

錳元素含量對中高強度鋁合金熱處理製程的影響

Effects of Mn Content on the Heat Treatment Process of Medium-high Strength Aluminum Alloys

吳翼貽¹ 蔡和晉² 林猷貴²

Y. E. Wu H. J. Tsai Y. K. Lin

1 吳翼貽，國立台灣科技大學機械學系副教授，Albertwu@mail.ntust.edu.tw。

2 蔡和晉，國立台灣科技大學機械學系研究生，M9503507@mail.ntust.edu.tw。

林猷貴，國立台灣科技大學機械學系研究生，M9503519@mail.ntust.edu.tw。

電話:02-27321978#6451

摘要

本研究重點係應用低錳(Mn)、具較高鋅(Zn)/鎂(Mg)比的 AA7003-T5 鋁合金，來探討 Mn 元素含量對中高強度鋁合金熱處理製程的影響。

本研究內應用硬度、拉伸強度、導電度、應力腐蝕等試驗方法，求出適用於AA7003-T5鋁合金之T6、T73與RRA等熱處理製程參數組合，再將研究結果與AA7005鋁合金的研究結果及文獻資料進行分析比較，探討錳、鋅、鎂等合金元素對熱處理製程之影響。研究結果顯示低錳含量之AA7003鋁合金具有較高的溶質原子(Zn、Mg)擴散速率，且AA7003鋁合金之鋅/鎂比高於AA7005鋁合金，具有較多機率形成 $MgZn_2$ 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。

關鍵字：AA7003 鋁合金，T6，T73，RRA，低錳含量。

Abstract

The objective of this study is to investigate the effect of Mn content on the heat treatment processes of medium-high aluminum alloys using AA7003 aluminum alloy, which possesses low Mn content and relatively high Zn/Mg ratio, as a carrier.

Hardness test, tensile test, electrical conductivity measurement 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. Experimental results were, then, compared with those previously obtained from AA7005

aluminum alloy and with results obtained from literature to study the effect of Mn content on the heat-treatment process of medium-high strength aluminum alloy. 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. But the effect produced by low Mn content is more prominent.

Keywords : AA7003 aluminum alloy, T6, T73, RRA, low Mn content.

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[1]。

7000 系列主要的添加元素為 Zn、Mg，經時效熱處理後析出 $MgZn_2$ 改變材料的機械性質[2]。Mn 元素的添加會改變鋁合金的機械性質[3]，惟其添加量對 $MgZn_2$ 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[4,5,6]，來探討錳 (Mn) 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°C）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°C）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，以洛式硬度（HRB）機測試硬度，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[7]次尺寸試片（Sub-size

specimen）之規範。

導電度量測：將經過熱處理的材料切成適當大小，表面以砂紙研磨至 800 號，再以 PHASEC2200 型 Eddy Current Instrument 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：本研究所用之 AA7003 鋁合金為擠製薄板材，係依據 ASTM G39[8]規範將試片裁切為 127 mm×25 mm×5.8 mm，127mm 之方向平行 L（Longitudinal）方向，進行 Three-Point Loaded bent-beam 應力腐蝕測試（如 Fig.1 所示）。在試片中央處將承受最大應力，試片中央至外部支撐點，應力值則會線性遞減至零，可針對經過熱處理製程試片之中央部位，評估其抗應力腐蝕能力。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 σ ，單位為 MPa。

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

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)。

Table.1 Compositions of AA7003 (wt%)

Compositions	Fe	Si	Mg	Mn	Cr	Zn	Ni	Ti	Cu	Al
Specification	0.35- MAX.	0.3- MAX.	1.00- 0.5	0.3- MAX.	0.20- MAX.	6.50- 5.00	0.00- MAX.	0.20- MAX.	0.20- MAX.	REM.
Actual value	0.17	0.13	0.77	0.2	0.09	6.42	0.01	0.02	0.05	REM.

Table.2 Process Parameters for Heat Treatment

Code Name	Heat treatment process
T6	Solid Solution (SS) 470°C/40min. +WQ+ 80°C/14hr. +Artificial Aging (AA) 120°C/0-72hr.
T73	SS470°C/40min.+WQ+ 80°C/14hr. + AA107°C/8hr.+168°C/0-17hr.
RRA (180°C)	T6+Retrogress at 180°C/0-2hr. +AA120°C/42hr.

