

鋼材被覆不同組成的鈦鎳薄膜之窩蝕行爲

張景棠 何主亮

Cavitation Erosion Behavior of Steel Coated with TiNi Films in Different Compositions

J. T. Chang and J. L. He

摘 要

鈦鎳介金屬被公認有優異的擬彈性而能抵抗窩蝕，但其昂貴的價格促成薄膜化的動機。本研究以陰極電弧放電沉積法在 S48C 中碳鋼表面被覆鈦鎳薄膜，藉改變靶組成來控制鍍膜成份，並探討鍍膜之成份、微結構對鍍膜電化學特性的影響，以及在不同環境中鍍層抗窩蝕性的實證效果。

研究結果顯示使用成份 $Ti_{50}Ni_{50}$ 、 $Ti_{55}Ni_{45}$ 及 $Ti_{60}Ni_{40}$ 的靶材進行被覆，分別得到 $Ti_{51}Ni_{55}$ 、 $Ti_{45}Ni_{51}$ 及 $Ti_{51}Ni_{49}$ 的鍍膜組成，鍍膜結晶性隨含鈦量增加而提高。窩蝕結果顯示：三種鍍膜在純水、3.5wt% NaCl 及 3.5wt% HCl 水溶液中皆有保護基材的效果，但是在鹽水及鹽酸溶液腐蝕性環境中的保護能力降低，其中以 $Ti_{60}Ni_{40}$ 、 $Ti_{55}Ni_{45}$ 靶材所製得之鍍膜在此二環境有較低的窩蝕損失。在純水中，不同組成的鍍膜有著幾乎相同的抗窩蝕效果，但在後二者的環境中，有了電化學腐蝕反應的共同參與，使得原本在純水中並非重要因素的鍍膜組成，其重要性就被突顯出來了。富鈦的鍍膜組成或較高的結晶性會降低鍍膜在鹽水中的腐蝕電流及提高孔蝕保護電位，或因降低鹽酸溶液中的腐蝕電流，故顯現出較低的窩蝕損失。

關鍵詞：鈦鎳介金屬、微觀組織、陰極電弧放電離子被覆、窩蝕、動電位極化。

ABSTRACT

TiNi intermetallic compound is considered for its pseudoelasticity to the application of cavitation resistance. It is however expensive and motivated the introduction of thin film process. Cathodic arc plasma deposition was therefore used to deposit TiNi films on S48C medium carbon steel substrate to reveal the film composition and microstructure effect on the cavitation resistance, as well as electrochemical behavior in different environments.

Experimental result shows that the film compositions were $Ti_{45}Ni_{55}$, $Ti_{49}Ni_{51}$ and $Ti_{51}Ni_{49}$ when target composition $Ti_{50}Ni_{50}$, $Ti_{55}Ni_{45}$ and $Ti_{60}Ni_{40}$ were used. Cavitation resistance of all coated specimens in fresh water were significantly increased. Whereas in 3.5 wt% NaCl solution and 3.5 wt% HCl solution, the cavitation weight loss of specimen is higher than the specimen in fresh water. In fresh water, the films with different compositions almost have the same weight loss. Film composition does not influence the cavitation resistance of films in this

* 逢甲大學材料科學研究所

* Department of Materials Science, Feng Chia University, Taichung, Taiwan

regard. It however causes the difference in weight loss of specimens by suffering the electrochemical reactions that occurs in NaCl solution and HCl solution. Ti-rich film composition may reduce I_{corr} and give rise to E_{pp} of specimens in 3.5wt% NaCl solution, or reduce I_{corr} of specimens in 3.5wt% HCl solution. This explains that the films prepared by using $Ti_{60}Ni_{40}$ and $Ti_{55}Ni_{45}$ target have superior cavitation resistance.

Key words: Nickel titanium, Microstructure, Cathodic arc plasma deposition, Cavitation erosion, Potentiodynamic polarization.

一、前言

TiNi 合金除了形狀記憶效應的應用外，其本身亦擁有擬彈性(Pseudoelasticity)可以忍受部份塑性變形仍能回復原形，同時有優秀抗蝕性，所以部份學者試圖將 TiNi 合金運用在抵抗液體環境中的各種應力破壞。例如一項研究中發現鈦鎳合金塊材在抗液體、固體顆粒與液體混合沖擊，以及抗窩蝕(Cavitation erosion)都有良好的效果⁽¹⁾，另外 Richmen 等人的研究中⁽²⁾認為 B2-TiNi 的擬彈性“應力誘發麻田散體變態”(Stress-induced martensitic transformation)有助於抗疲勞性，並以爆炸銲接法(Explosive welding)將 TiNi 薄板施工在鋼材表面⁽³⁾，得到優越的抗窩蝕效果。但由於 TiNi 合金價格昂貴，以塊材使用時成本極高，因此將 TiNi 加以薄膜化除了能夠降低成本，還能使用在微小元件上⁽⁴⁾，擴大其應用範圍。

目前鈦鎳薄膜化的製程，先後有濺鍍法(Sputter deposition)⁽⁵⁻⁷⁾和中空陰極放電法(Hollow cathode discharge deposition)⁽⁸⁾，唯這些方法所得鍍膜必須經由後熱處理，始能得出結晶性結構以供使用。本研究室在 1997 年成功地以陰極電弧放電法(Cathodic arc plasma ion plating)在 S48C 中碳鋼表面被覆鈦鎳薄膜⁽⁹⁾。且得知在足夠的基材偏壓下，可以不用再經過後熱處理而直接得到具有結晶相的鈦鎳薄膜，並觀察到改變靶材組成會形成不同組成比例、晶相及結晶程度的鍍膜。隨靶材鈦含量增加，以 $Ti_{50}Ni_{50}$ 、 $Ti_{55}Ni_{45}$ 、 $Ti_{60}Ni_{40}$ 靶材

進行被覆，分別得到 $Ti_{45}Ni_{55}$ 、 $Ti_{49}Ni_{51}$ 及 $Ti_{51}Ni_{49}$ 的鍍膜組成。並且在後續的研究中發現，以 $Ti_{50}Ni_{50}$ 靶材所鍍得 $Ti_{45}Ni_{55}$ 鍍膜具有抵抗窩蝕的效果⁽¹⁰⁾，故本研究則針對不同靶組成 $Ti_{50}Ni_{50}$ 、 $Ti_{55}Ni_{45}$ 、 $Ti_{60}Ni_{40}$ 所得鍍膜進行窩蝕試驗，探討鍍膜微觀組成及結晶性對其抗窩蝕性的影響。並量測被覆試片的電化學性質，以期了解鍍膜在有否腐蝕性的溶液中之抗窩蝕能力差異

