

中科院材發中心材料表處及防蝕報導

許樹恩

沈北湖 李遠明 張展誠

摘 要

工件的材質特性往往是工業上應用的主要考慮，不僅要求製作程序能夠簡單方便，更希望工作可以承受操作環境的各項不利的因子，這些因子包括腐蝕、磨耗、高溫…等，爲了使工件克服這些破壞因子，除了積極開發尋找新材料外，另一途徑便是經由表面處理科技使材料的表面形成另一種功能特性異乎原材料的新材質，賦予工件一番新面貌而足以抗拒外在使用環境之破壞，使工件或設備的壽限提昇而達到經濟面的要求。

中科院材發中心基於特殊任務的需求，近幾年來陸續研發數項實用的表面處理科技，以使得各項武器系統的可靠度與壽限性能不斷提昇。台灣地處海島型氣候區，對抗嚴重的腐蝕環境一直是我們在表處技術研發方向的重點之一，以下謹就本中心的相關研究——鋅、鎳合金電鍍、雷射被覆防蝕以及熱噴塗防蝕作一簡介，盼能引起更多的人才有興趣投入防蝕的研究行列。

關鍵詞彙：台灣。

一、鋅鎳合金電鍍

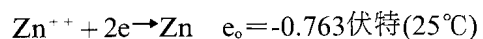
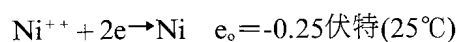
鋅鎳合金電鍍層的耐蝕性較優於傳統的鋅鍍層，依美國Metal Finishing雜誌1987年2月份出版的論文資料，鋼鐵基材上鋅鎳合金鍍層的耐蝕性爲相同厚度鋅鍍層的6倍，該項結果亦與德國汽車工業同業工會(German Association of the Automotive Industry)的驗證結果相近，在1988年後，諸如福斯、歐寶、福特、雷諾、日產……等車廠及相關零件廠也都陸續開闢鋅鎳合金電鍍生產線。

在美國每年大約使用500萬磅重的鎳在防蝕及其他方面，應用在航太工業的組件，鍍鈦鎳可以減低氫脆的生成，然而電鍍鎳所產生的環境公害，逐漸到了無法坐視的地步，世人都在積極開發可以取代鍍鎳之技術。美國Boeing公司在

1979年以後把鋅鎳合金電鍍技術開發當作一個重點項目，原因是鋅鎳合金鍍層有如鈦鎳鍍層一般，具有低氫脆(low-hydrogen embrittlement)的特性，具有足以取代鍍鎳的功能

鋅鎳合金鍍層中不但含有犧牲型防蝕性(galvanic corrosion protection)的鋅成份，而且又具有遮蔽型防蝕性(barrier corrosion protection)的鎳成份。於適當的含鎳量時，此二成份的防蝕功能相互補強可達到最大的耐蝕性，如圖1，鎳含量在10~15%的鋅鎳鍍層具有最強的耐蝕效果。

標準電極電位雖然顯示 Ni^{++} 離子較 Zn^{++} 離子容易沉積出：



但實際上電解過程之難易是決定於動電位

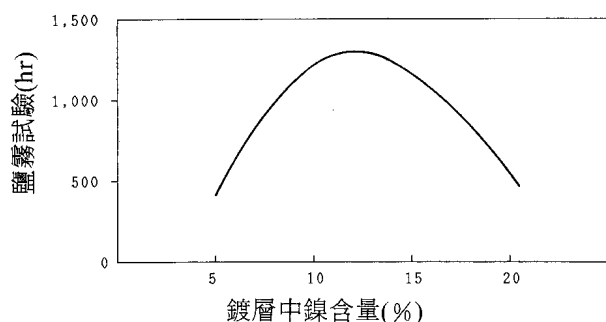


圖 1 不同含鎳量的鋅鎳合金電鍍之耐蝕性

Fig.1 Corrosion resistance of Ni-Zn alloy deposits with different nickel contents.

