

# AA7003 析出強化特性研究

## The Precipitation Hardening of the AA7003

吳翼貽<sup>1</sup> 林猷貴<sup>2</sup>

Y. E. Wu Y. K. Lin

1 國立台灣科技大學機械學系副教授。

2 國立台灣科技大學機械學系研究生。

### 摘要

本研究係尋找中高強度鋁合金 AA7003 之各式最佳熱處理參數組合，並探討 Zn、Mg、Mn 等合金元素對於中高強度鋁合金熱處理製程之影響。本研究內應用硬度量測、拉伸試驗、導電度量測、應力腐蝕測試、穿透式電子顯微鏡觀察 (TEM) 等方法，求出適用於 AA7003 鋁合金之 T6、T73 與 RRA 熱處理製程之參數組合。

研究結果顯示適用於 AA7003 鋁合金之 T6 製程 470°C/40min.+80°C/14hr.+120°C/42hr.；T73 製程為 470°C/40min.+80°C/14hr.+107°C/8hr.+168°C/7hr.；及 RRA 製程為 T6+180°C/8min.+120°C/42hr.。

分析比較結果顯示，Zn/Mg 比高且 Mn 含量較少之 AA7003 鋁合金具有較高的溶質原子(Zn、Mg)擴散速率，可增進析出強化速率，縮短 T6、T73 及 RRA 熱處理製程的處理時間，惟低錳的效果似較顯著。

關鍵字：AA7003，鋁合金，T6，T73，RRA。

### Abstract

The objective of this study is to find the suitable heat-treatment processes for medium-high strength AA7003 aluminum alloy, and to investigate the effects of Zn, Mg and Mn content on the heat treatment processes. Hardness test, tensile test, electrical conductivity measurement, transmission electron microscopy and stress corrosion test were conducted to seek for the most proper combinations of process parameters for the T6, T73 and RRA processes of AA7003 aluminum alloy.

The most suitable process parameters for T6 temper are 470°C/40min.+80°C/14hr.+120°C/42hr.；for T73 temper are 470°C/40min.+80°C/14hr.+107°C/8hr. +168°C/7hr.；and for RRA are T6+180°C/8min.+120°C/42hr.

Analyses showed that both low Mn content and high Zn/Mg ratio can improve the aging efficiency of aluminum alloy and shorten the process time required for T6, T73 and RRA processes. The effect produced by low Mn content is more potent than high Zn/Mg ratio.

Keywords：AA7003, aluminum alloy, T6, T73, RRA.

### 1. 前言

鋁合金由於重量輕、比强度高及具有良好的耐腐蝕性，且已廣泛應用在自行車及軌道車輛結構件。AA7000 系列是較晚開發的熱處理型鋁合金，7000 系鋁合金經過適當的熱處理程序，使組織產生析出物，藉由控制析出物種類、大小、數目及分佈，而決定延性基底的強化程度<sup>[1]</sup>。

7000 系列主要的添加元素為 Zn、Mg，經時效熱處理後析出 MgZn<sub>2</sub> 改變材料的機械性質<sup>[2]</sup>。元素的添加會改變鋁合金的機械性質<sup>[3]</sup>，惟其添加量對 MgZn<sub>2</sub> 析出機制的影響未在文獻上有任何探討，故本研究係以 AA7003 鋁合金為載具，並將實驗結果與 AA7005 鋁合金之熱處理製程參數做比較<sup>[4,5,6]</sup>，來探討合金元素之含量多寡對中高強度鋁合金及出強化能力及機械性質的影響，並找出符合工業應用的熱處理製程參數。

### 2. 實驗方法

#### 2.1 實驗材料

本研究所使用材料為 5mm 厚的 AA7003 鋁合金擠型材，以微探分析儀 (EPMA-WDS) 進行成份分析，其合金成份組成實測值如 Table.1 所示。

#### 2.2 熱處理製程

在本研究內進行之熱處理製程計有 T6、T73 及 RRA 熱處理製程，如 Table 2.所示。所有固溶處理均

置於鹽浴爐（溫度差±2℃）中進行；自然時效係置於室溫進行；人工時效處理則在油浴爐（溫度差±2℃）中實施，所用淬火液為室溫之 5% 鹽水。

### 2.3 材料性質測試

硬度量測：將熱處理後的試片經 800 號砂紙研磨後，以洛氏硬度（HRB）測試硬度，所得之硬度值係取五點量測值，先刪除最高及最低值後，取其他三點平均所得，觀察不同熱處理製程與硬度之關係。

