



國立臺灣大學工程科學及海洋工程學系

博士論文

Department of Engineering Science and Ocean Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Doctoral Dissertation

電性參數對 AZ31B 鎂合金微弧氧化膜顯微結構及抗
蝕性質之研究

Electrical Parameter Effects on Microstructure and
Corrosion Resistance of MAO Coatings on AZ31B
Magnesium Alloy

黃詩晏

Shih-Yen Huang

指導教授：李岳聯 博士

Advisor: Yueh-Lien Lee, Ph.D.

中華民國 114 年 10 月

October, 2025

誌謝



研究生涯經過二年碩士、四年博士，歷經一次研究室搬遷，以及二館連續兩年的祝融，這段研究生涯可以說相當精彩，也格外值得珍惜。

首先，衷心感謝指導教授李岳聯博士，給我機會帶我進入腐蝕與電化學領域學習。謝謝老師在研究上給我自由發揮的空間，也提供出國報告與參與計畫的經驗與資源，讓我在學是訓練與視野上都受益良多。謝謝褚喻仁博士，在每次實驗過後都與我針對實驗觀察現象進行腦力激盪；每一次討論都讓我收穫很多，也在無形中建立我面對問題時的思考邏輯。感謝楊木榮教授與樊翔雲博士，教導我微弧氧化製程的相關知識，以及製程電源的細節，讓我也能夠更深入探討製程。

感謝我的口試委員李志偉教授、郭俞麟教授、鍾仁傑教授、歐士輔教授以及楊舜涵教授，不僅在口試中提供寶貴的建議，包含論文書寫邏輯與實驗方法建議，更在會後以人生前輩的角度給予我許多職涯規劃上的指引與提醒，讓我也能以更長遠的視角思考未來方向。另外，也感謝品達科技無私贊助鎂合金，讓我的實驗得以順利進行。

研究所期間陪伴我最久的，莫過於研究室的同儕們。感謝初次踏進研究室時為我介紹環境的徐一仁學長，帶領我做實驗的陳俐安學姐，碩班期間一起做實驗、夜間打球的夥伴，張守毅學長、陳子恩學姐、施圓丞學長、謝鎮洋學長、陳穎學長、許鵬曜同學與蔡宗翰同學。進入博班後與一群學弟妹，鄭君虎、王煥傑、陳偉豪、賴廣翰、邱麒樺、李奧玄、吳柏翰、黃郁琪、廖振鈞、石祥佑及黃聖鉉一起在實驗室度過的日子充滿了歡笑，讓研究生活顯得格外充實且精彩。特別是麒樺很會帶動氣氛，讓大家在忙碌之中仍能保持好心情。也特別謝謝柏翰的加入，分擔我不少研究上的工作與壓力，交棒給你了！

特別感謝材料系錢威良的無私教導，讓我這位外系學生順利取得 SEM7800 的操作資格，能有自行操作與增進分析能力的機會。

最後，也是最重要的，感謝我的家人無條件支持我踏上攻讀博士的旅程，給我滿滿的肯定。謝謝你們相信我能做到，你們是我最強的後盾，讓我也能無後顧之憂完成研究所的學習，順利取得博士學位。這篇論文寫下的是我的研究，也記錄了你們一路的陪伴，謝謝你們！

中文摘要



本研究旨在探討雙脈衝模式下微弧氧化 (Micro-arc oxidation, MAO) 膜層的生長機制，並據此調整製程參數以提升能源使用效率與膜層性能。實驗採用矽酸鹽系統之電解液，雙脈衝定電流模式，並以商用 AZ31B 鎂合金為基材。研究分為兩個階段：第一階段探討陽極與陰極停滯時間對膜層的影響；第二階段則針對調整陰極電流密度進行膜層生長分析。

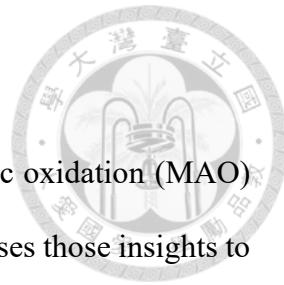
在第一階段中，於固定陽極與陰極輸入條件下調整停滯時間，製程時間設定為 10 分鐘。結果顯示，具有陰極停滯時間的試樣橫截面缺陷較多，其交流阻抗值約為 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，明顯低於僅具陽極停滯時間試樣的 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，顯示陰極停滯時間對膜層品質具有負面影響。基於此觀察，第二階段將原有的四個時間區段波形簡化為三個時間區段，移除陰極停滯時間；同時，考量第一階段中推測氫氣相關效應可能與近界面之膜層中缺陷有關，因此進一步探討陰極對膜層特性的影響。

在移除陰極停滯時間的新波形下，第二階段實驗分別對陰極電荷量與陰極電流密度進行討論，並在陰極電荷量實驗中發現，其輸入量與陽極相同時，MAO 膜層有較好的抗蝕能力，因此將陰極與陽極電荷量固定等量的條件下，討論陰極電流密度所帶來的影響。結果顯示，當陽極電流密度大於或等於陰極電流密度時，膜層表現出相似的表面形貌與良好的抗蝕性；但當陰極電流密度超過陽極時，膜層孔洞減少卻在基材與膜層界面形成非典型結構，導致阻抗值下降至少一個數量級。

綜合兩階段實驗結果可知，MAO 製程中的電性參數對膜層的生長機制與耐蝕性能具有關鍵影響。本研究提出一個新的波形設定準則，用以兼顧效能與性能。陰極停滯時間宜自波形設計中移除，以避免提供非成膜物質擴散時間而引發缺陷累積與抗蝕能力下降之情況；陰極電荷量與陰極電流密度皆不宜超過陽極，以避免界面非典型膜層形成，維持膜層之抗蝕能力。此準則可讓 MAO 製程在不增加輸入能量的條件下，即可實現更穩定的屏蔽腐蝕因子效果，為鎂合金雙脈衝 MAO 製程應用與發展提供新的方向。

關鍵字：微弧氧化、鎂合金、陽極/陰極停滯時間、陰極電流密度、抗蝕性

ABSTRACT



This study investigates the underlying mechanisms of micro-arc oxidation (MAO) coatings produced under pulsed bipolar, constant-current mode and uses those insights to tune electrical parameters for better energy efficiency and coating performance. Experiments were carried out in a silicate-based electrolyte on commercial AZ31B magnesium alloy. This study proceeded in two stages. In the first stage, the effects of anodic and cathodic pause times—defined as the periods following anodic and cathodic pulses, respectively—were systematically examined. Due to the complex interactions associated with bipolar pulse power in MAO, clarifying these mechanisms is essential for further process optimization. The results showed that cathodic pause time had a detrimental effect on coating growth and properties. Based on this finding, a modified three-section waveform, excluding the cathodic pause period, was proposed to improve the MAO process. This adjustment was followed by a focused examination of cathodic input, as hydrogen-related processes during the cathodic input half-cycle were suspected to contribute to near-interface defect formation.

Using this three-section waveform, the second stage first evaluated the effect of cathodic charge quantities and observed that corrosion resistance was maximized when the cathodic and anodic charge quantities were matched. Accordingly, subsequent experiments fixed the anodic and cathodic charge quantities to be equal in order to isolate the influence of cathodic current density.

Under these conditions, when the anodic current density was greater than or equal to the cathodic current density, the coatings exhibited uniform morphology and superior corrosion resistance. In contrast, when the cathodic current density exceeded the anodic current density, smaller surface pores were observed, but atypical interfacial structures

formed at the coating/substrate interface, resulting in a reduction in impedance by at least one order of magnitude.

These findings indicate that electrical parameters critically govern the growth mechanisms and corrosion resistance of MAO coatings on magnesium alloys. Excluding cathodic pause time helps prevent defect accumulation, while careful control of cathodic current density is required to avoid structural degradation. The proposed bipolar pulse strategy effectively balances energy efficiency and coating performance, offering new opportunities for the surface modification of magnesium alloys.

Keywords: Micro-arc oxidation, magnesium alloy, anodic/cathodic pause time, cathodic current density, corrosion resistance

目次



誌謝	III
中文摘要	III
ABSTRACT	IV
目次	VI
圖次	X
表次	XVI
第一章 前言	1
第二章 文獻回顧	3
2.1 鎂合金簡介	3
2.1.1 鎂合金常見系統	4
2.1.2 鎂合金應用	6
2.2 鎂合金的腐蝕行為	7
2.3 鎂合金表面處理	14
2.3.1 陽極處理	14
2.3.2 化成處理	15
2.3.3 電鍍處理	17
2.3.4 物理氣相沉積	18
2.4 微弧氧化	18
2.4.1 什麼是電漿	20



2.4.2 微弧氧化原理	21
2.4.3 影響微弧氧化膜之參數	29
2.4.4 軟火花(Soft sparking)現象	34
第三章 實驗方法及步驟.....	37
3.1 實驗流程	37
3.2 試片前處理	38
3.3 微弧氧化製程	38
3.3.1 微弧氧化設備	38
3.3.2 電解液選擇	39
3.3.3 微弧氧化電參數設定	40
3.4 微弧氧化膜微結構及成分分析	46
3.4.1 微結構分析試樣前處理	46
3.4.2 掃描式電子顯微鏡	50
3.4.3 穿透式電子顯微鏡	52
3.4.4 X 光繞射分析儀	53
3.4.5 雷射共軛焦顯微鏡	54
3.5 微弧氧化膜抗蝕能力分析	55
3.5.1 開路電位分析	55
3.5.2 交流阻抗分析	55
第四章 實驗結果	58
4.1 第一階段：停滯時間對微弧氧化影響之實驗結果	58



4.1.1 微弧氧化製程電壓對時間曲線分析	58
4.1.2 微弧氧化膜表面與橫截面微結構觀察	59
4.1.3 微弧氧化膜成分與相組成分析	63
4.1.4 微弧氧化膜腐蝕行為分析	66
4.2 第二階段：不同電源波形對微弧氧化影響之實驗結果	70
4.2.1 微弧氧化製程電壓對時間曲線分析—不同陰極電荷量	70
4.2.2 微弧氧化膜表面與橫截面微結構觀察—不同陰極電荷量	77
4.2.3 微弧氧化膜腐蝕行為分析—不同陰極電荷量	82
4.2.4 微弧氧化製程電壓對時間曲線分析—不同陰極電流密度	87
4.2.5 微弧氧化製程放電行為分析—不同陰極電流密度	89
4.2.6 微弧氧化膜表面與橫截面微結構觀察—不同陰極電流密度	90
4.2.7 微弧氧化膜表面粗糙度觀察—不同陰極電流密度	94
4.2.8 微弧氧化膜成分與相組成分析—不同陰極電流密度	96
4.2.9 微弧氧化膜腐蝕行為分析—不同陰極電流密度	98
4.2.10 4N 試樣之非典型膜層微結構與相組成分析	101
第五章 討論	106
5.1 停滯時間對微弧氧化機制的影響探討	106
5.1.1 陽極停滯時間的影響	106
5.1.2 陰極停滯時間的影響	109
5.2 調整雙脈衝電源波形後之微弧氧化膜特性	112
5.2.1 電荷量對膜層抗蝕能力影響討論	112
5.2.2 膜層生長機制討論	113



5.2.3 膜層腐蝕機制討論	119
5.2.4 比較鎂合金與鋁合金 soft sparking 製程之膜層差異	121
第六章 結論	124
第七章 未來展望	126
參考文獻	127

圖次



圖 2-1 鎂合金命名方式說明[17]	4
圖 2-2 鎂合金氧化層示意圖[38]	8
圖 2-3 在 25°C 環境下 Mg 的 Pourbaix diagram [41]	9
圖 2-4 典型不鏽鋼 Pitting 反應機制示意圖[45].....	12
圖 2-5 鎂合金 Pitting 反應機制示意圖[46]	12
圖 2-6 (a)鎂合金裸材在 0.01mol/dm ³ NaCl 水溶液中浸泡 42 分鐘之絲狀腐蝕現象，(b)絲狀腐蝕機制示意圖[50]	13
圖 2-7 化成系統依據 pH 值分類[54]	16
圖 2-8 化成系統依據生長機制分類[54]	16
圖 2-9 鎂合金在微弧氧化過程中放光現象隨時間而變化[73]	23
圖 2-10 電解水溶液中電極極化過程[74]	24
圖 2-11 兩種電漿電解過程之電流-電壓示意圖 (a) 無鈍化行為電極表面的放電，(b) 鈍化電極表面介電層的放電[75]	26
圖 2-12 定電流模式下微弧氧化製程四階段[73]	27
圖 2-13 微弧氧化膜的生長方向[74]	27
圖 2-14 微弧氧化膜結構示意圖	28
圖 2-15 (a-d)為沒有 soft sparking 現象的放電行為，(e-h)為有 soft sparking 的放電行為。(a),(e)製程剛開始，(b),(f)15 分鐘，(c),(g)30 分鐘，(d),(h)45 分鐘	35
圖 3-1 實驗流程圖	37
圖 3-2 微弧氧化設備示意圖	39



圖 3-3 雙脈衝電源之單次循環波形	40
圖 3-4 微弧氧化第一階段實驗：不同停滯時間條件下之波形設定圖	42
圖 3-5 第二階段之雙脈衝輸入波形調整	43
圖 3-6 第二階段實驗參數設計考量	44
圖 3-7 微弧氧化第二階段實驗：不同陰極電流密度條件下之波形設定圖	46
圖 3-8 慢速切割機(Top tech, CL40)	47
圖 3-9 慢速切割機搭配之夾具	48
圖 3-10 黏合試樣用 AB 膠(G1 膠)	49
圖 3-11 以加熱盤加熱固化 AB 膠	49
圖 3-12 將橫截面式樣固定於研磨載台	50
圖 3-13 鍍白金機(JEOL JEC-3000FC)	51
圖 3-14 掃描式電子顯微鏡(JEOL JSM-7800F)	51
圖 3-15 布拉格定律示意圖	53
圖 3-16 雷射共軛焦顯微鏡(KEYENCE VK-9701)	54
圖 4-1 不同停滯時間之微弧氧化製程陽極電壓-時間響應圖	59
圖 4-2 不同停滯時間之微弧氧化膜表面二次電子影像 (a) 90/00; (b) 80/10; (c) 45/45; (d) 10/80; (e) 00/90	60
圖 4-3 不同停滯時間之微弧氧化膜表面背向散射電子影像 (a) 90/00; (b) 80/10; (c) 45/45; (d) 10/80; (e) 00/90	61
圖 4-4 不同停滯時間之微弧氧化膜橫截面背向散射電子影像 (a) 90/00; (b) 80/10; (c) 45/45; (d) 10/80; (e) 00/90	62
圖 4-5 不同停滯時間之微弧氧化膜橫截面高倍率背向散射電子影像(a) 90/00; (b)	

00/90	63
圖 4-6 不同停滯時間之微弧氧化膜一般 XRD 繞射圖	65
圖 4-7 不同停滯時間製程之 MAO 膜層 EIS 分析結果: (a)Bode 圖 ;(b)相位圖 ; (c)Nyquist 圖 ;(d) Nyquist 圖放大圖以呈現 80/10、45/45、10/80、00/90 試樣之數據	68
圖 4-8 不同停滯時間製程之 MAO 膜層等效電路模型.....	69
圖 4-9 不同陰極電荷量之微弧氧化製程陽極電壓-時間響應圖：陰極電流密度為 $1\text{A}/\text{dm}^2$	72
圖 4-10 不同陰極電荷量之微弧氧化製程陽極電壓-時間響應圖：陰極電流密度為 $2\text{A}/\text{dm}^2$	72
圖 4-11 不同陰極電荷量之微弧氧化製程陽極電壓-時間響應圖：陰極電流密度為 $3\text{A}/\text{dm}^2$	73
圖 4-12 不同陰極電荷量之微弧氧化製程陽極電壓-時間響應圖：陰極電流密度為 $4\text{A}/\text{dm}^2$	73
圖 4-13 不同陰極電荷量之微弧氧化製程陰極電壓-時間響應圖：陰極電流密度為 $1\text{A}/\text{dm}^2$	75
圖 4-14 不同陰極電荷量之微弧氧化製程陰極電壓-時間響應圖：陰極電流密度為 $2\text{A}/\text{dm}^2$	75
圖 4-15 不同陰極電荷量之微弧氧化製程陰極電壓-時間響應圖：陰極電流密度為 $3\text{A}/\text{dm}^2$	76
圖 4-16 不同陰極電荷量之微弧氧化製程陰極電壓-時間響應圖：陰極電流密度為 $4\text{A}/\text{dm}^2$	76
圖 4-17 不同陰極電荷量下微弧氧化膜之表面背向散射電子影像:陰極電流密度	

1A/dm ² (a)1N1.0mC , (c) 1N1.5mC , (e)1N2.0mC ; 陰極電流密度 4A/dm ² (b) 4N1.0mC , (d) 4N1.5mC , (f)4N2.0mC	78
圖 4-18 不同陰極電荷量下微弧氧化膜之橫截面背向散射電子影像:陰極電流密度 1A/dm ² (a)1N1.0mC , (c) 1N1.5mC , (e)1N2.0mC ; 陰極電流密度 4A/dm ² (b) 4N1.0mC , (d) 4N1.5mC , (f)4N2.0mC	81
圖 4-19 陰極電流密度 1A/dm ² 、不同陰極電荷量製程之 MAO 膜層 EIS 分析結果: (a)Bode 圖 ; (b)相位圖 ; (c)Nyquist 圖 ; (d) Nyquist 圖放大圖以呈現 1N1.0mC 與 1N2.0mC 試樣之數據	83
圖 4-20 陰極電流密度 2A/dm ² 、不同陰極電荷量製程之 MAO 膜層 EIS 分析結果: (a)Bode 圖 ; (b)相位圖 ; (c)Nyquist 圖	84
圖 4-21 陰極電流密度 3A/dm ² 、不同陰極電荷量製程之 MAO 膜層 EIS 分析結果: (a)Bode 圖 ; (b)相位圖 ; (c)Nyquist 圖 ; (d) Nyquist 圖放大圖以呈現 3N1.0mC 與 3N2.0mC 試樣之數據	85
圖 4-22 陰極電流密度 4A/dm ² 、不同陰極電荷量製程之 MAO 膜層 EIS 分析結果: (a)Bode 圖 ; (b)相位圖 ; (c)Nyquist 圖	86
圖 4-23 不同陰極電流密度之微弧氧化製程陽極電壓-時間響應圖	88
圖 4-24 不同陰極電流密度之微弧氧化製程陰極電壓-時間響應圖	89
圖 4-25 不同陰極電流密度下放電行為觀察:1N 在(a)第 300 秒 , (e)第 400 秒 , (i) 第 500 秒、2N 在(b)第 300 秒 , (f)第 400 秒 , (j)第 500 秒、3N 在(c)第 300 秒 , (g)第 400 秒 , (k)第 500 秒、4N 在(d)第 300 秒 , (h)第 400 秒 , (l)第 500 秒時的放電行為.....	90
圖 4-26 不同陰極電流密度下微弧氧化膜之表面背向散射電子影像:(a)1N , (b) 2N ,	



(c) 3N , (d) 4N	91
圖 4-27 不同陰極電流密度下微弧氧化膜之橫截面背向散射電子影像:(a)1N , (b) 2N , (c) 3N , (d) 4N.....	93
圖 4-28 不同陰極電流密度下微弧氧化膜之雷射掃描影像:(a)1N , (b) 2N , (c) 3N , (d) 4N.....	95
圖 4-29 不同陰極電流密度下微弧氧化膜之粗糙度統計長條圖	95
圖 4-30 不同陰極電流密度下微弧氧化膜之表面 GIXRD 分析	97
圖 4-31 不同陰極電流密度製程之 MAO 膜層 EIS 分析結果: (a)Bode 圖 , (b)相位 圖 , (c)Nyquist 圖 , (d) Nyquist 圖放大圖以呈現 4N 試樣之數據	99
圖 4-32 MAO 膜層之等效電路模型 : (a)擬合 1N 、 2N 與 3N , (b)擬合 4N 用	100
圖 4-33 4N 製程於不同時間下之 MAO 橫截面結構 : (a)300 秒 ; (b)400 秒 ; (c)500 秒	103
圖 4-34 4N 非典型膜層區域 EDS mapping 結果: (a)橫截面選取區域 , (b)鎂元素分 布 , (c)氟元素分布 , (d)矽元素分布	104
圖 4-35 4N 非典型膜層區域之 TEM SAED 相組成分析: (a)TEM 明場影像 , (b)分非 典型膜層區域放大圖及 SAED 區域標示 , (c)靠近基材處之 SAED 圖 (d) 遠離基材處之 SAED 圖	105
圖 5-1 相圖(a) MgO- MgF ₂ 系統[102] , (b) MgO- Mg ₂ SiO ₄ 系統[103]	108
圖 5-2 MAO 典型膜層區域之界面生長機制示意圖:內層膜(深咖啡色)主要由 MgF ₂ 與 MgO 組成 , 外層膜(淺橘色)則以 MgO 與 Mg ₂ SiO ₄ 組成.....	116
圖 5-3 MAO 非典型膜層區域之界面生長機制示意圖 , 界面出現 OH ⁻ 聚集並伴隨 MgF ₂ 含量減少	118

圖 5-4 腐蝕機制示意圖：腐蝕因子經由非典型膜層缺陷滲入界面，導致基材腐蝕



121

表次



表 2-1 ASTM 鎂合金常用元素之代號	5
表 2-2 鎂合金應用領域統整	7
表 2-3 常見金屬標準還原狀態表[43]	11
表 2-4 鎂合金表面處理比較	20
表 2-5 微弧氧化電源供應器對應可調參數及其膜層特性彙整表格	30
表 3-1 AZ31B 成分表	38
表 3-2 第一階段實驗(探討停滯時間)之微弧氧化參數設定與試樣名稱	41
表 3-3 第二階段實驗(探討陰極單一輸入電荷量)之微弧氧化參數設定與試樣名稱	45
表 3-4 第二階段實驗(探討陰極電流密度)之微弧氧化參數設定與試樣名稱	45
表 4-1 不同停滯時間之微弧氧化膜表面孔隙率與平均孔洞面積分析	61
表 4-2 不同停滯時間之微弧氧化膜橫截面厚度與孔隙率分析	62
表 4-3 不同停滯時間參數下微弧氧化膜之表面 EDS 元素分析	64
表 4-4 不同停滯時間下 MAO 膜層之等效模型擬合結果	70
表 4-5 不同陰極電荷量下微弧氧化膜之表面量化數據	79
表 4-6 不同陰極電荷量下微弧氧化膜之橫截面量化數據	82
表 4-7 不同陰極電流密度下微弧氧化膜之表面量化數據	92
表 4-8 不同陰極電流密度下微弧氧化膜之橫截面量化數據	94
表 4-9 不同陰極電流密度下微弧氧化膜之表面 EDS 元素分析	96
表 4-10 不同陰極電流密度下 MAO 膜層之等校模型擬合結果	101



第一章 前言

隨著永續製造與環境保護意識提升，表面處理技術的發展逐漸回到三個核心評估軸，包含環境友善、可量產性與功能表現。在既有的表面處理技術中，無鉻電鍍與無鉻化成處理在環境面向表現良好，但在嚴苛環境下的長期保護性有限；高能鍍膜（如 PVD/CVD）具備優異機械性能，卻在複雜幾何與成本上受限。此時，微弧氧化(Micro-arc oxidation, MAO)以稀水溶液操作、無需添加重金屬，且可在閥金屬（Valve metal）表面形成與基材緊密結合的陶瓷化膜層，同時兼顧耐蝕、耐磨與高硬度特性，因而成為值得深入探討的路徑。

若將評估範圍延伸至使用階段的能耗以及減碳效應，輕量化便是影響整體永續表現的關鍵因素。鎂合金以低密度與高比強度的特性，在結構金屬上具有明顯的優勢，二戰期間曾大量使用，不過戰後因為生產成本以及熔點較低等因素，產業並沒有持續擴張，也使得鎂合金的研究相對較少。時至今日，熔煉技術提升，鎂合金製作成本有所降低，再加上減碳與輕量化的需求推動下，鎂合金再度受到重視並迅速發展。然而，鎂合金的化學活性高，致使其容易與環境交互作用，於表面生成鬆散且不穩定的氧化膜，導致抗蝕能力不足，限制了鎂合金的應用。為使鎂合金得以應用，對其進行表面處理是必要的。而 MAO 製程得以在鎂合金基材表面生成附著能力強、高硬度且屏蔽外在環境功能強之膜層等亮點，成為鎂合金表面處理的優先選擇。

儘管 MAO 製程已經發展多年，其成膜過程複雜，至今仍未徹底了解。成膜過程同時受到電源模式、電流密度、電解液組成等影響，且各參數間往往存在交互作用。目前，藉由許多學者的研究，對於一些特定條件有所掌控，能夠預期參數的調



整會對微弧氧化膜的微結構以及特性帶來的改變。而有些瓶頸則是至今遲遲無法突破的，像是涉及高能電漿反應導致製程能耗相對高；膜層中一定會存在孔洞與裂紋等缺陷，對製程效率與最終膜層性能帶來挑戰。為了解決這些研究瓶頸，我選擇由最根本的原因下手，「製程機制尚不明確」。根據文獻回顧，雙脈衝電源因可控性高、瞬間放電集中並可製作出較佳的膜層性能，是目前微弧氧化製程的最佳選擇。然而，其優勢的機制來源仍缺乏系統性的證據支持，包含了陽極與陰極停滯時區間是否對成膜過程造成影響、導入陰極偏壓對膜層生長的影響有哪些等，都是目前理解上的關鍵缺口。

因此，本研究旨在探討雙脈衝電源條件下鎂合金 MAO 膜層的生長機制與抗蝕性。研究分為兩個階段：第一階段針對雙脈衝波形中的「陽極停滯時間」與「陰極停滯時間」進行探討，雖然這些時段並無外加電壓輸入，但其潛在影響仍被認為不容忽視，然而相關研究有限，因此設計實驗加以分析。第二階段則根據第一階段的結果，調整雙脈衝波形，進一步探討陰極輸入對膜層生長與抗蝕性的影響。透過此研究，期望更加深入了解鎂合金 MAO 膜層的生成機制，並提出改善其抗蝕性能的可能策略。



第二章 文獻回顧

2.1 鎂合金簡介

鎂(Magnesium)為地球上含量排名前十名的元素，無論是陸地上或是海洋中都可以發現鎂的存在。鎂的原子序為 12，密度為 1.74 g/cm^3 ，晶體結構為六方最密堆積(Hexagonal Close Packed, HCP)。於西元 1755 年由英國學者 *Joseph Black* 首度確立鎂是獨立元素，而不是石灰質土(Calcareous earth) [1,2]，因此被譽為第一位發現鎂元素的學者。此後，由法國科學家 Bussy 首度生產出純鎂金屬，直到 1915 年前，德國為唯一具備製造純鎂能力的國家。

鎂及其合金的大量使用需要回溯到第一次(World War I, WWI)與第二次世界大戰(World War II, WWII)，因為其低密度、高比強度的優勢，在軍事領域備受重視。於 WWI(1914~1918)時，鎂主要被大量作為曳光彈(Tracer)與彈藥(Munitions)使用；進入 WWII(1935~1947)，其用途拓展至結構材料，以減輕軍用載具與補給裝備的重量，藉此提升遠距離運輸以及戰場機動效率[3,4]。這些軍事上的應用為鎂及其合金的發展帶來很巨大的推進。

時至今日，鎂合金應用的領域以大幅擴展，涵蓋汽車、航太、電子產品以及生醫領域[5-7]。在汽車工業中，鎂合金可減輕車身重量、降低油耗及碳排[8-10]；在航太領域，則用於飛機零件與衛星部件[11-13]，以兼顧輕量化與高強度；在生醫領域，生物相容性與可降解特性，成為骨科植入物即可吸收支架的潛力材料[14,15]。



2.1.1 鎂合金常見系統

由於純鎂的機械性質較差，且化學活性高、在潮濕與含氯環境下易發生腐蝕，無法滿足工業應用的需求[16]。因此，工業上普遍透過微合金化與組織控制來提升強度、延性與環境適應性。常見的添加元素包含鋁(Al)、鋅(Zn)、鈣(Ca)、鋰(Li)以及稀土元素(Rare-earth elements, REs)。

鎂合金的命名方式依據 ASTM(American Society for Testing Materials)的規範，首先以主要添加元素的英文縮寫排列，緊接著為個元素的重量百分比數字，如圖 2-1。例如，AZ31 即代表該鎂合金主要添加元素為鋁與鋅，成分佔比分別為 3wt% 與 1wt%;AM50 則代表主要添加元素為鋁與錳，且成分佔比分別為 5wt% 與 0.5wt%。若數字後帶有字母，則表示該合金成分的版本不同，例如 AZ31B 為第二版組成，AZ91D 則為第四版組成。常用的合金元素代號如表 2-1。

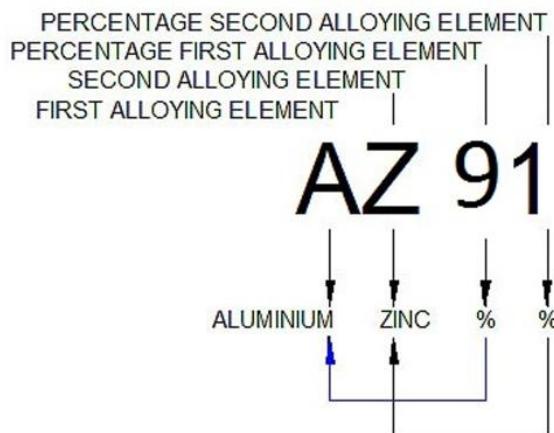


圖 2-1 鎂合金命名方式說明[17]



表 2-1 ASTM 鎂合金常用元素之代號

字母	合金元素
A	鋁
C	銅
E	稀土元素
K	鎔
L	鋰
M	錳
Z	鋅
W	鈇

在眾多合金元素中，鋁(Al)是應用最廣泛的添加元素，Al 的主要作用是固溶與析出強化，並改善熔體流動性與鑄造充填[18]。由於固溶度(Solid solution)限制，鋁含量通常控制在 3wt%~5wt%，能提升硬度、強度、鑄造性與耐蝕性。然而，當鋁含量過高時，會導致共晶(Eutectic)二次相 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 大量生成，反而降低抗蝕能力[16]。因為鎂合金晶體結構的問題(HCP)在常溫下不利於加工，因此通常需藉由熱壓延進行塑性變形。以含量較低的 AZ31 為例，在熱壓延過程中 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 容易被機械力粉碎，並在動態再結晶作用下逐漸回溶至 $\alpha\text{-Mg}$ 基材中，最終形成單相組織的鎂合金。

Zn 的添加能透過固溶與析出相強化提升鎂合金強度，同時改善熔體流動性，有利於薄壁壓鑄，但如果 Zn 含量過高會導致熱裂與粗大第二相生成[19]。因此，在 AZ 系鑄造等級合金中，通常將 Zn 控制在 1 – 2 wt% 以兼顧強度與鑄造可靠性。但在 ZK 系 (Zn-Zr)，配合 Zr 晶粒細化與時效析出，Zn 可達 4~6 wt% 以獲得更高比強度[20]。AM 系 (如 AM50/AM60) 同以 Al 為主，但額外添加少量 Mn (0.2~0.5 wt%) 作為除鐵淨化劑，將雜質 Fe 固定為惰性化合物，顯著改善耐蝕；同時由於 β 相含量較 AZ91 低，延性與吸能表現更好，適合碰撞安全構件。



Ca 的微量合金化（常見 0.2~1 wt%）帶來三種效益：(i) 在氧化(腐蝕)初期富集於表面，生成 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，與 $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 共同構成附著力佳、緻密度高的複合保護膜；(ii) 在 Mg-Al 體系中消耗部分 Al 形成 $(\text{Mg},\text{Al})_2\text{Ca}/\text{Al}_2\text{Ca}$ ，削弱連續 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相，使腐蝕趨於均勻化；(iii) 於中高溫可提升抗蠕變能力與燃燒溫度 (ignition temperature)。但 Ca 過量或形成連續 Al_2Ca 網絡會引發沿晶腐蝕與延性下降，需以化學成分與冷卻速率加以控制[21]。

稀土元素 (REs，如 Y、Nd、Gd 等) 則透過固溶以及熱穩定析出在 200~300 °C 維持強度與尺寸穩定，改善室溫成形性[22,23]；同時提高點火溫度與一定程度的耐蝕，並可改善鑄造充填與尺寸穩定性，是 WE43 與 WE54 等耐熱等級的設計核心。不過 RE 成本較高，且粗大 RE 相若連通亦可能成為局部腐蝕陰極，設計上需控制析出尺寸與分布。

2.1.2 錫合金應用

目前產業常用的錫合金可概分為 AZ、AM、WE 三大系列。AZ 與 AM 系列以鋁為主要合金元素，鑄造性佳、製造成本相對低，適合高壓壓鑄，已廣泛應用於汽車殼體與吸能構件等[24]；WE 系列為砂模鑄造(Sand casting)或直接冷卻鑄造(Direct-chill casting)，因為在高溫下仍能維持一定的機械性質，可用於需在約 200~300 °C 運作的汽車引擎零件與對結構與耐久性要求較高的航太領域等[25,26]。

依應用領域之需求，合金系列與代表牌號可整理如下表 2-2:

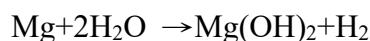
表 2-2 鎂合金應用領域統整



應用領域	所需特性	對應鎂合金	參考文獻
汽車	輕量化 碰撞吸能 薄板高生產力	AZ91D AM50、AM60	[9,27,28]
航太	輕量化 高比強度 抗疲勞 耐熱 抗蠕變	AZ 系列合金 ZK 系列合金 WE 系列合金	[29-31]
電子產品	尺寸經度 EMI 屏蔽能力 導熱性 外觀	AZ 系列合金	[32,33]
生醫	可降解性 生物相容性 與骨骼相仿之強度	純 Mg Mg-Ca 合金 ZX 系列合金	[34,35]

2.2 鎂合金的腐蝕行為

鎂合金的耐蝕性向來是其實際應用的一大限制。由於鎂化學性質活潑，在一般濕潤環境中容易與空氣中的氧與水氣反應，於表面生成氧化膜。於水溶液環境下，鎂與水的主要反應可寫為：



在乾燥空氣中，則常先生成薄層氧化鎂(MgO)，其後在潮濕條件下水合為氫氧化鎂 Mg(OH)_2 。這些膜層在溫和條件下對基材具有一定保護性，因此鎂合金在一般環境中仍可維持使用；然而在水溶液或腐蝕性較強，特別是含氯之環境下，保護性會顯著下降。

鎂合金表面氧化層通常呈內緻密、外多孔的雙層結構：靠近基材為 MgO ，外層主要為 Mg(OH)_2 （如圖 2-2）[36]。就體積關係來說， Mg(OH)_2 對鎂的 Pilling-Bedworth ratio (P-B ratio) 大於 1，理論上可覆蓋表面； MgO 的 P-B ratio 則小於



1，覆蓋性較差。實際上，外層 $Mg(OH)_2$ 結構鬆散且存在許多缺陷，使水分與離子仍可穿透至基材。當環境中存在 Cl^- 時， $Mg(OH)_2$ 易因氯離子促進溶解而形成可溶性的鎂鹽（如 $MgCl_2$ ），進一步破壞膜層的完整性與附著性，致使氧化膜喪失保護功能並加速腐蝕進行[37]。

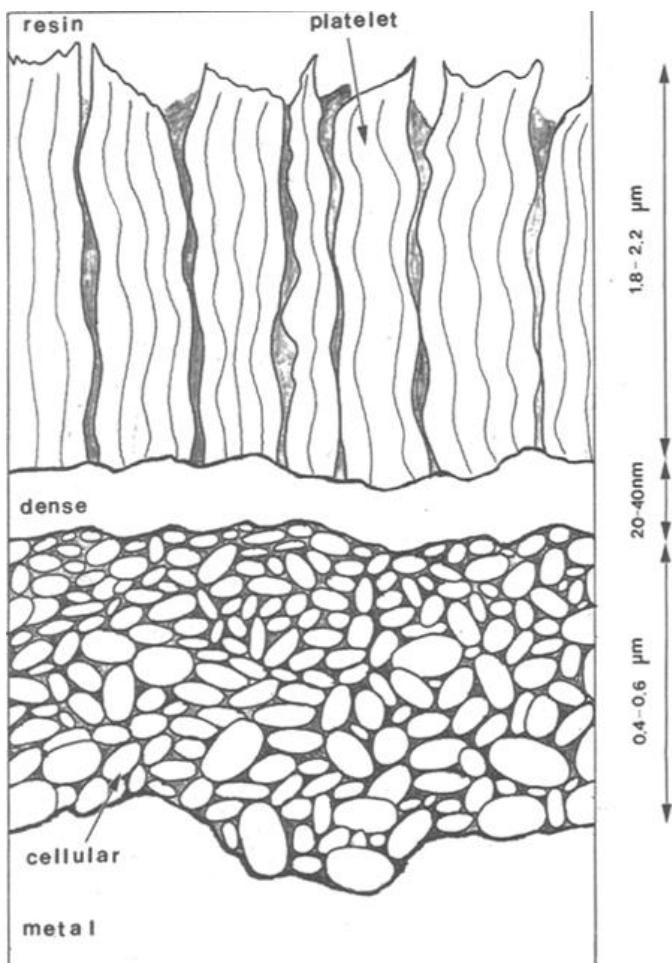


圖 2-2 鎂合金氧化層示意圖[38]

從電位與 pH 值關係曲線(Pourbaix diagram)中也可以發現，鎂在水溶液中傾向以鎂離子(Mg^{2+})的型態存在，需要在鹼性環境中，才會以 $Mg(OH)_2$ 的形式穩定存在[39]，如圖 2-3。因此在實際應用上，鎂金屬常被作為犧牲陽極使用，以保護其他



金屬在水溶液中的腐蝕。例如船殼的水下部分，就可以發現鎂犧牲陽極的存在[40]。

圖 2-3 中，ⓐ表示氫析出線，ⓑ表示氧的還原線，①、②、③所代表的方程式分別為：

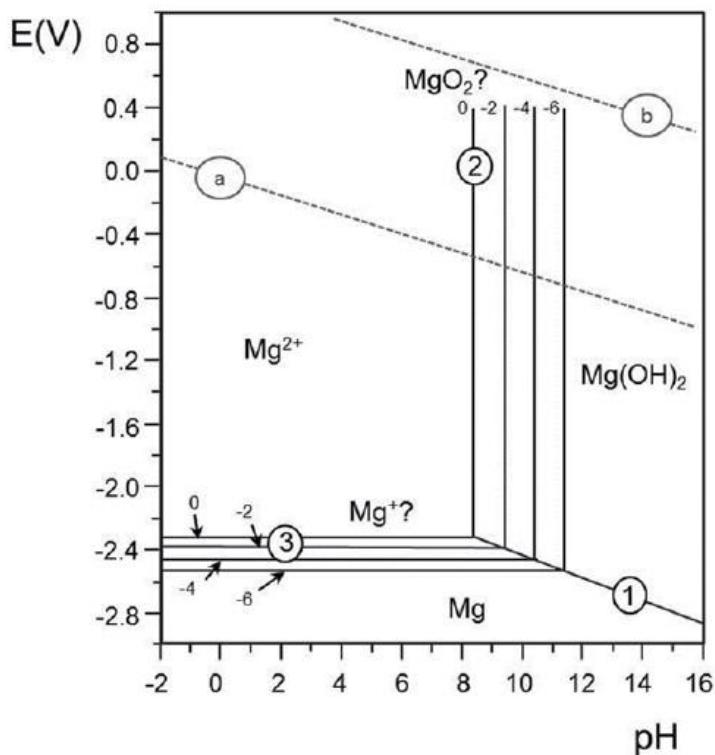
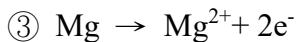
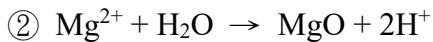
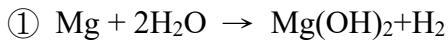


圖 2-3 在 25°C 環境下 Mg 的 Pourbaix diagram [41]

鎂與鎂合金的腐蝕實質上是一種電化學過程。由於金屬鎂的標準還原極低(如表 2-3 所示)，在自然環境中處於不穩定狀態，會傾向發生氧化反應，在表面生成氧化層。此一現象雖可視為鈍化(Passive)，但因氧化層結構鬆散且缺陷眾多，所提供的保護作用有限，因此實際上更接近於均勻腐蝕(General



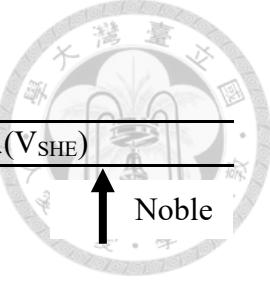
corrosion)。值得注意的是，鎂合金在腐蝕過程中還會表現出一種特殊的電化學行為，即為負差值效應(Negative Difference Effect, NDE)。在此先簡要說明差值效應 (Difference Effect)：將金屬在無偏壓下於水溶液中產生的氫氣速率記為 I_S ，施加陽極偏壓後的氫氣速率記為 $I_{H,m}^n$ ，兩者之差即為差值 Δ ：

$$\Delta = I_S - I_{H,m}^n$$

當 Δ 為正時，稱為「正差值效應」；當 Δ 為負時，則稱為「負差值效應」。一般來說，通常將金屬至於水溶液中，並對其施加陽極偏壓，會抑制氫氣的產生。然而在鎂合金中，卻觀察到相反的現象，氫氣的產生速率隨陽極偏壓增加而上升，同時實測的重量損失也遠大於法拉第定律所預測的值。這種異常行為說明了鎂合金腐蝕機制的複雜性，也是其耐蝕性研究中的一大挑戰。

此外，除了這種宏觀的異常行為，鎂合金在實際腐蝕過程中往往會逐漸轉變為局部腐蝕(Localized corrosion)。這種轉變主要來自於膜層的非均勻性以及局部環境差異，使得部分區域更易成為腐蝕起始點，進而誘發孔蝕(Pitting corrosion)、伽凡尼腐蝕(Galvanic corrosion)以及絲狀腐蝕(Filiform corrosion)[42]。以下針對鎂合金局部腐蝕做簡單介紹。

表 2-3 常見金屬標準還原狀態表[43]



反應式	標準還原電位(V _{SHE})
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1.498
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	+1.200
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0.799
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}$	+0.788
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	+0.401
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.337
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.000
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.126
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.136
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.250
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0.277
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.403
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.440
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.744
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.763
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.662
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.363
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2.714
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2.925

- 孔蝕

鎂合金的孔蝕機制與不鏽鋼的典型點蝕現象有所不同。不鏽鋼的點蝕一旦形成，局部因電位差異而在蝕坑形成陽極，鈍化區為陰極，導致鋼材持續溶解，進而使蝕孔持續成長並向基材深部擴展，如圖 2-4 所示。然而，在鎂合金中，孔蝕的發生則伴隨局部氫氧根離子濃度的提升。根據 Pourbaix diagram 可知，鎂在鹼性環境下可生成氫氧化鎂 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)，對基材具有一定的保護作用。當鎂合金發生腐蝕時，局部 pH 值因 OH^- 的累積而上升，此種「自我限制 (Self-limiting)」的現象能部分減緩腐蝕速率 [44]，如圖 2-5 所示。也因此，鎂合金的點蝕通常不會如不鏽鋼般向基材深部延伸，而是以表面擴張的方式逐漸擴大其腐蝕面積。

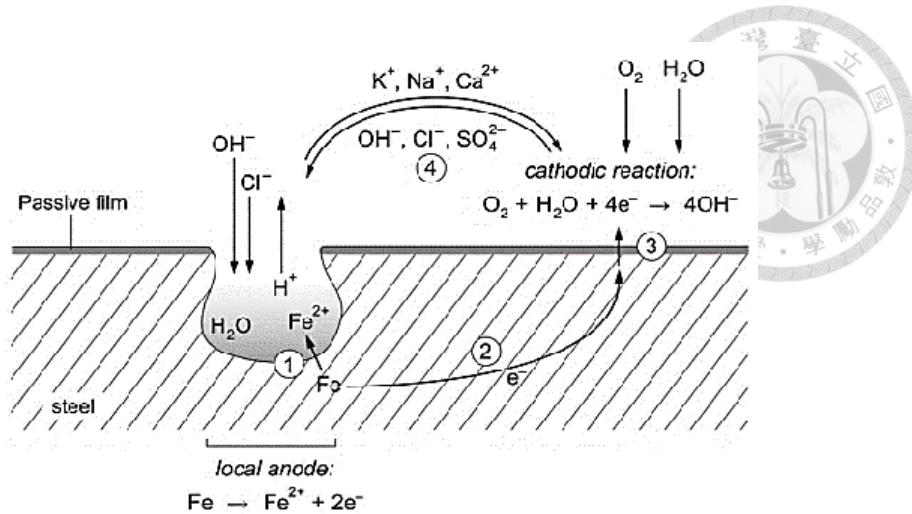


圖 2-4 典型不鏽鋼 Pitting 反應機制示意圖[45]

