



防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>



10.6376/JCCE.202003_34(1).0002

環保無鉻化鋅鐵合金產品開發 Characterization and Application of Eco-friendly Chromium-free Galvanized Steel Sheet

郭敬國*¹、G. S. Frankel²
C. K. Kuo*¹、G. S. Frankel²

中文摘要

因應環保趨勢，鍍鋅類鋼片的後處理製程逐漸朝向無三價鉻或六價鉻之表面處理。本文以熱浸鍍鋅鐵合金鋼片為基材，研究新開發的無鉻皮膜及鉻酸皮膜樣品的性能差異，並藉三維光學顯微鏡、掃描式電子顯微鏡、原子力顯微鏡及電化學等方法探討表面特徵、耐蝕性及烤漆等特性。結果歸納為：(1)從巨觀至微觀的解析過程，清楚掌握材料的表面特徵，確認粗糙度受鍍層形貌及皮膜厚度雙重影響；此外，採優化製程製備之無鉻 A 樣品的皮膜緻密性較其他樣品更佳；(2)動電位極化曲線及電化學交流阻抗結果顯示無鉻 A 樣品具最低腐蝕電流(1.48 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)及最高阻抗(7,261 $\Omega\cdot\text{cm}^2$)，電化學與鹽霧測試結果一致，證實緻密性佳的無鉻皮膜同樣具最佳耐蝕性；(3)烤漆樣品的循環腐蝕測試則顯示各個樣品符合烤漆耐蝕要求；此外，微觀解析佐證刮痕區域旁的漆層起泡或剝離主要來自金屬陽極溶蝕作用所貢獻。

關鍵詞：鋅鐵合金鋼片、無鉻皮膜、耐蝕性。

Abstract

In response to the environmental issue, the post-treatment of galvanized steel is gradually toward the surface treatment without trivalent nor hexavalent chromium. In this study, the hot-dip galvanized steel sheet was used as the substrate to study the performance among chromium-free and commercial chromate samples. Surface characteristics, corrosion resistance, painting application were investigated by 3-dimension optical profiler, scanning electron microscope, atomic force microscope, and electrochemical methods. Results were summarized

收到日期：108 年 10 月 21 日

修訂日期：109 年 01 月 10 日

接受日期：109 年 03 月 10 日

¹ 中鋼公司新材料研究發展處，高雄市

¹ New Materials Research & Development Department, China Steel Corporation, Kaohsiung

² 俄亥俄州立大學 Fontana 腐蝕研究中心，美國哥倫布市

² Fontana Corrosion Center, the Ohio State University, Columbus, OH 43210, USA

*聯絡作者：160101@mail.csc.com.tw

as follows: (1) From macroscopic to microscopic analyses, surface characteristics was clearly studied, and it's indicated that the overall roughness was affected by the surface texture of alloy layer and the thickness of the coating. In addition, the chromium-free A coating manufactured by the modified coating process also showed the better coverage than the other samples. (2) Polarization curve and Nyquist results showed that the chromium-free A sample had the lowest corrosion current ($1.48 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) and the highest low-frequency impedance ($7,261 \Omega \cdot \text{cm}^2$), indicating that its corrosion resistance was better than that of other samples. (3) Cyclic corrosion test of painted samples showed that chromium-free samples met requirements. Besides, microstructure analysis confirmed that anodic undermining was the main cause of the blistering.

Keywords: Galvannealed steel; Chromium-free coating; Corrosion resistance.

1. 前言

鍍鋅鋼片具備優良的耐蝕性、成形性、銲接性等^[1-4]，近年應用汽車產業的用量逐年遞增；再者，鍍鋅產品之一的熱浸鍍鋅鐵合金鋼片(Hot Dip Galvannealed Steel；簡稱：GA)因鍍層具較高熔點及高粗糙的表層形貌，逐漸推廣於安全要求高的居家鐵捲門、防火門、烤漆殼體等用途^[5-6]。

熱浸鍍鋅鐵合金鋼捲的生產流程^[1]依序為：冷軋鋼捲在連續性熱浸鍍鋅產線(Continuous galvanizing line)前段先經過銲接、表面清洗及退火後，再浸入鋅浴鍍鋅後施以熱處理產生鋅鐵合金鍍層，接著經過調質軋延及張力整平製程，最後，再依不同需求實施化成處理或塗油作業。其中，離開鋅浴後的鋼帶在高溫加熱處理階段^[7-8]，基材中的鐵原子擴散至鍍層形成多相的鋅-鐵合金並造成高粗糙度的鍍層。

有鑑於六價鉻化成處理之危害性^[9-10]，相關法規(例如：RoHS、WEEE 等)陸續限用產品含六價鉻成份^[11-12]，連帶使得無鉻化成處理之研究愈顯重要^[13-18]。針對建材用途，中鋼公司展開無鉻鈍化 GA 鋼材的研發，以取代現行鉻酸處理的 GA 鋼品。其中，無鉻型皮膜產品的耐蝕性及烤漆特性研究，本研究分三部分進行探討，包含：(1)後處理樣品表面形貌解析、(2)後處理樣品耐蝕性研究、(3)烤漆塗裝樣品腐蝕行為研究。

