

脈衝電鍍三價鉻製備鉻-碳合金鍍層之研究

蔣良慧¹、許宏華¹、程偉堃²、白清源¹、葛明德*¹

Characteristics of Trivalent Chromium-carbon Alloys Coatings by Using Pulse Electroplating

L. H. Jiang¹, H. H. Sheu¹, W. K. Cheng², C. Y. Bai¹, M. D. Ger*¹

Received 3 February 2012; received in revised form 21 August 2013; accepted 10 September 2013

摘 要

本研究之目的主要為提升鉻-碳鍍層的膜厚，以得到高導電性與耐蝕性之鉻-碳鍍層。實驗中以 Duty Cycle 與頻率為操作參數，對不同頻率及 Duty Cycle 所獲得的鍍層進行表面形貌、結構與組成、成分及耐蝕性檢測分析。實驗結果顯示，在表面均有裂紋，結構組成為 Cr_2C_3 、 Cr_7C_3 與 Cr_{23}C_6 ，在 3.5% NaCl 水溶液之腐蝕電流密度為 $5 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ，顯示此鍍層對基材有一定的保護程度。此外，在 Duty Cycle 50%、500Hz 操作條件下，相較於直流電鍍鉻碳合金的效率提高為三到四倍。

關鍵詞：脈衝電鍍；三價鉻；鉻-碳鍍層。

ABSTRACT

In this study, the trivalent chromium carbide coatings which have high electro-conductive and corrosion resistance were prepared using pulse electroplating process. The different operated conditions such as duty cycle and frequency were controlled in this work and the characteristics including morphology, phase composition, chemical composition and corrosion resistance of coatings formed with different parameters were also analyzed. The experimental result showed that there are cracks on the surface of coatings caused by the residual stress of Cr-C alloy coatings. The structure analyzes indicated that the main phase compositions included Cr_{23}C_6 and Cr_7C_3 . The corrosion resistance of Cr-C coatings was measured by using a 3.5% $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ solution, the result revealed that the corrosion current density of Cr-C coatings achieved about $5 \times 10^{-7} \text{ A/dm}^2$, this demonstrated that the Cr-C coatings has the good protection to the parent metal. The Cr-C coatings formed under the duty cycle at 50% and 500 Hz has an excellent efficiency about three to four times than that of direct current process.

Keywords: Pulse plating; Trivalent chromium; Chromium-carbide Alloys.

1 國防大學理工學院應用化學與材料工程學系

1 Depart. of Chemical & Materials Engineering, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University

2 國防大學理工學院國防科學研究所應化組

2 Graduate School of Defense Science, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University

* 連絡作者：mingderger@gmail.com

1. 前言

鉻-碳(Cr_xC_y)的鍍層顏色一般為銀白色，熔點與摩擦係數約為 1780 °C 及 0.79，碳化鉻的耐磨耗性與耐蝕性皆優於氮化鉻(CrN)^[1]。鉻-碳鍍層為高硬度、高熔點及耐腐蝕佳的防火材料，鑒於其優異的機械強度與化學穩定性，鉻-碳鍍層主要用於複合材料的強化媒介與腐蝕環境下具保護性能之鍍層^[2]，可應用於燃料電池中的雙極板。

電鍍鉻-碳鍍層過程中必須有螯合劑的存在，選用的螯合劑以有機酸為主，同時也是鉻-碳鍍層中的碳源^[3]。先利用螯合作用形成三價鉻的水合物，三價鉻水合物在陰極界面得到電子還原成二價鉻水合物，而二價鉻水合物再接收電子後，發生二價鉻與螯合劑斷鍵反應，此時二價鉻在陰極表面還原成金屬鉻，但因螯合劑在斷鍵之後，碳原子到陰極界面形成碳化鉻鍍層。電鍍鉻-碳的效率低，大部分為析氫反應，電鍍過程中大量析氫反應會造鍍層表面缺陷。此外在進行電鍍鉻碳時，陰極界面 pH 值升高會產生鉻的水合物，附著於陰極表面阻礙電沉積。

