

鐵基複合材料之陶瓷強化材表面改質與潤濕性之研究〈2〉
A Study on the Wettability and Modification at Metal-Ceramic Interface
in Iron Matrix Composites〈2〉

計劃編號：NSC 88-2216-E009-014

執行期限：87.8.1 - 88.7.31

計劃主持人：朝春光 國立交通大學材料科學與工程研究所 教授

研究助理：蔡定侃 國立虎尾技術學院材料系 講師

摘 要

本計畫擬以硼氫化鈉為還原劑之無電鍍鎳技術對陶瓷顆粒(SiC)進行表面改質,探討溫度、基材數量、氯化鎳濃度、硼氫化鈉濃度、乙二胺濃度、硝酸鉛濃度對析鍍速率的影響,以及瞭解 Ni-B 合金鍍膜的性質,找出最佳鍍著條件,應用於改善陶瓷顆粒與鐵基材的潤濕性。

實驗結果,顯示析鍍速率隨溫度增加而增加,隨基材數量增加而減少,隨氯化鎳濃度、硼氫化鈉濃度增加,而增加至一極大值後趨向固定,隨乙二胺濃度增加而增加至一極大值後,會有下降的現象,隨硝酸鉛濃度增加而增加。鍍膜硼含量則隨溫度、基材數量、硝酸鉛改變有明顯改變,受氯化鎳、硼氫化鈉、乙二胺影響不大。鍍膜形態的連續與完整性與溫度及基材數量有密切關係。

(關鍵字： 硼氫化鈉 無電鍍鎳 碳化矽 鎳硼合金)

一、前言

金屬基複合材料由於具備高比強度、高剛性、耐磨耗性、耐疲勞性及韌性佳,潛變速率低、高溫强度高,且具優良之電、熱傳導性及熱膨脹係數,使用於高科技之航空、人造衛星及汽車工業。但因製造成本過高,不具市場競爭力,利用價格便宜之陶瓷顆粒做強化材及成本較低之鑄造製程逐漸成為近年金屬基複合材料之發展方向,其中陶瓷強化顆粒與金屬基材的潤濕性差,一直是顆粒強化型金屬基複合材料(particulate reinforced MMC)亟待改善的問題之一,相關文獻所提出的方法有:添加表面活化元素、陶瓷顆粒之熱處理、超音波振盪法、複合鑄造以及金屬披覆等,其中金屬披覆以無電鍍鎳技術最為常用。

本計畫擬以硼氫化鈉為還原劑之無電鍍鎳技術,對陶瓷顆粒(SiC)進行表面改質,探討基材數量、鍍液溫度、氯化鎳濃度、硼氫化鈉濃度、乙二胺濃度、硝酸鉛濃度等析鍍條件與鍍液成份對析鍍速率、鍍膜性質(鍍膜成份與表面形態)的影響,找出最佳鍍著條件,應用於改善陶瓷顆粒與鐵基材的潤濕性。

二、實驗方法

1、顆粒之前處理

#120 之 SiC 顆粒,600°C 熱處理一小時後,置於丙酮中利用超音波震盪 20 分鐘,去除顆粒表面之有機物或油脂等雜質,以去離子水清洗後,置入 HNO₃(68 wt%)溶液中進行浸蝕粗化,增加表面之不平整性,以增強顆粒與無電

鍍鎳層之結合性。

2、顆粒之敏化與活化

首先進行敏化處理，時間 20 分鐘，敏化溶液為 SnCl_2 (10 g/l) 及 HCl (40 ml/l)，去離子水清洗後，再進行活化處理，時間 20 分鐘，活化溶液為 PdCl_2 (0.25 g/l) 及 HCl (2.5 ml/l)，再以去離子水清洗。

