

國立臺灣大學工學院材料科學與工程學研究所



博士論文

Department of Materials Science and Engineering

National Taiwan University

Doctoral Dissertation

AZ31 鎂合金檸檬酸鹽化成處理

Citrate Conversion Coating on AZ31 Magnesium Alloys

褚喻仁

Yu-Ren Chu

指導教授：林招松 博士

Advisor: Chao-Sung Lin, Ph.D.

中華民國 104 年 7 月

July, 2015

# 國立臺灣大學博士學位論文 口試委員會審定書

論文中文題目： AZ31 鎂合金檸檬酸鹽化成處理

論文英文題目： Citrate Conversion Coating System on AZ31  
Magnesium Alloys

本論文係褚喻仁君 (D01527001) 在國立臺灣大學材料科學與工程學系、所完成之博士學位論文，於民國 104 年 07 月 30 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員： 林招松 林招松  
(指導教授)

楊聰仁 楊聰仁

林景崎 林景崎

李文錦 李文錦

李岳聯 李岳聯

系主任、所長 林招松 林招松 (簽名)

## 誌謝



“ I have been to sorrow

I have been to bliss

Where I'll be tomorrow

I can only guess ”

-- *The Journey*, by Julie Gold

驀然回首，距離上次寫碩士論文的誌謝原來已經七年。在這七年當中，我經歷了許多 24 歲時曾經想像過，以及從未想像過的事情。

「對於大部分的人來說，這篇碩士論文是我這兩年所留下的唯一註腳。」七年前的我這麼寫著：「不過，在我寫下這篇誌謝的同時，我很明白，這個註腳是不完整的。因為，這不過是篇碩士論文，沒有辦法放下這兩年來改變我的點點滴滴。」

而七年之後，我還是相信，以這篇博士論文作為碩士畢業至今的七年，或即使只是過去三年博士班生涯的註腳，仍然是不完整的。但是，七年後的我已然明白，在這篇論文中，我無法，但原本也就無須記錄所有改變我的一切。

因為，凡走過的路，都不會白走；凡經歷過的一切，都必然留下痕跡。

所以我自己，就是所有造就我之為我的人、事、物最完整的註腳。

感謝指導教授林招松老師一直以來的照顧與信任，

感謝始終支持我的父母與家人，

感謝一路走來身邊的每一位朋友。

當然，也感謝那個讓我下定決心重回學校的人。

即使是七年後的現在，除了這篇短短的誌謝，我能表達感謝的方式實在非常有限。但是因為有你們的存在，所以我才能一路走到這裡。

人常常不是為了自己才變得堅強的，至少我不是。所以我能做的，也只有像 Julie Gold 所寫的歌詞那樣：

“ Forward, always forward

Onward, always up

Catching every drop of hope

In my empty cup ”

在這個漫長的旅程中，博士論文也僅僅是個中繼站，而非終點；而我會帶著你們教會我的一切，昂首闊步，繼續向前走下去。





## 中文摘要



鎂合金具有良好的比強度、比剛性與生物相容性，然而當暴露於腐蝕環境時，鎂合金的腐蝕速率極高，大大限制了鎂合金的工程應用。本研究以檸檬酸鹽為主要反應物種，嘗試建立一可應用於鎂合金之無鉻環保鈍化系統，以調控鎂合金之腐蝕速率及腐蝕行為。實驗包含三個部分：第一部分包含在水溶液與甘油溶液系統中以輥塗製程進行檸檬酸鹽化成處理，藉此探討鎂合金上檸檬酸鹽化成皮膜之成長機制；第二部分藉由添加銅離子與硫酸根離子，探討不同添加物在水溶液與甘油溶液系統中對檸檬酸鹽化成皮膜之影響；第三部份則是透過一後處理製程，在檸檬酸鹽化成皮膜上披覆一以檸檬酸基聚醯胺醯亞胺為主結構之高分子，以嘗試更進一步提升其抗蝕能力。

實驗發現，不論是水溶液或甘油溶液，檸檬酸鹽化成處理可以在 AZ31 鎂合金表面形成一層具有獨特微結構特徵的化成皮膜，且此化成皮膜可以降低 AZ31 鎂合金於動電位極化曲線中的腐蝕電流，並提高電化學交流阻抗分析中的阻抗值。在添加物的方面，硫酸根有抑制檸檬酸鹽化成皮膜成膜的傾向；在甘油溶液系統中添加銅離子時，可以觀察到富含銅的顆粒在鎂合金表面析出，且動電位極化曲線中的腐蝕電位也會隨之提高，而在水溶液中添加銅離子時，則會析出銅氧化物顆粒，造成動電位極化曲線中的腐蝕電流大幅提升。在電化學交流阻抗測試評估中，檸檬酸鹽化成處理可將 AZ31 鎂合金之阻抗值自  $5,000 \Omega\text{cm}^2$  左右提升至約  $10,000 \Omega\text{cm}^2$ ，當再披覆檸檬酸基聚醯胺醯亞胺之高分子作為後處理時，更可進一步提升至約  $20,000 \Omega\text{cm}^2$ 。

關鍵字：鎂合金、檸檬酸鹽、聚醯胺醯亞胺、化成處理、電化學交流阻抗分析

# ABSTRACT



Magnesium alloys are known for their high specific strength, high specific stiffness, and good biocompatibility. However, their engineering applications are still limited, due to their extremely high corrosion rate when exposed in corrosive environment. In order to develop an environmental friendly passivation process for magnesium alloys, a citrate conversion coating system has been developed in this study. To investigate the formation mechanism of the citrate conversion coating on AZ31 magnesium alloy, the conversion coating process is performed in both aqueous and glycerin solutions. As the result, citrate conversion coatings formed in aqueous and glycerin solutions are similar in both microstructure and corrosion properties, which includes the reduced corrosion current density in potentiodynamic polarization and the elevated total impedance in electrochemical impedance measurement. Despite the similarity of pure citrate conversion coating, the effect of cupric ion shows significant difference in aqueous and glycerine solutions. In glycerin solution, the copper-rich clusters are formed on the citrate conversion coating with cupric ion added, and an apparently higher corrosion potential in potentiodynamic polarization can be observed. On the other hand, oxide particles are formed with cupric added in aqueous solution, which leads to an intense increase in corrosion current density. A post treatment using a citrate-based polyamide-imide (PAI) is also proposed in this study. It was found that the impedance of the AZ31 in EIS increases from around 5,000 to 10,000  $\Omega\text{cm}^2$  after citrate-based conversion coating, and can be further elevated to near 20,000  $\Omega\text{cm}^2$  with the PAI post treatment.

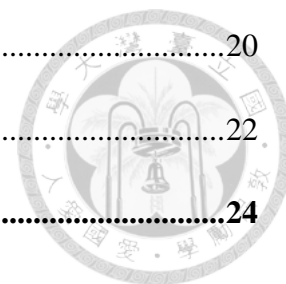
**Keywords: Magnesium, Citrate, Polyamide-imide, Conversion Coating, EIS**

# 總目錄

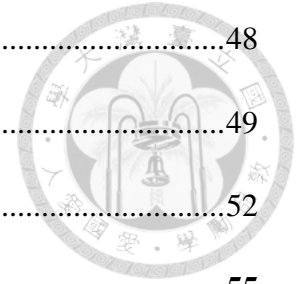


中文摘要 .....	i
ABSTRACT .....	ii
總目錄 .....	iii
圖目錄 .....	vi
表目錄 .....	ix
<b>第 1 章 緒論 .....</b>	<b>1</b>
<b>第 2 章 文獻回顧 .....</b>	<b>3</b>
2.1 常見鎂合金系統 .....	4
2.1.1 鋁 .....	4
2.1.2 鋅 .....	5
2.1.3 鋰 .....	7
2.2 鎂合金的腐蝕行為 .....	8
2.2.1 均勻腐蝕(General Corrosion) .....	8
2.2.2 局部腐蝕(Localized Corrosion) .....	10
2.3 鎂合金化成處理 .....	12
2.3.1 鉻酸鹽化成處理 .....	12
2.3.2 磷酸鹽／碳酸鹽化成處理 .....	15
2.3.3 錳酸鹽化成處理 .....	17
2.3.4 鈾鹽化成處理 .....	17
2.3.5 錫酸鹽化成處理 .....	19

2.3.6	有機酸化成處理 .....	20
2.4	檸檬酸基聚醯胺醯亞胺 .....	22
<b>第 3 章</b>	<b>實驗方法 .....</b>	<b>24</b>
3.1	化成處理 .....	25
3.1.1	試樣前處理 .....	25
3.1.2	化成液配製 .....	25
3.1.3	輥塗製程 .....	26
3.2	聚琥珀醯亞胺檸檬醯胺後處理 .....	27
3.3	電化學性質量測 .....	28
3.3.1	動電位極化曲線量測(Potentiodynamic Polarization) .....	28
3.3.2	電化學交流阻抗分析(Electrochemical Impedance Spectroscopy) ...	29
3.4	微結構與成分分析 .....	29
3.4.1	表面形貌觀察 .....	29
3.4.2	橫截面影像觀察 .....	29
<b>第 4 章</b>	<b>實驗結果 .....</b>	<b>31</b>
4.1	檸檬酸鹽化成處理 .....	31
4.1.1	化成液成分分析 .....	31
4.1.2	動電位極化曲線量測 .....	32
4.1.3	電化學交流阻抗分析 .....	37
4.1.4	鈍化膜表面形貌 .....	43
4.1.5	鈍化膜橫截面影像與成分分析 .....	45
4.2	聚琥珀醯亞胺檸檬醯胺 (PSICA) 後處理 .....	48



4.2.1 PSICA 塗層微結構分析.....	48
4.2.2 PSICA 塗層電化學交流阻抗分析.....	49
4.2.3 PSICA 塗層腐蝕微結構分析.....	52
<b>第 5 章 討論.....</b>	<b>55</b>
5.1 檸檬酸鹽鈍化膜成膜機制與水含量之效應.....	55
5.2 銅離子與硫酸根於檸檬酸鹽化成處理之影響.....	57
5.3 以電化學交流阻抗進行鎂合金腐蝕行為定性分析.....	62
5.4 聚琥珀醯亞胺檸檬醯胺 (PSICA) 塗層腐蝕行為.....	66
<b>第 6 章 結論.....</b>	<b>69</b>
<b>第 7 章 未來研究方向.....</b>	<b>70</b>
參考文獻.....	71



# 圖目錄



圖 2.1	鎂鋁二元平衡相圖 <sup>[59]</sup> .....	5
圖 2.2	鎂鋅二元平衡相圖 <sup>[66]</sup> .....	6
圖 2.3	鎂鋰二元平衡相圖 <sup>[59]</sup> .....	8
圖 2.4	鎂的 Pourbaix 圖 <sup>[79]</sup> .....	10
圖 2.5	鉻的 Pourbaix 圖 <sup>[79]</sup> .....	14
圖 2.6	磷的 Pourbaix 圖 <sup>[79]</sup> .....	16
圖 2.7	鈾的 Pourbaix 圖 <sup>[79]</sup> .....	18
圖 2.8	錫酸鹽鈍化膜之橫截面影像 <sup>[45]</sup> .....	19
圖 2.9	(a)單寧酸與(b)植酸之分子結構 .....	21
圖 2.10	檸檬酸三丁酯與己二胺聚合之聚琥珀醯亞胺檸檬醯胺 (PSICA) <sup>[95]</sup> ..	23
圖 3.1	實驗流程 .....	24
圖 3.2	以檸檬酸三乙酯與己二胺以莫耳數比 1:1 於 50°C 均勻混合後塗布於 AZ31 鎂合金，於 120°C 下烘烤 24 小時所得之聚琥珀醯亞胺檸檬醯胺 XRD 繞射圖譜 .....	27
圖 3.3	SEM 橫截面試樣製備流程 .....	30
圖 4.1	含不同濃度銅離子之甘油基檸檬酸鹽化成液中殘留水含量 .....	32
圖 4.2	未處理之 AZ31 鎂合金與經 Cit-A 及 Cit-G 化成處理試樣之動電位極化曲線量測結果 .....	34
圖 4.3	AZ31 鎂合金經不同水基檸檬酸鹽化成處理後之動電位極化曲線量測結果 .....	35

圖 4.4	AZ31 鎂合金經不同甘油基檸檬酸鹽化成處理後之動電位極化曲線量測結果 .....	36
圖 4.5	未處理之 AZ31 鎂合金與經 Cit-A 及 Cit-G 化成處理試樣電化學阻抗頻譜之(a)Nyquist 圖與(b)Bode 圖 .....	38
圖 4.6	AZ31 鎂合金經不同水基檸檬酸鹽化成處理後電化學阻抗頻譜之(a)Nyquist 圖與(b)Bode 圖 .....	40
圖 4.7	AZ31 鎂合金經不同甘油基檸檬酸鹽化成處理後電化學阻抗頻譜之(a)Nyquist 圖與(b)Bode 圖 .....	42
圖 4.8	AZ31 鎂合金經(a) Cit-A、(b) Cit-G、(c)NaCit-A、(d)NaCit-G、(e)CuCit-A 與(f)CuCit-G 化成處理後之表面形貌.....	44
圖 4.9	AZ31 鎂合金經(a) CuCit-G 與(b)Cu <sub>2</sub> Cit-G 化成處理後，於低倍率下觀察之表面形貌 .....	45
圖 4.10	AZ31 鎂合金經(a)Cit-G 與(b)CuCit-G 化成處理後表面結構之橫截面影像觀察 .....	46
圖 4.11	Cu <sub>2</sub> Cit-G 鈍化膜之(a)橫截面 TEM 影像觀察與(b)SAED 圖譜 .....	47
圖 4.12	AZ31 鎂合金經 Cit-A 鈍化處理及 PSICA 後處理之(a)表面形貌及(b)橫截面影像 .....	48
圖 4.13	AZ31 鎂合金經 Cit-A 化成處理及／或 PSICA 後處理後電化學阻抗頻譜之(a)Nyquist 圖與(b)Bode 圖 .....	50
圖 4.14	AZ31 鎂合金經 Cit-A 化成處理及／或 PSICA 後處理後電化學阻抗對浸泡於腐蝕溶液中時間之變化：(a)對數時間軸，(b)線性時間軸 .....	51
圖 4.15	AZ31 鎂合金經 Cit-A 化成處理及 PSICA 後處理，於腐蝕溶液中浸泡 24	

	小時後之表面形貌，(b)與(c)為(a)與(b)圈選區域之高倍率影像.....	53
圖 4.16	AZ31 鎂合金經 Cit-A 化成處理及 PSICA 後處理，於腐蝕溶液中浸泡 24 小時後多孔組織之橫截面影像 .....	54
圖 5.1	硫酸根於水基檸檬酸鹽鈍化膜成膜機制影響之示意圖，(a)至(c)：Cit-A 鈍化膜；(d)至(f)：NaCit-A 鈍化膜.....	58
圖 5.2	檸檬酸銅錯合物 $[\text{Cu}_2\text{Cit}_2]^{2-}$ 之結構示意圖 <sup>[110]</sup> ，未錯合之兩個羧基可進一步解離，形成 $[\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_1]^{3-}$ 與 $[\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_2]^{4-}$ .....	59
圖 5.3	(a)CuCit-A 與(b)CuCit-G 鈍化膜於腐蝕溶液生成腐蝕產物之示意圖....	62
圖 5.4	Baril et al.對鎂在硫酸鹽溶液中腐蝕行為提出之等效電路示意圖 <sup>[99]</sup> .....	63
圖 5.6	AZ31 鎂合金腐蝕行為之等效電路示意圖 .....	65
圖 5.6	將未處理的 AZ31 鎂合金與 Cit-G 鈍化膜的 EIS 量測數據除以各自的最大阻抗值進行標準化之結果 .....	65
圖 5.7	披覆 PSICA 塗層之 AZ31 鎂合金長時間浸泡於腐蝕溶液之腐蝕行為示意圖 .....	68



## 表目錄



表 3-1	各檸檬酸鹽化成液之組成及代號 .....	26
表 4-1	以 ICP-MS 分析之甘油基檸檬酸鹽化成液組成 .....	31
表 4-2	AZ31 鎂合金於檸檬酸鹽化成前後動電位極化曲線量測之腐蝕電位與腐蝕電流值 .....	34
表 5-1	將未處理之 AZ31 鎂合金及 Cit-G 鈍化膜 EIS 量測結果以圖 5.5 之等效電路擬合後，各等效元件之擬合數值 .....	66


# 第 1 章 緒論



隨著冶煉與製造技術的發展，自 1880 年代起，包括鋁、鎂和鈦等輕金屬的生產與使用逐漸受到重視<sup>[1]</sup>。由於其低密度的特色（鐵的密度為  $7.87 \text{ g/cm}^3$ ，鈦和鋁的密度分別為  $4.51$  及  $2.70 \text{ g/cm}^3$ ，而鎂的密度更僅有  $1.74 \text{ g/cm}^3$ ），輕金屬具有高比強度與高比剛性，在航空運輸載具、可攜式電子產品殼件等結構材料的輕量化具有很大的應用潛力<sup>[2-7]</sup>。而在輕金屬中，鎂除了擁有最低的密度之外，還具有良好的回收性，因此被視為新一代的綠色材料之一<sup>[5,7-9]</sup>。

但是，在這些優勢之外，鎂與鎂合金仍然具有一些需要克服的問題，其中最重要的即是鎂過於活潑的化學性質所造成的腐蝕特性。若是從還原電位的角度來看，鎂、鋁和鈦都是化學活性極高的金屬，在大氣下均會快速氧化形成氧化物。然而，鋁和鈦在大氣下氧化時會在金屬表面形成穩定且不溶於水的緻密氧化鋁或氧化鈦層，藉此減緩金屬本身更進一步的腐蝕。相較之下，鎂在大氣下氧化時所形成的氧化鎂並不是非常穩定的氧化物，容易與水結合形成氫氧化鎂。氫氧化鎂不但可溶於水，而且通常具有多孔或柱狀的微結構，無法有效提供障蔽保護並阻絕其下的鎂金屬暴露於環境中，使得腐蝕反應持續發生<sup>[10-12]</sup>。

因此，在鎂合金的工程應用上，如何透過適當的表面處理製程來提升鎂合金的抗蝕能力，一直是許多學術研究的重點<sup>[13]</sup>。若以製程方式區分，鎂合金的表面處理大致可分為在真空環境下進行的物理氣相沈積(PVD)、化學氣相沈積(CVD)等乾式製程<sup>[13,14]</sup>，與在溶液系統中進行的電鍍、無電鍍、陽極處理和化成處理等濕式製程<sup>[13,15-53]</sup>。相較於乾式製程，濕式製程由於不需真空設備，通常具有價格較低，且工件尺寸較不受限等優勢。然而，濕式製程具有兩大問題需要克服：其一是鎂



合金在水溶液中通常會自發性地形成大量氫氧化鎂，在乾燥時會因為脫水造成的體積收縮，於所形成的鍍層或保護層中產生大量裂紋，造成抗腐蝕性質的劣化<sup>[34-36,40]</sup>；其二則是濕式製程使用大量溶液，在製程結束後將面臨廢液回收與處理等議題。因此，在化成處理系統的開發上，如何透過溶液設計，減少毒性或高危害性物質的使用，並同時兼顧抗腐蝕性質，遂成為主要的挑戰。

為了達成此一目標，本研究中使用無毒性且生物可相容的檸檬酸鹽為溶液中之主要反應物種，試圖建立一環保無毒之鈍化處理系統，並透過此處理，於鎂合金表面形成一無脫水裂紋之鈍化膜，以調整鎂合金之腐蝕特性。

## 第 2 章 文獻回顧



鎂的原子序 12，屬於元素週期表中的鹼土金屬，是地球上蘊藏量第六多的金屬元素，在地殼中的含量約為 1.93%。由於其化學性質活潑，鎂很難以金屬態自然存在，除了菱鎂礦(magnesite,  $MgCO_3$ )、白雲石(dolomite,  $CaMg(CO_3)_2$ )等礦物外，還有相當豐富的鎂以氯化物的形式存在於海水之中，約佔海水全部鹽含量的 11%<sup>[2]</sup>。

雖然早在 1808 年，H. Davy 即以熔融電解法製得金屬鎂，但熔融電解法是成本極高的金屬冶煉方式，加上結構輕量化尚未成為當時工程發展的重點之一，因此鎂的量產及應用在當時並沒有受到重視。直到二十世紀初期，隨著冶煉技術的演進，以及兩次大戰造成飛航科技的蓬勃發展，鎂合金的使用量才逐漸提升，相關性質與應用的研究也日益增加<sup>[2-6]</sup>。

除此之外，鎂合金今日在全球產業的發展，主要受到兩大全球社會變遷的影響：其一是由於 1970 年代兩次能源危機及 1980 年代以降環保意識抬頭的影響，節能議題成為了近代工程技術發展中相當重要的一環，也連帶促使鎂合金的應用從航太領域更進一步推廣至運輸產業；其二則是 1990 年代以來資訊、通訊與電子工程技術的突飛猛進，使得消費性電子產品的製造與銷售量大增，而鎂合金不但具有質輕、高比強度、良好散熱性及電磁遮蔽性，同時也具有可回收再利用的特性，可與消費性電子產品較短的生命週期相匹配，遂因此被用於製造可攜式電子產品的外殼，使得鎂合金的用量與產量大幅上升。根據 Roskill Information Service 公司的統計，鎂的全球年產量從 2002 年的五十萬公噸，至 2012 年已增至九十萬公噸以上，而鎂的全球年使用量至 2012 年已超過一百萬公噸，預估至 2017 年可突破一百四十萬公噸。雖然這些鎂主要使用於鈦的冶煉及鋁合金的生產，但根據

美國地質調查局(United States Geological Survey, USGS)的統計，2014 年美國國內生產的鎂仍有 15%係用於結構材料。若以此比例推估，目前鎂合金於結構材料用途之全球年使用量可達十五萬公噸以上。



而在結構材料之外，由於鎂對人體的生物相容性及生物可降解性，以鎂或鎂合金為基礎設計包括骨釘、骨板或藥物輸送載體等生醫用途，也有相當多的研究與討論<sup>[54-58]</sup>。

## 2.1 常見鎂合金系統

以工程應用的角度而言，鎂雖然是最輕的金屬結構材料，但在性質上卻有一些關鍵的缺陷，主要包括：(1)化學性質活潑造成較差的抗蝕性；(2)由於鎂的結晶結構為六方最密堆積(hexagonal close packing, HCP)，所具有的滑移系統較少，導致常溫塑性加工成形性較差；(3)高溫抗潛變性不佳。因此，鎂合金的合金元素及合金系統設計大多均著眼於改善這些特性。以下針對常見的幾種鎂合金合金元素與合金系統進行介紹。

### 2.1.1 鋁

鎂和鋁是應用非常廣泛的二元合金系統，鎂鋁平衡相圖如圖 2.1 所示<sup>[59]</sup>。鋁除了可以固溶於鎂之外，也可以和鎂形成化學式為  $Mg_{17}Al_{12}$ ，具有體心立方結構之  $\beta$  相<sup>[60]</sup>。雖然鋁在鎂中的固溶度隨溫度有很大的差異(在  $437^{\circ}C$  為 12.7 wt%，在室溫僅約 2 wt%)，但時效處理時生成之  $\beta$  相的顆粒粗大，析出硬化的效果有限，因此添加鋁對鎂合金強度的提升主要仍來自於固溶強化的機制<sup>[2]</sup>。在機械強度的提升之外，在鎂合金中添加鋁，同時也可以增加鎂合金的鑄造性質與抗蝕性質。

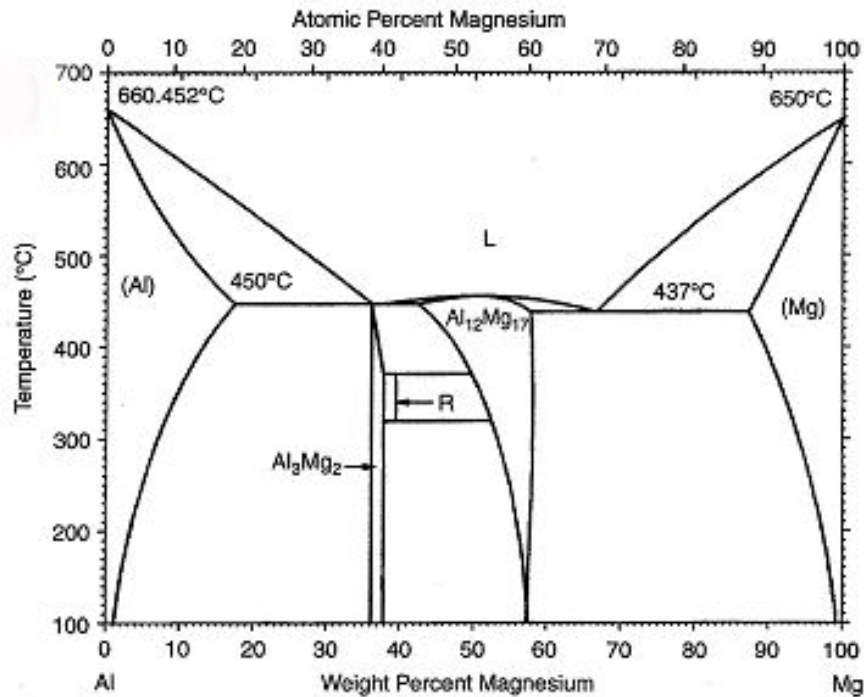


圖 2.1 鎂鋁二元平衡相圖<sup>[59]</sup>

鋁提升鎂合金抗蝕性的機制包含有二：其一是鋁會與鎂合金中的雜質（主要是鐵、銅）結合形成如鋁鐵（ $\text{Al}_3\text{Fe}_5$ ）或鋁銅（ $\text{CuAl}_2$ ）介金屬相析出，降低鐵和銅固溶於鎂中因還原電位差異過大而造成伽凡尼腐蝕（galvanic corrosion）<sup>[2,61,62]</sup>；其二則是鋁的化學性質較鎂穩定，使得富鋁的鎂鋁  $\beta$  相具有較佳的腐蝕性質，因此在雙相鎂鋁合金中，若可透過晶粒細化 (grain refining) 等製程使富鋁  $\beta$  相在  $\alpha$  相的晶界上形成連續網狀結構，則可成為有效的腐蝕障蔽保護層，降低鎂鋁合金的腐蝕速率<sup>[63]</sup>。然而，如果  $\beta$  相無法形成連續網狀結構，與  $\alpha$  相同時暴露於腐蝕環境中時，則會因兩者還原電位不同而產生伽凡尼腐蝕。

### 2.1.2 鋅

除了鋁之外，鋅也常作為主要或第二合金元素添加於鎂合金之中。相較於鎂

鋁合金系統，鎂鋅合金系統同樣可以降低鎂熔點並提高鑄造性質（鎂鋅平衡相圖如圖 2.2 所示），同時具有提升機械強度的效果<sup>[64]</sup>。但與鎂鋁合金不同的是，鋅與鎂所形成的介金屬相  $Mg_xZn_y$ ，可藉由時效處理產生微細的析出相，因此可達到析出硬化的效果，而在鎂鋅合金中添加其他次要合金元素，如銅、鋇或稀土元素，則可更進一步提升鎂合金的機械性質<sup>[2-65]</sup>。

