

化成電壓對鋁陽極氧化膜電化學腐蝕阻抗行為的影響

李正國 *¹、林青嫻¹、張顧齡²、翁榮洲³、施漢章²

Effect of Forming Voltages on the Electrochemical Corrosion Resistance Behavior of the Microarc Oxidation Films of Aluminum Alloy

Cheng-Kuo Lee*¹, Ching-Hsien Lin¹, Ku-Ling Chang², Jung-Chou Oung³, Han-Chang Shih²

摘 要

鋁陽極氧化膜可用於增進鋁材的抗腐蝕性，工業上鋁陽極處理過去大多在酸性溶液中進行；本研究嘗試在鹼性氫氧化鈉水溶液並加入水玻璃，改變各種化成電壓 (50 V~350 V) 進行鋁陽極處理後，將所有試片置於 0.05M H₂SO₄ 水溶液中，利用電化學方法探討各種不同化成電壓所生成的陽極氧化膜之電化學腐蝕阻抗行為。使用掃描式電子顯微鏡 (SEM) 和化學分析電子儀 (ESCA) 對不同化成電壓形成之陽極氧化膜進行表面型態及組成的分析。電化學腐蝕阻抗量測試驗，包括直流 (DC) 線性極化、定電位動態極化，以及交流 (AC) 阻抗頻譜 (EIS)。結果顯示鋁材經陽極氧化處理後，均有較貴性 (noble) 的電位、較高的極化阻抗 (R_p)、以及較低的腐蝕電流密度 (i_{corr})，定電位動態極化行為也顯示較低的陽極極化電流密度；而且所有陽極氧化膜之直流腐蝕阻抗性均隨著化成電壓之升高而增加。在交流阻抗頻譜試驗方面，鋁陽極氧化膜除了顯現電化學極化阻抗 (R_p) 均比鋁基材高而且也隨化成電壓升高而增加外，在化成電壓 250V 以上所生成之陽極氧化膜，由於電漿電弧的作用，其極化阻抗 (R_p) 可增大為鋁基材的十倍 (由 2000 Ω 增至 20000 Ω)，而形成了更緻密的腐蝕保護陽極氧化膜。

關鍵詞：陽極氧化膜；化成電壓；交流阻抗頻譜。

1 清雲科技大學機械工程系所

Department of Mechanical Engineering, Ching Yun University.

2 國立清華大學材料科學與工程學系

Department of Materials Science and Engineering, National Tsing Hua University.

3 工業技術研究院材料所

Materials Research Laboratories, ITRI.

* 連絡作者(cklee@mail.cyu.edu.tw)

ABSTRACT

Anodic aluminum film can be applied to increase the corrosion resistance properties of Al-alloy. In industry, aluminum acid anodizing was usually processed in acidic solution in the past. This study tries to use the solution of alkaline NaOH and add the Na_2SiO_3 modification to it. After changing various forming voltages (50 V~350 V) and processing the materials by microarc anodizing, all of them are put in 0.05M H_2SO_4 solution, using electrochemical measurement to probe into the electrochemical corrosion resistance behavior of anodic oxidation film caused by different forming voltages. The result shows that during the process of anodizing, when the forming voltage rises to 250 V, a clear and obvious plasma arc will appear. When aluminum is after processed by anodizing, it has noble potential, higher R_p and lower i_{corr} . In the test of Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS), in addition to R_p increasing with the rise of forming voltage, the R_p of the anodic aluminum film forming when the forming voltage is above 250 V can increase to tenfold compared with Al-alloy(e.g. from 2000 Ω to 20000 Ω) due to the action of plasma arc. Thus it forms more delicate correction to protect the anodic oxidation film.

Keywords: Anodic oxidation film; Forming voltage; Electrochemical impedance spectroscopy.

1. 前言

鋁合金被廣泛運用在汽機車、航太、船舶、建築、火箭、與電子工業上，諸如渦輪葉片、渦輪壓縮機轉子、通訊器材外殼、筆記型電腦外殼等。鋁合金之編號，由美國鋁業協會 (Aluminum Association, 簡稱 AA) 依照主要添加之合金元素分成九大類，本研究所使用的鋁合金為 AA 6061，屬於 Al-Mg-Si 合金，以熱處理特性歸類時屬於熱處理型合金，亦即此等材料可使用熱處理方式達到強化的效果。鋁合金表面做陽極處理有下述幾個理由：增加耐蝕性、電鍍前表面處理、增加黏著力、增加表面裝飾性、提供電子絕緣性、增加表面耐磨性、減少表面缺陷；由於其經濟效益佳，操作便捷，且能提供良好之耐蝕性及耐磨耗性，在工業上扮演一極重要角色^[3]。一般陽極處理是在酸性溶液中進行，例如磷酸^[1-2]、鉻酸^[3]、硼酸^[4-5]、硼酸銨^[6-9]、酒石酸^[10-14]、硫酸^[15-16]、己二酸銨^[17]等等。

