

國立臺灣大學材料科學與工程學系

碩士論文

Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis



LZ91 與 AZ31 鎂合金微弧氧化製程與

耐腐蝕性質研究

Studies on Micro-Arc Oxidation Processing and  
Corrosion Behavior of LZ91 and AZ31 Magnesium alloys

陳家昇

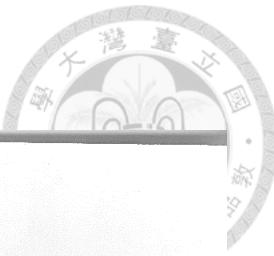
Chia-Shen Chen

指導教授：林新智 博士

Advisor : Hsin-Chih Lin, Ph.D.

中華民國 104 年 7 月

July 2015



國立臺灣大學碩士學位論文  
口試委員會審定書

論文中文題目：LZ91 與 AZ31 鎂合金微弧氧化製程與耐腐  
蝕性質研究

論文英文題目：Studies on Micro-Arc Oxidation  
Processing and Corrosion Behavior of  
LZ91 and AZ31 Magnesium alloys

本論文係陳家昇(R02527027)在國立臺灣大學材料科學  
與工程學系、所完成之碩士學位論文，於民國 104 年 7 月 6  
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：林新智 林新智  
(指導教授)

葉明堂 葉明堂

林昆明 林昆明

楊木榮 楊木榮

系主任、所長 林招松 林招松 (簽名)

# 致謝



首先我要感謝我的指導教授林新智教授，從大學三年級就加入教授的實驗室進行研究，提供我在研究上的指導與資源，令我從懵懵懂懂的大學生逐漸成長，一步步地完成自己的碩士論文，讓我能驕傲地走出台大大門。接著我要感謝口試委員楊木榮教授、林昆明教授和葉明堂博士在口試中給我許多研究上的建議並告訴我論文需要修改的方向，使本論文得以更加完整、充實。

感謝高性能合金實驗室的夥伴們，謝謝政賢學長、達謙學長、理駿學長、宇彤學長與我討論研究內容並指引我研究方向；感謝楨智學長、建宏學長、忠川學長、凱富學長讓我了解做實驗應有的態度；感謝鈺庭學長教導我有關於微弧氧化的知識和實驗方法，讓我研究過程中受益良多；感謝同屆的怡潔、柏瑄、詠荃和清華，我想我會懷念我們一起討論研究內容並在 331 研究室努力的時光；感謝晏綸學弟在研究之餘陪我打嘴砲；感謝子杰學弟和文昊學弟幫忙處理實驗室事務。

感謝我的室友兼隔壁實驗室同學漢邦與我討論腐蝕相關的研究；感謝載訴、柏瑋、紀倫、明格、國瑞等等一起度過台大材料六年的朋友們；感謝台大材料系的行政人員和技術員們，讓我能無後顧之憂地進行研究，尤其是系辦的由莉姊在材料系的相關事務上給我許多照顧；並感謝薛景中教授讓我使用 X 光光電子能譜儀，還有高偉倫學長教我如何使用此儀器；也要感謝林招松教授讓我使用恆電位儀進行電化學分析。

最後，我要感謝我的家人和女朋友溫蒂對我的耐心、支持、鼓勵和無條件的愛，陪伴我度過許多艱苦的日子，讓我能順利完成碩士學位；謝謝所有在我學生生涯中幫助過我的朋友們，有了以上的所有幫助才造就了今天的我，致上我最誠摯的感謝給所有人。

## 摘要

鎂合金是最輕的工程金屬材料，其高比強度在汽車、航太和消費性電子商品產業都有很大的發展性，但因為鎂合金的耐腐蝕和耐磨耗性質差，而嚴重影響其商業用途。微弧氧化為鎂合金的電化學表面改質技術之一，其特色是以高電壓在鎂合金表面生成一氧化膜，可以大幅提升其耐腐蝕與耐磨耗特性。

本研究以 LZ91 和 AZ31 鎂合金作為材料，搭配矽酸鈉和磷酸鈉基礎之電解液，透過調整電解液成分、電流密度、佔空比、工作頻率和工作時間來達到提升耐腐蝕性質的目的。本研究利用極化曲線、交流阻抗和鹽霧試驗來評估膜層的耐腐蝕性質，並利用掃描式電子顯微鏡、X 光光電子光譜儀和 X 光繞射儀分析膜層之微觀形貌、化學成分和結晶組成。

研究結果發現選擇適當的微弧氧化製程能提供鎂合金很好的保護性，其中，陰極電流密度和佔空比對耐腐蝕性質的影響較小，而工作頻率和工作時間的影響較大；在固定電流密度和佔空比的實驗中，工作頻率 1000 Hz 和工作時間 8 分鐘的微弧氧化膜層有較好的耐腐蝕性質，在 96 小時鹽霧試驗後，LZ-SAc 1000 8 和 AZ-SAc 1000 8 分別只有 2 和 1 個蝕點，且腐蝕面積分別為 0.009% 和 0.061%。此外，透過腐蝕形貌觀察發現微弧氧化膜層在腐蝕反應中的剝離效應(Flaking effect)，此效應有可能使有微弧氧化膜層的鎂合金之腐蝕反應速率增加。

另一方面，在實驗中發現 LZ91 的微弧氧化膜層會隨著大氣放置時間而有顏色上的變化，透過 XRD、SEM 和 XPS 發現在結晶度或是表面膜層的結構和成份上都沒有變異，但 EIS 結果指出極化阻抗會隨時間下降，故此顏色和腐蝕性質的變異應該是因為膜層內部成分或化學組態的變化而造成。

關鍵字：LZ91、AZ31、微弧氧化、腐蝕、電化學、鹽霧試驗、微觀結構

## Abstract

Magnesium is the lightest structural metal and its alloys are attractive to the automotive, aerospace and electronic industries for their high ratio of strength to weight. Unfortunately, magnesium alloys exhibit a very poor corrosion resistance and wear resistance. These weaknesses seriously influence the development and application of magnesium alloys. Micro-arc oxidation, which can generate oxide coatings on alloys' surface, is a high voltage electrochemical surface treatment for magnesium alloys. This technique can remarkably promote the corrosion resistance and wear resistance of magnesium alloys.

In this study, LZ91 and AZ31 magnesium alloys are chose to be anodized in silicate and phosphate based electrolytes. The effect of various process parameters, including electrolytic composition, current density, duty ratio, frequency, and working time, on MAO coatings was evaluated. Salt Fog Test, Potentiodynamic Polarization Test, and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) were conducted for corrosion analysis; Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), and X-ray Diffraction (XRD) were used to study the morphology, microstructure and composition of coatings.

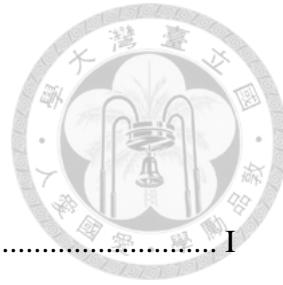
Test results show that MAO treated magnesium samples with proper process parameter exhibit excellent corrosion resistance. The effect of cathodic current density and duty ratio is smaller than the one of frequency and working time. In all experiments, samples produced by 1000 Hz and 8 minutes were always rated better corrosion resistance. After 96 hours salt spray test, LZ-SAc 1000 8 and AZ-SAc 1000 8 had only 1 and 2 pits with total corrosion area 0.009% and 0.061%, respectively. Besides, by studying the microstructure of corroded samples, flaking effect was observed. MAO treated samples may suffer from faster corrosion rate for this effect.



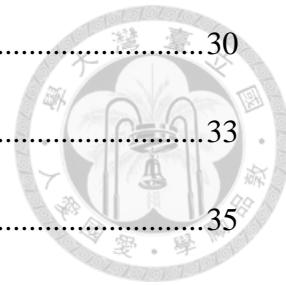
On the other hand, a color changing phenomenon was observed on MAO treated LZ91 samples. The test results of XRD, SEM and XPS indicate that the degree of crystallinity, morphology and surface composition of coatings remain no change; however, decaying corrosion resistance is showed by EIS data on 15 days idling sample. Therefore, the conversion of color and corrosion resistance may be contributed to the change of composition or chemical state in MAO coatings.

Key words : LZ91, AZ31, Micro-arc oxidation, Corrosion, Electrochemistry, Salt spray test, Microstructure

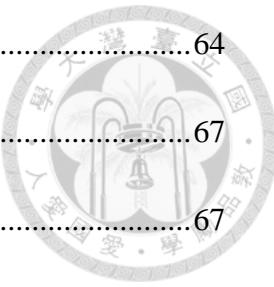
# 目錄



致謝.....	I
摘要.....	II
Abstract .....	III
目錄.....	V
圖目錄.....	IX
表目錄.....	XVIII
第一章 前言 .....	1
第二章 文獻回顧.....	3
2-1 鎂合金與其腐蝕性質 .....	3
2-1-1 鎂合金的腐蝕特性 .....	3
2-1-2 負偏差效應 (Negative Difference Effect) .....	7
2-1-3 LZ91 鎂鋰合金 .....	10
2-1-4 AZ31 鎂合金 .....	12
2-2 微弧氧化 .....	14
2-2-1 微弧氧化原理 .....	15
2-2-1-1 電漿放電反應 .....	16
2-2-1-2 微弧氧化成長機制 .....	21
2-2-1-3 微弧氧化膜層微觀結構和性質分析 .....	25
2-2-2 製程參數之影響 .....	29



2-2-2-1 合金成分.....	30
2-2-2-2 電解液成分.....	33
2-2-2-3 電源參數.....	35
2-2-3 鎂合金微弧氧化鍍層腐蝕特性.....	39
2-2-3-1 微弧氧化腐蝕機制.....	39
2-2-3-2 微弧氧化腐蝕微觀形貌.....	42
2-2-3-3 腐蝕電化學分析.....	45
第三章 實驗步驟.....	51
3-1 實驗流程 .....	51
3-2 試片前處理 .....	51
3-3 微弧氧化設備與製程 .....	53
3-4 氧化層結構與成分分析 .....	55
3-4-1 色度分析 (Colorimeter).....	55
3-4-2 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	56
3-4-3 渦電流膜厚計 (Coating thickness gages).....	57
3-4-4 X 光光電子光譜儀 (X-ray photoelectron Spectroscopy, XPS) .....	57
3-4-5 X 光繞射分析 (X-ray Diffraction, XRD).....	58
3-5 氧化層腐蝕分析 .....	59
3-5-1 開路電位分析(Open Circuit Potential, OCP) .....	59
3-5-2 交流阻抗分析 (Eletrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) .....	60
3-5-3 極化曲線分析 (Potentiodynamic Polarization Test) .....	64



3-5-4 鹽霧試驗 (Salt Spray Test) .....	64
第四章 結果與討論 .....	67
4-1 微弧氧化製程對耐腐蝕性質的影響 .....	67
4-1-1 佔空比對腐蝕性質之影響 .....	67
4-1-1-1 LZ-PA 佔空比實驗 .....	67
4-1-1-2 AZ-SA 和 AZ-S 佔空比實驗 .....	74
4-1-2 工作頻率對腐蝕性質之影響 .....	79
4-1-2-1 巨觀性質與微觀結構 .....	79
4-1-2-2 鹽霧試驗 .....	96
4-1-2-3 腐蝕電化學分析 .....	101
4-1-2-4 腐蝕形貌觀察 .....	115
4-1-3 結果與討論 .....	127
4-2 LZ91 微弧氧化膜層變色問題 .....	128
4-2-1 色度分析 .....	129
4-2-2 微觀形貌分析 .....	130
4-2-3 X 光光電子光譜儀分析 .....	133
4-2-4 X 光繞射分析 .....	136
4-2-5 交流阻抗分析 .....	138
4-2-6 結果與討論 .....	142
第五章 結論 .....	143
第六章 未來工作 .....	145

參考文獻.....	146
附錄-矽酸鋁鈉對微弧氧化的影響 .....	153



# 圖目錄

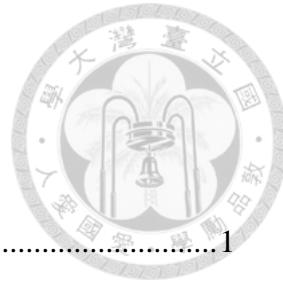


圖 1-1 Roskill 對 2002 至 2012 鎂合金發展分析 <sup>1</sup> .....	1
圖 2-1 鎂合金在水溶液中的 Pourbaix diagram (電位-pH 值圖) <sup>8</sup> .....	4
圖 2-2 (a)純鎂在純水中浸泡 48 小時候的橫截面 TEM 照片 (b)Nordlien 對(a)照片 所提出的膜層示意圖 <sup>15</sup> .....	6
圖 2-3 商用鎂合金在純水中浸泡 48 小時後的 TEM 影像(a)暗場影像(b)氧化鎂 之繞射圖 <sup>11</sup> .....	6
圖 2-4 氢氧化鎂析出於鎂合金腐蝕表面之 SEM 照片 <sup>11</sup> .....	6
圖 2-5 負偏差效應 <sup>7</sup> .....	8
圖 2-6 鎂合金表面發生負偏差效應示意圖 <sup>7</sup> .....	9
圖 2-7 鎂合金發生腐蝕實的氧化還原反應示意圖 <sup>9</sup> .....	10
圖 2-8 Mg-8Li 鎂合金 (a)浸泡 0.1M 氯化鈉溶液 48 小時後的表面形貌 (b)將(a) 以熱鹽酸去除表面腐蝕產物 <sup>22</sup> .....	11
圖 2-9 絲狀腐蝕與其腐蝕機構示意圖 <sup>22</sup> .....	11
圖 2-10 AZ91D 中 $\alpha$ 相、共晶 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相之分佈所造成之腐蝕機制是意圖 (a)不 同相所造成的微伽凡尼腐蝕 (b)腐蝕後的示意圖 <sup>36</sup> .....	13
圖 2-11 AZ21、AZ501 和 AZ91 在氯化鈉水溶液中之鈍化層示意圖 <sup>33</sup> .....	14
圖 2-12 微弧氧化的簡易裝置與電化學反應示意圖 <sup>37</sup> .....	15
圖 2-13 正在執行微弧氧化的試片 <sup>37</sup> .....	16
圖 2-14 兩種不同的介面形式的電漿放電反應行為 (a)無鈍化膜之電漿放電反應 (b)伴隨鈍化膜生成的電漿放電反應 .....	17



圖 2-15 以 $10\text{A}/\text{dm}^2$ 的定電流設定下進行鋁合金微弧氧化實驗，在不同時間時所拍攝的光學影像(a) 5 s (b) 60 s (c) 90 s (d) 120 s (e) 180 s (f) 300 s <sup>41</sup> .....	18
圖 2-16 在不同電流密度下的電漿態溫度隨時間之分布 <sup>39</sup> .....	18
圖 2-17 不同微弧氧化形貌處的成分分析差異 (b)(c)(d)分別為(a)圖中 ABC 位置的 EDS 分析結果 <sup>39</sup> .....	19
圖 2-18 Hussein 所提出的三種電漿放電反應機制示意圖 <sup>39</sup> .....	20
圖 2-19 經過 $1.5\text{ A}/\text{dm}^2$ 、60 分鐘的微弧氧化製程後留下的 B 形式放電通道 <sup>3</sup> .20	20
圖 2-20 微弧氧化實驗中膜層成長的機制示意圖 <sup>43</sup> .....	22
圖 2-21 定電流電參數設定實驗的電壓變化曲線 <sup>37</sup> .....	22
圖 2-22 當以交流電進行微弧氧化時，正陰極電流可能造成的反應 <sup>45</sup> .....	24
圖 2-23 微弧氧化處理中膜層的成長與尺寸變異可能性 <sup>43</sup> .....	25
圖 2-24 AM50 在磷酸鈉中得到的微觀結構 (a)(c)100 Hz (b)(d)1000Hz 製程 <sup>46</sup> ..26	26
圖 2-25 微弧氧化膜層之橫截面微觀結構與分層示意圖 <sup>3</sup> .....	26
圖 2-26 在矽酸鈉中得到的膜層對橫截面做線掃描的結果 <sup>48</sup> .....	27
圖 2-27 在不同溶液中得到的微弧氧化膜層的結晶結構 <sup>49</sup> .....	27
圖 2-28 AZ91D 鎂合金的微弧氧化膜層的 TEM 觀察 <sup>50</sup> .....	28
圖 2-29 6082 鋁合金在矽酸鈉製程中的膜層的 TEM 觀察 (a)轉介層附近的膜層 (b)內部緻密層 (c)(a)圖中 2 的位置的繞射圖 (d)(a)圖中 3 的位置的繞射 圖 <sup>51</sup> .....	29
圖 2-30 不同鎂合金的微弧氧化膜層成長速度 <sup>53</sup> .....	30
圖 2-31 鎂及鎂合金不同氧化時間之表面微觀形貌和孔隙率 <sup>53</sup> .....	31
圖 2-32 試片浸泡在腐蝕溶液中不同時間時電荷傳導阻抗( $R_{ct}$ )的變化 <sup>55</sup> .....	32



圖 2-33 合金在不同種類電解液成分中受到不同偏壓下的電流值 .....	33
圖 2-34 微弧氧化膜層的內層與外層厚度與工作時間之關係 <sup>43</sup> .....	36
圖 2-35 AM50 在矽酸鈉溶液中以直流電源搭配不同電流大小的電壓曲線 <sup>62</sup> ....	36
圖 2-36 在不同電流大小的直流電供應下進行 15 分鐘製程的顯微 結構(a)(d)15 (b)(e)7.5 (c)(f)1.5 A/dm <sup>2</sup> <sup>62</sup> .....	37
圖 2-37 在不同佔空比下所得到的表面微觀形貌 (a)10 (b)20 (c)30 (d)40 % <sup>63</sup> ...	38
圖 2-38 不同頻率製程下微弧氧化膜層的電性質和殘留應力 <sup>65</sup> .....	39
圖 2-39 不同頻率製程下的微弧氧化膜層微觀形貌 <sup>65</sup> .....	39
圖 2-40 由 G. L. Song 所提出的微弧氧化膜層腐蝕機制 <sup>67</sup> .....	41
圖 2-41 由 J. Liang 所提出的微弧氧化膜層腐蝕機制(a)矽酸鈉的膜層(b)磷酸鈉 的膜層(c)兩種膜層在 0.1M 氯化鈉溶液中的腐蝕電位變化 <sup>66</sup> .....	42
圖 2-42 兩種溶液製程的膜層在不同濃度腐蝕溶液中浸泡 50 小時的形貌 <sup>68</sup> ....	43
圖 2-43 磷酸鈉溶液中的膜層在 SBF 溶液中浸泡一小時並進行極化曲線分析後 的腐蝕形貌 <sup>65</sup> .....	44
圖 2-44 J. Liang 對於矽酸鈉膜層在不同氯化鈉溶液浸泡時間的 EIS 等效模型 (a)有擴散反應參與 (b)沒有擴散反應 (c)發生局部腐蝕的模型 <sup>68</sup> .....	45
圖 2-45 J. Liang 模擬磷酸鈉膜層在不同氯化鈉溶液浸泡時間的 EIS 等效模型 (a)尚未發生局部腐蝕前 (b)發生局部腐蝕後的模型 <sup>68</sup> .....	45
圖 2-46 Y. Gao 模擬磷酸鈉膜層在 SBF 溶液中的 EIS 等效模型 <sup>67</sup> .....	46
圖 2-47 G. L. Song 模擬不同情況下的微弧氧化膜層於氫氧化鎂飽和的氯化鈉溶 液中的 EIS 等效模型 <sup>65</sup> .....	46
圖 2-48 當微弧氧化膜層在 0.1M 氯化鈉溶液中浸泡不同時間的 EIS 結果 (a)矽	



酸鈉膜層 (b)磷酸鈉膜層 <sup>68</sup> .....	47
圖 2-49 在不同時間和濃度的溶液浸泡下，矽酸鈉膜層的 EIS 模型中 R <sub>1</sub> 和 R <sub>2</sub> 的變化 <sup>68</sup> .....	47
圖 2-50 不同頻率製程的磷酸鈉膜層在 SBF 中的 EIS 結果 <sup>65</sup> .....	48
圖 2-51 不同頻率製程的磷酸鈉膜層的極化曲線分析 <sup>65</sup> .....	48
圖 2-52 G. L. Song 研究中對於不同情況的微弧氧化膜層狀況的模擬結果 (a)純 鎂 (b)非常厚的膜層 (c)被溶液滲透但是還尚未發生嚴重局部腐蝕的膜層 (d)當膜層已被腐蝕溶液攻擊而局部腐蝕 <sup>67</sup> .....	50
圖 2-53 不同溶液下測量的極化曲線 (a)在 5wt%氯化鈉溶液中對 ZE41 進行五 次測量(a)在氫氧化鎂飽和的 5wt%氯化鈉溶液中對 ZE41 進行三次測量 (c)在氫氧化鎂飽和的不同濃度氯化鈉溶液中對有微弧氧化膜層的 ZE41 進行測量 <sup>67</sup> .....	50
圖 3-1 實驗流程圖 .....	51
圖 3-2 鎂合金在光學顯微鏡下的晶相 (a)AZ31 (b)LZ91 (c)LZ91 的放大圖 .....	52
圖 3-3 鎂合金 50mm×30mm×1.5mm 鑽孔位置示意圖。 .....	53
圖 3-4 微弧氧化系統設備示意圖 .....	53
圖 3-5 微弧氧化實驗編號 .....	54
圖 3-6 分光色差儀 .....	55
圖 3-7 CIE 1976 L a b 均勻色彩空間圖 <sup>70</sup> .....	56
圖 3-8 掃描式電子顯微鏡 SEM JSM 6510.....	56
圖 3-9 涡電流膜厚計 PosiTector® 6000 , .....	57
圖 3-10 X 光光電子光譜儀分析 PHI5000 VersaProbe.....	58

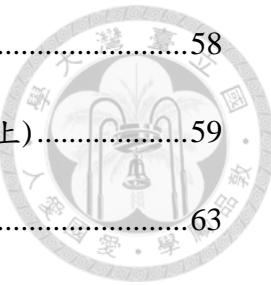


圖 3-11 X 光繞射儀分析儀 Rigaku TTRAX3.....	58
圖 3-12 恆電位儀 Model 263A (下)與高頻波形分析儀 FRD100 (上) .....	59
圖 3-13 一個簡單的電化學系統的 Nyquist 圖形 <sup>71</sup> .....	63
圖 3-14 一個簡單的電化學系統的 Bode 圖形 <sup>71</sup> .....	63
圖 3-15 Randles cell 之電路圖 <sup>71</sup> .....	63
圖 3-16 鹽霧試驗裝置示意圖 <sup>72</sup> .....	65
圖 3-17 防蝕膠帶貼附於準備鹽霧試驗之試片 .....	66
圖 4-1 LZ-PA 佔空比實驗外觀掃描圖 .....	68
圖 4-2 LZ-PA 佔空比實驗動電位極化曲線分析 +3 -2 A/dm <sup>2</sup> (a) 5% (b) 10% (c) 20% (d) 30% ; +3 -4.5 A/dm <sup>2</sup> (e) 5% (f) 10% (g) 20% (h) 30% .....	71
圖 4-3 LZ-PA 佔空比實驗電流密度+3 -2A/dm <sup>2</sup> 組別之膜層表面微觀結構觀察 (a) 5% (b) 10% (c) 20% (d) 30% (e) 10% T <sub>off-1</sub> (d) 10% T <sub>off-2</sub> .....	72
圖 4-4 LZ-PA 佔空比實驗電流密度+3 -4.5A/dm <sup>2</sup> 組別之膜層表面微觀結構觀察 (a) 5% (b) 10% (c) 20% (d) 30% (e) 10% T <sub>off-1</sub> (d) 10% T <sub>off-2</sub> .....	73
圖 4-5 AZ-S 與 AZ-SA 佔空比實驗之微弧氧化膜層外觀.....	75
圖 4-6 AZ-S 與 AZ-SA 佔空比實驗之 96 小時鹽霧試驗後微弧氧化膜層外觀....	75
圖 4-7 AZ31 在不同溶液或佔空比製程下的膜層表面微觀結構 (a)AZ-S 5% (b)AZ-S 10% (c)AZ-S 30% (d)AZ-SA 5% (e)AZ-SA 10% (f)AZ-SA 30% ...	77
圖 4-8 AZ31 在不同溶液或佔空比製程下的膜層橫截面微觀結構 (a)AZ-S 5% (b)AZ-S 10% (c)AZ-S 30% (d)AZ-SA 5% (e)AZ-SA 10% (f)AZ-SA 30% ...	78
圖 4-9 LZ-SA 不同頻率微弧氧化製程的電壓曲線 (a)(c)陽極電壓 (b)(d)陰極電 壓；其中(1) 500 Hz (2) 1000 Hz (3) 2000 Hz (4) 4000 Hz .....	83

圖 4-10 AZ-SA 不同頻率微弧氧化製程的正陰極電壓曲線 (a)(c)陽極電壓 (b)(d)陰極電壓；其中(1) 500 Hz (2) 1000 Hz (3) 2000 Hz.....	83
圖 4-11 LZ-SA 不同頻率製程下的 XRD 分析結果 (a)500 5 (b)1000 5 (c)2000 5 (d)4000 5 (e)1000 8 (f)4000 8 .....	85
圖 4-12 LZ-PA 工作頻率實驗之膜層表面微觀結構觀察 (a)500 5 (b)1000 5 (c)2000 5 (d)4000 5 (e)1000 8 (f)4000 8 .....	87
圖 4-13 LZ-SA 工作頻率實驗之膜層表面微觀結構觀察 (a)500 5 (b)1000 5 (c)2000 5 (d)4000 5 (e)1000 8 (f)4000 8 .....	88
圖 4-14 LZ-SAc 工作頻率實驗之膜層表面微觀結構觀察 (a)500 5 (b)1000 5 (c)2000 5 (d) 1000 8 .....	89
圖 4-15 AZ-SA 工作頻率實驗之膜層表面微觀結構觀察 (a)500 5 (b)1000 5 (c)2000 5 (d)1000 8 .....	90
圖 4-16 AZ-SAc 工作頻率實驗之膜層表面微觀結構觀察 (a)500 5 (b)1000 5 (c)2000 5 (d)1000 8 .....	91
圖 4-17 LZ-PA 工作頻率實驗之膜層橫截面微觀結構觀察 (a)500 5 (b)1000 5 (c)2000 5 (d)4000 5 (e)1000 8 (f)4000 8 .....	92
圖 4-18 LZ-SA 工作頻率實驗之膜層橫截面微觀結構觀察 (a)500 5 (b)1000 5 (c)2000 5 (d)4000 5 (e)1000 8 (f)4000 8 .....	93
圖 4-19 LZ-SAc 工作頻率實驗之膜層橫截面微觀結構觀察 (a)500 5 (b)1000 5 (c)2000 5 (d)1000 8 .....	94
圖 4-20 AZ-SA 工作頻率實驗之膜層橫截面微觀結構觀察 (a)500 5 (b)1000 5 (c)2000 5 (d)1000 8 .....	95
圖 4-21 AZ-SAc 工作頻率實驗之膜層橫截面微觀結構觀察 (a)500 5 (b)1000 5	



(c)2000 5 (d)1000 8 .....	96
圖 4-22 LZ91 微弧氧化工作頻率實驗之 96 小時鹽霧試驗後膜層外觀 .....	98
圖 4-23 AZ31 微弧氧化工作頻率實驗之 96 小時鹽霧試驗後膜層外觀 .....	98
圖 4-24 LZ-SA 500 5 和 AZ-SAc 1000 5 在 96 小時鹽霧試驗後微弧氧化膜層外觀 .....	100
圖 4-25 不同製程下的 OCP 曲線 (a)LZ91 (b)LZ-SA 500 5 (c)LZ-SA 1000 5 (d)LZ-SA 2000 5 (e)LZ-SA 4000 5 (f)LZ-SA 1000 8 (g)LZ-SA 4000 8 .....	102
圖 4-26 不同製程下的 OCP 曲線 (a)AZ31 (b)AZ-SA 500 5 .....	102
圖 4-27 LZ91 與 AZ31 之極化曲線分析結果比較 .....	104
圖 4-28 LZ-SA 不同頻率製程膜層之極化曲線分析結果比較(a)LZ91 (b)LZ-SA 500 5 (c)LZ-SA 1000 5 (d)LZ-SA 2000 5 (e)LZ-SA 4000 5 (f)LZ-SA 1000 8 (g)LZ-SA 4000 8 .....	105
圖 4-29 LZ91 與 AZ31 之 EIS 分析結果-Nyquist 圖 .....	108
圖 4-30 LZ-SA 不同頻率製程膜層之 EIS 分析結果-Nyquist 圖 .....	109
圖 4-31 AZ-SA 1000 5 的 EIS 分析結果- Nyquist 圖 .....	109
圖 4-32 LZ91 與 AZ31 之 EIS 分析結果-Bode 圖 .....	110
圖 4-33 LZ-SA 不同頻率製程膜層之 EIS 分析結果-Bode 圖 .....	111
圖 4-34 AZ-SA 500 5 微弧氧化膜層之 EIS 分析結果-Bode 圖 .....	112
圖 4-35 (a)AZ-SAc 1000 5 (b)LZ-PA 500 5 (c)LZ-PA 1000 8 (d)LZ-SA 500 5 (e)LZ- SA 1000 8 (f)AZ-SA 2000 5 (g)AZ-SA 500 5 (h)AZ-SAc 1000 8 的微弧氧化 膜層在 96 小時鹽霧實驗後的蝕點腐蝕形貌 .....	116
圖 4-36 AZ-SAc 1000 8 在 96 小時鹽霧實驗後的腐蝕形貌 .....	117

圖 4-37 (a)LZ-SA 500 5 (b)LZ-PA 2000 5 膜層在 96 小時鹽霧實驗後的腐蝕形貌 (c)在(a)中 C 區域的放大圖 (d)在(b)中 D 區域的放大圖 .....	117
圖 4-38 LZ-PA 4000 5 在 96 小時鹽霧實驗後的腐蝕形貌 (a)受腐蝕區域和未受 腐蝕之區域比較 (b)在(a)中箭頭位置的放大圖 (c)在(b)中箭頭位置的放大 圖 .....	119
圖 4-39 LZ-PA 4000 8 在 96 小時鹽霧實驗後的腐蝕形貌 .....	120
圖 4-40 (a)LZ-PA 500 5 (b)LZ-PA 1000 8 (c)LZ-PA 4000 5 (d)LZ-SA 4000 8 (e)AZ- SA 500 5 (f)AZ-SA 2000 5 (g)AZ-SAc 500 5 (h)AZ-SAc 2000 5 在 96 小時 鹽霧實驗後的橫截面腐蝕形貌.....	122
圖 4-41 (a)LZ-PA 500 5 (b)LZ-PA 2000 5 在 96 小時鹽霧實驗後的橫截面腐蝕形 貌.....	124
圖 4-42 AZ-SA 2000 5 在 96 小時鹽霧實驗後的橫截面腐蝕形貌 .....	124
圖 4-43 (a)LZ-PA 4000 8 (b)LZ-SAc 1000 8 (c)LZ-SA 500 5 (d)AZ-SAc 1000 8 (e)AZ-SA 500 5 微弧氧化膜層在 96 小時鹽霧實驗後的腐蝕形貌 (f) AZ- SA 500 5 的大倍率照片 .....	126
圖 4-44 在微弧氧化實驗後立即量測的色度值與放置大氣中一段時間後的色度 值 (a)LZ91 (b)AZ31 在磷酸鈉溶液中的微弧氧化試片 .....	129
圖 4-45 LZ-S 微弧氧化試片經過不同大氣放置時間後的 SEM 照片 (a)LZ-S 1 (b) LZ-S 5 (c) LZ-S 15 (d) LZ-S 35 .....	131
圖 4-46 LZ-PA 微弧氧化試片經過不同大氣放置時間後的 SEM 照片 (a)LZ-PA 1 (b) LZ-PA 5 (c) LZ-PA 15 (d) LZ-PA 35.....	132
圖 4-47 LZ-P 微弧氧化試片經過不同大氣放置時間後的 SEM 照片 (a)LZ-P 1 (b) LZ-P 5 (c) LZ-P 15 (d) LZ-P 35.....	133



圖 4-48 LZ-S 1 微弧氧化膜層對鋰元素的 XPS 分析結果 .....	134
圖 4-49 LZ-PA 微弧氧化膜層經過不同大氣放置時間後的 XPS 分析結果 .....	135
圖 4-50 LZ-S 微弧氧化膜層經過不同大氣放置時間後的 XPS 分析結果 .....	135
圖 4-51 LZ-PA 微弧氧化膜層經過不同大氣放置時間後的 XPS-P 2p 分析結果	136
圖 4-52 微弧氧化膜層在不同時間進行 XRD 分析 (a)LZ-PA 1 (b)LZ-PA 15 (c)LZ-S 1 (d)LZ-S 15.....	137
圖 4-53 LZ91 微弧氧化膜層變色實驗之 EIS 分析-Nyquist 圖 .....	139
圖 4-54 LZ91 微弧氧化膜層變色實驗之 EIS 分析-Bode 圖(總阻抗).....	140
圖 4-55 LZ91 微弧氧化膜層變色實驗之 EIS 分析-Bode 圖(相位).....	140

# 表 目 錄



表 2-1 當不同離子在電漿中被激發時可能發出的光子能量大小 <sup>39</sup> .....	18
表 2-2 不同鎂合金與其不同微弧氧化處理時間之膜層透過 EIS 分析計算得到的 總阻抗值( $R_T$ , $M\Omega \cdot cm^2$ ) <sup>53</sup> .....	32
表 3-1 LZ91 和 AZ31 鎂合金化學重量百分比成分(wt%)。 .....	52
表 3-2 編號對照表 .....	54
表 3-3 電解液成分與編號對照表。 .....	55
表 3-4 腐蝕面積率和分級數字的關係 <sup>72</sup> .....	65
表 4-1 LZ-PA 佔空比實驗 Lab 色度分析 .....	69
表 4-2 LZ-PA 佔空比實驗動電位極化曲線與腐蝕電流 .....	71
表 4-3 AZ-S 與 AZ-SA 佔空比實驗之色度分析結果 .....	75
表 4-4 AZ-S 與 AZ-SA 佔空比實驗之 96 小時鹽霧試驗後腐蝕評級計算 .....	76
表 4-5 LZ91 微弧氧化工作頻率實驗之實驗設計、厚度與實驗之終止電壓 .....	80
表 4-6 AZ31 微弧氧化工作頻率實驗之實驗設計、厚度與實驗之終止電壓 .....	81
表 4-7 LZ91 微弧氧化工作頻率實驗之 96 小時鹽霧試驗腐蝕評級計算 .....	99
表 4-8 AZ31 微弧氧化工作頻率實驗之 96 小時鹽霧試驗腐蝕評級計算 .....	100
表 4-9 極化曲線分析之塔佛近似結果 .....	105
表 4-10 極化曲線分析之孔蝕電位與鈍化電流 .....	106
表 4-11 工作頻率實驗中 EIS 等效電路模擬結果 .....	113
表 4-12 膜層之內外層的阻抗與對極化阻抗之貢獻 .....	114

表 4-13 LZ-PA 4000 5 在 96 小時鹽霧實驗後的腐蝕形貌之 EDS 分析結果，對應 於圖 2-38 中的位置(at%) .....	119
表 4-14 LZ-PA 4000 8 在 96 小時鹽霧實驗後的腐蝕形貌之 EDS 分析，ABC 位 置對應於圖 4-39 中所標示(at%) .....	120
表 4-15 微弧氧化膜層在 96 小時鹽霧試驗後的腐蝕產物之 EDS 分析(at%)....	123
表 4-16 LZ91 膜層變色實驗之色度分析結果 .....	130
表 4-17 膜層變色實驗中 EIS 等效電路模擬結果 .....	141
表 4-18 膜層變色實驗中膜層之內外層的阻抗與對極化阻抗之貢獻 .....	142

# 第一章 前言



近年來國際間的環保意識抬頭，如何降低工業產品之重量成為產品之重要考量，進而使市場對輕金屬的需求逐年上升。其中鎂合金的發展潛力持續受到重視，其應用在汽車、航太工業、醫學、電子3C、運動休閒等等層面的比例都逐年上升；Roskill指出2002至2012鎂合金的產量逐年增加，如圖1-1所示，並預測在未來鎂合金市場會有更大幅度的成長<sup>1</sup>。

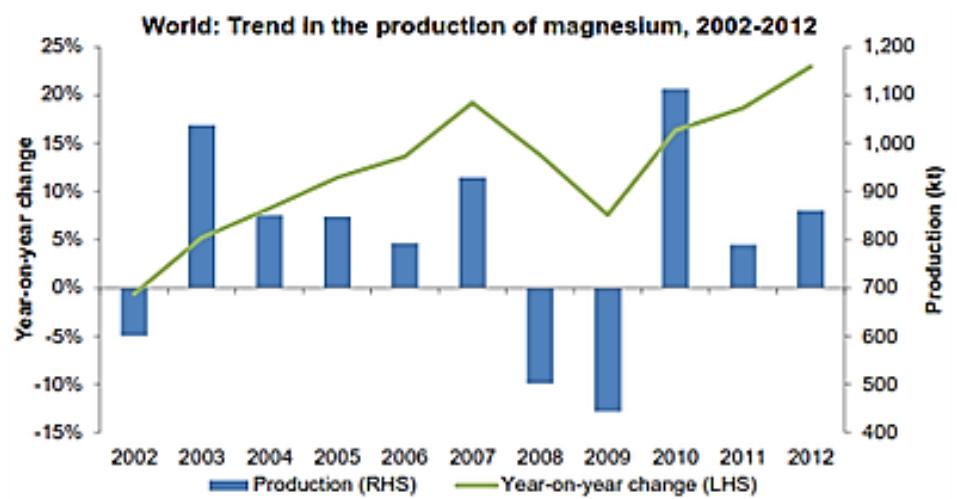


圖 1-1 Roskill 對於 2002 至 2012 鎂合金發展分析<sup>1</sup>

鎂合金的密度為  $1.3\text{--}2.0\text{ g/cm}^3$ ，視其合金成分而定，鎂合金有許多吸引人的物理特性，例如：比強度高、良好的制震性能、優異的散熱性及電磁波遮蔽性。然而，鎂元素的還原電位為-2.37V，相對大多數的金屬或元素為伽凡尼陽極，在多數環境下有著嚴重腐蝕問題，此腐蝕問題限制了鎂合金的實際應用和使用壽命，故耐腐蝕保護層的製程是影響鎂合金在各領域應用的關鍵<sup>2</sup>。

本次研究中使用 LZ91 和 AZ31 兩種鎂合金，其中 LZ 系列鎂合金為目前工業界最輕的結構合金，而 AZ 系列則是被廣泛使用的熱鍛鎂合金，研究中針對此兩種鎂合金進行微弧氧化處理，進而探討製程參數對膜層之耐腐蝕性質的影

響。微弧氧化(Micro Arc Oxidation)是一種能在鋁、鎂、鈦、鎯等貴重輕金屬合金表面上生成一陶瓷氧化膜層的技術，其方法為將合金置於一適當電解液環境中並對工件與輔助電極施予適當電位差，使其工件表面產生電漿放電反應，利用電漿放電反應中的離子交換和大量熱能來使氧化膜層成長，此膜層在不同製程條件中可以成長至  $1\sim100 \mu\text{m}$  或以上的厚度。此技術的特點為所使用之電解液主要為中性或弱鹼性的電解液，相對於其他耐腐蝕膜層的製程中大多使用強酸或強氧化溶液，微弧氧化是一較符合環保意識之耐腐蝕膜層技術，且其較厚的膜層能提供更好的耐腐蝕性質與耐磨耗性質<sup>3</sup>。

## 第二章 文獻回顧



### 2-1 鎂合金與其腐蝕性質

純鎂之密度為  $1.7\text{g/cm}^3$ ，其晶格排列方式為六方最密堆積( $a = 0.320\text{ nm}$ ,  $c = 0.520\text{ nm}$ ,  $c/a = 1.624$ )，其熔點為  $650^\circ\text{C}$ ，和其他常見金屬結構件比較，具有較低的密度，但由於純鎂的抗拉強度只有  $186\text{MPa}$ ，且耐腐蝕性質差，為了使其符合工程應用，通常會在鎂合金中添加鋁、鋰、鋅、錳、鋯或稀土金屬元素來形成合金<sup>4</sup>。

通常來說，鎂合金本身的耐腐蝕性質約比低碳鋼好一些，在含有水氣的大氣或靜止的水中的腐蝕速率約為  $0.01\text{ mm/yr}$ ；而在靜止的海水中的腐蝕速率約為  $0.3\text{ mm/yr}$ <sup>5</sup>，但在流動的水溶液中則可能會受到非常嚴重的侵蝕(與後續提到的鹼性化有關)。鎂合金被認為是最具反應性的結構用材料，且可能受到多種腐蝕型態的攻擊，包括：均勻腐蝕、伽凡尼腐蝕、區域性腐蝕、應力腐蝕等，尤其純鎂在  $25^\circ\text{C}$  下的標準還原電位為  $-2.37\text{V}$ ，使得鎂合金相對大多數金屬為伽凡尼陽極，故伽凡尼腐蝕使得鎂合金在應用上受到許多限制。

#### 2-1-1 鎂合金的腐蝕特性

鎂與氧化鎂的 P-B ratio 為  $0.81$ ，故在空氣中鎂合金表面形成的氧化鎂是處於張應力狀態，以至於此氧化鎂薄膜為多孔、有裂縫且保護性不足的氧化薄膜，但由於空氣中大都含有少許的水氣，故文獻研究指出空氣中在純鎂表面生成的氧化膜為氧化鎂和部分的氫氧化鎂所組成的不連續島狀氧化膜<sup>6</sup>，而氫氧化鎂與鎂的 P-B ratio 為  $1.77$ ，能減少氧化膜中因為氧化鎂收縮所造成的張應力，但因為氧化鎂和氫氧化鎂的不穩定性使此氧化膜層對底材的保護性並不高<sup>7</sup>。

通常，當鎂合金置於水溶液中時會形成以氫氧化鎂為主的氧化膜附著於表



面上時，此鈍化膜相較於大氣中的氧化膜層為較完整且具有保護性的鈍化膜。圖 2-1 為鎂合金在水溶液中的 Pourbaix diagram<sup>8</sup>，由圖可知當鎂接觸到 pH 值大於 10.5 的水溶液中可以使氫氧化鎂保持穩定，進而形成穩定的鈍化保護層，而在中性或是酸性溶液中則會溶解出鎂離子造成腐蝕現象。

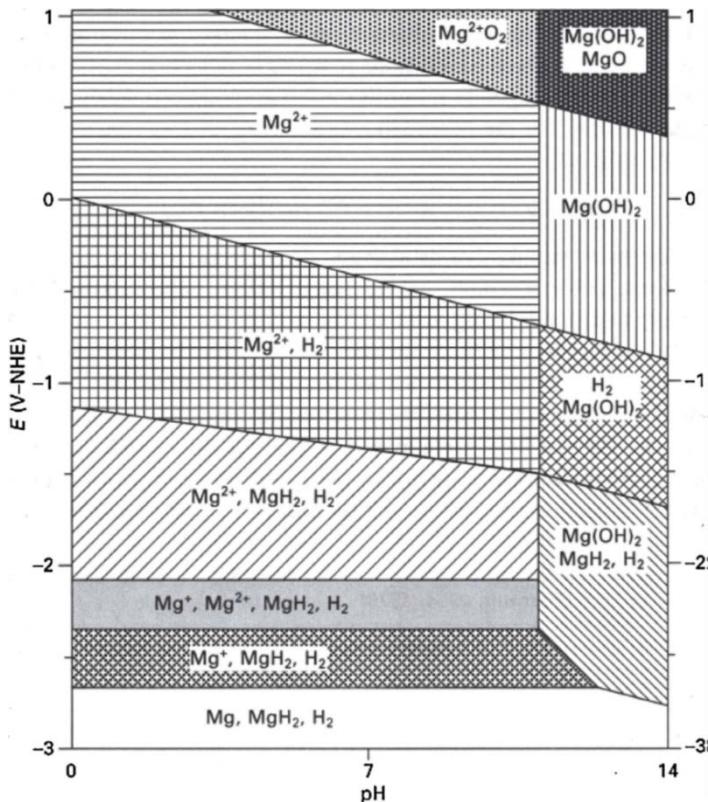
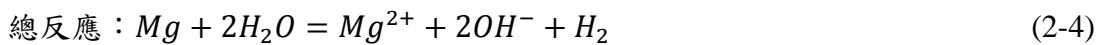
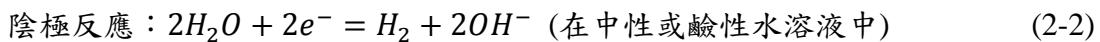
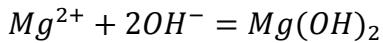


圖 2-1 鎂合金在水溶液中的 Pourbaix diagram (電位-pH 值圖)<sup>8</sup>

然而，因為鎂在水中的腐蝕電化學反應為<sup>2</sup>：





可以知道鎂合金在水溶液中的腐蝕電化學反應會產生氫氧根離子或消耗氫離子，使水溶液之 pH 值上升，故如果水溶液沒有緩衝效果且流動性不高時，會使鎂合金表面處的水溶液逐漸呈現鹼性，此效應稱為鹼性化(Alkalization)<sup>9</sup>，使得鎂合金在大多數的水溶液中都可以形成氫氧化鎂鈍化膜，如方程式(2-5)，大幅降低腐蝕速率；但是當鎂合金是置於非靜止或緩衝溶液中，如循環液體、雨水、海洋、中性緩衝溶液、酸性緩衝溶液中，則會使鹼性化的效果大幅地降低，氫氧化鎂鈍化膜無法生成於鎂合金錶面，使鎂合金的腐蝕速率相對較高；此外，此鹼性化效應使得大多數鎂合金的腐蝕型態通常為絲狀腐蝕<sup>2</sup>。

鎂合金在溶液中產生的鈍化膜已經被廣泛的研究<sup>10,11,12,13,14</sup>，大多數文獻<sup>12,13,15,16</sup>透過 XPS 分析都指出鎂合金在水溶液中暴露一段時間後的鈍化膜是由外層的氫氧化鎂和內層的氧化鎂所組成，此外，在靠近表面處也有少量的氫化鎂和碳酸鎂也被偵測到。

在 1997 年，J. H. Nordlien<sup>15</sup> 以 TEM 觀察了高純度純鎂在純水中浸泡 48 小時後的橫截面形貌，確認了水溶液中純鎂表面的三層結構，包括 1.8~2.2 μm 的外層版片狀氫氧化鎂、20~40 nm 的中間緻密轉換層與 0.4~0.6 μm 的內層多孔洞氧化鎂，TEM 照片與示意圖如圖 2-2 所示。在 2012 年，M. Taheri<sup>11</sup> 利用較新的 TEM 設備對商業用純鎂進行了類似的實驗，提出了類似的模型，但他們所提出的鈍化膜模型的厚度與 Nordlie 有所差異，外層約為 0.7 μm、內層約為 70 nm，無中間轉換層的敘述，且透過 TEM 電子束繞射，確認了內層的氧化鎂有奈米晶粒結構，其 TEM 暗場照片與繞射圖如圖 2-3 所示。此外，Taheri 也利用 SEM 確認了方程式(2-5)的氫氧化鎂析出物形貌，會以片狀結構析出在鎂合金腐蝕後的最表面處，如圖 2-4 所示。

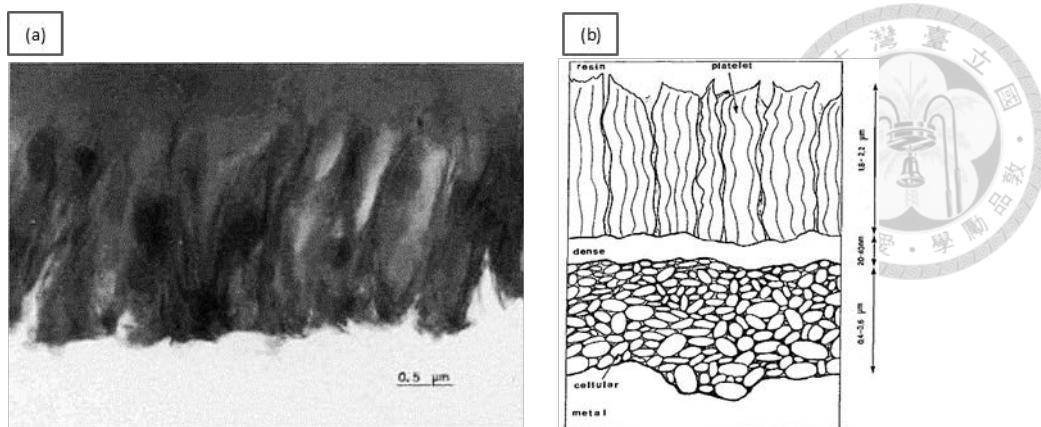


圖 2-2 (a)純鎂在純水中浸泡 48 小時候的橫截面 TEM 照片(b)Nordlien 對(a)照片所提出的膜層示意圖<sup>15</sup>

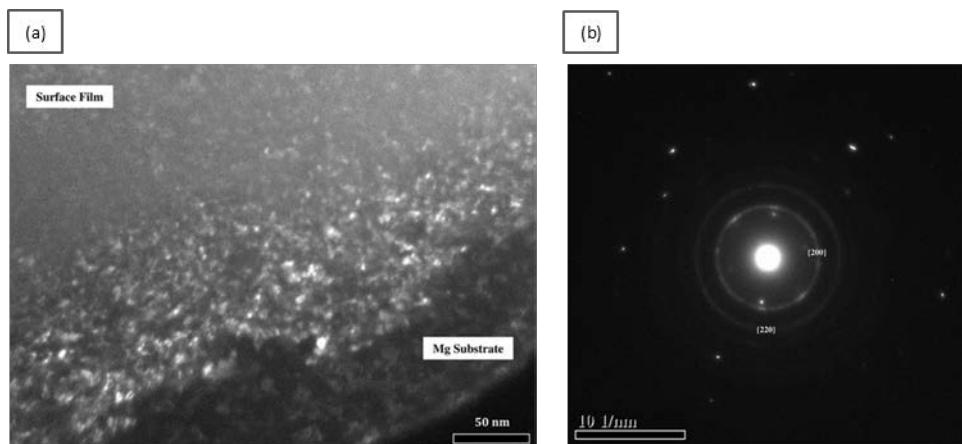


圖 2-3 商用鎂合金在純水中浸泡 48 小時後的 TEM 影像(a)暗場影像(b)氧化鎂之繞射圖<sup>11</sup>

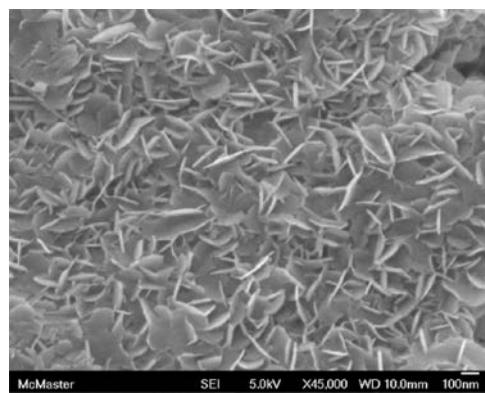


圖 2-4 氢氧化鎂析出於鎂合金腐蝕表面之 SEM 照片<sup>11</sup>



此鈍化膜大幅降低了鎂合金在水溶液中的腐蝕速率，使鎂合金在特定情況下能保持一定的耐腐蝕性質，但是除了前面提到在流動液體或是酸性緩衝溶液中並無法生成此膜層，且氫氧化鎂之化學穩定性並不高，在受到腐蝕因子攻擊(如：硫酸根離子、硝酸根離子、溴離子、氯離子等)時，此類陰離子會與氫氧化鎂鈍化膜反應生成與鎂之化合物，但此化合物又會很快地溶解至腐蝕溶液中，雖然鎂離子可能會再次與溶液中的氫氧根形成氫氧化鎂並沉積回膜層上，但此時沉積之氫氧化鎂較鬆散且不規則，並無法阻絕腐蝕溶液與鎂合金底材反應，對基材的保護力非常差，如此的重複反應會使鈍化層很快地被破壞，造成腐蝕速率大幅上升，故鎂合金還是非常依賴表面防蝕的技術來保護底才。此外，此鈍化膜也造成了鎂合金在氯化鈉溶液中的電位通常在-1.6伏特左右<sup>5</sup>。

### 2-1-2 負偏差效應 (Negative Difference Effect)

負偏差效應為鎂合金在電化學實驗或水溶液腐蝕實驗中異於其他材料的氫氣產生現象。通常電化學實驗中的氧化還原反應會遵守法拉第定律和塔佛動力學，也就是我們可以透過電化學實驗系統的電流值來計算氧化還原的反應速率，且電位值與還原反應速率成對數負相關；而與氧化反應速率成對數正相關，故當電位增加時水溶液中的氫氣還原反應會逐漸減少，但是當施加略大於腐蝕電位的電壓值於鎂合金上時，鎂合金會反常地釋放更多的氫氣。

如圖 2-5 所示，當鎂合金進行電化學實驗時， $I_a$  與  $I_c$  為電化學實驗的陽極與陰極反應電流值，但若以氫氣收集實驗來測量氫氣還原反應則可換算成  $I_H$  的數值，此數值在大於腐蝕電位的電位值下會隨著電位值的上升而增加，故被稱為負偏差效應<sup>7</sup>。除了氫氣還原反應的異常增加外，由圖中曲線也可以得知，鎂合金的氧化反應速率  $I_{Mg}$  也會與電化學實驗的結果  $I_a$  有所不同，顯示了此氫氣生成反應的異常增加也改變了鎂合金的氧化反應速率。

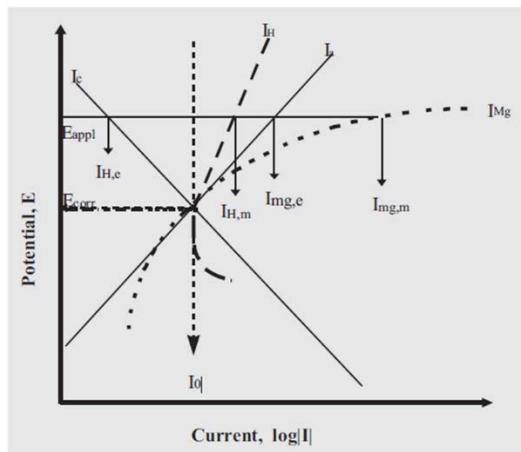


圖 2-5 負偏差效應<sup>7</sup>

在 1997 年，G. L. Song<sup>17</sup> 提出了對於負偏差效應的理論，Song 綜合了前人的假說與自己的實驗結果，提出了單價鎂離子為中間產物進而產生額外氫氣的腐蝕反應，其化學反應式如下：



其中，方程式(2-7)為單價鎂離子與水的自身氧化還原反應，此反應並未透過電化學實驗中的電極傳遞電荷，而是在鎂合金與溶液的介面發生此氧化還原反應。此外，Song 沿用了 R. Tunold 的局部鈍化層破壞假說<sup>18</sup>，以鈍化層受到局部破壞的面積與電位的關係來解釋方程式(2-7)的氫氣反應速率隨著電位增加而增加的情形，如圖 2-6 的反應示意圖，只有在鈍化層缺陷處才會產生此反應，故電位上升會使更多缺陷產生，使氫氣生成速率增加。在 Song 的研究中，利用交流阻抗實驗與腐蝕形貌觀察證實了腐蝕中間產物單價鎂離子的存在與其發生位置於鈍化層受侵蝕處；在後續 Z. Shi 的實驗也證實了所有的鎂元素的氧化反應必須先經過方程式(2-6)形成單價鎂離子接著再經過方程式(2-7)或方程式(2-8)氧化成二價鎂離子<sup>19</sup>。

