

田口式實驗設計於熔鹽鍍鋁之應用

杜東陽*、王朝正*、劉勳洲*

The Application of Taguchi Method on Aluminum Electroplating from Fused Chloride Salt

Dong-Yang Duh*, Chaur-Jeng Wang* and Hsum-Chou Liu*

摘要

本研究以田口式實驗計劃法，針對鍍浴溫度、鍍浴濃度、電流密度及陰極表面粗糙度等四個參數進行實驗規劃，探討熔鹽鍍鋁之最佳電鍍參數組合及電鍍反應機制。實驗結果顯示：鍍層抗拉結合強度均可達45MPa以上。綜合考慮鍍層厚度和鍍層均勻性之品質特性要求，於鍍浴氯化鋁濃度80wt%、鍍浴溫度控制於200°C之情況下，輸入電流密度20mA/cm²、陰極表面經1000號砂紙研磨，可得最佳之組合參數。

關鍵詞：電鍍、田口式實驗計劃法、鋁塗層、熔鹽電鍍液

ABSTRACT

Taguchi Method was applied to explore aluminum electroplating from fused salt. Four electropating parameters (i.e. operating temperature, electrolyte concentration, current density and surface roughness of cathode) were concerned. The results indicated that tensile strength of the coating layer was higher than 45MPa. For the requirement of plating speed and deposit homogeneity, the optimum conditions were obtained in the following: Electroplating from a bath of 80wt% AlCl₃, at 200°C, with a current density of 20mA/cm² on a steel cathode, which had been ground to 1000 mesh SiC emery paper.

Key words : Electroplating, Taguchi Method, Aluminum Coatings, Anhydrous Electrolytes

一、前言

鋁塗層由於具有良好的抗蝕能力，表面呈現金屬光澤且為熱電的良導體，並與鐵基材具有良好的結合性，因此廣泛被應用在工業高硫氣氛，硝磷酸根肥料產製，食品工業，海洋等耐蝕需求之場所。鋁塗層的製作方法很多⁽¹⁾，包括批次式熱浸、連續式熱浸、噴敷、疊壓擴散、塗敷、包

層、真空沈積、電鍍等各種方法。由於其製程特性不同，故需視機件之形狀、尺寸、材質及使用之環境，選擇不同之鋁塗層製作方法。其中熱浸方式由於在高溫中操作，因此物件容易變形，且鍍層厚度不均勻，不易控制，並因快速生成合金化層，造成材料脆化。噴敷與塗敷方式則生成多孔質鍍層，緻密性差，而在製程中鋁顆粒容易氧

*國立台灣工業技術學院機械工程研究所

Department of Mechanical Engineering, National Taiwan Institute of Technology, Taipei, Taiwan, R.O.C

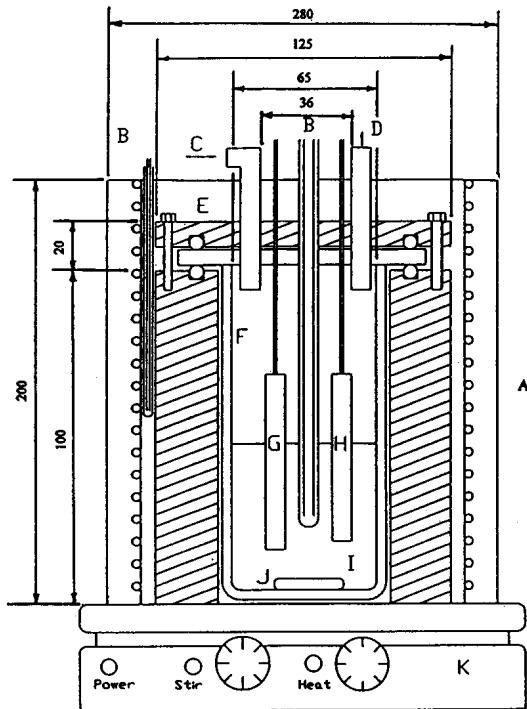
化，造成附著性的降低，且在熱腐蝕的環境中也容易積存有害熔鹽，加速熱腐蝕。真空沈積與離子蒸鍍沈積則因所得的鍍層厚度均極微小，一般僅能用在裝飾及光學功能，無法滿足鋼料工程上的應用需求，且對於需要長時間處於高溫環境下的機件而言，沈積被覆的方式更是不適合。因此在考慮厚度要求、均勻性、附著性及被覆品質等綜合條件時，則以電鍍方式最為適合。

