

## 過氧化氫對 AZ31 鎂合金硝酸鈰化成皮膜之影響

方思凱、林招松\*

### Effects of Hydrogen Peroxide on the Formation of Cerium Conversion Coatings on AZ31 Magnesium Alloys

S. K. Fang, C. S. Lin\*

#### 摘 要

本研究探討硝酸鈰溶液中添加過氧化氫對 AZ31 化成皮膜結構與成長之影響。添加過氧化氫，化成液由澄清透明轉為橙黃色，化成液中三價鈰離子氧化成四價鈰離子，所生成之化成皮膜為二氧化鈰。並且由於氫氣泡破裂所造成的震波，導致皮膜嚴重剝落，且皮膜脫落的程度隨化成溫度上昇而加劇。另外橫截面 TEM 觀察顯示，皮膜為多層結構，其中與底材相鄰的為多孔的氫氧化鎂，接著為二氧化鈰，其餘的為剝落的二氧化鈰層。

關鍵詞：稀土金屬；化成處理；鎂合金；硝酸鈰。

#### ABSTRACT

The present study details the effects of hydrogen peroxide in the cerium nitrate solution on the microstructure and growth of the conversion coating on AZ31 magnesium alloys. Adding hydrogen peroxide to the cerium nitrate solution changed its color from clear to orange; meanwhile  $\text{Ce}^{3+}$  was oxidized to  $\text{Ce}^{4+}$ . The major overlay of the coating was cerium oxide that had peeled partially from the substrate due to hydrogen evolution at the interface. Increasing solution temperature from 30 to 60 °C resulted in more serious peeling, when the coating, as characterized by cross-sectional TEM, exhibited a multilayer structure. That is, a porous metal hydroxide layer covering intimately on the substrate, followed by a cerium oxide layer, and finally a couple of cerium oxide layers loosely stacking on the surface of the coating.

Key word: Rare earth metal; Conversion coatings; Magnesium alloys; Cerium nitrate.

## 1. 前言

鎂合金具有高剛性、質輕(比重 1.74, 為 Al 之 2/3、Fe 之 1/4)、散熱性佳、良好的制震能及電磁波遮蔽性等特性<sup>[1-2]</sup>, 符合 3C 產品輕薄短小之需求, 同時相較使用於 3C 製品的塑膠有較多的優點<sup>[3]</sup>。且鎂合金之比強度(抗拉強度/密度)高, 可達 200 以上, 為常用結構用合金中之最高者, 可取代車輛中之部分結構, 以節省能源耗損, 亦可應用於自行車以減輕重量。除以上特點外, 其可回收的優點, 成為下一世代最具優勢的環保材料。

由鎂金屬的標準電位來看, 鎂金屬活潑, 置於大氣中容易腐蝕, 鎂的氧化層穩定性較鈦和鋁差, 而無法有效保護底材, 所以鎂合金必須藉由適當的表面處理來提高其抗蝕性, 同時有利於後續之塗裝加工<sup>[4]</sup>, 常用的鎂合金表面處理方法有化成處理、電鍍、無電鍍、陽極處理、以及高純度鎂披覆<sup>[4]</sup>。

就各種表面處理的特形而言, 陽極處理層較硬, 抗磨耗性較佳, 但陽極膜導電性差, 降低鎂合金的電磁波遮蔽效應, 不適用於 3C 產品。化成處理表面的皮膜較軟, 抗磨耗性較差, 但處理成本低廉, 設備簡易, 皮膜較薄, 尺寸精度控制容易。電鍍及無電鍍處理後具有金屬的效果和觸感, 但手續煩雜, 並且精度不易控制; 以物理氣相沈積高純度鎂於鎂合金上雖能提高抗蝕能力, 但純鎂層的抗蝕性仍然較差, 同時物理氣相沈積法的生產設備與成本亦相對較為昂貴。

