

## 磷含量對無電鍍鎳 在3.5wt%.氯化鈉溶液中腐蝕之影響

柏宏基\*・楊聰仁\*\*・袁鳳珍\*\* 論著

Effect of Phosphorus Content on the Corrosion Behavior  
of Electroless Nickel in 3.5wt%. NaCl Solution

### 摘要

本文探討以含次磷酸鈉為還原劑的鍍液在低碳鋼表面進行無電鍍鎳磷合金，鍍液在不同量還原劑及不同的 pH 值，析鍍出三種不同磷含量(2.3, 7.8 和 11.4wt%).的鍍層，並以3.5wt%. 中性氯化鈉模擬海水溶液作為腐蝕環境，研究腐蝕行為。

由電化學動電位極化可知鍍層磷含量在7.8wt%.以上，具有形成被動態保護膜的能力。將試片在氮氣保護氣氛下進行400°C熱處理一小時及600°C熱處理一小時，抗蝕能力降低。浸漬兩個月的試片由 SEM 顯微察及 EDS 元素分析認定孔蝕並未穿透至底材。

### ABSTRACT

The corrosion behaviors of electroless nickel with different phosphorus contents (2.3, 7.8 and 11.4wt%) in 3.5wt.% NaCl solution were studied. Based upon results of potentiodynamic polarization, the passive protection film will be formed as phosphorus content in electroless nickel exceeds 7.8 % wt. After heat treatment at 400°C or 600°C for 1 hour under nitrogen atmosphere, the anti-corrosion capability of electroless nickel is decreased obviously. Surface conditions were examined by SEM and EDS after dipping in NaCl solution for two months. The corrosion type is closely related to the phosphorus content.

### 一、前言

無電鍍鎳(EN)有非晶形的結構，良好

的膜厚均勻性及低孔隙度，所以經常被應用於耐蝕性和耐磨耗的表面處理。鎳磷鍍層比純鎳容易在酸性環境中形成被動態保護膜<sup>(1)</sup>。

\* 逢甲大學化學工程研究所

\*\* 逢甲大學材料科學系

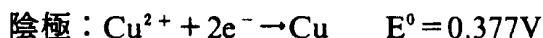
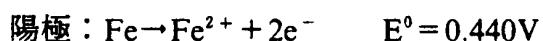
<sup>2)</sup>，且磷含量愈高，耐蝕性愈佳<sup>(3,4)</sup>。而無電鍍鎳應用於高溫強鹼溶液中也具有極佳抗應力腐蝕的能力<sup>(5)</sup>。

文獻中曾提及多種測試無電鍍鎳耐蝕性的方法，例如 ASTM B117 鹽霧測試<sup>(6)</sup>，大氣曝露實驗<sup>(7)</sup>及許多加速實驗<sup>(7,8)</sup>。本研究是以低碳鋼為底材，析鍍出三種磷含量(2.3, 7.8 和 11.4wt%) 的鍍層，在 3.5wt% 中性的氯化鈉溶液中以電化學及浸漬實驗進行腐蝕研究<sup>(9-11)</sup>，並比較在不同溫度下進行熱處理後耐蝕性的差異<sup>(12)</sup>。

再以 SEM 顯微分析及 EDS 元素分析做為腐蝕型態的研究，藉以瞭解磷含量及熱處理對無電鍍鎳在氯化鈉溶液中抗蝕性的影響。

## 二、無電鍍原理

化學鍍金是將欲鍍物件浸漬於鍍液中，則有金屬沈積發生，一般有兩種情形：一為鍍液中不含還原劑，例如鐵置於含有硫酸銅的溶液中，則鐵溶解而有銅析鍍於鐵表面上，稱為浸漬沈積(Immersion deposit)，由標準還原電位可以了解反應發生的原因：



總反應： $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$   $E^{\circ} = 0.817\text{V}$   
因為  $E^{\circ}$  大於 0，所以反應可以發生，通常應用於金、銅、鉑等較鈍性的鍍層，或是用來之活化非金屬表面。

另一種是在溶液中加入還原劑，稱為無電鍍(Electroless plating)，通常有無電鍍鎳、銅、鈷等。無電鍍可定義作金屬從溶液中自動催化化學還原，即在適當金屬表面之沈積是具有催化作用，金屬沈積只限於表面進行，而非整個系統。而浸漬沈積與無電鍍最大區分即在鍍層厚度，如圖 1<sup>(13)</sup>所示。

