

## 鐵錳鋁碳系合金之高溫氮化

王朝正、趙志鴻

### High-Temperature Nitriding of Fe-Mn-Al-C Alloys

Chaur-Jeng Wang and Jyh-Hong Jaw

#### 摘 要

以Fe-28Mn-7.5Al-0.65C合金系統為基礎，配以不同之Al、Cr及Ti等六種合金於850°C~1000°C之一大氣壓氮氣進行高溫氮化實驗。本合金系統之氮化反應皆依循拋物線律，其行為乃氮之向內擴散所致。藉由動力學的分析，鈦元素於本合金系統之作用與各合金氮化反應之活化能，均在本研究中探討之。

關鍵字：鐵錳鋁碳合金、氮侵蝕。

#### Abstract

The high-temperature nitriding behavior of six Fe-28Mn-7.5Al-0.65C (wt%) base alloys with different aluminum, chromium, and titanium contents was studied in the temperature range of 850°C~1000°C at 1 atm pressure in a pure nitrogen atmosphere. The nitriding kinetics followed the parabolic rate law in all case due to the inward diffusion of nitrogen. Kinetic analysis of nitriding was employed to investigate the effect of alloying Ti in alloys. The activities energy for nitriding of alloys were also explored.

Keywords: Fe-Mn-Al-C alloy systems, Nitrogen attack.

---

\* 國立台灣科技大學機械工程研究所

Institute of Mechanical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology

## 一、前言

隨著生活品味的提高，工業技術層次的提昇，對於材料性能的需求已由傳統的碳鋼轉變為合金鋼或合金材料，並且更進一步地要求現有材料品級處理的改進，使之能符合新一代工業設計的需求。

鐵錳鋁碳系合金於1890年首見於文獻報導<sup>[1]</sup>，而後於1960年間有數篇專利之提出<sup>[2-4]</sup>，其後則零散地見諸於部份期刊論文。直到1970年代後期起，由於材料學者嘗試發展替代鎳鉻系不銹鋼之新材料而再度被廣泛研究<sup>[5-6]</sup>。

鐵錳鋁碳合金之設計精神，是以鋁取代鎳，以錳取代鎳並添加碳而成為沃斯田體系之抗蝕性鋼種。典型的鐵錳鋁碳系合金一般是以Fe-31Mn-9Al-1C為基礎，另依設計之目的再配入其它合金元素。因富高鋁含量，而被認為具有抗高溫氧化的能力<sup>[7,8]</sup>。但於作者先前之研究<sup>[9-15]</sup>中發現該系列合金於空氣高溫氧化的情況下，隨著鉻含量的增加合金之抗氧化性不僅未見提高，反而因為AIN在動力學較快速地形成而消耗掉作為抗氧化性合金元素的鋁，使得合金在空氣之高溫抗氧化性隨著鉻含量之添加而急劇降低<sup>[9]</sup>。鐵錳鋁碳合金高溫氮化現象於國內外之研究，僅於1986年美國鋼鐵學會(TMS-AIME)年會時由M.F. Silva Lopes和F.C. Rizzo Assuncao兩位先生簡略地提到AIN的生成現象<sup>[16]</sup>，而後於國內學者對AIN之系列研究：利用一大氣壓純氮之高溫氮化實驗和氧化-氮化混合之實驗，始描述出較清晰的氮化反應機構與輪廓：

- (1) 1000°C時合金之氮化速率隨鉻含量之增加而提高<sup>[15]</sup>。
- (2) 1000°C時合金之氮化深度隨錳含量之增加而提高<sup>[17]</sup>。
- (3) 850°C以上之空氣氧化中，氮化速率高於氧化速率，氧化反應為氮化反應所加速<sup>[9,11]</sup>。
- (4) 氮化反應型式與內氧化(Internal Oxidation)之型式類同<sup>[9,15]</sup>。
- (5) 主導(Dominate Factor)氮化反應的因素為氮於合金中之溶解度<sup>[15]</sup>。
- (6) 具六方密(HCP)結晶結構之AIN會沿著基材

