LZ91鎂鋰合金經微弧氧化處理後之耐磨耗特性

翁郁淨[1*] 邱傳聖[2]

1.元智大學機械工程學系研究所 研究生

2.元智大學機械工程學系研究所 副教授

摘要

由於鎂鋰合金的抗腐蝕性不理想，限制其應用範圍。本研究藉由微弧氧化處理對鎂鋰合金LZ91進行表面改質。調整雙極性脈衝電源形式及電解液成分，探討電流密度對塗層特性及耐磨耗性能的影響。結果顯示當電流密度提高時，塗層厚度逐漸下降，而重量逐漸上升，表面粗糙度和硬度值也逐漸增加。經由掃描式電子顯微鏡觀察其表面形貌後，發現隨電流密度上升表面孔洞數增多，斷面塗層緻密性提高，密度可達1.6g/cm^3。於線性磨擦試驗所獲結果，顯示磨耗損失主要受塗層硬度值影響。

關鍵字：鎂鋰合金，LZ91，微弧氧化處理，磨耗，腐蝕

Wear resistance of LZ91 magnesium-lithium alloy by micro-arc oxidation

Yu-Ching Weng[1*] Chuan-Sheng Chiou[2]

1. Institute of Mechanical Engineering, Yuan Ze University.

2. Institute of Mechanical Engineering, Yuan Ze University.

Abstract

Owing to the poor corrosion resistance of magnesium-lithium alloys, its application is restricted. The LZ91 Mg-Li alloy was surface modified by micro-arc oxidation. The effects of the form of bipolar pulse power and electrolyte on the coating and wear resistance characteristics were investigated. Results showed that the coating thickness decreased, coating weight and surface roughness and hardness increased with the increasing current density. The observation of surface morphology by scanning electron microscope revealed that the higher the current density the more amounts of surface holes. The coating density of cross section increased up to 1.6g/cm^3. The wear losses are mainly affected by the coating hardness in the linear friction tests.

Key words: Magnesium-Lithium alloys, LZ91, Micro-arc Oxidation, Wear, Corrosion

* 通訊作者：翁郁淨（元智大學機械工程學系研究所 研究生） 地址：桃園縣中壢市遠東路 135 號 Tel：+886-3-4638800轉2466轉3311 E-mail：tangentjing@gmail.com

壹、 前言

由於鎂及其合金具有低密度(1.74 g/cm^2) 、高彈性模數(elastic modulus) 、比強度(specific strength)及比剛性佳(specific stiffness)等特性，在結構用合金中質量最輕者且價格低廉、具有良好的減震性、電磁遮蔽和抗輻射能力、易切削加工及較佳的機械特性等優點，使得它對於工業界產品輕量化的發展越來越重要[1-4]。早期鎂合金應用在汽車零件上[5]，可明顯減輕車重、降低耗油、減少排氣量、提高設計靈活性。60年代初期轉向航太領域應用於人造衛星、航太儀錶面板亦可降低機身荷重、減少負載。近年來鎂合金在部分場合已逐漸取代其他輕金屬合金，且符合3C產業所需的防電磁干擾及電磁遮蔽性，已使用於如隨身聽、MP3、手機、相機、NB外殼之薄殼工件上。除以上特點之外尚有環保可回收再利用之優點。但因其脆弱也易受到環境影響，特別是以電化學的形式腐蝕。因此改善鎂合金的抗腐蝕性將是一大考驗。

許多預防措施已被提出討論且正使用於解決金屬的腐蝕問題。包括使用化學處理、聚合物塗層、物理濺鍍和氣相沉積…等等。在過去幾年許多鎂合金的處理方式迅速發展，例如電化學表面處理-微弧氧化(Micro-Arc Oxidation，MAO)。

微弧氧化是一種直接在非鐵金屬通以高能量、使表面產生緻密氧化層的新技術。經過MAO技術處理表面之後，合金的機械強度和電絕緣耐磨性、抗腐蝕性可望被大幅提升。從MAO製程在鋁材的研究上得知：MAO塗層對於不同的處理時間、電解液成分或是電源模式，其展現的特性亦不相同。因此研究在鎂合金上的MAO塗層生長過程及其特性是有其必要的。