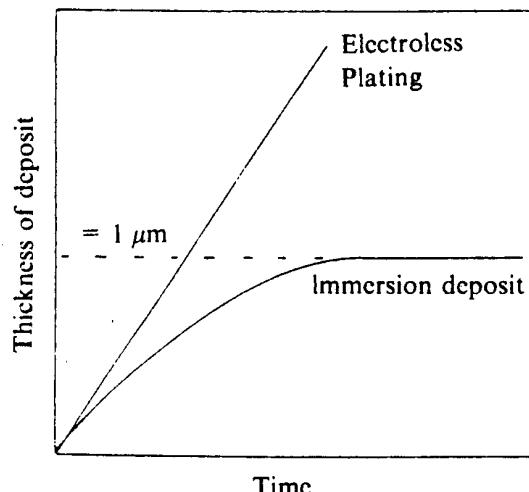
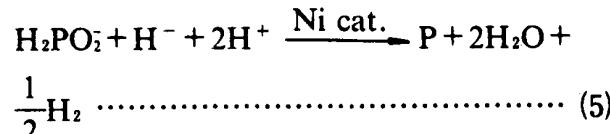
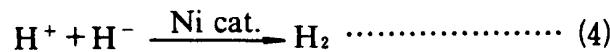
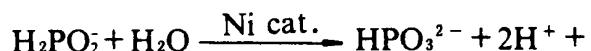


圖 1 浸漬沉積和無電鍍鍍層厚度與時間關係比較<sup>(13)</sup>。

通常應用於無電鍍鎳的還原劑有許多種，例如使用次磷酸鈉可得到鎳磷合金鍍層，使用硼氫化鈉或二甲基胺硼烷(DMAB)可得鎳硼合金鍍層，使用聯胺可以得到純鎳的鍍層。無電鍍鎳鍍液隨使用的還原劑不同，而有不同的還原機構，以次磷酸鈉為還原劑，可推導出基本析鍍機構如下<sup>(14)</sup>：



式(1)為一起始反應，其中 M 代表鍍件表面的金屬，此時 M 並不具催化活性，若其還原電位比鎳來的高，如鋁、鐵等，則反應尚非自身催化反應而是如式(1)的置換反

## 磷含量對無電鍍鎳在3.5wt%氯化鈉溶液中腐蝕之影響

應，當鎳被置換附著在鍍件表面後，方能引發無電鍍鎳催化反應。

式(2)說明還原劑次磷酸根離子，於酸性環境中水解成亞磷酸根離子，氫離子及氯負離子(hydride ion)。所產生的氫負離子，具強還原性，在鎳層的催化下，供給電子給鎳離子，使之沈積在鍍層表面上，如式(3)。氫負離子會再與氫離子結合形成氫氣逸出，如式(4)。此外氯負離子亦會與次磷酸根離子，氫離子反應成磷，如式(5)，這便是次磷酸浴無電鍍鎳中磷的來源。式(2)的反應速率最慢，為整個反應的速率決定步驟。

### 三、實驗方法

實驗用的底材為低碳鋼，試片大小有兩種：一為電化學測試用，大小為 $5.0 \times 5.0 \times 0.15\text{cm}$ ；另一為浸漬實驗用，大小為 $5.0 \times 2.0 \times 0.15\text{cm}$ 。無電鍍試片製作流程如下：試片—脫脂—水洗—研磨—水洗—酸活化—無電鍍。為得到不同磷含量的鍍層，使用酸型及鹼型鍍液，成份及條件如表1所示。為避免孔隙度的存在<sup>(15)</sup>，鍍層厚度控制在 $25\mu\text{m}$ ；為使鍍層成份均勻，V/A大於30。鍍層成份鎳含量由滴定分析測得，磷含量由分光儀測量。

上述所獲得試片，進行測試部份：以EG&G Model 273恆電位儀進行電化學動電位極化(potentiodynamic polarization)和線性極化(linear polarization)測試，掃瞄速度分別為 $2\text{mv/s}$ 及 $0.1\text{mv/s}$ ，而電化學裝置如圖2所示。並進行兩個月的浸漬實驗，浸漬後的試片以0.1wt% Thiosinamine和10wt% 磷酸溶液在 $50^\circ\text{C}$ 下浸漬30分鐘進行清除表面生成物。利用SEM觀察鍍層表面及橫切面的情形，再以EDS分析表面

