

錫—鎳合金鍍層之磨耗腐蝕研究 Wear-Corrosion of Binary Sn-Ni Alloy Film

計畫編號：NSC 82-0405-E-008-033

執行期限：81/8/1—82/7/31

計畫主持人：李勝隆 中央大學機械系教授
共同主持人：詹正基 中央大學機械系副教授

一、中文摘要

(關鍵詞：磨耗，腐蝕)

磨耗與腐蝕是機械工業最嚴重的兩個問題，在許多實際應用狀況下，它們可能同時存在。對於材料的損壞，通常無法由片面的磨耗研究或腐蝕研究所得到的資料加以解釋，而必須同時考慮磨耗應力與電化學反應兩者之間的電化學效應。

錫—鎳二元合金鍍層具有良好的耐磨耗性，與鍍鎳層比較具較優的耐蝕性和同等的硬度（與光澤鍍鎳比較，若與非光澤鍍鎳比較則具較高之硬度）。自1950年代開發成功以來，已廣泛應用在工業界。如精密儀器支架、中空圓筒、精密齒輪、水銀電池蓋、湯匙、螺帽、汽車零件、電子零件、裝飾用產品等，不勝枚舉。

由於具有工業價值，本計畫擬採用晚近開發成功的無毒磷酸鹽鍍浴，鍍出各種不同成份，並以X-RAY，TEM分析其結構，確定其是否為介金屬化合物。並對不同成份做腐蝕、磨耗和兩者合併的實驗，其中腐蝕環境（如NaCl，H₂SO₄，HCl）磨耗部份則根據銷—柱原理，以測量其重量損失。對於熱處理部份也將一併考慮，研究重點將針對不同成份下鍍層的結構分析、耐蝕性、

耐磨耗性、和兩者的交互作用。從實驗結果尋求一個理論模式，以說明磨耗腐蝕的反應機構，俾能對工程上有所助益。

ABSTRACT

(Key words: Wear, Corrosion, Plating)

Wear and corrosion are the important material problem in mechanical engineering. They may simultaneously occur in many practical situations. The damage causes can not understand from separate studies of wear and corrosion. Instead the mutual effect of tribological stressing and electrochemical reaction have to be considered. Sn-ni is an engineer coating which is primarily used for its unusual combination of corrosi and wear resistance properties. The film was plated successful since 1950s. The object of this study was to improve the properties of Si-Ni film by the plating process. In the project, a selfdesigned tribochemical testing equipment will be used to study the wear-corrosion of Si-Ni alloys film in corrosion environment. The arrangement for wear effect is

designed according to the pincylinder principle. While electro-chemical method will be used to introduce the corrosion effect. Experimental measurement involve the variation of current density, weight loss and wear factor under various added potential and mechanical load. The influence of heat treatment will also be considered here. the study will focus on the mutual effect of wear and corrosion. The result of this investigation will have significant engineering implications to the Sn-Ni alloy film. Moreover it will be development to describe the reaction mechanis of wear-corrosion.

二、緣由與目的

(一)背景目的、重要性

磨耗與腐蝕是機械工業最嚴重的兩個課題[1]，一般的研究往往只針對單純的磨耗或腐蝕問題，然而在許多實際狀況，磨耗與腐蝕是同時發生的[2]，尤其是在有腐蝕的環境中（如海水或工業區），對於磨耗和腐蝕並存下，如果只片面的考慮磨耗作用或腐蝕作用或兩者簡單的加成作用，通常無法獲得滿意的答案。西德Broszeit首先注意到這個問題[3]，並且證實當磨耗與腐蝕共同作用於材料時，兩者間會以極複雜的關係交互作用，造成材料之損失。

錫——鎳合金鍍層自1955年由Gore. R.T.開發成功後[4]，目前已是一項重要表面處理技術。錫——鎳合金鍍層的熱穩定性良好[5]，單項與多相鍍層其耐蝕性並無差別[6]，一般錫——鎳合金鍍層其硬度[7]，介於鍍鎳[8]，與鍍鉻層[9]間。經熱處理後，溫度愈高硬度有上升的趨勢及因有微細析出物析出，造成析出硬化[10]，且於穩態(steady state)電鍍下，隨電流密度的增加，Mosaiaac-Block size下降，使得硬度逐漸上升[11]。於室內應用厚度13 μ m以足夠，可作為鍍

