

鎳鈷合金刷鍍層之機械性與磁性研究

吳貞欽、王明仁、林義宗

The Study on the Mechanical and Magnetic Properties of Selective Plated Nickel-Cobalt Alloy Deposits

J. C. Wu, M. J. Wang, and Y. T. Lin

摘 要

鎳鈷合金具有良好之化學安定性、潤滑性、耐蝕性及耐磨性，可作為裝飾、防蝕及磁性方面之應用。本研究主要在探討不同鈷含量鎳鈷合金刷鍍層之機械性與磁性，由硬度測試結果顯示，鎳鈷合金刷鍍層之鈷含量對其硬度有顯著影響，硬度隨鈷含量之增加呈類似倒W形之變化，其中以鈷含量為12%之硬度最低，而鈷含量為37%時之硬度最高。由VSM磁性測量結果顯示，鎳鈷合金刷鍍層之鈷含量增加，飽和磁化量亦隨著增大，其矯頑磁力強度在15-50 Oe之間，顯示鎳鈷合金刷鍍層偏向於軟磁性材料之特質。

關鍵詞：鎳鈷合金、刷鍍、防蝕、磁性。

ABSTRACT

Nickel-cobalt alloys could be applied in decoration, anti-corrosion and magnetic use due to their good chemical resistance, lubrication, corrosion protection and abrasion resistance properties. This paper aimed to investigate the mechanical and magnetic properties of selective plated nickel-cobalt alloy deposits with different cobalt content. The hardness test results showed that the hardness change was offered to turn back the W configuration with increasing the cobalt content. The deposit with 12% cobalt content had the lowest hardness, and the hardness of 37% cobalt content deposit was the highest. By VSM measurement, the results showed that the saturation moment of nickel-cobalt alloy deposits increased with increasing the cobalt content, and their coercivity had the values of 15 to 50 Oe. It could be assumed that the selective plated nickel-cobalt alloy deposits were soft ferromagnetic materials.

Key words: Nickel-cobalt alloys, selective plating, anti-corrosion, magnetic property.

一、前言

刷鍍為一種局部電鍍 (Selective Plating) 之表處方式^(1,2)，係針對工件無法置入電鍍槽中電鍍而發展之一種金屬再生技術。因此，對於大型工件局部磨損或腐蝕區域須加以修補時，可省去拆卸、退鍍及組裝之作業時間。鎳鈷合金刷鍍層之鈷含量，除對鍍層之抗蝕性有明顯影響外⁽³⁾，其機械性與磁性之變化亦相當大。因此，本研究乃針對不同鈷含量鎳鈷合金刷鍍層之磨耗性與磁性加以探討。

二. 實驗方法

2.1 配製刷鍍溶液⁽⁴⁾

(1) 鎳刷鍍液

NiSO ₄ ·7H ₂ O	396 g/l
NiCl ₂ ·6H ₂ O	15 g/l
HCl (35%)	21 g/l
CH ₃ COOH (99%)	69 g/l
潤濕劑	0.01 g/l
PH=	0.9-1.0

(2) 鈷刷鍍液

CoSO ₄ ·7H ₂ O	339 g/l
NiSO ₄ ·7H ₂ O	14.5 g/l
CH ₃ COOH (85%)	60 g/l
潤濕劑	0.01 g/l

(3) 鎳鈷刷鍍液

由鈷刷鍍液和鎳刷鍍液，依下列比例(Co/Ni) = 1/9, 2/8, 3/7, 4/6, 5/5, 6/4, 7/3, 8/2, 9/1 混合配製並調整 PH 值為 1.5。

