

定電流及脈衝法之鋅——鎳合金電鍍

林景崎 蘇照發 陳泰宏 楊奉儒* 喬泰智*

Electrodeposition of Zn-Ni Alloy by Constant-Current and Pulse Plating

Jing-Chie Lin, Jau-Far Su and Tai-Hong Chen

Fong-Ru Yang and Tei-Chih Cheau**

摘 要

本研究採用定電流及脈衝法（脈衝電流及脈衝反向電流）進行鋼鐵的鋅—鎳合金電鍍，以比較評估所得鍍層之組成及其物理性質。

就鍍層組成而言：脈衝法鍍層中含鎳量比定電流法高，尤以脈衝反向電流鍍法最高，此鎳含量亦隨電鍍之電流密度增加而上升。就鍍層性質而言：脈衝法之鍍層形態較細緻，並具特定之結晶優選方向。鍍層之微硬度以脈衝反向電流法最佳，脈衝電流法其次，定電流法最差。然而鍍層之耐蝕性則以脈衝電流法最佳，脈衝反向電流法最差。

關鍵詞彙：鋅鎳合金，電鍍，定電流，脈衝及逆脈衝

ABSTRACT

Zn-Ni alloy was electrodeposited on steel by constant-current, pulse and pulse reverse methods. The composition and physical property of the deposit depended upon the techniques and current density employed. The deposit obtained via pulse reverse and pulse methods contained more concentrated Ni, in contrast to that by constant-current electrolysis, as the average current density was fixed. In each method, the Ni content in the deposit increased with increasing electrolysis current. The microhardness of the deposit was primarily determined by its Ni content; however, the corrosion resistance was governed not only by its Ni content but also by its microstructure.

Key words: zinc-nickel alloy, electrodeposition, constant-current, pulse, pulse reverse.

一、前言

Zn-Ni合金電鍍由於具有較純Zn及Cd優良之耐蝕性及機械性質且沒有鎘污染環境之問

題⁽¹⁾，可用來替代鋅及鎘電鍍。1963年Brenner⁽²⁾發表Zn-Ni合金電鍍之研究報告，說明鋅及鐵族元素之異常共鍍現象(Anomalous Codeposition)後，此系合金遂引起重視。Fukushima等人^(3~5)

國立中央大學機械工程研究所

*工業技術研究院能源與資源研究所

亦於1983~1989年間對Zn與鐵族元素(Fe, Ni, Co)合金電鍍之反應機構進行廣泛研究, 並由實驗結果觀察提出「氫氧化物抑制機構(hydroxide-suppress mechanism)」來解釋其異常共鍍原因, 此機構由於有較多的實驗證明, 已逐漸被接受。

近年來由於電子技術的長足進步, 使具有改善鍍層性質的脈衝電鍍⁽⁶⁾, 也由早期只應用於貴金屬析鍍, 漸漸應用到一般較基本金屬及其合金之電鍍上⁽⁷⁾。C.J. Raub and J.E. Raub⁽⁸⁾發現Zn-Ni合金脈衝電鍍, 可有效控制鍍層中的外來介在物。1986年J.C. Puippe⁽⁹⁾由B.R. Kaishew等人及H. Hamann等人所導出的方程式歸納得知: 脈衝電鍍時之結晶過電位提高, 所得鍍層較定電流電鍍時細密。

一般Zn-Ni合金均採定電流方式電鍍, 本論文採用脈衝鍍法進行Zn-Ni合金電鍍, 同時與定電流鍍法、脈衝反向鍍法作一比較。利用分析儀器(SEM, ICP, X-ray)分析鍍層, 並探討鍍層組成、結晶大小及形態、結晶相與其機械性質(微硬度, 耐蝕性)間之關係。

