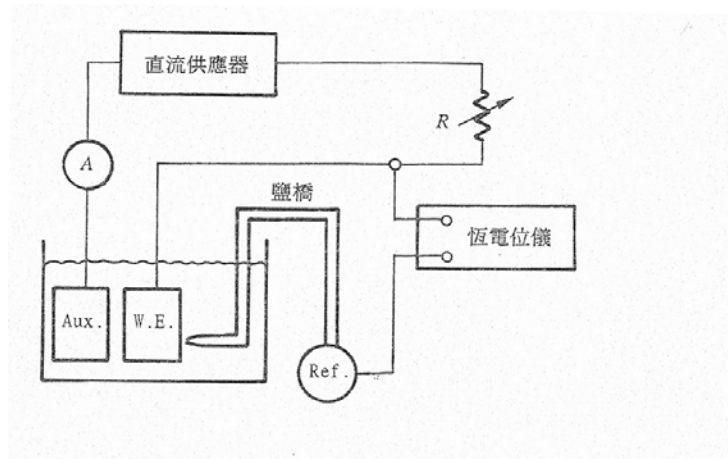


圖 2.6 鋅的平衡電位示意圖，鋅的腐蝕速率很小，橫坐標放大^[11]

2.7 腐蝕電流測量

以重量損失來測量腐蝕速率是最簡單可靠的方法，但非常費時，絕大多數的腐蝕需經數月之久才能顯示出來。腐蝕既然是一種電化學反應，故可利用活性極化原理來測量腐蝕電流，這是一種相當迅速而且條件容易控制的方法。圖 2.7 為電化反應極化測量示意圖，圖 2.8 則為標準

的電化學反應裝置，進入惰性氣體(氮氣)除有攪拌作用之外，尚可驅除溶解的氧氣，電流的量測可以藉由恆電位儀(Potentiostat)的控制電位而獲得。一般以陰極極化測試比較易於控制，因為沒有金屬溶解的問題。以金屬樣本為工作電極(陽極)(working electrode)，陰極電流藉由輔助電極(auxiliary electrode)(通常為惰性的金屬如白金)的控制提供定電流，電位的測量則相對於參考電極。未通電流時，參考電極顯示的是金屬的腐蝕電位。通電時，每一陰極電流可測得一電位，以電位相對於電流的對數繪圖。電流很低時，曲線並非直線。當電流大到一定程度時，則兩者關係呈半對數直線(電位約在 50mV 以上)，即為 Tafel 公式。直線的延長和腐蝕電位的平行線交點極為腐蝕電流，也就是金屬的腐蝕速率。此線延長至和氫平衡電位的交點，則可獲得氫在該金屬表面的交換電流。上述腐蝕電流測量方法稱之為 Tafel 外插法(Tafel extrapolation)，迅速準確，而且可以測得很低的腐蝕電流。測定時必須注意選取確定為一直線的區段，而且不可以受到其他還原反應的干擾；此為該法測量腐蝕電流的最大困擾。



電化反應極化測量示意圖(AUX=輔助電極, W.E.=工作電壓, Ref=參考電極)

圖 2.7 電化反應極化測量示意圖^[11]

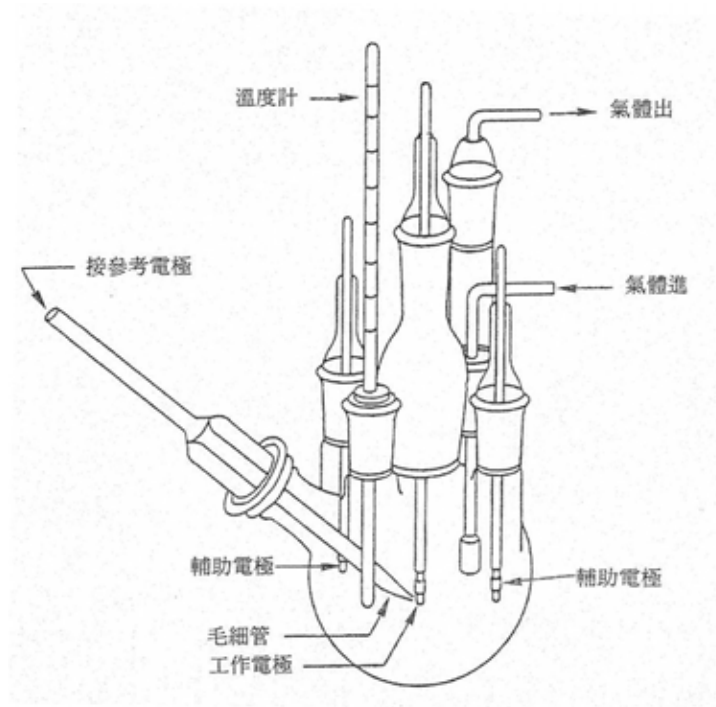


圖 2.8 典型電化學反應裝置^[11]

2.8 電動勢和伽凡尼系列

電動勢系列是以金屬電極和其相對離子，在標準狀況下(一大氣壓力、離子活化度 1.0 及 25°C)的半電池和標準氫參考電極的相對電位排列次序。只有純金屬才有可逆的反應式，它們才能夠列出電動勢系列，合金是無法列出的，因此也沒有電動勢系列。但是大部分的工程材料均為合金，而且需要有不同金屬的互相接觸。為了比較這些合金的相對腐蝕趨勢，因此有需要把不同金屬，在同一腐蝕環境下的相對腐蝕電位順序加以排列，作為其相對腐蝕趨勢的比較，此排列順序即稱之為伽凡尼系列(Galvanic series)。

2.9 電化學效應

鈍化膜一般被認為是發生 SCC 的先決條件，圖 2.10 為典型的鈍化陽極曲線，但是只有在斜線陰影區才是 SCC 發生的範圍，這些區域均是活性，鈍化交接的範圍。鈍化交接的範圍。上面斜線區正是孔蝕發生的區域，孔蝕是會促使 SCC 的發生。下面斜線區剛形成鈍化，正處在不穩定狀態。顯然陽極電流引發腐蝕，腐蝕產物加大了裂縫點的應力。電流越大，腐蝕物越多，應力也越大，裂縫前進成長的速率也越快。鋁合金在酸性溶液中，受到應力時亦會有 SCC 的發生。Battelle 實驗室藉由光纖顯微鏡的觀察及錄影，可以發現裂縫的前進及尖端有氫氣冒泡，證明腐蝕

正在進行，形成很有趣的動態畫面。這些裂縫的前進，有些是沿晶界(碳鋼)，而有些是穿晶前進(鋁銅合金)。這種氫氣冒泡的行為可以藉由陰極防蝕加以阻止，可見這些應力腐蝕的進行是一種電化學反應。

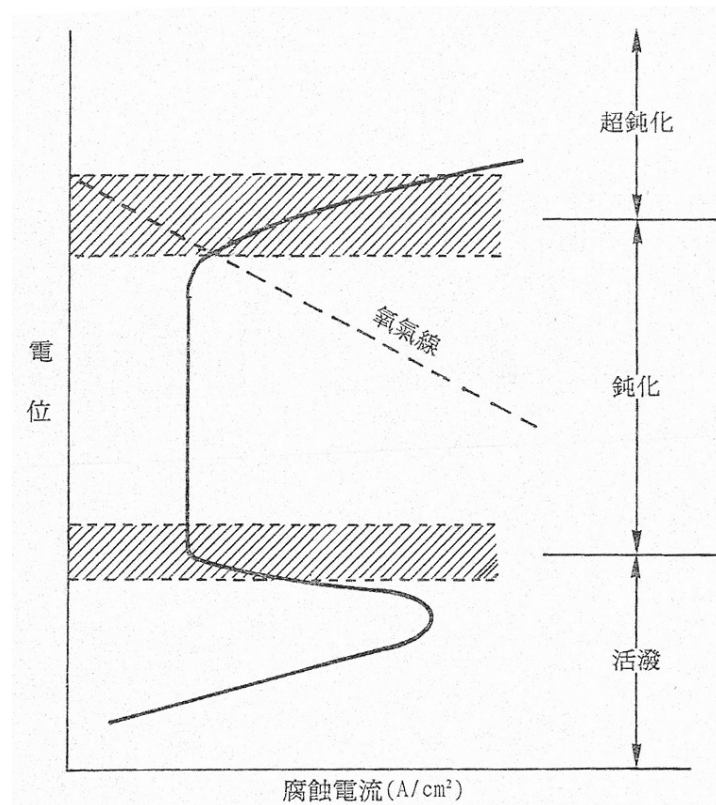


圖 2.9 典型的鈍化陽極曲線^[11]

