



國立臺灣大學工學院工程科學及海洋工程學研究所

碩士論文

Department of Engineering Science and Ocean Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master's Thesis

硼酸濃度對 AZ31 鎂合金微弧氧化塗層抗磨耗性能之影響

Effect of boric acid concentration on the wear resistance of micro-
arc oxidation coatings on AZ31 magnesium alloy

鄭君虎

Chun-Hu Cheng

指導教授：李岳聯 博士

Advisor : Yueh-Lien Lee, Ph.D.

中華民國 113 年 5 月

May 2024



國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書
MASTER'S THESIS ACCEPTANCE CERTIFICATE
NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY

硼酸濃度對 AZ31 鎂合金微弧氧化塗層抗磨耗性能之影響
Effect of boric acid concentration on the wear resistance of micro-arc oxidation
coatings on AZ31 magnesium alloy

本論文係鄭君虎（學號：R10525025）在國立臺灣大學工程科學及海洋工程學系
完成之碩士學位論文，於民國 113 年 04 月 15 日承下列考試委員審查通過及口
試及格，特此證明。

The undersigned, appointed by the Department of Engineering Science and Ocean Engineering on
15th April 2024 have examined a Master's Thesis entitled above presented by Chun-Hu Cheng
(student ID:R10525025) candidate and hereby certify that it is worthy of acceptance.

口試委員 Oral examination committee:

李宗仁 林正傑 楊舜涵
(指導教授 Advisor) 簡順儀

系（所、學位學程）主管 Director: 趙仁武

致謝



在碩士研究期間，有無數人給予我寶貴的幫助，首先，我要衷心感謝我的口試委員委楊舜涵、簡順億和鍾仁傑教授，他們對於我碩士論文的建議使得我的研究得以更加完整。然而我最感謝的人是我的指導教授-李岳聯老師，總是在我研究遇到困難時給予我方向和建議，同時在在實驗所需的設備和資源方面也盡心盡力給予協助，使得我的研究能夠順利進行。另外我要特別感謝實驗室的顧問-褚喻仁博士，在每次的實驗室會議中都能使我獲益良多，在與褚博士的交談中，不只是在實驗規劃上獲得許多啟發，他分析問題的方式也值得我向他學習。我也要感謝實驗室的黃詩宴學姊和許鵬曙學長，在我實驗初期時花了大量時間教導我實驗的各種細節，沒有他們的協助我想我無法順利進行我的實驗。此外也非常感謝明志科技大學的李志偉教授和大同大學的楊木榮教授在實驗儀器設備上給予的幫忙。

感謝我的家人，在我碩士期間給予我經濟上的幫助，使我能夠全心全力地投入學業。感謝他們的支持，希望有朝一日有能力後能夠好好報答這份恩情。最後，我要特別感謝我的女友，在我遇到困難時不斷鼓勵和陪伴我。她的支持與陪伴使我能夠在遭遇困難時勇於面對挑戰。



摘要

鎂合金與其他金屬相比具有相對較低的密度、優良的比強度和可回收性等優點，然而由於較低的硬度使鎂合金的耐磨耗性能較差，在工業應用上經常受到限制，因此必須進行適當的處理以提升表面的抗磨耗能力。

微弧氧化是近年來備受關注的一種表面改質技術，其塗層具有高硬度、耐磨耗和與基材附著性高等優點，但同時微弧氧化塗層表面的高粗糙度以及多孔性質嚴重影響了其耐磨耗性能，因此本研究藉由在矽酸鹽基溶液中添加不同濃度硼酸(2 g/L, 5 g/L)，以試圖改善微弧氧化塗層的緻密性及摩擦性能，提升其抗磨耗能力。

實驗結果表明，在基礎製程溶液中添加 2 g/L 的硼酸能使其塗層結構更為緻密並有助於耐磨耗性能提升，但當硼酸濃度增加至 5 g/L 時，由於放電現象的增強使得塗層孔隙率增加，導致塗層在較重負載下的耐磨耗性能顯著下降。通過在濃度 5 g/L 硼酸溶液中額外添加 1.5 g/L 的氫氧化鈉使溶液導電度下降，藉此降低製程中的擊穿電壓，成功使塗層孔隙率降低並且其塗層在所有試樣中表現出最好的耐磨耗性能。

關鍵字：鎂合金、微弧氧化、硼酸、磨耗性能

Abstract

Magnesium alloys compared to other metals have several advantages such as lower density, excellent specific strength, and recyclability. However, their industrial application is often limited due to their relatively low hardness and poor wear resistance. Therefore, appropriate surface treatments are necessary to enhance their performance.

Micro-arc oxidation (MAO) is a surface modification technique that has gained significant attention in recent years. It offers benefits like high hardness, wear resistance, and excellent adhesion to the substrate. However, the high roughness and porosity of the micro-arc oxidized coating severely affect its wear resistance. In this study, different concentrations of boric acid (2 g/L, 5 g/L) were added to a silicate-based solution to improve the density and tribological properties of the coating.

The experimental results indicated that adding 2 g/L of boric acid to the base process solution resulted in a denser coating structure, which contributed to enhanced wear resistance. However, increasing the boric acid concentration to 5 g/L led to an increased porosity due to intensified discharge phenomena, significantly reducing the wear resistance under heavier loads. By adding an additional 1.5 g/L of sodium hydroxide to the 5 g/L boric acid solution, the conductivity of the solution was reduced. As a result, this approach decreased the breakdown voltage during the process, effectively lowering the coating's porosity. This led to a significant improvement in wear resistance, outperforming all other samples in the study.

Keywords: Magnesium alloy, Micro-arc oxidation, Boric acid, Wear resistance



目次



致謝	ii
摘要	iii
Abstract	iv
目次	v
圖次	vii
表次	x
第一章 前言	1
第二章 論文回顧	3
2.1 鎂與鎂合金	3
2.1.1 鎂	3
2.1.2 鎂鋁合金	5
2.1.3 鎂鋅合金	6
2.2 磨耗	7
2.2.1 磨耗介紹	7
2.2.2 磨耗機制	8
2.3 鎂合金的表面處理技術	15
2.3.1 電鍍 (Electroplating)	15
2.3.2 物理氣相沉積法 (Physical vapor deposition)	15
2.3.3 噴塗技術 (Thermal spray)	16
2.3.4 微弧氧化 (Micro-arc oxidation)	16
2.4 微弧氧化	17
2.4.1 微弧氧化發展歷史及原理	17
2.4.2 微弧氧化塗層結構	23
2.4.3 電性參數和電源型式對微弧氧化塗層結構的影響	24
2.4.4 電解液對微弧氧化塗層結構的影響	27
2.4.5 微弧氧化塗層的抗磨耗性質	30
第三章 實驗流程與方法	34
3.1 實驗流程	34
3.2 試片製備	36
3.3 微弧氧化	37
3.3.1 微弧氧化設備	37
3.3.2 電性參數	38
3.3.3 電解液配置	39
3.4 結構分析	41
3.4.1 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope , SEM)	41
3.4.2 雷射共軛焦顯微鏡(Laser Scanning Confocal Microscopy)	41

3.4.3	硬度分析	43
3.5	成份分析	43
3.5.1	X 射線光電子能譜圖分析(X-ray photoelectron spectroscopy) ...	43
3.5.2	X 光繞射分析(X-ray diffraction analysis,XRD)	44
3.6	磨耗測試	45
3.6.1	Pin-on-disk 磨耗試驗機	45
3.6.2	白光干涉儀(White light Interferometers).....	47
第四章	實驗結果	49
4.1	電壓-時間關係圖	49
4.2	表面粗糙度分析	50
4.3	硬度分析	51
4.4	塗層微結構	52
4.5	XRD 分析	55
4.6	XPS 分析	56
4.7	磨耗試驗分析	61
第五章	討論	67
5.1	塗層微結構	67
5.1.1	硼酸添加對於塗層結構的正面影響	67
5.1.2	硼酸添加對於塗層結構的負面影響	68
5.1.3	5B35N 塗層微結構	68
5.2	塗層摩擦性能	69
5.3	塗層之抗磨耗能力	70
第六章	結論	71
第七章	未來工作	72
參考文獻	73



圖次

圖 2.1 Mg-Al 的二元相圖[21].....	5
圖 2.2 Mg-Zn 的二元相圖[21].....	6
圖 2.3 磨耗系統[25]	7
圖 2.4 二體磨料磨損及三體磨料磨損示意圖[26].....	9
圖 2.5 經磨料磨損破壞後的材料表面[27].....	9
圖 2.6 黏著磨損機制示意圖[27].....	10
圖 2.7 經黏著磨損破壞後的材料表面[27].....	10
圖 2.8 經沖蝕磨損破壞的葉片[28].....	11
圖 2.9 經沖蝕磨損破壞後的材料表面[27].....	11
圖 2.10 沖蝕顆粒以不同角度撞擊材料表面時的磨損型式[28].....	12
圖 2.11 沖蝕顆粒的撞擊角度與磨損率關係圖[28].....	12
圖 2.12 沖蝕顆粒以高角度撞擊脆性材料表面時的磨損型式[28].....	12
圖 2.13 疲勞磨損機制示意圖[28]	13
圖 2.14 經疲勞磨損破壞後的材料表面[28].....	13
圖 2.15 腐蝕磨損機制示意圖[28]	14
圖 2.16 受腐蝕磨損破壞的工業管線.....	14
圖 2.17 典型微弧氧化設備配置圖[38]	18
圖 2.18 典型微弧氧化過程示意圖[39]	19
圖 2.19 定電流微弧氧化過程中時間-關係圖[31]	20
圖 2.20 微弧氧化製程中火花放電現象的演變[40]	20
圖 2.21 不同火花放電機制示意圖[31]	21
圖 2.22 R.O. Hussein 所提出的火花放電機制示意圖[45]	22
圖 2.23 微弧氧化塗層結構示意圖[47]	23
圖 2.24 分別在 10、20、30 分鐘製程時間時塗層的橫截面圖[48].....	24



圖 2.25 單極和雙極脈衝模式下不同處理時間的微弧氧化塗層橫截面[52].....	26
圖 2.26 在不同電解液所形成的塗層橫截面及表面[55]	28
圖 2.27 在含有不同 NaF 濃度的電解質中形成的微弧氧化塗層[58].....	29
圖 2.28 微弧氧化過程中陰離子離子遷移速度示意圖[58].....	29
圖 2.29 (a-f)分別為添加 0 g/L~ 5g/L 的氫氧化鈉製程的塗層橫截面[59].....	30
圖 2.30 不同脈衝輸入所製備之塗層橫截面[60]	31
圖 2.31 摩擦過程中摩擦係數隨時間之變化圖[12]	32
圖 2.32 添加與未添加五硼酸鈉所製備塗層之摩擦過程中摩擦係數變化圖[62].....	33
圖 3.1 實流程圖.....	35
圖 3.2 實流用之吹球.....	36
圖 3.3 本實驗之微弧氧化配置示意圖.....	37
圖 3.4 雙極脈衝型式之定電流輸入示意圖[64]	38
圖 3.5 掃描式電子顯微鏡.....	41
圖 3.6 雷射共軛焦顯微鏡.....	42
圖 3.7 Ra 計算方式示意圖.....	42
圖 3.8 奈米壓痕機械性質分析儀.....	43
圖 3.9 能量化學分析電子能譜儀.....	44
圖 3.10 X-ray diffraction 示意圖.....	45
圖 3.11 高功率 X 光繞射分析儀.....	45
圖 3.12 Pin-on-disk 磨耗試驗配置示意圖.....	46
圖 3.13 Pin-on-disk 磨耗試驗機.....	47
圖 3.14 白光干涉儀工作過程示意圖.....	48
圖 3.15 白光干涉儀.....	48
圖 4.1 電壓與時間關係圖表.....	49
圖 4.2 共軛焦顯微鏡所拍攝的塗層表面 3D 圖	51

圖 4.3 不同製程的表面硬度圖.....	52
圖 4.4 塗層表面 SEM 圖.....	53
圖 4.5 塗層橫截面 SEM 圖.....	54
圖 4.6 試樣 XRD 分析圖.....	55
圖 4.7 0B 試樣裡各個元素的 XPS 圖.....	57
圖 4.8 2B 試樣裡各個元素的 XPS 圖.....	58
圖 4.9 5B 試樣裡各個元素的 XPS 圖.....	59
圖 4.10 5B35N 試樣裡各個元素的 XPS 圖.....	60
圖 4.11 試樣在 2N 負載下的摩擦係數與時間關係圖.....	62
圖 4.12 試樣在 2N 負載過程中的平均摩擦係數.....	62
圖 4.13 試樣在 2N 負載過程中的磨軌深度圖.....	63
圖 4.14 塗層在 2N 負載下的磨損率.....	64
圖 4.15 試樣在 4N 負載過程中的摩擦係數與時間關係圖.....	65
圖 4.16 試樣在 4N 負載過程中的平均摩擦係數.....	66
圖 4.17 塗層在 4N 負載下的磨損率.....	66
圖 5.1 B_2O_3 在摩擦過程中時的分子結構演變[63].....	70

表次



表 2.1 鎂與其他常見輕金屬特性[18].....	3
表 2.2 常見的合金元素及其對鎂合金性能的影響[17].....	4
表 2.3 C. Jiang 實驗中之電性參數[52].....	25
表 2.4 A. Heydarin 實驗中之脈衝輸入參數[60].....	31
表 3.1 實驗使用之 AZ31 元素組成成分.....	36
表 3.2 本研究之電性參數.....	39
表 3.3 本研究之電解液配置.....	40
表 3.4 添加物廠牌.....	40
表 4.1 不同製程之擊穿電壓、終端電壓、溶液導電度和 Ph 值.....	50
表 4.2 塗層的表面粗糙度.....	51
表 4.3 不同製程的表面硬度值.....	52
表 4.4 塗層表面孔隙率及平均孔洞大小.....	54
表 4.5 塗層橫截面孔隙率及平均厚度.....	55
表 4.6 XPS 分析之各試樣中元素原子百分比含量表.....	61

第一章 前言



鎂是密度較低的工業金屬之一，具有出色的比強度、抗衝擊能力和可回收性等優點[1-4]，因此它在汽車、航太和通訊設備等領域得到廣泛的應用[5, 6]。尤其近年來，隨著全球氣候變遷和日益嚴重的環境問題，各產業紛紛朝向碳中和政策。鎂合金作為一種輕金屬，它在汽車和航太領域的應用逐漸受到重視，以實現車輛和航空器的輕量化，藉此降低車輛的燃油消耗。但鎂合金較低的硬度以及脆弱的鈍化層使其在動態環境中有較高的磨損量[7]，因此對鎂基體進行表面處理以提高抗磨耗能力才能使其應用成為可能。

常見用於提高鎂合金抗磨耗能力的表面處理技術有電鍍、熱噴塗、物理氣相沉積法、微弧氧化等[8-10]，每種技術都有其優缺點，其中微弧氧化是近期被視為具有未來發展潛力的技術之一。這種技術常應用於鋁合金、鎂合金和鈦合金等金屬上[11]。微弧氧化的優點在於對材料的前處理簡單、製程成本低廉，且其所使用的溶液通常是以矽酸鹽、磷酸鹽和鋁酸鹽等對環境較為無害的物質為基礎，因此又被稱為綠色科技，此外，微弧氧化塗層具有耐腐蝕、耐磨耗和高硬度等特點。

微弧氧化是利用高電壓電弧放電的原理，在金屬表面產生微弧放電，使金屬離子與水溶液離子產生化學反應，最終在金屬表面形成陶瓷塗層。儘管微弧氧化塗層具有許多優點，但因其表面較為粗糙，且塗層中存在因擊穿現象所留下來的微孔和微裂紋，這些因素導致塗層的摩擦性能下降和緻密性降低，使得塗層的抗磨耗能力下降。已有許多研究提出不同方式以改善上述問題，其中在塗層中添加具有潤滑效果的物質是提升其摩擦性能的有效方式，例如 Y. Zhang [12]等人透過在溶液中添加氧化石墨烯，成功降低了塗層在摩擦過程中的摩擦係數，使塗層的磨損量下降了 88.09%。硼酸是另一種常用的微弧氧化製程添加劑[13-16]。根據 M.J. Sheng [13]等人的研究，在微弧氧化製程溶液中額外添加 3 g/L 的硼酸鈉後，有助於提升塗層的摩擦性能及緻密性，並使塗層抗磨耗能力提升。在 A. Veta[14]等人的研究也有類似

的結果，該研究在微弧氧化製程溶液中額外添加了 1 g/L 的硼酸後，同樣使得塗層孔隙率下降以及塗層磨擦性能提升，並使塗層抗磨耗能力提升。然而在 B.A. Aidin[15]等人和 R.F. Zhang 等人[16]的研究中卻呈現不同的結果，他們兩人分別在微弧氧化製程溶液中額外添加 5 g/L 的硼酸和 10 g/L 的硼酸鈉後，塗層孔隙率皆呈現上升趨勢，但這兩篇研究皆無對塗層抗磨耗能力進行分析。有鑑於在微弧氧化製程溶液中添加不同濃度的硼酸可能會對塗層的緻密性產生不同的影響，並可能導致塗層的抗磨耗能力不同，然而目前尚未有相關研究釐清此一問題。因此本研究將致力於探討在微弧氧化製程中添加不同濃度的硼酸對於塗層微結構、摩擦性能以及塗層耐磨耗性能的影響。

第二章 論文回顧



2.1 鎂與鎂合金

2.1.1 鎂

鎂是一種輕量化且具有優異特性的金屬，常用於各種工程應用上。鎂為地球上含量第八大的金屬，占地殼 2.7% 質量[17]，原子序為 12，屬於鹼土金屬，具有低密度、高比強度和良好的熱傳導等特性。鎂的輕量化是其最主要之特點，密度為 1.74 g/cm^3 [18]，相對密度僅有鋼的 $1/4$ ，鋁的 $2/3$ ，使其在航天以及汽車領域被廣泛應用。鎂與其他常見輕金屬的物理性質見表 2.1。

儘管鎂金屬具有許多優點，但其典型的六方最密堆積(HCP)晶體結構帶來了一些挑戰，此種結構具有明顯的異相性及較少的滑移系統[19]，這兩因素限制了鎂金屬的彈性和抗拉強度。此外由於 HCP 結構的特性，使鎂在變形和承受壓力時表現出較差的塑性，這些因素使得鎂金屬在某些應用場景下難以達到所需的機械性能要求。因此鎂金屬通常會進行合金化以改善其機械性能。通過添加其他元素，如鋁、鋅、錳等，可以調整鎂合金的微觀結構，增強其機械性能，同時保持其輕量化優勢。

表 2.2 為常見的合金元素及其對鎂合金性能的影響，這些合金元素的影響與其添加量有關。接下來會介紹幾種常見的鎂合金系統。

表 2.1 鎂與其他常見輕金屬特性[18]

性質	鎂	鋁	鐵
晶體結構	hcp	fcc	bcc
密度 (g/cm^3)	1.74	2.7	7.86
熱膨脹係數 $20-100^\circ\text{C}$ ($\times 10^6/\text{C}$)	25.2	23.6	11.7
楊氏模數 (10^6 MPa)	44.126	68.947	206.842

表 2.2 常見的合金元素及其對鎂合金性能的影響[17]

鎂合金元素	對材料性能的影響
鋁 (Al)	增加硬度、強度和鑄造性。
鍍 (Be)	減少表面熔融氧化。
鈣 (Ca)	提高耐腐蝕性、蠕變阻力和晶粒細化。
鈦 (Ce)	增加延伸率和工作硬化率。降低屈服強度。
銅 (Cu)	增加室溫和高溫強度。降低韌性。
鐵 (Fe)	對耐腐蝕性有害。
鋰 (Li)	增加韌性，降低強度。
錳 (Mn)	提高抗海水腐蝕性。
鉬 (Mo)	增加硬度、楊氏模數和韌性。
鎳 (Ni)	提高屈服強度和抗拉強度。降低耐腐蝕性。
鈕 (Nd)	增強強度。
矽 (Si)	改善流動性。
銀 (Ag)	提高高溫強度、蠕變阻力。
鈦 (Sr)	增強蠕變和耐腐蝕性、晶粒細化。增加骨質量。
鈦 (Th)	增強至 370°C 的蠕變強度。與鋅合金化增加焊接性。
錫 (Sn)	隨鋁在鎂中增加韌性。增強耐腐蝕性、抗壓強度。
鈦 (Ti)	增加韌性和屈服強度。
鈦 (Y)	提高蠕變阻力和高溫抗性。
鋅 (Zn)	增強屈服應力和耐腐蝕性。
鎔 (Zr)	優異的晶粒結構細化劑。



2.1.2 鎂鋁合金

鎂鋁合金是應用最廣泛的一種鎂合金系列，因鋁元素對於鎂有非常正面的影響，可以大幅的提高鎂的硬度和延展性[19]。鋁在鎂中的溶解度非常高，圖 2.1 為 Mg-Al 的二元相圖，可以看到在共晶溫度攝氏 437 時，鋁在鎂的最大溶解度約為 12.7 (wt.%), 當鋁溶解在鎂基底後會形成 α -Mg 以及 β -Mg₁₇Al₁₂ 相，導致固溶強化。但由於 β -Mg₁₇Al₁₂ 相的熔點溫度較低 (710K)，這可能導致在高溫下鎂鋁合金的機械性能下降[20]，此外，一些製程問題，例如軋製時的邊緣開裂以及晶粒尺寸不均勻，都限制了鎂鋁合金在室溫下的成形性。因此，鎂鋁合金通常又會添加其他的微量元素來改善上述問題，例如添加了 Zn 元素的 AZ 系列和添加 Mn 元素的 AM 系列，Zn 元素可提高合金在常溫下的力學性能，而 Mn 可提高合金的抗蠕變能力。

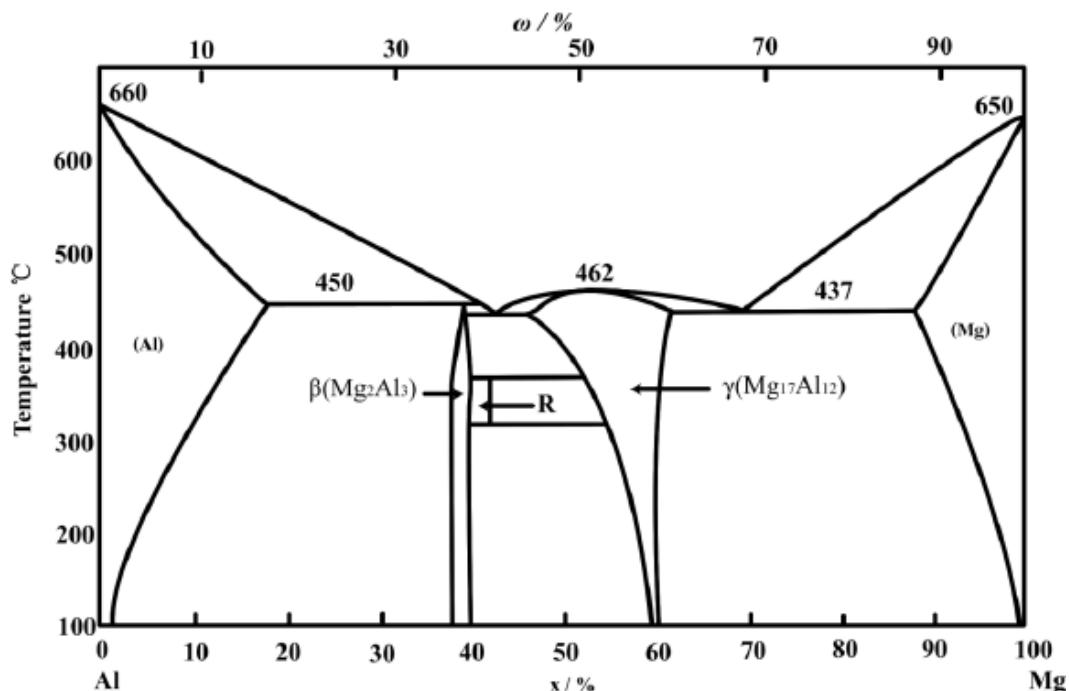


圖 2.1 Mg-Al 的二元相圖[21]



2.1.3 鎂鋅合金

鎂鋅合金為另一種常見的鎂合金系列。鋅是人體中最豐富的營養元素之一，在生物醫學應用上有一定的安全性，因此相比鎂鋁合金，鎂鋅合金又更適合於生物醫療領域[21]。鎂鋅合金的主要組成元素為 α -Mg 以及 γ -MgZn 相[17]，從圖 2.2 為 Mg-Zn 的二元相圖，可看出在攝氏 325 度時，鋅的溶解度最高，約為 2.4 at.% (6.2 wt.%)，之後隨著溫度而下降，在攝氏 0 度時只有 0.6 at.%的溶解度。在鎂合金中添加鋅可使晶粒細化，提高其耐腐蝕能力和機械性能，且隨著鋅的含量增加，合金的屈服強度及抗拉伸強度也會隨之上升，但其最大值發生在 4 wt.%添加量時[22]，當合金中的鋅超過此值時，會使晶界處產生二次相，增加其晶格缺陷[23]，進而導致合金的機械性能下降。

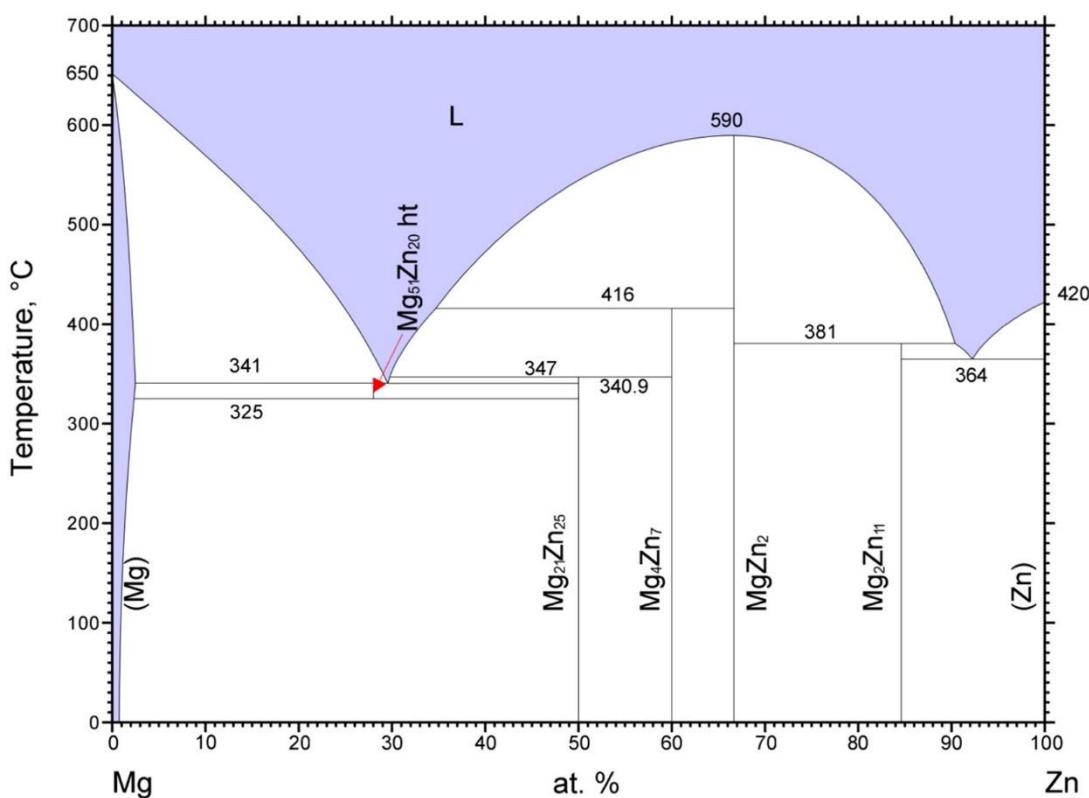


圖 2.2 Mg-Zn 的二元相圖[21]