2.2 製備鎳鈷合金刷鍍層

(1) 基材

1010 碳鋼，試片尺寸：65 mm × 50 mm × 2 mm 及 100 mm × 100 mm × 4 mm 二種。

(2) 刷鍍流程⁽⁴⁻⁶⁾

依電解脫脂→水洗→酸活化→水洗→刷鍍鎳鈷合金之程序進行鎳鈷合金刷鍍，其製備條件為電壓 14 V，刷鍍電量 1.0 A · hr。

2.3 鎳鈷合金刷鍍層之性質測試

2.3.1 鍍層鎳鈷含量分析

先以 50 % HNO₃ 溶解鎳鈷刷鍍層，再以 ICP 分析鎳及鈷含量。

2.3.2 鍍層厚度測試

依據 ASTM B487 Microscopy Method 量測。

2.3.3 鍍層硬度測試

以 Matsuzawa Seikio MXT 70 微硬度計量測，負載速度 50 μm/sec，負載時間 10 sec，負載重量 50 g。

2.3.4 鍍層磨耗測試

以 Teledyne Taber 5150 Absasor 輪式磨耗儀量測，砂輪：CS-10，負重：100 g，轉次：5000 轉，使用五位數精密天平秤量，鍍層磨耗量以 mg 計。

2.3.5 鍍層磁性量測

使用 VSM (Vibrating Sample Magnetometer) 量測 M/H 磁滯曲線，並以 Model 1660 Signal Process 作數據分析。

2.3.6 鍍層表面掃描電子顯微鏡觀察

使用 Philips XL 40 掃描電子顯微鏡 (SEM) 觀察鍍層表面狀況。

三. 結果與討論

3.1 刷鍍層之鈷含量與厚度

由不同鈷濃度之鎳鈷刷鍍液，於電壓 14 V 及 1.0 A·hr 電量之刷鍍條件下，可得到鈷含量為 12-96% 之鎳鈷合金刷鍍層，如表一所示。由表中結果顯示，鎳鈷合金刷鍍層之鈷含量隨鍍液中鈷濃度之增加而遞增，而刷鍍層之厚度則差異不大。

3.2 刷鍍層之機械性質

鎳鈷合金刷鍍層之硬度與鍍層鈷含量之關係如圖一呈倒W形變化，起初合金鍍層之維氏硬度值 (Vic/Ter Hardness) 隨著鍍層鈷含量之增加而變大，當鈷含量為 37% 時，刷鍍層之硬度最大 (HV=403.9)，此乃因鈷之硬度較高，起初鎳鈷合金刷鍍層之硬度隨著鈷含量之增加而明顯增加。鈷含量繼續增加，鍍層硬度則逐漸減小，在鈷含量為 70% 時，刷鍍層之硬度降為 HV=352.0，而後再呈現微幅變化，此現象應屬個別合金組成之特性，在鎳鈷合金電鍍中亦有類似情形^(7,8)。至於鎳鈷合金刷鍍層之磨耗量則呈現 W 形變化 (如圖二所示)，當鈷含量為 12% 時，磨耗量呈現最大值 69.8 mg，隨著刷鍍層鈷含量增加，鍍層呈現較佳之耐磨性，鈷含量為 37% 時，磨耗量降為最小值 24.2 mg，當鈷含量增至 70% 時，磨耗量卻又增為 46.0 mg。比較圖一與圖二，顯示鎳鈷合金刷鍍層之磨耗量與其硬度相關，鍍層硬度較高，具較佳之潤滑性，則磨耗量較小；反之，鍍層硬度較低，具較差之潤滑性，則磨耗量較大⁽⁹⁾。

3.3 刷鍍層之磁性

針對不同鈷含量之刷鍍層，經 VSM 磁性測量儀所測得 M/H 磁滯曲線 (Magnetic Hysteretic Loop)，如圖三所示。表二係依 M/H 曲線量測結果，經由 Model 1660 訊號處理系統計算所得之磁性參數。圖四~圖六分別為不同刷鍍層鈷含量與飽和磁化量、殘留磁化量及矯頑磁力間之關係圖，由圖四顯示刷鍍層鈷含量增加，飽和磁化量亦隨著增大，因鈷屬高磁性金屬，故鎳鈷合金刷鍍層之磁性隨鈷含量之增

