

電鍍鎳鎢合金之微結構與機械性質

陳黼澤^{1,2*} 黃大展² 林招松² 潘永寧¹

¹臺灣大學機械工程學系暨研究所

²臺灣大學材料科學與工程學系暨研究所

摘要

鎳鎢合金具有高硬度與耐磨耗等優異的機械性質，具有替代硬鉻的潛力。本研究藉由製程參數-合金成份-微結構-機械性質之間的關係，探討鎳鎢鍍層內應力成因與其機械強度。實驗結果顯示脈衝電流和脈衝反轉電流的調控，可以有效降低鍍層內應力，但脈衝反轉陽極電流密度增加會造成鎢金屬比鎳金屬優先被溶解，導致鎳鎢合金鎢含量降低使得硬度下降，適當溫度熱處理可以改變其晶界結構，有助於提升鎳鎢合金的硬度。

關鍵字：鎳鎢合金，脈衝電鍍，脈衝反轉電鍍，鍍層內應力。

Microstructure and Mechanical Property of Nickel-Tungsten Electrodeposition

Fu-Je Chen^{1, 2*}, Da-Chan Huang², Chao-Sung Lin², and Yung-Ning Pan¹

¹Department of Mechanical Engineering, National Taiwan University

²Department of Materials Science and Engineering, National Taiwan University

ABSTRACT

Ni-W alloy is the chosen candidate for hard chromium replacement due to good mechanical properties such as high hardness and wear resistance. This study discussed the formation of internal stress and mechanical strength by systematically investigating relationships among process parameters, alloy composition, microstructure and mechanical property. Experimental results showed that adjustment of pulse and pulse reverse current waveforms effectively reduced the internal stress of the deposit. However, the W content of the deposit decreased with increasing pulse reverse current density due to preferential dissolution of W over Ni. In general, decreasing deposit W content that caused a reduction in coating hardness. The Ni-W alloys were strengthened after proper heat treatments, which led to change in grain boundary structure.

Keywords: Ni-W alloy, pulse electroplating, pulse reverse electroplating, internal stress of electrodeposits

一、前言

鉻金屬具有高熔點、高硬度、耐磨耗與抗腐蝕等優異特性，故廣泛應用於材料表面處理，一般工業上所採用的電鍍鉻製程常以六價鉻(CrO_3)鍍液為主。然而，六價鉻屬於劇毒物質，對人體健康和自然生態造成極大的危害。同時，硬鉻鍍層($\sim 1100 \text{ Hv}$)在 400°C 以上高溫就會發生再結晶而導致鉻鍍層軟化，抗磨耗能力亦會降低，故硬鉻於高溫抗磨耗場合的使用將會受到限制[1]。鎢和鉻在元素週期表上屬於同一族(VI B 族)，具有相類似的物理與化學性質，鎢金屬具備高熔點(3410°C)，低線膨脹係數($4.3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)，高抗拉強度(410 kg/mm^2)和高楊氏係數(3500 kg/mm^2)[2]，基於這些優異的機械性質，使其具有替代硬鉻製程的潛力。

鎢金屬無法單獨在鎢酸鹽類水溶液中以電化學方法進行電解沉積，需藉由其他金屬鹽類以誘導共鍍(induced codeposition)方式沉積鐵鎢、鈷鎢、鎳鎢合金[2]。其中，鐵基合金抗蝕性較差，鈷金屬價格昂貴，因此，本研究選用硫酸鎳-鎢酸鈉系統[3]製作鎳鎢合金，但是鎳鎢合金電鍍所面臨的最大問題在於鍍層會有極大的殘留應力[4]，故欲製作大厚度和無裂紋的鎳鎢合金鍍層會有一定的挑戰性。本研究透過直流、脈衝和脈衝反轉電源型式，探討電鍍參數對鍍層鎢含量、電流效率、內應力、硬度和熱處理效應之影響。

二、實驗方法

2.1 電鍍製程

2.1.1 陰、陽極材料選用

陰極材料是採用軋延銅板進行鎳鎢合金電鍍製程，銅板經過#240~#2400 水砂紙研磨去除表面氧化層，再以純水洗淨，依據銅板表面附著的水痕是否破裂來判斷基材清淨程度，再進行烘乾和記錄其重量，最後以防鏽膠帶黏貼於 PE 板上，電鍍前使用 5 %稀硫酸進行酸洗活化 30 分鐘。陽極材料採用 INCO 鎳圓餅和鈦網，電鍍前也會先清除表面氧化物並清洗吹乾，再置於不織布的陽極袋中。

2.1.2 電鍍液系統與操作參數

鎳鎢合金電解液[3]是由 $0.06 \text{ M NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 與 $0.14 \text{ M Na}_2\text{WO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 組成來提供鎳離子和鎢酸根離子來源，並以 0.5 M 檸檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和 0.5 M 氯化銨做為鎳離子和鎢酸根的錯合劑，使在酸性溶液會不穩定的鎢酸根離子和在鹼性環境中會不穩定的鎳離子能夠在電解液中共同穩定存在。添加 0.15 M 溴化鈉為導電鹽，最後使用氫氧化鈉調控鍍液 $\text{pH } 6.5 \sim \text{pH } 8.5$ ，避免使用氫氧化銨而造成鍍液的銨根濃度提高，於 72°C 的電鍍液系統進行直流、脈衝和脈衝反轉電流的電鍍製程。

2.2 鍍層性質與微結構分析

2.2.1 成份分析與電流效率計算

以電子探測分析儀(Electron Probe X-ray Microanalyzer, EPMA)對鎳鎢合金進行半定量成份分析。電流效率計算是依據電鍍層重量乘以各元素所佔有的重量百分比後，得到鍍層各組成元素的重量，還原 Ni^{2+} 與 WO_4^{2-} 成元素態分別需要 2 個和 6 個電子，依此計算出用來還原金屬態鎳和鎢的電量，將此電量除以電鍍時所流通的總電量，即為電鍍鎳鎢合金的陰極電流效率。

2.2.2 SEM 表面形貌觀察

藉由掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)觀察鎳鎢合金表面形貌，並判斷鍍層裂紋存在與否、密度和尺寸來評估鍍層的內應力。

2.2.3 X-射線繞射鑑定

透過 X 射線繞射儀來鑑定鎳鎢合金的晶體結構與結晶性，並依據 Scherrer 方程式評估鍍層晶粒尺寸。

2.2.4 穿透式電子顯微鏡試片製作與觀察

以機械式研磨與離子減薄法製作橫截面 TEM 試片來分析鍍層微結構，並透過擇區繞射(Selected Area Electron Diffraction, SAED)解析電鍍層結晶構造與結晶性。