關於電鍍鋁的製作，首推 Plotnikov⁽²⁾等人於 1933 年起始，但當時所得的鍍層品質很差。經過往後幾年的研究，得到一結論^(2,3)：由於電解鋁的電壓高於水的電解電壓，使得鋁鍍層無法從水溶性電解液中直接電鍍，只能在有機鍍浴或熔鹽⁽⁴⁾中進行。基於本實驗室之先前研究結果⁽⁵⁾以及成本上的考量，本實驗選用熔鹽鍍鋁。

對於實驗製程之開發，選擇良好的實驗設計法，可大幅地縮減實驗次數，進而節省成本，縮短實驗期限，提高設計彈性。田口博士提出之「田口式實驗計劃法」⁽⁶⁻¹⁰⁾，使用直交表設計，將結果以其所發展之計劃分析法，可將實驗規模減至最小，同時能評估各實驗參數的影響及兼顧到實驗結果的可靠度及高度再現性。由於田口式實驗計劃法效率高、方法簡便又具彈性，因此考慮應用到本研究。以鍍浴溫度、鍍浴濃度、電流密度及陰極表面粗糙度等四個參數，針對鍍層厚度，鍍層均勻性等實驗目標進行規劃，以期使熔鹽鍍鋁在 $1.2\text{A}\cdot\text{min}/\text{cm}^2$ 之定電荷輸入下，獲得一最佳鍍層品質及操作條件。

二、實驗方法

本實驗採用 S20CK 棒材為試驗材料，其化學成分(wt%)為碳：0.20，矽：0.18，錳：0.45，磷：0.025，硫：0.025，鐵：其餘。合金棒材經冷軋，於空氣爐中 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 、30 分鐘，空冷正常化後，經切割，銑削及研磨成 $70 \times 12 \times 2\text{mm}$



A : 加熱盤 B : 熱電偶 C : 氣氛入口 D : 氣氛出口
E : 鋁製鍍槽 F : 玻璃內襯 G : 陰極試片 H : 陽極鋁片
I : 煙囪鍍液 J : 鐵弗龍轉子 K : 磁極攪拌器

圖 1 自製熔鹽電鍍槽構造圖

Fig.1 Schematic diagram of the fused-salt plating tank

表 1 各因素水準值配置圖

Table 1 Control factors and levels

控制因素		水準 1	水準 2	水準 3
A	鍍浴溫度	170 $^\circ\text{C}$	185 $^\circ\text{C}$	200 $^\circ\text{C}$
B	鍍浴濃度	75%	80%	85%
C	電流密度	10 mA/cm ²	20 mA/cm ²	30 mA/cm ²
D	表面粗糙度	#100	#220	#1000

之片材。陽極為純度 99% 以上之純鋁片，電鍍浴組成為氯化鋁($\text{AlCl}_3 > 98\%$ ，無水，國產化學)與氯化鈉($\text{NaCl} > 99.9\%$ ，國產化學)。由於氯化鋁的高強吸水性及對人體組織細胞的強烈刺激性，因此本實驗之電鍍槽為玻璃製可密封式，並於電鍍時以氮氣填充電鍍槽內之剩餘空間。圖 1 為本研究所開發之密封式熔鹽電鍍槽配置圖。

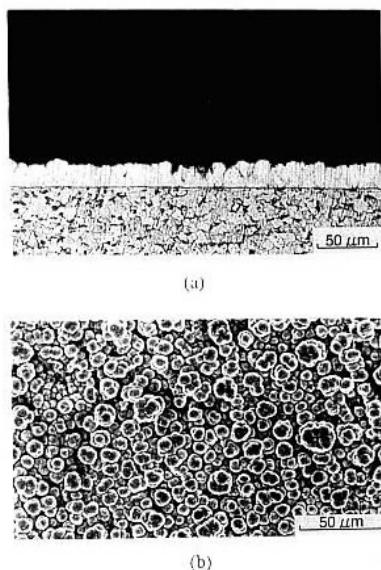


圖 2 參數組合[1111]電鍍後之鋁鍍層(a)截面金相
(b)表面 SEM 照片($170\text{ }^{\circ}\text{C}$, 75 %, $10\text{mA}/\text{cm}^2$, # 100)

fig.2 The morphologies of aluminum plating under [1111]condition($170\text{ }^{\circ}\text{C}$, 75 %, $10\text{mA}/\text{cm}^2$, #100)
(a) OM cross section, (b) SEM surface picture