加而增強，相關之磁性量測值均有類似趨勢^(4,10,11)。由圖五及圖六中得知刷鍍層之殘留磁化量及矯頑磁力均隨著鈷含量之增加而變大。然而由文獻資料中得知，電鍍鎳鈷合金之矯頑磁力在 200-300 Oe 內屬於磁性材料，但由上述 VSM 量測結果顯示鎳鈷合金刷鍍層之矯頑磁力僅有 15~50 Oe，且依圖三之 M/H 曲線特徵，推斷鎳鈷合金刷鍍層偏向於具有軟磁性材料之特質^(4,12)。

3.4 刷鍍層表面掃描電子顯微鏡觀察

圖七為三種不同鈷含量 (37%、70% 及 94%) 鎳鈷合金刷鍍層之 SEM 顯微金相圖，圖中顯示隨著鈷含量之不同，鎳鈷合金刷鍍層表面之晶態結構有明顯差異。鈷含量為 37% 時，刷鍍層具有較平滑而緻密之晶態結構；而鈷含量為 70% 時，刷鍍層則出現局部疏鬆之結構；鈷含量為 94% 時，刷鍍層表面更顯粗糙。因常溫下鎳為 fcc 晶態結構，鈷為 hcp 晶態結構，而鈷之硬度較鎳高，故鎳鈷合金刷鍍層之鈷含量增加，可能因為晶態結構改變較大，因此刷鍍層表面變得較為粗糙，此觀察結果亦可佐証其耐磨性不同之原因^(8,11)。

四. 結論

- (1) 由鎳刷鍍液及鈷刷鍍液以適當比例混合後，於 14 V，1.0 A·hr 電壓操作條件下可得到鈷含量為 12%-96% 之鎳鈷合金刷鍍層，其厚度為 26-31 μm 。
- (2) 鎳鈷合金刷鍍層之機械性能與鍍層之鈷含量有關，以鈷含量為 37% 時之硬度最高，其耐磨性最佳。
- (3) 鎳鈷合金刷鍍層之磁性，經 VSM 量測結果顯示其矯頑磁力值為 15-50 Oe，比鎳鈷合金電鍍者 (200-300 Oe) 為低，由 M/H 曲線之特徵初步研判，鎳鈷合金刷層應屬軟磁性材料。

參考文獻

1. M Rubinstein, Met. Finish. 7 (1981) 8.
2. M.Rubinstein and R. M. Penroser, Metallurgical Coatings, Elsevier, New York, vol.2, (1988) 487.
3. 王明仁、吳貞欽, 鎳鈷合金刷鍍層之抗蝕特性研究, 第二屆海峽兩岸材料腐蝕與防護研討會論文, (2000) 464.
4. 新合金電鍍法, 新日本鑄鍛協會社出版, 大阪 (1972).
5. MIL-STD-865C, Selective (Brush Plating), Electrodeposition (1988).
6. M. Rubinstein, Materials and Manufacturing Processes, 4 (1989) 561.
7. K. C. Belt, J. A. Crossley and S. A. Watson, Nickel-Cobalt Alloy Deposits from a Concentrated Sulphamate Electrolyte, Trans. Inst. Met. Finish., 48 (1970) 133.
8. J. I. Kroschwitz (ed.), Encyclopedia of Chemical Technology, Cobalt and Cobalt Alloys (vol.6), Nickel and Nickel Alloys (vol.17), 4th ed. John Wiley Sons, Inc., U. S. A. (1995).
9. J. W. Dini, Met. Finish., June (1997) 88.
10. 萬永, 鑄造鋁鎳鈷系永磁合金, 科學出版社, 北京 (1973).
11. 曾躍, 電鍍磁性鍍層, 天津大學出版社, 天津 (1999).
12. 鄧安華, 金屬材料簡明辭典, 冶金工業出版社, 北京 (1992).

表1. 不同鈷濃度刷鍍液所製備鎳鈷合金刷鍍層之鈷含量及厚度

Table 1. The cobalt contents and thickness of selective plated Ni-Co alloy deposits prepared with different cobalt concentration in the plating solution.

