

扣件表面鍍層 微觀組織結構 之影響

文 / 王維銘

[註：在螺絲世界雙月刊2022三月號所刊登“扣件表面鍍層微觀組織結構之影響(第一部份)”一文中，深入談到了“熱浸鍍鋅微觀組織結構”和“機械鍍鋅微觀組織結構”。這一期我們將接續討論“扣件電鍍層之微觀組織結構”以及“鍍製過程及鍍層顯微組織影響”。]

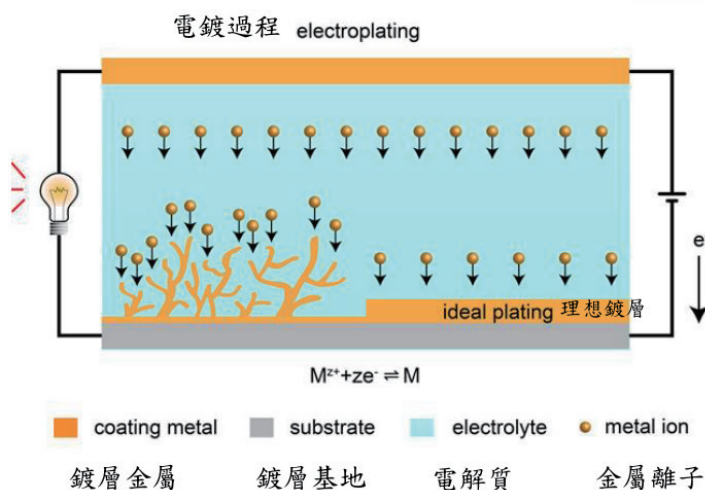


圖1 電鍍過程是金屬在電解還原反應的結晶過程。

一、扣件電鍍層之微觀組織結構

電鍍的結晶過程是影響電鍍層微觀組織結構的主要因素，電鍍層結晶粗細及結晶型態與電鍍層微觀組織結構有密不可分的關係。電鍍過程實質上是金屬在電解還原反應的結晶過程。大致分為以下幾個步驟，如圖1：

1. 水合反應(hydration reaction)的金屬離子向陰極擴散和遷移；
2. 金屬離子周圍形成的水化膜變形；
3. 金屬離子從水化膜中分離出來；
4. 金屬離子被吸附和遷移到陰極上的活性部分；
5. 金屬離子還原成金屬原子，並於陰極工件表面排列組成一定晶格的金屬晶體。