鎳與鍍鉻的代替品。

儘管錫——合金鍍層之硬度介於鍍鎳與鍍鉻間，但其耐磨耗性卻遠不如鍍鎳層[12]，本計畫的目的是電鍍各種不同成份的錫——鎳合金並做微結構分析、耐磨耗、耐腐蝕或兩者合併測試，利用本實驗找到最佳的鍍層成份，提昇其對工業價值的運用。

(二)國際研究狀況

由於電鍍是一項重要的表面處理技術，而且磨耗腐蝕對機件的破壞已經是公認的事實[13]，因此近年來國外的相關研究急速增加[14,15]，譬如：Robert T. Gore對鍍鎳與錫——鎳合金於不同腐蝕液下做腐蝕測試[4]及美國運輸公司針對液體或氣體中的不潔物所造成的管道材料腐蝕提出多項的研究計畫。在國內學術單位研究較少，但一般工業早已重視因其具有良好的硬度、耐磨耗性、耐蝕性、耐銹性、可銲接性、無磁性、裝飾性、表面光澤悅人及良好的均一性可鍍於中空圓筒，因其鍍浴成本較其他電鍍二元鎳合金便宜。

三、研究方法及進行步驟

錫——鎳合金鍍層於大部份酸鹼中較鍍鎳層具有更良好的耐蝕性，已被廣泛應用於機械、電子、化工工程上。然而於使用時，最常受到的損害來自腐蝕與磨耗的共同作用，本計畫採用磨耗腐蝕試驗機，在各種環境下進行試驗，以評估材料的腐蝕磨耗特性，並以X-Ray、TEM、SEM、金相做為微結構分析的工具，其方法及步驟如下：

(1)錫——鎳合金鍍膜之準備

以銅、鐵、不銹鋼為底材，利用磷酸鹽鍍浴，變化鍍浴成份以得到不同成份的鍍層。鍍於銅、鐵者可做硬度、X-Ray、SEM、腐蝕及磨耗測試，鍍於不銹鋼者音易於取下故可做SEM及熱處理測試。

表 1 由ICP分析之成分表

試片編號	組成				鍍層中鎳含量 (EPMA)	
	(g/l)				Ni wt%	Ni at%
	NiCl ₂ • 6H ₂ O	SnCl ₂ • 2H ₂ O	Glycine	K ₄ P ₂ O ₇		
A	53.5	5.6	33.8	165.2	35.8	53.0
B	47.5	11.3	30.0	165.2	25.3	40.7
C	41.6	16.9	26.3	148.7	20.8	34.7
D	32.7	25.4	20.6	132.2	7.3	13.7
E	23.8	33.8	15.0	115.6	5.7	10.9