2.2 磨耗

2.2.1 磨耗介紹

英國機械工程師協會將磨耗定義為「兩個物體處於相對運動狀態時，其接觸表面之間的機械相互作用導致物質逐漸損失」[24]。在日常生活中，磨損並不是全然有害的，例如新工件在製造時，可藉由磨損達到表面平整，但大多數情況，磨耗都是對工程應用有害的一種表面破壞。值得注意的是，磨損並不屬於材料的一種基本特性，而是材料與整個磨損系統的響應，因此在不同的環境下材料表現出的磨耗性質也會不同。磨耗系統組成如圖 2.3，可分為磨耗主體、磨耗客體、中間物體及環境物質，磨耗過程是由此四個單元的互相作用所決定的，因此改變系統中的任一項，都會影響磨損的類型及結果。

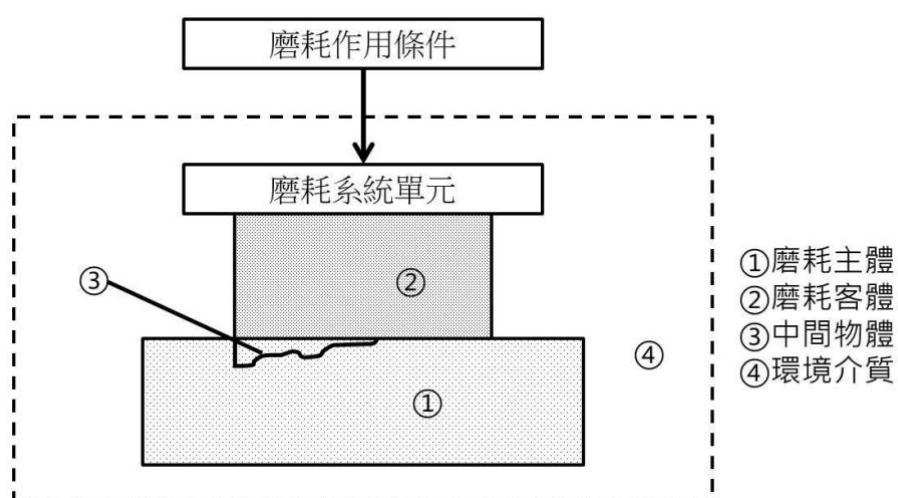


圖 2.3 磨耗系統[25]



2.2.2 磨耗機制

磨損機制是由表面去除材料的微觀過程所分類。以下分別介紹幾種常見的磨耗機制。

(一) 磨料磨損 (Abrasive wear)

磨料磨損又稱為磨粒磨損，是當堅硬的表面或顆粒與較軟表面相互作用時，所造成的材料損失。磨料磨損又分為二體磨料磨損及三體磨料磨損，當一物體表面經過另一物體表面，將材料從表面去除時，就會發生二體磨料磨損，而三體磨料磨損又經常從二體磨料磨損中演變而來，因為在磨損過程中所產生的磨損碎片，通常會充當兩個表面間的磨料，並在表面上自由滾動，形成三體磨料磨損，示意圖如圖 2.4。

磨料磨損的主要機制為犁耕、碎裂及切削。犁耕是當磨耗主體經過材料表面時，不會直接將表面的材料移除，而是將材料推移至凹槽側邊，形成脊狀物，之後再隨著磨料的經過移除。切削是堅硬的顆粒經過較軟的另一表面時，直接將材料從另一表面以切割的方式去除。碎裂是脆性材料特有的磨損機制，是由於在表面之下的微裂紋隨著磨耗進行而擴展，最後延伸至表面使材料剝落的現象。圖 2.5 為典型的磨料磨損表面形貌，可以觀察到材料表面上具有一條條的刮痕，即為犁耕和切削所導致的現象。

Rabinowicz(1965)提出了其中一種關於磨料磨損的重要模型。他認為，如果直徑為 D 且角度為 θ 的錐狀體在負載 L 下經過較軟表面時，則可描述為：

$$L = \frac{HD^2\pi}{4} \quad [2.1]$$

其中 H 為較軟表面之硬度。在磨損表面所形成的凹槽截面積可表示為：

$$A_S = \frac{Lt\tan\theta}{\pi H} \quad [2.2]$$

當錐狀體移動距離為 S 時，磨損體積 W 可表示為：

$$W = \frac{LSt\tan\theta}{H\pi} = k \frac{LS}{H} \quad [2.3]$$

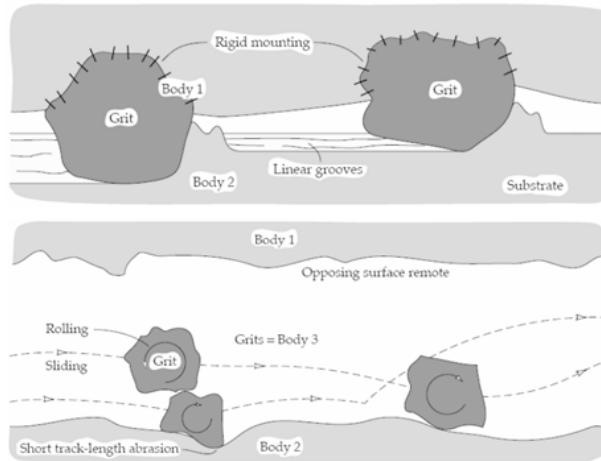


圖 2.4 二體磨料磨損及三體磨料磨損示意圖[26]

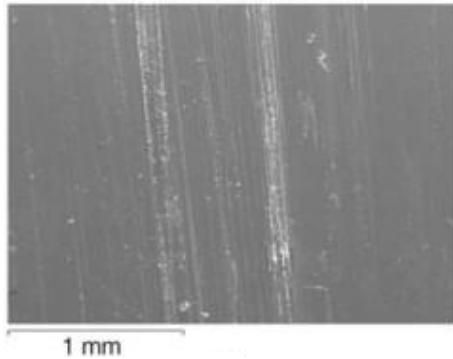


圖 2.5 經磨料磨損破壞後的材料表面[27]

(二)黏著磨損 (Adhesive wear)

黏著磨損是發生於兩表面在相對運動時，其表面上不平整的凸起點成為接觸點，並且因摩擦力和壓力導致在此點上形成冷焊接現象，最後隨著相對運動而使材料從一表面轉移到另一表面，造成材料的損失，示意圖如圖 2.6。圖 2.7 為典型的黏著磨損表面圖，可以觀察到材料表面上具有許多大面積且不規則的撕裂處，即為經過冷焊接後，材料被整塊拔除所造成的現象。

Archard (1980)基於黏著磨損的機制，提出了關於黏著磨損的重要模型，其磨損體積 W 可由 2-4 式定義：

$$W = \frac{LHd}{k} \quad [2-4]$$

其中， L 為負載， H 為較軟材料的硬度， d 為滑動距離， k 為接觸材料的磨損系數。

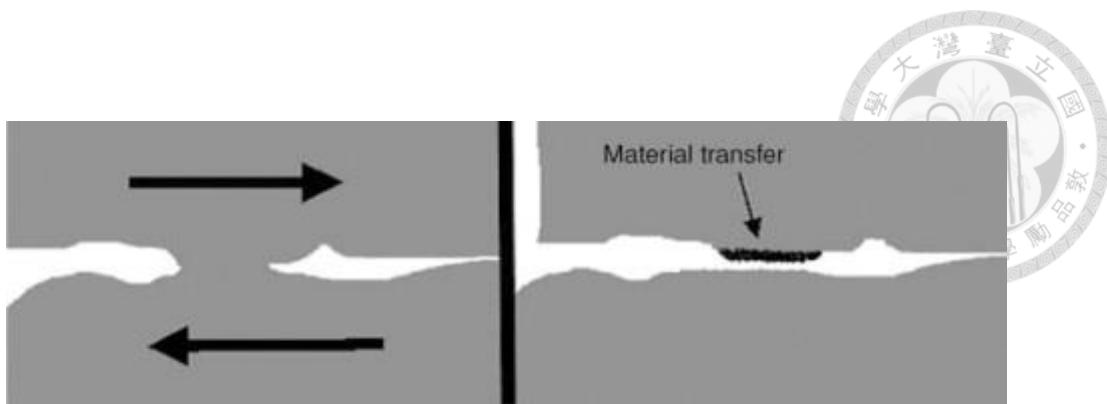


圖 2.6 黏著磨損機制示意圖[27]

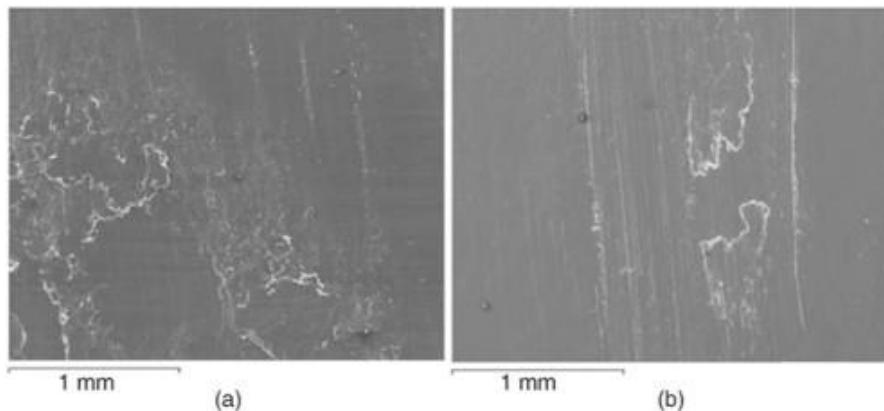


圖 2.7 經黏著磨損破壞後的材料表面[27]

(三) 沖蝕磨損(Erosive wear)

當高速運動的顆粒狀擊到材料表面後，導致材料降解的現象，即稱為沖蝕磨損。造成沖蝕磨損的顆粒稱為沖蝕顆粒。沖蝕顆粒的尺寸、衝擊材料表面的角度和速度都對於磨損程度均有很大程度的影響。此種類型的磨損常發生在長期高速旋轉的輪船的葉片或是飛機的渦輪葉片上，如圖 2.8。圖 2.9 為典型的沖蝕磨損表面圖，可以觀察到材料表面上具有許多細小的凹洞，此為沖蝕顆粒撞擊材料表面後所留下來的現象。

當沖蝕顆粒以不同的衝擊角度 撞擊材料表面時，會有不同的磨損形式。若以較小角度撞擊材料表面時，會導致材料表面的材料被刮除。而已較高角度撞擊時，會導致材料表面產生疲勞裂紋。示意圖如圖 2.10。

材料種類也是影響沖蝕磨損的一大因素，圖 2.11 為延性材料和脆性材料在沖蝕顆粒以不同角度撞擊下的磨損率關係圖，可以觀察到相比延性材料，脆性材料在

高角度撞擊時，會產生較大的磨損量，那是因為當沖蝕顆粒以高角度撞擊至脆性的材料表面時，可能使表面直接碎裂，並產生較大的磨損顆粒，如圖 2.12。



圖 2.8 經沖蝕磨損破壞的葉片[28]

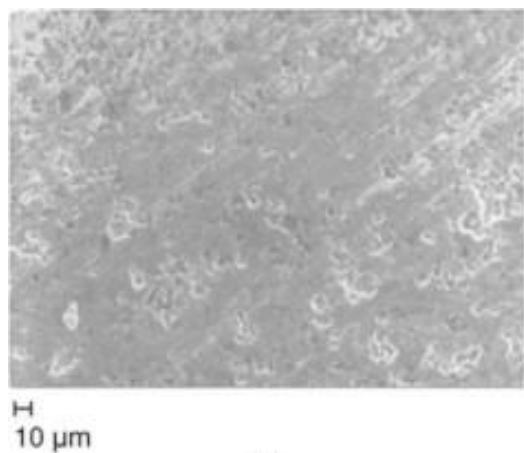


圖 2.9 經沖蝕磨損破壞後的材料表面[27]

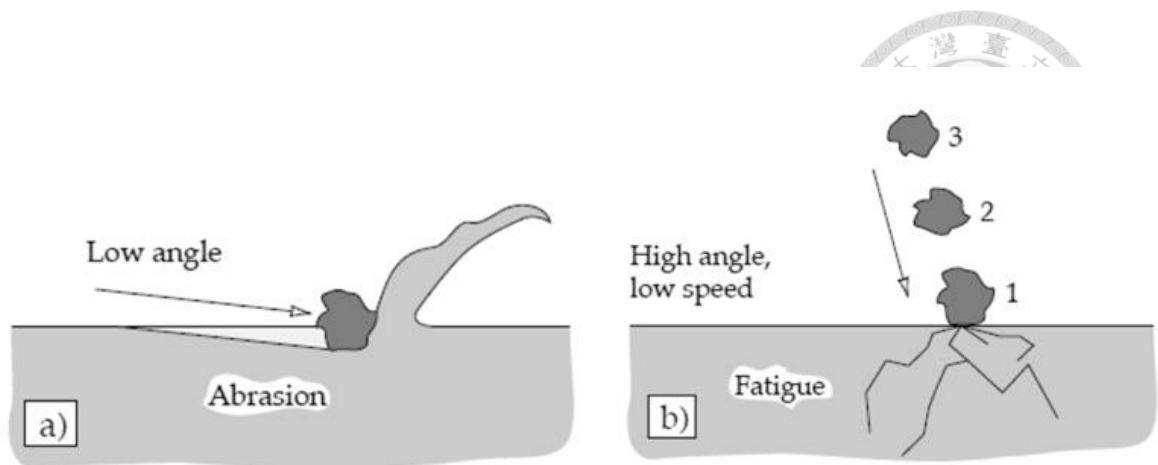


圖 2.10 沖蝕顆粒以不同角度撞擊材料表面時的磨損型式[28]

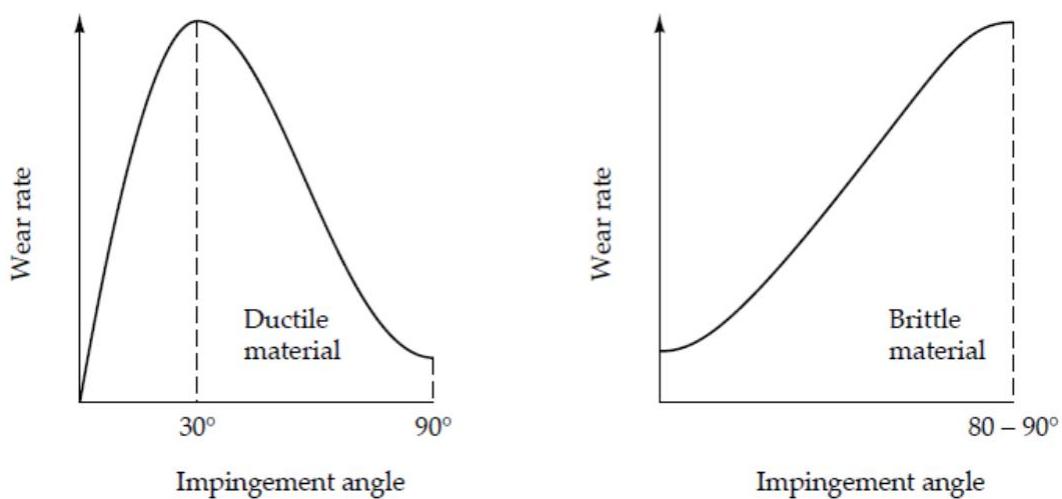


圖 2.11 沖蝕顆粒的撞擊角度與磨損率關係圖[28]

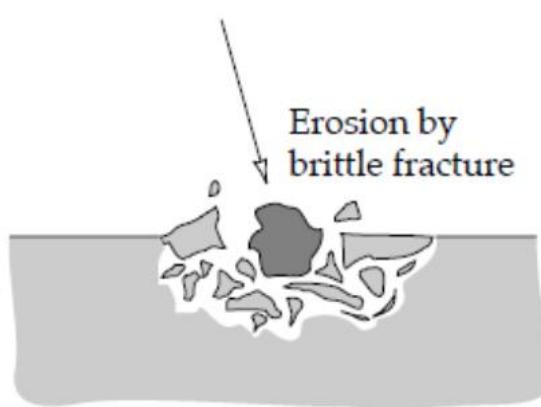


圖 2.12 沖蝕顆粒以高角度撞擊脆性材料表面時的磨損型式[28]



(四) 疲勞磨損(Fatigue wear)

疲勞磨損是由於材料表面反覆承受循環應力所導致的一種磨損類型。當材料受到一重複的應力負載時，即使應力沒有超過材料的極限強度，但還是會逐漸對材料表面造成破壞。疲勞磨損的過程如圖 2.13，受到循環應力的影響，材料表面的薄弱處會慢慢產生裂紋，之後隨著應力的反覆施加，裂紋會延著較弱平面慢慢擴張，最後導致材料剝落。圖 2.14 為典型的疲勞磨損表面圖，可以觀察到材料表面上具有許多因循環應力所產生的微裂紋。

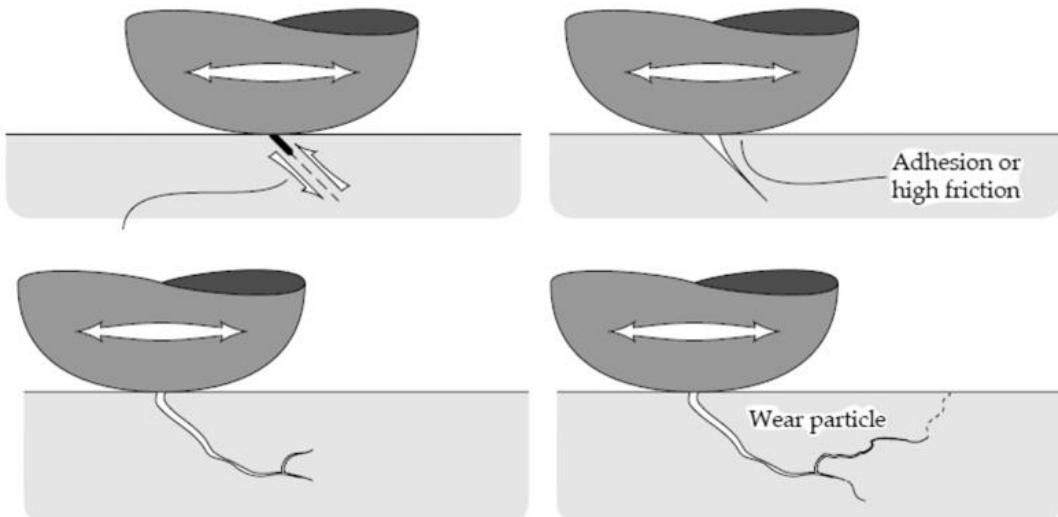


圖 2.13 疲勞磨損機制示意圖 [28]

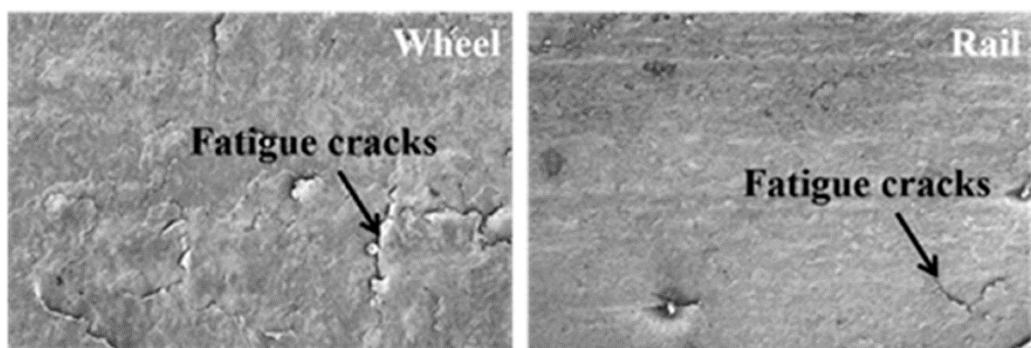


圖 2.14 經疲勞磨損破壞後的材料表面[28]



(五)腐蝕磨損(Corrosion wear)

腐蝕磨損是由腐蝕與磨損的綜合作用下所導致的材料降解過程。腐蝕是由於材料與環境中的物質產生化學反應所導致的材料劣化現象，在表面上的腐蝕產物通常其剪切強度相較表面材料來的弱，因此會隨著磨耗進行而剝落，造成材料以表面的損壞，過程的示意圖如圖 2.15。腐蝕磨損通常意發生在潮濕、化學性的環境下，例如港口設施及工業管線。

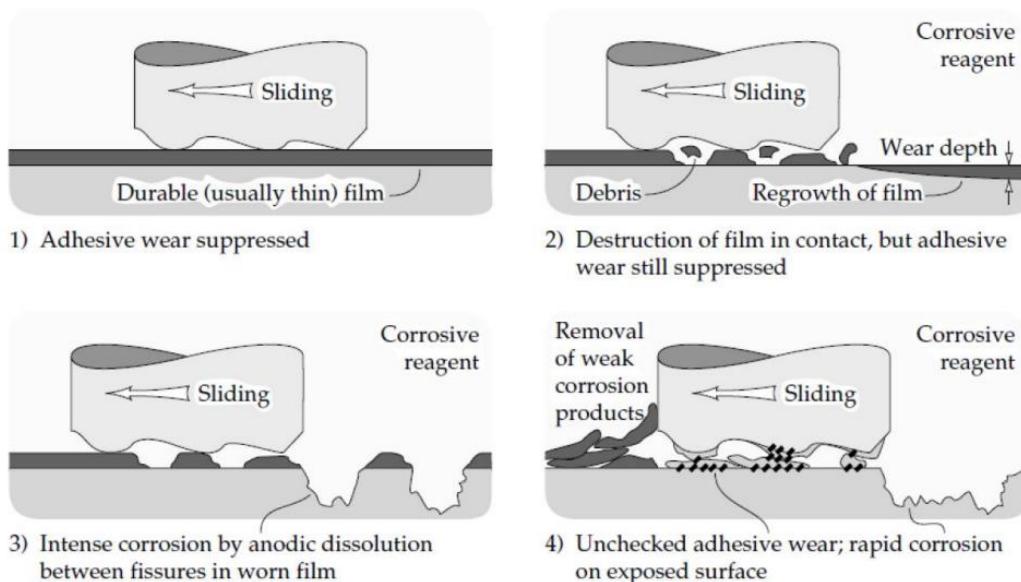


圖 2.15 腐蝕磨損機制示意圖 [28]



圖 2.16 受腐蝕磨損破壞的工業管線



2.3 鎂合金的表面處理技術

鎂合金由於其較低的硬度，導致其磨耗性能較差，因此在實際工程應用上，常使用各種不同的表面處理技術，來增加其耐磨性，以下介紹幾種常見於應用在鎂合金上的表面處理技術。

2.3.1 電鍍 (Electroplating)

電鍍為在一具導電性的物體表面上沉積一層金屬薄膜的過程。這一過程涉及到兩個主要部分，一個為陽極的金屬物體，和一個為陰極的金屬物體。這兩個物體被浸入含有所需金屬離子的電解質溶液中，然後通過通電的方式，金屬離子會從溶液中吸附到陰極上，最後形成一層金屬薄膜。

電鍍可提高金屬製品的導電性、硬度、耐蝕能力等，且也具有提升物件表面光澤的效果，因此電鍍技術常應用於多個領域，例如電子元件、汽車零件、金屬裝飾品等。常見的電鍍金屬包括銅、鎳、鉻、金、銀和鋅，每種金屬都有其不同效果，例如 C.A. Huang 等人藉由在鎂合金表面上鍍鉻來提升表面硬度，藉此增加其抗磨耗性能[29]。雖電鍍被廣泛應用在許多工業領域，但它也具有一些缺點，例如過程中所使用的電解質溶液通常含有金屬離子及其他化學物質，使其廢液通常較難處理且對環境有害；另外電鍍對於材料表面的清潔要求較高，以確保金屬鍍層能夠均勻且牢固，因此在執行電鍍前通常需對金屬表面進行複雜的前處理，而這可能會增加額外的時間及成本。

2.3.2 物理氣相沉積法 (Physical vapor deposition)

物理氣相沉積法主要通過物理過程將材料從固態或液態轉化為氣態，進而在基底材料上形成薄膜。為了減少空氣中雜質和氣體分子對沉積質量的干擾，該過程需在高真空環境下進行。

由於物理氣相沉積法能夠製造出極高純度且厚度精確可控的薄膜，因此在高科技行業中被廣泛應用，尤其是在半導體、光學和微電子領域[33]。然而，該技術需要較為昂貴的設備，且必須在嚴格的高真空環境中進行，這無疑增加了相關投資和維護的成本。此外當面對形狀複雜的工件時，如凸起或凹陷的表面，薄膜的均勻性可能會受到挑戰，這是此技術仍需克服的難題。

2.3.3 噴塗技術 (Thermal spray)

熱噴塗技術的過程是將圖料加熱到熔融或半熔融狀態，然後利用噴槍將其高速噴射到基材表面，塗料粒子在撞擊基材表面後迅速冷卻並黏附，最終形成塗層。根據加熱方式的不同，熱噴塗技術可以細分為多個類型，包括火焰噴塗、電弧噴塗、等離子噴塗等。

熱噴塗技術的優點在於其快速加工和廣泛的適應性，能夠應用於各種材質的基材上，有效改善材料的表面性能。然而，在應用此項技術時，也存在一些需要克服的挑戰。例如塗層與基材之間的結合力可能較為受限，此外在噴塗過程中的高溫也可能對某些熱敏感的基材產生不利影響。[30]

2.3.4 微弧氧化 (Micro-arc oxidation)

微弧氧化法是對材料施加高於其擊穿電壓的操作電壓，使材料表面產生微弧放電現象，並產生高溫，導致電解質中的化學物質與金屬表面產生反應，並且燒結出陶瓷氧化層。

此技術對於材料的前處理較為簡單且製作成本較低，所使用的溶液系統通常是對環境較為無害的矽酸鹽或磷酸鹽等系統，這在當前高度重視環境問題的背景下，此技術也愈發受到關注。基於上述優點，本實驗選擇使用微弧氧化作為表面處理技術。在 2.4 節將更詳細介紹此技術。



2.4 微弧氧化

微弧氧化法(Micro-arc oxidation,MAO)，又被稱為電漿電解氧化法(Plasma electrolytic oxidation,PEO)或陽極火花沉積法(Anodic spark deposition,ASD)等名稱[31]，是一種先進的表面處理技術，常用在鋁、鈦、鎂和其他輕金屬基材上，以改善其表面性質。

微弧氧化法是透過對材料施加高於其擊穿電壓的操作電壓，促使金屬表面發生電子擊穿，進而導致微弧放電現象，這一過程會伴隨著高溫產生，使電解液裡的離子成份與基體金屬產生反應，經過反覆熔融、結晶、相變過程，最終在材料表面上形成陶瓷塗層，其塗層具有高硬度、良好的耐磨耗以及耐腐蝕性能，且與基材的結合通常較為緊密，使塗層附著力強，不易脫落。

近年來，微弧氧化法越來越受到重視，被廣泛認為是改善鋁、鎂等輕金屬及其合金機械性能的一種具有巨大潛力的表面改良技術，在航空、汽車製造和生物醫療等多個領域都得到了廣泛應用。

2.4.1 微弧氧化發展歷史及原理

等離子體放電現象最早是由 N. Sluginov 在 1880 年所發現的[32]，此後在 1930 年代由 A. Günterschultze 和 H. Betz 進行了更深入的研究[33]，但在接下來的幾十年裡，此技術並沒被實際應用，直到 1960 年代才被 W. McNeill 和 L. Gruss 首次應用[34]，他們成功利用火花放電將銻酸鎬沉積到含銻電解液中的鎬陽極上。到了 1980 年代，俄羅斯學者 L. Snezhko、G. Markov[35-37]等人對在各種金屬上進行氧化物沉積的可能性進行了更詳細的研究，並將這項技術引入早期的工業應用領域。此後，美國及中國的學者也開始關注這一技術的發展。目前，此技術已被許多公司商業化應用，包括英國的 Keronite、美國的 Keystone Dental 和德國的 Innovent 等等[38]。