三、實驗方法與步驟：

本實驗之流程圖如圖 3-1 所示，主要可分為下列七個步驟進行：

1. 合金配製與鑄造
2. 熱處理
3. 電化學試片製作
4. 腐蝕液調配
5. 腐蝕電流與 Tafel 斜率之量測
6. 循環動態與電位極化之量測
7. 金相觀察

3.1 合金配製與鑄造

為了探討鐵、鈹與固溶溫度對A319.0 鑄鋁合金腐蝕性質之影響，在相同條件下，熔配合 0.17%Fe之不含鈹合金、含 1%Fe之不含鈹合金與含微量鈹(0.10 wt.%)合金，分別以合金A、合金B以及合金C表示之。鑄件之成分經分光儀分析結果如表 3-1 所示。鑄造之流程圖如圖 3-2 所示，首先以坩鍋熔化巴林鋁錠(99.7% 純鋁)，爾後依序加入Fe、Si、Cu、Mg、Be 等母合金或純元素，並在鋁湯達 750°C時添加Al-10Sr改良劑與Al-5Ti-1B 細晶劑，待充分混合後以高純度氮氣(N₂)除氣半小時，爾後鋁湯於 745°C

$\pm 5^{\circ}\text{C}$ 澆鑄於金屬模中，鑄模在澆鑄前經 400°C 高溫下充分烘乾，冷卻速率經熱電偶測量約為 $4\text{-}5^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 。鑄錠尺寸為 180 (長) \times 130 (寬) \times 41mm (厚)。

3.2 熱處理

研究所用之 A319.0 合金試片皆經 T6 熱處理，鑄件分別於 490 至 530°C 空氣爐內固溶 8 小時，然後淬火於 65°C 之溫水，為了避免自然時效的發生，水淬後立刻以 155°C 油浴時效處理 5 小時。為得到較佳的析出硬化效果，避免因淬火速率不夠快而導致粗大的平衡相析出，固溶處理後至淬火間的淬火延遲時間控制在 4 秒以內。

3.3 電化學試片製作

將熱處理過後的試片切割成 1 cm \times 1 cm 的正方形實驗試片，再以導電膠帶與外包 PVC 的銅導線相連，並使用樹脂進行冷鑲埋使試片露出一面進行實驗；再以丙酮清洗試片，並以砂紙濕磨，從 #120、#200、#400、#800、#1000 至 #1600 號，以酒精清洗試片；最後以拋光的方式來獲得最平整的表面。

3.4 腐蝕液調配

以電動天秤秤取 90g (± 0.0001 g)之試驗級 NaCl 藥品，倒入 2910 ml 的去離子水(DI water)中均勻攪拌，可得 3% NaCl 水溶液，溶液至少在實驗前 5 天配置完成，已確定內部含氧量之穩定性，其在 25°C 時 pH 值約 6.4。

3.5 腐蝕電流與Tafel 斜率之量測^[12]

將試片架於Potentiostat上，並將所有導線接妥如圖 3.3，確定沒有短路現象以防止機器顯示Over Load；接著操作電腦內 352 SoftCorr III軟體，來開始偵測每個試片的腐蝕電位之數值；將腐蝕電位的實驗值得知的電壓來作Tafel測定法，探討材料在不同熱處理之下的腐蝕速率，再由電位與電流密度的關係圖中找出Tafel斜率 β_a 、 β_c ，再帶入Stern-Geary所導出的公式算出腐蝕電流。

$$I_{corr} = \frac{1}{2.3} \left(\frac{\beta_a \cdot \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) \left(\frac{\Delta I}{\Delta \phi} \right)_{\phi} = \phi_{corr}$$

3.6 循環動態與電位極化量測^[13-14]

循環動態與電位極化曲線量測的操作步驟與先前 Tafel 電位測定法一樣將，清洗吹乾的試片，作動態電位極化實驗，再由電腦記錄並完成動

態極化曲線圖，以作為探討材料腐蝕的行為，並將試驗過的試片在光學顯微鏡底下觀察，做為金相試驗之觀察試片。

3.7 金相觀察

使用金相顯微鏡(Olympus BX60M)觀察各合金不同固溶溫度所造成微結構的差異以及腐蝕後之特徵。金相試片製作是以金剛砂紙粗磨、細磨後，以氧化鋁粉進行拋光，待試片被拋光至無刮痕時，洗淨試片並吹乾。再將試片以 0.5%濃度的氫氟酸 (HF) 溶液浸蝕約 15-20 秒左右，經清水沖洗並吹乾後，置於光學顯微鏡下觀察並照相。

