

## 交流電解粗化鋁板蝕孔衍生與腐蝕膜生成機制

邱吉成<sup>1</sup>、林招松<sup>2,\*</sup>

### Etch Pit Nucleation and Growth and Etch Film Formation of the AC Electrograined Aluminum Plates

C.C. Chiu<sup>1</sup> and C. S. Lin<sup>2,\*</sup>

#### 摘要

本研究針對平版印刷用鋁板進行一系列交流電解粗化，藉以了解蝕孔衍生成長機構與腐蝕膜的生長機制。實驗結果顯示在硝酸液中含腐蝕膜的粗化表面呈現高度的包旋表面，所衍生的蝕孔為半圓形蝕孔，相反地，在鹽酸液中粗化的含腐蝕膜鋁板表面包括包旋蝕孔區域與平坦區域。橫截面穿透式電子顯微鏡觀察進一步發現在硝酸中生成的腐蝕膜為層狀結構，而在鹽酸中生成的蝕孔上覆蓋著單層結構的腐蝕產物，同時在硝酸或鹽酸中生成的腐蝕膜為多孔質非晶態氫氧化鋁。在硝酸中以正弦波與方形波交流電源所得蝕孔大都呈現半圓形，其中在正弦波下生成的腐蝕膜為層狀結構，且蝕孔大小較為均勻，方形波下生成的腐蝕膜除了有層狀結構外，同時具有沈積膜形式，蝕孔大小較不均勻。當正半週期電量增加時，腐蝕膜變薄，粗化表面蝕孔由均勻粗化之包旋蝕孔轉變成不均勻粗化的粗大圓形蝕孔。負半週期電量增加時，鋁板表面覆蓋厚實腐蝕膜，腐蝕膜生成阻礙了電解液的侵蝕，降低蝕孔數量與大小。

關鍵詞：平版印刷用鋁板；交流電解粗化；腐蝕膜；半圓形蝕孔。

#### ABSTRACT

Lithographic printing aluminum plate was systematically ac electrograined to investigate the nucleation and growth of the etch pit and the formation of the etch film. When electrograined in nitric acid, the as-grained Al exhibited a highly convoluted surface dotted with hemispherical etch pits. In contrast, the surface of the Al electrograined in hydrochloric acid consisted of convoluted and relatively-flat areas. Cross-sectional transmission electron microscopy (TEM) further revealed the etch film formed in nitric acid exhibited a layered structure, whereas that formed in hydrochloric acid was a single layer. In addition, the etch film was identified as a porous Al hydroxide regardless of the electrolyte. Although the etch pits formed in nitric acid using the sinusoidal and square current waveforms were hemispherical, the pit size associated with the Al electrograined using the sinusoidal current was more uniform than that electrograined using the square current. Moreover, the etch pit formed using the square current was covered with a layered

1 大葉大學機械工程學系

Department of Materials Engineering, Da-Yeh University.

2 國立台灣大學材料科學與工程學系

Department of Materials Science and Engineering, National Taiwan University.

\* 連絡作者 (TEL:02-2363-0231 ext. 3365)

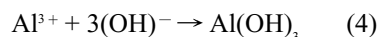
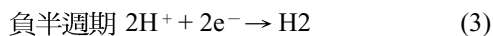
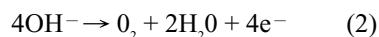
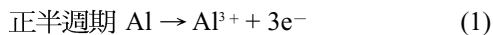
etch film and the mouth of the layered etch film was completely filled with etch product. Finally, with increasing the charge of the anodic to cathodic half cycle, the thickness of the etch film decreased and the Al was non-uniformly grained. Conversely, the amount of the etch film increased when the charge ratio of the cathodic to anodic half cycle increased, thereby reducing the attack of the Al by the electrolyte, which in turn, reduced the density and size of the etch pit.

Keywords: Al lithographic printing plate; ac electrograining; etch film; hemispherical pit.

## 一、前言

電化學粗化是在硝酸或鹽酸電解液中，施以交流電流，鋁板在正半週期時因電蝕作用而溶解，並於負半週期有腐蝕產物即腐蝕膜 (etch film) 的生成<sup>[1,2,5]</sup>，腐蝕膜較脆弱的地方會再次於正半週期時破裂而誘發蝕孔生成，相鄰蝕孔亦會相互連結而形成包旋蝕孔 (convoluted pits)<sup>[2,4,9-11]</sup>。因粗化條件不同，如電解液成份、時間、頻率等因素將影響表面蝕孔之形貌、大小及分佈產生不同之粗化結果<sup>[1-11]</sup>。

交流電解粗化過程，在文獻中提出正半週期為主要鋁的溶解形成鋁離子，如 (1) 式所示，次要反應為氫氧根離子還原成水 (如 (2) 式所示)，而在負半週期時，鄰近蝕孔底部的電解液中氫離子被還原成氫氣 (如 (3) 式所示)，造成局部 pH 提高，而鋁離子在 pH 值大於 4 的電解液中溶解度會大為降低，鋁離子與氫氧根結合而生成  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (如 (4) 式所示)，形成腐蝕膜的沈積，反應式如下<sup>[2,8]</sup>：



