

銅鎳擴散層在稀氨水中耐蝕性之研究

周孟鋒、謝淑惠*、陳錦山、楊昀儒、楊聰仁

The Corrosion Resistance of Copper-Nickel Diffusion Layer in Diluted Ammonia Water

M. F. Jou, S. H. Hsieh*, G. S. Chen, Y. Z. Yang, and T. J. Yang

摘 要

銅底材電鍍鎳或無電鍍鎳後，置入石英管中，抽除空氣後，在氬氣保護下，熱處理 800°C 4 小時，可得銅鎳擴散層，由 X 光繞射與 SEM 分析，電鍍鎳之銅底材熱處理後，鎳鍍層有鎳銅合金擴散層；無電鍍鎳之銅底材則受熱產生鎳磷析出物 (Ni₃P) 與鎳銅合金擴散層，其中擴散層深度較電鍍鎳試片小。由電化學分析，電鍍鎳試片經熱處理後，在 2.0M 稀氨水中有較佳之耐蝕性 ($E_{\text{corr}} = -0.452 \text{ V vs SCE}$)，有鈍態保護；無電鍍鎳試片熱處理後，在稀氨水中之腐蝕電位為 -0.373 V，由極化曲線判斷在鈍態生成時，有孔蝕現象，由光學顯微鏡觀察試片表面形態，確實有孔蝕存在，銅試片在稀氨水中為均勻腐蝕。熱處理之電鍍鎳的銅試片，有改善銅在稀氨水中的抗蝕效果，而無電鍍鎳的銅試片，熱處理後在稀氨水之保護效果較差，推論可能是鎳銅擴散層較薄，且鍍層中有鎳、鎳磷化合物等析出相，引發伽凡尼腐蝕現象所致。

Abstract

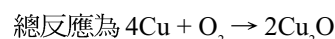
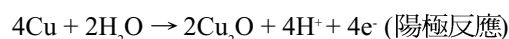
Copper-nickel diffusion layer was prepared by heating nickel-plated copper panel at 800°C for 4 hours under argon atmosphere. Based upon XRD and SEM analytical results, nickel and copper nickel alloy were observed in coating layer for electroplated sample. For electroless nickel-plated sample, Ni₃P was found in addition to nickel and copper nickel alloy in the coating layer. The thickness of diffusion layer was smaller for electrolessly nickel-plated sample as compared with that of electroplated sample. As revealed by electrochemical analytical data, the thickness of copper-nickel diffusion layer is closely related to the corrosion resistance in diluted ammonia

water. Pitting corrosion occurred for heat-treated nickel-plated copper samples. Galvanic corrosion was accompanied with pitting corrosion for electrolessly nickel-plated and heat-treated copper sample.

Keywords : Electroless nickel plating, Electroless nickel plating, Copper substrate, Corrosion, Diluted ammonia water.

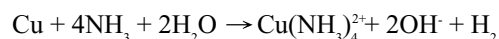
一、前言

銅及銅合金具有優良導熱性，常應用於熱交換器、冷凝管、閥門，在大氣、淡水或海水中有良好耐蝕性，在室溫的水溶液，銅的主要腐蝕生成物為氧化亞銅，其電化學反應如下：



若是腐蝕反應要持續進行，電子與銅離子須穿過氧化亞銅鈍化膜，在銅金屬加入鋁、鋅、錫、鐵和鎳等合金元素，可降低電子或銅離子傳導率，達到抑制銅腐蝕速度的效果^[1]。

銅和鎳都是面心立方構造，在高溫熔融狀態，可以任意比例混合，冷凝後生成均勻之固溶體，銅鎳合金比銅有更好的耐酸、耐沖蝕與耐稀氨水腐蝕，其中氨會與銅離子生成銅氨錯化合物，加速銅的腐蝕。