表1 無電鍍鎳鍍液成份

酸型鍍液	(克/升)
硫酸鎳 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20
次磷酸納 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	27
琥珀酸鈉 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	16
鉛離子 $\text{Pb}^{+2}$	0.5(ppm)
pH	4.2-5.5
溫度	88-90°C

鹼型鍍液	(克/升)
氯化鎳 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30
次磷酸納 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10
檸檬酸鈉 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	65
氯化銨 $\text{NH}_4\text{Cl}$	50
鉛離子 $\text{Pb}^{+2}$	0.5(ppm)
pH	9.3
溫度	88-90°C

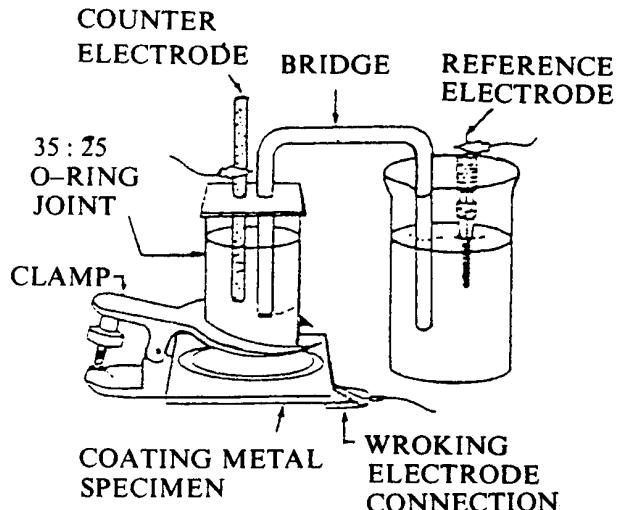


圖2 電化學實驗裝置圖

的元素。

最後由上述實驗結果取最佳耐蝕的磷含量試片在氮氣保護氣氛下，分別進行 $400^\circ\text{C}$ ， $600^\circ\text{C}$ 熱處理一小時，再進行電化學實驗。

## 四、結果與討論

### 1. 磷含量的影響

圖3顯示經無電鍍處理所得為一厚度均勻性甚佳的鍍層，厚度約 $25\mu\text{m}$ ，所得鍍層磷含量分為三種等級：

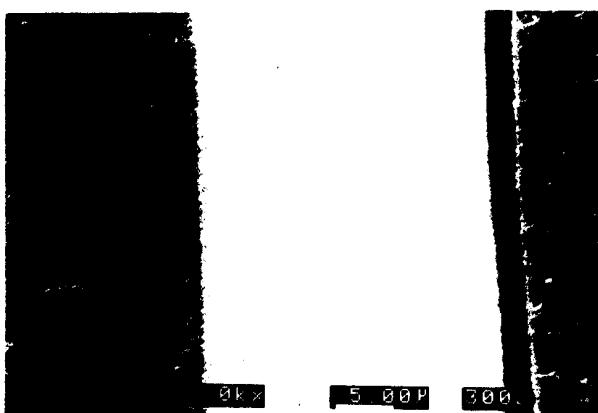


圖3 無電鍍鎳鍍層厚度均勻性

低磷含量(-LP, 2.3wt%)，中磷含量(-MP, 7.8wt%)和高磷含量(-HP, 11.4wt%)。三種磷含量的試片與商業用的Ni-200在3.5wt%中性的氯化鈉中進行陽極極化，如圖4所示。由圖中可以明瞭低磷鍍層不能形成被動態保護膜，當磷含量增加至7.8wt%時，被動態保護膜生成，且存在於較廣的電位範圍。其原因為低磷含量的鍍層為晶體結構，而磷含量在5.5wt%以上鍍層轉為非晶形結構與鎳晶體的混合體<sup>(16, 17)</sup>，因此晶格的缺陷較少。由於結構上的差異，低磷鍍層有較多的晶格的缺陷，因此氯離子較易侵蝕這些部位。由線性極化所得腐蝕速率見表2，由浸漬實驗所得數據於表3，兩者之間有一致的趨勢，即中磷含量的腐蝕速率最低。而腐蝕速率與時間關係於圖5。當時間增加，腐蝕速率降低。

