

# 2024 鋁合金的孔蝕機構研究

廖啓民 \*

## Pitting Corrosion Mechanism of A 2024 Aluminum Alloy

Chi-Min Liao\*

### 摘 要

本研究係以即時觀察和錄影方式記錄 2024 鋁合金的孔蝕起始和生長過程，並藉助於試驗後的正面和側面觀察以及以環氧樹脂複製孔蝕的型態觀察，來判斷孔蝕的發生和生長機構，並提出一個概念模型描述之。

本研究證實 2024 鋁合金的孔蝕是由於晶出物 / 基地的伽凡尼效應所造成，晶出物相對於基地為陰極，因此促進基地的腐蝕溶解。蝕孔型態可分成大小兩類，小而獨立的腐蝕坑定義為一般孔蝕，是由單一的顆粒造成周圍基地的腐蝕所產生；大且深的腐蝕孔洞稱為嚴重孔蝕，是由於一般孔蝕暴露出次表面晶出物群體後引發連續腐蝕反應所造成。

關鍵詞：鋁合金、孔蝕、晶出物、伽凡尼效應。

### ABSTRACT

The initiation site and process of pitting corrosion in a 2024-T3 aluminum alloy were observed and recorded by an in-situ monitoring method to help investigating pitting mechanism. Post corrosion examinations, which included observations from plane view, cross-sectional view, and epoxy replicas of pits were also adopted for the mechanism study. A conceptual model is proposed to explain the pitting process and mechanism. Pitting has been demonstrated to be caused by the galvanic effect induced by the constituent particle/matrix couples. Constituent particles in the alloy are relatively cathodic to their matrix and, therefore, cause the dissolution of matrix. Two groups of pit were identified: general pitting that is associated with interactions of the matrix with isolated surface particles; and severe pitting that results from the interactions with a cluster or clusters of subsurface cathodic particles.

Key words: Aluminum alloy, Pitting, Constituent particles, Galvanic effect.

## 一、前 言

高強度鋁合金（尤其是 2XXX 和 7XXX）因為

具有質輕、比强度高、破壞韌性佳等諸多優點，因此被廣泛應用於航空及太空工業上。然而這些合金卻有容易發生腐蝕疲勞(Corrosion Fatigue)，

\* 中國鋼鐵公司新材料研發處  
New Materials R&D Department, China Steel Corporation.

危害飛航安全的問題，而孔蝕(Pitting)已被證實是腐蝕疲勞裂縫的主要起始位置<sup>(1,2)</sup>，由於孔蝕的發生很普遍，且其破壞性強，因此早就受工業界及學術界的重視，並已有許多研究。明確瞭解孔蝕的發生和生長的現象和機構，對於改善材質的性質，以及估量腐蝕疲勞及材質壽命是有其必要的。

孔蝕基本上是金屬表面的鈍化膜(Passive Film)被破壞<sup>(3)</sup>，因此有許多研究著重於鋁合金的氧化膜性質<sup>(4-9)</sup>。對純金屬而言，孔蝕的抵抗力是決定於保護膜本身的穩定度以及其再鈍化(Re-passivation)的能力<sup>(10)</sup>。產生孔蝕的電位(Pitting Nucleation Potential, Enp)(或稱孔蝕電位(Pitting Potential, Ep))代表鈍化膜的電化學穩定度，因此常被用做判斷材料抗孔蝕能力的指標<sup>(11-13)</sup>。然而對商用合金而言，保護膜本身的性質未必能恰當地代表材料的耐孔蝕性質，因為材料內部和表面有許多異質體(Heterogeneity)，例如介在物(Inclusion)、析出物(Precipitation)、晶出物(Constituent Particle)等，這些異質體位置的氧化膜會有微裂縫存在<sup>(7)</sup>，造成鈍化膜有缺陷，此外，在異質體與基地(Matrix)間會有電位差異<sup>(4)</sup>，這些都會促進局部腐蝕的發生。Zahavi 等人<sup>(15)</sup>和 Nisancioglu 等人<sup>(16)</sup>就觀察到孔蝕發生於介金屬介在物(Intermetallic Inclusion)位置，Dunford 和 Wilde<sup>(17)</sup>也觀察到 7075 鋁合金的孔蝕發生於  $Al_7Cu_2Fe$  顆粒位置，富鐵的介金屬晶出物顆粒(例如  $Al_3Fe$  和  $\alpha-AlFeSi$ ) 也被發現比基地更穩定(Noble)，且因此促進孔蝕的發生<sup>(18)</sup>。Lunarska 等人<sup>(19)</sup>發現在粉末冶金製造的 Al-Zn-Mg 合金中， $MgZn_2$  是孔蝕的起始位置，而 2024-T3 和 7075-T6 鋁合金中的晶出相顆粒對孔蝕的重要性，也於最近之研究中被證實<sup>(20,21)</sup>。

傳統的腐蝕觀察都是在試驗結束後(Post-corrosion)進行，雖然可提供不少訊息，但卻有其限制，因為腐蝕進行時的立即訊息(Real-time Information)是無法藉此方式提供的。而即時式的

觀察技術卻可以在不干擾腐蝕反應的情況下瞭解腐蝕起始和發生過程，且可以提供更明確資訊以解釋試驗後觀察時所發現的現象。因此直接觀察方式也偶爾被學者應用於腐蝕研究上<sup>(17,22,23)</sup>。然而這些研究多著重於探討電位或電流控制情況下的氧化膜角色或氧化膜/基地界面之性質；或在外加極化情況下，觀察單一介金屬顆粒周圍的腐蝕情況。這些研究均未仔細探討整個孔蝕過程，因此在開路電位情況下，單一介金屬顆粒和介金屬群體(Cluster)對於鋁合金之孔蝕行為所扮演的角色仍須進一步研究。

為了對高強度鋁合金的孔蝕行為有充分瞭解，本研究以即時觀察(In situ Monitoring)方式記錄孔蝕起始和發展的過程，以知悉晶出物顆粒所扮演的角色，並以不同方式觀察蝕孔的型態，藉以探討孔蝕機構。

