

電鍍鋅鎳合金及精進三價鉻鈍化製程

李弘彬*¹、許智淵²、李春穎³

Electrodeposited Zn-Ni Coating and Associated Trivalent Chromium Passivation Process

H. B. Lee*¹, C. Y. Hsu², C. Y. Lee³

Received 13 May 2015; received in revised form 20 June 2015; accepted 11 July 2015

摘 要

本研究藉由鋼板電鍍鋅鎳合金再進行三價鉻基礎配方進行化成處理，開發三價鉻皮膜，並期望有優異的阻抗及耐蝕性。電鍍液採用鹼性鋅鎳合金製程，鍍液溫度 25 °C，電流密度為 1.0-3.0 A/dm²；三價鉻鈍化液(pH < 2)主要成分有硝酸鈉、硝酸鉻、硝酸鈷，而鈍化時間分別有 10、30、60 秒三種不同製程。實驗結果，鋅鎳合金鍍層厚度約 3 μm，鎳含量 15-18 wt. %。經 XRD 分析繞射峰以(330)為主及(600)、(444)、(552)、(741)、(660)。以動態極化電位測量，隨三價鉻鈍化改變進行腐蝕極化，其中以鈍化時間 30 秒耐腐蝕性最佳。經 XPS 分析三價鉻皮膜主要為 Cr₂O₃、ZnO 和 NiO 所組成。透過 TEM 觀察鋅鎳合金鍍層為 γ 相之柱狀結構且有單一方向性(330)。經三價鉻鈍化處理，皮膜厚度約 250 nm，厚度均勻，有更佳的耐腐蝕能力。

關鍵字：鋅鎳合金鍍層；三價鉻化成膜；耐腐蝕。

ABSTRACT

A protective coating on steel substrate was prepared by electrodepositing Zn-Ni alloy and subsequent passivation with trivalent chromium conversion treatment. This trivalent chromium coating is believed to have superior electrochemical impedance and resistance to corrosion. Zn-Ni alloy coating was first electrodeposited in an alkaline bath at 25 °C and 1.0 ~ 3.0 A/dm². Subsequently, trivalent chromium passivation was performed in acidic (pH < 2) conversion solution containing chromium nitrate and cobalt nitrate. Three different conversion durations, 10, 30, and 60 s, were investigated. Experimental results showed that the Zn-Ni coating was about 3 μm in thickness and consisted of 15 ~ 18 wt. % of nickel. Moreover, the Zn-Ni coating exhibited

1 大葉大學材料工程學系

1 Department of Materials Science and Engineering, Da-Yeh University

2 大葉大學電機工程系研究所

2 Department of Electrical Engineering, Da-Yeh University

3 臺北科技大學機械工程系

3 Department of Mechanical Engineering, National Taipei University of Technology

* 連絡作者：lhb6018@mail.dyu.edu.tw

columnar grains with, through XRD measurement, (330) preferred orientation and other diffraction peaks in (600), (444), (552), (741) and (660). The result of dynamic polarization measurements on the passivated coating revealed that the one with 30 s treatment demonstrated the best corrosion resistance. Further analysis using XPS showed the trivalent chromium coating mainly consisted of Cr_2O_3 , ZnO and NiO. In TEM examination of the Zn-Ni coating, the conversion coating had a thickness of 250 nm and fine porous structure. This uniform coating demonstrated good corrosion resistance.

Keywords: Electrodeposited Zn-Ni coating; Trivalent chromium conversion coating; Corrosion resistance.

1. 前言

近年來，種種鋼鐵材料盛行實施表面處理以提升耐腐蝕性並賦與新機能與裝飾用途。為了防止或延遲生鏽的產生，鋅合金可保護鋼板耐腐蝕，其中最常使用電鍍製程有鋅鎳合金、鋅鈷合金與鋅鐵合金，而鋅鎳合金具有更高耐腐蝕、機械性能(焊接性、塗裝性與成型性)及良好的熱穩定性^[1,2]。

鋅鎳合金具有良好物理化學性質，例如：(1) 優良耐蝕性。Hosseini 等人^[3]提出鎳含量 1.79 wt. % 為 δ 相，比純鋅的耐腐蝕高。Müller 等人^[4]發現鹼性鋅鎳合金鍍液添加錯合(Complexing agent, THEED)，鋅鎳合金成長為 η -相。Byk 和 Shariat 等人^[5,6]指出鎳含量 12 ~ 18 wt. % 之鋅鎳合金比同厚度的純鋅鍍層耐蝕性高 3 ~ 8 倍，且鋅鎳合金為 γ -相($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$)組織，穩定的 γ -相是具有高耐蝕性的原因之一。(2) 優良機械性質。鍍層不會改變鋼料的降伏強度、抗拉強度和延伸性，可塑性佳^[7]。(3) 鍍層內應力小，鍍液分散性、覆著性、電流效率高、電鍍後表面粗糙度低^[8]。

