

以雷射表面被覆處理之超不銹鋼層耐蝕性質研究

Corrosion Behavior of Laser Surface Cladded Super Stainless Steel Layers

計畫編號：NSC 83-0405-E-006-021

執行期限：自民國82年 8 月 1 至83年 7 月31日

主 持 人：李汝桐 成功大學材料科學及工程研究所 教授
共同主持人：蔡文達 成功大學材料科學及工程研究所 教授

一、中文摘要

(關鍵詞：雷射被覆，超不銹鋼，含氮不銹鋼，腐蝕)

本計畫研究以雷射表面被覆處理方法在碳鋼表面製作超不銹鋼層，以提高其耐蝕性質；並探討其耐蝕性質與表面組成、構造之關係。研究結果得知：含氮之超不銹鋼表面層可以混合金屬粉末添加適量 Si_3N_4 經雷射表面被覆處理而製得。超不銹鋼層在3.5wt% NaCl(pH4)或0.1M H_2SO_4 溶液中之極化曲線顯示：合金層中含氮可以大幅提高其鈍化電位；鈍化區之電流密度隨氮及鉻含量增加而大幅降低。含氮含矽合金層中添加鉬有助於其鈍化及再鈍化。開路電位下之交流阻抗頻譜測試結果顯示：合金層中含氮含矽提高其鈍化膜阻抗；鈍化膜阻抗值隨氮及鉻含量增加而大幅增加；含氮含矽合金層中添加鎳或添加鉬提高其鈍化膜阻抗。合金層電化學交流阻抗頻譜測試後經表面分析及溶液分析等結果得知：氮傾向促進鐵元素優先溶解，使合金層表面富含鉻、鉬；合金層表面存在氮、氮化鉻及氧化矽均可能改善其耐蝕性質。

英文摘要

(Key words: laser cladding, super stainless steel, nitrogen-containing stainless steel, corrosion)

Laser surface cladding was used to introduce super stainless steel layers on carbon steel to improve its corrosion resistance. The chemical composition, the resulting microstructure and the corrosion behavior in connection with the oxide films of the alloyed layers were analyzed in this investigation. Laser surface cladded nitrogen-containing super stainless steel layers on carbon steel could be produced successfully with preplaced mixed Fe-Cr--(Ni-Mn-Mo)- Si_3N_4 powders. Nitrogen alloying as a result of Si_3N_4 decomposition occurs during laser irradiation. The laser cladded super stainless steel layers, evaluated by potentiodynamic polarization tests in 3.5% NaCl solution (pH4) or 0.1M H_2SO_4 , exhibited high resistance to pitting corrosion and the passive current densities decreased with increasing the Cr-N content in the surface alloys. Molybdenum additions to nitrogen-containing alloys are

beneficial to the development of passivity and repassivation. Passive film resistance, as determined from EIS measurements in 3.5wt% NaCl solution (pH4) at open circuit potentials, increased with increasing the Cr + N content in the alloys. Nickel additions to nitrogen-containing alloys cause an increase in the passive film resistance. Nitrogen and molybdenum co-exist in the alloys show a combined benefit to the passive film resistance. The surfaces of the nitrogen-containing alloys, after EIS measurements, were analyzed by AES and XPS. The results show that nitrogen additions to the laser clad alloys are responsible for enriching the passive film with Cr and Mo as a result of the tendency of selective dissolution of Fe. Nitrogen in the passive film might exist either in nitride or ammonia, and the presence of SiO₂ in the passive film could possibly modify the surface film and improved the resistance of the alloy to dissolution.