二、實驗方法

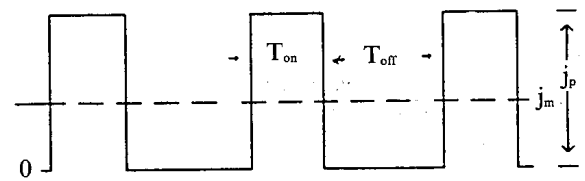
2.1. 電鍍

將低碳鋼板(30×100mm²)以清潔劑脫脂後, 洗淨置於化學拋光液(115g/lH₂SO₄+95g/lHCl)⁽¹⁰⁾中一小時, 除去試片表面上之雜質、銹蝕及不平的部分, 得到一平整之表面。取出後以大量清水充分沖洗殘留酸液, 再置入丙酮中以超音波振盪清潔, 然後以熱風乾燥, 隨即放入電鍍浴鍍槽是以壓克力板製成(10×10×8cm³)內置入500ml鍍浴(見表1)⁽¹¹⁾, 鍍片浸入有效面積18cm²。為求電流均勻分佈及補充鎳離子, 以鈦籃內置入4N鎳板塊作為陽極。陰陽極相距6cm, 鍍槽外以恆溫水槽控制鍍浴溫度在25C。

試片於鍍浴中以HCP-301H脈衝電源供應器

表一 鍍浴組成⁽¹⁰⁾

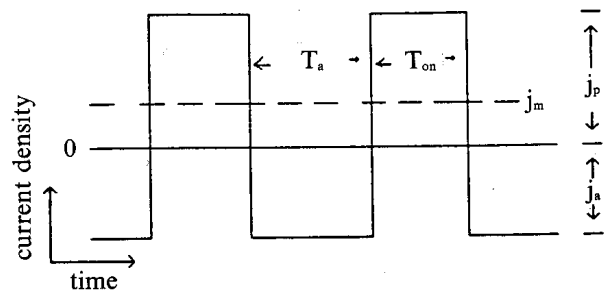
ZnSO ₄ · 7H ₂ O (g/l)	50	葡萄糖酸鈉 (g/l)	60
NiSO ₄ · 6H ₂ O (g/l)	90	pH值	3.15
NiCl ₂ · 6H ₂ O (g/l)	10	Ni ²⁺ (mol/l)	0.385
H ₃ BO ₃ (g/l)	20	Zn ²⁺ (mol/l)	0.174



$$j_m = j_p * \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}} = j_p * \theta$$

$$\theta = \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}}$$

(a) PULSE



$$j_m = \frac{j_p * T_{on} - j_a * T_a}{T_{on} + T_a}$$

(b) PULSE REVERSE

圖 1 一般常用之脈衝波形

控制所需電流(圖1)一小時, 鍍層厚度約20μm-40μm。試片取出後以大量清水沖洗, 再以丙酮沖洗並以熱風乾燥。

2.2 成分分析及電流效率

將鍍好之試片取其中間均勻部分面積約60mm², 溶於100ml水溶液中(內含2ml HNO₃+1ml HCl), 再取已溶好之溶液1ml以5ml去離子

水加以稀釋後，以感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)對鍍層之Zn, Ni含量加以分析。

2.3 X-ray分析

使用X-光繞射儀(X-ray Diffractionmeter)以Cu-K α 為繞射光源分析而得。掃描速率為3°(2 θ)/min、繞射角度(2 θ)從35°掃至85°對鍍層進行測試。並以所得資料與JCPAC之Pattern及相圖比對，決定其結晶方向。

2.4 鍍層表面之觀察

以掃描式電子顯微鏡(SEM)對不同實驗變因下之鍍層作結晶型態觀察。

2.5 硬度分析

於不平整鍍層以# 1000之砂紙研磨，並以1 μ m Al₂O₃拋光後，以負荷25gw，負荷時間15秒的操作條件，共量取5點之硬度平均。

2.6 腐蝕電阻量測

將鍍層製作成有效暴露面積100mm²之電極，在25°C下於500ml之3%NaCl水溶液中進行線性極化阻抗之掃描。以0.1mv/s之掃描速率從E_{corr}-20mv掃至E_{corr}+20mv，將所得之資料繪成電位——電流密度圖，計算圖中曲線之斜率即為腐蝕阻抗值。

