

## 雙層無電鍍鈷鎳之抗蝕研究

何依蓓<sup>1</sup>、楊嘉豪<sup>1</sup>、楊聰仁<sup>2,\*</sup>

### The Study of Corrosion Resistance of Electroless Cobalt-Nickel Double Layer

Y. C. Ho<sup>1</sup>, C. H. Yang<sup>1</sup>, and T. J. Yang<sup>2,\*</sup>

#### 摘要

本實驗以次磷酸鈉為還原劑，低碳鋼片為底材，被覆無電鍍鎳磷、鈷磷雙層合金鍍層，根據在 3.5% 氯化鈉溶液中的電化學分析、浸漬實驗、鹽霧實驗的腐蝕測試結果，發現無電鍍鎳合金層相對於無電鍍鈷合金層較鈍性，無電鍍鎳磷的腐蝕電位  $E_{\text{corr}} = -446\text{mV}$ ，而無電鍍鈷磷腐蝕電位  $E_{\text{corr}} = -585\text{mV}$ ；以較鈍性之無電鍍鎳合金層為下層，較活性之鈷合金層為上層，則無電鍍鈷合金層具有犧牲保護作用，可保護下層金屬；若以較活性之鈷合金層為下層，較鈍性之無電鍍鎳合金層為上層，則無犧牲保護作用，且鈷磷為上層而鎳磷為下層的防蝕效果應較上層為無電鍍鎳，下層為無電鍍鈷佳；以光學顯微鏡觀察腐蝕形態無電鍍鎳層的腐蝕形態為孔蝕，無電鍍鈷層為均勻腐蝕。

關鍵詞：次磷酸鈉；無電鍍鎳磷；鈷磷；犧牲保護；雙層。

#### ABSTRACT

Double layer of Ni-P and Co-P coatings was prepared by electroless plating with sodium hypophosphite as reducing agent. Based upon corrosion testing results of electrochemical analysis, dipping test, and salt-spray test, Ni-P coating is more inert than Co-P coating. Corrosion potentials are  $E_{\text{corr}} = -446\text{mV}$ , and  $E_{\text{corr}} = -585\text{mV}$  for Ni-P and Co-P coatings, respectively. Double layer with Co-P coating as outer layer and Ni-P coating as inner layer is more corrosion-resistant. The morphology of corrosion pattern was investigated by optical microscopy and closely related to the rearrangement order of coatings in the double layer.

Keywords: double layer; electroless plating; Ni-P; Co-P; corrosion.

---

1 逢甲大學材料科學與工程系  
Department of Materials Science and Engineering, Feng Chia University.

2 朝陽科技大學應用化學系  
Department of Applied Chemistry, Chaoyang University of Technology.

\* 連絡作者 (TEL:04-23323000 ext.4590)

## 一、前言

無電鍍鎳磷因具有非晶結構<sup>[1,2]</sup>，膜厚均勻、低孔隙度、高耐蝕性<sup>[3,4]</sup>，常運用於化學設備、壓力容器、閥門。文獻中指出氫離子容易對無電鍍鎳造成孔蝕現象<sup>[5]</sup>，且在酸性環境中，鎳磷鍍層比純鎳容易形成鈍態的保護膜<sup>[6]</sup>，鎳磷鍍層中的磷含量越高耐蝕性越佳，對抵抗高溫強鹼的應力腐蝕特別有效。

應用犧牲陽極的原理，無電鍍鎳磷層上析鍍活性較大的無電鍍鈷磷層，使兩鍍層 (EN/EC<sub>o</sub> 無電鍍鈷磷在上層，無電鍍鎳磷在下層) 形成加凡尼電池，鎳層為陰極，鈷層為陽極，陽極的鈷層因活性較大而優先腐蝕，因此可保護下層的鎳，若無電鍍鈷鎳的順序相反 (EC<sub>o</sub>/EN 無電鍍鎳磷在上層，無電鍍鈷磷在下層) 則無犧牲陽極之功能。當下層的鈷磷鍍層腐蝕會造成鎳層剝落。無電鍍鎳鈷雙層的腐蝕型態也和單純的無電鍍鈷磷、無電鍍鎳磷有所不同，無電鍍雙層的位置交換也會造成其腐蝕形態的改變。