近年來興起一種陽極表面處理技術，稱作微弧氧化陽極處理 (Micro-arc Oxidization) ^[18-21] 簡稱 MAO，又稱電漿離子陽極處理 (Plasma-Chemical Anodized)，是目前熱門的研究，將可應用在汽機車、航太、船舶、光電科技、微機電、資訊工業、醫學器材、骨科移植、衛星通訊等，有特別物性要

求之產品，例如耐腐蝕、耐磨耗、耐高溫、耐高電壓、鍍膜硬度、鍍膜厚度、鍍膜附著性等等。

微弧氧化陽極處理，使用電壓高於沉積氧化物的穿透電壓，比一般陽極氧化處理的電壓高，大約在 100 V 以上，在金屬表面生成陶瓷膜，電漿微弧陽極氧化在陽極區產生電漿微弧放電，火花放電使陽極表面局部溫度升高，進而使陽極氧化物熔覆在金屬表面，形成陶瓷質的陽極氧化膜，大大的提高了陽極氧化膜的硬度與緻密性，是一種很有前景的表面處理技術^[22]。故此我們將利用電化學方法探討各種不同化成電壓所生成的陽極氧化膜之電化學腐蝕阻抗行為。

2. 實驗方法

本研究將鋁合金 6061 嘗試在鹼性氫氧化鈉水溶液並加入水玻璃，改變各種化成電壓 (50 V~350 V)，進行微弧氧化陽極處理，實驗計劃流程如圖1所示。

2.1 鋁微弧氧化陽極處理的製程

微弧氧化裝置主要為 DC power source 與不銹

鋼電解槽所組成。電解液成分為：1.0 wt% Na_2SiO_3 (250g) + 1.0 wt% NaOH (250g) 溶於 25000 mL 的去離子水中，pH=13.3。實驗材料為陽極，不銹鋼電解槽可兼作為陰極電極使用。通以定陽極電壓，使用電壓分別為 50 V、100 V、150 V、200 V、250 V、300 V、350 V 等共 7 種不同的化成電壓。陽極處理時間為 10 分鐘。鋁陽極氧化後，以掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM)，觀察各材料表面的型態，並且以化學分析電子儀 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA) 進行表面組成的分析。

2.2 在 0.05M H_2SO_4 水溶液中之腐蝕試驗

將鋁基材與經過各種不同的化成電壓 (50 V、100 V、150 V、200V、250V、300V、350 V) 處理之鋁材，共 8 種實驗材料，各別放入 0.05M H_2SO_4 水溶液 (200 mL) 中，以電化學恆定電位儀 (EG&G Model 273A Potentiostat)，與 M352 軟體控制電腦操作，進行各項電化學腐蝕試驗。工作電極 (Working Electrode) 接實驗材料，飽和甘汞電極 (Saturated Calomel Electrode, SCE) 作為參考電極 (Reference Electrode)，輔助電極 (Counter Electrode) 為白金 (Platinum) 片。

首先進行開路電位 (Open Circuit Potential, OCP) 的量測，依照 ASTM G69-97^[23] 之規定，量測 1 小時電位變化，以最後 30 分鐘，每隔 5 分鐘取一點電位數據之平均值為開路電位。

待其 OCP 值完全穩定後，接著做線性極化 (Linear Polarization Tests) 試驗。掃描電位範圍從 OCP 值以下 0.015 V 掃描至 OCP 值以上 0.015 V，掃描速率 0.166 mV/sec。

完成線性極化試驗後，靜置 10 分鐘再開始進行動態極化試驗 (Potentiodynamic Polarization Tests)，掃描電位範圍由 OCP 值以下 0.25 V，往陽極方向掃描，掃至 1.0 V 處終止，掃描速率為 1 mV/s。

另外，將實驗材料浸泡 30 分鐘後，做交流 (AC) 阻抗頻譜 (EIS) 試驗。由高頻區掃向低頻區，

掃描頻率範圍是 10 mHz~100 kHz，在開路電位 (OCP) 下對材料施加 10 mV 的正弦波電位擾動。

上述的電化學實驗完成後，利用掃描式電子顯微鏡，型號為 JEOL JSM 6360，在真空下觀察各材料腐蝕的表面型態。

3. 結果與討論

3.1 陽極處理之表面結構分析

圖 2 為各化成電壓 ESCA 結果，由表中可知化成電壓越高，Si 的含量有明顯的增加現象。而當化成電壓到達 250V 以上產生微弧 (micro arc) 表面，由於電弧的結果表面成分較不均勻 ESCA 效果差。將化成電壓 300 V 的材料進行 EDX 分析組成元素，如圖 3 所示，有相當高含量的 Si。

圖 4 為鋁合金基材與鋁合金經各種化成電壓 (50 V~350 V) 微弧氧化陽極處理，所形成各種陽極氧化膜之 SEM 顯微照片。圖 4(a) 為鋁合金基材表面，顯示表面有細緻氧化現象。由圖 4(b)~(e) 可發現化成電壓 50 V~200 V 之陽極氧化膜較為細緻，而當化成電壓增加至 250 V~350 V 時，表面產生較粗大的多孔氧化膜，此為氧化膜變厚的現象^[24]，如圖 4(f)~(h) 所示。