(dynamic potential)值。依圖 2 的還原極電位顯示，在緩衝酸存在下，些微的電流通過時之動電位就較有利於鋅離子在還原極上之還原，亦即轉移電流密度(transition current density)值很子，超過此值後鋅鎳電鍍就呈現出其有名的不規則(Anomalors)之特性，鍍浴中較活性的鋅離子反而比鎳離子較易於還原極上電沉積出來，造成鋅鎳合金鍍層內含有較多之鋅含量。若要增加鍍層的含鎳量，則需提高成更大之電流密度，以使電鍍條件更趨近於鎳金屬的沉積電流密度而提高鎳離子的析出量，如圖 3 所顯示。

適用在滾鍍(barrel plating)或吊鍍(rack plating)時的鋅鎳電鍍速率並不高，一般為 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}/\text{min}$ ，無法應付工業上的特殊要求，例如線狀或帶狀鋼鐵底材的連續電鍍就需要較快速的電鍍速率。研究中發現添加氧鈦離子（來自草酸鈦鉀， $\text{K}_2\text{Tio}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）於酸性硫酸鹽的鋅鎳合金的鍍浴中，會改變金屬離子在還原極上的極化現象，同時改變還原極表面之擴散層厚度，因而提高了鋅鎳合金電鍍的極限電流密度 (limiting current density)由25 ASD（安培/平方公分）至90 ASD，達到 $12\mu\text{m}/\text{min}$ 之快速電鍍要求。

圖 4 之零組件表面係以鋅鎳合金電鍍再經鉻酸皮膜處理，依CNS 4157規定做鹽霧試驗，產

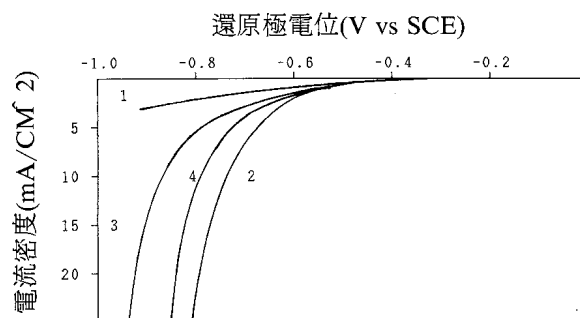


圖 2 鋅與鎳鍍浴的還原極電位曲線，掃描速率 0.5mV/sec，鍍浴組成：

曲線1：500克/升 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

曲線2：500克/升 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 與40毫升/升醋酸

曲線3：500克/升 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

曲線4：500克/升 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 與40毫升/升醋酸

Fig.2 Cathodic polarization curves in Zn and Ni solution. scanning rate: 0.5mV/sec.

solution compositions:

Curve 1 : 500 g/ℓ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Curve 2 : 500 g/ℓ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and 40 ml/ℓ acetic acid

Curve 3 : 500 g/ℓ $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Curve 4 : 500 g/ℓ $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 40 ml/ℓ acetic acid

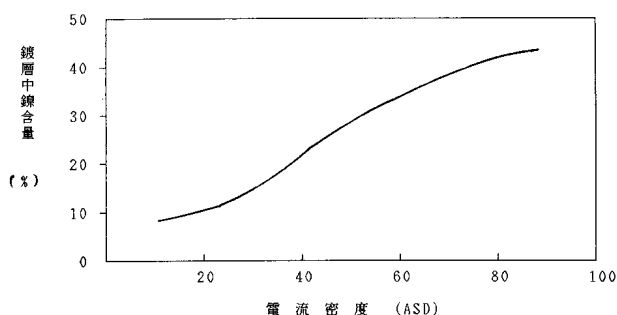


圖 3 鋅鎳合金鍍層之含鎳量與電流密度之關係

Fig.3 Influence of current density on the Ni content of alloy deposits.

生紅銹之時間大於1300小時。

鍍鋅之防蝕能力不耐久，鍍鎳之表面不易再

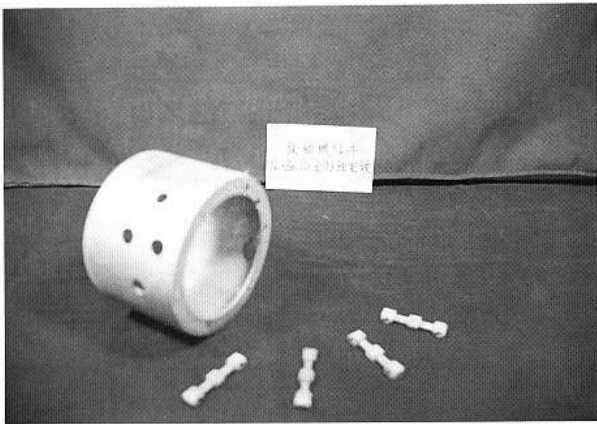


圖 4 鋅鎳合金電鍍處理之工件
Fig.4 Work pieces coated with Ni-Zn alloy.