## 二、實驗方法

### (1) 低碳鋼基材的前處理

1. 研磨
2. 拋光
3. 脫脂：以清潔劑清洗低碳鋼片表面。
4. 水洗。
5. 去氧化皮膜：將試片浸入 10% 稀硫酸溶液中 5 分鐘。
6. 水洗。
7. 吹乾
8. 酸活化：將試片浸入 10% 稀硫酸中約 30 秒。
9. 水洗。
10. 吹乾。

### (2) 低碳鋼基材的無電鍍鎳

無電鍍鎳鍍液組成與析鍍條件如下：

硫酸鎳 ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	20g/L
次磷酸鈉 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	35g/L
琥珀酸鈉 ( $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	16g/L
鉛離子 ( $\text{Pb}^{2+}$ )	0.5ppm
pH	4.4
溫度	$88 \pm 1^\circ\text{C}$
時間	30分鐘

### (3) 低碳鋼基材的無電鍍鈷

無電鍍鈷鍍液組成與析鍍條件如下：

硫酸鈷 ( $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	20g/L
氯化銨 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )	40g/L
次磷酸鈉 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	20g/L
檸檬酸鈉 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	50g/L
pH	9.0
溫度	$90 \pm 1^\circ\text{C}$
時間	100分鐘

### (4) 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;鍍層成份分佈使用 EPMA 線性掃描及鍍層中析出相以 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, 使用銀/氯化銀電極 ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) 為參考電極, 測量腐蝕電流 ( $I_{\text{corr}}$ )、腐蝕電位 ( $E_{\text{corr}}$ ) 及極化曲線。

## 三、結果與討論

### (1) 腐蝕型態觀察

圖一(a) 為低碳鋼 /EC<sub>o</sub> 的光學顯微鏡放大影像。圖一(b) 為低碳鋼 /EC<sub>o</sub>，經 30 天鹽霧試驗後的光學顯微鏡放大影像，表面沒有特別腐蝕凹陷處，依原有表面粗糙或平滑情形腐蝕，因此判斷無電鍍鈷磷在 NaCl 水溶液中為均勻腐蝕。

圖二(a) 為低碳鋼 /EN 的光學顯微鏡放大影像，

圖中有許多突出之顆粒，稱之為晶胞<sup>[7]</sup>，晶胞中間部分磷含量較高，周圍磷含量較低導致中間部分單位體積較周圍大，而形成突起現象<sup>[8]</sup>。圖二(b)為低碳鋼/EN，經30天鹽霧試驗後的光學顯微鏡的表面形態，表面存在許多腐蝕產生的微孔，說明氯離子對試片某些區域，有腐蝕速率加速的情形而造成孔蝕，孔隙度是造成無電鍍鎳磷層孔蝕的重要因素，低碳鋼的無電鍍鎳若覆蓋於較活性的材料上，孔隙度容易造成。

圖三(b)是低碳鋼/EN/Co/EN 鹽霧試驗後的表面形態，黑色孔洞清晰可見，當鎳層的孔蝕一直發生至無電鍍鈷磷層時，會在無電鍍鈷磷層開始形成均勻腐蝕，其腐蝕型態示意圖如圖五，圖六為浸漬後的鍍層剖面圖，可清晰看出如倒立草狀的腐蝕狀態。

圖四(b)是低碳鋼/EN/EN/Co 鹽霧試驗後的表面形態，一開始在鈷磷層時產生均勻腐蝕，至鈷磷層和鎳磷層界面時會產生孔蝕而形成上寬下窄之腐蝕狀態，其示意圖如圖七，圖八為浸漬後的鍍層剖面圖，可清晰看出無電鍍鈷磷層腐蝕區域較大，無電鍍鎳磷層腐蝕區域較小。