本研究探討電解液與交流電源參數對 1050 鋁板進行粗化行為的影響，包括蝕孔衍生、成長、合併以及腐蝕膜的差異。

## 二、實驗方法

### (1) 電解粗化

厚度 0.2 mm 之 AA1050 平版印刷鋁板，經由 5%NaOH 鹼洗，去除表面油脂，並以去離子水洗淨後，放置於電解粗化模擬器之電解槽中，於濃度 0.16M 硝酸或鹽酸液中，以頻率為 50Hz，電流峰值密度  $15\text{A}/\text{dm}^2$  的正弦波與方形波交流電源進行電解粗化。另外方形波中正、負半週期的時間分別定為  $T_a$ 、 $T_c$ ，控制  $T_a / T_c = 1\sim 20$ 、 $T_c / T_a = 1\sim 20$  變換，以探討正、負半週期電量對蝕孔成長機制及腐蝕膜結構。

### (2) 微結構觀察

經電解粗化完成後之試片，以 0.2M 鉻酸和 0.55M 磷酸之混合液，去除粗化過程所覆蓋於鋁板表面之腐蝕膜。利用掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscopy, SEM) 觀察去除腐蝕膜前後之表面蝕孔形貌以解析蝕孔之內部結構，再經由橫截面 (cross-sectional) 穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscopy, TEM) 試片，觀察蝕孔分佈形貌與腐蝕膜結構。

## 三、結果

### (1) 電解液的影響

圖 1 為在硝酸與鹽酸電解液中電解粗化後含腐蝕膜之鋁板表面形貌，在硝酸液中粗化鋁板表面所呈現的是高程度的包旋表面 (圖 1 (a))。在鹽酸液中粗化鋁板上具有許多坑洞與平坦混合的表面，腐

蝕膜厚實的沈積覆蓋於蝕孔上 (圖 1(b))。去腐蝕膜後，硝酸中形成包旋孔壁表面會衍生新的獨立半圓形蝕孔 (圖 2(a))，而在鹽酸電解液中所形成的包旋蝕孔，其孔壁表面有許多細小蝕孔衍生 (圖 2(b)) 不同於硝酸液所形成的蝕孔。從複製膜觀察蝕孔內部結構，在硝酸液中，較小的包旋蝕孔已發展成較大蝕孔結構，並以連結方式擴大及逐漸往底材內部發展，由包旋孔中可以發現新蝕孔的衍生 (圖 3 (a))，而鹽酸液中早先所形成的包旋蝕孔會與相鄰的細小蝕孔合併而使尺寸增加，發展成較大的包旋蝕孔，在此階段鋁板表面細小蝕孔持續減少，在蝕孔孔壁表面可看出具有許多細小蝕孔，這些包旋孔壁表面的新生細小蝕孔亦會因連結而逐步向底材內部擴展 (圖 3 (b))。另外由蝕孔橫截面觀察，硝酸中的形成蝕孔特徵為半圓形蝕孔，腐蝕膜為層狀結構 (圖 4(a))。鹽酸電解液形成蝕孔特徵為不規則的半圓形蝕孔，蝕孔寬度較深度大且底部較為平坦 (圖 4(b))，而腐蝕膜則為單層沈積於蝕孔底部。

## (2) 波形的影響

圖 5 顯示在正弦波與方形波中電解粗化後含腐蝕膜之表面形貌，正弦波電解粗化時，粗化面展現出被腐蝕膜覆蓋的包旋表面，部分區域由於具有腐蝕膜的沈積，使得蝕孔不易顯露 (圖 5(a))。經方形波粗化後的鋁板表面亦衍生許多蝕孔，但粗化面上明顯可看出具有較廣的平坦表面，顯示使用方形波粗化時會因有較多的腐蝕生成物形成 (圖 5(b))，使得有較多的蝕孔被腐蝕生成物所覆蓋而導致有較明顯的平坦區域產生。由去腐蝕膜後，蝕孔表面形貌發現，使用兩種波形所得之蝕孔形貌皆為半圓形蝕孔，其中正弦波粗化後，在鋁板上衍生許多圓形蝕孔，蝕孔大小多屬於 1-2  $\mu\text{m}$  以下的細小蝕孔以及二維側向連結的包旋蝕孔，蝕孔大小約 2-5  $\mu\text{m}$  不規則狀包旋蝕孔，整體粗化表面看起來是以包旋蝕孔為主的結構 (圖 6(a))，方波所衍生的蝕孔較為密集，蝕孔發展因集中於包旋蝕孔 (圖

