

國立臺灣大學工學院材料科學與工程學研究所

碩士論文

Department of Materials Science & Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master thesis

酸洗前處理對鋁合金 2024-T3 三價鉻化成膜性質
之影響

Effect of Acidic Pretreatments on Trivalent Chromium
Conversion Coating on Aluminum Alloy 2024-T3

潘俊廷

Chun-Ting Pan

指導教授：林招松博士

Advisor: Chao-Sung Lin, Ph.D.

中華民國 106 年 7 月

July, 2017

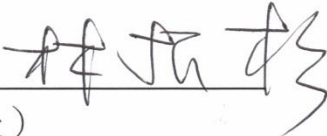


國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書

論文中文題目： 酸洗前處理對鋁合金 2024-T3 三價鉻化成膜
性質之影響

論文英文題目： The Effect of Acidic Pretreatments on
Trivalent Chromium Conversion Coating
on Aluminum Alloy


本論文係潘俊廷(R04527052)在國立臺灣大學材料科學
與工程學系、所完成之碩士學位論文，於民國 106 年 7 月 10
日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

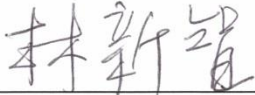
口試委員： 林招松 
(指導教授)

李岳聯 

王朝正 

莊東漢 

張恒壽 

系主任、所長 林新智  (簽名)

摘要



鋁合金 2024-T3 質輕強度高，是航空載具的重要金屬材料，添加合金元素可以提升鋁的機械強度卻也因鋁和這些合金元素生成較活性的 Al-Cu-Mg 相與較為鈍性的 Al-Cu-Fe-Mn 相而產生伽凡尼腐蝕使抗蝕能力降低。為了避免腐蝕對飛行安全產生影響，一般會為鋁合金進行表面處理。六價鉻化成系統可以提供鋁合金優良的抗蝕能力，但六價鉻本身有毒性，對生物和環境有害，使用上受到限制。三價鉻化成系統為目前廣泛使用的六價鉻化成替代方案，兩者的價態不同對於人體及環境的影響也不相同。三價鉻系統本身的氧化力較弱且沒有六價鉻擁有的自我癒合能力，仍須調控制程條件來達到最良好的表現，尤其以酸洗前處理影響化成膜性質最顯著。析出相在酸洗前處理中的變化為本研究的重點。

析出相主要有兩支：(1) Al-Cu-Mg 析出相 (2) Al-Cu-Fe-Mn 析出相，前者較底材活性後者則較鈍態。在硝酸酸洗處理下，Al-Cu-Mg 相有去合金化的現象，處理時間越長則越明顯，對於 Al-Cu-Fe-Mn 相的影響不太大，大部分析出物依然保持完整；Deoxidizer 6 酸洗處理對兩種析出物展現很強的侵蝕能力，Deoxidizer 6 處理過後 Al-Cu-Mg 相幾乎被侵蝕殆盡而 Al-Cu-Fe-Mn 相則形成蜂窩狀的表面，試樣表面有一層 Cr 氧化物生成。硝酸處理三價鉻化成較 Deoxidizer 6 處理的三價鉻化成能抵抗鹽霧測試。以 SEM 觀察鹽霧測試後的試片，兩者有相似構造的腐蝕產物，而 Deoxidizer 6 處理過後有較大規模的腐蝕跡象。

關鍵字：鋁合金 2024-T3、析出相、酸洗前處理、三價鉻化成

Abstract



Aluminum alloy 2024-T3 has widely been utilized in the aircraft industry because of the high mechanism strength and low-weight. Adding alloy elements into aluminum substrate improve the mechanism strength but reduce the corrosion resistance. To improve corrosion resistance, conversion coating has been conducted on aluminum alloy 2024-T3. Hexavalent chromium conversion coating once is a choice of conversion coating; However, Hexavalent chromium is a toxic substance and harm both human and environment. Therefore, substitutions are necessary. Trivalent chromium conversion coating is a potential substitution for hexavalent chromium; However, Trivalent chromium conversion isn't as good as Hexavalent chromium in corrosion resistance and doesn't exhibit self-healing behavior. Modification of the processing procedure is hence necessary to improve the anti-corrosion property of trivalent chromium conversion coating.

There are two series of precipitates in aluminum alloy 2024-T3: Al-Cu-Mg and Al-Cu-Fe-Mn, former is more active than matrix and the latter is more noble than matrix. After the acidic pretreatment of nitric acid, Al-Cu-Mg precipitates dealloy. The extent of dealloying is more obvious when the processing time goes. Al-Cu-Fe-Mn precipitates have little influence during the procedure. Both type of precipitates are eroded severely especially Al-Cu-Mg precipitates during acidic pretreatment of Deoxidizer 6, and grew a thin layer of Cr oxides on the surface. The specimens treated by nitric acid exhibit better corrosion resistance than those treated by Deoxidizer 6 in salt spray test. Dome-like corrosion product can be observe on the specimens treated by both parameters but the large scale corrosion only can be observed in specimens treated by Deoxidizer 6.

Keywords : Aluminum alloy 2024-T3, Precipitates, Acidic pretreatment, Trivalent

chromium conversion coating



目錄



摘要	i
Abstract	ii
目錄	iv
表目錄	vi
圖目錄	vii
一.前言	1
二.文獻探討.....	2
2-1 鋁合金介紹.....	2
2-1-1 鋁及鋁合金	2
2-1-2 鋁合金分類	5
2-1-3 鋁合金析出物	7
2-2 鋁合金腐蝕行為.....	10
2-2-1 鋁的腐蝕行為	10
2-2-2 鋁合金析出物的腐蝕行為.....	12
2-3 鋁合金表面處理.....	16
2-3-1 改質前處理	16
2-3-2 化成處理	21
2-3-3 六價鉻化成處理	25
2-3-4 三價鉻化成處理	29
三.實驗參數與步驟.....	34
3-1 試片前處理.....	34
3-2 製程參數.....	34
3-3 微結構分析.....	36
3-3-1 掃描式電子顯微鏡	36

3-3-2 能量散布光譜儀	37
3-3-3 歐傑電子能譜儀	38
3-4 腐蝕測試.....	38
3-4-1 鹽霧測試	38
四.實驗結果與討論.....	39
4-1 鋁合金 2024-T3 底材分析	39
4-1-1 ICP-MS 化學成分分析	39
4-1-2 底材表面形貌分析	39
4-2 前處理與三價鉻化成之表面分析	43
4-2-1 表面巨觀觀察	43
4-2-2 表面微觀觀察	45
4-3 腐蝕測試後之表面分析	58
4-3-1 表面巨觀觀察	58
4-3-2 表面微觀觀察	60
4-4 討論.....	67
五.結論	69
未來展望.....	71
參考文獻.....	72

表目錄



表 2-1. 鋁合金熱處理代號	6
表 2-2. 鋁合金 2024-T3 析出物的定性分析比較(文獻中節錄再製)[18]	12
表 2-3. 鋁合金 2024-T3 經不同化成處理系統之電化學性質比較(由文獻再製)[29]	24
表 3-1. 鹼洗前處理參數	35
表 3-2. 酸洗前處理參數	35
表 3-3. 三價鉻化成處理參數	35
表 4-1. 鋁合金 2024-T3 底材分析	39
表 4-2. 圖 4-9 之 EDS 元素分析(wt%)	48
表 4-3. 圖 4-11 之 EDS 元素分析(wt%)	50
表 4-4. 圖 4-14 之 EDS 元素分析(wt%)	53
表 4-5. 圖 4-17 之 EDS 元素分析(wt%)	55
表 4-6. 圖 4-19 之 EDS 元素分析(wt%)	57
表 4-7. 圖 4-25 之 EDS 元素分析(wt%)	64

圖目錄



圖 2-1. 不同時效溫度對鋁合金 2024-T3 強度之影響[9].....	4
圖 2-2. 鋁合金 2024 與鋁合金 7075 之硬度與時效時間圖(人工時效)[10].....	4
圖 2-3. 鋁合金的分類與編號	6
圖 2-4. 鋁合金 2024-T3 析出物 SEM 影像(黃框處:Al-Cu-Fe-Mn 析出相 紅框處:Al-Cu-Mg 析出相)[13].....	8
圖 2-5. 25mm ² 的鋁合金 2024-T3 精細拋光後不同析出相的分布情形[13].....	9
圖 2-6. 圖 2-5 之局部放大圖(顏色標記和圖 2-5 相同) [13]	9
圖 2-7. 鋁的 Pourbaix 圖[16]	11
圖 2-8. 鋁合金 2024-T3 經非鉻化成(NCP)處理之極化曲線圖(指出孔蝕電位)[17]	11
圖 2-9. 鋁合金 2024-T3 浸置 0.6M NaCl 溶液析出物顆粒形貌變化 (a)浸置前 (b)浸置 3.5 小時 (c)浸置 72 小時[22]	14
圖 2-10. 鋁合金 2024-T3 浸置於 3.5wt% NaCl 溶液 1 小時(左)與 3.5 小時(右)之 AFM 影像 (a)(b)2D 影像 (c)(d)3D 影像[21]	15
圖 2-11. 鋁合金 2024-T3 浸置於 0.5M NaCl 溶液之析出物形貌變化 左: 浸置前 右: 浸置 24 小時[24].....	15
圖 2-12. 未經處理的 2024-T3 鋁合金 TEM 橫截面影像 (a)Mg-Al-O (b)Cu-Al-O 元素分布圖[28].....	17
圖 2-13. 鹼洗處理後 2024-T3 鋁合金 TEM 橫截面影像 (a)Mg-Al-O (b)Cu-Al-O 元素分布圖[28].....	18
圖 2-14. HNO ₃ /BrO ₃ ⁻ 酸洗去氧藥水不同溫度與浸泡時間對鋁合金 2024-T3 表面形貌之 SEM 影像[28].....	18


圖 2-15. 不同溫度與浸泡時間對氧化層厚度之影響 (■)20°C (●)40°C (▲)60°C [28].....	19
圖 2-16. 鋁合金 2024-T3 經不同前處理參數之 Si 與 Al 的 XPS 光譜.....	20
圖 2-17. 三價鉻化成後以 Nano-EDS 對元素作線掃描分析 (左)Turco 6849 TM 鹼洗處理+ Smut-Go NC 酸洗處理 (右)碳酸鈉+矽酸鈉鹼洗處理+ (Sanchem 1000 +硝酸)酸洗處理[3]	20
圖 2-18. bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide 之結構式[30]	22
圖 2-19. 鋁合金 2024-T3 經 bis-sulfur silane 處理後浸泡於 0.6M NaCl 溶液 8 小時之 SEM 影像[30].....	22
圖 2-20. 鋁合金 2024-T3 陽極極化曲線(1.未處理 2.經 bis-sulfur silane 處理)[30]	23
圖 2-21. 鋁合金 2024-T3 陰極極化曲線(1.未處理 2.經 bis-sulfur silane 處理)[30]	23
圖 2-22. 以 Bonderite M-NT 5200 藥水處理鋁合金 2024-T3 之 (左)TEM 影像 (右)AES 縱深分析[29].....	24
圖 2-23. NCP(Zr/Zn)處理鋁合金 2024-T3 之 (左)TEM 影像 (右)AES 縱深分析[17]	24
圖 2-24. 六價鉻化成皮膜在析出相附近之成膜機制示意圖[35].....	26
圖 2-25. 鋁合金 2024-T3 浸泡於六價鉻藥水(CrO_3 、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 NaF)5 秒之 SEM 影像 (a)Al-Cu-Fe-Mn 相 (b)Al-Cu-Mg 相 (c)Al-Cu-Fe-Mn 相與相鄰的光環狀(halo-like)結構 (d)(c)部分之放大圖 (e)去合金化的 Al-Cu-Mg 相與相鄰的光環狀結構 (f)鋁底材，白色箭頭為溶出的氧化鋁顆粒[36].	27

圖 2-26. 鋁合金 2024-T3 浸泡於六價鉻藥水(CrO_3 、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 NaF)5 秒之 SEM 影像 (a)Al-Cu-Fe-Mn 相 (b)溶出的 Al-Cu-Mg 相 (c)較完整的 Al-Cu-Mg 相 (d)鋁底材[36]	28
圖 2-27. 不同種類析出相與接壤的鋁底材之 Cr/Al 比例 (白色記號為浸泡 5 秒 黑色記號為浸泡 30 秒)[36].....	28
圖 2-28. 六價鉻化成皮膜之自我癒合能力評估圖[36].....	29
圖 2-29. 鋁合金 5052 浸置於三價鉻化成藥水($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, KZrF_6 , NaF)中之 OCP 曲線[38].....	31
圖 2-30. 鋁合金 5052 經 35°C 三價鉻化成之表面形貌 SEM 影像 (a)未處理 (b)1 分鐘 (c)5 分鐘 (d)10 分鐘[38].....	31
圖 2-31. 鋁合金 5052 經 35°C 三價鉻化成 5 分鐘之 TEM 橫截面圖 (a)較小倍率 (b)較大倍率[38].....	32
圖 2-32. 鋁合金 2024-T3 經不同程序處理之陽極極化曲線 [3].....	33
圖 2-33. 鋁合金 2024-T3 經不同程序處理之陰極極化曲線[3] (Desmutted: 室溫下以 Smut-go NC 藥水處理 5 分鐘 TCP: Desmutted 後在室溫以 Alodine 5900S 藥水處理 5 分鐘).....	33
圖 2-34. 鋁合金經 TCP 處理之結構示意圖(厚度未按照比例，由文獻中整理再製)[4.32].....	34
圖 3-1. 實驗流程圖	36
圖 3-2. 入射電子束與底材的交互作用示意圖	37
圖 3-3. 歐傑電子生成示意圖	38
圖 4-1. 鋁合金 2024-T3 精細拋光後表面 SEM 二次電子影像	40
圖 4-2. 鋁合金 2024-T3 精細拋光後表面 SEM 背向散射電子影像	41

圖 4-3. 鋁合金 2024-T3 精細拋光後表面 SEM 二次電子影像(較大倍率).....	41
圖 4-4. 鋁合金 2024-T3 精細拋光後表面 SEM 背向散射電子影像(較大倍率)....	42
圖 4-5. Al-Cu-Fe-Mn 析出相顆粒	42
圖 4-6. Al-Cu-Mg 析出相顆粒	43
圖 4-7. 鋁合金 2024-T3 不同階段處理試片表面色澤 (a)鹼洗前處理 (b)硝酸酸洗 前處理 (c) Deoxidizer 6 酸洗前處理 (d)硝酸酸洗前處理+三價鉻化成 (e) Deoxidizer 6 酸洗前處理+三價鉻化成 (f)六價鉻化成試片(未拋光) .	44
圖 4-8. 鋁合金 2024-T3 化成處理過程表面形貌之 SEM 影像 (a)拋光後底材 (b) 鹼洗前處理 (c) 3 分鐘硝酸酸洗前處理 (d) 3 分鐘 Deoxidizer 6 酸洗前處 理 (e) 3 分鐘硝酸酸洗處理+三價鉻化成處理 (f) 3 分鐘 Deoxidizer 6 酸 洗處理+三價鉻化成處理	47
圖 4-9. 鋁合金 2024-T3 經鹼洗前處理後表面形貌之 SEM 圖	48
圖 4-10. 硝酸酸洗前處理表面形貌 SEM 影像 (由上到下為:1 分鐘、2 分鐘與 3 分 鐘酸洗處理，左到右為倍率的放大)	49
圖 4-11. 3 分鐘硝酸酸洗表面形貌之 SEM 圖	50
圖 4-12. Deoxidizer 6 酸洗前處理表面形貌 SEM 影像 (由上到下為:1 分鐘、2 分 鐘與 3 分鐘酸洗處理，左到右為倍率的放大)	51
圖 4-13. 3 分鐘 Deoxidizer 6 酸洗前處理表面形貌 SEM 影像 (a) 二次電子影像 (b) 背向散射電子影像.....	52
圖 4-14. 3 分鐘 Deoxidizer 6 酸洗前處理表面形貌 SEM 影像	52
圖 4-15. Deoxidizer 6 酸洗 3 分鐘後表面 AES 元素 Mapping	53
圖 4-16. 硝酸酸洗前處理後三價鉻化成處理表面形貌 SEM 影像 (a)(b) 二次電子 影像 (c)(d) 背向散射電子影像 (a)(c) 較小倍率 (b)(d) 較大倍率	54

圖 4-17. 硝酸酸洗前處理後三價鉻化成處理表面形貌 SEM 影像	55
圖 4-18. Deoxidizer 酸洗前處理後三價鉻化成處理表面形貌 SEM 影像 (a)(b) 二次電子影像 (c)(d) 背向散射電子影像 (a)(c) 較小倍率 (b)(d) 較大倍率	56
圖 4-19. Deoxidizer 酸洗前處理後三價鉻化成處理表面形貌 SEM 影像	57
圖 4-20. 不同酸洗參數三價鉻化成處理經鹽霧測試後蝕孔數目統計	59
圖 4-21. 硝酸處理三價鉻化成試片經鹽霧測試之表面形貌 SEM 影像 (a)三價鉻化成後 (b) 鹽霧測試 1 天 (c) 鹽霧測試 4 天	61
圖 4-22. Deoxidizer 6 處理三價鉻化成試片經鹽霧測試之表面形貌 SEM 影像 (a) 三價鉻化成後 (b) 鹽霧測試 1 天 (c) 鹽霧測試 4 天	62
圖 4-23. 三價鉻化成試片經 7 天鹽霧測試之表面形貌 SEM 影像 (a) 硝酸處理 (b) Deoxidizer 6 處理	63
圖 4-24. 三價鉻化成後試片(硝酸處理)經 7 天鹽霧測試之表面形貌 SEM 影像 (a) 二次電子影像 (b) 背向散射電子影像	63
圖 4-25. 圖 4-24 二次電子影像部分	64
圖 4-26. 三價鉻化成後試片(Deoxidizer 6 處理)經 7 天鹽霧測試之表面形貌 SEM 影像	65
圖 4-27. 六價鉻化成試片之表面形貌 SEM 影像 (a) 較低倍率 (b) 較高倍率 ...	65
圖 4-28. 六價鉻化成試片經鹽霧測試之表面形貌 SEM 影像 (由上到下:鹽霧測試 1 天、4 天與 7 天 左到右為倍率的放大)	66

一.前言



航空載具為了省能源的目的，付出極大的心力在開發輕量化與高強度的材料，鋁合金就是其中最好的例子之一，其高比強度與易加工性使之成為航空載具的主要金屬材料，然而添加進去的合金元素形成多種析出相雖強化了鋁材但因底材與合金元素標準還原電位不同也產生了伽凡尼腐蝕降低了鋁的抗蝕能力[1.2]，為了增加抗蝕性過去使用的抗蝕方式為六價鉻表面處理，但六價鉻本身對生物及環境有極大的傷害，其被列為 CMR 物質(carcinogenic, mutagenic & toxic for reproduction)，具致突變、致癌且具生殖毒性。相關法規例如 2003 年歐盟通過的廢棄電子電機設備指令(Waste Electrical and Electronic Equipment Directive, WEEE)，其中制訂所有廢棄電子電機設備收集、回收、再生的目標與 2006 年通過的危害性物質限制指令(Restriction of Hazardous Substances Directive, RoHS)，限制六價鉻、鉛、鎘、汞、聚溴聯苯 (PBB)、聚溴二苯醚 (PBDE) 等對人體有害物質的使用。[3.4]。

基於越來越多的六價鉻使用上的限制，對於其替代方案也有不少的討論。其中包含鉍酸鹽、錳酸鹽、三價鉻化成或是有機系統等[5.6.7.8]，其中三價鉻是最廣泛被接受的，雖然都是元素鉻，但因價態不同使其在化學活性與毒性上有所不同，也因如此，三價鉻系統並未像六價鉻有優良的抗蝕能力，其中六價鉻的自我癒合能力是三價鉻所沒有，使得三價鉻的抗蝕能力較差。雖然初期表現不如預期，但透過製程的研發與改良，不少廠商有開發商用的前處理液和三價鉻化成藥水，例如 Henkel 與 CHEMEON 等。部分研究顯示前處理對於三價鉻化成有影響，其中又以酸洗前處理為最主要。本實驗室之前的研究當中，對於酸洗參數做出改良，起初酸洗前處理使用的是 Deoxidizer 6 的酸洗藥水，經過 Deoxidizer 6 酸洗後施行三價鉻化成無法通過航空業規範 168 小時的鹽霧測試，而使用硝酸替代掉 Deoxidizer 6 酸洗藥水的三價鉻化成即可通過 168 小時的鹽霧測試。

後續研究將析出物的概念引入，以了解析出物在前處理過程中的變化、如何

影響三價鉻成膜以及鹽霧測試時析出物與鋁合金腐蝕的關聯。



二.文獻探討

2-1 鋁合金介紹

2-1-1 鋁及鋁合金

純鋁的熔點為 660°C ，相對密度約 2.7g/cm^3 ，只有鋼鐵的三分之一，因其質量輕，抗蝕能力優良，比强度高，被廣泛應用在運輸工具、數位產品以及家用五金。純鋁的表面有一層緻密的氧化鋁，可以阻止氧化深入金屬內部，使其抗蝕性質優良，然而對於結構用件而言，純鋁的強度不足。若將其他合金元素加入鋁材且施以熱處理，則得到的鋁合金強度、硬度及機械性質會大幅度提升，亦可改善切削性及鑄造性。

析出硬化型鋁合金(precipitation-hardenable Al-alloys)或稱可熱處理型(heattreatable)的鋁合金指的是經過熱處理以後，強度可以提升的鋁合金，其下包含三個種類: 2000 系列 Al-Cu-Mg、6000 系列 Al-Mg-Si 與 7000 系列 Al-Zn-Mg。因質量輕且强度高，2000 系列和 7000 系列鋁合金被大量使用在航空產業，對於鋁合金的處理條件和品質的要求是相當嚴格的。析出硬化係指合金元素在高溫時固溶在鋁基地中，透過淬火來產生過飽和固溶體，再經過時效處理析出細小的析出物來阻礙差排的移動。主要的析出硬化鋁合金的熱處理主要包含三個過程:

(1). 固溶處理(solid solution treatment): 將鋁材升溫到相圖的固溶線

上單相區維持一段時間，此時鋁材可固溶合金元素的量比常溫時

多，藉由長時間高溫處理，添加的合金元素可以完全溶入鋁基地

形成單一 α 相。

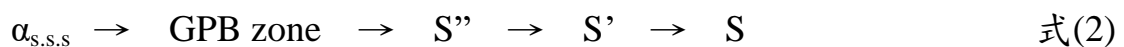
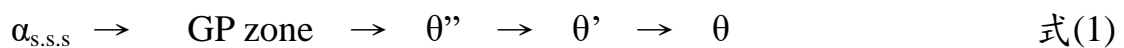
(2). 淬火(quenching): 固溶處理後，快速冷卻至常溫。因快速冷卻使固溶進

鋁基材的合金元素原子無足夠的時間和能量可以擴散，進而產生過飽和固溶

體。需注意冷卻速度不夠快時，則溶質原子會在晶界析出，此時的合金之延展性會下降且不會有析出硬化的效果。

- (3). 時效處理(aging treatment)：將淬火後所得的過飽和固溶體置於適當溫度進行時效處理，基地內會析出細小且均勻的析出物顆粒而有強化的效果。在室溫環境下的時效稱為自然時效(natural aging)，而將合金升溫所進行的時效則稱為人工時效(artificial aging)。低溫時原子的擴散較慢，故自然時效要達到析出硬化最大強度的時間較長但強度較高，人工時效雖然提高溫度有利於原子擴散，但因溫度越高過飽和度越低，故較快達到最大強度但強度相對自然時效較低。

本文要探討的鋁合金為 2024-T3，其主要成分為 Al、Cu、Mg 三個元素，其析出機制有二：



$\alpha_{s.s.s}$ 為過飽和固溶體(supersaturated solid solution)；GP Zone(Guinier-Preston zone)與 GPB Zone(Guinier-Preston-Bagaryatsky zone)，前者代表 Cu 原子聚集區，後者則為 Cu 原子及 Mg 原子的聚集區， θ'' 與 θ' 為次穩定的 Al_2Cu 相， θ 為穩定的 Al_2Cu 相， S'' 與 S' 為次穩定的 Al_2CuMg 相， S 為穩定的 Al_2CuMg 相。

過飽和固溶體起初生成整合型介面(coherent)的 GP-Zone，此些析出物均勻分散在鋁底材當中，差排在滑移經過此些析出物時會受到阻礙，使得材料強度可以上升。隨著時效時間的增加，GP-Zone 漸漸變化成半整合型介面(semi-coherent)的過渡相，差排滑移經過此些過渡相除了會受到析出物的阻礙以外，亦會受到半整合介面的阻礙，此時材料的強度可以達到最大值。當最後平衡相生成時，雖然介面轉變成非整合型介面(incoherent)，但較大的析出物顆粒會併吞小顆粒而粗化，材料強度會持續下降。綜合以上內容，鋁合金強化的程度和析出物的分布、大小、和時效環境有關。

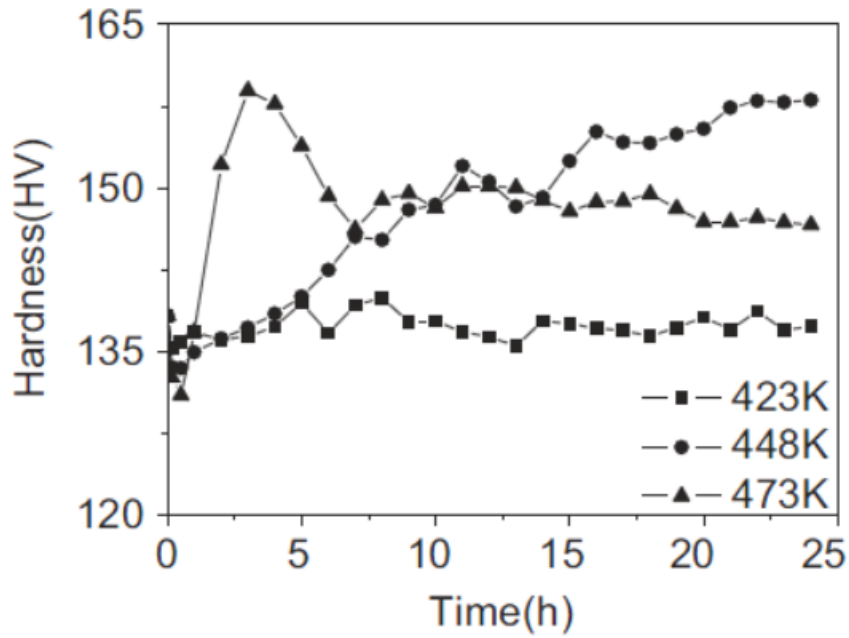


圖 2-1. 不同時效溫度對鋁合金 2024-T3 強度之影響[9]

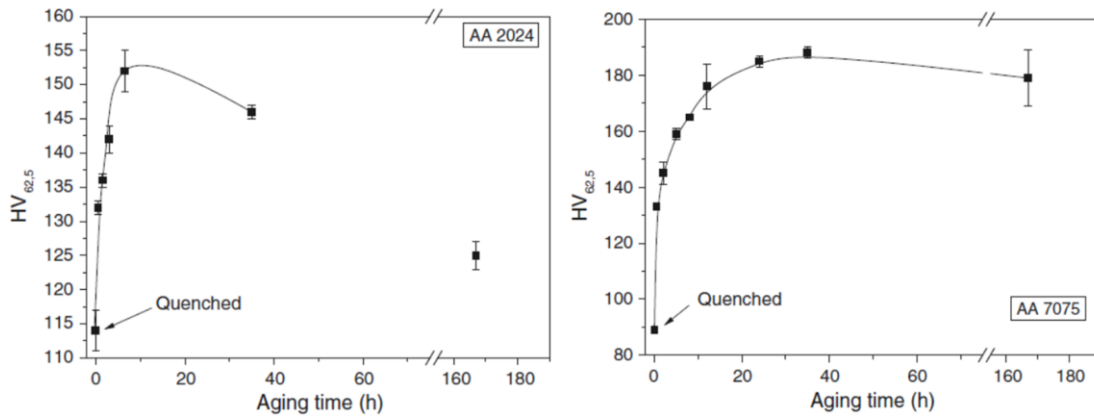


圖 2-2. 鋁合金 2024 與鋁合金 7075 之硬度與時效時間圖(人工時效)[10]

2-1-2 鋁合金分類

鋁合金分為鑄造用和鍛造用兩類，又依可否施行熱處理再分為熱處理型和非熱處理型鋁合金。

常見的鍛造用鋁合金可分為七個系列，其依據美國鋁業合金協會(Aluminium Association)訂定其命名法則，以四位數字表示鍛造用鋁合金編號(例如:XXXX)。左邊數來第一位數字代表添加的元素種類，有 1~7 的分類，其中 1 代表的是純鋁，第二位數字表示合金的改良狀態，編號 0 代表基本合金，第三和第四位數在純鋁時表示的是純度，而其他系列的鋁合金則為編號，其四位數字後方會依不同的熱處理方式而加上不同的代號，例如 O 或是 T 等。

鑄造用鋁合金大多含有 Si 以利共晶反應發生，可降低熔點且流動性佳，可提高鑄件的品質。鑄造用鋁合金的編號方式和鍛造用鋁合金相似，鑄造用編號會在第三和第四位數字中間加上小數點(例如:XXX.X)，其中第一位數字表示合金元素，第二位和第三位數字表示編號，而第四位數表示製品型態，常見為 0 表示鑄件。

鍛造用鋁合金的比強度和合金均勻度都較高。不同系列的性質也不相同，非熱處理型的鋁合金強度相較熱處理型鋁合金是相對低的，但依然有其他可用性，如: 3 系列鋁合金耐蝕、成型性佳，4 系列鋁合金耐磨、擁有低熱膨脹係數，5 系列鋁合金有良好熔接性，耐蝕的優點。熱處理型鋁合金如 2 系列與 7 系列鋁合金，其強度較高，有高比率用於航空器具的生產，其中 7 系列鋁合金為開發較晚的鋁合金系統，其強度也是鍛造型鋁合金中最高的，2 系列主要添加元素 Cu，又稱杜拉鋁，添加 Cu 元素以後雖然提高了鋁合金的強度，但也降低了抗蝕能力，所以需考量抗蝕處理。