沃斯田體相的晶癖面(habit plane)形成。亦即AIN與具FCC結晶結構之基材，其結晶方向關係為<sup>[18]</sup>：



基於上述的實驗結果，吾人預期對氮之活性比鋁強的鈦，若加諸於本系統合金中，當氮化反應進行時，鈦、鋁對氮之競爭作用將使得AIN的生長受到干擾，而將扁長的氮化物相形態改變為較細短且緻密的AIN氮化層形態。因此本研究將以一大氣壓的氮氣，對該合金系統做氮化實驗，藉著觀察氮化層深度、形態與動力學結果數據，來計算不同鉻、鈦含量的合金，其高溫氮化反應速率及氮化活化能數據，並藉此討論鉻、鈦合金之添加對鐵錳鋁合金氮化反應之影響性。

## 二、實驗方法

### 2.1 試片製作

本實驗共配置六種合金，分別命名為A、B、C、D、E及F；其中A合金不含鉻及鈦，以作為比較；B、C、D合金含鉻，且B、D合金之含鋁量不同；E、F合金則以含鈦為其特徵。其主要化學成分如表1所示。含鉻之合金係於真空高週波爐熔煉，熔煉時抽真空並再充以氬作為保護；不含鉻之合金熔煉係於20Kg容量之大氣高週波感應爐施行。

素材經熔煉後於1100°C熱鍛成鋼胚，而後再冷軋至2.2mm厚，再以水冷式砂輪切割機切割成適當之大小12mm×13mm×2.2mm，冷軋後的鋼片為避免具高應力狀態，於是於AISI-310製之可抽氣式鋼管中進行1100°C，1小時之退火處理，當試片置於鋼管中後，抽真空再充以氬氣保護以減少錳、碳之揮發消耗。

為了量測材料腐蝕深度，試片兩平面的平行度須特別要求。而本實驗所用之材料為經退火後之冷

軋板，為確保表面平整及均一厚度，因此試片表面再以精密磨床加以研磨。試片原始厚度的量測，為使用數位式分厘卡 (Mitutoyo MDC-25P 型，精度為  $1 \mu\text{m}$ )，隨機量取 5 點後，求其平均值，其一般性量測誤差約  $\pm 3 \mu\text{m}$ 。

除了用於量測腐蝕深度的素材外，其餘試片均以碳化矽砂紙磨至 800 號，保存於乾燥箱中。實驗前再以酒精及丙酮做超音波振洗。

## 2.2 氮化實驗

除合金 D 外，其餘五種合金分別施以四種溫度及六種時間組合之氮化處理 (1 大氣壓)。

- (1) 溫度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) : 850、900、950、1000。
- (2) 時間 (hr) : 1、2、4、8、16、24。

合金 D 於  $1000^{\circ}\text{C}$  分別實施 1 小時、9 小時、25 小時之氮化處理。

首先將水平管爐昇溫至實驗溫度，同時將試片置入 AISI-310 製之可抽氣式鋼管中，抽真空後再注入氮氣，將此循環作七次，然後置入已達實驗溫度之管爐中 (10 分鐘後開始計時)；排氣管接至甘油瓶。打開排氣閥並調整氮氣流量使鋼管內壓力維持在 1 atm，當達到氮化時間後，迅速取出試片，施以水淬，以終止氮化反應。

## 2.3 實驗分析

將高溫氮化後的試片實施冷鑲埋，並以 SiC 水砂紙研磨至 1500 號，再以  $1 \mu\text{m}$  之氧化鋁粉拋光，然後以酒精沖洗乾淨並烘乾，置於光學顯微鏡下，觀察氮化層之深度及型態，並分別記錄之或拍照，然後再將試片以 10%Nital 施以浸蝕後再加以觀察其基地或氮化層，作為比較。

## 三、實驗結果

### 3.1 氮化層顯微組織

圖 1、圖 2 及圖 3 為合金 D 在  $1000^{\circ}\text{C}$  進行 1、9 及

25 小時氮氣一大氣壓的氮化實驗後，合金截面的金相照片。顯示氮化層中之氮化鋁具有針狀結構的形態，自合金表面向內生長進入內部。而其他各種成分試片，在不同時間溫度下之氮化層形態，亦與合金 D 類似。

