

## 脈衝電鍍參數對Ni-P合金耐蝕性之研究

柯世宗<sup>1</sup>、李九龍<sup>2</sup>、葛明德<sup>1\*</sup>、胡文華<sup>1</sup>

### The Influence of Pulsed Electroplating on the Corrosion Resistance of Ni-P Alloy

S. T. Ke<sup>1</sup>, J. L. Lee<sup>2</sup>, M. D. Ger<sup>1\*</sup>, W. H. Hwu<sup>1</sup>

#### 摘要

電鍍 Ni-P 合金具有優異的耐蝕性與耐磨性，而其優異的耐蝕性與鍍層 P 含量及微結構有明顯的關係，然而，一般文獻中對於 Ni-P 合金的探討仍侷限於鍍液成分的研究居多。本研究採用脈衝電流進行電鍍 Ni-P 合金鍍層，以電子微探儀 (EPMA)、腐蝕電流量測及電化學交流阻抗 (EIS) 試驗分析來探討不同尖峰電流、負載循環和脈衝頻率對鍍層 P 含量與耐蝕性的影響。

關鍵詞: 脈衝電鍍；Ni-P 合金；耐蝕性；電化學交流阻抗。

#### ABSTRACT

Electrodeposition is a powerful technology for making thin and nano-scale elements for a variety of applications. Presently, the electrodeposition of Ni-P alloy has been attracting much interest from many industries due to its high corrosion resistance. This study presents an investigation of the process of electrodeposition of Ni-P alloy using pulsed plating with the aim of finding the influence of pulse conditions on the corrosion resistance of the deposit. Since pulsed power allows us to control the reaction rate and allows time for these reactive species to re-establish the equilibrium concentration near the substrate when the power is off. Our results did show that the phosphorous content and the corrosion resistance of deposit depends on current density, duty cycle and pulse frequency of the pulsed power.

Keyword: Pulse plating; Ni-P alloy; Corrosion resistance; Electrochemical impedance spectroscopy.

---

國防大學中正理工學院應用化學所  
Department of Applied Chemistry, Chung-Cheng Institute of Technology, National Defense University  
龍華科技大學化工與材料工程系  
Department of Chemical and materials Engineering, Lunghwa University of Science and Technology  
\* 連絡作者 (mdger@ccit.edu.tw)

## 1. 前言

工程應用上, 電鍍法製造微晶或非晶態的 Ni-P 合金鍍層, 已被證實具有優良的物理化學性質, 如優越的耐蝕性<sup>[1-3]</sup>、高硬度和機械強度<sup>[4-6]</sup>, 特殊的磁學電學性能<sup>[7-9]</sup> 和化學催化性能等<sup>[10-13]</sup>。Brenner<sup>[14]</sup> 首先使用電沉積法得到非晶態 Ni-P 合金, 由於它不僅具有優異的耐蝕性能, 而且經熱處理後, 其硬度和耐磨性可與電鍍硬鉻相媲美, 因而受到廣泛的關注。Ni-P 鍍層優越的物理化學性質與鍍層中磷含量多寡具有相當大的關係<sup>[15]</sup>, 因此可以控制電鍍操作參數來達到較佳之鍍層物理化學性質。

Ni-P 合金優越的耐蝕性已有些文獻報導<sup>[6,16]</sup>, 其認為 Ni-P 合金之腐蝕抵抗隨著鍍層 P 含量增加而增加, 且腐蝕電位隨 P 含量增加而升高 (noble); Habazaki 等人<sup>[17]</sup> 探討非晶態 Ni-19.2at%P 合金經不同溫度熱處理後, 鍍層耐蝕性的變化, 發現當熱處理溫度達 310°C 時, 鍍層耐蝕性與未熱處理時相似, 但當熱處理溫度達 380°C 時, 則鍍層耐蝕性下降, 其認為是因為高溫熱處理後, 造成 Ni<sub>3</sub>P 析出與 Ni 的晶化, 而使得在腐蝕過程 Ni 優先溶解。Rofagha 等人<sup>[18]</sup> 探討 Ni-P 合金微結構對鍍層耐蝕性的影響時, 觀察發現當 Ni-P 合金晶粒為 22.6nm 時, 鍍層之耐蝕性優於晶粒 8.4nm 之鍍層, 其推論原因為晶粒 22.6nm 的鍍層晶粒邊界較 8.4nm 少; Kawashima 等人<sup>[19]</sup> 認為當 Ni-P 合金屬非晶態時, 鍍層耐蝕性隨著鍍層 P 含量增加而增加。