在形成金屬晶體時，同時持續重複進行著結晶核形成



第二部分

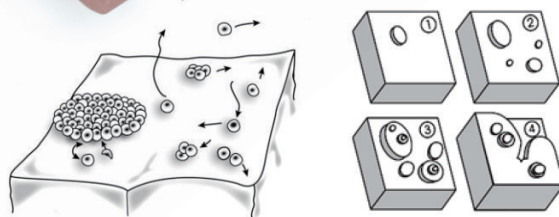


圖2 金屬離子還原成金屬原子，在形成金屬晶體時，同時持續重複進行著結晶核形成及晶粒的生成及成長過程

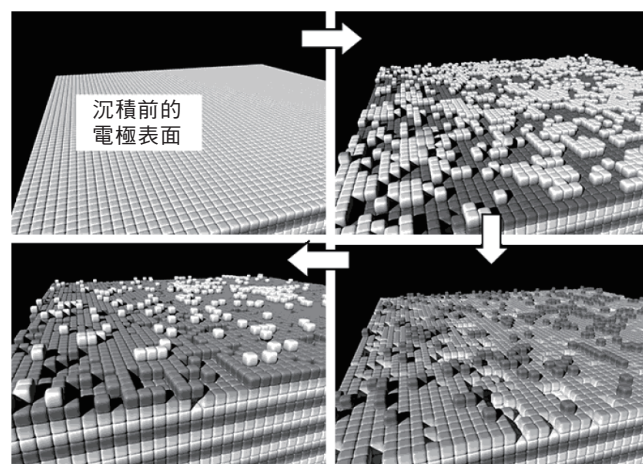


圖3 在電鍍過程中當結晶核的生成速度大於晶核的成長速度時，就能獲得結晶細緻、排列緊密的鍍層。

及晶粒的生成及成長過程，如圖2。這兩個過程的速度決定了金屬結晶的大小形狀及尺寸粗細程度。在電鍍過程中當結晶核的生成速度大於晶核的成長速度時，就能獲得結晶細緻、排列緊密的鍍層，如圖3。結晶核的生成速度大於結晶核成長速度的程度越大，鍍層結晶越細緻、緊密；否則，當結晶核的生成速度小於結晶核成長速度，鍍層結晶成長就越粗大、結晶粗大即造成鍍層具有結晶間之空隙，鍍層結晶越鬆散而不緊密。



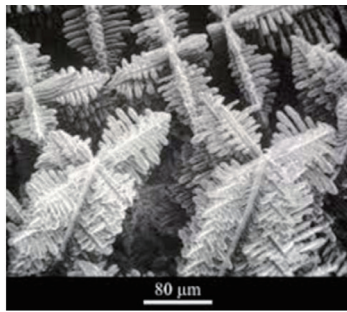


圖4 電子顯微鏡下觀察電鍍鋅結晶之晶粒組織

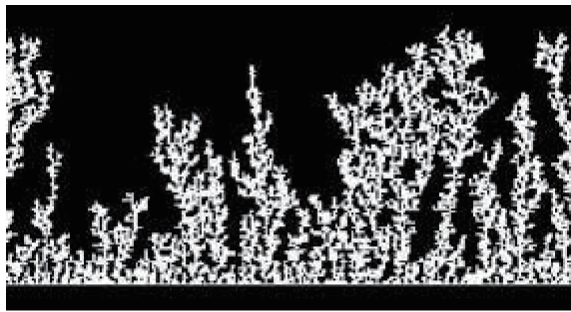


圖5 一般電鍍時常顯現之金屬離子還原時結晶核形成及晶粒成長機構狀況

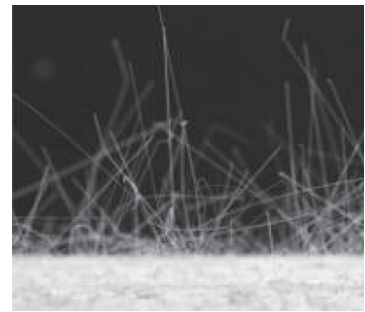


圖6 在高電流密度超過允許的上限值和帶有有機雜質時會出現鬚晶成長現象。鬚晶(whisker)屬於線狀的單晶。

結晶組織較細的鍍層，其防護性能和外觀品質及性能都較理想，事實證明：提高金屬電解還原結晶時的陰極極化作用，可以提高結晶核的生成速度，以便於獲得結晶細緻緊密的鍍層。但陰極極化作用不是越大越好，當陰極極化作用超過一定範圍時，會導致氫氣的大量析出，從而使鍍層變得多孔、粗糙、疏鬆、燒焦，甚至呈粉末狀，品質及性能反而下降。在電鍍過程中電解液中的金屬離子或其他離子在陰極還原沈積出金屬鍍層的過程叫結晶。電鍍金屬離子還原成原子而沈積時，在很多方面與一般的化學濃度過飽和溶液中結晶過程相似。但電鍍金屬離子還原成原子而沈積與一般的結晶有所不同，一般鹽類的結晶是過飽和析出的物理過程；電鍍過程電解液中的金屬離子在陰極還原沈積出金屬鍍層的過程是一個複雜的過程，電鍍金屬離子還原結晶中過電位的作用類似於一般結晶過程中過飽和度所起的作用。一般有幾個連續的或同時的介面反應步驟如下：

