

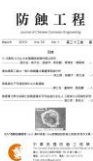


防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>

10.6376/JCCE.201903_33(1).0001



Cr 元素對 Al-Mg 合金陽極與耐蝕性質之研究 The Effect of Cr Element on the Anodic oxidation film and Corrosion Behavior of Al-Mg alloy

張志溢¹、曾天佑¹、張榮邦²、郭政勳²、廖偉宏²、陳順璋²

Chih-I Chang^{*1}, Tien-Yu Tseng¹, Jung-Pang Chang², Jheng-Syun Guo², Shun-Jhang Chen²

中文摘要

Al-Mg 鋁合金因質輕、高強度與色澤美觀等特性，已成為可攜式 3C/IT 產品殼件之首選。而不同元素添加比例會影響其合金電化學特性，本研究利用電化學陽極處理、動電位極化曲線法和交流阻抗頻譜，探討不同 Cr 含量對 Al-Mg 合金陽極處理後陽極膜性質之影響以及其素材在硫酸或 NaCl 溶液中的電化學行為和耐腐蝕性質，並利用電子顯微鏡進行微觀分析。研究結果顯示，Cr 含量增加會使 Al-Mg 合金之陽極後色差 b^* 值增加，使陽極膜偏向暗黃色澤；電化學腐蝕測試結果顯示，增加 Cr 含量會提高 Al-Mg 合金之腐蝕電位並降低其腐蝕電流值，進而提升 Al-Mg 鋁合金之耐蝕性。於 NaCl 溶液中，提高 Cl 濃度會促進點蝕的形成與發展，而增加 Cr 元素含量則可對 Al-Mg 合金形成較佳之 Cl 保護作用。

關鍵詞：鋁合金、陽極處理、腐蝕電化學、鉻含量、極化曲線。

Abstract

Al-Mg alloys were anodized in a sulfuric acid solution, and the influence of Cr content on color of anodized films was analyzed. Furthermore, measurements of potentiodynamic polarization curves (PDS), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (SEM) were utilized to investigate the effects of Cr addition on the corrosion and electrochemical behavior of Al-Mg alloy in H_2SO_4 or NaCl aqueous solution. The anodic oxidation results show that with Cr addition, the microstructure of anodized film is changed and the b^* -value of film increases. The corrosion results show that with Mg addition, corrosion resistance increases with

收到日期：107 年 11 月 29 日

修訂日期：109 年 03 月 01 日

接受日期：109 年 4 月 30 日

¹ 中國鋼鐵公司新材料研究發展處

¹ New Materials Research and Development Dept., China Steel Corporation

² 中鋼鋁業股份有限公司

² China Steel Aluminium Corporation

*聯絡作者：185090@mail.csc.com.tw

corrosion potential shifting to the positive region and corrosion current density decreasing, and polarization resistance increasing. In the chloride solution, the increase of Cl^- concentration could promote the formation and propagation of pitting, and thus the electrochemical behavior of Al-Mg alloy was affected.

Keywords: Al-Mg alloy; Anodic oxidation; Cr addition; Corrosion behavior; Polarization curve.

1. 前言

鋁合金具有質輕、高比強度、導電度佳、易回收，且擁有良好抗腐蝕與成型性，目前廣泛應用於航太、3C/IT 與交通運輸等工業上。其中 Al-Mg 合金更是廣泛應用於 3C/IT 的產品上，如筆電、平板、手機及穿戴式產品等，此類 3C 可穿戴式產品具有需高度輕量化以及外觀殼件需進行陽極處理以提高附加價值等特點，而在陽極美觀、節能以及輕薄短小的追求目標下，如何增進材料強度以減輕機殼厚度重量與保有良好陽極品質即為現今之主要潮流。