3、顆粒之無電鍍鎳處理

本研究之無電鍍鎳鍍液以硼氫化鈉為還原劑，氯化鎳為鎳鹽提供鎳離子來源，乙二胺為錯化劑，硝酸鉛為安定劑，氫氧化鈉 (20 g/l) 提供 PH 大於 13 的高鹼性環境，探討不同溫度 (70°C、75°C、80°C、85°C、90°C)，不同基材數量 (2g、3g、4g、5g、6g) 與析鍍速率及鍍膜性質的關係，並研究在不同鍍液成份的條件下，硼氫化鈉濃度 (2 g/l、2.5 g/l、3 g/l、3.5 g/l、4 g/l)，氯化鎳濃度 (25 g/l、30 g/l、35 g/l、40 g/l、45g/l)，乙二胺濃度 (55 ml/l、60 ml/l、65 ml/l、70 ml/l、75 ml/l)，硝酸鉛濃度 (0 mg/l、1.5mg/l、2.5mg/l、3.5mg/l、4.5mg/l) 的改變對析鍍速率及鍍膜性質的影響。

4、利用 OM、SEM 觀察鍍膜厚度及表面形態以及 ICP-AES、X-ray 測定鍍膜成分與分析結構。

三、結果與討論

1、溫度的影響

圖(一)顯示的析鍍速率會隨溫度上升而明顯上升，硼含量則隨溫度上升從 4.8wt% 降到 3.6wt%。大部份催化性化學反應速率與溫度有關，無電鍍 Ni-P 或 Ni-B 等自催化性化學反應亦不例外。Gorbunova (1) 及 Srivastava(2) 等學者利用金屬基材研究無電鍍 Ni-B 之析鍍速率與溫度的關係、亦有相同的結論。基材的差異並不會改變溫度對無電鍍 Ni-B 的影響。圖(二)分別為 70°C、

80°C、90°C 之顆粒鍍膜截面與鍍膜外觀形貌，兩者均隨溫度上升而有增加及改善的情形。70°C 之鍍膜明顯的不均勻且不連續，80°C 之鍍膜則均勻且連續，平均厚度約有 1~2 μm ，90°C 之鍍膜厚度則有 3~4 μm ，鍍膜雖連續完整，但開始會有厚度不均一的現象，由圖(二~三)之鍍膜外觀形貌可看出，有不連續散佈的較大顆粒聚集，貌似“花椰菜狀”，此現象與 Ni-B 的鍍層生長方式有關，Ni-B 合金在垂直於基體方向的生長速率較快，與 Ni-P 的層狀生長結構不同，故鍍層表面易呈“花椰菜狀”，無法像 Ni-P 可形成連續且厚度均勻的鍍層(3,4)。

2、基材數量的影響

圖(三)為 SiC 基材數量對析鍍速率與硼含量的影響，SiC 數量由 2g 增至 6g，析鍍速率則由 8.576mg/g.min 降至 2.938mg/g.min。Srivastava 在其研究中亦有相同結果，圖(四)為 4g、6g 之鍍膜形貌，顯示鍍膜表層已長至“花椰菜狀”的較大晶粒，但是鍍膜不完整且不連續。硼含量的改變則與溫度影響因素結果相同，隨析鍍速率增加而有降低的現象。

3、氯化鎳濃度的影響

由圖(五)可知析鍍速率隨鎳離子濃度增加而增加，至一最大值既趨向固定的現象，顯現過高的鎳離子濃度並不會增加鍍層厚度，Mallory(6)利用 DMAB 做還原劑的鍍液在金屬基材上亦有相同的結論。硼含量由 3.4wt% 微升至 3.8wt%，不似溫度與基材數量的明顯影響。

4、硼氫化鈉濃度的影響

由圖(六)知，隨著硼氫化鈉濃度增加，析鍍速率會有增加至一最大值的現象，Gorbunova(1) 及 Mallory(5)、Man Kin(6)的研究，分別使用 NaBH_4 及 DMAB 做還原劑，與本實驗有相同的結果，其析鍍速率隨還原劑濃度增加而增加至一固定值，析鍍速率並不會有下降的