三、結果與討論

3.1 鍍層成分分析

從圖2得知三種電鍍方式所得鍍層之Ni含量均隨電流密度增加而提高；Ni含量以脈衝反向(pulse reverse)電鍍最高、脈衝(pulse)電鍍次之、定電流電鍍最少。根據Fukushima等人的研究得知：在鋅鎳異常共鍍之過程中鋅、鎳離子均需透過氫氧化鋅、氫氧化鎳膜方能析出，由於鋅

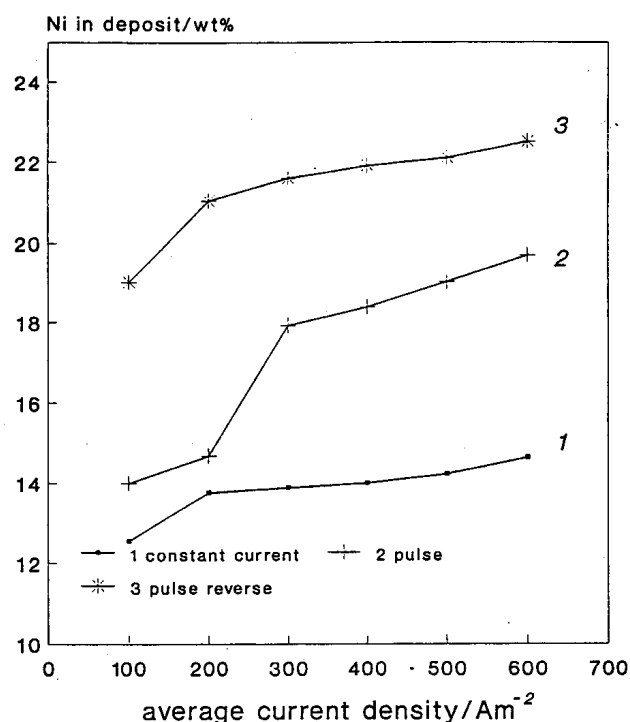
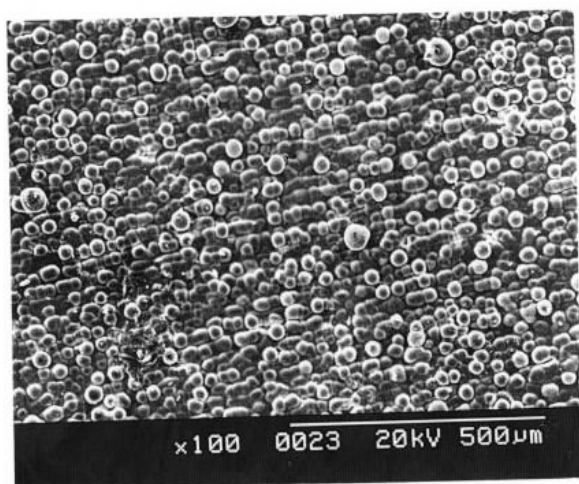


圖2 鍍層中鎳含量隨電流密度關圖

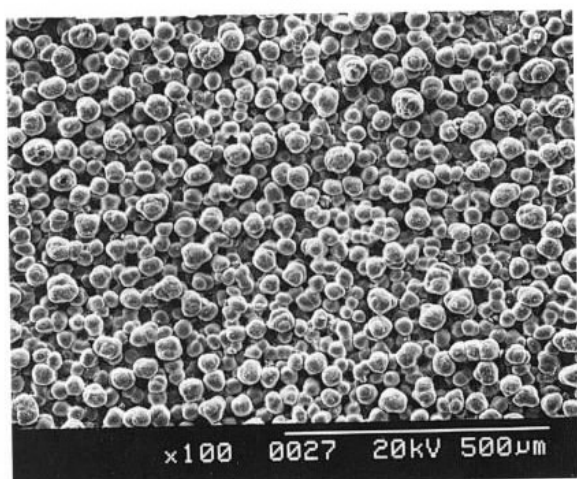
離子先形成氫氧化鋅而析鍍出來。因此當平均電流一定時，在脈衝通電時間(T_{on})內通過電極的電流密度比定電流電鍍時大許多，導致鋅離子濃度極化較定電流電鍍嚴重。此時因陰極電位增大，氫氣釋出增加導致陰極表面的附近pH值提高，促使氫氧化鎳之快速形成，而使得鍍層鎳含量提高。相同的情形也發生在脈衝反向電鍍上，但促成鍍層鎳含量提高尚有另一重要因素。根據Zlata kovac⁽¹²⁾指出Fe-Ni脈衝反向電鍍時，在陽極電流時鍍層中較活性的Fe將比較惰性的Ni溶出速率快，此即鎳有「鈍化」的情形。對於Zn-Ni合金電鍍由於鋅較鎳活潑，Zn溶出速率比Ni快，促使鍍層鎳含量提高。