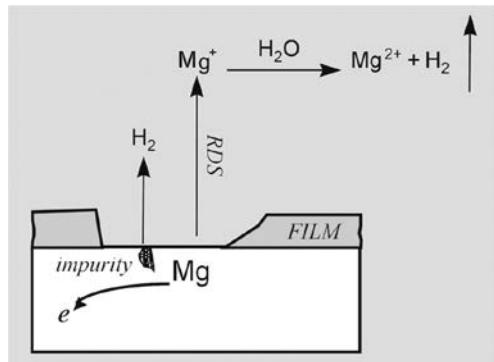
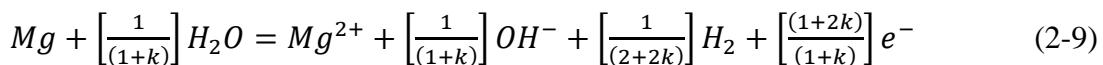
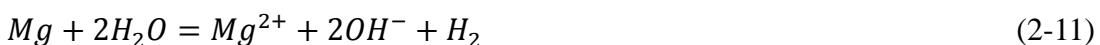
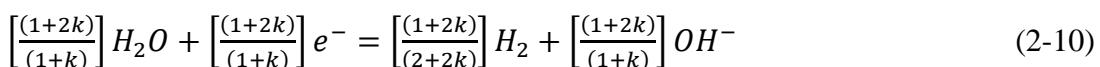


圖 2-6 鎂合金表面發生負偏差效應示意圖<sup>7</sup>

此負偏差效應造成鎂合金在腐蝕反應中形成二價鎂離子有兩個不同的氧化反應途徑，一是方程式(2-1)(方程式(2-6)、方程式(2-8)的總和)；另一是方程式(2-6)與方程式(2-7)，若將方程式(2-1)乘上 k 與方程式(2-5)、方程式(2-6)相加並整理，則可得到：



由此方程式(2-9)可知，一個鎂原子的氧化反應，可能產生 1~2 個的電子數(此處的電子數是指不計算方程式(2-7)中自發反應的電子轉移)，並可能涉及額外的氫氣產生，此效應的影響隨著兩種反應比例的不同而改變，而對應的還原反應和總反應式為(以中性水溶液為例)：



方程式(2-11)指出了其總反應式與原來的腐蝕反應方程式(2-3)完全相同，指出了鎂合金雖然透過兩種不同途徑來完成腐蝕反應，不過其最終產物都相同。Song 也將鎂合金的腐蝕製作成圖 2-7 的示意圖<sup>9</sup>，其中 CHE 為陰極氫氣逸散位置、AHE 為陽極氫氣逸散位置分別對應於方程式(2-2)和方程式(2-7)，Song 在 2002 的研究中也以浸泡實驗搭配錄影的方式找到了 AHE 和 CHE 的差異<sup>20</sup>。

當利用電化學實驗來測量鎂合金之腐蝕現象時，我們只量到了方程式(2-9)所指出的電子數量，但  $k$  值並無法透過實驗得知，故若只使用電化學實驗來預測鎂合金之腐蝕速率可能有低估之虞，因此 Song 指出以氫氣收集來對鎂合金之腐蝕速率進行研究可能是較準確的方式<sup>21</sup>。

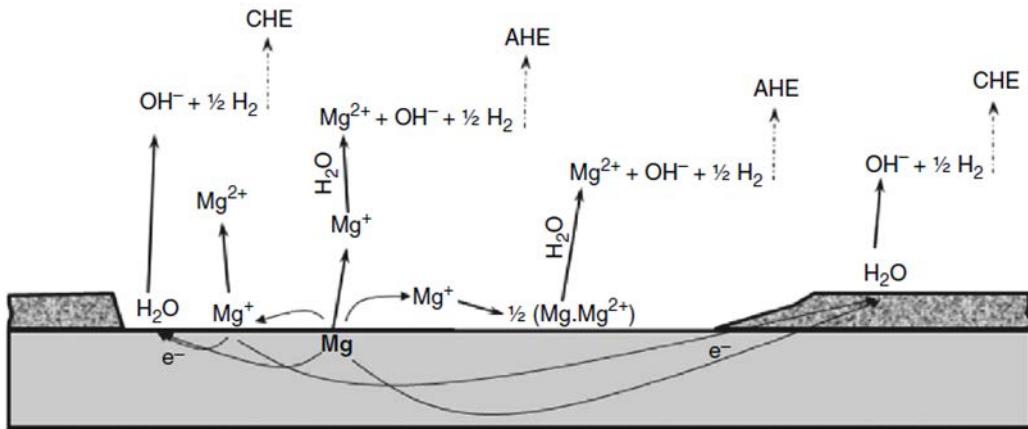


圖 2-7 鎂合金發生腐蝕實的氧化還原反應示意圖<sup>9</sup>

### 2-1-3 LZ91 鎂鋰合金

LZ91 鎂鋰合金為添加了 9 wt% 鋰元素和 1wt% 鋅元素的鎂合金，密度為 1.48 g/cm<sup>3</sup>，其結構為  $\alpha$  相(HCP)和  $\beta$  相(BCC) 的雙相結構，此雙相結構使得 LZ91 擁有較好的室溫成型性，可於室溫施予沖壓或鍛造等塑性變形方式成形。另一方面，添加鋰元素之鎂鋰合金使得密度大幅降低，故鎂鋰合金之密度低於其他鎂合金系列，為目前結構用金屬中最輕之合金，主要被應用於航太工業、消費性電子商品，然而由於鋰元素的活性較高，在大氣中放置一段時間就容易氧化而形成暗黃色的表面，故需要表面處理來保護 LZ91。

鎂鋰合金在氯化鈉水溶液中的腐蝕型態被報導為絲狀腐蝕<sup>22,23</sup>，SEM 照片和腐蝕示意圖如圖 2-8 和圖 2-9 所示，此腐蝕機制是由鎂合金受腐蝕時的鹼性化所造成的 pH 值差異而產生，且 Y. W. Song 指出除了 MgO 和 Mg(OH)<sub>2</sub> 外，LiOH 和其水合物也會形成腐蝕產物留在腐蝕表面上<sup>22</sup>。同年 Song 又發表另一

篇文章以 XPS 來分析 Mg-8Li 的腐蝕產物<sup>24</sup>，指出是以 MgO、Mg(OH)<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>O 和 LiOH 所形成的四層結構，由 EIS 分析的結果發現此結構能為鎂鋰合金一定的保護性。

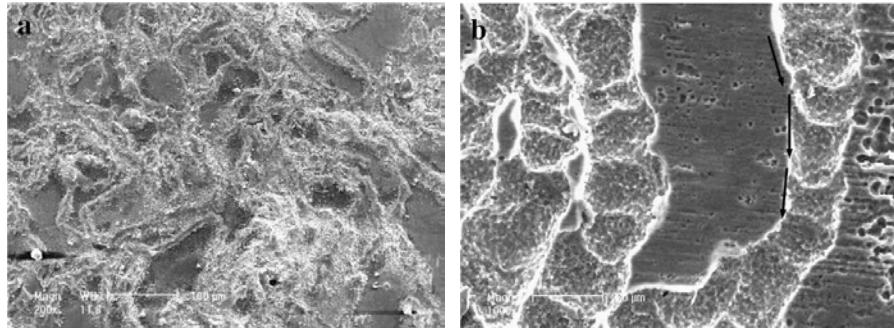
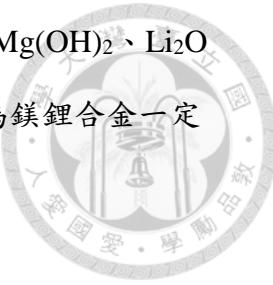


圖 2-8 Mg-8Li 鎂合金 (a)浸泡 0.1M 氯化鈉溶液 48 小時後的表面形貌 (b)將(a)以熱鹽酸去除表面腐蝕產物<sup>22</sup>

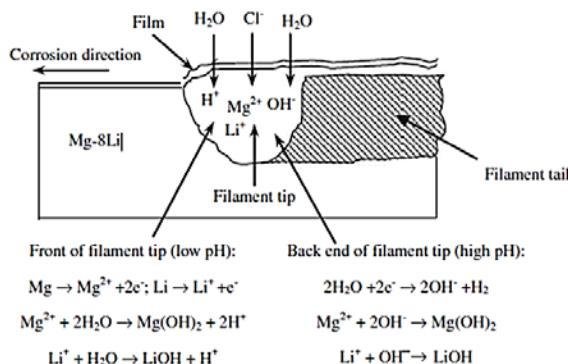


圖 2-9 級狀腐蝕與其腐蝕機構示意圖<sup>22</sup>

由於鋰元素的還原電位為 -3.04 伏特，故鋰元素的添加造成鎂鋰合金之腐蝕電位降低，可能有較差的耐腐蝕性質。然而，Y. W. Song 指出將 AZ91D 和 Mg-8Li 鎂合金浸泡於 3.5 wt% 氯化鈉溶液中，Mg-8Li 在腐蝕初期的腐蝕速率較高，但在 50 小時浸泡後 Mg-8Li 合金的總重量損失會低於 AZ91D 鎂合金，主要與其鈍化膜層的成分和結構有關<sup>23</sup>。

當鎂合金中的鋰元素添加超過 5 wt% 時生成富含鋰元素的  $\beta$  相，此雙相結構的合金差異與伽凡尼效應使得其他鎂合金的常使用表面製程在鎂鋰合金上難以形成足夠保護性的膜層(例如：化成皮膜、陽極處理)。然而，近期許多研究指出微弧氧化能為鎂鋰合金提供不錯的保護性<sup>25,26,27,28</sup>，故有深入研究之價值。

## 2-1-4 AZ31 鎂合金

AZ31 鎂合金為添加了 3 wt% 鋁元素和 1 wt% 錦元素的鎂合金，密度為 1.78 g/cm<sup>3</sup>，其結構主要為  $\alpha$  相(HCP)，其中鋁元素的添加使得 AZ31 鎂合金的機械性質、耐腐蝕性質相對於純鎂都有所提升，且此合金在被報導在熱成形時容易發生動態再結晶而有超塑性<sup>29</sup>，為一被廣泛用於擠製或鍛造的鎂合金，此外，其切削性、焊接性質較其他鎂合金優良，常被用於取代鋁合金作為結構材料，廣泛應用於航太、汽車、民生和消費性電子產品等產業。

AZ 系列的鎂合金之腐蝕型態和機制已被廣泛的研究<sup>30,31,32,33,34,35</sup>，錦元素的添加主要是為了抑制重金屬雜質(例如：鐵、鎳、銅)含量對鎂合金耐腐蝕性質的傷害，而鋁元素的添加量主要影響了  $\beta$  相的體積分率和鑄造性質<sup>7</sup>。

G. L. Song 對 AZ21( $\alpha$  相)、AZ501( $\beta$  相)、AZ91( $\alpha+\beta$  雙相)進行了腐蝕研究<sup>33</sup>，提出了體積分率對腐蝕性質之影響主要有兩個面向，第一是兩相間的微伽凡尼腐蝕效應，第二是  $\beta$  相對  $\alpha$  相的遮蔽效應，圖 2-10 為 Song 對 AZ91D 的腐蝕機制所畫的示意圖<sup>36</sup>， $\alpha$  相為 AZ91D 中的伽凡尼陽極，而  $\beta$  相為伽凡尼陽極，故  $\beta$  相體積分率的增加會增加  $\alpha$  相腐蝕反應的速率， $\beta$  相本身並不受腐蝕因子侵蝕，但可能因為周圍的  $\alpha$  相被腐蝕而使  $\beta$  相被挖除的現象發生；因為  $\beta$  相通常在晶界處析出，其長條、版片狀結構能包覆晶粒中的  $\alpha$  相，使  $\alpha$  相與腐蝕溶液之接觸減少，產生遮蔽效應，進而使腐蝕反應速率降低，但 Song 發現微伽凡尼效應的影響較大，故在 Song 的研究成果中，耐腐蝕性質的排名為

AZ501>AZ21>AZ91<sup>33</sup>；但在 A. Pardo 和 L. Wang 的研究中指出，AZ31 的耐腐蝕性質不若 AZ91<sup>32,35</sup>，故此兩種效應的彼此消長可能取決於不同的微觀組織差異，例如在 Song 的另一研究中就提到鑄造時的冷卻速率、雜質含量、孔洞多寡、鑄造工件的外層或心部和晶粒大小都會影響到雙相結構中  $\beta$  相的析出形貌並可能進而影響腐蝕性質<sup>36</sup>。

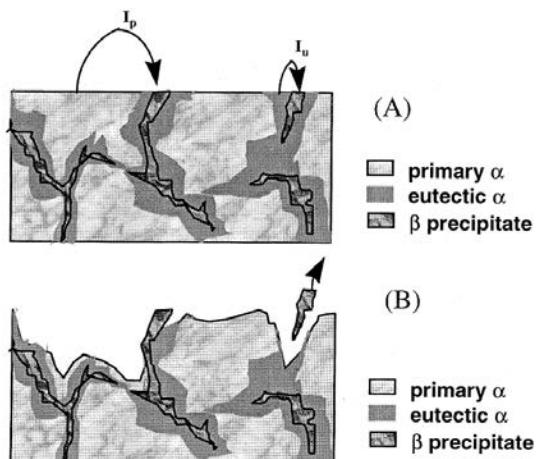


圖 2-10 AZ91D 中  $\alpha$  相、共晶  $\alpha$  相和  $\beta$  相之分佈所造成之腐蝕機制是意圖 (a)不同相所造成的微伽凡尼腐蝕 (b)腐蝕後的示意圖<sup>36</sup>

G. L. Song 和 L. Wang 也對此 AZ 系列鎂合金在氯化鈉溶液中的鈍化膜做了 XPS 成分分析<sup>33,35</sup>，發現外層與純鎂的鈍化膜非常相似，是由外層的氫氧化鈉和內層的氧化鎂所構成，但在他們發現最在鈍化膜和底材之間會產生一層氧化鋁，如圖 2-11，且此氧化鋁結構使得 AZ 系列鈍化膜的保護能力較純鎂的更好，使 AZ 系列在氯化鈉水溶液中的耐腐蝕性質提升。此外，Wang 的研究中指出當鋁元素在腐蝕溶液中溶解為鋁離子並停留在表面時，很可能形成氧化鋁或氫氧化鋁附著在表面上，提升鈍化層的耐腐蝕能力。

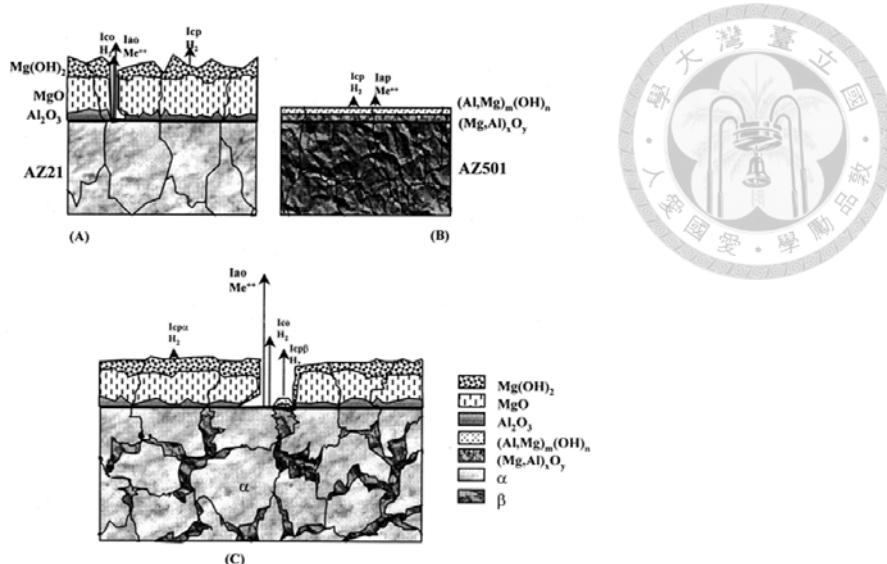


圖 2-11 AZ21、AZ501 和 AZ91 在氯化鈉水溶液中之鈍化層示意圖<sup>33</sup>

## 2-2 微弧氧化

微弧氧化法(Micro-Arc Oxidation, MAO)，亦稱作陽極火花放電法(Anodic spark oxidation)、電漿電解氧化法(Plasma Electrolytic Oxidation, PEO)、微弧放電氧化(Microarc Discharge Oxidation)、陽極火花沉積法(Anode Spark Deposition)、電解電漿製程(Electrolytic Plasma Process)、微電弧電漿電化學技術(MicroArc Plasma Electrolytic Treatment)、等離子體增強電化學表面陶瓷化、火花放電陽極氧化法等多種名稱。

微弧氧化是一種能在鋁、鎂、鈦、鎵等金屬合金表面上生成一自身氧化膜層的技術，其方法為將合金置於適當電解液中，並通以高電流或高電壓(約在200~600V)，使其合金表面生成鈍化膜，並形成電漿放電效應(plasma discharge event)，在熱化學、等離子化學和電化學的共同作用下，合金表面的陶瓷氧化膜層可以藉由電漿放電效應持續成長至1~100 μm或以上的厚度。

在鎂合金上，微弧氧化膜層能提供相對於傳統低電壓的陽極處理方法更好的耐腐蝕、耐磨耗、介電和熱阻性質，尤其是在厚度上能達到傳統陽極處理無

法達到的  $50 \mu\text{m}$  以上，在一些要求較嚴苛的應用(例如需要耐高熱和磨耗的航太材料)上備受矚目。



### 2-2-1 微弧氧化原理

微弧氧化是一有電漿放電反應參與的陽極處理技術，是利用高電壓電源促使溶液與材料介面的電漿放電反應發生，讓金屬透過電漿放電反應的電荷移動和熱能來完成氧化反應，使反應物沉積在材料表面形成陶瓷薄膜，簡單示意圖如圖 2-12，而圖 2-13 為正在執行微弧氧化的照片。但是因為電漿放電反應和溶液的離子反應在製程中難以被量測，多數研究者透過量測發射光譜和製程後的微弧氧化膜層分析，以有限的資訊來建立微弧氧化原理的假說；然而，微弧氧化可調控的製程參數非常多，包括：合金成分、溶液成分、電源供應，在不同情形下所得到的電漿放電反應和微弧氧化膜層形貌都大不相同，使研究者們眾說紛紛，故目前微弧氧化的原理尚未有一完整並統一的學說來解釋。

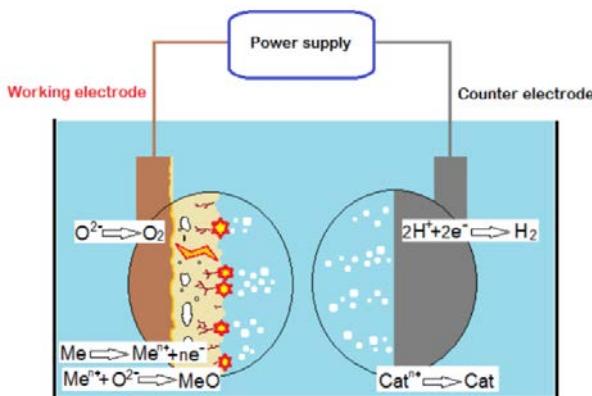


圖 2-12 微弧氧化的簡易裝置與電化學反應示意圖<sup>37</sup>

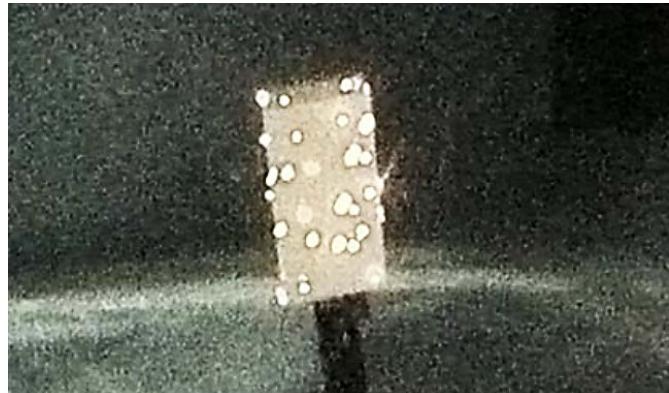


圖 2-13 正在執行微弧氧化的試片<sup>37</sup>

### 2-2-1-1 電漿放電反應

最早將高電壓下溶液中的電漿放電行為做一統整解釋的為在 1999 年發表的「Plasma electrolysis for surface engineering」<sup>38</sup>，A.L. Yerokhin 將當時所有涉及溶液中電漿放電的研究統整，並對電漿放電反應持續發生之臨界熱量進行解釋。圖 2-14 為他們以金屬-介電層-氣體-電解液的四層結構為基礎對水溶液中的電漿放電反應進行闡釋，他們指出微弧氧化的過程通常類似於圖中的 b 曲線，電壓的增加使類似陽極處理的多孔性鈍化膜生成，直到臨界電壓以上( $U_5$ )時才發生火花放電或更高電壓的微弧放電，通常圖中的  $U_5$  到  $U_6$  電壓值對膜層為建設性的電漿放電反應，但若是施加過大的電壓達到  $U_7$  的放電區域可能會對膜層產生破壞性的電漿放電行為。

此外，Yerokhin 指出在溶液中的電漿放電反應主要發生於氣體聚集處，氣體因為高電壓差游離出自由電子並被離子化進而形成電漿反應，反應中產生大量的熱，並因此解離大量的分子而產生更大量的自由電子和離子，此火山噴發般的大量電荷流動使電漿內部呈現高壓且高溫的狀態，Yerokhin 指出放電通道的核心通常為 6800~9500 K 的溫度，在有些激烈的電漿反應中可能達到 20000 K 的高溫，此高溫使得合金基材和已存在的陶瓷膜層被熔融並進入放電通道中與電解液成分反應。

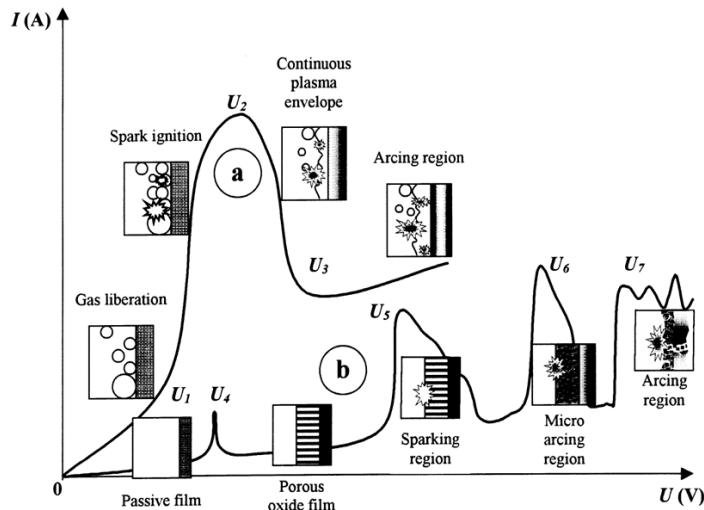


圖 2-14 兩種不同的介面形式的電漿放電反應行為 (a)無鈍化膜之電漿放電反應  
(b)伴隨鈍化膜生成的電漿放電反應

為了研究微弧氧化過程中電漿放電反應的形成原因，大多數研究者利用發射光譜和數位錄影來記錄放電反應所發出的光點大小、強度、分布及持續時間<sup>39</sup>，如圖 2-15 所示。最早於 2003 年，由 A. L. Yerokhin 利用微弧氧化過程的數位錄像來比對不同微弧氧化的假說，並提出更符合實際微弧氧化原理的模型<sup>40</sup>，他們認為在高電壓差下，氣體與電解液介面易產生自由電子並藉此產生更多的氣體，當氣體足夠多時，電壓差會使輝光放電(glow discharge)發生於此氣體媒介中，進而加熱、融熔陶瓷氧化層。而透過數位錄像記錄，此電漿反應的一次反應時間可能因電源供應的不同而在  $10^{-1} \sim 10^{-5}$  s 之間<sup>37</sup>。

2010 年，R. O. Hussein 記錄了不同時間與不同能量的發射光譜來解釋不同階段的電漿放電反應<sup>3</sup>，如表 2-1 所示，不同離子在電漿態中被激發後會因為對應的電子躍遷不同，釋放出特定能量的光子。當電漿態中有一離子能被激發而釋放兩種或以上的光子能量時，其發光強度會有下列方程式的關係：

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_{mn1} g_{m1} \lambda_{02}}{A_{mn2} g_{m2} \lambda_{01}} \exp \left[ -\frac{(E_{m2} - E_{m1})}{kT} \right] \quad (2-12)$$

其中  $I_1$ 、 $I_2$  為分別兩種光子能量的發光強度， $A_{mni}$  是轉移機率(Transition

possibilities),  $m$  和  $n$  分別為電子躍遷中高能階和低能階的軌域位置，而  $g_{mi}$  為電子在高能階位置的機率(Statistical weight)， $\lambda_{0i}$  是真空中的光子能量， $E_{mi}$  是電子高能階位置的能量大小。因為一價鋁離子有兩個不同能量的發射光譜(309.2nm 和 396.1nm)，Hussein 利用此數值帶入方程式(2-11)來計算電漿態的溫度，其結果如圖 2-16。

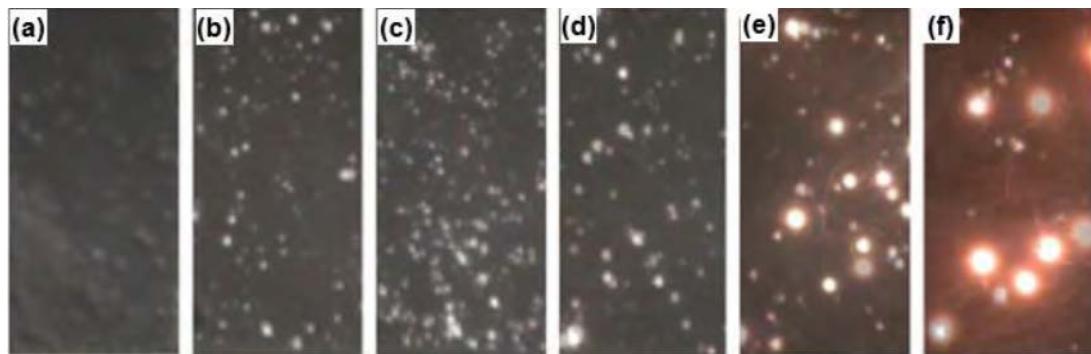


圖 2-15 以  $10\text{A}/\text{dm}^2$  的定電流設定下進行鋁合金微弧氧化實驗，在不同時間時所拍攝的光學影像(a) 5 s (b) 60 s (c) 90 s (d) 120 s (e) 180 s (f) 300 s<sup>41</sup>

表 2-1 當不同離子在電漿中被激發時可能發出的光子能量大小<sup>39</sup>

Line	$\Lambda$ (nm)	Transition	$g_k$	$g_i$	Energy (eV)	$A_{ki} (10^8 \text{ S}^{-1})$
Si I	288.1	$3s^23p4s\ ^1P \rightarrow 3s^23p^2\ ^1D$	3	5	4.3	1.89
Al I	309.2	$3s^23d^2\ ^2D \rightarrow 3s^23p^2\ ^2P$	6	4	4.0	0.738
Al I	396.1	$3s^24s^2S \rightarrow 3s^23p^2\ ^2P$	2	4	3.13	0.982
Al II	466.3	$3s4p\ ^1P \rightarrow 3p^2\ ^1D$	3	5	2.66	0.53
$H_\beta$	486.1	$4d^2\ ^2D \rightarrow 2p^2\ ^2P$	4	2	2.55	0.172
Na I	589.5	$3p^2\ ^2P \rightarrow 3s^2\ ^2S$	3	3	1.36	0.614
O I	777.2	$2s^22p^33p^5P \rightarrow 2s^22p^33s^5S$	3	5	1.59	0.369

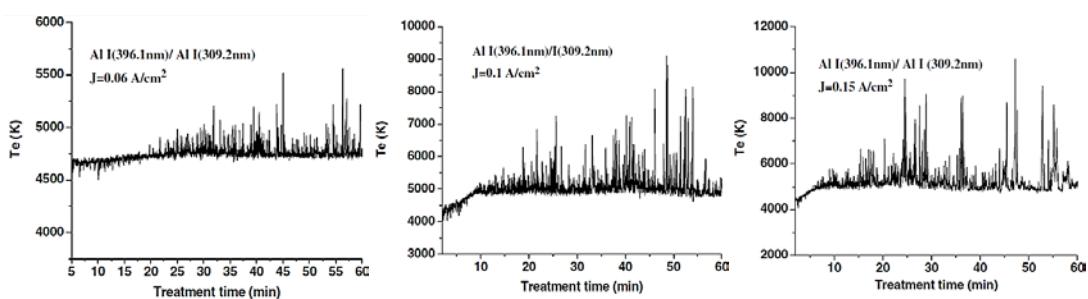


圖 2-16 在不同電流密度下的電漿態溫度隨時間之分布<sup>39</sup>

由圖 2-16 可以發現不論在哪個電流密度的實驗中，都會有一較低的電漿平衡溫度存在，且在三個實驗中的平衡溫度有差不多的數值，大約在 4700~5200 K 左右，而在實驗過程中會有許多短時間的峰值出現，其電漿溫度分布從 5000~10000 K 皆出現在微弧氧化的過程中，這表示大部分時間的電漿放電反應皆是相似的溫度較低的反應(~5000 K)，而在過程中偶爾會發生短時間但較大規模的電漿放電反應。Hussein 也對膜層的微觀結構和成分做了分析，其結果如圖 2-17，發現孔洞的分布如同電漿溫度般，由少數較大的孔洞和分布較廣但較小的孔洞所組成，且其 EDS 成分分析結果顯示，大孔洞處的成分以合金材料的氧化物成分為主，而小孔洞處的成分除了合金氧化物外有著較多的電解液成分。

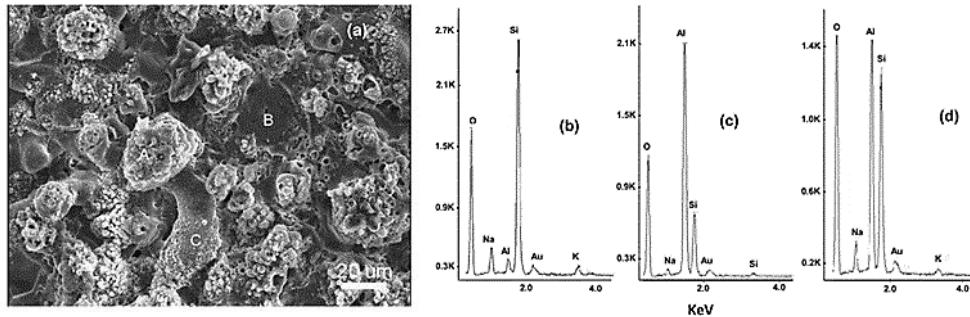


圖 2-17 不同微弧氧化形貌處的成分分析差異 (b)(c)(d)分別為(a)圖中 ABC 位置的 EDS 分析結果<sup>39</sup>

綜合上述觀察，Hussein 對電漿放電反應提出了一形成機制，圖 2-18 為其提出的示意圖，他提出了 A、B、C 三種可能的電漿放電機制，B 形式的放電為能量較大的反應，也就是圖 2-16 中出現的短時間峰值的電漿放電反應，此反應的激發點為微弧氧化膜層的介電崩潰，且其較大的能量、高溫和高壓會將合金基材從膜層底部噴發出來，造成較大的孔洞形貌和合金氧化物成分為主的膜層，如圖 2-19 中的孔洞就是經過長時間微弧氧化後，B 形式放電所留下的大尺寸放電通道，又被稱作鬆餅組織(Pancake structure)；而 A 和 C 形式是較溫和的

電漿放電反應，也是造成圖 2-16 中底部的平衡溫度的主要反應，Hussein 認為此電漿放電反應為氣體聚集於表面或孔洞中所造成的輝光放電反應，此反應發生於固-氣-液的界面處，故此兩種類型的電漿放電反應會使膜層表面與電解液中的離子有較大的反應性，所以 EDS 偵測到這些小孔洞處的膜層成分含有較多的電解液成分。

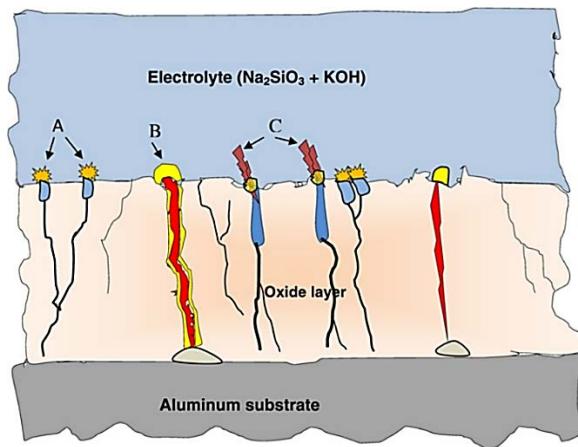


圖 2-18 Hussein 所提出的三種電漿放電反應機制示意圖<sup>39</sup>

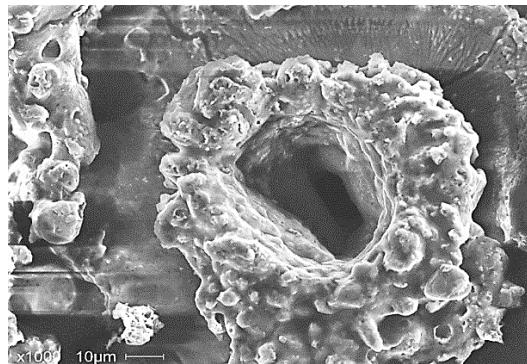


圖 2-19 經過  $1.5 \text{ A/dm}^2$ 、60 分鐘的微弧氧化製程後留下的 B 形式放電通道<sup>3</sup>



## 2-2-1-2 微弧氧化成長機制

微弧氧化的機制雖然由於電漿放電反應機制的不明瞭而未被完全確定，但學術界對於微弧氧化膜層的成長機制已有了大致上的解釋<sup>42</sup>，其中 R. O. Hussein 的模型如圖 2-20 所示<sup>43</sup>，而圖 2-21 為定電流實驗的電壓對時間曲線，此兩張圖的搭配能讓我們了解微弧氧化定電流實驗的五個不同的放電階段<sup>37,44</sup>。首先，如 2-1-1 節所述敘的內容，鎂合金在鹼性溶液中會形成一如圖 2-20(a)的氧化鎂與氫氧化鎂鈍化層；接著在負偏壓的施加下會使此鈍化層以陽極處理的成長方式，形成多孔性的氧化膜層並在負偏壓下以擴散的方式快速成長，如圖 2-20(b)，且此時的電壓會如圖 2-21 的第一階段一樣直線地上升；當膜層達到一定的厚度之後則進入第二階段，因為膜層之成長與溶解速率達到了平衡且在此階段氧氣開始生成，使電壓上升速率大幅降低；到第三階段時，膜層發生了再結晶和缺陷生成，使電壓上升速率增加；接著的第四階段由於氧氣大量生成和膜層中的缺陷使電漿放電反應開始穩定作用，如圖 2-20(c)，電漿放電反應使放電通道被加熱並融化氧化膜層和合金基材與電解液反應，每次當電漿反應結束，熔融的氧化物受外界電解液和合金內部的相對低溫而以約  $10^8 \text{ K/s}$  的速度被急速冷卻，生成物因此而沉積在陶瓷膜層中，如圖 2-20(d)；接著後續的反應如圖 2-20(e)(同圖 2-18 的三種電漿機制)般持續地作用，電壓因為膜層厚度的增加而線性地增加；直到第五階段因為過大且存在時間過長的電漿放電反應而產生大量的熱能，可能對微弧氧化膜層產生破壞性的影響。

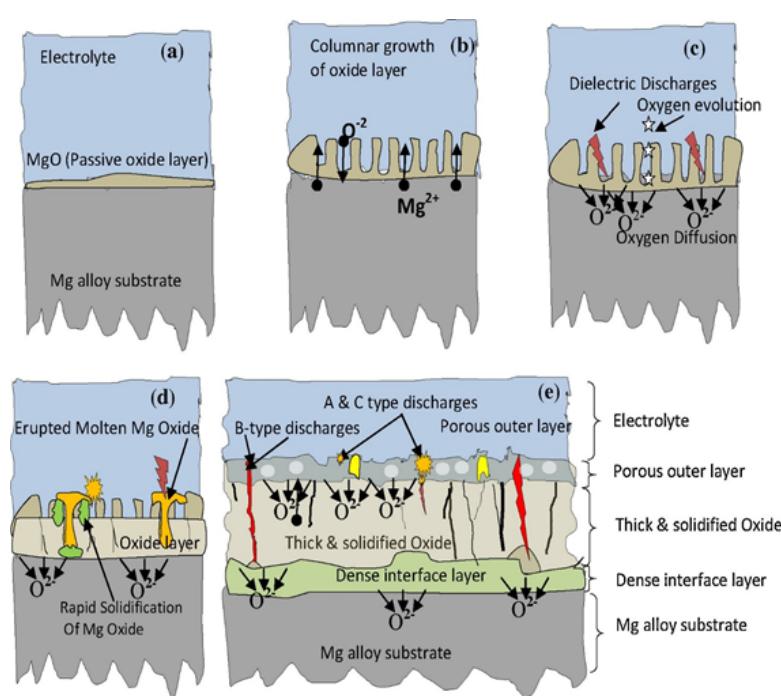


圖 2-20 微弧氧化實驗中膜層成長的機制示意圖<sup>43</sup>

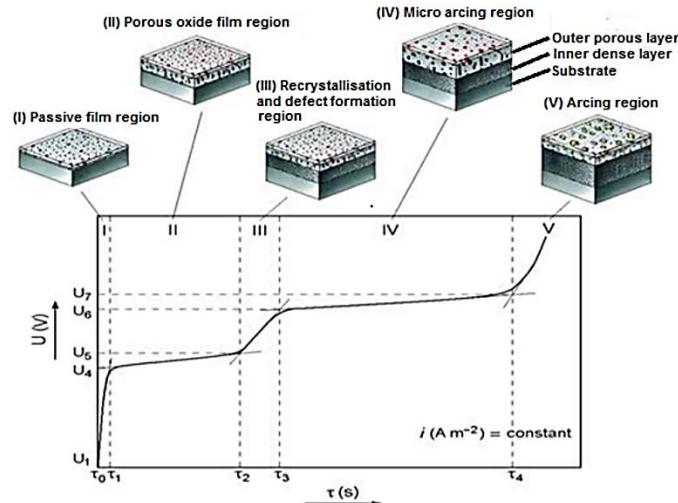
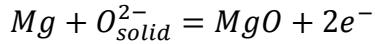
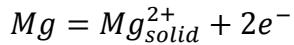


圖 2-21 定電流電參數設定實驗的電壓變化曲線<sup>37</sup>

微弧氧化是一種基於化學、電化學、電漿化學、熱擴散來控制金屬、氧化膜層和電解液介面間的熱和電荷移動的製程技術<sup>43</sup>。以下將以鎂合金在鹼性的矽酸鈉溶液中為例，針對不同介面處或不同反應機制來介紹微弧氧化可能涉及的化學反應：



(1) 金屬-氧化膜層介面，可能發生的金屬氧化反應：



(2) 氧化膜-電解液介面，氧化物可能跟溶液中的離子發生反應：



(3) 電漿反應造成的金屬噴發(伴隨其他大量的離子化反應)：



(4) 水的氧化反應：



(5) 氢的還原反應(在有陰極電源供應下才會出現)：



以上是在鎂合金微弧氧化製程中主要的化學反應，其中第(1)組反應主要是由偏壓下金屬氧化和熱擴散所控制，此熱擴散的速率會因為電漿放電反應所產生的熱而大幅增加；第(2)組反應是氧化層表面鎂離子與電解液成分的反應，有可能是穩態的電化學反應或是較激烈的電漿化學反應；第(3)組反應除了方程式(2-21)外，電漿放電反應造成的電荷移動也促使氧化膜的生成；第(4)、(5)組的反應為氣體的生成，此氣體的生成造成製程的效率降低，但又必須要有氣體才

能使輝光放電作用(A 和 C 形式的電漿放電反應)，故氣體的生成仍是成長過程  
中一重要機制。

若以電流效率來區分微弧氧化製程中的反應，A. L. Yerokhin 分析鈦合金在  
交流電源供應下的微弧氧化製程提出了圖 2-22 的電流效率示意圖<sup>45</sup>，Yerokhin  
認為透過電漿放電反應的電流並不多，反而是以熱擴散為主的陽極反應電流為  
陽極電流通過的大宗，這與 R. O. Hussein 指出在電漿放電反應所提供的熱能會  
使熱擴散反應的速度會大幅提升的機制相符合<sup>43</sup>；且 Hussein 更進一步將微  
弧氧化膜層分為內部和外部兩種不同的成長機制，也就是將透過熱擴散反應和  
電漿放電反應而生成的氧化膜區分為內部和外部，如圖 2-23 所示，Hussein 指  
出雖然鎂和氧化鎂的 P-B ratio 小於 1，但因為電解液成分會進入膜層且微弧氧  
化膜層中有大量的放電通道孔洞和微孔洞，在微弧氧化後發現鎂合金材料的尺  
寸會增加。此外，圖 2-22 也指出有一部分的電流會因為微弧氧化膜層的介電性  
質而產生充電效應，故當使用交電流或雙極脈衝製程時，會讓使用於成膜反應  
的電流效率值降低。

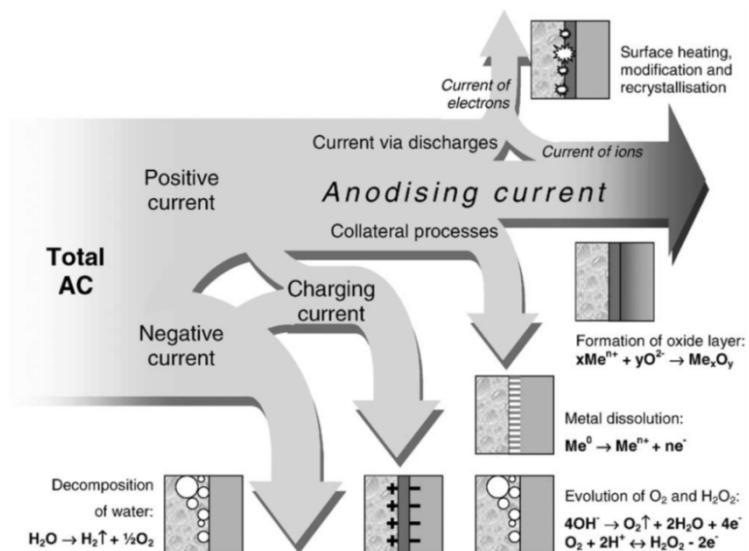


圖 2-22 當以交流電進行微弧氧化時，正陰極電流可能造成的反應<sup>45</sup>

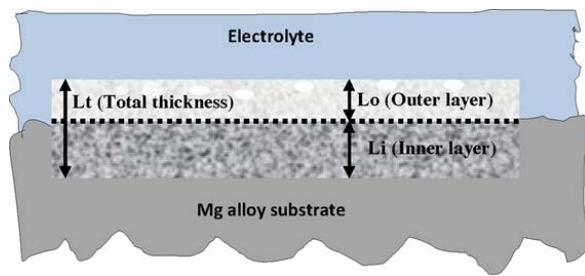


圖 2-23 微弧氧化處理中膜層的成長與尺寸變異可能性<sup>43</sup>

### 2-2-1-3 微弧氧化膜層微觀結構和性質分析

微弧氧化膜層的微觀結構觀察通常包括了微弧氧化膜層的厚度、一致性、孔洞大小、孔洞分布、裂縫和其他缺陷多寡，而其他性質的觀察還包括成分、化學結構、結晶性、粗糙度和硬度等性質分析，這些微觀結構和性質都大幅影響膜層的耐腐蝕性質和其他表現性質。

圖 2-24 為 AM50 鎂合金在磷酸鈉溶液中以定電流進行 15 分鐘微弧氧化所得到的膜層<sup>46</sup>，從橫截面觀察可以發現膜層中會有些許孔洞，外層會有較大型的放電通道種嚴重 fff 的所留下的孔洞，而內層的擴散層有較多相對細小的孔洞，這是因為鎂合金有小於 1 的 P-B ratio，故在熱擴散形成之膜層會有大量孔洞生成；且內部膜層與基材銜接處為一不平整表面，此不平整使微弧氧化膜層與基材以類似於機械鑲嵌的結構相接，使兩者有良好的結合力；圖 2-25 為 R. O. Hussein 提出的三層結構<sup>3</sup>，包括外層的孔洞層、內部緻密層和膜層與合金的轉介層，適用於所有材料的微弧氧化層；鎂合金的微弧氧化膜層除了在內部緻密層會有許多微孔洞外，其餘部分皆與 Hussein 的模型類似；在表面的微觀結構上，不同電解液製程得到的表面形貌在孔洞大小或分布上會有很大的差異，但都由些許大孔洞配上較多數的小孔洞，這與在 2-2-1-1 節中的 A、B、C 三種放電形式的敘述相符合；此外在此兩個膜層中都有觀察到一些微裂縫的生成，R. H. U. Khan 的文章中指出，微弧氧化膜層中的應力可能來自於四個可能性

<sup>47</sup> : (1)P-B ratio 應力 (2)電致變形應力(Electrostrictive stresses) (3)熱應力(包括鎂合金與氧化膜中不同相之間的熱膨脹係數差異在溫度變化下所造成的應力)(4)相變化所造成的體積變異應力(鋁合金和鈦合金中較常見)。

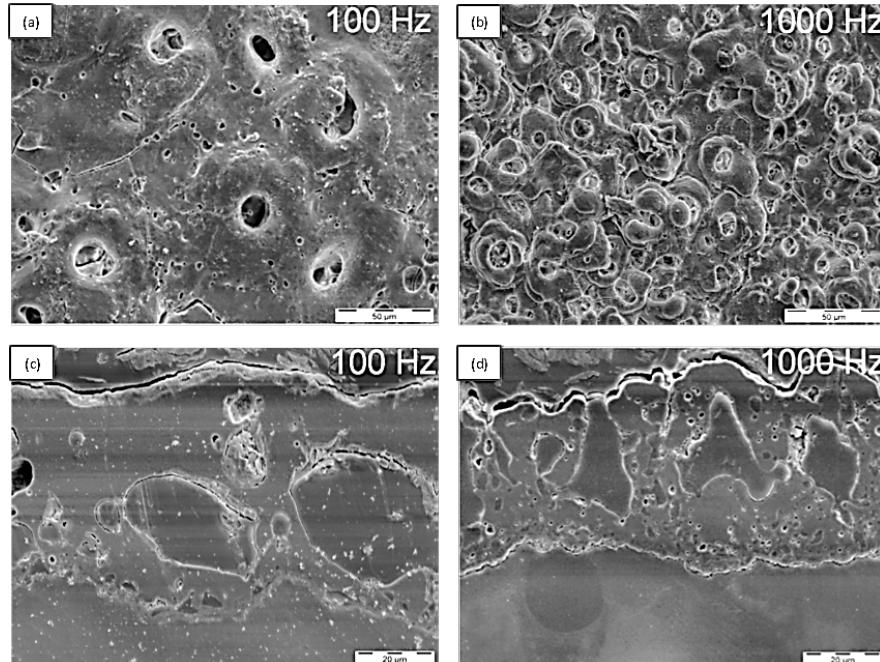


圖 2-24 AM50 在磷酸鈉中得到的微觀結構 (a)(c)100 Hz (b)(d)1000Hz 製程<sup>46</sup>

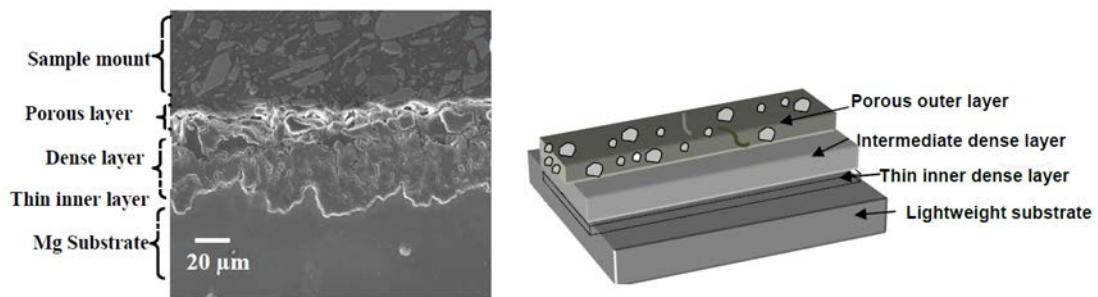


圖 2-25 微弧氧化膜層之橫截面微觀結構與分層示意圖<sup>3</sup>

在微觀結構之外，微弧氧化膜層的成分也是研究者們關注的性質之一，通常會以能量色散 X 射線光譜(EDS)和 X 光繞射儀(XRD)來判斷膜層的成分或其結晶性。圖 2-26 為矽酸鈉溶液中得到的膜層的 EDS 線掃描圖<sup>48</sup>，此起伏的結

果說明膜層的不均勻性與孔洞性，且結果顯示氧和矽的成分在外層較高，這是因為電漿放電反應使電解液成分進入膜層；而圖 2-27 為三種溶液中得到的膜層的 XRD 圖<sup>49</sup>，除了氧化鎂和氫氧化鎂等鎂合金本身的氧化物可能共同擁有外，其餘可能的結晶成分與電解液成分有非常大的關連性，可能形成矽酸鎂、磷酸鎂、鋁酸鎂、氟化鎂等的結晶。

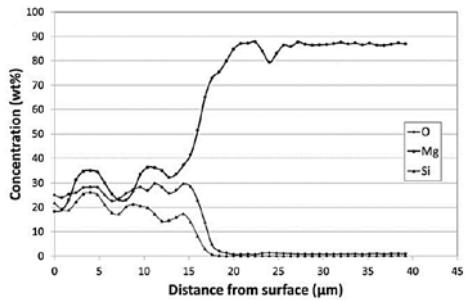


圖 2-26 在矽酸鈉中得到的膜層對橫截面做線掃描的結果<sup>48</sup>

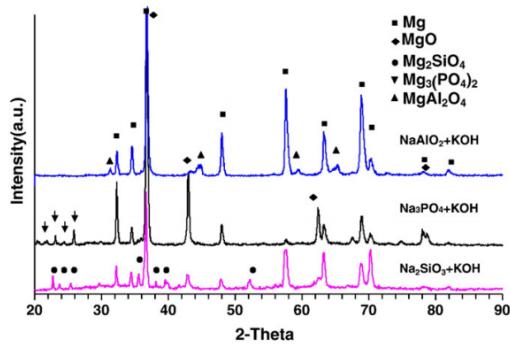


圖 2-27 在不同溶液中得到的微弧氧化膜層的結晶結構<sup>49</sup>

因為微弧氧化膜層的結晶性，有研究者也對微弧氧化膜層做了穿透式顯微(TEM)的觀察<sup>50,51,52</sup>，圖 2-28 為 R. Arrabal 針對 AZ91D 鎂合金於矽酸鈉與焦磷酸鈉溶液中所得到的膜層的 TEM 觀察，發現在轉介層和內層緻密層都有氧化鎂的多晶結構；圖 2-29 為 X. Nie 針對 6082 鋁合金在矽酸鈉溶液膜層的 TEM 觀察，Nie 在圖 2-29 中 1 的位置觀察到約 140nm 的緻密非晶層；2 的位置觀察

到約 10-100nm 的奈米多晶結構；3 的位置觀察到 10-60nm 的奈米多晶結構，透過繞射解析都為  $\alpha$ -氧化鋁的多晶結構。

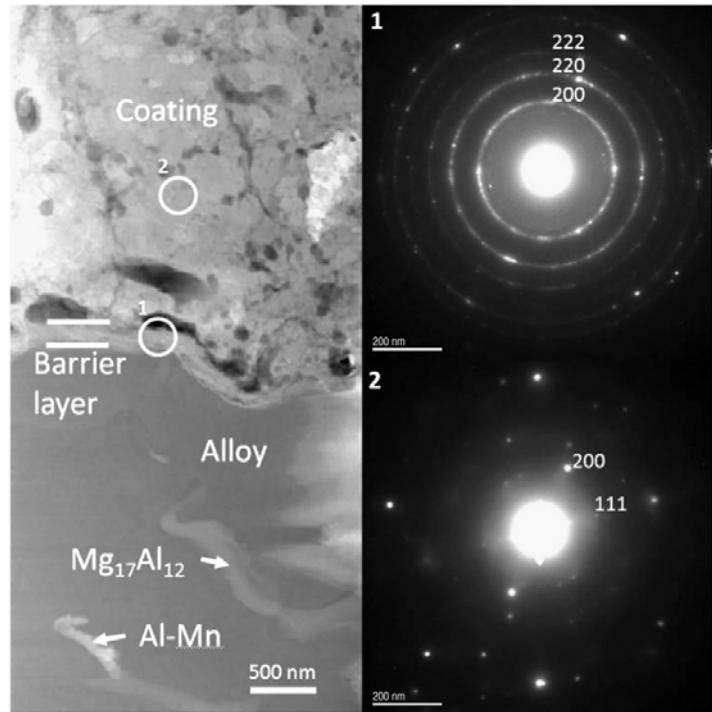


圖 2-28 AZ91D 鎂合金的微弧氧化膜層的 TEM 觀察<sup>50</sup>

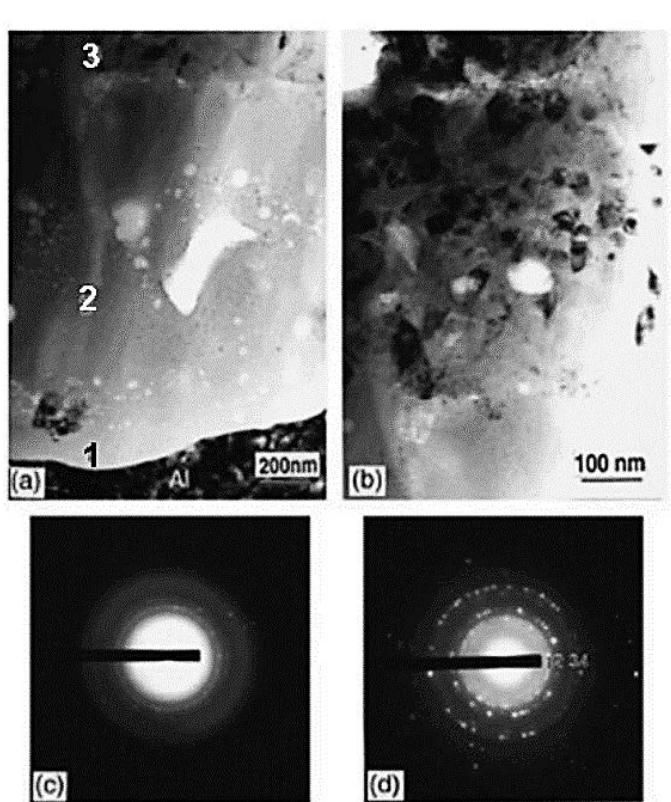


圖 2-29 6082 鋁合金在矽酸鈉製程中的膜層的 TEM 觀察 (a)轉介層附近的膜層  
(b)內部緻密層 (c)(a)圖中 2 的位置的繞射圖 (d)(a)圖中 3 的位置的繞射圖<sup>51</sup>

## 2-2-2 製程參數之影響

影響微弧氧化膜層性質的微弧氧化製程參數包含了合金成分、電解液成分、電源條件，通常合金成分為工件之主體，較不容易改變，故電解液成分和電源條件的控制在實際微弧氧化製程中較為重要，也是在產線上較容易操控的變因。此三個因素都大幅影響了微弧氧化製程中的放電與沉積狀況，也導致了微弧氧化膜層在成分、顯微組織、腐蝕性能與機械性能的不同。接著對此三個製程參數個別做一些文獻的探討。



