

AZ91D 鎂合金之腐蝕與其陽極膜耐蝕性質之研究

陳欣蘋、蕭鴻昱、蔡文達*

Corrosion Behavior of Anodized AZ91D Magnesium Alloy

Hsin-Ping Chen, Houn-Yu Hsiao, and Wen-Ta Tsai*

摘要

本研究探討 AZ91D 鎂合金經過陽極化處理前後之耐蝕性質變化。利用浸泡實驗以及動電位極化曲線測試探討未經過陽極化處理之 AZ91D 鎂合金在 3.5 wt % NaCl (不同 pH 值) 水溶液中之電化學反應與腐蝕行為。實驗結果顯示在酸性的環境下 (pH = 2.0)，AZ91D 鎂合金所含有之基地 (α) 及析出相 (β , $Mg_{17}Al_{12}$ 介金屬化合物) 的腐蝕程度相近；而在中性以及鹼性的環境中 (pH = 6.1, pH = 12.0) β 相比 α 相具有較佳的耐蝕性，主要與 β 相有較高之 Al 含量有關。而經陽極化處理之 AZ91D 鎂合金，浸泡於酸性氯化鈉水溶液中，陽極膜會發生溶解的現象，而在中性以及鹼性環境中，陽極膜則有良好的穩定性。

關鍵詞：鎂合金；腐蝕性質；陽極化處理。

ABSTRACT

The corrosion behavior of AZ91D magnesium alloy with or without anodization was investigated. For the non-anodized alloy, both immersion and potentiodynamic polarization tests conducted in 3.5 wt% NaCl solution were employed for corrosion resistance evaluation. In acidic solution (pH = 2), the results revealed that both the matrix phase (α) and the precipitate (β , $Mg_{17}Al_{12}$, intermetallic compound) were severely corroded. However, in neutral and in alkaline solutions, β phase had a higher resistance to corrosion than α phase. The better corrosion resistance of β phase was attributed to its high Al content. The anodized film formed on AZ91D magnesium alloy might be dissolved in acidic solution. In neutral and alkaline solutions, however, the anodized films were rather stable.

Keywords: magnesium alloys; corrosion behavior; anodization treatment.

一、前言

鎂合金在現代工業上已經漸漸受到重視，在3C用品、汽車工業、休閒用品上已經廣泛的利用鎂合金的低密度($\sim 1.74 \text{ g/cm}^3$)以及高強度重量比來達成減輕重量、增加質感等目的。此外，鎂合金還具有耐熱及散熱性佳等優點^[1,2,3]，使其在熱傳導的應用上具有潛力。但是鎂合金的低還原電位(-2.372 V vs. SHE)，活潑的化學性質^[4]，使鎂合金的應用範圍無法擴展。除了還原電位低以外，現今較常使用的鎂鋁鋅系列鎂合金，通常為一雙相合金(含有 α 及 β 相)^[5,6]，因此在兩相介面容易引發伽凡尼效應而加速腐蝕。此外，在雙相鎂合金中，隨著 β 相的分佈型態不同，對於鎂合金的腐蝕性質亦有很大的影響^[9]。

不過有關雙相鎂合金中，微觀組織對於其腐蝕型態的影響，仍有許多疑點需要去澄清，譬如伽凡尼效應的影響程度，有必要進一步的討論。因此本研究中即針對AZ91D鎂合金中之兩組成相(α 及 β 相)在腐蝕發生時所扮演的角色加以探討。

此外，為了改善鎂合金之耐蝕性，表面處理是重要的手段，而陽極化處理即為其一。但是有關陽極膜的基本物性以及其耐蝕性質方面的研究，文獻資料非常缺乏。因此本研究中也針對經陽極化處理後之AZ91D鎂合金，陽極膜之微觀組織以及於不同pH值的NaCl水溶液環境下之耐蝕性質加以分析。

二、實驗方法

實驗材料

本研究中使用壓鑄之AZ91D鎂合金為研究對象，其成分如表一所示。

陽極化處理

陽極化處理試片預先以銅導線連接，再以環氧樹脂鑲埋，並利用碳化矽砂紙研磨至#1000。陽極化處理溶液基本上為3 M KOH + 0.21 M Na_3PO_4 +

0.6 M KF，以不銹鋼為陰極，陽極化處理之終止電壓為80V，電流密度值為 5 mA/cm^2 ，時間為20分鐘。陽極化處理程序後以去離子水清洗並吹乾。

浸泡實驗

將鎂合金原材裁成 $1.5 \times 1.5 \times 0.15 \text{ cm}^3$ 大小，並利用碳化矽砂紙研磨至#2000，再以 $0.3 \mu\text{m}$ 之氧化鋁粉拋光。將經前處理過之鎂合金原材以及陽極化處理後之試片分別置入pH值為2.0, 6.1, 12.0之3.5 wt % NaCl水溶液中(pH值以10 wt%之HCl, NaOH調整)，分別浸泡15分鐘，1小時，12小時及24小時後取出，以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察試片表面之腐蝕型態，同時利用能量分佈光譜儀(EPMA/EDS)分析腐蝕產物的成分。另外，將鎂合金原材於3.5 wt % NaCl水溶液中浸泡5天後，收集測試溶液中之腐蝕產物，再以XRD進行腐蝕產物之分析及鑑定。