為了抵抗水溶液中能與銅離子形成錯化合物的成分，抑制銅的腐蝕，常需使用銅合金，若使用鎳銅合金，成本較高，高溫熔鍊又耗能源，因此擬以銅基材表面鍍上鎳，再以氬氣保護，加熱使鎳鍍層與銅基材擴散，形成銅鎳合金鍍層，提高銅基材的耐蝕性，節省鎳的用量，降低能源的消耗，使防蝕與經濟效益兼顧。

二、實驗方法

(1) 銅基材的前處理

1. 脫脂：以清潔劑刷洗銅片表面。
2. 水洗。
3. 去氧化皮膜：將試片浸入10%稀硫酸液中30分鐘。
4. 水洗。
5. 化學研磨：將試片浸入含硫酸42%，硝酸8%，鹽酸0.2%和約50mL的水中，浸泡15秒。
6. 水洗。
7. 鹼中和：將試片浸入2%碳酸氫鈉溶液中和殘酸。
8. 水洗。
9. 酸活化：將試片浸入10%稀硫酸中約3分鐘。
10. 水洗。

(2) 銅基材的無電鍍鎳

無電鍍鎳溶液的組成與操作條件如下：

硫酸鎳 (NiSO ₄ · 6H ₂ O)	20g/L
次磷酸鈉 (NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O)	27g/L
琥珀酸鈉 (Na ₂ C ₄ H ₄ O ₄ · 6H ₂ O)	16g/L
鉛離子 (Pb ²⁺)	0.7ppm
pH	4.90
溫度	88 ± 1 °C
時間	40分鐘

為促進無電鍍鎳反應的發生，可將銅基材先置

入2%次磷酸鈉溶液，取出後立即無電鍍鎳。

(3) 銅基材的電鍍鎳

使用瓦茲浴 (The Watt's bath) 電鍍鎳，鍍浴組成如下：

硫酸鎳 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	250g/L
氯化鎳 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	40g/L
硼酸 (H_3BO_3)	25g/L
pH	3.5-4.0
溫度	60°C
時間	10分鐘
電流密度	5A/dm ²

(4) 鍍後熱處理

將鍍鎳之試片置入石英管中，接上真空系統，將空氣抽除，導入氫氣，反覆抽氣、通氫氣二至三次後，在氫氣保護下，昇溫至 800°C，加熱速率 5°C/分鐘，在 800°C 持溫 4 小時，然後降溫，冷卻至室溫取出試片。

(5) 微觀構造與電化學分析

以光學顯微鏡觀察表面腐蝕情形;鍍層形態利用電子顯微鏡觀察;鍍層成份與相使用 X 光繞射法定性分析;腐蝕電化學分析以恆電位儀進行測試, 使用飽和甘汞/氯化鉀電極 (SCE) 為參考電極，測量腐蝕電流 (I_{corr})、腐蝕電位 (E_{corr}) 及極化曲線。