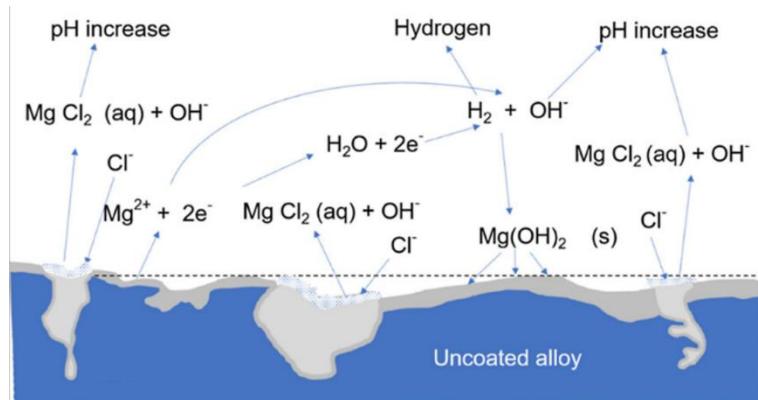


圖 2-5 鎂合金 Pitting 反應機制示意圖[46]

- 伽凡尼腐蝕

鎂合金為了提升抗蝕能力與機械強度，通常會添加合金元素。然而，由於固溶度的限制，鎂合金往往不是單相(Single-phase)結構，而是呈現雙相(Dual-phase)組織，或是在 $\alpha\text{-Mg}$ 基體中析出介金屬化合物(Intermetallic compound)，亦可視為二次相(Second phase)。在工業應用中鎂合金常見的二次相有：鎂鋁合金中的 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ，相對於 $\alpha\text{-Mg}$ 基材具有更高的電位，因此在伽凡尼腐蝕中為陰極[47]；鎂鋁鈣合金中的 $\beta\text{-Al-Ca}$ 相則具有

相對於 α -Mg 基材有更低的電位，因此在伽凡尼腐蝕中為陽極[48]。此類非單相組織雖能改善鎂合金的機械性質，但也會在基材與二次相之間產生電位差，形成微電偶效應(Micro-galvanic couple)，進而導致局部腐蝕的發生。

- 絲狀腐蝕

絲狀腐蝕是一種常見於未經表面處理的鎂合金之局部腐蝕形貌，特別容易在大氣環境或含氯化鈉水溶液中發生。其腐蝕形態通常表現為從塗層缺陷或氧化膜薄弱處起始，並呈現細長的絲狀痕跡向外延伸(如圖 2-6(a))。不同於典型的點蝕，絲狀腐蝕的推進主要受局部氧濃度差驅動：在絲狀前端，氧氣受限而形成陽極區，使鎂持續溶解；而在絲狀尾端，則因氧氣充足而形成陰極區，促進還原反應(如圖 2-6(b))。此一陽極與陰極的分工效應驅動絲狀腐蝕不斷向前推進[49]。先前的研究亦指出，氯離子對於絲狀腐蝕的形成與擴展具有關鍵作用，會加速局部膜層破壞並降低其附著性[50]。

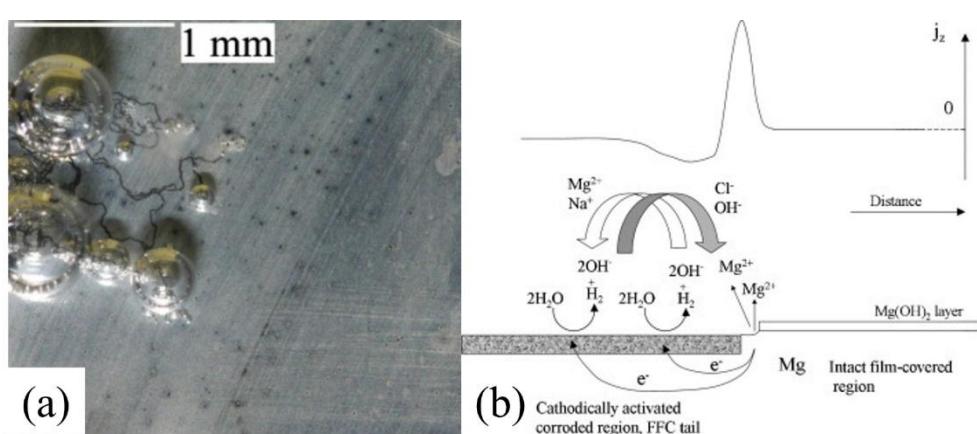


圖 2-6 (a)鎂合金裸材在 $0.01\text{mol}/\text{dm}^3 \text{NaCl}$ 水溶液中浸泡 42 分鐘之絲狀腐蝕現象，(b)絲狀腐蝕機制示意圖[50]



由上述內容可知，鎂合金在實際應用上需要再經過表面處理工程，才得以符合使用條件[51]。

2.3 鎂合金表面處理

根據表面處理製程方式不同，鎂合金的表面處理可大致上分為濕式處理(Wet process)與乾式處理(Dry process)兩類。濕式處理包含陽極處理(Anodizing)、化成處理(Conversion coating)、電鍍處理(Electroplating)等，主要藉由電化學或是化學方式在表面形成保護層；乾式處理則包含物理氣相沉積(Physical vapor deposition, PVD)、熱熔射(Thermal spraying)、雷射加工(Laser treatment)等，通常在真空或是高溫環境中以物理方法進行表面改植。

以下針對常見的鎂合金表面處理做簡要說明，以探討微弧氧化表面處理於鎂合金應用的優勢。

2.3.1 陽極處理

為一種濕式表面處理，將物件連接至陽極並浸置於電解槽中，施加陽極偏壓，利用電化學反應在基材表面生成氧化膜。常用於鎂合金之陽極處理以 Dow 17 與 HAE 兩種體系最具代表性[5,52]。

- Dow 17(酸性系統)

Dow 17 為最早被開發出來應用在鎂合金陽極處理的系統(約於 1940 年中期)，電解液呈酸性($\text{pH} \approx 5$)，可採直流或交流製程，通常製程溫度須高於 70°C ，且製程電壓約 100V 或以下。此系統使用的電解液成分包含重鉻酸鈉 (Sodium dichromate), 氟化氫 (Ammonium acid fluoride) 與 磷酸



(Phosphoric acid)。所得的膜層顏色為綠色，其深度隨後度增加而增加。膜層性能則包含耐磨、抗蝕或是施予膜層前的一個轉介層。

- HAE(鹼性系統)

HAE，為 Harry A. Evangelides 於 1952 年取得專利的製程電解液，屬於強鹼性電解液($\text{pH} \approx 14$)，通常以交流電操作，製程多在室溫附近進行，所需電壓通常較 Dow17 略高，約為 125V。電解液成分包含過錳酸鉀(Potassium permanganate)、氟化鉀(Potassium fluoride),磷酸鈉(Trisodium phosphate)、氫氧化鉀(Potassium hydroxide)與氫氧化鋁(Aluminium hydroxide)。HAE 膜層可作為後續塗裝之良好底層，但其本身的鹽霧耐蝕性亦有限，實務上常結合塗覆體系以達成長期防護。

2.3.2 化成處理

化成處理係指將金屬基材浸泡於特定溶液中，在不施加偏壓下，透過化學或電化學反應於其表面形成具保護性的膜層。化成處理過程中，金屬基材與溶液中的化學物質反應，在表面生成金屬化合物膜層，稱為轉化塗層(Conversion coating)，厚度通常約為 1 至 5 μm 。此類膜層不僅具備良好的附著性，可作為後續塗裝或鍍層的中介層，亦可有效提升基材之耐蝕性[53]。化成處理所使用的溶液體系種類繁多，依 pH 值可區分為酸性與鹼性系統(如圖 2-7)，亦可依膜層生成機制區分為還原型與氧化型系統(如圖 2-8)[54]。

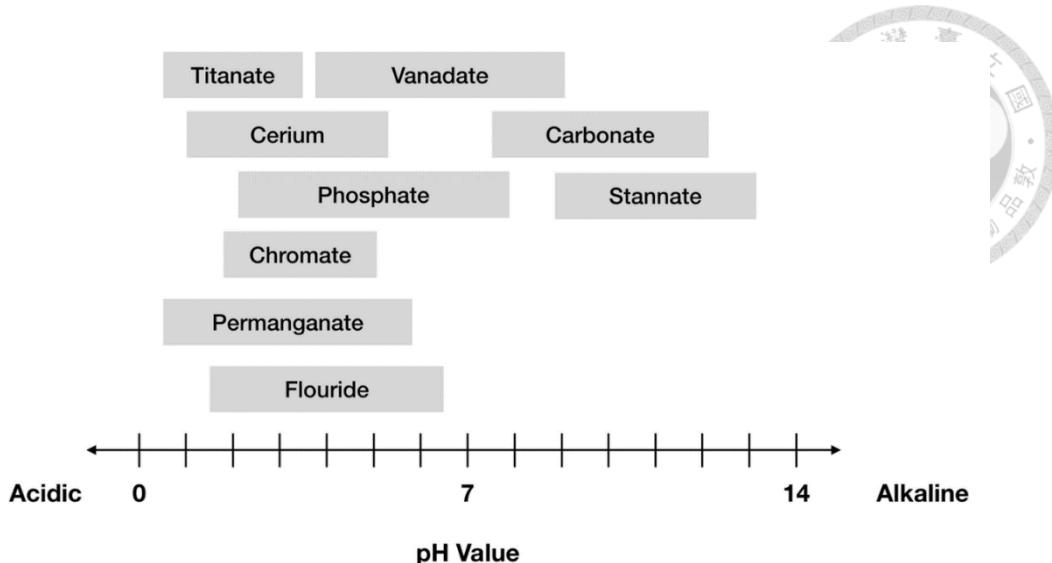


圖 2-7 化成系統依據 pH 值分類[54]

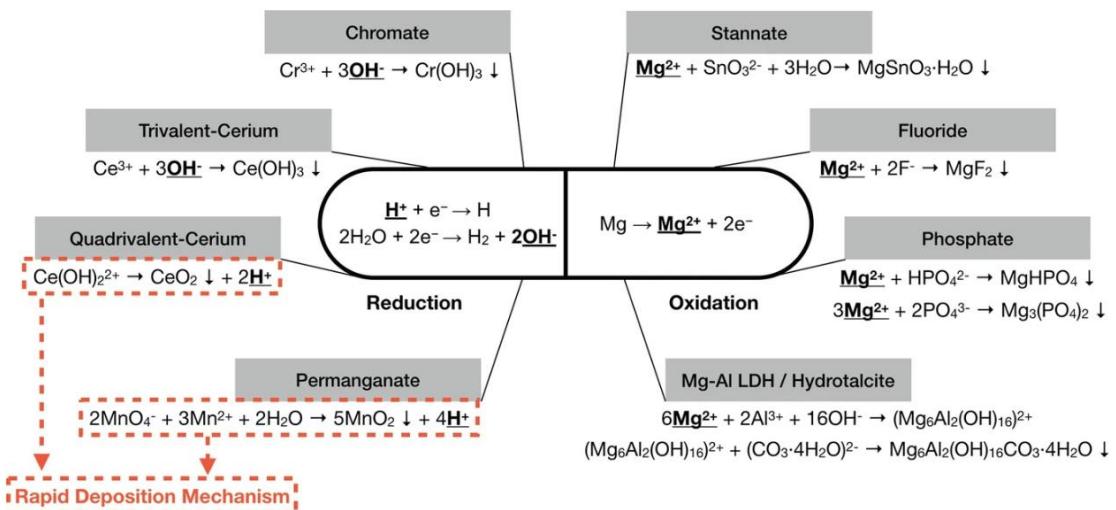
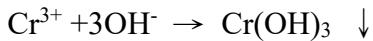


圖 2-8 化成系統依據生長機制分類[54]

以鉻酸系統(Chromate-based)為例，此系統為早期最廣泛應用於鎂合金表面化成處理的方法之一，於 19 世紀曾經廣泛使用，如今則因為環保問題而被禁用[55]。早期鉻酸系統化成液主要以六價鉻(Hexavalent chromium, Cr^{6+})為主，反應機制屬於還原型化成處理。鎂合金於水溶液中易發生氧化反應，釋放出的電子可將相對不穩定的 Cr^{6+} 還原為較穩定的三價鉻(Trivalent chromium, Cr^{3+})，接著 Cr^{3+} 再與化成溶液



中的氫氧根離子(OH⁻)反應生成氫氧化鉻(Cr(OH)₃)沉積於表面—此反應即為還原型化成反應，反應式如下：



雖然這種轉化塗層具有良好的屏蔽效果，且遭到破壞後有自癒能力，但是同時 Cr⁶⁺對人體以及環境也帶來巨大的危害[56,57]。因此於 2017 年歐洲聯盟(European Community)公布禁用[56]。爾後，研究重心轉往開發未含 Cr⁶⁺且具自癒能力的轉化塗層，如 Cr³⁺、過錳酸鉀(Permanganate)等系統，以其兼顧環保與保護的作用[58]。

2.3.3 電鍍處理

電鍍是一種以電化學方式在工件表面沉積金屬薄層的濕式製程，用以提升抗蝕、抗磨耗與導電性，亦常作為後續塗裝或多層鍍系的中介/附著層。電鍍時，工件通常作為陰極，金屬離子由電解液提供；陽極可為可溶或不溶（依鍍種而定）：可溶性陽極可補充金屬離子，不溶性陽極則主要承擔電流並由藥液維持金屬離子濃度。

鎂合金因化學活性極高，於水溶液中容易自發氧化並伴隨氰氣析出，表面快速生成鬆散的氧化/氰氧化產物，直接電鍍將導致鍍層不連續、附著力不足與均勻度差[59,60]。因此，鎂合金的電鍍通常需經系統性的前處理，包括脫脂除油、鹼洗清潔，或先行化成處理以於表面生成較緻密且穩定的氧化層，以確保後續鍍層的附著性與完整性[61]。鎂合金常用的電鍍處理系統為銅/鎳/鉻[62]，其中銅層提供整平與導電，並兼作中間過渡層；鎳層為主要屏障之耐蝕層；最外層鉻則提供硬度、耐磨與外觀光澤。



2.3.4 物理氣相沉積

物理氣相沉積(Physical vapor deposition, PVD)為一種乾式表面處理方法，透過物理的方式激發靶材，將靶材原子或離子在真空中輸運並沉積於工件表面，以獲得成分可控、雜質低的薄膜。其膜層之緻密度、應力與附著性可透過基材偏壓、氣壓與基材溫度調整。

常見的 PVD 鍍膜，例如 TiN 、TiC，雖可提供高硬度且耐磨的功能，但是直接鍍於鎂合金時常出現耐蝕性提升不持久、甚或加劇腐蝕的情況。主因是這些膜層的還原電位與鎂合金相比過高，一旦膜層存在缺陷，電解液即可觸及鎂基材，造成局部陽極溶解被加速，使短期測試可能見到的腐蝕抑制在長期或含氯環境下轉為惡化[63]。因此，單層導電 PVD 膜直接覆鍍鎂通常不建議作為主要防蝕方案，而應採介面電隔離或雙層、多層複合設計[64]。

2.4 微弧氧化

微弧放電(micro arc)的現象最早可追溯至 19 世紀，由俄羅斯學者 Sluginov 首次提及的現象[65]。隨後，德國學者 Guntherschulze 與 Betz 於 20 世紀開始將此技術往電解電容(electrolytic capacitors)的方向發展。至 20 世紀中期，Brown 等人衍生出利用水溶液系統，在鋁合金表面生成陶瓷氧化膜(Ceramic conversion layer)的方法，奠定了今日的微弧氧化製程的發展基礎[66]。

MAO 可視為陽極處理的一種，但與傳統陽極氧化不同，其製程電壓更高，可達數百伏特，足以在初期氧化膜與電解液的界面誘發放電與電漿反應，進而促進膜層生成，提升成膜效率。相較於傳統非晶態氧化膜，MAO 製程可形成結晶態陶瓷氧化層，在硬度、耐磨性及熱穩定上都展現出明顯的優勢，也使其逐漸成為提升輕



金屬表面性能的重要技術。

隨著研究的推進，微弧氧化技術逐漸被應用於鋁、鎂、鈦及其合金等輕金屬表面處理，涵蓋的領域有汽車、航太、電子與生醫領域[67-70]。MAO 膜層不僅能顯著提升抗蝕性、耐磨性以及熱穩定性，亦能賦予材料表面多重功能，使其能適應嚴苛使用環境的同時達到多種用途。不過，MAO 技術在實際應用上仍然面臨一定的限制，例如 MAO 固有的孔洞與裂紋等缺陷，可能會導致局部腐蝕或降低膜層整體屏蔽腐蝕因子進入基材的性能。值得一提的是，雖然這些固有的缺陷對抗蝕能力帶來負面影響，但在生醫領域卻是一項優勢，因為細胞附著需要有一定的空間，而 MAO 技術可藉由調控孔洞大小來提供適合細胞附著的條件。此外，MAO 製程本身的高能耗亦限制其技術發展的另一個因素。

因此，許多研究著重於如何改善 MAO 膜層的結構與性能。常見的策略包含優化電源參數(包含脈衝模式、電流密度、脈衝頻率等)、調整電解液成分(添加複合鹽類或功能性顆粒)，以及結合其他表面改質的方法(如封孔後處理)[71]。關於這些可調控參數，將會在接下來的章節進行更詳細的介紹。

由以上的鎂合金常見的表面處理介紹，我將其整理成表 2-4 比較基本原理、

性能以及優缺點，以供快速參考比較。

表 2-4 鎂合金表面處理比較



比較	微弧氧化	陽極處理	化成處理	物理氣相沉積
基礎原理	電漿、電化學	電化學	電化學	真空物理沉積
設備成本	中	中	低	高
製作成本	中	中	低	高
能耗	中	中	低	高
膜層生長效率	高	中	低	中
形狀影響	中	低	低	高
膜層厚度	微米級	微米級	奈米級	微米級
膜層功能	多	中	少	中

2.4.1 什麼是電漿

由於微弧氧化過程涉及電漿反應，因此在此先簡要介紹電漿的概念。電漿通常被稱為「物質的第四態」。當物質獲得足夠的能量時，部分原子鐘的電子會從軌域中游離，與原子核分離，使物質同時存在可自由移動的電子與離子。在這種狀態下，物質不同於固態、液態或氣態，而是呈現高導電度、可與電場及磁場強烈交互作用的電漿(或稱為等離子體)。

電漿在形態上與氣體相似，兩者皆沒有固定的形狀與體積，但電將具有幾個獨特的特徵，包含極高的導電性、對磁場的敏感性以及可發光的特性。這是因為其中含有大量可以自由移動的帶電粒子(電子與離子)，使其成為良好的導體。在日常生活中，我們常見的電漿現象包括閃電(Lightning)、極光(Aurora)、太陽以及恆星[72]。閃電的發光原於空氣被電離後形成電漿所釋放的能量；極光則是太陽釋放的電漿與地球高層大氣碰撞所致；而太陽與恆星本身則是龐大的高能店將球體，持續進行能量釋放。除了自然界中的電漿外，人們也可以透過施加電場在實驗室或工業製程



中製造出電漿。

電漿的生成可以根據其存在的介質環境來區分，大致可分為氣體電漿與液態電漿。氣體電漿常見於真空系統中的輝光放電，大氣環境下的大氣電漿。其形成主要是透過外加電場使氣體分子游離並產生自由電子與離子，因此其介面反應相對單純，以電子與氣體分子的碰撞激發與游離為主。相對來說，液體電漿的形成過程與行為就比較複雜，如電漿電解。液體介質不僅涉及放電與游離反應，還伴隨著化學反應、界面反應、熱傳以及質傳等交互影響，其完整機制至今仍未被完全釐清。在高電流密度下，液體環境更會因焦耳熱效應產生局部升溫，伴隨電解反應與氣泡生成；而高溫亦可能改變氣泡表面張力，進一步影響電漿的穩定性與放電特性。

在微弧氧化製程中，所觀察到的「放電」現象即屬於液態電漿的產生。當外加電壓持續升高至足以使氧化膜發生局部介電崩潰時，電子會被強電場加速並與氣體或電解液中的粒子發生碰撞，導致游離作用，進而形成高溫、高能的電漿區域。這些電漿為放電具有瞬間高熱與促進化學反應的作用，使的膜層局部熔融、氧化並快速凝固，因此在表面留下多孔且不平整的型貌。

電漿放電的顏色與強度常被視為判定能量狀態的指標。在能量較低時，通常呈現白光或微弱閃光；隨著能量增加，放光會逐漸轉為黃橘色，同時亮度與範圍增強。這些放光的表現反應了放電過程中通道的能量分布與反應強度。因此，在 MAO 製程中，放電行為並非單純的火花現象，而是電漿物理與電化學反應交互作用的結果。意即，電漿的行程與變化直接決定了膜層的微觀結構特徵與性能表現。

2.4.2 微弧氧化原理

回到微弧氧化本身的原理，其核心在於藉由施予外加電流或電壓來建立強電



場，迫使金屬在表面生成氧化膜。由於氧化膜本身絕緣的特性，隨著膜層逐漸增厚，反應電壓會持續上升。然而，當氧化膜厚度增加到一定的程度後，物質擴散至金屬與電解液界面的速率降低，使得氧化膜的生長趨於緩慢。在這個情況下，電荷逐漸累積在金屬表面，直到達到臨界電壓(Threshold)，局部發生介電崩潰(Electrical breakdown)。此時，較弱的膜層區域遭到擊穿，於試片表面便可觀察到白色電弧火花的瞬間放電現象，即所謂的 Spark。這些微小的白光散佈於試樣表面，被擊穿的位置形成放電通道(Discharge channel)，高溫熔融的氧化物沿著通道溢出並與電解液產生反應；隨後，由於熔融的氧化物溫度極高，與低溫電解液接觸後會迅速冷卻、凝固並再結晶，沉積在原本較弱的膜層區域，使膜層局部增厚。隨著較弱的位置被逐漸補強之後，介電崩潰移到新的區域，這樣的循環成為微弧氧化膜均勻增長的主要原因。

隨著氧化膜逐漸增厚，擊穿所需要的能量也隨之增加，放電行為因而產生變化。隨著微弧氧化製程的時間演變，最初的白色為小火花逐漸轉變為黃橘色的微弧放電(Micro-arc discharge)，其放光數量減少，且出現的週期也隨著時間拉長，並伴隨著更高的能量輸出（如圖 2-9 所示）。這些放電在局部高溫下驅動熔融氧化物的再結晶，使膜層逐漸由非晶態向結晶態轉變，並影響其微觀結構與相組成。

由此可知，微弧氧化過程並非單純的電化學氧化，而是電漿放電、熱效應與介面反應交互作用的結果。這些複雜的物理與化學效應共同決定的膜層的微觀結構、相組成以及最終的性能表現。

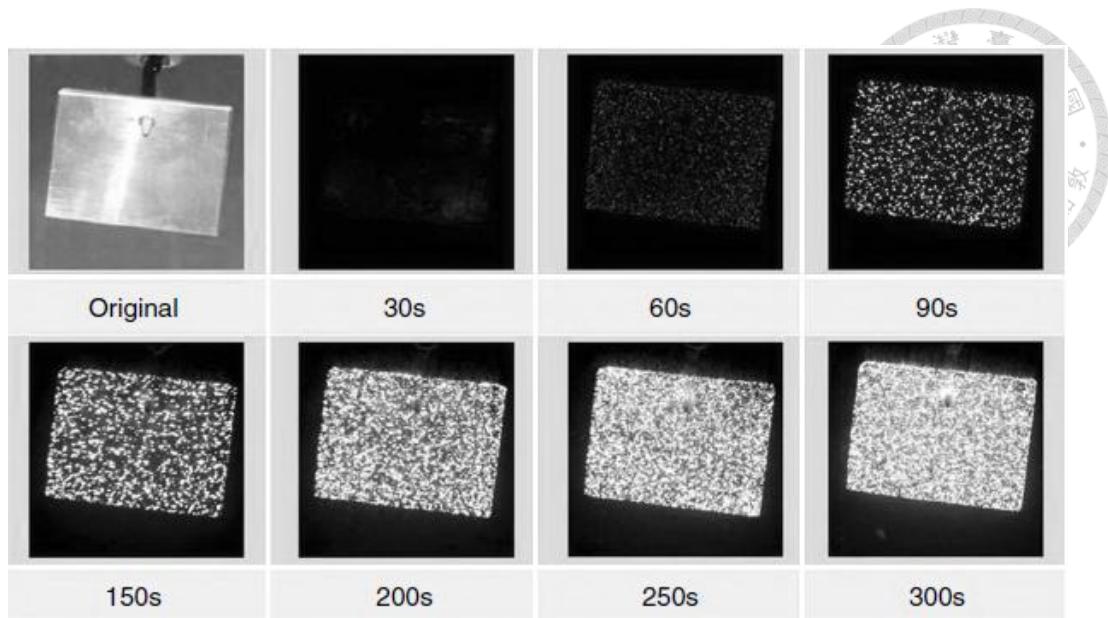


圖 2-9 鎂合金在微弧氧化過程中放光現象隨時間而變化[73]

2.4.2.1 微弧氧化膜生長機制

微弧氧化膜的生長是一個動態且不斷循環的複雜機制，涉及多種物理與化學反應的交互作用，主要包括以下三類的反應機制：

- 電化學反應(Electrochemical reaction)：主要發生於基材與電解液的界面。當外加電壓超過臨界電位時，陽極金屬表面發生氧化反應，導致基材表面溶解，並初步形成氧化膜。此外，氧離子(O^{2-})與金屬離子的遷移也促進氧化層的形成與增厚。
- 電漿化學反應(Plasma chemical reaction)：發生於基材表面與電解液之間的電荷轉移與強電離效應。當施加的電壓進一步提高至氧化膜無法承受的臨界電位時，局部區域產生放電現象，形成微弧放電，此時，表面產生高溫高壓電漿，進一步促成膜層熔融、重組與緻密化，並伴隨複雜的氣相與液相反應。

- 热擴散(Thermal reaction)：微弧放電導致局部高溫，熱擴散速率增加，進一步影響膜層的生長速率與結構特性。高溫區域亦可能造成膜層的部分重熔，再與低溫電解液接觸後快速冷卻，形成非晶或結晶微觀結構。

為簡化微弧氧化製程中所涉及的多重反應，可從電解水溶液中電極的極化過程進行初步了解，如圖 2-10 所示。於陽極產生氧化反應，過程中伴隨表面溶解、氧化膜生成以及氧離子(O_2^-)氧化三種反應；陰極則產生氫離子還原與陽離子還原反應。這些電極反應共同構成微弧氧化反應的基礎過程，驅動整體膜層的生成與演變。

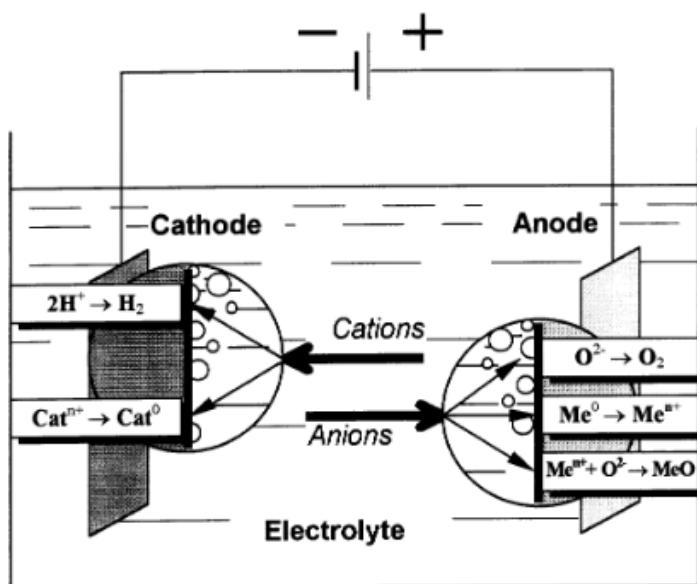


圖 2-10 電解水溶液中電極極化過程[74]

以上述極化過程為基礎，為了更深入了解放電行為，Yerokhin 等人將為弧氧化過程中的陽極極化過程分為兩種電漿形式(如圖 2-11 所示)：

- 無鈍化行為電極表面的放電(曲線 a)：在低電壓區間($0 \sim U_1$)，電極表現微



典型的電化學反應，遵守法拉第定律。隨著電壓急劇上升($U_1 \sim U_2$)，電化學反應劇烈，產生大量氣體並在電極周圍形成具有絕緣特性的氣體包層(Gas envelope)，其組成為 O_2 及 H_2 。而當電場強度達到 $10^6 \sim 10^8 \text{ V/m}$ 時，這些氣體會被電離而產生微弧放電($U_2 \sim U_3$)。

- 鈍化電極表面介電層的放電(曲線 b)：電壓 U_4 對應到腐蝕電位，原本自然形成的鈍化膜發生溶解，隨後進入再鈍化(Re-passivation)區間($U_4 \sim U_5$)，並生成多孔氧化層。當達到臨界電壓時(U_5)，發生介電崩潰，產生穿隧游離(Tunneling ionization)，導致試片表面出現快速游移的微小火花。當電壓升高至 U_6 ，熱熱電離(Thermal ionization) 導致撞擊游離(Impact ionization)機制發生，使火花尺寸變大，轉變為電弧放電(Arc-discharges)。在電壓區間 U_6-U_7 ，部分熱電離被增厚的氧化膜表面累積的負電荷阻礙，產生相對較低的能量，持續時間較短的微弧放電(Micro discharge 或 Micro-arcs)，這類的放電是膜層持續增厚的主要原因。當電壓高於 U_7 時，微弧放電能量升高，足以對氧化膜造成破壞，甚至有貫穿氧化層至底材的放電反應發生，氧化膜多孔的特性即為此階段造成。

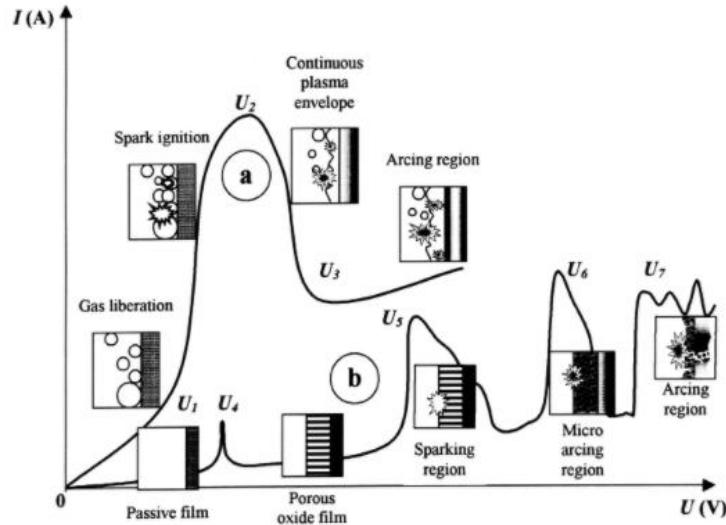


圖 2-11 兩種電漿電解過程之電流-電壓示意圖 (a) 無鈍化行為電極表面的放電，(b) 鈍化電極表面介電層的放電[75]

以鎂合金而言，在鹼性電解液中恆電流的微弧氧化過程分為四個階段(如圖2-12)。起初，鎂合金表面自然生成薄的鈍化膜，在給定微小電壓後，鈍化膜開始增厚，此為第一階段。此時仍處於典型電化學反應階段，尚未出現放電現象。第二階段，電壓隨鈍化膜增厚上升，電壓持續上升到擊穿電壓，此時表面開始有微小火花產生，較脆弱的鈍化膜被破壞，形成更厚的塗層。隨後的第三、四階段，放電行為與膜層結構會持續演變，進入穩定放電階段，膜層持續發生熔融、重組，最終形成厚度更厚、具多孔性的結晶態氧化膜。

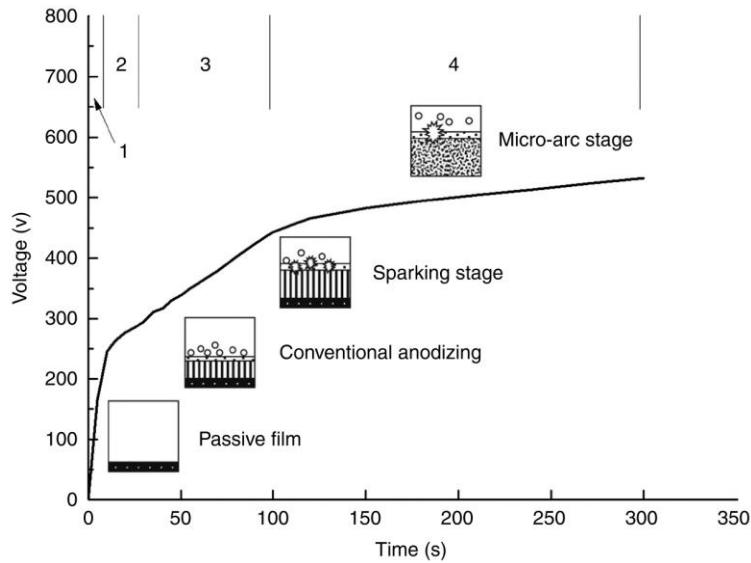


圖 2-12 定電流模式下微弧氧化製程四階段[73]

在膜層生長過程中，MAO 膜層並非單向進行，而是同時存在向內生長(Inward growth)與向外生長(Outward growth)兩種機制[74,76]，如圖 2-13 所示。向內生長的膜層主要由金屬基材的金屬陽離子在強電場作用下向外遷移，並在界面處與電解液中的陰離子(如 O^{2-} 、 OH^-)反應生成氧化物，使膜層向基材的方向生長。相較之下，向外生長的膜層主要是因為局部放電造成原始的膜層熔融，熔融的物質在高溫高壓環境下與電解液成分反應，隨後重新沉積並堆疊於膜層表面。這兩種機制同時作用，使得最終形成的 MAO 膜層兼具緻密的內層與多孔的外層結構。

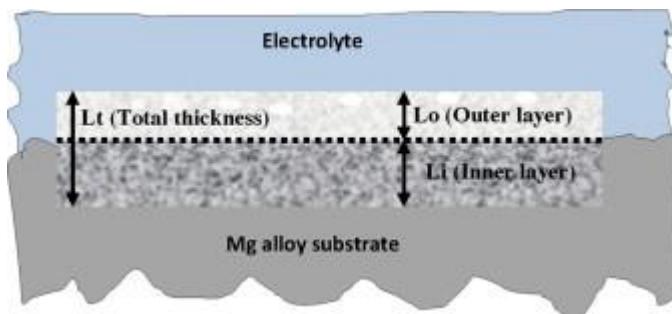


圖 2-13 微弧氧化膜的生長方向[74]



2.4.2.2 微弧氧化膜之結構與特性

微弧氧化膜通常可分為兩層或三層。以三層結構為例，最內層與底材連接的為內部緻密層(Inner dense layer 或稱 Amorphous barrier layer)，具備最佳的抗蝕能力；中間緻密層(Intermediate dense layer)，能同時提供良好的機械性能(例如：耐磨耗)及抗蝕能力；最外層為多孔層(Porous outer layer)，由表面形貌即可觀察到其孔洞、裂紋分布(如圖 2-14)。若以兩層結構來說，與三層結構相比少了中間緻密層。然而，由於中間緻密層與其他層之間的界面不易清楚辨識，其存在與否往往取決於成膜條件與觀察方式，因此在不同文獻中對膜層結構的劃分仍存在差異。

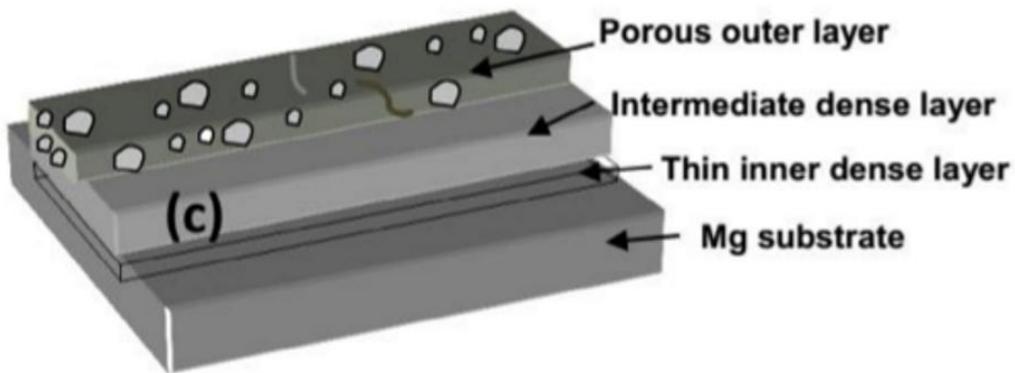


圖 2-14 微弧氧化膜結構示意圖

微弧氧化膜所提供的性能主要可區分為物理性與化學性兩類。其中，物理性質包含提升硬度、抗熱性與抗磨耗性；化學性則包含抗腐蝕能力以及生物相容性等。以下針對各項效應的來源做簡單的介紹。

硬度：相較於金屬基材，MAO 膜屬於陶瓷性質，其主要鍵結型態屬於共價鍵或離子鍵，鍵結能高於金屬鍵，因此能顯著提升表面硬度。

抗熱性：MAO 膜層以氧化物為主，具備高榮典與熱穩定性，能在高溫下保持



結構完整，不易發生軟化或熔融。

抗磨耗性：磨耗行為與膜層硬度、表面粗糙度以及微結構有關。由於 MAO 膜層同時具備高硬度與陶瓷特性，可以有效地提升耐磨性。此外，膜層的緻密度與孔洞結構的分布也會影響到耐磨耗性的表現。

抗腐蝕能力：膜層可作為基材與外部環境的屏障，阻擋腐蝕因子進入基材，且因為氧化層的化學活性極低，也不會與環境腐蝕因子反應。當膜層足夠緻密、完整且含有化學活性低的氧化物存在時，可以大幅降低基材的腐蝕速率。

生物相容性：在鎂合金應用於生醫材料的情況下，MAO 膜不僅能延緩鎂合金的降解，亦可透過調整電解液成分，如添加鈣、磷等成分，提升生物相容性。除此之外，尚可透過調控 MAO 膜層的孔洞大小，創造適合細胞附著、生長的微結構環境。

由此可知，MAO 膜同時具備物理與化學上的多重優勢，不僅能強化材料的表面性能，也能過展期在不同領域中的應用潛力。

2.4.3 影響微弧氧化膜之參數

微弧氧化膜的製程有許多參數可調控，大致上可分為三類[75,77]：電源形式(Power source)、電性參數(Electrical parameters)、電解液(Electrolyte)。

電源型式可分為直流電、交流電、脈衝；脈衝又有單脈衝與雙脈衝兩種[78]

2.4.3.1 電源型式

電源的輸入直接影響了微弧放電的型態，進而影響微弧氧化膜的結構與組成。應用於微弧氧化之電源可分為直流電源、交流電源、脈衝電源。其中，脈衝電源又可分為單脈衝及雙脈衝由文獻統整得知，雙脈衝電源通常能形成較緻密且附著性

佳的膜層，並具有更優異的抗蝕能力。其比較結果整理於表 2-5。



表 2-5 微弧氧化電源供應器對應可調參數及其膜層特性彙整表格

電源型式	直流電源	交流電源	脈衝電源	
			單脈衝	雙脈衝
輸入	單向偏壓	雙向偏壓	單向偏壓	雙向偏壓
可調參數	單向電流/電壓	雙向電流/電壓 頻率	單向電流/電壓 頻率 佔空比	雙向電流/電壓 頻率 佔空比
膜層特性	附著性較差 抗蝕能力較差	附著性較佳 緻密	附著性較差	附著性較佳 抗蝕能力較佳 緻密
參考論文	[79-83]		[84]	[85]

2.4.3.2 電性參數

電性參數會因電源型式不同而有所差異，但基本上都可以調控以下三個參數：

(1) 定電流

定電流模式下，施加電流保持恆定，隨著製程時間延長，膜層持續增厚。

由於厚度增加史的膜層阻抗逐漸上升，擊穿膜層所需電壓也逐漸升高，因此在時間-電壓曲線上可觀察到電壓隨時間上升的趨勢。此模式的特徵在於可以連續驅動放電過程，促進膜層穩定生長。另一方面，電壓不斷上升可能導致放電強度增加，進而造成孔洞擴大，並因熔融膜層與電解液溫度差異增加而加劇裂紋生成。因此，在參數設定上需要多加留意。

(2) 定電壓

在定電壓模式下，當膜層達到一定的厚度後即停止增厚，生長會趨於停止。由於電壓固定，隨著時間延長，電流逐漸下降，最終接近零安培。此模式下，膜層厚度存在上限，無法持續增厚。



(3) 工作時間

由於電漿反應的輔助，膜層的成膜速率顯著提升，因此 MAO 耗費的製程時間也相對不會太長，多以分鐘為單位。根據基材、電解液極輸入的電參數不同，反應時間可從數分鐘到數十分鐘不等。

若使用交流電源或雙脈衝電源，電壓與電流的調控可分為陽極與陰極：

(1) 陽極電壓或電流

陽極電流密度越大或電壓越高，單位時間的能量輸入也越高，膜層生長速率增加，厚度也相對較厚。但過高的能量會造成放電通道擴大，表面孔洞孔徑增大；同時，電漿與電解液之間的溫差也會提升，導致熱應力增加，使裂紋數量增多[86,87]。

(2) 陰極電壓或電流

陰極偏壓的輸入被證實有助於提升 MAO 膜層的緻密程度以及特性，不過效果依基材而異。目前，以鋁合金為基材的陰極參數研究較完整，且發現了 soft sparking 現象，成功提升了鋁合金 MAO 膜的結構與特性。而在鎂合金上，陰極參數的效應研究相對較少，但一般發現過高的陰極電流密度或電壓，會降低 MAO 膜的完整性，甚至會導致膜層剝落。

此外，若電源型式為脈衝電源，則還進一步調控以下參數：

(1) 電壓/電流之輸入與停滯時間

脈衝電源以間歇方式輸出電壓或電流。在輸出間隔期間，電荷在釋放後重新累積，使系統得以在下一次輸出時達到瞬間高能量放電。輸入時間與停滯時間決定單次脈衝的能量分布與放電行為。在固定輸入偏壓的振幅下，輸入時間越長，單次脈衝能量越大，可能導致表面孔洞尺寸的增加，對膜層特性造成不利的影響。停滯時間越長，表示系統有更多時間可以釋放熱量以及重新累積電荷，有

助於降低局部熱應力並改善膜層均勻性。值得一提的是，現有的研究大部分著重在「成膜區間」，也就是電源輸入時間，而忽略了「停滯區間」，也就是沒有電源輸入的時間影響。因此，本研究針對「停滯區間」進行第一步的討論。

(2) 頻率

指單位時間內電源輸入的次數。頻率的高低會影響放電行為的分布與能量累積方式。在頻率較低時，單次放電能量較高，但放電間隔長，亦形成較大孔洞；由於能量輸入相對集中，通常能促進較厚的膜層生長。相對的，在頻率較高時，單次能量較低，膜層表面的孔洞孔徑較小，且分布較均勻，但膜層生長速率可能相對降低。

(3) 佔空比

表示在一個完整週期中，電能實際輸入的時間比例。以雙脈衝電源為例，正脈衝與負脈衝分別對應於氧化反應與還原反應，透過調控其輸入時間，可改變膜層的結構、附著力以及相關性能。在相同頻率下，隨著佔空比增加，膜層的氧化厚度通常會減少，而表面孔洞尺寸則有放大的趨勢[88,89]。於微弧氧化相關文獻中，有些會將正、負脈衝之佔空比以單一參數表示，如以下公式：

佔空比(Duty cycle,D)

$$D = \frac{T^+_{on} + T^-_{on}}{T^+_{on} + T^+_{off} + T^-_{on} + T^-_{off}}$$

其中， T^+_{on} 與 T^-_{on} 分別代表陽極脈衝與陰極脈衝的導通時間， T^+_{off} 與 T^-_{off} 則分別代表陽極脈衝與陰極脈衝的停滯時間。