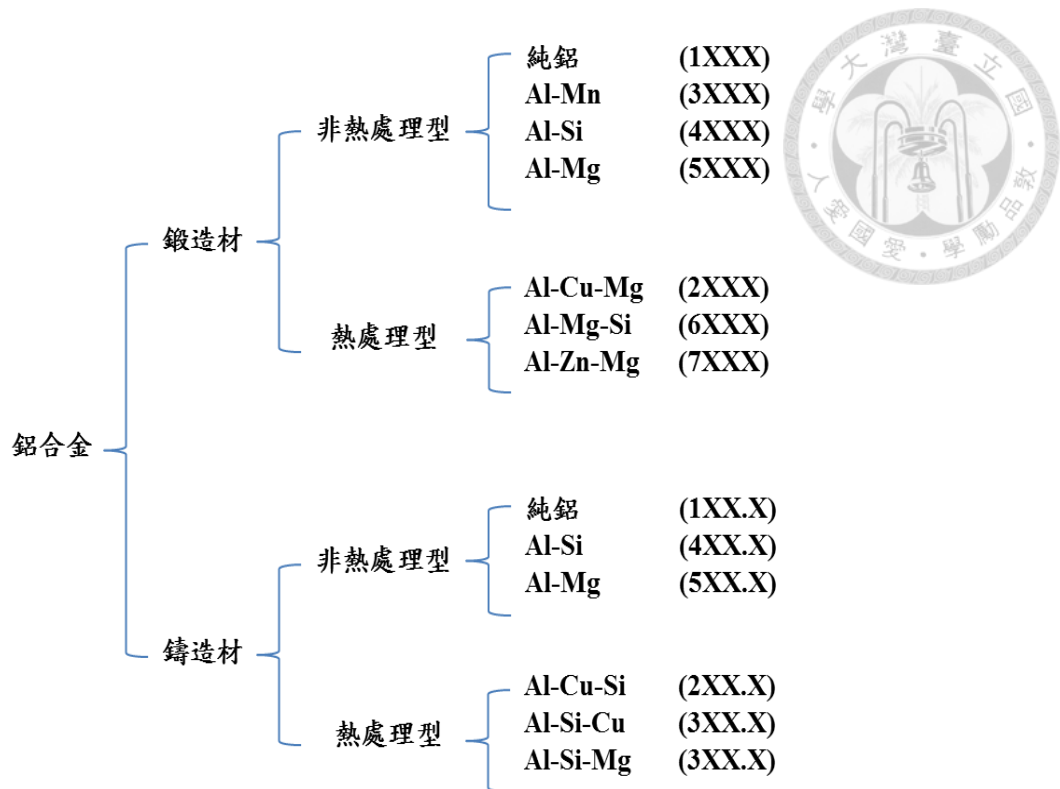


圖 2-3. 鋁合金的分類與編號

表 2-1. 鋁合金熱處理代號

符號	熱處理方式
F	冷加工、熱加工或鑄造成型後不再施以任何處理
O	完全退火
H	加工硬化
T1	高溫成型(鑄造、擠形)冷卻後自然時效
T2	高溫成型(鑄造、擠形)冷卻後施以冷加工再自然時效
T3	固溶處理後施以冷加工並自然時效
T4	固溶處理後自然時效
T5	高溫成型後人工時效
T6	固溶處理後人工時效
T7	固溶處理後人工時效至過時效狀態
T8	固溶處理後施以冷加工並人工時效
T9	固溶處理後人工時效並冷加工
T10	高溫成型後施以冷加工並人工時效
TX51	固溶處理後以伸張的方式消除內部應力
TX52	固溶處理後以壓縮的方式消除內部應力
TX53	固溶處理後以伸張及壓縮的方式消除內部應力

2-1-3 鋁合金析出物

依照添加的用途和形成時間來劃分鋁合金析出物，大致可以分成三類：一次析出物(constituent particles)、二次析出物(precipitates)、分散相(disperoids)。分散相的形成主要為刻意加入合金元素來控制晶粒大小，主要有 $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 、 Al_3Ti 、 Al_3Zr 等；其大小為數個奈米至數百奈米。一次析出物生成形式有二：一為在鋁漿冷卻產生鋁錠時，其中已經存在的雜質元素，因這些元素無法使用其他方式去除，故會在鋁錠內產生析出物，二為固溶元素在固溶處理時未完全溶進底材當中或是因為淬火的時候，冷卻速率不夠快而導致固溶元素析出所致，而在之後的時效處理當中，這些析出物亦會往更大尺度成長，一般可以生成至微米等級，這些較巨大的析出物會導致之後的化學處理(鹼洗前處理、酸洗前處理、化成處理)的成膜均勻性較低。

鋁合金 2024 內部的合金元素主要形成的析出相有：S 相(Al_2CuMg)、 θ 相(Al_2Cu)、和 Al-Cu-Fe-Mn 所生成的複合相。奈米等級的 S 相和 θ 相是析出硬化的主要原因，但因為製程的因素，部分 S 相和 θ 相可以生長到微米的等級，這些較大的析出物較易發生腐蝕的區域[11]。二次析出物如 S 相和 θ 的形貌一般較為圓滑，因其由鋁基地析出成較大的非整合型介面顆粒，此種介面易形成圓球狀的顆粒來降低介面的應變能，一次析出物由於在鋁漿固化時就已經形成，在固溶處理時有較長的時間可以團聚粗化，所以顆粒大小往往比二次析出物來的大，其邊緣形貌呈現較不規則，內部有時會有裂縫的存在的。鋁合金 2024 內所含 Cu 和 Mg 的比例會影響 S 相和 θ 相的生成[9]，當 Cu、Mg 比介於 4 和 8 中間時，主要的析出硬化相為 S 相和 θ 相兩者，而當 Cu、Mg 比介於 1.5 到 4 間，則 S 相為主要的析出硬化相。DeRose[12]的文獻當中提及，他們將 2024 鋁合金當中的 Mg 的含量減少，此舉雖造成此鋁合金的強度些許下降，但因為 Cu、Mg 比的提高，使 S 相的比例也下降，而 S 相為 2024 鋁合金中導致孔蝕的主要析出相，亦即減少 S 相的比例有助於減少鋁合金發生孔蝕。

Boag[13]對析出物的組成作較全面的探討，圖 2-4 黃色框的部分是 Al-Cu-Fe-Mn 析出相，紅色框對應到的是 Al-Cu-Mg 析出相，兩者在大小和形貌不同，Al-Cu-Fe-Mn 析出相顆粒較大且邊緣不規則，Al-Cu-Mg 析出相顆粒則較小且較為圓滑。由圖 2-5 可以看出鋁合金 2024-T3 的表面密布析出相顆粒，以較大的倍率觀察，可以看出不同種類的析出相，主要包含 S 相、 θ 相、過渡相與 Al-Cu-Fe-Mn 析出相等。在局部的區域(圖 2-6)可以看出即使是同一顆析出物，其元素的計量比也會有所不同，例如 Al-Cu-Fe-Mn 的複合相顆粒中可以看出內部組成並不均勻(黃: $\text{Al}_{20}(\text{Cu}, \text{Mn}, \text{Fe})_5\text{Si}$ 褐: $\text{Al}_{73}(\text{Cu}, \text{Mn}, \text{Fe})_{24}$)。Al-Cu-Mg 析出相也有相同的現象，在比較大顆粒中不單純只存在 S 相或 θ 相，有可能為兩者混和，S 相和 θ 相外部有殼相(shell phase)包覆著，殼相的組成介於鋁底材和析出相之間，可以推測其為鋁底材和析出相的過渡相。以上面的論文可以瞭解，即使單一顆粒可以區分為 Al-Cu-Mg 或是 Al-Cu-Fe-Mn 兩種不同的系列，但其化學性質會因其成分不同而導致同一顆粒在不同區域有不同的腐蝕表現。

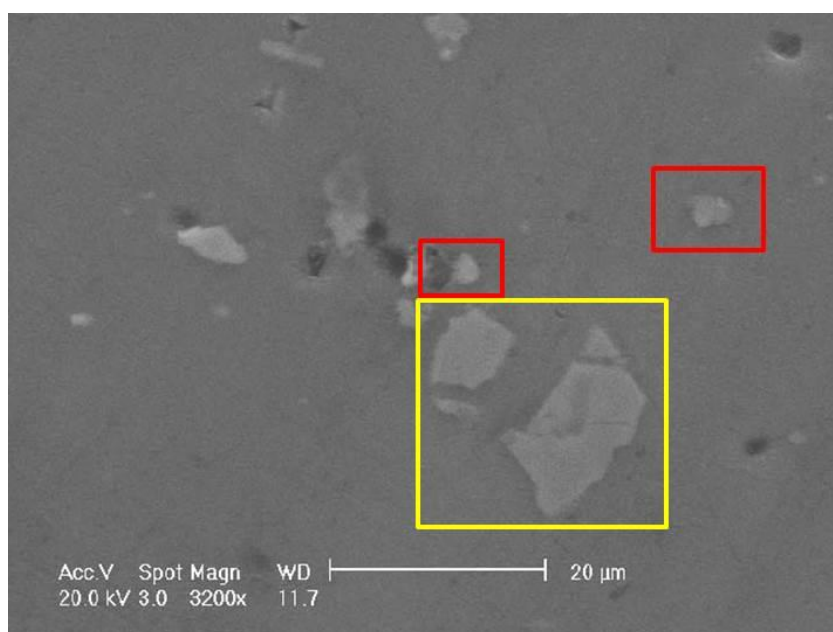


圖 2-4. 鋁合金 2024-T3 析出物 SEM 影像(黃框處:Al-Cu-Fe-Mn 析出相 紅框處:Al-Cu-Mg 析出相)[13]

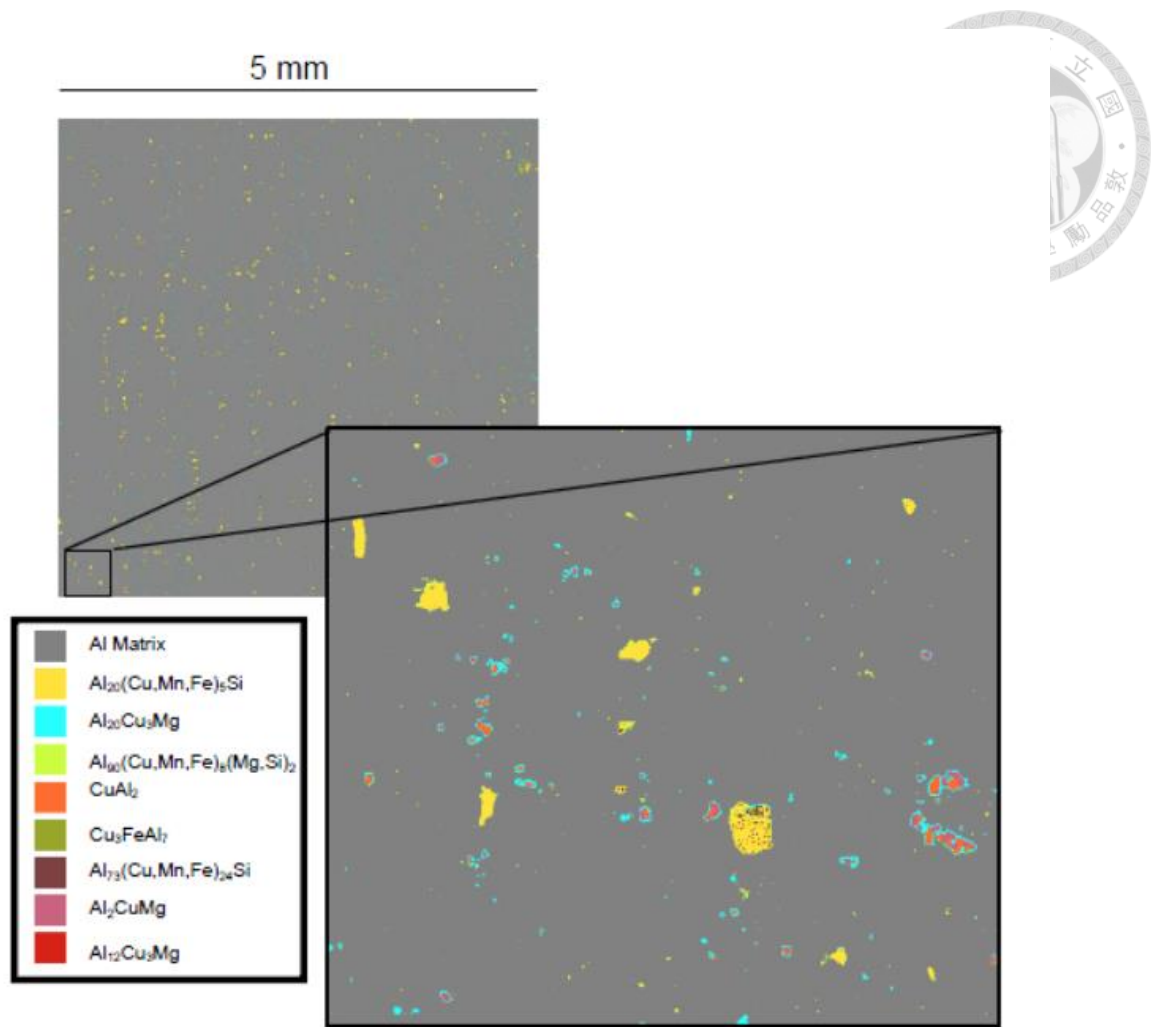


圖 2-5. 25mm² 的鋁合金 2024-T3 精細拋光後不同析出相的分布情形[13]

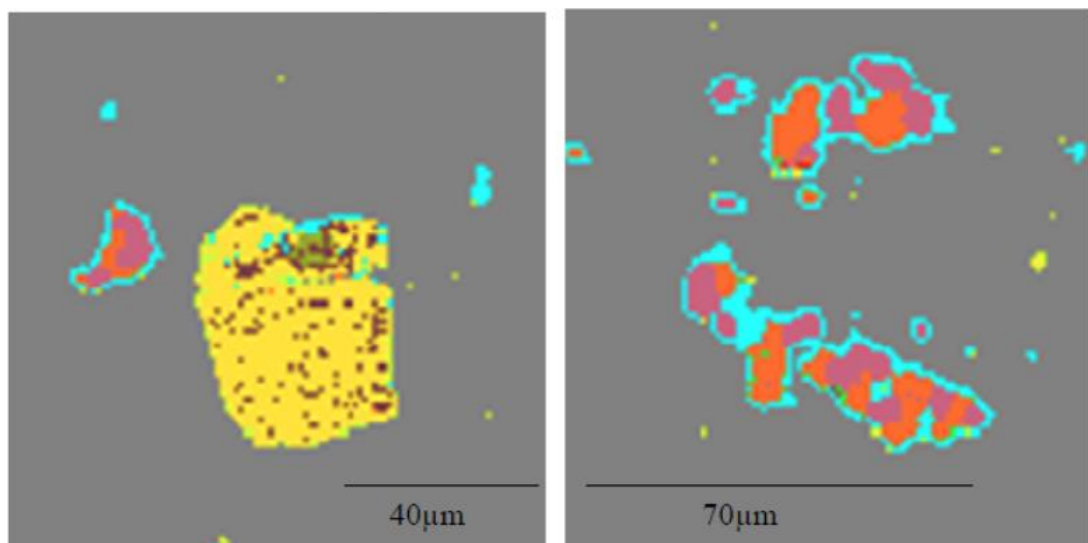


圖 2-6. 圖 2-5 之局部放大圖(顏色標記和圖 2-5 相同) [13]

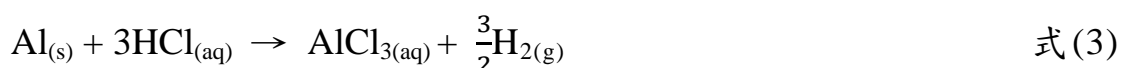


2-2 鋁合金腐蝕行為

2-2-1 鋁的腐蝕行為

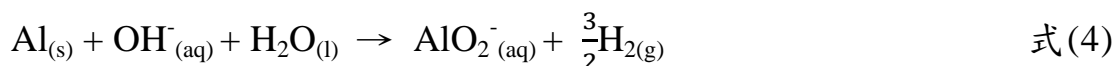
純鋁暴露在空氣中時，會在表面生成一層薄且緻密的氧化鋁，其厚度大約為數個奈米，且會隨著環境不同厚度有所改變[14.15]，表面氧化鋁層可以進一步的阻止氧氣分子和內層的純鋁反應而氧化。鋁是兩性金屬，在酸性和鹼性的環境都會受到侵蝕，根據鋁的 Pourbaix 圖(圖 2-7)，氧化鋁的穩定區間為 pH 4 到 8.5，超過此區間氧化鋁層會崩解，使純鋁進入腐蝕區。

鋁和稀酸反應而生成氫氣，陰離子亦會影響其腐蝕性質，與稀硫酸、稀硝酸、磷酸等皆會反應，和各濃度的鹽酸皆反應劇烈，反應式如下：



但對與冷濃硫酸和硝酸來說，因為其濃度高酸根不易解離，使得鋁被鈍化而不發生腐蝕，故濃硫酸和濃硝酸可用鋁罐來盛裝運輸(短時間)。

在鹼性環境中，鋁會和氫氧根作用而生成錯離子，反應式如下：



大多材料腐蝕為均勻腐蝕，但對於鋁、鈦、不鏽鋼等材料的腐蝕討論為局部腐蝕，因其表面長有一層可以抗腐蝕的鈍化層，當這些金屬發生腐蝕表示局部的鈍化層崩解或是天生的缺陷，而腐蝕因子容易在此些裸露點往材料內部攻擊而不往側邊擴大，此現象稱為孔蝕，當孔蝕在材料內部造成較深入的孔洞後，材料因截面積減少容易受應力集中而破壞。孔蝕難以由觀察表面來發現，可藉由電化學檢測來測試材料抗孔蝕的能力，動電位極化曲線中的孔蝕電位(pitting potential)越高的話，代表此材料或塗層較能抵抗孔蝕。

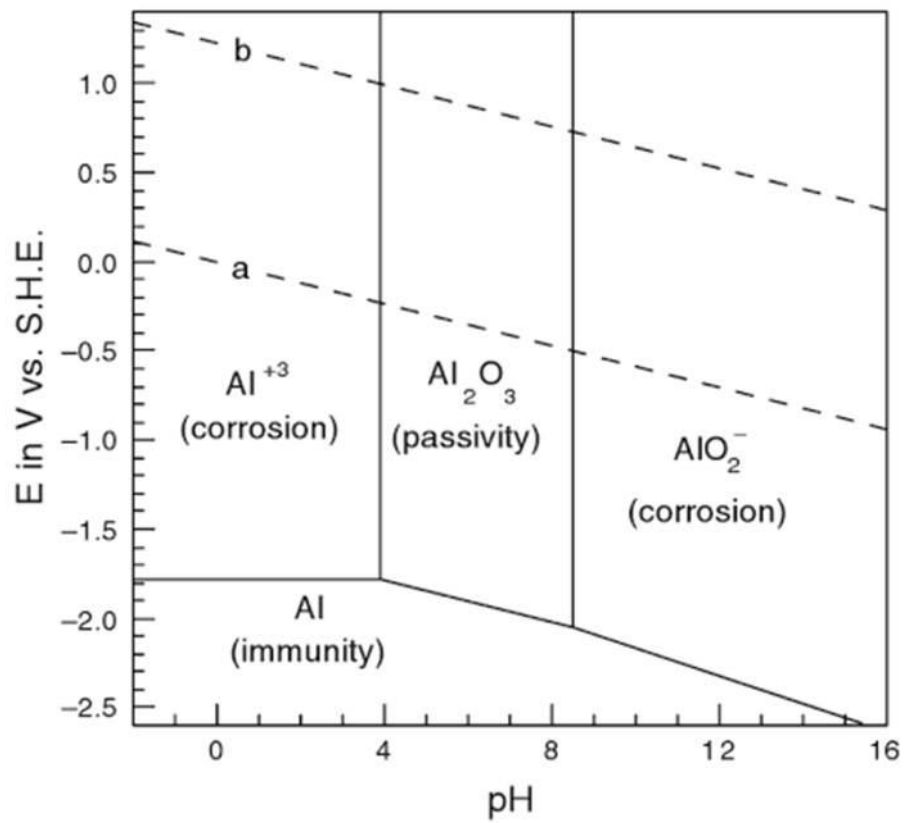


圖 2-7. 鋁的 Pourbaix 圖[16]

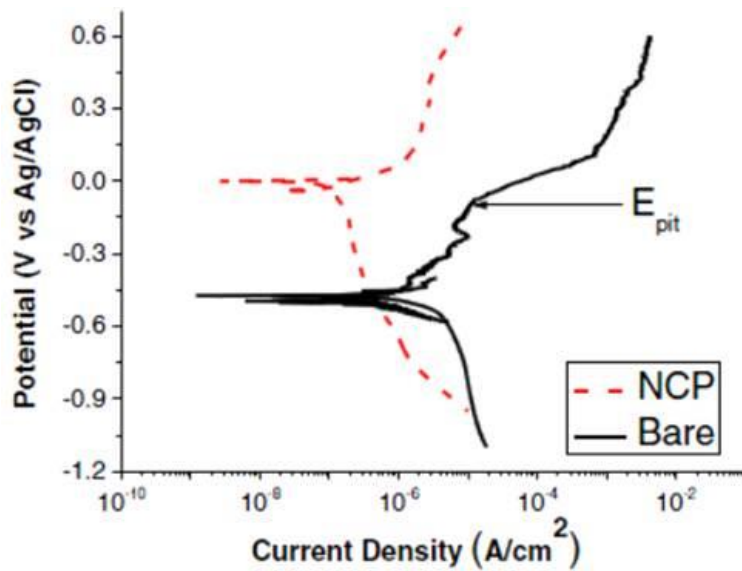


圖 2-8. 鋁合金 2024-T3 經非鉻化成(NCP)處理之極化曲線圖(指出孔蝕電位)[17]

2-2-2 鋁合金析出物的腐蝕行為

將合金元素添加入純鋁，雖然提升了鋁底材的強度，但這些添加的合金元素本身的平衡還原電位和鋁底材有所不同，富含合金元素的析出物顆粒和底材之電位差異會產生伽凡尼腐蝕，縱使純鋁本身的抗蝕能力優越，鋁合金腐蝕評估則需要有另外的準則。

方坦那腐蝕中心(Fontana Corrosion Center)對於鋁合金的腐蝕做過大量且深入的探討，此中心將 2024-T3 內常見的析出物以電化學阻抗譜(Electrochemistry Impedance Spectroscopy, EIS)的方式做定性分析[18]，表 2-2 將其結果呈現出來，S 相的 R_p 值為其中最小的，而 Al_2Cu 、 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 、 $\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$ 的 R_p 值相較底材 (Al-4Cu) 來的大，定性說明了析出物的腐蝕特性。依照腐蝕的方式，可以將析出物分成兩支，一為和底材相比較為活性的 Al-Cu-Mg 相，另一則是 Al-Cu-Fe-Mn 此種較為惰性的析出物。

表 2-2. 鋁合金 2024-T3 析出物的定性分析比較(文獻中節錄再製)[18]

	S phase	θ phase	Al-4Cu	$\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$	$\text{Al}_{20}\text{Cu}_2\text{Mn}_3$
$R_p (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	5015	45253	17642	35182	54983

θ 相與 Al-Cu-Fe-Mn 相較底材表現較為鈍態，在底材中屬於陰極的區域，這些析出相表層有 O_2 還原反應[19]，反應式如下：



生成的氫氧根會攻擊和顆粒接壤的鋁底材而生成壕溝(trench)，而當鈍態析出相附近有活性析出相的顆粒存在時，因伽凡尼效應氧氣還原的速率會提升，加速基材和活性析出相的溶出。 θ 相和 Al-Cu-Fe-Mn 皆為鈍態析出相，但對於腐蝕的表現卻有所不同， θ 相較 Al-Cu-Fe-Mn 易有壕溝的產生，特別是在稀薄氯化鈉溶液

當中[20]。

活性析出相主要含有 Al、Cu、Mg 三個元素，浸泡於溶液時，Al 和 Mg 會選擇性溶出 Al^{3+} 和 Mg^{2+} ，此現象稱為「去合金化」(Dealloying)，隨者金屬離子的溶出顆粒本身會留下富含 Cu 的海綿狀殘留顆粒，其中部分顆粒會繼續底材接連，其餘則可能變為 10-100nm 的 Cu 顆粒散佈在表面[21]。溶出過程當中，S 相顆粒逐漸轉換成富含 Cu 的組織，電位會逐漸的上升，顆粒的特性轉變成較底材為鈍態，故可以瞭解 S 相在腐蝕過程中，其電化學特性並非保持一致。Zhu[22] 的團隊將 2024-T3 的鋁合金浸置在 0.6M NaCl 溶液當中(pH=6.5)，經過 3.5 小時後以 SEM 觀察，發現 S 相有較嚴重的腐蝕情形，而 θ 相與 Al-Cu-Fe-Mn 則無多大的變化，再將一樣的試片浸置 72 小時，可以看出表面有許多細微的顆粒分散在表面，且鈍態相有壕溝的生成，而 S 相的部分則無太大的改變，證明 S 相腐蝕的時間較鈍態相來得早，鋁合金中常見的孔蝕較易發生在 S 相的地方[23]

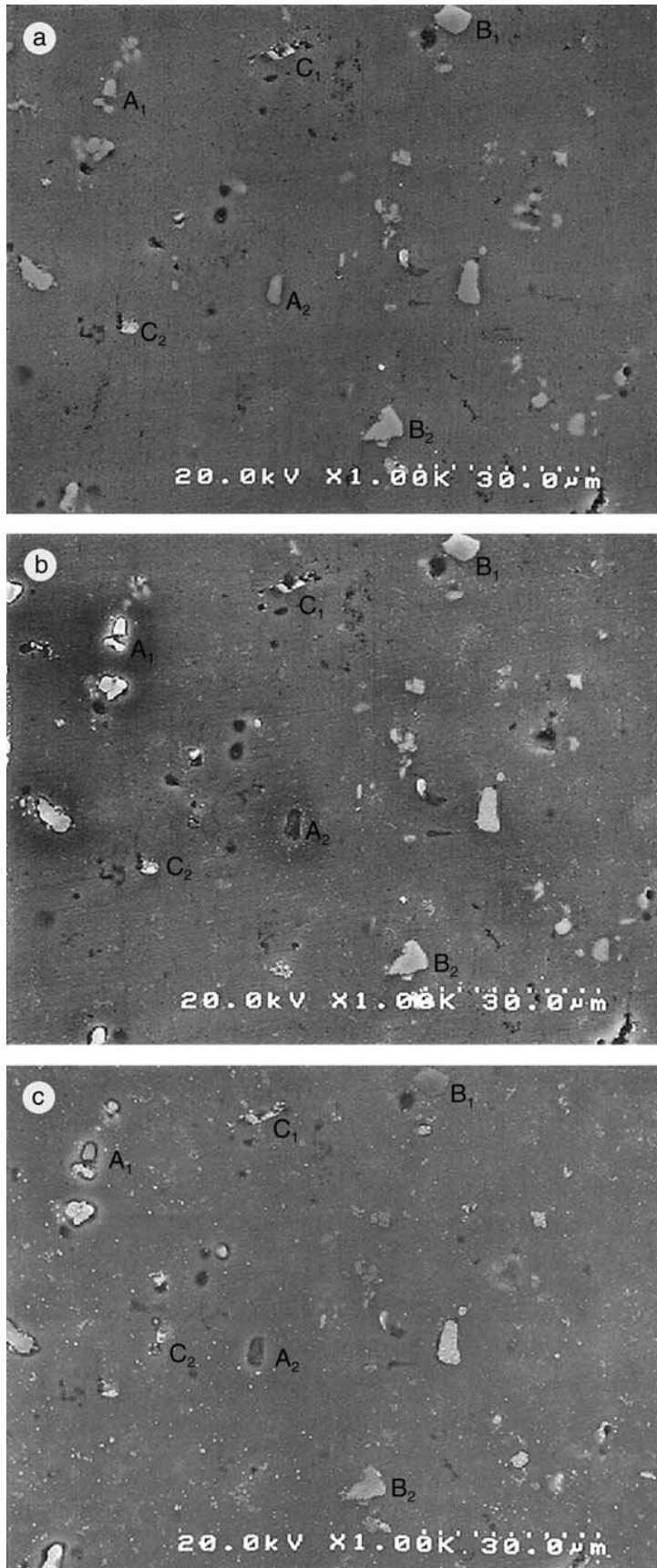


圖 2-9. 鋁合金 2024-T3 浸置 0.6M NaCl 溶液析出物顆粒形貌變化

(a)浸置前 (b)浸置 3.5 小時 (c)浸置 72 小時[22]

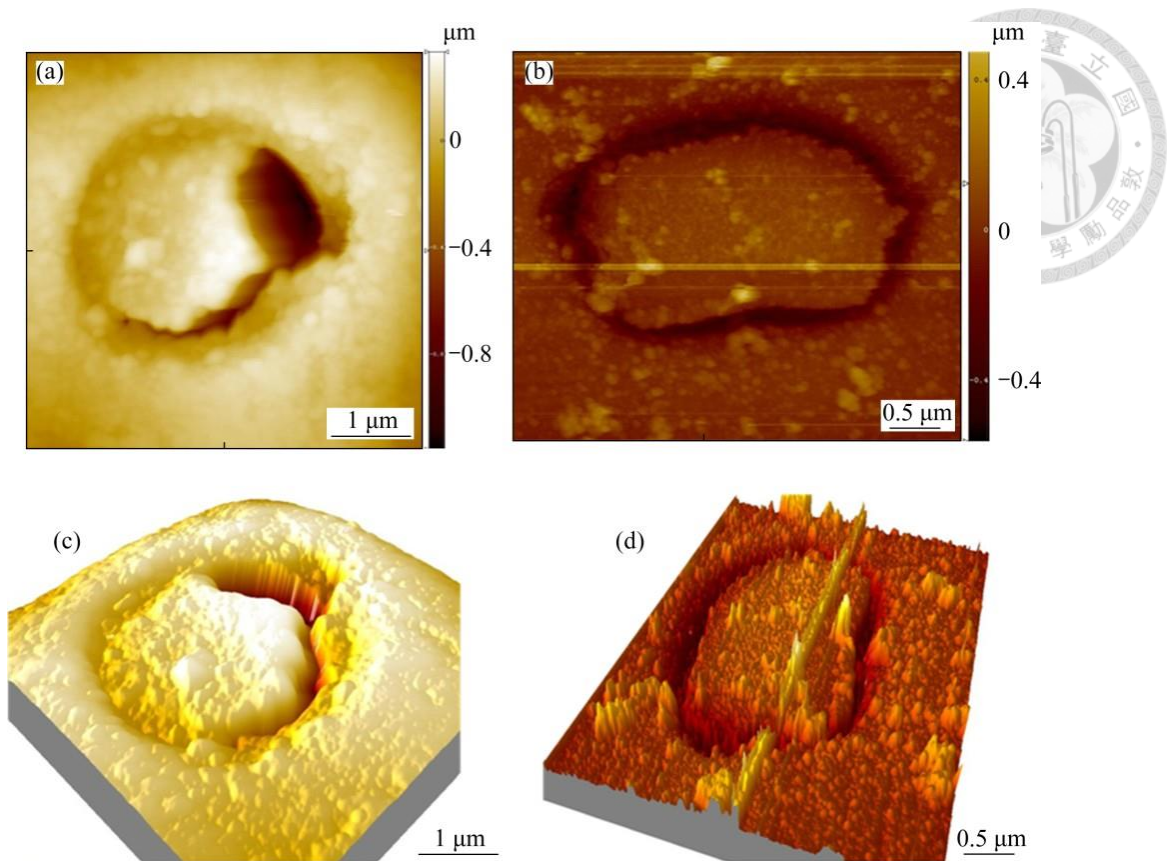


圖 2-10. 鋁合金 2024-T3 浸置於 3.5wt% NaCl 溶液 1 小時(左)與 3.5 小時(右)之 AFM 影像 (a)(b)2D 影像 (c)(d)3D 影像[21]

