

LZ91 鎂鋰合金冷噴焊及陽極處理之研究

沈宗翰¹ 吳憲政² 葉明堂³ 林志君³ 林新智^{1*}

¹台灣大學材料科學與工程學系

²台電綜合研究所

³安立材料科技股份有限公司

* 連絡作者 e-mail: hclinntu@ntu.edu.tw

摘要

鎂合金具有高比強度、質量輕的優點，在追求輕量化的趨勢下逐漸受到重視。但鎂的化學性質活潑，在大氣中極易腐蝕，因此提高抗腐蝕能力成為鎂合金在應用上的重要課題。

本研究探討利用冷噴焊(Cold Spray)在 LZ91 鎂合金表面包覆上純鋁層後對合金表面之影響。在微結構上，冷噴焊所形成的金屬層內部會有些許孔洞。噴焊會使基材表面有些微加工硬化之現象，經熱處理後，可減少噴焊時的殘留應力，同時降低噴焊層內的孔隙率，熱處理溫度達 400 度時會產生介金屬相，提升表面之硬度。在腐蝕性質方面，從極化曲線及鹽霧試驗中，可知純鋁噴焊層大幅提升了 LZ91 基材之抗蝕性。

將噴焊鋁層進行陽極處理，可在試片表面得到一致密氧化鋁層，此陽極層大幅提升了試片之抗蝕性，同時其高硬度也提高了試片之耐磨耗性。

關鍵字：鎂鋰合金、冷噴焊、陽極處理。

1. 前言

鎂合金具有高比剛性、質輕、良好的制震性能、優異的散熱性等優點，且鎂合金之比強度與比彈性係數佳，為常用結構合金中之最高者，在國際環保意識抬頭與追求輕量化、低耗能的潮流下，自航太工業到、汽車工業至 3C 產品，皆已開始採用鎂合金，使其成為新世代十分熱門的金屬材料。

LZ91 為鎂鋰鋅合金，鎂合金在鋰含量為 5~11%wt 之範圍時，同時存在著富含鎂的 α -hcp 相及富含鋰的 β -bcc 雙相結構。此時鎂鋰合金具有良好的成形性以及低密度之特性。但鎂鋰合金因為加入活性非常大的鋰原子，使得抗腐蝕能力差這項缺點更加顯著，而局限了鎂鋰合金的應用，須要尋找方法來改善此缺點。

冷噴焊(cold spray) 為一表面處理製程，一般用於模具之修補與工件成形，可以在材料表面快速生成厚的鍍膜，對鎂合金而言，噴焊層不僅可以提供防蝕且抗磨耗的保護層，還可藉由對材料冷加工來提升表面之機械性質。

鋁在大氣中表面可生成一層無色透明的氧化層，但其極薄且不連續，無法達到充分防蝕的目的。陽極處理為一電化學之表面處理方法，於電解槽中將金屬工件置於陽極，施加一定電壓與電流，促使工件表面發生氧化形成附著良好的緻密氧化層。

本研究透過冷噴焊純鋁層於鎂鋰合金表面，討論是否可藉由滾軋及熱處理改善純鋁噴焊層之性質，進一步在噴焊層上進行陽極處理，再將陽極層與 LZ91 基材與純鋁噴焊層之抗蝕性進行比較。

2. 實驗方法及步驟

實驗用之母材為安立科技股份有限公司所提供之 LZ91 鎂合金擠製材。將母材裁切成 100mm*25mm*4mm 之長型板材，並利用砂紙 # 80 從研磨至 # 1000，保持表面平整，接著在表面進行冷噴焊純鋁處理，冷噴焊相關工作參數列於表一。

表一 冷噴焊純鋁參數

氣體壓力	3MPa
氣體流量	71m ³ /h
送粉流量	3m ³ /h
氣體預熱溫度	495°C

冷噴焊完成後，利用滾軋，將厚度約為 4.5mm 之樣品，分別滾軋至厚度 4.0mm、3.5mm、2.5mm 及 2.0mm，滾輪溫度為攝氏 120 度，滾軋速率為 4m/min，滾軋完成後，量測噴焊層與基材之橫截面硬度，並利用光學顯微鏡觀察噴焊層之橫截面，再以影像分析軟體觀察噴焊層之孔隙率變化。

另一方面，將試片放入加熱爐後抽真空，通入氬氣保護，分別於攝氏 200 度、300 度、400 度及 500 度進行兩小時之退火熱處理，量測噴焊層之孔隙率及硬度，並利用 EDX 進行噴焊層與基材間介面之成分分析。