電化學試驗

電化學試驗之試片皆以銅導線連接後，以環氧樹脂(epoxy)鑲埋，經研磨拋光後即可進行測試；而經陽極化處理之試片則直接進行電化學測試。測試環境與浸泡試驗相同，參考電極為飽和甘汞電極(SCE)，白金鈦網為輔助電極，試驗前皆以氮氣除氧1小時，掃描速率為 1 mV/sec 。

三、結果與討論

本研究使用之壓鑄AZ91D鎂合金為一雙相結構，包含 α (Matrix)及 β (介金屬化合物 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$)兩相，其金相組織如圖1所示，其中 α 相為一連續相而 β 相則分佈於晶界上。以EDS及EPMA分析，發現 β 相中鋁，鋅含量分別為25 wt%及2.5 wt%，而 α 相之鋁、鋅含量則分別為4.5 wt%及0.2 wt%。

圖2為經陽極化處理後，試片表面微觀組織SEM照片，由圖中觀察可知，陽極膜為一多孔狀之結構，這乃是火花放電機制的特徵^[7~9]。圖3則為陽

極膜橫截面顯微結構SEM 照片，可知陽極膜之厚度並不是十分均勻，其厚度約為 $9 \mu\text{m}$ 。在橫截面觀察中可以發現在較內層之陽極膜包含有許多鬚狀物，由XRD 繞射分析結果(圖4) 顯示，陽極膜之主要成分是以氧化鎂(MgO) 為主。

從鎂與鋁的電位-pH 平衡關係圖(圖5) [10] 可以看出鎂、鋁兩種元素在不同pH 值的水溶液中，其電化學特性明顯不同。在含此兩種元素的AZ91D 鎂合金中，其腐蝕行為顯然將不會單純。以下即針對於不同pH 值之3.5 wt % NaCl 水溶液中，顯微組織對壓鑄AZ91D 鎂合金腐蝕行為之影響作探討。

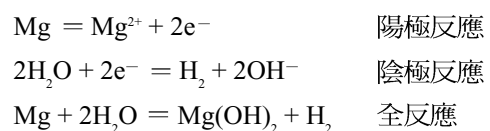
圖6 為AZ91D 鎂合金於不同pH 值(2.0, 6.1, 12.0) 之3.5 wt % NaCl 水溶液中，浸泡15 分鐘後表面腐蝕型態之SEM 照片。由圖中可觀察到AZ91D 鎂合金在3.5 wt % NaCl 水溶液浸泡15 分鐘後，不論pH 值為何，腐蝕起始的位置都只發生在 α 相內或鄰近 β 相的位置，其呈現局部腐蝕的特徵。當溶液pH = 2.0 時(圖6(a))，試片表面發生局部腐蝕的位置較多；隨著pH 值的提高，發生局部腐蝕的位置逐漸減少；當pH 值為12.0 時，腐蝕僅集中於少數的區域且局部腐蝕的密度大幅降低，(圖6(c))。上述結果顯示，AZ91D 鎂合金之腐蝕行為與溶液pH 值有明顯的關係。

當浸泡時間拉長至60 分鐘時，如圖7 所示，此時浸泡在酸性溶液中(圖7(a)) 的試片，由原先的局部腐蝕型態轉變為全面性的均勻腐蝕，而在中性及鹼性水溶液中(圖7(b)、(c))， β 相仍然沒有被侵蝕的現象發生，腐蝕只集中於 α 相中的某些位置。

圖8 為於不同pH 值之3.5 wt % NaCl 水溶液中浸泡24 小時後，試片之橫截面SEM 照片，由圖8(a) 中可以看到，於酸性環境下腐蝕是均勻的發生在表面上，將圖8(a) 所觀察之區域以更高放大倍率觀察，可以發現表面是由一層均勻的腐蝕產物所覆蓋，如圖8(b) 所示。而在中性以及鹼性水溶液中鎂合金原材仍然是發生局部腐蝕現象。並且可觀察到 β 相並沒有被侵蝕，仍有部分殘留於表面，如圖8(d) 及圖

8(f) 所示。上述的數據顯示於pH = 2.0 之3.5 wt % NaCl 的水溶液中， α 、 β 兩相的腐蝕速率相當；而在pH = 6.1 或 12.0 的水溶液中， β 相的腐蝕速率比 α 相為低，甚至當腐蝕在 α 相中產生時， β 相的存在會阻礙腐蝕成長。但是由於 β 相並非連續分佈的相，因此 α 相的腐蝕會造成部份 β 相的脫落，或者造成 β 相被 α 相的腐蝕產物包圍的現象，如圖8(d) 及(f) 所示。

圖9 為壓鑄AZ91D 鎂合金於不同pH 值之3.5 wt % NaCl 水溶液中浸泡不同時間後，以低掠角X光繞射分析所得之結果。由圖中可看到在pH 值為2.0 的水溶液中，試片表面所產生的腐蝕產物包含有 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_7$ ；而在pH 值為6.1 及 12.0 的水溶液中，腐蝕產物包含有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以及 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。其中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在較高pH 值水溶液中才會產生。量測經浸泡試驗後水溶液的pH 值，發現原先pH = 2.0 的氯化鈉水溶液，其pH 值提升為5.3(浸泡4 天後)，pH = 6.1 的氯化鈉水溶液之pH 值變為10.0(浸泡9 天後)，而在鹼性pH = 12.0 的氯化鈉水溶液中pH 值則無明顯的改變(浸泡12 天後)。鎂在水溶液中的腐蝕包含以下的陽極與陰極半反應[11]：



