



防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>

防蝕工程



10.6376/JCCE.201703_31(1).0001

電解液中添加 WS_2 無機奈米顆粒對 AZ31 鎂合金的微弧氧化陶瓷膜影響之研究

Effect of WS_2 Inorganic Nanoparticles on AZ31 Mg Alloy with Micro-arc Oxidation Ceramic Film

王偉成^{*1}、黃崧任¹、Dawit Bogale¹、Reshef Tenne²

Wei-Cheng Wang^{*1}, Song-Jeng Huang¹, Dawit Bogale¹, Reshef Tenne²

中文摘要

鎂合金具有良好的物理特性為新一代之綠色材料，卻因為較差的物理、化學特性造成抗腐蝕與耐磨耗性較差，進而嚴重影響鎂合金之未來發展。微弧氧化技術為表面改質新興技術之一，其技術特色在於生成氧化膜於閥金屬(valve metal)如鎂、鋁、鈦之表面，並提升其抗腐蝕和耐磨耗特性。本次研究藉由 AZ31 鎂合金在電解液之中添加不同奈米顆粒和氧化時間以達到氧化膜性質變化，其電解液主軸以矽酸鹽為主。此外使用奈米顆粒以助於提升氧化膜耐磨耗、抗腐蝕等特性。透過 SEM、XRD、EDS 和電化學試驗等方式以分析不同微弧氧化之表面形貌、鍍膜厚度、抗腐蝕性之差異化。

由實驗得知，隨著微弧氧化時間增長，氧化膜之厚度與孔洞大小也隨之成長。透過添加奈米顆粒使其與氧化膜結合及填補表面之孔洞，進而提升氧化膜之硬度。添加 WS_2 奈米顆粒之氧化膜具有較優異的機械性質，與添加氧化鋁奈米顆粒之氧化膜比較起來卻無較佳之抗腐蝕能力。氧化膜的厚度、表面形貌、緻密性和組成皆為影響抗腐蝕能力的因素。

關鍵詞：鎂合金；微弧氧化；奈米顆粒；IF- WS_2 。

Abstract

Magnesium alloy has good mechanic properties and is considered the green material of the era. However, poor corrosion and wear properties limit its application. Micro-arc oxidation is one of the latest surface treatment

收到日期：106 年 07 月 25 日

修訂日期：107 年 12 月 23 日

接受日期：108 年 03 月 26 日

¹ 國立台灣科技大學機械工程學系

¹ Department of Mechanical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology

² 魏茨曼科學研究學院

² Weizmann Institute of Science, Israel

*聯絡作者：albus6@gmail.com

technologies forming ceramic-like oxide coating on valve metal such as magnesium, aluminum, and titanium. This coating enhances anti-corrosion and wear abilities remarkably.

This study is focusing on the effects of various nanoparticles and the duration time in silicon electrolyte on MAO coatings and of AZ31 magnesium alloy. The SEM, XRD, EDS, and polarization curve to exam and analyze the MAO surface morphologies, coating layer, and corrosion properties. Thickness and pore size of oxidation film increased as the duration extended. The mechanical properties enhanced when adding nanoparticles into electrolyte bound with oxidation film and filling up pores on the surface. The results have shown that oxidation film with IF-WS₂ has better mechanical properties (hardness), however, compared against oxidation film with Al₂O₃ nanoparticles it has poor anti-corrosion ability. Thickness, surface appearance, density, structure and composition of the oxidation layer may affect its anti-corrosion ability.

Keywords: Mg alloy; Micro-arc oxidation; Nanoparticles; IF-WS₂

1. 前言

20 世紀中葉開始，人們開始有環境生態保護的意識。生物學家 Carson^[1]在 1962 年的著作《寂靜的春天》(Silent Spring) 提及人類對於環境的傷害，該著作也引起政府單位的注意。1972 年 6 月 16 日，在瑞典斯德哥爾摩召開的「聯合國人類環境會議」中提出了著名的《人類環境宣言》，此宣言可視為世界各國政府對環境保護重視的開端。爾後，各界環保節能意識日漸高漲，降低能源消耗及回收再利用等減碳行為能確保環境永續發展，因此輕量化、節能與再利用成為材料選擇之方針，故輕金屬得以成為各行各業之研發材料。

鎂與其合金，具有低密度(1.74 g/cm²)、高彈性模數(elastic modulus)、高比強度(specific strength)、比剛性佳(specific stiffness)、良好的震動吸收性、優異的散熱性、防電磁波、抗輻射、易切削加工及再回收性佳等優點，享有 21 世紀之綠色工程材料之美名，廣泛應用於汽車業、自行車業、航太業及 3C 電子產業。然而，鎂的化學特性影響了鎂合金之抗腐蝕能力，成了鎂合金在各域領應用發展之關鍵因素，因此適當的表面處理工藝將解決此問題。^[2-3]

微弧氧化(micro-arc oxidation, MAO)為近代新興之環保表面處理工藝。其技術是將鋁、鎂、鈦等閥金屬(valve metal)及其合金置於電解液中，

在熱化學、電漿化學、電化學和電漿氧化的共同作用下，在金屬表面生成陶瓷氧化膜層^[4]。其技術不易受鎂合金第二相(β phase) 例如鎂鋁和鎂鋰合金所影響^[5]，微弧氧化膜提高了基材的耐磨耗強度及抗腐蝕能力。

2. 實驗方法

2.1 實驗流程

本實驗採用鎂合金 AZ31 作為基材，在矽酸鹽電解液(silicate electrolyte)中添加 IF-WS₂ nanoparticles 製成懸浮液進行微弧氧化。實驗過程中會反覆進行微觀分析(SEM, XRD)和宏觀分析(膜厚及粗度儀)以確保陶瓷層型態是否符合預期。之後進行硬度分析(維氏硬度)及腐蝕分析(電化學分析)檢驗試片。

2.2 試片製作

本實驗採用鎂合金 AZ31，其主要化學成分由表 1 所示。首先將 AZ31 鎂合金切割成圖 1 所示尺寸，接著使用研磨拋光機由 100 號砂紙研磨至 1000 號砂紙，以除去表面氧化層。表面之孔洞是為將試片旋入掛具中，再利用橡膠環使試片與掛具相互密合，以防止漏電之情形產生。在微弧氧化進行前，將試片表面放丙酮溶液中以超音波震盪 10 分鐘後，再將試片放入去離子水中以超音波

震盪 10 分鐘，以防止試片表面沾有汙漬影響實驗。然後使用氣槍清除表面水氣，試片預備至使用不超過一小時，防止表面產生氧化物。

箱 20 分鐘（設定溫度 40℃）以去除其餘水分，取出試片封裝以進行後續檢測分析。

2.3 微弧氧化步驟及參數

在微弧氧化過程中會可能受到各種因素之影響而導致陶瓷氧化膜顏色、機械性質或抗蝕性有所不同。本次實驗透過電解液成分、放電時間、硬度以及腐蝕進行探討；實驗放電參數由表 2 所示；電解液之詳細配方由表 3 所示；陰極電極接在裝有電解液之 304L 鋼杯上，而陽極電極接至旋有試片之掛具上。當實驗完畢，先以去離子水清洗試片，接著以氣槍將表面水氣噴除，再置入烘

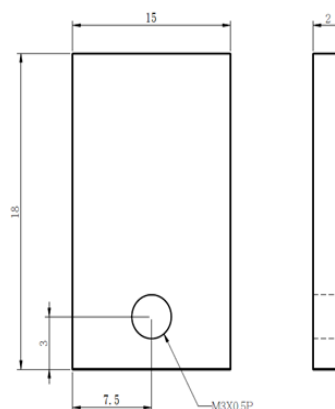


圖 1 試片示意圖（單位：mm）。
Figure 1 Dimension of specimen (unit: mm).