2. 實驗方法

2.1 實驗條件及性能評估

實驗試片選用中鋼公司量產的鋅鐵合金鋼片，板厚為 1.6 mm、合金鍍層選用 F12，依 JIS G 3302 標準即為雙面鍍鋅量控制 $120 \text{ g}/\text{m}^2$ 。後處理分別為無鉻 A、無鉻 B 及鉻酸等三種處理條件；二者無鉻處理皆採用新開發的無鉻藥劑，其中無鉻 A 處理採優化設備之特殊輥塗製程、無鉻 B 處理維持一般輥塗製程，而鉻酸處理為現行產品。

皮膜性能測試分為：

- (1) 耐蝕性：依 ASTM B117 標準進行 48~120 小時鹽水噴霧試驗，並觀察鏽蝕面積；鹽霧測試 48 小時之鏽蝕面積 $\leq 5\%$ 屬合格
- (2) 烤漆塗裝測試：樣品先經丙烯酸樹脂烤漆後(膜厚控制約 $30 \mu\text{m}$)，於 $220^\circ\text{C} \times 15$ 分鐘烘乾，樣品表面經劃“X”後進行循環腐蝕試驗，腐蝕測試依 JASO M609-91 標準進行 45 次循環測試，測試後觀察起泡區域間距，寬度 $\leq 3 \text{ mm}$ 屬合格。

2.2 表面解析及電化學分析

樣品表面分析採用 3D 光學顯微鏡(Optical Profiler ;OP) 、SEM(Scanning Electron Microscope ; SEM)、原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope ; AFM)等儀器進行巨觀及微觀區域解析；粗糙度量測係經 OP 儀器取得三維成像後再作統計。另以聚焦離子束(Dual Beam Focus Ion Beam ; DB-FIB

型號：FEI Nova-200 NanoLab Compatible)製作截面試片，進行特定截面區域 SEM、EDS 分析。

動電位極化曲線量測係以白金網片作為輔助電極，參考電極為飽和甘汞電極，測試面積約為 0.8 cm^2 。將試片浸泡於 3.5wt%NaCl 水溶液中，測量開路電位約待 30 分鐘平衡時，以 1 mV/s 的掃描速率，由開路電位下 500 mV 往陽極方向掃描至開路電位以上 500 mV 。後續以陰極塔弗直線外插到腐蝕電位得腐蝕電流密度(I_{corr})。電化學交流阻抗(EIS)量測採用輔助電極為面積 1.0 cm^2 白金片，參考電極為飽和甘汞電極，測試面積約為 5.0 cm^2 。將試片浸泡於 3.5wt%NaCl 水溶液中，測量開路電位約待 30 分鐘平衡後，相對開路電位施加正弦波交流電壓振幅 10 mV ，正弦波頻率為 10^5 Hz 至 10^{-2} Hz ，並以 Nyquist 圖呈現。

3. 結果與討論

3.1 後處理樣品表面形貌解析

藉由 OP、SEM、AFM 等儀器進行微結構解析，分別從巨觀到微觀的角度探討材料的表面形貌，有效提供材料更確切的形貌及量化數據，以掌握材料特性。

圖 1~圖 2 為無鉻 A 樣品之表面形貌，圖 3~圖 4 為無鉻 B 樣品之表面形貌，圖 5~圖 6 為鉻酸樣品之表面形貌。OP 於巨觀下觀察到材料表面的起伏及粗糙度差異，但不易區分皮膜與鍍層；SEM 清晰地展現出實際樣貌，並觀察到皮膜覆蓋狀況；AFM 於更微觀區域呈現出形貌及粗糙度變化，皮膜的覆蓋程度及組成物也被觀察到(例如：圖 2、圖 4 等表面顆粒為皮膜組成物)。

從三個樣品的分析結果得知 GA 合金鍍層的形貌分為類似高原分布的波峰區域及不規則結晶組織的波谷區域^[5]。比較無鉻 A 及無鉻 B 樣品的形貌後得知：無鉻 A 樣品於波谷區域的皮膜緻密性明顯優於無鉻 B 樣品，此因 A 樣品採特殊輥塗

製程，藉塗覆輥將藥劑塗佈於鋼帶過程，提高鍍層波谷區域的覆蓋程度，此為無鉻 A 樣品之皮膜於波谷區域之緻密性較佳的主要原因。另一方面，因鉻酸皮膜的膜厚僅約 $0.1\sim 0.2 \mu\text{m}$ ，其形貌最接近未塗覆的鍍層形貌。

此外，亦藉由 FIB 製作並觀察無鉻樣品的截面形貌，如圖 7 所示。圖中黑色區域為皮膜、皮膜上方為白金保護層、皮膜下方為鍍層。圖 7 證實無鉻 A 皮膜緻密性及平坦化皆佳，皮膜幾乎覆蓋住鍍層，然而無鉻 B 皮膜則未能完全覆蓋。

圖 8 整理出各樣品於 OP 量測到之粗糙度，結果歸納：

- (1) 因製程影響，無鉻 A 樣品之皮膜緻密性及平坦化最佳，整體粗糙度(包含： R_z 、 R_v 等)變化幅度最小。
- (2) 鉻酸樣品因膜厚極薄，所以粗糙度(例如： R_z 、 R_v)呈現出與鍍層相近的高度。

