

超輕鎂鋰合金化成處理之研究

簡順億、許宏華、林明憲、葛明德
國防大學理工學院化學及材料工程學系

◆ 鎂合金簡介

鎂(Magnesium, Mg)的原子序為 12，屬於鹼土金屬元素，具有銀白色光澤及密度約 1.738 g/cm³，結構為六方最密堆積(Hexagonal Close-packed, HCP)。在自然界的蘊含量豐富，地殼中占有 1.93%；海洋中則占有 0.13%，是全部元素中的第 8 位[1]，金屬元素中的第 6 位，於結構用金屬中使用頻率僅次於鋁及鐵。

囿於鎂的滑移系統數量有限，在室溫以下的延性較差，為克服此材料性質的缺點，開發各種不同的鎂合金系統，而鎂鋰合金(Mg-Li alloys)即是其中之一[2-5]。鋰(Lithium, Li)的原子序為 3，屬於鹼金屬元素中最輕的一種，同樣具有銀白色光澤，其密度約 0.534 g/cm³，結構為體心立方原子結構(Body-centered Cubic, BCC)。1817 年由 瑞典 科學家阿維德松(Johann Arfvedson)發現，添加鋰至鎂合金可形成 \pm 相(HCP 結構)、 2 相(BCC 結構)和 $\pm+^2$ 雙相共存組織(HCP 與 BCC 之雙相結構)。鋰添加的重量百分率小於 5.5%時，為單一 \pm 相；當鋰添加含量為 5.5~11.5%，此鎂鋰合金具有 $\pm+^2$ 雙相組織；當鋰添加含量大於 11.5%時，組織呈現 2 單相。實際上，只要添加 2wt% 以上的鋰元素，就能改善傳統鎂鋁合金的室溫成型性問題。

1960 年代，美國太空總署 NASA 發展出鎂鋰合金(LA141)應用於航太工業零件上，如火箭、儀表框架等應用[6]。研究發現，為避免因提升材料成形性而過度犧牲其機械強度，雙相鎂鋰合金之鋰含量多在 9 wt% 左右，即可達到最佳之塑性變形量；但考量添加高含量的鋰金屬，其價格昂貴且耐蝕性差，曾造成鎂鋰合金的發展停滯，所幸近年熔煉鑄造及表面處理技術發展迅速，鎂鋰合金的發展重新受到重視[7]。

◆ 鎂合金在航太的應用

鎂合金具有質輕、耐熱、低比熱、高導熱、吸震、高比強度、易加工及回收，且可阻隔電磁波干擾等優異性能，因此廣泛應用於各工業產品，特別在航太、軍事與電子設備之應用。鎂合金的工程應用上可分為結構材料與非結構材料兩大類。早期多應用在非結構材料的部

分，如用於犧牲保護之陽極材料及作為製造鈹、鋁、鈦等低標準還原電位金屬之還原劑等，近年來結構材料越來越講求輕、薄、短、小、能源節省及符合環保需求，鎂合金於結構材料上的應用也逐漸受到重視。

輕量化是航太產業性能要求重點項目之一，目前已有許多先進國家開始將部份航空器更換為鎂合金以達減重之目的，而航空載具許多結構零組件以鋁合金或鋼材為主，隨著鎂合金的不斷發展，已逐步導入航太產業各項研發之產品上，如圖 1 所示[8]。因此，鎂合金工件成形後之表面處理技術，應及早密切瞭解其發展狀況與趨勢。

