

# 電鍍鎳鈷與鎳鐵合金組織與機械性質之研究

鄧伊浚、林招松、李春穎

E-mail: 9224312@mail.dyu.edu.tw

## 摘要

本實驗以原有之胺基磺酸鎳電鍍基礎發展鎳鈷與鎳鐵合金電鍍系統，由鍍層微結構與機械性質的關係，來瞭解鎳基合金鍍層經高溫受熱後的微結構與機械性質。實驗操作變因藉由離子濃度變化、電流密度變化與應力釋放劑（糖精）添加量變化等，來製備所需之合金鍍層，透過EDS成分分析、橫截面OM金相與橫截面TEM之微結構觀察，來探討其硬度變化關係，並透過熱處理來觀察合金鍍層於高溫時之受熱軟化行為，最後再進行配合應力釋放劑添加，觀察其應力釋放效果與高溫時合金受熱軟化行為。實驗結果顯示，鎳鈷與鎳鐵合金皆為異常共鍍系統，糖精、 $\text{Co}^{2+}$ 與 $\text{Fe}^{2+}$ 的添加都會使其結晶細化，但應力釋放劑（糖精）的添加都會造成熱處理時再結晶溫度的下降。鎳鈷合金電鍍方面：添加1~3g/l  $\text{Co}^{2+}$ 於鍍液中所獲得的鎳鈷合金硬度漸增，橫截面OM觀察發現，鍍層呈細小結晶結構。在添加3~17g/l  $\text{Co}^{2+}$ 鍍液中，所得的鎳鈷合金硬度最大，合金鍍層的金相結構呈層狀結構，對應硬度的結果，層狀鎳鈷合金有較大的硬度。最後當鍍液中含 $\text{Co}^{2+}$ 超過17g/l時，鍍層由層狀結構轉為柱狀結構，此時鍍層硬度隨鍍液 $\text{Co}^{2+}$ 含量增加而遞減，但具有較好的高溫強度。鎳鐵合金電鍍方面：大部分的鎳鐵合金鍍層的硬度值約介於490至520 (Hv)之間，鎳鐵鍍層在400 °C下仍具有高強度主要是因具細微晶粒結構，但鍍層具有高達45Kg/mm<sup>2</sup>左右之內應力，而鍍液中 $\text{Fe}^{2+}$ 含量與電流密度增大都有助於陰極效率的增加；但鍍液中 $\text{Fe}^{2+}$ 高於20g/l後，鍍層鐵含量則維持在約75%左右。若添加應力釋放劑（糖精）則會使鍍層再結晶溫度降低。