稀土鹽類化成處理, 化成手續簡便, 化成系統單純, 被稱之為環保型的配方。在鋁合金方面, 已有文獻研究稀土鹽類化成系統<sup>[5-7]</sup>, 文獻中為了加速稀土金屬化成反應, 添加過氧化氫加速提高表面 pH 值, 而增加沉積速率, 所得化成皮膜仍有裂紋產生。有關鎂合金稀土鹽類化成處理文獻仍不多見, 同時皮膜抗蝕性與附著性不佳<sup>[8-9]</sup>。本研究針對添加過氧化氫於稀土鹽類硝酸鈾之化成處理, 以 SEM 以及橫截面 TEM 觀察皮膜之微結構, 並且討論皮膜成長機制期望能以此研究為基礎, 應用於未來稀土化成系統的確立。

## 2. 實驗方法

### 2.1 製程條件

#### 2.2.1 鎂底材之選用

實驗所選用 AZ31B 鎂合金壓延板厚度為 1.6 mm, 試片裁切成 30 mm × 15 mm。

#### 2.1.2 試片前處理

以水砂紙由 #240 研磨至 #2500 後, 再將試片以去離子水作清洗, 經空壓機吹乾, 再以酒精做超音波震盪 30 秒, 再取出並以空壓機吹乾, 以四位天平 (0.1 mg) 測量未處理前之重量, 以利後續化成後重量量測。

#### 2.1.3 化成處理

基本化成液組成為 0.05 M 硝酸鈾, 溶液的 pH 值為 5.2, 添加 0.5 M 過氧化氫後, 溶液的 pH 值降為 2.7, 另外化成液的溫度設定為 30 與 60°C。化成處理後以去離子水洗淨, 經隔夜陰乾之後秤重。

### 2.2 橫截面TEM試片製作

依傳統的包埋, 切割, 研磨, 凹窩減薄和離子減薄的方法去製作橫截面 TEM 試片, 並以 JEOL100 與 JEL3010AEM 進行觀察。

## 3. 結果與討論

### 3.1 30°C化成液

#### 3.1.1 SEM 表面形貌

圖 1 顯示化成處理 0.5 分鐘已有皮膜生成, 皮膜上存有微裂紋, 並且局部已有皮膜剝落。隨著化成持續進行, 皮膜剝落情形越嚴重。相較於 0.05 M 硝酸鈾化成系統, 添加過氧化氫之皮膜並未發現髮狀層<sup>[10]</sup>。以四位微量天平測量, 試片化成前後重量差異不大, 可能為皮膜太薄, 導致無法量測。

### 3.1.2 橫截面 TEM 微結構

圖 2 為化成 0.5 分鐘之橫截面 TEM，皮膜為雙層結構，即緊鄰底材之多孔氫氧化鎂與二氧化銻層。另外圖中並未觀察到髮狀層<sup>[10]</sup>。局部皮膜有裂紋存在，此裂紋可能為皮膜覆蓋未完全所留下，或是皮膜內應力所導致，與 0.05M 硝酸銻化成系統中之髮狀層脫水體積收縮之裂紋有所差異。

針對化成 0.5 分鐘之雙層結構，以橫截面 TEM 明暗場觀察，顯示晶粒相當的細小。氫氧化鎂之繞射斑點顯示為非晶質結構，而二氧化銻層的繞射斑點顯示較具有結晶性，與明暗場相互比較，氧化銻晶粒大小約 5~10 nm 左右。

化成持續進行到 3 分鐘，觀察圖 4 之氫氧化鎂層，發現氫氧化鎂層具由許多較大之孔洞存在，成因可能於酸性環境下，氫離子於氫氧化鎂層還原成為氫氣泡，或者所添加之氧化劑過氧化氫，於多孔層自然分解形成微氫氣泡所致。

