

鎳基合金之電化學鑄造研究

鄒仁江・周漢興* 著

The Electroforming of Nickel-based Alloys

Ren-Jiang Tzou, Hang-Shin Chou

摘要

本研究利用不同電流密度 ($3\sim13A/dm^2$) 所得之電鑄鎳及不同錳含量之電鑄鎳錳合金 (Mn%為0.14及0.25%)，進行各種溫度 (300、500和700°C) 及時間 (4和22hrs) 退火處理，再測試室溫及高溫 (300°C~600°C) 之抗拉強度及延伸率，最後以電子顯微鏡 (SEM 和 TEM) 觀察其顯微組織，以期進一步了解電化學參數、機械性質及顯微結構三者之關係。

研究結果顯示，電流密度越高之電鑄鎳，其抗拉強度下降，延伸率則上升，當電流密度為 $3A/dm^2$ ，其抗拉強度 $892MPa$ ，此為較佳之操作條件，當拉伸溫度超過 $400°C$ 時，有明顯之沿晶 (Intergranular) 硫脆現象及韌性 (Toughness) 下降趨勢，裂口呈脆性特徵。

鎳錳合金 (Mn=0.25%) 抗拉強度可達 $1233.8MPa$ ，且無高溫硫脆現象及韌性下降情形，裂口呈延性特徵。

電鑄鎳經由 TEM 觀察其顯微組織，含細小的晶粒 ($0.2\sim0.7\mu m$) 與高密度的差排及雙晶，此為其強化之原因，而電鑄鎳錳合金更增加了錳原子的固溶強化效果。

關鍵詞：電鑄，硫脆，鎳合金

ABSTRACT

The purpose of this study is to understand the relationship among the electrochemical parameters, mechanical properties and microstructures of electroforming nickel-based alloys.

This study investigated the tensile properties of the electroforming (EF) nickel at different current densities ($3\sim13A/dm^2$) and EF nickel-manganese alloys with different Mn content (Mn% = 0.14, 0.25%) which were annealed in an argon-

*中正理工學院機械系材料組

Department of Mechanical Engineering
Chung Cheng Institute of Technology, Tahsi 33509, Taiwan, R. O. C.

鎳基合金之電化學鑄造研究

purged furnace at 300~700°C for 4 or 22 hrs at room and elevated temperatures (300~600°C). Finally, microstructures were examined by transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM).

The results of investigations showed that the higher the applied current density, the lower the tensile stress and the higher elongation of EF Ni are. The tensile stress was 892 MPa at current density of 3 A/dm². As the test temperature was higher than 400°C, the fracture surface revealed intergranular brittle cracking, caused by sulfur embrittlement.

The tensile stress of an EF Ni-0.25%Mn alloy achieved 1233.8 MPa, and its fracture surface showed no high temperature sulfur embrittlement and belonged to ductile fracture characteristic.

Based on TEM observations, the microstructure appeared fine grains (0.2~0.7μm), high density dislocations and twins, which strengthen the EF Ni alloys. In addition, Mn had the solid solution strengthening effect for the EF Ni-Mn alloys.

Key words: Electroforming, Sulfur embrittlement, Nickel alloy.

一、前　　言

電鑄是利用電鍍之原理，選定適當之電化學參數使鍍層加厚，再剝離母模（陰極），成為一體成型之精密加工方式。其機械性質優良，化學及物理特性可自由變化，轉寫性良好，尺寸精密等皆為電鑄加工之優點。電鑄更是廣泛運用於航空及太空工業，如太空梭主引擎零件，即以電鑄鎳基合金製造。

電鑄品實用例子很多，包括唱片原盤、印刷模板、光碟印模、鏡面鑄品、表面粗度比較片、微波元件、伸縮囊（Bellow）、航空導管（Duct）、壓鑄模具及塑膠射出成型用模具、無縫管、箔、板、網、篩等薄肉微細零件等。