關鍵詞：電鍍鎳鈷合金，電鍍鎳鐵合金，胺基磺酸鎳，異常共鍍

## 目錄

目錄 封面內頁 簽名頁 授權書.....	iii 中文摘要.....
.....v 英文摘要.....	.....vii 誌謝.....
.....ix 目錄.....	.....x 表目錄.....
.....xiii 圖目錄.....	.....xiv 第一章 導論
.....1 1.1前言.....	.....1 1.2研究動機.....
.....2 第二章 文獻探討.....	.....3 2.1電鍍基本原理.....
.....3 2.2胺基磺酸鎳浴.....	.....4 2.3鍍層內應力.....
.....5 2.4鎳鈷與鎳鐵合金.....	.....6 2.5異常共鍍概論.....
.....7 2.6電鍍鎳鈷合金系統.....	.....8 2.6.1異常共鍍機制.....
2.6.2 操作條件的影響.....	.....9 2.7 電鍍鎳鐵合金系統.....
.....10 2.7.1 異常共鍍機制.....	.....10 2.7.2 操作條件的影響.....
.....11 第三章 實驗方法.....	.....12 3.1實驗設備.....
.....13 3.2鍍前處理.....	.....15 3.2.1鍍液組成與功用.....
.....15 3.2.2 鍍液配置.....	.....17 3.2.3陽極前處理.....
.....17 3.2.4 陰極前處理.....	.....18 3.3 熱處理.....
.....18 3.4 鍍層分析之各類試片製.....	.....20 3.4.1微硬度試驗與橫截面
.....20 3.4.2 穿透式電子顯微鏡試片製作.....	.....21 3.5 鍍層內應力量測.....
.....23 第四章 結果與討論.....	.....26 4.1鎳鈷合金.....
.....26 4.1.1 電流密度的影響.....	.....26 4.1.2 鍍液 $\text{Co}^{2+}$ 含量之影響.....
.....29 4.1.3橫	.....31 4.1.4鎳鈷合金熱處理之影響.....
.....38 4.1.5 鍍層內應力之量測.....	.....45 4.1.6 添加糖精的影響.....
.....47 4.2鎳鐵合金系統.....	.....54 4.2.1 電流密度的影響.....
.....54 4.2.2 鍍液 $\text{Fe}^{2+}$ 含量之影響.....	.....55 4.2.3
.....59 4.2.4 鎳鐵合金之平面SEM照片.....	.....62 4.2.5橫截面鍍層微結構
.....64 4.2.6鎳鐵合金熱處理之影響.....	.....69 第五章 結論.....
.....74 第六章 展望.....	.....77 參考文獻.....
.....78 表目錄 表2.1 撓性陰極法與螺旋收縮法之比較.....	.....6 表3.1 基本純鎳鍍液
.....16 表3.2 鎳鈷合金鍍液組成.....	.....16 表3.3 鎳鐵
.....16 表3.3 鎳鐵	.....16 表3.4 鎳與鎳基合金之化學腐蝕液組成.....
.....21	.....21 表3.5 預鍍處理液組成.....
.....24 表4.1 探討電流密度影響之操作條件.....	.....

