

高磷無電鍍鎳厚度對 7075-T6 鋁合金機械與腐蝕行為之影響

Effects of high-P electroless nickel thickness on mechanical and corrosion behaviors of 7075-T6 Al-alloy

許正勳* 吳建興** 林文***

Cheng-Hsun Hsu* Jian-Shing Wu** Wilson Lin***

*大同大學 材料工程研究所教授

**大同大學 材料工程研究所研究生

***中央造幣廠 組長

* Professor, Tatung University

**Graduate student, Tatung University

Section chief, Central Mint

摘要

本研究以 7075-T6 鋁合金為基材，採用商用高磷含量無電鍍鎳方式，施以三種不同膜層厚度之處理，然後進一步分析與比較這些無電鍍鎳膜層的特性(結構、粗度、硬度、附著性等)及其拉伸、疲勞與腐蝕行為，以便了解高磷無電鍍鎳厚度對 7075-T6 鋁合金機械性質(拉伸、疲勞強度)及耐蝕性的影響。實驗結果顯示隨著膜層厚度(3→7 μm)的增加：(1)基材表面粗度及硬度會提高，但並不會影響其優異的附著性；(2)可略為提高抗拉強度(1.6%)，但疲勞強度會下降(25%)；(3)可增加在 3.5wt%NaCl 溶液中之耐蝕性。

關鍵詞: 7075-T6 鋁合金、高磷無電鍍鎳、膜厚度、機械性質、耐蝕性

Abstract

In this study, 7075-T6 Al-alloy was used as substrate to deposit ENi film with the different thicknesses by high-phosphor electroless nickel technology. And then film characteristics (such as structure, roughness, hardness and adhesion), tensile, fatigue and corrosive behaviors of the coated specimens were analyzed in order to understand the effect of ENi film thickness on the applied performance of 7075-T6 material. With the increase of film thickness from 3 μm to 7 μm , the results show as the follows: (1). Both the roughness and hardness properties of the substrate have raised, but the good adhesion of the film on the substrate has not any change. (2). It results in a slight raise about 1.6% in tensile strength; however, its fatigue strength has reduced up to 25%. (3). Corrosion resistance has improved in 3.5wt% NaCl aqueous medium.

Keywords : 7075-T6 Al-alloy, High-phosphor electroless nickel, Film thickness, Mechanical property, Corrosion resistance

1. 前言

7075 鋁合金發展於 1943 年，主要添加的合金元素為 5.6%Zn、2.5%Mg、1.6%Cu 等，是屬於 Al-Zn-Mg-Cu 系之鋁合金，在經 T6 人工時效熱處理後，可具有高比強度特性，故被廣泛地運用在航太及汽車結構材上⁽¹⁾。然而金屬結構組件表面狀態是影響其耐疲勞及耐腐蝕特性之重要因素，因此若能藉由表面改質的方式改善其表面行為，則對提昇結構材料的使用壽命應有所貢獻。在文獻上對航太鋁合金之表面改質方法⁽²⁻⁷⁾，普遍以具有抗腐蝕特性的硬陽處理氧化膜為主，但因其表面鍍層的變化，導致疲勞強度不增反減⁽²⁾；另一種常被用於工業上對鋁合金表面改質的方法是無電鍍鎳(Electroless nickel, ENi)⁽⁸⁻⁹⁾，因為其優異的耐磨耗、耐蝕性及可熱處理之硬度變化，所以被廣泛應用於化學容器及塑膠成型模具表面的披覆；電子工業也利用它的濕潤性及電阻性質，改善在基板的銲接技術⁽¹⁰⁾；或者可當作複合鍍膜的中介層，更增加鍍層用途的實用性⁽¹¹⁾。

無電鍍原理是當鍍液中的還原劑氧化時，會放出電荷使得溶液中的金屬離子還原成金屬，沉積在具催化作用或活化的底材表面上，而析出的金屬又可當作反應的觸媒，故為自身催化反應 (Autocatalytic reaction)；整個反應會連鎖進行，在析鍍的過程中並不需要外加電流，所以亦被稱為化學鍍(Chemical plating)⁽⁸⁾。無電鍍鎳一般是以熱浴析鍍方式進行，所得之鍍膜與基材金屬常有不同的膨脹係數，故冷卻至室溫時常會有應力的產生，若無電鍍鎳層之膨脹係數比基材金屬 (如鈦、鋁) 大時，則鍍膜之冷卻收縮較大易造成拉應力；反之，若無電鍍鎳層之膨脹係數比基材金屬 (如銅、鐵) 小時，則鍍膜冷卻收縮較小易造成壓應力，此應力形式的不同，往往是造成材料表面特性差異的主因，然而無電鍍鎳厚度的改變是否會影響應力形式或基材表面特性，也是有興趣而值得進一步探討的。

因此本研究的目的即以 7075-T6 鋁合金為基材，利用無電鍍鎳(ENi)技術，分別披覆三種不同厚度之 ENi 鍍膜，然後進一步分析和比較鍍膜的各種特性，以了解利用此高磷無電鍍鎳處理之 ENi 厚度對 7075-T6 鋁合金機械(拉伸、疲勞)及腐蝕性質的影響。

