

熱處理對 6061 鋁合金之析出物及陽極處理之影響

Heat treatment effect on the precipitate and anodizing of AA6061 Al Alloy

丁培倫¹, 蔡奇穎¹, 胡家榮¹, 邱六合¹, 張珩²

P.L.Ting¹, C.Y.Tsai¹, C.J. Hu¹, L.H. Chiu^{*1}, H. Chang^{*2}

1.大同大學材料工程學系

2.中國文化大學機械工程學系

摘要

本研究探討 6061 鋁合金固溶處理後，經不同冷卻速率所得析出物粒子形態及其對後處理之陽極處理氧化膜的成膜及耐蝕性影響。將 6061 鋁合金試片進行 530°C 持溫一小時固溶處理，施以爐冷及水淬冷卻，再將試片置入 180°C 中持溫 8 小時之時效處理。部份試片分別陽極處理以得到 1 μm 、5 μm 及 12 μm 陽極氧化層膜厚。將陽極處理鋁合金與黃銅形成耦合對，放置於 3.5wt%NaCl 水溶液環境，溫度有 25°C、40°C 以及 60°C，量測伽凡尼腐蝕電流 8 小時。研究結果顯示，6061 鋁合金生成析出物粒子有 AlFeSiCu 雜質相及 AlMgSi 強化相。當兩種析出相過大，會影響陽極氧化膜的緻密性；若 AlMgSi 析出強化相尺寸若是大於陽極氧化膜厚度，將會產生陽極氧化膜破孔而影響緻密性。無陽極處理 AA 6061 鋁板與 C2800 黃銅板材耦合對在 60°C 流動的伽凡尼腐蝕電流，約為 220 μA ，試片表面的腐蝕情況最為嚴重；而陽極膜厚為 12 μm 在室溫 25°C 靜止的 3.5wt%NaCl 水溶液中所獲得之伽凡尼腐蝕電流最低，約為 0.11 μA ，表面的腐蝕情況較不明顯。說明完整且緻密的陽極處理膜可降低鋁及黃銅耦合對之伽凡尼腐蝕。

關鍵字：鋁合金、析出物、陽極處理、伽凡尼腐蝕。

Abstract

Heat Treatment effect on the precipitate and its

post treatment of AA6061 Al Alloy has been investigated. The Al specimens were solution treated for 1 hour, followed by different cooling method. Then some specimens were aged at 180 °C for 8 hours. Anodized AA6061-T6 Al plates were produced at different thickness of 1 μm , 5 μm and 12 μm , respectively. The galvanic corrosion current of anodized plate and brass plate couples was measured using a zero resistance ammeter for 8 hours in a 3.5wt.% NaCl solution under temperatures of 25°C, 40°C and 60°C. The results show that precipitate particles formed in the AA6061-T6 are AlFeSiCu impurity phases and AlMgSi strengthening phase. When both of the precipitated phases are too large, it will affect the density of the anodic oxide film. Aluminum plate without anodizing produced the highest galvanic corrosion current, 220 μA , among the tested specimens under the flowing NaCl electrolyte at 60°C. Anodized AA6061-T6 aluminum plates with a 12 μm anodized layer produced the lowest galvanic corrosion current, 0.11 μA , in a static 3.5wt.% NaCl electrolyte at 25°C. The uniform anodizing layer of AA6061 Al plate can effectively reduce the galvanic corrosion of the AA6061 Al and brass couples.

Keywords: Aluminum alloy, precipitate, Anodizing, galvanic corrosion.

1. 前言

鋁為極具活性的金屬，在自然環境下表面會形成一極薄的氧化層來保護鋁本身，然而此薄膜不足以抵抗外界的侵蝕，需要以陽極氧化處理來提升膜的厚度。常見 AA6061 鋁合金是析出硬化型的 AlMgSi 合金，當進行熱處理所參考相圖如圖 1-1 所示[1]。若是從高溫之固溶體單相區在爐內緩慢冷卻，則將會生成 Mg_2Si 大顆粒的析出物。而此 Mg_2Si 顆粒大小是可被控制的，控制方法即為鋁材熱處理條件，只要選擇適當固溶溫度，使 Mg_2Si 顆粒在高溫固溶回母相再水淬， Mg_2Si 顆粒即可獲得控制，不影響陽極氧化處理膜的生成，緻密之陽極膜可保護原 AA6061 鋁材，使其使用壽命延長[2-5]。

