

陰極電弧放電離子被覆抗蝕性鋅鎳合金鍍膜的研究

賴易鋒、張景棠、何主亮*、陳克昌

A Study on the Corrosion-Resistant Cathodic Arc Plasma Deposited Zn-Ni Coating by using Alloy Target

Y. F. Lai, J. T. Chang, J. L. He*, and K. C. Chen

摘要

鑑於抗蝕性鋅鎳合金鍍膜的使用日益廣泛，卻存在著電鍍製程的環境相容性以及潛在氫脆所衍生之問題，故本研究乃嘗試以真空鍍膜技術取代電鍍，採用高沉積速率的陰極電弧放電離子被覆法在 AISI 304 不銹鋼基材上被覆鋅鎳合金鍍膜，並觀察鍍膜表面及截面形態、分析鍍膜組成及晶體結構。另進行動電位極化試驗量測鍍膜試片在 3.5 wt% NaCl 溶液中的腐蝕電位及腐蝕電流值。藉此評估陰極電弧放電離子被覆法製備鋅鎳合金鍍膜之可行性。

研究結果發現， $Zn_{73}Ni_{27}$ 為脆性靶材，臨界靶電流極小。在艙內低工作壓力下靶面電弧呈現單點離化並緩慢移動，容易造成靶材過熱熔化導致剝落。在提高工作壓力後，則靶面電弧轉成多弧且快速移動，靶材離子通量變大，較適宜用於鍍膜沉積。以 $Zn_{73}Ni_{27}$ 為靶材可被覆在 AISI 304 不銹鋼表面形成鍍膜，其主相為 γ - $Zn_{21}Ni_3$ 和 γ 1- Zn_3Ni ，所得膜厚約 2-3 μm 。鍍膜表面有許多的微粒附著於鍍膜表面。鍍膜組成元素為 $Zn_{87}Ni_{13}$ ，顯示鍍膜中的鋅含量高於靶材中的鋅含量。動電位極化試驗結果顯示：鍍膜能夠提供適度的陰極防蝕。雖然如此， $Zn_{73}Ni_{27}$ 合金靶在放電被覆過程中有容易碎裂的問題，有待克服。

關鍵詞：陰極電弧放電離子被覆；鋅鎳合金鍍膜；防蝕。

ABSTRACT

In considering the popularly used corrosion-resistant Zn-Ni alloy coatings by electro plating, the environmental compatibility and hydrogen embrittlement problems are generally encountered. Cathodic arc plasma ion plating technology capable of high-speed deposition seems to be an alternative of electroplating. In this study, such a process was chosen to deposit Zn-Ni alloy coatings on AISI 304 stainless steel. The coating surface and cross sectional view of the deposited alloy coatings were observed, and the film composition and crystal structure of Zn-Ni alloy coatings was analyzed. Potentiodynamic polarization experiment was carried in aerated 3.5 wt% sodium chloride electrolyte to evaluate the feasibility of corrosion protection for the Zn-Ni alloy

coatings deposited by cathodic arc plasma ion plating.

Experimental results show that target $Zn_{73}Ni_{27}$ is brittle and its critical arc current is very small. At low working pressure the slow-moving single arc spot on the target surface induced local overheating on target, and caused chipping near target edge. When the working pressure was increased, the arc was split into multiple spots. The spots may move more rapidly on the target surface thus emitting higher ion flux suitable for Zn-Ni alloy depositing. The major phases in the deposited film are $\gamma-Zn_{21}Ni_5$ and $\gamma-1-Zn_3Ni$, and the thickness of the deposited film is about 2-3 μm , with many microparticles on the film surface. The chemical composition of the Zn-Ni alloy film is $Zn_{87}Ni_{13}$ with Zn composition higher than that of the target source. The results of potentiodynamic polarization experiment show that Zn-Ni film increases the corrosion resistance. A problem of brittle failure of the target $Zn_{73}Ni_{27}$ during coating is pending.