作塗裝，鍍鎳則有環境污汙之虞，惟有鋅鎳合金電鍍同時具有上述三種表處的長處卻沒有它們的缺點，是一項值得推廣的表面處理新科技。

二、雷射被覆防蝕

利用機械力、熱能或化學的方式將一薄層的金屬或是無機物被覆在工件表面上，以達到隔絕腐蝕環境的功能，是一種相當重要的防蝕機制，由此而發展出來的被覆(coating)技術包括：電鍍、噴覆、熱浸鍍(hot dipping)、CVD、PVD……等。

隨著雷射科技的日新月異，高功率雷射除了已經成熟的運用在切割、鑽孔、鉚接……等工業製程外，自1980年開始，一種新的被覆技術——雷射被覆(laser cladding)或稱為雷射硬面(laser hardfacing)，亦成功地運用在表面防蝕及表面優質化的領域內。中科院材發中心於民國77年起引進了RS-825 3KW CO₂高功率雷射產生器，即積極從事於此項技術之開發，為國內第一個發展成功同步送粉雷射被覆處理技術的研究單位，以下謹就是項技術之部份研發心得介紹如下。

衆所周知，雷射為現存已知唯一可在大氣之中達到 10^7W/cm^2 能量密度的穩定熱源，幾乎可將現存所有的材料融熔甚至氣化，雷射被覆即是

利用此一高能束作熱源，將各種耐腐蝕或是高硬度耐磨耗的合金粉末，以融熔的方式覆蓋在工件表面上並與工件結合形成被覆層，因而改變材料表面特性，減少材料因腐蝕、沖蝕(erosion)、磨損(abrasive)等作用所造成的損耗。被覆材料可依使用或腐蝕環境的不同而有鈷基合金、鎳基合金、鐵基合金、碳化物……等多樣化的選擇。雷射被覆方式亦可以下列二法執行之：第一種方式是將被覆材料利用噴覆（如電漿噴覆）或與化學結合劑拌合後塗敷在工作表面上，再以雷射重熔，此即「兩段式雷射被覆法」，如圖5(a)所示；第二種方式是直接將被覆材料饋送到工件表面雷射照射的範圍內，在數分之一秒內藉由熔融方式與工件表面形成冶金結合的被覆層，此即「單段式雷射被覆法」，如圖5(b)所示。

雷射被覆層所具備的特徵有下列數端：

(一)高緻密性：

如圖6所示，為SAE 1045中碳鋼表面分別以電漿噴覆法及雷射被覆法所形成的Setl lite 6鈷基合金被覆層附近的剖面金相。電漿噴覆層內存有許多大小不一的空孔及間隙，而雷射被覆層係以融熔的方式形成，故被覆層內幾無任何空孔，且與母材的結合情況亦佳。

(二)高耐蝕性

由常溫鹽霧試驗的結果得知，經過1000小時的鹽霧侵蝕，一般業界常用的鍍硬鉻層，已有77%以上的表面積有嚴重銹蝕存在，如圖7(a)所示，這是因為鍍硬鉻層雖然緻密，但仍有少許微裂縫存在所致；而在相同的鹽霧條件下，經過1000小時後Setl lite 6鈷基合金雷射被覆層的表面仍然完好無銹痕，如圖7(b)所示。根據材發中心的研發經驗，除了Stellite系列鈷基合金外，價格低廉的80Ni-20Cr合金雷射被覆層，亦有抗1000小時鹽霧腐蝕的能力。

