

AZ91D鎂合金磷酸鹽類皮膜結構及成長機制之研究

林宗毅、廖芳俊

E-mail: 9607730@mail.dyu.edu.tw

摘要

本研究使用 AZ91D鎂合金作為實驗基材，分別選用含有鋅與鈉的兩種磷酸鹽化成液對試片進行化成處理，並藉由對化成液溫度及浸置時間的控制來探討皮膜的長成情形，其間使用SEM、EDS 及 XRD分別對化成皮膜結構及組成進行觀察分析，同時亦對生成皮膜進行厚度及重量的觀察量測，最後再經由膠接試驗及極化曲線的測試，量測化成皮膜的附著性及耐腐蝕性。實驗結果顯示，磷酸鋅皮膜分為上層晶質皮膜和下層龜裂狀區塊皮膜，至於磷酸鈉皮膜則是呈現非晶質之龜裂紋區塊。而且隨著化成處理時間的增長，不論皮膜厚度、區塊和裂紋寬度皆有逐漸增厚變大變寬的趨勢。至於剪強度測試結果發現，磷酸鋅皮膜僅可量測到上、下皮膜層間之結合強度，且皮膜層間之結合強度並不佳、容易產生剝離。藉由EDS與XRD的分析得知，磷酸鋅皮膜之結構組成主要由 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 及 $AlPO_4$ 所構成，而其中 $Zn_3(PO_4)_2$ 為上層晶質皮膜之主成份，至於磷酸鈉皮膜則是由 $AlPO_4$ 和 Mg 所構成。最後經由極化實驗測試皮膜之耐腐蝕性，發現不論磷酸鋅或磷酸鈉皮膜的生成皆對AZ91D鎂合金具有提升防蝕能力的效用。分析皮膜層厚度與腐蝕電流密度之關連性，得知於磷酸鋅上層晶質皮膜對整體皮膜之防蝕性能的影響力遠低於下層龜裂狀區塊皮膜。且相信決定化成皮膜耐腐蝕性能的優劣，主要因素將取決於皮膜厚度、皮膜裂紋寬度及皮膜裂紋數量，而如何在此三者間取得最佳平衡點即是獲得較佳防蝕效果的重要依據。而磷酸鋅皮膜於25分鐘、45 時可得最佳防蝕效果，如果浸置時間持續增長，將導致下層皮膜裂紋的增寬，使得皮膜之耐蝕能力下降。至於磷酸鈉皮膜則是厚度成長越厚，其耐腐蝕性能表現越佳，其中尤以70、30分鐘參數具有最小之腐蝕電流密度值的表現。雖然磷酸鹽類化成皮膜之整體防蝕能力仍較鉻酸鹽與鈦酸鹽為差，亦未獲得良好之耐蝕性能表現，但仍可提供後續研究者在此方面研究參考之用，共同朝著開發出優於鉻酸鹽系皮膜之非鉻酸鹽類皮膜的目標邁進。