Keywords: Cathodic arc plasma ion plating; Zn-Ni alloy; corrosion resistance

一、前言

在鍍著防蝕技術上，最常被運用於鋼材者，係藉熱浸鍍 (Hot dipping) 或電鍍 (Electro zinc plating) 將鋅鍍著於其上而成鍍鋅鋼材 (Galvanized steel)，使鋅鍍層成為犧牲陽極 (Sacrificial anode)，其伽凡尼電流方向是自塗層陽極經電解流到鋼鐵母材，使母材鋼鐵受到陰極保護，只要保持適當之電流流動和塗層保持接觸，母材鋼鐵便不會發生腐蝕。研究顯示：若添加少量較貴金屬於鋅鍍浴，則所得的鍍層之耐蝕性能顯著提高。由此可知欲得和純鋅相等效果時，鋅合金鍍層的厚度可以比純鋅者薄，亦即鍍材總重量可減輕而仍具相等耐蝕效果。而鎳就是典型的可添加於鋅中的較貴金屬材料；大致上添加這些成份所得的合金之腐蝕電位比純鋅具較高的電位^[1]。此外從動力學角度觀之，其原理是鋅鎳鍍層中的鋅原子溶出時，在鍍層中留下網狀裂縫，腐蝕產物將裂縫塞住，形成富鎳及氧化鋅的鈍性鍍層，阻礙腐蝕電流繼續移動，亦是鋅鎳合金比鍍鋅層更耐蝕的理由^[2]。當然這些電鍍的薄膜亦可利用添加其他元素如 Ni、Fe^[3] 或 Al^[4]，便於更廣泛的用途。唯幾乎所有報告一致指出添加含有 12~17at% Ni 的 Zn-Ni 合金鍍膜具有最佳化的抗蝕特性^[5-9]。

目前商業化場合中，電鍍屬於低成本作業方

式，可大量且快速的製造，所以業界大部分都採用電鍍的方式來進行合金電鍍，Zn-Ni 合金也不例外。但是採取電鍍的方式也有許多的缺失，如電流密度、pH 值、溫度、鍍浴的組成比例等參數，對於電鍍的過程以及產品的品質十分敏感；電鍍所使用的鍍浴中不乏許多毒害物質，此外鍍液的回收也是一個極為重要及困難的問題。近幾年航太工業蓬勃發展，高強度輕金屬的需求大量的增加，Zn-Ni 電鍍鍍膜也大量的運用在其抗腐蝕方面上，唯電鍍製程在此類運用時，有氫脆的問題產生，使零件壽命無法預期。利用 PVD 的方式可以免除氫脆的問題，且此製程具有許多電鍍膜所無的優點，如高度環境相容性、鍍膜具有良好的附著性和緻密性等。最近的 Matthews 等人也展示濺鍍鋅鎳合金鍍層的可能性^[10]，英國的航空材料先趨 University of Salford, School of Aeronautical and Mechanical Engineering 也已著手利用合金濺鍍製程 (Cosputter deposition) 成功示範了鋅系合金鍍層在航空器緊固件 (Fastener) 的防蝕處理^[11]。透過這些初步研究，毫無疑問的 PVD 可成功的施鍍鋅系合金，所餘者是考慮量產及成本問題。該問題的解決之道乃在於尋求合適的 PVD 製程。陰極電弧放電沉積法 (Cathodic Arc plasma deposition, 簡稱 CAP) 是一項具有無窮潛力的合金施鍍法，所具有的特性包括高速沉積、鍍膜緻密、高度鍍層附著性等。故本研究將探討利用陰極電弧

放電離子被覆法製備鋅鎳合金鍍膜的可行性。

二、實驗方法

基材採用 AISI 304 不銹鋼，尺寸為 $3.0 \times 3.0 \times 0.2$ cm。首先將基材機械研磨並拋光至鏡面程度，並進行脫脂酸洗的前清洗及烘乾。