現象,但是 Srivastava(2)在其以 NaBH_4 為還原劑的研究,則在到達一最大值會有下降的情形。Srivastava 認為 Mallory 的研究中還原劑濃度太低,故不會發現析鍍速率隨還原劑增加而下降的現象。硼氫化鈉為硼離子的提供來源,硼含量隨硼氫化鈉濃度增加而增加是可以理解的。

5、乙二胺濃度的影響

圖(七)是改變乙二胺濃度對析鍍速率的影響,當濃度超過 60 ml/l 時析鍍速率會有下降的趨勢。Gorbunova(1)在其研究中亦有相同的結果,錯化劑功用旨在與鎳離子形成帶零價或正電價的調和錯化結構,易附著在帶負電的陰極位置發生催化還原反應,阻止氫氧化鎳的形成,但是濃度過高的錯化劑,亦會阻止 BH_4^- 與鎳離子的結合,造成析鍍速率降低

(7、8)。硼含量則由 3.2wt% 微升至 3.8wt%, Man Kin(6)曾經做過多種錯化劑與硼含量關係的研究,硼含量隨各種錯化劑的改變或增加或減少並無一定關係,與錯化劑種類有關。

6、硝酸鉛濃度的影響

鍍液中還原劑與氧化劑共存時,熱力學方面會有不穩定的現象,產生額外的活性粒子,造成鍍液不穩定,瞬間分解,故需添加適量安定劑,用以吸附活性粒子,防止鍍液自然分解延長鍍液壽命。相對的過量的錯化劑亦會降低反應速率,並且與金屬離子共同沈積,影響鍍膜性質。Gorbunova(1)亦指出安定劑種類的不同,對析鍍速率與硼含量會有不同的影響,圖(八)顯示硝酸鉛的濃度增加析鍍速率隨之增加,但硼含量隨之減少。圖(九)為硝酸鉛濃度 0mg/l 與 4.5mg/l 之繞射分析,說明低含硼量之鍍膜晶粒有結晶化的現象。