2.2.5 微硬度試驗

以橫截面方式鑲埋並研磨、拋光，藉由維克氏硬度機進行硬度試驗，施加荷重為 0.1 kg 及壓痕器停留 15 秒後量測鍍層硬度。

2.2.6 鍍層內應力量測

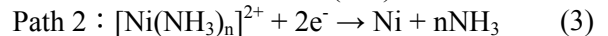
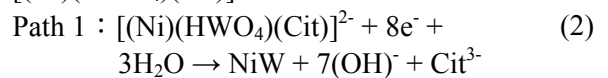
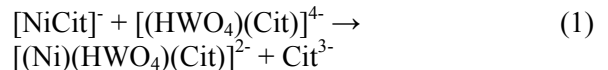
採用撓性陰極法量測鍍層內應力，於 50 μm 的單邊遮蔽銅箔上鍍覆厚度 3 μm 鎳鎢合金以量測鍍層內應力，並觀察銅箔變形方向判別鍍層是殘留拉伸或壓縮的內應力。然而，Specialty Testing & Development 公司的內應力試片(PN 1194 銅鎳合金)背面防鍍的鈍化膜耐鹼性差，同時以高電流密度進行電鍍，防鍍面會有鍍層沉積而降低內應力值的判讀準確性，故選用 pH 7.5 的電鍍液系統先以低的尖峰電流密度(1 A/dm²)來探討直流、脈衝和脈衝反轉電源(20 msec 的陰極電流密度 1 A/dm² 和 3 msec 的陽極電流密度 0.5 A/dm²，Tc/(Tc+Ta) = 87%)對鎳鎢鍍層內應力的影響。最後在銅基材上進行高電流密度的直流和脈衝反轉電鍍(20 msec 的尖峰電流密度 20 A/dm² 和 3 msec 的陽極電流 10 A/dm²)鍍覆 50 μm 鎳鎢合金，以橫截面金相定性上評估鍍層內應力大小。

三、實驗結果

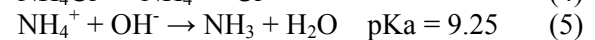
3.1 鍍液 pH 值對鍍層鎢含量與電流效率之影響

以氫氧化鈉調整鍍液 pH 6.5 ~ pH 8.5 範圍和電流密度 5 ~ 20 A/dm² 直流電源進行鎳鎢合金電鍍，探討電鍍製程參數對合金成份與電鍍效率之影響。圖 1(a)顯示電鍍液 pH 值與電流密度會直接影響鍍層鎢含量，低 pH 值的電鍍液系統可製作高鎢含量的鎳鎢合金，但鎢共鍍量會隨著電流密度升高而降低。藉由 Younes 等所提出的鎳鎢合金共鍍機制[5-7]探討電解液 pH 值之效應，鎳離子和鎢酸根會先在溶液中與檸檬酸根共同錯合並形成鎳鎢合金電鍍的前驅物[(Ni)(HWO₄)(Cit)]²⁻(1)，於電極表面透過電位能的驅動力，會使前驅物[(Ni)(HWO₄)(Cit)]²⁻在陰極表面還原沉積(2)，同時，鎳金屬也可經由鎳離子和氫根錯合而直接還原成金屬相(3)，鎳鎢合金電鍍的還原反

應是由(2)和(3)這兩條路徑進行還原沉積，由此兩條路徑不同的沉積比例，便可製作不同鎢含量的鎳鎢合金電鍍層。



電鍍液 pH 值改變，最直接影響到的是溶液中氫之平衡，在含有氯化銨的電鍍系統中，氫的來源主要是氯化銨解離。考慮氯化銨和氫的平衡，如(4)和(5)，由溶液中氫的平衡來看，pH 值升高造成(5)反應向右以達成平衡，導致鍍液的氫濃度上升，而且氫對於鎳而言是一種強的錯合基[7]，使得溶液中的鎳離子有更多被氫錯合(6)。



其中 n 值為 2~6 之間，因此增加 [Ni(NH₃)_n]²⁺ 在溶液中的濃度，實驗過程也觀察到隨著 pH 值上升，電解液顏色由鎳離子的青綠色漸漸轉變為接近鎳錯離子的寶藍色。這樣的結果使得鎳離子、鎢酸根和檸檬酸根的共同錯合物[(Ni)(HWO₄)(Cit)]²⁻不易生成，造成鎳鎢共鍍的前驅物濃度下降，陰極還原沉積的 Path 1(2)比例下降，鍍層鎢含量亦隨著溶液 pH 值升高而下降。

電流密度對鍍層鎢含量效應而言，鎢共鍍量會隨著電流密度增加而呈現些微下降的趨勢，此結果與 Yamasaki[3]鎳鎢鍍層的鎢含量會隨著電流密度增加而呈現些微增加略有差異，但 Younes[7]以氫水-檸檬酸根複合型錯合劑系統研究指出電流密度提高會降低鍍層鎢含量和提升陰極電流效率，這些作者的實驗結果顯示電流密度對鍍層鎢含量的影響其實並不大(約 3 at.% 鎢的變動量)。目前針對圖 1(a)實驗結果提出電流密度對合金成份變異的因素是高電流密度會使得電鍍液的氫離子消耗量增加，導致陰極表面 pH 值上升，亦即氫氧根離子濃度提高，因此促進(5)正向反應趨勢，鍍液中的銨根離子則更易解離出氫，增加鎳離子被氫錯合的機率(6)，抑制鎳鎢前驅物

的結合而造成鍍層鎢含量下降，同時電鍍系統只是單一可溶性鎳陽極，高電流密度容易造成鎳陽極快速溶解，相對而言，鍍液中鎢離子濃度相對較低，故高電流密度將降低鎢金屬共鍍量。

圖 1 實驗結果與 Younes[7]所得結果較為一致，但是 Younes 等採用氫氧化銨來調整 pH 值，容易提高電鍍液 $[\text{NH}_4^+]$ ，促進鎳離子與 NH_3 錯合機率，因此降低鎢共鍍量。圖 1 的實驗是採用氫氧化鈉來調控鍍液 pH 值，避免 $[\text{NH}_4^+]$ 濃度變動之效應。圖 1(b)顯示電流效率會隨著電鍍液 pH 值和電流密度增加而提昇，可能因素是鍍液 pH 值較高，銨根易與氫氧根離子反應產生氨(5)以促進和鎳離子錯合機率，改善鎳離子在電解液中的溶解度和提升電鍍效率。相較於 pH 6.5，高 pH 值電鍍液的鎢離子濃度較低，使得電極表面上析氫反應較不劇烈，同時高電流密度在電鍍過程的過電位驅動力較大，則更有效率來還原金屬離子，故可提升陰極電流效率。