使用圖 (1) 所示陰極電弧放電離子被覆法來被覆鋅鎳鍍膜。靶材成份為 $Zn_{73}Ni_{27}$ 。選擇該成份乃鑑於 Zn 的熔點 (692.73 K) 與 Ni 的熔點 (1726 K) 差異極大，極富 Zn 含量的靶材有可能受弧光的高溫作用快速霧化，進而無法控制蒸發量，並且無法得到所須之 12~17at% Ni 之鍍膜組成，所以提高靶材鎳組成。從鋅鎳二元相圖可發現當鋅組成介於 73~83at% 之間為固溶區，並可獲得局部性的最高融點 (約 1151 K)。

被覆步驟分成三階段如表 1 所示；分別是輝光放電氬離子轟擊、靶離子轟擊及鋅鎳被覆。第一階段作用在於清除基材表面自然生成氧化層及加熱基材。第二階段作用在於利用較高的基材偏壓吸引來自靶材的鋅離子及鎳離子，以便增加鍍膜的附著性。第三階段則調降基材偏壓值開始成長鋅鎳合金鍍膜。

分析與測試部分，利用掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope, SEM) 觀察試片的表面形態，X-光繞射儀 (X-ray diffractometer, XRD) 鑑定試片的晶體結構，並以輝光放電激發光譜分析儀 (Glow discharge optical emission spectrometer, GDOES) 分析成分縱深分布。電化學腐蝕試驗採用 EG & G Potentiostat/Galvanostat M263A 動電位極化試驗機進行之。以 3.5 wt% NaCl 為電解質，以飽合甘汞電極為參考電極，掃描速率和掃描範圍分別為 10 mV/s 及 -1.5~1.0 V，在除氧的狀況下量測試片在該環境中之腐蝕電位及電流值。

三、結果與討論

3.1 靶材特性

首先在靶材的製作方面就面臨到一個相當嚴重的問題， $Zn_{73}Ni_{27}$ 合金靶乃以熔煉的方式來製作，但是由於此兩種金屬熔點相差甚巨，造成多次的失敗，後來改以粉末冶金熱壓的方式來製作合金靶，但意外的發現 $Zn_{73}Ni_{27}$ 合金靶的加工性差，呈脆性的材料，無法加工所需的底部螺牙，於是改採用擴散接合鋅底座的方式來解決此問題。

3.2 尋找被覆最佳條件

被覆鋅鎳合金鍍膜前，進行第一階段 20 min 基材 Ar 離子轟擊，透過艙體視窗觀察如圖 2 所示，此一階段十分穩定，無最佳化需求。又此次試驗係利用脈衝電流電源供應器來進行放電，初步試鍍，ZnNi 合金靶的弧點十分不穩定，為了得到穩定的電弧，首先對鍍膜的各項被覆參數進行最佳化的工作。最佳化的結果綜合整理於表 2。其中發現靶材的臨界靶電流極小，低於脈衝電源供應器所能提供的最小值 7A，即可引發弧點。但是呈單點離化 (亦即單一弧點在靶面緩慢移動) 的情形在靶面緩慢移動，弧點移動速度緩慢容易造成靶材蝕刻不均勻，且 $Zn_{73}Ni_{27}$ 為脆性靶材，弧點停留在一處太久將會造成此處容易過熱崩落。調大電流值之後即呈現多弧點的情形，但弧點的移動仍然緩慢，如圖 3(a) 所示。當壓力太低時，靶面情況與圖 3(a) 相同，故而採用較高的工作壓力，其結果如圖 3(b) 所示，可得到正常的多弧且快速的移動狀況。綜合最佳化的結果；較佳鍍膜條件為：脈衝電流之平均電流 50 A (高區間 20% 為 214 A，低區間 80% 為 9 A)、脈衝頻率 20 Hz、工作壓力 16 Pa 及基材偏壓 -150 V。