拉伸測試：將經過熱處理的 AA7003 鋁合金，經線切割取樣，做成拉伸試片，使用萬能試驗機進行拉伸測試，所得實驗數據為最大拉伸強度（UTS）值。

試片規格依 ASTM B557<sup>[7]</sup>次尺寸試片（Sub-size specimen）之規範。

導電度量測：將經過熱處理的試片表面以砂紙研磨至 800 號，再以 HOCKING Locator 2S 型電子量測器量測相對於退火純銅（58.14 MS/m）的導電度值，所用之單位為國際退火銅標準 IACS%（International Annealing Copper Standard）來表示，選定量測範圍為 27.6~47.5%IACS。

應力腐蝕測試：係依據 ASTM G39<sup>[8]</sup>規範將試片裁切為 127 mm×25 mm×5.8 mm，127mm 之方向平行 L（longi）方向，進行 Three-Point Loaded bent-beam 應

力腐蝕測試（如 Fig.1 所示）。Table.3 所示為應力腐蝕測試之環境條件表，三點施力法係使用公式（1）來計算外加最大應力值  $\sigma$ ，單位為 MPa。

$$\sigma = 6Ety/H^2 \dots\dots\dots(1)$$

其中 t 為試片厚度（mm）；H 為兩支持點之距離（mm）；y 為撓曲高度（mm）；E 為彈性模數（71.0GPa）。

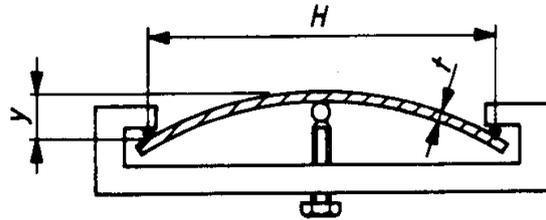


Fig.1 Configuration for Three-Point Loaded Bent-beam SCC test

### 2.4 穿透式電子顯微鏡微觀組織觀察

將試片以 1500 號砂紙研磨至厚度約 0.08~0.1mm 後，再以衝片器（Punch）衝成直徑 3 mm 的小圓片，之後經噴射薄化（Jet Thinning），電解拋光液為 25% Nitric acid+75% Methanol，控制電壓為 15V，直到光感測器偵測到試片穿孔，最後再以離子銑薄機（Ion miller），增加薄區面積以利觀察，以利於穿透式電子顯微鏡（TEM）觀察。

Table.1 Compositions of AA7003 (wt%)

Compositions	Fe	Si	Mg	Mn	Cr	Zn	Zr	Ti	Cu	Al
Specification	0.35- MAX.	0.3- MAX.	1.00- 0.5	0.3- MAX.	0.20- MAX.	6.50- 5.00	0.05- 0.25	0.20- MAX.	0.20- MAX.	REM.
Actual value	0.17	0.13	0.77	0.2	0.09	6.42	0.12	0.02	0.05	REM.

Table.2 Heat treatment process

Code Name	Heat treatment process
T6	Solid Solution (SS) 470°C/40min. +WQ+ 80°C/14hr. +Artificial Aging (AA) 120°C/42hr.
T73	SS470°C/40min.+WQ+ 80°C/14hr. + AA107°C/8hr.+168°C/7hr.
RRA (180°C)	T6+Retrogress at 180°C/8mun. +AA120°C/42hr.

Table.3 Conditions for stress corrosion test

Test liquid composition	6.0%NaCl (± 0.1%) and 94.0%water
Test liquid PH value	PH6.4~7.2, Use HCl or NaOH to adjust
Soaked form	Continuously soaking
Soaked form	20 mL/in <sup>2</sup> at least
Temperature	Keep boiling

### 3. 結果與討論

#### 3.1 T6 析出強化處理

根據前期的研究<sup>[4]</sup>，選擇兩種低溫人工時效處理溫度（60°C、80°C）來取代自然時效，實驗結果顯示採用 80°C 低溫人工時效處理者優於採用 60°C 者，故選用 80°C 為第一段低溫人工時效之溫度參數，並採用實效時間 14 小時為第一段低溫人工時效之時間參數。