微弧氧化製程的典型裝置配置圖如圖 2.17，主要是由電源供應器、冷卻系統、陽極、陰極所構成，通常也會加入攪拌器來加速溶液中離子的擴散速率。在製程中，金屬基底會作為工作電極(陽極)，而不鏽鋼作為陰極使用，將兩電極置入適當的電解液中後，連接至外部電源後開始製程。

微弧氧化製程主要是利用介電崩潰，使陽極表面產生火花放電現象進而與溶液電解質產生一系列化學反應，最後在金屬表面燒結出緻密的陶瓷塗層。在製程一開始，由於外加電場的關係，溶液中的陰離子會吸附在陽極表面上，並與金屬陽離子發生反應，使金屬表面生成一薄薄的介電層，並隨著電場的增強，給予陽離子和陰離子更強的驅動力使其能夠穿越此絕緣層，並使其增厚。當電荷超過其介電層所能負荷之極限值時，就會發生介電崩潰，並伴隨著火花放電的產生。一開始擊穿會在介電層較為薄弱處發生，而放電現象所引起的化學反應會使此處沉積出新的氧化物，並使其增厚，之後火花放電會再轉移到其他阻抗較低的地方。在製程中，此過程會反覆發生，並隨著熔化、凝固、熔體流動、再結晶等現象，最後在金屬表面沉積出一層緻密且均勻的陶瓷塗層，過程示意圖如圖 2.18。

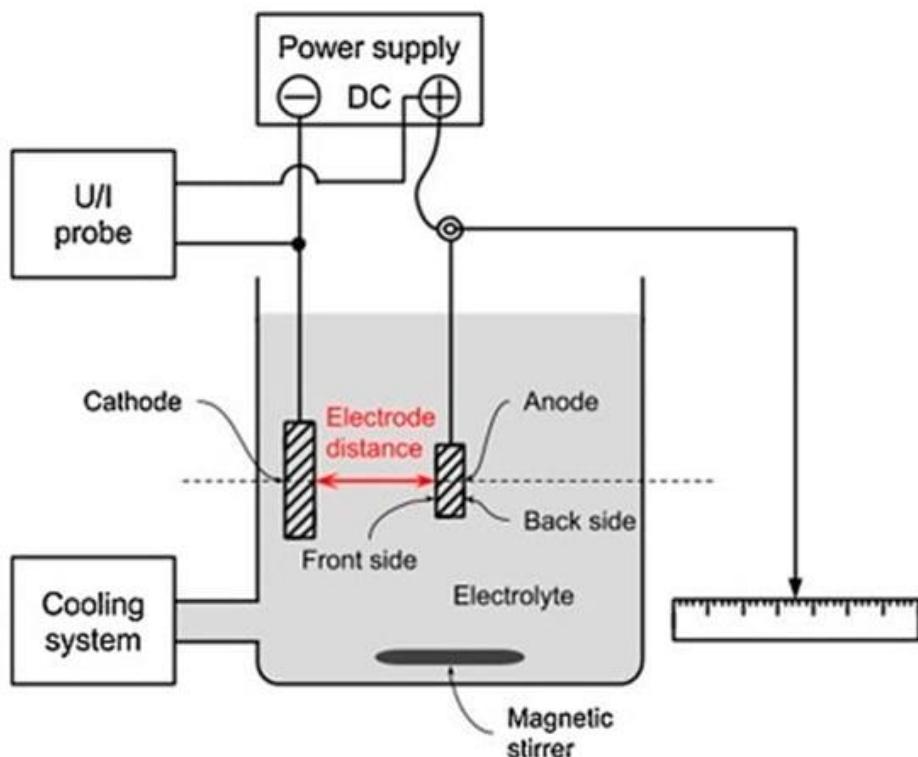


圖 2.17 典型微弧氧化設備配置圖[38]

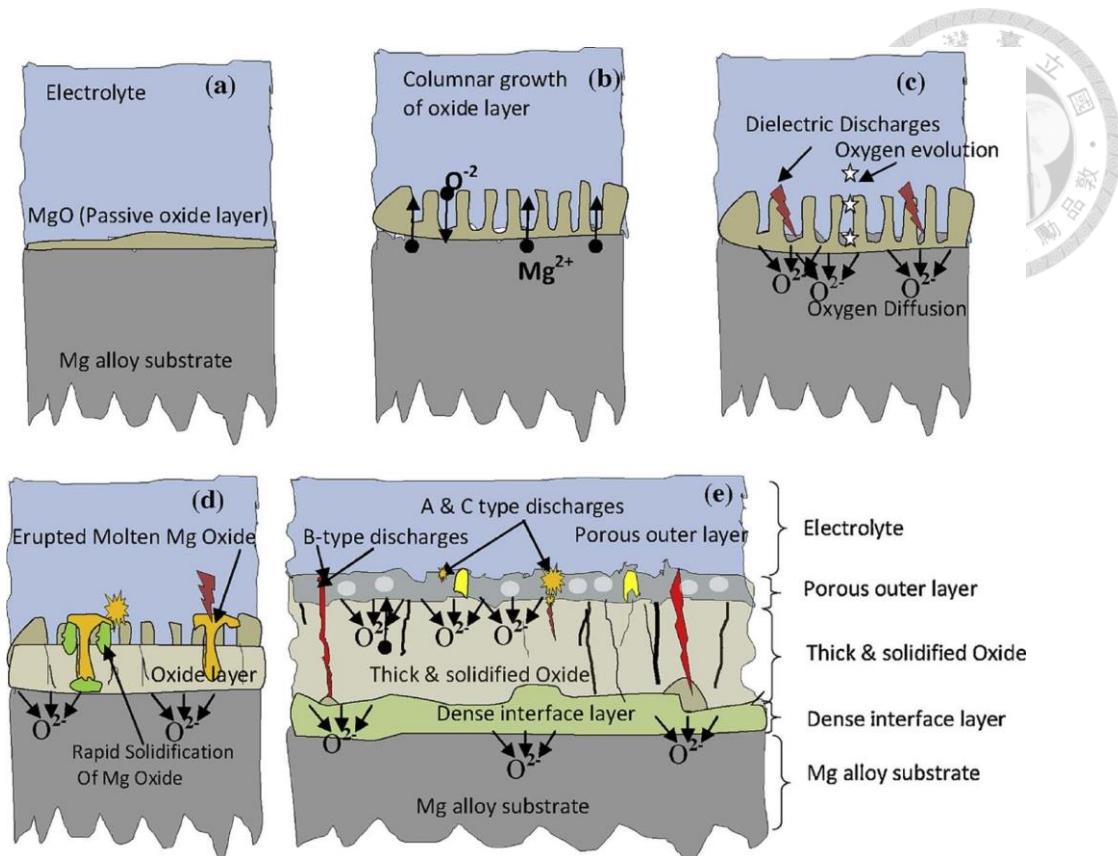


圖 2.18 典型微弧氧化過程示意圖[39]

微弧氧化製程主要可分為四個階段。在第一階段，電壓會快速上升，代表著金屬表面介電層的增厚，此過程類似傳統的陽極氧化，當電壓增加到擊穿電壓時，會開始在金屬表面上觀察到細小且密集的白色火花，而此時的電壓增長不如第一階段如此快速，到了第三階段，電壓增長會進一步的趨緩，金屬表面上的火花密度也會慢慢減少、尺寸增加，並且顏色由白轉黃，這代表著放電能量的增強，導致了高溫結晶相的生成，且隨著製程的推進可能在後續發生相變，最後一階段時，電壓不在增長，並且火花放電強度進一步增強，使其可能對塗層造成傷害，在調整製程參數時應盡量避免此一階段的發生。典型的定電流微弧氧化過程中的時間電壓關係如圖 2.19。微弧氧化過程中火花放電現象的演變如圖 2.20。

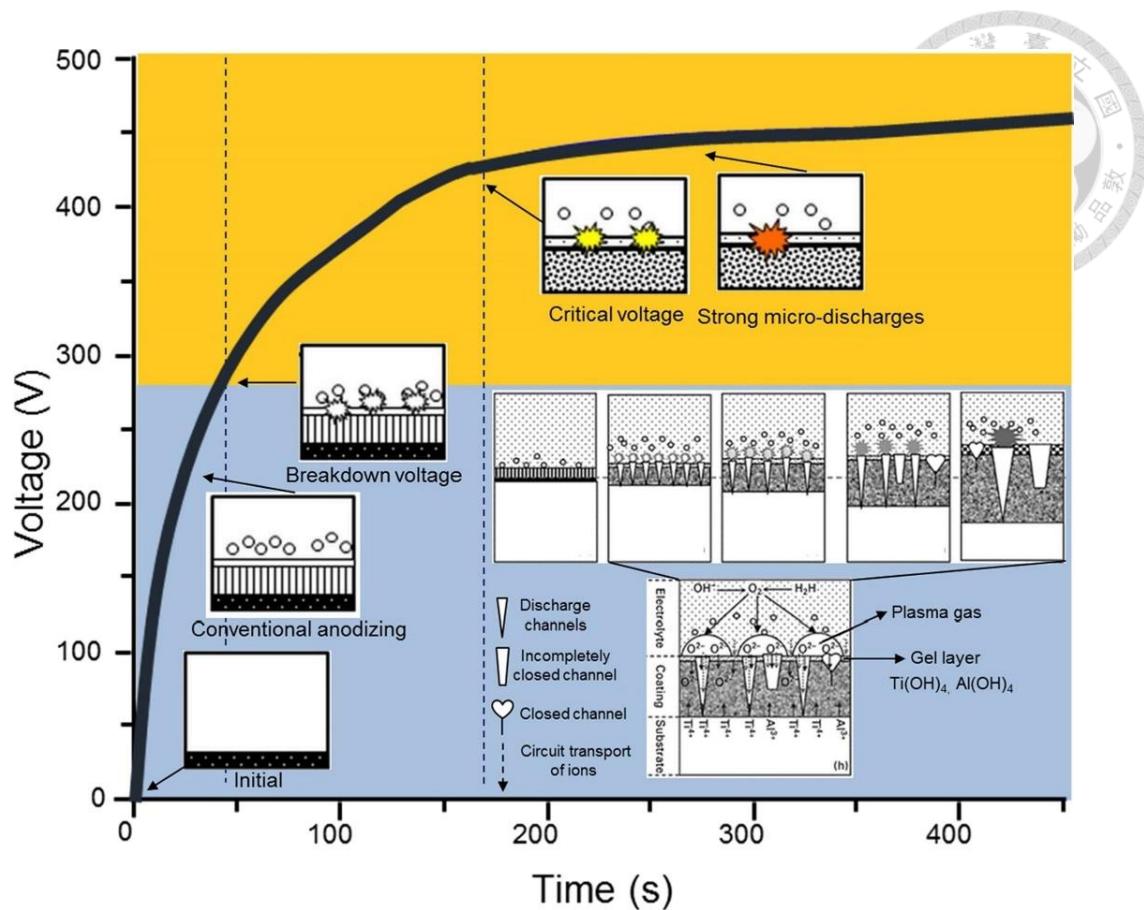


圖 2.19 定電流微弧氧化過程中時間-電壓關係圖[31]

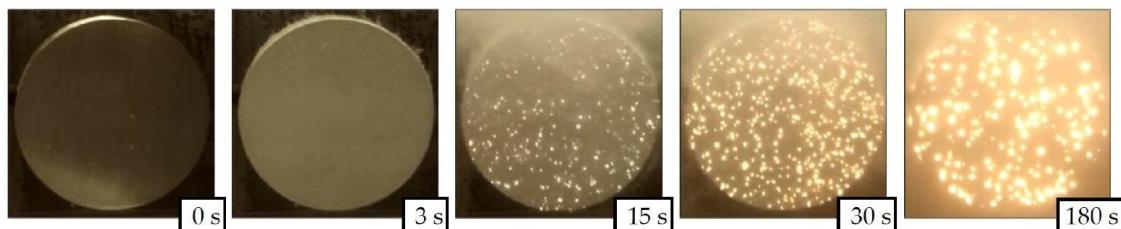


圖 2.20 微弧氧化製程中火花放電現象的演變[40]

火花放電因其牽涉到多種的化學及物理反應，且放電過程迅速短暫，這使得觀測及準確模擬都極為困難，因此到目前為止還沒有一個關於放電機制的統一模型。最初提出的放電模型是在 1971 年由 Vijh 所提出的介電模型[41]，此模型假設火花放電是發生於氧化層作為絕緣體時，由於施加電壓超過其擊穿電壓，導致局部的電子雪崩現象。第二個模型是接觸輝光放電電解模型，此模型認為火花放電是因自由電子從電解液注入到介質層和電解液界面處形成的氣體環境中並將其點燃，引發輝光放電[42]。第三種模型為孔內放電模型，此模型認為火花放電是由於在塗層-電



解液界面或塗層微孔內的氣體放電所引起的，因此塗層中的缺陷也被視為火花放電的起源點[43]。三種不同機制的示意圖如圖 2.21。

近年來許多研究人員使用光譜發射儀(OES)對微弧氧化的放電行為進行更深入的分析[44-46]。光譜發射儀技術能夠提供關於放電過程中等離子體的重要信息，例如電子溫度、電子密度等等。R.O. Hussein 利用此技術研究微弧氧化製程時的火花放電行為，提出了一種可靠的機制假說[45]。他將放電類型分成 A type、B type 和 C type：A type 主要發生於氧化物與電解液界面，是由表面的氣體介質被自由電子點燃後所引起的輝光放電行為；B type 是在強電場的作用下，氧化膜被介電擊穿所引發的；C type 是將放電現象視為發生在氧化膜的微孔中的氣體放電，相比 A type 及 C type，B type 的放電行為更為劇烈。三種不同類型的放電行為示意圖如圖 2.22。

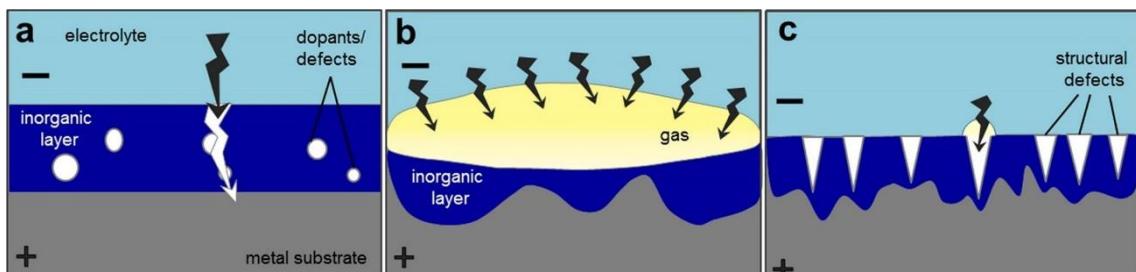


圖 2.21 不同火花放電機制示意圖[31]。(a)介電擊穿模型(b)接觸輝光放電電解模型(c)孔內放電模型

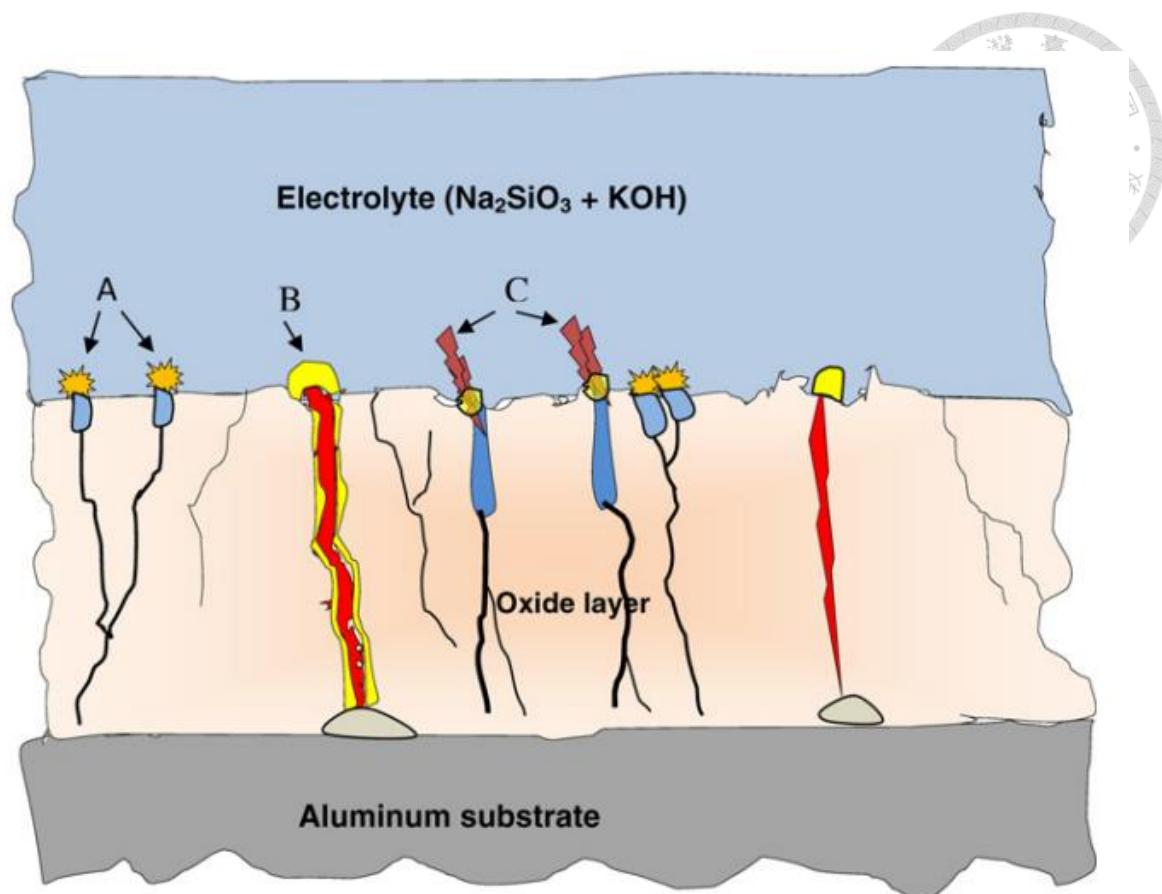


圖 2.22 R.O. Hussein 所提出的火花放電機制示意圖。[45]



2.4.2 微弧氧化塗層結構

微弧氧化塗層的厚度取決於不同的製程參數，但通常界於 $5\text{ }\mu\text{m}$ 至 $200\text{ }\mu\text{m}$ 之間，且塗層與底材呈鋸齒狀緊密結合。塗層結構主要可分成三層，分別為表面多孔層(Porous outer layer)、中間緻密層(Intermediate dense layer)和薄內緻密層(Thin inner dense layer)，示意圖如圖 2.23(c)，其中緻密層提供了良好的抗磨耗及抗腐蝕能力[47]。微弧氧化塗層的表面具有許多中間帶有放電通道的煎餅狀結構(pancake-like structure)，如圖 2.23(a)所示，這種結構是因熔融物質經由放電通道噴射並向周圍流動，與電解液接觸後迅速冷卻所導致的。

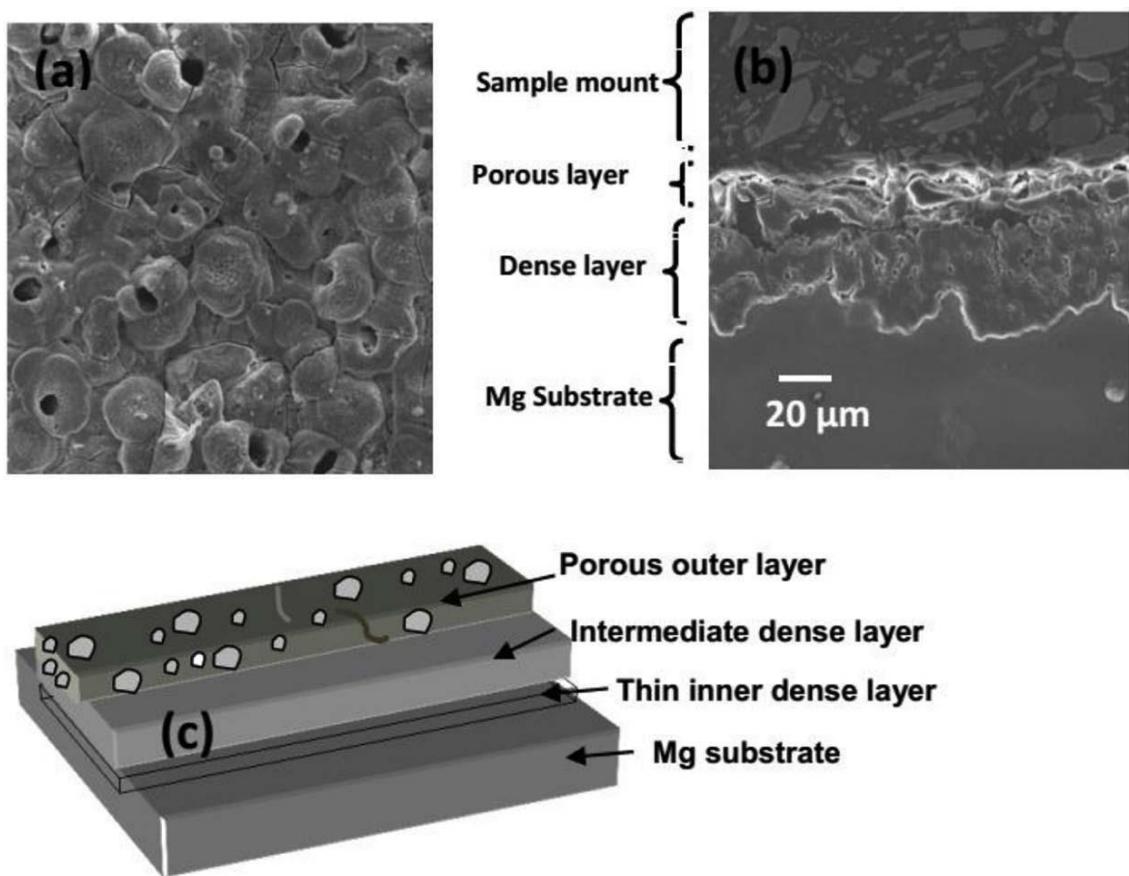


圖 2.23 (a)微弧氧化塗層表面；(b)微弧氧化塗層橫截面；(c)微弧氧化塗層結構示意圖[47]

微弧氧化製程中的會產生高溫瞬時的放電現象，因此塗層中不可避免的會具有許多缺陷，例如微孔和微裂紋，其中微裂紋與熔融氧化物接觸電解液時的固化和

收縮過程中產生的熱應力梯度密切相關[47]。據 Y.K. Wu 等人報導[48]，隨著微弧氧化製程的進行將促使塗層中微裂紋的擴展，其原因為塗層厚度的增加會產生較高的殘餘應力，以及放電能量的增加會造成塗層內較高的瞬時溫度，使熔融氧化物的熔化、燒結、凝固過程在塗層的不同位置上進行得更加不均勻，這兩原因促使了微弧氧化後期的微裂紋形成和擴張。如圖 2.24。改善微弧氧化塗層缺陷的方式主要可以分成電解液配置、改變電性參數及電源形式兩大部分，以下章節將對這部分做更詳細介紹。

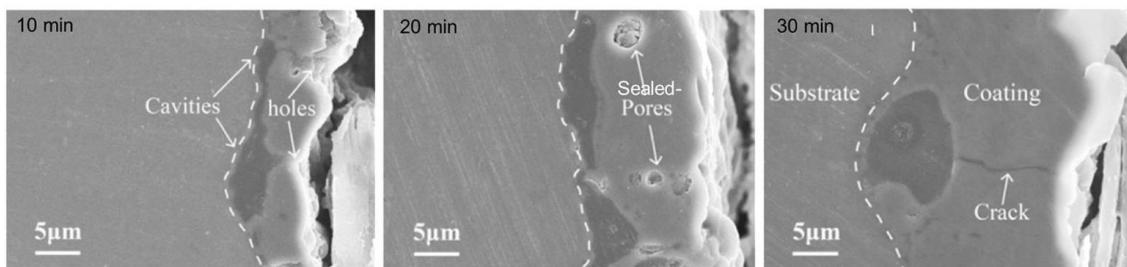


圖 2.24 分別在 10、20、30 分鐘製程時間時，塗層的橫截面圖[48]

2.4.3 電性參數和電源型式對微弧氧化塗層結構的影響

應用在微弧氧化製程的電源型式有直流(Direct current)、交流(Alternating current)、單極脈衝(Pulsed unipolar)和雙極脈衝(Pulsed bipolar)。通常脈衝型式的電源供應方式相比直流和交流，被認為更能有效的控制微弧氧化過程中火花放電的持續時間，降低強放電現象的發生，並降低能耗[38]。火花持續時間與脈衝開啟時間和強度相關[49]，單次脈衝的能量 E_p 如式 2-5，其中 U_p 是脈衝電壓， I_p 是脈衝電流， Δt 是脈衝開啟時間，因此可藉由調整脈衝週期來改變其火花放電特性，進而改善塗層結構。

$$E_p = \int_0^{\Delta t} U_p \times I_p \, dt \quad [2-5]$$

脈衝型式又可分為單極脈衝與雙極脈衝。許多研究表明[50-52]，雙極脈衝型式相比單極脈衝，所形成的塗層較厚且缺陷較少。C. Jiang 等人[52]研究了在不同製



程時間下，單極和雙極脈衝電源型式對微弧氧化塗層結構的影響，其電性參數配置如表 2.3，圖 2.25 為各個製程參數下的塗層橫截面，可明顯看出不管製程時間為何，雙極脈衝型式的塗層橫截面都較單極脈衝型式具有較少的裂縫及孔洞。其原因為當對底材施加正電壓時，電解液中的陰離子會聚集在塗層表面及內部並產生放電現象，使塗層產生缺陷，而當施加負電壓時，會迫使塗層中的陰離子遷移至電解液中，此時塗層中的熔融區會保持高溫且無放電現象，而熔體的流動可以填補此前放電現象所產生的孔洞及裂縫。

表 2.3 C. Jiang 實驗中之電性參數 [52]

放電型式	試樣代號	陰極電壓 (V)	製程時間(min)	塗層厚度(μm)
單極脈衝	UP-5	—	5	18
(陰極電壓 500 V	UP-10	—	10	25
頻率 600 Hz	UP-15	—	15	30
站空比 10 %)	UP-20	—	20	35
	UP-30	—	30	42
	BP-5	80	5	20
雙極脈衝	BP-10	80	10	28
(陰極電壓 500 V	BP-15	80	15	32
頻率 600 Hz	BP-20	80	20	40
站空比 10 %)	BP-30	80	30	45

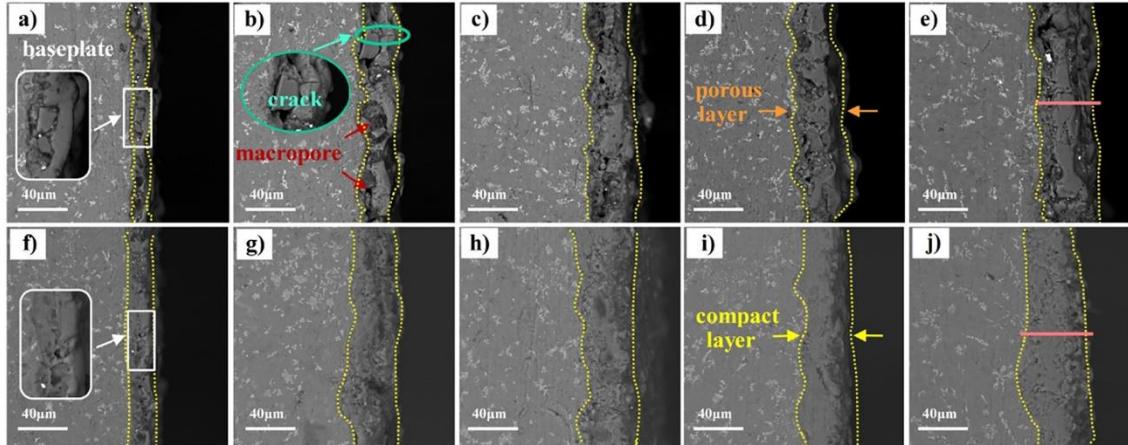


圖 2.25 單極和雙極脈衝模式下不同處理時間的微弧氧化塗層橫截面[52]，(a)UP-5(b)UP-10(c)UP-15(d)UP-20(e)UP-30(f)BP-5(g) BP-10((h) BP-15(i) BP-20(j) BP-3