6(b))，包旋蝕孔大小約 2-5  $\mu\text{m}$ ，使得粗化表面的蝕孔發展不如正弦波的發展均勻。從複製膜觀察蝕孔內部結構，正弦波粗化後，包旋蝕孔不斷的側向擴展以及朝底材方向的發展，導致包旋蝕孔的擴大，蝕孔間連結形成大約 2-5  $\mu\text{m}$  的包旋蝕孔 (圖 7(a))，方形波粗化後，蝕孔內部結構所呈現的亦是圓形蝕孔與包旋蝕孔，蝕孔具有較光滑且範圍且較廣的包旋表面外，並有新蝕孔的衍生 (圖 7(b))。另由蝕孔橫截面觀察顯示，正弦波所形成結構為層狀結構 (圖 8(a))，方形波所形成的腐蝕膜除層狀腐蝕膜外尚具有覆蓋形式之沈積膜 (如圖 8(b) 的箭頭所示)。由於使用方形波，當電壓由正半週期瞬間轉至負半週期的過程中，氫氣大量還原，促使 pH 值變動過大而有較多的腐蝕膜沈積所導致。

## (3) 正負半週期電量的影響

圖 9 為一系列含腐蝕膜之電解粗化鋁板之 SEM 表面形貌，當正負半週期電量相同時，在鋁板表面上有一層厚實的腐蝕膜沈積，腐蝕膜在細小蝕孔上及大蝕孔周圍沈積，覆蓋住大部分的細小蝕孔 (圖 9(a))，而正半週期電量遠大於負半週期電量時，粗化面產生粗大的圓形蝕孔，腐蝕膜在粗大蝕孔中沈積堆積且向外部堆出 (圖 9(b))；相反地，負正半週期電量遠大於正半週期電量時，厚實的腐蝕膜覆蓋在整個粗化鋁板上，因腐蝕膜含有許多的水分，在脫水之後產生龜裂的現象 (圖 9(c))。從去腐蝕膜，發現有許多細小圓形蝕孔被腐蝕膜覆蓋，蝕孔大小約 2~5  $\mu\text{m}$ ，以及二維側向連結的包旋蝕孔，蝕孔大小約 5~8  $\mu\text{m}$  (圖 10(a))，而正半週期電量遠大於負半週期電量所衍生的粗大圓形蝕孔大小約 20~30  $\mu\text{m}$  (圖 10(b))，負正半週期電量遠大於正半週期電量時，去腐蝕膜後幾乎為無粗化的現象。由橫截面 TEM 觀察，在正半週期電量增加，在一個較大包旋蝕孔底部腐蝕膜為層狀結構的沈積 (圖 11(a))，而負半週期電量增加時，鋁底材為平坦的表面，腐蝕膜呈單層厚實的沈積，容易從鋁底

材表面剝離(圖11(a))。

#### (4) 電解液中極化曲線之差異

AA1050 試片於 0.16M 硝酸與鹽酸溶液中極化曲線，如圖 12 所示，相較於鹽酸腐蝕液，鋁板在硝酸中具有較低的腐蝕電流與較高的腐蝕電位，所以在硝酸溶液中，鋁底材受侵蝕程度比鹽酸低。同時在電位逐漸增加時，在硝酸中鋁板會先鈍化，接著隨著電位的提高，而有孔蝕的發生；相反地在鹽酸中的鋁板則無明顯的鈍化。而溫度的改變中，隨著硝酸腐蝕液的溫度升高，腐蝕電流稍稍的提高，鹽酸腐蝕液的溫度對鋁板的極化曲線沒有明顯的影響。

### 四、討論

#### 1. 電解液對蝕孔與腐蝕膜衍生機制的影響

鋁板於硝酸及鹽酸電解粗化時，蝕孔衍生與成長受到電解液種類不同而發展出不同的蝕孔型態，因此為了能瞭解其衍生成長的差異，如圖 13 之衍生成長示意說明其不同機制。

##### (1). 硝酸電解液

硝酸電解液中粗化時其機制可分為以下五步驟。(1). 電解粗化時，圓形蝕孔會於底材表面氧化層薄弱處衍生。(2). 在正半週期時，鋁持續被侵蝕而溶出大量的  $Al^{3+}$ 。(3). 在負半週期因氫離子還原成氫氣，接近鋁板表面有較高的 pH 值  $Al^{3+}$  溶解度下降形成  $Al(OH)_3$  沈積。(4). 到了下一正半週期，腐蝕膜覆蓋蝕孔表面而造成鈍化，以致無法被侵蝕，而轉向其它較脆弱位置侵蝕。(5). 因氫氣泡的破裂產生很大的應力，使得所沈積的腐蝕膜被向外推，氫離子則由腐蝕膜空隙或擴散繼續侵蝕新鮮的鋁底材。在正負半週期交互作用下，其較大蝕孔底部亦會發展出數個新的半圓形蝕孔，層狀腐蝕膜持續的堆積而形成層狀的結構，粗化時間增加，整個蝕孔發展便依此機制持續展下去。