表 1 AZ31 鎂合金成分表。
Table 1 Compositions of AZ31 Mg alloy.

化學成分 (wt%)									
Mg	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni	Be	Ca
Bal.	2.50- 3.50	0.60- 1.40	0.20	0.10	0.005	0.005	0.005	-	0.040

表 2 放電參數。
Table 2 Discharge parameters.

電流密度		放電頻率	脈衝	占空比		放電時間
正電流密度	負電流密度	1000 Hz	雙極	正極	負極	5, 10, 20 分鐘
6 A/dm ²	4 A/dm ²			10%	50%	

表 3 電解液配方。
Table 3 Compositions of electrolyte.

試片	成分組成	
AZ31	Na ₂ SiO ₃ + Na ₂ B ₄ O ₇ + NaOH + C ₃ H ₈ O ₃ (a)	
AZ31	Na ₂ SiO ₃ + Na ₂ B ₄ O ₇ + NaOH + C ₃ H ₈ O ₃ + Al ₂ O ₃ (b)	
AZ31	Na ₂ SiO ₃ + Na ₂ B ₄ O ₇ + NaOH + C ₃ H ₈ O ₃ + IF-WS ₂ (c)	
註	Na ₂ SiO ₃ -26 g/L	C ₃ H ₈ O ₃ - 5 g/L
	Na ₂ B ₄ O ₇ - 2 g/L	Al ₂ O ₃ - 1g/L
	NaOH - 3 g/L	IF-WS ₂ - 1 g/L
	*Inorganic Fullerene-Like Tungsten Disulfide, IF-WS ₂	
	酸鹼值 (pH)	導電度 (mS/cm)
(a)	Over 14	30
(b)	Over 14	30.3
(c)	Over 14	29.5

2.4 實驗分析

微弧氧化實驗結束後進行微觀、宏觀分析、硬度分析及腐蝕分析。本次實驗主要量測粗中心線平均粗糙度值(Ra)及十點平均粗糙度；量測主要使用粗度儀，其型號為 Jenoptik hommel etamic T8000 的表面粗度儀。接著利用掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope, SEM)對不同參數的陶瓷氧化膜進行表面形貌及橫截面之觀察，並搭配能量色散 X-射線光譜(Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS)進行成分分析，儀器型號 JOEL JSM-6390LV。微弧氧化鍍膜相組成鑑定係利用 X 光繞射分析(X-ray Diffractometer, XRD)進行，儀器型號 Bruker D2 PHASER。硬度則是採用維氏硬度機，儀器型號 Matsuzawa DVK-1S 進行量測。最後使用三極電化學儀器，型號為 Solartron SI 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer 和 Solartron SI 1287 Electrochemical Interface 進行電化學量測，試片做為工作電極(working electrode)，白金鈦網為輔助電極(counter electrode)，飽和氯化銀 (Ag/AgCl sat. KCl) 為參考電極 (reference electrode)，腐蝕液為 3.5wt% NaCl 水溶液，試片與腐蝕液接觸面積約為 0.785cm²(直徑為 1 cm 的腐蝕範圍)。電壓範圍-2 V ~ -0.5 V，動電位掃描速率為 10 mV/s，並透過極化曲線來檢視鍍膜之腐蝕能力。

3. 結果與討論

3.1 電壓與氧化時間曲線

電解液的導電度與組成將影響電壓曲線之變化，而不同的電壓曲線將會對陶瓷膜的結構及表面形貌造成影響。^[6]

在進行微弧氧化時，每 40 至 50 分鐘會更換一次電解液以確保電解液中配方組成不會消耗殆盡影響陶瓷膜的生成。O-10-4 和 WS₂-10-4 之電壓曲線(如圖 2、圖 3 所示)放電時間為 10 分鐘，

使用的電解液為第 40 到 50 分鐘。由圖可以明顯的看出電解液之組成與實驗時間對於電壓曲線的影響，同時也直接影響生成的陶瓷膜。

另一個值得注意的是，隔絕電流的橡膠環也對電壓曲線造成影響，如圖 4 所示。為了使電流完全的流通至試片，並確保電流不會散逸，試片的上下兩端便加上橡膠環以確保其隔絕性，當用來隔絕電流散失的橡膠環受損時，將使放電過程變得不穩定，也將對陶瓷膜的生成造成影響。

3.2 表面粗糙度

當放電時間為 5 分鐘時，添加了 WS₂ 奈米顆粒的粗糙度與原始試片較為相近，添加了 Al₂O₃ 奈米顆粒之試片表面略微光滑，此時反應電弧較細

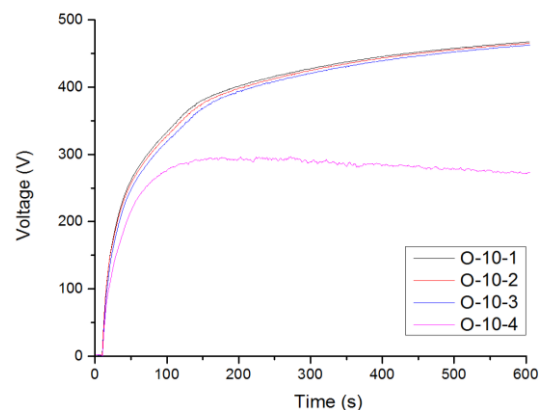


圖 2 原始配方之電壓-時間曲線。
Figure 2 Initial solution Voltage-Time curve.

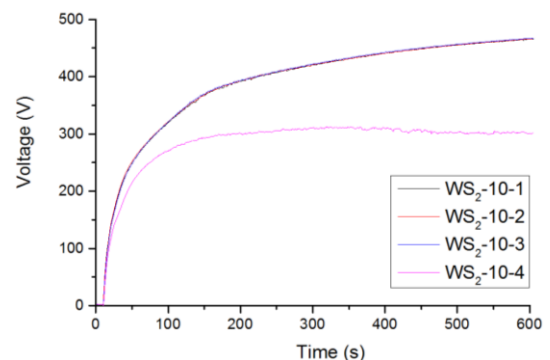


圖 3 添加 WS₂ 之電壓-時間曲線。
Figure 2 WS₂ additive solution Voltage-Time curve.

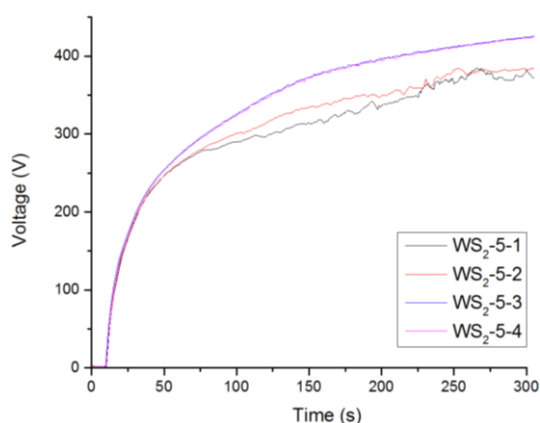


圖 4 添加 WS₂ 之電壓-時間曲線。
Figure 4 WS₂ additive solution Voltage-Time curve.