## 2-2-2-1 合金成分

R. O. Hussein 討論了商業用純鎂和三種有添加鋁元素的常用鎂合金材料 AM60B、AJ62 和 AZ91D 上的微弧氧化膜層的差異<sup>53</sup>，Hussein 固定了微弧氧化的製程，使用佔空比為 40% 的雙極脈衝電源、10 g/L 鋁酸鈉和 1 g/L 氢氧化鉀做為電解液、正陰極電流都設定為 5 A/dm<sup>2</sup>。圖 2-30、圖 2-31 和表 2-2 為不同合金在不同處理時間下的微弧氧化膜層的性質差異。

從圖 2-30 中能發現不同合金元素對膜層厚度的影響，鋁元素對膜層厚度應有正面的影響，而相較來說錳元素的添加比鋯元素的添加與厚度有正相關。

合金成分也對微弧氧化膜層的孔隙率有很大的影響，如圖 2-31 所示，不同合金成分下的孔隙率變化趨勢都非常類似，在 3 分鐘的製程下，總孔洞數都相對非常多而小，使孔隙率較高；接著的 6 分鐘和 10 分鐘孔洞數大幅減少、而孔洞的大小變化較小，故孔隙率都緩慢地降低；但在 30 分鐘時，孔隙率又提高，因為較大型的孔洞在高電壓放電反應下產生，使孔隙率再次提升。而在不同合金的差異上，當時間為 3 分鐘時，純鎂有著較少的孔隙率，但是在 10、15、30 分鐘下的孔隙率都是其他三種鎂合金的孔隙率較低，故鋁元素成分可能造成 6 分鐘或以上的微弧氧化膜層的孔隙率大幅地降低，這也是影響耐腐蝕性質之重要因素。

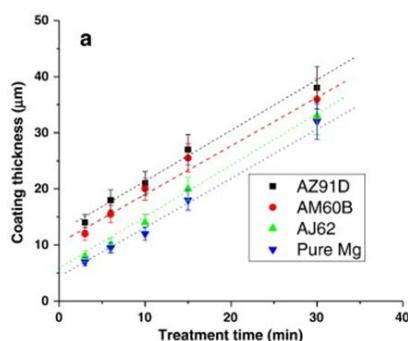


圖 2-30 不同鎂合金的微弧氧化膜層成長速度<sup>53</sup>

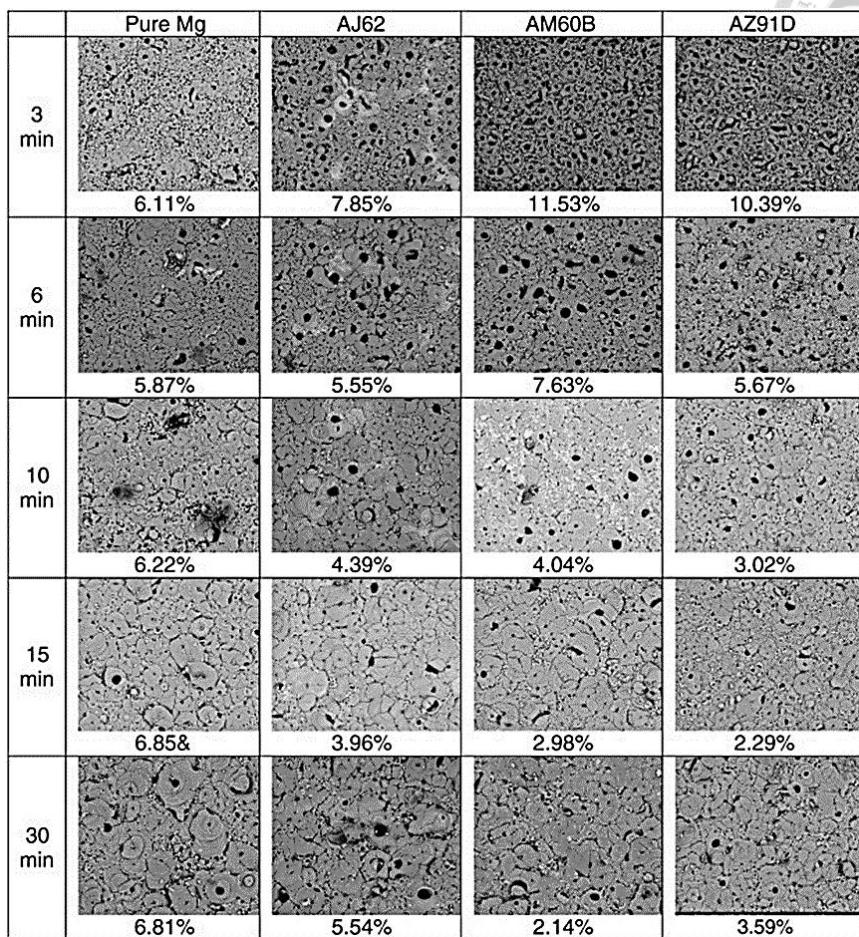


圖 2-31 錫及錫合金不同氧化時間之表面微觀形貌和孔隙率<sup>53</sup>

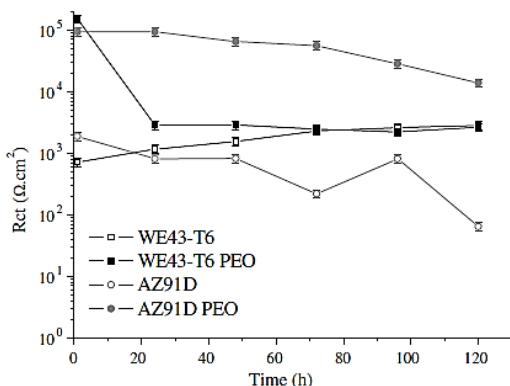
而在膜層成分上，Hussein 指出鋁元素的添加造成了膜層中含鋁的氧化物  $MgAl_2O_4$  的成分增加，且 Hussein 透過交流阻抗分析，得到不同合金在不同微弧氧化時間下的阻抗值，如表 2-2 所示，可發現總阻抗值的大小為 AZ91D > AM60 > AJ62 > pure-Mg；此外，透過交流阻抗的等效電路模型分析，Hussein 進而發現各微弧氧化膜層內部緻密層的阻抗值占總阻抗值的比例有很大的差異，對於不同製程時間，內層的阻抗值 pure-Mg 佔了 0.27-0.37；AJ62 佔了 0.49-0.65；AM60B 佔了 0.61-0.88；AZ91D 佔了 0.67-0.91，可發現 AZ91 的內層貢獻了非常高的阻抗值，這也是不同合金成分可能造成的腐蝕性質差異。

表 2-2 不同鎂合金與其不同微弧氧化處理時間之膜層透過

EIS 分析計算得到的總阻抗值( $R_T$ ,  $M\Omega \cdot \text{cm}^2$ )<sup>53</sup>

Sample	Pure Mg	AJ62	AM60B	AZ91D
Uncoated	$6.50 \times 10^{-4}$	$4.75 \times 10^{-3}$	$2.63 \times 10^{-3}$	$2.47 \times 10^{-3}$
3 min	$3.50 \times 10^{-3}$	0.52	0.58	0.562
6 min	$1.76 \times 10^{-3}$	0.98	0.61	1.85
10 min	$2.51 \times 10^{-3}$	1.61	1.72	2.13
15 min	$6.02 \times 10^{-3}$	3.06	5.78	6.65
30 min	$4.71 \times 10^{-3}$	4.161	10.67	13.33

此外，也有許多其他研究指出合金成分的影響，如 Y. L. Cheng 使用 Al-Cu-Li 合金進行微弧氧化，發現其中的銅成分在膜層中形成氧化銅，使膜層顏色在不同製程時間下呈現變化<sup>54</sup>；R. Arrabal 針對 WE43 和 AZ91D 兩種鎂合金的微弧氧化膜層的耐腐蝕性質利用交流阻抗分析做了比較<sup>55</sup>，發現 WE43 上的膜層在腐蝕溶液(3.5wt%氯化鈉溶液)浸泡 20 小時後的電荷傳導阻抗( $R_{ct}$ )降低了約  $10^{1.5}$  倍的大小，而 AZ91D 的膜層在腐蝕溶液中浸泡的衰退速率就較緩慢，如圖 2-32 所示，表示不同合金製程的膜層在腐蝕溶液中的行為有很大的差別。

圖 2-32 試片浸泡在腐蝕溶液中不同時間時電荷傳導阻抗( $R_{ct}$ )的變化<sup>55</sup>



## 2-2-2-2 電解液成分

電解液成分直接影響了微弧氧化過程中的電漿放電行為，且會直接影響沉積在膜層中的成分，例如氟化鈉的添加被指出會形成氟化鎂於膜層中，A. L. Yerokhin 對微弧氧化中可能會使用的電解液成分依照其與合金的反應性或是微弧氧化中涉及的反應性做了此兩種分類<sup>38</sup>。

第一種分類為電解液成分與合金的反應性，電化學之行為如圖 2-33 所示：

1. 可能造成合金快速溶解的電解液成分，例如：氯化鈉、氯酸鈉、氫氧化鈉（對鋁合金）、硝酸鈉等。
2. 可能造成合金緩慢溶解的電解液成分，例如：硫酸、硫酸鈉、過硫酸銨。
3. 可能造成合金在小範圍偏壓下的鈍化行為的電解液成分，例如：醋酸鈉、磷酸。
4. 可能造成溶液和合金複雜行為的氟化物，例如：氟化鈉、氟化鉀
5. 可能造成輕微鈍化行為的電解液成分(保護性較差的鈍化薄膜)。
6. 可能造成強烈鈍化行為的電解液成分，例如：硼酸鹽類、磷酸鹽類、矽酸鹽類等。

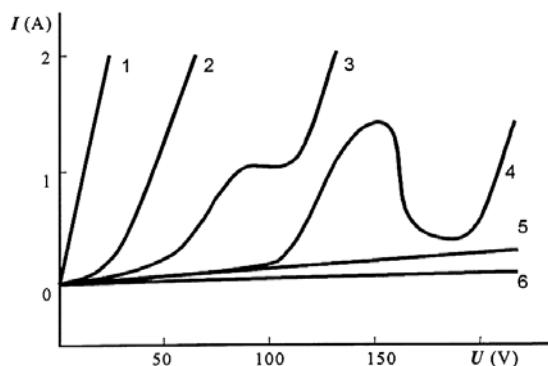


圖 2-33 合金在不同種類電解液成分中受到不同偏壓下的電流值

第二種分類方法為在微弧氧化製程中涉及的反應性：



1. 在微弧氧化過程中，只能使氧元素螯合進入膜層的電解液成分，例如：  
水、氫氧化鈉
2. 擁有含特定元素的陽離子成分使此元素能形成氧化物螯合進入膜層的電解液成分，例如：硫酸鹽類、醋酸鹽類、陽離子螯合劑
3. 擁有含特定元素的陰離子成分使此元素能形成氧化物螯合進入膜層的電解液成分，例如：鋁酸鹽類、矽酸鹽類、碳酸鹽類
4. 提供懸浮粒子可以參與微弧氧化反應且附著或螯合進入膜層的電解液成分，例如：氧化鈦顆粒、氧化鋯顆粒

研究者在選擇電解液成分時，能透過這兩種分類方式來判斷不同化合物在微弧氧化過程中可能扮演的角色，例如：若化合物可能造成氧化鎂強烈溶解就不適合當作電解液成分、若打算讓膜層中擁有銅的化合物則可以選擇添加硫酸銅，使銅離子在溶液中參與電漿放電反應。但是最重要的必須條件仍是第一種分類的第 5、6 項，也就是鈍化行為的發生，因為在嘗試添加新的電解液成分或使用不同合金時，常常會發生在偏壓下無法鈍化而使得膜層無法生長的情形；有時候在可以進行微弧氧化的電解液成分中添加新的電解液成分後，反而無法在偏壓下鈍化，這可能與新添加的成分和合金之反應性有關。

通常在實驗中使用的電解液會有一能使合金鈍化且可以穩定發生微弧氧化反應的主要電解液成分，例如在鎂合金的實驗中大多使用矽酸鈉、磷酸鈉、鋁酸鈉<sup>56</sup>，這些電解液可以與鎂合金形成矽酸鎂、磷酸鎂或是鋁酸鎂<sup>49</sup>，而近期也有文獻報導使用有機溶液植酸做為主要電解液的製程<sup>56</sup>，通常在主要電解液成分中都會再添加其他的成分，例如氟化鈉、氫氧化鈉、氫氧化鉀、硼酸鈉、磷酸鈉、碳酸鈉、六偏磷酸鈉、甘油、乙二醇等成分<sup>56</sup>，這些添加物大多被報導可以使電漿放電行為更均勻或可以增加膜層的緻密性，使膜層的性質提升，

例如其中的氟化鈉和硼酸鈉都被報導能螯合進入膜層形成穩定的氟化鎂<sup>57</sup> 和硼酸鎂<sup>58</sup>，進而提升耐腐蝕性質，而氫氧化鈉和氫氧化鉀則是用於調整電解液的導電度和 pH 值，適量的添加能使電漿放電反應的分布較均勻且降低反應電壓，但過量的添加可能也會使腐蝕性質降低<sup>56</sup>。



### 2-2-2-3 電源參數

若是以電源供應方式來區分，則可以分為直流電、交流電、單極脈衝和雙極脈衝四種模式，但自從 A. L. Yerokhin 在 2005 年發表了第一篇以雙極脈衝的文章後<sup>59</sup>，研究者們發現以單極脈衝或雙極脈衝能更有效率地使膜層成長，故現在的多數研究都是以此兩種電源模式為主。此外，還有定電流實驗和定電壓實驗的區別，目前多數研究都以定電流為主，此可能與電鍍業通常以定電流方式來作為主要的電源供應方式有關。

若是以定電流雙極脈衝作為電源供應，則可調整的電源參數則為工作時間、陽極電流密度大小、陰極電流密度大小、佔空比和工作頻率，以下則將這些參數的影響個別作一統整性的敘述。

工作時間對膜層的影響主要在厚度上呈現，如圖 2-34 所示，不論是內層厚度或外層厚度都與工作時間呈大略的線性關係，但不同電解液成分或其他電參數的改變都會影響此線性關係的斜率<sup>3</sup>，但如 2-2-1-2 節中的五個階段，微弧氧化的反應不是線性變化，但在第四階段的過程中，可以視為線性區間，故在適當的時間內調整工作時間可以做為厚度的製程控制手段。

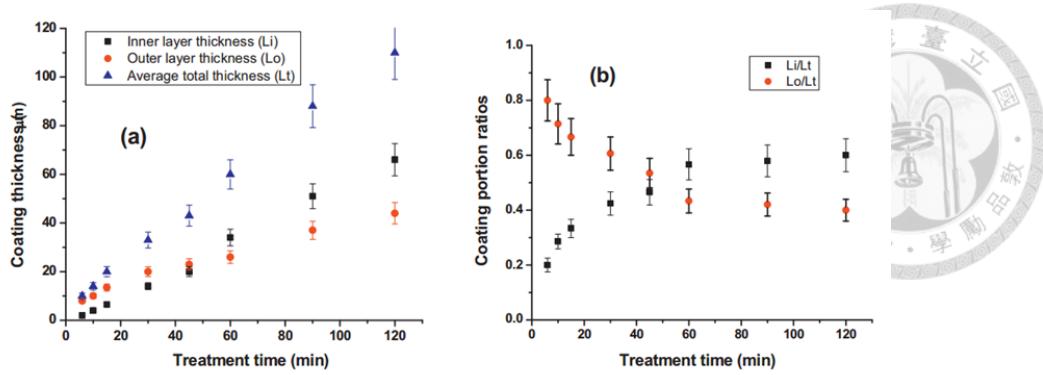


圖 2-34 微弧氧化膜層的內層與外層厚度與工作時間之關係<sup>43</sup>

在微弧氧化實驗中，陽極電流密度大小與電漿放電反應的規模為直接正相關，故越大的電流值能使反應越激烈，使膜層成長速率較快、孔洞越大，也使電壓上升速率提升，如圖 2-35 和圖 2-36 所示。而陰極電流的作用在 2-2-1-2 節的討論中有兩個影響：充電效應和氫氣生成，J. H. Wang 指出陰極電流的比例增加在鋁合金製程中可以有效地減少鬆餅組織的生成，也就是降低 B 形式的電漿放電反應的比例，讓膜層表面的孔隙度降低<sup>60</sup>；另一方面，A. L. Yerokhin 指出氫氣的生成可能會造成點燃的加熱效應，此加熱可能有助於電漿放電反應的產生<sup>61</sup>。

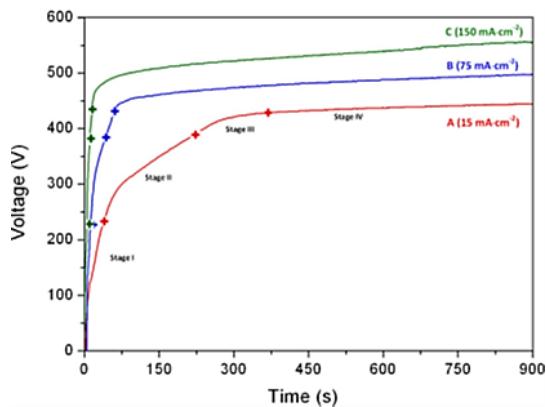


圖 2-35 AM50 在矽酸鈉溶液中以直流電源搭配不同電流大小的電壓曲線<sup>62</sup>

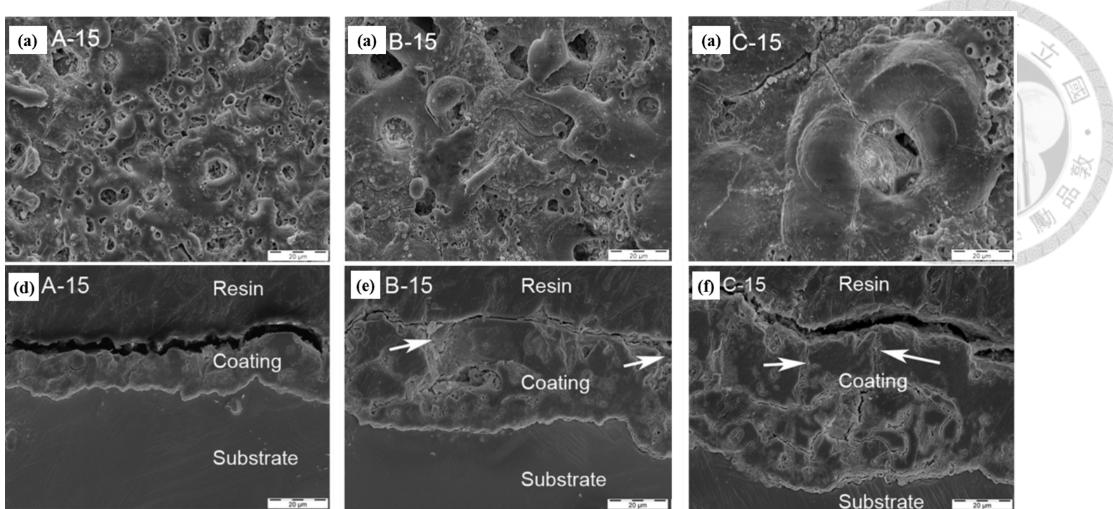


圖 2-36 在不同電流大小的直流電供應下進行 15 分鐘製程的顯微

結構(a)(d)15 (b)(e)7.5 (c)(f) $1.5 \text{ A/dm}^2$ <sup>62</sup>

佔空比是指在脈衝電源下，電源開啟時間佔所有時間的比例，自從 Yerokhin 發現雙極脈衝的優點後，大家也不斷嘗試調整佔空比來達到更好的膜層性質，並在不同的佔空比的製程下比較微觀結構上的差異。圖 2-37 是 Y. Tang 在 AZ31B 的雙極脈衝微弧氧化實驗中，利用佔空比為變數所得到的 SEM 照片<sup>63</sup>，Tang 指出提高佔空比會增加孔洞大小進而提高孔隙率，且會降低矽酸鎂的結晶度；V. Dehnavi 認為較低的佔空比能使每次電漿放電的時間縮短，因而降低電漿反應的規模，能降低孔隙率外，也能降低電漿放電反應所產生的熱應力<sup>64</sup>。

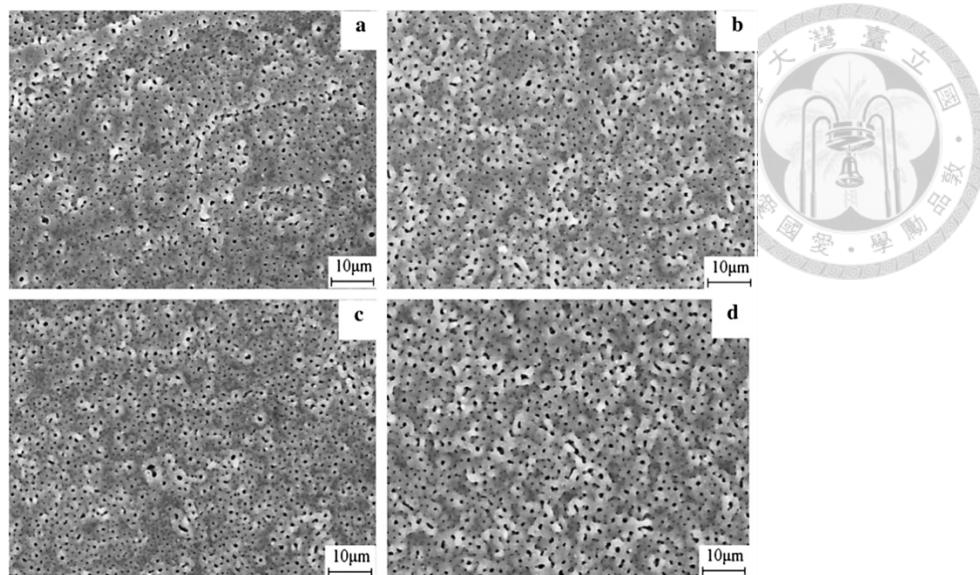


圖 2-37 在不同佔空比下所得到的表面微觀形貌 (a)10 (b)20 (c)30 (d)40 % <sup>63</sup>

工作頻率是另一個被廣泛討論的電源參數，多數研究者認為較高的頻率能縮短電漿放電反應的時間，也能降低孔隙率和熱應力<sup>47,65</sup>。Y. Gao 以頻率為變數針對純鎂在磷酸鈉中的單極脈衝微弧氧化製程進行研究，圖 2-38 為 Gao 對膜層進行殘留應力和電壓弛豫(voltage relaxation)的結果，Gao 發現殘留應力隨著頻率降低而上升，但在 1000 赫茲以下的膜層會因為應力過大而產生裂縫來釋放應力，如圖 2-39 所示，故 2000 Hz 有著最大殘留應力；此外，降低頻率還會增加孔洞大小、增加孔洞大小的標準差和降低膜層厚度，但是最後結果發現 3000 和 500 赫茲有較好的耐腐蝕性質，而 2000 赫茲的膜層有最差的耐腐蝕性質，Gao 只以殘留應力來解釋 2000 赫茲的膜層為何有較差的耐腐蝕性，但對於其他頻率膜層的腐蝕性質比較並沒有過多著墨。

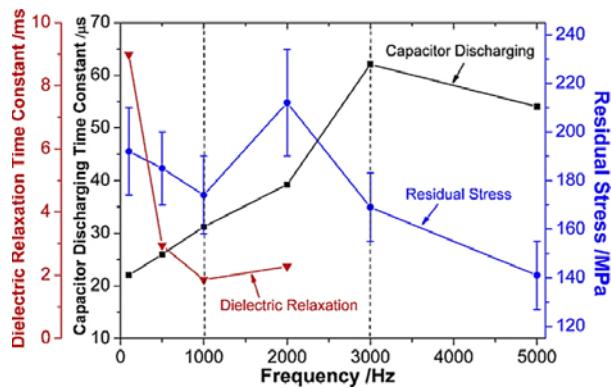


圖 2-38 不同頻率製程下微弧氧化膜層的電性質和殘留應力<sup>65</sup>

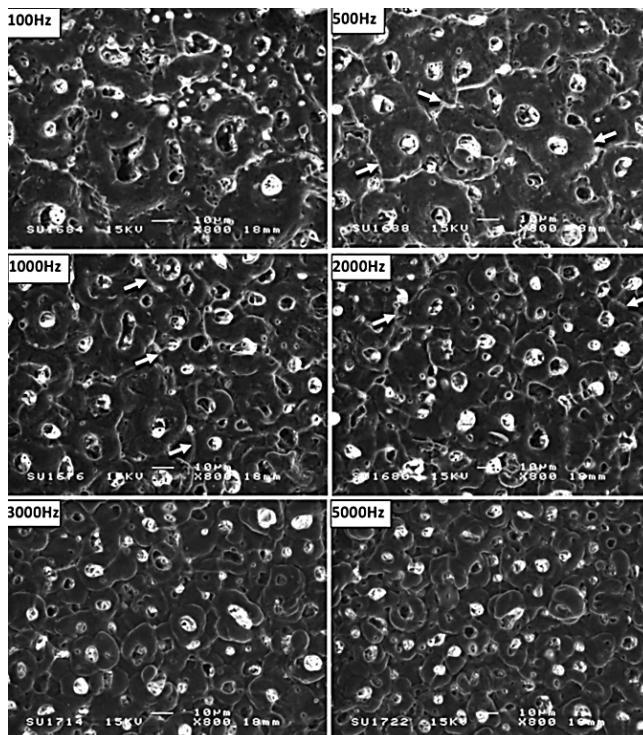


圖 2-39 不同頻率製程下的微弧氧化膜層微觀形貌<sup>65</sup>

## 2-2-3 鎂合金微弧氧化鍍層腐蝕特性

### 2-2-3-1 微弧氧化腐蝕機制

微弧氧化膜層最主要的功能就是提供基材一抵抗腐蝕的表面膜層，尤其是在耐腐蝕性質較差的鎂合金上的腐蝕性質更是重要，故有許多研究者討論鎂合

金微弧氧化膜層之腐蝕機制<sup>66,67,68</sup>，以追求更好的耐腐蝕性質。

G. L. Song 指出微弧氧化膜層在腐蝕溶液中能提供基材三種保護的效應：「Retarding」、「Blocking」和「Passivating」<sup>67</sup>。Retarding 是微弧氧化膜層使合金在腐蝕溶液中的衰退速率大幅降低的能力；Blocking 指微弧氧化膜層使合金不直接接觸腐蝕溶液，即使當膜層已經發生孔蝕而使合金接觸腐蝕溶液時，其他部分的合金仍會受到膜層的保護；而 Passivating 是指合金中原本擁有一些易受腐蝕的因子，如晶界、雜質等，但微弧氧化膜層能確實覆蓋並保護這些缺陷位置。

Song 也透過實驗的觀察提出了微弧氧化膜層受腐蝕因子攻擊的機制<sup>67</sup>，如圖 2-40 所示。首先，鎂合金本身在腐蝕溶液就會形成不連續的氫氧化鎂鈍化膜，而當微弧氧化膜層中有連通孔時(使腐蝕溶液能直接抵達合金材料的孔洞)，基材也會形成鈍化膜，此時氯離子或其他腐蝕因子逐漸擴散進入此孔洞，當濃度達到此鈍化膜的孔蝕臨界值時，腐蝕就會開始發生，故孔洞內會充滿氫氧化鎂飽和的腐蝕溶液，故與無鍍膜的鎂合金腐蝕的差異為其腐蝕溶液為氫氧化鎂的飽和溶液，其後的腐蝕反應和腐蝕產物的生成與 2-2-1 節和 2-2-2 節的鎂合金討論並無差異。此外，圖 2-40(c) 中也指出，腐蝕會較優先的發生在連通孔和缺陷重合處，Song 也多次強調鎂合金本身的缺陷位置仍然是有微弧氧化膜層的鎂合金的耐腐蝕性質的重要關鍵。



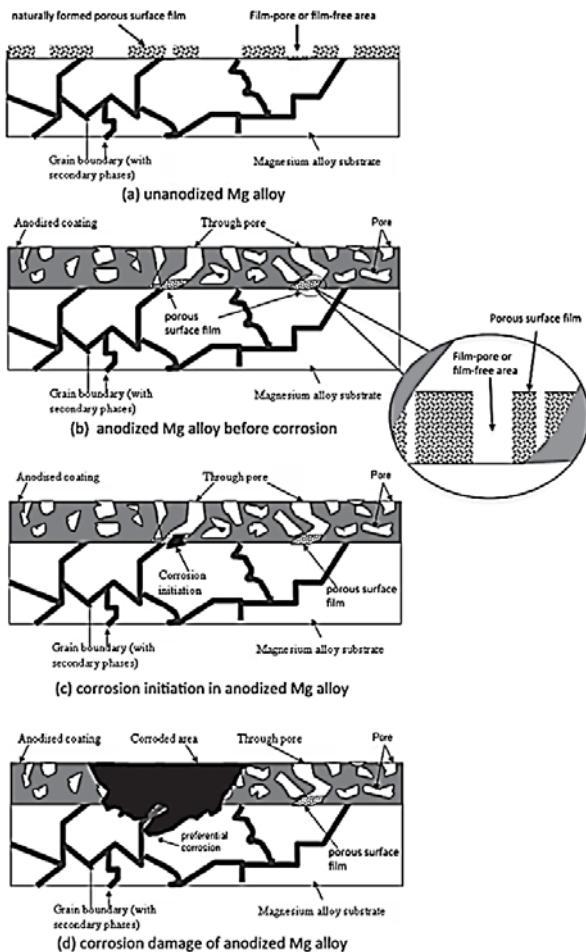


圖 2-40 由 G. L. Song 所提出的微弧氧化膜層腐蝕機制<sup>67</sup>

J. Liang 也透過自己的微弧氧化研究提出了類似的腐蝕機制<sup>66</sup>，如圖 2-41 所示。兩者主要差別為 Liang 在研究中針對兩種不同溶液製程：矽酸鈉溶液和磷酸鈉溶液下所製作的膜層分別有不同的腐蝕機制論述，由圖 2-41(c)中的兩條曲線可以發現兩種膜層在開路電位實驗上有很不一樣的表現，矽酸鈉膜層的電位先是相對穩定的上升、突然降低並開始一段大幅度的震盪但震幅隨時間逐漸縮小，接著最後在 20 小時後趨於一穩定值；而磷酸鈉膜層的電位則是先上升、突然下降、再上升，在 20 小時左右開始一大幅度的震盪。故不同溶液的製程，也就是不同成分或不同形貌的微弧氧化膜層，可能會有不同的腐蝕機制，主要因為微弧氧化的多孔性使得腐蝕溶液會緩慢地進入膜層，且過程中可能會因為

成分或孔洞結構的不同而造成不同程度的腐蝕，所以才造成開路電位的差異。

Liang 認為矽酸鈉膜層在剛開始的電位波動是由於腐蝕溶液穿透孔洞接觸到基材並產生腐蝕產物的過程，直到 20 小時的浸泡後，連通孔與基材處產生一穩定的鈍化膜，使腐蝕不再繼續進行，如圖 2-41(a)所示；而磷酸鈉的膜層在浸泡初期有相對穩定的電位，表示膜層與腐蝕溶液有較穩定的腐蝕作用，但後來因為腐蝕溶液會在介面處進行側向的腐蝕反應，此反應使溶液與基材的接觸面積不斷變化，因而造成震盪的腐蝕電位值，且此側向反應會使膜層的脫離並造成剝離效應(Flaking effect)，如圖 2-41 所示；故兩種溶液製程的差異主要為內部轉介層處是否能抵抗腐蝕溶液的攻擊，Liang 指出矽酸鈉溶液中的膜層有著較緻密的內部緻密層且有著較好的化學穩定性，才造成此兩者的差異。此外，圖 2-41(a)也指出孔洞內部溶液會達到氫氧化鎂與鎂離子平衡的 pH 值(10.5)。

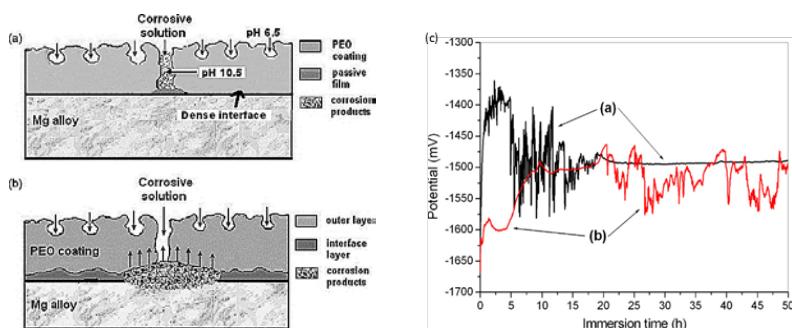


圖 2-41 由 J. Liang 所提出的微弧氧化膜層腐蝕機制(a)矽酸鈉的膜層(b)磷酸鈉的膜層(c)兩種膜層在 0.1M 氯化鈉溶液中的腐蝕電位變化<sup>66</sup>

### 2-2-3-2 微弧氧化腐蝕微觀形貌

許多研究者也針對受腐蝕後的微弧氧化膜層進行微觀結構的觀察，如 2-2-3-1 節所述，有著微弧氧化膜層的鎂合金的腐蝕機制和普通鎂合金其實相差無幾，其腐蝕電化學反應都與 2-1-1 節中所敘述的相同，主要差別為腐蝕後的腐

蝕產物形貌上的差異，且微弧氧化膜層在受到腐蝕溶液攻擊後的微觀形貌也可能有所改變。

J. Liang 對矽酸鈉溶液和磷酸鈉溶液中的膜層進行了腐蝕分析<sup>68</sup>，其研究紀錄了膜層在不同濃度腐蝕溶液中浸泡後的微觀結構，如圖 2-42。Liang 發現就算浸泡在濃度較低的溶液中(0.01 M)，膜層巨觀上的變化不大，但膜層孔洞的形貌會有所改變，如矽酸鈉膜層上多了些許微裂縫，而圖中箭頭處表示了磷酸鈉膜層的孔洞被腐蝕而變大、變形，且在有些孔洞中有腐蝕產物的析出；而在 0.1 M 的濃度下，矽酸鈉的膜層變化不大，但磷酸鈉的膜層已有較大的蝕點產生；在濃度更高的腐蝕溶液中(> 0.1 M)，兩種膜層都受到的腐蝕溶液強烈地攻擊，都有巨觀上的多個腐蝕點產生，而沒有腐蝕點處也能發現孔洞形貌有更大幅度的變形，且在孔洞中也都能看到更多腐蝕產物的析出。

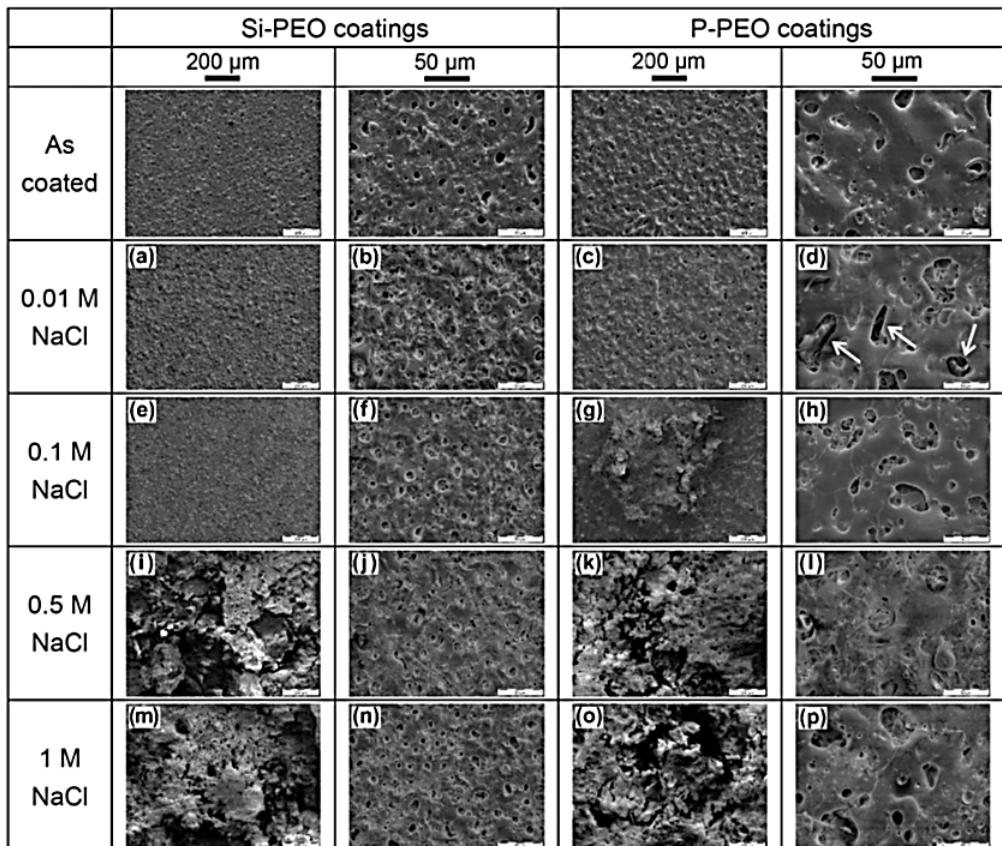
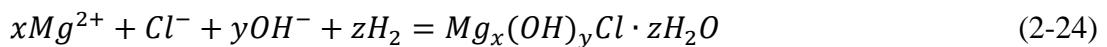


圖 2-42 兩種溶液製程的膜層在不同濃度腐蝕溶液中浸泡 50 小時的形貌<sup>68</sup>

Y. Gao 也對不同頻率製程的膜層進行極化曲線後做了微觀結構的觀察<sup>65</sup>，發現不同頻率下的膜層的腐蝕形貌並無太大差異，主要都由變形的孔洞、脫水裂紋(Mudcrack)、針狀析出物所組成。如圖 2-43 所示，在受腐蝕後的膜層上的孔洞都非原來接近圓形的形貌，且中間有腐蝕產物析出在孔洞中；而脫水裂紋是由於鎂合金受腐蝕後產生的氫氧化鎂的溶解反應或是氫氧化鎂被乾燥後的脫水反應所造成，如圖 2-43(c)所示；在較嚴重的腐蝕點處，以 EDS 成分分析來檢測，發現磷的成分降低、氧的成分提高，可能是因為磷酸鎂的溶解和氫氧化鎂的形成所造成；此外，Gao 有發現在腐蝕點上有針狀析出物的產生，以 EDS 偵測後發現有氯的成分在其中，顯示了氯離子參與了腐蝕反應，其可能的反應式為：



此化合物為易溶於水的腐蝕產物，在溶於水後會再次與膜層上的氧化鎂或氫氧化鎂反應，故會加速膜層被侵蝕的速度。

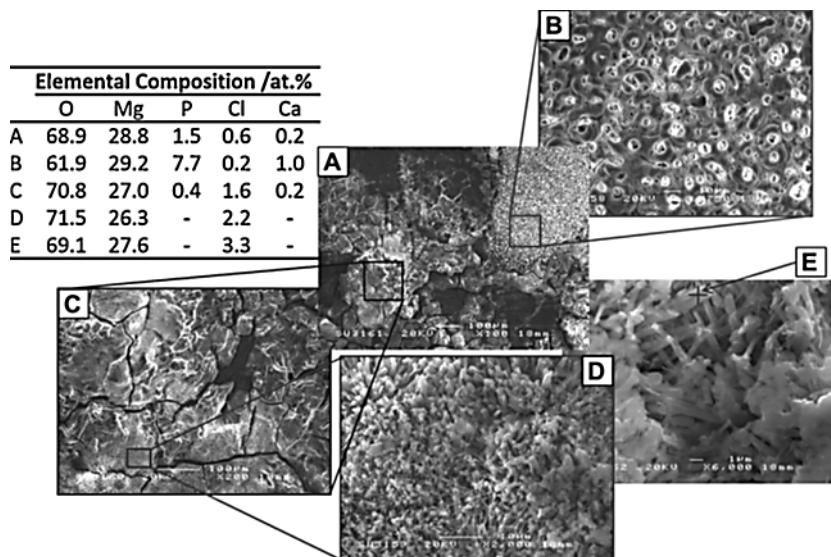


圖 2-43 磷酸鈉溶液中的膜層在 SBF 溶液中浸泡一小時並進行極化曲線分析後的腐蝕形貌<sup>65</sup>



### 2-2-3-3 腐蝕電化學分析

交流阻抗分析(EIS)為目前對於腐蝕機制和腐蝕性質最有利的研究工具，因研究者能透過 EIS 來得到腐蝕電化學反應當下的電子訊號，並透過後續的模擬分析來得到實際的腐蝕情況。有許多研究者針對鎂合金上的微弧氧化膜層進行 EIS 分析，如圖 2-44、圖 2-45、圖 2-46 和圖 2-47 為三個不同研究者對於微弧氧化膜層的等效電路模型，如同 2-2-3-1 提到的，不同的合金、電解液、製程參數或腐蝕狀態都可能造成不一樣的腐蝕機制，故其模型可能也會有所不同，以下介紹幾個針對鎂合金微弧氧化膜層的腐蝕研究結果和等效電路模型。

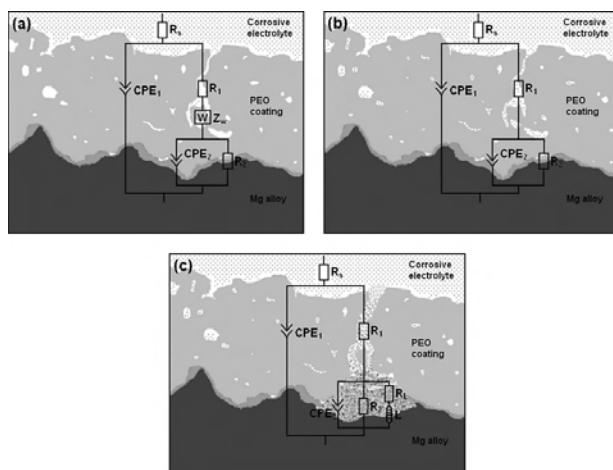


圖 2-44 J. Liang 對於矽酸鈉膜層在不同氯化鈉溶液浸泡時間的 EIS 等效模型

(a)有擴散反應參與 (b)沒有擴散反應 (c)發生局部腐蝕的模型<sup>68</sup>

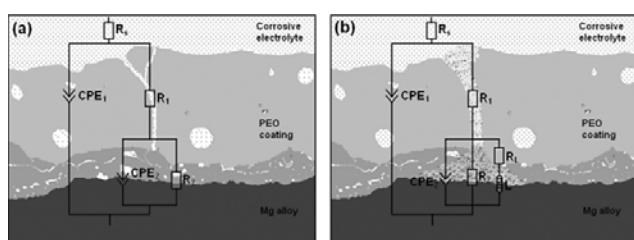


圖 2-45 J. Liang 模擬磷酸鈉膜層在不同氯化鈉溶液浸泡時間的 EIS 等效模型

(a)尚未發生局部腐蝕前 (b)發生局部腐蝕後的模型<sup>68</sup>

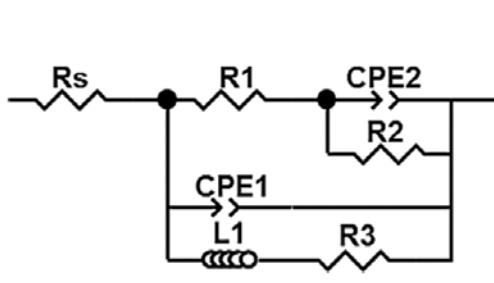


圖 2-46 Y. Gao 模擬磷酸鈉膜層在 SBF 溶液中的 EIS 等效模型<sup>67</sup>

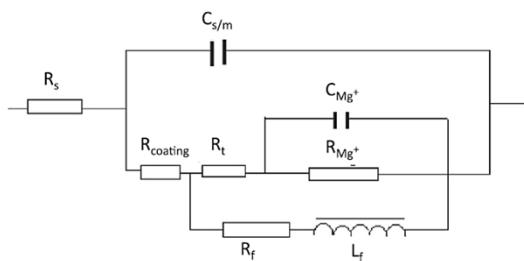


圖 2-47 G. L. Song 模擬不同情況下的微弧氧化膜層於氫氧化鎂飽和的氯化鈉溶液中的 EIS 等效模型<sup>65</sup>

J. Liang 將矽酸鈉和磷酸鈉溶液的膜層浸泡在不同濃度的氯化鈉溶液中來進行腐蝕研究<sup>68</sup>，得到在不同製程或不同浸泡時間都需要用不同等效電路模型來模擬膜層的腐蝕狀態，圖 2-44 和圖 2-45 為 Liang 提出的等效電路模型，其中  $R_s$  為溶液阻抗， $R_1$  為多孔層阻抗(缺陷阻抗)， $CPE_1$  為膜層之恆相位元件用於說明其電容行為， $R_2$  為內部緻密層和界面層的阻抗， $CPE_2$  為內部緻密層恆相位元件， $Z_w$  為 Warburg 阻抗用於解釋膜層內部腐蝕溶液濃度之梯度造成之擴散， $L$  和  $R_L$  只有當局部腐蝕發生時才會加入模型中，分別為電感和電感阻抗用於解釋鎂合金缺陷處鎂離子溶解進入腐蝕溶液和活性離子的吸附行為，圖 2-48 和圖 2-49 為 Liang 的實驗結果，由圖中可以發現在不同浸泡時間下，膜層會逐漸衰退，且外層( $R_1$ )與內層( $R_2$ )的衰退速率有所不同，故 Liang 在不同浸泡時間需要用不同的等效模型來模擬，。

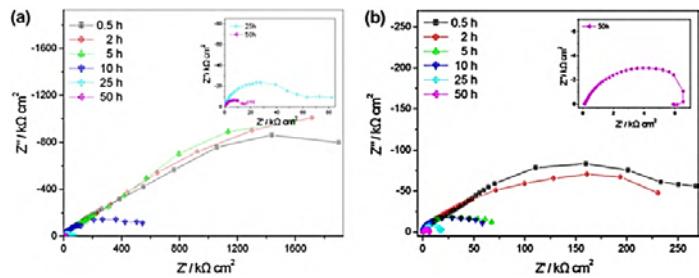


圖 2-48 當微弧氧化膜層在 0.1M 氯化鈉溶液中浸泡不同時間的 EIS 結果

(a)矽酸鈉膜層 (b)磷酸鈉膜層<sup>68</sup>

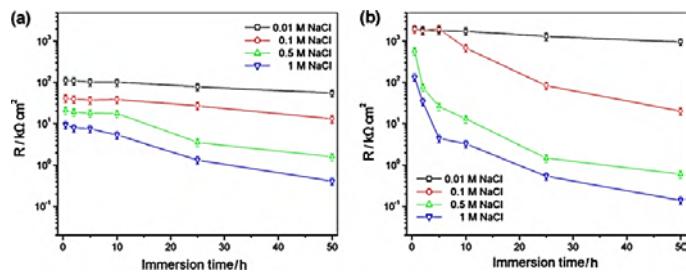


圖 2-49 在不同時間和濃度的溶液浸泡下，矽酸鈉膜層的 EIS 模型中  $R_1$  和  $R_2$

的變化<sup>68</sup>

Y. Gao 針對在不同頻率下的磷酸鈉膜層進行了 EIS 分析<sup>65</sup>，圖 2-50 為實驗結果；圖 2-46 為 EIS 等校模型，可以發現其結果與 Liang 的已受到局部腐蝕的結果類似，主要的差別為將膜層阻抗並聯在電感與電感阻抗上，因為 Gao 的模型是引用 A.D. King 的高純度鎂合金腐蝕的研究<sup>69</sup>，此模型本身並非直接模擬有鍍膜的鎂合金，而是針對鎂合金的鈍化膜和腐蝕特性所擬定，所以此模型類似於將微弧氧化膜層視作鎂合金的鈍化膜，雖然此模型非常符合 Gao 的研究結果，但可能只有在特定情況下才能使用此模型。此外，圖 2-51 為 Gao 的研究中的極化曲線分析，他在文章中提到這些曲線中並無法找到可以信賴的塔佛區間，Gao 認為無法使用極化曲線來判斷膜層的耐腐蝕性質。

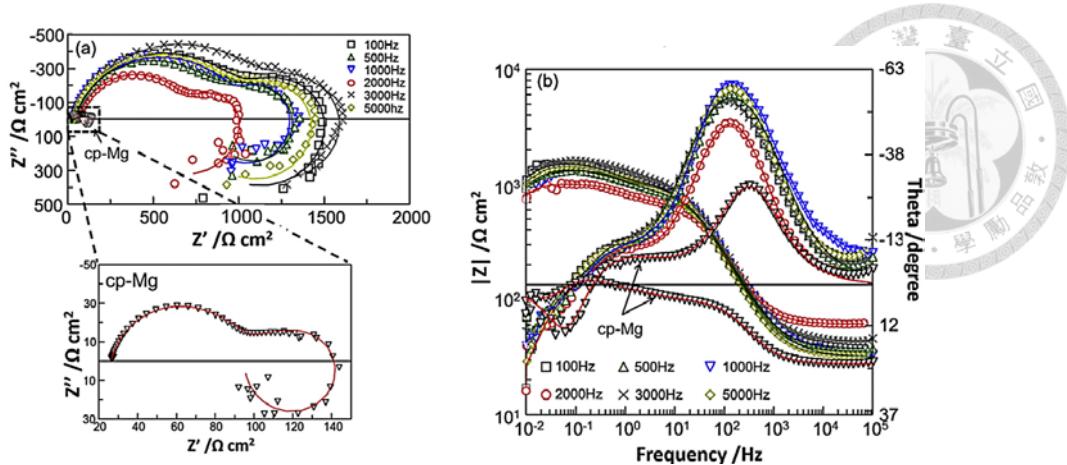


圖 2-50 不同頻率製程的磷酸鈉膜層在 SBF 中的 EIS 結果<sup>65</sup>

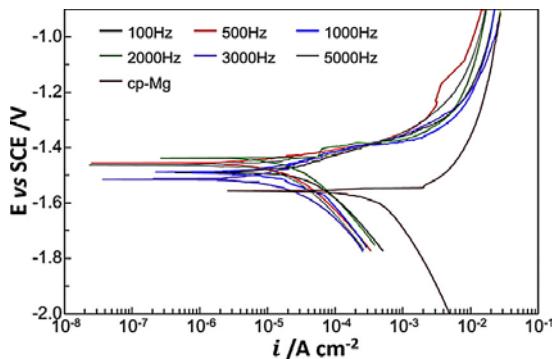


圖 2-51 不同頻率製程的磷酸鈉膜層的極化曲線分析<sup>65</sup>

G. L. Song 為研究鎂合金腐蝕的權威，現在對於負偏差效應的理論都是由 Song 的研究所建立的，他針對微弧氧化溶液製程作了腐蝕研究<sup>67</sup>，並利用不同濃度的氯化鈉溶液和不同浸泡時間的 EIS 分析結果提出了 2-2-3-1 節中的腐蝕機制，Song 從鎂合金的腐蝕機制來建立 EIS 模型，其模型如圖 2-47；從單價鎂離子所造成的  $C_{Mg^+}$ 、 $R_{Mg^+}$  和電荷傳導阻抗  $R_t$  與鎂合金自身鈍化膜溶解的  $R_f$  和  $L_f$  並聯，描述鎂合金本身的腐蝕行為，並在等效電路外層並聯上膜層的阻抗  $R_{coating}$  和膜層造成的恆相位元件  $C_{s/m}$ ，Song 的模型與前兩者主要的區別為不將膜層分為內外兩層，而將基材腐蝕反應的電荷傳導阻抗當作內層阻抗。Song 指出只要當  $R_{coating} = 0$  就是描述鎂合金本身的腐蝕性質的 EIS 模型，如圖 2-52(a)

所示；而當膜層非常厚或是溶液尚未滲入膜層時，膜層能提供非常大的阻抗，EIS 圖形會像圖 2-52(b)一樣，以外層的  $R_{coating}$  和  $C_{s/m}$  的表現為主，呈現一半圓 ( $L_f = R_f = 10^{20}$  表示相當於極大值，此時膜層的溶解尚未發生)；若是腐蝕溶液已經滲入微弧氧化膜層，使  $R_{coating}$  數值大幅下降，且此時連通孔底下的鎂合金已開始與腐蝕溶液作用，但因為在孔洞中腐蝕溶液的濃度還不到達造成嚴重腐蝕的程度，故  $R_{Mg+}$  仍有較大的數值，可以看到圖形由兩個半圓組成，此時的 EIS 圖形類似於圖 2-52(c)；當腐蝕反應持續進行，使膜層與基材介面處開始發生腐蝕反應，故等效模型中電感( $R_f$ 、 $L_f$ )的行為趨於明顯，此時的 EIS 圖形類似於圖 2-52(d)。

此外，Song 在文章中也對鎂合金的電化學實驗提出建議，他建議在氯化鈉溶液中添加氫氧化鎂至飽和，此氫氧化鎂飽和的腐蝕溶液可以使電化學檢測的再現性提升，如圖 2-52 的結果，若是依據 Song 的腐蝕機制<sup>67</sup>，膜層受腐蝕時連通孔是充滿氫氧化鎂的飽和溶液，故事先將腐蝕溶液中添加氫氧化鎂至飽和，可以使腐蝕溶液和膜層的腐蝕狀況較快達到平衡，使膜層在電化學量測的穩定性提升。Song 也將微弧氧化膜層在不同濃度的腐蝕溶液中進行極化曲線分析，如圖 2-53 所示，發現不同濃度的腐蝕溶液會造成不同的孔蝕電位和鈍化電流密度，但使用濃度較高的腐蝕溶液量測時可能會無法得到此電位，故 Song 建議要使用適當濃度的腐蝕溶液，因為孔蝕電位和鈍化電流密度也是極化曲線分析中能提供的 important 資訊之一。

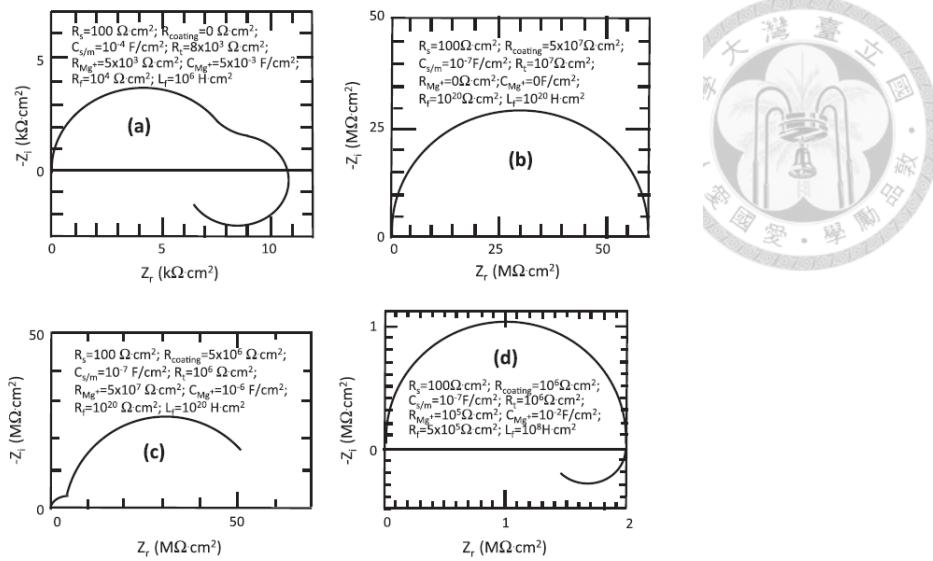


圖 2-52 G. L. Song 研究中對於不同情況的微弧氧化膜層狀況的模擬結果 (a)純  
鎂 (b)非常厚的膜層 (c)被溶液滲透但是還尚未發生嚴重局部腐蝕的膜層 (d)當  
膜層已被腐蝕溶液攻擊而局部腐蝕<sup>67</sup>

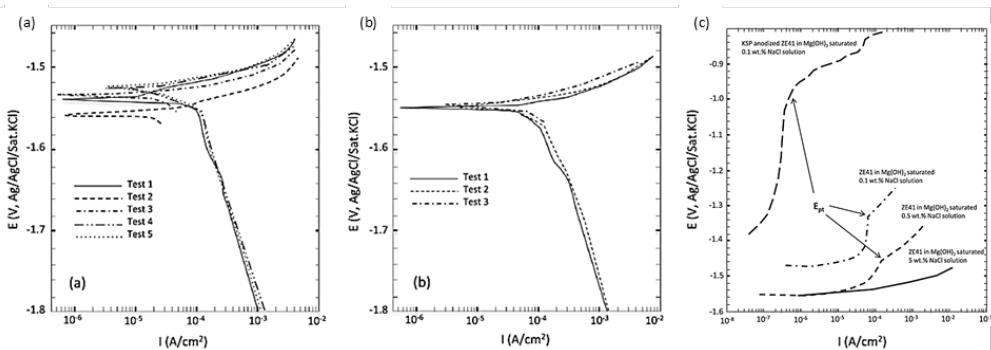


圖 2-53 不同溶液下測量的極化曲線 (a)在 5wt% 氯化鈉溶液中對 ZE41 進行五  
次測量(a)在氫氧化鎂飽和的 5wt% 氯化鈉溶液中對 ZE41 進行三次測量 (c)在氫  
氧化鎂飽和的不同濃度氯化鈉溶液中對有微弧氧化膜層的 ZE41 進行測量<sup>67</sup>

### 第三章 實驗步驟



#### 3-1 實驗流程

圖 3-1 為本研究的實驗流程圖。

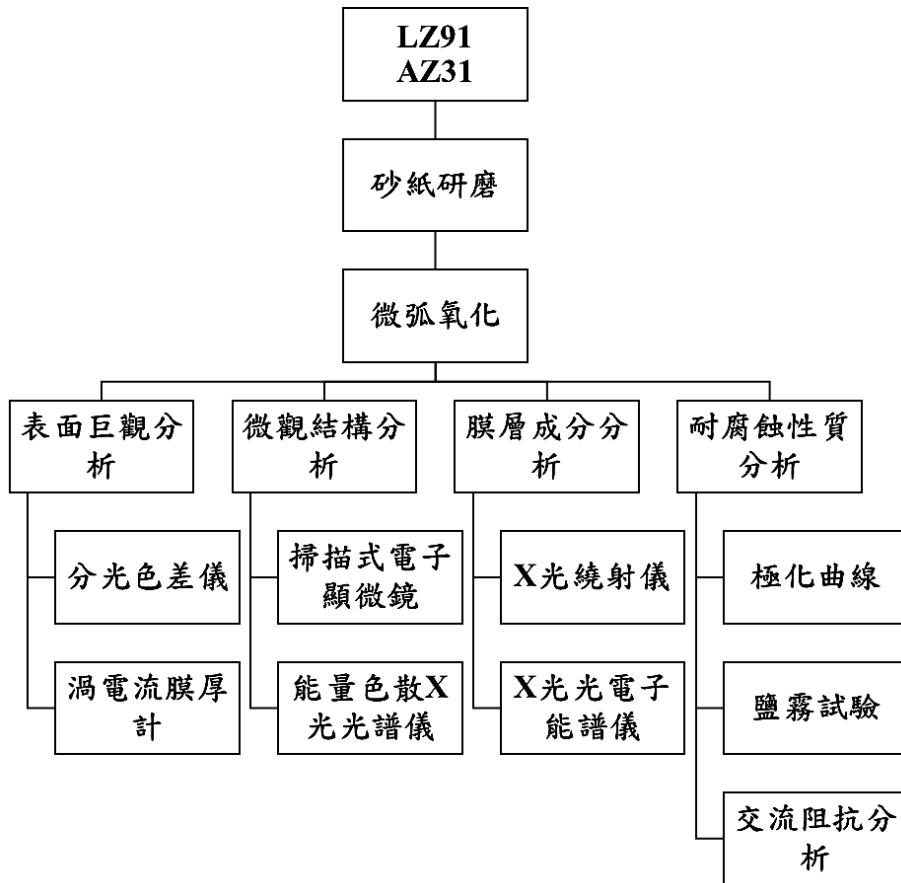


圖 3-1 實驗流程圖

#### 3-2 試片前處理

本實驗使用煌傑金屬工業股份有限公司提供的 LZ91 和 AZ31 鎂合金，其主要化學成分經由感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-MS)量測，如表 3-1 所示，其中 AZ31 之鋅含量偏低而鐵含量偏高，因為鋅元素可以抑制雜質之影響，而鐵元素會造成微伽凡尼腐蝕，故此成分的耐腐蝕性質可能有疑慮；而其板材之光學顯微鏡晶相如圖 3-2，AZ31 為等軸晶粒排列，晶粒大小約為 14.1

μm；而 LZ91 的雙相結構沿著滾軋方向排列，但其中的晶粒仍為等軸晶粒，大小約為 25.9 μm。將 LZ91 和 AZ31 鎂合金加工成 50 mm × 30 mm × 1.5 mm 的試片，接著使用研磨拋光機進行機械研磨，由 180 號砂紙研磨至 1000 號砂紙，最後在試片頂部鑽孔並攻螺牙(M4)以連接電極掛具，如圖 3-3 所示，其螺牙與孔洞確保試片與掛具之間能傳導電流，再利用耐高溫 O-ring 使試片與掛具相互密合，以防止漏電之情形產生。在進行微弧氧化實驗前，先將試片以酒精和去離子水清洗，以防止試片表面沾有汙漬影響實驗。

表 3-1 LZ91 和 AZ31 鎂合金化學重量百分比成分(wt%)。

	Li	Al	Zn	Fe	Mn	Si	Mg
LZ91	8.5134	0.0044	0.6550	0.0025	0.0086	0.0055	Bal.
AZ31	-	2.7747	0.2724	0.0137	0.7963	0.0085	Bal.
AZ31B (ASTM B90)	-	2.5-3.5	0.6-1.4	<0.005	0.2-1.0	<0.1	Bal.