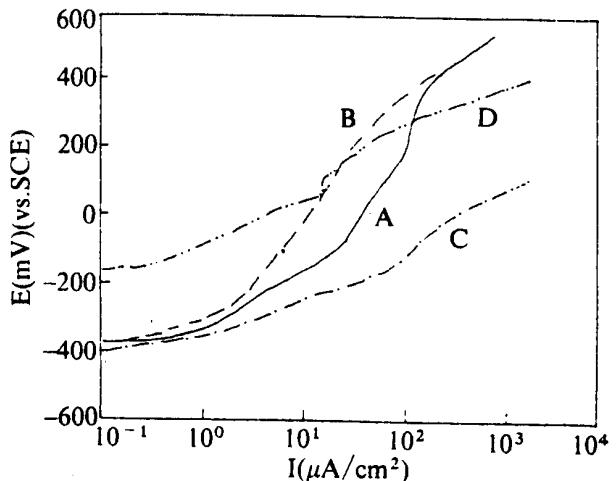


圖4 低碳鋼無電鍍鎳磷在3.5wt%氯化鈉  
(室溫)溶液中陽極極化

A：高磷含量(HP)  
B：中磷含量(MP)  
C：低磷含量(LP)  
D：Ni-200

表2 低碳鋼無電鍍鎳磷在3.5%氯化鈉(室溫)中電化學腐蝕數據

P-content wt (%)	Ecorr (mV)	i <sub>corr</sub> (μA/cm²)	R <sub>p</sub> (kΩ · cm²)
11.4	-371	0.19	120.83
7.8	-373	0.14	154.76
2.3	-380	0.52	42.29

表3 低碳鋼無電鍍鎳磷浸漬在3.5wt%氯化鈉  
(室溫)中腐蝕數據浸漬時間60天

P-content wt (%)	corrosion rate	
	m d d <sup>1</sup>	M P Y <sup>2</sup>
11.4	3.81	0.71
7.8	1.10	0.20
2.3	4.78	0.79

註：1: mdd 為  $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{day}$

2: MPY 為  $\text{mil inch/year}$

## 磷含量對無電鍍鎳在3.5wt%氯化鈉溶液中腐蝕之影響

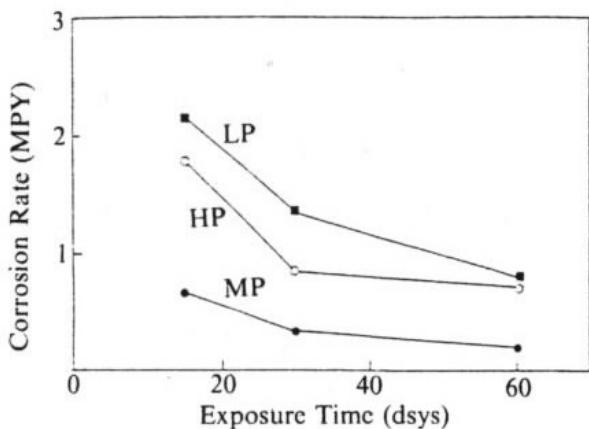


圖 5 低碳鋼無電鍍鎳磷浸漬在3.5wt%氯化鈉(室溫)溶液中腐蝕速率與時間的關係

高磷含量試片浸漬於溶液中兩個月後經表面生成物清除後，由SEM觀察表面結構，發現高磷含量表面異於其它兩種磷含量鍍層，如圖6所示，圖中呈現一粒粒直徑約 $10\text{--}30\mu\text{m}$ 突出的顆粒，稱之為晶胞<sup>(7, 16)</sup>。晶胞產生的主要原因是因為鍍層表面磷含量不均，而中間部份的單位體積比周圍大，因此形成一粒粒中間部位向上突出之晶胞。而鍍層磷含量超過10wt%以上，由伸張應力轉為壓縮應力，也導致高磷含量鍍層較易形成晶胞的結構。

