

壓鑄 AZ91D 鎂合金在 3.5 wt% NaCl 水溶液中 之腐蝕行爲

陳欣蘋、蔡文達

The Corrosion Behavior of Die-Cast AZ91D Magnesium Alloy
in 3.5 wt% NaCl Solution

H. P. Chen and W. T. Tsai

摘要

本研究主要探討壓鑄 AZ91D 鎂合金在 3.5 wt% NaCl 水溶液中，不同 pH 值下之電化學反應與腐蝕行爲。此壓鑄鎂合金含有固溶相 (α) 及 $Mg_{17}Al_{12}$ 介金屬化合物 (β)。在中性 NaCl 水溶液中，其腐蝕損失量與時間呈線性關係。由 SEM 觀察試片表面腐蝕型態與 XRD 分析腐蝕產物得知 AZ91D 中 α 相與 β 相之間的電位差會使得腐蝕容易在鄰近 β 相的 α 相發生，且造成 β 相的脫落。開路電位及極化曲線的數據顯示在鹼性的氯化鈉水溶液環境中 AZ91D 鎂合金表面能生成較穩定的 $Mg(OH)_2$ 而有鈍化的現象。

關鍵字：鎂合金，AZ91D，伽凡尼效應

Abstract

The electrochemical and corrosion behaviors of die-cast AZ91D alloy in 3.5 wt% NaCl solution with different pH were investigated. This die-cast magnesium alloy exhibited a solid solution phase (α) and an intermetallic compound $Mg_{17}Al_{12}$ (β). In neutral NaCl solution, the weight loss due to corrosion was found to vary linearly with time. The results of SEM surface morphology and XRD of corrosion product revealed that the potential different between α phase and β phase in AZ91D alloy would make the corrosion localized in α phase adjacent to β phase and cause the drop of β phase. In alkaline solution, the results for both open circuit potential and polarization measurements indicated that AZ91D alloy could be passivated due to the formation of a relative stable $Mg(OH)_2$ film.

Keyword : Magnesium alloy, AZ91D, galvanic effect

* 國立成功大學材料科學及工程學系

Department of Materials Science and Engineering, National Cheng Kung University

一、前言

近年來科技蓬勃發展，許多電子產品以及汽車工業都逐漸朝輕量化發展，在這種趨勢下輕金屬的使用便逐漸重要。鎂合金因具有^[1,2,3] 1. 比重小（鎂： 1.74g/cm^3 ，鋁： 2.7g/cm^3 ）；2. 強度/重量比佳；3. 耐熱、散熱性佳；4. 良好韌性、耐衝擊、耐磨耗；5. 鑄造性佳（鑄造流動性佳，鑄件可薄至 $1\sim 1.5\text{mm}$ ）、沖蝕性低、壓鑄模具壽命長；6. 表面品質佳；7. 吸震性、電磁遮蔽性佳.....等優點，使其應用逐漸廣泛，成為輕量化的熱門材料。然而鎂合金在應用上仍無法大量的取代鋁合金及其他輕金屬，這是因為鎂合金本身化學性質太過活潑^[4]，耐蝕性差，使得鎂合金在使用時受到限制，因此本研究便選用鎂合金中最廣為使用的鎂、鋁、鋅系列合金為材料，研究AZ91D鎂合金在3.5wt% NaCl水溶液中的腐蝕反應機制，觀察雙相AZ91D鎂合金中 α 相與 β 相所扮演的角色，除此之外進一步改變溶液的pH值觀察鎂合金在不同pH值下是否會有鈍化膜的生成，藉著本研究使我們掌握鎂合金的腐蝕特性，以做為改善鎂合金腐蝕性質的基礎，提高鎂合金的實用性。

二、實驗方法

2.1 實驗材料與測試環境

本研究所使用的壓鑄AZ91D鎂合金並未經任何熱處理，以輝光放電分光儀（GDS）分析成分組成其結果如表1所示。實驗中的試片皆裁成 $1.5 \times 1.5 \times 0.15\text{cm}^3$ 大小，採用的測試溶液為3.5wt% NaCl，並且以10wt% NaOH和10wt% HCl調整溶液pH的值，測試的溶液溫度維持在 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 。