二、實驗方法

陰極電弧放電離子被覆技術是倚靠電弧放電原理，將靶材表面蒸發並離子化，藉著對基材施以負偏壓，吸引靶材離子沉積在基材表面形成鍍膜。從過去的研究中發現，採用陰極電弧放電被覆法沉積 TiNi 薄膜於 S48C 中碳鋼基材上，以高基材偏壓(-800V)下所得之結晶性鍍膜有較佳的抗窩蝕效果⁽¹⁰⁾，故本研究一律將基材偏壓控制在 -800V，改變靶組成，探討所得不同組成鍍膜在不同溶液中的窩蝕行為。

研究中之中碳鋼 S48C 試片加工成螺絲狀，如圖 1 所示，以便在後續進行窩蝕試驗時固定在振盪頭(Horn)上，試片頂面拋光成鏡面，TiNi 鍍層則被覆在試片頂面。被覆設備如圖 1 所示，表 1 為各項被覆參數。被覆過程先進行氫離子轟擊，以清潔與預熱基材，增加鍍膜附著性，接著引發電弧進行 TiNi 離子轟擊 5 分鐘，此一階段之作用在於藉助較高的基材偏壓使初期成長的鍍膜與基材之間有效結合。跟著進行 TiNi 鍍膜被覆 30 分鐘。

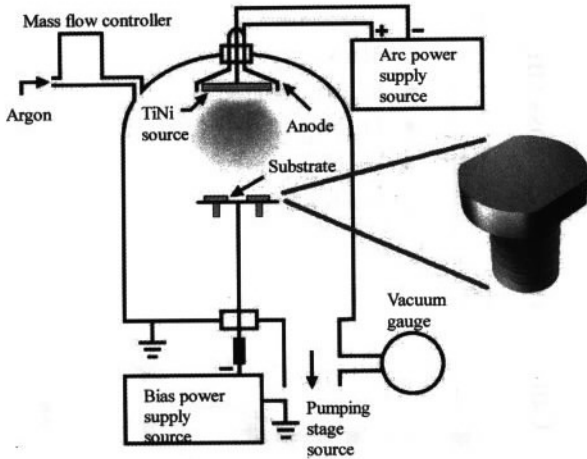


圖 1 研究中所使用之陰極電弧放電被覆設備示意圖及試片外觀。

Fig. 1 Schematic diagram of a cathodic arc plasma ion plating system and the specimen geometry.

表 1 被覆 TiNi 鍍膜的各項參數

Table 1. TiNi deposition parameters used in this study

沉積參數	數值
基材	S48C 中碳鋼
陰極電壓(V)	20
零極電流(A)	50
沉積時間(min)	30
壓力(mTorr)	200
基材偏壓(V)	-800
靶組成(at%)	Ti ₅₀ Ni ₅₀ , Ti ₅₅ Ni ₄₅ , Ti ₆₀ Ni ₄₀

窩蝕試驗依照 ASTM G32-85 標準，振盪頻率 20kHz，振幅 50 μ m，分別在純水、3.5wt% NaCl 水溶液、3.5wt% HCl 水溶液三種不同環境進行。窩蝕設備如圖 2 所示。每隔 15 分鐘測量一次試片重量損失，並用掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscope, SEM)進行表面觀察，X 光繞射儀(X-ray diffraction, XRD)觀察結晶結構變化。

另外以恆電位儀量測試片的動電位極化曲線(Potentiodynamic polarization curve)，自 -1.2V 至 +0.5V (S.C.E.)間，以 20mV/sec 對鍍膜試片被覆面進行循環掃描量測，探討試片在上述溶液的動電位極化行為。

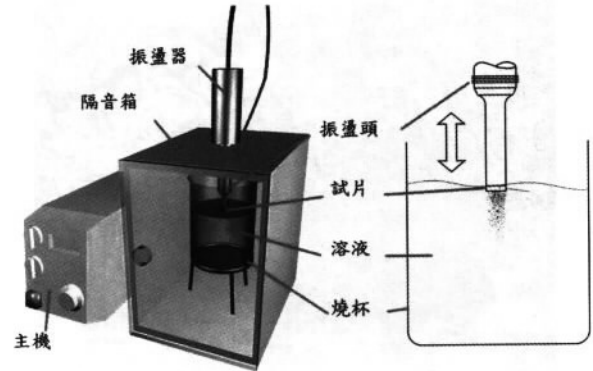


圖 2 研究中所使用的窩蝕試驗設備示意圖。

Fig. 2 Experimental setup of the cavitation erosion test.

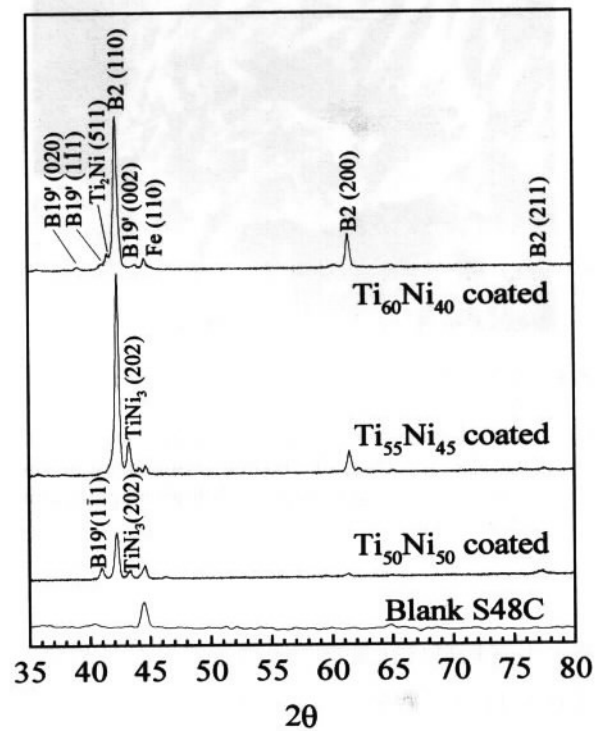


圖 3 三種靶組成所得鍍膜的 XRD 結果。

Fig. 3 XRD patterns of the films deposited by using different target composition.

三、結果與討論

1. 鍍膜微觀組織

圖 3 為三種不同靶組成所得鍍膜之 XRD 圖，

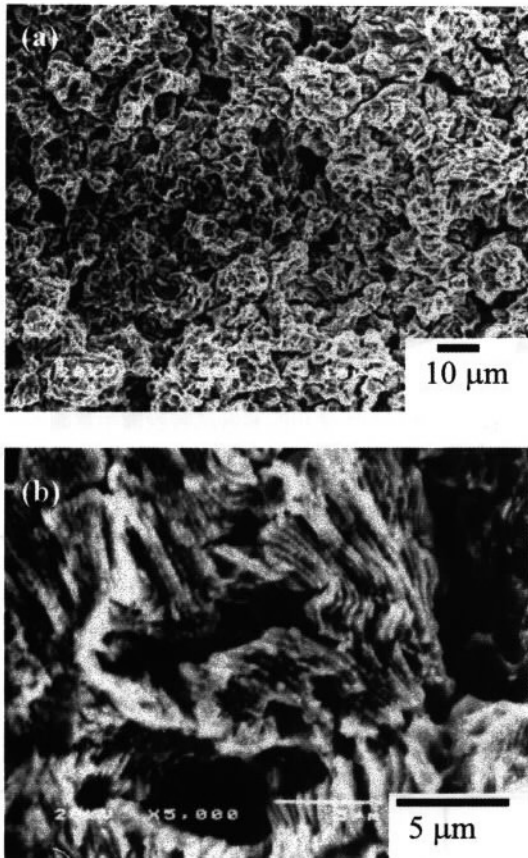


圖 4 S48C 碳鋼基材在純水中經過 60 分鐘窩蝕試驗後的表面形態。(a)低倍觀察 (b) 高倍觀察

Fig. 4 Surface morphology of the uncoated S48C medium carbon steel specimen after 60 min cavitation test in fresh water. (a)low magnification (b)high magnification observation.