確定第一階段人工時效參數後，再來尋求第二階段人工時效 120°C 之時間參數，以達 T6 煉度之標準。實驗結果如 Fig.2-4 示，在第二階段 120°C 人工時效經 36 小時後，硬度值、強度值即趨於飽和(430 MPa-440 MPa, 73-75 HRB)，再增加時效時間，硬度值沒有明顯上升的趨勢，因此選用 470°C/40min.+80°C/14hr.+120°C/42hr. 為 AA7003 之 T6 製程，並設定 430MPa 及 73HRB 為 T6 製程的最低要求。

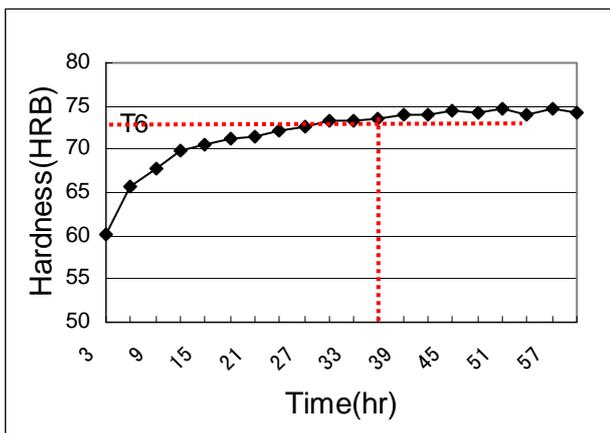


Fig.2 Aging time vs Hardness curve for AA7003 after 470°C/40min.+80°C/14hr.

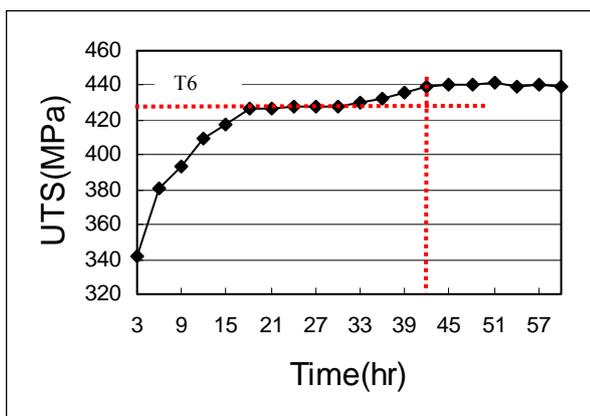


Fig.3. Aging time vs tensile strength curve for AA7003 after 470°C/40min.+80°C/14hr.

#### 3.2 T73 製程

T73 過時效熱處理的主要目的為使材料獲得較佳之抗應力腐蝕性能，但其強度會低於 T6 製程。由於文獻並無 7003 鋁合金 T73 製程之強度與導電度標準，因此本實驗參考 7005 鋁合金 T73 製程之強度標準及先期的研究結果<sup>[4,5]</sup>，選擇 T6 製程抗拉強度值之 85%(375 MPa，相對硬度值 60 HRB，見 Fig.4)，作為 T73 製程之最低強度值，並以相對之硬度值作為選擇 7003 鋁合金 T73 製程之參考。故在本研究所擬採用的新 T73 熱處理製程，其製程參數設定為 470°C/40min.+80°C/14hr.+107°C/8hr.+168°C/0~24 hr.。

Fig.5 所示為 AA7003 試片經 470°C/40min.固溶處理及二階段人工時效 80°C/14hr.+107°C/8hr.後，再經 168°C/0-24hr.人工時效處理後之硬度、導電度相對於 168°C 時效時間之關係圖。經 6 小時與 8 小時之時效處理後，硬度值均可達 61 HRB 以上；導電度值則為 IACS 41% 左右，與本研究所得最高導電度值相近（經 22 小時時效處理者，IACS42%）。因此選定 T73 製程為 470°C 40min+80°C/14hr+107°C/8hr+168°C/7hr.。