2. 實驗方法與步驟

2.1 基材及表面處理

本研究係以商用 7075-T6 鋁合金為基材，其化學組成利用輝光放電分析儀(Glow discharge spectrometer, GDS)分析之結果，列於第 1 表。基材的製作乃是自 7075-T6 鋁合金板材切取並加工成 $15 \times 15 \times 5 \text{mm}^3$ 尺寸之鍍膜試片，然後進行鍍膜前處理包括研磨、拋光(Ra 值為 $0.1 \mu\text{m}$)以及試片清潔的步驟。在表面處理方面，首先採用商用高磷含量之無電鍍鎳磷鍍液(Vand-Aloy 4100)，其操作條件如下：PH 值控制在 4.7~4.9；析鍍溫度為 $88 \sim 90^\circ\text{C}$ ；表面活化處理時間約 2.5mins；ENi 析鍍時間分成 4mins、8mins 及 12mins，由於不同的析鍍時間可分別得到不同厚度 ENi 鍍層。本實驗之析鍍製程處理如第 1 圖所示。

2.2 鍍膜特性分析

將上述三種不同厚度 ENi 之試片分別進行各項鍍膜特性分析。主要包括(1)利用 X-ray 繞射儀(XRD)進行薄膜結構鑑定；(2)使用 GDS(model LECO SDP-750)測量各鍍層之縱深元素分析；(3)以粗度儀測量鍍膜前後之 Ra 值；(4)使用 Rockwell 試驗機進行荷重為 150kg 之壓痕試驗，再由鍍層破裂型態依據規範⁽¹²⁻¹³⁾之比對來判斷鍍膜之附著性；(5)使用微氏硬度機進行試片表面硬度測量，其荷重為 50g，每試片測試 5 點再求取平均值(Hv)；(6)利用 OM 及 SEM 觀察鍍膜厚度以及表面與橫截面形態。

2.3 機械及腐蝕試驗

本實驗所進行之機械試驗分成拉伸試驗及高週疲勞試驗兩種，以求得抗拉強度、延伸率及疲勞強度(由 S-N 曲線定義循環數 $N=10^7$ 對應之應力值)等機械性質，並進行疲勞試片破斷源 SEM 觀察。此兩種機械試驗之試片(棒)外觀與尺寸分別如第 2 圖所示。

另外，所進行之腐蝕試驗主要是採用極化曲線試驗(Polarization curve test)，方法如下：先調配 3.5 wt% NaCl 水溶液當做極化曲線試驗之腐蝕溶液，參考電極為飽和之甘汞電極(Saturated calomel electrode, SCE)，輔助電極為白金(Pt)電極，掃描速率為 5mV/sec ，測試面積為 1cm^2 。實驗最後以所得之腐蝕電流(I_{corr})與腐蝕電位(E_{corr})來瞭解鍍膜試片的腐蝕速率，並與未鍍膜之基材作一比較，以便探討 7075-T6 鋁合金經此表面處理後，其耐蝕性之變化情形。

Table 1 Chemical composition of 7075-T6Al-alloy

Element	Zn	Mg	Cu	Fe	Si	Mn	Cr	Ti	Al
Wt%	5.1~6.1	2.1~2.9	1.2~2.0	<0.5	<0.4	0.3	0.2~0.3	0.2	Bal.

