

摘要

本研究採用固體滲鉻法在 Fe-30.6Mn-6.8Al-0.9C 的合金鋼試片表面披覆生成碳化鉻等含鉻質之硬質層，滲鉻試片以輝光放電儀進行滲鉻縱深之定量分析；X 光繞射分析試驗來分析鉻質硬層的成份。以 25 °C，3.5wt% 氯化鈉水溶液的電化學測試來鑑定鉻質硬層的常溫抗蝕性，877 °C 的 10 % NaCl 與 90 % Na₂SO₄ 混合熔融鹽之高溫熱腐蝕試驗來判斷含鉻硬質層的高溫抗氧化性質。利用 Knoop 微小硬度機量測其表面硬質層微硬度值，刮痕試驗機來量測鉻質硬層的臨界荷重，壓痕破裂實驗機來量測鉻質硬層的彈性係數等關鍵機械性質。

由試驗結果發現，於 1000 °C，4hr 固體滲鉻處理的試片表面生成厚度 $11.66 \pm 2.70 \mu\text{m}$ 之 $(\text{Fe,Cr})_2\text{N}_{1-x}$ 、 Cr_{23}C_6 與 Cr_7C_3 碳化鉻層。整體而言，固體滲鉻處理使得鐵錳鋁合金鋼基材的抗蝕性顯著提高，在 25 °C，3.5wt% 氯化鈉水溶液有極優良的抗蝕性。滲鉻層之微硬度極高，達到 HK 3414 (5gf)，主要係由 Cr_7C_3 碳化鉻層提供，該試片以 ICT 測得之彈性係數為 473.9GPa，由刮痕試驗結果顯示滲鉻試片承受 38N 以上荷重才開始產生薄膜破片，洛氏 C 壓痕試驗測量之附著強度品質為 HF1，由以上數據可以判斷在鐵錳鋁合金鋼表面進行滲鉻處理能極有效的提升其抗蝕性與關鍵機械性質。

致謝

本研究承蒙國科會計畫 NSC 89-2626-E-236-006 經費補助，以及本校機械工程系 李志偉老師之指導。在這次研究專題當中，我們這組學到鐵錳鋁合金鋼的金屬分析和相關製程，同時也感謝國立清華大學材料工程系杜正恭教授及國立台灣科技大學機械工程系王朝正教授協助研究，特此致謝。

目 錄

摘要.....	i
致謝.....	ii
目錄.....	iii
圖表索引.....	iv
一、前言.....	1
二、理論探討.....	2
2-1、滲鉻處理.....	2
2-2、截面輝光放電 (GDS) 分析.....	3
2-3、ICT 壓痕破裂試驗原理.....	4
三、實驗步驟.....	7
3-1、試片備製.....	7
3-2、滲鉻試驗.....	7
3-3、電化學試驗.....	7
3-4、熱腐蝕試驗.....	8
3-5、X 光繞射分析試驗.....	8
3-6、ICT 試驗步驟.....	8
3-7、刮痕試驗步驟.....	8
3-8、微硬度試驗步驟.....	9
3-9、HRC 壓痕試驗步驟.....	9
四、結果與討論.....	10
4-1、滲鉻組織結果.....	10
4-2、電化學試驗結果.....	12
4-3、熱腐蝕試驗結果.....	15
4-4、刮痕實驗資料.....	21
4-5、微硬度 HK 實驗結果.....	22
4-6、ICT 實驗結果.....	23
4-7、HRC 試驗結果.....	23
五、結論.....	29
六、參考文獻.....	30
七、附錄.....	31

圖表索引

圖 1、輝光放電儀 GDS.....	4
圖 2、測量硬度過程的壓痕深度變化.....	5
圖 3、測量硬度時荷重與變形曲線圖形.....	5
圖 4、測量硬度時的荷重與變形曲線圖形.....	6
圖 5、ICT 壓痕破裂試驗機示意圖.....	6
圖 6、固體滲鉻裝置圖.....	7
圖 7、刮痕試驗機設備圖.....	9
圖 8、鐵錳鋁合金鋼於 1000 ℃ 滲鉻 4 小時的截面滲鉻層二次電子影像.....	10
圖 9、鐵錳鋁合金鋼滲鉻表層與表層下 5 μ m 深度滲鉻層之 X 光繞射圖.....	10
圖 10、鐵錳鋁合金鋼滲鉻表層的(a)表面層二次電子影像及(b)鋁(c)氧之 X 光元素分佈分析圖.....	11
圖 11、鐵錳鋁合金鋼未滲鉻基材與滲鉻處理試片於 25 ℃ , 3.5 % NaCl 水溶液之動電位極化曲線.....	12
圖 12、鐵錳鋁合金鋼滲鉻表層經過 25 ℃ , 3.5 % NaCl 水溶液動電位極化測試的(a)表面層二次電子影像及(b)鉻, (c)鋁之 X 光元素分佈分析圖.....	13
圖 13、鐵錳鋁合金鋼滲鉻表層經過 25 ℃ , 3.5 % NaCl 水溶液動電位極化測試的(a)表面破孔二次電子影像及(b)鋁, (c)氧之 X 光元素分佈分析圖.....	14
圖 14、鐵錳鋁合金鋼基材於 877 ℃ , 10 wt % NaCl+ 90 wt % Na ₂ SO ₄ 混合熔鹽浸泡 48 小時之(a)黑色腐蝕生成物之 X 光繞射圖與(b) 殘留合金之 X 光繞射圖.....	15~16
圖 15、(a)鐵錳鋁合金鋼基材於 877 ℃ , 10 wt % NaCl+ 90 wt % Na ₂ SO ₄ 混合熔鹽浸泡 48 小時之 EPMA 截面組織圖, 及(b)鋁(c)錳(d)硫(e)氧之 X 光元素分佈分析圖.....	16~18
圖 16、滲鉻之鐵錳鋁合金鋼於 877 ℃ , 10 wt % NaCl+ 90 wt % Na ₂ SO ₄ 混合熔鹽浸泡 48 小時之 X 光繞射圖.....	18
圖 17、鐵錳鋁合金鋼滲鉻表層於 877 ℃ , 10 wt % NaCl+ 90 wt % Na ₂ SO ₄ 混合熔鹽浸泡 48 小時生成之破孔二次電子影像.....	19
圖 18、鐵錳鋁合金鋼滲鉻表層於 877 ℃ , 10 wt % NaCl+ 90 wt % Na ₂ SO ₄ 混合熔鹽浸泡 48 小時生成之破孔與內侵蝕之截面影像.....	19
圖 19、鐵錳鋁合金鋼滲鉻表層於 877 ℃ , 10 wt % NaCl+ 90 wt % Na ₂ SO ₄ 混合熔鹽	

浸泡 48 小時之後剝落產生之內侵蝕 EPMA 截面組織圖，及(b)鋁，(c)鉻， (d)錳，(e)硫與(f)氧之 X 光元素分佈分析圖.....	19~21
圖 20、刮痕破裂圖 出現裂痕：這刮傷痕跡，顯示碎片失敗和脆片破裂.....	22
圖 21、滲鉻材料之微硬度與荷重之關係圖.....	22
圖 22、ICT 之 Loading-Unloading 曲線圖.....	23
圖 23、HRC 壓痕實驗結果圖.....	24~28
圖 24、附著強度品質圖.....	28
表 1、碳化鉻結構與性質.....	2
表 2、鐵錳鋁合金鋼未滲鉻基材與滲鉻處理試片於 25 °C，3.5 % NaCl 水溶液之動 電位極化曲線特性值.....	12
表 3、各試片於 877 °C，10 wt % NaCl + 90 wt % Na ₂ SO ₄ 混合熔鹽浸泡 48 小時之重 量損失.....	15
表 4、刮痕臨界荷重表.....	22
表 5、微硬度測試值.....	22
表 6、ICT 實驗結果數據.....	23

一、前言

鐵錳鋁合金鋼具有質輕韌性高的特點，該合金鋼系統在高溫氧化與常溫腐蝕環境有良好的表現，吸引許多學者專家的注意與研究，由於合金成分不含鎳、鉻，材料成本比傳統不銹鋼低，因此曾被稱為窮人不銹鋼。然而在較嚴苛的環境中，鐵錳鋁合金鋼的性能就比傳統不銹鋼差。所以如何提高鐵錳鋁合金鋼的抗蝕性，又能保有其密度較低、韌性高的特質，是值得努力研究的方向。

固體滲鉻處理 (Chromization) 屬於擴散披覆法，傳統的滲鉻法大多採用粉末充填法，滲鉻劑採用鉻或鉻鐵粉末與促進劑 NH_4Cl 的混合劑，另外亦添加氧化鋁粉以防止滲鉻劑燒結。鋼料與滲鉻劑一起放入滲鉻匣，加熱至 950-1050 保持數小時，則鉻會析出於鋼料表面並擴散至內部。滲鉻法可以分成軟鉻法 (Soft Chromizing) 與硬鉻法 (Hard Chromizing) 兩種，二者的差別是擴散進去的鉻金屬是否與碳原子化合。軟鉻法是在極低碳的鋼料表面擴散生成高含鉻金屬層，目的為抗高溫氧化。硬鉻法則是在中碳鋼表面生成碳化鉻層，因而達到 HV1600 以上的高硬度，所以耐磨耗性也會增加，同時又具有優良的抗高溫氧化性，鋼料表面耐蝕性與耐熱性都會提昇。

滲鉻法設備成本與營運成本低廉，由於是將待硬化鋼料與硬化粉末混合充填，因此形狀複雜的工件也可以輕易的生成硬化碳化鉻層，這是優於物理氣相蒸鍍法(PVD)的特色，而滲鉻處理會形成擴散層，故而生成的硬層不易剝離，此為其優點。

本研究針對沃斯田鐵相之鐵錳鋁合金鋼，採用固體滲鉻法在材料表層披覆兼具硬度與抗蝕性之含鉻質硬層，探討該硬質層於常溫腐蝕與高溫熱腐蝕環境中的抗蝕性能。

二、理論探討

2-1.滲鉻處理

材料表面改質技術是目前工業界常用的方法，可以兼顧機材之性質，又能發揮表面改質層之特點，達到節省成本，提高材料整體性能之目的。

表面改質方法有許多種其中之一是利用熱處理使材料表面發生相變態的方法，例如火焰淬火、高週波淬火等。利用塑性加工使材料表面發生加工硬化的方法，例如珠擊、表面壓延等方式。利用擴散或是將新的異種元素導入材料表面，使其表面及近表面強化的方法，例如滲碳、氮化、滲鉻、離子注入等。

另一類型的表面改質技術是利用披覆來改變材料表面特性的方法，屬於此類的技術有電鍍、熔著、噴敷、化學蒸著、物理蒸著及其他方式等。

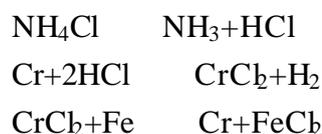
由以上介紹可知，表面改質技術種類甚多，在這些技術當中能有效提高材料表面抗腐蝕性、耐熱性，並且大幅提高表面硬度的技術，則以披覆含鉻的硬質層最顯著有用，其中碳化鉻硬質層的特性相當耀眼。穩定的碳化鉻（包括 Cr_3C_2 、 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 ）具有高硬度、高楊氏係數與高耐磨耗性質，同時具有高熔點與優異抗腐蝕性，因此在工業上有許多用途。三種結構與化學組成之碳化鉻硬度與分解溫度如表1所示。隨著含碳量的下降，其硬度與高溫熱穩定性隨之下降。

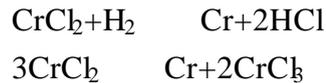
在鋼鐵材料表面披覆碳化鉻硬質層的方法包括滲鉻(Chromizing)、雷射照射 (Laser Irradiation) 電漿噴覆(Plasma Spraying)與物理氣相蒸鍍(PVD)或濺鍍法等，根據Wang與黃世耀等人的報導，以陰極電弧蒸著法 (CAE) 與非平衡磁控濺鍍法 (UBM) 在M2模具鋼表面披覆碳化鉻 (Cr_3C_2) 的硬度高 (Hv2100至4000) 抗氧化性達730 ，優於CrN鍍膜，抗腐蝕性亦優於CrN 與TiN薄膜，脫模性 (抗黏料性) 也比CrN 與電鍍硬鉻薄膜優異，適於半導體封裝模具的應用。