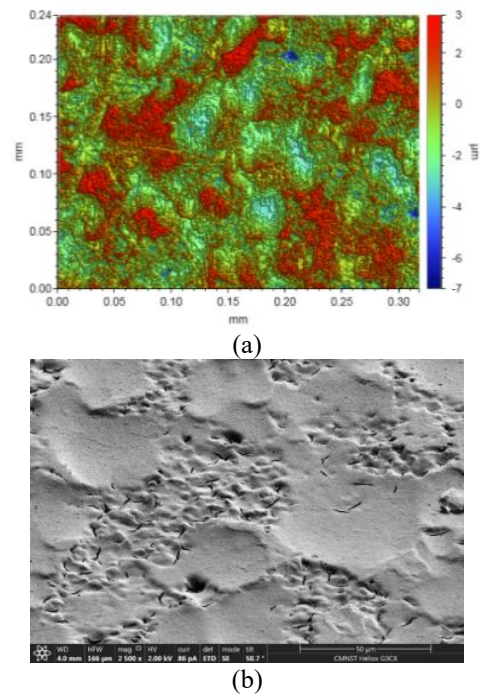


圖 1 無鉻 A 樣品表面形貌。(a) OP、(b) SEM。
Figure 1 Surface morphologies of Cr-free A sample. (a) OP, (b) SEM.

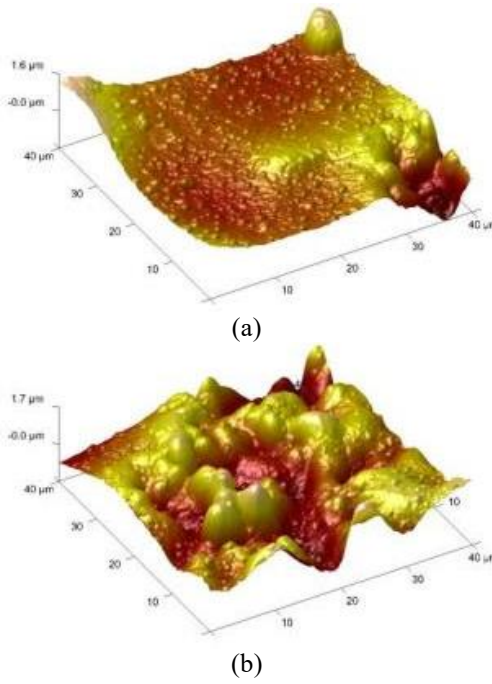


圖 2 無鉻 A 樣品 AFM 形貌。(a)波峰、(b)波谷。
Figure 2 AFM Morphology of Cr-free A sample.

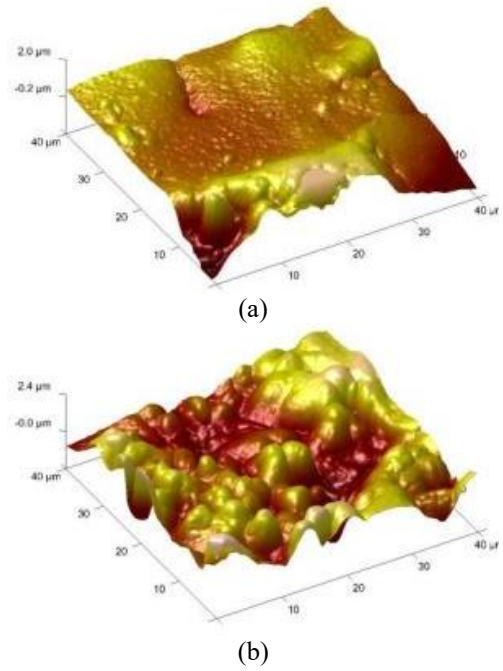


圖 4 無鉻 B 樣品 AFM 形貌。(a)波峰、(b)波谷。
Figure 4 AFM Morphology of Cr-free B sample.

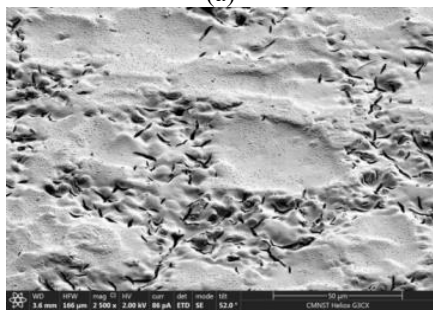
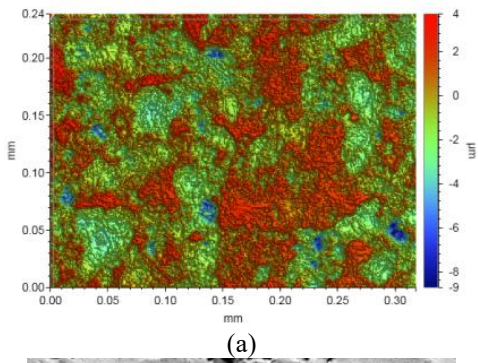


圖 3 無鉻 B 樣品表面形貌。(a) OP、(b) SEM。
Figure 3 Surface morphologies of Cr-free B sample. (a) OP, (b) SEM.