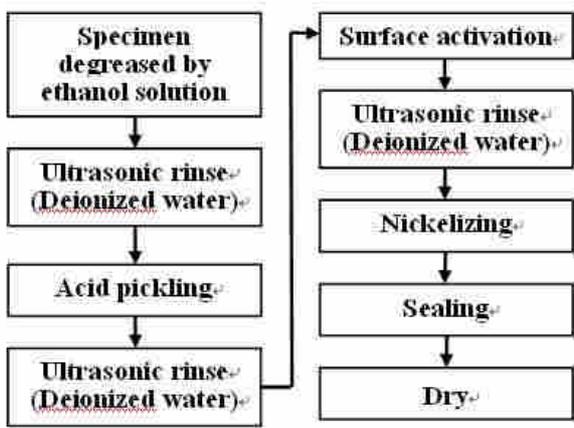


Fig.1 Flowchart of ENi treatment in this experiment

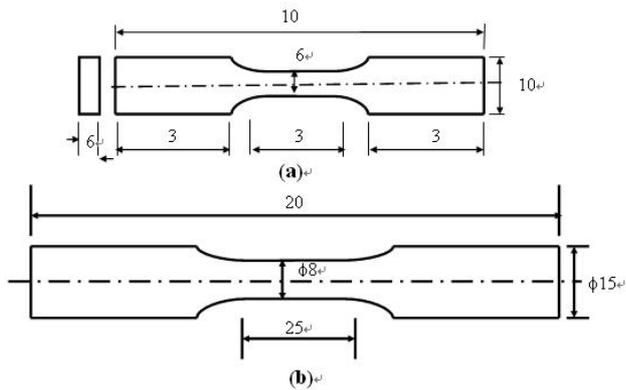
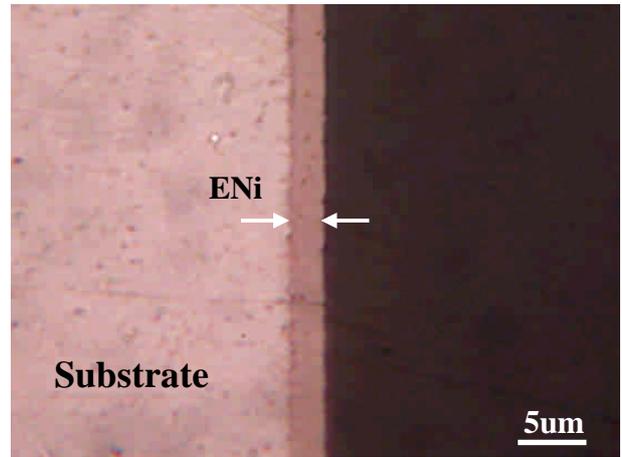


Fig.2 The dimension of specimen: (a) tensile test and (b) fatigue test (unit: mm)

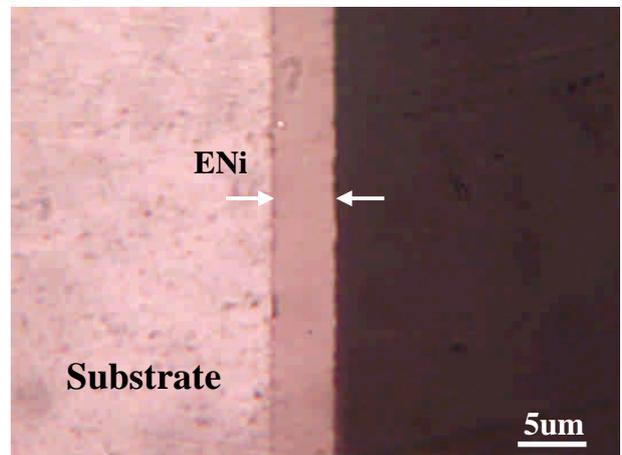
3. 結果與討論

3.1 膜層型態及結構分析

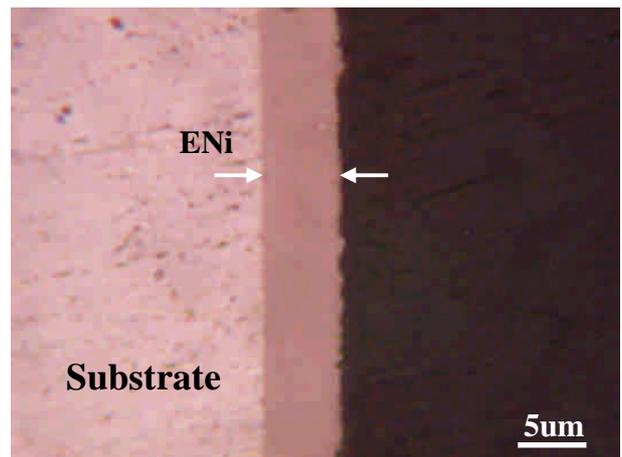
第 3 圖所示為本實驗三種不同析鍍時間所獲得膜層的 OM 橫截面照片，從圖中可知其厚度分別約為 $3\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 及 $7\mu\text{m}$ ，故析鍍速率($0.75:0.63:0.58\ \mu\text{m}/\text{min}$)似乎會隨著膜厚的增加而有遞減之趨勢；進一步利用 SEM 觀察三種鍍膜表面型態之照片(如第 4 圖所示)，可發現此三種不同厚度 ENi 膜層中，較薄者($3\mu\text{m}$)有較小的顆粒且較緻密，反之，較厚者($7\mu\text{m}$)者有較大的表面顆粒及間隙。第 5 圖所示為三種膜層以 GDS 分析膜層深度之成份分佈情形，由圖中比較可得知不同 ENi 膜層之 Ni 含



(a)

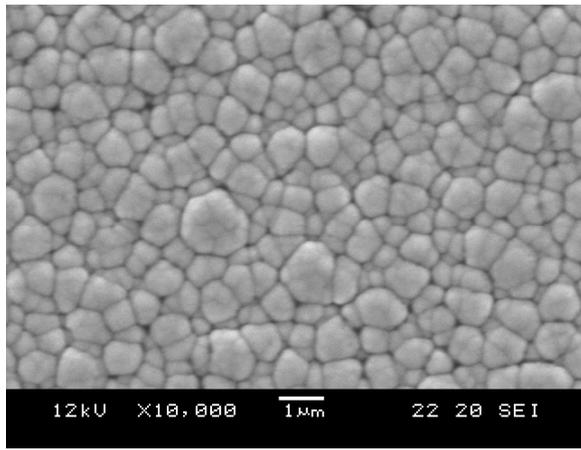


(b)