3.2 調控鎳鎢鍍層內應力之電源型式

鎳鎢合金在應用上所面臨的最大挑戰即是鍍層內應力過大之缺點[4,8]，造成鍍層產生裂紋或基材變形，藉由撓性陰極法進行單邊電鍍來量測鎳鎢鍍層內應力，尋求低內應力以製作大厚度且無裂紋之鎳鎢合金操作參數。由於 PN 1194 銅鎳合金背面防鍍的鈍化膜耐鹼性差，以高電流密度進行電鍍，防鍍面會有鍍層沉積而降低內應力值判讀準確性，選用 pH 7.5 的電鍍液系統，以低尖峰電流密度 1 A/dm^2 來進行直流、脈衝和脈衝反轉電鍍，詳細電源形式如表 1 所示。圖 2 顯示脈衝參數的調控可以有效改善直流電鍍所造成鍍層內應力過大的缺失，但鍍層內應力會隨著脈衝頻率增加而變大。若再採用脈衝反轉電流則可更有效率地降低鎳鎢合金內應力。藉由橫截面 OM 金相判斷大厚度鎳鎢鍍層的內應力，圖 3(a)顯示直流電鍍鎳鎢合金會有較大張應力所造成的裂紋，但脈衝反轉電源型式就可以製備低內應力的鎳鎢合金鍍層，電鍍層和基材無彎曲變形現象，也沒有內應力所造成的龜裂現象(如圖 3(b))。

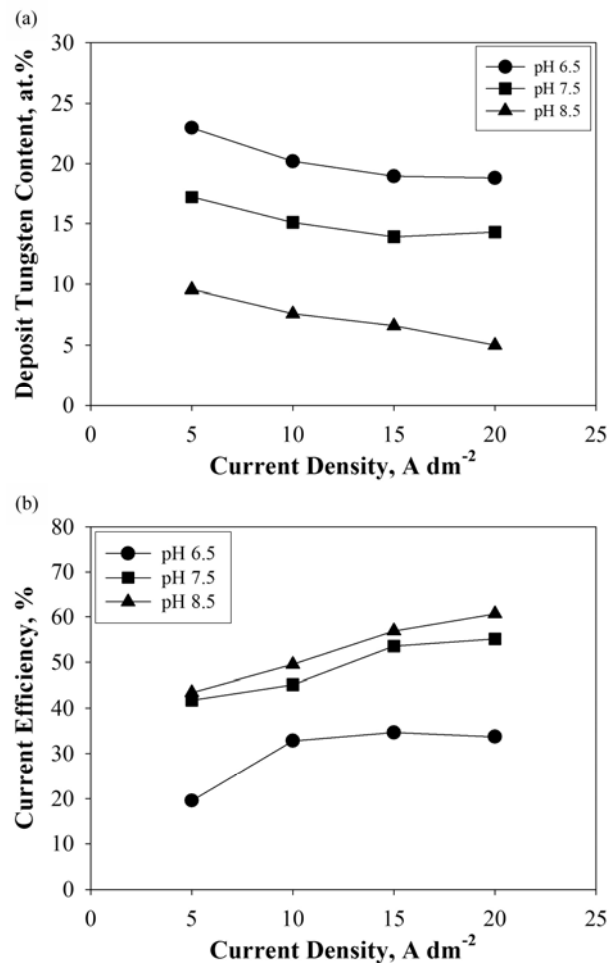


圖 1. 鍍液 pH 值和電流密度對(a)鍍層鎢含量，與 (b)電流效率之影響。

表 1. 脈衝電源與脈衝反轉電源參數

電源型式	脈衝電源	脈衝反轉電源
負載率(ϵ)	$\frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}} = 0.5$	$\frac{T_c}{T_c + T_a} = 0.87$
脈衝頻率(f)	10, 100, 500 Hz	10, 100, 500 Hz
陰極電流密度	1 A/dm^2	1 A/dm^2
陽極電流密度	0	0.5 A/dm^2

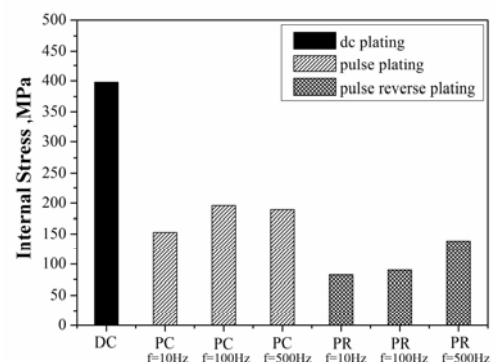


圖 2. 電源型式對鎳鎢合金內應力之影響。

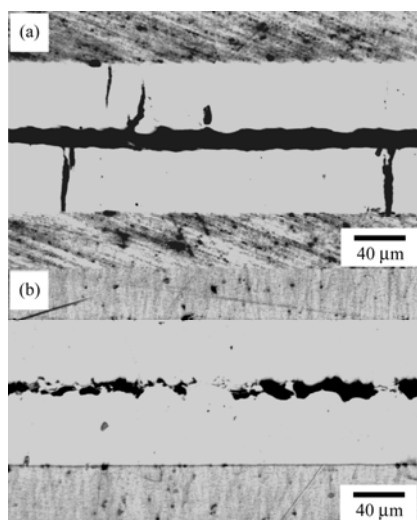


圖 3. 鎳鎢合金之橫截面 OM 金相分析鍍層內應力：(a) 20 A/dm² 的直流電鍍，(b) 以 20 msec 的尖峰電流密度 20 A/dm² 和 3 msec 陽極電流密度 10 A/dm² 的脈衝反轉電鍍。

3.3 脈衝反轉電鍍製程之陽極電流密度對鍍層成份與電流效率之影響

依據圖 2 顯示脈衝反轉電鍍製程可以改善直流電鍍層內應力過大的缺點，同時考量鍍層鎢含量和陰極電流效率，故選用 pH 7.5 的電解液系統，以陰極電流密度為 20 A/dm² 和陰極電流通電時間 20 毫秒、陽極電流通電時間 3 毫秒的脈衝反轉電鍍製程參數，探討陽極電流密度對鍍層鎢含量與電流效率之影響。圖 4 顯示鍍層鎢含量會隨著陽極電流密度增加而呈現下降的趨勢，同時提高脈衝反轉的陽極電流密度也會降低陰極表面的鍍層析出效率，顯示脈衝反轉週期的陽極溶解效率會隨著陽極電流密度增加而提升溶解速率，導致總體析鍍質量降低。經由鎳和鎢的 pH-電位圖(pourbaix diagram)[9]顯示中性與鹼性環境下，鎢的電化學活性大於鎳，因此陽極電流週期會造成鎢金屬優先被溶解，導致鍍層鎢含量下降。

$$\eta = \frac{W_{Ni} \times 2 \times 96487}{I_C \cdot t_C - I_A \cdot t_A} \times 100\% + \frac{W_W \times 6 \times 96487}{I_C \cdot t_C - I_A \cdot t_A} \times 100\% \quad (7)$$