電鍍鋅鎳鐵片表面六價鉻鈍化膜雖然緻密性高，但六價型態的鉻為一種致癌物質，會對人體的健康產生莫大的危害，而對人體健康沒有影響的三價鉻鈍化膜則屬於多孔性結構。三價鉻皮膜是由三價鉻與二價鉻的氧化物及氫氧化物所組成，適量硼酸有助於常溫三價鉻成膜，烘烤處理亦可提升皮膜緻密性，極化阻抗因此大而提升^[9]。因此替代傳統六價鉻酸鹽化成處理的防蝕技術，紛紛被各國提出及研究，在這許多替代的方案中，三價鉻化成膜的應用，對環境上污染及對人體的傷害，遠低於六價

鉻化成膜，且在防蝕上與六價鉻化成膜有相似的效果^[10]。

相較於六價鉻鈍化製程，三價鉻鈍化膜成膜過程所可能發生的化學反應較為簡單，三價鉻鈍化膜的抗蝕性一般大於無鉻的鈍化膜，所以三價鉻鈍化處理極具潛力可替代六價鉻鈍化製程^[11]。三價鉻鈍化液中的 Cr^{3+} 不像六價鉻鈍化液中的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 或 CrO_4^{2-} 離子具有氧化的能力，所以三價鉻鈍化膜的成膜反應較為簡單。在酸性的鈍化液中($\text{pH} < 2$)，鍍鋅層產生氧化溶解，伴隨的是溶液中 H^+ 被還原，進而在鍍鋅層表面形成富有 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 和 OH^- 的環境，導致 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉澱。所以，在三價鉻鈍化液中產生的鈍化膜基本上是 $\text{Zn}(\text{II})$ 和 $\text{Cr}(\text{III})$ 的氫氧化物膠狀物質，經由鈍化後烘烤處理脫水以形成 $\text{Zn}(\text{II})$ 和 $\text{Cr}(\text{III})$ 的氧化物/氫氧化物鈍化膜。因為三價鉻鈍化液中的 Cr^{3+} 不具氧化劑作用，相較於六價鉻鈍化，三價鉻鈍化膜通常較薄，同時鈍化膜不具有自我修復作用^[12]。本研究從鋅鎳合金鍍層微結構分析與腐蝕量測，探討鋅鎳合金鈍化膜的成膜機制、三價鉻鈍化膜的組成與結構及它們與腐蝕性的相關聯性，試圖深入研究其高耐腐蝕性之機制。

2. 實驗方法與步驟

2.1 電鍍鋅鎳合金製程及三價鉻化成處理

本實驗採用鹼性鋅鎳合金之鍍液，陽極材料為白金鈦網電極，陰極為鐵片，鐵片厚度為 0.8 mm，長寬為 20 mm × 20 mm。先將陰極試片進行電鍍前處理，經鹼洗、水洗、酸洗，再將鐵片放入鹼性鋅鎳電鍍槽，鍍液成分有 8 g/l 氯化鋅、125 g/l 氫氧化

鈉、1.3 g/l 鎳離子(從氯化鎳添加補充)、100 ml/l 柔軟劑、1.5 ml/l 光澤劑，鍍液溫度 30 °C；分別以不同的電流密度 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 A/dm² 進行電鍍，將電鍍完之試片以去離子水沖洗後吹乾。

接著，將電鍍鋅鎳合金之試片再進行三價鉻化成處理，三價鉻化成處理液含 0.1 M 草酸、0.02 M 硝酸鈉、0.02 M 硝酸鉻、0.01 M 硝酸鈷、0.3 M 硼酸，溫度 35 °C，pH 值 < 2。試片放入三價鉻化成處理液中攪拌分別 10 秒、30 秒、60 秒後，以去離子水清洗後吹乾，再經 90 °C 烘乾，時間 30 分鐘。

2.2 鍍層與三價鉻鈍化膜微結構分析

利用場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM; JSM-6700F)觀察鋅鎳合金鍍層表面形貌與橫截面，判斷鍍層厚度，並使用能量散佈光譜儀(EDS)檢測鍍層成份。場發射穿透式電子顯微鏡(TEM, JEM-2100F)則用來觀察鋅鎳合金三價鉻鈍化膜內部的型態與晶體結構。在低掠角 X 光繞射儀 (GID XRD; BRUKER D8 Discover) 分析時，控制 X 光僅穿透表層深度，判別鋅鎳合金與三價鉻鈍化膜繞射訊號，量測鈍化皮膜之化合物組成與其結晶特性。另外，使用 X 射線光電子能譜分析儀(XPS; ULVAC-PHI PHI 5000 Versa Probe)，檢測鋅鎳合金三價鉻鈍化膜組成元素的電子束縛能，並利用電子束縛能推斷組成元素的化學鍵結，同時量測鈍化膜縱深成份分佈與氧化物組成，以瞭解其化學組成。

2.3 腐蝕量測

極化掃描是利用三電極系統(白金電極為相對電極，甘汞電極為參考電極，鋅鎳合金試片為工作電極)，於室溫之氯化鈉水溶液(NaCl, 3.5 wt. %)中進行試片的耐腐蝕量測，檢測面積為 1 cm²，電壓掃描範圍為 -2.0 V - +0 V，以 1.0 mV/s 掃描速率，並將極化曲線取塔佛斜率，了解試片的腐蝕電位(E_{corr})與腐蝕電流(I_{corr})。