本文係以胺基磺酸鎳為電解液，加入適當之胺基磺酸錳及添加劑（ABP），以不同之電流密度電鑄工件，經過不同條件之退火熱處理後，測試抗拉強度及延展性，進而觀

察其金相結構。主要目的為利用它電化學之製造過程，溶入材料科學之顯微觀察，最後獲得一最佳機械性質之材料。

二、實　　驗

1. 電鑄鎳鍍液組成及操作條件

- Nickel (from Nickel Sulfamate) *a.....
..... 81g/l
- Boric acid..... 40g/l
- Wetting agent (ABP) *b 0.7g/l
- Anode..... S-Nickel *c
- Temperature..... 50±2°C
- pH 3.8~4.2
- Surface tension 39dyne/cm
- Agitation ... Air and circulation pump

2. 電鑄鎳錳合金鍍液組成及操作條件

- Nickel (from Nickel Sulfamate) *a.....
..... 81g/l
- Mn(from Mn Sulfamate) *a 5g/l
- Boric acid..... 40g/l

- Wetting agent(ABP) *^b.....0.7g/l
- Anode.....S-Nickel *^c
- Temperature.....47±2°C
- pH.....3.8~4.2
- Surface tension 39dyne/cm
- Agitation ... Air and circulation pump

* a: M & T Chemical Inc. Rahway, NJ.
 * b: Lutensit ABP, BASF Company, West Germany.
 * c: Inco S Nickel Ltd, NY.

3. 電鑄設備包含 PP 槽 (25升) 或壓克力槽 (4.6升)、循環過濾槽、直流電源供應器、陽極鈦籃、溫控器、加熱棒、空氣泵等、詳如圖 1。

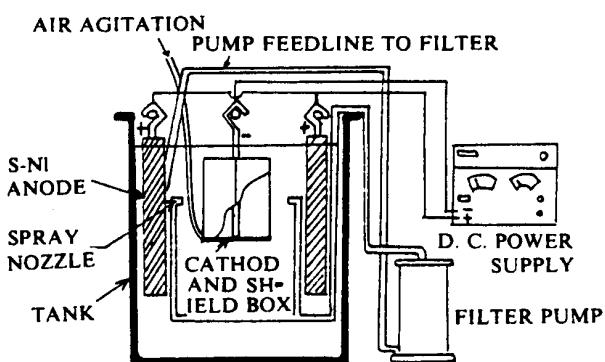


圖 1 電鑄設備示意圖

Fig. 1 A schematic diagram of the electro-forming apparatus.

以25公升及4.6公升循環過濾槽製造片狀試片，並以放電線切割機加工成 ASTM E-82 規定之片狀試片尺寸，厚度為 0.55 ± 0.05 mm。

4. 拉伸試驗使用微電腦拉伸試驗機，應變速率為 $4.59\times10^{-4}\text{S}^{-1}$ ，抗拉強度及延伸率均取兩根試片以上之平均值，高溫之拉伸試驗是以兩片半圓柱型之氧化鋁坩堝，將試片標距部份包覆其中，外圍包裹一層可

繞式加熱帶，以 Eurotherm 810 為溫控器連接 K type 熱電偶使用，並將熱電偶固定於標距中間部位。試片加熱前先通入氮氣，並在加溫過程中通入適量氮氣，以達到均溫和避免氧化效果。

顯微組織觀察是將試片研磨，拋光後浸入 50% 硝酸和 50% 冰醋酸溶液中蝕刻，再放入掃描式電子顯微鏡 (Philips 515) 儀器內進行。利用穿透式電子顯微鏡觀察之試片，則以 30% 硝酸和 70% 甲醇溶液，電壓 10V，溫度 -20°C 等條件噴薄後，置入儀器 (Philips EM-420) 內，觀察其顯微結構組織。