## 3.2 60°C 化成液

### 3.2.1 SEM 表面形貌

化成溫度提高至 60°C，發現由於氫離子氣泡所造成的皮膜脫落更加嚴重(圖5)，此為溫度升高反應速率加快，局部陰極反應旺盛，所造成氫氣泡大量聚集破裂，皮膜多處剝落。而重量變化與未化成前之試片重量差異仍然不大。

### 3.2.2 橫截面TEM微結構

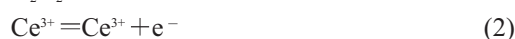
圖 6(a) 顯示多層結構的皮膜，由於局部氫氣泡破裂，導致皮膜脫落，在化成溫度較高的情況下，質傳的速度加快，使破裂的皮膜上再度沉積皮膜，由於氫氣泡所造成的效應，對於皮膜的附著性有極大的影響。而皮膜分為兩部分，非晶質的氫氧化鎂以及微晶二氧化銻，如圖 6(b)~(c) 顯示化成皮膜各層之繞射斑點。各層之 EDX 成分分析顯示，於氫氧化鎂層以及二氧化銻層之鋁含量均較底材之鋁含量高，此為鋁於 pH 值 2.7 之下先溶解形成 Al<sup>3+</sup>，隨著氫氣泡生成，試片表面 pH 值上昇，鋁離子優先於鎂離子以及銻離子沈積，而使得皮膜鋁含量較底材

豐富。

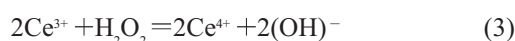
## 3.3 化成皮膜成長機構

添加強氧化劑過氧化氫，相較於未添加過氧化氫之皮膜微觀結構有巨大的影響<sup>[10]</sup>。而過氧化氫添加至三價硝酸銻化成液時，水溶液由原先的透明澄清，轉變為橙黃色水溶液，並且有大量微氣泡產生，化成後試片為黃色，並有金屬光澤。

針對所有之可能的化學反應探討：  
當過氧化氫加入三價硝酸銻化成液時，



淨反應：

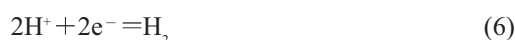


當 AZ31 鎂板浸泡於化成液之後，在電極表面可能產生以下反應：

陽極：



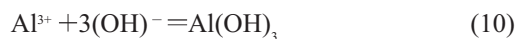
陰極：



其他反應：



沈積反應：



當化成開始時，首先鎂離子先行溶出，並在試片表面形成一層富含鎂離子的溶液層如圖 7(b)，還原反應隨之發生，同時導致溶液/鎂底材界面 pH 值上升，氫氧化鎂先行沈積，隨之  $Ce^{4+}$  在含氧水溶液中得到電子形成二氧化鈾皮膜覆蓋在氫氧化鎂之上(圖 7 (c))，皮膜並非完全覆蓋，而是局部存在著缺陷，而被還原的氫離子擴散至二氧化鈾皮膜與氫氧化鎂之間缺陷處形成氫氣泡，當氫氣泡累積至一定大小時，氣泡蓄積的壓力導致局部的二氧化鈾層從底材中剝離，同時氣泡破裂形成強大的震波，亦可能導致局部皮膜脫落。皮膜脫落處的底材受到電解液侵蝕，鎂離子再度溶出，氫氧化鎂層增厚，皮膜重複生長，形成層狀結構，如圖 7(d) 所示。

#### 4. 結論

1. AZ31 在含添加過氧化氫的硝酸鈾化成液中生成的皮膜為多層結構，與底材相鄰的為多孔的氫氧化鎂，接著為二氧化鈾，其餘的為剝落之二氧化鈾層。
2. 於氫氧化鎂與二氧化鈾層之間，局部氫離子還原所產生氫氣泡之壓力或其破裂造成震波，導致皮膜嚴重脫落。
3. 隨著化成溫度上升，皮膜剝落越嚴重。
4. 化成皮膜為不含水之二氧化鈾，無脫水裂紋。