3. 結果與討論

3.1 電流密度對鍍層結構影響

鋅鎳合金電鍍中，藉由改變電流密度(1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 A/dm²)製備電鍍層。隨著電流密度增

加，鍍層中鎳含量也隨著增加，鍍層表面顆粒會隨著變大，結構較鬆散不緻密；在低電流密度時，鍍層顆粒較小，且鍍層也較為緻密，從橫截面發現，當電流密度增加時，鍍層的厚度有增加的趨勢，如圖 1 所示。Brenner^[13]提出電流密度增加時，加快了質傳速度，促進鋅、鎳元素共沉積現象。透過 FE-SEM-EDS 成份分析發現，隨著電流密度增加，鎳含量也會隨著上升，其鎳含量成份介於 11 wt. % ~ 18 wt. %，如圖 2 所示。用維克氏硬度計量測得鍍層硬度為 344 HV。

以低掠角 X 光繞射分析電流密度(1 A/dm² ~ 3.0 A/dm²)製備之電鍍鋅鎳合金鍍層大多是相同組織，其繞射峰有(330) (600) (444) (552) (741) (660)，其中以(330)繞射峰強度最強，根據與 JCPDS 資料 γ 相 (Ni_3Zn_{21})比對是一致的^[14]。經過三價鉻鈍化後其繞射峰變弱，顯示結晶結構有改變，如圖 3 所示。透過 TEM 觀察以電流密度 3.0 A/dm² 製備之鋅鎳合金橫截面，如圖 4 所示，隨基材表面成長，鋅鎳合金鍍層呈現柱狀結構排列，且大都為多晶相區域，經由 SAED 觀察為多晶繞射(330) (600) (444) (552) (741) (660)，而下方處較陰暗的部分為柱狀晶結構，此區域為單晶結構，同一(330)方向成長，其鎳含量成份 18 wt%。由 TEM 與 GID XRD 比對在(300)繞射峰，Li^[15]等人提出(330) (600) (444) (552) (741) (660)為 γ 相結構(Ni_3Zn_{21})，其結果是一致。

3.2 鋅鎳合金鍍層及三價鉻鈍化膜的腐蝕行為

以不同電流密度(1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 A/dm²)製備之電鍍鋅鎳合金，進行腐蝕極化曲線量測，並觀察其變化。其腐蝕電位分別為-1.40 V、-1.40 V、-1.40 V、-1.37 V 與 -1.34 V，腐蝕電流分別為 3.10×10^{-5} A/cm²、 3.00×10^{-4} A/cm²、 6.39×10^{-5} A/cm²、 4.09×10^{-5} A/cm² 與 2.07×10^{-5} A/cm²。經由這些結果顯示，電鍍鋅鎳合金製備電流密度在 3.0 A/dm² 的條件時，有較高的腐蝕電位與較低的腐蝕電流，顯示有較優良的耐腐蝕能力，圖 5(a)與表 1 所示。

選擇以電流密度 3.0 A/dm² 製備具良好耐腐蝕之電鍍鋅鎳合金，於 35 °C 狀態下，以三價鉻鈍化液進行化成處理，並進行 90 °C 熱烘烤處理 30 分鐘，再以腐蝕極化曲線分析三價鉻鈍化膜之耐蝕能力的