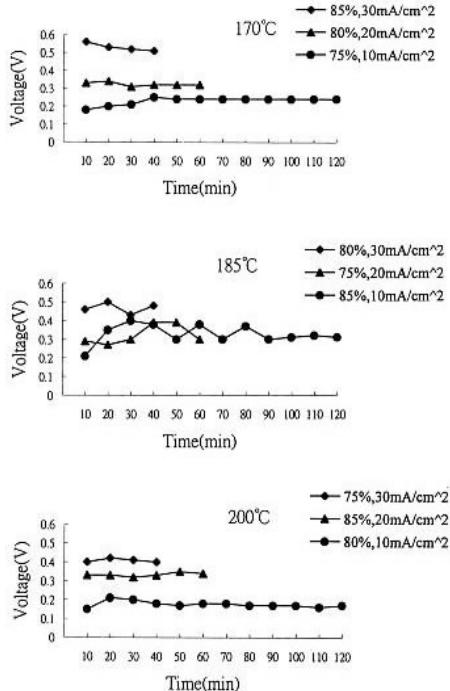


圖 3 本實驗鍍浴濃度、溫度與電壓值關係圖

Fig.3 The relationship of voltage,electrolyte concentration and electroplating temperature in this study

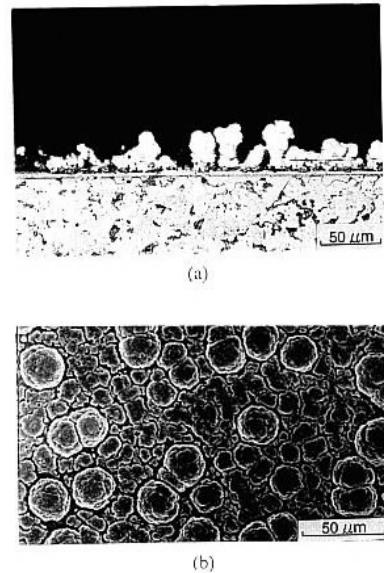


圖 4 參數組合[2231]電鍍後之鋁鍍層(a)截面金相(b)
表面 SEM 照片($185\text{ }^{\circ}\text{C}$, 80 %, $30\text{mA}/\text{cm}^2$, # 100)

Fig.4 The morphologies of aluminum plating under [2231] condition($185\text{ }^{\circ}\text{C}$, 80 %, $30\text{mA}/\text{cm}^2$, # 100),
(a) OM cross section,(b) SEM surface picture

層生長排列方式，乃是沿著陰極表面的研磨刮痕紋路方向而成長。

3.1.2 鍍浴溫度 $185\text{ }^{\circ}\text{C}$

在鍍浴溫度 $185\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之情況下，由於鍍浴溫度控制在氯化鋁沸點($182\text{ }^{\circ}\text{C}$)左右時，[2123]($185\text{ }^{\circ}\text{C}$, 75%, $20\text{mA}/\text{cm}^2$, #1000)、[2231]($185\text{ }^{\circ}\text{C}$, 80%, $30\text{mA}/\text{cm}^2$, #100)及[2312]($185\text{ }^{\circ}\text{C}$, 85%, $10\text{mA}/\text{cm}^2$, #220)三組控制參數所獲得的鍍層表面均顯示大小不同的圓形顆粒結構，致使鍍層平整性以及如圖 3 所見的電壓值均呈現劇烈的起伏，使得如表 3 及圖 4 所見的鍍層厚度標準差值均明顯增大。圖 4 為鍍浴參數[2231]電鍍後之鋁鍍層截面金相及表面 SEM 照片。然而如表 2 所見，其鍍層厚度隨著鍍浴濃度的增加而有變薄的趨勢。

