

退火處理對鋁金屬表面經陽極奈米化後之影響

薛文景 李明達 黃彥誌

國立台北科技大學材料科學與工程研究所 材料科學與工程研究所

摘要

本研究將利用陽極處理技術，使鋁金屬表面生成非晶質相之奈米鋁管(AAO)薄膜，再觀測陽極氧化膜與原始試片在人工海水環境中之表面情形及比較退火處理對其表面多孔質氧化鋁薄膜之影響，而以電化學交流阻抗法(Electrochemical Impedance)分析試片表面變化。本實驗對形成多孔質氧化鋁之試片在不同溫度下進行結構分析，先將裁好並清洗後之純鋁試片置於磷酸電解液中的陽極，再以白金片作為陰極施以 150V 外加電壓 30 分鐘後取出，同時用氫氧化鈉溶液移除表面不規則的氧化膜。隨即，進行二次陽極處理及磷酸擴孔使鋁試片表面會生成一層緻密的六角形類蜂巢結構排列之氧化膜。實驗定性則由 XRD、SEM 觀察其在不同退火溫度下鋁試片之性質及形貌，並發現試片在進行退火退火處理 200°C 時可形成大面積多孔質氧化鋁之微組織且豎立於表面結構上。綜合上述各項結果，本實驗再以交流阻抗法所之阻抗結果模擬成等效電路(Equivalent Electrical Circuits)模式來解釋各組試片之抗腐蝕行為。

關鍵詞：陽極處理，奈米氧化鋁管，電化學交流阻抗分析法，磷酸擴孔，多孔質

1. 前言

以陽極處理(anodization)的方法得到陣列(array)式的奈米材料為奈米氧化鋁管用的製程[1]。鋁會在空氣或電解液之中表面會覆蓋一層薄薄的氧化層，鋁的活性很大， α -氧化鋁會經由退火處理 1200°C 至 1400°C 所產生[2]，是所有氧化鋁之中相變化中最穩定的相，在 Xie 的報告中指出[3]，氧化鋁有多種同質異構物，其結晶型態有 α 、 β 、 γ 、 δ 、 χ 、 θ 、 κ 、 ρ 、 η 等， α 相氧化鋁是最穩定之形式，其他晶型皆為鋁氧化物熱分解成 α 型氧化鋁過程中之過渡晶型。在適當的電解液搭配適當的正電壓，鋁表面會生成不規則的孔洞[4]，在經過移除不規則氧化鋁、二次陽極處理法、擴孔等步驟則可得接近規則且緻密的六角形(hexagonal)蜂巢結構的氧化鋁。此外，多孔質氧化鋁具有許多優點，如奈米尺寸之孔洞、容易控制孔洞尺寸與間距、自我組織(self-assembly)之特性，可以依照需求製作不同孔徑的多孔質氧化鋁薄膜，數十至數百奈米都能達到[5]，是目前常被採用製作奈米結構之模板。90 年代初期陽極氧化鋁已被應用在保護以及著色方面，但到了中期其成長特性及電化學行為才開始被探討。陽極氧化鋁主要

分為阻擋型及多孔型兩種型態，阻擋型陽極氧化鋁為緻密層，氧化鋁膜厚度與外加正電壓呈線性關係，與陽極氧化處理時間無關[6]；多孔型氧化鋁為六角形蜂巢結構所組成，一個巢室中央皆有一個孔洞[7]，此外多孔型氧化鋁薄膜厚度會與陽極氧化時間的增加而增厚。本研究所引用的電化學交流阻抗 (Electrochemical Impedance) 分析法，是一種敏銳且不會破壞試片表面的分析法，用來分析試片表面情形、抗腐蝕性等，相當多的文獻在也討論其理論及各領域的應用[8-10]。但對溫度的影響相當過敏免之生成表面氧化鋁之奈米管卻未有相關資訊。因而，本研究以陽極處理技術使鋁金屬表面生成具非晶質相 (Amorphous) 奈米鋁管薄膜，並使用退火處理在來浸泡人工海水腐蝕試片表面，以電化學交流阻抗法 (Electrochemical Impedance) 觀測陽極氧化膜與原始試片在人工海水環境中之表面情形，藉以分析表面的多孔質氧化鋁薄膜之變化，並使用已被許多學者 [11-14] 用來解釋電化學阻抗結果的模擬等效電路 (Equivalent Electrical Circuits) 來模擬及分析試片表面。

