

鋼鐵之擴散覆蓋防蝕技術

泉昌吾 講述
陳文源 翻譯

一前言：

為提升鋼鐵表面性質，例如：耐腐蝕性、耐磨耗性、耐熱性、耐候性，必須施以加工處理，使該金屬表面具有一種不同於內部之複合性質，這種加工方法很多，如：電鍍、金屬熔射、擴散覆蓋 (diffusion Coating) 均在金屬表面形成一層不同之材質。

表面層之形成在金屬材料科學上認為係改變金屬表面組織的一種方法。

一般可分為物理法和化學法：

①物理法：依加熱法分為高週波熱處理及火焰熱處理等。

②化學法：表面層的組成變化引起組織變化，由他種元素的擴散覆蓋滲透進去，改變其表面之組織。如：滲碳法、氮化法、滲硫法及金屬擴散覆蓋法等。

其中以金屬擴散覆蓋法提升了鋼鐵表面之耐蝕性、耐磨耗性、耐熱性、耐候性。

二金屬之擴散覆蓋技術：

茲把擴散滲透元素與其主要性能列表如下表一。

主要目的	擴散滲透元素
耐蝕性	鉻、矽、硼、鋁、鎢、鈳等
耐磨耗性 (表面硬化)	鉻、硼、鉍、鋁、鎢、鈳、鈦、鉍等
耐熱性	鋁、鉻等
耐候性	鋅等

①可能擴散滲透的金屬：

金屬擴散覆蓋處理時，其滲透元素與被處理金屬間之關係，決定所形成之合成層之組成與性質，例如：欲使鋼鐵之表面硬化，必須考慮應用什麼元素與鋼鐵始能產生高硬度之合金層，對一種金屬之擴散滲透處理，並不是所有元素都可能滲透，其可滲透之元素通常有下列二種限制原則：

(a)擴散滲透元素之原子直徑與被處理金屬之

原子直徑差，不得超過 16 %。例如被處理金屬為鐵 (α -Fe) 其原子直徑為 2.54 \AA ，則凡原子直徑約 2.94 \AA 以下之元素均有可能進行滲透，反之則不能。

(b)越易形成固溶體之元素越容易滲透，但是原子直徑與固體之形成二次均為溫度之函數，溫度愈高，愈易滲透。

西德之 Dr. N. S. Gorbunov 等曾將許多元素試驗以粉末法對鐵之擴散滲透試驗，結果得下表所示元素皆可擴散滲透鋼鐵，其子直徑差如下表二。

α -Fe 2.54 \AA 元素 之差 (%)	α -Fe 2.54 \AA 元素 之差 (%)	α -Fe 2.54 \AA 元素 之差 (%)
Cu 1.	Ti 15.	As 10.
Au 13.	C -10.	Cr 1.
Be -11.	Si -8.	Mo 10.
Zn 8.	V 6.	W 11.
B -24.	Nb 15.	Mn 2.
Al 10.	Ta 15.	Re 8.

其中鉛是例外，其直徑是大過 16 %，但亦可擴散滲透。

②擴散滲透處理方法：

工業上最實用之擴散覆蓋法為粉末充填法與粉末塗着法。

將粉末滲透劑與被處理物件，填充於一容器中，將之加熱到適當溫度，保持一定時間處理之，這方法與固體滲碳方法相同，有時將可發生氣體之部份也可在別的爐中處理，其處理方法分類如表三：

表三 擴散被覆法依處理方法分類

滲透劑 形態種類	處 理 方 法	處理操作 分 類	與滲碳法 比 較
氣 體	(1)反應性氣體之發生與被處理物之加熱保持分別在各別之設備(爐)進行	純瓦斯法	瓦斯滲碳
	(2)反應性氣體之發生與被處理物之加熱保持在同一設備(爐)進行	粉 末 法	
固 體	(3)粉末塗着法(發生氣體與表面反應,粉末接觸表面擴散)		純粹固體法
	(4)固體與固體充分密接,加熱使之行固體間擴散		
液 體	(5)使用塩浴	液 體 法	液體滲碳

表三中之第(4)處理方法所述純固體法為將電鍍或熱熔電鍍或金屬熔射法在金屬表面已經有一層其他金屬覆蓋後,再將之加熱處理使金屬表面之另一金屬擴散使其表面形成一合金層,目前也有將金屬粉末塗在被處理金屬表面後加熱處理之方法。

③ 粉末接觸之擴散滲透方法：

以金屬粉末進行滲透之方法開發後,首先遇到的問題是處理時間之縮短,因金屬粉末在平滑之金屬表面進行固體間之擴散,需要很長的時間,若提高溫度則速度可變快,但在工業上溫度之提升有上限,所以必須要添加一種促進劑,以加速其擴散速度,經研究結果發現,粉末滲透擴散法中基本上需加入二種添加劑,一為防止