圖 4 及圖 5 為合金 A 在  $850^{\circ}\text{C}$  氮化 8 小時及在  $1000^{\circ}\text{C}$  氮化 24 小時的合金截面金相，由圖 4 中可看出其氮化層與基材組織間具相當平整之界面，但局部區域仍呈現如圖 5 所示之波浪狀。

此種氮化行為對材料之表面狀況十分敏感，如圖 6 為合金 E 在  $850^{\circ}\text{C}$  進行氮化 8 小時之合金截面金相，由圖中可看出氮化層沿著表面裂縫生長而進入合金內部之情形，唯其氮化深度較自由表面淺。圖 7 是合金 A 在  $850^{\circ}\text{C}$  經 16 小時之氮化層截面金相，由圖中突起之區域為肥粒體相，因此很明顯可看出氮化層避開肥粒體相而成長之情形。

## 3.2 氮化反應動力學

六種合金在  $1000^{\circ}\text{C}$ ，以時間開根號為橫軸對氮化深度作圖，如圖 8 所示。圖中顯示本研究所使用之合金其氮化反應皆依拋物線律進行。經由線性最小平方差法計算得六種合金於  $850^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$  之氮化速率常數，如表 2 所示。表中顯示氮化速率常數隨反應溫度及合金中鉻含量增加而增加，但亦顯示合金 B 之鋁含量雖較合金 D 多，但合金 D 之氮化速率常數卻仍高於合金 B。

## 四、討論

### 4.1 合金基材化學成分

由表 1 之合金化學成分顯示，本研究之六種鐵錳鋁碳系合金由於合金熔煉時的操作偏異而使得錳、碳有偏離預期中 31Mn-0.87C 之情形。因此，由合金化學成分分析結果與磁性試驗之研判，本研究之六種合金皆屬於不穩定的沃斯田體相 ( $\gamma$ -phase)，亦即經高溫固溶處理並淬火後可得沃斯田體組織。

在本研究的合金元素系統中，屬鈦的活性最強，熔點亦最高，因此在熔煉過程中仍有很多難以克服的困擾。例如，若以鈦鐵作為熔煉母材，也因其熔點高而必須最先熔煉，而在高溫時間停留過久的結果，使得氧化鈦、氮化鈦極易在熔煉過程產生，而以雜質型態留存於鋼錠之中。另若於較低溫的實驗中，又會與碳形成如圖6 基材內斑點狀之碳化鈦，使得實際固溶於合金之鈦含量充滿著極多偏離預期中的變數。

## 4.2. 氮化層形態

經由圖1~5的金相照片觀察，本研究合金之氮化行為仍是屬於內氧化（Internal Oxidation）的型式。在短時間的氮化試片中，可發現氮化層/基材之界面呈現波浪形，其波浪形會隨時間之增加或隨溫度之提高而逐漸趨於平整。此現象亦證明了前項所提及之論點：合金基材沃斯田體相不穩定性的討論，亦即溫度愈高，沃斯田體相將愈趨於穩定，因此得有較平整之氮化層/基材界面。另外，氮化層/基材界面，由於鋁元素的消耗，使得沃斯田體相再度傾向於形成，因而有較平整之界面。

圖6 裂縫處的氮化截面金相與圖7 合金A 於850°C 氮化截面金相證明了氮化行為決定於氮溶解度的先前推測。由於圖6 之裂縫處其氮氣氣體分壓較低，因此得到較淺短的氮化深度。而於圖7 中則明顯地觀察出氮化反應會避繞對氮溶解度較低的肥粒體相<sup>[19]</sup>，而伸展於沃斯田體相中。另外，同時亦能由圖6 之現象得知氮之擴散會沿最有利的捷徑（easy-path）行進，如裂縫、界面等缺陷均是有利於氮化的路徑。

比較圖3、5及6，即合金D、A、F於1000°C之氮化截面金相，可發現氮化鋁的長度由於鉻、鈦之添加而變得較為細小，而鈦之作用則更甚於鉻。此現象的形成乃是由於熔煉時即存在基材中之碳化鈦或氧化鈦，因氮原子之擴散進入而造成基材內氮之活性提高，且又因為鈦與氮的親和力大於鋁元素者，因而促使氮化鈦的形成，進而破壞半整合

