

超塑性 Zn-22wt.%Al 合金表面陽極著色處理

莊東漢^{1,*}、曹龍泉²、鄭錦榮³

Anodic Surface Coloring Treatment for a Superplastic Zn-22wt.% Al Alloy

T. H. Chuang^{1,*}, L. C. Tsao², and J. R. Cheng³

摘要

本研究針對一種外覆超塑性 Zn22Al 合金薄片之創新防電磁波干擾塑膠外殼的防蝕與外觀需求，研發此超塑性 Zn22Al 合金表面陽極著色處理，其製程分為兩階段處理：第一階段是在鹼性溶液中利用 60V (60Hz) 定電壓，將超塑性 Zn22Al 合金表面產生鈍態的氧化障蔽層，再利用第二階段定電流效應，讓電壓上升至障蔽層崩潰而產生火花放電效應，產生具有覆膜組織。此陽極著色處理表面利用 SEM/EDS、EPMA 及電化學進行分析，結果顯示：覆膜之表面形態為火山狀多孔性組織，主要組成為矽、鋁、鋅、鈉與氧，另鑲入過渡金屬離子，推斷覆膜結構主要為矽酸鋁鹽之氧化物，同時表面保有鋅鹽特性，此硬質覆膜具有良好抗腐蝕性。

關鍵詞：鋅鋁合金；超塑性成形；陽極著色處理。

ABSTRACT

This study deals with the demand for corrosion-resistance and a concern for slightly appearance in the case of innovative anti-electromagnetic interference plastic enclosures clad with superplastic Zn22Al thin metallic sheets. For this purpose, the surface of Zn22Al has undergone an anodic coloring treatment. Two steps are involved in the manufacturing process: in the first step, a voltage of 60V (60Hz) is applied to the surface of the Zn22Al alloy in an alkaline solution to create a passive oxide barrier layer, while the second step is to increase the voltage applied to spur on the breakdown of the barrier layer as the spark discharge effect will be triggered to facilitate the formation of an anodic coating structure. Through SEM/EDS, EPMA and electrochemical tests, the anodic layer is analyzed in detail. The results show that the anodic layer has a porous volcano-like structure with a composition of Si, Al, Zn, Na, and O, which also contains embedded transition metal ions. The layer structure is proposed to be aluminum-fused

1 台灣大學材料系

The Department of Materials Science and Engineering, National Taiwan University.

2 台北市立南港高工

Taipei Municipal Nan-Kang Technical High School.

3 台灣電力公司綜合研究所

Power Research Institute, Taiwan Power Company.

* 連絡作者 (TEL:02-23929635)



silicate that retains a surface coating of zincate. Such an anodic layer is hard enough to attain great corrosion-resistance results.

Key Words : Zn22Al alloy; superplastic forming; anodic coloring treatment.

一、前言

電磁干擾已經成為一項新的環境公害，因應此問題，各國亦開始針對電子產品制訂嚴格的電磁波干擾標準。最直接的降低或是阻隔電子資訊產品之電磁波干擾是採用金屬外殼，然而金屬外殼一般較為笨重，而且傳統鈑金加工不易得到複雜俏麗的外形，塑膠外殼具有輕巧美觀易於加工之特色，但是對電磁輻射完全不具遮蔽效果，為了達到塑膠的美觀精巧外形與金屬的電磁遮蔽效果。本研究提出一個創新的加工技術；利用熔融塑膠射出時的餘溫（大約 180℃）及壓力，將特殊熱機處理後使 Zn22Al 合金具備低溫（150℃ 以下）及超高應變速率之超塑性 Zn22Al 合金薄片，能夠與熔融塑膠同時成形於射出模壁，得到外覆或內襯 Zn22Al 合金薄片之防電磁波干擾筆記型電腦及行動電話的塑膠外殼^[1]。

超塑性 Zn22Al 合金化學性質極為活潑，在 3.5 wt.%NaCl 溶液的腐蝕電位為 -1.057V^[2]，即使經過超塑性成形後腐蝕電位相差微小。此外鋅合金表面的金屬光澤，亦缺乏美感。針對先前研究電子資訊產品的防電磁波干擾材料，所研發完成之外覆超塑性 Zn22Al 合金薄片之塑膠外殼，基於防蝕及外觀需求，進一步研究超塑性 Zn22Al 合金之表面陽極著色處理。