三、結果與討論

1. 室溫機械性質：

圖 2、3 為不同電流密度 ($3\sim13\text{A}/\text{dm}^2$) 所得電鑄鎳試片之抗拉強度，延伸率，由結果顯示電流密度越高時，抗拉強度下降，而延伸率則上升。未退火處理之試片在電流密度為 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 抗拉強度為 892MPa，延伸率也有 7%。而電流密度 $5\sim13\text{A}/\text{dm}^2$ 之試片，其抗拉強度則劇降為 500MPa，延伸率略升為 9%。

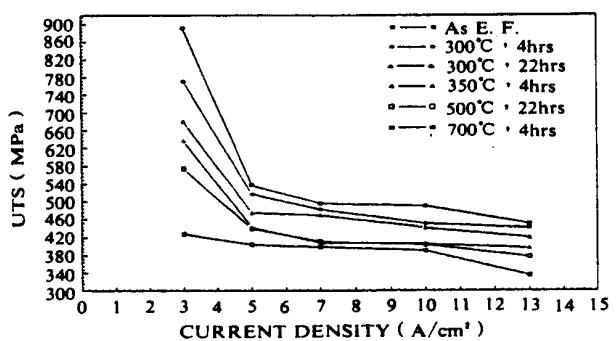


圖 2 不同電流密度所得之電鑄鎳在熱處理前後之抗拉強度值。

Fig. 2 Effect of current density on the ultimate tensile stress of EF Ni.

鎳基合金之電化學鑄造研究

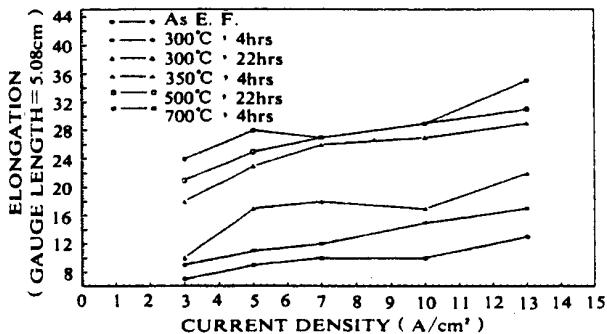


圖 3 不同電流密度所得之電鑄鎳在熱處理前後之延伸率影響 (Gauge Length = 5.08cm)。

Fig. 3 Effect of current density on the elongation of EF Ni.

在300、500、和700°C經4小時或22小時恆溫退火處理後，顯示抗拉強度隨退火溫度及時間增加而下降，電流密度 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 之試片，在500°C經22小時退火後，抗拉強度仍有574MPa，延伸率更可達21%，為未退火前之3倍。而電流密度5, 7, 10 A/dm^2 之試片，在各種溫度經不同時間退火前、後，抗拉強度和延伸率趨勢均相似。

低電流密度產生較強之抗拉強度的原因是產生較細緻的晶粒，而在高電流密度下，大量的鎳原子靠近陰極板，除了較不易排列成基材 (Substrate) 的結構而產生非平行性晶面結晶 (Nonepitaxy) 外，亦產生粗大之晶粒，依據 Hall-Petch 方程式 $\sigma = \sigma_0 + d^{-1/2}$ ，抗拉強度 (σ) 與晶粒大小 (d) 成反比關係⁽¹⁾，故在製作高強度鑄件時，宜選較低電流密度，但耗時為其缺點。

Rolf. Weil⁽²⁾曾說明鍍層之內應力為再結晶 (Recrystallization) 之趨動力量，且在250°C即可發生，本實驗經過300、500、和700°C恆溫退火，電流密度大者因產生大量之非平行性晶面結晶及較多原子的錯誤排列 (Misfit) 機會，會產生較大之內應力，而再

結晶的情形也就特別明顯，經過回復 (Recovery)、再結晶及晶粒生長 (Grain Growth) 三階段故得到粗大的晶粒，進而降低了抗拉強度，延伸率則因差排及雙晶密度減少而增大。