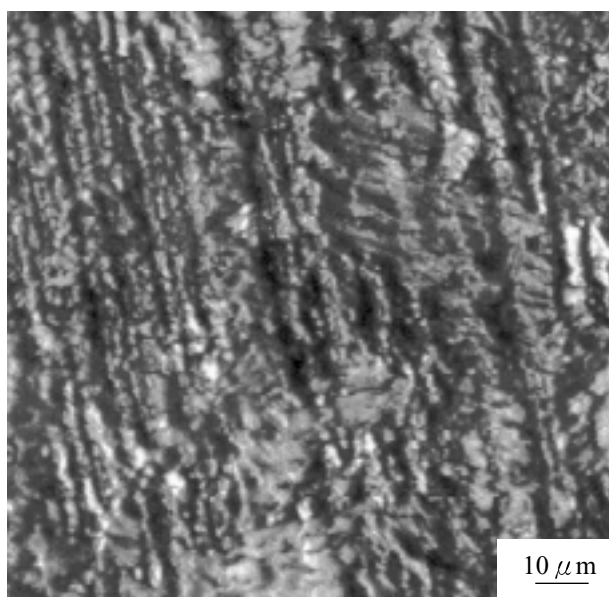
三 結果與討論

(1) 光學顯微鏡觀察

圖一為銅片在稀氨水浸漬試驗後的光學顯微鏡放大約 700 倍之影像，表面沒有特別腐蝕凹陷處，依原有表面粗糙或平滑情形均勻腐蝕。

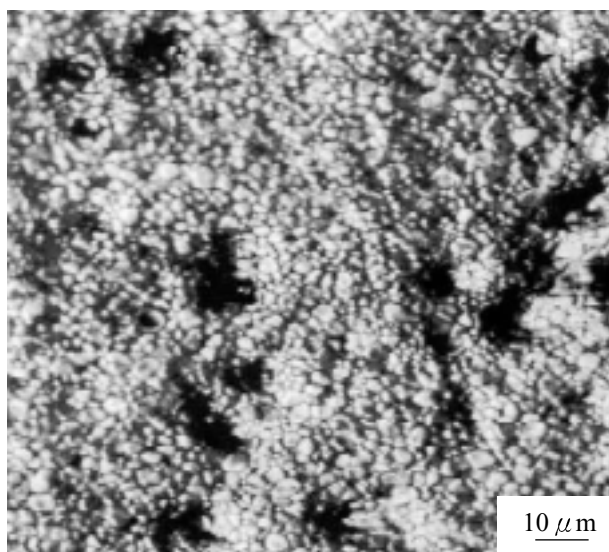
圖二為銅/無電鍍鎳熱處理後，在稀氨水浸漬 43 小時的表面形態，表面存在許多腐蝕產生的微孔，說明稀氨水對試片某些區域，有腐蝕速率加速情

形，亦即試片表面有些區域容易被氨水滲透腐蝕，孔蝕直徑約為 8-14 μm 。



圖一 銅試片在 2.0M NH_4OH 浸漬 48 小時後之表面形態 (700X)

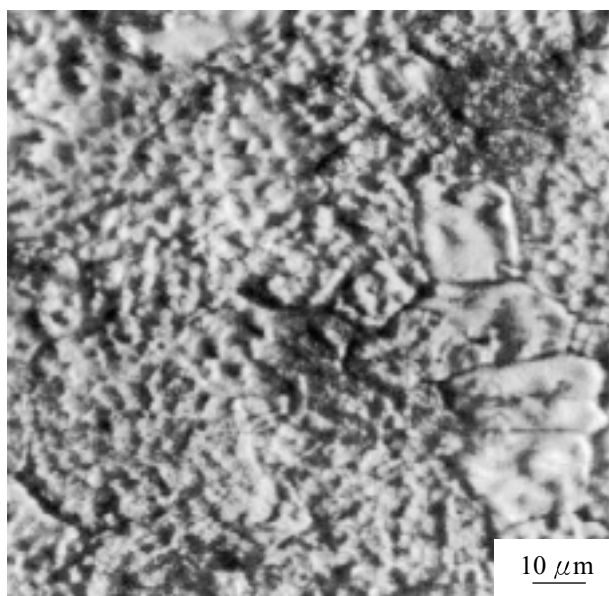
Fig 1. Surface morphology of Cu in 2.0M NH_4OH for 48 hours. (700X)



圖二 銅/無電鍍鎳熱處理後，在稀氨水 (2.0M NH_4OH) 浸漬 43 小時的表面形態 (700X)

Fig 2. Surface morphology of heat-treated Cu/EN in 2.0M NH_4OH for 43 hours. (700X)