粉末燒結時結塊的物質如氧化鋁等非活性物質,再者為能在處理溫度下使滲透金屬成金屬化合物蒸汽(成為氯化物者較多)的物質。此二種物質滲透擴散法中不可缺少之重要物質。

隨著開發研究之進展,有關滲透擴散之理論機構也漸漸地改變了。以往認為金屬粉末直接與表面接觸而擴散進入內層之理論,現在已改變為(1)金屬粉末先形生反應性氣體。(2)在被處理物表面起表面反應,析出活性之金屬原子。(3)此活性金屬原子擴散到內部,在表面形成合金層,如圖一所示。此理論正如木炭粉末在固體滲碳法中之過程相同。

圖一 粉末接觸之滲透擴散

此滲透擴散之新理論在20年前廣用於鉻鋼之滲透法，到現在仍被採用。金屬元素滲透擴散時並不是單一方向擴散，而與被處理金屬起互相擴散作用，其結果，在金屬內起表面移動之現象。

圖一中若活性金屬原子之析出速度太快而未能擴散進去，則析出金屬原子與金屬表面形成合金層，此合金層堆積成一覆蓋層。這種情況即係所謂化學氣相電鍍（或稱化學蒸着電鍍）。相反地若活性金屬原子之析出速度太慢，而擴散進去之速度太快，則不能形成覆蓋層，而只有擴散層，如此若兩種速度互相配合得妥當時，則形成覆蓋層與擴散層，兩層構成爲處理層，即可得預期之表面處理效果。所以現在我們可以瞭解將金屬滲透過程改稱爲擴散覆蓋（Diffusion Coating）。

④處理溫度：

選擇可滲透之元素外，更重要的是處理溫度，一般而言，溫度愈高，擴散愈容易，但工業上溫度之提高總有一限度，而且擴散覆蓋需要在處理溫度下保持一段時間，所以必須考慮加熱爐之能力，普通以1200°C爲最高限，若再考慮爐之熱經濟及熱管理則以1000°C以下爲適宜。

再者爲反應性氣體與處理物表面反應溫度之問題，即要擴散之元素到達表面之溫度，普通都是含滲透元素之氣體，在處理物表面反應而產生活性之金屬原子，所以有產生氣體化合物之溫度，與在表面產生反應之溫度，兩種溫度都需要研討。而且都是儘量調節在1000°C以下爲宜。通常表面反應之溫度都是擴散的溫度。

⑤工業化之擴散覆蓋方法：

目前已工業化之擴散覆蓋法有：鋼鐵加工上之滲鋁、鉻、鋅的處理方法，至於滲矽法雖然可使材料具有耐油、耐磨之優越表面，但目前尚在研究階段，並未作工業化之推廣。

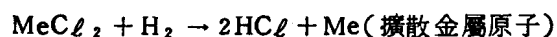
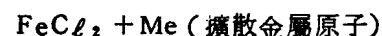
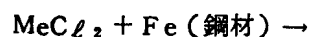
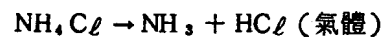
反應氣體發生設備與處理物加熱設備爲分開者，其設備費較大，要種類少生產量大之場合才能適合，在外國凡使用鉻之擴散覆蓋法者才有可能採用此法。粉末填

充法或粉末塗着法最適於工業生產，設備只要有加熱爐則可施行，適合於小規模生產，所以目前工業上均採用此法。更研究改進其作業連續性及加熱爐之移動性以適合各種形態之處理作業。

三、鋼鐵表面擴散覆蓋各論：

1. 一般金屬，尤其鋼材於其表面擴散其他元素，提高鋼材的耐蝕性，耐摩耗性，耐熱性，已有許多開發，其代表者爲滲鋅法，即Sherardizing，滲鋁法爲Calorizing，滲鉻法爲Chromizing，滲矽法爲Siliconizing等，其他如Mo，W，B，Ti等擴散，亦有其研究這些元素之擴散方法叫Diffusion Coating以粉末狀之金屬元素，填充在被擴散鋼材之周圍，在鹵化銨（例如氯化銨）存在中熱處理，發生如下化學反應，初期的金屬原子（Me）擴散於鋼材表面。

使金屬粉末或鹵化金屬氣體，具擴散反應都是一樣Diffusion Coating之原理。



重點爲：

利用初生態金屬原子與鋼材表面接觸，提高溫度，使鋼材原子與金屬原子之置換反應，由於其活性增加，可以把金屬擴散於鋼材表面上。

茲把鋅、鋁、鉻、矽之擴散被覆實施之方法一一述明如下，並就複合擴散發展，金屬碳化物、氮化物，以及矽碳化物碳化矽（SiC）與氮化物，Si₃N₄之Ceramic Coating亦加以說明。

