

鋁合金 7075 之三價鉻與鈦酸鹽化成皮膜特性分析研究

程偉堃¹ 李九龍² 葛明德^{1*} 林招松³

¹國防大學理工學院國防科學研究所應用化學組

²龍華科技大學化工與材料工程系

³國立台灣大學材料工程學系

摘 要

本研究主要目的在於瞭解化成皮膜其微結構和成份與抗蝕性之間的相互關係，研究過程中使用了三價鉻化成皮膜、鈦酸鹽化成皮膜、六價鉻化成皮膜分別進行微結構、皮膜成份、抗蝕效能之研究。由 SEM 的觀察發現鋁合金經過六價鉻皮膜外觀結構呈現了典型的裂紋外觀，三價鉻皮膜則出現了些微的孔洞並且其皮膜表面較為粗造、鈦酸鹽皮膜則以平滑與緻密的外觀呈現。由 XPS 的分析發現三價鉻與鈦酸鹽皮膜的主要組成為 TiO_2 , Ti_2O_3 , Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, ZrO_2 , $\text{Zr}(\text{OH})_4$, AlF_3 。由極化曲線分析發現三價鉻皮膜其抗蝕性為佳，六價鉻皮膜次之、鈦酸鹽皮膜其電化學抗蝕特性為最差。鹽霧測試結果發現皮膜的成份對其抗蝕能力影響為最大，當皮膜成份中含有 Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 時皮膜的抗蝕能力即會明顯提升。

關鍵詞：化成皮膜，三價鉻，鈦酸鹽，微結構，皮膜成份，腐蝕阻抗

The Microstructure and Composition Study of Cr(III) and Ti Conversion Coatings On AA7075 Alloys

Wei-Kun Chen¹, Jeou-Long Lee², Ming-Der Ger^{3*}, and Chao-Sung Lin³

¹ Graduate School of Defense Science, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University

² Department of Chemical & Materials Engineering, Lung Hwa University of Science and Technology.

³ Department of Materials Science and Engineering, National Taiwan University

ABSTRACT

The trivalent chromium, titanium, and hexavalent chromium conversion coatings on aluminum alloys were investigated in terms of the evaluation of microstructure, component, and corrosion resistance. The hexavalent chromium conversion coatings typically exhibited plenty of cracks on the surface while the trivalent chromium conversion coatings demonstrated cavity morphology. And the titanium conversion coatings showed a uniform structure and a smoother surface. The XPS spectra indicates the trivalent chromium and titanium conversion coatings were consisted of Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, ZrO_2 , $\text{Zr}(\text{OH})_4$, and AlF_3 components. The linear polarization spectra shows the corrosion resistance of the trivalent chromium conversion is best, the hexavalent chromium conversion coatings is poorer, and the titanium conversion coating is worst. The salt spray test demonstrated the composition seems to have great effect on the corrosion resistance and the corrosion resistance of conversion coatings can be enhanced when coatings contain Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ components.

Keywords: conversion coatings, trivalent chromium, titanium, microstructure, component

文稿收件日期 99.4.9; 文稿修正後接受日期 99.7.29; *通訊作者

Manuscript received April 9, 2010; revised July 29, 2010; * Corresponding author

一、前言

鋁合金為一種工業及國防武器常見的輕金屬材料，鋁合金擁有優異的機械及物理特性，如：低膨脹係數、抗磨性佳、高強度、質輕的優異性質。因此，它被廣泛的使用於移動工具，汽機車、腳踏車、飛機、載具、手工具及武器系統[1,2]。一般而言鋁合金為了增加其機械性質會添加金屬元素形成析出相來增加基材強度，但是這些複雜的析出物會造成電位差而產生伽凡尼腐蝕[3-5]。通常為了改善鋁合金的抗蝕性並須進行表面處理，傳統上為了改善其抗蝕能力大部分都以鉻酸鹽來進行表面處理[4,6]。鉻酸鹽皮膜因為具有特殊的自我修護能力因此被廣泛的用於各式各樣的金屬基材上作為表面處理的主要藥劑[5-7]。但六價鉻強烈的毒性對人體及環境造成非常嚴重的負面影響[7-10]，以致使各國在推動環保政策及綠色產品回收政策執行同時，已注意此問題，而定訂時間表減少或禁止使用。如 2000 年，歐盟議會提出「將於 2006 年 7 月禁止含六價鉻製品進入歐盟」；2000 年，美國海軍研究中心提出武器綠色生產，其中一項即以三價鉻化成膜取代六價鉻鈍化膜，用於各式武器零件電鍍製程；2002 年，美國 GM 汽車公司將三價鉻化成膜訂定於該公司生產另件規範中使用；2002 年，日本 NEC 家電，明訂禁止使用六價鉻製程；2003 年，日本 SONY 公司要求在大陸各零件商提出未使六價鉻製程保證書，以確保生產另件，在零件使用週期中，不會再使用到六價鉻製品[11]。