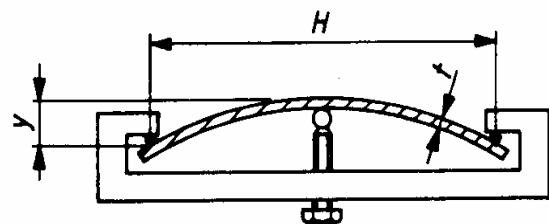


Fig.1 Configuration for Three-Point Loaded Bent-beam SCC test

Table.3 Conditions for stress corrosion test

Test liquid composition	6.0%NaCl ($\pm 0.1\%$) 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 ² at least
Temperature	Keep boiling

3. 結果與討論

3.1 AA7003 熱處理製程

3.1.1 T6 析出強化處理

AA7003 經自然時效 18 天之後，如 Fig.2 所示，硬度值達 HRB 62.5，且 18 天後硬度取現無明顯上升趨勢，故取自然時效 18 天之硬度值，作為低溫時效取代冗長自然時效之依據。

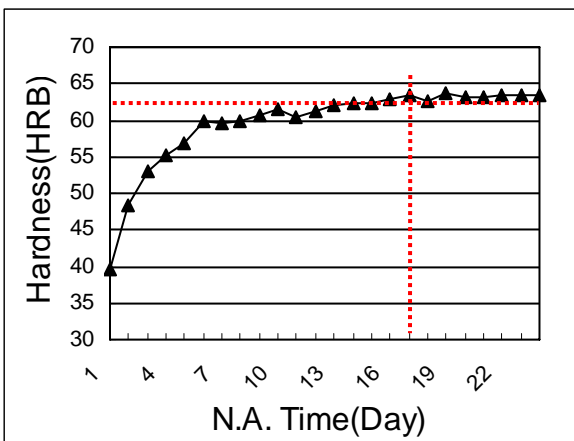


Fig.2 Relationship between hardness and natural ageing time after solid solution 470°C/40min.

根據前期的研究[4]，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，再來尋求第二段階段人工時效 120°C 之時間參數，以達 T6 煉度之標準。實驗結果如 Fig.3-5 示，在第二段階段 120°C 人工時效下，經 36 小時後，硬度值、強度值即趨於飽和(430 MPa—440 MPa, HRB 73-75)，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 HRB 73 為 T6 製程的最低要求。

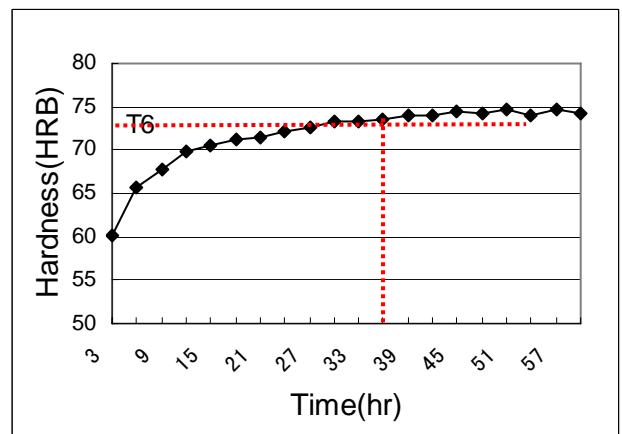


Fig.3 Aging time vs Hardness curve for AA7003 after 470°C/40min.+80°C/14hr.

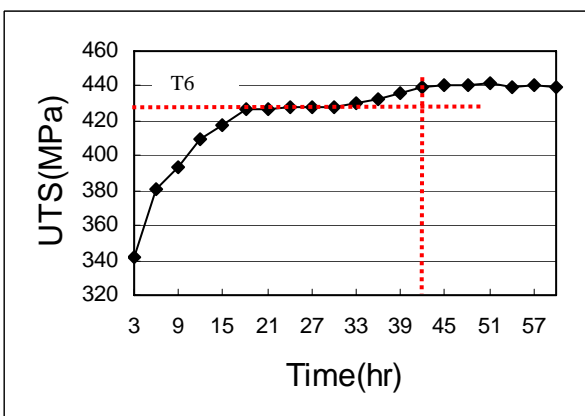


Fig.4. Aging time vs tensile strength curve for AA7003 after 470°C/40min.+80°C/14hr.