## (2) 鍍層分析

經由 EPMA 線性掃描的分析，無電鍍鎳磷中的鎳、磷重量百分比分別為 89.8%、10.2%，而無電鍍鈷磷中的鈷、磷重量百分比分別為 95.1%、4.9%，由圖九 EPMA 得知無電鍍鈷磷鍍層大約 5  $\mu\text{m}$ ，無電鍍鎳磷層約 7  $\mu\text{m}$ 。由圖十的 XRD 圖可看出低碳鋼/EN 的鍍層中有金屬鎳的相，根據文獻報導其結晶結構為非晶質夾雜微晶。圖十一與圖十二分別為低碳鋼/EN/Co 鍍層與低碳鋼/EN/Co/EN 鍍層之 X 光繞射分析圖。

## (3) 耐蝕性比較

低碳鋼/EN 為低碳鋼片上無電鍍鎳磷，厚度約為 12  $\mu\text{m}$ ，而低碳鋼/EN/Co 其厚度與低碳鋼/EN 接近，比較鹽水噴霧試驗 300 小時與浸漬試驗 20 天後之數據，發現無電鍍鎳試片的腐蝕面積比例較小

(1.02%)，且浸漬 20 天後之腐蝕速率也較小 (9.01mpy)，且由表 2、圖十三得知相較於無電鍍鈷磷層，鈷鍍層的腐蝕電位較低活性較大，所以腐蝕面積比例 (4.53%) 與浸漬試驗之腐蝕速率皆較大 (14.44 mpy)，造成兩者差異的原因為腐蝕型態的不同所導致，由於鎳磷層腐蝕型態為孔蝕，而鈷磷層為均勻腐蝕，兩者所造成腐蝕面積不同，所生成腐蝕產物的量也不同。

EN/Co/EN 為低碳鋼片被覆雙層無電鍍鈷鎳層，以鈷磷為下層，鎳磷為上層，厚度分別為 5  $\mu\text{m}$ 、7  $\mu\text{m}$ ，而 EN/EN/Co 也是雙層無電鍍鈷鎳合金層，EN/Co/EN 鈷鎳層順序與相反，鎳磷為內層，鈷磷為外層，EN/Co/EN 儘管有較小的腐蝕面積，但腐蝕速率卻是所有試片中最大的，其腐蝕速率約為 43.49mpy，而 EN/EN/Co 的腐蝕面積比例雖為 10.2%，但卻有較小的腐蝕速率，其原因為當以電位較高的鎳為外層，電位較低的鈷為內層時，由表面形態觀察其腐蝕機構為孔蝕，但當孔蝕成長至內層時，由於內層為鈷活性較大，孔蝕在界面處持續形成局部蝕坑，如圖六腐蝕型態由孔蝕轉變為均勻腐蝕，因腐蝕沿著鎳鈷層界面間成長，浸漬試驗 20 天以後，外層鎳大量剝離，造成失重最大；當以活性層鈷為外層，鈍性層鎳為內層時，外層鈷具有犧牲陽極效果，優先發生腐蝕，直到內層鎳暴露出來如圖八，所以可解釋腐蝕面積較大，失重卻較小的原因。

## 四、結論

1. 無電鍍鎳磷合金層在 3.5%NaCl 水溶液中之腐蝕型態為孔蝕，而無電鍍鈷磷合金層在 3.5%NaCl 水溶液之腐蝕型態為均勻腐蝕。
2. 低碳鋼/EN/EN/Co 因上層為無電鍍鈷磷層作為犧牲陽極，有較佳的防蝕能力。
3. 低碳鋼/EN/EN/Co 的腐蝕型態為上層無電鍍鈷磷層是均勻腐蝕，當腐蝕侵蝕至鎳層後轉變為孔蝕，形成一上寬下窄的蝕坑。