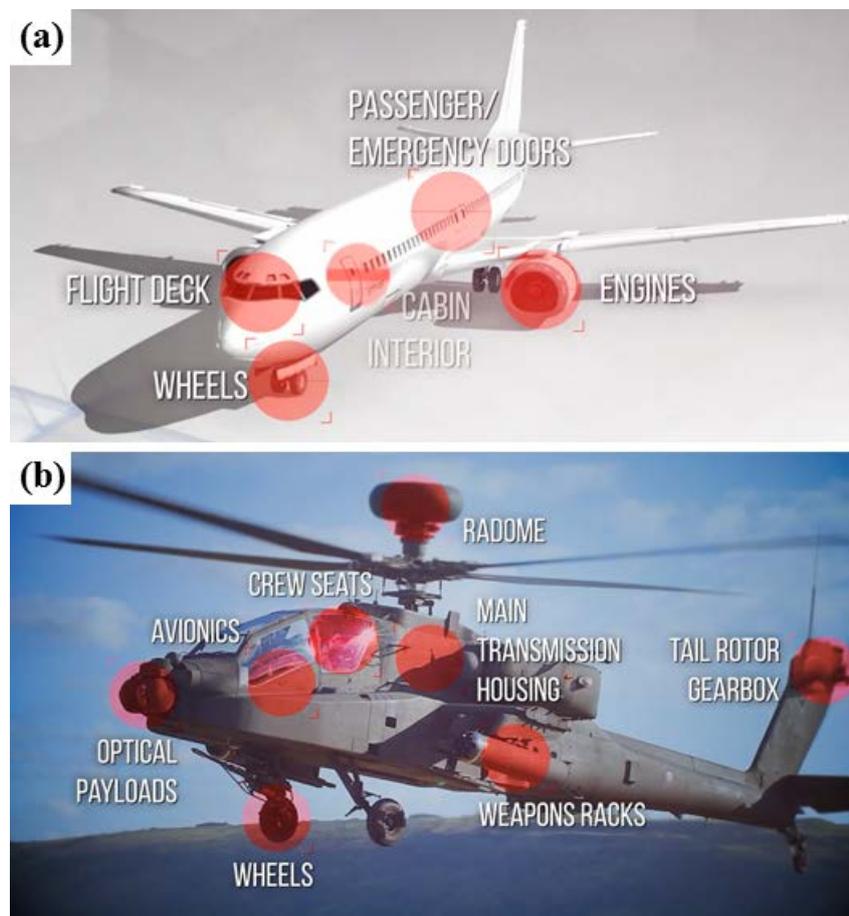


圖 1 鎂合金於航空器的應用：(a)商用飛機；(b)軍用直昇機

◆ 鎂合金表面處理技術發展

然而，鎂的標準還原電位為-2.37V(相對於 H 參考電極)，相較於其他元素，化學活性極高，在酸性和弱鹼性水溶液中易溶解成鎂離子(Mg^{2+})，而在 pH 值大於 8.5 的水溶液中，雖可生成氫氧化鎂($Mg(OH)_2$)鈍化膜[9-10]，但此鈍化膜保護性差，即使是以鋁為主要合金元素的 AZ 或 AM 系列鎂鋁合金，其抗蝕性仍是工業應用上最大的挑戰。因此，適當之防蝕處理，

例如電鍍或無電解電鍍[11-13]、陽極處理(anodization)[14-15]及化成處理(conversion coating treatment)[16-21]等，對鎂鋰合金而言顯得更加重要。

相較於電鍍與陽極處理等電化學製程，化成處理係由金屬基材與化學溶液反應後，沉積具腐蝕防護性質的皮膜，達到保護的作用，同時也因製程成本低廉，設備簡單的關係，廣泛應用於各式 3C 與電子產品上。為符合產業的需求，鎂合金化成皮膜除需具有較高抗蝕性與附著性外，及需具有一定的導電性，以保有電磁波遮蔽能力。然而，傳統的化成處理大量使用六價鉻作為反應物種，雖可製得具有緻密微結構與良好抗蝕性的皮膜，但六價鉻具有毒性與致癌性，對操作人員與生態環境都有不良影響，2006 年 7 月 1 號起，含此類有毒物質的電子電機類產品，將不得在歐盟國家銷售[22]。替代鉻酸鹽且對環境較為友善的無鉻化成處理(Chromate-free Conversion Coating)，是目前化成處理的一大課題。

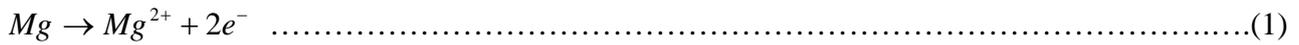
◆ 研究現況

雙相鎂鋰合金(LZ91)其密度與碳纖維等相若，如表 1 所示。國立中央大學李雄教授亦提出鎂鋰合金應用於無人載具的可行性[23]。惟鋰元素屬化學活性較大之金屬，易與腐蝕因子發生反應，造成金屬氧化，使其發展應用受到限制。

