# 鎂合金表面處理技術

香港生產力促進局 材料及製造科技部（表面處理通訊第33期）

**摘要**

鎂合金質輕、比強度與比剛度高，此外，鎂合金容易加工成形，可以使用多種方法成形以及加工。鎂合金抗震、導熱性佳、電磁遮罩能力強，因而廣泛地應用於汽車零部件、運動器材、筆記型電腦、手提電話和一般消費性電子產品。由於鎂的標準電極電位較負，在空氣中容易氧化，生成比較疏鬆的氧化膜，這種疏鬆的氧化膜並沒有足夠的保護性能，而影響鎂及鎂合金產品的耐用性及可靠性。為了提高鎂及其合金的耐蝕性，表面處理是相當重要的。香港生產力促進局與香港壓鑄學會於2001年，在香港特區政府創新及科技基金的支持下，成功為中小企業開發了鎂合金表面處理技術，這技術兼備了裝飾性與功能性兩方面的考慮，包括電鍍 (Electroplating)、轉化層處理 (Conversion coating)、陽極氧化 (Anodizing)三個部分，其功能除了可形成一層保護層以防止鎂合金暴露於空氣中引致腐蝕之外，還可以裝飾產品表面、改善耐磨損性能、增加鎂合金底材與有機塗層之間的結合力。

**簡介**

近年來，鎂合金受到業界很大重視。由於鎂合金質輕、比強度與比剛度高，此外，鎂合金可以使用多種方法成形，如壓鑄、擠壓、鍛造等，亦可以高切削速度進行加工。鎂合金抗震、導熱性俱佳，電磁遮罩能力強，因而廣泛地應用於汽車零部件、運動器材、筆記型電腦、手提電話和一般消費性電子產品。

最近，香港金屬業製造廠商亦緊貼著世界潮流，利用壓鑄等方法去製造鎂合金製品。為成功打入鎂合金市場，生產高增值、高質素的產品，除了掌握壓鑄等工藝外，亦必須配合適當的裝飾性及功能性表面處理技術。

相對於其他金屬材料，鎂合金極其活躍，表面常有一層疏鬆的氧化膜和氧化粒子，這種疏鬆的、沒有保護性的氧化膜致使鎂合金耐蝕性較差而影響產品之耐用性及可靠性，此外，並使到鎂合金進行表面處理時倍增困難；因應鎂合金的特性，採用嶄新的、先進的表面處理技術顯得相當重要。

過往，由於缺乏經驗，也沒有技術支持，香港製造業廠商，對於鎂合金的表面處理可以說是障礙重重。有鑑於此，香港壓鑄學會於2001年，在獲得香港創新科技署之創新及科技基金支持下，與香港生產力促進局攜手發展鎂合金表面處理技術，去協助中小企廠商分享這快速增長的鎂合金市場。

鎂合金的表面處理，主要在於裝飾性、改善產品的外觀以及功能性、提高耐磨損與防腐蝕性能，其目的概括如下：

(a) 裝飾表面、令產品更美觀；
(b) 形成一層保護層以防止鎂合金暴露於空氣中引致腐蝕；
(c) 填補及修飾壓鑄件的表面小孔；
(d) 增加鎂合金底材與有機塗層間的結合力；
(e) 改善耐磨損性能；
(f) 隔絕鎂合金與其他金屬接觸以防止電化學腐蝕。

由於不同的表面處理能提供不同程度的保護及功能，故此，當選擇適當的表面處理工藝時，首先要考慮到產品的需要，

例如產品表面是否必須保持導電性能、保持金屬質感，產品除了要求高的耐腐蝕性與耐磨性外、是否尚要考慮到產品的外觀、裝飾等等。

香港壓鑄學會與香港生產力促進局所攜手發展的鎂合金表面處理技術就是針對以上各項要點，兼備了功能性和裝飾性兩方面的考慮，包括了電鍍 (Electroplating)、 轉化層處理 (Conversion coating)和 陽極氧化(Anodizing)三大部分，而其中電鍍又再分為以化學鍍鎳(Electroless nickel)作底層，以及浸鋅層(Zincate)作為底層，二者的分別在於雖則同樣是電鍍的前處理工藝，化學鍍鎳層具備了較佳的耐蝕性和耐磨性，而浸鋅處理則于成本方面易為業界接受。鎂合金表面經過化學鍍鎳或浸鋅處理後，可按產品功能上的要求鍍上適當厚度的其他鍍層，亦可透過真空離子電鍍或電泳漆獲得更多樣化、功能更佳的鍍層。