腐蝕後特徵之觀察係將做完前述兩項試驗之試片，以酒精清洗表面後，並乾燥保存，再以金相顯微鏡觀察其腐蝕特徵。

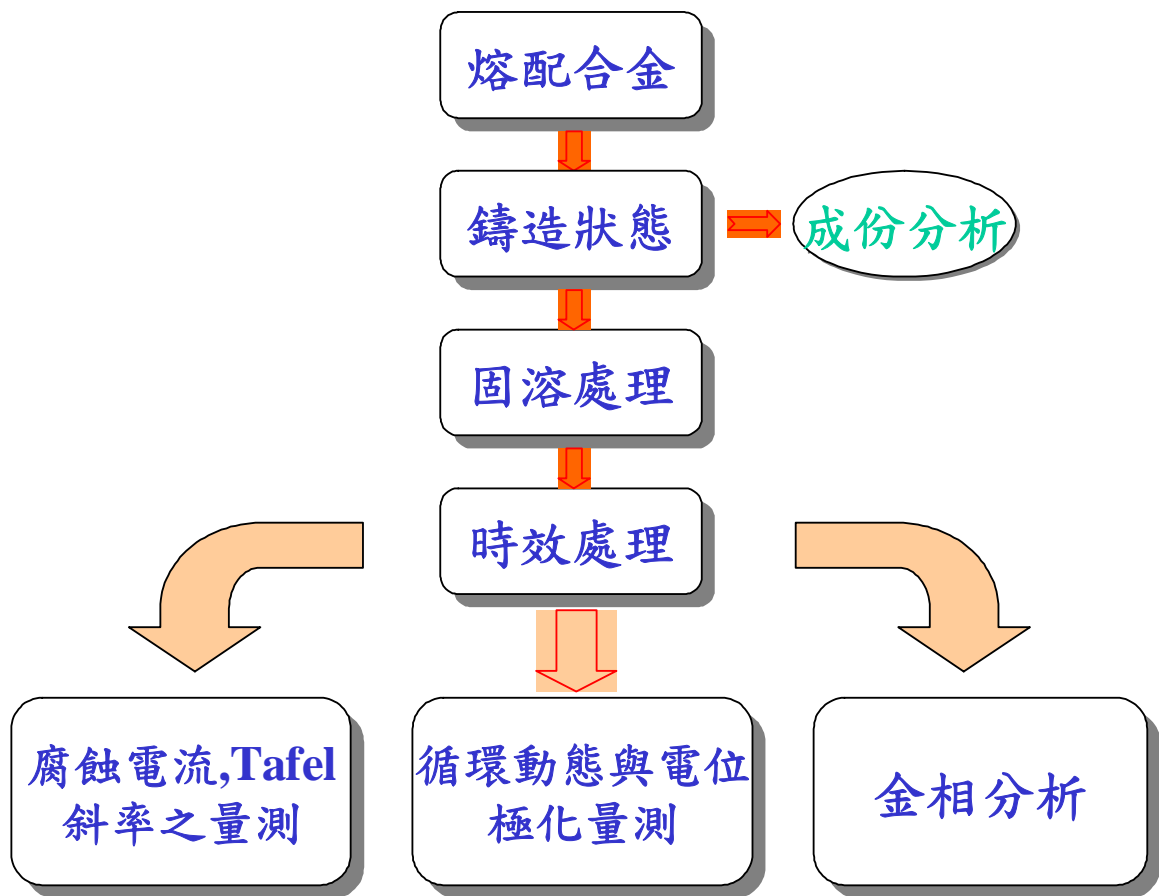


圖 3-1 實驗流程圖

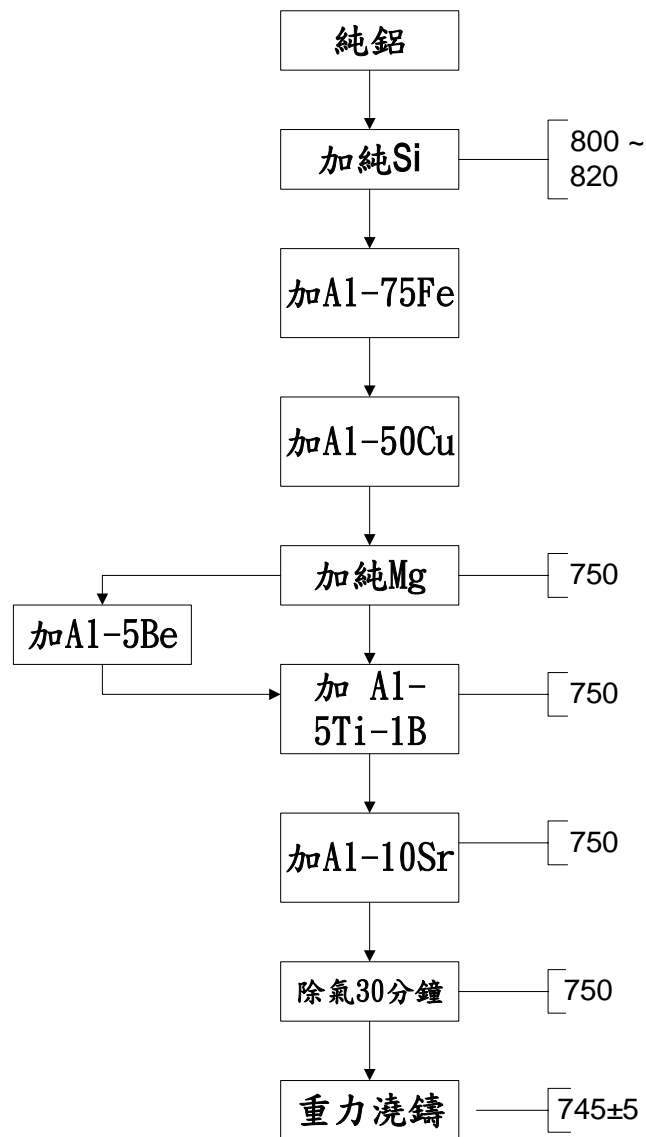


圖 3-2 鑄造流程圖

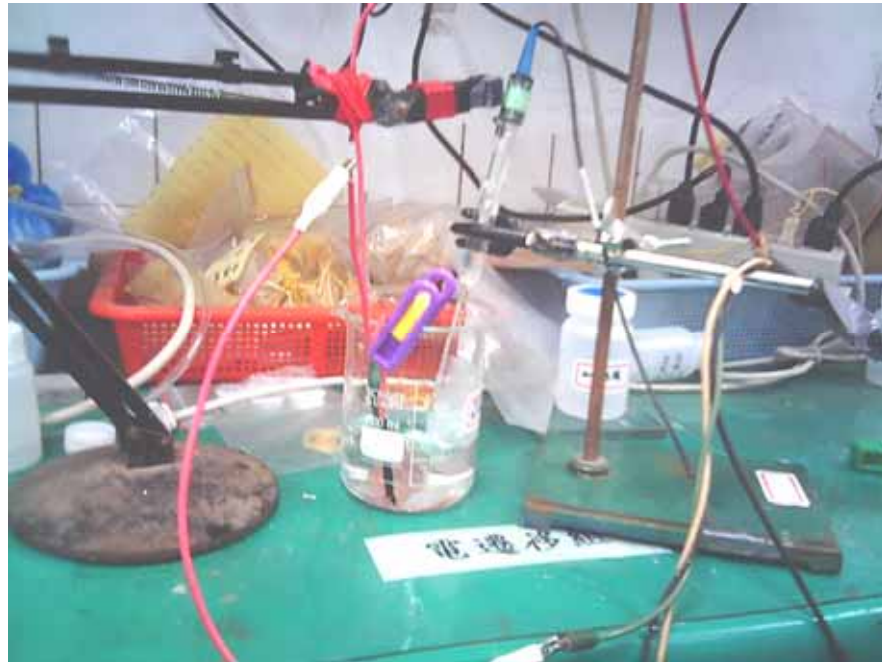


圖 3.3 試片測試實際接線圖

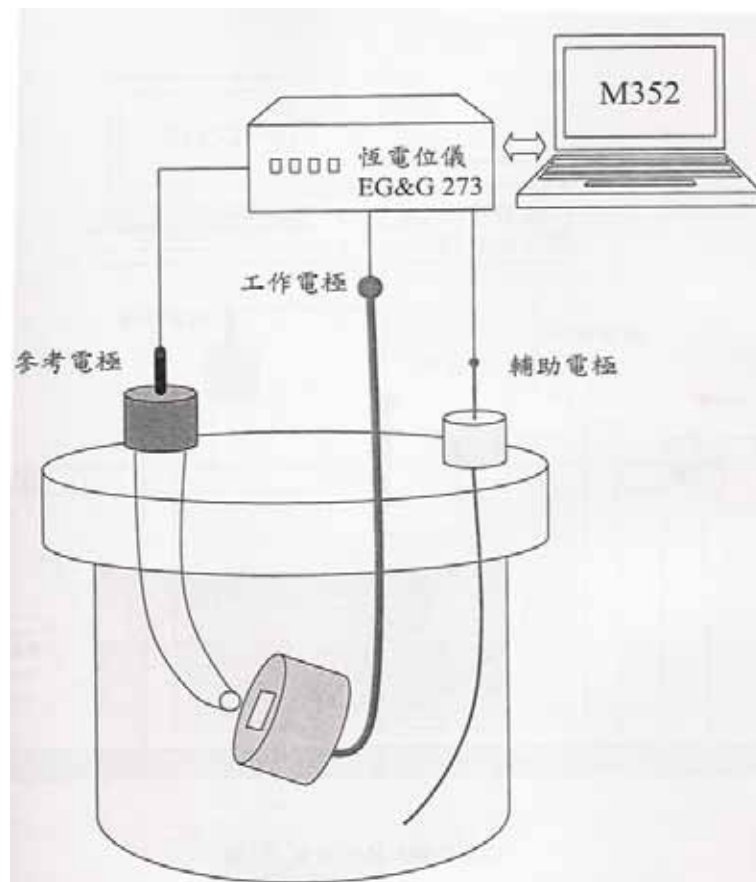


圖 3.4 腐蝕電流與循環動態極化曲線測量模式示意圖

表 3-1 實驗所用 319.0 鑄鋁合金成分表(wt.%).

Alloy	Be	Fe	Si	Mg	Cu	Ti	Sr	Al
A	N.D.	0.17	6.12	0.30	3.62	0.10	0.020	Bal.
B	N.D.	1.02	6.24	0.30	3.60	0.11	0.021	Bal.
C	0.10	1.02	6.19	0.30	3.64	0.10	0.022	Bal.

N.D.: Not Detectable.