4. 低碳鋼/ ECo/EN 的腐蝕型態為上層無電鍍鎳磷層是孔蝕，而腐蝕至鎳鈷界面時轉換為均勻腐蝕，形成一上窄下寬的蕈形狀。

## 五、參考文獻

1. K. Sugita and N. Ueno, J. Electrochem, Soc, 131 (1) (1984) 111.
2. D.T. Gawne and U. Ma, Material Science and Technology, 3 (3) (1987) 228.
3. Z. Longefei, L. Shoufu and Li Pengxing, Surface and Coating Technology, 36 (1988) 455.
4. R. Weli, J. H. Lee, I. Kim and Parker, Plating and Surface Finishing, 76 (2) (1989) 62.
5. G. Salavgo and Fumagalli, Metal Finishing, 85 (3) (1987) 31.
6. W.J. Tomlinson and J.P. Mayer. Surface Engineering, 4 (3) (1988) 235.
7. H.G. Schenzel and H. Kreye, Plating and Surface Finishing, 77 (10) (1990) 50.
8. 柏宏基，楊聰仁，無電鍍鎳耐蝕性之研究，逢甲大學化學工程研究所碩士論文(1992年)。

誌謝：本計劃承蒙國科會提供經費補助，計劃編號 NSC90-2216-E-035-019 謹此表示謝意。

表1. 試片製備代號

Table 1. Symbol of Samples

EN	試片無電鍍鎳磷
ECo	試片無電鍍鈷磷
EN/ECo	試片先無電鍍鎳磷再無電鍍鈷磷
ECo/EN	試片先無電鍍鈷磷再無電鍍鎳磷

表2. 電化學分析數據

Table 2. Electrochemical Analytical Data

	$E_{corr}$ (mV) vs Ag/AgCl	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )
ECo	-585	0.8
EN	-446	0.2

表3. 鹽霧試驗數據

Table 3. Salt-Spray Test Results

性質 鍍層	腐蝕面積比例 (%) (Corroded Area%)	等級號碼 (Rating No.)
ECo	4.53	4-3
EN	1.02	6-3
ECo/EN	2.15	5-6
EN/ECo	10.2	3-1

表4. 浸漬試驗數據

Table 4. Dipping Test Results

鍍層 天數	EN	ECo	ECo/EN	EN/ECo
0-5 days	9.5	11.2	42.9	10.8
5-10 days	7.6	9.5	36.9	19.1
10-15 days	9.1	12.6	32.7	14.2
15-20 days	10.0	24.3	61.2	15.0
average	9.09	14.4	43.4	14.8

單位：mpy (mill-inch/year)