近年來具有低污染性的化成處理製程成為重要的研究議題，這些低污染性的化成處理系統均為不含六價鉻鹽類的處理液，如三價鉻、鈦酸鹽、磷酸鹽、鉍酸鹽...等[12-20]。其中三價鉻化成處理為一種有效提升抗蝕能力與漆膜附著能力的處理方法，因三價鉻具有與六價鉻相仿的特性，目前已經許多跟三價鉻相關的專利發表與商業製程的使用，因此三價鉻已被視為一種具有可以取代六價鉻製程的新方法[16-21]。

一般而言，化成皮膜的抗蝕能力與其結構與成份有絕對的關係[18]。於文獻中有甚多的研究針對皮膜的結構與組成成份與皮膜抗蝕能力的相互關係，Yang 與他的研究團隊於鎂合金鈦酸鹽化成處理研究中發現，當反應時間

過常會使皮膜產生明顯的裂紋，這些缺陷裂紋深及底材直接降低其抗蝕性[15]。Wen 與他的研究團於三價鉻鍍鋅研究中指出，適當的熱烘烤理可以使皮膜緻密減少缺陷，增益其抗蝕能力[16]。Chang 於浸泡時間對三價鉻化成皮膜其電化學特性與表面形貌的研究中發現，當化成時間增長時皮膜厚度會隨之增長，但過長的反應時間會使較厚的皮膜於乾燥的過程中，易發生皮膜龜裂的現象[17]。Wen 於三價鉻基礎鹽對鍍鋅化成皮膜微結構研究中發現，不同種類的三價鉻主鹽會對皮膜的表面形貌及結構有明顯的影響[18]。Yu 與他的研究團隊於鋁合金三價鉻於鋁合金 6061 鋁材上的研究指出，當皮膜內含有硫尿的成份時可以有效的抑制其腐蝕行為的發生[21]。Chen 於硫酸濃度與浸泡時間對鋁合金 5052 三價鉻皮膜影響之研究中發現，化成系統中含有三價鉻離子時可生成緻密的化成皮膜[22]。

本研究主要的目的為，評估三價鉻化成系統與鈦酸鹽化成系統取代鋁合金 7075 六價鉻化成系統的可能性，並且針對個別系統所生成之皮膜進行微結構、皮膜成份組成、電化學抗蝕特性、鹽霧測試進行研究。藉由這些分析來相互比對其微結構與組成對皮膜抗蝕能力的影響，研究過程中並使用六價鉻來進行鋁合金化成處理作為三價鉻皮膜與非鉻皮膜之對照實驗。

二、實驗步驟

2.1 實驗材料

本實驗所採用 50×35×0.2 mm³ 的 7075 鋁合金試片分別對鋁合金進行六價鉻、三價鉻與鈦酸鹽化成處理。

2.2 試片準備與前處理

試片經下列三種前處理步驟，依順序為：
(1)脫脂(2)鹼洗(3)酸洗：
(1) 脫脂：使用在室溫下、浸泡時間五分鐘的丙酮進行脫脂，脫脂完畢後，使用純水清洗基材。
(2) 鹼洗：使用濃度為 30 g/L、溫度為 25°C、處理時間為 30 秒的氫氧化鈉進行鹼洗，鹼洗完畢後，使用純水清洗基材。

(3) 酸洗：使用濃度為 35%、溫度為室溫、處理時間為一分鐘的硝酸進行酸洗，酸洗完畢後，使用純水清洗基材。

2.3 化成膜試片製作

前處理完後的鋁合金試片進行化成處理。試片浸泡在化成液中。浸泡完畢之後隨即以去離子水沖洗，去除表面殘存的化成液，再立刻以空氣壓縮機吹乾試片，並將試片靜置隔夜，待隔天量測。

2.4 化成液組成與操作條件

本實驗中其三價鉻的處理液使用與先前研究成果中相同的組成其詳細組成如下述 [22]。為了觀察皮膜組成與結構對抗蝕結果的影響，於三價鉻的配方組成中的硫酸鉻主鹽，以氟化鈦取而代之，配製為鈦酸鹽化成藥液，其詳細組成如下述。

使用硫酸鉻(0.01M)、鉍酸鹽(0.02M)與氟化鈦(0.01M)製備成三價鉻化成液。操作條件為(35°C、化成時間 5 min)。

使用氟化鈦(0.01 M)、鉍酸鹽(2 g/L)與氟化鈦(0.01M)製備成三價鉻化成液。操作條件為(35°C、化成時間 5 min)。

六價鉻化成藥液則使用商品 Alodine 1200S 進行鉻酸鹽化成，其組成含有鉻酸、六氟鉍酸鉀、鐵氟化鐵與氟化物所組合而成。操作條件為(35°C、化成時間 5 min)。

2.5 測試方法與分析

以掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)觀察鉻酸鹽於不同化成時間下對化成皮膜表面形貌的影響。