(三)高硬度：

利用不同比率的合金粉末調配，而達到工件

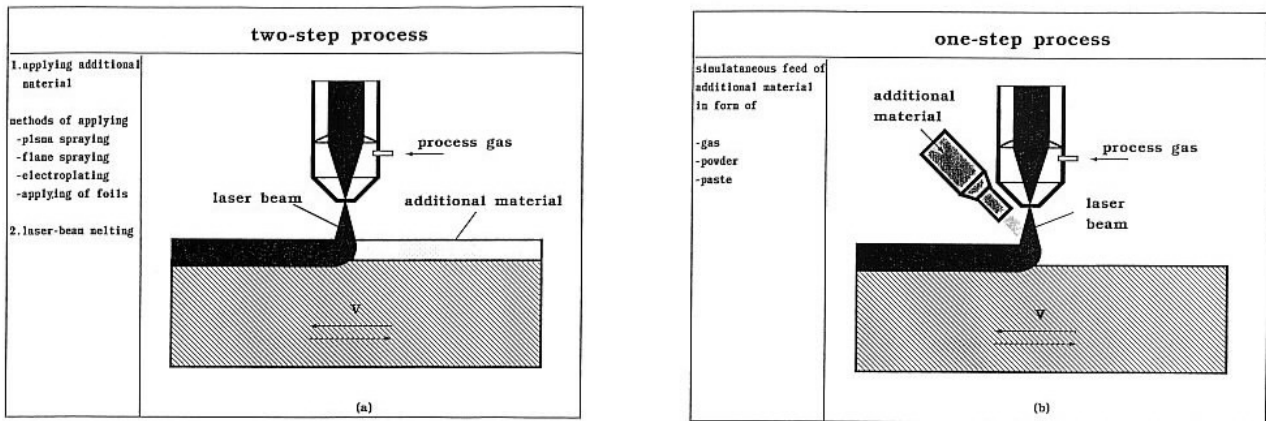


圖 5 (a)兩段式雷射被覆處理示意圖與(b)單段式雷射被覆處理示意圖
Fig.5 Schematic diagrams of laser cladding process: (a)two-step process; (b)one-step process.