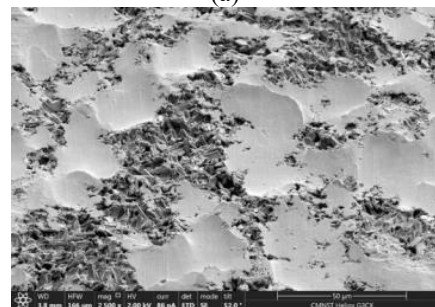
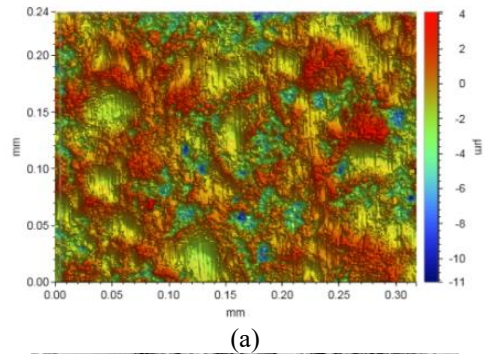


圖 5 鉻酸樣品表面形貌。(a) OP、(b) SEM。
Figure 5 Surface morphologies of Cr sample. (a) OP, (b) SEM.

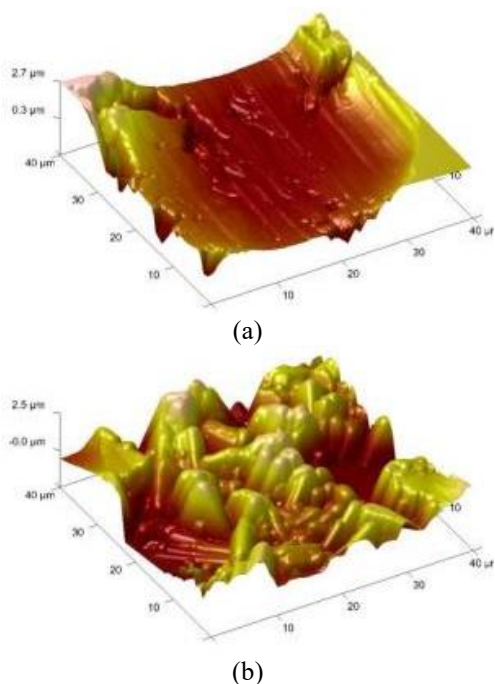


圖 6 鉻酸樣品 AFM 形貌。(a)波峰、(b)波谷。
Figure 6 AFM Morphology of Cr sample.

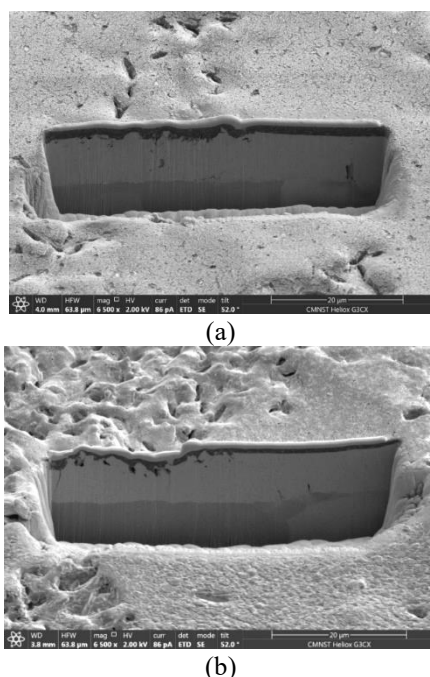


圖 7 無鉻樣品截面圖。(a)無鉻 A、(b)無鉻 B。
Figure 7 Cross section of Cr-free samples. (a) Cr-free A, (b) Cr-free B.

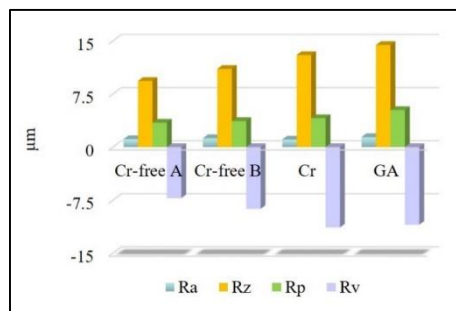


圖 8 各樣品於 OP 下之粗糙度數據。
Figure 8 Roughness of each sample by OP.

3.2 後處理樣品耐蝕性研究

圖 9 為無鉻 A、無鉻 B、鉻酸、未處理 GA 裸材等樣品在 3.5wt%NaCl 水溶液下之電化學量測結果。

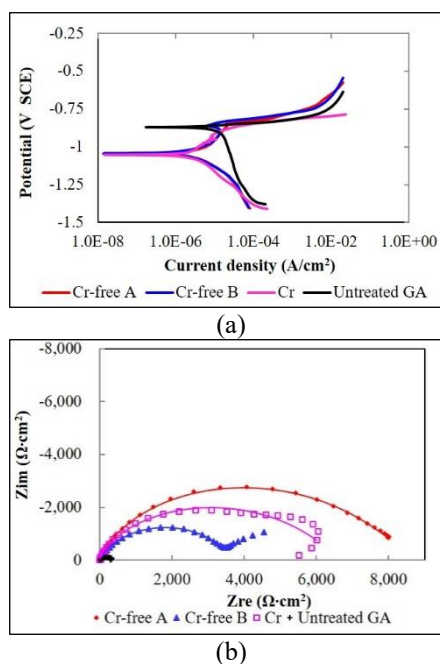


圖 9 各樣品的電化學結果。(a)動電位極化曲線、(b)Nyquist。
Figure 9 Electrochemical results of each sample.(a) Polarization curves,(b) Nyquist plots.