圖 1 為直流與脈衝電鍍示意圖，脈衝電鍍中 t_{on} 為通電時間； t_{off} 為斷電時間，由 t_{on} 與 t_{off} 定義出下列參數：

$$\text{Period : } T = t_{\text{on}} + t_{\text{off}} \quad (1)$$

$$\text{Frequency : } f = 1/T \quad (2)$$

$$\text{Duty cycle : } \gamma = t_{\text{on}} / (t_{\text{on}} + t_{\text{off}}) \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{Average current density : } i_{\text{av}} = i_{\text{p}} \times \gamma \quad (4)$$

$$\text{Peak current density : } i_{\text{p}} = i_{\text{av}} / \gamma \quad (5)$$

直流電鍍中在陰極界面的陽離子得到電子，還原導

致陰極界面陽離子濃度較低，產生濃差極化，使電流效率下降。為了補充陰極界面陽離子的濃度，可利用質量傳送三個程序：離子遷移(ionic migration)、擴散(diffusion)和機械對流(agitation)。考慮脈衝電鍍的情況， t_{on} 期間的高沉積速率造成接近陰極的離子濃度快速下降，由於相對長的 t_{off} ，使得離子有足夠時間補充且回復濃度提供下一次的脈衝電鍍使用。這是脈衝電鍍可達較高的極限電流密度(limiting current density)的原因，且遠高於直流極限電流密度，此為脈衝電鍍效率高於直流電鍍效率的主因^[4,5]。

本研究藉由脈衝電鍍中以 Duty Cycle 與頻率為操作參數，使電鍍過程中陰極界面的三價鉻離子能適時補充，因此大幅降低濃差極化的發生，故而提升電鍍碳化鉻的效率。此外藉由休鍍時讓陰極界面 pH 值得以緩衝，減少鉻的水合物產生。綜合上述兩點可得到較厚的鉻-碳鍍層以利提高耐蝕性為之研究目的。

2. 實驗方法

2.1 基材前處理

本實驗選用黃銅作為基材，因銅為一種導電性良好之材料，也具備良好的機械性能，易於加工，且另外銅與 Cr-C 鍍層之結合力良好。試片經下列三種前處理步驟，依順序為：(1) 脫脂：使用在室溫下、浸泡時間為 2 分鐘的丙酮進行脫脂，脫脂完畢後，使用去離子水清洗基材。(2) 鹼洗：使用濃度為 30 g/L、溫度為 25 °C、處理時間為 30 秒的氫氧化鈉進行鹼洗，鹼洗完畢後，使用去離子水清洗基材。(3) 酸

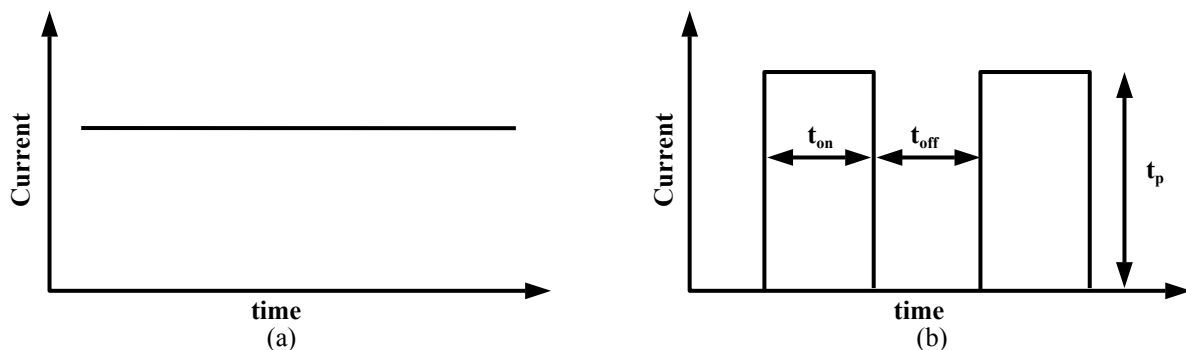


圖 1 (a) 直流與(b) 脈衝電鍍示意圖。

Figure 1 The illustration of electroplating process (a) direct current, (b) pulse current.