根據上述反應式，可以理解陰極反應產生的氫氧根離子會提昇溶液的pH 值。而根據鎂的電位-pH 值平衡關係圖(圖5)，當鎂處於較高pH 值的水溶液環境下， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 是穩定的產物。所以低掠角XRD 繞射分析結果，鑑定出 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 是產生在鹼性溶液中，而在酸性及中性溶液中則無。試片表面觀察結果顯示在pH 值較高的環境下，試片表面只有小部分的面積有孔蝕產生，並僅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pH 值的水溶液中，試片一放入水溶液中立即產生劇烈反應，並有大量的氣泡產生，實驗後的試片表面覆

蓋一層灰黑色的腐蝕產物。

圖 10 為壓鑄 AZ91D 鎂合金在不同 pH 值之 3.5 wt % NaCl 水溶液中，開路電位 (OCP) 之量測結果。由圖中可觀察到在鹼性環境中初始的電位值最高，其次為中性溶液，而在酸性溶液中最小。隨著浸泡時間的增長，在酸性及中性水溶液中，鎂合金的開路電位會趨於穩定值 (約 $-1.55 V_{SCE}$ 左右)。從圖 10 中可以看到，隨著溶液 pH 值的上升，開路電位達穩定值所需的時間愈短。

當鎂合金發生腐蝕時，會伴隨 OH^- 離子的生成而提高水溶液的 pH 值。在酸性溶液中需要大量的 OH^- 濃度中和才能提昇 pH 到一定的數值，所以在不同酸鹼值的溶液中，其 pH 及電位的變化速率不同。於初始酸性或中性水溶液中，當 pH 值提升時，會促成鎂鋁氫氧化物 ($Mg_xAl_y(OH)_z$) 的生成。在較高的 pH 值時，則容易促進 $Mg(OH)_2$ 等腐蝕產物的生成。當 $Mg(OH)_2$ 等產物均勻覆蓋在試片表面時，開路電位就達到一穩定值。

圖 11 為壓鑄 AZ91D 鎂合金在不同 pH 值之 3.5 wt % NaCl 水溶液下的動電位極化曲線圖，由圖中可發現 AZ91D 鎂合金原材之腐蝕電位 (E_{corr}) 都隨著 NaCl 溶液 pH 值增加而上升。由圖 11 可見，在 pH=12 之水溶液中，AZ91D 鎂合金原材有鈍化的現象。

經陽極化處理之 AZ91D 鎂合金於 pH=2.0 的氯化鈉水溶液中浸泡 3 小時後之微結構觀察如圖 12 所示。圖 12(a) 為表面之 SEM 照片，顯示陽極膜已發生溶解的現象，而不存在於鎂合金表面。由圖 12(b) 之橫截面觀察可以發現，陽極膜的確已經消失，且鎂合金已經發生腐蝕，並有腐蝕產物沈積於基材表面。經陽極化處理後之 AZ91D 鎂合金在中性氯化鈉溶液中浸泡 12 小時後，其表面型態如圖 13(a) 所示，陽極膜仍然存在試片表面但是有大量的腐蝕產物在陽極膜上形成。至於其橫截面金相則如圖 13(b) 所示，陽極膜厚度大約為 $5 \mu m$ 左右。而圖 14 則顯示經陽極化處理後之試片於 pH=12 之氯化鈉水溶液中浸泡 12 小時後之微結構觀察結果，與浸泡於

pH=6 之氯化鈉水溶液中所得之結果相近。由圖 13(b) 及 14(b) 可以發現，在 pH=6.1 或 pH=12.0 的 NaCl 水溶液中，陽極膜仍可以完整的附著於鎂合金表面，故位於其下之鎂合金沒有腐蝕的跡象發生，意即在此環境下陽極膜有良好的防蝕效果。

四、結論

1. 在 3.5 wt % NaCl 水溶液環境中，當其 pH=2.0 時，AZ91D 鎂合金中的 α 相和 β 相都會被腐蝕，長時間的浸泡會導致全面性的均勻腐蝕形貌。而在 pH = 6.1 以及 pH = 12.0 之水溶液中， β 相會產生鈍化，其腐蝕速率較 α 相為低，腐蝕的形貌以局部腐蝕為主，且 β 相有阻礙 α 相腐蝕的作用。
2. 在 AZ91D 的腐蝕過程中，陰極半反應會促進溶液的 pH 值增高，並提高其開路電位。在初始 pH = 2.0 的 3.5 wt % NaCl 水溶液中，浸泡 4 天後之試片表面腐蝕產物為 $Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 5H_2O$ 、 $Mg_4Al_2(OH)_{14} \cdot H_2O$ 以及 $Mg_2Al(OH)_7$ 。而在中性及鹼性水溶液中之腐蝕產物則為 $Mg(OH)_2$ 以及 $Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 5H_2O$ 。
3. 陽極膜為一多孔狀結構，其組成以氧化鎂為主，而於浸泡實驗結果可知浸泡於酸性環境下，陽極膜較不穩定保護性較差，而在中性以及鹼性環境中，陽極膜則較為穩定，而有良好的防蝕效果。

五、參考文獻

1. 蔡幸甫，鎂合金在電子產品上的應用與產業概況，工業材料，p.62，1999.08。
2. 蔡幸甫，筆記型電腦應用鎂合金的幾個重大理由，工業材料，p.116，1999.10。
3. 王文梁，鎂合金於國外汽車產業之應用狀況與研發趨勢，金屬工業，p.58，2000.05。
4. G. L. Makar and J. Kruger, International Materials Reviews, Vol.38 (1993) p.3.