## 二、實驗方法

本研究之材質為厚 1.6mm 之 2024-T3 鋁片，化學成分(wt.%)如下：4.24Cu, 1.26Mg, 0.65Mn, 0.15Fe, 0.06Si, 0.08Zn, 0.031Ti, <0.01Cr。試片切成 10mm x 10mm 後，以環氧樹脂(Epoxy)鑲埋，露出 LS (Longitudinal-Thickness)面作為孔蝕試驗進行的表面。鑲埋後的試片經過碳化矽(SiC)砂紙粗磨及細磨後，以 3 $\mu$ m 和 1 $\mu$ m 之鑽石膏(Diamond Paste)拋光。為了避免不必要的腐蝕干擾，試片在細磨和拋光期間分別以酒精和拋光油做為潤滑劑，且在每一道研磨和拋光之間都以酒精做震盪清洗。

研磨拋光後的試片以光學顯微鏡(Optical Microscopy, OM)和掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)觀察表面，尤其注意晶出相顆粒的型態和分佈，並以能量散布 X 光光譜儀(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS)分析其成分。除了觀察晶出物在平面上之分佈之外，其三度空間分佈狀況對孔蝕機構的瞭解也有很大

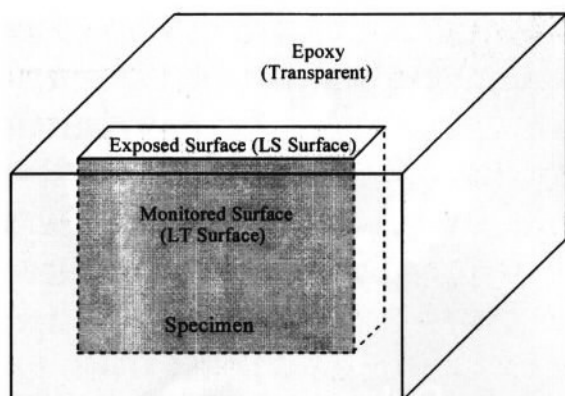


圖 1 以側視方式即時觀察孔蝕生長的試片示意圖。  
Fig. 1 Schematic diagram of the specimen for side-view in-situ monitoring test.

幫助。為了觀察晶出物的三度空間分佈狀況，乃觀察距離相距約  $20\mu\text{m}$  之同一鉛直位置的兩平面。為了確定所觀察的兩平面是在同一位置且為了控制此二平面間距，事先於試片上以硬度記印下一個基準坑。應用基本的三角學，即可由基準坑的直徑變化計算研磨掉的試片深度。

為了確定顆粒相對於基地的伽凡尼特性，選定試片某特定位置觀察 24 小時腐蝕前後（在  $0.5\text{M}$   $\text{NaCl}$  水溶液中）顆粒及其周圍基地的外觀。

孔蝕試驗是在室溫的  $0.5\text{M}$   $\text{NaCl}$  水溶液中 ( $\text{pH} \approx 6.5$ ,  $[\text{O}_2] \approx 7\text{ppm}$ ) 進行，並以一具攝影機連接錄影機 (Video Cassette Recorder, VCR) 觀察記錄腐蝕反應過程。錄影帶影像可藉 Movie TV 這個軟體擷取重要片段，並加以數據化轉換成電腦影像。除了即時觀察表面的孔蝕進行之外，為了確知孔蝕穿入試片後腐蝕的進行方式，亦進行側面觀察，其試片和觀察方式如圖 1 所示。

孔蝕試驗之後，以去離子水和酒精清洗，再將腐蝕生成物以清洗劑在  $65^\circ\text{C}$  清洗 5 至 10 分鐘去除，之後再進行進一步觀察。清洗劑的配方是  $17.5\text{ml}$  之磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) +  $5\text{g}$  之鉻酸 ( $\text{CrO}_3$ ) 並加水至  $1000\text{ml}$  <sup>(24)</sup>。此清洗劑經過驗證可洗掉腐蝕生成物，且不會傷害底材。蝕孔的表面和橫截面型態

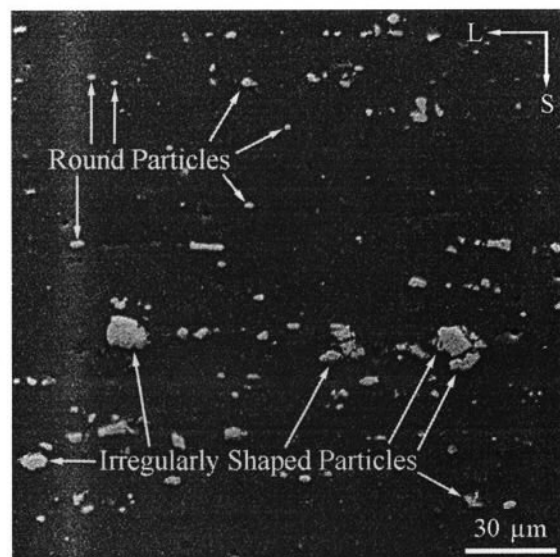


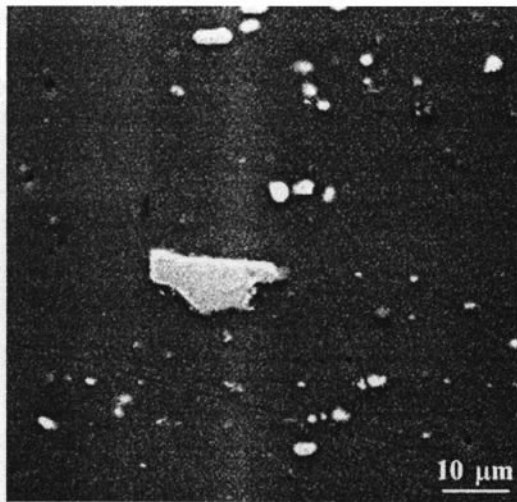
圖 2 典型之 2024-T3 合金之 LS 面上晶出物顆粒的分佈狀況和形狀種類。  
Fig. 2 Particle distribution and category of shapes on a typical LS surface of a 2024-T3 alloy.