刷鍍液鈷濃度(wt%)	8.3	16.9	25.8	34.9	44.3	54.0	64.0	84.9
刷鍍層鈷含量(wt%)	12	37	60	63	70	80	94	96
刷鍍層厚度(μm)	31.0	30.5	27.7	29.1	26.9	25.8	28.9	29.2

表2 鎳鈷合金刷鍍層組成與磁性特性之關係

Table 2. The relationship of the composition and magnetic property of selective plated Ni-Co alloy deposits.

刷鍍層鈷含量(wt%)	12	37	60	70	80	94
飽和磁化量 $I_s(\text{emu/g})$	1.50	1.83	1.63	2.02	2.13	2.14
殘留磁化量 $I_r(\text{emu/g})$	0.16	0.14	0.14	0.50	0.58	0.47
I_r/I_s	0.11	0.08	0.09	0.25	0.28	0.22
矯頑磁力 (Oe)	29.6	17.5	15.5	41.3	48.3	38.0

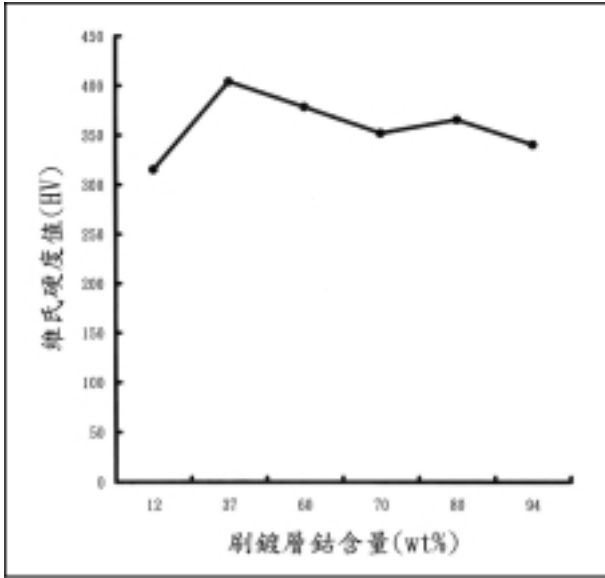


圖 1. 刷鍍層硬度與刷鍍層鈷含量之關係
Fig.1 The relationship of the hardness and cobalt content of selective plated Ni-Co alloy deposits.

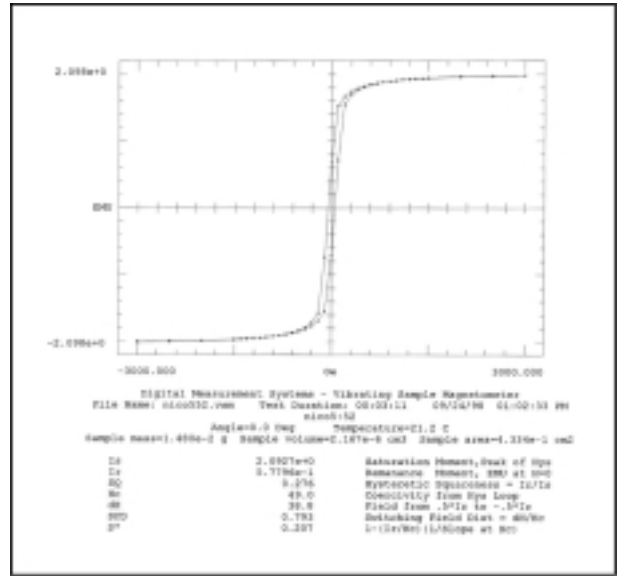


圖 3. 鎳鈷合金刷鍍層 (Co=80%) 之M/H磁滯曲線
Fig.3 The M/H curve of selective plated Ni-Co alloy deposits with 80% cobalt content.