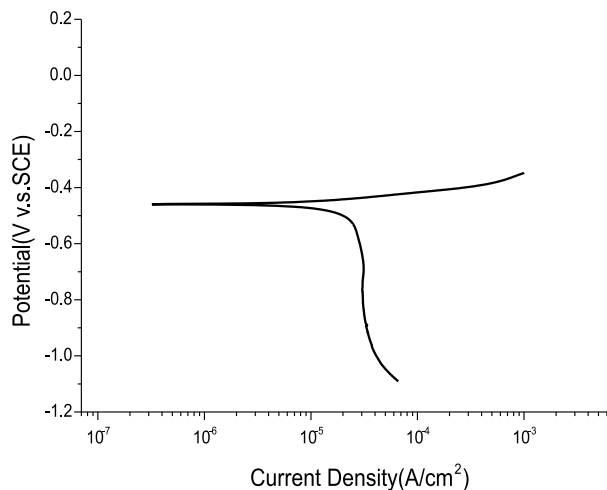
圖三為銅/無電鍍鎳在氬氣保護下800℃熱處理4小時，於稀氨水浸漬42.5小時的表面形態，沒有腐蝕微孔存在，觀察試片表面也沒有明顯的腐蝕情形。



圖三 銅/電鍍鎳試片熱處理後，在2.0M 稀氨水浸漬42.5小時的表面形態(700X)
Fig 3. Surface morphology of heat-treated Cu/Ni in 2.0M NH₄OH for 42.5 hours. (700X)

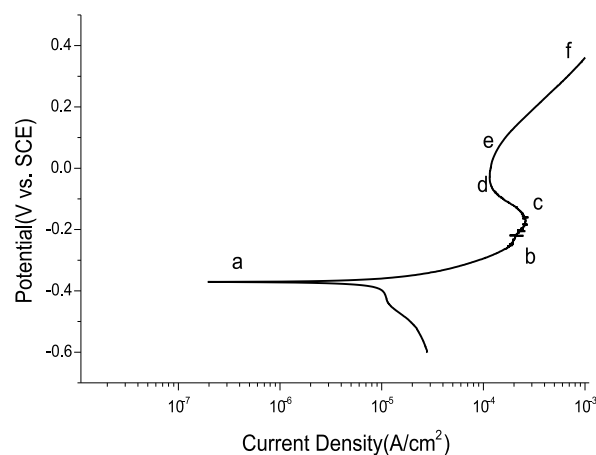
(2) 電化學分析

圖四為銅試片在2.0M NH₄OH 的電化學分析極化曲線，在陽極極化曲線部份，當電壓 (vs SCE) 大於腐蝕電位 (-0.459 V)，腐蝕電流由10⁻⁵A/cm² 迅速增加至10⁻³A/cm² 以上，說明銅容易在稀氨水溶解，屬於均勻腐蝕⁽³⁾，整個銅表面處於活化狀態。



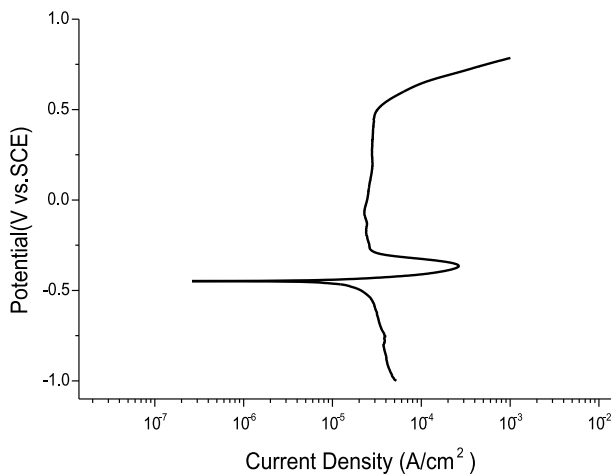
圖四. 銅在2.0M NH₄OH之極化曲線
Fig 4. Polarization curve of Cu in 2.0M NH₄OH.

圖五為熱處理後，銅/無電鍍鎳試片在2.0M NH₄OH 的電化學極化曲線，其中陽極極化曲線由活化區 (b→c) 轉為鈍化區 (c→d) 之前都有電流振動現象，說明鍍層有破壞與修復情形，鈍態保護區域 (d→e) 小，很容易由鈍態轉為發生孔蝕現象 (e→f)。



圖五. 銅無電鍍鎳熱處理 (800℃, 4小時) 後，在 2.0M NH₄OH 之極化曲線
Fig 5. Polarization curve of heat-treated Cu/EN (800℃, 4hr) in 2.0M NH₄OH.