針對鋅或是熱浸鍍鋅鋼材的化成處理則有許多方法^[3-6]；例如化學處理法有鉻酸鹽、磷酸鹽及無機酸方法產生皮膜及著色，而電化學處理法則是利用陽極電流將鋅金屬進行陽極反應產生氧化膜，並且在這過程中，金屬原子或金屬鹽沈積於氧化膜孔隙而產生著色效果。作者之一研究熱浸鍍鋅鋼鐵的火花陽極著色處理，產生凸起水珠狀結構的矽化合物

及平面多孔性結構的矽鋅化合物，其抗腐蝕性與硬度皆大幅提昇^[7-9]。然而共晶 Zn22Al 合金的陽極處理與著色，並無相關研究報導。

本研究係以超塑性 Zn22Al 合金來進行陽極著色處理，分別用 SEM、EDS、EPMA、電化學分析來瞭解覆膜的離子著色過程及抗蝕性。

二、實驗方法

本實驗係以超塑性 Zn22Al 合金 (Zn42.1at%Al) 進行火花陽極著色處理，處理前先以 SiC 砂紙研磨表面，再進行超音波的鹼洗脫脂（5%NaOH）及酸洗（1.2M HCl）。電解液組成為 Na₂SiO₂（165g），Na₂B₄O₇·10H₂O（100g），NaOH（35g），Na₂Cr₂O₇（0.06M），pH=12.5。陽極覆膜製作條件及步驟是採兩段處理步驟，經鹼洗及酸洗處理後，將相同大小試片清洗後分別至於雙電極板上，在恆溫於 10℃，進行 60V 定電壓、AC60Hz，處理 10min 生成氧化物障礙層（定電壓階段）後，再以定電流密度 20A/dm² 操作處理，待電壓升至火花電位（sparking potential）後，持續進行火花放電處理 10min，其電流在電壓升至 120V 之上限後衰減，逐漸歸零，清洗並烘乾試片。

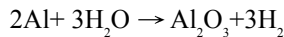
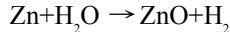
腐蝕電位及極化曲線是用試藥級 NaCl 與導電度 18MΩ·cm 高純度去離子水配製成為 3.5wt.%NaCl 水溶液，在室溫利用 EG&G-M273A 恆電位儀，以飽和甘汞電極（saturated calomel electrode, SCE）為參考電極，白金為輔助電極，試片電極暴露面積為 28.29mm²。試片切割成 10mm×10mm 大小，以丙酮去脂及去離子水清洗並吹乾，在進行電化學測試之前，將試片裝置於試驗槽上並利用實驗液沖洗，以防止微小氣泡附著於試片上。

腐蝕電位 (E_{corr}) 量測乃自試片進入電解液起記錄 60 分鐘，腐蝕動態極化曲線則從 -1.6V (vs E_{corr}) 以 1mV/s 的速度向陽極化方向掃描至掃描腐蝕電流 $10^4 \mu\text{A/cm}^2$ 為止，獲得相關的腐蝕資料。

三、結果與討論

圖 1 為熱機處理所獲得的超塑性 Zn22Al 合金板材之顯微結構組織，其組織含有等軸的富鋅相（黑色區）及富鋁相的混合結構，與一般超塑性 Zn22Al 合金相似。然而，此材料之晶粒大小約 $0.8 \mu\text{m}$ ，相較於一般超塑性 Zn22Al 合金更加微細^[2]。

圖 2 為陽極著色處理後覆膜的表面組織結構，表面形態呈現火山狀之多孔性組織結構，是因火花反應過程，放出的氫氣影響所造成，其反應式如下：



另外，覆膜成份 (at%) 分析為 8.5%Zn、4.9%Al、18.8%Si、64.7%O 及微量金屬鹽。然而，在接近基材附近的成份分析，其 Si 與 O 含量明顯地降低，而 Zn 及 Al 含量明顯提高。在覆膜底層可明顯地觀察到過渡合金層，明顯地 Zn 成份較原材的成分減少許多，覆膜結構與成份分析結果，如圖 3 所示。

圖 4 為超塑性 Zn22Al 合金的著色覆膜截面進行縱深層元素分佈分析。其平均厚度約 $28\sim 29 \mu\text{m}$ ，截面中可發現很多分佈不規則的氣孔。而 Si 元素在覆膜的含量非常高，呈現一常態分佈，在表層及基材附近則減少。O 與 Na 元素在覆膜表面附近突然增加形成波峰現象，Zn 與 Al 元素含量在覆膜中隨著深度增加而遞增，到達基材表面時，其含量快速提升到超塑性 Zn22Al 合金的鋅鋁含量。Cr 元素在覆膜中隨著深度均勻分佈。此結果顯示，超塑性 Zn22Al 合金著色覆膜是以 Si 含量最高，而 O 與 Na 聚集於表面處，表示火花效應能將過渡金屬離子鑲入覆膜中。