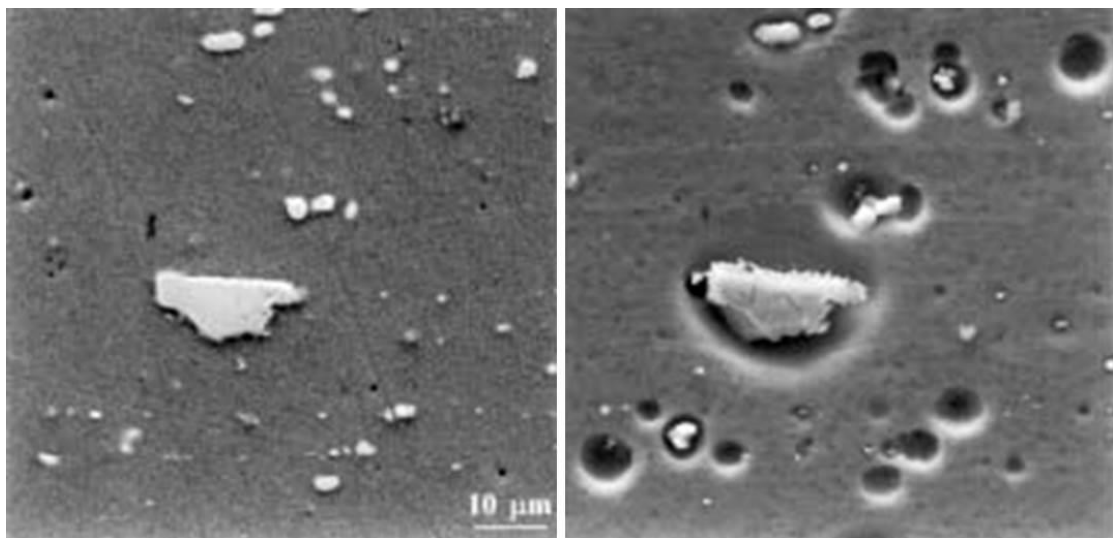


圖 2-11. 鋁合金 2024-T3 浸置於 0.5M NaCl 溶液之析出物形貌變化

左: 浸置前 右: 浸置 24 小時[24]



2-3 鋁合金表面處理

2-3-1 改質前處理

鋁合金進行表面處理之前，會先進行一些程序，來達到表面改質，這些程序目的在去除表面的油脂、有機物、氧化層、或是不純物等，這些物質是試片製作或是運送的過程中所生成或是黏附上去，由於這些物質會對表面處理有所不利(降低化學反應或是薄膜附著)，施行政序將這些物質去除是必要的。一般的情況下會採取幾個步驟[25]: (1)鹼洗處理 (2)酸洗處理 (3)潤洗。每個系統所需要的程序不盡相同，對於含銅的鋁合金(如:2 系列-2024 與 7 系列-7075)，除了鹼洗處理外還需要酸洗處理，而不含銅的鋁合金(如:6 系列-6056)生成鉍鹽薄膜只需要鹼洗處理即可[26]。

鹼洗處理的主要目的在於將表面的有機物或是油脂去除，大部分使用的是碳酸鈉或是矽酸鈉這兩個藥品，主要理由為它們可以提供足夠的鹼性且頗為經濟[3]，其餘的藥品還有氫氧化鈉和磷酸鈉，其中氫氧化鈉的鹼性相較其他藥品來的高。鋁本身是兩性物質，鹼性的環境會對鋁底材造成一定程度的影響。矽酸鈉的鹼洗處理會使鋁合金表面的鋁或是氧化鋁和矽酸鹽生成一層具有保護性的非晶質水合矽酸鋁($x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$)，矽酸鹽類的溶解度相當低，表示這層生成物並非靠潤洗即可洗去。雖然此層生成物可以阻止底材的溶出，但相對可以阻擋鋁基材和化成藥水的接觸，降低化成的效力[3.27]，而因為無法用簡單的沖洗方式去除，所以要使化成反應有良好的表現，那麼下一個道次的酸洗處理對此層矽酸鹽類的去除能力也需要納入考量。

酸洗處理的目的主要有將去除鹼洗處理時所生成的腐蝕產物與減薄鋁合金的氧化層，以達到較均質的表面有利化成藥水和鋁底材反應產生所需要的抗蝕皮膜，但酸洗處理會造成表面形貌變得較不平整，因酸洗處理並非均勻的在表面反應。酸洗處理有許多系統，有機或無機鹽甚至是兩者的混合，鉻酸鹽、硝酸與氫氟酸表現出不錯的酸洗能力，可以有效的移除表面氧化層與鋁合金內的析出相，

深度可達 1 μ m[28]，然而氫氟酸和鉻酸鹽對環境和人體有危害，對於替代方案也是部分研究者在努力的方向。Harvey[28]的團隊對前處理做了探討有意改良酸洗處理的配方。他們使用 Gibson Process 204B 鹼洗藥水與 Sanchem 1000(主要含有溴酸鈉)加上硝酸的酸洗藥水來對鋁合金 2024-T3 做前處理。鹼洗處理前可以發現 2024-T3 的氧化層厚度大約為 80-180 nm，透過 Electron Energy Loss Spectroscopy(EELS)做的元素分析(圖 2-12)可以發現，表層的組成為氧化鋁和氧化鎂的混合，在部分的區域可以發現一些 Cu 密集的部分，這對應到的是鋁合金中的析出物。鹼洗處理後的氧化層厚度則減少至 50-80 nm(圖 2-13)，表示鹼洗除了去掉有機物以外，實質上還可以減薄氧化層的厚度。酸洗處理的結果則顯示不同溫度與浸泡時間對於表面的形貌與氧化層會有不一樣的影響，例如 60°C處理 5 分鐘的氧化層相較 40°C處理 5 分鐘來的薄，但表面形貌卻也相較的不平整，此文獻並無繼續探討之後的化成反應，所以無法瞭解何者為較合適的參數。

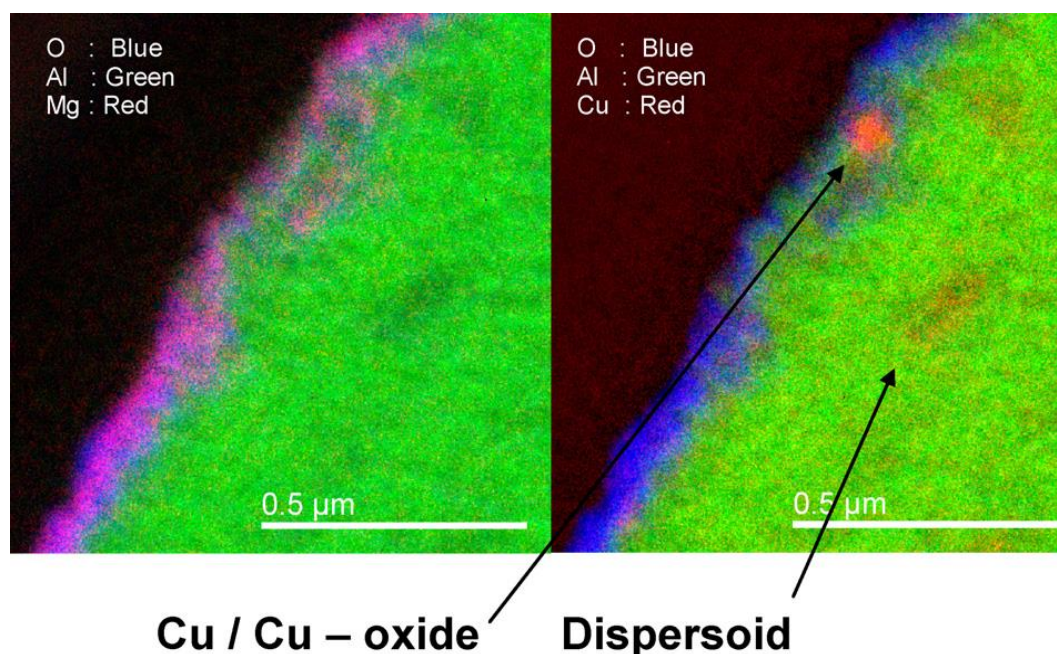


圖 2-12. 未經處理的 2024-T3 鋁合金 TEM 橫截面影像 (a)Mg-Al-O (b)Cu-Al-O 元素分布圖[28]

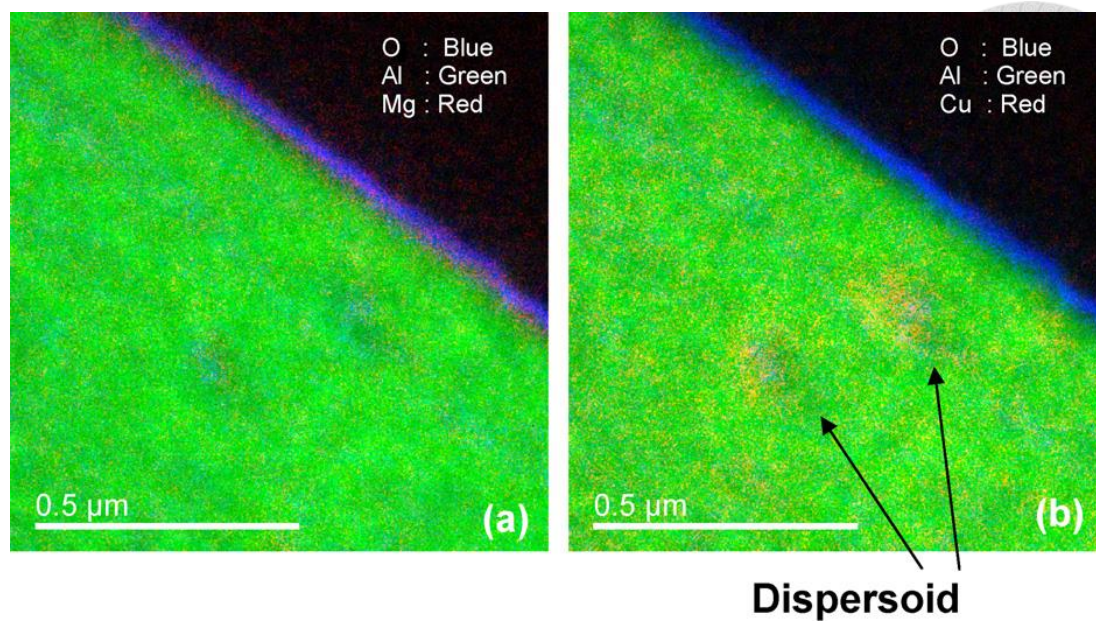


圖 2-13. 鹼洗處理後 2024-T3 鋁合金 TEM 橫截面影像 (a)Mg-Al-O (b)Cu-Al-O 元素分布圖[28]

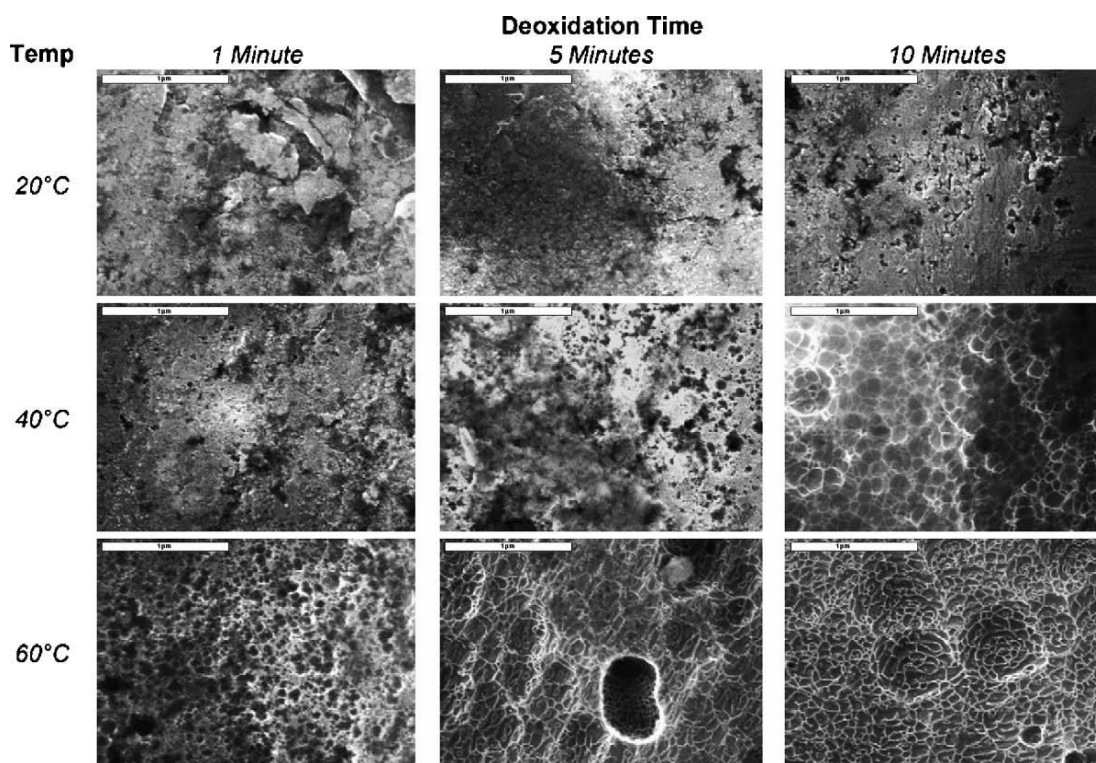


圖 2-14. HNO₃/BrO₃⁻酸洗去氧藥水不同溫度與浸泡時間對鋁合金 2024-T3 表面形貌之 SEM 影像[28]

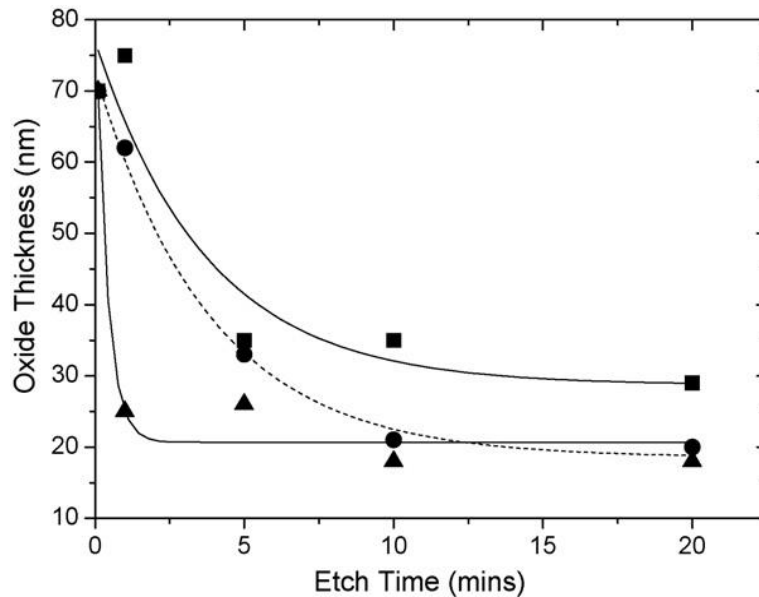


圖 2-15. 不同溫度與浸泡時間對氧化層厚度之影響

(■)20°C (●)40°C (▲)60°C[28]

Guo[3]的團隊以兩種不同的參數對鋁合金 2024-T3 做前處理:

(1)Turco 6849™ 鹼洗處理+ Smut-Go NC 酸洗處理

(2)碳酸鈉+矽酸鈉鹼洗處理+ (Sanchem 1000 +硝酸)酸洗處理

Turco 6849 主要含有壬基酚聚氧乙烯醚(Nonylphenoxypoly(ethyleneoxy)ethanol)、二甲苯磺酸鈉(sodium xylene sulfonate)、乙醇胺(ethanolamine)與三聚磷酸鈉(sodium tripolyphosphate)，Smut-Go NC 主要含有硫酸鐵($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)、硝酸與氟化氫鈉(NaHF_2)，Sanchem 1000 則主要成分為溴酸鈉 NaBrO_3 ，由圖 2-16(a)(b)可以看出不論用 Turco 6849 或是碳酸鈉+矽酸鈉鹼洗處理後的試片其 XPS 皆有 Si 的訊號差別在於以 Turco 6849 處理 Si 與 Al 的比為 0.43，相較以碳酸鈉+矽酸鈉處理 Si 與 Al 的比為 1.98，明顯的低了許多。之後將試片進行酸洗處理，可以發現 Si 的訊號皆減少許多，各別的 Si、Al 比來到 2×10^{-4} 與 3×10^{-4} ，表示兩個不同的參數都有洗除 Si 的能力。

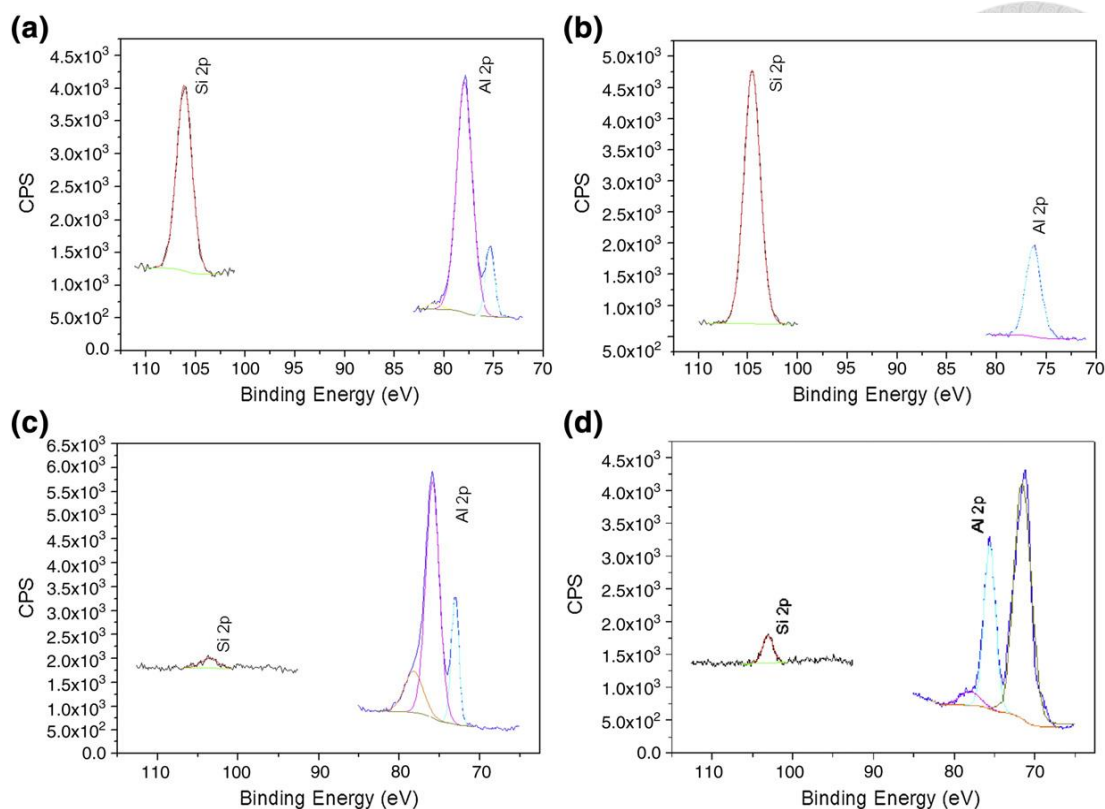


圖 2-16. 鋁合金 2024-T3 經不同前處理參數之 Si 與 Al 的 XPS 光譜

(a)Turco 6849 鹼洗處理 (b)碳酸鈉+矽酸鈉鹼洗處理

(c)Turco 6849 鹼洗處理+ Smut-Go NC 酸洗處理

(d)碳酸鈉+矽酸鈉鹼洗處理+(硝酸+ Sanchem 1000)酸洗處理 [3]

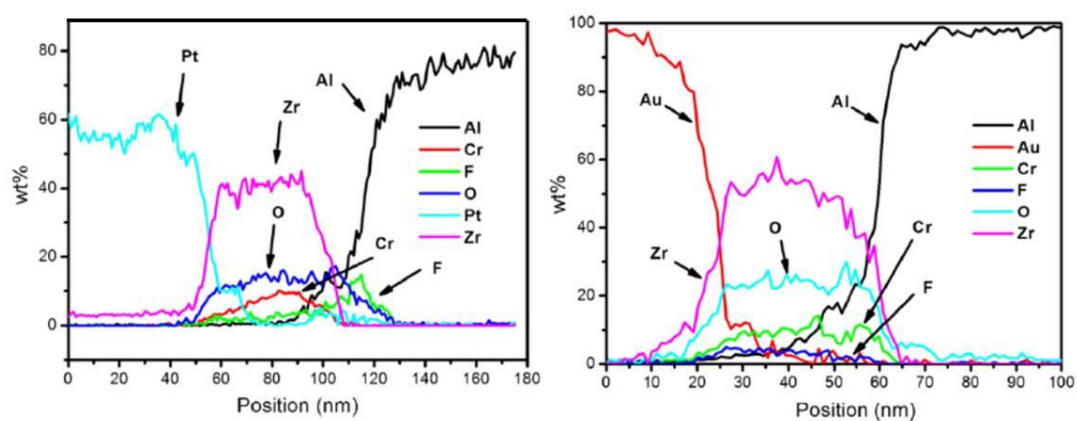


圖 2-17. 三價鉻化成後以 Nano-EDS 對元素作線掃描分析

(左)Turco 6849™ 鹼洗處理+ Smut-Go NC 酸洗處理

(右)碳酸鈉+矽酸鈉鹼洗處理+ (Sanchem 1000 +硝酸)酸洗處理[3]

2-3-2 化成處理

要在鋁合金表面生成具抗蝕能力的保護層的方式很多，例如 CVD、溶膠凝膠法、陽極處理、化成處理等方式[5.6]，其中化成處理因不需要通電流故所需要的設備較為簡單。化成的目的為透過化學反應使金屬表面的化學或是電化學性質可以達到一個較穩定的狀態，除此以外化成皮膜能增進抗蝕能力與後續塗裝的黏附性，而皮膜的厚度、均勻性、化學組成等要素會決定皮膜的抗蝕能力，常見的化成系統有鉻酸鹽(六價鉻或三價鉻)、鋁鹽、磷酸鹽、鈾鹽等[17.29]。

Zhu[30]將鋁合金 2024-T3 以 bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide 處理，並對其腐蝕性質作評估，從極化曲線可以得知，不論是陽極極化或是陰極極化的部分，有機皮膜皆有顯著的抑制物種氧化或還原，SEM 顯示處理後的試片浸泡 8 小時其一次析出物依然和底材相連接，表示有機化成處理有其可用性。三價鉻化成系統(Trivalent Chromium Process, TCP)是目前替換六價鉻系統最主流的選擇，但依然有不少團隊在研究非鉻化成系統(Non-Chromium Process, NCP)，Li[17.29]的團隊對非鉻化成系統(NCP)作相當深度的探討，他們研究了 Zr/Zn 系統與 Zr/Ti 系統和三價鉻化成的比較，發現這三者在結構上相似，都有著雙層的結構，雖然外層的組成不同，但內層的部分皆為 Al-O-F 的組成，三個系統在化成機制上也都有相似之處，都是以 pH 值來驅動，不同的地方在於厚度，而根據極化曲線的比較，Zr/Ti 系統的抗蝕能力相對之下比較差，甚至和沒處理過的底材相似，而 TCP 和 Zr/Zn 則表現了一定程度的抗蝕能力。雖然鋁合金化成系統有許多種類，但系統間的比較並非相當完備，何種使用環境適用哪種系統還需要做深度的探討。

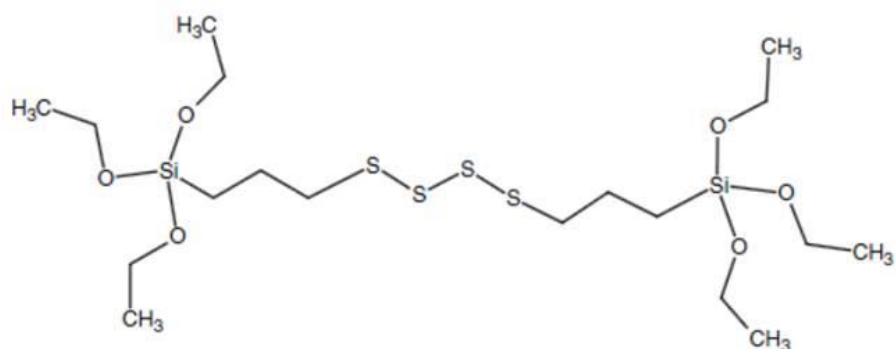


圖 2-18. bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide 之結構式[30]

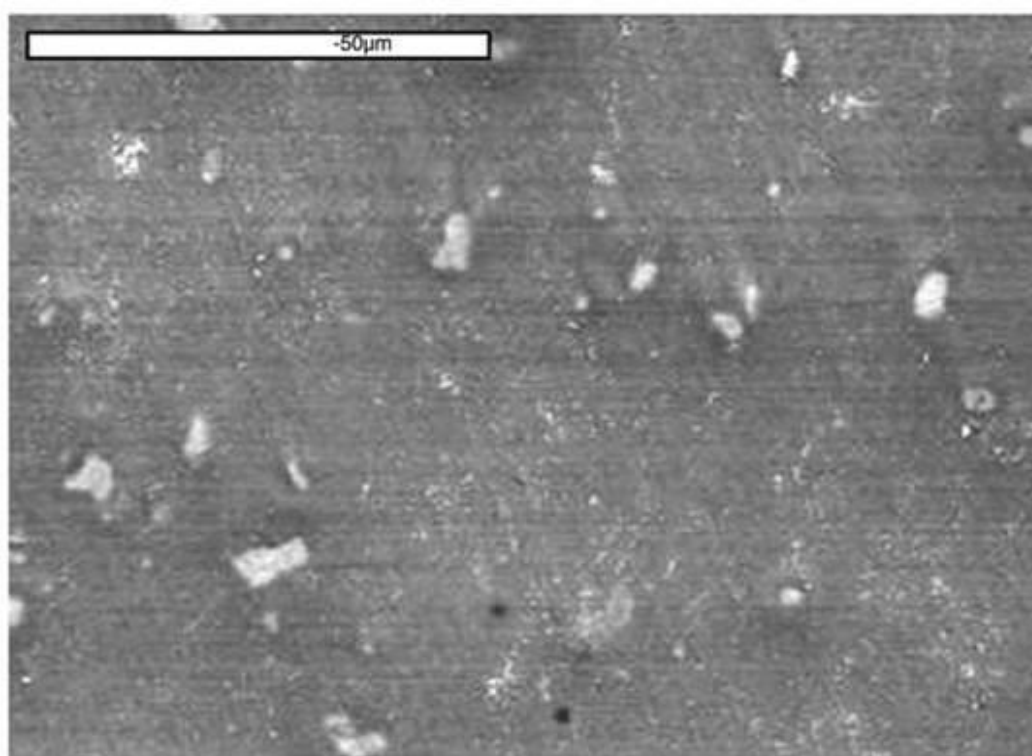


圖 2-19. 鋁合金 2024-T3 經 bis-sulfur silane 處理後浸泡於 0.6M NaCl 溶液 8 小時之 SEM 影像[30]

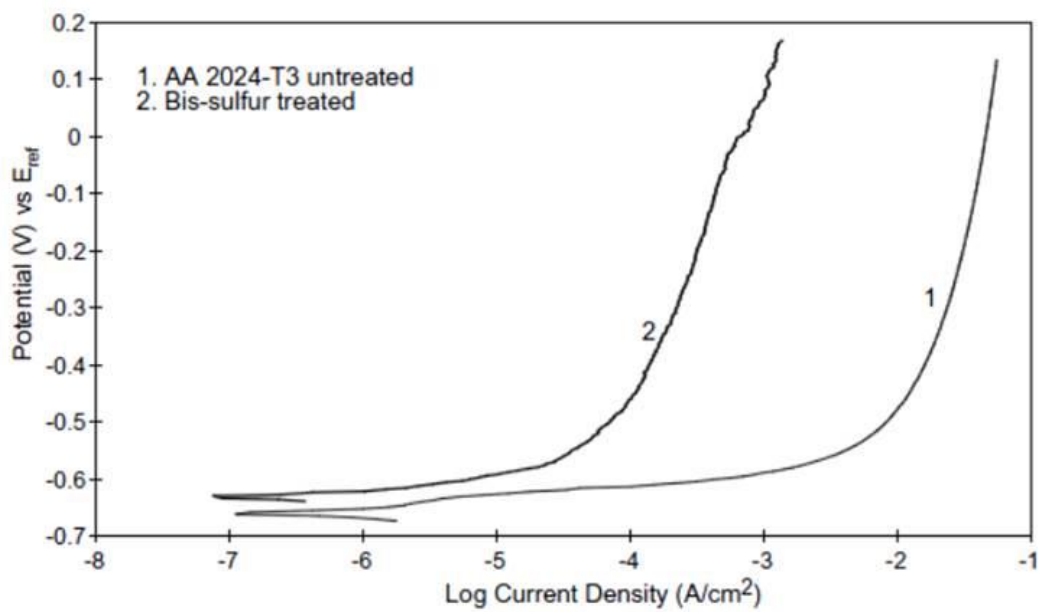


圖 2-20. 鋁合金 2024-T3 陽極極化曲線(1.未處理 2.經 bis-sulfur silane 處理)[30]

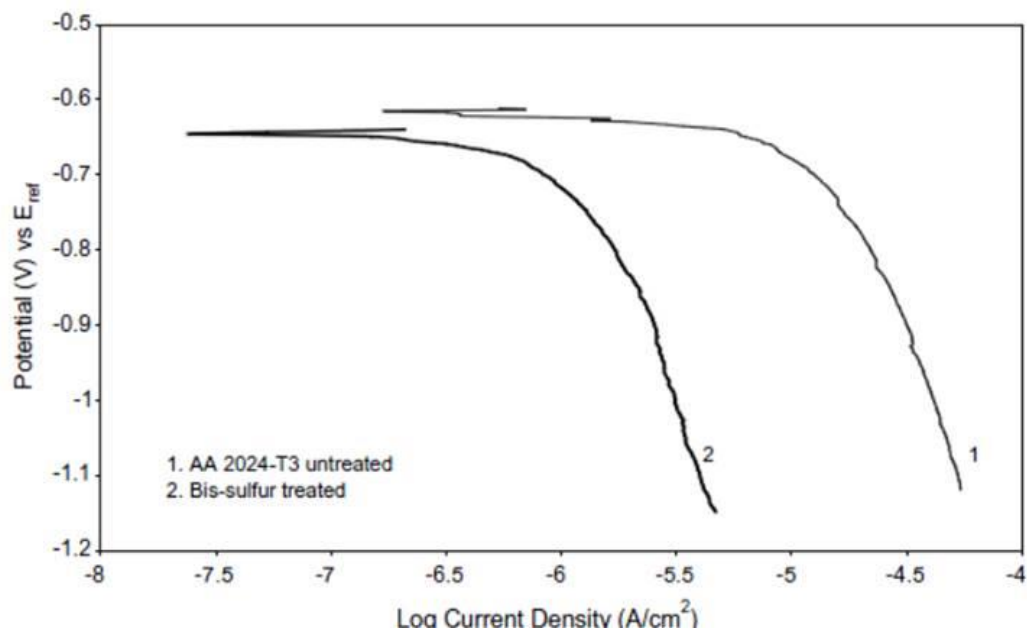


圖 2-21. 鋁合金 2024-T3 陰極極化曲線(1.未處理 2.經 bis-sulfur silane 處理)[30]

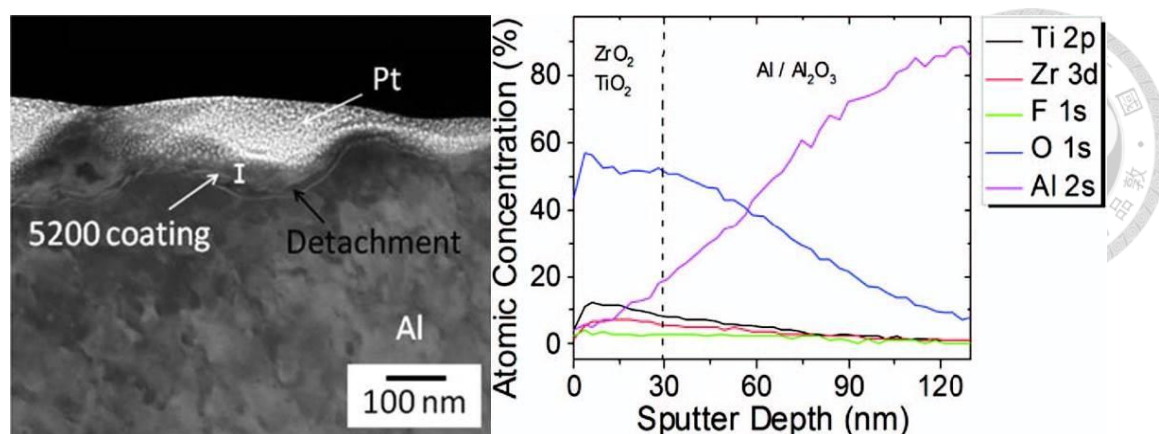


圖 2-22. 以 Bonderite M-NT 5200 藥水處理鋁合金 2024-T3 之

(左)TEM 影像 (右)AES 縱深分析[29]