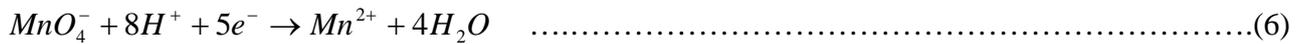
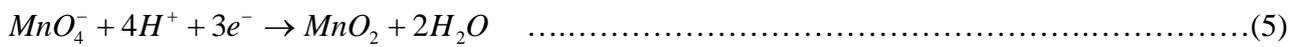
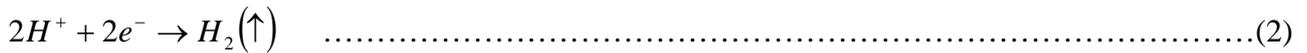
過錳酸鹽是常見的強氧化劑，添加於非鉻的化成溶液中，增加氧化還原反應的效率。Hawke 等利用 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 KMnO_4 及 H_3PO_4 對 AM60B 鎂合金進行化成處理，錳酸鹽不易被還原成金屬，皮膜組成的成分，包含磷酸鎂($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$)和二氧化錳(MnO_2) [24]。二氧化錳會沈積到皮膜中保護底材，而含量會隨著化成時間的增長而增加。綜整國際期刊可以發現[25-27]，鎂鋰合金表面製備錳酸鹽化成皮膜，其處理時間相當冗長(10~20 min) 且須於高溫環境下進行，由表面形貌觀察得知，化成皮膜具有明顯的脫水裂紋，推斷此皮膜具有一定的厚度且結構較為鬆散，致附著性與抗蝕性無法有效提昇。

本研究團隊同樣運用過錳酸鹽製作鎂鋰合金化成皮膜，並成功開發『新型錳酸鹽化成處理』，具有四個關鍵優勢：①常溫快速成膜；②緻密、少裂紋之化成皮膜；③優異耐蝕性能；④自我修復能力。其成膜機制如下：

當鎂底材浸入 pH 較低的化成溶液時，鎂底材開始氧化溶解，即成為皮膜生長之主要驅動力，如式(1)。



釋放自由電子的陽極反應通常伴隨著陰極反應。因此，溶液中的 MnO_4^{-} 接受電子與 H^{+} 離子後，產生 Mn^{2+} 離子，如圖 2 所示[10]。此一氧化反應所驅動的效果有二，包括 1. 氫離子或水還原使鎂底材表面 pH 上升，因而沉積氫氧化鎂（式(2)~式(4)），2. 反應物種的還原（例如過錳酸鉀，式(5) ~ 式(7)）：



上揭式(7)代表溶液中存在錳(II)離子與錳(VII)離子時，即會自發反應生成錳氧化物 (MnO_2)，稱為 Guyard Reaction [28-29]。除了鎂本身的化學特性之外，鎂底材於水溶液中溶解之行為同樣受到合金元素、微結構（如晶粒尺寸）、析出組成與分佈之影響[30-31]。而在雙相鎂合金中，尤以其雙相共存所帶來的伽凡尼腐蝕效應影響甚鉅，大幅改變雙相各自之氧化溶解的行為，亦使皮膜於雙相上之成長行為截然不同，易造成皮膜於雙相上產生厚度差異、缺陷集中及結構不連續等情形[32]。正因雙相效應的存在，相同的化成系統在應用於單相與雙相鎂合金時之鈍化效果差異甚大，換句話說，雙相鎂合金之化成處理非常困難。係因雙相鎂鋰合金中，富鋰之²相通常是不連續分佈，所以雙相效應所產生之伽凡尼腐蝕效應更加明顯，且由於主要合金元素為鋰，其化學性質甚至比鎂來得更加活潑，使得如何提昇雙相鎂鋰合金之抗蝕性變成更嚴苛的挑戰[33]。