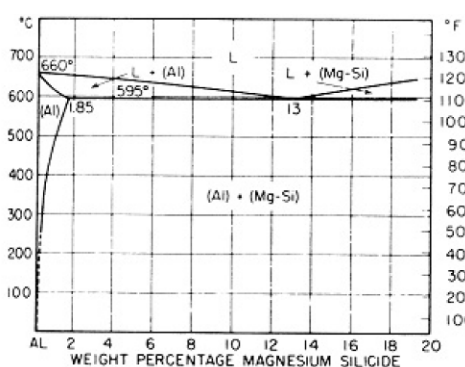


圖 1 Al 與 Mg-Si 之相圖。[1]

水溶液腐蝕發生必須有氧化電位（或還原電位）不同的兩極、適當介質及外接電路等條件組合，環境產生足以形成電解池條件下才足以發生。例如兩種不相似金屬搭接在一起或金屬兩表面間有潮溼空氣等。而伽凡尼電池是指在不同金屬物體中，由於兩金屬存在的電位差及各種因素使得某些部位而加速腐蝕氧化作用的發生[4-7]。

鋁材中的表面的 Mg_2Si 顆粒越大越多即表示陽極膜越不緻密，易產生通孔，通孔處沒有陽極膜易被集中局區腐蝕造成鋁材的損壞。採用鋁閥件於管路系統，管路中有使用各類金

屬，會面對可能產生異質金屬間電位差之伽凡尼腐蝕及沖蝕而加速腐蝕現象[2]。

本研究探討 6061 鋁合金固溶處理後，經不同冷卻速率所得析出物粒子形態及其對後處理之陽極處理氧化膜的成膜及耐蝕性影響。選用可析出硬化及容易陽極處理的 AA6061 鋁合金為研究材料。金屬腐蝕擬採用量測速率較快速的電化學法，即使用以恆電位儀進行鋁合金與黃銅的化學電位、腐蝕電流密度，以及鋁與異質金屬間相互耦合之伽凡尼電流密度等量測。[8-12]

2. 實驗方法

2.1 試片及其處理

實驗採用基材為 AA6061 鋁合金及 C2800 黃銅板材，將其切割成 80mm×25mm×2mm 試片，利用光譜分析儀 (Optical Emission Spectrometer, OES) 分析其化學組成，所得結果如下表 1 所示，均符合標準成分。

表 1 鋁合金及黃銅板之化學組成(wt%)

	Si	Mg	Cu	Zn	Cr	Al	Fe
A6061	0.75	0.81	0.21	0.1	0.2	bal	0.48
C2800	--	--	61	39	--	--	--

AA6061 鋁合金試片置入 530°C~570°C 鹽浴爐中持溫 1 小時做固溶處理後，將部分試片放置在鹽浴爐中隨著爐溫慢慢冷卻至 250°C，再以空冷方式冷卻；另一部分試片以淬水方式冷卻，再將淬水試片置入 180°C 油浴爐中持溫 8 小時做時效處理。

將熱處理試片以 #800 砂紙研磨，使陽極處理前表面狀態一致。本陽極氧化使用電解液為 H_2SO_4 20wt% + $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 \sim 18H_2O$ 6g/L，陽極為經熱處理後的 AA6061 試片，陰極為 2000 系列的鋁合金，電流設定為 0.8A/dm²，脈衝電源供應器設定為 high duty : 0.6ms、low duty : 0.4ms、頻率為 1000 Hz，處理時間分別為 1、5、12 分鐘，陽極氧化溫度控制在 -5°C ~ -7°C。利用渦電流膜厚計、OM 進行膜厚觀察

確認，並以電子微探儀 (Electro-Probe Micro-Analyzer, EPMA) 分析析出物顆粒的主要元素。

2.2 電化學分析

使用電化學測試軟體量測不同處理 AA6061 試片之開路電位，由得到的塔弗曲線圖可換算出該試片的腐蝕電位及腐蝕電流。再根據法拉第定率所得之公式轉換算出腐蝕速率。

將陽極處理鋁合金與黃銅形成耦合對，放置於 3.5wt%NaCl 水溶液環境，溫度有 25°C、40°C 以及 60°C，在靜態及流動的狀態分別利用零電阻安培計 (Zero Resistance Ammeter) 量測伽凡尼腐蝕電流 8 小時。以上實驗參數所得之伽凡尼腐蝕電流密度，與極化曲線所得之腐蝕電流密度趨勢比對。