四、結論

1、析鍍速率隨溫度升高而增加,硼含量則相反。鍍膜厚度隨溫度增加而增加,表層形貌則趨連續完整。

2、析鍍速率隨基材數量增加而降低,硼含量則增加。鍍膜形貌變的不連續不完整。

3、析鍍速率隨氯化鎳濃度增加而增加至一最大後,趨向固定,硼含量改變不明顯。

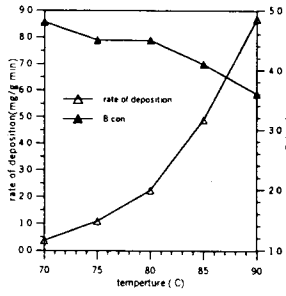
4、析鍍速率隨硼氫化鈉濃度增加而增加至一極大後,趨向固定,硼含量則隨之增加。

5、析鍍速率隨乙二胺濃度增加而增加至一極大後,會有下降的趨勢,硼含量則隨之增加。

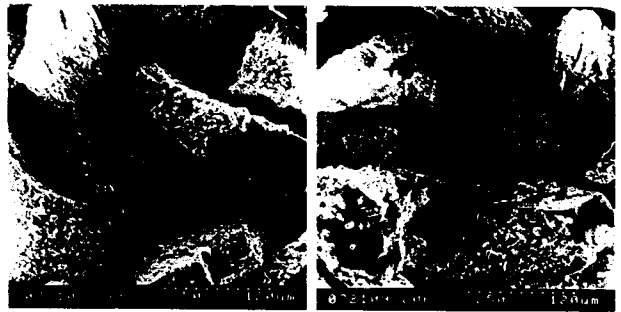
6、析鍍速率隨乙二胺濃度增加而增加,硼含量則減少。

五、參考文獻

- 1、K. M. Gorbunova, M.V. Lvanov, and V. P. Moiseev, J. Electrochem. Soc. 120(1973)5, pp613-618
- 2、Arita Srivastava, Sunil Mohan, Vijaya Agarwala, and Ramesh C. Agarwala, Z. Metallkd 83(1992)4, pp251
- 3、Wolfgang 著,羅守福譯,化學鍍鎳,上海交通大學出版社
- 4、渡邊徹著,于維平譯,非晶態電鍍方法及應用,北京航空航天大學出版社
- 5、G. O. Mallory, 57th Annual Convention, Am. Electroplaters Soc. Montreal, Canada, June 25, 1970
- 6、Man Kim, Taichi HIGASHIKAWA, and Tetsuya OSAKA, 表面技術 44(1997)11, pp59
- 7、R. N. Duncan, and T. L. Areny, Plating and Surface Finishing, December 1984, pp49
- 8、G. O. Mallory, and J. B. Hajdu, Electroless Plating: Fundamentals And Applications, CH2, 1990



圖(一) 溫度對析鍍速率與硼含量的影響



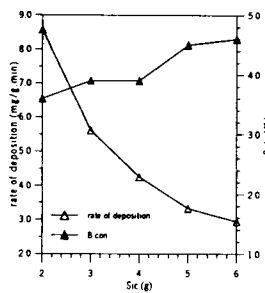
圖(四) 4g (a) , 6g (b)之鍍膜形貌



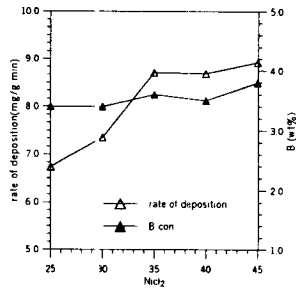
圖(二)

(a)(b)(c) 70°C, 80°C, 90°C 之鍍膜截面
(d)(e)(f) 70°C, 80°C, 90°C 之鍍膜形貌

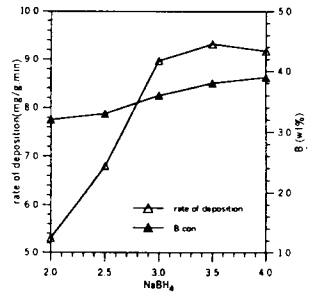
(a) (d)
(b) (e)
(c) (f)



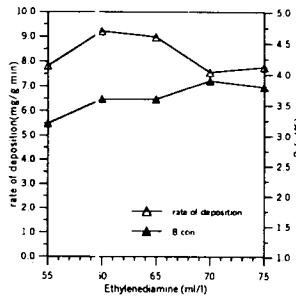
圖(三) 基材數量對析鍍速率與硼含量的影響



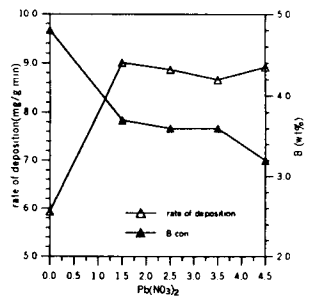
圖(五) 氯化鎳對析鍍速率與硼含量的影響



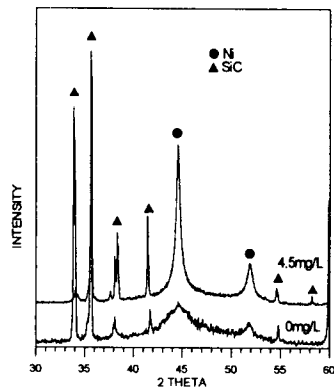
圖(六) 硼氫化鈉對析鍍速率與硼含量的影響



圖(七) 乙二胺對析鍍速率與硼含量的影響



圖(八) 硝酸鉛對析鍍速率與硼含量的影響



圖(九) 硝酸鉛濃度 0mg/L 與 4.5mg/L 之繞射圖案