圖 5 為利用 EMPA 的 Mapping 分析陽極著色處

理覆膜，來探討鹽基溶液中添加微量金屬鹽元素與 Si、Zn、Al 在表面的分佈情形。Si 元素分佈，明顯地隨著火山狀凸起物而有明顯聚集，而 Al、O 及 Na 元素則隨著 Si 分佈類似，而 Zn 元素除了火山狀凸起處少外，其它表面分佈較均勻。對於添加入鉻鹽著色，Cr 元素稀疏分佈於表面，並無聚集現象情形。以上結果推論火山狀凸起物主要結構為 Si、Al、O 與 Na 等，而其它覆膜則為 Zn 與 O。確信此表面火山狀凸起物是以矽、鋁及鈉的氧化物形態存在，而其它位置的覆膜則保有鋅的氧化物形態。另外，從金屬鹽分佈情形，可證實著色過程之火花效應能將金屬離子鑲入覆膜。

從微硬度分析，其覆膜硬度達到 134Hv 且較基材 (32Hv) 為高，是因火花陽極著色處理過程會產生局部高溫現象，造成覆膜氧化物熔化形成玻璃態的氧化物。因此推論此覆膜為矽酸鋁鹽之氧化物外，表面仍保有鋅鹽特性。此現象與純鋅或是熱浸鍍鋅鋼材的陽極著色處理所獲矽酸鹽基氧化物有所不同^[7]，是因超塑性 Zn22Al 合金之活性 Al 元素，容易參與陽極著色處理反應。

圖 6 為超塑性 Zn22Al 合金經陽極著色處理後，覆膜在 3.5wt.% NaCl 溶液中所獲得極化曲線，結果顯示覆膜的腐蝕電位 (corrosion potential, Φ_{corr}) 為 -1044mV ，相較於基材 (-1100mV) 趨於貴性，其腐蝕電位相差約 76mV (vs. SCE)。另外，覆膜的崩潰電位 (breakdown potential, Φ_b) 為 -772mV ，且貴於基材約 268mV 。此結果表示覆膜的超塑性 Zn22Al 合金具有較高的耐腐蝕性。

四、結論

1. 超塑性 Zn22Al 合金經陽極著色處理後，所形成的覆膜形態為火山狀多孔性組織，此孔洞是火花反應過程產生氫氣所造成。
2. 此火山狀凸起物主要組成為矽、鋁、鈉與氧，經由火花效應能植入離子及金屬鹽而形成硬質覆膜結構。

3. 覆膜主要組織結構為矽酸鋁鹽氧化物外，其表面仍保有鋅鹽特性。
4. 電化學腐蝕試驗證實陽極處理的著色覆膜，其腐蝕電位較為貴性。且崩潰電位貴於基材約268mV，表示具有優良的抗腐蝕性。

誌謝

本研究由國科會產學合作計畫支持 (NSC 89-2622-E002-011)，參與資助廠商包括：富驊公司、百塑公司、三通航太公司、德淵公司及金工中心。

參考文獻

1. T. H. Chuang, US Patent 6,202,276 (2001).
2. L. C. Tsao, C. J. Yeh, C. J. Lo, F. C. Wu, and T. H. Chuang, Z. Metallkd. 91 (2000) 613.
3. T. Bellezze, G. Roventi, R. and Fratesi, Surface and Coating Technology, 155 (2002) 221.
4. F. X. Perrin, M. P. Gigandet, M. Werry, and J. Pagetti, Surface and Coating Technology, 105 (1998) 135.
5. E. Almeida, T. C. Diamantito, M. O. Figueiredo, and C. Sá, Surface and Coating Technology, 106 (1998) 8.
6. S. Jakobson, D. Crotty, R. Griffin, and D. Phipps, Metal Finishing, 6 (1998) 114.
7. T. R. Tan, J. R. Cheng, J. H. Wang, J. G. Duh, H. C. Shih, Surface and Coating Technology, 110 (1998) 1994.
8. J. R. Cheng, T. R. Tan, J. Z. Qio, M. Y. Wu, and H. C. Shih, Plating and Surface Finishing, 81 (1994) 59.
9. S. C. Chuang, J. R. Cheng, S. D. Chiou, and H. C. Shih, Corrosion Science, 42 (2000) 1249.