3.1.3 鍍浴溫度 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$

在鍍浴溫度為 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 時，隨著鍍浴中氯化鋁濃度之增加，反而呈現出相當良好的平整性。此

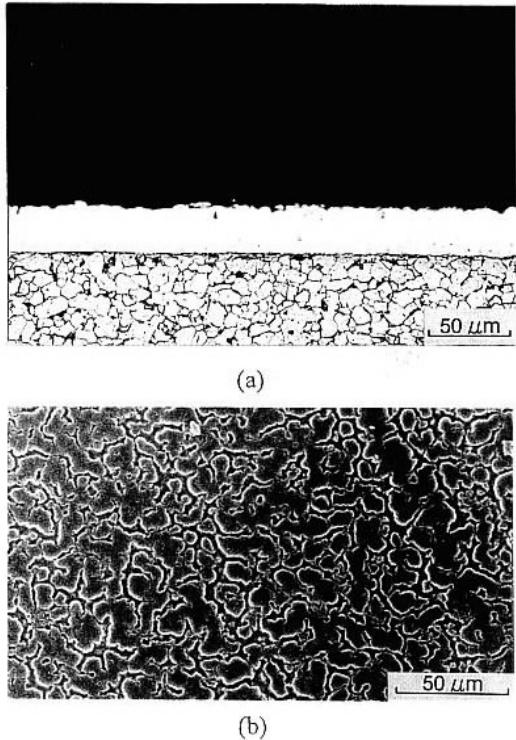


圖 5 參數組合[3321]電後之鋁鍍層(a)截面金相(b)表面 SEM 照片($200\text{ }^{\circ}\text{C}, 85\%, 20\text{mA/cm}^2, \#100$)

Fig.5 The morphologies of aluminum plating under [3321] condition ($200\text{ }^{\circ}\text{C}, 85\%, 20\text{mA/cm}^2, \#100$), (a) OM cross section,(b) SEM surface picture

表 4 S/N 比值回應表
Table 4 Analysis of S/N ratio for response

因素	平均厚度				平均厚度標準差				品質特性			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
水準												
1	23.26	26.91	26.53	26.54	-6.02	-13.34	-9.81	-11.25	17.24	13.57	16.72	15.29
2	27.37	26.99	27.59	26.17	-16.25	-7.51	-8.85	-11.10	11.13	19.48	18.74	15.07
3	28.11	24.85	24.62	26.03	-6.80	-8.23	-10.24	-6.72	21.31	16.62	14.20	19.31
差異值	4.85	2.14	2.97	0.51	10.23	5.83	1.57	4.53	10.81	5.91	4.54	4.24

外，隨著電流密度的提高，如表 3 所見，其表面鍍層的均勻性有下降之趨勢。圖 5 為鍍浴參數[3321]($200\text{ }^{\circ}\text{C}, 85\%, 20\text{mA/cm}^2, \#100$)電鍍後之鋁鍍層截面金相及表面 SEM 照片。如圖所見，由此參數所獲得之鋁鍍層厚度較厚，且較平整均勻。