文獻中脈衝電鍍對 Ni-P 合金之耐蝕性探討有限, Ratzker<sup>[1]</sup> 認為高 P 含量之鍍層具有較佳之耐蝕性, 而 Lashmore 等人<sup>[5]</sup> 亦指出脈衝電鍍鍍層的 P 含量比直流電鍍高, 因此使用脈衝電鍍 Ni-P 合金應可提升鍍層之耐蝕性。所謂脈衝電鍍, 是在電鍍過程中, 一段時間通電, 一段時間不通電, 類似交流電流的輸出方式, 輸出一非對稱的方形波; 一般脈衝電鍍的參數有: 通電時間 ( $T_{on}$ )、不通電時間 ( $T_{off}$ )、負載循環 (duty cycle =  $T_{on} / (T_{on} + T_{off})$ )、脈衝頻率 (pulse frequency =  $1 / (T_{on} + T_{off})$ ) 及電流密度 (peak current density) 等。

為了解脈衝電鍍對 Ni-P 合金之耐蝕性的影

響, 本研究中採用脈衝電流的電鍍方式, 改變脈衝的電流密度 (current density)、脈衝頻率 (pulse frequency) 及負載循環 (duty cycle) 等參數, 探討電鍍參數對 Ni-P 合金鍍層耐蝕性的影響。

## 2. 實驗方法

本實驗以脈衝電流來探討脈衝參數對 Ni-P 合金鍍層之耐蝕性研究, 使用之基材為鍍鋅鐵片, 而鍍液以胺基磺酸鎳為主, 鍍液組列於表 1, 而電鍍參數則列於表 2。Ni-P 合金鍍層採用脈衝電流產生儀 (Current Pulse Generator: HOKUTO DENKO HC-113) 於鍍液 pH 為 1.5 與操作溫度 60°C 下進行電鍍, 固定電量。鍍層耐蝕性測試以恆電位儀 (EG&G Instruments VersaStat II) 和電化學交流阻抗儀 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 於 3.5% 之 NaCl 水溶液中進行, 並且以電子探針微分析儀 (EPMA) 對鍍層進行成份分析和使用 X 光繞射儀,  $2\theta$  掃描範圍從 0° 至 100°, 以每分鐘 5° 進行繞射分析。

## 3. 結果與討論

### 3.1 脈衝電鍍條件對 Ni-P 合金鍍層耐蝕性的影響

圖 1 為純 Ni 鍍層於 3.5% 之 NaCl 溶液中之極化曲線, 圖中顯示純 Ni 之腐蝕電位在 -310mV, 於 -0.2V~0V 間形成鈍化膜, 使得區間內電流無明顯增加, 但當電壓至 0V 時, 則孔蝕 (pitting) 產生, 電流急速增加。圖 2 為純 Ni 鍍層於 3.5% 之 NaCl 溶液中之 Nyquist 阻抗圖譜, 圖中顯示其腐蝕阻抗約為 100K。圖 3 與圖 4 為含 13.8wt%P 的 Ni-P 合金鍍層之極化曲線與 Nyquist 阻抗圖譜, 由圖 3 顯示 Ni-13.8wt%P 之鍍層的腐蝕電位往正電位偏移至 -250mV, 鍍層腐蝕電流較圖 1 低, 同時於圖 3 中也顯示 Ni-13.8wt%P 之鍍層無類似純 Ni 之鈍化膜形成<sup>[1]</sup>, 而圖 4 之腐蝕阻抗亦較圖 2 大, 腐蝕阻抗約為