小且均勻，因此表面較為光滑，另一原因推測為奈米顆粒大小（Al₂O₃ 約為 50 nm；WS₂ 約為 50-180 nm）與質量上的差異使得在電解液槽體內反應均勻程度不一；再者，鎂與鋁的結合性較佳，因此也可能造成表面粗糙度上的差異。隨著反應時間增加，鍍膜表面粗糙度也呈線性成長。從實驗現象可以推論，由於初始鍍膜較薄，因此引起的累積電荷較 10 分鐘、20 分鐘低，隨著時間拉長累積電荷越來越強，過程中不斷擊穿融沉積氧化膜，最後只剩下零星能量較強的電弧存在，導致粗糙度隨時間增加而逐漸增加，與文獻^[7]結果相同。

3.3 微觀結構

微弧氧化膜表面的孔洞大小和形貌不一係因為工作電壓比、正負電流比、反應時間所影響。微弧氧化表面形貌具有不規則的孔洞(pores)，如珊瑚礁狀、圓盤狀堆積、火山坑或火山口、縮孔、局部細微裂縫等，這些不規則形貌係由於為弧放電通道所造成，如圖 5 ~ 圖 7 所示。^[8-9]

本實驗係採用定電流模式，正負電流比為 1.5，以下將會探討奈米顆粒對氧化膜的影響，不考慮電流所造成之表面形貌或是孔洞大小。透過控制微弧氧化反應時間，可以左右氧化膜厚度及孔洞

大小，對膜層的機械性質影響甚大。由圖 5 可以明顯看出微弧氧化過程的變化，由微小且均勻分布的孔洞至粗大且分布不均的孔洞。當基材表面被施予電壓，便形成一層鈍態薄膜，當反應時間增加電壓也隨之上升，達到崩潰電壓後，此時產生許多細小且均勻的火花放電在基材表面，因此氧化膜表面的孔洞較為細小且均勻分布，如圖 5 (a)所示，厚度約為 10 μm，如圖 5 (b)所示。隨著微弧氧化反應時間增加，電荷能量逐漸累積增強，當反應時間為 10 分鐘時，放電電壓超過 450 V，此時電弧放電通道變得粗大，氧化膜表面的孔洞比例則逐漸減少，細微裂痕逐漸產生，孔洞直徑卻增大，如圖 5 (c)所示，而氧化膜厚也因為不斷堆積，厚度達到約 20 μm，如圖 5 (d)所示。當反應時間為 20 分鐘時，放電電壓趨近於 500 V，氧化膜表面的孔洞比例更加減少，細微裂痕增加，孔洞直徑也擴大，如圖 5 (e)所示，厚度達到約 40 μm，如圖 5 (f)所示。

從圖 6 (a)和圖 7 (a)可以看出添加奈米顆粒的氧化膜表面孔隙相較於圖 5 (a)較為減少，表面相對光滑，根據文獻^[3,10,11]表示此種現象係因為奈米顆粒填補表面孔洞所致，從氧化膜表面還可看見些許細小白色顆粒堆積在氧化膜表面孔洞附近，透過 EDS 的成分分析檢視確定為奈米顆粒，此結果也與文獻^[4,11,12]相同。由於 EDS 係接收特徵 X-射線能量之訊號進行元素定性不定量判定，對於鍍膜中之微量奈米顆粒之百分比判定會產生誤差。^[13]

從圖 8 ~ 圖 10 為陶瓷膜元素 mapping 結果。本文在陶瓷膜上依序由左至右取四點進行 mapping 元素檢驗，同時進行奈米顆粒分布均勻性檢驗。圖 8 (e)與圖 8 (f)為 WS₂ 分佈之情形，文獻^[14-16]中指出破壞 WS₂ 鍵結之條件，而本文所使用的微弧氧化設備之放電能量還不足已對 WS₂ 之建結造成破壞，因此，當 mapping 檢測到有 W 的

