

國立臺灣大學工學院工程科學及海洋工程學研究所

碩士論文

Department of Engineering Science and Ocean Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master thesis

添加鎢酸鈉對 AZ31 鎂合金微弧氧化層生長機制與抗
磨耗能力之研究

Effect of sodium tungstate on growth mechanism and
wear resistance of micro-arc oxidation coatings formed
on AZ31 magnesium alloy

許鵬曙

Peng-Shu Hsu

指導教授：李岳聯 博士

Advisor: Yueh-Lien Lee, Ph.D.

中華民國 112 年 8 月

August, 2023

致謝



感謝口試委員李志偉老師、鄭憶中老師及楊舜涵老師參加學生口試並給予許多實際且寶貴的建議，讓本論文能夠更加豐富完整。

感謝我的指導老師李岳聯教授在碩士生涯的指導，除了傳授知識和給予實驗上的建議外，也教導我如何歸納並針對問題去蒐集、整理文獻資料，讓我學習如何有效率的設計實驗去解決問題。除了指導老師也特別感謝褚喻仁博士在研究上給我的建議，讓我了解如何分析實驗結果給出的資訊，並隨時充實研究需要的知識，期許自己未來能在生活上好好運用實驗室所學。

謝謝實驗室的所有夥伴，學長守毅、嘉麒、鎮洋、陳穎、一仁、圉丞還有俐安、子恩兩位學姊在我進實驗室時帶我熟悉實驗的操作和文獻的閱讀。送給一路上的好夥伴詩晏、怡蓁、宗翰、澤廷，還有學弟君虎、偉豪、煥傑、岱逸、廣翰、麒樺，謝謝你們無論時間長短曾與我同行，這段在 CECL 的日子是我最快樂的时光，祝你們未來一切安好。

碩士生涯能一路走到這裡該感謝的人實在太多。在此先謝謝台大材料系合作過的儀器助教和操作員、明志科大拍攝白光干涉儀的兩位同學幫助我完成論文中最重要部份。感謝大同大學的楊木榮老師和樊翔雲總經理對研究提供的建議和幫忙照顧總是不乖的 MAO 機台，還有工海系辦的所有行政人員幫忙處理很多雜事。謝謝消防隊的英雄們、系辦黃柏鈞先生在兩次火災中的全力搶救讓實驗成果沒有毀於一旦。

在此特別感謝很罩的三個人，實驗室的夥伴詩晏和材料系的錢威良、黃晁裕兩位學長花了很多自己的時間在我的研究上，常和我討論研究內容、幫忙加開儀器時段和教我操作一些特殊實驗和儀器。

最後感謝不曾參與這本論文生產的過程，卻是我背後最重要的家人朋友們給我的支持與鼓勵，在此以這本論文與你們分享。

摘要

本研究以雙脈衝電源於 AZ31 鎂合金表面進行微弧氧化製程，探討添加鎢酸鈉在矽酸鹽系統微弧氧化製程中對氧化層成膜機制的影響，並透過圓盤球式磨耗試驗機進行乾燥狀態下的抗磨耗能力比較。

實驗結果顯示，鎢酸鈉的添加超過 5g/L 時會使 AZ31 微弧氧化膜在矽酸鹽製程中出現兩個階段的成長行為。第一階段透過相對低熔點相 MgWO_4 的併入束縛電漿化的氣體，進而吸引貫穿形式的 B-type 放電造成微弧氧化層的不均勻生長。第二階段則轉為孔洞內放電使膜層緻密並均勻增厚。適當的鎢酸鈉添加量能透過此二階段成長使微弧氧化膜表面富含較高硬度之 Mg_2SiO_4 ，進而擁有較好的抗磨耗能力，過多的添加量則會導致第一階段的膜層因強放電發生崩解，造成最終膜層厚度不均使抗磨耗能力劣化。

關鍵字：抗磨耗、微弧氧化、鎂合金、鎢酸鈉、成膜機制

Abstract

The micro-arc oxidation using a bipolar power supply was carried out and coated on AZ31 magnesium alloy. This study discussed the change of coatings' growth mechanism by adding sodium tungstate in a silicate-based electrolyte system. Meanwhile, the ball-on-disc wear test was applied to investigate the wear resistance in dry conditions.

According to the experiment results, Adding sodium tungstate beyond 5g/L leads to a two-step coating growth. In the first stage, the incorporation of melton MgWO_4 entraps the plasma gas to attract the penetrating B-type discharge, resulting in a non-uniform coating growth. Later, the second stage discharge in pores densifies and thickens the coating uniformly. Appropriate addition of sodium tungstate enriches the coating with more high hardness Mg_2SiO_4 , thereby enhancing the wear resistance. However, excessive addition makes the coating collapse due to the intense discharge in the first stage, resulting in a non-uniform coating thickness and reducing its wear resistance.

Keywords: wear resistance, micro-arc oxidation, magnesium, sodium tungstate, growth mechanism

總目錄



致謝.....	i
摘要.....	ii
Abstract.....	iii
總目錄.....	iv
圖目錄.....	vi
表目錄.....	ix
第一章 前言.....	1
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 磨耗概論.....	3
2.1.1 磨耗定義.....	3
2.1.2 磨耗系統[13].....	3
2.1.3 磨耗分類[13].....	5
2.1.4 常見磨耗檢測裝置[13].....	11
2.2 鎂合金及其磨耗性質.....	13
2.3 微弧氧化.....	16
2.3.1 微弧氧化發展與放電理論.....	16
2.3.2 電性參數與電源形式.....	20
2.3.2 電解液配置.....	22
2.3.2 鎂合金微弧氧化磨耗特性.....	30
第三章 實驗方法與步驟.....	34
3.1 研究動機與實驗流程.....	34
3.2 材料成分與試片製備.....	36
3.3 微弧氧化設備與製程參數設定.....	37
3.3.1 製程設備.....	37
3.3.2 電性參數.....	38
3.3.3 電解液成分.....	38
3.4 基本微結構、硬度分析.....	39
3.4.1 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)	39
3.4.2 微硬度量測.....	40
3.5 磨耗試驗.....	41
3.5.1 ball on disc 磨耗試驗	41
3.5.2 光學顯微鏡(Optical Microscope, OM).....	43

3.6 成分分析.....	43
3.6.1 電子微探針(Electron Probe Microanalyzer, EPMA).....	43
3.6.2 能量散射 X 射線譜(Energy-dispersive X-ray Spectroscopy, EDS).....	44
3.6.3 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM).....	44
3.6.4 背向散射電子繞射 (Electron Back Scatter Diffraction, EBSD).....	45
第四章 實驗結果.....	46
4.1 電壓對時間圖.....	46
4.2 基本微結構、硬度分析.....	48
4.2.1 微結構分析.....	48
4.2.2 微硬度分析.....	58
4.3 ball on disc 磨耗試驗.....	59
4.3 元素與化合物組成分析.....	62
4.3.1 EPMA 分析.....	62
4.3.2 EDS 分析.....	66
4.3.3 TEM 分析.....	67
4.3.4 EBSD 分析.....	68
第五章 討論.....	71
5.1 添加 Na_2WO_4 對成膜機制之影響.....	71
5.2 第一電壓平台對氧化層性能之影響.....	75
5.3 電壓第二次上升對氧化層性能之影響.....	76
5.4 抗磨耗能力討論.....	78
第六章 結論.....	79
第七章 未來展望.....	80
參考文獻.....	81

圖目錄



圖 2-1 磨耗系統示意圖	4
圖 2-2 四種磨耗機制示意圖[14].....	4
圖 2-3 黏著磨耗表面形貌[15].....	5
圖 2-4 活塞未正常冷卻造成黏著磨耗[16].....	6
圖 2-5 延性與脆性材料之刻痕磨耗[13].....	6
圖 2-6 刻痕磨耗之表面形貌[15].....	7
圖 2-7 各式材料之硬度與抗刻痕磨耗的關係[17].....	7
圖 2-8 表面疲勞磨耗形貌[15].....	8
圖 2-9 軸承表面疲勞損傷[18].....	9
圖 2-10 化學機制磨耗示意圖[19].....	10
圖 2-11 化學機制磨耗表面形貌[13].....	10
圖 2-12 各種磨耗檢測方法[13].....	12
圖 2-13 本研究所使用之磨耗機	12
圖 2-14 AZ, AS 系列鎂合金硬度[24].....	13
圖 2-15 各種金屬和氧化鋁(Al_2O_3)發生磨耗之磨耗率[5].....	14
圖 2-16 AZ91 鎂合金在滑動速率 0.1M/S(A)和 1.0M/S(B)下之體積損失[6]	15
圖 2-17 滑動速率 1.0M/S、負載 224N 的磨耗下達到鎂合金熔點之破壞形貌[6]....	15
圖 2-18 MAO 氧化層生長機制[34]	17
圖 2-19 微弧氧化各階段放電形貌[36].....	18
圖 2-20 微弧氧化電壓-時間圖[37].....	18
圖 2-21 鋁的兩種發射光譜隨製程時間的強度變化[38].....	19
圖 2-22 不同電流密度下電漿態溫度隨製程時間之分布[38].....	20
圖 2-23 微弧氧化三種放電形式示意圖[38].....	20
圖 2-24 直流電與單脈衝形式之鋁合金 MAO 氧化層橫截面比較[43]	21
圖 2-25 單脈衝電源(A)與雙脈衝(B)形成的微弧氧化膜橫截面[45].....	22
圖 2-26 兩階段製程成膜機制，圖(A)–(D)EDS MAPPING 區域與結果；(E)橫截面區域標示；(F)機制示意圖[54].....	23
圖 2-27 添加氟化鉀前後表面即橫截面 SEM 影像，圖 A、C 未添加；圖 B、D 添加 0.05MOL/L 氟化鉀[57]	24
圖 2-28 電解液中添加鎢酸鈉之 MAO 氧化層[64]	26
圖 2-29 添加鎢酸鈉之電解液作為第二次製程之橫截面形貌:(A)第二次製程 60s;(B)第二次製程 300s;(C) 第二次製程 600s [64]	26
圖 2-30 添加鎢酸鈉之電解液作為第一次 300s 製程之橫截面與表面形貌:(A) (B)第二次製程 120s; (C)(D) 第二次製程 600s [64]	27
圖 2-31 奈米顆粒於 MAO 製程之反應機制[70]	28

圖 2-32 氧化鋯奈米顆粒添加後之 EDS MAPPING 結果[66].....	29
圖 2-33 EINKHAH 設計之兩階段製程的氧化層[72]，圖 A、B 單一階段製程之表面、 橫截面；圖 C、D 兩階段製程之表面、橫截面	30
圖 2-34 不同製程時間氧化層中各項化合物占比[77].....	31
圖 2-35 鎂合金底材與不同鋁酸鈉添加量之微弧氧化層磨軌形貌 (A)AM60B;(B)12G L-1;(C)18G L-1;(D)24G L-1 [79].....	32
圖 3-1 實驗流程圖	35
圖 3-2 MAO 實驗設備示意圖	37
圖 3-3 掃描式電子顯微鏡	39
圖 3-4 奈米壓痕試驗機	40
圖 3-5 磨耗機設置圖	41
圖 3-6 磨耗機零件	42
圖 3-7 白光干涉儀	43
圖 3-8 電子微探針.....	44
圖 3-9 穿透式電子顯微鏡.....	44
圖 3-10 聚焦離子束.....	45
圖 3-11 背向散射電子繞射	45
圖 4-1 四參數電壓對時間圖	46
圖 4-2 試樣 5W 製程各階段表面，圖(A) 150 秒；(B)300 秒；(C)330s	47
圖 4-3 MAO 氧化層表面 SEM 影像，圖(A)B；(B)2.5W；(C)5W；(D)7.5W	49
圖 4-4 試樣 5W-300s 表面微結構影像.....	50
圖 4-5 試樣 B-300s 表面微結構影像.....	51
圖 4-6 MAO 氧化層橫截面 SEM 影像，圖(A)B；(B)2.5W；(C)5W；(D)7.5W	52
圖 4-7 7.5W 磨耗特性示意圖.....	52
圖 4-8 試樣 5W-38s 橫截面形貌.....	53
圖 4-9 試樣 5W-300s 橫截面形貌.....	54
圖 4-10 試樣 5W 由 300s 到 600s 橫截面變化，圖(A)300s；(B)330s；(C)600s.....	55
圖 4-11 試樣 B-300s 橫截面形貌.....	56
圖 4-12 試樣 7.5W-300s 橫截面形貌.....	57
圖 4-13 表面硬度比較	58
圖 4-14 試樣 B 與 5W-300s 與 600s 硬度值比較.....	59
圖 4-15 四組試樣進行磨耗試驗後磨軌形貌，圖(A)B；(B)2.5W；(C)5W；(D)7.5W	60
圖 4-16 磨耗試驗後磨軌形貌.....	61
圖 4-17 試樣 B 之橫截面 EPMA MAPPING 結果.....	63
圖 4-18 試樣 5W 之橫截面 EPMA MAPPING 結果.....	64
圖 4-19 試樣 7.5W 之橫截面 EPMA MAPPING 結果.....	65
圖 4-20 試樣 5W-300s 的 EDS 擇點位置	66

圖 4-21 5W 底材/氧化層介面處 TEM 繞射結果	67
圖 4-22 試樣中主要成分之菊池線，圖(A)MGO；圖(B) Mg_2SiO_4 ；圖(C) MgSiO_3	69
圖 4-23 試樣 B 進行 EBSD 組成分析結果，圖(A)FIB 試片與掃描區域；(B)掃描結果.....	69
圖 4-24 試樣 5W 進行 EBSD 組成分析結果，圖(A)FIB 試片與掃描區域；(B)掃描結果.....	70
圖 4-25 試樣 7.5W 進行 EBSD 組成分析結果，圖(A)FIB 試片與掃描區域；(B)掃描結果.....	70
圖 5-1 MgO-WO_3 相圖.....	72
圖 5-2 5W 不均勻生長示意圖，圖(A)放電初期邊際效應；(B)熔融態 MgWO_4 強化邊際效應；(C) 熔融態 MgWO_4 主導之不均勻生長.....	74
圖 5-4 電壓 430V 時表面放電情形，圖(A)B；(B)5W	77

表目錄



表 2-1 EINKHAH 設計之兩階段微弧氧化電解液配置[72].....	30
表 3-1 AZ31 鎂合金成分	36
表 3-2 電性參數設定值	38
表 3-3 電解液配置	38
表 4-1 四組試樣之孔隙率.....	50
表 4-2 MAO 氧化層厚度	52
表 4-3 磨軌面積計算.....	61
表 4-4 試樣 5W-300s 的 EDS 分析結果(AT%)	66
表 4-5 EBSD 各化合物代表顏色	69

第一章 前言



鎂合金擁有低密度、優異的比強度及可回收性等優點，使其被廣泛應用於航空、電子通訊與生醫領域[1-3]。然而，鎂合金的硬度與熔點低且鈍化膜保護力較差，在動態環境中容易形成嚴重的磨耗破壞，大量材料被剝除的疑慮影響其應用潛力[4-6]。

工業應用時常需要借助表面處理來提升鎂合金的抗腐蝕能力，常見有化成處理、電鍍處理、陽極氧化處理[7-9]。透過表面處理往往能有效減緩鎂合金的腐蝕速率，但考量到許多工業應用材料並非處於靜態環境，而是常與環境中氣流、水流甚至其他固體物質發生摩擦使表面保護膜脫落，此時保護膜的厚度、硬度和附著力即相當重要，否則磨耗對鎂合金造成的快速質量損失可能使材料破損或斷裂，使物件未達使用年限即失效，造成安全性的疑慮及生命財產的損失，另外不耐用的材料亦不符合近年來追求環保的國際趨勢，因此開發耐磨耗的表面處理技術為鎂合金在動態環境應用的一大課題，特別是近年來鎂合金被試圖應用於車架、活塞、煞車來令片等需要耐磨耗性能的汽車零件上[10-11]。

比起一般表面處理技術，微弧氧化能生成耐磨耗能力較佳的保護層。起源於傳統陽極氧化，微弧氧化透過加高電壓擊穿原有陽極氧化膜產生微弧放電反應，透過放電反應後的高溫燒結作用生成比原先更厚的陶瓷化氧化膜，此類氧化膜除了厚度較厚外，還具有附著性佳、抗腐蝕、高硬度且耐高溫等優點，能顯著提升材料的抗磨耗能力[12]。對於許多處於動態環境中的材料，微弧氧化是相當具優勢的表面處理技術。

本研究聚焦在鎂合金經過微弧氧化處理後的抗磨耗能力，以鎢酸鈉作為添加劑改善既有電解液形成的氧化膜。藉由觀察與量測磨耗實驗後的破壞區域形貌，試圖歸納出實驗室中評量微弧氧化膜抗磨耗能力的簡易方法。除了磨耗結果的評估外，氧化膜的成膜機制也是本研究的重點之一，透過電子顯微鏡與各式分析得知氧化膜的微結構與化合物組成，了解電解液在微弧氧化各階段中發揮的作用，

有助於未來新一代微弧氧化電解液的設計。



第二章 文獻回顧



2.1 磨耗概論

2.1.1 磨耗定義

磨耗為一種機械力作用破壞，根據 1979 年修訂之德國工業標準 DIN 50320[13]對磨耗的定義為「固體材料由於與其他氣態、液態或固態物體相對運動，所造成之表面材料持續耗損」；磨耗對工程應用層面常為負面影響，可能會使材料截面積減小進而發生斷裂，造成公共安全上之疑慮。然而，工程上許多構件的應用處於動態，磨耗的發生無法避免，因此，如何評估磨耗破壞的速率並進一步抑制為工程領域相當重要之課題。

2.1.2 磨耗系統[13]

「磨耗系統」由磨耗主體、磨耗客體、中間物質及環境介質四個單元組成，如圖 2-1 所示，四個單元在各種條件下相互作用即產生磨耗破壞。其中，磨耗主體與客體在某些時候的區分並不明顯，例如活塞環與汽缸壁可互為磨耗主體與客體，但在大部分情況下，所謂「耐磨耗材料」即是針對磨耗主體。磨耗破壞則包括表面形貌改變和材料耗損兩大類。目前主要將磨耗機制分為以下四大類 1.黏著磨耗 2.刻痕磨耗 3.表面疲勞磨耗 4.化學機制磨耗，圖 2-2 為四種磨耗機制之簡圖。

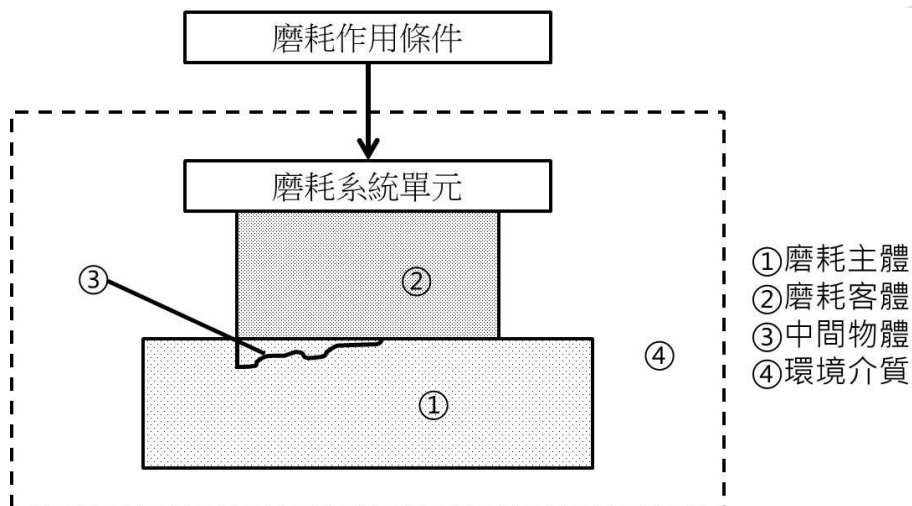


圖 2-1 磨耗系統示意圖

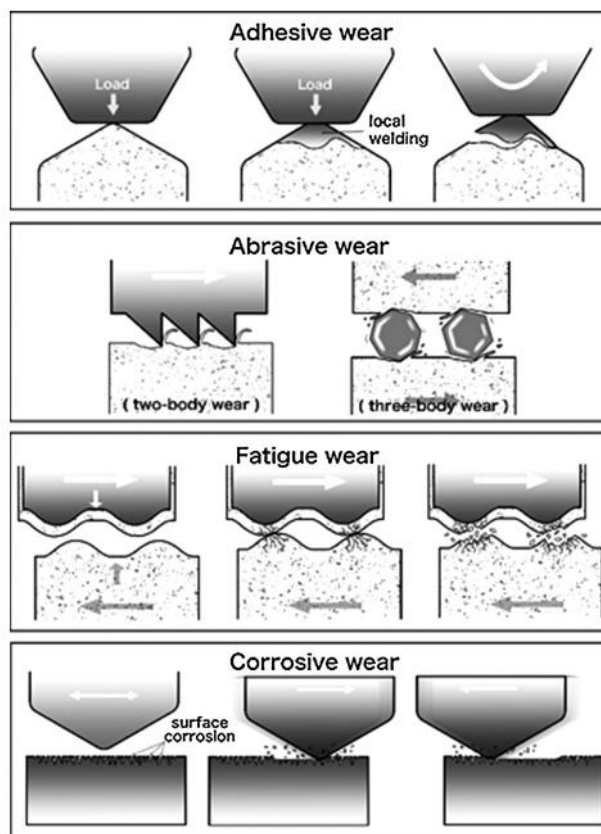


圖 2-2 四種磨耗機制示意圖[14]



2.1.3 磨耗分類[13]

(1) 黏著磨耗(Adhesive wear)

磨耗主客體的表面不可能完全平坦，在發生磨耗時會先由表面凸起處產生接觸，亦即磨耗主客體之接觸面積小於預期之接觸面積，此時這些接觸點可能受到超過其降伏強度而產生塑性變形並緊密接觸，又因摩擦的熱能而發生「冷焊接」現象，隨著磨耗持續這些冷焊點將再度被撕開，即形成黏著磨耗。塑性變形為黏著磨耗發生的必要條件，也就是磨耗主客體其中一方必須為延性材質，因此具有較多差排滑移系統的材料較容易發生黏著磨耗。圖 2-3 為典型黏著磨耗表面形貌，可見到許多不規則粗糙面或是大塊材料被挖除的現象，圖 2-4 則是活塞未正確冷卻造成黏著磨耗破壞，可以發現許多由塑性變形造成的溝槽。

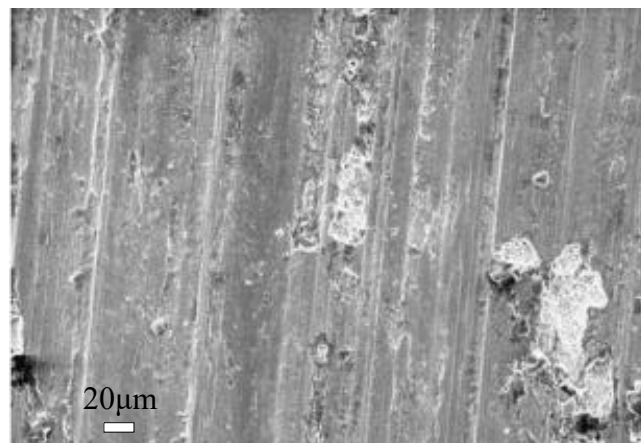


圖 2-3 黏著磨耗表面形貌[15]



圖 2-4 活塞未正常冷卻造成黏著磨耗[16]

(2) 刻痕磨耗(abrasive wear)

刻痕磨耗為最常見的一種磨耗，起因於磨耗主、客體間硬度的差異，較硬的凸起物嵌入另一表面後隨磨耗進行將其材料刮除。無論何種性質之材料均可能發生刻痕磨耗，當刻痕磨耗發生於延性材質時，磨耗時會發生塑性變形而產生刮削屑，而脆性材質由於無塑性變形直接破碎，會形成各種細微裂紋，兩者之比較如圖 2-5 所示，受刻痕磨耗破壞的表面形貌則如圖 2-6。

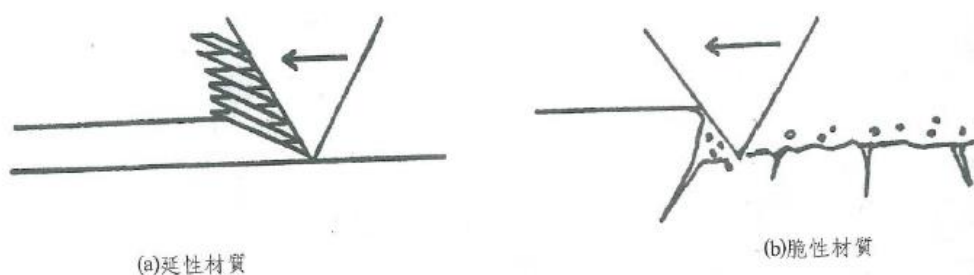


圖 2-5 延性與脆性材料之刻痕磨耗[13]

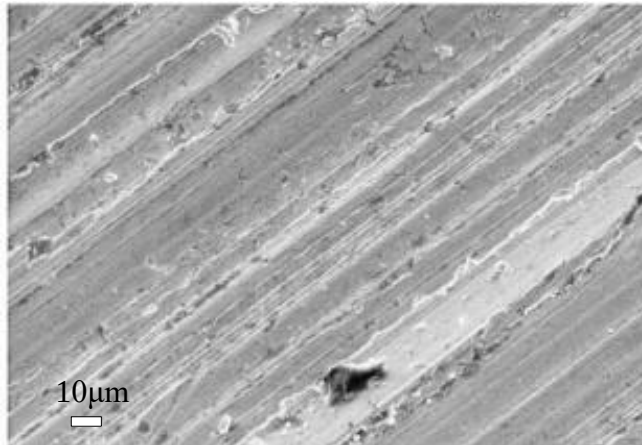


圖 2-6 刻痕磨耗之表面形貌[15]

儘管延性與脆性材料在破壞面形貌有很大的不同，但造成刻痕磨耗的原因皆來自硬度差異，可想而知磨耗主體的硬度愈高，抵抗刻痕磨耗的能力就愈好，圖 2-7 為各種材料硬度與其抗刻痕磨耗的關係，可以發現抗磨耗能力與硬度成正比，但脆性材料如陶瓷的斜率較小，這是因為脆性材料在受刻痕磨耗時無塑性變形的參與導致。

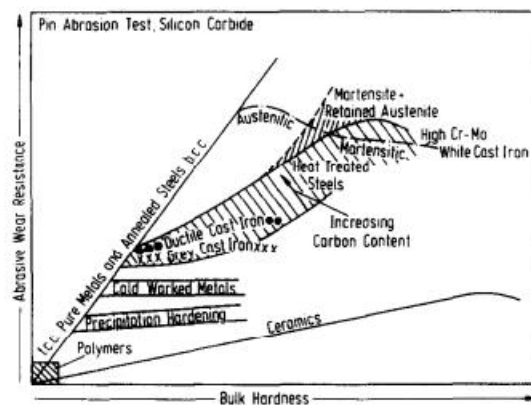


圖 2-7 各式材料之硬度與抗刻痕磨耗的關係[17]

刻痕磨耗一般又可分為二體刻痕磨耗和三體刻痕磨耗兩種形式

(a) 二體刻痕磨耗(two body):

兩個相互滑動的接觸面中由硬度較高者的凸起顆粒作為磨粒對另一接觸面造成磨耗。常見如使用砂紙研磨時，由砂紙上凸起顆粒對欲研磨材料造成刻痕磨耗，其磨耗示意圖如圖 2-2(a)所示。

(b) 三體刻痕磨耗(three body):

在兩接觸面中還存在第三種磨耗顆粒，此類磨耗顆粒可以在兩接觸面中自由滾動、滑動造成磨耗。常見如自然界中被刮除之砂礫所造成的磨耗，其磨耗示意圖如圖 2-2(b)所示。

(3) 表面疲勞磨耗(Surface Fatigue wear)

表面疲勞磨耗起因於循環應力，常發生於齒輪構件，循環應力使材料表面發生組織改變並生成裂紋，隨著裂紋擴散材料會以磨耗顆粒的形式脫落。故受到表面疲勞磨耗的材料可以觀察到許多裂紋，受磨耗嚴重的區域則會有坑洞的形成，而坑洞內部亦有裂紋，其形貌如圖 2-8、圖 2-9 所示。



圖 2-8 表面疲勞磨耗形貌[15]

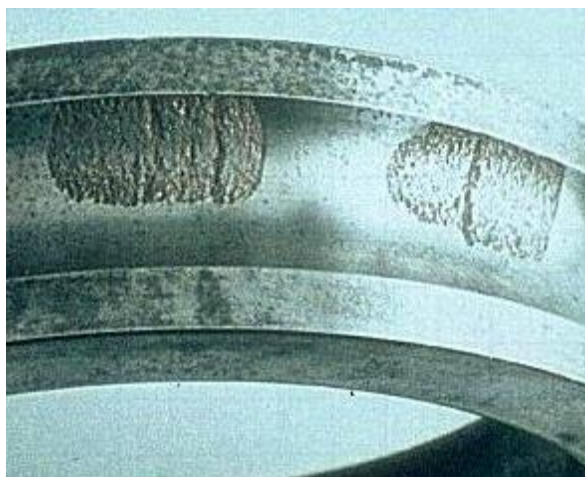


圖 2-9 軸承表面疲勞損傷[18]

(4) 化學機制磨耗(Tribochemical wear)