洗：使用濃度為 35 wt%、溫度為室溫、處理時間為一分鐘的鹽酸進行酸洗，酸洗完畢。

前處理完後的黃銅試片進行電鍍處理。電鍍完畢之後隨即以去離子水沖洗，去除表面殘存的電鍍液，再立刻以空氣壓縮機吹乾試片，並將試片靜置隔夜，待隔天量測。

2.2 鉻碳合金電鍍液組成與操作條件

電鍍液組成對應表與電鍍鉻碳合金操作條件，各列於表 1 和表 2。

2.3 測試方法與分析

以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察碳化鉻鍍層與不同頻率及 Duty Cycle 下對表面形貌的影響。利用 X 光繞射分析儀(XRD) 觀察鉻碳鍍層與不同頻率及 Duty Cycle 下對結構與組成之影響。使用電子探測光顯微分析(EPMA)量測鍍層在不同頻率和 Duty Cycle 對各成分的影響。

試片完成後放置 12 小時後進行動電位極化檢測是利用三極系統，相對電極為 Pt、參考電極為 Ag/AgCl 以及工作電極為黃銅，藉此評估脈衝電鍍鉻碳合金之耐蝕性能。實驗電解液為 3.5 wt%的氯化

表 1. 電鍍液組成對應表。

Table 1 Electroplating bath composition and corresponding table.

藥劑名稱	濃度(M)
氯化鉻	0.2
螯合劑	2
導電鹽	1
添加劑 1	0.7
添加劑 2	0.05

表 2. 操作參數表。

Table 2 The operating parameter in this study.

溫度	25 °C
時間	30 min
電流密度	30 A/cm ²
頻率	500 Hz、10 Hz
Duty Cycle	90%、70%、50%

鈉溶液，檢測面積為 2.54 cm² 並使用 AUTOLAB with PGSTAT 30 頻率響應分析儀，掃描速度為 5 mV/s，掃描範圍為相對 OCP 電位之(-0.3 V ~ 0.5 V)，依序進行陰極掃描及陽極掃描。

3. 結果與討論

3.1 鍍層結構組成

鉻-碳鍍層之 XRD 如圖 2 所示，結果顯示在此脈衝電鍍鉻-碳系統中，鉻-碳合金主要以三種形式存在，分別為 Cr₂₃C₆、Cr₇C₃ 與 Cr₂C₃ 的成分。此外，鍍層中還含有 Cr 金屬。在頻率 10 Hz 與 Duty Cycle 90% 及 70% 操作參數下，鍍層結構呈現結晶型態；其餘操作條件鍍層則為非晶相結構。