地方即有 S，反之亦然。透過 mapping 可以發現 WS₂ 均勻散布於鍍層之間，此結果亦與文獻^[3]相

同。

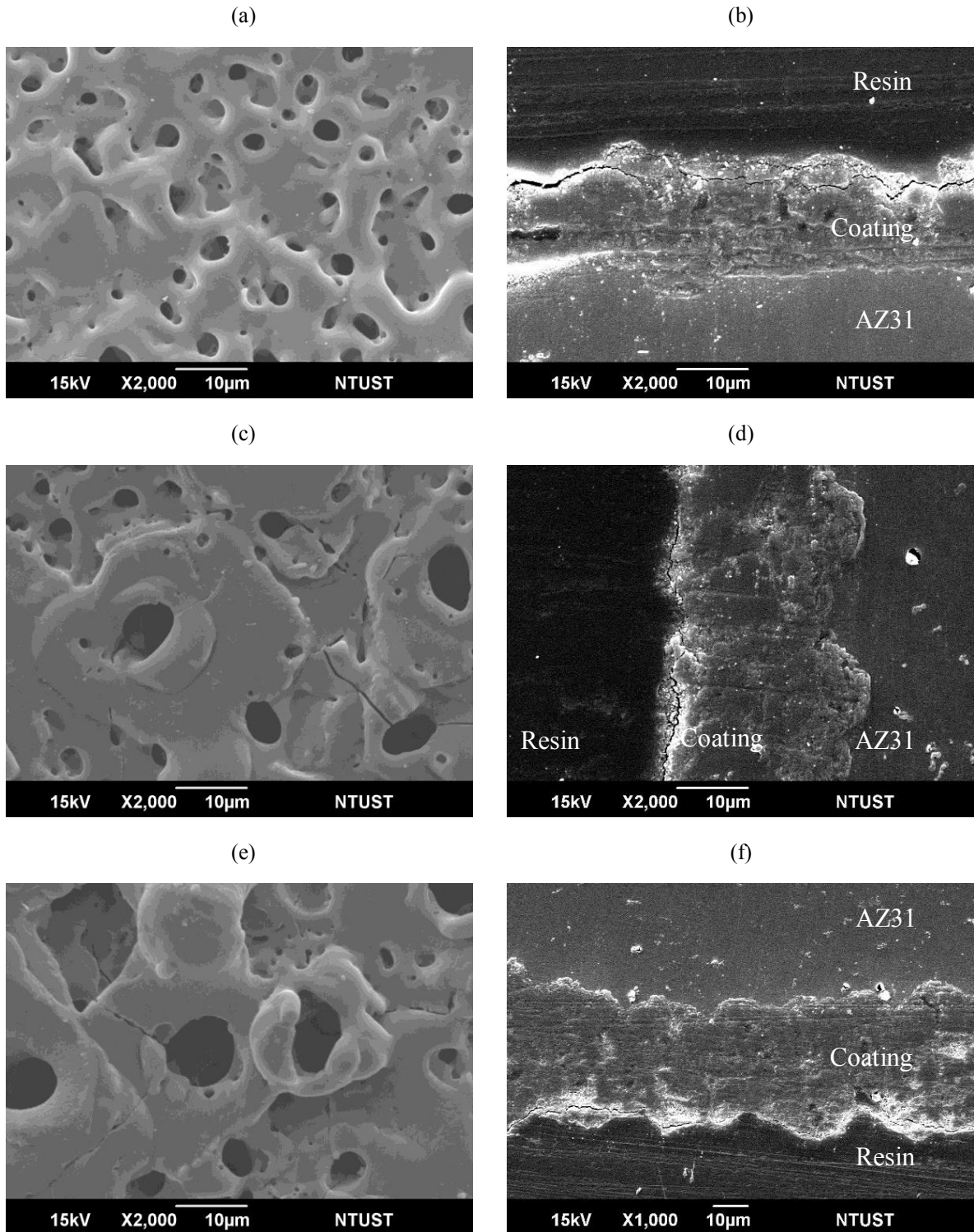


圖 5 (a)(b) O-5-2; (c)(d) O-10-3; (e)(f) O-20-4 表面形貌與橫截面。
Figure 5 (a)(b) O-5-2; (c)(d) O-10-3; (e)(f) O-20-4 Surface topography and cross-section.

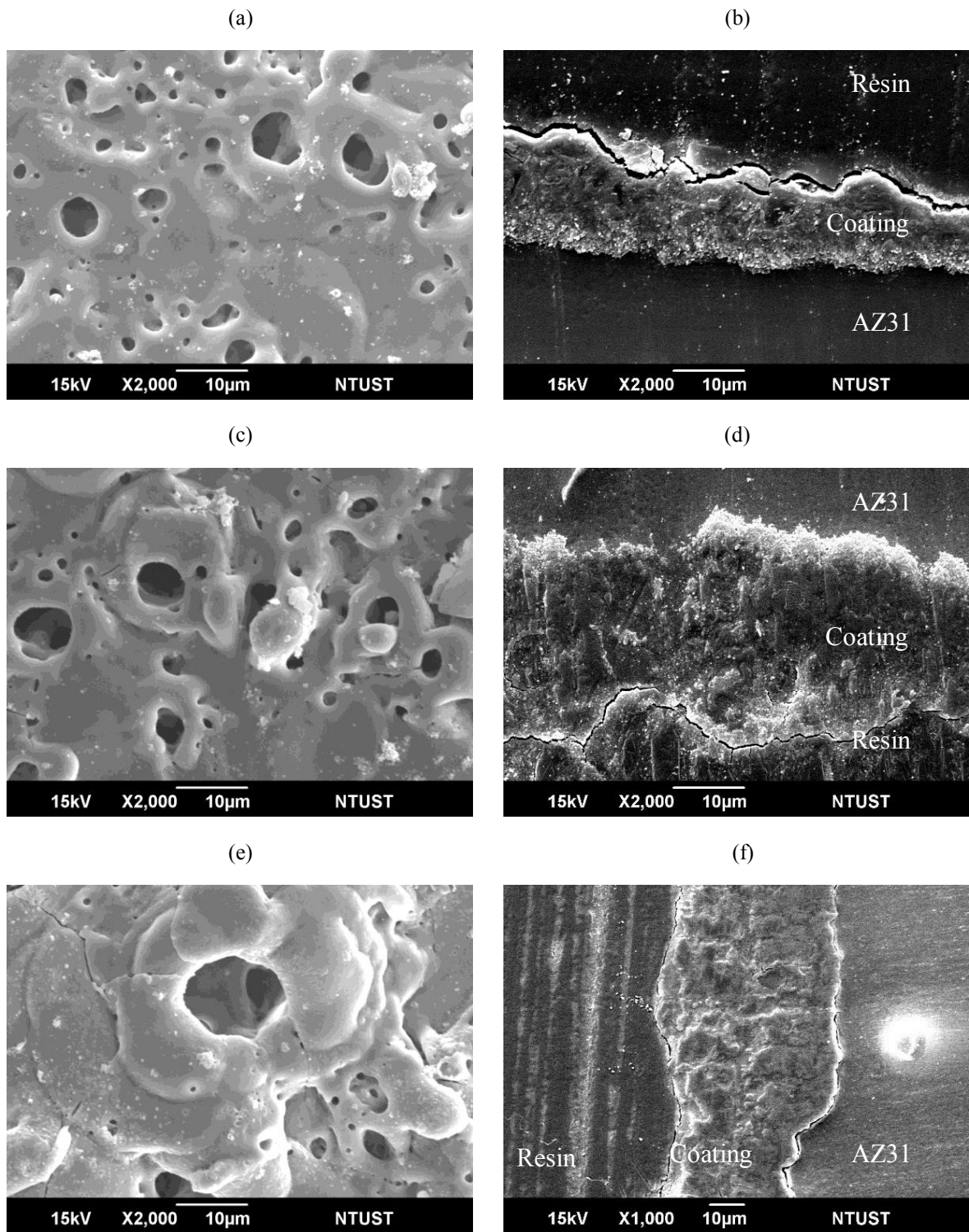


圖 6 (a)(b) Al-5-2; (c)(d) Al-10-4; (e)(f) Al-20-3 表面形貌與橫截面。
Figure 6 (a)(b) Al-5-2; (c)(d) Al-10-4; (e)(f) Al-20-3 Surface topography and cross-section.