3.2 鍍層表面結晶形態之觀察

圖3(a,b)為定電流電鍍中改變電流密度所得鍍層之SEM形態比較。由圖中顯示：當電流密度增大時，鍍層之顆粒會逐漸變大。顯示電流密度低時，因為電極所能提供生長位置少，表面擴

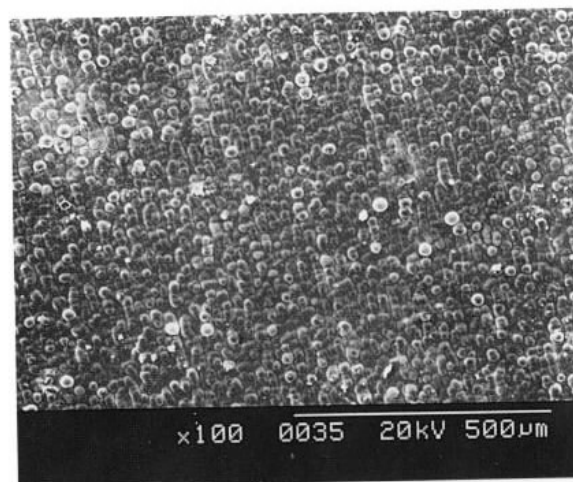


(a)

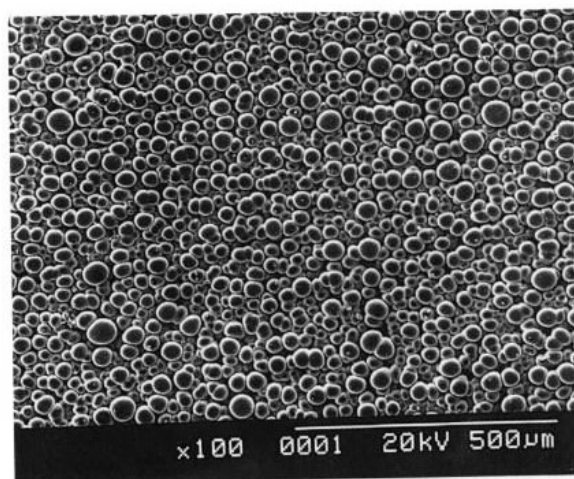


(b)

圖 3 在定電流電鍍條件下，變化不同電流密度所得鍍層之SEM表面結晶形態
(a) 200A/m^2 (b) 500A/m^2



(a)

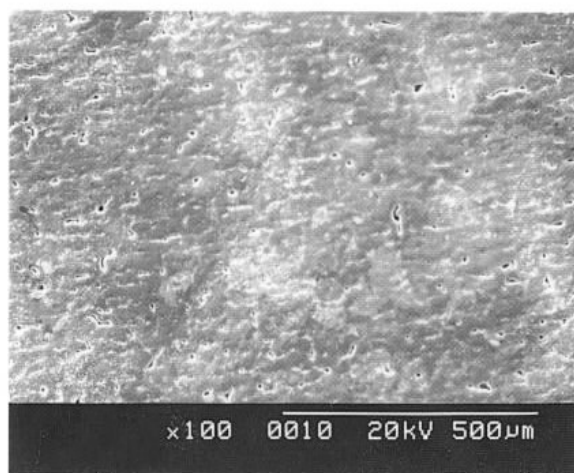


(b)