表1、碳化鉻結構與性質

材料	硬度	分解溫度	結構
Cr_3C_2	2700	1895	斜方晶
Cr_7C_3	2100	1780	六面晶體
Cr_{23}C_6	1650	1520	立方晶

滲鉻法屬於金屬滲透法，亦稱為擴散披覆法，傳統的滲鉻法大多採用粉末充填法，滲透劑採用鉻或鉻鐵粉末與促進劑 NH_4Cl 的混合劑，另外亦添加氧化鋁粉以防止滲透劑燒結。鋼料與滲透劑一起放入滲鉻匣，加熱至950-1050 保持數小時，滲鉻的表面反應如下：





由於上示反應使Cr會析出於鋼料表面並擴散至內部。滲鉻法可以分成軟鉻法 (Soft Chromizing) 與硬鉻法 (Hard Chromizing) 兩種，二者的差別是擴散進去的鉻金屬是否與碳原子化合。軟鉻法是在極低碳的鋼料表面生成純鉻金屬，目的只有抗高溫氧化，硬鉻法則是在含碳鋼料表面生成碳化鉻，而達到HV1600-1800的高硬度，所以耐磨耗性也會增加，同時又具有優良的抗高溫氧化性，鋼料表面耐蝕性與耐熱性都會提昇。Chen 等人以流體床滲鉻法將Cr₂₃C₆硬層披覆至模具鋼表面，達到HV1600-1800的高硬度，在700 時仍具有抗氧化性。類似的研究結果在文獻中也有許多報導。

滲鉻法設備成本與營運成本低廉，由於是將待硬化鋼料與硬化粉末混合充填，因此形狀複雜的工件也可以輕易的生成硬化碳化鉻層，這是優於物理氣相蒸鍍法(PVD)的特色，而滲鉻處理會形成擴散層，故而生成的硬層不易剝離，此為其優點。

2-2. 截面輝光放電 (GDS) 分析

輝光放電分析(GDS)主要應用在材質成份分析及表面縱層分析，是目前所有材料分析儀器中精確度最高且分析速度最快的儀器之一。

GDS 主要有 DC Source 與 RF Source 兩種。而表面縱層分析技術則是自 DC Source 發展出來的，是一種極為優越的表面分析技術，而 RF Source 能直接分析非導體，這方面目前只能做表面定性分析。

分析樣品時，樣品與陰極接觸，將激發源出口完全遮住，利用 o-ring 使樣品與陰極完全氣密，以真空浦將激發源抽真空並充入氬氣到 10⁻³ TORRS 並在陽極與陰極間施加 600~1500V 電壓，如此產生之電漿為激發源，進而發生陰極濺射 sputtering。其分析原理即以電漿激發源，將元素的原子激發至活化態然後以分光儀將原子發射光譜線解析，再以光電倍增管，將此光線轉變為電子訊號，並結合資料拮取電路及電腦系統得到數據，成份分析依據已存檔的各類材質之各元素檢量線 強度 V.S 濃度 決定待測元素含量。

表面縱層分析則因不同材料，不同深度的塗層而有不同的濺射速率 sputting Rater，所以需先用各種不同基質，不同濃度的標準試片得到濃度對強度的資料，再依各基質的 Sputting Rate 修正。對應元素的濃度會落在一直線上，以此檢量線即可快速測得成份分佈。

此技術主要應用於表面改質 Surface-modified 或表面塗層 Surface-coated，例如鍍鋅、鍍鋁鋅、鋼板、鋼鐵表面的氧化物或氮化物塗層，TiN、TiCN、coating 等鍍層，測試鍍層厚度，鍍層濃度百分比，鍍層附著量，藉以提昇鍍層機、電、化各種性質之探討及廣泛之應用。



圖 1、輝光放電儀 GDS

2-3. ICT 壓痕破裂試驗原理

微小硬度試驗是測量薄膜鍍層硬度的重要工具，在測量硬度的過程中必須注意基材效應，也就是說測量硬度之壓痕深度必須小於薄膜厚度的十分之一，這就是俗稱的 1/10 規則。因此為了要精確的測量到薄膜層的硬度，荷重就必須減少以免測量到基材的硬度。在本專題的研究過程，採用一種極特殊的『壓痕深度感測技術』測試設備來量測滲鉻層的微硬度以及彈性係數。

在薄膜表面測量硬度時，將會同時形成彈性和塑性變形，圖 2 是測量硬度過程的壓痕深度變化，圖 3 則是荷重與變形曲線圖形。荷重 P ，材料硬度 H 與壓痕深度 h ，三者的關係可表示如下式：

$$P \propto Hh^2 \quad (\text{加荷重時})$$

$$P \propto E(h^2 - h_r^2) \quad (\text{去除荷重時})$$

其中 h_r 是壓痕器移去後材料之殘留深度， E 是材料的彈性係數。在荷重的半週期過程，會同時發生彈性和無彈性變形，而接觸壓力 ($\propto P/a^2$ ， a 與壓痕器尺寸有關) 則保持固定。由此壓力將可計算材料硬度。在去除荷重過程中則完全屬於彈性變形，因此該接觸壓力就可以用來計算楊氏係數。

根據以上說明，由去除荷重曲線就可以計算出楊氏係數。測試材料的剛性 S ，可以由圖 4 之去荷重曲線前 1/3 的直線斜率算出，因此獲致之楊氏係數 $E_r = S \sqrt{n} / (2\beta \sqrt{Ac})$ ，其中 Ac 為前面提到的壓痕接觸面積， β 是無單位之參數，與壓痕器幾何形狀有關。一旦算出 E_r ，材料的楊氏係數 E 可由下式算出：

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-n^2}{E} - \frac{1-n_i^2}{E_i}$$

公式中 E 與 ν 分別是測試材料的楊氏係數與蒲松比， E_i 與 ν_i 則分別是壓痕器本身的楊氏係數與蒲松比。ICT 壓痕破裂試驗機 (圖 5) 就是利用上述原理來測量材料微硬度與楊氏係數的精密設備。