2.2 表面型態與結構分析

使用光學顯微鏡（OM），掃描式電子顯微鏡（SEM）以及X光繞射儀觀察材料的表面型態及微結

構，並且以電子探針微量分析儀（EPMA）和能量分佈光譜儀（EDS）進行材料中鋁（Al）與鋅（Zn）的含量分析。

2.3 浸泡試驗

試片表面以砂紙研磨至#1500，再將其中一面以 $0.3\ \mu\text{m}$ 的氧化鋁粉拋光，之後將試片清洗、吹乾、稱重後便放入測試溶液（1800ml，3.5wt% NaCl，pH=6.1）中進行浸泡試驗。待試驗後取出試片，以沸騰的 $15\text{g CrO}_3 + 1\text{g Ag}_2\text{CrO}_4 + 84\text{ml}$ 去離子水溶液洗去腐蝕產物，再經清洗吹乾後，稱其重量計算出重量損失。之後以SEM觀察試片表面的腐蝕型態，並且以XRD分析浸泡後的試片以及從測試溶液中所收集的腐蝕產物。

2.4 電化學測試

電化學試驗所使用的儀器為EG & G Model 273恆電位儀。測試的試片以銅導線連接後再以環氧樹脂鑲埋，只露出大小 $1.5 \times 1.5\text{cm}^2$ 的面積，之後進行研磨（至#1500）、拋光（ $0.3\ \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ ）、清洗與吹乾。試驗時以飽和甘汞電極（SCE）為參考電極，白金鈦網為輔助電極。試驗前先通氮氣去除溶液中的溶氧後再進行電化學試驗，其中動電位極化曲線試驗所使用的掃描速率為 1mV/sec 。

三、結果與討論

3.1 顯微組織

根據Guangling Song等人^[5]的研究，鎂-鋁-鋅系列的鎂合金會依成分比例的不同使其微結構呈現單相或是雙相合金。而本研究所使用的AZ91D鎂合金依鎂鋁鋅三元相圖^[6]來看是屬於雙相合金，我們由XRD分析結果來看，如圖1所示，合金中的確包含有鎂鋁鋅固溶的 α 相以及介金屬化合物（ $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ） β 相。進一步以OM與SEM觀察合金的表面型態

(圖2~3)，發現固溶的初晶 α 相被 β 相所包圍，其中 β 相並非連續地分佈在晶界，且 α 相晶粒大小分佈很廣，並不均勻。

由於前人^[5]的研究指出AZ91D 鎂合金的腐蝕性質受到合金微結構中化學成分分佈的影響，於是我們以EPMA 與EDS 分析 α 相與 β 相中鋁與鋅含量的分佈情形，如圖4 所示，結果發現在 β 相中鋁與鋅的含量分別高達25wt%和2.5 wt%，在 α 相中鋁與鋅的含量則降至4~5 wt%與0.2 wt%，因此可知 β 相相較於 α 相為富鋁鋅的相。

3.2 浸泡實驗

圖5 為AZ91D 鎂合金經浸泡實驗後重量損失對時間的關係圖，由圖我們可觀察到重量損失與浸泡時間之間呈現出接近線性的關係，從巨觀的照片可看到試片表面起初的腐蝕是微小散佈的孔蝕，隨著浸泡時間增長孔蝕逐漸聚集形成較大面積的腐蝕。

而以SEM 觀察不同浸泡時間下AZ91D 鎂合金表面的腐蝕型態，如圖6 所示，發現在較短的浸泡時間下孔蝕發生的位置存在 α 相以及鄰近 β 相處，但以鄰近 β 相居多，隨著時間拉長可清楚看到在晶界處的 β 相減少了許多。因此我們進一步以XRD 分析浸泡後的試片與溶液中所收集的腐蝕產物(圖7 (a)、(b))，發現浸泡後的試片 β 相的強度減弱了(這意味著 β 相的含量減少了，與圖6(d)所看到的結果相符合)，且試片表面多了一層氫氧化鎂 $Mg(OH)_2$ 。而腐蝕產物經XRD 分析的結果包含有 $Mg(OH)_2$ 、 β 相，其中 β 相的存在表示 β 相在此測試溶液中是穩定的。

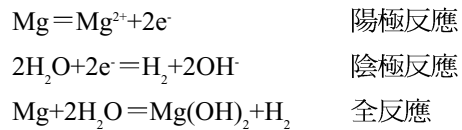
根據前人^[5,7,8]的研究指出AZ91D 雙相鎂合金中 α 相的腐蝕性是由 α 相中鋁含量的高低來決定，當鋁含量 $\leq 8\sim 6\%$ 時將容易成為腐蝕成核的位置。而 β 相的存在則可能會提高合金抗腐蝕的能力，也可能提供伽凡尼腐蝕的陰極加快腐蝕速率。在本實驗的結果中的確發現類似 α 相中由於鋁含量較少造成的孔蝕，以及兩相間的電位差造成鄰近 β 相處的伽