1. 溶液中的金屬離子(如水化金屬離子或水合離子)通過電位遷移、對流、擴散等形式到達陰極表面附近；
2. 金屬離子在還原之前在陰極附近或表面發生化學轉化；
3. 金屬離子從陰極表面得到電子還原成金屬原子；
4. 金屬原子沿表面擴散到達生長點進入晶格生長，或與其他粒子相遇形成結晶核的生成，或結晶核長大成長成為晶體或晶粒。

以電鍍鋅為例，如圖4，在電子顯微鏡下觀察其結晶核成長成為晶體或晶粒為類似樹枝狀之組織，其結晶核形成及成長機構如同一般電鍍時常顯現之狀況如圖5所示。

影響電鍍層結晶粗細的主要因素：

1. **主鹽特性**：在電鍍中把含鍍層金屬的鹽稱做主鹽，一般而言，如果主鹽是簡單的鹽，其電鍍溶液的陰極極化作用很小，因此鍍層結晶晶粒較粗，例如硫酸鹽鍍鋅、硫酸鹽鍍銅等由於電鍍溶液陰極極化作用很小，故鍍層結晶晶粒較粗，其外觀品質狀況及腐蝕防護性能較差。如果加入複合配方提高電鍍溶液陰極的極化作用或以操作方式調整陰極的極化作用，會獲得結晶晶粒較細緻、緊密的鍍層組織。
2. **主鹽濃度**：在其它條件(如陰極電流密度和溫度等)不變的情況下，隨著主鹽濃度的增大，陰極極化下降，金屬離子從陰極表面得到電子還原成金屬原子生成結晶核的速度變慢，所得鍍層的結晶晶粒變粗。主鹽濃度稀的溶液陰極極化作用雖比濃溶液大，但其導電性能較差，主鹽濃度稀的溶液不能採用大的陰極電流密度，同時陰極電流效率也較低，所以也不能利用這個因素來改善鍍層結晶的細緻程度。
3. **附加鹽**：在電鍍溶液中除了含主鹽外，往往還要加入某些鹼金屬鹽類或鹼土金屬鹽類，這種附加鹽的主要作用是提高電鍍溶液的導電性能，有時還能提高陰極極化作用。例如以硫酸鎳為主鹽的鍍鎳溶液中加入硫酸鈉和硫酸鎂，既可提高導電性能，又能增大陰極極化作用，使鍍鎳層的結晶晶粒更為細緻、緊密。
4. **添加劑**：為了改善電鍍溶液的性能和鍍層品質，往往在電鍍溶液中加入某些少量有機物質添加劑，例如：阿拉伯樹膠，糊精、聚乙二醇、硫脲、千千加、丁炔二醇，糖精及動物膠等。添加劑能吸附在陰極表面或與金屬離子構成「膠體—金屬離子型」配位化合物(英語：coordination complex)，又稱為錯合物、錯鹽，從而大大提高金屬離子在陰極還原時的極化作用，使鍍層細緻、均勻、平整、光亮。例如：在鉍鹽鍍鋅溶液、檸檬酸鹽鍍鋅溶液、氨三乙酸鍍鋅溶液中加入聚乙二醇和硫脲分別可以增加極化數值，都能使鍍層結晶晶粒變細。必須注意有機添加劑是有選擇性的，不可亂用，以免造成不良後果。
5. **陰極電流密度**：陰極電流密度對鍍層結晶晶粒的粗細有較大影響。一般來講，當陰極電流密度過低時，陰極極化作用小，鍍層的結晶晶粒較粗，在生產上很少使用過低的電流密度。隨著陰極電流密度的增大，陰極極化作用也隨之增大(極化數值的增加量取決於各種不同的電鍍溶液)，鍍層結晶也隨之變得細緻緊密，但陰極上的電流密度不能過大，不能超過允許的上限值(不同的電鍍溶液在不同的工藝條件下有著不同的陰極電流密度的上限值)，超過允許的上限值以後，由於陰極附近嚴重缺乏金屬離子的緣故，在陰極的尖端和凸出的地方會產生形狀如樹枝的金屬鍍層，或者在整個陰極表面上產生形狀如海綿的疏鬆鍍層。在生產中經常遇到是在零件的尖角和邊緣處容易發生「燒焦」現象，發展下去就會形成樹枝狀結晶或者是海綿狀鍍層。往往在高電流密度超過允許的上限值和帶有有機雜質時會出現鬚晶(whisker)成長現象，如圖6。過高的電流密度，接近或超過極限電流密度時易於使鍍層呈粉狀。