圖 9(a)之動電位極化曲線及表 1 顯示 GA 裸材腐蝕電流(I_{corr})達 $9.33 \mu A/cm^2$ ，為所有樣品中最高，表示其耐蝕性最差，其他後處理樣品之腐蝕電流相近，且無鉻 A 樣品的腐蝕電流($1.48 \mu A/cm^2$)最低，表示耐蝕性最佳。圖 9(b)之 Nyquist

圖及表 1 同樣顯示 GA 裸材具最低的阻抗值，表示其耐蝕性最差；其他樣品低頻阻抗高低依序為：無鉻 A ($7,261 \Omega \cdot \text{cm}^2$) > 鉻酸 ($6,626 \Omega \cdot \text{cm}^2$) > 無鉻 B ($3,682 \Omega \cdot \text{cm}^2$)。其中，無鉻 A 樣品之 Nyquist 圖呈現一個時間常數，表示皮膜緻密和阻絕性佳、具良好之電容和阻抗，故動電位極化曲線同時呈

現最低腐蝕電流。上述電化學結果與圖 10 鹽霧測試結果大致相同，證實新開發的無鉻 A 樣品具最佳耐蝕性。此外，相較於無鉻 A 樣品，無鉻 B 樣品之阻抗明顯較低，且無鉻 B 樣品在低頻阻抗末端出現拖曳狀的擴散行為，表示皮膜覆蓋不足時，易加速鍍層腐蝕反應。

表 1 各樣品在 3.5wt%NaCl(aq)溶液下之腐蝕電流及低頻阻抗。

Table 1 Corrosion current and Impedance of each sample under 3.5wt%NaCl(aq).

樣品	無鉻 A	無鉻 B	鉻酸	未處理 GA
腐蝕電流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	1.48	1.68	2.14	9.33
低頻阻抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	7,261	3,682	6,626	268

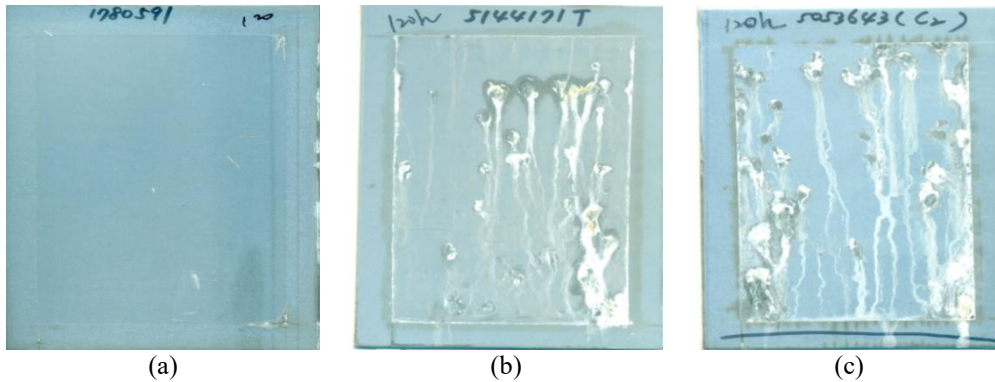


圖 10 鹽霧測試 120 小時結果。(a)無鉻 A 樣品、(b)無鉻 B 樣品、(c)鉻酸樣品。
Figure 10 Salt spray test with 120 hours of each sample. (a) Cr-free A, (b) Cr-free B, and (c) Cr.

3.3 烤漆塗裝樣品腐蝕行為研究

3.3.1 烤漆樣品腐蝕測試

為了解烤漆塗裝樣品之耐腐蝕性，本實驗依 JASO M609-91 循環腐蝕測試方法，將烤漆樣品進行 45 次循環測試，測後取出評估並進行微觀解析。烘烤塗裝耐蝕性一般為觀察劃叉區域腐蝕起泡程

度，再用起泡間距進行管控。

圖 11 為無鉻 A、無鉻 B、鉻酸等烤漆樣品之 45 次循環腐蝕測試結果。經量測各個樣品之起泡距離皆 $\leq 3 \text{ mm}$ ，顯示經烤漆後之中鋼有鉻、無鉻產品皆符合客戶要求。

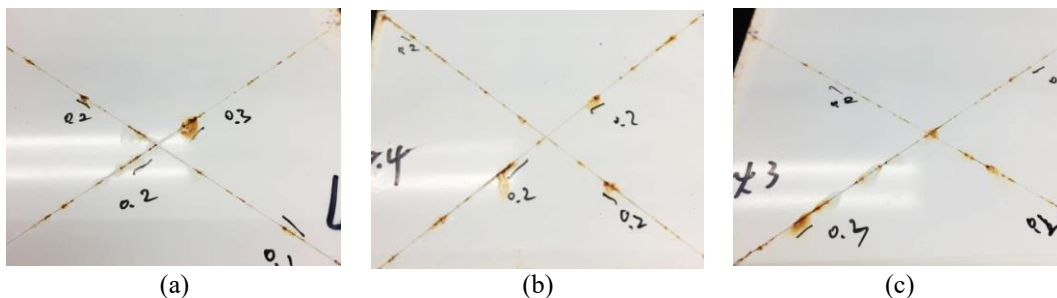


圖 11 45 次循環腐蝕測試結果。(a)無鉻 A 樣品、(b)無鉻 B 樣品、(c)鉻酸樣品。
Figure 11 Test results of the 45th cyclic corrosion test. (a) Cr-free A, (b) Cr-free B, and (c) Cr.