做為 3C 產品外觀件的鋁合金經過表面陽極處理生成一層氧化膜後，可提升其質感及功能性，如耐磨耗、耐蝕性質等。於鋁合金中通常輔以添加各種金屬元素來調整其冶金或機械性質以增進其功能性，而於各不同合金添加時，其陽極後氧化膜色澤亦會受到影響^[1-7]。田中^[8]等人觀察到 Mg、Si 的添加會改變陽極膜之色相，其中 Si 含量的增加會使色差 L 值下降，陽極膜偏暗。大西^[9]與石川^[10]等人亦表示 Mg、Fe、Si、Mn 等元素會影響

陽極後氧化膜之色相，其中 Fe 含量增加會使陽極膜之 L^* 值與 b^* 值降低，色相偏暗與藍。

本研究探討 Al-Mg 合金添加不同 Cr 元素含量後，對其陽極處理氧化膜之色相以及素材合金耐蝕性之影響。氧化膜色相採用色差儀量測 L^* 、 a^* 、 b^* 值，而素材之腐蝕性質則採用電化學極化曲線法與交流阻抗法進行測試比較，同時配合微觀分析其腐蝕後表面形貌。

2. 實驗方法

2.1 實驗材料製作準備

電化學試驗樣品為取自鋁軋延材之軋延面，其成分如表 1 所示，落於常應用於 3C 產品之 Al-Mg 系 5052、5252 等鋁材之成份規格範圍內。進行陽極氧化處理前裁切成相同大小之試片，先經過脫脂與鹼洗處理並經大量清水沖洗以去除表面髒汙。進行電化學極化測試前，所有測試面皆先經砂紙研磨拋光處理，使各試樣於量測前表面狀態一致。

表 1 試驗材料化學組成 (wt%)。

Table 1 The chemical composition of Al-Mg alloy under study (wt%).

Alloy	Mg	Cr	Si	Fe	Mn	Al
Al-Mg-(Cr)	2.3	0.1~0.4	0.08	0.25	0.03	Bal.
Al-Mg	2.3	0.0	0.08	0.24	0.03	Bal.

2.2 電化學試驗

陽極氧化處理使用之電解液為 20 wt% H_2SO_4 溶液，電解槽溫度固定維持於 20°C，進行定電壓 20V 之陽極氧化處理，處理時間為 10~50 分鐘，

表面經多道清水洗淨後以熱水進行封孔。經陽極處理之試樣利用 Fischer FMP10-20 渦電流膜厚計進行膜厚量測，以及 Konica Minolta CM-2600d 分光色差儀進行表面陽極膜之色差 L^* 、 a^* 、 b^* 值

量測。

電化學腐蝕試驗所用測試儀器為美國 Princeton Applied Research VersaSTAT 3 電化學量測系統，量測使用三電極系統，其中電極使用銀氯化銀(Ag/AgCl)作為參考電極，白金(Pt)作為對應電極，工作電極則為各待測試樣。極化曲線測試使用掃描速率為 0.01V/s，交流阻抗測試使用振幅 5 mV 之交流正弦波，頻率範圍為 0.01~100K Hz；電解液使用 0.05M H₂SO₄ 或 0.1M~1M NaCl 水溶液。

2.3 顯微組織觀察

使用 JEOL JSM-6510 掃描電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope) 進行試樣微觀觀察及成分分析。

3. 結果與討論

3.1 陽極處理氧化膜量測結果

於硫酸電解液中進行定電壓 20V 陽極氧化處

理，於不同陽極處理時間所得之氧化膜經色差儀量測所得 L*與 b*值關係如圖 1 所示，此色相量測指標中，L*值範圍為 0~100，L*值越高代表色相越明亮而不黑暗，b*值越高代表色相越黃。由圖 1 可觀察到隨著陽極處理時間增加(膜厚上升)，不管是否有 Cr 元素存在，其 b*值皆隨之上升，L*值隨之下降，顯示陽極膜厚增加會使得色相偏暗色與偏黃；而含 Cr 之 Al-Mg-(Cr)合金具有較高之 b*值與較低之 L*值。進一步探討不同含 Cr 量對 Al-Mg 合金氧化膜色相之影響所得結果如圖 2 所示，於相同氧化膜厚下，其色差 b*值隨著 Cr 含量的增加而增大，由上述結果可得 Cr 含量的多寡對 Al-Mg 合金陽極處理後氧化膜的色相性質有明顯之影響。此因素可能為 Cr 的添加可改變陽極處理過程中氧化層之結構與密度，進而增加可見光之黃光出現之強度所致，使得其氧化膜偏暗黃色相。圖 3 所示為氧化膜之微觀組織影像，可觀察到添加 Cr 元素後會改變其陽極膜柱狀組織結構，進而影響光路使得其色相產生變化。