2. 實驗方法

鋁基材採用 Alfa Aesar 公司製作之純度約 99.99%、厚度為 1 mm 的高純度鋁箔片，裁切成 2 cm 的正方形後以砂紙研磨至 #1200，並用 0.5 μm 之 Al_2O_3 粉拋光，再分別以丙酮、乙醇及去離子水於超音波震盪機中各清洗十分鐘放置於烘箱內至完全烘乾，再進行電化學拋光即施以體積 1 比 4 之過氯酸與酒精作為拋光液；鋁基材作陽極，白金為陰極，控制外加電壓在 20V 溫度 10°C 中拋光至試片表面呈現鏡面[15-18]。進行陽極處理時，為使用 1 wt% 磷酸(Phosphoric acid)作為電解液，在電壓 150V、溫度 3°C、時間為 30 分鐘的條件下對作第一次的陽極移除多孔質氧化鋁薄膜，再以 0.5M 的 NaOH 作為蝕刻液。本研究進行多次陽極處理試驗時間控制在 18 分鐘可使得孔洞具有高度陣列性，再進行第二次陽極處理 4 小時，最後再使用 6wt% 的磷酸使其擴孔一小時。將表面已佈滿奈米鋁管之陽極氧化膜(AAO, Anodic Aluminum Oxide)之試片，以每分鐘 10°C 加熱至 200°C、300°C、400°C、500°C、600°C，持溫 4 小時之後進行爐冷，對試片進行微結構的觀察與分析。隨後進行電化學交流阻抗量測 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)，分別將兩組試片置於 1000ml 之人工海水中。以受測的鋁試片為工作電極、白金片為輔助電極、汞電極為參考電極，實驗可得到頻率值與總阻抗值之關係圖形以 Nyquist 圖及 Bode 圖表示。交流阻抗法(AC Impedance)實驗設備主要為頻率響應分析儀(Frequency Response Analyzer SI 1255)及 EG&G 規格 273A 恆電流電位儀(Model 273A Potentiostat/Galvanostat)；係由恆電流電位儀送出一 10mV 微小電壓，產生交流訊號所需之振幅，再以頻率響應分析儀提供 10^{-3} ~ 10^5 Hz 之頻率範圍。檢視試片表面因頻率反射所產生之訊息。

3. 結果與討論

3.1 顯微結構分析

原始純鋁試片經過陽極處理技術生成之奈米氧化鋁管，以 SEM 與 EDS 觀察其表面形貌和成份。AAO 經不同退火處理溫度浸漬 3.5wt%人工海水一天之顯微結構圖分別為圖 1(a)-(d)。從圖 1 可以觀察發現純鋁試片經陽極處理後產生近似規則排列的六角形蜂巢結構，每一個六角形結構中之孔洞其孔徑大小大約為 150~250 nm，管長約 7~10 μm 。圖 1 為退火處理 200 $^{\circ}\text{C}$ 後之試片，發現在六角形結構上方大面積地生長出微小的針狀組織且豎立在六角形結構上。從圖 1 (d)橫截面圖中並沒有發現奈米管之管壁外側有針狀組織之生長，藉由 EDS 分析其針狀組織成分如圖 2 所示，證明為 Al、O 等元素所構成，而不是 NaCl 沉積物或是雜質所致。