3.2 開路電位量測

開路電位對各種化成電壓如圖 5，鋁合金基材上有微弧氧化陽極處理的 OCP 明顯上升許多，當化成電壓增加，開路電位也隨著增加，顯示化成電壓越高有越貴性 (noble) 的電位。

3.3 線性極化試驗

各化成電壓之材料，以電化學恆定電位儀掃描後，再利用線性極化法計算出極化阻抗 R_p 值與腐蝕電流密度 i_{corr} ，如圖 6 及 7。極化阻抗 R_p 值越高代表材料的耐腐蝕性越高，腐蝕電流密度 i_{corr} 值

越低代表腐蝕速率越低。因此從圖 6 與 7 中可以發現，極化阻抗 R_p 值，有隨著化成電壓的增加而上升的趨勢，化成電壓越高所產生的陽極氧化膜耐腐蝕性越高。當化成電壓增加時，腐蝕電流密度 i_{corr} 值有明顯的下降，這是材料表面鍍膜厚度結構由內而外互相交叉，提供了更緻密的保護性，因此降低腐蝕速率。

3.4 動態極化試驗

從動態極化曲線圖中可以得到陽極極化曲線與腐蝕電位 E_{corr} 。圖 8 為鋁合金以各化成電壓形成的氧化膜在 0.05M H_2SO_4 水溶液中的動態極化曲線，陽極極化曲線有隨著化成電壓的增加而越往左移動的趨勢，也就是化成電壓越高陽極腐蝕電流密度越小。從動態極化曲線圖中可以量測出腐蝕電位 E_{corr} ，如圖 9 所示。當化成電壓增加，腐蝕電位有明顯的升高現象，與 OCP 的變化一致，代表化成電壓越高，腐蝕電位越貴性。

3.5 交流阻抗分析

各化成電壓的交流阻抗頻譜量測，在 Nyquist plot 中可得到實部的極化阻抗值 (Z_{re})，和虛部的極化阻抗值 (Z_{im})，將實部極化阻抗 Z_{re} 對虛部極化阻抗 Z_{im} 作圖，可獲得各化成電壓的 Nyquist plot 如圖 10 所示。Nyquist plot 圖中在高頻區的 Z_{im} 為零時，與 Z_{re} 相交的點為電解液阻抗 R_s 值；而在低頻區的 Z_{im} 為零時，與 Z_{re} 相交的點為電解液阻抗 R_s 及電荷移轉活性阻抗 R_{ct} 之和。將低頻區相交點所得的阻抗值 ($R_s + R_{\text{ct}}$) 減去高頻所得的阻抗值 (R_s) 等於電荷移轉活性阻抗 R_{ct} 。圖 11 為電荷移轉活性阻抗 R_{ct} 對各化成電壓的曲線圖，由圖中可以發現，當化成電壓增加至 200 V 時，電荷移轉活性阻抗 R_{ct} 約增加為鋁合金基材的兩倍；在化成電壓 250 V 時，更增大為鋁合金基材的十倍，這是由於陽極氧化膜變厚而有電漿電弧的作用，而形成了更緻密的腐蝕保護陽極氧化膜。

3.6 陽極氧化膜腐蝕之表面型態分析

圖 12 為鋁合金基材及其經各種化成電壓形成陽極氧化膜，在 0.05M H_2SO_4 水溶液中進行動態極化試驗後之 SEM 顯微照片。圖 12(a) 顯示鋁合金基材有嚴重的局部孔蝕情況，圖 12(b)~12(h) 顯示陽極處理後的材料表面，腐蝕情形有改善的現象。當化成電壓增加至 250 V 的時候，材料表面的腐蝕情況，蝕孔變少而淺，如圖 12(f) 所示。尤其當化成電壓增加至 300 V 以上時，材料表面的蝕孔變得更少，如圖 12(g) 所示。當化成電壓增加至 350 V 以上時，蝕孔已非常的少而且小。

4. 結論

1. 在進行鋁合金 6061 微弧氧化陽極處理時，這是因為鍍膜時，化成電壓在 250 V 以上，氧化膜的厚度隨之增加而有電漿電弧現象產生。
2. 鋁材經陽極氧化處理後，在 0.05M H_2SO_4 水溶液中的直流電化學試驗上，均有較貴性 (noble) 的電位、較高的極化阻抗 (R_p)、以及較低的腐蝕電流密度 (i_{corr})。
3. 在交流阻抗頻譜試驗方面，鋁合金陽極氧化膜在 0.05M H_2SO_4 水溶液中，所量測到的電化學電荷移轉阻抗 R_{ct} ，會隨化成電壓的升高而增加。這是由於電漿電弧的作用，而形成了更緻密的腐蝕保護陽極氧化膜。
4. 鋁合金微弧氧化陽極處理，各種化成電壓材料表面之 SEM 照片中可發現，化成電壓在 250 V 以上，氧化膜含 Si 量有明顯增加的現象。
5. 鋁合金微弧氧化陽極處理後，經電化學動態極化試驗，各種化成電壓的腐蝕材料表面 SEM 照片上可以發現，鋁合金基材有嚴重的局部孔蝕現象，當化成電壓增加至 250 V 的時候，材料表面的孔蝕有明顯的改善現象；尤其當化成電壓增加至 300 V 以上時，材料表面已經幾乎無蝕孔。