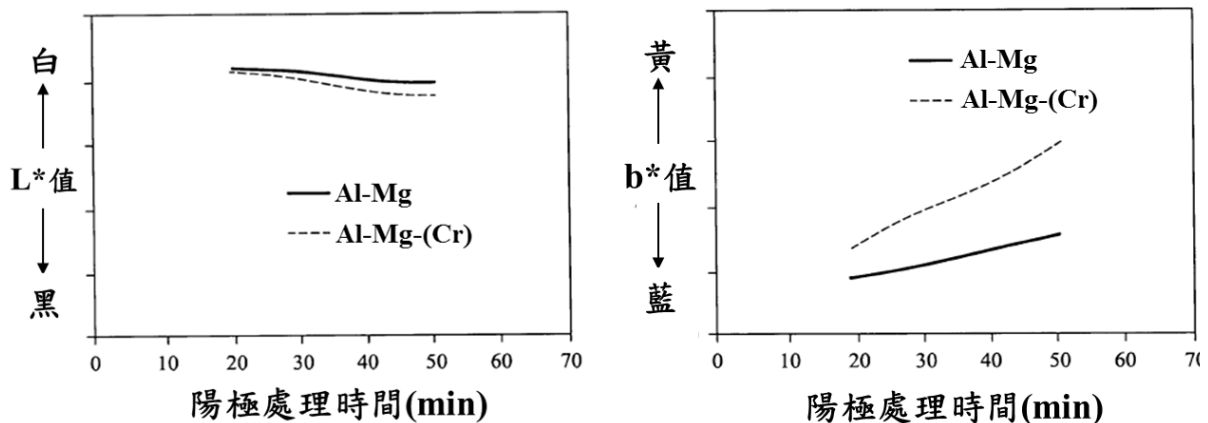


圖 1 陽極處理時間與所得氧化膜色差量測 L*、b*值關係圖。

Figure 1 Influence of Cr on L* and b*-value of anodic oxidized Al-Mg alloy during different anodized time.

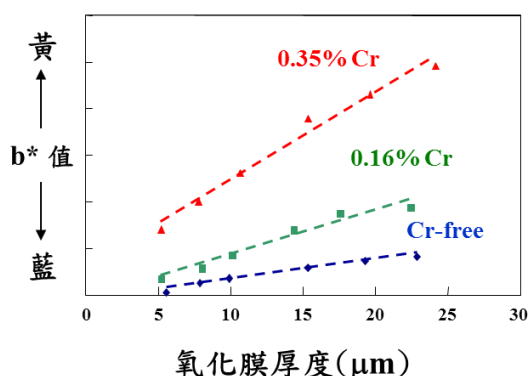


圖 2 不同 Cr 含量對氧化膜色差 b* 值之影響。
Figure 2 Influence of Cr content on b*-value of anodic oxidized Al-Mg alloy.

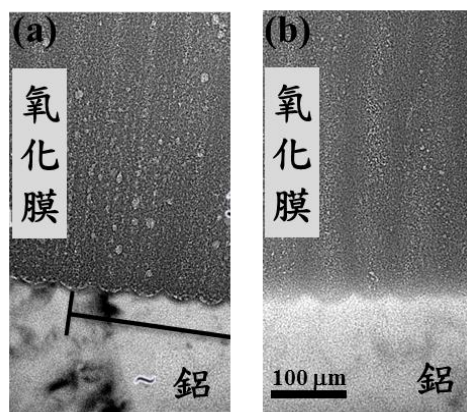


圖 3 氧化膜之微觀組織影像 (a) Cr-free, (b) with Cr addition。
Figure 3 TEM observation of the porous anodic oxide film (a) Cr-free, (b) with Cr addition.