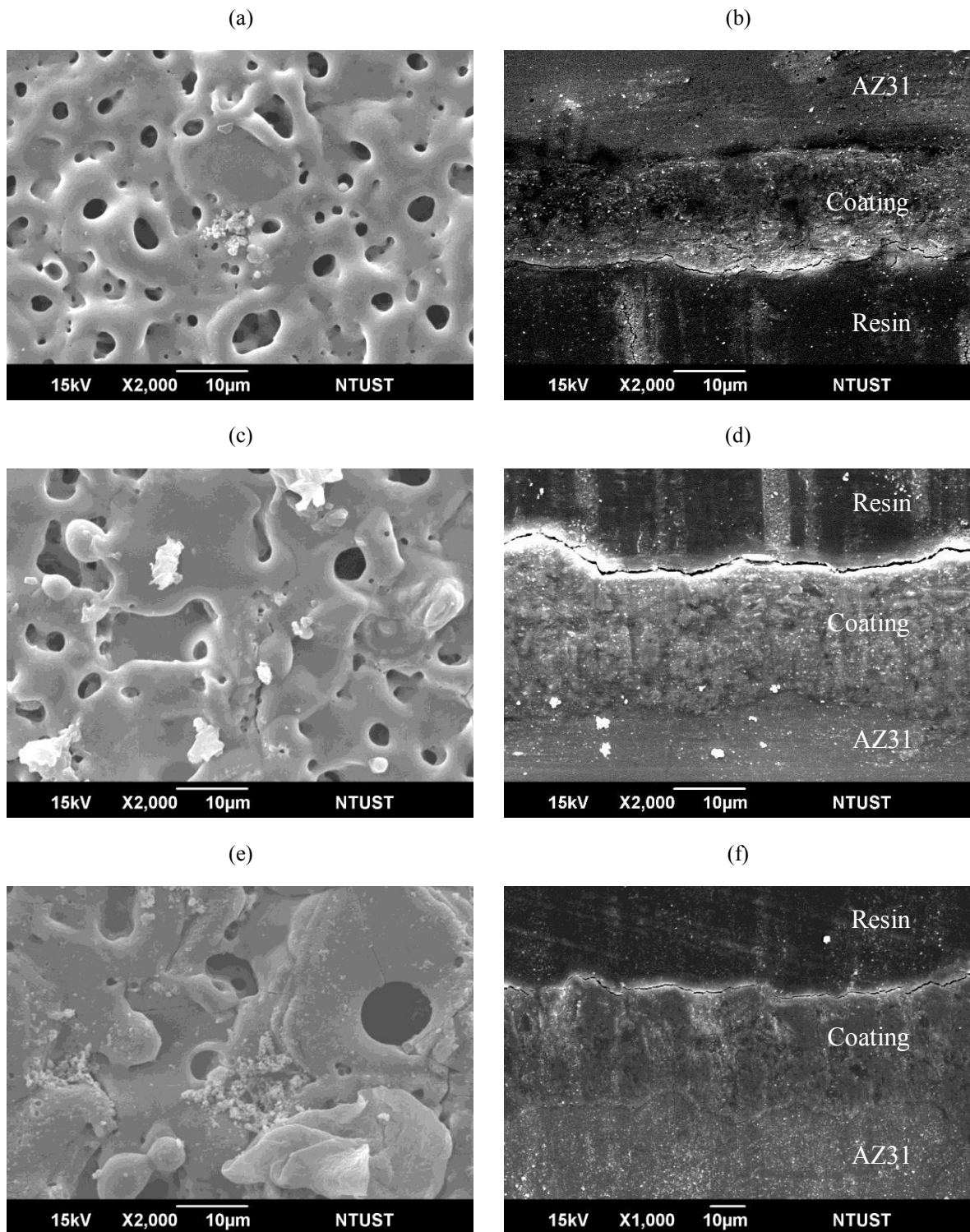


圖 7 (a)(b) WS₂-5-3; (c)(d) WS₂-10-1; (e)(f) WS₂-20-4 表面形貌與橫截面。
Figure 7 (a)(b) WS₂-5-3; (c)(d) WS₂-10-1; (e)(f) WS₂-20-4 Surface topography and cross-section.

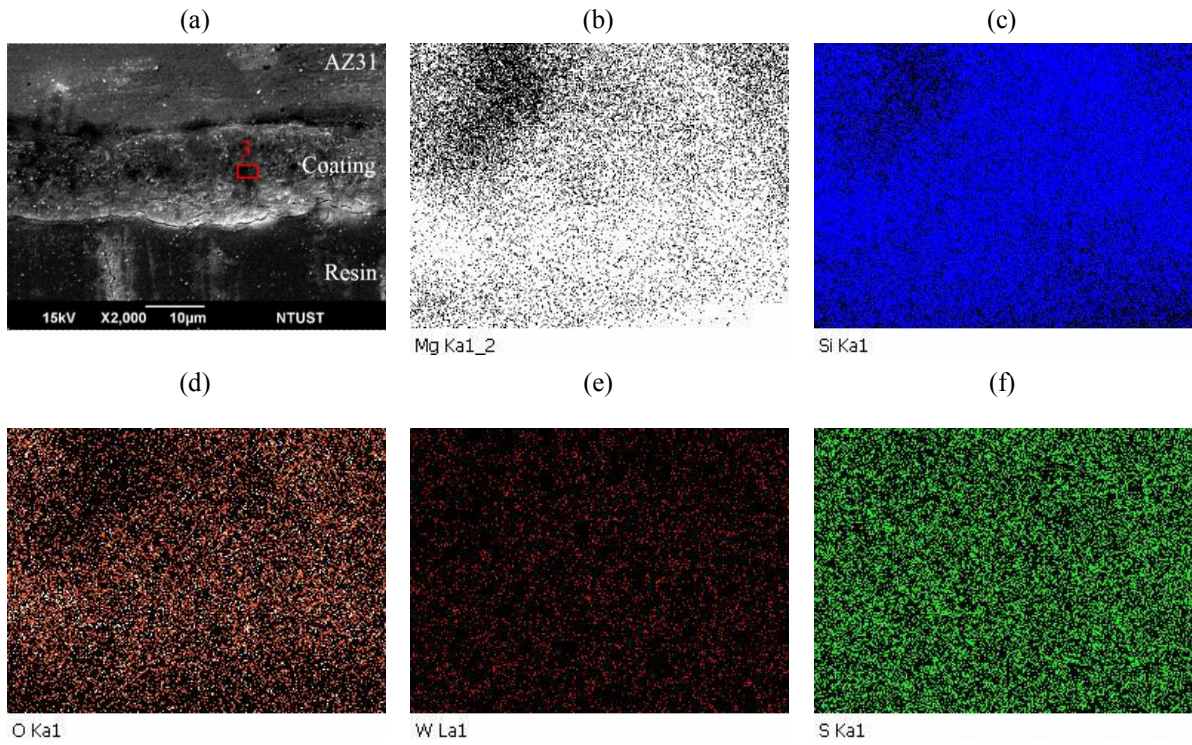


圖 8 WS_2 -5-3 Mapping 結果。
Figure 8 WS_2 -5-3 Mapping.

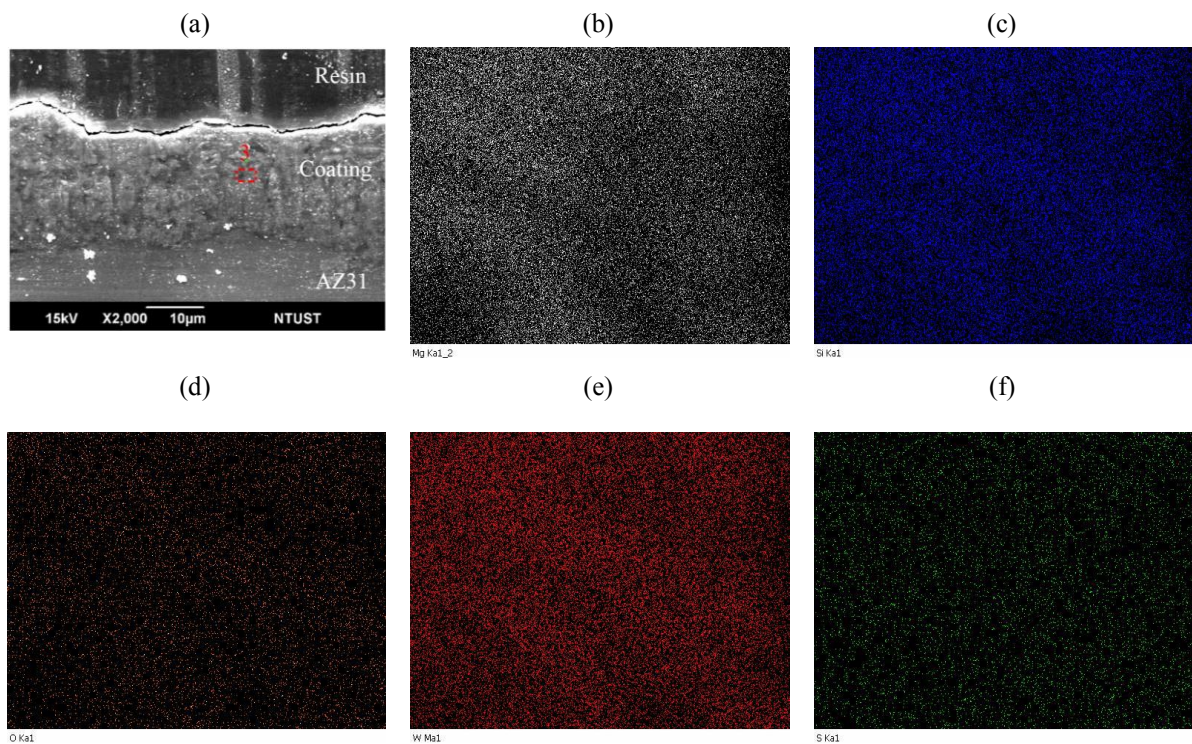


圖 9 WS_2 -10-1 Mapping 結果。
Figure 9 WS_2 -10-1 Mapping.