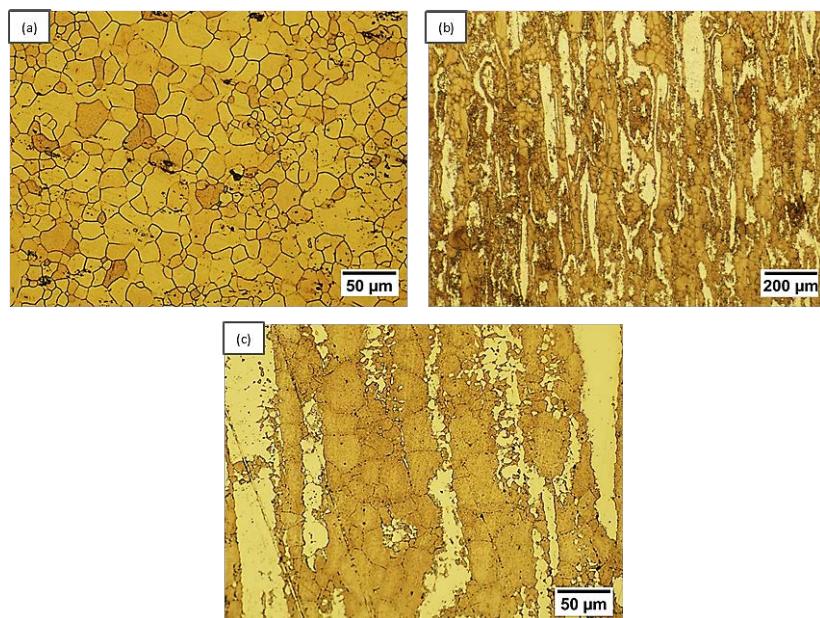


圖 3-2 鎂合金在光學顯微鏡下的晶相 (a)AZ31 (b)LZ91 (c)LZ91 的放大圖

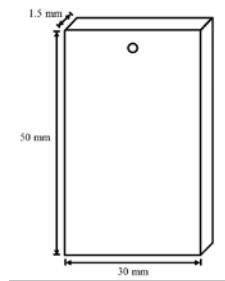


圖 3-3 鎂合金  $50\text{mm} \times 30\text{mm} \times 1.5\text{mm}$  鑽孔位置示意圖。

### 3-3 微弧氧化設備與製程

本研究使用的微弧氧化系統裝置包括電解槽、攪拌系統、冷卻系統、抽氣設備、電源供應器、脈衝整流器和電腦控制系統，其系統示意圖如圖 3-3 所示。實驗中電解槽使用 2 公升 304 不鏽鋼鍋作為容器，並以此不鏽鋼鍋作為製程中的陰極；冷卻系統使電解槽內部維持在  $10\sim15^\circ\text{C}$ ；電源供應器使用欣亞電機科技有限公司製造的機台，型號 SY-P10600200，可提供正極 600V-10A 和負極 200V-10A 的電源供應極限。

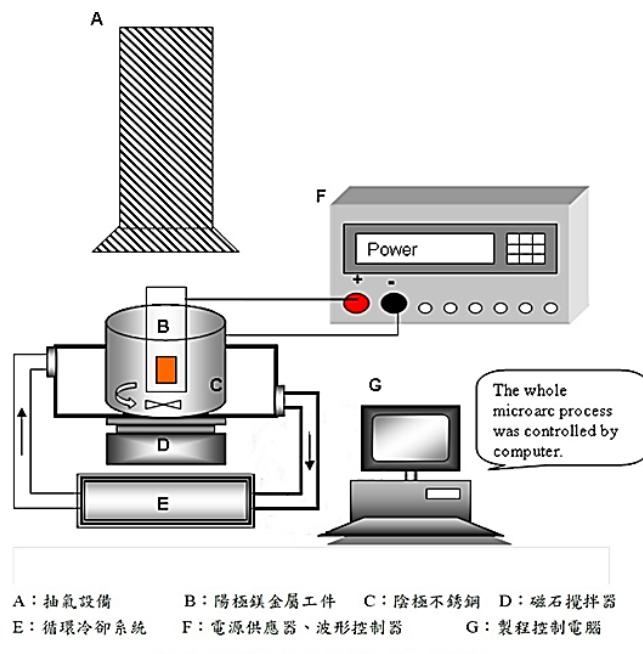


圖 3-4 微弧氧化系統設備示意圖

本研究透過電解液成分、佔空比、工作頻率、氧化時間等製程變數對顏色及腐蝕性質進行探討，實驗當中，每一組參數編號設計由圖 3-5 及表 3-2 表示。另一方面，電解液的詳細成分則如表 3-3 所示，化學藥品皆使用試藥等級，而電源參數皆採取定電流、雙極脈衝模式，若在文章中無特別說明電流密度值，則以陽極電流密度  $3\text{ A/dm}^2$  和陰極電流密度  $2\text{ A/dm}^2$ 。



圖 3-5 微弧氧化實驗編號

表 3-2 編號對照表

	代號	實驗參數
鎂合金種類	LZ	表示使用 LZ91 作為實驗材料
	AZ	表示使用 AZ31 作為實驗材料
電解液種類	S	以矽酸鈉作為基礎電解液的電解液
	SA	以矽酸鈉作為基礎電解液的電解液，且添加有鋁酸鈉
	SAC	以矽酸鈉作為基礎電解液的電解液，且添加有鋁酸鈉，c 表示其他成分濃度較高
	P	以磷酸鈉作為基礎電解液的電解液
	PA	以磷酸鈉作為基礎電解液的電解液，且添加有鋁酸鈉
佔空比	5% - 40%	如字面意義
工作頻率	500 - 4000	如字面意義，單位赫茲 (Hz)
工作時間	5 - 8	如字面意義，單位分鐘

表 3-3 電解液成分與編號對照表。

編號	成分組成 (每公升克數)
S	█g Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + █g NaF + █g Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + █g NaOH
SA	█g Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + █g NaF + █g Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + █g NaOH + █g NaAlO <sub>2</sub>
SAC	█g Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + █g NaF + █g Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + █g NaOH + █g NaAlO <sub>2</sub>
P	█g Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + █g NaF + █g Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + █g NaOH
PA	█g Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + █g NaF + █g Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> + █g NaOH + █g NaAlO <sub>2</sub>

### 3-4 氧化層結構與成分分析

#### 3-4-1 色度分析 (Colorimeter)

本研究使用分光色差儀定義氧化膜之色彩，本次檢測採取不同參數試片各取 5 點檢測，設備為分光色差儀 X-rite SP62，如圖 3-6 所示，分光色差儀採用 Lab 色彩空間，Lab 色彩模型是由亮度 L\* 及色彩之 a\*、b\*三種要素所構成。L\*、a\*、b\*三軸可以決定一個顏色，其坐標系如圖 3-7 所示。



圖 3-6 分光色差儀

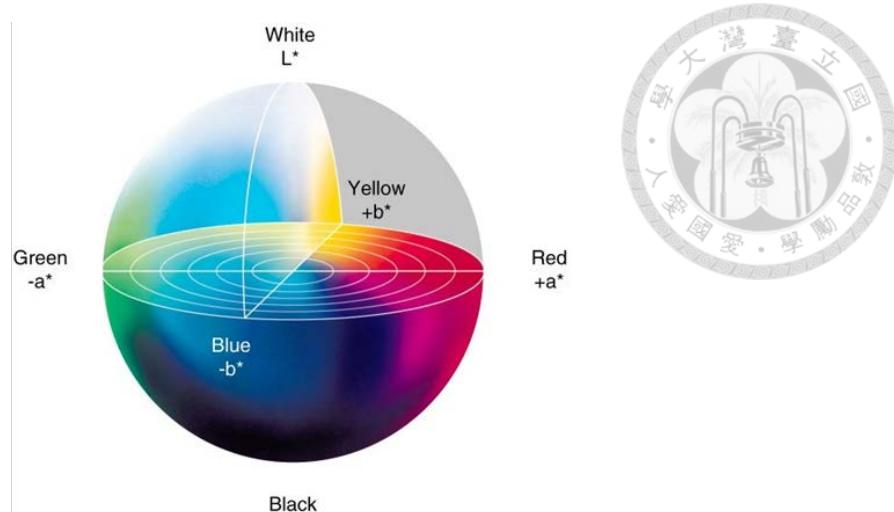


圖 3-7 CIE 1976 L\*a\*b\* 均色彩空間圖<sup>70</sup>

### 3-4-2 掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM)

本研究使用掃描式電子顯微鏡對不同參數的微弧氧化膜層進行微觀結構分析，儀器型號為 SEM JSM 6510，如圖 3-8 所示。研究中主要使用二次電子影像膜是(SEI)對微弧氧化膜層的表面形貌進行分析以及利用背向散射電子影像(BEC)模式對微弧氧化膜層的橫截面進行分析，並搭配能量色散 X 射線光譜(Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS)進行定性及半定量的成分分析。



圖 3-8 掃描式電子顯微鏡 SEM JSM 6510



### 3-4-3 涡電流膜厚計 (Coating thickness gages)

本研究使用渦電流膜厚計來量測微弧氧化膜層之厚度，使用儀器之廠牌型號為 PosiTector® 6000，如圖 3-9。其原理為在電極上產生渦電流流動，接近金屬表面時，金屬表面上會產生相對應的渦電流，此種渦電流隨著誘導線圈中與金屬的距離不同而變化，因此在誘導線圈兩端的電壓亦產生變化，這個電壓變化從電流值來讀取然後換算成膜厚。



圖 3-9 涡電流膜厚計 PosiTector® 6000，

### 3-4-4 X 光光電子光譜儀 (X-ray photoelectron Spectroscopy, XPS)

本研究使用 XPS 對微弧氧化膜層進行成分與化學結構觀察，廠牌型號為 PHI5000 VersaProbe，如圖 3-10 所示。X 光光電子光譜儀亦稱為電子能譜化學分析儀(Electron Spectroscopy for Chemical Analyzer, ESCA)，主要藉由 X 光照射材料，使其放出光電子，並利用 X 光能量與其功函數來計算被分析材料的束縛能(Binding energy)，而此束縛能會因為材料中的化學鍵結不同而有所偏移，故能藉由此分析來判斷材料中成分的化學狀態。每次實驗前先以 1 kV 的氰離子槍清潔表面 1 分鐘再開始實驗。



圖 3-10 X 光光電子光譜儀分析 PHI5000 VersaProbe

### 3-4-5 X 光繞射分析 (X-ray Diffraction, XRD)

X 光繞射分析採用 X 光繞射分析儀，其廠牌型號為 Rigaku TTRAX3，如圖 3-11 所示。使用光源為 Cu K $\alpha$  (1.5406 Å)，最高入射電壓 50 kV，電流 300 mA。本研究之 X 光繞射分析使用 2θ 模式分析，掃描條件為：掃描範圍 20~70°、掃描間距為 0.01°、掃描速率 1-4°/min。



圖 3-11 X 光繞射儀分析儀 Rigaku TTRAX3



### 3-5 氧化層腐蝕分析

#### 3-5-1 開路電位分析(Open Circuit Potential, OCP)

開路電位分析為量測材料的腐蝕電位的方式，本研究之設備為恆電位儀，其廠牌型號為 EG&G instruments Potentialstat/Galvanostat Model 263A，如圖 3-12 所示。實驗中以微弧氧化膜層為工作電極(working electrode)，飽和甘汞電極(Saturated Calomel Electrode)電極當作參考電極(Reference Electrode)，而腐蝕溶液使用 3.5wt% 氯化鈉溶液或是氫氧化鎂飽和的 3.5wt% 氯化鈉溶液來進行開路電位分析，氫氧化鎂的添加是基於文獻指出此添加能提供更穩定的電化學分析結果<sup>67</sup>。

開路電位分析是將試片浸泡於腐蝕溶液中，將腐蝕電位對於時間作圖，可以透過腐蝕電位之變化了解當材料浸泡在腐蝕溶液時的腐蝕行為，例如會形成鈍化層的材料在接觸腐蝕溶液時，通常腐蝕電位會因為空氣中的鈍化膜受到攻擊而先快速下降一小段時間，接著鈍化膜在溶液中生成使電位緩慢上升，而微弧氧化膜層因為有非常大量的孔洞，故腐蝕溶液會在腐蝕過程中滲入新的孔洞中，使其腐蝕電位產生會有大量的起伏。在進行極化曲線分析或交流阻抗分析前會先進行 30~60 分鐘的開路電位分析，待腐蝕電位穩定後才進行後續分析。



圖 3-12 恒電位儀 Model 263A (下)與高頻波形分析儀 FRD100 (上)

### 3-5-2 交流阻抗分析 (Eletrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)

本研究利用交流阻抗分析來分析微弧氧化膜層在腐蝕溶液中的腐蝕行為，儀器設備為恆電為儀和高頻波形分析儀，後者廠牌型號為 Princeton Applied Research FRD100，如圖 3-12 所示。實驗中以微弧氧化膜層為工作電極，白金 (20mm×20mm) 電極當作輔助電極(Counter Electrode)，飽和甘汞電極電極當作參考電極，掃描頻率範圍為  $10^5$  至  $10^{-2}$  Hz、振幅為 10 mV，在 4-1-3-3 節中使用氫氧化鎂飽和的 3.5 wt% 氯化鈉溶液作為腐蝕溶液並使用 4 point/decade 的掃描間距；在 4-2-5 節中使用 3.5 wt% 氯化鈉溶液作為腐蝕溶液並使用 7 point/decade 的掃描間距，在每次進行交流阻抗前先將受試物件浸泡於腐蝕溶液中 1800 秒左右的時間，待電位穩定後才進行 EIS 分析。

交流阻抗分析是一種非破壞之腐蝕檢測，使用相對於腐蝕電位的小振幅正弦波電訊號輸入待測物，並透過回應電訊號之值與相位差來得到材料在不同頻率的阻抗值(Z)，如下列方程式所示：

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j(\omega t - \varphi)}} = \frac{E_0 [\cos(\omega t) + j\sin(\omega t)]}{I_0 [\cos(\omega t - \varphi) + j\sin(\omega t - \varphi)]} \quad (3-1)$$

$E_t$  為輸入之電壓波形、 $I_t$  為回應之電流波形、 $E_0$  和  $I_0$  為電壓及電流振幅、 $\omega$  為角速度、 $\varphi$  為相位差。利用此方程式能將一特定頻率的電訊號轉為實部阻抗和虛部阻抗。

分析得到的阻抗值在其腐蝕行為上可區分為溶液阻抗、恆相位元件、極化阻抗、電荷傳導阻抗、擴散元件、電感等，以下將依序介紹。

溶液阻抗(Electrolyte resistance,  $R_s$ )涉及溶液內離子傳導行為，決定於電解質溶液的電導值(Conductivity,  $\kappa$ )，影響此阻抗的因素有離子濃度、離子型態、操作溫度與傳導離子路徑的幾何結構，用於解釋腐蝕溶液中腐蝕離子經過溶液而達到材料表面的行為。

恆相位元件(Constant phase element, CPE，或有時在電路中以 Q 表示)是用來敘述一個不完美的電容元件(例如保護性膜層)，在腐蝕電化學中常用 CPE 來形容膜層介面處的電雙層行為，其阻抗定義為：

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_0 \omega^n} e^{-\frac{\pi}{2} n i} \quad (3-2)$$

恆相位元件不像純電容的相位差固定為-90°，其中的 n 為 Power factor，當 n=1 時為完美電容；而當 n=0 時相當於一個電阻，所以相位差在 0 與-90°之間，代表一電容和電阻的共同體，更適合描述保護性膜層在腐蝕溶液中的電雙層行為。電雙層是存在於膜層與電解液間的介面上的離子行為，溶液中的離子在接近材料或鍍層表面時會因為吸附反應或其他反應而產生堆積層，而此堆積層的離子會吸引相反電性的離子堆積在此堆積層外，便在膜層表面上形成一層隔絕效果的電容，而此電容層會隨離子之間的反應而有所變化。而影響電容層變化的參數有電極電位高低、操作溫度、離子濃度、離子型態、氧化層厚度及電極表面吸附雜質狀態等。

極化阻抗(Polarization resistance,  $R_p$ )，因為膜層在正、負極偏壓下受到的侵蝕現象不同而在開路電位下會產生電動勢，在膜層上發生極化(polarization)現象，此現象會造成膜層的腐蝕而釋放出電流，進而影響電化學反應，其產生的電流主要受到化學反應與反應物的擴散而影響；當最終正負電極的反應達到平衡，亦即受侵蝕作用所產生的電流達到相同時，此時的電流稱為腐蝕電流。

$$I_{corr} = \frac{(\beta_a \beta_c)}{2.303 R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad (3-3)$$

$\beta_a$  代表陽極侵蝕電流的係數， $\beta_c$  代表陰極侵蝕電流的係數，分別代表著偏壓值與在材料表面金屬離子溶出的氧化反應速率及陰極氫氣還原的還原反應速率的比值，極化阻抗與一般阻抗類似較不受頻率改變所影響，而主要受到電化學反應控制。

電荷傳導阻抗(Charge transfer resistance,  $R_{ct}$ )成因於金屬表面與溶液接觸



後，金屬發生氧化反應而釋放出電子與金屬陽離子；電子吸附在金屬表面產生負電層，陽離子受負電層吸引吸附於金屬面產生還原反應；此過程中電荷在電極與電解質界面傳導即受到電荷傳導阻抗，而電荷傳遞受到電化學反應之發生、反應溫度、金屬電極的種類與電位大小影響。

擴散元件(Diffusion,  $Z_d$ ) 主要為電荷在電解液中擴散而造成的阻抗，此阻抗的大小與量測頻率大小相關，在輸入頻率較高時，由於電解質中離子的擴散無法移動很遠的距離，所以擴散所產生的阻抗值較小；在輸入頻率較低時，離子可擴散距離變長，所以擴散元件阻抗因此上升，阻抗值隨著輸入頻率減小便增加到一定值，擴散元件阻抗牽扯到電荷擴散、離子擴散以及產物生成後的擴散現象。

虛擬電感(Virtual inductor, L)分為兩種，一種為高頻區的虛擬電感，在輸入頻率較高的區域會出現其效應使高頻的虛部阻抗呈現正值，有一說是因為恆電位儀的量測方式不完美所造成；另一種為低頻區的虛擬電感，與腐蝕反應之機制有關，可能是保護層的破壞和材料與溶液間的吸附作用所造成。

在交流阻抗分析後會得到兩種不同的表示圖形，第一種為以虛部阻抗和實部阻抗作圖的 Nyquist 圖，如圖 3-13 所示，以及以阻抗值或相位對頻率作圖的 Bode 圖，如圖 3-14 所示，透過此兩種圖形可以預測材料在腐蝕溶液中的等效電路模型。圖 3-13 和圖 3-14 為一簡單 Randles cell 模型之 EIS 分析結果，簡單的 Randles cell 為模擬一理想膜層之等效電阻，由一溶液電阻串聯一並聯之理想電容與電阻，如圖 3-15 所示。

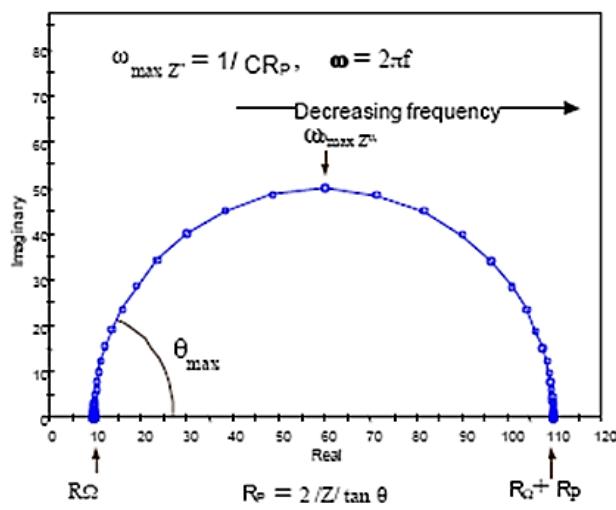


圖 3-13 一個簡單的電化學系統的 Nyquist 圖形<sup>71</sup>

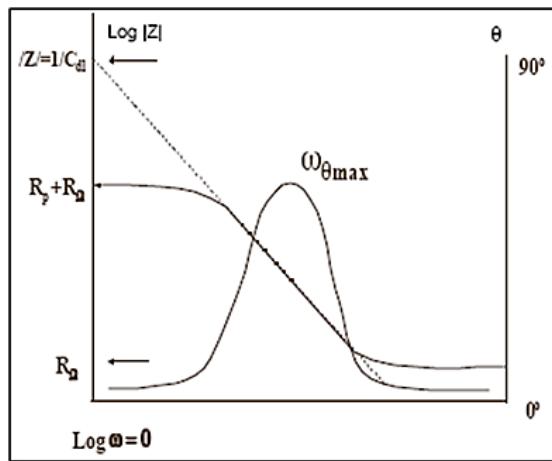


圖 3-14 一個簡單的電化學系統的 Bode 圖形<sup>71</sup>

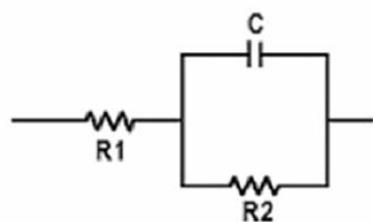


圖 3-15 Randles cell 之電路圖<sup>71</sup>



### 3-5-3 極化曲線分析 (Potentiodynamic Polarization Test)

極化曲線測試(Potentiodynamic Polarization Test)，儀器設備為恆電位儀，其餘配置與交流阻抗分析相同，腐蝕液成份採取 3.5wt% 氯化鈉溶液或是氫氧化鎂飽和的 3.5wt% 氯化鈉溶液，其腐蝕接觸面積約為 1.0 cm<sup>2</sup>。

在執行極化曲線檢測前，會先執行 1800 秒的浸泡再加上交流阻抗分析或是不執行交流阻抗分析直接浸泡 3600 秒後才進行極化曲線分析，量測之掃描之偏壓範圍自 -0.1 V vs. OCP 至 0.7 V vs. OCP，掃描速率為 0.2 mV/sec，並以腐蝕電位上下 50 mV 區間作為塔佛(Tafel)近似計算方式來得到膜層的腐蝕電流密度，且可以利用此塔佛近似的結果來計算塔佛極化阻抗，其計算公式為：

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303(I_{corr})(\beta_a + \beta_c)} \quad (3-4)$$

得到的極化阻抗值代表著受腐蝕物件在外加電壓條件下抵抗電流變化的能  
力，也就是此極化阻抗能帶表受試物件的腐蝕抵抗能力。

### 3-5-4 鹽霧試驗 (Salt Spray Test)

本研究使用之鹽霧試驗裝置示意圖如圖 3-16 所示。判斷鹽霧試驗結果的方  
法包括面積、蝕孔數、質量等評估方式。本研究採用面積和蝕孔數來評估微弧  
氧化膜層的耐腐蝕性質，面積法如表 3-4 所示，此方式是以腐蝕面積率的多寡  
定義 0-10 的評級，數字愈大者表示腐蝕面積愈低。

本研究之鹽霧試驗依據 ASTM B117 規範，採取 5 wt% 氯化鈉溶液，飽和蒸  
汽桶內溫度為 47 °C，壓力為 1 kg/cm<sup>2</sup>，本研究測試時間為 96 小時，此外，將  
進行鹽霧試驗前的微弧氧化試片之四周以防蝕膠帶貼住，只留下中間約 30 mm  
x 20 mm 的面積進行驗試，如圖 3-17 所示，主要是為了保護 O-ring 覆蓋的無膜  
層部分與固定受試面積，且防止四周之導角角度不同而造成的誤差。

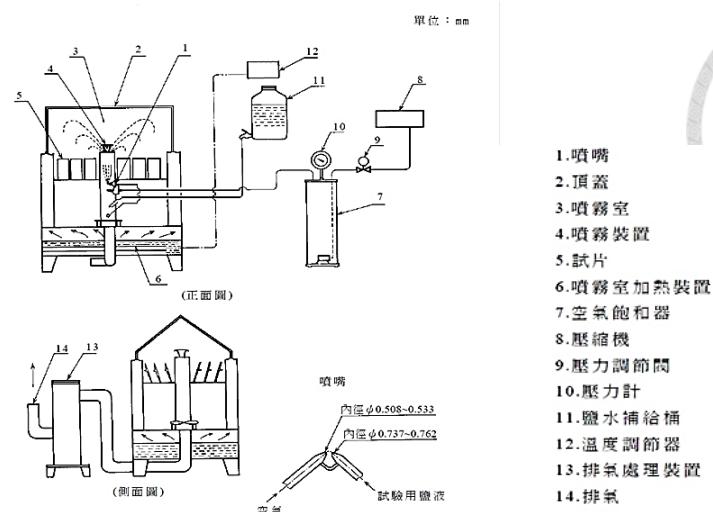


圖 3-16 鹽霧試驗裝置示意圖<sup>72</sup>

表 3-4 腐蝕面積率和分級數字的關係<sup>72</sup>

腐蝕面積率 A (%)	分級數字
0.01	10
$A \leq 0.02$	9.8
$0.02 < A \leq 0.05$	9.5
$0.05 < A \leq 0.07$	9.3
$0.07 < A \leq 0.10$	9
$0.10 < A \leq 0.25$	8
$0.25 < A \leq 0.50$	7
$0.50 < A \leq 1.00$	6
$1.0 < A \leq 2.5$	5
$2.5 < A \leq 5$	4
$5 < A \leq 10$	3
$10 < A \leq 25$	2
$25 < A \leq 50$	1
$50 < A$	0



圖 3-17 防蝕膠帶貼附於準備鹽霧試驗之試片

## 第四章 結果與討論



### 4-1 微弧氧化製程對耐腐蝕性質的影響

微弧氧化製程可調控的參數非常多，故單一參數的調整所得到的最佳化參數可能在不同控制參數實驗中會有不同的結果，本研究針對佔空比、陰極電流密度、工作頻率和工作時間四個參數的變化來進行腐蝕性質的研究。

#### 4-1-1 佔空比對腐蝕性質之影響

##### 4-1-1-1 LZ-PA 佔空比實驗

本研究在早期實驗(本論文未敘述此部分之實驗)中發現 LZ91 在磷酸鈉溶液中能得到較亮的膜層外觀，尤其是在 PA 溶液中能得到  $L^*a^*b^*(83.75, -0.27, 1.02)$  的數值，此  $L^*$  值比矽酸鈉溶液中得到的膜層  $L^*$  值都多了約 3 的數值，故本研究嘗試在 PA 溶液製程中調整佔空比和陰極電流密度來進行製程調整實驗，並對不同製程之膜層進行色度分析和極化曲線分析。

在 LZ-PA 佔空比實驗中設計了 6 種陽極佔空比：5%、10%、20%、30%、10%  $T_{off-1}$  和 10%  $T_{off-2}$ ，其中 10%  $T_{off-1}$  和 10%  $T_{off-2}$  為降低陰極脈衝時間的參數設定，並同時進行  $+3 -2 A/dm^2$  和  $+3 -4.5 A/dm^2$  兩種陰極電流密度，工作時間設定為 8 分鐘，據文獻報導，較高的陰極電流可以抑制陽極電流造成的電漿反應，使 B 形式的放電行為減少<sup>60</sup>，但陰極電流並不會提供膜層成長，陰極電流的主要目的為抵銷正電荷的充電效應，可以使溶液較容易回填至微弧氧化層表面。

LZ-PA 佔空比實驗共 12 組試片，其微弧氧化膜層外觀掃描圖如圖 4-1 所示。從圖中可以發現從掃描圖並不易看出其顏色差異，需透過色度分析來判斷

其差異性，表 4-1 列出其 Lab 色度分析結果，其中  $a^*$  與  $b^*$  值都接近零，故以  $L^*$  值來當作評級的標準。由表中可以發現，在  $+3 -2 \text{ A/dm}^2$  組別中，以佔空比 20% 和 30% 有著最高的  $L^*$  值，而在  $+3 -4.5 \text{ A/dm}^2$  組別中，以 30% 有著最高的  $L^*$  值，而  $L^*$  值與陰極電流之佔空比並無明顯之關係，在兩組不同的陰極電流值下，佔空比 10%、10%  $T_{off-1}$ 、10%  $T_{off-2}$  皆有著差不多的  $L^*$  值，故使用 -2 或 -4.5  $\text{A/dm}^2$  的陰極電流密度值，對  $L^*$  值的影響皆不大，兩組實驗之色度分析有著類似的趨勢與數值。

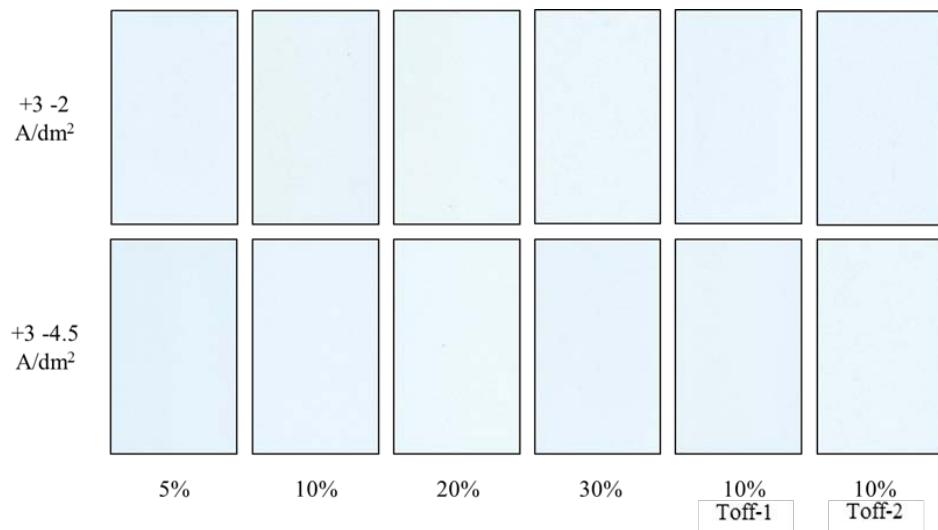


圖 4-1 LZ-PA 佔空比實驗外觀掃描圖

表 4-1 LZ-PA 佔空比實驗 Lab 色度分析

Duty ratio	L*	a*	b*
5%	81.77	-0.04	0.94
10%	82.3	-0.02	0.92
+3-2 A/dm <sup>2</sup>	20% 30%	82.98 83.03	-0.02 -0.04
10% T <sub>off-1</sub>	81.93	-0.06	0.83
10% T <sub>off-2</sub>	82.43	-0.04	0.81
5%	81.62	-0.12	0.88
10%	83.17	-0.13	0.72
+3-4.5 A/dm <sup>2</sup>	20% 30%	83.88 81.65	-0.07 0.31
10% T <sub>off-1</sub>	82.65	-0.16	0.66
10% T <sub>off-2</sub>	82.24	-0.11	-0.09

而在腐蝕性質方面，極化曲線分析可以得到膜層的腐蝕電位與腐蝕電流密度，這兩者分別相對於腐蝕熱力學和腐蝕動力學上的傾向，圖 4-2 為 LZ-PA 佔空比實驗中的極化曲線分析結果，而其腐蝕電位與 Tafel 近似結果如表 4-2 所示。腐蝕電位值以電流密度+3 -2 A/dm<sup>2</sup>、佔空比 10% 的微弧氧化膜層為最高，電流密度+3 -2 A/dm<sup>2</sup>、佔空比 5% 的膜層次之，從表中可以發現兩組電流密度中，佔空比 5% 和 10% 的膜層都有著較佔空比 20% 和 30% 的膜層高的腐蝕電位，表示佔空比 5% 和 10% 的膜層在熱力學上有著較好的腐蝕因子阻隔能力。

而在腐蝕電流密度上，以電流密度 $+3 - 4.5 \text{ A/dm}^2$ 、佔空比 5% 的膜層有著最小的電流值，電流密度 $+3 - 2 \text{ A/dm}^2$ 、佔空比 10% 的膜層次之，有著較低的腐蝕速率；而在兩個電流密度下，佔空比 20% 的膜層皆有著最大的腐蝕電流值，故佔空比 20% 的膜層在極化狀態下有著較差的腐蝕抵抗能力。

綜合腐蝕電位與腐蝕電流密度兩者來說，電流密度 $+3 - 2 \text{ A/dm}^2$ 、佔空比 10% 的膜層有著最高的腐蝕電位和第二低的腐蝕電流，為本次實驗中最好的微弧氧化膜層製程參數。

圖 4-3 和圖 4-4 為 LZ-PA 佔空比實驗透過 SEM 觀察的微弧氧化膜層表面微觀結構，同時也進行了 EDS 成分分析，但此實驗中不同膜層的成分分析結果皆有著類似的成分，故假定成分上並無太大的差異，以微觀結構作為主要影響耐腐蝕性質的因素。從圖中可以發現在 $+3 - 2 \text{ A/dm}^2$  或  $+3 - 4.5 \text{ A/dm}^2$  的組別中佔空比 5%、10%、10%  $T_{\text{off-1}}$ 、10%  $T_{\text{off-2}}$  的膜層都有著差不多的表面形貌，包括孔洞大小、裂縫大小與裂縫形成的島狀結構，但  $+3 - 4.5 \text{ A/dm}^2$  組別與  $+3 - 2 \text{ A/dm}^2$  組別相比的裂縫寬度稍微大一些，這可能是  $+3 - 2 \text{ A/dm}^2$  組別有著較好的腐蝕電位的原因；而兩個組別中佔空比 20% 和 30% 的膜層都因為有著較寬大的裂縫和不平整的島狀排列而造成較低的腐蝕電位，此結果是因為較高的佔空比使得單次電漿放電反應的時間提升，產生較大的熱應力，進而提高膜層內應力形成較寬的裂縫。

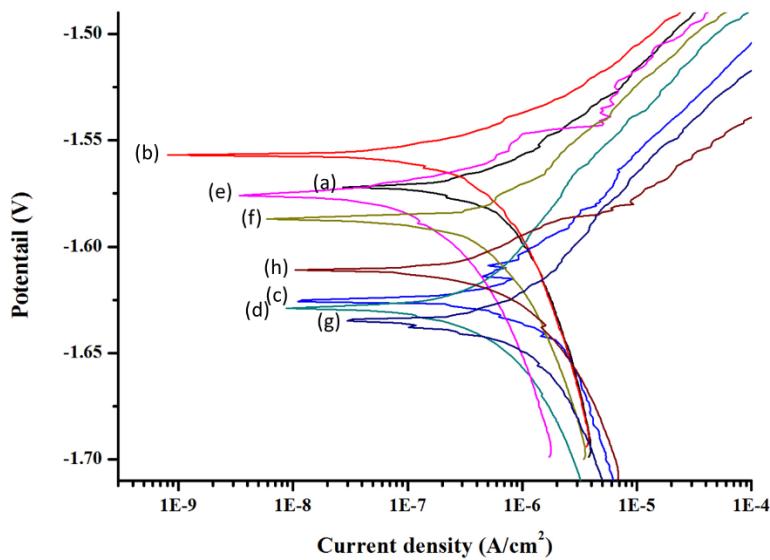


圖 4-2 LZ-PA 佔空比實驗動電位極化曲線分析 +3 -2 A/dm<sup>2</sup> (a) 5% (b)10%  
(c)20% (d) 30% ; +3 -4.5 A/dm<sup>2</sup> (e)5% (f)10% (g)20% (h)30%

表 4-2 LZ-PA 佔空比實驗動電位極化曲線與腐蝕電位與腐蝕電流

Sample	Corrosion potential (V)	Corrosion current density ( $A/cm^2$ )	
LZ-PA 5%	-1.572	6.10E-07	
+3 -2 A/dm <sup>2</sup>	LZ-PA 10%	-1.557	3.91E-07
LZ-PA 20%	-1.626	2.05E-06	
LZ-PA 30%	-1.629	5.55E-07	
LZ-PA 5%	-1.576	1.63E-07	
+3 -4.5 A/dm <sup>2</sup>	LZ-PA 10%	-1.587	5.35E-07
LZ-PA 20%	-1.635	1.46E-06	
LZ-PA 30%	-1.611	8.93E-07	

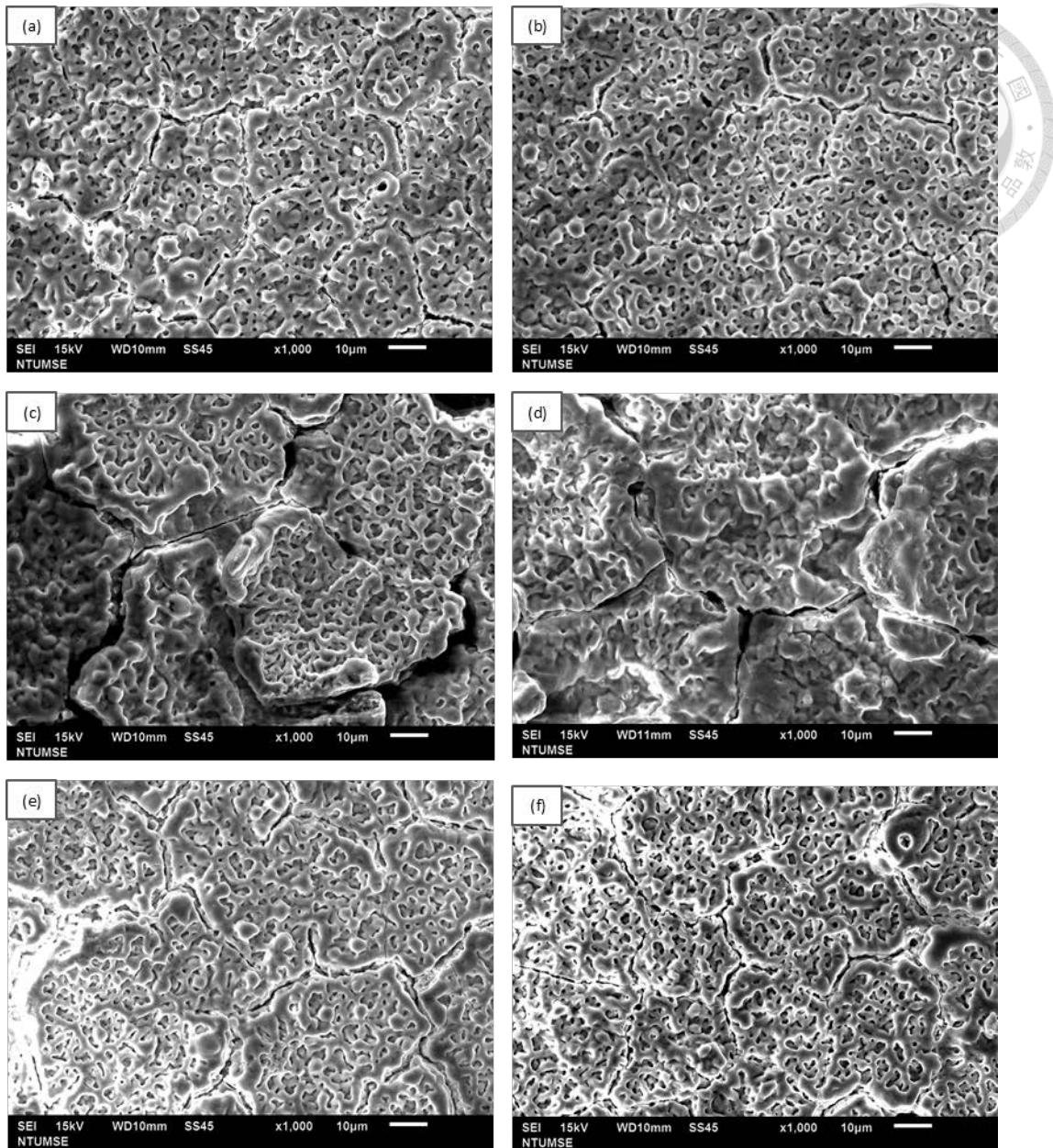


圖 4-3 LZ-PA 佔空比實驗電流密度 $+3 -2 \text{ A/dm}^2$ 組別之膜層表面微觀結構觀察

(a)5% (b)10% (c) 20% (d)30% (e) 10%  $T_{\text{off}-1}$  (d) 10%  $T_{\text{off}-2}$

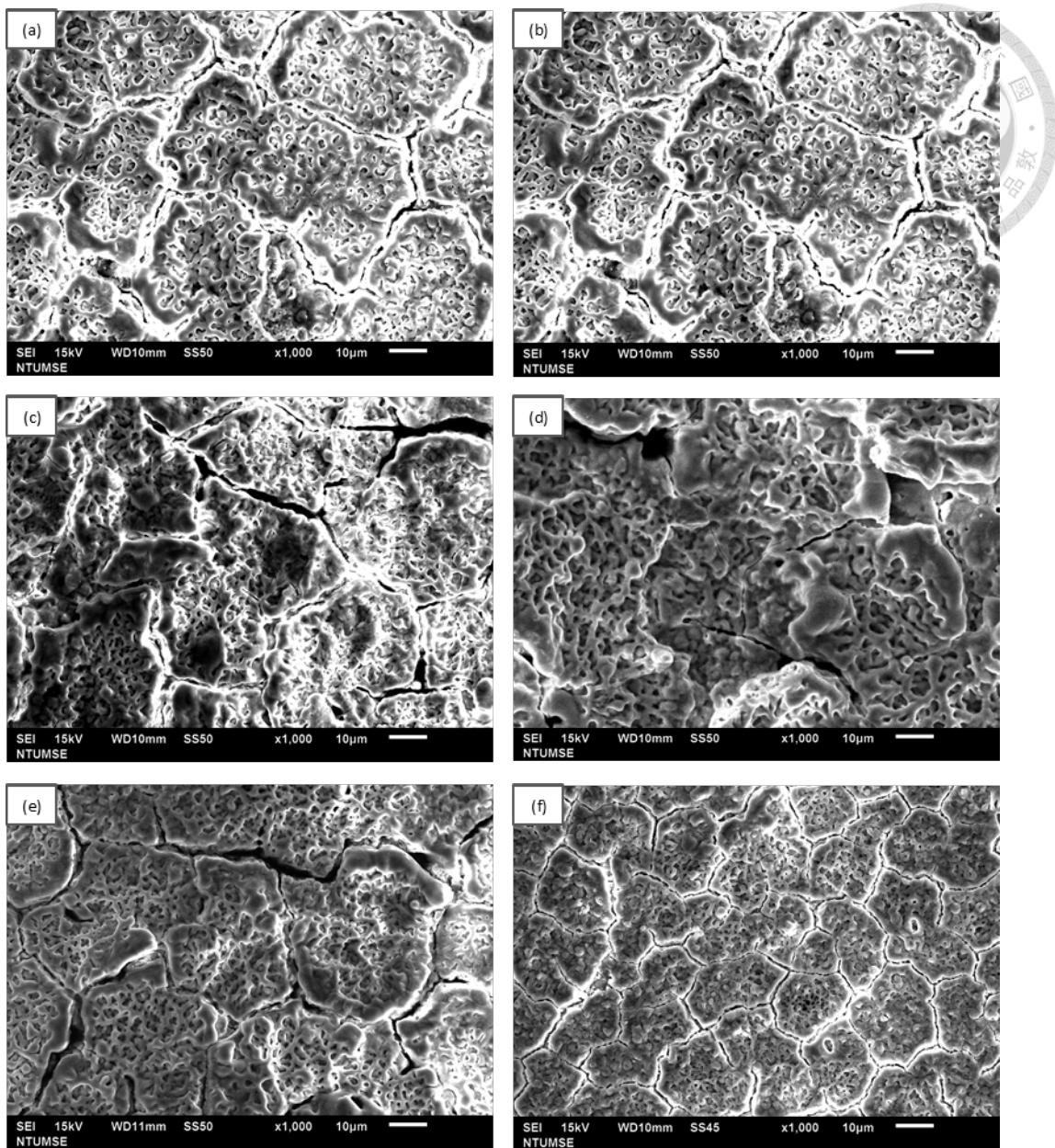


圖 4-4 LZ-PA 佔空比實驗電流密度 $+3 -4.5 \text{ A}/\text{dm}^2$ 組別之膜層表面微觀結構觀察

(a)5% (b)10% (c) 20% (d)30% (e) 10%  $T_{\text{off}-1}$  (d) 10%  $T_{\text{off}-2}$



#### 4-1-1-2 AZ-SA 和 AZ-S 佔空比實驗

本研究在早期實驗(本論文未敘述此部分之實驗)中發現 AZ31 在磷酸鈉溶液或矽酸鈉溶液中得到的外觀亮度  $L^*$  值都差不多，但多數文獻指出鎂合金的矽酸鈉溶液製程之耐腐蝕性質高於磷酸鈉溶液製程<sup>66</sup>，故本研究選擇矽酸鈉溶液 S 和 SA 來進行佔空比實驗，其他參數設定為電流密度  $+3 - 2 \text{ A/dm}^2$ 、工作時間 5 分鐘，操作變因為佔空比 5%、10% 和 30%，對不同製程之膜層進行色度分析和鹽霧試驗分析。

圖 4-5 和表 4-3 分別為微弧氧化膜層之掃描圖與色度分析結果，在色度分析結果中，同樣地擁有接近於零的  $a^*$  值與  $b^*$  值，故以  $L^*$  值作為色度評級標準。由表 4-10 中能發現，6 個實驗的  $L^*$  值非常相近，最高值與最低值只差 0.48，故在 AZ-SA 和 AZ-S 中，佔空比或是電解液的差異(鋁酸鈉的添加與否)，並不會對外觀造成明顯的影響。

圖 4-6 經過 96 小時鹽霧試驗後的外觀掃描圖，而表 4-4 為鹽霧試驗後腐蝕面積計算結果與評級，其中 AZ-SA 10%、AZ-SA 30% 和 AZ-S 30% 有著較小的腐蝕面積，評級都為 8，雖然 AZ-SA 10% 在 3 個之中腐蝕面積稍多一些，但它在六個膜層中有著最少的蝕點數，只有兩個蝕點，為本次實驗中耐腐蝕性質最好的膜層。圖 4-7 和圖 4-8 為 AZ-SA 和 AZ-S 在 SEM 下的微弧氧化膜層微觀結構，在不同的溶液製程或佔空比製程下，微弧氧化膜層的微觀結構並沒有明顯的不同，不論是孔洞大小或是數量上都有著差不多的數目，這也是為什麼鹽霧試驗的結果並沒有明顯的差異，故在實驗設定的佔空比範圍或是鋁酸鈉添加與否對膜層性質的影響並不大。

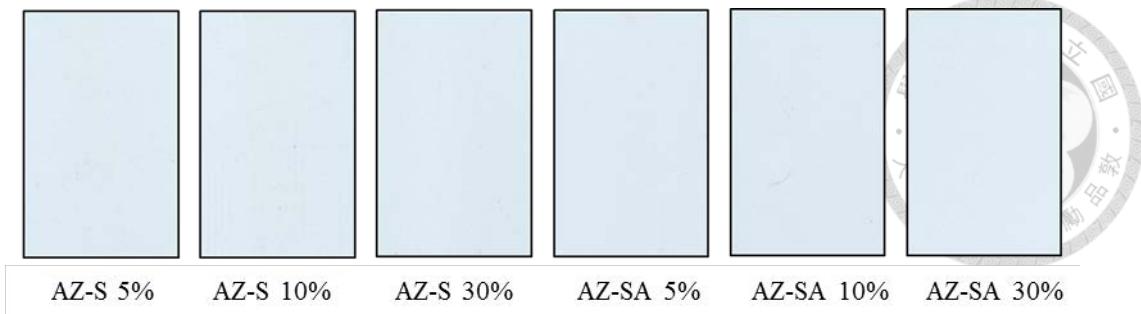


圖 4-5 AZ-S 與 AZ-SA 佔空比實驗之微弧氧化膜層外觀

表 4-3 AZ-S 與 AZ-SA 佔空比實驗之色度分析結果

Sample	L*	a*	b*
AZ-SA 5%	82.22	0.03	0.95
AZ-SA 10%	82.14	0.05	0.89
AZ-SA 30%	81.90	0.09	0.93
AZ-S 5%	81.86	0.04	1.01
AZ-S 10%	81.89	0.07	0.98
AZ-S 30%	81.74	0.06	1.00

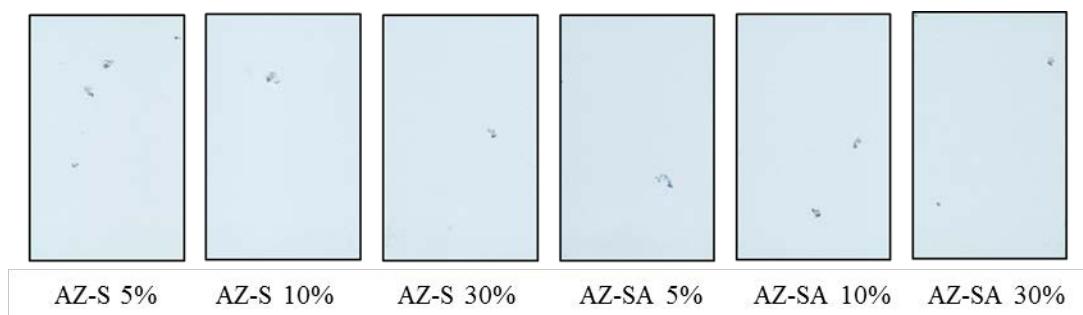


圖 4-6 AZ-S 與 AZ-SA 佔空比實驗之 96 小時鹽霧試驗後微弧氧化膜層外觀

表 4-4 AZ-S 與 AZ-SA 佔空比實驗之 96 小時鹽霧試驗後腐蝕評級計算

Sample	Pits	Ratio of corrosion	Rating
AZ-SA 5%	4	0.313%	7
AZ-SA 10%	2	0.243%	8
AZ-SA 30%	4	0.207%	8
AZ-S 5%	4	0.451%	7
AZ-S 10%	3	0.349%	7
AZ-S 30%	3	0.204%	8