符號註解：

W_{Ni} 和 W_W 分別代表鎳和鎢於陰極上析出的重量；

I_C 和 t_C 分別為陰極電流和陰極電流通電時間；

I_A 和 t_A 分別為陽極電流和陽極電流通電時間(鍍層溶解時間)。

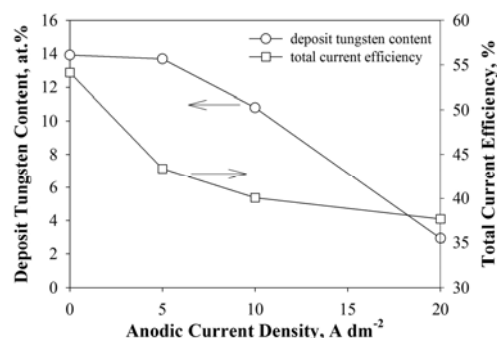


圖 4. 陽極電流密度對鍍層鎢含量與電流效率之影響。

3.4 鎳鎢合金表面形貌觀察

直流電源所製備之鎳鎢合金是圓形島狀的結晶形貌(如圖 5(a))，由於基材表面刮痕的微觀峰區域易造成電場集中而使得結晶核易於此處聚集成長，隨著電鍍時間持續增加沉積並沿著刮痕而持續成長。圖 4 顯示直流電鍍的電流效率只有 50 %，電鍍過程會有氫離子還原成氫氣泡滯留在陰極表面而形成針孔。隨著脈衝反轉電流的調控，低陽極電流密度對鍍層鎢溶蝕量較小，鎳鎢合金表面形貌仍較為緻密(如圖 5(b))，隨著陽極電流密度增加則會提高鍍層的溶蝕量，導致圓形島狀結晶塊之間的溝槽(groove)會逐漸加深(如圖 5(c))，在較高的陽極電流密度將造成鎳鎢鍍層表面會呈現團塊狀(nodule)(如圖 5(d))，表面粗糙度變大，鍍層光澤性也降低。最後，依據鍍層裂紋密度來評估內應力大小，SEM 照片顯示直流電鍍層有較大內應力造成鍍層龜裂，脈衝反轉電鍍將有效改善鍍層殘留應力。

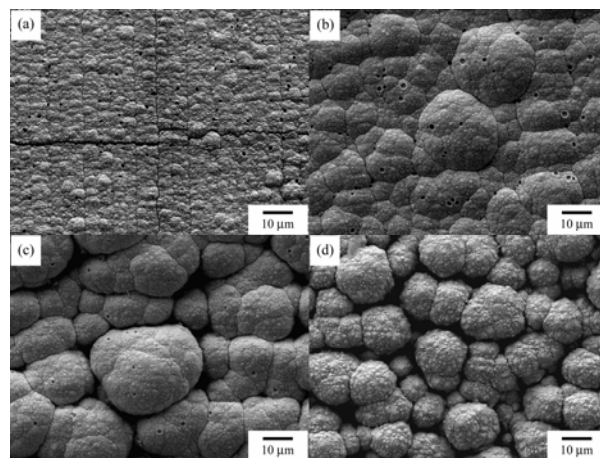


圖 5. 脈衝反轉電流密度對於鍍層表面形貌之影響：(a) 直流電鍍，與陽極電流密度為 (b) 5 A/dm²，(c) 10 A/dm²，(d) 20 A/dm²。

3.5 X-ray 繞射分析

鎳鎢合金的結晶性與鍍層鎢含量密切相關[3,5,6,10-12]，圖 6 顯示鎳鎢合金為 FCC 結構，晶體結構不會隨著鍍層鎢含量的增減而改變，顯示鎢原子是固溶於鎳基地所形成的合金固溶體，但鎢共鍍量增加會降低鍍層結晶性，繞射峰的半高寬變寬，顯示鎳鎢合金的晶粒尺寸會隨著鎢共鍍量增加而變小。XRD 圖譜也顯示鍍層鎢含量增加，FCC 鎳晶粒繞射角有變小的趨勢，此因鎢原子半徑大於鎳原子，鎢原子固溶於鎳晶粒中會造成鎳晶格膨脹扭曲，使得晶面間距變大，故鎳鎢合金的晶格常數會隨著鎢含量增加而變大[10]，同時經由布拉格繞射定律($2d\sin\theta = n\lambda$)可推斷 X-ray 波長不變的情形下，晶面間距的加大將使得布拉格繞射角往較小的角度偏移。

3.6 橫截面 TEM 解析

經由橫截面 TEM 觀察鎳鎢合金微結構，圖 7 顯示直流和脈衝反轉電鍍製程所製作的鎳鎢合金都屬於柱狀晶結構，鍍層晶粒尺寸深受合金成份之影響[10,12]。圖 4 實驗結果顯示脈衝反轉陽極電流密度會直接影響鍍層鎢含量，隨著脈衝陽極電流密度增加，鍍層鎢含量降低，導致鍍層結晶性提高與繞射峰半高寬變小(圖 6)，同時鎳晶格扭曲程度也較小，從橫截面 TEM 足以佐證鍍層柱狀晶組織的尺寸與鍍層鎢含量密切相關。相較於脈衝反轉電鍍製程，直流電鍍層的鎢含量較高(~ 14 at.% W)，鍍層組織為纖維柱狀晶結構(圖 7(a))，藉由擇區繞射圖(SAED)顯示鎳鎢合金為 FCC 結構。以較低的陽極反向電流來製作鎳鎢合金，鍍層鎢含量略低於直流電鍍層，柱狀晶尺寸僅些微的增加(如圖 7(b))，電子繞射圖也有較大的繞射斑點出現。但是隨著反向陽極電流密度提高至 10 A/dm^2 ，鍍層鎢含量則會明顯降低，柱狀晶變粗大(如圖 7(c))。