將噴焊鋁層研磨拋光後，進行陽極處理，參數如表二，陽極處理後，以 85 度 1% wt 之醋酸鎳溶液，進行五分鐘之封孔處理。

表二 陽極處理參數

處理溶液	20% wt 硫酸溶液
溫度	攝氏 0 度
模式	定電流
電流大小	1 安培/平方公寸
反應時間	40 分鐘

最後，利用極化曲線及鹽霧試驗量測 LZ91 基材、純鋁噴焊層及陽極處理層之抗腐蝕性，在 200 ml 3.5 wt.% 氯化鈉水溶液環境下量測動態極化曲線，量測速率為 0.002V/sec，而鹽霧試驗參數如表三，依抗腐蝕能力程度不同改變鹽霧試驗之測試時間。

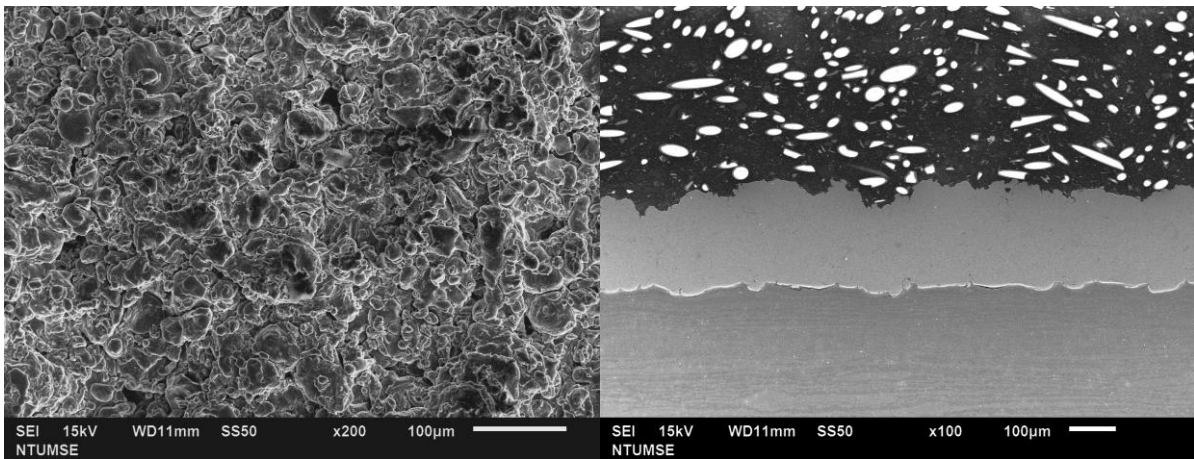
表三 鹽霧試驗參數

處理溶液	5% wt 氯化鈉溶液
PH 值	6~7
試驗溫度	攝氏 35 度
鹽霧沉降率	1~2ml/hour
噴霧壓力	70~170kPa

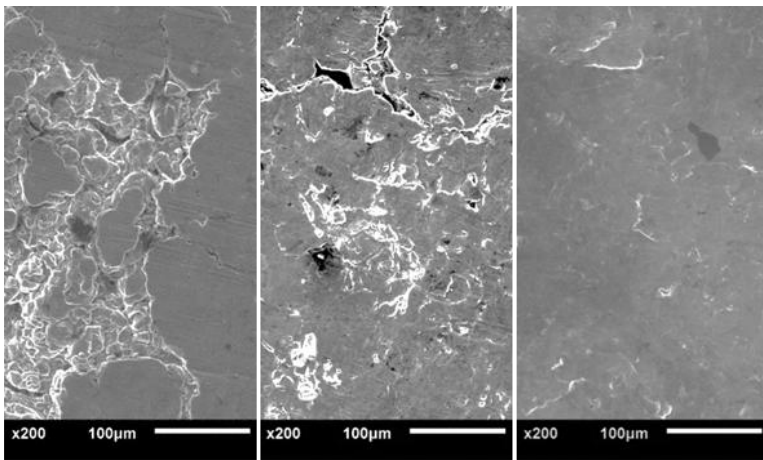
3. 結果與討論

圖一為進行冷噴焊純鋁後試片之表面形貌，可以發現純鋁粉末之粒徑大小不一，且因純鋁粉硬度過小，而冷噴焊過程粉末動能極大，在衝撞試片之後，粉末形狀會變得扁平，此純鋁噴焊層之平均厚度約為 250um，其表面高低起伏明顯，最厚與最薄處相差約 80um。經過滾軋處理後，試片的表面如圖二所示，當將試片滾軋至厚度 4mm(加工量 11%)、3mm(加工量 33%)及 2mm(加工量 56%)時，試片表面已分別有 63%、79%及 98%之面積為平整區域。