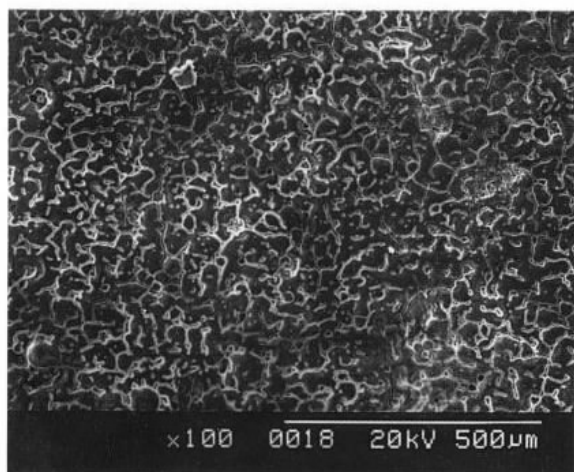
圖 4 在脈衝電流電鍍條件下($T_{on}=2\text{ms}$, $T_{off}=8\text{ms}$)，變化不同平均電流密度所得鍍層之SEM表面結晶形態
(a) 200A/m^2 (b) 500A/m^2

散較難達成。而在高電流密度時，因電極表面生長位置增多，吸附原子很容易到達生長位置，造成顆粒成長速率增加。同樣的情形也發生於脈衝電鍍（圖4a.b），但在相同平均電流密度時，脈衝電鍍所得顆粒均較定電流電鍍時小。當表面擴散速率視為一定，且將定電流電鍍及脈衝電鍍所通入的平均電流密度固定時，由於在脈衝通電時，通過電極的電流密度比定電流電鍍時大許多，造成此時吸附原子濃度增加許多，也使得生長位置間吸附原子濃度曲線較陡。促使結晶過電位(η)提高，造成成核速率增加⁽⁹⁾。

然而，在脈衝反向電鍍（圖5a.b）則呈不同的結果，鍍層表面孔隙(void)隨平均電流密度增大而增加。其原因為：陽極電流時，氫氧化成 H^+ ，造成電極表面附近pH值降低，因此在脈衝通電時間，需要產生比定電流電鍍及脈衝電鍍時更多的氫氣來提升pH值以便形成氫氧化物，這不但造成電流效率下降，同時也因生成的大量氫氣在陰極表面吸附，使得金屬離子析出位置減少，造成鍍層表面有孔隙及隆起狀(swelling)鍍層產生⁽¹³⁾。而鍍層隆起的部分，在陽極電流時，會



(a)



(b)

圖 5 在脈衝反向電流電鍍條件下 ($T_{on} = T_{off} = 5\text{ ms}$, $i_a = 1000\text{ A/m}^2$), 變化不同平均電流密度所得鍍層之SEM表面結晶形態

(a) 200 A/m^2 (b) 500 A/m^2

優先溶出, 因此並不明顯。隨著電流密度增加, Zn離子濃度極化愈嚴重, 氫氣釋出增加, 使得氫氣在陰極表面吸附的面積擴大, 造成表面孔隙增加。

3.3 鍍層晶體優選方向(Texture)

鋅、鎳合金電鍍所得鍍層, 經X-光繞射圖譜分析得知主要結構為 γ -相($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$), 其晶體圖譜顯示: 在不同電鍍方式下所得鍍層有不同的優選方向, 優選方向的變化以 $[411][330]$ 和