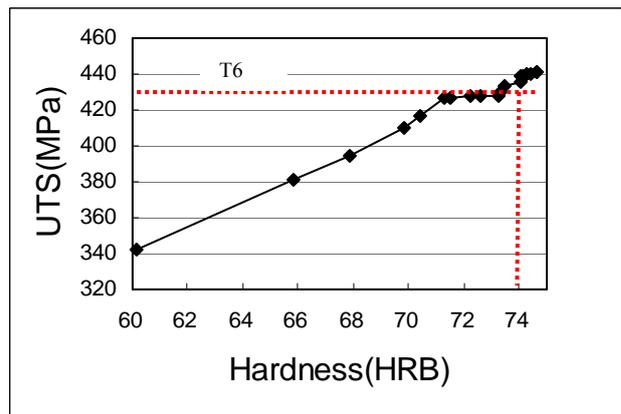


Fig.4 Relationship between tensile stress and hardness for AA7003

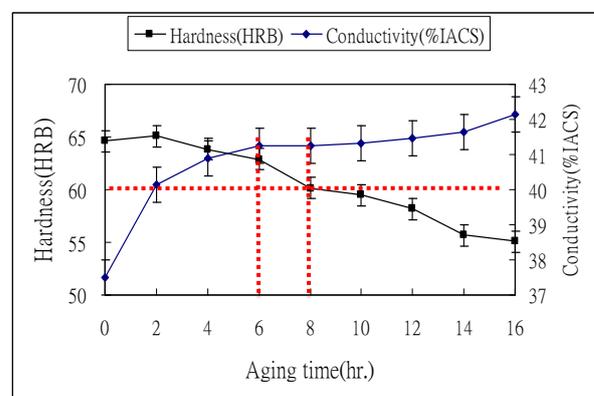


Fig.5 Relationship of hardness and conductivity vs. aging time for AA7003 at 168°C after 470°C/40min.+80°C/14hr.+107°C/8hr.

### 3.3 RRA 製程

RRA 熱處理的目的在使鋁合金具有 T6 強度及近於 T73 的優良抗應力腐蝕性。本研究內將已完成 T6 製程的 AA7003 鋁合金試片，先進行 180 °C 時間不等之退化時效處理，再進行再時效處理(120 °C/42hr.)熱處理後，所得硬度與退化時間之關係如 Fig.6 所示。經退化處理 8 分鐘後仍可滿足 T6 之強度需求(HRB 73)，惟當退化時間為 10 分鐘時，其 RRA 片之硬度值 (HRB 72) 即無法滿足 T6 強度之標準，因此選定 180 °C RRA 熱處理之退化時間為 8 分鐘，整體製程參數為 T6+180 °C/8min.+120 °C/42hr.。

AA7003 經退化與再時效處理後之導電度變化曲線，如 Fig.7。實驗結果顯示，導電度隨著退化與再時效處理的時間增長而增加，此結果與 Wallace 等人<sup>[9]</sup> 的研究有相同的趨勢。因此 RRA 熱處理的抗應力腐蝕性應會隨退化處理時間的增長而增加。本實驗中，為

使 RRA 熱處理試片具有較高的強度，均以硬度在 73 HRB 以上，具有較高的導電度的試片 (180 °C/8 min, 73 HRB, 39.7%IACS)，進行應力腐蝕試驗，驗證上述理論。

應力腐蝕試驗結果如 Table.4 顯示，在所施之外加應力皆約為最大抗拉強度之 80% 時，AA7003 經 T6 頂時效處理的試片，其裂縫起始時間最短，為 49 小時，而經 T73 過時效處理者則超過 168 小時還沒產生裂縫，試片經 RRA 熱處理後，其抗應力腐蝕性與經 T73 製程者相當 (均超過 168 小時之測試，且未在試片上觀察到裂縫)。

Table4. Crack Initiation Time for SCC Test

H.T. process	Specimen Thickness (mm)	Hardness (HRB)	Apply Load (MPa)		Deflection (mm)	PH	Fracture Initiation Time (hr)
T6	5.3	73	80%	350	1.6	6.8	49
T73	4.7	62	80%	300	1.55	6.8	×
RRA	4.5	72	80%	345	1.85	6.8	×

Note : × : no crack occurs after 168 hours

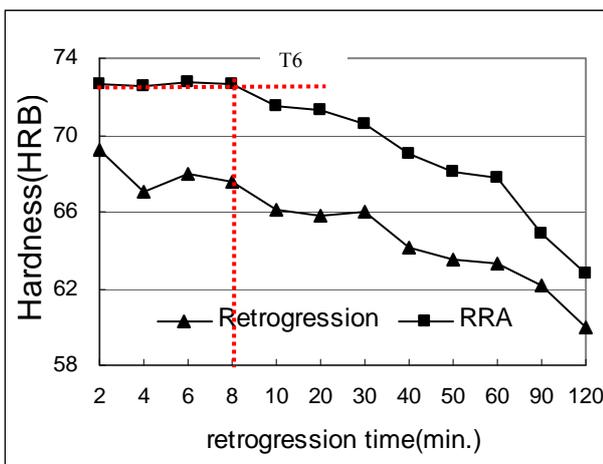


Fig.6 Retrogression and RRA hardness curves as a function of retrogression time for AA7003 retrogressed at 180 °C