##### (2). 鹽酸電解液

鋁板於鹽酸電解液中粗化時其機制可分為以下五步驟：(1) 粗化初期，鹽酸中的氯離子因侵蝕氧化層而使得氧化層減薄，並於氧化層薄弱處衍生細小蝕孔，(2) 隨粗化時間增加，鋁繼續被侵蝕而溶出大量的  $Al^{3+}$ ，(3) 包旋蝕孔因連結合併而增大，腐蝕膜不斷於交流負半週期覆蓋於蝕孔上，(4) 腐蝕膜雖沈積於蝕孔之上，但因受氯離子的影響，導致局部區域腐蝕膜發生崩破，電解液隨之進入底材與腐蝕膜界面處，(5) 粗化繼續進行，蝕孔持續發展成為底部較為平坦之包旋蝕孔，並持續與周圍蝕孔合併連結，蝕孔底部因氯離子的侵蝕，使底材與電解液相接觸而衍生諸多細小蝕孔並有腐蝕膜的沈積，包旋孔底部之小蝕孔以蠶蝕方式向底材慢慢擴展。

#### 2. 波形對蝕孔與腐蝕膜衍生機制的影響

圖14為使用方形波及正弦波於硝酸電解粗化時蝕孔發展之示意圖。正弦波電解粗化(圖14(a))，於粗化開始時，圓形蝕孔會於底材表面衍生，由於蝕孔受腐蝕膜完整覆蓋情形較少，因此隨粗化過程的進行，粗化表面各處圓形蝕孔不斷相互連結而使得包旋蝕孔數量增多及蝕孔尺寸增大。當圓形蝕孔不斷合併且受電解影響發展成較大的包旋蝕孔時，腐蝕膜因不斷的於交流電負半週期產生而形成具層狀結構的腐蝕膜，若腐蝕膜堆積至一定程度時會因與底材界面處應力影響，或氫氣作用而破裂或脫離底材，使電解液進入蝕孔底部，繼續進行粗化，而原本形成之蝕孔除繼續與鄰近蝕孔連結外，展現出多孔連結的外觀，包旋蝕孔底部亦會發展出數個新的半圓形蝕孔，層狀腐蝕膜並堆積於新的蝕孔上，粗化時間增加，整個蝕孔發展便依此機制持續展下去。

方形波電解粗化時(圖14(b))，圓形蝕孔會於底材表面四處衍生。由於交流電負半週期氫氣迅速還原產生大量腐蝕膜，圓形蝕孔被沈積形式的腐蝕膜所覆蓋，造成蝕孔持續成長不易，粗化蝕孔的生成轉移至其他腐蝕膜少的區域，而包旋蝕孔內部腐

蝕膜的沈積僅存於包旋孔壁表面，並無法完整覆蓋其蝕孔內部，因此粗化過程中所施予的電壓易突破包旋孔壁處的壁障，使得包旋蝕孔不斷成長，僅部分電量提供新蝕孔的生成及成長。包旋蝕孔除平面向發展外亦朝底材內部擴展，並於包旋孔壁中發展出新的蝕孔，粗化過程中蝕孔表面除了具沈積形式的腐蝕膜外，亦有蝕孔具有層狀組織的腐蝕膜並於其上被沈積腐蝕膜所覆蓋。

## 五、結論

1. 硝酸電解液蝕孔構成主要以半圓形蝕孔為主，其腐蝕膜結構屬於層狀結構，鹽酸電解液則以細小方形蝕孔為構成單元，腐蝕膜為單層沈積結構。
2. 硝酸溶液中，鋁底材受侵蝕程度比鹽酸低，在硝酸中，溫度升高，腐蝕電流稍稍提高，鹽酸腐蝕液的溫度對鋁板的極化曲線沒有明顯的影響。
3. 腐蝕膜組織為多孔非晶質的氫氧化鋁，且為非晶組織。
4. 在硝酸中以正弦波與方形波蝕孔主要以半圓形蝕孔所構成，其中正弦波腐蝕膜為層狀結構，蝕孔發展較均勻，而方形波除了具有層狀結構外，仍有沈積膜的形式。
5. 在硝酸中粗化時，當正半週期電量比值增加時，蝕孔由均勻的包旋粗糙表面轉變成不均勻的粗大圓形蝕孔且鋁溶蝕量隨之增加，腐蝕膜屬於層狀結構；負半週期電量比值增加時，蝕孔會逐漸的縮小，相對地，鋁溶蝕量隨之遞減，腐蝕膜則屬於單層沈積結構。
6. 在硝酸中觀察到的層狀腐蝕膜的形式機制為正半週期 pH 值的提高，在負半週期形成  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沈積，而在下一負半週期因氫氣泡的破裂造成腐蝕膜被迫向外推出，使得鋁底材再度受到侵蝕，在正負半週期交替作用下所形成層狀結構。