不同的電流密度和佔空比(Duty cycle)等電性參數對於塗層的結構也有顯著影響。B. Hadzima 等人研究了以 AZ31 鎂合金為底材的微弧氧化製程中，電流密度對於塗層結構的影響[53]，發現當電流密度提高時，塗層的厚度和孔隙率會隨之上升，這可能是因施加的電流越高，微弧氧化過程中達到的電壓就越高，增加的能量輸入導致表面上更強烈的放電，從而提高了塗層的孔隙率，但也導致形成塗層的熔融材料量增加進而加速塗層的生長。Y. Tang 等人[54]研究了站空比對於塗層結構的影響，其中站空比的計算如式 2-6，發現在佔空比 10% 到 40% 的範圍內，塗層緻密性隨著站空比的下降而上升，這可能是因為當脈衝停滯的時間越長，熔融氧化物在下一個工作週期開始前就有更多的時間填補在脈衝輸入時所形成的孔洞。

$$\text{Duty cycle} = \frac{t_{on}}{t_{on}+t_{off}} \times 100\% \quad [2-6]$$

其中 t_{on} 為單一週期內正電流輸入時間， t_{off} 則為正電流輸入停滯時間、負電流輸入時間和負電流停滯時間的總和。



2.4.4 電解液對微弧氧化塗層結構的影響

電解液組成在微弧氧化製程的研究裡域中是一大重點，其主要功能有促進金屬表面鈍化，形成初始鈍化層，這是引發介電擊穿所需的必要條件，例如鎂合金的微弧氧化製程常使用鹼性系統，因其鈍化層在酸性電解液中無法穩定存在。其次電解液的成份可能參與製程反應，並將其成份混入塗層中，進一步改善微弧氧化塗層的性能。

在鎂合金微弧氧化製程中，常見的電解質溶液系統有矽酸鹽、磷酸鹽和鋁酸鹽三大類，並且通常利用氫氧化鉀或氫氧化鈉調控電解液的電導度及酸鹼值。J. Liang 等人[55]研究了以 AM50 鎂合金為底材的微弧氧化製程中，添加矽酸鹽及磷酸鹽對於塗層結構的影響。發現添加矽酸鹽所製備的塗層相比磷酸鹽，在與基材的交界處有更大的波浪狀界面，這代表其塗層與基材的結合能力相比磷酸鹽更好，且磷酸鹽所製備的塗層在與基材的交界處有較多的孔隙，這可能會導致塗層附著性降低。另外矽酸鹽所製備的塗層表面具有較多的孔洞，但其平均孔洞大小相較磷酸鹽所製備的塗層來的小，這可能與它們的放電型態有關，根據文獻裡指出[55]，磷酸鹽所製備的塗層，終端電壓較高，且火花尺寸也較大，使塗層表面形成較大的孔洞。兩種塗層的表面形貌及橫截面如圖 2.26。

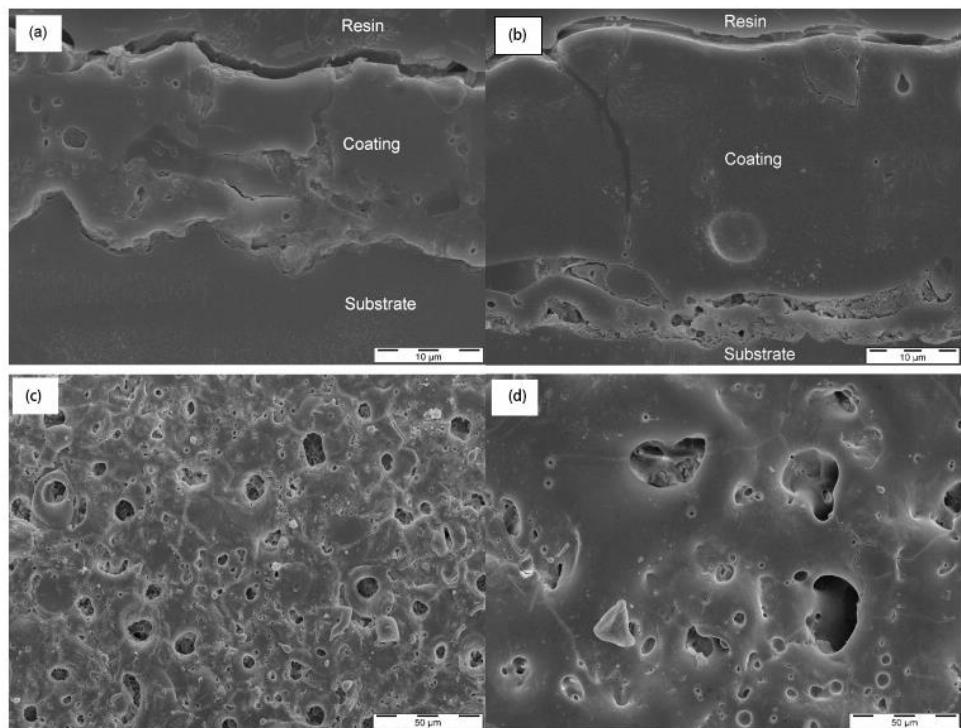


圖 2.26 (a)(c)在矽酸鹽電解液所形成的塗層橫截面及表面；(b)(d) 在磷酸鹽電解液所形成的塗層橫截面及表面[55]

許多以鎂合金為底材的微弧氧化製程都會添加氟化物來改善其塗層性能[56-58]。Z. Lujun 等人[58]研究了不同濃度的 NaF 添加劑對以 AZ31 鎂合金為底材的微弧氧化製程的影響，發現在含氟溶液中所製備的塗層，其與底材的交界處會形成一層富含氟化物的薄層存在，如圖 2.27，且隨著氟化物添加濃度的上升而有變厚的趨勢，此層的形成原因為氟離子的離子遷移速度相較溶液中的其他陰離子快，因此在強電場的作用下，氟離子在底材與塗層的交界處相比塗層其他地方濃度更高，並且與鎂離子反應形成氟化鎂，其過程示意圖如圖 2.28，因 MgF 的高解離能使其難以被解離，此一富氟層的存在能夠抑制較為強烈的 B type 放電型態的發生，使塗層整體孔隙率降低。

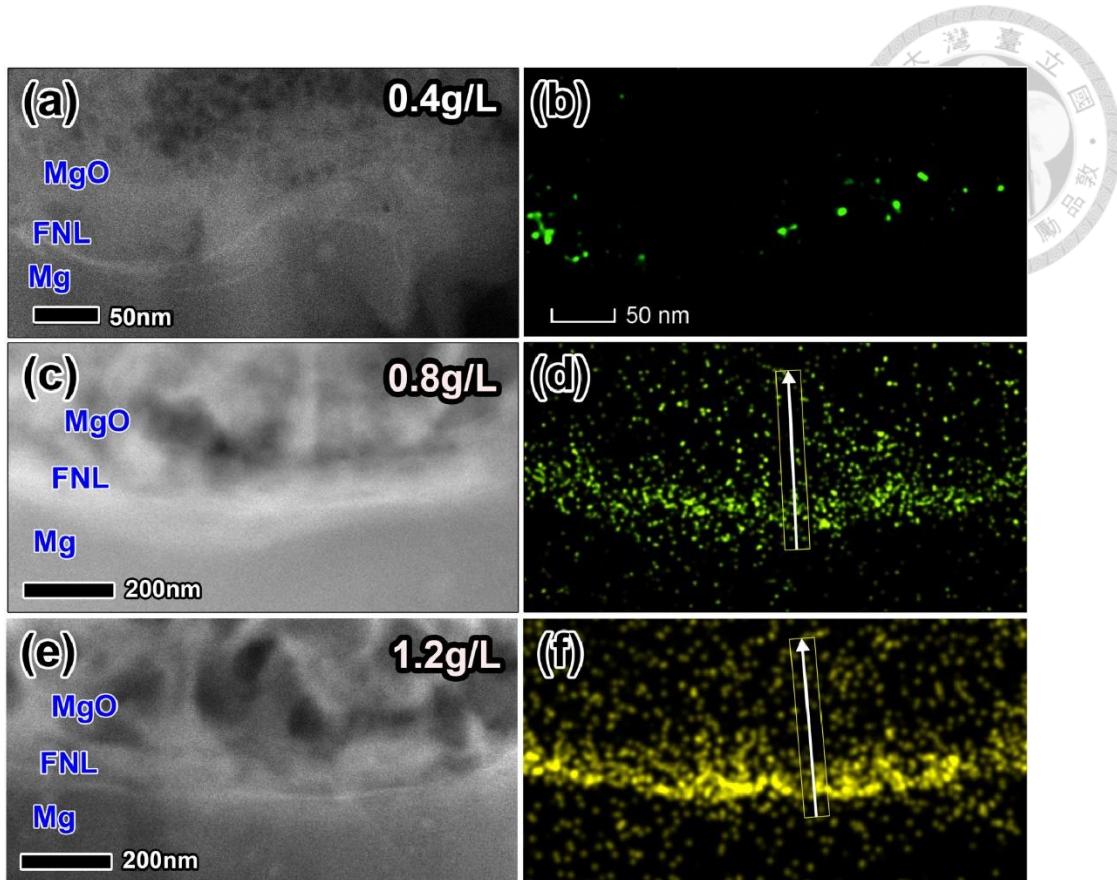


圖 2.27 在含有不同 NaF 濃度的電解質中形成的微弧氧化塗層 F 的 HAADF 圖像和相應 EDS 元素映射[58]；(a,b) 0.4 g/L ，(c,d) 0.8 g/L ，(e,f) 1.2 g/L

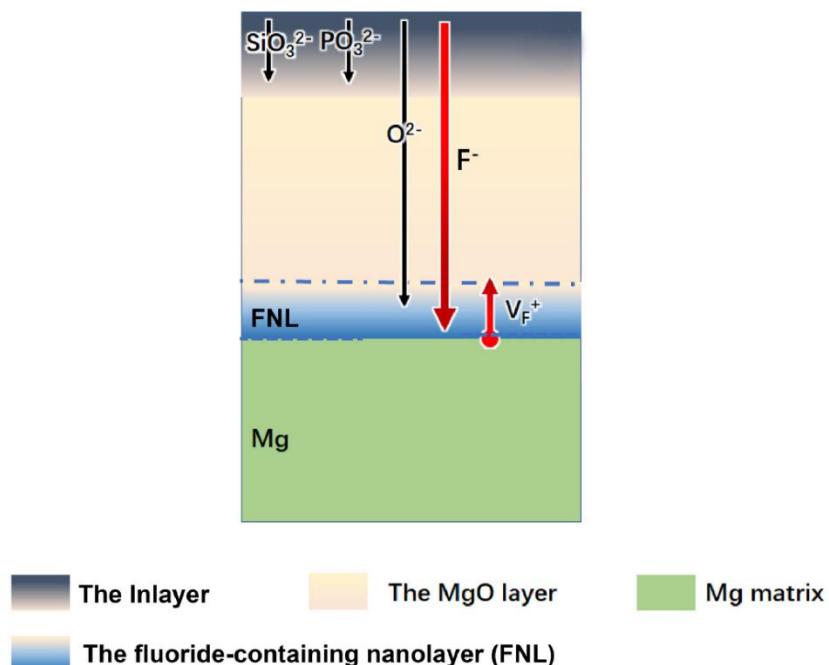


圖 2.28 微弧氧化過程中陰離子離子遷移速度示意圖[58]

除了電解液添加劑的選擇外，濃度也會很大的影響其微弧氧化塗層的結構。Q. Ying 等人研究了在矽酸鈉基礎溶液中分別添加 0 g/L 到 6 g/L 氢氧化鈉濃度對於微弧氧化塗層結構的影響[59]，其塗層橫截面如圖 2.29，可觀察到塗層厚度隨著氫氧化鈉的添加而上升，孔隙率則是在 2 g/L 時最低，文獻指出隨著 NaOH 濃度的上升，可加速反應式 2-6 的速率，在塗層表面生成更多的氧氣並形成一連續的蒸氣層 (gas envelope)，促進均勻的火花放電發生，然而當進一步增加氫氧化鈉添加量時可能導致氣體過多讓氣體放電現象變得劇烈且具破壞性，最終使塗層孔隙率再度上升。

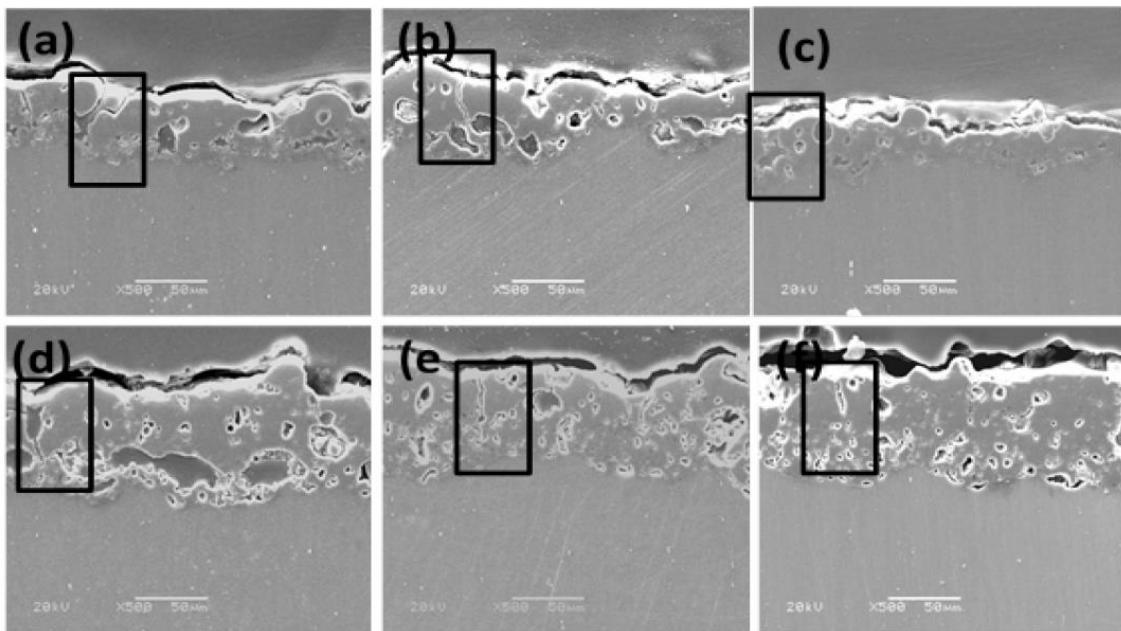


圖 2.29 (a-f)分別為添加 0 g/L~5g/L 的氫氧化鈉製程的塗層橫截面[59]

2.4.5 微弧氧化塗層的抗磨耗性質

微弧氧化塗層雖具有多種優良特性，但由於基材表面受到強烈火花放電以及氣體逸出的影響，使得塗層中存在許多微裂紋及孔隙，並且有著較粗糙的表面，導致其摩擦性能較差，若改善上述缺點將有助於提升塗層的抗磨耗特性。

如 2.4.3 節所述，調整電性參數是其中一種降低塗層孔隙率的方式。A. Heydarin

等人研究了脈衝型式對於塗層抗磨耗能力的影響[60]，其電性參數設計及如表 2.4，從圖 2.30 塗層橫截面得知，相比單極脈衝，雙極脈衝型式製備的塗層具有更低的孔隙率，根據文獻指出，陰極脈衝的輸入減少了強烈的 B type 型式放電，轉變為較為溫和的 A type 和 C type 放電，並且隨著陰極脈衝寬度的增加此趨勢更明顯，這使得塗層緻密性提高，並且具有更良好的抗磨耗能力。

表 2.4 A. Heydarin 實驗中之脈衝輸入參數[60]

試樣代號	$T_{on}^+[\mu s]$	$T_{off}^+[\mu s]$	$T_{on}^-[\mu s]$	$T_{off}^-[\mu s]$
W1	100	400	0	0
W2	100	150	100	150
W3	100	100	200	100

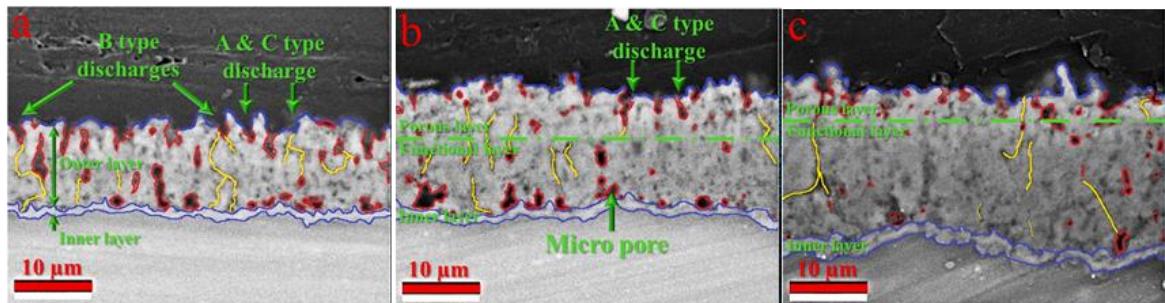


圖 2.30 不同脈衝輸入所製備之塗層橫截面[60]：(a)W1(b)W2(c)W3

調整電解液配方是改善塗層抗磨耗能力的另一有效方式。許多研究表明在電解液中添加具有潤滑性之物質有助於降低微弧氧化塗層表面高粗糙度所帶來的負面影響[61, 62]。Y. Zhang 等人研究了在矽酸鹽基電解質系統中分別添加 0~40 [g/L] 氧化石墨稀添加劑對塗層磨耗性質的影響[12]，圖 2.31 為磨耗過程中的摩擦係數變化圖，可觀察到隨著其添加量的上升，塗層的摩擦性能有上升的趨勢，其原因為氧化石墨稀是一種層狀結構物質，在摩擦過程中能藉由層與層的滑移，降低塗層與磨球間產生的剪切力，使摩擦係數下降。

除了直接添加具有潤滑性質之物質至溶液配方外，也可藉由微弧氧化製程中



的化學反應，間接在塗層中產生具有固體潤滑性質之物質。T.C. Senocak 等人研究了以 WE43 鎂合金為基材的微弧氧化製程中，在矽酸鹽基底溶液中添加五硼酸鈉後對於塗層抗磨耗能力的影響[62]，圖 2.32 為摩擦過程中摩擦係數與時間的關係圖，可觀察到添加五硼酸鈉溶液所製備的塗層，在摩擦過程中具有較低的摩擦係數，並且測量後其磨損率從 $3.25 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 降低到 $1.11 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ，文獻中指出在溶液中添加五硼酸鈉後，經由微弧氧化製程中的化學反應後，會在塗層中生成三氧化二硼，其在工業上常作為固體潤滑劑使用，在室溫及高溫($\sim 923\text{K}$)都具有良好潤滑效果[63]。

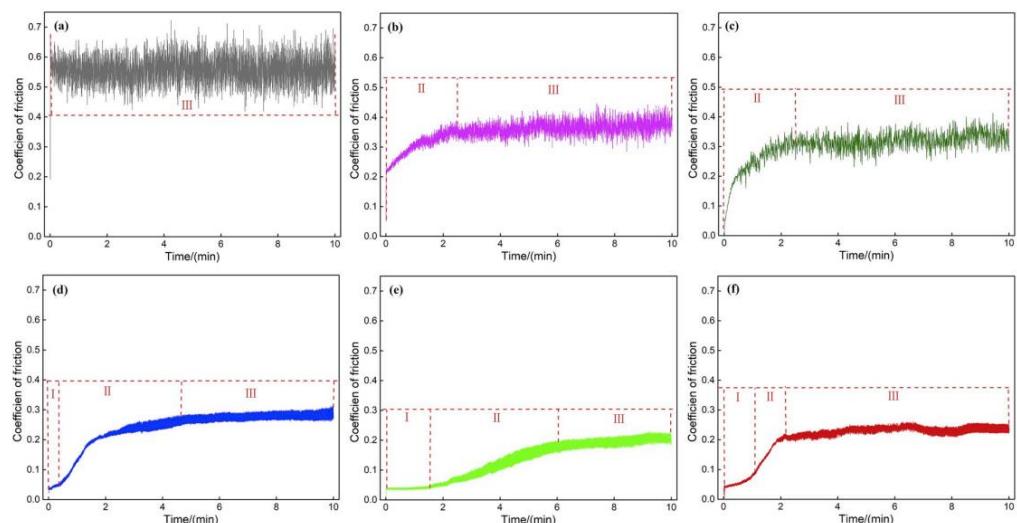


圖 2.31 摩擦過程中摩擦係數隨時間之變化圖；(a)鎂底材，(b-f)分別為添加(0, 5, 10, 20, 40) g/L 氧化石墨稀所製備之塗層[12]

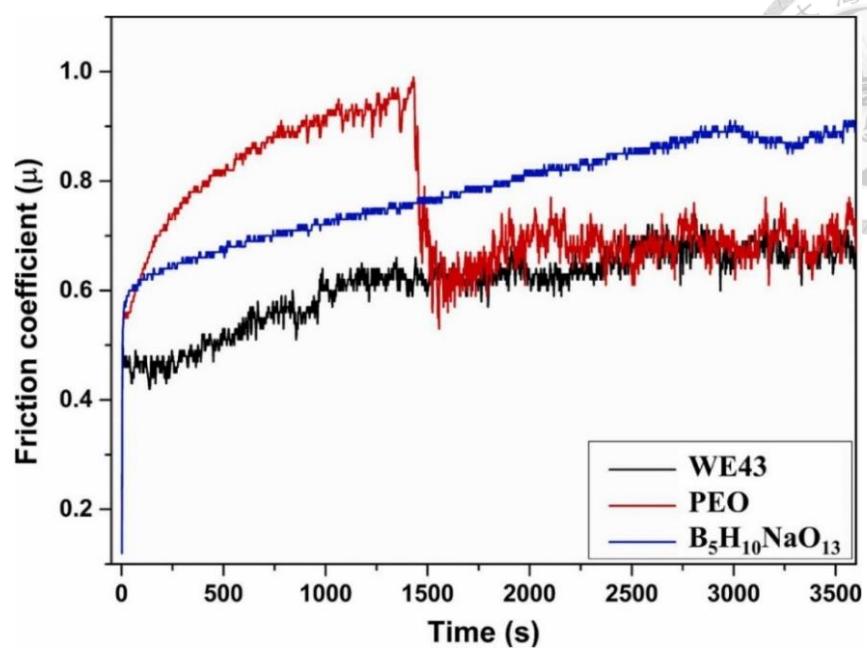


圖 2.32 WE43、添加與未添加五硼酸鈉所製備塗層之摩擦過程中摩擦係數隨時間之變化圖[62]

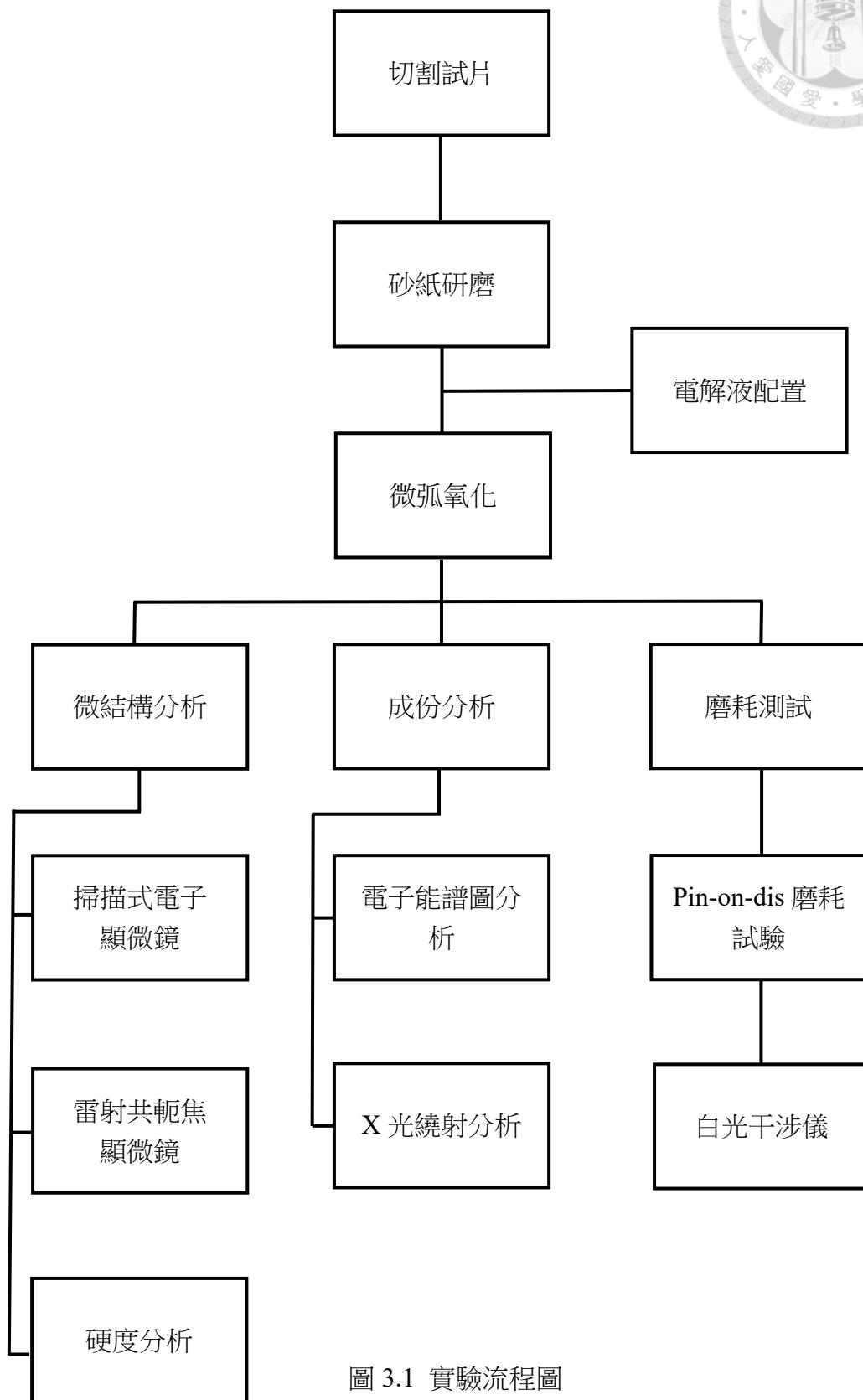


第三章 實驗流程與方法

3.1 實驗流程

本研究以 AZ31 鎂合金作為微弧氧化製程之底材，使用定電流雙脈衝為電源型式，探討在含氟矽酸鹽基電解質配方中添加不同濃度之硼酸(2, 5 g/L)對於塗層抗磨耗能力的影響。

圖 3.1 為本研究之實驗流程圖。AZ31 試片經過微弧氧化製程後，對其進行磨耗試驗、成分分析及結構分析。





3.2 試片製備

本研究採用品達公司所提供的 AZ31 鎂合金板材，其成份如表 3.1。將板材切割至 50mm x 40mm x 4mm 大小的矩形試片，並以 M4 尺寸鑽頭進行鑽孔後攻牙，使其能與金屬螺紋棒鎖合。完成上述作業後，依序在晶相研磨機上使用 80 號、400 號、800 號、1200 號及 2000 號砂紙對試片進行研磨，使其表面粗糙度達成一致，最後在進行微弧氧化製程前，使用酒精及去離子水對試片表面進行清洗，並使用吹球吹乾表面，使用之吹球如圖 3.2。