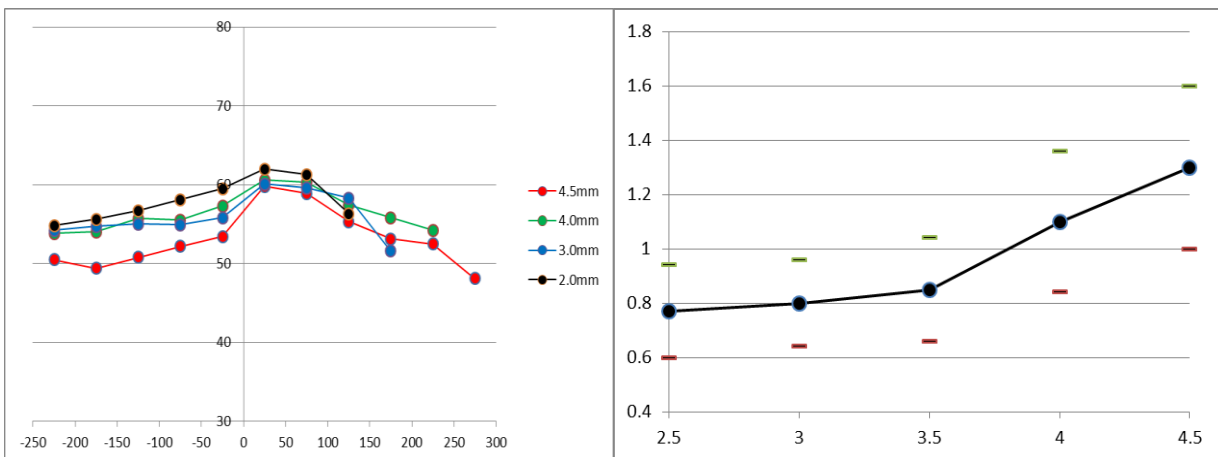
圖三為噴焊純鋁層與基材橫截面之微克式硬度，在接近基材部分，因為噴焊過程所受應力作用較大，因此硬度較噴焊層表面稍高(~Hv60)。經過滾軋處理後，純鋁噴焊層之硬度變化不明顯，而 LZ91 基材硬度稍微上升。圖四為滾軋後之噴焊層孔隙率，冷噴焊純鋁層之初始孔隙率為 1.3%，噴焊層內部分孔洞，可在滾軋過程中被消除或填滿，因而造成噴焊層內孔隙率下降，在滾軋試片至厚度 2mm 時，孔隙率已下降至 0.77%。



圖一 冷噴焊純鋁後之表面形貌(左)及橫截面(右)