四、實驗結果與討論：

4.1 微結構(Microstructure)

三種合金經不同溫度固溶處理後暨時效處理之組織分別如圖 4-1、圖 4-2 以及圖 4-3 所示。

A合金之微結構如圖 4-1 所示。A合金在 490°C 固溶處理後，其 β -FeSiAl₅ 之尺寸或形狀(圖 4-1(a))與鑄態並無明顯差異^[3]。但是，富銅相的含量則明顯減少，矽粒子則有球化傾向。若將固溶溫度提升為 510°C 時， β -FeSiAl₅ 發生明顯溶解(dissolution)而斷裂成許多小段的現象(圖 4-1(b))，此時富銅相幾乎已不存在，而矽粒子則明顯產生球化與粗化。隨著固溶溫度更加提升， β -FeSiAl₅ 之溶解斷裂、尖端鈍化現象加速進行，而矽粒子也更為球化與粗化(圖 4-1(c))。當固溶溫度達 530°C 時(圖 4-1(d))，雖然 β -FeSiAl₅ 之溶解斷裂、尖端鈍化更為明顯，甚至也有球化之現象，但在枝晶間或晶界處發生熔化(melting)的現象，此熔化區域在淬火時形成複雜的微細組織，此組織經X光映像分析後，結果顯示其中含有 Si, Fe, Cu 以及 Mg 等合金元素^[3]。

含高鐵量的B合金經T6 處理後微結構如圖 4-2 所示，其 β -FeSiAl₅ 之溶解與斷裂行為、富銅相的溶解以及矽粒子的球化與粗化均如前述A合金，但針狀富鐵相 β -FeSiAl₅ 在相同狀況下，均較為粗大，而在相同固溶溫度下，其溶解斷裂行為也較A合金緩慢。同樣的，當固溶溫度達 530°C

時，B合金的枝晶間或晶界亦如A合金般，發生熔化現象而形成複雜的微細組織。

而含鈹之C合金經T6處理後微結構如圖 4-3 所示，其 β -FeSiAl₅之溶解與斷裂行為、富銅相的溶解以及矽粒子的球化與粗化均如前述B合金，但針狀富鐵相 β -FeSiAl₅在相同狀況下，均較B合金細小，而在相同固溶溫度下，其溶解斷裂行為也較B合金明顯。至於， α -Fe₂SiAl₈富鐵相在固溶溫度不高於 530°C 時，並無如 β -FeSiAl₅之溶解、斷裂的現象。同樣的，當固溶溫度達 530°C 時，C合金的枝晶間亦如A、B合金般，發生熔化現象而形成複雜的微細組織。

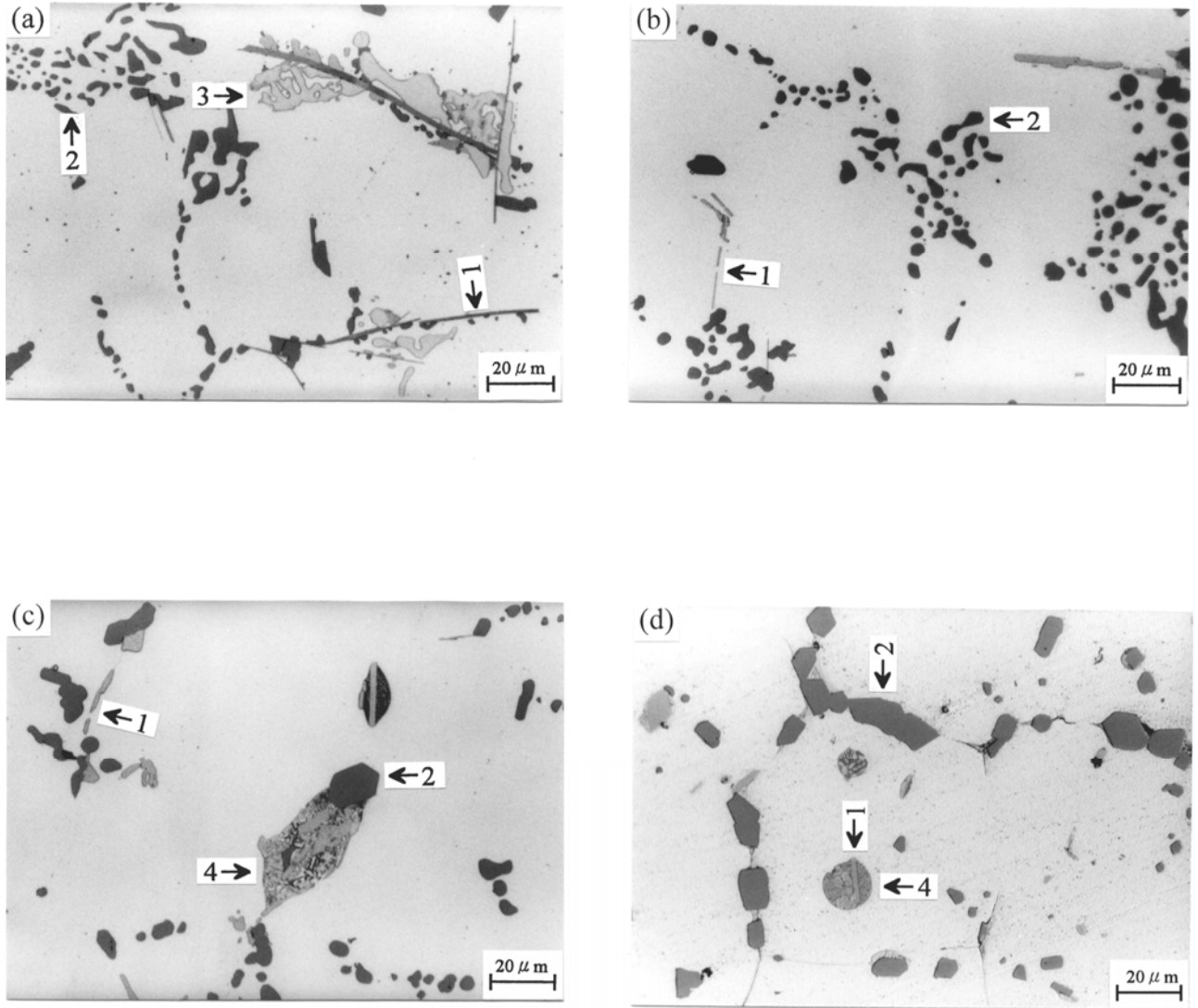


圖 4-1 低鐵不含鉍A合金在不同固溶溫度之OM照片：(a) 490°C，(b) 510°C，(c) 520°C，(d) 530°C。(箭頭：1: β -FeSiAl₅，2: 矽粒子，3: CuAl₂，4: 超微細結構)。

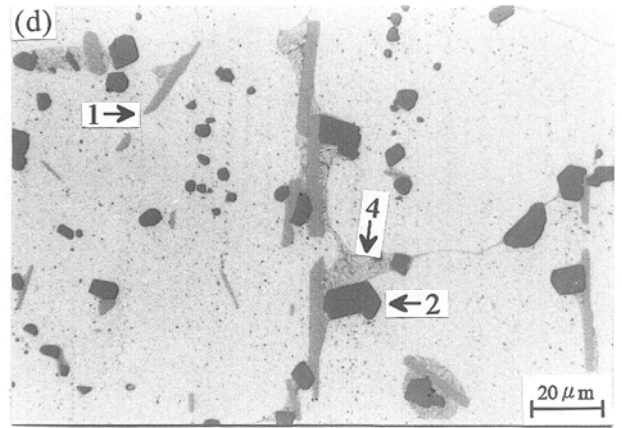
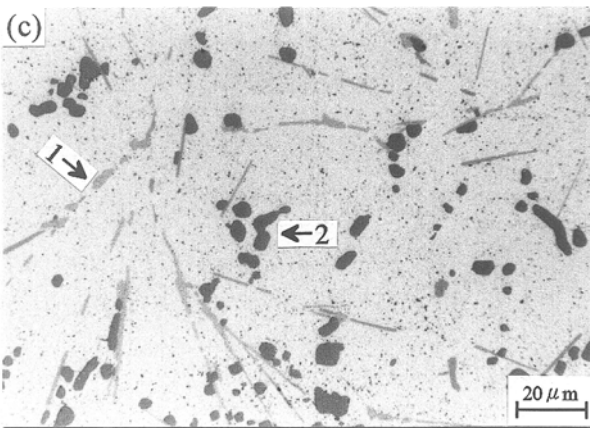
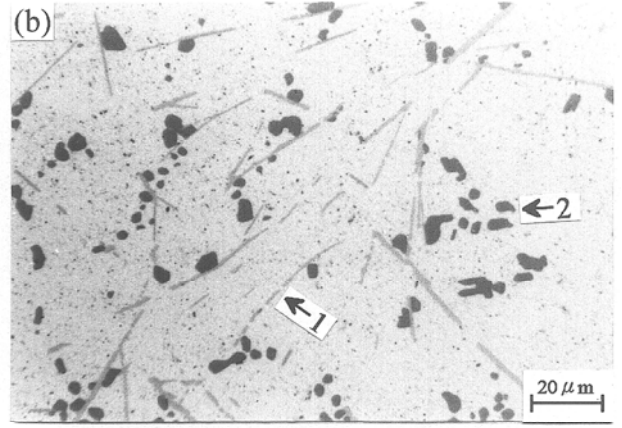
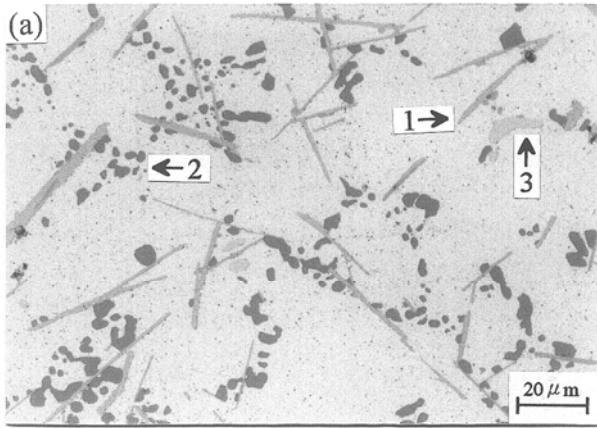