3.2 電化學腐蝕測試結果

由前述可知 Cr 的添加會改變 Al-Mg 合金之陽極後色差值，而對於其腐蝕性質之影響，則以電化學法進行測試比較。圖 2 所示為極化曲線法測得之腐蝕性質結果，其中腐蝕電位代表此測試材料需要外加多少電壓才會開始發生腐蝕反應，而其相對之腐蝕電流密度則表示腐蝕速率的快慢。一般來說腐蝕電位愈高愈好，表示腐蝕開始時所需電位越高越不容易發生，而腐蝕電流密度愈小愈好，表示發生腐蝕反應速率較慢較耐蝕，以上兩者為耐蝕性之指標。

圖 4(a) 為於 0.05M H₂SO₄ 電解液中測得之極

化曲線結果，可觀察到添加 0.2%Cr 之 Al-Mg-(Cr) 具有較高之腐蝕電位值(-0.68V > -0.70V)，以及較低(1.6x10⁻⁵ < 1.8x10⁻⁵ A/cm²)之腐蝕電流密度值，顯示無添加之 Al-Mg 合金較易在酸性環境下產生腐蝕，而添加 Cr 之 Al-Mg-(Cr)合金具有較佳之抗腐蝕能力。於含氯離子之 0.1M NaCl 電解液中所測得之極化曲線結果如圖 4(b)所示，同樣可觀察到添加 0.2%Cr 之 Al-Mg-(Cr)具有較高之腐蝕電位(-0.59V > -0.61V)，且有較低之腐蝕電流(9.7x10⁻⁷ < 6.2x10⁻⁵ A/cm²)，此即表示在含氯離子環境下，Al-Mg-(Cr)之抗蝕能力也同樣優於無 Cr 添加之 Al-Mg 合金。

根據交流阻抗測試原理^[11,12]，Nyquist 圖中曲線直徑大小反應阻抗的大小。圖 5(a)所示為不同 Cr 含量合金在硫酸溶液中測得之交流阻抗頻譜圖，運用解析軟體進行參數擬合，其擬合電路模型如圖 5(b)所示，其中 R_s 代表溶液阻抗，R_t 代表電荷傳遞電阻，常相位角元件 CPE1 為電極表面電雙層電容；所得之等效電路組件擬合參數如表 2 所示。由圖 5(a)與表 2 可觀察到，Al-Mg-(Cr)於 0.05M H₂SO₄ 介質中的電荷傳遞電阻為 125.2 Ω·cm²，大於 Al-Mg 合金之 89.66 Ω·cm² 表示 Cr 添加後 Al-Mg-(Cr)之腐蝕速率較小，抗腐蝕能力較無添加 Cr 之 Al-Mg 合金好，此一結果與極化曲線結果相符，同樣顯示了 Cr 的添加有助於提高鋁合金抗腐蝕之能力。

3.3 微觀組織觀察結果

對機械研磨拋光後樣品使用電子顯微鏡觀察形貌如圖 6 所示，Al-Mg 合金晶出物之成份分析結果，主要分為白灰色之 Al-Fe-(Mn)以及暗色之 Mg-Si 所組成(圖 6a)，Cr 添加與否對其晶出相影響並不明顯(圖 6b&c)。圖 6(d)&(e)所示為經腐蝕極化曲線測試後之 SEM 微觀組織觀察，可觀察到 Al-Mg-(Cr)與 Al-Mg 試片表面皆已產生孔蝕現象，

Cr 元素對 Al-Mg 合金陽極與耐蝕性質之研究(A)