凡尼腐蝕進而使 β 相脫落的結果。

3.3 電化學試驗

圖8 為壓鑄AZ91D 鎂合金在3.5wt%NaCl 水溶液中，不同pH 值下之開路電位(OCP)，由圖我們可清楚的發現隨著pH 值上升開路電位達穩定值所需的時間愈短。實驗進行中觀察試片表面發現在pH 值高的環境下表面反應進行緩慢，只有小部分的面積有孔蝕產生並伴隨少量的氣泡生成，實驗後的試片仍保有金屬光澤。然而在較低的pH 值下試片一放入溶液中立即產生劇烈反應，實驗後的試片表面變為灰黑色。

根據前人^[7]的研究，鎂在溶液中的腐蝕反應如下：



而文獻^[9]指出溶液中若含有氯離子的存在，氯離子將會吸附在鎂的表面使 $Mg(OH)_2$ 變為易溶解的 $MgCl_2$ ，我們進一步由鎂的Pourbaix^[10]圖瞭解當鎂合金處於較高pH 值的環境下時 $Mg(OH)_2$ 將較為穩定，因此減緩了腐蝕速率，這與實驗結果相當吻合。

圖9 為壓鑄AZ91D 鎂合金在3.5wt%NaCl 水溶液中，不同pH 值下之動電位極化曲線，由圖可發現腐蝕電位(E_{corr}) 隨著pH 值上升而上升。對於陽極電流密度隨pH 值上升而下降，這也是因為在鹼性環境中 $Mg(OH)_2$ 較穩定的結果。

四、結論

- (1) AZ91D 鎂合金為雙相合金，包含Mg-Al-Zn 固溶 α 相以及 $Mg_{17}Al_{12}$ 介金屬化合物 β 相。

- (2) 浸泡實驗結果顯示，孔蝕主要發生在鄰近 β 相處，而腐蝕產物中包含有 $Mg(OH)_2$ 以及 β 相，由此可知 β 相在此合金中為伽凡尼腐蝕的陰極。
- (3) 電化學試驗結果發現，在鹼性的環境中AZ91D表面能形成較穩定的氫氧化鎂，使的達到平衡開路電位值所需的時間較短，而腐蝕電位(E_{corr})隨著pH值上升而上升。

五、參考文獻

- (1) 蔡幸甫，工業材料，(1999) 62。
- (2) 蔡幸甫，工業材料，(1999) 116。
- (3) 王文梁，金屬工業，34 (2000) 58。
- (4) G. L. Makar and J. Kruger, International Materials Reviews, 38 (1993) 138.
- (5) Guangling Song, Andrej Atrens, Xianliang Wu and Bo Zhang, Corrosion Science, 40 (1998) 1769.
- (6) N. U. Deshpande, K. K. Ray, and A. K. Mallik, J. Alloy Phase Diagrams, India, 12 (1986) 108.
- (7) G. Song, A. Atrens, D. Stjohn, J. Nairn and Y. Li, Corrosion Science, 39 (1997) 855.
- (8) Rajan Ambat, Naing Naing Aung and W.Zhou, Corrosion Science, 42 (2000) 1433.
- (9) Heike Bommer, in Proc. of the Conf. On Magnesium Alloys and their Applications, Werkstoff information- sgesellschaft, (1998) 79.

表 1. 壓鑄AZ91D鎂合金之化學成分。

Table1. Chemical composition of the AZ91D used.

Element	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Fe	Mg
Content(wt%)	9.02	0.49	0.23	0.027	0.007	0.005	Bal.

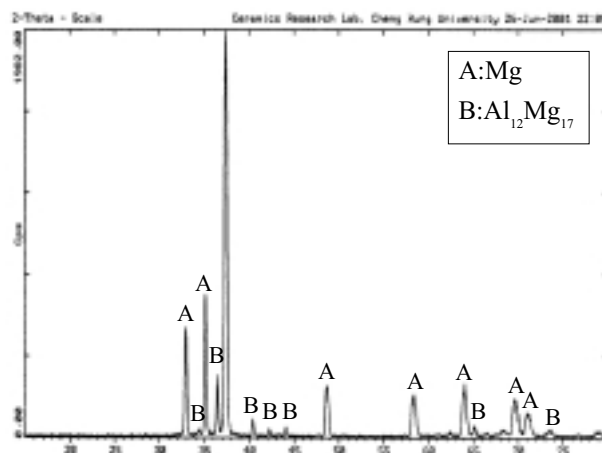


圖 1. 壓鑄AZ91D鎂合金之X-ray照射分析。

Fig 1. X-ray diffraction pattern of AZ91D.

