

以電化學沉積法沉積 Cr-C、Ni-P 及 Ni-B 合金鍍層於國軍步槍零件之研究

許建皇¹ 許宏華^{1*} 劉益銘¹ 侯光煦² 張兼榕²
簡順億¹ 林明憲¹ 林崑逢¹ 傅淳貴¹ 葛明德¹

¹國防大學理工學院化學及材料工程學系

²國防大學理工學院動力及系統工程學系

摘 要

本研究係利用電化學沉積方式分別將 Cr-C、Ni-P 及 Ni-B 等三種合金鍍層沉積於國造步槍零件基材表面，藉以探討不同鍍層在相同沉積時間的情況下，鍍層的附著能力及抗蝕性能。利用掃描式電子顯微鏡觀察三種鍍層之表面形貌及橫截面；並透過極化曲線量測及鹽霧測試來檢測 Cr-C、Ni-P 及 Ni-B 等三種合金鍍層的耐蝕性，以評估鍍層保護零件的效果。從 SEM 鍍層橫截面的觀察結果顯示 Ni-B 鍍層具有最佳的附著性。電子顯微鏡觀察結果發現 Ni-B 鍍層表面與橫截面的顯微組織較緻密，且裂紋較少。經過極化曲線及鹽霧試驗結果顯示，Cr-C、Ni-P 及 Ni-B 等三種鍍層的抗蝕性能均比底材佳。其中，由於 Ni-B 鍍層具有最緻密的顯微組織且鍍層內部裂紋較少，故其耐蝕性最佳，所測得的腐蝕電流密度可達 $2.41 \times 10^{-6} (\text{A}/\text{cm}^2)$ 。

關鍵詞：電沉積、三價鉻、Ni-B、Ni-P

The Characteristics of Cr-C, Ni-P and Ni-B Coatings Deposited on the Rifle Parts by Electrodeposition Method

Jian-Huang Syu¹, Hung-Hua Sheu^{1*}, and Yih-Ming Liu¹,
Kung-Hsu Hou², Chien-Rong Chang², and Shun-Yi Jian¹,
Ming-Hsien Lin¹, Kung-Feng Lin¹, Tsun-Kuei Fu¹, and Ming-Der Ger¹

¹Department of Chemistry & Materials Engineering, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University, Taiwan, ROC

²Department of Power Vehicle and System Engineering, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University, Taiwan, ROC

ABSTRACT

In this study, different type of coatings such as Cr-C, Ni-P and Ni-B coatings were electrodeposited on the rifle parts. The corrosion resistance and adhesion of various coatings are studied. The surface morphologies and cross-section of Cr-C, Ni-P and Ni-B coatings were observed using SEM. The corrosion resistance of Cr-C, Ni-P and Ni-B coatings were analyzed by potentiodynamic polarization test and salt spray test. The SEM images show that the adhesion of Ni-B coatings is better than that of Cr-C and Ni-P coatings. The microstructure of Ni-B coatings is also denser and fewer cracks than that of Cr-C and Ni-P coatings. The results of potentiodynamic

文稿收件日期 107.1.16;文稿修正後接受日期 107.5.10;*通訊作者

Manuscript received January 16, 2018; revised May 10, 2018;* Corresponding author

polarization and salt spray test show the Ni-B coatings has the best corrosion resistance which i_{corr} equal to $2.41 \times 10^{-6} (\text{A}/\text{cm}^2)$ due to its denser microstructure and crack-free structure.

Keywords: Electrodeposition, Trivalent chromium, Ni-B、Ni-P

一、前言

在現代的自動化槍械設計中，槍械零件運動過程及其射擊原理均是利用子彈擊發後所產生的後座力動能，或是火藥燃燒後的化學能，將槍機或手槍的滑套向後推送蓄能後，再藉由複進簧的簧力將槍機座或滑套向前推送回完成槍機閉鎖的狀態。然而，當子彈內部的推進藥在引燃後，雖然可提供彈頭極大的動能，但火藥燃燒過程中也產生了大量的副產物，如高溫氣體以及碳化物等。這些產物將會附著在槍枝零件的表面，也就是所謂的積碳。而當積碳又與大氣中的水氣結合後，會產生具有腐蝕性的酸性物質，會將機件表面腐蝕進而使機件活動時產生更大的阻力。此種過程將造成步槍精準度、可靠度與射速降低外，也可能導致卡彈或其他故障狀況發生，這種因機件腐蝕導致武器系統故障的問題將是攸關生死的重要議題。