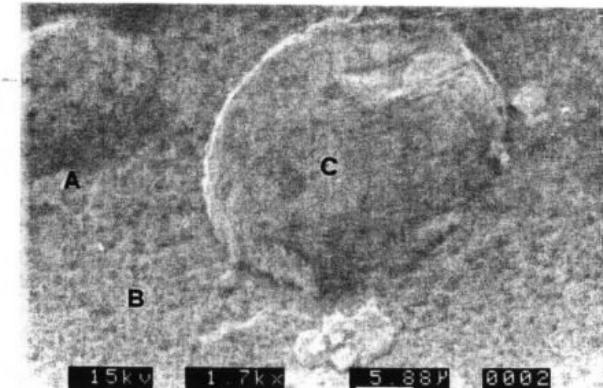
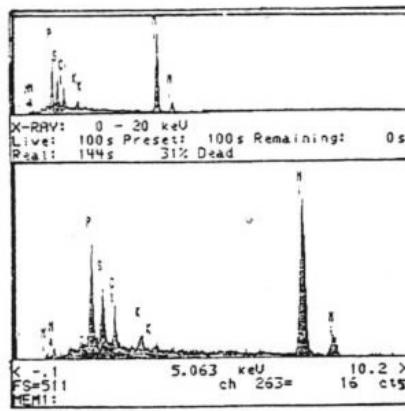
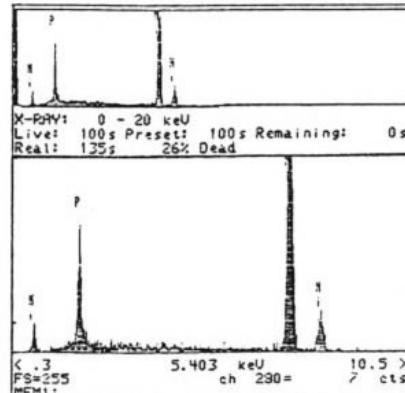


圖 6 高磷含量鍍層晶胞 SEM 金相圖

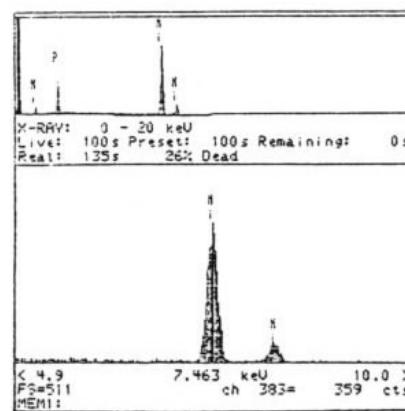
由EDS元素分析見圖7，發現圖6中A. B. C三區有類似的成份僅有A區中有微量的 $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , 等元素，可能是在清除表面生成物時，少量的氯化鈉殘留於破裂的晶



(a) A區



(b) B區



(c) C區

圖 7 圖 6 A. B. C 三區 EDS 元素分析圖

胞內。但三區皆未測得鐵元素；又由圖 8 中橫切面 SEM 圖，可發現孔蝕的深度遠小於鍍層的厚度，所以可以確定孔蝕並未穿透至底材。

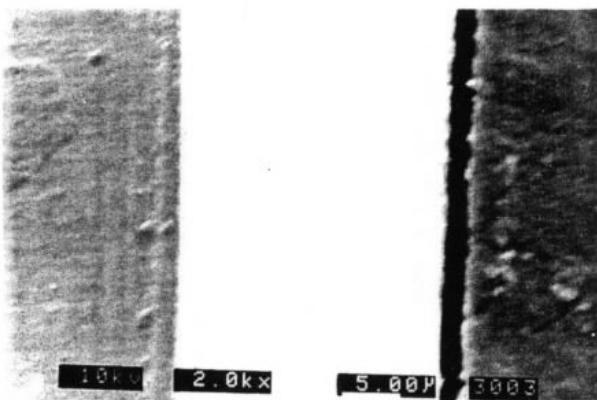


圖 8 無電鍍鎳試片浸漬在 3.5% wt. 氯化鈉（室溫）溶液中兩個月後橫切面 SEM 圖

三種磷含量浸漬於溶液中兩個月後表面放大 SEM 圖，如圖 9 所示，高磷含量鍍層表面在晶胞上的孔蝕較少，而邊界有較明顯的孔洞，直徑約  $1\mu\text{m}$  以下，主要是由於磷分散不是很均勻，造成邊界上磷含量較低<sup>(16)</sup>而導致局部陽極，因此氯離子較易侵蝕此部份。中磷含量的鍍層由於晶胞結構較不明顯，且磷含量分佈較為均勻，因此孔蝕較少，直徑小於  $0.25\mu\text{m}$ 。低磷含量的鍍層因為晶形結構，被氯離子侵蝕的缺陷最多，因此孔蝕最為嚴重。