參考文獻

1. R. C. T. Chen and G. A. Hutchins, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 1567.
2. W. J. Bernard and S. M. Florio, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (1985) 2319.
3. 王樂民、鄭俊國、張進龍、葛明德、宋鈺，「6061 鋁合金鉻酸陽極處理之研究」，中華民國防蝕工程學會九十二年會員大會論文集，2003 年 8 月，C19。
4. D. J. Stirland and R. W. Bicknell, *J. Electrochem. Soc.*, 106 (1959) 481.
5. C. Crevecoeur and H. J. de Wit, *J. Electrochem. Soc.*, 121 (1974) 1465.
6. K. Kobayashi, K. Shimizu, and H. Nishibe, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 140.
7. C. Crevecoeur and H. J. de Wit, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 808.
8. K. Kobayashi and K. Shimizu, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 908.
9. C. Crevecoeur and H. J. de Witt, "Influence of Crystalline Alumina on the Anodization of Al, Paper no. 132", Presented at the 27th Meeting of the International Society of Electrochemistry, Zurich, Sept., 1976, pp.6-10.
10. R. L. Chiu and P. H. Chang, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 525.
11. Y. H. Choo and O. F. Devereux, *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975) 1645.
12. T. A. Libsch and O. F. Devereux, *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975) 1654.
13. R. L. Chiu, P. H. Chang, and C. H. Tung, *Thin Solid Films*, 260 (1995) 47.
14. P. G. Anderson and O. F. Devereux, *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975) 267.
15. 任建軍、左禹，「鋁陽極氧化膜的蝕孔形貌與蝕孔生長機理研究」，第三屆海峽兩岸材料腐蝕與防蝕研討會論文集，2002 年 10 月，第 542-545 頁。
16. 趙景茂、白志軍、左禹，「鋁陽極氧化膜在中性 NaCl 溶液中的平穩態孔蝕研究」，第三屆海峽兩岸材料腐蝕與防蝕研討會論文集，2002 年 10 月，第 557-560 頁。
17. 張仍奎、廖啟民、陳志雄、蔡文達，「鋁陽極化皮膜之顯微組織與電化學特性研究」，第三屆海峽兩岸材料腐蝕與防蝕研討會論文集，2002 年 10 月，第 480-484 頁。
18. O. Khaselev, D. Weiss, and J. Yahalom, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (5) (1999) 1757.
19. G. P. Wirtz, S. D. Brown, and W. M. Kriven, *Materials & Manufacturing Processes*, 6 (1) (1991) 87.
20. A. J. Zozulin and D. E. Bartak, *Met Finish*, 92 (3) (1994) 39.
21. 李金富、方克明、熊仁章、王永康，「鋁合金微弧氧化陶瓷層的耐磨性」，北京科技大學學報，2003 年第 6 期，第 542-544 頁。
22. 王燕華、唐曉、王佳，「鎂合金微弧氧化處理及其性能研究」，第三屆海峽兩岸材料腐蝕與防蝕研討會論文集，2002 年 10 月，第 529-532 頁。
23. ASTM Designation : G69-97, "Standard Test Method for Measurement of Corrosion Potentials of Aluminum Alloys", pp.268-271.
24. <http://www.techplate.com.tw/05.htm/>, 2004,6.

收到日期：2004 年 7 月 31 日

修訂日期：2004 年 11 月 22 日

接受日期：2004 年 12 月 13 日

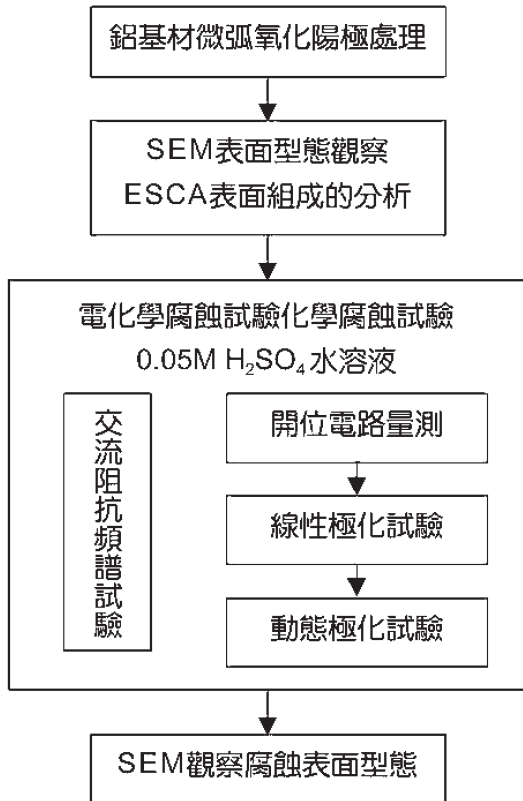


圖1 實驗計劃流程圖。
Figure 1 The flow chart of experimental processes.