顯示出當靶材含鈦量增加，鍍膜的結晶性也隨之提高，TEM 之觀察亦證實此點⁽⁹⁾，由原本的富鎳相轉變至接近等原子比甚至到富鈦組成 Ti_2Ni 相。經 EDS 證明鍍膜成份隨靶材鈦含量增加而分別為 $Ti_{45}Ni_{55}$ 、 $Ti_{49}Ni_{51}$ 及 $Ti_{51}Ni_{49}$ ，和 XRD 結果符合。根據前人的研究⁽¹¹⁾，當鍍膜鈦含量在 67at.% 以下時，鍍膜結晶的活化能隨鈦含量增加而減低，所以在靶材鈦含量較高時所得鍍膜越容易形成結晶，因此才會有其表面形態和結晶性上的差異。表面狀態對窩蝕初期損失有相當大影響，因為試片表面的不平整處會成為液流集中處，增加誘發氣泡

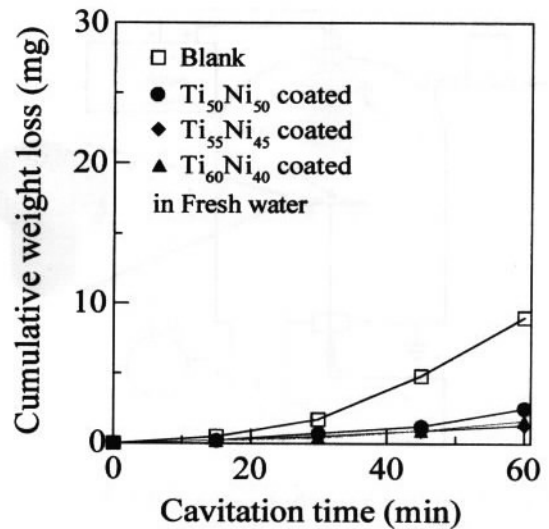


圖 5 未鍍試片與三種靶組成所得鍍膜試片在純水中的窩蝕試驗重量損失曲線。

Fig. 5 Cumulative weight loss of specimens deposited by using different target composition as a function of cavitation time. Specimens were tested in fresh water.

的機會。而三種鍍膜的表面在 SEM 的低倍率觀察下並無不同，必須在高倍率觀察時才能發現細部的起伏是隨鈦含量提升而增加。

2. 窩蝕試驗結果

首先，在純水環境中的窩蝕試驗結果，圖 4 是未鍍基材 S48C 碳鋼經過 60 分鐘的窩蝕試驗後的表面，原本平整的表面已經被破壞成含有許多深孔的狀態，其中比較軟的肥粒鐵因為應力的破壞而剝離脫落，顯露出比較堅硬的波來鐵部分，如圖 4(b)所示。純水中窩蝕試驗的試片重量損失曲線如圖 5 所示，可以發現三種靶材所得鍍膜皆有助於基材 S48C 中碳鋼的抗窩蝕性，有效降低損失達 3 至 4 倍，充分證實鈦鎳薄膜的擬彈性發生作用，有效抵消窩蝕的機械作用力。鍍膜在經過 60 分鐘的窩蝕後，大部份仍未流失並保持在基材表面，如圖 6(d)所示。

雖然在重量損失上，三種鍍膜並無明顯差異，然仔細觀之，以 $Ti_{50}Ni_{50}$ 靶材所得鍍膜損失最大，

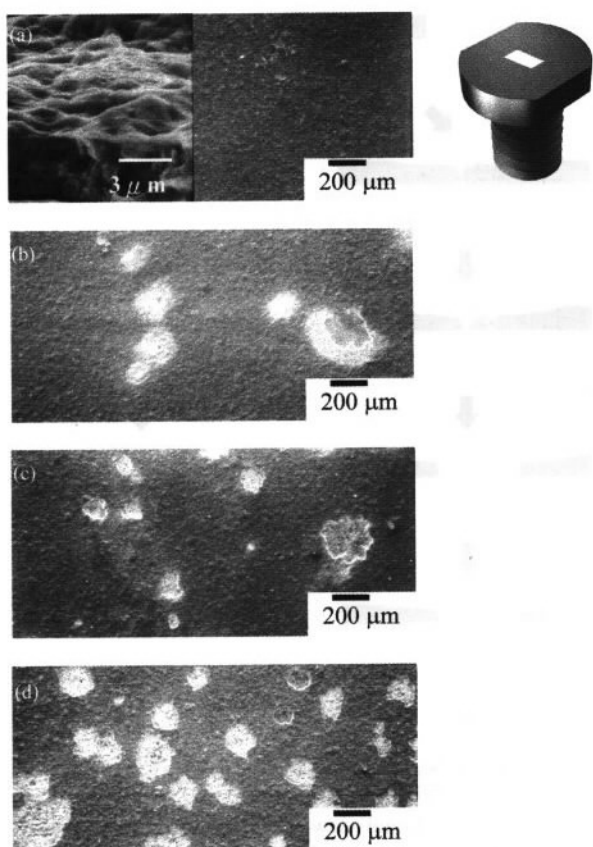


圖 6 $Ti_{55}Ni_{45}$ 靶材所得鍍膜在(a)窩蝕前，以及在純水中經窩蝕(b)15、(c)30、(d)60 分鐘後的表面形態。右上角所示為觀察區塊。圖(a)左方為高倍率鍍膜截面。

Fig. 6 Surface morphology of the specimens (a) as deposited by using target $Ti_{55}Ni_{45}$ and cavitated in fresh water for (b) 15min (c) 30 min and (d) 60 min. Picture in right-up side indicates observing area. Left hand image in Fig. 6(a) shows higher magnification.