線性極化檢測是利用三極系統(相對電極、參考電極以及工作電極)評估三價鉻化成膜之耐蝕性能。實驗以 3.5 wt% NaCl 當電解液檢測，並用 AUTOLAB with PGSTAT30 頻率響應分析儀，掃描速度為 5mV/s，掃描範圍為相對 OCP 電位之 (-0.5 V ~ 0.8 V)，依序進行陰極掃描及陽極掃描。腐蝕浸泡試驗中其溶出之金屬離子濃度使用感應耦合電漿(ICP)來進行測試。

皮膜的耐環境測試則使用鹽水噴霧試驗進行分析，其測試條件依造 ASTM B-117 規範

進行測。

三、結果與討論

3.1 不同化成系統下之化成皮膜 SEM 表面形貌

Fig.1 為鋁合金基材與其基材分別經過六價鉻、三價鉻與鈦酸鹽化系統進行化成處理過後之 SEM 表面形貌微結構分析圖。Fig.1(a)為鋁合金未經化成處理的 SEM 表面形貌分析圖，由 SEM 的觀察可發現未經化成處理的鋁基材表面上無任何的氧化膜形成。鋁合金經過六價鉻化成過後的表面形貌微結構結果如 Fig.1(b)所示：皮膜的微結構呈現了典型的脫水裂紋。Fig.1(C)為鋁合金經過三價鉻化成過後的 SEM 表面微結構分析圖，由 SEM 的分析結果發現三價鉻皮膜並無明顯的皮膜裂紋產生，但於化成膜的表面上可以觀察到皮膜有些微的孔洞產生並且其皮膜表面較為粗造。鋁合金經過鈦酸鹽藥劑處理過後的化成皮膜表面形貌微結構 SEM 分析圖如 Fig.1(d)所示：由 SEM 的觀察發現鈦酸鹽化成皮膜呈現相當平滑的表面其表面結構相當緻密。

由 SEM 的分析觀察發現，鋁合金經過化成處理過後均可以於鋁合金基材上形成皮膜，不過可以明顯的發現不同化成藥劑下所形成的皮膜表面形貌有相當大的差異性。六價鉻皮膜呈現明顯的裂紋結構此現象是因為皮膜於形成的初期為一種富有水份的化合物，但離開其處理液後隨著時間的增加皮膜會因乾燥而產生脫水的現象，因此皮膜會產生收縮應力而使皮膜產生裂紋。於三價鉻皮膜的微結構觀察可發現其表面形貌與六價鉻皮膜全然不同，皮膜的表面雖然不均勻且產生的些微的孔洞，此結果與我們先前於鋁合金 5052 上的三價鉻皮膜表面結構完全不同，相對於於鋁合金 5052 基材上所生成之皮膜則緻密甚多 [22]。這些缺陷產生的原因與複雜的成膜機構有關，皮膜主要的反應是靠基材的溶解與氫氧化物的沉積，因此化成反應為一種溶解與沉積並行的反應，於 7xxx 系列的鋁合金中常添加一些銅、矽、錳... 等元素而產生析出物，這些析出物可以增加其合金強度但因其析出物也造成了合金中有了迦凡尼腐蝕的問題產生，這些析出物對於皮膜的成膜過程也產生了負面的影響，這些析出物

於成膜的過程中為一種障礙物會使皮膜易出現孔洞的缺陷現象[3]。由不同的皮膜表面 SEM 形貌觀察可發現，三價鉻與鈦酸鹽的化成皮膜並無典型的水裂紋形成與六價鉻皮膜的表面形貌大為不同，於三價鉻的皮膜結構仍有觀察到些微的孔洞缺陷，雖然於表面出現了些微的孔洞，但這缺陷可能只產生於表面的位置並未深及底材。一般而言，底材與皮膜界面處會有一層密度較高的阻障層形成，阻障層為隔絕腐蝕液的重要結構，因此當這些孔洞缺陷如未深及底材時其皮膜仍可以擁有一定的抗蝕性[16]。相對於鈦酸鹽化成皮膜的表面微結構則呈現了相對平滑與緻密的結構，一般而言化成皮膜均有脫水而產生的應力裂紋，但於本研究成果中其三價鉻與鈦酸鹽化成皮膜並無明顯的脫水裂紋產生，這現象應與皮膜內的成分組成有關，通常鍍膜的應力與組成成分有相當大的關係，皮膜內的元素濃度組成與分佈均會直接影響了皮膜的應力，由 SEM 的表面形貌觀察可推測其緻密的結構因與其成份有密不可分的关系[18]。