大多數研究主要集中於討論表面塗層的顯微結構和特性。本文主要目標是討論LZ91鎂合金在經過固定處理時間，以不同正負極電流密度之MAO處理後其表面硬度值和耐磨耗性的變化。最後再以電子顯微鏡觀察其顯微結構，探討電流密度對顯微組織和塗層性質的影響，進一步了解電源條件與磨耗性能之關係。

貳、 研究方法及設備

2.1 微弧氧化技術簡介

微弧氧化技術，也稱為電漿電解氧化(Plasma Electrolytic Oxidation，PEO)、陽極火花沉積(Anodic Spark Deposition，ASD)或微弧放電氧化(Micro-arc Discharge

Oxidizing，MDO)，是一種新式的表面處理法，目前較常應用在鋁、鎂、鈦合金。超越過去的陽極氧化技術，在電解液中置於陽極的閥門金屬(如：鋁、鎂、鈦)隨著電壓的增加，伴隨放電現象在表面上形成陶瓷塗層。

當施以能量後在正極基材的表面會形成一氧化膜[6-7]，並持續施以電壓。當基材上的電壓超過臨界值時，正極試片就會被擊穿，產生微弧放電現象。在持續施加電壓下，微弧放電的擊穿點會移至整體試片較脆弱的地方繼續擊穿。此時較為薄弱的區域將被數百伏特的電壓擊穿，形成一個高溫高壓的電漿區，進而發生熔融現象將電解液氣化，在熔融狀態下的正極金屬會與電解液中氧的自由基結合，使氧化物的結構產生變化。MAO塗層的電化學和機械特性主要取決於基材的成分，不同的合金元素氧化層的影響皆不盡相同。但所有的塗層與其基材相較皆可有效的減緩腐蝕速率和提高腐蝕電位。

2.2 實驗參數與流程

本研究之實驗設計與詳細流程如圖2.1所示。

前處理：試片裁切為需要尺寸，以水砂紙依序從#600磨至#1000砂紙後吹乾備用。電解液主成分由偏矽酸鈉($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$)加上氟化鉀(KF)和氫氧化鉀(KOH)組合而成，待完全溶解後混合均勻靜置備用。

MAO製程：將試片浸入電解液中並連接雙極電源，以水冷卻循環系統控制溶液反應溫度，確認各部安置完成後開啟電源供應器。實驗進行中隨時注意溶液溫度以及電壓的變化。

磨耗試驗與試片檢測：磨耗試驗使用泰伯線性磨擦試驗機(TABER 5750)，其運動方式為化轉動為往復直線運動，利用迴轉半徑調整線性摩擦距離，如圖2.2所示。量測試片重量、膜厚、粗糙度及硬度。比較MAO處理前後機械性質的差異加以探討，並利用掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察其顯微結構。

2.3 實驗儀器及設備

本實驗使用雙極性脈衝電流形式，以定電流的方式作為輸出電源。正極電壓控制在0~500V，負極電壓控制在0~200V，電源模式將電流密度部份固定為：正極電流密度為1~10A/dm^2，負極電流密度為0.5~10A/dm^2，製程時間為5分鐘，本研究將根據不同電源條件討論經微弧氧化後各試片之機械性質及顯微結構。詳細電源條件如表2.1。