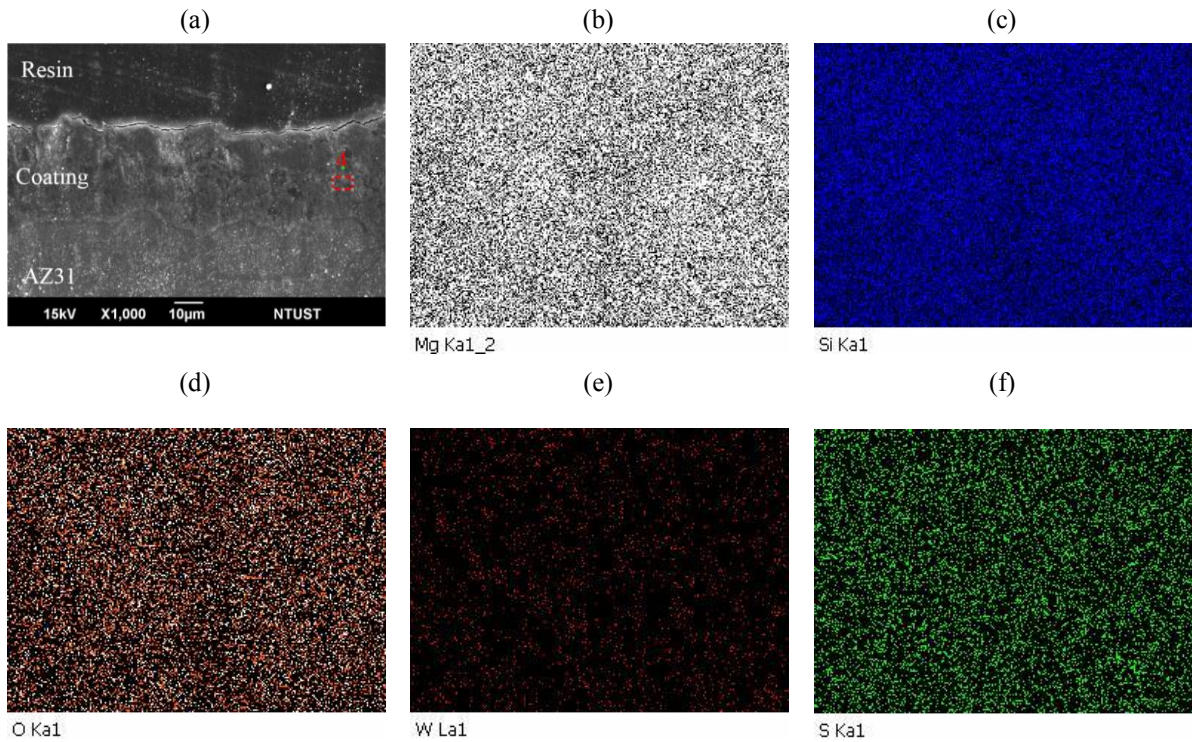


圖 10 WS₂-20-4 Mapping 結果。
Figure 10 WS₂-20-4 Mapping.

3.4 XRD 分析

微弧氧化後之 XRD 繞射圖如圖 11 ~圖 13 所示。從圖中可以觀察出主要訊號為鎂矽氧化相。鎂離子(Mg²⁺)主要來自於基材鎂合金 AZ31，受到電場激發所產生，並與溶液中所產生的氫氧根離子(OH⁻)反應所生成。在高電場不斷作用下，鎂離子與氫氧根離子形成氫氧化鎂，進而形成氧化膜。另外，氧化鎂之生成是因為微弧氧化時產生電弧放電，同時釋放能量，使得鎂合金基材在高溫高壓下發生微區熔融釋出鎂離子，透過放電通道擴散在溶液中，在電解液冷卻作用下與附著在基材表面的氧原子迅速結合並沉積。或是氫氧化鎂受到高溫高壓下分解成氧化鎂和水。由於本次實驗添加之比例為 1 g/L，先前章節討論了 WS₂ 的物理性質以及在電解液中的分布關係，因此元素訊

號較其他元素弱(圖 13 係為表示 WS₂ 訊號區間)，但從 mapping 和表面粗糙度的結果可以佐證 WS₂ 確實存在於氧化膜中。

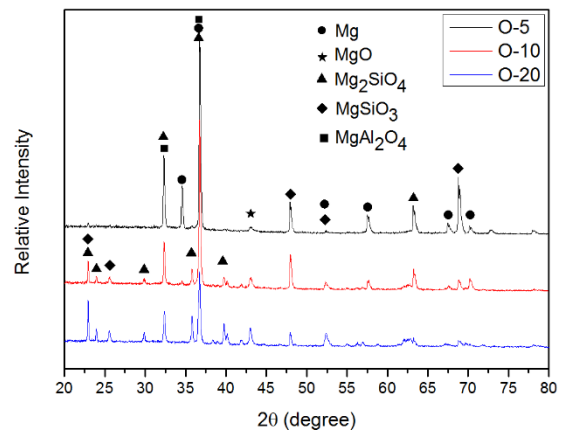


圖 11 未添加奈米顆粒。
Figure 11 Initial solution.

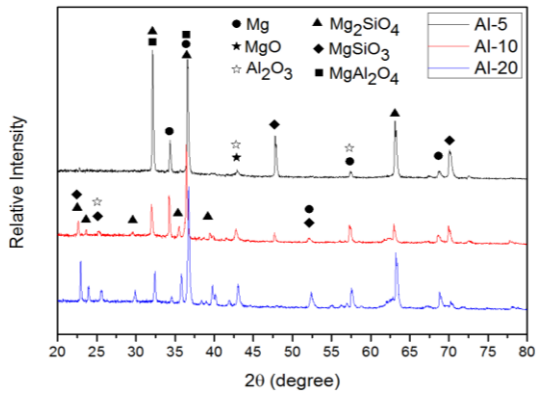


圖 12 添加 Al₂O₃ 奈米顆粒。
Figure 12 Al₂O₃ nanoparticles additive solution.