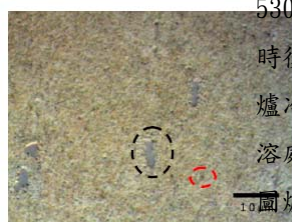
3. 結果與討論

3.1 AA6061 鋁合金析出物顆粒尺寸及形狀

圖 2 為 AA6061 鋁合金試片經 530°C 持溫 1 小時後，以 (a) 爐冷及 (b) T6 處理之金相圖。固溶處理後的冷卻速率會影響黑色顆粒的尺寸，如圖 2(a) 所示，以爐冷方式，會存在兩黑色及白色兩種顆粒，兩種顆粒大小都約 3~5 μm。但如圖 2(b) 所示之水淬冷卻方式，明顯的白色顆粒存在樣態不受急冷的影響，但黑色顆粒明顯變少，存在的科也都很小不易以光學顯微鏡觀查到，表示冷卻速率會影響其大小。所以相圖的硬質金屬間化合物，主要為黑色顆粒。而約 3~8 μm 白色顆粒之大小，並不受冷卻速率之影響表示其在固溶處理溫度即存在 [2-5]。



(a)



(b)

圖 2 AA6061 鋁合金試片經 530°C 持溫 1 小時後 (a) 爐冷及 (b) T6 處理之金相圖。 [9, 10]

在 AA6061 鋁合金添加 Si 可以增強合金的強度，並與鎂結合形成 Mg₂Si 析出物，為主要析出硬化的強化相析出物。而添加 Mg 亦是為了增強材料強度，並提高耐蝕性，且與 Si 形成析出相。但 Al-Mg-Si 之 6000 系鋁合金中爐冷組織常見到的析出物可分為兩種，一種為析出硬化 Mg₂Si 強化相粗粒子 (Precipitation particle)，另一種含鐵等雜質元素的 AlFeSi 析出物 (Constituent particle)。而 Fe 則是合金中的一個雜質，Fe 與 Al 的結合性較強，因此會產生 AlFeSi 化合物的，會導致鋁合金韌性下降，但在熱處理中鐵的出現可幫助 Mg₂Si 更均勻的析出，提升熱處理後的強度；而 Cu 的添加也是為了使 Mg₂Si 更均勻的析出，並可提升陽極處理後的亮度，但過量的添加會使材料的耐蝕性下降。

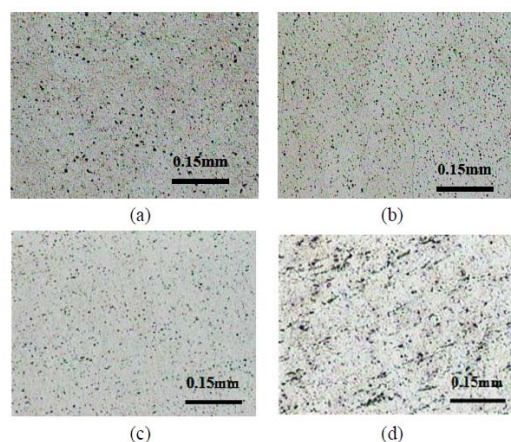
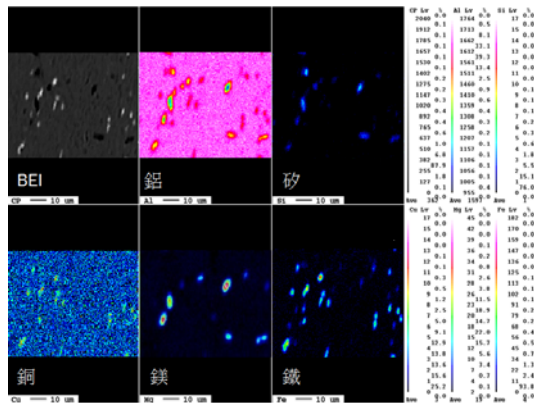