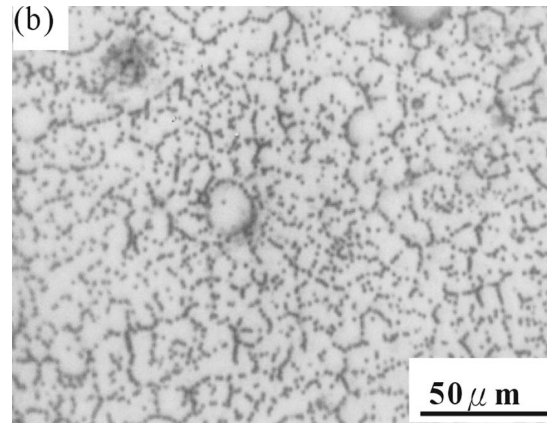
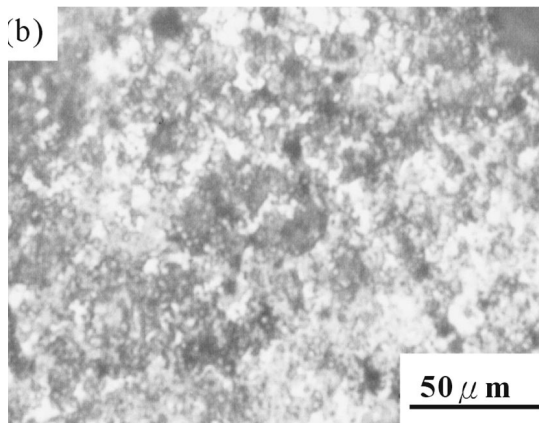
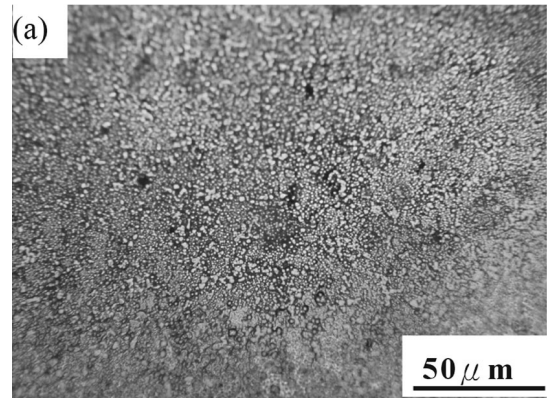
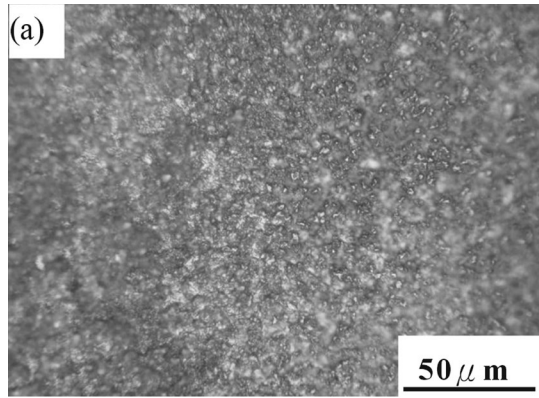


圖1. 低碳鋼/ECo(a) 析鍍後 (b) 鹽霧 300 小時後的表面型態

Fig. 1. Surface morphology of low-carbon steel/ECo (a)as-plated, (b)after 300hrs salt-spray test

圖2. 低碳鋼/EN(a) 析鍍後 (b) 鹽霧 300 小時後的表面型態

Fig. 2. Surface morphology of low-carbon steel/EN (a)as-plated (b)after 300hrs salt-spray test

