

# AZ91D鎂合金化成皮膜結構強度及成長機制之研究

楊承璋、廖芳俊

E-mail: 9419897@mail.dyu.edu.tw

## 摘要

由於科技的演進及消費者對品質的需求，新產品的設計開發皆朝向輕薄短小及功能兼備的方向發展。加上環保意識的提升，對於交通運輸工具的輕質化、降低污染排放、及能源節約的經濟考量，使得輕量化材料的使用逐漸受到重視。所謂輕量化材料是以鎂、鋁、鈦三種輕金屬為主。近年來，因3C資訊產業的蓬勃發展，使得輕量化材料被大量使用，且逐漸成為新世代結構用材的主流，其中又以鎂合金為最具發展潛力。乃因鎂金屬具有許多優良特性：如低密度、高比強度和比剛性、散熱性佳、良好吸震性及高電磁波遮蔽性等。但由於鎂合金活性大、電化學性能差導致容易氧化腐蝕，因此必須藉由適當表面處理來賦予鎂金屬防蝕性能。本實驗以AZ91D鎂合金作為研究基材，並選用業界行表面處理時常使用的錳酸鹽及磷酸鹽化成處理作一基礎性的探討。並藉由對化成液溫度及浸置時間的控制來探討皮膜生長的情形，其間使用OM、SEM(EDS)、及XRD對化成皮膜之生成結構及組成成份進行觀察分析。由於一般金屬經化成處理後會再施以後續塗裝等步驟，故化成處理只扮演著短時間抗蝕及提供後續塗料附著的角色，對整體防蝕而言並不如塗裝層之抗蝕性來得重要。因此實驗中將利用膠合接合試驗對生成皮膜之結構強度做直接測試，並據以判斷皮膜對於產品後續塗裝之附著性及其耐磨損性能。實驗結果顯示，錳酸鹽化成皮膜之表面裂紋屬不規則分佈區塊，且隨著浸置時間的增長，其皮膜厚度與重量皆持續增加。至於磷酸鹽化成處理，表面有非晶質反應物的生成、並呈分散不規則狀分佈的情形。且隨浸置時間的增長，皮膜形貌並未產生明顯改變，但表面生成物的尺寸將更為粗大。於剪強度測試結果顯示，由於錳酸鹽類在溫度60及80溫度處理時，皮膜層中有較緻密氧化鎂結構的生成，於浸置時間增長至10分鐘後之剪強度值呈現反轉上升的情形。至於經磷酸鹽化成處理之試片，隨浸置時間的不同或化成溫度的改變，其剪強度測試值皆呈現走平的狀態，因其破斷面始終發生在膠合劑與基材試片界面、或膠合劑與生成皮膜界面，且整體強度表現也較錳酸鹽化成處理高。此現象說明了非晶質磷酸鹽皮膜對於後續塗裝層的附著力有較佳的表現，且經拉伸試驗後未遭受破壞之皮膜層亦可保有其抗蝕性能。

關鍵詞：AZ91D鎂合金、錳酸鹽化成處理、磷酸鹽化成處理、膠合接合

## 目錄

封面內頁 簽名頁 授權書.....	iii	中文摘要.....	v	英文摘要.....	v
要.....	vii	誌謝.....	x	目錄.....	x
錄.....	xi	圖目錄.....	xv	表目錄.....	xv
錄.....	xix	第一章 問題描述.....	1	1.1 緣起.....	1
起.....	1	1.2 本文目標.....	2	第二章 國內外有關本問題之研究情形.....	4
研究情形.....	4	2.1 鎂合金的簡介.....	4	2.2 鎂合金表面特性與產品性能要求.....	6
求.....	6	2.2.1 鎂合金表面特性.....	6	2.2.2 產品性能要求.....	7
求.....	7	2.3 鎂合金表面處理簡介.....	8	2.3.1 金屬表面處理.....	8
理.....	8	2.3.2 表面處理的目的.....	9	2.4 表面處理的方式.....	9
式.....	9	2.4.1 表面預清洗.....	10	2.4.2 皮膜化成處理.....	11
理.....	11	2.4.3 陽極處理.....	11	2.4.4 電鍍處理.....	12
理.....	12	2.4.5 金屬覆層.....	13	2.4.6 微電弧電漿電化學處理.....	13
理.....	13	2.5 皮膜化成處理簡介.....	13	2.5.1 鉻酸鹽化成處理.....	14
理.....	14	2.5.2 錳酸鹽化成處理.....	17	2.5.3 磷酸鹽化成處理.....	23
理.....	23	2.5.4 錫酸鹽化成處理.....	25	2.5.5 稀土族化成處理.....	29
理.....	29	第三章 研究方法與進行步驟.....	33	3.1 實驗材料.....	33
料.....	33	3.2 實驗規劃.....	34	3.3 實驗步驟.....	35
驟.....	35	3.4 試片準備與前處理.....	36	3.5 化成皮膜處理液調製.....	37
製.....	37	3.5.1 錳酸鹽化成液.....	37	3.5.2 磷酸鹽化成液.....	37
液.....	37	3.6 化成皮膜處理製程.....	38	3.7 表面粗糙度的量測.....	40
測.....	40	3.8 化成皮膜試片表面色澤.....	40	3.9 膠接化成皮膜試片.....	41
片.....	41	3.10 化成皮膜膠接剪強度試驗.....	43	3.11 檢視皮膜試片之掃描式電子顯微鏡及X光繞射分析儀.....	44
儀.....	44	第四章 實驗結果分析與討論.....	45	4.1 化成皮膜.....	45