3.2 品質測試

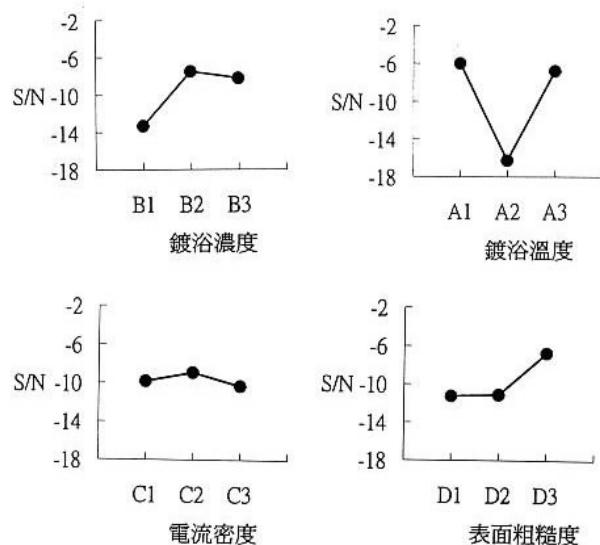


圖 6 鍍層平均厚度回應圖

Fig.6 Control factor effects on average thickness coatings

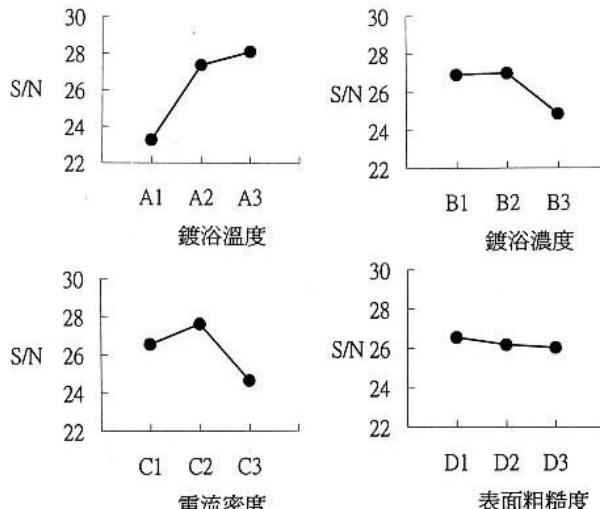


圖 7 鍍層平均厚度標準差回應圖

fig.7 Control factor effects on standard deviation of average thickness of coatings

在鍍層厚度方面，其厚度的量測為金相照片放大後的測量數據。此品質特性為獲得較大的值，因此在計算 S/N 比值⁽⁵⁾時，以望大特性處理之。

在鍍層厚度均勻性方面，由統計上，標準差(σ)是指偏離平均值的差異量。在本實驗中，標準差的大小可視為鍍層均勻性的指標。標準差的計算同先前之研究⁽⁵⁾。將每一參數組合中 20 組

表 5 確認實驗之鍍層厚度、標準差

Table 5 Average thickness of coatings and standard deviation of confirmation experiment

因素	3223										單位: μm	S/N
平均	27.1	25.0	25.8	24.2	22.9	25.5	27.4	30.9	29.8	29.5	28.57	
厚度	26.6	27.9	28.2	25.5	23.4	23.1	33.8	30.1	28.5	29.5		
標準差	0.65	1.55	1.06	0.53	1.55	1.00	1.60	1.30	1.06	0.53	-2.39	
綜合特性	0	1.19	1.95	1.30	1.06	1.06	1.99	1.99	1.06	1.76		
	26.18											

鍍層厚度量測值，分別求其標準差，再經望小特性計算式⁽⁵⁾運算後可得表 3 之 S/N 比。

3.3 綜合品質特性之最適條件

表 4 為各參數三水準間的 S/N 比值回應表，將此結果以曲線來描繪，則可得圖 6、7 的回應圖，由綜合品質特性可知：本熔鹽電鍍鋁實驗在 1.2 A-min/cm² 的定電荷量輸入下之最適參數組合為[3223]，亦即鍍浴溫度 200 °C、AlCl₃ : NaCl = 80 wt% : 20wt%、電流密度 20 mA/cm²、陰極表面粗糙度為 1000 mesh 砂紙研磨狀態。推定最佳條件的品質特性，其目的是在與確認實驗的實驗值相比較，以驗證實驗的再現性。若估計值與實驗值近似(約 90%)，則表示整個過程極為成功，故再現性良好。若估計值與實驗值差異很大，則表示實驗的再現性很差，須重新評估、設計。

在此，利用與工程平均之間的差之方法來推定，捨棄貢獻度較低的 D 因素。

$$\begin{aligned}\eta &= T + (A_3 - T) + (B_2 - T) + (C_2 - T) \\ &= A_3 + B_2 + C_2 - 2T \\ &= 21.30 + 19.48 + 18.74 - 2 \times 16.56 \\ &= 26.41(\text{dB})\end{aligned}$$