2. 高溫機械性質：

圖4為電鑄鎳錳合金在未退火處理 ($\text{Mn\%}=0.25\%$)， $500^\circ\text{C}\times 4\text{hrs}$ 退火處理後 ($\text{Mn\%}=0.14\%$) 及 Inconel 718 超合金在 $20\sim 600^\circ\text{C}$ 之抗拉強度關係。本實驗發現電鑄鎳錳合金在室溫幾乎與 Inconel 718 抗拉強度相當，可達 1233.8MPa ，而經過 $500^\circ\text{C}\times 4\text{hrs}$ 退火後之試片，在室溫亦可達 823.2MPa ，但隨溫度上升，其抗拉與降伏強度均會下降。退火後之電鑄鎳錳合金 ($\text{Mn\%}=0.14\%$) 在 600°C 時抗拉強度仍有 328.3MPa 。

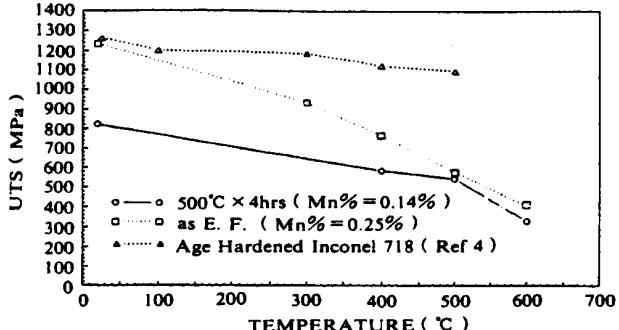


圖 4 Inconel 718 與電鑄鎳錳合金 ($\text{C. D.}=2\text{A}/\text{dm}^2$) 在退火前後之抗拉強度與測試溫度關係。

Fig. 4 Effect of test temperature on the UTS of Inconel 718 and EF Ni-Mn alloys ($\text{C. D.}=2\text{A}/\text{dm}^2$).

圖5為電鑄鎳 ($\text{Cd}=5\text{A}/\text{dm}^2$) 在 $500^\circ\text{C}\times 4\text{hrs}$ 退火前後抗拉強度與拉伸溫度 ($20^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$) 之關係，抗拉強度隨溫度上升而下降，退火處理之試片在 600°C 時抗拉強度仍有 188.2MPa 。

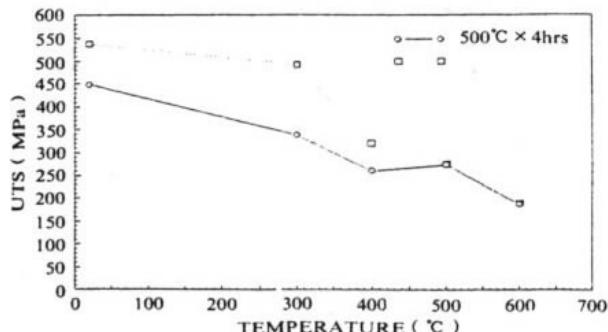


圖 5 電鑄鎳 ($C.D.=5A/dm^2$) 在退火前後之抗拉強度與測試溫度關係。

Fig. 5 Effect of test temperature on the UTS of EF Ni.

對電鑄鎳而言，當拉伸溫度逐漸昇高時，動態回復 (Dynamic recovery) 的效應增加，這是因為溫度上升使得差排運動變得更容易，以致於由最少的應變形成次晶粒 (Subgrain)，晶界亦更薄⁽³⁾，晶粒變得更大，因此抗拉強度下降。而溫度到達 $500^\circ C$ 以上時，經退火處理試片與未退火處理試片之抗拉強度值已漸趨相同，此現象可解釋成兩種試片之晶粒大小和差排結構已趨向一致所造成。