一般而言，在工作零組件表面沉積上一層耐蝕性高的保護鍍層將會提升零件的耐蝕性能。目前，工業界表面鍍層處理仍以電鍍六價鉻為主，雖然製程簡單，成本也低，但在電鍍六價鉻過程中會產生有毒的鉻霧，對人體造成致癌的危險。而且，六價鉻廢液難以處理，將造成嚴重的環境汙染。在 2006 年，歐盟 RoHS 指令限制電子電機類使用具有毒物質六價鉻產品的進口後，此一限令對六價鉻製程產生極大的影響。因此，如何替代六價鉻製程的技術開發開始被研究。其中，與六價鉻性質最相似的就是三價鉻，三價鉻鍍層的特性為具有低毒性(六價鉻的百分之一)、廢液處理簡單且電鍍過程中也不會產生有毒鉻霧等優點。所以，三價鉻環保製程開始發展[1-7]。除了三價鉻鍍層的開發外，以鎳基為主的功能性防蝕鍍層亦被發展應用於工業界相關零組件的防蝕及耐磨等用途之上，這些鍍層包含 Ni-P、Ni-B、Ni-W 等功能性鍍層[8-12]。

因此，本研究係以國造步槍零件 8620H 工具鋼材質為對象，目前步槍零件是以磷酸鹽化成處理，其鍍膜因本身天生的微裂縫特性，

其抗鏽蝕性效果屬於中等，亦無零件操作時之自潤滑效果，射擊後保養則需在此部位清潔乾淨之後上一層防鏽油以確保部件之防鏽及作動順暢，鮮少有研究以合金鍍膜來取代，因此本研究以電鍍法製備 Cr-C、NiP 及 NiB 合金鍍層，鍍膜處理製程開發實際效能測試研究，此三種鍍層皆具備硬鉻之高強度且耐磨的特性，並擁有高熔點、高硬度、材質穩定、高耐磨性及高耐蝕等性質，其優良特性，已被材料專業領域所肯定，因此藉由本次研究探討及比較三種不同鍍層在相同厚度的形況下，鍍層披覆於底材的附著能力及抗蝕性能。

二、實驗方法

2.1 前處理及電沉積

本實驗採用電化學沉積方式分別以三種不同成分的鍍液將 Cr-C、Ni-P 及 Ni-B 施鍍於 8620H 工具鋼，相關鍍液組成及操作參數如表 1-3，基材厚度約為 2 mm。經線切割機裁切為面積 $20 \times 50 \text{ mm}$ 之尺寸後，金屬表面披覆著黑色氧化物和汙染物，以 SiO 砂紙研磨去除，研磨砂紙號數依序為 #400、#800、#1000、#1200，每一號數研磨方向與前一號數研磨方向垂直，前一號數刮痕完全磨除即可換下一號數。研磨結束後以空氣槍吹乾後，以丙酮浸泡 5 分鐘，再用 40°C 之 10% 之 NaOH 鹼洗表面油脂，再用 50% HCl 酸洗洗去表面的氧化層並活化基材，最後再以太離子水清洗，應立即進行電沉積處理，以避免試片表面再次產生過多的氧化物。

表 1. Cr-C 合金組成及操作參數

鍍液組成		操作參數	
CrCl ₃ · 6H ₂ O	0.3 M	pH	4
螯合劑	4 M	溫度	25°C
導電鹽	1 M	電鍍時間	60 min
添加劑	0.05 M	電流密度	25 A/dm ²
緩衝劑	0.7 M	攪拌速率	200 rpm

表2. Ni-P合金組成及操作參數

鍍液組成		操作參數	
氨基磺酸鎳	0.80 M	pH	4
氯化鎳	0.15 M	溫度	60℃
硼酸	0.52 M	電鍍時間	60 min
A-螯合劑	0.05 M	電流密度	3 A/dm ²
三甲胺硼烷	0.04 M	攪拌速率	250 rpm

表3. Ni-B合金組成及操作參數

鍍液組成		操作參數	
氨基磺酸鎳	0.80 M	pH	1.5
氯化鎳	0.15 M	溫度	60℃
硼酸	0.52 M	電鍍時間	60 min
A-螯合劑	0.05 M	電流密度	5 A/dm ²
亞磷酸	0.12 M	攪拌速率	300 rpm