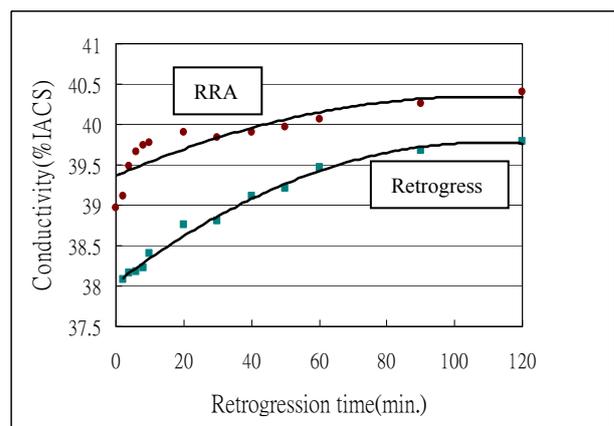


Fig.7 Retrogression and RRA conductivity curves as a function of retrogression time for AA7003 retrogressed at 180 °C

### 3.4 AA7003 經各式熱處理後之機械性質比較

AA7003 試片經 Table.2 所示之熱處理後所得之最大抗拉強度與伸長率如 Table.5 所示。經 T6 熱處理後其最大抗拉強度可達 450MPa；T73 最大抗拉強度則達 T6 強度之 85%-90%，約為 375MPa；經 RRA 熱處理其抗拉強度約為 440 MPa，達到 T6 強度要求。延展性方面，經 T6 熱處理之伸長率較差(約為 17%)，與 T73 (24%) 及 RRA (21%) 之延展性相較，明顯略遜一籌。再由抗應力腐蝕實驗 (Table.4) 所得結果可知，AA7003 試片經 RRA 熱處理後，確實可達 T6 強度與 T73 之抗應力腐蝕性的要求，顯示 RRA 熱處理製程亦可應用於 7003 鋁合金。

Table.5 The tension testing of AA7003

Heat treat	UTS(MPa)	Elongation(%)
T6	430~450	17
T73	375	24
RRA	~440	21

※Gage length : 25.00 mm

AA7003 試片經各式熱處理後的導電度比較，如 Fig.8 所示。原材料為經原廠 T4 熱處理之鋁合金，導電度約為 IACS 40%；經 T73 熱處理後的 AA7003 試片，其導電度可達 IACS 41%，為各式熱處理中最高者。經 T6 熱處理者，其導電度最低，約為 IACS 39%；而經 RRA 熱處理者，其導電度則介於 T6 與 T73 間，約為 IACS 39.9%，再與應力腐蝕試驗 (Table.4) 比較，顯示抗應力腐蝕性與導電度間呈正向關係。

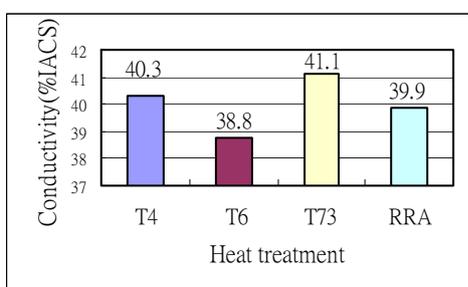


Fig.8 Conductivity of T4, T6, T73 and RRA

綜合以上比較分析結果，7000 系列鋁合金由於溶質原子的固溶、析出及成長使得基材晶格改變，影響

差排的滑移，進而改變機械性質。AA7003 經 T6 熱處理後，析出物微小且緻密，差排不易通過，故硬度及抗拉強度較高，相對的延展性、導電度與抗應力腐蝕性降低；經 T73 熱處理後，因析出物較大，且分布較鬆散，機械性質與經 T6 熱處理者完全相反，雖具有較佳的延展性、導電度及抗應力腐蝕性，卻犧牲了強度；而經 RRA 熱處理後，則可兼顧 T6 的強度與近似 T73 的延展性、導電度與抗應力腐蝕性。