2.4.3.3 電解液成分

MAO 製程多數以鹼性溶液為主，通常使用稀薄溶液(Dilute solution)，這也是



其被視為綠色製程的原因之一。理想的電解液須具備數項特性，包括高導電度、適當 pH 值、能提供成膜反應所需陰離子，以及可依需求添加的功能性成分[75]。

- 提供導電度

電解液須具備足夠的導電度，以利穩定放電反應。常見的化合物包含氫氧化鈉(NaOH)與氫氧化鉀(KOH)。其中，鉀離子(K^+)與鈉離子(Na^+)提供主要導電路徑，而氫氧根離子(OH^-)則用於調整電解液的酸鹼度，以提供適合電漿放電發生的環境。

- 主要成膜鹽類

此類化合物提供形成 MAO 膜所需的陰離子(Anion)，為膜層形成的核心反應物。常見系統可分為三類：(1)矽酸鹽系統，(2)磷酸鹽系統，(3)鋁酸鹽系

- 紋密化因子

為提升膜層紋密程度，可添加特定化合物來改善。以鎂合金來說，通常會添加含氟化合物，如氟化鈉(NaF)、氟化鉀(KF)、氟化銨(NH₄F)，於基材表面形成紋密度高的氟化鎂，以提升其抗蝕能力。

- 功能性添加物

依膜層所需功能，可添加不同物質：

- ✓ 提升耐膜性：添加硼酸或鎢酸，以調整膜層摩擦係數或硬度。
- ✓ 提升導電度：添加石墨烯、碳顆粒等。
- ✓ 提升生物相容性：添加鈣離子(Ca^{2+})、磷酸根離子(PO_4^{3-})，調控 Ca/P 比，在膜層中形成羟基磷灰石(Hydroxyapatite)，以利細胞附著。
- ✓ 提升抗菌性：添加氧化鈦、銅離子、銀離子等。

不同功能性添加物可能會導致電解液的導電度或酸鹼度的改變，因此在設計配方時需要考慮偕同或拮抗效應。



2.4.4 軟火花(Soft sparking)現象

MAO 中的「Soft sparking」現象最早於鋁合金在交流電條件下生成 MAO 膜層時被觀察到[90]。產生 Soft sparking 的必要條件是陰極電流大於陽極電流，當 MAO 膜層來到一定的厚度時，製程中的放電行為會出現轉變(如圖 2-15)，伴隨製程聲響減弱，並且最終獲得的 MAO 膜層通常具有更佳的性能表現[91,92]。然而，Soft sparking 的出現通常需要較長的製程時間，其具體形成機制仍未被完全釐清，特別是陰極輸入對 MAO 製程與膜層結構的影響仍存在爭議。因此，相關研究逐漸受到廣泛關注。近年的研究指出，陰極電流可能導致界面電荷的重新分布，進而影響放電模式與膜層生成動力學。例如，有學者以鋁基材為研究對象，利用原位量測探討遲滯效應 (Hysteresis)，並分析陰極電流對 Soft sparking 的影響[93]。

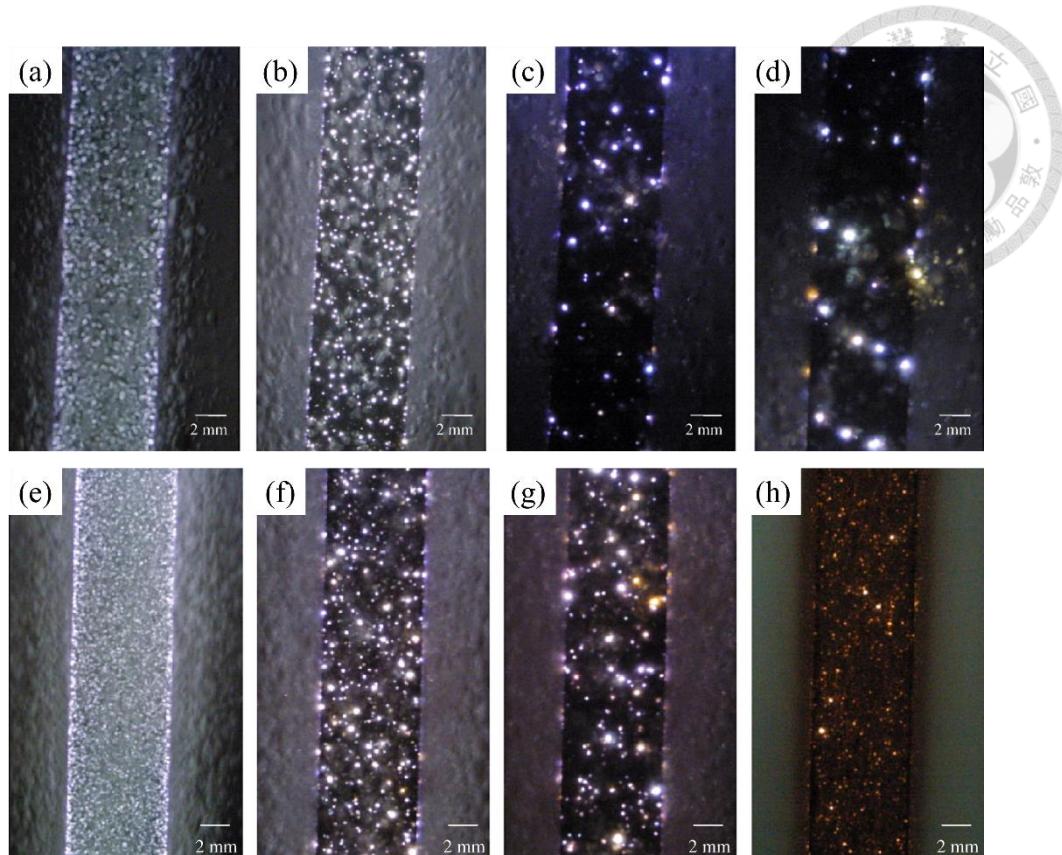


圖 2-15 (a-d)為沒有 soft sparking 現象的放電行為，(e-h)為有 soft sparking 的放電行為。(a),(e)製程剛開始，(b),(f)15 分鐘，(c),(g)30 分鐘，(d),(h)45 分鐘

雖然在鋁合金上 Soft sparking 帶來正向的影響，但是在鎂合金中卻不盡相同。由於鎂基材化學活性較高，且其氧化物 (MgO 、 Mg(OH)_2) 的結構鬆散與溶解性較大，使得放電行為與膜層生成動力學與鋁合金有所差異，且目前對於鎂合金的 soft sparking 現象也存在不同的結果。有研究指出，在交流電條件下出現的 soft sparking 現象，反而會造成膜層孔洞增加、結構鬆散與耐蝕性下降，對鎂合金的 MAO 製程帶來不利影響[94]。這些結果顯示 soft sparking 在不同材料上的效果並不一致，仍需進一步釐清其作用機制。

此外，鋁合金的研究也揭示了 soft sparking 的複雜性。Aleksey B. Rogov 等人[95]發現，透過調整停滯時間(Relaxation time)，可在膜層中形成不同相比例的氧化



鋁(α -Al₂O₃ 與 γ -Al₂O₃)。然而，soft sparking 為何能驅動相轉變的機制仍不清楚，推測可能與膜層厚度增加後陰極輸入造成的局部酸化有關[96]。在酸性條件下，鋁以 Al³⁺ 形式穩定存在，因此於後續陽極過程中可參與更多的成膜反應，從而生成更厚且具有相轉變特徵的膜層。

受到此研究啟發，本研究聚焦於鎂合金 MAO 製程中「停滯時間」的影響。由於鎂並非兩性金屬，其電化學行為與鋁存在顯著差異，因此我們設計實驗以探討停滯時間對鎂合金 MAO 製程的作用機制，並期望從電性參數的角度提出改善膜層品質與提升耐蝕性的可能策略。

第三章 實驗方法及步驟



3.1 實驗流程

本研究之實驗流程如圖 3-1 所示。試樣經過前處理後，進行微弧氧化表面處理，以探討雙脈衝電源模式之電性參數對膜層特性影響為研究重點。實驗分成兩個階段，首先為調整停滯時間，接著再針對陰極電流密度進行調整。完成微弧氧化處理後，對試樣膜層進行電化學分析與微結構觀察，以釐清不同電性參數對微弧氧化膜的生長機制與特性的影響。

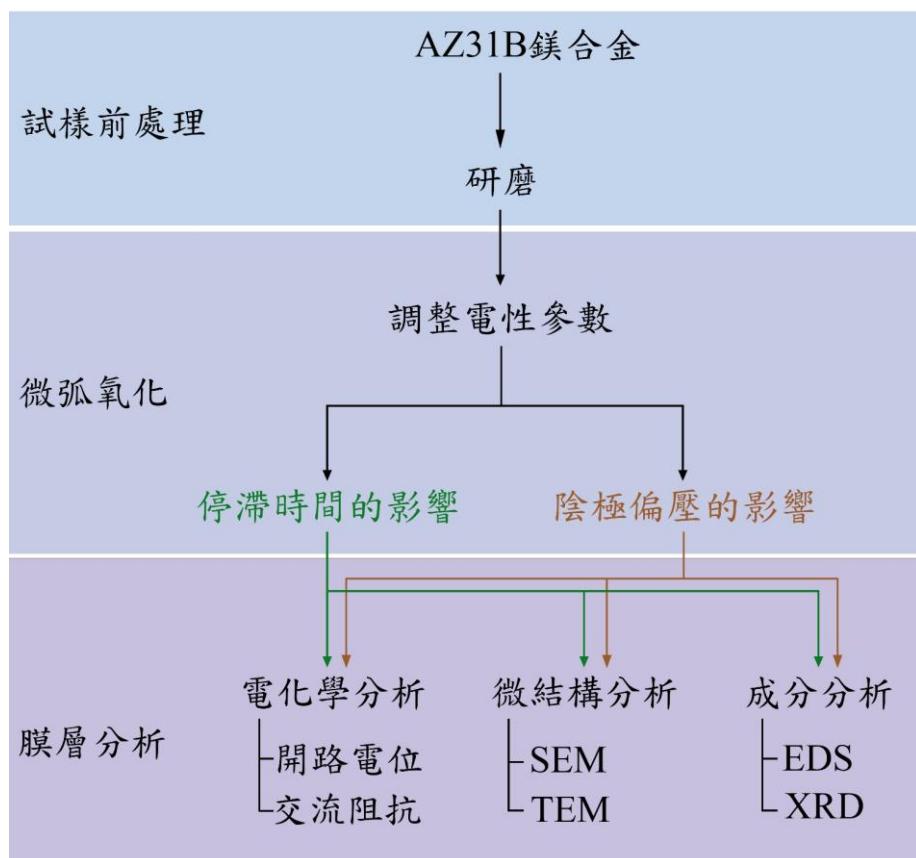


圖 3-1 實驗流程圖



3.2 試片前處理

本實驗使用品達科技提供之商用鎂合金 AZ31B 做為底材，其成分如表 3-1 所示。試樣尺寸統一裁製為 50mm × 40mm × 0.5mm 之矩形試片，並於試片短邊中央處鑽孔(直徑 0.5 公分)、攻牙(M5)，使試片得以與不鏽鋼螺紋棒掛具連接。

表 3-1 AZ31B 成分表

元素 (wt%)	Al	Zn	Mn	Si	Mg
AZ31B	3.162	0.898	0.349	0.032	base

於微弧氧化製程前，試樣需進行表面預處理。首先，使用碳化矽 (SiC) 砂紙進行濕試機械研磨，依序由#80、#400、#800、#1200、#2000 研磨，以確保試樣表面粗糙度之一致性。研磨後，使用去離子水清洗試樣表面，接著使用風槍，將試樣表面之髒污與水漬去除，確保試樣表面潔淨度，以利後續微弧氧化製程之穩定與再現性。

3.3 微弧氧化製程

3.3.1 微弧氧化設備

本研究使用之微弧氧化系統為雙脈衝電源供應裝置，為大同大學楊木榮老師自製。其設備架設示意圖如圖 3-2 所示，系統包含兩組直流電源供應器，分別提供陽極與陰極偏壓，其額定極限值分別為 600V/10A(陽極)與 200V/10A(陰極)。將兩台電源供應器與脈衝產生器連接，此脈衝器可輸出方波訊號驅動微弧反應。

系統中，陰極連接至不鏽鋼容器，該容器亦為反應槽，內部盛裝矽酸鹽系統之鹼性電解液。為維持電解液均勻性，通入空氣幫浦以促進電解液對流。陽極則透過

不鏽鋼螺紋棒掛具與試樣相接，而試樣浸泡於電解液中，完成迴路。

微弧氧化過程會產生大量熱能，為避免試樣與反應槽過熱，將不鏽鋼鍋置於維持 15°C 的冷卻水槽中，避免過熱的情況發生，確保製程之安全性。

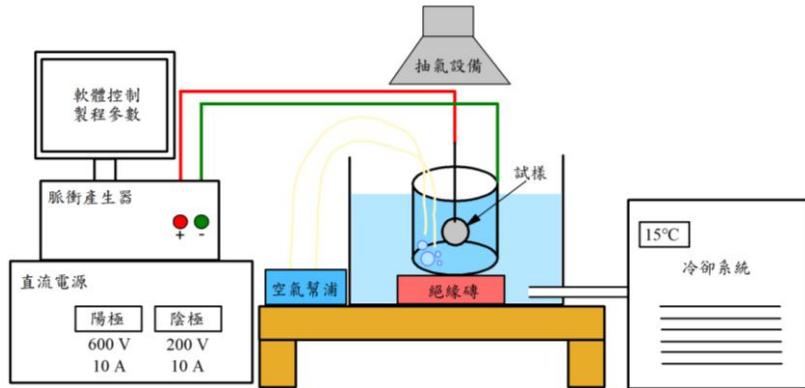


圖 3-2 微弧氧化設備示意圖

3.3.2 電解液選擇

根據文獻所使用的電解液系統，可以大致上分為三類，分別是矽酸鹽系統、鋁酸鹽系統以及磷酸鹽系統，且可依據膜層預期特性做選擇。

矽酸鹽系統：多用於需要良好抗蝕能力之情況。

鋁酸鹽系統：以耐磨、硬度高為導向，由於其可生成硬度較高的氧化鋁。

磷酸鹽系統：多應用於生醫領域，增加生物相容性。

本研究以抗蝕能力作為膜層特性指標，因此選用矽酸鹽系統電解液，配方為 12 g/L 偏矽酸鈉 (Na_2SiO_3)、4 g/L 氟化鈉 (NaF)、2g/L 氢氧化鈉(NaOH)，其 pH 為 13.01，導電度為 36.5 mS/cm 。



3.3.3 微弧氧化電參數設定

本研究旨在優化雙脈衝電源供應器的輸入波形，以微弧氧化膜之抗蝕能力作為指標，探討可兼顧膜層性能與能源效率的製程參數。雙脈衝模式中，單次循環輸入波形如圖 3-3 所示，可以區分為四個時間區段：陽極輸入時間(T^{+on})、陽極停滯時間(T^{+off})、陰極輸入時間(T^{-on})、陰極停滯時間(T^{-off})。本研究制定之參數依據下列定義：

1. 頻率(Frequency, f)

$$f = \frac{1}{T^{+on} + T^{+off} + T^{-on} + T^{-off}}$$

2. 陽極佔空比(Anodic duty cycle, D_{Anode})

$$D_{Anode} = \frac{T^{+on}}{T^{+on} + T^{+off} + T^{-on} + T^{-off}}$$

3. 陰極佔空比(Cathodic duty cycle, $D_{Cathode}$)

$$D_{Cathode} = \frac{T^{-on}}{T^{+on} + T^{+off} + T^{-on} + T^{-off}}$$

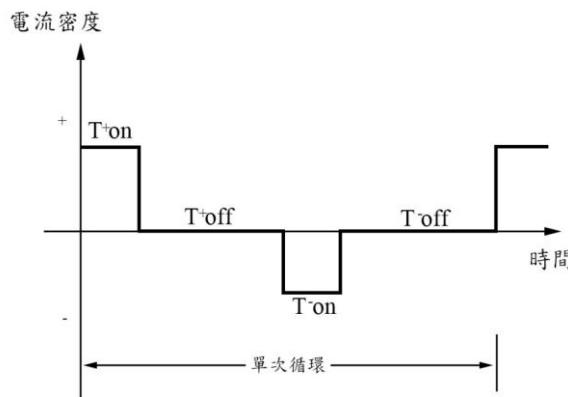


圖 3-3 雙脈衝電源之單次循環波形

第一階段實驗，主要為釐清 T^+off 與 T^-off 兩個時間區段對於微弧氧化膜的生長機制與抗腐蝕能力的影響，試樣命名與雙脈衝參數設定如表 3-2 所示：

表 3-2 第一階段實驗(探討停滯時間)之微弧氧化參數設定與試樣名稱

試樣名稱	T^+on	T^+off	T^-on	T^-off
90/00		9000 μs		-
80/10		8000 μs		1000 μs
45/45	500 μs	4500 μs	500 μs	4500 μs
10/80		1000 μs		8000 μs
00/90		-		9000 μs

實驗選用雙脈衝電源形式之定電流模式(Constant current mode)進行，並根據先前學長姐的實驗基礎進行參數測試。參考材料所林新智老師的研究生巫文馨學姐的電性參數，陽極電流密度為 $4 A/dm^2$ ，陰極電流密度為 $2 A/dm^2$ ，進行實驗前置測試。其他實驗條件固定下，對陽極電流密度進行調整，並以每單位厚度提供的阻抗值為評估基準，進行電參數的選擇。實驗發現，以陽極電流密度為 $3 A/dm^2$ ，陰極電流密度為 $2 A/dm^2$ 的膜層抗蝕能力表現最佳，且每單位厚度提供的阻抗也最高，因此第一節段實驗之電參數設計為，陽極與陰極電流密度分別固定為 $3 A/dm^2$ 與 $2 A/dm^2$ ，而陽極與陰極電流輸入的時間區段也分別固定在 $500 \mu s$ ，工作時間(Working time)固定為 10 分鐘。換言之，在不改變脈衝頻率(100 Hz)、陽極佔空比(5%)以及陰極佔空比(5%)的條件下，僅針對 T^+off 與 T^-off 進行變動，觀察這兩個時間區段對微弧氧化膜的特性影響，輸入波形的示意圖如圖 3-4。

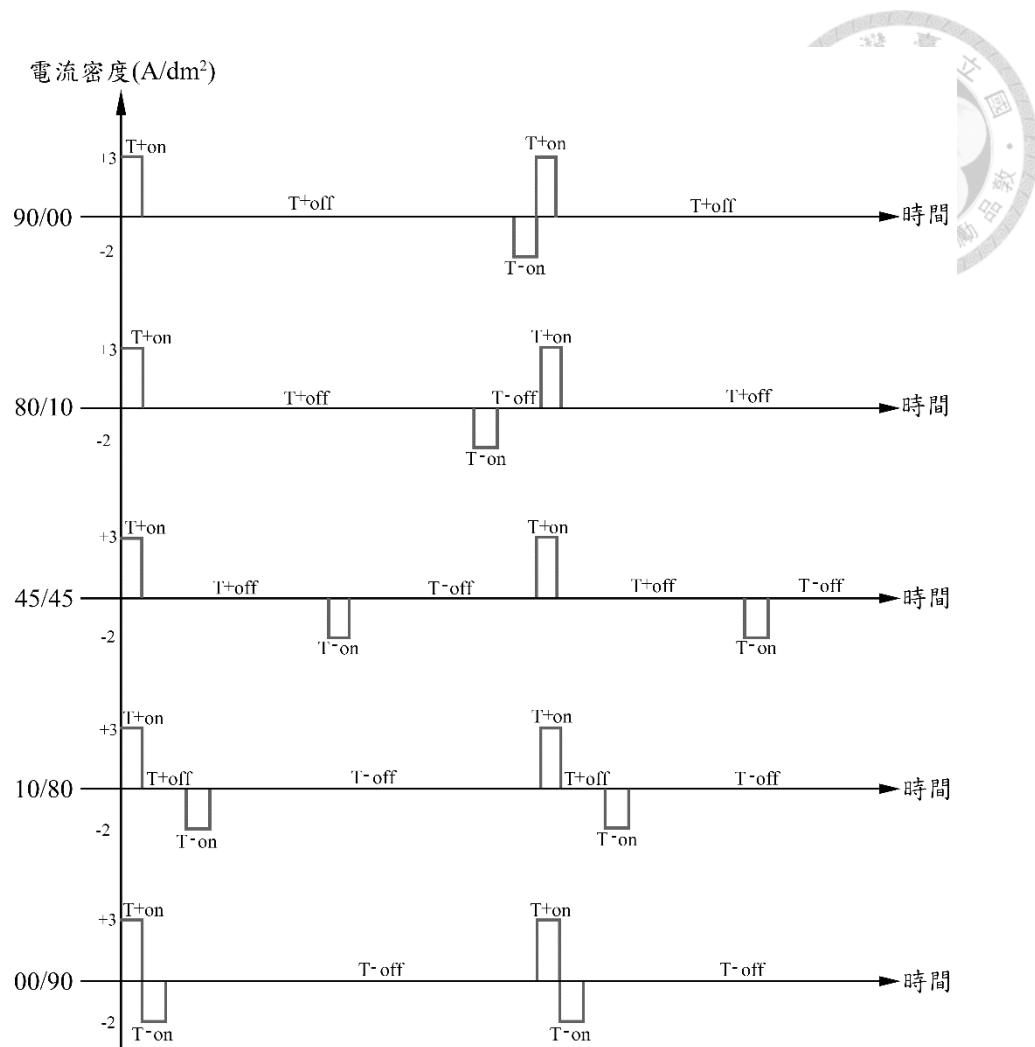


圖 3-4 微弧氧化第一階段實驗：不同停滯時間條件下之波形設定圖

第二階段實驗，根據第一階段實驗的結果對定電流模式之雙脈衝輸入波形進行調整後，進一步探討陰極電流輸入對於微弧氧化膜的生長機制與抗腐蝕能力的影響。由第一階段實驗中得知，「陰極停滯時間(T^-off)」對於以鎂合金作為底材之微弧氧化膜抗蝕能力帶來不利的影響。因此，於第二階段實驗中，將雙脈衝電源輸入波形由原本的四個時間區段簡化為三個時間區段(移除 T^-off)，分別為 T^+on 、 T^+off 以及 T^-on ，如圖 3-5 所示。此輸入波形的調整不僅基於第一階段實驗結果之依據，亦有助於減少雙脈衝輸入波形之變因，使得更能夠清楚了解陰極輸入於微弧氧化



過程之實際作用機制。

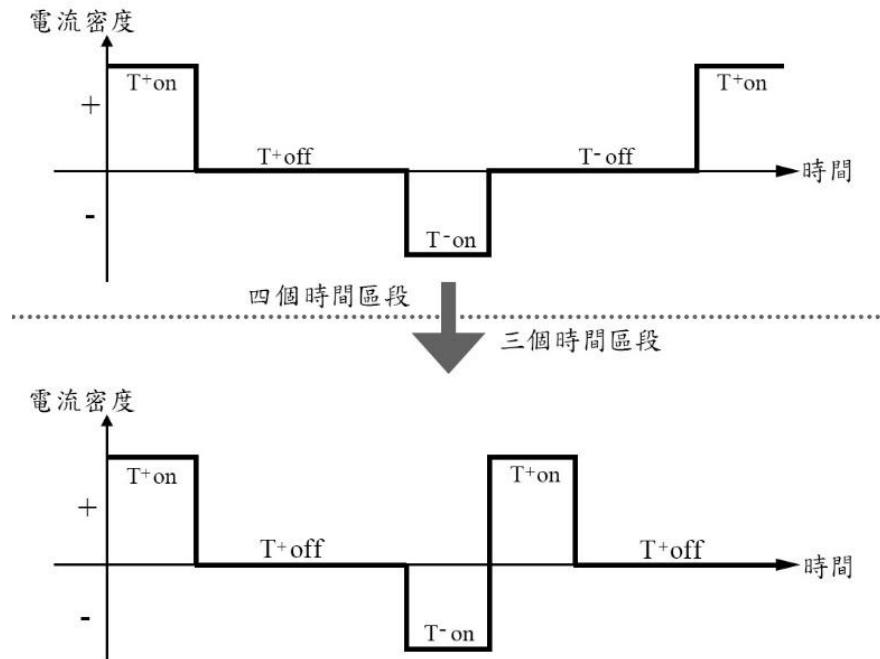


圖 3-5 第二階段之雙脈衝輸入波形調整

由第一階段實驗得知氫氣(H_2)可能是影響膜層微結構與特性的關鍵之一，又 H_2 的生成主要是在陰極輸入區間，因此在進行第二階段實驗，從陰極參數出發，設計兩組實驗，其一為不同 H_2 總量(對應於總陰極電荷)，其二為不同瞬時 H_2 量(對應於陰極電流密度)，規劃如圖 3-6 所示。

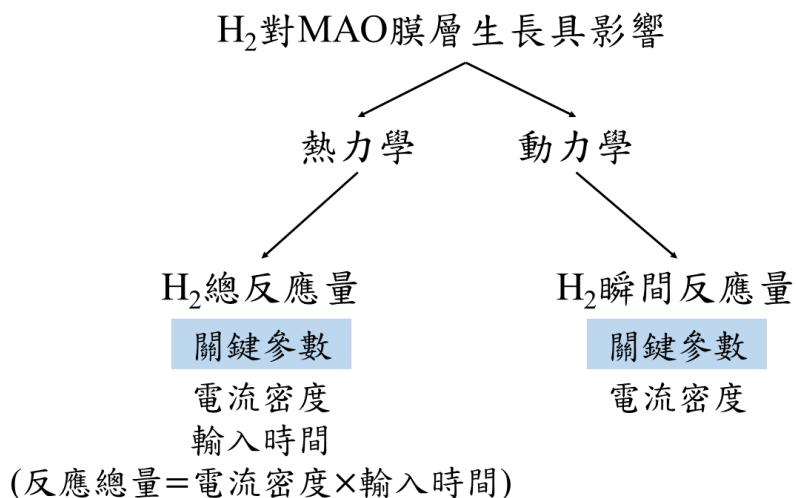


圖 3-6 第二階段實驗參數設計考量

在「不同 H_2 總量」實驗中，固定陰極電流密的條件下，調整陰極輸入時間以改變總陰極電荷量。實驗在固定陽極電流密度(3 A/dm^2)的條件下，分別設定陰極電流密度為 1 A/dm^2 、 2 A/dm^2 、 3 A/dm^2 、 4 A/dm^2 ，並以「電荷量」為基準規劃輸入時間，同時參考陽極輸入電荷量，試樣命名與對應之參數設定如表 3-3 所示。相對的，在「不同瞬時 H_2 量」實驗中，固定 H_2 總量(即固定總陰極電荷)，改變陰極電流密度以區分動力學效應，從而評估瞬時陰極輸入量對 MAO 膜層微結構以及抗蝕能力的影響，試樣命名與對應之參數設定如表 3-4 所示。於「不同 H_2 總量」實驗中發現，陰極電荷量與陽極電荷量相等時，膜層會有較好的抗蝕能力，因此在「不同瞬時 H_2 量」實驗，以固定陰極與陽極電荷量進行實驗設計。

表 3-3 第二階段實驗(探討陰極單一輸入電荷量)之微弧氧化參數設定與試樣

名稱

試樣名稱	陰極電流密度 (A/dm ²)	T ⁻ on (μs)	陰極電荷量 (μC)	陰極佔空比 (%)	工作時間 (s)
1N 1.0mC		1000	1000	9.5	630
1N 1.5mC	1	1500	1500	14	660
1N 2.0mC		2000	2000	17.4	690
2N 1.0mC		500	1000	5	600
2N 1.5mC	2	750	1500	7	615
2N 2.0mC		1000	2000	9.5	630
3N 1.0mC		333	1000	3.4	590
3N 1.5mC	3	500	1500	5	600
3N 2.0mC		667	2000	6.6	610
4N 1.0mC		250	1000	2.5	585
4N 1.5mC	4	375	1500	3.8	593
4N 2.0mC		500	2000	5	600

表 3-4 第二階段實驗(探討陰極電流密度)之微弧氧化參數設定與試樣名稱

試樣名稱	陰極電流密度 (A/dm ²)	T ⁻ on	工作時間 (s)
1N	1	1500 μs	660
2N	2	750 μs	615
3N	3	500 μs	600
4N	4	375 μs	593

本階段實驗延續第一階段之電源型式，選用雙脈衝定電流模式進行，陽極電流密度固定為 3A/dm²，且單一輸入 T⁺on 固定為 500 μs。為固定不同 H₂ 總量，於相同陰極電流密度下，調整 T⁻ on，因此各組試樣之工作時間與頻率亦隨之變動。

為在總輸入電量一致的前提下探討陰極電流密度的影響，調整陰極電流密度，並對應調整 T⁻ on，因此各組試樣之工作時間與頻率亦隨之變動。各組試樣的製程頻率皆約為 100 Hz，其中 1N、2N、3N 與 4N 的實際操作頻率分別為 90.9 Hz、97.6 Hz、100 Hz 與 101.2 Hz。為使參數調整更具直觀性，並協助讀者理解不同設定下的雙脈衝電源輸入波形，特繪製示意圖(圖 3-7)以說明各條件之波形差異。

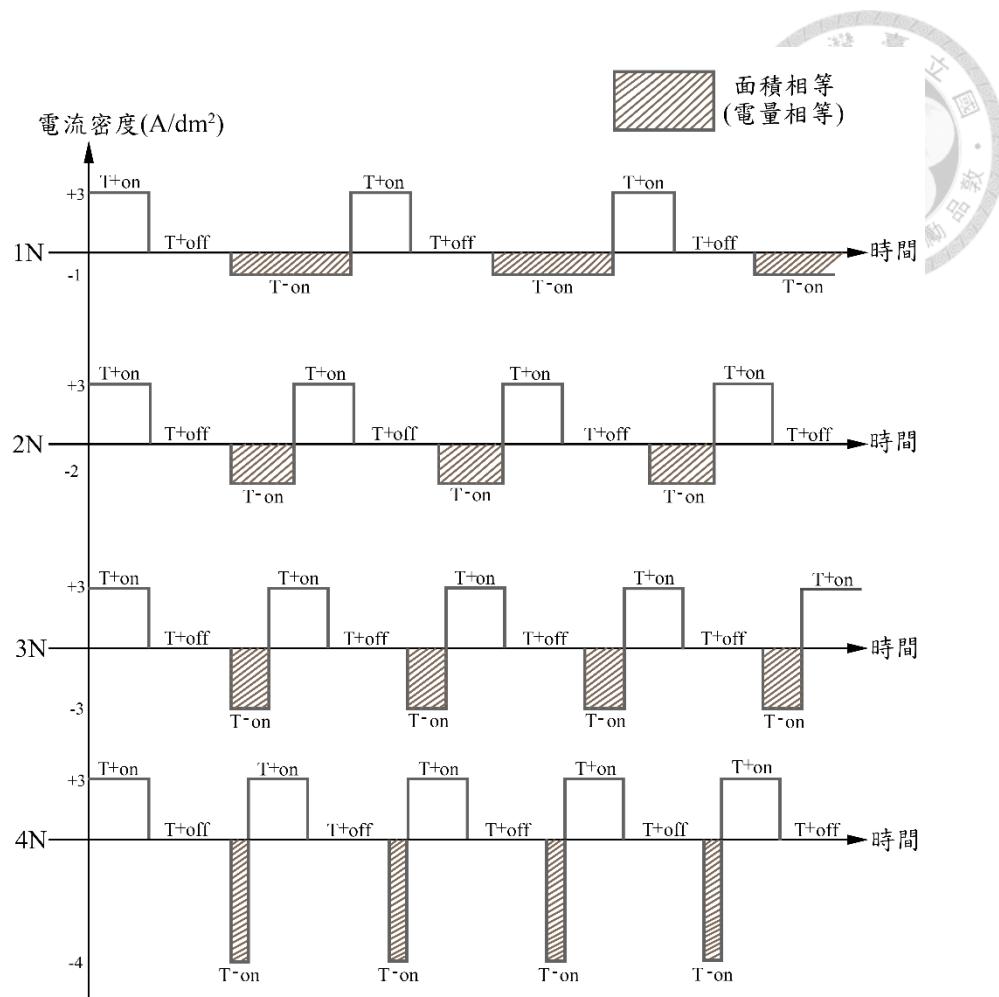


圖 3-7 微弧氧化第二階段實驗：不同陰極電流密度條件下之波形設定圖

3.4 微弧氧化膜微結構及成分分析

3.4.1 微結構分析試樣前處理

MAO 試樣製備完成後，試樣需進行切割取樣，再放入電子顯微鏡中進行成像。

本節將分別說明表面與橫截面之取樣步驟。

- 表面取樣

選定欲觀察區域，使用 Top tech 慢速切割機(CL40, Taichung, Taiwan)進行切割，如圖 3-8。以夾具(如圖 3-9)固定試樣，試樣夾持前，先以止洩帶

纏繞於夾具接觸處，以避免夾持刮傷並減少切削液滲入膜層。由於 MAO 膜層導電度低，切取後之試樣需再背面(欲觀察膜層對側)進行研磨，直至基材金屬裸露，以提供良好接地導通，提升掃描式電子顯微鏡成像品質。

切割後，去除毛邊後，浸入酒精進行超音波震盪清洗 1 分鐘，再浸入去離子水進行超音波震盪 1 分鐘，隨後以高壓空氣進行乾燥。



圖 3-8 慢速切割機(Top tech, CL40)

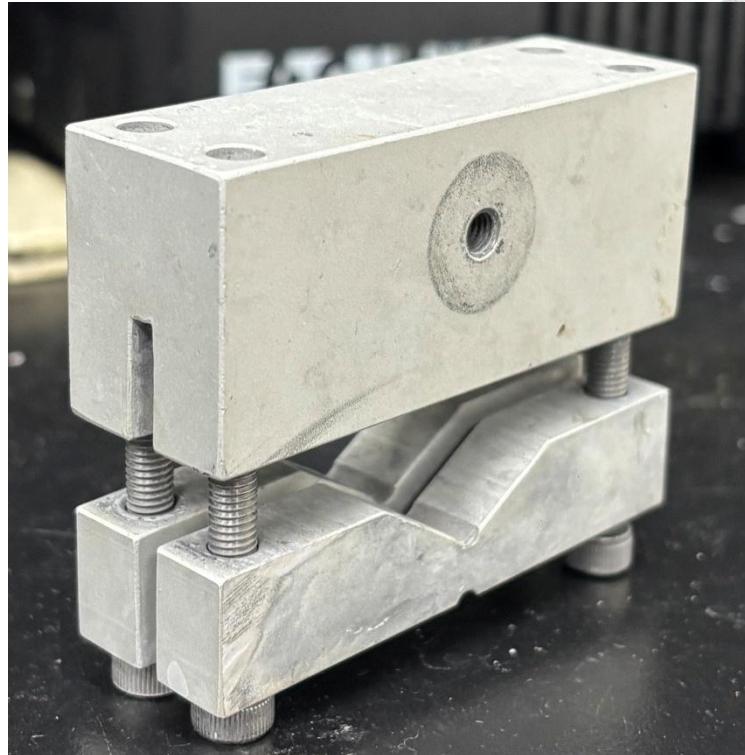


圖 3-9 慢速切割機搭配之夾具

- **橫截面試樣製備**

為了維持 MAO 膜層的完整度，使用製備 TEM 樣品的前處理，進行橫截面試樣觀察製備，詳細流程如下：

1. **取樣**

選定欲觀察區域，與表面取樣使用相同儀器進行切割，取樣厚度為 2~3mm，切割後修除毛邊，使試樣黏接時可以盡可能地靠近。接著浸入酒精進行超音波震盪清洗 1 分鐘，再浸入去離子水進行超音波震盪 1 分鐘，隨後以高壓空氣進行乾燥。

2. **塗膠(膜層保護與貼合)**

將欲觀察面之 MAO 膜層面相對的兩面均勻塗滿 AB 膠(G1 膠)，如圖 3-10，並以長尾夾固定。

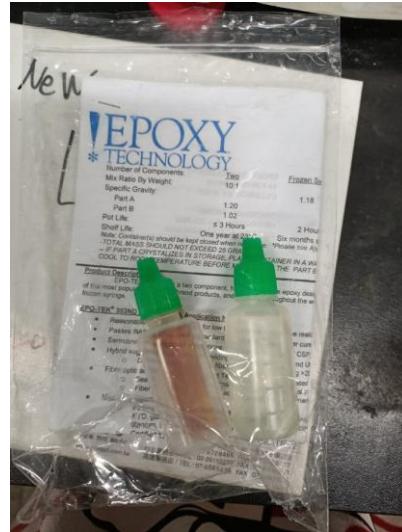


圖 3-10 黏合試樣用 AB 膠(G1 膠)

3. 固化

將已用長尾夾固定之試樣放置於加熱盤(如圖 3-11)進行加熱烤乾，固化 AB 膠。(需注意加熱溫度，以實驗室加熱盤進行加熱，將加熱盤設定溫度 180°C ，兩面各加熱 5 分鐘即可)



圖 3-11 以加熱盤加熱固化 AB 膠

4. 研磨拋光

將以 AB 膩固定之試樣，以熱熔膠固定於研磨用載台上(如圖 3-12)，接著



從低號數 SiC 砂紙逐步研磨至#4000，接著以 $0.3\mu\text{m}$ 氧化鋁粉搭配絨毛布進行拋光。

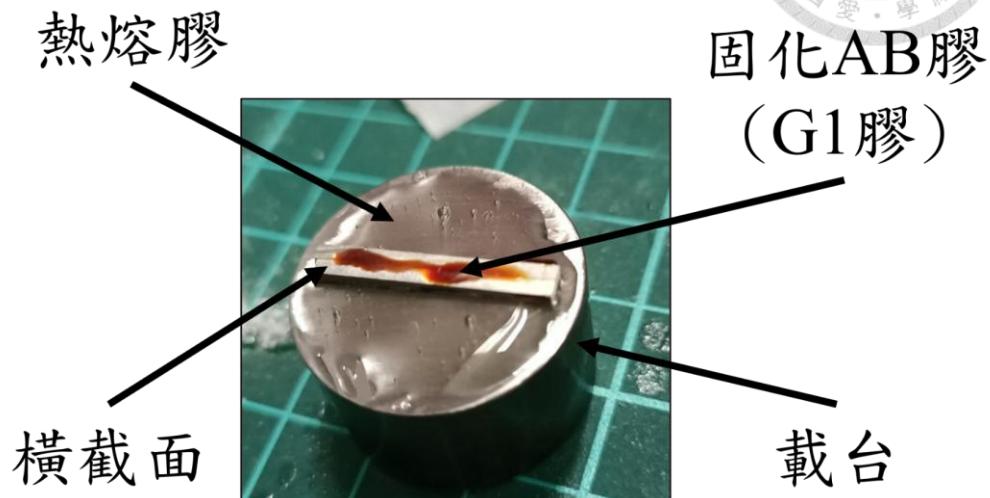


圖 3-12 將橫截面式樣固定於研磨載台

5. 取下試樣：完成拋光後，對載台進行加熱，軟化熱熔膠後即可取下橫截面試樣，製備完成。

3.4.2 掃描式電子顯微鏡

由於微弧氧化處理後的試樣具低導電性，在進行掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 觀察前，需進行碳或白金鍍膜，以提高其表面導電性，避免觀測過程中產生電荷累積，導致影像失真或無法獲得清晰形貌。本研究使用鍍白金機(Auto Fine Coater；型號：JEOL JEC-3000FC, Massachusetts, USA)，圖 3-13，對試樣鍍白金(20mA, 40 秒)後，採用場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission SEM, FESEM；型號：JEOL JSM-7800F, Tokyo, Japan)，圖 3-14，進行表面與橫截面形貌之觀察。



圖 3-13 鍍白金機(JEOL JEC-3000FC)



圖 3-14 掃描式電子顯微鏡(JEOL JSM-7800F)

二次電子(Secondary Electron, SE)影像對比主要反應表面微觀高低起伏，用以分析微弧氧化層的表面形貌；而背向散射電子(Backscattered Electron, BSE)影像對比則與原子序數密切相關，有助於辨識橫截面中不同成分與結構，進一步界定氧化膜層厚度與微結構特性。

為評估微弧氧化膜的孔隙率與結構特徵，本實驗採用 BSE 成像技術。由於 BSE 影像主要藉由高能電子與原子間的彈性散射產生，需較高加速電壓以提升影像品質，本研究操作條件為加速電壓 20 keV、工作距離 10 mm，並同時獲取 BSE 與 SE 影像。使用 BSE 影像搭配影像分析軟體 Image J 進行分析，包含表面孔隙率、平均孔徑大小、橫截面孔隙率與膜層厚度等，每種分析皆取 3 張 500X 視野的圖片進行分析。

3.4.3 穿透式電子顯微鏡

本研究使用材料系所有之穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscope, TEM)，型號為 TEM, Spectra 300 FEG-S/TEM, Massachusetts, USA，用於觀察 MAO 膜層與鎂合金基材之界面結構。TEM 利用高能電子束穿透奈米級厚度試樣，藉由阻擋電子與晶格的散射散射電子，呈現穿透試樣之電子，可獲得明場 (Bright Field, BF) 影像，以利於區域定位與形貌觀察。

此外，使用擇區繞射(selected area electron diffraction, SAED) 獲得膜層晶粒繞射圖，並進行晶面間距 (d-spacing)量測，對照國際晶體資料庫(JCPDS) 以判定膜層的相組成。TEM 兼具高解析影像與繞射分析功能，可同時提供膜層與基材在奈米尺度下的結構特徵與相鑑定資訊，對於釐清 MAO 膜層的生長機制與界面結構具有重要助益。



3.4.4 X 光繞射分析儀

X 光繞射分析儀(X ray Diffraction, XRD)使用 X 射線作為光源，當 X 光入射至待分析樣品時，與樣品中晶體規則排列的原子發生交互作用產生散射(Scattering)。

由於晶體中的原子為有次序的排列，這些散射波之間會在空間上產生干涉(Interference)效應。

當入射 X 光的波長與晶體中原子距離相當時，某些特定方向的散射波會產生建設性干涉 (constructive interference)，形成強烈的繞射訊號；而在其他方向，則會因為破壞性干涉 (destructive interference) 而抵銷波的強度。這種有選擇性的干涉結果，形成了可偵測的繞射現象 (Diffraction)，如圖 3-15。簡而言之，X 光繞射是一種利用晶體中原子排列所產生的散射波，透過空間中的干涉條件，並依據布拉格定律 (Bragg's Law)，如以下方程式：

$$n\lambda = 2dsin\theta$$

來解析繞射圖譜，進而推測樣品的晶體結構與相組成。其中 n 表示繞射的階數 (為整數)， λ 表示 X 光波長， d 表示晶面間距， θ 表示入射角度。

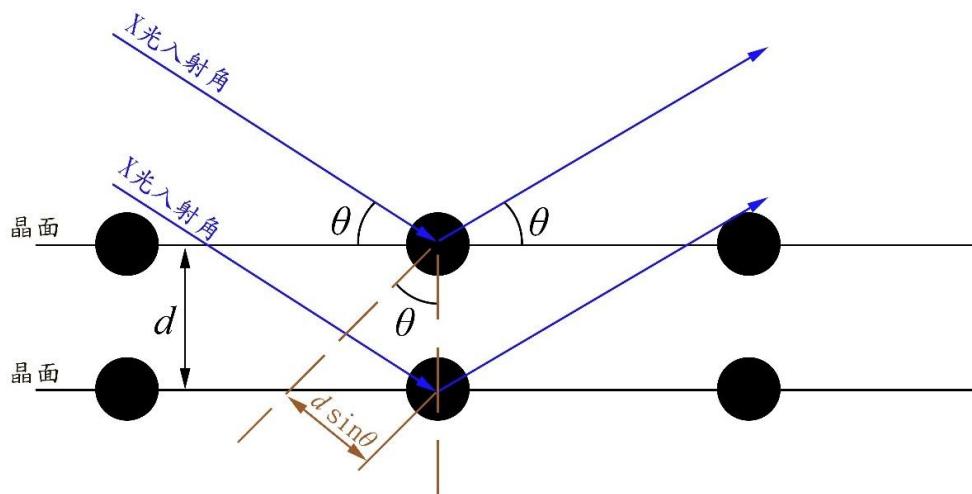


圖 3-15 布拉格定律示意圖



本研究以 X 光繞射分析儀(X ray Diffraction, XRD)對微弧氧化膜進行相鑑定，儀器型號為 Rigaku TTRAX3 (Tokyo, Japan)。使用波長為 1.5406 Å 的 Cu Ka 輻射作為光源，操作參數為入射電壓 50kV，電流 300mA，功率為 15kW。為全面分析微弧氧化膜之相組成，本研究使用兩種量測模式:一般繞射模式與低略角繞射模式(grazing-incidence X-ray diffraction, GIXRD)。一般繞射之掃瞄範圍設定為 20° 至 80° (2θ)，掃描速率為每分鐘 2°；GIXRD 模式則用來降低底材所貢獻之訊號，以增強微弧氧化膜層之訊號量，掃瞄範圍由 10° 至 90°，掃描速率為每分鐘 4°。