而 $Ti_{55}Ni_{45}$ 靶與 $Ti_{60}Ni_{40}$ 靶材所得鍍膜則有較佳且相近的表現，所以再對此二組成鍍膜進行觀察。從兩種鍍膜的各窩蝕階段表面觀察中發現，不同組成的鍍膜其窩蝕破壞的過程有所差異。從圖 6 與圖 7 中比較 $Ti_{55}Ni_{45}$ 靶材與 $Ti_{60}Ni_{40}$ 靶材所得鍍膜在純水中各窩蝕階段的試片表面，發現 $Ti_{55}Ni_{45}$ 靶材所得鍍膜的窩蝕過程是以比較大而疏散的分佈，並且以破壞區或塑變區的中心再向下深入，形成較深且達到基材的孔洞，如圖 8(a)所示。 $Ti_{60}Ni_{40}$ 靶材所得鍍膜的窩蝕破壞是以較細小的破壞區及

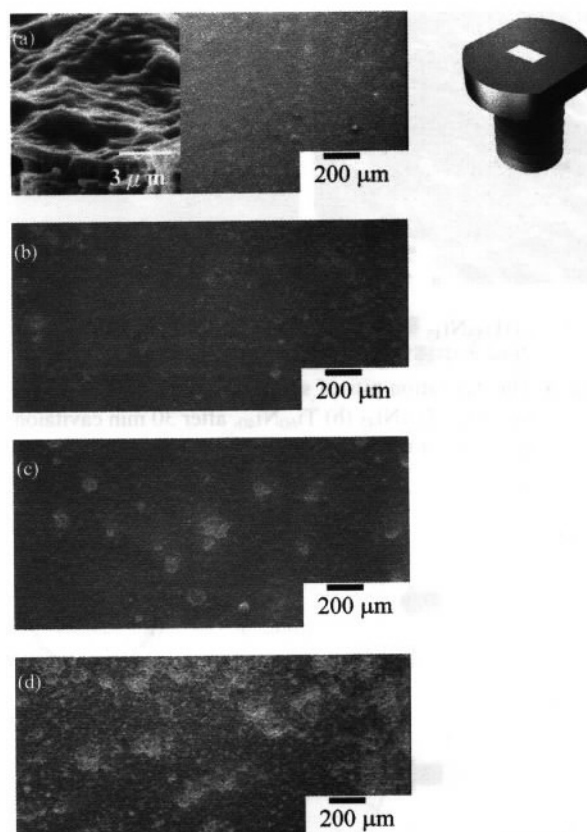


圖 7 $Ti_{60}Ni_{40}$ 靶材所得鍍膜在(a)窩蝕前，以及在純水中經窩蝕(b)15、(c)30、(d)60 分鐘後的表面形態。右上角所示為觀察區塊。圖(a)左方為高倍率鍍膜截面。

Fig. 7 Surface morphology of the specimens (a) as deposited by using target $Ti_{60}Ni_{40}$ and cavitated in fresh water for (b) 15min (c) 30 min and (d) 60 min. Picture in right-up side indicates observing area. Left hand image in Fig. 7(a) shows higher magnification.

塑變區密集地分佈在表面上，而破壞的坑洞較淺，如圖 8(b)所示。圖 9、10 表示兩種鍍膜破壞過程。

推測兩種鍍膜之所以呈現出不同的窩蝕形態，可能是兩種鍍膜有不同的表面缺陷形態，導致窩蝕點的分佈有所差異，從圖 6(a)與圖 7(a)左方鍍膜截面可以看出， $Ti_{55}Ni_{45}$ 靶所得鍍膜表面較平整， $Ti_{60}Ni_{40}$ 靶所得鍍膜則有較大的高低起伏，而表面起伏處會成為氣泡形成點，因此 $Ti_{55}Ni_{45}$ 靶所得鍍膜較不平整處會先成為主要攻擊點，而 $Ti_{60}Ni_{40}$ 靶

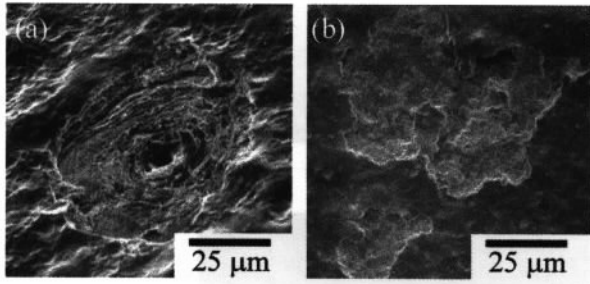


圖 8 (a)Ti₅₅Ni₄₅ 靶材所得鍍膜 (b)Ti₆₀Ni₄₀ 靶材所得鍍膜在純水中經窩蝕 30 分鐘後的蝕孔形態。
Fig. 8 The cavitation pits of specimens deposited by using target (a) Ti₅₅Ni₄₅ (b) Ti₆₀Ni₄₀, after 30 min cavitation test in fresh water.

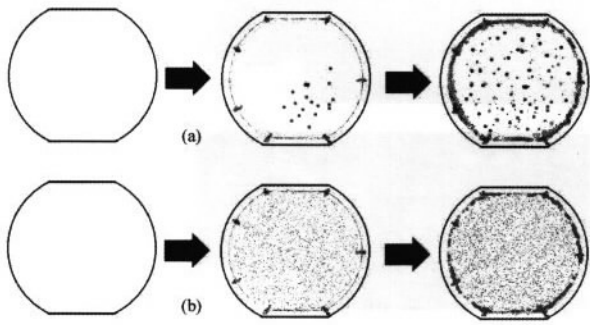


圖 9 鍍膜窩蝕過程試片表面上視示意圖，(a)為 Ti₅₅Ni₄₅ 靶所得鍍膜，(b)為 Ti₆₀Ni₄₀ 靶所得鍍膜。
Fig. 9 Top-view schematic illustration of cavitation propagation on specimens deposited by using target (a) Ti₅₅Ni₄₅ (b) Ti₆₀Ni₄₀.

所得鍍膜則有較多的氣泡成核點，所以形成兩種鍍膜上的孔穴疏密不同。亦有可能是因為 Ti₅₅Ni₄₅ 靶材所得鍍膜含有脆性的 TiNi₃ 相如圖 3 所示，當鍍膜受到應力時與 B2 相之間不同的塑變機制，導致之間出現微裂縫，形成窩蝕攻擊點。而 Ti₆₀Ni₄₀ 靶材所得鍍膜則為 B2 與 B19' 兩種有抗窩蝕特性的相，所以有比較均勻且淺的孔洞分佈，關於第二點仍需進一步證實。

圖 11 與圖 12 是 Ti₅₅Ni₄₅ 靶所得鍍膜表面與 Ti₆₀Ni₄₀ 靶所得鍍膜在各窩蝕階段之 XRD 圖形。圖中可以發現：以 B2(110)訊號峰為例，訊號強度隨窩蝕時間增加而下降，基材的 Fe(110)訊號峰強度