使用過後的靶材遭受電弧嚴重的破壞，如圖 4(a)(b) 所示。其原因係在沉積過程之中可發現弧點始終在靶面凹槽處移動，並不時向外緣突起處移動，當弧點跑到此處時，移動的速度突然減緩，有時甚至停頓數秒，突起處所接受到的電流也相對的提高，受損的程度因此也就更嚴重，導致靶材周邊剝落。事實上在靶材剝落之前，已經開始產生裂

縫，使得靶電流沿著裂縫往裂縫內部流動，加速整塊靶材周邊呈現多處裂縫，不堪使用。推測有可能是因為 $Zn_{73}Ni_{27}$ 靶材是採用熱壓法成型的，靶材內鋅與鎳成份分佈的不均勻或殘留空孔，如圖 5 所示，而使弧點容易停留在該處，導致局部過熱融化造成碎裂。

3.3 薄膜顯微結構分析與形態觀察

圖 6 為 AISI 304 不銹鋼試片 (a) 未經被覆前和 (b) 經被覆鋅鎳合金鍍膜後的試片外觀。被覆後的試片失去原有的光澤度，外觀並且呈灰金屬色澤。圖 7 是製備所得之鋅鎳合金鍍膜 XRD 繞射圖形，由圖中可知所得到的鋅鎳合金薄膜中擁有較為耐蝕的 γ - Ni_3Zn_{21} 以及 γ - $1-NiZn_3$ ，由此可知，使用陰極放電離子被覆法及此靶材成分基本上可製備出目標鍍膜。

圖 8 顯示被覆所得鋅鎳合金鍍膜的 (a) SEM 表面形態及 (b) 截面形態，圖中可以觀察得知，鍍膜係由相當多的微粒所構成，微粒的形成機構可參閱參考資料^[12]。從截面形態中可以明顯的看出鍍膜與基材有容易脫離的現象，暗示附著力有限；從截面估算鍍層厚度約 2-3 μm ，略呈柱狀晶的形態。由圖 9 的 GDOES 成份縱深分析圖可以發現經過陰極放電離子被覆所得之鋅鎳合金鍍膜，其厚度為 2-3 μm ，可以驗證 SEM 截面圖所估算鍍層厚度，且鍍膜組成元素為 $Zn_{87}Ni_{13}$ 。由此結果推斷由於鋅的熔點只有 692.73 K 離化速度較快，所得含量較高，相較於鎳熔點較高 (1726 K) 離化速度慢，所得含量較少。

3.4 電化學分析

由圖 10 動電位極化曲線可觀察得知所得到的鋅鎳合金鍍膜有較低的腐蝕電位，可以證明所得到的鍍膜如預期呈現較低的腐蝕電位，與鋼材耦合成為犧牲陽極。唯在動力學上，應可觀察到較低的腐蝕電流，此應來自於鋅鎳合金鍍層眾所周知的鈍化作用，在表面形成一層緻密的保護層，來保護基材不受到腐蝕的作用，但是由於所得到的鋅鎳合金鍍層厚度及其附著力有限，造成腐蝕之後鍍層破裂加速

腐蝕，使原本在 -900 mV 預期產生的鈍化區卻消失了，其後所產生似鈍化的現象，推測應該是混雜基材所產生的效應。這項研究雖然無法直接提供鍍膜抗蝕的數據，其電化學分析的實驗結果仍落於可合理解釋的範圍，欲進一步了解鍍層的保護性，增加鍍層厚度及鹽霧試驗之類的腐蝕研究是必要的。

四、結論

本研究利用陰極電弧放電離子被覆法來被覆鋅鎳合金鍍膜，經過製程參數的最佳化調整，探討所得鍍膜的微觀結構及電化學特性，獲得下列結論：

1. 鋅鎳合金靶材雖可透過熱壓完成製作，在施鍍時卻因孔洞或成分不均造成容易碎裂的問題，未來宜採用其他靶材配置方式進行施鍍。
2. 本製程可獲得目標鍍膜，鍍膜主要的相為 γ - Ni_3Zn_{21} 和 γ - $1-NiZn_3$ ，由大量的微粒所構成，在極化曲線上，鍍層有較低的腐蝕電位及鈍化不顯著的特徵。