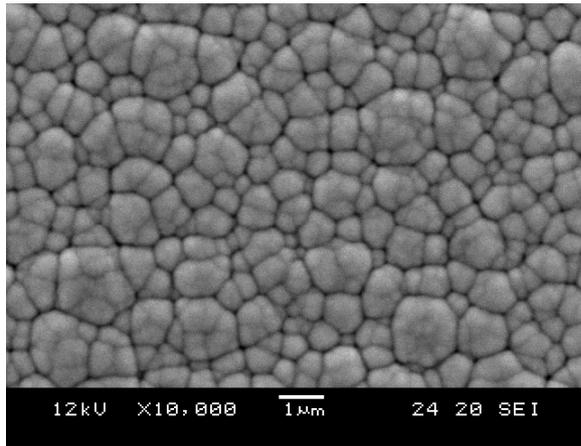


(c)

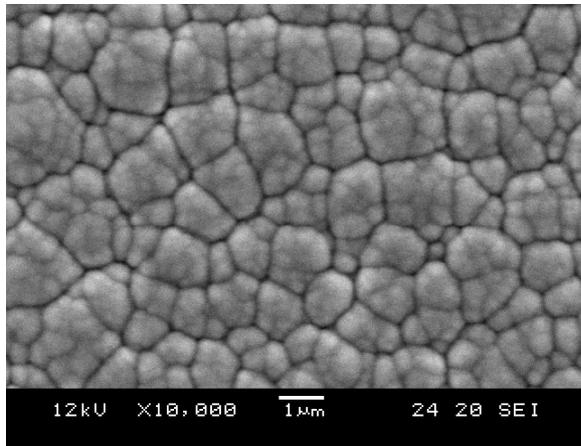
Fig. 3 Cross-sectional view of the plated specimens: (a) $3\mu\text{m}$ -ENi, (b) $5\mu\text{m}$ -ENi and (c) $7\mu\text{m}$ -ENi.



(a)



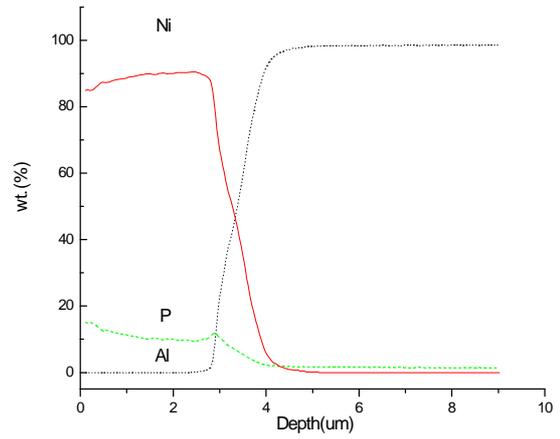
(b)



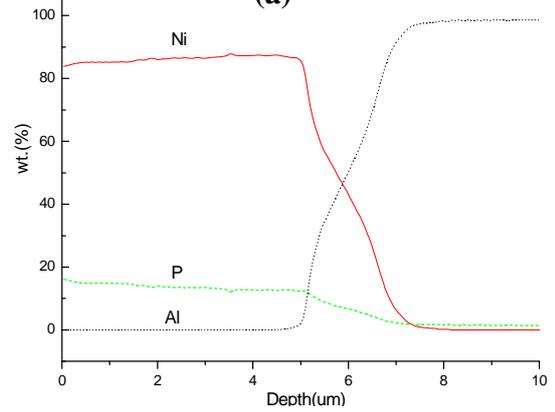
(c)

Fig.4 Surface morphology of plated specimens: (a) 3µm-ENi, (b) 5µm-ENi and (c) 7µm-ENi.

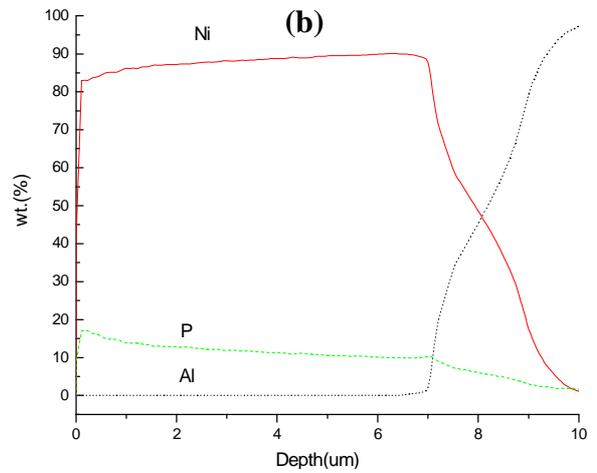
量相近約為 85~88wt%，而 P 含量皆為 12~15wt% 左右，此結果符合本實驗所預期高 P 含量之 ENi 鍍膜。此外，從圖中可再次確認膜層厚度變化情形。另外也利用 X-ray 繞射分析



(a)



(b)



(c)

Fig. 5 GDS patterns of Ni and P content for the plated specimens: (a) 3µm-ENi, (b) 5µm-ENi and (c) 7µm-ENi.