圖六為熱處理過的銅/電鍍鎳試片在2.0M 稀氨水中的極化曲線，由陽極極化曲線部份，可清楚地看到均勻腐蝕後有鈍態生成與鈍態保護情形，同時沒有孔蝕造成的電流振動現象，當鈍態膜被腐蝕後，才有孔蝕發生。

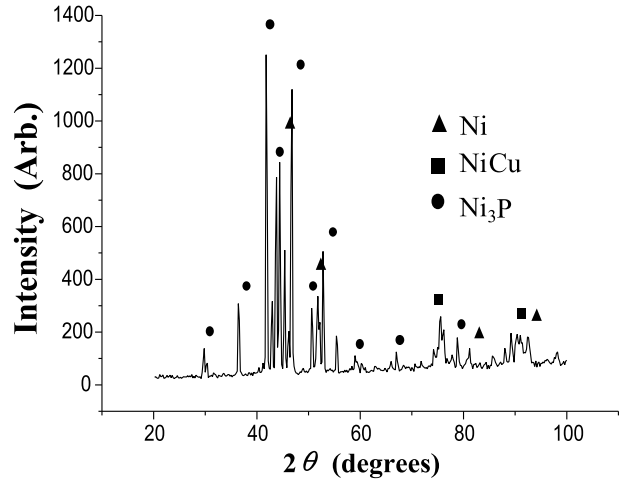


圖六. 銅電鍍鎳熱處理（800℃,4小時）後，在2.0M NH₄OH之極化曲線

Fig 6. Polarization curve of heat-treated Cu/Ni (800℃, 4hr) in 2.0M NH₄OH.

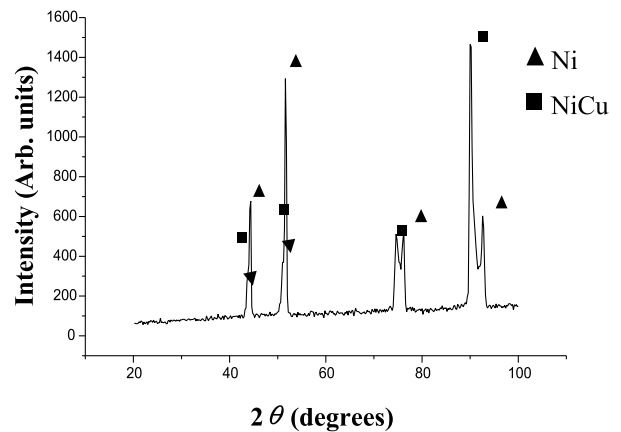
(3) 銅/鎳界面擴散

在銅試片表面無電鍍鎳後，於氬氣保護下800℃熱處理，可使銅基材與鍍層的鎳相互擴散，形成銅鎳合金鍍層，同時無電鍍鎳原為鎳磷非晶質固溶體，因為熱處理而有鎳及鎳磷化合物（Ni₃P）的晶體析出^[2]，銅鎳合金擴散層與無電鍍鎳的磷含量有關，低磷含量時，銅鎳合金擴散層較厚^[3]，因此可推論銅試片電鍍鎳後，在相同條件熱處理時，也會有銅鎳合金鍍層，而且擴散層厚度較厚；圖七與圖八的XRD分析圖說明熱處理後鍍層的成份相^[4]。



圖七. 銅無電鍍鎳熱處理後之X光繞射分析圖

Fig 7. XRD patterns for heat-treated Cu/EN sample.



圖八. 銅電鍍鎳熱處理後之X光繞射分析圖

Fig 8. XRD patterns for heat-treated Cu/Ni sample.