二、鍍製過程及鍍層顯微組織影響

6. 電鍍溶液的溫度：在其它條件相同的情況下，升高溶液溫度，通常會加快陰極反應速度和金屬離子的擴散速度，降低陰極極化作用，因而也會使鍍層結晶晶粒變粗。但升高溶液溫度可以提高允許的陰極電流密度的上限值，陰極電流密度的增加會增大陰極極化作用，不但不會使鍍層結晶晶粒變粗，反而會加快沉積速度，提高生產效率。

7. 攪拌及電鍍溶液的交換：攪拌及電鍍溶液的交換會加速溶液的對流，使陰極附近消耗掉的金屬離子得到及時補充和降低陰極的濃差極化作用。因而在其它條件相同的情況下，攪拌及電鍍溶液的交換會使鍍層結晶晶粒變粗。然而採用攪拌及電鍍溶液的交換後，可以提高允許的陰極電流密度上限值，在較高的電流密度和較高的電流效率下得到細緻緊密的鍍層。利用攪拌及電鍍溶液交換所得到的電鍍溶液必須進行定期或連續的過濾，以除去溶液中的各種固體雜質和渣滓，否則會降低鍍層與基本金屬的結合力，使鍍層粗糙、疏鬆、多孔。目前在工廠中使用的攪拌及電鍍溶液的交換方法有：機械攪拌法、陰極移動法和壓縮空氣攪拌法。機械攪拌法應用較少；陰極移動法應用較廣泛，這是因為結構簡單、使用方便、槽底泥渣不易翻起的緣故；壓縮空氣攪拌法可在酸性鍍銅、鋅、鎳溶液中使用，但不適用於氰化物電鍍溶液。

8. 換向電流：換向電流實際是變形的交流電，能週期性的改變電流方向，被鍍零件在每個週期內將有一瞬間變成陽極，從而控制了結晶長大的時間，使之不能長得很粗大，同時還能溶解鍍層上的顯微凸出部分，具有整平作用。因而用換向電流，可以使用較高的陰極電流密度，強化電鍍過程，提高生產率，並可使鍍層結晶組織排列得更為密實。例如：在無氧絡化物電鍍溶液中用週期換向電流鍍銅、黃銅、銀及其它金屬時，所獲得的鍍層品質比不採用換向電流的品質好。

無論熱浸鍍鋅鍍製過程、機械鍍鋅鍍製過程或電鍍鍍製過程，與工件表面之結合為形成鍍層之首要條件，亦無論是熱浸鍍鋅冶金反應、機械鍍鋅化學反應或電鍍鍍製金屬離子在還原形成金屬晶體時，形成與工件表面之結合位置、數量、結合反應速度及密度均會影響鍍層最終之顯微組織。扣件工件在鍍製過程中其表面之結合位置、數量、結合反應速度及密度愈多或愈高，形成之鍍層顯微組織愈緻密，鍍層晶粒間之空隙間格愈小緻密性愈高，如圖7。此外，扣件工件表面結合位置之熱浸鍍鋅冶金反應、機械鍍鋅化學反應或電鍍鍍製金屬離子在還原反應亦造成結晶核成長方向或晶體或晶粒成長型態的影響，如圖8，影響結合反應之因素包含：扣件工件表面化學成分、鍍鋅鍍製過程鍍浴溫度、鍍浴濃度、化學反應配方成分、反應速度控制等因素。