#### 參考文獻

1. J. E. Gray and B. Luan, "Protective Coatings on Magnesium and Its Alloys - A Critical Review", *Journal of Alloys and Compounds*, 336 (2002) pp. 88-113.
2. Y. Kojima, "Project of Plat form Science and Technology for Advanced Magnesium Alloys", *Materials Transactions*, 42 (2001) pp. 1154-1159.
3. 楊金瑞、葉信宏，鎂合金表面處理簡介，工業材料，第 152 卷，1999 年，第 106 頁。

4. A. Yamamoto, A. Watanabe, K. Sugahara, S. Fukumoto, and H. Tsubakino, "Deposition Coating of Magnesium Alloys with Pure Magnesium", *Materials Transactions*, 42 (2001) pp. 1237-1242.
5. M. Dabala and L. Armelao, "Cerium-Based Conversion Layers on Aluminum", *Applied Surface Science*, 172 (2002) pp. 312-322.
6. P. Campestrini, H. Terryn, A. Hovestad, and J. H. W. de Wit, "Formation of A Cerium-based Conversion Coating on AA2024: Relationship with the Microstructure", *Surface and Coatings Technology*, 176 (2004) pp. 365-381.
7. R. G. Buchheit, S. B. Mamidipally, and P. Schmutz, "Active Corrosion Protection in Ce-Modified Hydrotalcite Conversion Coatings", *Corrosion*, Vol.58, No. 1 (2002) pp. 3-14.
8. M. Dabala and L. Brunelli, "Cerium-based Conversion Coating on AZ63 Magnesium Alloy", *Surface and Coatings Technology*, 172 (2003) pp. 227-232.
9. L. Rudd, Carmel B. Breslin, and F. Mansfeld, "The Corrosion Afforded by rare Earth Conversion Coatings Applied to Magnesium", *Corrosion Science*, 42 (2000) pp. 275-288.
10. C. S. Lin and S. K. Fang, "Formation of Cerium Nitrate Conversion Coatings on AZ31 Magnesium Alloys", *J. Electrochemical Society*, 152 (2005) pp. B54-B59.

收到日期：2004 年 7 月 31 日

修訂日期：2004 年 11 月 18 日

接受日期：2005 年 3 月 3 日

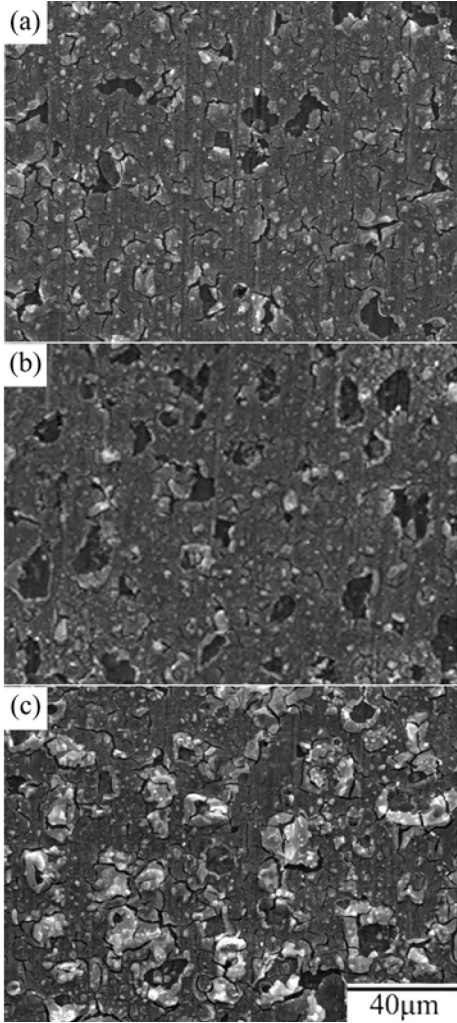


圖1 30°C 化成液中處理 (a) 0.5 分鐘、(b) 1 分鐘，與 (c) 3 分鐘之皮膜表面形貌。

Figure 1 Surface morphology of the conversion coating on AZ31 plate treated in the 0.05 M cerium nitrate / 0.5 M hydrogen peroxide solution at 30°C for (a) 0.5, (b) 1 and (c) 3 min.at 30°C.