一般工業應用上的構件並非處於真空環境，這時在發生磨耗的過程中必定伴隨著金屬材料表面氧化反應的發生，而在這樣的環境中磨耗會加速氧化反應，而氧化反應亦會助長磨耗破壞，其表面形貌如圖 2-11，可以見到磨耗區域伴隨著氧化物的生成，整體機制如圖 2-10 所示，可歸咎於下列三個效應

(a)磨耗造成材料表面溫度上升：

因氧化反應和溫度存在正相關，因此當磨擦行為提升環境溫度時亦會同時加速氧化反應的發生。

(b)磨耗作用使材料表面產生缺陷：

磨耗作用下材料表面可能發生塑性變形而產生大量差排或缺陷，藉此提升其活性造成氧化反應速率的增加。

(c)磨耗刮除材料表面之鈍化膜：

磨耗若刮除金屬表面的鈍化膜，則尚未氧化之底材失去保護而無法抑制氧化反應速率的下降，此外，未發生磨耗之周圍鈍化膜和受到磨耗作而露出的新鮮底材之間的電位差可能形成伽凡尼腐蝕。使氧化反應的速率進一步提升。

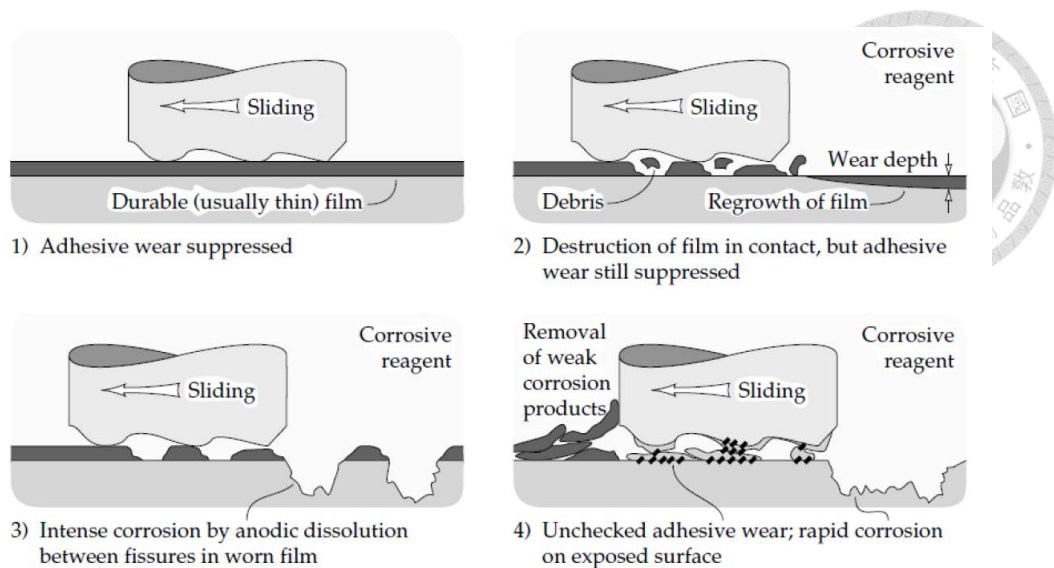


圖 2-10 化學機制磨耗示意圖[19]

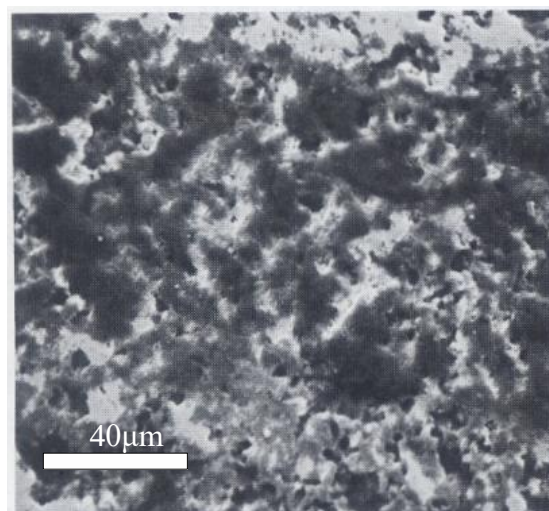


圖 2-11 化學機制磨耗表面形貌[13]

在金屬的應用上，由於磨耗腐蝕的發生無法避免，因此規範量化磨耗腐蝕的方法相當重要，其中以 ASTM G119 標準較常被使用[20]。此標準利用施加不同電位以區分純磨耗與磨耗腐蝕，並搭配動電位極化來獲得腐蝕相關參數。而 2016 年制訂的 UNE 112086 [21]則透過開路電位下的磨耗配合電化學阻抗圖譜 (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)來量測磨耗腐蝕行為中的各分量。



2.1.4 常見磨耗檢測裝置[13]

在真實情況下，材料多半不會只承受其中一種磨耗機制，換言之四種磨耗機制可能同時發生，因為這樣的多元性對於磨耗造成的破壞評估很難制定統一標準，必須針對特定工程需求設計適當之檢測方法。目前常見之磨耗檢測方法大致可歸納為圖 2-12 之數種形式，因應不同需求選用或改良，以下針對這些檢測形式做一簡單說明：

(1) 梢與圓盤式(pin and disc):

將一加有固定負荷之梢下壓於一圓盤上，經圓盤旋轉發生磨耗作用，如圖 2-12 (a) 所示。

(2) 梢與圓輪式(pin and wheel):

將一加有固定負荷之梢以頂端或側面下壓於一旋轉圓輪上形成磨耗作用，如圖 2-12(b)、(c)所示。

(3) 交叉圓柱式(cross cylinder)

由兩根可旋轉圓柱以側邊交叉接觸(圖 2-12(d))並承受一下壓負荷，針對特殊需求其中一圓柱亦可往後運動。

(4) 雙滾輪式(double wheel)

由兩旋轉滾輪相互接觸並承受一固定負荷(圖 2-12(e))，主要可模擬齒輪之磨耗，已可使兩滾輪平行並列，於一圓盤上環繞運行(圖 2-12(f))

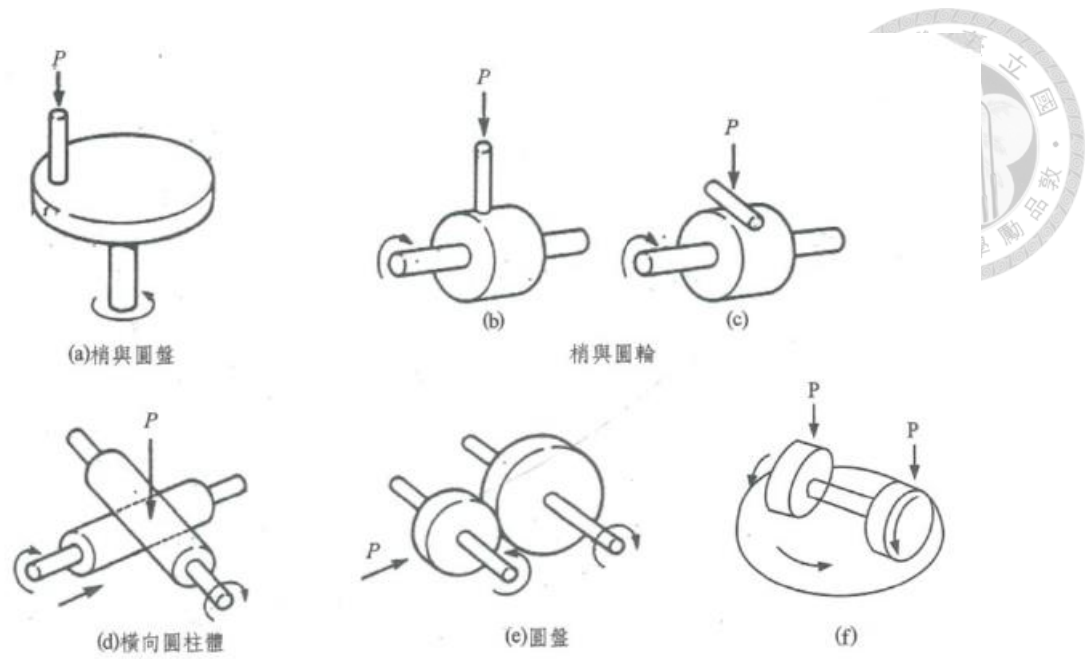


圖 2-12 各種磨耗檢測方法[13]

由於本研究進行微弧氧化所使用之 AZ31 為平板狀，因此所使用之磨耗檢測儀器設計參考上述梢與圓盤式較符合試片形狀，儀器如圖 2-13 所示。



圖 2-13 本研究所使用之磨耗機



2.2 鎂合金及其磨耗性質

鎂在地殼含量相當豐富約為 1.93%，其密度為 1.74g/cm^3 ，為鐵的 $1/4$ 及鋁的 $2/3$ ，是最輕的金屬之一，因此具有優異的比強度[1] [22]。良好的機械性質與豐富含量使鎂在工業應用上相當受歡迎，例如在航空產業上使用鎂對重量的減輕程度相當可觀，有利於節省油耗成本[23]。

鎂最大的缺點即易腐蝕，在 25°C 的標準還原電位為 -2.37V ，且硬度(圖 2-14)偏低，若作為在動態或腐蝕環境中的材料容易受到嚴重的破壞，多數需要表面處理的幫助。因受限於材料特性，單純探討鎂合金磨耗的相關研究數量有限，本節做一簡單整理。

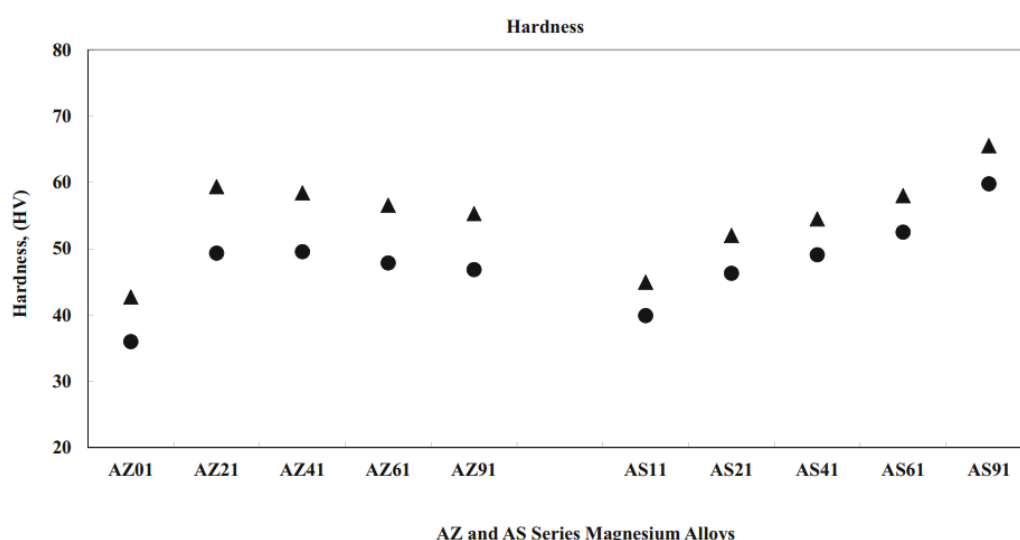


圖 2-14 AZ, AS 系列鎂合金硬度[24]

K. Hiratsuka 等人[5]研究金屬與氧化鋁、氧化鋯和氧化矽之間的磨耗行為，並分別在真空和大氣環境下進行實驗，使用 9.8N 之負載、 155mm/s 的滑動速率和 2500m 的滑動距離。實驗結果以氧化鋁(Al_2O_3)為例，鎂的磨耗率無論在真空或大氣環境下皆較高，明顯屬於抗磨耗能力較差之金屬。圖 2-15 左側為各金屬在真空環境中和氧化鋁的磨耗，右側則是大氣環境中的磨耗，可以發現鎂除了磨耗率較高外在大氣環境受到的破壞更加嚴重，此現象可以對應到前一節所提及之

化學機制磨耗。

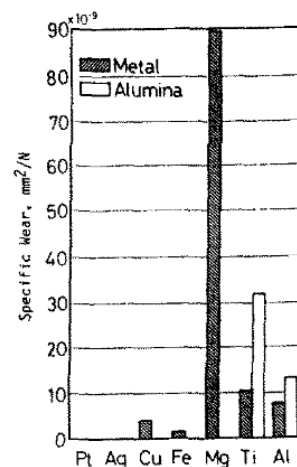
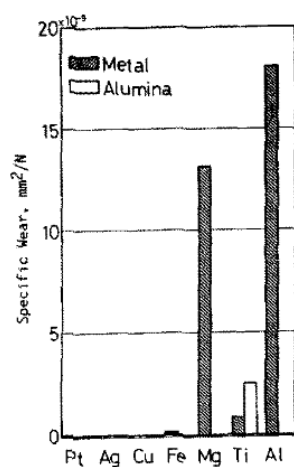


圖 2-15 各種金屬和氧化鋁(Al_2O_3)發生磨耗之磨耗率[5]

H.Chen 等人[6]研究 AZ91 鎂合金的在不同負載、滑動速率下的體積損失，發現體積損失在較高滑動速率時會大幅增加，如圖 2-16(b)所示，Chen 等人稱之為嚴重磨耗(severe wear)並表示此現象是由嚴重的塑性變形和摩擦造成之高溫達到合金熔點導致，其形貌如圖 2-17。由此可知鎂合金在抗磨耗能力上除了硬度、耐蝕性的不足外，較低的熔點除了安全上的疑慮也會助長磨耗破壞，降低其應用的可能性。

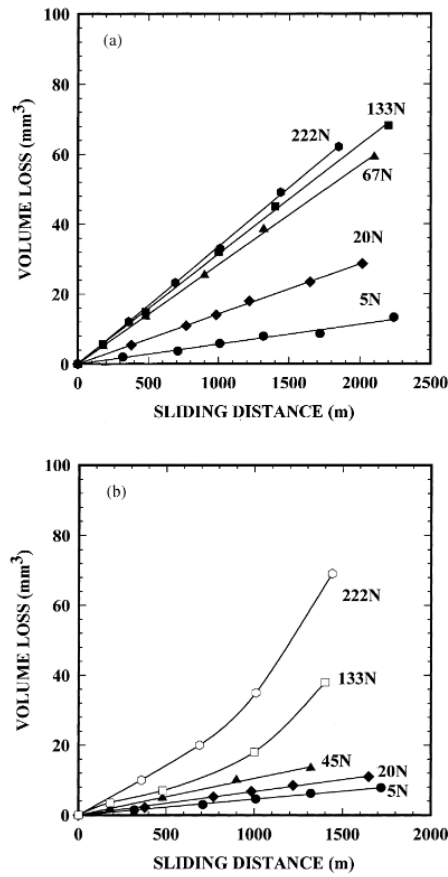


圖 2-16 AZ91 鎂合金在滑動速率 0.1m/s(a)和 1.0m/s(b)下之體積損失[6]

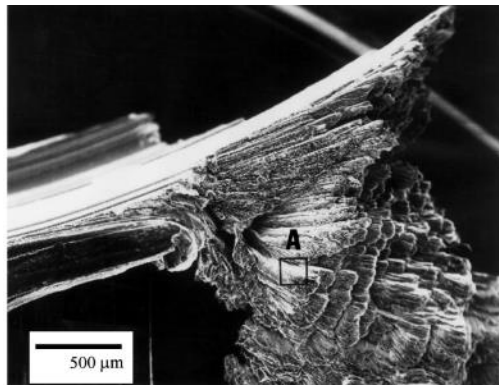


圖 2-17 滑動速率 1.0m/s、負載 224N 的磨耗下達到鎂合金熔點之破壞形貌[6]



2.3 微弧氧化

微弧氧化法(Micro-Arc Oxidation, MAO)，又稱作陽極火花放電法(Plasma Chemical Oxidation, PCO)、電漿電解氧化法(Plasma Electrolytic Oxidation, PEO)、陽極火花沉積法(Anodic Spark Deposition, ASD)等多種名稱[25]，在本研究中以 MAO 作為簡稱。

MAO 常用於鎂、鋁、鈦等閥金屬(valve metal)，為利用合金表面生成以自身氧化物為主的表面處理技術。其操作類似於一般陽極氧化，將合金作為陽極浸泡於電解液中並施加電流，主要差異在於 MAO 提供提供高於崩潰電位(breakdown voltage)的操作電壓，使氧化膜發生介電崩潰(electrical breakdown)進而產生電漿放電效應(plasma discharge event)，在電化學、等離子化學與熱擴散共同作用下能使合金表面的氧化層持續生長至 100 μ m 甚至更高的厚度。

相較於化成皮膜、陽極氧化等表面處理技術，微弧氧化能提供其他技術達不到的膜層厚度，除此之外在高溫高壓下形成的氧化膜會出現陶瓷化的現象，在耐熱、耐腐蝕、介電和抗磨耗的性質都非常出色[26-29]。對於鎂合金而言，微弧氧化使其能發揮其潛力，應用於航太工業等環境較為嚴苛的環境。

2.3.1 微弧氧化發展與放電理論

微弧放電的現象的發現可以追溯至 1880 年 N.Sluginov [25] [30]的研究，隨後由 Güntherschulze 和 Betz 進行更深入的研究[25]。Brown [31]與其團隊在 1971 使用鹼性電解液，發現其大幅改善了氧化層的品質與沉積速率，使微弧氧化於 1980 年代晚期開始大量應用[32]。

MAO 的技術重點在於使用高電壓促使原始氧化膜的介電崩潰，繼而在溶液與材料介面發生電漿放電現象，透過其中的電荷移動以及熱能完成氧化反應並沉積至材料表面形成新的陶瓷薄膜。介電崩潰的發生位置會在原始氧化膜阻抗較低、較為脆弱之處(相對厚度較薄或缺陷)，當反應過後新沉積的氧化膜比尚未反應之

區域厚且緻密，此時介電崩潰便轉而發生於其他區域，如此反覆擊穿、沉積使膜層均勻生長，其機制可參考圖 2-18。

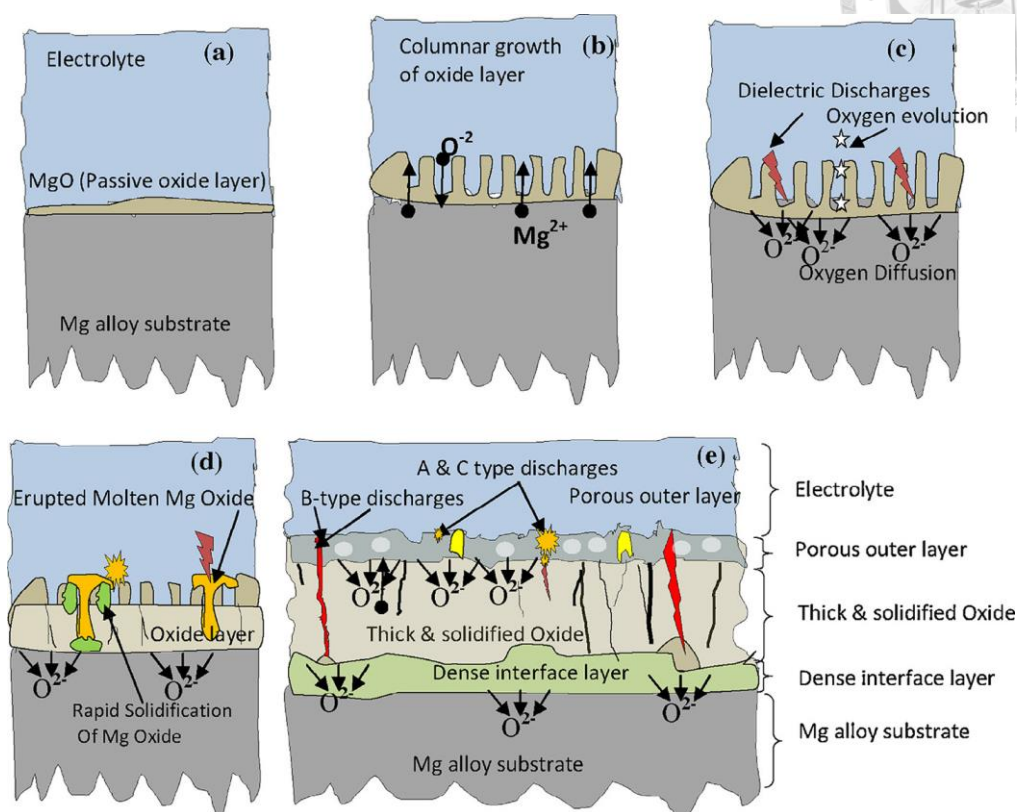


圖 2-18 MAO 氧化層生長機制[33]

圖 2-19 則為正在進行 MAO 製程的 AZ31 鎂合金，可從中觀察微弧放電隨時間變化之情形。進行 MAO 時採用可採用定電流或定電壓兩種形式，以定電流為例，觀察電壓變化可將微弧氧化分成三個階段：第一階段電壓呈線性成長，代表試片的快速氧化，此時試片表面僅有氣泡而尚無火花產生，在發生介電崩潰後試片表面開始出現密集而微小的白色火光，此時電壓生升高趨緩，隨著火花愈來愈劇烈，顏色由白轉黃進入微弧放電，電壓上升幅度持續趨緩並達到平衡[34]。圖 2-20 為典型定電流微弧氧化之電壓-時間圖。

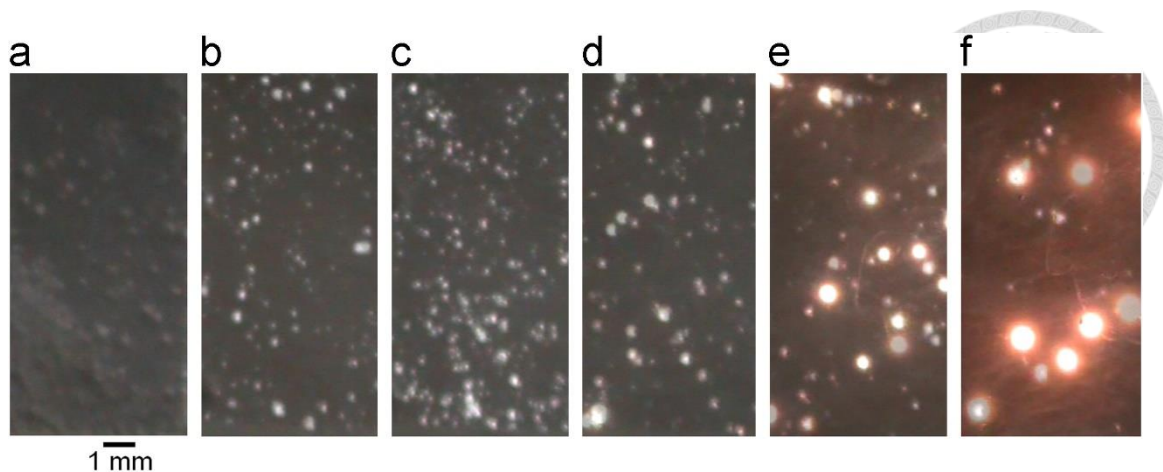


圖 2-19 微弧氧化各階段放電形貌[35]

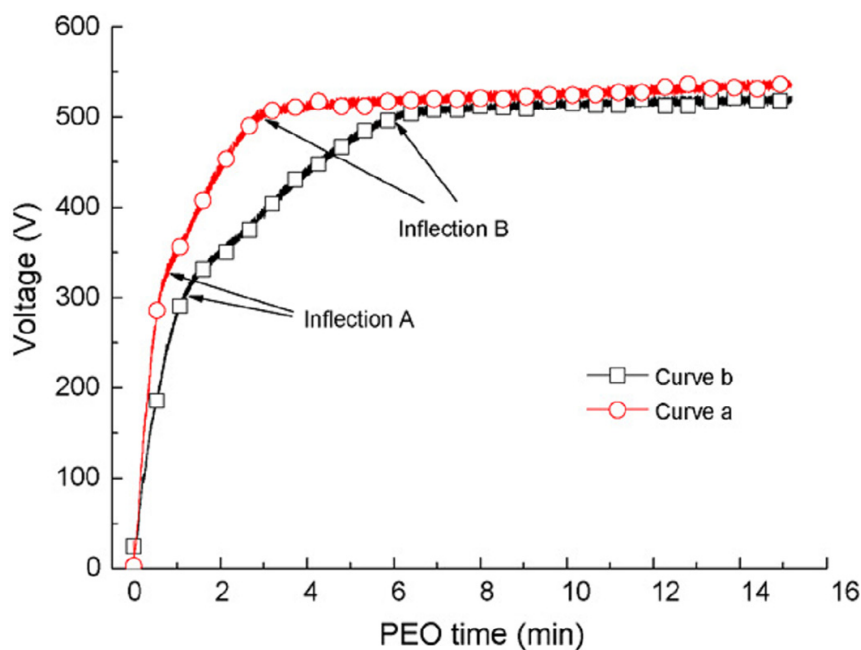


圖 2-20 微弧氧化電壓-時間圖[36]

為了有效率的開發微弧氧化製程，數年來許多學者試圖建立微弧放電過程之模型理論[33-38]，然而電漿放電反應和溶液中的離子反應難以觀測，多數研究透過量測發射光譜和氧化層形貌、元素或化合物組成來做推估，但影響微弧放電的因素眾多，包括電源形式、電性參數和電解液成分，諸多因素使 MAO 成膜機制極為複雜，至今尚未有一統一的理論假說，不過這並不妨礙 MAO 在工業上的廣泛應用。

R. O. Hussein 等人[37]於 2010 年提出一套適用微弧氧化的放電機制。透過觀

察發射光譜(Optical Emission Spectrometer, OES)來推測放電反應。不同離子在電漿態中被激發而發生電子躍遷，而不同離子的電子躍遷會放出特定能量的光子，將光譜對上製程時間即可以得知該離子躍遷主要發生在微弧氧化的哪一個階段，如圖 2-21 所示。

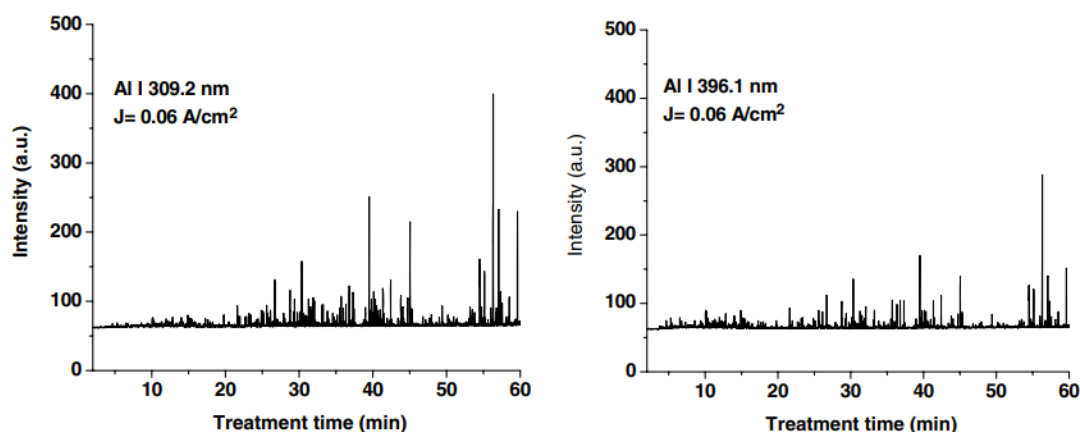


圖 2-21 鋁的兩種發射光譜隨製程時間的強度變化[37]

當電漿態中有離子能被激發出兩種或以上的光子能量時，存在如(2-1)的關係式，式中 I 為發光強度、 A 是轉移機率(transition possibilities)、 m 和 n 分別為高能階和低能階軌域的位置、 g_m 為電子在高能階位置之機率、 λ_{0i} 是真空中光子的能量而 E_m 是高能階位置的能量大小。一價鋁離子有兩個不同的發射光譜，因此能利用(2-1)關係式推算出電漿態的溫度，Hussein 等人將不同外加電流密度所測得之發射光譜計算成溫度後如圖 2-22 所示。

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_{mn1} g_{m1} \lambda_{0(2)}}{A_{mn2} g_{m2} \lambda_{0(1)}} \exp \left[-\frac{(E_{m2} - E_{m1})}{kT} \right] \quad (2-1)$$

Hussein 等人將微弧放電歸類為 Type A、Type B 和 Type C 三種類型，其中 Type B 為金屬底材和氧化膜間的電漿放電，此類強力的擊穿放電容易形成孔洞較大的結構，主要發生在氧化膜較薄的製程前期，若 Type B 發生在製程後期可能因強度過高造成氧化膜內部結構嚴重的破壞。Type A 與 Type C 則被歸類為氧化層微孔中的電漿放電，其中 Type A 發生在氧化層表面而 Type C 發生於相對較深的區域，在製程後期以此兩種放電形式主導。三種放電形式如圖 2-23 所示。

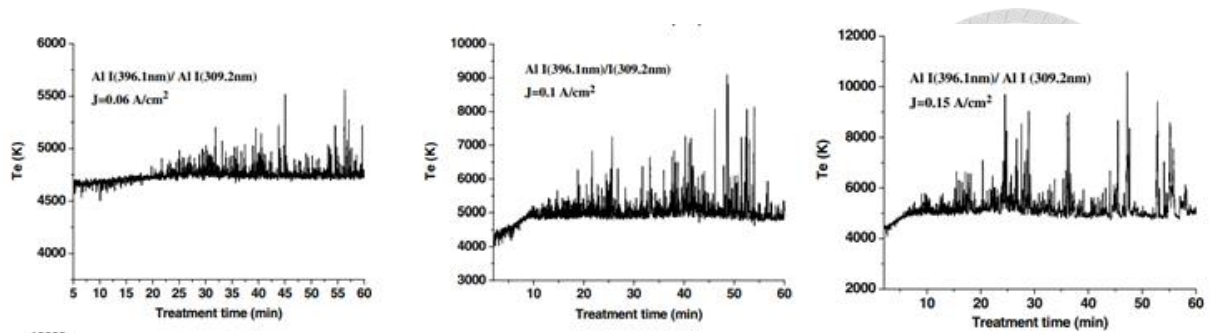


圖 2-22 不同電流密度下電漿態溫度隨製程時間之分布[37]