3.3.2 烤漆樣品腐蝕區域微結構解析

為了解烤漆樣品於循環腐蝕過程中的腐蝕機理，分別將無鉻 A、鉻酸兩個樣品進行解析。

(a) 無鉻 A 樣品

圖 12(a)為無鉻 A 樣品於劃叉中心區域下低倍率的 SEM 圖，表 2 針對 4 點區域進行 EDS 分析；對照圖 12(a)、表 2 結果，歸納出：區域 a 為烤漆層、區域 b 為烤漆層上披覆的皮膜、鋅腐蝕物/氯化物、區域 c 為刮痕區的鋅及鐵腐蝕物、區域 d 為鍍層剝離後之冷軋基材。

進一步針對區域 b 進行橫截面解析，如圖 12(b)所示；表 3 為由上至下 i ~ iv 區域的 EDS 結果。區域 i 顯示鍍層表面分布 Cl、O 訊號，表示為鋅腐蝕物($Zn_x(OH)_yCl_z$)^[19]；區域 ii 與區域 i 結果相似，表示氯離子從鍍層表面縫隙滲入並促使鋅的腐蝕反應；區域 iii 則維持 Zn、Fe 訊號，表示該區域為尚未腐蝕的鋅鐵合金鍍層、區域 iv 則為冷軋基材。

(b) 鉻酸樣品

圖 13(a)為鉻酸樣品於劃叉中心區域下低倍率的 SEM 圖，表 4 針對 4 點區域進行 EDS 分析；對照圖 13(a)、表 4 結果，歸納出：區域 a 為烤漆層、區域 b 為烤漆層上披覆的鋅腐蝕物/氯化物、區域 c 為烤漆剝離後鍍層表面，同時也包含鋅腐蝕物/氯化物等；區域 d 為烤漆剝離後鍍層表面，同時也包含鋅、鐵腐蝕物/氯化物等。

針對區域 c 進行表面及橫截面解析，如圖 13(b)所示；圖 13(b)顯示鍍層表面披覆大量鋅腐蝕物，橫截面顯示大量氯離子從外部逐漸滲入鍍層內部形成鹼式氯化鋅腐蝕物^[19]，與圖 12 腐蝕過程相似，此也為烤漆層與底材剝離、起泡主因。

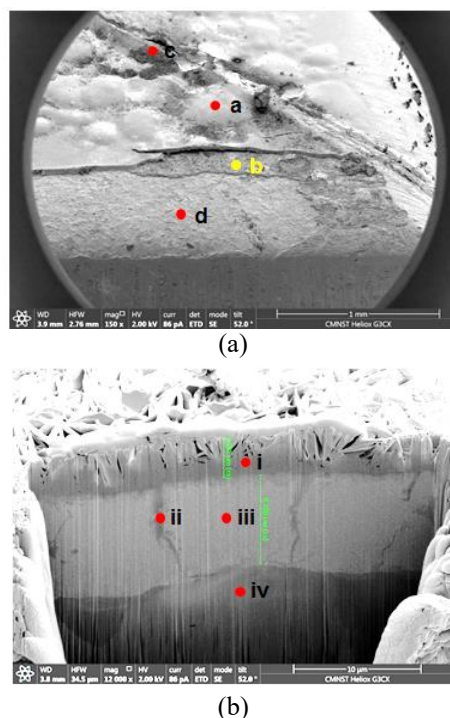


圖 12 無鉻 A 烤漆樣品於循環腐蝕測試後之 SEM 形貌。(a) top view、(b) cross section。
Figure 12 Morphologies of Cr-free A painted sample after CCT. (a) top view, (b) cross section.

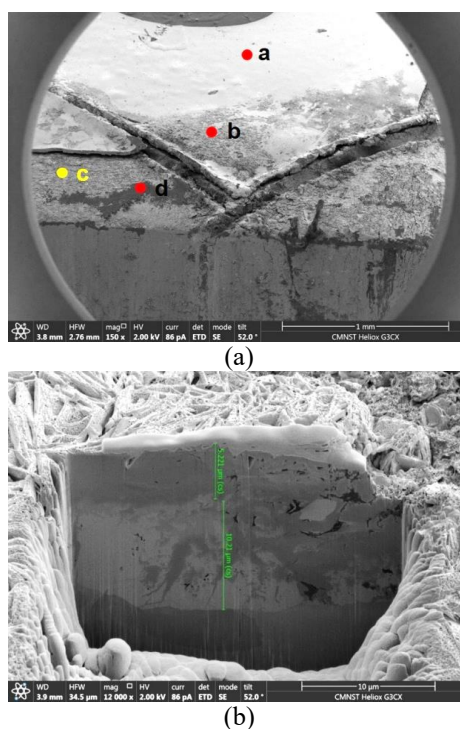


圖 13 鉻酸烤漆樣品於循環腐蝕測試後之 SEM 形貌。(a) top view、(b) cross section。
Figure 13 Morphologies of Cr painted sample after CCT. (a) top view, (b) cross section.