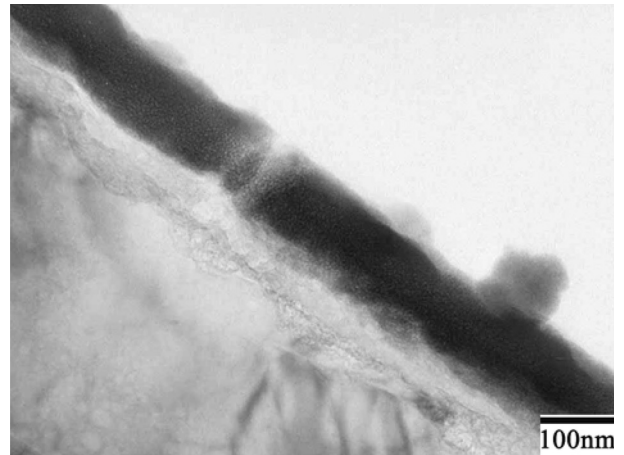


圖2 30°C化成液處理 0.5 分鐘之 AZ31 鎂合金之橫截面TEM。

Figure 2 Cross-sectional TEM micrograph of the sample shown in Fig. 1(a).

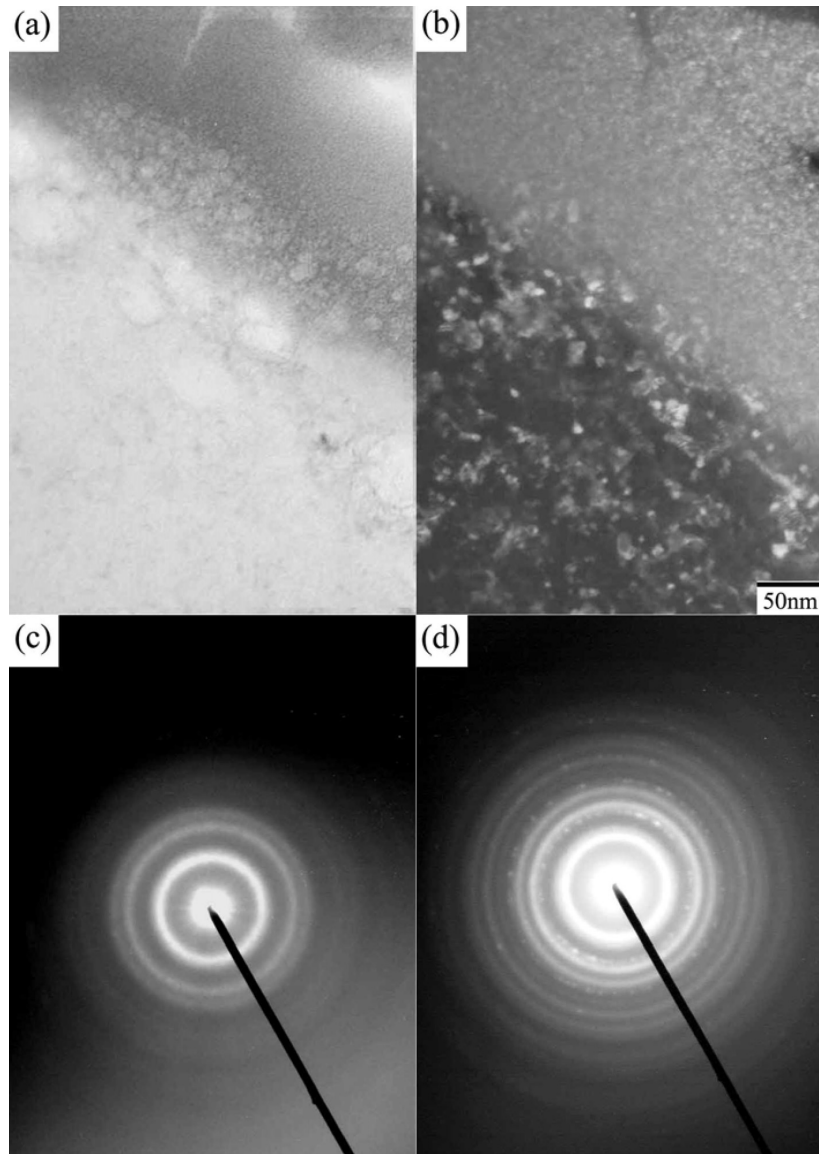


圖3 30°C化成液處理 0.5 分鐘之橫截面 TEM 分析：(a)、(b) 為化成皮膜之明，暗場觀察，(c)、(d) 多孔層以及二氧化鈰層之繞射圖形。

Figure 3 the cross section TEM analysis of the samples processed for 0.5min at 30°C: (a) bright field, (b) dark field, (c) the DP of the porous layer, and (d) the DP of the CeO<sub>2</sub> layer.