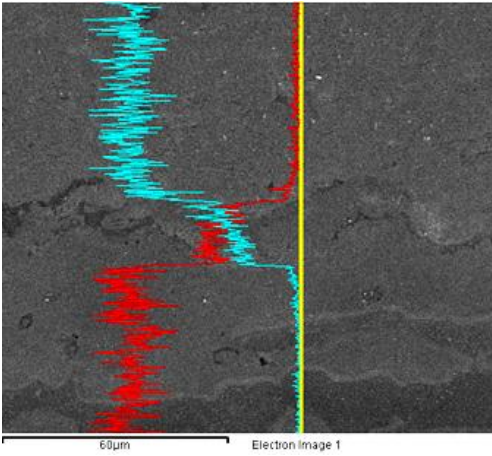
圖二 滾軋至 4mm(左)、3mm(中)及 2mm(右)之噴焊層表面



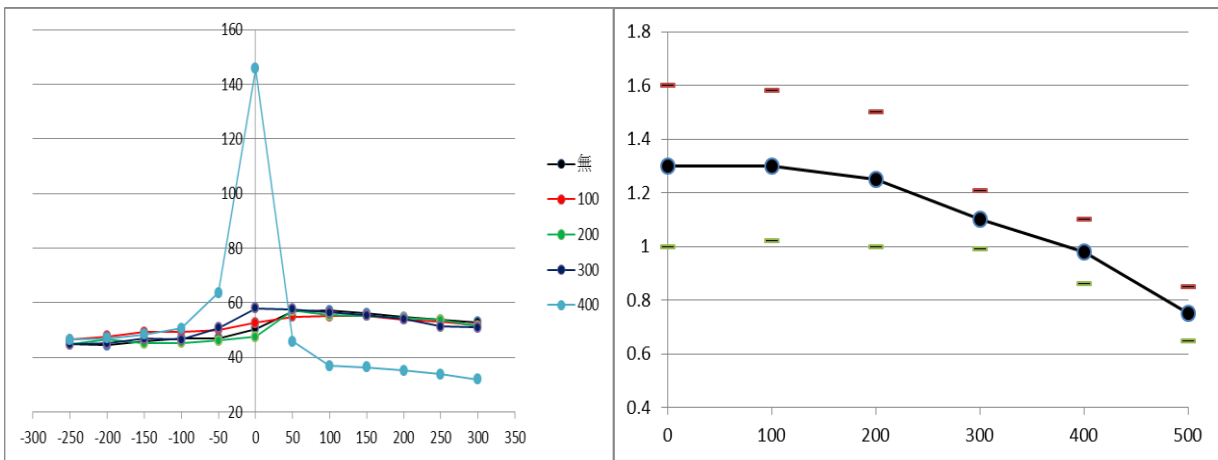
圖三 滾軋後橫截面硬度(左:LZ91，右:Al)

圖四 滾軋後噴焊層孔隙率

試片經過退火熱處理之後觀察，發現在 100、200 及 300 度進行退火時，噴焊層與基材間並無明顯變化，然而到 400 度時，經由 EDX 成分分析之線掃描圖(圖五、藍線為鎂，紅線為鋁)，可發現鎂和鋁互相擴散至對方內，產生一厚度約 20µm 之鎂鋁擴散層，量測其硬度(圖六)後發現此層硬度明顯較噴焊層及基材高(Hv150)，故判斷此層內含有鎂鋁之介金屬化合物。退火熱處理可促進噴焊層內鋁之擴散，使孔隙率下降(圖七)，隨者退火溫度上升，鋁的擴散速率越快，噴焊層內的孔隙率越低，同時鎂鋁擴散層越厚。



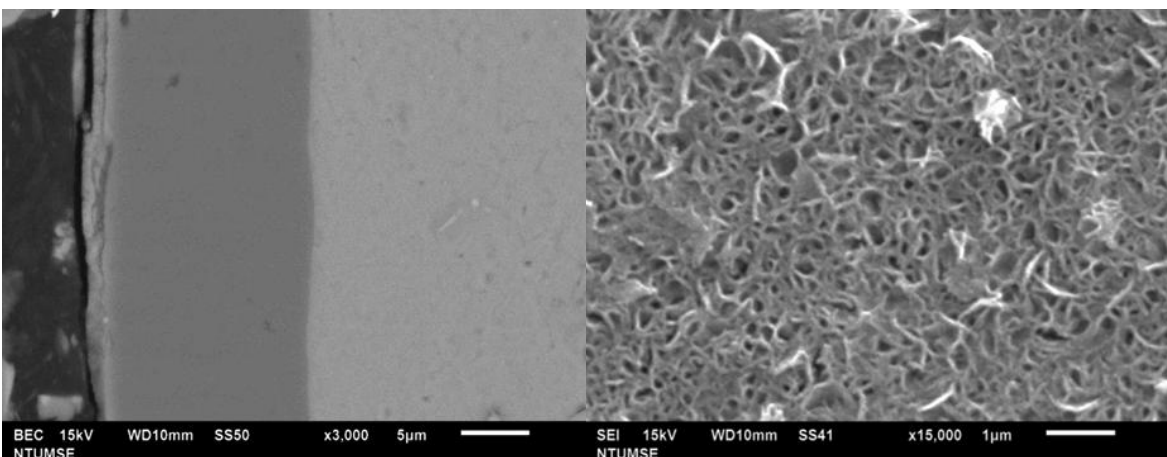
圖五 噴焊層介面 EDX 成分線掃描圖(藍線:鎂，紅線:鋁)



圖六 退火橫截面硬度(左:LZ91, 右:Al)