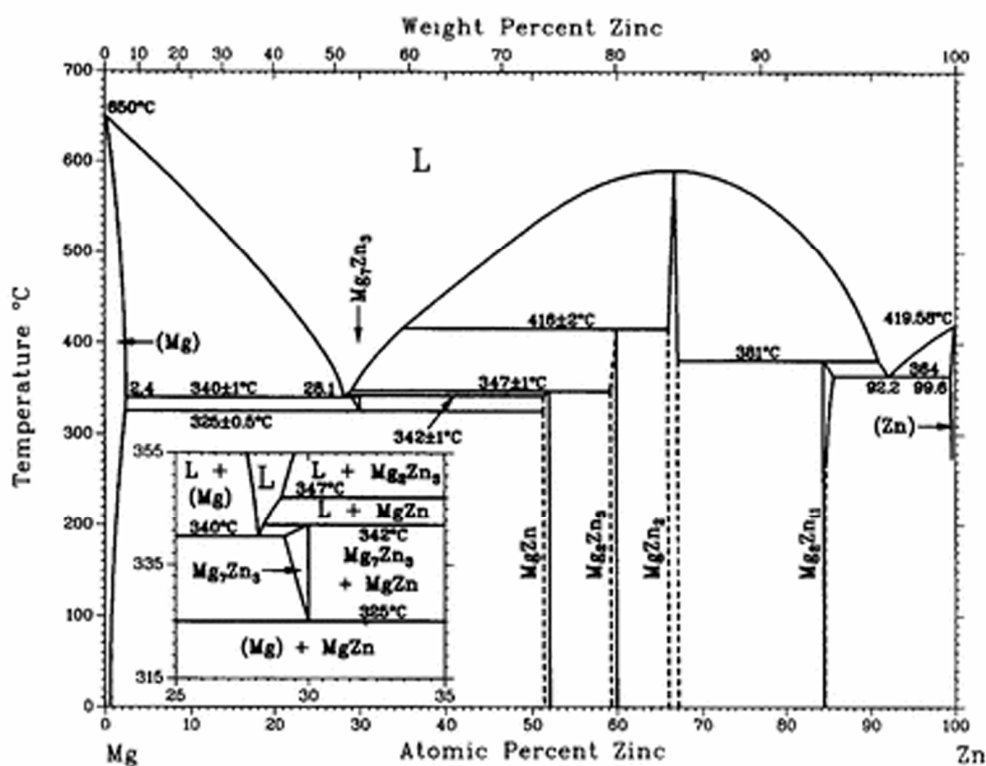


圖 2.2 鎂鋅二元平衡相圖<sup>[66]</sup>

若從抗蝕性的影響來看，鋅的添加同樣可以與鎂合金中的鐵、錳、銅、鎳甚至鋁結合，以降低這些較貴重的元素所產生的伽凡尼腐蝕效應。舉例來說，在鎂鋁鋅三元合金中，鋅的存在可以抑制鎂鋁  $\beta$  相 ( $Mg_{17}Al_{12}$ ) 的析出，而生成化學組成為  $Mg_{32}(Zn,Al)_{49}$  的  $\tau$  相；相較於  $\beta$  相， $\tau$  相由於含有大量的鋅，因此產生伽凡

尼腐蝕的效應較低，且由於  $\tau$  相對於銅、鎳等元素的固溶度極高，因此可提高鎂合金對於這些雜質的容許含量 (tolerant limite) [67-68]。與鋁不同的是，相較於鎂鋁  $\beta$  相 ( $Mg_{17}Al_{12}$ )，鎂鋅介金屬相  $Mg_xZn_y$  雖然在還原電位上的差異較小，但由於析出結晶尺寸非常微小，通常無法形成連續網狀結構提供腐蝕的障蔽保護層，反而會因為伽凡尼腐蝕效應的存在而使得鎂合金的抗蝕能力下降 [65,69,70]。

### 2.1.3 鋰

鎂鋰合金是由美國太空總署於 1960 年代首先開發的合金系統，其著眼點主要在於改善鎂合金的機械性質 [71-73]。由於鋰的密度比鎂更低，因此在鎂合金中添加鋰，可以更進一步降低鎂合金的密度，以提高其比強度及比剛性。除此之外，鎂鋰合金另一個重要的特色，在於添加鋰可以顯著改善鎂合金的加工成形性 [73,74]。鎂鋰合金系統提升加工成形性的機制有兩種，其一是當鋰固溶於鎂時，會改變鎂六方最密堆積晶格的晶格常數，使其結晶構造中的  $c/a$  比值下降，降低差排滑移之活化能，增加常溫加工時差排滑移系統的數量，因而改善鎂合金的塑性形變能力。另一個改善加工成形性的機制則是來自於第二相的形成。鎂鋰合金的二元平衡相圖如圖 2.3 所示，當鋰含量小於 5.5 wt% 時，鎂鋰合金為六方最密堆積的單一  $\alpha$  相；而當鋰含量提升至 5.5 wt% 以上時，鎂鋰合金中即會出現體心立方結構的  $\beta$  相。由於體心立方結構具有較好的延展性，因此可提升雙相鎂鋰合金的加工成形性。雖然如此，由於鎂鋰合金中  $\beta$  相的抗拉強度較  $\alpha$  相低，為了避免因提升成形性而犧牲太多機械強度，常用雙相鎂鋰合金之鋰含量多在 9 wt% 左右。

然而，當鎂鋰合金的優異成形性大幅增加其工程應用性的同時，卻也帶來另一個問題。由於鋰的化學性質甚至比鎂來得更加活潑，因此鎂鋰合金的抗蝕能力



較鎂與其他的鎂合金更差<sup>[75,76]</sup>。特別是在雙相鎂鋰合金中，由於伽凡尼腐蝕效應的存在，富含鋰的  $\beta$  相的腐蝕速率極快，對於鎂鋰合金的表面處理來說是極大的挑戰。

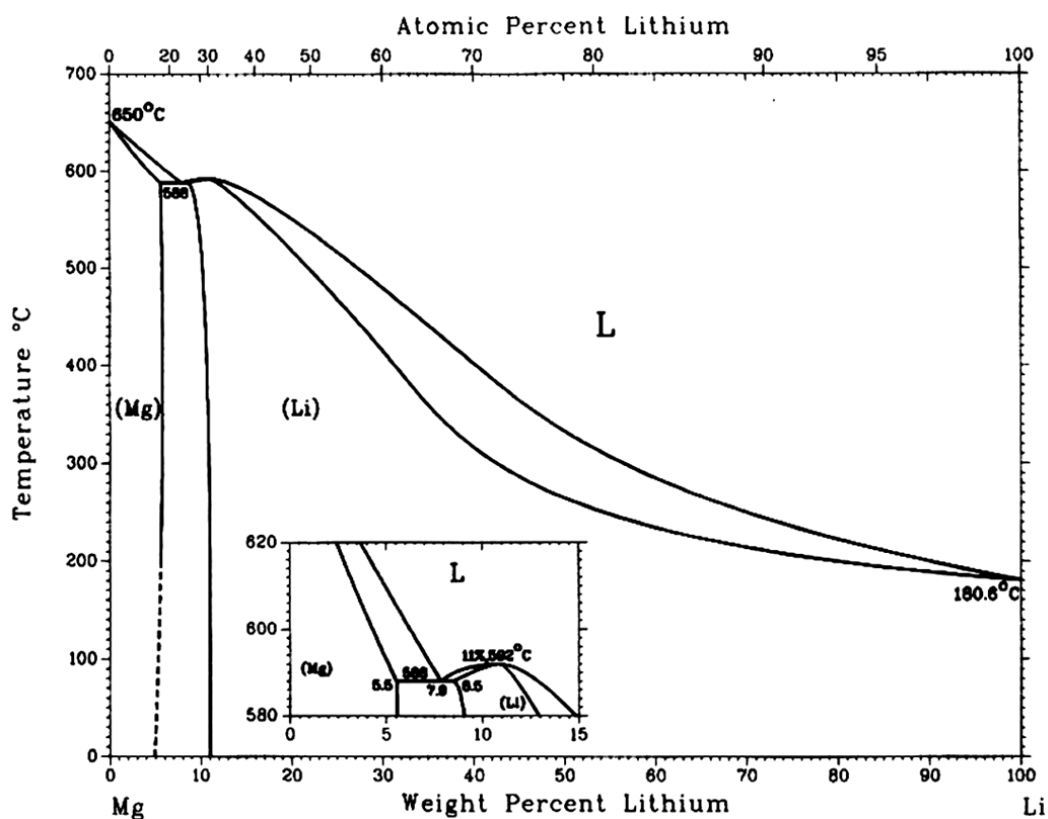


圖 2.3 鎂鋰二元平衡相圖<sup>[59]</sup>

## 2.2 鎂合金的腐蝕行為

### 2.2.1 均勻腐蝕(General Corrosion)

除了少數的貴重金屬以外，當金屬暴露於大氣環境時，都會於表面形成一層氧化層，而此氧化層是否具有保護能力以避免金屬本身進一步腐蝕，則受該金屬的 Pilling-Bedworth ratio 影響。Pilling-Bedworth ratio 的定義為金屬氧化物與金屬的

莫耳體積比值，此比值小於一時，由於生成的氧化物無法完整披覆表面，因此金屬會持續氧化；當此比值大於一時，金屬氧化形成的氧化物可以完整披覆金屬表面，因此有機會成為腐蝕的障蔽保護層，但若此比值超過一太多，由於氧化物與金屬之體積同樣無法匹配，故會產生屈曲 (buckling) 而導致氧化物層的破裂。

以鎂來說，由於氧化鎂(MgO)的密度為 3.58，大約是鎂的兩倍，使得氧化鎂的 Pilling-Bedworth ratio 僅有 0.8 左右。當鎂暴露於乾燥的大氣中時，雖然在短時間內會於表面形成一層氧化鎂層，但由於與鎂的莫耳體積無法匹配，該氧化鎂層會承受一張應力；當氧化鎂層的厚度超過一臨界值後，該氧化鎂層會由於無法承受張應力而破裂，導致鎂金屬繼續氧化<sup>[77]</sup>。

除了結構之外，氧化鎂的化學性質也是影響鎂腐蝕行為的重要因素之一。由於氧化鎂非常容易與水結合形成氫氧化鎂 (Mg(OH)<sub>2</sub>)，導致在潮濕的大氣或是水溶液中，鎂的表面會快速披覆一層氫氧化鎂：



雖然氫氧化鎂的 Pilling-Bedworth ratio 約為 1.77<sup>[78]</sup>，理論上有機會形成障蔽保護層，但在 1995 至 1997 年間，Nordlien et al.<sup>[10-12]</sup>以 TEM 對純鎂與鎂鋁合金表面的氧化層進行一系列的微結構分析發現，在富含水的環境下，氫氧化鎂會成長為由內部多孔層與外部柱狀層構成的層狀結構；而根據研究結果，鬆散外部柱狀層在潮濕的環境下無法有效阻礙腐蝕因子擴散接觸鎂的表面，幾乎不具有任何的抗蝕能力。此外，從鎂的 Pourbaix 圖<sup>[79]</sup> (如圖 2.4) 可以發現，在中性與酸性的條件下，鎂在水溶液中的穩定形式是二價的鎂離子，表示即使在鎂表面形成一層氫氧化鎂，在此條件下也會溶解，無法保護鎂金屬避免腐蝕。

為了改善鎂的腐蝕行為，許多不同鎂合金的設計均著眼於改變此氫氧化物層

的組成或微結構，以提升障蔽保護的效果。例如在鎂中固溶鋁，當受到腐蝕攻擊時，鋁會氧化形成氧化鋁存在該氫氧化物層中，進而改變其微結構，降低鎂合金的腐蝕速率。除了鋁之外，一些稀土元素也有類似的效果<sup>[12,80,81]</sup>；例如在鎂合金中添加鈮（Y）或釹（Nd），在腐蝕時會形成氧化鈮（ $Y_2O_3$ ）或氧化釹（ $Nd_2O_3$ ）存在於腐蝕產物中，抑制腐蝕產物的水合反應，並增加鎂合金的抗蝕能力。

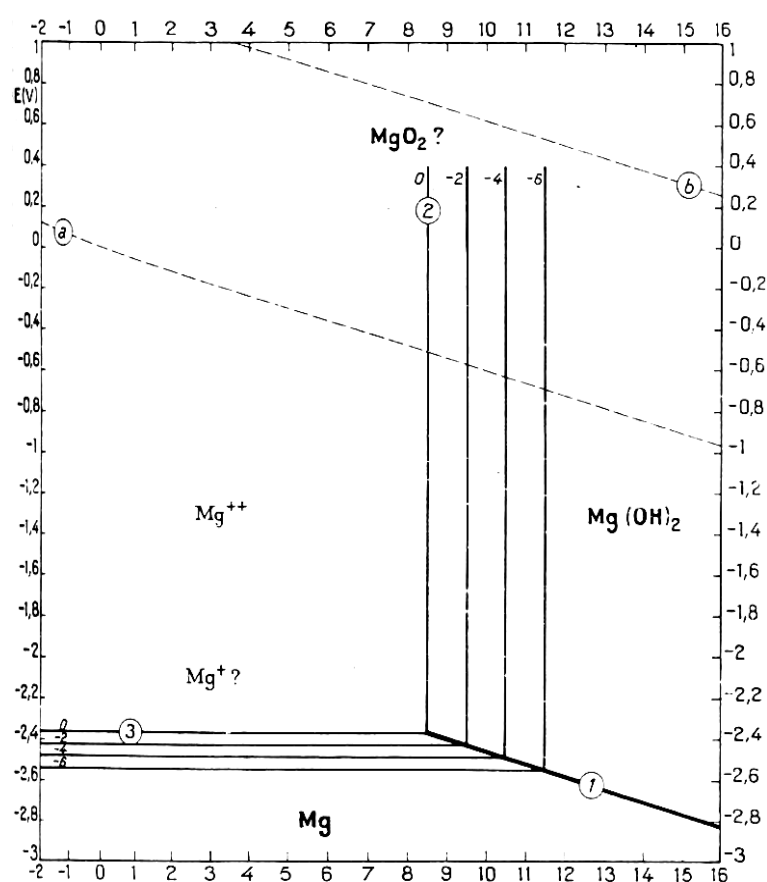


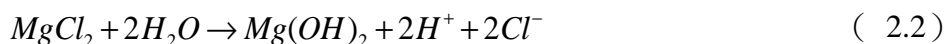
圖 2.4 鎂的 Pourbaix 圖<sup>[79]</sup>

## 2.2.2 局部腐蝕(Localized Corrosion)

在鎂的腐蝕行為中，最常觀察到的局部腐蝕現象為伽凡尼腐蝕（galvanic corrosion）與孔蝕（pitting corrosion）。如前所述，伽凡尼腐蝕是由材料還原電位的

差異所導致。由於鎂的還原電位極低，如果在鎂合金中含有較貴重的元素（如鐵、銅）或二次相（如鎂鋁β相），或在工程應用時與其他較為貴重的金屬相接，還原電位的差異會在局部形成微電池(micro cell)，使容易氧化放出電子的鎂成為微電池的陽極而加速腐蝕，同時保護其他相對陰極的部分避免氧化，因而產生局部腐蝕的現象。因此，在鎂合金內的雜質含量需要受到控制，以降低鎂合金的腐蝕速率。

孔蝕的發生則是源於鎂合金表面氧化鎂或氫氧化鎂層局部受到環境腐蝕因子的攻擊所造成。當鎂在腐蝕初期於局部區域形成微小的腐蝕孔洞之後，由於孔洞內含有大量從金屬中溶解出的鎂離子，會吸引如氯離子等帶負電的腐蝕因子形成氯化鎂等溶解度較高的鹽類。在潮濕的環境中，這些鹽類會與水分子反應形成氫氧化鎂，同時釋放出氯離子和氫離子，使孔洞內部氫離子與氯離子濃度提高，而使氧濃度降低：



在這樣的情形下，因為氫離子、氯離子及氧濃度在腐蝕空洞內部與外部不同，導致局部區域會因氧化還原反應電動勢的差異而形成微電池，使孔洞內部成為微電池的陽極，因而持續溶解。整體而言，孔蝕是一個自催化的局部腐蝕反應。雖然鎂在孔洞內部氧化時仍有可能沉積氧化鎂或氫氧化鎂，但由於孔蝕反應(式 2.2)會持續釋放具有腐蝕性的氯離子及氫離子，加速孔洞內沈積之氧化鎂或氫氧化鎂層的溶解，致使腐蝕仍會繼續集中於孔洞內部發生。

由於孔蝕是局部腐蝕行為，腐蝕區域在材料表面所佔的比例通常極小，因此難以準確評估或量測。然而孔蝕產生的缺陷會產生應力集中的效果，導致材料的機械強度下降甚至破壞，因此也是鎂合金在工程應用上需要克服的挑戰之一。

## 2.3 鎂合金化成處理

所謂的化成處理，是將金屬浸泡於化成液中，透過溶液中反應物種在金屬表面產生的化學或電化學反應，在金屬表面沈積一層連續且具有較低溶解度的化合物，以達到鈍化金屬表面的目的。相較於同為濕式製程的陽極處理，化成處理除了不需施加外部電場，在製程及設備上更為簡易之外，化成處理生成的鈍化膜較薄，尺寸精度的控制上較為容易，同時對於鎂合金本身的導電性及電磁遮蔽效應的影響較低。

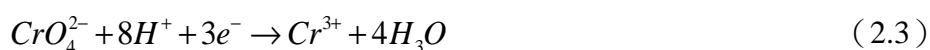
在過去的研究當中，通常根據化成液的 pH 值，將常見的鎂合金化成系統區分為酸性與鹼性兩類。這種分類方式的主要依據，是因為金屬在水溶液中穩定存在的形式依溶液的 pH 值而有所不同，在酸性溶液中主要以金屬離子存在，在鹼性溶液中則通常會形成氫氧化物。然而，由於化成液中含有多種不同的離子，並非單純由水所構成的環境，加上氫氧化鎂本身並不穩定，即使在弱鹼性（pH 值 11 以下）的水溶液中也會溶解，因此單純以化成液的 pH 值進行分類並無實際意義。考慮各種化成處理中鈍化膜的組成及成長機制，常見的鎂合金化成處理應可區分為兩大類：(1)由消耗氫離子造成介面 pH 值上升驅動沈積的「還原」型化成處理，與(2)因鎂氧化溶解釋放離子使不溶或難溶性鎂鹽因超過其溶解度而驅動沈積的「氧化」型化成處理。前者以鉻酸鹽化成處理為代表，而後者則以磷酸鹽及錫酸鹽化成處理為代表，各系統的介紹分述如下。

### 2.3.1 鉻酸鹽化成處理

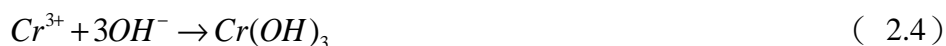
鉻酸鹽化成處理在工業應用的歷史非常悠久，由於其所生成之六價鉻鈍化膜不但具有良好的障蔽保護效果，同時還有獨特的自我癒合能力，因此被廣泛應用

在鋼鐵、鎂、鋁、鋅等各種金屬的表面處理<sup>[25,82-84]</sup>。然而，鉻酸鹽化成液的主成份是六價鉻化合物，對人體及環境均有相當嚴重的危害性，近年來逐漸被世界各國限制或禁止使用。因此，開發環保無毒，同時又具有與鉻酸鹽鈍化膜相近之抗蝕能力的新型化成處理系統，遂成為金屬表面處理之一大課題。

如前所述，鉻酸鹽化成處理是典型的「還原」型化成處理，成膜的主要機制是利用具有強氧化力的六價鉻酸根，在驅動底材金屬氧化時自身還原成三價鉻離子，同時消耗大量的氫離子促使底材表面 pH 值快速上升：

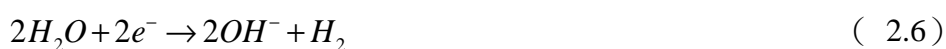


在較高的 pH 值下，三價鉻離子會以氫氧化鉻的形式沈積：



而氫氧化鉻在乾燥脫水之後，即在金屬表面形成一層氧化鉻 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 所構成的鈍化膜，在其內部殘留的六價鉻物種，會在皮膜受到損傷時再次釋出進行反應，形成鉻酸鹽化成處理特有的自癒機制。

還原型化成處理的典型反應特徵，即使以反應物種於過程中的變化路徑來看，在 Pourbaix 圖中必然會呈現一橫向（對應 pH 值上升）的移動，如圖 2.5 所示。而還原型化成處理在鎂合金的應用中，通常會面臨一個相同的問題，即是鎂的還原電位極低，在水溶液中會自發驅使氫離子（酸性）或水與氧（中性或鹼性）還原，如反應式 2.5 至 2.7 所示，進而提升介面 pH 值沈積不具保護性的氫氧化鎂。



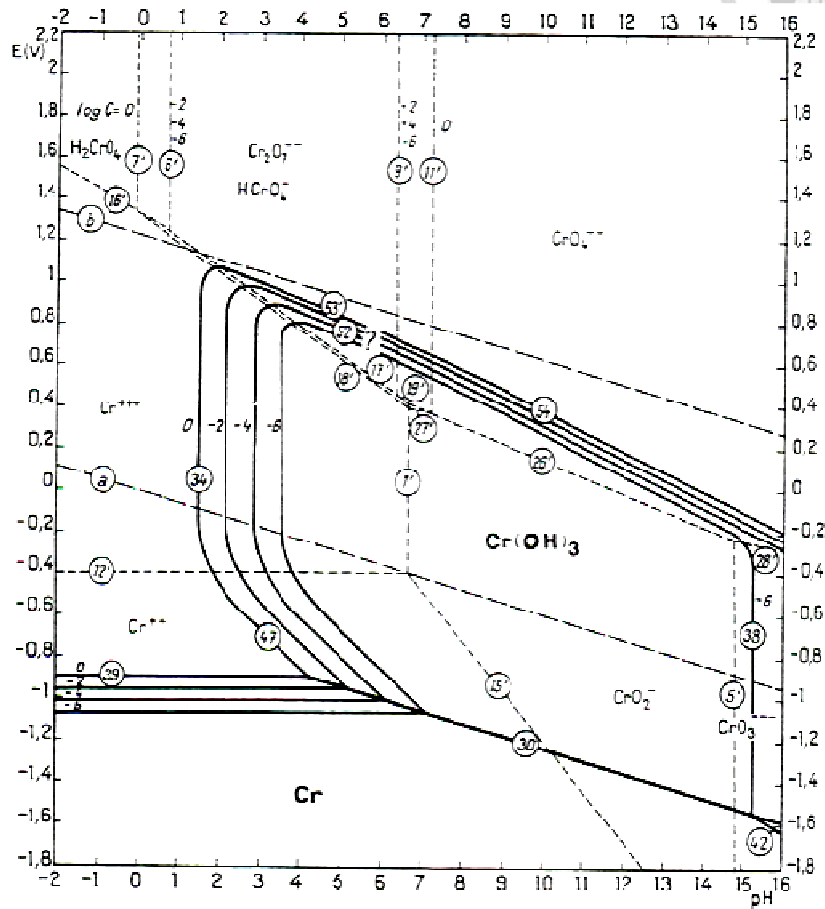
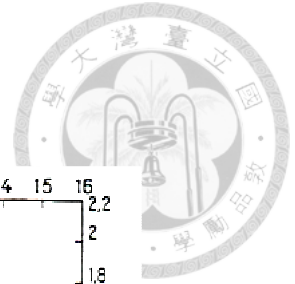


圖 2.5 鉻的 Pourbaix 圖<sup>[79]</sup>

也因為如此，由於還原反應與氧化反應必然伴隨進行，若要沉積出等量的反應物種，鎂氧化溶解的量必然會比其他種類的金屬底材更多，致使在鈍化膜中含有更多的氫氧化鎂。由於氫氧化鎂本身水溶性高，微結構鬆散，乾燥時又容易脫水產生裂紋，因此隨著氫氧化鎂的含量增高，鈍化膜的抗蝕能力通常會呈現劣化的趨勢。

從這個觀點來看，鎂合金若是想藉由還原型鈍化處理來提高抗蝕能力，則反應物種的氧化能力越強，越有機會得到具有保護性的鈍化膜。



### 2.3.2 磷酸鹽／碳酸鹽化成處理

磷酸鹽鈍化處理同樣也是廣泛應用於各種金屬的鈍化處理製程<sup>[26-28,85-88]</sup>。由於磷酸鹽的結晶性佳，磷酸鹽鈍化膜通常由大量具有特定結晶形狀的磷酸鹽結晶堆積而成，各結晶之間會形成少數未披覆的裸點 (bare spot)<sup>[86-88]</sup>。因為這樣的微結構特徵，磷酸鹽化成處理很少以單一道次鈍化處理使用，通常是作為後續塗裝的前處理。

與鉻酸鹽不同，磷酸鹽處理是典型的氧化型化成處理，成膜的主要機制來自於底材金屬在溶液中氧化溶解釋出金屬離子後，與磷酸根結合形成溶解度低的磷酸鹽，在金屬表面成核析出，然後成長披覆整著金屬表面達到鈍化的效果。由於磷酸是三質子酸，隨著溶液 pH 值的不同，有三種不同的酸根形式 (如圖 2.6)。

一般而言，金屬的第二與第三磷酸鹽 ( $\text{MeHPO}_4$  與  $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$ ) 溶解度較低，是磷酸鹽鈍化膜的主要成分。多數磷酸鹽化成液多為酸性，主要是因為大部份種類的金屬底材在中性或鹼性的水溶液中較為穩定，而在酸性的條件下溶解釋放金屬離子較快，同時溶解時會還原氫離子使得表面 pH 值上升，因此會有較快的成膜速率。若以鎂合金而言，由於鎂合金在中性與弱鹼性的水溶液中一樣會溶解釋放鎂離子，因此並不一定要使用酸性的磷酸鹽化成液，但藉由改變化成液 pH 值，可以改變磷酸鹽類成核與成長的速率；而改變磷酸鹽類成核與成長的速率，可以調整磷酸鹽結晶大小與裸點的數量及密度。雖然如此，即使是酸性的磷酸鹽化成處理，底材溶解釋放金屬離子時伴隨的氫離子還原仍屬化成處理的副反應，雖然會造成鈍化膜中氫氧化物的沈積，但主要反應產物依然是難溶的磷酸鹽類，仍屬於氧化型化成處理。