## 2. 热處理效應

以中磷含量的試片在分別在  $400^\circ\text{C}$  及  $600^\circ\text{C}$  氮氣氣氛保護下熱處理一小時，圖 10 為此鍍層陽極極化的情形，由圖形發現形成被動態保護膜的能力降低，由表 4 觀察經熱處理的鍍層，腐蝕速率上升，此可能是因為經熱處理後，非晶形的結構消

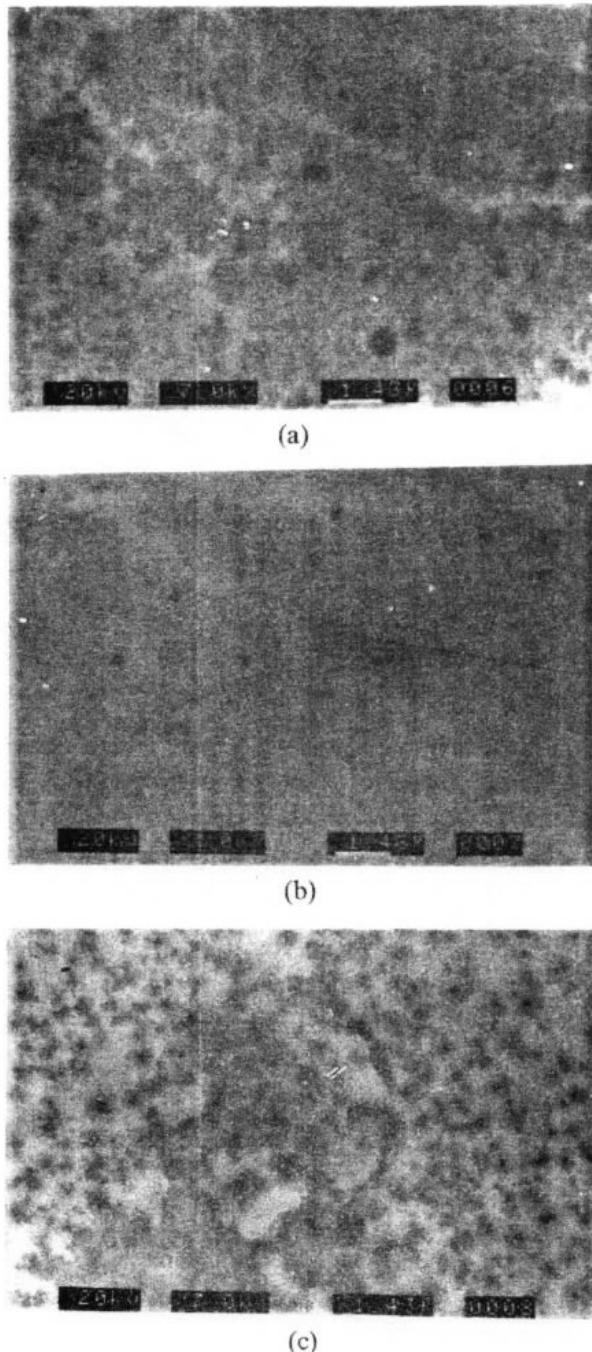


圖 9 不同磷含量無電鍍鎳試片浸漬在 3.5% wt. 氯化鈉（室溫）溶液中兩個月後 SEM 金相圖

失，而晶體的 Ni 及  $\text{Ni}_3\text{P}$  開始析出<sup>(8)</sup>，因此磷含量分佈不均勻<sup>(16)</sup>，造成有較多的晶格缺陷，有利於氯離子的攻擊。