轉化層處理方面，由於限制使用“六價鉻”已是全球大勢所趨。故此，發展的鎂合金轉化層處理技術，完全摒棄了傳統的鉻化(Chromating)，而以磷化(Phosphating)取而代之。轉化膜可用作短暫保護，如工件於運送或儲存時需作暫時保護以防腐蝕或磨損；另一方面，轉化膜也用作鎂合金與有機塗層間的仲介層，使有機塗層具有更佳的結合力。

陽極氧化與一般鋁的陽極氧化或鎂陽極氧化HAE或DOW 17 的工藝也是不同。它是在氧化過程中使用等離子體(Plasma)及微弧(Micro-arc)，使鎂合金表面長成一層緻密及堅硬的陶瓷氧化層。經此處理後的鎂合金表面可參照一般的鋁陽極氧化技術予以染色，也可如轉化層處理般在轉化膜上披覆有機塗料或其他種類的塗層，以增強產品在功能性方面的應用。有關鎂合金表面處理工藝的選擇，請參閱表1。

| | 電鍍 | 轉化膜 | 陽極氧化 | 有機噴塗<br>(轉化膜或陽極氧化作底層) |
|---|---|---|---|---|
| **耐腐蝕** | 良至優<br>(端視鍍種及鍍層厚度) | 短暫保護 | 可 (一般陽極氧化)<br>優 (微弧氧化) | 優 (端視塗料性質)<br>極優 (微弧氧化) |
| **耐磨** | a)良至優<br>(端視鍍種及鍍層厚度)<br>b)優<br>(表面加離子電鍍) | 短暫保護 | 良 (一般陽極氧化)<br>優 (微弧氧化) | 良至優<br>(端視塗料性質)<br>極優<br>(微弧氧化) |
| **導電性** | √ | 短暫保護 | × | × |
| **金屬質感** | √ | 短暫保護 | 一般陽極氧化甚少單獨使用<br>微弧氧化可單獨使用, 呈陶瓷質感 | × |
| **裝飾性** | a) 表面可再加電泳漆<br>b) 表面可再加離子電鍍 | 短暫保護 | 一般陽極氧化甚少單獨使用<br>微弧氧化可單獨染色, 色澤端視陶瓷層緻密程度, 一般較淺色, 不甚潤澤 | 端視塗料性質 |

表1　鎂合金表面處理工藝選擇

## 1 電鍍 (Electroplating)

選擇電鍍作為鎂合金表面處理工藝，最大的優點是產品經表面處理後，產品表面保持了金屬的特性和金屬質感，除了達到耐腐蝕與耐磨的最基本要求外，還可兼顧到產品的外觀、裝飾，使產品外表更美觀及更多樣化。

鎂合金電鍍概分兩類，一是在合金活化後直接進行化學鍍鎳；另一方面，則是經浸鋅處理後，然後再施以化學鍍鎳或不經化學鍍鎳而直接予以電鍍。

圖1　鎂合金電鍍

由於金屬鎂的化學活性較高，在空氣中易生成氧化膜及堿式碳酸鹽鈍化膜，從而導致其在電鍍及化學鍍過程中金屬鍍層與鎂、鎂合金基底的附著力不強，達不到電鍍與化學鍍的基本要求。所以無論在電鍍或化學鍍之前都必須消除鈍化膜，並由活化膜取代，如此才能確保鎂、鎂合金表面的活化狀態，以獲得附著力良好的電鍍層及化學鍍層。