誌謝

感謝國科會經費支助 (NSC90-2815-C-035-036-E)

參考資料

1. 張裕祺，表面處理，高力圖書有限公司，(1995) 188。
2. R. I. Bates, School of Aeronautical and Mechanical Engineering, (2000) 14.
3. Z. Zhou and T. J. O'Keefe, Surface and Coating Technology, 96 (1997) 191-197.
4. 林光隆、鍾富智、楊春風、李汝桐，防蝕工程，10 (1996) 160-164。
5. Y. P. Lin and J. R. Selman, J. Electrochem. Soc., 140

- (1993) 1299.
6. Y. Miyoshi, J. ISIJ Int. 31, 1 (1991) 1.
 7. Y. H. Yau and S. G. Fountoulakis, in: G. Krauss, D.K. Matlock (Eds.), Zinc-Based Steel Coating Systems: Metallurgy and Performance, Minerals, Metals and Materials Society, Detroit, MI, (1990) 371.
 8. T. Irie, in: G. Krauss, D.K. Matlock (Eds.), Zinc-Based Steel Coating Systems: Metallurgy and Performance, Minerals, Metals and Materials Society, Detroit, MI, (1990) 143.
 9. S. Wakano, A. Shibuya, Y. Hobo, and M. Nishihara, J. ISIJ Int. 18 (1983) 967.
 10. C. Bowden and A. Matthews, Surface and Coatings Technology 76-77 (1995) 508-515.
 11. R. I. Bates, PH. D. Thesis, The University of Salford, School of Aeronautical and Mechanical Engineering, (2000) 74.
 12. A. E. Guile and B. Juttner, IEEE Transactions on Plasma Science, PS-8, 3 (1980) 259-269.

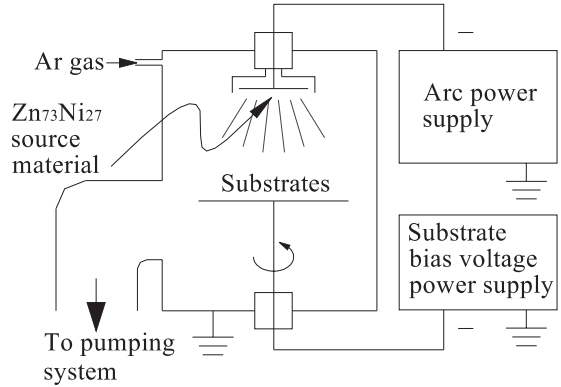


圖1. 被覆鋅鎳合金鍍膜設備示意圖

Fig. 1 Schematic diagram of Zn-Ni coating system in the study.

表1. 被覆鋅鎳合金鍍膜的步驟及其條件

Table 1. Steps and conditions for the depositing of Zn-Ni coatings.

	工作 壓力 (Pa)	基材 偏壓 (V)	基材 電流 (A)	工作 時間 (min)	靶電 壓 (V)	靶電 流 (A)
第一階段： Ar 離子轟擊	9	-740	0.12	20	-	-
第二階段： Zn-Ni 離子 轟擊	16	-500	0.25	5	25	50
第三階段： 被覆 Zn-Ni 薄膜	16	-150	0.45	30	25	50

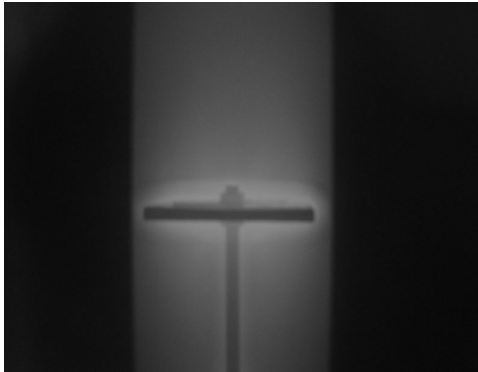


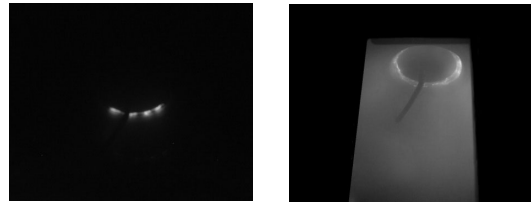
圖2. 基材在第一階段 Ar 離子轟擊時，透過艙體視窗觀察的情形

Fig. 2 Viewing through window when substrate is submitted to Ar ion bombardment in first step.