## 誌謝

本研究承國科會 NSC89-2216-E-212-003 經費援助，特此致謝。

## 參考文獻

1. H. Terryn, J. Vereecken, and G. E. Thompson, Trans. IMF., 66 (1988) 116-121.
2. P. Laevers, H. Terryn, J. Vereecken, and G. E. Thompson, Corrosion Science, 35 (1993) 231-238.
3. A. J. Dowell, Trans. IMF., 57 (1979) 138-144.
4. M. P. Amor and J. Ball, Corrosion Science, 40 (1998) 2155-2172.
5. P. Laevers, H. Terryn, J. Vereecken, B. Kernig, and B. Grzemba, Corrosion Science, 38 (1996) 413-429.
6. M. C. Lloyd and S. C. Parish, US Patent 3980539 (1976).
7. Nishino and T. Takei, US Patent 5045157 (1991).
8. B. Kernig, B. Grzemba, and G. Scharf, Trans. IMF., 70 (1992) 190-194.
9. C. S. Lin, C. C. Chang, and S.H. Hsieh, J. Electrochem. Soc., 147 (2000) 3647-3653.
10. C. S. Lin, C. C. Chang, and H. M. Fu, Mater. Chem. and Phys., 68 (2001) 217-224.
11. C. S. Lin and H. M. Fu, J. Electrochem. Soc., 148 (2001) 240-246.

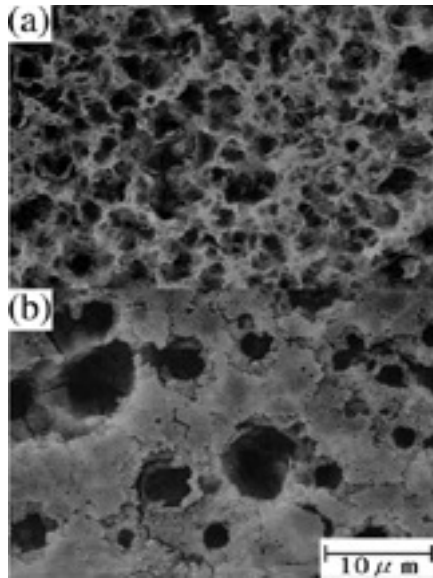


圖1. 電解粗化時間 90 秒之含腐蝕膜鋁板 SEM 表面形貌: (a) 硝酸、(b) 鹽酸  
Fig.1 Surface of the Al plates after 90 s of electrograining in (a) nitric and (b) hydrochloric acids.

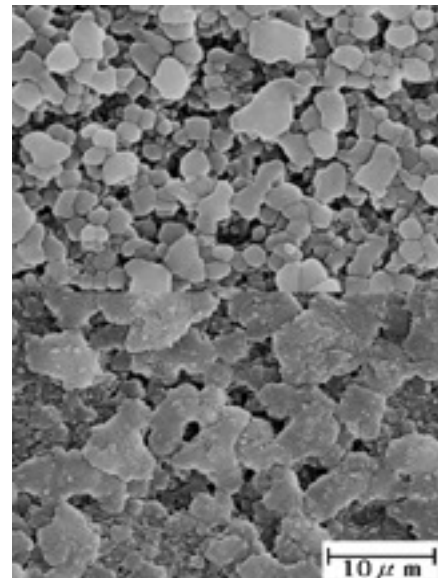


圖3. 電解粗化時間 90 秒之複製膜鋁板 SEM 表面形貌: (a) 硝酸、(b) 鹽酸  
Fig.3 Replicas of the Al plates shown in Fig.2 : (a) nitric and (b) hydrochloric acids.

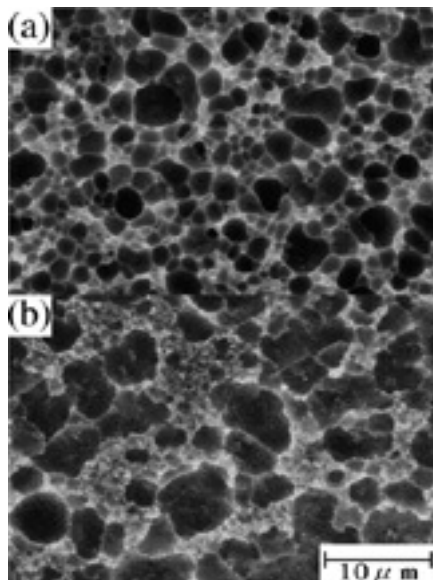


圖2. 電解粗化時間 90 秒之去腐蝕膜鋁板 SEM 表面形貌: (a) 硝酸、(b) 鹽酸  
Fig.2 Surface morphology of the Al plates shown in Fig.1 after the removal of the etch film: (a) nitric and (b) hydrochloric acids.