5. Guangling Song, Andrej Atrens, Xianliang Wu, and Bo Zhang, Corrosion Science, Vol.40 (1998) p.1769.
6. Rajan Ambat , Naing Naing Aung, and W. Zhou ,Corrosion Science (2000) P.1433 °
7. S. Ikonopisov , Electrochim. Acta,22 , 207 , 1977
8. J. Zahavi and J. Yahalom , Electrochim. Acta , 16 (1971) p89.
9. Sachiko Ono and Katsuhiko Asami, J. Electrochem. Soc., Vol.143 (1996) No.3.
10. M. Pourbaix, Atlas of Electro- chemical Equilibria in Aqueous Solution, NACE, Houston, TX, USA, 1974.
11. G. Song, A. Atrens, D. Stjohn, J. Nairn, and Y. Li, Corrosion Science, Vol.39 (2000) p.855

表1. 壓鑄 AZ91D 鎂合金之化學成分

Table 1. Chemical composition of die-casted AZ91D Mg alloy (wt%).

Al	Zn	Mn	Si	Cu	Fe	Mg
9.02	0.49	0.23	0.027	0.007	0.005	Bal.

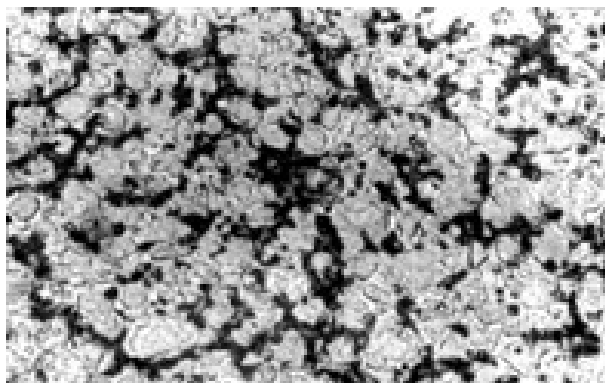


圖1. AZ91D 鎂合金之金相組織

Fig.1 Microstructure of die-casted AZ91D Mg alloy.

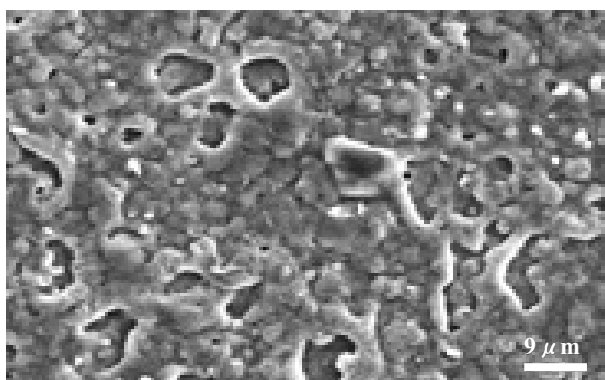


圖2. SEM 照片顯示 AZ91D 鎂合金經陽極化處理後之表面型態。

Fig.2 SEM micrograph showing the surface morphology of AZ91D Mg alloy after anodization treatment.

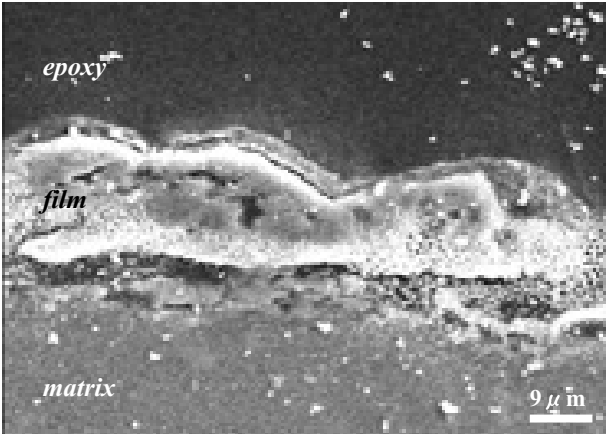
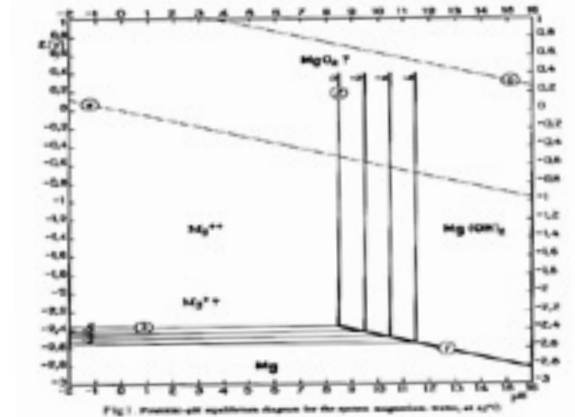
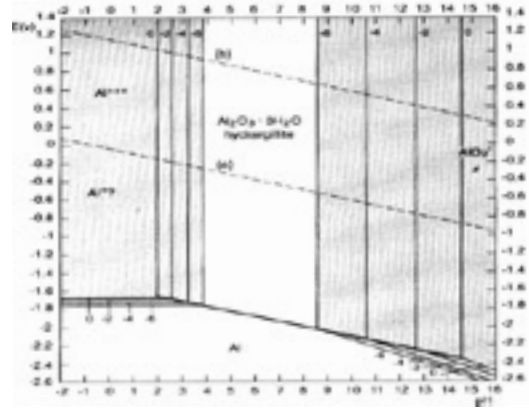


圖3. SEM 照片顯示 AZ91D 鎂合金經陽極化處理後之橫截面顯微結構。
Fig.3 SEM micrograph showing the cross-section microstructure of AZ91D Mg alloy after anodization treatment.