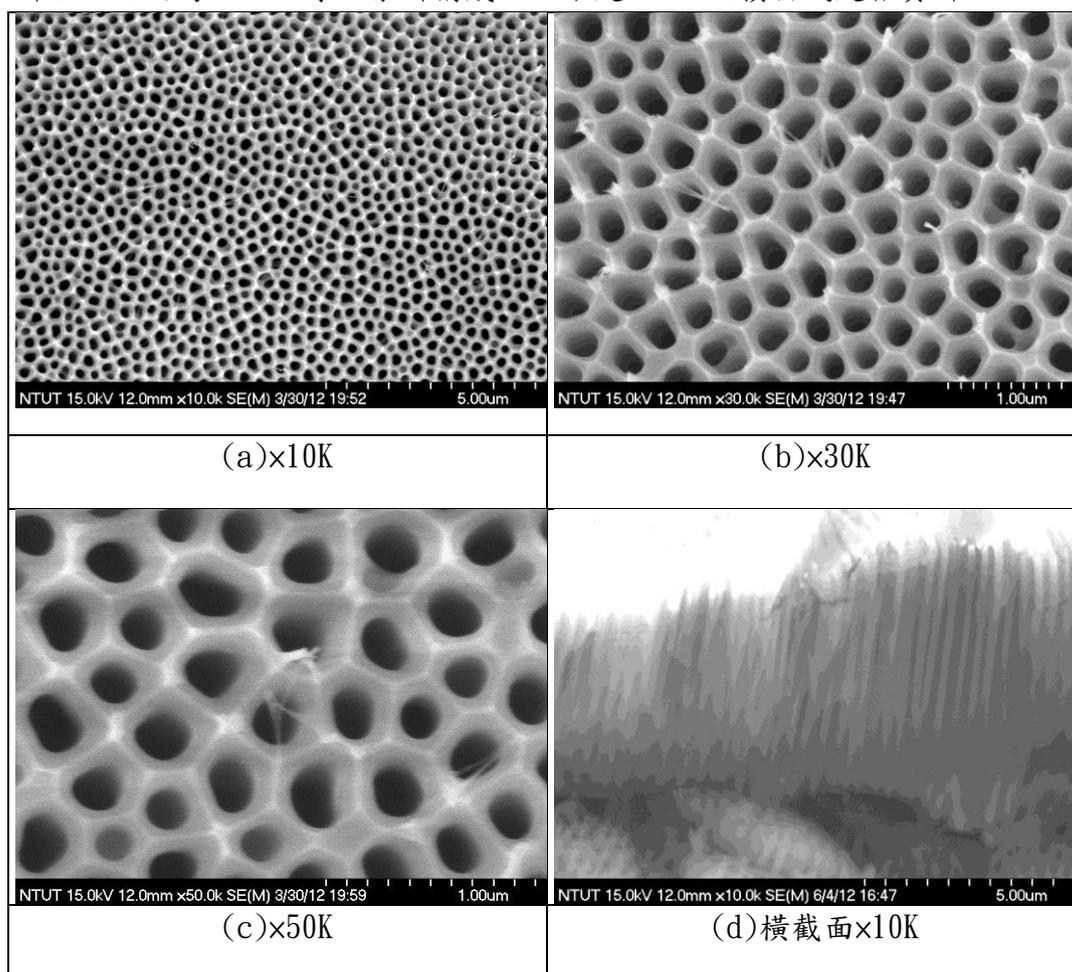


圖 1. 陽極氧化鋁經退火處理 200 $^{\circ}\text{C}$ 浸漬人工海水一天

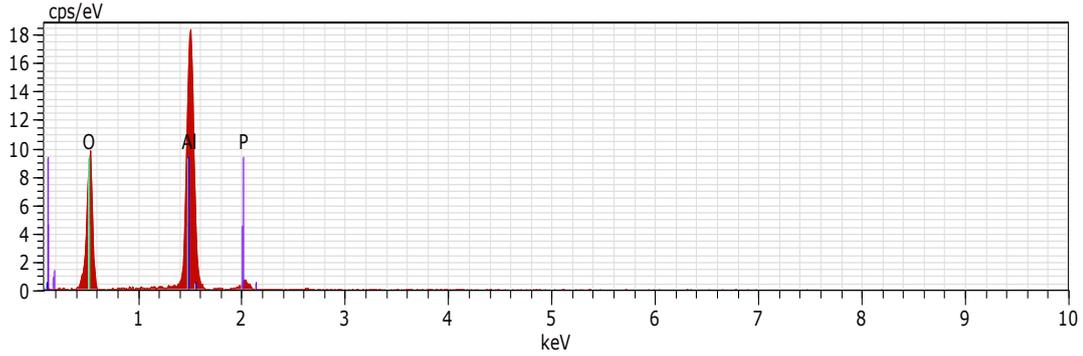


圖 2 陽極氧化鋁經退火處理 200°C 浸漬人工海水一天之 EDS 圖

3.2 電化學交流阻抗分析(EIS)