Condition : 預鍍I₀ = 2 mA/cm²a T = 35°C t = 1hr
電鍍I = 5 mA/cm² T = 35°C t = 0.5hr

(2)微結構分析

(a)鍍膜成份分析：以電子微探儀(EPMA)及誘發藕合電漿(ICP)測定鍍膜成份。

(b)以X-Ray、SEM、TEM、IACS導電計等，分析結構的變化。金相觀察表面的變化。

(3)耐蝕性測試

(a)將各種不同成份的鍍膜置於腐蝕液中（如氯化鈉可改變pH值、H₂SO₄、HCl），測量其重量損失。

(b)以SEM金相觀察表面的變化。

(4)耐磨耗性測試

(a)將各種不同成份的鍍膜置於磨耗機下分為乾磨和濕磨：

乾磨：將材料置於大氣中。

濕磨：可以材料置於鹽水或稀硫酸等腐蝕液下，做磨耗測試。

(b)以SEM金相觀察表面的變化。

(5)熱處理

(a)將各種不同成份的鍍膜置於自製的惰性氣體熱處理爐中熱處理。

(b)以X-Ray、SEM、TEM分析結構的變化。

(c)以硬度計測量其硬度變化。

(d)IACS導電計測量結構的變化。

四、結果與討論

結果與討論分二部份說明。第一部份(4-1)分析熱處理前，鍍膜組織結構及性質測試。第二部份(4-2)探討熱處理後，鍍膜組織結構及其性質測試。

4.1 熱處理前，鍍膜組織及性質測試

4.1.1 表面型態分析

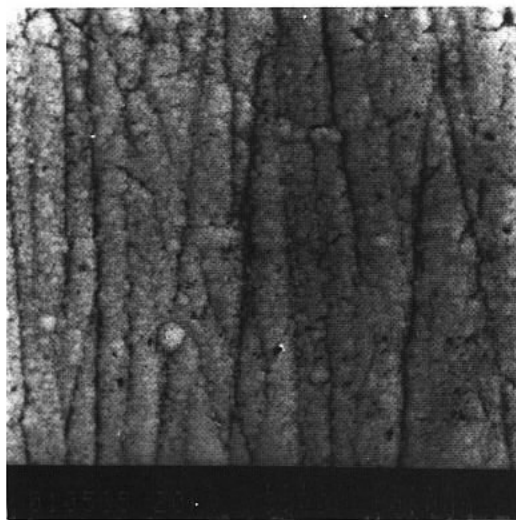
表 1 是ICP-AES，分析五種合金組成所得之結果，表中顯示此兩種儀器分析結果。

圖 1 為五種合金之SEM照片。從照片中可看出其表面型態相差不大，皆為圓形顆粒結合之瘤狀(nodular)，顆粒由B合金至E合金，有稍為增大的趨勢。至於A合金，並不是顆粒最粗大，而是用 # 600砂紙研磨時所留下的刮痕，因為合金鍍浴之均一性良好，但平整能力不足，故有此現象產生。

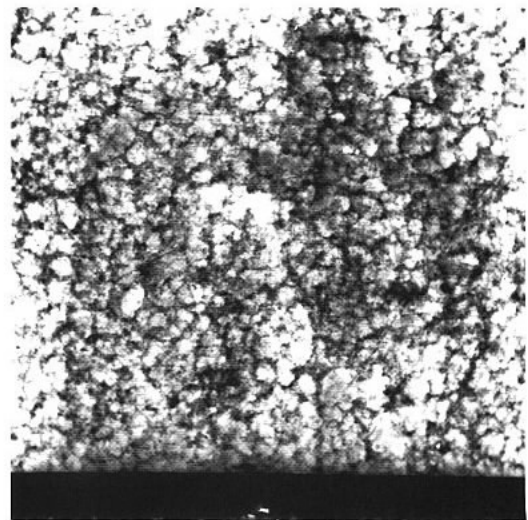
另外由SEM面分析(Sn-Ni Mapping)結果，圖中顯示鍍膜中之錫或鎳皆均勻地鍍出。

4.1.2 相變化分析(DTA)

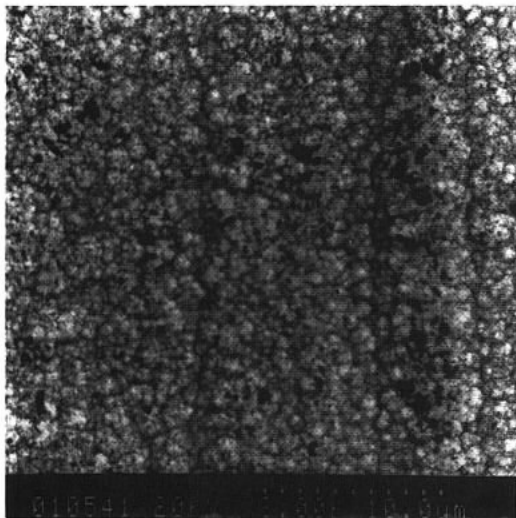
圖 2 為五種合金之DTA圖，由圖中可知A、B合金從常溫至600°C時，皆未產生吸放熱反應。但C、D、E合金，皆於240°C左右時有吸熱反應，又因錫的熔點為232°C，故推定有錫熔化，且隨含錫量的增加，吸收的熱量愈多，峰值愈往