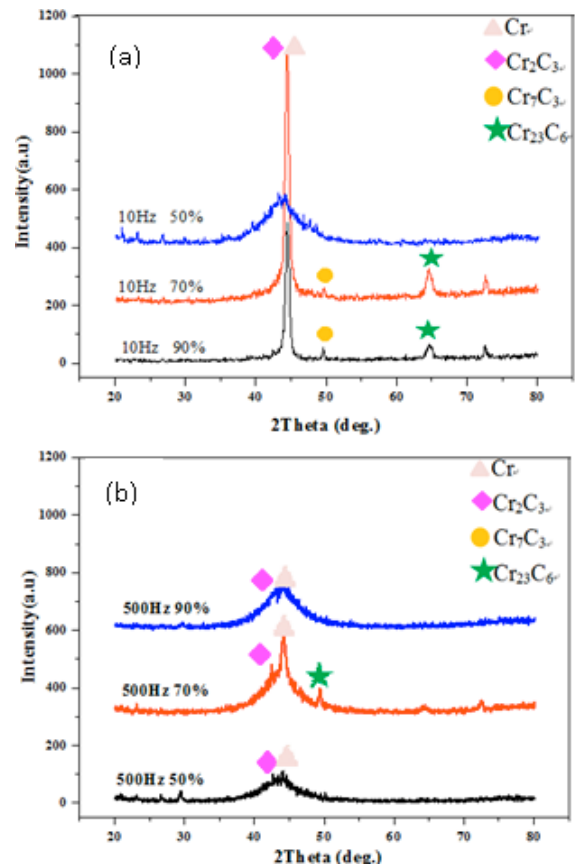


圖 2 不同 Duty Cycle 及頻率操作參數下的鍍層 XRD 圖 (a) 10 Hz, (b) 500 Hz。

Figure 2 Different duty cycle of (a)10Hz, (b) 500Hz XRD diagram.

根據文獻^[6]得知，鉻原子的半徑(0.13 nm)較其他常見的金屬原子小，當碳原子(0.077 nm)以間隙式的方式插入鉻原子時，會產生相當大的晶格變形(Distortion)。因此，具有鉻碳鍍層時其結構會呈現非晶相。但在本研究頻率 10 Hz 與 Duty Cycle 90% 及 70% 的操作參數下，陰極界面的三價鉻水合物，將會由於濃差極化提升的關係，使得反應速率降低，同時碳源也較不充足，而易產生結構為結晶型態的金屬鉻。再者，從結晶學角度來研判，因為頻率 10Hz 與 Duty Cycle 90% 及 70% 的操作參數下，單位時間內所獲得能量較多，所以較易形成結晶型態也是原因之一。

3.2 鍍層表面形貌

頻率 500 Hz 製備試樣之 SEM 表面形貌如圖 3 可所示，Duty Cycle 為 50% 時，鉻-碳鍍層表面為節狀顆粒結構，其大小約 $5\ \mu\text{m} \sim 9\ \mu\text{m}$ 不等，且表面有寬約 $2\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ 的裂痕產生。Duty Cycle 為 70% 時，鉻-碳鍍層表面較為平整但在裂痕邊緣少許的節狀顆粒結構，其大小約 $2\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ 不等，且裂痕寬約 $1\ \mu\text{m}$ 。當 Duty Cycle 達到 90% 時，鉻-碳鍍層表面平整由大小約 $0.5\ \mu\text{m}$ 的節狀顆粒結構所形成，但仍有寬約 $0.5\ \mu\text{m}$ 的裂痕產生。