將原始試片與陽極處理形成 AAO 試片之試片，浸漬於 3.5wt%人工海水溶液中，進行 EIS 電化學交流阻抗法分析，EIS 測量頻率範圍為 $10^5 \sim 10^{-3}$ Hz，圖 3、圖 4 分別為 EIS 中所測得之浸漬一天與七天之原始試片與 AAO 之 Nyquist 比較圖。Nyquist 可以判別反應進行時是否由動力學控制或質傳控制，Nyquist 圖上圓之半徑越大表示阻抗越高，其抗腐蝕能力越佳，因此可以觀察有無生成多孔質氧化鋁對於阻抗值之影響。 Z' 為實阻抗， $Z' = \text{Re}(Z) = |Z| \cos \theta = R$ (電阻)， $Z'' = -R$ (實阻抗)。由圖 3 可以觀察出生長出陽極氧化鋁之試片，其半圓遠大於原始試片，顯示氧化鋁薄膜之形成提高了兩倍最大阻抗值，其抗腐蝕能力亦得到了大幅提升。由圖 4 可觀察到，形成陽極氧化鋁之試片經過腐蝕七天後，氧化層薄膜受到了破壞，降低至原始試片浸漬七天之阻抗水平，但總體來說，其 AAO 試片 Nyquist 圖之半圓還是略大於原始試片之半圓，所以生長陽極氧化鋁薄膜，即使經過七天腐蝕，其抗腐蝕能力皆比原始試片好。