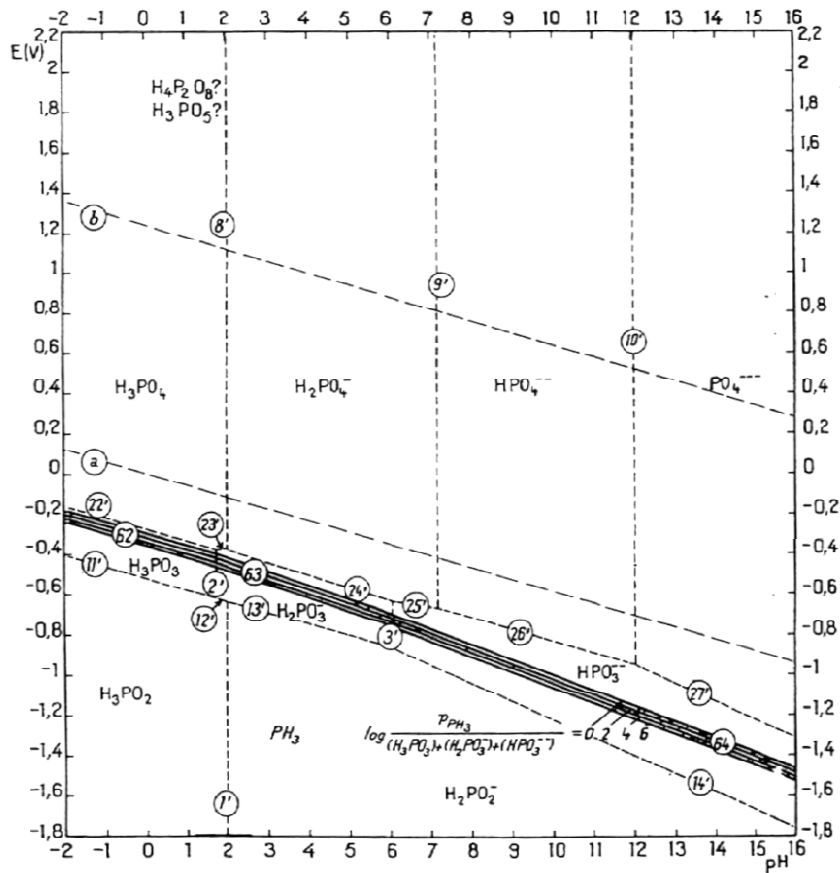
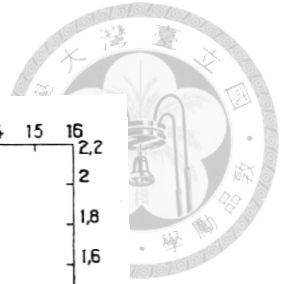
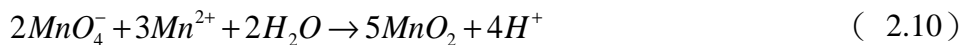
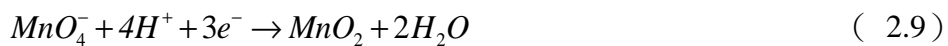


圖 2.6 磷的 Pourbaix 圖<sup>[79]</sup>

雖然磷酸鹽化成處理的工程應用已有超過一百年的歷史，但因為磷酸鹽溶液的排放會造成河川湖泊的優養化帶來潛在的環境危害，在加上鎂合金於生醫產業的應用引起越來越多的關注，因此與磷酸鹽相似的碳酸鹽化成處理也逐漸受到重視。碳酸鹽化成處理的成膜機制與磷酸鹽化成處理相同，均屬於氧化型化成處理，而碳酸鹽與磷酸鹽有許多不同形式的難溶鹽類，也能以磷酸／碳酸鹽混合的化成處理系統使用，近年來常見於生醫相關應用的鎂合金鈍化研究<sup>[89,90]</sup>。

### 2.3.3 錳酸鹽化成處理

錳酸鹽化成處理使用的主要反應物種為過錳酸根 ( $MnO_4^-$ )，由於過錳酸根具有強氧化力，因而被視為替代鉻酸鹽化成處理的可能方案之一<sup>[31,32]</sup>。早期的錳酸鹽化成處理與鉻酸鹽化成處理同屬於還原型化成處理，主要的反應機制是藉由過錳酸根在酸性環境下驅動底材金屬氧化，自身還原成二價錳離子，同時消耗大量氫離子促使金屬表面 pH 值上升後 (反應式 2.8)，再於中性或鹼性的條件下沉積非水溶性的二氧化錳 (反應式 2.9 與 2.10)：



然而，過錳酸根雖然具有強氧化力，但在鎂合金化成處理的過程中卻無法像鉻酸根一樣快速沈積大量的氫氧化鉻達到鈍化鎂合金表面的效果，所以錳酸鹽鈍化膜中會含有相對大量的氫氧化鎂作為其主要化學組成，導致單純錳酸鹽鈍化處理無法提供有效的抗時能力。因此，在許多研究中，錳酸鹽常與磷酸鹽化成處理系統混和使用，一方面作為磷酸鹽化成處理之反應加速劑，另一方面，在沈積磷酸鹽的同時，可藉由同步沈積氧化錳，來提升鈍化膜的抗蝕能力<sup>[33-37]</sup>。

### 2.3.4 鈾鹽化成處理

2000 年時，Rudd et al.<sup>[38]</sup>曾對純鎂與鎂合金進行以鈾、釷、鐳等稀土金屬為主要反應物種之化成處理的研究，顯示稀土金屬鹽類的化成處理能提升鎂的抗蝕能力。在這些稀土金屬中，鈾可以作為其中的代表，而鎂合金的鈾鹽化成處理又可

分為三價鈰與四價鈰兩種類型。

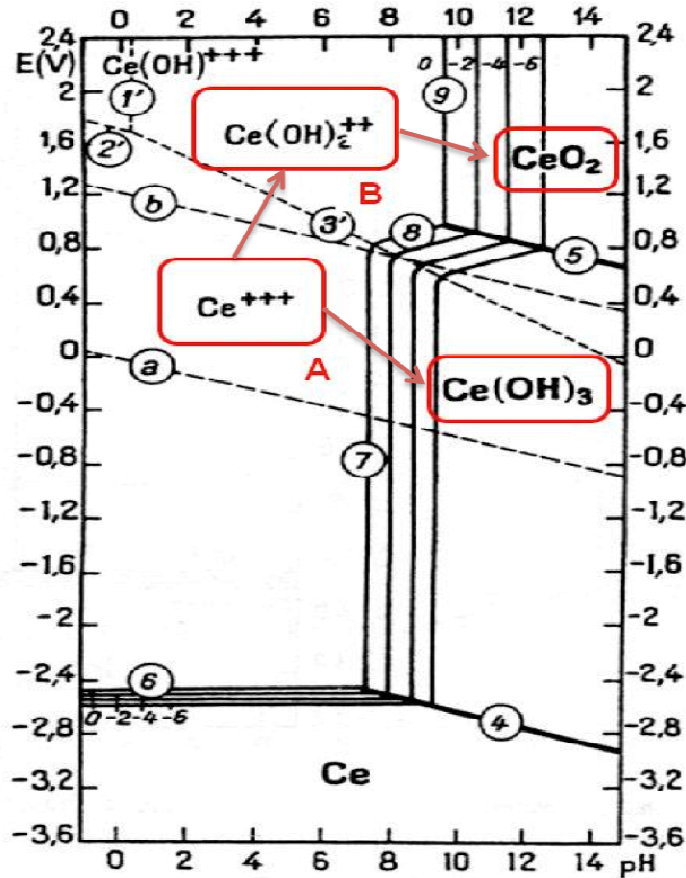


圖 2.7 鈰的 Pourbaix 圖<sup>[79]</sup>

在三價鈰化成處理中，主要的反應機制是化成液中的三價鈰離子，因金屬溶解還原氫離子造成溶液 pH 值上升，在金屬表面以氫氧化鈰 ( $\text{Ce(OH)}_3$ ) 的形式沉積成膜(如圖 2.7 中 A 路徑所示)，屬於典型的還原型化成處理。不過，由於三價鈰離子本身不具有與鉻酸根或過錳酸根相似的強氧化力，因此反應速率較慢，常需要添加氧化劑加速反應進行<sup>[39-41,46]</sup>。在添加氧化劑的條件下，化成液中的三價鈰離子可能被氧化成四價鈰離子 ( $\text{Ce(OH)}^{3+}$  或  $\text{Ce(OH)}_2^{2+}$ )，當金屬表面 pH 值升高時，則會以二氧化鈰 ( $\text{CeO}_2$ ) 的形式沉積成膜。由於四價鈰化成處理成膜較快，且相

較於三價氫氧化鉍鬆散的髮狀結構，四價二氧化鉍結構較為緻密，且在乾燥時不會脫水致使鈍化膜產生裂紋，因此四價鉍化成處理通常具有較好的抗蝕能力。然而，由於四價鉍化成處理中會伴隨鎂的大量溶出與氫離子的大量還原，在鈍化膜中常出現許多因氫氣泡生成產生的破孔 (blister)，成為影響鈍化膜抗蝕能力的主要缺陷<sup>[41,46]</sup>。

### 2.3.5 錫酸鹽化成處理

由於錫酸根只能穩定存在於鹼性水溶液中，錫酸鹽化成處理是鎂合金當中少數的鹼性化成處理系統，與磷酸鹽化成處理同屬典型的氧化型化成處理。鎂合金錫酸鹽鈍化膜的主要生成機制，是依靠鎂在鹼性溶液中的溶解，在鎂合金表面析出半球狀的錫酸鎂 ( $MgSnO_3$ ) 結晶披覆表面 (如圖 2.8)，達到鈍化的效果<sup>[45]</sup>。

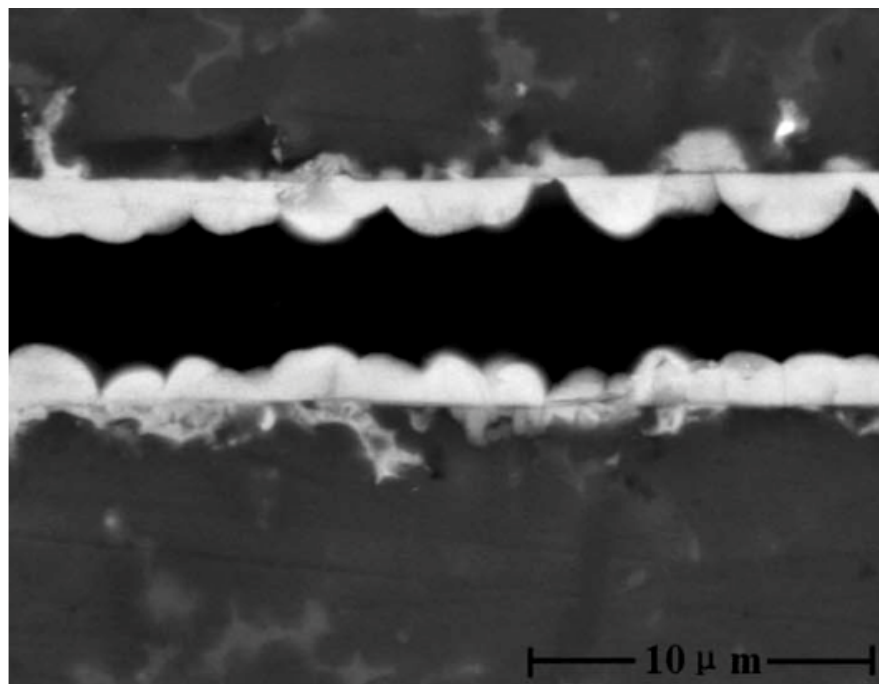


圖 2.8 錫酸鹽鈍化膜之橫截面影像<sup>[45]</sup>



與磷酸鹽化成處理相同的是，錫酸鎂結晶在堆疊時，會在交界處形成一些無法披覆的裸點，而成為錫酸鹽鈍化膜的主要缺陷。為了改善此一結構上的缺陷，許多研究針對錫酸鹽化成處理的 pH 值、反應溫度與前處理進行探討，試圖調整錫酸鎂成核與成長速度，藉由析出更為細小的結晶來降低裸點的數量與面積，以提升錫酸鹽鈍化膜的抗蝕能力<sup>[42,43,44]</sup>。

### 2.3.6 有機酸化成處理

有機酸在表面處理的應用，早期多集中於酸洗前處理製程。有機酸由於具有羧基，其中的氧具有孤對電子 (lone pair)，通常對於帶有空價軌域之金屬離子有較強的錯合能力。2010 年時，Nwaogu et al.<sup>[91]</sup>針對醋酸 (乙酸， $\text{CH}_3\text{COOH}$ )、草酸 (乙二酸， $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) 與檸檬酸 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) 等三種常見的有機酸進行 AZ31 鎂鋁合金表面前處理之研究，發現雖然三者的反應機制不盡相同，但有機酸酸洗可以有效移除鎂合金表面鐵、鎳等雜質，降低伽凡尼腐蝕的發生，因而提高鎂合金的抗蝕能力。然而在實驗中也發現，並非全部有機酸鹽都具有良好的溶解度，例如草酸鎂及草酸鋁等鹽類，由於溶解度低，因此會在 AZ31 鎂鋁合金表面沉積。相同的實驗觀察也出現在有機酸化成處理的研究中；2009 年時，Jiang et al.<sup>[47]</sup>以草酸為主要反應物種，搭配檸檬酸與酒石酸的第二道次浸泡，對 AZ91 雙相鎂鋁合金進行化成處理，發現可以提高鎂合金的抗蝕能力。

近年來由於著眼環保的因素，除了草酸與檸檬酸等常見的有機酸之外，一些針對結構較為複雜的有機酸如植酸 (phytic acid,  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$ ) 與單寧酸 (tannic acid) 的化成系統也吸引了越來越多的研究與討論<sup>[48-51]</sup>。2008 年時，Chen et al.<sup>[48]</sup>以單寧

酸（結構如圖 2.9 (a)）搭配六氟鋯酸鹽（ $ZrF_6^{2-}$ ）、磷酸鹽、硼酸鹽與釩酸鹽（ $VO_3^-$ ），對 AZ91 雙相鎂鋁合金進行化成處理，沈積一層由單寧酸、氮與鎂離子反應形成的金屬錯合物，再加上非水溶性的氟化鎂（ $MgF_2$ ）與氧化鋁所構成的鈍化膜。而在 2006 年，Liu et al.<sup>[49]</sup>以植酸（結構如圖 2.9 (b)）水溶液對 AZ91 雙相鎂鋁合金進行化成處理，藉由在表面沉積由植酸與鎂離子形成之錯合物製得鈍化膜。2009 年時，Liang et al.<sup>[50]</sup>針對鹼性條件下的植酸化成處理進行研究，發現在鹼性環境中植酸鈍化膜成長較慢，而當 pH 值在 9 到 10 之間時，植酸鈍化膜具有較少的脫水裂紋。在 2010 年，Zhang et al.<sup>[51]</sup>以植酸化成處理搭配溶膠－凝膠法（sol-gel）的兩道次製程，在 AZ91 雙相鎂鋁合金上製得由植酸鈍化膜與氧化鈾構成的雙層皮膜，並透過電化學分析，驗證植酸鈍化膜確實能作為腐蝕的障蔽保護層。

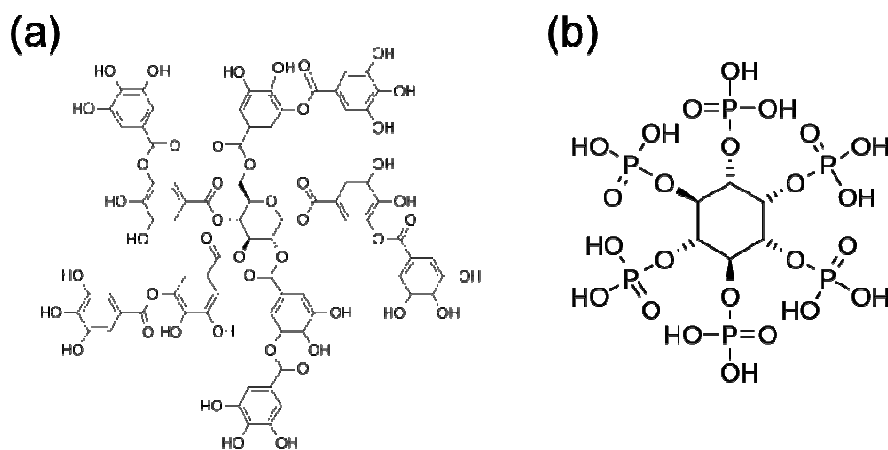


圖 2.9 (a)單寧酸與(b)植酸之分子結構

若從反應機制來看，有機酸化成處理多是藉由沈積有機酸與鎂的非水溶性錯合物或化合物，屬於氧化型化成處理。但與磷酸鹽、錫酸鹽等無機鹽類的氧化型化成處理不同，有機酸鈍化膜在表面形貌上並非由具有特殊結晶形狀的晶粒堆疊

而成，反而類似鈍化膜主成份以氫氧化物為主的還原型化成處理，具有非常明顯的脫水裂紋。這是由於有機酸鈍化膜的結晶性較差，而且在鈍化膜中可能含有較多的氫氧化鎂所導致。為了降低有機酸鈍化膜因脫水裂紋產生的缺陷，使用非水溶液進行化成處理避免氫氧化鎂的生成，是可行的方案之一。

在 2009 年，Wang et al.<sup>[52]</sup> 以檸檬酸和硝酸鈾 ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) 的乙醇溶液對 AZ91 雙相鎂鋁合金進行化成處理，並提出在乙醇溶液中，可於鎂合金表面沉積由檸檬酸鎂 ( $Mg_3Cit_2$ ) 與氧化鈾混合的鈍化膜，並減少氫氧化鎂的生成。然而即使在乙醇溶液中進行反應，該鈍化膜仍然具有明顯的脫水裂紋，可能是由於乙醇中的羥基仍然會與鎂反應，使得反應過程中釋放過多的鎂離子，進而與硝酸鈾所帶之水分子結合形成氫氧化鎂所造成。

## 2.4 檸檬酸基聚醯胺醯亞胺

在聚合物材料中，聚醯胺 (polyamide) 及聚醯亞胺 (polyimide) 由於具有較高的機械強度、熱穩定性與化學穩定性，一直是工程塑膠中相當重要的材料。而在各種聚醯胺醯亞胺中，生物可降解的聚醯胺醯亞胺在生醫材料的應用上也一直備受關注，其中最具代表性的材料之一，即是聚天門冬胺酸 (poly(aspartic acid), PASA)<sup>[92-95]</sup>。PASA 由於具有非常良好的生物可降解性，溶於水中形成之天門冬胺酸 (aspartic acid) 為一  $\alpha$ -氨基酸，雖非人體必需胺基酸，但具有相當良好的生物可相容性，因此具有作為生醫材料的潛能。

然而，PASA 無法由自然環境中取得，必須經由人工合成。雖然合成 PASA 的方式很多，但工業生產上最常使用的方式是先合成聚丁二醯亞胺，或稱聚琥珀醯亞胺 (polysuccinimide, PSI) 做為前驅物，再水解製得 PASA<sup>[93-95]</sup>。然而，此種合

成方式所花費的製程步驟繁複，且成本較高。因此，在 2012 年，Jiang et al.<sup>[95]</sup> 提出一個新的合成途徑，藉由將檸檬酸三丁酯 (tributyl citrate, TBC) 與己二胺 (hexamethylenediamine, HMDA) 於 50°C 加熱混合後，於 70°C 下進行真空烘烤，藉由脫醇縮合反應進行聚合。由於在聚合的過程中，未反應之檸檬酸酯基可能跟鄰近之醯胺官能基進行脫醇縮合，將一部分的醯胺官能基轉為醯亞胺官能基，並因此而具有類似 PSI 之結構，如圖 2.10 所示。若是在更高溫度下繼續進行真空烘烤，可進一步提升醯亞胺官能基之比例。由於同時具有類似 PSI 與檸檬酸醯胺 (citramide) 之結構，此一高分子被命名為聚琥珀醯亞胺檸檬醯胺 (poly(succinimide-co-citramide))，簡稱為 PSICA。而 PSICA 在鹼性水溶液中同樣會緩慢水解，具有生物可降解性。

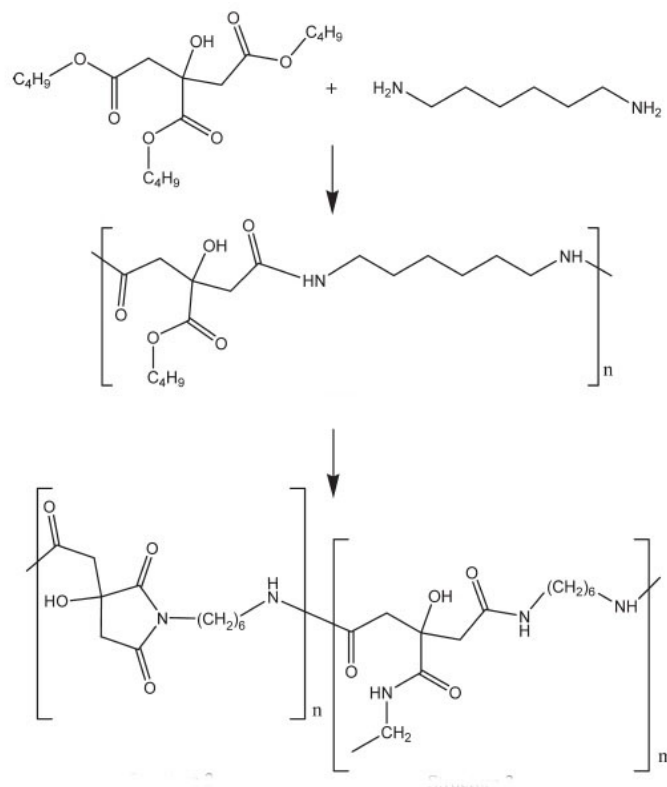


圖 2.10 檸檬酸三丁酯與己二胺聚合之聚琥珀醯亞胺檸檬醯胺 (PSICA)<sup>[95]</sup>



### 第 3 章 實驗方法



本研究的實驗流程如圖 3.1 所示。試樣經過前處理後，分別使用水溶液與非水溶液系統之檸檬酸鹽化成液以輥塗方式進行化成處理，處理後以去離子水洗淨乾燥，並於室溫下靜置陰乾 24 小時，再進行後續結構觀察、成分分析與性質量測。

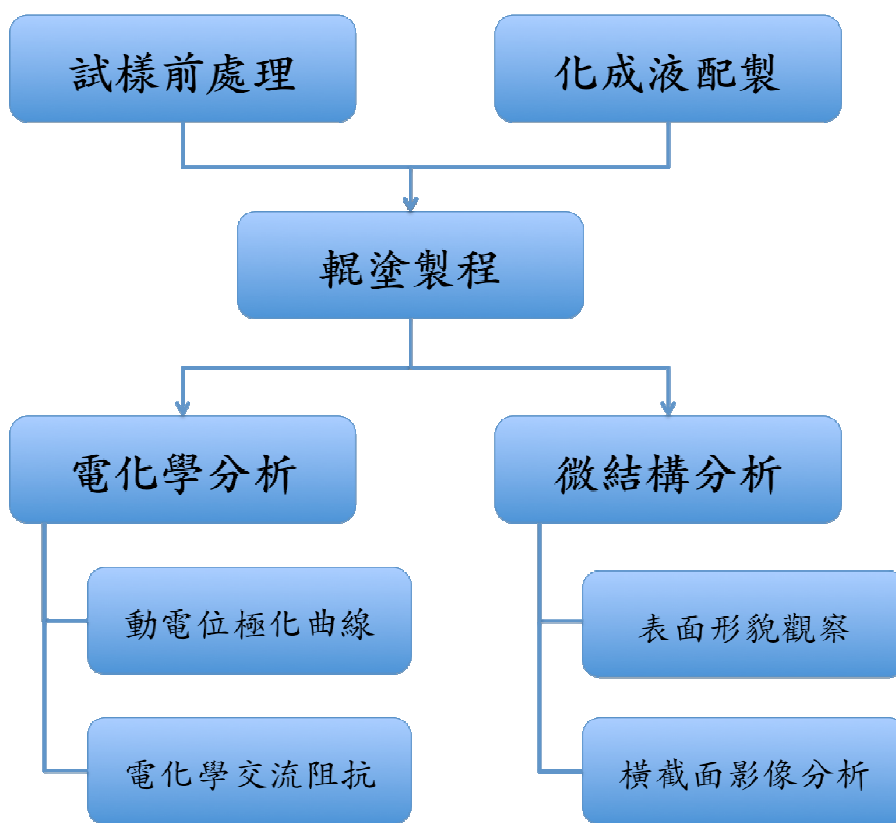


圖 3.1 實驗流程



## 3.1 化成處理

### 3.1.1 試樣前處理

實驗使用的試樣為厚度 2 mm 之商用 AZ31 單相鎂鋁合金壓延板材，以剪床裁切成 50 mm x 50 mm 的尺寸。在進行化成處理前，試樣在用水砂紙研磨去除表面的污染物及氧化物後，以去離子水洗淨表面，再以壓縮空氣吹乾。研磨所使用的砂紙號數依序為#400、#800 及#1200，每一個號數的研磨方向皆與前次研磨方向垂直，並研磨至前次刮痕在肉眼觀察下完全消失為止。試樣在完成前處理後，立刻進行化成處理。

### 3.1.2 化成液配製

實驗所使用的檸檬酸鹽化成液包含水溶液 (aqueous) 系統與非水溶液 (non-aqueous) 系統兩類，以探討水含量對於檸檬酸鹽化成處理中鈍化膜形貌，性質及成長機制的影響，各化成液代號列於表 3-1。

水溶液系統檸檬酸鹽化成液 (下稱水基檸檬酸鹽化成液) 主成份為 0.5 M 的檸檬酸鈉 ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ )，並選擇性添加硫酸鈉 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 或硫酸銅 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )，以探討硫酸根與銅離子的效應。

而非水溶液的檸檬酸鹽化成液則以甘油 (丙三醇,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ) 為主要溶劑 (下稱甘油基檸檬酸鹽化成液)，則以原有水基檸檬酸鹽化成液為基礎進行製備。製備的步驟為：(1) 取 10 ml 之水基檸檬酸鹽化成液添加入三倍體積之無水乙醇 (純度 99.5 vol% 以上)，雖然乙醇與水可以互溶，但檸檬酸鹽及硫酸鹽對乙醇之溶解度低，因此會形成一黏度較高的黏膠狀過飽和溶液析出於乙醇溶液之下；(2) 將此

黏膠狀過飽和溶液自乙醇溶液分離後加入甘油，重新混合配製為 10 ml 澄清透明之甘油溶液，即為甘油基檸檬酸鹽化成液。



表 3-1 各檸檬酸鹽化成液之組成及代號

溶液組成*	水基化成液	甘油基化成液
0.5 M 檸檬酸鈉	Cit-A	Cit-G
0.5 M 檸檬酸鈉 + 0.1 M 硫酸鈉	NaCit-A	NaCit-G
0.5 M 檸檬酸鈉 + 0.1 M 硫酸銅	CuCit-A	CuCit-G
0.5 M 檸檬酸鈉 + 0.2 M 硫酸銅	--	Cu <sub>2</sub> Cit-G