表 1：鎂合金、碳纖維、碳鋼與鋁合金密度比較表。

Materials	鎂鋰合金 LZ91	鎂鋁合金 AZ91D	碳鋼	鋁合金	Carbon Fiber
Density (g/cm ³)	1.48	1.81	7.8	2.76	1.55 -1.75

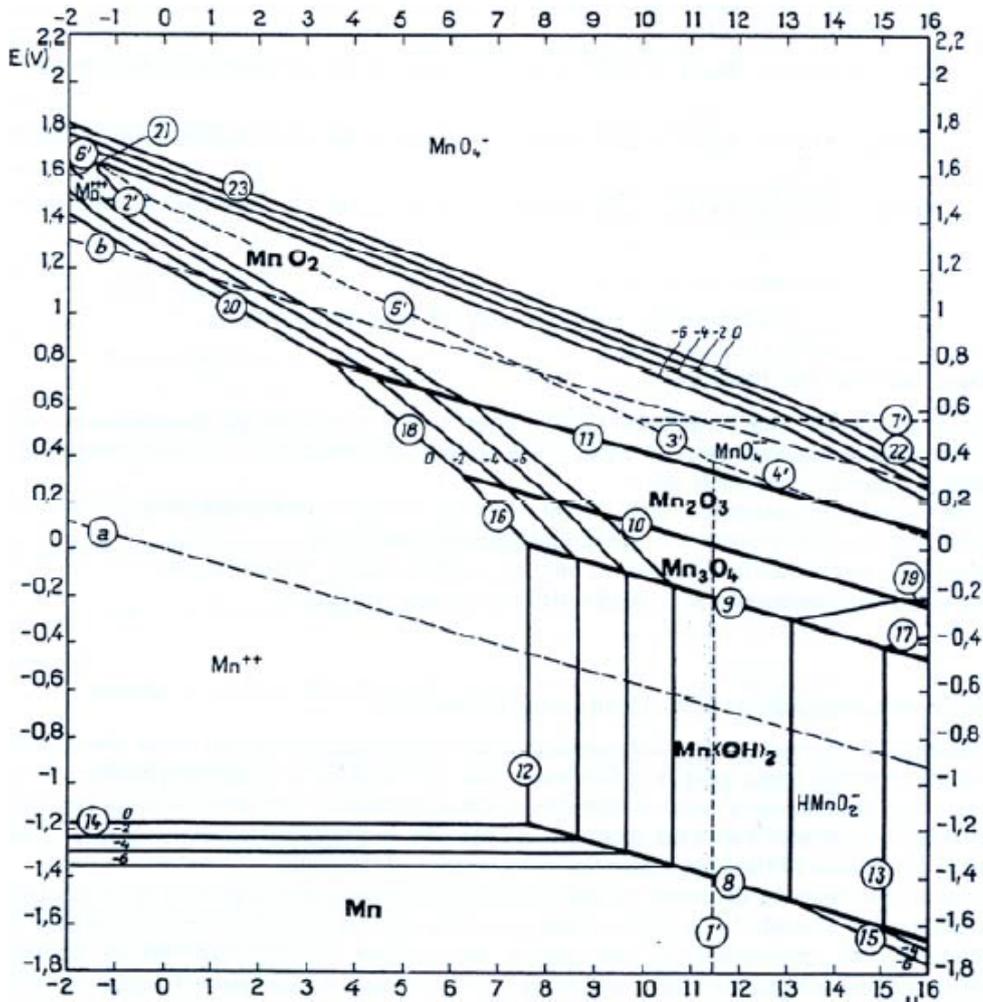


圖 2 錳的 Pourbaix Diagram

◆ 結論

鎂鋰合金在運輸工具、航太、國防武器及消費性電子產品之應用上將可成為替代鋁合金之潛力材料，惟前提需對鎂鋰合金進行表面改質，有效提昇其抗蝕能力，而業界常用之化成處理，則不受工件尺寸限制且成本低，若能善加利用此優勢，相信未來對鎂鋰合金相關製造與表面處理產業將有正面效益。

本團隊開發之錳酸鹽化成系統，透過 Guyard Reaction 在鎂合金表面快速沉積大量非水溶性二氧化錳(MnO₂)，可降低雙相相對化成皮膜均勻性的影響，於極短的時間內，形成一層完整具有良好腐蝕保護性的鈍化膜，有機會取代六價鉻鈍化處理。