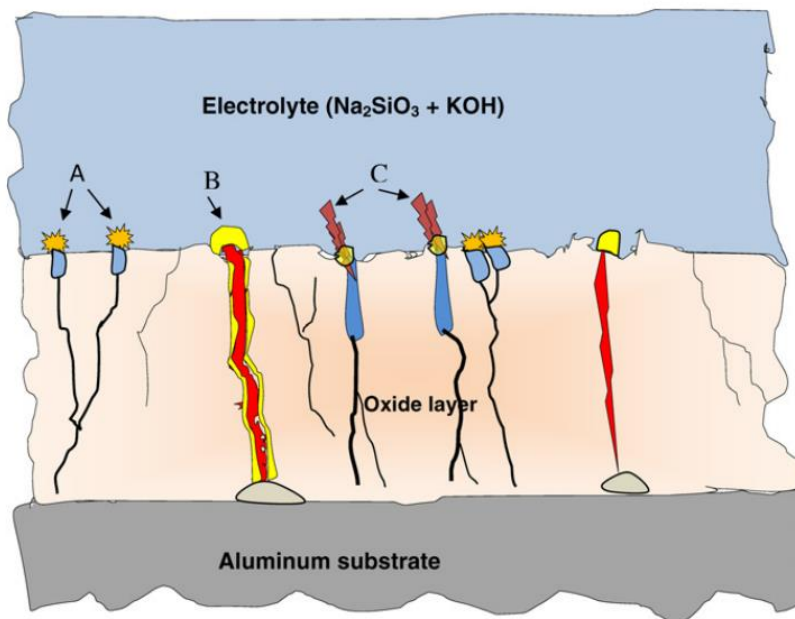


圖 2-23 微弧氧化三種放電形式示意圖[37]

2.3.2 電性參數與電源形式

影響 MAO 製程的因素眾多，主要可分為電源形式、電性參數和電解液配置三大類，其中電源形式常與電性參數一起討論。基本的電性參數如定電壓、定電流值和製程時間常被討論，一般認為較高的定電壓或定電流能促進氧化膜的生長速率使膜層增厚[39-41]，同時也因為劇烈的放電造成表面粗糙及較多的缺陷，通常能透過實驗找出最佳值。

微弧氧化的電源形式通常分為直流電、交流電以及其各自延伸的單雙脈衝系統，若使用具有停滯時間的脈衝電源就需要考慮脈衝頻率及佔空比的選擇，其中

佔空比為脈衝開啟時間與一次脈衝周期的比值。

R. O. Hussein 等人[42]使用鋁合金為底材研究直流電與各頻率之單脈衝電源對於放電形式的差異，發現脈衝電源能減少 Type B 放電的產生，在特定頻率和佔空比下降低了氧化層的厚度卻使其更加緻密且良好地附著於底材，其研究結果顯示 2kHz 之脈衝頻率搭配 20%之佔空比為最佳結果(圖 2-24(c))。

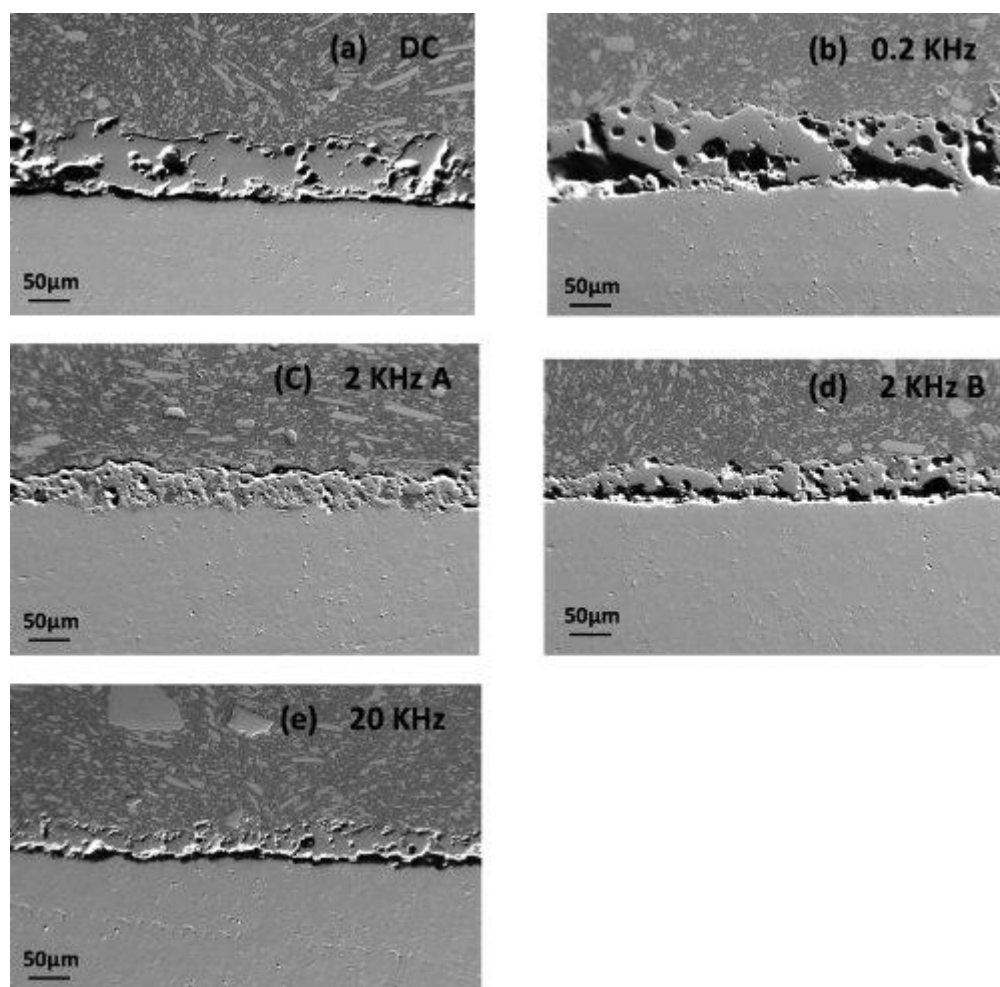


圖 2-24 直流電與單脈衝形式之鋁合金 MAO 氧化層橫截面比較[42]

由 Hussein 等人所提供之研究結果可知，脈衝電源的使用配合適當的電性參數能大幅改變 MAO 氧化層的微結構形貌，其中脈衝所引入的頻率、佔空比等電性參數為其增添更多可能性。許多研究更進一步加入陰極脈衝將電源改為雙脈衝形式[43-45]，並發現雙脈衝電源能產生更高的終端電壓，同時增加微弧氧化膜的厚度或緻密程度以改善氧化層性質，圖 2-25 及為兩者橫截面比較，可以發現雙

脈衝電源大幅減少了缺陷的生成。

除了選定一種電源形式製作微弧氧化膜，先後使用單雙脈衝的 Hybrid 模式也是改善微弧氧化的途徑之一，雖然普遍認為雙脈衝電源形成的氧化膜在結構性質上較單脈衝優異[43-45]，然而 R. O. Hussein 等人在 2012 年的研究提出單脈衝電源能生成較多化學與機械性質較穩定的化合物[46]，此時透過第二次雙脈衝電源改善緻密性便能綜合兩者優點。在 X.N. Ly 等人 [47]的研究中亦提出 Hybrid 模式製作的氧化層具有較好的生物活性，適合做為醫療用植入材料。

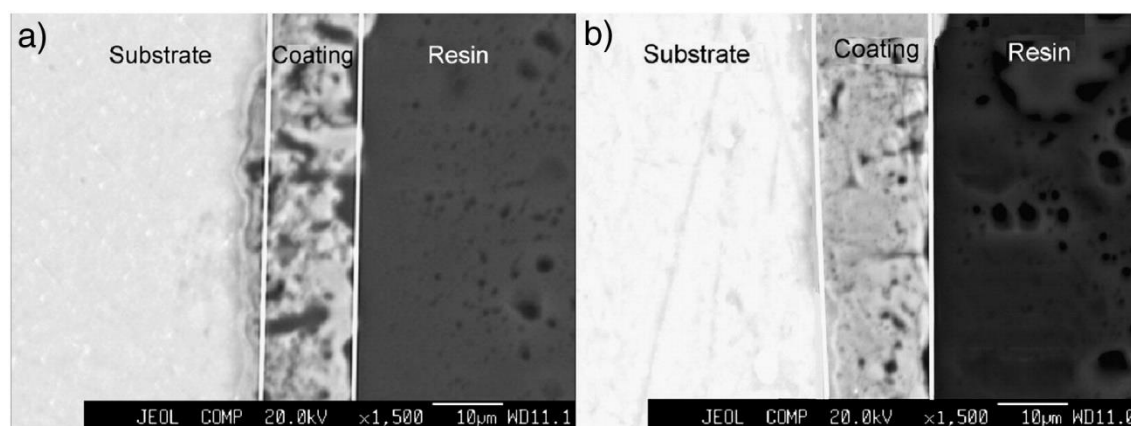


圖 2-25 單脈衝電源(a)與雙脈衝(b)形成的微弧氧化膜橫截面[44]

2.3.2 電解液配置

電解液配置在 MAO 製程中至關重要，首先電解液的選擇直接影響了氧化層的化學組成與化合物種類，同時電解液的酸鹼值、導電度等特性亦可能影響製程中的放電行為。設計時須注意電解液不可造成金屬氧化物的溶解或使金屬在偏壓下無法鈍化，否則無法進一步產生電漿放電反應。

通常微弧氧化電解液的設計會選用能使合金鈍化並穩定發生微弧放電反應的電解液，以鎂合金為例，目前常見有磷酸鹽、矽酸鹽和鋁酸鹽這類鹼性系統[48-50]，此外大多數電解液會配合添加氫氧化鉀、氫氧化鈉等鹼性強電解質以提高溶液的導電度，A. Fattah-alhosseini 等人[51]的研究比較了電解液中氫氧化鉀添加量的影響，指出適當地添加氫氧化鉀能提高溶液導電度並緩和電漿放電的劇烈

程度並大幅減少膜層中的缺陷。

電解液的設計並不侷限於單一系統，上述電解液系統亦可同時添加[52]或設計成類似於上一節提及之 Hybrid 模式的兩階段製程(two step)，先後使用兩種不同的電解液來達到所預想的效果，Xinghua LiuJinhe 等人[53]在鋁合金上設計了先後由矽酸鹽系統及磷酸鹽系統組成的微弧氧化層，發現因為放電強度的不同，第二次以磷酸鹽為電解液的製程能滲透第一製程中的孔洞進行放電沉積，達到填補孔洞使氧化層緻密化的效果，其機制與能量散射 X 射線譜(EDS)結果如圖 2-26，類似方法亦有應用於鎂合金的相關研究[54]。

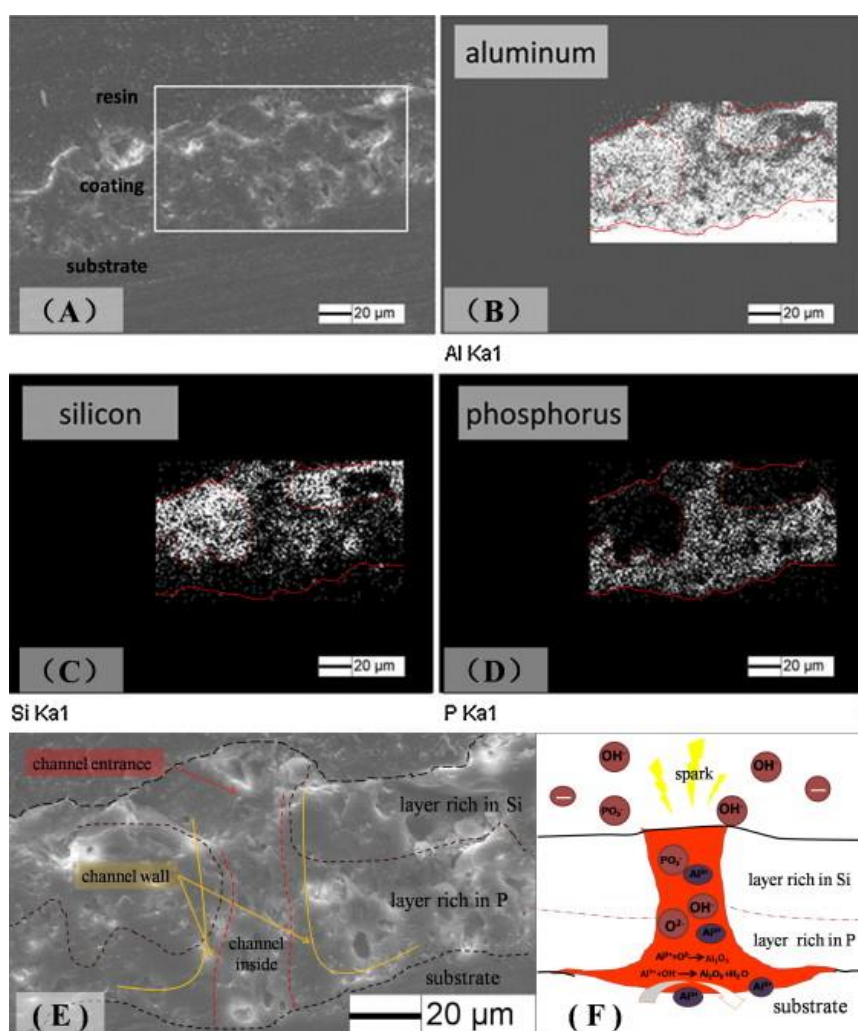


圖 2-26 兩階段製程成膜機制，圖(A)–(D)EDS mapping 區域與結果；(E)橫截面區域標示；(F)機制示意圖[53]

針對 MAO 所需要應用的領域，各式添加劑常被使用，其中氟化鈉或氟化鉀

為 MAO 在抗蝕應用上常見的添加劑[55-56]。Barbara Kazanski 等人[56]研究氟化鉀搭配矽酸鈉系統的鎂合金 MAO 製程，發現微量(0.2mol/L)的氟化鉀添加即可使氧化層厚度大量增厚並產生緻密的障蔽層(barrier layer)，其變化如圖 2-27，並根據 EDS 元素分析之結果得知氟化物在氧化層中並非均勻分布而是傾向累積於與底材之介面處。推測氟離子會優先吸附於鎂合金表面形成氟化鎂，隨後與氧離子或氫氧根進行置換，氟離子則扮演催化劑的角色使氧化層增厚，整體化學反應式如式(2-2)到(2-4)所示

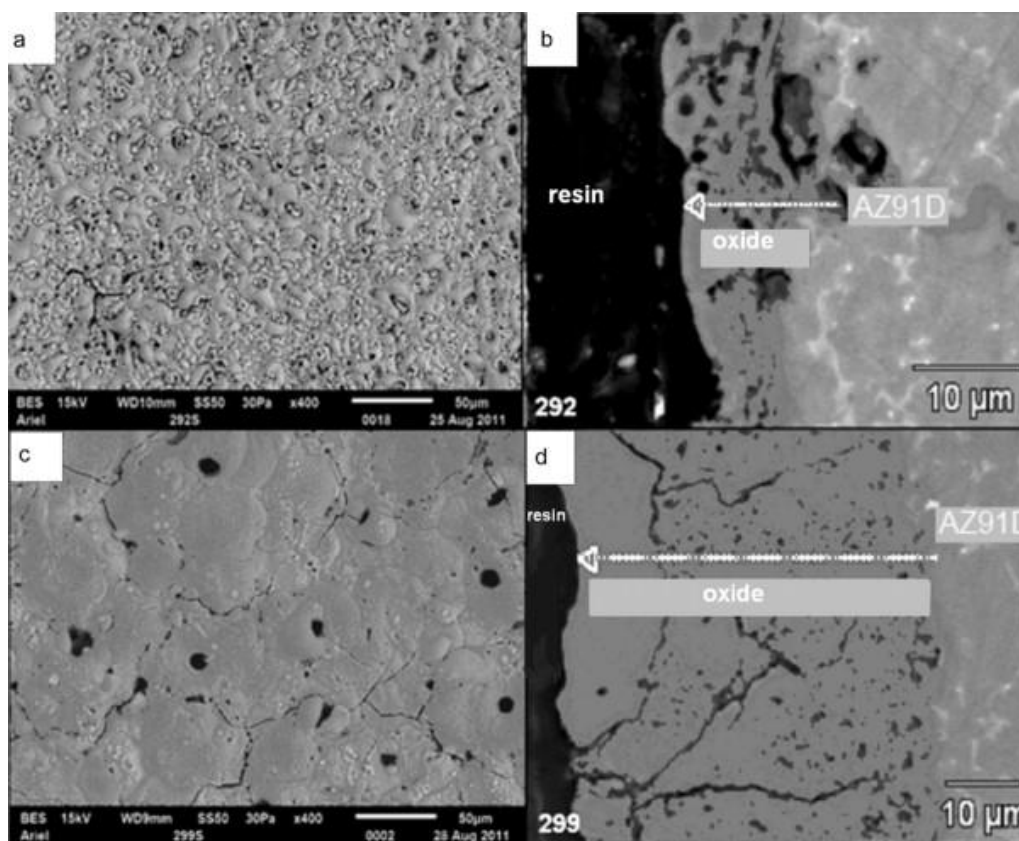


圖 2-27 添加氟化鉀前後表面即橫截面 SEM 影像，圖 a、c 未添加；圖 b、d 添加 0.05mol/L 氟化鉀[56]

在既有電解液系統中適當搭配添加劑改良 MAO 製程的常見方法，而添加劑的選用往往是參考過往在表面處理相關領域的表現，其中腐蝕抑制劑在 MAO 製程的表現相當受到關注。Maria A. Osipenko 等人[57]的研究指出鉬酸鈉添加在 0.05M 氯化鈉腐蝕溶液中會生成鉬的混和價態化合物以保護鎂合金底材。Hongda Zhu 等人[58]研究鎂合金鉬酸鈉化成皮膜、偏矽酸鈉系統的微弧氧化配合鉬酸鈉之添加與否，比較三者長時間浸泡 3.5wt% 氯化鈉溶液的抗蝕能力後，除了證明微弧氧化較化成皮膜有較好的抗蝕能力，也指出添加鉬酸鈉的微弧氧化層具有更佳的性能。

在眾多腐蝕抑制劑中，鎢酸鈉作為腐蝕抑制劑的成效相當顯著並且有無毒、對環境無害等優點，可以使用在鎂合金、鋁合金甚至 304 不鏽鋼上[59-61]，於是鎢酸鈉作為 MAO 電解液成分也是許多研究的主题。常見鋁合金 MAO 製程使用了鎢酸鈉[62]。Wenbin Tu [63]將鎢酸鈉用作 AZ31 鎂合金的電解液成分配合鋁酸鈉系統，透過氧化層橫截面之顯微影像配合元素分析發現鎢元素傾向分布在靠近金屬底材處，如圖 2-28 所示。Tu 同時設計了二階段微弧氧化製程，發現添加鎢酸鈉之電解液即便使用在第二次製程，鎢仍然會分布在金屬底材處，然而當沒有添加鎢酸鈉的製程使用在第二次製程時，鎢便會傾向分布在表面，實驗結果如圖 2-29、圖 2-30，由此 Tu 推測 MAO 在製程後期由向內生長主導，此結果對於研究微弧氧化膜的生長機制有很大的貢獻。

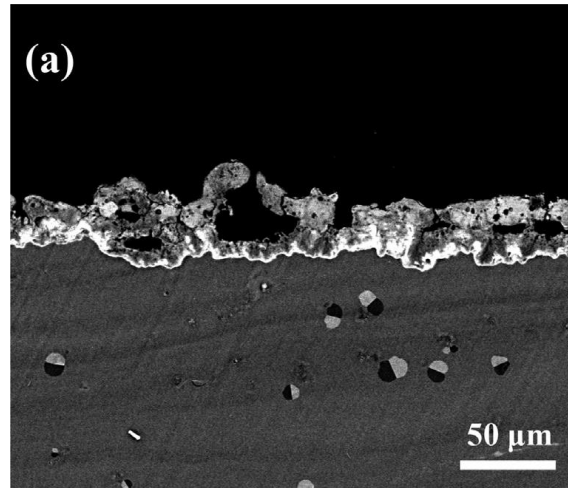


圖 2-28 電解液中添加鎢酸鈉之 MAO 氧化層[63]

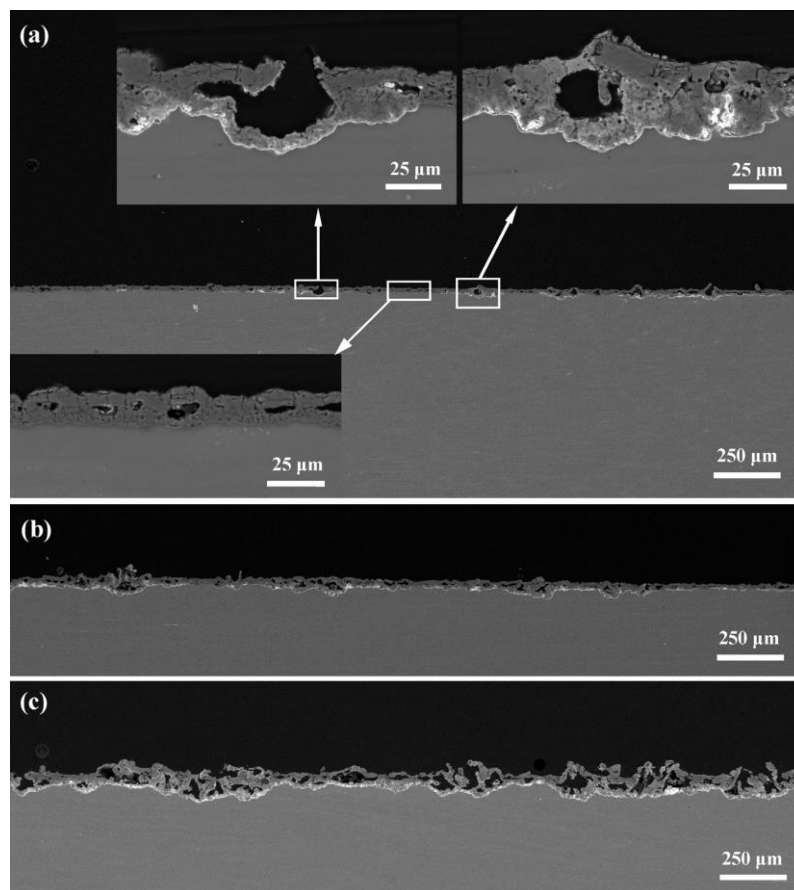


圖 2-29 添加鎢酸鈉之電解液作為第二次製程之橫截面形貌:(a)第二次製程 60s;(b)第二次製程 300s;(c) 第二次製程 600s [63]

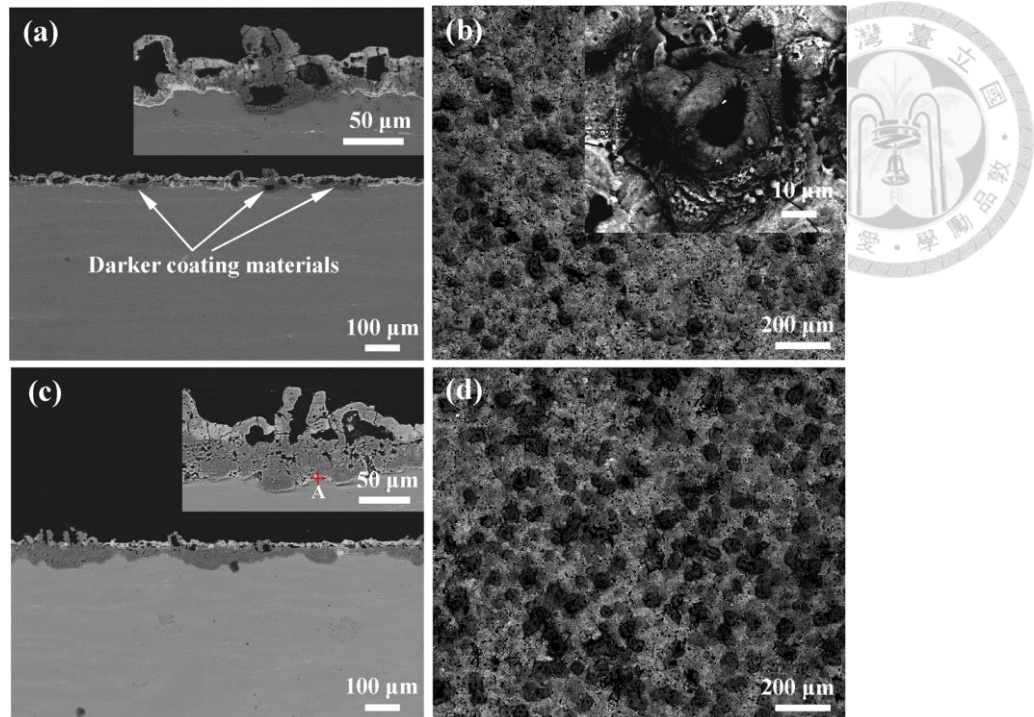


圖 2-30 添加鎢酸鈉之電解液作為第一次 300s 製程之橫截面與表面形貌:(a) (b)第二次製程 120s; (c)(d) 第二次製程 600s [63]

近年來，不溶於水的奈米顆粒是改良 MAO 製程的另一種選擇。常見的奈米顆粒包含氧化鈦、氧化鋯、三氧化鎢、碳化鎢或氧化鋁等[64-68]，多是具備高化學穩定性與機械性質優異的物種。奈米顆粒在 MAO 製程中主要依靠電泳，而鹼性電解液能降低其 Zeta 電位使奈米顆粒帶電往陽極移動以併入氧化層，整體機制如圖 2-31[69]。

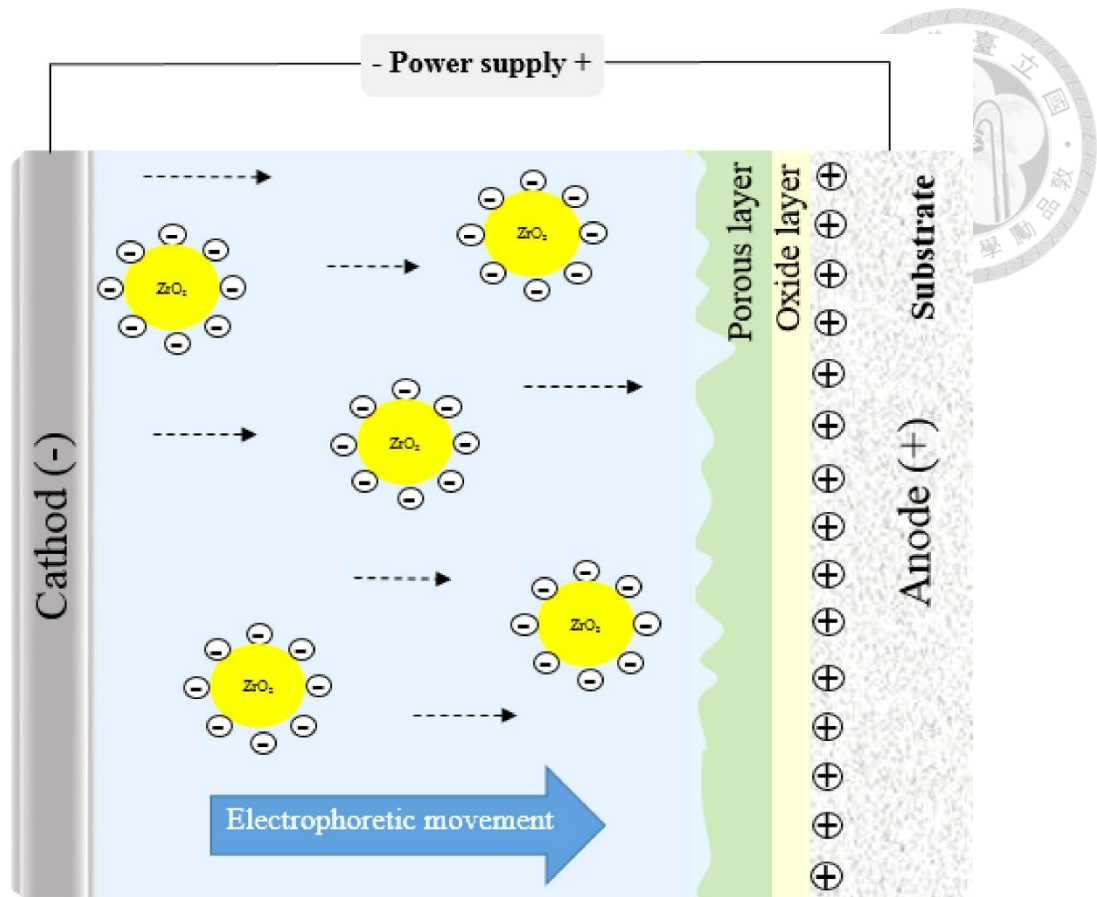


圖 2-31 奈米顆粒於 MAO 製程之反應機制[69]

圖 2-32 為氧化鋅奈米顆粒添加後 MAO 氧化層之橫截面，透過 EDS mapping 的結果發現奈米顆粒主要沉積在孔洞缺陷附近，可以緻密化內部結構以增強機械性質和避免腐蝕因子滲透。