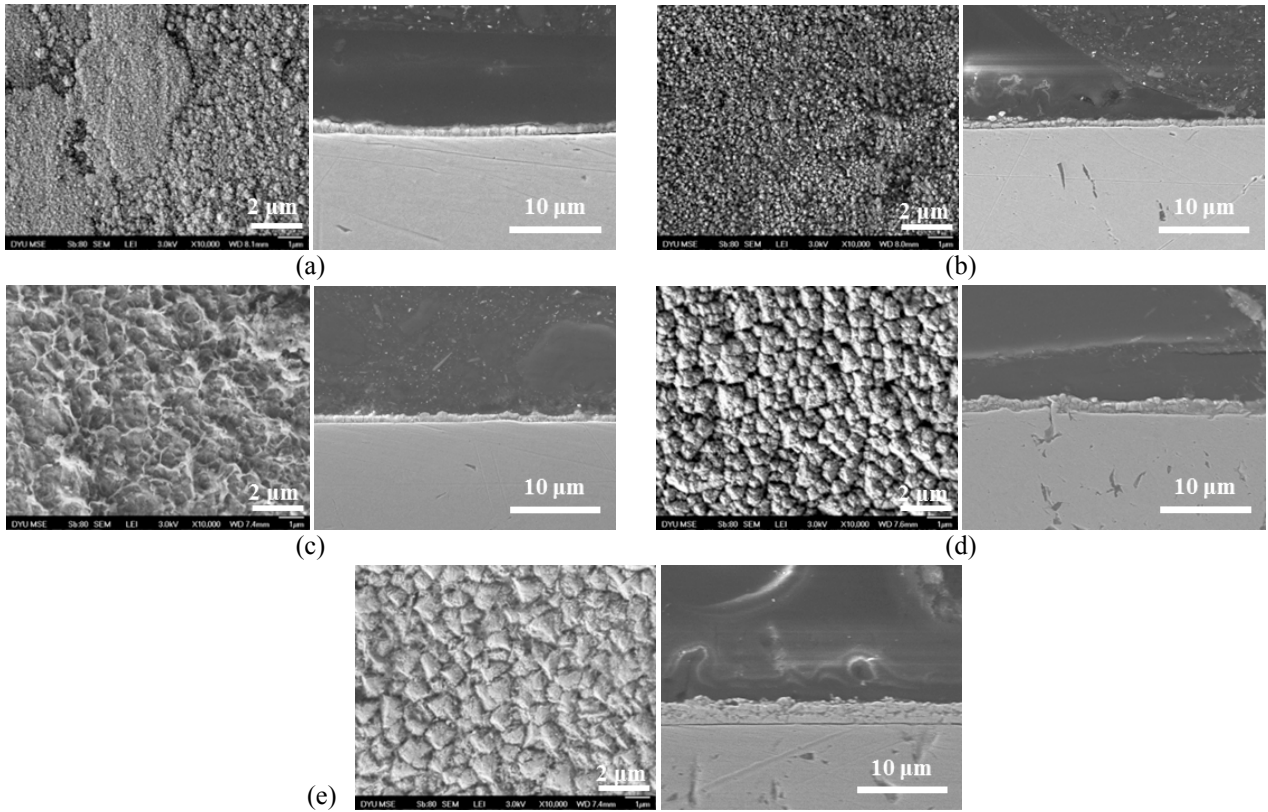


圖 1 FE-SEM 觀察鋅鎳合金鍍層 (a) 1.0 A/dm², (b) 1.5 A/dm², (c) 2.0 A/dm², (d) 2.5 A/dm², (e) 3.0 A/dm²。
 Figure 1 FE-SEM micrographs of Zn-Ni coating (a) 1.0 A/dm², (b) 1.5 A/dm², (c) 2.0 A/dm², (d) 2.5 A/dm², (e) 3.0 A/dm².

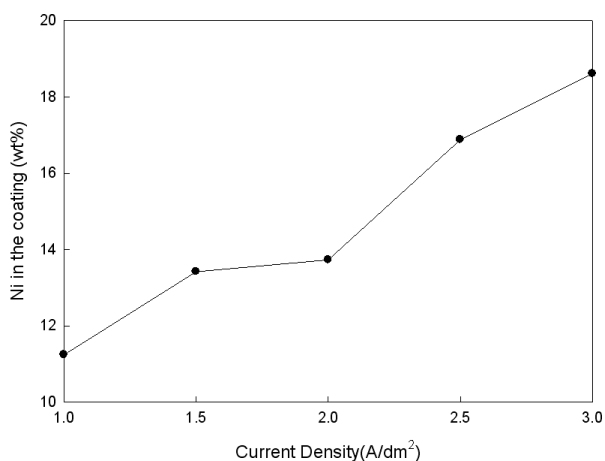


圖 2 FESEM-EDS 分析鋅鎳合金在不同電流密度製備對鍍層鎳含量關係。
 Figure 2 Ni-content of Zn-Ni coatings prepared at different current densities.

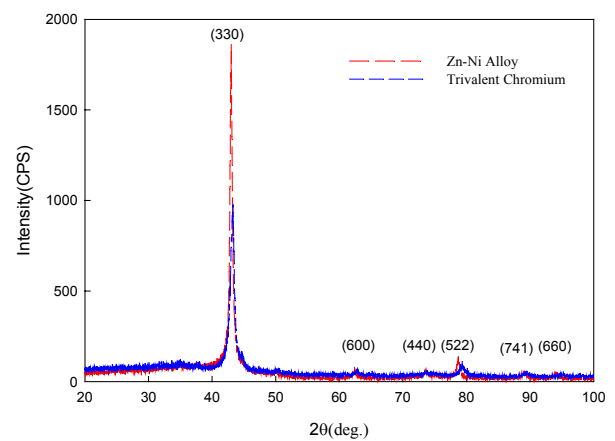


圖 3 GID XRD 分析鋅鎳合金鍍層及三價鉻鈍化膜。
 Figure 3 Glancing angle XRD spectrum of electroplated Zn-Ni coating and trivalent chromate conversion passivate film.

變化。圖 5(b)顯示鋅鎳合金三價鉻鈍化膜的腐蝕極化曲線，測試分別有經三價鉻鈍化 10 秒、30 秒、60 秒之鋅鎳合金。未鈍化處理之鋅鎳合金腐蝕電流分別為 $1.96 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 與 $2.70 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ，電鍍鋅鎳合金在經過三價鉻鈍化後 10 秒、30 秒、60 秒的腐蝕電位分別為 -1.13 V 、 -1.12 V 與 -1.18 V ，腐蝕電流分別為 $6.62 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 、 $5.88 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 與 $7.04 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 。結果顯示，鋅鎳合金經過三價鉻鈍化時間在 30 秒時，其耐腐蝕能力優於 10 秒與 60 秒。