.....22	表4.2 探討鍍液添加Co <sup>2+</sup> 含量影響操作條件.....	29	表4.3糖精添加量變化之操作條件.....
.....47	表4.4 探討鎳鐵合金電流密度影響之操作條件.....	54	表4.5 鍍液Fe <sup>2+</sup> 含量之影響.....
.....55	表4.6 鎳鐵電鍍添加糖精之操作條件.....	59	表5.1 Co <sup>2+</sup> 添加量對鍍層
.....74	圖目錄 圖2.1 電鍍示意圖.....	3	圖2.2
.....5	圖3.1 合金電鍍整體流程圖.....	12	圖3.2 合金電
.....14	圖3.3 陰極前處理之流程.....	19	圖3.4 陰極板示意圖.....
.....19	圖3.5 橫截面TEM試片製作流程圖.....	.....22	圖4.1 電流密度對鍍層鈷含量之影響.....
.....27	圖4.2 從含5g/l Co <sup>2+</sup> 鍍液中, 以不同電流密度	.....28	圖4.3 鍍液Co <sup>2+</sup> 含量對鍍層鈷含量與硬度的影
.....30	圖4.4 不同Co <sup>2+</sup> 含量鍍液中所製備鍍層橫截面OM照片.....	.....32	圖4.5 純鎳之橫截面TEM照片.....
.....34	圖4.6 含2g/l Co <sup>2+</sup> 之鍍液中所製備鍍層之橫截面TEM照片.....	.....35	圖4.7 含7g/l Co <sup>2+</sup> 之鍍液
.....36	圖4.8 含20g/l Co <sup>2+</sup> 之鍍液中所製備鍍層之橫截面TEM照片.....	.....37	圖4.9 熱處理
.....39	圖4.10 純鎳橫截面金相照片:(a)未熱處理和經(b)200, (c)300, (d)400	.....40	圖4.11 添加5 g/l Co <sup>2+</sup> 所得鎳鈷合金橫截面金相照片:(a)未熱處理和
.....40	圖4.11 添加5 g/l Co <sup>2+</sup> 所得鎳鈷合金橫截面金相照片:(a)未熱處理和	.....41	圖4.12 添加25 g/l
.....42	圖4.13 含10 g/l Co <sup>2+</sup> 所得之鎳鈷合金橫截面TEM照片.....	.....43	圖4.14 含10 g/l Co <sup>2+</sup> 所得之
.....44	圖4.15 添加25 g/l Co <sup>2+</sup> 所得之鎳鈷	.....45	圖4.16 鍍液Co <sup>2+</sup> 含量對鍍層內應力的
.....46	圖4.17 糖精添加量對鎳鈷合金鍍層硬度之影響.....	.....48	圖4.18 含Co <sup>2+</sup> +25g/l鍍液中
.....49	圖4.19 鍍液添加Co <sup>2+</sup> +25g/l	.....49	圖4.20 糖精添加對鍍層內應力
.....51	圖4.21 糖精添加對鍍層高溫軟化之影響.....	.....52	圖4.22 含Co <sup>2+</sup> +25g/l
.....53	圖4.23 電流密度對鍍層	.....56	圖4.24 電流密度對鍍層鐵含量與硬度的影響.....
.....57	圖4.25 電流	.....58	圖4.26 鍍液中糖精含量對鍍層內應力之影響.....
.....60	圖4.27 鍍液中糖精含量對鍍層硬度與鐵含量之影響.....	.....61	圖4.28 鍍液中糖精含量對陰極效率之影響.....
.....62	圖4.29 從含5g/l Fe <sup>2+</sup> 以(a)1A/dm <sup>2</sup> (b) 4A/dm <sup>2</sup> , (c)7A/dm <sup>2</sup> , (d) 10A/dm <sup>2</sup> 所製備的鎳鐵合金之平面SEM照片:	.....63	圖4.30 從含5g/l Fe <sup>2+</sup> 鍍液中, 以10A/dm <sup>2</sup> 製備的鎳鐵合金之橫截面OM照片:(a)未熱處理和經(b)200, (c)300, (d)400
.....65	圖4.31 從含5g/l Fe <sup>2+</sup> 和1g/l糖晶鍍液中以10A/dm <sup>2</sup> 製備的鎳鐵合金之	.....66	圖4.32 從含5g/l Fe <sup>2+</sup>
.....67	圖4.33 從含5g/l Fe <sup>2+</sup>	.....68	圖4.34 恆溫熱處理1小時
.....70	圖4.35 從含5g/l Fe <sup>2+</sup> 鍍液中, 以10A/dm <sup>2</sup> 製備的鎳鐵合金經恆溫熱處理500	.....71	圖4.36 從含5g/l Fe <sup>2+</sup> 鍍液中, 以10A/dm <sup>2</sup> 製備的鎳鐵合金經恆溫熱處理600
.....72	圖4.37 從含5g/l Fe <sup>2+</sup> 與1.5g/l精糖鍍液中, 以10A/dm <sup>2</sup> 製備的鎳鐵合金經恆溫熱處	.....73	

## 參考文獻

1. L. T. Romankiw, "A Path: From Electroplating Through Lithographic Masks in Electronics to LIGA in MENS," *Electrochimica Acta*, Vol. 41, Nov.20-22, 1997, pp.2985-3005
2. 周敏傑、呂春福、王紀雯、何淑鈴、葉信宏, "微結構之合金電鍍技術," *機械工業雜誌*, 87年8月號, pp. 150-157.
3. G. A. Malone, "New Developments in Electroformed Nickel-Based Structural Alloys," *Plating and Surface Finishing*, January 1987, pp. 50-56.
4. J. W. Dini, H. R. Johnson and J. R. Helms, "High-Strength Ni-Co Deposits for Electrojoining Applications," Report SCL-DR-720090, Sandia, Livermore, CA, 1973.
5. H. Kanayama, A. Ichihara, Y. Watanabe, G. Hattori, and K. Suzuki, "Development of Ni-Fe Alloy Plating for Prolonging Mold Life of Continuous Steel Casting," *Kawasaki Steel Technical Report No. 7*, March 1983, pp. 9-15.
6. P. C. Andricacos and N. Robertson, "Future Directions in Electroplated Materials for Thin-Film Recording Heads," *IBM J. Res. Develop*, Vol. 42, No. 5, 1998, pp. 671-679.
7. H. H. Law, C. A. Holden, C. A. Mattae, J. Sapjeta, Y. Degani and T. H. Tiefel, "Prototype Manufacture of Miniature Nickel/ Iron Alloy Magnetic Sleeves For Optical Switching," *Plating and Surface Finishing*, August 1992, pp. 50- 54.
8. K. Y. Sasaki and J. B. Talbot, "Electrodeposition of Binary Iron-Group Alloys," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, No. 3, 1995, pp. 775-782.
9. C. Fan and D. L. Piron, "Study of Anomalous Nickel-Cobalt Electrodeposition with Different Electrolytes and Current Densities," *Electrochimica Acta*, Vol. 41, No.