其中添加 Cr 之 Al-Mg-(Cr)合金具有較淺之蝕孔而 Al-Mg 則呈現出較深之蝕孔，顯示添加 Cr 可

提升 Al-Mg 合金之耐蝕能力，此微觀觀察結果與前述電化學分析相符合。

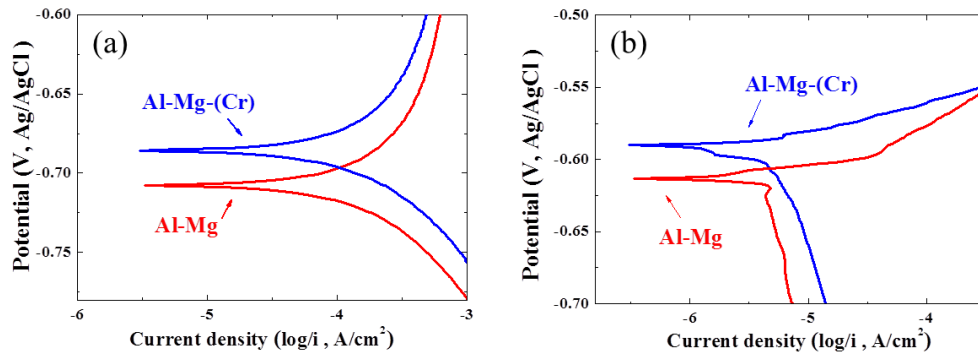


圖 4 Al-Mg-(Cr)與 Al-Mg 合金於(a) 0.05M H₂SO₄，(b) 0.1M NaCl 電解液中之腐蝕極化曲線。
Figure 4 Polarization curves for Al-Mg-(Cr) and Al-Mg alloy collected in (a) 0.05M H₂SO₄ and (b) 0.1M NaCl solution.

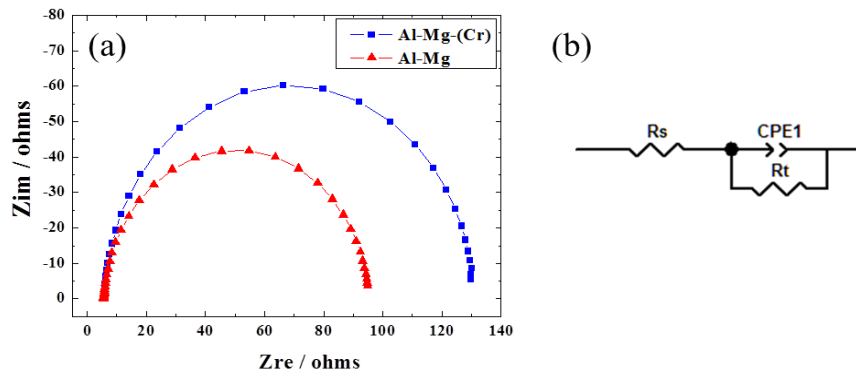


圖 5 Al-Mg-(Cr)與 Al-Mg 合金之(a)交流阻抗頻譜(0.05M H₂SO₄ 電解液)與(b)擬合電路模型。
Figure 5 (a) Effect of Cr addition on the impedance response of Al-Mg alloy in 0.05M H₂SO₄ solution at OCP, (b) The equivalent circuit model used to fit.

表 2 等效電路組件擬合結果。

Table2 Optimum fit parameters for experiments in Fig. 5.

Alloy	Rs/ $\Omega\cdot\text{cm}^2$	CPE-T/F $\cdot\text{cm}^2$	CPE-P/F $\cdot\text{cm}^2$	Rt/ $\Omega\cdot\text{cm}^2$
Al-Mg-(Cr)	5.8	$1.5\cdot 10^{-4}$	0.97	125.2
Al-Mg	5.7	$1.9\cdot 10^{-4}$	0.96	89.66