鎳鎢鍍層的柱狀晶組織可觀察到雙晶與差排的結晶缺陷，這些結晶缺陷主要來自於鎢原子固溶於鎳晶格所造成應變現象。直流電鍍層有較高的鎢含量而形成纖維柱狀晶體，主要是鎳晶格中鎢金屬共鍍量較高，導致鎳基地結晶格子扭曲變形較為顯著，故柱狀晶尺寸較為纖細，從圖 6(a)鎳晶格繞射峰往低角度偏移量

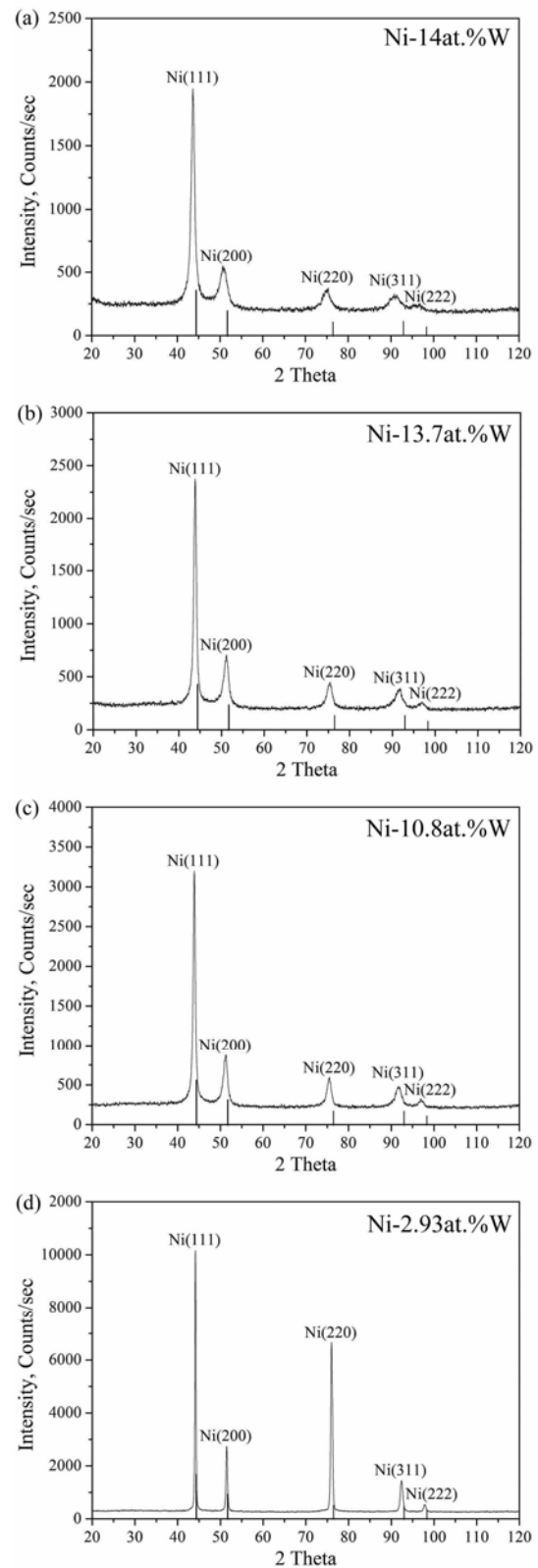


圖 6. 鎳鎢合金 XRD 圖譜，(a)直流電鍍，與陽極電流密度為(b) 5 A/dm^2 ，(c) 10 A/dm^2 ，(d) 20 A/dm^2 。(備註：實線代表 FCC 鎳的標準繞射峰位置和相對強度)

較大，顯示高鎢含量將使鎳晶格受扭曲程度愈為明顯，故直流電鍍層有相當大的內應力。隨著脈衝陽極電流密度提高，鎢金屬將比鎳金屬優先被溶解，鎳鎢鍍層鎢含量因而降低，此將減少鎢原子固溶所造成鎳晶格扭曲，故鍍層內應力得以釋放。

3.7 鎳鎢合金硬度與高溫強度

選用 Ni - 10.8 at.% W、Ni - 13.7 at.% W 和 Ni - 16.1 at.% W 三個試樣進行硬度試驗與高溫熱處理，以探討鍍層鎢含量對硬度之影響和鎳鎢合金高溫穩定性。從 XRD 圖譜和微結構觀察顯示鎳鎢合金的結晶性與鍍層鎢含量密切相關，柱狀晶尺寸是會隨著鎢共鍍量增加而變小，鍍層鎢含量和微結構的變化會直接影響其機械強度[12,13]。鎳鎢電鍍層由於鎢原子固溶於鎳基地造成晶格扭曲，誘發差排、雙晶等結晶缺陷，進而導致鎳晶格產生塑性變形，在差排間的交互作用下，要產生更大塑性變形所需要的應力更大，故鎳鎢合金隨著鎢含量增加，晶格扭曲程度愈為明顯，強化效益則愈顯著(如圖 8)，同時奈米等級的結晶材料，晶粒尺寸會較小，晶界比率也將提高，通常差排會在晶界處堆積糾結，故晶界密度在材料塑性變形機構就顯得相當重要[11]，圖 7 鎳鎢合金的柱狀晶尺寸並非小於 10 nm，符合差排理論所推導的 Hall-Petch Equation 晶粒微細化強化機構，鎳鎢合金機械強度亦隨著晶粒微細化而達到強化之效益，故高鎢含量的鎳鎢合金硬度會較高。

鎳鎢合金經過 300°C~750°C 高溫熱處理 1 小時，鍍層高溫強度如圖 8 所示，鎳鎢合金高溫退火處理硬度變化趨勢大致相同，在 300°C 熱處理後鍍層硬度便開始提昇，熱處理 450°C 時有最大的高溫強度，經由 XRD 圖譜(如圖 9)顯示鎳鎢合金在 450°C 熱處理後，仍未有析出物形成以提昇硬化效果。Detor 等 [13] 以原子探針顯微鏡觀察鎳與鎢原子經過 450°C 熱處理後，晶界會規則化，指出此階段的強化主要是再結晶溫度前的回復時期，晶界弛豫作用 (grain boundary relaxation) 改變材料晶界結構，會使得鎳鎢鍍層硬度增加。以橫截面 TEM 觀察 450°C 熱處理後的鍍層微結構(圖 10)，鍍層並未發現有介金屬析出物來強化鍍層機械強度，但鍍層在 450°C 熱處理尚未發生再結晶