二、計畫緣由與目的

目前防蝕材料的開發大多朝向添加合金元素以及更高合金含量，或利用特殊製造方法以提昇其耐蝕性質方面加以研究[1,2]。許多文獻指出，當不銹鋼中的鉻含量提高到40wt%或在鋼中添加入7wt%的鉬時，表面形成緻密的鈍化膜，抗孔蝕腐蝕能力更佳，其耐蝕性優於一般不銹鋼，一般稱之為超不銹鋼(Super Stainless Steel)，或高級不銹鋼(Advanced Stainless Steel)，或高性能不銹鋼(high Performance Stainless Steel)，或新不銹鋼(New Stainless Steel)等。這些不銹鋼就其特殊組成區分，有高鉻不銹鋼（鉻含量25wt%以上），高鉬不銹鋼（鉬含量達6wt%）及高氮不銹鋼（氮含量達0.5wt%）等[3]。從腐蝕觀點而

表 1 雷射表面被覆處理條件

	雷射被覆條件
雷射功率(kW)	4.5
雷射光在試片表面直徑(mm)	8
功率密度(kW/cm ²)	9
雷射光與試片相對速度(mm/min)	750
氬氣流量(l/min)	12

言，金屬的耐蝕性主要取決於其表面性質，如表面化學組成、表面結構、鈍化膜狀態等。若為了提高表面耐蝕性質而在材料中大量添加昂貴合金元素，是較不經濟的做法。基於這個考量，在材料表面施以改質處理，使材料表面形成一層與底材不同結構或不同成份之合金層，如超不銹鋼表面層，以提高材料表面的耐蝕性質，應是防止底材遭受環境侵蝕之有效方法。本計畫嘗試以雷射表面被覆處理方法在碳鋼表面製作超不銹鋼表面層，試圖改善其耐蝕性質；並探討各種超不銹鋼的化學成份與其鈍化現象、腐蝕機構之關係。

三、實驗方法

3.1 底材準備

底材為10mm厚之AISI 1020碳鋼，裁成長120mm×寬50mm，之後表面銑一凹槽：深度為1.0或1.5mm。

3.2 調配合金粉末

使用不同重量百分比調配合金粉末，粉末調配後充分混合。

3.3 雷射表面被覆處理

銑槽底材以噴砂清除表面油污或氧化物之後，在其凹槽預置各配製之混合粉末，再依表1之條件進行雷射表面被覆處理。

3.4 合金層化學成份分析

表 2 超不銹鋼層主要化學組成與極化曲線測試結果

合金主要區分	合金成份區分	合金編號	合金之代表元素	腐蝕電位 mV/SCE	陽極最低 電流密度 mA • cm ²	陽極電流突 增之電位 mV/SCE	電位迴掃 具低電流 密 度	備 註
不含氮		A-1	14Cr	-625	約20	-430	-	
		A-2	22Cr	-605	約20	-300	-	
	含矽	B-2	28Cr-0.5Si	-625	約 8	-40	-	
	含鉬	E-1	25Cr-4Mo	-605	約15	-185	-	
含氮		A-3	20Cr-0.5Si-0.3N	-575	5	+230	-	
	高氮 高鉻	C-1	27Cr-0.52N	-600	6	*	-	B-3,E-2
		C-2	37Cr-0.56N	-560	0.6	*	•	
		C-3	47Cr-0.61N	-460	0.3	*	•	
	含鎳	E-4	22Cr-12Ni-0.4N	-620	7	+880	-	
		D-1	23Cr-22Ni-0.38N	-530	11	*	-	
	含錳	D-2	23Cr-19Mn-0.83N	-595	6	+90	-	
	含鉬	E-3	26Cr-4Mo-0.5N	-580	4	*	•	
		E-5	21Cr-6Mo-12Ni-0.4N	-560	6	*	•	
	市售 不銹鋼	316L	18Cr-13Ni-4Mo	-480	5	+310	-	
P900N		19Cr-19Mn-0.82N	-590	4	+350	-		
基 材	1020	—	-795	—	—	-		