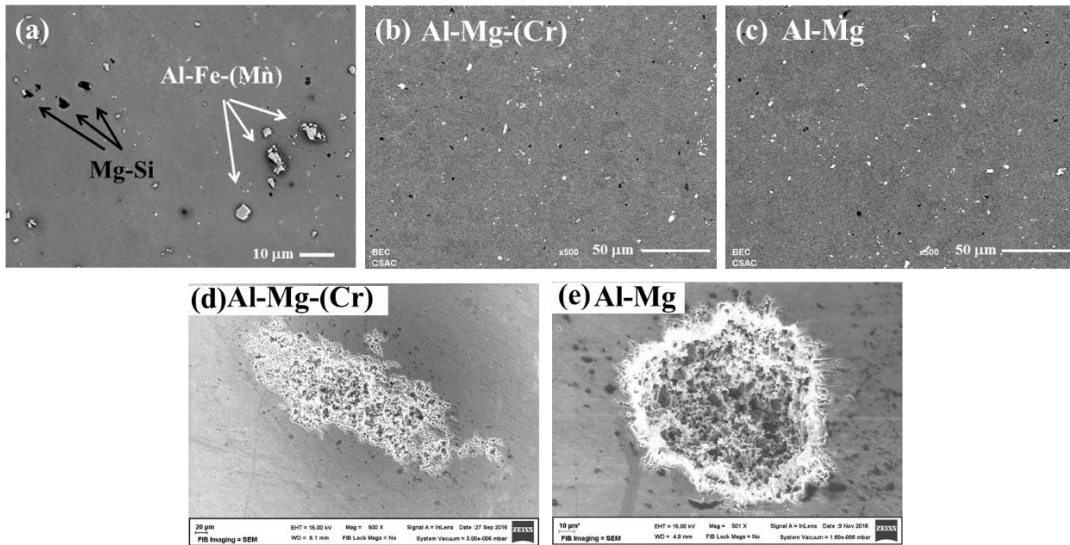


圖 6 SEM 微觀組織觀察 (a-c) 素材表面, (d-e)經腐蝕測試後之表面。
Figure 6 SEM observation of (a-c) Al-Mg alloys under study ; (d) Al-Mg-(Cr) and (e) Al-Mg alloys surface after polarization scan tests in H₂SO₄ or NaCl solution.

3.4 氯離子(Cl⁻)濃度效應

氯離子為水中常見之雜質元素，且易使金屬產生腐蝕，鋁合金產品從材料廠到中下游製程中皆有接觸到油及水的可能性，尤其是在陽極處理過程中，皆是在水溶液中進行，如各製程使用之水質處理不當，或是成品在含氯環境中使用，則氯離子皆會對鋁合金之腐蝕產生影響；為瞭解氯離子濃度之影響，圖 7 所示為試片置於不同氯離子濃度之腐蝕極化曲線測試，可觀察到不管是 Al-

Mg-(Cr)或 Al-Mg 合金，當電解液中氯離子濃度上升時，極化曲線之腐蝕電位明顯下降、腐蝕電流則明顯上升，此即顯示氯離子濃度的上升將會促進化學反應往腐蝕方向進行，使鋁合金更容易腐蝕。由上述結果可得，氯離子為一強致腐蝕因素，於鋁合金製程中需掌控使用之水或油中氯離子含量，避免其與氯離子接觸，以杜絕因氯離子產生之腐蝕缺陷存在。

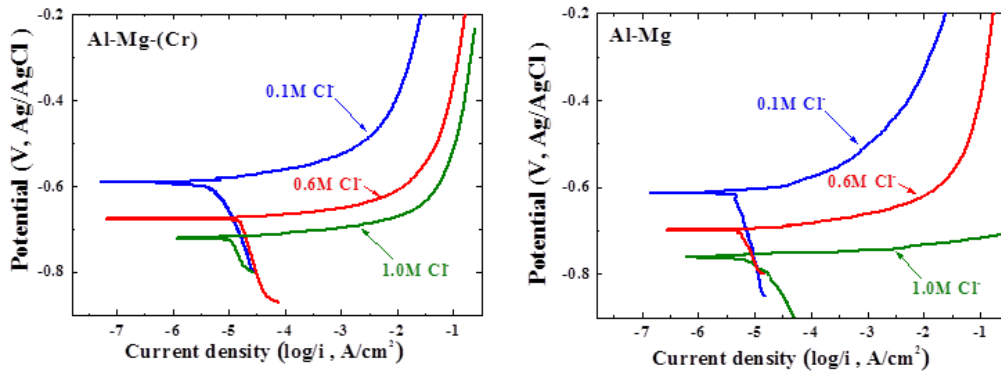


圖 7 Al-Mg-(Cr)與 Al-Mg 合金之腐蝕極化曲線 (0.1M~1M 氯離子濃度電解液)。
Figure 7 Polarization curves for Al-Mg-(Cr) and Al-Mg alloy in NaCl solution with different Cl⁻ concentration.