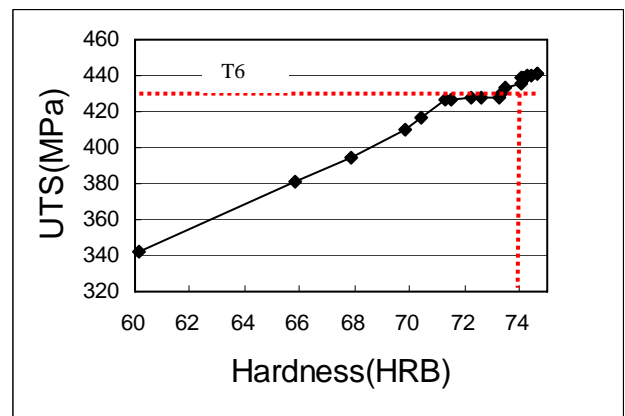


Fig.5 Relationship between tensile stress and hardness for AA7003

3.1.2 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 AA7075 及 7005 鋁合金 T73 製程之強度標準及先期的研究結果[4,5]，選擇 T6 製程抗拉強度值之 85%(375 MPa，相對硬度值 HRB 60，見 Fig.5)，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 470°C/40min.+80°C/14hr.+107°C/8hr.+168°C/0~24 hr.。

Fig.6 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，硬度值分別可達 HRB62.1、61.4；導電度值則為 IACS 41.2%與 41.3%，與本研所得最高導電度值相近（經 22 小時時效處理者，IACS42.5%）。因此選定 T73 製程為 470°C 40min+80°C/14hr+107°C/8hr +168°C/7hr.。

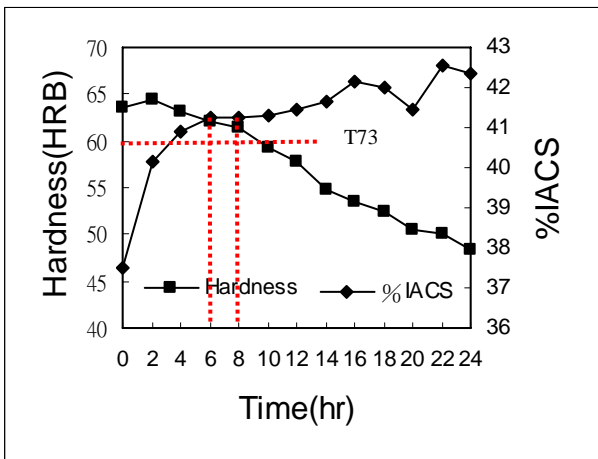


Fig.6 Relationship of hardness and conductivity vs. aging time for AA7003 at 168°C after 470°C/40min.+80°C/14hr.+107°C/8hr.

3.1.3 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.7 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.。

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）。

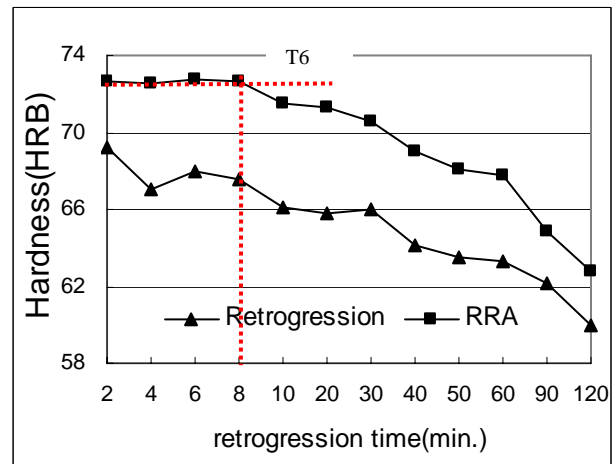


Fig.7 Retrogression and RRA hardness curves as a function of retrogression time for AA7003 retrogressed at 180°C