圖 4-2 高鐵不含鉍之B合金在不同固溶溫度之OM照片：(a) 490°C，(b) 510°C，(c) 520°C，(d) 530°C。(箭頭：1: β -FeSiAl₅，2: 矽粒子，3: CuAl₂，4: 超微細結構).

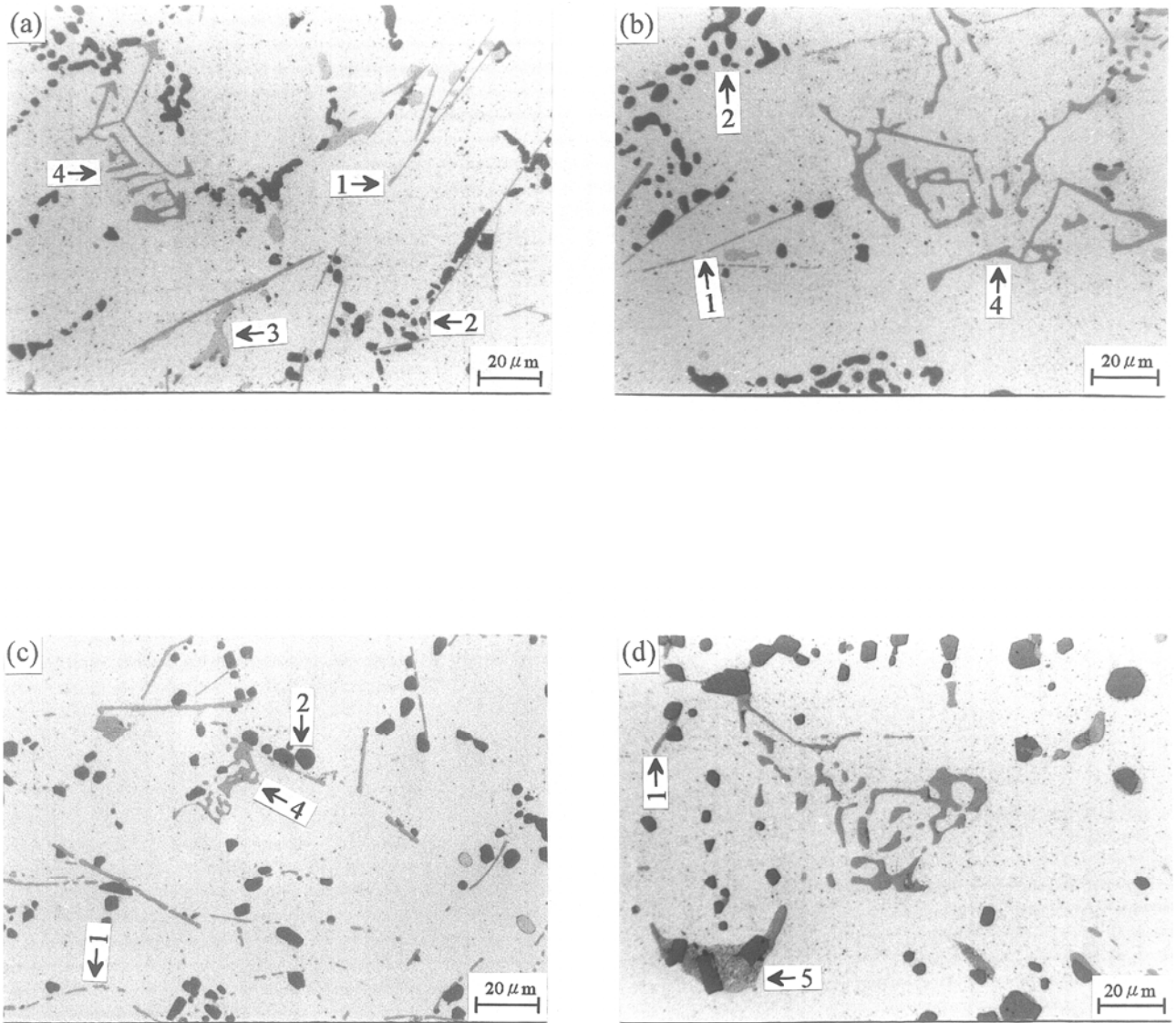


圖 4-3 高鐵含鋁之C合金在不同固溶溫度之OM照片：(a) 490°C, (b) 510°C, (c) 520°C, (d) 530°C。 (箭頭：1: β -FeSiAl₅, 2: 矽粒子, 3: CuAl₂, 4: α -Fe₂SiAl₈, 5: 超微細結構).

4.2 腐蝕電流與 Tafel 斜率之量測

三種合金之腐蝕電流與 Tafel 斜率之量測結果如表 4-1 及圖 4-4 ~ 圖 4-6。比較 A、B、C 合金之腐蝕電流後可發現 B、C 合金腐蝕電流較高，乃至由於合金中含鐵量較高，組織中富鐵相之尺寸與數量均較 A 合金高所致，容易造成局部腐蝕嚴重，所以富鐵相數量的增加會使材料的抗腐蝕能力降低。

就固溶溫度對合金腐蝕電流之影響而言，A 合金在 490°C 固溶處理後，其腐蝕電流較高，而隨固溶溫度的提升而呈降低之趨勢；然而 530°C 固溶溫度時則不再降低而有升高之趨勢。其原因如前節所述：合金中微結構之改善，諸如 β -FeSiAl₅ 之溶解與斷裂行為、富銅相的溶解以及矽粒子的球化隨固溶溫度的提升而明顯，因此其腐蝕電流隨固溶溫度的提升而呈降低之趨勢。然而，當固溶溫度達 530°C 時，雖然 β -FeSiAl₅ 之溶解斷裂、尖端鈍化更為明顯，甚至也有球化之現象，但在枝晶間或晶界處發生熔化的現象，此熔化區域在淬火時形成複雜的組織，反而較高的腐蝕電流。B、C 合金之腐蝕電流亦如 A 合金般的隨固溶溫度的提升而呈降低之趨勢，同樣的，當固溶溫度達 530°C 時，B、C 合金之腐蝕電流亦不再降低，而有升高之曲趨勢。

就微量鉍對合金腐蝕電流之影響而言，C 合金之腐蝕電流均較 B 合金高，其原因是否為含鉍合金組織中有 α -Fe₂SiAl₈ 富鐵相所致，亦或有其他

原因則尚未深入探討。

至於三種合金之 Tafel 電壓數據顯示差異不大且未有明顯趨勢。

表 4.1 Tafel 電壓電流數據結果表

試片編號	固溶溫度(°C)	E(I=0) [mV]	I _{corr} (R) [μ A]
A490	490°C	-608.8	7.074
A510	510°C	-620.8	3.232
A520	520°C	-665.0	2.228
A530	530°C	-615.0	4.171
B490	490°C	-657.6	9.711
B510	510°C	-626.1	7.472
B520	520°C	-638.8	6.085
B530	530°C	-653.8	6.571
C490	490°C	-573.5	12.45
C510	510°C	-557.3	11.42
C520	520°C	-643.5	8.171
C530	530°C	-644.3	10.01