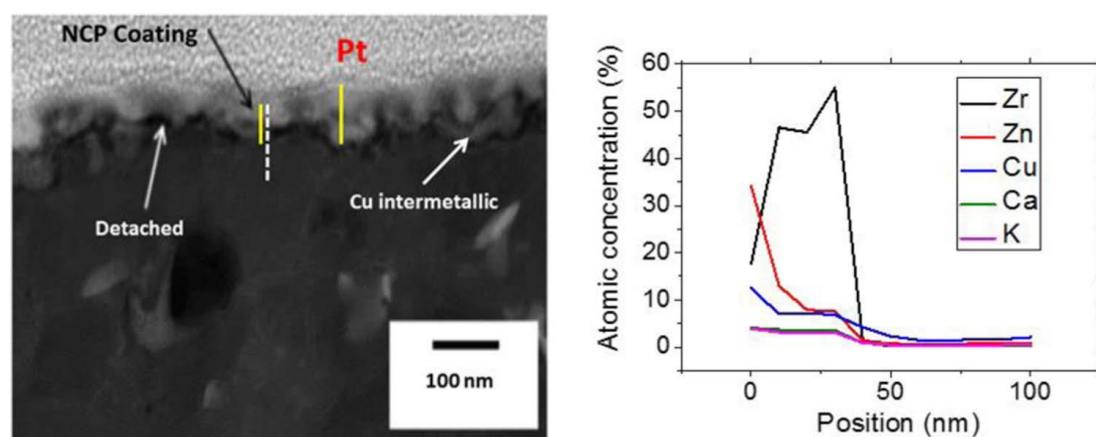


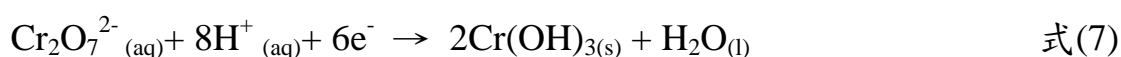
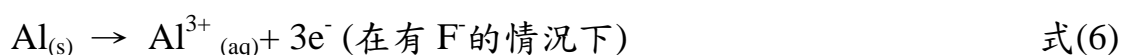
圖 2-23. NCP(Zr/Zn)處理鋁合金 2024-T3 之 (左)TEM 影像 (右)AES 縱深分析[17]

表 2-3. 鋁合金 2024-T3 經不同化成處理系統之電化學性質比較(由文獻再製)[29]

Coating	E_{corr} (V vs Ag/AgCl)	$R_p (*10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2)$	Electrolyte
Uncoated	-0.31 ± 0.04	5.1 ± 0.7	0.5M Na_2SO_4
Bonderite M-NT 5200	-0.35 ± 0.04	6.5 ± 1.0	0.5M Na_2SO_4
Bonderite M-Cr T5900	-0.23 ± 0.03	64.3 ± 3.3	0.5M Na_2SO_4
NCP	-0.15 ± 0.01	71.3 ± 22.1	0.5M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.1\% \text{ NaCl}$

2-3-3 六價鉻化成處理

六價鉻具有極高的抗蝕能力，其皮膜內未完全反應的六價鉻離子可以在皮膜受到損傷的時候，擴散至損傷部進行還原來修復皮膜，故被大量應用在需要質輕且耐蝕的航空器中。六價鉻的成膜機制和三價鉻的有所不同，六價鉻化成是靠鋁底材氧化生成鋁離子使六價鉻還原成三價鉻來形成化成皮膜，Kendig[31]等人對六價鉻化成提出了機制：



六價鉻化成藥水當中主要包含鉻酸鹽、含氟鹽類與氰化鐵錯離子和氰化亞鐵錯離子的混合物，添加含氟鹽類主要目的為提供 F^{-} ， F^{-} 可以促使鋁底材的氧化層崩解，促使 Al^{3+} 的溶出，而氰化鐵錯離子和氰化亞鐵錯離子則可以做為加速劑，有添加氰化鐵錯離子的化成皮膜厚度可以提高，氰化鐵錯離子可以快速的氧化鋁基材而自身還原成氰化亞鐵錯離子，此時六價鉻還原成三價鉻，而氰化亞鐵錯離子再氧化成氰化鐵錯離子[32]。六價鉻成膜可以分成兩個階段，第一階段在起初的 30 秒內，此時電化學活性非常高，在這之後電化學活性開始降低到一平穩階段，在這兩時期中，化成皮膜皆持續生長[33]。

對於商用鋁合金，六價鉻化成皮膜的機制就沒有那麼簡單，Hagans 與 Haas[34] 以 AES 和 XPS 研究發現六價鉻化成皮膜厚度依序為：鋁合金底材 > Al-Cu-Mg 相 > Al-Cu-Fe-Mn 相，他們認為在含銅量比較高的析出相上，氰化鐵錯離子會和 Cu 生成不可溶的鹽類使 Cr^{6+} 無法還原成 Cr^{3+} ，使這類析出物上的皮膜不會太厚。然而對於析出相對於六價鉻化成的確切影響並沒有一致的答案，這會隨著浸泡時間、前處理、藥水配方、處理溫度與酸鹼值有關[35]。Kulinich[36]的團隊將鋁合金 2024-T3 浸泡到六價鉻藥水當中(含有 CrO_3 、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 NaF)5 秒，並且以 AES 分析，發現發生去合金化的 S 相周圍光環狀(halo-like)結構和鋁底材的 Cr 含量相

似，而 Cr 在與底材依然接觸的 Al-Cu-Fe-Mn 相和 Al-Cu-Mg 相上含量較多，由此可知，初期的六價鉻化成是在析出相上面生成而底材的部分較少，隨著時間增加至 30 秒，可以發現鋁底材部分的六價鉻皮膜也開始生成，在析出相的形貌上也有些許的改變，他們進一步提到浸泡時間拉長，Cr(VI)/Cr(VI)+Cr(III) 的值也會上升，其代表著六價鉻化成皮膜自我癒合的能力，也發現此數值會隨處理時間而趨於平緩。

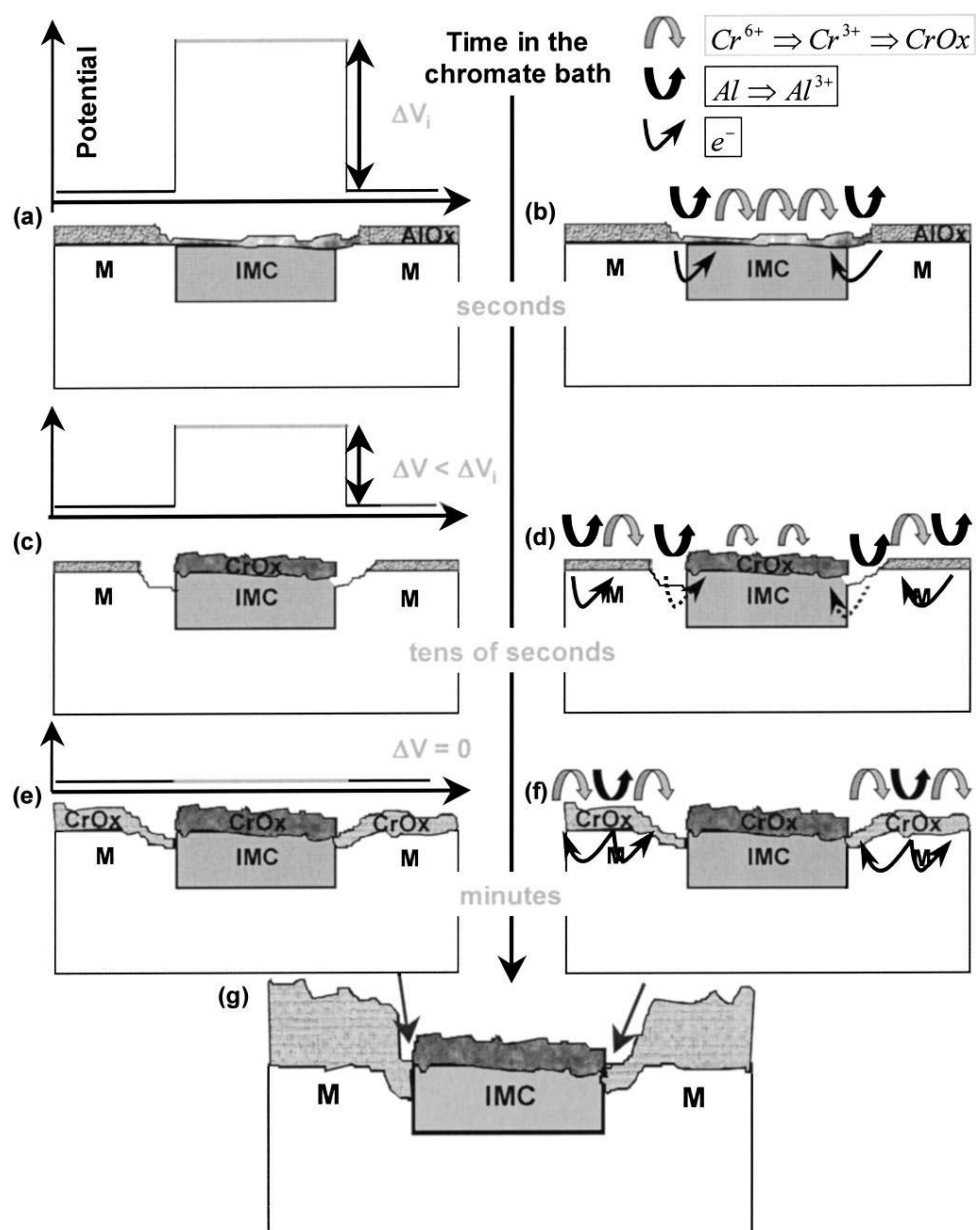


圖 2-24. 六價鉻化成皮膜在析出相附近之成膜機制示意圖[35]

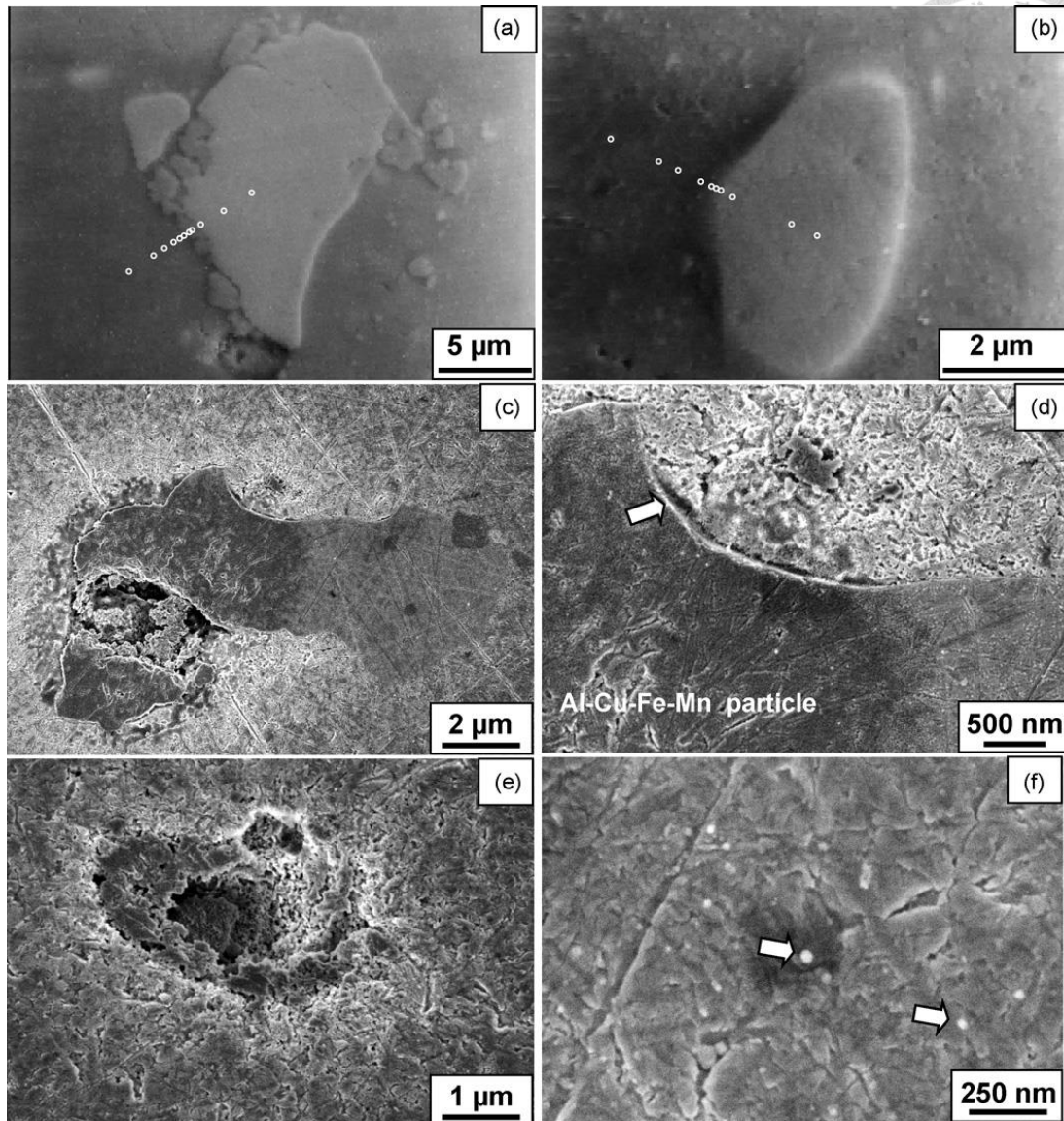


圖 2-25. 鋁合金 2024-T3 浸泡於六價鉻藥水(CrO_3 、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 NaF)5 秒之 SEM 影像

(a)Al-Cu-Fe-Mn 相 (b)Al-Cu-Mg 相

(c)Al-Cu-Fe-Mn 相與相鄰的光環狀(halo-like)結構

(d)(c)部分之放大圖 (e)去合金化的 Al-Cu-Mg 相與相鄰的光環狀結構

(f)鋁底材，白色箭頭為溶出的氧化鋁顆粒[36]

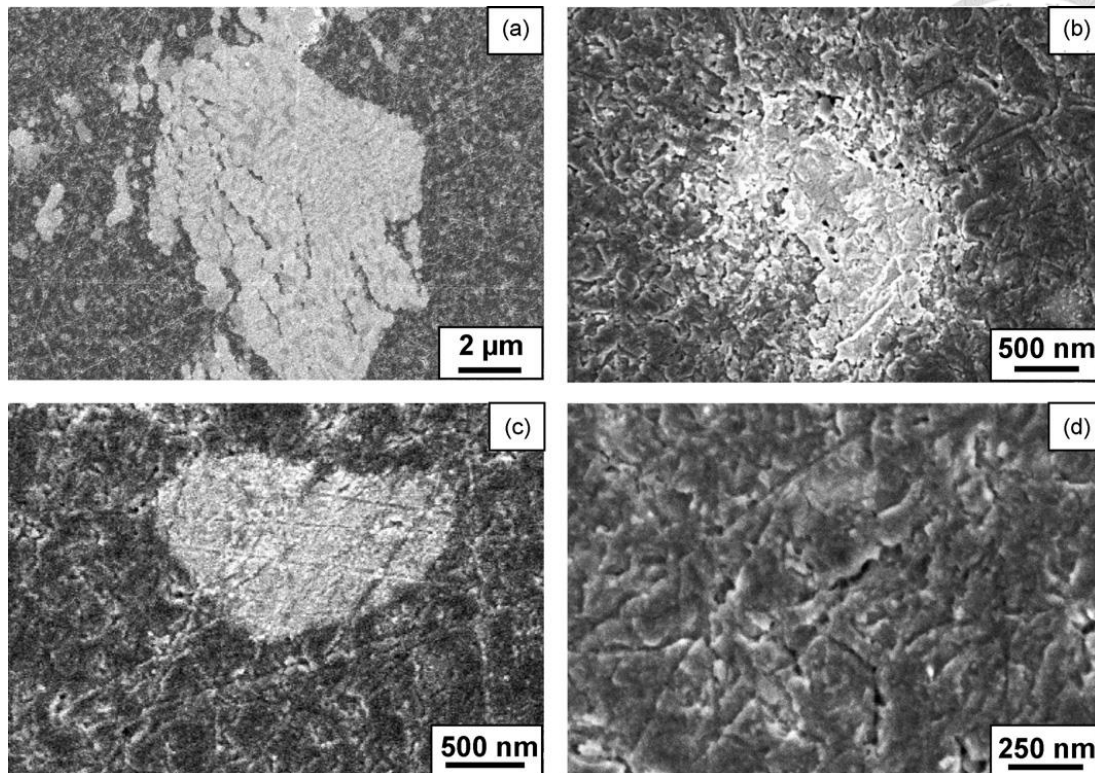


圖 2-26. 鋁合金 2024-T3 浸泡於六價鉻藥水(CrO_3 、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 NaF)5 秒之 SEM 影像

(a)Al-Cu-Fe-Mn 相 (b)溶出的 Al-Cu-Mg 相

(c)較完整的 Al-Cu-Mg 相 (d)鋁底材[36]

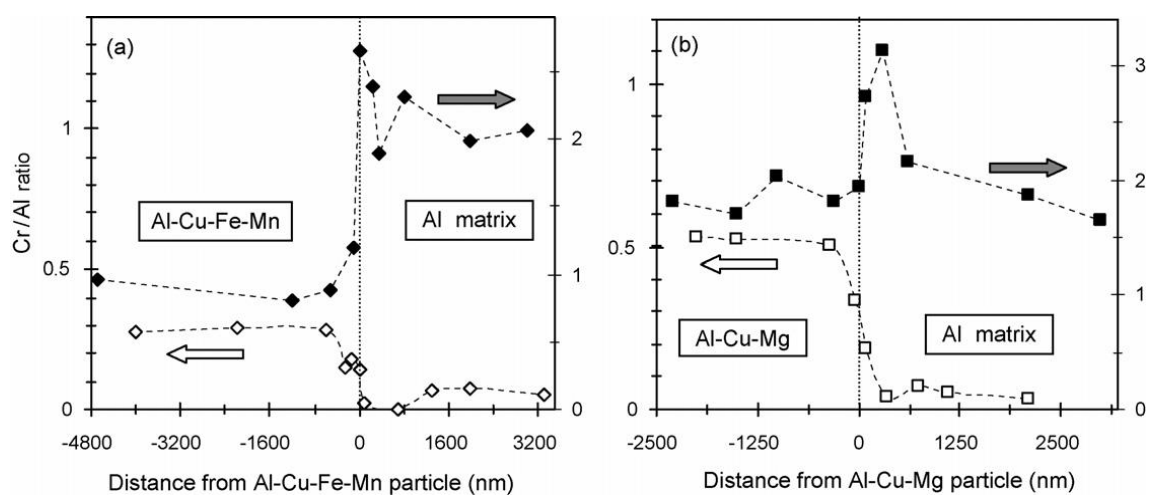


圖 2-27. 不同種類析出相與接壤的鋁底材之 Cr/Al 比例

(白色記號為浸泡 5 秒 黑色記號為浸泡 30 秒)[36]

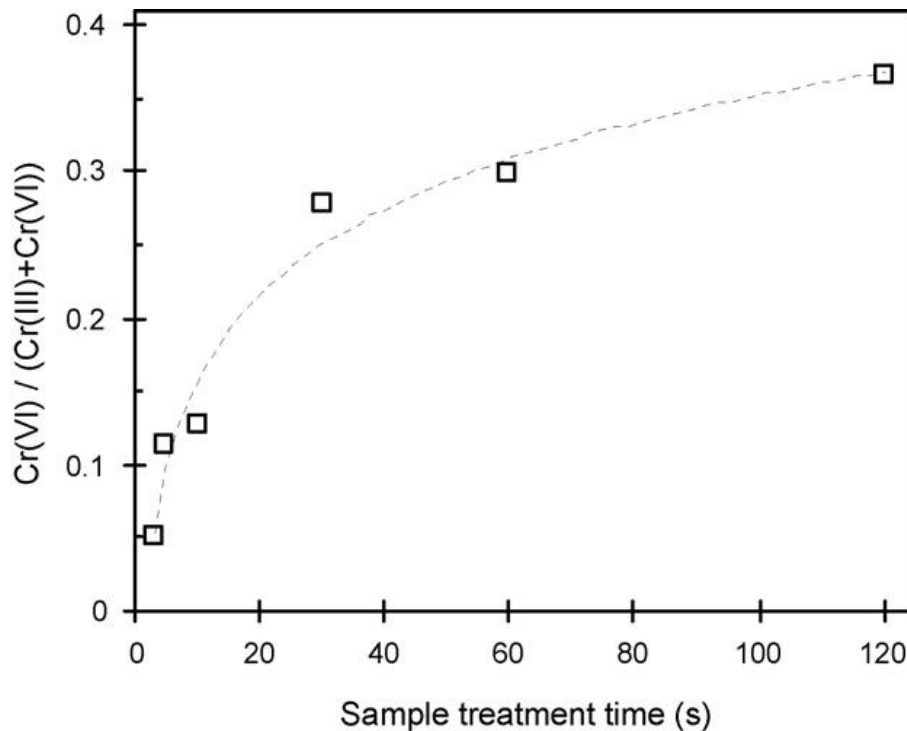
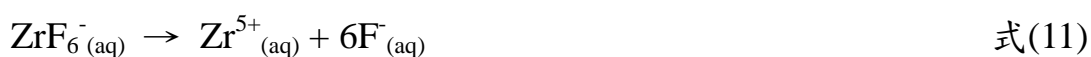


圖 2-28. 六價鉻化成皮膜之自我癒合能力評估圖[36]

2-3-4 三價鉻化成處理

六價鉻化成系統擁有良好的抗蝕能力與後續塗裝性質，被使用在鋁合金上已久，但六價鉻已被證實是對環境和人體有害的物質，對人體有致癌和致突變的可能性，使用上受到越來越多法規的限制[3.4]，危害物質限制指令(Restriction of Hazardous Substances Directive, RoHS)當中規範電子電機設備在製造的時候禁止使用六價鉻，勢必要找出替代六價鉻的方案。三價鉻化成系統是目前最主流，兩者的價態不同對人體的影響也不太一樣，且三價鉻是人體所需要的微量元素，也有優良的抗蝕能力與塗裝性質[32]。一般三價鉻化成藥水內主要成分為：氟鉍酸鹽(H_2ZrF_6 或 K_2ZrF_6)、Cr(III)的氧化物(Cr_2O_3 or $\text{Cr}(\text{OH})_3$)、硫酸鉻($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$)、含氟鹽類等，且化成的酸鹼值大約控制在3.8~4間[37]，三價鉻的機制大致如下[32.37]: 當鋁被浸入三價鉻化成藥水中，藥水內含有的 F^- 會攻擊鈍態的 Al_2O_3 層，使得鋁底材溶出產生 Al^{3+} ，此時 H^+ 還原成氫氣使的pH值上升，上升的pH值促使藥水內含有的氟鉍酸鹽與鉻鹽轉換成水合氧化物而在表面沉積生成連續且緻密的氧化

物，國防大學的葛明德教授[38]則在鋁合金5052上對此理論做了驗證，由開路電位(Open-Circuit Potential, OCP)來看，當鋁合金被浸入化成藥水後，可以看出電位往負的方向偏移，此現象的成因為F⁻攻擊Al₂O₃，使得Al³⁺溶出，到了一個最小值後開路電位開始往正方向偏移，此偏移表示表面開始有水合氧化物生成，最後電位平緩的上升，表示表面氧化物的生長達到一穩定階段，他們根據藥水的組成總結出以下化學反應：



在三價鉻化成皮膜的結構方面透過 SEM 和 AES[4.32.37]可以得知表層為 Zr 和 Cr 的混合氧化層再來是 AlF₃ 和 Al₂O₃ 的混合層最後是鋁底材。完成的三價鉻化成可以透過時效後處理來使其抗蝕能力進一步提升[4.39]。

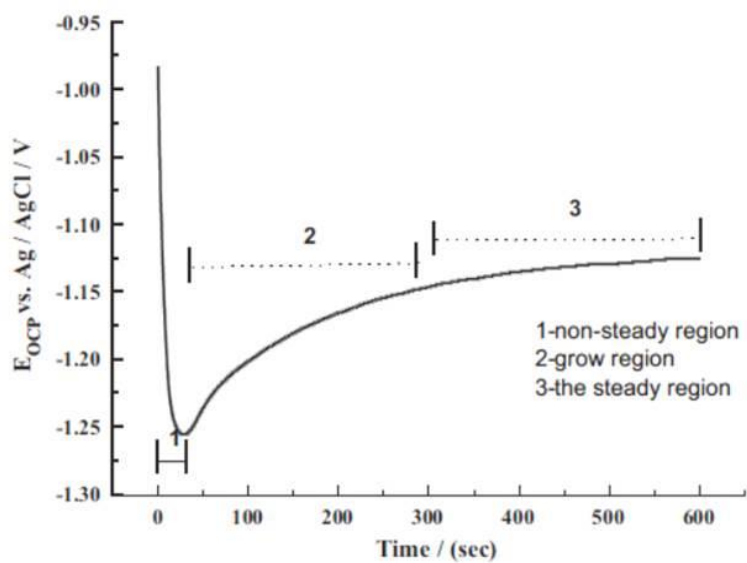


圖 2-29. 鋁合金 5052 浸置於三價鉻化成藥水($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, KZrF_6 , NaF)中之 OCP 曲線[38]

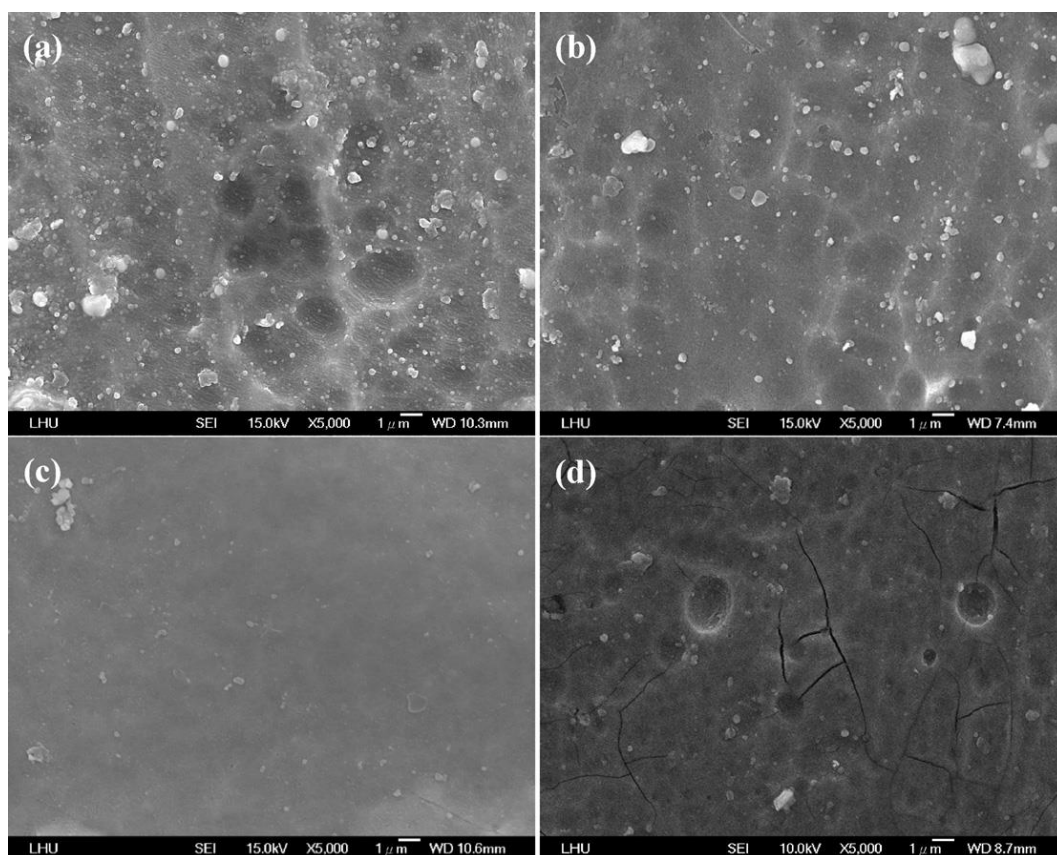


圖 2-30. 鋁合金 5052 經 35°C 三價鉻化成之表面形貌 SEM 影像 (a)未處理 (b)1 分鐘 (c)5 分鐘 (d)10 分鐘[38]

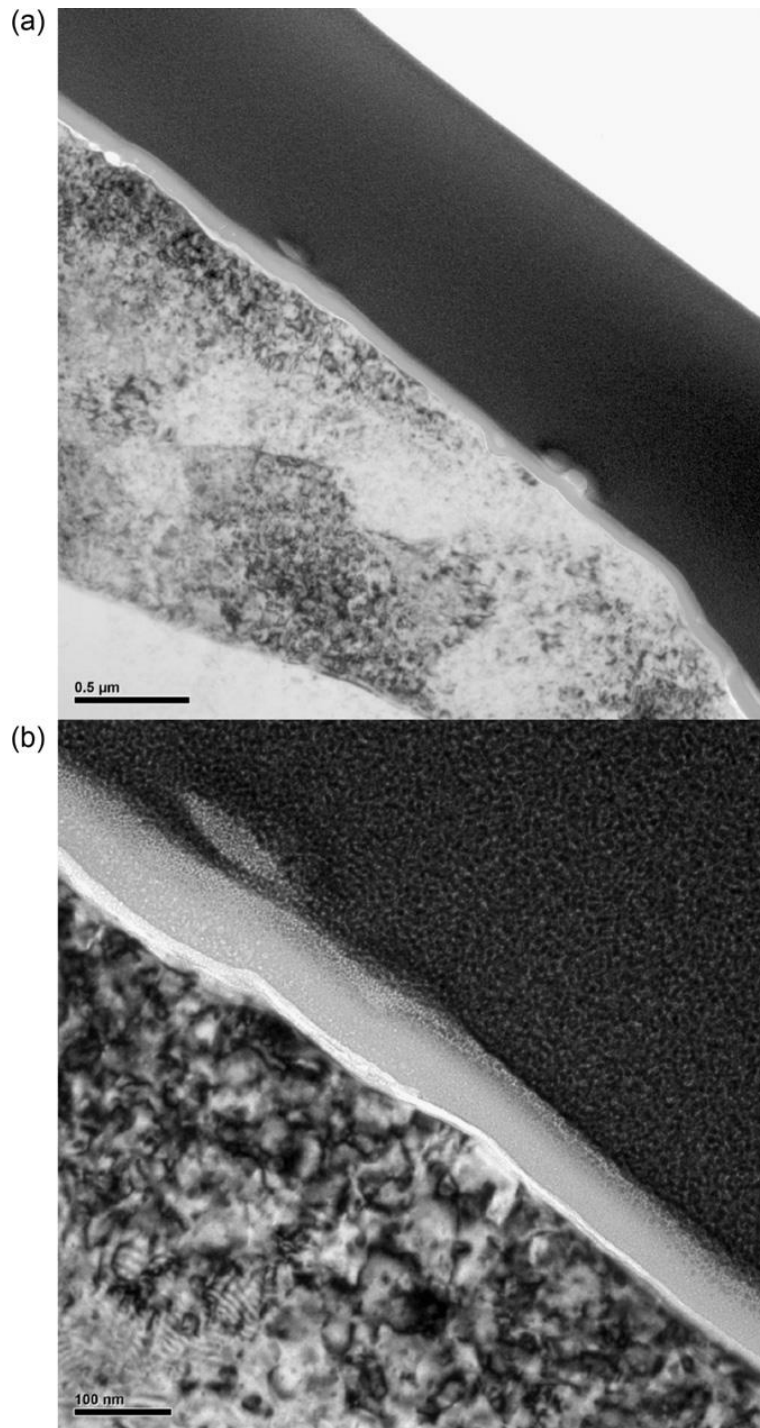


圖 2-31. 鋁合金 5052 經 35°C 三價鉻化成 5 分鐘之 TEM 橫截面圖

(a)較小倍率 (b)較大倍率[38]