圖 3.2 實驗使用之吹球

表 3.1 實驗使用之 AZ31 元素組成成分

元素含量 [wt.%]									
Mg	Al	Zn	Mn	Cu	Ni	Fe	Si	Be	
Bal	3.16	0.90	0.35	0.002	0.0001	0.002	0.03	0.0001	



3.3 微弧氧化

3.3.1 微弧氧化設備

實驗中的微弧氧化系統配置如圖 3.3，設備包括電源供應器、脈衝整流器、冷卻水循環系統、電腦控制系統、空氣攪拌器和不鏽鋼電解槽。其中電源供應器產品型號為榮翔科技有限公司所生產的 SY-P10600200。因微弧氧化過程中會伴隨大量熱能產生，使水槽內溫度升高，並影響實驗結果，因此使用冷卻循環系統將水溫控制在攝氏 15 度，使水槽內冷卻水溫度保持一定。在實驗過程中，靠近材料表面的離子會被與材料產生化學反應並且消耗，若只靠離子濃度擴散的速率可能使靠近材料表面的離子濃度不足，影響其實驗結果，因此使用空氣攪拌器增加實驗過程中的離子擴散速率。實驗中不鏽鋼杯作為陰極，而 AZ31 鎂合金試片作為陽極，兩極利用金屬鱸魚夾頭與電源供應器相連。

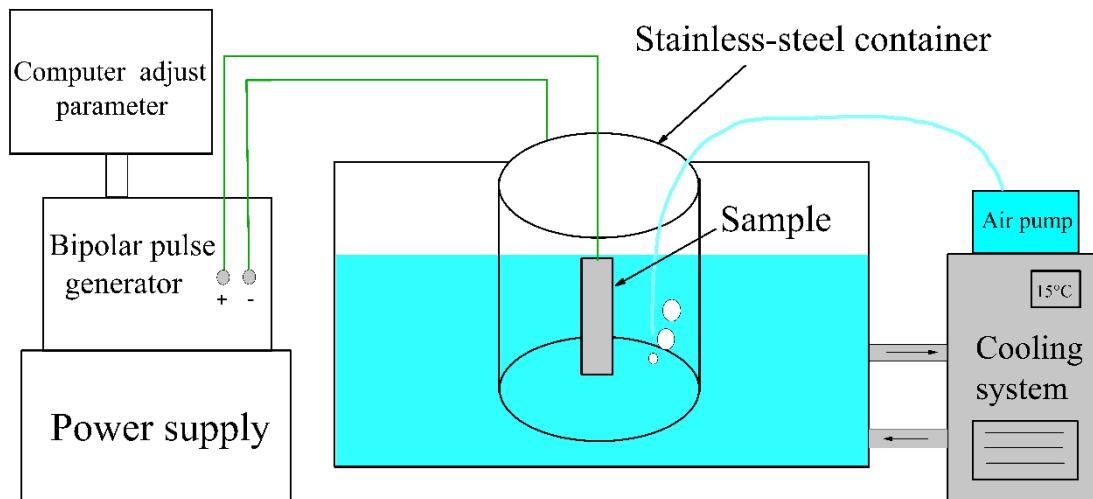


圖 3.3 本實驗之微弧氧化配置示意圖



3.3.2 電性參數

本實驗電源型式採用雙極脈衝之定電流輸入，其輸入波型示意圖如圖 3.4。其中佔空比和頻率的計算如式 3-1 及 3-2。實驗之電性參數如表 3-2。

$$\text{佔空比} = \frac{T^{+}\text{on}}{T^{+}\text{on} + T^{+}\text{off} + T^{-}\text{on} + T^{-}\text{off}} \quad [3-1]$$

$$\text{頻率} = \frac{1}{T^{+}\text{on} + T^{+}\text{off} + T^{-}\text{on} + T^{-}\text{off}} \quad [3-2]$$

Current density

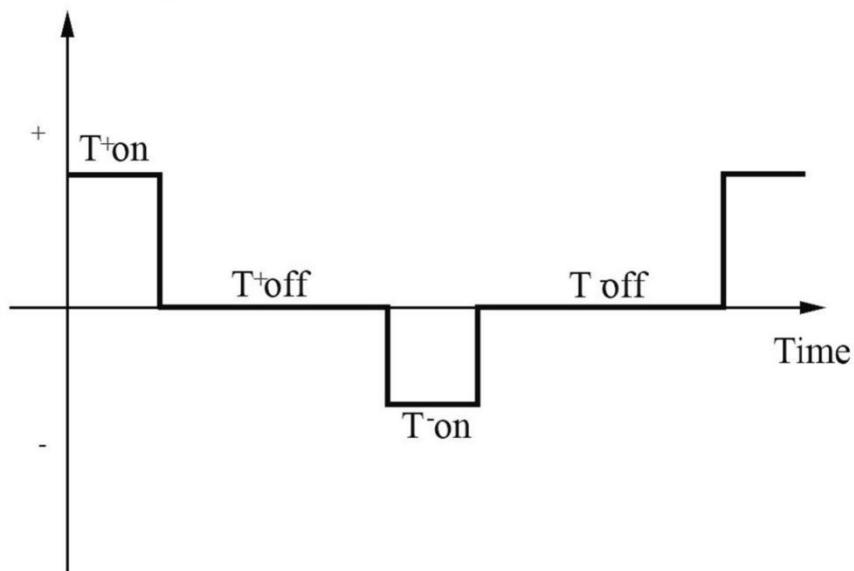
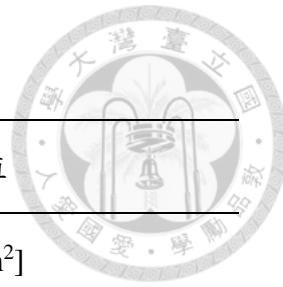


圖 3.4 雙極脈衝型式之定電流輸入示意圖[64]

表 3.2 本研究之電性參數



電性參數種類	設定值
陽極電流密度	4 [A/dm ²]
陰極電流密度	2 [A/dm ²]
製程時間	8 [mins]
頻率	100 [Hz]
佔空比	5 [%]
陽極輸入開啟時間	500 [μs]
陽極輸入關閉時間	4500 [μs]
陰極輸入開啟時間	500 [μs]
陰極輸入關閉時間	4500 [μs]

3.3.3 電解液配置

本研究之電解液配方如表 3.3，各個添加物的廠牌和純度如 3.4，其中 0B 為基礎矽酸鹽溶液，在此配方下分別添加 2 g/L 和 5 g/L 的硼酸，試樣代號為 2B 和 5B。代號 5B35N 溶液則是為了改善 5B 溶液所製備試樣中的微結構問題，其溶液是在 5B 的溶液基礎上額外添加 1.5 g/L 的氫氧化鈉。



表 3.3 本研究之電解液配置

試樣代號	偏矽酸鈉 (Na ₂ SiO ₃) [g/L]	氫氧化鈉 (NaOH) [g/L]	氟化鈉 (NaF) [g/L]	硼酸 (H ₃ BO ₃) [g/L]
0	12	2	4	0
2B	12	2	4	2
5B	12	2	4	5
5B35N	12	3.5	4	5

表 3.4 添加物之廠牌和純度

物品名稱	廠牌	純度
偏矽酸鈉 (Na ₂ SiO ₃)	昭和化工	99.5%
氫氧化鈉 (NaOH)	昭和化工	99%
氟化鈉 (NaF)	CARLO ERBA	99%
硼酸 (H ₃ BO ₃)	J.T. Baker	99.5%



3.4 結構分析

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

掃描式電子顯微鏡是利用聚焦電子束掃描材料表面產影像的一種電子顯微鏡。根據布拉格定律，如式 3-3，成像解析度會受到波長的限制，而電子束相對可見光具有更短的波長，使得成像相比傳統光學顯微鏡有著更高的解析度，因此 SEM 特別適合拍攝材料的微觀結構和表面特徵。

本實驗使用的掃描式電子顯微鏡為台灣大學材料科學與工程研究所提供的 JEOL JSM-7800F，如圖 3.5。由於 SEM 需材料表面具有導電性，以防止電荷累積導致成像過曝，因此在拍攝前會使用鍍金機在塗層表面及橫截面鍍上一層白金。將拍攝的影像利用 ImageJ 軟件進行影像分析，透過設定閥值將影像分割，產生二值影像後，進行塗層表面孔隙率、塗層橫截面孔隙率和表面平均孔洞面積的計算，所有數值皆採用三組不同的影像進行處理所得。

$$d = \frac{\lambda}{2n \times \sin\theta} \quad [3-3]$$



圖 3.5 掃描式電子顯微鏡(FESEM, JEOL JSM-7800, Toyko, Japan) [65]

3.4.2 雷射共軛焦顯微鏡(Laser Scanning Confocal Microscopy)

雷射共軛焦顯微鏡為利用針孔光圈將非聚焦面的光排除在外，只接受在其聚焦面的光，以此來反應樣品表面真實高度，並形成 3D 影像後計算其表面粗糙

度。本實驗使用台灣大學機械工程學系精密製造中心所擁有的雷射共軛焦顯微鏡，其型號為 KEYENCE VK-9700，如圖 3.6，利用此儀器量測範圍為 $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ 的塗層表面後，得出各個試樣的算術平均粗糙度(Ra)。Ra 代表意義為在基準長度上的絕對值平均，示意圖如圖 3.7。計算方式如式 3-4。



圖 3.6 雷射共軛焦顯微鏡(KEYENCE VK-9700, Osaka, Japan) [66]

$$Ra = \frac{1}{lr} \int_0^{lr} |Z(x)| dx \quad [3-4]$$

其中 $Z(x)$ 表示偏離基準線的面積， lr 表示基準長度，如圖 3.6 所示。

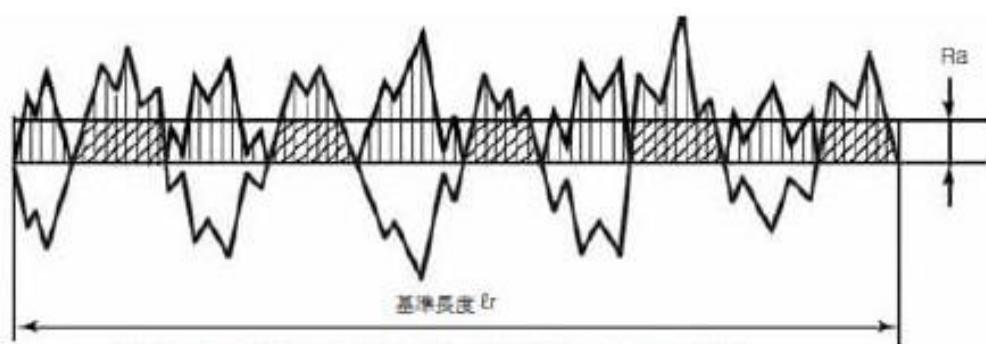


圖 3.7 Ra 計算方式示意圖



3.4.3 硬度分析

本實驗使用奈米壓痕機械性質分析儀(Nanoindenter)分析塗層表面之硬度，儀器為台灣大學機械工程研究所材料力學實驗室所提供的，型號為 TI-950，如圖 3.8。此技術若測量點不平坦時會導致探針下壓時滑移，影響測量結果，因此所有試樣在測量前均使用鑽石砂紙($R_a < 0.3\mu\text{m}$)進行表面拋光處理，以降低表面粗糙度。每個試樣對五個不同點位進行量測，壓痕深度設定為 150nm，此值遠小於塗層厚度，確保量測結果不會受到底材影響。



圖 3.8 奈米壓痕機械性質分析儀(Bruker TI-950,MN, USA) [66]

3.5 成份分析

3.5.1 X 射線光電子能譜圖分析(X-ray photoelectron spectroscopy)

X 射線光電子能譜儀 (XPS) 是一種表面分析技術，可用來探測材料表面元素的化學成分及化學狀態。XPS 為使用 X 射線照射材料表面，並測量由激發的電子所產生的能量和數量來確定各種元素的存在和濃度。其原理是基於光電效應：當 X 射線照射材料表面時，會使其內部原子產生光電子。這些光電子的能量和數量與其



原子所在的能級和原子種類有關。通過計算這些光電子的能譜強度，可得出材料表面的元素組成和化學狀態。

XPS 的主要優點之一是高化學靈敏度，其檢測深度約為在表面 10 nm 的深度範圍內。另外 XPS 可檢測除了氫與氦的所有元素。

本研究中所使用的能量化學分析電子能譜儀為國立台灣大學貴重儀器中心所擁有的，其型號為 ULVAC-PHI，如圖 3.9。



圖 3.9 能量化學分析電子能譜儀(XPS, ULVAC-PHI, Quantes, Tokyo, Japan)

[67]

3.5.2 X 光繞射分析(X-ray diffraction analysis,XRD)

XRD 分析為透過 X 光線與晶體的繞射產生圖譜，並使用 MDI Jade 6 內建的圖譜資料庫進行比對，根據塗層元素組成推論可能存在於塗層的結晶相。XRD 技術是透過布拉格方程得出可能存在於塗層中的晶體種類。不同的晶體結構都有不同的繞射角度，通過測量繞射角度 θ 並應用布拉格方程，即可推論可能存在的晶體種類，x 光繞射示意圖如圖 3.10。本實驗所使用的儀器為來自台灣大學材料工程研究所的高功率 X 光繞射分析儀，型號為 Rigaku TTRAX 3，如圖 3.11，使用光源為 Cu K α ，波長 1.5406 Å，入射電壓及電流 50kV/300mA，掃描速率為 2°/min，掃瞄範圍

為 $20^\circ\sim80^\circ$ 。

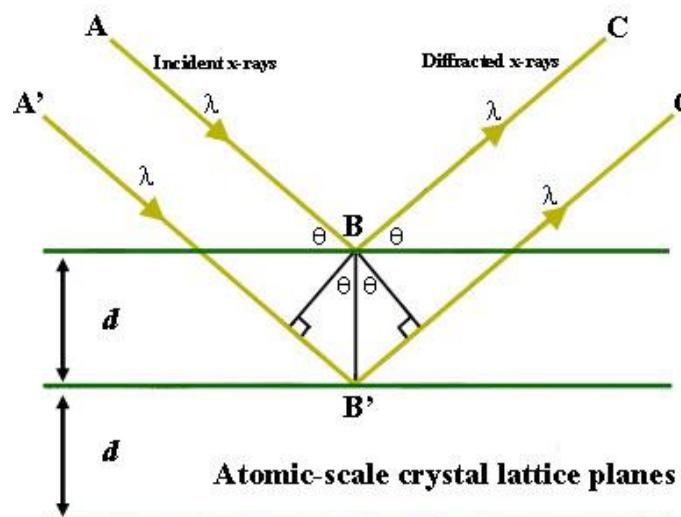


圖 3.10 X-ray diffraction 示意圖

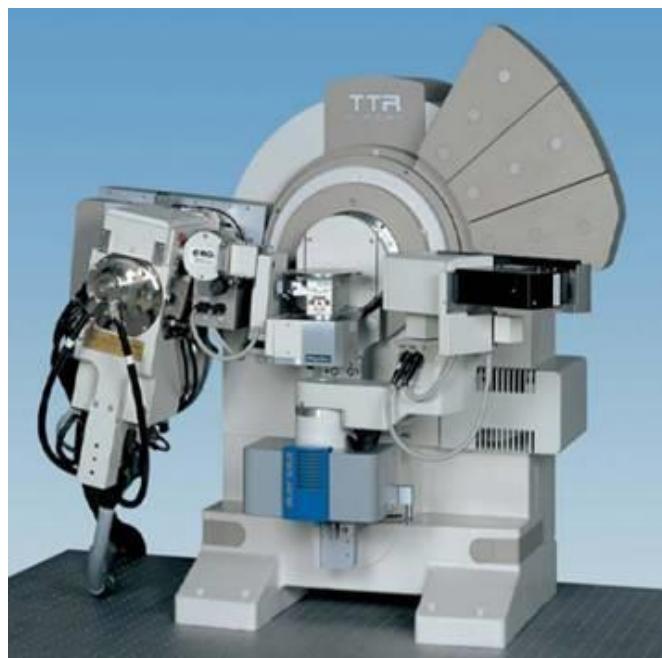


圖 3.11 高功率 X 光繞射分析儀(XRD, Rigaku TTRAX 3, Tokyo, Japan) [68]

3.6 磨耗測試

3.6.1 Pin-on-disk 磨耗試驗機

Pin-on-disk 磨耗試驗機是一種常見用於評估材料磨耗性能的測試設備，用來模擬材料在不同條件下的磨損情況。其工作原理是將試片與磨球接觸後，放在一不



斷旋轉的轉盤上，並在磨球上施加負載，經由轉動對塗層造成磨損後，評估材料的抗磨耗性能，實驗配置示意圖如圖 3.12。另外藉由側向力感應器量測試驗中所產生的側向力，代入 3-4 式後可得出試驗中摩擦係數的變化，藉此了解不同試樣的摩擦性能。

磨耗試驗所使用的 Pin-on-disk 磨耗試驗機為明志科技大學電漿與薄膜科技中心所擁有的，製造公司為 Anton Paar，如圖 3.13。實驗使用半徑 4.5mm 的氧化鋯磨球，施加負載為分別為 2N 及 4N，轉動速率為 120 rpm，磨軌半徑為 5mm，摩擦距離為 300m。為避免在後續計算塗層磨損率時量測到鎂底材所產生的磨損，因此在試驗中若塗層完全被移除，意即發生塗層失效時，則停止轉盤轉動。

$$\mu = \frac{\text{Load}}{\text{Force}} \quad [3-4]$$

其中 Load 為施加負載，Force 為摩擦過程中磨球與試片接觸時所產生之側向力。

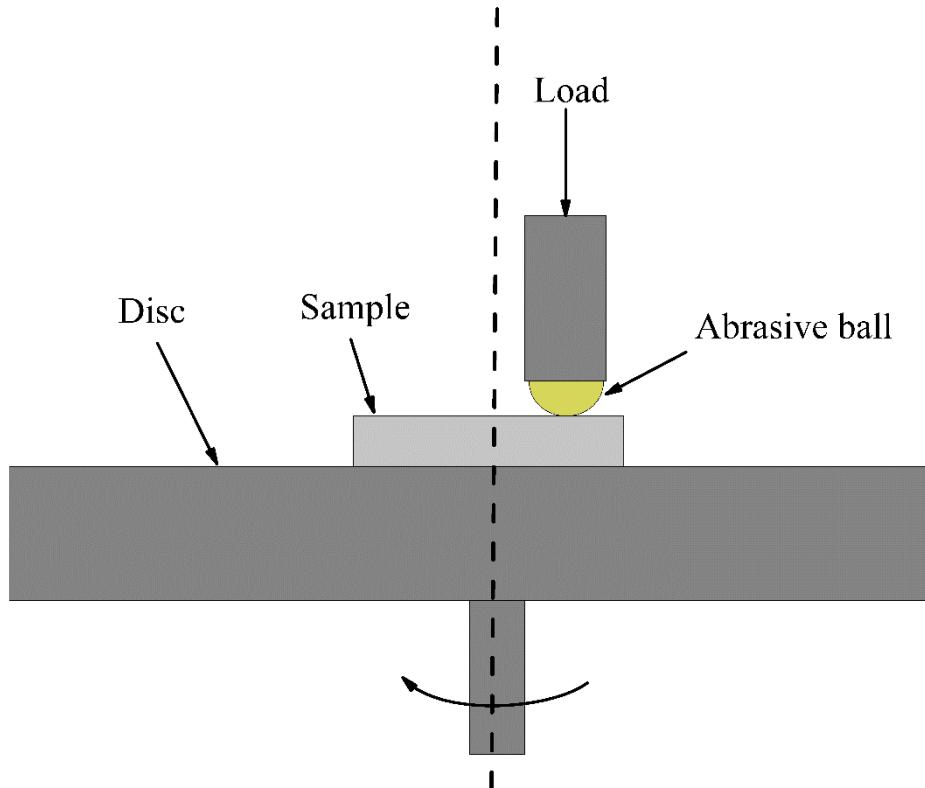


圖 3.12 Pin-on-disk 磨耗試驗配置示意圖



圖 3.13 Pin-on-disk 磨耗試驗機(Anton Paar, Austria)

3.6.2 白光干涉儀(White light Interferometers)

白光干涉儀是一種非接觸式的 3D 物體表面檢測儀器，原理是利用光的干涉效應量測出物體表面的立體形貌。儀器以可見白光為光源，光源會經由分光鏡分成兩束不同路徑的光束，一部分射向測量物體的表面，另一部分則射向參考鏡面，接著兩束光分別被反射後再次匯聚，形成干涉條紋。干涉條紋是由兩束光波相互干涉形成的，這些條紋的位置和間距取決於兩束光波在重新交叉時的相位差，而相位差會受到物體表面的形狀、高度等影響。因此藉由儀器上的感光元件計算這些干涉條紋的變化值，即可推斷出被測量物體表面的形狀和高度。過程示意圖如圖 3.14。

本實驗使用之白光干涉儀為明志科技大學電漿與薄膜科技中心所擁有的，其型號為 Filmetrics Profilm 3D，如圖 3.15。每個磨軌皆選取 3 個不同地方拍攝並取其深度即寬度的平均值來計算出塗層的磨損率。

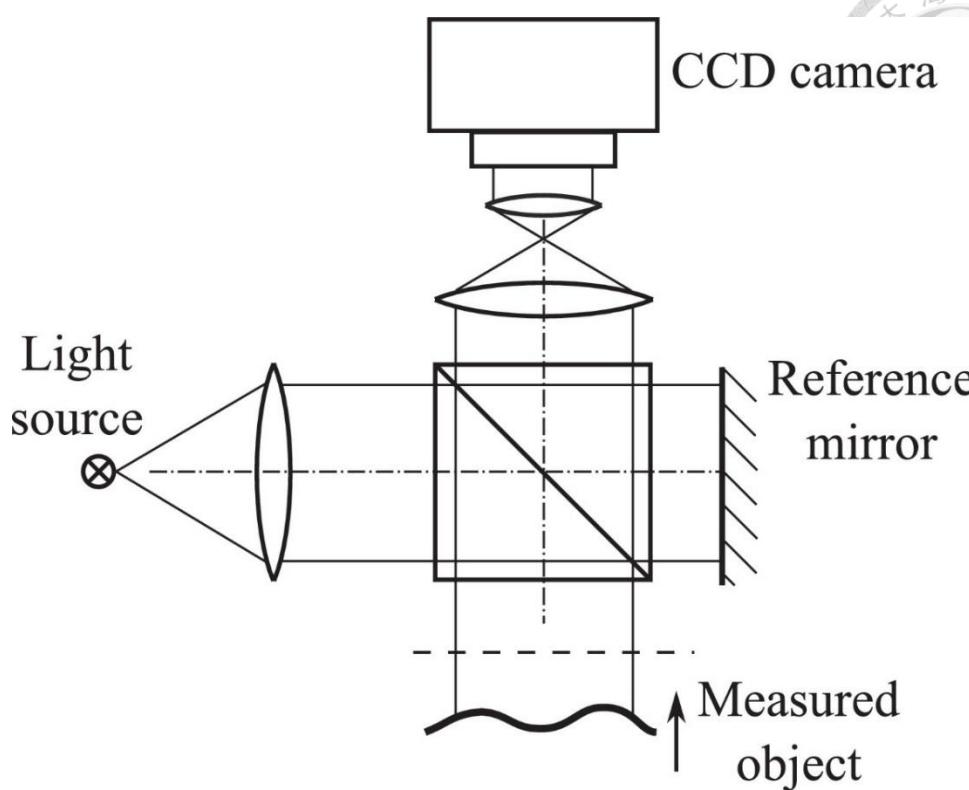


圖 3.14 白光干涉儀工作過程示意圖[69]



圖 3.15 白光干涉儀(Filmetrics Profilm 3D, CA, USA) [70]

第四章 實驗結果



4.1 電壓-時間關係圖

本研究目的為在微弧氧化製程中改變電解液之硼酸濃度，找出硼酸添加量與微弧氧化塗層抗磨耗能力的關係。各個製程中的崩潰電壓、終端電壓、溶液 pH 值和溶液電導度如表 4.1。圖 4.1 為 0B、2B、5B 和 5B35N 微弧氧化製程過程中，電壓與製成時間的關係圖。從表 4.1 中可發現，擊穿電壓和終端電壓與溶液導電度有著密切關係，隨著溶液導電度下降，擊穿電壓和終端電壓會呈現上升趨勢。

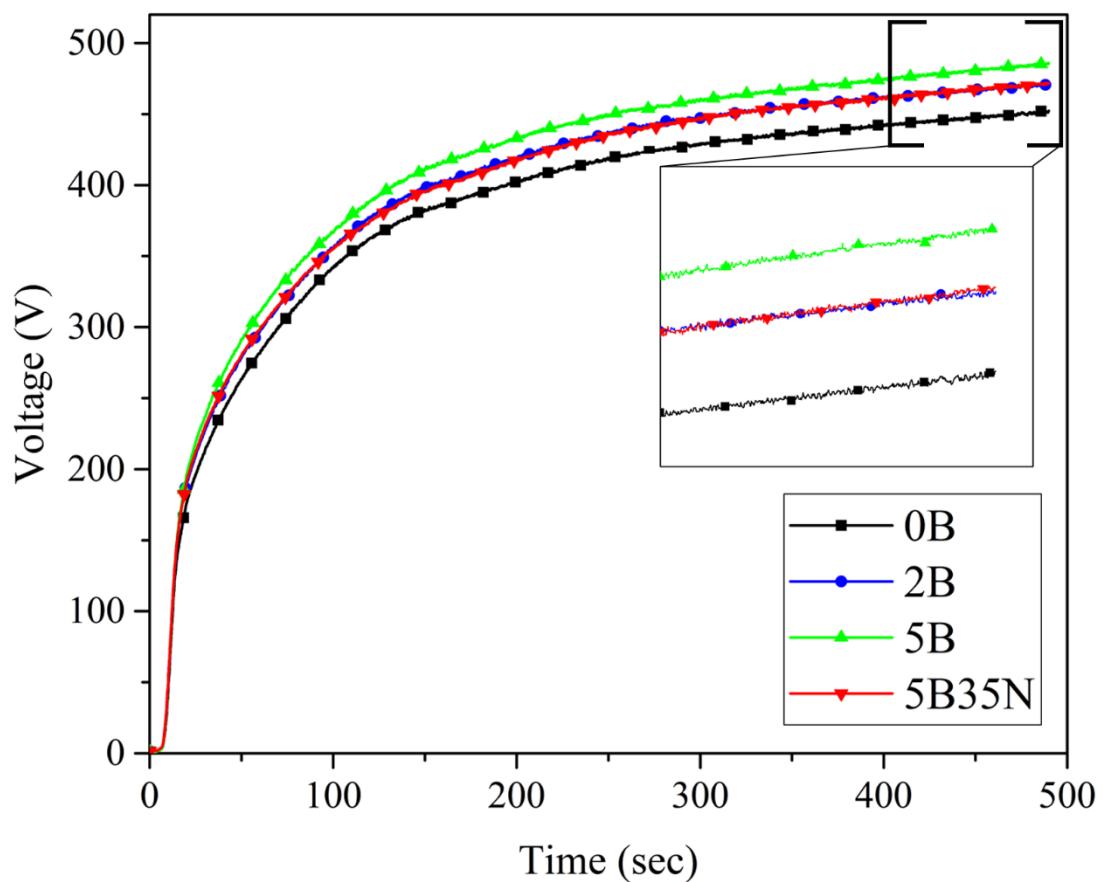


圖 4.1 電壓與製程時間關係圖

表 4.1 不同製程之擊穿電壓、終端電壓、溶液電導度和溶液 pH 值

代號	擊穿電壓	終端電壓	溶液導電度	溶液 pH 值
	[V]	[V]	[mS/cm]	
0B	140.4	452.3	38.9	12.84
2B	153.1	470.8	34.8	12.69
5B	169.2	485.6	28.4	12.56
5B35N	153.3	471.8	34.4	12.70