\*由於甘油基化成液由水基化成液製備而成，其化學成分與原水基化成液稍有差異，此處之標示僅為初始水基化成液之溶液組成。

### 3.1.3 輓塗製程

本實驗的化成處理以輓塗方式進行：試樣在前處理後水平放置，以滴管吸取化成液後滴於試樣上緣後，以輓塗棒將化成液均勻塗抹於試樣表面，形成一濕膜厚約為 5  $\mu\text{m}$  之塗層，然後以 75°C 之熱風將試樣烘烤至乾燥為止。雖然甘油基檸檬酸鹽化成液的黏度較大，在試樣邊緣易有回流的現象，但相較於試樣面積(50 mm x 50 mm)，回流區域面積甚小，並不影響後續量測與分析。當塗層完全乾燥之後，試樣以去離子水清洗表面，再以壓縮空氣吹乾，於室溫靜置 24 小時後進行分析。

### 3.2 聚琥珀醯亞胺檸檬醯胺後處理

本研究使用之聚琥珀醯亞胺檸檬醯胺，係將檸檬酸三乙酯（triethyl citrate, TEC）與己二胺（HMDA）以莫耳數比 1:1 於 50°C 均勻混合形成反應前驅物，再於 120°C 下加熱烘烤 24 小時進行脫醇聚合所得之高分子塗膜。為確認此高分子化合物之結構，本實驗先行製備一膜厚為 200  $\mu\text{m}$  之高分子塗膜於 AZ31 鎂合金表面，進行 XRD 分析，所得結果如圖 3.2。除去鎂底材之繞射訊號外，可以觀察到一個非常明顯的背景訊號，以及兩個半高寬較大之低角度峰值。此二訊號峰值出現的 2 $\theta$  角分別約為 8.5° 與 19.7°，與文獻中聚琥珀醯亞胺檸檬醯胺之繞射結果（8.44° 與 19.80°）非常接近<sup>[95]</sup>，故應可確認其為聚琥珀醯亞胺檸檬醯胺無虞。而後處理製程係將 TEC 與 HMDA 於 50°C 混合之反應前驅物均勻塗抹於試樣表面，再於 120°C 下進行 24 小時脫醇聚合，以在試樣表面會形成一透明無色的高分子薄膜。

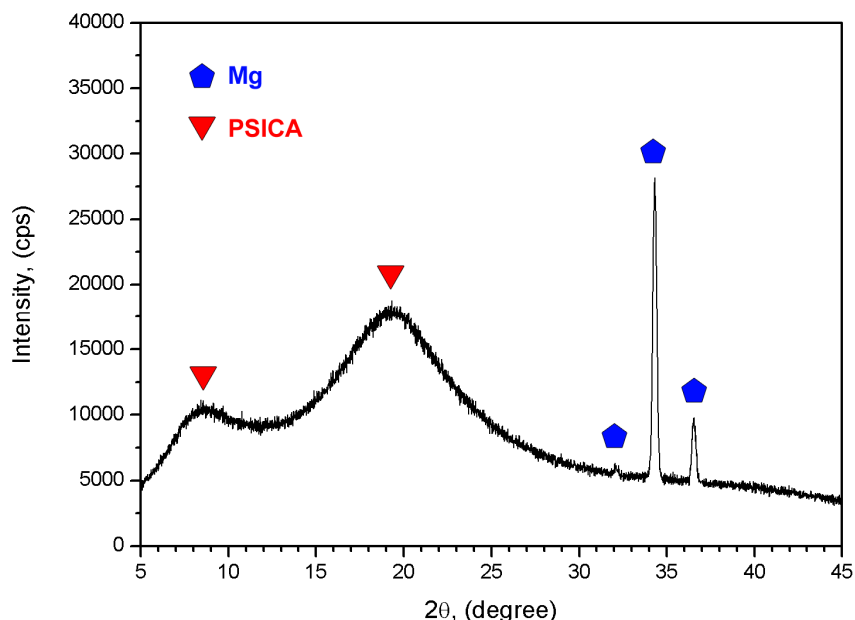


圖 3.2 以檸檬酸三乙酯與己二胺以莫耳數比 1:1 於 50°C 均勻混合後塗布於 AZ31 鎂合金，於 120°C 下烘烤 24 小時所得之聚琥珀醯亞胺檸檬醯胺 XRD 繞射圖譜

### 3.3 電化學性質量測



本研究使用 EG&G Instruments 的 Potentiostat/Galvanostat Model 263A 搭配 Power Suite 軟體介面，以三極式槽體進行電化學性質量測；以試樣作為工作電極，實驗使用的參考電極為飽和甘汞電極 (SCE)，輔助電極為白金片，腐蝕測試溶液成份為 0.05 M 的氯化鈉 (NaCl) 與 0.1 M 的硫酸鈉 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)。每次量測均於試樣置入腐蝕溶液中等待其開路電位 (Open Circuit Potential, OCP) 達到平衡 (變化率小於 1 mV/min) 後始進行實驗，量測的面積約為 1.8 cm<sup>2</sup>。

#### 3.3.1 動電位極化曲線量測(Potentiodynamic Polarization)

動電位極化曲線量測是藉由在試樣上施以一外加電位，使其偏離平衡電位後，量測電流對該偏移電位之變化以評估試樣腐蝕行為的方法。透過混合電位原理 (Mixed-Potential Theory) 與塔弗外插法 (Tafel Extrapolation) 的計算，動電位極化曲線可以同時量測試樣於腐蝕溶液中的腐蝕電位 ( $E_{corr}$ ) 與腐蝕電流 ( $I_{corr}$ )。腐蝕電位代表試樣於腐蝕溶液中受到腐蝕的活性，而腐蝕電流則提供試樣在該電位下腐蝕速率的資訊。

除了腐蝕電位與腐蝕電流，動電位極化曲線量測還可以提供試樣在受到陰極極化 (施加負偏壓) 與陽極極化 (施加正偏壓) 時腐蝕行為的資訊。雖然部分文獻指出，鎂在陽極極化時會先解離成一價鎂離子 (Mg<sup>+</sup>) 溶解，導致負差值效應 (Negative Difference Effect, NDE) 的存在，因此動電位極化曲線量測所得之腐蝕電流無法準確對應鎂合金之腐蝕速率，但動電位極化曲線仍可提供定性評估鎂合金抗蝕能力之依據<sup>[89-91,96-98]</sup>。

本研究中動電位極化曲線量測的掃描區間為相對試樣之開路電位-100 至+400

mV，掃描速率為 1 mV/s。



### 3.3.2 電化學交流阻抗分析(Electrochemical Impedance Spectroscopy)

電化學交流阻抗分析為一非破壞性的電化學分析技術，藉由在試樣上施加一微小震幅的正弦波交流電壓，量測不同頻率下試樣所呈現的阻抗值，評估試樣表面結構組成之介電性質，以及當時所發生電化學反應的反應機制。本研究的電化學交流阻抗在試樣的開路電位下操作，施加之交流電壓振幅為 10 mV，量測的頻率範圍為  $10^5 \sim 10^{-2}$  Hz，並以 ZSimpWin 軟體將實驗數據進行等效電路擬合，以評估試樣在平衡電位下的腐蝕性質與表面鈍化膜抗蝕能力。

## 3.4 微結構與成分分析

### 3.4.1 表面形貌觀察

經化成處理的試樣在乾燥後，先以快速濺鍍機濺鍍白金後，以掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 進行表面形貌分析，以觀察鈍化膜之微結構、披覆均勻性與脫水裂紋分佈情形。本實驗使用儀器為場發射槍掃描式電子顯微鏡 NOVA NANO SEM 450。

### 3.4.2 橫截面影像觀察

本研究之橫截面影像觀察包括使用 SEM 與穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) 兩部分。使用 SEM 進行之橫截面影像觀察之目的主要在於評估鈍化膜的厚度與表面粗糙度。然而由於鈍化膜厚度較薄，使用 SEM 難以

觀察其內部之微結構，因此以解析度較高之穿透式電子顯微鏡進行微結構之解析。實驗所使用之 TEM 為 Tecnai G2 T20。

SEM 橫截面試樣製備方式如圖 3.3 所示。鎂合金試樣先以慢速切割機裁切成 20 mm x 3 mm x 2 mm 之長條，去除毛邊後以 M-Bond 膠對黏，以 90°C 加熱 40 分鐘固化之後，再以慢速切割機裁切成塊狀。塊狀試樣以晶體膠包覆固定於載台上，進行後續研磨與拋光。必要時，試樣可以離子減薄機 (ion miller) 進行離子拋光，在消除底材刮痕之外，同時可有助於分辨底材與鈍化膜。

TEM 橫截面試樣則以聚焦離子束系統 (Focused Ion Beam, FIB) FEI Helios 600i 從化成處理後之鎂合金表面直接切割成薄片，即可進行 TEM 觀察。

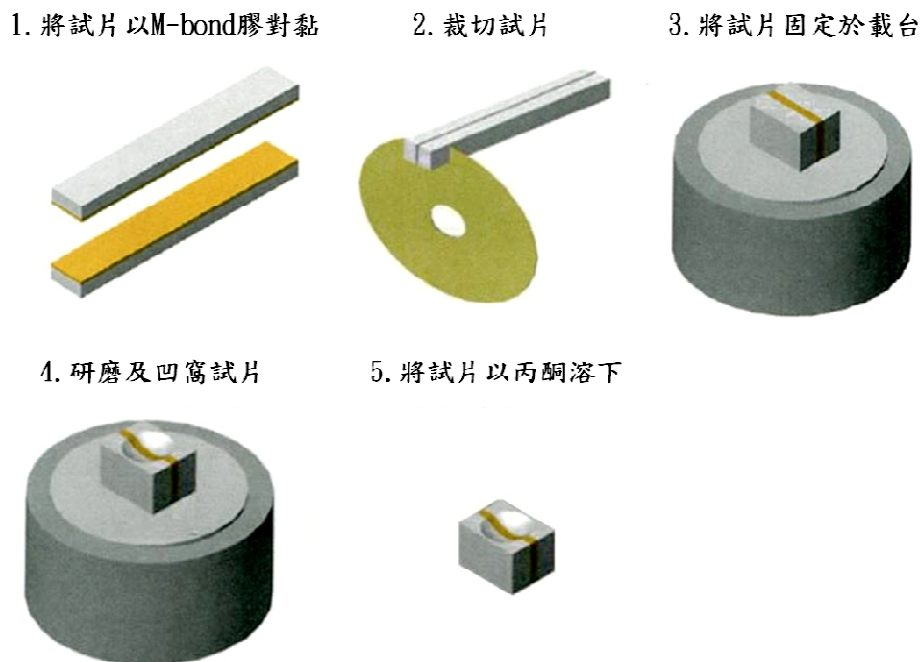


圖 3.3 SEM 橫截面試樣製備流程

## 第 4 章 實驗結果



### 4.1 檸檬酸鹽化成處理

#### 4.1.1 化成液成分分析

由於甘油基檸檬酸鹽化成液在製備過程中使用乙醇分離以降低溶液中水含量，為了確切評估甘油基化成液中留存有效反應物種濃度，針對 Cit-G、CuCit-G 及 Cu<sub>2</sub>Cit-G 等三種甘油基化成液以感應耦合電漿質譜儀 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy, ICP-MS) 進行鈉、銅與硫元素的定量，並依溶液電中性的原則推算甘油基檸檬酸鹽化成液中檸檬酸根的含量。根據量測與計算結果 (見表 4-1)，鈉、銅、硫酸根與檸檬酸根等離子，均可使用乙醇將其自水溶液中分離，且在甘油基化成液中均可保留約原有含量 80% 的反應物種。此外，雖然增加的幅度不多，但隨著初始銅離子濃度的提升，各種離子在乙醇分離後所保留的含量均有所提升。

表 4-1 以 ICP-MS 分析之甘油基檸檬酸鹽化成液組成

反應物種 \ 化成液	Cit-G		CuCit-G		Cu <sub>2</sub> Cit-G	
	濃度(M)	分離比	濃度(M)	分離比	濃度(M)	分離比
Na <sup>+</sup>	1.23	82.0 %	1.26	84.0 %	1.28	85.3 %
Cu <sup>2+</sup>	--	--	0.0845	84.5 %	0.174	87.0 %
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> <sup>3-</sup>	0.410	82.0 %	0.419	83.8 %	0.422	84.4 %
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	--	--	0.0869	86.9 %	0.179	89.5 %

此外，根據元素定量的結果，搭配製備甘油基化成液過程中對所分離出的黏膠狀過飽和溶液重量的量測，可以評估使用乙醇分離製備甘油基化成液的除水效



率。整體而言，每 10 ml 之甘油基化成液之水含量約在 1 g 左右，由於原水基化成液每 10 ml 之水含量約在 8.6 ~ 8.8 g (因硫酸銅濃度不同)，因此使用乙醇將反應物種自水溶液中分離，粗估可去除 88% 以上的水，如圖 4.1 所示。

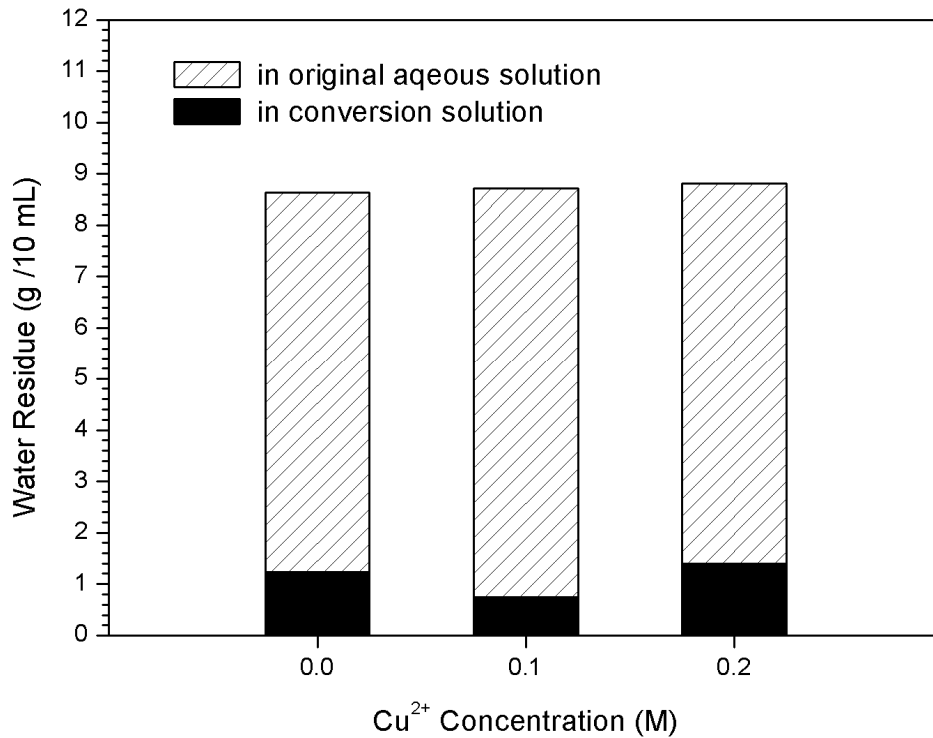


圖 4.1 含不同濃度銅離子之甘油基檸檬酸鹽化成液中殘留水含量

#### 4.1.2 動電位極化曲線量測

圖 4.2 為水基檸檬酸鹽化成處理 Cit-A 與甘油基檸檬酸鹽化成處理 Cit-G 鈍化膜之動電位極化曲線的比較。從結果可以發現，不論是水基或甘油基的檸檬酸鹽鈍化膜，與未處理之 AZ31 鎂合金底材相比，腐蝕電位 ( $E_{corr}$ ) 均沒有太大差異。但與此同時，經過處理的試樣不論在陰極或陽極區間的電流都明顯受到抑制，使得腐蝕電流 ( $I_{corr}$ ) 也大幅下降，如表 4-2 所示。

如前所述，由於鎂在陽極時可能產生負差值效應（NDE），導致陽極不會出現典型活性極化的塔弗直線區；但從圖中仍可以看出，由於陽極腐蝕電流受到大幅抑制，在經過檸檬酸鹽化成處理之後的試樣，在陽極區間出現了明顯的鈍化（passivation）區間，在超過鈍化區間的孔蝕電位（或稱崩潰電位， $E_{break}$ ）後，電流值會隨著正偏壓的提高快速增加，直到與未處理之 AZ31 鎂合金相當。

由於腐蝕溶液為中性且未經除氧，陰極反應主要是溶液中氧與水的還原：



而陽極反應主要是鎂的氧化：



因此，透過動電位極化曲線的分析，可以發現檸檬酸鹽化成處理可以有效形成一腐蝕保護層，降低鎂的氧化速率，同時降低溶液中氫或水在鎂合金表面還原的速率。

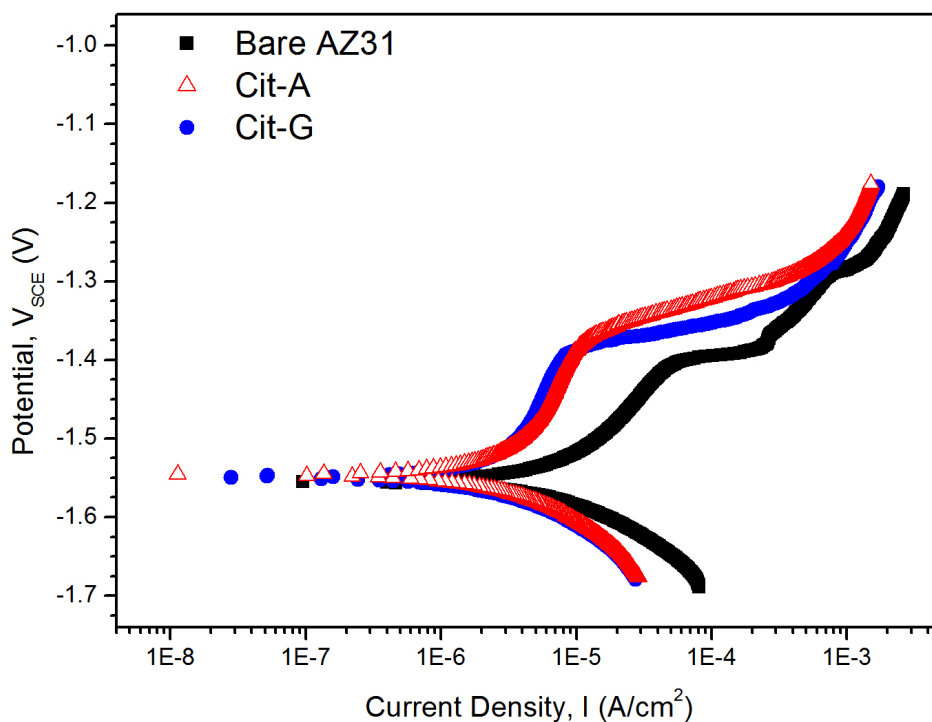


圖 4.2 未處理之 AZ31 鎂合金與經 Cit-A 及 Cit-G 化成處理

試樣之動電位極化曲線量測結果

表 4-2 AZ31 鎂合金於檸檬酸鹽化成前後動電位極化曲線

量測之腐蝕電位與腐蝕電流值

	$E_{corr}$ ( $V_{SCE}$ )	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )
AZ31	-1.553 ( $\pm 0.010$ )	10.2 ( $\pm 4.41$ )
Cit-A	-1.548 ( $\pm 0.002$ )	6.30 ( $\pm 0.16$ )
NaCit-A	-1.540 ( $\pm 0.001$ )	9.38 ( $\pm 0.48$ )
CuCit-A	-1.417 ( $\pm 0.001$ )	317 ( $\pm 2.70$ )
Cit-G	-1.548 ( $\pm 0.001$ )	3.80 ( $\pm 2.06$ )
NaCit-G	-1.545 ( $\pm 0.001$ )	6.19 ( $\pm 0.22$ )
CuCit-G	-1.484 ( $\pm 0.019$ )	2.62 ( $\pm 1.51$ )
Cu2Cit-G	-1.405 ( $\pm 0.031$ )	1.90 ( $\pm 0.57$ )

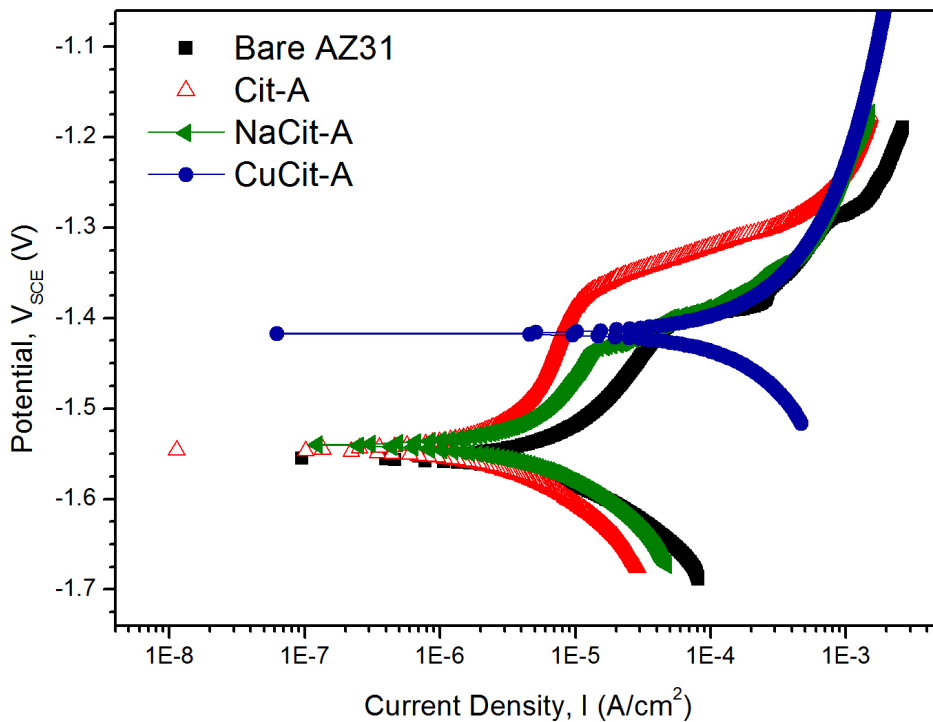
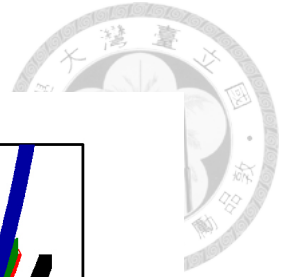


圖 4.3 AZ31 鎂合金經不同水基檸檬酸鹽化成處理後  
之動電位極化曲線量測結果

若以不同的水基檸檬酸鹽化成處理相比（圖 4.3），可以發現在添加硫酸鈉之後得到的 NaCit-A 鈍化膜，雖然大致上具有與 Cit-A 鈍化膜相似的行為，仍有些許鈍化效果，但不論在陰極或陽極區間，抑制電流的能力都呈現明顯下降。相較之下，添加硫酸銅的 CuCit-A 鈍化膜則表現出完全不同的行為：由於陰極電流的大幅提高，導致 CuCit-A 鈍化膜具有非常高的腐蝕電位（見表 4-2），但整體而言並未表現出較未處理之 AZ31 鎂合金更好的抗腐蝕性質。CuCit-A 鈍化膜不但不具有鈍化區間，且橫跨整個動電位極化曲線掃描的電位區間，電流值幾乎都不會小於未處理之 AZ31 鎂合金。

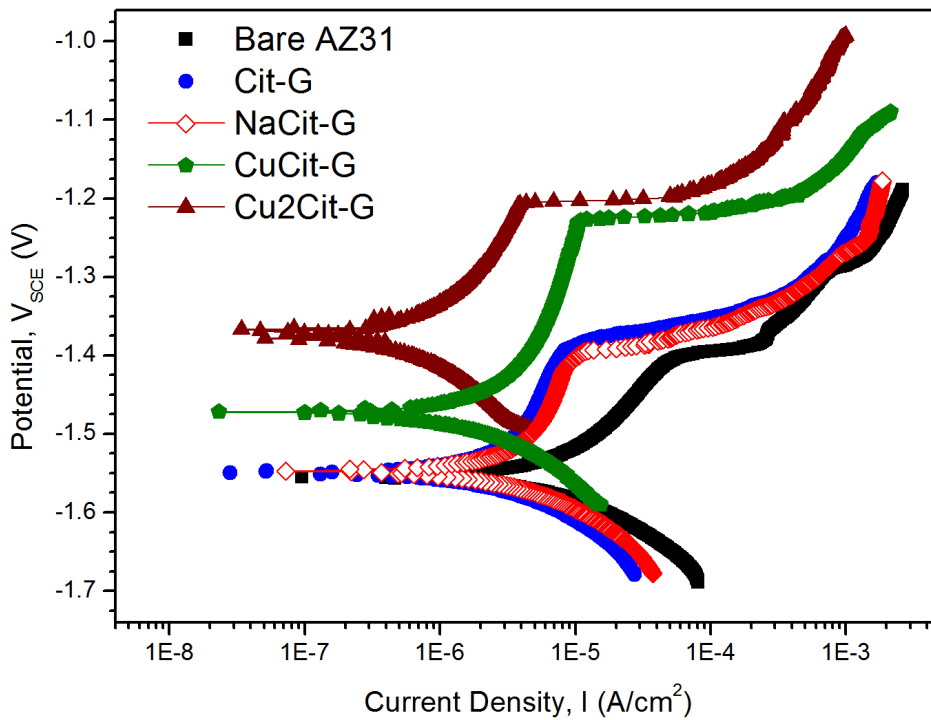
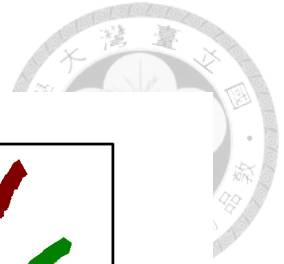