目前，於鎂材上(特別是針對其晶間化合物$Mg_{17}Al_{12}$沿晶界偏析的AZ91D而言)施以電鍍或直接化學鍍，在國際上並沒有一套完全可靠的方法。美國材料檢定協會ASTM B480-68建議了一種在鎂及其合金表面的電鍍方法，此工藝流程較複雜、並不適用於鋁含量較高的鎂合金。美國Dow Chemicals，挪威Norsk Hydro 以及英國W.Canning Materials 公司都各自公開了其獨特的方法（The Dow Process，The Norsk Hydro Process，Euro Pat 030 305 & The WCM Process）。不過上述方法，都存在活化不足，或活化膜沒有得到適當鞏固，而造成鍍層附著力不良及浸蝕過度，致使鍍層表面粗糙，達不到光亮電鍍目的等問題。

鎂材上電鍍或直接化學鍍的前處理工藝，在現有技術中已被公眾周知以及在相關的專利文獻記載，大致可歸納為脱脂除油、酸或堿浸蝕以及活化三個步驟，而所發展經改良方法，除了除油、酸蝕、活化之外，主要是增多了「活態鎂保護鞏固膜」這一關鍵性步驟。首先是以含氟化物的強鹼液去除工件表面的氧化膜及堿式碳酸鹽鈍化膜，再以酸浸漬液除去偏析金屬間化合物，然後將工件放入活化液中，待生成活態保護膜後再進一步放入中和鞏固液中去鞏固保護膜。

由於一般鎂、鎂合金金屬暴露於空氣中的關係，表面存有是較厚的氧化膜及堿式碳酸鹽鈍化膜，改良的方法先以電化學還原法來去除鈍化膜，且在含有氟化鈉的強鹼性溶液中，使鎂、鎂合金表面通過高密度的陰極電流，產生強烈的陰極極化和很高的陰極極化電位，待一定時間後，由於陰極的電化學還原與陰極反應的原子氫的共同作用，使鎂、鎂合金表面的鈍化膜消除。 由於去除鈍化膜後在鎂、鎂合金的表面仍存有偏析金屬間化合物，例如$Mg_{17}Al_{12}$，故使用特殊的酸浸漬液來除去此等鎂鋁偏析金屬間化合物，待結構緻密的鈍化膜及金屬間化合物被消除後，在空氣中的鎂、鎂合金表面依然會很快形成氧化膜，但此時之氧化膜與長期暴露在空氣中的鎂工件相比，則厚度較薄、結構不緻密、容易溶解在酸性活化液中，而使活性鎂暴露出來。與此同時，活化液中的氫離子得到電子形成活潑的原子氫，並吸附在鎂、鎂合金表面，其中一部分與活性鎂

形成灰色氫化鎂膜。氫化鎂膜在中和鞏固液中的特定條件下得到鞏固，阻擋鎂金屬及其合金進一步腐蝕。同時，此單分子層可作為阻擋層，在空氣中保持活化膜的化學活性。如是者，可以對該具有活化膜的鎂、鎂合金進行浸鋅處理，並於浸鋅後進行氰化銅預鍍或對保護膜進行鞏固後而直接施以化學鍍鎳。二者的工藝流程如下：

## 化學鍍鎳 (Electroless Nickel)

鎂合金表面經打磨、除油、酸浸漬、活化、中和鞏固、然後以化學鍍鎳方法鍍上鎳層，此時，可進行熱處理使鎂/鎳層牢固結合，並在熱處理前，浸上保護劑以防止鎂合金及鎳金屬於熱處理過程中氧化。熱處理後，浸酸清洗便可按需要作各種電鍍。化學鍍鎳方法與浸鋅方法主要分別在於化學鍍鎳層具備較佳的耐腐蝕與耐磨性，亦已被廣泛應用於電腦及電子等3C 製品；而浸鋅處理則于成本方面易為業界接受。