4.2 表面粗糙度分析

圖 4.2 為利用共軛焦顯微鏡所拍攝的塗層表面 3D 圖。表 4.2 為各個試樣的算術平均粗糙度(Ra)。可發現其數值與製程的終端電壓呈現正相關：0B 到 5B 的終端電壓從 452.3 V 上升到 485.6 V 時，塗層表面粗糙度也從 3.834 μm 上升到 6.224 μm 。而因 5B35N 的終端電壓從 5B 的 485.6 下降至 471.8，因此其塗層表面粗糙度也從 5B 的 6.224 μm 下降至 4.219 μm 。

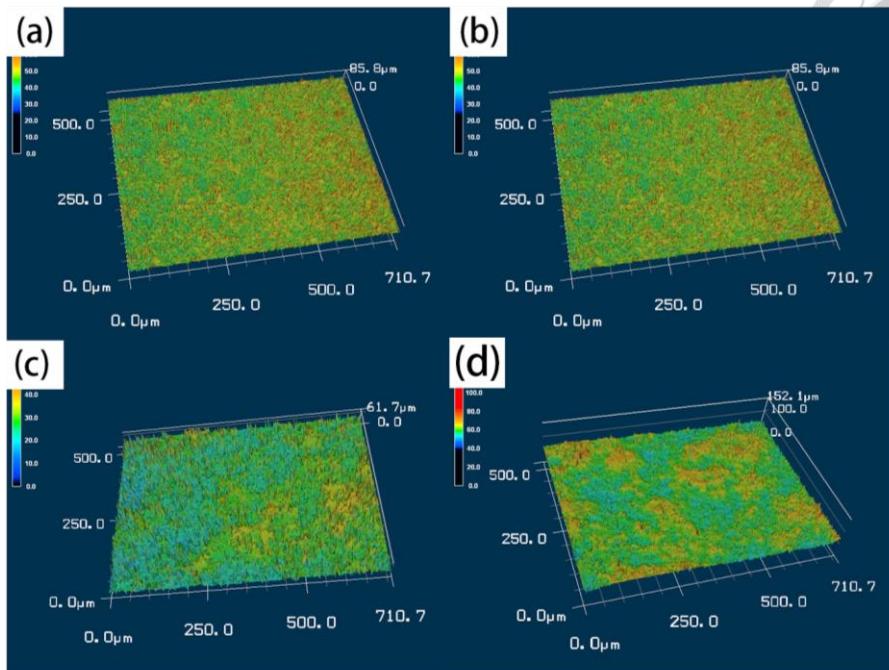


圖 4.2 共軛焦顯微鏡所拍攝的塗層表面 3D 圖：(a) 0B，(b) 2B，(c) 5B (d)5B35N

表 4.2 塗層的表面粗糙度

試樣代號	0B	2B	5B	5B35N
表面粗糙度 [μm]	3.834	4.235	6.224	4.219

4.3 硬度分析

圖 4.3 為 0B、2B、5B 和 5B35N 試樣的塗層表面硬度值，從圖中可知在製程溶液中添加硼酸對於塗層表面的硬度值並無明顯改變，塗層最高硬度平均值為 2B 試樣的 662.4 HV，而最低值為 5B35N 試樣的 647 HV，相差值僅為 2.3%。各個試樣測量後的平均硬度值如表 4.3。

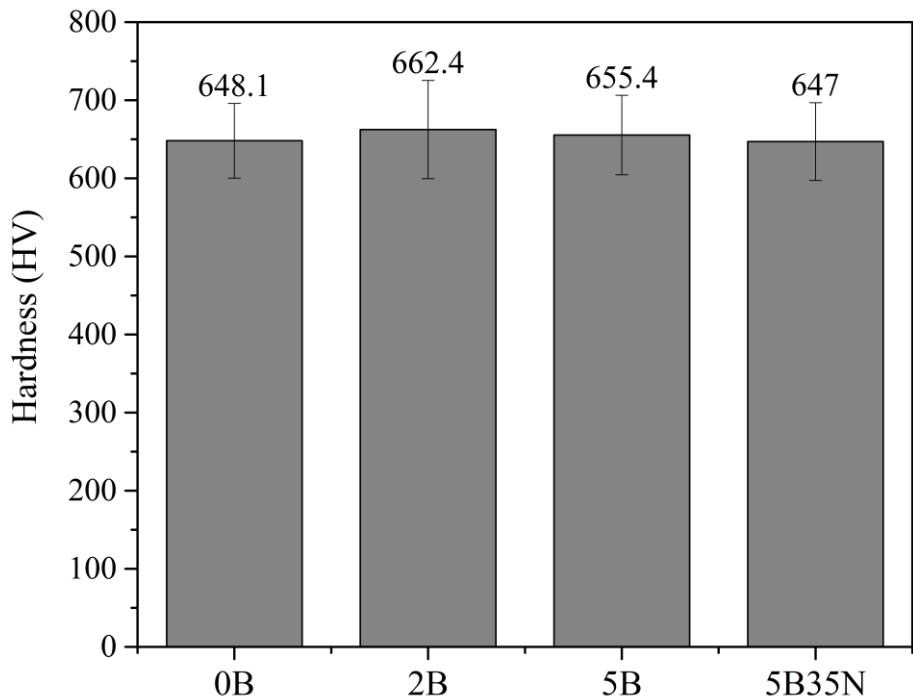


圖 4.3 不同製程的微弧氧化塗層的表面硬度

表 4.3 不同製程的表面硬度值

試樣代號	0B	2B	5B	5B35N
硬度 [Hv]	648.1 ± 47.8	662.4 ± 62.8	655.4 ± 50.9	647.0 ± 49.8

4.4 塗層微結構

圖 4.4 為 0B、2B、5B 和 5B35N 試樣的塗層表面 SEM 圖，所有試樣皆呈現了微弧氧化塗層中典型的多孔結構。從圖 4.4 中可觀察到在其餘添加物不變的情況下，隨著硼酸的添加量上升，表面孔隙率有些微下降的趨勢，0B、2B 和 5B 分別為 12.5%、11.7% 和 11.2%，而平均孔洞大小則是隨著硼酸添加量上升而變大，0B、2B 和 5B 的表面平均孔洞大小分別為 $5.95 \mu\text{m}^2$ 、 $7.00 \mu\text{m}^2$ 和 $8.21 \mu\text{m}^2$ 。而 5B35N 的表面孔隙率則是 4 組試樣中最低的，其值為 9.5%，表面平均孔洞大小相較 5B 試

樣小，其值為 $7.30 \mu\text{m}^2$ 。表 4.4 為各個試樣的表面孔隙率和表面平均孔洞大小的詳細數值。

圖 4.5 為 0B、2B、5B 和 5B35N 試樣的塗層橫截面 SEM 圖，從圖中可觀察到塗層存在著許多因放電現象所留下的裂紋及孔洞，這些缺陷會嚴重影響到塗層的抗磨耗性能。0B 至 2B 的橫截面孔隙率有下降的趨勢，分別為 16.9% 和 14.1%，下降了約 17%，但當添加到 5 g/L 的硼酸時，橫截面的孔隙率則上升到 21.5%，與 2B 相比大幅上升了約 52%，而 5B35N 的橫截面孔隙率為所有試樣中最低的，其值為 8.6%，相比 2B 試樣還下降了 39%。另外硼酸的添加量對於塗層的厚度並無顯著影響，0B、2B 和 5B 的塗層厚度分別為 $20.5\mu\text{m}$ 、 $20.8\mu\text{m}$ 和 $21.4\mu\text{m}$ ，5B 塗層的平均厚度與 0B 塗層的平均厚度只相差了 4.7%，0B、2B、5B 和 5B35N 的厚度標準差分別為 3.8、4.4、5.1 和 4.5，厚度量測標準差的大小與塗層表面粗糙度有關，並且呈現相同的趨勢。表 4.5 為各個試樣的橫截面孔隙率和塗層平均厚度。

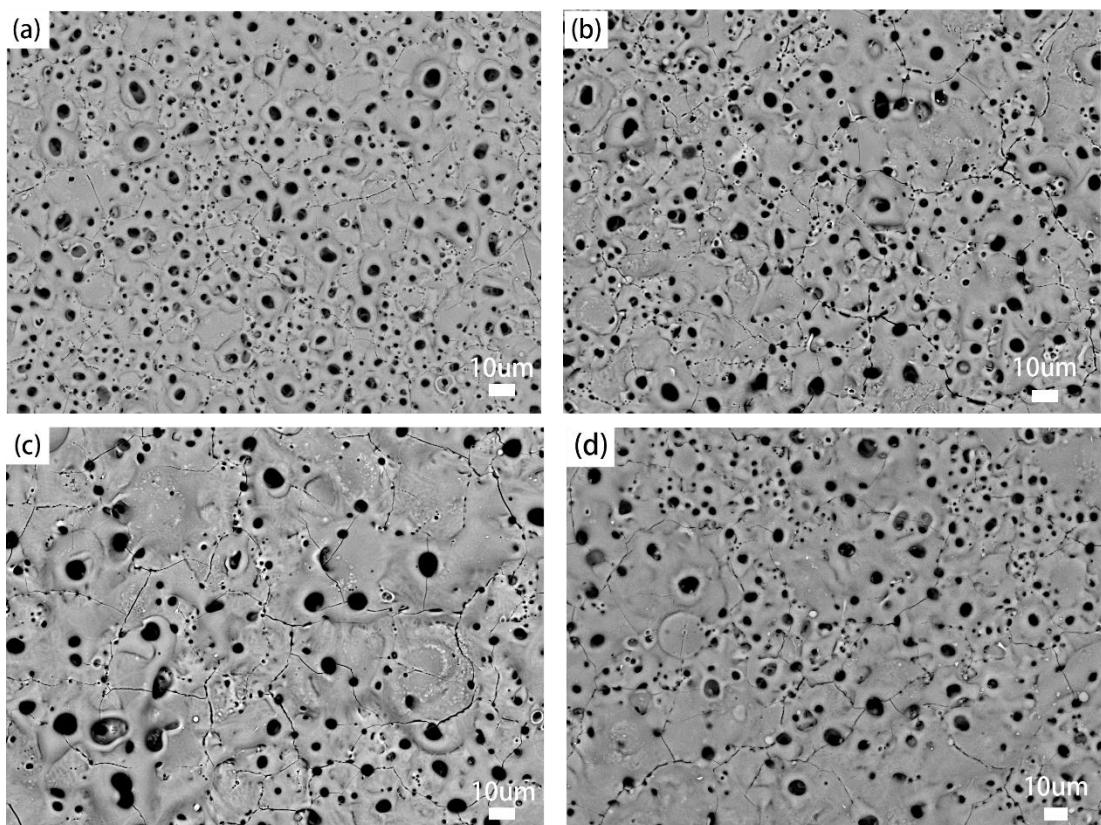


圖 4.4 塗層表面 SEM 圖(a)0B，(b)2B，(c)5B，(d)5B35N

表 4.4 塗層表面孔隙率及平均孔洞大小

試樣代號	0B	2B	5B	5B35N
表面孔隙率 [%]	12.5 ± 0.3	11.7 ± 0.3	11.2 ± 0.7	9.5 ± 0.4
表面平均孔洞 大小 [μm^2]	5.95 ± 0.29	7.00 ± 0.13	8.21 ± 0.42	7.30 ± 0.16

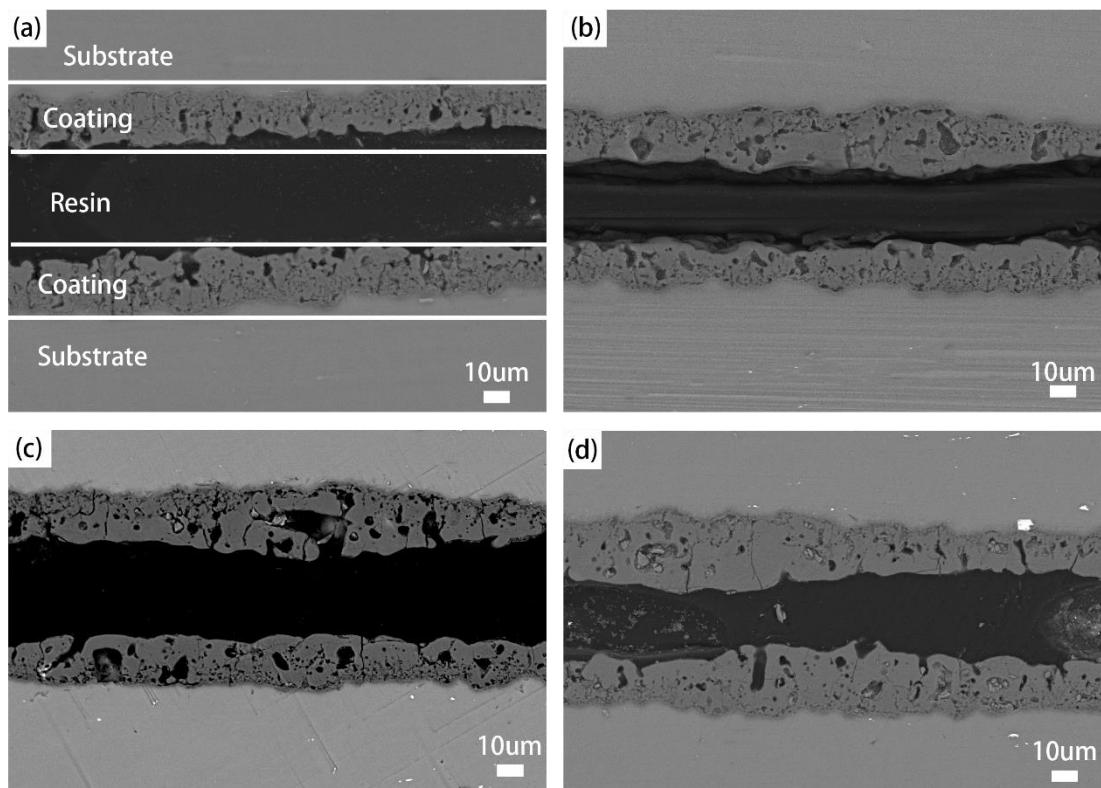


圖 4.5 塗層橫截面 SEM 圖：(a)0B，(b)2B，(c)5B，(d)5B35N



表 4.5 塗層橫截面孔隙率及平均厚度

試樣代號	0B	2B	5B	5B35N
橫截面孔隙率 [%]	16.9 ± 0.3	14.1 ± 0.4	21.5 ± 1.3	8.6 ± 0.6
平均厚度 [μm]	$20.5 \pm 3.$	20.8 ± 4.4	21.4 ± 5.1	24.2 ± 4.5

4.5 XRD 分析

圖 4.6 為 0B、2B、5B 和 5B35N 試樣的 XRD 分析圖，從圖中可得知 0B、2B、5B 和 5B35N 塗層的主要結晶相均為 MgO 和 Mg_2SiO_4 ，並且沒有觀察到有關硼的結晶相。

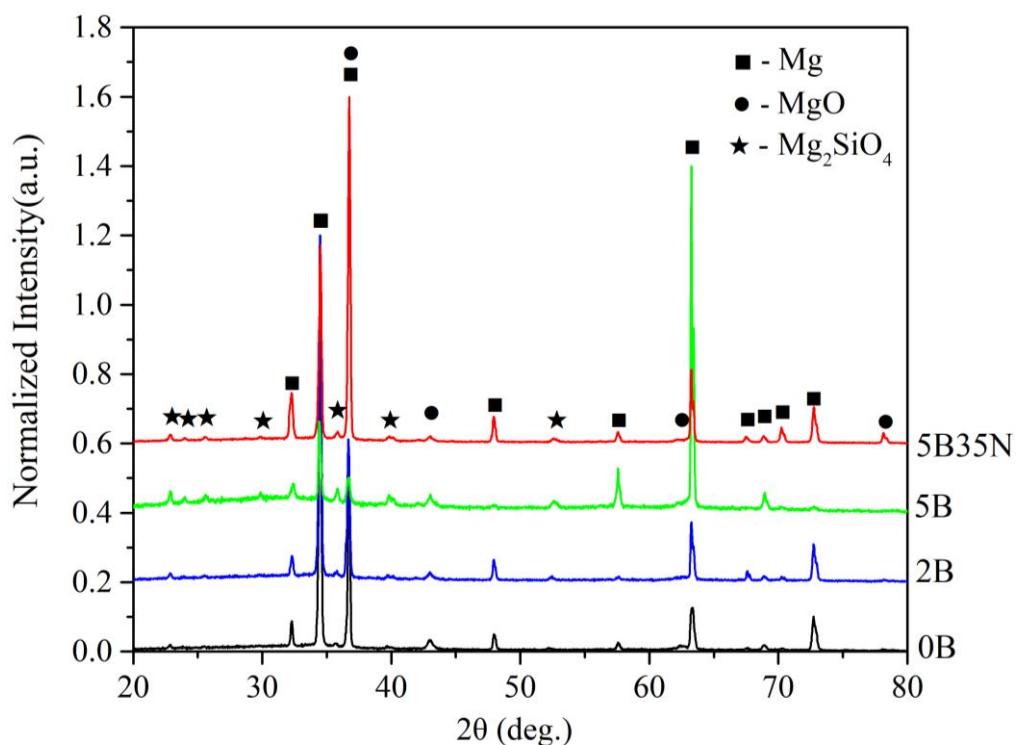


圖 4.6 0B、2B、5B 和 5B35N 試樣的 XRD 分析圖



4.6 XPS 分析

圖 4.7、4.8、4.9 和 4.10 分別為 0B、2B、5B 和 5B35N 試樣中各個元素的 XPS 圖。根據圖中可計算出塗層中各個元素的峰值面積，並將其加總後進行比較，即可得出塗層裡各元素的百分比含量，計算結果如表 4.5。從表中可看到 2B、5B 和 5B35N 試樣中的硼含量分別為 1.04、2.28 和 2.07 at. %，2B 和 5B 試樣相比 2B 試樣中的硼含量提高了約 219% 和 199%，另外 5B 和 5B35N 試樣中硼的結合能 (Binding energy) 峰值相比 2B 試樣也來得更加明顯，因此從實驗結果可得知在電解質配方中添加越多硼酸，可使併入塗層中的硼含量上升。

另外從硼的 XPS 圖中可觀察到其結合能峰值約在 192.0 eV，此值與文獻中氧化硼(B_2O_3)的結合能相符合[71]。氧化硼在自然環境中通常是以無定型形式存在，不易形成結晶，另外從 XRD 分析圖中亦無發現到有關硼的結晶相，因此可推論硼主要是以氧化硼的型式存在於塗層中。