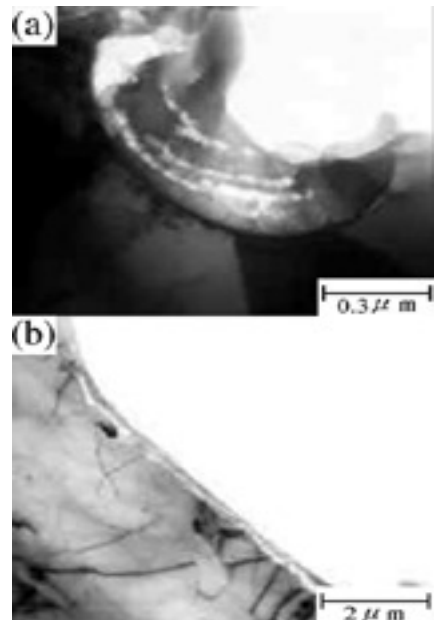


圖4. 橫截面 TEM 照片: (a) 硝酸、(b) 鹽酸  
Fig.4 Cross-sectional TEM micrographs of the Al plates electrograined in (a) nitric and (b) hydrochloric acids.

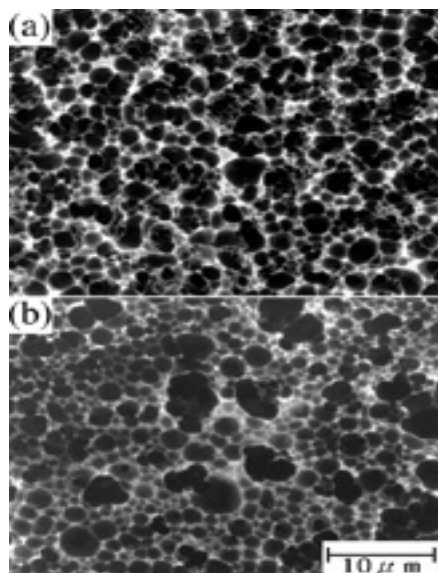


圖5. 電解粗化時間 90 秒之含腐蝕膜鋁板 SEM 表面形貌: (a) 正弦波、(b) 方形波  
Fig.5 Surface morphology of the Al plate after 90s of electrograining in nitric acid using (a) sinusoidal and (b) square current waveforms.

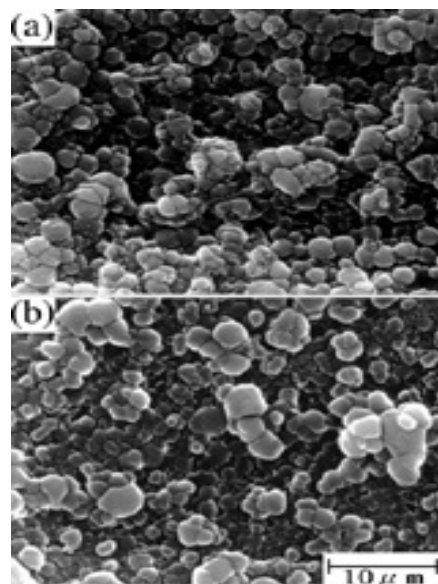


圖7. 電解粗化時間 90 秒之複製膜鋁板 SEM 表面形貌: (a) 正弦波、(b) 方形波  
Fig.7 Replicas of the Al plates shown in Fig.6 : (a) sinusoidal and (b) square current waveforms.

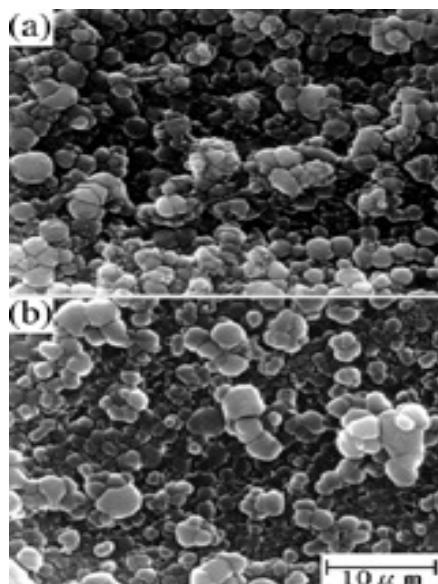


圖6. 電解粗化時間 90 秒之去腐蝕膜鋁板 SEM 表面形貌: (a) 正弦波、(b) 方形波  
Fig.6 Surface morphology of the Al plates shown in Fig.5 after the removal of the etch film : (a) sinusoidal and (b) square current waveforms.

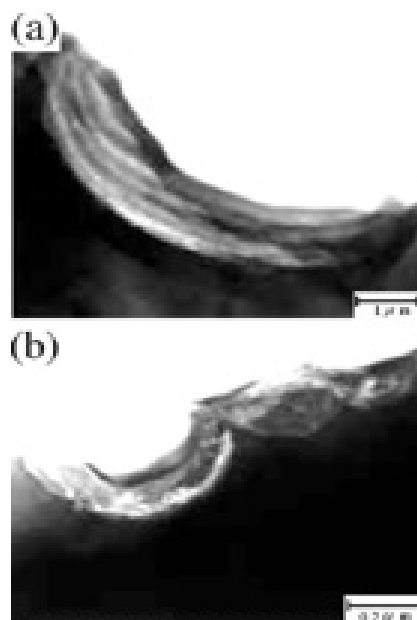


圖8. 橫截面 TEM 照片: (a) 正弦波、(b) 方形波  
Fig.8 Cross-sectional TEM micrographs of the plates electrograined in nitric acid using (a) sinusoidal and (b) square current waveforms.