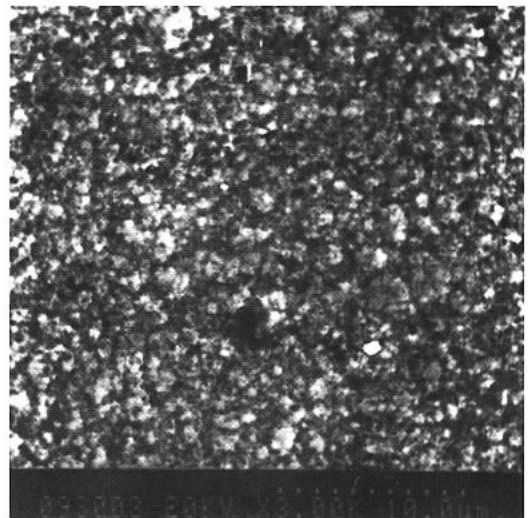
A alloy



B alloy



C alloy

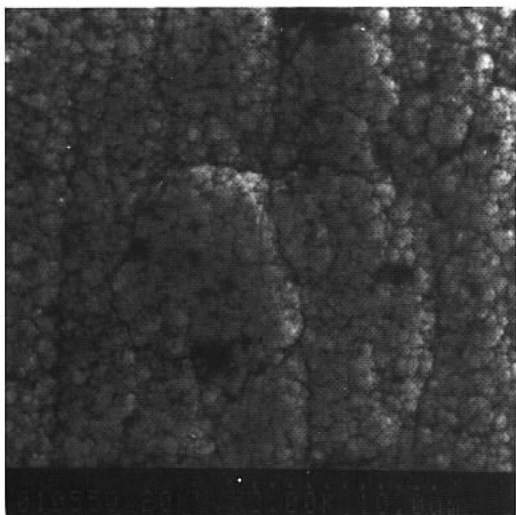


D alloy

10.0 μ m



圖 1 五種合金之SEM表面型態圖



E alloy

負的方向上移動，從圖中可知E合金吸收最多的熱量，因其易含量最多之故，NiSn析出雖為放熱，但其所放出的熱量，僅能提供給部分錫熔化所需的熱量，因錫熔化吸收的熱量比NiSn析出所放出的熱量多，故於圖2中只見錫熔化所吸收的熱量。