(a)



(b)

圖5. (a) 鎂及(b) 鋁在純水 (25°C) 中的電位-pH 圖

Fig.5 Potential-pH diagrams for (a) Mg- H₂O system, (b) Al-H₂O system, at 25 °C.

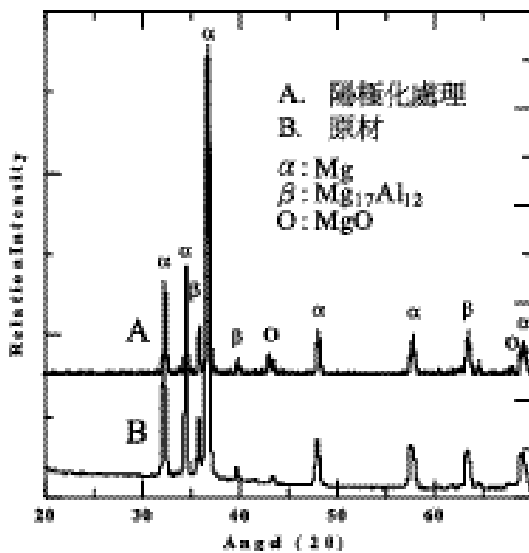


圖4. AZ91D 鎂合金之 X 光繞射分析結果, A : 原材; B : 陽極化處理。
Fig.4 X-ray spectra of AZ91D Mg alloy, A: as-casted ; B: anodized.

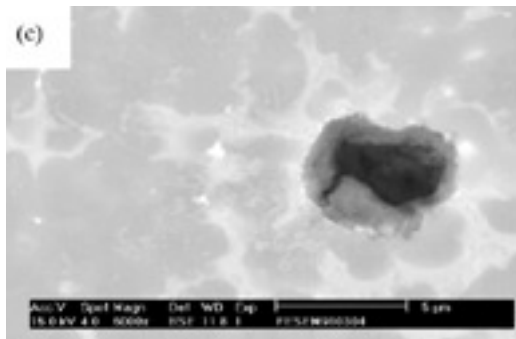
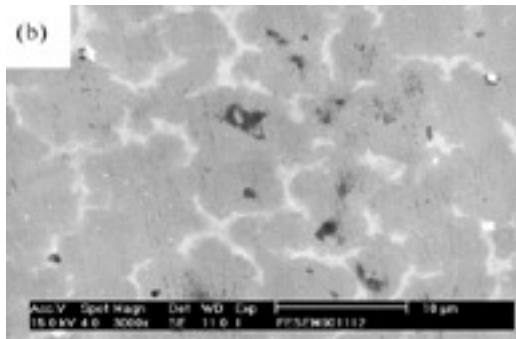
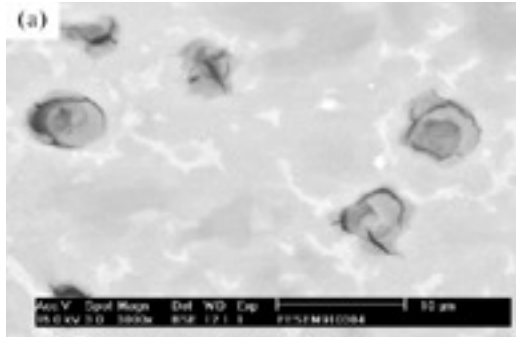


圖6. SEM 照片顯示壓鑄 AZ91D 鎂合金在不同 pH 值之 3.5 wt % NaCl 水溶液中，浸泡 15 分鐘後之表面腐蝕型態，(a) pH = 2.0，(b) pH = 6.1 及 (c) pH = 12.0。

Fig.6 SEM micrographs showing surface morphology of die-casted AZ91D Mg alloy after exposure in NaCl solution, with various pH for 15 min, (a) pH = 2.0, (b) pH = 6.1, and (c) pH = 12.0.