利用最佳參數組合[3223]對最適條件之效果推定值加以確認。由表 5 確認實驗之數據與計

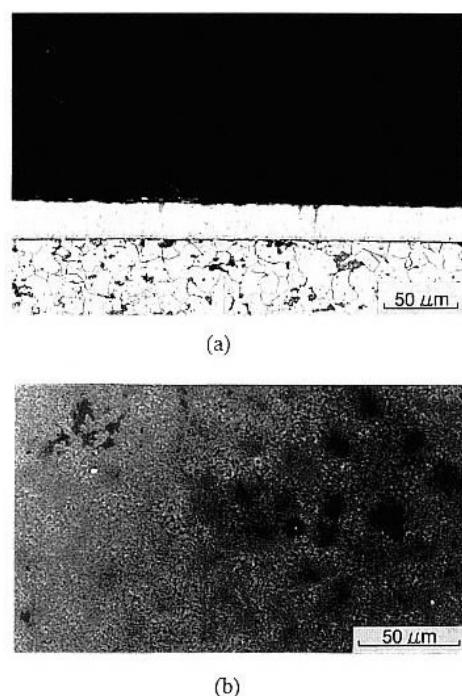


圖 8 最佳參數 A₃B₂C₂D₃ (a)截面金相 (b)表面 SEM 照片

Fig.8 The morphologies of aluminum plating under the optimum electroplating condition (200 °C, 80%, 20mA/cm², #1000), (a) OM cross section, (b) SEM surface picture

算之 η 值可知相差無幾，顯示其再現性良好，實驗成功。確認實驗之截面金相和表面 SEM 照片如圖 8 所示。

3.4 鍍層結合性

在鍍層結合性方面，根據拉伸試驗測試結果，在低碳鋼基材上利用確認實驗條件熔鹽電鍍法所得的鍍鋁層，其抗拉強度已超過塗層膠 45MPa 的強度，顯示極為高強的結合性。

四、討論

4.1 數據分析

4.1.1 鍍層厚度

由圖 6 及表 4 之回應圖表顯示，在定電荷量

表 6 ANOVA 分析表
Table 6 Results of ANOVA

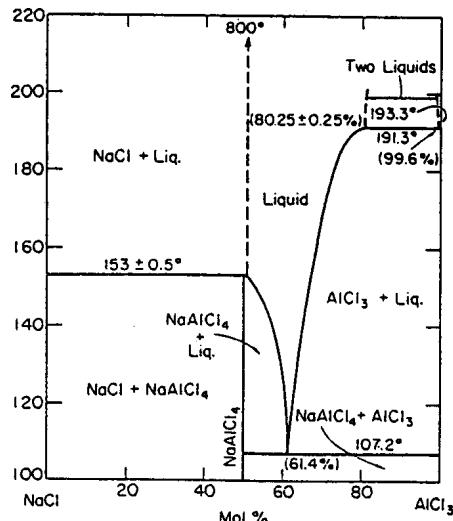
	平均厚度				平均厚度標準差			
	平方和	自由度	變異數	F 值	平方和	自由度	變異數	F 值
SS	df	V		SS	df	V		
A	3872.1	2	1936.1	86.66	333.4	2	166.7	22.08
B	455.3	2	227.7	10.19	100.7	2	50.3	6.67
C	1159.8	2	579.9	25.96	0.6	2	0.3	0.04
D	215.6	2	107.8	4.83	16.1	2	8.0	1.06
e	3820.2	171	22.3		1290.7	171	7.5	
T	9523.1				1741.4			

下，鍍層厚度隨著鍍浴溫度之昇高而增加，至 200 °C 時可得最大厚度，鍍浴 AlCl₃ 濃度以 80% 較佳，電流密度則控制在 20mA/cm² 時有最大厚度值，而陰極表面粗糙度作用不明顯，僅隨表面粗糙度的變粗而稍有增加之趨勢。表 6 為變異數分析表，如表所見，在本研究選用之四項因素中，鍍浴溫度 F 值影響鍍層厚度之作用最為劇烈，其次是電流密度和鍍浴濃度，表面粗糙度則作用較小。此結果和表 4 之 S/N 比回應表相互印證，鍍浴溫度差距 4.85dB 值居冠，其次是電流密度和鍍浴濃度分別為 2.97dB 以及 2.14dB，表面粗糙度僅差異 0.51dB 而已，顯示傳統的變異數分析法與田口式實驗設計法，在本研究中均具有適用性和一致性。