(大小和形狀) 和分佈以 SEM 觀察。為了補充這兩種平面式的觀察所提供資訊不完全之缺點，亦發展一套技術複製蝕孔的實際立體型態<sup>(25)</sup>，以進一步探討孔蝕機構。此技術是在真空環境中 (約  $0.3\text{ Pa}$ ) 以環氧樹脂充分填充蝕孔空間後硬化，再將金屬以鹼液溶掉後可得到忠實複製的蝕孔型態。

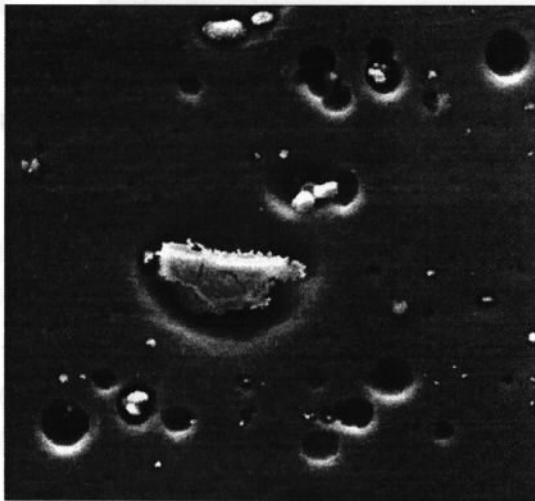
### 三、結果與討論

#### 1. 晶出物顆粒的特性

LS 面上的晶出物顆粒的分佈如圖 2 所示，顆粒大致上沿軋延方向分佈，且可發現顆粒之形狀可大致上區分成不規則狀和圓形兩類。不規則形狀的顆粒比圓形者大，以 EDS 分析結果顯示前者含  $\text{Al-Cu-Fe-Mn}$ ，而後者含  $\text{Al-Cu-Mg}$ 。在此 2024-T3 材料中，約有 75% 的顆粒屬於圓形，25% 屬於不規則狀；顆粒的密度約為  $3,000$  顆 /  $\text{mm}^2$ ，但對於高密度區 (即顆粒群集體) 而言，則高達  $24,000$  顆 /  $\text{mm}^2$ ，約為平均值的 8 倍。



(a)



(b)

圖 3 同一表面於 0.5M NaCl 水溶液中經 24 小時腐蝕試驗 (a) 之前和 (b) 之後的比較。

Fig. 3. A comparison of a same surface (a) before and (b) after 24h of corrosion test in 0.5M NaCl solution.

圖 3(a) 和 3(b) 分別顯示同一表面經 24 小時腐蝕試驗之前和之後的情況，顯示經過腐蝕之後有許多顆粒（尤其是小的圓形顆粒）不見而留下孔洞，但也有許多顆粒仍存留，且其周圍之基地被腐蝕而留下孔洞。不論是顆粒已消失或仍存留在基地上，腐蝕前的顆粒大小與腐蝕後的孔洞大小比較，可發現孔洞都比其相關之顆粒大，顯示這些孔洞乃是因基地溶解而非顆粒溶解所造成。換言之，消失之顆粒並非因自行溶解而消失，而是其周圍

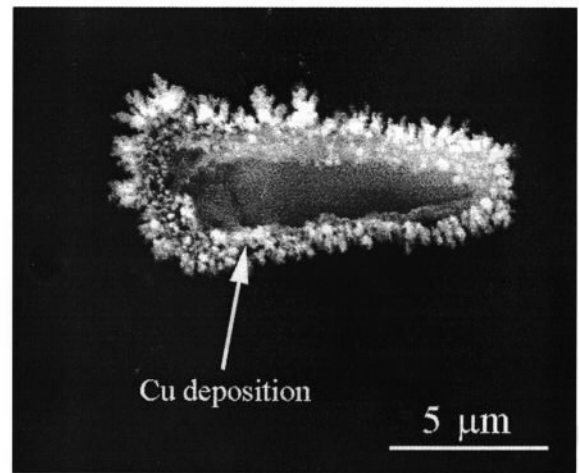


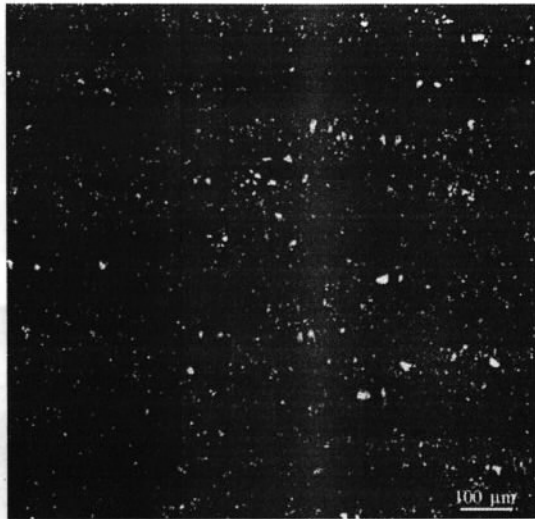
圖 4 於 0.5M NaCl 水溶液中 24 小時腐蝕試驗後銅電鍍在晶出物表面。

Fig. 4. Copper deposition on a particle after a 24h of corrosion test in 0.5M NaCl solution.

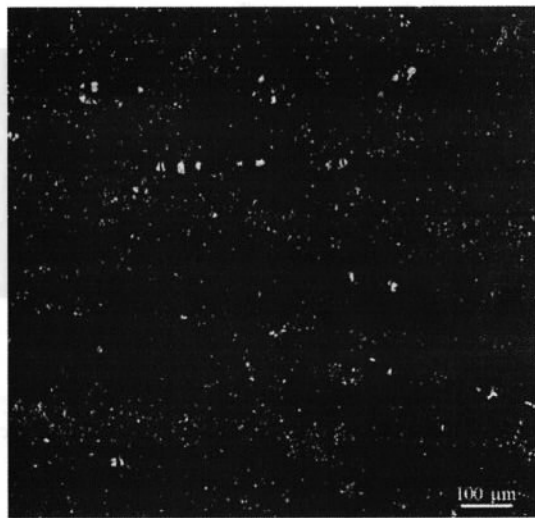
基地溶解至顆粒與基地接觸點消失後而掉落。因此，不論是圓形或不規則狀顆粒相對於基地而言都是陰極，因此造成基地的伽凡尼腐蝕溶解。