### 3.5 微觀組織

前述實驗結果顯示，AA7003 之機械性質隨實驗熱處理製程參數的變異而有增減的現象。其原因應該與微觀組織中的析出物種類、大小與分佈情形有很大的關連性，因此自經 T6、T73 及 RRA 熱處理試片上取樣，以穿透式電子顯微鏡 (TEM) 觀察其微觀結構，探討 AA7003 機械性質與不同熱處理製程參數間之關係。

#### 3.5.1 T6 熱處理

AA7003 經 T6 熱處理後，所得的 TEM 明視野影像 (Bright field, BF)，如 Fig.9 所示。由圖中發現基地中有微小且緻密之析出物  $\eta'$  相析出，大小約為 5nm。經 T6 熱處理之 AA7003，其強化效果，來自析出物  $\eta'$  相的析出，造成晶格應變，阻礙差排滑移，使得鋁合金強度提高。依 Thompson<sup>[1]</sup>所述，經 T6 熱處理後，基地中析出物  $\eta'$  相尺寸愈小、愈緻密，析出強化能力愈佳，因此經 T6 熱處理後之試片強度為所有熱處理者中最高的佳。

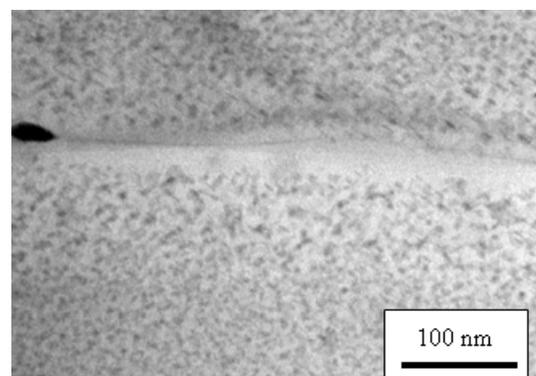


Fig.9 AA7003 TEM bright field after T6 treatment

### 3.2.2 T73 熱處理

Park<sup>[10]</sup>指出 T73 過時效處理之目的為改善材料之抗應力腐蝕性能，以兩階段式熱處理製程來取代 T6 時效處理製程。其熱處理溫度較高且時間較長，在過時效的製程中 PFZ 的溶質擴散至晶界，因此其晶粒內之析出物型態，以尺寸較粗大且分佈較稀疏之半整合的  $\eta'$  中間相及不整合的  $\eta$  穩定相為主，但其強度較 T6 弱，因晶界之析出物較為粗大且間距較遠，可獲得較高的抗應力腐蝕能力。AA7003 經 T73 過時效熱處理後之 TEM 明視野影像，如 Fig.10。經 T73 熱處理後基地內的析出物較經 T6 熱處理者粗大，且析出物分布密度降低，析出物也由半整合介穩定相，轉變成不整合穩定  $\eta$  相 ( $MgZn_2$ )，使基地晶格應變減少，阻擋差排移動的能力降低，強化程度也因此減弱。晶界附近之無析出帶 (PFZ) 也較經 T6 熱處理者寬，約為 70nm 左右，無析出帶變寬，使得原本在晶界附近的溶質原子擴散至晶界，使得晶界析出物粗大化 (coarsening)，而析出物  $\eta'$  相間的距離也變遠，因此差排較易通過，抗應力腐蝕能力、延展性及導電度也因此提高。

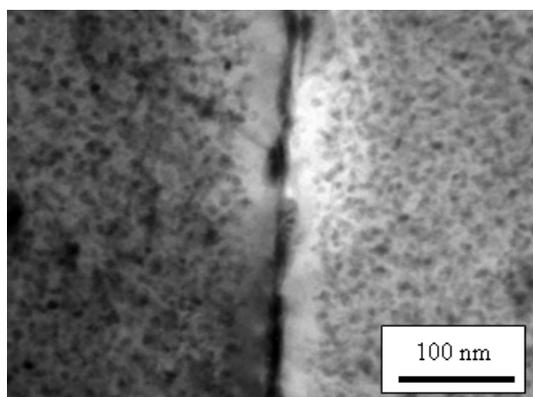


Fig.10 AA7003 TEM bright field after T73 treatment

### 3.5.3 RRA 熱處理

AA7003 經退化再時效 RRA 熱處理之明視野影像 Fig.11 所示。可看出基地內的析出物與經 T6 熱處理者差相似，均比經 T73 熱處理者細小且緻密，表示基地內能有效的保持與 T6 熱處理製程相當之析出強化效果；而晶界無析出帶 (PFZ) 約 70nm 要比 T6 者寬許多，與經 T73 熱處理後相當，晶界附近析出物分部較鬆散、不連續，也與 T73 者相當，表示具有與經 T73