圖七 退火熱處理噴焊層孔隙率

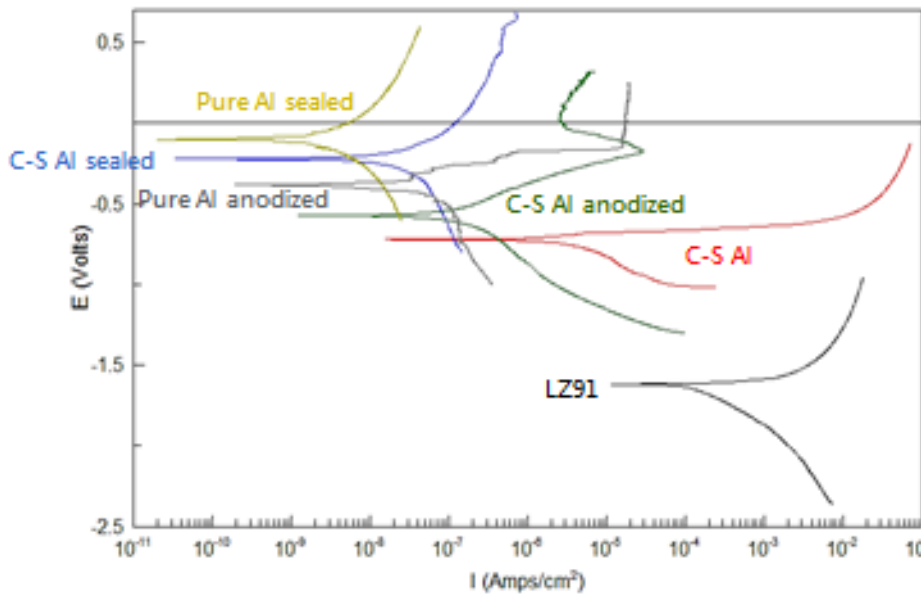
試片經過陽極處理後，可在純鋁噴焊層表面生成一厚度約為 12µm 緻密且均勻之陽極層(圖八)，經量測發現此陽極層硬度高達 Hv450，表面的微小花瓣狀結構為封孔處理時所析出之氧化鋁。



圖八 陽極處理後之表面形貌(左)及橫截面(右)

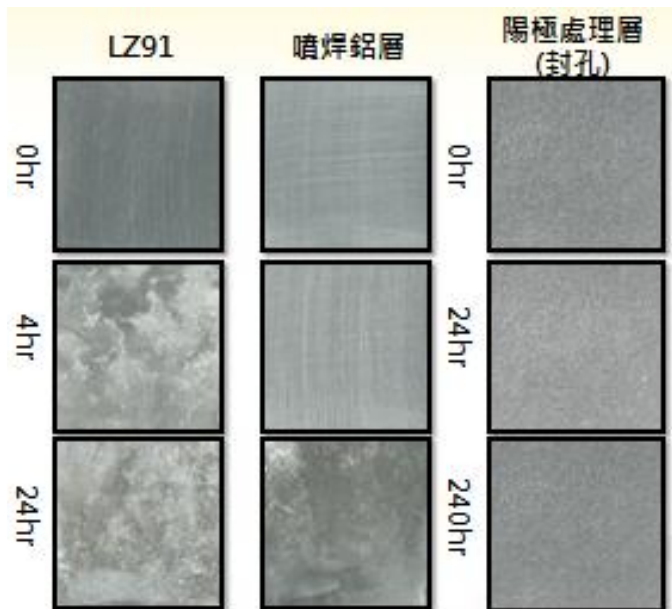
量測各試片之動電位極化曲線，如圖九所示，LZ91 因鎂鋰活性大，腐蝕電位小且腐蝕電流密度大(-1.62V, 3.0×10^{-4} A/cm²)，經過冷噴焊純鋁後，腐蝕電位提升至-0.72V，腐蝕電流密度下降至 1.3×10^{-6} A/cm²，進一步進行陽極處理並封口過的試片，其腐蝕電位大幅上升至-0.22V，而腐蝕電流密度下降至 1.3×10^{-8} A/cm²，表示試片之抗腐蝕能力大幅提升，另以純鋁板

經同樣製程後，同樣進行測試，發現其抗蝕性略優於冷噴焊純鋁層，判斷應為噴焊鋁層仍然有極少不可避免之孔洞，故保護能力較純鋁板陽極層稍弱。



圖九 基材、噴焊層及陽極層極化曲線

將 LZ91，冷噴焊純鋁及陽極層進行鹽霧試驗，結果如圖十所示，LZ91 在試驗時間不到四小時，試片表面便完全腐蝕，噴焊純鋁層在 24 小時內試片表面便會完全腐蝕，而陽極膜即使到了 240 小時，表面仍然維持原樣，未發生任何腐蝕或孔蝕，證明此陽極膜抗腐蝕能力極佳。