圖 3 AA6061 鋁合金試片放入 (a) 530°C，(b) 550°C 及 (c) 570°C 固溶處理 1 小時後水淬組織，(d) 570°C 固溶處理 1 小時後爐冷組織。

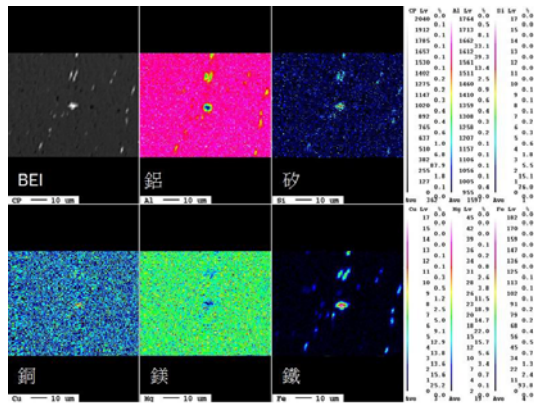
圖 3 為 AA6061 鋁合金試片放入 (a) 530°C，(b) 550°C 及 (c) 570°C 固溶處理 1 小時後水淬組織，(d) 570°C 固溶處理 1 小時後爐冷組織。圖從圖 3(a) 到 (c) 可以看出隨著固溶處理溫度上升，其黑色顆粒變少變小，而 (d) 爐冷之黑色顆粒析出物又大又多，代表熱處理程序對黑色顆粒的影響。

3.2 以EPMA分析析出物顆粒大小及元素分佈

圖 4 為經 530°C 固溶處理持溫 1 小時後爐冷及淬冷 AA6061 試片以 EPMA 元素分佈分析各種顆粒成分，圖 4(a) 為固溶處理後爐冷試片，可觀察到黑色顆粒大小約 3~8 μm 與元素分佈圖比對，判定黑色顆粒主要為 Mg₂Si 金屬間化合物，即為析出強化相。而大小約 3~5 μm 白色顆粒與元素分佈圖比對下，可說明析出物為 Al-Fe-Si-Cu 雜質相。



(a) 爐冷試片



(b) 水淬試片

圖 4 以 EPMA 分析 AA6061 鋁合金中析出物顆粒成分，未經腐蝕之固溶處理 530°C 持溫 1 小時後(a)爐冷及(b)水淬試片元素分佈圖。

圖 4 (b) 為固溶處理後水淬試片，可觀察到白色顆粒存在量仍然非常明顯，比對元素分佈圖可說明 Al-Fe-Si-Cu 雜質相依舊存在。綜合以上幾點可知，AA6061 鋁合金經固溶處理後

冷卻速率會影響黑色顆粒之 Mg₂Si 硬質相顆粒的尺寸大小，而不影響 Al-Fe-Si-Cu 雜質相的尺寸。

3.3 析出物對陽極處理膜之影響

AA6061 鋁板試片在 530°C 溫度固溶處理 1 小時，以水淬冷卻後，可觀察到固溶處理後快速冷卻的試片硬度約在 76-80HRF，本實驗 T6 處理選用 180°C 作時效處理 8 小時，得到硬度 90HRF。T6 處理可視視片已經充份將原爐冷黑色 Mg₂Si 金屬間化合物顆粒，轉化成分散均勻的微細的過渡性析出強化相。將 AA6061-T6 試片進行陽極處理，控制其氧化物膜厚分別為 3~5 μm 及 12~15 μm，以 SEM 觀察析出物對鋁合金之陽極處理膜的特性影響，結果如圖 5 所示。圖 5(a) 箭頭所指處為白色顆粒存在陽極膜破孔中，經 SEM-EDS 的分析，可知白色顆粒為 AlFeSi 相，屬於雜質元素所生成的第二相顆粒。