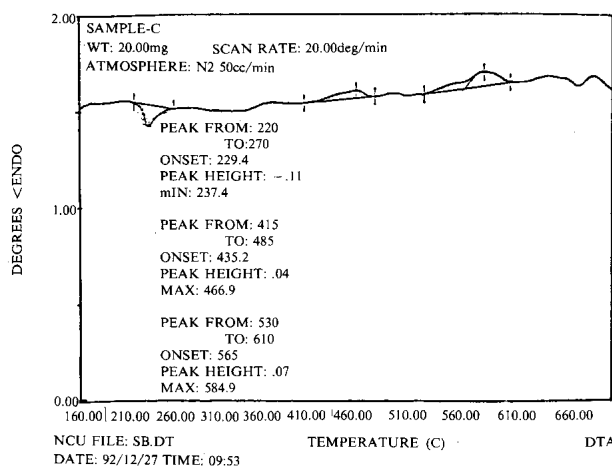
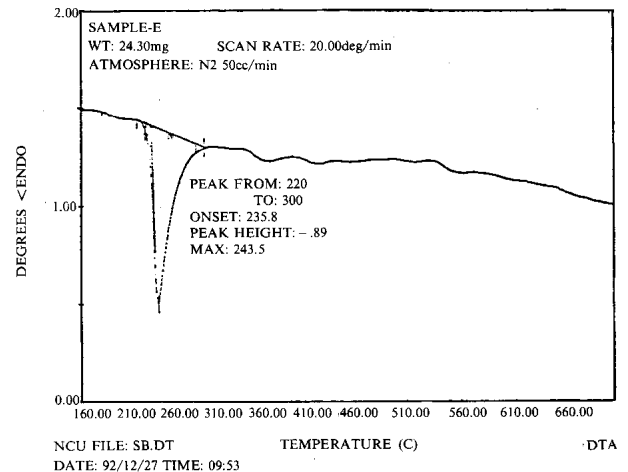
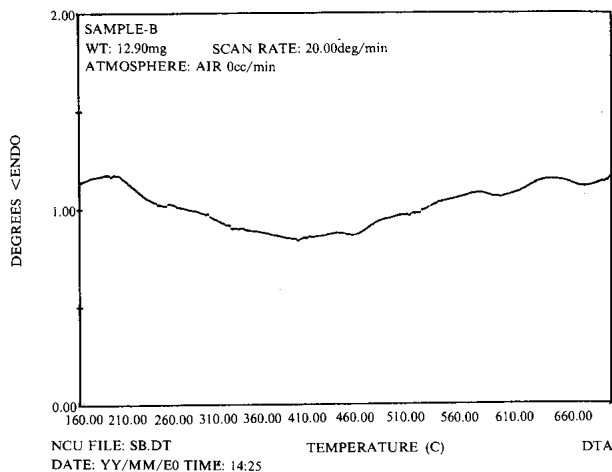
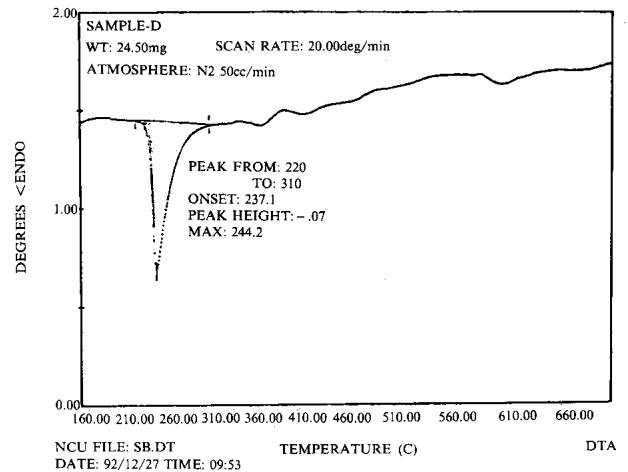
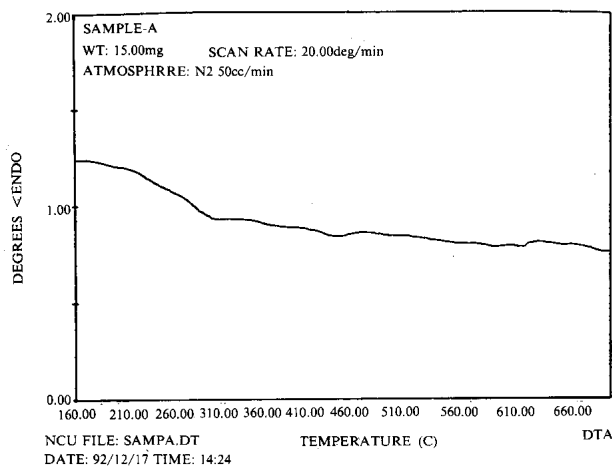


圖 2 五種合金之DTA分析

一致。A、B合金Ni含量wt%為A(34.4)、B(27.3)，分析結果皆為NiSn相，此與Lzaki, Enomoto, Omi[16]所得結果相同。C、D、E合金Ni含量wt%為C(20.4)、D(12.2)、E(9.0)，分析結果為NiSn、NiSn與Sn三相之混合，此與Paul Davis[17]之說法一致，當含鎳量低於27wt%Ni時，有NiSn與Sn出現。