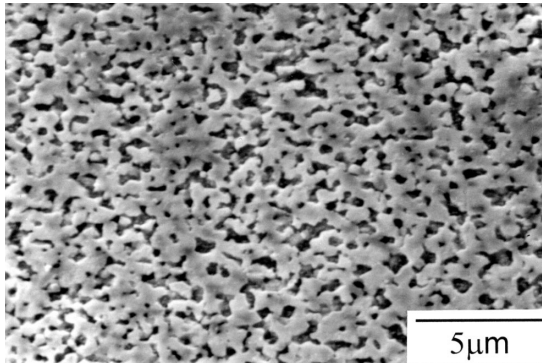


圖1. 超塑性 Zn22Al 合金板材之顯微結構組織。
Fig.1 Microstructures of the superplastic Zn22Al thin sheet materials in this study.

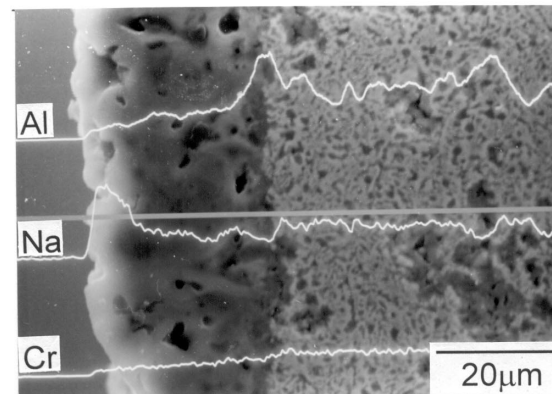
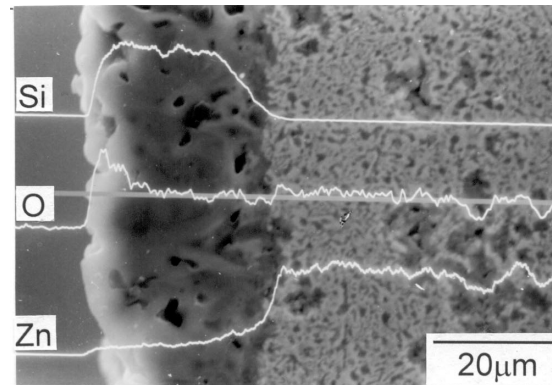


圖2. 超塑性 Zn22Al 合金陽極著色處理後的 SEM 表面組織型態。
Fig.2 SEM micrograph of a volcano-like structure of the superplastic Zn22Al alloy after anodic coating treatment.

圖4. 超塑性 Zn22Al 合金覆膜之 EPMA 縱深分佈。
Fig.4 EMPA line profiles of the anodic coating layer on the superplastic Zn22Al alloy.

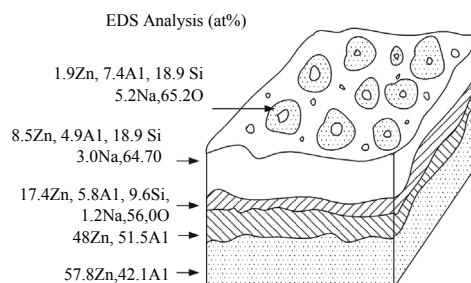


圖3. 陽極著色處理後之三組結構示意圖及成份分析。
Fig.3 The three-dimensional structure and chemical composition (at%) of the anodic coating layer.