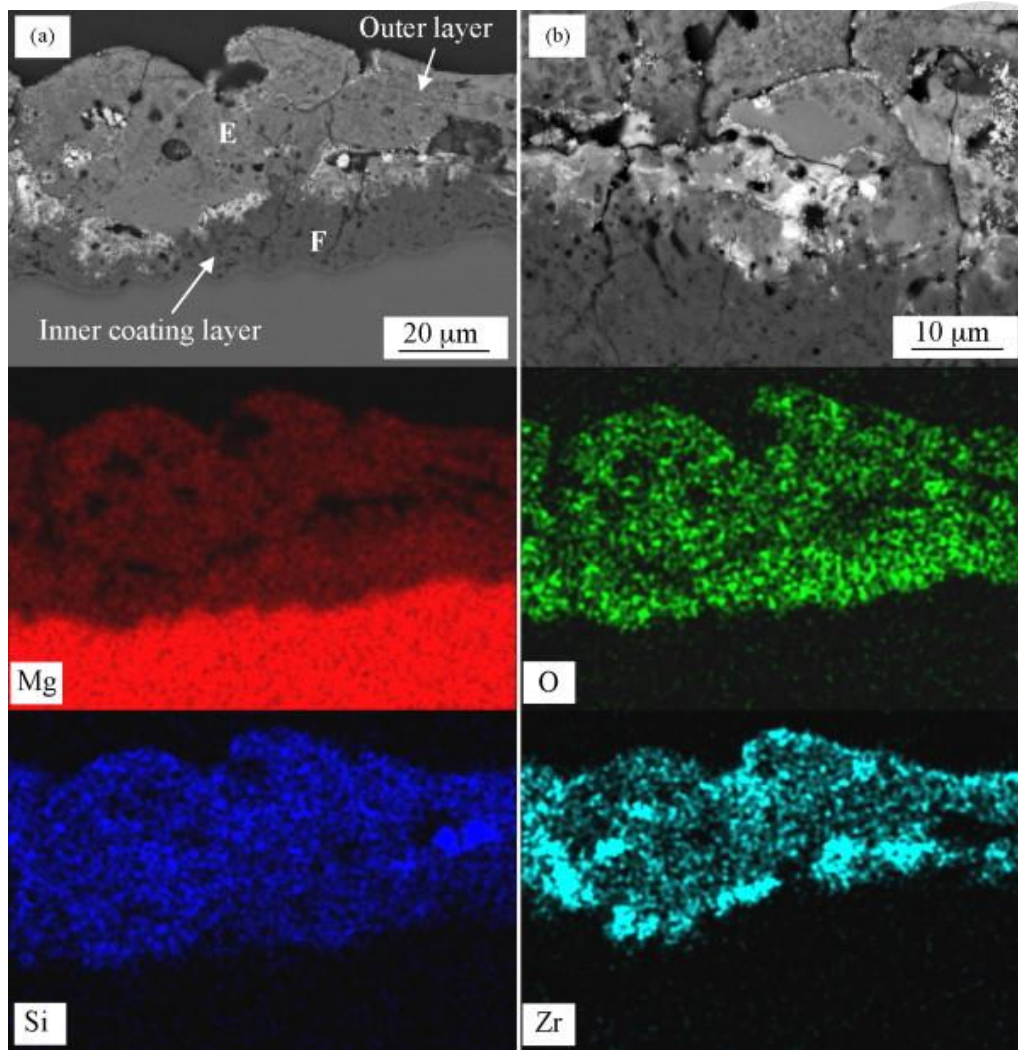


圖 2-32 氧化鋯奈米顆粒添加後之 EDS mapping 結果[65]

較為複雜的氟化物如鋯氟酸鉀(K_2ZrF_6) [70-71]、鈦氟酸鉀(K_2TiF_6)[72]也被應用於提升 MAO 的性能，此類化合物能同時提供添加氟化鈉的催化效果外和沉積如氧化鋯、氧化鈦等化學與機械性質穩定的化合物。Xue-Jun Cui 等人[70]提出添加鋯氟酸鉀作為電解液時，生成的氧化鋯和添加奈米顆粒一樣能填補放電時留下的微孔以阻擋腐蝕因子的滲透。Feryar Einkhah 等人[71]則為鋯氟酸鉀設計了兩階段的微弧氧化製程和單一階段做比較，其電解液配置與實驗結果如表 2-1、圖 2-33，使用兩階段製程所生成的氧化層極為緻密(圖 2-33d)，亦可以發現氧化層上端呈現較亮的對比，這是因為影響使用背向散射(back scattered electron)，而重元素傾向發出較多背向散射電子造成影像較亮的對比，由此可推測穩定的氧化鋯等化合物在氧化層表面有助於抵抗腐蝕因子。

表 2-1 Einkhah 設計之兩階段微弧氧化電解液配置[71]

	KOH	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	H ₃ PO ₄	K ₂ ZrF ₆	Coating time
	(mol l ⁻¹)	(mol l ⁻¹)	(mol l ⁻¹)	(mol l ⁻¹)	(s)
One step	0.05	0.01	-	0.02	600
Two step	0.02	0.03	-	-	60
	-	-	0.02	0.02	600

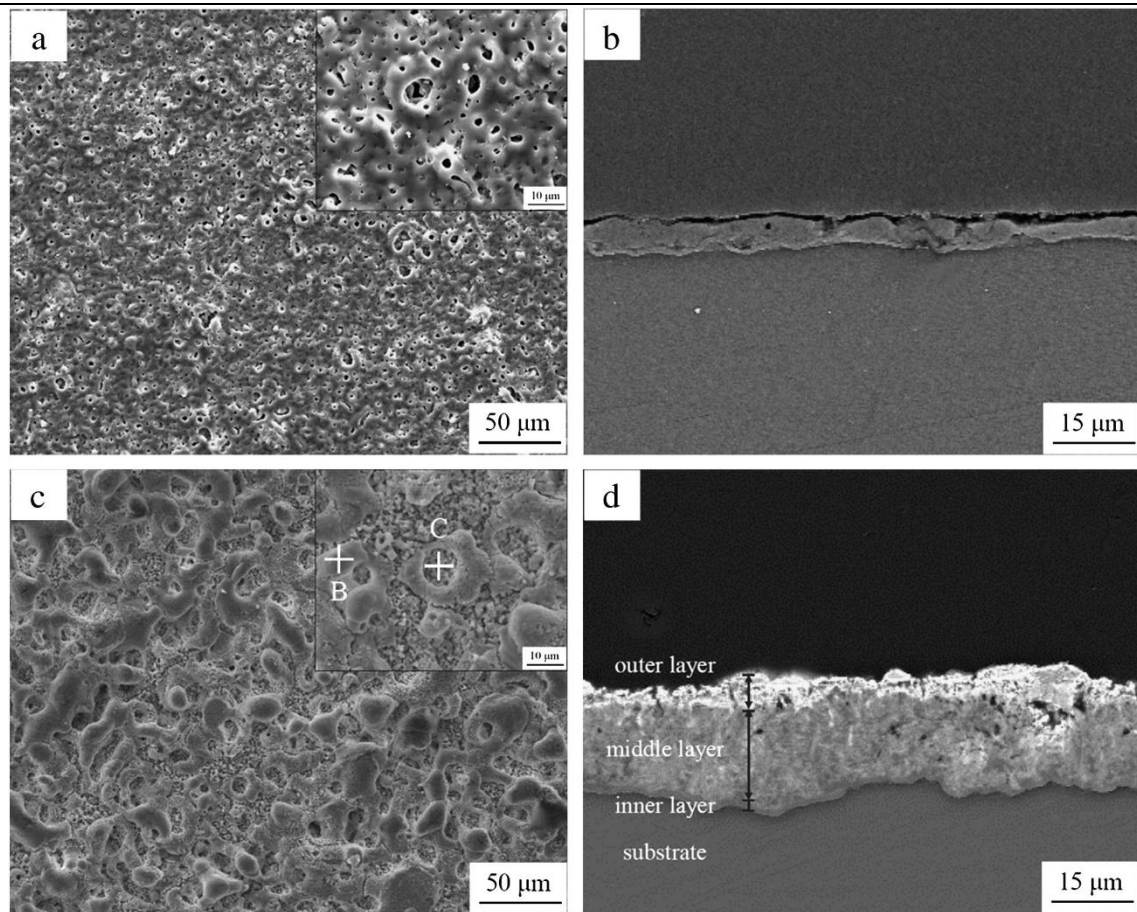


圖 2-33 Einkhah 設計之兩階段製程的氧化層[71]，圖 a、b 單一階段製程之表面、橫截面；圖 c、d 兩階段製程之表面、橫截面

2.3.2 鎂合金微弧氧化磨耗特性

不同於金屬的磨耗常使用 ASTM G119 或 2016 年制訂的 UNE 112086 等規範 [21]，MAO 抗磨耗性能的檢測方式較少對試片施加電位，通常簡單以改變磨耗環境的方式，如乾磨(dry sliding)或浸泡溶液來模擬真實情況。

在 MAO 製程的耐磨耗能力研究中，電性參數的改動主要聚焦在微結構的變化，普遍認為適當地提高施加的定電壓或電流有助於膜厚與緻密度的提高[73-75]。Salih Durdu 等人[75]的研究亦指出較高的電流改變微弧放電的強度，能使鎂合金在矽酸鹽系統或磷酸鹽系統中生成較多的矽酸鎂或磷酸鎂，此類硬度較高的化合物有助於抗磨耗能力的提升。然而，亦有研究指出放電強度提高的反效果，Dong Chen 等人[76]研究鎂合金 MAO 製程搭配矽酸鹽系統在不同製程時間的抗蝕能力，發現製程時間越長氧化層中 Mg_2SiO_4 、 MgSiO_3 的含量下降而 MgO 的含量上升，造成抗蝕能力的下降，其趨勢如圖 2-34。此現象被認為是因為矽酸根在氧化層中的質傳速率較氧離子慢，不同於一般認為 MAO 後期的強微弧放電較能生成 Mg_2SiO_4 、 MgSiO_3 ，因此對於需要高硬度成分的抗磨耗氧化層而言，提高放電強度的途徑或必要性是需要考量的

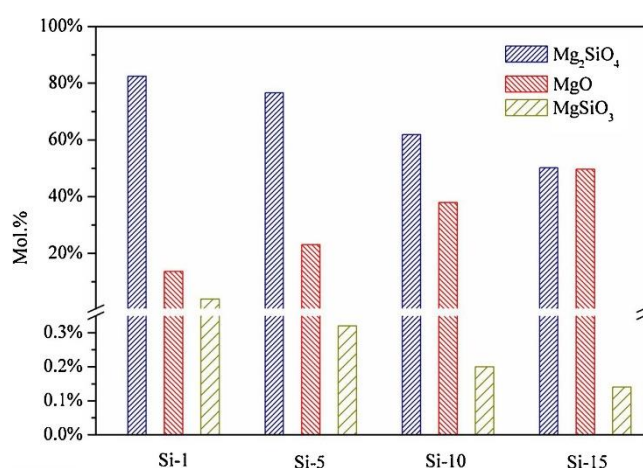


圖 2-34 不同製程時間氧化層中各項化合物占比[76]

在鎂合金微弧氧化常見之電解液系統中，鋁酸鹽系統或直接加入氧化鋁顆粒能生成硬度約 16Gpa 的鎂鋁尖晶石(Spinel, MgAl_2O_4)，對於提升硬度相當有效，氧化層在滑動條件下相當具有保護力[77-79]。圖 2-35 為 Xijin Li 等人[78]研究鋁酸鈉的不同添加量在 AM60B 鎂合金上的抗磨耗性能，由圖 2-35(a)底材的磨耗和 (b)、(c)、(d)比較可發現金屬材質和經過微弧氧化陶瓷化的氧化層在磨軌形貌上的不同，金屬底材呈現典型塑性變形造成的明顯邊界和連續的平行刻痕溝槽，而微弧氧化層的磨軌邊界則較難界定，特別在圖 2-35(d)甚至出現磨軌中央未被磨

除之材料，這些都是微弧氧化層常出現的磨軌形貌。透過圖 2-35 也能發現經過微弧氧化處理之材料在抗磨耗能力上有顯著的提升。

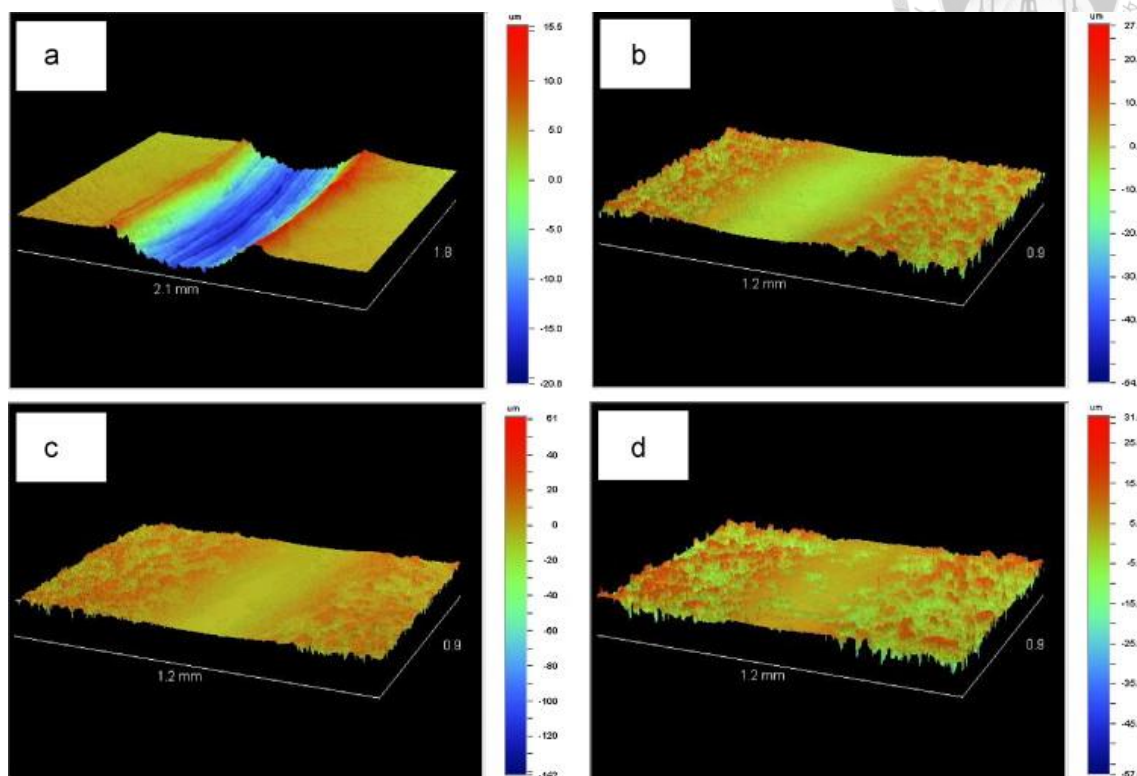
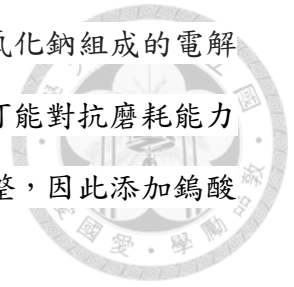


圖 2-35 鎂合金底材與不同鋁酸鈉添加量之微弧氧化層磨軌形貌(a)AM60B;(b)12g l⁻¹;(c)18g l⁻¹;(d)24g l⁻¹ [78]

Dmitry V. Mashtalyar 等人[80]使用硬度極高的氮化鈦顆粒來改良鎂合金的微弧氧化膜，發現氮化鈦的添加有助於減少孔隙率並提升硬度，使磨耗損失率再添加 3 g/L 的氮化鈦後由 $4.3 \cdot 10^{-5} \text{mm}^3 \cdot \text{n}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 降至 $1.9 \cdot 10^{-5} \text{mm}^3 \cdot \text{n}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ，卻在添加 4g /L 的氮化鈦時再度升至 $2.5 \cdot 10^{-5} \text{mm}^3 \cdot \text{n}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ，由此可知此類高硬度奈米顆粒添加具有其最佳值。

電解液的優化對於提升微弧氧化膜的耐磨耗能力有顯著的功用。DING Jun 等人[81]發現鎂合金在矽酸鹽系統中添加鎢酸鈉有助於提高矽酸鎂的含量進而增加氧化層硬度，磨耗損失率從 $3.55 \cdot 10^{-5} \text{mm}^3 \cdot \text{n}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 隨著鎢酸鈉添加至 6g/L 降至 $2.54 \cdot 10^{-5} \text{mm}^3 \cdot \text{n}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ，文中將硬度的提升歸因於氧化層中 Mg_2SiO_4 含量的提升導致，但尚未有完整的機制來解釋此現象。值得注意的是，在針對抗腐蝕能力的

研究上，Zhao Fang 等人[82]提出鎢酸鈉的添加在由植酸與氫氧化鈉組成的電解液中具有反效果，會使氧化層呈現疏鬆的結構。而疏鬆結構亦可能對抗磨耗能力有負面影響。然而，上述研究所提供的實驗資訊與討論並不完整，因此添加鎢酸鈉在以鎂合金作為底材的 MAO 製程還有許多待解的問題。



第三章 實驗方法與步驟



3.1 研究動機與實驗流程

由於鎢酸鈉作為鎂合金 MAO 製程的添加劑的影響尚有許多細節待釐清，特別是提及鎢酸鈉的佳能提高膜層中 Mg_2SiO_4 高硬度項的含量，其相關機制是本研究特別想進一步探討的。研究使用 AZ31 鎂合金為底材配合矽酸鹽電解液系統，以鎢酸鈉作為添加劑進行抗磨耗與硬度等性能方面的測試，並透過各式成分分析來釐清鎢酸鈉對製程各階段的影響，歸納出整體成膜機制再與抗磨耗結果進行探討。

圖 3-1 為本研究的實驗流程圖，AZ31 鎂合金試片經微弧氧化處理後在乾燥環境進行磨耗試驗以比較其性能，再經成分與微結構分析做進一步的討論。

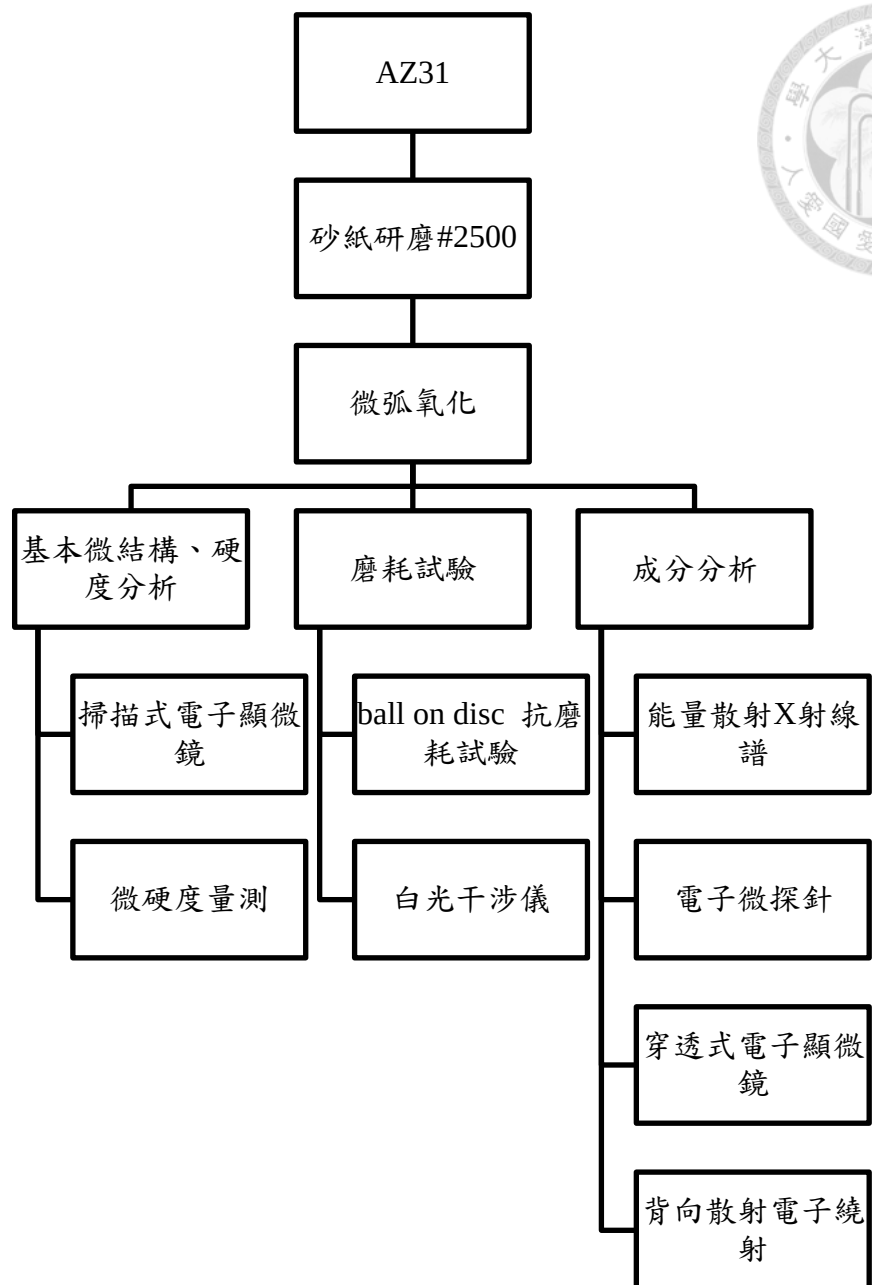


圖 3-1 實驗流程圖

3.2 材料成分與試片製備

本研究使用品達科技股份有限公司提供的 AZ31 鎂合金板材，其主要成份如表 3-1 所示。先將板材裁切至適用微弧氧化設備的 50mm × 40mm × 4mm 尺寸，再以 M4 尺寸鑽頭將試片鑽孔並攻牙，使其能夠和用於接通陽極的不銹鋼螺紋棒密合，後將試片以砂紙研磨至 2500 號，使表面光亮平整以確保製程再現性，最終使用去離子水清洗表面並用吹球吹乾。

表 3-1 AZ31 鎂合金成分

元素	Mg	Al	Zn	Mn	Cu	Ni	Fe	Si	Be
含量%	bal	3.1616	0.8975	0.3489	0.0022	0.0001	0.0017	0.0322	0.0001



3.3 微弧氧化設備與製程參數設定

3.3.1 製程設備

本研究使用之微弧氧化設備包含電源供應器、脈衝整流器、電腦控制系統、不鏽鋼電解槽、空氣攪拌器、冷卻水槽和抽風系統，其示意圖如圖 3-2。電源供應器使用欣亞電機科技有限公司之產品，型號為 SY-P10600200，本研究所進行的實驗均使用定電流密度、雙脈衝的電源供應模式。進行微弧氧化時，試片作為陽極以不鏽鋼螺紋棒固定並施加鐵氟龍墊片和螺帽避免漏電，盛裝電解液的不鏽鋼杯則作為陰極，冷卻系統維持在 15 度。

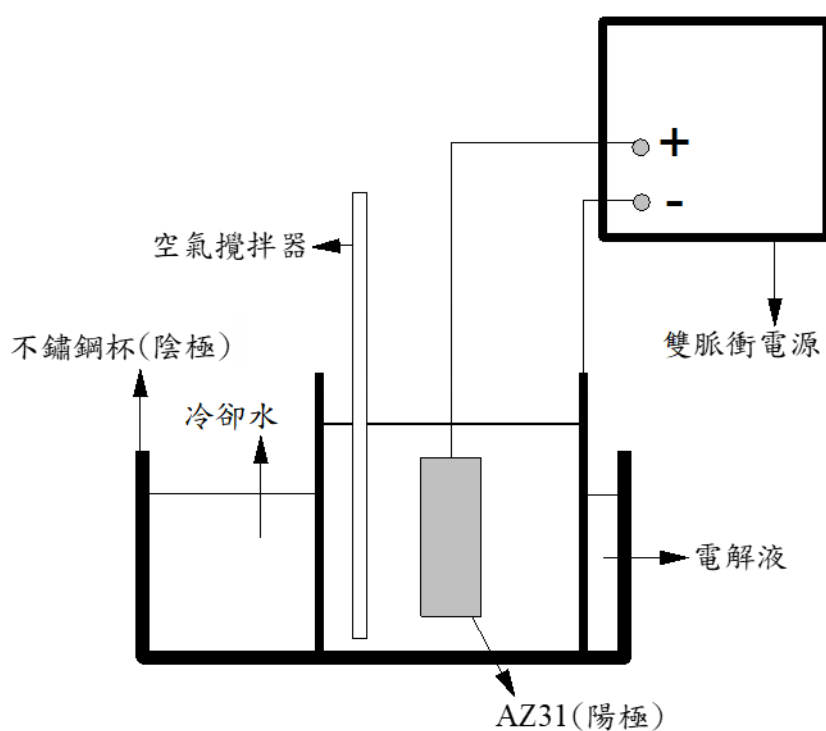


圖 3-2 MAO 實驗設備示意圖



3.3.2 電性參數

本研究採用固定電性參數的方法以比較電解液改動後的影響，所有電性參數之定義與設定值如表 3-2 所示。

表 3-2 電性參數設定值

參數種類	定義	設定值
陽極電流密度	如字面意義	4A/dm ²
陰極電流密度	如字面意義	2A/dm ²
工作頻率	脈衝輸出之頻率	100Hz
佔空比	陽極脈衝輸出時間與總脈衝週期之比值	5%
工作時間	如字面意義	600s

3.3.3 電解液成分

本研究所使用之電解液配置與試片命名方式如表 3-3

表 3-3 電解液配置

試片名稱	電解液(每公升含量)
B	12g Na ₂ SiO ₃ +4g NaF+2g NaOH
2.5W	12g Na ₂ SiO ₃ +4g NaF+2g NaOH+ 2.5g Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O
5W	12g Na ₂ SiO ₃ +4g NaF+2g NaOH+ 5g Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O
7.5W	12g Na ₂ SiO ₃ +4g NaF+2g NaOH+ 7.5g Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O

3.4 基本微結構、硬度分析

3.4.1 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)

掃描式電子顯微鏡透過聚焦的電子束對試片進行掃描產生影像，相對 OM 具有更高的解析度。由於微結構對於氧化層性能的初步判定相當重要，MAO 試樣製作完成後，其表面及橫截面形貌皆會由 SEM 進行拍攝。表面形貌會進一步使用分析軟體 image j 來定量其孔隙率，而橫截面的製作是透過將試片對切後利用 G1 膠對黏已呈現橫截面，再用砂紙與絨布進行拋光至鏡面。本研究所使用之 SEM 為國立臺灣大學材料科學與工程學系所有，型號為 FEI Nova NanoSEM 450，如圖 3-3。



圖 3-3 掃描式電子顯微鏡

3.4.2 微硬度量測

硬度為 MAO 氧化層耐磨耗能力之重要指標，本研究使用國立臺灣大學材料科學與工程學系，材料力學實驗室所提供之奈米壓痕試驗機(Nanoindenter) TI950 針對氧化層表面進行硬度檢測，進行檢測時設定探針壓入深度為 100nm，利用所需之力量進行硬度計算，儀器如圖 3-4。

由於奈米壓痕試驗機需要一相對平整的試樣表面以確保數據之再現性，由於 MAO 試片表面多孔且較為粗糙，因此在進行硬度量測時會先以拋光絨布搭配酒精進行表面整平的動作。

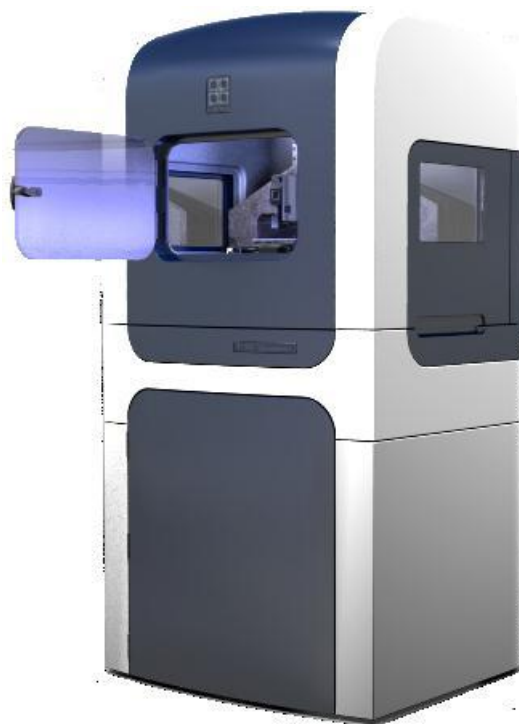


圖 3-4 奈米壓痕試驗機



3.5 磨耗試驗

3.5.1 ball on disc 磨耗試驗

進行磨耗試驗時，AZ31 鎂合金底材經 MAO 製程處理後須配合磨耗機規格裁切至 $15\text{mm} \times 15\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的大小後黏貼至特製墊片中使受測面積固定為 100mm^2 ，墊片以螺絲固定於磨耗機之底部並以膠帶封邊做進一步固定。

本研究使用直徑 10mm、等級 G10 之氧化鋁磨球作為磨耗客體，利用砝碼提供 3N 之正向負載，開始磨耗時固定試片之槽體以 120rpm 的速率轉動並持續 20 分鐘，整個過程皆在室溫乾燥狀態下進行，實驗設置如圖 3-5，磨耗機相關零件如圖 3-6。