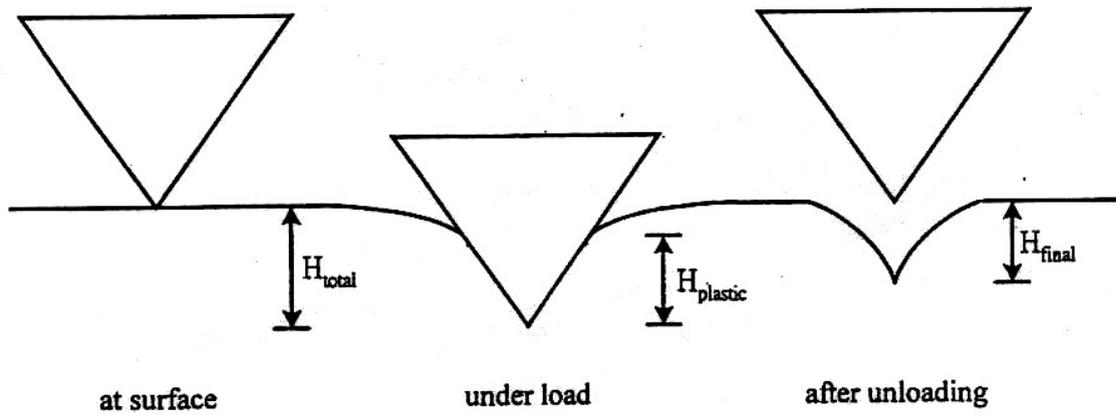


圖 2、測量硬度過程的壓痕深度變化

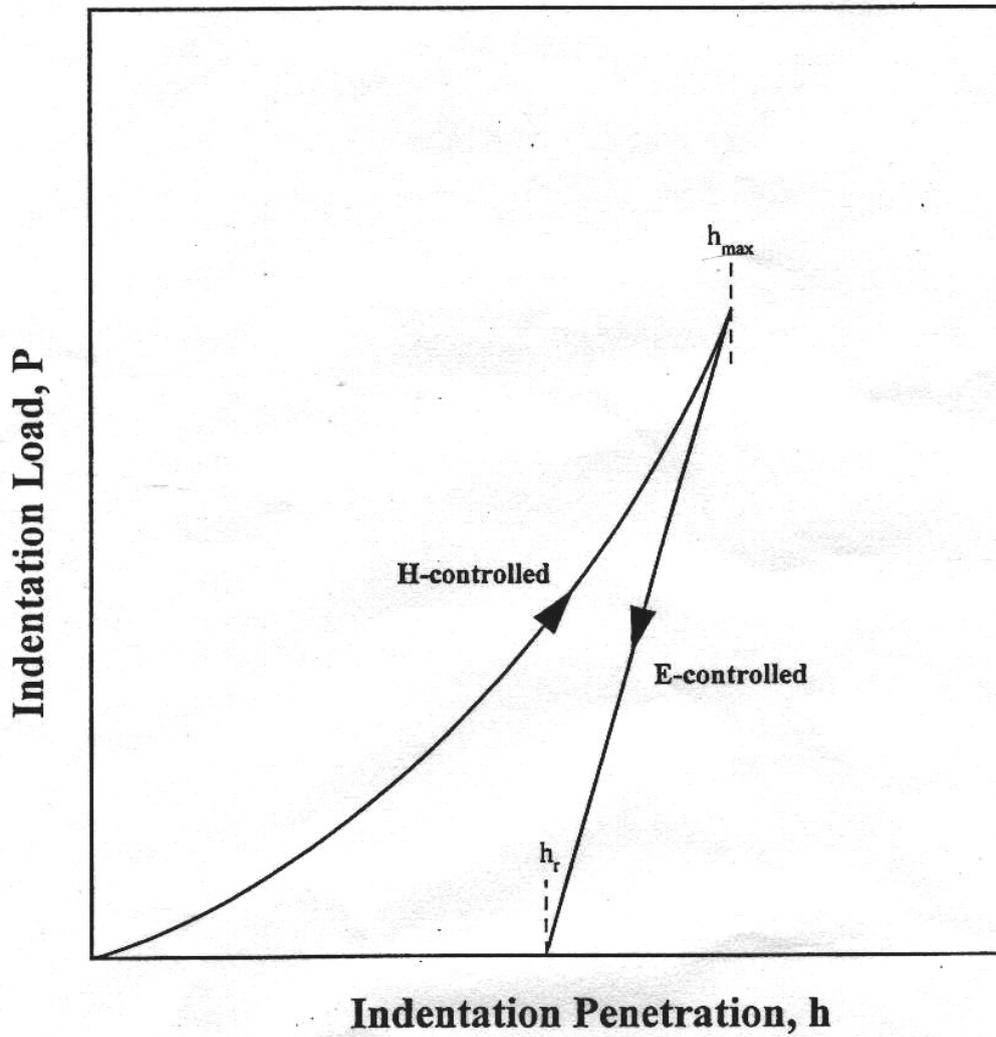


圖 3、測量硬度時荷重與變形曲線圖形

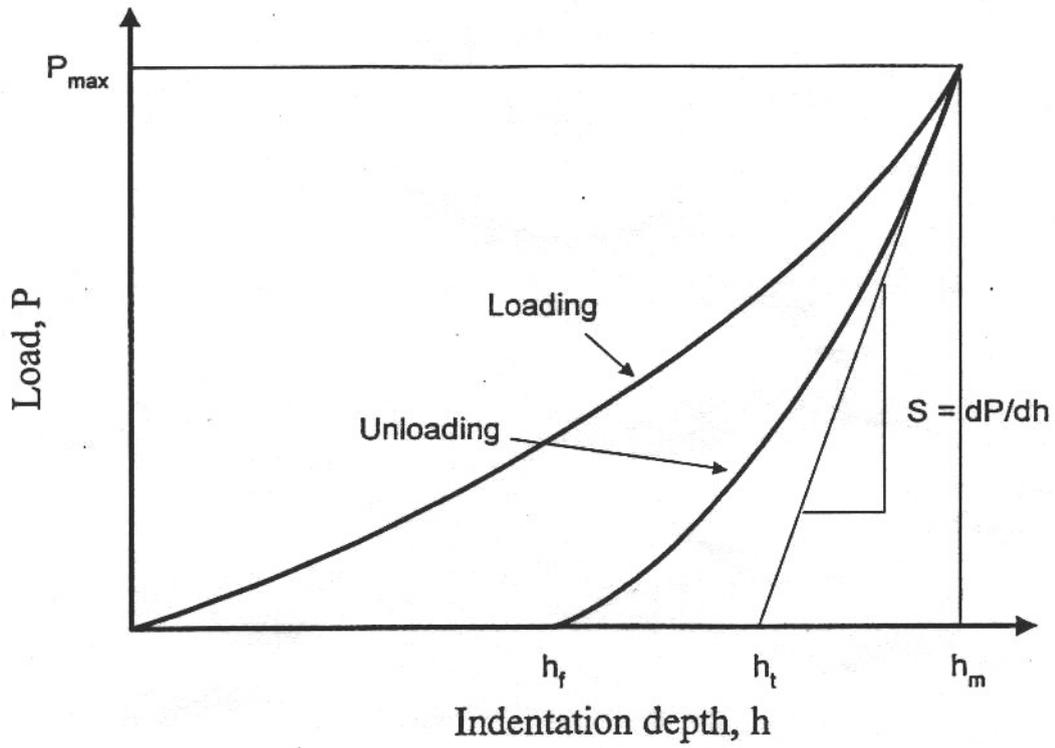


圖 4、測量硬度時的荷重與變形曲線圖形，可算出楊氏係數 S

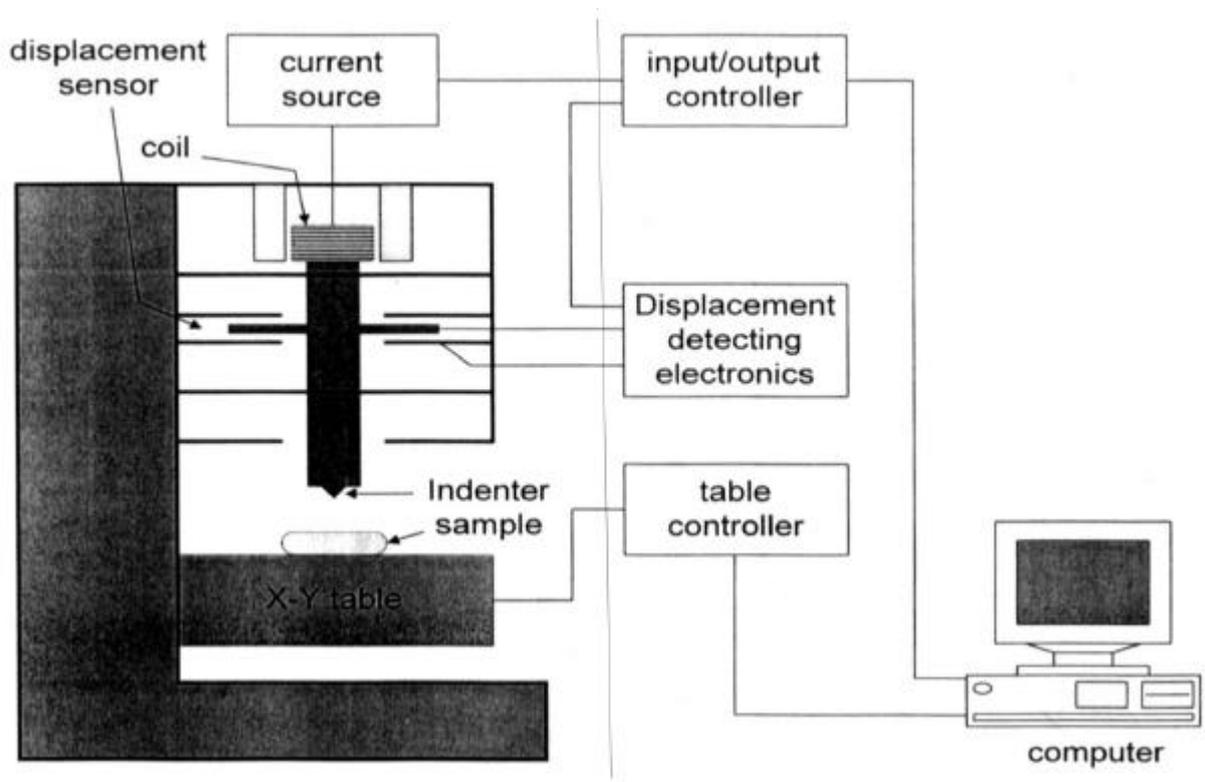


圖 5、ICT 壓痕破裂試驗機示意圖

三、實驗步驟

3-1.試片備製

本試驗所採用的鐵錳鋁合金鋼素材以 30Kg 高週波熔解爐於空氣中冶煉，鋼錠經 1100 °C，4 小時均質化後熱鍛成扁鋼胚，接著於 1100 °C 進行 1 小時均質退火，再將表面銹皮刨除，冷軋至厚度 2.2mm 之薄板。最後以水冷式砂輪切割機切成 15 × 5 × 2.2mm 之適當尺寸。冷軋後的鋼片實施 1100 °C，20 分鐘之退火處理，退火時以氫氣保護以避免氧化或氮化。鐵錳鋁合金鋼的化學成分為 Fe-30.6 wt % Mn-6.8 wt % Al-0.9 wt % C。

上述切割妥當的鐵錳鋁合金鋼試片表面以 SiC 砂紙加水逐步研磨至 # 1200，再以 1 μm 氧化鋁粉拋光。各拋光試片浸入酒精以超音波清洗震盪後烘乾備用。

3-2.滲鉻試驗

本試驗採用之固體滲鉻劑配方如下，氧化鋁：鉻鐵粉：氯化銨 = 67.5：30：2.5（重量比）。拋光之鐵錳鋁合金鋼試片埋入滲鉻劑之中，並以 304 不銹鋼罐裝填，置於 310 不銹鋼製成之方形套筒，放入高溫箱型爐進行滲鉻處理，該滲鉻裝置如圖 6 所示。本試驗之滲鉻溫度為 1000 °C，時間為 4 小時，滲鉻過程於套筒中通入氫氣，以避免鉻鐵粉氧化。滲鉻處理之試片空冷後自不銹鋼罐中取出，浸入丙酮以超音波清洗震盪後烘乾。

鐵錳鋁合金鋼經滲鉻處理之試片以掃描式電子顯微鏡（SEM）觀察其表面與截面顯微結構，並以 X 光繞射儀分析其滲鉻生成層的結晶相。

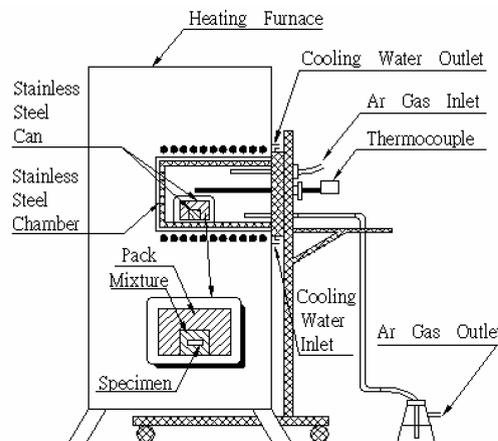


圖 6、固體滲鉻裝置圖

3-3.電化學試驗

將已滲鉻處理及未處理之方形試片置於適當之試片座，使其暴露面積為 1cm²。電化學試驗所使用機型為 EG&G Model 273A 恆電位儀，動電位極化試驗選用溶液為 25 之 3.5 % NaCl 水溶液。掃描速率為 1 mV/s，以飽和氯化銀電極為參考電極，白金片為輔助電極。

電化學試驗後的試片以掃描式電子顯微鏡及電子微探儀（EPMA）觀察分析腐蝕表

面型態與元素分佈。

3-4.熱腐蝕試驗

熱腐蝕試驗採用已滲鉻(1000 °C-4hr)及未滲鉻之鐵錳鋁合金鋼，分別浸泡在加熱至 877 °C 的 10 wt % NaCl 與 90 wt % Na₂SO₄ 混合熔鹽 (重量 100g) 中進行 48 小時試驗。本試驗於高溫箱型爐中進行，熔融鹽與試片置於高純度氧化鋁坩堝中，各坩堝不加上蓋，以免阻絕空氣與混合熔鹽之接觸。熱腐蝕試驗後的試片依據 ASTM G1 規範，以 60 % 之 10 % 硝酸水溶液浸泡 20 分鐘去除其表面腐蝕生成物，各試片試驗前後的重量以精密電子天秤測量，以測量其腐蝕速率。【腐蝕後試片重量/腐蝕前試片重量 * 100 %】另一批相同條件高溫熱腐蝕後的試片，則立刻進行 X 光繞射分析，以探討腐蝕生成物之成分組成。

熱腐蝕試驗的試片均以掃描式電子顯微鏡及電子微探儀觀察分析腐蝕表面與截面型態及腐蝕生成物的元素分佈。

3-5.X 光繞射分析試驗

以日製 Rigaku 型號 DMAX-B 之 X 光繞射儀分析材料之晶相。試驗過程選用銅靶，工作條件為 40KV，100Ma；並加裝 Graphite 單光器。實驗之步進角度為 0.05 度，掃描速度為每分鐘 10 度。

3-6.ICT 試驗步驟

滲鉻之鐵錳鋁合金鋼使用壓痕破裂試驗機(UCT-CSEMEX,CSEM,Switzerland)測量其彈性係數 E_r 。 E_r 如下式所示

$$E_r = S \sqrt{n} / (2\beta \sqrt{Ac})$$

其中 S 是試樣剛性， Ac 為壓痕器接觸面積，屬於無單位參數。測試材料的彈性係數 E 即可由下式計算而得： $1/E_r = (1-\nu^2)/E + (1-\nu_i^2)/E_i$ 。公式中 E 、 ν 與 E_i 、 ν_i 分別為測試材料與壓痕器之彈性係數與蒲松比，測試荷重選取 0.3N 及 0.5N，詳細操作步驟請參照附錄。

3-7.刮痕試驗步驟

表面已批覆碳化鉻與 CrN 之鐵錳鋁合金鋼分別使用刮痕試驗機 (REVETEST, CSEM, Switzerland) 如圖 7 所示，評估披覆薄膜之附著性，以施加荷重最大值為 60N，試片座平台移動速度為 6mm/min 來進行表面刮痕實驗再以光學顯微鏡或 SEM 觀察，由刮痕表面型態以及刮痕試驗機之音波放射訊號來判斷披覆薄膜之臨界荷重、附著性與破壞行為模式。

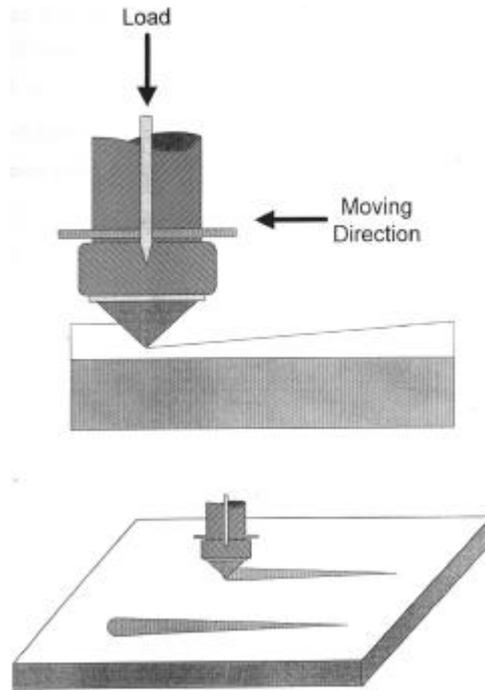


圖 7、刮痕試驗機設備圖

3-8.微硬度試驗步驟

表面已批覆碳化鉻與 CrN 之鐵錳鋁合金鋼分別以裝置 Knoop 鑽石錐之微小硬度機 (MHT-4, Anton Parr, Austria) 測量表面硬質層硬度, 施加荷重為 5、10、25 克, 以觀察改變荷重對微硬度之影響。