3.4.5 雷射共軛焦顯微鏡

本研究以台大精密製造中心所有之雷射共軛焦顯微鏡(Laser Scanning Confocal Microscope)，對膜層粗糙度進行鑑定。使用儀器型號為 VK-9701 (Osaka, Japan)，如圖 3-16。量測時固定目鏡放大倍率 20X，物鏡放大倍率 50X。每一個試樣先取三個 1000X 的量測區域，於各區域內再擇 7 個 $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ 的子區域進行粗糙度計算，共取得 21 組粗糙度數據，以其平均作為該試樣的代表值。



圖 3-16 雷射共軛焦顯微鏡(KEYENCE VK-9701)



3.5 微弧氧化膜抗蝕能力分析

3.5.1 開路電位分析

在進行施加偏壓之電化學量測前，如動電位極化、交流阻抗等，系統需達平衡狀態，才能確保量測出之數值具有參考價值。為此，本研究先透過開路電位(Open Circuit Potential, OCP)分析，觀察試樣電位隨時間的變化，據以評估系統所需之穩定時間，作為後續電化學量測之依據。

本實驗使用恆電位儀(Reference 600+, Gamry, Philadelphia, USA)，採用三極式(Three-electrode system)電化學量測架構，經微弧氧化製程之試樣作為工作電極(work electrode) 靜置於測試溶液中，在未施加偏壓的情況下，量測相對於參考電極(Reference electrode) 之電位。本實驗使用之參考電極為飽和乾汞電極(Saturated calomel electrode, SCE)。

一般來說，若於 300 秒間電位震動範圍在 $\pm 5\text{ mV}$ 以內視為穩定狀態。然而，由於微弧氧化膜的多孔結構，其電位波動相對較大，因此本實驗將穩定狀態定義為震盪範圍 $\pm 20\text{ mV}$ 以內。為確保系統已充分穩定，在進行交流阻抗分析前，先進行 2 小時之開路電位監測，待電位達穩定狀態時再進行後續量測。

3.5.2 交流阻抗分析

交流阻抗分析(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)為一種頻率域的電化學量測方式，透過對工作電極施予一微小振幅之交流電壓，避免對整個系統造成巨大擾動，藉此得到電極表面之動力學資訊及界面結構。EIS 的結果通常以 Bode 圖與 Nyquist 圖呈現，其中 Bode 圖顯示在不同頻率下阻抗大小與相位角變化，



Nyquist 圖則以阻抗的虛部對實部繪製，能直觀展現電荷轉移與界面過程的特徵。

實驗結果可透過 Bode 圖做初步分析，從低頻測得之阻抗大小可反映試樣的抗腐蝕能力；相位角則提供界面電容性與反應控制的資訊。搭配 Nyquist 圖進一步觀察，不僅能比較不同樣品的阻抗特徵，也能判斷其等效電路(Equivalent Electrical Circuit, EEC)模型，進而解析試樣結構的差異與電化學行為。

在進行 EEC 擬合前，需先理解常見的電路元件：

- 電阻(Resistance, R)

與頻率無關，相位角為 0°。對應於溶液電組(R_s)或者是電荷轉移過程的阻力(R_{ct})。

- 電容(Capacitance, C)

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C}$$

其中 ω 為角頻率($\omega=2\pi f$ ，單位為弧度/秒)，C 為電容值(單位為法拉,F)。

阻抗隨頻率而變化，理想情況下相位角為 +90°。常用以描述電極與電解液界面電雙層或是膜層之電容特性。

- 電感(Inductance, L)

$$Z_L = j\omega L,$$

其中 L 為電感值(單位為亨利,H)。

阻抗亦隨頻率而變化，理想情況下相位角為 -90°。通常用來描述發生腐蝕的動態行為，在低頻區出現電感現象。

- 恒相位元件(Constant Phase Element, CPE)

$$Z_{CPE} = \frac{1}{CPE(j\omega)^n}$$

其中，CPE 為非理想電容的強度或大小(單位為 S·sⁿ)，n 則表示偏離理想電容



的程度，其值介於 0~1 之間。當 $n=1$ 時，表示 CPE 為理想電容；當 $n=0.5$ 時，對應於擴散現象的 Warburg 阻抗；當 $n=0$ 時，則表現為純電阻。用於描述實際界面偏離理想電容的情況。由於粗糙度、不均勻性或成分分佈造成相位角不再為 -90° ，而是介於 0° 與 -90° 之間。常用於擬合 MAO 膜層內外層的電容性行為。

在經過 7200 秒(2 小時)的 OCP 監測後，本研究進行交流阻抗分析。實驗施加交流電壓振幅 20mV，掃描頻率範圍在 $10^5\text{--}10^{-2}$ 赫茲，以獲取系統在不同頻率下之電化學反應行為。並透過 ZSimpWin 軟體，以具備物理意義的 EEC 模型進行擬合，分析膜層對於阻抗的貢獻，以及界面的電化學反應。

第四章 實驗結果



本研究屬於銜接性的兩階段實驗設計，因此實驗結果亦分為兩個部分進行說明，分別對應於兩個階段的研究重點：

第一階段— 探討停滯時間($T^{+}\text{off}$ 與 $T^{-}\text{off}$)對於微弧氧化膜生長與抗蝕性能之影響。

第二階段— 探討不同電源波形之陰極電荷量與陰極電流密度對於微弧氧化膜生長以及抗蝕能力之影響。

4.1 第一階段：停滯時間對微弧氧化影響之實驗結果

4.1.1 微弧氧化製程電壓對時間曲線分析

圖 4-1 為不同陽極與陰極停滯時間條件下，微弧氧化製程於定電流模式下所量測到的，即時 (*in-situ*) 電壓對時間變化曲線，可以發現此為典型的電壓對時間曲線，能作為初步判斷膜層生長過程的依據。整體可以分成三個階段：初期—鈍化膜生成，中期—介電崩潰產生放電行為，後期—穩定放電。

初期：為鈍化膜生成階段，電流輸入強制鎂合金表面氧化，鎂陽離子(Mg^{2+})與電解液反應形成一層鈍化膜覆蓋於試樣表面。此膜層具有絕緣的特性，電流持續輸入造成了電壓急速上升，直到達臨界電壓(Breakdown voltage)。於本實驗，各試樣的臨界電壓皆約為 130V。

中期：當電壓超過臨界值，局部區域因為電場強度超過膜層可承受範圍而產生介電崩潰，產生微小放電通道，伴隨白色火花放電。此階段電壓上升趨緩，表示膜層生長速率亦趨緩，是微弧氧化膜主要增厚的階段。

後期：放電現象持續，而火光逐漸由白色轉變為黃色，表示放電能量有所改變。電壓曲線持續緩慢上升，表示此階段膜層生長逐漸穩定，增厚的速率有所趨緩。

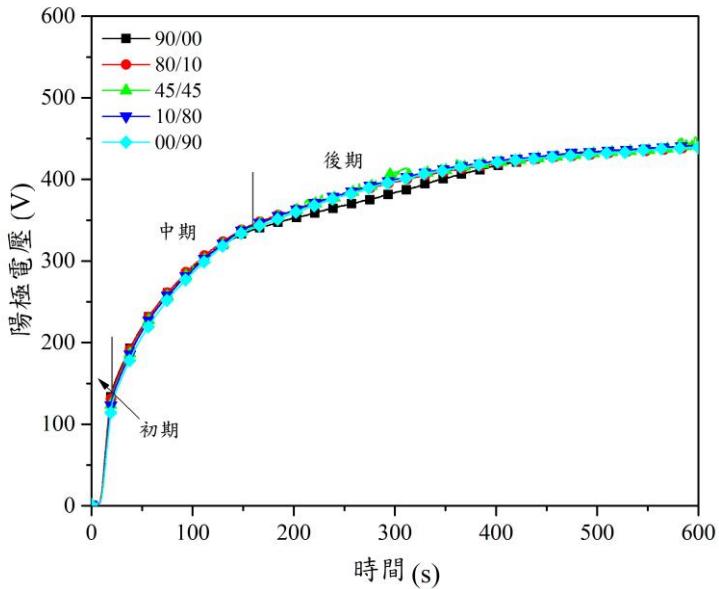


圖 4-1 不同停滯時間之微弧氧化製程陽極電壓-時間響應圖

由圖 4-1 可知，不同停滯時間參數的陽極電壓對時間曲線圖整體趨勢一致，並沒有觀察到明顯不同的區域。

4.1.2 微弧氧化膜表面與橫截面微結構觀察

圖 4-2 為不同停滯時間的微弧氧化膜表面形貌。由二次電子影像可觀察到，所有試樣皆呈現典型的微弧氧化膜特徵，包含典型的火山口形貌孔洞(Volcano-like pores)，鬆餅狀的表面形貌(Pancake-like features)，以及裂紋(Cracks)。儘管試樣的製程電性參數有所差異，從二次電子影像中難以觀察到有明顯的微結構差異，因此透過背向散射電子影像(圖 4-3)，以降低表面高低起伏所造成的對比，強調元素之原子序差異，以便後續影像量化分析。

使用 Image J 影像處理軟體，對表面孔洞進行辨識及量化，計算後之表面孔隙



率與平均孔洞面積彙整如表 4-1 所示。雖然 90/00 與 00/90 試樣的表面孔隙率略高於 80/10、45/45 與 10/80 試樣，不過整體差異不顯著。就平均孔洞面積而言，90/00 為最小，其餘試樣則多超過 $2 \mu\text{m}^2$ 。應特別指出的是，每組試樣之平均孔洞面積的標準差皆比平均數值大，代表孔洞面積的分布呈現高度偏態分布，存在少數大孔洞。此結果顯示，90/00 試樣雖具有較高的孔隙率，但孔洞面積較小，意味著孔洞數量或裂紋相對較多；同時包含陽極與陰極停滯時間的試樣 (80/10、45/45、10/80) 則呈現較低孔隙率與較大孔洞面積，可能源自孔洞數量減少的影響；而 00/90 試樣則兼具較高孔隙率與較大孔洞面積。雖然不同波形參數對表面孔隙率與孔洞尺寸造成一定差異，但這些變化幅度有限，尚不足以單獨解釋各試樣在膜層性能上的差異。因此，仍需結合截面結構與元素組成結果，才能了解停滯時間所帶來的影響。

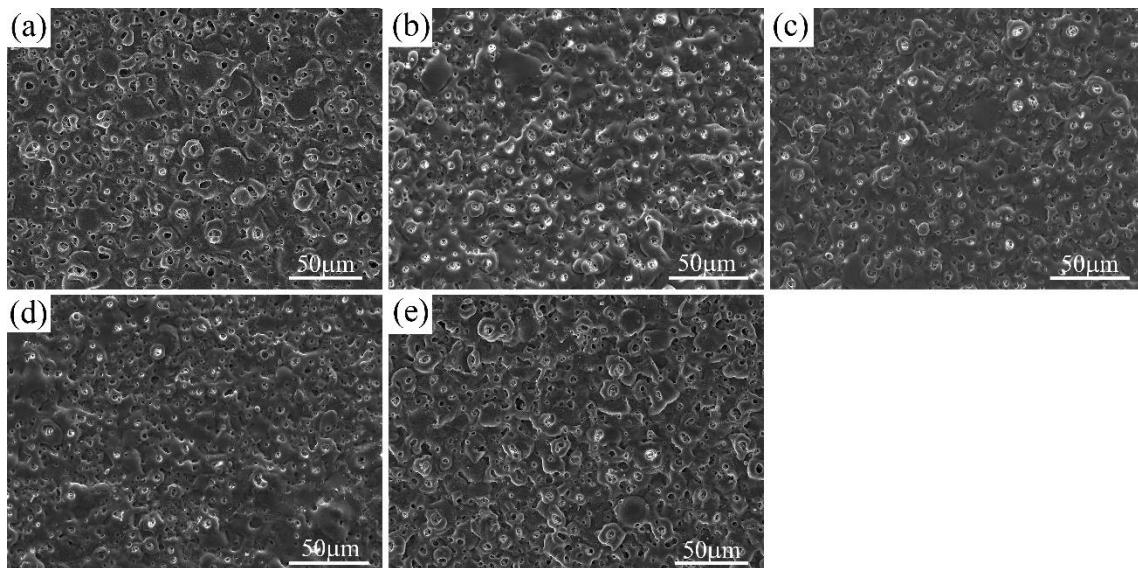


圖 4-2 不同停滯時間之微弧氧化膜表面二次電子影像 (a) 90/00; (b) 80/10; (c) 45/45; (d) 10/80; (e) 00/90

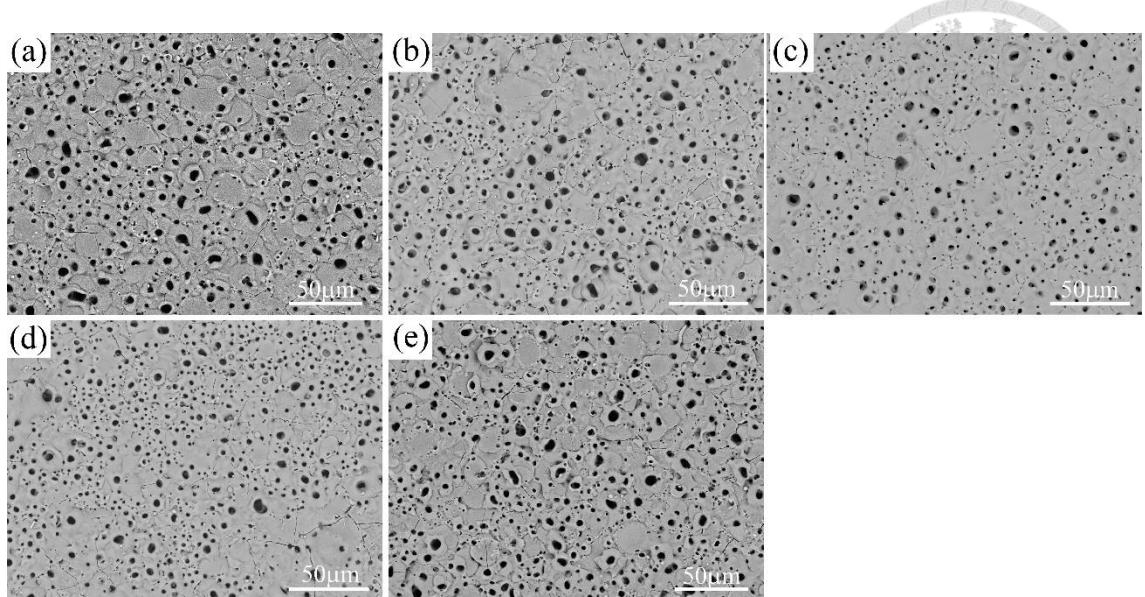


圖 4-3 不同停滯時間之微弧氧化膜表面背向散射電子影像 (a) 90/00; (b) 80/10; (c) 45/45; (d) 10/80; (e) 00/90

表 4-1 不同停滯時間之微弧氧化膜表面孔隙率與平均孔洞面積分析

試樣名稱	孔隙率 (%)	平均孔洞面積 (μm^2)
90/00	10.7	2.0±5.2
80/10	9.2	2.9±7.2
45/45	9.6	3.2±7.8
10/80	8.9	3.2±6.3
00/90	11.4	2.7±5.6

接著，對微弧氧化膜之橫截面進行微結構的觀察。圖 4-4 顯示各試樣橫截面之背向散射電子影像，藉由背向散射電子影像可清楚辨識膜層與鎂合金基材之界面位置。觀察結果顯示，在所有試樣的膜層中皆存在不同程度的孔洞以及裂紋，這些缺陷皆是隨著製程所累積下來的，屬於此類製程中無可避免的結構特徵。也可以於影像觀察中發現，在靠近基材的膜層有相對緻密的膜層(內層膜)，而遠離基材的膜層相對鬆散(外層膜)。在不同製程條件下，膜層厚度有所差異。其中，90/00 試樣的膜層最厚，約為 $25 \mu\text{m}$ ，其餘各試樣的膜厚則約落在 $20 \mu\text{m}$ 左右，相關數據整



理如表 4-2 所示。

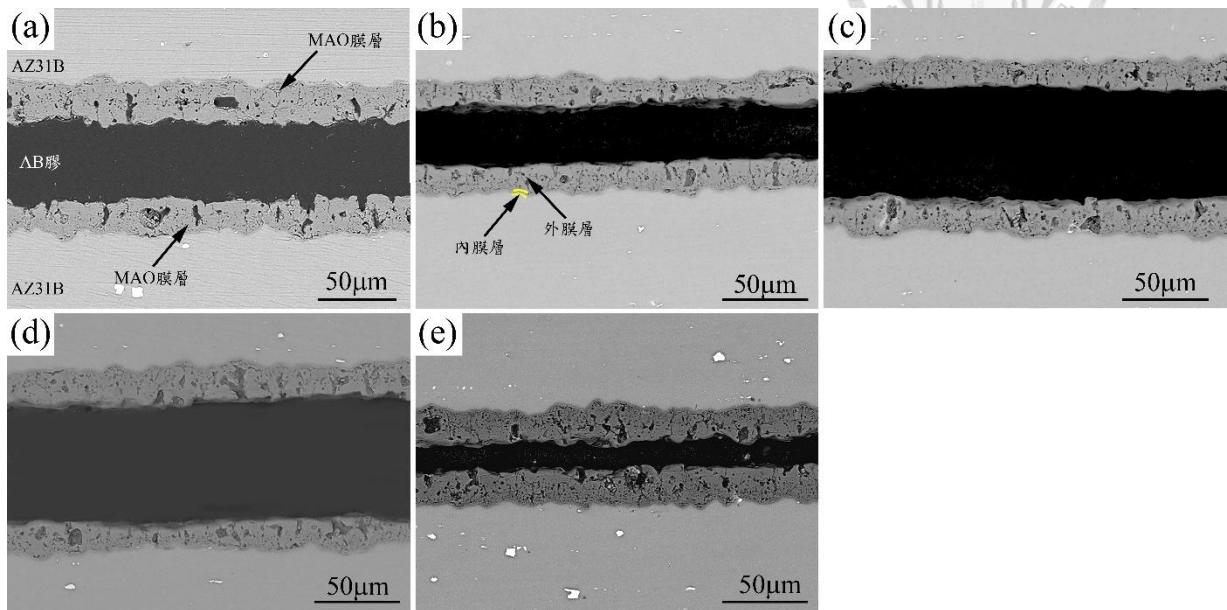


圖 4-4 不同停滯時間之微弧氧化膜橫截面背向散射電子影像 (a) 90/00; (b) 80/10; (c) 45/45; (d) 10/80; (e) 00/90

表 4-2 不同停滯時間之微弧氧化膜橫截面厚度與孔隙率分析

試樣名稱	厚度 (μm)	橫截面孔隙率 (%)
90/00	25.68 ± 3.17	14.34
80/10	19.91 ± 1.73	23.58
45/45	20.21 ± 2.15	19.51
10/80	20.42 ± 4.24	21.55
00/90	21.81 ± 2.52	23.89

橫截面孔隙率的結果可以分成兩組來看，一為不包含陰極停滯時間的試樣(90/00)，橫截面孔隙率較低，約為 14%，相較之下另一組包含陰極停滯時間的試樣(80/10、45/45、10/80、00/90)橫截面孔隙率落在約 20%左右，較不包含陰極停滯時間的試樣高出 40%左右的橫截面孔隙率。以基材與膜層界面處缺陷來看，90/00 試樣的缺陷較少，而其餘包含陰極停滯時間的試樣(80/10、45/45、10/80、00/90)缺陷



較多。以 90/00 與 00/90 兩組試樣的橫截面放大圖進行比較，如圖 4-5，由基材膜層界面處為起點，計算四分之一膜層內的缺陷佔比(即圖中黃色曲線標示處的缺陷佔比)，量化發現。90/00 的缺陷佔比為 8.96%，而 00/90 的缺陷佔比為 20.95%。

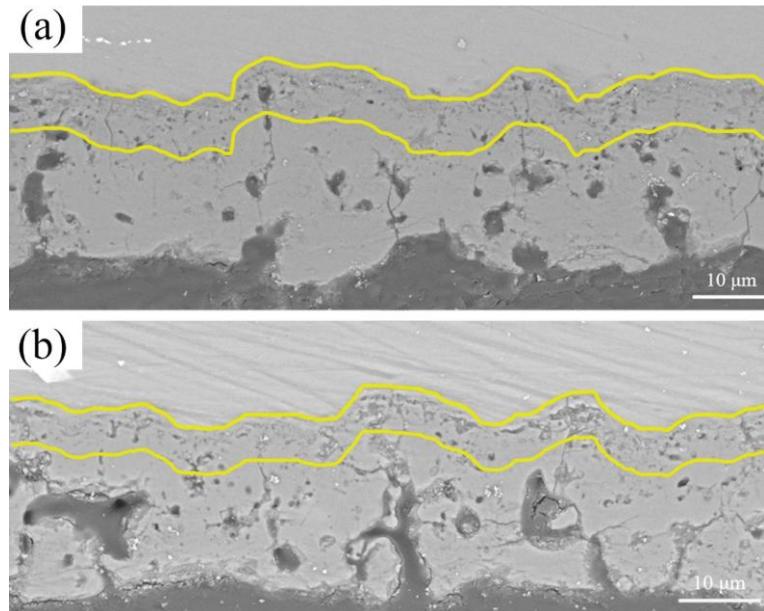


圖 4-5 不同停滯時間之微弧氧化膜橫截面高倍率背向散射電子影像(a) 90/00;
(b) 00/90

由於本實驗中電流密度、佔空比與頻率等主要製程參數皆保持一致，仍觀察到厚度、橫截面孔隙率與界面缺陷佔比之差異，此結果顯示，停滯時間在微弧氧化膜的生成效率與膜厚發展上可能具有一定程度的影響。

4.1.3 微弧氧化膜成分與相組成分析

表 4-3 為不同停滯時間參數之試樣表面 EDS 元素分析統整。由分析資料可知，本實驗之微弧氧化膜主要由氧(O)、鎂(Mg)、矽(Si)等元素所組成，其原子百分比分



別約為 50%，30%，以及 10%。此外，膜層亦含有少量的氟(F)、鈉(Na)、鋁(Al)。

由此可知，電解液系統的選用對膜層成分有直接的影響，尤其是 Si 以及 F 元素，直接驗證了 Na_2SiO_3 與 NaF 參與微弧氧化膜層形成的機制。

表 4-3 不同停滯時間參數下微弧氧化膜之表面 EDS 元素分析

at%	Mg	O	F	Si	Al	Na
90/00	32.01	51.32	3.29	10.90	0.74	1.74
80/10	31.32	53.45	1.72	11.39	0.80	1.33
45/45	28.53	51.38	1.53	14.68	0.75	3.13
10/80	29.88	49.88	1.90	14.55	0.83	2.97
00/90	32.00	52.29	1.79	11.58	0.70	1.33

除了 EDS 的元素分析外，本實驗也運用 XRD 對微弧氧化膜做進一步的相組成鑑定。圖 4-6 為各試樣經過標準化處理後的一般繞射圖譜，可對結晶結構進行像組成的鑑定。由於是一般繞射模式，入射光源與偵測器同時移動，因此所獲得的繞射訊號是來自於整體試樣(包含底材與膜層)所貢獻。

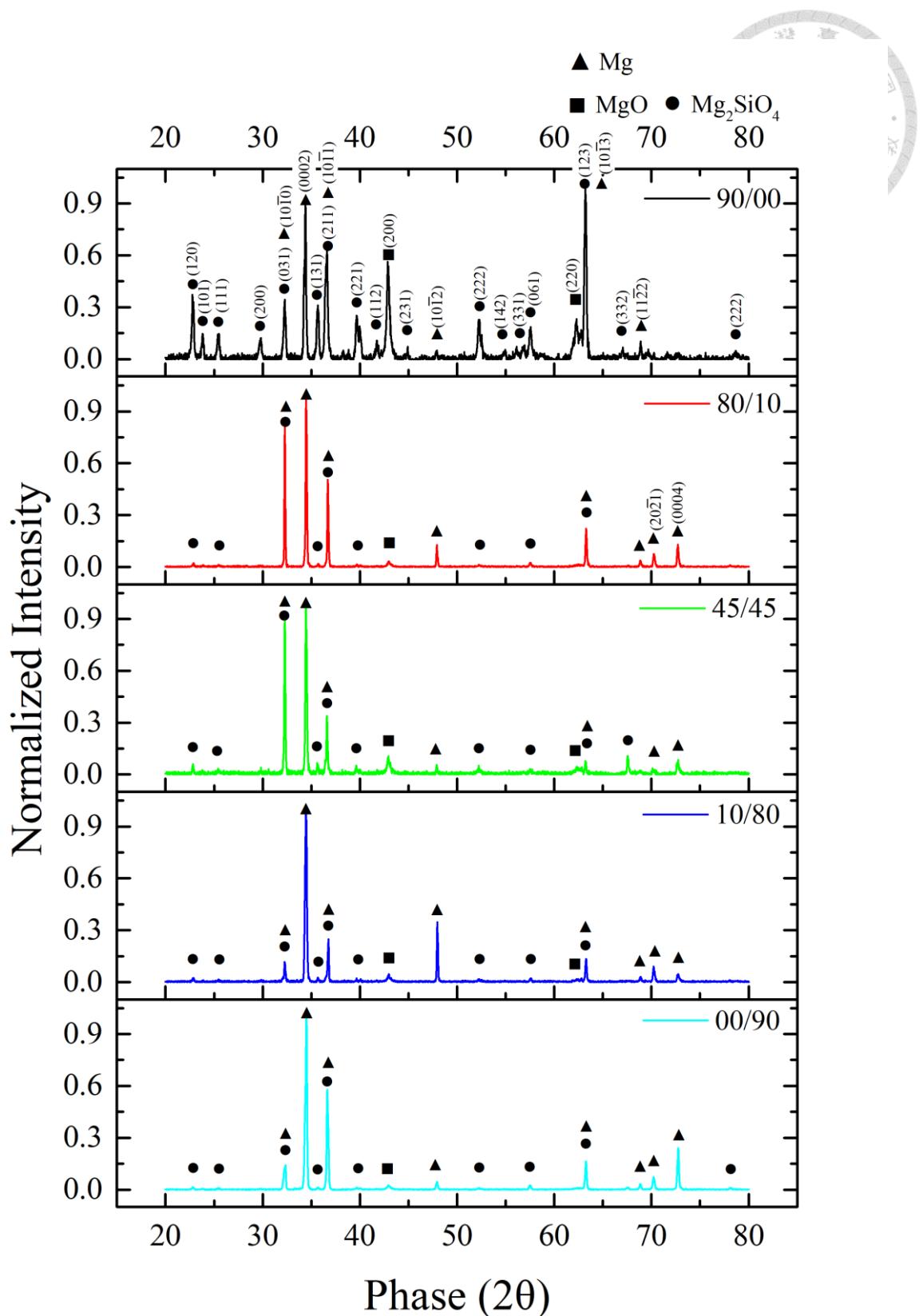


圖 4-6 不同停滯時間之微弧氧化膜一般 XRD 繞射圖



從繞射圖中可觀察到，在不同停滯時間參數下微弧氧化膜皆出現氧化鎂(MgO)以及矽酸鎂(Mg_2SiO_4)的繞射峰，分別參考 JCPDS No.45-0946 與 JCPDS No.34-0189。繞射標準，表示本製程之微弧氧化膜主要由此兩相所組成。其中，鎂的訊號則是來自於底材的貢獻(JCPDS No.)。將圖 4-6 進一步比較可知，MgO 的三個主要繞射峰分別為 42.916° 、 62.302° 以及 78.628° ，分別對應(200)、(220)以及(222)面所產生的繞射訊號，這些訊號於 90/00 試樣最為明顯。 Mg_2SiO_4 的三個主要繞射峰分別為 36.546° 、 35.747° 以及 22.894° ，分別對應(211)、(131)以及(120)面所產生的繞射訊號，其中 36° 左右的訊號與鎂基材重疊，不適合進行單一相比較，另外兩個角度的 Mg_2SiO_4 訊號還是以 90/00 試樣為最強。

從這些結果發現，90/00 試樣的繞射峰強度普遍高於其他條件之試樣，尤其在低角度($2\theta=20^\circ \sim 30^\circ$) Mg_2SiO_4 的特徵峰較為明顯，顯示 90/00 具有較高的結晶度與相對有序的結構，可辨識的繞射峰較多。相對而言，有 T-off 區段的試樣(80/10、45/45、10/80、00/90)則有部分 Mg_2SiO_4 的特徵峰值較弱或消失的情況，表示其膜層的結晶度相對較低。由此推測，結晶度可能與停滯時間的調整有關，相關影響機制將於討論章節做進一步的討論。

4.1.4 微弧氧化膜腐蝕行為分析

圖 4-7 顯示不同雙脈衝參數下 MAO 膜層的 EIS 測試結果。由 Bode 圖(圖 4-7(a))可觀察到，在低頻區域 ($10^{-1}Hz$) 時，僅具有陽極停滯時間的試樣(90/00)呈現最高的阻抗值，代表其抵抗電子轉移的能力最佳，即具備最優異的抗蝕性。其餘試樣的抗蝕能力依序為 $10/80 > 80/10 > 45/45 > 00/90$ 。所有試樣的曲線皆於中頻區(約 $10^2 Hz$)附近出現平台，而 90/00 試樣則在相對較低的頻率($10^0 Hz$)才出



現平台區。此現象顯示 90/00 試樣的膜層具有更長的極化反應過程與較佳的電荷阻隔效果，對應於較高的電荷轉移阻抗，因此表現出更優異的耐蝕能力。

從頻率對相位角圖（圖 4-7(b)）來看，在中高頻區域 (10^5 – 10^2 Hz) 各試樣皆呈現接近理想電容響應的相位角，約為 80° 。然而，製程中包含陰極停滯時間的試樣 (80/10、45/45、10/80、00/90)，大約在 10^2 Hz 時即開始出現相位角下降，朝零度方向偏移；相較之下，未包含陰極停滯時間的試樣 (90/00) 則直到接近 10^1 Hz 時，才開始出現明顯偏移。此一差異顯示，90/00 試樣在較寬的頻率範圍內仍能維持電容性響應，代表其膜層具備更佳的阻隔效果與抗蝕能力；而具有陰極停滯時間的試樣則較早轉向電阻性響應，顯示其膜層導電通道或缺陷較多，導致耐蝕性能下降。

由 Nyquist 圖（圖 4-7(c)）可知，90/00 試樣呈現出最大的半圓，顯示其具備最高的界面阻抗與最佳的抗蝕能力。相對地，包含陰極停滯時間的試樣半圓明顯縮小，曲線在圖中相互重疊，難以區分其差異。為更清楚比較各組間的差異，進一步將 Nyquist 圖放大，如 圖 4-7(d) 所示。由放大圖可見，這些試樣的半圓相對扁平，且半徑大小依序為 $10/80 > 80/10 \approx 45/45 > 00/90$ ，顯示僅有陰極停滯時間的膜層阻抗最低。此外，所有試樣的 Nyquist 曲線皆呈現出兩個半圓交疊的特徵，推測膜層可能具有雙層結構：內層緻密層與外層多孔層的電化學響應同時存在，並共同影響整體耐蝕行為。

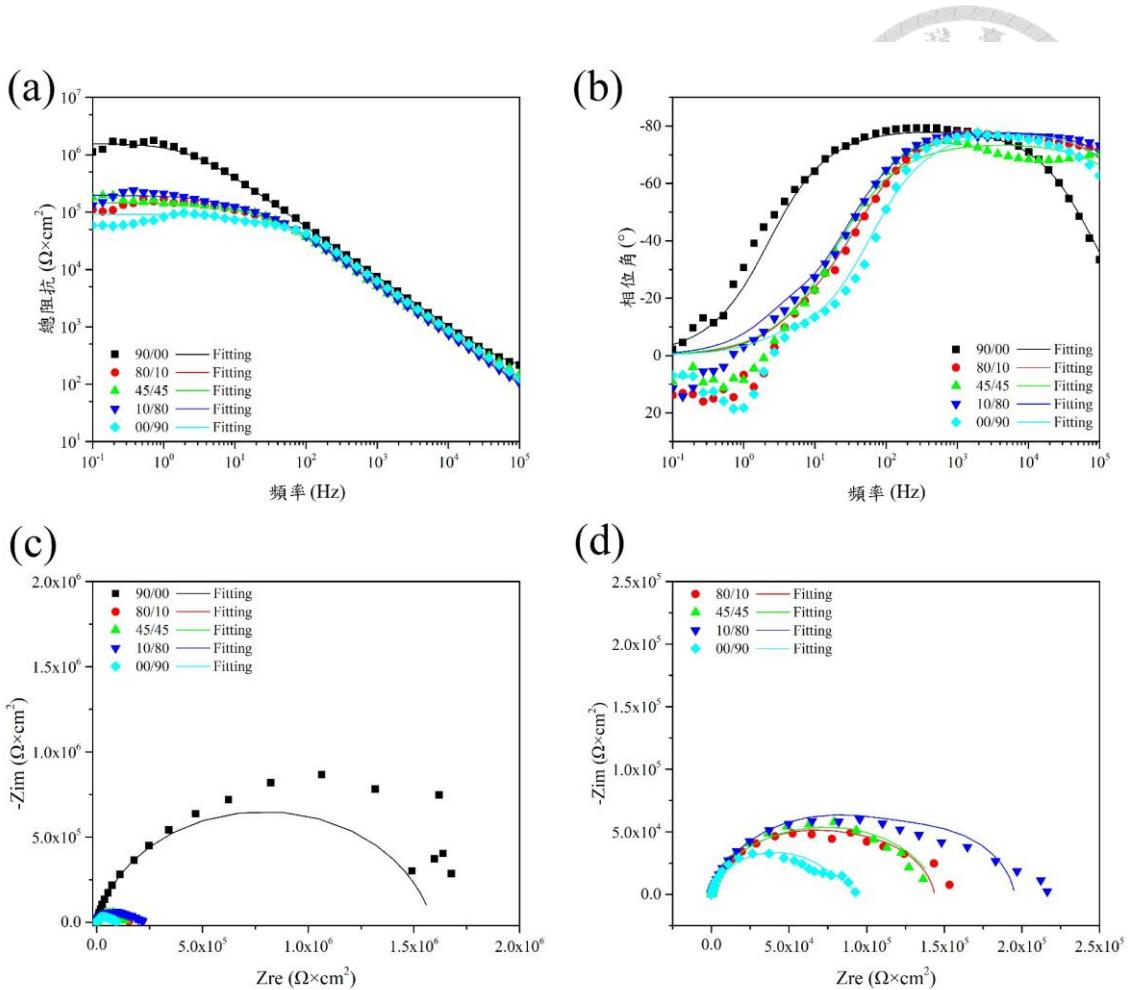


圖 4-7 不同停滯時間製程之 MAO 膜層 EIS 分析結果: (a)Bode 圖 ; (b)相位圖 ; (c)Nyquist 圖 ; (d) Nyquist 圖放大圖以呈現 80/10、45/45、10/80、00/90 試樣之數據

為了更進一步解析不同製程條件下 MAO 膜層的電化學行為，本研究將 EIS 數據進行等效電路模型的擬合分析。由 Nyquist 圖所有試樣皆呈現雙容抗弧的特徵，且根據橫截面影像觀察(圖 4-4)，顯示膜能由內層緻密層與外層多孔層組成，因此使用圖 4-8 的等校電路模型進行各層數值解析。其中 R_s 代表溶液電阻， R_l 並聯 CPE_1 對應於外層多孔層的響應， R_2 並聯 CPE_2 則對應於內層緻密層的阻抗行為。

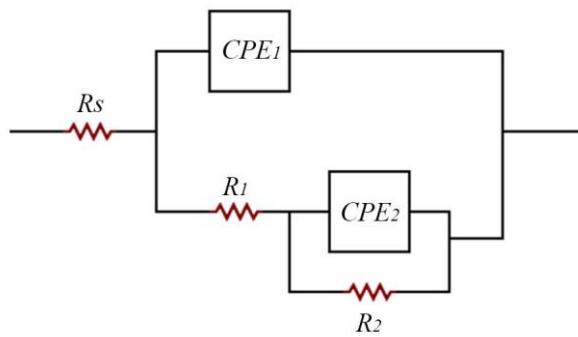


圖 4-8 不同停滯時間製程之 MAO 膜層等效電路模型

模擬結果如表 4-4 所示，不同層次膜層對應的等效電路參數呈現明顯差異。外層膜 (CPE_1) 與內層膜 (CPE_2) 的恆相位元件 (CPE) 數值存在顯著差距，這是由於內層膜厚度較薄，導致其 CPE 值明顯高於外層膜。阻抗參數方面， R_1 的數值以 90/00 試樣最高 ($1.41 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$)，約比其他試樣大一個數量級，顯示其外層膜具備更佳的阻隔性能； R_2 亦呈現相同趨勢，90/00 試樣達到最大值 ($1.13 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$)，且比其他試樣高出約兩個數量級，顯示其內層膜結構最為緻密。若以總阻抗 ($R_s + R_1 + R_2$) 作為整體抗蝕性的評估依據，90/00 試樣同樣表現最佳。此結果與截面觀察中，膜層缺陷數量的差異相互呼應，顯示 EIS 擬合參數能有效反應膜層結構與耐蝕特性，其細節將於後續章節進一步討論。

表 4-4 不同停滯時間下 MAO 膜層之等效模型擬合結果

試樣	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1 ($\text{nF}/\text{cm}^2 \text{s}^{n-1}$)	n_1	R_I ($10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_2 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{s}^{n-1}$)	n_2	R_2 ($10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$)
90/00	19.58 ± 0.32	69.6 ± 1.71	0.87 ± 0.01	14.1 ± 8.09	0.92 ± 0.72	0.92 ± 0.09	11.30 ± 9.74
80/10	18.65 ± 0.53	83.4 ± 2.46	0.87 ± 0.01	1.26 ± 0.07	0.11 ± 0.42	0.83 ± 0.02	0.29 ± 0.04
45/45	18.82 ± 0.29	60.9 ± 2.66	0.87 ± 0.05	0.65 ± 0.14	0.22 ± 0.03	0.82 ± 0.03	0.49 ± 0.38
10/80	19.32 ± 0.11	85.1 ± 1.23	0.88 ± 0.01	1.47 ± 0.22	1.05 ± 0.17	0.85 ± 0.03	0.41 ± 0.13
00/90	19.63 ± 0.08	59.1 ± 4.45	0.87 ± 0.02	0.74 ± 0.01	2.67 ± 2.13	0.75 ± 0.05	0.19 ± 0.03

4.2 第二階段：不同電源波形對微弧氧化影響之實驗結果

本階段研究首先進行「不同陰極電荷量」的影響，發現陰極電荷量超過陽極電荷量的實驗條件下，微弧氧化膜的抗蝕能力即下降。因此，在「不同陰極電流密度」的實驗以陰極電荷量等於陽極電荷量為條件，以詳細解析陰極電流密度對微弧氧化膜之微結構與抗蝕能力的影響。

4.2.1 微弧氧化製程電壓對時間曲線分析—不同陰極電荷量

針對不同陰極電流密度條件下，改變陰極電荷量的即時 (*in-situ*) 電壓對時間變化曲線圖如圖 4-9 到圖 4-12 所示。當陰極電流密度為 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 及 $2\text{A}/\text{dm}^2$ (圖 4-9 與圖 4-10) 時，陽極電壓響應並沒有太大的差異，而是近乎重疊在一起，並沒有發現有隨著陰極電荷量的改變而有所更動。當陰極電流密度為 $3\text{A}/\text{dm}^2$ (圖 4-11) 時，陽極電壓響應才出現明顯差異，電壓通過臨界電壓後，陰極電荷量為 1.0mC 的試樣 (3N1.0mC) 陽極電壓最高，為 228V ；陰極電荷量提高至 1.5mC 時的試樣 (3N1.5mC)，陽極電壓稍微降低至 222.7V ；當陰極電荷量再提高至 2.0mC 時的試樣 (3N2.0mC)，陽極電壓又再降低至 216.8V 。此現象亦能夠在陰極電流密度為 $4\text{A}/\text{dm}^2$ (圖 4-12) 時



發現，電壓通過臨界電壓後，陰極電荷量為 1.0mC 的試樣(4N1.0mC)陽極電壓最高(229.3V)，當陰極電荷量增加至 1.5mC 時，陽極電壓略為降低(226.1V)；而陰極電荷量增加至 2.0mC 時，陽極電壓為最低(217.9V)。

陰極電流密度為 $4\text{A}/\text{dm}^2$ 的製程中，陽極電壓對時間變化曲線在不同的陰極電荷量有最明顯的差異。當陰極電荷量為 1.0mC (4N1.0mC)時，陽極電壓隨著製程時間持續上升，與典型的微弧氧化電壓對時間曲線的趨勢相同。不過，當陰極電荷量來到 1.5mC (4N1.5mC)時，陽極電壓在製程時間約為 400 秒時開始下降，直到製程時間來到約 460 秒時，陽極電壓停止下降，並大約維持在 265V。而陰極電荷量為 2.0mC (4N2.0mC)時，陽極電壓在製程時間約為 540 秒時開始下降，於 590 秒時陽極電壓停止下降，曲線出現轉折，不過因為製程結束，並不確定大約維持在幾伏。

基於陽極電壓對時間曲線隱含了放電行為與膜層微結構的資訊，由陽極電壓對時間變化曲線圖可推測，陰極電流密度 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 、 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 、 $3\text{A}/\text{dm}^2$ ，在不同陰極電荷量的試樣，放電行為相似，且微結構可能沒有明顯差異；而陰極電流密度 $4\text{A}/\text{dm}^2$ 的放電行為應有明顯差異，而此差異進一步影響微結構的呈現。