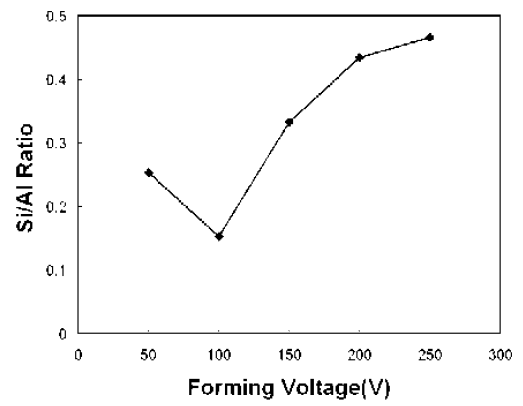


圖2 各化成電壓ESCA結果。
Figure 2 The ESCA results for anodic films formed by various forming voltages.

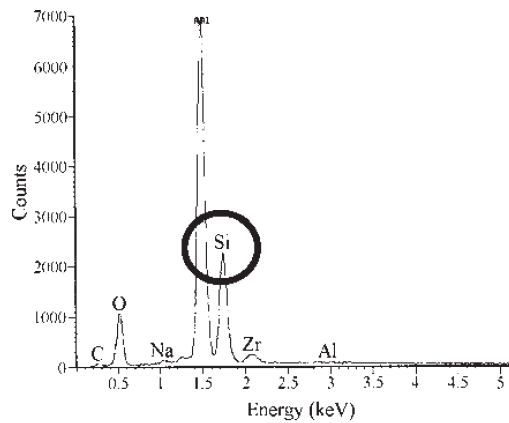


圖3 鋁合金經化成電壓 300 V 生成陽極氧化膜之 EDX 分析元素組成圖。
Figure 3 EDX analysis of anodic films formed on aluminum alloy by a forming voltage 300 V.