(1)滲鋅法（Zn Sherardizing）

①鐵製圓型容器，直徑1 m，長1.5—1.8 m。

②放入加熱爐中，300°C止爲靜止加熱，300°C以上，至400°C～450°C爲回轉加熱。

- ③ 鋅粉末 10 kg 與加工品 300 kg 放入使用過的舊劑，填滿了容器，用過了舊劑亦可用， ZnO 或 Al_2O_3 ， SiC_2 粉末
- ④ 前處理：酸洗使用 10—15% HCl ，鑄造物約 60 分，鋼約 30 分，除銹之氧化鐵有 1% 以上即有害。
- ⑤ $400^\circ C$ 以上之鋅蒸氣擴散不用鹵化物。
- ⑥ 用於鐵粉之燒結部份封孔用，處理層約 100μ ；重量增加 $750 \text{ gr}/m^2$ 者，塩水噴霧試驗 5 次反覆也不發生銹。

(2) 滲鋁法 (Al Calorizing)

- ① 於坩堝中，製造 $Al_{50} - Fe_{50}$ 之熔融合金，提出後，粉碎製成合金粉末。
- ② 於厚 6 mm 之鐵板容器，盛裝合金粉末與 2% (by wt) 之氯化銨與使用過的舊粉。
- ③ 新劑粉末為 60—80 mesh，舊劑之 Al 20% 以下，即沒能力使用表面之 Al 濃度約 30%。
- ④ 容器內溫度 $900 \sim 950^\circ C$ 保持 6 小時，在爐內冷卻 $600^\circ C$ 以下，後提出爐外冷卻之。
- ⑤ $Fe - Al$ 之合金粉末於靜止容器，加熱即在擴散層上部生成合金烘燒層。
- ⑥ 使用鋁粉末 (打碎 Al 箔) 與 Al_2O_3 之混合粉末，表面無法生成烘燒層，表面之 Al 濃度達 60%。
- ⑦ 若要製成如氣體法，有光澤美麗者，以各種水溶性粘結劑包覆，不使粉末與之接觸即可。

(3) 滲鉻法 (Cr. Chromizing)

- ① 以 Cr 粉為金屬粉末，混合 Al_2O_3 粉末，當燒結防止劑由使用鹵素之不同分別有：氯化鉻法、氟化鉻法、碘化鉻法，表面有 Cr 濃度 30%。
- ② 處理方法與 Calorizing 一樣，處理溫度為 $1000^\circ C \sim 1100^\circ C$ 保持 6 小時。
- ③ Cr 形成碳化物 Cr_3C ，於 0.6% C 之低碳中使 Cr 擴散與鋼材中之碳結合，使其表面硬度為 Hv 2000 程度。
- ④ 又於極軟鋼 (C 為 0.2% 以下) 使 Cr 擴散，即鋼會脫碳，變成可以用手容易彎之柔軟程度。

⑤ 因提高硬度耐蝕性增加，利用於防止鏈鎖或螺釘之過熱被燒或鐵粉燒結合金器具。

⑥ 以 Cr 粉末 25% (by wt)， Al_2O_3 75% (by wt) 比率最初一次不加任何東西，加以燃燒使氯化鉻氣體吸收於鉻表面。

(4) 滲矽法 (Si Siliconizing)

- ① 把 Si 粉末與 Al_2O_3 混合於 NH_4Cl 2—3% (by wt) 之密閉容器中加熱 $900^\circ C \sim 1000^\circ C$ ，2 小時而得。
- ② 這方法之缺點為表面擴散層為多孔質，耐蝕性差，不能用於工業上。
- ③ 含有 Al 0.3—10% 之矽鋼，於大氣中吸收濕氣自然風化，但使用此粉末可使表面平滑得無孔滲矽層。
- ④ 單是 Si 無法得充分之耐蝕性，耐磨耗性，目前還在試驗於滲矽層加以浸碳或氮化使其可形成 SiC 或 Si_3N_4 層，還未完成此試驗。
- ⑤ 矽鋼板的電磁性不良，試驗當鑄物用熔接棒結果亦失敗。

以上為 Diffusion Coating 各論。

四複合擴散覆蓋：

上面各論中擴散金屬使用精練的高純度， Al 、 Zn 、 Cr 、 Si 粉末，最近傾向即考慮其經濟性，近來盛行研究，把各氧化劑還原使用方法與 $Zn - Si$ ， $Zn - Al$ ， $Al - Cr$ ， $Cr - Ni$ 等複合擴散。