3-9.HRC 壓痕試驗步驟

滲鉻試片用洛氏硬度機進行測試。使用荷重 150kg, 鑽石圓錐壓痕器在表面測試三點。測試後試片以電子顯微鏡觀察壓痕周圍之破裂型態判斷其附著強度值。

四、結果與討論

4-1.滲鉻組織結果

鐵錳鋁合金鋼經滲鉻處理後之試片截面微結構如圖 8 所示，其滲鉻生成層的平均厚度為 $11.66 \pm 7 \mu\text{m}$ ，滲鉻層與基材之間有些孔洞，根據研究是由於 Kirkendall Effect 所造成。滲鉻層表面與表層以下 $5 \mu\text{m}$ 的 X 光繞射圖形如圖 9 所示，由分析結果可知，在滲鉻表層主要是 $(\text{Fe,Cr})_2\text{N}_{1-x}$ 相，其次則是 Cr_{23}C_6 相。在滲鉻層內部，距離表面 $5 \mu\text{m}$ 的生成組織主要以 Cr_7C_3 相為主， Cr_{23}C_6 相次之，而 $(\text{Fe,Cr})_2\text{N}_{1-x}$ 相則消失不見。

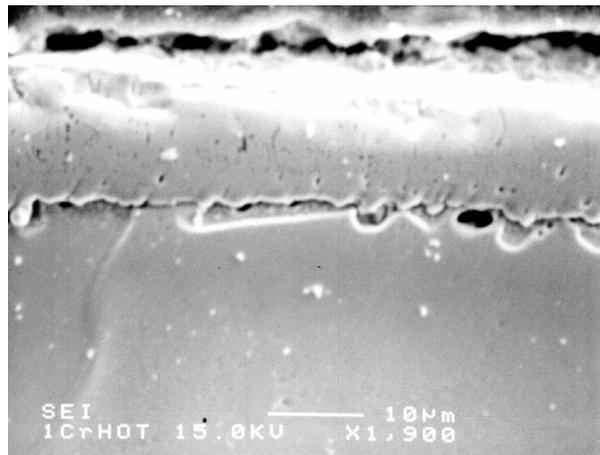


圖 8、鐵錳鋁合金鋼於 1000 °C 滲鉻 4 小時的截面滲鉻層二次電子影像

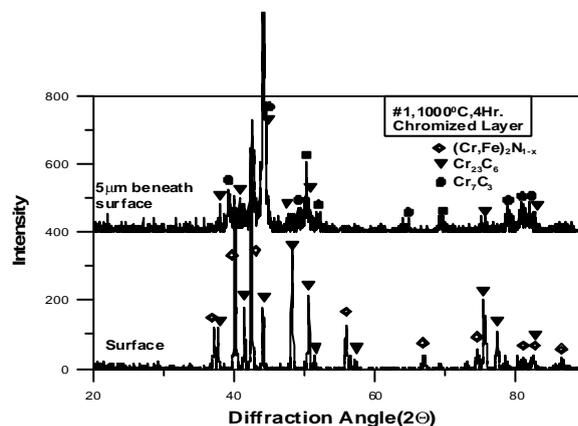
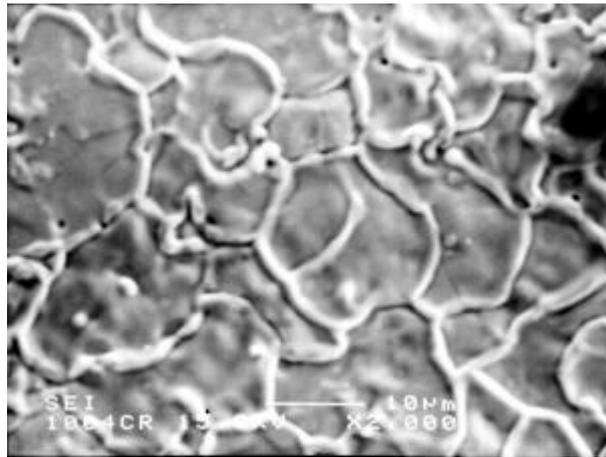
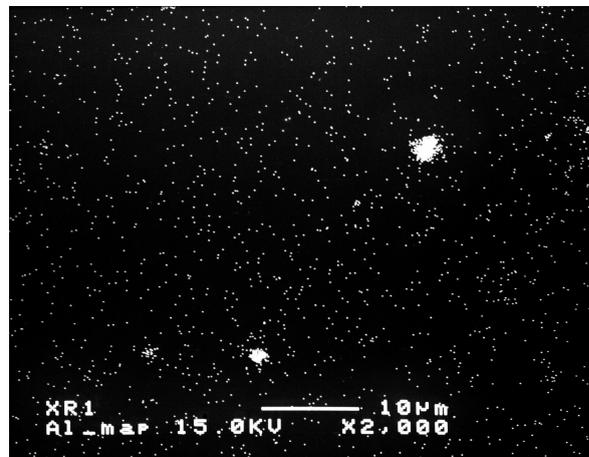


圖 9.鐵錳鋁合金鋼滲鉻表層與表層下 $5 \mu\text{m}$ 深度滲鉻層之 X 光繞射圖

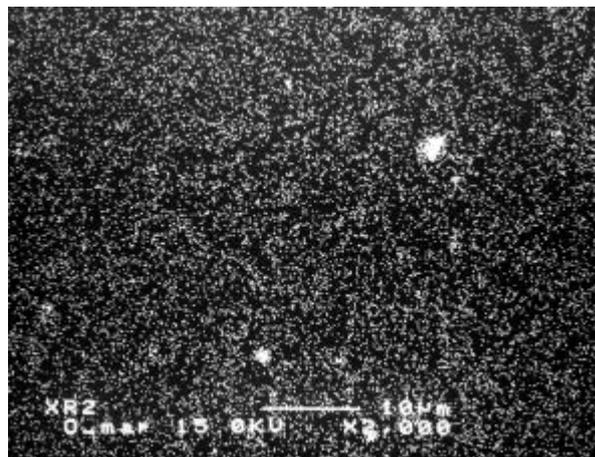
圖 10(a)為滲鉻層之表面微結構型態，可明顯觀察到不規則之晶粒形狀，並有析出物在晶界形成。以電子微探儀分析發現在滲鉻表層有微小的氧化鋁介在物等缺陷（如圖 10(b)、(c)所示）。此種氧化鋁介在物是試片在滲鉻過程中，由於滲鉻粉末殘存的空氣或水氣與基材的鋁元素氧化所形成，該缺陷對於滲鉻鐵錳鋁合金鋼之抵抗熱腐蝕性能會有相當程度的影響，其嚴重性將在下節作深入探討。



(a) SEI



(b) Al



(c) O

圖 10、鐵錳鋁合金鋼滲鉻表層的(a)表面層二次電子影像及(b)鋁(c)氧之 X 光元素分佈分析圖

4-2.電化學試驗結果

鐵錳鋁合金鋼未滲鉻基材與滲鉻處理試片於 25 °C，3.5 % NaCl 水溶液之動電位極化曲線如圖 11 所示，其腐蝕電位等特性值列於表 2。比較二者之試驗數據，經滲鉻處理的試片具有較高之腐蝕電位，極高的孔蝕電位與非常低的腐蝕電流密度。由此可見滲鉻處理能非常有效的大幅提高鐵錳鋁合金鋼在 3.5 % 氯化鈉水溶液的常溫抗腐蝕性質。

表 2、鐵錳鋁合金鋼未滲鉻基材與滲鉻處理試片於 25 °C，3.5 % NaCl 水溶液之動電位極化曲線特性值

特性 值 材料	E _{corr} * (mV) 腐蝕電位	E _{pp} * (mV) 孔蝕電位	I _{corr} * ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 腐蝕電流 密度
基材	-727.9	-319	59.27
滲鉻試片	-481	+908	1.246

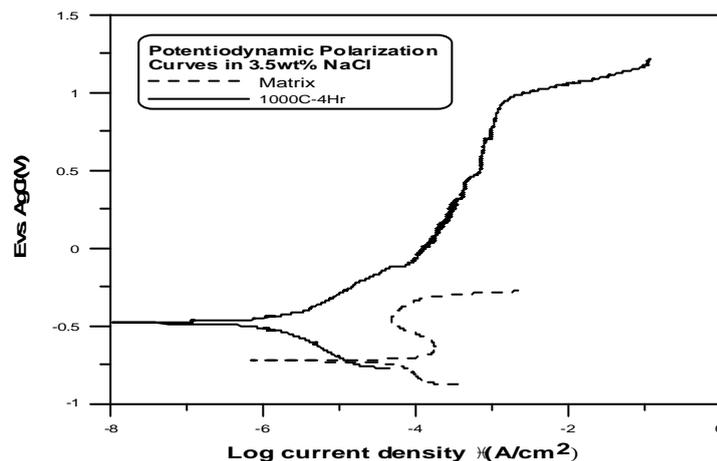
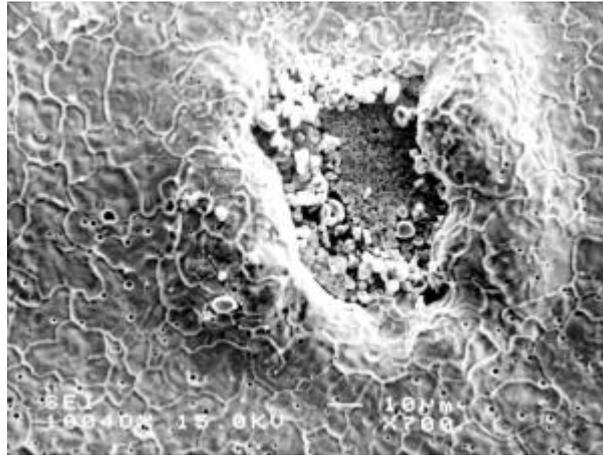
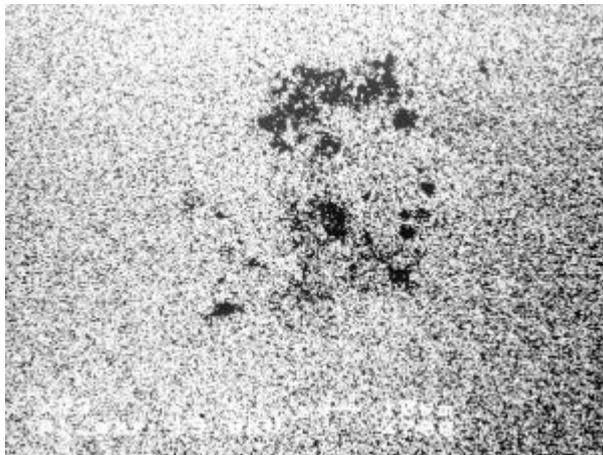


圖 11、鐵錳鋁合金鋼未滲鉻基材與滲鉻處理試片於 25 °C，3.5 % NaCl 水溶液之動電位極化曲線

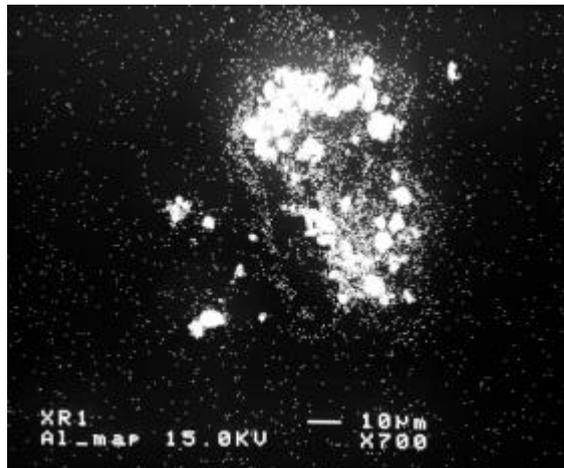
圖 12(a) 是滲鉻處理試片經過動電位極化試驗後的滲鉻層表面型態，試片表面產生許多細小蝕孔，表面之細小氧化鋁介在物仍然存在（如圖 12(b)、(c)）。除了細小缺陷之外，圖 13(a)是另一種滲鉻處理試片的表面缺陷，表面除了極化試驗生成之微小蝕孔之外，另有一個寬度約 40 μm 的孔洞。值得注意的是即使試片在滲鉻過程局部氧化產生較粗大的氧化鋁銹皮（如圖 13(b)、(c)所示），而使得滲鉻層出現尺寸較大的破洞，但是該破洞似乎並不會對於試片之常溫抗蝕性造成嚴重之傷害。