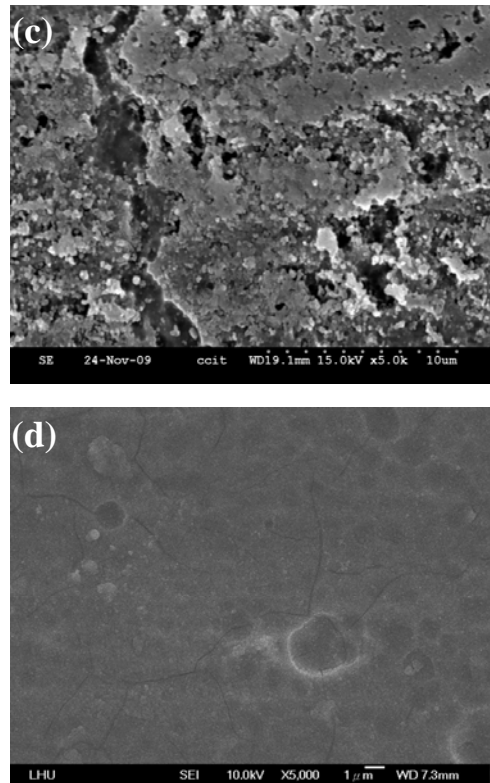
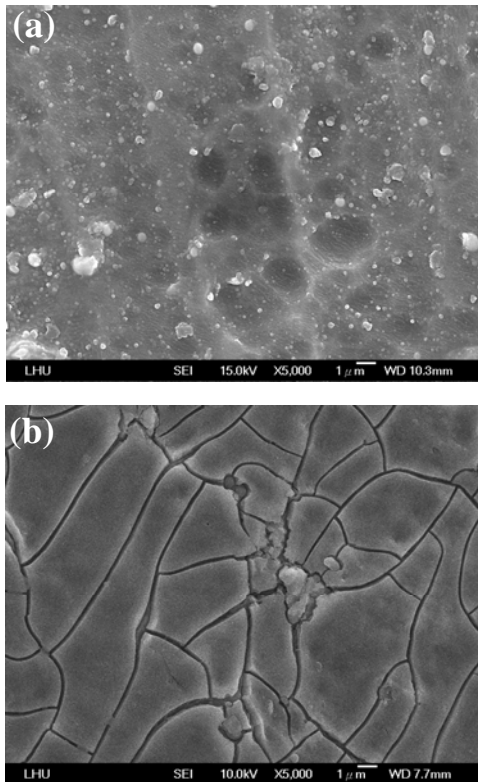


圖 1. 不同化成系統下所得到之化成皮膜 SEM 表面形貌圖。

3.2 不同化成系統下之化成皮膜 X 光電子能譜分析

一般而言，化成皮膜的結構多為非晶質，欲要分析其組成與成份分佈多半需要使用 X 光電子能譜(XPS)進行分析，Fig.2 為三價鉻與鈦酸鹽化成皮膜內元素組成能譜分析圖。對於六價鉻的皮膜內的組成與成份分佈於文獻中已有詳細的研究，於 Alondic1200S 配方下所形成的六價鉻皮膜其組成以 CrO_2 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 AlF_3 與鉻酸根水合物所組成，由 SEM 的表面觀察發現皮膜表面有明顯的裂紋缺陷產生，但其皮膜的抗蝕效能仍相當優異，其主要的原因為六價鉻皮膜具有著名的自我修復功效，這是因為皮膜中含有鉻酸根水合物當皮膜遭受腐蝕攻擊時，鉻酸根水合物會溶出進而修護受損的皮膜[2,5]。Fig.2 與 Fig.3 分別為三價鉻化成皮膜與鈦酸鹽化成皮膜的各元素能譜分析圖，經由各元素的能譜分峰圖分析可發現三價鉻皮膜主要是由 Cr_2O_3 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 ZrO_2 、 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 、 AlF_3 是所組合而成的。鈦酸鹽皮膜則由 TiO_2 、 Ti_2O_3 、 Al_2O_3 、

$\text{Al}(\text{OH})_3$, ZrO_2 , $\text{Zr}(\text{OH})_4$, AlF_3 所組合而成，於組成濃度分析發現三價鉻皮膜與鈦酸鹽皮膜主要的氧化物成份為鋇的氧化物與氫氧化物，其次為鋁的金屬氧化物與氫氧化物，鉻的金屬氧化物與氫氧化物與鈦的金屬氧化物與氫氧化物則都分別為皮膜中濃度第三高的組成。藉由 XPS 的分析發現皮膜的組成主要是由鋁、鉻、鋇的氫氧化物與氧化物及 AlF_3 所組成的。通常皮膜於形成的初態都是金屬的氫氧化物所組成，但當皮膜離開電解液置放於空氣中或進行乾燥過程時，皮膜原本的氫氧化物組成會產生脫水的現象使皮膜由氫氧化物轉成氧化物[18]。於三價鉻皮膜中由鉻元素的 High-resolution scan of Cr 2p 的分析圖中，指出鉻的化學鍵結能位置分別出現在 586.0 eV 與 576.2 eV，由其能譜可明確的知道於三價鉻皮膜的組成中不會有六價鉻氧化物的產生。