與晶粒成長的現象，仍為柱狀晶結構，另外，晶界較為清晰(如圖 10(b))，顯示晶界弛豫造成鎳鎢鍍層硬度提昇。

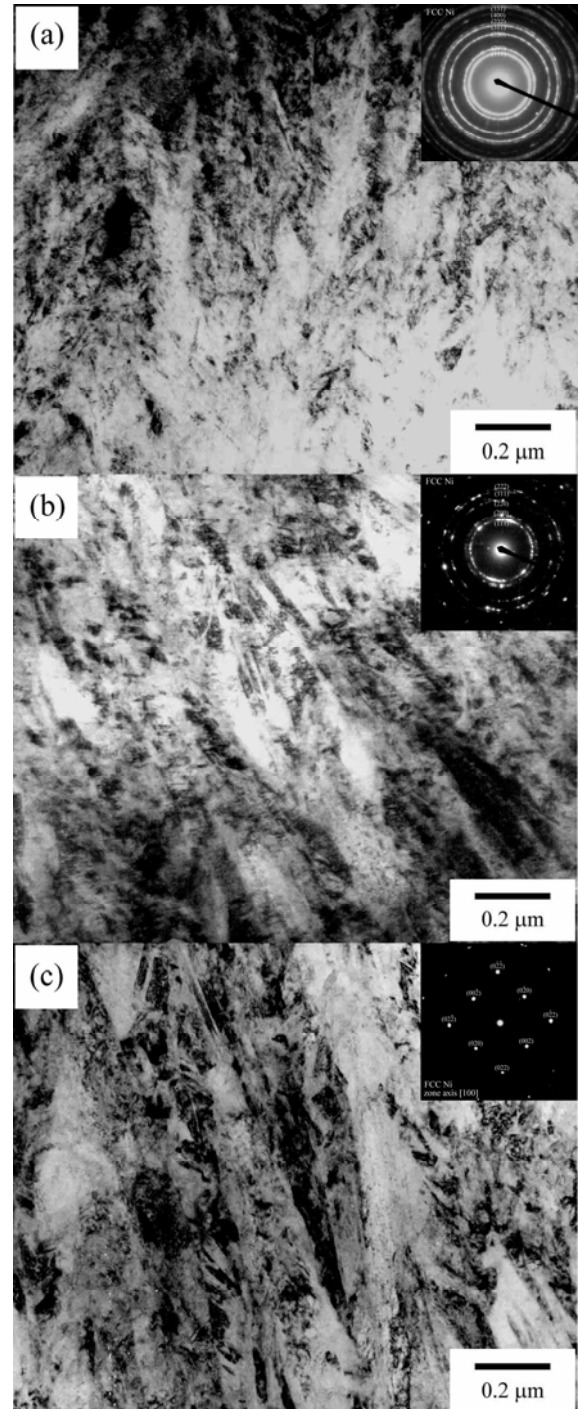


圖 7. 鎳鎢合金橫截面 TEM 觀察：(a) 20 A/dm² 的直流電鍍 (Ni - 14 at.% W)，與 20 msec 尖峰電流密度 20 A/dm² 和 3 msec 陽極電流密度分別為 (b) 5 A/dm² (Ni - 13.7 at.% W)，(c) 10 A/dm² (Ni - 10.8 at.% W) 的脈衝反轉電鍍。

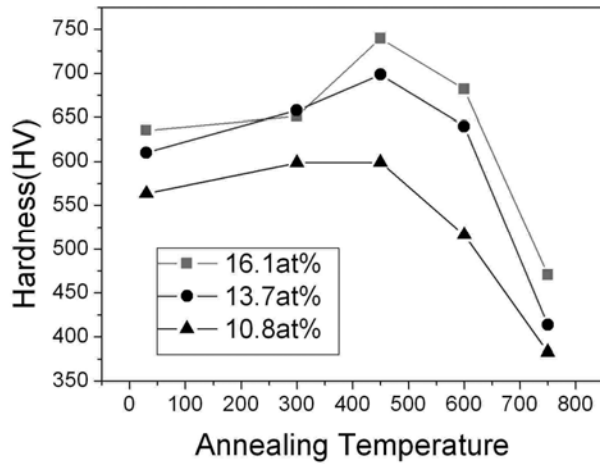


圖 8. 鍍層鎢含量和熱處理溫度對鎳鎢合金硬度之影響。

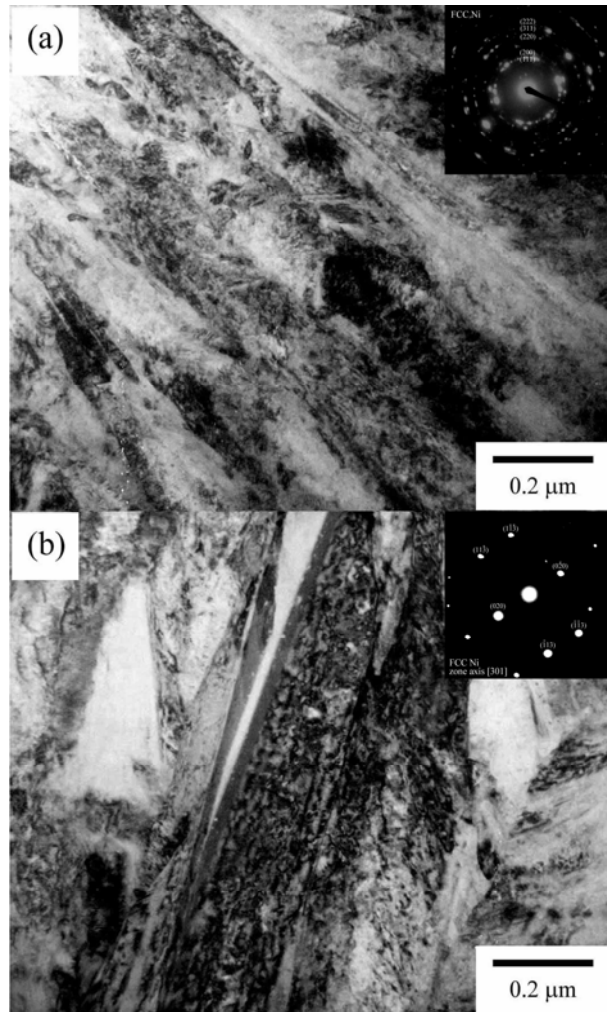


圖 10. 以 20 msec 尖峰電流密度 20 A/dm^2 和 3 msec 陽極電流密度分別為 (a) 5 A/dm^2 (Ni - 13.7 at.% W), (b) 10 A/dm^2 (Ni - 10.8 at.% W) 的脈衝反轉電鍍鎳鎢合金，經 450°C 熱處理 1 小時後之橫截面 TEM 觀察。