儀對於膜層進行結構分析，三種膜層所獲得 XRD 圖形皆一樣，如第 6 圖所示，從圖中發現繞射峰有寬大的現象，證明其可能是微晶質或非晶質結構，而根據文獻指出⁽¹⁴⁾，P 含量在大於 9wt% 以上時，其鍍層為微晶質和非晶質之混合結構。

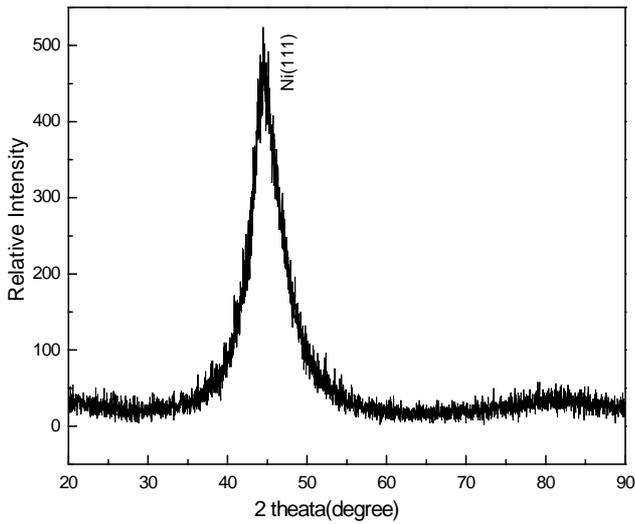


Fig.6 XRD pattern of ENi plating specimen (5µm).

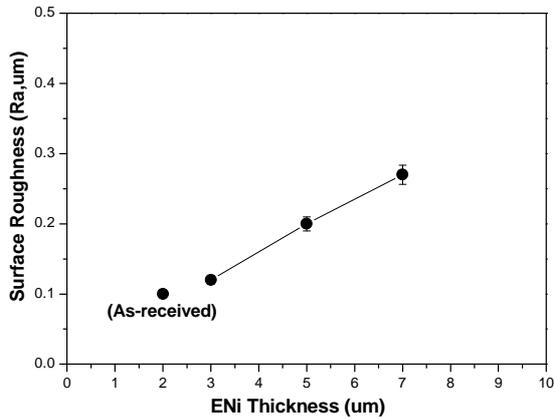
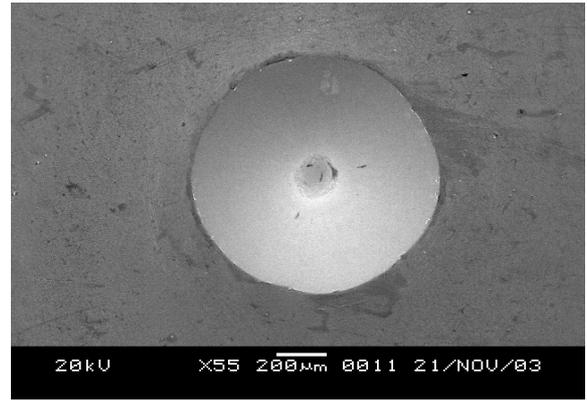


Fig.7 Effect of ENi thickness on surface roughness of the specimen.

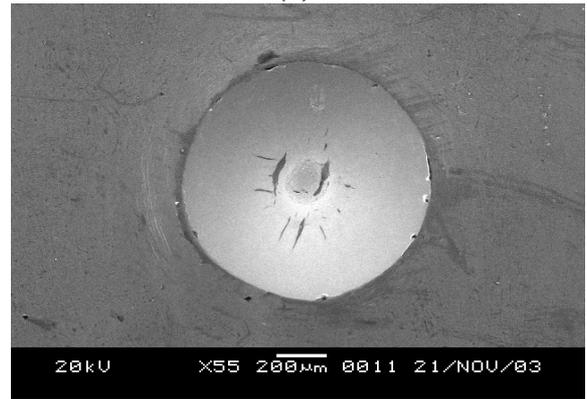
3.2 膜厚對粗度及附著性之影響

本研究對於 7075-T6 鍍膜前後試片進行各項試驗所獲得之數據列於第 2 表，其中鍍膜試片的表面粗度 (Ra 值) 比較於第 7 圖，由圖中可知試片經過 ENi 鍍膜後之 Ra 值會略為變大，且會隨著膜厚增加而明顯，此結果可能與前述之表面顆粒緻密度有關。然一般而言，ENi 相較於其它鍍膜技術如 PVD 等所披覆之陶瓷硬膜，仍然具有較平滑的表面型態⁽¹⁵⁻¹⁶⁾。

此外，本實驗也利用 Rockwell-C 壓痕試驗法⁽¹²⁻¹³⁾來評估鍍膜之附著性。由第 8 圖中各鍍膜試片之表面壓痕外觀比較，可以明顯地觀察到三種不同厚度 ENi 鍍膜之壓痕周圍幾乎



(a)



(b)



(c)

Fig. 8 Fracture morphology of various plated specimens after indentation test: (a) 3µm-ENi, (b) 5µm-ENi and (c) 7µm-ENi.