(a) SEI

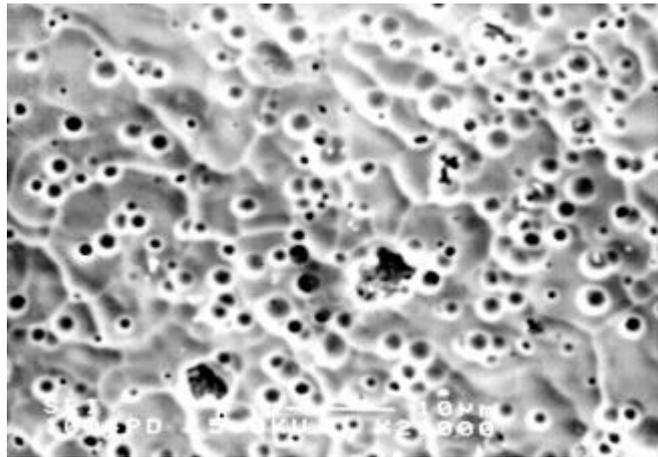


(b) Cr

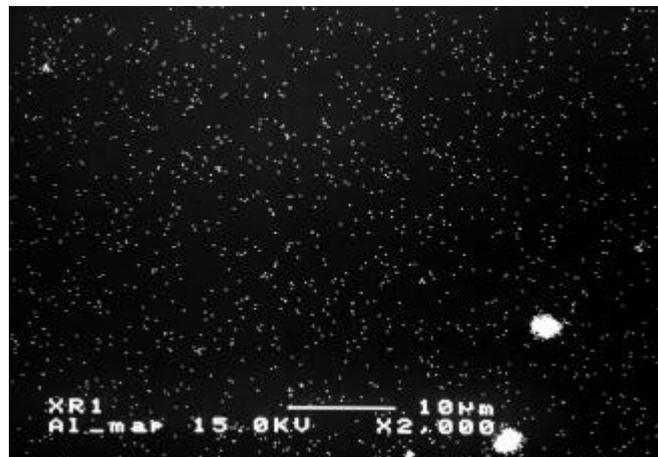


(c) Al

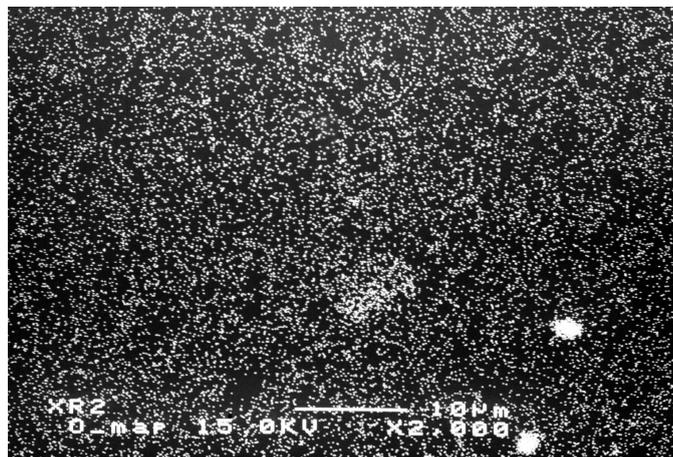
圖 12、鐵錳鋁合金鋼滲鉻表層經過 25 小時，3.5 % NaCl 水溶液動電位極化測試的(a)表面層二次電子影像及(b)鉻，(c)鋁之 X 光元素分佈分析圖



(a) SEI



(b) Al



(c) O

圖 13、鐵錳鋁合金鋼滲鉻表層經過 25 h, 3.5 % NaCl 水溶液動電位極化測試的(a)表面破孔二次電子影像及(b)鋁, (c)氧之 X 光元素分佈分析圖

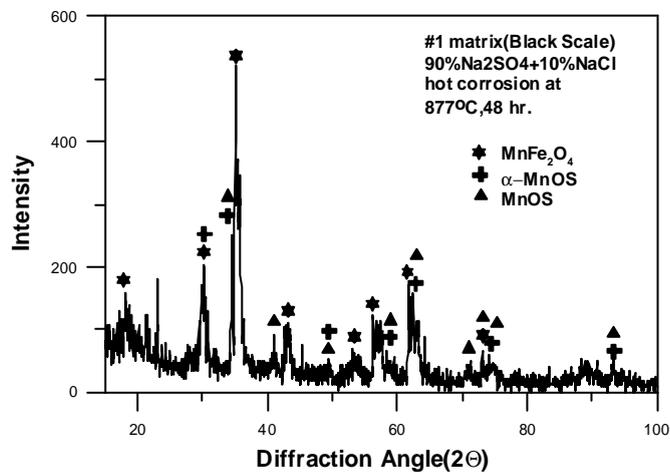
4-3.熱腐蝕試驗結果

10 wt % NaCl與 90 wt % Na₂SO₄ 混合鹽之熔點為 800 ，因此本試驗之混合鹽於 877 之試驗溫度已為熔融狀態。鐵錳鋁合金鋼未滲鉻基材、滲鉻試片於 877 之 10 wt % NaCl 與 90 wt % Na₂SO₄ 混合熔鹽浸泡 48 小時的重量損失列於表 3。鐵錳鋁合金鋼未滲鉻基材的重量損失是其他試片的 25 倍以上。

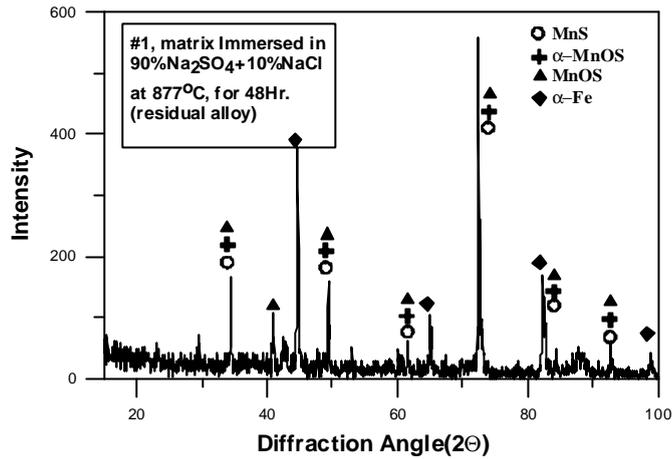
表 3、各試片於 877 ， 10 wt % NaCl+ 90 wt % Na₂SO₄ 混合熔鹽浸泡 48 小時之重量損失

試片種類	重量損失 (mg/cm ² .)
鐵錳鋁合金鋼未滲鉻基材	452.24
鐵錳鋁合金鋼滲鉻試片	34.51

鐵錳鋁合金鋼未滲鉻基材試片表面形成非常厚的黑色腐蝕生成物，合金於試驗後幾乎腐蝕盡淨，黑色腐蝕生成物以 X 光繞射分析其主要組成為 MnFe₂O₄、 α -MnOS 與 MnOS（如圖 14(a)所示）。將腐蝕層剝除，以 X 光繞射分析殘留合金表面之主要組成為 MnS、 γ -MnOS、MnOS 與 γ -Fe（如圖 14(b)所示）。由於在 Fe、Mn、Al 合金系統之硫化反應中，相對 1 mole 硫，MnS 具有最低形成自由能，其次是 Al₂S₃，FeS 則最不穩定，因此錳是鐵錳鋁合金鋼硫化反應之主要元素。原本沃斯田鐵相的基材因為熱腐蝕生成大量的 MnFe₂O₄ 與 MnS 相，因為錳元素耗竭而導致基材產生相變化，由沃斯田鐵相變成肥粒鐵相。



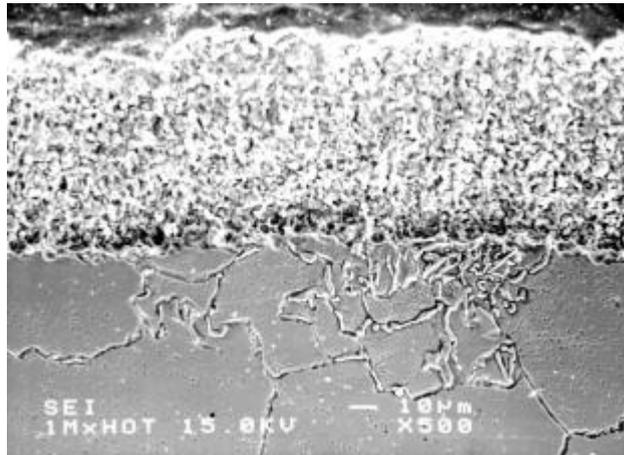
(a)



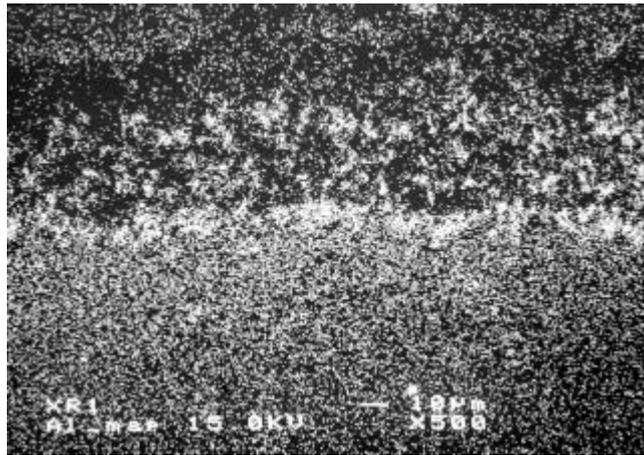
(b)

圖 14、鐵錳鋁合金鋼基材於 877 °C，10 wt % NaCl+ 90 wt % Na₂SO₄ 混合熔鹽浸泡 48 小時之
(a)黑色腐蝕生成物之 X 光繞射圖 (b) 殘留合金之 X 光繞射圖

圖 15 為鐵錳鋁合金鋼未滲鉻基材剝除外層黑色腐蝕層之截面 EPMA 分析結果，由圖可見附著於合金外表的腐蝕層主要為錳、硫、氧，並且沿著晶界向合金內部產生內侵蝕。少量而不連續的氧化鋁層在腐蝕生成層與基材之間形成，不過因為較微量而無法以 X 光繞射分析出來。



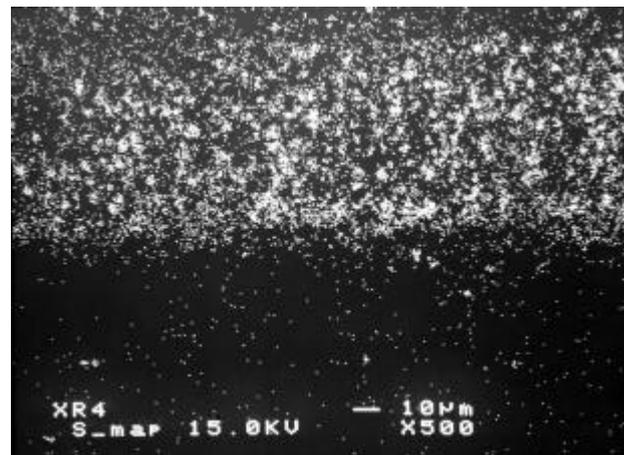
(a) SEI



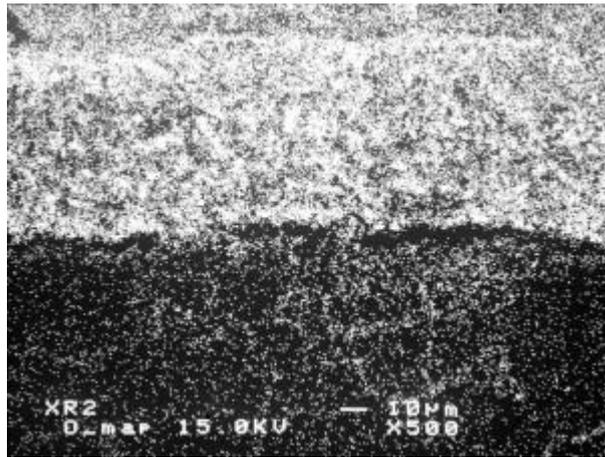
(b)Al



(c) Mn



(d)S



(e) O

圖 15、(a)鐵錳鋁合金鋼基材於 877 °C，10 wt % NaCl+ 90 wt % Na₂SO₄ 混合熔鹽浸泡 48 小時之 EPMA 截面組織圖，及(b)鋁(c)錳(d)硫(e)氧之 X 光元素分佈分析圖