（semi-coherent）氮化鋁的成長。

## 4.3 氮化動力學

本研究所使用的六種合金在1000°C下皆屬於 $\gamma$ -phase，所以可以見到針狀之氮化層非常均勻地由gas/matrix 界面往合金內部發展。因此，由氮化深度對時間開根號的作圖可發現，不論氮化時間的長短（短時間以取樣多量後統計平均之）或是氮化溫度的高低，其氮化速率皆符合拋物線定律關係。亦即在本合金系統的氮化行為是為固體的擴散控制所致，即如式(1)所示：

$$X = \sqrt{K_N \cdot t} \quad (1)$$

其中，X：氮化深度，t：反應時間，

$K_N$ ：氮化反應速率常數。

亦即，氮化層深度會與氮化反應時間之平方根成正比。這現象可由比較合金D於1000°C下實施不同時間之氮化後截面金相清楚的呈現，如圖1~3所示。

使用合金A、B、C、E及合金F氮化速率常數的資料，取氮化速率常數之自然對數對絕對溫度之倒數作圖，如圖9所示，再依線性最小平方差法計算得上述五種合金於850°C~1000°C間氮化反應的活化能，並列示於表3。

比較鋁在沃斯田體的雜質擴散（impurity diffusion）活化能為241 KJ/mol<sup>[20]</sup>，氮於鉻鈦合金由於氮化行為中的氮擴散活化能力為100~117 KJ/mol<sup>[21]</sup>。對照表3，本次量測得到的活化能數據，顯示在本合金系統的氮化反應是為氮的擴散所致。而合金F特低活化能的結果，可能是由於在較低溫時鈦之碳化物或熔煉時造成的雜質/基材界面引入擴散有利路徑所致，此項推測可於圖6左側晶體氮化層轉折處具有較深入的氮化層得到證明。

## 4.4 合金元素的作用

由於鉻、鈦均為肥粒體及碳化物的形成元素，

因此添加後會造成沃斯田體相的不穩定性。因而使得現象結果（如活化能）產生不規則性，此乃有賴相變化研究的深入配合方可定論。但可預期的是由於鈦的添加，將干擾氮化鋁的成長，使得氮化層中的氮化鋁組織較不含鈦之鐵錳鋁基礎合金來的細小，這現象可由比較合金A與合金F於850°C下實施8小時之氮化後截面金相得知，如圖4及圖6所示。

另外，鐵及鉻的原子直徑分別為0.248nm及0.250nm<sup>[22]</sup>，其原子直徑差異小於15%根據Hume-Rothery Rule推定在鐵基合金基材中鉻應為鐵之置換型原子。因此鉻的添加會使 $\gamma$ 基材的晶格常數增大<sup>[15]</sup>，使得氮在合金系統中之溶解度增加，進而使氮化速率與氮化深度增加。這現象可由比較圖3及圖5得到證實。

## 五、結論

1. 本研究以Fe-28Mn-7.5Al-0.65C為基礎合金，另添加不同含量之鉻、鈦元素，其氮化反應均屬內氧化型式之氮侵蝕，內侵蝕氮化鋁之成長皆依循拋物線律。
2. 添加鈦於Fe-28Mn-7.5Al-0.65C合金時，由於熔煉技術及其高活性等因素，大部份所添加的鈦將會在基材內以化合物或雜質型式存在。
3. 氮化鋁的生長由於氮化鈦的形成而受干擾，並成為較細小的形態。
4. 於850°C~1000°C間氮化反應之活化能，於合金A (Fe-27.7Mn-7.5Al-0.64C)，為109 KJ/mol；合金B (Fe-29.6Mn-7.8Al-3.28Cr-0.71C) 為103 KJ/mol；合金C (Fe-29.6Mn-7.9Al-5.93Cr-0.68C) 為142 KJ/mol；合金E (Fe-27.0Mn-7.2Al-0.20Ti-0.67C) 為141 KJ/mol；合金F (Fe-27.4Mn-7.1Al-0.40Ti-0.67C) 為72 KJ/mol。
5. 合金系統含鈦雜質、碳化物等第二相，則其與基材之界面會成為氮原子擴散之捷徑，而使合金系統有較低之氮化活化能。