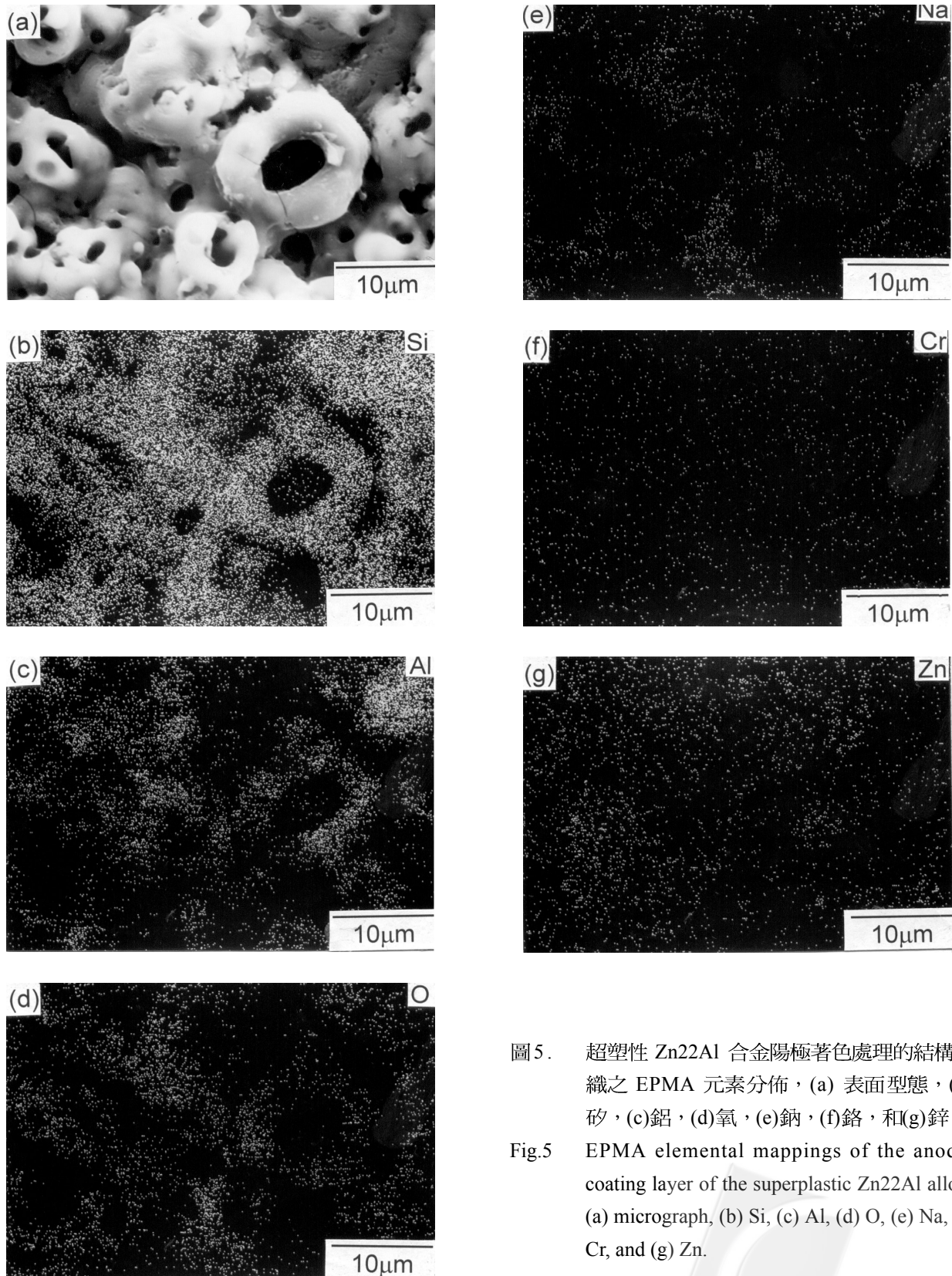


圖5. 超塑性 Zn22Al 合金陽極著色處理的結構組織之 EPMA 元素分佈，(a) 表面型態，(b) 矽，(c)鋁，(d)氧，(e)鈉，(f)鉻，和(g)鋅。

Fig.5 EPMA elemental mappings of the anodic coating layer of the superplastic Zn22Al alloy: (a) micrograph, (b) Si, (c) Al, (d) O, (e) Na, (f) Cr, and (g) Zn.

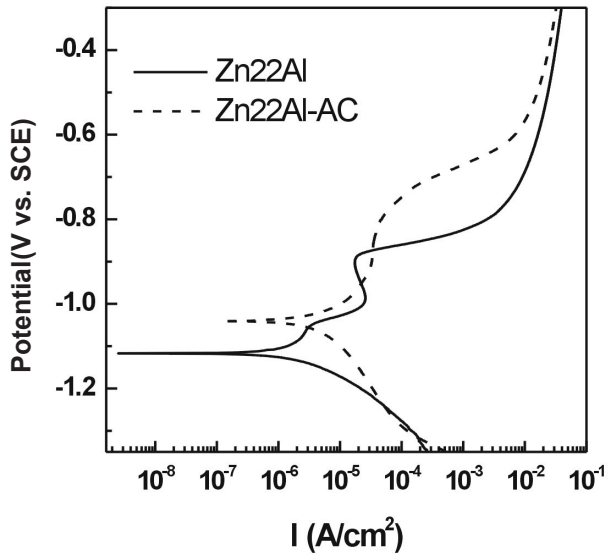


圖6. 陽極著色處理之動態極化曲線。

Fig.6 Corrosion polarization curves of the anodic coating layer formed on the superplastic Zn22Al alloy.