240K，可見 Ni-13.8wt%P 之鍍層較純 Ni 耐蝕性佳。

圖 5 為 P 含量同樣為 8.7wt% 時(表 2 中實驗 1 與 6)，脈衝電鍍與直流電鍍鍍層之極化曲線圖，圖中顯示以脈衝電鍍獲得之鍍層較直流電鍍具有較佳之耐蝕性，但此與 Ratzker<sup>[1]</sup> 之結果相反，原因可能為 Ratzker 所探討的為 Ni-12wt%P 合金鍍層屬於非晶態結構所致。

圖 6 為在尖峰電流密度 5A/dm<sup>2</sup>、脈衝頻率1000 下，不同負載循環的 Ni-P 鍍層之極化曲線，圖中顯示鍍層條件為負載循環 1/10 之腐蝕電流較負載循環 1/5 為低，可見負載循環較低時耐蝕性較佳。圖 7 為負載循環 1/5、負載循環 10Hz 下，不同尖峰電流密度的 Ni-P 鍍層之極化曲線，圖中可看出尖峰電流密度 10A/dm<sup>2</sup> 之鍍層腐蝕電流較 5A/dm<sup>2</sup> 低，耐蝕性佳，而圖 8 為尖峰電流密度 5A/dm<sup>2</sup>、脈衝循環 1/5 下，不同脈衝頻率之極化曲線，圖中顯示脈衝頻率 1000Hz 與脈衝頻率 10Hz 之腐蝕電流相近，但脈衝頻率 10Hz 之鍍層有較高之腐蝕電位。

### 3.2 鍍層中 P 含量對 Ni-P 合金鍍層微結構與耐蝕性的影響

圖 9 與圖 10 分別為不同 P 含量之 XRD 圖，由圖中顯示隨著鍍層 P 含量增加，Ni{111} 平面之半寬高隨之變大，因此依據理論與文獻可知，隨著鍍層 P 含量增加，鍍層晶粒由微晶逐漸形成非晶態，而在鍍層 P 含量達 12wt% 時則屬於非晶態。因此由圖 6 中可推斷在兩者為非晶態時，鍍層耐蝕性隨著 P 含量增加而增加，圖7中兩者屬微晶結構，因此鍍層 P 含量增加，造成晶粒變小，使得晶粒邊界變多而降低鍍層耐蝕性。

## 4. 結論

1. 在 Ni-8.7wt%P 時，脈衝電鍍較直流電鍍耐蝕性佳。
2. 尖峰電流密度和負載循環對鍍層耐蝕性影響較大。隨著尖峰電流密度增加，鍍層耐蝕性增加；

隨著負載循環的減少，則鍍層耐蝕性增加，而脈衝頻率則影響較小。

3. 鍍層於非晶態時，鍍層耐蝕性隨著 P 含量增加而增加，而在微晶態時，鍍層耐蝕性為隨著 P 含量增加而降低。

## 參考文獻

1. M. Ratzker, D. S. Lashmore, and K. W. Pratt., *Plating and Surface Finishing*, 9 (1986) pp. 74-82.
2. R. Weil, J. H. Lee, I. Kim, and K. Parker, *Plating and Surface Finishing*, 2 (1989) pp. 62-66.
3. Jose L. Carbajal and Ralph E. White, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) pp. 2952-2957.
4. K. L. Lin and P. J. Lai, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1989) pp. 3803-3807.
5. D. S. Lashmore and Joanne F. Weinroth, *Plating and surface Finishing*, 9 (1982) pp. 72-76.
6. R. L. Zeller III and U. Landau, *Plating and Surface Finishing*, 12 (1991) pp. 53-60.
7. T. Homma, and T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992) pp. 2529-2537.
8. A. Burgstaller, W. Socher, and J. Voitlander, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 109 (1992) pp. 117-123.
9. B. Szpunar, M. Aus, C. Cheung, U. Erb, G. Palumbo, and J. A. Szpunar, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 187 (1998) pp. 325-336.
10. I. Paseka, *Electrochim. Acta.*, 40 (1995) pp. 1633-1638.
11. R. K. Shervedani and A. Lasia, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) pp. 511-517.
12. I. Paseka, *Electrochim. Acta.*, 44 (1999) pp. 4551-4556.
13. A. Bai and C.C. Hu, *Materials Chemistry and Physics*, 79 (2003) pp. 49-57.
14. A. Brenner, in: "Electrodeposition of Alloys",

Vol 1, Academic Press, New York and London, 1963, pp. 461-468.