表 2 無鉻 A 烤漆樣品循環腐蝕測試後之 EDS 分析(wt%)。

Table2 EDS results of Cr-free A painted sample after CCT.

	a	b	c	d
C	34.3	19.2	5.9	3.9
O	25.8	12.2	20.0	1.3
Na	0.4	1.2	2.1	-
Al	0.6	-	-	-
Si、Zr	-	5.2	-	-
Cl、F	-	12.3	6.3	0.6
Ti	35.5	-	1.6	-
Fe	1.5	2.5	33.3	88.1
Zn	1.9	47.4	30.7	6.1
Total	100.0	100.0	100.0	100.0
說明	漆層	鍍層、Zn(OH) ₂ 、皮膜	Zn(OH) ₂ 、Fe _x O _y	冷軋基材

表 3 無鉻 A 烤漆樣品於 b 區域橫截面之 EDS 分析(wt%)。

Table3 EDS results of cross section of spot b of Cr-free A painted sample.

	i	ii	iii	iv
C	2.05	1.83	1.39	0.64
O	10.32	6.76	0.51	-
Cl	14.40	7.34	-	-
Fe	12.61	27.43	28.23	98.40
Zn	60.62	56.65	69.87	0.96
Total	100.00	100.00	100.00	100.00
說明	Zn(OH) ₂	Zn(OH) ₂	鍍層	冷軋基材

表 4 鉻酸烤漆樣品循環腐蝕測試後之 EDS 分析(wt%)。

Table4 EDS results of chromate painted sample after CCT.

	a	b	c	d
C	40.82	10.74	6.11	2.75
O	24.72	25.84	16.18	16.09
Al、Na	0.57	3.04	1.25	-
S	-	0.48	-	-
Cl	-	1.01	13.09	14.09
Ti	32.76	1.53	0.61	-
Fe	0.72	4.13	3.08	13.32
Zn	0.41	53.23	59.68	53.74
Total	100.00	100.00	100.00	100.00
說明	漆層	Zn(OH) ₂	鍍層、Zn(OH) ₂	Zn(OH) ₂ 、Fe _x O _y

3.3.2 烤漆樣品腐蝕測試劃叉區域腐蝕行為

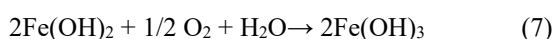
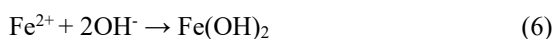
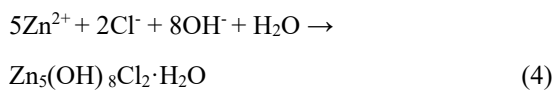
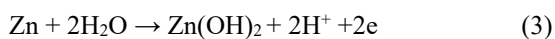
探討

一般而言，塗層剝離或起泡來自陰極剝離和陽極溶蝕等原因^[20-21]。本研究藉由微結構解析確認這系列烤漆樣品在循環腐蝕測試後之腐蝕行為皆相似，並以陽極溶蝕為主。因此，刮痕區域腐蝕發生的示意圖如圖 14 所示。其腐蝕過程的陽極、陰極反應式舉例如(1)~(7)所示^[19]，其中陽極包含了鍍層的鋅和基材的鐵之氧化或腐蝕反應。

陰極反應：



陽極反應：



其腐蝕過程推測為：腐蝕因子(如：氯離子)從刮痕處滲到漆層、鍍層或基材，氯離子從鍍層的外部(例如：切斷面、表面、縫隙等)逐步滲入形成鋅腐蝕物(例如： $\text{Zn}_x(\text{OH})_y\text{Cl}_z$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$...)，鋅腐蝕物劣化原本漆層與鍍層的附著性，繼而造成漆層起泡、剝離。

綜上結果，歸納出影響烤漆塗裝耐蝕性的關鍵因素為：(1) 漆層的種類及烤漆品質最為關鍵，主要影響腐蝕因子滲入速率；(2) 皮膜防蝕效果雖不如漆層，但能適時提高介面密著、減緩漆層起泡發生機率。

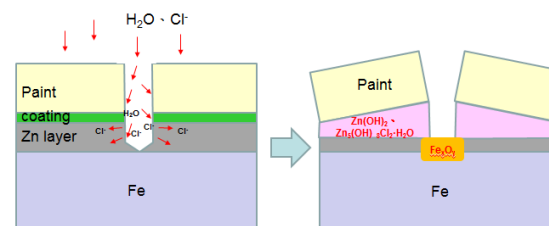


圖 14 烤漆樣品刮痕區域的腐蝕過程示意圖。
Figure 14 Illustration of corrosion process on the scratched area of the painted sample.