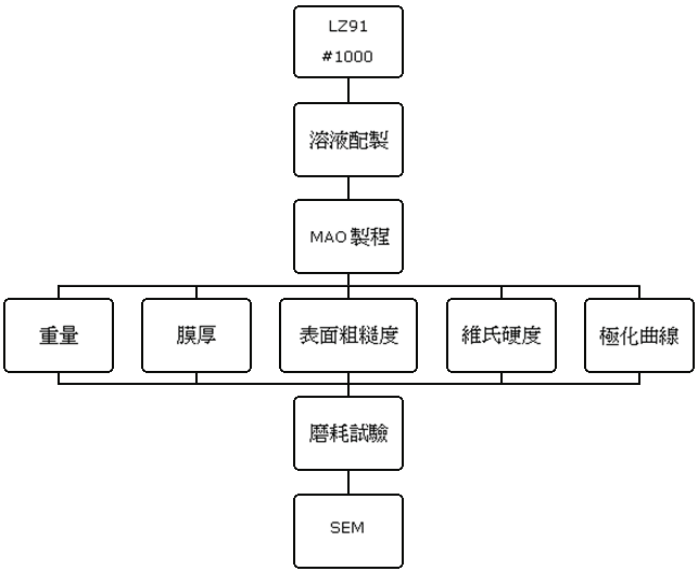

圖2.1　實驗流程與設計

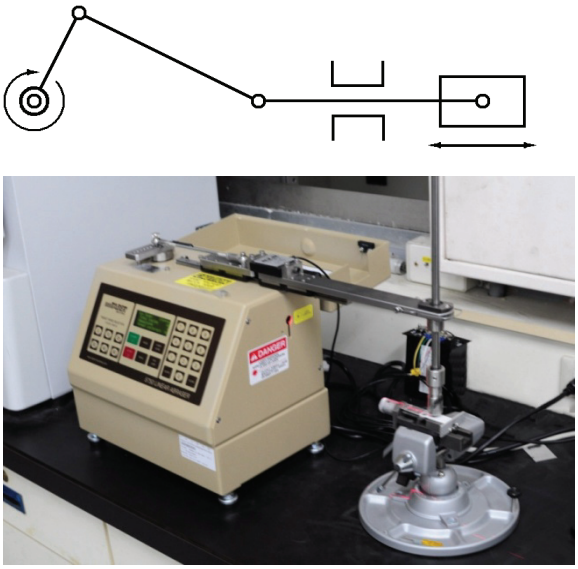

圖2.2　泰伯線性磨擦試驗機與運轉方式示意圖

表2.1　正負極電流密度條件及試片編號 (A/dm^2)

		負電流密度								
		0.5	1	2	4	5	6	7.5	8	10
正電流密度	1	1-0.5	1-1							
	5	5-0.5	5-1	5-2	5-4	5-5				
	7.5	7.5-0.5	7.5-1	7.5-2	7.5-4		7.5-6	7.5-7.5		
	10	10-0.5	10-1	10-2	10-4		10-6		10-8	10-10

參、　結果與討論

本實驗主要討論LZ91鎂合金原材與經微弧氧化後之磨耗特性、機械性質以及顯微結構的變化對於機械性質的影響。最後探討經MAO處理的試片與基材的磨耗性質，以釐清電源條件對於機械性質的影響。

3.1 掃描式電子顯微鏡觀察顯微結構分析

圖3.1為各組電源條件在掃描式電子顯微鏡下觀察的形貌，由形貌觀察可以佐證前面列舉的幾項參數，如塗層厚度或是表面粗糙度。

3.1.1 表面形貌

當正電流密度逐漸上升的時候，可以發現孔洞深度越來越深且數量及尺寸越來越多，塗層表面的圓盤狀組織越來越大，這使得表面粗糙度也因此越來越高；當負電流密度增加時，塗層表面的盤狀組織先增加而後減少，這也使表面粗糙度隨之升高後降低。顯示出負電流密度作功時可以修復塗層表面狀態。雖然負電流密度增加使得孔洞變小，但因正電流作功時產生的放電通道較深，所以即使負電流密度修復了孔洞直徑但表面粗糙度仍居高不下的原因。