◆ 參考文獻

1. I. J. Polmear, *Light Alloy 3rd ed*, Arnold, London, 17 (1995).
2. S. Kamado, T. Ashie, Y. Ohshima, Y. Komija, *Mater. Sci. Forum*, **350-351**, 55 (2000).
3. H. Takuda, S. Kikuchi, N. Yoshida, H. Okahara, *Mater. Trans.*, **44(11)**, 2266 (2003).
4. C. C. Hsu, J. Y. Wang, and S. Lee, *Mater. Trans.*, **49(11)**, 2728 (2008).
5. Z. Yang, J. P. Li, J. X. Zhang, G. W. Lorimer, J. Robson, *Acta Metall. Sin.*, **21(5)**, 313 (2008).
6. 程偉堃，李九龍，王建義，張進龍，葛明德，*防蝕工程* **20(3)**，249 (2006)。
7. L. L. Shi, Y. J. Xu, K. Li, Z. P. Yao, S. Q. Wu, *Curr. Appl. Phys.*, **10**, 719 (2010).
8. <https://www.magnesium-elektron.com/about-us/discover-more/>
9. D. D. Ebbing, S. D. Gammon, *General chemistry 7th ed.* (2005).
10. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions 2nd ed.* (1974).
11. J. Tang, K. Azumi, *Surf. Coat. Tech.*, **205**, 3050 (2011).
12. J. Tang, K. Azumi, *Electrochim. Acta*, **56**, 8776 (2011).
13. X. B. Chen, H. Y. Yang, T. B. Abbott, M. A. Easton, N. Birbilis, *Corros.*, **68(6)**, 518 (2012).
14. O. Khaselev, J. Yahalom, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 190 (1998).
15. H. Y. Hsiao, H. C. Tsung, W. T. Tsai, *Surf. Coat. Tech.*, **199**, 127 (2005).
16. H. Elsentriecy, K. Azumi, H. Konno, *Electrochim. Acta*, **53(2)**, 1006 (2007).
17. H. Elsentriecy, K. Azumi, H. Konno, *Electrochim. Acta*, **53(12)**, 4267 (2008).
18. X. B. Chen, N. Birbilis, T. B. Abbott, *Corros.*, **67**, 035005-1 (2011).
19. G. Wang, M. Zhang, R. Wu, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 2648 (2012).
20. Y. Ma, N. Li, D. Li, M. Zhang, X. Huang, *Appl. Surf. Sci.*, **261**, 59 (2012).
21. L. F. Hu, Q. S. Meng, S. P. Chen, H. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **259**, 816 (2012).
22. The RoHS Directive stands, “<http://www.rohs.gov.uk/>”.
23. 黃柏強，超輕鎂合金用於無人駕駛飛行載具之研究，*中央大學碩士論文* (2009)。
24. D. Hawke, D. L. Albright, *Met. Finish.*, **93(10)**, 34 (1995).
25. H. Zhang, G. C. Yao, S. L. Wang, Y. H. Liu, and H. J. Luo, *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 1825 (2008).

26. W. Guixiang, Z. Milin, and W. Ruizhi, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 2648 (2012).
27. 李玲莉、趙剛、朱麗葉、應麗霞、王桂香，*稀有金属材料與工程* **42(2)** (2013).
28. Skoog, A. Douglas, M. W. Donald, *Fundamentals of analytical chemistry*. (1963).
29. A. W. Adamson, *J. Phys. Chem.*, **55**, 293 (1951).
30. D. Orlov, K. D. Ralston, N. Birbilis, Y. Estrin, *Acta Mater.*, **59**, 6176 (2011).
31. G. Song, A. Atrens, M. Dargusch, *Corros. Sci.*, **41**, 249 (1999).
32. Y. L. Lee, Y. R. Chu, F. J. Chen, C. S. Lin, *Appl. Surf. Sci.*, **276**, 578 (2013)
33. A. K. Sharma, *Met. Finish.*, **87**, 73 (1989).