3.3 不同化成系統下之化成皮膜極化區線分析與耐鹽霧試驗分析

圖 4 為鋁合金與鋁合金經不同化成處理過後的極化曲線分析圖，藉由其曲線外插斜率獲得其腐蝕電流值來分析其皮膜的抗蝕能力，由極化曲線分析可發現未經任何化成處理的原材其抗蝕性最差，經過化成處理過後的鋁合金表面其抗蝕能力均有明顯提升的現象，藉由其腐蝕電流的分析比較可發現三價鉻皮膜具有最優異的抗蝕能力其腐蝕電流最小，次之為六價鉻皮膜其鈦酸鹽皮膜其抗蝕能力為最差。圖 5 至圖 9 分別為鋁合金原材與六價鉻皮膜、三價鉻皮膜、鈦酸鹽皮膜之鹽水噴霧試驗 0 小時至 168 小時之光學表面影像紀錄，由其外觀可觀察出三價鉻皮膜與鈦酸鹽皮膜顏色外觀與鋁基材相似，六價鉻皮膜則呈現了淡藍偏五彩的外觀，當鹽霧測試時間於 48 小時其鈦酸鹽皮膜已出現了明顯的鏽蝕現象，三價鉻皮膜與六價鉻皮膜則並無任何鏽蝕的現象產生。當鹽霧測試時間增至 72 小時其鈦酸鹽處理過後的鋁材幾乎已全面鏽蝕，但其三價鉻皮膜與六價鉻皮膜還並無任何鏽蝕的現象產生。於鹽霧測試時間為 168 小時其六價鉻皮膜仍然無任何鏽蝕現象的產生。

由極化曲線的分析可發現所有測試之試片均呈現均勻腐蝕的現象並無鈍化的情況產生，此原因為基材上已有一層氧化膜的生成，

當鋁基材受到偏極化的影響時該氧化膜會產生溶解的現象，這也是為什麼於極化曲線測試中所有的試片均有均勻腐蝕行為產生的原因。由表面電位變化的觀察發現鋁合金經過化成處理過後其表面電位均有往正電位方向移動，造成電位往正電位的原因為鋁基材表面因轉化膜的形成功而使表面成份改變，這些成份主要由其金屬的氫氧化物或氧化物所組成，這些成份會使原本活潑的金屬表面轉變為較鈍感的表面，這些因素為造成鋁合金經化成處理後表面電位往正電位方向移動的原因[22]。由鹽霧測試的結果可以發現，鈦酸鹽化成皮膜於測試時間為 48 小時以產生鏽蝕，但三價鉻皮膜則可以達到 168 小時不產生鏽蝕，由 SEM 表面的觀察可知道其表面仍有些微的缺陷，鈦酸鹽皮膜的表面則相對平滑與緻密，但於 X 光能譜的比對可知道三價鉻皮膜與鈦酸皮膜主要的成分差異在於 Cr_2O_3 與 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的成份，由此結果可推測皮膜的組成成份為影響皮膜主要原因，當皮膜內有三價鉻氧化物的成份時可以有效提升抗蝕能力。於研究的結果指出皮膜的成份對於抗蝕的能力有直接的影響。

3.4 腐蝕浸泡測試

於鹽霧試驗中發現，鈦酸鹽皮膜雖然擁有較為緻密的皮膜結構，但是其抗蝕的能力並不優異，藉由 XPS 的皮膜成份分析可知道，三價鉻皮膜與鈦酸鹽皮膜其主要的組成差異為鈦酸鹽皮膜內並無三價鉻氧化物的存在。由實驗證實當皮膜內含有三價鉻氧化物時其皮膜耐蝕性可以提升甚多，為了瞭解進一步瞭解其皮膜於腐蝕環境下皮膜的變化性進而進行了浸泡試驗，由浸泡的實驗結果發現皮膜於 48 小時的浸泡測試後，分析其腐蝕液中的鈦離子與鋁離子濃度發現，鈦與鋁的離子濃度有急增的現象，反觀其三價鉻皮膜則無此現象發生。由此實驗結果可斷定，鈦酸鹽皮膜容易產生溶解的現象，當皮膜溶解後其結構就會出現缺陷，腐蝕液易順著缺陷攻擊鋁基材，亦造成鋁迅速氧化產生腐蝕的現象。