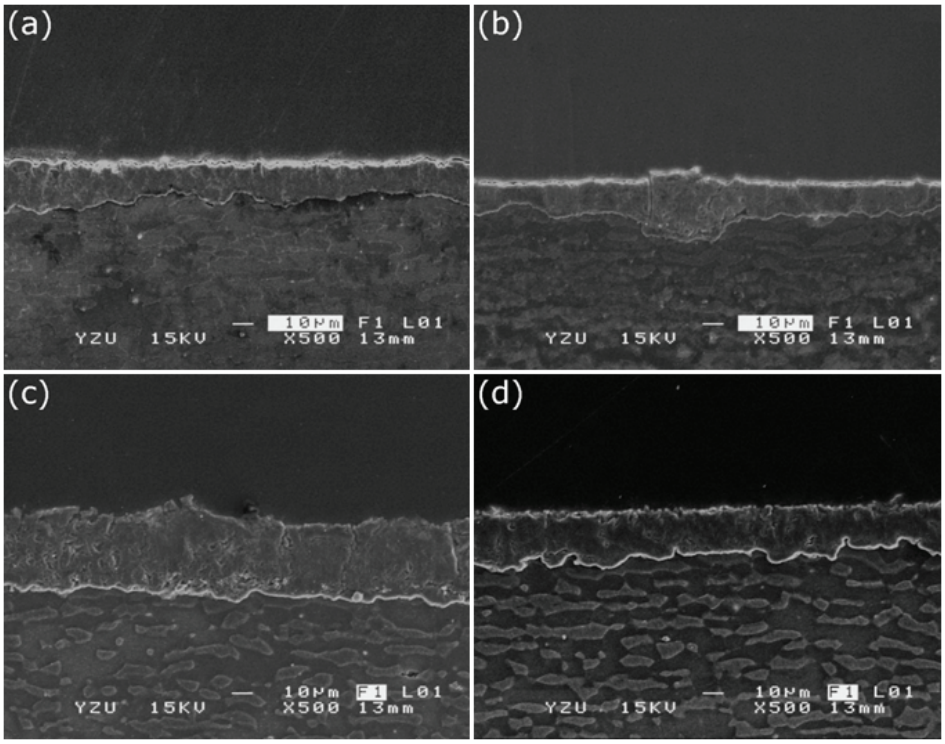

圖3.1 不同微弧氧化電源條件下截面形貌SEM觀察，正電流密度分別為(a) 1A/dm^2，(b)5 A/dm^2，(c)7.5 A/dm^2，(d)10 A/dm^2

3.1.2 截面形貌

由圖3.1可以觀察到塗層膜厚變化及表面粗糙度的改變。塗層隨著負電流密度增加厚度先增後減。可清楚觀察到氧化層中有些許孔洞殘留及多孔層表面起伏加劇和放電通道。從圖3.1(a)觀察正電流密度1A/dm^{2}時的截面形貌，塗層厚度與表面

粗糙度皆無太大的差異，塗層厚度也有將近20μm。表面平整無太大的起伏變化。在圖3.1(d)圖上亦發現塗層變薄、表面粗糙度趨於平緩、孔洞數減少，顯示負電流密度可改變塗層密度增加塗層緻密性。

3.2 試片重量變化與塗層厚度增長

在低電流密度時增加幅度較緩時，試片重量上升速度較快，整體呈現均勻的方式增加。整體的重量變化隨著正電流密度增加而上升。從圖3.2上可以發現改變正電流密度對於試片重量與膜厚影響都較為明顯。在正電流密度較高時可以發現隨著負電流密度上升，重量平均變化隨之先升後降。

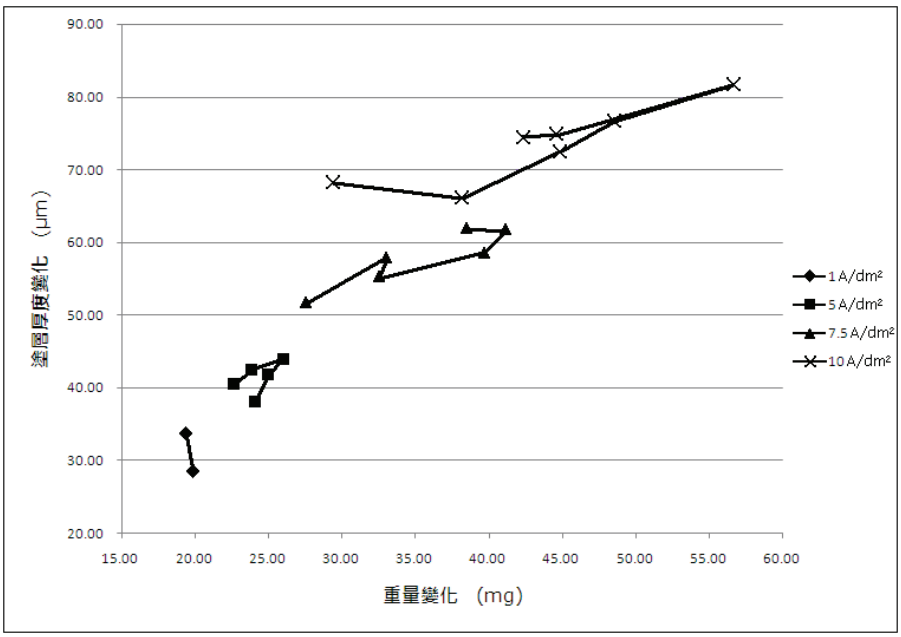

圖3.2 塗層重量與膜厚變化關係

3.3 塗層硬度值與表面粗糙度之變化

硬度值隨正電流密度的增加而上升，正電流密度在5 A/dm^{2}以上時平均硬度值已超過350Hv，如圖3.3所示。當電流密度較大時，硬度值隨負電流密度值增加而些許增加。可以推論當電流密度逐漸升高的同時，塗層密度也隨之改變，當密度值越高時其硬度值將相對提升。