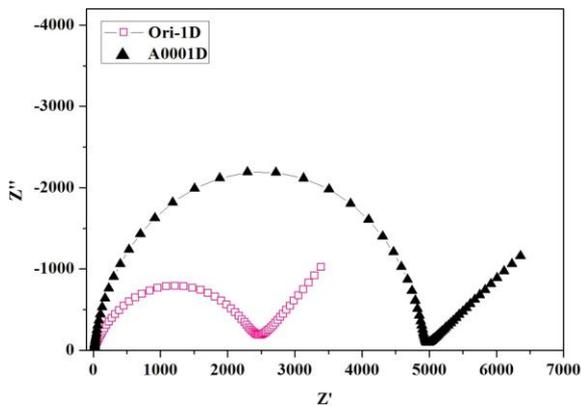


圖 3 原始試片與未經退火處理 AAO 浸漬人工海水一天之 Nyquist 比較圖

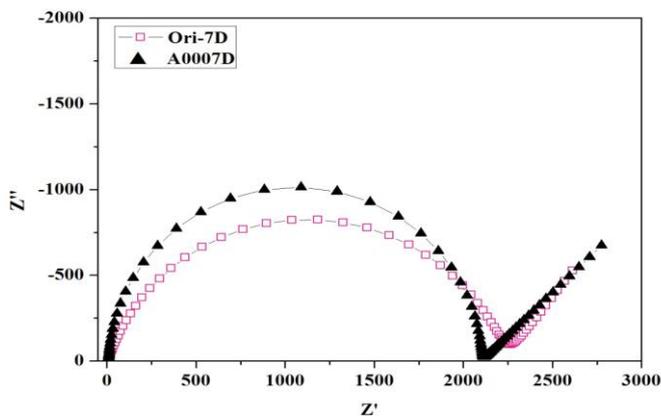


圖 4 原始試片與未經退火處理 AAO 浸漬人工海水七天之 Nyquist 比較圖

3.3 退火處理溫度對於阻抗之影響

經陽極處理法形成 AAO 之試片，浸漬於 3.5wt%人工海水溶液中，進行 EIS 分析，測量頻率範圍為 $10^5 \sim 10^{-3}$ Hz，圖 5 為 AAO 在不同退火處理溫度浸漬一天之 Nyquist 疊圖比較，可以很明顯的看到 AAO 之試片經退火處理 200°C 後最大阻抗值最高，Nyquist 上圓之半徑亦最大，分析結果可發現具有針狀組織結構之氧化鋁層相當緻密，可以使得阻抗值進一步提升，進而增加其抗腐蝕能力，氧化層的緻密性也關係著抗腐蝕能力，鬆散的氧化層即使膜厚相當厚，也終將使抗腐蝕能力降低。AAO 試片經退火處理 300°C 、 400°C 、 500°C 、 600°C 後，最大阻抗與 Nyquist 上圓之半徑均小於未經過退火處理之 AAO 試片，顯示了退火處理溫度超越 300°C 將會使得氧化層緻密性變得鬆散。AAO 試片經退火處理 600°C 之最大阻抗大於 AAO 試片經退火處理 300°C 、 400°C 、 500°C ，是由於大面積的氧化鋁覆蓋於孔洞上，使得缺陷濃度下降有助於提升氧化層之緻密性。從圖中觀察到退火處理 200°C 曲線比在其他處理溫度相對明顯，顯示退火處理溫度對於試片表面的氧化層產生劇烈變化。圖 6 為 AAO 在不同退火處理溫度浸漬七天之 Nyquist 疊圖比較，可以觀察出經退火處理 200°C 之阻抗值及 Nyquist 上圓半徑為最高，退火處理 400°C 其次，其餘降至最低。說明了 AAO 試片經由不同退火處理溫度後，再經過七天腐蝕，沒有一組試片低於未退火處理之 AAO 試片，說明了退火處理溫度對於氧化鋁薄膜可提升其緻密性，增加抗腐蝕能力。

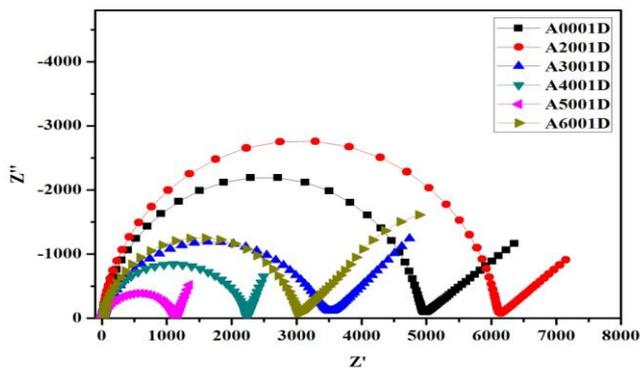


圖 5 AAO 在不同退火處理溫度浸漬人工海水一天之 Nyquist 比較圖

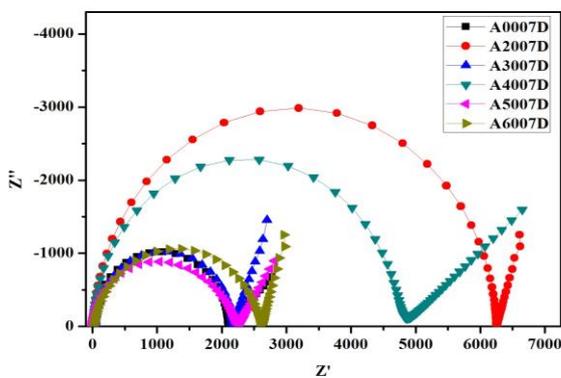


圖 6 AAO 在不同退火處理溫度浸漬人工海水七天之 Nyquist 比較圖

3.4 等效電路元件模擬與數值

圖 7 及 8 為原始試片浸漬人工海水一天與七天之 Bode 及 phase angle 圖。從相角圖中可觀察到曲線形成一波峰。其模擬分析之等效電路如圖 9 所示，溶液電阻 (R_s) 串連一組 $W1$ (Warburg 擴散阻抗)，及一組外層氧化膜電容 (CPE_o) 與外層氧化膜電阻 (R_o)。擴散阻抗由於浸漬於 3.5wt%NaCl 溶液中的 Na^+ 、 Cl^- 等離子，分別擴散沉積在原始試片浸漬人工海水一天與七天之試片外層，再使用 Z-View 軟體模擬等效電路，所得曲現非常接近實驗數值。表 1 顯示原始試片浸漬一天至七天後，外層氧化膜電阻 (R_o) 隨著時間由 2527 ($\Omega \text{ cm}^2$) 降至 2226 ($\Omega \text{ cm}^2$)，此乃因為水溶液漸漸滲透至外層氧化膜內部，造成外層氧化膜層的附著性降低，使得外層氧化膜電阻下降。