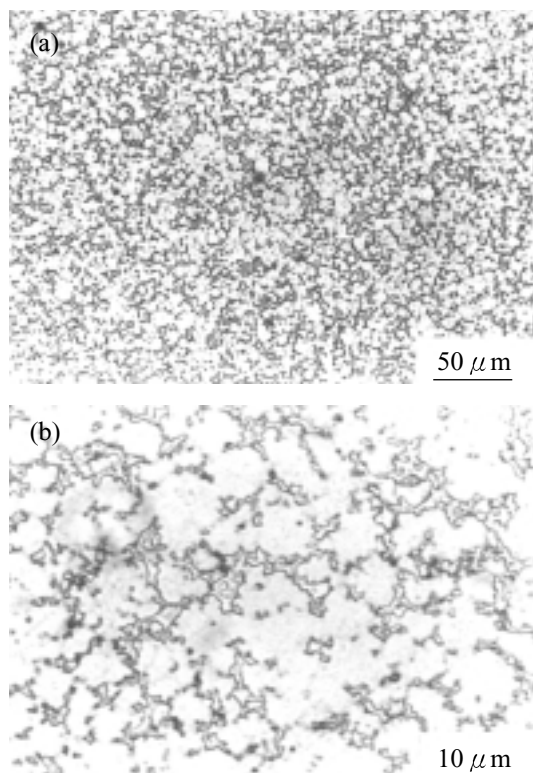


圖 2. 壓鑄AZ91D鎂合金之金相照片(a)200X (b)1000X。

Fig 2. Metallographs of die cast AZ91D (a)low magnification (200X) (b)high magnification (1000X).

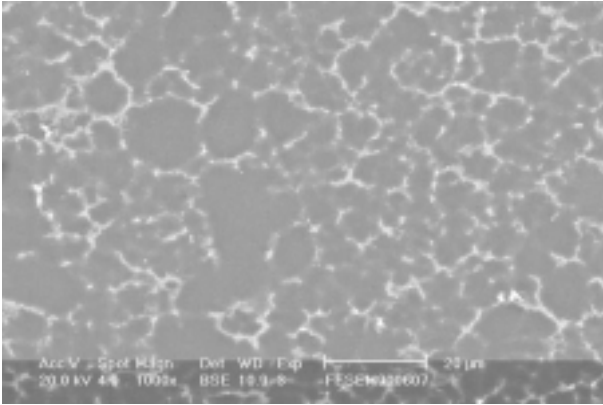
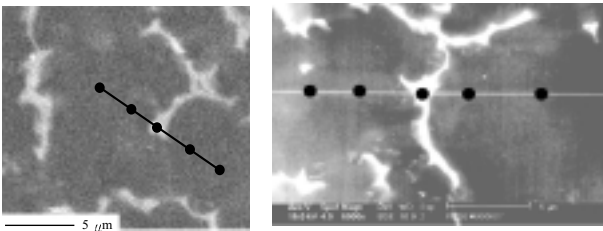


圖 3. 壓鑄AZ91D鎂合金之背反電子影像。
Fig 3. SEM back scattered electron image of die cast AZ91D.



(a) EPMA

(b) EDS

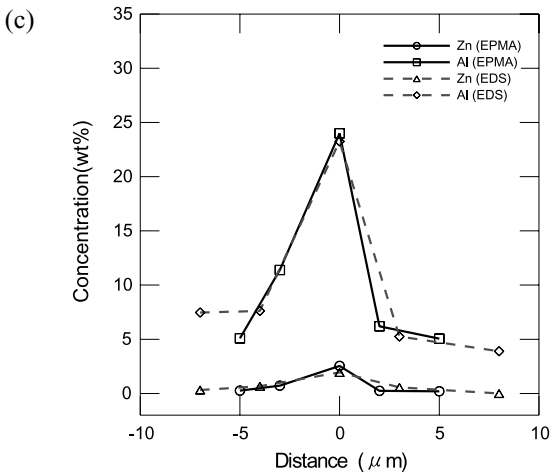


圖 4. 壓鑄AZ91D鎂合金的SEM金相及其中鋁與鋅含量的分佈情形，(a) EPMA分析位置，(b) EDS分析位置，(c) 圖(a)及(b)中鋁與鋅含量分佈曲線。

Fig 4. SEM images and EPMA and EDS results for AZ91D, (a) spots for EPMA analysis, (b) spots of EDS analysis, and (c) concentration profile for Al and Zn in (a) and (b).