對電鑄鎳錳合金而言，以微量 (0.14% 或 0.25%) 的錳含量即能產生明顯的機械性質強化效果，及防止高溫再結晶、晶粒生長功能，其原因在於微結構上產生與傳統電鑄鎳不同的變化。電鑄層中的 Mn 原子除了與硫化合成 MnS 外，其餘的錳以固溶方式存在於鎳基材中，依據 R. Weil 等人(2)的研究發現，鍍液中的外來元素會產生誤置 (Misplacement) 現象，使雙晶及差排密度增加，晶格變形越嚴重則內應力越大，並使得電鑄過程中晶粒生長受到嚴密的抑制，造成細緻的晶粒大小。

本實驗中電鑄 Ni-Mn 合金在室溫可達 $1234MPa$ 之抗拉強度，其原因(1)為錳原子

的固溶現象產生晶格扭曲，造成許多最易滑移平面受到阻擋，亦造成差排纏結現象，(2)為較低的電流密度 ($Cd=2A/dm^2$)，產生細小而密之晶粒，使差排及雙晶移動不易，而產生高抗拉強度，延伸率則只有 3.2% (標距為 $5.08cm$)。然而，高強度及適當之延性為理想材料之條件，電鑄 Ni-Mn 合金需要熱處理來減低內應力及增加延性。電鑄 Ni-Mn 合金經 $500^\circ C \times 4hrs$ 退火後抗拉強度仍有 $823MPa$ ，延伸率增為 3.9%。在高溫時高密度的差排及雙晶，均可抑制晶粒回復、再結晶及晶粒生長現象，使電鑄 Ni-Mn 展現出較電鑄鎳為優之高溫抗拉強度。

3. 穿透式電子顯微鏡觀察

圖 6 為未退火之電鑄鎳 ($3A/dm^2$) 縱向顯微組織，觀察其晶粒含柱狀晶粒 (寬度約 $0.7\mu m$) 及等軸晶粒 (直徑 $0.2\mu m$) 兩種，屬雙層晶粒組織，且含高密度之差排及雙晶，雙晶產生原因为添加劑 (ABP) 或外來雜質原子與鎳原子大小不同而有誤置所致，差排則因 TEC 在生長過程形成，及合併時有方向差異 (Misorientation) 所致。

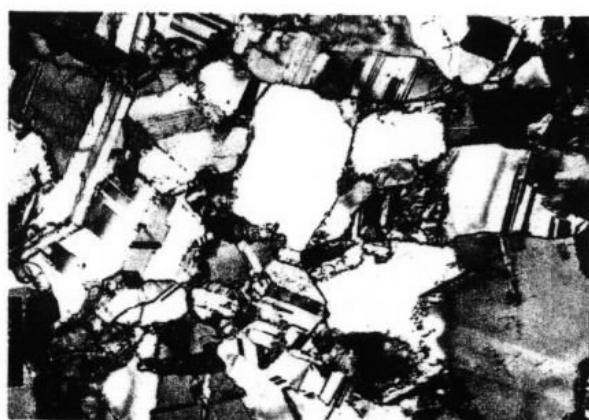


圖 6 電鑄鎳利用穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察結果 ($C.D.=3A/dm^2$, As E. F., 37500倍)。

Fig. 6 TEM of EF Ni ($C.D.=3 A/dm^2$, as EF, 37500 ×).

因此細小晶粒、較高密度之差排及雙晶均為電鑄鎳基材料強化之機構。

晶體之差排對材料之機械性質有重大之影響，材料本身對其塑性變形具有一種抵抗能力，該力等於施力變成差排移動的力量，此即所謂降伏強度，晶體差排之移動稱為塑性變形，阻抗差排運動的力量即為產生硬度和降伏強度的來源，其阻抗因素有晶界、雙晶界面、其它原子和原子團，因此小晶粒沈積的質地是較硬的，而電鑄參數和鍍液成份的不同均會影響鑄層強度和韌性，因其包含更多的差排和雙晶。