使用氮氣分析儀分析合金層中氮之釋出溫度及其含量。使用X光光電子光譜儀(XPS)分析合金層中之氮及矽之化學態。合金層之化學組成以分光分析儀、能譜儀及波譜儀分析。

3.5 合金層微觀組織觀察

合金層之組織結構以X-ray繞射分析測定。合金層被覆面及橫截面之微觀組織以光學顯微鏡觀察。

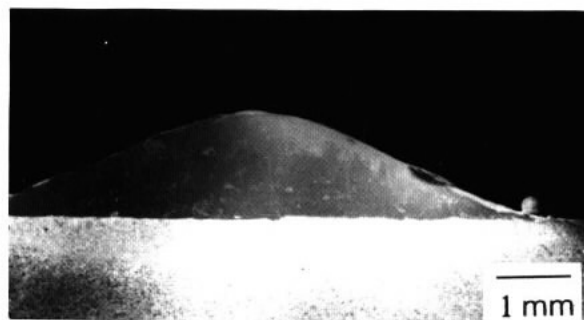


圖 1 合金層橫剖面

3.6 電化學性質測試環境

3.5wt% NaCl(pH4)水溶液為主。溶液以氫氣除氧。

3.7 極化曲線測試

以EG&G Model 273恆電位儀進行動態極化

曲線或循環極化曲線測試。電位掃描之前，試片先在外加-1200mV/SCE的電位下保持5分鐘進行陰極處理，然後以1mV/s之掃描速率由-1000mV往陽極方向進行以求出極化曲線。

3.8 交流阻抗頻譜測試

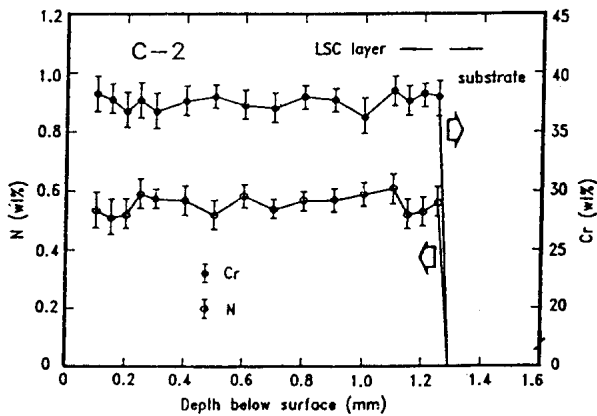


圖 2 合金層橫剖面之氮與鉻濃度分佈

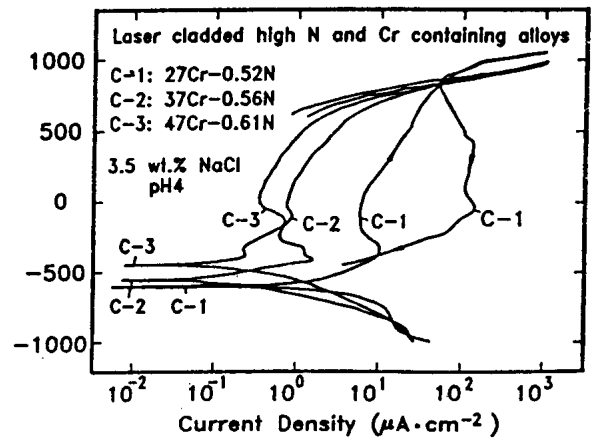


圖 3 部份超不銹鋼層在3.5wt% NaCl(pH4)溶液中之循環極化曲線

以PAR Model 388交流阻抗系統進行交流阻抗頻譜測試。測試前試片先在外加-1200mV VS SCE的電位下保持5分鐘進行陰極處理。測試頻率範圍為100kHz至1mHz，每一數量級(order)之頻率區段取十個取樣頻率測定；交流訊號振幅為5mV；測試時試片電位為各合金穩定之開路電位(Open Circuit Potential, OCP)。

3.9 表面分析

EIS試驗後之試片進行AES及XPS表面分析。

3.10 溶液分析

EIS試驗後之溶液進行成分分析。

四、結果與討論

4.1 超不銹鋼層之化學成份

各雷射被覆處理合金層之化學組成，隨合金配製粉末不同而有所差異。表2為各合金層之主要化學組成。其中含氮的合金層可以由混合金屬粉末添加適量的Si₃N₄經雷射被覆處理，使金屬粉末溶解，Si₃N₄分解出矽及氮固溶於合金層中而製得。含氮合金層之製作方法已在國科會八十二年度計畫研究報告中說明(計畫編號：NSC-