從上述觀察可發現，在同一頻率之下脈衝電鍍鉻-碳鍍層，其鍍層由節狀顆粒結構所組成，且隨 Duty Cycle 越高，鉻-碳鍍層顆粒越小，使鍍層也越平整。

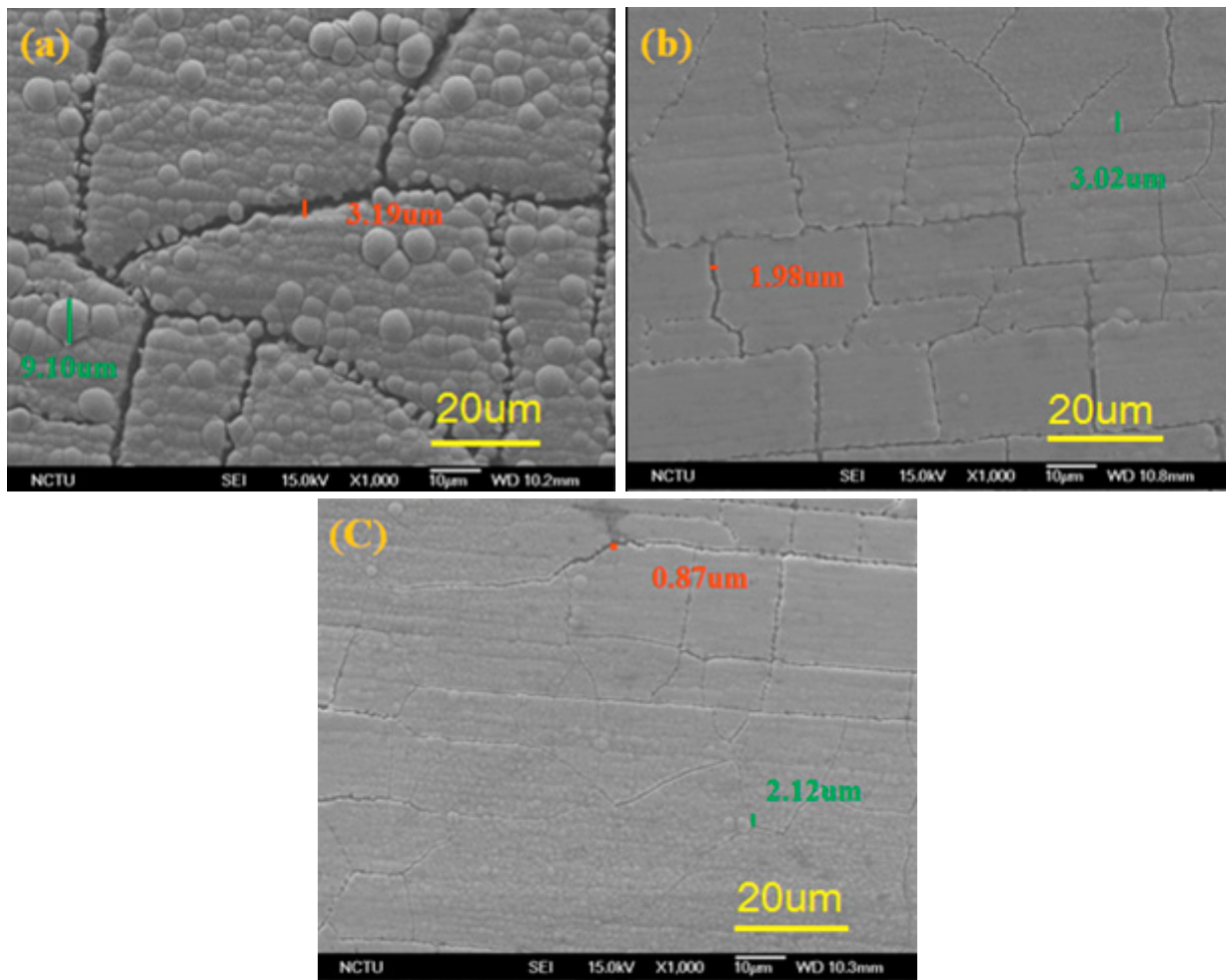


圖 3 不同 duty cycle 操作參數下的 SEM 表面型態照片(a) 50%，(b) 70%，(c) 90%。

Figure 3 SEM micrographs of difference duty cycle of (a) 50%, (b) 70%, (c) 90%.

3.3 脈衝參數對鍍層增重影響

脈衝電鍍中頻率對增重的影響如圖 4 與表 3 所示，在相同的 Duty Cycle 下，重量隨頻率變高而增加，主因是頻率越高補充陰極界面陽離子濃度的速率越快，越不易產生濃差極化的現象。此外休鍍的頻率越高，使的陰極界面 pH 值較不易升高，讓鉻的水合物減少產生機率。由上述兩點故提升電鍍效率得到較重的鍍層。

脈衝電鍍中 Duty Cycle 對增重的影響圖 4 與表 3，可發現在相同頻率之下，增重是隨 Duty Cycle 變低而增加，主要是 Duty Cycle 越低補充陰極界面陽離子濃度時間就越長，產生濃差極化的現象降低。此外，休鍍的時間越長，使的陰極界面 pH 值較不易升高，讓鉻的水合物減少產生機率。由上述兩點可知提高電鍍效率可獲得到較重的鍍層。

綜合以上兩點顯示，脈衝電鍍可提升電流效率，其一為在電鍍過程中，陽離子在陰極界面適時補充，較不易產生濃差極化現象。其二為陰極界面 pH 值較不易升高，讓鉻的水合物減少發生機率。由表電鍍後重量變化可知鍍層的重量是隨著頻率越高及 Duty Cycle 降低而越重，且以脈衝的方式進行電鍍處理時，其鍍層的重量均明顯的比直流電鍍的方式重。