表2. 各種參數對被覆ZnNi合金鍍膜的影響

Table 2. Influence of various parameter in depositing Zn-Ni coatings.

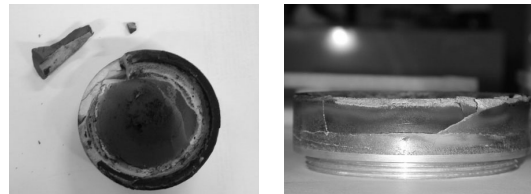
影響參數	影響結果	判斷
靶背磁鐵相對於靶背的距離 (0-4 cm)	對於弧點並無太大的影響，但若靶磁鐵遠離，弧點容易外飄到靶側，造成斷弧的現象。	採用最近距離
靶電流 (0-150 A)	電流越大離化程度越高，但電流太大相對弧點容易外飄到靶側，造成斷弧。	最小引弧電流：7 A 最佳靶電流：50 A
靶電流脈衝頻率(0.6-500 Hz)	脈衝頻率越低弧點移動越快。	設在 20 Hz
基材偏壓 (0~800 V)	基材偏壓有助於加速弧點移動速度，也能改變沉積速率。	沉積基材偏壓： -150 V
添加氣體種類 (Ar、O ₂ 、N ₂)	添加氣體種類不同，並不會影響弧點移動速度。	採用 Ar
工作壓力	壓力越大，通入氣體流量越大，弧點移動的速度越快，且為本表中最敏感參數。	採用 16 Pa



(a) (b)

圖3. (a) 低靶電流或低工作壓力時所攝得的靶面電弧情形 (b) 最佳化被覆條件下所攝得的靶面電弧情形

Fig. 3 (a) A view of cathode arc when using low target current and working pressure (b) using the best deposit conditions.



(a) (b)

圖4. 靶材在使用最佳化條件進行被覆後的 (a) 靶材上視圖 (b) 靶材側視圖，圖中靶材周邊受損而局部分裂

Fig. 4 (a) Top view and (b) lateral view of the used target. The target edge has been chipped away.

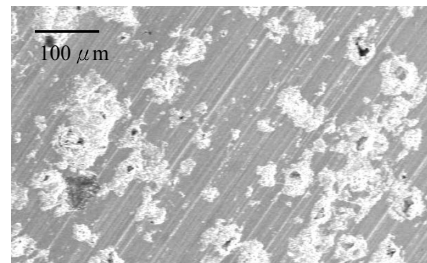


圖5. 使用過後的 Zn-Ni 靶材斷裂肉塊，加以切斷後，所觀察到的內部形態

Fig. 5 A metallographic view inside the target source material showing a porous feature.

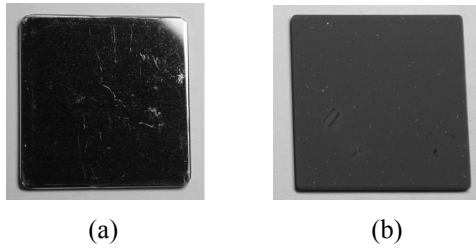


圖6. AISI 304 不銹鋼試片 (a) 未經被覆前和 (b) 經被覆鋅鎳合金鍍膜後的試片外觀
Fig. 6 (a) Before and (b) after Zn-Ni alloy coated AISI 304 specimen.