經過滲鉻處理的鐵錳鋁合金鋼試片於熱腐蝕試驗之後的重量損失最小，試片表面以 X 光繞射分析其主要組成除了(Fe,Cr)₂N_{1-x}、Cr₂₃C₆、Cr₇C₃等滲鉻層之外，α-Fe 與 MnS 相亦被發現(如圖 16 所示)。圖 17 是滲鉻試片腐蝕後之表面型態，有些局部之破孔產生。進一步觀察其截面組織型態發現，如果滲鉻層本身緻密，沒有氧化鋁等缺陷，則其保護性非常好，滲鉻層底下的基材組織無任何腐蝕現象發生。而一旦滲鉻層本身不緻密或者存在氧化鋁等缺陷，氧化鋁被 877 °C 之 NaCl 與 Na₂SO₄ 混合熔鹽侵蝕破裂而成為熱腐蝕的快速通道，底下之基材被熔鹽侵入而產生極嚴重之內侵蝕孔洞，圖 18 即其證明。

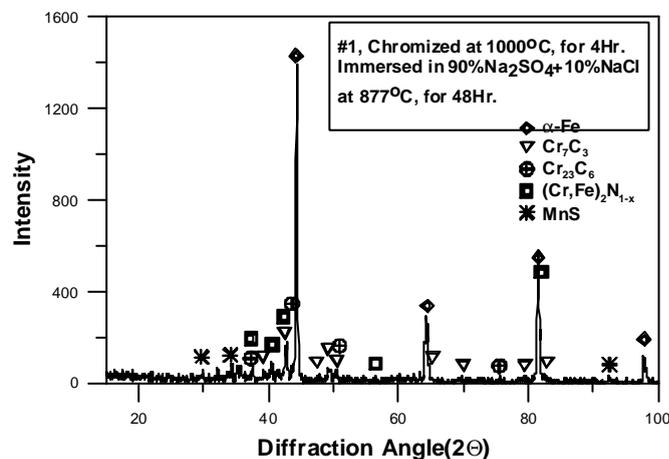


圖 16、滲鉻之鐵錳鋁合金鋼於 877 °C，10 wt % NaCl+ 90 wt % Na₂SO₄ 混合熔鹽浸泡 48 小時之 X 光繞射圖

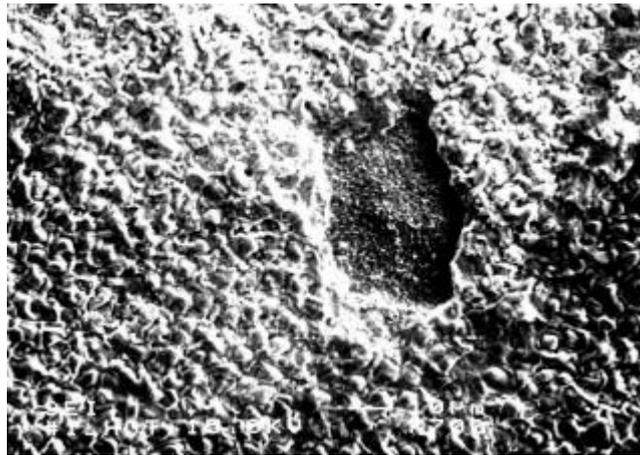


圖 17、鐵錳鋁合金鋼滲鉻表層於 877 °C，10 wt % NaCl+ 90 wt % Na₂SO₄ 混合熔鹽浸泡 48 小時生成之破孔二次電子影像

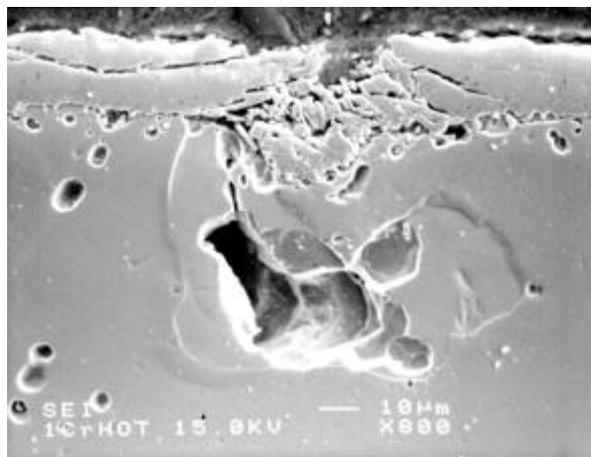
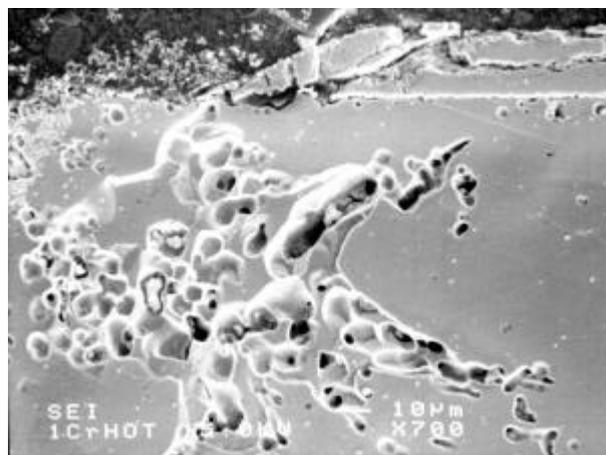
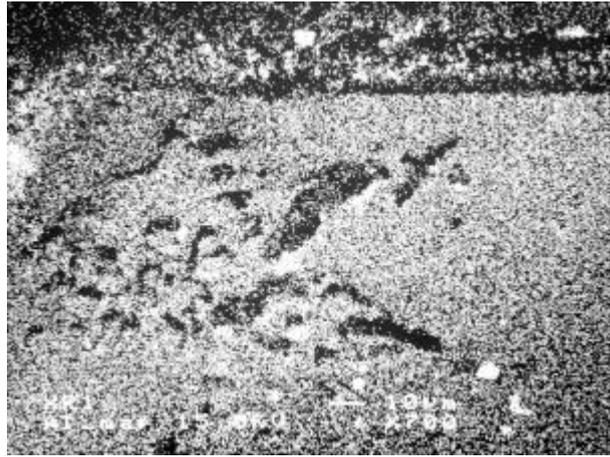


圖 18、鐵錳鋁合金鋼滲鉻表層於 877 °C，10 wt % NaCl+ 90 wt % Na₂SO₄ 混合熔鹽浸泡 48 小時生成之破孔與內侵蝕之截面影像

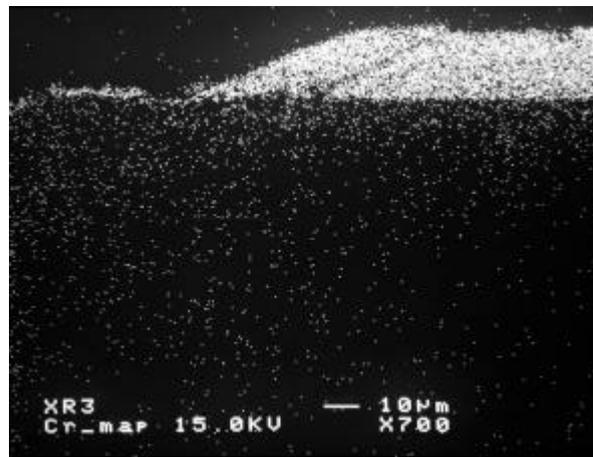
仔細分析鐵錳鋁合金鋼滲鉻層剝落之後，基材的熱腐蝕截面組織與元素再分佈（如圖 19 所示），其腐蝕情形與未滲鉻之基材相同，部分基材因脫錳而變態成為肥粒鐵。



(a) SEI



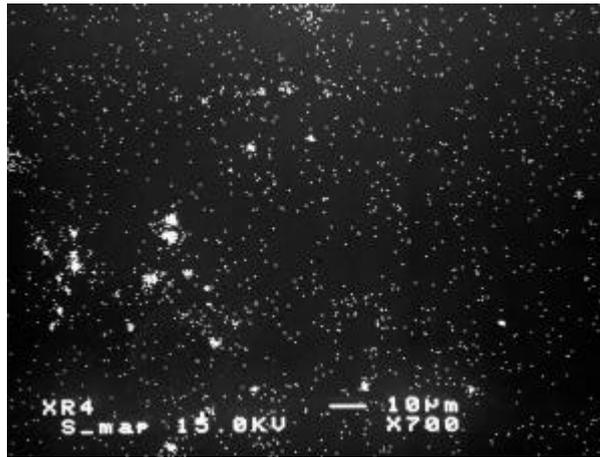
(b) Al



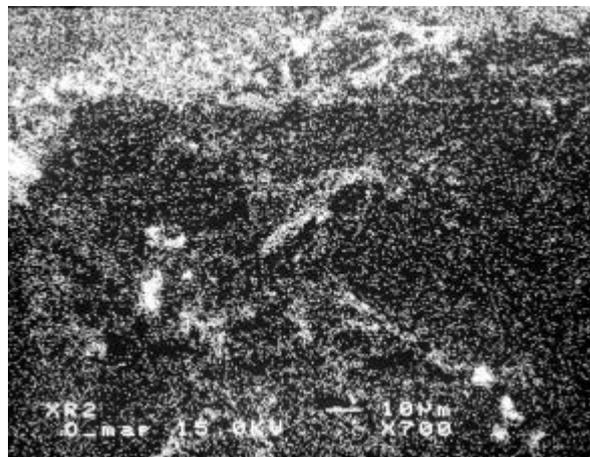
(c) Cr



(d) Mn



(e) S



(f) O

圖 19、鐵錳鋁合金鋼滲鉻表層於 877 °C，10 wt % NaCl+ 90 wt % Na₂SO₄ 混合熔鹽浸泡 48 小時之後剝落產生之內侵蝕 EPMA 截面組織圖，及(b)鋁，(c)鉻，(d)錳，(e)硫與(f)氧之 X 光元素分佈分析圖

一般而言，材料表面如有氧化物等介在物，表面裂痕等缺陷，其抗蝕性會因而劣化，此現象在高溫熱腐蝕尤其明顯。由以上分析可知，經過 1000 °C，4 小時之固體滲鉻處理的鐵錳鋁合金鋼在 877 °C 之混合熔鹽熱腐蝕性質與其滲鉻層之緻密度與缺陷情形息息相關。任何滲鉻過程所生成的氧化鋁等缺陷都將成為熱腐蝕的捷徑，導致鐵錳鋁合金鋼基材之嚴重內侵蝕。

4-4.刮痕實驗分析

由刮痕試驗之結果顯示，各刮痕編號之臨界荷重如表 4 所示，滲鉻處理試片之平均臨界荷重為 38.4 ± 9.9N。滲鉻試片承受 38N 以上荷重才開始產生薄膜破片，基材並產生順應性裂痕(Conformal cracking)。且滲鉻處理屬於擴散反應，因此生成之碳化鉻層臨界荷重與附著性十分優良。以 EPMA 觀察發現，產生薄膜破片位置幾乎都在錳鋁氧化物缺陷之處發