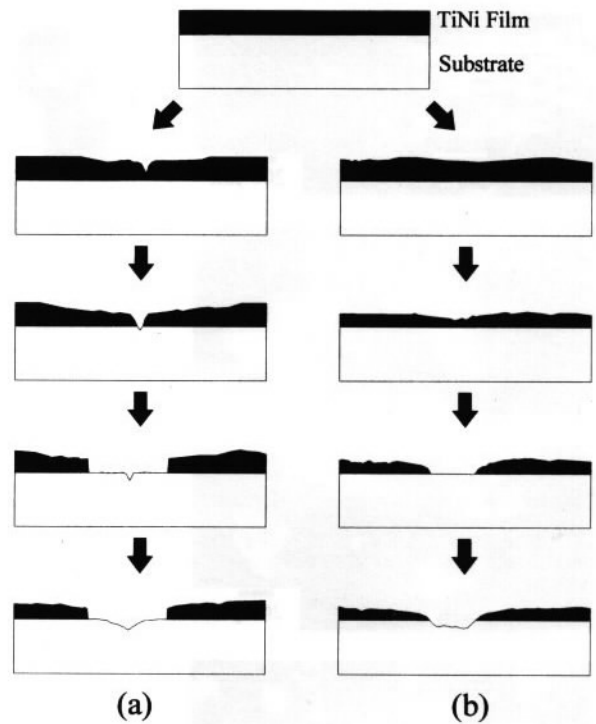


圖 10 (a) Ti₅₅Ni₄₅ 靶所得鍍膜 (b)Ti₆₀Ni₄₀ 靶所得鍍膜之窩蝕過程剖面示意圖。
Fig. 10 Cross-sectional-view schematic illustration of cavitation propagation on specimens deposited by using target (a) Ti₅₅Ni₄₅ (b) Ti₆₀Ni₄₀.

則隨窩蝕時間增加而增強，顯示出鍍膜隨窩蝕時間流失的情形。從二圖的比較可以得到和表面觀察相同的結果，Ti₅₅Ni₄₅ 靶所得鍍膜是呈少數且深達基材的孔洞，所以鍍膜的峰值隨著窩蝕時間下降程度較少，Ti₆₀Ni₄₀ 靶所得鍍膜則是多數且淺的坑，所以主要是膜遭到破壞，因此鍍膜峰值降低較多。

圖 13 在 3.5wt% NaCl 水溶液中進行窩蝕試驗的結果，從圖中可見，經過窩蝕 60 分鐘後，雖然鍍膜試片的重量損失較未鍍基材少一半，但從 SEM 觀察發現，在第 60 分鐘左右，鍍膜便已大量脫落。顯見在腐蝕性環境中，除了機械力的作用外，電化學腐蝕的作用亦是造成質量流失的主因，故需進一步探討鍍膜的電化學腐蝕行為。此外，Ti₆₀Ni₄₀ 所得鍍膜之損失量最少，Ti₅₅Ni₄₅ 所得鍍

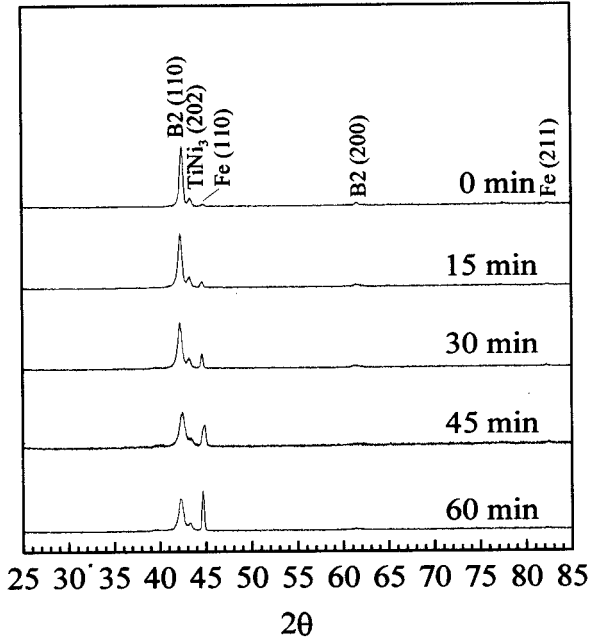


圖 11 $Ti_{55}Ni_{45}$ 靶材所得鍍膜在純水中腐蝕各階段之 XRD 圖形。

Fig. 11 XRD patterns of specimen deposited by using target $Ti_{55}Ni_{45}$ at different cavitation time tested in fresh water.

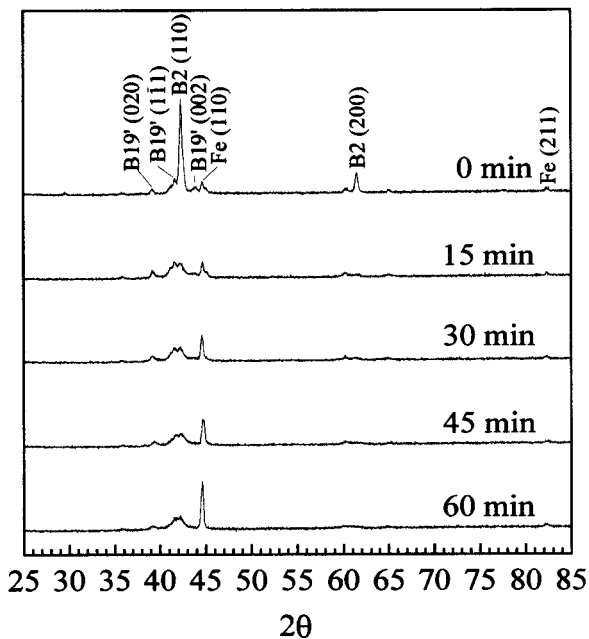


圖 12 $Ti_{60}Ni_{40}$ 靶材所得鍍膜在純水中腐蝕各階段之 XRD 圖形。

Fig. 12 XRD patterns of specimen deposited by using target $Ti_{60}Ni_{40}$ at different cavitation time tested in fresh water.

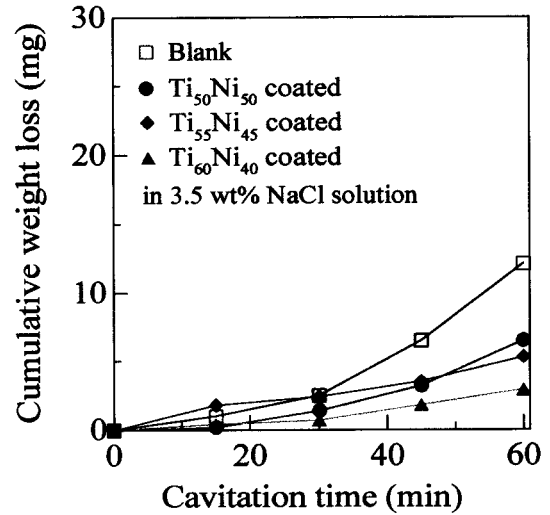


圖 13 未鍍試片與三種靶組成所得鍍膜試片在 3.5 wt% NaCl 水溶液中的腐蝕試驗重量損失曲線。

Fig. 13 Cumulative weight loss of specimens deposited by using different target composition as a function of cavitation time. Specimens were tested in 3.5% NaCl solution.