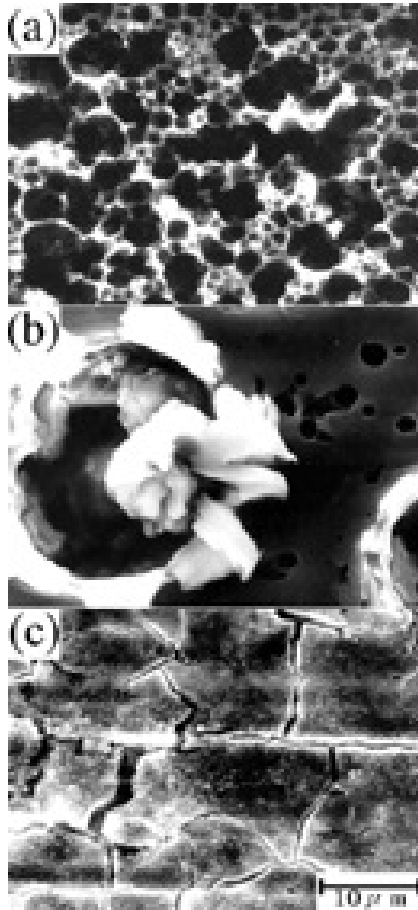


圖9. 電解粗化時間 90 秒之含腐蝕膜鋁板 SEM 表面形貌: (a) Ta/Tc=1、(b) Ta/Tc=20、(c) Tc/Ta=20

Fig.9 Surface morphology of the Al plate after 90 s of electrograining in nitric acid using square current waveforms at (a) Ta/Tc=1、(b) Ta/Tc=20 and (c) Tc/Ta=20.

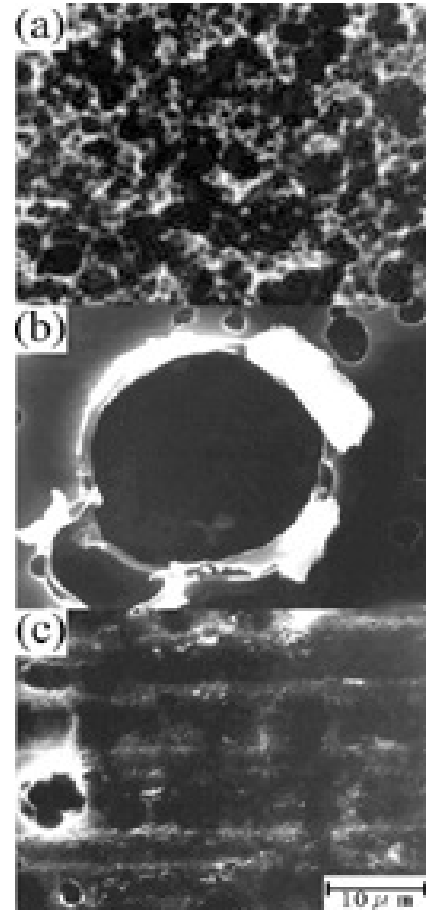


圖10. 電解粗化時間 90 秒之去腐蝕膜鋁板 SEM 表面形貌: (a) Ta/Tc=1、(b) Ta/Tc=20、(c) Tc/Ta=20

Fig.10 Surface morphology of the Al plates shown in Fig.9 after the removal after etch film : (a) Ta/Tc=1、(b) Ta/Tc=20 and (c) Tc/Ta=20.



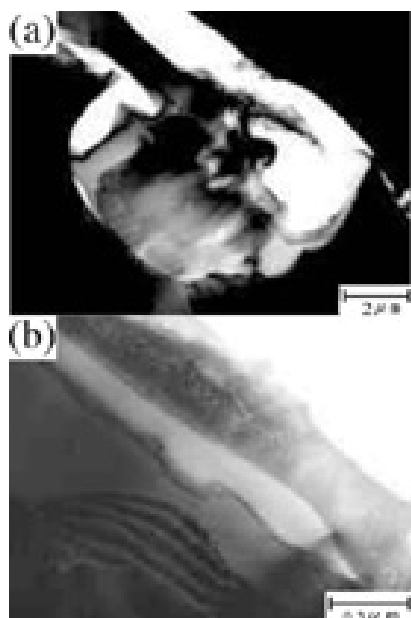


圖 11. 橫截面 TEM 照片: (a) Ta/Tc=20、(b) Tc/Ta=20

Fig.11 Cross-sectional TEM micrographs of the plates electrograined in nitric acid using square current waveforms at (a) Ta/Tc=20 and (b) Tc/Ta=20.