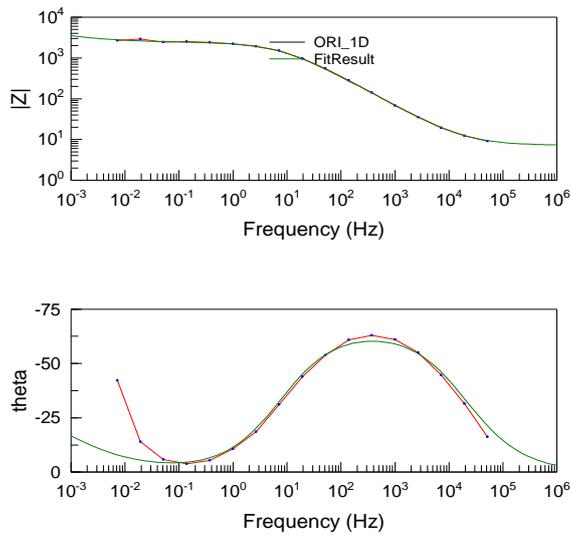


圖 7 Bode 及 Bode 相角頻率圖之原始試片浸漬人工海水一天 Fitting 結果

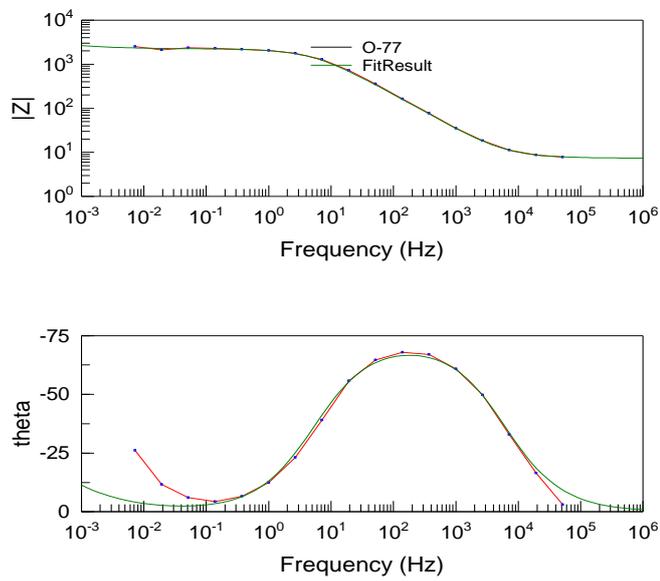


圖 8 Bode 及 Bode 相角頻率圖之原始試片浸漬人工海水七天 Fitting 結果

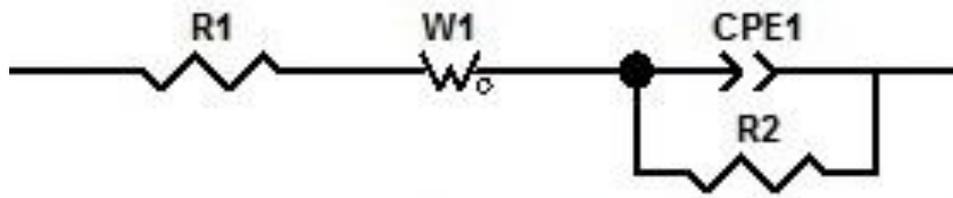


圖 9 原始試片浸漬一天與七天之 Z-view 軟體分析出模擬等效電路圖

浸漬 天數	Rs(Ω cm ²)	W-R	W-T	W-P	CPEo-T(Fcm ⁻² s ^{α})	CPEo-P(Fcm ⁻² s ^{α})	Ro(Ω cm ²)
一天	7.44	6328	7321	0.65	2.2E-7	0.74	2527
七天	7.33	6554	7553	0.5	2.61E-7	0.81	2226