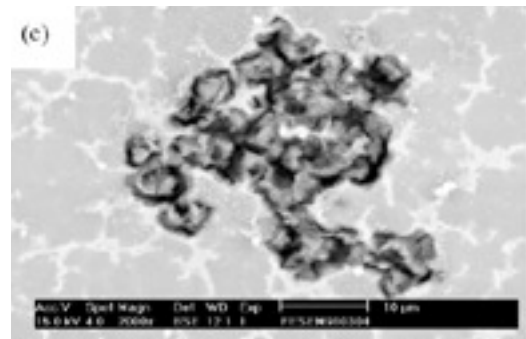
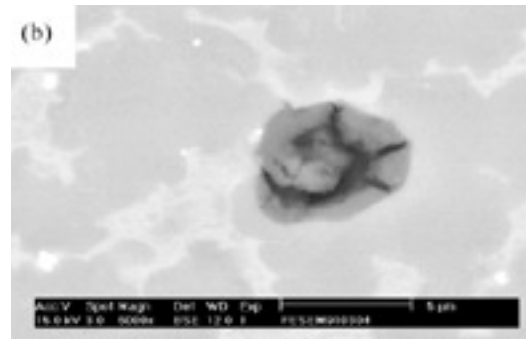
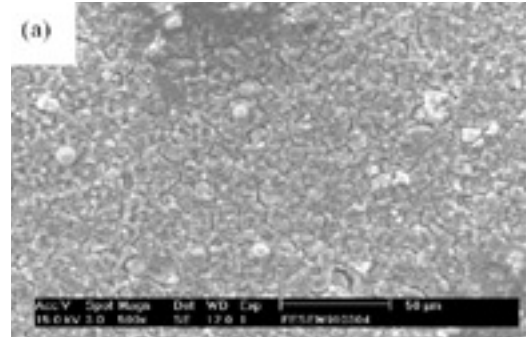


圖7. SEM 照片顯示壓鑄 AZ91D 鎂合金在不同 pH 值之 3.5 wt % NaCl 水溶液中，浸泡 60 分鐘後之表面腐蝕型態，(a) pH = 2.0，(b) pH = 6.1 及 (c) pH = 12.0。

Fig.7 SEM micrographs showing surface morphology of die-casted AZ91D Mg alloy after exposure in NaCl solution, with various pH for 60 min, (a) pH = 2.0, (b) pH = 6.1, and (c) pH = 12.0.

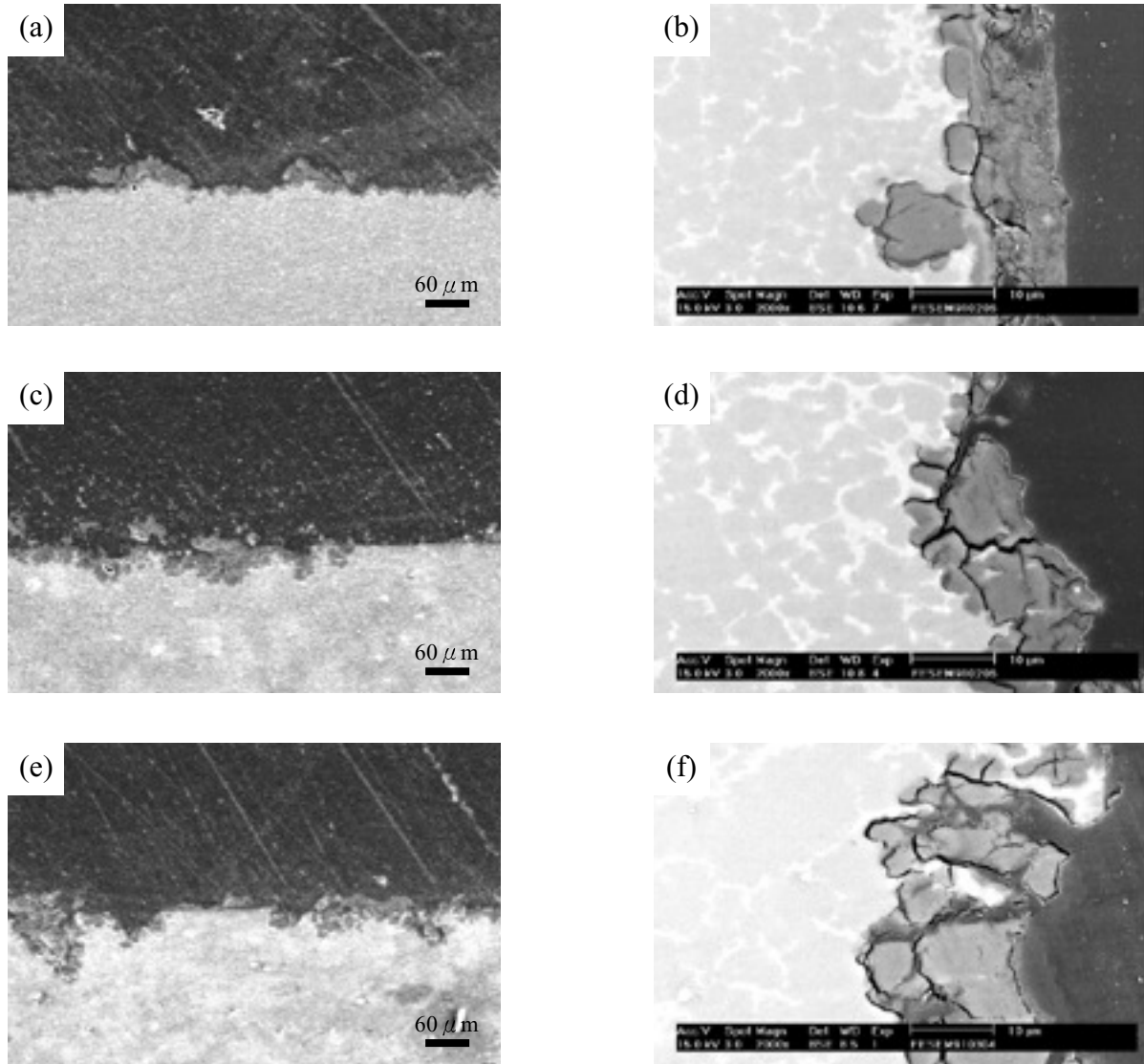


圖8. SEM 照片顯示壓鑄 AZ91D 鎂合金在不同 pH 值之 3.5 wt % NaCl 水溶液中，浸泡 24 小時後之表面腐蝕型態。(a) (b) pH = 2.0，(c) (d) pH = 6.1，及 (e) (f) pH = 12.0。

Fig.8 SEM micrographs showing surface morphology of die-cast AZ91D Mg alloy after exposure in NaCl solution, with various pH, for 24 h, (a)(b) pH = 2.0, (c)(d) pH = 6.1, and(e)(f) pH = 12.0.