(二)將TEM繞射圖經分析後，整理於表2其結果與XRD分析者相同，分別由Sn、NiSn與NiSn所組成。

4.1.3 鍍層結構分析

從表中可知：

(一)由表2是經由XRD相鑑定後鍍膜的結構，A、B、C、D、E合金所得之相皆與冶金平衡相不

4.1.4 鍍 之微硬度與磨耗

表 2 五種合金由XRD、TEM分析之結果

試片編號	A	B	C	D	E
Ni wt%(ICP)	34.4	27.3	20.4	12.2	9.0
Ni at%(ICP)	51.5	43.2	34.1	21.7	16.7
由相圖	$\gamma + \delta$	δ	$\delta + \beta - \text{Sn}$	$\delta + \beta - \text{Sn}$	$\delta + \beta - \text{Sn}$
由XRD分析結果	NiSn	NiSn	NiSn + $\delta + \beta - \text{Sn}$	NiSn + $\delta + \beta - \text{Sn}$	NiSn + $\delta + \beta - \text{Sn}$
由TEM分析結果	NiSn	NiSn	NiSn + $\delta + \beta - \text{Sn}$	NiSn + $\delta + \beta - \text{Sn}$	NiSn + $\delta + \beta - \text{Sn}$
$\alpha - \text{Sn} : \text{S.C}$ $\beta - \text{Sn} : \text{BCT}$ $\gamma : \text{Hexagonal (Ni}_{1.4}\text{Sn)}$ $\text{Ni} : \text{FCC}$ $\delta : \text{Monoclinic (Ni}_3\text{Sn}_4)$ $\text{NiSn} : \text{Orthorombic}$					

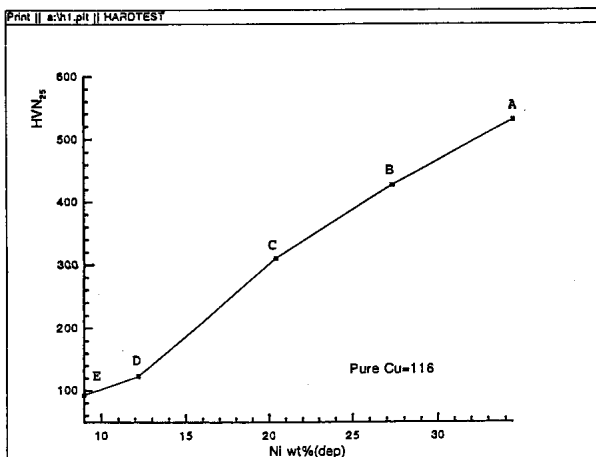


圖 3 鍍膜中Ni含量與微硬度關係圖

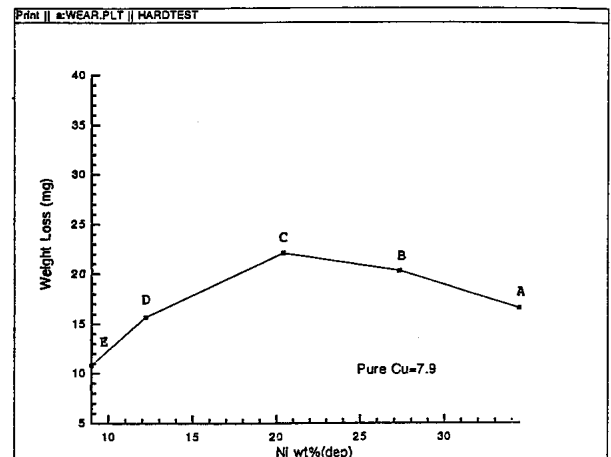


圖 4 鍍膜中Ni含量與重量損失關係圖

圖 3 為鍍膜之Ni含量與微硬度之關係。由圖中可看出，鍍膜之Ni含量愈高，其微硬度值愈高。

影響微硬度的因素有很多，如合金元素、晶界強化、析出強、分散強化、加工硬化、固溶強化等[19]。本實驗結果為A合金硬度最大，其次為B、C、D、E合金，歸因如下：

圖 4 為五種合金在1.2Kgw之負荷下，實施200轉之磨耗量曲線圖。從圖中知C、B、A合金之磨耗量隨著Ni含量之增加而下降。通常具有高硬度之材料對研磨磨耗較具有抵抗力[19]，故A合金之硬度最高，其磨耗量最少。但並非硬度高之鍍膜就具有較好之抗磨性[20]，因此由實驗結果推測，D、E合金之磨耗量少於C合金是因為

D、E合金具有較佳的延性，參考[20]，所以凸起不易破碎形成磨屑，因而降低磨耗量。

4.2 熱處理後鍍膜組織及性質測試

4.2.1 A合金熱處理後之結構分析與性質測試

A合金熱處理後之XRD圖形，經過相鑑定(phase identify)後整理於表3。從表中可觀察出，並未有相的改變，完全為單相(NiSn)，與DTA分析結果一致，並未有吸熱反應。