表 1 原始試片浸漬一天與七天之模擬等效電路元件數值

4. 結論

本實驗得出具有高規則性而孔洞尺寸大約為 150~220 nm 的奈米化陽極氧化鋁管 (AAO)。再經由退火處理 200°C 後產生大面積針狀組織於六角形結構上方，當溫度達到 500°C 由孔洞管口附近開始剝落呈現絲狀物，在 600°C 時管口形貌大量破損，但管壁並未受到破壞。進漬於人工海水七天，並不會降低氧化層緻密性。陽極氧化鋁經退火處理後抗蝕能力的提升是由於存在一層與基材緊密連接之氧化鋁層。而氧化層越厚，所測得阻抗值越大，表示抗蝕能力越佳。AAO 在不同退火處理溫度浸漬七天之 Nyquist 疊圖比較，在退火處理 200 °C 所產生針狀組織豎立於六角形結構上，以電化學交流阻抗法分析得知具有最大的阻抗值，而有最佳抗蝕能力。Bode 圖中的 phase angle 其與模擬分析之 Z-View 軟體模擬等效電路，所得曲現非常接近實驗數值。說明擴散阻抗由於浸漬於 3.5wt%NaCl 溶液中的 Na⁺、Cl⁻ 等離子，分別擴散沉積在浸漬之試片外層。若陽極氧化鋁經退火處理 400 °C 隨著腐蝕時間的增加其抗腐蝕能力隨之增加，不同於其他退火處理溫度隨之時間增加抗蝕能力下降，顯示氧化鋁層從被腐蝕的狀態轉變為保護基材的狀態。

參考文獻

- [1] A. P. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gosele, Appl. Phys. A, "High aspect ratio microstructures based on anisotropic porous materials", *Microsystem Technologies*, vol.8, no.1, 2002, pp.7-9.
- [2] Rodrigo AM, Martinez ME, Saldaña L, Vallés G, Martinez P, González-Carrasco JL, Cordero J, Munuera L. "Effects of polyethylene and alpha-alumina particles on IL-6 expression and secretion in primary cultures of human osteoblastic cells", *Biomaterials*, 2002, pp.901-908.
- [3] Z. P. Xie, J. W. Lu, Y. Huang, Y. B. Cheng, "Influence of α -Alumina seed on the morphology of grain growth in alumina ceramics from Bayer aluminum hydroxide", *Materials Letters*, vol.57, no.16, 2003, pp.2501-2508.
- [4] M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor, V. Chi, F. P. Brooks, S. Washburn, R. Superfine, Nature, "Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain", *Nature*, 1997 Oct 9;389(6651), pp.582-584.
- [5] 鄭凱文, 「利用鐵、鎳金屬片及次微米鐵點陣列成長具方向性奈米碳管」, 碩士論文, 國立東華大學材料與工程研究所, 花蓮, 2002, 第 65-68 頁。
- [6] M. A. Barrett and A. B. Winterbottom, "1st international congress on metal corrosion, 1961" Butterworth & Co., London, 1962, pp.657.
- [7] F. Keller, M. S. Hunter, and D. L. Robinson, "Structural features of oxide coating on aluminium," *J. Electro. Soc.* Vol.100, 1953, pp.411.
- [8] C. Gabrielli, "Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis," Technical Report No.004/84, Solartron Instrumentation Group, 1980.
- [9] D. D. Macdonald and M. C. Mckubre, "Modern Aspects of Electrochemistry", New York: Plenum Press, 1982, pp.61.
- [10] M. Aziz-Kerrzo, K. G. Conroy, A. M. Fenelon, S. T. Farrell and C. B. Breslin, "Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials," *Biomaterials*, vol. 22, no. 12, 2001,

pp.1531-1539.

- [11] M. Aziz-Kerrzo, K. G. Conroy, A. M. Fenelon, S. T. Farrell and C. B. Breslin, "Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials," *Biomaterials*, vol. 22, no. 12, 2001, pp.1531-1539.
- [12] S. Piazza, G. Lo Biundo, M. C. Romano, C. Sunseri and F. Di Quarto, "In situ characterization of passive films on Al-Ti alloy by photocurrent and impedance spectroscopy," *Corrosion Science*, vol. 40, no. 7, 1998, pp. 1087-1108.
- [13] J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy", New York: John Wiley & Sons, 1987, pp.27-46.
- [14] M. J. Esplandiu, E. M. Patrito and V. A. Macagno, "Characterization of hafnium anodic oxide films: An AC impedance investigation," *Electrochim. Acta*, vol. 40, no. 7, 1995, pp. 809-815.
- [15] *Metals Handbook*, "Metallography and microstructures", University of Michigan American Society of Metal, 1985, pp.48.
- [16] P.A.Jacquet, "Electrolytic polishing of metallic surface", *Metal Finishing*, 1949, pp. 48-54
- [17] P.A.Jacquet, "Electrolytic polishing of metallic surface", *Metal Finishing*, 1950, pp.55-68.
- [18] P.V.Schigolev, "Electrolytic and chemical polishing of metal," Freund, Holon, Israel, 1970.