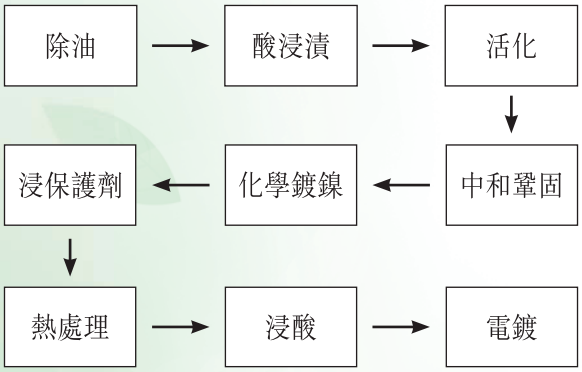


圖2　化學鍍鎳工藝流程

## 浸鋅處理 (Zincate)

浸鋅處理與化學鍍鎳其前處理方法並無分別，所不同者，鎂合金表面經打磨、除油、酸浸漬、活化、中和鞏固後，以浸鋅處理代替化學鍍鎳，浸鋅處理於鎂合金表面置換一層薄薄的鋅層，經適當厚度的堿銅披覆後，再鍍上光亮酸銅以及其他鍍層。如前所述，浸鋅處理與化學鍍鎳都是鎂合金電鍍的前處理工藝，前者成本易於接受，而後者則功能性占優。

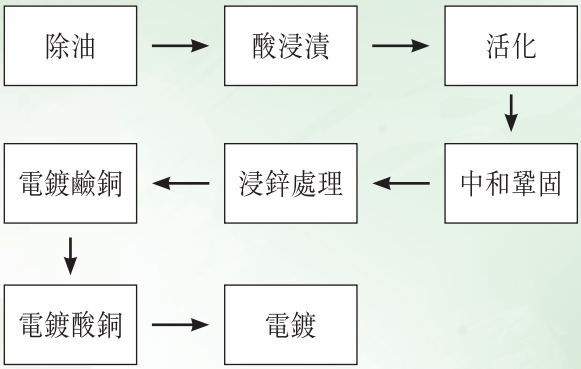


圖3　浸鋅處理工藝流程

**參考例1：**

1）　先將壓鑄鎂、鎂合金工件表面處理為光亮表面後放入含有重量比為10% 的氟化鈉和10% 的氫氧化鈉水溶液中，通過2A/dm$^2$陰極電流電解10分鐘後，去除工件表面的氧化膜及堿式碳酸鹽鈍化膜；

2）　取出用去離子水沖洗後浸入重量百分比12%的鉻酸、5%的硝酸鉀、10%的硝酸的水溶液中進行浸漬處理，以除去偏析金屬間化合物，如$Mg_{17}Al_{12}$，該浸漬液用去離子水配製，浸漬的溫度為30℃，浸漬時間為3 分鐘；

3）　取出用去離子水沖洗後浸入重量百分比為10%的氟化氫銨、5%的磷酸的水溶液中進行活化處理，生成活化保護膜，該活化處理液用去離子水配製，其中活化處理的溫度為30℃，時間5 分鐘；

4）　取出用去離子水沖洗後浸入重量百分比20%焦磷酸鈉、5%氟化鈉的水溶液中進行鞏固，即鞏固活化保護膜，該鞏固液用去離子水配製，其中鞏固的溫度為60℃，時間為10 分鐘。

將進行表面活化處理後的工件取出用去離子水沖洗後放入重量百分比10%的硫酸鋅和20% 的焦磷酸鈉，和5% 重量）的氟化鈉，和5%（重量）的碳酸鈉中進行浸鋅前處理，該浸鋅前處理液採用去離子水配製，浸鋅前處理的溫度為70℃，時間為10 分鐘，然後取出工件用去離子水沖洗後再放入氰化銅鍍液中進行預鍍，所採用的氰化銅預鍍液為CuCN 20-70g/l，NaCN 30-100g/l，$KNaC_4H_4O_6$ 30-50g/l，溫度為50℃，

pH為10.5-12，電流密度首分鐘為4A/$dm^2$，然後降至2A/$dm^2$，電鍍時間為12分鐘。

在此參考例中由於活化保護膜的存在並得到適當鞏固，從而可以確保附著力強的電鍍金屬層在其表面生長至足夠厚度，進而可以作為進一步電鍍金屬層的仲介層。

**參考例 2:**

1） 先將壓鑄鎂、鎂合金工件表面處理為光亮表面後放入含有重量比5% 的氟化鈉和5% 的氫氧化鈉水溶液中，水溶液用去離子水配製，氯離子濃度不可大於2ppm，通過1A/$dm^2$陰極電流電解10分鐘；