3.3 三價鉻鈍化膜組成及結構與耐腐蝕性的關係

以 3.0 A/dm^2 電鍍鋅鎳合金試片於 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 狀態下，以三價鉻鈍化液進行化成處理，並進行 90°C 熱烘烤處理 30 分鐘，藉場發射電子顯微鏡進行表面形貌分析與化成皮膜之表面形貌觀察。鋅鎳合金未經三價鉻鈍化，表面形貌呈現細小顆粒狀團聚一起且表面平整，如圖 6(a)所示；經過三價鉻鈍化 10 秒後，表面開始有些許小裂紋形成，如圖 6(b)所示。鈍化 30

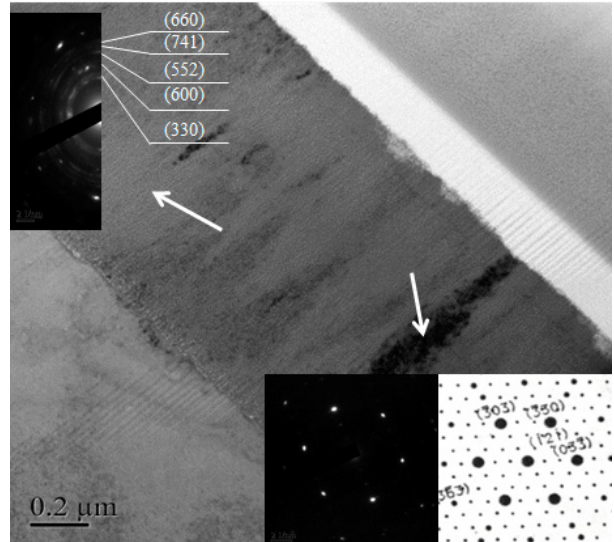


圖 4 TEM 觀察 3.0 A/dm^2 製備鋅鎳合金鍍層橫截面。

Figure 4 TEM cross-sectional micrograph and SAD patterns of Zn-Ni coating electroplated with 3.0 A/dm^2 .

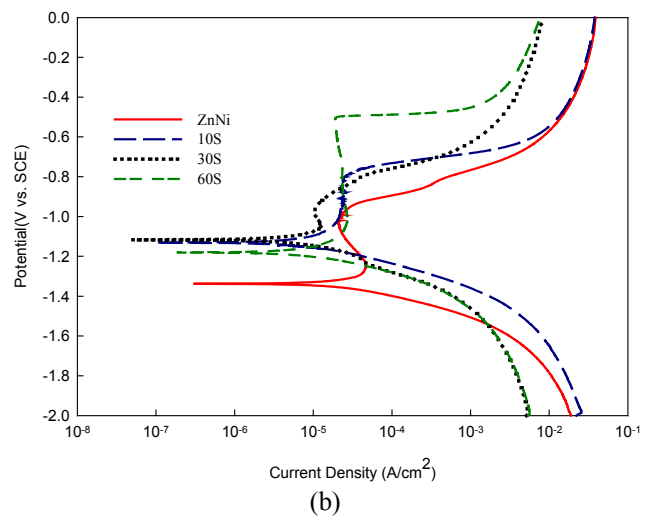
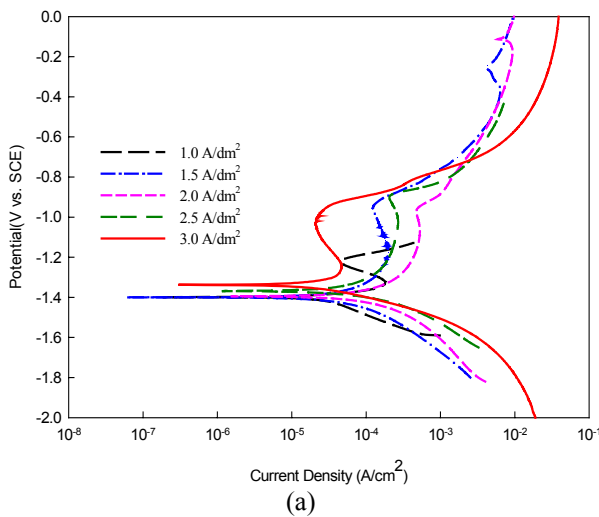


圖 5 極化曲線分析 (a) 鋅鎳合金在不同電流密度，(b) 鋅鎳合金在不同化成處理時間三價鉻鈍化膜。

Figure 5 Polarization curves for: (a) Zn-Ni alloy prepared at different current densities, (b) trivalent.

表 1. 腐蝕極化曲線量測試片之腐蝕電位與腐蝕電流密度。

Table 1 The corrosion potential (E_{corr}) and corrosion current (I_{corr}) of the prepared specimens.