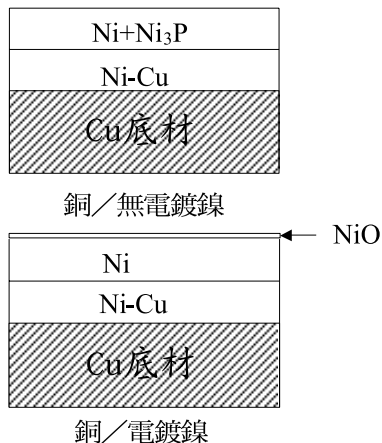
(4) 在稀氨水(2.0M NH₄OH)中的耐蝕性比較

銅在稀氨水中，容易腐蝕產生銅氨錯化合物，由本實驗結果得知為均勻腐蝕型態；銅/無電鍍鎳試片經過熱處理後，雖有銅鎳合金擴散層，但是鍍層中仍有鎳及鎳磷化合物晶体，由腐蝕液呈現淡藍色判斷，有銅被溶解生成銅氨錯化合物，鍍面雖有孔蝕，仍維持無電鍍鎳銀白色，試片邊緣可見銅基材曝露，可知邊緣腐蝕造成銅被溶解，而無電鍍鎳與銅的擴散層有保護基材的效果，孔蝕發生在無電鍍鎳層未與銅產生擴散的部份，且部份有鎳及鎳磷化合物(Ni + Ni₃P)共存，鎳與鎳磷化合物的腐蝕電位不同。二者互相接觸會產生伽凡尼腐蝕^[5]，由圖五極化曲線的c→d部份，鈍態區的電位沒有維持定值，一直變化提升，顯示低電位金屬(Ni)腐蝕被加強的情形，邊緣部份可能無電鍍鎳厚度較薄，鎳銅擴散層厚度不足以抵擋孔蝕的繼續深入。

銅/電鍍鎳試片經過熱處理後，在稀氨水中有最好的耐蝕性，一方面有氧化鎳鈍態膜保護，一方面有鎳銅擴散層生成，所以腐蝕液沒有明顯的銅氨錯化合物顏色，由極化曲線形狀，試片由均勻腐蝕經鈍態到最終的孔蝕形態。

(5) 鍍層結構與腐蝕形態

以示意圖說明銅/無電鍍鎳與銅/電鍍鎳的熱處理後之鍍層結構如下：



三種試片在稀氨水的腐蝕形態，可用下表說明：

試片	銅	銅/無電鍍鎳	銅/電鍍鎳
腐蝕形態	均勻腐蝕	均勻腐蝕，伽凡尼腐蝕與孔蝕	均勻腐蝕，鈍態與孔蝕

四、結論

- (一) 銅在2.0M稀氨水中容易進行均勻腐蝕。
- (二) 銅/無電鍍鎳經氫氣保護熱處理(800℃，4小時)，無電鍍鎳未與銅基材擴散部份，在稀氨水中容易產生孔蝕，試片邊緣鍍層較薄，基材易被腐蝕。
- (三) 銅/電鍍鎳經氫氣保護熱處理(800℃，4小時)，在稀氨水中浸漬，表面會產生氧化鎳鈍化膜，鍍層與銅基材間會產生銅鎳合金擴散層，雙重保護效果，使得銅基材在稀氨水腐蝕環境中不容易腐蝕。

誌謝：本計畫承蒙國科會提供經費補助，計畫編號 NSC 89-2216-E-035-040- 謹此表示謝意。

五、參考文獻

1. "Metals Handbook", 9th ed., vol. 13, Corrosion, published by ASM INTERNATIONAL (Metals Park, Ohio), 1988, P.617.
2. "Electroless Plating : Fundamentals and Applications" , ed.by G.O.Mallory , J.B.Hajdu , published by American Electroplaters and Surface Finishers Society (Orlando , Florida)(1990)
3. PDF-2 Data Base (sets 1-47) JCPDS-International Center for Diffraction
4. 陳宏生, "銅基材無電鍍鎳磷性質之研究", 逢甲大學材料科學研究所碩士論文(1996)
5. 劉富雄編譯, "防蝕技術", 全華科技圖書股份有限公司印行(88年2月)