4.1.2 鍍層厚度均勻性

由圖 7 及表 4 回應圖表顯示在定電荷量下，鍍浴溫度仍舊是主宰鍍層均勻性之控制因素，各水準間差異明顯，且於 185 °C 之沸點溫度附近對均勻性之傷害最大，其值高達 10.23dB。其次在鍍浴 AlCl₃ 濃度控制水準值在 80% 時有最大值的出現，表面粗糙度則以愈細緻之陰極表面可獲得較佳的平整性，至於電流密度對鍍層均勻性的影響和其它三項控制因素相比則其作用顯得不明顯。

由傳統變異數分析表，可得到相同結論，最顯著的因素為鍍浴溫度和鍍浴濃度，其 F 值為 22.08 和 6.67 分居第一、二位，而電流密度和陰

NaCl-AlCl₃ (concl.)圖 9 氯化鋁-氯化鈉平衡相圖⁽¹²⁾Fig. 9 Phase diagram of AlCl₃-NaCl⁽¹²⁾

極表面粗糙度作用對鍍層均勻性的影響，一如田口式之分析，顯得較為有限。

4.2 鍍浴溫度的影響

觀察本實驗熔鹽電鍍過程，如圖 3 所見，電鍍浴之電阻值隨著溫度的提高而有下降的趨勢，使得整個系統之導電性提高。圖 9 為 AlCl₃-NaCl 平衡相圖，顯示在室溫至 AlCl₃-NaCl 之共晶溫度(107.2 °C)時，熔鹽以 NaAlCl₄ 之錯合物(complex)和 AlCl₃ 之形態存在，高於共晶溫度後，NaAlCl₄ 開始變成液態，使鍍槽內之鍍浴成為 AlCl_{3(s)} 及液相之兩相共存狀態。依杜道斌⁽¹¹⁾之理論，熔鹽電鍍之活性物質 Al³⁺ 是以 NaAlCl₄ 錯合物鹽的形態存在於鍍浴中，在電極作用下，促使 Al³⁺ 向陰極表面遷移，並在其表面獲得三個電子後，變成活性的鋁原子沈積。高溫時，離子擴散能力和遷移速度提高，且高溫增加了液相的含量以及提高了鍍浴的導電性，使得鍍層厚度明顯增厚，造成如圖 6 平均厚度回應圖 A 曲線所見之結果。

在鍍層厚度均勻性方面， AlCl_3 的沸點低於熔點，為 182°C ⁽⁴⁾。因此當鍍浴溫度超過沸點時，部份未受 NaCl 穩定化的 AlCl_3 即發生昇華，於略高於沸點之溫度，如 185°C ，由於汽化之驅動力(driving force)較小，因此在液態熔鹽內的氣態相易以不導電之氣相非均質地(heterogeneously)析出於試片表面，於較高溫時其氣相則較易均質地(homogeneously)形成於鍍浴。然而非均質析出將對鍍層造成較嚴重的衝擊現象，並產生部份的絕緣效果，使鍍層均勻性變差，因此在圖 7 平均厚度標準差回應圖 A 曲線中可見， 185°C 鄰近沸點之溫度時鍍層厚度之差異性最為激烈。而於低溫 170°C 時平整性最為優良。

4.3 鍍浴濃度的影響

$\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ 熔鹽電鍍，主要是由 NaAlCl_4 錯合物的解離後，使金屬鋁離子還原成金屬的結晶過程。在本研究中，如圖 6 鍍層厚度回應圖和圖 7 之鍍層厚度標準差回應圖，高濃度鍍浴得到的鍍層較薄，但均勻性卻較佳。

在高濃度時，由 $\text{AlCl}_3 - \text{NaCl}$ 相圖中利用橫桿定律可知 $\text{NaAlCl}_4(\text{l})$ 含量較少，故於高濃度所得之鋁鍍層應較薄，這和圖 6 鍍層厚度回應圖 B 曲線中可得到相同結論。

在鍍層均勻性方面，由於在電鍍過程中，若陽極之溶解反應速率和陰極之析出反應速率不同時，會產生濃差極化現象。在高濃度時，由於 $\text{AlCl}_3(\text{s})$ 之 wt% 增加，造成鍍浴之黏性增加，再加上濃差極化的增大，使得外加過電壓須朝更高的方向移動，提高陰極極化效果，造成均一電著性增加，使鍍層均勻性變好。因此如圖 7 鍍層厚度標準差回應圖 B 曲線，在低濃度的 75wt\% AlCl_3 時，其均勻性最差，而於較高濃度時其平整性較佳，且於圖 5 表面 SEM 照片中可看出，高濃度時鋁顆粒傾向於變細、集結，形成相當平整的表