2.2 鍍層微觀結構及耐蝕性試驗

2.2.1 掃描式電子顯微鏡

本實驗試片觀察前先以鑽石刀片切割機將電鍍試片裁切成約 10×10 mm² 之面積大小，利用掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)進行表面形貌觀察；裁切後試片，利用熱鑲埋固定，並依下列順序之砂紙號數 # 400→ # 800→ # 1200→ # 2000→ # 2500→ # 4000→0.1 μm 氧化鋁拋光液及拋光布研磨至拋光程度，以掃描式電子顯微鏡觀察鍍層橫截面及表面形貌，比較不同鍍液所形成鍍層之差異，如：均勻性、裂紋分布等情況。

2.2.2 極化曲線量測

本實驗極化曲線量測根據 ASTM G59-97 規範，將施鍍不同鍍層之試樣置於 25℃ 的 0.05 M NaCl 腐蝕液中，反應面積大小為 1.767 cm²，以 0.005 mV/s 掃描速率進行掃描，工作電極 (WE) 為待測試樣，參考電極 (RE) 為飽和甘汞電極，輔助電極 (CE) 為白金電極；將試樣浸置於腐蝕溶液中待開路電位穩定後，始進行掃描電壓，分別量測陰極極化曲線及陽極極化曲線，掃描範圍為平衡電位之 -1.2 V 至 0 V。

2.2.3 鹽霧試驗

鹽霧試驗做為工業應用上一個直接檢測

之方法及衡量標準。依照 ASTM B117-03 訂定規範，使用 YI SANG 鹽霧試驗機(ST-BS-S)，使用腐蝕溶液之鹽水濃度為 5 wt%，試片傾斜角度設定 30 度，飽和空氣溫度設定 47℃，試驗室內溫度設定為 35℃，試驗時間為 24 小時。

三、結果與討論

3.1 各種鍍層之 SEM 表面形貌觀察

圖 1 為 Cr-C、Ni-P 及 Ni-B 等三種鍍層施鍍於 8620H 鋼之 SEM 表面形貌照片，由圖 1(a) 可觀察到 Cr-C 鍍層產生許多裂紋及氣孔，其中，鍍層的裂紋可歸因於 Cr-C 鍍層在沉積過程中所累積較大的內應力所造成[13,14]。圖 1(b)及(c)分別表示施鍍於 8620H 工具鋼的 Ni-P 及 Ni-B 鍍層表面形貌 SEM 照片，從照片中可觀察到 Ni-P 及 Ni-B 鍍層表面並無產生如同 Cr-C 鍍層表面所產生的裂紋，這表示鎳基鍍層在電沉積過程中所累積的內應力比 Cr-C 鍍層小許多，且鎳基鍍層表面呈現出較為緻密且平整，但是 Ni-B 鍍層表面卻有結球狀組織形成。一般而言，表面無裂紋之鍍層，由助於其抗蝕能力的表現，這是因為鍍層中的裂紋是提供腐蝕因子攻擊底材的路徑。

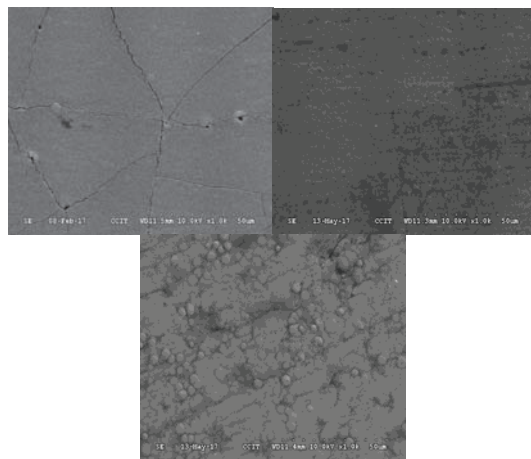


圖1. 不同鍍層施鍍於8620H鋼之表面形貌圖
(a)Cr-C；(b) Ni-P；(c)Ni-B鍍層。

3.2 SEM 橫截面觀察

圖 2.表示 Cr-C、Ni-P 及 Ni-B 等三種鍍層施鍍於 8620H 鋼之 SEM 橫截面照片，從圖 2(a) 中可觀察到 Cr-C 鍍層的厚度約為 5.4 μm，相較於圖 2(b)的 Ni-P 鍍層及圖 2(c)的 Ni-B 鍍