Plating current density	1.0 A/dm^2	1.5 A/dm^2	2.0 A/dm^2	2.5 A/dm^2	3.0 A/dm^2			
Conversion treatment	--	--	--	--	--	10 s	30 s	60 s
E_{corr} (V)	-1.40	-1.40	-1.40	-1.37	-1.34	-1.13	-1.12	-1.18
I_{corr} (A/cm^2)	3.10×10^{-5}	3.00×10^{-4}	6.39×10^{-5}	4.09×10^{-5}	2.07×10^{-5}	6.62×10^{-6}	5.88×10^{-6}	7.04×10^{-6}

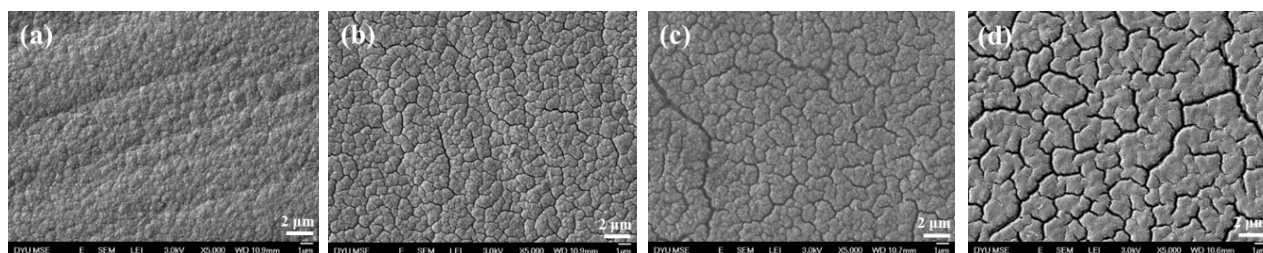


圖 6 FE-SEM 觀察鋅鎳合金經三價鉻鈍化時間之表面形貌 (a) 鋅鎳合金, (b) 鈍化時間 10 秒, (c) 鈍化時間 30 秒, (d) 鈍化時間 60 秒。

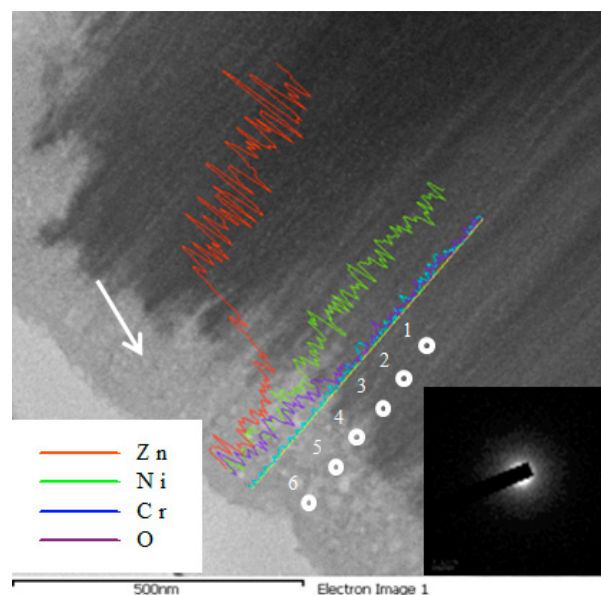
Figure 6 FESEM surface micrographs of electroplated Zn-Ni alloy after trivalent chromate conversion treatment: (a) pristine electroplated surface, (b) 10-s reaction duration, (c) 30-s reaction duration, (d) 60-s reaction duration.

秒後，表面裂紋間隙變大且裂紋與裂紋間距較鬆散，如圖 6(c)所示。鈍化 60 秒後，表面局部區域龜裂嚴重，裂紋寬度明顯變寬，看似有較差的緻密性，如圖 6(d)所示。

經由 TEM 以線掃描(Linescan)觀察三價鉻化成膜，結果顯示經化成處理浸泡時間越長，鍍層表面鋅含量與鎳含量快速下降，鉻含量與氧含量有增加的趨勢，呈現非晶系結構，圖 7(a)所示。在鈍化時間 30 秒時，鈍化膜與鋅鎳合金鍍層界面處，此處鋅鎳比值約 4 (75.42 at%) : 1 (17.79 at%)，在鈍化層處比值約 2 (23.99 at%) : 1 (11.52 at%)；在鋅鎳合金鍍層原始鋅、鎳原子濃度百分比約 5 : 1，但在鋅鎳合金鍍層與三價鉻鈍化膜間的鋅、鎳原子濃度百分比來到了 2 : 1 或 3 : 1，結果可觀察出鈍化膜與鍍層間形成富鎳層，圖 7(b)所示。

藉由 XPS 化學組成分析鋅鎳合金三價鉻鈍化膜組成元素的化學鍵結，並量測鈍化層縱深成份分佈，判斷鈍化層的化學鍵結是否有所改變。用 Ar⁺蝕刻電壓 1 keV 時間 1 min 清洗後進行分析，利用 X-光光電子能譜手冊 (Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy by Perkin-Elmer Corporation)判讀能譜峰值，並使用 Shirley 背景扣除法處理，再將能譜峰配湊(Curve Fitting)，分析軟體為 XPS Peak Version 4.0。圖 8 的三價鉻鈍化膜之組成元素定性分析結果顯示鍍層主要組成元素為鋅、鎳、鉻、氧。如圖 8(a)所示，結果顯示鋅的能譜圖為 Zn 2p₃ 鍵結狀態，顯示鋅的氧化物鍵結能 1021.8 eV，推測鈍化膜內部由 ZnO 所組成；如圖 8(b)所示鎳的能譜圖為 Ni 2p₃ 鍵結狀態，顯示鎳的氧化物鍵結能 854.0 eV，推測鈍化膜內部由 NiO 所組成。