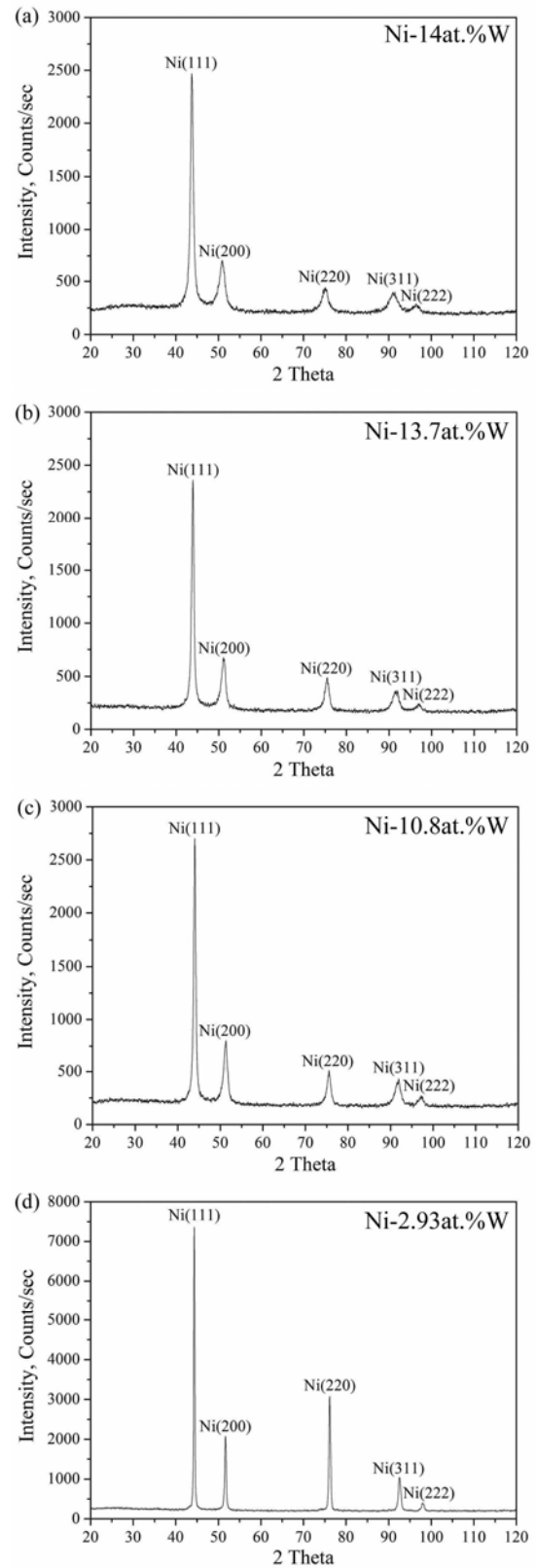


圖 9. 鎳鎢合金經 450°C 熱處理後的 XRD 分析：(a) 直流電鍍，與陽極電流密度分別為 (b) 5 A/dm^2 , (c) 10 A/dm^2 , (d) 20 A/dm^2 。

四、討論

奈米結晶質的鎳鎢合金具有高硬度、耐磨耗和高溫穩定性等優異特質，具有替代硬鉻製程的潛力。然而，鎳鎢電鍍層在應用上所面臨的挑戰即是內應力過大的難題，造成鍍層產生裂紋或基材變形，本研究的內應力量測是採用撓性陰極法與橫截面 OM 金相來進行定量和定性上的判別。實驗結果顯示直流、脈衝與脈衝反轉電源所製備的鎳鎢鍍層都有殘留拉伸應力，而且鎳鎢電鍍層內應力的變化隨著電鍍操作參數所導致的鍍層鎢含量與微結構的影響，直流電鍍層會有極大的張應力，此現象歸因於電鍍過程伴隨有氫原子共鍍和晶體間的合併與成長所造成具有最大張應力。

鍍層內應力可區分為外質內應力 (extrinsic stress) 與本質內應力 (intrinsic stress)。一般而言，外質內應力主要是鍍層和基材之間結晶格子不匹配所造成的應變，而本質內應力主要與鍍層結晶構造和結晶缺陷有關。電沈積初期內應力的產生是外質內應力為主，當鍍層達到某一厚度以上，本質內應力的影響較大。依據 Weil[14]提出電鍍層內應力形成的五種可能機制為晶體的合併 (crystallite joining)、氫原子 (hydrogen) 共鍍效應、外來物質的共鍍 (changes in foreign substances)、超額能量 (excess energy) 和結晶缺陷 (lattice defects)。

根據實驗結果推測，形成鎳鎢鍍層內應力的主要機制是氫原子滲入效應和晶體合併所導致，其中氫原子共鍍機制可能會造成張應力與壓應力兩種形式，電鍍過程陰極會有氫離子還原的副反應，初生態的氫原子擴散速率快，當氫原子併入鍍層形成金屬氫化物，當氫原子移動到晶界上將會形成氣孔 (gas pocket) 使得電鍍層體積膨脹，基材體積固定不動的情形下，將會有壓縮的作用力來拘束電鍍層持續的膨脹，導致鍍層會有殘留壓應力。然而，氫原子在電鍍期間或電鍍完成後擴散離開鍍層，將造成電鍍層體積收縮，而基材體積固定不動的情況下，會有拉伸的作用力來拘束鍍層持續的收縮，使鍍層存在殘留張應力現象。在直流電鍍鎳鎢合金製程的陰極電流效率大約僅有 50% (如圖 4)，顯示陰極表面在電鍍過程中會有大量的氫離子還原，氫的產生與吸附皆可能併入鍍層，接著擴散至鍍層表面與後續的脫離

將使得鍍層體積收縮，產生殘留張應力。Mizushima 等人[4]也指出鎳鎢鍍層在常溫下經過 24 小時後，內應力量測試片的彎曲角度會增加，推論氫擴散脫離會使得鍍層體積收縮而有拉伸作用力來拘束體積改變，造成電鍍層張應力增加。