4. 掃瞄式電子顯微鏡觀察

圖 7 和 8 為電鑄鎳 ($C_d = 5A/dm^2$) 經過 $500^\circ C \times 4\text{hrs}$ 退火後，在 $600^\circ C$ 做拉伸測試之斷裂面 SEM 觀察。由圖中發現有明顯的沿晶脆性破裂特徵，(1)有晶粒裸露現象，(2)斷裂面呈細顆粒光亮狀，(3)無頸縮 (Necking) 現象(4)斷裂面呈不規格的鋸齒狀。另外在高倍率之斷裂面觀察中，發現有許多孔隙現象。

含硫的電鑄鎳在溫度升至 $400^\circ C$ 以上時，硫的活性越高，最後在晶界形成低熔點的共晶化合物 (NiS)，造成晶界強度減小而導致沿晶脆性破壞。

在電鑄過程中，會以非平行性的晶格來生長，而又由於外來的物質、濕潤劑的影響及基材表面不平滑等原因，會造成晶格在合併時產生許多孔隙，氫氣將在此處生成，而孔隙往往又是破壞的起點，故在腐蝕環境中，是最易破壞之處。

圖 9 為電鑄鎳錳合金 ($C_d = 2A/dm^2$, $Mn = 0.14\%$, $500^\circ C \times 4\text{hrs}$ 退火) 在 $600^\circ C$ 做拉伸測試，其斷裂面經 SEM 觀察之圖。由圖中發現有明顯的渦凹狀裂口 (Dimple) 及緻密的晶粒分佈，並沒有頸縮現象，顯示

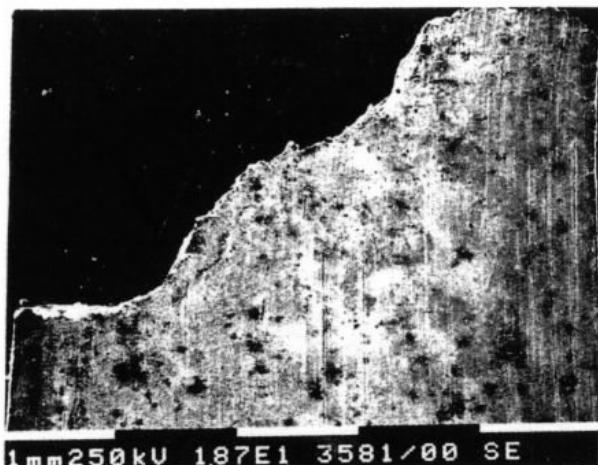


圖 7 電鑄鎳 ($C. D. = 5A/dm^2$) 經 $500^\circ C$, 4hrs 退火後在 $600^\circ C$ 做拉伸測試，其斷裂面經 SEM 觀察結果。

Fig. 7 SEM of fractured surface of EF Ni ($C. D. = 5 A/dm^2$) annealed at $500^\circ C$ for 4hrs and tested at $600^\circ C$.

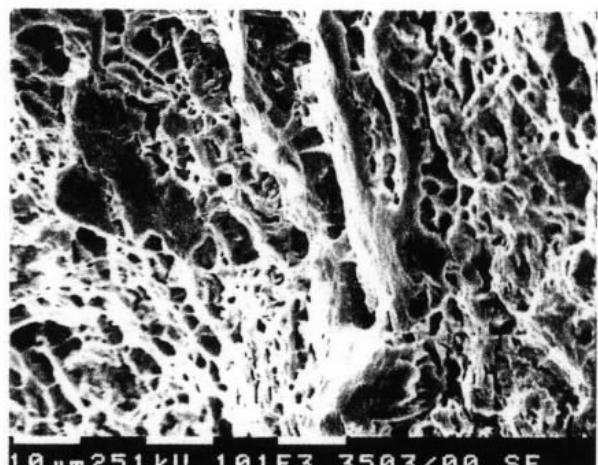


圖 8 電鑄鎳 ($C. D. = 5A/dm^2$) 經 $500^\circ C$, 4hrs 退火後在 $600^\circ C$ 做拉伸測試，其斷裂面經 SEM 觀察結果。

Fig. 8 SEM of fractured surface of EF Ni ($C. D. = 5 A/dm^2$) annealed at $500^\circ C$ for 4hrs and tested at $600^\circ C$.