如圖 8(c)所示鉻的能譜圖為 Cr 2p 鍵結狀態，顯示鉻化合物鍵結能 576.8 eV 與 586.3 eV，推測鈍化膜內部



Spectrum	Zn	Ni	O	Cr
1	77.72	17.31	5.22	1.20
2	76.60	16.99	5.13	1.21
3	75.42	17.79	5.20	1.52
4	67.86	16.93	13.34	1.87
5	24.52	15.34	56.46	3.68
6	23.99	11.52	60.79	3.71

圖 7 三價鉻鈍化層結構，鈍化時間 30 秒之 TEM linescan、SAED 及 EDS 成分分析(wt%)。

Figure 7 The TEM linescan, SAED and EDS composition analysis (wt%) on the trivalent chromate conversion passivate film prepared with 30 s of reaction duration.

由 Cr_2O_3 所組成。如圖 8(d)所示氧的能譜圖為 O 1s 鍵結狀態，氧與金屬元素鍵結成金屬氧化物的鍵結能分別為 529.5 eV、530.6 eV 與 531.5 eV，推測鈍化膜組成物是由 NiO 與 Cr_2O_3 及 ZnO 所組成。

4. 結論

在不同的電流度下製備之鋅鎳合金鍍層，經腐蝕極化曲線分析，當電流密度為 3.0 A/dm^2 時，有最高的腐蝕電位，經 FE-SEM 觀察鋅鎳合金鍍層表面顆粒較小且緻密，有較好的耐腐蝕能力。透過 TEM 觀察鋅鎳合金鍍層為柱狀晶結構且以(330)優選方位為主，其他峰值分別為(600)、(444)、(552)、(741)、(660)，有單晶 γ 相($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$)組織結構與 XRD 分析一致。三價鉻鈍化膜隨浸泡時間增加，鈍化膜厚度增

厚且表面出現裂縫，鈍化膜內部會形成氣孔，由奈米級結晶和非晶質混合結構轉向於非晶質相的氧化物組成。透過 TEM 與 XPS 分析後其原因包含兩個部分：一是鈍化膜有 Cr_2O_3 含量，二是在鈍化膜與鍍層間形成了富含鎳元素層。綜合評估，鈍化膜厚度越均勻，蝕孔數量越少，以及鋅與鎳含量濃度有一定比值，有助於提升耐腐蝕能力。