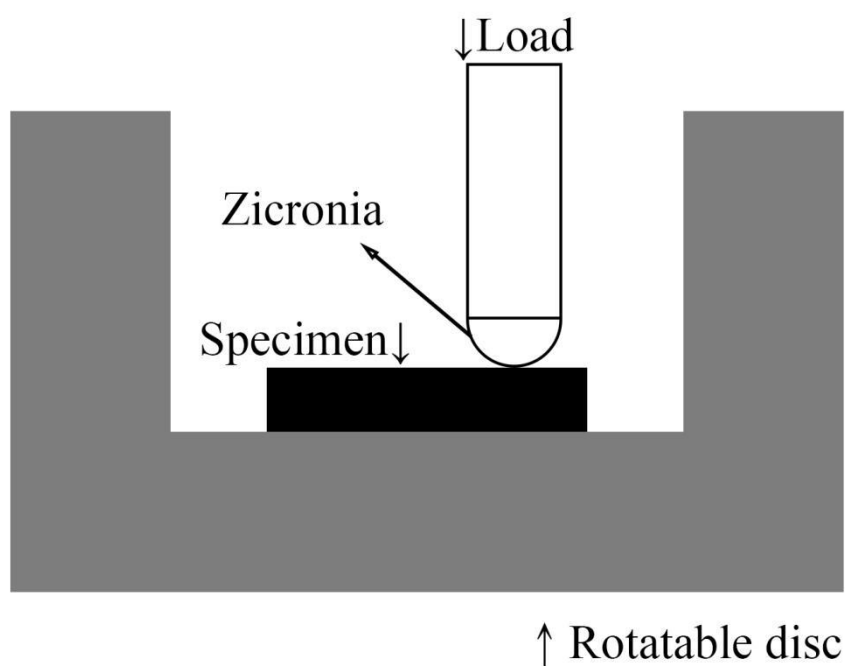


圖 3-5 磨耗機設置圖

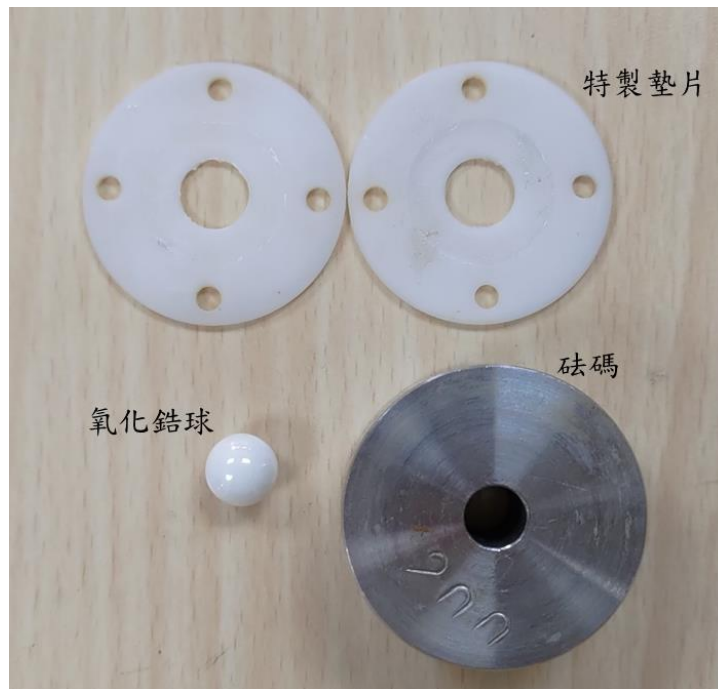


圖 3-6 磨耗機零件

實驗結束後，試片磨軌處以白光干涉儀量測並記錄。白光干涉儀屬於非接觸式的光學量測方式，其原理為利用光源透過參考面鏡和樣品上的反射光相互干涉，感光耦合元件(CCD)接收干涉條紋的資訊後加以分析出試樣表面的凹凸情形，以此得知磨耗區域形貌。本研究所使用之白光干涉儀為明志科技大學所有，如圖 3-7。



圖 3-7 白光干涉儀

3.5.2 光學顯微鏡(Optical Microscope, OM)

OM 利用透鏡產生光學放大，能觀察到肉眼無法觀察的細節。本研究在磨耗試驗結束後透過 OM 初步確認磨軌形貌。

3.6 成分分析

3.6.1 電子微探針(Electron Probe Microanalyzer, EPMA)

電子微探針利用聚焦電子束進行分析，其運作原理是藉由分析特徵 X-ray 的波長以辨別元素，使用 EPMA 為 MAO 氧化層橫截面進行 Color mapping，可釐清各元素於氧化層的詳細分布情形。本研究所使用之 EMPA 為國立臺灣大學材料科學與工程學系所有，型號為 JEOL JXA-8200，如圖 3-8。



圖 3-8 電子微探針



3.6.2 能量散射 X 射線譜(Energy-dispersive X-ray Spectroscopy, EDS)

在拍攝試樣的 SEM 影像時，使用其裝配之 EDS 進行定性與半定量之元素分析，EDS 點量測結果能夠提供更直接的元素占比資訊，有利於部分現象的探討。

3.6.3 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM)

為了解特定元素之化合物形式，本研究使用穿透式電子顯微鏡的繞射模式來達到目的，TEM 使用高能量電子束讓超薄的樣品成像，通過調整磁透鏡使得成像的光圈處於透鏡的後聚焦面而不是像平面上，就會產生可分析的繞射圖樣。

本研究在進行橫截面觀察前的試片處理，會藉由聚焦離子束(Focus Ion Beam, FIB)在橫截面截取所需進行 TEM 觀察的區塊並進行減薄，所使用的 TEM 與 FIB 皆為國立臺灣大學材料科學與工程學系所有，型號分別為 JEOL 2010F 及 FEI Helios600i，如圖 3-9、圖 3-10。



圖 3-9 穿透式電子顯微鏡



圖 3-10 聚焦離子束



3.6.4 背向散射電子繞射 (Electron Back Scatter Diffraction, EBSD)

EBSD 是一種利用繞射電子束來鑑別樣品結晶學方位的技術。掛載在掃描式電子顯微鏡中。加速後的電子束射入傾斜角度 70 度的樣品中，產生反彈的背向散射電子後經過表面晶體結構繞射，攜帶著樣品表面的晶粒方位的資訊，進入探測器中，由此可進行試樣的相組成鑑定。本研究使用之 EBSD 為國立臺灣大學材料科學與工程學系所有，型號為 JEOL JSM-7800F Prime+EDS+EBSD，如圖 3-11。

EBSD 需要極微平坦且無殘餘應力之表面進行量測，因此進行分析前如同 TEM，須以 FIB 在橫截面截取所需之區域應進行減薄。



圖 3-11 背向散射電子繞射

第四章 實驗結果



4.1 電壓對時間圖

圖 4-1 為四參數的電壓對時間圖(以下簡稱 V-T 圖)，表示在定電流的情況下電壓隨製程時間的變化。可以發現試樣 B 和 2.5W 呈現典型的 MAO 定電流製程曲線，初期因氧化膜生成而呈現快速的線性上升，隨後達到崩潰電位(breakdown voltage)進入微弧放電階段，此時電壓上升趨勢會持續趨緩，最終微弧放電造成的破壞與材料的再沉積達到平衡，電壓逐漸穩定而在圖上接近一平台[34]。

試樣 5W 及 7.5W 則出現兩階段式的電壓成長，在初期線性上升後的成長極為緩慢，在圖上像一平台，我們將此定義為第一電壓平台(試樣 5W 約 120 秒至 330 秒)，而後電壓會再度顯著上升並進入第二次穩定值，此二階段分別定義為電壓二次上升和最終穩定區。由 V-T 圖可以推測鎢酸鈉在超過 5g/L 的添加後可能改變整體的放電機制對膜層的結構和性能產生影響。

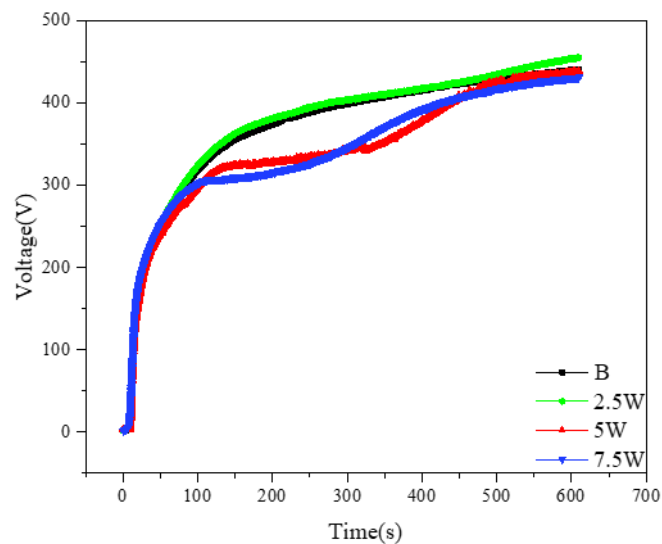


圖 4-1 四參數電壓對時間圖

試樣 5W 和 7.5W 出現的二階段電壓成長曲線在過往 MAO 製程添加鎢酸鈉的文獻中亦有呈現[81] [83]，但目前沒有完整且合理的解釋，因此我們選擇試樣 5W，將其工作時間縮短以觀測 V-T 圖各階段之形貌，希望能了解製程中對應 V-T 圖發生之行為。

首先觀測第一電壓平台各時間點的試樣形貌，透過圖 4-2 的觀察，150 秒與 300 秒之表面形貌發現試片出現兩種對比，較亮之區域由試片邊緣開始生長後向內部擴張，隨後在 330 秒，即進入第二次電壓上升時完全覆蓋試樣表面。由以上實驗可知，試樣 5W 巨觀的成膜現象與 V-T 圖能夠相呼應，即第一電壓平台區試樣表面會出現明顯的對比，由膜層生長的趨勢推測對比較亮之區域應是較快生成且較厚的區域。

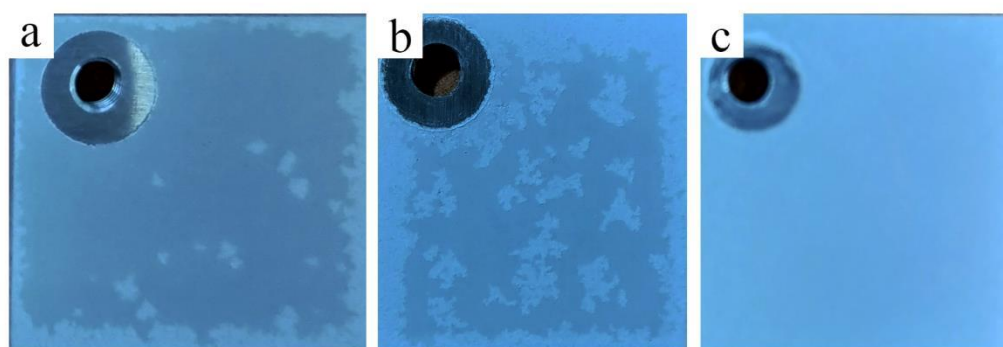


圖 4-2 試樣 5W 製程各階段表面，圖(a) 150 秒；(b)300 秒；(c)330s

4.2 基本微結構、硬度分析



4.2.1 微結構分析

圖 4-3 為四組試樣表面的 SEM 形貌，四組試樣皆呈現 MAO 製程典型的表面形貌，表面的孔洞來自於微弧放電擊穿表面膜層，裂紋則來自放電時熔融態物質快速冷卻沉積，造成熱應力所留下[12] [34]。

表 4-1 則為其各自孔隙率。四組試樣間並無明顯差異。針對抗磨耗而言，表面的孔洞大小或密集程度的影響應可以忽略，厚度或化合物組成的差異較可能為造成四組試樣抗磨耗能力優劣的關鍵因素。

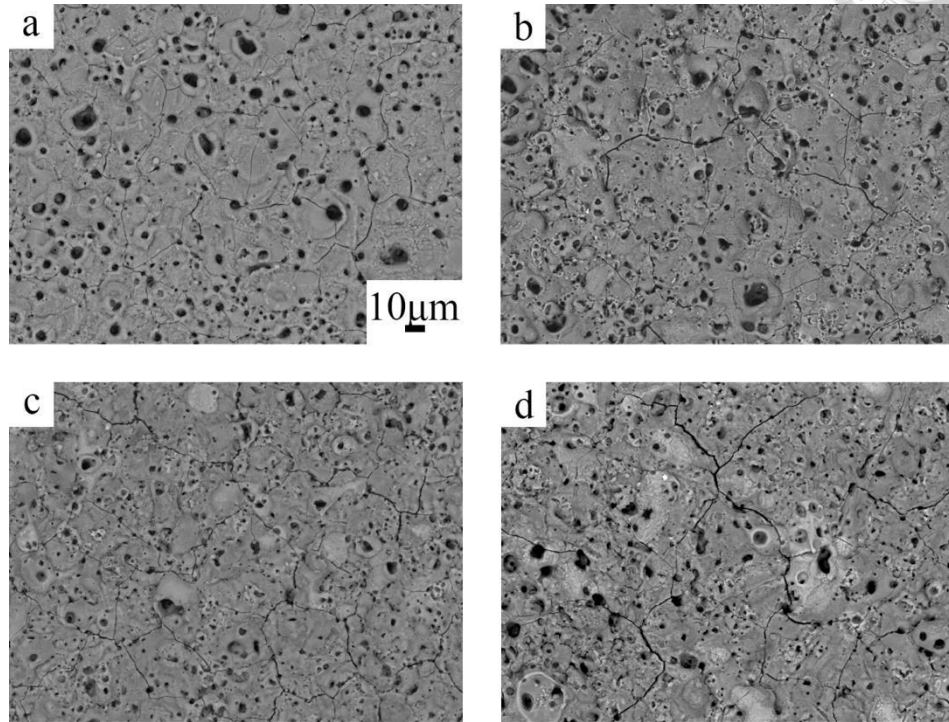


圖 4-3 MAO 氧化層表面 SEM 影像，圖(a)B；(b)2.5W；(c)5W；(d)7.5W

表 4-1 四組試樣之孔隙率

試樣名稱	孔隙率, %
B	14.0±1.10
2.5W	14.6±1.31
5W	13.7±1.21
7.5W	14.9±1.37

圖 4-4 為進一步將 300 秒時的兩區域進行 SEM 拍攝結果，較亮對比處為左側孔洞較稀疏且孔徑較大的區域，對比較暗處則在右側呈現密集的小孔洞，兩種形貌可對應到 MAO 不同時期的放電強度變化[35]，較大的孔徑來自製程後期較劇烈且維持時間較長的強放電，而密集的小孔洞則是製程前期的微小放電造成，這樣的現象不只與前面所推測的厚度不同相吻合，更代表鎢酸鈉的添加造成了在同一試樣和時間點上會出現兩種放電形式，不同於常見的 MAO 機制。對比圖 4-5，試樣 B-300s 的膜層表面均勻，孔洞屬於小而密集的形貌代表尚未發生高強度的放電行為。

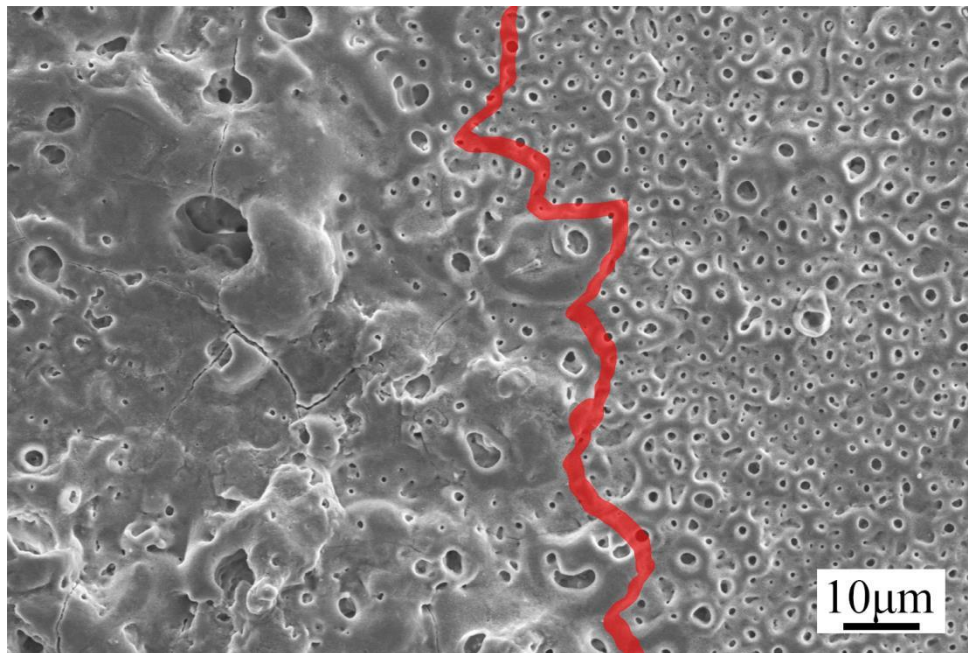


圖 4-4 試樣 5W-300s 表面微結構影像

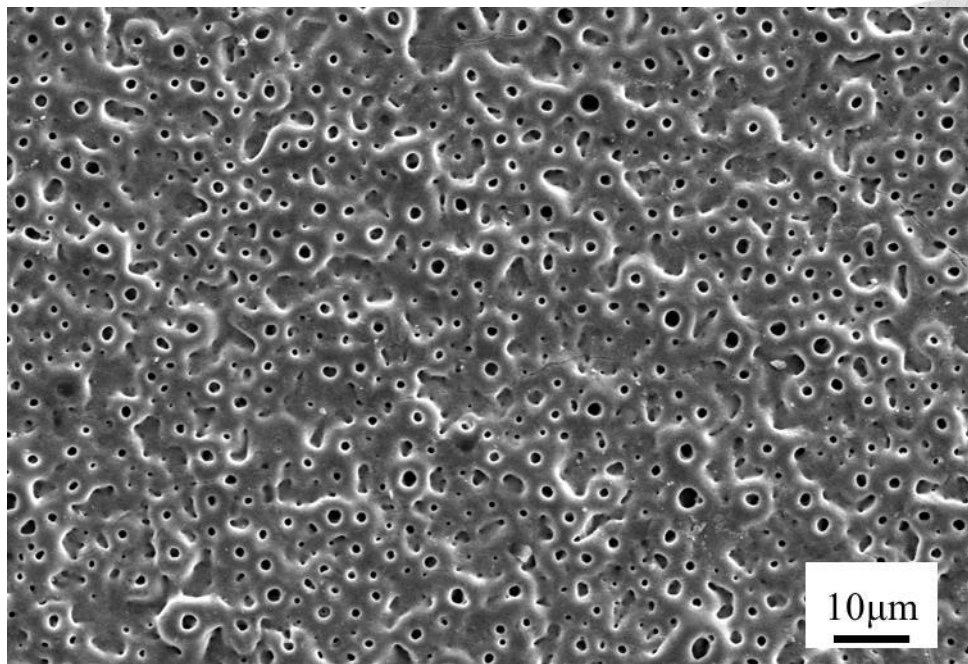


圖 4-5 試樣 B-300s 表面微結構影像

圖 4-6 為透過 SEM 拍攝四組試樣的橫截面結構，中央深色區域為對黏之 G1 膠，兩側為 MAO 膜層及 AZ31 底材，表 4-2 為各自之厚度資訊。四組試樣皆呈現 MAO 典型的多孔形貌。由於影像是使用 BSE 模式所拍攝，所以能透過亮暗對比來評估元素分布的情形，可以發現試樣 B 的橫截面並無太高強度的亮暗差異，然而試樣 2.5W 到 7.5W 卻在底材/氧化層介面出現較亮的對比，顯示此區域富含較大量的重元素，由此推測鎢相關的化合物應沉積於此，此現象也與過去的文獻所報導的相吻合[62-63]。在厚度方面試樣 B 到 5W 擁有接近的厚度，惟獨試樣 7.5W 則出現厚薄較不均的現象，而此種形貌的表面可能造成嚴重的磨耗破壞，因磨球所提供之正向負載會集中於較凸出的區域使材料較快被移除，被移除的材料會形成三體磨耗的碎屑進而加速整體磨耗速率，其機制如圖 4-7。

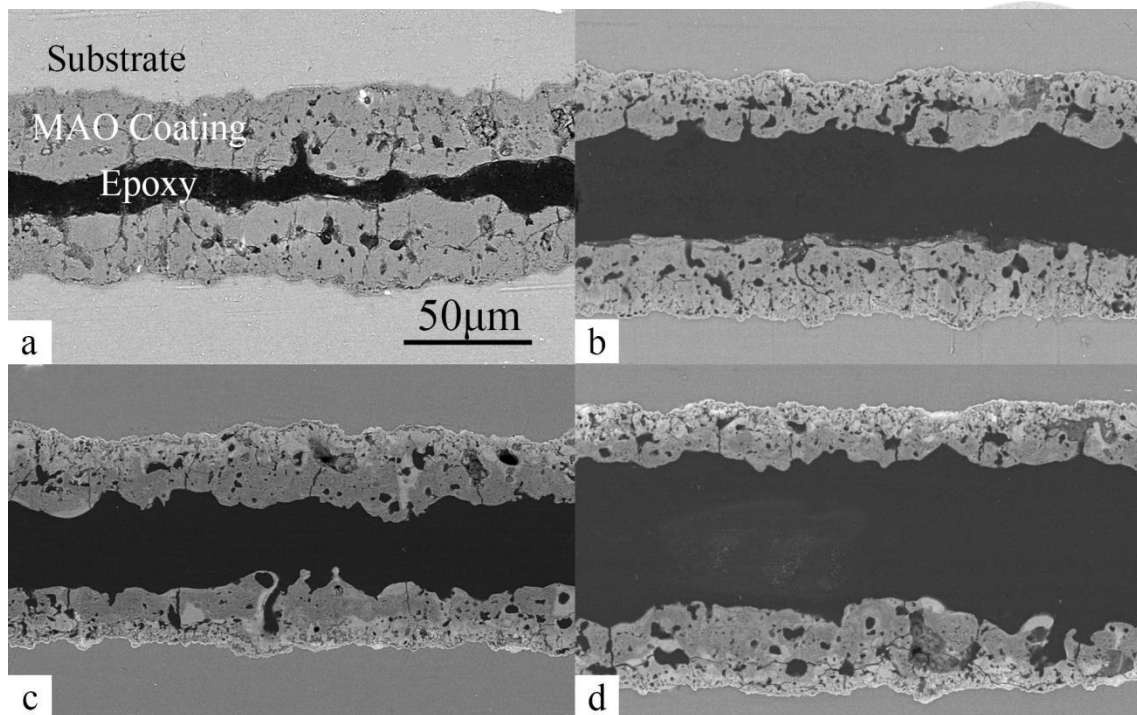


圖 4-6 MAO 氧化層橫截面 SEM 影像，圖(a)B；(b)2.5W；(c)5W；(d)7.5W

表 4-2 MAO 氧化層厚度

試樣名稱	厚度 μm
B	31.0 ± 2.89
2.5W	30.8 ± 2.70
5W	30.9 ± 2.53
7.5W	25.5 ± 8.22

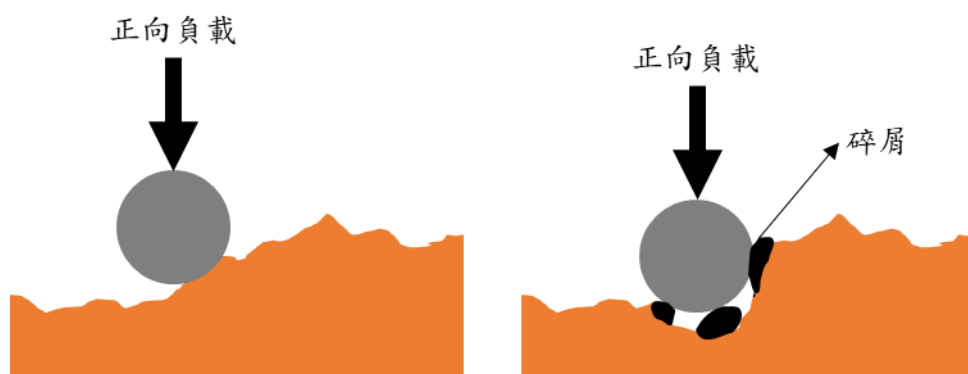


圖 4-7 7.5W 磨耗特性示意圖

因應試樣 5W 和 7.5W 的二階段成長，對應表面形貌的作法觀察各時間段之橫截面形貌有助於我們對可能發生之現象進行初步整理。首先圖 4-8 呈現試樣 5W 在開始有火花放電時的橫截面形貌(38s)，此時鎂合金上已經生成均勻完整的原始氧化膜。

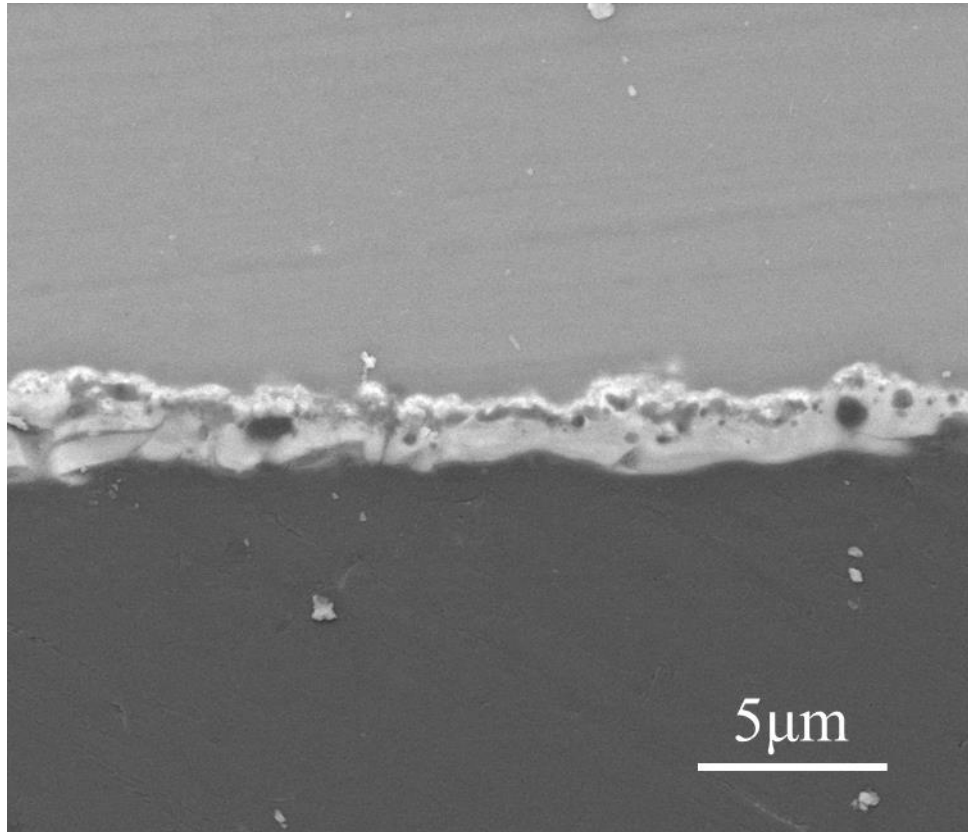


圖 4-8 試樣 5W-38s 橫截面形貌

接下來針對圖 4-9 試樣 5W-300s 的橫截面進行觀察可以發現，在表面微觀形貌、巨觀對比皆有差異的兩區域(圖 4-2 圖 4-4 圖 4-4)確實出現巨大的厚度差(以下以厚薄區簡稱之)。而厚區亦不同於 600s 完整製程之形貌，其中間出現許多連續帶狀孔洞，由此可推測試樣 5W 在第一電壓平台發生強力放電，造成大樣熔融態物質束縛住氣體而留下大面積缺陷[50]。在厚區完整覆蓋試樣表面，薄區的存在代表試樣阻抗較低，也就造成了 V-T 圖上的第一電壓平台。綜合以上資訊，添加超過 5g/L 的鎢酸鈉後會導致邊緣發生強力放電使膜層迅速增厚，我們由此推測試樣發生邊際效應(edge effect) [84]，其中原因將在第五章進行深入討論。

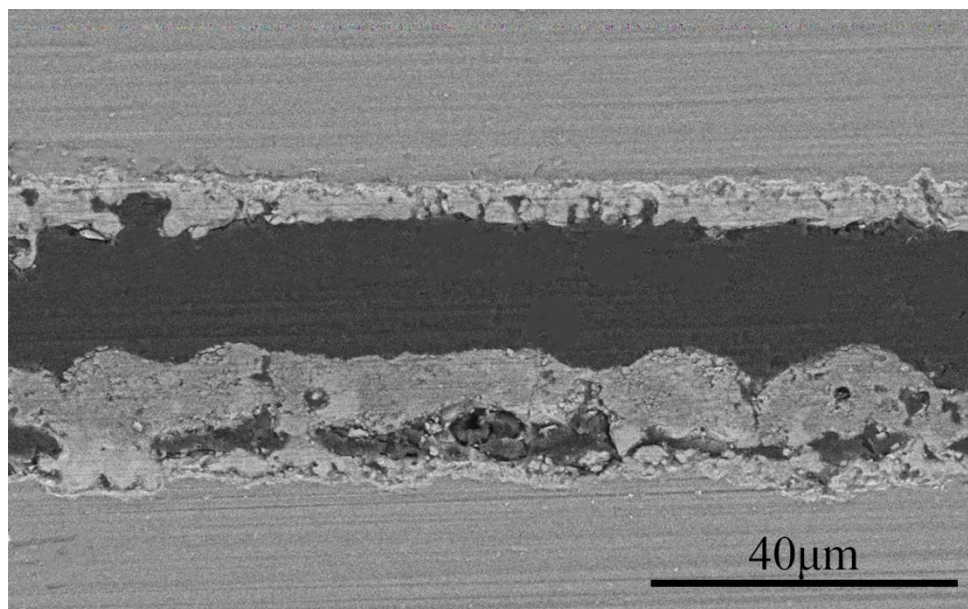


圖 4-9 試樣 5W-300s 橫截面形貌

當厚區完全佈滿試樣 5W 的表面第一電壓平台隨即結束，在第二次電壓生長與最終平台皆轉為均勻生長、增厚且緻密化的模式，其橫截面變化如圖 4-10 所示。二階段之間放電、成膜方式的轉變將配合後續實驗進行釐清與探討。