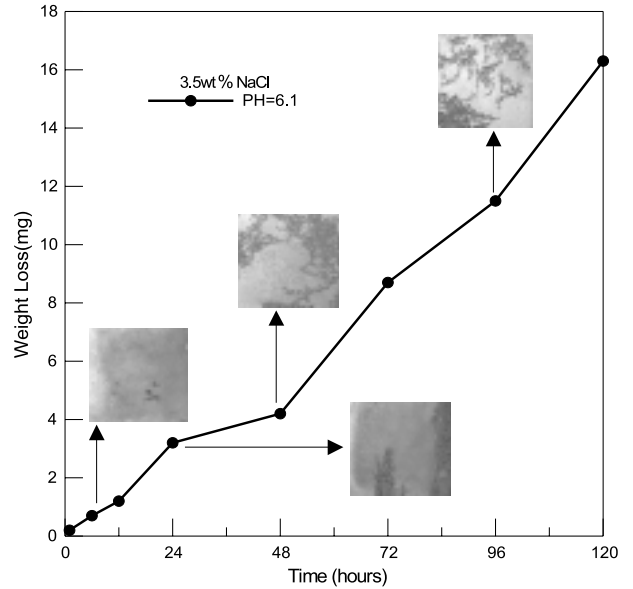
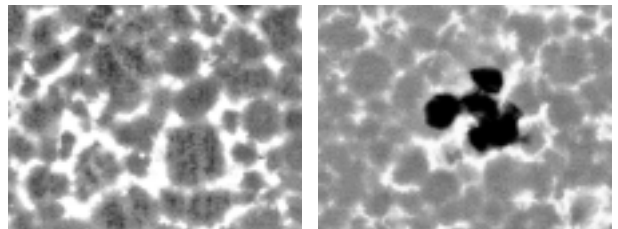


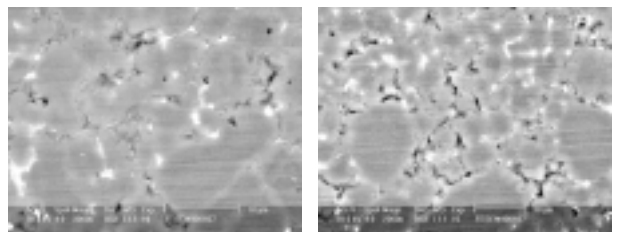
圖 5. 壓鑄AZ91D鎂合金在3.5wt% NaCl水溶液中 (pH=6.1)之重量損失對時間的關係圖。

Fig 5. Weight loss vs. time curve of die cast AZ91D in 3.5wt% NaCl solution, pH=6.1.



(a) 10 μm

(b) 10 μm



(c) 10 μm

(d) 10 μm

圖 6. 在不同浸泡時間下，壓鑄AZ91D鎂合金之表面腐蝕型態(a) 20min，(b) 40min，(c) 1h，(d) 6h (3.5wt% NaCl水溶液，pH=6.1)。

Fig 6. Surface appearances of die cast AZ91D after being immersed in 3.5wt% NaCl solution (pH=6.1) for various periodic time. (a) 20min, (b) 40min, (c) 1h, (d) 6h.