生，因此硬質層表面缺陷狀態對關鍵機械性質之影響極大，若能有效減少表面缺陷，則可提高其機械性質。

表 4、刮痕臨界荷重表

刮痕編號	臨界荷重
#1	48.2N
#2	32.6N
#3	37.0N
#4	29.5N
#5	44.8N
平均	38.4±7.9N

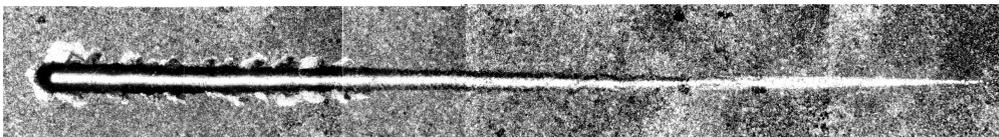


圖 20、刮痕破裂圖 出現裂痕：這刮傷痕跡，顯示碎片失敗和脆片破裂

4-5.微硬度分析

於量測微硬度時必需考慮硬質層厚度與荷重之間關係，(依表 5、圖 21 所示)因基材效應故當荷重愈大則微硬度值愈小，所以分析時施加荷重不可太大以免測量到底材硬度，根據實驗 Cr_{23}C_6 硬度為 1200-1400HV， Cr_7C_3 硬度為 2000-2500HV，而 CrN 硬度為 $1100\text{Kg}/\text{mm}^2$ ，本實驗所得到之較高硬度應與硬質層晶粒尺寸、鐵錳鋁基材熱膨脹係數等性質有關，但其關聯性仍需再深入研究。

表 5、微硬度測試值

荷重	25gf	10gf	5gf
#1,1000 ,4h,滲鉻微硬度值	1970±115	2729±148	3414±164

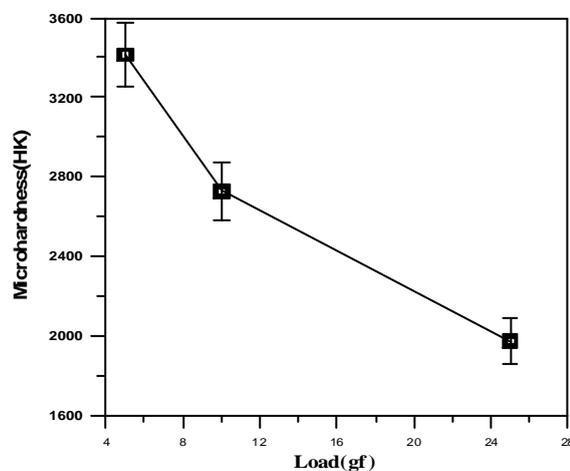


圖 21、滲鉻材料之微硬度與荷重之關係圖

4-6. ICT 實驗結果

鐵錳鋁合金試片於 1000 °C-4hr 滲鉻處理之結果數據如下，施予的應力為 0.3N 和 0.5N，以 0.3N 和 0.5N 做的壓痕實驗，而 0.3N 所得到的平均硬度值為 1381 而楊氏係數之平均值為 473.9448Gpa；0.5N 所得到的數據楊氏係數之平均值為 393.2199Gpa；而硬度之平均值為 1468.5，由此可知此滲鉻材料之試片，具有良好的抗塑性變形能力，和不易受外力破壞等優點。

表 6、ICT 實驗結果數據

#1,1000C-4hr			
0.3N	ht	hp	Ex
1	1.185	0.977	513.9164Gpa
2	1.129	0.877	433.9733Gpa
average			473.9448Gpa
std			56.5283Gpa
0.5N	ht	hp	Ex
1	1.486	1.184	453.793Gpa
2	1.49	1.111	332.6468Gpa
average			393.2199Gpa
std			85.66327Gpa

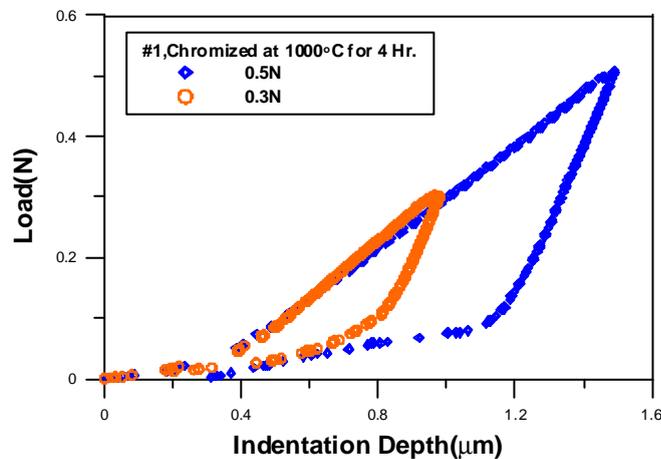


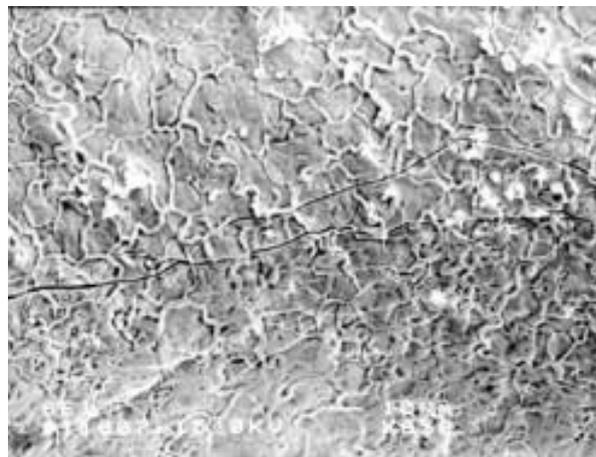
圖 22、 ICT 之 Loading-Unloading 曲線圖

4-7.HRC 試驗結果

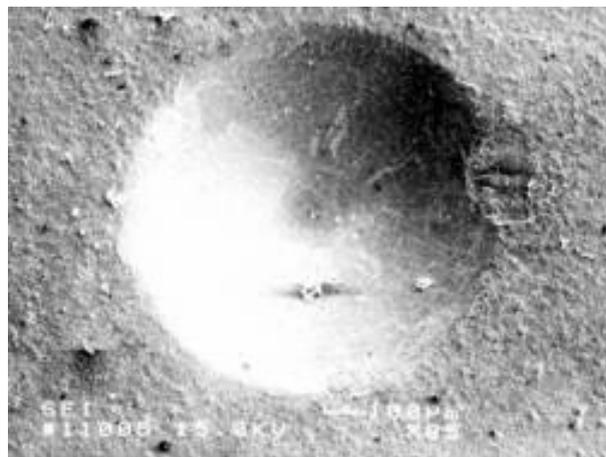
比照圖 22(a)與圖 23 可知此滲鉻層之強度品質為 HF1，而圖 22(c)所示之剝離主要是 (Fe,Cr)₂N_{1-x} 薄膜和碳化鉻之間附著性差所造成之剝離現象。