2） 取出用去離子水沖洗後浸入重量百分比2%乙二酸液，和200ppm乙氧基丁炔二醇（濕潤劑）水溶液中進行浸漬處理，該浸漬液用去離子水配製，並嚴格控制氯離子濃度不可大於2ppm，溫度25℃，浸漬時間1 分鐘；該浸漬液用去離子水配製，溫度為25℃，浸漬時間2 分鐘；

3） 取出用去離子水沖洗後浸入重量百分比10%氟化氫銨、5%磷酸的水溶液中進行活化，該活化液用去離子水配製，溫度25℃，活化時間3 分鐘；

4） 取出用去離子水沖洗後浸入重量百分比20%焦磷酸鈉、5%氟化鈉的水溶液中進行鞏固處理，該鞏固液用去離子水配製，溫度80℃，鞏固時間10 分鐘。

將進行表面活化處理後的工件取出用去離子水沖洗後直接進行化學鍍鎳，該化學鍍鎳的鍍液可採用現有技術中已被公眾周知的配方或其他專密配方，例如：$2NiCO_3.\ 3Ni(OH)_2\ .4H_2O$ 10g/l，HF(48%) 9ml/l，$C_6H_8O_7$ 5g/l，$NH_4HF_2$ 10g/l，$NH_4OH$ (30%) 31 ml/l，溫度80℃，pH 4.5，沉積率20-25$\mu$m/hr。

在此參考例中，由於活化保護膜的存在並得到適當鞏固，從而可以確保附著力強的化學鍍金屬層在其表面生長至足夠厚度，此化學鍍鎳層如參考例1中之浸鋅層一樣，可以作為進一步電鍍金屬層的仲介層。

在鎂合金的電鍍過程當中，鎂合金表面經過化學鍍鎳或浸鋅處理後，可按產品功能上的要求鍍上適當厚度的其他鍍層，亦可透過真空離子電鍍或電泳漆獲得更多樣化、功能更佳的鍍層。經電鍍處理後的鎂合金表面最終可達致光亮、導電性佳、附著力良好，並能通過各項相關的耐腐蝕測試。

## 2 轉化層處理

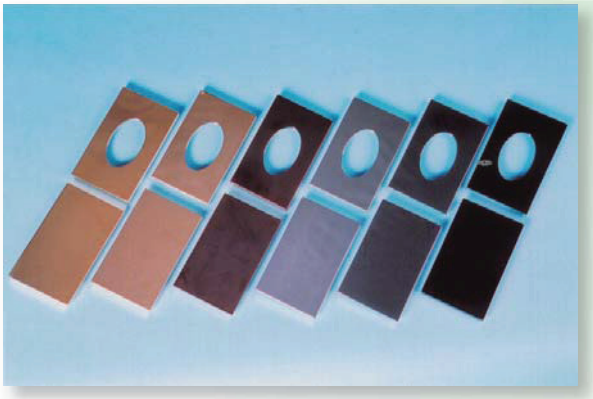

圖4 鎂合金電鍍後再利用真空離子電鍍鍍上多種顏色

### （Conversion Coating）

除了電鍍之外，鎂合金表面可以利用化學氧化或電化學氧化的方法生成保護膜，如同鋅、鋁一樣，在鎂合金表面用化學氧化方法生成保護膜，其化學機理屬於轉化作用，故此稱為轉化層處理（Conversion Coating）。由此方法獲得的轉化膜可為鎂合金帶來短暫的保護及抗腐蝕、抗磨，同時，亦可成為鎂合金與有機塗層間的牢固仲介層，使有機塗層具有更佳的附著力。目前，鎂合金表面處理，轉化膜後再施以有機噴塗是應用最廣的方法。轉化層處理方面，鉻化(Chromating)是最常用的方法，而效果亦最佳，不過，由於限制使用“六價鉻”已是全球大勢所趨，歐、美、日等先進國家，特別是汽車製造業，對限制使用“六價鉻”越來越嚴峻。故此，所發展的鎂合金轉化層技術，完全摒棄了傳統的鉻化，