圖 4.4 AZ31 鎂合金經不同甘油基檸檬酸鹽化成處理後之動電位極化曲線量測結果

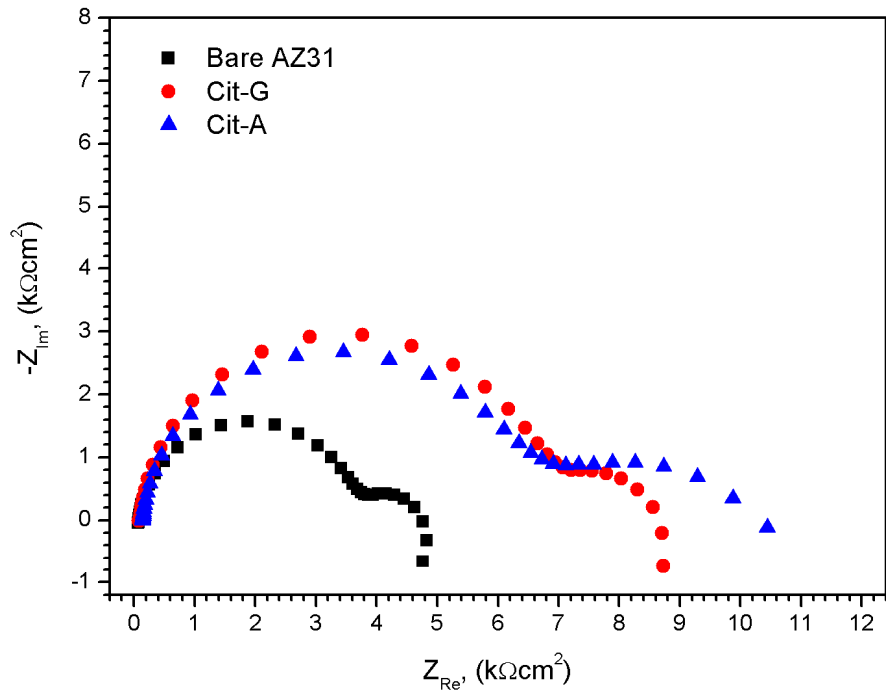
然而，當自水基化成處理之後轉為甘油基化成處理系統之後，則呈現不同的結果（圖 4.4）。如前所述，未添加硫酸鈉與硫酸銅的甘油基 Cit-G 鈍化膜與水基 Cit-A 鈍化膜在動電位極化曲線量測中並未呈現明顯差異。然而在添加硫酸鈉之後，甘油基 NaCit-G 鈍化膜卻不像水基 NaCit-A 鈍化膜一樣出現明顯鈍化能力的衰退；不論從腐蝕電流或腐蝕電位（見表 4-2）來看，NaCit-G 仍然與 Cit-G 鈍化膜有著相當的抗蝕能力。而水基與甘油基鈍化處理的差異在添加硫酸銅之後更加明顯：有別於水基 CuCit-A 處理後幾乎未表現出任何鈍化的效果，相較於 Cit-G 鈍化膜，甘油基的 CuCit-G 鈍化膜不但對陰極電流有著相同的抑制能力，且對陽極區

間的電流抑制更加明顯，除了腐蝕電位有顯著提升之外，鈍化區間範圍與孔蝕電位同時也大幅增加。而若比較不同硫酸銅濃度的 CuCit-G 與 Cu<sub>2</sub>Cit-G 鈍化膜，則可以發現腐蝕電位提升與腐蝕電流下降的效果，有隨著硫酸銅濃度的增加而升高的趨勢。

#### 4.1.3 電化學交流阻抗分析

除了動電位極化曲線之外，本研究同時也使用電化學交流阻抗頻譜 (EIS) 進行抗蝕能力的評估。圖 4.5 是水基檸檬酸鹽 Cit-A 鈍化膜與甘油基檸檬酸鹽 Cit-G 鈍化膜進行 EIS 分析後之 Nyquist 圖。從圖中可以觀察到，不論是未處理的 AZ31 鎂合金或是經過檸檬酸化處理的試樣，在 Nyquist 圖中的圖形基本上都由一個高頻電容迴圈 (capacitive loop)、一個中頻電容迴圈所構成；雖然未處理的 AZ31 與 Cit-G 鈍化膜在低頻區段會出現一低頻電感迴圈 (inductive loop)，而 Cit-A 鈍化膜在實驗量測的頻率範圍內未出現電感迴圈，但基本上三者 EIS 分析中都呈現類似的行為。若從阻抗值來看，Cit-A 與 Cit-G 鈍化膜均可有效提升鎂合金在腐蝕測試溶液中的阻抗值，且兩者數值相當接近，顯示檸檬酸鹽化成處理不論在水溶液或是甘油溶液中進行操作，都具有鈍化鎂合金表面的效果。

(a)



(b)

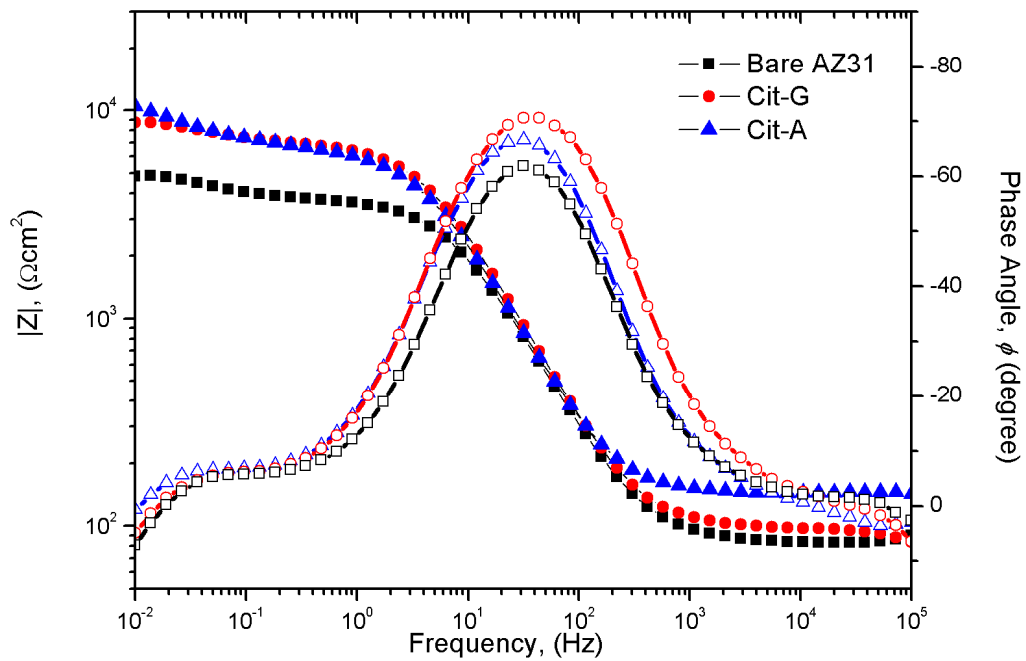



圖 4.5 未處理之 AZ31 鎂合金與經 Cit-A 及 Cit-G 化成處理

試樣電化學阻抗頻譜之(a)Nyquist 圖與(b)Bode 圖

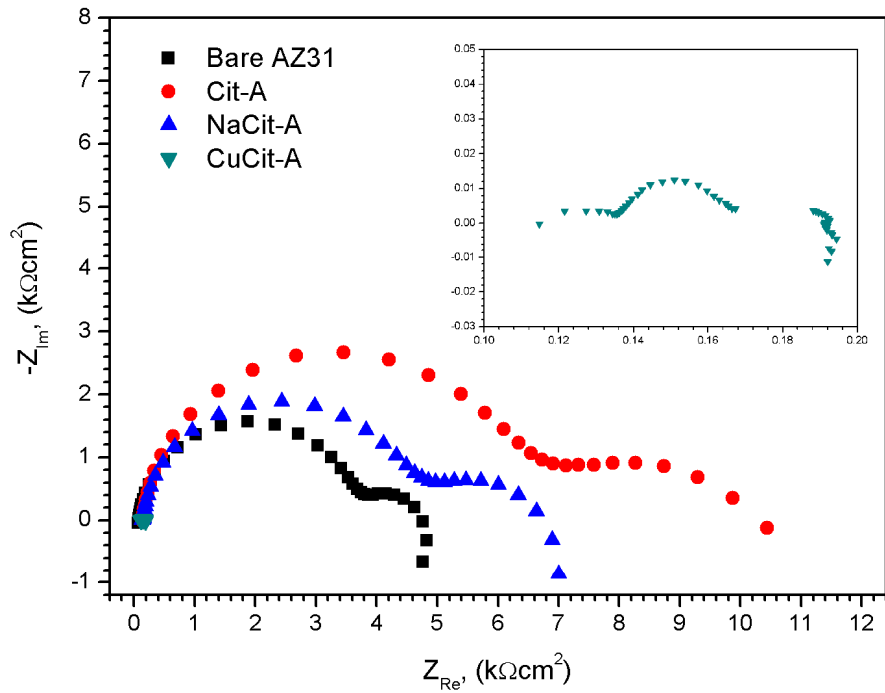


若再進一步解析其腐蝕行為，由於高頻電容迴圈是由鎂合金表面氧化還原反應的電荷轉移阻抗 (charge transfer resistance,  $R_{ct}$ ) 與鈍化膜或腐蝕產物堆積造成的薄膜電容 (coating capacitance,  $C_c$ ) 所構成的 RC 並聯電路所決定<sup>[99-100]</sup>，且電容迴圈的半徑取決於  $R_{ct}$  值的大小。而從圖中可以約略評估得知，Cit-G 鈍化膜具有最大的電荷轉移阻抗，意即當 AZ31 鎂合金經過 Cit-G 化成處理後，在測試溶液中的腐蝕速率最低。一般而言，中頻電容迴圈在鎂合金腐蝕行為中對應的是腐蝕所產生的鎂離子 ( $Mg^{2+}$ ) 在鈍化膜或腐蝕產物中的擴散，而低頻電感則是由過渡態一價鎂離子 ( $Mg^+$ ) 在鎂合金表面的吸脫附所造成<sup>[99,101-103]</sup>。

圖 4.6 是三種水基檸檬酸鹽鈍化膜：Cit-A、NaCit-A 與 CuCit-A 的 Nyquist 圖。從結果可以發現，當添加硫酸鈉之後，NaCit-A 鈍化膜的阻抗值雖然仍高於未處理的 AZ31 鎂合金，但與 Cit-A 鈍化膜相比已有明顯的下降，與動電位極化曲線量測所得之結果完全相符。而添加硫酸銅的 CuCit-A 化成處理，不僅在動電位極化曲線量測時沒有展現出任何鈍化的效果，在 EIS 分析中可以發現，經 CuCit-A 化成處理過後，AZ31 鎂合金試樣之電荷轉移阻抗值出現了非常大幅的下降，僅約 Cit-A 鈍化膜的百分之一。而這個結果也與先前所述，在動電位極化曲線分析中所觀察到，AZ31 鎂合金在經 CuCit-A 化成處理之後，包括陰極區間電流與腐蝕電流的大幅提升等現象相符。



(a)



(b)

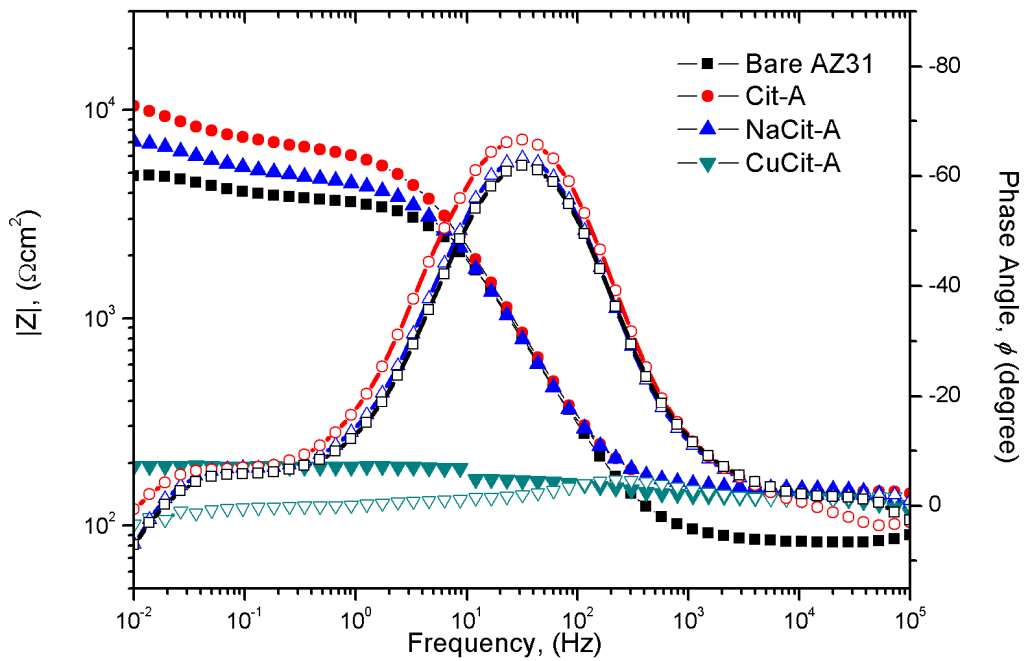


圖 4.6 AZ31 鎂合金經不同水基檸檬酸鹽化成處理後

電化學阻抗頻譜之(a)Nyquist 圖與(b)Bode 圖


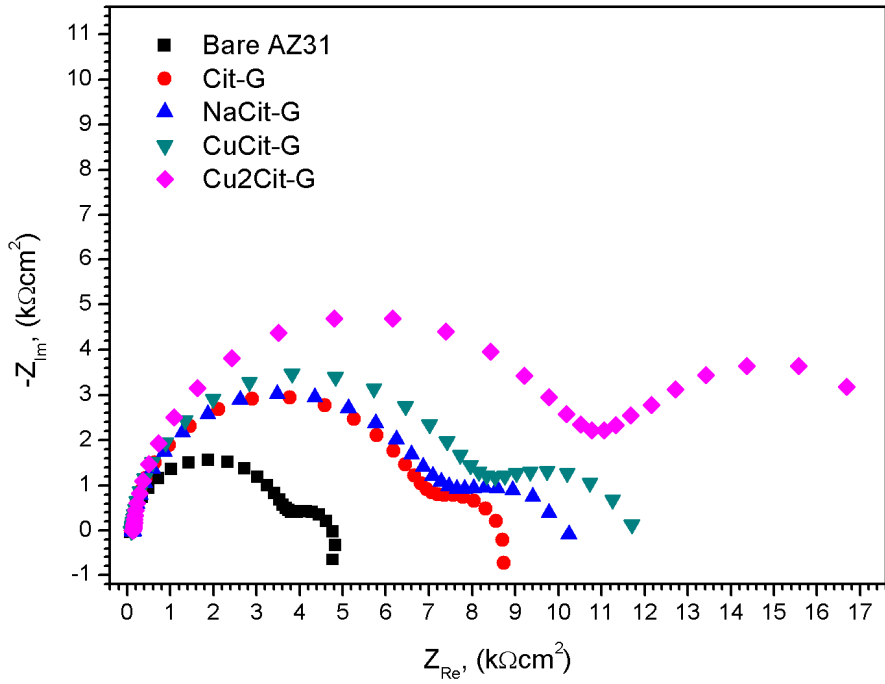


圖 4.7 為 AZ31 鎂合金經 Cit-G、NaCit-G、CuCit-G 與 Cu<sub>2</sub>Cit-G 等四種甘油基檸檬酸鹽化成處理後的 EIS 分析結果。在甘油基系統中，添加硫酸鈉的 NaCit-G 與未添加的 Cit-G 鈍化膜呈現非常近似的行為，特別是對應腐蝕反應電荷轉移阻抗的高頻電容迴圈之阻抗值十分接近，與動電位極化曲線量測的結果一致。而進一步比較添加了 0.1 與 0.2 M 硫酸銅的 CuCit-G 與 Cu<sub>2</sub>Cit 鈍化膜，可以發現高頻電容迴圈的阻抗值隨著硫酸銅添加量的增加而提升，基本上可與動電位極化曲線量測中腐蝕電流（反應鎂合金腐蝕速率）隨著硫酸銅添加量增加而逐漸下降的現象對應。此外，比較特別的現象是，隨著添加硫酸銅的濃度提升之後，不僅高頻電容迴圈之阻抗值會增加，在銅離子添加量增加到 0.2 M 時，中頻電容迴圈之阻抗值也會提升，低頻區段的電感迴圈則逐漸消失；由於電感對應的是過渡態一價鎂離子的吸脫附行為，因此電感迴圈的消失，或許是因為腐蝕測試環境中銅或銅離子的存在，透過伽凡尼效應促進了鎂的氧化，使得過渡態一價鎂的存在時間縮短甚至消失。

(a)



(b)

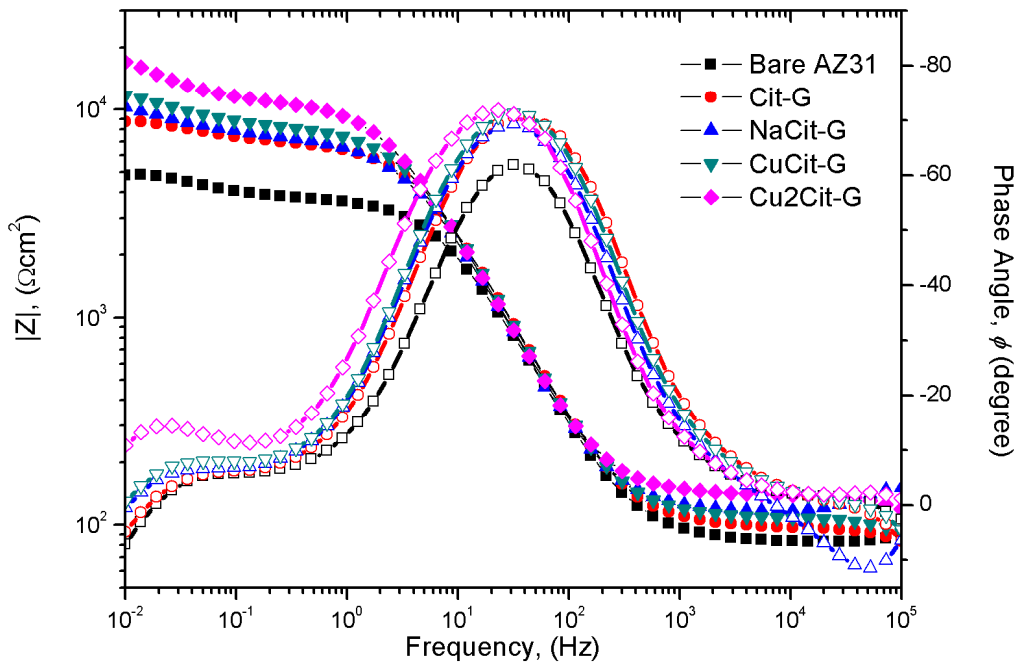


圖 4.7 AZ31 鎂合金經不同甘油基檸檬酸鹽化成處理後

電化學阻抗頻譜之(a)Nyquist 圖與(b)Bode 圖



#### 4.1.4 鈍化膜表面形貌

圖 4.8 為 AZ31 鎂合金經各種檸檬酸鹽化成處理後，所得鈍化膜在 SEM 下之表面形貌。從圖 4.8(a)中可以發現，僅有 0.5 M 檸檬酸鈉作為反應物種的 Cit-A 化成處理所得之鈍化膜表面由許多寬度在 100 nm 以下的細小條紋狀沉積物所形成的蜂窩狀連續組織覆蓋，構成一具有獨特微結構且無明顯脫水裂紋的表面形貌。當添加 0.1 M 硫酸鈉之後，NaCit-A 鈍化膜（圖 4.8(c)）即失去此一蜂窩狀特徵表面結構，取而代之的是典型非晶鈍化膜的表面形貌；雖然鈍化膜並沒有出現明顯的脫水裂紋，但局部區域仍可觀察到微小的孔洞與縫隙。當添加 0.1 M 硫酸銅時，CuCit-A（圖 4.8(e)）鈍化膜基本上與 NaCit-A 呈現相同的形貌，但與 NaCit-A 鈍化膜不同的是，CuCit-A 鈍化膜會出現許多直徑約 1  $\mu\text{m}$  或更大的顆粒沈積於表面。若由肉眼觀察，這些顆粒呈現紅褐色及黑色，應屬氧化銅（CuO）及／或氧化亞銅（Cu<sub>2</sub>O），使試樣表面在 CuCit-A 化成處理後失去金屬光澤。

若以水基與甘油基檸檬酸鹽化成處理相比，Cit-G 鈍化膜與 Cit-A 鈍化膜基本上皆由無脫水裂紋的蜂窩狀結構所構成，具有非常相似的表面形貌（圖 4.8(a)與 (b)）。而相較於 NaCit-A 鈍化膜，NaCit-G 鈍化膜（圖 4.8(d)）還保有一部分的蜂窩狀結構，但與未添加硫酸鈉的 Cit-G 鈍化膜相較，仍可以明顯觀察到蜂窩狀結構消解的狀況。當添加物為 0.1 M 硫酸銅時，CuCit-G 鈍化膜雖然在局部區域仍保留蜂窩狀結構，但已明顯出現較多類似 NaCit-A 鈍化膜表面形貌的區域，如圖 4.8(f)所示。同時，雖然 CuCit-G 鈍化膜表面同樣有許多顆粒覆蓋，但經 CuCit-G 化成處理後之試樣表面呈淡黃色且仍具有金屬光澤，與 CuCit-A 的紅黑色表面並不相同。

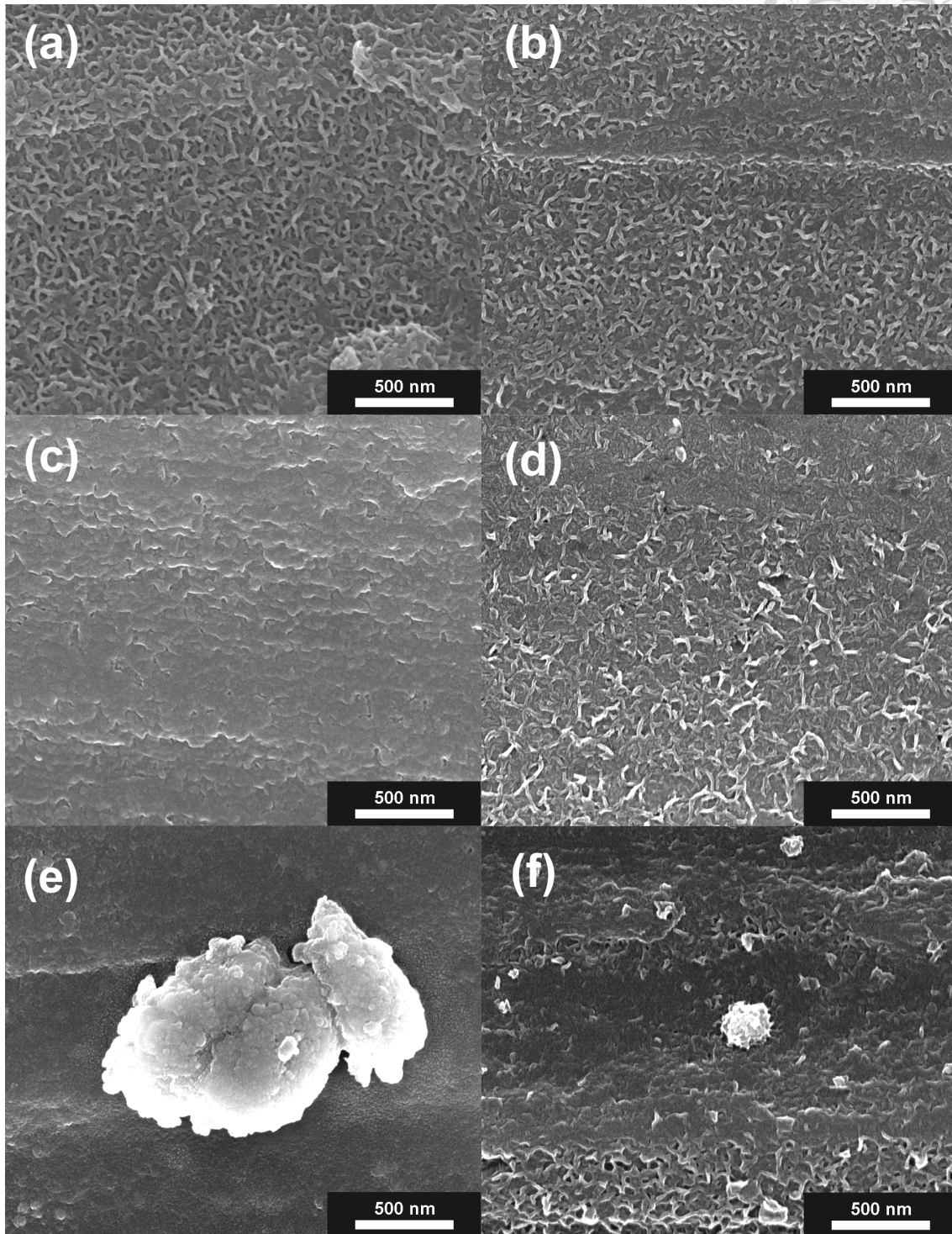


圖 4.8 AZ31 鎂合金經(a) Cit-A、(b) Cit-G、(c)NaCit-A、(d)NaCit-G、  
(e)CuCit-A 與(f)CuCit-G 化成處理後之表面形貌

為進一步了解這些顆粒的分佈與尺寸，圖 4.9 為 CuCit-G 與 Cu<sub>2</sub>Cit-G 在較低倍率下所觀察到的表面形貌。可以發現，若從顆粒尺寸來說，甘油基 CuCit-G 鈍化膜上的顆粒直徑約在 2 μm 以下，與水基 CuCit-A 鈍化膜上的顆粒尺寸相近。而當硫酸銅含量提升的同時，顆粒的形貌不變，但尺寸更加細小。

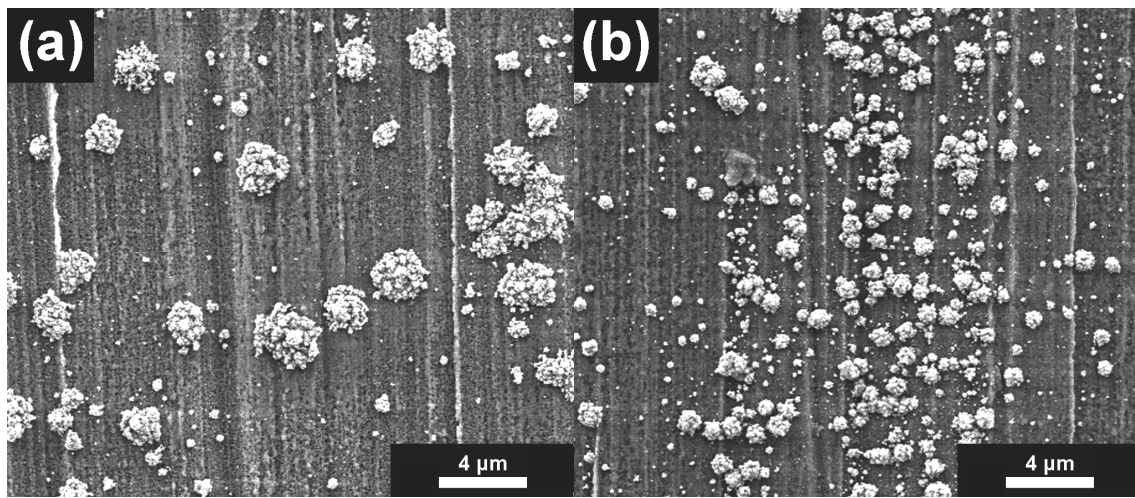


圖 4.9 AZ31 鎂合金經(a) CuCit-G 與(b)Cu<sub>2</sub>Cit-G

化成處理後，於低倍率下觀察之表面形貌

#### 4.1.5 鈍化膜橫截面影像與成分分析

圖 4.10 為 Cit-G 與 CuCit-G 在 SEM 下觀察之橫截面影像。從圖(a)中可以看到，Cit-G 鈍化膜厚度約在 100 ~ 200 nm，與表面形貌觀察中條紋狀沉積物的寬度約略相當，且沒有明顯脫水裂紋。在結構上，Cit-G 鈍化膜呈現許多山丘狀突起連結而成的形貌，與表面形貌觀察中的蜂窩狀組織相符。而 4.10 (b)為 CuCit-G 鈍化膜在背散射電子 (back-scattered electron, BSE) 模式下觀察所得之橫截面影像。可以發現顆粒狀析出物由於富含有銅，呈現明顯較亮的對比，並以半球狀覆蓋於試樣表