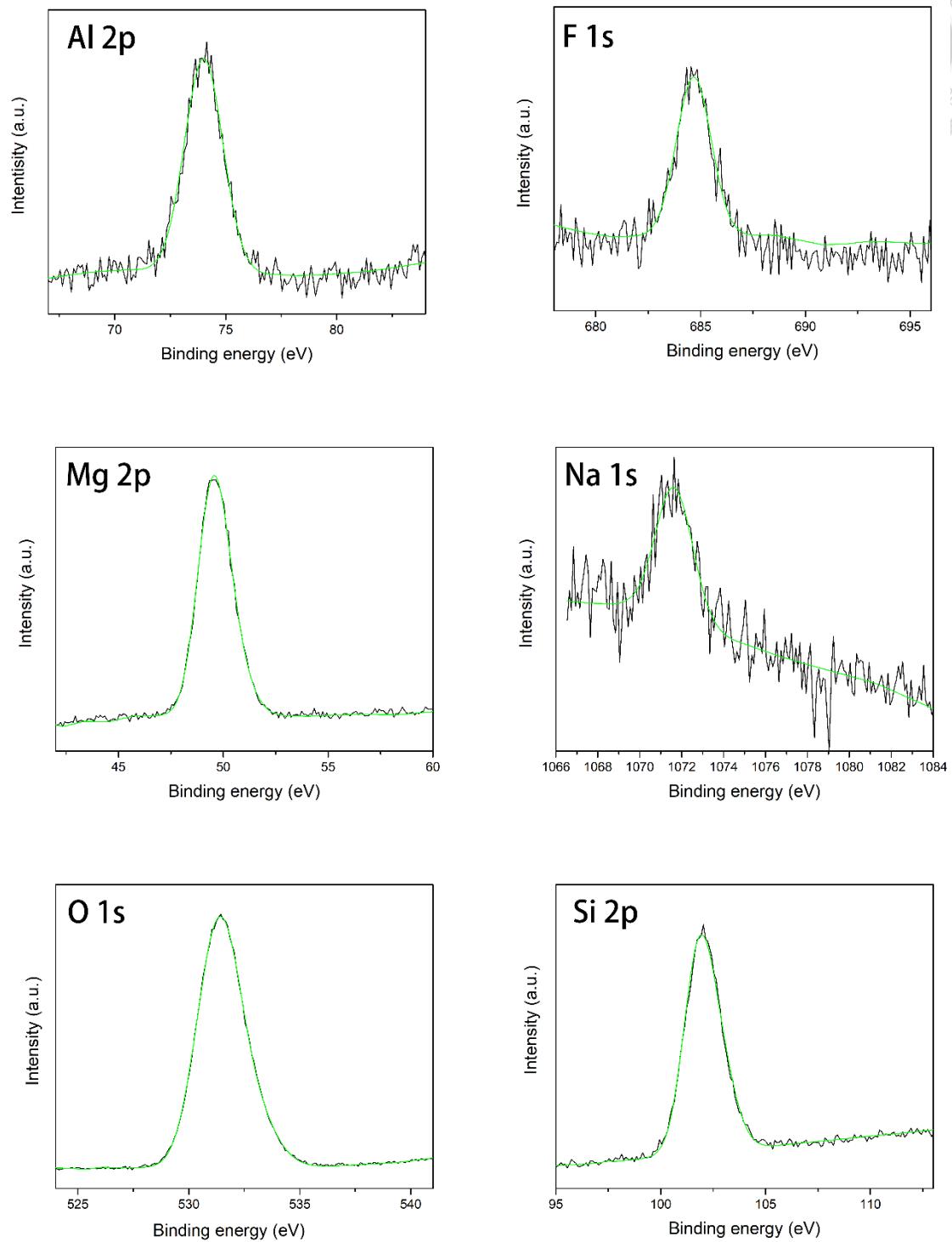


圖 4.7 0B 試樣中各元素的 XPS 圖

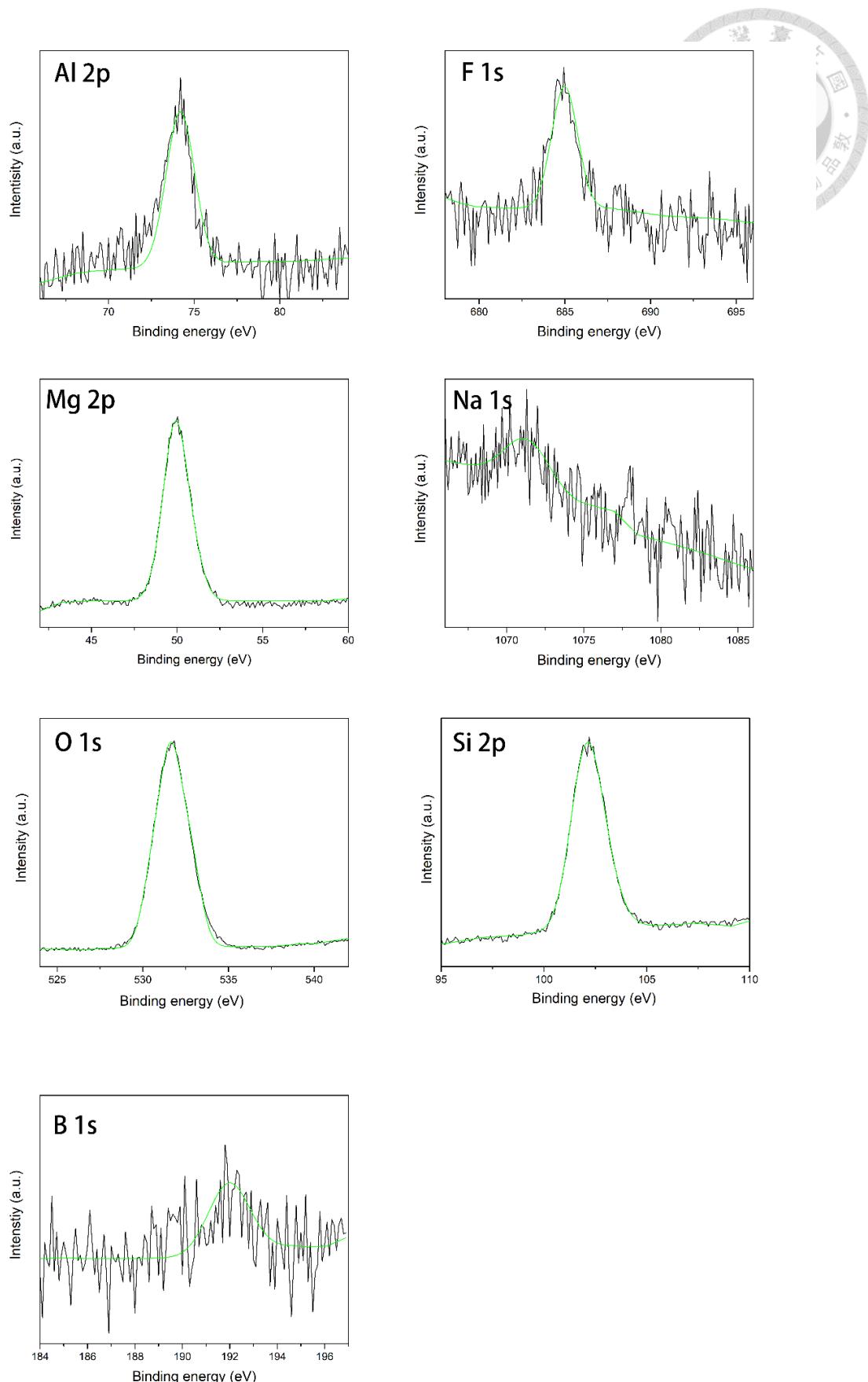


圖 4.8 2B 試樣中各元素的 XPS 圖

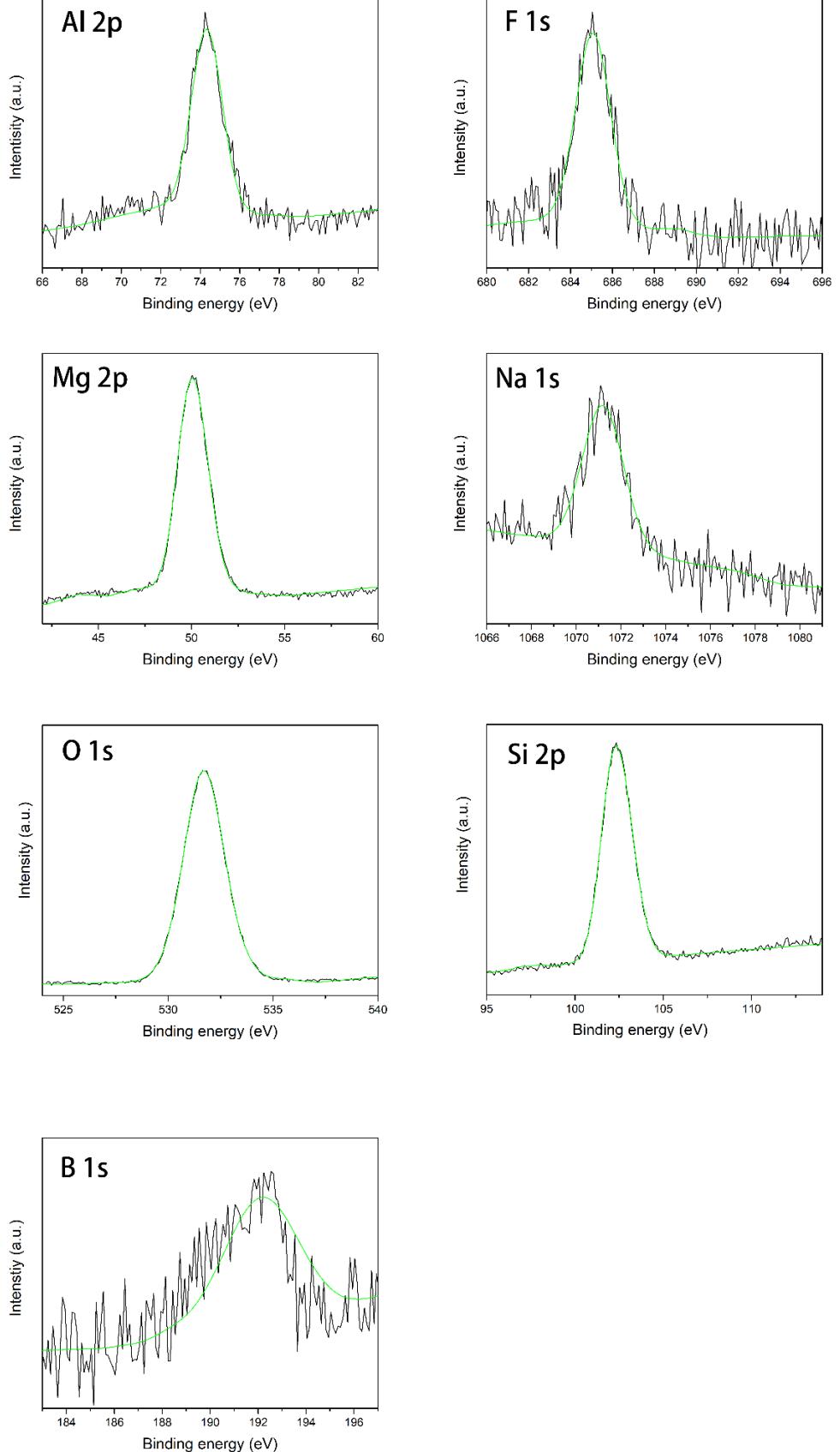


圖 4.9 5B 試樣中各元素的 XPS 圖

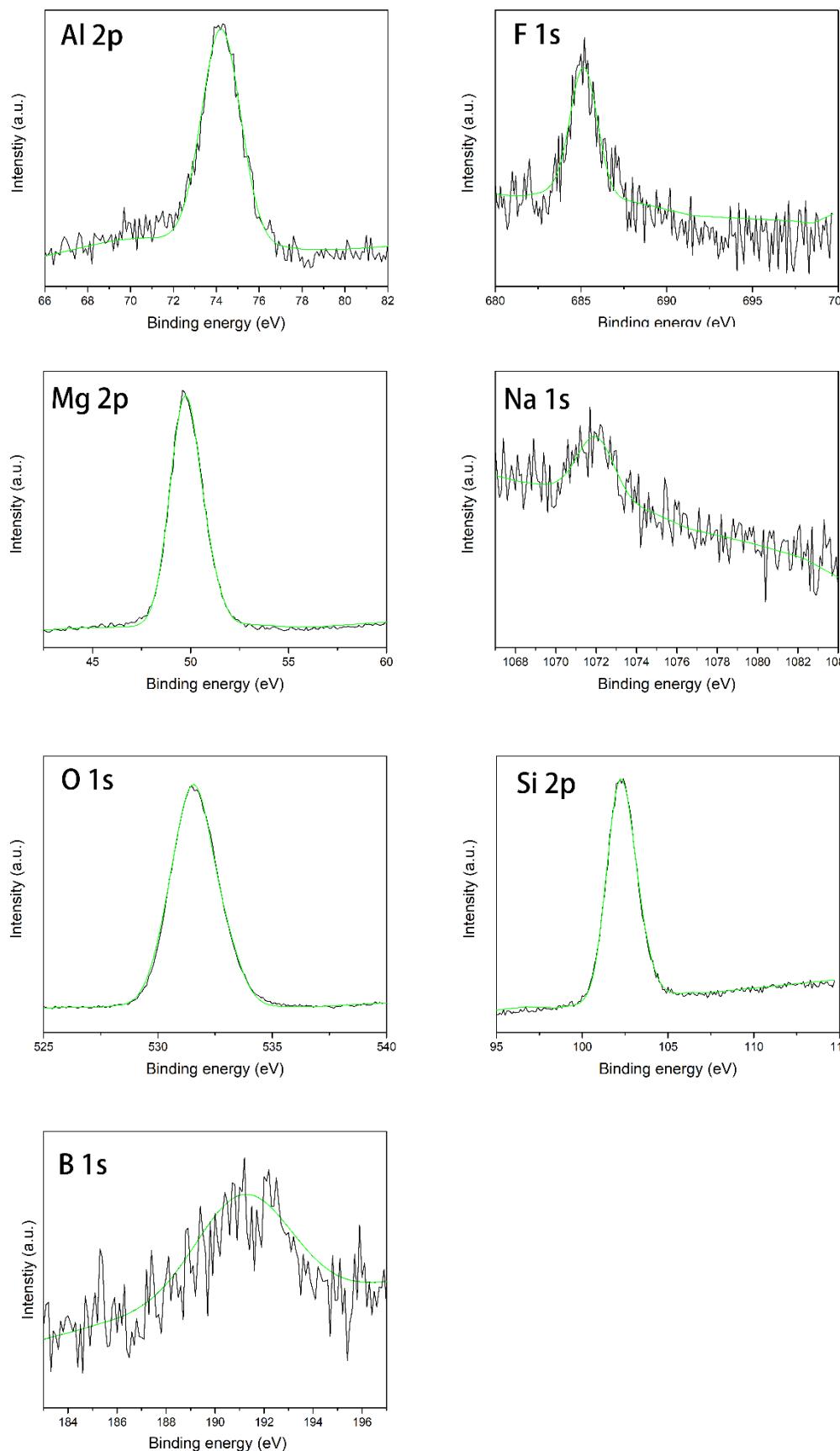


圖 4.10 5B35N 試樣中各元素的 XPS 圖



表 4.6 以 XPS 分析各試樣中元素原子百分比含量表

試樣	Mg	O	Si	F	Na	Al	B
代號	[at.%]						
0B	11.23	73.18	10.18	1.95	0.76	2.69	-
2B	10.04	69.32	16.48	1.05	0.37	1.70	1.04
5B	11.06	67.83	12.18	1.74	1.00	2.53	2.28
5B35N	12.27	69.63	12.70	0.64	0.28	2.41	2.07

4.7 磨耗試驗分析

圖 4.11 為 0B、2B、5B 和 5B35N 試樣在 2N 負載下的摩擦係數與距離的關係圖。從圖中的摩擦係數變化，可將摩擦過程分為兩個主要階段，分別為摩擦係數快速上升的磨合期與以及摩擦係數保持平穩的穩定期。雖然塗層表面看似平整，但從微觀角度來看，塗層表面上依然存在許多凸起處。這些微小的凸起會使得在摩擦過程初期，磨球與塗層之間的接觸面積相對較小。然而隨著摩擦過程的進行，這些凸出的部分逐漸被磨球削平後，使磨球與塗層的接觸面積迅速增加。這一變化讓產生的摩擦力隨之增強，從而導致在磨合初期摩擦係數的快速上升，從圖 4.11 中可觀察出這一階段大約在摩擦距離零至五公尺。當進入穩定期後，磨球與塗層的接觸面積不再劇烈變化，才使摩擦係數維持在一個較為恆定的值。2N 負載下各個試樣在試驗過程中的平均摩擦係數如圖 4.12，0B、2B、5B 和 5B35N 分別為 0.609、0.603、0.486 和 0.517，0B 試樣與 2B 試樣的摩擦係數相差不大，僅相差 1%，而 5B 和 5B35N 試樣在 2N 負載下的磨耗試驗中的摩擦係數較則是與 0B 和 2B 試樣相比有較明顯的降低，相較於 2B 試樣分別減少了 20% 和 15% 的摩擦係數。

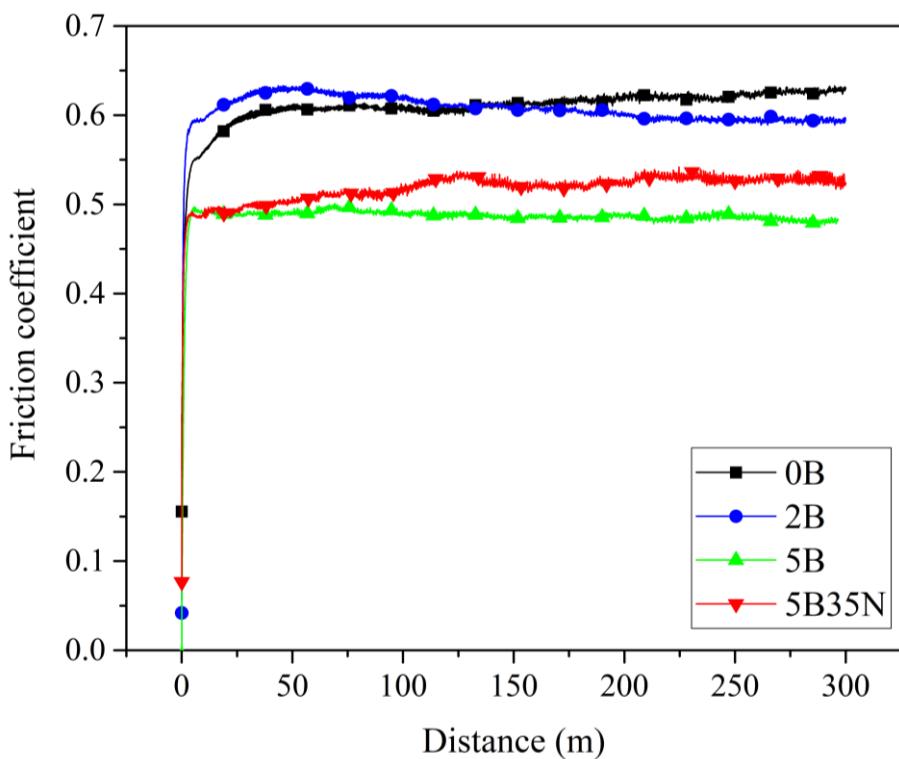


圖 4.11 0B、2B、5B 和 5B35N 試樣在 2N 負載下的摩擦係數與距離關係圖

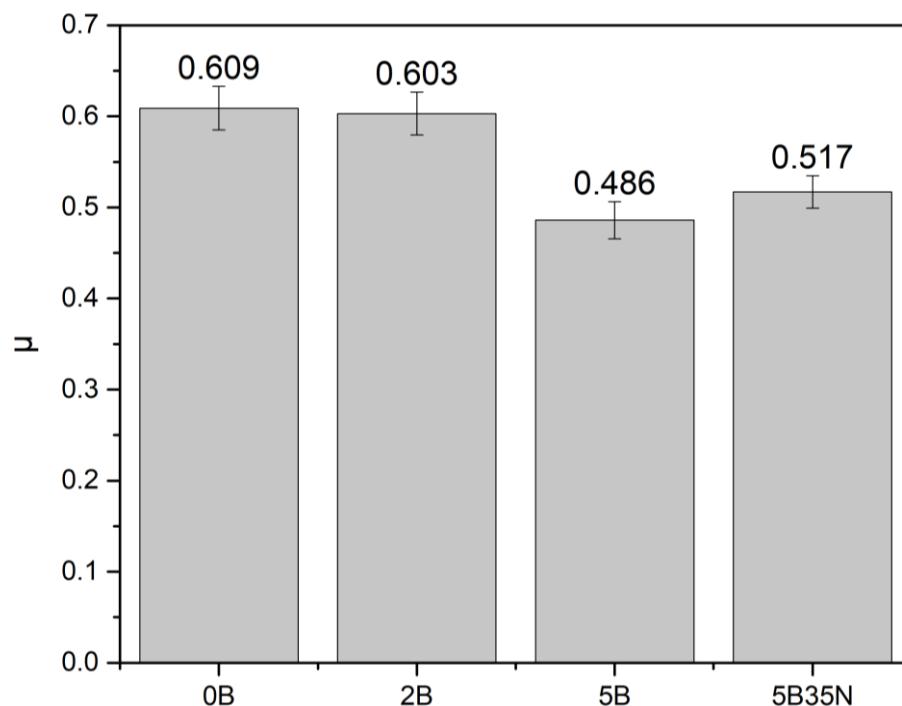


圖 4.12 0B、2B、5B 和 5B35N 試樣在 2N 負載摩擦試驗過程中的平均摩擦係數

圖 4.10 中所有試樣的摩擦係數在試驗過程中到最後皆保持平穩，代表在 2N 負載下的磨耗試驗下都無發生塗層被磨穿的情況。各試樣在磨耗後所產生的磨軌縱深圖如圖 4.13，經由圖 4.13 可計算出磨損體積，並將其代入式 4-1 後可得出各別塗層的磨損率。計算結果如圖 4.14，其中 0B 試樣的磨損率最高，為 9.97，2B 及 5B 相近，分別為 6.31 和 6.67，5B35N 試樣的磨損率則為 4 個試樣中最低，僅為 3.96。

$$Wear\ rate = \frac{V}{distance \times load} \quad [4-1]$$

其中 V 為磨損體積， $distance$ 為摩擦距離， $load$ 為施加負載。

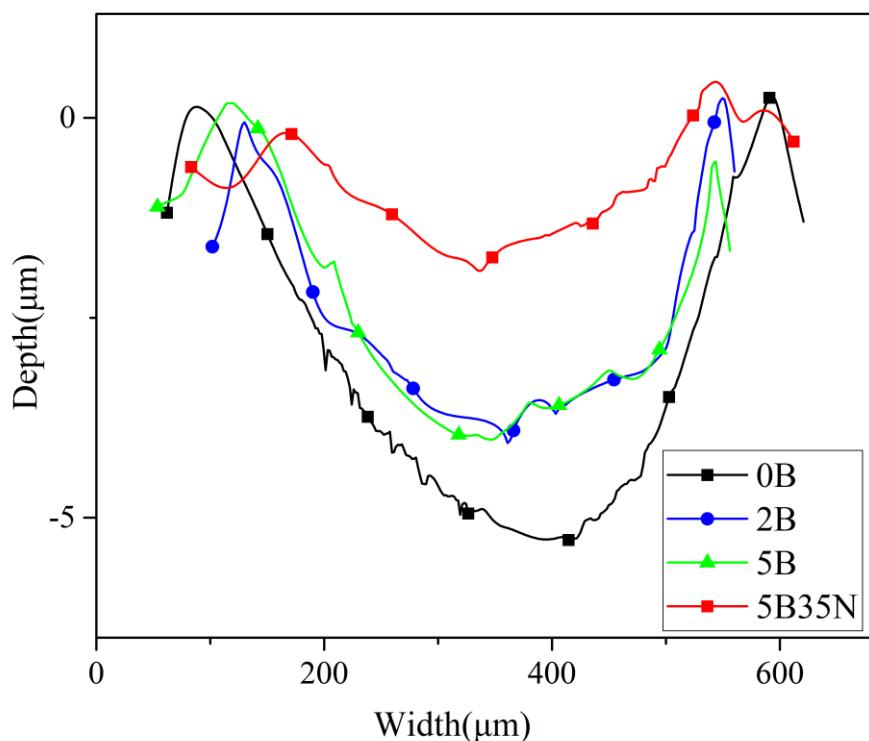


圖 4.13 0B、2B、5B 和 5B35N 試樣在 2N 負載過程中的磨軌深度圖

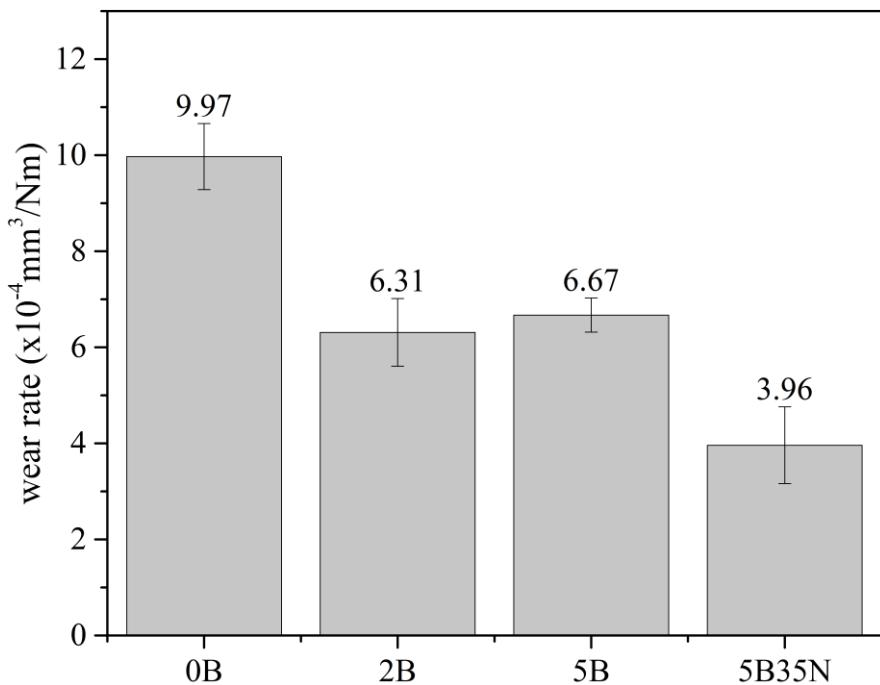


圖 4.14 0B、2B、5B 和 5B35N 塗層在 2N 負載下的磨損率

工程應用上可能會出現各種不同負載下的磨耗條件，因此本研究將磨耗試驗的負載重量加倍至 4N，以評估在較重負載下塗層的抗磨耗能力，其試驗結果如圖 4.15。從圖 4.15 中可觀察到除了 5B35N 試樣的磨擦係數曲線外，0B、2B、5B 試樣的摩擦係數曲線在試驗過程中皆突然陡降，其代表塗層在磨耗試驗中被磨穿並且使得磨球接觸到底材。因 AZ31 鎂合金相較塗層表面較為光滑，其摩擦係數約為 0.2 至 0.4，且金屬的磨耗機制主要為黏著磨耗，因此在摩擦過程中所產生的摩擦係數波動相對於塗層也會較為劇烈，可根據以上兩個特點觀察試驗過程中摩擦係數的變化來評估塗層失效的時間。從圖 4.15 中可觀察出 5B 塗層最先被磨穿，其次是 0B 試樣，2B 試樣則是到了 140 公尺左右才發生。而 5B35N 試樣的磨擦係數曲線至試驗結束皆保持平穩，代表其塗層並無發生被磨穿的情況。

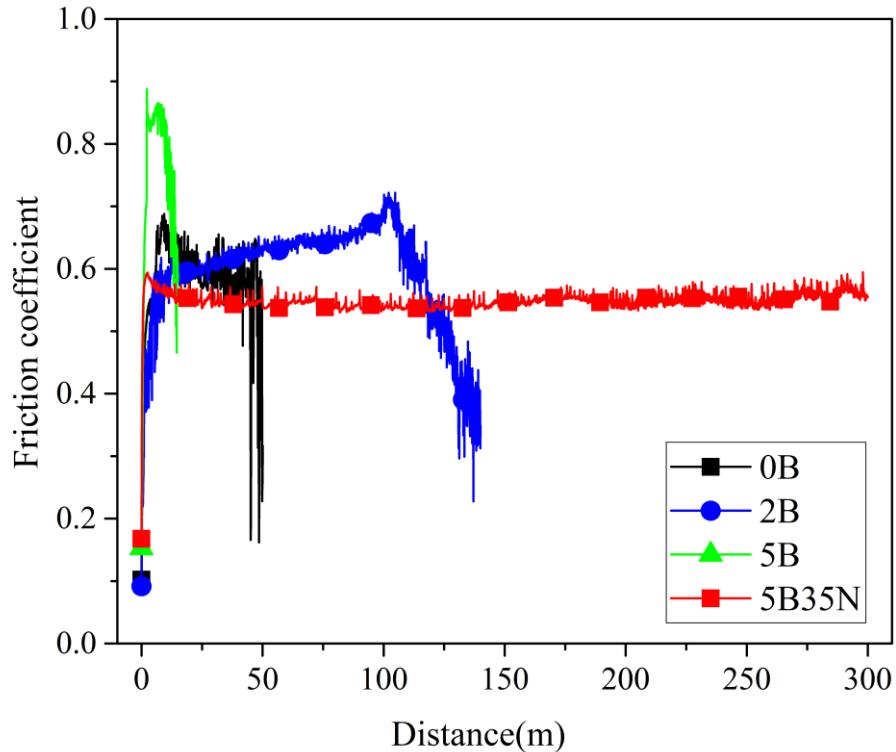


圖 4.15 0B、2B、5B 和 5B35N 試樣在 4N 負載過程中的摩擦係數與摩擦距離關係圖

4N 負載下各個塗層的磨軌縱深圖如圖 4.16，同樣利用式 4-1 計算出各個塗層的磨損率。因 0B、2B 和 5B 在 4N 負載下的磨耗試驗皆發生塗層磨穿的情況，並且試驗在磨球接觸至鎂底材時即終止，而根據先前的橫截面圖可得知 0B、2B 和 5B 塗層都具有相近的厚度，因此 0B、2B 和 5B 試樣在 4N 負載下所產生的磨軌其深度均相似，約為 $25 \mu\text{m}$ 。而 5B35N 具有最淺的磨軌深度，其值約為 $7 \mu\text{m}$ 。塗層在 4N 負載下的磨損率如圖 4.17，0B、2B、5B 和 5B35N 的磨損率為 282.25、146.02、1539.73 和 6.73，5B35N 塗層在 4N 負載下表現出最好的抗磨耗能力，接著是 2B 和 0B，而 5B 塗層的抗磨耗能力則大幅下降，可能原因為 5B 試樣鬆散的塗層結構導致塗層承載能力較差，使其在較重負載的磨耗測試下會直接剝落，無法起到保護作用。

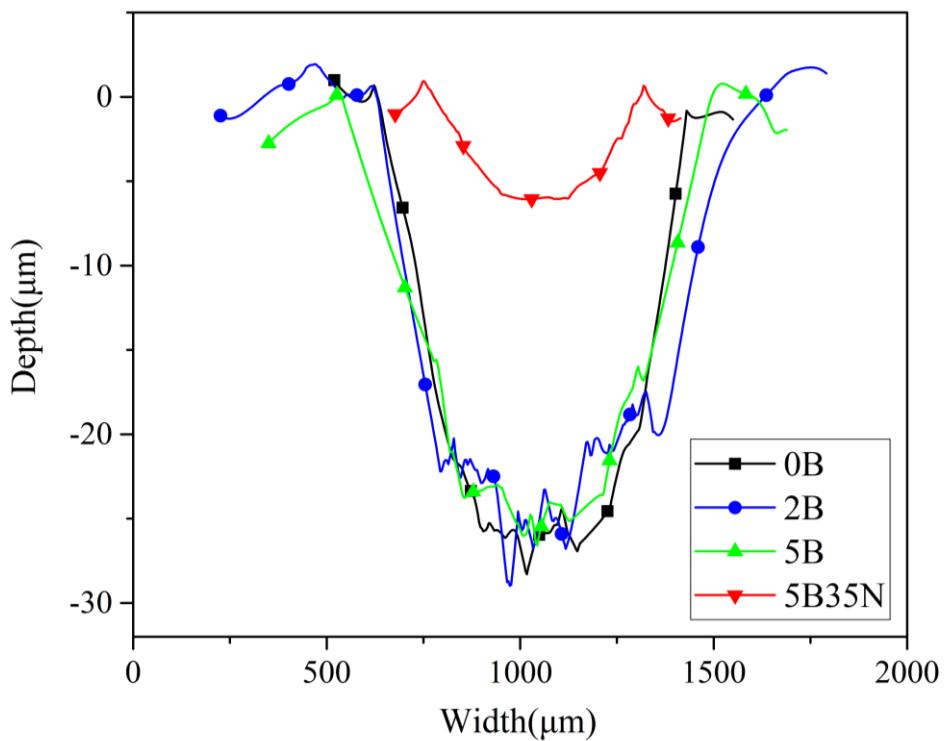


圖 4.16 0B、2B、5B 和 5B35N 塗層在 4N 負載過程中的磨軌深度圖

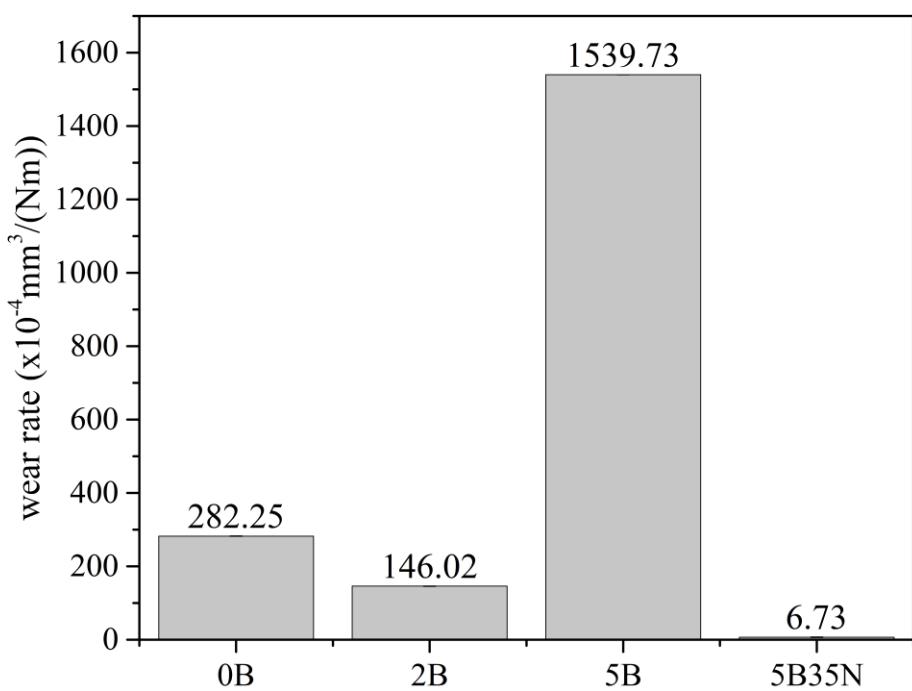


圖 4.17 0B、2B、5B 和 5B35N 塗層在 4N 負載下的磨損率

第五章 討論



影響塗層抗磨耗能力的原因主要有硬度、塗層微結構和塗層摩擦性能，根據硬度測試結果可得知各個塗層硬度並無顯著差別，因此造成 0B、2B、5B 和 5B35N 塗層抗磨耗能力不同的主要原因可歸因於塗層結構和塗層摩擦性能兩部分，以下將對這兩點分別進行討論。

5.1 塗層微結構

根據圖 4.5 可得知 0B、2B、5B 和 5B35N 塗層的橫截面孔隙率分別為 16.9%、14.1%、21.5% 和 8.6%，可得知在固定其他添加物濃度時，添加 2 g/L 硼酸有助於塗層的緻密性上升，而添加 5 g/L 硼酸卻會導致塗層內存在許多巨大的孔洞，使得橫截面孔隙率上升。因此接下來的章節將硼酸對於塗層微結構的影響分成正反兩面來做探討。

5.1.1 硼酸添加對於塗層結構的正面影響

根據 X 射線光電子能譜 (XPS) 分析的結果顯示，當硼酸被加入到電解液中，會在塗層中形成氧化硼 (B_2O_3)。根據文獻，在微弧氧化過程中會發生放電現象，而這一過程會產生高溫 (~5500K)[39]。在這樣的高溫條件下，硼酸會經歷脫水反應，轉化為 B_2O_3 ，如式(5-1)[72]。