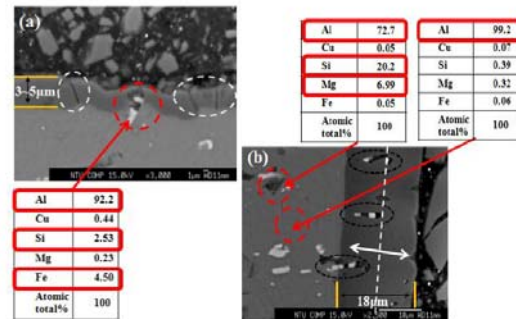


圖 5 AA6061-T6 進行陽極處理後的 SEM 圖與 EDS 分析。

氧化物膜厚為 15 μm 試片的橫截面觀察如圖 5(b)，此圖可看到陽極氧化膜厚度 12~15 μm，本試片 AlFeSi 相白色顆粒大小約在 2 μm 左右以下，此外，由此圖的箭頭所指處為基地之黑色顆粒，經 EDS 成分分析可知其黑色顆粒為 MgSi 析出物，顆粒大小約在 2 μm 左右以下。由圖 5(a) 可觀察出 AlFeSi 顆粒 (2 μm 左右以下) 造成 3~5 μm 陽極膜破孔，而由圖 5(b) 可觀察出差差不多大小的 AlFeSi 顆粒

會被 $15\ \mu\text{m}$ 的陽極膜包覆在裡面，陽極膜不會有破孔的現象。亦可從圖 5(a) 觀察出若基材表面有尖角的現象，會造成 $3\ \mu\text{m}$ 陽極膜穿孔，而 $12\ \mu\text{m}$ 的陽極膜不會有此現象，即可得知陽極膜厚越厚，越能保護 AA6061 鋁合金基材。

3.4 陽極氧化膜對鋁合金的耐蝕性影響

極化曲線的腐蝕電流密度 (i_{corr})，代表此材料在此水溶液中之耐蝕性，腐蝕電流密度越高代表此材料越容易受到腐蝕，為耐蝕性的指標；而極化曲線中的腐蝕電位 (E_{corr}) 則是代表禁屬需要外加多少電壓才會開始發生腐蝕的現象。[6]

T6 試片	無陽極	$1\ \mu\text{m}$	$5\ \mu\text{m}$	$12\ \mu\text{m}$
腐蝕電位(V)	-0.68	-0.67	-0.70	-0.19
腐蝕電流密度 (A/cm^2)	1.09×10^{-6}	1.69×10^{-6}	5.67×10^{-7}	5.23×10^{-8}

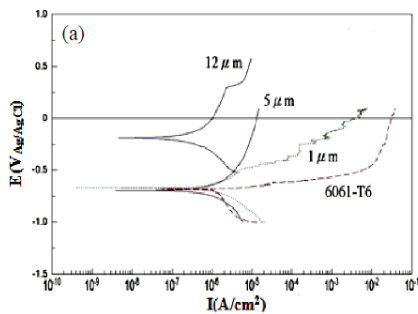


圖 6 不同陽極膜厚 AA6061-T6 試片試片在 3.5wt.% 鹽水溶液之極化曲線。

由圖 6(a)(b) 可知未經陽極處理 AA6061 板材在 3.5wt.% 氯化鈉溶液腐蝕電流密度與陽極膜厚為 $1\ \mu\text{m}$ 鋁板材相比得知兩者腐蝕電流密度相差無幾， $1\ \mu\text{m}$ 的陽極氧化膜不足以保護鋁材；陽極氧化膜為 $5\ \mu\text{m}$ ，已稍具保護作用；陽極氧化膜為 $12\ \mu\text{m}$ 的鋁材腐蝕電流密度明顯降低，說明了 $12\ \mu\text{m}$ 陽極氧化膜可以充分地保護鋁材，陽極氧化膜越厚，腐蝕電流密度越低，耐蝕性較佳。

將圖 6 得之腐蝕電流密度整理如表 2。並根據法拉第定律所得之公式，以求出 6061 鋁合金板材有無經陽極處理的腐蝕速度。由此表可以看出 6061-T6 鋁合金在 3.5% 氯化鈉溶液

中的腐蝕電流密度及速率分別為 $1.09 \times 10^{-6}\ \text{A}/\text{cm}^2$ 及 $11.88\ \mu\text{m}/\text{year}$ 。而經過 $12\ \mu\text{m}$ 的陽極氧化膜良好保護的試片則腐蝕電流密度及速率分別為 $5.23 \times 10^{-8}\ \text{A}/\text{cm}^2$ 及 $0.57\ \mu\text{m}/\text{year}$ 。當然此為均勻腐蝕的考量，若是有孔蝕產生，局部穿孔則將會減少使用壽命。