表面色澤觀察.....	46	4.2 化成皮膜試片表面形態之SEM觀察.....	49	4.2.1 錳酸鹽
皮膜表面形態之觀察.....	49	4.2.2 磷酸鹽皮膜表面形態之觀察.....	52	4.3 錳酸鹽及磷
酸鹽皮膜粗糙度值量測.....	54	4.4 錳酸鹽及磷酸鹽化成皮膜厚度量測.....	55	4.4.1 錳酸
鹽化成皮膜厚度量測.....	55	4.4.2 錳酸鹽化成皮膜厚度量測.....	56	4.5 錳酸鹽及磷
酸鹽化成皮膜重量量測.....	58	4.5.1 錳酸鹽化成皮膜重量量測.....	58	4.5.2 磷酸鹽化
化成皮膜重量量測.....	59	4.6 錳酸鹽皮膜試片膠接剪強度試驗.....	61	4.7 錳酸鹽皮膜
成份分析(EDS).....	66	4.8 錳酸鹽皮膜結構分析(X-ray).....	69	4.9 磷酸鹽皮膜成
成份分析(EDS).....	75	4.10 錳酸鹽皮膜試片膠接剪強度試驗.....	78	第五章 結
論.....	83	參考文獻.....	86	

## 參考文獻

- [1] 蔡幸甫, "輕金屬產業發展現況及趨勢", 工業材料雜誌, 第198期, pp.72~80, 2003。
- [2] 廖芳俊, 陳家暘, "鎂合金壓鑄件及擠製件之熔鋸製程探討", 金屬工業, 第36卷, 第1期, 2002。
- [3] 廖銘枝, 陳元隆, "鎂合金表面化學處理劑之應用演進", 鎂合金產業通訊, 第24期, pp.19~23, 2004。
- [4] 李金山、李養光, "機械材料", 高立圖書有限公司, 2002。
- [5] 邱六合、林信安, "鎂合金腐蝕與表面處理", 工業材料, 198, pp.118~124, 2002。
- [6] 王建義, 若原幸藏, 劉坤山, "鎂合金之非鉻酸鹽處理技術", 工業材料雜誌, 第197期, 2003。
- [7] 葉信宏、王正全、周雅靜、陳易穗、李秀文, "鎂合金表面處理製程廢料回收再利用", 永續產業發展雙月刊, 第13期, pp57~62, 2004。
- [8] 王正全, 張淑芬, 李秀文, 葉信宏, "鎂合金表面處理製程廢料回收再利用", 鎂合金產業通訊, 第26期, pp.33~39, 2004。
- [9] 陳譽升, "AZ31鎂合金之鉻酸鹽及錳酸鹽化成處理", 大葉大學機械工程研究所碩士論文, 2004。
- [10] Joseph H, Osborn, "Observations on chromate conversion coatings from a sol-gel perspective", Progress in Organic Coatings, pp.280~286, 2001。
- [11] H. Umehara, M. Takaya, and Y. Kojima, "An Investigation of the Structure and Corrosion Resistance of Permanganate Conversion Coatings on AZ91D Magnesium Alloy", Materials Transactions, pp.1691~1699, 2001。
- [12] H. Umehara, M. Takaya, and S. Terauchi, "Chrome-free surface treatment for magnesium alloy", Surface and Coatings Technology, pp.169~170, 2003。
- [13] L. Kouisni, M. Azzi, M. Zertoubi, F. Dalard, and S. Maximovitch, "Phosphate coatings on magnesium alloy AM60 part 1: study of the formation and the growth of zinc phosphate films", Surface and Coatings Technology, pp.58~67, 2004。
- [14] 賴文啟, "鎂鋁合金錳酸鹽皮膜化成處理之研究", 逢甲大學材料科學研究所碩士論文, 2003。
- [15] Hingwei Huo, Ying Li and Fuhui Wang, "Corrosion of AZ91D magnesium alloy with a chemical conversion coating and electroless nickel layer", Corrosion Science, pp. 1467 ~1477, 2004。
- [16] A.L. Rudd, C.B. Breslin and F. Mansfeld, "The Corrosion Protection Afforded by Rare Earth Conversion Coatings Applied to Magnesium", Corrosion Science, pp.275~288, 2000。
- [17] William G. Fahrenholtz, Matthew J. O'Keefe, Haifeng Zhou, J.T Grant, "Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys", Surface and Coatings Technology, pp.208~213, 2002。
- [18] Benedic Y. Johnson, Joe Edington, Matthew, O'Keefe, "Effect of coating parameters on the microstructure of cerium oxide conversion coatings", Materials Science and Engineering, pp.225~231, 2003。
- [19] 林建中, 周宗華, "高分子材料", 新文京開發出版公司, 2002。
- [20] 薛敬和, "黏著劑全書-材料與技術", 高立圖書有限公司, 1989。