熱處理者相似之抗應力腐蝕能力。因此，經 RRA 熱處理後機械性質介於經 T6、T73 熱處理者之間，兼顧了 T6 的強度與進似 T73 的延展性、導電度與抗應力腐蝕性。

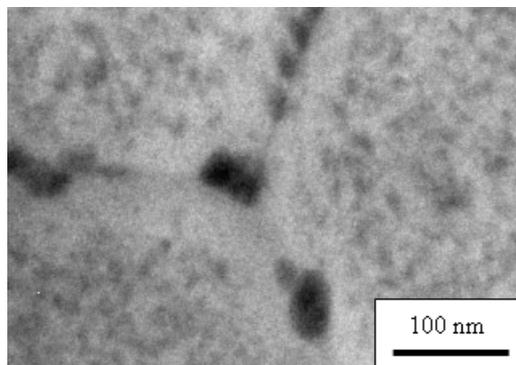


Fig.11 AA7003 TEM bright field after RRA treatment

## 3.6 元素含量對於熱處理製程的影響

為探討元素含量對熱處理製程之影響，故將先前研究<sup>[4]</sup>所得 AA7005 之二階段熱處理 T6 時效曲線圖與 AA7003 之時效曲線圖並列為 Fig.12，並將 AA7003 與 AA7005 之 Zn、Mg 和 Mn 元素含量比較列於 Fig.13，進行比較分析工作。Fig.12 顯示，AA7003 僅需 12 小時即可達 70 HRB 的硬度值，而 AA7005 需 54 小時方可達相同的硬度值；由 AA7003 的 Mn 含量如 Fig.13 所示 (0.2wt%，0.1at%) 較低，幾為 AA7005 Mn 含量 (0.36wt%，0.18at%) 的一半，且 AA7003 的 Zn+Mg 含量 (7.2wt%，3.7at%) 大於 AA7005 者 (6.0wt%，3.4at%)，顯示溶質原子 (Zn、Mg) 在 Mn 含量較低之 AA7003 具有較高的擴散速率，能在較短的時間內即可析出  $MgZn_2$  強化相。

再由 Fig.13 可知 AA7003 之 Zn/Mg 原子含量比 (約 3) 較 AA7005 之 Zn/Mg 原子含量比 (約 1.3) 要高。且時效強化後，AA7003 可達之硬度值 (74 HRB) 亦較 AA7005 可達之硬度值 (72 HRB) 為高，再度顯示溶質原子的擴散速率在 AA7003 內較高，有利於析出物析出，且高 Zn/Mg 比值將可使足夠的 Zn、Mg 原子在基地內有較高的機會相結合，形成  $\eta'$  或  $\eta''$  的強化相，使得 AA7003 具有較快的析出強化能力。上述二

因素雖均可增進析出強化速率，縮短熱處理製程所需時間，惟低 Mn 含量的效果似較顯著。

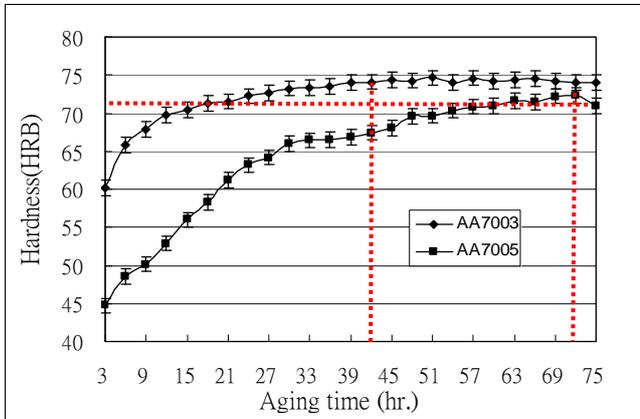


Fig.12 Relationship between hardness and ageing time at artificial ageing 120°C of AA7003 and AA7005<sup>[4]</sup>