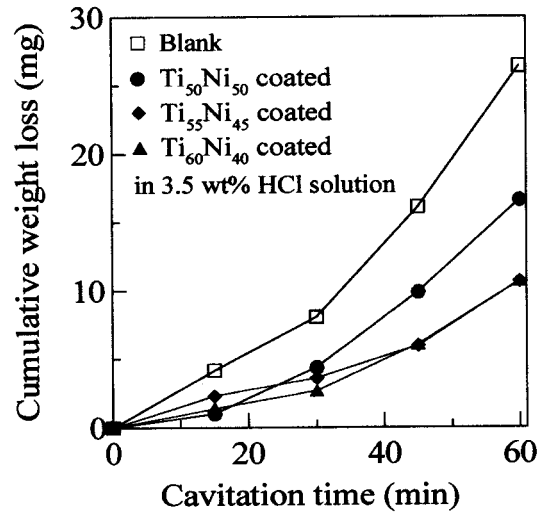


圖 14 未鍍試片與三種靶組成所得鍍膜試片在 3.5 wt% HCl 水溶液中的腐蝕試驗重量損失曲線。

Fig. 14 Cumulative weight loss of specimens deposited by using different target composition as a function of cavitation time. Specimens were tested in 3.5% HCl solution.

膜之損失次之。

圖 14 是 3.5wt% HCl 水溶液中不同時間下的腐蝕試驗結果，在此一更嚴苛的腐蝕環境中，鍍膜

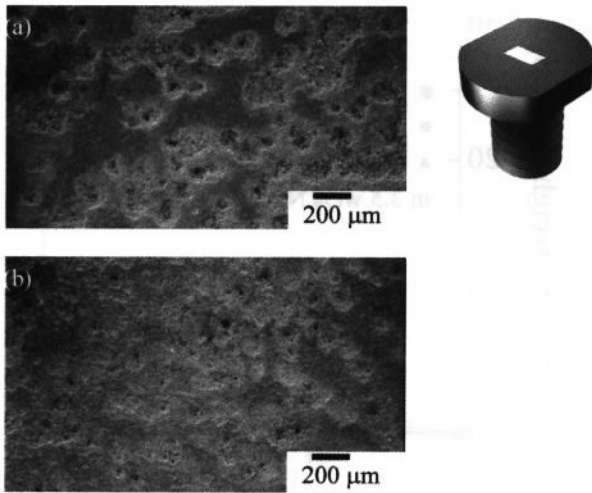


圖 15 在 3.5 wt% HCl 水溶液中經過 60 分鐘窩蝕後的鍍膜表面 (a)Ti₅₅Ni₄₅ 靶所得鍍膜 (b)Ti₆₀Ni₄₀ 靶所得鍍膜。
 Fig. 15 Surface morphology of specimens deposited by using target (a) Ti₅₅Ni₄₅ and (b) Ti₆₀Ni₄₀ cavitated in 3.5% HCl solution for 60 min.

試片雖仍有較基材低的損失，但從 SEM 觀察下，相較 3.5wt% NaCl 水溶液中結果，只有少數殘膜存在，Ti₅₀Ni₅₀ 靶材所得鍍膜更是已經完全脫落。與純水環境相較，Ti₅₅Ni₄₅ 靶所得鍍膜與 Ti₆₀Ni₄₀ 靶所得鍍膜的在 HCl 水溶液中的窩蝕型態，仍如純水中一樣 Ti₅₅Ni₄₅ 靶所得鍍膜的孔洞呈疏散而深，Ti₆₀Ni₄₀ 靶所得鍍膜的孔洞密而淺，但是侵蝕的程度較純水及鹽水中更為嚴重，如圖 15 所示。

從圖 16、17 兩種組成鍍膜的各窩蝕階段之 XRD 圖形，亦可看出相同的結果，但比較不同的是最後所存留的 TiNi 相是 B19' 相，而鍍膜本來最主要的結構是 B2 相，這現象在 Ti₆₀Ni₄₀ 靶材所得鍍膜尤其明顯，其 B2 相峰值在窩蝕 15 分鐘時明顯降低。推測會發生這種現象的原因有二：第一是 B19' 與 B2 兩相共存時，可能會妨礙 B2 相擬彈性應力誘發麻田散體回復成沃斯田體。第二個原因可能是 B19' 相在鍍膜底部，而 B2 相在鍍膜上方，所以鍍膜 B2 相會先流失，導致 XRD 峰值降低。為了證實前述之假設，研究中以輝光分析儀

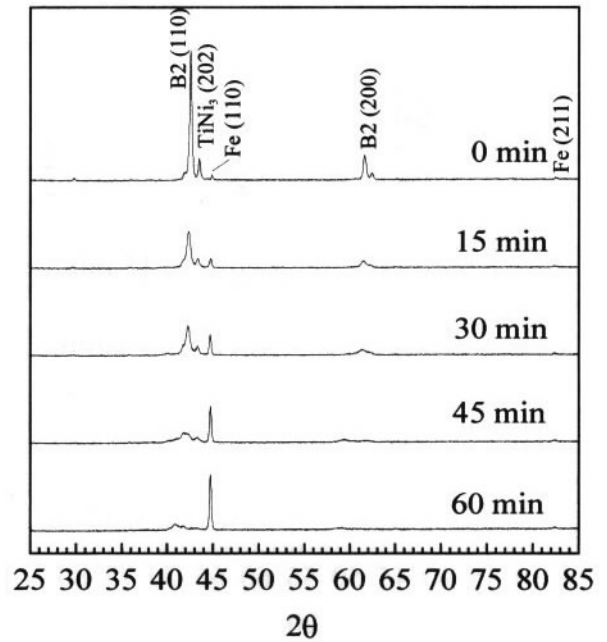


圖 16 Ti₅₅Ni₄₅ 靶材所鍍試片在 3.5wt% HCl 溶液中不同窩蝕時間之 XRD 圖形。

Fig. 16 XRD patterns of specimen deposited by using target Ti₅₅Ni₄₅ at different cavitation time tested in 3.5% HCl solution.