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 process in 168 hours

3.2 Mn 元素對於析出強化機制之影響

為探討 Mn 元素對析出強化抑制之影響，故將前期研究所[4,9]得 AA7005 之 T6 時效曲線圖與 AA7003 之時效曲線圖並列為 Fig.8，並將 AA7003、AA7005 及 AA7075 之 Zn、Mg 和 Mn 原素含量比較列於 Fig.9，進行比較分析工作。由 Fig.8 可看出 AA7003 僅需 12 小時即可達 HRB 70 的硬度值，惟 AA7005 需 54 小時方可達相同的硬度值，由 Fig.9 可看出 AA7003 的 Mn 含量 (0.2wt%) 較低，幾乎為 AA7005Mn 含量 (0.36wt%) 的一半，且 AA7003 的 Zn+Mg 含量 (7.2wt%) 大於 AA7005 的 Zn+Mg 含量 (6.0wt%)，顯示 Mn 含量較低之 AA7003 具有較高的溶質原子 (Mg、Zn) 擴散速率，能在較短的時間內即可析出 $MgZn_2$ 強化相。再由 Fig.9 可看出 AA7003 之 Zn/Mg 比 (約 8.3) 較 AA7005 之 Zn/Mg 比 (約 3.5) 要高，且時效強化後，AA7003 可達之硬度值 (HRB 74.5) 亦較 AA7005 可達之硬度值 (HRB 72) 為高，再度顯示溶質原子的擴散速率在 AA7003 內較高，且高 Zn/Mg 比值將可使足夠的 Mg、Zn 原子在基地內有較高的機會相結合，行成 η' 或 η'' 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 T6 製程所需時間，惟低 Mn 的效果似較顯著。

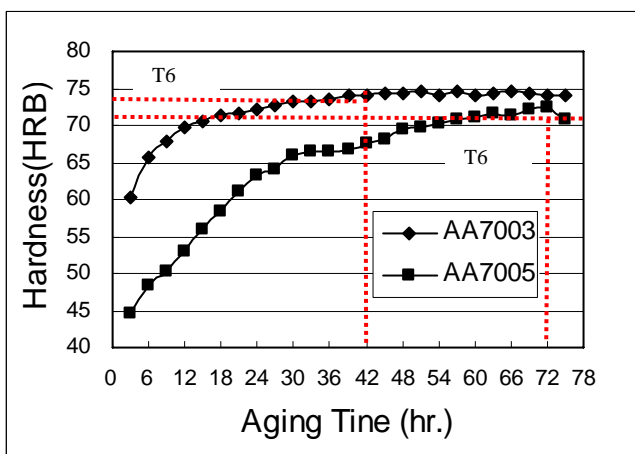


Fig.8 Relationship between hardness and ageing time at artificial ageing 120°C of AA7003 and AA7005

Fig.10 所示為 AA7003、AA7005[4,9]及 A7075[9,10] 之 180°C RRA 硬度曲線，此圖亦係用來比較 Mn 對析出強化機制之影響。AA7075 之 Zn、Mg 含量較高，故其強度較 AA7003 及 A7005 為高。將 AA7003 和 AA7005 的 RRA 曲線圖作比較，可發現 AA7003 之退化速率比 AA7005 者快，其退化容許時間僅容許 8 分鐘，與 AA7005 之 120 分鐘和 AA7075 之 5 小時相比要短許多。依據先前所提出之低 Mn 元素含量可增加溶質原子的擴散速率、加速強化相析出的理論，AA7003 之低 Mn 含量 T6 製程時所析出大於臨界半徑的 G.P.I 及 η'' 等強化相數目較多，故在較短的退化處理時間內即會使 η' 的析出量大增[11]，而回溶於基地的 G.P.I 及 η'' 相較少，故無法在後續再時效處理時增加強度，所以具有最短的退化處理時間，惟此因素可縮短 T73 及 RRA 製程所需的時間。AA7003、AA7005 和 AA7075 的 Mn 元素含量比較，雖然 AA7075 的 Mn 含量為三者最低，但由於 Cu 元素含量會延遲 GPI 的溶解[12]，且可以阻止析出物的粗大化，故所容許之退化時間為最長，顯示 Cu 元素對析出強化機制之影響力要遠大於低 Mn 含量對析出強化的影響力。