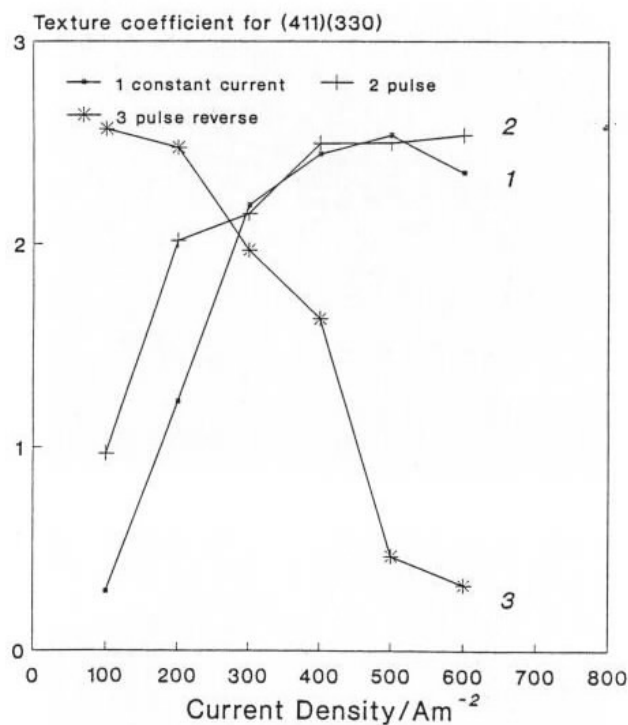


圖 6 鍍層優選方向 $[411][330]$ 與電流密度關係

$[422][600]$ 兩者最顯著。圖 6 顯示: 隨電流密度增加時, 由定電流及脈衝電流法所得鍍層其優選方向趨向於 $[411][330]$, 而脈衝反向電流則隨電流的增大而不利於 $[411][330]$ 的方向。由圖 7 得知: 在低電流密度下, 定電流及脈衝電流電鍍所得鍍層的優選方向以 $[422][600]$ 為主, 但脈衝反向電流法所得鍍層之 $[422][600]$ 方向則隨電流增加達一極大值後又下降。以上結果得知: 在低電流密度下電解時(如 100 A/m^2), 定電流及脈衝電流法得到以 $[422][600]$ 優選方向之鍍層, 但脈衝反向電流則得到以 $[411][330]$ 優選方向之鍍層。在高電流密度下電解時, 則鍍層之優選方向恰好顛倒。

3.4 微硬度(Microhardness)