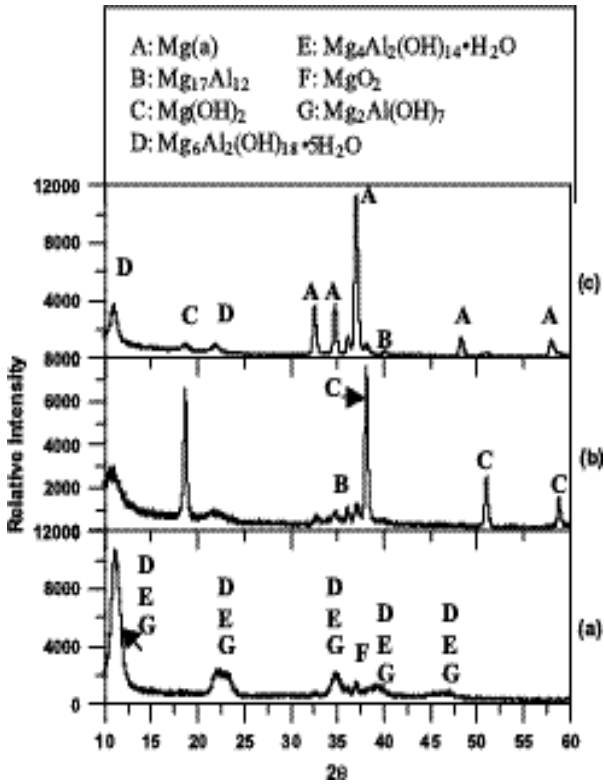


圖9. 壓鑄 AZ91D 鎂合金在不同 pH 值下之 3.5 wt % NaCl 水溶液中，經浸泡後，試片表面以掠角 X 光繞射之結果，(a) pH=2 (b) pH=6，及 (c) pH=12。

Fig.9 X-ray spectra of die-casted AZ91D Mg alloy after exposure in 3.5 wt% NaCl solution with various pH, (a) pH=2, (b) pH=6, and (c) pH=12.

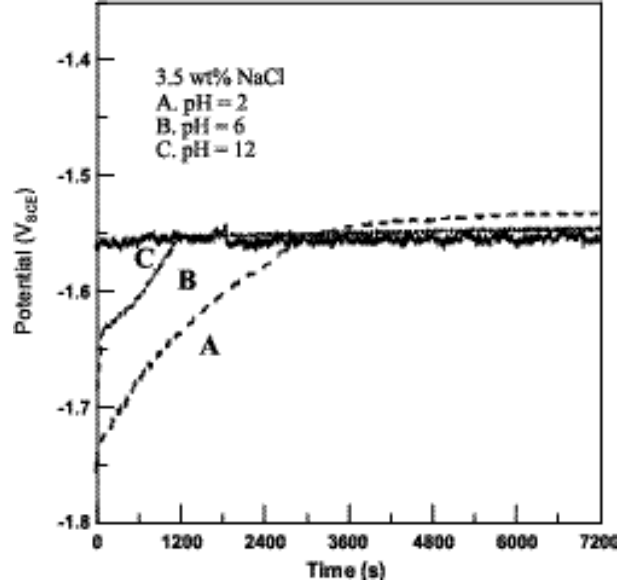


圖10. 壓鑄 AZ91D 鎂合金在不同 pH 值之 3.5 wt % NaCl 水溶液中之開路電位。

Fig.10 Open circuit potentials of die-casted AZ91D Mg alloy in 3.5wt% NaCl solution with various pH.

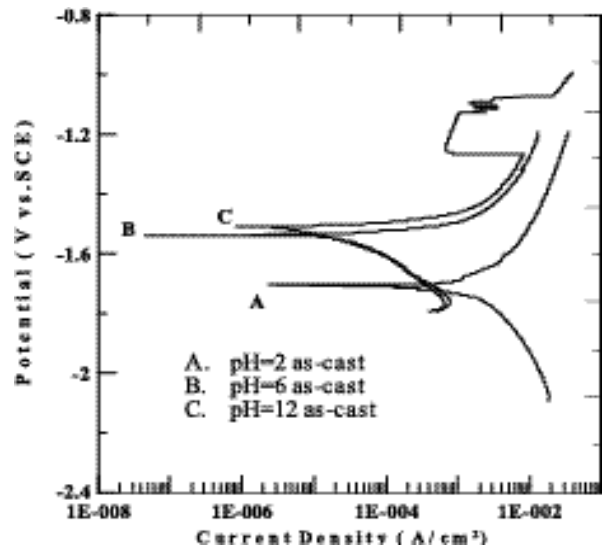


圖11. 壓鑄 AZ91D 鎂合金於不同 pH 值之 3.5 wt % NaCl 水溶液環境中之動電位極化曲線圖。

Fig.11 Potentiodynamic polarization curves of die-casted AZ91D Mg alloy in 3.5 wt% NaCl solution, with various pH..