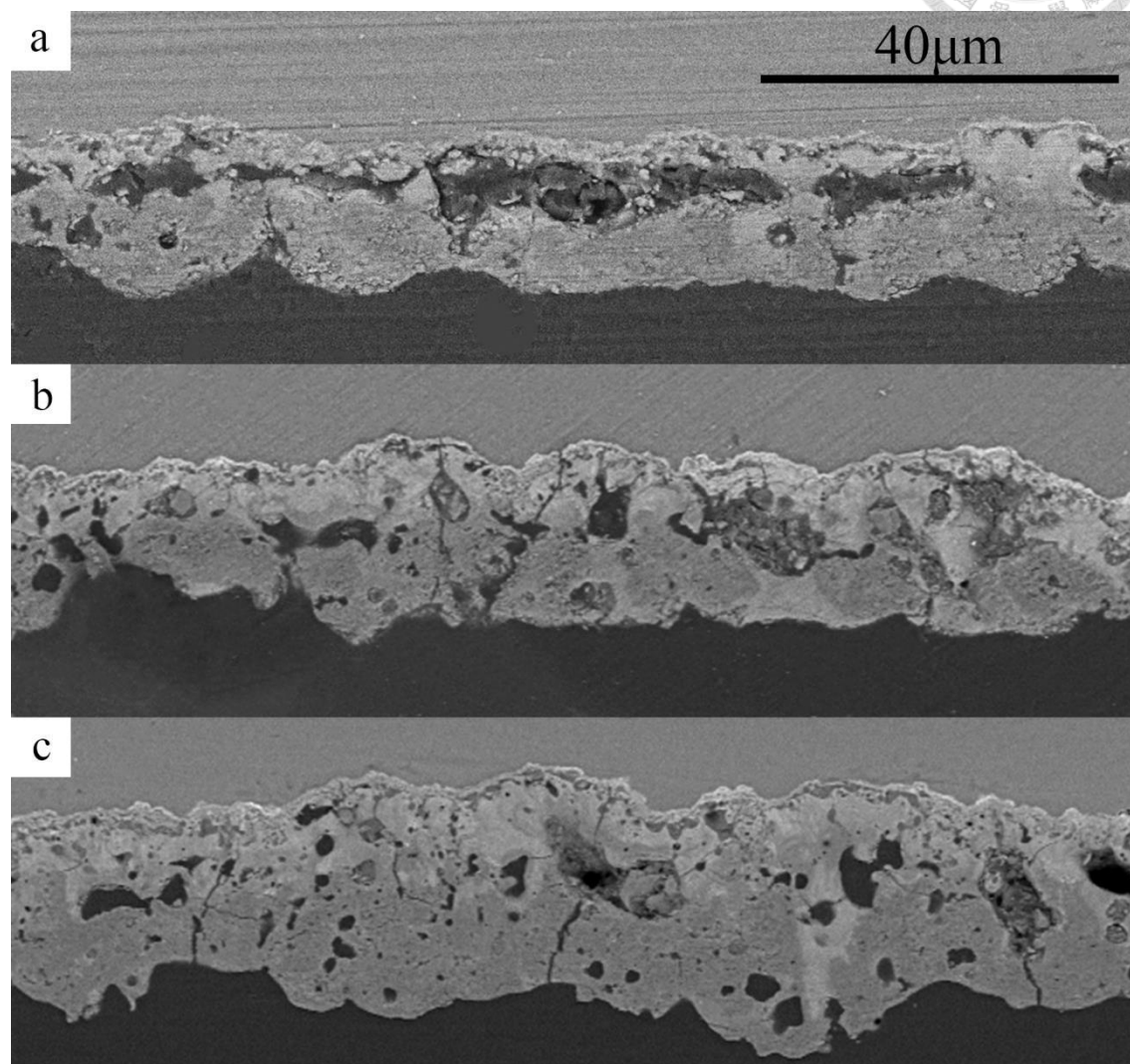


圖 4-10 試樣 5W 由 300s 到 600s 橫截面變化，圖(a)300s；(b)330s；(c)600s

試樣 B-300s 的橫截面呈現於圖 4-11。首先由圖 4-5 的表面微結構影像可知試樣 B 在 300s 時尚未進入高強度放電階段，其厚度卻和試樣 5W-300s 厚區較為相似且膜層更為緻密。由 V-T 圖來看，試樣 B 在 300s 時電壓遠高於試樣 5W，對應橫截面的厚度差異是合理的，但試樣 B-300s 表面形貌應該要比較接近試樣 5W-300s 厚區的形貌(圖 4-4 左側)，此處我們歸因於試樣 5W 在第一電壓平台時的成膜效率不佳，而原因將配合後續實驗進行討論。

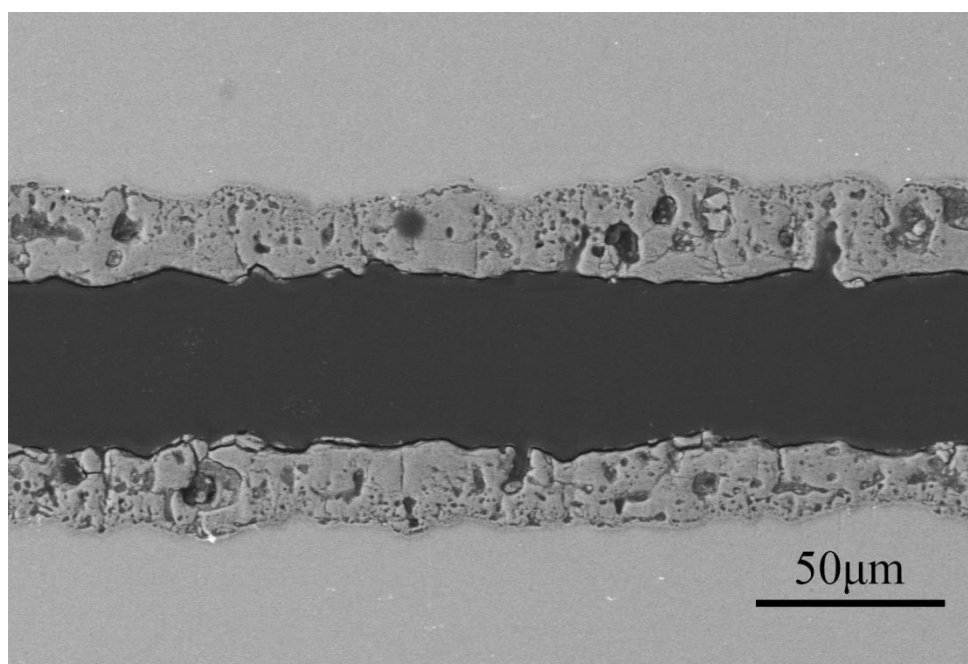


圖 4-11 試樣 B-300s 橫截面形貌

除了試樣 5W-300s 的厚薄區觀察外，圖 4-12 呈現試樣 7.5W-300s 的橫截面形貌。圖(a)呈現了和試樣 5W-300s 相同的厚薄區差異，除此之外，圖(b),(c)呈現了試樣 7.5W-300s 較特別的形貌，也就是其厚區會出現坑洞狀(crater)的形貌，可能造成的原因是強力放電造成的大面積貫穿孔[85]，亦或是原本的厚區因不明原因崩塌。此現象真實成因以及和最終 7.5W 厚度不均的膜層之關聯性亦將配合後續實驗做完整的討論。

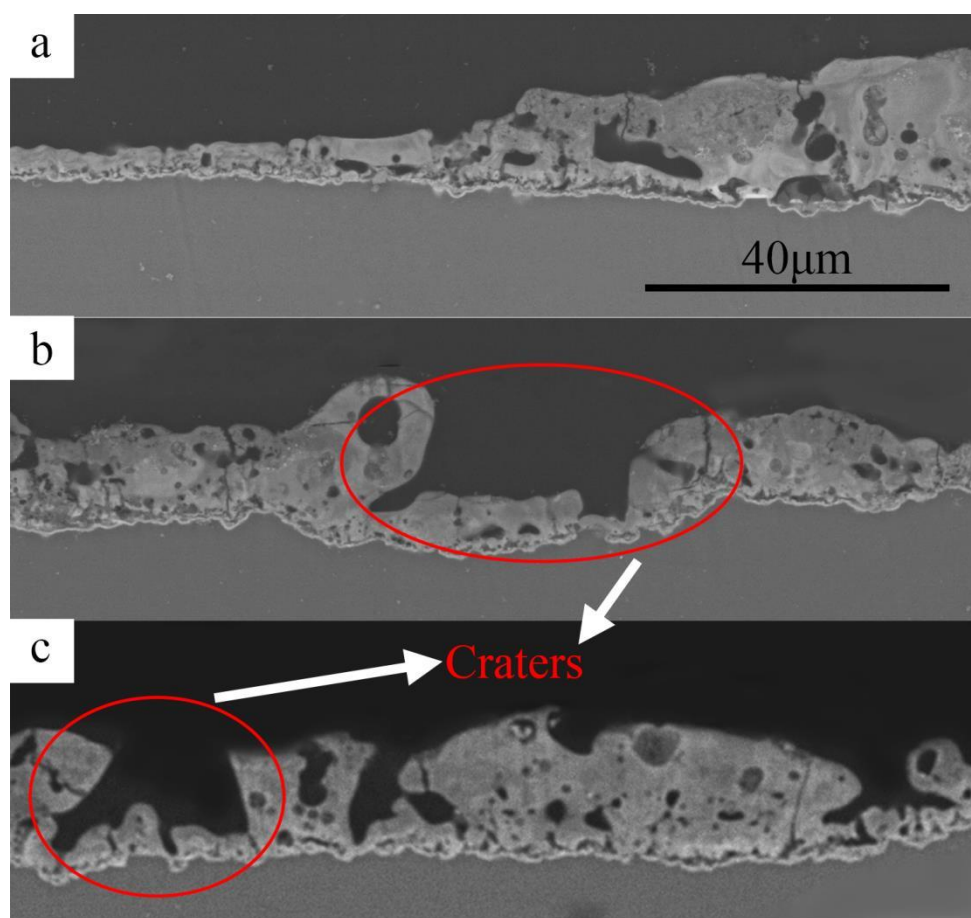


圖 4-12 試樣 7.5W-300s 橫截面形貌

4.2.2 微硬度分析

做為抗磨耗能力的重要指標，圖 4-13 呈現四組試樣的表面硬度值，試樣 5W 擁有明顯較高的平均硬度，在膜厚、結構接近的條件下可以預期試樣 5W 會有最佳的抗磨耗表現。而微硬度量測結果可能受化合物組成、結晶性甚至表面結構的影響，需要進一步分析。

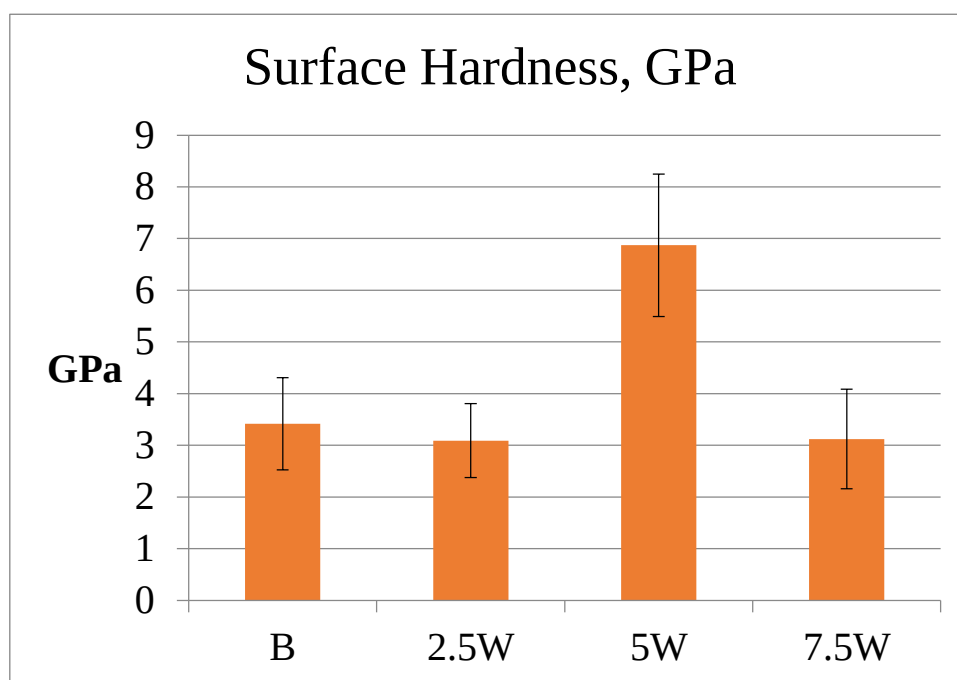


圖 4-13 表面硬度比較

除了完整製程的硬度，圖 4-14 比較了試樣 B 和 5W 在 300s 製程時的表面硬度。發現兩組 300s 的試樣硬度都高於 5GPa，較為接近完整製程中表現最突出的試樣 5W。這裡可以歸納出兩個重要發現，首先是試樣 5W 的高硬度表面在第一電壓平台時已大致生成，第二是試樣 B 在製程後期發生的反應導致硬度下降。

關於試樣 B 的硬度下降，因為膜厚均勻的特性，硬度的降低不太可能是表面凹凸造成，此外雖然完整製程的表面孔洞較大可能影響量測結果，但相似形貌的試樣 5W 亦呈現高硬度的特徵，因此試樣 B 從 300s 到 600s 的硬度變化較可能是化合物組成的差異造成，而這項差異在試樣 5W 的製程過程中並沒有發生。

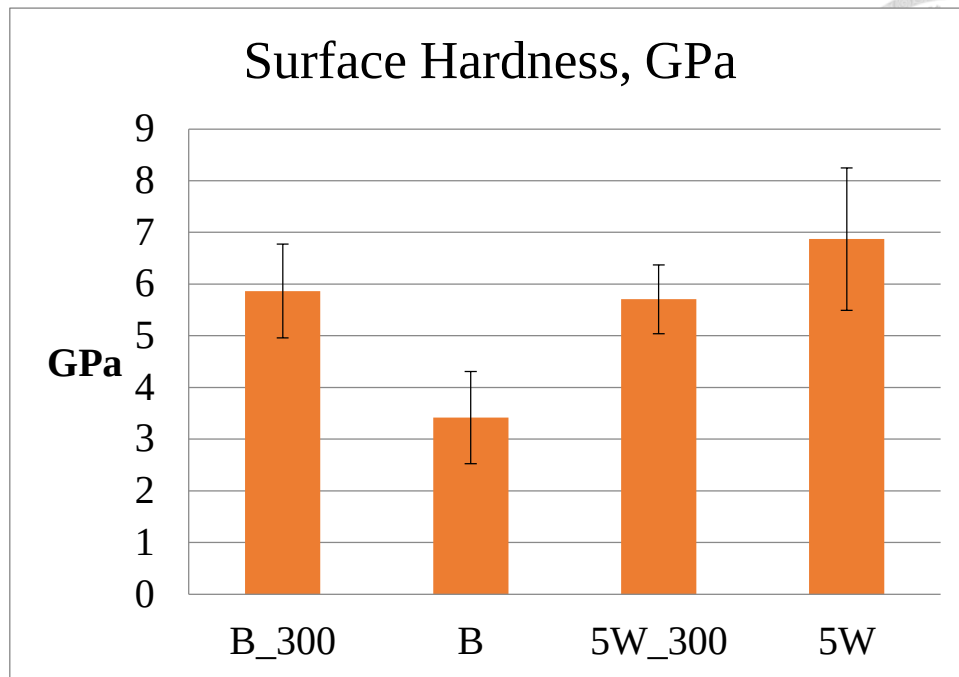


圖 4-14 試樣 B 與 5W-300s 與 600s 硬度值比較

4.3 ball on disc 磨耗試驗

圖 4-15 為使用 OM 初步觀察磨耗試驗後試樣的情況，圖中呈現白色對比的點狀區域即為受到磨耗破壞的區域，可以約略觀察到稍與圓盤式磨耗量測會出現的圓環狀破壞，然而其邊界並不明顯，此形貌主要是來自脆性材質的刻痕磨耗所導致。在四組試樣中試樣 7.5W 的磨耗破壞區出現較多中斷未受破壞之區域，可能代表此組試樣的抗磨耗能力較優或者磨耗集中發生於特定區域(圖 4-7)，需透過白光干涉儀做進一步分析。

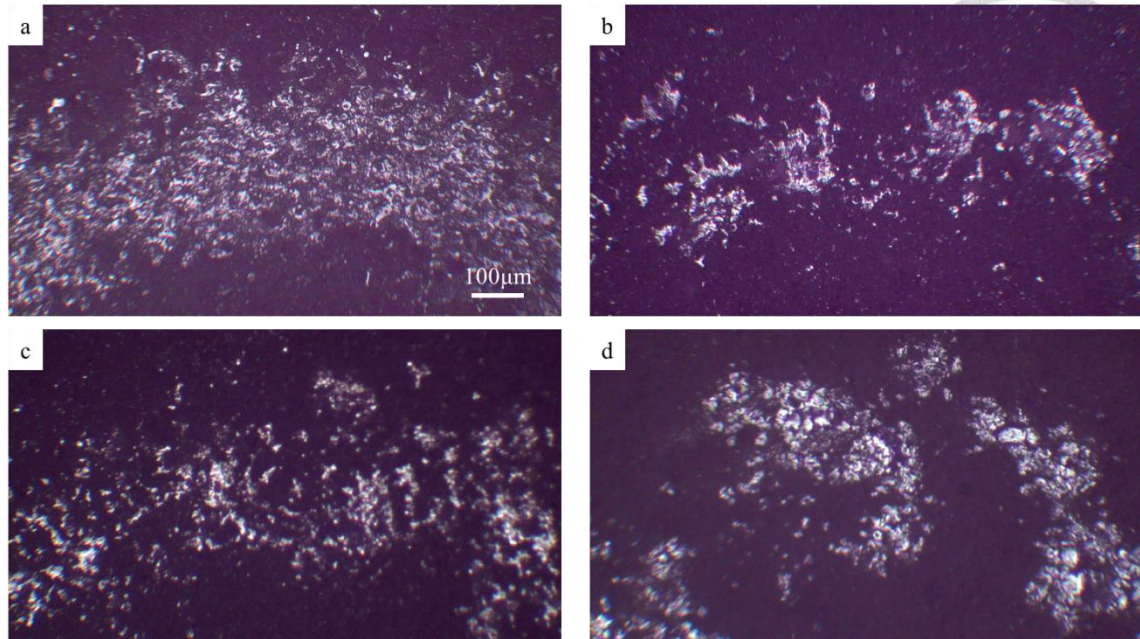


圖 4-15 四組試樣進行磨耗試驗後磨軌形貌，圖(a)B；(b)2.5W；(c)5W；(d)7.5W

磨軌深度由白光干涉儀量測並呈現於圖 4-16，表 4-3 則是使用橢圓形面積計算法所得之磨軌面積，亦即將磨軌寬身作為橢圓形的長短邊進行面積計算，可簡單評估材料損失量。可以發現在 V-T 圖上呈現相同趨勢的試樣 B 與 2.5W，在磨耗破壞下亦呈現接近之形貌與損失，可見 2.5g/L 鎢酸鈉的添加對製程並無太多改變。材料損失在硬度最高的試樣 5W 明顯的降低。到了試樣 7.5W 氧化層卻呈現嚴重的破壞，在硬度與試樣 B、2.5W 相近的條件下，試樣 7.5W 的磨耗行為應符合圖 4-7 的推測，嚴重的破壞來自於厚度不均造成的表面不平整使受力過於集中在特定區域，此結論亦符合圖 4-15 的 OM 觀察結果。

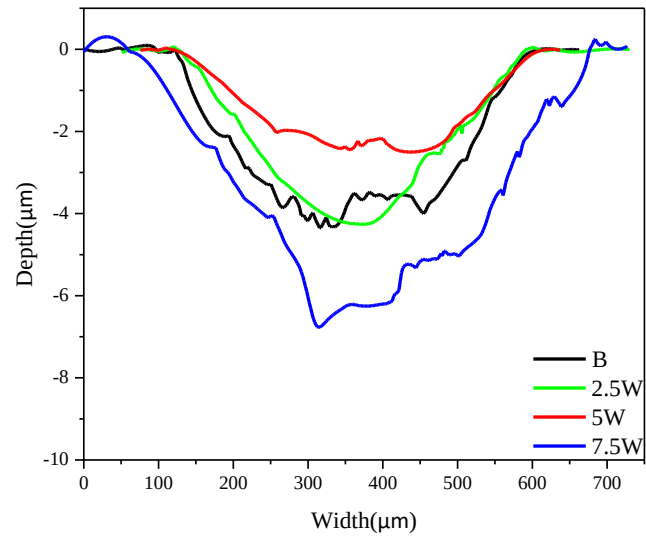


圖 4-16 磨耗試驗後磨軌形貌

表 4-3 磨軌面積計算

試樣名稱	磨軌面積, μm^2
B	1679.2 $\pm$ 80.1
2.5W	1737.9 $\pm$ 201.1
5W	1011.6 $\pm$ 182.2
7.5W	3194.2 $\pm$ 179.0



4.3 元素與化合物組成分析

4.3.1 EPMA 分析

圖 4-17 到圖 4-19 為試樣 B 到 7.5W 使用橫截面進行 EPMA color mapping 後的結果，由不同顏色表示該元素分布的情形，由紅到藍代表含量的多到少。共同具備的主要元素分布趨勢並無差異，而鎢的分布和 4.2.1 節所推測的相吻合，富集於鎂合金底材和 MAO 氧化層介面處。

由基本微結構與元素分析的結果可知，無論鎢以何種化合物形式併入 MAO 氧化層，其主要分布位置並非硬度與抗磨耗能力提升的表面區域，因此膜層表面的強化的機制並非單純透過加入含鎢的化合物。此外，觀察三組 mapping 結果可以發現矽含量未明顯受到鎢元素併入的影響，根據過去文獻的報導指出矽酸根 SiO_3^{2-} 的質傳速率較慢，併入量與相關化合物的生成容易受到電性參數和其他陰離子的影響[76] [86]。而類似現象是否發生於試樣 5W 和 7.5W 則需要進一步的化合物分析。

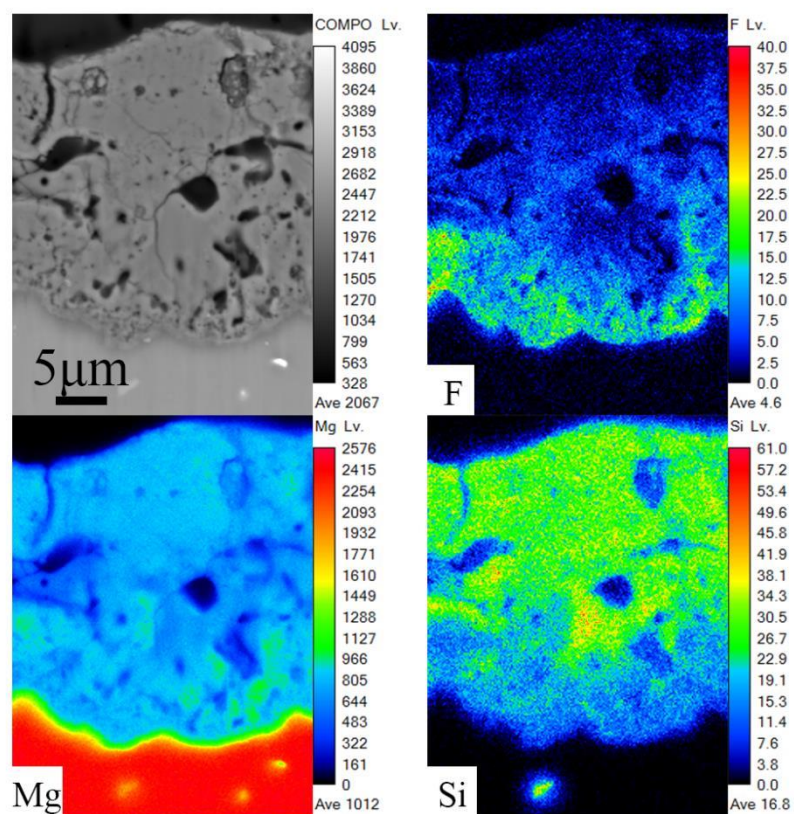


圖 4-17 試樣 B 之橫截面 EPMA mapping 結果

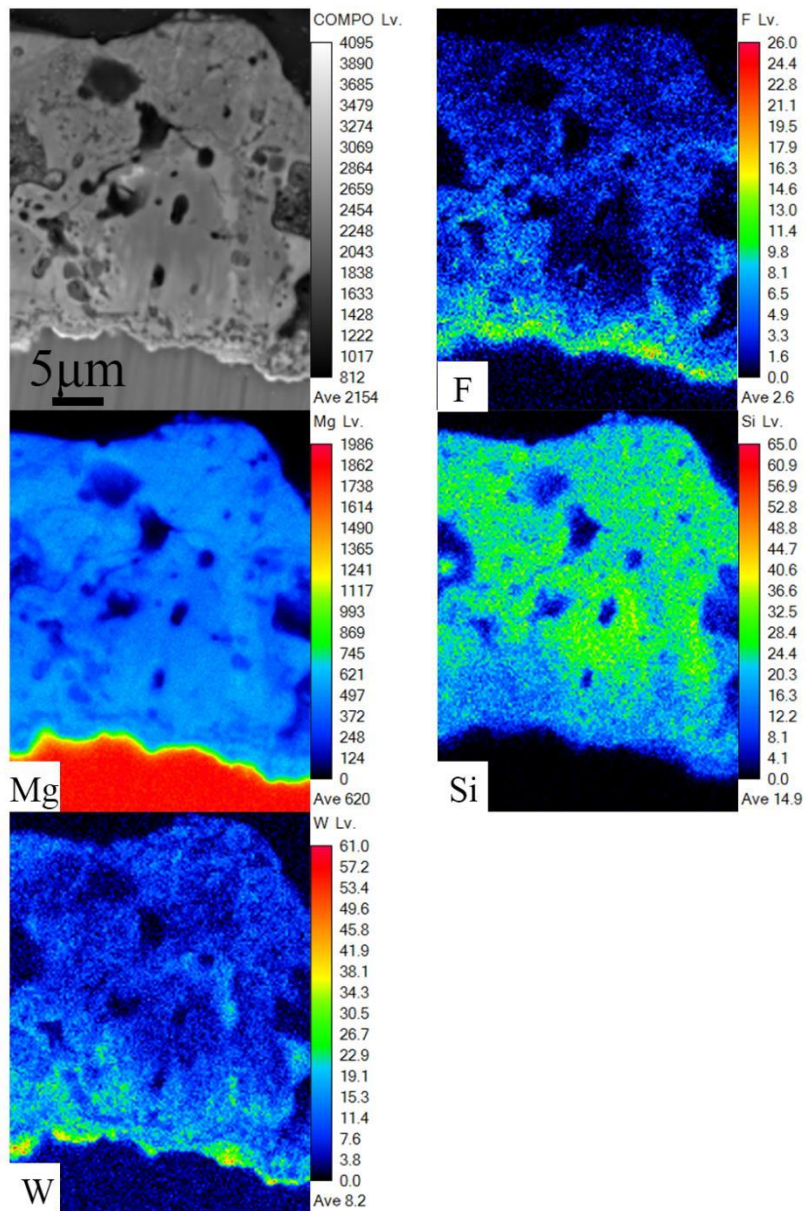


圖 4-18 試樣 5W 之橫截面 EPMA mapping 結果

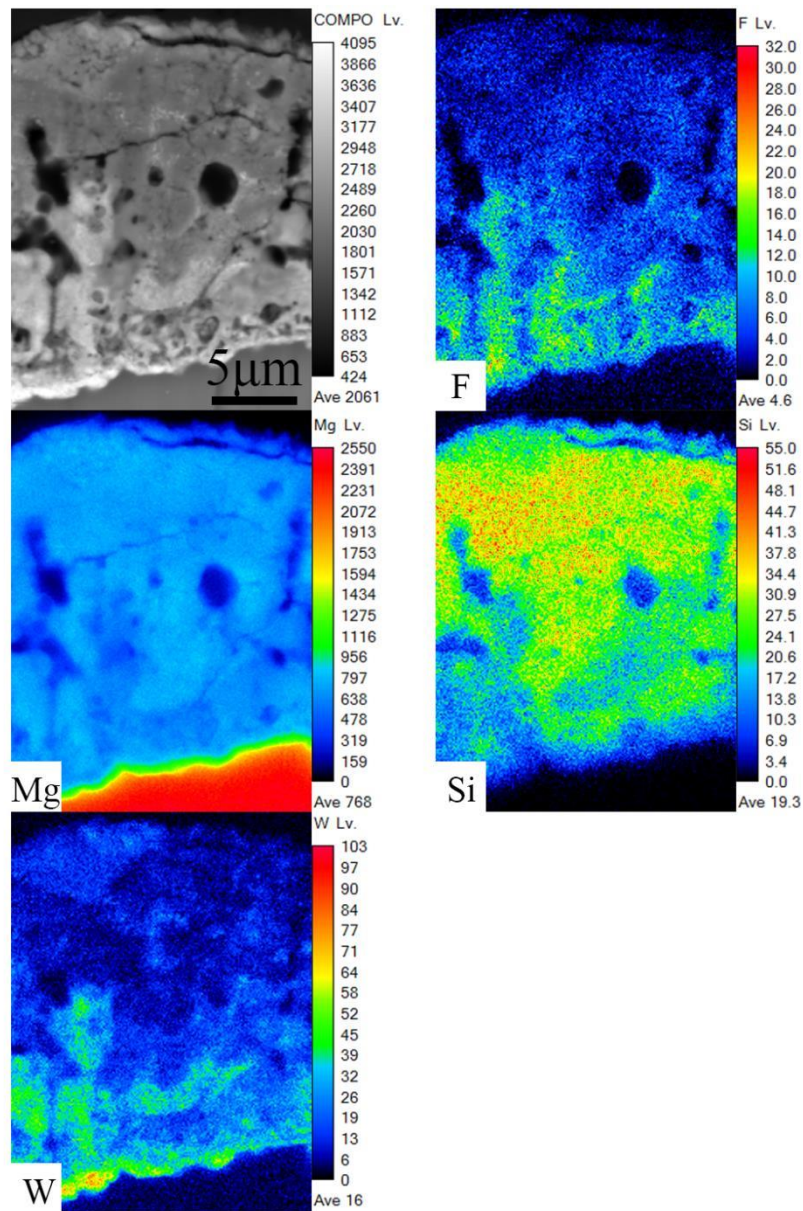


圖 4-19 試樣 7.5W 之橫截面 EPMA mapping 結果

4.3.2 EDS 分析

圖 4-20 和表 4-4 為針對試樣 5W-300s 進行 EDS 分析的結果，這組數據主要重點在矽含量。在薄區時(Spectrum 4、Spectrum 5)氧化層已存在一定程度含量之矽(12.06, 9.72 at%)，然而在厚區的近底材處(Spectrum 1)矽含量卻相對較低(3.91 at%)，此一現象表明試樣 5W 製程在第一電壓平台大幅增厚膜層已經為向內生長(inward growth)主導[63]，才會內層的矽含量減少，此現象和圖 4-14 試樣 5W-300s 的表面硬度量測結果相符，證明高硬度之表面確實在第一電壓平台時已經生成。