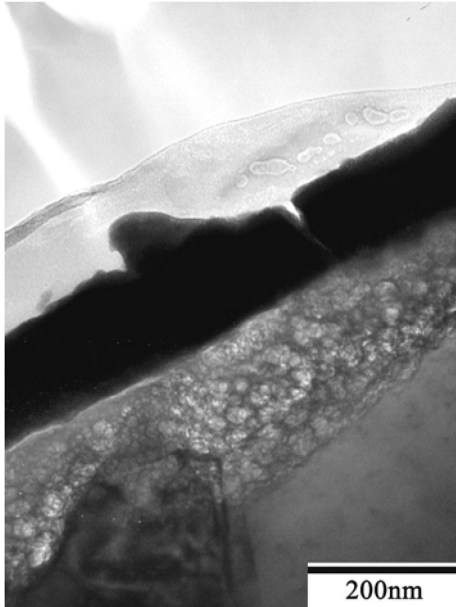


圖4 30°C 化成液處理 3 分鐘之橫截面 TEM。

Figure 4 Cross-sectional TEM micrograph of the sample shown in Fig. 1(c).

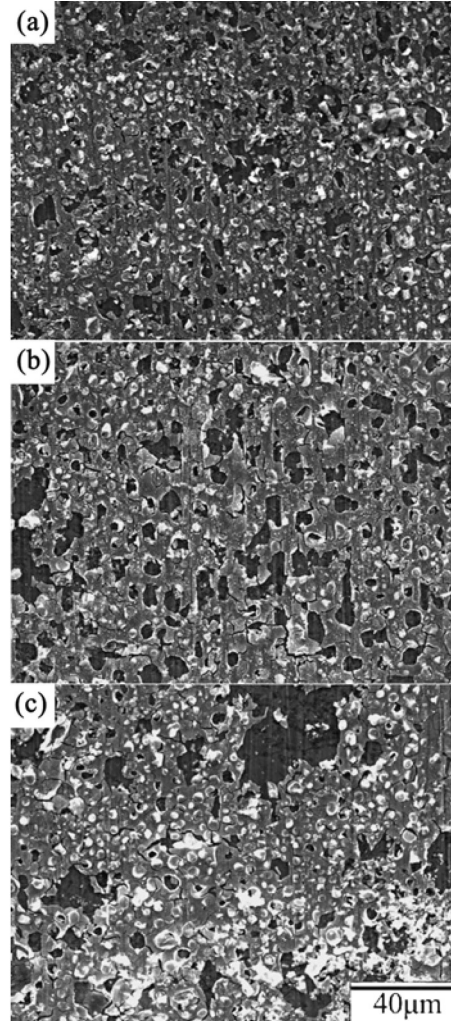


圖5 60°C 化成液中處理 (a) 0.5 分鐘、(b) 1 分鐘，與 (c) 3 分鐘之皮膜表面形貌。

Figure 5 Surface morphology of the conversion coating on AZ31 plate treated in the 0.05 M cerium nitrate / 0.5 M hydrogen peroxide solution at 60°C for (a) 0.5, (b) 1 and (c) 3 min.