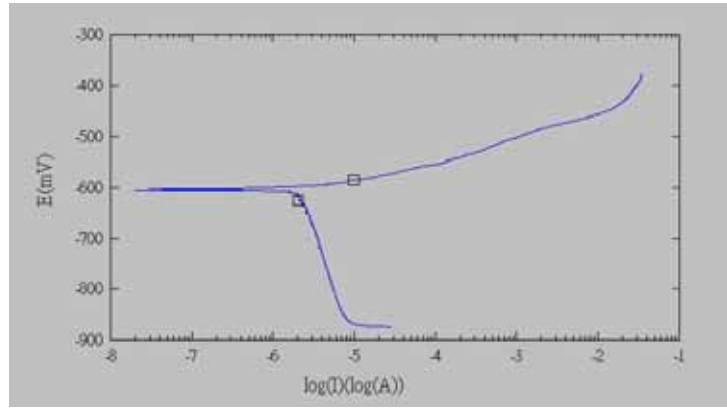


圖 4.4(a) A490 曲線

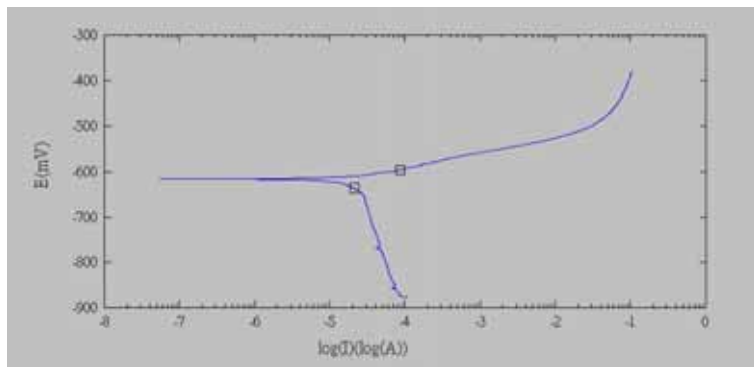


圖 4.4(b) A510 曲線

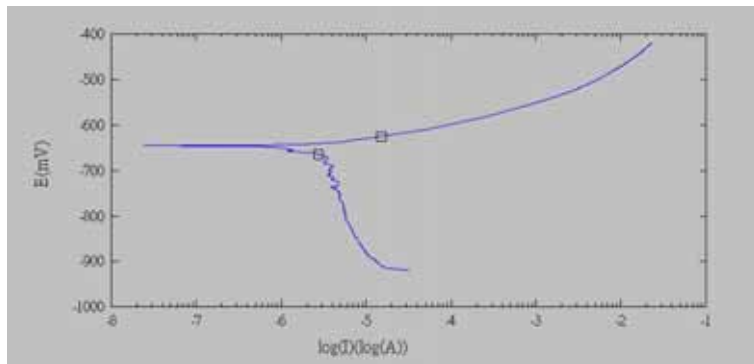


圖 4.4(c) A520 曲線

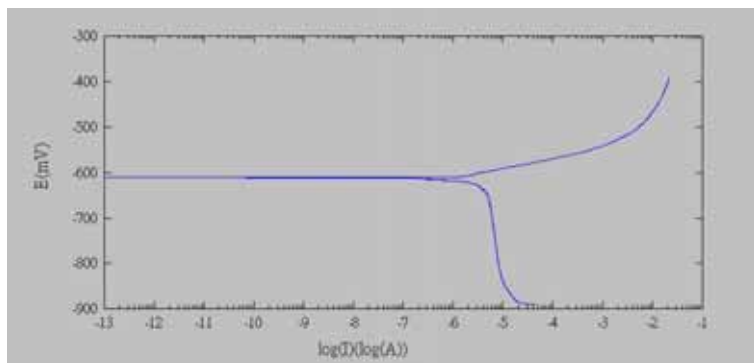


圖 4.4(d) A530 曲線

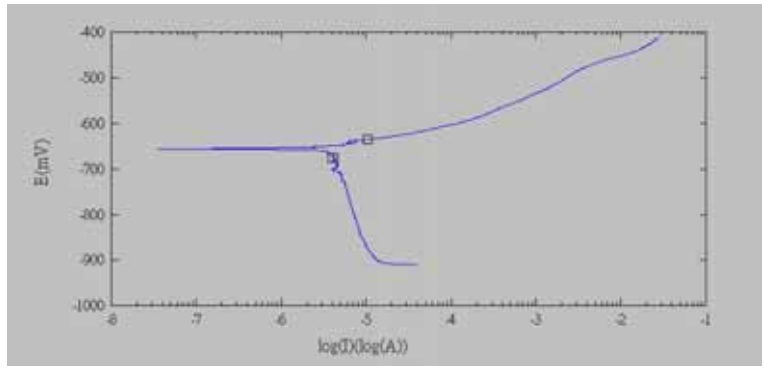


圖 4.5(a) B490 曲線

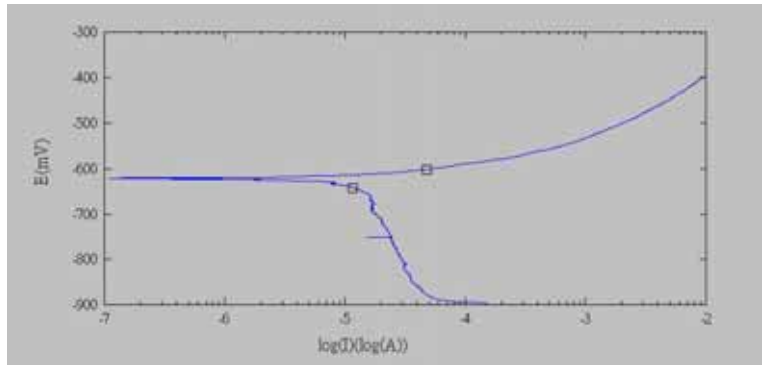


圖 4.5(b) B510 曲線

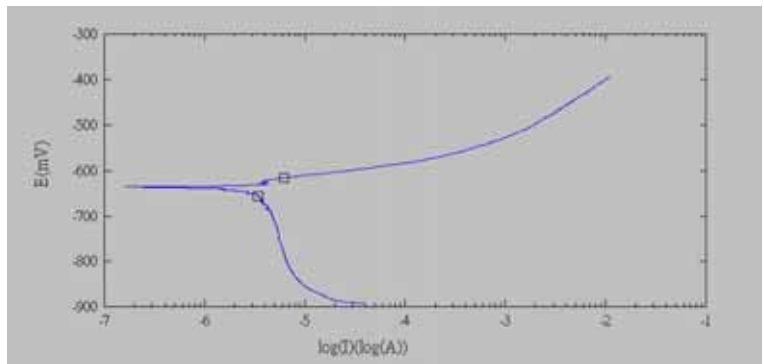