另一個證明顆粒是陰極的證據如圖 4 所示，腐蝕試驗後顆粒上可以觀察到許多樹枝狀 (Dendrite) 沾附物，EDS 分析顯示這些沾附物是銅，這是因為在腐蝕電化學反應進行時，原先在固溶狀況的銅被溶出後，以陰極反應方式電鍍到陰極位置，此種現象是在鋁合金中常見的現象<sup>(26)</sup>，由此可確定這些顆粒的確是呈陰極性。而銅本身相對於鋁材是強烈陰極，因此銅鍍在顆粒上的現象又會提升該顆粒對基地的陰極性。

圖 5(a) 和圖 5(b) 是兩個同一鉛直位置的連續平面，兩者相差 20 μm，此二平面上各有許多高密度晶出物群體，圖 6 是將這些群體的位置標在同一個面上，顯示有許多位置有重疊情況，這些重疊的群體大小可達到 300 μm 長，200 μm 寬。由於所有觀察到的晶出物相對於其基地都表現出陰極性，因此群體引發的腐蝕在鉛直方向上很有機會串聯，當腐蝕進行至第一層的群體時，很容易暴露第二層群體，擴大伽凡尼效應而引起連鎖反應，腐蝕



(a)



(b)

圖 5 LT面上相同鉛直位置上距離 $20\mu\text{m}$ 的兩個面上晶出物的分佈狀況。

Fig. 5. The (a) first and (b) second of a set of two successive LT surfaces which are 20 mm apart from each other.

將朝所暴露之群體的分佈位置進行，而向三度空間方向進行。

## 2. 孔蝕的起始和生長

圖 7 是試片腐蝕之後以 SEM 觀察所做的蝕孔型態比較，蝕孔小而淺者大多小於  $10\mu\text{m}$  (如圖 7 (a)所示)，定義為一般孔蝕(General Pitting)，因為此種型態之孔蝕在試片上到處分佈;另一類為大

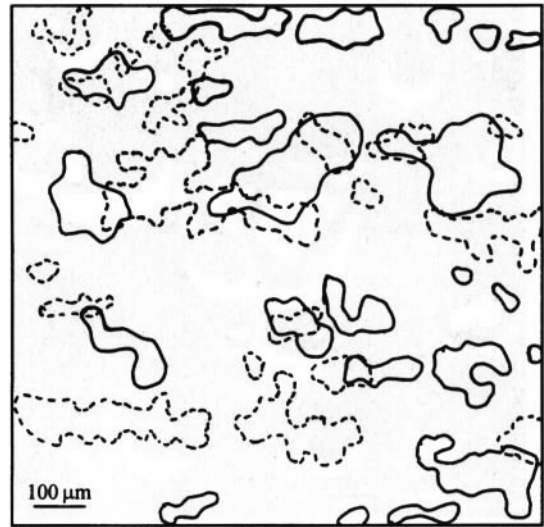


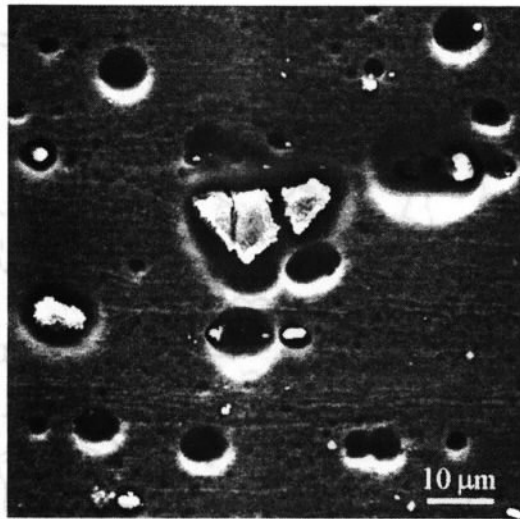
圖 6 圖 5(a)(實線)和圖 5(b)(虛線)兩個面上晶出物群集體的位置標示。

Fig. 6. Estimated cluster positions in Fig. 5(a) (in solid lines) and Fig. 5(b) (in dash lines).

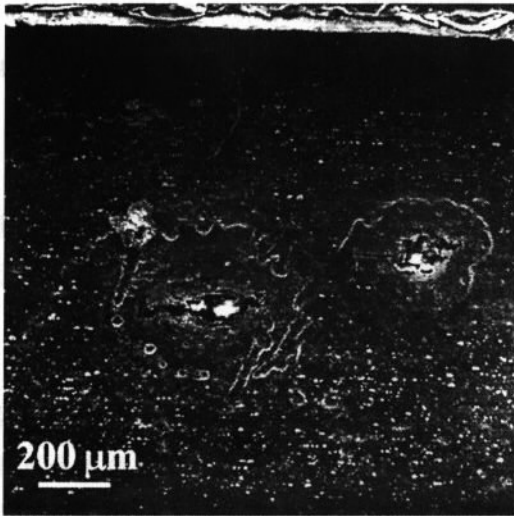
而深的蝕孔，定義為嚴重孔蝕(Severe Pitting)，此類蝕孔都大於  $20\mu\text{m}$ ，如圖 7(b)所示。因此，進行孔蝕即時觀察時，特別著重於這兩類蝕孔的起始和生長。

一般孔蝕的起始和生長只有在高倍(2,000X)的攝影機下才能觀察得到，圖 8 是某個顆粒在腐蝕進行時，隨時間而變的外貌，顯示顆粒本身及其周圍基地逐漸變黑而且擴張，表示腐蝕電化學反應正在顆粒及其週邊進行。此種現象隨時間增長，速率逐漸變慢，最後近於停止，並形成如圖 7(b)所示的孔蝕型態。嚴重孔蝕的發生則不同，圖 9 顯示試片上的顆粒群體位置上，在實驗進行 25 分鐘時，突然冒出氣泡，表示此處有劇烈的腐蝕反應發生，而在 40 分鐘時，氣泡產生速率加快，腐蝕更是劇烈。不論是一般性孔蝕或嚴重孔蝕都指出孔蝕的起始是由顆粒位置上開始，此與許多學者的結果一致<sup>(17,18,27-29)</sup>。

圖 10 是試片側面即時觀察的結果，氣體是在顆粒位置上發生，且數個顆粒同時釋放氣體，這些氣體會暫時積存在顆粒處，當積存到某足夠量



(a)



(b)

圖 7 兩種孔蝕型態分類：(a)一般孔蝕(b)嚴重孔蝕。  
Fig. 7. Two classes of pitting morphology: (a) general pitting and (b) severe pitting.