15. H. Xinmin and D. Zonggang., Trans. Inst. Metal Finish., 70 (1992) pp. 84-86.
16. C. Rajagopal, D. Mukherjee, and K. R. Rajagopalan, Met. Finish., 82 (1984) pp. 59-65.
17. H. Habazaki, Y. P. Lu, A. Kawashima, K. Asami, and K. Hashimoto, Corrosion Science, 32 (1991) pp. 1227-1235.
18. R. Rofagha, U. Erb, D. Ostrander, G. Palumbo, and K. T. Aust, NanoStructured Materials, 2 (1993) pp. 1-10.
19. A. Kawashima, Y. P. Lu, H. Habazaki, K. Asami, and K. Hashimoto, Corrosion Engineering, 38 (1989) pp. 643-653.

收到日期：2003年7月17日  
 修訂日期：2003年10月29日  
 接受日期：2003年12月23日

表1. 實驗之鍍液組成

Table 1 Chemical compositions of the electrolyte.

胺基磷酸鎳	320 g/L
氯化鎳	10 g/L
硼酸	40 g/L
亞磷酸	10 g/L
溫度	60°C
pH	1.5

表2. 實驗操作參數

Table 2 The operating conditions of Ni-P alloy.

NO	電流密度 A/dm <sup>2</sup>	負載循環	脈衝頻率 Hz	P wt%
1	5	1/5	1000	13.6
2	5	1/5	10	11.4
3	5	1/10	1000	13.8
4	10	1/5	10	8.7
5	20	1/5	1000	10.3
6	5	-	-	8.7

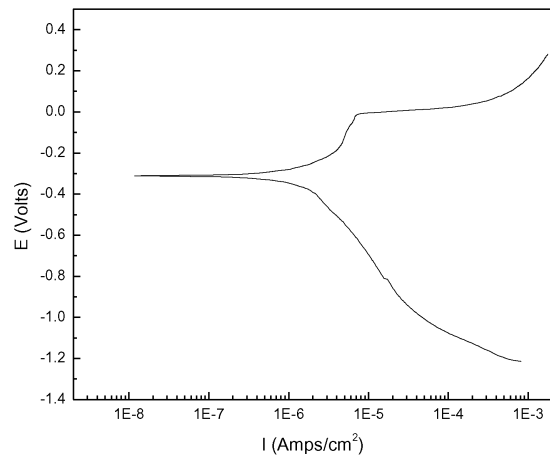


圖1. 純 Ni 鍍層之極化曲線圖。

Fig.1 Polarization curve of pure Ni deposits.

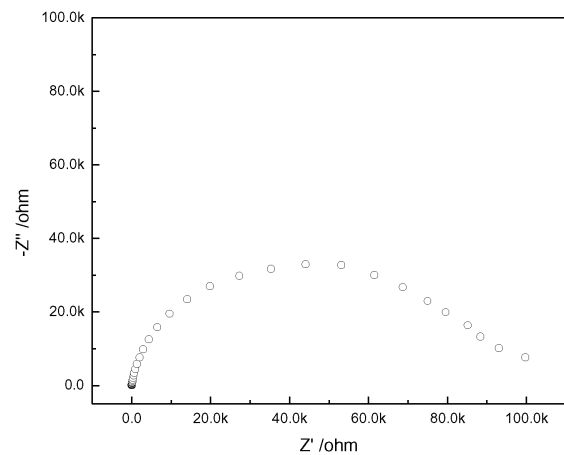


圖2. 純 Ni 鍍層之 Nyquist 阻抗圖譜。

Fig.2 Nyquist plots of pure Ni deposits.