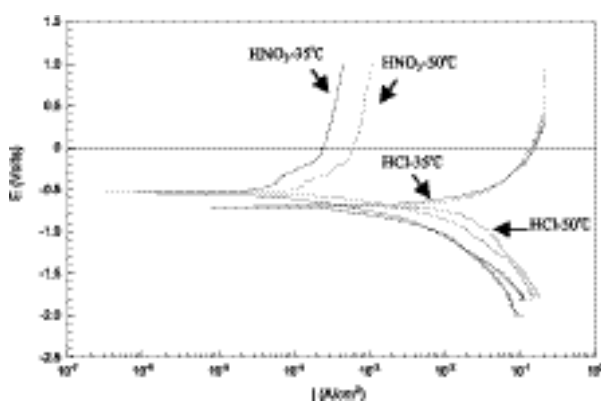
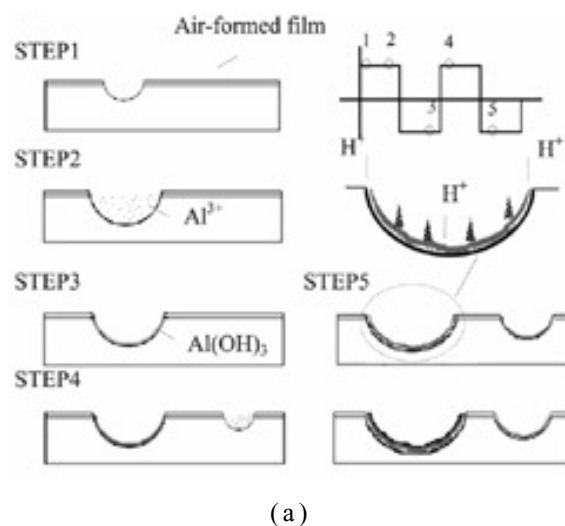
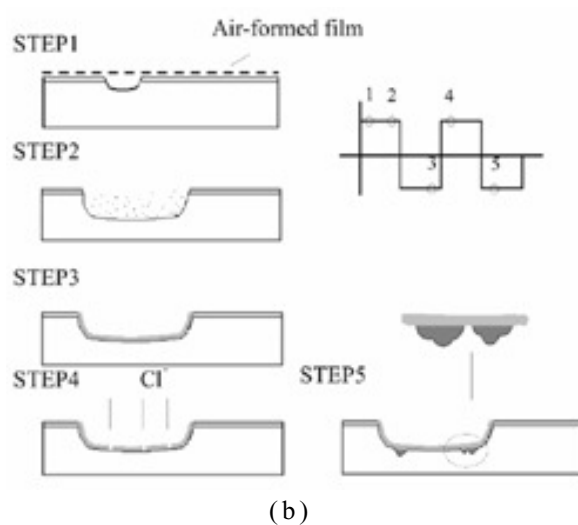


圖 12. 鋁板於 0.16M 硝酸與鹽酸溶液中之極化曲線

Fig.12 Potentiodynamic curve of the Al plates in 0.16M nitric and hydrochloric acids.



(a)



(b)

圖 13. 蝕孔與腐蝕膜衍生機制示意圖 (a) 硝酸、(b) 鹽酸

Fig.13 Schematic diagram showing the nucleation and growth of the etch film in (a) nitric and (b) hydrochloric acids.

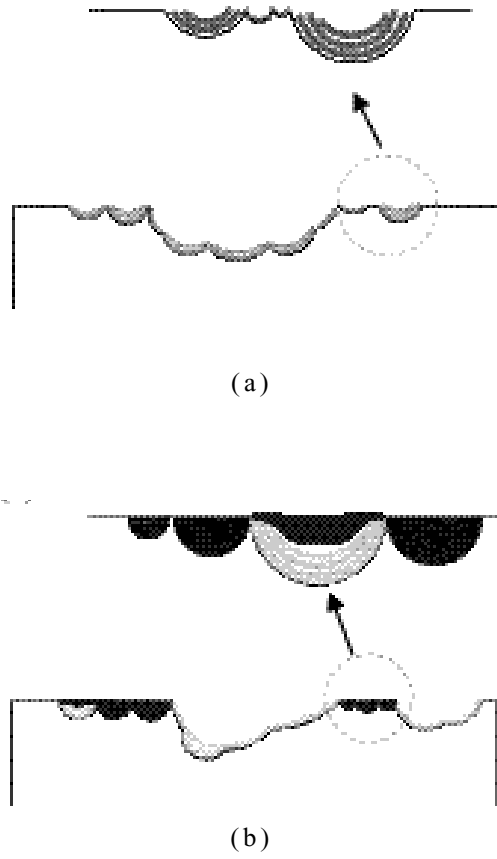


圖 14. 蝕孔與腐蝕膜結構示意圖 (a) 正弦波，(b) 方形波

Fig.14 Schematic representations of the etch pit structure and the corresponding etch film on the Al plates electrograined in nitric acid using (a) sinusoidal and (b) square current waveforms.