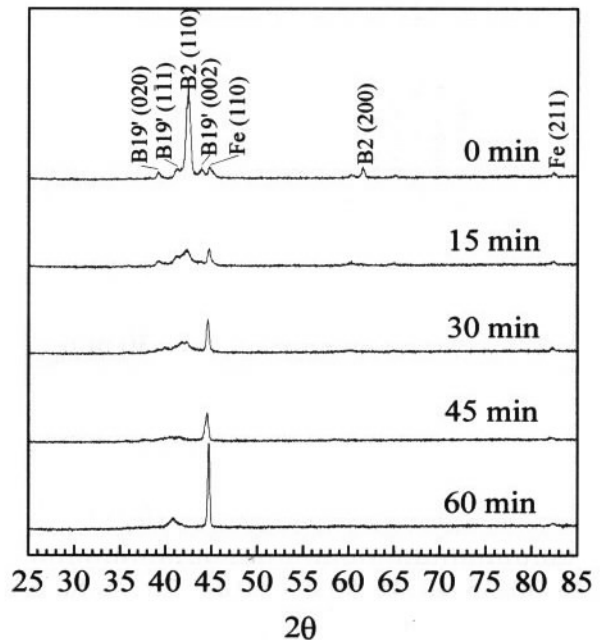


圖 17 Ti₆₀Ni₄₀ 靶材所鍍試片在 3.5wt% HCl 溶液中不同窩蝕時間之 XRD 圖形。

Fig. 17 XRD patterns of specimen deposited by using target Ti₆₀Ni₄₀ at different cavitation time tested in 3.5% HCl solution.

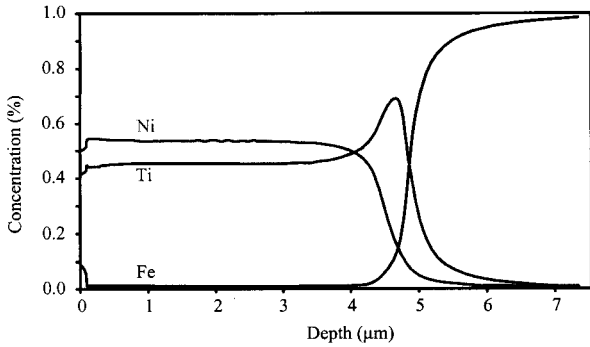


圖 18 $Ti_{55}Ni_{45}$ 靶材所得鍍膜之 GDOES 縱深成份分析。
Fig 18 GDOES compositional depth profile of specimen deposited by using target $Ti_{55}Ni_{45}$.

(GDOES)對鍍膜進行縱深分析，如圖 18 所示，以富鈦靶材進行被覆的鍍膜在與基材界面處會形成高鈦含量的區域，這一區正好是剛引發弧點進行 TiNi 離子轟擊時，所被覆上去的薄層。這可能是因為電弧引發瞬間靶材中 Ti 與 Ni 受激發的性質有所不同，導致這種鈦鎳比例劇變的情況。但是這也解釋了 B19' 相可能存在於鍍膜底部的情況，而 $Ti_{60}Ni_{40}$ 靶材所得鍍膜是以密集淺坑逐層消耗鍍膜的窩蝕方式進行，所以 B2 相的 XRD 繞射峰值降低得較明顯，而 $Ti_{55}Ni_{45}$ 靶材所得鍍膜的窩蝕方式是以疏散的深坑進行，所以鍍膜表層的 B2 相並未發生大量損失，因此 XRD 繞射峰值並未顯著降低。

從圖 5、13、14 作一個非腐蝕性與腐蝕性環境窩蝕的比較，在非腐蝕性環境下，窩蝕是純機械力的破壞，但在腐蝕性環境下的窩蝕則帶有腐蝕因子導致破壞加速的情況，推測情形是在氣泡爆裂產生的衝擊液流破壞了鍍膜之後，腐蝕反應發生在裸露的基材上，造成試片表面產生孔蝕，同時促進基材與鍍膜間的伽凡尼腐蝕，加速了鍍膜剝落與腐蝕重量損失。另外從不同靶組成所得鍍膜的抗窩蝕性來看，在腐蝕性環境下，不同靶組成所得鍍膜略有不同的變化，鹽酸環境中以 $Ti_{60}Ni_{40}$ 靶所得鍍膜有最低的損失， $Ti_{55}Ni_{45}$ 靶所

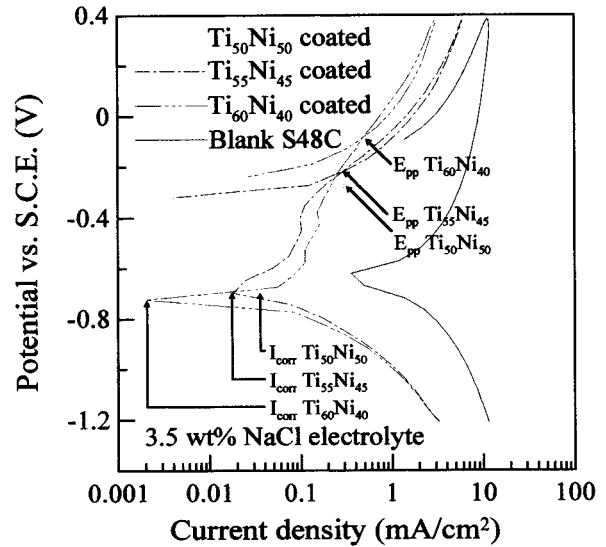


圖 19 未鍍試片與三種靶組成所得鍍膜試片在 3.5 wt% NaCl 水溶液中的動電位極化曲線。
Fig. 19 Potentiodynamic polarization curves of different specimens in 3.5wt% NaCl solution.

得鍍膜居中， $Ti_{50}Ni_{50}$ 靶所得鍍膜損失最大。顯示鍍膜組成及微結構不同會影響鍍膜的抗蝕性，因此藉動電位極化試驗加以探討。

3. 動電位極化試驗結果

圖 19 為試片在 3.5wt% NaCl 水溶液中的動電位極化曲線，比較該圖中被覆 TiNi 後的試片與基材可知，被覆試片的腐蝕電流低於基材，並且有鈍化的現象，顯示鍍膜在此環境中有增強抗腐蝕能力效果，但是遇到窩蝕環境中氣泡破裂液流所造成之應力同時作用的情況下，鍍膜發生破損機會增加，使得腐蝕反應得以在裸露的基材上發生，並因為伽凡尼效應，加速鍍膜與基材間的腐蝕，減低了鍍膜的附著性，使得鍍膜在此環境中的抗窩蝕性減弱。但從圖 19 不同鍍膜來比較，以 $Ti_{60}Ni_{40}$ 靶所得鍍膜有最低的腐蝕電流密度與最高的孔蝕保護電位， $Ti_{55}Ni_{45}$ 靶材所得鍍膜居中，而 $Ti_{50}Ni_{50}$ 靶材所得鍍膜則有最高的腐蝕電流密度與最低的孔蝕保護電位。因此反應在鹽水的抗窩蝕

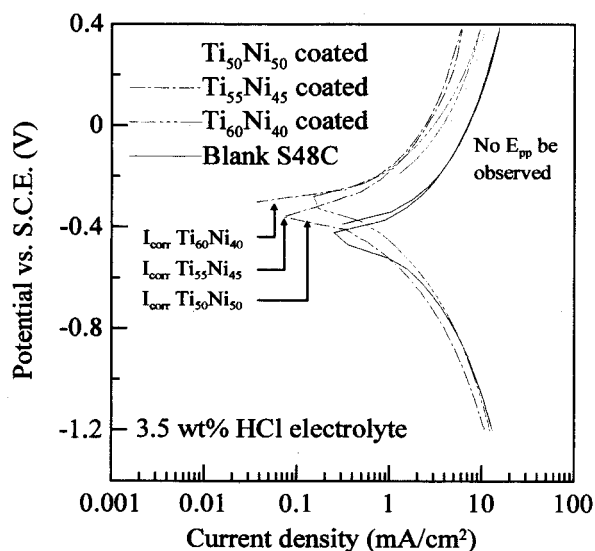


圖 20 未鍍試片與三種靶組成所得鍍膜試片在 3.5 wt% HCl 水溶液中的動電位極化曲線。

Fig. 20 Potentiodynamic polarization curves of different specimens in 3.5wt% HCl solution.