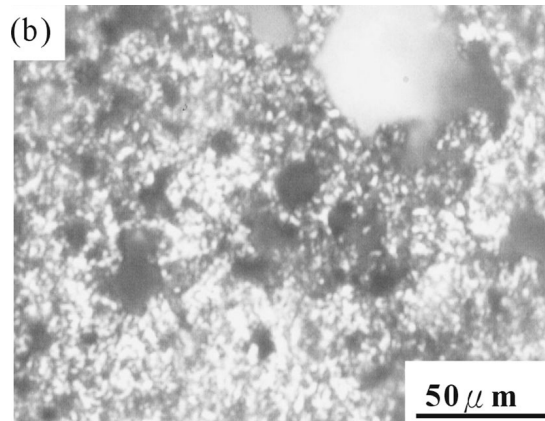
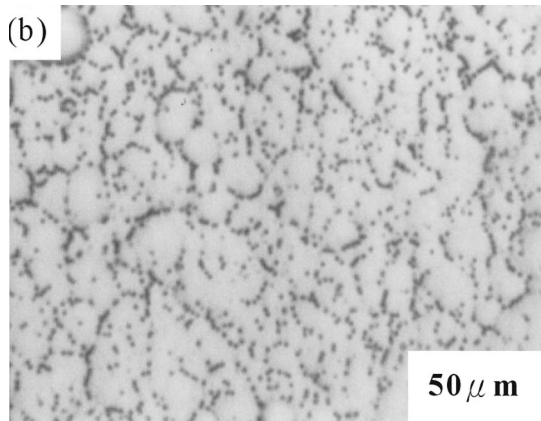
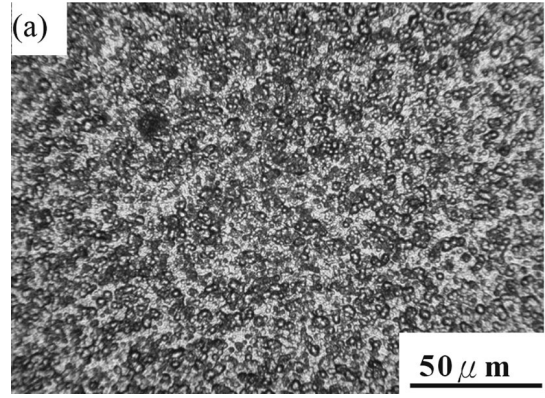
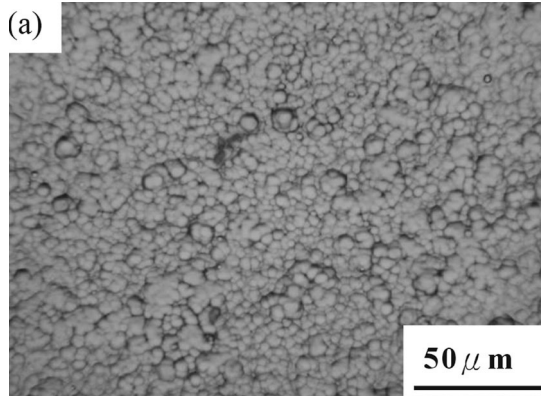


圖3. 低碳鋼/EN (a) 析鍍後 (b) 鹽霧 300 小時後的表面型態

Fig. 3. Surface morphology of low-carbon steel/EN (a) as-plated, (b) after 300hrs salt-spray test

圖4. 低碳鋼/EN/EN (a) 析鍍後 (b) 鹽霧 300 小時後的表面型態

Fig. 4. Surface morphology of low-carbon steel / EN / EN (a) as-plated, (b) after 300hrs salt-spray test

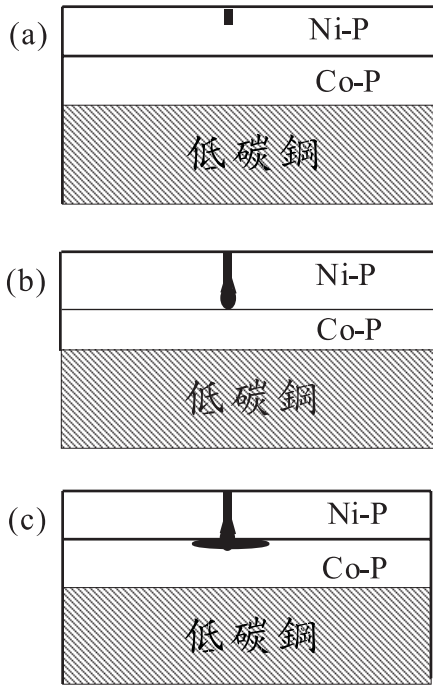


圖5. 低碳鋼 /ECo/EN 腐蝕示意圖，(a) 為無電鍍鎳磷發生孔蝕 (b) 孔蝕至無電鍍鈷磷層 (c) 無電鍍鈷磷層發生均勻腐蝕

Fig. 5. Schematic diagrams of low-carbon steel/ECo/EN during corrosion propagation (a) pitting of Ni-P coating, (b) pitting corrosion at the interface of layers, (c) lateral uniform corrosion along Co-P coating