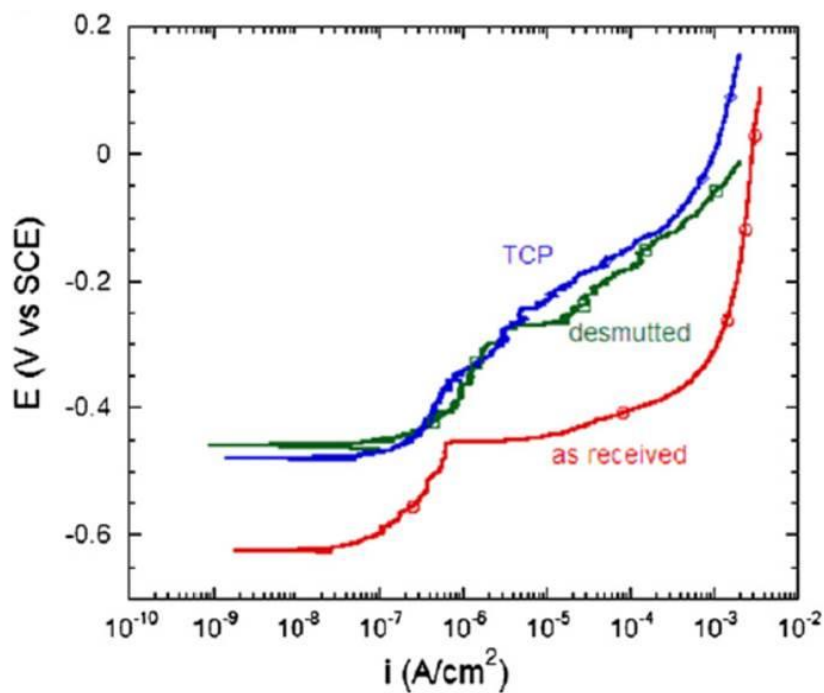


圖 2-32. 鋁合金 2024-T3 經不同程序處理之陽極極化曲線 [3]

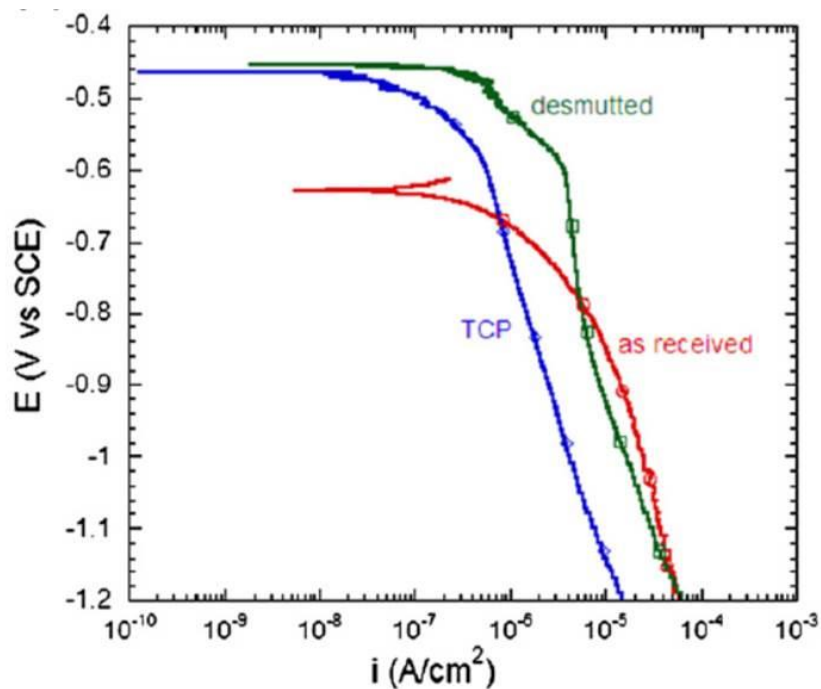


圖 2-33. 鋁合金 2024-T3 經不同程序處理之陰極極化曲線[3]

(Desmutted: 室溫下以 Smut-go NC 藥水處理 5 分鐘)

TCP: Desmutted 後在室溫以 Alodine 5900S 藥水處理 5 分鐘)

Zr & Cr Oxide
$\text{AlF}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$
Alloy substrate



圖 2-34. 鋁合金經 TCP 處理之結構示意圖(厚度未按照比例，由文獻中整理再製)[4.32]

三.實驗參數與步驟

3-1 試片前處理

本研究所使用的試片為 1mm 厚鋁合金 2024-T3 滾軋材，利用感應耦合電漿質譜儀(ICP-MS)對其進行成分的分析。為了探討析出物和各個製程間的關係，所有試片皆須經粗磨、細磨和拋光步驟，試片先以 400 號數砂紙研磨，再來 800、1200、2500、4000 號砂紙研磨，各號數砂紙間會調整試片角度 90° 以確保去除前一號數砂紙刮痕，最後以 $1\mu\text{m}$ Al_2O_3 粉末和去離子水配成之懸浮液精細拋光至鏡面，以大量去離子水沖洗拋光顆粒並配合光學顯微鏡確認是否析出物清晰可見，再將試片施以超音波震盪清除表面不純物，之後吹乾即可實行表面處理。部分試片因特殊原因不施以上述程序。

3-2 製程參數

三價鉻化成製成主要包含三個步驟:(1)鹼洗前處理 (2)酸洗前處理 (3)三價鉻化成處理。

鹼洗前處理使用的是 Chemetall 公司所生產的 Oakite 61B，主要成分有:矽酸鈉(Na_2SiO_3)、碳酸鈉(Na_2CO_3)、磷酸鈉(Na_3PO_4)、溶液 pH 值約在 12.4~12.8。

酸洗前處理使用兩種不同參數: (1)Henkel 公司生產的 Deoxidizer 6 和硝酸 (150g/1L)之混合，其主要含:重鉻酸($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、氫氟酸(HF) (2)市售 60%純度硝酸與去離子水體積 1:1 混合。

三價鉻化成處理使用 CHEMEON TCP-HF (舊稱:METALAST TCP-HF)，主要成分含有硫酸鉻(Cr_2SO_4)、氟鋇酸鉀(K_2ZrF_6)、氟硼酸鉀(KBF_4)。

表 3-1. 鹼洗前處理參數

鹼洗藥水				
藥水名	濃度	pH	溫度(°C)	時間(分)
Oakite 61B	60g/L	12~13	80	15

表 3-2. 酸洗前處理參數

酸洗藥水			
藥水名	濃度	溫度(°C)	時間(分)
Deoxidizer 6	150g HNO_3 /L	RT	3
硝酸	1:1(volume) with D.I water (414g HNO_3 /L)	RT	3

表 3-3. 三價鉻化成處理參數

三價鉻化成藥水				
藥水名	濃度	pH	溫度(°C)	時間(分)
CHEMEON TCP-HF	25 vol% with D.I water	3.7	30	8

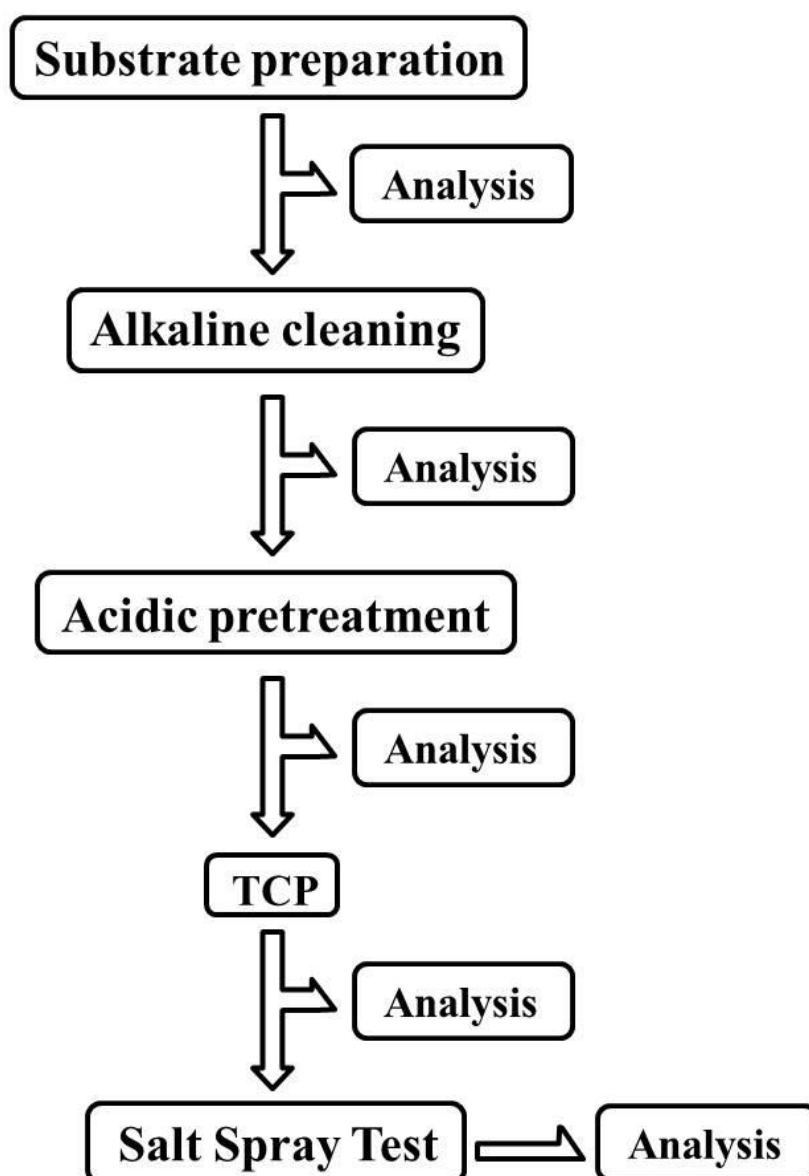


圖 3-1. 實驗流程圖

3-3 微結構分析

3-3-1 掃描式電子顯微鏡

本研究利用加熱式掃描電子顯微鏡(JEOL JSM 6510)及場發式掃描電子顯微鏡(NOVA Nano SEM 450)收集二次電子及背向散射電子之成像，二次電子(Secondary electron)成像可以分辨試片表面高低起伏形貌，觀察試片拋光後、化成處理過程中試片表面析出物差異、皮膜組織形貌、皮膜腐蝕後的形貌；背向散

射(Back-scattering electron)電子成像可以得到原子序差異所得之對比，輕元素顯像較暗而重元素則呈現明亮影像，藉此可以得到試片析出物和基材因合金元素含量差異所造成的差異，藉由此來對照析出物對於皮膜的影響，也利用 EDS 能譜分析儀可作試片表面元素定性及半定量分析。

3-3-2 能量散布光譜儀

EDS一般搭載於SEM和TEM上，可以對試片進行半定量的元素分析。當原子內層電子被其他粒子(光子、電子)撞擊激發而脫離其軌域後，較外層電子隨即向內填補，因而發散出一特徵X-ray，此特徵X-ray的能量經過分析可以知道其所對應的元素為何，由於遭SEM的聚焦電子束轟擊的影響區域為一水滴狀，深度可達幾個微米，因此其分析結果可能會包含欲測點周邊及下方的訊號，依此無法作為精準含量的分析。

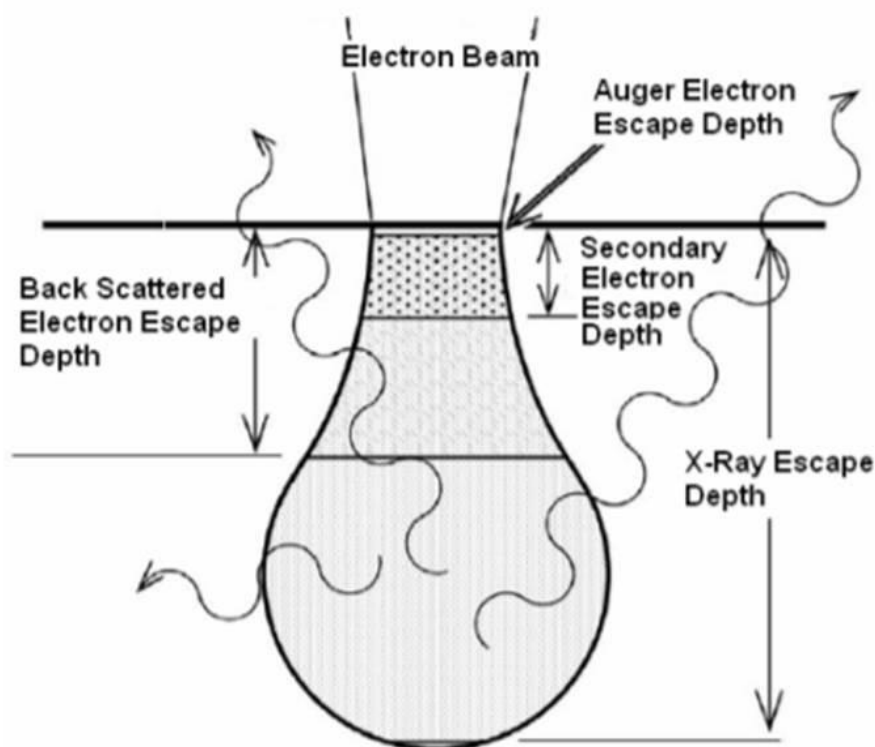


圖 3-2. 入射電子束與底材的交互作用示意圖

3-3-3 歐傑電子能譜儀

當高能量電子束轟擊至試片表面時，會有不同種類的訊號產生，入射電子撞擊激發內層電子使內層電子游離後，為了彌補電子空缺，外層電子會填入內層軌域而釋放能量，此能量再激發另一個外層電子游離，此即為歐傑電子。歐傑電子來自於表面約 50 \AA 的深度內，故可以用來測定極表面的元素組成，本研究使用的是 JEOL JAMP 9510F 歐傑電子能譜儀。

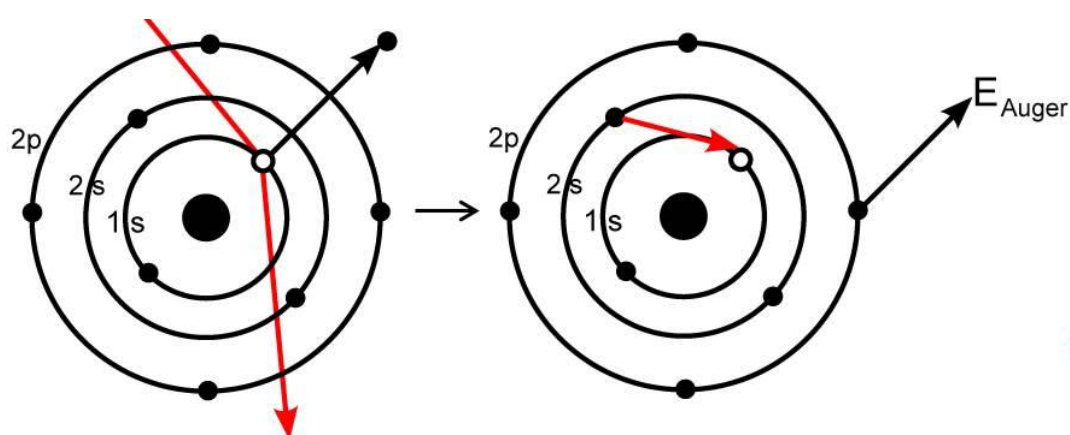


圖 3-3. 歐傑電子生成示意圖

3-4 腐蝕測試

3-4-1 鹽霧測試

鹽霧試驗依據 ASTM B117 規範，使用鹽水濃度為 5wt%，試片傾角依據航空產業要求為 6° ，飽和蒸汽桶內溫度為 47°C ，噴霧室溫度為 35°C ，壓力為 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ ，測試時間為 168 小時，規範 (MIL-DTL-5541F) 要求需在 193cm^2 內肉眼可見蝕點(直徑 $>0.79\text{mm}$)要少於五點。

四.實驗結果與討論



4-1 鋁合金 2024-T3 底材分析

4-1-1 ICP-MS 化學成分分析

本研究使用的鋁合金 2024-T3 滾軋材，其成分分析與 ASTM 規範鋁合金 2024-T3 的成分範圍如下表 4-1 所示，表 4-1 顯示的是 ASTM 規範鋁合金 2024-T3 的成分範圍，對照兩組數據可以證明本研究使用的鋁合金 2024-T3 在規範許可當中。

表 4-1. 鋁合金 2024-T3 底材分析

鋁合金 2024-T3						
元素	Cu	Mg	Mn	Fe	Other	Total
含量(wt%)	4.00	1.26	0.62	0.37	0.08	100
許可量(wt%)	3.8~4.9	1.2~1.8	0.3~0.9	0.5(max)	0.15(max)	100

4-1-2 底材表面形貌分析

鋁合金添了合金元素使內部形成析出相顆粒來強化鋁基材。經過精細拋光的鋁合金可以看到不同種類及狀態的析出相顆粒分布在其表面，由圖 4-1 與圖 4-2 可以看出不同種類的析出相與其大小與分散的情形，析出物的分布並非一個均勻狀態。圖 4-3 與圖 4-4 顯示較大的放大倍率，可以看出析出相並非只有微米等級的大小，在底材的部分還有奈米等級的析出相存在，由文獻回顧可以瞭解，奈米等級的析出相顆粒可能為二次析出物或是分散相，此種顆粒大小對於腐蝕的影響並不顯著。圖 4-5 和圖 4-6 顯示的是 Al-Cu-Fe-Mn 析出相和 Al-Cu-Mg 析出相顆

粒，觀察兩者歸納其差異，Al-Cu-Fe-Mn 析出相邊緣較為不規則，且會呈現如“島”般的分散，表面常會有裂痕的存在，這與底材經過滾軋有關，由於析出相屬於介金屬化合物，質硬且脆，經滾軋容易碎裂生成裂縫，Al-Cu-Mg 析出相的邊緣較為圓滑且顆粒尺寸相對較小。

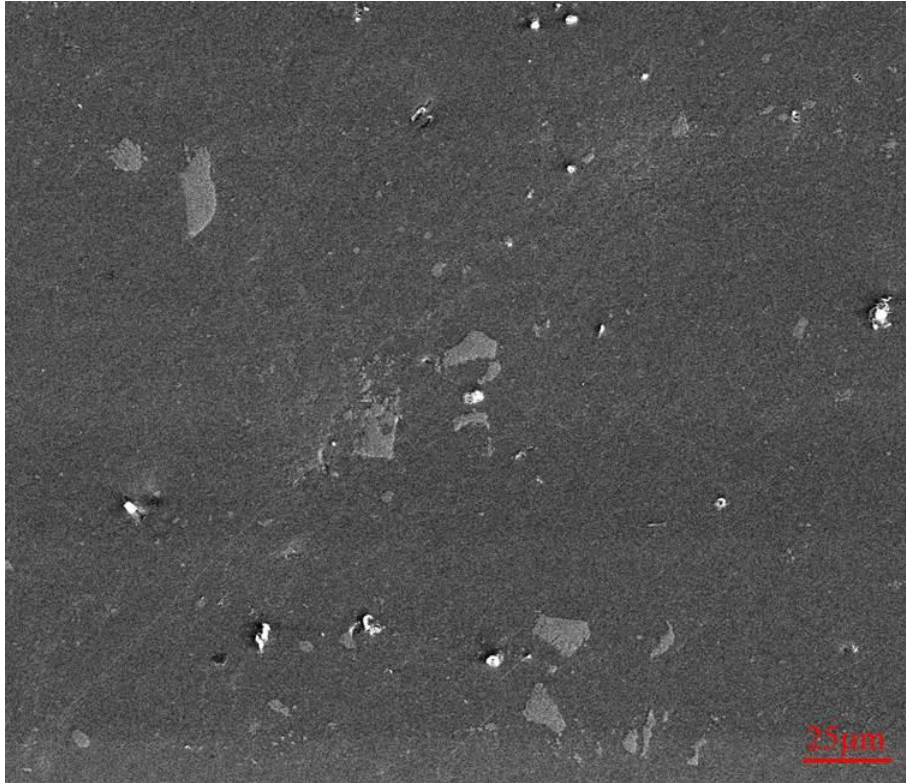


圖 4-1. 鋁合金 2024-T3 精細拋光後表面 SEM 二次電子影像

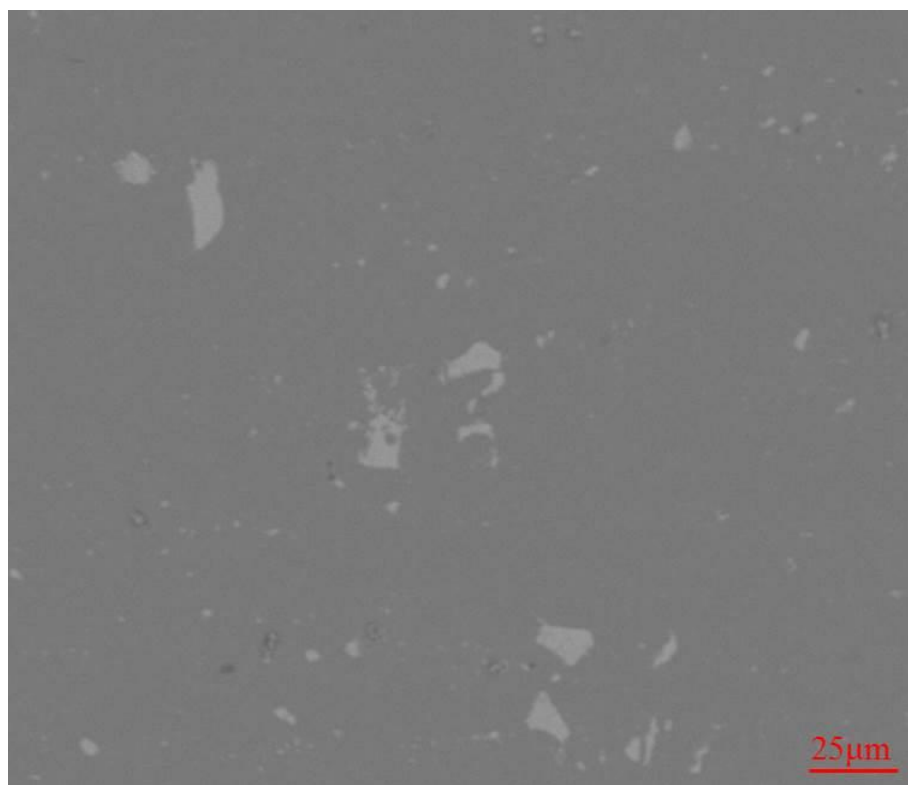


圖 4-2. 鋁合金 2024-T3 精細拋光後表面 SEM 背向散射電子影像

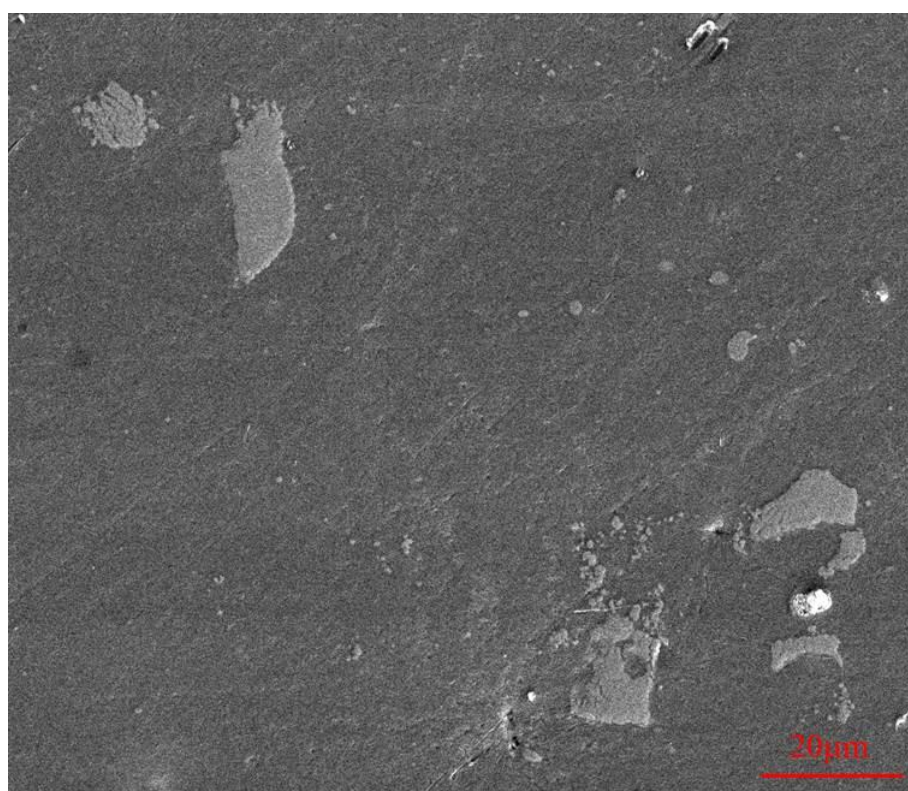


圖 4-3. 鋁合金 2024-T3 精細拋光後表面 SEM 二次電子影像(較大倍率)

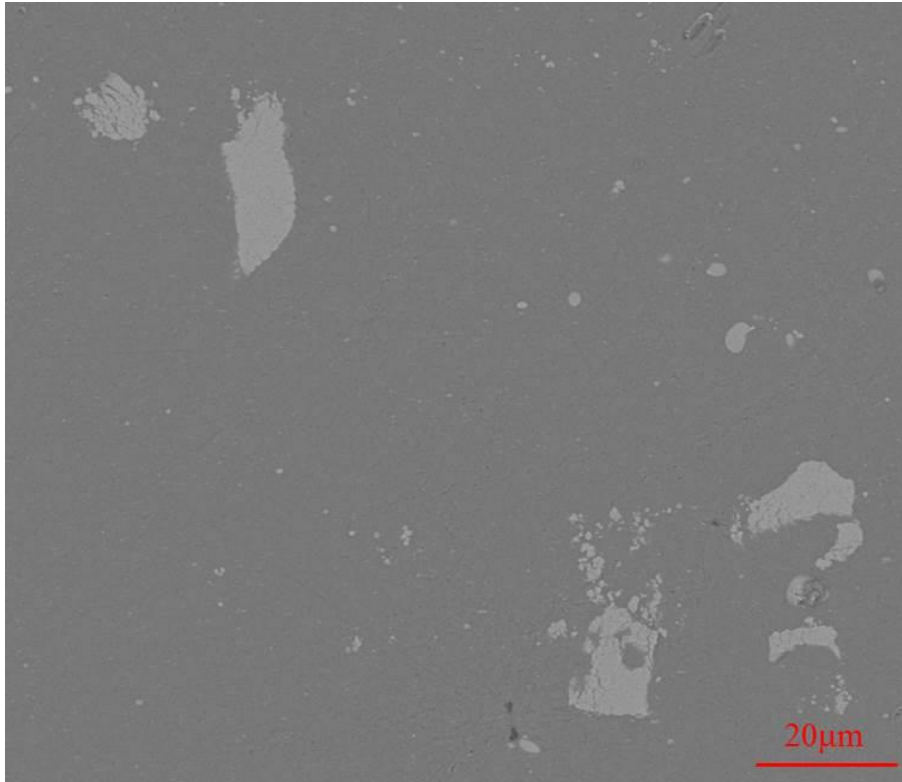


圖 4-4. 鋁合金 2024-T3 精細拋光後表面 SEM 背向散射電子影像(較大倍率)

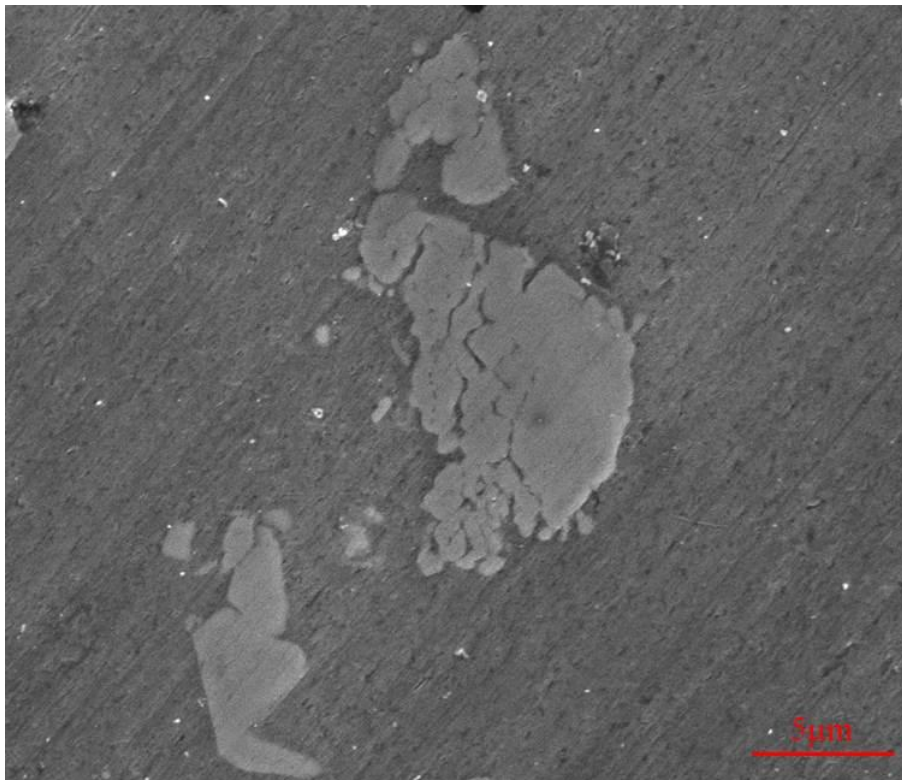


圖 4-5. Al-Cu-Fe-Mn 析出相顆粒

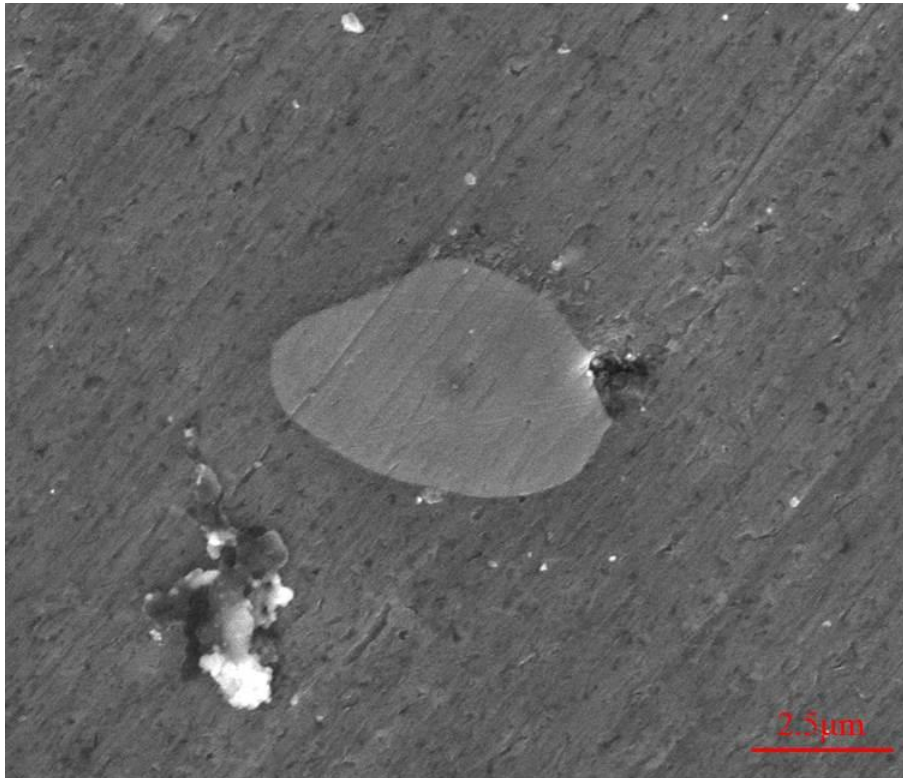


圖 4-6. Al-Cu-Mg 析出相顆粒

4-2 前處理與三價鉻化成之表面分析

4-2-1 表面巨觀觀察

鋁合金施以不同階段的前處理，試樣表面的色澤會改變，在未處理前所有的試片皆以 $1\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ 精細拋光至鏡面，表面無明顯的粗刮痕。圖 4-7 為試片處理過度時表面的色澤變化，鹼洗前處理和硝酸酸洗前處理以後試片的表面依然保持鏡面，和處理前的試片差不多，而 Deoxidizer 6 酸洗前處理會使試片色澤呈現灰色且非鏡面，是所有前處理當中表面變化最多的，三價鉻化成處理對表面的影響並不大，可以發現的是任何參數酸洗後的試片經三價鉻藥水處理後其色澤會再偏暗一些。