表面粗糙度的量測方式是將試片放置於載台上，待粗度儀量測的探針沿試片表面行走一段距離後計算出試片之表面粗糙度。由圖3.4可以觀察到，表面粗糙度主要受到正電流密度影響，表面粗糙度隨著正電流密度上升呈線性增加。尤其當正電流密度較低時，負電流密度的改變對粗糙度變化幾乎沒有影響。

在相同的正極電流密度下，若增加負極的電流密度，則表面粗糙度越低。可以推論，因為負極電流密度可以改變氧化陶瓷層的孔洞密度[9]，所以當負極電流密度增大的時候，輸出的能量較高，因此產生的擊穿電壓也較高，修復效能也相對提升。

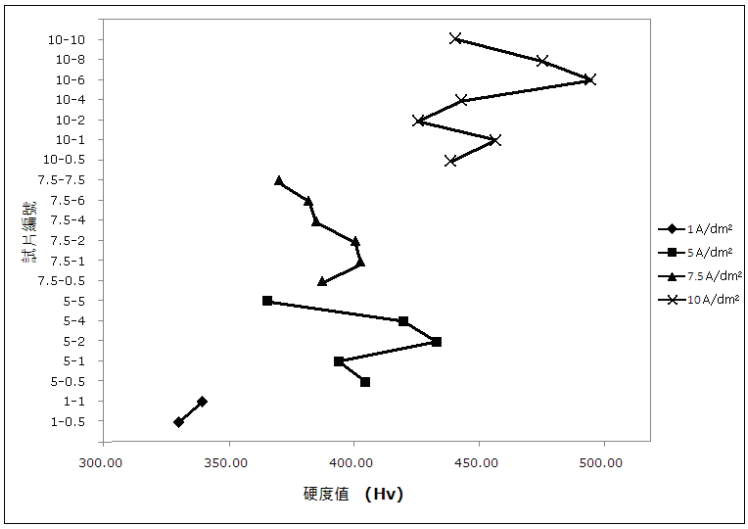

圖3.3　微弧氧化處理後之塗層硬度值

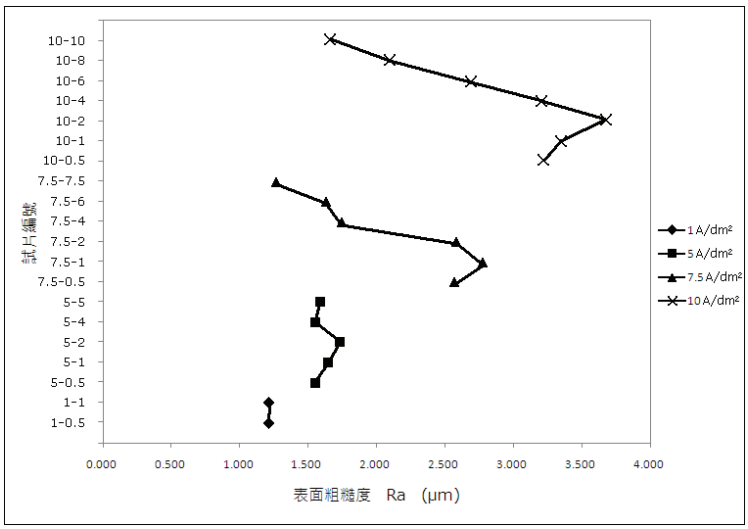

圖3.4　微弧氧化處理後之表面粗糙度變化

3.4　磨耗性能之變化

在乾磨耗試驗中，測試負載可改善磨擦損失率[8]。因本實驗受限於基材使用較低荷重，以致於表面粗糙度對磨耗損失造成明顯的影響。在高電流密度時，表面粗糙度相對提高，進而使磨擦損失上升。由圖3.5可以比較不同電源條件下之磨