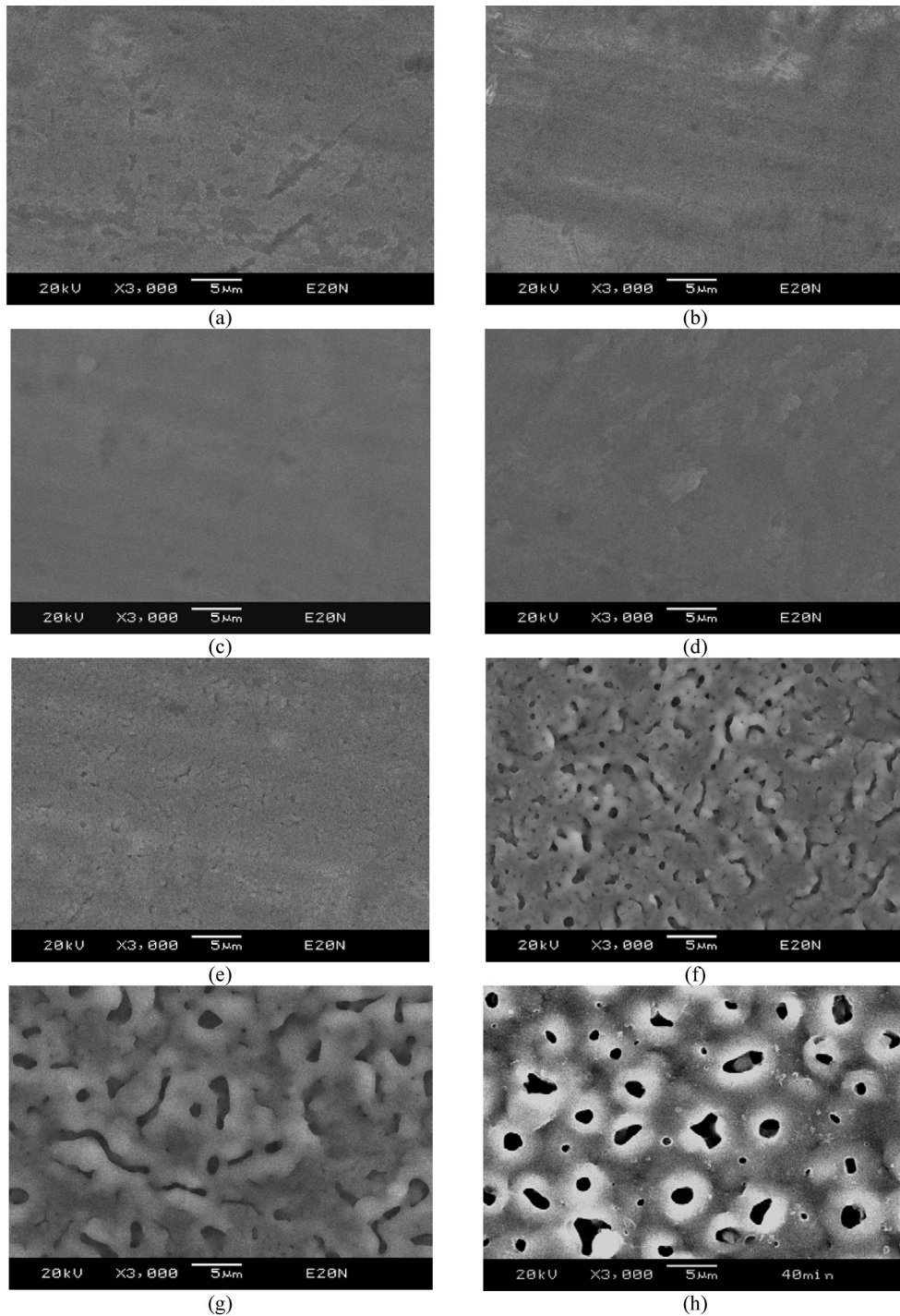


圖4 鋁合金基材及其經各種化成電壓形成陽極氧化膜之 SEM 顯微照片：(a) 鋁合金基材；化成電壓 (b) 50 V，(c) 100 V，(d) 150 V，(e) 200 V，(f) 250 V，(g) 300 V，(h) 350 V。

Figure 4 The SEM photomicrographs of (a) aluminum alloy and its anodic films formed by various voltages; (b) 50 V, (c) 100 V, (d) 150 V, (e) 200 V, (f) 250 V, (g) 300 V, and (h) 350 V.

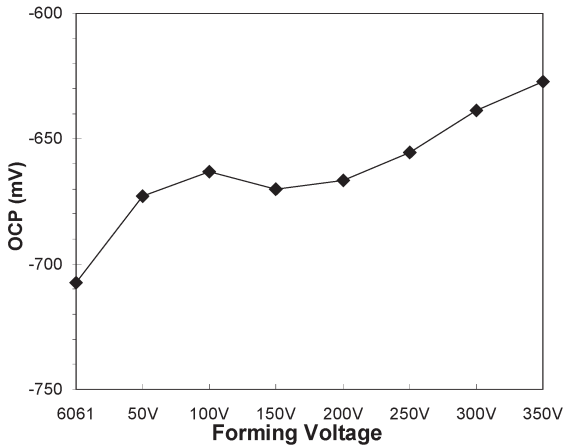


圖5 鋁合金基材及其經各種化成電壓形成陽極氧化膜在 0.05M H₂SO₄ 水溶液中之開路電位 (OCP) 對各化成電壓的關係圖。
Figure 5 The OCP vs. forming voltage diagram in 0.05M H₂SO₄ solution for aluminum alloy and its films formed by various voltages.

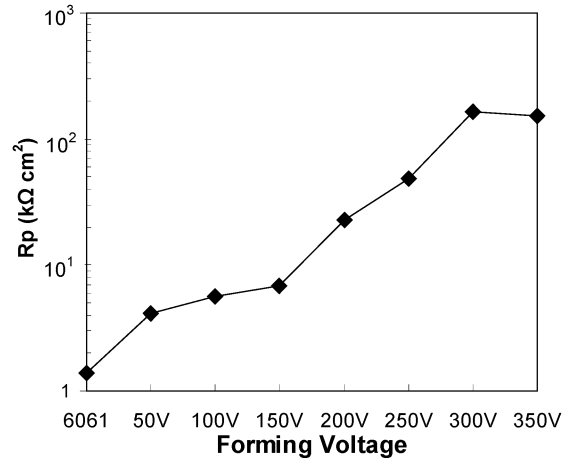


圖6 鋁合金基材及其經各種化成電壓形成陽極氧化膜在 0.05M H₂SO₄ 水溶液中之極化阻抗 (Rp) 對各化成電壓在0.05M H₂SO₄ 水溶液中的關係圖。
Figure 6 The Rp vs. forming voltage diagram in 0.05M H₂SO₄ solution for aluminum alloy and its films formed by various voltages.

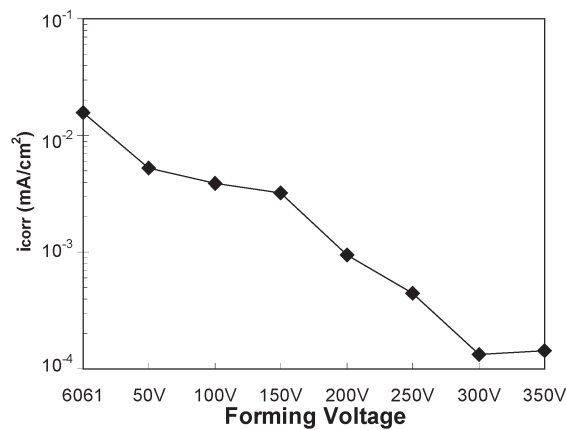


圖7 鋁合金基材及其經各種化成電壓形成陽極氧化膜在 0.05M H₂SO₄ 水溶液中之腐蝕電流密度 (i_{corr}) 對各化成電壓的關係圖。
Figure 7 The i_{corr} vs. forming voltage diagram in 0.05M H₂SO₄ solution for aluminum alloy and its films formed by various voltages.