時，氣體會透過腐蝕產生的隧道往外擠且合併，當克服溶液之水壓時，這些氣體便以氣泡形式冒出蝕孔。此現象顯示顆粒的確會引起腐蝕反應，但單一顆粒並不足以生成氣泡，當氣泡出現時表示已有許多顆粒參與腐蝕反應。而由表面顆粒引起的腐蝕有能因為暴露出次表面之其他顆粒，引起該顆粒繼續引發腐蝕，且腐蝕是朝試片深度方向進行，當暴露出許多顆粒（尤其是顆粒群體）之

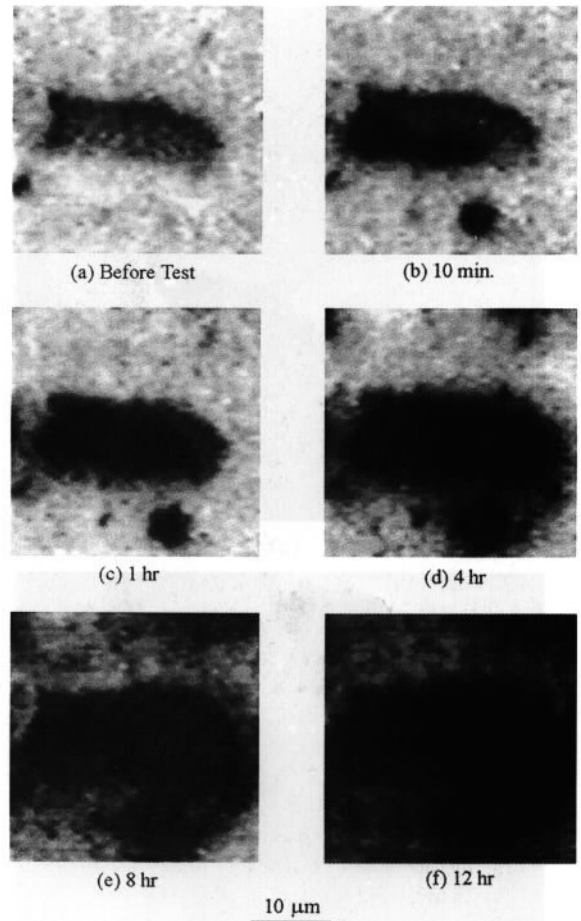


圖 8 一般孔蝕自單獨晶出物顆粒上發生的典型例子。  
Fig. 8. A typical general pit initiates at an individual particle.

後便發生劇烈而集中的腐蝕反應，先以氣泡方式表現，最後形成嚴重孔蝕。

這些腐蝕反應所產生的氣體應是氫氣，已有學者<sup>(22,28,30,31)</sup>證實鋁合金腐蝕時會有氫氣發生。當氣泡自某位置上冒出的時間定義為嚴重孔蝕的起始時間(Initiation Time)，此潛伏期相信是決定於需要挖掘暴露出次表面顆粒群體所需要的時間，此時間在 60 小時的觀察過程中發現可短至 15 分鐘，也可長至 56 小時。

在嚴重孔蝕生長過程中會伴隨一些現象。圖 11 是實驗進行 32.5 小時時的試片表面狀況，此時已有幾個嚴重孔蝕發生，且有一個正在開始。在蝕孔冒氣泡的同時，可觀察到在圍繞著氣泡冒出

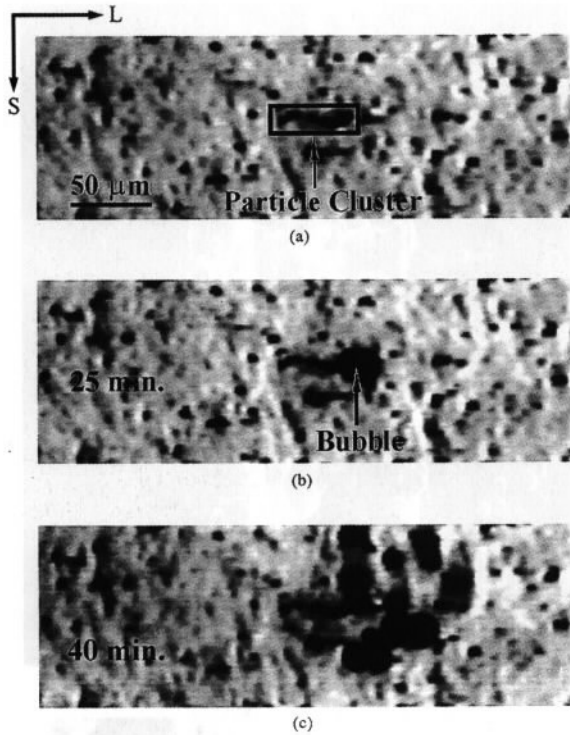


圖 9 以即時方式觀察到的嚴重腐蝕起始情況(a)24 min. (b)25 min. (c)40 min.。  
 Fig. 9. Pictures of real time observation at selected times showing the development of severe pitting at: (a) 24 min., (b) 25 min., and (c) 40 min. after testing.

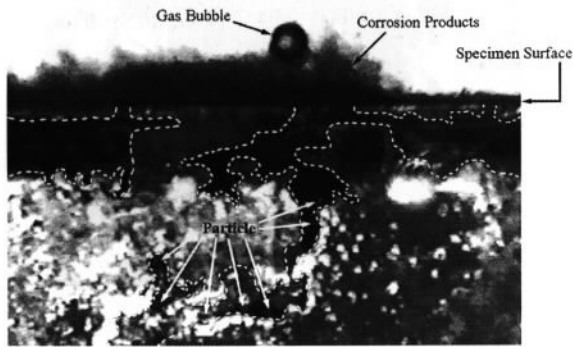


圖 10 以即時方式側面觀察孔蝕生長的狀況 (虛線代表腐蝕區域)。  
 Fig. 10. A picture from real time observation of side-view test (dash lines profile the corrosion areas).