表 2 在 3.5wt.% 氯化鈉溶液中鋁合金的腐蝕電流密度及腐蝕速率。

T6 試片	無陽極	$1\ \mu\text{m}$	$5\ \mu\text{m}$	$12\ \mu\text{m}$
腐蝕電流密度 (A/cm^2)	1.09×10^{-6}	1.69×10^{-6}	5.67×10^{-7}	5.23×10^{-8}
腐蝕速率 ($\mu\text{m}/\text{year}$)	11.88	18.42	6.18	0.57

3.5 鋁板材與黃銅板伽凡尼腐蝕試驗

將陽極處理鋁合金與黃銅形成耦合對，放置於 3.5wt.% NaCl 水溶液環境，溫度有 25°C 、 40°C 以及 60°C ，在靜態及流動的狀態分別利用零電阻安培計 (Zero Resistance Ammeter) 量測伽凡尼腐蝕電流 8 小時。圖 7 為無陽極膜 AA6061-T6 鋁板材與 2800 黃銅板材耦合對在流動狀態之 3.5wt.% 氯化鈉之伽凡尼腐蝕電流，可以看到隨著暴露時間的增長，其電流大小逐漸穩定。其原因是電解液與表面接觸反應，逐步達到動態的平衡值，顯示無陽極處理鋁板在 60°C 流動的伽凡尼腐蝕電流最高，約為 $220\ \mu\text{A}$ ，試片表面的腐蝕情況最為嚴重。而且此圖可以看到隨溫度的升高，其腐蝕電流也增加，顯示熱活化作用的加入。

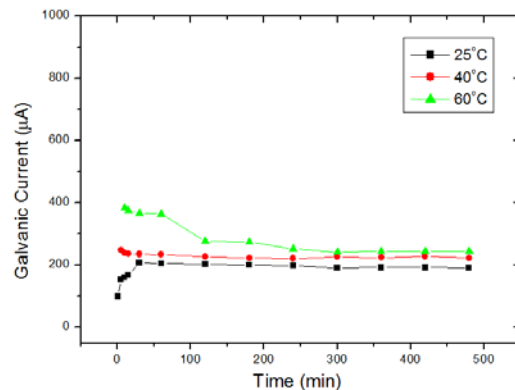


圖7 無陽極膜AA6061-T6鋁板材與C2800黃銅板材耦合對，在流動狀態之3.5wt%氯化鈉水溶液的伽凡尼腐蝕電流。

圖8為陽極膜 $12\mu\text{m}$ 之AA6061-T6鋁板材與C2800黃銅板材耦合對，在靜態3.5wt%氯化鈉水溶液的伽凡尼腐蝕電流。如圖顯示在 25°C 、 40°C 以及 60°C 溫度下分別在240、120及60分鐘後才量測到腐蝕電流值，逐步增加到穩定值，分別為 0.11 、 19 及 $43\mu\text{A}$ ，顯而陽極膜厚為 $12\mu\text{m}$ 在室溫 25°C 靜止的3.5wt%NaCl水溶液中所得之伽凡尼腐蝕電流最低，約為 $0.11\mu\text{A}$ ，表面的腐蝕情況較不明顯。

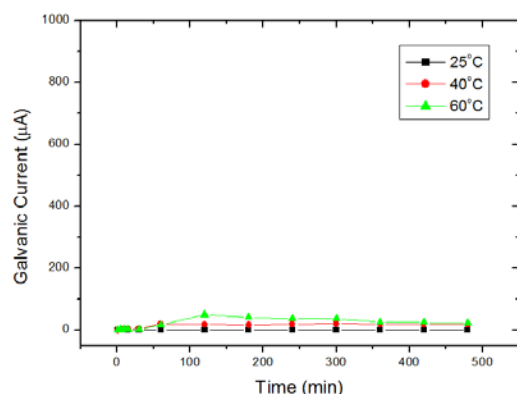


圖8 陽極膜 $12\mu\text{m}$ 之AA6061-T6鋁板材與C2800黃銅板材耦合對，在靜態3.5wt%氯化鈉水溶液的伽凡尼腐蝕電流。

由上述數據顯示無陽極處理AA 6061鋁板與C2800黃銅板材耦合對在 60°C 流動的伽凡尼腐蝕電流，約為 $220\mu\text{A}$ ，試片表面的腐蝕情況最為嚴重；而陽極膜厚為 $12\mu\text{m}$ 在室溫 25°C 靜止的3.5wt%NaCl水溶液中所得之伽凡尼腐蝕電流最低，約為 $0.11\mu\text{A}$ ，表面的腐蝕情況較不明顯。