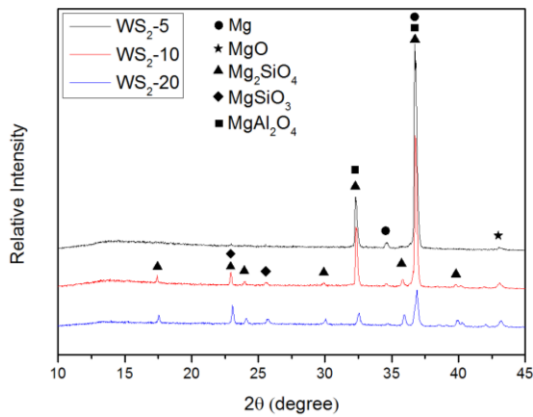


圖 13 添加 WS₂ 奈米顆粒。
Figure 13 WS₂ nanoparticles additive solution.

3.5 維氏硬度

從圖 14 可得知隨著微弧氧化放電時間的增加，氧化膜的為硬度表現有隨之提高的趨勢，在電解液中添加奈米顆粒也提升了氧化膜之硬度，此結果與文獻^[3]相同。實驗結果說明添加不同的奈米顆粒在反應 20 分鐘下的硬度有所差異，然而在 5 分鐘和 10 分鐘的反應時間下硬度的差異並不明顯。由於 WS₂ 容易團聚，且質量較大，粒徑較大，添加 1 g/L 後的溶液呈現透明無色，只有少許肉眼可觀察到的黑色顆粒；添加了 1 g/L 的氧化鋁奈米顆粒後，溶液呈現乳白色，由此可知在單位體積內參與反應的奈米顆粒數量不盡相同。由此推斷，當反應時間增加，在溶液中參與反應的 WS₂ 機會增加，硬度也隨之提升。

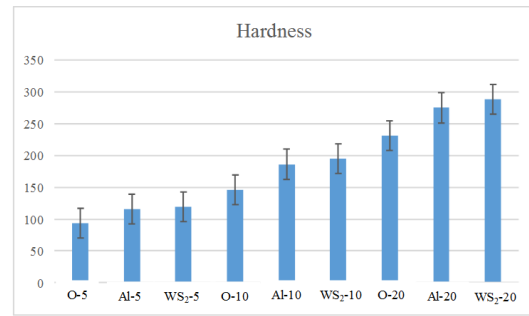


圖 14 維氏硬度值 (HV)。
Figure 14 Vickers hardness test (HV).

3.6 極化曲線

氧化膜的抗腐蝕能力可能因為陶瓷膜的成分比例、厚度、表面形貌以及緻密性影響。腐蝕電流越低代表腐蝕速率越慢；極化阻抗(R_p)之值代表抗腐蝕之能力，其數值係由極化曲線斜率(β_a, β_c)和腐蝕電流帶入 3.1 式所得出，阻抗值越大表示抗腐蝕能力越佳。^[3-5]

從文獻^[16]中可得知陶瓷膜之分層關係，腐蝕液接觸陶瓷層的時候將從孔隙處滲透並向下侵蝕^[17]，然而正負電流比大於 1 時，微弧氧化過程中會不斷放電擊穿原先堆積之氧化膜，使微弧氧化膜並無分層且充斥著孔隙。^[18]

從圖 15、圖 17 可以觀察出未添加奈米顆粒之氧化膜和添加 WS₂ 奈米顆粒之氧化膜在微弧氧化 10 分鐘後有較佳的阻抗值和腐蝕電流，亦即在此工作時間有較佳的抗腐蝕能力。而 O-10-4 和 WS₂-10-4 並不在討論範圍內，因為先前章節已討論在弧氧化時其放電曲線對於氧化膜性質的影響。另外，圖 17 可以觀察出 WS₂-5-3 和 WS₂-5-4 阻抗值的差異甚大，不易判斷真實阻抗值，但是從先前章節的硬度表現得知 WS₂-5-3 擁有較高之表現，此結果可能為 WS₂ 奈米顆粒填補的效果優於後者。^[3, 10-11]

$$R_p = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.303 \cdot i_{corr} \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (3.1)$$

3.7 添加 Al₂O₃ 與 WS₂ 奈米顆粒之結果比較

對於不同電解液系統中添加之奈米顆粒選擇，通常是以與基材結合性較好之材料為主；以鎂合金為例，常見的添加物為氧化鋁(Al₂O₃)和氧化鋯(ZrO₂)奈米顆粒^[9-19]。鎂合金中常見之添加元素即為鋁，從文獻中^[2, 20]可以得知其材料匹配性質。在硬度表現上，添加了 Al₂O₃ 奈米顆粒之表現不比添加 WS₂ 無機奈米顆粒好，與無添加物之鍍層相比約增加 118%~127%；而添加了 WS₂ 無機奈米顆粒之硬度，由於物理性質^[11, 20]之影響，則增加了 124%~132%。在抗腐蝕的表現上，由於 Al₂O₃ 奈米顆粒與鎂合金基材之結合性較佳，因此，有較佳之抗腐蝕能力，並且隨著時間的提升，其抗腐蝕能力也增加。而添加 WS₂ 無機奈米顆粒之抗腐蝕表現在微弧氧化施作 10 分鐘下有較好之表現，而放電 20 分鐘之試片之抗腐蝕能力在所有試片中是最差的。值得一提的是，當放電 10 分鐘時，添加 WS₂ 無機奈米顆粒之抗腐蝕能力較添加 Al₂O₃ 奈米顆粒優異。

4. 結論

1. 隨著微弧氧化時間增長，氧化膜之厚度與孔洞大小也隨之成長。膜厚從約 10 μm 成長至約 40 μm，電流循環不完全會對氧化膜之性質造成影響。若需多次使用電解液進行微弧氧化，最好在使用 40 分鐘後更換電解液，使用時間過長將影響氧化膜之性質。
2. 透過添加奈米顆粒使其與氧化膜結合及填補表面之孔洞，進而提升氧化膜之硬度值。從奈米壓痕之結果可以觀察出隨著微弧氧化時間增長，其硬度值也隨之提升之趨勢。
3. 由於添加之奈米顆粒較少（只有 1 g/L）再加上奈米顆粒本身之性質差異（質量、密度），使得 WS₂ 無法在 XRD 結果中觀察到。透過

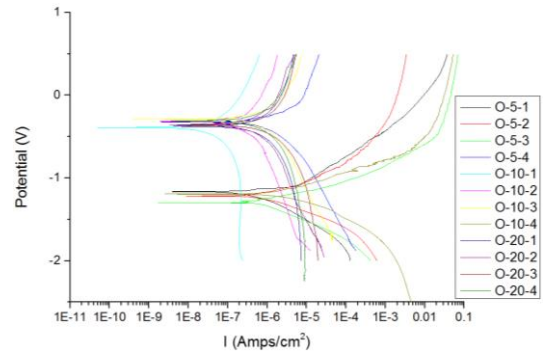


圖 15 未添加奈米顆粒。
Figure 15 Initial solution.

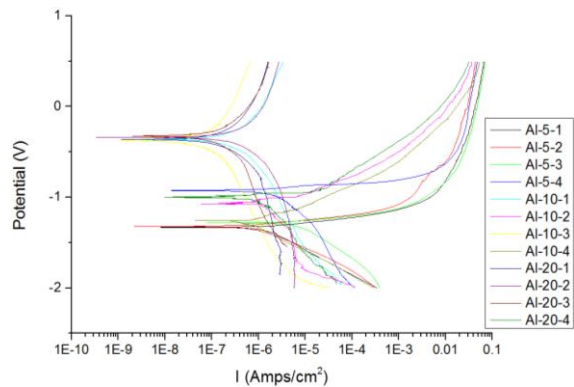


圖 16 添加 Al₂O₃ 奈米顆粒。
Figure 16 Al₂O₃ nanoparticles additive solution.