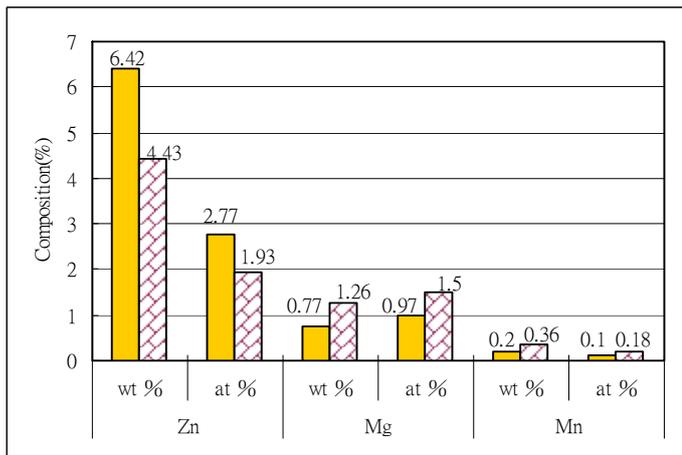


Fig 13. Contents of Zn, Mg and Mn elements in the AA7003 and AA7005

#### 4. 結論

綜以上所述，對於 AA7003 鋁合金進行之各項實驗及討論可得下述結論：

1. 適用於 AA7003 鋁合金之 T6 熱處理製程參數組合為 470°C/40min. +80°C/14hr. +120°C/42hr.。
2. 適用於 AA7003 鋁合金之 T73 過時效熱處理製程為 470°C/40min. +80°C/14hr. +107°C/8hr.

+168°C/7hr.，具有 85~90% 之 T6 強度，及最佳的抗應力腐蝕能力與導電度。

3. 應力腐蝕實驗與拉伸實驗結果顯示，AA7003 試片經 RRA 熱處理後，可具有 T6 的強度及相當 T73 的抗應力腐蝕能力；適用於 AA7003 之 RRA 製程參數設定為 T6 +180°C/8min. +120°C/42hr.。
4. 低錳含量的 AA7003 鋁合金具有較高的溶質原子 (Zn、Mg) 擴散速率，且較高之 Zn/Mg 比，具有較多機率形成 MgZn<sub>2</sub> 析出相。此二因素均可增進析出強化效率，縮短 T6、T73 及 RRA 熱處理製程的處理時間，惟低錳的效果似較顯著。

#### 參考文獻

1. J. J. Thompson, E. S. Tankins and V. S. Agarwala, "A Heat Treatment for Reducing Corrosion and Stress Corrosion Cracking susceptibilities in 7xxx Aluminum Alloys", Materials Performance, Vol. 26, pp. 45-52, 1987.
2. L. K. Berg, J. Gjønnes, V. Hansen, X. Z. Li, M. Knutson-Wedel, G. Waterloo, D. Schryvers and L. R. Wallenberg, "G.P-Zones in Al-Zn-Mg Alloys and their roles in artificial aging", Acta mater. 49, pp. 3443-3451, 2001.
3. K. C. Kim and S. W. Nam, "Effect of Mn-dispersoids on the fatigue mechanism in an Al-Zn-Mg alloy", Mater. Sci. and Eng. A 244, pp.257-262, 1998.
4. 黃清添，"析出製程參數對 AA7005 鋁擠型合金機械性質與抗應力腐蝕之影響"，國立台灣科技大學碩士論文，2003。
5. 徐煌仁、吳翼貽、林裕章，"AA7005 鋁合金擠型材 T6 熱處理製程之研究"，金屬熱處理，2003，vol.76，pp.18-23。
6. ASM Handbook, vol4, 10th Edition, "Heat Treating", PP.847, 1991.
7. ASTM Standards B557-94, Standard Test Methods of Tension Testing Wrought and Cast Aluminum- and Magnesium-Alloy Products, pp. 411-423,1994.
8. ASTM Standards G39-90, Standard Practice for Preparation and Use of Bent-beam Stress-corrosion

Test Specimens, pp. 138-144,1994.

9. W. Wallace, J. C. Beddoes, M. C. deMalherbe, "A New Approach to the Problem of Stress Corrosion Cracking in 7075-T6 Aluminum," *Aero. And Space J.*, Vol. 27, pp.222-232, 1981.
10. J.K. Park and A.J. Ardell, "Microstructures of the Commercial 7075 Al Alloys in the T651 and T7 Tempers," *Metallurgical Transaction A*, Vol. 14A, pp.1957-1965, 1983.