4. 結論

1. 光學顯微組織觀察得到AA6061鋁合金之黑

色顆粒為 Mg_2Si 析出相，爐冷方式冷卻 Mg_2Si 顆粒尺寸約為 $3\sim 10\mu\text{m}$ 。白色顆粒為Al-Fe-Si雜質相，約為 $3\sim 7\mu\text{m}$ ，而此顆粒大小數量與Fe元素含量有關，要降低此種顆粒之影響必須從採購時減少鐵含量著手。

2. AA6061-T6 鋁合金陽極膜均勻性的影響因素有大顆粒Al-Fe-Si雜質相存在表面，以及基材表面有尖銳角，特別是厚度較薄的陽極處理。
3. 極化曲線結果顯示，未經陽極處理AA6061板材在3.5wt.%鹽水溶液腐蝕電流密度分別與陽極氧化膜為 $1\mu\text{m}$ 的鋁材腐蝕電流密度與原材比較，差異不大，表示並無保護作用。但陽極氧化膜為 $12\mu\text{m}$ 的鋁材腐蝕電流密度明顯降低，說明了 $12\mu\text{m}$ 陽極氧化膜可以充分地保護鋁材。
4. 無陽極處理AA 6061鋁板與C2800黃銅板材耦合對在 60°C 流動的伽凡尼腐蝕電流，約為 $220\mu\text{A}$ ，試片表面的腐蝕情況最為嚴重；而陽極膜厚為 $12\mu\text{m}$ 在室溫 25°C 靜止的3.5wt%NaCl水溶液中所得之伽凡尼腐蝕電流最低，約為 $0.11\mu\text{A}$ ，表面的腐蝕情況較不明顯。

誌謝

本研究承蒙國科會計畫案NSC101-2622-E-036-005-CC3經費支持，特此感謝。也感謝業紘公司提供經費及技術支持。

參考文獻

1. T. Sheppard, "Extrusion of Aluminum Alloys," Kluwer academic publishers, p. 78-79, 1999.
2. H. W. M Philips and P. C. Varley, J. Inst. Met, 69, p. 317, 1943.
3. W. F. Smith, "Structure and Properties of Engineering alloys", 2nd ed., Chap. 5,

- McGraw-Hall, 1993.
4. 尤光先，鋁的陽極處理技術，徐氏基金會出版，1997。
 5. D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion," Macmillan Publishing Company, PP. 74-97, 1992.
 6. 曾國輝，李九龍，"鋁合金微弧氧化陶瓷膜層性質之研究"，龍華科技大學學報卷22期，2007.
 7. G. M. Treacy, C. D. Wilcox, M. O. W. Richardson, "Monitoring the corrosion behavior of chromate-passivated Al alloy 2014-T6 by electrochemical impedance spectroscopy during salt fog exposure," Surface and Coatings Technology 114, 260-268, 1999.
 8. W. Ensinger, O. Lensch, T. Matsutani, M. Kiuchi, "Corrosion performance of thin amorphous carbon films on aluminum formed by ion beam-based coating techniques," Surface & Coating Technology 196, 2005, 231-235.
 9. 邱六合，賴信成，"不同水溶液對鋁與銅耦合對之伽凡尼腐蝕研究"，中華民國防蝕工程學會2006年論文發表會論文集，B14. Aug. 2006.
 10. L. H. Chiu, C. H. Wu and H. Chang, "The Galvanic Corrosion on Vacuum Braze UNS S31803 Duplex Stainless Steel using Ni-Cr-Fe-P Alloy Filler Metals," Corrosion, Vol. 63, No. 2, P. 127-134, Feb. 2007
 11. L. H. Chiu, K. H. Chen, C. Y. Tsai, "The Galvanic Corrosion between Anodized 6061 Aluminum Plate and C1100 Copper Plate Couple," Advanced Materials Research Vol. 849, P. 14-19, 2014
 12. Gutierrez-Urrutia, "The effect of coarse second-phase particles and mechanical properties of severely deformed Al alloy," Material Science and Engineering A 394 P. 399-410, 2005