扣件工件在鍍製過程中其表面之結合位置愈多、數量愈多、密度愈多，結合反應之接觸結合之鍵結面積愈大，鍍層介面結合力愈大愈緊密，較不容易剝離或破裂。反之，扣件工件在鍍製過程中其表面之結合位置有限，鍵結面積小，鍍層介面結合力變小使鍍層變得多孔、粗糙、疏鬆，鍍層容易從反應介面剝離或晶粒與晶粒間之空隙破裂。

具有緻密顯微組織的鍍層，鍍層外觀之金屬光澤度優於疏鬆顯微組織的鍍層。顯微組織疏鬆的鍍層極易於鍍製過程中吸附氣體於鍍層反應介面間之空隙或晶粒成長時晶粒與晶粒間之空隙，尤其對於電鍍製程更容易造成氫氣吸附而使扣件工件在鍍製後即產生內部氫脆化現象(IHE, Internal Hydrogen Embrittlement)或外部氫脆化狀況(EHE, External Hydrogen Embrittlement)，或於扣件工件在使用後造成應力腐蝕(Stress Corrosion Crack)之影響。

以扣件產品為例，電鍍層品質應符合ASTM F1941之基本性能要求，如表1；機械鍍鋅及熱浸鍍鋅鍍層品質應符合ASTM B695或ISO 17668最基本至少25 μm 且鹽霧試驗至少72小時之品質性能要求；而加上陶瓷或有機塗料烤漆之鍍層品質應符合ISO 10683、ASTM F1428，或ASTM F3019。多數鍍層量測以鍍層厚度為基準，而鍍層品質性能要求以鹽霧試驗為評估導向。在許多的扣件產品鍍層品質的案例中，常常出現達到電鍍層基準膜厚厚度卻無法達到基本的鹽霧試驗性能的基本品質要求，分析其多數不良原因往往為鍍層存在有不良的鍍層組織。因此，藉由鍍層組織

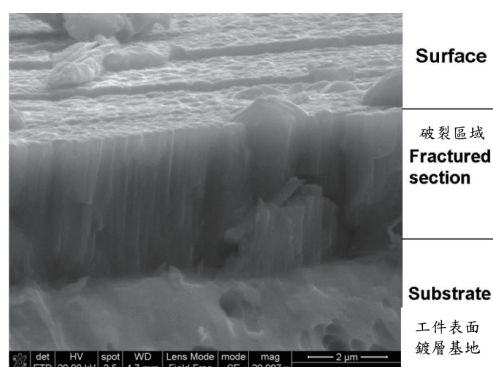
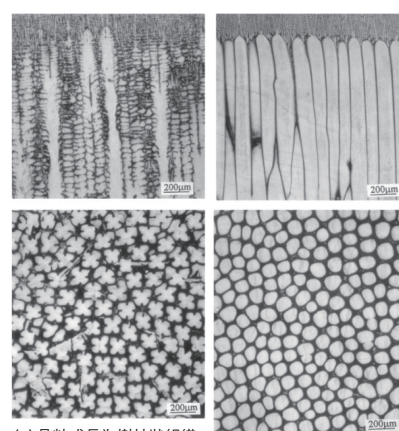


圖7 鍍層晶粒間空隙間格小緻密性區域及鍍層晶粒間破裂區域



(a) 晶粒成長為樹枝狀組織 (b) 晶粒成長為柱狀組織

圖8 鍍層晶粒成長

表1 電鍍層品質應符合ASTM F1941之基本性能要求

電鍍層厚度, μm	ISO 9227鹽霧試驗時數hr
鋅電鍍 (3 μ min.)	12
鋅電鍍 (5 μ min.)	24
鋅電鍍 (8 μ min.)	48
鋅電鍍 (12 μ min.)	72
鎳電鍍	24

的分析或鹽霧試驗不良區域之破壞組織型態，可輕易發現問題的根本起因，進而調整改善鍍製過程操作條件及調整改善鍍層顯微組織，以改善鍍層的品質性能，徹底解決問題以獲得適當的鍍層品質。