由於鎳較鋅硬度高, 因此基本上鋅鎳合金鍍層微硬度與鎳含量成正比⁽¹⁴⁾。由圖 8 發現: 三種

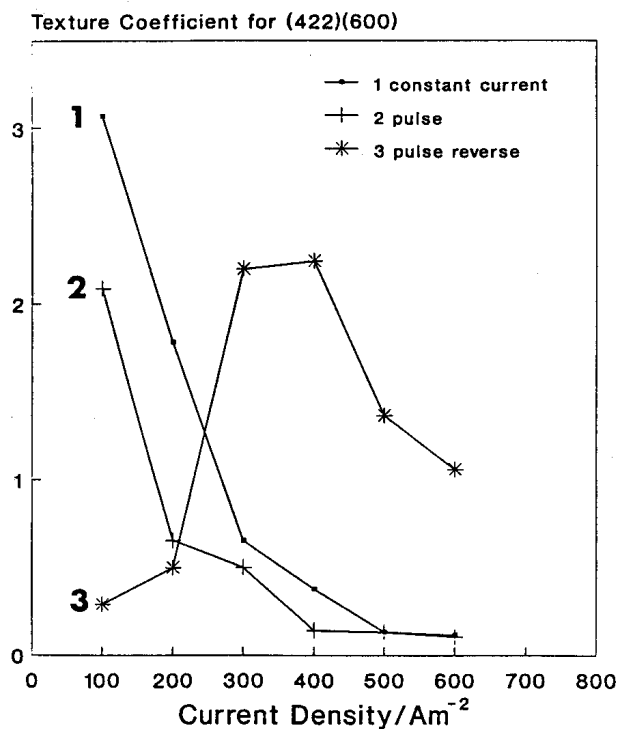


圖 7 鍍層優選方向〔422〕〔600〕與電流密度關係

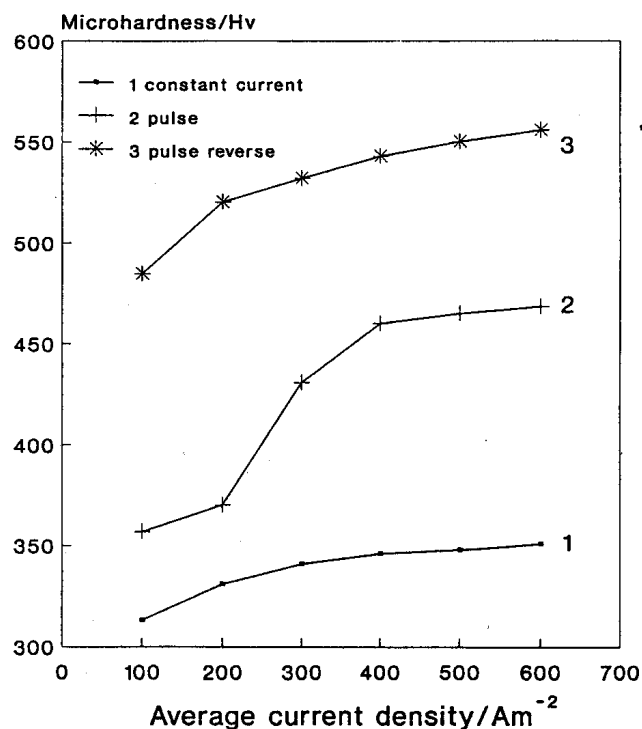


圖 8 鍍層微硬度與電流密度之關係

電鍍方式其鍍層微硬度均隨平均電流密度增加而提高。以脈衝反向電鍍最高、脈衝電鍍次之、定電流電鍍最低。比較圖 8 和圖 2 得知：鍍層硬度隨電流變化與鍍層中鎳含量分佈成正比關係，且有相同之變化趨勢，因此鍍層硬度的主要影響因素為鎳含量的高低。另外考慮鍍層形態由圖 3~5 鍍層之 SEM 觀察及圖 6~7 鍍層之結晶優選方向分佈顯示：鍍層顆粒大小及優選方向對其微硬度的影響不若鍍層中鎳含量變化的影響重要。

3.5 腐蝕阻抗量測(Corrosion Resistance Test)

當結晶相為單- γ 相時，鍍層之腐蝕阻抗隨鍍層 Ni 含量增加而提高，對鋼鐵底材的保護愈好⁽¹⁵⁾。改變平均電流密度，三種電鍍方式所得鍍層之腐蝕阻抗值經線性極化量測之結果如圖 9。鍍層之耐蝕性以脈衝電鍍最佳、定電流電鍍次之、脈衝反向電鍍最差。觀察腐蝕阻抗和平均電流密

度的關係，前兩者均隨電流密度增加而提高，後者卻呈現相反的趨勢。經由成分分析（圖 2）及鍍層表面之 SEM 觀察圖 3~5 得知：定電流及脈衝電鍍時，所得鍍層均為 γ 相，故其腐蝕阻抗值隨鎳含量而升高。脈衝電鍍因鍍層中鎳含量較定電流電鍍高，因此耐蝕性較佳。脈衝反向電鍍時雖然也得到均勻 γ 相且鎳含量更高，但由 SEM 觀察（圖 5）得知其鍍層表面孔隙隨電流密度增加而增多，鍍層表面之缺陷隨電流密度增加而更明顯，因此不但耐蝕性較前兩者差，且隨電流密度增加逐漸下降。

四、結論

1. 三種電鍍方式所得鍍層中鎳含量均隨電流密度增加而上升，以脈衝反向電鍍最高、脈衝電鍍次之、定電流鍍最低。
2. 脈衝鍍法所得鍍層較定電流鍍法時細密，顯示前者具有促進成核的功能。而脈衝反向電鍍則