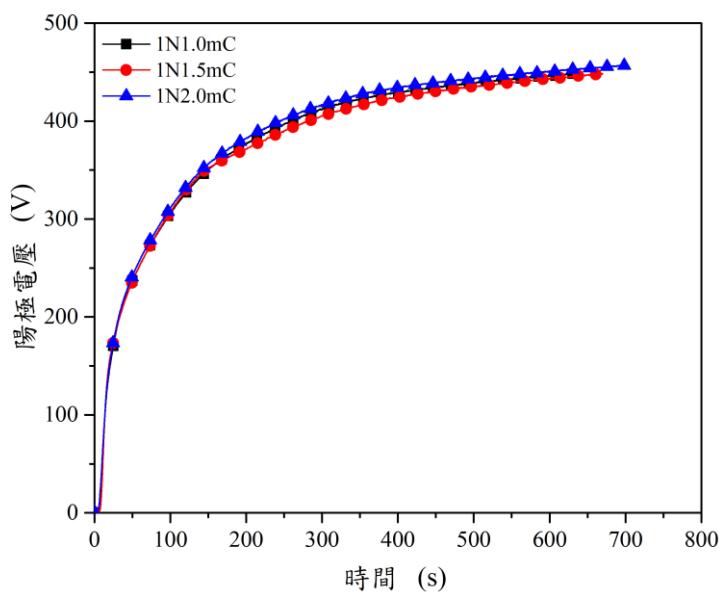


圖 4-9 不同陰極電荷量之微弧氧化製程陽極電壓-時間響應圖：陰極電流密
度為 $1\text{A}/\text{dm}^2$

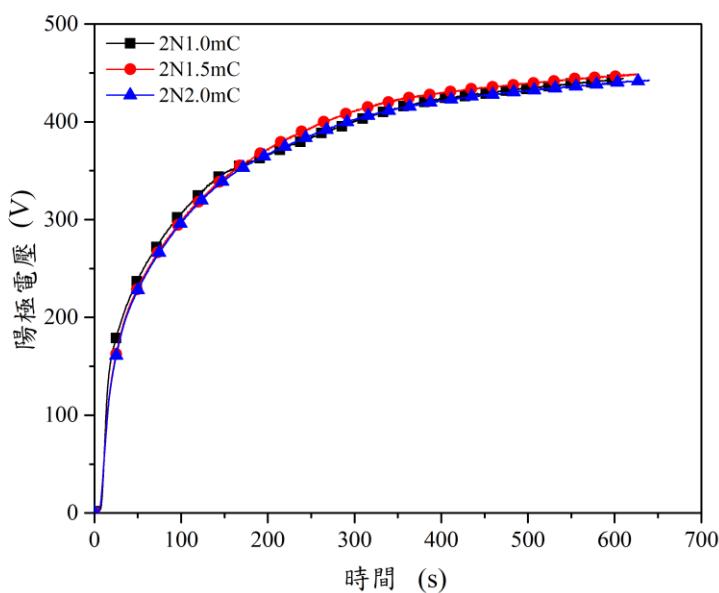


圖 4-10 不同陰極電荷量之微弧氧化製程陽極電壓-時間響應圖：陰極電流密
度為 $2\text{A}/\text{dm}^2$

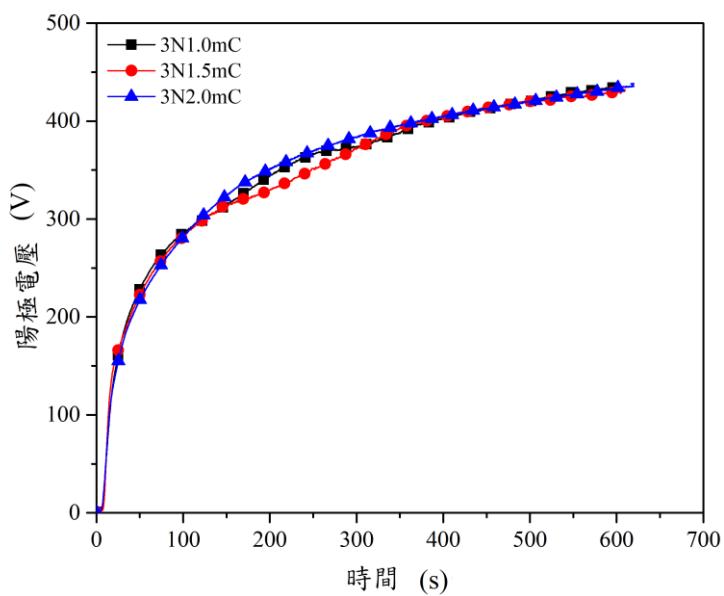


圖 4-11 不同陰極電荷量之微弧氧化製程陽極電壓-時間響應圖：陰極電流密
度為 $3\text{A}/\text{dm}^2$

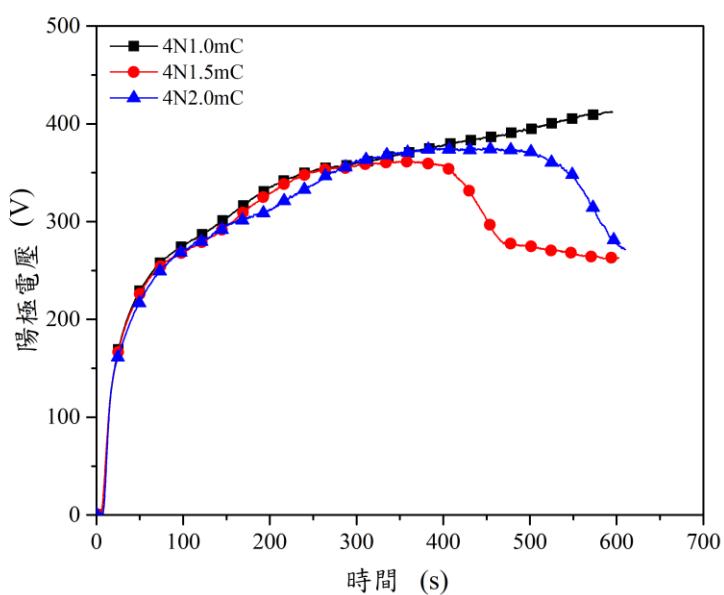


圖 4-12 不同陰極電荷量之微弧氧化製程陽極電壓-時間響應圖：陰極電流密
度為 $4\text{A}/\text{dm}^2$



實驗發現，雖然陰極電流密度固定，在輸入不同陰極電荷量的試樣中，陰極電壓響應會隨著輸入陰極電荷量不同而有所變化，如圖 4-13 到圖 4-16。從陰極電壓對時間變化曲線發現，無論陰極電流密度為何，陰極電壓曲線皆為陰極電荷量較低時有較高的陰極電壓響應，意即陰極電荷量 1.0mC 的陰極電壓響應大於陰極電荷量 1.5mC 大於陰極電荷量 2.0mC。在本研究實驗設計下，固定陰極電流密度調整陰極電荷量，意味著陰極電荷量越少，陰極佔空比越小；反之，陰極電荷量越多，陰極佔空比越大。根據基本電學理論，佔空比增加代表單位時間的輸入電量提高，應傾向產生較高的電位。然而，本研究卻觀察到相反的趨勢，此差異的機制雖未深入討論，但可能涉及的反應將於第五章討論進行說明。

另外，在陰極電流密度為 $4A/dm^2$ 時(圖 4-16)，製程後期也觀察到陰極電壓響應(絕對值)有降低的趨勢。本研究中電壓以符號表是極性，負號代表陰極，而比較大小時則以絕對值討論。當陰極輸入電量為 1.0mC 時，陰極電壓響應維持在 -100V；當陰極輸入電量為 1.5mC 時，製程到 420 秒時，陰極電壓響應從 -90V 開始下降，隨後維持在 -76V；當陰極輸入電量為 2.0mC 時，製程到 570 秒時，陰極電壓響應從 -72V 開始下降。此現象與陽極電壓響應觀察到的趨勢相同，惟陰極電壓響應開始下降的時間較陽極電壓響應慢。

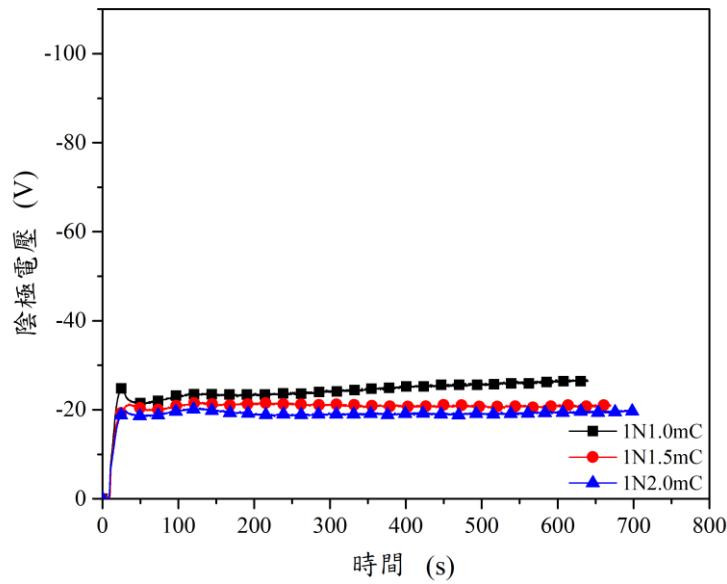


圖 4-13 不同陰極電荷量之微弧氧化製程陰極電壓-時間響應圖：陰極電流密
度為 1A/dm^2

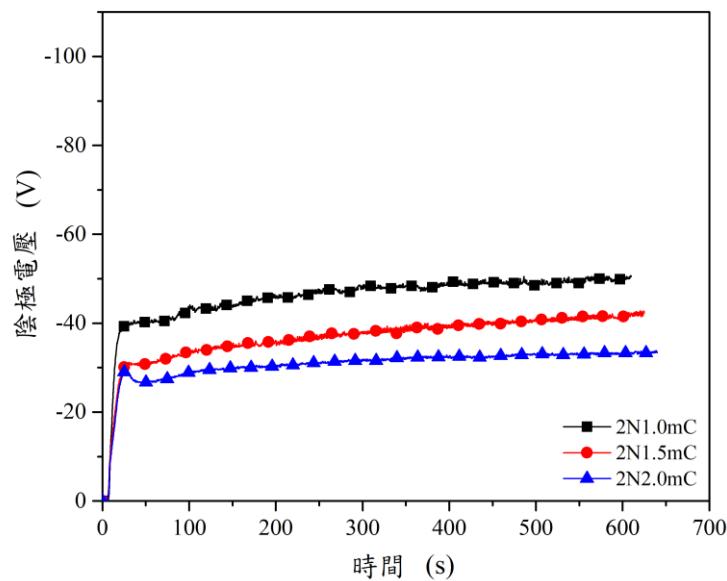


圖 4-14 不同陰極電荷量之微弧氧化製程陰極電壓-時間響應圖：陰極電流密
度為 2A/dm^2

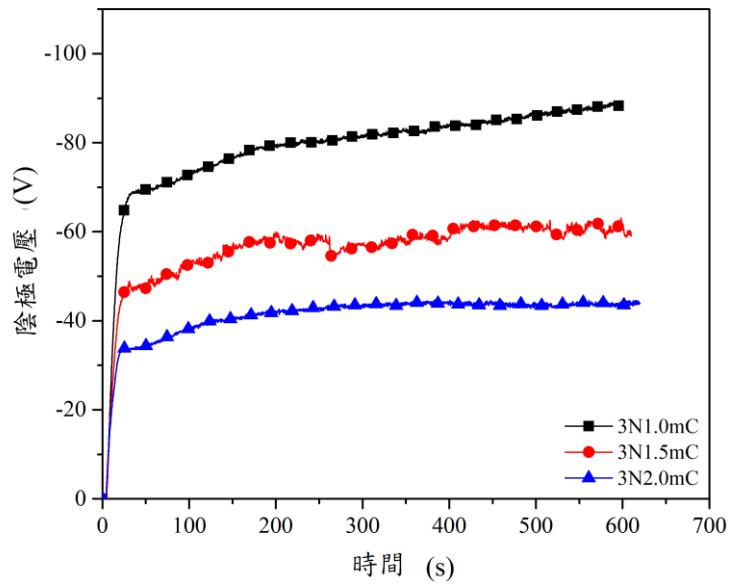


圖 4-15 不同陰極電荷量之微弧氧化製程陰極電壓-時間響應圖：陰極電流密
度為 $3\text{A}/\text{dm}^2$

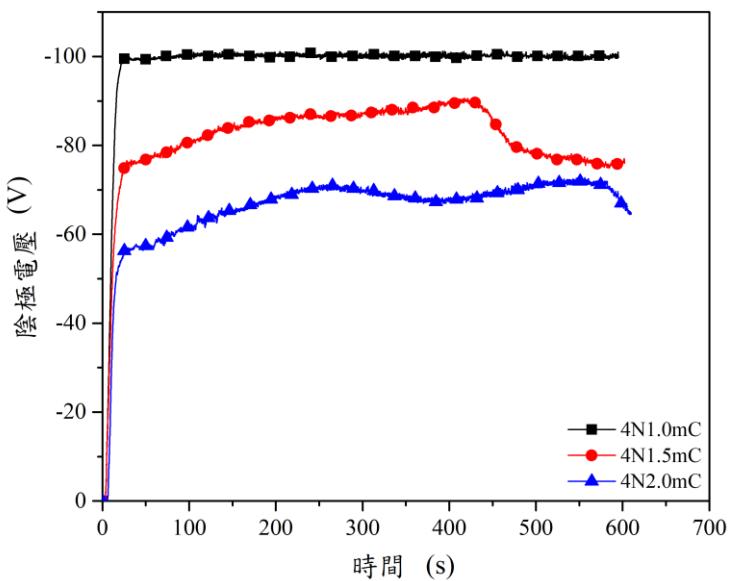


圖 4-16 不同陰極電荷量之微弧氧化製程陰極電壓-時間響應圖：陰極電流密
度為 $4\text{A}/\text{dm}^2$

4.2.2 微弧氧化膜表面與橫截面微結構觀察—不同陰極電荷量

表面形貌與橫截面的觀察，根據電壓對時間變化曲線圖的表現，選擇具代表性的參數進行觀察。由於陰極電流密度 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 、 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 與 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 的電壓對時間變化曲線行為相近，因此以 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 為代表，分別比較不同電荷量所對應的微結構差異。而陰極電流密度為 $4\text{A}/\text{dm}^2$ 的電壓對時間變化曲線與其他電流密度條件下的差異較大，因此也對其進行微結構的差異觀察。

圖 4-17 為兩組條件下的表面 BSE 影像，所有試樣皆呈現多孔且存在裂紋的特徵，為電漿放電膜層熔融又接觸到低溫電解液快速冷卻的典型形貌。相比之下，陰極電流密度較低的試樣($1\text{A}/\text{dm}^2$)表面孔洞數量較少、表面孔洞尺寸較大；陰極電流密度較高的試樣($4\text{A}/\text{dm}^2$)表面孔洞數量較多、表面孔洞尺寸較小。進一步以 Image J 軟體將影像量化(表 4-5)，發現陰極電流密度較小的試樣的孔隙率皆在 10%左右，而陰極電流密度較大的試樣則是因為陰極輸入電荷量增加而有所降低。孔洞尺寸也根據陰極電流密度輸入的不同而有所差異，陰極電流密度較小的試樣平均孔洞尺寸面積落在 $2.5\mu\text{m}^2$ 左右，當陰極電流密度加大至 $4\text{A}/\text{dm}^2$ 時，平均孔洞尺寸面積下降一倍左右，約落在 $1.2\mu\text{m}^2$ 。

在相同陰極電流密度下，調整陰極輸入電荷量，無論是在陰極電流密度較小或是陰極電流密度大的條件，表面孔隙率與平均孔徑大小皆沒有隨著陰極電荷量的增減而有劇烈的變化。不過，可以發現在陰極電流密度為 $4\text{A}/\text{dm}^2$ 時，當陰極輸入電荷量從 1.0mC 增加到 1.5mC 時，表面孔隙率降低了 40%，而再增加至 2.0mC 時，表面孔隙率與 1.5mC 試樣相近。根據以上實驗歸納，在本實驗條件下，陰極電流密度(瞬時動力學)對於表面孔隙率與平均孔徑大小的影響較大，而陰極電荷量對表面微結構的影響有限。

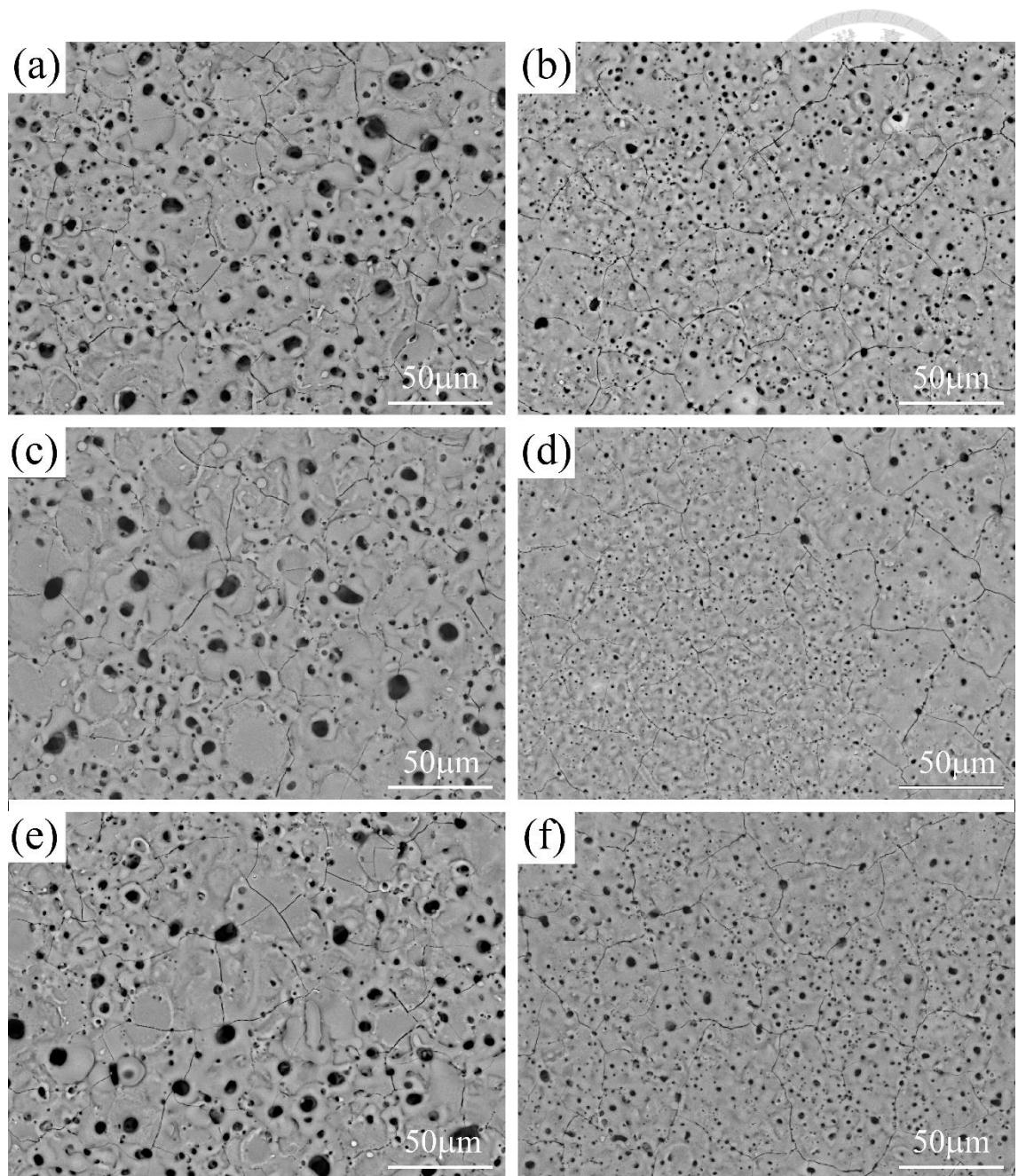


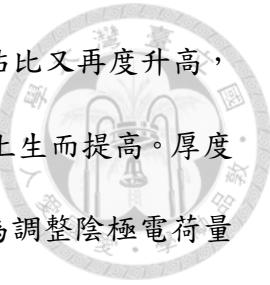
圖 4-17 不同陰極電荷量下微弧氧化膜之表面背向散射電子影像:陰極電流密度 $1\text{A}/\text{dm}^2$ (a)1N1.0mC , (c) 1N1.5mC , (e)1N2.0mC ; 陰極電流密度 $4\text{A}/\text{dm}^2$ (b)
 $4\text{N}1.0\text{mC}$, (d) $4\text{N}1.5\text{mC}$, (f) $4\text{N}2.0\text{mC}$

表 4-5 不同陰極電荷量下微弧氧化膜之表面量化數據

試樣名稱	表面孔隙率(%)	平均孔洞尺寸(μm^2)
1N1.0mC	10.3	2.4±7.1
1N1.5mC	9.5	2.5±8.2
1N2.0mC	10.7	2.6±8.5
4N1.0mC	10.0	1.5±3.6
4N1.5mC	6.0	0.8±1.8
4N2.0mC	7.4	1.2±2.5

圖 4-18 為兩組條件下的橫截面 BSE 影像，所有試樣於膜層內皆存在大小不一的孔洞，且伴隨裂紋的特徵。陰極電流密度較低的試樣($1\text{A}/\text{dm}^2$)，無論陰極電荷量為何，其試樣厚度看起來並沒有明顯差異，而孔洞的分布以肉眼判斷，當陰極電荷量為 2.0mC 時，明顯較陰極電荷量為 1.0mC (圖 4-18(a))及 1.5mC (圖 4-18(c))兩組試樣多，以致於結構看起來較鬆散。陰極電流密度較高的試樣($4\text{A}/\text{dm}^2$)，於厚度上就有明顯的不同，陰極電荷量為 1.0mC 的試樣(圖 4-18(b))明顯較陰極電荷量為 1.5mC 試樣(圖 4-18(d))厚，而陰極電荷量為 2.0mC 試樣的厚度較接近 1.0mC 試樣，較 1.5mC 試樣厚。值得注意的是，當陰極電流密度為 $4\text{A}/\text{dm}^2$ 時，陰極電荷量來到 1.5mC 時，基材與膜層交界處出現特殊特徵。沿界面觀察可發現，部分區域向基材方向延伸，並呈現較為鬆散的微結構，同時伴隨網狀裂紋，與典型 MAO 膜層界面明顯不同，而在這個研究中我們將此區域定義為「非典型膜層區域」，如圖 4-18(d)與圖 4-18(f)紅色箭頭處。非典型膜層區域的形成機制與對後續性能的影響，將於第五章進一步說明。

為進一步量化上述觀察，採用 Image J 進行橫截面缺陷統計。當陰極電流密度為 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 時，橫截面孔隙率並沒有太大的差異， 1.0mC 、 1.5mC 與 2.0mC 約落在 18% 左右；當陰極電流密度為 $4\text{A}/\text{dm}^2$ 時，橫截面孔隙率則有明顯的差異，輸入電荷量為 1.0mC 時，缺陷佔比與 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 時相仿，約落在 19% ，而當電荷量提高至



1.5mC，缺陷佔比升高至約 20%，電荷量再提高到 2.0mC，缺陷佔比又再度升高，來到 34%。陰極電流密度較高時，缺陷佔比明顯隨著陰極電荷量上生而提高。厚度的部分可以發現，當陰極電流密度為 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 時，厚度並不會因為調整陰極電荷量而有所變動，三個試樣皆約 $20\mu\text{m}$ ；當陰極電流密度為 $4\text{A}/\text{dm}^2$ 時，厚度則會因為陰極電荷量的不同而有所改變，由 1.0mC 提高到 1.5mC 時，厚度減薄約 40%，從 $19\mu\text{m}$ 減薄至 $11\mu\text{m}$ ；電荷量上升至 2.0mC 時，厚度則稍微增厚一些，約 $15\mu\text{m}$ 。由以上觀察可知，當陰極電流密度較低時，膜層微結構並不會因為調整陰極電荷量而有太大的變化；陰極電流密度較高時，則對陰極電荷量輸入的調整有較明顯的差異。

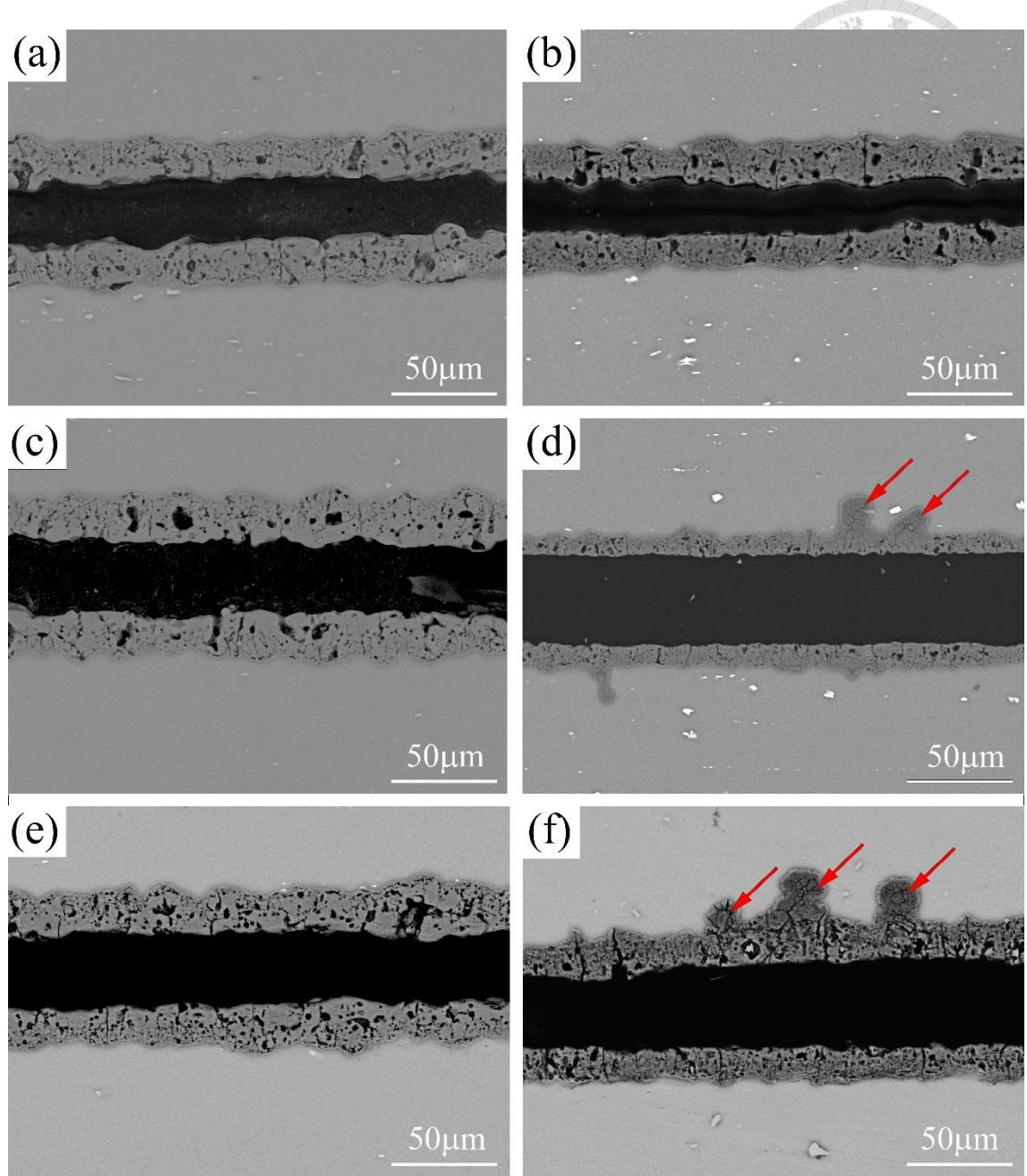


圖 4-18 不同陰極電荷量下微弧氧化膜之橫截面背向散射電子影像:陰極電流密度 $1\text{A}/\text{dm}^2$ (a)1N1.0mC , (c) 1N1.5mC , (e)1N2.0mC ; 陰極電流密度 $4\text{A}/\text{dm}^2$ (b)
4N1.0mC , (d) 4N1.5mC , (f)4N2.0mC

表 4-6 不同陰極電荷量下微弧氧化膜之橫截面量化數據

試樣名稱	橫截面孔隙率(%)	平均厚度(μm^2)
1N1.0mC	17.3	21.3±4.9
1N1.5mC	17.6	22.7±1.9
1N2.0mC	19.9	20.1±2.5
4N1.0mC	19.3	19.3±3.1
4N1.5mC	22.6	11.1±1.4
4N2.0mC	34.0	15.7±1.0

4.2.3 微弧氧化膜腐蝕行為分析—不同陰極電荷量

以相同陰極電流密度，比較改變陰極電荷量對 MAO 膜層造成的抗蝕性能差異。由於改變陰極電荷量為討論不同陰極電流密度影響的前期實驗，因此不同陰極電荷量的 EIS 結果沒有進行等效擬合。

圖 4-19 為在陰極電流密度固定 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 條件下，調整陰極電荷量的 EIS 結果。從 Bode 圖中(圖 4-19(a))可知，1N1.5mC 試樣在低頻區有最高的阻抗值，而 1N1.0mC 與 1N2.0mC 試樣的阻抗則下降約一個數量級。Phase 圖(圖 4-19(b))可發現，高頻時所有試樣之膜層皆呈現非理想電容特性，相位角接近 -80° ；頻率來到中頻時(10^2Hz)，相位角則往零度偏移，1N1.0mC 與 1N2.0mC 試樣則在低頻時出現電感特性表現。由 Nyquist 圖(圖 4-19(c))可明顯發現，1N1.5mC 試樣呈現最大半圓，且有兩個半圓交疊的特徵；1N1.0mC 與 1N2.0mC 試樣也有兩個半圓交疊的特徵，不過於低頻有回勾的現象，且落在第四象限(圖 4-19(d))，表示這兩個試樣可能有局部電化學反應不穩定的現象。

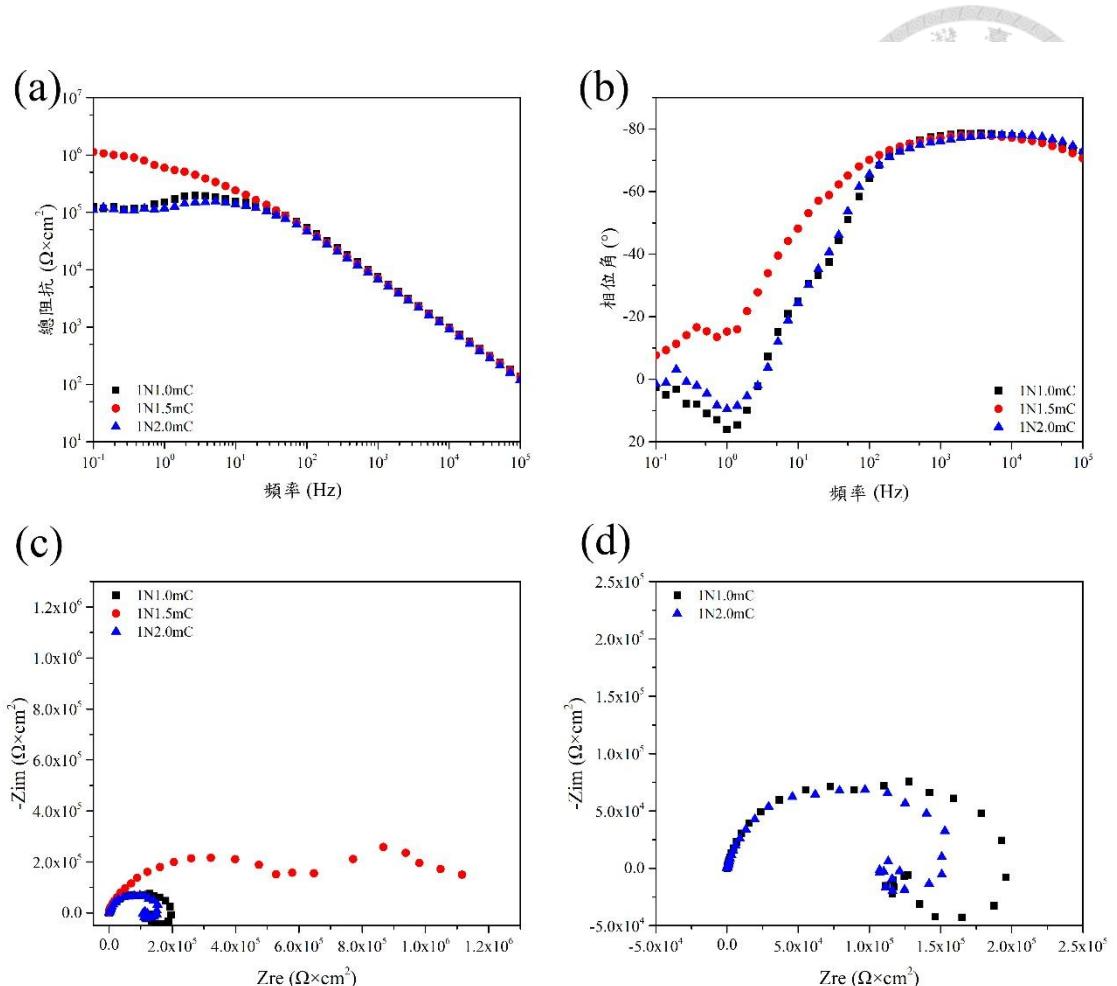


圖 4-19 陰極電流密度 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 、不同陰極電荷量製程之 MAO 膜層 EIS 分析

結果: (a)Bode 圖；(b)相位圖；(c)Nyquist 圖；(d) Nyquist 圖放大圖以呈現

IN1.0mC 與 IN2.0mC 試樣之數據

圖 4-20 顯示在陰極電流密度固定 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 條件下，調整陰極電荷量的 EIS 結果。從 Bode 圖中(圖 4-20(a))發現，三個試樣曲線近乎重疊在一起，表示其抗蝕能力相當。Phase 圖(圖 4-20(b))與 Bode 圖雷同，曲線亦近乎重疊，高頻時所有試樣之膜層皆呈現非理想電容特性，相位角接近 -80° ；頻率來到中頻時(10^2Hz)，相位角則往零度偏移，且低頻相位皆沒有大於 0° 的現象。Nyquist 圖(圖 4-20(c))亦相同，皆有兩個半圓交疊的特徵，且低頻端無電感特徵出現。

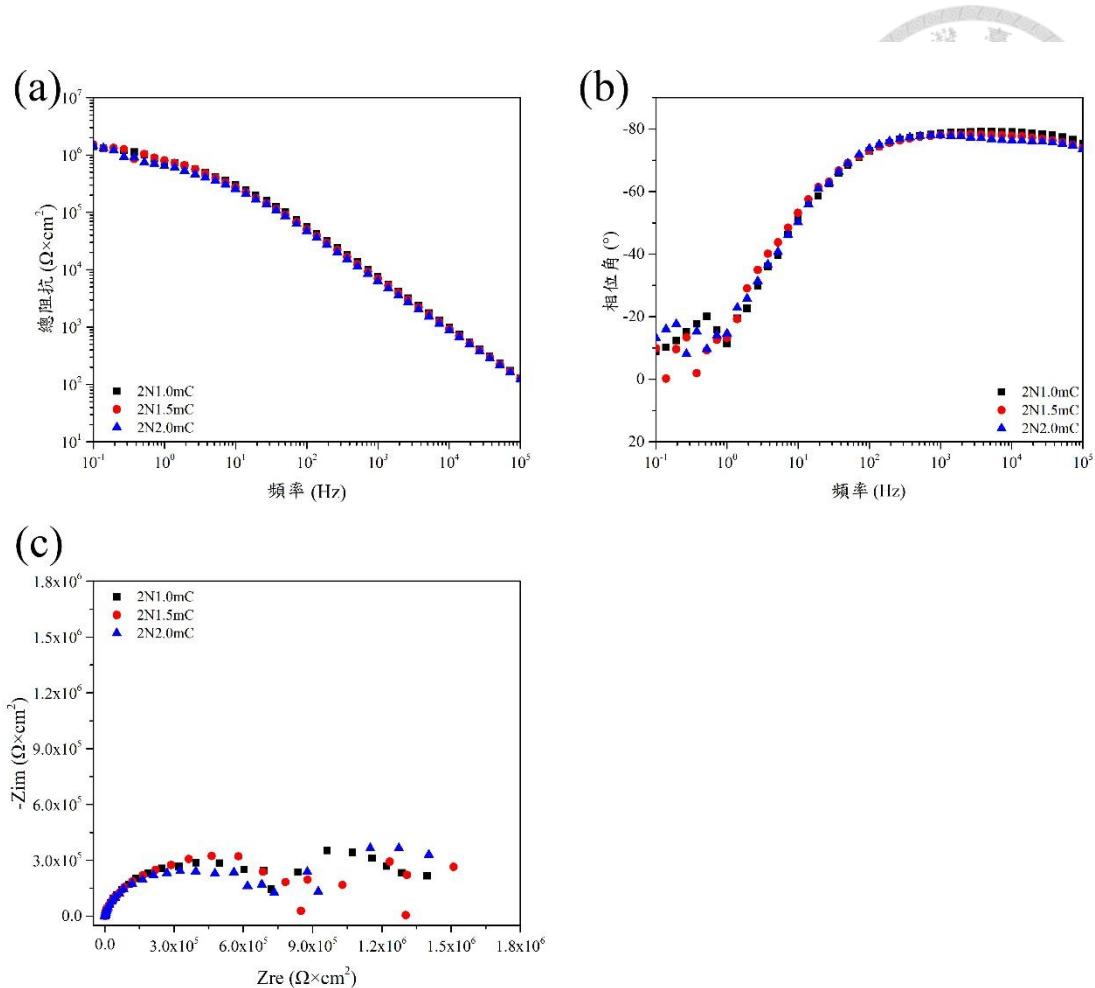


圖 4-20 陰極電流密度 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 、不同陰極電荷量製程之 MAO 膜層 EIS 分析

結果: (a)Bode 圖；(b)相位圖；(c)Nyquist 圖

圖 4-21 為在陰極電流密度固定 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 條件下，調整陰極電荷量的 EIS 結果。

從 Bode 圖中(圖 4-21(a))低頻區阻抗可知，膜層抗蝕能力依序為 $3\text{N}1.5\text{mC} > 3\text{N}1.0\text{mC} > 3\text{N}2.0\text{mC}$ ，且 $3\text{N}2.0\text{mC}$ 試樣於 10^1Hz 時出現明顯平台。Phase 圖(圖 4-21(b))在中高頻區域($10^5\sim 10^2\text{Hz}$)相位角約落在 -80° ；到中頻時(10^2Hz)，相位角則往零度偏移， $3\text{N}2.0\text{mC}$ 試樣則在低頻時出現電感特性表現。Nyquist 圖(圖 4-21(c))可明顯發現， $3\text{N}1.5\text{mC}$ 試樣呈現最大半圓，且有兩個半圓交疊的特徵；圖 4-21(d)為 $3\text{N}1.0\text{mC}$ 與 $3\text{N}2.0\text{mC}$ 試樣放大圖， $3\text{N}1.0\text{mC}$ 試樣也是有兩個半圓交疊的特徵，

而 3N2.0mC 試樣則是在低頻有回勾的現象，且落在第四象限，表示其可能有局部電化學反應不穩定的現象。

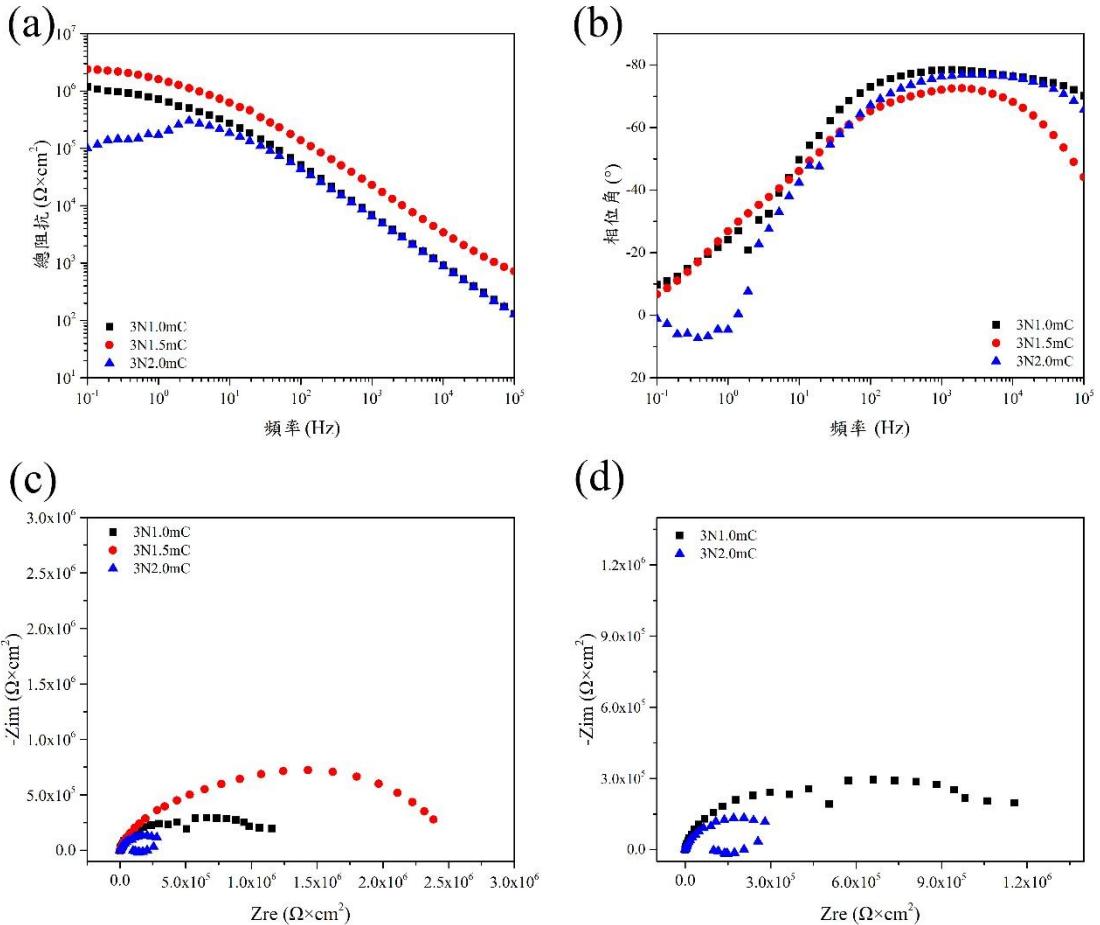


圖 4-21 陰極電流密度 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 、不同陰極電荷量製程之 MAO 膜層 EIS 分析

結果: (a)Bode 圖；(b)相位圖；(c)Nyquist 圖；(d) Nyquist 圖放大圖以呈現

3N1.0mC 與 3N2.0mC 試樣之數據

圖 4-22 為在陰極電流密度固定 $4\text{A}/\text{dm}^2$ 條件下，調整陰極電荷量的 EIS 結果。

從 Bode 圖中(圖 4-22(a))低頻區阻抗可知，膜層抗蝕能力依序為 $4\text{N}1.5\text{mC} \geq 4\text{N}1.0\text{mC} > 4\text{N}2.0\text{mC}$ ， $4\text{N}1.0\text{mC}$ 與 $4\text{N}2.0\text{mC}$ 試樣於 $10^1 \sim 10^2\text{Hz}$ 時就出現明顯平台，而 $4\text{N}1.5\text{mC}$ 試樣於 10^0Hz 出現明顯平台。 $4\text{N}1.0\text{mC}$ 與 $4\text{N}2.0\text{mC}$ 試樣的 Phase 圖

(圖 4-22(b))在中高頻區域($10^5\sim10^2$ Hz)相位角約落在 -80° ，於 10^2 Hz 開始往零度偏移，至 10^0 Hz 時相位角為正值，出現電感行為；4N1.5mC 試樣則是落在約 -60° ，且至將近 10^{-1} Hz 時相位角才出現正值。Nyquist 圖(圖 4-22(c))可明顯發現，4N1.5mC 試樣呈現最大半圓，且有兩個半圓交疊的特徵，於低頻時出現半圓回勾的現象；圖 4-22(d)為 4N1.0mC 與 4N2.0mC 試樣放大圖，兩者也有兩個半圓交疊的特徵，且於低頻亦有回勾的現象，且落在第四象限，表示其可能有局部電化學反應不穩定的現象。

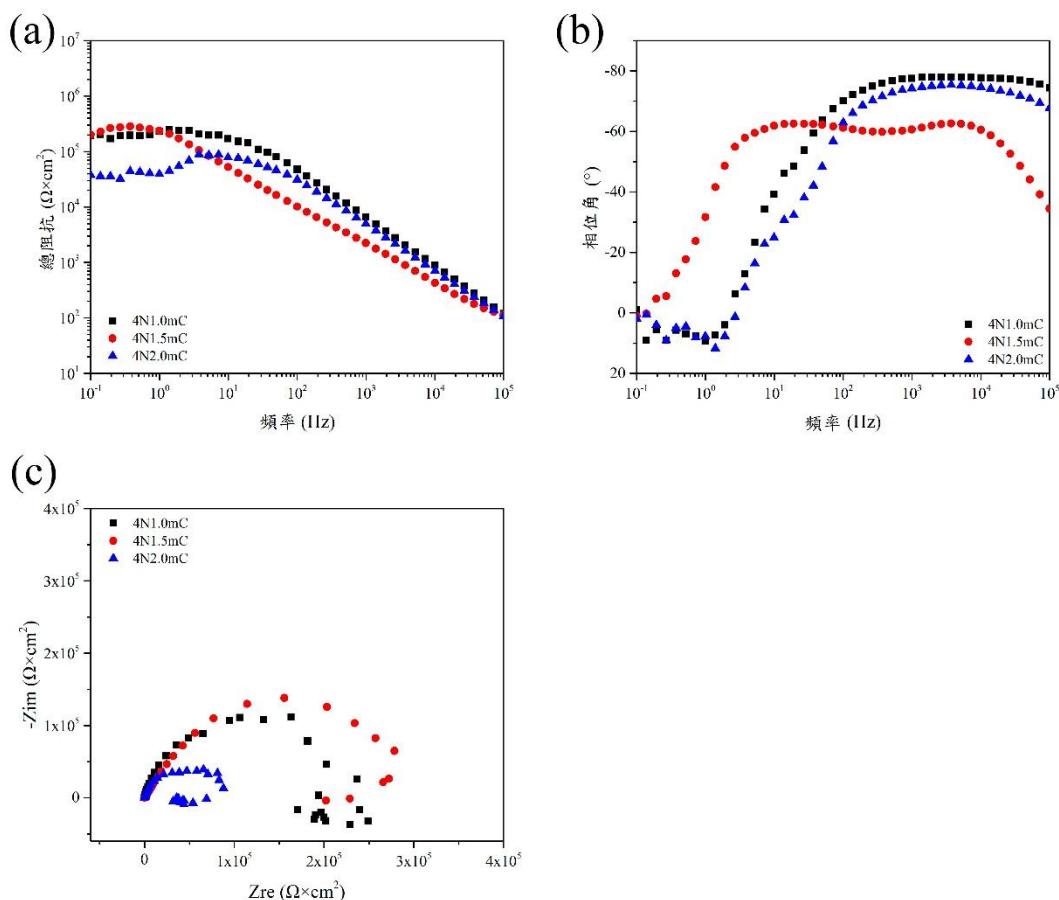


圖 4-22 陰極電流密度 $4A/dm^2$ 、不同陰極電荷量製程之 MAO 膜層 EIS 分析

結果：(a)Bode 圖；(b)相位圖；(c)Nyquist 圖

綜合以上對於陰極電荷量的觀察，無論陰極電流密度輸入大小，在 1.5mC 的條件下 MAO 膜層阻抗能力表現皆較佳。也就是陰極輸入電荷量與陽極輸入電荷量相同時，MAO 膜層的阻抗表現較為突出，因此在接下來的陰極電流密度對 MAO 膜層的影響研究中，將陰極電荷量設定為與陽極電荷量相同，以凸顯陰極電流密度本身所帶來的影響。