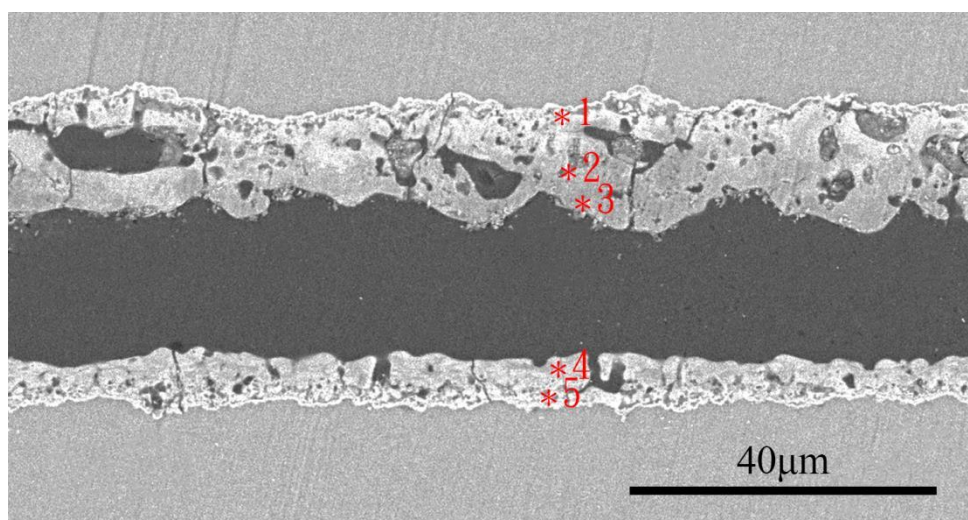


圖 4-20 試樣 5W-300s 的 EDS 擇點位置

表 4-4 試樣 5W-300s 的 EDS 分析結果(at%)

	O	Mg	Si	W
Spectrum 1	45.95	26.91	3.91	1.92
Spectrum 2	54.32	23.08	8.82	1.01
Spectrum 3	56.99	29.57	10.27	0.50
Spectrum 4	58.11	22.15	12.06	0.94
Spectrum 5	49.69	24.79	9.72	1.79

4.3.3 TEM 分析

為了瞭解鎢的化合物形式，我們對試樣 5W 的底材/氧化層介面處進行 TEM 的擇區繞射，結果如圖 4-21，該區域呈現多晶或奈米晶結構所呈現的繞射環，經分析得知其為 MgWO_4 。可能為 Na_2WO_4 在水中解離出 WO_4^{2-} 直接與放電熔出之 Mg^{2+} 反應，反應式列於式(4-1)， MgWO_4 的併入雖然與表面硬度的提升無直接關係，然而其相關性質可能間接導致試樣 5W 與 B 之間的差異。

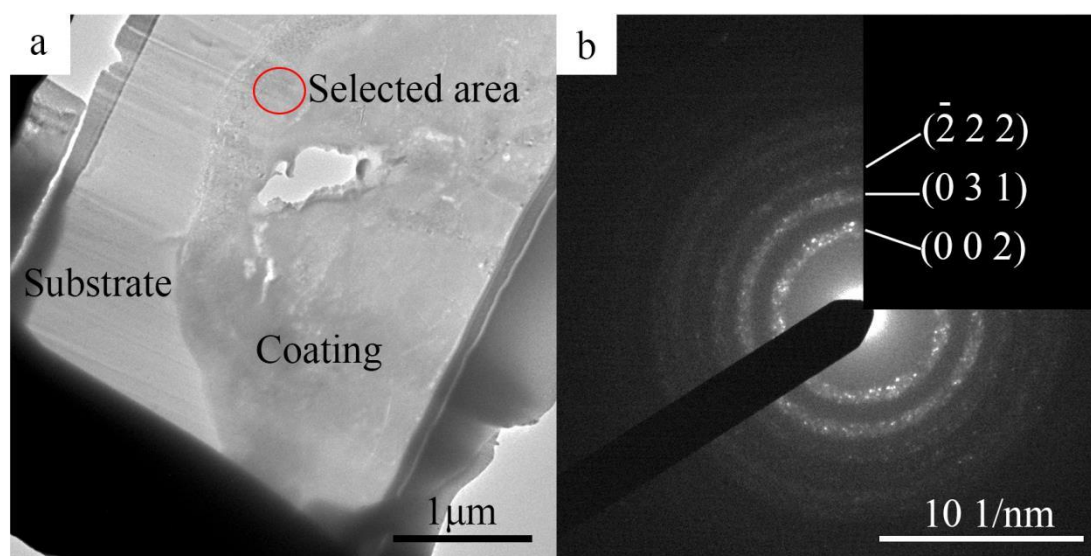


圖 4-21 5W 底材/氧化層介面處 TEM 繞射結果

4.3.4 EBSD 分析

不同於內層膜，試樣近表面的膜層主要來自於放電初期的向外生長(Outward growth) [33]，適當的放電強度或能引發更完整的結晶過程[87]，足夠的晶粒尺寸可以透過EBSD以計算菊池線(Kikuchi line)的方式來針對整個試樣進行化合物的分析。

針對試樣橫截面的近表面處，以 FIB 取下欲觀測區域後進行削薄。進入 EBSD 的確可以觀測到菊池線，結果如圖 4-22，主要成分包含 MgO 、 Mg_2SiO_4 、 MgSiO_3 。表 4-5 代表各化合物在 EBSD 中代表的顏色，確定實驗手法後對整個試樣進行計算的結果列於圖 4-23 到圖 4-25，各圖的圖(a)為 FIB 試片的形貌，或有些許孔洞以至於無法掃描在最終結果上就會呈現黑色區域，在觀察時可以排除，而圖(a)上的紅色方框為選擇掃描的區域，試片由左向右為 MAO 由表面向內的方向。

根據圖 4-23(b)到圖 4-25(b)所呈現的掃描結果，首先可知本研究製程所生成之 MAO 膜層表面主要為橄欖石(Forsterite)相的 Mg_2SiO_4 以及方鎂石(Periclase)相的 MgO (在本文中皆以化學式表示)，其中又以試樣 B 所生成之 MgO 較多，相對地在試樣 5W 和 7.5W 中幾乎少有 MgO 的生成，而此二種礦物本身即存在相當程度的硬度差異，通常而言 Mg_2SiO_4 的硬度會明顯高於 MgO [88-89]。此結果顯示過去文獻中提及鎢酸鈉的添加會提升膜層中 Mg_2SiO_4 含量的現象在本研究中亦有出現[81]。下一章將針對實驗結果中觀察到的所有現象和推測進行整理和討論，以釐清對添加鎢酸鈉對 MAO 製程機制所帶來的改變。

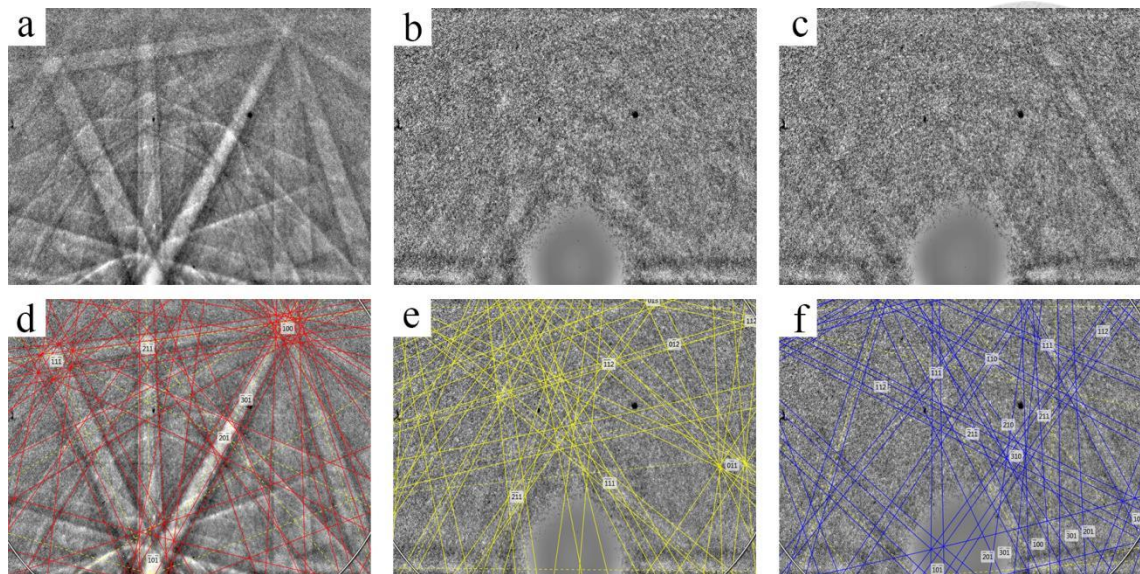


圖 4-22 試樣中主要成分之菊池線，圖(a)MgO；圖(b)Mg₂SiO₄；圖(c)MgSiO₃

表 4-5 EBSD 各化合物代表顏色

代表顏色	化合物種類
■	MgO
■	Mg ₂ SiO ₄
■	MgSiO ₃
■	MgWO ₄

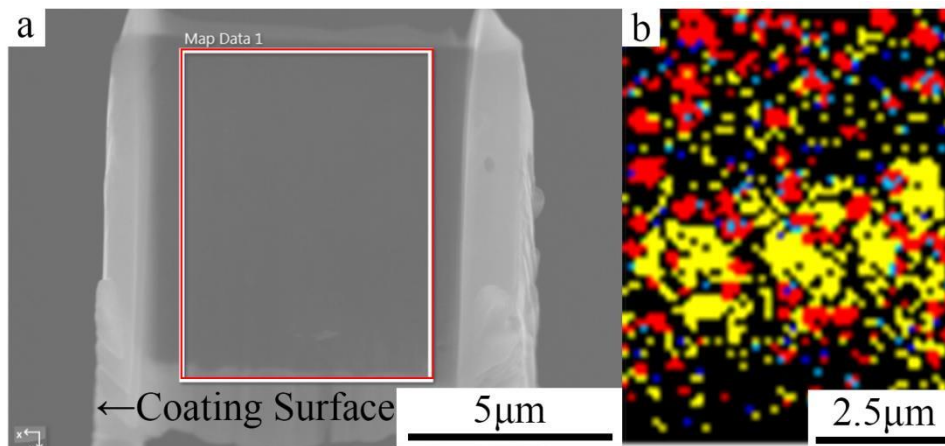


圖 4-23 試樣 B 進行 EBSD 組成分析結果，圖(a)FIB 試片與掃描區域；(b)掃描結果

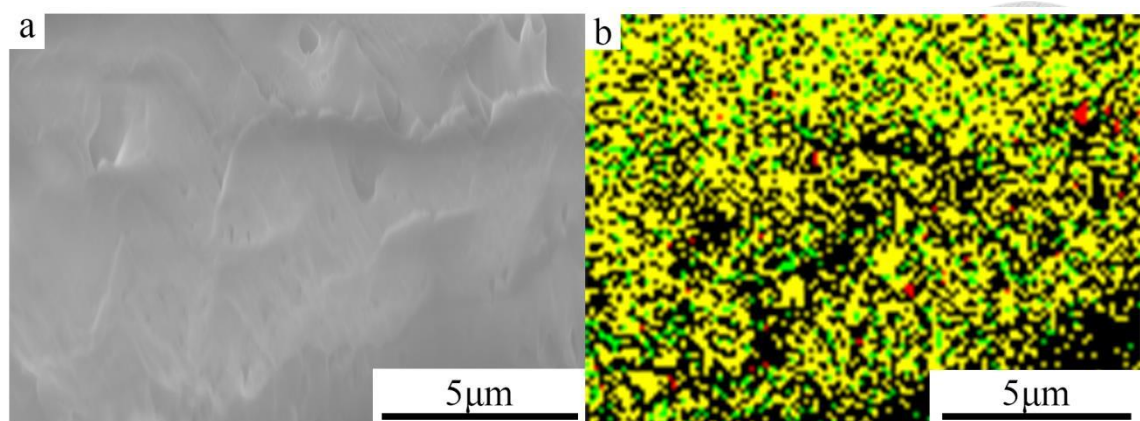


圖 4-24 試樣 5W 進行 EBSD 組成分析結果，圖(a)FIB 試片與掃描區域；(b)掃描結果

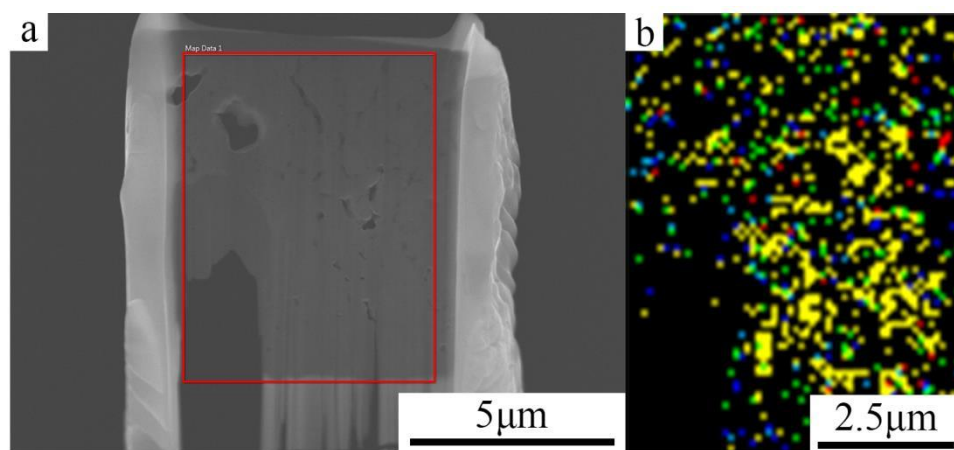


圖 4-25 試樣 7.5W 進行 EBSD 組成分析結果，圖(a)FIB 試片與掃描區域；(b)掃描結果

第五章 討論



5.1 添加 Na_2WO_4 對成膜機制之影響

在 4.2.1 中，由圖 4-9 的試樣 5W-300s 橫截面我們推測鎢酸鈉的添加導致製程中段出現邊際效應而導致 V-T 圖上的第一電壓平台。首先邊際效應是來自試片因形狀導致電場集中分布於邊緣所造成，在 MAO 製程中多為非閥金屬，如鋼鐵、銅做為底材時會產生邊際效應[84] [90]，由於這類金屬在 MAO 電解液中無法先生成緻密的氧化膜，其成膜機制完全倚靠微弧放電，因此邊際效應的現象會相當顯著，以銅做為底材為例[84]，在邊緣生成黑色氧化膜後試片中央仍呈現金屬的金黃色。一般閥金屬如鎂、鋁、鈦做為底材時由於完整、緻密的氧化膜會先生成，所以即便有發生邊際效應的條件，微弧放電導致新沉積的邊緣氧化層阻抗快速提升，此時放電會立即轉往試樣其他位置，另外原始氧化膜上的缺陷不一定位於試片邊緣，而缺陷又會優先吸引放電與沉積，以上原因導致邊際效應很難明顯觀察到，因此 MAO 製程其中一大優點為均勻生長，適用於形狀特殊之材料[91]。

在本研究的實驗中，關於試片形狀或電源形式、電性參數等可能影響邊際效應的因素在試樣 B 和 5W 中並無被改動，因此試樣 5W 和 7.5W 出現的現象不一定是典型邊際效應。回顧圖 4-2 和圖 4-8 所記錄的試樣形貌可發現，試樣 5W 並非一開始放電就出現邊際效應，在 38s 時表面的初始氧化膜是均勻的，必須在進入電壓第一平台後厚區開始生成才出現明顯的邊際效應，此外，在 300s 時試樣中央已有許多厚區生成，並非完全由邊緣向內生長，此現象和在鋼鐵、銅等非閥金屬上施做 MAO 的文獻所報導的有所出入[84] [90]。

基於邊際效應理論和試樣 5W 的觀察，我們認為鎢酸鈉的添加僅是強化邊際效應的現象，換句話說邊際效應可能一直存在製程中，不過在試樣 B 和 2.5W 中由於 MAO 的成膜機制使其不易觀察。為了完整解釋二階段成長的現象，膜層中 MgWO_4 的特性顯得相當重要。 MgWO_4 為 WO_3 和 MgO 的共晶相，其相圖如圖

5-1 所示，其熔點大約為 1380°C[92]，遠低於 MgO(2852°C)，過去亦有 MgWO_4 做為 MgO 液相燒結助劑的相關文獻[93]。根據其相對低熔點的特性，在 MAO 製程中，若 MgWO_4 做為初期氧化膜成分，可能在微弧放電提供的高溫下較長時間處於熔融相而能束縛住較多氣體[50]，而在如此高溫的狀態下氣體可能電漿化使導電度提升，加上既有的初始氧化膜較薄、阻抗較低，多重條件下可能吸引微弧放電發生於重複的位置且為 MAO 理論中的強度較高的 B-type 形式[37]，強力放電帶來的大量物質重新沉積使膜層快速增厚並留下大量內部孔洞，就如試樣 5W-300s 厚區出現的連續帶狀孔洞(圖 4-9)。

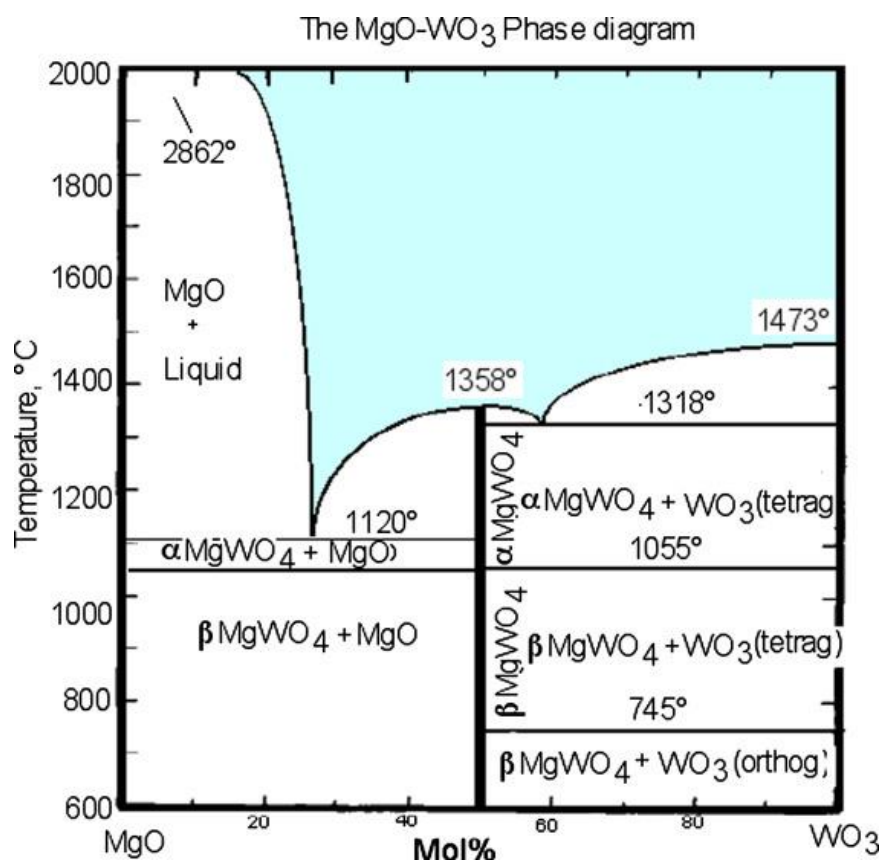


圖 5-1 MgO-WO₃ 相圖

圖 5-2 為此機制之示意圖，試樣邊緣在初期因邊際效應先發生放電反應，隨後由熔融態的 MgWO_4 誘發強力 B-type 放電並沉積出具有帶狀孔洞的厚區，隨後相同的放電模式陸續發生在氧化膜相對脆弱處，而非依循由邊緣向中心的方向。根據以上機制可知，在圖 4-2 圖 4-9 所觀察到類邊際效應的形貌是 MgWO_4 的併

入所帶來的效果，因此將試樣 5W 和 7.5W 在 V-T 圖中第一電壓平台所對應的現象定義為不均勻生長會更為合適。

在 4.2.1 比較試樣 B-300s 和 5W-300s 的橫截面差異時(圖 4-9 圖 4-11)，綜合各自表面形貌與厚度資訊我們推測 5W-300s 的成膜效率並不佳，結合本節所提出的放電理論，更劇烈的放電的確會導致膜層厚度降低以及內部缺陷的增加，在過往比較 Unipolar 與 Bipolar 兩種電源形式的文獻有被提及[50]。當同樣的放電理論發生在試樣 7.5W 時，內部過多的熔融相 MgWO_4 會束縛了較多電漿化氣體，隨後誘發的 B-type 強放電所生成的結構便會產生更大的帶狀孔洞，換句話說即是結構變得更加鬆散而可能在製程中發生崩塌，於是在圖 4-12 我們觀察到 7.5W-300s 出現坑洞狀的形貌，連帶使最終膜層厚度的不均勻造成抗磨耗能力的劣化。

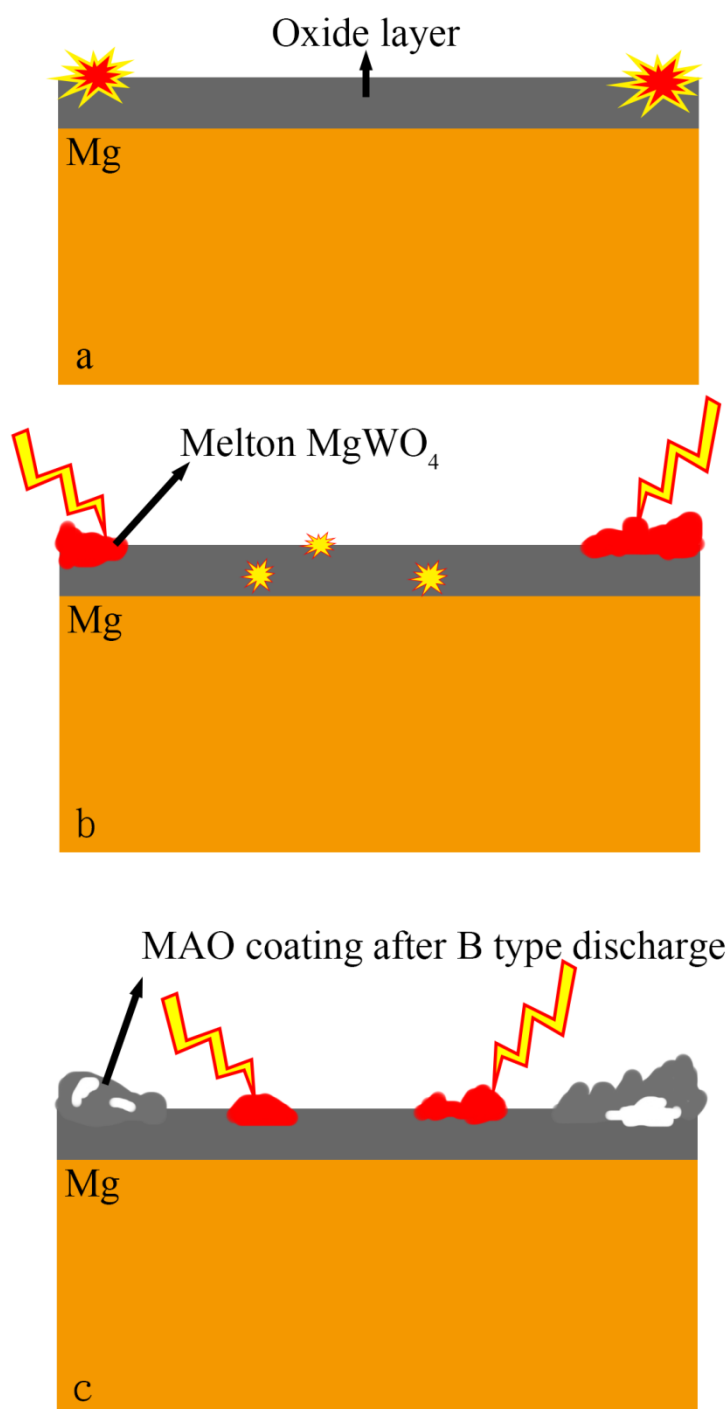


圖5-2 5W不均勻生長示意圖，圖(a)放電初期邊際效應；(b)熔融態 $MgWO_4$ 強化邊際效應；(c) 熔融態 $MgWO_4$ 主導之不均勻生長



5.2 第一電壓平台對氧化層性能之影響

根據圖 4-23 圖 4-25 的 EBSD 分析，我們得知 MAO 膜層表面主要成分為 Mg_2SiO_4 ，其中又以出現二階段生長的式樣 5W 和 7.5W 能產生較多的量，本節試圖藉由 5.1 節的第一電壓平台成膜機制，針對各試樣表面 Mg_2SiO_4 含量的差異進行解釋。

式(5-1)與(5-2)為 Mg_2SiO_4 生成的反應式[86]，放電熔出的 Mg^{2+} 與電解液中的 SiO_3^{2-} 結合為 MgSiO_3 ，再進一步與 MgO 燒結成 Mg_2SiO_4 。在 MAO 製程中包括電解液中的其他成分或電性參數等許多因素會影響式(5-2)的反應，其中會與鎂發生反應的電解液成分影響最為直接，K. Devi 等人[86]研究在矽酸鹽電解液系統中添加 SrO ，發現 SrO 阻礙了 MgO 在 MgSiO_3 中的擴散，最終導致 Mg_2SiO_4 生成量的下降。



對比上述的文獻，本研究中的 5W 所熔出的部分 Mg^{2+} 與 WO_4^{2-} 反應成 MgWO_4 應該會導致氧化層中 Mg_2SiO_4 的減少，而這樣的推測明顯與本文的實驗結果不符，此時導入 5.1 節所提出之成膜機制便可初步解釋鎢酸鈉作為添加劑卻不影響 Mg_2SiO_4 生成的特殊現象。關鍵在處於熔融態的 MgWO_4 所誘發的強力 B-type 放電，隨放電熔出的大量 Mg^{2+} 足夠提供後續反應，而強放電搭配第一電壓平台時較薄的膜層能提供貫穿形式的放電通道，使質傳較慢的 SiO_3^{2-} [76] 更容易受陽極電場的吸引進入膜層產生後續反應，上述機制使試樣 5W 和 7.5W 在添加了鎢酸鈉後仍能生成大量 Mg_2SiO_4 。



5.3 電壓第二次上升對氧化層性能之影響

透過 5.1、5.2 節之討論，我們初步歸納出試樣 5W 和 7.5W 二階段生長的機制以及對膜層表面化合物組成的影響。然而，此說法仍對於試樣 B 仍存在疑慮，原因在於即變少了第一電壓平台中的 MgWO_4 及其誘發的 B-type 強力放電來提供 SiO_3^{2-} 貫穿形式的通道，膜層中不存在 WO_4^{2-} 亦會減少 SiO_3^{2-} 的競爭，此外根據圖 4-17 至圖 4-19 EPMA 的結果，三試樣的表面矽含量並無明顯差異顯示試樣 B 表面亦有併入足夠矽含量進行 Mg_2SiO_4 的合成反應。