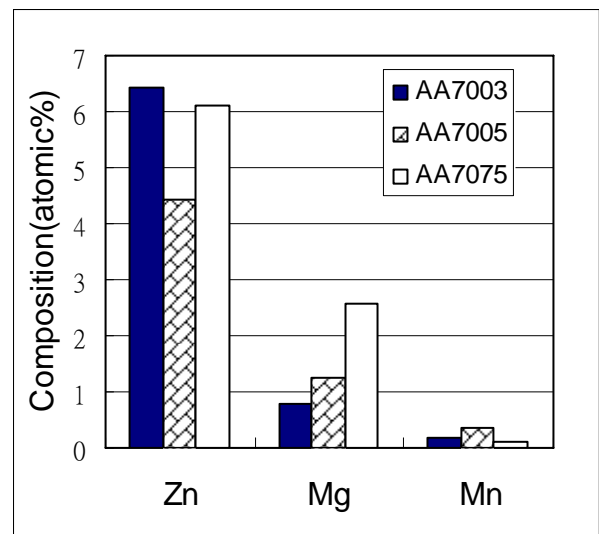


Fig9. Contents of Zn、Mg and Mn elements in the AA7003、AA7005 and AA7075

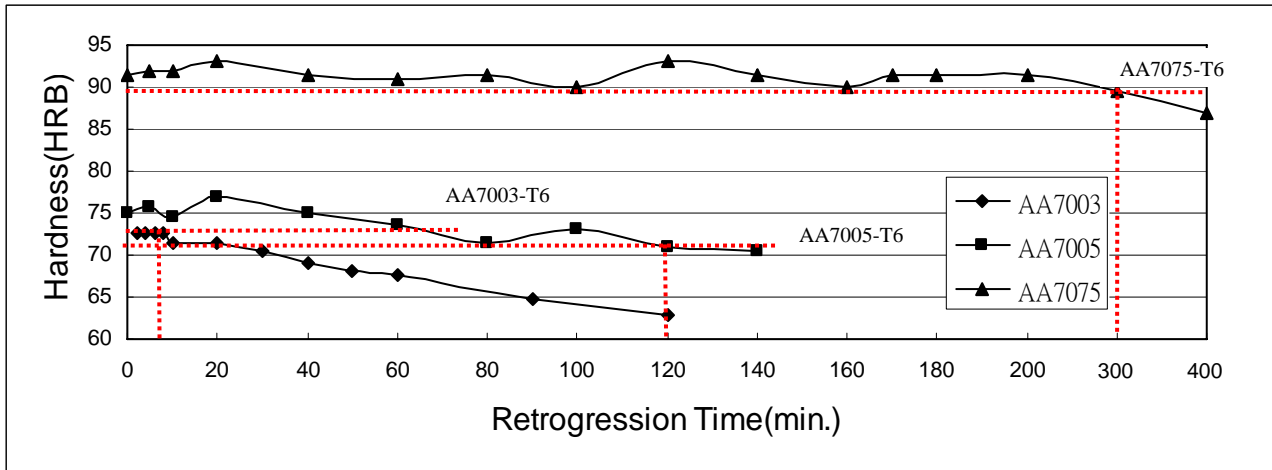


Fig.10 Hardness curves for AA7003、AA7005^[4,9] and AA7075 at 180°C RRA^[9,10]

4. 結論

1. AA7003 之最佳 T6 熱處理製程參數為 470°C/40min. +80°C/14hr.+120°C/42hr. ; T73 熱處理製程參數為 470°C 40min.+80°C/14hr.+107°C/8hr. +168°C/7hr. ; RRA 熱處理製程參數為 T6+180°C/8min.+120°C/42hr.。
2. 應力腐蝕實驗結果顯示，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。
3. 低Mn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 $MgZn_2$ 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，為低Mn的效果似較顯著。

致謝

感謝國科會提供本研究相關經費及支援（計畫編號：NSC 95-2221-E011-006），使本文得以順利完成。

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. Gjonnes, 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 rolen 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. 林昆民, "鋁條合金成份對 AA7005 鋁合金擠型材鋁後熱處理製程之影響", 國立台灣科技大學碩士論文, 2005。
10. 王俊閔, "7075 鋁合金厚板材料 RRA 熱處理之研究", 國立台灣科技大學碩士論文, 2000。
11. 吳翼貽, "高強度 7000 系列鋁合金之 RRA 熱處理", *金屬熱處理* 58 期, 民國 87 年 9 月, pp. 32-40。
12. T. Engdahl, V. Hansen, P. J. Warren and K. Stiller, "Investigation of fine scale precipitates in Al-Zn-Mg alloys after various heat treatments", *Materials Science & Engineering A*, pp.59-64(2002).