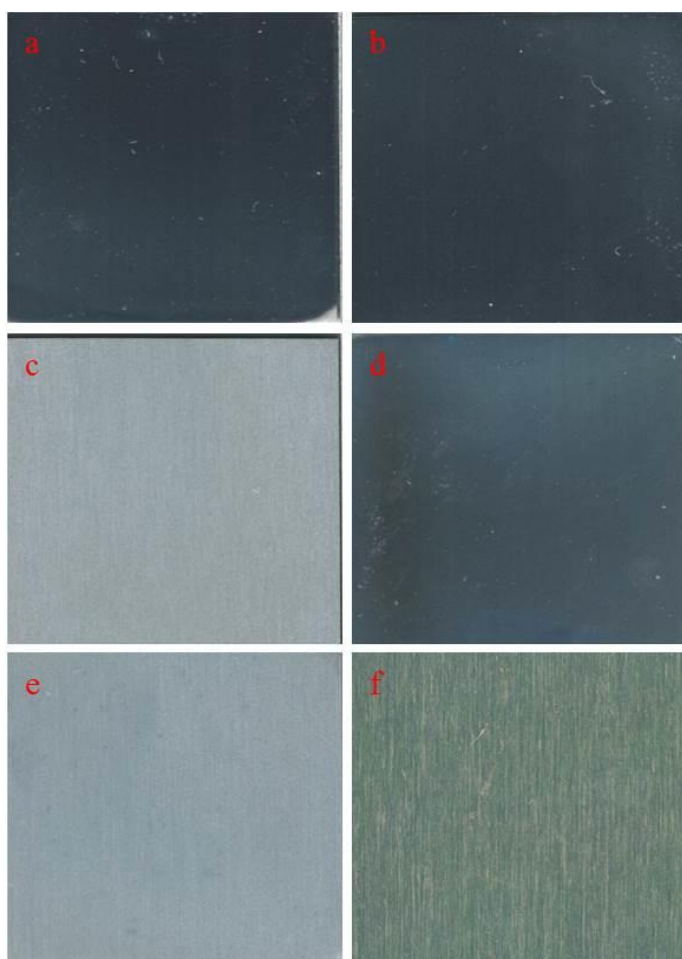


圖 4-7. 鋁合金 2024-T3 不同階段處理試片表面色澤

(a)鹼洗前處理 (b)硝酸酸洗前處理

(c) Deoxidizer 6 酸洗前處理 (d)硝酸酸洗前處理+三價鉻化成

(e) Deoxidizer 6 酸洗前處理+三價鉻化成 (f)六價鉻化成試片(未拋光)

4-2-2 表面微觀觀察

圖 4-8 顯示的是鋁合金 2024-T3 隨著各階段處理表面形貌的過渡。由圖 4-8(b) 可以看出鹼洗前處理對於試片的影響不大，大部分析出物顆粒並沒有明顯的溶出或是在顆粒旁邊生成壕溝，仍保持完整且和底材接壤。圖 4-9(較大倍率)下可以看到，部分顆粒溶出的產物，會黏附在表面上(黃框處)，上方的 Al-Cu-Fe-Mn 析出相(紅框處)有小壕溝的生成，鹼洗藥水 Oakite 61B 內含有矽酸鈉(NaSiO_3)，在鹼洗處理時有機會生成矽酸鋁或其他的矽酸鹽類，由 EDS 分析也可看出部分的區域有 Si 的訊號。

酸洗前處理分成兩個參數，圖 4-10 為階段性硝酸前處理的表面形貌，分別代表 1 分鐘、2 分鐘和 3 分鐘。由表面形貌來看，硝酸酸洗是一個較為緩和的活化方式。在酸洗過程中，鋁底材的部分無太大的變化，對於析出相而言，Al-Cu-Fe-Mn 析出相顆粒並無受到太大的影響，與底材接壤的部分仍完整無壕溝生成；Al-Cu-Mg 析出相則較為複雜，在 1 分鐘硝酸酸洗處理即可觀察到 Al-Cu-Mg 析出相有去合金化的現象，顆粒表面出現細微孔洞且不平整的狀態，部分顆粒與底材的界面會有壕溝生成，此現象為 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 的溶出而生成富含 Cu 的殘留物，使得該析出相平衡電位相較原先轉為較鈍態，腐蝕方式轉變為似鈍態析出相的機制或是界面的化學反應性較高所致。隨著酸洗時間拉長可以看出 Al-Cu-Mg 析出相持續溶出，部分顆粒被洗除留下坑洞與殘留物。圖 4-11 顯示一些特別的區域，由 EDS 分析結果，A 點顯示的是去合金化的 Al-Cu-Mg 析出相，B 點則為 Al-Cu-Fe-Mn 析出相，C 點和 A 點皆屬 Al-Cu-Mg 析出相，但 C 點的析出相顆粒並沒有明顯去合金化的現象，EDS 結果顯示 C 點顆粒元素 Mg 的比例較 A 點來的少，由此可知 Al-Cu-Mg 析出相去合金化會和 Mg 的含量有關。EDS 結果中無發現 Si 的成分存在，顯示硝酸酸洗前處理可以洗除鹼洗前處理所留下的矽酸鹽類。圖 4-12 是階段性 Deoxidizer 6 酸洗前處理的表面形貌，由上而下依然代表是 1 分鐘、2 分鐘及 3 分鐘。表面形貌可以看出 Deoxidizer 6 酸洗會在表面形成

許多隕石坑般的凹洞，形成的位置不規則，這顯示 Deoxidizer 6 酸洗是一個侵蝕性較強的活化方式。隕石坑的大小會隨著酸洗處理時間拉長而擴大，數量上也有增多的現象。從二次電子影像來看，表面被嚴重侵蝕，無法清楚分辨析出相顆粒，不論 Al-Cu-Mg 析出相和 Al-Cu-Fe-Mn 析出相都被嚴重的侵蝕，配合背向散射電子影像來看可以發現凹洞的生成位置並非和析出物顆粒的位置有關，即使是底材的部分依然會有凹洞生成的可能。在 Deoxidizer 6 酸洗前期即存在較深的孔洞(圖 4-12b)，以孔洞形狀判斷，此種孔洞源自於 Al-Cu-Mg 析出相。Al-Cu-Fe-Mn 析出相受到侵蝕的模式和 Al-Cu-Mg 析出相有所差異，Al-Cu-Fe-Mn 析出相較不易被洗除而留下孔洞，原因為 Al-Cu-Fe-Mn 析出相通常較 Al-Cu-Mg 析出相來的大，酸洗後的 Al-Cu-Fe-Mn 析出相表面呈現粗糙且有細微孔洞的分布。

三價鉻化成後的試片表面形貌和酸洗過後的形貌相差不多，表示三價鉻化成藥水對底材的侵蝕並不大。硝酸酸洗後施以三價鉻化成的表面形貌可以發現表面有較密集但較細小的脫水裂痕的現象，這表示三價鉻皮膜有達到一定的厚度。以 EDS 分析各析出物發現不論哪一種析出物皆有 Cr 或 Zr 的訊號，未完全溶出 Al-Cu-Mg 析出相其 Cr 或 Zr 的訊號都有比 Al-Cu-Fe-Mn 析出相來得明顯。

Deoxidizer 6 酸洗後的試片本身表面起伏相當巨大，在三價鉻化成以後有部分區域有較明顯的脫水裂紋，顯示即使是在鋁底材的部分化成反應並非均勻。以 EDS 分析發現 Cr 和 Zr 的訊號相較硝酸酸洗後三價鉻化成的試片都非常的不明顯，而 Deoxidizer 6 酸洗處理後本身較難找出 Al-Cu-Mg 相的殘存顆粒，所以對於何種析出相的 Cr 和 Zr 訊號較強並無法比較，但可以發現的是不論底材或是顆粒上的 Cr 和 Zr 的訊號都非常不明顯。六價鉻化成試片表面放大以後可以發現有許多的脫水裂痕，這顯示六價鉻化成膜厚度有達到一定程度才會生成此種裂紋，本實驗室之前的研究顯示此參數的六價鉻化成膜厚度為 200nm。除了裂紋，表面還有一些析出物被洗除留下的孔洞。

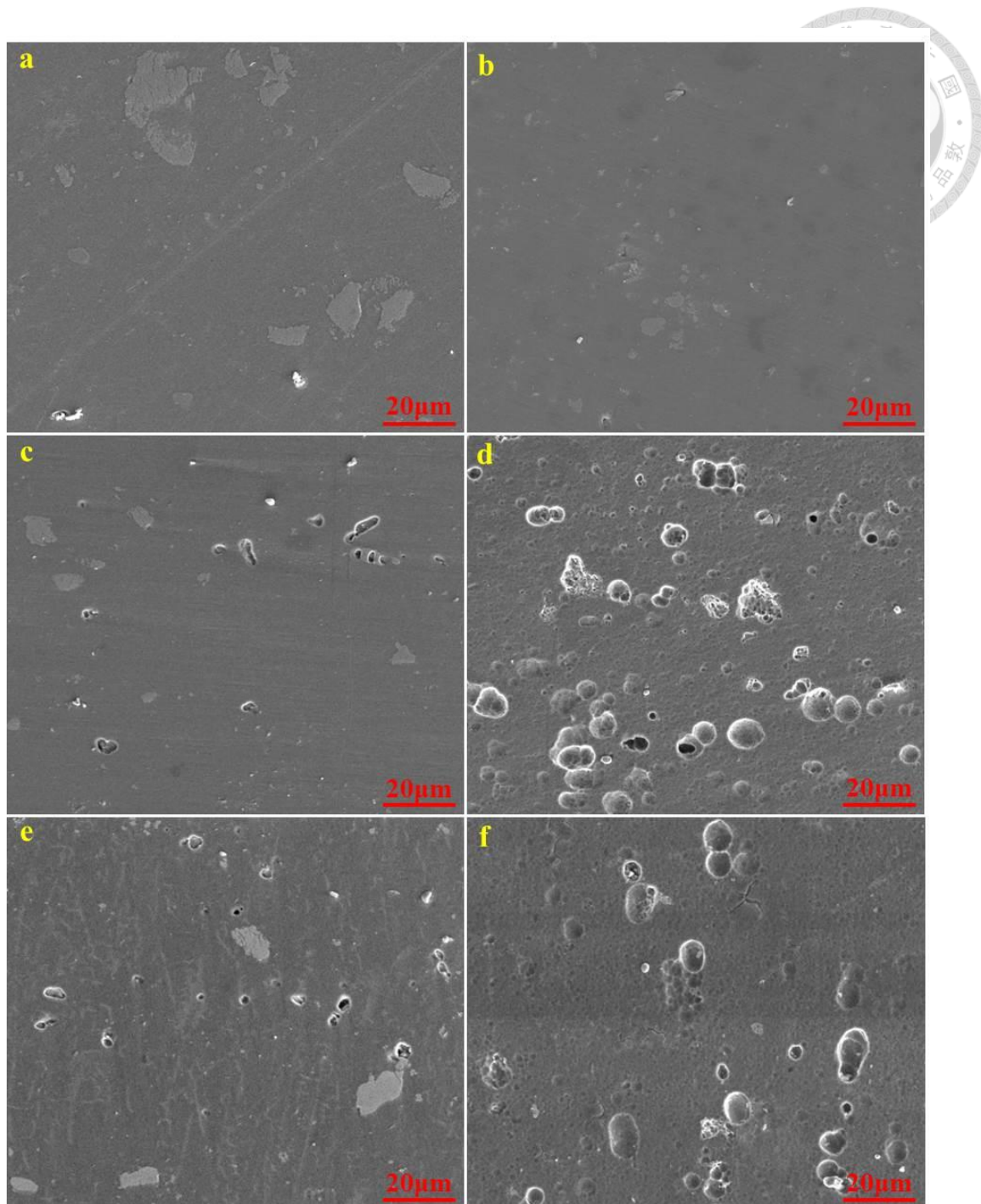


圖 4-8. 鋁合金 2024-T3 化成處理過程表面形貌之 SEM 影像

(a)拋光後底材 (b)鹼洗前處理

(c) 3 分鐘硝酸酸洗前處理 (d) 3 分鐘 Deoxidizer 6 酸洗前處理

(e) 3 分鐘硝酸酸洗處理+三價鉻化成處理

(f) 3 分鐘 Deoxidizer 6 酸洗處理+三價鉻化成處理

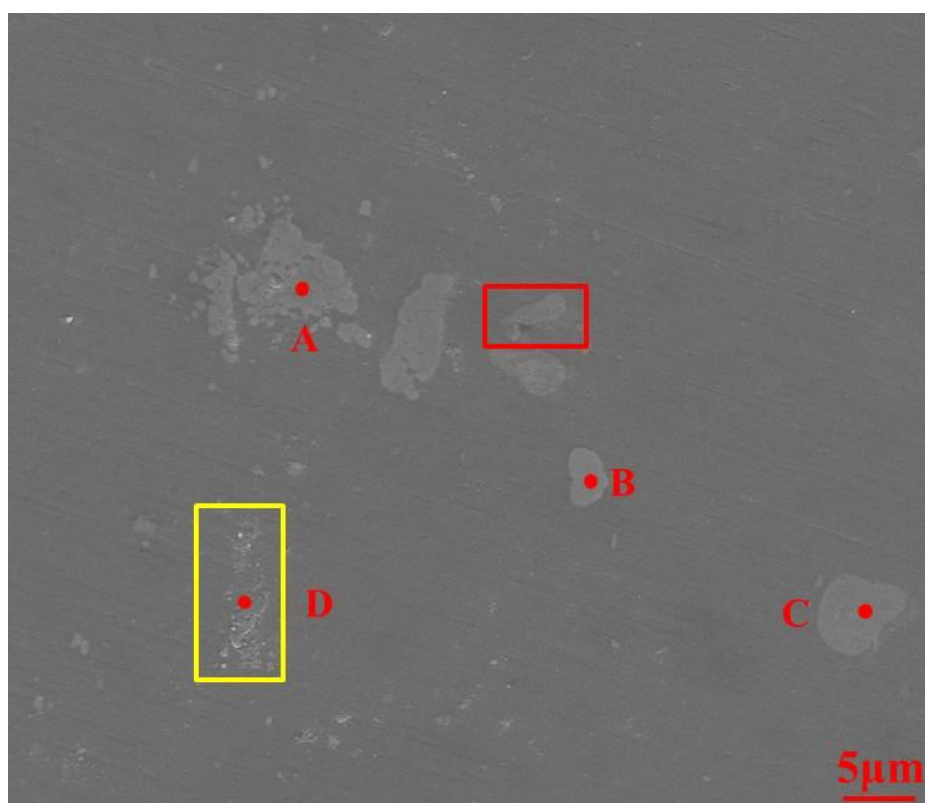


圖 4-9. 鋁合金 2024-T3 經鹼洗前處理後表面形貌之 SEM 圖

表 4-2. 圖 4-9 之 EDS 元素分析(wt%)

	Al	Cu	Mg	Fe	Mn	Si	O
A	53.1	29.6	-	8.4	6.6	1.6	0.7
B	40.7	54.9	1.4	-	-	-	3.0
C	35.4	48.2	14.0	-	-	0.2	2.2
D	89.5	4.4	1.2	-	-	0.5	4.4

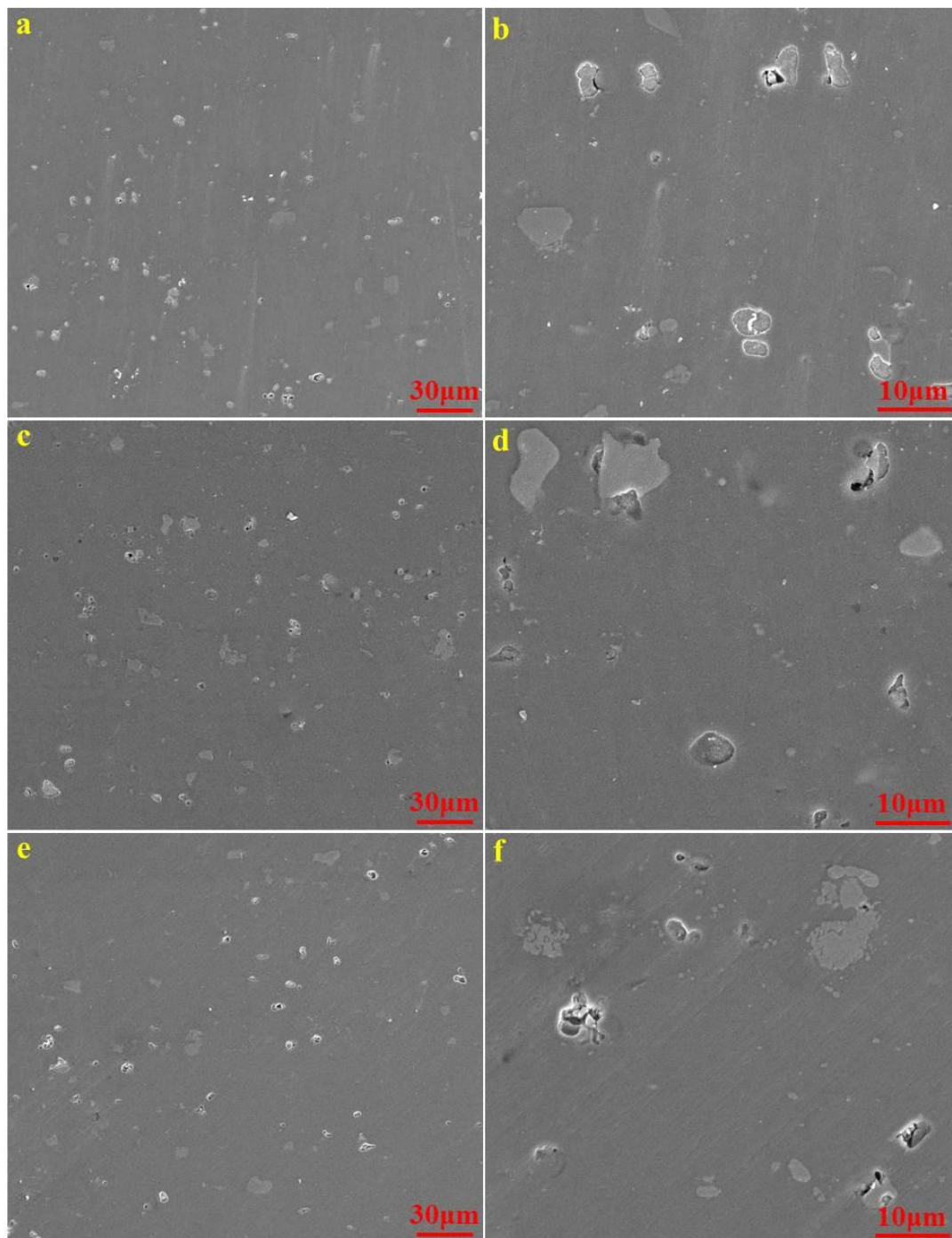


圖 4-10. 硝酸酸洗前處理表面形貌 SEM 影像

(由上到下為:1 分鐘、2 分鐘與 3 分鐘酸洗處理，左到右為倍率的放大)

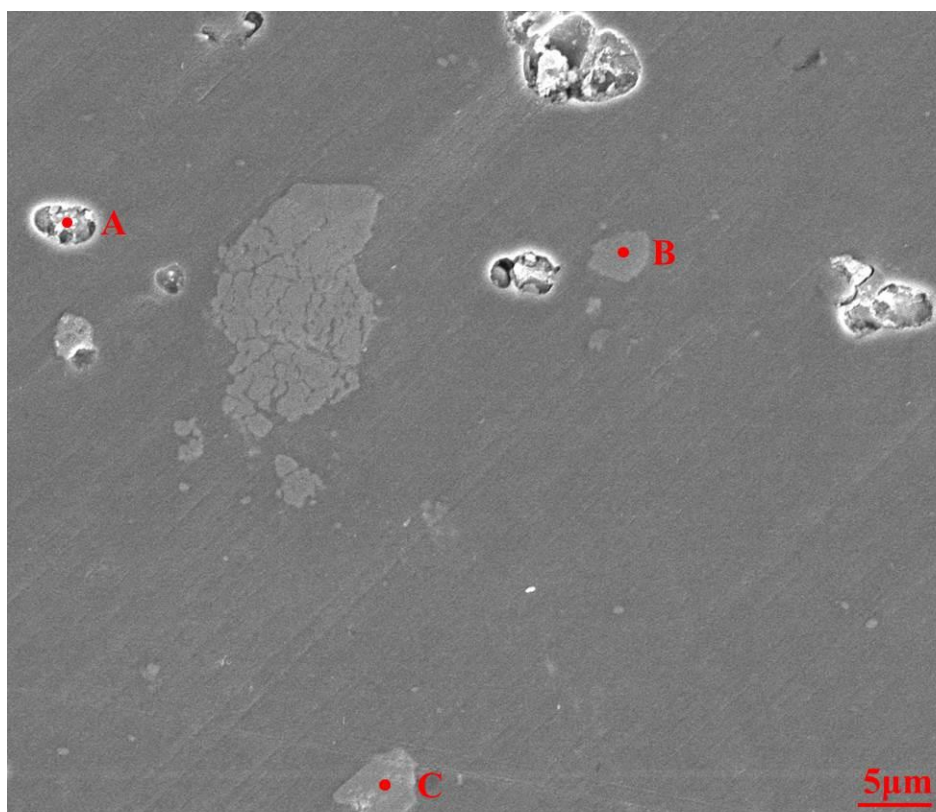


圖 4-11. 3 分鐘硝酸酸洗表面形貌之 SEM 圖

表 4-3. 圖 4-11 之 EDS 元素分析(wt%)

	Al	Cu	Mg	Fe	Mn	O
A	55.1	32.8	7.0			5.1
B	47.8	37.9	-	11.3	3.0	-
C	41.2	55.6	1.1	-	-	2.1

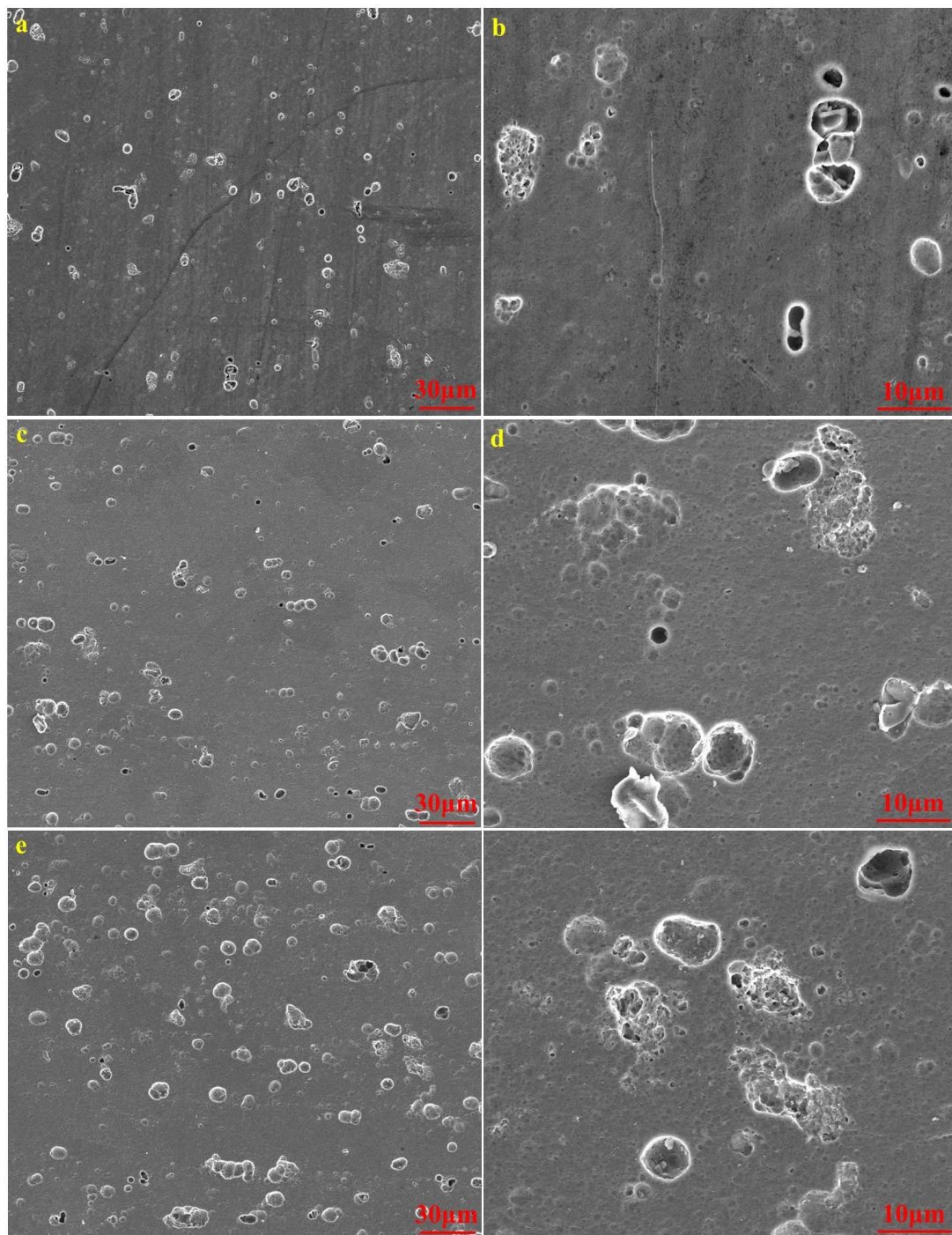


圖 4-12. Deoxidizer 6 酸洗前處理表面形貌 SEM 影像

(由上到下為:1 分鐘、2 分鐘與 3 分鐘酸洗處理，左到右為倍率的放大)

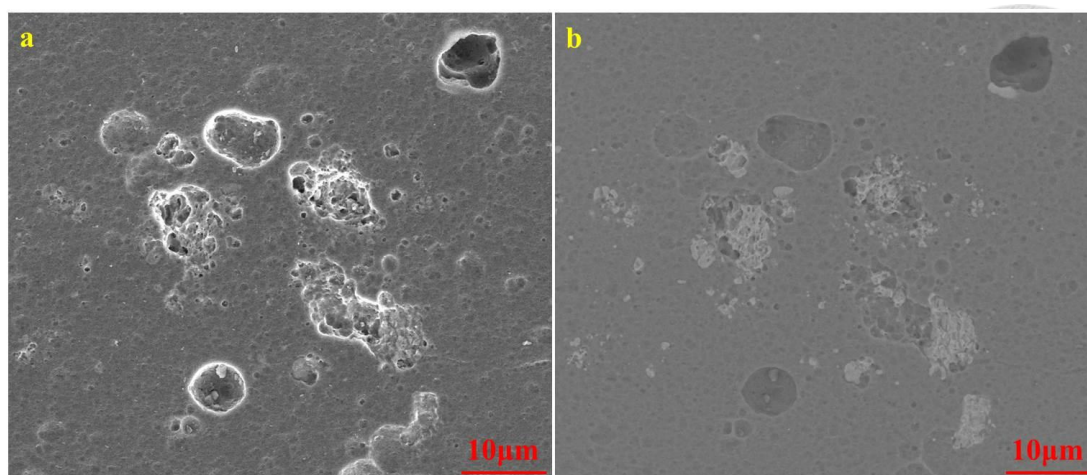


圖 4-13. 3 分鐘 Deoxidizer 6 酸洗前處理表面形貌 SEM 影像

(a) 二次電子影像 (b) 背向散射電子影像

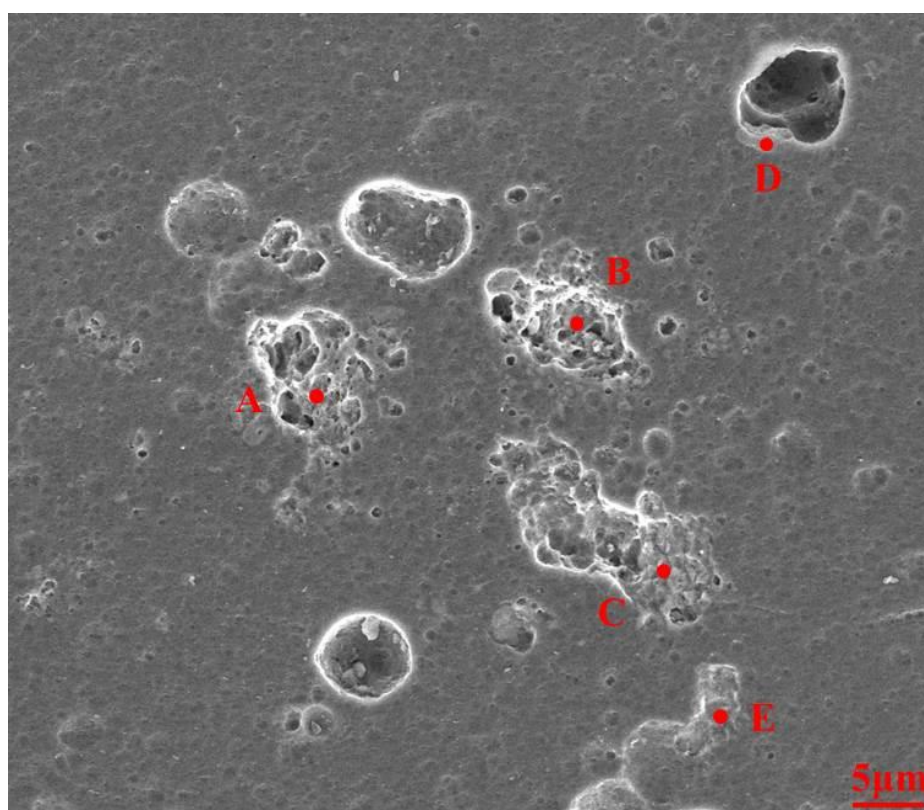


圖 4-14. 3 分鐘 Deoxidizer 6 酸洗前處理表面形貌 SEM 影像

表 4-4. 圖 4-14 之 EDS 元素分析(wt%)