解釋上述問題需回顧圖 4-14 的表面微硬度量測結果，試樣 B-300s 的硬度其實是高於 600s 的，在 4.2.3 節中亦有推測基於幾組試樣微結構的相似性，造成差異的原因應是化合物的組成，如此試樣 B-300s 的主要表面組成很可能也是 Mg_2SiO_4 ，至於在最終試樣表面出現大量 MgO 的原因，可以參考由地球科學相關領域[94]及電漿噴塗[95]的文獻中提出的 Mg_2SiO_4 的分解反應式，如式(5-3)，文中指出 Mg_2SiO_4 在高溫高壓下會分解成 MgO 與 MgSiO_3 ，Y. Syono 等人的研究[94]更指出 Mg_2SiO_4 分解後的 MgSiO_3 的相會以非晶或細晶的形式存在，這項結論也可對應到在本研究 EBSD 的分析中 MgSiO_3 的呈現並不是太明顯。



呈現二階段成長的試樣 5W 和 7.5W，表面的 Mg_2SiO_4 幾乎沒有發生分解，首先可歸因於電壓較晚進入最終穩定區，處於劇烈電漿放電的時間較短。然而更重要的原因必須回顧圖 4-10 試樣 5W 隨時間的橫截面變化，在第一電壓平台時厚區形成之內部帶狀孔洞經電解液滲透成為主要微弧放電的位置，此時缺陷反而能避免放電過於劇烈且集中於近表面處，放電熔出之物質亦因陽極電場的吸引較難往表面處移動[63]，除了避免發生 Mg_2SiO_4 分解的狀況外亦可彌補第一電壓平台時成膜效率不佳及內部孔洞的缺點，強度適當的內層放電有利於膜層的增厚與緻密化。

總結而言，試樣 5W 的成膜機制類似於先後使用單雙脈衝電源所製程的

Hybrid 製程[85]，先利用 Unipolar 電源引發強放電的特性生成高硬度的 Mg_2SiO_4 ，隨後使用 Bipolar 電源填補強放電造成的內部缺陷。添加鎢酸鈉則是利用相對低熔點的 MgWO_4 來誘發 B-type 強放電達成類似 Unipolar 電源的效果。反之試樣 B 的膜層一直較為緻密(圖 4-11)且製程較早進入高電壓區間，放電長期由位於表面且生命週期較長較劇烈的 A、C type 為主[37]，進一步使表面的 Mg_2SiO_4 發生分解，兩者放電形式的不同造成最終結果的差異。圖 5-3 記錄了試樣 B 與 5W 電壓達約 430V(製程結束前)時試片表面放電情形的明顯差異，試樣 B 表面高比例被劇烈放電的火光覆蓋，而試樣 5W 僅出現微小火光，代表其放電位置集中於膜層內部。

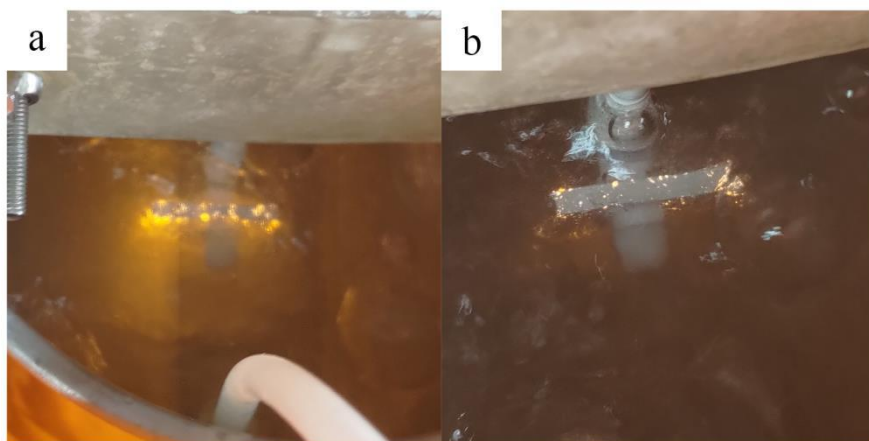


圖 5-3 電壓 430V 時表面放電情形，圖(a)B；(b)5W

5.4 抗磨耗能力討論

對於 MAO 氧化層在乾燥狀態下的磨耗，主要需考慮的點有材料的耐高溫能力、硬度以及氧化層的結構。首先 MAO 陶瓷膜的耐高溫能力通常都相當優異，在本研究中式樣受到磨耗破壞後也未發現材料達熔點的破壞形貌。硬度的部分透過前三節的討論已知，鎢酸鈉的添加是透過改變放電形式來形成表面的高硬度 Mg_2SiO_4 ，可知鎢酸鈉的添加量需使 V-T 圖出現第一電壓平台才会有硬度提升之效果，然而過度添加會因為過多低熔點項造成製程中膜層崩解導致最終產生結構上的問題，如試樣 7.5W 出現厚度不均的情況使抗磨耗能力惡化。整體而言，鎢酸鈉在適當的添加下對抗磨耗能力有正向影響，在本研究的電性參數與電解液條件下為 5g/L。

第六章 結論



1. 經微弧氧化的製程V-T圖得知，鎢酸鈉在5g/L的添加後電壓和膜層會出現兩階段的生長。
2. 根據乾磨耗試驗結果，5W擁有最佳抗磨耗能力，B及2.5W次之，而7.5W最差。
3. 表面硬度為MAO氧化層抗磨耗能力之重要指標，本研究中5W表面硬度遠高於B，其差異來自表面化合物，5W主要為 Mg_2SiO_4 而B為 MgO 和 MgSiO_3 。
4. 添加足夠量的鎢酸鈉能使製程出現兩階段生長，原因是低熔點相 MgWO_4 的併入導致氧化層第一階段的不均勻生長和膜層內部缺陷，此時由B type強放電及向內生長主導，能減少對表面 Mg_2SiO_4 並使內層的 Mg^{2+} 與 SiO_3^{2-} 能完整反應並持續生成 Mg_2SiO_4 。
5. 製程後期B與2.5W的放電以劇烈的表面放電為主，會使原先生成的 Mg_2SiO_4 因高溫高壓分解使硬度下降。
6. 製程後期5W與7.5W的放電以填補內部孔洞缺陷為主，使表面 Mg_2SiO_4 不受影響。
7. 7.5W因併入的 MgWO_4 過多導致內部缺陷過大，製程中可能發生崩塌，此現象不利於膜層增厚，最終導致厚度嚴重不均使抗磨耗能力惡化。

第七章 未來展望



本研究探討了添加鎢酸鈉對微弧氧化製程的成膜機制變化與抗磨耗能力，可知在膜層結構變化物大的前提下，使鎂與電解液生成較多高硬度結晶相，如本文中的 Mg_2SiO_4 能使抗磨耗能力明顯提升。

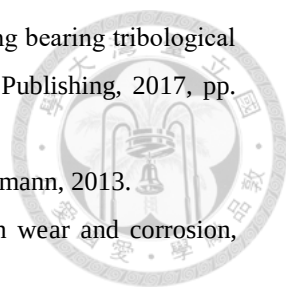
鎢酸鈉的添加是透過改變放電形式使難以化合的 Mg_2SiO_4 能順利生成，此外微弧放電時過高的溫度壓力會使 Mg_2SiO_4 分解。因此在未來可以針對以下三種方向進行研究。

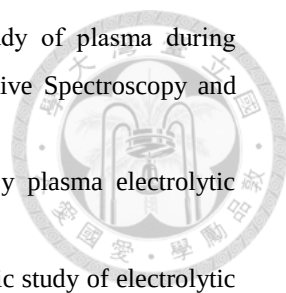
1. 討論添加鎢酸鈉後氧化層的抗蝕與磨耗腐蝕的協同作用。
2. 將 5W 製程停在第一電壓平台結束時，設計第二階段製程的電解液使內部孔洞的填補更為緻密。
3. 尋找添加鎢酸鈉的替代方案，例如設計 Hybrid 模式或不同添加劑。

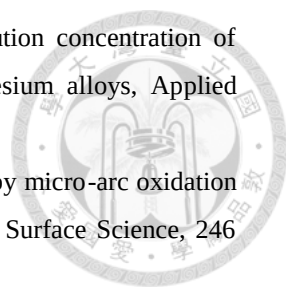
參考文獻



- [1] B. Mordike, T. Ebert, Magnesium: properties—applications—potential, *Materials Science and Engineering: A*, 302 (2001) 37-45.
- [2] B. Landkof, Magnesium applications in aerospace and electronic industries, *Magnesium alloys and their applications*, (2000) 168-172.
- [3] H.E. Friedrich, B.L. Mordike, *Magnesium technology*, Springer, 2006.
- [4] B. Akyüz, Comparison of the machinability and wear properties of magnesium alloys, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 75 (2014) 1735-1742.
- [5] K. Hiratsuka, A. Enomoto, T. Sasada, Friction and wear of Al₂O₃, ZrO₂ and SiO₂ rubbed against pure metals, *Wear*, 153 (1992) 361-373.
- [6] H. Chen, A. Alpas, Sliding wear map for the magnesium alloy Mg-9Al-0.9 Zn (AZ91), *Wear*, 246 (2000) 106-116.
- [7] D. Saran, A. Kumar, S. Bathula, D. Klaumünzer, K.K. Sahu, Review on the phosphate-based conversion coatings of magnesium and its alloys, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 29 (2022) 1435-1452.
- [8] L.-p. Wu, J.-j. Zhao, Y.-p. Xie, Z.-D. Yang, Progress of electroplating and electroless plating on magnesium alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20 (2010) s630-s637.
- [9] Y. Zhang, C. Yan, F. Wang, H. Lou, C. Cao, Study on the environmentally friendly anodizing of AZ91D magnesium alloy, *Surface and Coatings Technology*, 161 (2002) 36-43.
- [10] R.A. Singh, S. Jayalakshmi, S. Sankaranarayanan, R. Shabadi, S. Konovalov, X. Chen, M. Gupta, Tribological characteristics of magnesium nanocomposites, *Materials Today: Proceedings*, 5 (2018) 16575-16579.
- [11] W. Monteiro, S. Buso, L. Silva, Application of magnesium alloys in transport, *New features on magnesium alloys*, (2012) 1-14.
- [12] W. Yao, L. Wu, J. Wang, B. Jiang, D. Zhang, M. Serdechnova, T. Shulha, C. Blawert, M.L. Zheludkevich, F. Pan, Micro-arc oxidation of magnesium alloys: A review, *Journal of Materials Science & Technology*, 118 (2022) 158-180.
- [13] 莊東漢, 材料破損分析, 五南圖書出版股份有限公司, 2009.
- [14] A. Tsujimoto, W.W. Barkmeier, N.G. Fischer, K. Nojiri, Y. Nagura, T. Takamizawa, M.A. Latta, M. Miazaki, Wear of resin composites: Current insights into underlying mechanisms, evaluation methods and influential factors, *Japanese Dental Science Review*, 54 (2018) 76-87.
- [15] D.K. Dwivedi, Adhesive wear behaviour of cast aluminium–silicon alloys: Overview, *Materials & Design* (1980-2015), 31 (2010) 2517-2531.
- [16] B. Podgornik, Adhesive Wear Failures, *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 22 (2022) 113-138.
- [17] K. Zum Gahr, Modelling of two-body abrasive wear, *Wear*, 124 (1988) 87-103.

- 
- [18] A. Vencĭ, V. Gašić, B. Stojanović, Fault tree analysis of most common rolling bearing tribological failures, in: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, IOP Publishing, 2017, pp. 012048.
- [19] G.W. Stachowiak, A.W. Batchelor, Engineering tribology, Butterworth-heinemann, 2013.
- [20] B. Madsen, Standard guide for determining amount of synergism between wear and corrosion, ASTM G119-09, Annu Book ASTM Stand Sect, 11 (2009) 1-6.
- [21] A. López-Ortega, J. Arana, R. Bayón, Tribocorrosion of passive materials: a review on test procedures and standards, International Journal of Corrosion, 2018 (2018).
- [22] T. Xin, Y. Zhao, R. Mahjoub, J. Jiang, A. Yadav, K. Nomoto, R. Niu, S. Tang, F. Ji, Z. Quadir, Ultrahigh specific strength in a magnesium alloy strengthened by spinodal decomposition, Science Advances, 7 (2021) eabf3039.
- [23] M.K. Kulekci, Magnesium and its alloys applications in automotive industry, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 39 (2008) 851-865.
- [24] B. Akyüz, Comparison of the machinability and wear properties of magnesium alloys, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 75 (2014) 1735-1742.
- [25] F. Simchen, M. Sieber, A. Kopp, T. Lampke, Introduction to plasma electrolytic oxidation—An overview of the process and applications, Coatings, 10 (2020) 628.
- [26] H. Tang, W. Tao, H. Wang, Y. Song, X. Jian, L. Yin, X. Wang, F. Scarpa, High-performance infrared emissivity of micro-arc oxidation coatings formed on titanium alloy for aerospace applications, International Journal of Applied Ceramic Technology, 15 (2018) 579-591.
- [27] S. Yang, R. Sun, K. Chen, Self-healing performance and corrosion resistance of phytic acid/cerium composite coating on microarc-oxidized magnesium alloy, Chemical Engineering Journal, 428 (2022) 131198.
- [28] M. Wang, X. Zuo, W. Li, G. Cao, A. Xiang, Enhanced dielectric performance of Ba_xSr_(1-x) TiO₃ films prepared by the direct current micro-arc oxidation in the presence of ethylenediamine tetraacetic acid, Thin Solid Films, 694 (2020) 137579.
- [29] F. Muhaffel, H. Cimenoglu, Development of corrosion and wear resistant micro-arc oxidation coating on a magnesium alloy, Surface and Coatings Technology, 357 (2019) 822-832.
- [30] N. Sluginov, On luminous phenomenon, observed in liquids during electrolysis, Russ. Phys. Chem. Soc, 12 (1880) 193-203.
- [31] S. Brown, K. Kuna, T.B. Van, Anodic spark deposition from aqueous solutions of NaAlO₂ and Na₂SiO₃, Journal of the American Ceramic Society, 54 (1971) 384-390.
- [32] A. Kuhn, Plasma anodizing of magnesium alloys, Metal Finishing, 101 (2003) 44-50.
- [33] R. Hussein, X. Nie, D. Northwood, An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing, Electrochimica Acta, 112 (2013) 111-119.
- [34] G.B. Darband, M. Aliofkhazraei, P. Hamghalam, N. Valizade, Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications, Journal of Magnesium and Alloys, 5 (2017) 74-132.

- 
- [35] J. Jovović, S. Stojadinović, N. Šišović, N. Konjević, Spectroscopic study of plasma during electrolytic oxidation of magnesium-and aluminium-alloy, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 113 (2012) 1928-1937.
- [36] L. Chang, Growth regularity of ceramic coating on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation, *Journal of Alloys and Compounds*, 468 (2009) 462-465.
- [37] R. Hussein, X. Nie, D. Northwood, A. Yerokhin, A. Matthews, Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43 (2010) 105203.
- [38] T. Mi, B. Jiang, Z. Liu, L. Fan, Plasma formation mechanism of microarc oxidation, *Electrochimica Acta*, 123 (2014) 369-377.
- [39] L.-r. Chang, F.-h. Cao, J.-S. Cai, W.-j. Liu, Z. Zhang, J.-q. Zhang, Influence of electric parameters on MAO of AZ91D magnesium alloy using alternative square-wave power source, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21 (2011) 307-316.
- [40] C. Xu, X. Yan, H. Yang, H. Yan, Effect of voltage on the microstructure and corrosion properties of MAO coatings on biodegradable ZK60 Mg alloys, *Int. J. Electrochem. Sci*, 13 (2018) 3555-3565.
- [41] Z. Li, Y. Yuan, X. Jing, Effect of current density on the structure, composition and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on Mg–Li alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 541 (2012) 380-391.
- [42] R. Hussein, D. Northwood, X. Nie, Coating growth behavior during the plasma electrolytic oxidation process, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 28 (2010) 766-773.
- [43] S. Wang, Y. Xia, L. Liu, N. Si, Preparation and performance of MAO coatings obtained on AZ91D Mg alloy under unipolar and bipolar modes in a novel dual electrolyte, *Ceramics International*, 40 (2014) 93-99.
- [44] S. Gnedenkov, O. Khisanfova, A. Zavidnaya, S. Sinebryukhov, V. Egorkin, M. Nistratova, A. Yerokhin, A. Matthews, PEO coatings obtained on an Mg–Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes, *Surface and Coatings Technology*, 204 (2010) 2316-2322.
- [45] J.-t. Yao, S. Wang, Y. Zhou, H. Dong, Effects of the power supply mode and loading parameters on the characteristics of micro-arc oxidation coatings on magnesium alloy, *Metals*, 10 (2020) 1452.
- [46] R. Hussein, D. Northwood, X. Nie, The influence of pulse timing and current mode on the microstructure and corrosion behaviour of a plasma electrolytic oxidation (PEO) coated AM60B magnesium alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 541 (2012) 41-48.
- [47] X. Ly, S. Yang, Influence of current mode on microstructure and corrosion behavior of micro-arc oxidation (MAO) biodegradable Mg-Zn-Ca alloy in Hank's solution, *Surface and Coatings Technology*, 358 (2019) 331-339.
- [48] A. Anawati, E. Hidayati, H. Labibah, Characteristics of magnesium phosphate coatings formed on AZ31 Mg alloy by plasma electrolytic oxidation with improved current efficiency, *Materials Science and Engineering: B*, 272 (2021) 115354.

- 
- [49] H. Gao, M. Zhang, X. Yang, P. Huang, K. Xu, Effect of Na₂SiO₃ solution concentration of micro-arc oxidation process on lap-shear strength of adhesive-bonded magnesium alloys, *Applied surface science*, 314 (2014) 447-452.
- [50] H. Guo, M. An, Growth of ceramic coatings on AZ91D magnesium alloys by micro-arc oxidation in aluminate–fluoride solutions and evaluation of corrosion resistance, *Applied Surface Science*, 246 (2005) 229-238.
- [51] A. Fattah-Alhosseini, M. Sabaghi Joni, Effect of KOH concentration on the microstructure and electrochemical properties of MAO-coated Mg alloy AZ31B, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24 (2015) 3444-3452.
- [52] J. Zhuang, R. Song, H. Li, N. Xiang, Effect of various additives on performance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on AZ31 magnesium alloy in the phosphate electrolytes, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 33 (2018) 703-709.
- [53] X. Liu, L. Zhu, H. Liu, W. Li, Investigation of MAO coating growth mechanism on aluminum alloy by two-step oxidation method, *Applied surface science*, 293 (2014) 12-17.
- [54] J. Dou, C. Wang, G. Gu, C. Chen, Formation of silicon-calcium-phosphate-containing coating on Mg-Zn-Ca alloy by a two-step micro-arc oxidation technique, *Materials Letters*, 212 (2018) 37-40.
- [55] Q. Chen, Y. Zheng, S. Dong, X.-B. Chen, J. Dong, Effects of fluoride ions as electrolyte additives for a PEO/Ni-P composite coating onto Mg alloy AZ31B, *Surface and Coatings Technology*, 417 (2021) 126883.
- [56] B. Kazanski, A. Kossenko, M. Zinigrad, A. Lugovskoy, Fluoride ions as modifiers of the oxide layer produced by plasma electrolytic oxidation on AZ91D magnesium alloy, *Applied Surface Science*, 287 (2013) 461-466.
- [57] M.A. Osipenko, D.S. Kharytonau, A.A. Kasach, J. Ryl, J. Adamiec, I.I. Kurilo, Inhibitive effect of sodium molybdate on corrosion of AZ31 magnesium alloy in chloride solutions, *Electrochimica Acta*, 414 (2022) 140175.
- [58] H. Zhu, X. Li, X. Guan, Z. Shao, Effect of Molybdate Conversion Coating of Magnesium Alloy Reinforced by Micro-arc Oxidation, *Metals and Materials International*, 27 (2021) 3975-3982.
- [59] L. Ling-jie, Y. Zhi-ming, L. Jing-lei, H. Dong-hai, Z. Sheng-tao, P. Fu-sheng, Corrosion inhibition of magnesium alloy in 3.5% NaCl medium by tungstate, *Journal of Electrochemistry*, 14 (2008) 427.
- [60] B. Zhang, K. Xu, X. Zheng, X. Yao, Y. Wang, J. Ge, Study of a hydrogen inhibition method with sodium tungstate for wet aluminum dust removal systems, *Coatings*, 10 (2020) 431.
- [61] M. Javidi, R. Omidvar, Synergistic inhibition behavior of sodium tungstate and penicillin G as an eco-friendly inhibitor on pitting corrosion of 304 stainless steel in NaCl solution using Design of Experiment, *Journal of Molecular Liquids*, 291 (2019) 111330.
- [62] H. Yan, W. Liu, Z. Yu, B. Liu, C. Liu, T. Wang, Y. Liu, L. Wu, Y. Ma, Effect of Sodium Tungstate on the Microstructure and Properties of Micro-Arc Oxidized Coatings Formed on 2A12 Aluminum Alloy, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 30 (2021) 7741-7751.
- [63] W. Tu, Y. Cheng, X. Wang, T. Zhan, J. Han, Y. Cheng, Plasma electrolytic oxidation of AZ31

magnesium alloy in aluminate-tungstate electrolytes and the coating formation mechanism, *Journal of Alloys and Compounds*, 725 (2017) 199-216.

[64] Y. Song, X. Sun, Y. Liu, Effect of TiO₂ nanoparticles on the microstructure and corrosion behavior of MAO coatings on magnesium alloy, *Materials and Corrosion*, 63 (2012) 813-818.

[65] R. Arrabal, E. Matykina, F. Viejo, P. Skeldon, G. Thompson, M. Merino, AC plasma electrolytic oxidation of magnesium with zirconia nanoparticles, *Applied Surface Science*, 254 (2008) 6937-6942.

[66] F. Liu, D. Shan, Y. Song, E.-H. Han, W. Ke, Corrosion behavior of the composite ceramic coating containing zirconium oxides on AM30 magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation, *Corrosion Science*, 53 (2011) 3845-3852.

[67] Y. Zhang, Y. Xu, C. Miao, X. Tu, J. Yu, J. Li, Effect of tungsten carbide particles on the characteristics of PEO coatings formed on AZ31B magnesium alloy in alkaline electrolyte, *Int. J. Electrochem. Sci*, 13 (2018) 7923-7929.

[68] G. Yinning, S. Yongyao, C. Linjiang, Z. Yan, L. Siyingi, X. Min, Formation of a composite anodic oxidation film containing Al₂O₃ particles on the AZ31 magnesium alloy, *Materiali in tehnologije*, 53 (2019) 225-232.

[69] R. Chaharmahali, A. Fattah-alhosseini, M. Nouri, K. Babaei, Improving surface characteristics of PEO coatings of Mg and its alloys with zirconia nanoparticles: A review, *Applied Surface Science Advances*, 6 (2021) 100131.

[70] X.-J. Cui, C.-H. Liu, R.-S. Yang, M.-T. Li, X.-Z. Lin, Self-sealing micro-arc oxidation coating on AZ91D Mg alloy and its formation mechanism, *Surface and Coatings Technology*, 269 (2015) 228-237.

[71] F. Einkhah, K.M. Lee, M.A.F. Sani, B. Yoo, D.H. Shin, Structure and corrosion behavior of oxide layer with Zr compounds on AZ31 Mg alloy processed by two-step plasma electrolytic oxidation, *Surface and Coatings Technology*, 238 (2014) 75-79.

[72] M. Rahmati, K. Raeissi, M.R. Toroghinejad, A. Hakimizad, M. Santamaria, The multi-effects of K₂TiF₆ additive on the properties of PEO coatings on AZ31 Mg alloy, *Surface and Coatings Technology*, 402 (2020) 126296.

[73] B.-Y. Qian, W. Miao, M. Qiu, F. Gao, D.-H. Hu, J.-F. Sun, R.-Z. Wu, B. Krit, S. Betsofen, Influence of Voltage on the Corrosion and Wear Resistance of Micro-Arc Oxidation Coating on Mg–8Li–2Ca Alloy, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 32 (2019) 194-204.

[74] D. Zhang, Y. Ge, G. Liu, F. Gao, P. Li, Investigation of tribological properties of micro-arc oxidation ceramic coating on Mg alloy under dry sliding condition, *Ceramics International*, 44 (2018) 16164-16172.

[75] S. Durdu, M. Usta, Characterization and mechanical properties of coatings on magnesium by micro arc oxidation, *Applied Surface Science*, 261 (2012) 774-782.

[76] D. Chen, R. Wang, Z. Huang, Y. Wu, Y. Zhang, G. Wu, D. Li, C. Guo, G. Jiang, S. Yu, Evolution processes of the corrosion behavior and structural characteristics of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ31 magnesium alloy, *Applied surface science*, 434 (2018) 326-335.

[77] K. Tekin, U. Malayoglu, S. Shrestha, Tribological properties of plasma electrolytic oxide coatings

on magnesium alloys, *Tribology-Materials, Surfaces & Interfaces*, 6 (2012) 67-74.

[78] X. Li, X. Liu, B.L. Luan, Corrosion and wear properties of PEO coatings formed on AM60B alloy in NaAlO₂ electrolytes, *Applied surface science*, 257 (2011) 9135-9141.

[79] P. Zhang, X. Nie, H. Hu, Y. Liu, TEM analysis and tribological properties of Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coatings on a magnesium engine AJ62 alloy, *Surface and Coatings Technology*, 205 (2010) 1508-1514.

[80] D.V. Mashtalyar, S.L. Sinebryukhov, I.M. Imshinetskiy, A.S. Gnedenkov, K.V. Nadaraia, A.Y. Ustinov, S.V. Gnedenkov, Hard wearproof PEO-coatings formed on Mg alloy using TiN nanoparticles, *Applied Surface Science*, 503 (2020) 144062.

[81] D. Jun, J. Liang, L.-t. Hu, J.-c. Hao, Q.-j. Xue, Effects of sodium tungstate on characteristics of microarc oxidation coatings formed on magnesium alloy in silicate-KOH electrolyte, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17 (2007) 244-249.

[82] Z. Fang, A.-D. Liao, R.-F. Zhang, S.-F. Zhang, H.-X. Wang, X.-M. Shi, M.-J. Li, X.-M. He, Effects of sodium tungstate on properties of micro-arc coatings on magnesium alloys, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20 (2010) s683-s687.

[83] Q. Chen, W. Li, K. Ling, R. Yang, Effect of Na₂WO₄ addition on formation mechanism and microstructure of micro-arc oxidation coating on Al-Ti double-layer composite plate, *Materials & Design*, 190 (2020) 108558.

[84] Y. Cheng, Z. Zhu, Q. Zhang, X. Zhuang, Y. Cheng, Plasma electrolytic oxidation of brass, *Surface and Coatings Technology*, 385 (2020) 125366.

[85] R. Hussein, D. Northwood, J. Su, X. Nie, A study of the interactive effects of hybrid current modes on the tribological properties of a PEO (plasma electrolytic oxidation) coated AM60B Mg-alloy, *Surface and Coatings Technology*, 215 (2013) 421-430.

[86] K.B. Devi, B. Tripathy, A. Roy, B. Lee, P.N. Kumta, S.K. Nandi, M. Roy, In vitro biodegradation and in vivo biocompatibility of forsterite bio-ceramics: Effects of strontium substitution, *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 5 (2018) 530-543.

[87] M. Kamil, M. Kaseem, Y. Lee, Y. Ko, Microstructural characteristics of oxide layer formed by plasma electrolytic oxidation: Nanocrystalline and amorphous structures, *Journal of Alloys and Compounds*, 707 (2017) 167-171.

[88] K.S. Lee, K.C. Chin, S. Ramesh, J. Purbolaksonoa, M. Hassan, M. Hamdi, W. Teng, Characterization of forsterite ceramics, *Journal of Ceramic Processing Research*, 14 (2013) 131-133.

[89] D.L. Whitney, M. Broz, R.F. Cook, Hardness, toughness, and modulus of some common metamorphic minerals, *American Mineralogist*, 92 (2007) 281-288.

[90] Z. Li, Y. Cheng, S.-h. Kang, W. Tu, Y. Cheng, A re-understanding of the breakdown theory from the study of the plasma electrolytic oxidation of a carbon steel—A non-valve metal, *Electrochimica Acta*, 284 (2018) 681-695.

[91] Y.P. Sharkeev, V. Sheykin, M. Sedelnikova, E. Legostaeva, E. Komarova, V. Ermakov, A. Osipov, E. Shelekhova, Modification of titanium medical agraffe surface for suturing instruments with microarc

oxidation method, *Inorganic Materials: Applied Research*, 7 (2016) 226-232.

[92] L.L. Chang, M.G. SCROGER, B. Phillips, Alkaline-Earth Tungstates: Equilibrium and Stability in the M-W-O Systems, *Journal of the American Ceramic Society*, 49 (1966) 385-390.

[93] B. Han, Y. Li, C. Guo, N. Li, F. Chen, Sintering of MgO-based refractories with added WO₃, *Ceramics international*, 33 (2007) 1563-1567.

[94] Y. Syono, T. Goto, H. Takei, M. Tokonami, K. Nobugai, Association reaction in forsterite under shock compression, *Science*, 214 (1981) 177-179.

[95] Y. Xie, W. Zhai, L. Chen, J. Chang, X. Zheng, C. Ding, Preparation and in vitro evaluation of plasma-sprayed Mg₂SiO₄ coating on titanium alloy, *Acta Biomaterialia*, 5 (2009) 2331-2337.

