

LZ91鎂鋰合金鈳酸鹽皮膜長成機制與耐蝕性研究

張志丞、廖芳俊

E-mail: 9708033@mail.dyu.edu.tw

摘要

本研究使用LZ91鎂鋰合金作為實驗基材，分別選用酸性與鹼性兩種不同pH值之鈳酸鹽化成液對試片進行化成處理，並藉由對化成溫度與化成浸置時間之控制來探討皮膜的成長情形與耐蝕性，其間使用SEM、EDS與XRD分別對不同參數之化成皮膜進行皮膜形貌、結構與組成的分析，同時亦對皮膜進行厚度與耐蝕性測試，最後經由百格試驗量測皮膜之附著性。觀察實驗結果得知，酸性與鹼性鈳酸鹽皮膜皆由上層滿佈裂紋之鬆散皮膜與結構較緊實之下層皮膜所構成。LZ91鎂鋰合金酸性與鹼性鈳酸鹽皮膜的長成機制應為鎂的氧化物率先於基材表面生成，此即為結構較緊實之下層皮膜層；然後再隨著浸置時間的增長，化成液中的鈳成份與由基材表面溶解於化成液中之鋁和鎂成份，於下層皮膜的上方陸續沉積生成結構較鬆散之上層複合金屬氧化物皮膜。經EDS與XRD分析可知，酸性與鹼性鈳酸鹽皮膜成份分佈趨勢皆為上層皮膜中之鋁、鈳含量頗高，其次是下層皮膜，而鋁、鈳含量最低者為基材部位。至於氧含量從上層皮膜往內層基材分析有逐漸減低的趨勢，同時鎂含量則呈現相反走勢，且兩種皮膜之結構組成皆為非晶質結構。接著經由極化試驗測試皮膜之耐蝕性表現，酸性鈳酸鹽皮膜於化成溫度30℃、化成時間5分鐘較佳，因此時下層皮膜已能提供良好的抗蝕性能；若繼續延長化成時間，似乎對耐蝕性的提升有限、且不符合經濟效益。若提高化成處理溫度至40℃時，則可明顯縮短化成處理所需的時間，此情形應以2分鐘化成時間為最佳。至於鹼性鈳酸鹽化成皮膜而言，因其反應速率較酸性鈳酸鹽緩慢，於化成溫度40℃、化成時間15分鐘，上層皮膜層始披覆較完整時，即能呈現有效提升耐蝕性的結果。至於化成溫度50℃時，則建議化成時間以10分鐘為佳，因其下層皮膜已能提供良好的抗蝕性能，若繼續延長化成時間，並無法進一步提升其耐蝕性能、亦不符合經濟效益。最後經百格試驗測試皮膜之附著性，酸性鈳酸鹽皮膜經百格試驗皆可發現，下層皮膜與基材間之鍵結附著性頗佳；至於上層皮膜從百格試驗前後可發現上層鬆散皮膜脫落甚多，而裸露出下層皮膜，由此可知上、下層皮膜間之附著性很差。鹼性鈳酸鹽皮膜經百格實驗後與酸性鈳酸鹽皮膜類似，但於化成溫度40℃、化成時間15分鐘時，上層皮膜有較佳之附著性表現。