面。以搭載於 SEM 內部之能量散佈光譜儀 (energy dispersive spectrometer, EDS) 進行元素分析，在此顆粒狀析出物 (標定 X 處) 所測得之元素組成為銅 10.45 at%、氧 13.31 at% 及 76.24 at% 的鎂。由於 EDS 所偵測之元素特徵 X 光係由其入射電子束所激發，由於入射電子束之激發體積 (excitation volume) 遠大於析出物尺寸，因此可能偵測到析出物外部的底材及鈍化膜，造成鎂及氧含量高估。

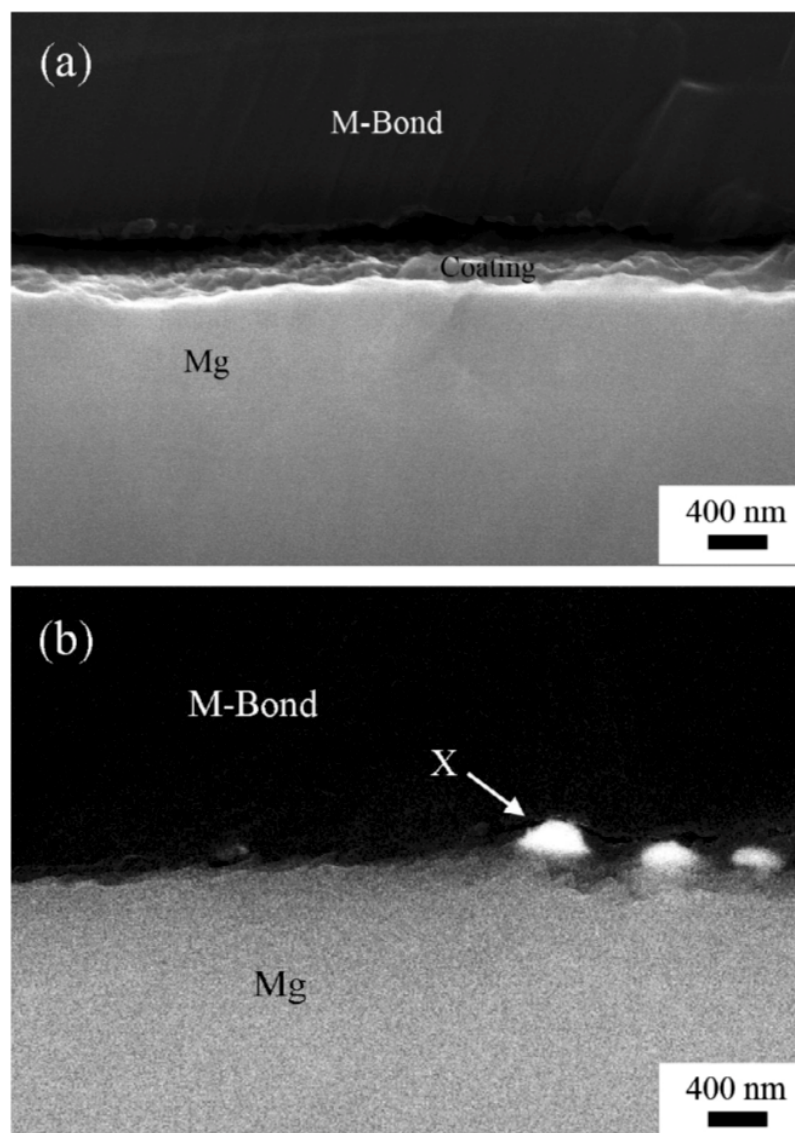


圖 4.10 AZ31 鎂合金經(a)Cit-G 與(b)CuCit-G 化成處理後  
表面結構之橫截面影像觀察



為了進一步解析此富含銅的半球狀析出物，針對 Cu<sub>2</sub>Cit-G 鈍化膜進行 TEM 橫截面觀察，結果如圖 4.11 所示。圖 4.11 (a) 為 Cu<sub>2</sub>Cit-G 鈍化膜在 TEM 下所觀察到的橫截面影像，從圖中可以發現，半球狀析出物本身是由許多非常細小的顆粒（直徑約在 10~20 nm）所堆積而成，而除了析出物之外，鎂合金表面也覆蓋了一層緻密無裂紋的氧化層。該氧化層可能由檸檬酸鎂（Mg<sub>3</sub>Cit<sub>2</sub>）或氧化鎂所構成，由於該氧化層為非晶結構，且 EDS 無法精確量化元素碳的含量，因此無法分辨。圖 4.11 (b) 為此顆粒在選區繞射（selected area electron diffraction, SAED）下所產生的繞射圖譜。此繞射圖譜呈現典型的環狀圖譜（ring pattern），顯示該顆粒為一多晶結構，與影像觀察相符合。從繞射圖譜推算其結晶之晶面間距，可以發現其對應的應是金屬銅的三個主要繞射峰，即由銅的(111)、(200)與(220)面所產生之繞射訊號。若使用搭載於 TEM 之 EDS 進行分析，此析出物之銅含量高達 89.16 at%，顯示該顆粒至少有一部分為金屬銅，與 SAED 的分析結果相符。

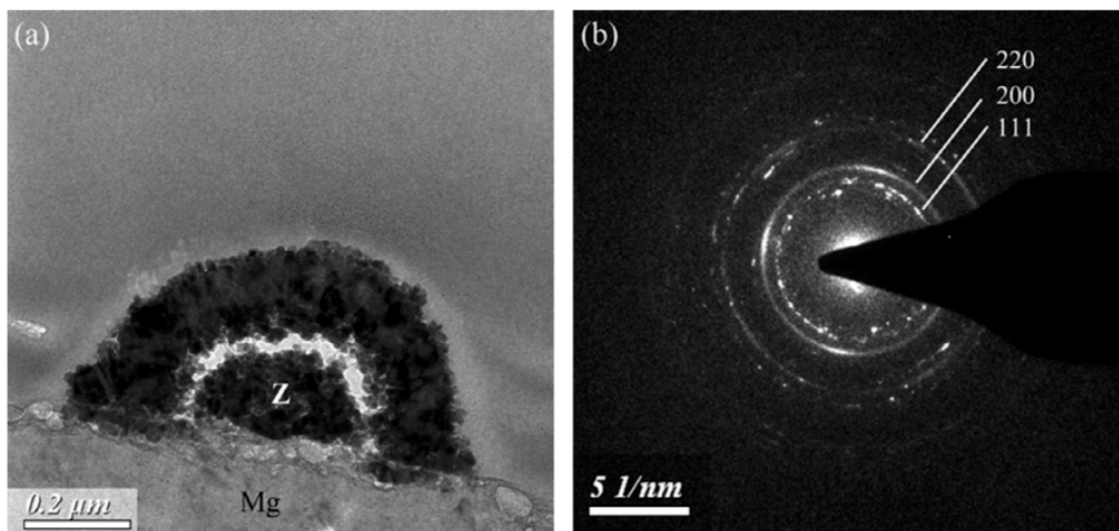


圖 4.11 Cu<sub>2</sub>Cit-G 鈍化膜之(a)橫截面 TEM 影像觀察與(b)SAED 圖譜



## 4.2 聚琥珀醯亞胺檸檬醯胺 (PSICA) 後處理



### 4.2.1 PSICA 塗層微結構分析

根據先前實驗結果，由於 Cit-A 與 Cit-G 鈍化膜具有十分相似之特徵微結構與電化學行為，故本研究取 Cit-A 鈍化膜為代表，進行聚琥珀醯亞胺檸檬醯胺(PSICA)之後處理。

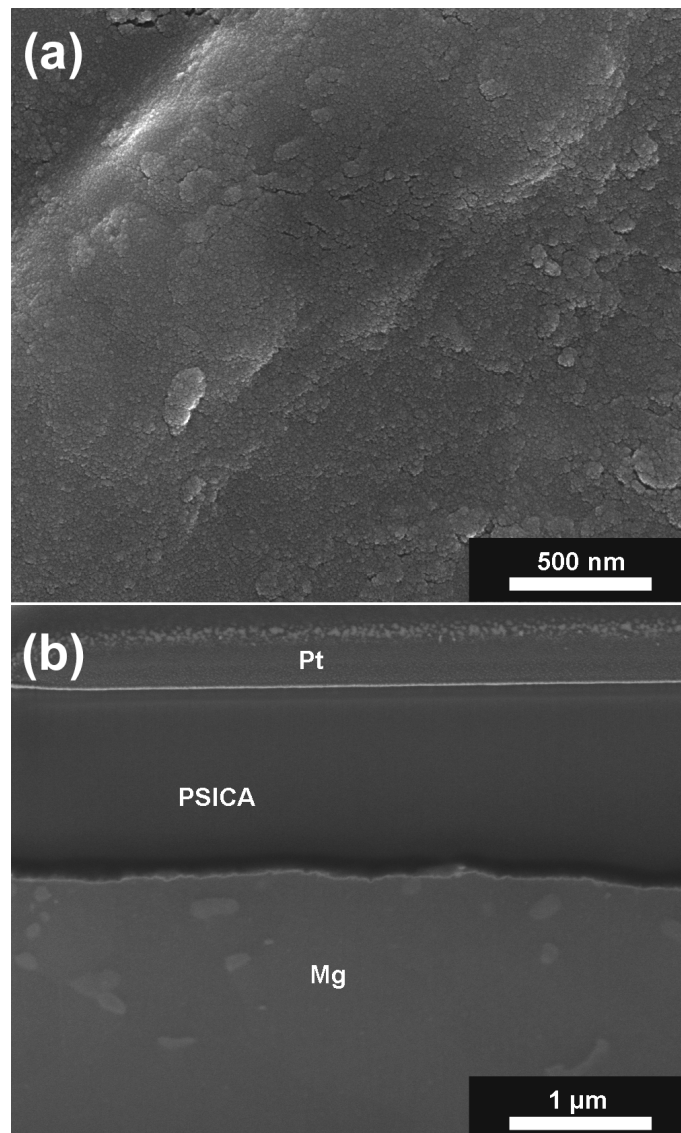


圖 4.12 AZ31 鎂合金經 Cit-A 鈍化處理及 PSICA 後處理之

(a)表面形貌及(b)橫截面影像

圖 4.12 為 AZ31 鎂合金經 Cit-A 鈍化處理，以去離子水清洗表面並以壓縮空氣乾燥後，進行 PSICA 後處理所得之表面形貌及橫截面影像。當披覆 PSICA 塗層之後，試樣表面已不復見檸檬酸鹽鈍化膜之蜂窩狀結構特徵，取而代之的是 PSICA 塗層之表面形貌。由於本研究之後處理使用輥塗製程，PSICA 塗層厚度僅約  $1\ \mu\text{m}$ 。雖從表面形貌可以觀察到一些微小缺陷，但此缺陷之尺度遠小於塗層厚度，因此在橫截面影像中，PSICA 塗層仍為一緻密且無明顯缺陷之連續塗層。

#### 4.2.2 PSICA 塗層電化學交流阻抗分析

圖 4.13 為 AZ31 鎂合金經 Cit-A 化成處理與／或 PSICA 後處理之 EIS 分析結果。從結果中可以發現，即使未經過 Cit-A 化成處理，單純於 AZ31 鎂合金基材上披覆 PSICA 塗層仍可提升試樣之阻抗值至  $10,000\ \Omega\text{cm}^2$  左右。此外，相較於僅有 Cit-A 鈍化膜的試樣，在覆蓋 PSICA 塗層的試樣在 EIS 分析中所表現出的行為與未經鈍化處理的 AZ31 鎂合金基材更為相似，基本上由一高頻電容迴圈、一個中頻電容迴圈及低頻電感所構成。相較於僅有 Cit-A 鈍化膜或 PSICA 塗層的試樣，兼具兩者之試樣明顯具有最高的阻抗值，約為  $20,000\ \Omega\text{cm}^2$  左右，顯示在經 Cit-A 化成處理後，PSICA 後處理可進一步提升 AZ31 鎂合金之抗蝕能力。

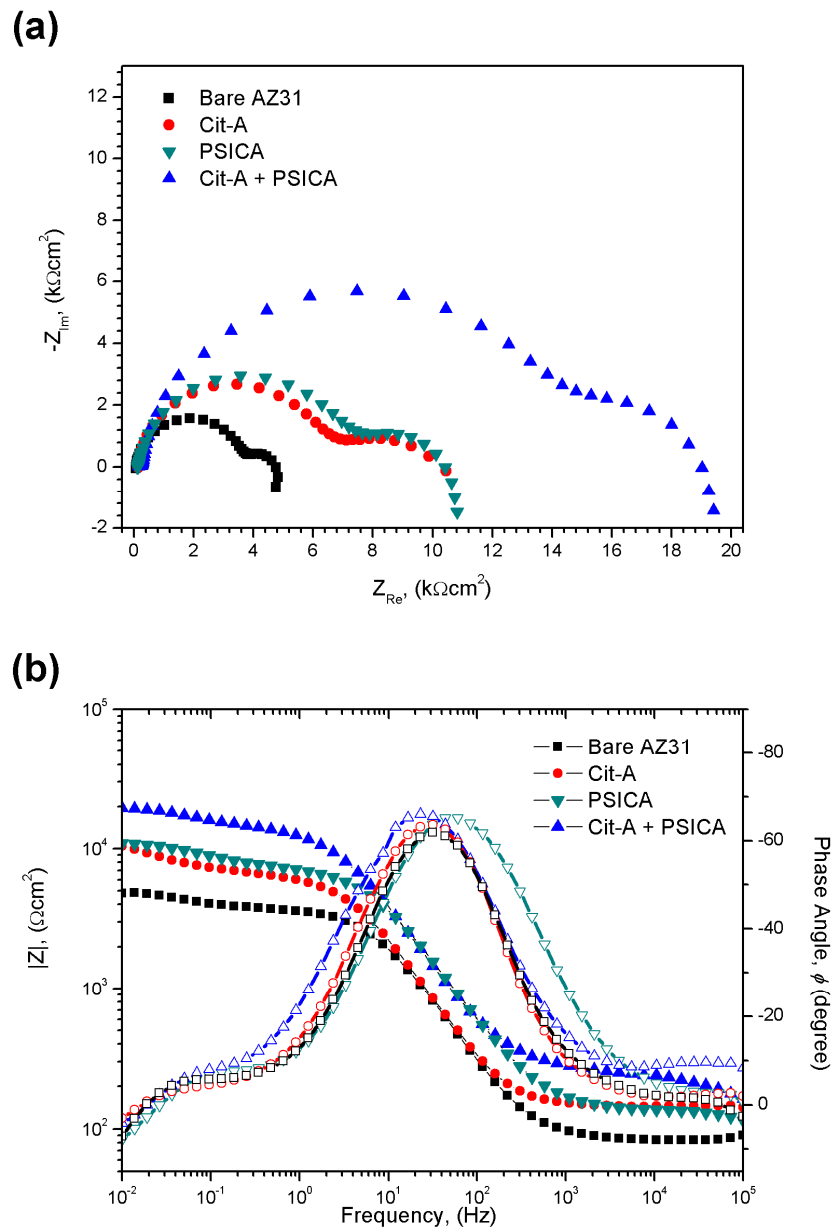


圖 4.13 AZ31 鎂合金經 Cit-A 化成處理及／或 PSICA 後處理後

電化學阻抗頻譜之(a)Nyquist 圖與(b)Bode 圖

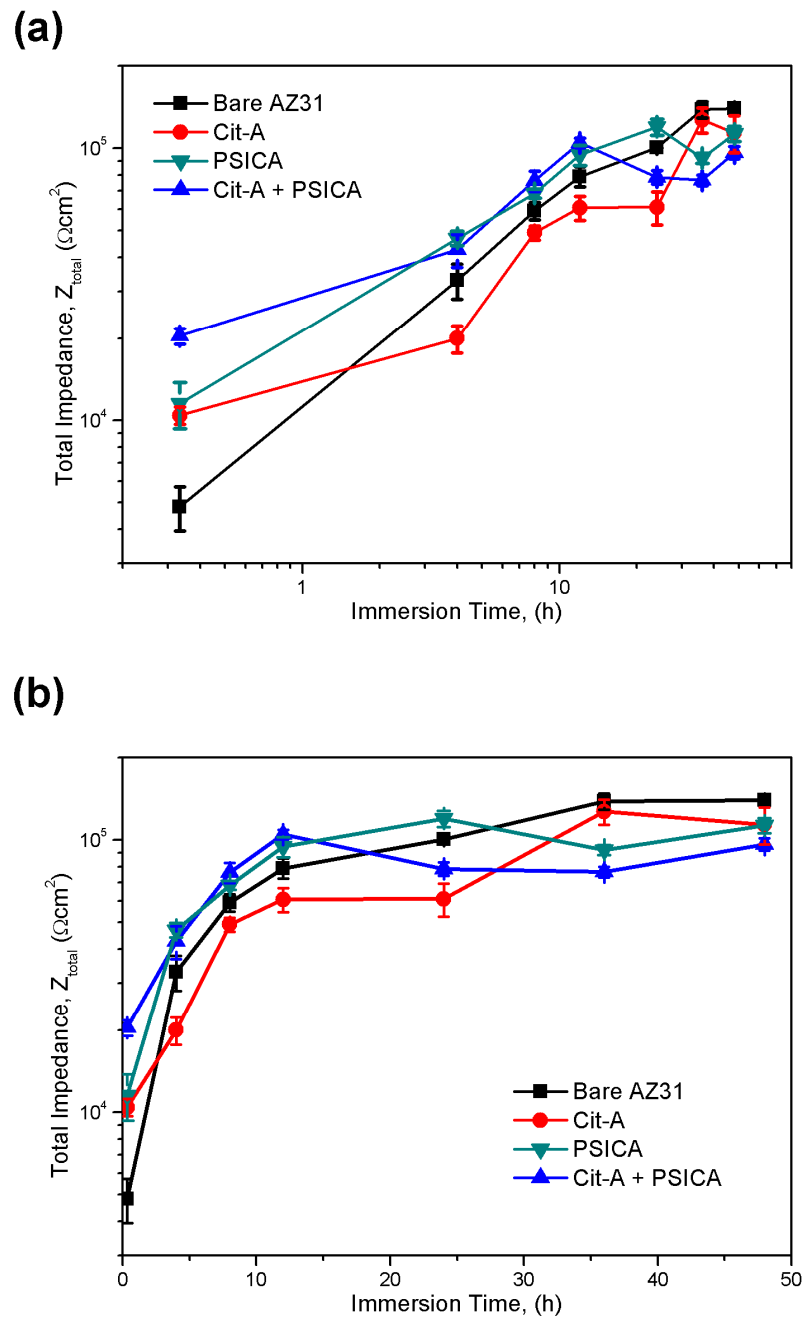


圖 4.14 AZ31 鎂合金經 Cit-A 化成處理及／或 PSICA 後處理後電化學阻抗

對浸泡於腐蝕溶液中時間之變化：(a)對數時間軸，(b)線性時間軸

圖 4.14 為 AZ31 鎂合金經 Cit-A 化成處理與／或 PSICA 後處理後之試樣浸泡於腐蝕溶液中時，電化學阻抗對時間的變化。其中之總阻抗值 (Total Impedance)

係指試樣於 EIS 分析所得之最大阻抗值（通常為最低頻率之阻抗值）扣除溶液電阻（ $R_s$ ，通常為最高頻率之阻抗值）。整體而言，所有試樣的電化學阻抗皆隨著浸泡時間增加而提升，但若以對數時間座標作圖（圖 4.14(a)），以浸泡時間 12 小時為分界，可以發現幾點：

首先，在 12 小時之前，未處理之 AZ31 鎂合金與僅有 PSICA 塗層的試樣，其電化學阻抗與時間幾乎呈現一線性關係，前者的斜率約為 1，而後者略小於 1。相較之下，有經過 Cit-A 化成處理的試樣，不論是否經過 PSICA 後處理，其電化學阻抗值在前 4 小時增加得較為緩慢，且增加的比例相近；而在 4 至 12 小時，其電化學阻抗值會快速提升。

其次，浸泡 12 至 24 小時，經 Cit-A 化成處理之試樣的電化學阻抗值會出現一持平或下降，而未經 Cit-A 化成處理之試樣的電化學阻抗值則持續提升。浸泡 24 至 36 小時，經披覆 PSICA 塗層之試樣的電化學阻抗值會出現一明顯下降，並在 36 小時後重新轉為上升。

#### 4.2.3 PSICA 塗層腐蝕微結構分析

圖 4.15 為 AZ31 鎂合金經 Cit-A 化成處理與 PSICA 後處理，於腐蝕溶液浸泡 24 小時後之表面形貌。與未經腐蝕之試樣相比（圖 4.12(a)），雖然大部分面積仍然保有 PSICA 塗層之原始形貌，但在局部區域出現由條紋狀結構形成的多孔組織（如圖 4.15(a)中框起之區域）。在高倍率下觀察（圖 4.15(b)與(c)）可以發現，這些條紋狀結構乃是 PSICA 塗層在長時間浸泡於腐蝕溶液中分解所殘留之結構。圖 4.16 為此多孔組織之橫截面影像。在浸泡 24 小時後，PSICA 塗層厚度約在 500 nm 以下，而 PSICA 塗層與 AZ31 鎂合金之間出現腐蝕產物之堆積。

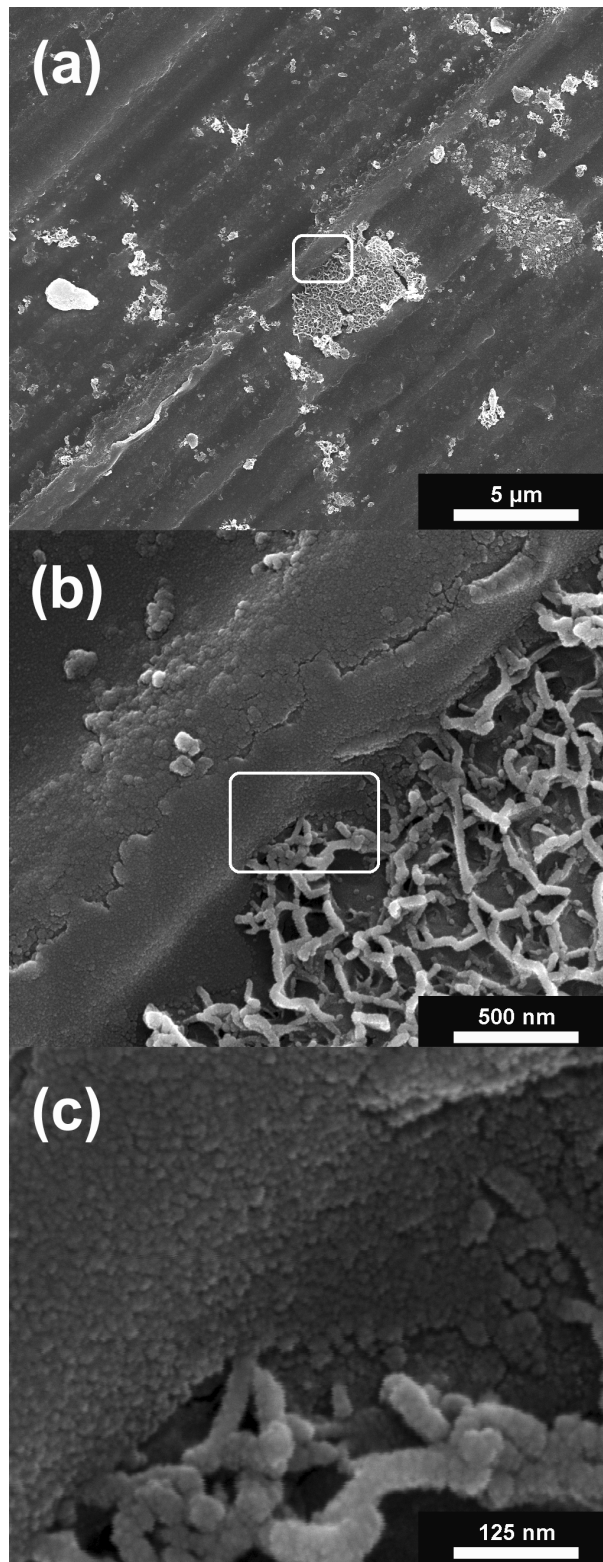


圖 4.15 AZ31 鎂合金經 Cit-A 化成處理及 PSICA 後處理，於腐蝕溶液中浸泡

24 小時後之表面形貌，(b)與(c)為(a)與(b)圈選區域之高倍率影像

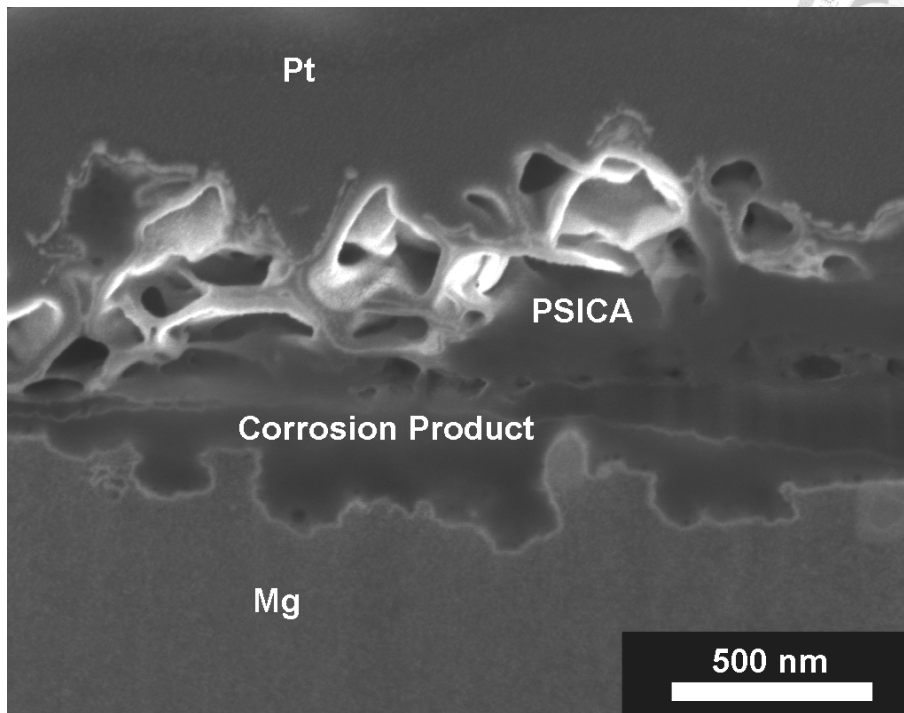


圖 4.16 AZ31 鎂合金經 Cit-A 化成處理及 PSICA 後處理，  
於腐蝕溶液中浸泡 24 小時後多孔組織之橫截面影像

## 第 5 章 討論



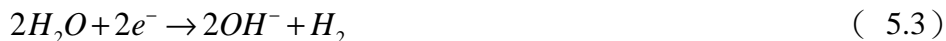
### 5.1 檸檬酸鹽鈍化膜成膜機制與水含量之效應

如前所述，鎂合金化成處理一般可區分為「氧化型」與「還原型」兩大類。

在氧化型化成處理中，主要的反應驅動力來自於鎂的溶解：



因此，在氧化型化成處理中，生成鈍化膜之主要化學成份為不溶或難溶於水的鹽類。但在還原型化成處理中，雖然鎂仍然會自發地氧化溶解，但主要的反應驅動力卻轉變為伴隨發生的氫離子或水的還原，以及隨之而來的表面 pH 值上升：