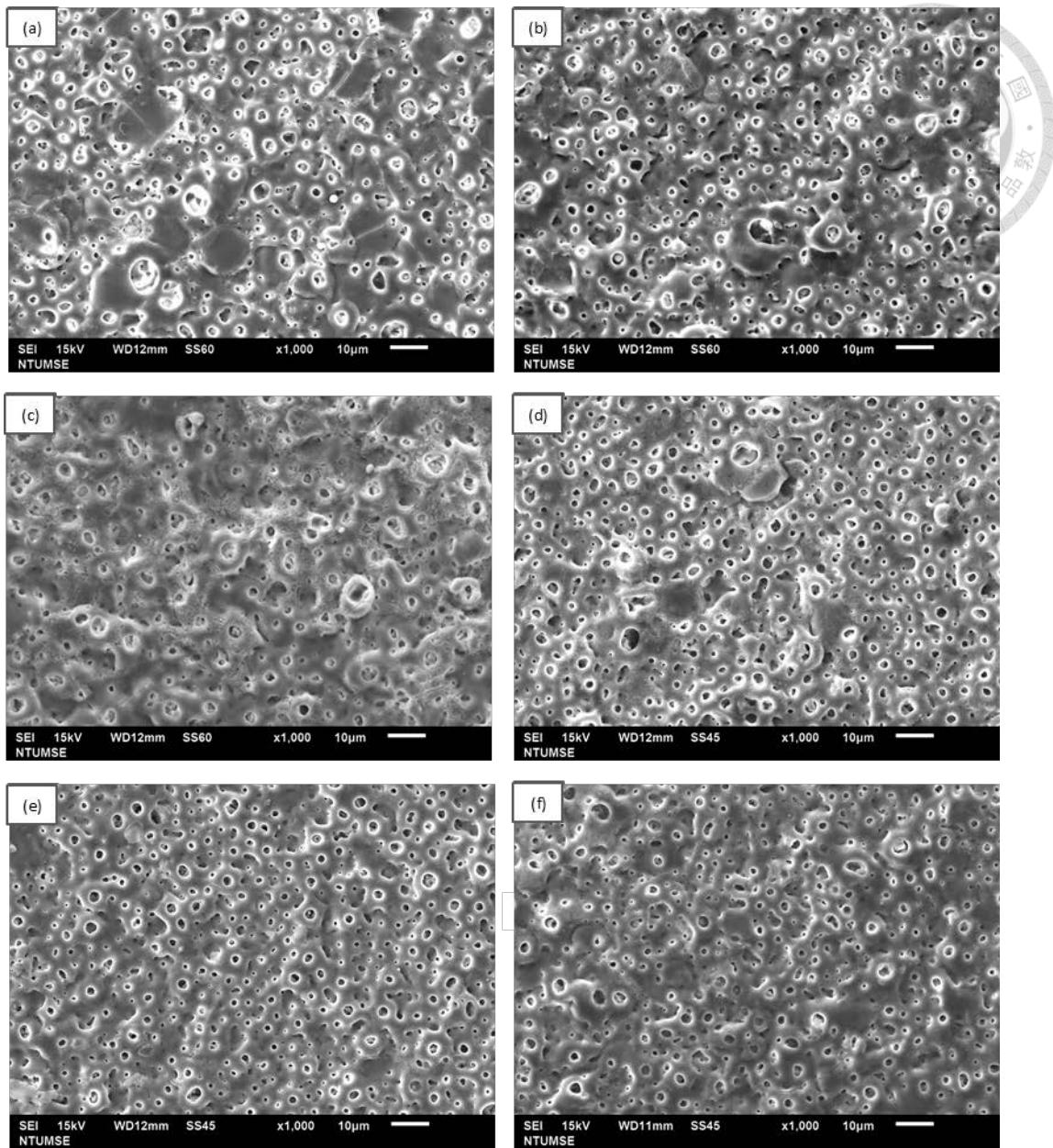


圖 4-7 AZ31 在不同溶液或佔空比製程下的膜層表面微觀結構 (a)AZ-S 5%

(b)AZ-S 10% (c)AZ-S 30% (d)AZ-SA 5% (e)AZ-SA 10% (f)AZ-SA 30%

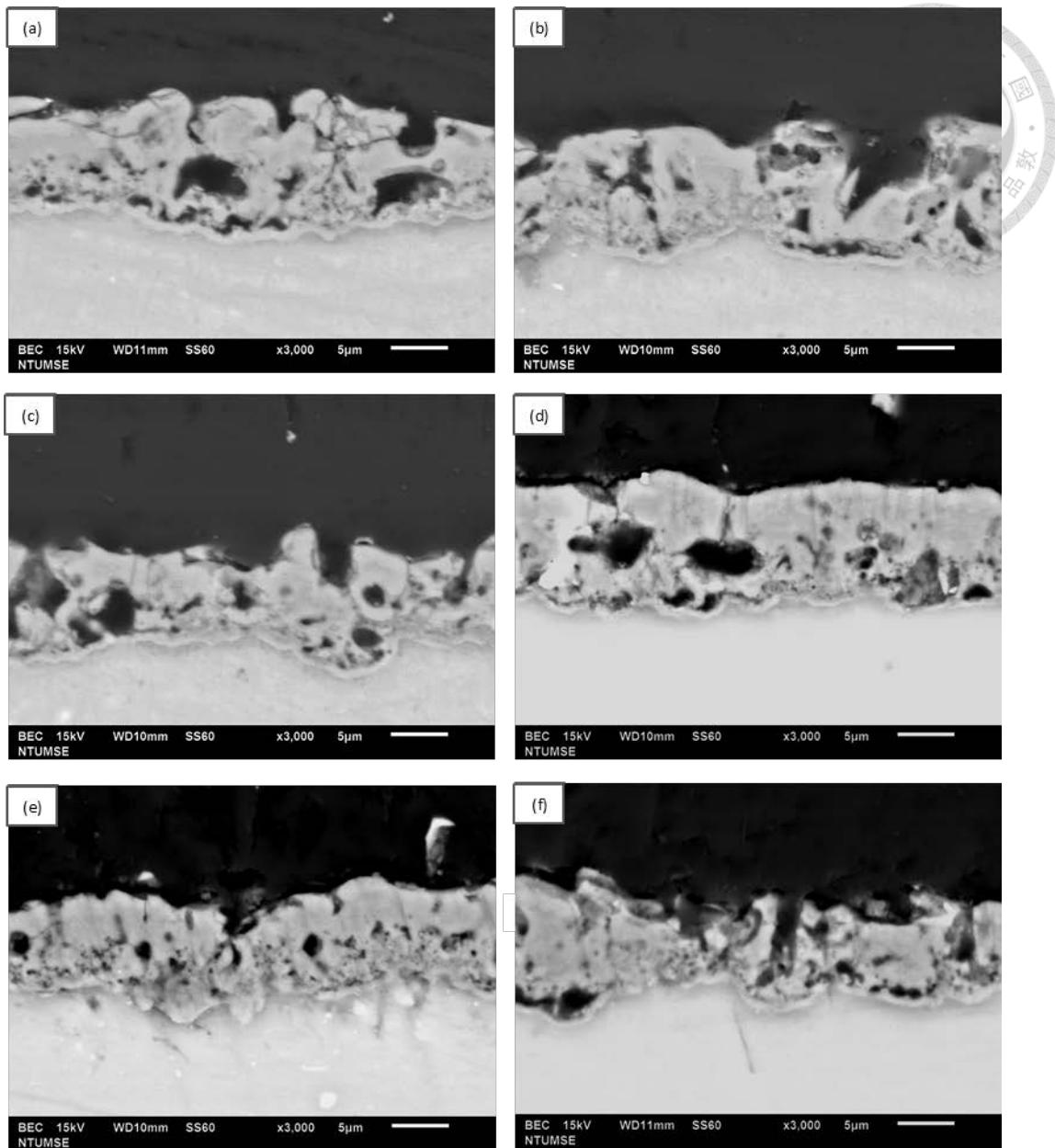


圖 4-8 AZ31 在不同溶液或佔空比製程下的膜層橫截面微觀結構 (a)AZ-S 5%  
(b)AZ-S 10% (c)AZ-S 30% (d)AZ-SA 5% (e)AZ-SA 10% (f)AZ-SA 30%



## 4-1-2 工作頻率對腐蝕性質之影響

### 4-1-2-1 巨觀性質與微觀結構

在工作頻率實驗中，選用 PA、SA 來做為電解液，且因為文獻指出，與 SA 相似的溶液成分，適量提高氟化鈉與氫氧化鈉濃度可以提升鎂合金微弧氧化膜層的耐腐蝕性質<sup>73,74</sup>，故使用電解液 SAc 來進行微弧氧化實驗，詳細成分列於表 3-3；工作時間則設定為 5 分鐘，並在 1000 和 4000 Hz 進行 8 分鐘的實驗來比較工作時間的影響，實驗設計如表 4-5 和表 4-6 中之試片編號，所有試片皆使用 +3 -2 A/dm<sup>2</sup> 的電流密度。

表 4-5 和表 4-6 中列出了實驗後利用渦電流膜厚計量測之膜層厚度與實驗結束時的終止電壓。從表中能發現隨著工作頻率的增加，相同的工作時間下，微弧氧化膜層的厚度有降低的趨勢，例如在 LZ-PA 500 5 的膜層厚度為 11 μm，而較高頻率的 LZ-PA 4000 5 的膜層厚度為 5.7 μm，大約只有 LZ-PA 500 5 膜層的 1/2；另一方面，在終止電壓的數值也有著類似的降低趨勢，在 LZ-PA 500 5 的實驗中終止電壓為 311 V，而 LZ-PA 4000 5 的終止電壓有只 251 V，此結果表示兩者之間有正相關，這與絕緣層電阻正比於其厚度的關係類似，當膜層越厚時需要越高的電壓才能在膜層上通過一樣的電流並引發電漿放電反應；另一個原因是使用高頻率的輸入電源會使電流使用在充電效應比例提高，也就是當使用高頻電流時，電流可以透過電容系統流過電流，但此電流並無法參與膜層反應，進而使膜層的成長效率降低。

表 4-5 LZ91 微弧氧化工作頻率實驗之實驗設計、厚度與實驗之終止電壓

試片編號	厚度 (μm)	終止電壓 (V)
LZ-PA 500 5	11	311
LZ-PA 1000 5	10.5	310
LZ-PA 2000 5	9.5	290
LZ-PA 4000 5	5.7	251
LZ-PA 1000 8	16	340
LZ-PA 4000 8	8.5	272
<hr/>		
LZ-SA 500 5	10.7	423
LZ-SA 1000 5	9.2	400
LZ-SA 2000 5	7.8	365
LZ-SA 4000 5	2.8	258
LZ-SA 1000 8	15.8	441
LZ-SA 4000 8	6.6	315
<hr/>		
LZ-SAc 500 5	12.3	340
LZ-SAc 1000 5	10.2	318
LZ-SAc 2000 5	8.0	254
LZ-SAc 1000 8	16.2	367

表 4-6 AZ31 微弧氧化工作頻率實驗之實驗設計、厚度與實驗之終止電壓

試片編號	厚度 (μm)	終止電壓 (V)
AZ-SA 500 5	9.7	436
AZ-SA 1000 5	8.5	408
AZ-SA 2000 5	5.2	352
AZ-SA 1000 8	16.2	480
AZ-SAc 500 5	13.8	369
AZ-SAc 1000 5	12.1	352
AZ-SAc 2000 5	9.6	340
AZ-SAc 1000 8	15.2	391

圖 4-9 和圖 4-10 為 LZ-SA 和 AZ-SA 工作頻率實驗的陽極電壓和陰極電壓對時間曲線圖，可以發現大多數陽極電壓曲線都如 2-2-1 節中討論的曲線類似，不論是 LZ-SA 或是 AZ-SA 的實驗皆可以發現第二階段的平台，且在陰極電壓的曲線上也在相同的時間有類似的平台出現，因為此平台為陽極層成長的極限，故陰極電壓也會出現此現象。但是陰極電壓的曲線呈現與陽極電壓完全不同的階段現象：上升到一峰值、略為下降、緩緩上升、最後再趨於更緩慢的上升，目前還尚未有研究者針對此陰極電壓值做討論，但是此現象並不是本研究的重點，故不在此深入探討。

此外，在所有電壓曲線中 LZ-SA 4000 5 的陽極電壓曲線與其他曲線有非常不同的表現，呈現一 S 型的上升模式，其陰極電壓曲線也有一類似的趨勢，此陽極電壓的 S 型非常類似於微弧氧化第一階到第三階段轉變的放大圖，故在 4000 Hz 的實驗中，當陽極電壓到達 48 V 時就到了第二階段的陽極層成長極限，且第二階段持續了非常久，直到 150 s 左右才進入第三節段；另一方面，



在 150 s 之前儀器對陰極電壓的讀值為負值，這表示我們不需要供給陰極偏壓就可以達到  $2 \text{ A/dm}^2$  的陰極電流輸出，此一現象應為高頻率的充電效應；也就是說在 4000 Hz 如此的高頻率下，每次的電源供給會造成膜層的兩側會迅速的累積電荷，在電荷還沒進行膜層反應時，就開啟了另一方向的電源供應，故電源供應器不需要提供偏壓或甚至需要反向偏壓就可以達到設定的陰極電流輸出。此陰極電壓曲線說明在 150 s 前，設定的  $+3 - 2 \text{ A/dm}^2$  中只有少於  $1 \text{ A/dm}^2$  的陽極電流用於膜層成長機制，而  $2 \text{ A/dm}^2$  的陰極電流和相對應的陽極電流都使用於快速的充放電效應，所以陽極電壓曲線才會有如此緩慢的上升趨勢，也代表著膜層緩慢的成長速率，直到 S 型曲線的轉折點後才有較高的成膜效率，此時生成的氣體量增加，使電漿放電反應能持續進行，但實驗中發現只有在矽酸鈉的溶液中會有此現象的發生。

由表 4-5，LZ-SA 4000 5 和 LZ-SA 4000 8 因為此現象而有著相對較低的膜層厚度，且在後續的腐蝕實驗中也沒有很好的表現，故 4000 Hz 的頻率對於在矽酸鈉溶液中的雙極脈衝微弧氧化製程來說是一不適合的頻率，故本研究在 LZ-SAc、AZ-SA 和 AZ-SAc 的實驗中不使用此一頻率來進行實驗。

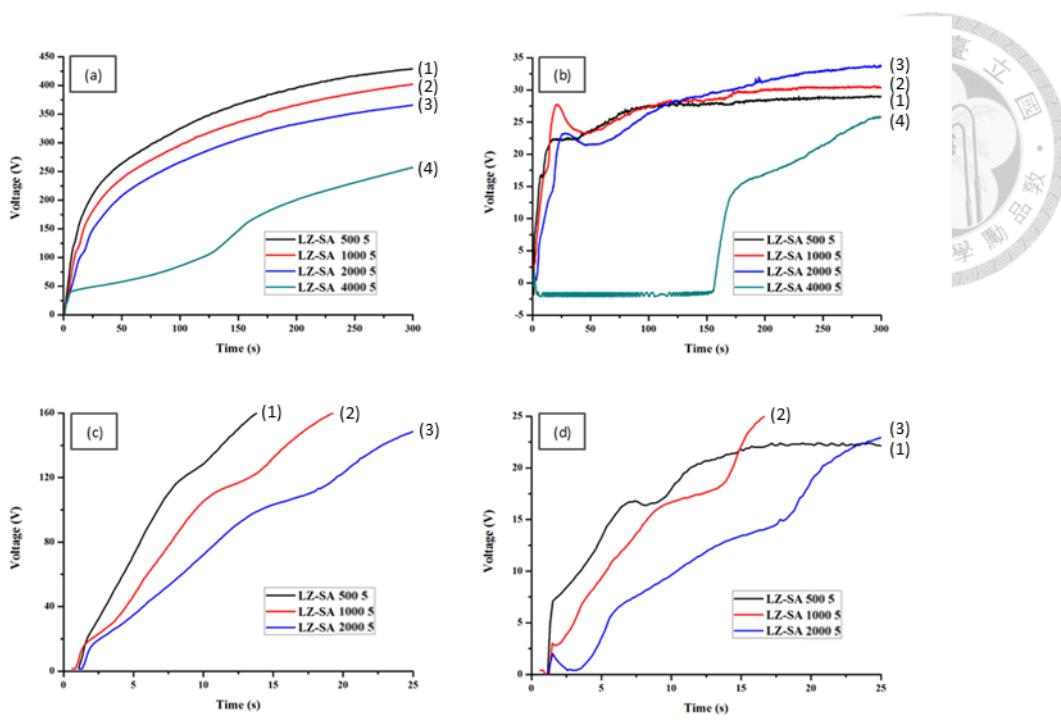


圖 4-9 LZ-SA 不同頻率微弧氧化製程的電壓曲線 (a)(c)陽極電壓 (b)(d)陰極電壓；其中(1) 500 Hz (2) 1000 Hz (3) 2000 Hz (4) 4000 Hz

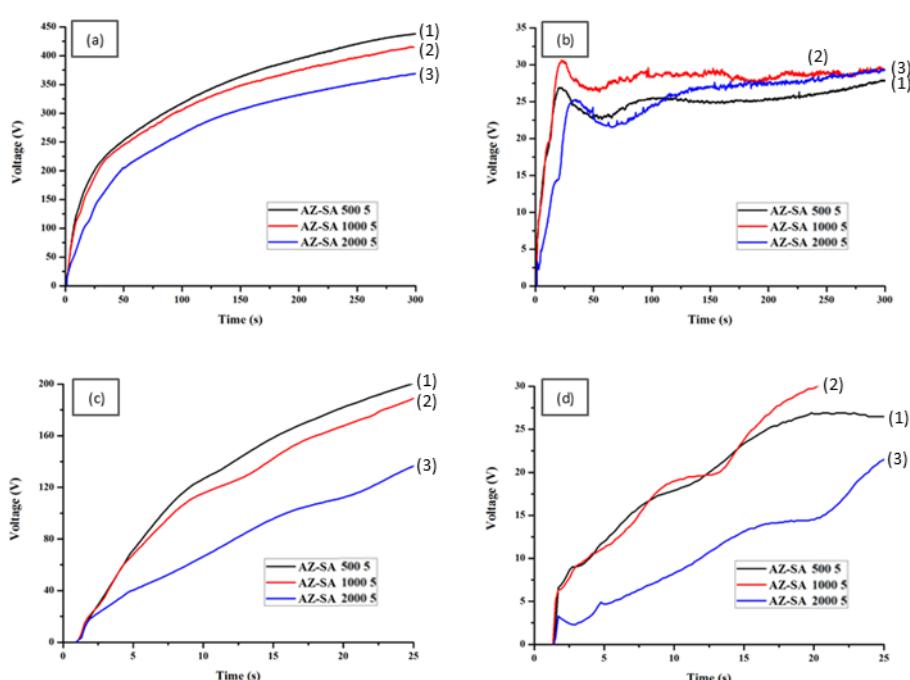


圖 4-10 AZ-SA 不同頻率微弧氧化製程的正陰極電壓曲線 (a)(c)陽極電壓 (b)(d)陰極電壓；其中(1) 500 Hz (2) 1000 Hz (3) 2000 Hz

圖 4-11 為 LZ91 和 LZ-SA 不同頻率製程膜層的 X 光繞射分析，若撇除基材的訊號來看，所有膜層大致上都擁有一樣的結晶相，都是由氧化鎂和少量氫氧化鎂組成，只有強度上些許差異，其中 4000 Hz 製程的氧化鎂訊號特別弱，可能跟其膜層較薄有關；此外，在曲線中  $22^\circ$ 、 $45^\circ$  和  $55^\circ$  有三個峰值並未標示其組成， $45^\circ$  和  $55^\circ$  的訊號在 LZ91 基材上就有出現，但根據文獻 LZ91 並不應該有此位置的峰值，故可能是材料中的雜質(可能是 ICP-MS 未量測的元素組成)，另外因為 LZ91 的曲線並未測量  $20\sim30^\circ$ ，故  $22^\circ$  的位置可能是也是材料中的雜質，但也可能是氫氧化鋰、氧化鋰、硼酸鋰、碳酸鋇、氟化鋇或硼酸鋇等，因為都這些化合物的量非常少，在收集的訊號中可能會缺少某些結晶面的峰值，故不能完全確定。

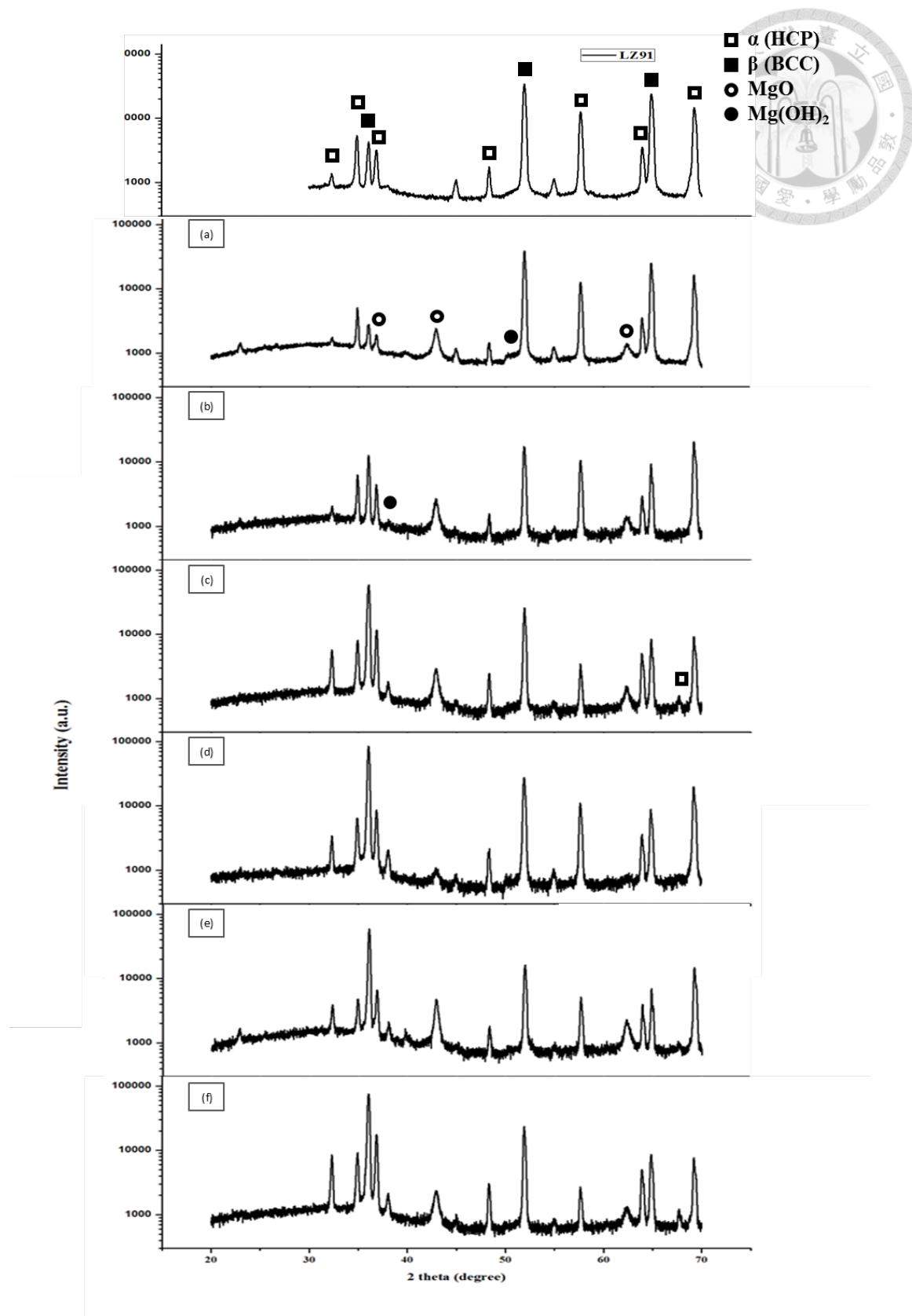


圖 4-11 LZ-SA 不同頻率製程下的 XRD 分析結果 (a)500 5 (b)1000 5 (c)2000 5  
 (d)4000 5 (e)1000 8 (f)4000 8

圖 4-12、圖 4-13、圖 4-14、圖 4-15 和圖 4-16 為微弧氧化工作頻率實驗的表面微觀結構，可以發現不論在何種溶液製程中，頻率的增加都使膜層孔洞縮小，此現象是因為頻率增加造成電壓降低，且較高的頻率縮短了每次陽極電壓供應的時間，使每次電漿放電效應的規模縮小，所以形成較小的孔洞；而不同時間製程的表面微觀結構的差異則是以 8 分鐘的膜層有著明顯較大但是較少的孔洞，且孔洞四周的鬆餅組織形狀也較明顯，是因為較久時間製程的膜層厚度增加，進而使電壓提升，造成較大的電漿放電反應。若以不同溶液製程區分：在 LZ-PA 的膜層微觀結構中，孔洞形貌相對多而小，且有許多裂縫出現於膜層表面，這可能與磷酸鈉溶液對氧化鎂反應性有關，磷酸鈉對氧化鎂的腐蝕性可能造成孔洞和裂縫形貌的改變，此外，發現提高頻率使膜層的裂紋減少，原因可能是較小的電漿放電反應使膜層所受到的熱應力較小，也有可能是因為膜層厚度降低使應力值尚未達到臨界應力，在 4000 Hz 的製程下甚至不會有島狀結構的出現；在 SA 和 SAC 的溶液製程的比較上，兩者擁有差不多的表面形貌，其中 SAC 相較 SA 有著較小的孔洞，這與終止電壓大小有相同的趨勢。

圖 4-17、圖 4-18、圖 4-19、圖 4-20 和圖 4-21 為微弧氧化工作頻率實驗的橫截面微觀結構，可以發現不論在何種溶液製程中，頻率的增加使得膜層的厚度降低，如同前面討論的可能是因為電流效率的影響，但也有可能是因為較小的電漿放電反應使得電漿反應生成的膜層較少，且連帶使加熱效率降低，進而使熱擴散的速率降低，但由於 Y. Gao 的單極脈衝微弧氧化實驗中膜層厚度隨著頻率增加而增加<sup>65</sup>，故我認為本研究中的現象是因為正負極電流的充電效應相互抵消而使得膜層厚度會與頻率呈現負相關。此外，若從不同溶液製程上去區別，可以發現 LZ-PA 的橫截面微觀結構可以發現在磷酸鈉溶液製程的膜層有著較差的均勻性，其膜層厚度的起伏較大，這可能是因為磷酸鈉溶液對鎂合金的腐蝕性大於矽酸鈉，使電漿放電反應於膜層上的行為較不均一，此現象也可能造成內部緻密層中的孔洞變大，導致較差的耐腐蝕性質；SA 製程與 SAC 製

程中的膜層在橫截面上的差異較不明顯，但是 SAC 的膜層的內部孔隙率相對來說較低，擁有較緻密的內部緻密層，外部孔洞也有較小的型貌，與上一段的表面形貌討論相同。

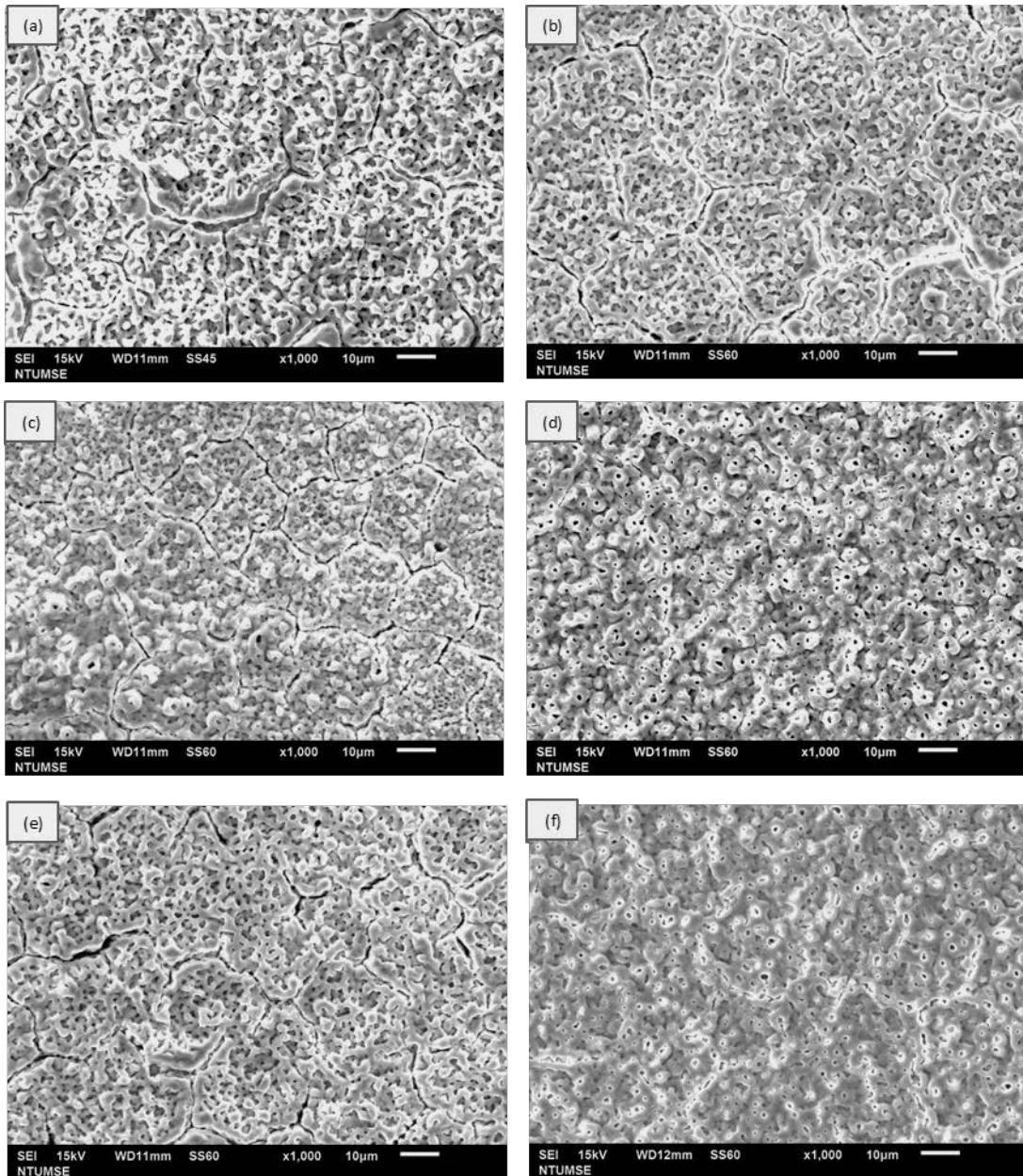


圖 4-12 LZ-PA 工作頻率實驗之膜層表面微觀結構觀察 (a)500 5 (b)1000 5  
(c)2000 5 (d)4000 5 (e)1000 8 (f)4000 8

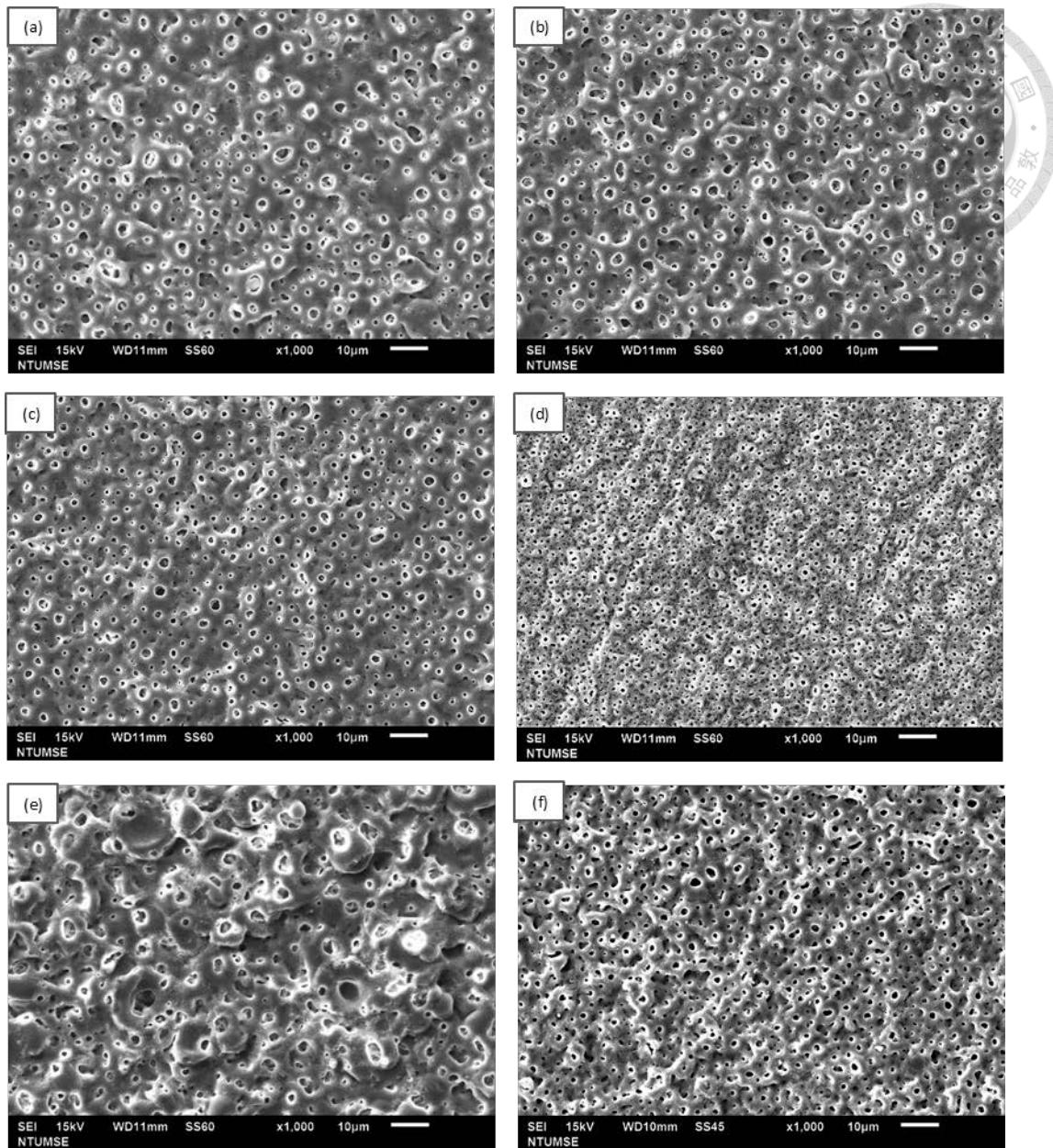


圖 4-13 LZ-SA 工作頻率實驗之膜層表面微觀結構觀察 (a)500 5 (b)1000 5  
(c)2000 5 (d)4000 5 (e)1000 8 (f)4000 8

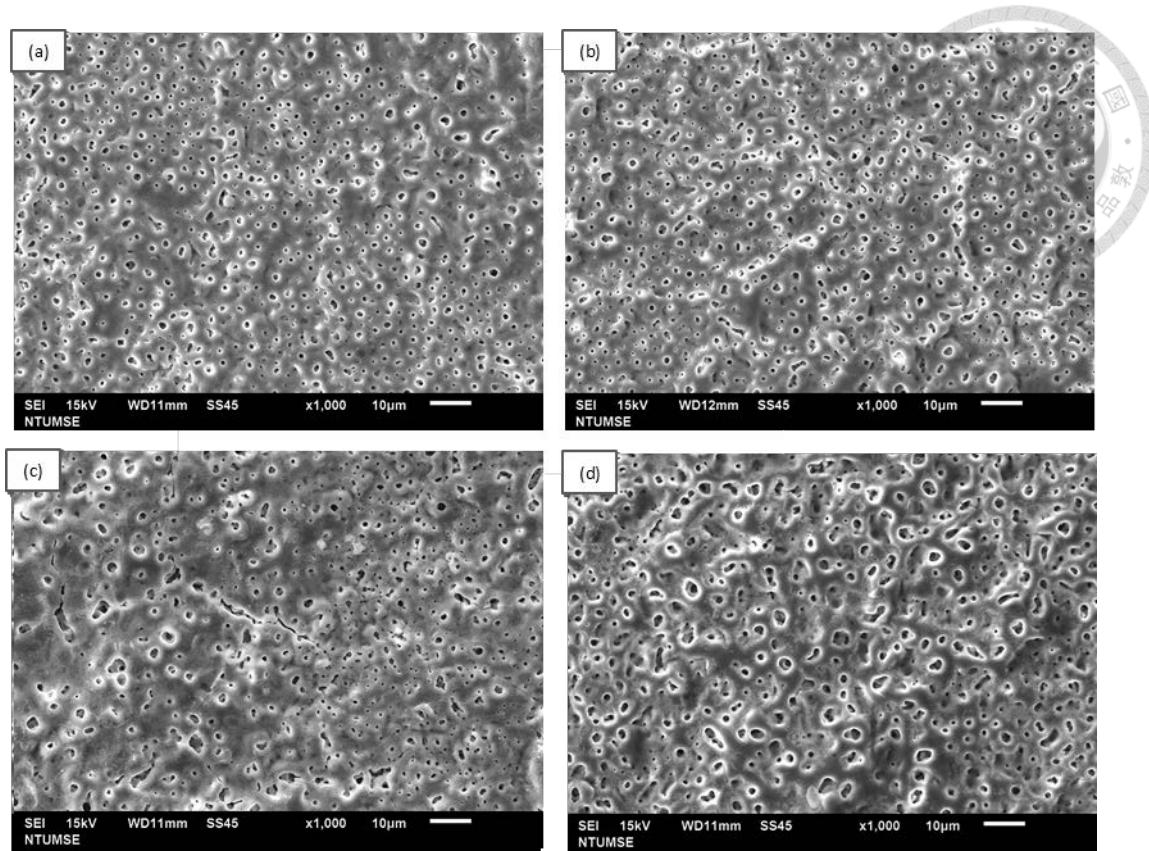


圖 4-14 LZ-SAc 工作頻率實驗之膜層表面微觀結構觀察 (a)500 5 (b)1000 5  
(c)2000 5 (d) 1000 8

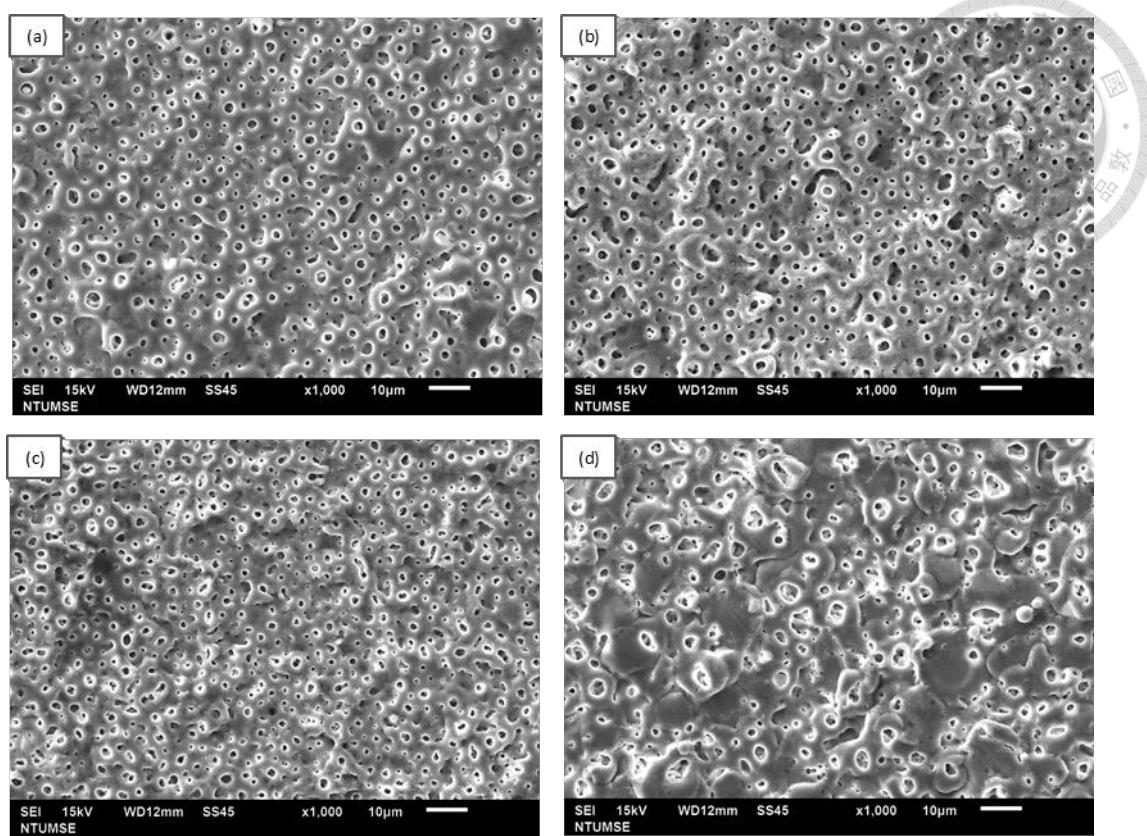


圖 4-15 AZ-SA 工作頻率實驗之膜層表面微觀結構觀察 (a)500 5 (b)1000 5  
(c)2000 5 (d)1000 8

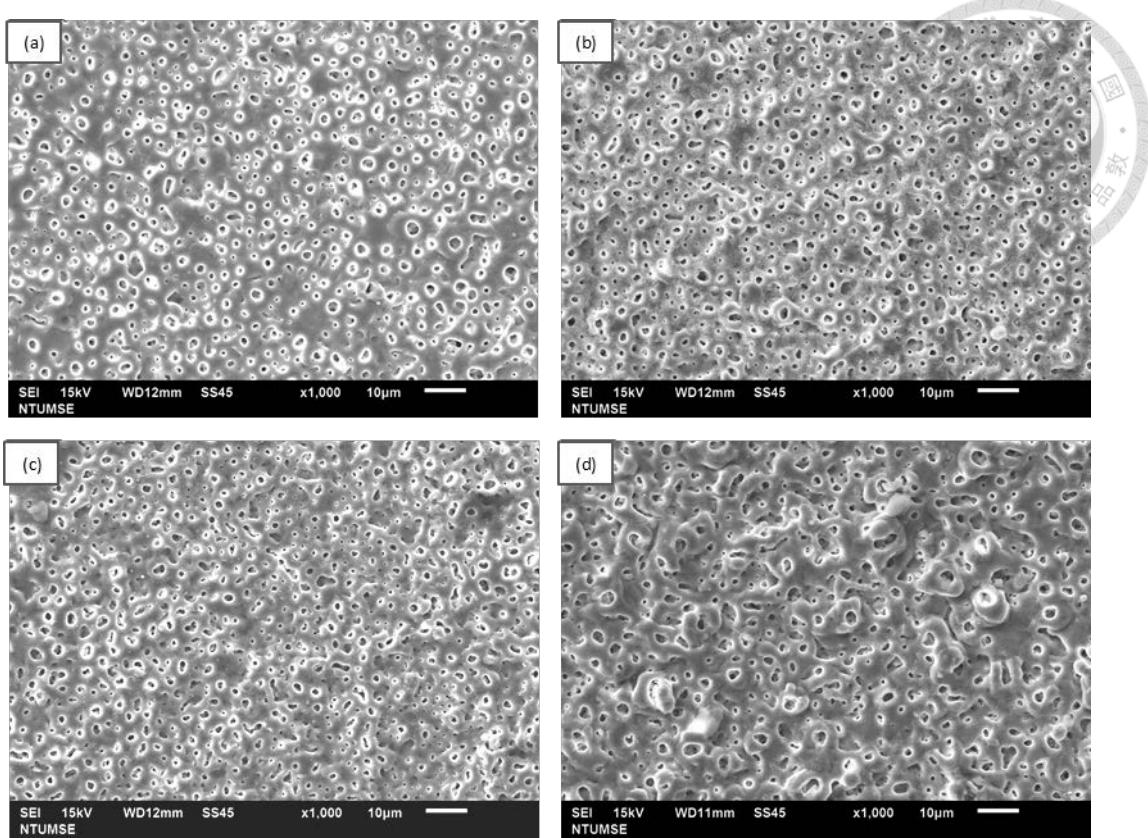


圖 4-16 AZ-SAc 工作頻率實驗之膜層表面微觀結構觀察 (a)500 5 (b)1000 5  
(c)2000 5 (d)1000 8

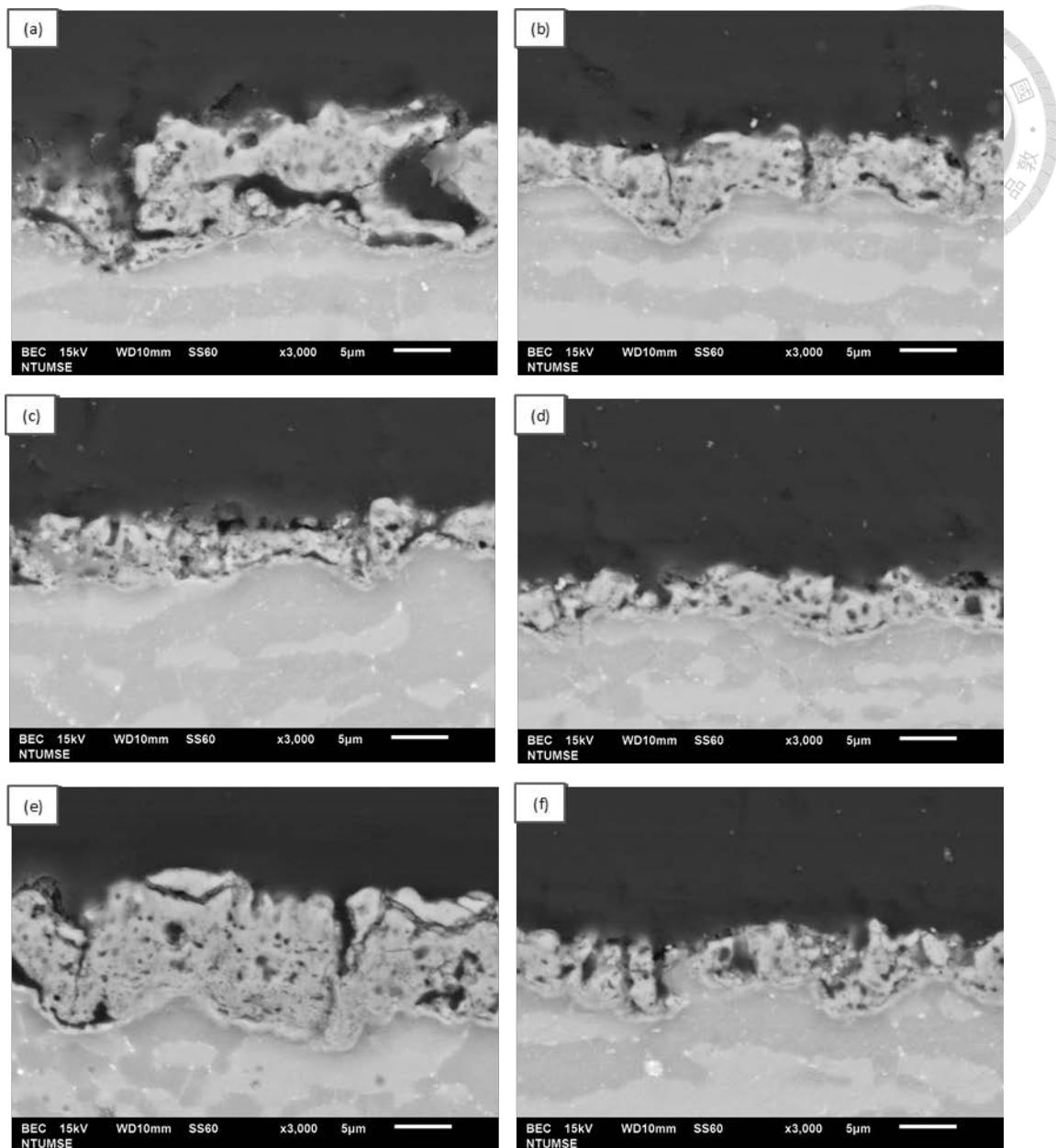


圖 4-17 LZ-PA 工作頻率實驗之膜層橫截面微觀結構觀察 (a)500 5 (b)1000 5  
(c)2000 5 (d)4000 5 (e)1000 8 (f)4000 8

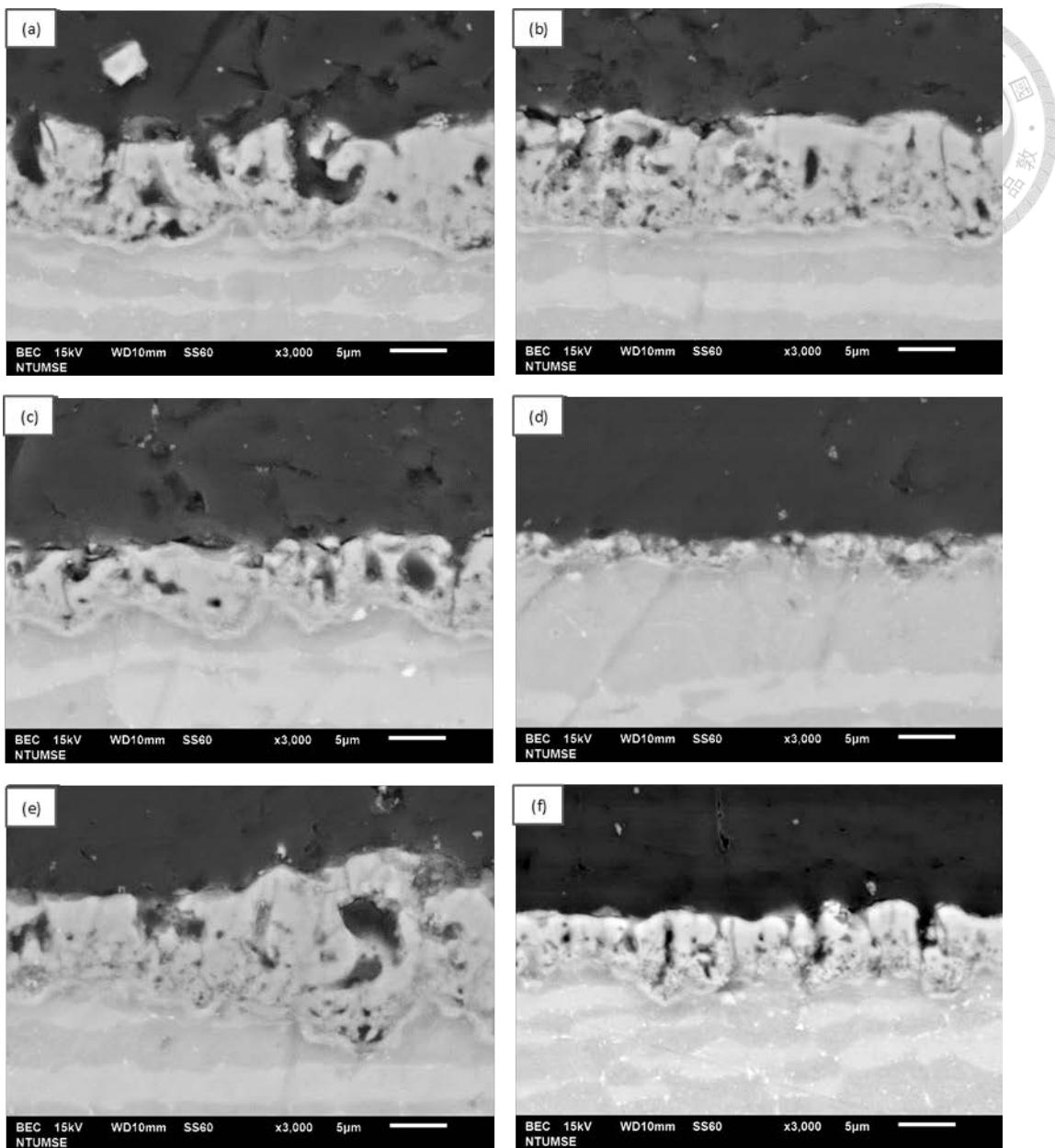


圖 4-18 LZ-SA 工作頻率實驗之膜層橫截面微觀結構觀察 (a)500 5 (b)1000 5  
(c)2000 5 (d)4000 5 (e)1000 8 (f)4000 8