4.2.4 微弧氧化製程電壓對時間曲線分析—不同陰極電流密度

圖 4-23 為不同陰極電流密度條件下，微弧氧化製程於定電流模式下所量測到的，即時 (*in-situ*) 電壓對時間變化曲線，藉此初步觀察微弧氧化膜之生長情況。

在固定輸入總電量的製程條件下，調整陰極電流密度所得的陽極電壓反應有顯著的變化。於 1N 、 2N 與 3N 試樣皆呈現典型的電壓成長曲線，在微弧氧化製程初期電壓急速上升，接著電壓上升速率趨緩，最後達到相對穩定的電壓平台。

從 1N 到 3N 試樣的陽極電壓反應發現，陰極電流密度從 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 上升到 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 時，陽極電壓響應並沒有差異，而是相疊在一起的，表示在相同電量的條件下，電流密度從 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 上升到 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 的改變並不足以影響微弧氧化膜的成長行為。當陰極電流密度上升到 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 時，可以發現，陽極電壓響應明顯降低了，尤其是在製程中期，這裡反應出膜層的阻抗有明顯的變化，而這個變化可能來自於厚度或是缺陷的差異。而當 3N 來到製程後期時，陽極電壓來到一個穩定區間。 4N 試樣的陽極電壓響應就明顯地與其他試樣(1N 、 2N 與 3N)不同，其在製程中期(約 $300\sim400$ 秒)時，電壓也處於穩定，約 360V ；直到製程後期，電壓開始下降，在約 500 秒時下降速率趨緩，隨後電壓約維持在 260V 。

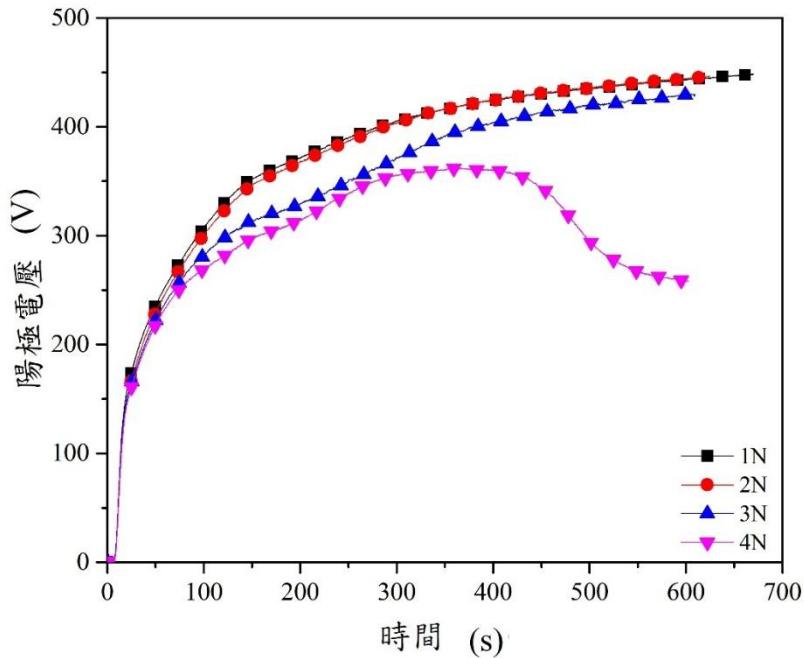


圖 4-23 不同陰極電流密度之微弧氧化製程陽極電壓-時間響應圖

不同陰極電流密度的輸入也會造成不同的陰極電壓響應，如圖 4-24 所示。當陰極電流密度為 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 時(1N 試樣)，陰極電壓約穩定在 20V；隨著陰極電流密度提升至 $2\text{A}/\text{dm}^2$ (2N 試樣)，陰極電壓上升至約 40V；在 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 時(3N 試樣)，陰極電壓則約穩定於 60V。而當陰極電流密度來到 $4\text{A}/\text{dm}^2$ 時(4N 試樣)，陰極電壓維持在 80V 一段時間，之後逐漸下降，最後停在約 70V。

陰極電壓的響應與陽極電壓不同，隨著陰極電流密度從 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 至 $3\text{A}/\text{dm}^2$ ，陰極電壓的改變成等比例上升。然而，4N 試樣於 MAO 製程後期出現陰極電壓下降，與陽極電壓下降的時間點一致，表示膜層在生長過程中發生結構變化，導致其無法承受電壓差，進而反映在電壓響應上的改變。由於放電行為與電壓響應密切相關，且將直接影響膜層的微結構，因此在下一小節將針對放電行為進一步進行觀察與討論。

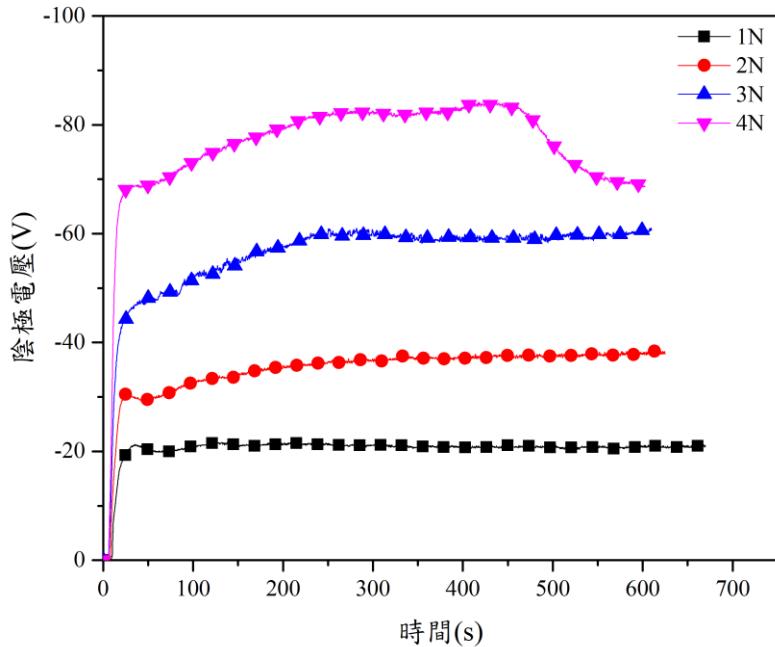


圖 4-24 不同陰極電流密度之微弧氧化製程陰極電壓-時間響應圖

4.2.5 微弧氧化製程放電行為分析—不同陰極電流密度

由於在陽極電壓響應的電壓時間圖中發現存在差異，表示在放電行為的部分可能有所改變，因此在微弧氧化製程中記錄其放電行為。根據陽極電壓響應圖，選擇具代表性的時間點紀錄放電表現，分別為第 300 秒，第 400 秒以及第 500 秒。於第 300 秒時，所有試樣皆進入了電壓上升趨緩的階段，此時放電均呈現白光並伴隨少量黃橘光(圖 4-25(a)到(d))，且均勻散佈於試樣表面。隨著製程時間來到第 400 秒，1N 試樣(圖 4-25(e))與 2N 試樣(圖 4-25(f))的放電顯著增強，光色轉為以黃橘光為主；相較之下，3N 試樣(圖 4-25(g))與 4N 試樣(圖 4-25(h))的光色變化不甚明顯，而是以光點大小與密集程度的變化為主。無論是光色轉變，或是光電型態的變化，皆顯示第 300 秒到第 400 秒之間放電能量逐漸增強。

當製程來到第 500 秒時，1N 試樣(圖 4-25(i))、2N 試樣(圖 4-25(j))與 3N 試樣(圖 4-25(k))的放電差異更為明顯，光色均轉為橘光，且放電強度顯著增強，此現象可由水中光暈清楚判斷。值得注意的是，4N 試樣的放電數量與強度卻明顯下降。由於在各實驗參數下的實驗過程中，輸入電參數皆保持不變，可推測其放電衰減並非來自於電輸入差異，而更可能與製程中生成的膜層特性相關。換言之，放電型態的改變是膜層演變所導致的結果，而並非主因。因此，在下一個小節將對膜層微結構的部分進行觀察與分析。

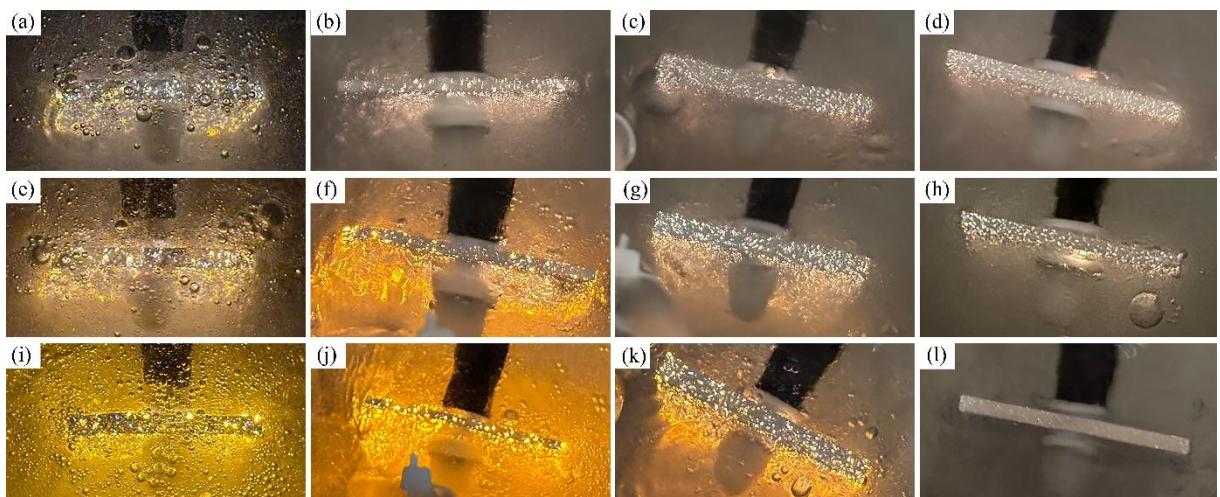


圖 4-25 不同陰極電流密度下放電行為觀察:1N 在(a)第 300 秒，(e)第 400 秒，(i)第 500 秒、2N 在(b)第 300 秒，(f)第 400 秒，(j)第 500 秒、3N 在(c)第 300 秒，(g)第 400 秒，(k)第 500 秒、4N 在(d)第 300 秒，(h)第 400 秒，(l)第 500 秒時的放電行為

4.2.6 微弧氧化膜表面與橫截面微結構觀察—不同陰極電流密度

從微弧氧化製程的電壓響應以及放電行為觀察可以推測，微弧氧化膜的特徵可能有所變化，因此進一步以 SEM 觀察膜層表面以及橫截面微結構。圖 4-26 為



SEM 之背向散射電子影像，可以觀察到所有試樣皆呈現多孔並伴隨微裂縫的特徵，此形貌與微弧氧化製程的放電機制相關，屬於 MAO 膜層的典型特徵。然而，在固定陰極輸入電量的條件下，改變陰極電流密度對膜層表面形貌帶來顯著的影響。當陰極電流密度小於陽極電流密度時(1N 與 2N)，表面孔洞較大，如圖 4-26(a)、(b) 所示；當兩者電流密度相等時(3N)，孔洞尺寸略為縮小，如圖 4-26(c)所示；而當陰極電流密度大於陽極電流密度時(4N)，孔洞呈現更顯著的縮小，如圖 4-26(d)所示。

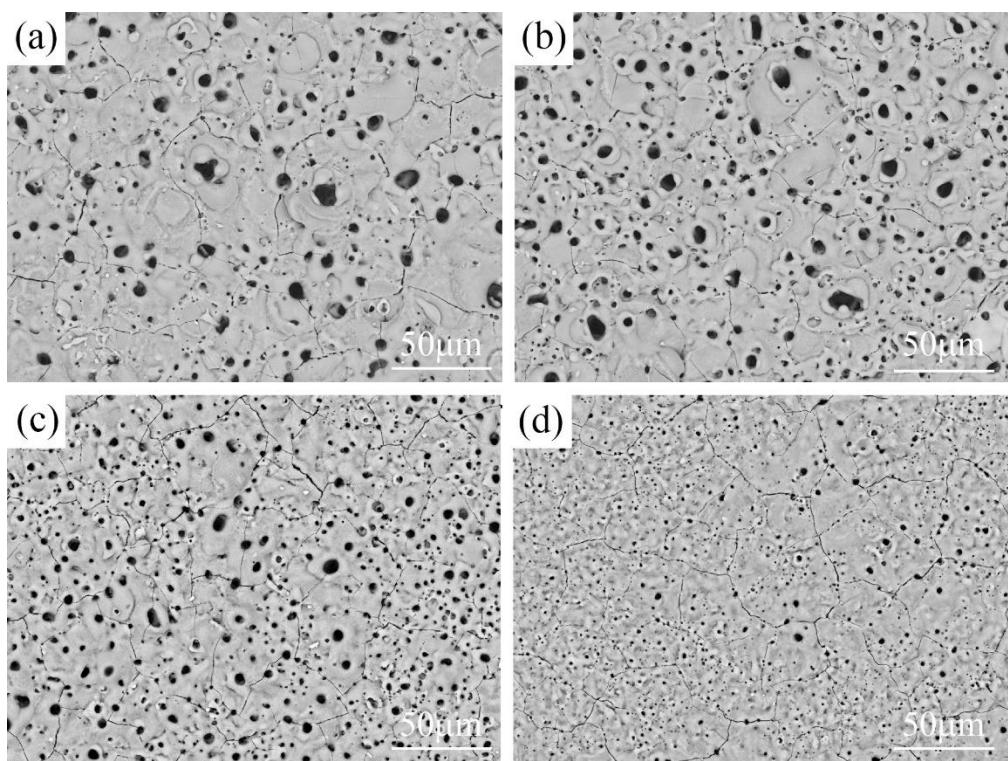


圖 4-26 不同陰極電流密度下微弧氧化膜之表面背向散射電子影像:(a)1N , (b) 2N , (c) 3N , (d) 4N

為定量分析孔洞與為裂紋，使用進一步使用影像分析軟體 Image J 量化，結果統整於表 4-7 中。就孔隙率而言，1N 至 3N 的膜層缺陷面積比例相近，約為 10%；相對地，4N 膜層的缺陷比例則下降至約 5%。而平均孔洞尺寸也有類似的趨勢，

1N、2N 與 3N 膜層的平均孔洞尺寸都超過 $3\mu\text{m}^2$ ；當陰極電流密度上升，平均孔洞尺寸顯著減小，降至約 $1\mu\text{m}^2$ 。需要特別說明的是，平均孔洞尺寸的標準差都比平均值來的高，表示各參數的分布並不是常態分佈，而是有高度偏態分布。從標準差可以發現，隨著陰極電流密度的上升，平均孔洞尺寸的標準差有下降的趨勢，表示 1N 試樣可能存在較多或面積更大的孔洞，而 4N 試樣大孔洞的比例較少或是面積較小。根據以上結果可知，陰極電流密度上升使缺陷總佔比降低，孔洞尺寸也同步下降。

表 4-7 不同陰極電流密度下微弧氧化膜之表面量化數據

試樣名稱	表面孔隙率 (%)	平均孔洞尺寸 (μm^2)
1N	9.7	3.8 ± 12.5
2N	11.1	4.2 ± 11.9
3N	9.1	3.0 ± 6.5
4N	5.6	1.2 ± 2.4

接著對膜層橫截面微結構進行觀察，如圖 4-27 所示，其影像同樣為 BSE 模式。從橫截面影像中可明顯辨識 MAO 膜層的厚度及內部結構。就膜層厚度而言，肉眼觀察並未發現明顯差異，但膜層內部均存在孔洞與裂紋等缺陷。值得注意的是，當陰極電流密度增加至 $4\text{A}/\text{dm}^2$ 時，基材與膜層界面處出現特殊特徵。沿界面觀察可發現，部分區域向基材方向延伸，並呈現較為鬆散的微結構，同時伴隨網狀裂紋，與典型 MAO 膜層界面明顯不同，而在這個研究中我們將此區域定義為「非典型膜層區域」（圖 4-27(d)中紅色箭頭所示）。

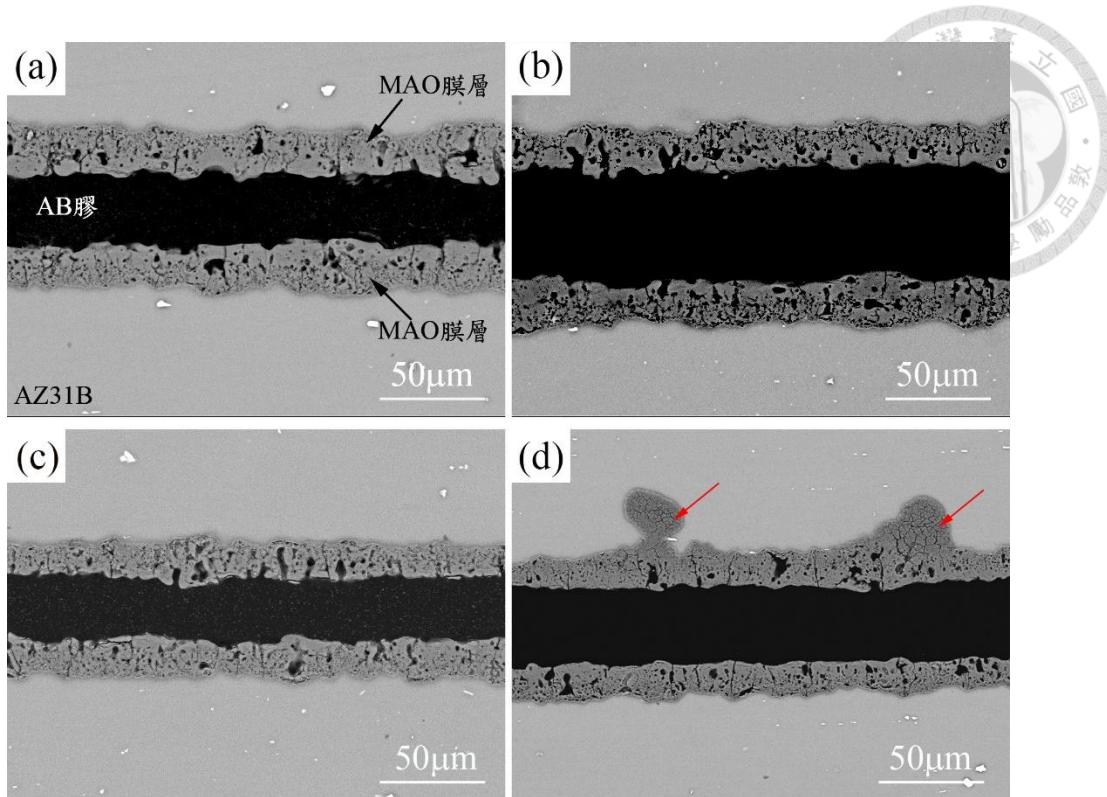


圖 4-27 不同陰極電流密度下微弧氧化膜之橫截面背向散射電子影像:(a)1N,(b) 2N,(c) 3N,(d) 4N

為了定量分析膜層特性，對橫截面進行厚度與缺陷量化。在統計各膜層參數時，非典型膜層區域將被排除，以確保比較的一致性與可靠性。由 Image J 影像分析軟體分析得知，1N 與 2N 試樣的膜層厚度較厚，皆為 20 μm 以上，而 3N 與 4N 試樣的膜層厚度則略薄，為 20 μm 以下。缺陷佔比的部分各試樣也大約落在 15% 上下，量化結果統整於表 4-8。從量化結果可知，各試樣橫截面缺陷占比差異不大。值得注意的是，這一結果與表面缺陷占比的分析有所不同。表面缺陷佔比在 4N 試樣顯著降低，這個現象可歸因於 4N 製程後期，表面附近的放電強度減小，因此缺陷佔比明顯降低，由電壓響應(圖 4-23)與放電行為(圖 4-25)佐證。而橫截面的缺陷則來自於整個 MAO 製程累積形成，內部存在的缺陷可能為電壓下降前的氣體夾雜與熱



效應而產生，因此橫截面缺陷佔比並沒有隨製程條件改變而有下降的趨勢。

表 4-8 不同陰極電流密度下微弧氧化膜之橫截面量化數據

試樣名稱	橫截面孔隙率 (%)	平均厚度 (μm)
1N	14.5	22.9 ± 4.1
2N	16.2	22.1 ± 3.3
3N	14.1	19.6 ± 3.2
4N	15.8	18.6 ± 2.3

4.2.7 微弧氧化膜表面粗糙度觀察—不同陰極電流密度

圖 4-28 為粗糙度於 1000X 的量測範圍，圖中的藍色框框為 $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ 的分析區域，每個試樣有 21 個數據進行統計分析，如圖 4-29。以中心線平均粗糙度 (Arithmetic Average Roughness, Ra) 為主要指標，量測前進行平面校正，並扣除雜訊 (Remove noise)，以獲粗糙度數值。1N、2N 與 3N 試樣的粗糙度相近，分別是 $1.00 \mu\text{m}$ 、 $0.91 \mu\text{m}$ 與 $0.93 \mu\text{m}$ ，皆約落在 $1 \mu\text{m}$ ；而 4N 試樣則明顯較低，約 $0.72 \mu\text{m}$ ，相較於 1N、2N 與 3N 試樣平均值降低約 30%。

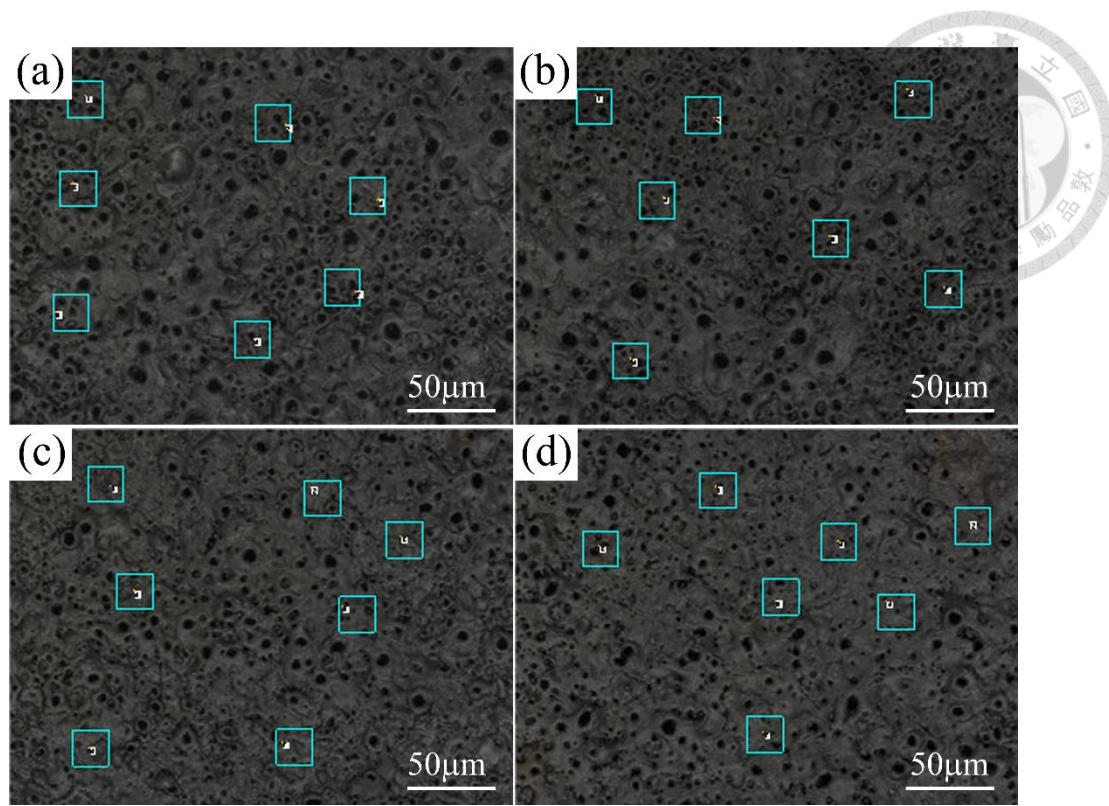


圖 4-28 不同陰極電流密度下微弧氧化膜之雷射掃描影像:(a)1N , (b) 2N , (c) 3N , (d) 4N

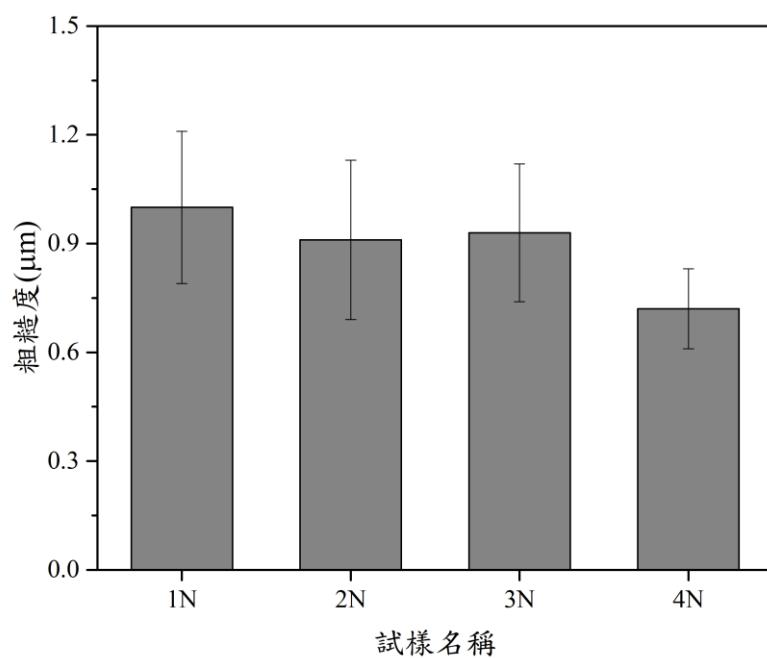


圖 4-29 不同陰極電流密度下微弧氧化膜之粗糙度統計長條圖



4.2.8 微弧氧化膜成分與相組成分析—不同陰極電流密度

MAO 膜層表面的元素分析結果如表 4-9 所示。本研究所使用之電解液為矽酸鹽系統，主要成分包含偏矽酸鈉、氟化鈉與氫氧化鈉。因此，膜層的主要元素組成為氧、鎂與矽，原子百分比分別約為 50%、30% 與 10%。值得注意的是，不同製程參數下其元素比例並未顯著改變，顯示膜層的化學組成相對穩定。

表 4-9 不同陰極電流密度下微弧氧化膜之表面 EDS 元素分析

at%	O	Mg	Si	F	Al	Na
1N	56.7	26.6	11.4	2.6	2.2	1.0
2N	54.6	31.2	10.4	1.2	1.6	1.0
3N	54.7	30.4	11.9	1.1	1.2	0.8
4N	51.6	31.8	11.7	2.1	2.0	0.8

相組成的分析則透過 GIXRD 進行，以減少基材所貢獻的訊號量，借此凸顯膜層訊號。分析所得的繞射圖譜強度經過標準化後如圖 4-30 所示，在不同陰極電流密度參數下微弧氧化膜皆出現氧化鎂(MgO)以及矽酸鎂(Mg_2SiO_4)的繞射峰，分別參考 JCPDS No.45-0946 與 JCPDS No.34-0189 繞射標準，表示本製程之微弧氧化膜主要由此兩相所組成。特徵峰角度(2θ)在 42.91° 、 62.30° 以及 78.62° ，對應至 MgO 的(200)、(220)以及(222)面所產生的繞射訊號；在 36.546° 、 35.747° 以及 22.894° ，對應至 Mg_2SiO_4 的(211)、(131)以及(120)面所產生的繞射訊號。結果發現，在不同陰極電流密度參數下微弧氧化膜的相組成並無太大差異。不過，由於 GIXRD 是小角度入射角，穿透深度有限，蒐集的數據為膜層表層的資訊，因此較靠近基材的膜層相組成資訊並未份反映。

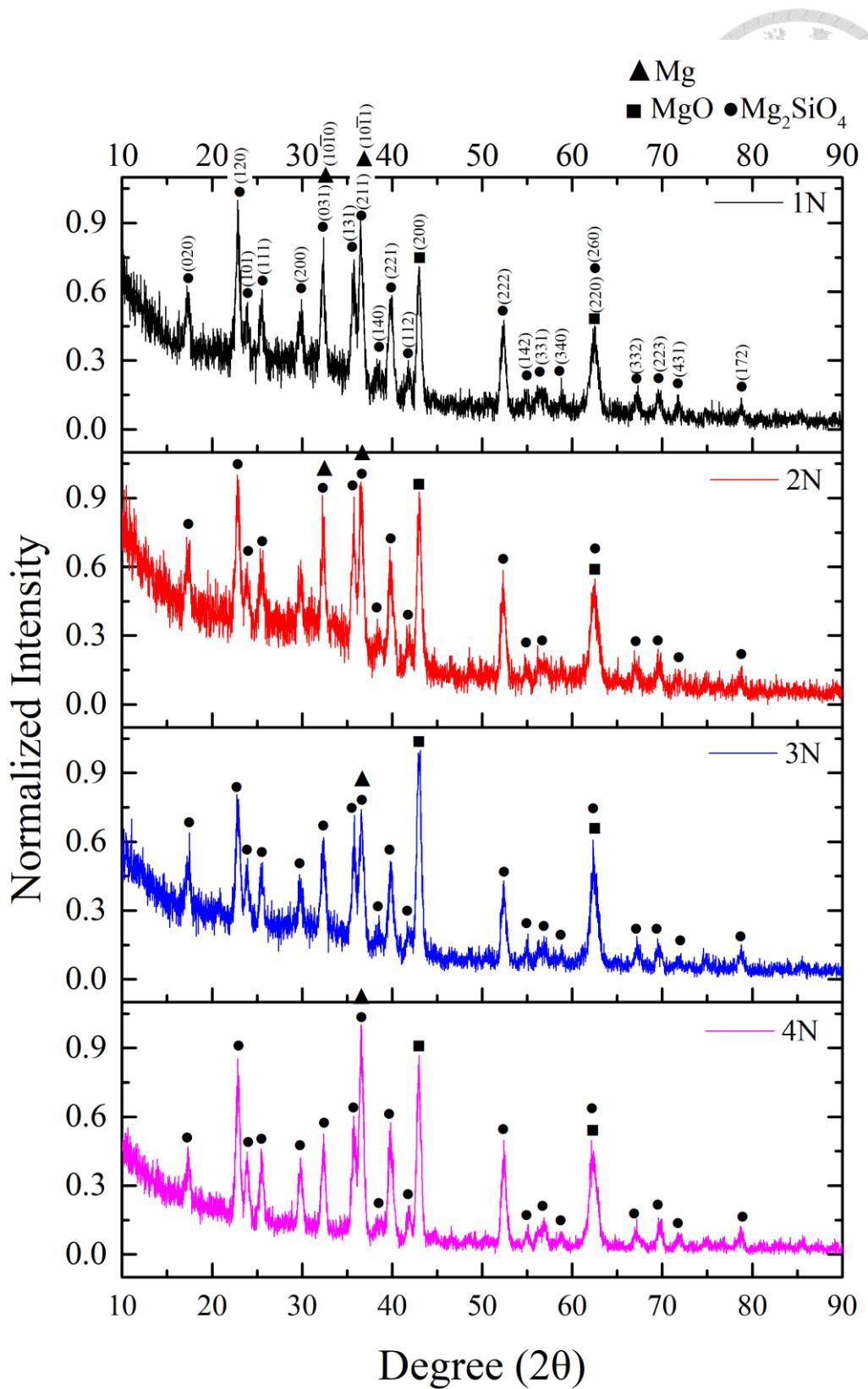


圖 4-30 不同陰極電流密度下微弧氧化膜之表面 GIXRD 分析



4.2.9 微弧氧化膜腐蝕行為分析—不同陰極電流密度

在進行 EIS 量測前，所有試樣皆至於腐蝕測試溶液(3.5wt% NaCl)中，並待 OCP 穩定後才開始測試。其量測結果如圖 4-31 所示。由圖 4-31(a)的低頻阻抗可觀察到，3N 試樣具有最高阻抗，依序為 $2N > 1N > 4N$ 。在中高頻區間，1N、2N 與 3N 試樣的曲線幾乎重疊，而 4N 試樣則呈現斜率較小的特徵，且在低頻區域 ($10^0 \sim 10^{-1}$ Hz) 出現明顯的平台，反映出不同的電化學反應行為。

圖(b)則呈現相位角的變化。在中高頻區域 ($10^5 \sim 10^2$ Hz)，1N 到 3N 試樣的相位角皆落在約-80°，接近理想電容 (-90°)的表現。當頻率降低至低頻區域時，相位角逐漸往 0°移動，顯示電阻行為的增加。相較之下，4N 試樣在中高頻區域的相位角僅約-60°，偏離理想電容特性較遠，且出現雙峰的表現；當頻率進一步降低至低頻區域時，相位角同樣往 0°移動，甚至短暫出現正值，表示其膜層結構可能存在額外的電化學過程或多重時間常數，可能對應於不均勻的膜層界面特性。

由 Nyquist 圖可進一步比較膜層的電化學特性。1N 到 3N 試樣皆呈現典型的半圓弧形(圖 4-31(c))，其中 3N 試樣的半徑最大，對應到擁有最高阻抗值與最佳的抗腐蝕能力。相對而言，4N 試樣的半圓明顯被壓縮(圖 4-31(d))，且其低頻曲線延伸至第四象限，呈現電感特徵。此現象通常與局部電化學不穩定性相關，例如點蝕(pitting)的發生或腐蝕產物的生成，說明 4N 試樣在界面反應上存在劣化傾向。

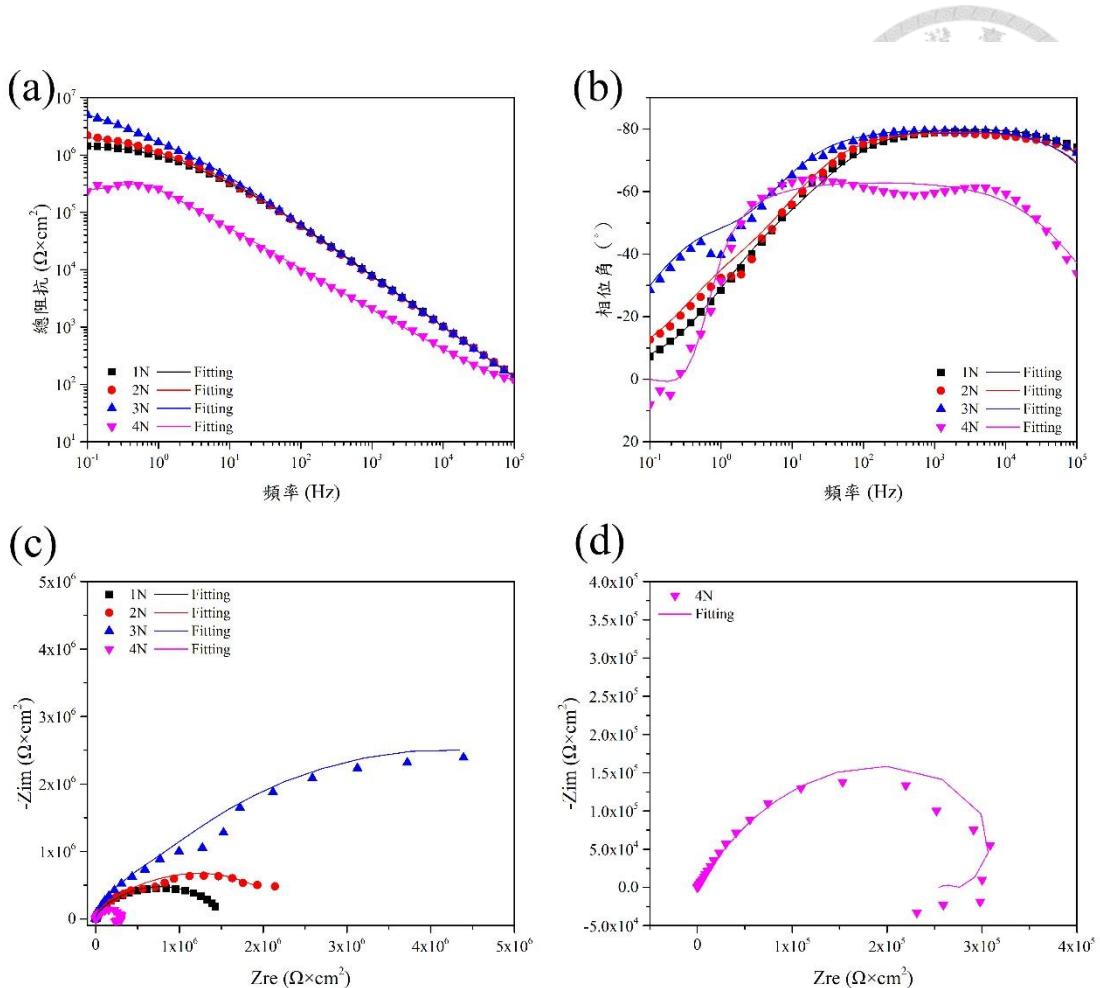


圖 4-31 不同陰極電流密度製程之 MAO 膜層 EIS 分析結果: (a)Bode 圖 , (b)

相位圖 , (c)Nyquist 圖 , (d) Nyquist 圖放大圖以呈現 4N 試樣之數據

根據 Bode 與 Nyquist 圖的結果可區分出兩種截然不同的電化學行為。其中 1N、2N 與 3N 試樣呈現類似的阻抗特性，可歸為一組；而 4N 試樣則表現出顯著不同的行為，獨立為另一組。為了精確分析這些差異，根據 EIS 的量測結果以及 MAO 膜層的微結構，選用兩種合適的等效電路模型進行擬合，如圖 4-32 所示。1N、2N 與 3N 試樣使用圖 4-32(a) 模型；而 4N 試樣則需要在圖 4-32(a) 模型基礎上調整為圖 4-32(b) 模型。模型中， R_s 表示測試溶液的溶液電阻；膜層的外層多孔層以恆相位元件(CPE_1)並聯電阻(R_1)表示；內層緻密層則以另一組恆相位元件(CPE_2)並聯電阻(R_2)

表示。而 4N 試樣所用之等效電路模型，為對應到低頻區域出現電感迴路的特徵，在內部緻密層的電路中再額外並聯一個電感元件(L)。此低頻的電感特性表現常與界面的吸附或脫附電化學動力學相關，可能涉及 Mg^{2+} 離子或是亞穩態(metastable)孔蝕形成，從而驗證了 4N 試樣阻抗值下降的原因。

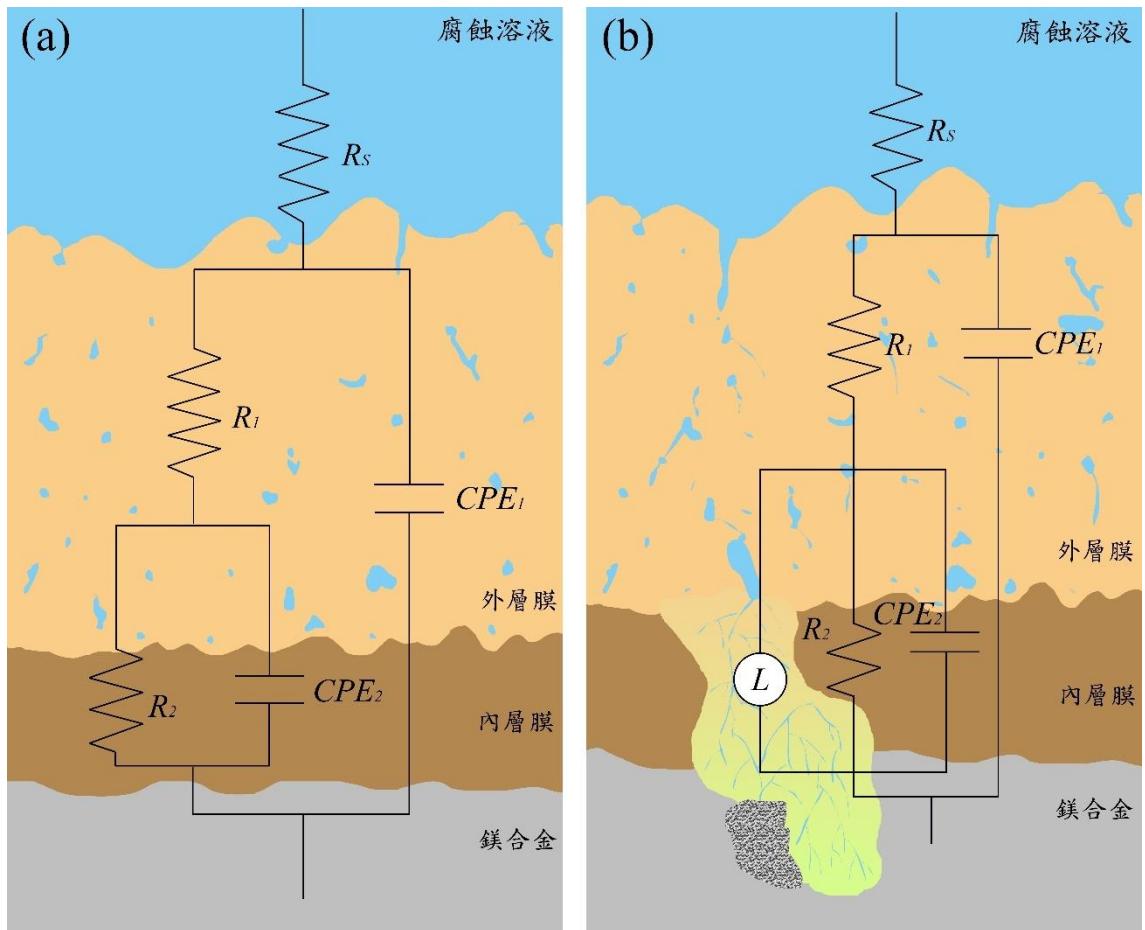


圖 4-32 MAO 膜層之等效電路模型：(a)擬合 1N、2N 與 3N，(b)擬合 4N 用

EIS 擬合結果彙整於表 4-10。 CPE_1 的表現在各個式樣中皆小於 CPE_2 ，這個現象歸因於微結構的表現。雖然外層膜之孔洞與裂紋數量眾多，使得腐蝕溶液得以輕易滲入膜層， CPE 值應該要比較大。不過，根據理想電容(C_{dl})公式：



$$C_{dl} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d}$$

其中， ϵ_r 為介電常數， ϵ_0 為真空介電常數， A 為電及面積， d 為電雙層厚度。電容與電雙層之厚度成反比，因此電雙層的厚度越厚， CPE 值就越小。而外層多孔層厚度較內層緻密層來的厚許多，因此 CPE_1 較 CPE_2 小。

表 4-10 不同陰極電流密度下 MAO 膜層之等校模型擬合結果

試樣	1N	2N	3N	4N
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	21.0 ± 0.8	22.8 ± 1.9	25.4 ± 1.2	55.2 ± 2.9
CPE_1 ($\text{nF}/\text{cm}^2 \text{s}^{n-1}$)	58.6 ± 8.9	60.1 ± 2.7	47.6 ± 7.4	1020.5 ± 18.5
n_1	0.88 ± 0.01	0.88 ± 0.01	0.84 ± 0.05	0.71 ± 0.01
R_I ($10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$)	3.62 ± 0.25	5.53 ± 1.72	21.10 ± 6.64	2.89 ± 0.24
CPE_2 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{s}^{n-1}$)	0.35 ± 0.16	0.26 ± 0.01	0.13 ± 0.04	0.03 ± 0.01
n_2	0.60 ± 0.04	0.61 ± 0.05	0.72 ± 0.01	0.65 ± 0.03
R_2 ($10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$)	9.90 ± 1.52	13.0 ± 3.22	73.0 ± 9.01	7.88 ± 1.54
L ($10^5 \text{H} \cdot \text{cm}^{-2}$)	-	-	-	1.14 ± 0.37
χ^2	2.9×10^{-4}	2.4×10^{-3}	2.8×10^{-3}	6.4×10^{-3}