因此，在還原型化成處理中，鈍化膜的主要化學成分會轉為容易脫水的氫氧化物。對於大部份金屬而言，由於不像鎂這麼活潑，在還原型化成處理中所還原出的氫較少，因此氫氧化物沈積的速率與數量也會比鎂合金還原型化成處理為少。由於氫氧化鎂並無法提供有效的障蔽保護，沈積的氫氧化鎂比例又高，因此如何抑制氫氧化鎂的生成即是鎂合金化成處理的重點。

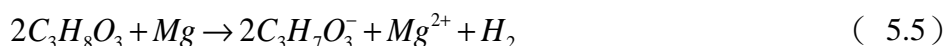
從微結構分析可以發現，不論在水或甘油溶液中，檸檬酸鹽鈍化膜（Cit-A 與 Cit-G）皆具有相同的特徵蜂窩狀結構，與典型氫氧化鎂平坦而具有脫水裂紋分布的表面形貌有極大差異。雖然脫水裂紋的生成與鈍化膜的厚度有關，但與文獻結果相比，即使是同樣厚度約 200 nm 的鉻酸鹽鈍化膜<sup>[104]</sup>，在表面已可觀察到明顯的脫水裂紋，顯見檸檬酸鹽鈍化膜沒有脫水裂紋的存在，不僅僅是因為厚度的關係。因此，我們可以推測檸檬酸鹽鈍化膜的主成份並非氫氧化鎂，而是在乾燥時



不會脫水的其他鹽類。考量到溶液中反應物種僅有鈉離子與檸檬酸根，因此最有可能的反應產物即是檸檬酸與鎂產生的鹽類。由於檸檬酸為三質子酸，其與鎂離子能形成的鹽類有兩種，包括溶解度較高的檸檬酸氫鎂 ( $MgC_6H_6O_7$ ) 與溶解度較低的檸檬酸鎂 ( $Mg_3(C_6H_5O_7)_2$ ，下稱  $Mg_3Cit_2$ )。因此，鎂合金檸檬酸鹽化成處理在分類上應屬於氧化型化成處理，其反應係由底材鎂的溶解所驅動，與化成液中的檸檬酸根結合後在鎂合金表面析出檸檬酸鎂：



在水溶液系統中，鎂的溶解可以藉由與水的氧化還原反應達成。而在甘油溶液系統中，由於即使每 10 ml 的殘留水含量僅有 1g 左右，換算成體積莫耳濃度仍然高達 5.6 M，因此仍然可能促使鎂的氧化。即使不考慮殘留水含量的影響，由於鎂的活性大，而甘油分子本身也具有極強的極性，因此仍有可能以自身的羥基與鎂反應，造成鎂的氧化：



若單從生成物而言，水基與甘油基檸檬酸鹽化成處理似乎並無差異，但實際而言並非如此。從上述反應機制的討論可發現，在化成液中，氫離子（也就是質子）與鎂的反應速率決定了鎂的溶解速率與介面 pH 值的變化，並因而決定了該化成處理系統是屬於氧化型或還原型化成處理。而氫離子在鎂表面的還原速率，除了反應相關的熱力學參數之外，很大一部分也取決於氫離子在化成液中的擴散速率。針對氫離子在溶液中的擴散，Gileadi et al.<sup>[105,106]</sup> 基於一系列質子性 (protic) 與非質子性 (aprotic) 溶劑導電性的研究，提出了氫離子跳躍 (hopping) 的擴散機制，以解釋氫離子在水溶液中異常快速的擴散。根據 Gileadi 的理論，當溶液中水的含量降低到一定程度之後，由於水分子間無法再藉由大量的氫鍵形成群聚物 (cluster)

供氫離子在群聚物間跳躍，使得氫離子的擴散速率會大幅降低。

因此，當化成液從水溶液系統轉變回甘油溶液系統之後，對於氫離子的影響有二：其一是由於甘油的黏滯係數遠大於水，再加上氫離子的快速跳躍擴散被抑制，使得溶液中的氫離子無法快速擴散至鎂合金表面；其二則是由於水含量變少，即使鎂合金表面因氫離子的消耗而促使水分子解離，也不會因此生成大量氫氧根。理論上，基於這兩個因素，即使鎂合金氫離子濃度在反應過程中快速下降，鎂離子也不會持續大量溶出，因此可降低氫氧化鎂的生成速率及生成量，避免造成鈍化膜抗蝕能力的劣化，此乃非水溶液系統設計之理念所在。

由於氫離子大量還原與氫氧化鎂生成，對於還原型化成處理系統產生的影響較大，而根據實驗結果顯示，檸檬酸鹽化成處理本質上應屬於氧化型化成處理，因此在本研究中，檸檬酸鹽化成處理在水溶液（Cit-A）與非水溶液（Cit-G）中並未表現出明顯差異。

## 5.2 銅離子與硫酸根於檸檬酸鹽化成處理之影響

針對銅離子及硫酸根對於檸檬酸鹽化成處理的影響，在實驗過程中可以觀察到幾個現象。硫酸根在水基與甘油基化成液中產生的效果有相當大的差異。在水溶液系統中，Cit-A 與 NaCit-A 鈍化膜的表面形貌產生很大的改變；當溶液中存在硫酸根時，檸檬酸鹽化成處理的特徵蜂窩狀結構隨即消失，轉而呈現典型非晶鈍化膜平坦且有細小裂紋的表面形貌。這可能是由於硫酸根非常容易吸附於鎂合金的表面<sup>[107,108]</sup>，而輥塗製程中反應進行的時間極短，因此硫酸根的吸附造成鎂離子無法有效與檸檬酸根結合形成檸檬酸鎂，導致一部分的鎂離子轉以硫酸鎂或氫氧化鎂的形式沈積，進而產生表面形貌的改變，如圖 5.1 所示。由於硫酸鎂與氫氧化

鎂都是溶解度較高的鹽類，因此當鈍化膜中檸檬酸鎂的含量下降時，鈍化膜的抗蝕能力也會隨之下降，這與電化學分析的結果相符。

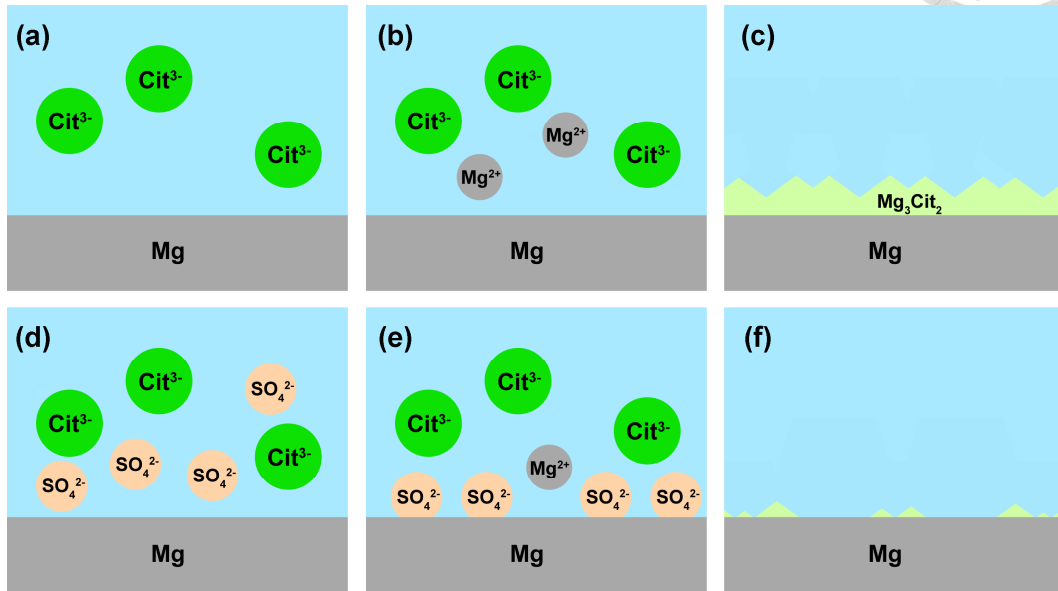


圖 5.1 硫酸根於水基檸檬酸鹽鈍化膜成膜機制影響之示意圖，

(a)至(c)：Cit-A 鈍化膜；(d)至(f)：NaCit-A 鈍化膜

但若以甘油基的 Cit-G 與 NaCit-G 鈍化膜進行比較，可以發現不論在表面形貌觀察或是在電化學分析中，硫酸根對甘油基檸檬酸鹽化成處理幾乎沒有任何顯著的影響。這可能是由於硫酸根在甘油中的質傳速率遠低於其在水中的質傳速率，而硫酸根在鎂合金表面吸附的情況較少，因此鎂離子多能與檸檬酸根結合形成檸檬酸鎂，而硫酸根則在乾燥時與化成液中的鈉離子結合形成硫酸鈉，於沖洗時溶解消失，因此對於鈍化膜表面形貌及抗蝕能力均未產生影響。

以銅離子來說，可以觀察到的明顯改變有三，包括：(1) 提升甘油基化成液製備過程中檸檬酸鹽之穩定性，(2) 促進化成處理過程中反應進行，與(3)鈍化膜表面含銅顆粒的析出，分述如下。

甘油基化成液的製備，係使用乙醇將檸檬酸鹽自水溶液中分離出來，在分離的過程中，難溶於乙醇的鹽類會以膠狀高濃度過飽和溶液的形式存在於乙醇與水的混合溶液底部。由於過飽和溶液本身並不穩定，當將其從乙醇溶液中分離出來後，若未立刻混入甘油中進行分散，檸檬酸鹽會在極短的時間內結晶析出，而後便無法再次溶解於甘油中。而硫酸銅本身也是如此，若單獨存在於水與乙醇的混合溶液中，在硫酸銅的濃度大於 0.1 M 的情形下，只要酒精濃度在 50 vol% 以上，硫酸銅也會以結晶方式析出<sup>[109]</sup>。但當銅離子與檸檬酸根同時存在，實驗中可以明顯觀察到以乙醇分離時，不但各種離子在乙醇分離後所保留的含量均有所提升，而且該膠狀過飽和溶液的穩定度會大幅提高，結晶析出的時間也會拉長。這個提升過飽和溶液穩定性的因素，可能是來自於檸檬酸根與銅離子的錯合反應。

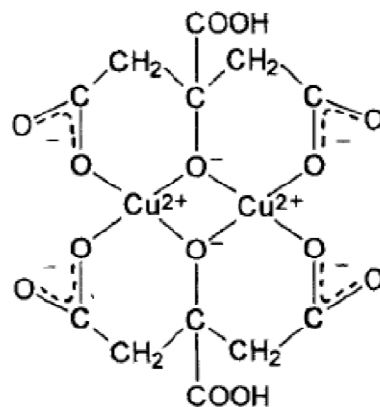


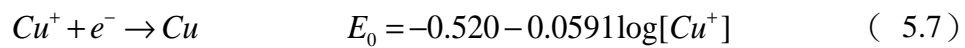
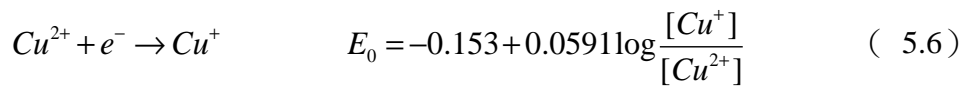
圖 5.2 檸檬酸銅錯合物 $[\text{Cu}_2\text{Cit}_2]^{2-}$ 之結構示意圖<sup>[110]</sup>，未錯合之兩個羧基

可進一步解離，形成 $[\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_1]^{3-}$ 與 $[\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_2]^{4-}$

由於檸檬酸根有三個羧基與一個羥基，具有多個孤對電子對可進行錯合，依溶液 pH 值、檸檬酸根與銅離子濃度比例等等參數的不同，檸檬酸根可與銅離子生

成多種不同型式的錯合物，包括 $[\text{Cu}_2\text{Cit}_2]^{2-}$ 、 $[\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_1]^{3-}$ 與 $[\text{Cu}_2\text{Cit}_2\text{H}_2]^{4-}$ 等，如圖 5.2 所示<sup>[110,111]</sup>。從實驗結果來看，這個穩定的作用不僅有助於提升作為主要反應物種的檸檬酸根在乙醇分離後被保留下來的含量，同時由於過飽和溶液本身不再容易析出，因此可以重複使用乙醇沖洗，進一步降低甘油溶液中殘留的水含量。

然而，由於銅跟鎂的還原電位差異極大，導致當銅離子存在於化成液時，一旦化成液接觸鎂合金表面，金屬鎂與銅離子即會自發且快速地進行置換反應。在銅離子還原的過程中，會透過二階段的還原反應從二價銅離子還原成一價亞銅離子與金屬銅<sup>[112-114]</sup>：



其中式 5.6 為此二階段還原反應之速率決定步驟。由於檸檬酸鹽化成處理係由鎂離子溶出所驅動，因此銅離子的存在會促進檸檬酸鹽鈍化膜的成膜。

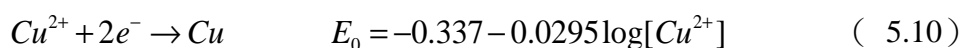
與此同時，被還原出的亞銅離子或銅離子也會沈積在鎂合金表面，形成在表面形貌觀察時所見的顆粒析出物。在水溶液系統中，由於水的存在，同時鎂合金表面因鎂的氧化驅動氫離子還原造成 pH 值的提升，會使得一價亞銅離子與二價銅離子沈積形成低溶解度的紅色氧化亞銅（ $\text{Cu}_2\text{O}$ ）及黑色氧化銅（ $\text{CuO}$ ）披覆於鎂合金上：



此外，氧化銅與氧化亞銅均具有一定的導電性<sup>[115-118]</sup>。因此，當 AZ31 鎂合金在 CuCit-A 化成處理後，不論所披覆之氧化物為氧化銅、氧化亞銅抑或二者之混

合，由於該氧化物在腐蝕溶液中較金屬銅更為穩定，不會有腐蝕產物披覆其上（如圖 5.3(a)所示），使得動電位極化時可導電的表面面積增加，造成陰極反應時可進行還原反應的面積增加，還原電流因而大幅上升，導致腐蝕電流隨之大幅增加。這也為經 CuCit-A 化成處理的試樣在 EIS 分析中電化學阻抗的大幅下降提供了一個合理的解釋。

而在甘油溶液系統中，由於水的匱乏，抑制了氧化亞銅（反應式 5.8）的形成，使得亞銅離子可以被繼續還原成金屬銅。另一方面，由於亞銅離子不再因為快速反應形成氧化亞銅而消耗，導致在甘油溶液中，鎂合金表面亞銅離子的濃度可能較在水溶液系統中為高。在這樣的情形下，二價銅離子還原成亞銅離子的反應（反應式 5.6）會被抑制，而促使二價銅離子可能直接還原成金屬銅：



由於 CuCit-A 與 CuCit-G 化成液之銅離子濃度為 0.1M，因此二價銅離子直接還原成金屬銅之初始反應電動勢為 -0.3075 V；當亞銅離子堆積於鎂合金表面之濃度大於 0.25 mM（即銅離子濃度之 0.25%，以水溶液計算重量分率約 15.8 ppm）時，二價銅離子還原成亞銅離子（反應式 5.6）之反應電動勢（約 -0.3065 V）即會高於此電位。

綜合前兩項因素，在經過 CuCit-G 化成處理的鎂合金表面，可以觀察到富含有金屬銅的顆粒析出物。雖然金屬銅也具有導電性，但金屬銅表面在腐蝕溶液中會因氧化而有腐蝕產物生成於表面，因此不會表現出導體的行為（如圖 5.3(b)）。

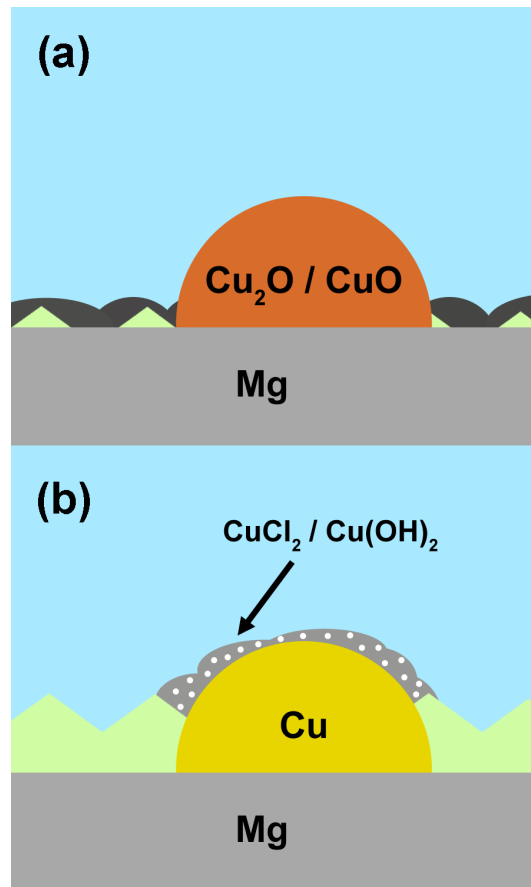
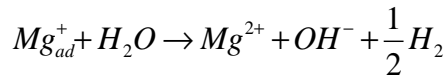
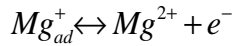


圖 5.3 (a)CuCit-A 與(b)CuCit-G 鈍化膜於腐蝕溶液生成腐蝕產物之示意圖

### 5.3 以電化學交流阻抗進行鎂合金腐蝕行為定性分析

1997 年時，Song et al.<sup>[102]</sup>針對鎂在腐蝕時所表現出的負差值效應（NDE），提出了鎂在氧化溶解時，會先形成過渡態一價鎂離子（ $Mg^+$ ），並在鎂表面形成一個具有部分保護能力的腐蝕產物層（partial protective film）。基於這個理論，Baril et al.<sup>[99]</sup>透過 EIS 解析鎂在硫酸鹽溶液中的腐蝕行為，根據所觀察到的吸附與擴散現象，提出如圖 5.4 之等效電路，並主張鎂在腐蝕時的動力學模型是由三個主要反應所構成，包括：





其中反應式 5.11 表示鎂的初步氧化會先形成為吸附於鎂表面的一價鎂離子 ( $Mg_{ad}^+$ )，再透過式 5.12 或 5.13 的反應進一步氧化成為二價鎂離子。而式 5.13 的反應使得鎂即使在陽極腐蝕的情形下，也會還原水析出氫氣，即是所謂的負差值效應。因此，考量在 EIS 分析時試樣表面所發生的全部電化學反應，所量測的電化學反應阻抗 ( $Z_f$ ) 可以表示為式 5.11 與 5.12 兩者反應速率的函數。

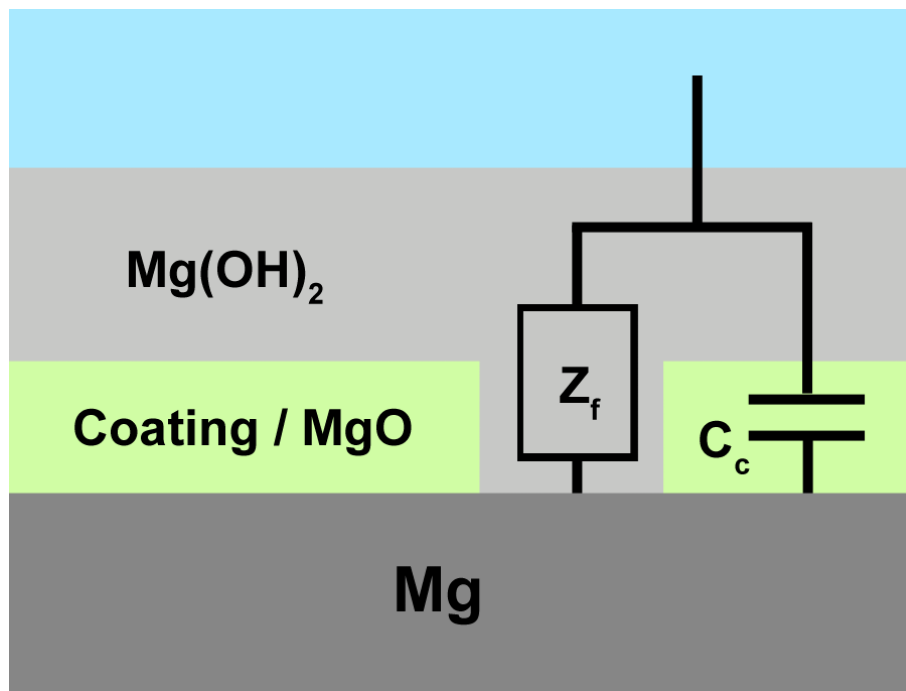


圖 5.4 Baril et al.對鎂在硫酸鹽溶液中腐蝕行為提出之等效電路示意圖<sup>[99]</sup>

同時，根據 Baril 的實驗與計算評估，當腐蝕反應平衡時，過渡態一價鎂離子在表面吸附的面積比率很低，因此，可以假設在鎂透過式 5.11 與 5.12 氧化溶解的反應過程中，速率決定步驟應為式 5.11。換言之，EIS 分析所測得之電化學反應阻



抗，可以進一步簡化成式 5.11 反應速率的函數。

綜上所述，針對本研究 EIS 分析的結果，可以建立一個 AZ31 鎂合金的腐蝕行為等效電路示意圖，如圖 5.5 所示。其中  $R_s$  代表腐蝕溶液之電阻， $R_{ct}$  則代表反應式 5.11 之電荷轉移阻抗。當鎂合金因檸檬酸鹽化成處理形成鈍化膜，或是因腐蝕產物堆積而形成暫時性保護層時，該鈍化膜或保護層的電容值 (coating capacitance,  $C_c$ )，由於試樣表面的電化學反應與鈍化膜本身之不均勻性，在 EIS 量測中通常會產生一常相位角元件 (Constant Phase Element, CPE) 的行為，在等效電路模擬中常以  $Q_c$  為元件代表符號。除此之外，由於式 5.11 的反應速率會受到表面吸附一價鎂離子濃度的影響，而一價鎂離子於表面吸附的行為同樣會受到 (1) 式 5.12 與 5.13 反應速率、(2) 二價鎂離子擴散離開鎂合金表面與 (3) 一價鎂離子自身吸脫附行為的影響，因此以電阻元件  $R_o$ 、擴散元件  $W$  與電感元件  $L$  分別模擬三者 EIS 分析時的行為。

圖 5.6 為將未處理的 AZ31 鎂合金與 Cit-G 鈍化膜的 EIS 量測數據，除以各自的最大阻抗值後的結果。從兩者在 EIS 分析中所展現的行為來看看，未經處理之 AZ31 與 Cit-G 鈍化膜具有幾近相同的腐蝕機構。若使用圖 5.5 中的等效電路進行擬合，可以得到如表 5-1 所列之擬合數值。從表 5-1 中的結果可以發現，相較於處理前的 AZ31 鎂合金，經過 Cit-G 化成處理後，試樣具有較高的  $R_{ct}$  與  $R_o$  值，顯示 Cit-G 鈍化膜可以有效降低鎂合金氧化的速率；而擴散元件  $W$  的下降，顯示腐蝕生成的二價鎂離子在 Cit-G 鈍化膜中的擴散受到抑制，意即相較於自然生成的腐蝕產物層，Cit-G 鈍化膜具有更緻密的微結構，足以提供更佳的障蔽保護效果。

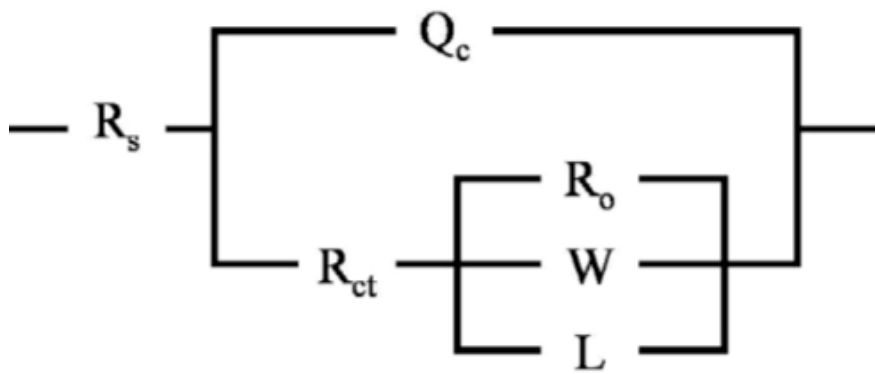


圖 5.5 AZ31 鎂合金腐蝕行為之等效電路示意圖

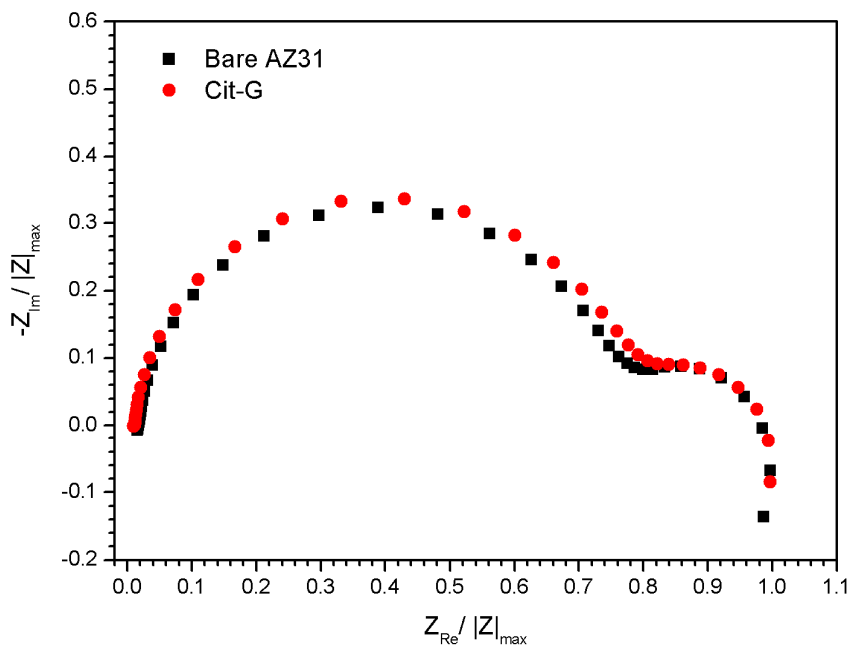


圖 5.6 將未處理的 AZ31 鎂合金與 Cit-G 鈍化膜的 EIS 量測數據

除以各自的最大阻抗值進行標準化之結果



表 5-1 將未處理之 AZ31 鎂合金及 Cit-G 鈍化膜 EIS 量測結果以

圖 5.5 之等效電路擬合後，各等效元件之擬合數值

	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$Q_c$ ( $\text{s}^n\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$ )	$Q_{c-n}$	$R_o$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$W$ ( $\text{s}^{0.5}\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$ )	$L$ (H)
AZ31	76.2 ( $\pm 21.5$ )	3780 ( $\pm 507$ )	$8.98 \times 10^{-6}$ ( $\pm 1.28 \times 10^{-7}$ )	0.920 ( $\pm 1.28 \times 10^{-3}$ )	3010 ( $\pm 317$ )	$1.93 \times 10^{-3}$ ( $\pm 1.84 \times 10^{-4}$ )	$1.24 \times 10^4$ ( $\pm 2010$ )
Cit-G	95.7 ( $\pm 12.0$ )	6670 ( $\pm 827$ )	$8.02 \times 10^{-6}$ ( $\pm 2.21 \times 10^{-7}$ )	0.927 ( $\pm 3.35 \times 10^{-3}$ )	4890 ( $\pm 860$ )	$1.73 \times 10^{-3}$ ( $\pm 3.19 \times 10^{-4}$ )	$2.03 \times 10^4$ ( $\pm 4320$ )