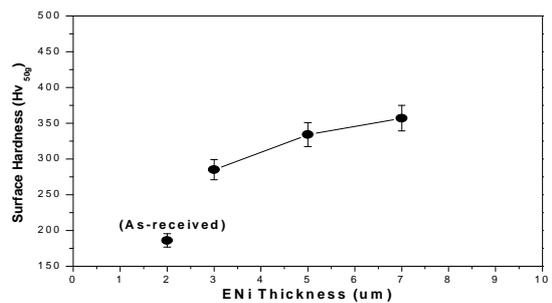


Fig. 9 Effect of ENi thickness on surface hardness of

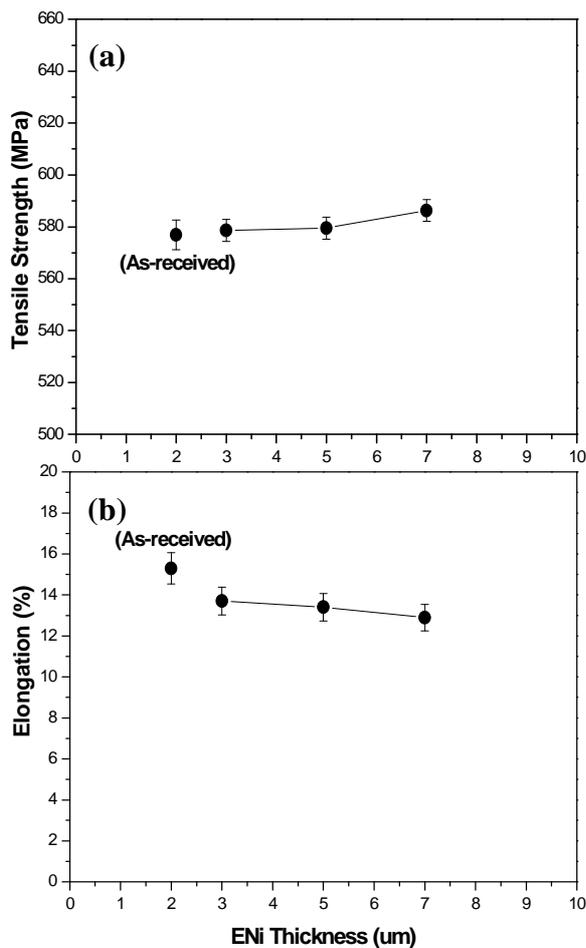


Fig. 10 Effects of ENi thickness on tensile property of the specimens: (a) tensile strength and (b) elongation.

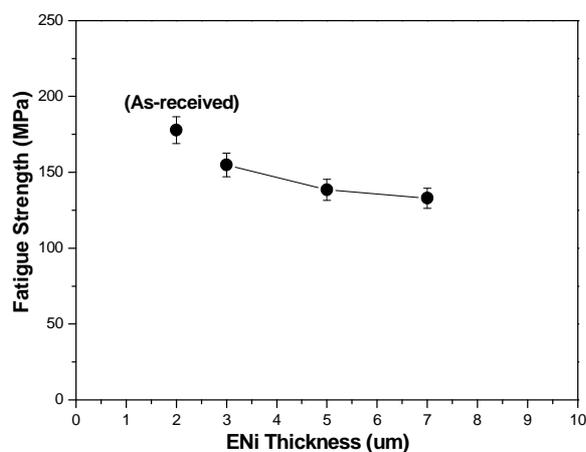


Fig. 11 Effect of ENi thickness on fatigue strength of specimens.

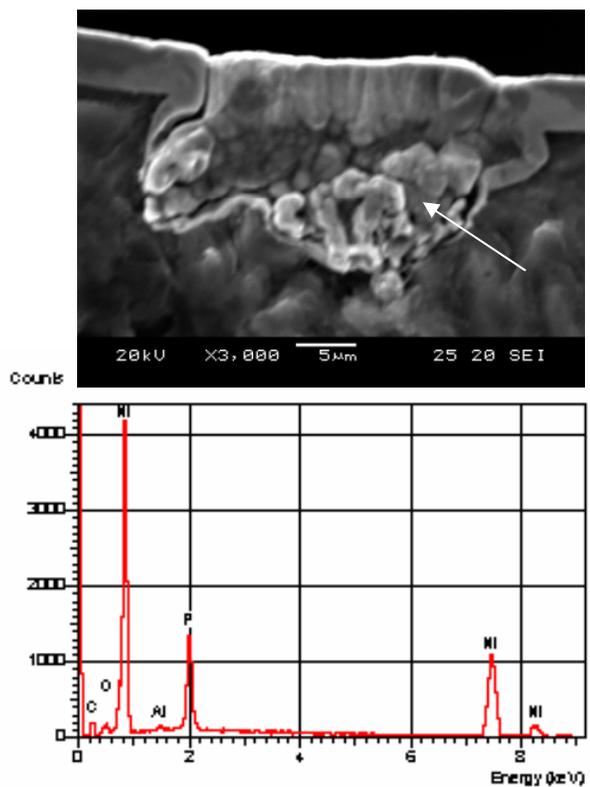


Fig.12 Fracture source of the ENi plated specimen after fatigue test.