10, 1996, pp. 1713-1719. 10. C. S. Lin, K. C. Peng, P. C. Hsu, L. Chang and C. H. Chen, "Effect of Bath Temperature on Microstructure of Sulfamate Nickel Electrodeposits," *Materials Trans., JIM*, 41 (2000) 777-782. 11. S. GOLDBACH, R. de KERMADEC and F. LAPICQLJE, "Electrodeposition of Ni-Co alloys from sulfamate baths," *Journal of Applied Electrochemistry*, 2000, pp.277-284. 12. H. Dahms and I. M. Croll, "The Anomalous Codeposition of Iron-Nickel Alloys", *J. Electrochem. Soc.* 112 (8), 771, 1965. 13. 楊啟榮、劉道奇, "LIGA 電鑄製程中表面張力現象的剖析," *精儀中心簡訊第三十九期*, 2000年07月10日. 14. 工研院八十七年度年報, [http://www.itri.org.tw/chi/about/annual\\_reports/fy87/resea\\_pg7.jsp](http://www.itri.org.tw/chi/about/annual_reports/fy87/resea_pg7.jsp). 15. A. Brenner, "Electrodeposition of Alloys," Academic press, New York and London (1963), Vol. 262-291. 16. Chi-Chang Hu and Allen Bai, 2001, 3, "Composition Control of Electroplated Nickel-Phosphorus Deposits", *Surf. & Coat. Tech.*, (vol. 137) 181-187; SCI. 17. Stoney G.G., "Proceedings of the Royal Society", A82:172; 1909. 18. 漆雍等, *X射線衍射與電子顯微分析*, 上海交通大學出版社, 1992年. 19. Berl Stein, CEF, "Fast and Accurate Deposit Internal Stress Determination", *NiCoForm*, March 27-29, 1996. 20. N. Zech, E. J. Podlaha, D. Landolt, "Anomalous Codeposition of Iron Group Metals I. Experimental Results," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 146, 1999, pp. 2886-2891. 21. N. Zech, E. J. Podlaha, D. Landolt, "Anomalous Codeposition of Iron Group Metals II. Mathematical Model," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 146, 1999, pp. 2892-2900. 22. R. J. Walter, "Tensile Properties of Electrodeposited Nickel-Cobalt," *Plating and Surface Finishing*, Vol. 67, July 1980, pp. 46- 51. 23. Michel L. Trudeau, "Nanocrystalline Fe and Fe-Riched Fe-Ni Through Electrodeposition," *NanoStructure Materials*, Vol. 12, pp. 55-60, 1999. 24. F. Czerwinski, "The Synthesis of Fe-Ni Nanocrystalline Alloys from Additive-Free Electrolytes," *NanoStructure Materials*, Vol. 10, No. 8, pp. 1363-1369, 1998. 25. B. N. Popov, Ken-Ming Yin, and R. E. White, "Galvanostatic Pulse and Pulse Reverse Plating of Nickel-Iron Alloys from Electrolytes Containing Organic Compounds on a Rotating Disk Electrode," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 140, 1993, pp. 1321-1330. 26. 李鴻年,張劭恭,張炳乾,宋子玉等編, "實用電鍍工藝", 國防工業出版社, 1991, 154-156. 27. 余介文等, "虎尾技術學院表面處理課程", <http://sunws.nhit.edu.tw/~metal/book12.htm> 28. Peter Torben Tang, "Electrochemical Deposition (ECD)", <http://ipl.dtu.dk/~tt/micro/micro.htm>.