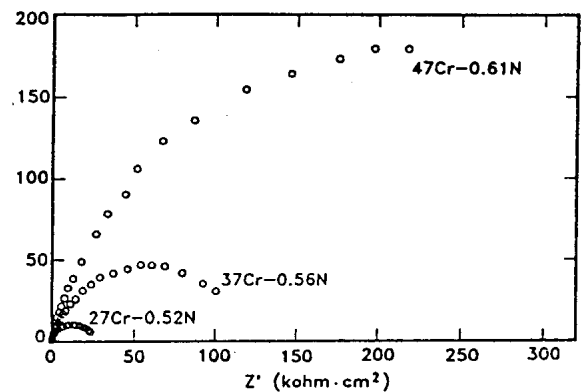


圖 4 部份超不銹鋼層在開路電位下之交流阻抗頻譜測試結果

82-0405-E-006-238)，並申請專利中，不在此贅述。

合金層中之合金元素分佈均勻。例如合金層橫剖面(圖1)之氮與鉻濃度分佈(WDS)分析(圖2)，C-2合金。

4.2 雷射表面被覆處理超不銹鋼層之耐蝕性質

雷射表面被覆處理超不銹鋼層在3.5wt% NaCl(pH4)或0.1M H₂SO₄溶液中之極化曲線顯示：合金層中含氮可以大幅提高其鈍化電位；鈍化區之電流密度隨氮及鉻含量增加而大幅降低(圖3)。含氮含矽合金層中添加鎳對其鈍化

表 3 超不銹鋼層主要化學組成與交流阻抗測試結果

合金主要區分	合金成份區分	合金編號	合金之代表元素	開路電位 (OCP) mV/SCE	極化阻抗 (R_o) $K\Omega \cdot cm^2$	備註
不含氮		B-1	27Cr	-570	15	
	含矽	B-2	28Cr-0.5Si	-530	45	
	含鉬	E-1	25Cr-4Mo	-600	2	
含氮	高氮	C-1	27Cr-0.52N	-520	25	B-3,E-2
	高鉻	C-2	37Cr-0.56N	-500	120	
		C-3	47Cr-0.61N	-450	400	
氮	鎳	D-1	23Cr-22Ni-0.38N	-460	70	
	錳	D-2	23Cr-19Mn-0.83N	-575	15	
	鉬	E-3	26Cr-4Mo-0.5N	-525	55	

表 4 溶液分析結果

合金代號	合金主要成份	酸鹼值	氨氣濃度 $mg\ 100ml^{-1}$	備註
	空白試驗*	3.99	<0.001	*校正參考用
B-1	27Cr	4.07	<0.001	
B-2	28Cr-0.5Si	4.12	<0.001	
b-3	27Cr-0.9Si-0.52N	4.48	<0.037	
C-1	27Cr-0.9Si-0.52N	4.48	<0.037	
C-2	37Cr-0.9Si-0.66N	4.28	<0.054	
C-3	37Cr-0.9Si-0.61N	4.24	<0.048	
E-1	25Cr-4Mo	4.12	<0.001	
E-2	27Cr-0.9Si-0.52N	4.48	<0.037	
E-3	26Cr-4Mo-0.9Si-0.52	4.48	<0.048	