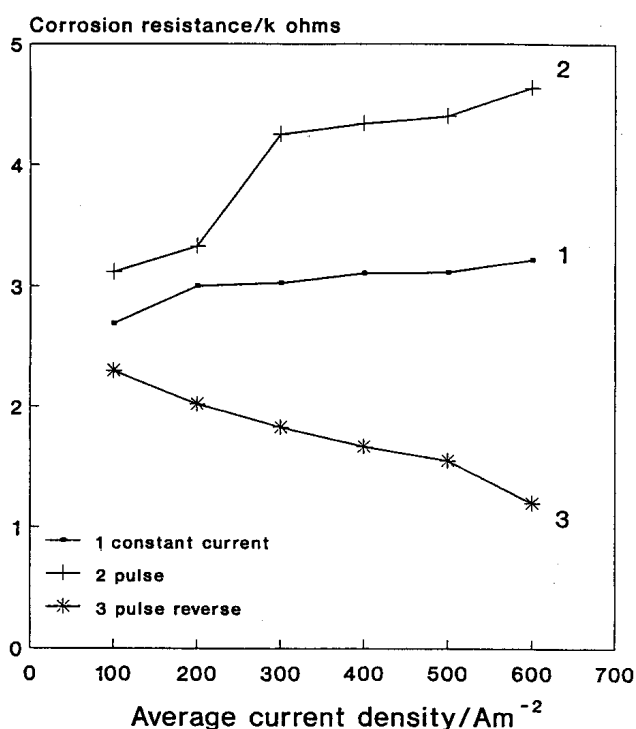


圖 9 鍍層耐蝕性與電流密度之關係

因大量氫吸附，使表面有孔隙的產生。

3. 鍍層硬度以脈衝反向電鍍最高、脈衝電鍍次之、定電流鍍最低，主要和Ni%有關，鍍層中晶粒大小和優選方向對硬度的影響較小。
4. 脈衝鍍法所得鍍層較定電流鍍時具有較佳之耐蝕性，而脈衝反向電鍍則因鍍層表面孔隙使其耐蝕性較前兩者差。

參考文獻

1. R.R. Sizelove, Plat. Surf. Finish., 78(1991)26.
2. A. Brenner, "Electrodeposition of Alloys", Vol.I & II, Academic Press, Inc., New York(1963).
3. K. Higashi, H. Fukushima, T. Urkawa, T. Adaniya and K. Matsudo, J. Electrochem. Soc.128 (1981), 2081-2085.
4. H. Fukushima, T. Akiyama, J. Lee, M. Yamaguchi, K. Higashi, Trans. Japan Inst. Metal,24(1983), 125-131.
5. H. Fukushima, T. Akiyama, K. Higashi, R. Kammel, and M. Karimkhani; Metall, 42(1988), 242-247.
6. J.C. Puippe; "Chapter 1: Qualitative Approach To Pulse Plating"; from "The Theory and Practice of Pulse plating" Edited by Jean-Claude Puippe and Frank Leaman; American Electroplaters and Surface Finishers Society; 1986, p.p.1-11.
7. G. Devarai, S. Guravian, and S.K. Seshadri, Mater. Chem. Phys., 25(1990), 439-461.
8. V.K. Knodler, C.J. Raub and E. Raub, Metall., 39 (1981)1, 21-25.
9. J.C. Puippe; "Chapter 3: Influence of Pulse Plating on Crystallization"; from "The Theory and Practice of Pulseplating"; Edited by Jean-Claude Puippe and Frank Leaman; American Electroplaters and Surface Finishers Society; 1986, pp.17-37.
10. 田福助，吳溪煌，"電化學——理論與應用"，新科技書局，台北，1989年。
11. V. Raman, M. Pushpavanam, S. Jayakrishnan and B.A. Shenoi; Metal Finish, 81, (1983), 85-90.
12. Zlata Kovac, J. Electrochem.Soc. 118(1971), 51-57.
13. J. Walter, Plat. Surf. Finish., July (1990), 46-50.
14. G. Ramesh Bapu; G. Devaraj; J. Ayyapparaju; R. Subramanian; Metal Finish., February, 1987, 49-50.
15. L. Felloni, R. Fratesi, and E. Quadrini, and G. Rovenz, J. of Appl. Electrochem., 17(1987), 574-582.