4.2.10 4N 試樣之非典型膜層微結構與相組成分析

由於在 4N 試樣的橫截面中觀察到基材與膜層界面存在非典型區域，其結構特徵與典型 MAO 膜層明顯不同，因此對其形成與演變過程產生了好奇。為了釐清此區域的生成機制，本研究針對 4N 製程進行不同時間點的橫截面觀察。參考陽極電



壓響應曲線(圖 4-5)，選取三個具有代表性的時間點進行截面分析，分別為電壓進入穩定區段的 300 秒、電壓下降前的 400 秒，以及電壓下降速率趨緩的 500 秒。藉由這些時間點的對比觀察，可進一步探討非典型膜層區域的形成與演變過程。

經過 300 秒的製程後（圖 4-33(a)），膜層均勻生成於基材表面，微結構特徵與典型 MAO 膜層一致，存在孔洞與裂紋等缺陷，厚度約為 $9.7\text{ }\mu\text{m}$ 。隨著製程至 400 秒（圖 4-33(b)），膜層仍呈均勻生長，厚度進一步增加至約 $13.4\text{ }\mu\text{m}$ ，整體結構與 300 秒製程類似。當製程來到 500 秒時（圖 4-33(c)），則可以在基材與膜層界面處觀察到明顯的局部非典型膜層區域。雖然外層膜結構仍與 300 秒及 400 秒時相仿，排除非典型膜層區域計算厚度，厚度增厚至約 $16.7\text{ }\mu\text{m}$ 。但在局部區域中，膜層向基材內延伸且顯得相對鬆散（圖 4-33(c)中紅色箭頭所示）。此不緻密結構可能削弱了界面對電場的承受能力，導致製程後期陽極電壓出現下降。

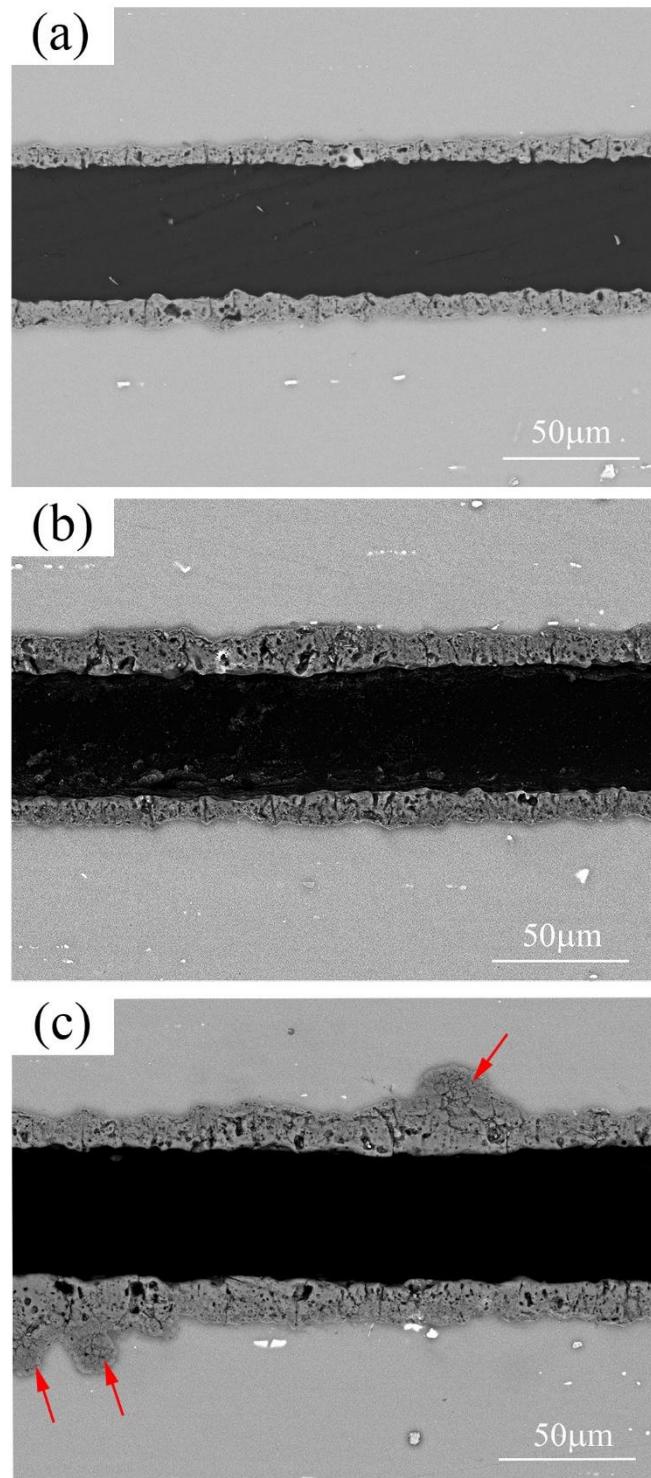


圖 4-33 4N 製程於不同時間下之 MAO 橫截面結構：(a)300 秒；(b)400 秒；
(c)500 秒

進一步透過局部元素分析(圖 4-34)，發現非典型膜層區域與典型膜層存在顯著差異。EDS mapping 結果顯示，非典型膜層缺乏矽元素(圖 4-34(d))，主要由鎂與氧組成；此外，氟元素在典型區域中的基材與膜層界面有明顯富集，但在非典型區域中幾乎未檢測到。為進一步比較非典型與典型膜層的相組成差異，本研究亦藉由 TEM 進行局部分析。

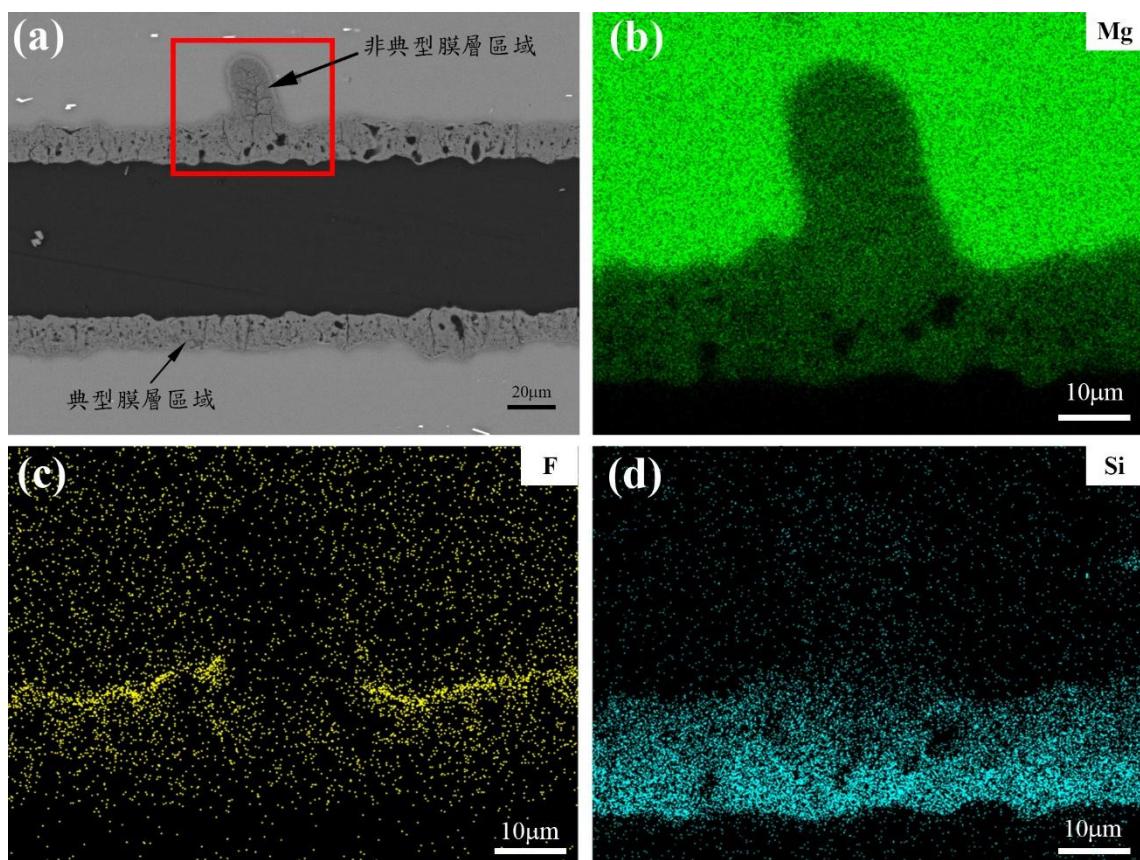


圖 4-34 4N 非典型膜層區域 EDS mapping 結果：(a)橫截面選取區域，(b)鎂元素分布，(c)氟元素分布，(d)矽元素分布

藉由 FIB 製備 TEM 試樣，選取非典型區域與基材交界處進行離子束切割，經 lift-out 與削薄後進行觀察。圖 4-35(a)為 TEM 的明場(Bright field)影像，可清楚辨識基材與膜層界面；進一步放大局部區域(圖 4-35(b))，並於標示位置進行擇區

繞射分析，其中圖 4-35(c)對應到圖 4-35(b)的 SAED 1，圖 4-35(d)對應到圖 4-35(b)的 SAED 2。結果顯示，兩個區域的 SAED 圖皆呈現多晶繞射環，並鑑定出主要由 MgO 與 Mg(OH)₂ 所組成。與典型膜層相比，非典型區域在基材與膜層界面呈現不同的相組成，顯示於 4N 製程條件下，MAO 膜層的生長機制存在差異。此差異及其對腐蝕行為的影響，將於後續章節中進一步討論。

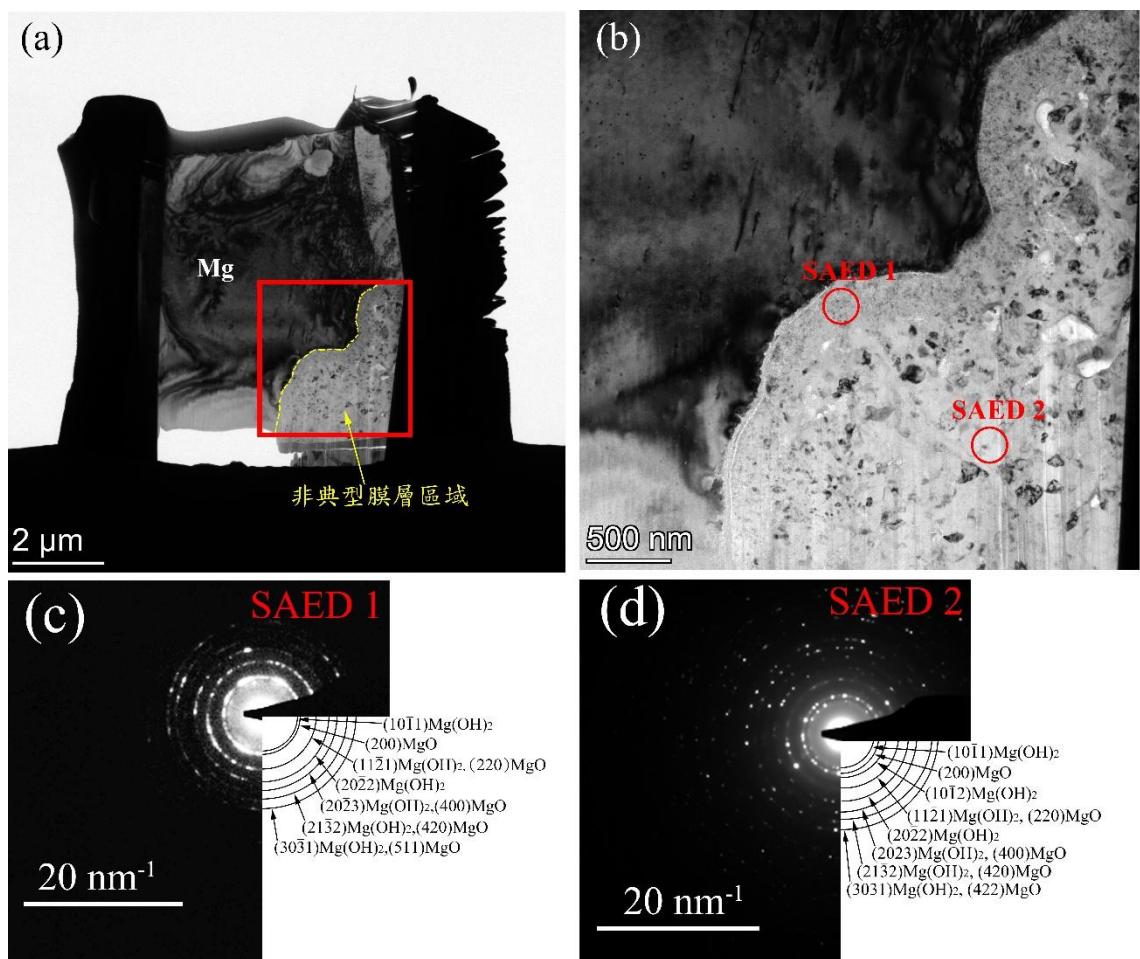


圖 4-35 4N 非典型膜層區域之 TEM SAED 相組成分析: (a)TEM 明場影像，(b)分非典型膜層區域放大圖及 SAED 區域標示，(c)靠近基材處之 SAED 圖 (d)遠離基材處之 SAED 圖



第五章 討論

5.1 停滯時間對微弧氧化機制的影響探討

為了減少 MAO 製程參數間的交互作用，造成單一電參數機制的誤判，而根據實驗結果也可以將製程分成兩組，沒有陰極停滯時間與具有陰極停滯時間。因此，在這裡選擇兩個具代表性的製程參數，90/00 以及 00/90 的試樣進行討論。

5.1.1 陽極停滯時間的影響

從實驗結果可以發現，當製程中不包含陰極停滯時間、僅保留陽極停滯時間時，膜層展現出顯著提升的抗蝕能力。為了理解此現象，需要先回顧陽極停滯時間之前的階段—即陽極輸入階段所創造的環境。陽極輸入階段被視為 MAO 膜層生成的主要時期，因為此時基材受到強制氧化，產生大量 Mg^{2+} ，並與電解液中的陰離子反應，在表面生成並沉積氧化物。同時，電流施加造成的局部溫度升高，以及介電崩潰引發的局部熔融與再凝固，使得膜層生成速率顯著提升。這也是 MAO 製程膜層生長速率遠高於傳統陽極處理 (Anodizing) 的原因之一。換言之，MAO 膜層的生長機制本質上是一種「破壞與沉積並行」的動態過程。

在這樣的背景下，陽極停滯時間的存在提供了一個「緩和期」，使得在經歷激烈放電與氧化反應後，膜層結構有機會進行電荷再分布與局部再氧化，減少連續放電帶來的缺陷累積。在 MAO 製程中的局部溫度可以高達 4000K 或以上[97,98]，雖然在陽極停滯區間不再有持續放電釋放熱能，但仍存在來自前一階段的殘餘熱效應；同時，陽極輸入時在電極表面生成的高能氧氣亦可能以電漿態存在，如式 1 所示，進而促進部分尚未完全反應的 Mg^{2+} 得以與 O^{2-} 反應生成 MgO 。相對而言，在陰極輸入階段，由於並未產生放電現象，上述反應將不再持續，且表面離子分布



亦因極性反轉而發生改變。在陽極輸入時，陰離子會向電極表面遷移；而在陰極輸入時，則轉為陽離子向表面移動。這些電場與離子遷移方向的差異，正是造成陽極停滯時間與陰極停滯時間對膜層特性表現有明顯不同結果的原因之一。



此外，氧氣的電漿化與殘餘熱的影響，對於結晶度也造成一定程度的影響。從 XRD 分析結果可以發現， Mg_2SiO_4 的特徵峰在 90/00 試樣非常顯而易見，但是在其他試樣(80/10、45/45、10/80、00/90)就僅呈現較弱甚至難以辨識的特徵峰。值得注意的是，這些試樣在厚度、表面孔隙率、粗糙度以及元素組成上差異並不顯著，卻在繞射峰強度上呈現差異。由於繞射峰強度通常受晶粒尺寸與結晶度影響，因此可以推測，90/00 試樣中較強的 MgO 與 Mg_2SiO_4 峰應與陽極停滯時間長有關，使膜層具有更佳的結晶度。

進一步來看，MAO 膜層的生成機制可類比於液相燒結(liquid-phase sintering)的過程，即藉由異質成核(heterogeneous nucleation) 而逐漸形成結晶結構。本實驗的電解液中含有 F^- 以及 SiO_3^{2-} ，放電過程中初期會生成 MgF_2 ，而 SiO_3^{2-} 可能會因為高溫脫水而生成 SiO_2 則可能充當燒結助劑[99]。從 $\text{MgO}-\text{MgF}_2$ 相圖(圖 5-1(a))以及 $\text{MgO}-\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 相圖(圖 5-1(b))可知，共晶溫度分別為 1226°C 與 1850°C 。這個現象不僅降低了局部凝固溫度，亦促進晶粒成長，從而提升膜層的結晶度[100,101]。由此推斷，陽極停滯時間所引入的殘餘熱效應與氧電漿物種，搭配電解液成分的作用，協同促進了膜層的結晶度提升，最終使 90/00 試樣展現出更明顯的 Mg_2SiO_4 與 MgO 特徵峰。然而，這個現象在其他試樣中並沒有發現，推測是因陰極停滯時間的引入抑制了膜層的結晶化過程，造成負面影響，此部分將於下一小節再進一步



討論。

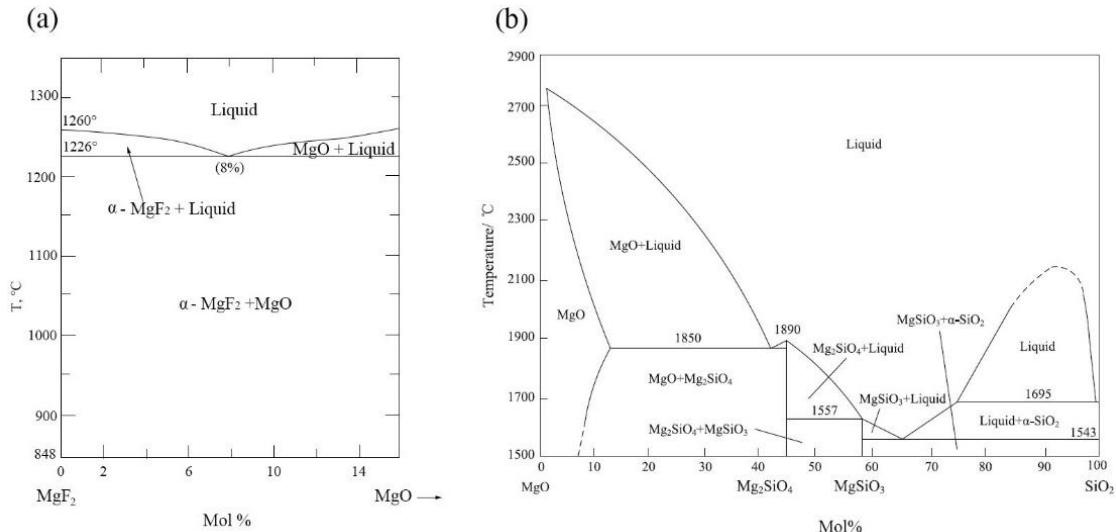


圖 5-1 相圖(a) MgO- MgF₂ 系統[102]，(b) MgO- Mg₂SiO₄ 系統[103]

根據許多的研究指出，膜層若具有較大厚度、較小孔洞尺寸與較低孔隙率，往往能提供更佳的屏蔽效果，有效阻擋腐蝕因子擴散至基材，因而有較好的抗蝕能力。然而，在本研究中，各試樣在厚度與孔隙率上並無明顯差異，因此 90/00 卓越的抗蝕能力更可能源於其截面微結構與結晶度的差異，EIS 分析結果亦支持此推論。90/00 的外層膜阻抗 R_1 與內層膜阻抗 R_2 皆明顯高於其他試樣。由於阻抗大小反映電子轉移的難易度，較高的阻抗意味著腐蝕因子進入基材的擴散途徑更少、速率更低。考量到厚度與孔隙率並無對應差異，最合理的解釋是 90/00 試樣的較高結晶度降低了晶界數量，而晶界通常是腐蝕因子的快速擴散通道。因此，晶粒成長所帶來的結晶度提升，正是其外層阻抗顯著增大的主要原因。

除了外層膜之外，內層膜的阻抗 R_2 對抗蝕能力的貢獻也很大。整體抗蝕性的貢獻亦相當重要。根據本研究假設，陽極停滯時間可透過累積電荷與 O²⁻的反應，於基材附近生成孔洞較少的緻密膜層。因此， R_2 的大幅提升可能與界面區域孔隙率的降低有關。支持此推論的間接證據來自橫截面觀察，如圖 4-4，90/00 試樣的

缺陷比例明顯低於其他試樣。雖然橫截面缺陷量化結果與 R_2 的變化並非完全成比例，但須注意橫截面缺陷統計涵蓋整個膜層厚度，而非僅限於基材附近的區域。

綜合以上的推論，陽極停滯時間對鎂合金 MAO 膜層的抗蝕能力具有正面影響。其一，藉由促進晶粒成長與提升結晶度，有效減少晶界數量，從而降低腐蝕因子的擴散通道；其二，藉由持續與氧化物種反應，改善基材界面區的孔隙結構。上述推論與 EIS 測試結果相互呼應，證明陽極停滯時間在提升 MAO 膜層抗蝕性上具有關鍵作用。

5.1.2 陰極停滯時間的影響

根據圖 3-3 所示，陰極停滯時間為雙脈衝製程接續陰極輸入之後的暫停時間。先前的研究指出，陰極脈衝的引入對後續鎂基材的 MAO 製程具有關鍵性的影響 [79,104]。通常，MAO 膜層主要在陽極輸入階段生成，此時製程環境具有極高的局部溫度，並伴隨持續的熔融與再結晶過程。然而，若僅使用單一偏壓，如直流電 (DC) 或單脈衝電源，往往會導致膜層中產生大量缺陷。為了改善此問題，研究者普遍引入反向偏壓，如交流電 (AC) 或雙脈衝電源。反向偏壓能有效中斷連續的陽極輸入，避免膜層長時間處於高溫熔融狀態，並降低放電強度與局部溫度，從而抑制缺陷累積。當陽極偏壓暫停輸入時，放電能量不足以產生介電崩潰，熔融膜層因而獲得冷卻與再結晶的時間，使結構得以更緻密並提升整體性能。

在鋁合金的微弧氧化製程過程中也觀察到陰極偏壓的輸入有類似的效果，多項研究針對這個現象提出多種作用機制。Terleeva 等人[105]提出，陰極電流的輸入可以促進非晶態氧化鋁的形成，當下一個循環的陽極輸入時得以形成結晶氧化鋁。Timoshenko 等人[106]觀察到陰極偏壓的輸入可引發中和效應(neutralization effect)，

有效降低後續製程週期中膜層的損傷。而 Rogov 等人研究陰極偏壓效應時發現，其影響電解質中陽離子的遷移，進而提升膜層的導電性並影響後續陽極輸入時的反應。他們進一步提出「活性區(active zone)」的概念，用以解釋基材/膜層及膜層/電解液界面處的放電行為。當膜層達到臨界厚度(約 8 μm)時，氫氣的析出轉變成質子(proton)向活性區遷移，這個過程改變了局部導電性並降低了放電強度[91,93,96]。

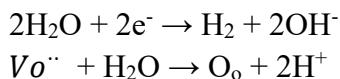
透過對 MAO 製程機制的了解，陰極偏壓在製程中的效應可從兩個面向來理解：其一為電子自基材向膜層的遷移，其二為質子自電解液向基材的遷移。這兩種機制共同參與了製程中電荷平衡的建立，並可用以下反應式加以描述：

1. 電解液滲透進孔洞與缺陷處，抵達金屬／膜層界面處，進而發生水的還原反應，如反應式 2。
2. 質子(H^+)遷移至膜層內部，引發嵌入作用(intercalation)。
3. 膜層內的氧空位(oxygen vacancies, V_o)，可視為陽離子型缺陷，會傾向自膜層向基材方向遷移。
4. 鎂空位(magnesium vacancies)可視為陰離子型缺陷，從基材的方向往膜層遷移。

上述反應，3 與 4 是基於點缺陷理論(point defect model)所列[107,108]，反映了實際材料並非完美晶格，而是普遍存在點缺陷的事實。而 MgO 的電性類似於 p-type 半導體，其導電能力主要來自於電子空缺的遷移[109]。由於膜層中氧空位的擴散較鎂空位的擴散速度快，氧空位可以透過與 H_2O 的交互作用而用盡並釋放 H^+ ，如反應式 3。隨著陰極偏壓的持續輸入，氧空位逐漸耗盡，膜層導電性因而下降，更容易在後續陽極偏壓階段引發介電崩潰。此一機制可合理解釋為何在鎂基材上，



雙脈衝電源生成的 MAO 膜層附著力與緻密度往往優於單脈衝電源。



除了陰極偏壓的效應外，本研究進一步凸顯了陰極停滯時間所帶來的影響。由比較包含與不包含陰極停滯時間之製程所得的 MAO 膜層可知，兩者在橫截面形貌與 XRD 分析中皆呈現顯著差異。相較於包含陰極停滯時間的試樣，未包含陰極停滯時間的 90/00 試樣展現出最低的橫截面孔隙率以及最高的結晶度。已有研究指出，MAO 製程可透過微弧放電在閥金屬表面生成結晶膜層，而放電引發的高溫效應能進一步促進結晶結構的發展[110,111]。從材料科學角度來看，結晶度的演變主要受溫度、時間與擴散反應等因素控制。然而，在本研究中可排除溫度差異的影響，因為所有試樣的電壓-時間曲線（圖 4-1）幾乎一致，顯示在恆電流模式下，各試樣所獲得的放電驅動能量相同。

如 5.1.1 章節所敘述，MAO 製程中的每個循環涉及陽極脈衝輸入引發的局部高溫熔融膜層，當陽極脈衝停止輸入後，留下的殘餘熱能會在陽極停滯時間的期間持續促進結晶以及晶粒成長。這個結晶階段因為陰極脈衝的輸入而被中斷，進而改變了在陽極脈衝輸入時所建立的環境條件。值得注意的是，儘管 90/00 與 80/10 在橫截面微結構的觀察存在明顯的差異，但兩者的陽極停滯時間僅相差約 1000 μs，因此可以排除「時間因素」對結晶度差異的主要影響。

雖然陰極停滯時間內的反應機制尚未被完全釐清，但本研究推測其主要影響來自於擴散過程對熱效應的抑制。當陰極脈衝輸入時，會產生析氫反應，如式 2 圖 4-23。這個反應可能在陰極停滯時間的區間阻礙了結晶區域的擴散路徑。在本實驗條件下，雖然陽極與陰極輸入的總電量相同，產生的氫氣量整體保持穩定，但由於

陰極停滯時間長短不同，氫氣自基材與膜層界面處擴散至膜層的速率與分布情形有所差異。當晶界處氫氣分布趨於均勻時，其累積效應可能局部抑制晶粒成長；而在隨後陽極脈衝再次輸入並引發局部膜層熔融時，氫氣則可藉由熔融區域釋放至電解液中。

5.2 調整雙脈衝電源波形後之微弧氧化膜特性

5.2.1 電荷量對膜層抗蝕能力影響討論

為釐清陰極的電荷量對 MAO 膜層是否帶來影響，因此在固定陰極電流密度的條件下，並以陽極輸入電荷量(1.5mC)作為陰極輸入電荷量之調整基準，分別將因極輸入電荷量設定於 1.0mC、1.5mC 及 2.0mC，以評估各參數之 MAO 膜層微結構與抗蝕能力。

於微結構的觀察，當陰極電流密度較低時，MAO 膜層厚度、表面孔隙率、平均孔徑面積與橫截面孔隙率隨著電荷量改變的變化不大。當陰極電流密度較高時，電荷量從 1.0mC 上升至 1.5mC 時，伴隨著膜層厚度下降，平均孔徑尺寸降低，而橫截面孔隙率上升，並在局部界面出現非典型膜層區域；電荷量來到 2.0mC 時，膜厚微幅上升，而橫截面孔隙率則持續上升(表 4-6)。

抗蝕能力方面，1.5mC 在各陰極電流密度下皆呈現較高的低頻阻抗與較完整的兩個半圓交疊特徵；相對的，1.0mC 與 2.0mC 的低頻阻抗普遍較低，並於部分條件出現第四象限回勾的現象。

上述差異目前僅能提出可能機制作為參考，尚未進行系統性驗證：

- 當陰極電荷量約等於陽極時，可能對前一陽極輸入的空間電荷形成適度中和，既能降低下一個陽極輸入產生的放電破壞，亦不會在基材與膜層界



面產生過多的副反應產物(式 2)，導致界面結構產生變化(陰極電流密度高於陽極電流密度情況下除外)。

- 當陰極電荷量低於陽極時，可能出現中和不足的情況，殘留的空間電荷使下一個陽極輸入產生的放電破壞沒有明顯減弱。
- 當陰極電荷量高於陽極時，雖然充分中和空間累積電荷，不過過剩的陰極電荷造成副反應產物增加，隨著製程時間的累積，逐步改變基材與界面環境，使得界面微結構出現變異。

需要強調的是，上述機制僅為觀察後的合理推測，由於電荷量於此研究屬於觀察陰極電流密度影響之前其參數設定實驗，並未對其進行深入探討，若未來要釐清其差異可搭配示波器、XPS 或 TEM 等分析工具，做更完整的驗證。

基於改變電荷量的實驗結果，後續實驗採用固定陰極電荷量等於陽極電荷量的條件下，單獨討論陰極電流密度對放電行為、界面反應與抗蝕能力的影響。

5.2.2 膜層生長機制討論

在維持陰極輸入總電量不變的條件下，調整陰極電流密度對 MAO 膜層的生長路徑帶來改變。為了更深入理解膜層的生長機制，本研究結合了 *in-situ* 電壓量測以及微結構分析，進行全面性的討論。根據實驗結果的微結構表現，可以將界面膜層生長機制區分成兩組：1N~3N 為一組，而 4N 則單獨歸為另一類。

在 1N~3N 組別中，陽極電壓的響應與文獻中對陰極電流密度影響的討論一致，即隨著陰極電流密度增加，陽極電壓呈現逐漸下降的趨勢。這個現象可歸因於 MAO 製程中空間電荷區域(space-charge region)的變化。空間電荷區域通常存在於膜層內部或基材與膜層界面處，對電荷的轉移有關鍵性影響，並會隨交流電或雙脈

衝電源的操作條件而改變其分布。在施加陽極偏壓時， OH^- 、 F^- 與 O^{2-} 等陰離子會被驅動遷移到金屬表面，促進氧化層的形成；當施加陰極偏壓時，則為 Mg^{2+} 與 Na^+ 等陽離子向表面遷移。陰極偏壓的作用可中和於前一個陽極偏壓過程中殘留的未反應陽離子，進而在隨後的陽極偏壓作用下有效降低放電能量。此整流效應源自於空間電荷區域的變化，不僅解釋了陽極電壓響應的差異，也合理地說明了不同陰極電流密度下膜層特性的變化。

陽極電壓響應從 1N 到 2N 試樣下降幅度相對較小，這個現象可能與陰極電流密度增加的幅度相較於陽極電流密度還是相對低有關。相對的，在較高的陰極電流密度下(3N)，陽極電壓下降的非常顯著，這個現象也反映在膜層的厚度上，3N 的膜層厚度略小於 1N 與 2N。由此可知，提高陰極電流密度不僅會改變陽極電壓響應，也會影響 MAO 膜層的生長速率與形貌。當陰極電流密度大於陽極電流密度時(4N)，陽極電壓響應有更明顯的降低。雖然在相同陰極輸入電量的製程條件，但其表面形貌卻與其他試樣有明顯的不同，這個差異與製程中電壓變化緊密相關。當電壓達到介電擊穿閾值時，局部放電被觸發，造成膜層熔融與再凝固。初期的放電規模小且分布均勻，但隨著電壓增加，放電強度提升，逐漸形成較大的表面孔洞。由圖 4-23 可知，1N 與 2N 的最大電壓約為 450V，3N 稍低約 430V，而 4N 為最低值，僅約 350V。此電壓趨勢與表面孔洞的尺寸呼應：1N 與 2N 的孔洞大小相近(圖 4-26(a)與(b))，3N 的孔洞略小(圖 4-26(c))，而 4N 則呈現最小孔洞(圖 4-26(d))。

於 4N 觀察到的顯著電壓下降不僅導致膜層表面形貌差異，也對膜層微結構造成明顯的改變。此外，從 EDS 分析也可以發現，其在基材與膜層界面存在局部氟元素缺乏。元素分布的變化與結構劣化同時發生，表示局部膜層組成以及鬆散的微結構與陽極電壓響應下降有密切的關係。

本研究中，陰極輸入的電流分布是唯一一個變動的參數。而根據文獻可知，當陰極輸入時電極表面主要會有兩個反應發生：(i) 中和陽極附近累積的陽離子，(ii) 水的陰極極化，產生氫氣與氫氧根離子(OH⁻)。當施加的陰極電流密度提高，經過製程初期來到製程中期時，陽極電壓響應有下降的趨勢，這個現象驗證了陰極電流密度的提升有助於中和電極表面的陽離子殘留電荷，因此降低了發生介電崩潰的電壓值。除電荷中和外，陰極極化亦促進水還原並生成 OH⁻，其電極反應如反應式 2。

根據現有的 MAO 膜層生長機制，膜層的生長是藉由基材的氧化以及電解液中的陰離子參與成膜同時作用而生成，並發展出內層緻密層與外層多孔層的雙層結構。本研究的差異主要集中在基材與膜層的界面，因此對於典型膜層區域以及非典型膜層區域的生長機制進行細部說明。在了解非典型膜層生長前，應先了解典型膜層生長的過程，因此先對典型膜層生長進行說明。

典型膜層生長(1N、2N 與 3N 試樣)，界面的形成主要以基材的消耗與接續的氧化反應為主。本研究的實驗使用電解液含有 F⁻、OH⁻與矽酸根離子(SiO₃²⁻)，在陽極輸入的電場驅動下，F⁻及 OH⁻向基材與膜層的界面靠近，SiO₃²⁻則多累積在膜層與電解液介面[112]。因此，促成內層氧化物形成的主要陰離子為 F⁻及 OH⁻，在基材與膜層界面與 Mg²⁺反應，其反應式如下：



由熱力學的觀點來看，Mg²⁺比較傾向與 F⁻形成氟化鎂(MgF₂)，其生成的自由能為 -1071 kJ/mol [113]，低於形成氫氧化鎂(Mg(OH)₂)所需的自由能，-833 kJ/mol [114]。由此可知，靠近基材的膜層容易出現含氟的組成。與此同時，陰極電流的輸

入也促進水還原生成 OH^- ，部分會與 Mg^{2+} 反應生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉積。接著隨陽極電流與電漿放電導致局部升溫， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 會發生脫水反應生成氧化鎂(MgO)。最終由 MgO 與 MgF_2 共同組成 MAO 膜層之內層緻密層[115,116]，其示意圖如圖 5-2 所示。

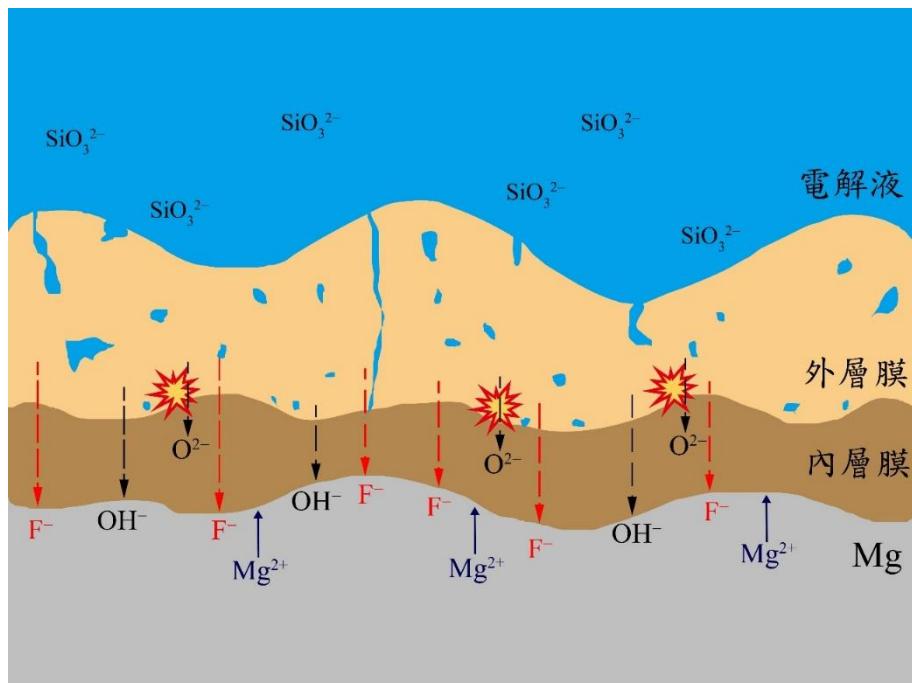


圖 5-2 MAO 典型膜層區域之界面生長機制示意圖：內層膜(深咖啡色)主要由 MgF_2 與 MgO 組成，外層膜(淺橘色)則以 MgO 與 Mg_2SiO_4 組成

而對於 4N 膜層生長，橫截面觀察顯示製程初期仍是遵循上述的典型膜層區域生長，但進入陽極電壓響應下降階段後出現了非典型膜層生長。非典型膜層區域的 EDS mapping 顯示，界面處的氟含量顯著降低，表示此處的熱力學穩定相(MgF_2)含量降低。根據式 2，每段陰極輸入都會生成 OH^- ，隨著製程的持續進行，這些 OH^- 可能在局部逐漸累積，使基材與膜層界面附近的 pH 值上升，形成局部鹼化。此時的反應環境除了受到自由能的影響外，亦受局部離子濃度控制。由於局部鹼化的現

象，且 F^- 與 OH^- 之間存在的競爭關係，在此條件下更有利於 $Mg(OH)_2$ 的沉積。

較高的陰極電流密度輸入，進一步增加了 OH^- 的生成，造成更顯著的局部鹼性環境。根據 J. Booster 等人[117]報導，當 OH^- 的濃度提升時，含氟相的穩定性會顯著下降。這個現象的發生是因為離子交換機制(ion exchange mechanism)的發生，過量的 OH^- 促進 MgF_2 溶解並有利於 $Mg(OH)_2$ 形成。其可表為可逆反應：



從溶解度觀點來看， $Mg(OH)_2$ 在鹼性條件下的沉澱驅動力更大，因此較 MgF_2 更容易沉澱[117]。同時，雖然 F^- 具有較小的離子半徑與較高的電負度，會引發置換反應(displacement reaction)，使得原先生成的 $Mg(OH)_2$ 部分轉換成 MgF_2 ，即為式 6 的逆向反應。然而，隨著 pH 上升，此轉換反應會受到熱力學上的抑制。先前的研究亦指出[118]，高鹼性條件會改變界面反應平衡，使 $Mg(OH)_2$ 轉換成 MgF_2 的反應不利進行，從而減少整體 MgF_2 的生成量。

針對 4N 試樣提出非典型膜層區域的向內生長機制，如圖 5-3 所示。為了驗證這些推論，透過 TEM 確認了該區域為 MgO 以及 $Mg(OH)_2$ 所組成，證實了界面反應機制改變的假說。由於 MgF_2 的溶解度以及有限的再生反應，內層膜的障蔽作用逐漸失去承受高壓電場的能力，使得內層膜逐漸失去原本應具備的屏蔽效應，導致其承受高壓電場的能力下降，最終反映為 MAO 製程後期電壓曲線的下降現象。需要注意的是，雖然 MgO 與的 $Mg(OH)_2$ 皆具有較高的介電常數[119-121]，相較之下理應能承受較大的電場。但在本研究所觀察到的微結構下，鬆散的結構與缺陷增加的特徵主導了承受電場強度的行為，導致此局部區域更容易發生擊穿與化學溶解，電子傳輸與陽極溶解隨之加劇，促使 Mg^{2+} 的大量生成與釋放，進一步擴張非



典型區域生成並抑制典型 MAO 外層的持續增厚。

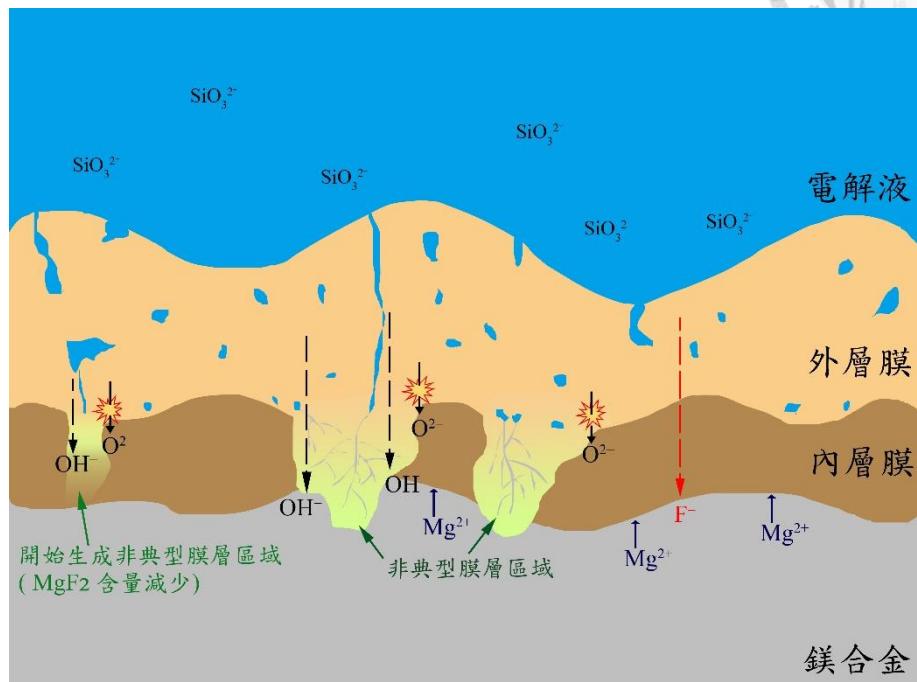


圖 5-3 MAO 非典型膜層區域之界面生長機制示意圖，界面出現 OH^- 聚集並
伴隨 MgF_2 含量減少

實驗觀察亦顯示，隨著電壓進入下降階段，放電火花顏色由橘色轉為淡黃色，顯示放電能量顯著降低，與上述推論相互呼應。這一顏色轉變同時說明，當前膜層已不再具備電漿放電的條件，製程逐漸由 MAO 轉變為一般陽極處理。換言之，電壓下降的同時，電子交換反應主要集中在非典型膜層區域，而典型膜層區域的生長則趨於停滯。這一生長機制的轉變也解釋了為何 4N 試樣在電壓下降後外層膜厚度不再增加，而非典型膜層區域仍持續向內發展。上述放電行為的改變，最終反映在典型與非典型膜層區域顯著不同的形貌特徵上。

根據上述討論以及實驗結果，可以歸納出 4N 試樣非典型膜層區域的向內生長機制。電壓下降前，在基材與膜層界面的反應包含 Mg^{2+} 與 F^- 反應生成 MgF_2 ，同時



Mg^{2+} 也會與 OH^- 反應形成 $Mg(OH)_2$ 。而在局部高溫的作用下，部分 $Mg(OH)_2$ 會脫水形成由 MgO 與 MgF_2 組成的內層緻密層。隨著製程的循環進行，每一次的陰極輸入都會伴隨著 OH^- 的持續累積，尤其是在 4N 條件下，由於單次輸入電流密度較高，使局部 pH 顯著升高，進一步改變了界面反應的環境。反應路徑的改變，使得 MgF_2 溶解，且 MgF_2 與 $Mg(OH)_2$ 置換反應也受到抑制，導致 MgF_2 的含量降低，導致內層膜的介電強度下降。隨著介電強度持續下降，製程電壓逐步降低，最終無法維持電漿放電條件，使製程由 MAO 逐漸轉變為一般陽極處理，並在此階段生成不具典型 MAO 膜層特徵的陽極氧化膜。