表 4 為脈衝電鍍鉻-碳鍍層 EPMA 的分析結果，顯示鉻與碳的原子百分比在不同的 Duty Cycle 與頻率下並無明顯差異。其中鉻的原子百分比約 85% ~ 87%；碳的原子百分比約 5% ~ 6%。比照圖鍍層 SEM 橫截面圖 6 可見鍍層皆有裂痕達基材，故鍍層出現微量的 Cu 訊號。

3.4 電化學檢測分析

鍍層以 3.5% NaCl 水溶液進行動電位極化檢測之結果如表 5 與圖 5 所示，腐蝕電流在不同的 Duty

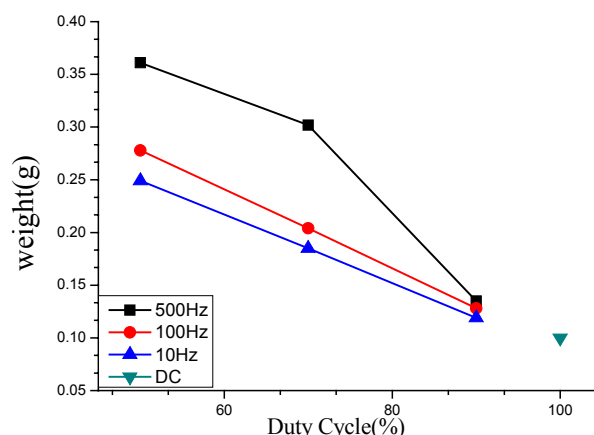


圖 4 不同 Duty Cycle 操作參數下對鍍層重量變化影響曲線。

Figure 4 Weight change of coatings after difference duty cycle operated parameter.

表 3. 電鍍後重量(g)變化。

Table 3 The mass (g) change after duty cycle and frequency plating.

frequency	Duty Cycle			
	DC	90%	70%	50%
500 Hz	0.1	0.135	0.302	0.361
10 Hz	0.1	0.119	0.185	0.249

Cycle 與頻率下其差異皆不超過一個級數內。由於銅對於氯離子電解液的抗腐蝕能力較差，若是鍍層有所缺陷(如：裂紋)，會經由這些缺陷直接腐蝕至基材。表 5 中得知其腐蝕電流值與基材相近，顯示在此條件下雖有鍍層產生，但並無完整覆蓋於基材，使耐蝕性無明顯提升。對照 SEM 橫截面圖 6 可發現，因為鍍層裂痕均深及基材表面導致腐蝕電流無明顯的差異性。研判這些裂痕產生主要是因為是鍍層過厚導致內應力釋放而產生裂紋形貌^[7]，另外也有學者

表 4. 鍍層之化學成分(%)。

Table 4 The chemical composition of the coatings.

frequency	Duty Cycle											
	90%				70%				50%			
	Cr	C	Cu	O	Cr	C	Cu	O	Cr	C	Cu	O
500 Hz	86.41	6.74	0.99	5.86	87.02	6.10	0.95	5.93	87.06	6.29	1.16	5.49
10 Hz	85.72	7.06	0.54	6.68	86.72	6.53	0.52	6.23	87.01	6.91	0.66	5.42