位置某個距離處會有一圈暈(Halo)出現，這些暈事實上是腐蝕生成物，他們會逐漸聚集，最後形成半球狀。

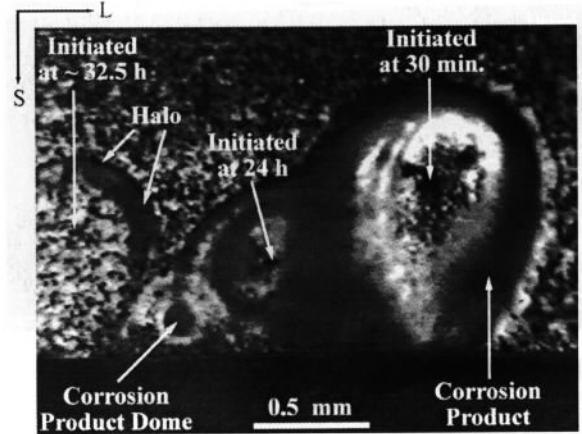


圖 11 試片在 32.5 小時腐蝕試驗時的表面情況。  
 Fig. 11. The surface condition of a corroding specimen at 32.5h.

### 3. 蝕孔型態

#### (1) 表面型態

圖 12 是經過 500 小時腐蝕試驗且去除腐蝕生成物後之試片表面，其位置與圖 11 一致，顯示每一個半球狀腐蝕生成物底下都有嚴重孔蝕存在，且被覆蓋之區域都較其外的區域平整而突出，顯示這些區域在孔蝕成長過程中是被保護的。雖然在孔蝕位置本身有局部陽極和局部陰極所構成的局部電池存在，但整體而言，相對於外部，蝕孔本身還是陽極，因此部分腐蝕反應所產生的電子可陰極保護蝕孔外的區域，使得該區域之腐蝕情況較其他區域輕微。此種陰極保護現象其他學者亦有報導<sup>(31)</sup>。不同的嚴重腐蝕其被保護的程度也不同，起始時間短者因為被保護得早，因此其表面較平滑，此可由圖 12 中起始時間為 30 分鐘、24 小時、及 32.5 小時之孔蝕的周邊被保護區域的比較而確認。

#### (2) 橫截面型態

圖 13(b)是鉛直於圖 13(a)之面 (如虛現所示位置) 的橫截面觀察，顯示孔蝕可能非常深 (例如

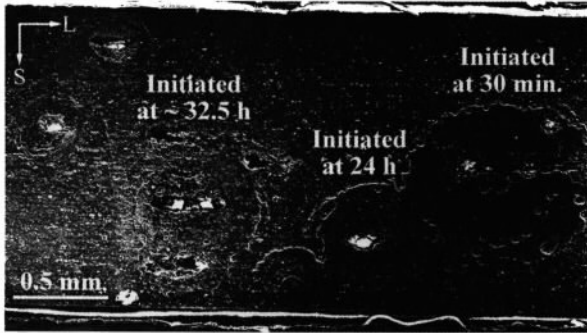


圖 12 腐蝕後試片經清洗後的情況。  
Fig. 12. Corroded surface after chemical cleaning.

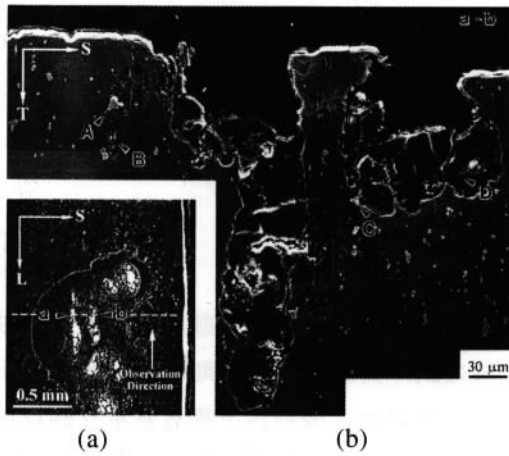


圖 13 嚴重孔蝕的(a)表面和(b)橫截面觀察。  
Fig. 13. Plan and sectional views of severe corrosion pits: (a) surface (plan) view, and (b) cross-sectional view.

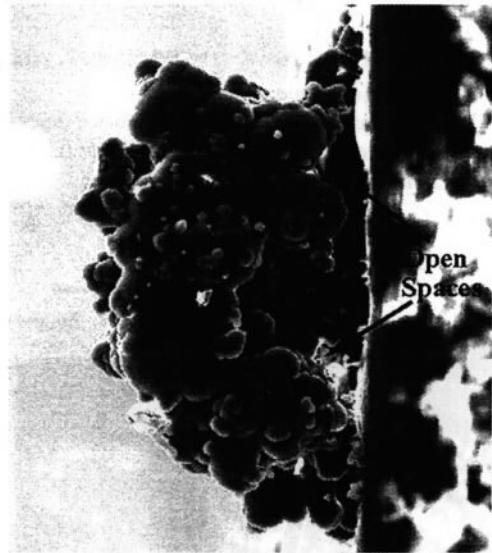
左手邊蝕孔約深  $300\mu\text{m}$ ），形狀也可能外窄內寬（如右邊蝕孔），而且蝕孔壁多呈圓弧狀，且在壁上可發現有晶出物顆粒存在。此種現象顯示晶出物顆粒對於孔蝕的成長應該是有貢獻的。

### (3) 複製之蝕孔的型態

圖 14 是某一蝕孔複製後的表面和側面型態觀察，顯示的確有很近於球體狀的蝕孔壁，圖 15 是蝕孔於此區域放大之影像，近球體的蝕孔型態更為明顯，此與前述之橫截面觀察一致，相信每一球體位置原先應是一個晶出物顆粒。而圖 14(b)之側面型態顯示有多處鏤空現象，此更間接指出由



(a)



(b)

圖 14 某嚴重孔蝕之樹脂複製體的(a)表面和(b)側面觀察。

Fig. 14. Observation of the replica of specific pit from different angles: (a) top view (b) side view.