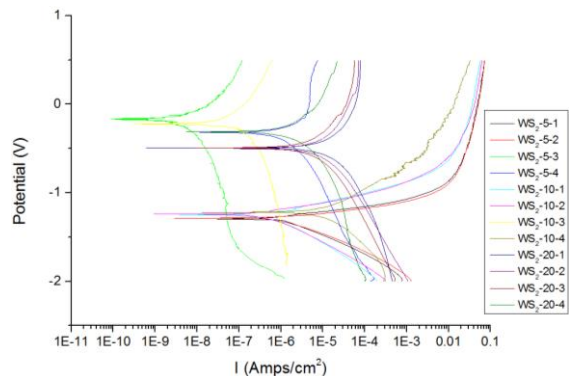


圖 17 添加 WS₂ 奈米顆粒。
Figure 17 WS₂ nanoparticles additive solution.

SEM 觀察與粗糙度的檢驗可以佐證確實有 WS₂ 存在於氧化膜。

4. 未添加奈米顆粒之氧化膜 O-10 具較佳抗腐蝕能力。添加 Al₂O₃ 奈米顆粒之氧化膜之抗腐

蝕能力隨微弧氧化時間增長而提升。添加 WS₂ 奈米顆粒之氧化膜具有較優異的硬度值，卻無較佳之抗腐蝕能力，特別是 WS₂-20 之抗腐蝕能力不若其他添加 WS₂ 奈米顆粒之氧化膜及其餘不同參數之試片。氧化膜的厚度、表面形貌、緻密性和組成皆為影響抗腐蝕能力的因素。值得一提的是，WS₂-10 較 Al-10 有較佳之抗腐蝕能力；Al-20 為長時間微弧氧化（20 分鐘）下，具有較佳抗腐蝕能力。

參考文獻

- [1] “The Rachel Carson Letters and the Making of Silent Spring”, SAGE Open, J. Paull, 3 (2013) pp. 1-12.
- [2] 陳振華，in：“鎂合金”，化學工業出版社（中國，北京，2004）。
- [3] “Influence of Nano-SiC on Microstructure and Property of MAO Coating Formed on AZ91D Magnesium Alloy”, S. Y. Wang, N. C. Si, Y. P. Xia, and L. Liu, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 25 (2015) pp. 1926-1934.
- [4] “Aqueous Corrosion Behavior of Micro Arc Oxidation(MAO)-coated Magnesium Alloys: A Critical Review”, L. R. Krishna and G. Sundararajan, JOM, 66 (2014) pp. 1045-1060.
- [5] “Effect of Second Phases on Microarc Oxidation Process of Magnesium Base Materials”, Y. Q. Wang, K. Wu, and F. H. Wang, JOM, 66 (2014) pp. 1045-1060.
- [6] “Structure and Composition of Anodic Films Formed on Binary Mg-Al Alloys in KOH-Aluminate Solution under Continuous Sparking”, P. Bala Srinivasan, J. Liang, C. Blawert, M. Störmer, and W. Dietzel, Applied Surface Science, 256 (2010) pp. 4017-4022.
- [7] “Effect of Graphite Additives in Electrolytes on the Microstructure and Corrosion Resistance of Alumina PEO Coatings”, G.H. Lv, H. Chen, W.C. Gu, W.R. Feng, L. Li, E.W. Niu, X.H. Zhang, and S.Z. Yang, Current Applied Physics, 9 (2009) pp. 324-328.
- [8] “Investigation of Micro-arc Oxidation Coating Growth Patterns of Aluminum Alloy by Two-step Oxidation Method”, W. P. Lia, Z. Y. Qian, X. H. Liu, L. Q. Zhu, and H. C. Liu, Applied Surface Science, 356 (2015) pp. 581-586.
- [9] “Protective Coatings on Magnesium and Its Alloys - A Critical Review”, J. E. Gary and B. Luan, Journal of Alloys and Compounds, 336 (2002) pp. 88-113.
- [10] “Effects of Al₂O₃ Nano-additive on Performance of Micro-arc Oxidation Coatings Formed on AZ91D Mg Alloy”, Y. Wang, D. B. Wei, J. Yu, and S. C. Di, Journal of Materials Science & Technology, 30 (2014) pp. 984-990.
- [11] “Influence of Additions Of Al₂O₃ Powders in Electrolytical Solution on Microstructure and Corrosion Protection of Ceramic Coatings Formed on Magnesium Alloy during Micro-arc Oxidation”, Y. P. Liu, L. H. Duan, S. X. Ma, J. D. Pan, C. E. Cui, and Q. Miu, Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 27 (2007) pp. 202-205.
- [12] “Comparison of Coating Properties Obtained by MAO on Magnesium Alloys in Silicate and Phytic Acid Electrolytes”, R.F. Zhang, G.Y. Xiong, and C.Y. Hu, Current Applied Physics, 10 (2010) pp. 255-259.
- [13] “Organic Approaches to Endohedral

- Metallofullerenes: Cracking Open or Zipping Up Carbon Shells?”, Y. Rubin, *Chemistry-A European Journal*, 3 (1997) pp. 1009-1016.
- [14] “Formation of an Effective Opening within the Fullerene Core of C₆₀ by an Unusual Reaction Sequence”, G. Schick, T. Jarrosson, Y. Rubin, *Angewandte Chemie International Edition*, 38 (1997) pp. 2360-2363.
- [15] “Insertion of Helium and Molecular Hydrogen through the Orifice of an Open Fullerene”, Y. Rubin, T. Jarrosson, G. W. Wang, M. D. Bartberger, K. N. Houk, G. Schick, M. Saunders, R. J. Cross, *Angewandte Chemie*, 40 (2001) pp. 1543-1546.
- [16] “The Effects of Solution Systems on Micro-arc Anodizing Ceramic Films”, Z. K. He and P. S. Tang, *Materials Protection*, 34 (2011) pp. 12-13.
- [17] “Corrosion Characterization of Micro-arc Oxidization Composite Electrophoretic Coating on AZ31B Magnesium Alloy”, C. J. Wang, B. L. Jiang, M. Liu, and Y. F. Ge, *Journal of Alloys and Compounds*, 621 (2015) pp. 53-61.
- [18] “Tailored Aluminium Oxide Layers by Bipolar Current Adjustment in the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process”, F. Jaspard-Mécuson, T. Czerwiec, G. Henrion, T. Belmonte, L. Dujardin, A. Viola, and J. Beauvir, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2007) pp. 8677-8682.
- [19] “Structure and Properties of a Micro-arc Oxidation Coating Coupled with Nano-Al₂O₃ Particles on AZ31B Magnesium Alloy”, X. J. Cui, R. S. Yang, and M. T. Li, *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 36 (2016) pp. 73-78.
- [20] “A TEM Investigation of Naturally Formed Oxide Films on Pure Magnesium”, J. H. Nordlien, S. Ono, N. Masuko, K. Nisancioglu, *Corrosion Science*, 39 (1997) pp. 1397-1414