層，可發現 Ni-P 及 Ni-B 鍍層的厚度分別平均約為 15.4 μm 及 21.7 μm 。從 SEM 橫截面金相觀察中可得知鎳基鍍層的電鍍效率明顯高於 Cr-C 鍍層的電鍍效率，且 Ni-P 及 Ni-B 鍍層與 8620H 工具鋼界面均能充分附著，這是由於 Ni 的晶格能與 Fe 的晶格相互匹配。而 Cr-C 鍍層 8620H 工具鋼界面之間的匹配效果相當差，故造成 Cr-C 鍍層附著 8620H 工具鋼表面的能力較差。另外，從 SEM 橫截面照片中可觀察到 Cr-C 鍍層因內應力過大而產生的裂紋，這些裂紋主要是 Cr-C 鍍層沉積過程中產生劇烈的析氫反應，而析出的氫滲入基體金屬造成氫脆現象，在基體金屬成長及氫脆共同變化下，鍍層會產生較大內應力，當鍍層內應力大於鍍層強度極限進而產生裂紋，且裂紋延伸至基材，這個狀況將影響 Cr-C 鍍層的耐蝕能力。圖 2(b)及(c)顯示 Ni-P 及 Ni-B 鍍層較為平整緻密且無裂紋產生，這亦表示鎳基鍍層在抗蝕能力方面會有較佳的表現。

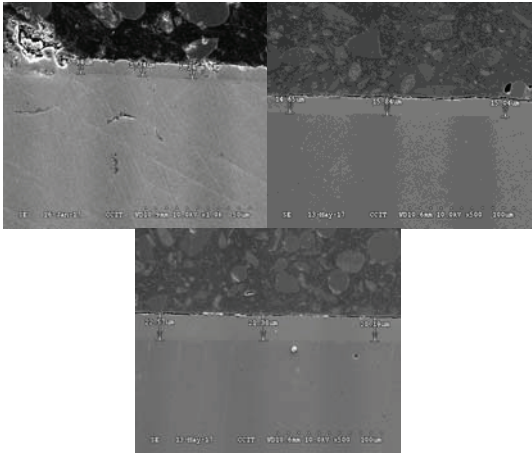


圖2. 不同鍍層施鍍於8620H鋼之截面形貌圖
(a)Cr-C；(b) Ni-P；(c) Ni-B。

3.3 極化曲線量測

圖 3 為不同鍍層施鍍於 8620H 鋼在室溫下以 3.5%之 NaCl 溶液的動電位極化曲線圖，腐蝕電流密度與電位值詳如表 4，表中顯示 8620H 工具鋼的腐蝕電流僅為 1.21×10^{-5} (A/cm^2)，基材之腐蝕電流最大，表示其抗蝕能力最差。然而，在經過分別施鍍 Cr-C、Ni-P 及 Ni-B 等三種鍍層後，可發現試片的耐蝕能力均能提升將近 10 倍，其中，Ni-B 鍍層所量測之腐蝕電流密度值為 2.2×10^{-6} (A/cm^2)，是三

種鍍層中腐蝕電流密度值最小者，這表示 Ni-B 鍍層具有最佳的耐蝕性，這是由於在微觀結構中 Ni-B 鍍層的結構較為緻密且沒有因為沉積過程中因內應力影響而產生的裂紋，使得腐蝕因子不易侵蝕至基材。同時與國外 Ni-B 鍍層相關之文獻相比，本研究之 Ni-B 鍍層之耐蝕性仍屬較佳[15,16]。

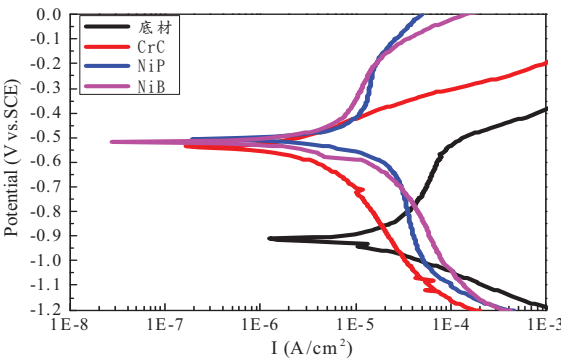


圖3. 不同鍍層施鍍於8620H鋼所作之極化曲線圖。

表4. 不同鍍層施鍍於8620H鋼所作之極化數據。

Sample	基材	Cr-C	Ni-B	Ni-P
I_{corr} (A/cm^2)	1.21×10^{-5}	3.67×10^{-6}	2.2×10^{-6}	4.51×10^{-6}
E_{corr} (V vs. SCE)	-0.912	-0.539	-0.466	-0.506