耗損失量。

在較低電流密度時的塗層厚度較薄且硬度較低，因此在磨耗試驗開始後約1-2分鐘內來回磨擦就已將塗層破壞，可清楚看到裸露的基材顏色，此時塗層已不具有保護基材的功能。

而在正電流密度較高時，磨耗損失整體下降許多。因為此時塗層硬度相對提高較多，較低電流密度時提升了100Hv，可以推論為當正電流密度升高時，塗層結構較為完整使其特性較為優異。且可了解當電流密度提升時可增加其硬度值和加強其耐磨耗性能。比較圖3.4和圖3.5可以發現兩圖曲線趨勢接近。另可發現在硬度值較為接近時，磨耗損失受表面粗糙度影響。欲增加耐磨耗性能，除增加硬度值之外，降低表面粗糙度也是一重要環節。以試片編號10-6和10-10兩者相較，雖然試片編號10-6的硬度值494Hv相較於試片編號10-10的硬度值440Hv較高，塗層厚度也較厚將近20μm但因表面粗糙度Ra為2.687也相對較高於試片編號10-10的1.663，因此磨耗損失量也相對增加。

3.5 塗層變化綜合比較

正電流密度為1A/dm^{2}時，整體膜厚平均已達15μm以上，但有可能因為輸出電流較小，因此整體塗層厚度變化不大，在塗層厚度來說分布仍相當平均。且重量亦隨著上升，成膜速率較為緩慢。正電流密度為5A/dm^{2}時，整體平均厚度隨著負電流密度上升而逐漸下降。其各點密度頗為集中，各電源條件下的塗層質量較為均勻。

在電流密度高時較可觀察到，整體膜厚趨勢隨著負電壓上升而下降，且距電極較遠處的膜厚都較厚。雖然重量膜厚比與負電源條件變化沒有非常密切吻合的關係，但是當膜厚上升時重量變化也隨之上升，當正電流密度達10A/dm^{2}時密度值最高，表示此時的膜層最為緻密，整體重量膜厚比值沒有太大差異，且都有隨著正電流密度上升而增加的現象。

3.6 恆電位儀-極化曲線

恆電位儀量測腐蝕電流密度(I)和腐蝕電位(E)如圖3.6所示。腐蝕電位沒有太多的偏移量但有塗層保護的試片腐蝕電流密度明顯下降許多。其中發現，當電流密度增加時腐蝕電流密度也會隨之降低。在正電流密度較低的時候負電流密度改變對此現象不甚明顯；當正電流密度較高時，負電流密度增加腐蝕電流密度將隨之先增而後減，可能是因為表面的孔洞數量和尺寸之改變，影響腐蝕質的侵入狀