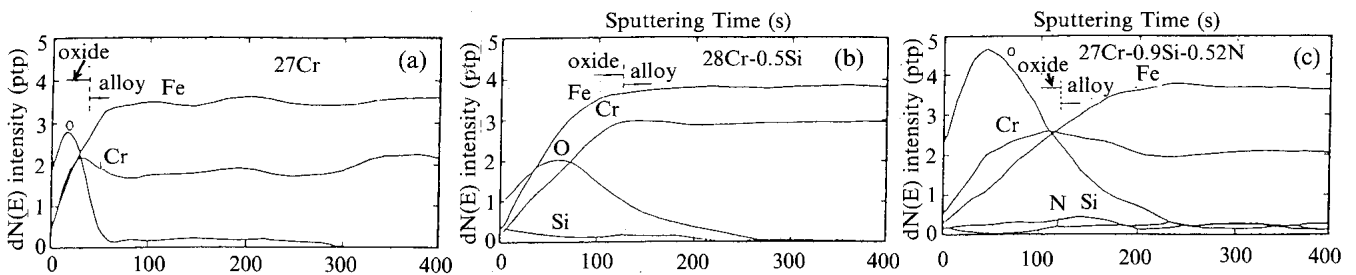


圖 5 部份AES分析結果

之影響較不明顯；添加錳會降低其過鈍化電位；
 添加鉬則有助於其鈍化及再鈍化。如表 2 所列。
 開路電位下之交流阻抗頻譜測試結果顯示：

合金層中含氮含矽可提高其鈍化膜阻抗；鈍化膜
 阻抗值隨氮及鉻含量增加而大幅增加。含氮含矽
 合金層中添加鎳或添加鉬可提高其鈍化膜阻抗；

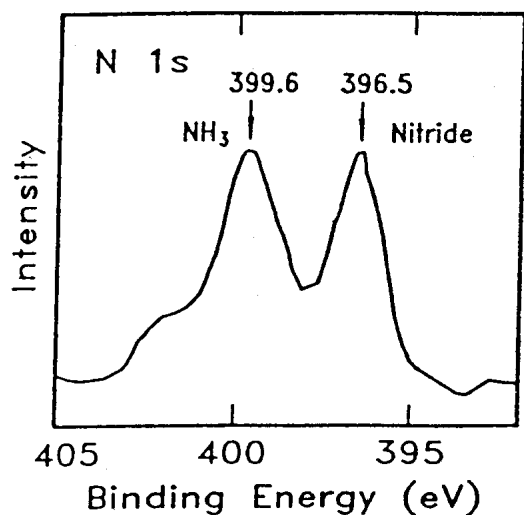


圖 6 氮在合金層表面XPS化學態分析結果

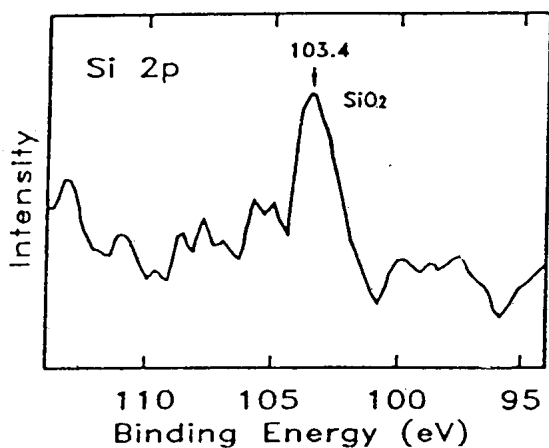


圖 7 矽在合金層表面XPS化學態分析結果

添加錳則降低其鈍化膜阻抗。如圖 4 所示及表 3 所列。

雷射表面被覆處理之合金層電化學交流阻抗頻譜測試後經表面分析及溶液分析等結果得知：氮傾向促進鐵元素優先溶解，使合金層表面富含鉻、鉬（圖 5），可能促進其鈍化效果。溶液中存在氨根離子（表 4）；氮在合金層表面形成氮化鉻及氮（圖 6），合金層表面存在氧化矽（圖 7）都可能使氧化膜更為緻密、穩定、因而提高耐蝕性質。

誌謝

本研究承蒙國科會經費補助 (NSC 83-0405-E-006-021)，謹此誌謝。

參考資料

1. R. Lagneborg and J. Jonson, Mater. and Design 10, (3), 144(1989).
2. W.I. Pollock, Mater. Perform., Sep. 63(1989).
3. M.O. Speidel and R.M. Pedrazzoli, mater. Perform, Sep., 59(1992).