	Al	Cu	Fe	Mn	O
A	49.9	36.0	10.6	3.5	-
B	70.6	19.0	7.7	2.7	-
C	67.8	20.9	7.6	3.7	-
D	44.4	52.7	-	-	2.85
E	53.7	31.1	11.4	3.8	-

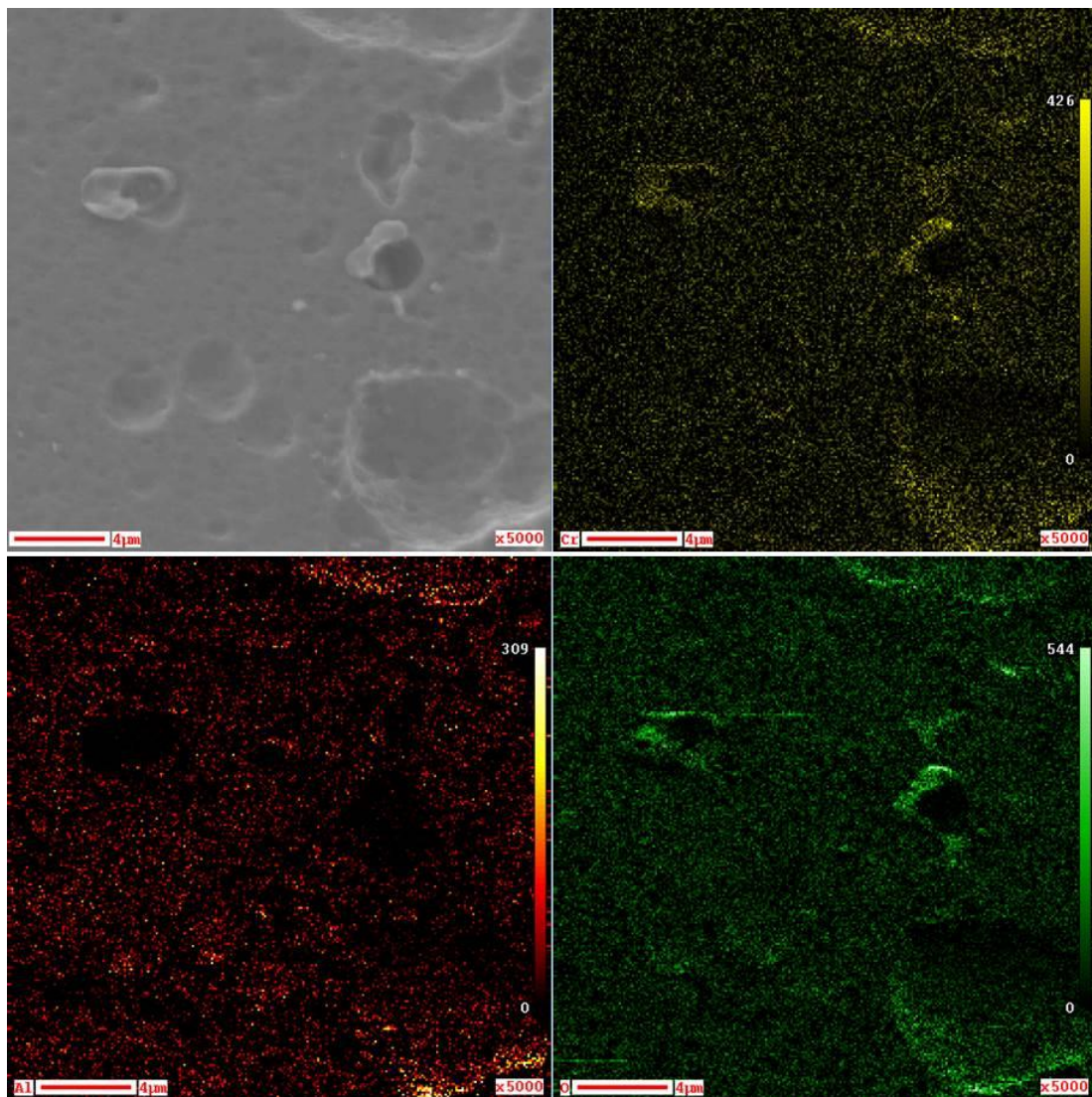


圖 4-15. Deoxidizer 6 酸洗 3 分鐘後表面 AES 元素 Mapping

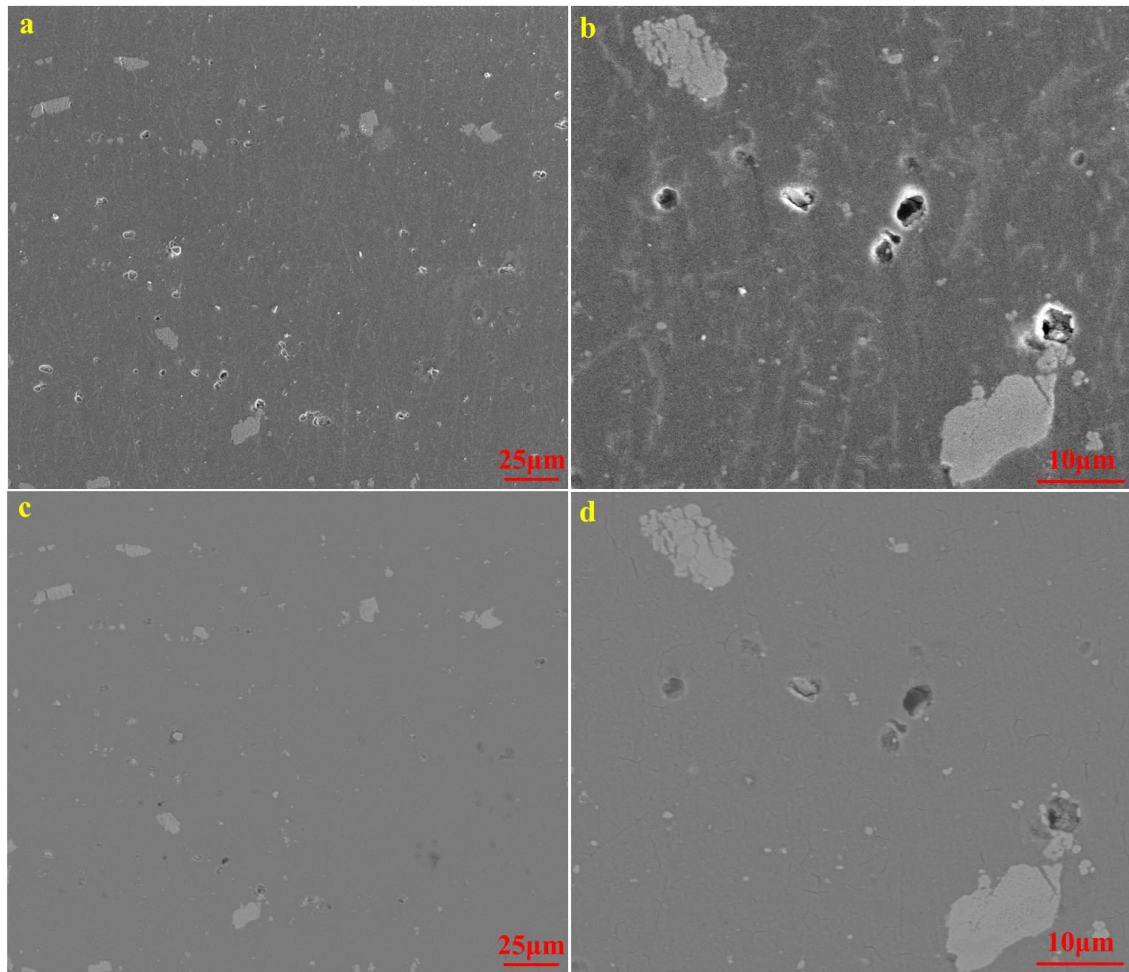


圖 4-16. 硝酸酸洗前處理後三價鉻化成處理表面形貌 SEM 影像

(a)(b) 二次電子影像 (c)(d) 背向散射電子影像

(a)(c) 較小倍率 (b)(d) 較大倍率

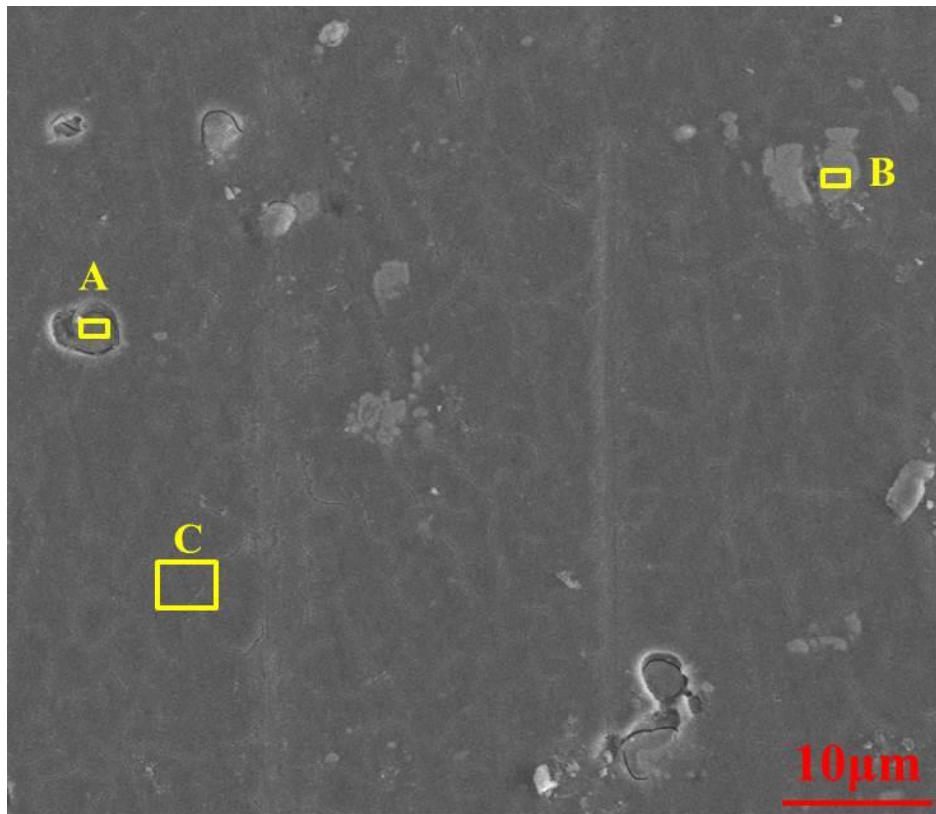


圖 4-17. 硝酸酸洗前處理後三價鉻化成處理表面形貌 SEM 影像

表 4-5. 圖 4-17 之 EDS 元素分析(wt%)

	Al	Cu	Mg	Fe	Mn	Cr	Zr	O
A	49.1	15.5	-	-	-	3.3	11.5	20.6
B	51.7	27.1	-	7.2	2.5	0.3	4.3	6.9
C	85.1	4.1	1.1	-	-	0.5	3.1	6.1

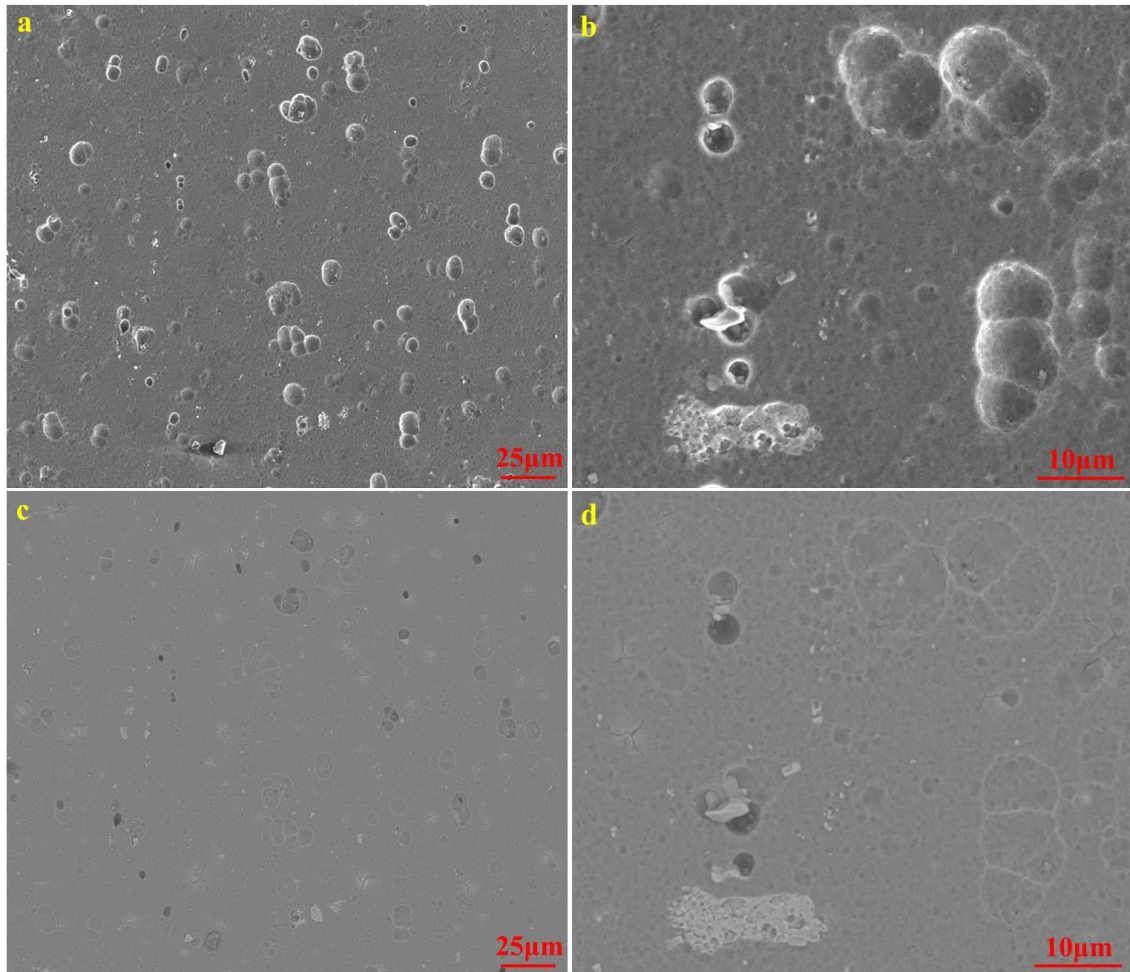


圖 4-18. Deoxidizer 酸洗前處理後三價鉻化成處理表面形貌 SEM 影像

(a)(b) 二次電子影像 (c)(d) 背向散射電子影像

(a)(c) 較小倍率 (b)(d) 較大倍率

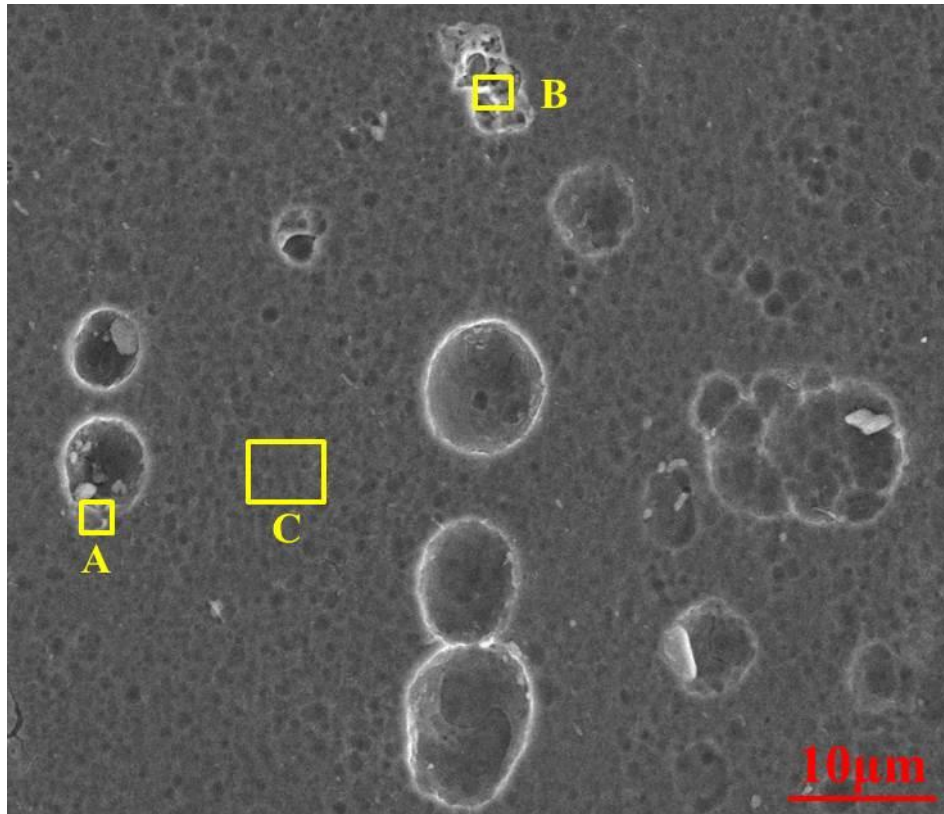


圖 4-19. Deoxidizer 酸洗前處理後三價鉻化成處理表面形貌 SEM 影像

表 4-6. 圖 4-19 之 EDS 元素分析(wt%)

	Al	Cu	Mg	Fe	Mn	Cr	Zr	O
A	44.5	33.4	9.6	-	-	1.0	2.8	8.7
B	48.2	23.8	-	9.5	3.8	0.7	4.0	10.0
C	84.3	5.6	1.1	-	-	0.1	2.6	6.3

4-3 腐蝕測試後之表面分析

4-3-1 表面巨觀觀察

將 193cm^2 進行兩不同酸洗參數三價鉻化成後，將試片放入鹽霧測試當中1、4、7天，圖4-20為將鹽霧測試後表面肉眼可見的蝕孔數目作統計的長條圖。

為了進一步比較，有一組無拋光的六價鉻化成試片被納入比較，六價鉻化成試片經過10分鐘的酸洗再以Alodine 1200S六價鉻藥水(CrO_3 、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、 NaF)處理。未經過鹽霧測試的六價鉻試片色澤為黃綠色(圖4-7f)，試片顏色均勻，無任何明顯化成膜不均的跡象。鹽霧測試後，由肉眼觀察可以發現六價鉻化成的試片在經過7天的鹽霧處理並沒有明顯的腐蝕跡象，僅有一些細微的變色區域可以被觀察到，面積比例極小。試片邊緣的部分為化成處理表現較差的區域，為了得到較合理的結果，邊緣部分的表現不納入考量。硝酸處理與Deoxidizer 6處理三價鉻化成試片在鹽霧測試1天及4天蝕孔沒有明顯的提升，Deoxidizer 6處理較硝酸處理蝕孔數目來得多。鹽霧測試7天後，兩種酸洗參數處理試樣蝕孔數目皆明顯上升，上升幅度以Deoxidizer 6處理較大，Deoxidizer 6處理蝕孔數目依然比硝酸處理來得多。



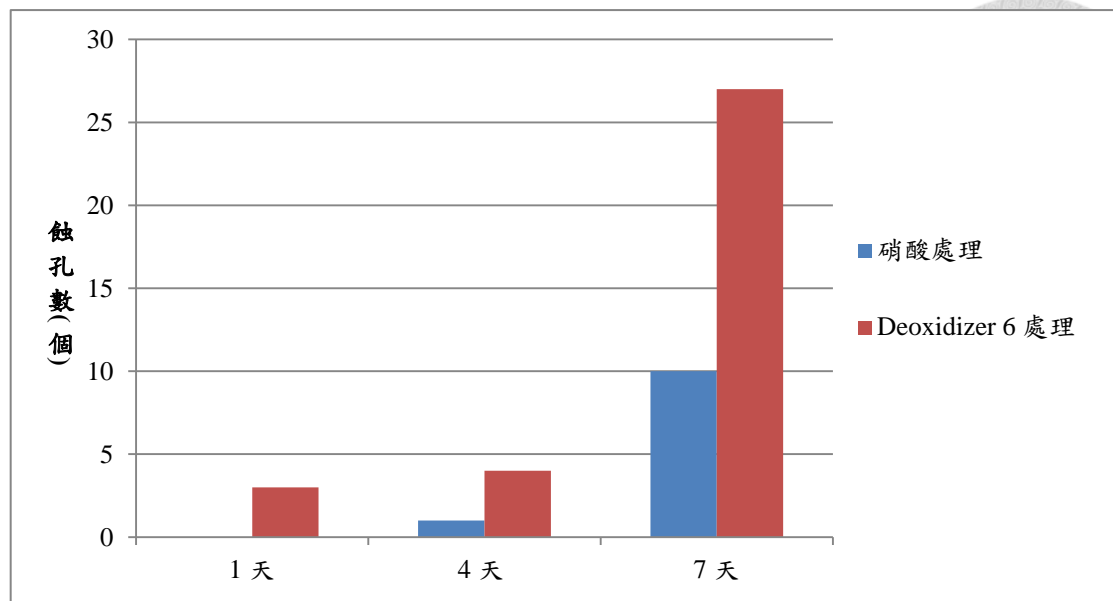


圖 4-20. 不同酸洗參數三價鉻化成處理經鹽霧測試後蝕孔數目統計

4-3-2 表面微觀觀察

鹽霧測試規範試片大小為 193 cm^2 ，不過為了探討析出物和腐蝕之間的關聯，試片必須經過拋光，故將試片裁切成 $3\text{ cm} \times 7\text{ cm}$ 的大小以利拋光，此大小試片經測試蝕孔增加趨勢和 193 cm^2 大小試片相同。圖 4-21 和圖 4-22 呈現的是鹽霧測試後的 SEM 影像。在鹽霧測試 1 天和 4 天，硝酸處理的試片的變化不明顯，部分 Al-Cu-Mg 析出相有受到侵蝕，但因為非即時影像觀察，並無法斷定是鹽霧測試時發生或是三價鉻化成結束即如此。Deoxidizer 6 酸洗本身就會造成較大的表面起伏，在觀測腐蝕後試片上較為困難。在化成後可以看見表面有脫水裂痕，隨著鹽霧測試時間拉長，這些裂痕數量有降低的現象。

鹽霧測試 7 天後，不論硝酸處理或是 Deoxidizer 6 處理的試樣表面皆有圓頂狀的腐蝕產物生成，硝酸處理試樣的腐蝕產物直徑約為 $7.0\mu\text{m} \sim 33.1\mu\text{m}$ (圖 4-21)，Deoxidizer 6 處理的則為 $9.4\mu\text{m} \sim 38.6\mu\text{m}$ (圖 4-22)，可見 Deoxidizer 6 處理的腐蝕產物較大。圖 4-24 顯示了較微觀的表面，在左上的區域可以發現到析出相上方有東西覆蓋，以 EDS 分析覆蓋的區域和未被覆蓋的區域發現覆蓋的區域 O 的含量有明顯提升，推測覆蓋物為 Al_2O_3 。在兩不同酸洗參數處理的試樣中值得注意的是，Deoxidizer 6 處理的試樣會出現較大的腐蝕區域 (圖 4-26)，對應到肉眼觀察，這些區域會是明顯的灰黑色，此種表面形貌在硝酸處理的試樣中沒有觀察到。

六價鉻化成膜經鹽霧測試 7 天表面並未發現明顯的改變，化成之後即產生的裂痕並未有擴大或是加深的跡象，表面亦無腐蝕產物的堆積，甚至表面仍有析出相顆粒殘存，顯示六價鉻化成膜有極好的抗蝕能力。