於有晶出物群體的存在，使得孔蝕生長時並不朝固定方向進行，卻隨晶出物群體的位置而改變。

圖 16 是一個經過 24 小時腐蝕試驗產生之蝕孔的複製體，由不同角度觀察之結果，顯示此蝕孔



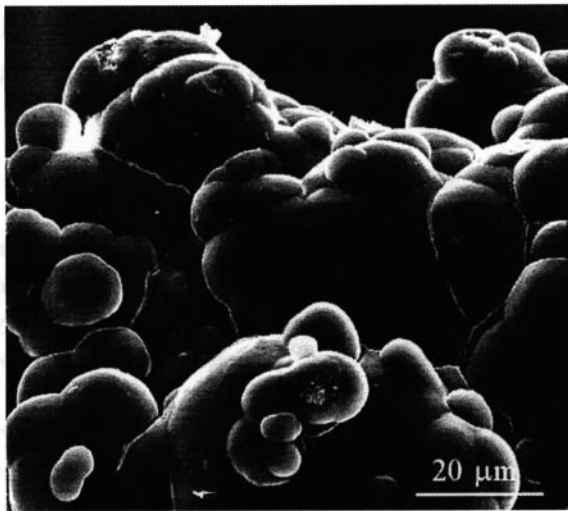


圖 15 典型之蝕孔複製體的高倍率局部觀察。  
Fig. 15. Local morphology of typical pits at high magnification.

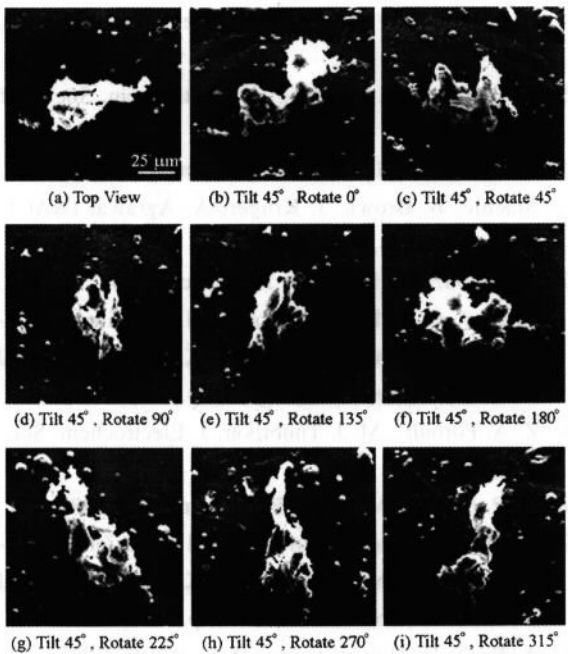


圖 16 24小時腐蝕試驗後某一蝕孔之樹脂複製體的不同角度觀察。  
Fig. 16. SEM images of a pit formed after 24h of corrosion test shown for different angles of observation.

形狀彎曲而不規則，近於一個 S 形，如圖 17 所示。由於單獨的環境因素（例如 pH 值、氯離子濃度等）無法造成此種型態的蝕孔，而晶出物群體

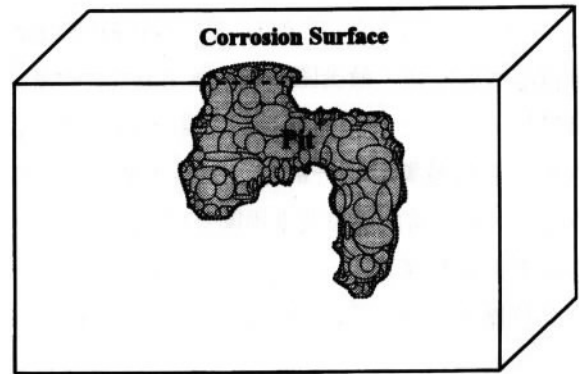


圖 17 圖 16 之蝕孔的型態示意圖。  
Fig. 17. Schematic diagram of a small pit reconstructed from the replica morpholographs in Fig. 16.

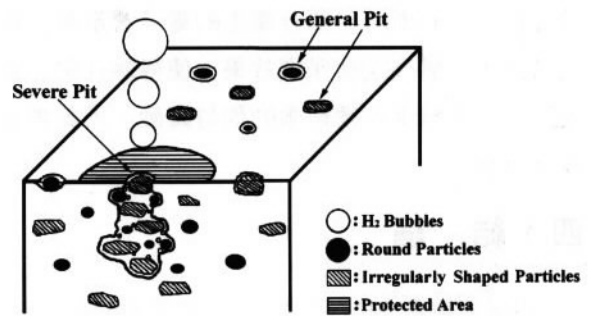


圖 18 晶出物引起孔蝕之機構示意圖。  
Fig. 18. Conceptual model of particle induced pitting corrosion.

的伽凡尼效應卻可以合理解釋，因此晶出物不僅是孔蝕的起始位置，而且也強烈影響孔蝕的成長。

#### 4. 孔蝕機構

基於上述的實驗結果與討論，本研究建立了一個孔蝕的概念模型(Conceptual Model)，以解釋孔蝕的起始和生長，並描述伴隨的一些現象，圖 18 即為此模型的示意圖。在鋁材表面上往往有許多晶出物顆粒暴露，當此材料接觸到腐蝕性環境時，因為晶出物顆粒相對於基地的陰極性產生伽凡尼電池，促使基地產生腐蝕溶解。其中某些顆粒因為距離最近的次表面顆粒夠遠，無法使該次表面顆粒暴露於腐蝕環境，因此這些顆粒將因其周圍的基地腐蝕至某種程度後，無法再提供足夠強之

顆粒/基地偶和的伽凡尼效應，使得該蝕孔的生長漸緩而終於停頓，最後僅形成如圖 7(a)所示的淺小腐蝕坑，即為一般蝕孔。另一方面，有些暴露於表面的顆粒是屬於某一群體，距離未暴露之顆粒群很近，因此當此顆粒促進周圍基地腐蝕的同時，也使其他顆粒暴露出來，由於這些顆粒間距短，因此持續暴露其他顆粒產生連續的腐蝕反應，基地不斷的腐蝕，最後形成嚴重孔蝕。而強烈且快速的腐蝕反應產生氫氣的快速釋放，形成氣泡冒出。腐蝕生成物也隨孔蝕之生長而不斷產出，沈積於蝕孔洞口附近，最後形成半球狀覆蓋此蝕孔。當此蝕孔在發展時，部分產生的電子流至蝕孔附近的表面，構成陰極保護效果，使得蝕孔附近區域比其他區域受到較輕微的均勻腐蝕，因此表面較為平整。