沒有任何的裂痕，故其附着性相當好，可歸屬於 HF1 等級，換言之，ENi 鍍膜在 7um 以下皆具有良好附着性，不會因膜厚的變化而改變。

3.3 膜厚對機械性質之影響

在硬度方面，利用 Hv 硬度試驗來檢測 7075-T6 基材經鍍膜前後之硬度變化，其結果比較於第 9 圖。由圖中比較可發現經 ENi 鍍膜後皆可提高其表面硬度 (Hv186 vs. 281~357)，雖然三種 ENi 結構相同，但隨著膜厚增加其表面硬度的增加愈明顯，此結果主要是膜厚效應所致。在拉伸性質方面，第 10 圖所示為不同膜層厚度對抗拉強度及延伸率之影響，由圖中之比較可知經披覆 ENi 的試片，其抗拉強度變化不大，僅膜厚達 7um-ENi 之試片呈現出提高約 1.6%(576.9→586.3MPa)，此結果應該是試片表面硬質膜層之效應；相對地，膜厚對於延伸率的影響，則顯示出抗拉強度較大時會有較低的延伸率，唯其值變化也不明顯(15.3% vs. 12.9~13.7%)。

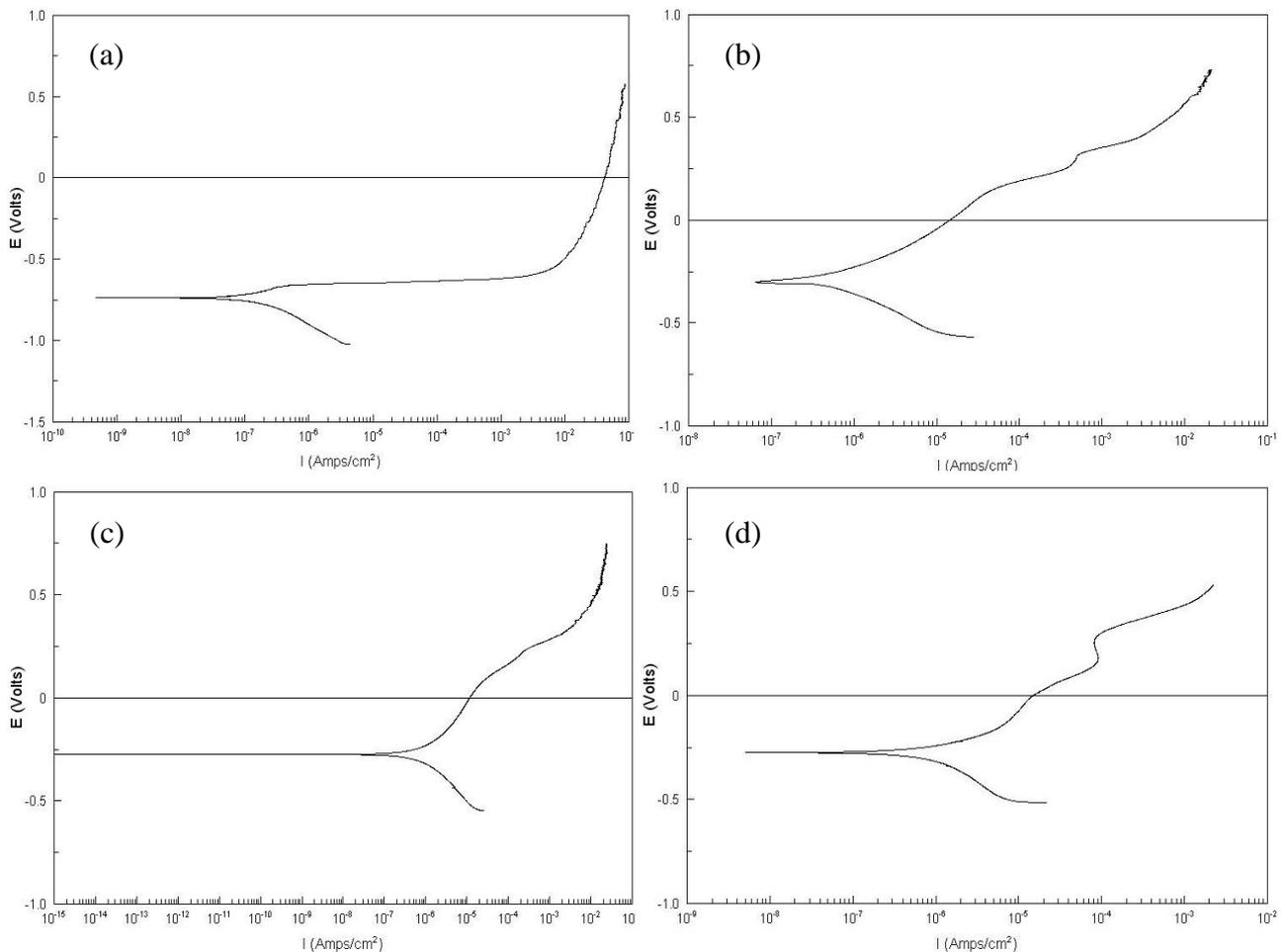


Fig. 13 The polarization curves of various specimens in 3.5wt% NaCl aqueous solution: (a) as-received, (b) 3µm-ENi, (c) 5µm-ENi and (d) 7µm-ENi.