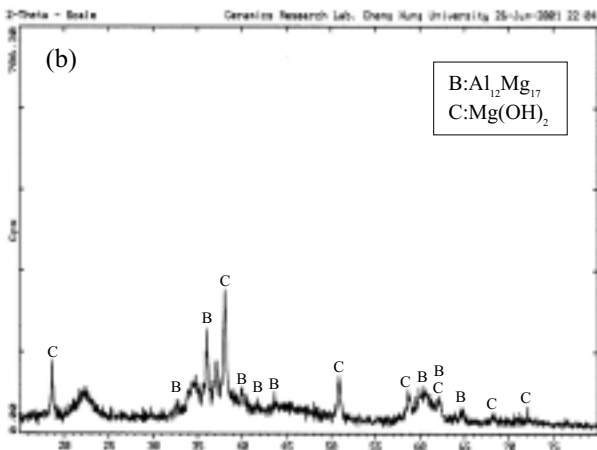
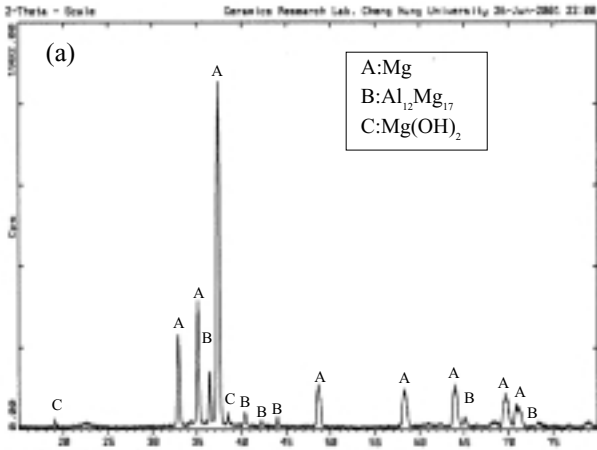


圖 7. 壓鑄AZ91D鎂合金之X光繞射圖，(a) 浸泡後試片(在3.5wt% NaCl水溶液中5天，pH=6.1)，(b) 浸泡溶液中所收集的腐蝕產物。

Fig 7. X-ray diffraction patterns of die cast AZ91D, (a) after being immersed in 3.5wt% NaCl solution, pH=6.1, for 5 days,(b)corrosion product precipitated and collected from 3.5wt % NaCl solution, pH=6.1.

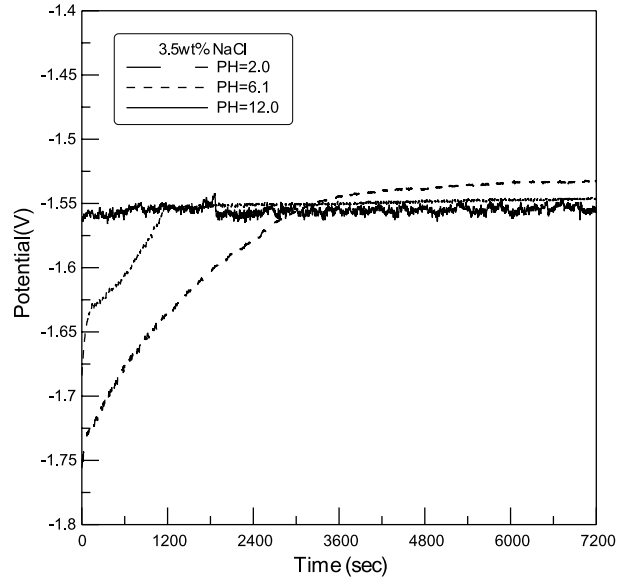


圖 8. 壓鑄AZ91D鎂合金在3.5wt% NaCl水溶液中不同pH值下之開路電位。

Fig 8. Open circuit potential vs. time curves for die cast AZ91D in 3.5wt% NaCl solution with different pH.

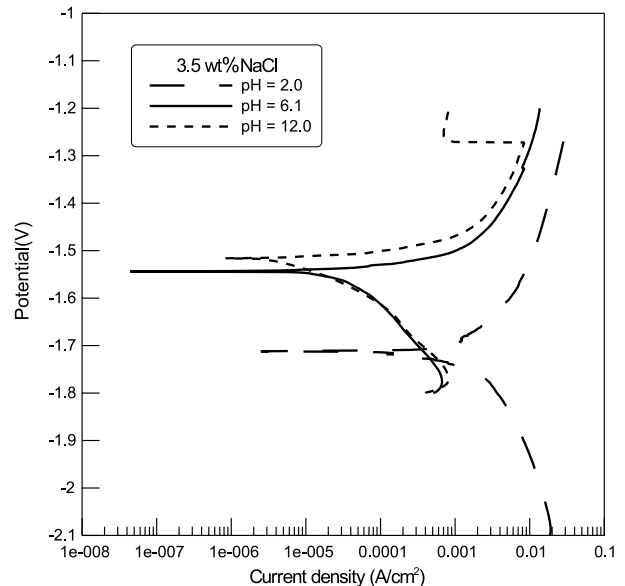


圖 9. 壓鑄AZ91D鎂合金在3.5wt% NaCl水溶液中不同pH值下之動電位極化曲線。

Fig 9. Potentiodynamic polarization curves for die cast AZ91D in 3.5wt% NaCl solution with different pH.