誌謝

本研究感謝科技部補助經費 NSC 102-2622-E-212-010 -CC3 及大葉大學實驗設備之支援，使本實驗得以順利完成，特此一併致謝。

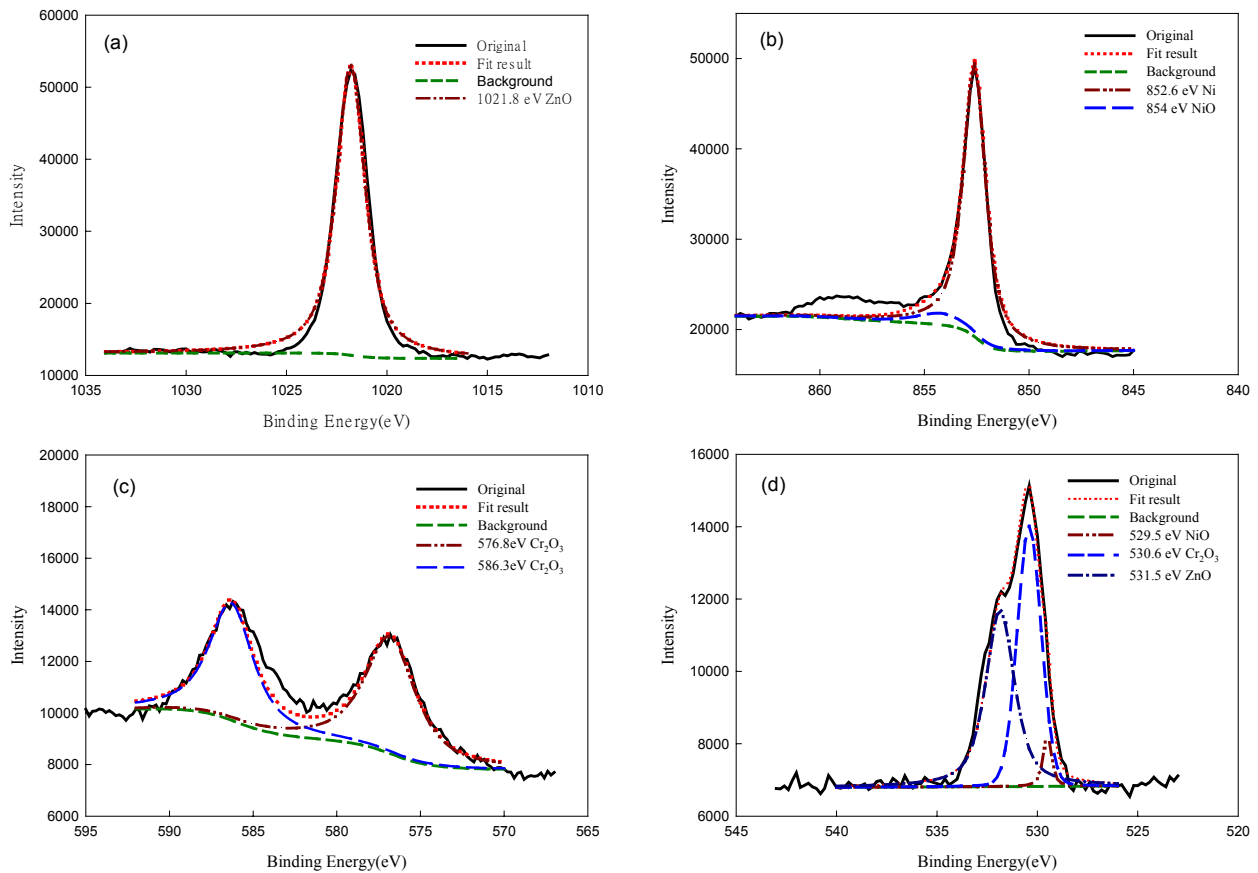


圖 8 XPS 分析三價鉻鈍化膜，鈍化時間 30 秒之化學組成 (a) Zn 2p₃，(b) Ni 2p₃，(c) Cr 2p，(d) O 1s。

Figure 8 XPS analyses on the trivalent chromate conversion passivate film prepared with 30 s of reaction duration: (a) Zn 2p₃、(b) Ni 2p₃、(c) Cr 2p、(d) O 1s

參考文獻

1. C. S. Lin, H. B. Lee, and S. H. Hsieh, "Microstructure and Formability of Zn-Ni Alloy Electrodeposited Sheet Steel", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31 (2000) pp. 475 ~ 485.
2. T. V. Byk, T. V. Gaevskaya, and L. S. Tsybul'skaya, "Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings", *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008) pp. 5817 ~ 5823.
3. M. G. Hosseini, H. Ashassi-Sorkhabi, and H. A. Y. Ghiasvand, "Electrochemical studies of Zn-Ni alloy coatings from non-cyanide alkaline bath containing tartrate as complexing agent", *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008) pp. 2897 ~ 2904.
4. C. Müller, M. Sarret, and M. Benballa, "Complexing agents for a Zn-Ni alkaline bath", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 519 (2002) pp. 85 ~ 92.
5. L. S. Tsybul'skaya, T. V. Gaevskaya, O. G. Purovskaya, and T. V. Byk, "Electrochemical deposition of zinc-nickel alloy coatings in a polyligand alkaline bath", *Surface & Coatings Technology*, 203 (2008) pp. 234 ~ 239.
6. S. H. Mosavat, M. H. Shariat, and M. E. Bahrololoom, "Study of corrosion performance of electrodeposited nanocrystalline Zn-Ni alloy coatings", *Corrosion Science*, 59 (2012) pp. 81 ~ 87.
7. C. S. Lin, H. B. Lee, and S. H. Shieh, "Microcracking of Flash Coatings and Its Effect on the Zn-Ni Coating Adhesion of Electrodeposited Sheet Steel", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30 (1999) pp. 437 ~ 448.
8. C. N. Panagopoulos, K. G. Georgarakis, and P. E. Agathocleous, "Sliding wear behaviour of Zinc-Nickel alloy electrodeposits", *Tribology International*, 36 (2003) pp. 619 ~ 623.
9. 曾茂峰、林招松, "調控三價鉻電鍍液 pH 值對鍍層品質之影響", *防蝕工程*, 第二十八卷第一期, 2014 年, 第 21 ~ 26 頁
10. 陳彥政、吳奇倫、蔡郁德、葛明德、林秋進, "酸性鍍鋅三價鉻化成膜製程之研究", *防蝕工程*, 第二十五卷第四期, 2011 年, 第 195 ~ 202 頁.
11. N. T. Wen, C. S. Lin, C. Y. Bai, and M. D. Ger, "Structures and characteristics of Cr(III)-based conversion coatings on electrogalvanized steels", *Surface & Coatings Technology*, 203 (2008) pp. 317 ~ 323.
12. W. K. Chen, C. Y. Bai, C. M. Liu, C. S. Lin, and M. D. Ger, "The effect of chromic sulfate concentration and immersion time on the structures and anticorrosive performance of the Cr(III) conversion coatings on aluminum alloys", *Applied Surface Science*, 256 (2010) pp. 4924 ~ 4929.
13. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Vol. I & II, Academic Press, Inc., New York (1963).
14. P. Villars and L. D. Calvert: *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phase*, 2nd ed., ASM International, Materials Park, OH, (1991) 4730.
15. G. Y. Li, J. S. Lian, L. Y. Niu, and Z. H. Jiang, "Investigation of nanocrystalline zinc-nickel alloy coatings in an alkaline zincate bath", *Surface & Coatings Technology*, 191 (2005) pp. 59 ~ 67.

收到日期：2015 年 5 月 13 日

修訂日期：2015 年 6 月 20 日

接受日期：2015 年 7 月 11 日