關鍵詞：LZ91鎂鋰合金；酸性鈳酸鹽化成處理；鹼性鈳酸鹽化成處理；長成機制；極化試驗；百格試驗

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	xix	第一章 前言	1	第二章 文獻回顧	2	2.1 鎂合金表面處理	2	2.2 鎂合金表面處理流程	2	2.3 鎂合金化成處理	4	2.3.1 鉻酸鹽化成處理	4	2.3.2 磷酸鹽化成處理	8	2.3.3 錳酸鹽化成處理	12	2.3.4 錫酸鹽化成處理	19	2.3.5 鈳酸鹽化成處理	24	2.3.6 稀土族化成處理	28	第三章 實驗方法	33	3.1 實驗材料	33	3.2 實驗規劃	33	3.3 實驗步驟	34	3.4 實驗前處理	35	3.5 鈳酸鹽化成液配方	35	3.6 化成皮膜處理製程	36	3.7 皮膜微觀結構觀察、厚度量測與成份分析	37	3.8 皮膜耐腐蝕性能之極化測試	38	3.9 皮膜附著性測試之百格試驗	39	第四章 實驗結果分析與討論	40	4.1 化成皮膜表面形態之SEM觀察	40	4.1.1 酸性鈳酸鹽化成皮膜表面形態觀察	40	4.1.2 鹼性鈳酸鹽化成皮膜表面形態觀察	45	4.2 化成皮膜表面成份分析(EDS)	50	4.2.1 酸性鈳酸鹽皮膜表面成份分析(EDS)	50	4.2.2 鹼性鈳酸鹽皮膜表面成份分析(EDS)	54	4.3 化成皮膜橫截面結構觀察與成份分析	59	4.3.1 酸性鈳酸鹽皮膜橫截面之結構觀察與成份分析	59	4.3.2 鹼性鈳酸鹽皮膜橫截面之結構觀察與成份分析	65	4.4 化成皮膜厚度的量測	71	4.4.1 酸性鈳酸鹽皮膜厚度的量測	71	4.4.2 鹼性鈳酸鹽皮膜厚度的量測	76	4.5 化成皮膜結構組成分析(X-ray分析)	81	4.5.1 酸性鈳酸鹽皮膜結構組成分析(X-ray分析)	81	4.5.2 鹼性鈳酸鹽皮膜結構組成分析(X-ray分析)	81	4.6 化成皮膜耐蝕性之極化曲線量測	86	4.6.1 酸性鈳酸鹽皮膜極化曲線量測	86	4.6.2 鹼性鈳酸鹽皮膜極化曲線量測	89	4.7 化成皮膜附著性測試	94	4.7.1 酸性鈳酸鹽皮膜之附著性	94	4.7.2 鹼性鈳酸鹽皮膜之附著性	96	第五章 結論	99	第六章 參考文獻	103
------	-----	-----	-----	------	----	------	----	----	------	----	----	-----	-----	-----	-----	--------	---	----------	---	-------------	---	---------------	---	-------------	---	---------------	---	---------------	---	---------------	----	---------------	----	---------------	----	---------------	----	----------	----	----------	----	----------	----	----------	----	-----------	----	--------------	----	--------------	----	------------------------	----	------------------	----	------------------	----	---------------	----	--------------------	----	-----------------------	----	-----------------------	----	---------------------	----	--------------------------	----	--------------------------	----	----------------------	----	----------------------------	----	----------------------------	----	---------------	----	--------------------	----	--------------------	----	-------------------------	----	------------------------------	----	------------------------------	----	--------------------	----	---------------------	----	---------------------	----	---------------	----	-------------------	----	-------------------	----	--------	----	----------	-----

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] J.F. Li, Z.Q. Zheng, S.C. Li, W.D. Ren and Z. Zhang, “Preparation and galvanic anodizing of a Mg-Li alloy” Materials Science and Engineering, pp.233-240 2006.

- [6] 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。
- [7] Ming Zhao, Shusen Wu, Ping An, Y. Fukuda and H. Nakae, “ Growth of multi-elements complex coating on AZ91D magnesium alloy through conversion treatment ” *Journal of Alloys and Compounds*, pp.310 – 315 2007.
- [8] 林宗毅, “ AZ91D鎂合金磷酸鹽類皮膜結構及成長機制之研究 ” 大葉大學機械工程研究所碩士論文, 2007。
- [9] Kwo Zong Chong and Teng Shih Shih, “ Conversion-coating treatment for magnesium alloys by a permanganate – phosphate solution ” *Materials Chemistry and Physics*, pp.191 – 200 2003.
- [10] 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。
- [11] Hongwei 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.
- [12] 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。
- [13] F. Zucchi, A. Frignani, V. Grassi, G. Trabanelli and C. Monticelli, “ Stannate and permanganate conversion coatings on AZ31 magnesium alloy ” *Corrosion Science*, 2007.
- [14] K. H. Yang, M. D. Ger, W. H. Hwu, Y. Sung and Y. C. Liu, “ Study of vanadium-based chemical conversion coating on the corrosion resistance of magnesium alloy ” *Materials Chemistry and Physics*, pp.480 – 485 2007.
- [15] 楊光綸, 程偉?, 葛明德, “ 酸性鈎酸鹽化成處理之抗蝕性與微結構研究 ”, 鎂合金協會研討會, 2006。
- [16] Manuele Dabala, Katya Brunelli, Irene Calliari and Maurizio Magrini, “ Effect of HCl pre-treatment on corrosion resistance of cerium-based conversion coatings on magnesium and magnesium alloys ” *Corrosion Science*, pp.989 – 1000 2005.
- [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。