圖十 各試片之鹽霧試驗結果

4. 結論

1. LZ91 之抗蝕能力差，而冷噴焊純鋁層可以有效保護 LZ91 基材。
2. 鋁噴焊層可藉由適當的滾軋及熱處理來降低其孔隙率，熱處理溫度超過攝氏 400 度時，基材和噴焊層間會產生一擴散層。
3. 經由陽極處理後可產生一均勻之硬質陽極膜，經極化曲線及鹽霧試驗證明此陽極膜抗腐

蝕能力極佳，可進一步提升對 LZ91 基材之保護能力。

參考文獻

1. D.S. Tawil, "Corrosion and surface protection developments", magnesium technology in Proceedings of the Conference, 1986
2. Klinkov, V.F. Kosarev and M. Rein, "Cold spray deposition: Significance of particle impact phenomena". Aerospace Science and Technology. 9, 2005, pp. 582-591.
3. Steenkiste, T.H.V., J.R. Smith, and R.E. Teets, "Aluminum coatings via kinetic spray with relatively large powder particles". Surface and Coatings Technology 154, 2002, pp. 237-252.
4. Gilmore, D., et al. "Particle velocity and deposition efficiency in the cold spray process". Journal of Thermal Spray Technology 8, 1999, pp. 576-582.
5. V.F. Kosarev, S.V. Klinkov and A.A. Sova, "Recently patented facilities and applications in cold spray engineering". Recent Patents on Engineering 1, 2007, pp. 35-42.
6. Pattison, J., et al., "Cold gas dynamic manufacturing: A non-thermal approach to freeform fabrication". International Journal of Machine Tools and Manufacture 47, 2007, pp. 627-634.
7. Zhu Qingjun, Wang Kai and Wang Xinhong, "Corrosion Behavior of Cold-spray Aluminum Coating in Marine Environment", Advanced Materials Research 160-162, 2011, pp. 364-368.
8. Hengyong Bu, Mohammed Yandouzi, Chen Lu and Bertrand Jodoin, "Effect of heat treatment on the intermetallic layer of cold sprayed aluminum coatings on magnesium alloy", Surface & Coatings Technology 205, 2011, pp. 4665-4671
9. M.-X. Zhang, H. Huang, K. Spencer and Y.-N. Shi, "Nanomechanics of Mg - Al intermetallic compounds", Surface & Coatings Technology 204, 2010, pp. 2118-2122.
10. A.C. Hall, D.J. Cook, R.A. Neiser, T.J. Roemer and D.A. Hirschfeld, "The Effect of a Simple Annealing Heat Treatment on the Mechanical Properties of Cold-Sprayed Aluminum", Journal of Thermal Spray Technology 15(2), 2006, pp.233-238.
11. K. Spencer and M.-X. Zhang, "Heat treatment of cold spray coatings to form protective intermetallic layers", Scripta Materialia 61, 2009, pp. 44-47
12. S.V. Klinkov, et al., "Deposition of multicomponent coatings by cold spray". Surface & Coatings Technology. 202, 2008, pp. 5858-5862.
13. L.Hao and B.R.Cheng, "Sealing processes of anodic coatings—past present and future", Metal finishing, 98, 2000, pp. 8-18
14. G.E.Thompson, H.Habazaki, K.Shimizu, M.Sakairi, P.Skeldon, K.Zhou, and G.C.Wood, Anodizing of Aluminium Alloys, Aircraft Engineering and Aerospace Technology 71, 1999, pp. 228-238.
15. I.Vrublevsky, V.Parkoun, J.Schreckenbach, and W.A.Goedel, "Dissolution Behaviour of the Barrier Layer of Porous Oxide Films on Aluminum Formed in Phosphoric Acid Studied by a Re-Anodizing Technique", Applied Surface Science 252, 2006, pp. 5100-5108.
16. Y.Goueffon, L.Arurault, C.Mabru, C.Tonon, and P.Guigue, "Black Anodic Coatings for Space Applications Study of the Process Parameters", Characteristics and Mechanical Properties, Journal of Materials Processing Technology 209, 2009, pp. 5145-5151.
17. I.T.Kaplanoglou, S.Theohari, T.Dimogerontakis, Y.M.Wang, H.H.Kuo and S.Kia, "Effect of Alloy Types on the Anodizing Process of Aluminum", Surface and Coatings Technology 200, 2006, pp. 2634-2641