3.4 鹽霧試驗

圖 4 為 8620H 鋼基材施鍍不同鍍層之鹽霧試驗圖，圖 4(a)為未擺放於鹽霧試驗機的表面，由圖 4(b)發現基材表面絕大部分面積已出現明顯的腐蝕痕跡。經過 3 小時後如圖 4(c)，Cr-C 鍍層已出現腐蝕痕跡，在三種鍍層中，由於 Cr 的晶格與 Fe 的晶格匹配性較 Ni 差，且鍍層內應力大，當鍍層厚度大於 5 μm 即可發現鍍層產生延伸至底材之裂紋，因此增加 Cr-C 鍍層厚度未必能提高耐蝕性，而 Ni-B 及 Ni-P 鍍層仍維持完整。持續 12 小時後如圖 4(d)，Ni-P 鍍層也開始出現腐蝕痕跡。直至 24 小時後如圖 4(e)，Ni-B 鍍層才有腐蝕痕跡的產生。由此可知在三種鍍層中，Ni-B 鍍層在鹽霧測試中能夠延長槍機基材將近 50 倍的抗蝕時間，提供最佳的耐蝕性，鹽霧測試結果亦證明無裂縫形成且顯微組織緻密的 Ni-B 鍍層的確為抵抗腐蝕因子入侵底材的重要因素。

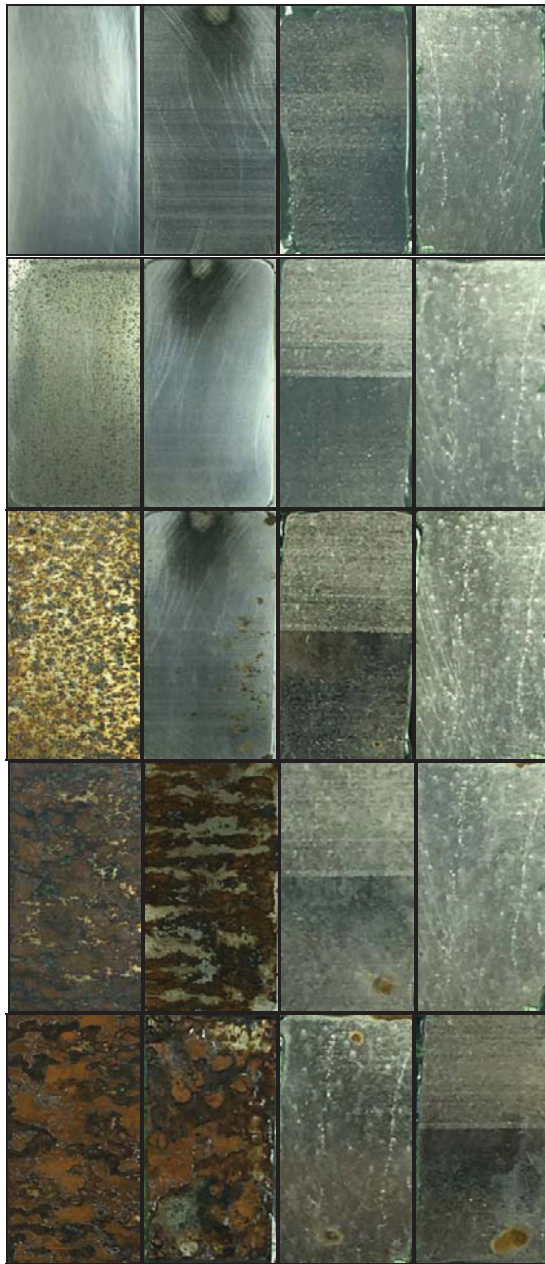


圖4. 不同鍍層施鍍於8620H鋼之鹽霧試驗圖，由左至右依序為基材、Cr-C、Ni-P、Ni-B鍍層經過 (a)0；(b)0.5；(c)3；(d)12；(e)24小時。

3.4 步槍零件施鍍測試

在研究的最終階段，本實驗室嘗試將Ni-B鍍層實際施鍍於槍機本體並進行鹽霧試驗以比較其耐蝕能力，圖5(a)為施鍍前後的外觀，可以觀察到Ni-B鍍層能夠完整披覆於槍機表面。經過1小時的擺放後如圖5(b)，發現未施鍍Ni-B鍍層的基材表面已產生腐蝕現象，而施鍍後的表面仍維持完整。擺放鹽霧的時間直