依據微結構來探討鎳鎢合金殘留張應力的機制為晶體合併現象，結晶質材料在晶核的成核與成長過程會相互接觸與合併，將會有體積收縮的行為，同時鎳結晶格子產生扭曲的現象將會導致殘留拉伸應力的生成[15]。從圖 7(a) 微結構可證實內應力形成與晶體合併所造成的晶格扭曲有關，晶體與晶體之間相互推擠的力量與結晶粒大小、晶體形狀與晶體成長優選方位有密切的相關，大多數的鍍層會隨著電鍍層厚度增加，柱狀晶與柱狀晶間會互相接觸後進行合併，晶體間存在著相互接觸而有推擠的力量，隨著電鍍時間持續增加，柱狀晶粒會隨著時間來成長，故增加柱狀晶粒間的相互接觸與合併，使其有較大內應力存在。鎳鎢鍍層內應力形成之另一重要因素是鎢原子固溶於鎳基導致鎳晶粒晶格扭曲 (如圖 6)，鍍層鎢含量愈多，鎳晶格的晶面間距也變大[10]，晶格扭曲程度亦更加顯著。同時鎢金屬共鍍量增加會細化鎳柱狀晶粒，導致纖維柱狀晶成長非常散亂，因此，細長柱狀晶隨著電鍍時間成長將增加晶體間不匹配性的機率，並在纖細柱狀晶中有夾雜許多細小晶粒，同時許多纖細柱狀結合在一起使得晶體間互相推擠的力量變大，誘導晶粒嚴重的晶格扭曲現象，導致鍍層內應力變大，直流電鍍鎳鎢合金之微結構是屬於細長的纖維柱狀晶結構 (圖 7(a))，柱狀晶粒成長相當散亂，隨著電鍍時間增加而成長，都會增加晶體間成長與接觸的不匹配性機率，所以直流電鍍鎳鎢合金張應力極大。然而，採用脈衝反轉電鍍製程將使鎢金屬優先被溶解，鎳鎢合金之鎢含量降低，故會減少鎳晶格受到扭曲變形的機率，從巨觀結構觀察，脈衝反轉電源的溶解週期，將會溶蝕結晶體的邊界，使得圓球狀鍍層間存在著少量未填滿的縫隙 (如圖 5(d))，故減少結晶體鍍層間合併所造成的體積收縮，有助於降低鎳鎢鍍層的拉伸應力。而且脈衝反轉電源，也能夠抑制直流電鍍在連續性電解沉積造成質傳效果變差而在陰極表面有大量氫離子還原，故可以降低初生態氫擴散進入鍍層而導致鍍層體積改變，基於氫共鍍效應和

晶體合併造成內應力形成的機制，顯示脈衝反轉電源足以改善直流電鍍內應力過大的疑慮，製備出大厚度和無裂紋的鎳鎢合金。

五、結論

- (1) 脈衝反轉電鍍有助於降低鎳鎢合金內應力，但是脈衝反轉陽極電流密度增加會提高鍍層鎢金屬的溶蝕速率，使得鍍層鎢含量降低，晶粒尺寸變大。
- (2) 鎳鎢合金為柱狀晶結構，鍍層結晶性會隨著鎢共鍍量增加而下降，柱狀晶尺寸變小。
- (3) 鎳鎢合金硬度的提升主要是鎢原子固溶於鎳晶粒導致鎳晶格扭曲，同時鍍層結晶性會隨著鎢原子共鍍量增加而降低，晶粒尺寸變小以達到晶粒微細化之強化效益。
- (4) 鎳鎢合金經適當熱處理時，主要強化機制是再結晶前的回復階段，晶界結構發生變化，晶界處差排的抵消和在三結點聚集將會導致差排滑移受到阻礙，故提升鎳鎢合金高溫強度。

誌謝

承 蒙 國 科 會 NSC
96-2628-E-002-016-MY3 給予研究經費的補助，使本研究得以順利完成，特此予以致謝。

參考文獻

- [1] Newby, K. R., "Industrial (Hard) Chromium Plating," ASM Handbook, Vol. 5, Surface Engineering, ASM International, the Materials Information Society, 1994, pp. 177-191.
- [2] Brenner, A., Electrodeposition of Alloys, Vol. 2, Academic, New York, 1963.
- [3] Yamasaki, T., Tomohira, R., Ogino, Y., Schloßmacher, P., and Ehrlich, K., "Formation of Ductile Amorphous & Nanocrystalline Ni-W Alloys by Electrodeposition," Plating & Surface Finishing, Vol. 87, No. 5, 2000, pp. 148-152.
- [4] Mizushima, I., Tang, P. T., Hansen, H. N., and Somers, M. A. J., "Residual Stress in

- Ni-W Electrodeposits," Electrochimica Acta, Vol. 51, 2006, pp. 6128-6134.
- [5] Younes, O., Zhu, L., Rosenberg, Y., Shacham-Diamand, Y., and Gileadi, E., "Electroplating of Amorphous Thin Films of Tungsten/Nickel Alloys," Langmuir, Vol. 17, 2001, pp. 8270-8275.
- [6] Younes, O., and Gileadi, E., "Electroplating of High Tungsten Content Ni/W Alloys," Electrochemical and Solid-State Letters, Vol. 3, No. 12, 2000, pp. 543-545.
- [7] Younes, O., and Gileadi, E., "Electroplating of Ni/W Alloys, I. Ammoniacal Citrate Baths," Journal of the Electrochemical Society, Vol. 149, No. 2, 2002, pp. C100-C111.
- [8] Huang, C. H., She, W. Y., and Wu, H. M., "Study of Stress Reducers in Nickel-Tungsten Electroforming Baths," Plating & Surface Finishing, Vol. 86, No.12, 1999, pp. 79-83.
- [9] Pourbaix, M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers, 1974.
- [10] Oue, S., Nakano, H., Kobayashi, S., and Fukushima, H., "Structure and Codeposition Behavior of Ni-W Alloys Electrodeposited from Ammoniacal Citrate Solutions," Journal of the Electrochemical Society, Vol. 156, No. 1, 2009, pp. D17-D22.
- [11] Yamasaki, T., Schloßmacher, P., Ehrlich, K., and Ogino, Y., "Formation of Amorphous Electrodeposited Ni-W Alloys and their Nanocrystallization," NanoStructured Materials, Vol. 10, No. 3, 1998, pp. 375-388.
- [12] Detor, A. J., and Schuh, C.A., "Tailoring and Patterning the Grain Size of Nanocrystalline Alloys," Acta Materialia, Vol. 55, 2007, pp. 371-379.
- [13] Detor, A. J., and Schuh, C. A., "Microstructural Evolution during the Heat Treatment of Nanocrystalline Alloys," Journal of Materials Research, Vol. 22, No. 11, 2007, pp. 3233-3248.
- [14] Weil, R., "The Origins of Stress in Electrodeposits, Review of the Literature Dealing with Stress in Electrodeposited Metals, Part III," Plating, Vol. 58, No. 2, 1971, pp. 137-146.

- [15] Lin, C. S., Lee, C. Y., Chen, F. J., and Li, W. C., "Structural Evolution and Internal Stress of Nickel-Phosphorus Electrodeposits," Journal of the Electrochemical Society, Vol. 152, No.6, 2005, pp. C370-C375.