四、結論

1. 由 SEM 的觀察發現皮膜的表面微結構會因為皮膜的組成不同而產生明顯的影響，六

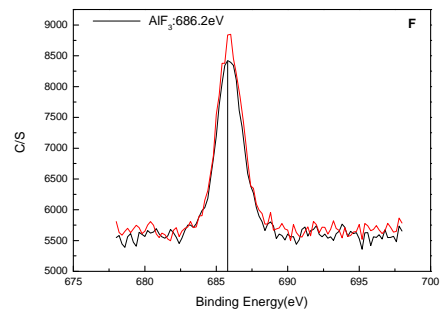
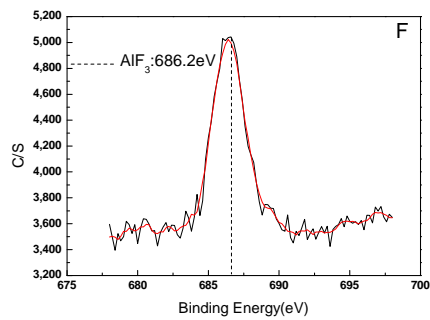
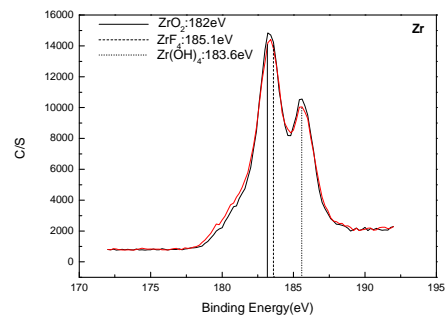
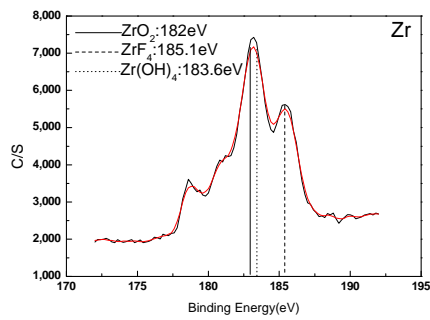
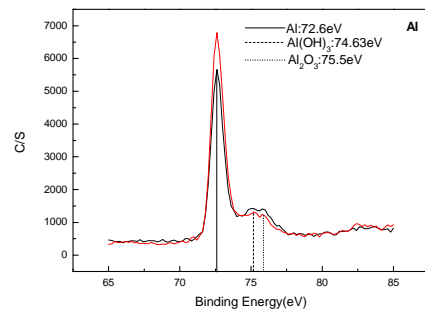
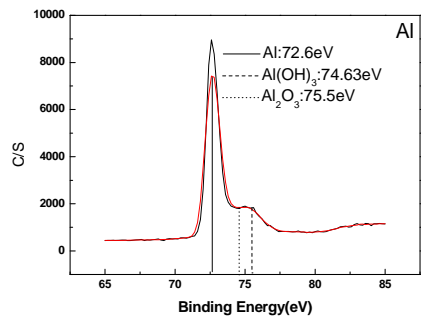
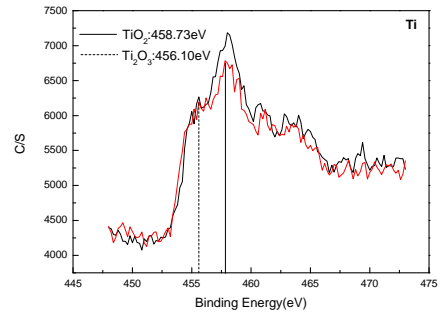
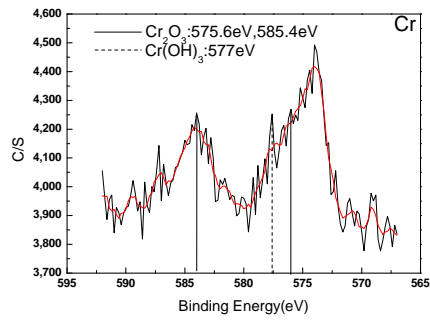


圖 2. 三價鉻化成液處理後之皮膜 XPS 成份分析圖。

圖 3. 鈦酸鹽化成液處理後之皮膜 XPS 成份分析圖。

價鉻皮膜外觀結構呈現了典型的裂紋外觀，三價鉻皮膜則出現了些微的皮膜孔洞並且其皮膜表面粗造度較大、鈦酸鹽皮膜則已平滑與緻密的外觀呈現。

2. 由 XPS 發現三價鉻皮膜主要是 Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlF_3 , ZrO_2 , $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 所組合而成的。鈦酸鹽皮膜則由 TiO_2 , Ti_2O_3 , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, ZrO_2 , $\text{Zr}(\text{OH})_4$, AlF_3 所組合而成，藉由 XPS 的分析發現皮膜的組成主要是由鋁、鉻、鋇的氫氧化物與氧化物及 AlF_3 所組成的

3. 由鹽霧測試證實皮膜的成分為影響抗蝕能力的最大原因，當皮膜含有鉻的氧化物時 (Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$) 可以有效的提升皮膜的抗蝕能力。

4. 於 ICP 的測試發現，鈦酸鹽皮膜於腐蝕環境中容易產生溶解的現象，當皮膜溶解後其結構就會出現缺陷，腐蝕液易順著缺陷攻擊鋁基材，亦造成鋁迅速氧化產生腐蝕的現象。