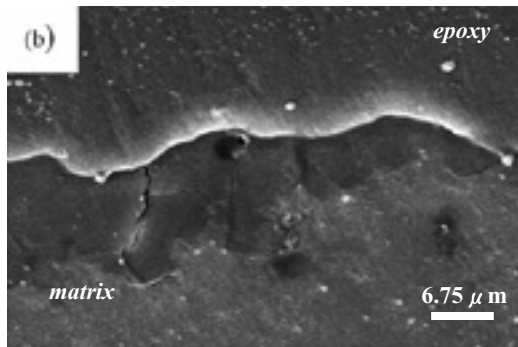
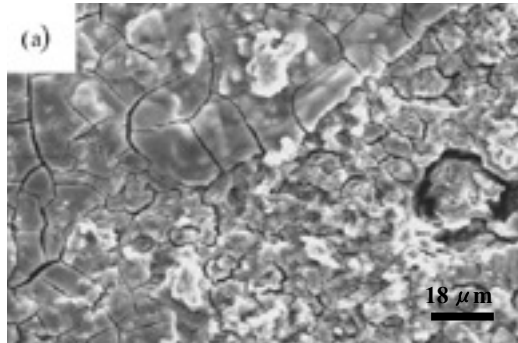


圖12. SEM 照片顯示壓鑄 AZ91D 鎂合金經陽極化處理後於 pH = 2.0 之 3.5 wt % NaCl 水溶液中，浸泡 3 小時後之腐蝕型態 (a) 表面型態，(b) 橫截面金相。

Fig.12 SEM micrographs showing (a) surface morphology, and (b) cross-section micrograph of anodized AZ91D Mg alloy after exposure in 3.5 wt % NaCl solution (pH=2) for 3h.

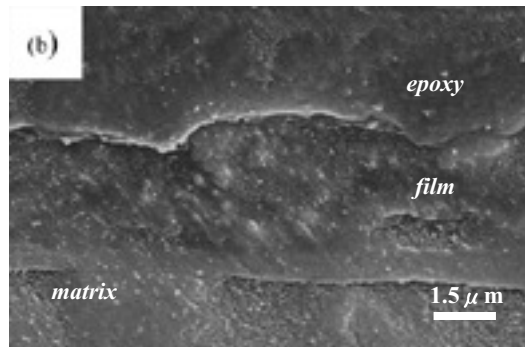
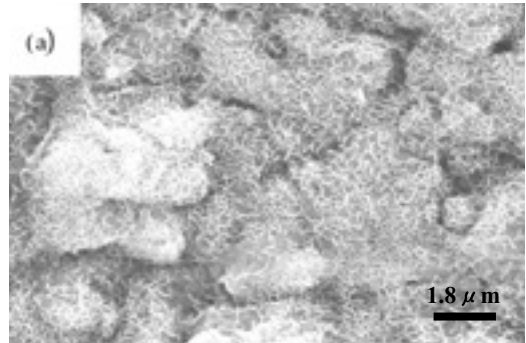


圖13. SEM 照片顯示壓鑄 AZ91D 鎂合金經陽極化處理後於 pH=6 之 3.5 wt % NaCl 水溶液中，浸泡 12 小時後之腐蝕型態，(a) 表面型態，(b) 橫截面金相。

Fig.13 SEM micrographs showing (a) surface morphology, and (b) cross-section micrograph of anodized AZ91D Mg alloy after exposure in 3.5 wt % NaCl solution (pH=6) for 12h.

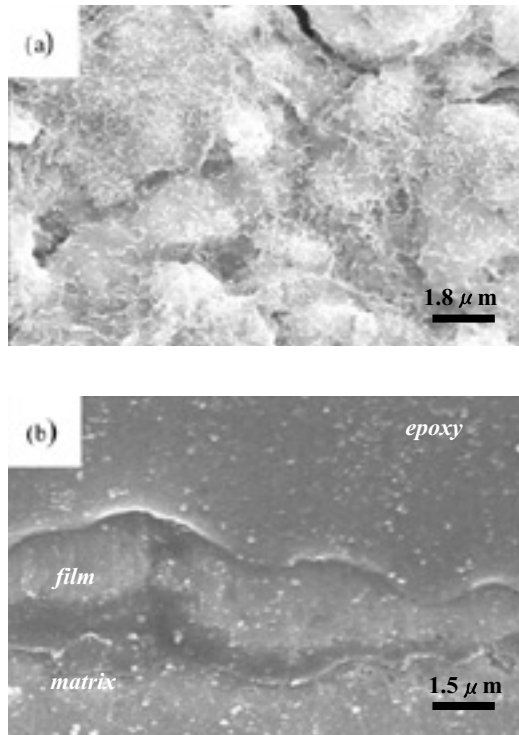


圖 14. SEM 照片顯示壓鑄 AZ91D 鎂合金經陽極化處理後於 pH=12 之 3.5 wt % NaCl 水溶液中，浸泡 12 小時後之腐蝕型態，(a) 表面型態，(b) 橫截面金相。

Fig.14 SEM micrographs showing (a) surface morphology, and (b) cross-section micrograph of anodized AZ91D Mg alloy after exposure in 3.5 wt % NaCl solution (pH=12) for 12h.