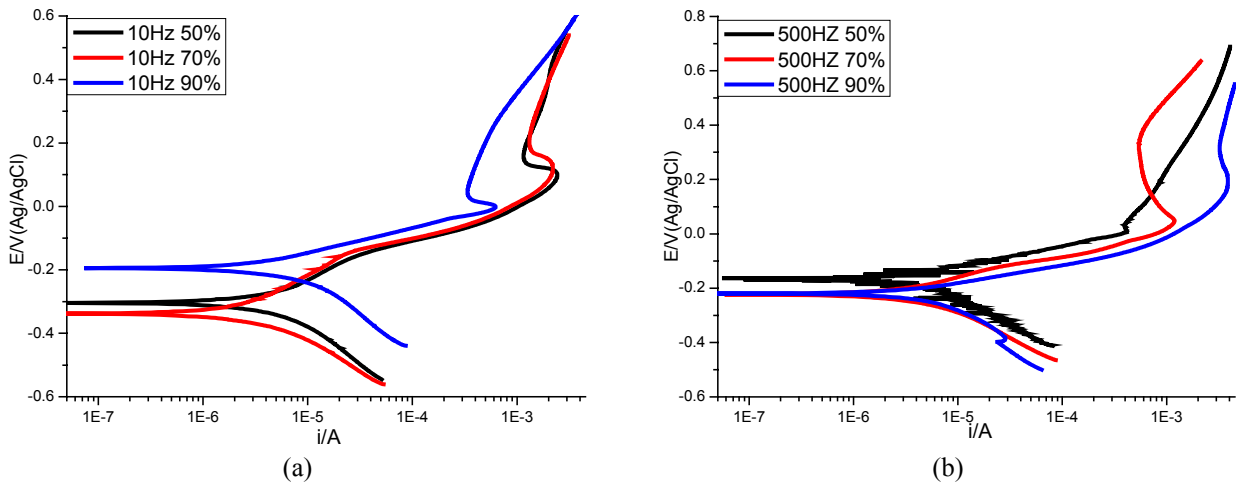


圖 5 不同頻率與 duty cycle 以 3.5% 鹽水電解液所作之極化曲線圖 (a) 10 Hz, (b) 500 Hz。
 Figure 5 Different frequency and duty cycle (a) 10Hz, (b) 500Hz, in 3.5% salt solution by the polarization curve.

認為是因在電鍍過程吸附氫氣所造成的結果^[8]。比照 SEM 橫截面圖 6 得知，當頻率為 10Hz 與 Duty Cycle：90%、70%及 50%的操作參數下，鍍層的缺陷是隨頻率升高及 Duty Cycle 降低而擴大。結合圖 3 鉻碳鍍層 XRD 分析結果得知，在頻率 10 Hz 與 Duty Cycle 90%及 70%的操作參數下，生成結晶型態的金屬鉻。金屬鉻晶格排列整齊，所以鍍層內應較小較不易產生缺陷。反之，若操作參數是可充足的補充陽離子於陰極界面的操作條件下，則產生非晶相的結構，因此晶格排列零亂，故鍍層應力變大易產生裂痕。

表 5. 不同 Duty Cycle 與頻率在 3.5%NaCl_(aq)水溶液之腐蝕電流與電位。

Table 5 The corrosion current and potential of specimens tested in 3.5% NaCl_(aq) under different frequency and Duty Cycle.

frequency		Duty cycle		
		90%	70%	50%
黃銅	I _{corr}		4×10 ⁻⁶	
	E _{corr}		-0.19 V	
500 Hz	I _{corr}	1×10 ⁻⁶ A	8×10 ⁻⁷ A	1×10 ⁻⁶ A
	E _{corr}	-0.22 V	-0.22 V	-0.17 V
10 Hz	I _{corr}	1×10 ⁻⁶ A	5×10 ⁻⁷ A	5×10 ⁻⁷ A
	E _{corr}	-0.19 V	-0.33 V	-0.30 V