4. 結論

- (1) 本研究完成後處理 GA 鋼片的表面形貌解析，確認鍍層涵蓋經軋延後而平坦的波峰區域及合金組織分布的波谷區域，並歸納出：(i)無鉻 A 樣品之皮膜緻密性及平坦化最佳，整體粗糙度(包含：Rz、Rv 等)變化幅度最小；(ii)鉻酸樣品膜厚極薄，粗糙度呈現出與鍍層相近的高度。
- (2) 電化學結果顯示：(i) 在動電位極化曲線下，無鉻 A 樣品的腐蝕電流($1.48 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)最低；(ii) Nyquist 結果同樣顯示無鉻 A 樣品的低頻阻抗達 $7,261 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，高於鉻酸及無鉻 B 樣品。上述結果與鹽霧測試結果一致，證實新開發的無鉻樣品具最佳耐蝕性。
- (3) 烤漆樣品完成 45 次循環腐蝕試驗及腐蝕微觀解析，測試結果顯示各個樣品之起泡間距皆 $\leq 3 \text{ mm}$ ，顯示中鋼有鉻、無鉻產品皆符合要求。此外，微觀解析佐證刮痕區域旁的漆層起泡或剝離主要來自金屬陽極溶蝕作用所貢獻。
- (4) 本研究完成無鉻鋅鐵合金鋼片的表面特性、耐蝕性及烤漆耐蝕性等研究，證實新開發的無鉻樣品可滿足客戶應用，新產品已展開至鋼捲量產、客戶試用及推廣階段。

參考文獻

- [1] "The Metallurgy of Zinc-coated Steel", A. R. Marder, Prog. Mater. Sci., 45 (2000) pp.191.
- [2] "Effect of Finish Hot Rolling Temperature on the Surface Quality of Galvannealed IF-HS Steel Sheets", S. D. Bakshi, M. Dutta, and D. Bhattacharjee, ISIJ International, 45 (2005) pp. 1368.
- [3] "Electrochemical Corrosion Monitoring of Galvanized Steel under Cyclic Wet-dry conditions", G. A. El-Mahdy, A. Nishikata, T. Tsuru, Corros. Sci., 42 (2000) pp.183.
- [4] "Corrosion Film Breakdown of Galvanized Steel in Sulphate-chloride Solutions", V. Padilla, A. Alfantazi, Constr. Build. Mater., 66 (2014) pp.447.
- [5] "鋅鐵合金鋼片點鏽缺陷解析及改善"，郭敬國，防蝕工程，第29卷第2期，2015，第81頁。
- [6] "Long-term Use of Galvanized Steel in External Applications. Aspects of Patina Formation, Zinc Runoff, Barrier Properties of Surface Treatments, and Coatings and Environmental Fate", D. Lindstrom, I. O. Wallindar, Environ. Monit. Assess., 173 (2011) pp.139.
- [7] "Galvanizability of High-strength Steels for Automotive Applications", J. Mahieu, S. Claessens, and B. C. De Cooman, Metall. Mater. Trans. A, 32 (2001) pp.2905.
- [8] "Correlation between the Surface Chemistry of Annealed IF steels and the Growth of a Galvanneal Coating", S. Feliu and M.L. Perez-Reventa, Acta Mater., 53 (2005) pp. 2857.
- [9] "Chromium Toxicological Overview", L. Assem, H. Zhu, Health Protection Agency, (2007).
- [10] "The Carcinogenicity of metals in humans", R. B. Hayes, Cancer Causes Control, 8 (1997) pp.371.
- [11] 歐盟委員會，RoHS 指令，取自 https://ec.europa.eu/environment/waste/rohs_ee/index_en.htm。
- [12] 歐盟委員會，Waste Electrical and Electronic Equipment，取自 https://ec.europa.eu/environment/waste/weee/index_en.htm。
- [13] "Electrochemical Characterization of Anodic Oxidation Films Formed in Presence of

- Corrosion Inhibitors”, V. Moutarlier, M. P. Gigandet, L. Ricq, J. Pagetti, *Appl. Surf. Sci.*, 183 (2001) pp.1.
- [14] “A Vanadium-based Conversion Coating as Chromate Replacement for Electrogalvanized Steel Substrates”, Q. L. Zou, N. Li, D. Y. Li, H. P. Liu, S. L. Mu, *J. Alloys Compd.*, 509 (2011) pp.503.
- [15] “Molybdate Conversion Coatings on Zinc Surfaces”, A. A. O. Magalhaes, I. C. P. Margarit, O. R. Mattos, *J. Electroanal. Chem.*, 572 (2004) pp.433.
- [16] “Corrosion Protection of Electro-galvanized Steel by Green Conversion Coatings”, M. Hosseini, H. A. Sorkhabi, H. A. Y. Ghiasvand, *J. Rare Earths*, 25 (2007) pp.537.
- [17] “Sol-gel Coatings on Metals for Corrosion Protection”, D. Wang, G. P. Bierwagen, *Prog. Org. Coat.* 64 (2009) pp.327.
- [18] “Review-Conversion Coatings Based on Zirconium and/or Titanium”, I. Milosev, G. S. Frankel, *J. Electrochem. Soc.*, 165 (2018) C127.
- [19] “鍍鋅板在不同加速腐蝕環境下的腐蝕行為研究”，馮利軍、董鵬飛、程正沖、劉琳、董超芳、李曉剛、肖葵，*表面技術*，第46卷第8期，2017，第246頁。
- [20] Denny A. Jones, in: *Principles and prevention of corrosion*, 2nd ed. (Macmillan book Co., NY, USA, 1992) pp.116.
- [21] “伽凡尼腐蝕法探討彩色鍍鋅與鍍鋁鋅鋼片之劣化機構”，沈森燦，*防蝕工程*，第7卷第2期，1993，第1頁。