## 謝誌

本研究承蒙國科會計劃編號NSC 89-2216-E-011-053經費補助，特此致謝。

## 參考資料

1. R. A. Hadfield, US Patent No.422 (March 4, 1890) 403.
2. R. E. Cairns Jr and J.I. Ham, US Patent No.3 (Nov.19, 1963) 111,405.
3. W. H. Richardson, US Patent No.3 (July 6, 1965) 193, 384.
4. J. R. Mitchell and M. E. Potter, US Patent No.3 (Aug. 17, 1965) 201,230.
5. S.K. Banerji, Metal Progress (April 1978) 59.
6. J. Charles, A. Berghezan, A. Lutts and P.L. Dancoisne, Metal Progress (May 1981) 71.
7. P. R. S. Jackson and G. R. Wallwork, High Temp. Tech., 1 (1983) 259.
8. P. R. S. Jackson and G. R. Wallwork, Oxid. Met., 21 (1984) 135.
9. C. J. Wang and J. G. Duh, J. Mater. Sci., 23 (1988) 769.
10. J. G. Duh, J. W. Lee and C. J. Wang, J. Mater. Sci., 23 (1988) 2649.
11. C. J. Wang and J. G. Duh, J. Mater. Sci., 23 (1988) 2913.
12. C.J. Wang and J.G. Duh, J. Mater. Sci., 23 (1988) 3447.
13. J. G. Duh and C. J. Wang, J. Mater. Sci., 25 (1990) 268.
14. J. G. Duh and C. J. Wang, J. Mater. Sci., 25 (1990) 2063.
15. J. G. Duh and C. J. Wang, J. Mater. Sci., 25 (1990) 2615.

16. M. G. Silva Lopes and F. C. Rizzo Assuncao, in "Alternate Alloying for Environmental Resistance", ed. by G.R. Smolik and S.K. Banerji (The Metallurgical Society, Inc., 1987) 321.
17. W. S. Yang and C. M. Wan, J. Mater. Sci., 24 (1989) 3499, 3503.
18. J. J. Chan and S. C. Chang, Materials Letters, 7, No.3 (1988) 115.
19. J. G. Duh and C. J. Wang, J. Mater. Sci., 25 (1990) 2618.
20. A. Vignes. J. Philibert, M. Badia and J. Levasseur, Trans. 2nd Natl. Conf. Electron Microprobe Analysis, Boston, Paper No. 20 (1967).
21. J. L. Arnold and W. C. Hagel, Met. Trans., 3 (1972) 1471.
22. J. P. Schaffer, A. Saxena, S. D. Antolovich, T. H. Sanders Jr. and S. B. Warner: in "The Science and Design of Engineering Materials" (Richard D. Irwin, INC., 1995) p. 801.

表 1 合金之化學成分 (wt%)。

Table 1. Chemical composition of alloys employed in this study (wt%).

| Alloy | Mn   | Al  | C    | Cr   | Ti  | Si   | Fe   |
|-------|------|-----|------|------|-----|------|------|
| A     | 27.7 | 7.5 | 0.64 | -    | -   | 0.08 | bal. |
| B     | 29.6 | 7.8 | 0.71 | 3.28 | -   | 0.08 | bal. |
| C     | 29.6 | 7.9 | 0.68 | 5.93 | -   | 0.17 | bal. |
| D     | 31.0 | 5.7 | 0.77 | 2.91 | -   | 0.05 | bal. |
| E     | 27.0 | 7.2 | 0.67 | 0.14 | 0.2 | 0.08 | bal. |
| F     | 27.4 | 7.1 | 0.67 | 0.15 | 0.4 | 0.07 | bal. |