圖 4.5(c) B520 曲線

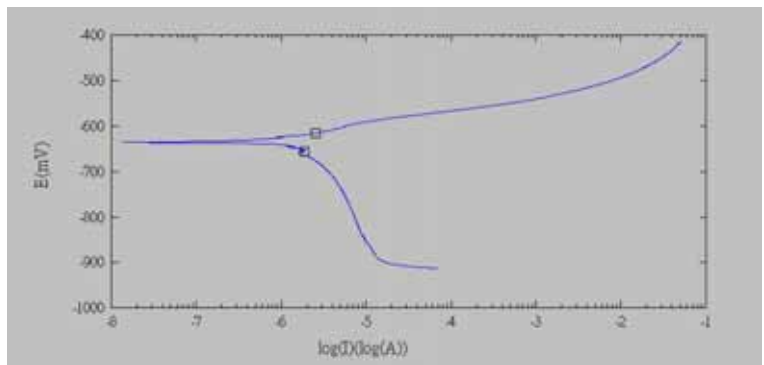


圖 4.5(d) B530 曲線

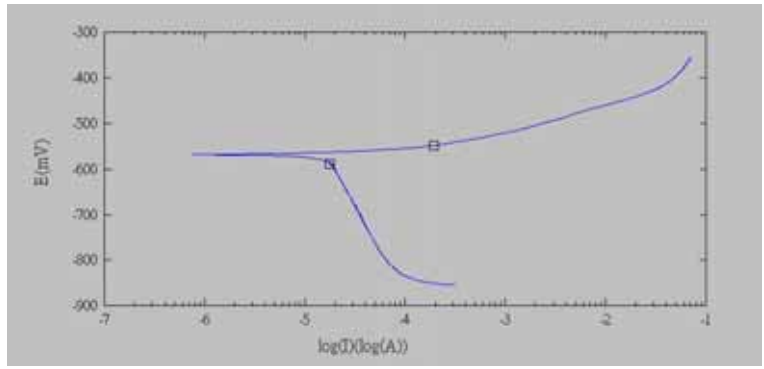


圖 4.6(a) C490 曲線

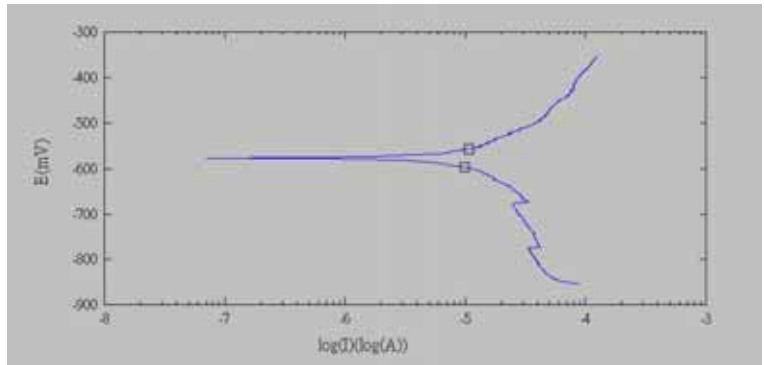


圖 4.6(b) C510 曲線

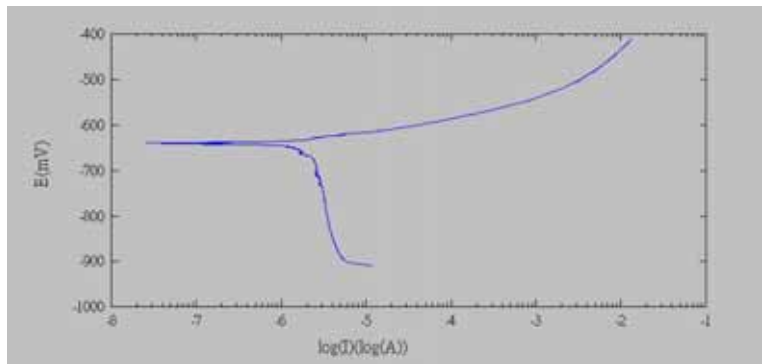


圖 4.6(c) C520 曲線

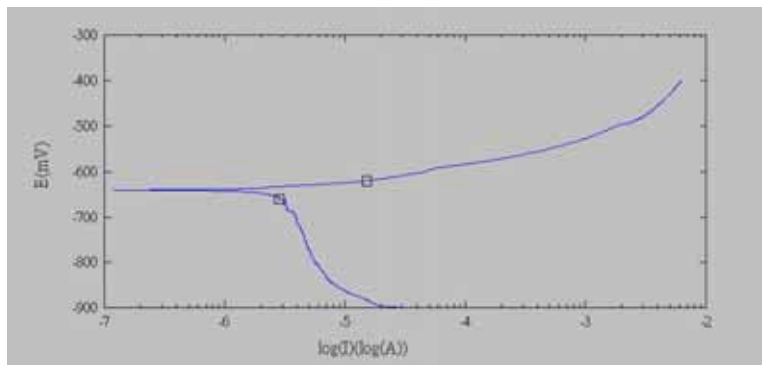
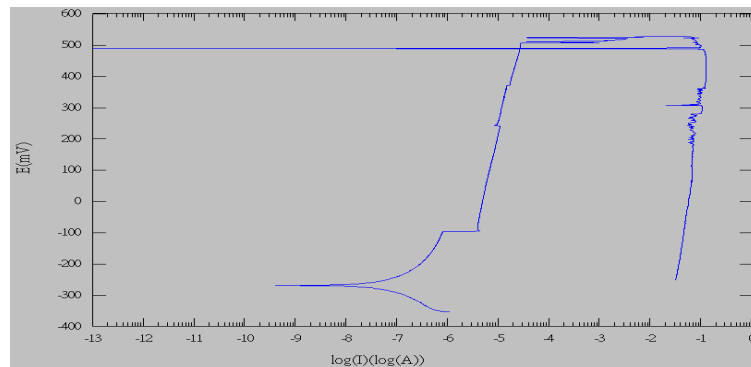


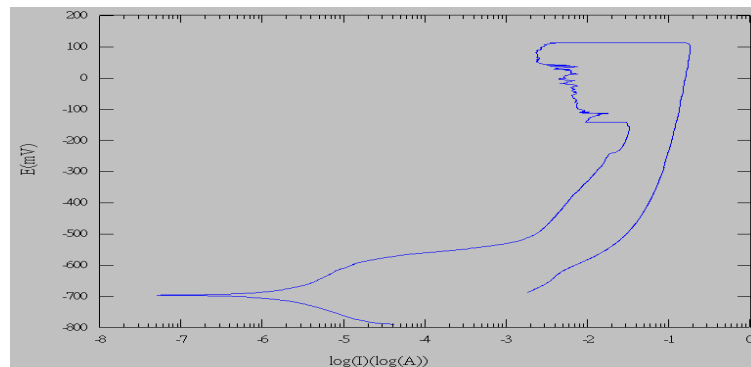
圖 4.6(d) C530 曲線

4.3 循環動態電位極化之量測:

三種合金之循環動態電位極化之部份量測結果如圖 4-7~圖 4-9 所示，由於其不規則變化與未有明顯趨勢，是否為實驗上未知原因所致，尚待深入探討。

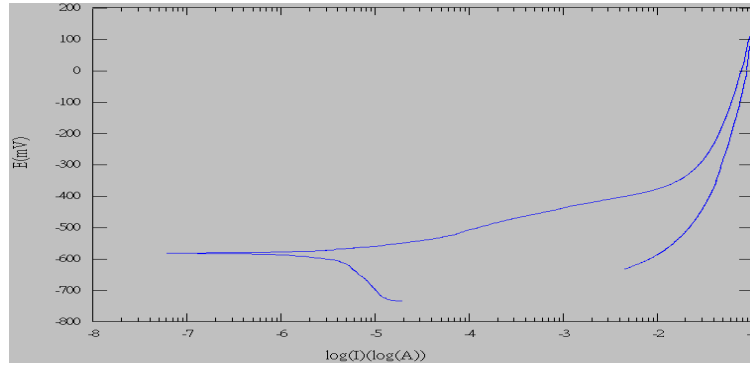


(a) A510

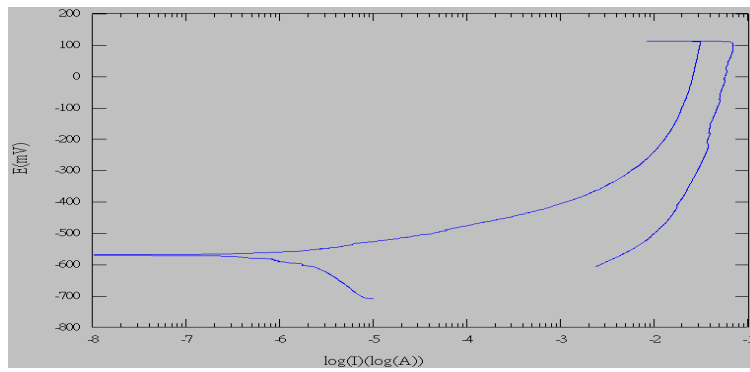


(b) A530

圖 4-7 低鐵不含鈹 A 合金環動態電位極化之量測結果

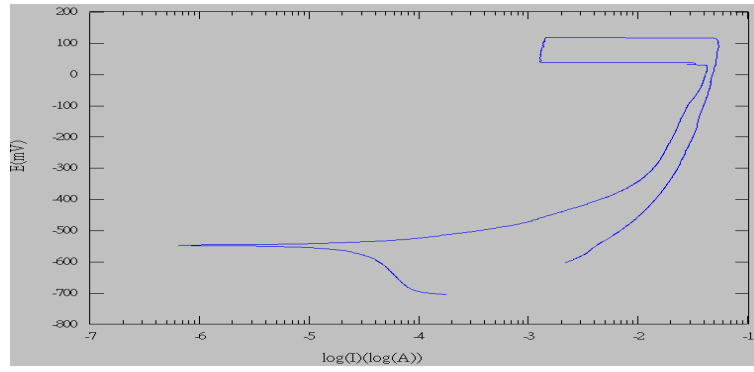


(a) B490

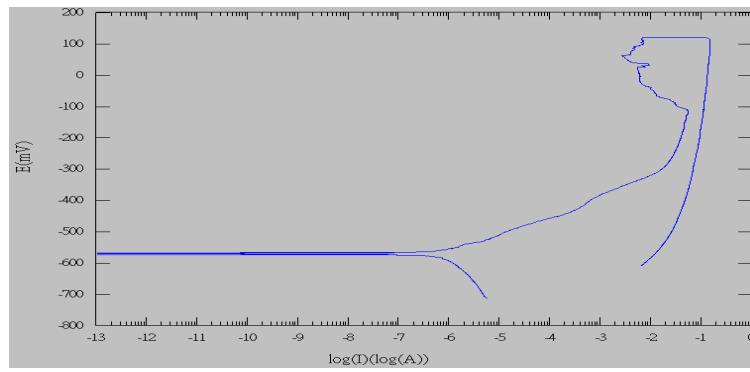


(b) B520

圖 4-8 高鐵不含鈹 B 合金環動態電位極化之量測結果



(a) C510



(b) D520

圖 4-9 高鐵含鈹 C 合金環動態電位極化之量測結果

4.4 腐蝕表面之觀察

三種合金經電化學量測後之試片腐蝕面之 OM 照片($\times 100$)如下表所示，由於實驗後之腐蝕面未能清楚鑑定出腐蝕的進行與微結構之間關連性，組織中各相之腐蝕特性或許有待深入探討。







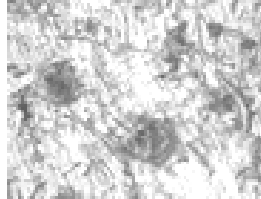

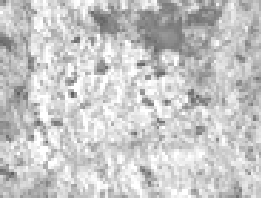



	490	510	520	530
A				
B				
C				

表 4-2 A、B、C 合金電化學量測後之試片腐蝕面之 OM 照片。

五、結 論：

本研究在探討鐵、微量鉍以及固溶處理溫度對 A319.0 鑄鋁合金腐蝕特性的影響，經由微結構觀察、腐蝕電流與 Tafel 斜率之量測、CV 量測等結果可以得知：

1. A319.0 鑄鋁合金中鐵含量較高時其腐蝕電流也較高，富鐵相數量的增加會使材料的抗腐蝕能力降低。
2. A319.0 鑄鋁合金腐蝕電流隨固溶處理溫度之升高而降低。
3. 固溶溫度達 530°C 時，在枝晶間或晶界處發生熔化的現象，此熔化區域在淬火時形成複雜的組織，反而使腐蝕電流之升高。
4. A319.0 鋁合金最佳耐腐蝕與機械性質之固溶處理溫度為：低鐵 A 合金為 510°C；而高鐵 B 合金與 C 合金為 520°C。

六、參考文獻(References):

1. J.E. Gruzleski and B.M. Closset: *The Treatment of Liquid Aluminum-Silicon Alloys*, **AFS Inc.**, Illinois, (1990), p.13.
2. Paih-Shiarng Wang, Sheng-Long Lee, Ching-Yi Yang and Jing-Chie Lin: "Effects of Be and Nonequilibrium Heat Treatment On Mechanical Properties of B319.0 Alloy with 1.0% Fe", **20** (2004) pp. 539-545.
3. P.S. Wang, Y.J. Liauh, S.L. Lee and J.C. Lin: "Effects of Be addition on microstructures and mechanical properties of B319.0 alloys", *Mater. Chem. and Physics*, **53** (1998) pp. 195-202.
4. Yoshihiro Shimizu, Yoji Awano and Motoyuki Nalamura: "Heating in the solid liquid coexisting temperature range for improvement of the impact strength of Al- Si- Cu alloy castings", *輕金屬*, **40** (1990), pp. 409-415.
5. Y. Shimizu, Y. Awano and M. Nakamura: "New solution treatment for Al-Si-Cu alloy castings at non-equilibrium eutectic melting temperatures", *輕金屬*, **38** (1988), pp. 202-207.
6. L. A. Narayanan, F. H. Samuel and J. E. Gruzleski: "Crystallization behavior of iron-containing intermetallic compounds in 319 aluminum alloy", *Metall. and Mater. Trans. A*, **25A** (1994), pp. 1761-1773.
7. J. Gauthier, P. R. Louchez and F. H. Samuel: "Heat treatment of 319.2 aluminum automotive alloy, part 2, aging behavior", *AFS Int. Cast Metals*, **8** (1995), pp. 107-114.
8. J. Gauthier, P. R. Louchez and F. H. Samuel: "Heat treatment of 319.2 aluminum automotive alloy, part 1, solution heat treatment", *AFS Int. Cast Metals*, **8** (1995), pp. 91-106.
9. A.M. Samuel, J. Gauthier and F.H. Samuel: "Microstructural aspects of the

- dissolution and melting of Al_2Cu phase in Al-Si alloys during solution heat treatment”, *Metall. and Mater. Trans. A*, **27A** (1996), pp. 1785-1798.
10. L. A. Narayanan, F. H. Samuel and J. E. Gruzleski: “Crystallization behavior of iron-containing intermetallic compounds in 319 aluminum alloy”, *Metall. and Mater. Trans. A*, **25A** (1994), pp. 1761-1773.
 11. 柯賢文編著：腐蝕及其防制，全華圖書。
 12. Herbert H. Uhlig: "Corrosion and Corrosion Control", 2nd ed., Wiley, New York, (1971).
 13. N.D. Greene: Corrosion-NACE, Vol. 18, 136t, (April 1962).
 14. Walter A. Mueller: Corrosion-NACE, Vol. 18, 359t, (Oct. 1962).

明新科技大學 97 年度 研究計畫執行成果自評表

計畫類別：任務導向計畫 整合型計畫 個人計畫
 所屬院(部)：工學院 管理學院 服務學院 通識教育部
 執行系別：機 械 系
 計畫主持人：王派祥 職稱：副教授
 計畫名稱：鐵、鉍含量以及固溶處理對 A319.0 鑄鋁合金腐蝕特性之影響。
 計畫編號：MUST-97-ME-07
 計畫執行時間：97 年 3 月 1 日 至 97 年 9 月 30 日

教學方面

1. 對於改進教學成果方面之具體成效：
 提升鑄鋁合金之知識，充實材料科學課程、熱處理或鋁合金特論之教學。

2. 對於提昇學生論文/專題研究能力之具體成效：
 提升學生專題之研究能力。

3. 其他方面之具體成效：

學術研究方面

1. 該計畫是否有衍生出其他計畫案 是 否
 計畫名稱：_____

2. 該計畫是否有產生論文並發表 已發表 預定投稿/審查中 否
 發表期刊(研討會)名稱：_____

發表期刊(研討會)日期：____年__月__日

3. 該計畫是否有衍生產學合作案、專利、技術移轉等，請說明：
 是，建教合作案(產學合作) 機械系-14

成果自評

計畫預期目標：
 1. 探討 Fe 含量對 A319.0 鋁合金腐蝕特性之影響。
 2. 探討 Be 含量對 A319.0 鋁合金腐蝕特性之影響。
 3. 探討高溫固溶處理對 A319.0 鋁合金腐蝕特性之影響。
 4. 瞭解 A319.0 鋁合金微結構與腐蝕特性之關係。
 5. 尋找 A319.0 鋁合金最佳機械性質與耐腐蝕之熱處理方法。

計畫執行結果：上述目標大致達成。

其它具體成效：

(若不敷使用請另加附頁繕寫)