關鍵詞：AZ91D鎂合金，磷酸鋅化成處理，磷酸鈉化成處理，成長機制，極化曲線，腐蝕電流密度

目錄

封面內頁 簽名頁 授權書	iii	中文摘要	iv	英文摘要	vi
誌謝	viii	目錄	ix	圖目錄	xii
表目錄	xviii	第一章 前言	1	1.1 鎂合金簡介	1
1.2 鎂合金之應用	2	1.3 實驗目標	2	第二章 國內外文獻回顧	5
2.1 金屬表面處理	5	2.2 鎂合金表面預處理	5	2.3 鎂合金表面處理流程	6
2.4 鎂合金表面處理種類	8	2.4.1 表面預處理	8	2.4.2 電鍍處理	8
2.4.3 陽極處理	9	2.4.4 化成皮膜處理	10	2.4.5 金屬覆層	10
2.5 表面處理的功用	11	2.6 鎂合金化成皮膜處理	12	2.6.1 磷酸鹽化成皮膜	12
2.6.2 鈦酸鹽化成皮膜	19	2.6.3 錳酸鹽化成皮膜	20	2.6.4 鉻酸鹽化成皮膜	23
2.6.5 錫酸鹽化成皮膜	24	2.6.6 稀土族化成皮膜	28	第三章 實驗方法	35
3.1 實驗材料	35	3.2 實驗規劃	36	3.3 實驗步驟	37
3.4 實驗前處理	38	3.5 化成皮膜處理	39	3.5.1 磷酸鋅化成液	39
3.5.2 磷酸鈉化成液	39	3.6 化成皮膜處理製程	40	3.7 表面粗糙度的量測	41
3.8 膠接試驗	42	3.9 皮膜微觀結構觀察與成份分析	44	3.10 皮膜耐腐蝕性能之極化試驗	45
第四章 實驗結果分析與討論	47	4.1 化成皮膜表面形態之SEM觀察	47	4.1.1 磷酸鋅化成皮膜表面形態觀察	47
4.1.2 磷酸鈉化成皮膜表面形態觀察	53	4.2 磷酸鋅及磷酸鈉皮膜粗糙度的量測	57	4.3 磷酸鋅及磷酸鈉化成皮膜厚度的量測	60
4.3.1 磷酸鋅化成皮膜厚度量測	60	4.3.2 磷酸鈉化成皮膜厚度量測	64	4.4 磷酸鋅及磷酸鈉化成皮膜重量量測	68
4.4.1 磷酸鋅化成皮膜重量量測	68	4.4.2 磷酸鈉化成皮膜重量量測	70	4.5 磷酸鋅皮膜試片膠接剪強度試驗	72
4.6 磷酸鋅皮膜成份分析(EDS)	74	4.7 磷酸鋅皮膜結構分析(X-ray)	78	4.8 磷酸鈉皮膜成份分析(EDS)	81
4.9 磷酸鈉皮膜結構分析(X-ray)	84	4.10 磷酸鋅與磷酸鈉極化曲線量測	87	第五章 結論	103
第六章 參考文獻	105				

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, “鎂合金壓鑄件及擠壓件之熔鋸製程探討”, 金屬工業, 第36卷, 第一期, 2002。
- [3] 王俊傑, “鋁鎂合金於汽機車產業之應用發展趨勢”, 大葉大學演講資料, 1999。
- [4] 呂戊辰, “鎂及其合金的表面處理工業”, 表面工業雜誌雙月刊, 第73期, 1999。
- [5] 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。
- [6] 廖漢智, “化成溫度及外加電位對磷酸錳皮膜性質之影響研究”, 成功大學材料科學及工程研究所碩士論文, 2005。
- [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, pp.57~62, 2004。
- [8] 正文編委會, “表面處理法”, 正文書局有限公司, 2005。
- [9] 陳振航、葉明仁, “表面處理之選用與試驗”, 傳勝出版社, 2004。
- [10] 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。
- [11] L.Y. Niu, Z.H. Jiang, G.Y. Li, C.D. Gu, and J.S. Lian, “A study and application of zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy”, Surface and Coatings Technology, pp.3021~3026, 2006。
- [12] X. Sun, D. Susac, R. Li, K.C. Wong, T. Foster, and K.A.R. Mitchell, “Some observations for effects of copper on zinc phosphate conversion coatings on aluminum surfaces”, Surface and Coatings Technology, pp.46~50, 2002。
- [13] 楊光綸、宋鈺、葛明德、劉豫川, “鎂合金鈳酸鹽化成皮膜耐蝕性能研究”, 鎂合金產業通訊, 第32期, pp.21~28, 2006。
- [14] 楊承璋, “AZ91D鎂合金化成皮膜結構強度及成長機制之研究”, 大葉大學車輛工程研究所碩士論文, 2005。
- [15] 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。
- [16] 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。
- [17] Manuele Dabala, Katya Brunelli, Enrico Napolitani, and Maurizio Magrini, “Cerium-based chemical conversion coating on AZ63 magnesium alloy”, Surface and Coatings Technology, pp.227~232, 2003。
- [18] William G. Fahrenholtz, Matthew J. O'Keefe, Haifeng Zhou, and J.T Grant, “Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys”, Surface and Coatings Technology, pp.208~213, 2002。
- [19] Yu Xingwen, Cao Chunan, Yao Zhiming, Zhou Derui, and Yin Zhongda, “Corrosion behavior of rare earth metal (REM) conversion coatings on aluminum alloy LY12”, Materials Science and Engineering, pp.56~63, 2000。
- [20] 方國男, “鎂合金錳酸鹽皮膜化成處理”, 大葉大學機械工程研究所碩士論文, 2003。