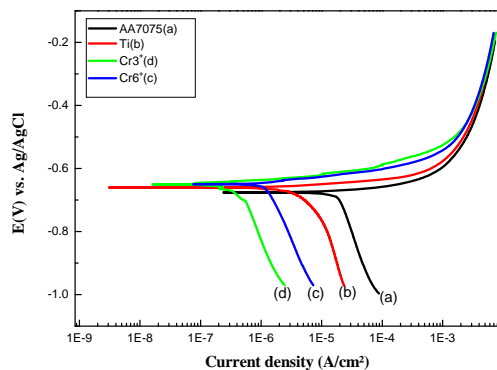


圖 4. 不同化成系統下所得到之化成皮膜之極化區線分析圖。

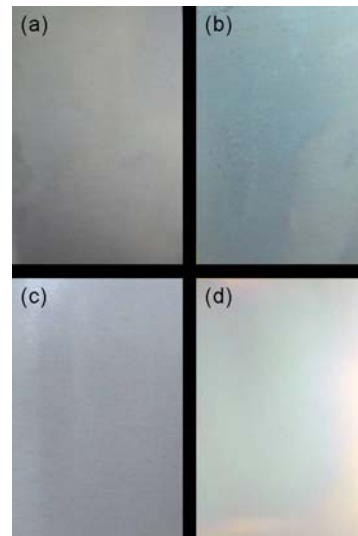


圖 5. 初始化成皮膜表面形貌光學分析圖 (a)鋁基材、(b)鈦酸鹽皮膜、(c)三價鉻皮膜、(d)六價鉻皮膜。※0 小時。

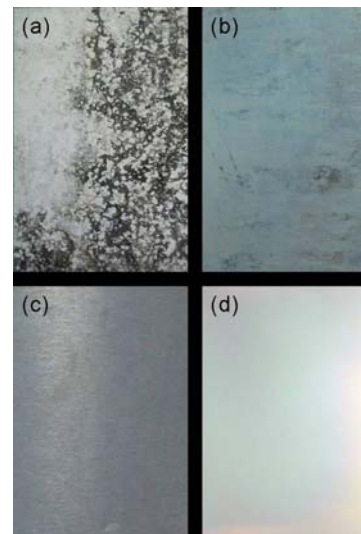


圖 6. 經鹽霧測試時間 24 小時後的皮膜表面形貌光學分析圖 (a)鋁基材、(b)鈦酸鹽皮膜、(c)三價鉻皮膜、(d)六價鉻皮膜

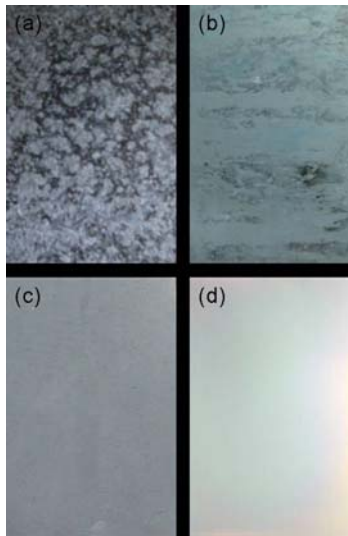


圖 7. 經鹽霧測試時間 48 小時後的皮膜表面形貌光學分析圖 (a)鋁基材、(b)鈦酸鹽皮膜、(c)三價鉻皮膜、(d)六價鉻皮膜

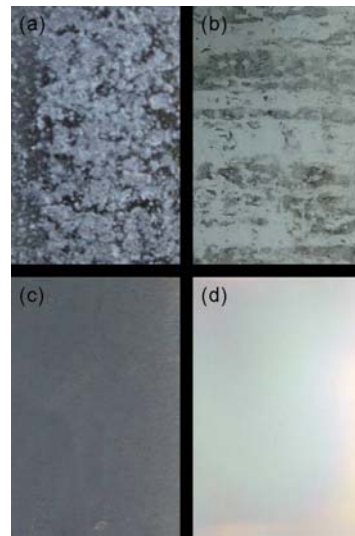


圖 9. 經鹽霧測試時間 168 小時後的皮膜表面形貌光學分析圖 (a)鋁基材、(b)鈦酸鹽皮膜、(c)三價鉻皮膜、(d)六價鉻皮膜

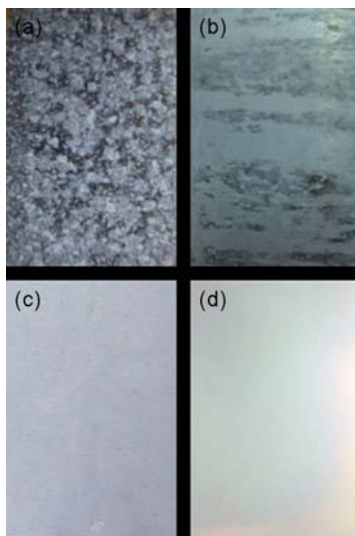


圖 8. 經鹽霧測試時間 72 小時後的皮膜表面形貌光學分析圖 (a)鋁基材、(b)鈦酸鹽皮膜、(c)三價鉻皮膜、(d)六價鉻皮膜

參考文獻

- [1] Totik, Y., Sadeler, R., Kaymaz, I., and Gavgali, M., "The effect of homogenisation treatment on cold deformations of AA 2014 and AA 6063 alloys," *J. Mater. Process. Technol.*, Vol.147, PP. 60-64, 2004.
- [2] Berny R. F., Benedict Johnson Y., Matthew O. J., and William F. Gz "Deposition and characterization of cerium oxide conversion coatings on aluminum alloy 7075-T6," *Surf. Coat. Technol.*, Vol.176, pp.349-356, 2004.
- [3] Lunder, O., Walmsley, J.C., Mack, P., and Nisancioglu K. "Formation and characterisation of a chromate conversion coating on AA6060 aluminium," *Corros. Sci.*, Vol.47, pp.1604-1624, 2005.
- [4] Palomino Luis E.M., Sugeama P. H., Aoki I. V., and Melo H. G. "Investigation of the corrosion behaviour of a bilayer cerium-silane pre-treatment on Al 2024-T3 in 0.1 M NaCl," *Electrochim. Acta.*, Vol. 52, pp 7496-7505, 2007.
- [5] Valerie G., and Georges M. "Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media," *Corros. Sci.* Vol. 41, pp. 421-438, 1998.