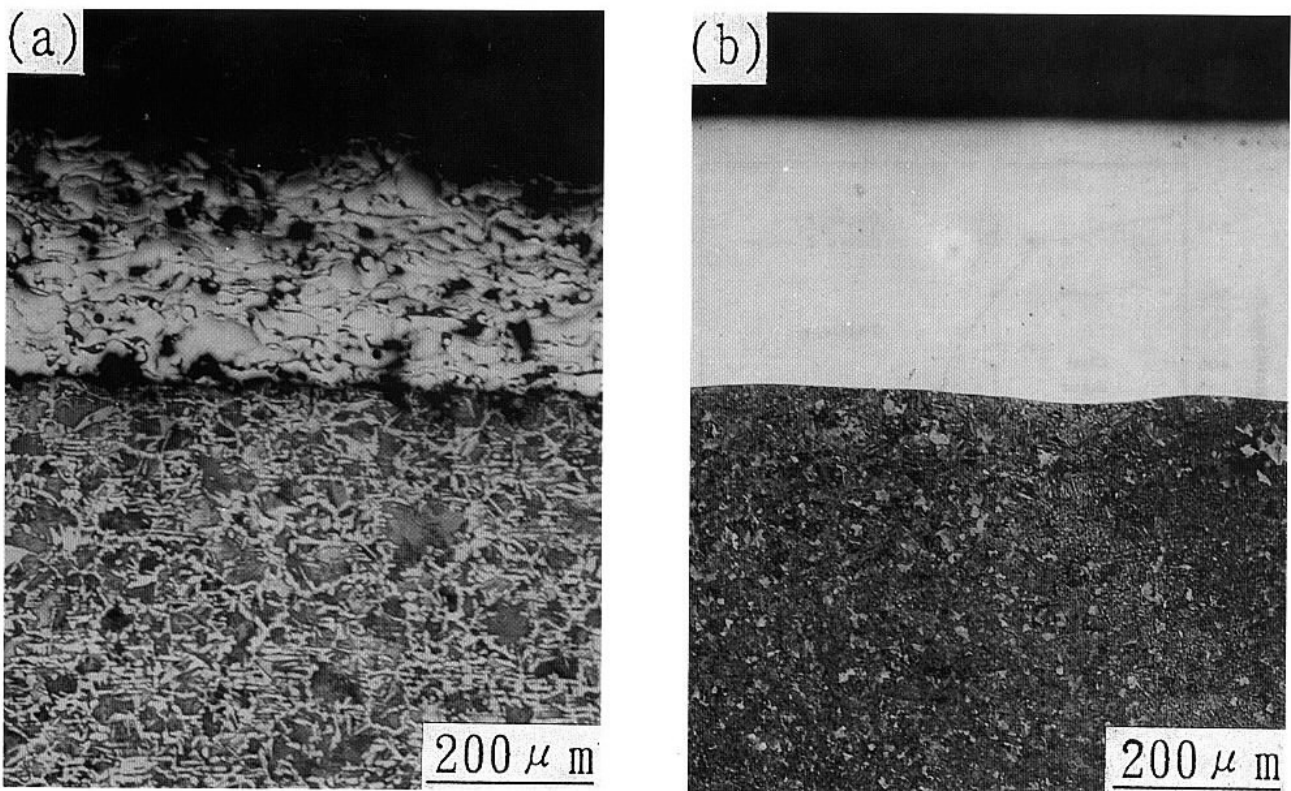


圖 6 (a)電漿噴覆試片剖面金相(b)雷射被覆試片剖面金相。

Fig.6 Macrographs of cross-section of Stellite 6 clad Layer deposited by: (a)plasma spray; (b)laser cladding.

表面除了耐蝕性之外所額外需要的高硬度，亦為雷射被覆的特點之一，如圖 8 所示，分別以Stellite 6合金及50% Stellite 1 + 50% Stellite 6雷射

被覆層的剖面硬度分佈，相對於1045中碳鋼母材的低硬度(Hv 200)，被覆層可以得到Hv500~Hv 600的硬度。在工程應用上，對於一些既要耐蝕

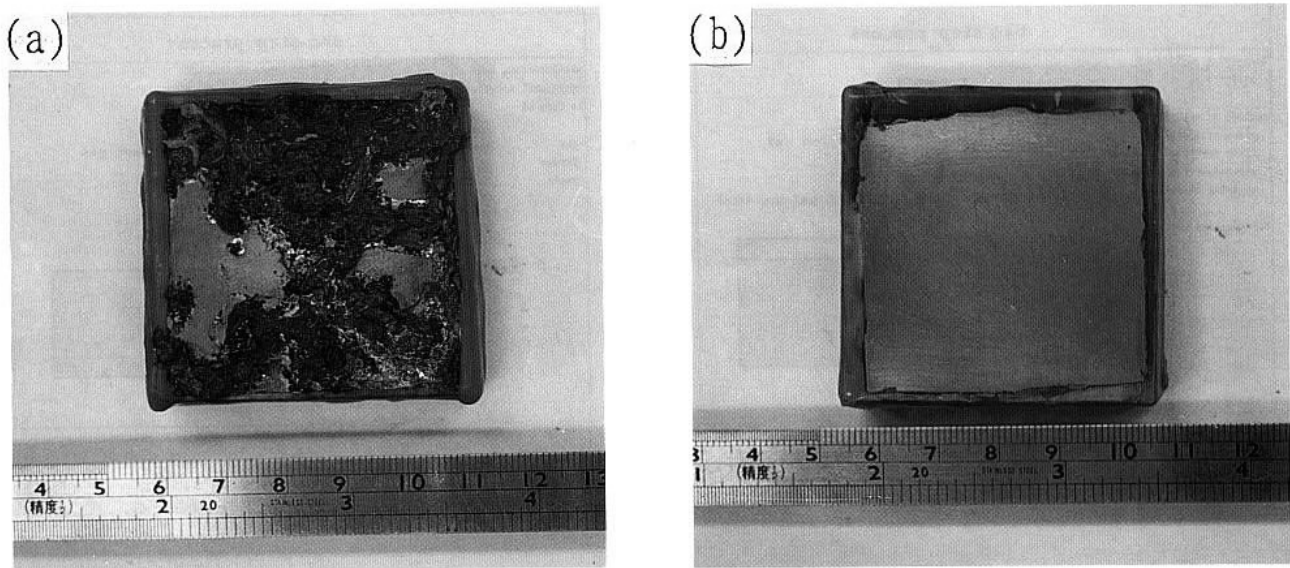


圖 7 1000小時鹽霧試驗後之試片。(a)鍍硬鉻(b)雷射被覆。

Fig.7 Photographs of specimens after 1000 hr salt spray test: (a)hard chrome plating; (b)laser cladding.