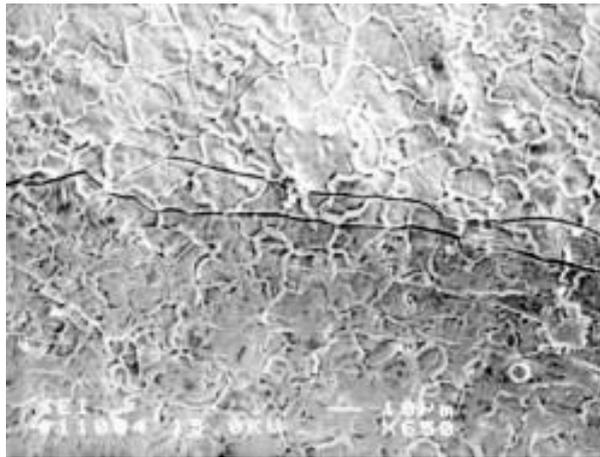
(a) indent 1, no spalling



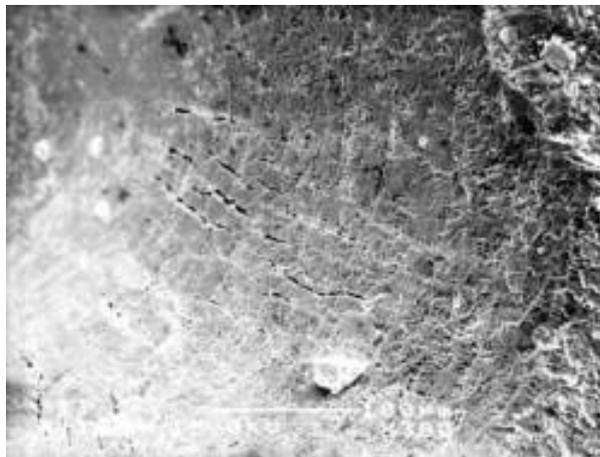
(b) circular crack in indent1



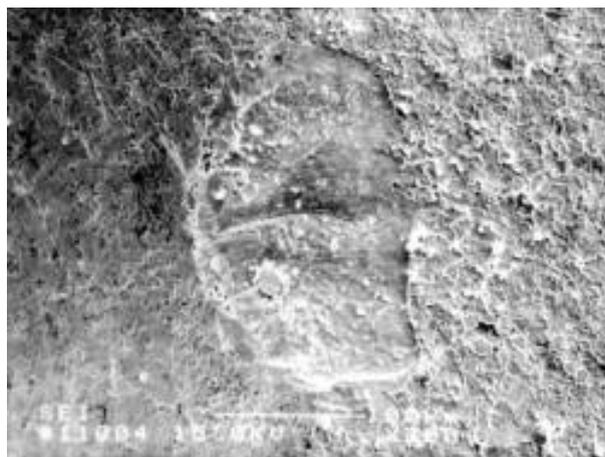
(c) indent2, CrC spalled



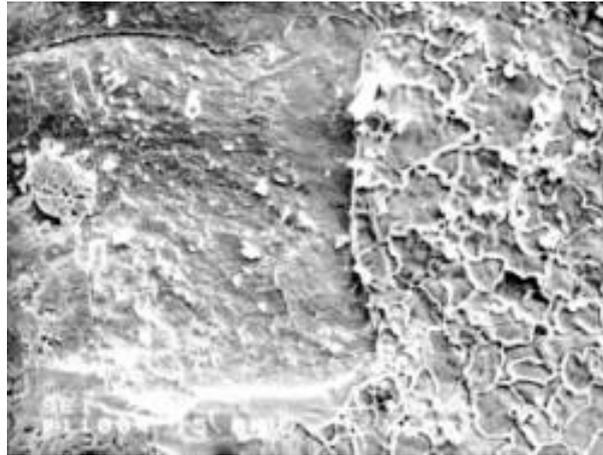
(d) circular crack in indent2



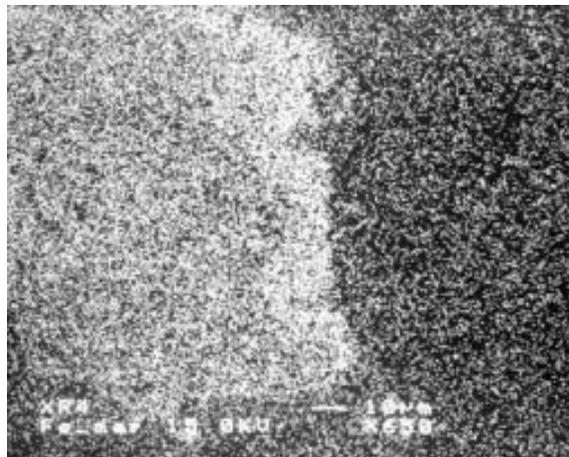
(e) spalled CrC



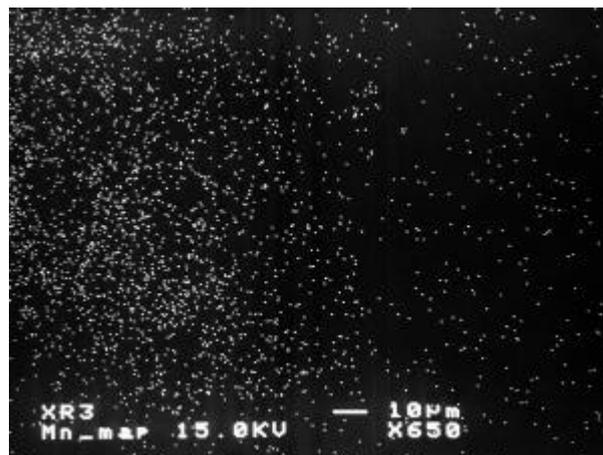
(f) CrC cracks in the center of indent1



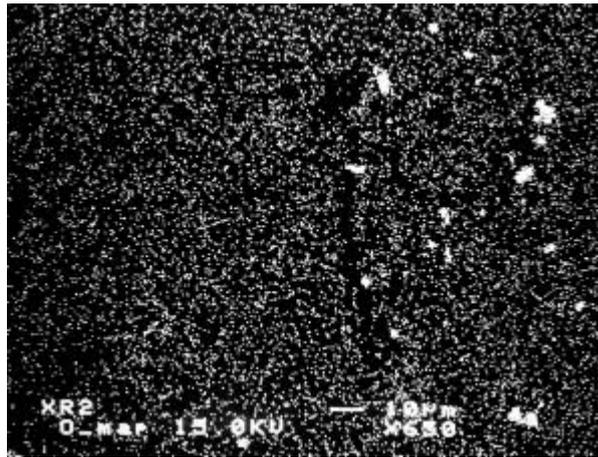
(g) spalled CrC



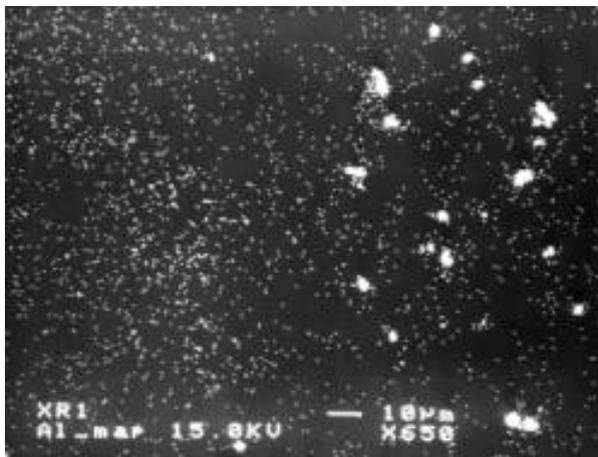
(h) Fe mapping



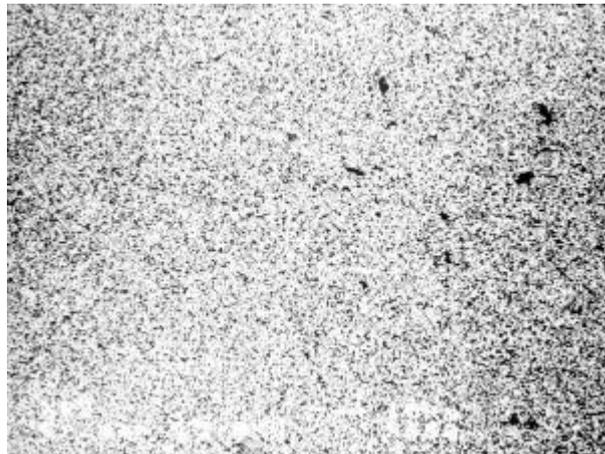
(i) Mn mapping



(j) O mapping



(k) Al mapping



(l) Cr mapping



(m) N mapping

圖 23、HRC 壓痕實驗結果圖(a)第一個壓痕孔洞周圍無滲鉻層剝落，(b)第一個壓痕孔洞之圓周狀裂紋，(c)第二個壓痕孔洞周圍有滲鉻層剝落，(d)第二個壓痕孔洞之圓周狀裂紋，(e)剝落之滲鉻層破片，(f)第二個壓痕孔洞中心，(g)第二個壓痕孔洞周圍剝落之滲鉻層破片，(h)鐵元素 mapping，(i)錳元素 mapping，(j)氧元素 mapping，(k)鋁元素 mapping，(l)鉻元素 mapping，(m)氮元素 mapping

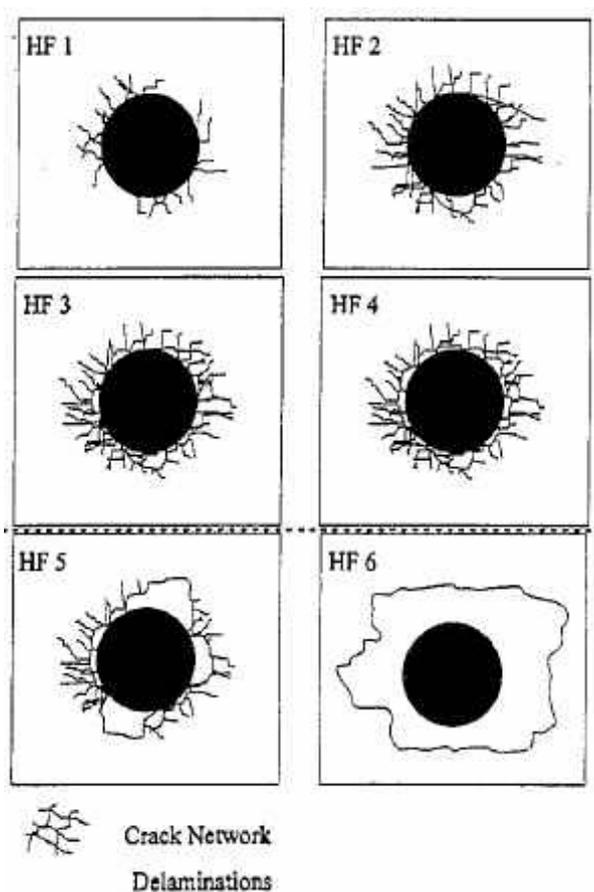


圖 24、附著強度品質圖

五、結論

本研究以 1000 ℃，4 小時之固體滲鉻法在 Fe-30.6Mn- 6.8Al-0.9C 試片表面披覆生成碳化鉻等含鉻質之硬質層，以 25 ℃，3.5wt% 氯化鈉水溶液的電化學測試，以及 877 ℃ 的 10 % NaCl 與 90 % Na₂SO₄ 混合熔融鹽之熱腐蝕試驗，再以 X 光繞射儀、刮痕實驗與微硬度實驗來分析，並以 ICT 實驗及洛氏壓痕實驗來判定其機械性質而獲得以下之結論：

1. Fe-30.6Mn-6.8Al-0.9C 試片以固體滲鉻法於表面披覆生成 (Fe,Cr)₂N_{1-x} 與 Cr₂₃C₆ 相，較內層則主要是 Cr₇C₃ 相，滲鉻層平均厚度為 11.66 ± 0.70 μ m，其微小硬度值為 HK 1970 ± 115 (25gf)。
2. Fe-30.6Mn-6.8Al-0.9C 試片之滲鉻層對 25 ℃，3.5wt% 氯化鈉水溶液有極優良的抗蝕性。
3. Fe-30.6Mn-6.8Al-0.9C 試片之滲鉻層對於 877 ℃ 的 10 % NaCl 與 90 % Na₂SO₄ 混合熔融鹽之熱腐蝕抵抗性有極優良的表現。
4. Fe-30.6Mn-6.8Al-0.9C 試片之滲鉻層表面的緻密性與氧化物缺陷的形成是影響其抗蝕性的重要因素。
5. ICT 實驗以 0.3N 所得到的平均楊氏係數為 473.9 Gpa；0.5N 所得到的楊氏係數之平均值為 393.2 Gpa；由此可知此滲鉻材料之試片，具有良好的抗塑性變形能力，和不易受外力破壞等優點。
6. 滲鉻處理試片之滲鉻層附著強度品質為 HF1，而滲鉻層剝離主要是因為 (Fe,Cr)₂N_{1-x} 薄膜和碳化鉻之間附著性差所造成。
7. 滲鉻處理試片以刮痕試驗測量之平均臨界荷重為 38.4 ± 0.9N。滲鉻試片承受 38N 以上荷重才開始產生脆片破裂。
8. Fe-30.6Mn-6.8Al-0.9C 試片經過 1000 ℃，4 小時之固體滲鉻表面改質處理後，獲得極佳之抗腐蝕性與極優異之微硬度與附著性等關鍵機械性質。

六、參考文獻

- 1.李志偉,防蝕工程,第十三卷第四期(2000)139
- 2.金重勳,熱處理,復文書局, 202(1998)
- 3.R.C.Jongblond, Materials Science Forum 163-165(1994) 611-618
- 4.蘇永華,"鐵基合金於氯化鈉/硫酸鈉混合鹽之熱腐蝕", 國立台灣科技大學機械工程系碩士論文, (1999)
- 5.王朝正, 蘇永華, 防蝕工程, 第十三卷第一期(1999) 33
- 6.李志偉,林熾燦,1999, "添加合金元素對鐵錳鋁鉻合金鋼腐蝕行為之影響",中華民國防蝕工程學會 88 年度論文發表會, pp.155-160
- 7.李志偉, 黃琮凱, 尹文, 魏毅竭, 林雨調, 蔡旗峰, 2001, "披覆含鉻質硬層之 Fe-Mn-Al 合金鋼耐蝕性研究", 中華民國防蝕工程學會九十年年度論文發表會, pp. 535-549
- 8.李志偉, 2001, "披覆含鉻質硬層之鐵錳鋁合金鋼耐腐蝕性與關鍵機械性質測量", 中國材料科學學會 90 年研討會

七、附錄

7-1.ICT 試驗操作步驟

1. 開除濕機。
2. 將所有插頭插入延長線插座上。先開 PC，以及所有機器，最後再開 ICT，讓機器熱機 30 分鐘以上。
3. 開 PC 後，進入”測試軟體選項”。
4. 進入 Change setup，執行 Modify data pathname。
5. 等待熱機過程中，可先調整面板上之”Fn offset”：(a)30N [直接調] (b)10N[按著 switch 調]。兩者皆調到趨近”-00.00”。
6. 等待熱機過程中，將試片置於試片座上，選 Adjust sample position/Microscope，此時平台一定要先下降 在顯微鏡下觀察試片表面要進行測試的區域是否平整。若否，則以手微調移動試片位置，找尋符合標準之試片位置。
7. 決定測試位置後將試片座下降使試片表面明顯低於 ICT 之 Indenter，選擇 Adjust sample position/Indenter，試片會移至 Indenter 下方。
8. 熱機完畢後，轉動調節輪使試片座上升至距離”參考環”約 0.2~0.4mm 處，(越靠近越好，可節省時間，距離太遠則機器會讀不到數字)。要由兩個以上的方向觀察試片表面是否與參考環平行，若否，則必須藉由試片座的微調達到所需的平行度。完成後將升降用的調節輪卡筭所上。所上時試片座會微微上升。
9. 將物鏡上調，以免撞到試片。
10. 執行 Change setup/Penetration depth sensor adjustment Indenter 參考環會漸漸下降至試片表面並壓住試片，執行完畢後會有 Z 數值顯現於螢幕上，利用粗調 金黃色小鈕，要用極小一字起子整 與微調 黑色數字轉鈕 將此數值調至-20000 即完成校準工作。
11. 利用 Adjust sample position/Microscope 指令，將試片移回 OM 下，執行 Creat point 動作。
12. 利用鍵盤上 Page up、 page down、 home、 end 移動試片位置，方向鍵可以微調，按”S”將位置存檔，按”R”可以 review 剛才所選擇的位置 按空白鍵可以看各選擇位置。
13. 完成 Creat point 之動作後，下指令使試片座移回 Indenter 下方，執行 Start a new measurement。
14. 參數設定 Instrument setup：
 - (a) Selection mode 設定 Fmax，即最大荷重值(可選擇之最小值為 0.1N)。Depth range 不用改。
 - (b) Displacement mode：Variable
 - (c) Loading rate：與 Fmax 值相同。(可選擇之最小值為 0.2)
 - (d) Frequency factor：不必去動
 - (e) Pause before unloading：設定 dwell time-- 15 sec.
 - (f) AE sensitivity：4 (數值越高敏感度越高，可設 1-9)

15. 進行測試。改變參數或換試片則重複第 11 步驟。
16. 關機。
17. 退出軟體並選擇 DOS 模式,在根目錄下 park 硬碟。先關 ICT 主機,次關電腦。最後記得將延長線插座開關關掉,或將所有插頭拔掉。