- [6] Vignesh P., Huang Y., and Ooij W. J. "Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5 M NaCl solution," *Prog. Org. Coat.*, Vol. 53, pp. 153-168, 2005.
- [7] Almeida, E., Fedrizzi, L., and Diamantino, T.C., "Oxidising alternative species to chromium VI in zinc-galvanised steel surface treatment," *Surf. Coat. Tech.* Vol.105, pp.97-101, 1998.
- [8] Ramanauskas, R., Gudaviciute, L., Diaz-Ballote, L., and Bartolo-Perez, P., "Corrosion behaviour of chromated Zn and Zn alloy electrodeposits," *Surf. Coat. Tech.* Vol. 140, pp.1097-115, 2001.
- [9] Perrin, F. X., Gigandet, M. P., Wery, M., and Pagetti, J., "Chromium phosphate conversion coatings on zinc electroplates: cathodic formation and characterisation," *Surf. Coat. Tech.* Vol. 105, pp.135-140, 1998.
- [10] Long, L. Z., Zhou, C.Y., and Xiao, L., "Characterization of black chromate conversion coating on the electrodeposited zinc-iron alloy," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 218, pp.124-137, 2003.
- [11] 李慧瑜, "RoHS 指令下的綠色風潮", 產經資訊, 第 29 頁, 2006。
- [12] Lunder, O., Simensen, C., Yu, Y., and Nisancioqlu, K., "Formation and characterisation of Ti-Zr based conversion layers on AA6060 aluminium," *Surf. Coat. Tech.*, Vol. 184, pp.278-290, 2004.
- [13] Dabala, M., Ramous, E., and Maqrini, M., "Corrosion resistance of cerium-based chemical conversion coatings on AA5083 aluminium alloy," *Mater. Corros.*, Vol.55, pp.381-386, 2004.
- [14] Yong, Z., Jin, Z., Qiu, C., and Liu, Y., "Molybdate/phosphate composite conversion coating on magnesium alloy surface for corrosion protection," *Appl. Surf. Sci.*, Vol.255, pp.1672-1680, 2008.
- [15] Yang, K.H., Ger, M.D., Hwu, W.H., Sung, Y., and Liu, Y.C., "Study of vanadium-based chemical conversion coating on the corrosion resistance of magnesium alloy," *Mater. Chem. Phys.*, Vol.101, pp.480-485, 2007.
- [16] Cho, K. W., Rao, V. S., and Kwon, H. S., "Microstructure and electrochemical characterization of trivalent chromium based conversion coating on zinc," *Electrochim. Acta*, Vol.52, pp. 4449-4456, 2007.
- [17] Chang, Y. T., Wen, N. T., Chen, W. K., Ger, M. D., Pan, G. T., and Yang, T. C., "The effects of immersion time on morphology and electrochemical properties of the Cr(III)-based conversion coatings on zinc coated steel surface," *Corros. Sci.*, Vol.50, pp. 3494-3499, 2008.
- [18] Wen, N. T., Chen, F. J., Ger, M. D., Pan, Y. N., and Lin, C. S., "Microstructure of Trivalent Chromium Conversion Coating on Electrogalvanized Steel Plate," *Electrochem. Solid State. Lett.*, Vol.11, pp. 47-50, 2008.
- [19] Wen, N. T., Lin, C. S., Bai C. Y., and Ger, M. D., "Structures and characteristics of Cr(III)-based conversion coatings on electrogalvanized steels," *Surface and Coatings Technology*, Vol.203, pp. 317-323, 2008.
- [20] Yu, H. C., Chen, B. Z., Shi, X., Sun, X., and Li, B., "Investigation of the trivalent-chrome coating on 6063 aluminum alloy," *Materials Letters*, Vol. 62, pp. 2828-2831, 2008.
- [21] Yu, H., Chen B., Wu, H., Sun, X., and Li, B., "Improved electrochemical performance of trivalent-chrome coating on Al 6063 alloy via urea and thiourea addition," *Electrochim. Acta*, Vol.54, pp.720-726, 2008.
- [22] Chen, W. K., Bai, C. Y., Liu, C. M., Lin, C. S., and Ger, M. D., "The effect of chromic sulfate concentration and immersion time on the structures and anticorrosive performance of the Cr(III) conversion coatings on aluminum alloys," *Appl. Surf. Sci.*, Vol.255, pp.1672-1680, 2010.