態，當孔洞尺寸越大或是數量越多，試片越容易被侵蝕而破壞。

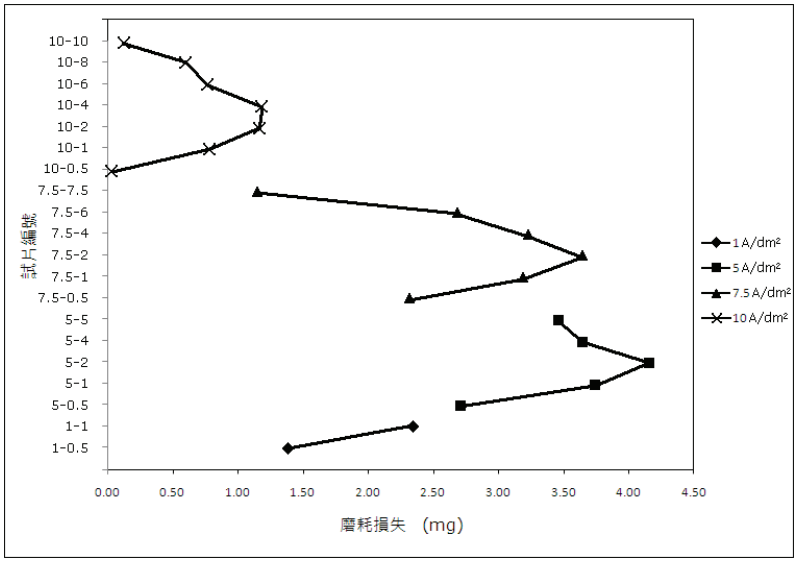

圖3.5　微弧氧化處理後經磨耗試驗之重量變化

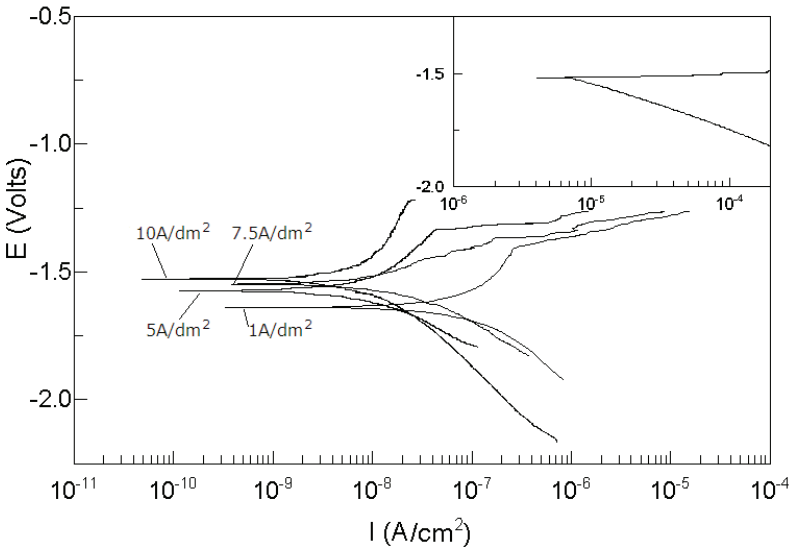

圖3.6　不同微弧氧化電源條件下之極化曲線，右上角插圖為LZ91基材本身的極化曲線

結論

本研究主要探討LZ91鎂鋰合金經微弧氧化表面處理後之表面特性。針對控制

電流密度，觀察塗層特性變化和磨耗性質之討論，實驗結論分述如下。

1. 當微弧氧化處理時間到中後期時，需要更多能量以利電場穿越表層熔融金屬與早先形成的塗層，在高電流密度時有較多的能量利於穿越表面電阻，微弧氧化反應越趨劇烈，熔融孔洞越來越多，也因此使塗層表面粗糙度較為上升。
2. 在微弧氧化的過程當中，負電流密度作功時主要是往基材方向生成塗層，導致塗層密度增加。當負電流密度逐漸增加時，塗層膜厚略為下降，即是因負電流密度主要呈現方式為增加塗層緻密性。
3. 當負電流密度增加時表面粗糙度會先上升後下降，因電流密度較高時可以修復塗層表面，以降低表面粗糙度。
4. 當電流密度逐漸增加時，塗層硬度將隨之增加，單點極值可以高達 500Hv 以上，五點平均值亦可到達 494Hv。
5. 在磨耗測試部分，磨耗損失主要受硬度值影響，當硬度值越高時磨耗損失越小；當硬度值接近時，磨耗損失量受表面粗糙度影響，表面粗糙度越高時磨耗損失越大。在正負電流密度皆為 $10A/dm^2$ 時擁有較好的抗磨耗特性。

肆、 誌謝

感謝大同大學材料系楊木榮老師對本研究的指導，以及表面改質實驗室同學的協助，使本研究得以順利完成。

伍、 參考文獻

1. 陳振華等編著，鎂合金，化學工業出版社，材料科學與工程出版中心，北京，2004年7月。
2. 程偉堃，劉沖明，「鎂鋰(LZ91)合金陽極膜耐蝕性能與微觀結構分析」，鎂合金產業通訊，第30期，33～39頁，94年8月。
3. 邱垂弘，王文寬，「超輕鎂鋰合金性質及其應用」，工業材料雜誌，233期，163～170頁，95年5月。
4. Guo-Hua Lv , Huan Chen," Investigation of plasma electrolytic oxidation

process on AZ91D magnesium alloy", Current Applied Physics, 9 , pp. 126–130, (2009).

5. B.L. Mordike, T. Ebert," Magnesium Properties-applications-potential", Materials Science and Engineering, A302, pp. 37-45, (2001).
6. Limin Chang," Growth regularity of ceramic coating on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation", Journal of Alloys and Compounds, 468, pp. 462–465, (2009).
7. A.L. Yerokhin, X. Nie, " Review Plasma electrolysis for surface engineering", Surface and Coatings Technology, 122, pp. 73–93, (1999).
8. P. Bala Srinivasan, C. Blawert, W. Dietzel, "Dry sliding wear behaviour of plasma electrolytic oxidation coated AZ91 cast magnesium alloy", Wear, 266 , pp.1241–1247, (2009).
9. J. A., Curran, and T. W., Clyne, "The thermal conductivity of plasma electrolytic oxide coatings on aluminum and magnesium", Surface and Coatings Technology, 199, pp. 177-183, (2005).