4. 結論

元素 Cr 添加會改變 Al-Mg 合金之陽極處理後氧化膜色相以及電化學腐蝕特性：

- (1) 經陽極處理後於相同之氧化膜厚度下，Cr 添加合金所得之氧化膜具有較大之色差 b^* 值，顏色較偏黃。
- (2) 經由極化曲線測試，Cr 添加時可起到保護作用，其腐蝕電位與阻抗上升，提高 Al-Mg 合金之抗腐蝕能力。
- (3) 經由交流阻抗頻譜分析可得，添加 Cr 合金時，可增大電荷傳遞電阻，使其抗腐蝕能力上升，其所得結果與極化曲線一致。
- (4) 當氯離子濃度上升時將促使化學反應往腐蝕方向進行，使鋁合金更容易腐蝕。

參考文獻

- [1] "Selective oxidation of aluminium and interfacial enrichment of iron during anodic oxide growth on an Al₆Fe phase", Shimizu, K., Brown, G. M., Habazaki, H., Kobayashi, K., Skeldon, P., Thompson, G. E., & Wood, G. C., Corrosion science, 42(5) (2000), pp.831-840.
- [2] "The behaviour of chromium during anodizing of Al-Cr alloys.", De Laet, J., et al., Corrosion science, 41.2 (1998), pp.213-227.
- [3] "Behavior of Second-Phase Particles in Al5052 Alloy during Anodizing in a Sulfuric Acid Solution CSLM Observation.", Moon, S-M., M. Sakairi, and H. Takahashi., Journal of The Electrochemical Society, 151.7 (2004), pp.399-B405.
- [4] "Influence of substrate microstructure on the growth of anodic oxide layers.", Fratila-Apachitei, L. E., et al., Electrochimica acta, 49.7 (2004), pp.1127-1140.
- [5] "FIB-SEM investigation of trapped intermetallic particles in anodic oxide films on AA1050 aluminium", M. Jariyaboon, P. Møller, R.E. Dunin-Borkowski, R., Ambat, Anti-Corros. Method and Materials, 58(4) (2011), pp.173-178.
- [6] "Ultramicrotomy—a route towards the enhanced understanding of the corrosion and filming behaviour of aluminium and its alloys.", Shimizu, K., et al., Corrosion science, 40.7 (1998), pp.1049-1072.
- [7] "52S 合金板の諸性質に及ぼす添加元素 (Cr, Fe, Si, Mn, Zr) の影響.", 池野尚志, and 柴田善三, 軽金属, 8.1 (1958), pp.51-54.
- [8] "6063 合金の発色陽極酸化後の色調におよぼす析出の影響について.", 田中孝一, 斎藤寿雄, and 川瀬寛, 軽金属, 22.1 (1972), pp.39-46.
- [9] "Al-Mn-Cr 合金の陽極酸化皮膜の色調について.", 大西忠一, 中谷義三, and 清水恭治, 軽金属, 23.2 (1973), pp.58-65.
- [10] "Al-Mn-Mg系合金の陽極酸化皮膜の色調について", 石川 裕, 軽金属, 17.2 (1967) pp.20-28.
- [11] "AC impedance spectroscopy principles and applications.", Shi, Meilun, National Defense Industry Press, Beijing (2001), pp.27.
- [12] "A study on the corrosion behavior in sea water of welds aluminum alloy by shielded metal arc welding, friction stir welding and gas tungsten arc welding.", ÖTEYAKA, Mustafa Özgür, and Hamdi AYRTÜRE. Int. J. Electrochem, Sci, 10 (2015), pp.8549-8557.