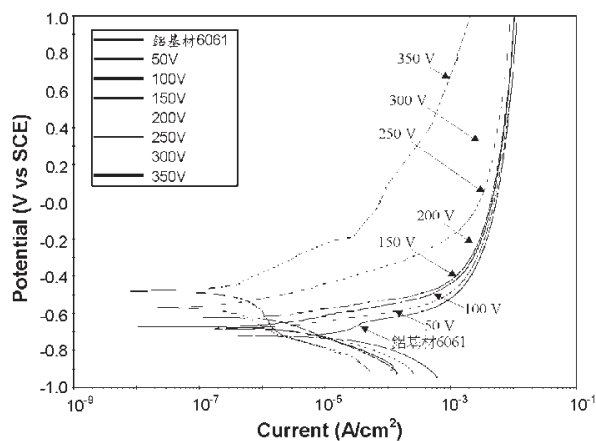


圖8 鋁合金基材及其經各種化成電壓形成陽極氧化膜在 0.05M H₂SO₄ 水溶液中的動態極化曲線。

Figure 8 The potentiodynamic polarization curves in 0.05M H₂SO₄ solution for aluminum alloy and its films formed by various voltages.

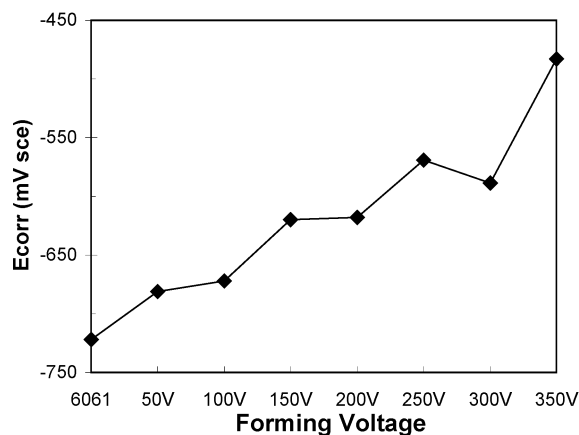


圖9 鋁合金基材及其經各種化成電壓形成陽極氧化膜在 0.05M H₂SO₄ 水溶液中之腐蝕電位對各化成電壓的關係圖。

Figure 9 The E_{corr} vs. forming voltage diagram in 0.05M H₂SO₄ solution for aluminum alloy and its films formed by various voltages.

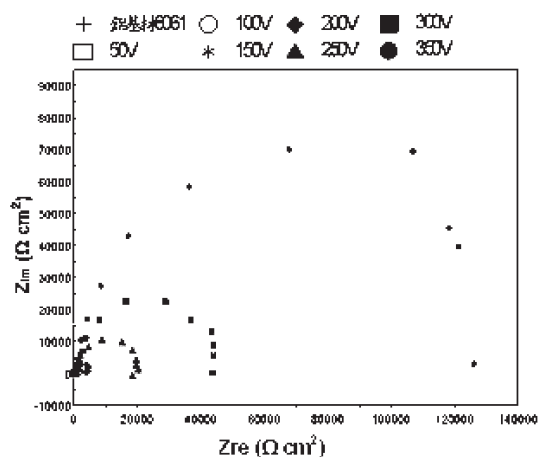


圖10 鋁合金基材及其經各種化成電壓形成陽極氧化膜在 0.05M H₂SO₄ 水溶液中之 Nyquist plot。

Figure 10 The Nyquist plots in 0.05M H₂SO₄ solution for aluminum alloy and its films formed by various voltages.

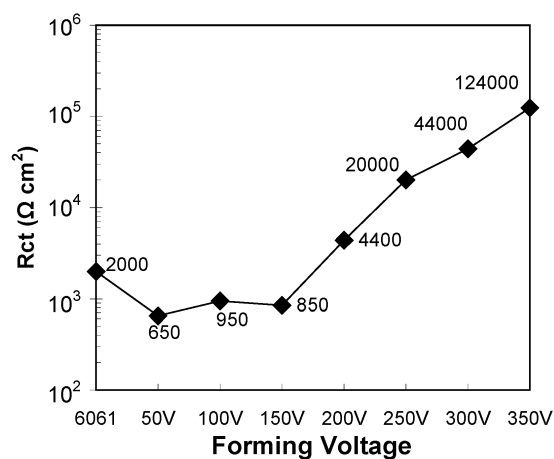


圖11 鋁合金基材及其經各種化成電壓形成陽極氧化膜在 0.05M H₂SO₄ 水溶液中之電荷移轉活性阻抗 (R_{ct}) 對各種化成電壓的關係圖。

Figure 11 The R_{ct} vs. forming voltage diagram in 0.05M H₂SO₄ solution for aluminum alloy and its films formed by various voltages.