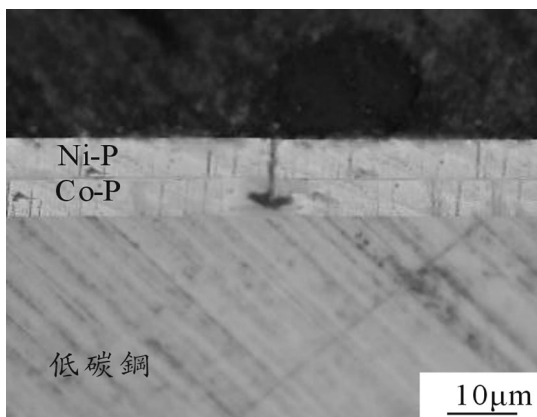


圖6. 低碳鋼 /ECo/EN 浸漬後的鍍層剖面圖  
Fig. 6. optical micrograph of cross-sectional view of low-carbon steel/ECo/EN after dipping test

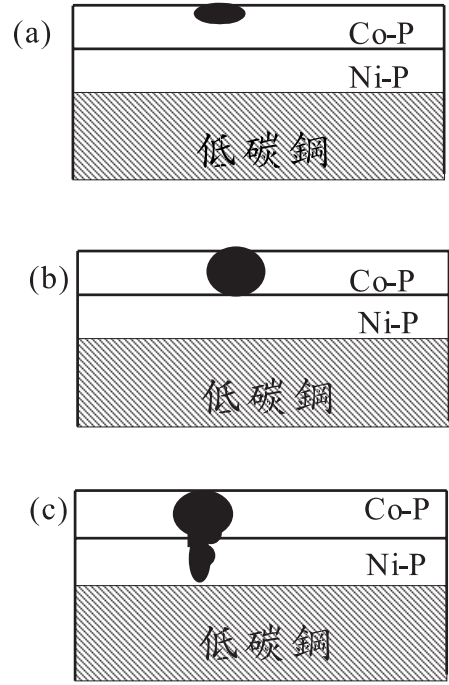


圖7. 低碳鋼 /EN/ECo 腐蝕示意圖，(a) 為無電鍍鈷磷發生均勻腐蝕 (b) 均勻腐蝕至無電鍍鈷磷層 (c) 無電鍍鎳磷層發生孔蝕層

Fig. 7. Schematic diagrams of low-carbon steel/EN/ECo during corrosion propagation (a) lateral uniform corrosion along Co-P coating, (b) pitting corrosion at the interface of layers, (c) pitting of Ni-P coating

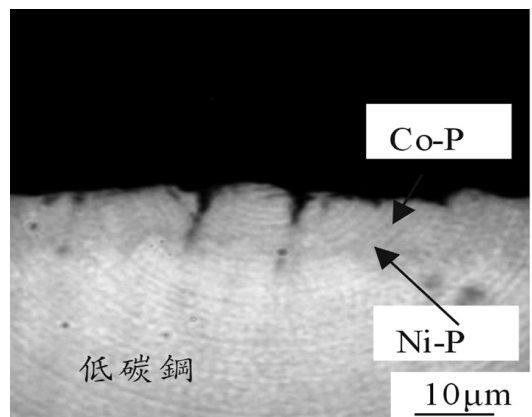


圖8. 低碳鋼 /EN/ECo 浸漬後的鍍層剖面圖  
Fig. 8. optical micrograph of cross-sectional view of low-carbon steel/EN/ECo after dipping test

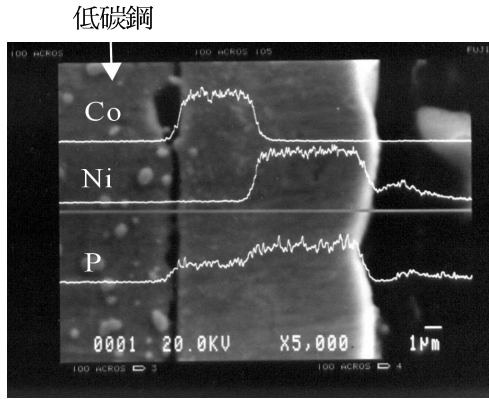


圖9. 低碳鋼/EN的EPMA線性掃描  
Fig. 9. EPMA line scanning of as-plated low-carbon steel/EN