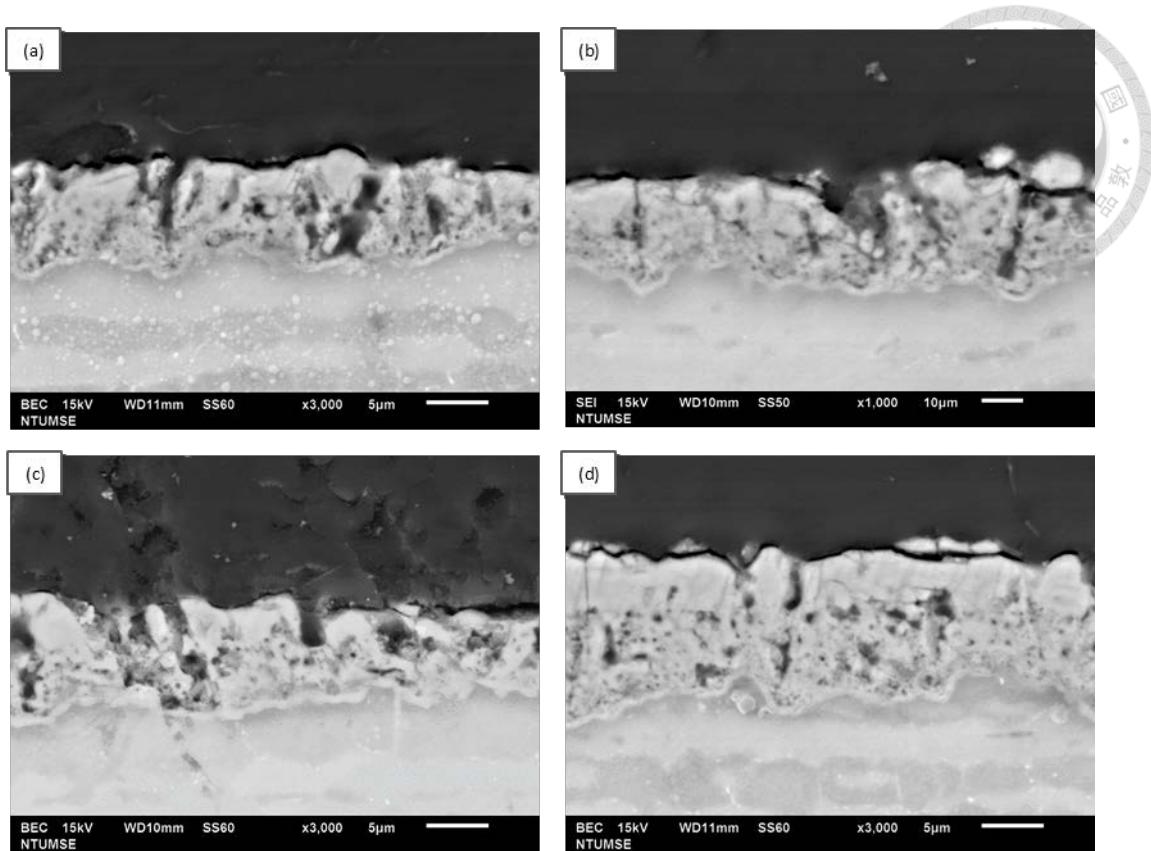


圖 4-19 LZ-SAc 工作頻率實驗之膜層橫截面微觀結構觀察 (a)500 5 (b)1000 5  
(c)2000 5 (d)1000 8

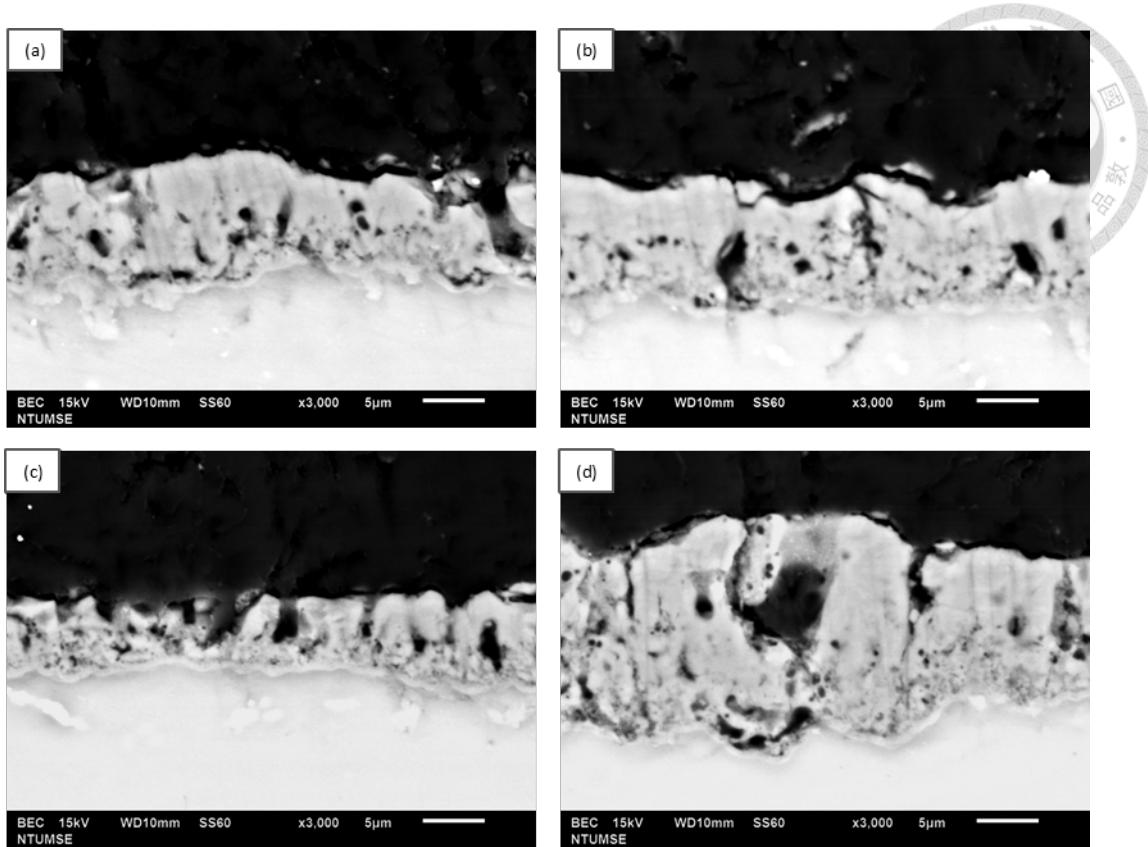


圖 4-20 AZ-SA 工作頻率實驗之膜層橫截面微觀結構觀察 (a)500 5 (b)1000 5  
(c)2000 5 (d)1000 8

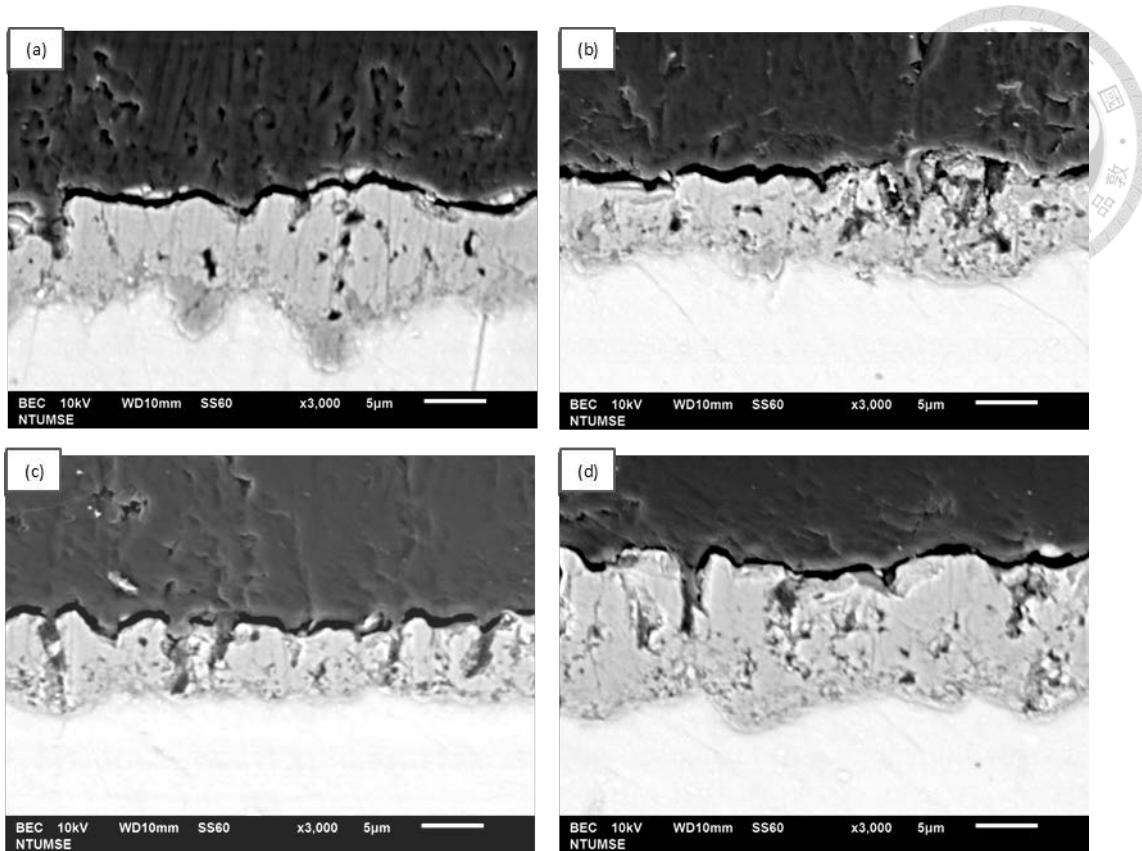


圖 4-21 AZ-SAc 工作頻率實驗之膜層橫截面微觀結構觀察 (a)500 5 (b)1000 5  
(c)2000 5 (d)1000 8

#### 4-1-2-2 鹽霧試驗

圖 4-22、圖 4-23、表 4-7 和表 4-8 分別為 LZ91 和 AZ31 工作頻率實驗之 96 小時鹽霧試驗後的外觀掃描圖和腐蝕面積計算與評級結果。在 LZ91 的實驗中，發現 LZ-PA 大部分的試片都被嚴重的腐蝕，都有大比例面積發生了腐蝕(超過 10% 總面積)，只有 LZ-PA 1000 8 有著比較好一些的腐蝕評級：7；而在 LZ-SA 和 LZ-SAc 的微弧氧化膜層則有較好的耐腐蝕能力，許多膜層可以達到 9 或以上的評級，且 LZ-SAc 的實驗結果大多都較 LZ-SA 好一些，其中以 LZ-SAc 1000 5 和 LZ-SAc 1000 8 兩個膜層有最少的蝕點數，腐蝕面積分別為 0.018% 和 0.009%。而在 AZ31 的實驗中，SAC 溶液製程的實驗結果也大多都較好，其中 AZ-SAc 1000 5 和 AZ-SAc 1000 8 的膜層達到了 9 和 9.3 的評級，且蝕點數都只

有 1 個，腐蝕面積分別為 0.089% 和 0.071%，兩者擁有差不多的耐腐蝕能力。

綜合 LZ-PA、LZ-SA、LZ-SAc、AZ-SA 和 AZ-SAc 的實驗來看，在鹽霧試驗後，工作頻率 1000 Hz 的微弧氧化膜層大多擁有較少的蝕點數和較高的腐蝕面積評級，有較好的耐腐蝕能力；而工作頻率 2000 Hz 和 4000 Hz 的微弧氧化膜層則有較多的蝕點數或較差的腐蝕面積評級，在進行微弧氧化製程時應避開這兩個頻率製程進行；然而在工作時間的差異上，8 分鐘的膜層大多都比 5 分鐘的膜層有更少的蝕點數或較好腐蝕面積評級(只有 LZ-SA 的沒有此現象)，說明了膜層厚度也是影響耐腐蝕性質的關鍵之一，而在我們設定的製程條件下，8 分鐘的製程可以提供微弧氧化膜層更好的抵抗腐蝕能力。

此外，在本次實驗的結果中，LZ91 和 AZ31 的微弧氧化膜層所受到的腐蝕型態有所不同，若在差不多的腐蝕面積下，LZ91 的膜層大多擁有較多蝕點數，而 AZ31 的膜層大多擁有較少的蝕點數；但單個蝕點面積則有相反的傾向，LZ91 膜層的蝕點面積較小，而 AZ31 膜層的蝕點面積較大，如圖 4-22 所示，LZ-SA 500 5 和 AZ-SA-c 1000 5 有同樣的評級 9 和差不多的腐蝕面積，但在 LZ-SA 500 5 的膜層上有 7 個蝕點，而 AZ-SAc 1000 5 的膜層上只有 1 個，且在本次實驗的所有 LZ91 的膜層中，擁有最好耐腐蝕性質的膜層在 96 小時鹽霧試驗後的外觀仍有 2 個蝕點。但由保護膜層的腐蝕機制看來，造成蝕點生成的原因為腐蝕因子與微弧氧化膜層的交互作用，只有當微弧氧化膜層無法抵擋腐蝕因子的攻擊時才會產生蝕點；而當蝕點生成後，微弧氧化膜層變成相對鈍態的位置，腐蝕因子會優先攻擊底下的基材，故單一蝕點的腐蝕面積是由合金成分和蝕點形成後的腐蝕時間來決定。這可能是因為本研究使用的 AZ31 成分不符合 ASTM 標準，鋅含量太低且鐵含量過高，雜質含量造成合金本身的耐腐蝕性質降低，才使 AZ31 的蝕點面積較大；若是要確定是否為雜質所影響，可能可以透過短時間的鹽霧試驗來確認蝕點形成的時間。

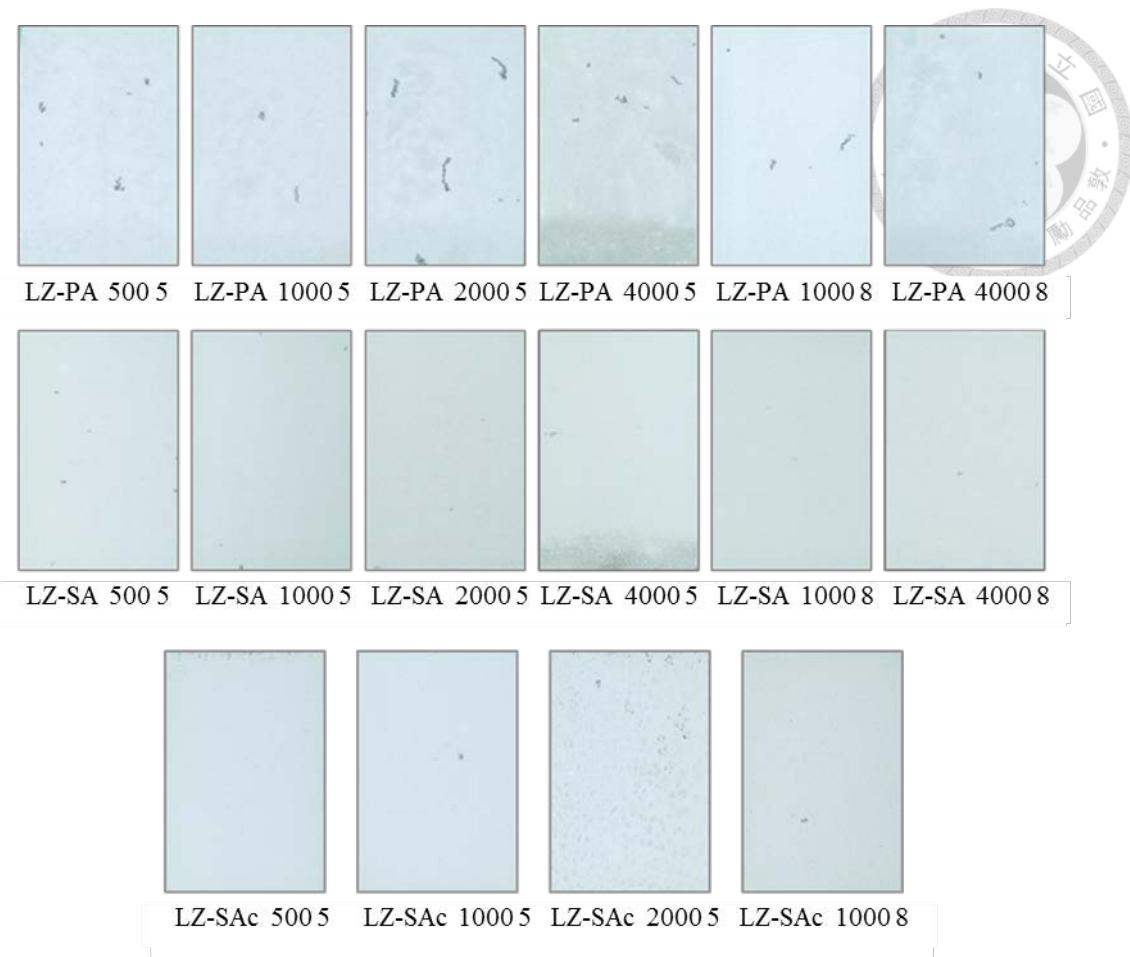


圖 4-22 LZ91 微弧氧化工作頻率實驗之 96 小時鹽霧試驗後膜層外觀

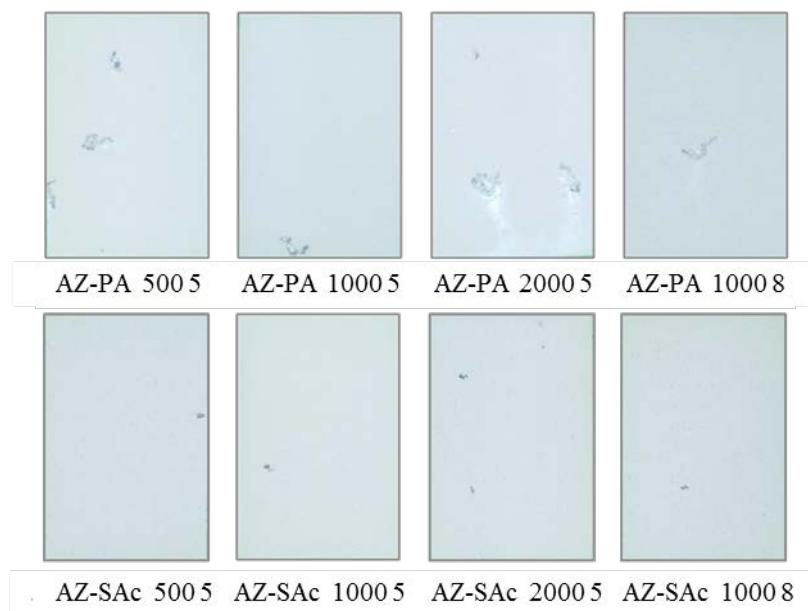


圖 4-23 AZ31 微弧氧化工作頻率實驗之 96 小時鹽霧試驗後膜層外觀

表 4-7 LZ91 微弧氧化工作頻率實驗之 96 小時鹽霧試驗腐蝕評級計算

試片編號	蝕點數	腐蝕面積 (%)	評級
LZ-PA 500 5	6	(>50%)	0
LZ-PA 1000 5	2	蝕點+輕微腐蝕 (<50%)	1
LZ-PA 2000 5	7	蝕點+輕微腐蝕 (>50%)	0
LZ-PA 4000 5		嚴重腐蝕 (100%)	0
LZ-PA 1000 8	4	0.329%	7
LZ-PA 4000 8	9	蝕點+輕微腐蝕 (>50%)	0
LZ-SA 500 5	7	0.074%	9
LZ-SA 1000 5	4	0.052%	9.3
LZ-SA 2000 5	4	0.052%	9.3
LZ-SA 4000 5	3	蝕點+輕微腐蝕 (~11%)	2
LZ-SA 1000 8	4	0.020%	9.8
LZ-SA 4000 8	2	0.038%	9.5
LZ-SAc 500 5	3	0.118%	8
LZ-SAc 1000 5	2	0.018%	9.8
LZ-SAc 2000 5		輕微腐蝕 (100%)	0
LZ-SAc 1000 8	2	0.009%	9.8

表 4-8 AZ31 微弧氧化工作頻率實驗之 96 小時鹽霧試驗腐蝕評級計算

試片編號	蝕點數	腐蝕面積 (%)	評級
AZ-SA 500 5	3	1.388%	5
AZ-SA 1000 5	1	0.464%	7
AZ-SA 2000 5	4	蝕點+輕微腐蝕 (~8%)	3
AZ-SA 1000 8	1	0.479%	7
AZ-SAc 500 5	3	0.132%	8
AZ-SAc 1000 5	1	0.089%	9
AZ-SAc 2000 5	4	0.156%	8
AZ-SAc 1000 8	1	0.061%	9.3

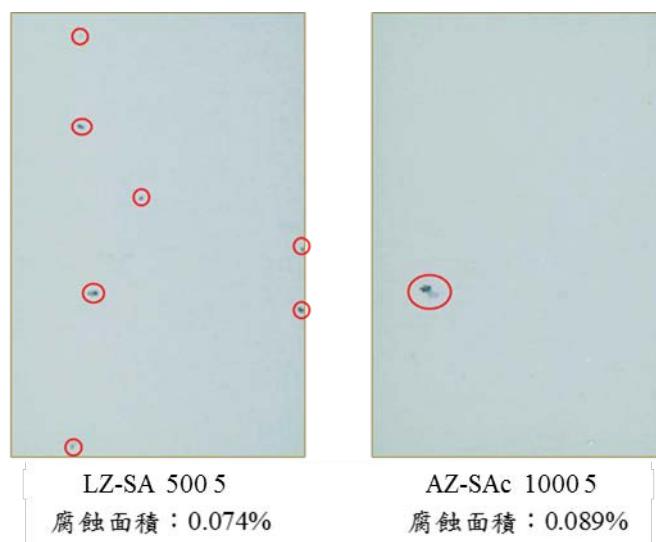


圖 4-24 LZ-SA 500 5 和 AZ-SAc 1000 5 在 96 小時鹽霧試驗後微弧氧化膜層外觀



### 4-1-2-3 腐蝕電化學分析

本研究針對工作頻率實驗中的 LZ91 基材、AZ31 基材、AZ-SA500 5 和 LZ-SA 組別(500~4000 Hz)的微弧氧化膜層進行腐蝕電化學分析，使用氫氧化鎂飽和的 3.5 wt% 氯化鈉溶液，依序進行開路電位、交流阻抗、極化曲線分析，交流阻抗和極化曲線分析分別在浸泡時間 1800s 和 3600s 時開始進行。

圖 4-25 和圖 4-26 為 1800 秒開路電位量測結果，可以發現 LZ91 和 AZ31 基材的 OCP 都是在短時間內急速上升，也就是氫氧化鎂生成的鈍化行為，接著達到一穩定電位再以極緩慢的速率上升；但有微弧氧化膜層的 OCP 有很不一樣的趨勢，最初期也有一急速鈍化的行為，但通常在 10 秒內就達到峰值，接著在一波動幅度內緩緩下降，其中 LZ-SA 500 5 的 OCP 反而有逐漸上升的傾向，但其他膜層就維持在一定的範圍內持續波動；此波動是因為微弧氧化膜層的多孔性質所造成，當腐蝕溶液逐漸進入膜層內部，造成孔洞內外的溶液濃度差或是內部封閉孔洞轉變為開放孔洞，而使腐蝕反應的溶液濃度和面積不斷改變，且氫氧化鎂和氧化鎂在腐蝕溶液中容易發生水合、溶解再沉積等反應，故 OCP 無法達到一穩定平衡的電位，而會因為膜層結構或成分使得腐蝕電位在一區間內持續波動。

在不同製程膜層中，波動的幅度也有所不同，LZ-SA 500 5 大約為 12 mV；LZ-SA 1000 5 大約為 25 mV；LZ-SA 2000 5 大約為 18 mV；LZ-SA 1000 8 大約為 25 mV；LZ-SA 4000 8 大約為 60 mV；AZ-SA 500 5 大約為 220mV；而其中 LZ-SA 4000 5 的 OCP 結果較不一樣，初始情況類似於基材，且波動的幅度也較小，但在 450 和 1650 s 各發生了一次快速下降，第一次下降後波動的幅度稍微提升，而第二次下降後波動的幅度提升至 50 mV 左右，此變化可能代表新的腐蝕反應發生，例如：膜層部分被穿透、孔蝕、剝離效應等，第二次的下降後 OCP 產生了較大的波動，非常可能發生了孔蝕反應，因為孔洞中的腐蝕反應使反應面積不斷改變才造成波動。

此波動大小可能會影響到後續的極化曲線或是 EIS 分析，因為若是在量測過程中腐蝕電位因為溶液和試片發生自發性的腐蝕反應，則可能會使量測結果受影響，在極化曲線中可能會呈現階梯狀的非平滑曲線，而 EIS 分析更是容易受到此波動的干擾，因為 EIS 分析只使用相對腐蝕電位 10 mV 的正弦波輸入，若在測量過程中腐蝕電位改變的話會大幅改變結果，使曲線無規則分布。

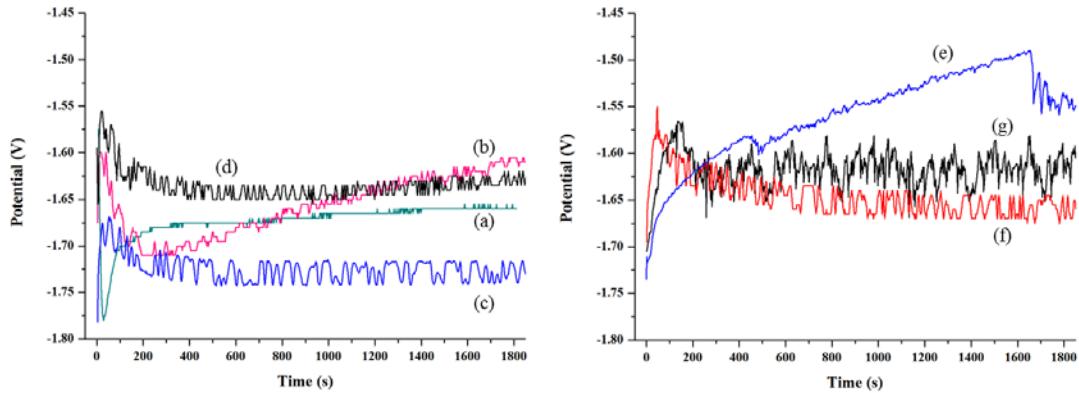


圖 4-25 不同製程下的 OCP 曲線 (a)LZ91 (b)LZ-SA 500 5 (c)LZ-SA 1000 5  
(d)LZ-SA 2000 5 (e)LZ-SA 4000 5 (f)LZ-SA 1000 8 (g)LZ-SA 4000 8

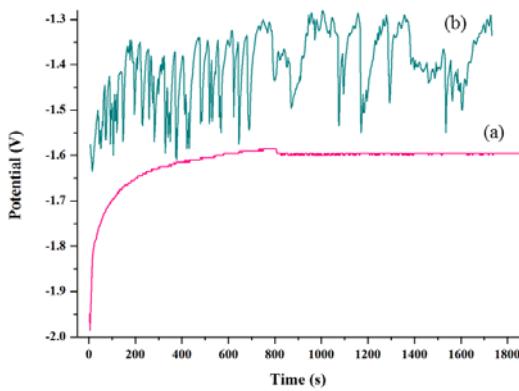


圖 4-26 不同製程下的 OCP 曲線 (a)AZ31 (b)AZ-SA 500 5

圖 4-27 和圖 4-28 為極化曲線分析之結果，其中沒有 AZ-SA 500 5 的曲線，因為其 OCP 為所有試片中波動幅度最大的(220 V)，故在測試中都在腐蝕電



位處出現多個階梯狀曲線，使得結果難以判斷，故此處不討論其極化曲線結果。表 4-9 為將極化曲線以塔佛近似分析(取 $\pm 50$  mV 區間)的結果，但有些受試物件的陽極曲線在 50 mV 處並無塔佛區間(AZ31、LZ-SA 4000 5 和 LZ-SA 4000 8)，可能是膜層已經發生膜層破裂的情況，使負偏差效應發生，造成陽極曲線並非依照腐蝕動力學和塔佛公式來呈現，其腐蝕電流密度為透過陰極曲線的線性區與腐蝕電位的交點所得到，也因此無法利用塔佛區間斜率來計算極化阻抗  $R_p$ 。

從表 4-9 的結果來看，在 LZ91 和 AZ31 的比較上，AZ31 有相對於 LZ91 較高的腐蝕電位，但只有 LZ91 在陽極曲線有鈍化膜的行為，而腐蝕電流密度的比較則是 AZ31 有較低的數值，但數值差異不大，故以腐蝕電流密度評估的話兩個有差不多的耐腐蝕性質。而有微弧氧化膜層的試片中，所有 LZ-SA 膜層的腐蝕電位都較 LZ91 基材的來得高，提升了 42~119 mV 的數值，且多數膜層也使腐蝕電流密度降低  $10^2$  倍左右，表示膜層確實使 LZ91 的耐腐蝕性質提升，由腐蝕電流密度來比較，耐腐蝕性質的排名為 LZ-SA 1000 8 > LZ-SA 1000 5 > LZ-SA 2000 5 > LZ-SA 500 5 > LZ-SA 4000 8 > LZ-SA 4000 5，除了 LZ-SA 4000 5 的腐蝕電流密度較低外，其他膜層的腐蝕電流密度並沒有很大的差異。

以塔佛區間的腐蝕電流密度、陰極曲線斜率( $\beta_c$ )和陽極曲線斜率( $\beta_a$ )可計算得到極化阻抗，可以發現  $\beta_c$  在有微弧氧化膜層的試片上都提升了接近的數值，都由 LZ91 基材的 89.22 mV 提升到了 100 mV 左右的數值，因為膜層增加了電流通過的阻抗，使氫氣生成的反應速率降低；而  $\beta_a$  則是在 LZ-SA 1000 8 和 LZ-SA 1000 5 有比較大的數值，可能代表著此兩個膜層的結構較能抵抗陽極電流，而 LZ-SA 500 5 和 LZ-SA 2000 5 的膜層則使  $\beta_a$  上升的數值較低，故有一部分耐腐蝕性質的差異是來自於  $\beta_a$  的大小。以  $R_p$  來比較的話，耐腐蝕性質的排名為 LZ-SA 1000 8 > LZ-SA 1000 5 > LZ-SA 2000 5 > LZ-SA 500 5，與腐蝕電流密度的排名完全相同，但其數值的差異性仍是不大。

此外，在圖 4-28(a)(b)(c)(d)(f)的陽極曲線上都有明顯的鈍化和孔蝕現象發生，表示這些膜層在高於腐蝕電位時仍有保護作用，使陽極電流大幅降低，而在 AZ31、LZ-SA 4000 5 和 LZ-SA 4000 8 上則沒有這個現象，表示在浸泡過程中或是在掃描到腐蝕電位前膜層就已經發生孔蝕反應，且因為負偏差效應，使陽極曲線並非依照腐蝕動力學和塔佛公式來呈現。表 4-10 為有陽極鈍化現象的膜層的孔蝕電位( $E_{\text{pitting}}$ )和鈍化電流密度( $i_p$ )數值，以孔蝕電位來比較，則耐腐蝕性質的排名為 LZ-SA 1000 5 > LZ-SA 1000 8 > LZ-SA 2000 5 > LZ-SA 500 5；若以鈍化電流密度來排名，則耐腐蝕性質的排名為 LZ-SA 1000 8 > LZ-SA 1000 5 > LZ-SA 2000 5 > LZ-SA 500 5，與腐蝕電流密度和極化阻抗的排名類似，只有在孔蝕電位的排名中 LZ-SA 1000 5 和 LZ-SA 1000 8 的排名反序。

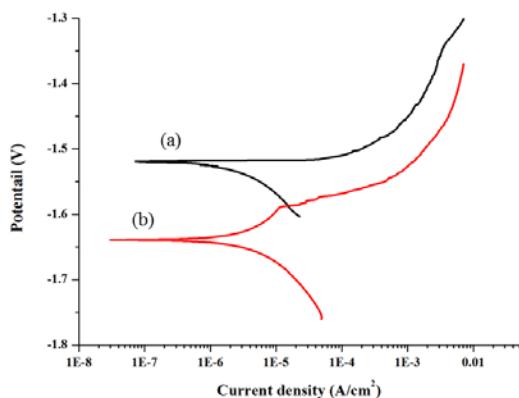


圖 4-27 LZ91 與 AZ31 之極化曲線分析結果比較

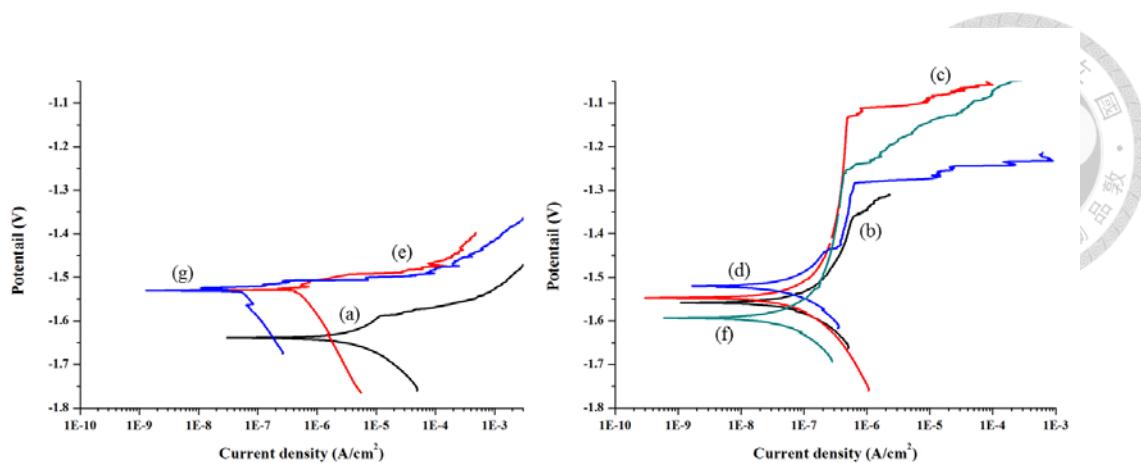
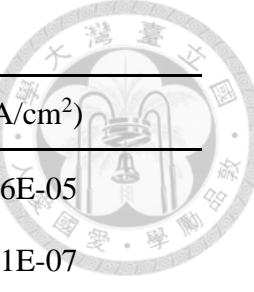


圖 4-28 LZ-SA 不同頻率製程膜層之極化曲線分析結果比較(a)LZ91 (b)LZ-SA 500 5 (c)LZ-SA 1000 5 (d)LZ-SA 2000 5 (e)LZ-SA 4000 5 (f)LZ-SA 1000 8 (g)LZ-SA 4000 8

表 4-9 極化曲線分析之塔佛近似結果

	$E_{corr}$ (V)	$i_{corr}$ ( $A/cm^2$ )	$\beta_c$ (mV/dec)	$\beta_a$ (mV/dec)	$R_p$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )
AZ31	-1.519	4.79E-06	-	-	-
LZ91	-1.639	4.21E-06	89.2	112.4	5.13E+03
LZ-SA 500 5	-1.558	5.24E-08	99.0	123.8	4.58E+05
LZ-SA 1000 5	-1.547	2.13E-08	97.5	134.3	1.15E+06
LZ-SA 2000 5	-1.52	4.48E-08	100.9	122.6	5.36E+05
LZ-SA 4000 5	-1.529	5.12E-07	-	-	-
LZ-SA 1000 8	-1.590	2.07E-08	99.7	139.8	1.22E+06
LZ-SA 4000 8	-1.531	5.34E-08	-	-	-

表 4-10 極化曲線分析之孔蝕電位與鈍化電流



	$E_{\text{pitting}} (\text{V})$	$i_p (\text{A}/\text{cm}^2)$
LZ91	-1.588	1.16E-05
LZ-SA 500 5	-1.361	6.01E-07
LZ-SA 1000 5	-1.113	5.20E-07
LZ-SA 2000 5	-1.283	6.44E-07
LZ-SA 1000 8	-1.246	4.46E-07

圖 4-29、圖 4-30、圖 4-31、圖 4-32、圖 4-33 和圖 4-34 為 EIS 分析的曲線和等效電路模擬結果，所使用的等效電路模型為 J. Liang 所報導的孔蝕發生後微弧氧化膜層等效電路，如圖 2-44(c)所示，之所以選擇此電路是因為即使孔蝕尚未發生，只要其中  $R_L$  和 L 的阻抗值提昇到一極大值就相當於圖 2-44(b)中未發生孔蝕的等效電路(本研究以  $1E20$  為一極大值)，且因為在有些膜層的 Nyquist 和 Bode 圖中的低頻率訊號有電感現象，故必須選擇有電感的等效電路來進行模擬。表 4-11 為 EIS 等效電路模擬的結果，在模擬過程中，以忽略不規則的低頻率訊號來進行，此不規則訊號可能是因為量測時間過長，使膜層在腐蝕溶液中自發性腐蝕現象所造成，從模擬結果發現，有微弧氧化膜層的兩個恆相位元件數值都非常類似， $CPE_1-T$  約在  $1E-8$  左右， $CPE_1-P$  約在 0.72 到 0.91 之間； $CPE_2-T$  都在  $1E-7$  左右， $CPE_2-P$  約在 0.6 到 0.82 之間，這是因為膜層成分和結構都非常類似，且電化學行為也都相同，故在電容行為上有非常接近的模擬數值，這也表示了選擇的等效電路適合本研究的微弧氧化膜層。

在極化阻抗的計算上，透過頻率趨近零的阻抗值  $|Z|_{f \rightarrow 0}$  減去頻率趨近無窮大的阻抗值  $|Z|_{f \rightarrow \infty}$  可以得到極化阻抗值。由於頻率等於零時，相當於恆相位元件斷路、電感元件短路，而頻率無窮大時相當於恆相位元件短路，故在本研究中使用的等效電路可以利用下列方程式來計算極化阻抗值：

$$R_p = |Z|_{f \rightarrow \infty} - |Z|_{f \rightarrow 0} = \left[ R_s + R_1 + \left( \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_L} \right)^{-1} \right] - (R_s) = R_1 + \left( \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_L} \right)^{-1} \quad (4-1)$$

極化阻抗的計算結果列於表 4-11 中，以膜層整體的極化阻抗來看，耐腐蝕性質排名為 AZ-SA 500 5 > LZ-SA 1000 8 > LZ-SA 1000 5 > LZ-SA 4000 8 > LZ-SA 2000 5 > LZ-SA 500 5 > LZ-SA 4000 5 > LZ91 > AZ31。

然而，若將方程式(4-1)中的計算結果分解為兩項數值的合併，則此兩項分別代表著內層和外層貢獻的極化阻抗值，外層表示外部多孔層所造成的阻抗，而內層表示內部緻密層、轉介層和電荷傳導阻抗(腐蝕電化學反應的阻抗)，在表 4-12 中將此兩個數值分別以  $Z_{out}$  和  $Z_{in}$  來表示，可以用來判別內層和外層阻抗值的差異。

在 AZ31 和 LZ91 的比較上，可以發現 AZ31 以內層的阻抗佔了非常高的比例，而 LZ91 則相反；但若比較數值大小，可以發現兩者的  $Z_{in}$  有差不多的數值；但在外層的比較上則有很大的差異，AZ31 的  $Z_{out}$  數值接近於零，而 LZ91 的  $Z_{out}$  則有 2.64E03 的數值，可能是兩者的鈍化膜層的保護性差異非常大才造成此結果；若與極化曲線分析的結果比對，可以發現 AZ31 無法生成可以抵抗陽極電流之鈍化膜層，而 LZ91 則有較具保護性的鈍化膜生成，故極化曲線和交流阻抗的結果一致。

在有微弧氧化膜層的模擬結果中，極化阻抗值都是由  $Z_{in}$  的貢獻數值較大，且有些膜層甚至超過 80% 的極化阻抗是由內部膜層所提供之，表示外部多孔層在腐蝕溶液中提供阻抗的比例較低， $Z_{out}$  數值小可能是因為微觀結構上的孔隙度大小所造成，或是因為外部膜層的耐腐蝕性質不佳受腐蝕溶液侵蝕而使非連通孔形成連通孔，例如 LZ-SA 500 5 的  $Z_{out}$  只佔了極化阻抗的 8.68%，其餘都是由內部提供，由圖 4-18(a)，LZ-SA 500 5 的外部孔洞非常大，所以可能是結構上的因素造成  $Z_{out}$  較低；而在  $Z_{in}$  數值的比較上，在 LZ-SA 組別實驗中的  $Z_{in}$  大多都有 1E5 以上的數值，只有已經發生孔蝕的 LZ-SA 4000 5 的  $Z_{in}$  較低(OCP 曲線

的推測)，故在未發生孔蝕前  $Z_{in}$  應該都有差不多的數值，但孔蝕發生後腐蝕溶液會穿透內部緻密層，使  $Z_{in}$  大幅降低。

此外，AZ-S 500 5 的 EIS 分析結果雖然因為其腐蝕電位值不穩定，顯得曲線有點不圓滑，但仍能透過模擬計算出極化阻抗(忽略  $10^{-1.33}$ 、 $10^{-1.67}$ 、 $10^{-2}$  Hz 三個點來進行模擬，因為此三點看起來像是腐蝕電位值大幅改變後才出現的數值)。計算結果中 AZ-S 500 5 的極化阻抗值比 LZ-SA 組別的所有膜層的阻抗值大上許多，比其中的最高者 LZ-SA 1000 8 大了 10 倍以上。

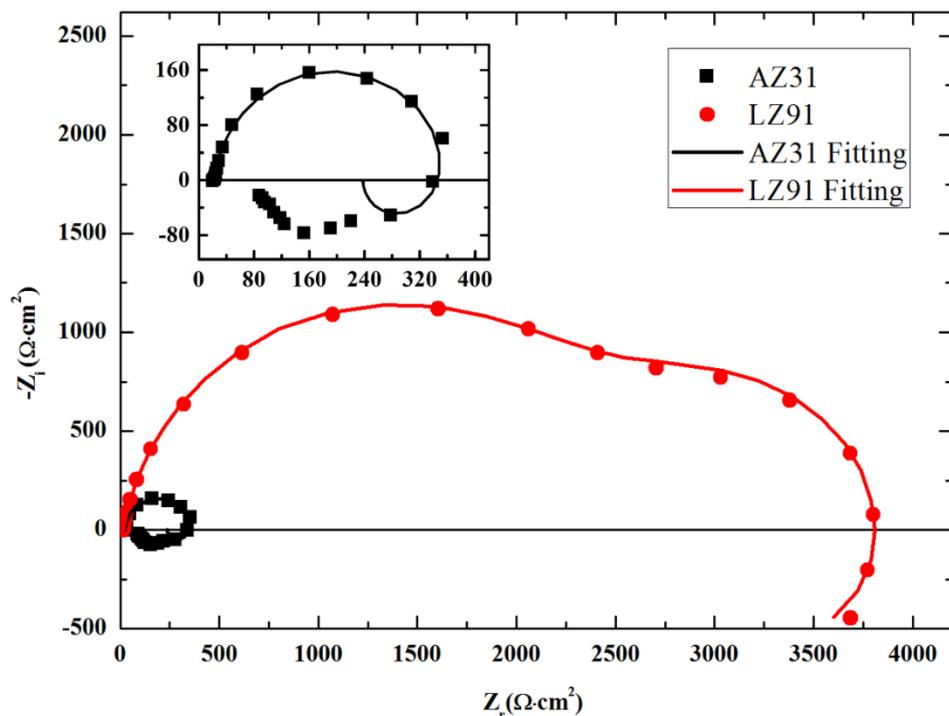


圖 4-29 LZ91 與 AZ31 之 EIS 分析結果-Nyquist 圖

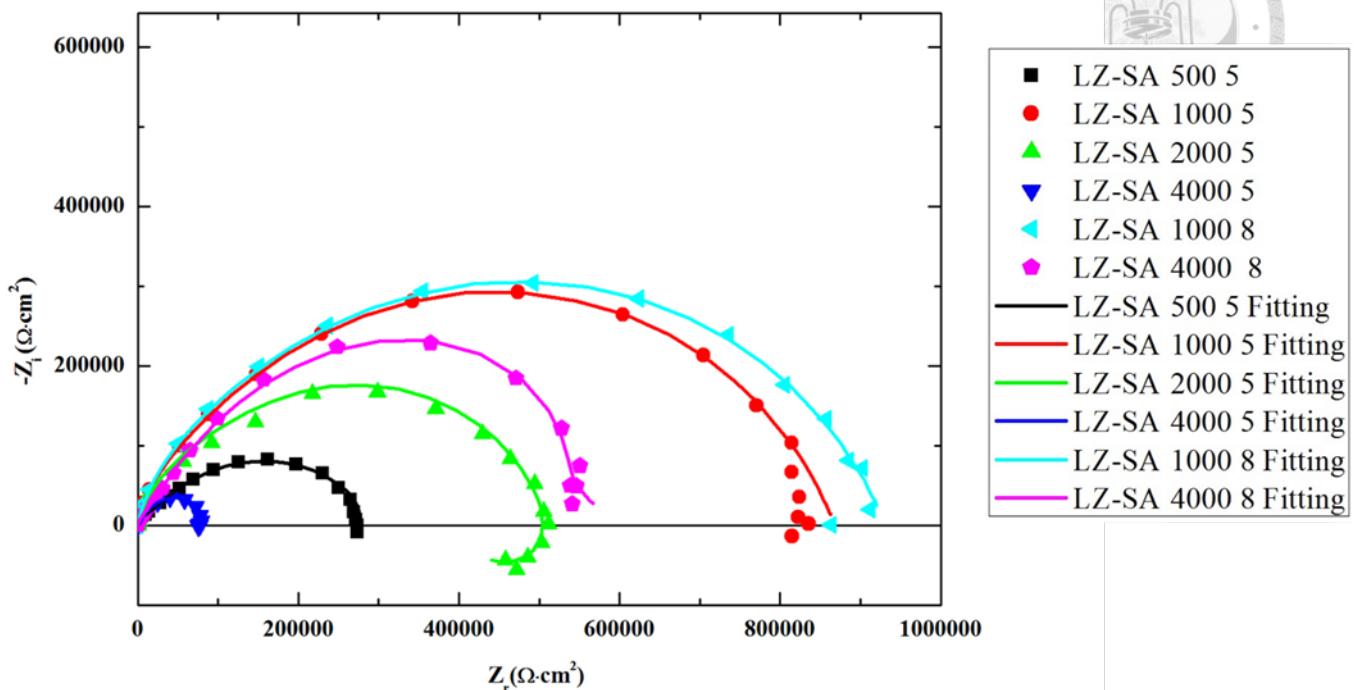


圖 4-30 LZ-SA 不同頻率製程膜層之 EIS 分析結果-Nyquist 圖

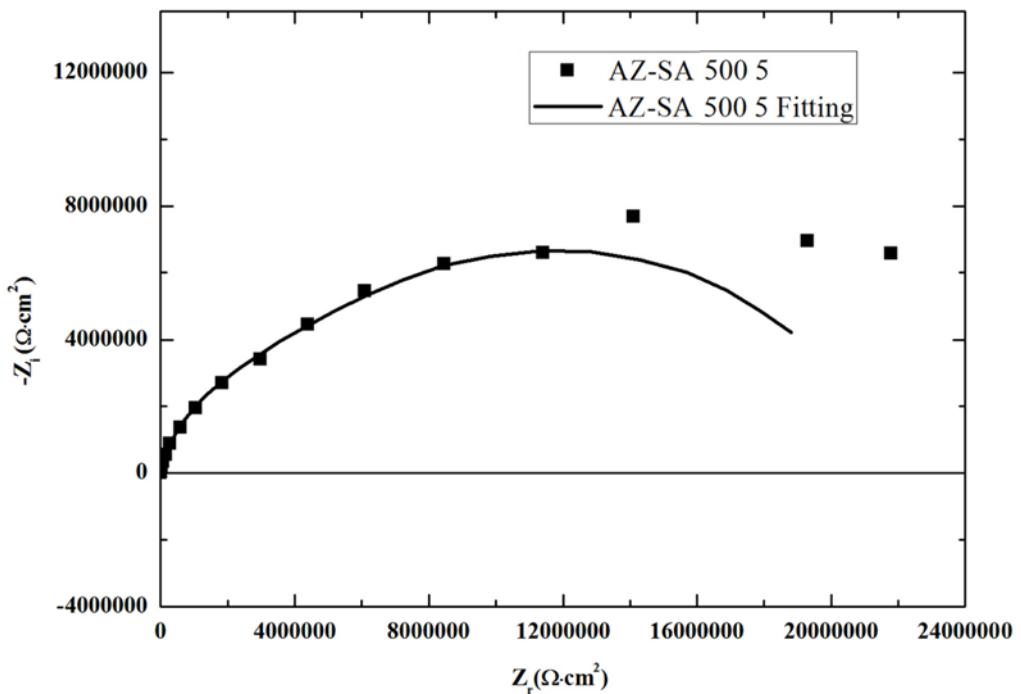


圖 4-31 AZ-SA 1000 5 的 EIS 分析結果- Nyquist 圖

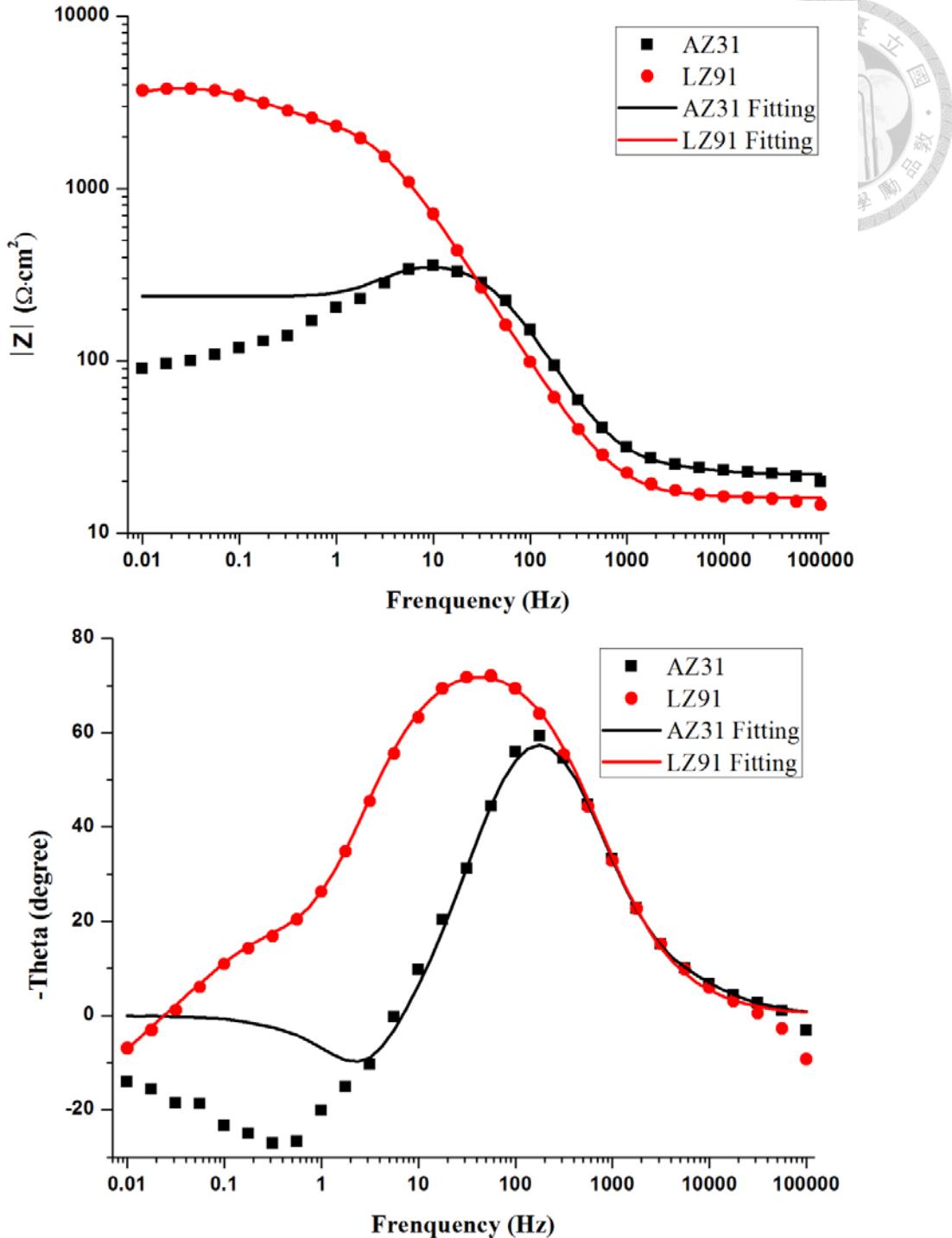


圖 4-32 LZ91 與 AZ31 之 EIS 分析結果-Bode 圖

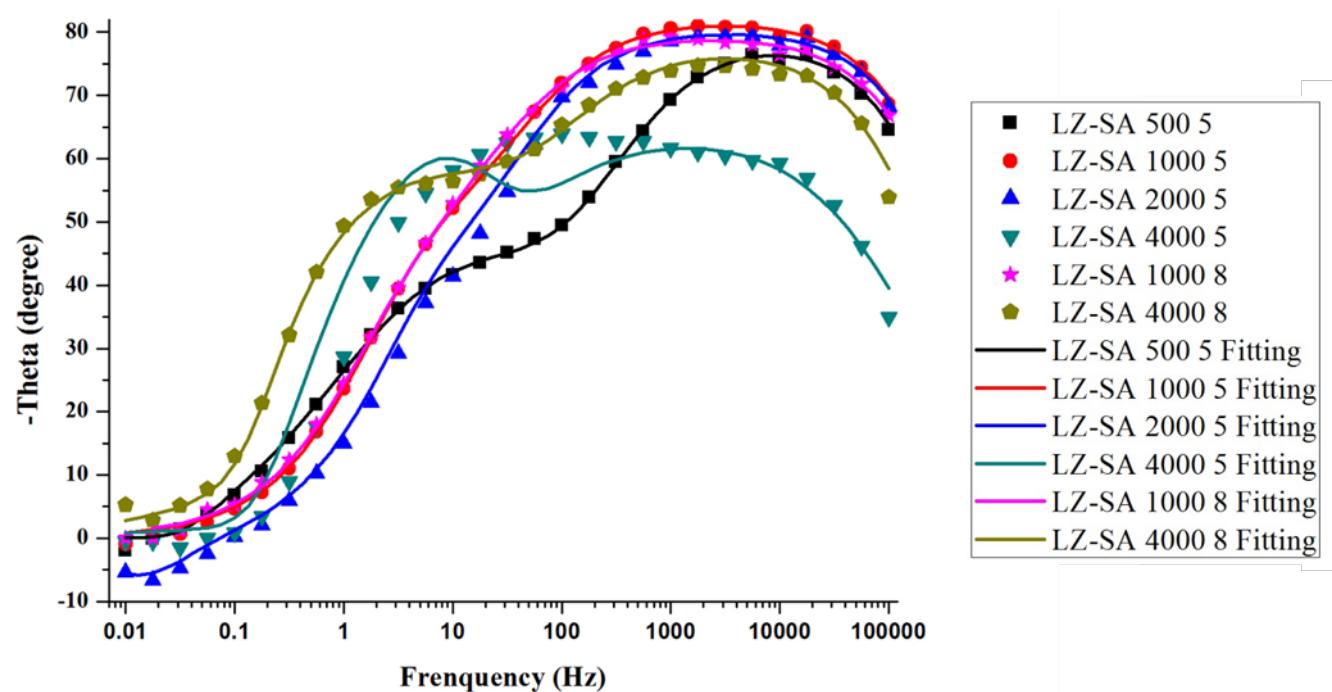
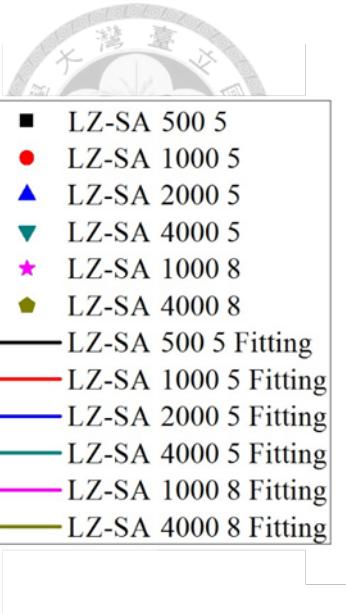


圖 4-33 LZ-SA 不同頻率製程膜層之 EIS 分析結果-Bode 圖

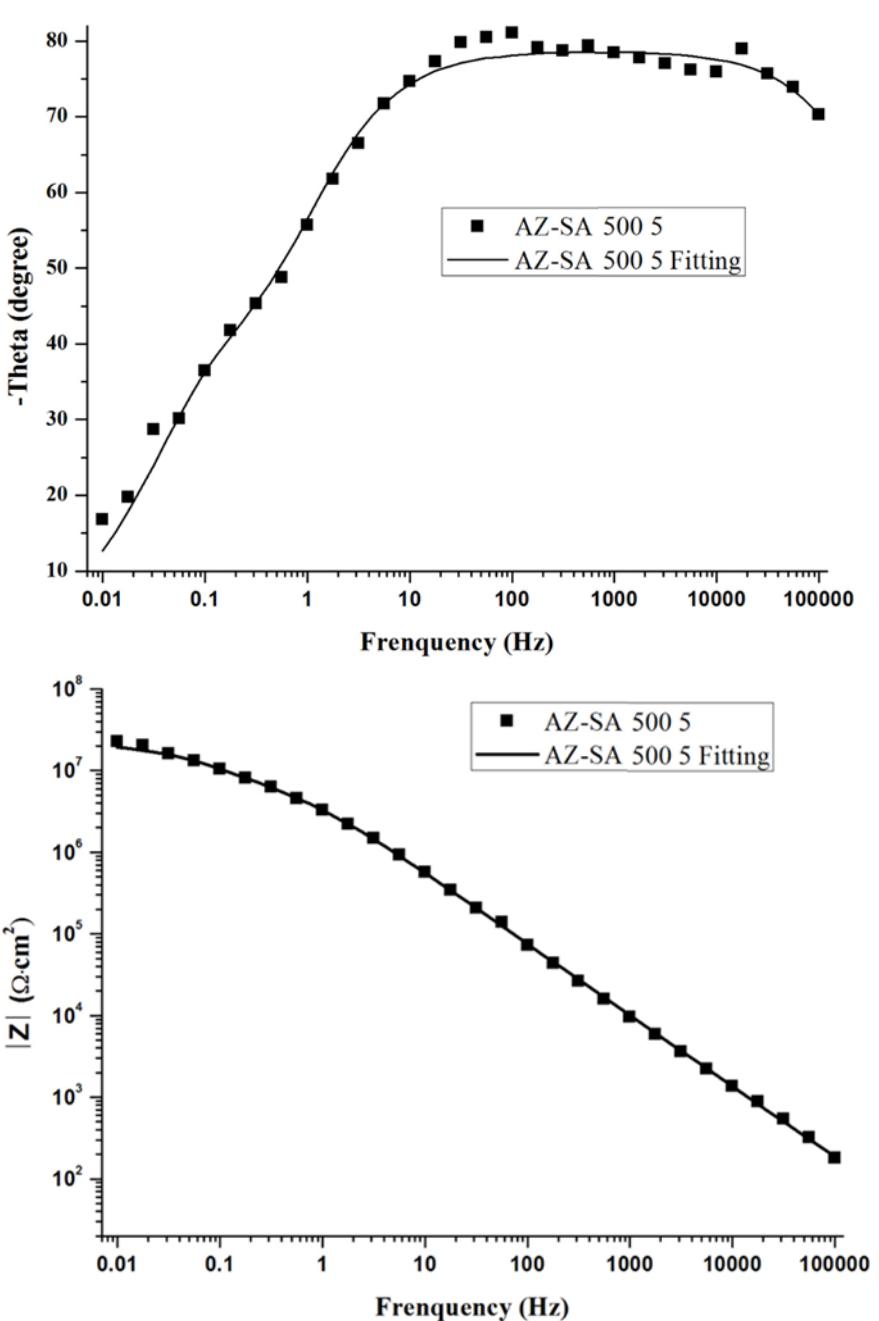


圖 4-34 AZ-SA 500 5 微弧氧化膜層之 EIS 分析結果-Bode 圖

表 4-11 工作頻率實驗中 EIS 等效電路模擬結果

	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$CPE_1\text{-T}$ ( $\text{F}/\text{cm}^2 \text{s}^{n-1}$ )	$CPE_1\text{-P}$	$R_1$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$CPE_2\text{-T}$ ( $\text{F}/\text{cm}^2 \text{s}^{n-1}$ )
LZ91	16.06	3.27E-05	0.8943	2.64E+03	7.94E-04
AZ31	21.97	4.70E-06	0.9989	8.42E+00	1.09E-05
LZ-SA 500 5	24.09	8.05E-08	0.8867	2.35E+04	1.05E-06
LZ-SA 1000 5	21.78	5.44E-08	0.9114	2.19E+05	1.89E-07
LZ-SA 2000 5	20.49	6.50E-08	0.8971	1.93E+05	2.35E-07
LZ-SA 4000 5	14.68	3.14E-06	0.7205	1.43E+04	5.21E-07
LZ-SA 1000 8	26.16	6.72E-08	0.8849	3.14E+05	2.27E-07
LZ-SA 4000 8	14.45	2.55E-07	0.8677	3.25E+04	8.18E-07
AZ-SA 500 5	27.83	4.73E-08	0.8741	7.37E+06	1.44E-07
	$CPE_2\text{-P}$	$R_2$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_L$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$L$ ( $\text{H} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
LZ91	0.8650	1.24E+03	1.88E+02	3.23E+04	2.80E+03
AZ31	0.9100	3.39E+02	5.33E+02	3.86E+01	2.16E+02
LZ-SA 500 5	0.6127	2.83E+05	1.98E+06	1.12E+07	2.71E+05
LZ-SA 1000 5	0.7103	6.49E+05	1.00E+20	1.00E+20	8.68E+05
LZ-SA 2000 5	0.7624	3.20E+05	6.80E+05	1.03E+07	4.11E+05
LZ-SA 4000 5	0.8200	1.08E+05	1.89E+05	1.36E+05	8.31E+04
LZ-SA 1000 8	0.6881	6.17E+05	1.00E+20	1.00E+20	9.32E+05
LZ-SA 4000 8	0.6565	8.26E+05	1.71E+06	2.11E+06	5.90E+05
AZ-SA 500 5	0.8281	1.22E+07	1.00E+20	1.00E+20	1.95E+07