到24小時後如圖5(d)，未施鍍的槍機則幾乎被腐蝕產物所覆蓋，而施鍍Ni-B鍍層槍機的部分區域，僅有內孔或是銳角等較難以施鍍的區域出現些許腐蝕的痕跡，甚至擺放至96小時後，才能夠觀察到明顯的腐蝕痕跡。由此可知槍機本體與試片的實驗結果可以相互呼應，甚至表現較佳的耐蝕性。

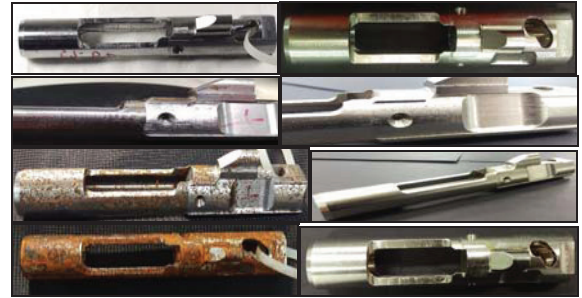


圖5. 槍機施鍍Ni-B鍍層之鹽霧試驗圖，由左至右為基材及Ni-B鍍層經過 (a)0；(b)1；(c)12；(d)24小時。

四、結論

本研究使用Cr-C、Ni-P及Ni-B等三種鍍層施鍍於8620H鋼用以保護底材，提升工件的耐蝕能力，最後根據實驗結果綜整得出以下結論：

從微觀結構中可觀察到，Ni-B及Ni-P鍍層具有較為完整的表面，且無因電沉積過程中累積的內應力導致產生裂紋，故能有效阻擋腐蝕因子入侵底材。極化曲線量測結果表示Ni-B鍍層具有最小的腐蝕電流密度($2.41 \times 10^{-6} \text{ (A/cm}^2\text{)}$)，耐蝕性為三種鍍層中最佳者。而在鹽霧試驗結果中亦顯示Ni-B鍍層相較於8620H基材可延長48倍的耐蝕性。故Ni-B鍍層可提升相關8620H工具鋼材質製作之工件的耐蝕性能。

參考文獻

- [1] S M, El Trans IMF, 77 (1999) 139
- [2] R. Giovanardi, G. Orlando, Surf. Coat. Technol., 205 (2011) 3947.
- [3] Z. Zeng, Y. Zhang, W. Zhao, J. Zhang, Surf. Coat. Technol., 205 (2011) 4771.
- [4] O.V. Safonova, L.N. Vykhotseva, N.A. Polyakov, J.C. Swarbrick, M. Sikora, P. Glatzel, V.A. Safonov, Acta Electrochimica, 56 (2010) 164.

- [5] G. Saravanan, S. Mohan, Corros. Sci., 51 (2009) 197.
- [6] Y. B. Song, D.T. Chin, Acta Electrochimica, 48 (2002) 349.
- [7] Y. I. Choi, T. Eguchi, T. Asao, K. Kuroda, M. Okidoc, J. Elec-trochem. Soc. 161 (2014) 713.
- [8] H. T. Wang, H. H. Sheu, M. D. Ger, K. H. Hou, Surface & Coatings Technology 259 (2014) 268.
- [9] H. B. Lee, D. S. Wu, C. Y. Lee, C. S. Lin, Tribology International, 44 (2011) 1603.
- [10] Yu. N. Bekish, S. K. Poznyak, L. S. Tsybulskaya, T. V. Gaevskaya, Electrochimica Acta, 55 (2010) 2223.
- [11] C. I. Hsu, K. H. Hou, M. D. Ger, G. L. Wang, Applied Surface Science, 357 (2015) 1727.
- [12] R. A. Shakoor, R. Kahraman, U. Waware, Y. Wang, W. Gao, Materials & Design, 64 (2014) 127.
- [13] H. H. Sheu, C. E. Lu, K. H. Hou, M. L. Kuo, M. D. Ger, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 48 (2015) 73.
- [14] H. H. Sheu, C. H. Lin, S. Y. Jian, H. B. Lee, B. R. Yang, M. D. Ger, Int. J. Electrochem. Sci., 11 (2016) 7099.
- [15] E. Ünal, I.H. Karahan, Surface & Coatings Technology, 333 (2018) 125
- [16] A. Bahgat Radwan, R. A. Shakoor*, Anton Popelka, Int. J. Electrochem. Sci., 10 (2015) 7548