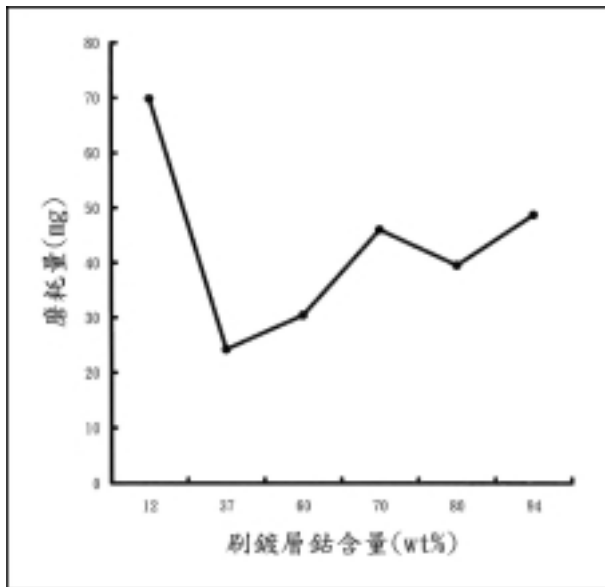


圖 2. 刷鍍層磨耗量與刷鍍層鈷含量之關係
Fig.2 The relationship of the abrasive weight loss and cobalt content of selective plated Ni-Co alloy deposits.

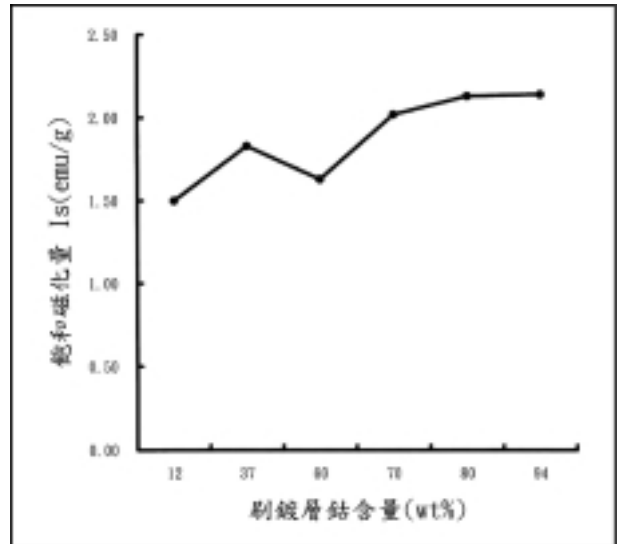


圖 4. 刷鍍層鈷含量與飽和磁化量 (Is) 之關係
Fig.4 The relationship of the cobalt content and saturation moment (Is) of selective plated Ni-Co alloy deposits.

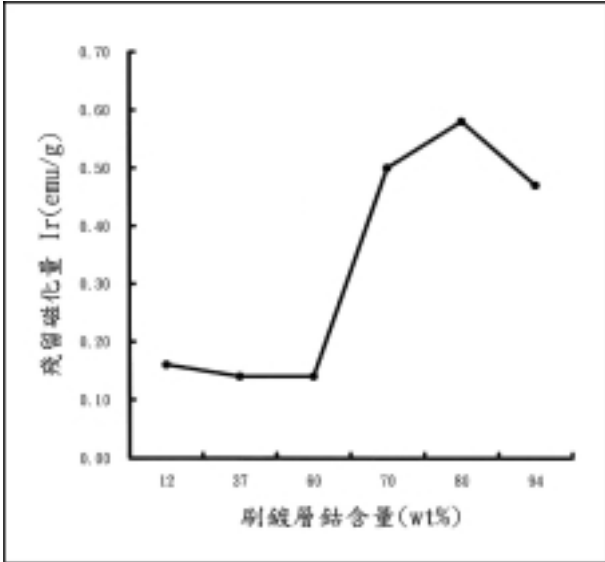


圖5. 刷鍍層鈷含量與殘留磁化量(Ir)之關係
Fig.5 The relationship of the cobalt content and remanance moment (Ir) of selective plated Ni-Co alloy deposits.