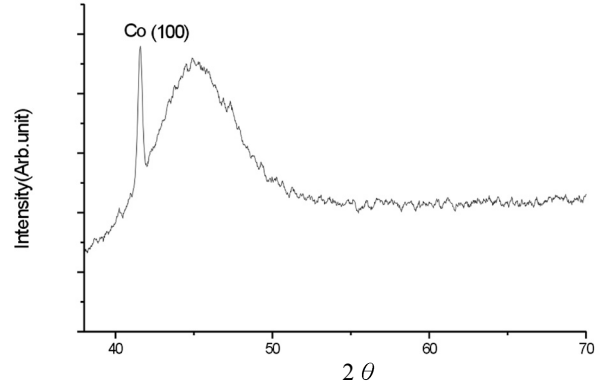


圖12. 低碳鋼/EN的XRD圖  
Fig. 12. XRD pattern of low-carbon steel/EN

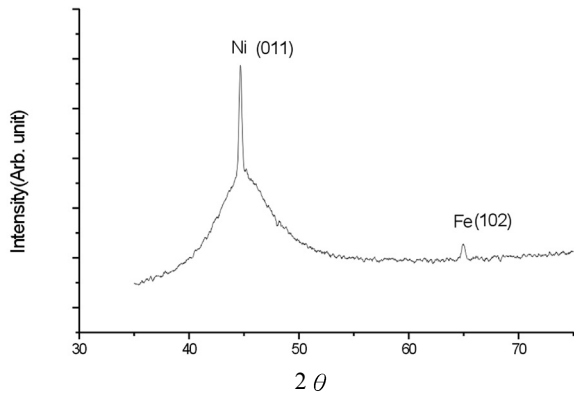


圖10. 低碳鋼/EN的XRD圖  
Fig. 10. XRD pattern of low-carbon steel/EN

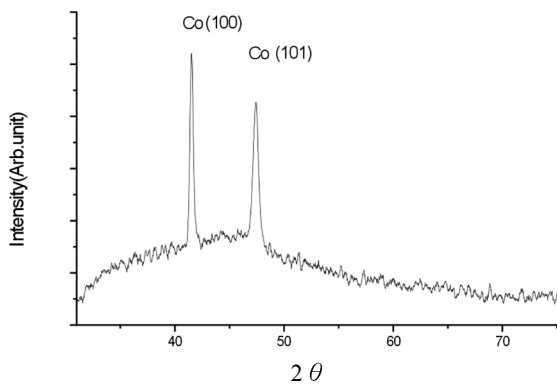


圖11. 低碳鋼/EN的XRD圖  
Fig. 11. XRD pattern of low-carbon steel/EN

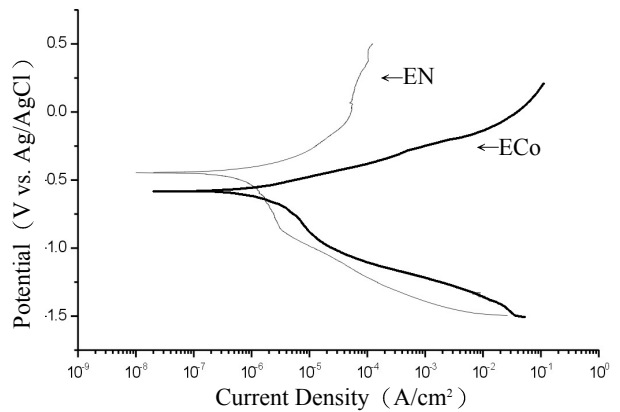


圖13. 無電鍍鎳、無電鍍鈷之極化曲線圖，掃描速率1mV/s  
Fig. 13. Polarization curves of EN and EN Coatings with scan rate 1 mV/s