在疲勞強度方面，7075-T6 試片經三種膜厚的 ENi 披覆後，其疲勞強度皆呈現下降之現象，且膜厚愈大者 (7µm-ENi)，下降愈明顯達 25%(177.8→132.9MPa)，如第 11 圖所示，此結果雖然可由文獻⁽¹⁷⁾所提是因為隨著 ENi 膜厚的增加，本身的拉應力會增加而導致疲勞強度的降低；然而值得注意的是，從觀察披覆 ENi 的疲勞試棒破斷源(如第 12 圖所示)，可發現在膜層與基材間有些不規則形狀的第二相存在，雖然經 EDS 分析也是 ENi 成份，但此處卻是產生應力集中造成破壞的起源位置，這些第二相所存在之凹孔應是在無電鍍鍍過程中因表面活化處理所造成。

3.4 膜厚對耐蝕性之影響

第 13 圖為 7075-T6 原材和各 ENi 鍍膜試片在 3.5wt%NaCl 溶液中，於室溫下進行極化腐蝕試驗所獲

得之極化曲線圖。經計算所得之各腐蝕電流(I_{corr})列於第 2 表中，並以第 14 圖作一比較。由圖中比較可以看到所有鍍膜的腐蝕電流(I_{corr})都比原材低，故表示 7075-T6 鋁合金經各種膜厚 ENi 處理後，皆可改善在 3.5wt%NaCl 溶液中之耐蝕性，且依序為 3µm-ENi 表現最佳，其次是 5µm-ENi，然後才是 7µm-ENi，此結果應該是和膜厚愈厚其表面顆粒間隙較大有關。

4. 結論

1. 7075-T6 鋁合金利用高磷無電鍍鎳技術可獲得含 P 量 12~15wt% 晶質及非晶質之混合結構，唯膜厚愈大時其表面粗度也愈大。
2. 對於 7075-T6 鋁合金而言，三種 ENi 膜厚(3、5 及 7 μ m) 皆具有良好之附著性，且隨著膜厚的增加，可獲得較大的表面硬度。
3. 不同 ENi 膜厚對 7075-T6 鋁合金抗拉強度之影響不明顯，其中僅以 7 μ m-ENi 可提升約 1.6%(576.9 \rightarrow 586.3MPa);然而對於疲勞強度之影響則均呈現降低之趨勢，其中又以 7 μ m-ENi 影響最大，下降了約 25%(177.8 \rightarrow 132.9MPa)。
4. 7075-T6 鋁合金經 ENi 鍍膜之後，可明顯地改善在 3.5wt%NaCl 溶液中的耐蝕性，其效果依序為 3 μ m-ENi>5 μ m-ENi>7 μ m-ENi。

致謝

本研究承蒙大同大學基礎研究案經費之補助(計畫編號：B95-T01-072)，得以順利完成，作者在此特別提出感謝。

參考文獻

1. J.E. Hatch: Aluminum, ASM, Metals Park, Ohio, 1984, pp.373-374.
2. 吳佩姍,大同大學碩士論文,2002
3. B.F. Rivera, B.Y. Johnson, J.M. Okeefe, W.G. Fahrenholtz, Surface and Coatings Technology, 176 (3), 2004, pp.349-356.
4. V. Bystritskii, E. Garate, J. Earthman, A. Kharlow, E. Lavernia, X. Peng, Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 32 (11) 1999, pp.47-53.
5. E.S. Puchi-Cabrera, G.C. Vilalobos, I. Iransquin, J.L. Barbera-Sosa, International Journal of Fatigue, 28 (12) 2006, pp.1854-1866.
6. J.F. Ying, B.J. Flinn, M.Y. Zhou, P.C. Wong, K.A.R. Mitchell, T. Foster, Progress in Surface Science, 50 (1-4) 1995, pp.259-267.
7. B.Y. Johnson, J. Edington, J. Matthew, Materials Science and Engineering A, 361 (1-2) 2003, pp.225-231.
8. 楊聰仁, 表面工業雜誌, Vol.60, 1992, pp.141-181.
9. W. Reidel: Electroless Nickel Plating, Finishing Publications, Hertfordshire, 1991, p.143.
10. 陳俊仁, 成功大學博士論文, 2001.
11. 吳景修, 成功大學碩士論文, 1996.
12. W.Heinke, A. Leyland, A. Matthews, G. Berg, C. Friedrich and E. Broszeit, Thin Solid Films, Vol.270, 1995, pp.431-438.
13. N. Vidakis, A. Antoniadis and N. Bilalis, Journal of Materials Processing Technology, Vol.143-144, 2003, pp.481-485.
14. R.C. Agarala and S. Ray, Z. Metallkd, Bd, 79 (H7) 1988, pp.472-475.
15. C.H. hsu, J.K. Lu, R.J. Tsai, Surface and Coatings Technology, 200 (2006), pp.5725-5732.
16. C.H. Hsu, J.K. Lu, R.J. Tsai, Materials Science and Engineering A, 398 (2005), pp.282-290.
17. J.A. Berryos, M.H. Staia, E.C. Hernandez, H. Hintermann, E.S. Puchi, Surface and Coatings Technology, 108-109 1998, pp.466-472.