表 4-12 膜層之內外層的阻抗與對極化阻抗之貢獻

	Z <sub>out</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	Z <sub>in</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	Z <sub>out</sub> (%)	Z <sub>in</sub> (%)
LZ91	2.64E+03	1.63E+02	94.17%	5.83%
AZ31	8.42E+00	2.07E+02	3.90%	96.10%
LZ-SA 500 5	2.35E+04	2.48E+05	8.68%	91.32%
LZ-SA 1000 5	2.19E+05	6.49E+05	25.22%	74.78%
LZ-SA 2000 5	1.93E+05	2.18E+05	46.98%	53.02%
LZ-SA 4000 5	1.43E+04	6.89E+04	17.15%	82.85%
LZ-SA 1000 8	3.14E+05	6.17E+05	33.74%	66.26%
LZ-SA 4000 8	3.25E+04	5.57E+05	5.51%	94.49%
AZ-SA 500 5	7.37E+06	1.22E+07	37.70%	62.30%



#### 4-1-2-4 腐蝕形貌觀察

本研究針對工作頻率實驗中經過 96 小時鹽霧試驗後的微弧氧化膜層的微觀結構使用 SEM 和 EDS 進行觀察與分析。圖 4-35 為不同溶液或頻率製程中的微弧氧化膜層受鹽霧腐蝕後的蝕點位置的微觀結構圖，可以發現蝕點大多都有類似的腐蝕型態或形狀，由腐蝕產物形成類似劈裂面的塊狀結構和其上的脫水裂紋組成，與文獻的報導非常類似<sup>55, 65, 68</sup>，在這些區域以 EDS 分析腐蝕產物之成分大多都只得到氧和鎂的訊號，且氧和鎂的訊號比例都約在 1.5~2 之間，故應該是氧化鎂和氫氧化鎂兩者的混合組成。

圖 4-36 為 AZ-SAC 1000 8 膜層蝕點的不同區域放大照片，在圖 4-36(b)(d)(f) 中都可以發現在腐蝕產物上產生了大量的脫水裂紋，這是由於當氫氧化鎂生成時體積膨脹或是氫氧化鎂被乾燥後發生脫水反應所造成的應力變化而產生的裂紋，且在圖 4-36(b) 中有腐蝕產物溶解的孔洞痕跡；在圖 4-36(c) 中可以看到許多片狀結構的析出物沉積在腐蝕產物上，由 EDS 分析主要為氧和鎂的組成，其中氧的成分較高，故此片狀物應為氫氧化鎂，此結構與文獻中提到的氫氧化鎂析出物非常類似<sup>11</sup>，如圖 2-4 所示；在圖 4-36(e) 中能發現在蝕點周圍的膜層形貌與外圍較未受腐蝕的膜層形貌有所差異，除了孔洞形貌逐漸消失外還有有裂縫的生成，故蝕點周圍的膜層應為一優先腐蝕的區域，也就是蝕點會隨著腐蝕時間的增加而向附近成長，這方面的可能原因會在此章節後段作說明。此外，在許多蝕點上也有觀察到針狀析出物，如圖 4-37 所示，透過 EDS 分析，發現上面有氯的訊號，故此針狀物應為含氯的氧化物，文獻指出可能為  $Mg_x(OH)_yCl \cdot zH_2O$  的水合氧化物(方程式(2-24))。

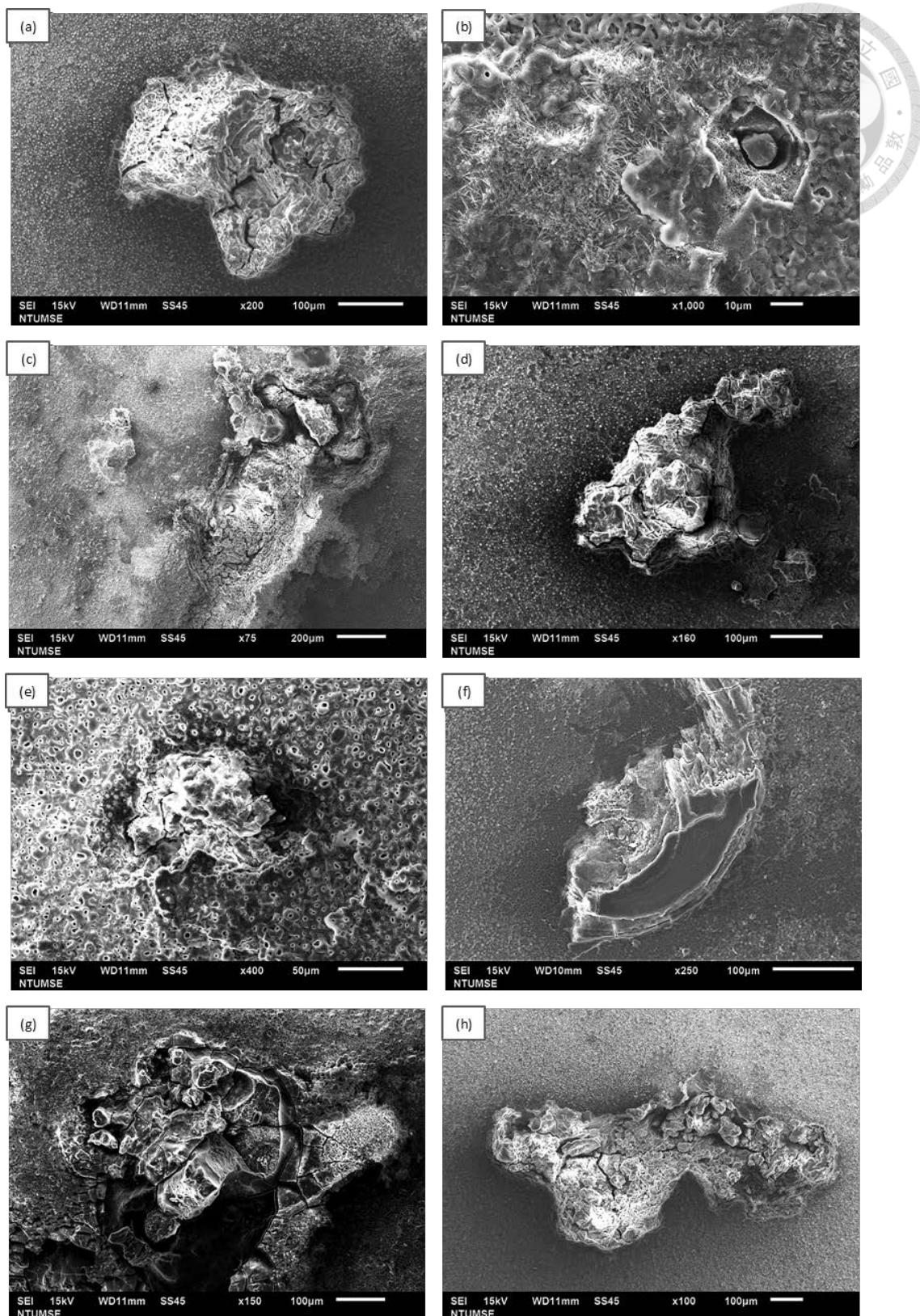


圖 4-35 (a)AZ-SAc 1000 5 (b)LZ-PA 500 5 (c)LZ-PA 1000 8 (d)LZ-SA 500 5 (e)LZ-SA 1000 8 (f)AZ-SA 2000 5 (g)AZ-SA 500 5 (h)AZ-SAc 1000 8 的微弧氧化膜層在 96 小時鹽霧實驗後的蝕點腐蝕形貌

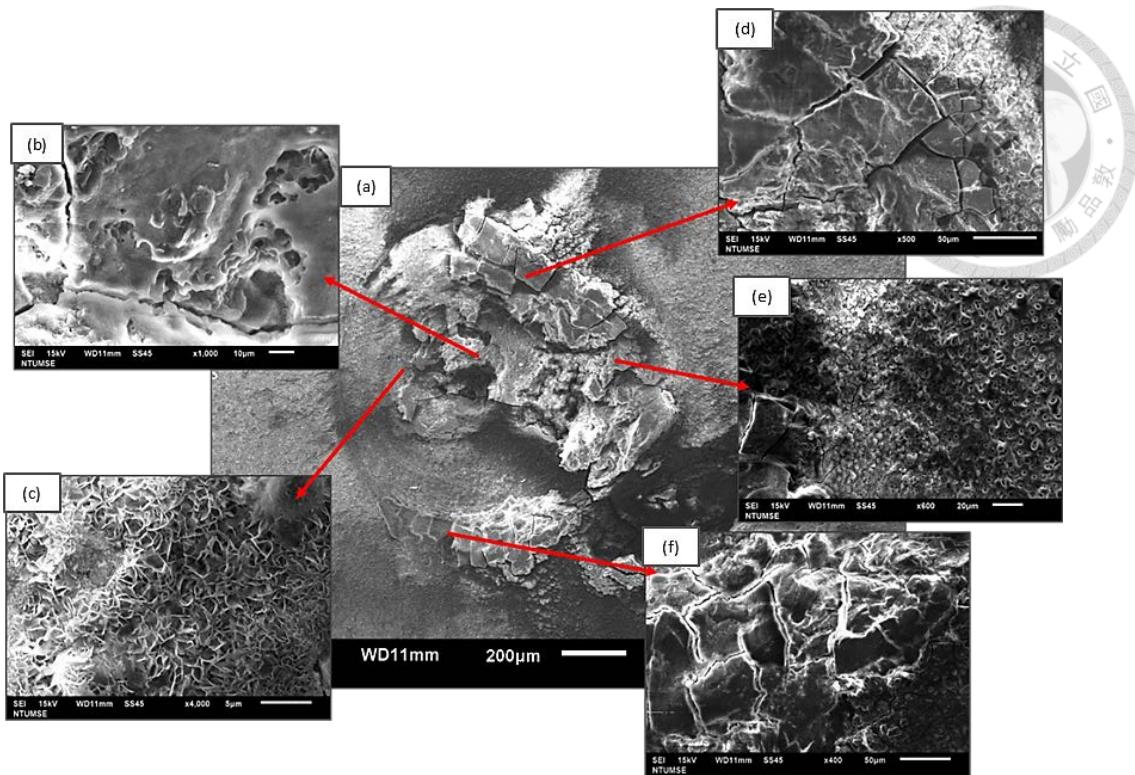


圖 4-36 AZ-SAc 1000 8 在 96 小時鹽霧實驗後的腐蝕形貌

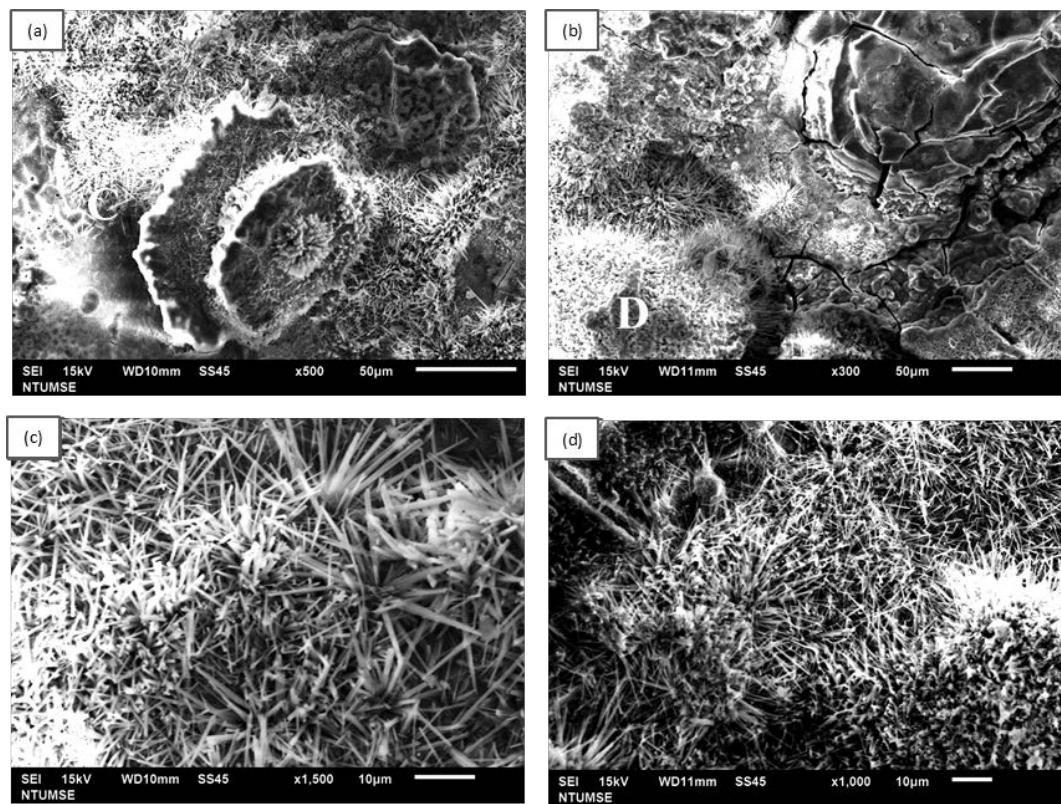


圖 4-37 (a)LZ-SA 500 5 (b)LZ-PA 2000 5 膜層在 96 小時鹽霧實驗後的腐蝕形貌

(c)在(a)中 C 區域的放大圖 (d)在(b)中 D 區域的放大圖

圖 4-38 為 LZ-PA 4000 5 的蝕點處與其外圍尚未嚴重腐蝕的微弧氧化膜層的微觀結構圖，可以從圖 4-38(b)中發現在較外圍的區域的孔洞形貌較完整，但接近腐蝕點周圍的區域孔洞會逐漸消失不見，再放大來看的話，在距離腐蝕產物非常近的地方還會有大量的微裂縫生成，且有許多局部溶解的小孔洞生成如圖 4-38 (c)所示。孔洞形貌的改變表示此處膜層中的氧化鎂發生了溶解、沉積或水合等腐蝕反應，才造成了孔洞消失的情形；而微裂縫的生成代表此處有應力分布的改變，可能是因為膜層與腐蝕溶液發生了水合反應，造成應力的改變；也有可能是 J. Liang 所提出的剝離效應<sup>66</sup>，當孔蝕發生後腐蝕溶液可以透過蝕點優先侵蝕內部相對活性高的鎂合金生成氫氧化鎂，而此過程中腐蝕產物體積膨脹造成其上的膜層受到張應力而產生微裂縫，此裂縫使腐蝕溶液更容易穿透膜層，加速腐蝕反應的速度。我認為此處微裂縫的生成是由後者所造成可能性較高，因為圖 4-38(c)中裂紋的分佈非常的密集，而孔洞的形貌雖然被輕微溶解但大致上還是維持原來的形貌，表示膜層受到腐蝕溶液的腐蝕反應並不是非常嚴重，不可能因為膜層本身的腐蝕就造成如此多的微裂縫，故我認為是剝離效應造成密集的微裂縫生成。表 4-13 為針對圖 4-38 不同區域的 EDS 成分分析結果，可以發現從未受腐蝕區域到受腐蝕區域的成分差異主要是：氧對鎂的成分比例提高和鋁與磷的成分降低，表示越靠近蝕點區域的膜層含有越多的氫氧化鎂，且含有的電解液成分(鋁和磷成分)因為腐蝕反應而逐漸降低，其受腐蝕的程度為漸進式的，與蝕點的距離呈負相關。

圖 4-39 為 LZ-PA 4000 8 的腐蝕形貌，其蝕點被針狀物覆蓋住，在圖 4-39 中的 A 區域類似於圖 4-38 中蝕點旁的未受嚴重腐蝕區域，有著許多的微裂縫和受腐蝕的孔洞表面形貌。此蝕點區域的 EDS 成分分析如表 4-14 所示，其結果類似於表 4-13，當測量位置越靠近腐蝕點時，氧對鎂的比例提高、鋁與磷的成分降低，此外，氯的成分也從未受腐蝕區域往受腐蝕區域逐漸增加，與腐蝕產物上的針狀析出物分布有正相關。

此兩張圖的微觀結構和成分分布都指出了以蝕點為中心的話，受腐蝕程度會與距離呈現一負相關，故在蝕點附近的膜層為一優先受腐蝕的區域，其原因可能與膜層底下的鎂合金受腐蝕造成的剝離效應有關，關於剝離效應的敘述位在此章節後段討論。

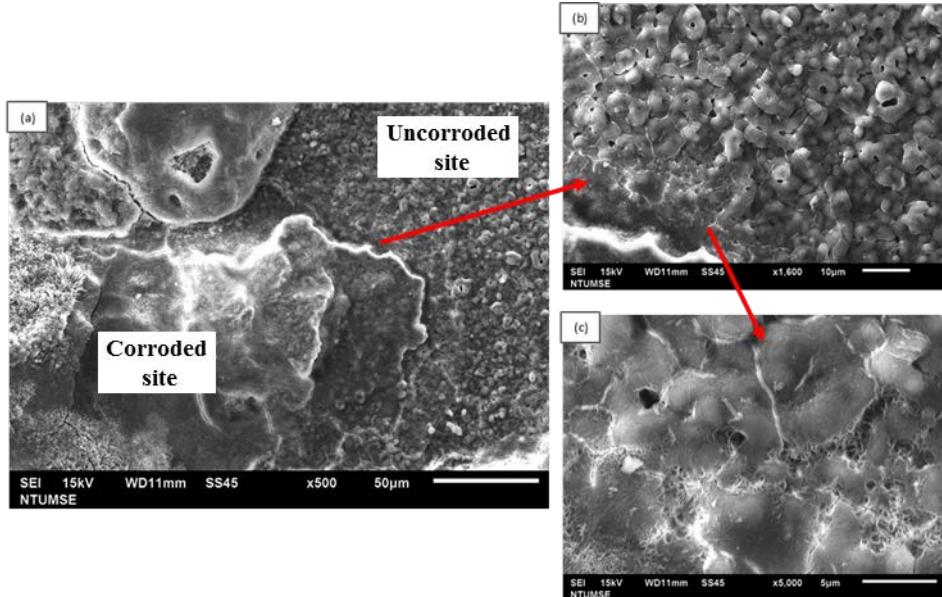


圖 4-38 LZ-PA 4000 5 在 96 小時鹽霧實驗後的腐蝕形貌 (a)受腐蝕區域和未受腐蝕之區域比較 (b)在(a)中箭頭位置的放大圖 (c)在(b)中箭頭位置的放大圖

表 4-13 LZ-PA 4000 5 在 96 小時鹽霧實驗後的腐蝕形貌之 EDS 分析結果，對應於圖 2-38 中的位置(at%)

	O	Mg	Al	P
受腐蝕區域	67.91	26.24	2.46	3.40
轉換區域	63.23	29.93	3.01	3.83
未受腐蝕區域	62.46	28.45	4.34	4.74

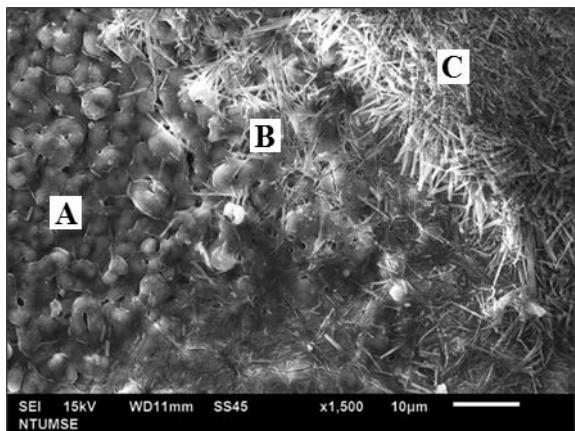


圖 4-39 LZ-PA 4000 8 在 96 小時鹽霧實驗後的腐蝕形貌

表 4-14 LZ-PA 4000 8 在 96 小時鹽霧實驗後的腐蝕形貌之 EDS 分析，ABC 位

置對應於圖 4-39 中所標示(at%)

	O	Mg	Al	P	Cl
A site	62.79	29.57	3.45	4.19	--
B site	64.98	27.59	3.32	3.53	0.58
C site	70.66	24.66	--	--	4.66

圖 4-40 為不同溶液或頻率製程中的微弧氧化膜層受鹽霧腐蝕後的蝕點位置的橫截面微觀結構圖，在橫截面的微觀結構觀察都使用背向散射模式來觀察，因為橫截面的表面起伏並不是觀察的重點，在背向散射模式下能對不同成分的結構有更清晰的影像。由圖 4-40 中能發現腐蝕產物在背向散射模式下呈現一較灰暗的顏色，由於形成氫氧化鎂時體積膨脹且氫和氧的原子序相對鎂或其他膜層含有的元素較低，所以會得到比較弱的訊號，透過 EDS 分析的結果如表 4-15 所示，其氧對鎂的成分比例都大約在 2 的數值，表示不論是 LZ91 或 AZ31 微弧氧化膜層上的灰暗物質都是以氫氧化鎂為主，但其中也可能參雜一些少量的氧化鋰、氧化鎂、氧化鋁和氯化物等，在腐蝕產物上都遍布著許多裂紋，此為腐蝕產物生成時的體積變化或乾燥後脫水反應的應力狀態變化所造成。

圖 4-40(a)(b)(c)(d)是使用 LZ91 作為基材的微弧氧化膜層受腐蝕的情況，可以發現大多腐蝕產物會受到腐蝕溶液的侵蝕而溶解於溶液中，留下一凹陷之表面，此外在圖 4-40(a)(b)(c)中有腐蝕產物沿著較亮的基材(也就是  $\alpha$  相)延伸的現象，可能是因為含鋰元素較多的  $\beta$  相在滲入的腐蝕溶液中能產生較具保護性的鈍化層(如 2-1-3 節的討論和 4-1-3-3 中的電化學結果)，故能保護其後的  $\beta$  相，使腐蝕速率降低，故才會有此一優先的腐蝕效應，在多數的 LZ91 製程中都發現此現象，但圖 4-40(d)卻沒有此現象的發生，可能是蝕點大小也會影響此機制的發動。

圖 4-40(e)(f)(g)(h)是使用 AZ31 作為基材的微弧氧化膜層受腐蝕的情況，其腐蝕產物與 LZ91 的膜層有不一樣的形貌，AZ31 的膜層受到腐蝕時，其腐蝕產物並不會像 LZ91 沿著特定的方向生成，形狀較不規則，可能與合金本身之缺陷位置有關，且圖 4-40(e)(f)(g)中的腐蝕產物都因為體積膨脹而較原本的表面更凸出，圖 4-40(e)(f)中的腐蝕產物甚至有向外包覆微弧氧化膜層的現象，此現象表示 AZ31 作為基材的腐蝕產物較不易溶解於腐蝕溶液，此殘留在蝕孔處的大量腐蝕產物可能造成促使後續提到的剝離效應發生，且此包覆也提供膜層內部一缺氧的環境，故此現象可能對膜層的耐腐蝕性質造成負面之影響。此外，圖 4-40(g)中的凸起部分呈現較亮之形貌，以 EDS 發現其中含有 11 at% 的氯元素，表示氯離子在此處參與腐蝕反應，且在有觀察到此現象的腐蝕產物都位於腐蝕產物的較外側，氯元素並不會殘留於內層腐蝕產物中，此與 2-2-3 節中提到的氯化物可溶於水的現象相印證。

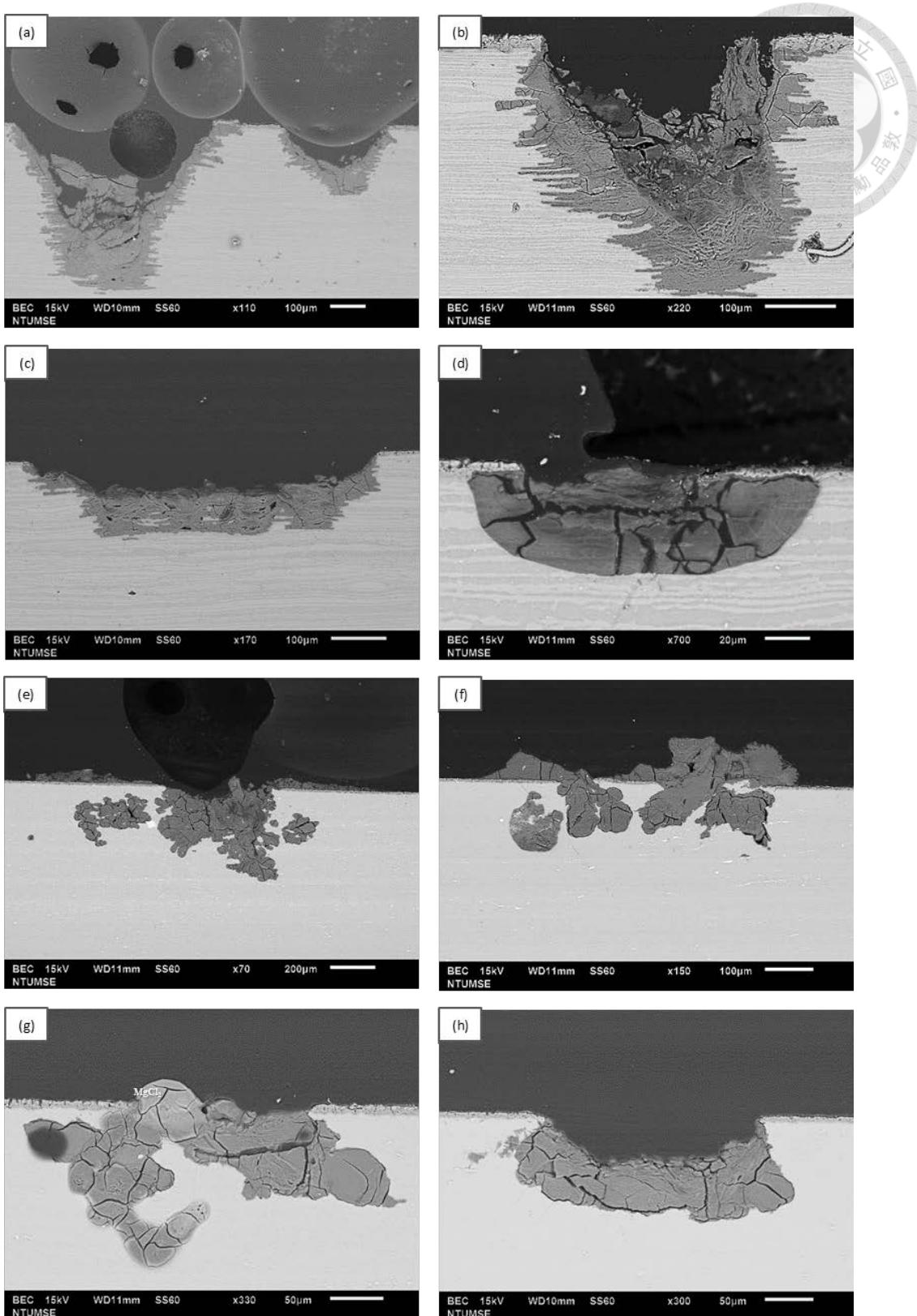


圖 4-40 (a)LZ-PA 500 5 (b)LZ-PA 1000 8 (c)LZ-PA 4000 5 (d)LZ-SA 4000 8 (e)AZ-SA 500 5 (f)AZ-SA 2000 5 (g)AZ-SAC 500 5 (h)AZ-SAC 2000 5 在 96 小時鹽霧實驗後的橫截面腐蝕形貌



表 4-15 微弧氧化膜層在 96 小時鹽霧試驗後的腐蝕產物之 EDS 分析(at%)

	O	Mg	Al	Cl	O/Mg
AZ31	67.71	30.33	1.96	-	2.23
	68.48	31.52	-	-	2.17
	67.65	32.35	-	-	2.09
	72.05	26.85	-	1.10	2.68
LZ91	69.14	29.92	-	0.94	2.31
	66.36	33.64	-	-	1.97
	67.78	32.22	-	-	2.10
	65.43	33.42	-	1.15	1.96

除了以上的敘述外，在圖 4-41 和圖 4-42 也發現了 J. Liang 所提到的剝離效應<sup>68</sup> 和 LZ91 雙相合金的滾壓材會產生的特殊腐蝕現象，在圖 4-41(a)中微弧氧化膜層因為底下的腐蝕產物體積膨脹而有明顯的鼓起，膜層因此破裂而造成腐蝕溶液滲入進行腐蝕反應，此現象即為剝離效應；在圖 4-41(b)中顯示 LZ91 合金的雙相結構因為滾壓製程而平行於表面的板片狀排列，且因為  $\alpha$  相的優先腐蝕機制，使得腐蝕容易沿著平行於膜層方向進行，使受腐蝕處上方膜層的應力狀態改變，此機制會使前述的剝離效應更明顯，故在鎂合金前製程上最好避免平行於膜層的優先腐蝕機制存在。圖 4-42 是 AZ31 可能造成剝離效應的證明，從圖中能發現腐蝕產物的中間有一塊尚未被腐蝕的 AZ31 基材，但此基材的位置與兩旁的膜層位置比較能發現它的位置比原來膜層存在的位置還要凸出，表示此基材原先的位置是在內部，但因為其下的基材受腐蝕後體積膨脹，才將此區塊基材推至膜層位置以外，此照片證明了腐蝕產物的體積膨脹可能造成上面的材料有大幅度的位移，故也可能造成膜層的破裂而加速腐蝕反應。且

如前段的討論，AZ31 的腐蝕產物較有可能留存在蝕點位置，此現象使膜層受到腐蝕產物推擠的可能性提升，故腐蝕產物的溶解性可能也是剝離效應是否會發生的潛在原因之一。

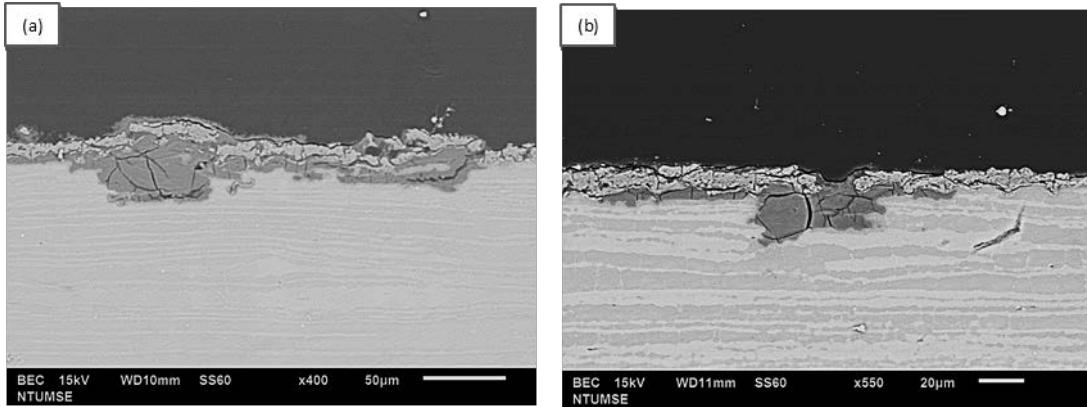


圖 4-41 (a)LZ-PA 500 5 (b)LZ-PA 2000 5 在 96 小時鹽霧實驗後的橫截面腐蝕形貌

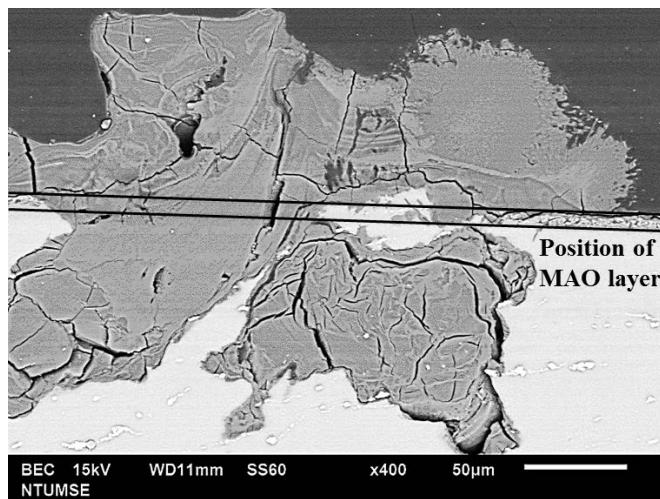


圖 4-42 AZ-SA 2000 5 在 96 小時鹽霧實驗後的橫截面腐蝕形貌

除了對於蝕點位置的微觀結構觀察外，未發生嚴重腐蝕的微弧氧化膜層也能給我們膜層耐腐蝕性質的資訊。如圖 4-43 所示，即使未發生孔蝕等局部腐蝕，微弧氧化膜層的形貌仍有所改變，圖 4-43 中所有膜層的孔洞形貌都與 4-1-

3-1 節中的照片有所不同，多數孔洞因為受到腐蝕而有形狀上的變異，有些孔洞受腐蝕溶液侵蝕而被拉長扭曲；有些孔洞因為腐蝕產物的生成而逐漸被封閉，且在膜層上都產生許多微裂縫，在圖 4-43 中以白色箭頭指向的位置都有微裂縫存在，在某些膜層上可以觀察到非常多微裂縫，如圖 4-43(b)(c)中膜層的孔洞四周都有微裂縫存在，當裂縫持續因為腐蝕反應而擴大，甚至延伸到基材處，就會在此處發生孔蝕。此外，若以更大的倍率來觀察圖 4-43(e)的膜層，如圖 4-43(f)所示，則會發現膜層表面有許多小孔洞，此型貌為膜層被腐蝕溶液溶解的現象，但孔洞並未有明顯的變形，故微弧氧化膜層在接觸到腐蝕溶液時，膜層就會因為腐蝕反應而逐漸衰退。

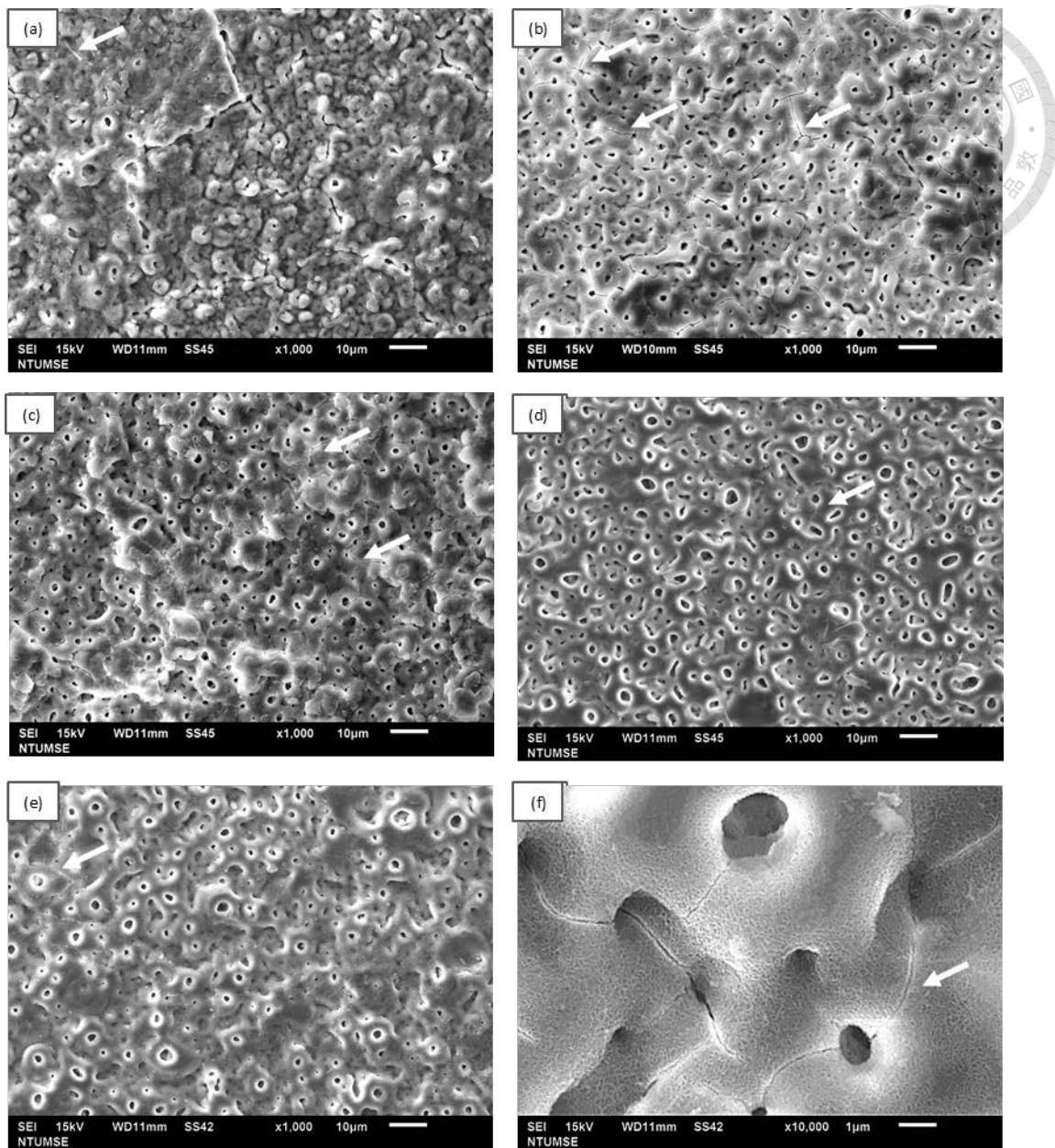


圖 4-43 (a)LZ-PA 4000 8 (b)LZ-SAc 1000 8 (c)LZ-SA 500 5 (d)AZ-SAc 1000 8  
 (e)AZ-SA 500 5 微弧氧化膜層在 96 小時鹽霧實驗後的腐蝕形貌 (f) AZ-SA 500 5  
 的大倍率照片



### 4-1-3 結果與討論

在實驗中發現本研究的製程中佔空比和陰極電流密度對腐蝕性質的影響不大，而工作頻率或工作時間的影響較大。當工作頻率提升時，膜層的表面孔洞縮小，但同時膜層的厚度會因為充電效應而降低。在腐蝕性質上，不論是 96 小時鹽霧試驗、極化曲線或是 EIS 分析，結果皆顯示使用 1000 Hz 搭配 8 分鐘的製程能得到最好的耐腐蝕性質，有較低的腐蝕面積、較低的腐蝕電流、較高的孔蝕電位和較大的極化阻抗，表示雖然越高頻率可以提供膜層較小的孔洞，但厚度也是影響膜層耐腐蝕性質的關鍵之一；在不同溶液製程中，不論在 AZ31 或 LZ91 鎂合金上，SAC 製程相對於 SA 製程都能得到孔隙度較小的膜層，且鹽霧實驗也證實 SAC 製程大多有較好的耐腐蝕性質；在不同合金製程上，AZ31 的膜層較不易受到孔蝕，但孔蝕後單一蝕點會有較大的腐蝕面積，而 LZ91 的膜層則是相反，孔蝕點數較多，但單一蝕點的腐蝕面積較小，可能是 AZ31 雜質濃度較高和剝離效應造成 AZ31 的蝕孔面積較大。透過 EIS 分析發現，AZ-S 500 5 相對 LZ-SA 組別的試片皆有 10 倍以上的極化阻抗，不論在內層阻抗或外層阻抗皆比 LZ-SA 組別高上許多，這解釋了 AZ31 膜層為何擁有較少的孔蝕點數；此外，透過腐蝕形貌觀察，發現脫水裂紋、片狀析出物、針狀析出物、微裂縫、變形孔洞、局部溶解孔洞為微弧氧化膜層受到腐蝕時的形貌；而腐蝕產物主要為氫氧化鎂和少許的氯化物；另一方面，發現了剝離效應的證據，並指出 LZ91 可能因為優先腐蝕而較容易有剝離效應發生，AZ31 膜層可能因為腐蝕產物殘留在蝕孔位置而使剝離效容易發生。



## 4-2 LZ91 微弧氧化膜層變色問題

在 4-1 節的實驗中，發現使用 LZ91 錳鋰合金作為基材的製程中，微弧氧化膜層的顏色會隨著時間而有明顯的變化，為了確定是否所有試片都會有相同的問題，將過往的微弧氧化膜層重新進行色度分析，發現只有 LZ91 的微弧氧化膜層有此變色現象，且不論是使用 PA、SA、S、P 電解液的試片皆有此現象發生，例如：在圖 4-44(a)的是 LZ-PA 試片，在剛製作完後量測的  $L^*a^*b^*$  值為 (83.58, -0.07, 0.88)，但是當放置了 20 天後， $L^*a^*b^*$  值卻變為 (82.05, -0.02, 1.75)， $L^*$  值和  $b^*$  值有了些許的變化，由圖 3-7 來判斷， $L^*$  值為亮度的指標，而  $+b^*$  值為黃色的數值，故在肉眼的觀察下會有變暗變黃的趨勢，但是再繼續放置 40 天，也就是 60 天後再次測量，發現與 20 天結果類似，並沒有再進一步的色度變化；而圖 4-44(b)為 AZ-PA 的微弧氧化膜層，在經過 60 天的大氣放置後，其色度並無明顯變化，故能判斷此變色問題是只有 LZ91 的微弧氧化膜層才有的問題。

此微弧氧化變色的問題並未被報導過，而 LZ91 與其他鎂合金不同的特點為添加了鋰元素。鋰元素為活性極大之元素，且有極低之原子量 7，膜層內的鋰元素有可能透過擴散與氧化層反應而造成膜層顏色的變異，故鋰元素應該為造成 LZ91 微弧氧化膜層變色的主要原因。本研究設計一系列膜層變色實驗，對 LZ-PA、LZ-P、LZ-S 的微弧氧化膜層的性質改變作時間上的量測，實驗的其他控制參數為： $+3\text{--}2\text{ A/dm}^2$  的電流密度、10 % 的佔空比、500 Hz 的工作頻率、5 分鐘的工作時間。在不同的時間透過相同的製程來得到放置在大氣中 1 天、5 天、15 天或 35 天的試片來量測其色度、腐蝕性質和其他膜層特性的變異。本章節中會在 LZ-PA、LZ-P 或 LZ-S 後面直接接上製作後的天數，例如：LZ-S 12 代表在矽酸鈉溶液製程的膜層被放置了 12 天時進行的實驗。

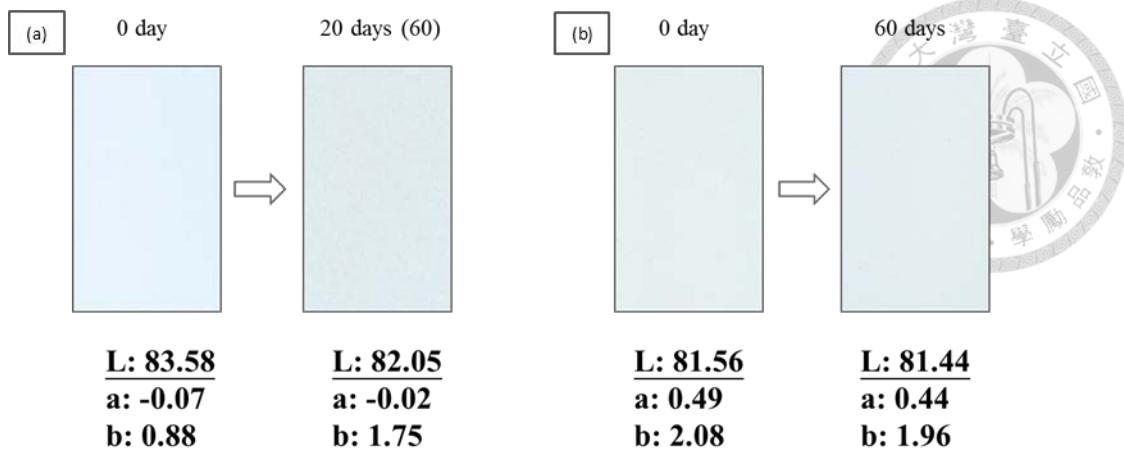


圖 4-44 在微弧氧化實驗後立即量測的色度值與放置大氣中一段時間後的色度值 (a)LZ91 (b)AZ31 在磷酸鈉溶液中的微弧氧化試片

#### 4-2-1 色度分析

表 4-16 為 LZ91 膜層變色實驗之色度分析結果，由表中可發現 LZ-PA 和 LZ-P 微弧氧化膜層的 L\* 值在前五天都下降了大約 2.2 左右的數值，在接著的十天，LZ-PA 和 LZ-P 膜層的 L\* 值得下降幅度有所減緩，分別下降了約 1.5 和 0.9 的數值；而 LZ-S 膜層的 L\* 值下降在 15 天內如線性般下降，共下降了 6.5 左右的數值，但在 35 天的試片與 15 天的 LZ-S 膜層的 L\* 值卻不再有明顯變化，故 15 天左右膜層變色情況就已趨於穩定，不會再繼續變色。然而在 b\* 值的變化上 LZ-S 的膜層也有較大的數值變動，15 天內上升了大約 3 的數值，在 35 天後總共約上升了 3.5 的數值；而 LZ-PA 和 LZ-P 的膜層，也就是磷酸鈉製程的膜層的 b\* 值變化相對來說比較小一些，分別提升了 1.1 和 0.66 的數值。由以上結果可以知道，不論是 L\* 值或 b\* 值，LZ-S 相較於 LZ-PA 和 LZ-P 在經過大氣放置後會有著較大的色度變化。

表 4-16 LZ91 膜層變色實驗之色度分析結果

Sample	L*	a*	b*
LZ-PA 0	83.84	-0.36	1.1
LZ-PA 5	81.4	-0.3	1.47
LZ-PA 15	79.91	0.03	2.2
LZ-P 0	83.63	-0.4	1.06
LZ-P 5	81.61	-0.05	1.83
LZ-P 15	80.78	0.05	1.72
LZ-S 0	80.53	-0.41	0.56
LZ-S 5	78.34	-0.04	2.45
LZ-S 15	73.9	0.44	3.41
LZ-S 35	74.12	0.62	4.1

#### 4-2-2 微觀形貌分析

圖 4-45、圖 4-46 和圖 4-47 為 LZ91 膜層變色實驗在不同大氣放置時間後所拍下的 SEM 照片，能發現在不同天數的放置後，不論是何種溶液製程的微弧氧化膜層表面並無明顯差異，不論在孔洞大小、孔洞分布、裂縫分布、甚至於表面起伏，都有著類似的形貌，表示在不同大氣放置時間後，表面微觀形貌並未受影響，可能是其他性質的改變而造成了顏色的變化。

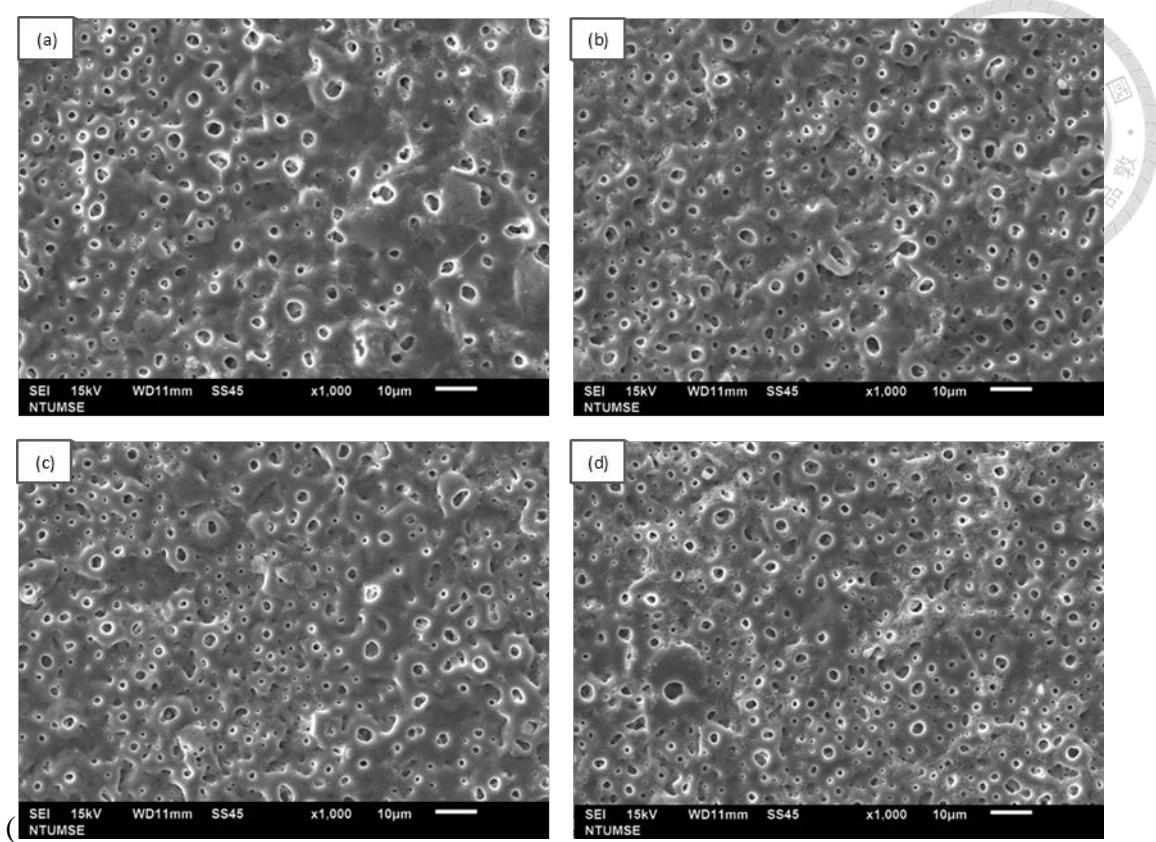


圖 4-45 LZ-S 微弧氧化試片經過不同大氣放置時間後的 SEM 照片 (a)LZ-S 1 (b)  
LZ-S 5 (c) LZ-S 15 (d) LZ-S 35

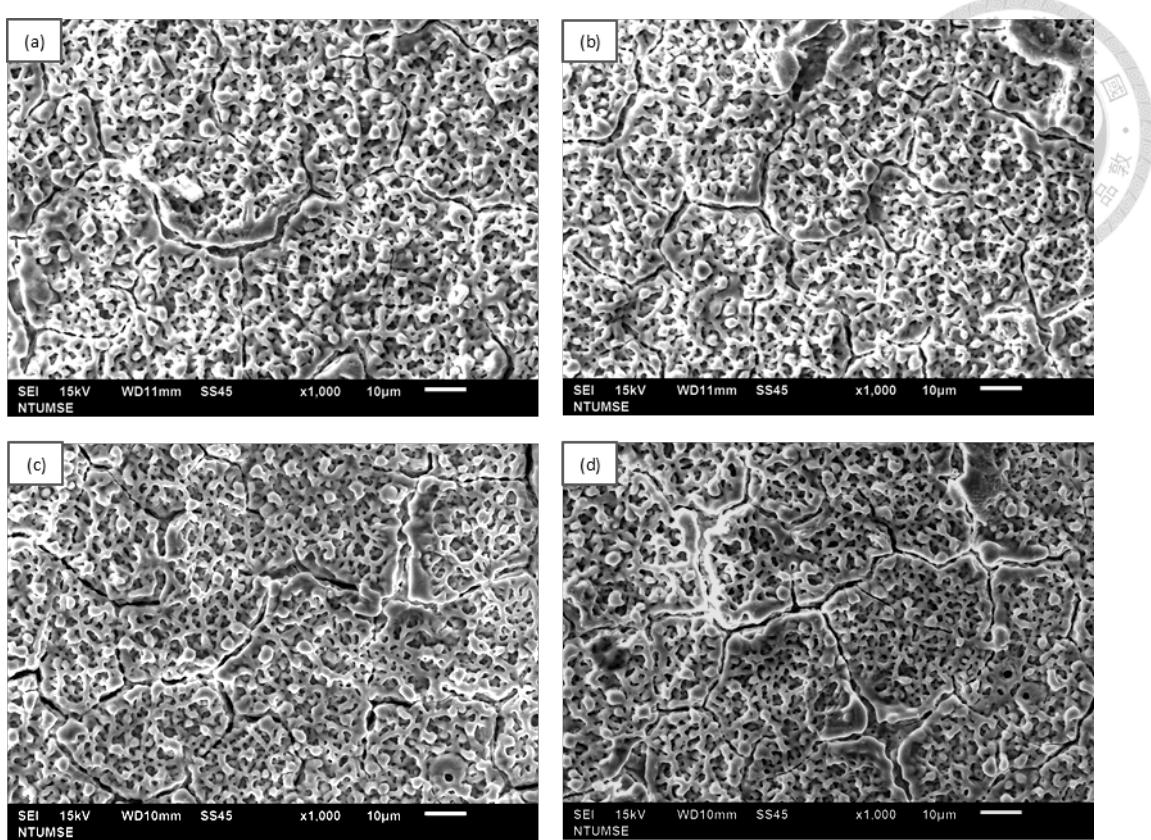


圖 4-46 LZ-PA 微弧氧化試片經過不同大氣放置時間後的 SEM 照片 (a)LZ-PA 1  
(b) LZ-PA 5 (c) LZ-PA 15 (d) LZ-PA 35