## 磷含量對無電鍍鎳在3.5wt%氯化鈉溶液中腐蝕之影響

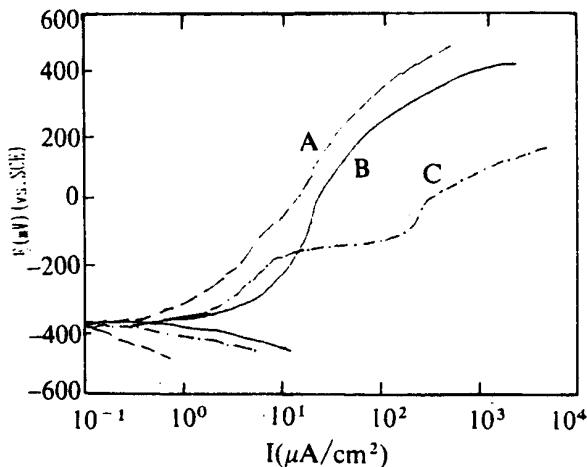


圖10 中磷含量無電鍍鎳試片與經熱處理試片  
在3.5wt%氯化鈉(室溫)溶液中陽極  
極化  
A：未經熱處理試片  
B：400°C熱處理1小時  
C：600°C熱處理1小時

表4 中磷含量(7.8wt%)無電鍍鎳磷經熱處理  
後在3.5wt%氯化鈉(室溫)中電化學腐  
蝕數據

Material	Ecorr (mV)	icorr (μA/cm²)	R <sub>p</sub> (kΩ · cm²)
Ni-P(MP)	-371	0.14	120.83
Ni-P(MPT1) <sup>1</sup>	-363	1.54	14.25
Ni-P(MPT2) <sup>2</sup>	-369	1.17	18.63

註：1：400°C熱處理1小時  
2：600°C熱處理1小時

## 五、結論

1. 非晶形結構的鍍層(磷含量約7.8wt%以上), 在中性3.5wt%的氯化鈉溶液中, 具有形成被動態保護膜的能力。
2. 在中性3.5wt%的溶液中, 中磷含量孔蝕

面積最少, 防蝕性最佳。

3. 高磷含量的無電鍍鎳, 較易形成晶胞(cell)結構。
4. 由SEM顯微構造及EDS元素分析得知, 孔蝕並未穿透到底材。
5. 在氮氣保護氣氛下, 400°C及600°C熱處理一小時後, 耐蝕性降低。

## 六、致謝

感謝中山科學研究院第四研究所腐蝕工程組在電化學儀器上的協助。

## 參考資料

- 1.G. Salvago and G. Fumagalli; Met. Finish., 85, 3, (1987)31.
- 2.R. B. Diegle, C. R. Clayton, Y. Lu and N. R. Sorensen; J. Electrochem. Soc., 134, 1, (1987) 138.
- 3.R. P. Tracy; J. Colaruotolo, A. Misercola and R. Chuba, Corrosion, 42, 8, (1986)21.
- 4.R. N. Duncan; Plat. and Surf. Finish., 73, 7, (1986) 52.
- 5.Ping Ho Lo, Wen Ta Tsia and Ju Tung Lee; J. Electrochem. Soc., 137, 4, (1990) 1056.
- 6.ASTM-B117; "Standard Test Method of Salt Spray Testing".
- 7.S. Yajima, Y. Togawa, S. Matsushita and T. Kanbe; Plat. and Surf. Finish., 74, 8, (1987)66.
- 8.H. G. Schenzel and H. Kreye; Plat. and Surf. Finish., 77, 10, (1990)50
- 9.A. P. van Gool, P. J. Boden and S. J. Harris; Trans. IMF, 66, (1988) 67.
- 10.G. Salvago and G. Fumagalli and F. Brunella; Surf. and Coat. Technol., 37, (1989) 449.
- 11.R. Weil, J. H. Lee, I. Kim and K. Paker; Plat. and Surf. Finish., 76, 2, (1989) 62.
- 12.Konrad Pakter; Plat. and Surf. Finish., 68, 11, (1981) 71.
- 13.B. D. Barker; Surf. Technol., 12, (1981) 77.
- 14.R. M. Lukes; Plating, 51,(1964)969.

防 蝕 工 程 第 六 卷 第 一 期 民 國 81 年 3 月

- 15.K. S. Rajam, I. Rajagopal and S. R. Rajagopalan; Plat. and Surf. Finish., 77, 9, (1990)63.
- 16.Z. Longfei, L. Shoufu and L. Pengxing; Surf. and Coat. Technol., 36, (1988)455.
- 17.L. Shoufu, M. Ermig and L. Pengxing; J. Vac. Sci. Technol. A4, 6, (1986) 2862.