NiSn相為一介穩相，並不出現於相圖中。此結果與[17]中之Smart and Robins所分析出的結果是一致的，700°C以下未有相變化。

表3為TEM分析鍍層所得的結構相與XRD分析之相相同，皆為NiSn相。

表 3 A合金熱處理後，由XRD、TEM分析之結果

試片編號	A				
Ni wt%	34.4				
Ni at%	51.5				
熱處理溫度(°C)	常溫	100	200	300	400
由相圖	$\gamma + \delta$	$\gamma + \delta$	$\gamma + \delta$	$\gamma + \delta$	$\gamma + \delta$
由XRD分析結果	NiSn	NiSn	NiSn	NiSn	NiSn
由TEM分析結果	NiSn	NiSn	NiSn	NiSn	NiSn
α -Sn : S.C β -Sn : BCT γ : Hexagonal (Ni _{1.4} Sn) Ni : FCC δ : Monoclinic (Ni ₃ Sn ₄) NiSn : Orthorhombic					

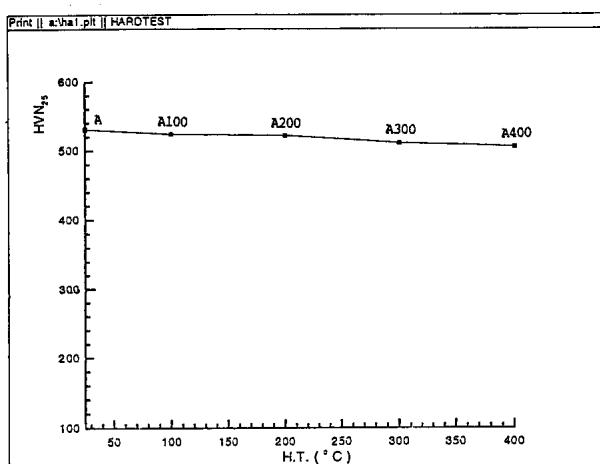


圖 5 A合金熱處理後之微硬度測試圖
(溫度與微硬度關係圖)

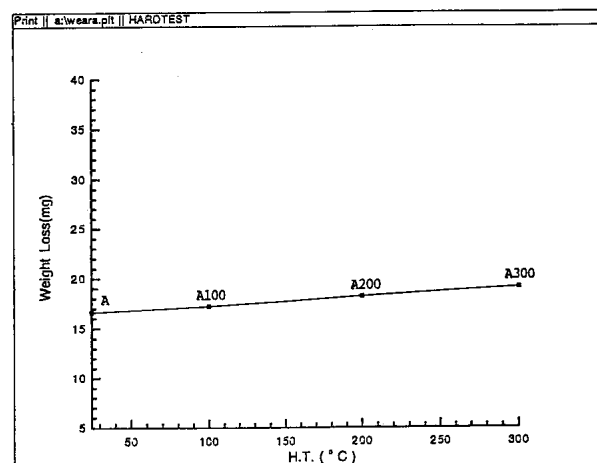


圖 6 A合金熱處理後之磨耗測試圖
(溫度與重量損失關係圖)

圖 5 為 A 合金熱處理後之溫度與微硬度關係圖。由圖中可以看出，真空熱處理的溫度愈高其硬度值呈下降的趨勢。

歸結其原因如下：

- (1) A 合金經真空熱處理後，由 XRD 與 TEM 分析結果，皆為單相 (NiSn)，沒有相變化也沒有析出強化，故於高溫時，其硬度沒有上升。
- (2) 由明場得知。真空熱處理的溫度愈高，其平均晶粒尺寸愈大，晶界愈少，因此無法以晶界強化來提升硬度（即無法阻止插排移動），故硬度下降。

圖 6 為 A 合金熱處理後之溫度與重量損失之

關係圖。由圖中可知，真空熱處理的溫度愈高，耐磨耗性愈差。

真空熱處理的溫度愈高，其晶粒愈大（由 TEM 觀察出）且無相變化，皆為 NiSn 相（由 XRD 與 TEM 得知），而使得硬度下降（微硬度測試得知），乃因相同材料組織，硬度愈高者，耐磨耗性質愈佳 [18]，因此熱處理溫度為 300°C 時，其耐磨耗性最差。