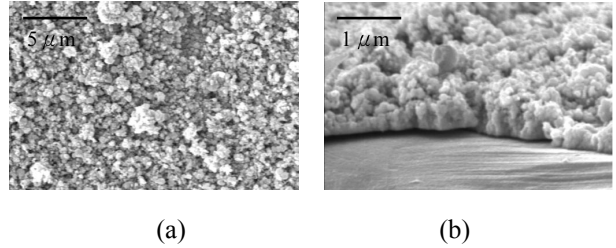


圖8. ZnNi 合金鍍膜的 (a) 表面形態及 (b) 截面形態
Fig. 8 (a) Surface and (b) cross sectional view of ZnNi alloy coatings.

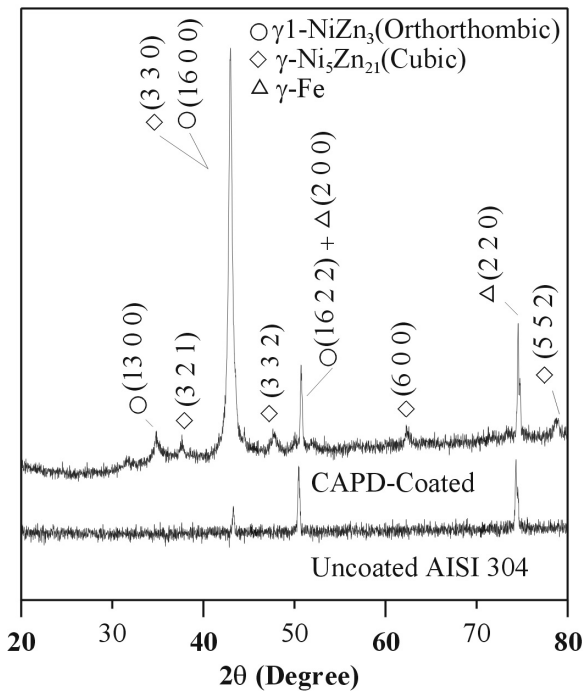


圖7. 被覆鋅鎳合金鍍膜的試片之 XRD 繞射圖
Fig. 7 X-ray diffractograms of the specimens.

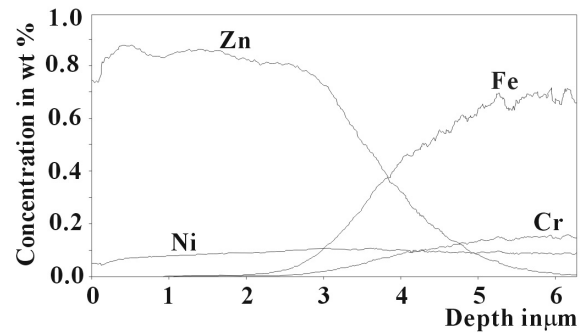


圖9. 鋅鎳合金鍍膜的元素縱深分析圖
Fig. 9 GDOES compositional depth profile of the Zn-Ni alloy target deposit.

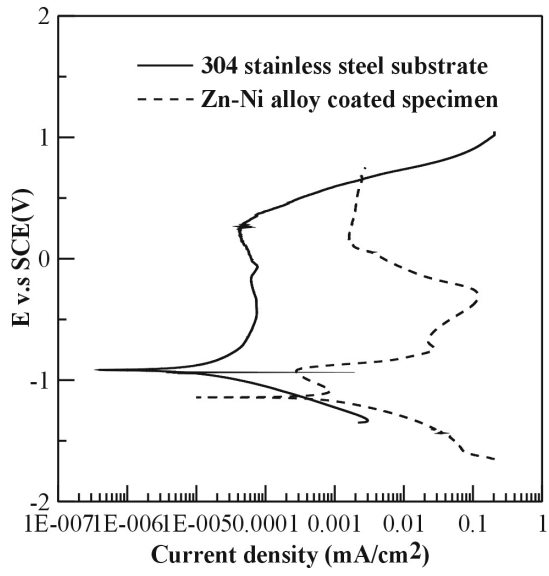


圖10. 動電位極化曲線

Fig. 10 Potentiodynamic polarization curves of the specimens.