在冶金行業中，氧化硼經常被當作於一種助熔劑。通過將氧化硼添加到熔渣中，可以有效降低熔渣的黏度[73, 74]。氧化物熔融體的黏度取決於其分子結構和熔體流動單元的鍵能[75]，而 B-O 之間的鍵能較 Si-O 和鹼土金屬-O 能弱[75]，其低鍵能使得分子間更容易滑動及破碎，使其黏度降低。因此藉由將氧化硼結合至塗層中，可導致氧化物在熔融態時的流動更快，以填補火花放電時所造成的裂縫和孔洞，最



終使塗層變得更為緻密。

5.1.2 硼酸添加對於塗層結構的負面影響

從 4.1 節可得知添加硼酸後會使得微弧氧化製程中的擊穿電壓上升，而擊穿電壓與溶液的導電度息息相關。0B、2B、5B 和 5B35N 的溶液導電度分別為 38.9、34.8、28.4 和 34.4 [mS/cm]。硼酸為一種路易斯酸(Lewis acid)，可接受水分子中的氧原子藉此產生氫離子，如式(5-2)，產生出的氫離子會與氫氧根離子結合形成水分子，而水分子的極限莫爾電導率($349.6 \mu\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)及硼酸根離子的極限莫爾電導率($35.3 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) [76]較氫氧根離子($198.0 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) [16]低，最終在離子濃度和種類的協同作用下，導致了溶液導電度的下降。



在微弧氧化製程中，溶液的導電度與擊穿電壓之間可由式(5-3)表示[77]，其中 V_B 為擊穿電壓， a_B 和 b_B 分別為特定金屬和溶液的常數， k 則為溶液導電度。透過 5-3 式可得知當溶液的導電度降低時，擊穿電壓會隨之上升。擊穿電壓的提高意味著火花放電時的能量增強。這一點可以從塗層表面的觀察中得到印證—孔洞的大小反應放電強度。若放電強度增強，則塗層表面的孔洞大小也會相應增大[78]。觀察圖 4.4 的塗層表面平均孔洞大小與擊穿電壓的確呈現此一趨勢。由上述資訊推測 5B 塗層橫截面孔隙率較高的原因為強烈的放電現象所導致，且這一負面影響超過了氧化硼加速氧化物流動填補微孔和微裂紋的正面效果，使得孔隙率不降反升。

$$V_B = a_B + b_B \log\left(\frac{1}{k}\right) \quad [5-3]$$

5.1.3 5B35N 塗層微結構

為了進一步驗證 5.1.2 的假設並且改了 5B 的電解液配方，試著利用提升溶液導電度的方式讓 5B 製程中的擊穿電壓和終端電壓下降，以改善 5B 試樣的橫截面

孔隙率問題，因此本研究在 5B 電解液中額外添加 1.5 g 的氫氧化鈉，使其導電度上升至與 2B 試樣相近的 34.4 mS/cm，並將其命名為 5B35N。從圖 4.1 中可看出 5B35N 微弧氧化過程的電壓成長曲線相似於導電度相近的 2B 試樣，終端電壓也由原本 5B 製程的 485.6 V 下降至 471.8 V。5B35N 試樣與其他試樣之橫截面如先前的圖 4.5，從圖中可觀察出 5B35N 的塗層橫截面孔隙率相比於 5B 試樣變得更為緻密，可得知在提高溶液導電度後的確成功改善了 5B 塗層因過高的擊穿電壓和終端電壓所導致的高橫截面孔隙率。另外 5B35N 試樣的橫截面孔隙率相比於 2B 試樣來的更低，可能是因為在擊穿電壓相同的條件下，5B35N 塗層內相比 2B 塗層含有更多的氧化硼，使其助融氧化物的效果更加顯著，熔融氧化物填補孔洞的速率也隨之上升。

5.2 塗層摩擦性能

從先前 4.7 節 2N 負載下的磨耗測試結果可得知 5B 與 5B35N 塗層相比 0B 和 2B 塗層有著較好的摩擦性能，其原因可能為併入塗層中的氧化硼(B_2O_3)在磨耗過程中起到潤滑作用。氧化硼為一種常見的固體潤滑劑，在高溫下也具有潤滑效果 [63]。其分子為一種 2D 平面結構，在摩擦過程中會漸漸演變成層狀結構，如圖 5.1，此結構在摩擦過程時容易相互滑動，導致過程中產生的摩擦力降低。而 5B 與 5B35N 塗層中的硼元素含量為 2.28 at.% 與 2.07 at.%，兩者相比於 2B 試樣均高出近一倍，使得 5B 與 5B35N 試樣在 2N 負載下的磨耗過程中所產生的摩擦係數相比 0B 和 2B 均較低些。另外 2B 試樣的摩擦係數相比 0B 試樣並無明顯降低，因此推測塗層中的氧化硼應需達一定含量才能在磨耗過程中起到潤滑效果。

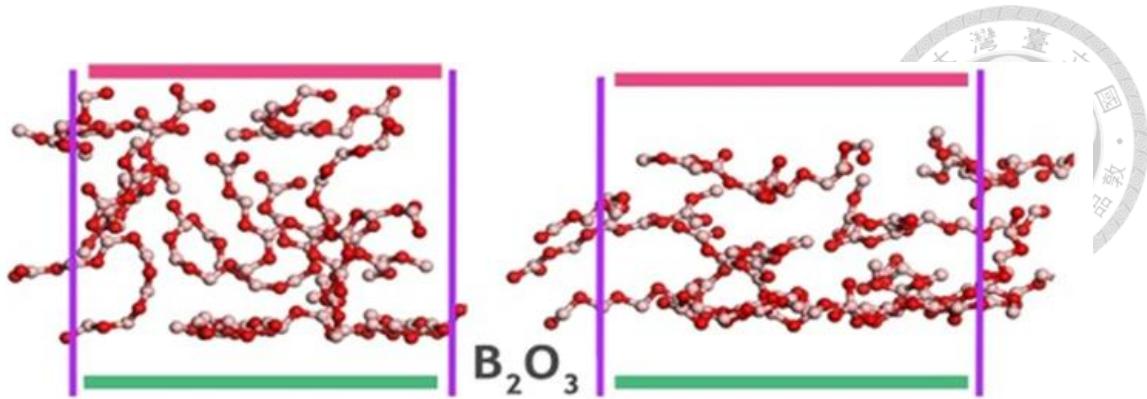


圖 5.1 B_2O_3 在摩擦過程中時的分子結構演變。[63]

5.3 塗層之抗磨耗能力

根據先前圖 4.12 的磨軌深度圖可得知 5B35N 試樣在 2N 負載下具有最佳的抗磨耗能力，接著是 5B 和 2B，而 0B 試樣最差。2B 試樣雖在過程中的摩擦係數與 0B 試樣相差不大，但 2B 試樣相比 0B 試樣具有更低的橫截面孔隙率，使其抗磨耗能力提升。而 5B 試樣雖橫截面孔隙率相比 0B 試樣高，不過 5B 試樣在磨耗過程中的摩擦係數相較 0B 試樣來的低，其塗層內存在的氧化硼應是有起到潤滑的效果，使塗層表面受到的破壞性降低。而 5B35N 在 2N 負載下的磨耗試驗中表現出最低的磨損率，這是因為 5B35N 塗層在所有試樣中的橫截面孔隙率最低，其塗層最為緻密，同時其磨耗過程中的摩擦係數相比於 0B 和 2B 試樣也來得低，使得 5B35N 試樣在 2N 負載下的磨耗試驗表現出最低的磨損率，相比於第二好的 2B 試樣還降低了 59% 的磨損率。

另外根據先前各試樣在 4N 負載下的磨耗試驗中的磨損率，也可得知 5B35N 試樣在所有試樣中同樣具備最低的磨損率。根據 2N 和 4N 負載下的磨耗試驗結果可得知 5B35N 試樣在所有試樣中具備最優秀的抗磨耗能力，其原因為 5B35N 製程成功改善了 5B 製程因擊穿電壓和終端電壓過高而導致的橫截面孔隙率問題，並且相對 2B 試樣有更多的氧化硼併入於塗層中，這兩點使得 5B35N 塗層在所有試樣中具備最佳的塗層緻密性。另外相較於 0B 和 2B 塗層，5B35N 試樣的摩擦性能也因更多氧化硼的併入而有更好的表現。

第六章 結論



1. 添加硼酸後對於微弧氧化塗層的主要影響在於塗層微結構以及摩擦性能，對於塗層硬度較無影響。
2. 與 0B 塗層相比，5B 塗層在 2N 負載下的磨耗測試中所產生的摩擦係數降低了 20%，而 0B 與 2B 試樣則無太大影響，只相差了 1%，推測塗層中的氧化硼應須達一定含量才能在摩擦過程中起到潤滑效果。
3. 硼以氧化硼的型式存在於塗層中，在微弧氧化過程中能夠降低氧化物在熔融時的黏度，加速其流動速度，填補因擊穿現象所造成的微孔和微裂紋。
4. 在溶液中添加硼酸後會使溶液導電度下降，導致微弧氧化過程中的擊穿電壓和終端電壓上升，火花放電能量增強。
5. 藉由在 5B 製程溶液中額外添加 1.5 g/L 的氫氧化鈉使溶液導電度降低，讓微弧氧化製程中的擊穿電壓和終端電壓下降，改善 5B 塗層中因強烈火花放電現象所導致的塗層疏鬆。調整後的製程與 5B 相比其橫截面孔隙率大幅下降 60%，並且在所有試樣中表現出最好的抗磨耗能力。

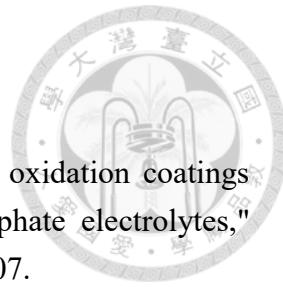


第七章 未來工作

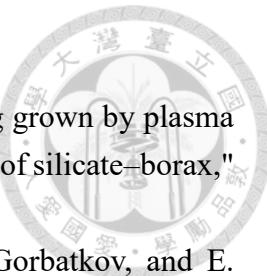
從實驗中可知塗層緻密性和摩擦性能對於微氧化塗層的抗磨耗能力具有顯著影響，在本研究的基礎下，可在從電性參數或是添加其他具自潤滑性能之添加物來提升塗層性能。

1. 電流強度和佔空比等電性參數對於微弧氧化的放電強度也有影響，因此除了調整電解液配方外，也可藉由調整電性參數來改善硼酸對於塗層微結構所造成的負面影響。
2. 在硼酸添加的基礎下，添加奈米石墨顆粒或碳化矽等同樣具有潤滑性能之物質，以嘗試提升塗層的摩擦性能。

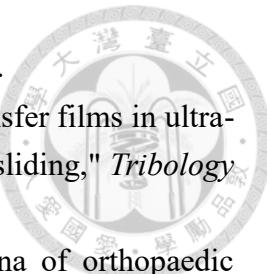
參考文獻



- [1] J. Liang, L. Hu, and J. Hao, "Characterization of microarc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 10, pp. 4490-4496, 2007.
- [2] B. Liu, J. Yang, X. Zhang, Q. Yang, J. Zhang, and X. Li, "Development and application of magnesium alloy parts for automotive OEMs: A review," *Journal of Magnesium and Alloys*, 2023.
- [3] Y. Yang, X. Xiong, J. Chen, X. Peng, D. Chen, and F. Pan, "Research advances of magnesium and magnesium alloys worldwide in 2022," *Journal of Magnesium and Alloys*, 2023.
- [4] T. Xu, Y. Yang, X. Peng, J. Song, and F. Pan, "Overview of advancement and development trend on magnesium alloy," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 7, no. 3, pp. 536-544, 2019.
- [5] A. Atrens, G. L. Song, M. Liu, Z. Shi, F. Cao, and M. S. Dargusch, "Review of recent developments in the field of magnesium corrosion," *Advanced Engineering Materials*, vol. 17, no. 4, pp. 400-453, 2015.
- [6] H. E. Friedrich and B. L. Mordike, *Magnesium technology*. Springer, 2006.
- [7] A. Toulabifard, M. Rahmati, K. Raeissi, A. Hakimizad, and M. Santamaria, "The effect of electrolytic solution composition on the structure, corrosion, and wear resistance of PEO coatings on AZ31 magnesium alloy," *Coatings*, vol. 10, no. 10, p. 937, 2020.
- [8] P. Rodrigo, M. Campo, B. Torres, M. Escalera, E. Otero, and J. Rams, "Microstructure and wear resistance of Al-SiC composites coatings on ZE41 magnesium alloy," *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 22, pp. 9174-9181, 2009.
- [9] B. Qin, L. Ma, S. Wang, C. Hou, and S. Zhou, "Construction of a sandwich-like Gr/Ni composite coating on AZ91D magnesium alloy to achieve excellent corrosion and wear resistances in the seawater," *Diamond and Related Materials*, vol. 130, p. 109400, 2022.
- [10] H. Altun and S. Sen, "The effect of PVD coatings on the wear behaviour of magnesium alloys," *Materials Characterization*, vol. 58, no. 10, pp. 917-921, 2007.
- [11] T. W. Clyne and S. C. Troughton, "A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals," *International materials reviews*, vol. 64, no. 3, pp. 127-162, 2019.
- [12] Y. Zhang, F. Chen, Y. Zhang, and C. Du, "Influence of graphene oxide additive on the tribological and electrochemical corrosion properties of a PEO coating prepared on AZ31 magnesium alloy," *Tribology International*, vol. 146, p. 106135,



- 2020.
- [13] M. Shen, X. Wang, and M. Zhang, "High-compactness coating grown by plasma electrolytic oxidation on AZ31 magnesium alloy in the solution of silicate–borax," *Applied surface science*, vol. 259, pp. 362-366, 2012.
 - [14] V. Aubakirova, R. Farrakhov, V. Astanin, A. Sharipov, M. Gorbatkov, and E. Parfenov, "Plasma electrolytic oxidation of Zr-1% Nb alloy: effect of sodium silicate and boric acid addition to calcium acetate-based electrolyte," *Materials*, vol. 15, no. 6, p. 2003, 2022.
 - [15] A. Bordbar-Khiabani, S. Ebrahimi, and B. Yarmand, "Plasma electrolytic oxidation of monocrystalline silicon using silicate electrolyte containing boric acid," *Applied Surface Science*, vol. 462, pp. 913-922, 2018.
 - [16] R. Zhang *et al.*, "Influence of sodium borate concentration on properties of anodic coatings obtained by micro arc oxidation on magnesium alloys," *Applied surface science*, vol. 258, no. 17, pp. 6602-6610, 2012.
 - [17] S. S. Prasad, S. Prasad, K. Verma, R. K. Mishra, V. Kumar, and S. Singh, "The role and significance of Magnesium in modern day research-A review," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 10, no. 1, pp. 1-61, 2022.
 - [18] B. Viswanadhapalli and V. Bupesh Raja, "Application of magnesium alloys in automotive industry-a review," *Emerging trends in computing and expert technology*, pp. 519-531, 2020.
 - [19] S. You, Y. Huang, K. U. Kainer, and N. Hort, "Recent research and developments on wrought magnesium alloys," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 5, no. 3, pp. 239-253, 2017.
 - [20] F. Kabirian and R. Mahmudi, "Effects of Zr additions on the microstructure and impression creep behavior of AZ91 magnesium alloy," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 41, no. 13, pp. 3488-3498, 2010.
 - [21] L. Liu, D. Ren, and F. Liu, "A review of dissimilar welding techniques for magnesium alloys to aluminum alloys," *Materials*, vol. 7, no. 5, pp. 3735-3757, 2014.
 - [22] Y.-H. Kim, J.-H. Kim, H.-S. Yu, J.-W. Choi, and H.-T. Son, "Microstructure and mechanical properties of Mg–xLi–3Al–1Sn–0.4 Mn alloys (x= 5, 8 and 11 wt%)," *Journal of alloys and compounds*, vol. 583, pp. 15-20, 2014.
 - [23] S. Cai, T. Lei, N. Li, and F. Feng, "Effects of Zn on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Mg–Zn alloys," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 32, no. 8, pp. 2570-2577, 2012.
 - [24] J. McCabe, S. Molyvda, S. Rolland, S. Rusby, and T. Carrick, "Two-and three-body wear of dental restorative materials," *International Dental Journal*, vol. 52, pp. 406-416, 2002.

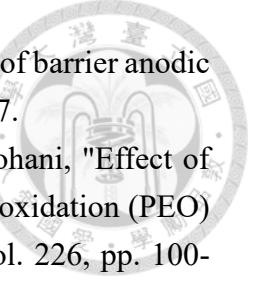


- [25] 莊東漢, 材料破損分析. 五南圖書出版股份有限公司, 2009.
- [26] T. A. Blanchet and F. E. Kennedy Jr, "The development of transfer films in ultra-high molecular weight polyethylene/stainless steel oscillatory sliding," *Tribology Transactions*, vol. 32, no. 3, pp. 371-379, 1989.
- [27] S. Affatato and D. Brando, "Introduction to wear phenomena of orthopaedic implants," in *Wear of orthopaedic implants and artificial joints*: Elsevier, 2013, pp. 3-26.
- [28] G. W. Stachowiak, "How tribology has been helping us to advance and to survive," *Friction*, vol. 5, pp. 233-247, 2017.
- [29] C. A. Huang, C. K. Lin, and Y. H. Yeh, "The corrosion and wear resistances of magnesium alloy (LZ91) electroplated with copper and followed by 1 μm -thick chromium deposits," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 15, pp. 4774-4780, 2011.
- [30] P. L. Fauchais, J. V. Heberlein, M. I. Boulos, P. L. Fauchais, J. V. Heberlein, and M. I. Boulos, "Overview of thermal spray," *Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part*, pp. 17-72, 2014.
- [31] M. Kaseem, S. Fatimah, N. Nashrah, and Y. G. Ko, "Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance," *Progress in materials science*, vol. 117, p. 100735, 2021.
- [32] N. Sluginov, "On luminous phenomena observed in liquids during electrolysis," *Russ. Phys. Chem. Soc*, vol. 12, pp. 193-203, 1880.
- [33] A. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, and S. Dowey, "Plasma electrolysis for surface engineering," *Surface and coatings technology*, vol. 122, no. 2-3, pp. 73-93, 1999.
- [34] W. McNeill and L. L. Gruss, "Anodic film growth by anion deposition in aluminate, tungstate, and phosphate solutions," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 110, no. 8, p. 853, 1963.
- [35] L. Snezhko, I. M. Beskrovnyi, V. Nevkrytyi, and V. Chernenko, "Impulsnyi rezhim dlja poluchenija silikatnykh pokrytii v iskrovom razriade," *Zaschita metallov*, vol. 16, no. 3, pp. 365-367, 1980.
- [36] L. Snezhko, L. Tikhaya, Y. E. Udovenko, and V. Chernenko, "Silicates anodic-sparking deposition with alternative current," *Zaščita metallov*, vol. 27, no. 3, pp. 425-430, 1991.
- [37] V. Belevantsev, O. Terleeva, G. Markov, E. Shulepko, A. Slonova, and V. Utkin, "Micro-plasma electrochemical processes," *Protection of metals*, vol. 34, no. 5, pp. 416-430, 1998.
- [38] S. Sikdar, P. V. Menezes, R. Maccione, T. Jacob, and P. L. Menezes, "Plasma electrolytic oxidation (PEO) process—processing, properties, and applications,"

- Nanomaterials*, vol. 11, no. 6, p. 1375, 2021.
- [39] R. Hussein, X. Nie, and D. Northwood, "An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing," *Electrochimica Acta*, vol. 112, pp. 111-119, 2013.
- [40] F. Simchen, M. Sieber, A. Kopp, and T. Lampke, "Introduction to plasma electrolytic oxidation—An overview of the process and applications," *Coatings*, vol. 10, no. 7, p. 628, 2020.
- [41] A. K. Vijh, "Sparking voltages and side reactions during anodization of valve metals in terms of electron tunnelling," *Corrosion Science*, vol. 11, no. 6, pp. 411-417, 1971.
- [42] L. Wang, L. Chen, Z. Yan, and W. Fu, "Optical emission spectroscopy studies of discharge mechanism and plasma characteristics during plasma electrolytic oxidation of magnesium in different electrolytes," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 6, pp. 1651-1658, 2010.
- [43] W. Krysmann, P. Kurze, K. H. Dittrich, and H. Schneider, "Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark discharge (ANOF)," *Crystal Research and Technology*, vol. 19, no. 7, pp. 973-979, 1984.
- [44] C. Dunleavy, I. Golosnoy, J. Curran, and T. Clyne, "Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation," *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, no. 22, pp. 3410-3419, 2009.
- [45] R. Hussein, X. Nie, D. Northwood, A. Yerokhin, and A. Matthews, "Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, no. 10, p. 105203, 2010.
- [46] R. Liu *et al.*, "Discharge behaviors during plasma electrolytic oxidation on aluminum alloy," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 148, no. 1-2, pp. 284-292, 2014.
- [47] G. B. Darband, M. Aliofkhazraei, P. Hamghalam, and N. Valizade, "Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 5, no. 1, pp. 74-132, 2017.
- [48] Y.-k. Wu *et al.*, "An investigation of microstructure evolution for plasma electrolytic oxidation (PEO) coated Al in an alkaline silicate electrolyte," *Surface and Coatings Technology*, vol. 351, pp. 136-152, 2018.
- [49] G.-L. Song, *Corrosion prevention of magnesium alloys*. Elsevier, 2013.
- [50] R. Hussein, P. Zhang, X. Nie, Y. Xia, and D. Northwood, "The effect of current mode and discharge type on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloy AJ62," *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 7, pp. 1990-1997, 2011.

- [51] R. Hussein, X. Nie, and D. Northwood, "Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 6, pp. 1659-1667, 2010.
- [52] C. Jiang *et al.*, "Achieving high-efficiency electrically insulating ceramic layer formed on SiCp/Al composite by bipolar pulsed PEO for novel integrated strategy," *Surface and Coatings Technology*, vol. 444, p. 128692, 2022.
- [53] B. Hadzima *et al.*, "Peo of az31 mg alloy: Effect of electrolyte phosphate content and current density," *Metals*, vol. 10, no. 11, p. 1521, 2020.
- [54] Y. Tang, X. Zhao, K. Jiang, J. Chen, and Y. Zuo, "The influences of duty cycle on the bonding strength of AZ31B magnesium alloy by microarc oxidation treatment," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 6, pp. 1789-1792, 2010.
- [55] J. Liang, P. B. Srinivasan, C. Blawert, M. Störmer, and W. Dietzel, "Electrochemical corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation coatings on AM50 magnesium alloy formed in silicate and phosphate based electrolytes," *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 14, pp. 3842-3850, 2009.
- [56] S. Stojadinović, R. Vasilić, J. Radić-Perić, and M. Perić, "Characterization of plasma electrolytic oxidation of magnesium alloy AZ31 in alkaline solution containing fluoride," *Surface and Coatings Technology*, vol. 273, pp. 1-11, 2015.
- [57] C. Barchiche, D. Veys-Renaux, and E. Rocca, "A better understanding of PEO on Mg alloys by using a simple galvanostatic electrical regime in a KOH-KF-Na3PO4 electrolyte," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 17-18, pp. 4243-4248, 2011.
- [58] Z. Lujun, L. Hongzhan, M. Qingmei, L. Jiangbo, and L. Zhengxian, "The mechanism for tuning the corrosion resistance and pore density of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on Mg alloy with fluoride addition," *Journal of Magnesium and Alloys*, vol. 11, no. 8, pp. 2823-2832, 2023.
- [59] Q. Ying, G.-h. WU, A. ATRENS, X.-l. ZHANG, L. ZHANG, and W.-j. DING, "Effect of NaOH concentration on microstructure and corrosion resistance of MAO coating on cast Al- Li alloy," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 31, no. 4, pp. 913-924, 2021.
- [60] A. Heydarian, M. Rahmati, M. Atapour, A. Hakimizad, and K. Raeissi, "Effect of electrochemical parameters on wear and tribocorrosion capabilities of the PEO coatings generated through pulsed waveforms on AZ91 magnesium alloy," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 27, pp. 6148-6158, 2023.
- [61] M. Mu, J. Liang, X. Zhou, and Q. Xiao, "One-step preparation of TiO₂/MoS₂ composite coating on Ti6Al4V alloy by plasma electrolytic oxidation and its

- tribological properties," *Surface and Coatings Technology*, vol. 214, pp. 124-130, 2013.
- [62] T. C. Senocak *et al.*, "Influence of sodium pentaborate (B5H10NaO13) additive in plasma electrolytic oxidation process on WE43 magnesium alloys," *Materials Today Communications*, vol. 30, p. 103157, 2022.
- [63] Z.-B. Hu, H.-J. Li, Q.-G. Fu, X. Hui, and G.-L. Sun, "Fabrication and tribological properties of B2O3 as friction reducing coatings for carbon-carbon composites," *New Carbon Materials*, vol. 22, no. 2, pp. 131-134, 2007.
- [64] S.-Y. Huang, Y.-R. Chu, S.-H. Yang, and Y.-L. Lee, "Effect of pause time on microstructure and corrosion resistance in AZ31 magnesium Alloy's micro-arc oxidation coating," *Surface and Coatings Technology*, vol. 475, p. 130164, 2023.
- [65] "JSM-7800F." <https://homepage.ntu.edu.tw/~kcyuan/>
- [66] "Nanoindentor."
<http://www.mse.ntu.edu.tw/~hsuehc/index.php?page=equip&name=Nanoindent>
or
- [67] "高能量化學分析電子能譜儀",<https://www.hic.ch.ntu.edu.tw/ESCA/esca.html>
- [68] "18kwXRD.", https://homepage.ntu.edu.tw/~kcyuan/18kw_xrd.html
- [69] P. Pavliček and E. Mikeska, "White-light interferometer without mechanical scanning," *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 124, p. 105800, 2020.
- [70] "白光干涉儀操作手冊與規範."
<https://mse.mcut.edu.tw/var/file/43/1043/img/1440/638748652.pdf>
- [71] Ł. Florczak *et al.*, "The Effect of Sodium Tetrafluoroborate on the Properties of Conversion Coatings Formed on the AZ91D Magnesium Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation," *Processes*, vol. 10, no. 10, p. 2089, 2022.
- [72] F. Spadaro, A. Rossi, S. N. Ramakrishna, E. Lainé, P. Woodward, and N. D. Spencer, "Understanding complex tribofilms by means of H3BO3–B2O3 model glasses," *Langmuir*, vol. 34, no. 6, pp. 2219-2234, 2018.
- [73] X. Zhang *et al.*, "Influence of B2O3 on the thermophysical properties of molten blast furnace slag," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 615, p. 122429, 2023.
- [74] Y. Sun, J. Liao, K. Zheng, X. Wang, and Z. Zhang, "Effect of B 2 O 3 on the structure and viscous behavior of Ti-bearing blast furnace slags," *Jom*, vol. 66, pp. 2168-2175, 2014.
- [75] Z. Wang, Q. Shu, and K. Chou, "Viscosity of Fluoride-Free Mold Fluxes Containing B2O3 and TiO2," *steel research international*, vol. 84, no. 8, pp. 766-776, 2013.
- [76] H. Corti, R. Crovetto, and R. Fernández-Prini, "Mobilities and ion-pairing in LiB (OH) 4 and NaB (OH) 4 aqueous solutions. A conductivity study," *Journal of Solution Chemistry*, vol. 9, pp. 617-625, 1980.

- 
- [77] S. Ikonopisov, "Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films," *Electrochimica Acta*, vol. 22, no. 10, pp. 1077-1082, 1977.
 - [78] V. Dehnavi, B. L. Luan, D. W. Shoesmith, X. Y. Liu, and S. Rohani, "Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior," *Surface and Coatings Technology*, vol. 226, pp. 100-107, 2013.