(1) 由 Al 之還原法



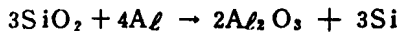
由原子量計算其重量比

$$3ZnO = 244.14, \quad 2Al = 53.94$$

$$100 : 22$$

理論上以 Al 粉 22gr， ZnO 100 gr 除發生期 Zn 原子，但實際上 100% 還原甚困難，殘留未還原之 ZnO ，因此，幾%之 Al 與 Zn 得複合擴散。依最近之研究， Zn 單體不如 Zn 與 Al 之合金之耐蝕性優，故 Al 之混合比，各國都在檢討之，並加實地試驗。

以同樣方法考慮，Si — Al之複合擴散



原子量為 180.18 + 107.88

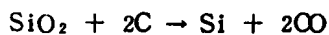
Al 中含有 13% Si 之合金時，Si-Alumin 合金，耐海水性優若研究其配合比可增加鋼鐵耐海水性，廣用於海岸綫與電力關係零件，用途廣，又市面有 Cr — Al — Si 為可耐 1300°C 之耐熱合金。

$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}$ 合併後配合 $3\text{SiO}_2 + 4\text{Al}$ 於鋼表面得 Cr — Al — Si 三元素，之複合擴散合金層。

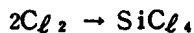
當還原劑之 Al 可用 Al 鑄物切屑之粉末，因純度降低最近使用，磨碎之 Al 箔（於日本為，包巧克力之銀紙）。

(2)由 C 之還原法

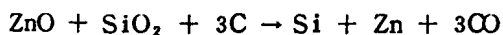
例如在矽砂 SiO_2 單獨加熱中通以氫氣亦不生成 SiCl_4 ，但若混合 Carbon 通以氫氣作用即得 SiCl_4 。



↓



通常金屬氧化物加鹵素，作用製造鹵化物都應用此方法，用於



↓



供給過量 Zn 即形成矽化鋅 Zn_2Si 為耐蝕性優秀的皮膜。

五陶瓷被覆 (Ceramic Coating)

複合擴散之發展，必然進展為金屬碳化物、氮化物，如 TiN·WC 等 Ceramic Coating 與 ceramic 之燒結反應。

將來於汽車工業，可高溫使用的氮化矽 (Si_3N_4) 碳化矽 (SiC) 氮化鋁 (AlN) 等，非氧化物可當部品用高溫材料，有金屬沒有的特性。

1. 比金屬高融點。
2. 化學的安定、抗氧化、耐腐蝕。
3. 高硬度，耐摩擦磨耗。
4. 楊氏率高。
5. 壓縮强度高。
6. 耐潛變性優。

7. 於高溫下保持強度。

很多非氧化物中 Si_3N_4 特別有希望，單結晶或粉末特性優秀，但無法如所要求成型，即是否能造成完全燒結體是重要問題。

Si_3N_4 或 SiC 比 Al_2O_3 等氧化物，構成離子之體積擴散速度非常小，因此完全燒結不含氣孔，接近理論密度的氮化物或碳化物之多結晶體，無法在常壓結晶下製造成型。燒結技術有多種方法，其中如金屬模型加壓成形法。橡膠加壓法，射出成形法等，又加熱加壓成形法，以外，可用水、粘着劑、水溶性樹脂、可塑劑為成型助劑。

這成形助劑為取掉其成份，減少成形體氣孔，加強粒子間結合，在增加燒結體機械強度上，成形助劑是非常重要的。因此才有反應燒結法。其原理說明如下：

Si_3N_4 為例，把 SiC 粉末混合於氮氣中燒結，即發生 Si 之氮化反應，其生成之 Si_3N_4 有填充與結合原來之 Si_3N_4 粒子間之作用。 SiC 為例，把 SiC 粉末與 SiO_2 及 C 之混合物還原碳化 SiO_2 得再結晶之 SiC 時可結合原來之 SiC 。

利用這材料之合成反應於燒結之方法時反應燒結，這方法之特徵，為可製出高純度之陶磁，同時燒結時成形體之尺寸不變化，可精緻的燒結成複雜形狀。

另一方面缺點為：

反應下之 Si 蒸氣或氮氣必要從成形體表面滲透到深部，若膜厚物反應無法達到深部，故只能製出膜薄物，因而使膜厚深部得精緻必於高壓氣體中二段加工燒結， Si_3N_4 用燒結助劑之成形體對 1000°C 以上之氧化很弱，若不使用助劑，把高純度者，經 CVI (Chemical Vapor infiltration) 可得高密度之陶磁被覆 (Ceramic Coating) 即可耐 1600°C 之氧化。 SiC 亦同樣，這二者之燒結不用助劑，形成反應燒結，以 CVI 製造高密度，高級燒結體是工業上之最佳方法。

參考文獻

- (1) 上田等：日本金屬學會誌 36 (1972) 1009，金屬表面技術 23 (1972) 721。
- (2) N.S. Gorbunov: "Diffusion Coating on Iron and Steel" (The Israel Program for Scientific Translation Ltd. 1960)