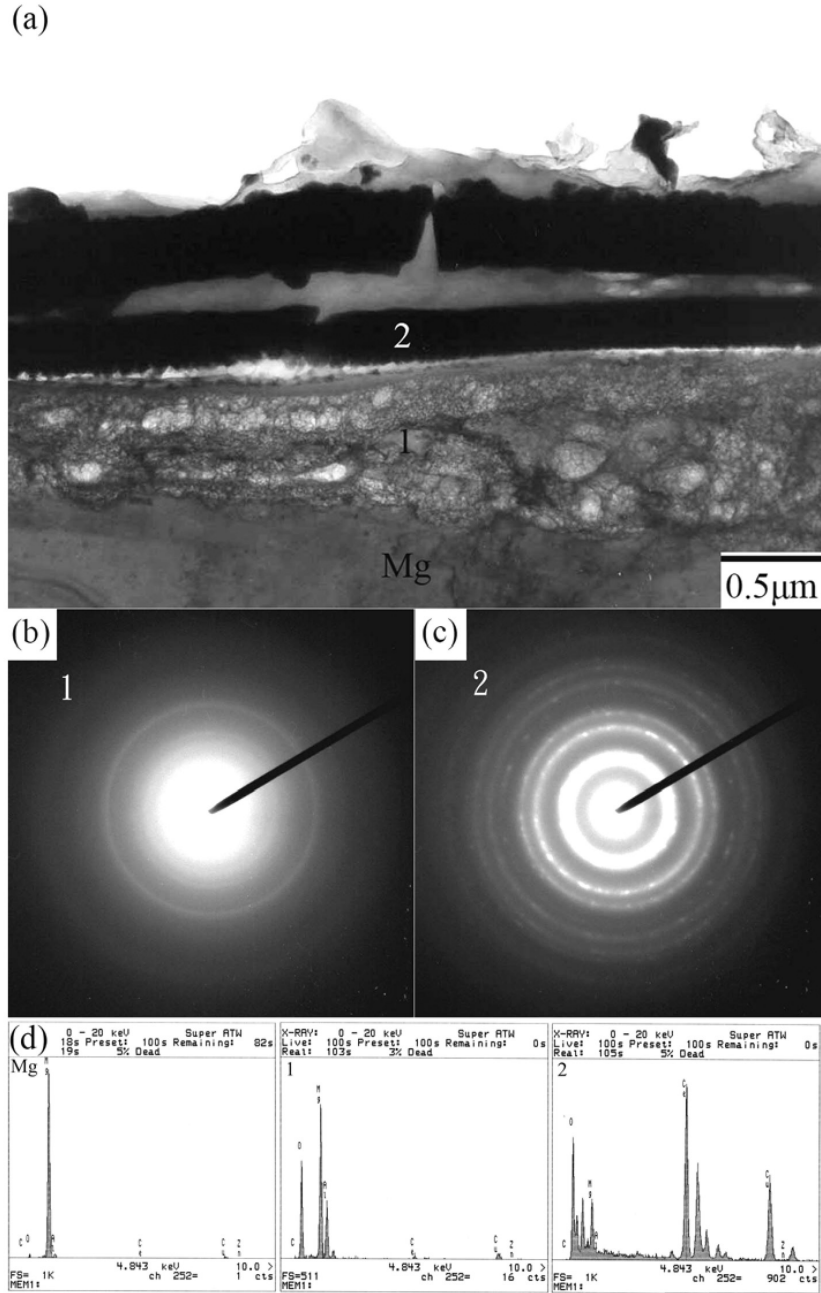


圖6 (a) 60°C 化成液中處理 3 分鐘之橫截面 TEM 照片，(b)~(c) 為多孔層以及二氧化鈰之繞射斑點，(d) 為 (a) 中所標示之 Mg、1 與 2 區域之 EDX 成分分析。