能力上，如圖 13 所示，以 $Ti_{60}Ni_{40}$ 靶材所得鍍膜呈現最低的損失量。相信這是富鈦的鍍膜組成在鹽水有較佳的鈍化能力以抵擋電化學腐蝕所致。

圖 20 為試片在 3.5wt% HCl 水溶液中的動電位極化曲線，與圖 19 之 3.5wt% NaCl 水溶液中的動電位極化曲線相比之下，所有試片有較大的腐蝕電流，各試片之腐蝕電流密度大小排序與鹽水中之排序一致，鍍膜在此一環境中並無鈍化現象，但和基材比較有略高的腐蝕電位與較低的腐蝕電流密度，顯示鍍膜後有些微提昇抗蝕性。反應在圖 14 相同環境的腐蝕曲線上， $Ti_{60}Ni_{40}$ 靶與 $Ti_{55}Ni_{45}$ 靶所得鍍膜呈現出最少的腐蝕損失量。

綜合以上結果得知，被覆試片在純水、鹽水及鹽酸溶液中均能抑制腐蝕的損失。在純水中，不同組成的鍍膜有著接近相同的抗腐蝕效果，但在後二者的環境中，有了電化學腐蝕反應的共同參與，使得原本在純水中並非重要因素的鍍膜組成，到了鹽水及鹽酸中，其重要性就被突顯出來了。而富鈦的鍍膜組成因降低鹽水中的腐蝕電流及提

高孔蝕保護電位，或因降低鹽酸溶液中的腐蝕電流，故顯現出較低的腐蝕損失。

這項研究說明了陰極電弧放電離子被覆 TiNi 薄膜應用在水力機械、高壓管閥、超音波元件等領域深具潛力。有別於其他製程如熱熔射、濺鍍等，吾等無須擔心此一製程對工件造成受熱、尺寸變形與深孔處理能力的問題。

四、結論

本研究以陰極電弧放電被覆法在 S48C 中碳鋼表面被覆 TiNi 鍍膜，針對不同組成 TiNi 鍍膜的抗腐蝕保護性進行探討後得出以下結論：

1. 靶組成 $Ti_{50}Ni_{50}$ 、 $Ti_{55}Ni_{45}$ 、 $Ti_{60}Ni_{40}$ 所得鍍膜在純水、鹽水及鹽酸溶液中，皆能有效降低 S48C 中碳鋼基材腐蝕損失。
2. 鍍膜在腐蝕性環境 3.5wt% NaCl 及 3.5wt% HCl 水溶液中的抗腐蝕能力較在純水中為低。藉由動電位極化試驗得知，在鹽水中，鍍層具有鈍化特性，在鹽酸水溶液中則無，並反應在抗腐蝕能力上。
3. 隨靶材鈦含量的提升，所得鍍膜組成轉而為富鈦，鍍膜結晶亦隨之增加， $Ti_{60}Ni_{40}$ 、 $Ti_{55}Ni_{45}$ 靶材所得鍍膜在腐蝕性環境 3.5wt% NaCl 及 3.5wt% HCl 水溶液中的抗腐蝕性亦較靶材 $Ti_{50}Ni_{50}$ 所得鍍膜為高。
4. 在純水中，不同組成的鍍膜有著幾乎相同的抗腐蝕效果，但在有電化學腐蝕反應參與的腐蝕性環境中，原本在純水中並非重要因素的鍍膜組成，其重要性就被突顯出來了。而富鈦的鍍膜組成因降低鹽水中的腐蝕電流及提高針孔腐蝕保護電位，或因降低鹽酸溶液中的腐蝕電流，故顯現出較低的腐蝕損失。

誌謝

本文作者感謝國科會計劃的經費支助(NSC 88-

2216-E-035-011)

參考文獻

1. C. H. Yeh, H. C. Lin, K. M. Lin, J. L. He and C. H. Yang, "A study of Cavitation Erosion Characteristics of TiNi Shape Memory Alloys", *Journal of Feng Chia University*, 36 (1999) 125-130.
2. R. H. Richman, A. S. Rao and D.E. Hodgson, "Cavitation Erosion of Two NiTi Alloys", *Wear*, 157 (1992) 401.
3. R. H. Richman, A. S. Rao and D. Kung, "Cavitation Erosion of NiTi Explosively Welded to Steel", *Wear*, 181-183 (1995) 80.
4. A. P. Jardine, J. S. Madsen, and P. G. Mercado, "Characterization of Deposition and Materials Parameters of Thin Films TiNi for Microactuators and Smart Materials", *Materials Characterization*, 32 (1994) 169-178.
5. S. Miyazaki and A. Ishida "Shape Memory Characteristic of Sputter-Deposited TiNi Thin Films", *Materials Transformations, JIM*, 35 (1994) 14-19.
6. M. Bendahan, P. Canet, J.L. Seguin, and H. Carchano, "Control composition Study of Sputtered Ni-Ti Shape Memory Alloy Film," *Materials Science and Engineering B34* (1995) 112-115.
7. A. P. Jardine, "Vacuum Conditions for Sputtering Thin Film TiNi", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 13 (1995) 1058-1062.
8. W. Huang, P. Qiu, C. Hong, W. Yu, and G. Wang, "The Characteristic of NiTi HCD-deposited SMA Films," *Proceeding of the Second International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies*, 1997.
9. J. L. He, K. W. Won and J. T. Chang, "TiNi Thin Films Prepared by Cathodic Arc Plasma Ion Plating", *Thin Solid Films*, 359 (2000) 46-54.
10. J. L. He, K. W. Won, J. T. Chang, K. C. Chen and H. C. Lin, "Cavitation-resistant TiNi Films Deposited by Using Cathodic Arc Plasma Ion Plating", *Wear*, 233-235 (1999) 104-110.
11. K. H. Buschow, "Stability and Electrical Transport-Properties of Amorphous Ti_{1-x}Ni_x Alloys", *Journal of Physics F, Metal Physics*, 13 (1983) 563-571.