而以磷化(Phosphating) 取而代之。經磷化後的鎂合金已可通過24小時的鹽霧測試，而表面加上有機塗層後，鹽霧測試甚至可超越300小時。其工藝流程如下：

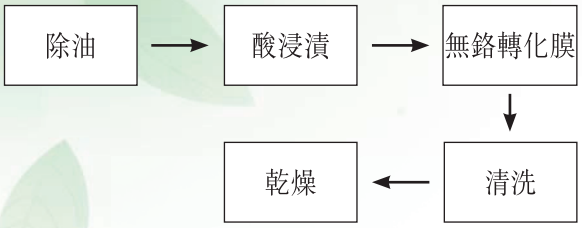


圖5　鎂合金轉化層處理工藝流程

## 3 陽極氧化 (Anodizing)

如前所述，鎂合金表面防護除了電鍍、化學氧化方法之外，還可利用電化學氧化的方法。如同鋁、鈦的電化學氧化一樣，鎂合金電化學氧化過程中，工件是陽極、連接於電源的正極，故此稱為陽極氧化(Anodizing) 。所發展的鎂合金陽極氧化最大的優點在於它極堅硬，耐磨性與抗腐蝕性俱佳，並且可絕緣。此陽極氧化技術與一般的鋁陽極氧化或鎂陽極氧化HAE或DOW 17工藝也是截然不同。它是透過特殊的設備和電解液，選擇適當的電壓，在氧化過程中使用等離子體(Plasma)及微弧(Micro-arc)，使鎂合金表面長成一層緻密及堅硬的陶瓷氧化層。經此處理後

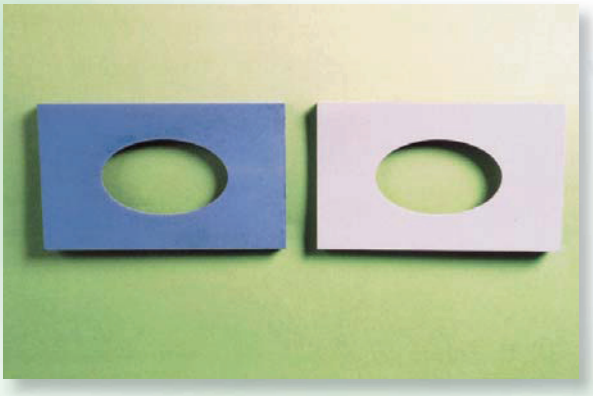

圖6　鎂合金陽極氧化

的鎂合金表面可參照一般的鋁陽極氧化技術予以染色，也可直接披覆有機塗料或其他種類的塗層，以增強產品在功能性方面

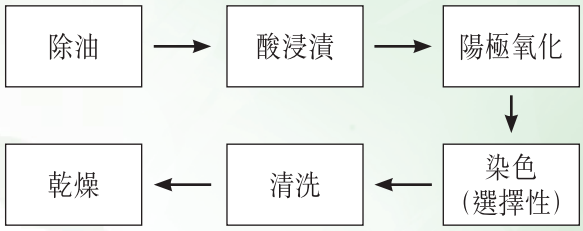


圖7　鎂合金陽極氧化工藝流程

的應用，其工藝流程如下：

## 4 結論

鎂合金的應用和發展越來越受到業界的重視。香港生產力促進局積極研發新技術去支持香港及珠三角中小企製造業，秉持高效率、持續改善，為當地廠家提供一連串與材料及表面處理有關的服務，其中包括產品檢定、技術轉移、顧問服務。鎂合金表面處理技術的開發得到香港特別行政區政府創新及科技基金撥款資助，特此鳴謝。

### 參考文獻


1. Recommended Practice for Preparation of Magnesium Alloys for Electroplating, ASTM B480-68
2. J.K.Dennis, Mrs M.K.Y.Y. Wan, S.J.Wake, Plating On Magnesium Alloy Diecastings, Tran IMF, 1985, 62(2):74-80
3. Surface Finishes For Magnesium, International Magnesium Association, 1989
4. Fairweather W A. Electroless Nickel Plating of Magnesium , Tran IMF, 1997, 75(3):113—117
5. 戴長松, 吳宜勇, 王殿龍, 胡信國. 鎂及鎂合金的化學鍍. 兵器材料科學與工程, 1997,20(4): 35 — 47
6. 李甯, 黎德育, 袁國偉. 非鐵基體上的化學鍍鎳 電鍍與環保, 2000, 20(6): 1-6