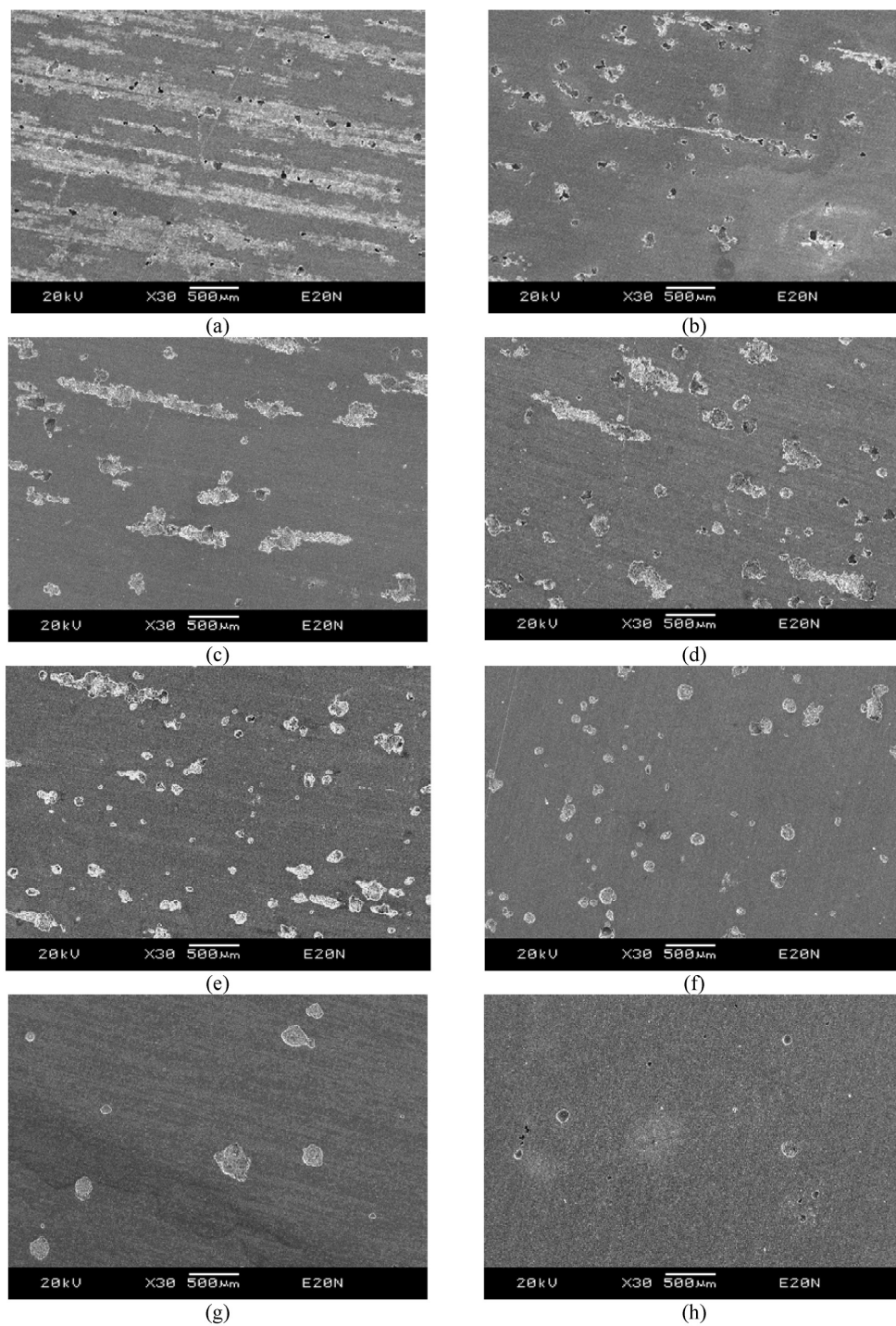


圖12 鋁合金基材及其經各種化成電壓形成陽極氧化膜，在 0.05M H_2SO_4 水溶液中進行動態極化試驗後之 SEM 顯微照片：(a) 鋁合金基材；化成電壓 (b) 50 V，(c) 100 V，(d) 150 V，(e) 200 V，(f) 250 V，(g) 300 V，(h) 350 V。

Figure 12 The SEM photomicrographs of (a) aluminum alloy and its anodic films formed by various forming voltages after potentiodynamic polarization testing in 0.05M H_2SO_4 solution; (b) 50 V, (c) 100 V, (d) 150 V, (e) 200 V, (f) 250 V, (g) 300 V, and (h) 350 V.