面。

4.4 電流密度的影響

由圖 6 之 C 曲線可看出，在電流密度 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 時，陽極金屬鋁離子的溶解、錯合物的解離和陰極電解析出形成良好的匹配作用，故呈現最大鍍層厚度。

電流密度對鍍層均勻性的影響較為有限，由圖 7 之 C 曲線中可看出其呈現平緩趨勢。

4.5 陰極表面粗糙度的影響

由圖 6 之 D 曲線可看出，較粗糙的表面可提供更多的表面供鋁離子附著，故可得較大的厚度，且依粗糙度的變細而稍有減少的趨勢。

在鍍層厚度均勻性方面，光滑的表面電流分佈均勻，鍍層可平整地在其上成長，而粗糙的表面因高低起伏而造成鋁原子在尖端和山谷地帶成長，造成鍍層表面的不均勻性。是以由圖 7 之 D 曲線所見，經 1000 號砂紙研磨之試片表面，具有最佳的鍍層均勻品質。

五、結論

- 由田口式實驗計劃法對各因素分析後顯示：影響鍍層厚度最顯著之因素，依次為鍍浴溫度、電流密度、鍍浴濃度、表面粗糙度；而影響鍍層厚度均勻性最顯著之因素為鍍浴溫度、鍍浴濃度、陰極表面粗糙度和電流密度。
- 較高的鍍浴溫度主要是藉由增加 NaAlCl_4 所存在的液態相之含量，提高導電性來得到較大厚度；但在 AlCl_3 之沸點溫度(182°C)附近時，由於汽相 AlCl_3 於試片表面之非均質析出，對鍍層厚度均勻性有極不良之影響。
- 鍍浴濃度之影響主要是受平衡相圖中 NaAlCl_4 之百分比而定，在低濃度的 AlCl_3 中因 NaAlCl_4

之液態相之增加而有較大之厚度；但於高濃度時，因濃差極化等因素使均一電著性較佳。

4. 陰極表面粗糙度對鍍層厚度均勻性作用較為顯著，愈粗糙的表面其平整性愈差，但於相同輸入電荷量時，所得厚度較大。

5. 以高鍍層厚度，高均勻性為電鍍品質要求目標，在 $1.2\text{A}\cdot\text{min}/\text{cm}^2$ 定電荷量輸入下之最佳製程參數為 $\text{AlCl}_3 : \text{NaCl} = 80\text{wt\%} : 20\text{wt\%}$ ，溫度控制在 200°C 、電流密度 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ ，表面粗糙度經 1000mesh 砂紙研磨時可得最佳鍍層品質特性。

誌謝

本研究經費承蒙國科會計劃 NSC83-0405-E011-010 資助，特此致謝。

參考文獻

1. ASM Metals Handbook, 9th Ed., 5 (1983) 333.
2. E.Peled and E.Gileadi, J.Electrochem. Soc., 119 (1972) 57.
3. G.A.Capuano and W.G.Davenprot, J.Electrochem. Soc., 118 (1971) 1688.
4. W.J.Kroll, Electrometallurgy, (1944) 551.
5. 郭朝洲，in：田口式實驗設計於有機鍍鋁之應用，國立台灣工業技術學院機械研究所碩士學位論文，台北（1994）。
6. D.M.Byrne and S.Taguchi, Quality Progress, (December 1987) 19.
7. 黃永東、趙平宜、林欽文，中國機械工程學會研討會論文集（控制組），高雄市（1992）517。
8. 賀全慶，品質管制月刊，Vol.30, 48。
9. 鐘清章校訂，in：田口式品質工程導論，中華民國品質管制學會，台北（1993）。
10. T.P.Ryan, in : Quality Progress, (1988) 34.
11. 杜道斌，金屬熱處理（中國），第 10 期，16。

12. The American Ceramic Society., in :Phase Diagrams for Ceramists, Vol.3, 336.