5.2.3 膜層腐蝕機制討論

在本研究的第二階段實驗中，雖然各組試樣的陰極輸入總電量保持相同，但所生成的微弧氧化膜特性表現卻呈現顯著的差異，這個結果表示在相同陰極電量條件下，製程中的放電行為及微結構的生長路徑可能有所不同。已知有多種膜層特徵會影響抗蝕能力，其中包含表面孔洞大小、孔隙率、膜層厚度以及相組成。一般來說，孔洞越大、孔隙率越高時，腐蝕因子越容易滲入膜層到達基材，抗蝕能力也會因此降低。然而，本研究的實驗結果並不完全符合這樣普遍的情況。1N 到 3N 膜層的表面孔洞大小相近，約 $2\mu m^2$ ，而 4N 的平均孔洞大小僅 $0.7\mu m^2$ ，相差約三倍左右；孔隙率方面，1N 到 3N 膜層約為 10%，而 4N 僅約 5%。若僅從平均孔洞大小與孔隙率來推斷，4N 膜層理應展現最佳的抗蝕能力，但實際結果卻顯示 3N 具有最高抗蝕性，而 4N 膜層表現最差。進一步從膜層厚度來看，3N 與 4N 膜層厚度相對較薄，理論上應使腐蝕因子更容易擴散進入基材，導致抗蝕能力下獎，但實際情況卻與此相反，3N 膜層的耐蝕性反而最佳。綜合以上分析可知，本研究中的抗



蝕能力並非單純由平均孔洞大小、孔隙率、以及膜層厚度主導。透過橫截面微結構觀察可以發現，4N 膜層在界面處出現不連續的非典型微弧氧化膜結構，可能是導致其抗蝕性下降的關鍵因素。

為進一步確認是否因界面的不連續性而導致 4N 膜層抗蝕能力下降，本研究針對膜層界面進行觀察。由橫截面結果可見，4N 膜層(圖(d))與 1N~3N 膜層(圖(a)~(c))明顯不同，並非呈現近似水平且緻密的界面，而是呈現結構鬆散、向基材延伸生長的非典型微弧氧化膜。除了微結構上的差異之外，元素分布上也觀察到顯著的不同。EDS mapping 分析顯示，如圖 4-34，相較於典型膜層在界面處普遍存在 F 元素富集區，非典型膜層界面則缺乏 F 元素的聚集。進一步透過 TEM 針對非典型膜層的界面進行相鑑定，結果顯示主要組成為 MgO 以及 Mg(OH)₂。由結構特性而言，MgF₂ 是相對緻密的相，可以有效阻隔腐蝕因子進入基材；而 MgO 與 Mg(OH)₂ 則結構鬆散，由於 MgO 的 Pilling-Bedwirth ratio (PB ratio) 小於 1[122,123]，而雖然 Mg(OH)₂ 的 PB ratio 大於 1，理論上可形成覆蓋層，但由於其在含 Cl⁻ 或酸性環境中具有較高溶解性，故保護性有限[37]，難以形成完整的保護層，因此抗蝕能力較差。從腐蝕熱力學的角度來看，有 MgF₂ 存在的界面有相對高的腐蝕電位，而僅有 MgO 與 Mg(OH)₂ 的腐蝕電位則較低，因此較容易發生腐蝕現象。Wang Y. 等人[124]的研究證實，在膜層與基材的界面處富含 MgO-MgF₂ 複合相的抗蝕能力明顯優於僅含有 MgO 的界面。

結合橫截面觀察可知，非典型膜層鬆散並伴隨與鄰近典型膜層相連的網狀裂紋，最終形成連續通道，為腐蝕因子進入基材提供便利途徑(示意圖 5-4)。相對應的，從 EIS 結果也可以發現相同的趨勢。擬合元件中代表內層阻抗的 R_2 值在 4N 最低；同時，Nyquist 圖(圖 4-31(d))中 4N 於低頻區出現電感特徵，顯示局部電化



學反應不穩定性。相比之下，3N 膜層具有均勻緻密的界面結構， MgF_2 持續分布於基材與膜層界面，賦予其優異的抗蝕能力。

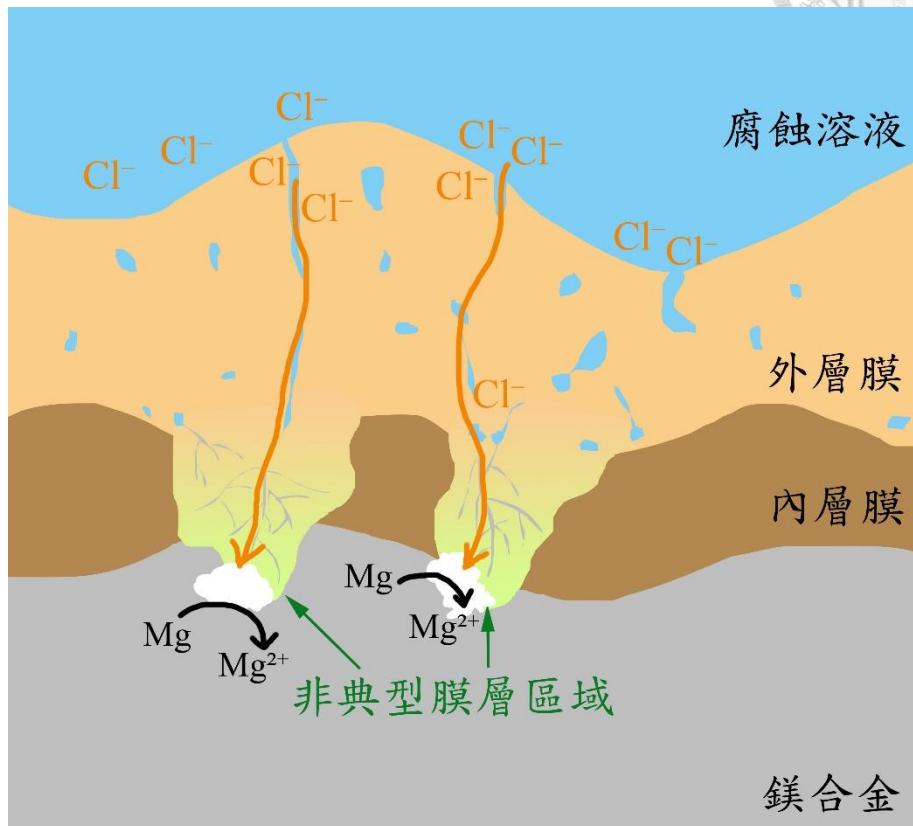


圖 5-4 腐蝕機制示意圖：腐蝕因子經由非典型膜層缺陷滲入界面，導致基材
腐蝕

5.2.4 比較鎂合金與鋁合金 soft sparking 製程之膜層差異

在討論鎂合金與鋁合金 soft sparking 成所帶來的膜層特性差異之前，我們首先要定義什麼是 soft sparking。第二章的 2.4.4 小節回顧了 soft sparking 出現的條件，本節在此基礎上進一步加以界定，作為後續比較的前提。

Soft sparking 是指在同時有陽極與陰極輸入的 MAO 製程(即交流電源或雙脈衝電源)，因為陰極的加入以及空間電荷(space-charge)的條件改變，經過一段製程時間後，放電型態由前期較少且大的高能火花，轉為後期較多且細小的微小放電，

並伴隨陽極電壓由高壓明顯降低，且整體製程聲響降低。需要強調的是，Soft sparking 現象不以陰極電流大於陽極電流為必要條件，其出現與輸入波形、陰極輸入時間與強度、電解液配方等協同作用有關。



Soft sparking 的特徵包含：

1. 陽極電壓-時間曲線：陽極電壓從製程前期高峰明顯下降，後期呈現穩定或是緩降的趨勢。
2. 放電行為：火花放電的尺寸變小，且亮度較低。
3. 聲音訊號：由持續的高分貝噪音，轉變成低分貝噪音。
4. 微結構：包含外層多孔層與內部緻密層，外層多孔層的表面孔徑細化且均勻，而內部緻密層明顯較厚。

上述定義來自於鋁合金的 soft sparking 現象觀察並綜合文獻歸納彙整而成，目前學術界中對於 soft sparking 尚沒有一致、形式化的定義。本研究採用上述特徵做為比較鎂合金與鋁合金的框架，進行後續討論。

根據本研究實驗結果，4N 試樣的陽極電壓-時間曲線於製程後其出現明顯下降趨勢(圖 4-23)，放電火花尺寸變小且亮度減弱(圖 4-25(I))，於製程後其觀察到聲響明顯降低，同時在微結構上觀察到基材與膜層界面有所變化。由這些現象可以推斷，4N 試樣的製程條件，引發了 soft sparking 現象，不過從微結構的觀察與抗蝕能力的結果來看，卻不像鋁合金一般正面影響，而是帶來負面的效果。

從目前的研究可以發現鋁合金發生 soft sparking 現象，對 MAO 膜層帶來的一些影響，包含

1. 粗糙度下降：火花放電能量降低，因此出現孔洞數量減少、孔徑細化的現象，使粗糙度有所下降[125]。



2. 紋密層厚度增加：由於放電能量降低，表示對膜層造成的破壞降低，進而使氧化過程速率提升[126,127]。
3. 相轉變：於足夠的熱力學條件下，氧化鋁由亞穩態(Metastable) γ -Al₂O₃相轉變成穩態(Stable) α -Al₂O₃[93,96]。
4. 硬度提升：由於發生相轉變， α -Al₂O₃的含量較高，因此硬度上升[125,128]。

在本研究以 AZ31B 為基材的系統中，發生 soft sparking 的試樣其粗糙度一樣較低(圖 4-29)，與鋁合金的趨勢一致，但橫截面並未出現鋁合金系統常見的「內層緻密層增厚且更為緻密」，而是在局部形成非典型膜層區域。此外，MgO 為單一相，不存在像氧化鋁的多相傳換，但是界面相依然會因為電參數的調整而出現相組成的變化。如同此研究的結果，在輸入較大的陰極電流密度條件下，局部 OH⁻濃度增加，使得 MgF₂ 生成受到抑制，以及部分被置換成 Mg(OH)₂，內層膜組成因而轉以 MgO-Mg(OH)₂ 為主，造成界面結構鬆散。

綜合比較可知，第二階段製程中觀察到的 soft sparking 現象改變了 AZ31B 的 MAO 膜層生長路徑，雖然表面的孔隙率會大幅下降，不過基材與膜層界面因為不連續的 MgF₂ 分布，最終對膜層的抗蝕能力造成顯著的負面影響。

第六章 結論

本研究以雙脈衝電源模式探討單一輸入波形之參數對鎂合金微弧氧化 (MAO) 膜層的生長機制及抗蝕能力的影響，主要結論如下：



1. 停滯時間的影響

- 僅改變輸入波形中的停滯時間即可顯著影響膜層特性。
- 移除陰極停滯時間可減少橫截面缺陷並提升阻抗。
- 陽極停滯時間則能提供殘留離子擴散反應的機會，促進膜層緻密化，為不可或缺的製程參數。
- 陰極停滯時間的存在反而降低膜層結晶性與抗蝕能力。

2. 電荷量的影響

- 陰極電流密度小於陽極電流密度時，電荷量的改變對 MAO 微結構與抗蝕能力皆沒有明顯的影響；而陰極電流密度大於或等於陽極電流密度時，則是對電荷量的改變有較顯著的影響。
- 當陰極電流密度大於陽極電流密度的情況下，又陰極電荷量大於或等於陽極電荷量時，MAO 製程後期出現 soft sparking 現象，於 MAO 內層膜發生微結構的改變，進而導致膜層抗蝕能力下降。

3. 電流密度的影響

- 在固定輸入電量條件下，陰極電流密度對膜層生成與抗蝕能力具有關鍵作用。
- 當陰、陽極電流密度相等 (3N) 時，雖然膜層厚度較薄，但因品質優異而展現最佳抗蝕性能。

- 若陰極電流密度大於陽極電流密度 (4N)，則在製程後期出現陽極電壓下降及非典型鬆散膜層結構，並伴隨網狀裂紋。此現象歸因於過大的瞬間陰極電流密度造成 OH^- 累積，使界面反應由生成緻密 MgF_2 轉變為鬆散的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

4. 抗蝕能力決定因素

MAO 膜層的抗蝕表現主要取決於微結構完整性與相組成分布。3N 膜層中連續的 MgF_2 相提供有效屏蔽效果，因此阻抗值最高；反之，4N 由於 MgF_2 分布不連續，導致抗蝕能力顯著下降。

由以上結果可知，停滯時間與電流密度是影響 MAO 膜層品質的關鍵參數。其中，移除陰極停滯時間並控制陰極電荷量及電流密度，可有效避免鬆散結構的生成，並促進 MgF_2 的形成，從而提升膜層的整體抗蝕能力。本研究成果凸顯了在雙脈衝模式下，優化輸入波形設計對鎂合金 MAO 膜層性能的關鍵作用。



第七章 未來展望

本研究藉由電性參數的實驗設計，釐清了雙脈衝電源下鎂合金微弧氧化(MAO) 製程的生長機制，並提出輸入波形調整與陰極電流密度控制的建議，成功在不額外增加能耗的情況下製備出具較佳抗蝕性的膜層，為提升膜層特性開啟了新的發展方向。然而，MAO 製程仍存在許多待突破的挑戰，特別是在能源效率與膜層品質間的平衡，仍有進一步研究的空間。以下提出兩項可能的探討方向：

1. 製程電源形式

雙脈衝電源雖已展現優勢，但瞬間電流過大仍可能導致膜層局部破壞。未來可嘗試從程式端更精細的控制輸入波形，來降低瞬間放電強度，藉此兼顧能效與膜層完整性。

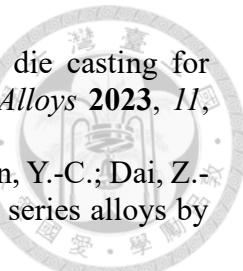
2. 分析方法的開發

現有研究多以「最終結果」回推反應歷程，對動態界面行為的理解有限。由於微弧氧化製程涉及高溫放電，且脈衝間隔極短，現有實驗設備能捕捉的資訊相當有限。未來若能開發或引入適用的原位解析技術，例如同步輻射、放電光譜分析或高解析高速攝影，將有助於直接觀察放電與界面反應的演變，加速釐清 MAO 的機制並推動技術進展。

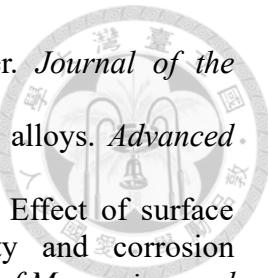
參考文獻



- [1] Black–Magnesia, J.; Air, F. Rediscovery of the Elements.
- [2] Verma, A.; Sunkari, S.S. Introductory Chapter: Magnesium-A Perspective. In *Current Trends in Magnesium (Mg) Research*; IntechOpen: 2022.
- [3] Mathaudhu, S.; Luo, A.; Neelamegham, N.; Nyberg, E.; Sillekens, W. *Essential readings in magnesium technology*; Springer: 2016.
- [4] Clow, B.B. History of Primary Magnesium Since World War II. In *Essential Readings in Magnesium Technology*; Springer: 2014; pp. 85-87.
- [5] Zhang, Y.; Yan, C.; Wang, F.; Lou, H.; Cao, C. Study on the environmentally friendly anodizing of AZ91D magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology* **2002**, *161*, 36-43.
- [6] Abbott, T.B. Magnesium: industrial and research developments over the last 15 years. *Corrosion* **2015**, *71*, 120-127.
- [7] Liu, L.; Chen, X.; Pan, F. A review on electromagnetic shielding magnesium alloys. *Journal of Magnesium and Alloys* **2021**, *9*, 1906-1921.
- [8] Esmaily, M.; Svensson, J.; Fajardo, S.; Birbilis, N.; Frankel, G.S.; Virtanen, S.; Arrabal, R.; Thomas, S.; Johansson, L. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion. *Progress in Materials Science* **2017**, *89*, 92-193.
- [9] Liu, B.; Yang, J.; Zhang, X.; Yang, Q.; Zhang, J.; Li, X. Development and application of magnesium alloy parts for automotive OEMs: A review. *Journal of Magnesium and Alloys* **2023**, *11*, 15-47.
- [10] Hakamada, M.; Furuta, T.; Chino, Y.; Chen, Y.; Kusuda, H.; Mabuchi, M. Life cycle inventory study on magnesium alloy substitution in vehicles. *Energy* **2007**, *32*, 1352-1360.
- [11] Yang, J.; Zhu, Z.; Han, S.; Gu, Y.; Zhu, Z.; Zhang, H. Evolution, limitations, advantages, and future challenges of magnesium alloys as materials for aerospace applications. *Journal of Alloys and Compounds* **2024**, *1008*, 176707.
- [12] Sugawara, Y.; Nakasuka, S.; Higashi, K.; Kobayashi, C.; Koyama, K.; Okada, T. Structure and thermal control of panel extension satellite (PETSAT). *Acta Astronautica* **2009**, *65*, 958-966.
- [13] Florea, M.; Constantin, V.-S.; Bucur, A.-C.; Faur, R.; Predu, D.; Cazacu, A. Materials and Structures Used in Aeronautics: Present and Future Perspectives. *INCAS Bulletin* **2024**, *16*.
- [14] Jahnhen-Dechent, W.; Ketteler, M. Magnesium basics. *Clinical kidney journal* **2012**, *5*, i3-i14.
- [15] Biber, R.; Pauser, J.; Brem, M.; Bail, H.J. Bioabsorbable metal screws in traumatology: a promising innovation. *Trauma Case Reports* **2017**, *8*, 11-15.
- [16] Poinern, G.E.J.; Brundavanam, S.; Fawcett, D. Biomedical magnesium alloys: a review of material properties, surface modifications and potential as a biodegradable orthopaedic implant. *American Journal of Biomedical Engineering* **2012**, *2*, 218-240.
- [17] Buldum, B.B.; Sık, A.; Ozkul, İ. Investigation of magnesium alloys machinability. *International Journal of Electronics Mechanical and Mechatronics Engineering* **2013**, *2*, 261-268.
- [18] Weiler, J. Exploring the concept of castability in magnesium die-casting alloys. *Journal of Magnesium and Alloys* **2021**, *9*, 102-111.
- [19] Li, T.; Song, J.; Zhang, A.; You, G.; Yang, Y.; Jiang, B.; Qin, X.; Xu, C.; Pan, F.

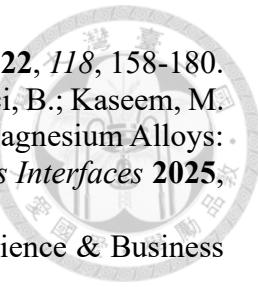


- Progress and prospects in Mg-alloy super-sized high pressure die casting for automotive structural components. *Journal of Magnesium and Alloys* **2023**, *11*, 4166-4180.
- [20] Ma, H.-T.; Yuan, R.; Xie, Y.-P.; Gao, H.; Hu, L.-J.; Li, X.-D.; Qian, Y.-C.; Dai, Z.-H. The role of Ag, Ca, Zr and Al in strengthening effects of ZK series alloys by altering GP zones stability. *Acta Materialia* **2018**, *147*, 42-50.
- [21] Murugesan, R.; Venkataramana, S.H.; Marimuthu, S.; Anand, P.B.; Nagaraja, S.; Isaac, J.S.; Sudharsan, R.R.; Yunus Khan, T.; Almakayeel, N.; Islam, S. Influence of alloying materials Al, Cu, and ca on microstructures, Mechanical Properties, and corrosion resistance of mg alloys for Industrial Applications: a review. *ACS omega* **2023**, *8*, 37641-37653.
- [22] Gao, L.; Chen, R.; Han, E. Effects of rare-earth elements Gd and Y on the solid solution strengthening of Mg alloys. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *481*, 379-384.
- [23] Chen, Y.; Wu, G.; Liu, W.; Zhang, L.; Zhang, H.; Cui, W. Effects of minor Y addition on microstructure and mechanical properties of Mg–Nd–Zn–Zr alloy. *Journal of Materials Research* **2017**, *32*, 3712-3722.
- [24] Kulekci, M.K. Magnesium and its alloys applications in automotive industry. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* **2008**, *39*, 851-865.
- [25] Calado, L.M.; Carmezim, M.J.; Montemor, M.F. Rare earth based magnesium alloys—a review on WE series. *Frontiers in Materials* **2022**, *8*, 804906.
- [26] Gialanella, S.; Malandruccolo, A. *Aerospace alloys*; Springer: 2020.
- [27] Wang, G.G.; Weiler, J. Recent developments in high-pressure die-cast magnesium alloys for automotive and future applications. *Journal of Magnesium and Alloys* **2023**, *11*, 78-87.
- [28] Khademian, N.; Peimaei, Y. Magnesium alloys and applications in automotive industry. In Proceedings of the Proceedings of the 5th International Conference on Science and Development of Nanotechnology, Tbilisi, Georgia, 2021; pp. 1-23.
- [29] Karaguiozova, Z.; Miteva, A.; Ciski, A.; Cieślak, G. Magnesium application in aerospace industry. In Proceedings of the Twelfth scientific conference with international participation, 2016; pp. 385-390.
- [30] Bai, J.; Yang, Y.; Wen, C.; Chen, J.; Zhou, G.; Jiang, B.; Peng, X.; Pan, F. Applications of magnesium alloys for aerospace: A review. *Journal of Magnesium and Alloys* **2023**, *11*, 3609-3619.
- [31] Soni, R.; Verma, R.; Garg, R.K.; Sharma, V. A critical review of recent advances in the aerospace materials. *Materials Today: Proceedings* **2024**, *113*, 180-184.
- [32] Wang, J.; Chang, Z.; Liu, B.; Li, Y.; Sun, Y.; Li, H. Effect of Y alloying on microstructure and mechanical properties of AZ61 magnesium alloy sheets applied as 3C electronic product shells. *Crystals* **2022**, *12*, 1643.
- [33] Monteiro, W.A. The influence of alloy element on magnesium for electronic devices applications—a review. *Light Metal Alloys Applications* **2014**, *12*, 229.
- [34] He, M.; Chen, L.; Yin, M.; Xu, S.; Liang, Z. Review on magnesium and magnesium-based alloys as biomaterials for bone immobilization. *Journal of Materials Research and Technology* **2023**, *23*, 4396-4419.
- [35] Wu, J.; Cheng, X.; Wu, J.; Chen, J.; Pei, X. The development of magnesium-based biomaterials in bone tissue engineering: A review. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* **2024**, *112*, e35326.
- [36] Nordlien, J.H.; Ono, S.; Masuko, N.; Nis, K. Morphology and structure of oxide



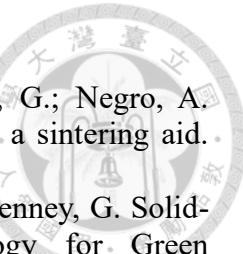
- films formed on magnesium by exposure to air and water. *Journal of the Electrochemical Society* **1995**, *142*, 3320.
- [37] Song, G.L.; Atrens, A. Corrosion mechanisms of magnesium alloys. *Advanced engineering materials* **1999**, *1*, 11-33.
- [38] Liang, J.; Hou, Z.; Babu, R.P.; Xu, X.; Liu, K.; Huang, X. Effect of surface nanocrystallization on microstructure, mechanical property and corrosion resistance of Mg and its alloys: A perspective review. *Journal of Magnesium and Alloys* **2025**.
- [39] Perrault, G. The potential-pH diagram of the magnesium-water system. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1974**, *51*, 107-119.
- [40] Vaira Vignesh, R.; Sathiya, P. Sacrificial anode materials to protect marine grade steel structures: a review. *Corrosion Reviews* **2024**, *42*, 303-330.
- [41] Campos, M.d.R.S.; del Rosario, M. The role of intermetallic phases in the corrosion of magnesium-rare earth alloys. Technische Universität Hamburg-Harburg Hamburg, Germany, 2016.
- [42] Wei, L.; Gao, Z. Recent research advances on corrosion mechanism and protection, and novel coating materials of magnesium alloys: a review. *RSC advances* **2023**, *13*, 8427-8463.
- [43] Mohamad, M.S.N. Cathodic protection of underground steel pipelines by using sacrificial anodes. UMP, 2009.
- [44] Song, G.; Atrens, A. Recent insights into the mechanism of magnesium corrosion and research suggestions. *Advanced Engineering Materials* **2007**, *9*, 177-183.
- [45] Nyokana, A.A. *Effect of concrete quality and cover depth on the efficiency of impressed anodic current to induce corrosion of steel in concrete*; University of the Witwatersrand, Johannesburg (South Africa): 2018.
- [46] Yavuzyegin, B.; Karali, A.; De Mori, A.; Smith, N.; Usov, S.; Shashkov, P.; Bonithon, R.; Blunn, G. Evaluation of corrosion performance of AZ31 Mg alloy in physiological and highly corrosive solutions. *ACS Applied Bio Materials* **2024**, *7*, 1735-1747.
- [47] Yin, Z.; He, R.; Chen, Y.; Yin, Z.; Yan, K.; Wang, K.; Yan, H.; Song, H.; Yin, C.; Guan, H. Effects of surface micro-galvanic corrosion and corrosive film on the corrosion resistance of AZ91-xNd alloys. *Applied Surface Science* **2021**, *536*, 147761.
- [48] Hsieh, C.-Y.; Huang, S.-Y.; Chu, Y.-R.; Yen, H.-W.; Lin, H.-C.; Shih, D.S.; Kawamura, Y.; Lee, Y.-L. Role of second phases in the corrosion resistance and cerium conversion coating treatment of as-extruded Mg-8Al-4Ca magnesium alloy. *Journal of Materials Research and Technology* **2023**, *22*, 2343-2359.
- [49] Zeng, R.-C.; Yin, Z.-Z.; Chen, X.-B.; Xu, D.-K. Corrosion types of magnesium alloys. *Magnesium alloys-selected issue* **2018**, 29-53.
- [50] Williams, G.; Grace, R. Chloride-induced filiform corrosion of organic-coated magnesium. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 1894-1903.
- [51] Gray, J.; Luan, B. Protective coatings on magnesium and its alloys—a critical review. *Journal of alloys and compounds* **2002**, *336*, 88-113.
- [52] Blawert, C.; Dietzel, W.; Ghali, E.; Song, G. Anodizing treatments for magnesium alloys and their effect on corrosion resistance in various environments. *Advanced engineering materials* **2006**, *8*, 511-533.
- [53] Advincula, R.C. Conducting polymers with superhydrophobic effects as anticorrosion coating. In *Intelligent coatings for corrosion control*; Elsevier: 2015;

- pp. 409-430.
- [54] Chu, Y.-R.; Lee, Y.-L.; Lin, C.-S. Inorganic Conversion Coatings: Composition, Mechanism, and Paint Adhesion. In *Conversion Coatings for Magnesium and its Alloys*; Springer: 2022; pp. 29-47.
- [55] Chen, X.B.; Birbilis, N.; Abbott, T.B. Review of corrosion-resistant conversion coatings for magnesium and its alloys. *Corrosion* **2011**, *67*, 035005-035001-035005-035016.
- [56] Pommiers, S.; Frayret, J.; Castetbon, A.; Potin-Gautier, M. Alternative conversion coatings to chromate for the protection of magnesium alloys. *Corrosion Science* **2014**, *84*, 135-146.
- [57] Jacobs, J.A.; Testa, S.M. Overview of chromium (VI) in the environment: background and history. *Chromium (VI) handbook* **2005**, 1-21.
- [58] Tabish, M.; Zhao, J.; Anjum, M.J.; Jingbao, W.; Yasin, G. Self-Healing Chromate-Free Conversion Coatings. In *Conversion Coatings for Magnesium and its Alloys*; Springer: 2022; pp. 299-314.
- [59] Kumar, L.G.S.; Thirumalaikumarasamy, D.; Karthikeyan, K.; Mathanbabu, M.; Ashokkumar, M.; Ramachandran, C. An overview of recent trends and challenges of post treatments on magnesium alloys. *Materials Today: Proceedings* **2023**, *78*, 700-707.
- [60] Chen, X.; Yang, H.; Abbott, T.B.; Easton, M.A.; Birbilis, N. Magnesium: engineering the surface. *Jom* **2012**, *64*, 650-656.
- [61] C.E.F, G.S. A new pretreatment cycle for Plating Magnesium Alloys. *Technical Artical* **2008**.
- [62] Chen, X.; Yang, H.Y.; Abbott, T.; Easton, M.A.; Birbilis, N. Corrosion-resistant electrochemical platings on magnesium alloys: a state-of-the-art review. *Corrosion* **2012**, *68*, 518-535.
- [63] Hoche, H.; Schmidt, J.; Groß, S.; Troßmann, T.; Berger, C. PVD coating and substrate pretreatment concepts for corrosion and wear protection of magnesium alloys. *Surface and Coatings Technology* **2011**, *205*, S145-S150.
- [64] Hoche, H.; Groß, S.; Troßmann, T.; Schmidt, J.; Oechsner, M. PVD coating and substrate pretreatment concepts for magnesium alloys by multinary coatings based on Ti (X) N. *Surface and Coatings Technology* **2013**, *228*, S336-S341.
- [65] Hussein, R.; Nie, X.; Northwood, D.; Yerokhin, A.; Matthews, A. Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2010**, *43*, 105203.
- [66] Simchen, F.; Sieber, M.; Kopp, A.; Lampke, T. Introduction to plasma electrolytic oxidation—An overview of the process and applications. *Coatings* **2020**, *10*, 628.
- [67] Sikdar, S.; Menezes, P.V.; Maccione, R.; Jacob, T.; Menezes, P.L. Plasma electrolytic oxidation (PEO) process—processing, properties, and applications. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 1375.
- [68] Fattah-alhosseini, A.; Molaei, M.; Babaei, K. The effects of nano-and micro-particles on properties of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on titanium substrates: A review. *Surfaces and Interfaces* **2020**, *21*, 100659.
- [69] Famiyeh, L.; Huang, X. Plasma electrolytic oxidation coatings on aluminum alloys: microstructures, properties, and applications. *Mod. Concepts Mater. Sci* **2019**, *2*, 000526.
- [70] Yao, W.; Wu, L.; Wang, J.; Jiang, B.; Zhang, D.; Serdechnova, M.; Shulha, T.; Blawert, C.; Zheludkevich, M.L.; Pan, F. Micro-arc oxidation of magnesium

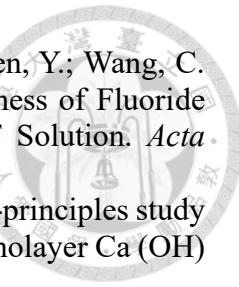


- [71] alloys: A review. *Journal of Materials Science & Technology* **2022**, *118*, 158-180.
- [72] Fattah-alhosseini, A.; Fardosi, A.; Askari, A.; Karbasi, M.; Dikici, B.; Kaseem, M. Enhancing Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coatings on Magnesium Alloys: The Critical Role of Surface Pretreatments. *Advanced Materials Interfaces* **2025**, *2500192*.
- [73] Bittencourt, J.A. *Fundamentals of plasma physics*; Springer Science & Business Media: 2013.
- [74] Jiang, B.L.; Ge, Y.F. Micro-arc oxidation (MAO) to improve the corrosion resistance of magnesium (Mg) alloys. In *Corrosion prevention of magnesium alloys*; Elsevier: 2013; pp. 163-196.
- [75] Hussein, R.; Nie, X.; Northwood, D. An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing. *Electrochimica Acta* **2013**, *112*, 111-119.
- [76] Yerokhin, A.; Nie, X.; Leyland, A.; Matthews, A.; Dowey, S. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surface and coatings technology* **1999**, *122*, 73-93.
- [77] Li, Q.; Liu, C.; Yang, W.; Liang, J. Growth mechanism and adhesion of PEO coatings on 2024Al alloy. *Surface Engineering* **2017**, *33*, 760-766.
- [78] Golubkov, P.; Pecherskaya, E.; Shepeleva, Y.; Martynov, A.; Zinchenko, T.; Artamonov, D. Methods of applying the reliability theory for the analysis of micro-arc oxidation process. In Proceedings of the Journal of Physics: Conference Series, 2018; p. 081014.
- [79] Zou, Y.; Wang, Y.; Sun, Z.; Cui, Y.; Jin, T.; Wei, D.; Ouyang, J.; Jia, D.; Zhou, Y. Plasma electrolytic oxidation induced ‘local over-growth’characteristic across substrate/coating interface: Effects and tailoring strategy of individual pulse energy. *Surface and coatings technology* **2018**, *342*, 198-208.
- [80] Hussein, R.; Zhang, P.; Nie, X.; Xia, Y.; Northwood, D. 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* **2011**, *206*, 1990-1997.
- [81] Gnedenkov, S.; Khrisanfova, O.; Zavidnaya, A.; Sinebryukhov, S.; Egorkin, V.; Nistratova, M.; Yerokhin, A.; Matthews, A. PEO coatings obtained on an Mg–Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes. *Surface and Coatings Technology* **2010**, *204*, 2316-2322.
- [82] Yao, J.-t.; Wang, S.; Zhou, Y.; Dong, H. Effects of the power supply mode and loading parameters on the characteristics of micro-arc oxidation coatings on magnesium alloy. *Metals* **2020**, *10*, 1452.
- [83] Lee, S.-J.; Lee, J.-L.; Chen, C.-Y.; Peng, H.-C. Effects of pulsed unipolar and bipolar current regimes on the characteristics of micro-arc oxidation coating on LZ91 magnesium-lithium alloy. *International Journal of Electrochemical Science* **2018**, *13*, 2705-2717.
- [84] Wang, S.; Xia, Y.; Liu, L.; Si, N. Preparation and performance of MAO coatings obtained on AZ91D Mg alloy under unipolar and bipolar modes in a novel dual electrolyte. *Ceramics International* **2014**, *40*, 93-99, doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.108>.
- [85] Xin, S.; Song, L.; Zhao, R.; Hu, X. Influence of cathodic current on composition, structure and properties of Al₂O₃ coatings on aluminum alloy prepared by micro-arc oxidation process. *Thin Solid Films* **2006**, *515*, 326-332.
- [86] Yerokhin, A.L.; Snizhko, L.O.; Gurevina, N.L.; Leyland, A.; Pilkington, A.; Matthews, A. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of

- aluminium. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2003**, *36*, 2110-2120, doi:10.1088/0022-3727/36/17/314.
- [86] Khan, R.; Yerokhin, A.; Pilkington, T.; Leyland, A.; Matthews, A. Residual stresses in plasma electrolytic oxidation coatings on Al alloy produced by pulsed unipolar current. *Surface and Coatings Technology* **2005**, *200*, 1580-1586.
- [87] Wang, Z.-X.; Zhang, J.-W.; Ye, F.; Lv, W.-G.; Lu, S.; Sun, L.; Jiang, X.-Z. Properties of micro-arc oxidation coating fabricated on magnesium under two steps current-decreasing mode. *Frontiers in Materials* **2020**, *7*, 261.
- [88] Yang, M.; Huang, T.; Wang, D.; Liu, W.; Liu, Y.; Yang, H.; Yu, S. Effects of duty ratio on properties of micro-arc film on Ti-3Zr-2Sn-3Mo-25Nb. *Transactions of the IMF* **2018**, *96*, 269-274.
- [89] Lee, J.-H.; Jung, K.-H.; Kim, S.-J. Characterization of ceramic oxide coatings prepared by plasma electrolytic oxidation using pulsed direct current with different duty ratio and frequency. *Applied Surface Science* **2020**, *516*, 146049.
- [90] Gębarowski, W.; Pietrzyk, S. Influence of the cathodic pulse on the formation and morphology of oxide coatings on aluminium produced by plasma electrolytic oxidation. *Archives of metallurgy and materials* **2013**, *58*, 241-245.
- [91] Rogov, A.; Shayapov, V. The role of cathodic current in PEO of aluminum: Influence of cationic electrolyte composition on the transient current-voltage curves and the discharges optical emission spectra. *Applied surface science* **2017**, *394*, 323-332.
- [92] Tsai, D.-S.; Chou, C.-C. Review of the soft sparking issues in plasma electrolytic oxidation. *Metals* **2018**, *8*, 105.
- [93] Rogov, A.B.; Matthews, A.; Yerokhin, A. Role of cathodic current in plasma electrolytic oxidation of Al: A quantitative approach to in-situ evaluation of cathodically induced effects. *Electrochimica Acta* **2019**, *317*, 221-231.
- [94] Arrabal, R.; Matykina, E.; Hashimoto, T.; Skeldon, P.; Thompson, G. Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys. *Surface and coatings technology* **2009**, *203*, 2207-2220.
- [95] Rogov, A.B.; Matthews, A.; Yerokhin, A. Relaxation kinetics of plasma electrolytic oxidation coated Al electrode: Insight into the role of negative current. *The Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124*, 23784-23797.
- [96] Rogov, A.B.; Yerokhin, A.; Matthews, A. The role of cathodic current in plasma electrolytic oxidation of aluminum: Phenomenological concepts of the “soft sparking” mode. *Langmuir* **2017**, *33*, 11059-11069.
- [97] Nominé, A.; Martin, J.; Noël, C.; Henrion, G.; Belmonte, T.; Bardin, I.; Kovalev, V.; Rakoch, A. The evidence of cathodic micro-discharges during plasma electrolytic oxidation process. *Applied Physics Letters* **2014**, *104*.
- [98] Lee, K.M.; Lee, B.U.; Yoon, S.I.; Lee, E.S.; Yoo, B.; Shin, D.H. Evaluation of plasma temperature during plasma oxidation processing of AZ91 Mg alloy through analysis of the melting behavior of incorporated particles. *Electrochimica Acta* **2012**, *67*, 6-11.
- [99] Yeshmanova, G.; Blawert, C.; Serdechnova, M.; Starykevich, M.; Wu, T.; Kakimov, U.; Kasneryk, V.; Shulha, T.; Smagulov, D.; Zheludkevich, M.L. Influence of different Si sources on plasma electrolytic oxidation coating formation, morphology and composition. *Journal of Alloys and Compounds* **2025**, *181845*.
- [100] Lee, H.-J.; Kim, S.-W.; Ryu, S.-S. Sintering behavior of aluminum nitride ceramics with MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass additive. *International Journal of*



- Refractory Metals and Hard Materials* **2015**, *53*, 46-50.
- [101] Montanaro, L.; Perrot, C.; Esnouf, C.; Thollet, G.; Fantozzi, G.; Negro, A. Sintering of industrial mullites in the presence of magnesia as a sintering aid. *Journal of the American Ceramic Society* **2000**, *83*, 189-196.
- [102] Pal, U.; Woolley, D.; Krishnan, A.; Keenan, T.; Manning, C.; Kenney, G. Solid-Oxide-Oxygen-Ion-Conducting Membrane (SOM) Technology for Green Synthesis of Magnesium from Its Oxides. *Magnesium Technology TMS* **2002**.
- [103] Gu, F.; Peng, Z.; Tang, H.; Ye, L.; Tian, W.; Liang, G.; Rao, M.; Zhang, Y.; Li, G.; Jiang, T. Preparation of refractory materials from ferronickel slag. In Proceedings of the TMS Annual Meeting & Exhibition, 2018; pp. 633-642.
- [104] Hussein, R.; Nie, X.; Northwood, D. Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure. *Surface and Coatings Technology* **2010**, *205*, 1659-1667.
- [105] Terleeva, O.P.; Oh, Y.-j.; Slonova, A.I.; Kireenko, I.B.; Ok, M.-R.; Ha, H.-P. Quantitative parameters and definition of stages of anodic-cathodic microplasma processes on aluminum alloys. *Materials transactions* **2005**, *46*, 2077-2082.
- [106] Timoshenko, A.V.; Magurova, Y.V. Application of oxide coatings to metals in electrolyte solutions by microplasma methods. *Revista de metalurgia* **2000**, *36*, 323-330.
- [107] Pensado-Rodriguez, O.; Flores, J.R.; Urquidi-Macdonald, M.; Macdonald, D.D. Electrochemical behavior of lithium in alkaline aqueous electrolytes. II. Point defect model. *Journal of the Electrochemical Society* **1999**, *146*, 1326.
- [108] Macdonald, D.D. The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 1761-1772.
- [109] Sakaguchi, C.; Nara, Y.; Hashishin, T.; Abe, H.; Matsuda, M.; Tsurekawa, S.; Kubota, H. Direct observation of potential phase at joining interface between p-MgO and n-MgFe₂O₄. *Scientific Reports* **2020**, *10*, 17055.
- [110] Wheeler, J.; Curran, J.; Shrestha, S. Microstructure and multi-scale mechanical behavior of hard anodized and plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on aluminum alloy 5052. *Surface and Coatings Technology* **2012**, *207*, 480-488.
- [111] Blawert, C.; Sah, S.P.; Liang, J.; Huang, Y.; Höche, D. Role of sintering and clay particle additions on coating formation during PEO processing of AM50 magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology* **2012**, *213*, 48-58.
- [112] Dilimon, V.S.; Shibli, S.M.A. A Review on the Application-Focused Assessment of Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coatings Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Advanced Engineering Materials* **2023**, *25*, 2201796.
- [113] Mompean, F.J.; Perrone, J.; Illemassène, M. Chemical thermodynamics of zirconium. **2005**.
- [114] Lide, D. CRC Handbook of Chemistry and Physics 85th Ed CRC Press. *Boca Raton* **2004**, 8-141.
- [115] Wang, Y.; Zhang, Q.; Zhang, P.; Du, Y.; Liu, K.; He, P.; Li, C. Influence of MgF₂/MgO Mass Ratios on the Microstructure and Corrosion Properties of Micro-arc Oxidation Coatings on Magnesium Alloys. *JOM* **2025**, 1-11.
- [116] Ryu, H.S.; Mun, S.-J.; Lim, T.S.; Kim, H.-C.; Shin, K.-S.; Hong, S.-H. Microstructure evolution during plasma electrolytic oxidation and its effects on the electrochemical properties of AZ91D Mg alloy. *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, *158*, C266.
- [117] Booster, J.; Van Sandwijk, A.; Reuter, M. Conversion of magnesium fluoride to magnesium hydroxide. *Minerals engineering* **2003**, *16*, 273-281.



- [118] Wu, L.; Liu, C.; Wei, J.; Dong, J.; Zhao, L.; Li, C.; Ke, W.; Chen, Y.; Wang, C. Influence of pH on the Formation, Composition and Protectiveness of Fluoride Conversion Film Deposited on AZ31 Magnesium Alloy in KF Solution. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* **2023**, *36*, 1397-1408.
- [119] Rostami Osanloo, M.; Oyekan, K.A.; Vandenberghe, W.G. A first-principles study on the electronic, thermodynamic and dielectric properties of monolayer Ca(OH)₂ and Mg(OH)₂. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 1774.
- [120] Shannon, R.; Rossman, G. Dielectric constant of MgAl₂O₄ spinel and the oxide additivity rule. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1991**, *52*, 1055-1059.
- [121] Kazanski, B.; Koskenko, A.; Lugovskoy, A.; Zinigrad, M. Fluoride influence on the properties of oxide layer produced by plasma electrolytic oxidation. In Proceedings of the Defect and Diffusion Forum, 2012; pp. 498-503.
- [122] Ghali, E. Activity and passivity of magnesium (Mg) and its alloys. In *Corrosion of Magnesium alloys*; Elsevier: 2011; pp. 66-114.
- [123] Jiang, Q.; Lu, D.; Liu, C.; Liu, N.; Hou, B. The Pilling-Bedworth ratio of oxides formed from the precipitated phases in magnesium alloys. *Frontiers in Materials* **2021**, *8*, 761052.
- [124] Wang, Y.; Zhang, P.; Du, Y.; Zhang, W.; Cao, H. Correlations between the Growth Mechanism and Corrosion Resistance of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on AZ31B Magnesium Alloy. *International Journal of Electrochemical Science* **2019**, *14*, 10465-10479.
- [125] Wang, J.-H.; Du, M.-H.; Han, F.-Z.; Yang, J. Effects of the ratio of anodic and cathodic currents on the characteristics of micro-arc oxidation ceramic coatings on Al alloys. *Applied Surface Science* **2014**, *292*, 658-664.
- [126] Yerokhin, A.; Shatrov, A.; Samsonov, V.; Shashkov, P.; Pilkington, A.; Leyland, A.; Matthews, A. Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process. *Surface and Coatings Technology* **2005**, *199*, 150-157.
- [127] Melhem, A.; Henrion, G.; Czerwic, T.; Briançon, J.; Duchanoy, T.; Brochard, F.; Belmonte, T. Changes induced by process parameters in oxide layers grown by the PEO process on Al alloys. *Surface and Coatings Technology* **2011**, *205*, S133-S136.
- [128] Samir, H. Study the Properties of Microplasma Oxidation Coatings (MPO) Deposited on Aluminum Alloy under Modified Conditions. *Journal of Kerbala University* **2009**, *7*.