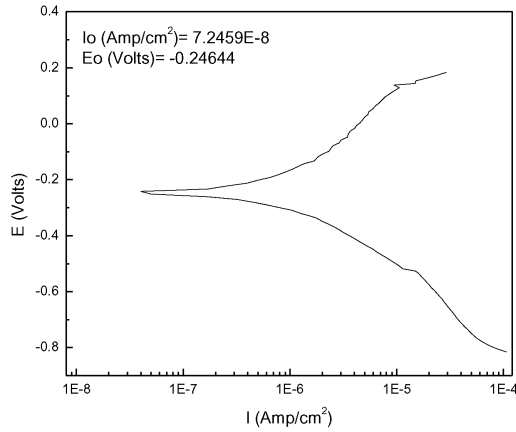


圖3. 含 13.8wt%P 的 Ni-P 合金鍍層之極化曲線圖。  
Fig.3 Polarization curve of Ni-13.8wt%P alloy deposits.

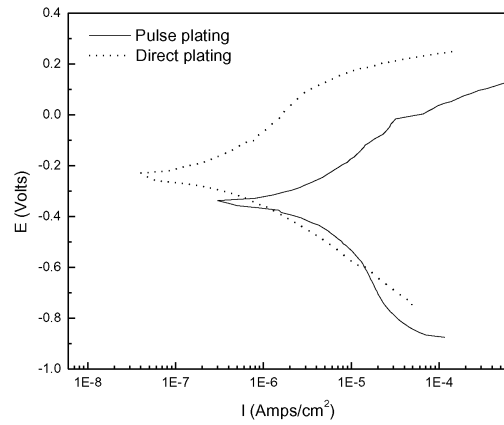


圖5. P 含量 8.7wt% 時，脈衝電鍍與直流電鍍之極化曲線圖。  
Fig.5 Polarization curve of Ni-8.7wt%P alloy deposits for pulsed and dc-current.

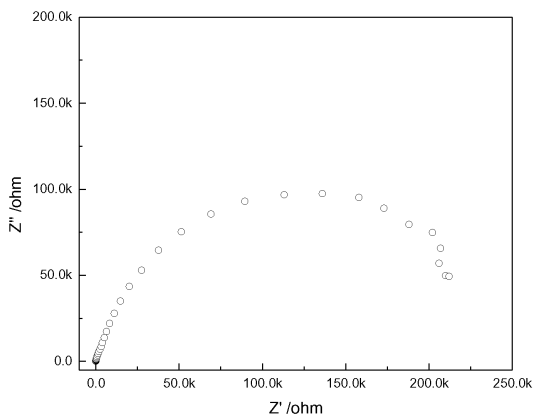


圖4. 含 13.8wt% P 的 Ni-P 合金鍍層之 Nyquist 阻抗圖譜。  
Fig.4 Nyquist plots of Ni-13.8wt%P alloy deposits.

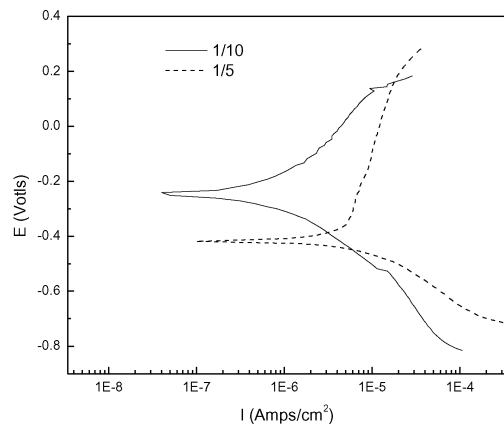


圖6. 尖峰電流密度 5A/dm<sup>2</sup>、脈衝頻率 1000Hz 下，不同脈衝循環之極化曲線圖。  
Fig.6 Polarization curve for various duty cycles of Ni-P deposits at peak current density 5A/dm<sup>2</sup> and frequency 1000Hz.