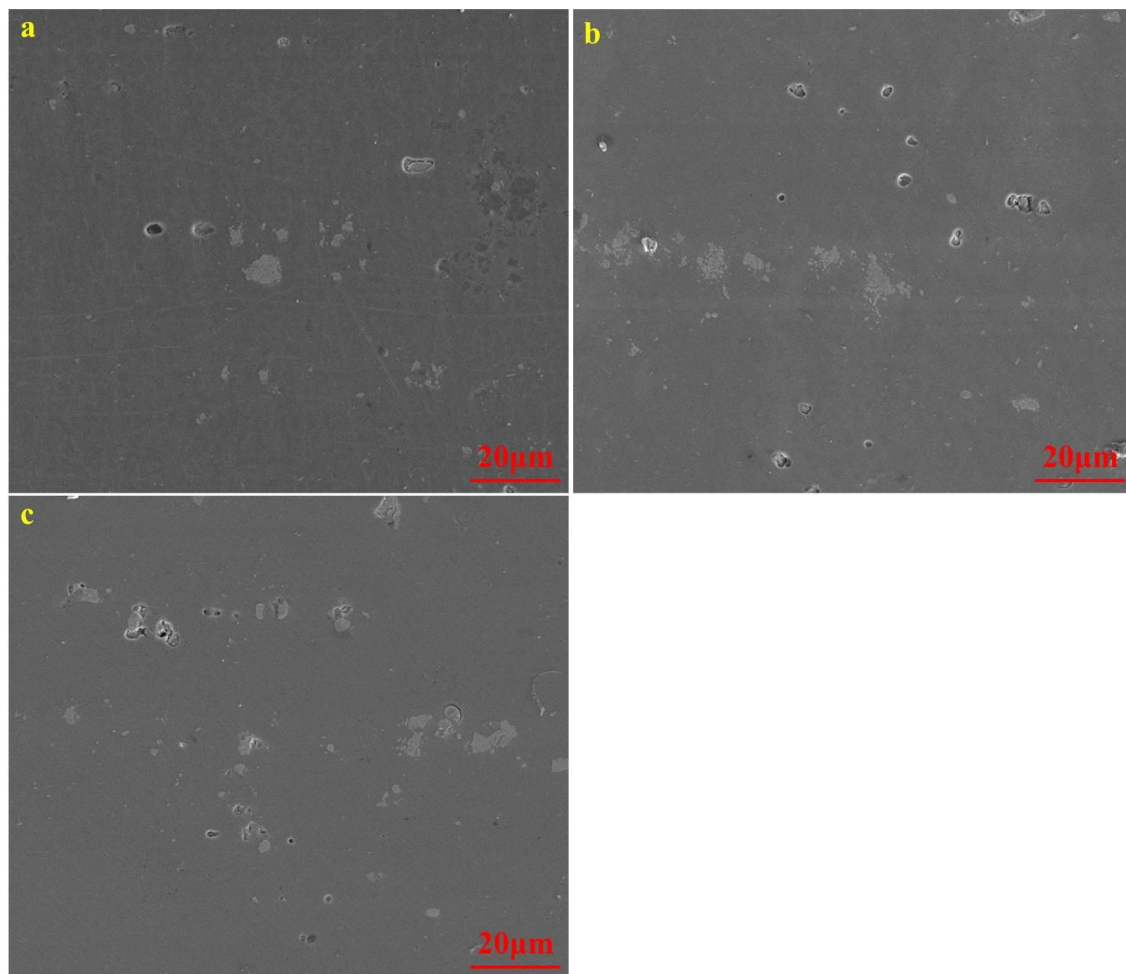


圖 4-21. 硝酸處理三價鉻化成試片經鹽霧測試之表面形貌 SEM 影像

(a)三價鉻化成後 (b) 鹽霧測試 1 天 (c) 鹽霧測試 4 天

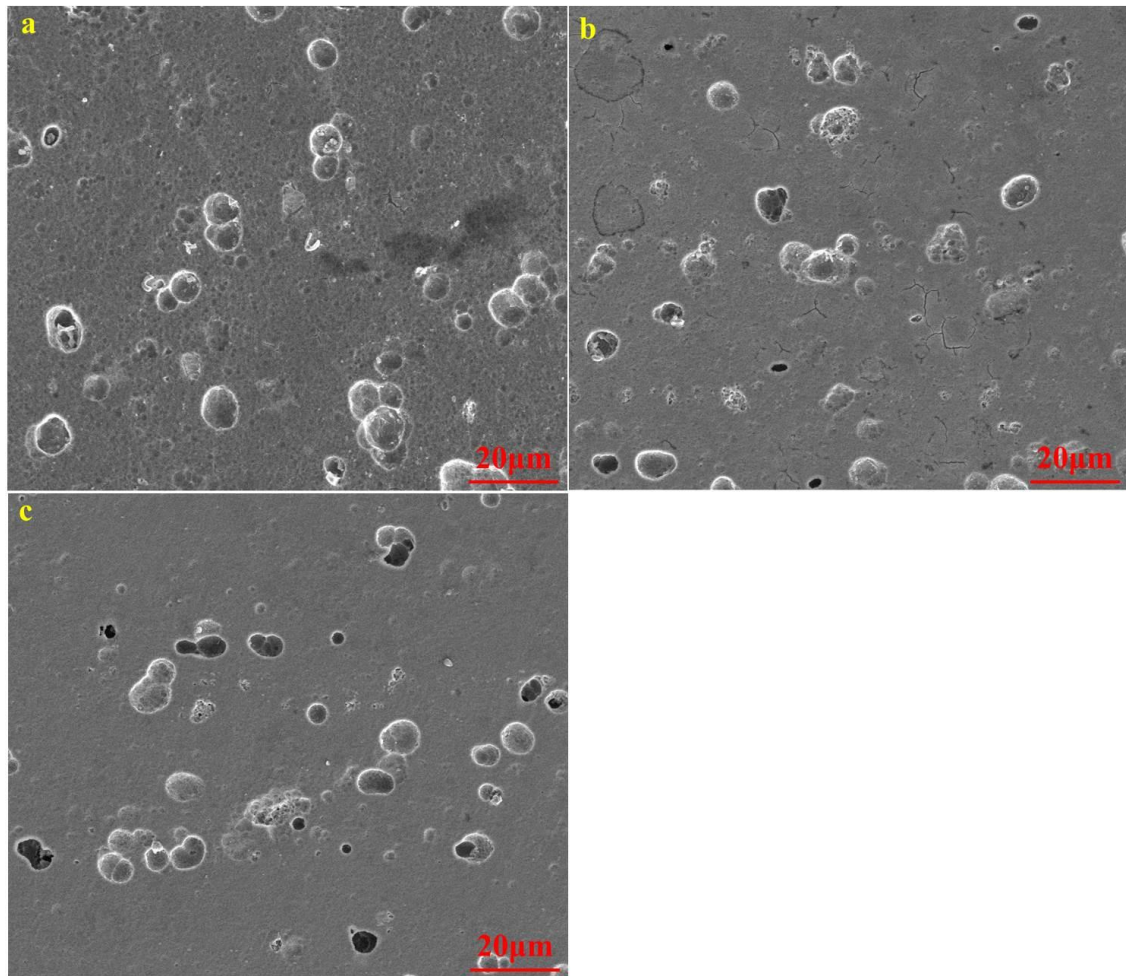


圖 4-22. Deoxidizer 6 處理三價鉻化成試片經鹽霧測試之表面形貌 SEM 影像

(a)三價鉻化成後 (b) 鹽霧測試 1 天 (c) 鹽霧測試 4 天

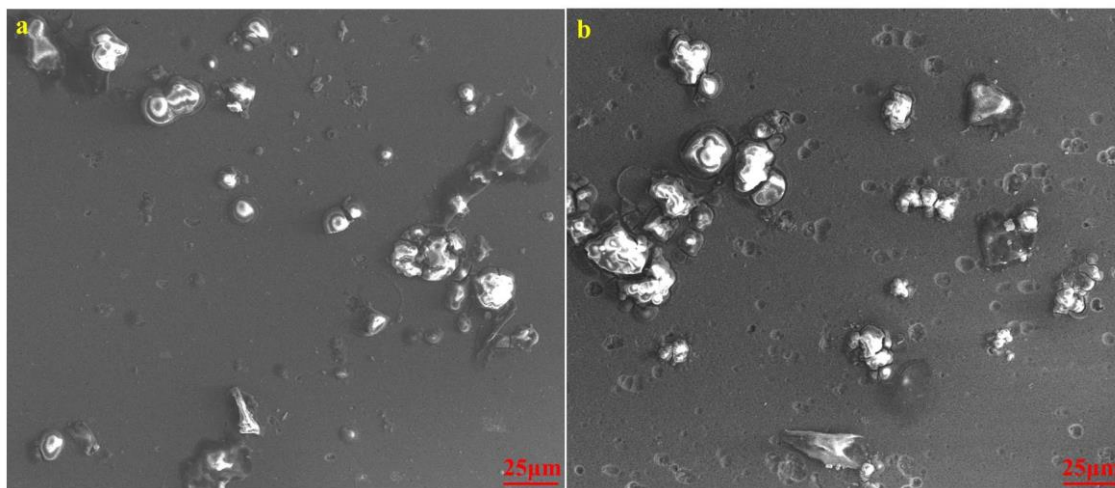


圖 4-23. 三價鉻化成試片經 7 天鹽霧測試之表面形貌 SEM 影像

(a) 硝酸處理 (b) Deoxidizer 6 處理

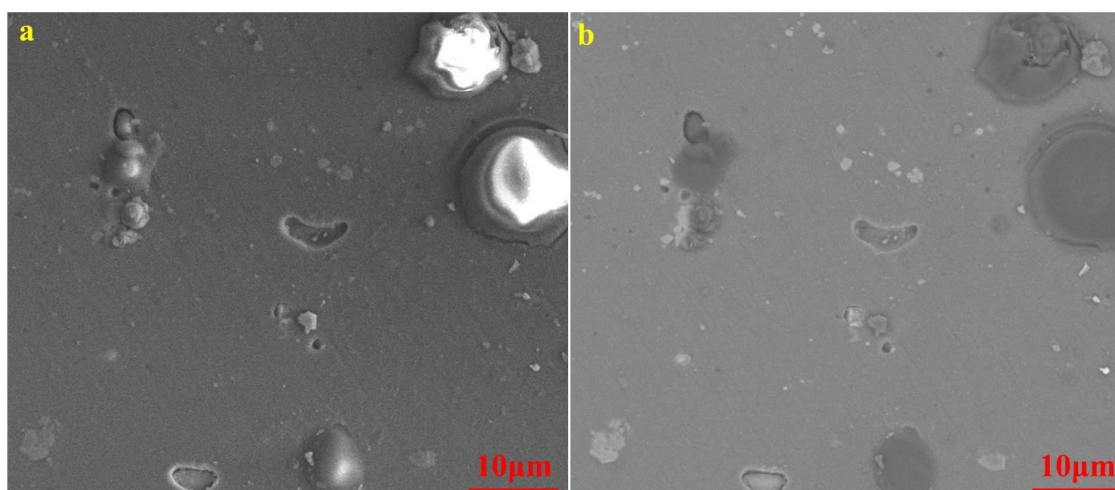


圖 4-24. 三價鉻化成後試片(硝酸處理)經 7 天鹽霧測試之表面形貌 SEM 影像

(a) 二次電子影像 (b) 背向散射電子影像

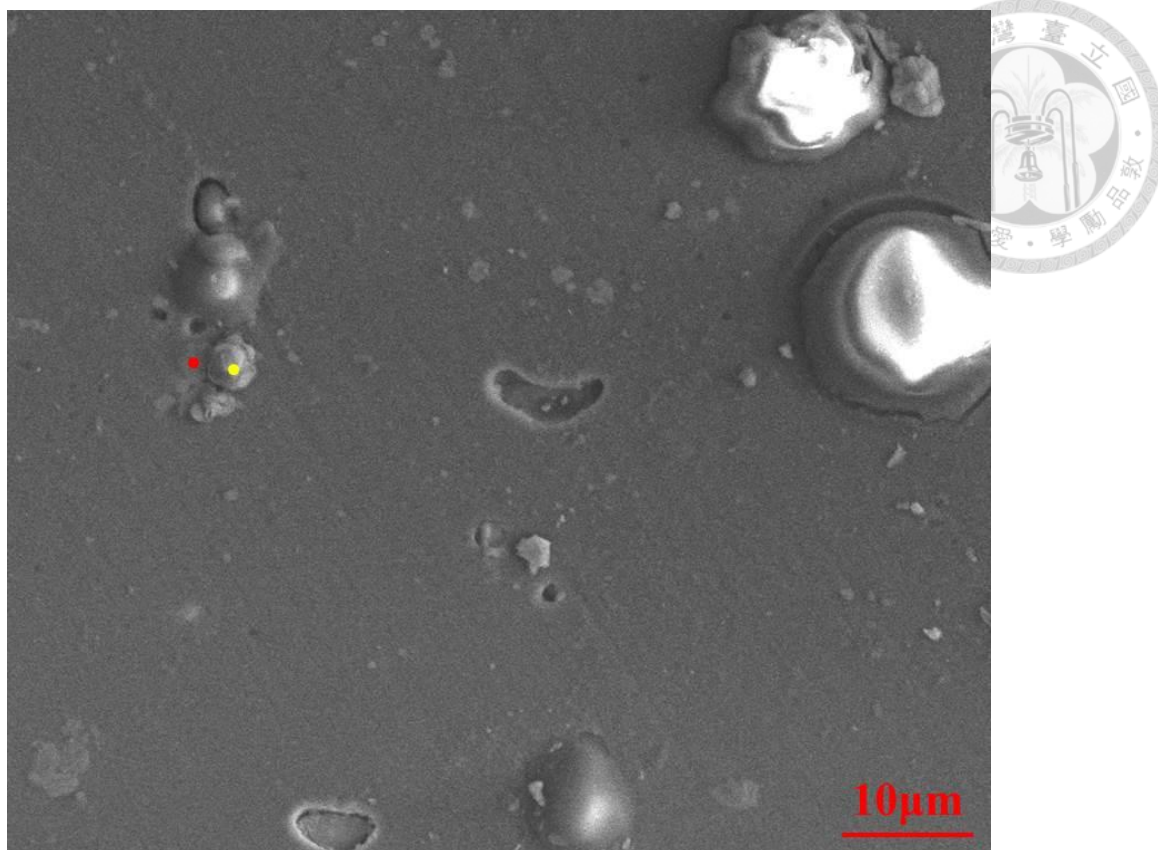


圖 4-25. 圖 4-24 二次電子影像部分

表 4-7. 圖 4-25 之 EDS 元素分析(wt%)

	Al	Cu	Fe	Mn	Zr	O
Red	45.5	30.4	13.1	4.4	1.2	5.4
Yellow	46.4	6.1	2.9	-	1.8	42.8

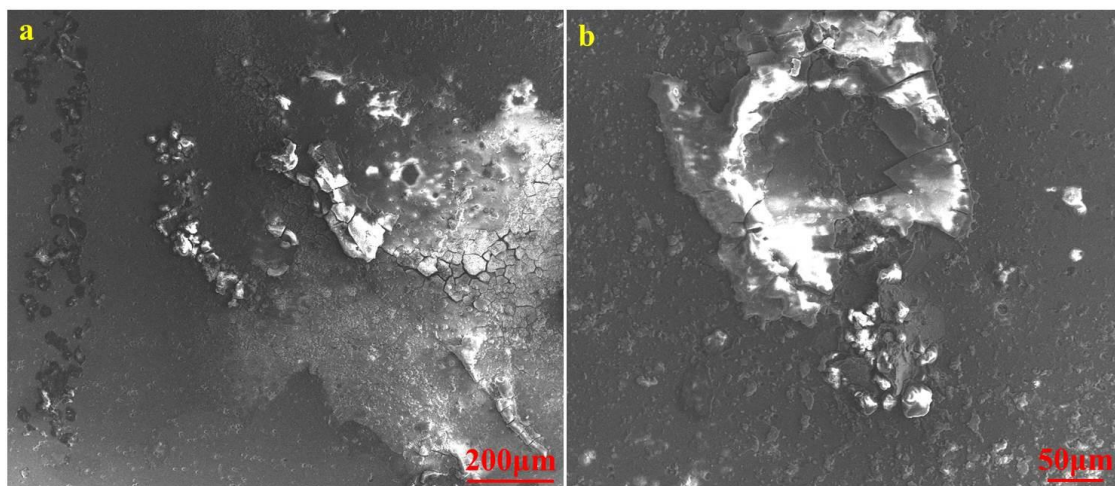


圖 4-26. 三價鉻化成後試片(Deoxidizer 6 處理)經 7 天鹽霧測試之表面形貌 SEM 影像

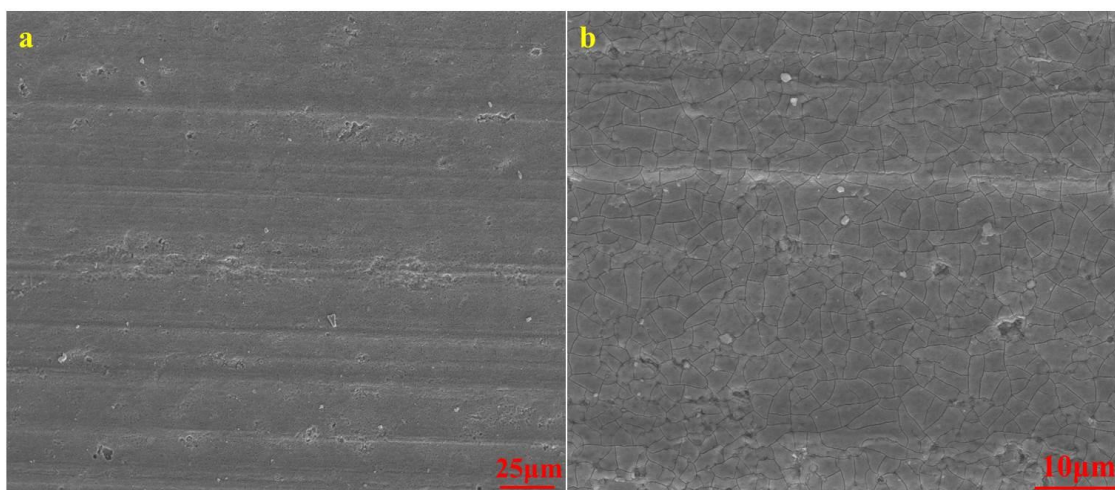


圖 4-27. 六價鉻化成試片之表面形貌 SEM 影像

(a) 較低倍率 (b) 較高倍率

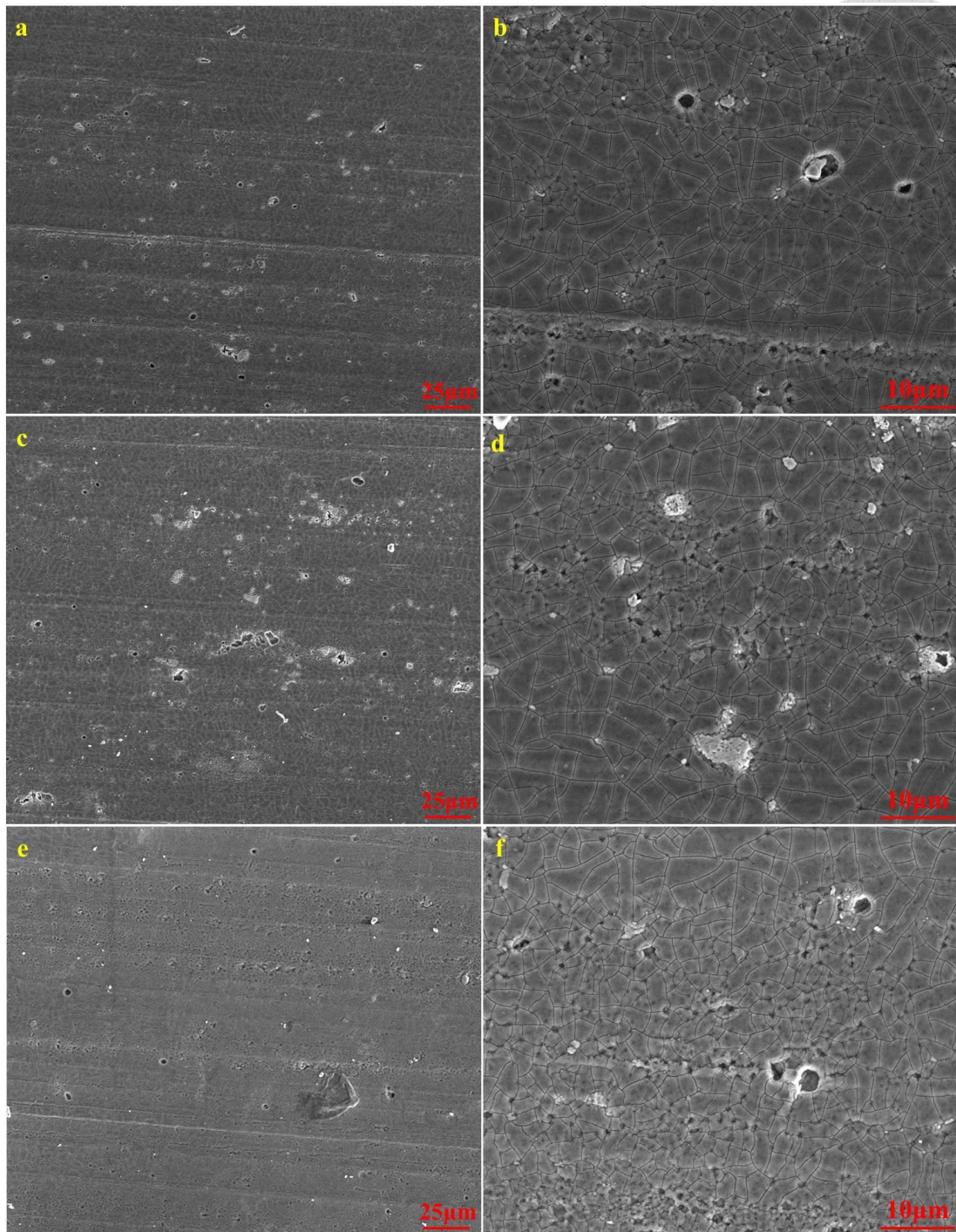


圖 4-28. 六價鉻化成試片經鹽霧測試之表面形貌 SEM 影像
(由上到下:鹽霧測試 1 天、4 天與 7 天 左到右為倍率的放大)

4-4 討論

由鹽霧測試的結果判斷，硝酸處理的三價鉻化成膜抗蝕能力較 Deoxidizer 6 處理來的好。表面形貌的觀察可以得知：兩者都有圓頂狀的腐蝕產物生成，且 Deoxidizer 6 處理的有大規模($>50\mu\text{m}$)的腐蝕產物堆積於表面。

Boag[13]的論文對析出相和腐蝕作探討，其中腐蝕後的形貌和鹽霧測試後的表面形貌相同，皆為圓頂狀的腐蝕結構，且其研究也證實了在鋁合金 2024-T3 當中，析出相屬於最先腐蝕的區域，而 Boag 的論文和本研究不同的地方為 Boag 並未對鋁合金施以化成處理，所以 Boag 放置於 0.1M 氯化鈉溶液最長的時間為 120 分鐘即有較大的腐蝕產物生成，有經過化成處理的則能放置幾天才出現腐蝕產物。以此可以推論三價鉻化成膜在鹽霧測試中會緩慢的受到 Cl- 的攻擊而緩慢減薄使得腐蝕模式和未處理的鋁底材相似，此時三價鉻化成膜的抗蝕能力則與幾個要素有關：(1)三價鉻化成膜的厚度(2)三價鉻化成膜在析出相上是否有完整披覆(3)底材和析出物間的皮膜是否連續。

以實驗室之前的研究來看，硝酸處理的三價鉻化成膜厚度較 Deoxidizer 6 處理來的厚，這部分的原因可以探討兩酸洗參數的成分，Deoxidizer 6 中含有 HF 與 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，這兩種物質為六價鉻化成處理藥水的成分，這顯示以 Deoxidizer 6 酸洗處理會和六價鉻化成處理相似，意即酸洗處理後在表面會有一層微量的 Cr 氧化物，這層氧化物會阻擾鋁底材和三價鉻藥水的接觸，由 AES 的分析可證明 Cr 氧化物的生成。

硝酸處理的試樣在 Al-Cu-Mg 析出相有較高的 Zr 訊號，Al-Cu-Fe-Mn 析出相和鋁底材的部分相差不多。由三價鉻化成機制來看(式 8~14)，Al-Cu-Mg 析出相有去合金化的行為，伴隨氫離子的還原使 pH 值上升驅動成膜。Al-Cu-Fe-Mn 析出相上會有氧氣還原生成氫氧根，此些氫氧根亦可和三價鉻藥水中的 Zr 與 Cr 離子反應。EDS 的分析結果可以推測 Al-Cu-Mg 析出相的反應程度比較 Al-Cu-Fe-Mn 析出相高，所以 Zr 的訊號較高，或是 Al-Cu-Fe-Mn 析出相生成三


價鉻化成膜後就會阻止進一步的反應所以訊號較低，這部分需進行進一步的研究才能證實。Deoxidizer 6 處理將析出物嚴重侵蝕，對相應的位置進行分析其訊號都不明顯，顯示膜厚並不厚或是不均勻，且非析出物所在的鋁基材也會有隕石坑狀的坑洞出現，這些坑洞的成因為存在於底材中較小並非受到關注的析出相顆粒被洗除，硝酸對於此些較小的析出物顆粒並沒有明顯影響，故硝酸處理的試樣在基材的部分較均質，對於之後的處理有利。

以上述討論與發現來看，使用硝酸做酸洗處理活化表面有較好的表現，如可進一步減少硝酸對於 Al-Cu-Mg 析出相的侵蝕，則其三價鉻化成後的表現可以进一步提升。

五.結論



1. 鋁合金 2024-T3 中主要分兩種析出物:Al-Cu-Mg 與 Al-Cu-Fe-Mn，Al-Cu-Mg 析出相大小約在 2~5 μm ，Al-Cu-Fe-Mn 析出相為 5~10 μm ，且在鋁底材中有奈米等級的析出硬化相顆粒。
2. 拋光後試片經過不同處理其色澤改變不盡相同，鹼洗與硝酸酸洗前處理對表面的色澤無影響，Deoxidizer 6 酸洗前處理會使表面轉為白灰色，而經過三價鉻化成的試片其色澤都會再降低。
3. 硝酸酸洗前處理對 Al-Cu-Mg 析出相的影響較大，在初期就可觀察去合金化的現象，隨著時間拉長 Al-Cu-Mg 析出相部分完全溶出而部分有海綿狀的殘留；對於 Al-Cu-Fe-Mn 析出相的影響不太大，僅部分相顆粒會在接壤的區域生成壕溝。
4. Deoxidizer 6 酸洗前處理後試片表面會形成隕石坑般的凹洞，隨時間拉長凹洞有擴大且數量有增加的趨勢。Al-Cu-Mg 析出相在經過 Deoxidizer 6 酸洗後幾乎被侵蝕，對於較鈍態的 Al-Cu-Fe-Mn 析出相也會受到嚴重侵蝕而生成如蜂窩狀的表面。
5. 硝酸酸洗前處理的試片表面較 Deoxidizer 6 酸洗前處理的平整且均質，Deoxidizer 6 酸洗前處理攻擊性極強，表面無細小的析出相殘留而硝酸酸洗前處理則對細小的析出物無明顯影響。
6. 硝酸處理三價鉻化成膜在表面可以觀察到細小且分散的脫水裂痕，Deoxidizer 6 酸洗處理三價鉻化成膜則是大且局部；硝酸處理系統當中，Al-Cu-Mg 析出相的 Zr、Cr 訊號較明顯，而 Al-Cu-Fe-Mn 析出相與鋁底材上較少；對於 Deoxidizer 6 處理系統而言，不論底材或是殘存的析出相顆粒上其 Zr、Cr 訊號皆不明顯。
7. 鹽霧測試 7 天顯示不同系統的抗蝕能力:六價鉻化成膜>硝酸處理三價鉻化成膜>Deoxidizer 6 處理三價鉻化成膜。

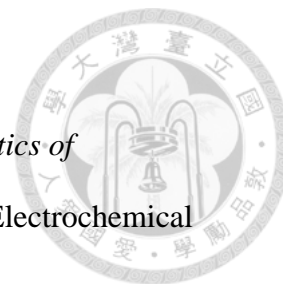
- 
8. 六價鉻化成膜經鹽霧測試 7 天後其巨觀及微觀形貌皆無太大的改變
 9. 硝酸及 Deoxidizer 6 處理三價鉻化成在鹽霧測試 1 天及 4 天皆無太大的變化。
在鹽霧測試 7 天後，兩酸洗系統皆有圓頂狀的腐蝕產物生成，Deoxidizer 6 處理的腐蝕產物較硝酸處理來的大，且在 Deoxidizer 6 處理的試樣可以見到較大區域的腐蝕，硝酸處理試樣則無大規模腐蝕的跡象被觀測到。

未來展望



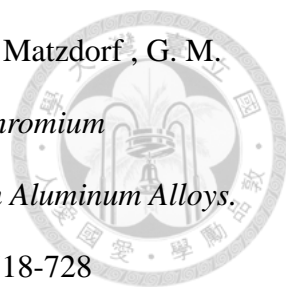
大眾對環境保護與人體健康的意識日漸增加，六價鉻相關的表面處理方式會被淘汰，目前的替代方案雖有許多，但似乎還沒有一種系統可以完全的替換掉六價鉻，調控制程參數是目前主要可以增加其他系統的抗蝕表現的方式。本研究將鋁合金析出物和酸洗製程做連結，以結論來看知道 Deoxidizer 6 酸洗三價鉻化成膜相較於硝酸酸洗三價鉻化成膜有較差的抗蝕能力，這歸因於 Deoxidizer 6 對於鋁合金表面的強侵蝕性使表面產生高低不平的形貌而不利於化成膜的成長，另外 Deoxidizer 6 本身含有重鉻酸也屬於六價鉻系統之一，所以勢必會被替換掉。硝酸酸洗可以延伸的部分為是否更改其他的製程參數例如:溫度、酸洗時間、濃度等來達到比此研究更好的性質，而對於其他酸種是否也能擁有像是硝酸酸洗般的表現也是一個值得研究的議題，在商業上常見多種藥劑混合的商用藥水，所以結合不同酸種的處理也是一個可以思考的方向。另一常見的鋁合金系統:7075-T6 是否也能使用一樣的手法來提升抗蝕的能力，雖然兩者的析出物種類和本身的抗蝕性有所不同，但或許可以以相同的觀點來看待三價鉻或是其他系統的化成處理。

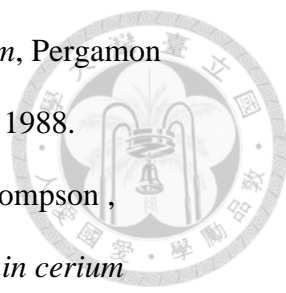
參考文獻



1. N. Birbilis , R. G. Buchheit. *Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys*. Journal of The Electrochemical Society 2005 152(4): p.140-151
2. R. G. Buchheit. *A Compilation of Corrosion Potentials Reported for Intermetallic Phases in Aluminum Alloys*. Journal of The Electrochemical Society 1995 142(11): p.3994-3996
3. Y. Guo , G.S. Frankel. *Characterization of trivalent chromium process coating on AA2024-T3*. Surface & Coatings Technology 2012 206: p.3895-3902
4. L. Li , G. P. Swain , A. Howell , D. Woodbury , G. M. Swain. *The Formation, Structure, Electrochemical Properties and Stability of Trivalent Chrome Process (TCP) Coatings on AA2024*. Journal of The Electrochemical Society 2011 158(9): p.274-283
5. F. Khelifa , S. Ershov , M. E. Druart , Y. Habibi , D. Chicot , M. G. Olivier , R. Snyders , P. Dubois. *A multilayer coating with optimized properties for corrosion protection of Al*. Journal of Materials Chemistry A 2015 3: p.15977-15985
6. B. J. Basu , A. Srinivasan , J. Manasa , V. K. W. Grips. *Improved corrosion protection of aluminum alloy AA 2024 by sol–gel hybrid coatings after surface pretreatment by silanisation*. Surface Engineering 2012 28: p.294-299
7. S. B. Madden , J. R. Scully. *Inhibition of AA2024-T351 Corrosion Using Permanganate*. Journal of The Electrochemical Society 2014 161(3): p162-175

8. A. J. Aldykewicz, Jr , H. S. Isaacs , A. J. Davenport. *The Investigation of Cerium as a Cathodic Inhibitor for Aluminum-Copper Alloys*. Journal of The Electrochemical Society 1995 142(10) p.3342-3350
9. Y. C. Lin , Y. C. Xia , Y.Q. Jiang , H. M. Zhou , L. T. Li. *Precipitation hardening of 2024-T3 aluminum alloy during creep aging*. Materials Science & Engineering A, 2013 565: p.420-429
10. A. Villuendas , J. Jorba , A. Roca. *The Role of Precipitates in the Behavior of Young's Modulus in Aluminum Alloys*. Metallurgical & Materials Transaction A, 2014 45(A): p.3857-3865
11. J. Wang , B. Zhang , B. Wu , X. L. Ma. *Size-dependent role of S phase in pitting initiation of 2024 Al alloy*. Corrosion Science, 2016 105: p.183-189
12. J. A. DeRose , T. Suter , A. Balkowiec , J. Michalski , K. J. Kurzydowski , P. Schmutz. *Localised corrosion initiation and microstructural characterisation of an Al 2024 alloy with a higher Cu to Mg ratio*. Corrosion Science 2012 55: p.313-325
13. A. P. Boag. *The Relationship Between Microstructure and Stable Pitting Initiation in Aerospace Aluminum Alloy 2024-T3*. 2008. RMIT University. Ph.D
14. J.W. Schultze , M. M. Lohrengel. *Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research*. Electrochimica Acta 2000 45: p.2499-2513
15. I. Olefiord , A. Nylund. *Oxidation of Aluminium in Dry and Humid Atmosphere Studied by ESCA, SEM, SAM and EDX*. Surface and Interface Analysis 1994 21: p.290-297
16. E. McCafferty. *Introduction to Corrosion Science*. 2010 ISBN: 978-1-4419-0454-6 p.96

- 
17. L. Li , B. W. Whitman , C. A. Munson , R. Estrada , C. A. Matzdorf , G. M. Swain. *Structure and Corrosion Performance of a Non-Chromium Process(NCP) Zr/Zn Pretreatment Conversion Coating on Aluminum Alloys*. Journal of The Electrochemical Society 2016 163(13): p.718-728
 18. J. Li , N. Birbilisb , R. G. Buchheit. *Electrochemical assessment of interfacial characteristics of intermetallic phases present in aluminum alloy 2024-T3*. Corrosion Science 2015 101: p.155-164
 19. M. Büchler , T. Watari , W. H. Smyrl. *Investigation of the initiation of localized corrosion on aluminum alloys by using fluorescence microscopy*. Corrosion Science 2000 42: p.1661-1668
 20. O. Schneider , G. O. Ilevbare , J. R. Scully , R. G. Kelly. *In Situ Confocal Laser Scanning Microscopy of AA 2024-T3 Corrosion Metrology*. Journal of The Electrochemical Society 2004 151(8): p.465-472
 21. C. Luo , X. Zhou , G. E. Thompson. *Localized dissolution initiated at single and clustered intermetallic particles during immersion of Al–Cu–Mg alloy in sodium chloride solution*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China 2016 26: p.2800–2809
 22. D. Zhu , W. J. van Ooij. *Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part 1: corrosion of AA 2024-T3*. Corrosion Science 2003 45: p.2163-2175
 23. P. Leblanc , G. S. Frankel. *A Study of Corrosion and Pitting Initiation of AA2024-T3 Using Atomic Force Microscopy*. Journal of The Electrochemical Society 2000 149(6): p.239-247
 24. C.M. Liao , J. M. Olive , M. Gao , R. P. Wei. *In-Situ Monitoring of Pitting Corrosion in Aluminum Alloy 2024*. Corrosion Science 1998 54(6): p.451-458.

- 
25. R.G. King., *Surface Treatment and Finishing of Aluminium*, Pergamon Press, Headington Hill Hall, Oxford OX3 0BW, England, 1988.
 26. A. de Frutos , M. A. Arenas , Y. Liu , P. Skeldon , G.E. Thompson , J. de Damborenea , A. Conde. *Influence of pre-treatments in cerium conversion treatment of AA2024-T3 and 7075-T6 alloys*. Surface & Coatings Technology 2008 202: p.3797-3807
 27. J. Zhang , M. Klasky , B. C. Letellier. *The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions*. Journal of Nuclear Materials 2009 384: p.175-189
 28. T. G. Harvey , A. E. Hughes , S. G. Hardin , T. Nikpour , S. K. Toh , A. Boag , D. McCulloch , M. Horne. *Non-chromate deoxidation of AA2024-T3: Sodium bromate–nitric acid (20–60°C)*. Applied Surface Science 2008 254: p.3562-3575
 29. L. Li , B. W. Whitman , G. M. Swaina. *Characterization and Performance of a Zr/Ti Pretreatment Conversion Coating on AA2024-T3*. Journal of The Electrochemical Society 2015 162(6): p.279-284
 30. D. Zhu , W. J. van Ooij. *Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution. Part 2: mechanism for corrosion protection*. Corrosion Science 2003 45: p.2177-2197
 31. M. W. Kendig , A. J. Davenport , H. S. Isaac. *The Mechanism of Corrosion Inhibition by Chromate Conversion Coatings From X-RAY Absorption, Near Edge Spectroscopy(XANES)*. Corrosion Science 1993 34: p.41-49
 32. Y. Guo. *A Study of Trivalent Chrome Process Coatings on Aluminum Alloy 2024-T3*. 2008 Ohio State University. Ph.D
 33. W. Zhang , B. Hurley , R. G. Buchheit. *Characterization of Chromate*

- Conversion Coating Formation and Breakdown Using Electrode Arrays.*
Journal of The Electrochemical Society 2002 149(8): p.357-365
34. P. L. Haganst , C. M. Haas. *Influence of Metallurgy on the Protective Mechanism of Chromium-Based Conversion Coatings on Aluminum-Copper Alloys.* Surface and Interface Analysis 1994 21: p.65-78
35. P. Campestrini , H. Terryn , J. Vereecken , J. H. W. de Wit. *Chromate Conversion Coating on Aluminum Alloys II: Effect of the Microstructure.* Journal of The Electrochemical Society 2004 151(6): p.359-369
36. S. A. Kulinich , A. S. Akhtar , D. Susac , P. C. Wong , K. C. Wong , K. A. R. Mitchell. *On the growth of conversion chromate coatings on 2024-Al alloy.* Applied Surface Science 2007 253: p.3144–3153
37. L. Li , D. Y. Kim , G. M. Swain. *Transient Formation of Chromate in Trivalent Chromium Process (TCP) Coatings on AA2024 as Probed by Raman Spectroscopy.* Journal of The Electrochemical Society 2012 159(8): p.326-333
38. W. K. Chen , J. L. Lee , C. Y. Bai , K. H. Hou , M. D. Ger. *Growth and characteristics of Cr(III)-based conversion coating on aluminum alloy.* Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers 2012 43: p.989-995
39. L. Li , G. M. Swain. *Effects of Aging Temperature and Time on the Corrosion Protection Provided by Trivalent Chromium Process Coatings on AA2024-T3.* Applied Materials & Interfaces 2013 5: p.7923-7930