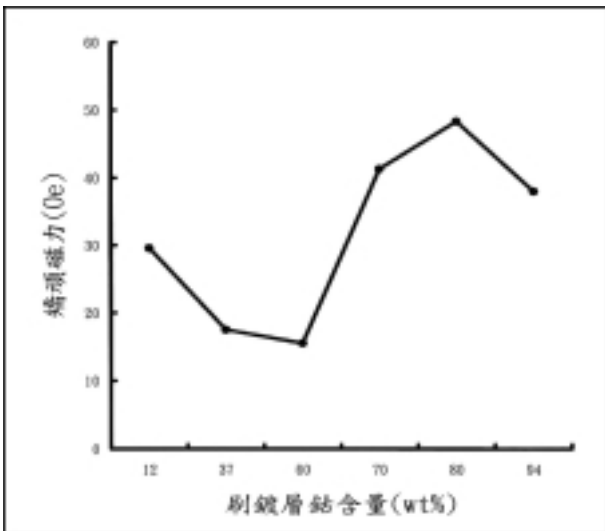
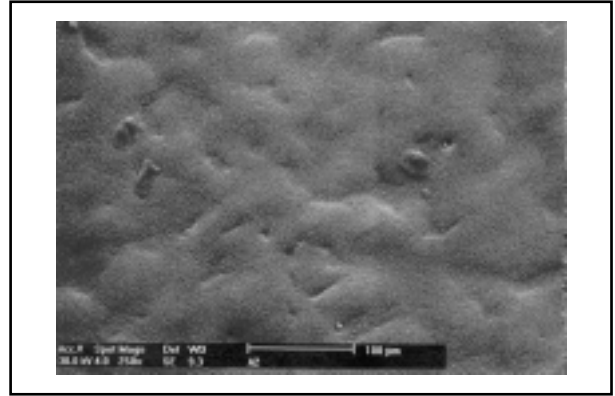
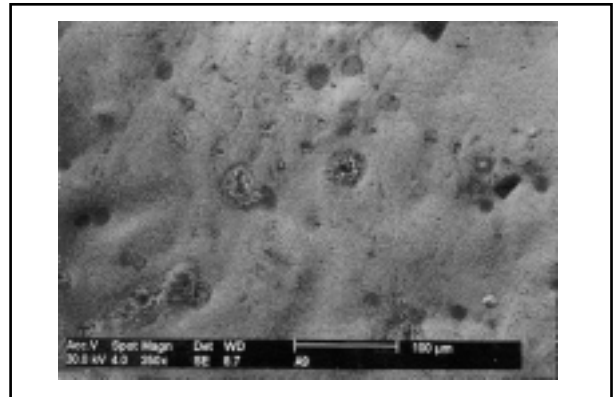


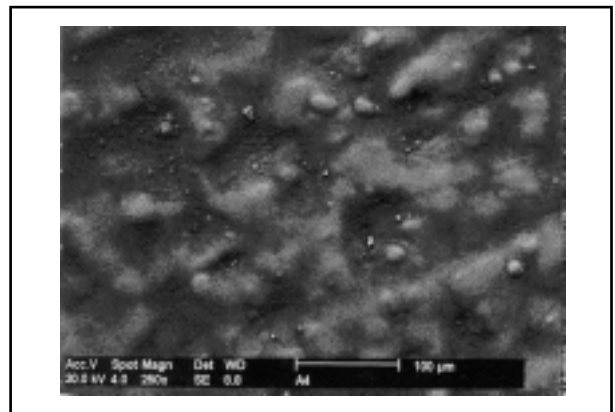
圖6. 刷鍍層鈷含量與矯頑磁力之關係
Fig.6 The relationship of the cobalt content and coercivity of selective plated Ni-Co alloy deposits.



(a) 鈷含量37%之鎳鈷合金刷鍍層



(b) 鈷含量70%之鎳鈷合金刷鍍層



(c) 鈷含量94%之鎳鈷合金刷鍍層

圖7. 鈷含量為37%、70%及94%鎳鈷合金刷鍍層之SEM金相圖

Fig.7 The scanning electron micrographs of selective plated Ni-Co alloy deposits with 37%, 70% and 94% cobalt contents.