#### 四、結 論

本研究證實 2024 鋁合金的孔蝕是由於晶出物/基地的伽凡尼效應所造成，晶出物相對於基地為陰極，因此促進基地的腐蝕溶解。晶出物顆粒不僅促進孔蝕的發生，而且在孔蝕的生長過程中更扮演重要的角色。小而獨立的腐蝕坑定義為一般孔蝕，是由單一的顆粒所造成，此類蝕孔的生長會因為顆粒/基地耦和的伽凡尼效應漸小而漸緩，最後更因該效應消失而停頓。大且深的腐蝕洞稱為嚴重孔蝕，是由於晶出物群體的貢獻，而其發生是由一般孔蝕暴露出次表面群體後引發連續腐蝕反應所造成。

本研究提出一個概念模型來解釋上述之孔蝕發生和生長機構，此模型同時也描述了嚴重孔蝕發生的過程中伴隨的氣泡、半球狀腐蝕生成物覆蓋洞口，以及蝕孔周圍被陰極保護等現象。

#### 誌 謝

作者感謝中鋼公司提供機會與經費，本文方得

以完成。Robert P. Wei 教授之指導，以及高明和陳錦祥兩位博士的討論，更是對本研究有極大幫助。

#### 參考資料

1. G. S. Chen, M. Gao, D. G. Harlow, R. P. Wei, in FAA/NASA International Symposium on Advanced Structural Integrity Methods for Airframe Durability and Damage Tolerance, (Hampton, Virginia, 1994), p. 157.
2. G. S. Chen, C. -M. Liao, K. C. Wan, M. Gao, R. P. Wei, in Effects of the Environment on the Initiation of Crack Growth, ASTM STP 1298, eds. W. A. Van der Sluys, R. S. Piascik, R. Zawierucha (ASTM, West Conshohocken, Pennsylvania, 1997), p.18.
3. H. H. Uhlig, The Corrosion Handbook (John Wiley & sons, New York, 1951), p.165.
4. D. Altenpohl, W. Post, J. Electrochem. Soc., 108(1961) 628.
5. H. B. Bohni, H. H. Uhlig, J. Electrochem. Soc., 116 (1969)906.
6. M. J. Pryor, in Localized Corrosion, NACE-3, eds. R. Staehle, B. Brown, J. Kruger, A. Agrawal (NACE, Houston, Texas, 1974), p.2.
7. G. Wood, W. H. Sutton, J. A. Richardson, T. N. K. Riley, A. G. Malherbe, in Localized Corrosion, NACE-3, eds. R. Staehle, B. Brown, J. Kruger, A. Agrawal (NACE, Houston, Texas, 1974), p.526.
8. Z. A. Foroulis, M. J. Thubrikar, J. Electrochem. Soc., 122(1975)1296.
9. H. P. Godard, Materials Performance, 20(1981)9.
10. J. Zahavi, M. Metzger, in Localized Corrosion, NACE-3, eds. R. Staehle, B. Brown, J. Kruger, A. Agrawal (NACE, Houston, Texas, 1974), p.547.
11. A. Broli, H. Holtan, Corros. Sci., 13(1973)237.
12. T. P. Hoar, in Localized Corrosion, NACE-3, eds. R. Staehle, B. Brown, J. Kruger, A. Agrawal (NACE, Houston, Texas, 1974), p.112.
13. Z. S. Smialowska, in Advance in Localized Corrosion, eds. H. S. Isaacs, U. Bertocci, J. Kruger. Z. S. Smialowska (NACE, Houston, Texas, 1974), p.41.
14. ASM Specialty Handbook: Aluminum and Aluminum Alloys (ASM International, Materials Park, Ohio, 1994), p.580.

15. J. Zahavi, A. Zangvil, M. Metzger, *J. Electrochem. Soc.*, 125(1978)438.
16. K. Nisancioglu, K. Y. Davanger, O. Sirandmyr, *J. Electrochem. Soc.*, 128(1981)1523.
17. T. G. Dunford, B. E. Wilde, in *Microstructural Science*, Vol.15, eds. M. E. Blum, P. M. French, R. M. Middleton, G. F. Vander Voort (ASM International, Metals Park, Ohio, 1987), p.263.
18. W. K. Johnson, *Brit. Corros. J.*, 6(1971)200.
19. E. Lunarska, E. Trela, Z. S. Smialowska, *Corrosion*, 43(1987)219.
20. R. M. Burynski Jr., Master Thesis: Corrosion Response of a 2024-T3 Alloy in 0.5M NaCl Solution (Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, 1994).
21. G. S. Chen, M. Gao, R. P. Wei, *Corrosion*, 52(1996) 8.
22. C. J. Newton and N. J. H. Holroyd, in *New Methods for Corrosion Testing of Aluminum Alloys*, ASTM STP 1134, eds. V. S. Agarwala and G. M. Ugiansky (ASTM, Philadelphia, Pennsylvania, 1992), p.153.
23. Y. Takatani and T. Yokoyama, *Denki Kagaku*, 49 (1981)8.
24. *Metals Handbook*, 9th Ed., Vol. 5, Surface Cleaning, Finishing and Coating, ASM International (ASM, Metals Park, Ohio, 1982), p.579.
25. C. -M. Liao, G. S. Chen, and R. P. Wei, *Scripta Materialia*, 35(11)(1996)1341.
26. J. E. Hatch, in *Aluminum: Properties and Physical Metallurgy*, (ASM, Metals Park, Ohio, 1984), p.259
27. G. A. Gehring and M. H. Peterson, *Corrosion*, 37 (1981)232.
28. K. Nisancioglu, K. Y. Davanger, and O. Sirandmyr, *J. Electrochem. Soc.*, 128(1981)1523.
29. E. Lunarska, E. Trela, and Z. S. Smialowska, *Corrosion*, 43(1987)219.
30. G. Wranglen, in *An Introduction to Corrosion and Protection of Metals*, Butler & Tanner Ltd., London, Great Britain, 1972, p.106.
31. K. P. Wong and R. C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, 137(1990)3010.