出 Mn-Ni 合金在高溫 ($600^\circ C$) 仍有較佳的延性，延伸率為 15.4% 。

造成 Mn-Ni 合金高溫延性斷裂之原因

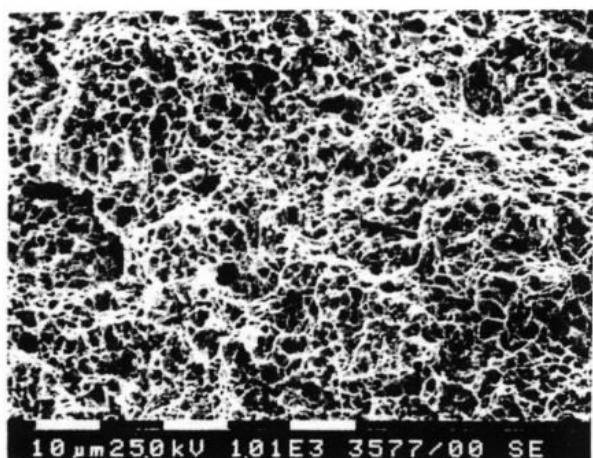


圖 9 電鑄鎳錳 ($C. D. = 2A/dm^2$, $Mn = 0.14\%$) 經 $500^\circ C$, 4hrs 退火後在 $600^\circ C$ 做拉伸測試，其斷裂面經 SEM 觀察結果。

Fig. 9 SEM of fractured surface of EF Ni-Mn ($C. D. = 2 A/dm^2$, $Mn=0.14\%$) annealed at $500^\circ C$ for 4hrs and tested at $600^\circ C$.

，(1)為較細緻的晶粒分佈，(2) Mn 與 S 化合成 MnS ，而以固態圓球狀析出於晶界，產生散佈強化。

四、結論

1. 電鑄鎳之室溫機械性質：電流密度越高時，抗拉下降，延伸率上升。退火時間越長及溫度越高時，抗拉強度下降，延伸率則上升。電流密度 $3A/dm^2$ 所得試片之抗

拉強度為 $892MPa$ ，經 $500^\circ C \times 2hrs$ 退火後延伸率為 21% 。

2. 高溫機械性質方面，電鑄鎳及鎳錳合金之抗拉強度隨溫度上升而下降，鎳錳合金 ($Mn=0.25\%$) 在室溫之抗拉強度達 $1233.8 MPa$ ，與 Inconel 718 者相當，經退火後之試片 ($Mn=0.14\%$) 在 $600^\circ C$ 抗拉強度為 $328.3MPa$ 。
3. 未退火之電鑄鎳 ($3A/dm^2$) 經穿透式電子顯微鏡觀察，其晶粒緻密，含柱狀及等軸晶粒，屬雙層晶粒組織，且含高密度之差排及雙晶，為其產生強化效果的主因。
4. 電鑄鎳及電鑄鎳錳合金 ($Mn=0.14\%$) 在 $600^\circ C$ 做拉伸測試，經掃瞄式電子顯微鏡觀察裂口結果，分別呈現脆性及延性破壞特徵。

參考資料

- (1)B. E. Jacobson and J. W. Sliwa, Plating & Surface Finishing, Sep. 1979.
- (2)Rolf Weil. Plating & Surface Finishing. Dec. 1982.
- (3)Reed-Hill, Physical Metallurgy Principles, Ch 5, "Dislocation and Grain Boundary", P. 223, Ch7, "Annealing", p282.
- (4)B. A. Wilcox and Clauer, "The Role of Grain Size and Shape in Strengthening of Dispersion Hardened Nickel Alloys" Acta Met. Vol. 20, May (1972), 743.