Figure 6 Cross-sectional TEM characterization of the sample shown in Fig. 5(c): (a) is the bright field images of the coating, (b) and (c) are respectively the SAD patterns associated with the porous layer and cerium oxide layer, and (d) are the EDS spectrum taken from the substrate and the areas marked as 1 and 2 in Fig. 6(a).



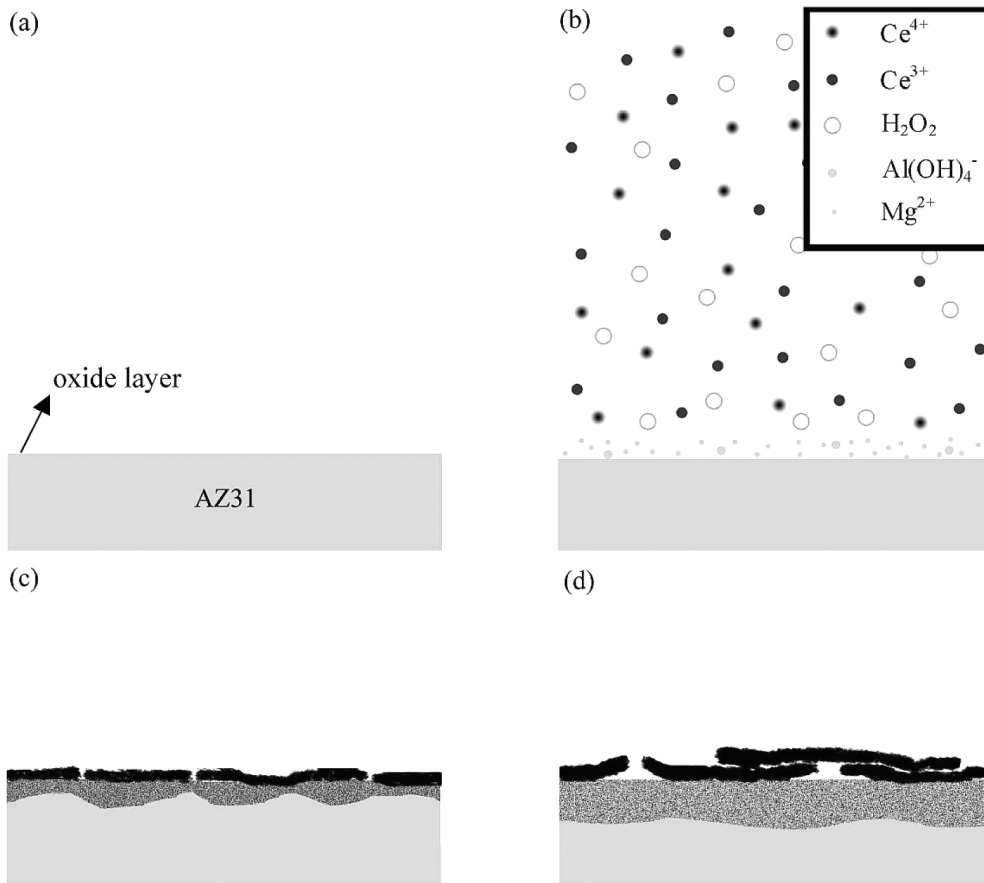


圖7 化成皮膜成長機構示意圖。

Figure 7 Schematic representation showing the formation of the conversion coating in the solution composed of 0.05 M cerium nitrate and 0.5 M hydrogen peroxide.