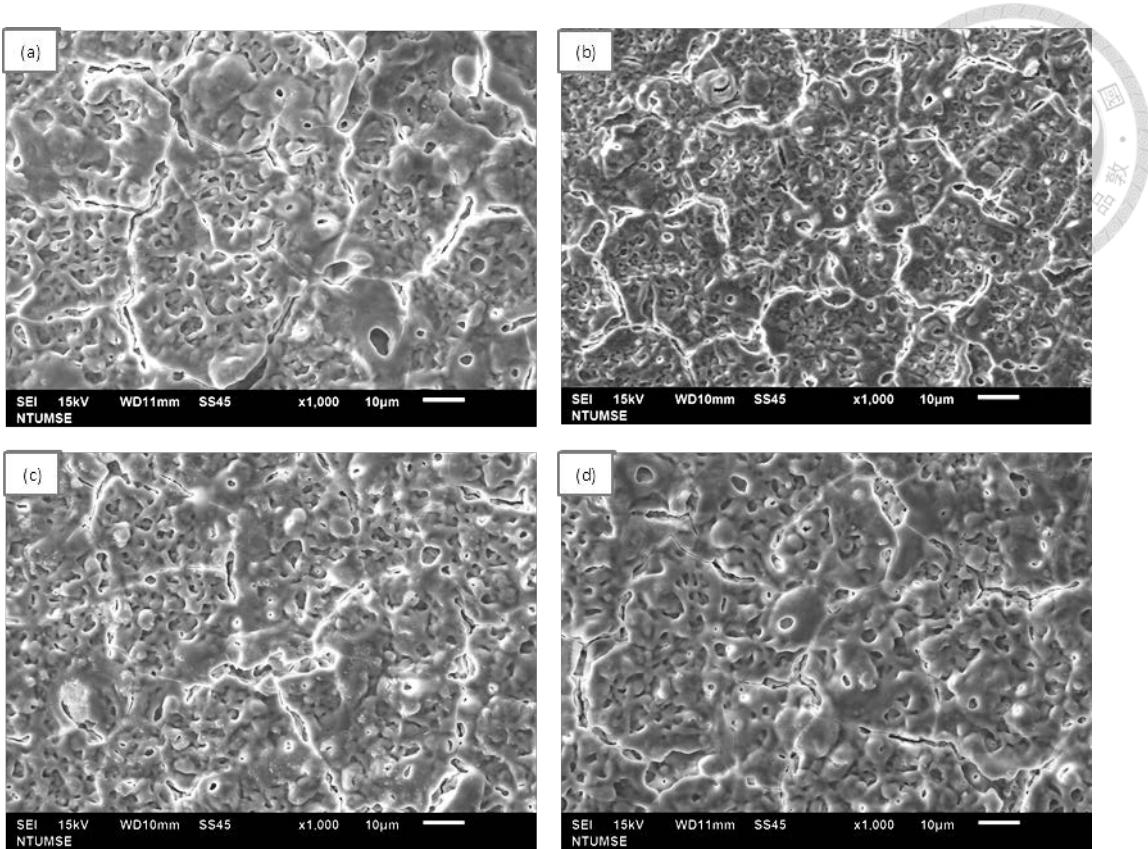


圖 4-47 LZ-P 微弧氧化試片經過不同大氣放置時間後的 SEM 照片 (a)LZ-P 1 (b)  
LZ-P 5 (c) LZ-P 15 (d) LZ-P 35

#### 4-2-3 X 光光電子光譜儀分析

X 光光電子光譜分析能測量表面元素之鍵結能，是一極表面成分分析技術，僅能偵測表面約 1~10 nm 的材料成分，且此技術能偵測鋰元素的含量，本研究期望透過對微弧氧化膜層表面的 XPS 分析來找到鋰元素的變化。

然而，即使在實驗中以多於其他元素數倍的訊號收集時間來偵測鋰元素的訊號，在 1 天、5 天、15 天或 35 天的微弧氧化膜層表面中仍無法偵測到鋰元素的存在，如圖 4-48 所示，在鋰元素的位置只有背景訊號，表示鋰元素在微弧氧化製程中就沒有在膜層最表面生成氧化物，可能因為氫氧化鋰在水溶液中的溶解度不低，在反應當下就溶解於電解液中，且在 35 天過後也無鋰元素擴散至膜層最表面。

圖 4-49 和圖 4-50 為 LZ-PA 和 LZ-S 對於其他成分的 XPS 分析結果，圖 4-49 顯示，LZ-PA 和 LZ-S 膜層在經過 15 天的大氣放置後，鎂元素、氧元素、鋁元素、氟元素的訊號並無明顯偏移，表示其化學結構大致維持一致，只有 LZ-PA 膜層的磷元素在不同大氣放置時間下有鍵結能的偏移，在 LZ-PA 微弧氧化膜層中，磷元素應該為磷酸根離子態與其他元素形成鍵結，圖 4-51 標示了不同氧化數之磷酸根的鍵結能位置，由此可分析不同磷酸根在膜層表面的含量。但是，在微弧氧化的成膜機制裡，溶液中的磷酸根主要是由於電漿放電反應與鎂元素螯合而進入膜層中，在電漿放電反應的過程中磷酸根可能產生多種不同的氧化態，故在膜層中有多種氧化態是非常有可能的，且微弧氧化膜層為不均勻膜層，故在不同位置測試時可能會得到不同結果，再者，並未偵測到其他元素的變異，我認為磷酸根離子自己發生氧化還原反應的可能性較低，此外，AZ31 在磷酸鈉溶液中的膜層並無變色的現象，故不可能是此不同氧化數的磷酸根造成顏色的變異。

因為鋰元素的不存在，且其他訊號無明顯偏移的情況下，此 XPS 分析結果只說明了膜層最表面處( $\sim 10 \text{ nm}$ )並非發生變異的位置，可能需要偵測膜層內部的成分變異才有辦法找到變色的原因。

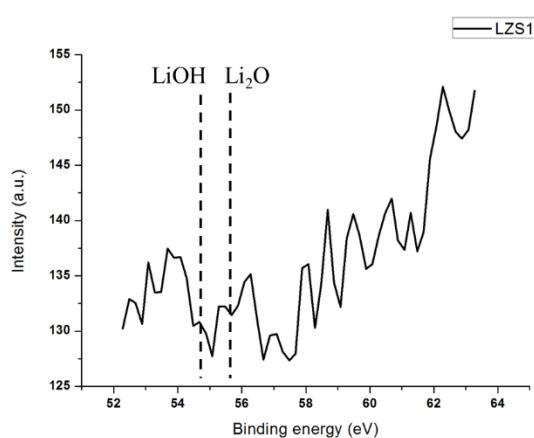


圖 4-48 LZ-S 1 微弧氧化膜層對鋰元素的 XPS 分析結果

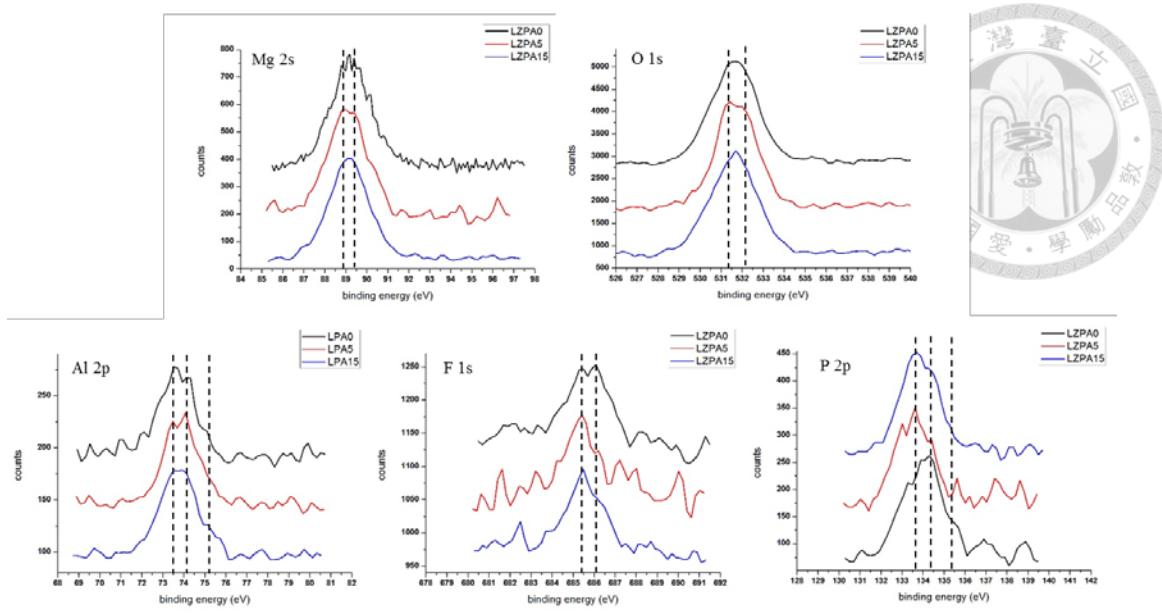


圖 4-49 LZ-PA 微弧氧化膜層經過不同大氣放置時間後的 XPS 分析結果

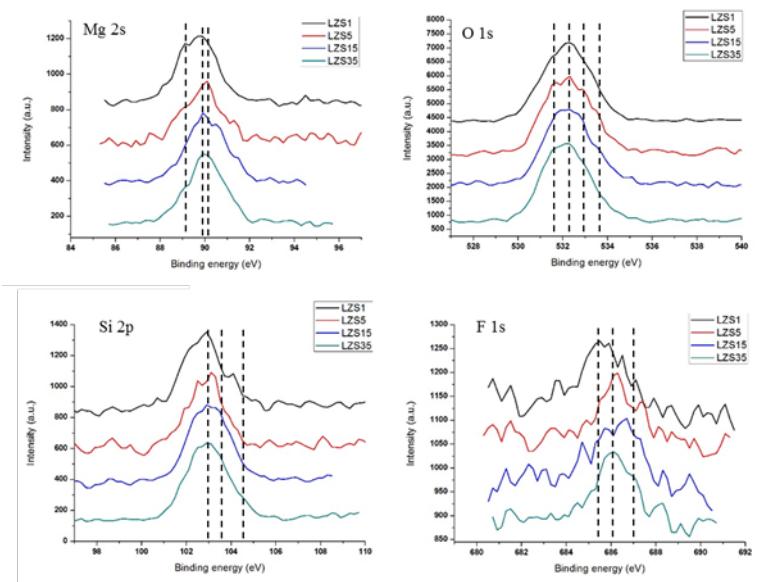


圖 4-50 LZ-S 微弧氧化膜層經過不同大氣放置時間後的 XPS 分析結果

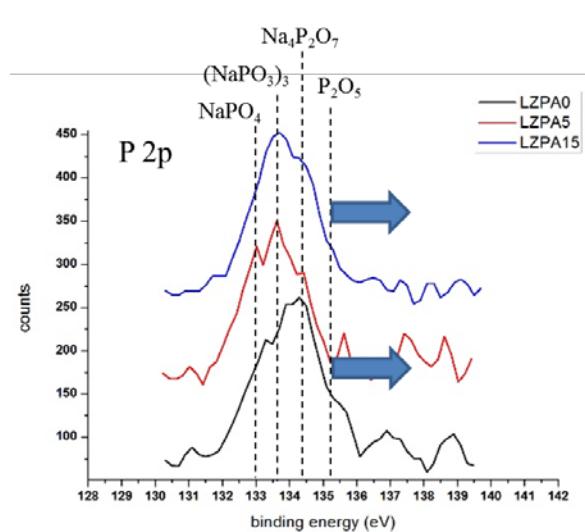


圖 4-51 LZ-PA 微弧氧化膜層經過不同大氣放置時間後的 XPS-P 2p 分析結果

#### 4-2-4 X 光繞射分析

本研究在不同時間使用完全相同的測量方式對同一片 LZ-PA 或 LZ-S 微弧氧化膜層進行 XRD 分析，結果如圖 4-52 所示，發現其中 1 天和 15 天的膜層有著將近完全一樣的 XRD 結果，只有一點點的訊號強度差異，並沒有新的相生成或是任何本來存在的相消失，這表示在 LZ91 的微弧氧化膜層在這 15 天內的變化並無法用 XRD 偵測到，也就是膜層的結晶度並沒有變化。

此外，透過這次的結果能發現 LZ-S 和 LZ-PA 的組成非常相似，其峰值的角度將近完全重和，表示兩者的結晶相是相同的，但兩者的電解液組成不同，故此結果表示膜層中的結晶相是由基材本身的氧化物所提供之。在  $22^\circ$ 、 $45^\circ$  和  $55^\circ$  有未標示的峰值出現，在 4-1-2-1 節中有討論，此為 LZ91 材料本身雜質的可能性較高。

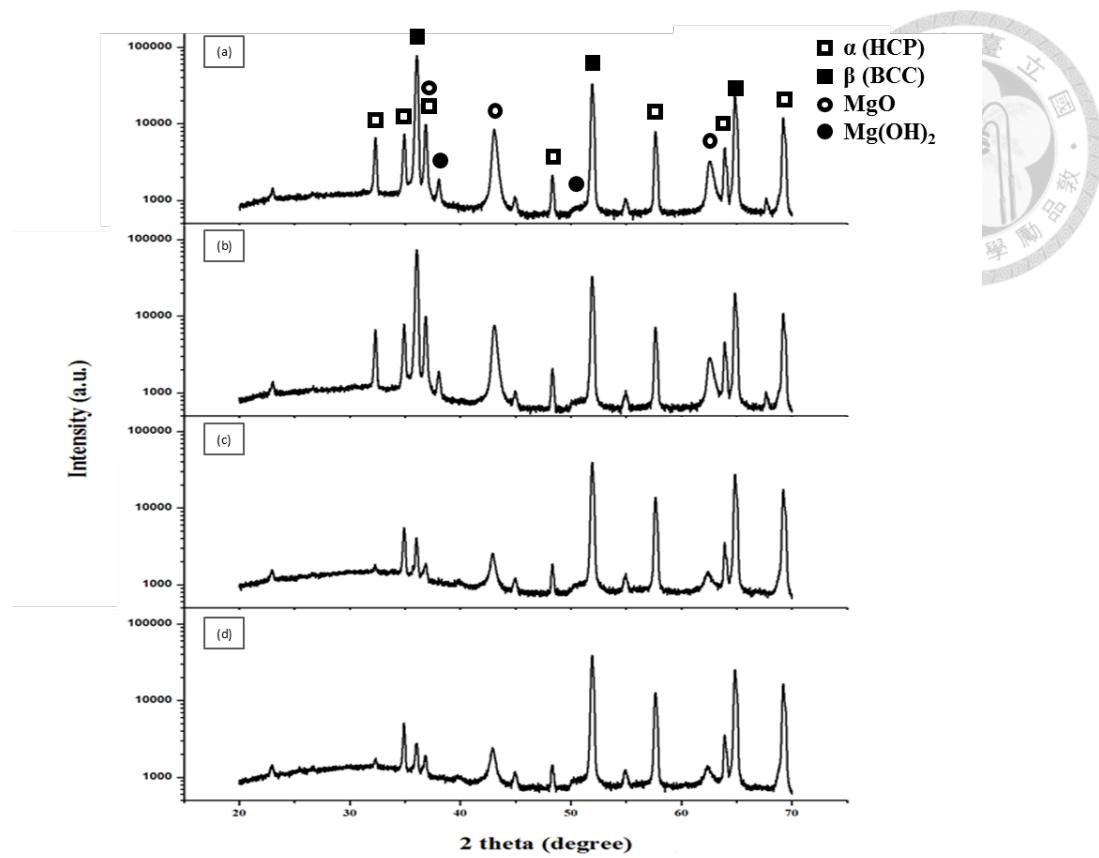


圖 4-52 微弧氧化膜層在不同時間進行 XRD 分析 (a)LZ-PA 1 (b)LZ-PA 15  
(c)LZ-S 1 (d)LZ-S 15



#### 4-2-5 交流阻抗分析

本研究利用 EIS 分析來研究變色膜層的極化阻抗改變，圖 4-53、圖 4-54 和

圖 4-55 為 LZ91 膜層變色實驗的 EIS 分析結果，所使用的等效電路仍為 J. Liang 等效電路模型，如圖 2-44(c)所示。其中 LZ-S 膜層的量測時間為放置 1 天和 15 天，而 LZ-PA 與 LZ-P 膜層的量測時間為大氣放置 1 天與 16 天，由圖 4-54 (Bode 圖)中可以發現在所有掃描頻率中，放置時間較短的微弧氧化膜層大多有著較大的阻抗值，尤其在低頻此效應更加明顯，表示其極化阻抗在經過大氣放置後會有下降的趨勢。

表 4-17 和表 4-18 為 EIS 分析和等效電路模型模擬之結果，從極化阻抗值可以發現耐腐蝕性質確實因為放置天數而衰退，LZ-S、LZ-PA 和 LZ-P 膜層分別約下降了 35%、16% 和 34% 的極化阻抗值；而以內外層阻抗在放置後的變異百分比來看，LZ-S、LZ-PA 和 LZ-P 的外層阻抗分別下降了 23%、16% 和 36%，而內層阻抗分別下降了 36%、24% 和 27%，且不同天數的內、外層阻抗所佔的比例變化不大，故應該是內、外膜層的阻抗值同時下降。這個現象可能是因為膜層中的鋰元素造成膜層的成分或結構變異進而使腐蝕性質下降，且內外膜層中都發生了此變異，故內外層的阻抗值同時下降。

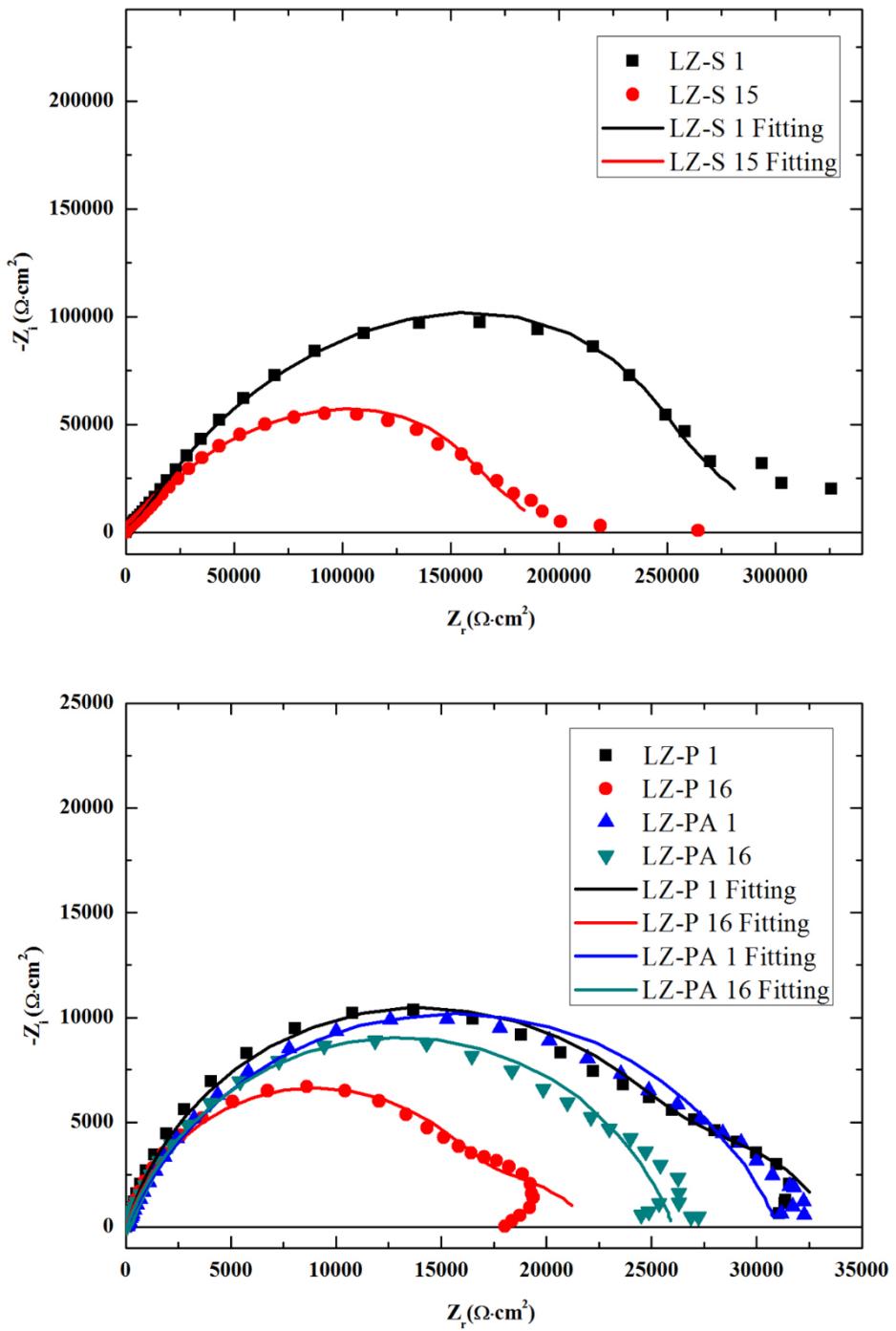


圖 4-53 LZ91 微弧氧化膜層變色實驗之 EIS 分析-Nyquist 圖

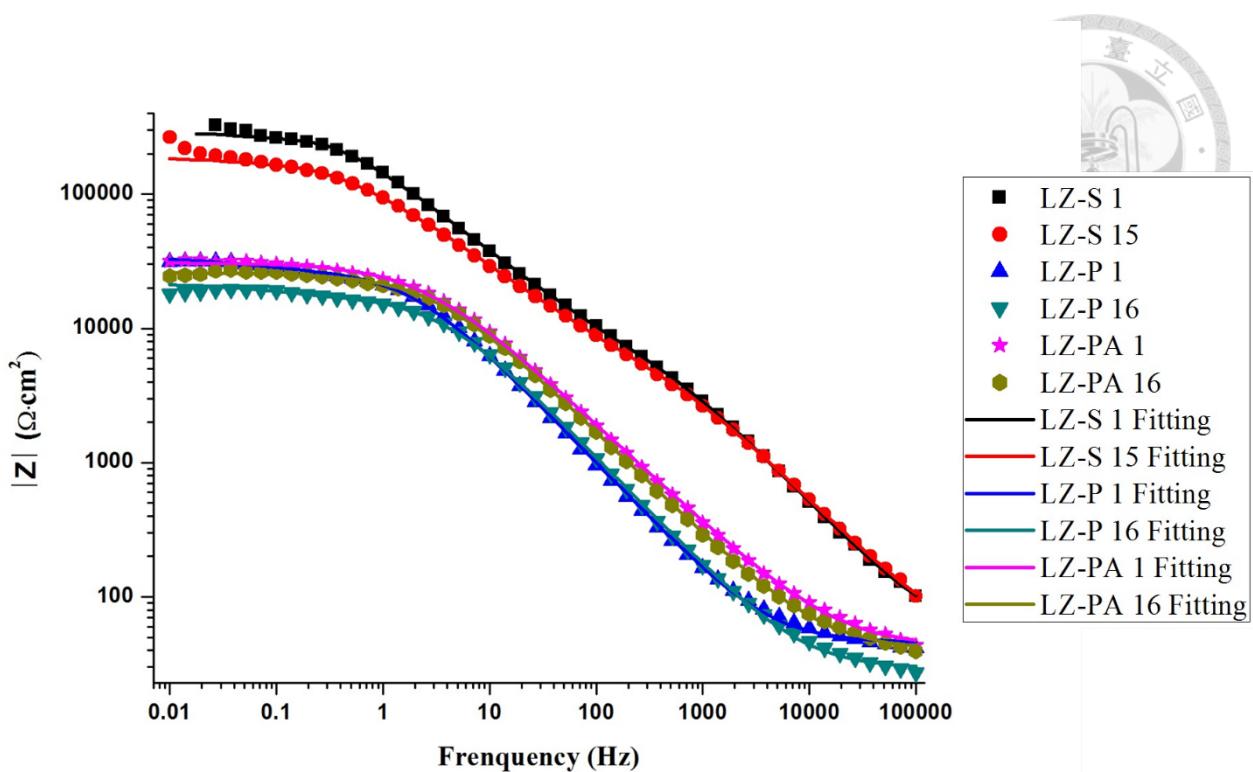


圖 4-54 LZ91 微弧氧化膜層變色實驗之 EIS 分析-Bode 圖(總阻抗)

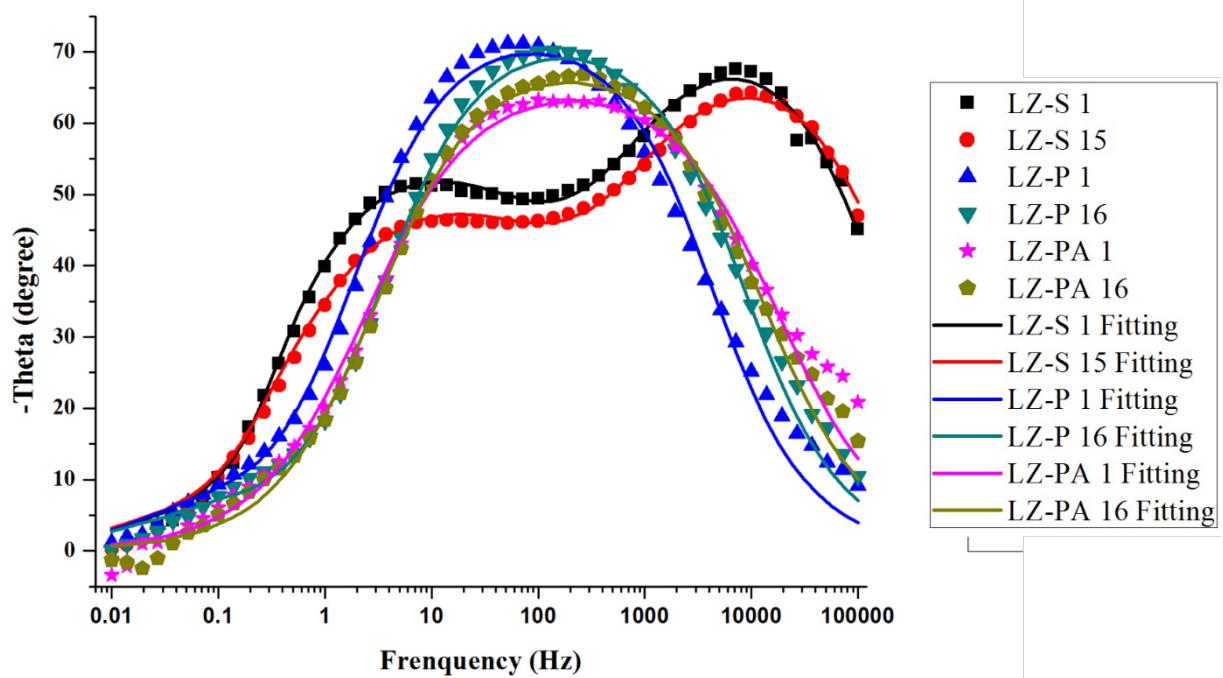


圖 4-55 LZ91 微弧氧化膜層變色實驗之 EIS 分析-Bode 圖(相位)

表 4-17 膜層變色實驗中 EIS 等效電路模擬結果

	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$CPE_1\text{-T}$ ( $\text{F}/\text{cm}^2 \text{s}^{n-1}$ )	$CPE_1\text{-P}$	$R_1$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$CPE_2\text{-T}$ ( $\text{F}/\text{cm}^2 \text{s}^{n-1}$ )
LZ-S 1	51.81	2.19E-07	0.8248	8.74E+03	1.48E-06
LZ-S 15	41.96	2.87E-07	0.7955	6.76E+03	2.28E-06
LZ-PA 1	41.69	4.28E-06	0.7425	2.77E+04	1.03E-06
LZ-PA 16	39.75	3.92E-06	0.7758	2.34E+04	2.34E-08
LZ-P 1	45.31	4.96E-06	0.8244	2.75E+04	4.00E-04
LZ-P 16	29.13	4.68E-06	0.8167	1.77E+04	5.17E-04
	$CPE_2\text{-P}$	$R_2$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_L$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$L$ ( $\text{H} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
LZ-S 1	0.6478	3.87E+05	1.14E+06	8.56E+05	2.98E+05
LZ-S 15	0.6083	2.17E+05	1.29E+06	1.34E+06	1.92E+05
LZ-PA 1	0.6100	3.27E+03	8.77E+04	6.58E+09	3.09E+04
LZ-PA 16	0.6039	2.58E+03	3.12E+04	5.24E+06	2.58E+04
LZ-P 1	0.7800	7.72E+03	2.37E+04	3.86E+03	3.33E+04
LZ-P 16	0.7200	5.39E+03	1.99E+04	2.63E+04	2.19E+04

表 4-18 膜層變色實驗中膜層之內外層的阻抗與對極化阻抗之貢獻

	Z <sub>out</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	Z <sub>in</sub> (Ω·cm <sup>2</sup> )	Z <sub>out</sub> (%)	Z <sub>in</sub> (%)
LZ-S 1	8.74E+03	2.89E+05	2.93%	97.07%
LZ-S 15	6.76E+03	1.86E+05	3.51%	96.49%
LZ-PA 1	2.77E+04	3.15E+03	89.78%	10.22%
LZ-PA 16	2.34E+04	2.38E+03	90.76%	9.24%
LZ-P 1	2.75E+04	5.82E+03	82.53%	17.47%
LZ-P 16	1.77E+04	4.24E+03	80.64%	19.36%

#### 4-2-6 結果與討論

LZ91 微弧氧化膜層會因為在大氣中擺放而變色，其中矽酸鈉溶液製程的膜層較磷酸鈉製程的膜層變色現象較為嚴重，且因為在 AZ31 膜層中並未發現此現象，故其可能原因为 LZ91 中的鋰元素在膜層中發生了相變化反應或擴散而造成的。但是透過 XPS 和 SEM 分析後確定表面處無法偵測到鋰元素且表面的化學鍵結和結構並無明顯變化，確認此顏色變化並非膜層最表面的變化所造成。此外，EIS 模擬結果顯示膜層之外部多孔層和內部緻密層的腐蝕性質同時降低，故可能是在膜層中鋰元素的存在而使內外層同時發生成分或結構之變化才造成此顏色和耐腐蝕性質的變異。



## 第五章 結論

1. 在 LZ-PA 佔空比實驗中和 AZ-SA、AZ-S 佔空比實驗中，發現陰極電流密度和佔空比對微弧氧化膜層亮度的影響並不大；在腐蝕性質上，LZ-PA 以 10% 佔空比會有稍好的耐腐蝕性質；而 AZ-SA 和 AZ-S 在不同佔空比下的亮度與腐蝕性質沒有明顯的差異。
2. 在工作頻率實驗中，發現提高工作頻率會使終止電壓、膜層厚度、孔洞大小和膜層內應力降低，且在實驗中發現 4000 Hz 不適合用於矽酸鈉溶液製程，因為高頻率雙極脈衝製程可能會造成使用於充電效應的電流比例上升，使鍍膜效率大幅降低。
3. 在工作頻率實驗的鹽霧試驗中，發現 LZ-PA 膜層有著最差的耐腐蝕性質，而在矽酸鈉溶液中的膜層以 SAc 膜層較 SA 膜層有較好的腐蝕評級；在 LZ91 和 AZ31 的製程中分別以 LZ-SAc 1000 8 和 AZ-SAc 1000 8 有最好的耐腐蝕性質；且發現 AZ31 微弧氧化膜層通常有著較少的蝕點和較大的單一蝕點腐蝕面積，是由於雜質含量和剝離效應所造成。
4. 在電化學實驗中，LZ91 相對於 AZ31 能產生對陽極電流有保護型的膜層，有較高的極化阻抗；在 LZ-SA 組別中以 LZ-SA 1000 8 有最好的耐腐蝕性質，此與鹽霧試驗能相印證；而 AZ-S 500 5 的膜層有者比 LZ-SA 組別中所有膜層高 10 倍以上的極化阻抗，說明了為何 AZ31 製程的膜層在鹽霧試驗中為何有較少的蝕點。
5. 在腐蝕形貌觀察中發現微弧氧化膜層受到腐蝕後會出現脫水裂紋、片狀析出物、針狀析出物、微裂縫、變形孔洞、局部溶解孔洞等形貌；而腐蝕產物主要為氫氧化鎂和少許的氯化物，另一方面，發現了膜層受到剝離效應的證據。

6. LZ91 的微弧氧化膜層在時間放置後會有顏色變化的情形，且在矽酸鈉溶液製程中下降的情況較嚴重。且微弧氧化膜層的極化阻抗在 15 天的大氣放置後也會下降，但此變異並非發生在微弧氧化膜層的最表面，也不是在膜層內有新的結晶相，推測可能是膜層內部有鋰元素的存在而會隨時間發生反應。

## 第六章 未來工作

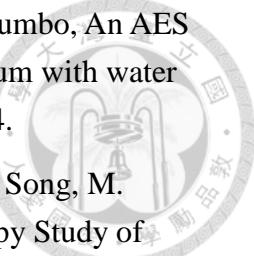


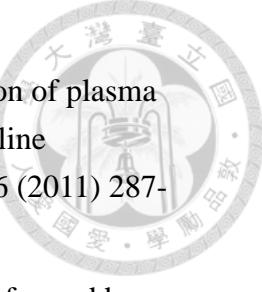
1. 研究不同雜質含量鎂合金之微弧氧化製程，並探討其膜層特性、耐腐蝕性質與腐蝕特性，以確定雜質含量在微弧氧化膜層中所扮演的角色，其中可以透過短時間或不同時間之鹽霧試驗來檢查雜質之影響。
2. 針對 LZ91 具有保護性膜層之腐蝕機制進行研究，找出造成 LZ91 中  $\alpha$  相和  $\beta$  相之間腐蝕差異的原因。
3. 找到造成 LZ91 微弧氧化膜層變色之原因，可能可以透過拉曼光譜、歐傑電子能譜儀、X 光光電子能譜儀或二次離子質譜儀分析來分析膜層中成分或化學組態的變化。
4. 對鎂合金在不同製程下的微弧氧化膜層進行殘留應力、抗拉強度與疲勞性質研究，了解微弧氧化膜層對鎂合金之機械性質的影響。

## 參考文獻

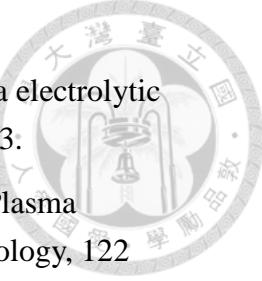


1. Magnesium Metal:Global Industry Markets & Outlook; Roskill Information Services, Ltd: London, UK, 2013.
2. A. Atrens, G. L. Song, M. Liu, Z. Shi, F. Cao, M. S. Dargusch, Review of recent developments in the field of magnesium corrosion. *Advanced Engineering Materials*, 17 (2015) 400-453.
3. R. O. Hussein, D. O. Northwood, Production of Anti-Corrosion Coatings on Light Alloys (Al, Mg, Ti) by Plasma-Electrolytic Oxidation (PEO). (2014).
4. Wikipedia contributors Magnesium.  
<http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Magnesium&oldid=659275911>  
(accessed 28 April 2015 11:20 UTC).
5. E. Ghali, Corrosion resistance of aluminum and magnesium alloys: understanding, performance, and testing. John Wiley & Sons, 2010.
6. M. Kurth, P. C. J. Graat, H. D. Carstanjen, E. J. Mittemeijer, The initial oxidation of magnesium: an in situ study with XPS, HERDA and ellipsometry. *Surface and interface analysis*, 38 (2006) 931-940.
7. G. L. Song, A. Atrens, Corrosion mechanisms of magnesium alloys. *Advanced engineering materials*, 1 (1999) 11-33.
8. G. L. Song, Corrosion of magnesium alloys. Elsevier, 2011.
9. G. L. Song, Corrosion prevention of magnesium alloys. Elsevier, 2013.
10. M. P. Brady, G. Rother, L. M. Anovitz, K. C. Littrell, K. A. Unocic, H. H. Elsentriecy, G. L. Song, J. K. Thomson, N. C. Gallego, B. Davis, Film Breakdown and Nano-Porous Mg(OH)<sub>2</sub> Formation from Corrosion of Magnesium Alloys in Salt Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (2015) C140-C149.
11. M. Taheri, R. C. Phillips, J. R. Kish, G. A. Botton, Analysis of the surface film formed on Mg by exposure to water using a FIB cross-section and STEM-EDS. *Corrosion Science*, 59 (2012) 222-228.
12. M. Santamaria, F. D. Quarto, S. Zanna, P. Marcus, Initial surface film on magnesium metal: a characterization by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photocurrent spectroscopy (PCS). *Electrochimica Acta*, 53 (2007) 1314-1324.

- 
13. S. J. Splinter, N. S. McIntyre, W. N. Lennard, K. Griffiths, G. Palumbo, An AES and XPS study of the initial oxidation of polycrystalline magnesium with water vapour at room temperature. *Surface science*, 292 (1993) 130-144.
  14. K. A. Unocic, H. H. Elsentriecy, M. P. Brady, H. M. Meyer, G. L. Song, M. Fayek, R. A. Meisner, B. Davis, Transmission Electron Microscopy Study of Aqueous Film Formation and Evolution on Magnesium Alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, 161 (2014) C302-C311.
  15. J. H. Nordlien, S. Ono, N. Masuko, K. Nisancioglu, A TEM investigation of naturally formed oxide films on pure magnesium. *Corrosion science*, 39 (1997) 1397-1414.
  16. M. Liu, S. Zanna, H. Ardelean, I. Frateur, P. Schmutz, G. L. Song, A. Atrens, P. Marcus, A first quantitative XPS study of the surface films formed, by exposure to water, on Mg and on the Mg-Al intermetallics: Al 3 Mg 2 and Mg 17 Al 12. *Corrosion Science*, 51 (2009) 1115-1127.
  17. G. L. Song, A. Atrens, D. S. John, X. Wu, J. Nairn, The anodic dissolution of magnesium in chloride and sulphate solutions. *Corrosion Science*, 39 (1997) 1981-2004.
  18. R. Tunold, H. Holtan, M. B. H. Berge, A. Lasson, R. Steen-Hansen, The corrosion of magnesium in aqueous solution containing chloride ions. *Corrosion Science*, 17 (1977) 353-365.
  19. Z. Shi, J. X. Jia, A. Atrens, Galvanostatic anodic polarisation curves and galvanic corrosion of high purity Mg in 3.5% NaCl saturated with Mg(OH)<sub>2</sub>. *Corrosion Science*, 60 (2012) 296-308.
  20. G. L. Song, D. StJohn, The effect of zirconium grain refinement on the corrosion behaviour of magnesium-rare earth alloy MEZ. *Journal of Light Metals*, 2 (2002) 1-16.
  21. G. L. Song, A. Atrens, D. Stjohn, J. Nairn, Y. Li, The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl. *Corrosion Science*, 39 (1997) 855-875.
  22. Y. W. Song, D. Y. Shan, R. S. Chen, E. H. Han, Corrosion characterization of Mg-8Li alloy in NaCl solution. *Corrosion Science*, 51 (2009) 1087-1094.
  23. Y. W. Song, D. Y. Shan, R. S. Chen, E. H. Han, Corrosion resistance of Mg-8Li alloy compared with AZ91. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 46 (2011) 719-723.
  24. Y. W. Song, D. Y. Shan, R. S. Chen, E. H. Han, Investigation of surface oxide film on magnesium lithium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 484 (2009)

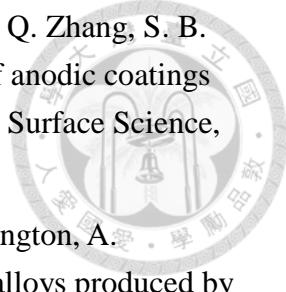
- 
25. C. Ma, Y. Lu, P. Sun, Y. Yuan, X. Jing, M. Zhang, Characterization of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Mg–Li alloy in an alkaline polyphosphate electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, 206 (2011) 287-294.
  26. Z. Li, Y. Yuan, P. Sun, X. Jing, Ceramic coatings of LA141 alloy formed by plasma electrolytic oxidation for corrosion protection. *ACS applied materials & interfaces*, 3 (2011) 3682-3690.
  27. P. Sun, Y. Lu, Y. Yuan, X. Jing, M. Zhang, Preparation and characterization of duplex PEO/MoC coatings on Mg–Li alloy. *Surface and Coatings Technology*, 205 (2011) 4500-4506.
  28. J. Liu, Y. Lu, X. Jing, Y. Yuan, M. Zhang, Characterization of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Mg–Li alloy in an alkaline silicate electrolyte containing silica sol. *Materials and corrosion*, 60 (2009) 865-870.
  29. R. Grimes, Superplastic forming of magnesium alloys. *Superplastic Forming of Advanced Metallic Materials: Methods and Applications*, 13 (2011) 303.
  30. M. C. Zhao, P. Schmutz, S. Brunner, M. Liu, G. L. Song, A. Atrens, An exploratory study of the corrosion of Mg alloys during interrupted salt spray testing. *Corrosion Science*, 51 (2009) 1277-1292.
  31. A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, R. Arrabal, F. Viejo, E. Matykina, Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5 wt.% NaCl. *Corrosion Science*, 50 (2008) 823-834.
  32. A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, S. Feliu, Influence of microstructure and composition on the corrosion behaviour of Mg/Al alloys in chloride media. *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 7890-7902.
  33. G. L. Song, A. Atrens, X. Wu, B. Zhang, Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride. *Corrosion Science*, 40 (1998) 1769-1791.
  34. S. Feliu, A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, Correlation between the surface chemistry and the atmospheric corrosion of AZ31, AZ80 and AZ91D magnesium alloys. *Applied Surface Science*, 255 (2009) 4102-4108.
  35. L. Wang, T. Shinohara, B. P. Zhang, XPS study of the surface chemistry on AZ31 and AZ91 magnesium alloys in dilute NaCl solution. *Applied Surface Science*, 256 (2010) 5807-5812.
  36. G. L. Song, A. Atrens, M. Dargusch, Influence of microstructure on the corrosion

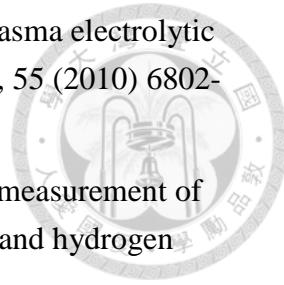
of diecast AZ91D. *Corrosion science*, 41 (1998) 249-273.

- 
37. C. J. Liang. In-situ impedance spectroscopy studies of the plasma electrolytic oxidation coating process. The University of Sheffield, UK, 2013.
  38. A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S. J. Dowey, Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and Coatings Technology*, 122 (1999) 73-93.
  39. R. O. Hussein, X. Nie, D. O. Northwood, A. L. 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.
  40. A. Yerokhin, L. Snizhko, N. Gurevina, A. Leyland, A. Pilkington, A. Matthews, Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36 (2003) 2110.
  41. J. Jovović, S. Stojadinović, N. M. 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.
  42. P. Gupta, G. Tenhundfeld, E. O. Daigle, D. Ryabkov, Electrolytic plasma technology: Science and engineering—An overview. *Surface and Coatings Technology*, 201 (2007) 8746-8760.
  43. R. O. Hussein, X. Nie, D. O. Northwood, An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing. *Electrochimica Acta*, 112 (2013) 111-119.
  44. O. Snizhko, A. L. Yerokhin, A. Pilkington, N. L. Gurevina, D. O. Misnyankin, A. Leyland, A. Matthews, Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 2085-2095.
  45. A. L. Yerokhin, A. Leyland, A. Matthews, Kinetic aspects of aluminium titanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation. *Applied Surface Science*, 200 (2002) 172-184.
  46. P. B. Srinivasan, J. Liang, R. G. Balajee, C. Blawert, M. Störmer, W. Dietzel, Effect of pulse frequency on the microstructure, phase composition and corrosion performance of a phosphate-based plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy. *Applied Surface Science*, 256 (2010) 3928-3935.
  47. R. H. U. Khan, A. L. Yerokhin, A. Matthews, Structural characteristics and residual stresses in oxide films produced on Ti by pulsed unipolar plasma electrolytic oxidation. *Philosophical Magazine*, 88 (2008) 795-807.

48. F. Muhaffel, F. Mert, H. Cimenoglu, D. Höche, M. Zheludkevich, C. Blawert, Characterisation and Corrosion Behaviour of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on High Pressure Die Cast Mg-5Al-0.4 Mn-xCe ( $x = 0, 0.5, 1$ ) alloys. *Surface and Coatings Technology*, 269 (2014) 200-211.
49. A. Ghasemi, V. S. Raja, C. Blawert, W. Dietzel, K. U. Kainer, The role of anions in the formation and corrosion resistance of the plasma electrolytic oxidation coatings. *Surface and Coatings Technology*, 204 (2010) 1469-1478.
50. R. Arrabal, E. Matykina, T. Hashimoto, P. Skeldon, G. E. Thompson, Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys. *Surface and Coatings Technology*, 203 (2009) 2207-2220.
51. X. Nie, E. I. Meletis, J. C. Jiang, A. Leyland, A. L. Yerokhin, A. Matthews, Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings fabricated using plasma electrolysis. *Surface and Coatings Technology*, 149 (2002) 245-251.
52. R. H. U. Khan, A. L. Yerokhin, X. Li, H. Dong, A. Matthews, Surface characterisation of DC plasma electrolytic oxidation treated 6082 aluminium alloy: Effect of current density and electrolyte concentration. *Surface and Coatings Technology*, 205 (2010) 1679-1688.
53. R. O. Hussein, D. O. Northwood, X. Nie, The effect of processing parameters and substrate composition on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloys. *Surface and Coatings Technology*, 237 (2013) 357-368.
54. Y. L. Cheng, X. G. Xue, Q. Wang, Q. Wu, E. Matykina, P. Skeldon, G. E. Thompson, New findings on properties of plasma electrolytic oxidation coatings from study of an Al–Cu–Li alloy. *Electrochimica Acta*, 107 (2013) 358-378.
55. R. Arrabal, E. Matykina, F. Viejo, P. Skeldon, G. E. Thompson, Corrosion resistance of WE43 and AZ91D magnesium alloys with phosphate PEO coatings. *Corrosion Science*, 50 (2008) 1744-1752.
56. T. S. T. S. N. S. Narayanan, I. S. Park, M. H. Lee, Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges. *Progress in Materials Science*, 60 (2014) 1-71.
57. W. Mu, Y. Han, Characterization and properties of the MgF<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> composite coatings on magnesium prepared by micro-arc oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 202 (2008) 4278-4284.

58. R. F. Zhang, S. F. Zhang, Y. L. Shen, L. H. Zhang, T. Z. Liu, Y. Q. Zhang, S. B. Guo, Influence of sodium borate concentration on properties of anodic coatings obtained by micro arc oxidation on magnesium alloys. *Applied Surface Science*, 258 (2012) 6602-6610.
59. A. L. Yerokhin, A. Shatrov, V. Samsonov, P. Shashkov, A. Pilkington, A. Leyland, A. Matthews, Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process. *Surface and Coatings Technology*, 199 (2005) 150-157.
60. J. H. Wang, M. H. Du, F. Z. Han, J. Yang, Effects of the ratio of anodic and cathodic currents on the characteristics of micro-arc oxidation ceramic coatings on Al alloys. *Applied Surface Science*, 292 (2014) 658-664.
61. A. L. Yerokhin, L. O. Snizhko, N. L. Gurevina, A. Leyland, A. Pilkington, A. Matthews, Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36 (2003) 2110-2120.
62. P. B. Srinivasan, J. Liang, C. Blawert, M. Störmer, W. Dietzel, Effect of current density on the microstructure and corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation treated AM50 magnesium alloy. *Applied Surface Science*, 255 (2009) 4212-4218.
63. Y. Tang, X. Zhao, K. Jiang, J. Chen, Y. Zuo, The influences of duty cycle on the bonding strength of AZ31B magnesium alloy by microarc oxidation treatment. *Surface and Coatings Technology*, 205 (2010) 1789-1792.
64. V. Dehnavi, B. L. Luan, D. W. Shoesmith, X. Y. Liu, S. Rohani, Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior. *Surface and Coatings Technology*, 226 (2013) 100-107.
65. Y. Gao, A. L. Yerokhin, E. Parfenov, A. Matthews, Application of Voltage Pulse Transient Analysis during Plasma Electrolytic Oxidation for Assessment of Characteristics and Corrosion Behaviour of Ca-and P-containing Coatings on Magnesium. *Electrochimica Acta*, 149 (2014) 218-230.
66. J. Liang, P. B. Srinivasan, C. Blawert, M. Störmer, W. Dietzel, Electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy formed in silicate and phosphate based electrolytes. *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 3842-3850.
67. G. L. Song, Z. Shi, Corrosion mechanism and evaluation of anodized magnesium alloys. *Corrosion Science*, 85 (2014) 126-140.
68. J. Liang, P. B. Srinivasan, C. Blawert, W. Dietzel, Influence of chloride ion





- concentration on the electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy. *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 6802-6811.
69. A. D. King, N. Birbilis, J. R. Scully, Accurate electrochemical measurement of magnesium corrosion rates; a combined impedance, mass-loss and hydrogen collection study. *Electrochimica Acta*, 121 (2014) 394-406.
70. G. W. C. Wiegand Color glossary.  
[http://www.sapdesignguild.org/goodies/glossary\\_color/index1.html](http://www.sapdesignguild.org/goodies/glossary_color/index1.html).
71. 儀測科技國際股份有限公司.  
<http://www.ebond.com.tw/newsdetail.php?id=1169>.
72. CNS 經濟部鹽霧試驗規範. 2002.
73. 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.
74. 陳欽聖. Bipolar pulsed micro-arc oxidation on a LZ91 Mg-Li alloy. Tatung University, ROC, 2009.

## 附錄-矽酸鋁鈉對微弧氧化的影響

當矽酸鈉溶液中添加鋁酸鈉時，發現溶液會產生乳白色懸浮物，此懸浮物為矽酸鋁鈉( $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )，此化合物會影響成膜反應，但必須在均勻攪拌的情形下，可以使微弧氧化膜層發生一致的電漿放電行為改變，但當 10g/L 矽酸鈉溶液中加入 3g/L 鋁酸鈉或以上時，溶液中懸浮的矽酸鋁鈉含量變多，可能使試片邊角上的微弧氧化膜層出現不均勻的白色斑點，如圖 1。使用 SEM 觀察此白點區域，可發現此白點在微觀尺度下有著截然不同的形貌，如圖 2 與圖 3。使用 EDS 檢測圖 3 的白點並與正常區域的部分比較其成分上的差異，結果如表 1，可發現白點區域內含有相對較多的電解液成(氟、鋁、矽成分)，表示著此處與電解液的反應較劇烈，且圖 3(b)(c)(d)的白點微觀形貌與圖 3(e)的正常區域的微觀形貌差異非常大，尤其圖 3(c)(d)並非常見的微弧氧化多孔表面，而是類似於顆粒堆疊的形貌，極有可能是溶液內的懸浮粒子在此參與成膜反應，使放電行為改變，進而使白點處的微觀形貌產生變異。



圖 1 10 g/L 矽酸鈉中添加 5 g/L 鋁酸鈉所製作的 LZ91 微弧氧化試片

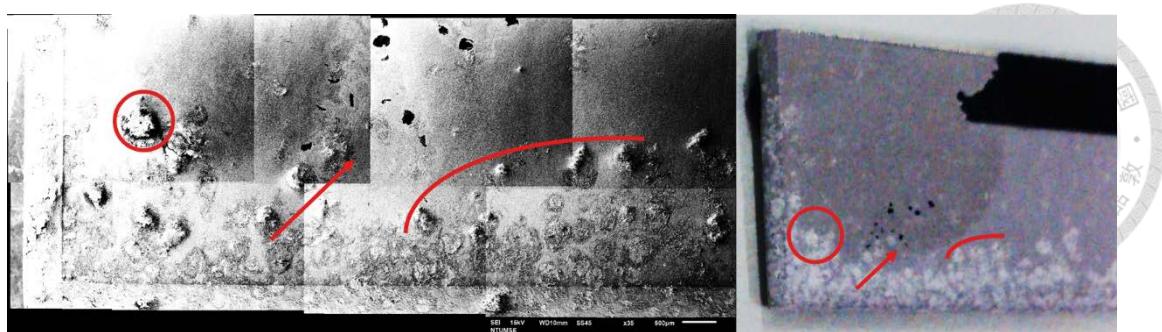


圖 2 微弧氧化白點在 SEM 下的宏觀形貌，箭頭與弧線為光學掃描圖與 SEM 圖位置之比對關係

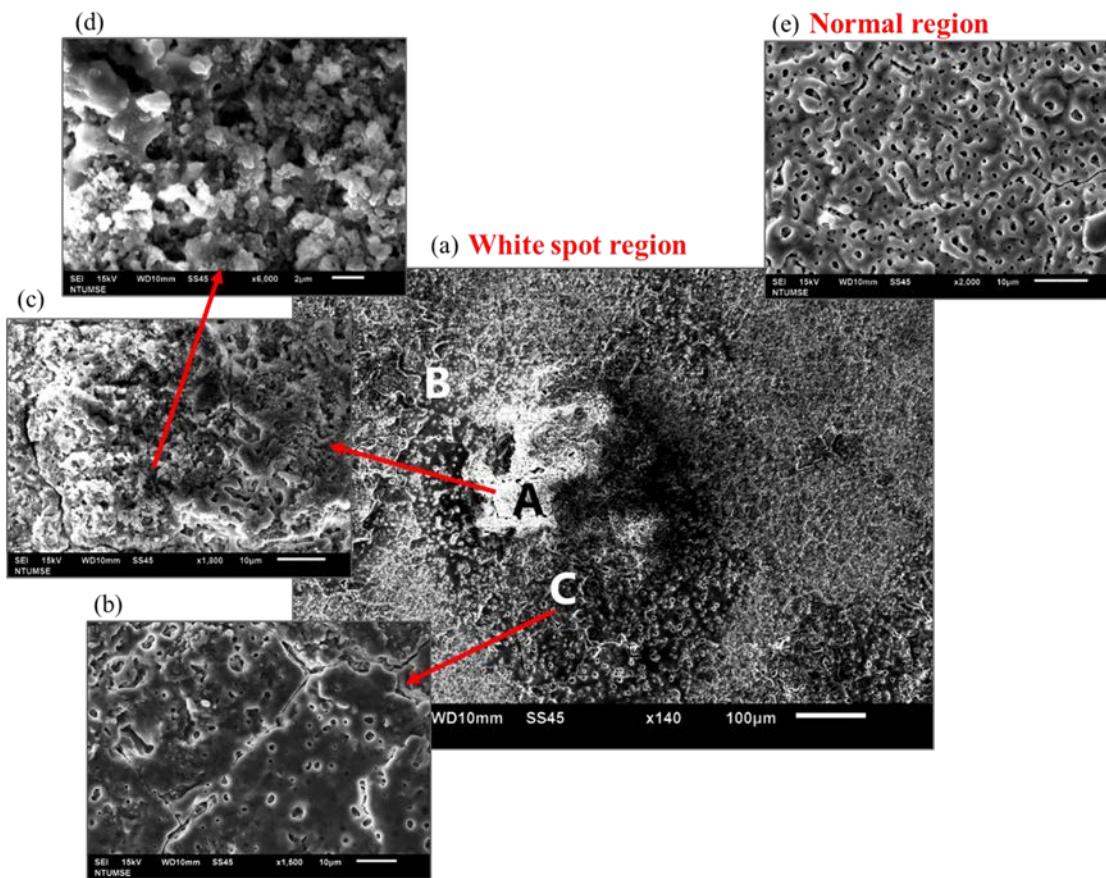


圖 3 微弧氧化白點在 SEM 下的微觀形貌 (a)白點區域 (b)白點區域中紅色箭頭指示區域放大圖 (c)白點區域中紅色箭頭指示區域放大圖 (d) 白點區域中紅色箭頭指示區域放大圖 (e)正常無白點區域的微觀形貌

表 1 白點區域的 EDS 成分分析(at%)，A、B、C 分別指圖 3 中的位置

	A	B	C	正常區域
O	52.82	52.76	52.79	52.04
Mg	32.44	32.55	27.11	35.24
F	5.71	2.93	6.89	4.65
Na	1.86	1.33	4.09	0.76
Al	1.53	2.64	2.27	1.4
Si	5.64	7.79	6.84	5.91