五、結論

- (1) 鍍膜中之 Ni 含量與鍍浴中之 Ni 離子含量成正比例關係。

- (2)在定電流之電鍍條件下，鍍膜組成相當均勻。
- (3)由熱差式分析儀測試得知。C、D、E合金於240°C附近，皆有吸熱反應，且隨鍍膜中Sn含量之增加而增加，此乃為錫熔化所吸收的熱量。
- (4)未熱處理前，鍍膜中鎳含量越高者，其晶粒越小，晶界越多，故其微硬度越高，但並無線性關係。
- (5)影響磨耗因素很多，除硬度外，延性也相當重要，故D、E合金比C合金較具耐磨耗性。
- (6)鍍膜中鎳與錫元素的導電率與銅比是相當差。但因鍍膜相當薄，所以並不影響底材銅的導電率。
- (7)A合金熱處理後，其晶粒大小隨溫度增加而增大，故其硬度有些許下降。
- (8)相同材料組織，其硬度愈高者耐磨耗性愈佳，故A合金熱處理溫度越高者其硬度較小，因而耐磨耗性較差。

參考文獻

1. BMFT, "Tribologie, Reibung-Verschleiss-Schmierung", BMFT-Forschung-bericht, T 76-38(1976), Bonn. 2. DIN 50320, Verchleiss, (1979).
3. Broszeit, Z, "The response of Materials to the Simultaneous effect of wear and corrosion", DGM-Congress, Oct, 1979, Bad Pyrmont, Germany.
4. Gore, R.T. "Tin-Nickel Alloy Plated Coatings", Materials & Methods, 42, (4) 102-105(1955).
5. Horng, C.F. and Bohland, J.F. "Electrodeposited Tin-Nickel thermal Stability", Scripta Metallurgica, 11, 301-304(1977).
6. Antler, M., Feder, M., Horning, C.f., and Bohland, J., Plating and Surf Finishing, 63, (7) 30-33(1976).
7. N. Parkinson et al, Sheet Metal Industries, Aug. 1951.
8. E.J. Roechl, Mon, Rev., Am. Electropl. Soc., 340, 11, 29, 1947.
9. P. Morisset et al, "Chromium Plating", Robert D raper. Teddington, England, U.K., 1954.
10. Matsumoto. S., Journal of the Metal Finishing Society of Japan. 14, (7), 253-260(1963),
11. B.G. Karnaukhov, V.M. Kozlov, and E.A. mamontov. 17, (3), 297-302(1981).
12. Raub. E., and Muller. K., Fundamentals of Metal Deposition. Elsevier Publishing Co., Ltd., Barking, Essex(1967), 268.
13. Uhlig. H.H., "Corrosion and corrosion control", (1971)156.
14. Lange, G., Systematische Beurteilung technischer Schadensfaeffe, DFM-Fortbildungseminar, Erma-tinger, Schweiz, April, 1984.
15. Zum Gahr, K.H., "Reibung and Verschleiss", DGM-Fortbildugn-sseminar, Siegen, Ger,any, Nov. 1982.
16. M. Izaki, H. Enomoto and T. Omi, "Tensile fracture of Nickel-Tin Deposits From a Pyr-ophosphate Plating Bath," Plating and Surface Finishing., 84-88(June, 1987).
17. Paul Davis, "Tin and Tin Alloy," Tin Research Inst., 443-452, chap 19.
18. 馮君平, "電子束表面硬化處理對AISI 4340鎳鉻鉬鋼疲勞裂縫延伸速率及磨耗特性之影響" 國立中央大學機械研究所碩士論文, 1988。
19. 陳皇鈞、熊京國編譯, 基礎材料科學與工程。曉園出版, Chap 4.5.6.7, 1985
20. 梁漢溪, "無電鍍Ni-Mo-P三元合金鍍層之磨耗腐蝕研究" 國立中央大學機械研究所碩士論文, 1990