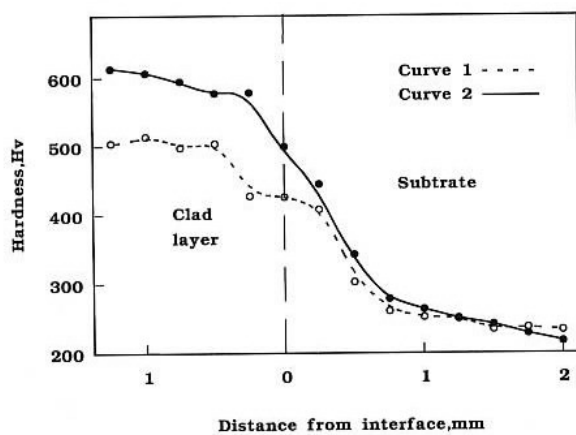


圖 8 Stellite 6雷射被覆層微硬度分佈曲線(曲線1)及50% Stellite 1+50% Stellite 6雷射被覆層微硬度分佈曲線(曲線2)。

Fig.8 Microhardness profiles across the interface of clad layer and SAE 1045 substrate. The layer were deposited by laser cladding with Stellite 6 powder (curve 1) and 50% Stellite 1+50% Stellite 6 powder (curve 2), respectively.



圖 9 SAE 1045中碳鋼試棒，經雷射被覆後之徑向橫斷面剖開實體照片

Fig.9 Photograph of cross-section of laser clad SAE 1045 test bar.

又要求抗磨耗的組件，此種被覆法是相當具有競爭性。

(四)高精密密度及可複製性：

藉由製程參數的調整，雷射被覆層可以控制在0.2~2mm的需求厚度，如圖 9 所示，為圓柱型工件雷射被覆層的截面，經過機械加工後厚度約為0.5mm。由於雷射被覆處理多藉由 NC 機具來移動工件，因此可輕易自動化，參數固定後有極佳的再現性，並可擇區於工件上局部特定的區

域進行小至數平方毫米範圍的雷射被覆。在工程應用上，可於諸如模具刃邊或是局部凹槽上進行處理，以達到最經濟的效果。

雷射被覆防蝕應用：

雷射被覆技術應用的實例包括：航太工業上渦輪葉片的修補、汽車工業上汽門閥座的被覆、機械工業上沖壓模具(punch tools)表面的硬面……等。在國防工業上，發射架活塞桿的表面被覆亦為一具體應用實例，由於發射架多為需承受海風的腐蝕，且活塞桿必需具有高硬度的耐磨耗功能，若以傳統的鍍硬鉻表面處理，耐蝕性恐無法滿足。圖10所示為活塞桿進行雷射被覆的作業情況，經過處理的活塞桿表面硬度高達Rc 50以上，經過100小時的鹽霧試驗亦無任何銹蝕現象。材發中心亦曾運用此項技術於一般真空冶煉爐的傾轉軸上，該傾轉軸國外原廠係以低碳鋼材質製成，經過冷卻水的浸蝕而發生銹蝕須經常更換，本中心利用價格低廉的80Ni-20Cr合金粉末雷射被覆於其表面，使用至今已達8個月仍毋須更換。

雷射被覆技術為一門結合材料科學、雷射加工及自動化科技的新興技術，至望本文之發表能激起防蝕工程界先進的迴響，共同促使此門技術在防蝕工程應用上有更卓越的成績。

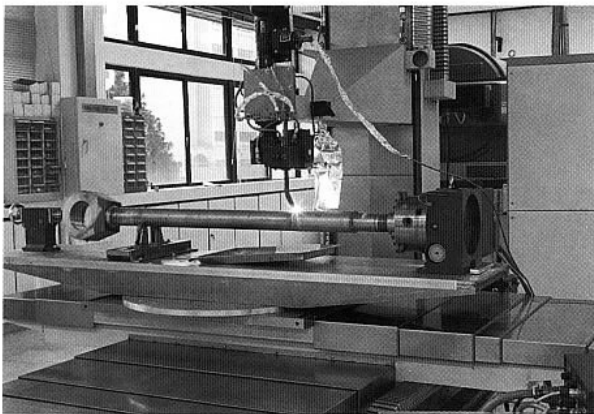


圖 10 活塞桿工件雷射被覆處理實況

Fig.10 Laser cladding of the piston rod in CSIST.

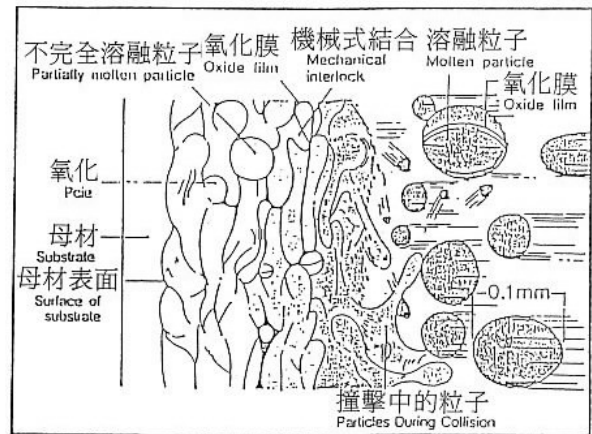


圖 11 噴覆層之形成機構示意圖。

Fig.11 Mechanism of plasma spray layer.