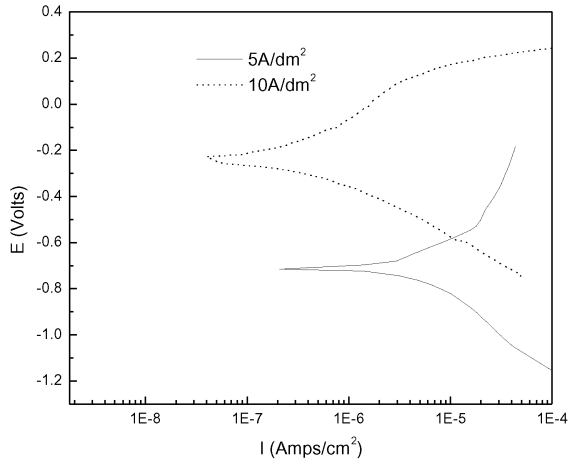


圖7. 脈衝頻率 1/5、脈衝頻率 10Hz 下，不同尖峰電流密度之極化曲線圖。

Fig.7 Polarization curve for various peak current densities of Ni-P deposits at duty cycle 1/5 and frequency 10Hz.

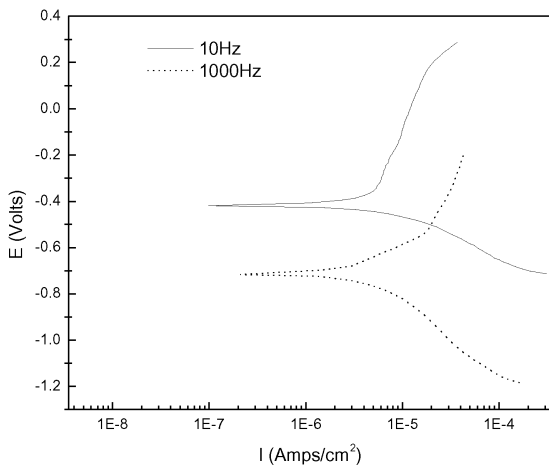


圖8. 尖峰電流密度 5A/dm<sup>2</sup>、脈衝循環 1/5 下，不同脈衝頻率之極化曲線圖。

Fig.8 Polarization curve for various pulse frequencies of Ni-P deposits at peak current density 5A/dm<sup>2</sup> and duty cycle 1/5.

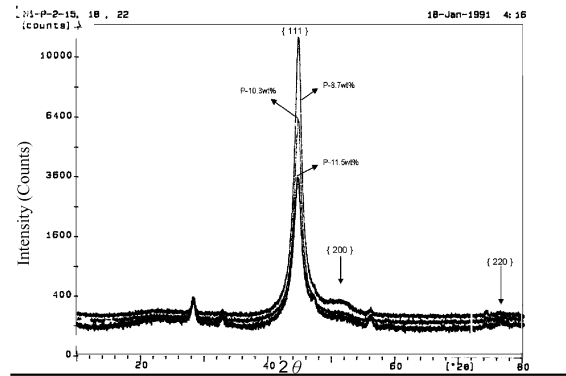


圖9. 不同 P 含量之 XRD 圖 -1。

Fig.9 Variation of X-ray diffraction patterns of Ni-P electrodeposits against P content in alloys.-1

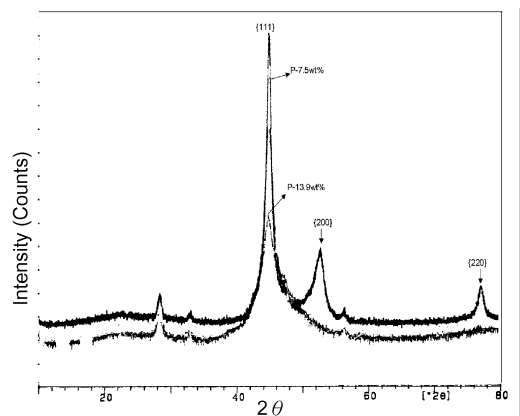


圖10. 不同 P 含量之 XRD 圖 -2。

Fig.10 Variation of X-ray diffraction patterns of Ni-P electrodeposits against P content in alloys.-2