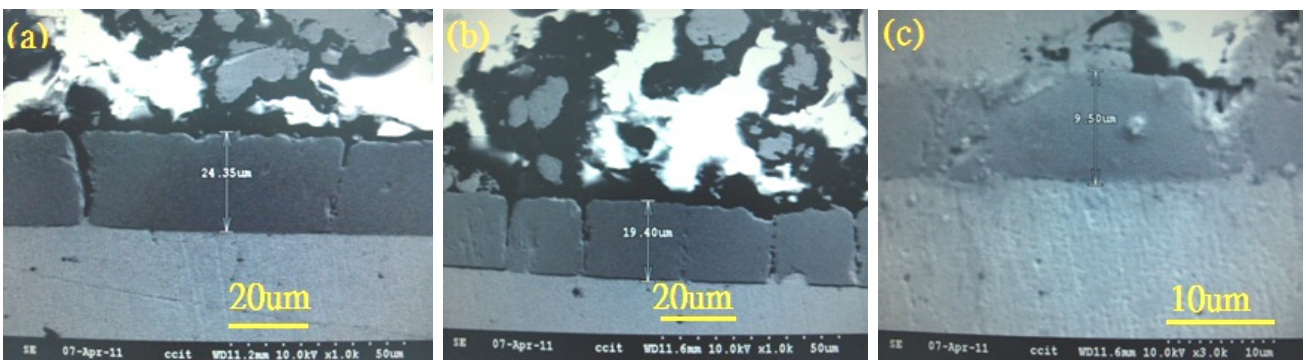


圖 6 不同 duty cycle 操作參數下的 SEM 橫截面照片 (a) 50%, (b) 70%, (c) 90%。
 Figure 6 SEM cross-sectional micrographs of Cr-C coatings formed at difference duty cycle (a) 50%, (b) 70%, (c) 90%.

4. 結論

1. 脈衝電鍍鉻碳鍍層中，鉻化碳以三種形態存在，分別為 Cr_{23}C_6 、 Cr_7C_3 與 Cr_2C_3 。鍍層有鉻化碳存在時，其結構會呈現非晶相。
2. 相同頻率下脈衝電鍍鉻碳鍍層，鍍層由瘤狀結構所組成，且隨 Duty Cycle 越低，鍍層顆粒越小也越平整，裂痕寬度也變小，但裂痕密集程度則變高。
3. 脈衝電鍍可提升電流效率，是因為在電鍍過程中，陽離子在陰極界面適時補充，較不易產生濃差極化。並且陰極界面 pH 值較不易升高，進而產生鉻的水合物。綜合上述兩點脈衝電鍍產率相較於直流電鍍提高約三到四倍。脈衝電鍍鉻碳鍍層成分分析結果，可發現鉻與碳的原子百分比在不同的 Duty Cycle 與頻率下並無明顯差異。
4. 鍍層在 3.5% NaCl 水溶液，腐蝕電流在不同的 Duty Cycle 與頻率下其差異皆不超過一個級數。

參考文獻

1. H. O. Pierson, Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, ISBN: 978-0-8155-1392-6 (1996) pp. 101 ~ 110.
2. M. P. Brady, H. Wang, B. Yang, and J. A. Turner, "Growth of Cr-Nitrides on Commercial Ni-Cr and Fe-Cr Base Alloys to Protect PEMFC Bipolar Plates", Int. J. Hydrogen Energ., 32 (2007) pp. 3778 ~ 3788.
3. C. A. Huang, C. Y. Chen, C. C. Hsu, and C. S. Lin, "Characterization of Cr-Ni multilayers electroplated from a chromium(III)-nickel(II) bath using pulse current", Scripta Materialia, 57 (2007) pp. 61 ~ 64.
4. H. Y. Cheh, "Electrodeposition of Gold by Pulsed Current", J. Electrochem. Soc., 118 (1971) pp. 551 ~ 557.
5. M. Datta and D. Landolt, "Experimental investigation of mass transport in pulse plating", Surf. Technol., 25 (1985) pp. 97 ~ 110.
6. 溫澤民，「軍事載具燃料電池金屬雙極板之研究」，博士論文，國防大學中正理工學院國防科學研究所，第 23 頁，2010。
7. S. K. Ibrahim, A. Watson, and D. T. Gawne, "The role of formic acid and methanol on speciation rate and quality in the electrodeposition of chromium from trivalent electrolytes", Trans IMF, 75 (1997) pp. 181 ~ 188.
8. G. Saravanan and S. Mohan, "Corrosion behavior of Cr electrodeposited from Cr(VI) and Cr(III)- baths using direct (DCD) and pulse electrodeposition (PED) techniques", Corr. Sci., 51 (2009) pp. 197 ~ 202.

收到日期：2012 年 2 月 3 日

修訂日期：2013 年 8 月 21 日

接受日期：2013 年 9 月 10 日