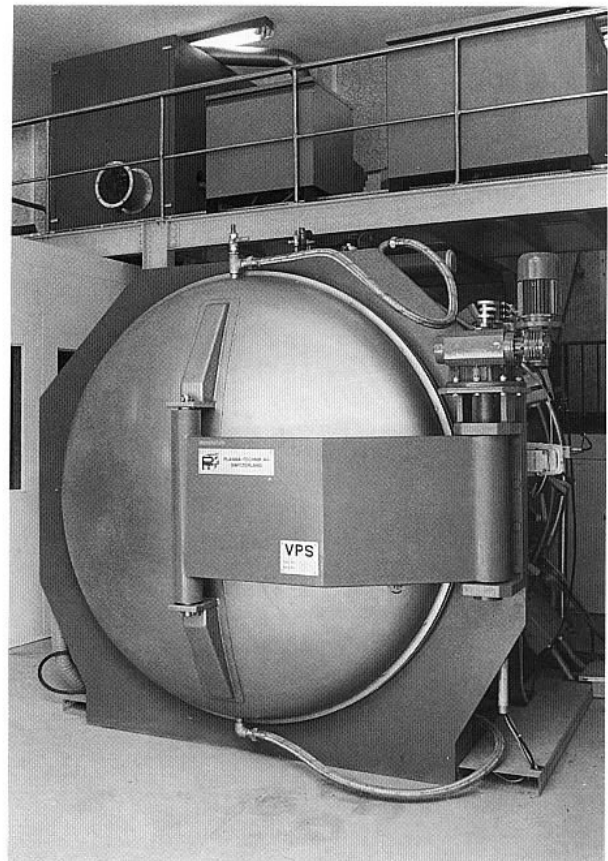


圖 12 本中心之真空電漿噴塗設備。

Fig.12 The vacuum plasma spray (VPS) equipment in CSIST.

三、熱噴塗防蝕：

熱噴塗(thermal spraying)是一種具有很高發展潛力的表面優質化技術。其噴塗原理是利用高能量的熱源（例如電漿或燃燒火焰）將塗層材料熔融後，以高速噴向工件表面而形成特殊機能的塗層（圖11是熱噴塗的過程），其過程與噴漆很類似。塗層材料的型態可以是粉末、棒材、線材等等，其種類有金屬、合金、氧化物、陶瓷、塑膠等等。

熱噴塗技術應用於防蝕蝕工程方面，以下是幾種常見的例子：

1. MCrAlY 粉末，此種粉末主要是針對汽渦輪機高溫氧化問題而發展出來的粉末。此種塗層可以承受約 1000°C 的高溫氧化，且具有抗熱腐蝕的能力。若採用真空電漿噴塗(VPS)技術製造此種塗層，其效果非常優異且操作壽命顯著延長。圖12是本中心現有之真空電漿噴塗設備。
2. Co基超合金粉末有時尚添加入碳化鉻硬質顆粒，此種粉末主要是應用於磨潤工程。當工件在磨耗的環境下伴隨有腐蝕及高溫氧化現象發生時，可以採用高速火焰噴塗(HVOF)技術製造此種塗層。此塗層不僅具有優異的磨潤性質且可以抵抗 1000°C 左右的高溫氧化及腐蝕作用。
3. 鋁或鋅線，此種防蝕材料通常是以火焰噴塗(Flame Spraying)技術施工。此種塗層目前被廣泛應用於鋼構的防銹及防蝕，且與熱浸鍍鋁比較，具有許多的優點，例如不因高熱而發生變形，無鍍槽及塗層厚度等等限制。此種塗層在大氣中即行氧化而形成氧化物，隨之與水份、二氧化碳作用形成鹼性碳酸鹽，變成無氣孔，能保護表面阻止腐蝕作用的進行。

熱噴塗技術可以在短時間對於大面積的工件，以較簡單的方式施行，因此在工業上已成為表面防蝕被覆處理的一項重要加工技術。