#### 5.4 聚琥珀醯亞胺檸檬醯胺 (PSICA) 塗層腐蝕行為

根據長時間浸泡於腐蝕溶液中進行 EIS 分析的結果 (圖 4.14)，可以發現在浸泡前期，也就是浸泡時間小於 24 小時的時候，僅有 PSICA 塗層之試樣，表現出類似未經處理之 AZ31 鎂合金底材的趨勢，而同時有 Cit-A 鈍化膜與 PSICA 塗層之試樣，則表現出類似 Cit-A 鈍化膜之趨勢。

由此觀之，雖然不需 Cit-A 鈍化膜之存在，僅有 PSICA 塗層亦可提升 AZ31 鎂合金之抗蝕能力 (圖 4.13)，但由於 PSICA 為一高分子材料，阻水阻氣能力有限，在長時間暴露於腐蝕環境時，水及其他腐蝕因子仍可藉由擴散穿透 PSICA 塗層。而在此情形下，AZ31 鎂合金表面的腐蝕行為，則仍由表面之狀態 (如有無檸檬酸鹽鈍化膜存在) 所決定。

此外，無論是否披覆 PSICA 塗層，經過 Cit-A 鈍化處理之試樣，在浸泡 12 至 24 小時間其阻抗值均出現一持平或下降的情形，顯示檸檬酸鈍化膜本身亦可能是一可降解之材料。當長時間處於腐蝕環境中，檸檬酸鈍化膜可能受到攻擊而分解，

進而暴露原本覆蓋於其下未經腐蝕之鎂合金表面，導致阻抗值的下降。

再者，當浸泡時間延長至 36 小時，披覆有 PSICA 塗層之試樣均可觀察到明顯的阻抗值下降。根據微結構觀察的結果，此一現象應是來自於 PSICA 塗層的分解，導致其阻礙腐蝕因子擴散的能力下降所造成。配合微結構觀察與 EIS 分析，PSICA 塗層在腐蝕溶液中長時間浸泡之腐蝕行為，如圖 5.7 所示

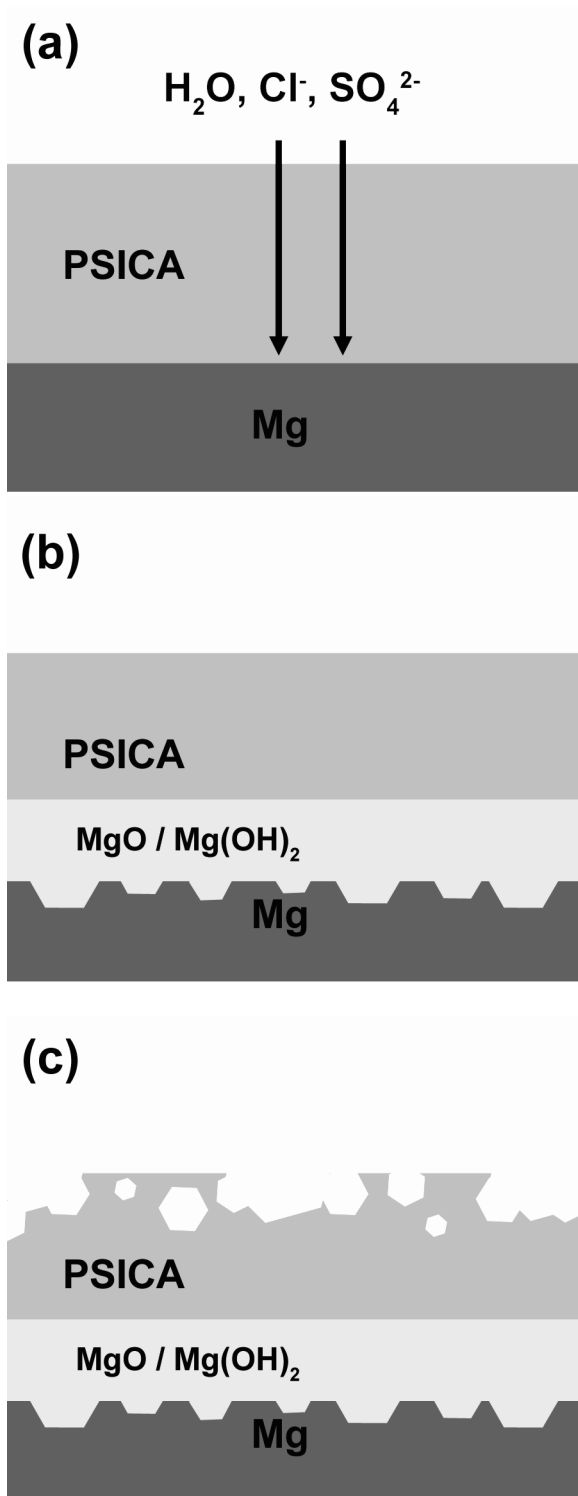


圖 5.7 披覆 PSICA 塗層之 AZ31 鎂合金長時間  
浸泡於腐蝕溶液之腐蝕行為示意圖

## 第 6 章 結論



本研究以檸檬酸鹽為主要反應物種，建立一環保無鉻且生物可相容之鎂合金化成處理系統，並可於 AZ31 鎂合金表面形成一具有特徵蜂窩狀微結構且無脫水裂紋的鈍化膜。綜合本研究的實驗結果，可作出以下幾點結論：

1. 以檸檬酸鈉為主要反應物種之鹼性檸檬酸鹽化成處理屬於氧化型化成處理，透過檸檬酸鹽化成處理，可以提升 AZ31 鎂合金之抗蝕能力。
2. 添加硫酸根對於檸檬酸鹽鈍化膜之抗蝕能力具有負面影響，此影響在水溶液系統中極為明顯，但在甘油溶液系統中其影響程度會受到抑制。
3. 添加銅離子在水基檸檬酸鹽化成處理中會於 AZ31 鎂合金表面沈積氧化亞銅顆粒，但無法提升鈍化膜之抗蝕能力，而在甘油基化成處理中，銅離子的添加則會沈積含有金屬銅的顆粒，可提升鈍化膜在電化學量測中的抗蝕性質。
4. 以聚琥珀醯亞胺檸檬醯胺進行後處理，可有效提升 AZ31 鎂合金之抗蝕能力。聚琥珀醯亞胺檸檬醯胺本身為生物可降解之材料，可搭配適當化成處理製程，作為生醫用鎂合金表面處理之選擇。

## 第 7 章 未來研究方向



基於目前的研究結果，未來的研究方向大致可為兩大部分：第一部分是檸檬酸化處理製程之優化，第二部分則是聚琥珀醯亞胺檸檬醯胺後處理製程之調整與改質。

在檸檬酸化處理製程優化方面，檸檬酸化處理為一氧化型化成處理，雖然可製得無脫水裂紋且有明顯抗蝕能力之鈍化膜，但由於其具有特殊蜂窩狀顯微結構，較難完整披覆整體表面。因此，可以嘗試加入其他反應物種搭配檸檬酸鹽，嘗試提升鈍化膜之披覆完整性。

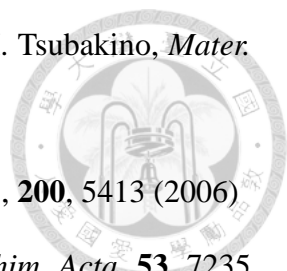
而在聚琥珀醯亞胺檸檬醯胺後處理製程方面，根據文獻報導，調整檸檬酸酯與己二胺之比例，可以有效調整聚琥珀醯亞胺檸檬醯胺中琥珀醯亞胺結構單元與檸檬醯胺結構單元之比例，故可嘗試藉由此種方式，是否可改善聚琥珀醯亞胺檸檬醯胺本身之障蔽保護效果。此外聚琥珀醯亞胺檸檬醯胺具有錯合能力，因此可嘗試在聚琥珀醯亞胺檸檬醯胺後處理製程中添加可被錯合之腐蝕抑制劑，測試是否可使其在遭受腐蝕因子攻擊而破壞時，提供自我癒合的效果。


## 參考文獻




1. R.W. Cahn, P. Haasen, and E.J. Kramer, *Materials Science and Technology: a Comprehensive Treatment. Vol. 8. Structure and Properties of Nonferrous Alloys*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany, 2 (1996)
2. W.F. Smith, *Structure and Properties of Engineering Alloys 2<sup>nd</sup> ed.*, McGraw-Hill Inc., New York, NY, 537 (1993)
3. Y. Kojima, *Mater. Sci. Forum*, **350-351**, 7 (2000)
4. E. Aghion, B. Brofin, and D. Eliezer, *J. Mater. Process. Technol.*, **117**, 381 (2001)
5. B.L. Mordike and T. Ebert, *Mater. Sci. Eng., A*, **302**, 37 (2001)
6. S. Kamado, J. Koike, K. Kondoh, and Y. Kawamura, *Mater. Sci. Forum*, **419-422**, 21 (2003)
7. Y. Chino, A. Yamamoto, H. Iwasaki, M. Mabuchi, and H. Tsubakino, *Mater. Sci. Forum*, **419-422**, 671 (2003)
8. M. Inoue, M. Iwai, K. Matsuzawa, S. Kamado, and Y. Kojima, *Mater. Sci. Forum*, **419-422**, 691 (2003)
9. L. Zhang and T. Dupont, *Mater. Sci. Forum*, **546-549**, 25 (2007)
10. J.H. Nordlien, S. Ono, N. Masuko, and K. Nişancioğlu, *J. Electrochem. Soc.*, **142(10)**, 3320 (1995)
11. J.H. Nordlien, K. Nişancioğlu, S. Ono, and N. Masuko, *J. Electrochem. Soc.*, **143(8)**, 2564 (1996)
12. J.H. Nordlien, K. Nişancioğlu, S. Ono, and N. Masuko, *J. Electrochem. Soc.*, **144(2)**, 461 (1997)
13. J.E. Gray and B. Luan, *J. Alloys Compd.*, **335**, 88 (2002)




- 
14. A. Yamamoto, A. Watanabe, K. Sugahara, S. Fukumoto, and H. Tsubakino, *Mater. Trans., JIM*, **42(7)**, 1237 (2001)
  15. C. Gu, J. Lian, J. He, Z. Jiang, and Q. Jiang, *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 5413 (2006)
  16. C.A. Huang, T.H. Wang, T. Weirich, and V. Neubert, *Electrochim. Acta*, **53**, 7235 (2008)
  17. Y. Bai, F.L. Yu, J. Du, W.X. Wang, Z.Q. Cui, Z.H. Han, and J.F. Yang, *Mater. Sci. Forum*, **724**, 307 (2012)
  18. A.K. Sharma, M.R. Suresh, H. Bhojraj, H. Narayanamurthy, and R.P. Sahu, *Met. Finish.*, **96(3)**, 10 (1998)
  19. H. Huo, Y. Li, and F. Wang, *Corros. Sci.*, **46(6)**, 1467 (2004)
  20. Z.C. Wang, L. Yu, F. Jia, and G.L. Song, *J. Electrochem. Soc.*, **159(7)**, D406 (2012)
  21. F.A. Bonilla, A. Berkani, Y. Liu, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu, C. John, and K. Stevens, *J. Electrochem. Soc.*, **149(1)**, B4 (2002)
  22. R. Arrabal, E. Natykina, F. Viejo, P. Skeldon, and G.E. Thompson, *Corros. Sci.*, **50(6)**, 1744 (2008)
  23. L.D. Liu, S.F. Hsieh, C.Y. Lee, and C.S. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, **155(7)**, C307 (2008)
  24. F. Liu, D. Shan, Y. Song, E.H. Han, and W. Ke, *Corros. Sci.*, **53(11)**, 3845 (2011)
  25. H. Umehara, S. Terauchi, and M. Takaya, *Mater. Sci. Forum*, **350-351**, 273 (2000)
  26. L. Kouisini, M. Azzi, M. Zertoubi, F. Dalard, and S. Maximovitch, *Surf. Coat. Technol.*, **185**, 58 (2004)
  27. Y. Song, D. Shan, R. Chen, F. Zhang, and E.H. Han, *Surf. Coat. Technol.*, **203**, 1107 (2009)
  28. T. Ishizaki, R. Kudo, T. Omi, K. Teshima, T. Sonoda, I. Shigematsu, and M. Sakamoto, *Electrochim. Acta*, **62**, 19 (2012)

- 
29. J.K. Lin and J.Y. Uan, *Corros. Sci.*, **51(5)**, 1181 (2009)
30. J. Chen, Y. Song, D. Shan, and E.H. Han, *Corros. Sci.*, **65**, 2681 (2012)
31. H. Umehara, M. Yakaya, and Y. Kojima, *Mater. Trans., JIM*, **42(8)**, 1691 (2001)
32. H. Umerhara, M. Takaya, and S. Terauchi, *Surf. Coat. Technol.*, **169-170**, 666 (2003)
33. D. Hawke and D.K. Albright, *Met. Finish.*, **93(10)**, 34 (1995)
34. K.Z. Chong and T.S. Shih, *Mater. Chem. Phys.*, **80**, 191 (2003)
35. C.S. Lin, C.Y. Lee, W.C. Li, Y.S. Chen, and G.N. Fang, *J. Electrochem. Soc.*, **153(3)**, B90 (2006)
36. M. Mosiałek, G. Mordarski, P. Nowak, W. Simka, G. Nawrat, M. Hanke, R.P. Socha, and J. Michalska, *Surf. Coat. Technol.*, **206**, 51 (2011)
37. Y.L. Lee, Y.R. Chu, W.C. Li, and C.S. Lin, *Corros. Sci.*, **70**, 74 (2013)
38. A.L. Rudd, C.B. Breslin, and F. Mansfeld, *Corros. Sci.*, **42(2)**, 275 (2000)
39. M. Dabalá, K. Brunelli, E. Napolitani, and M. Magrini, *Surf. Coat. Technol.*, **172**, 227 (2003)
40. C.S. Lin and S.K. Fang, *J. Electrochem. Soc.*, **152(2)**, B54 (2005)
41. H.Y. Su, W.J. Li, and C.S. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, **159(5)**, C219 (2012)
42. C.S. Lin, H.C. Lin, K.M. Lin, and W.C. Lai, *Corros. Sci.*, **48(1)**, 93 (2006)
43. H.H. Elsentriecy, K. Azumi, and H. Konno, *Surf. Coat. Technol.*, **202(3)**, 532 (2007)
44. Y.H. Huang, Y.L. Lee, and C.S. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, **158(9)**, C310 (2011)
45. Y.L. Lee and C.S. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, **157(5)**, C187 (2010)
46. Y.L. Lee, Y.R. Chu, F.J. Chen, and C.S. Lin, *Appl. Surf. Sci.*, **276**, 578 (2013)
47. Y. Jiang, H. Zhou, and S. Zeng, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.*, **19**, 1416 (2009)

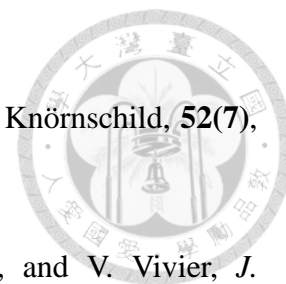
- 
48. X. Chen, G. Li, J. Lian, and Q. Jiang, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 2322 (2008)
49. J. Liu, Y. Guo, and W. Huang, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 1536 (2006)
50. C.H. Liang, R.F. Zheng, N.B. Huang, and L.S. Xu, *J. Appl. Electrochem.*, **39(10)**, 1857 (2009)
51. S. Zhang, Q. Li, B. Chen, and X. Yang, *Electrochim. Acta*, **55**, 870 (2010)
52. C. Wang, S. Zhu, F. Jiang, and F. Wang, *Corros. Sci.*, **51(12)**, 2916 (2009)
53. X.B. Chen, N. Birbilis, and T.B. Abbott, *Corrosion*, **67(3)**, 035005-1 (2011)
54. M. Alvarez-Lopez, M. Dolores Pereda, J.A. del Valle, M. Fernandez-Lorenzo, M.C. Garcia-Alonso, O.A. Ruano, and M.L. Escudero, *Acta Biomater.*, **6(5)**, 1763 (2010)
55. J.Y. Uan, J.K. Lin, Y.S. Sun, W.E. Yang, L.K. Chen, and H.H. Huang, *Thin Solid Films*, **518(24)**, 7563 (2010)
56. N.T. Kirkland, M.P. Staiger, D. Nisbet, C.H.J. Davies, and N. Birbilis, *JOM*, **63(6)**, 28 (2011)
57. N.T. Kirkland, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, **47(5)**, 322 (2012)
58. H. Hornberger, S. Virtanen, and A. R. Boccaccini, *Acta Biomater.*, **8(7)**, 2442 (2012)
59. C.H. Yang, *Materials Science - Advanced Topics*, Intech (2013)
60. J.F. Nie, X.L. Xiao, C.P. Luo, and B.C. Muddle, *Micron*, **32(8)**, 857 (2001)
61. M. Liu, P.J. Uggowitzer, A.V. Nagasekhar, P. Schmutz, M. Easton, G.L. Song, and A. Atrens, *Corros. Sci.*, **51(3)**, 602 (2009)
62. A.D. Südholz, N.T. Kirkland, R.G. Buchheit, and N. Birbilis, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **14(5)**, C5 (2011)
63. G. Song, A. Atrens, and M. Dargusch, *Corros. Sci.*, **41(2)**, 249 (1998)
64. C.J. Boehlert and K. Knittel, *K. Mater. Sci. Eng., A*, **417(1)**, 315 (2006)
65. S.C. Park, J.D. Lim, D. Eliezer, and K.S. Shin, *Mater. Sci. Forum*, **419-422**, 159

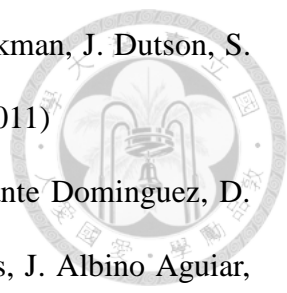
(2003)

- 
66. S. Bhan and A. Lai, *J. Phase Equilib.*, **14(5)**, 634 (1993)
67. G. Bergman, J.L. Waugh, and L. Pauling, *Acta Crystallogr.*, **10(4)**, 254 (1957)
68. C. Blawert, D. Fechner, D. Höche, V. Heitmann, W. Dietzel, K.U. Kainer, P. Živanović, C. Scharf, A. Ditze, J. Gröbner, and R. Schmid-Fetzer, *Corros. Sci.*, **52(7)**, 2452 (2010)
69. Y. Song, E.H. Han, D. Shan, C.D. Yim, and B.S. You, *Corros. Sci.*, **60**, 238 (2012)
70. Y. Song, E.H. Han, D. Shan, C.D. Yim, and B.S. You, *Corros. Sci.*, **65**, 322 (2012)
71. S. Kamado, T. Ashie, Y. Ohshima, and Y. Kojima, *Mater. Sci. Forum*, **350-351**, 55 (2000)
72. H. Takuda, S. Kikuchi, N. Yoshida, and H. Okahara, *Mater. Trans., JIM*, **44(11)**, 2266 (2003)
73. C.C. Hsu, J.Y. Wang, and S. Lee, *Mater. Trans., JIM*, **49(11)**, 2728 (2008)
74. Z. Yang, J.P. Li, J.X. Zhang, G.W. Lorimer, and J. Robson, *Acta Metall. Sinica*, **21(5)**, 313 (2008)
75. C. Zhang, X. Huang, M. Zhang, L. Gao, and R. Wu, *Mater. Lett.*, **62(14)**, 2177 (2008)
76. Y. Song, D. Shan, R. Chen, and E.H. Han, *Corros. Sci.*, **51(5)**, 1087 (2009)
77. D. Orlov, K.D. Ralston, N. Birbilis, and Y. Estrin, *Acta Mater.*, **59**, 6176 (2011)
78. E. Ghali, W. Dietzel, and K.U. Kainer, *J. Mater. Eng. Perform.*, **13(1)**, 7 (2004)
79. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution 2<sup>nd</sup> ed.*, NACE, Houston, Texas, 187 (1974)
80. P.L. Miller, B.A. Shaw, R.G. Wendt, and W.C. Moshier, *Corrosion*, **51(12)**, 922 (1995)
81. Y.L. Song, Y.H. Liu, S.R. Yu, X.Y. Zhu, and S.H. Wang, *Journal of Materials*

- Science*, **42(12)**, 4435 (2007)
82. P. Campestrini, E.P.M. Van Westing, A. Hovestad, and J.H.W. De Wit, *Electrochim. Acta*, **47(7)**, 1097 (2002)
83. A.A.O. Magalhaes, B. Tribollet, O.R. Mattos, I.C.P. Margarit, and O.E. Barcia, *J. Electrochem. Soc.*, **150(1)**, B16 (2003)
84. Y. Liu, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, and K. Shimizu, *Corros. Sci.*, **46(2)**, 297 (2004)
85. G. Li, L. Niu, J. Lian, and Z. Jiang, *Surf. Coat. Technol.*, **176(2)**, 215 (2004)
86. C.Y. Tsai, J.S. Liu, P.L. Chen, and C.S. Lin, *Corros. Sci.*, **52(10)**, 3385 (2010)
87. C.Y. Tsai, J.S. Liu, P.L. Chen, and C.S. Lin, *Corros. Sci.*, **52(12)**, 3907 (2010)
88. H.Y. Su and Lin, *Corros. Sci.*, **83**, 137 (2014)
89. M.P. Staiger, A.M., Pietak, J. Huadmai, and G. Dias, *Biomaterials*, **27(9)**, 1728 (2006)
90. S. Shadanbaz, and G.J. Dias, *Acta Biomater.*, **8(1)**, 20 (2012)
91. U.C. Nwaogu, C. Blawert, N. Scharnagl, W. Dietzel, and K.U. Kainer, *Corros. Sci.*, **52(6)**, 2143 (2010)
92. S. Roweton, S.J. Huang, and G. Swift, *J. Environ. Polym. Degrad.*, **5(3)**, 175 (1997)
93. Y. Tachibana, M. Kurisawa, H. Uyama, T. Kakuchi, and S. Kobayashi, *Chem. Commun.*, **1**, 106 (2003)
94. S.M. Thombre, and B.D. Sarwade, *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, **42(9)**, 1299 (2005)
95. M. Jiang, W. Chen, P. Fang, S. Chen, J. Bai, Y. Huang, M. Han, P. Lu, and J. Dong, *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **50(18)**, 3819 (2012)
96. F. El-Taib Heakal, O.S. Shetata, and N.S. Tantawy, *Corros. Sci.*, **56**, 86 (2012)

97. Z. Shi, M. Liu, and A. Atrens, *Corros. Sci.*, **52(2)**, 579 (2010)
98. T.R. Thomaz, C.R. Weber, T. Pelegrini Jr., L.F.P. Dick, and G. Knörnschild, **52(7)**, 2235 (2010)
99. G. Baril, G. Galicia, C. Deslouis, N. Pébère, B. Tribollet, and V. Vivier, *J. Electrochem. Soc.*, **154(2)**, C108 (2007)
100. H. Ardelean, I. Frateur, and P. Marcus, *Corros. Sci.*, **50(7)**, 1907 (2008)
101. N. Pébère, C. Riera, and F. Dabosi, *Electrochim. Acta*, **35(2)**, 555 (1990)
102. G. Song, A. Atrens, D. St. John, X. Wu, and J. Nairn, *Corros. Sci.*, **39(10-11)**, 1981 (1997)
103. G. Galicia, N. Pébère, B. Tribollet, and V. Vivier, *Corros. Sci.*, **51(8)**, 1789 (2009)
104. S.Y. Jian, Y.R. Chu, and C.S. Lin, *Corros. Sci.*, **93(8)**, 301 (2015)
105. Z. Stein and E. Gileadi, *J. Electrochem. Soc.*, **132(9)**, 2166 (1985)
106. E. Gileadi and E. Kirowa-Eisner, *Electrochim. Acta*, **51(27)**, 6003 (2006)
107. G. Song and D. St. John, *Corros. Sci.*, **46(6)**, 1381 (2004)
108. L. Wang, T. Shinohara, and B.P. Zhang, *J. Alloys Compd.*, **496(1)**, 500 (2010)
109. S. Aktas, *Hydrometallurgy*, **106(3-4)**, 175 (2011)
110. E.É. Kiss, M. Jezowska-Bojczuk, and T. Kiss, *J. Coord. Chem.*, **40**, 157 (1996)
111. R.I. Lizama Tzec and G. Oskam, *ECS Trans.*, **25(27)**, 195 (2010)
112. J.D. Reid and A.P. David, *J. Electrochem. Soc.*, **134(6)**, 1389 (1987)
113. W.C. Tsai, C.C. Wan, and Y.Y. Wang, *J. Appl. Electrochem.*, **32(12)**, 1371 (2002)
114. C. Gabrielli, P. Moçotéguy, H. Perrot, and R. Wiart, *J. Electroanal. Chem.*, **572(2)**, 267 (2004)
115. A. A. Ogwu, T. H. Darma, and E. Bouquerel, *JAMME*, **24(1)**, 172 (2007)
116. S. Nouraei and S. Roy, *J. Electrochem. Soc.*, **155(2)**, D97 (2008)



- 
117. F. M. Li, R. Waddingham, W. I. Milne, A. J. Flewitt, S. Speakman, J. Dutson, S. Wakeham, and M. Thwaites, *Thin Solid Films*, **520** (4), 1278 (2011)
118. L. De Los Santos Valladares, D. Hurtado Salinas, A. Bustamante Dominguez, D. Acosta Najarro, S. I. Khondaker, T. Mitrelias, C. H. W. Barnes, J. Albino Aguiar, and Y. Majima, *Thin Solid Films*, **520** (20), 6368 (2012)