表 2 合金內侵蝕氮化鋁成長之氮化速率常數 (cm<sup>2</sup>/sec)。

Table 2. The calculated nitriding rate for alloys. (cm<sup>2</sup>/sec)

| Alloy  | A                       | B                       | C                       | D                       | E                       | F                       |
|--------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 850°C  | 2.0 × 10 <sup>-09</sup> | 4.0 × 10 <sup>-09</sup> | 3.9 × 10 <sup>-09</sup> | -                       | 2.1 × 10 <sup>-09</sup> | 5.4 × 10 <sup>-09</sup> |
| 900°C  | 6.1 × 10 <sup>-09</sup> | 1.4 × 10 <sup>-08</sup> | 7.9 × 10 <sup>-09</sup> | -                       | 7.7 × 10 <sup>-09</sup> | 6.1 × 10 <sup>-09</sup> |
| 950°C  | 8.1 × 10 <sup>-09</sup> | 1.4 × 10 <sup>-08</sup> | 1.6 × 10 <sup>-08</sup> | -                       | 7.7 × 10 <sup>-09</sup> | 6.9 × 10 <sup>-09</sup> |
| 1000°C | 8.3 × 10 <sup>-09</sup> | 1.7 × 10 <sup>-08</sup> | 2.3 × 10 <sup>-08</sup> | 2.7 × 10 <sup>-08</sup> | 1.5 × 10 <sup>-08</sup> | 1.5 × 10 <sup>-08</sup> |

表 3 合金的氮化活化能。

Table 3 The nitriding activation energy for alloys.

| Alloy | Activity Energy (KJ/mol) |
|-------|--------------------------|
| A     | 110 ± 40                 |
| B     | 103 ± 45                 |
| C     | 142 ± 11                 |
| E     | 141 ± 39                 |
| F     | 72 ± 28                  |

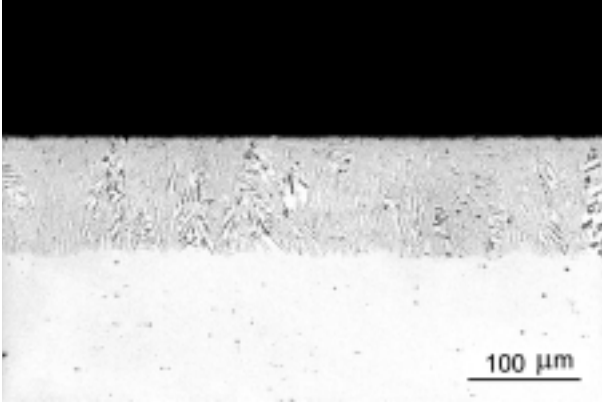


圖 1 合金D 於1000°C氮化1小時之截面金相。  
Fig.1 Optical micrograph of alloy D nitridized at 1000 °C for 1h.

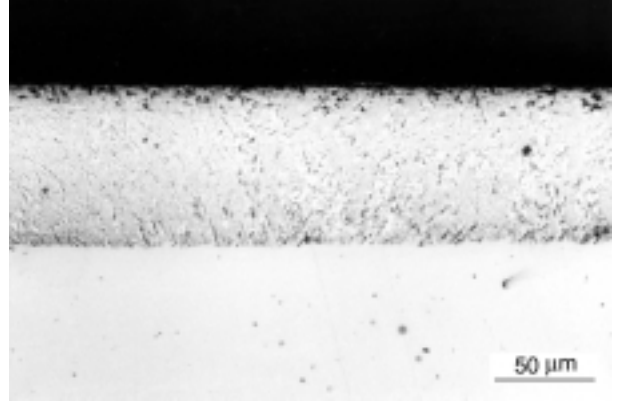


圖 4 合金A 於850°C氮化8小時之截面金相。  
Fig.4 Optical micrograph of alloy A nitridized at 850 °C for 8h.

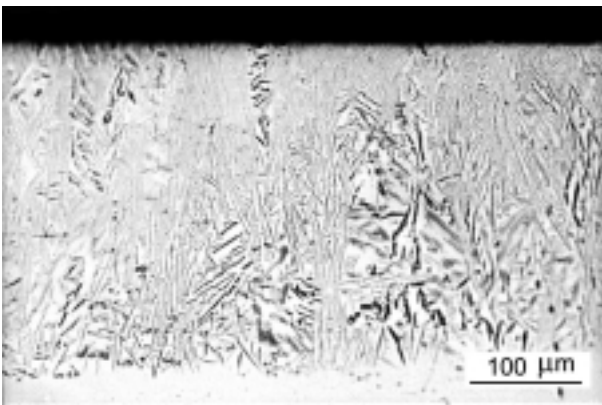


圖 2 合金D 於1000°C氮化9小時之截面金相。  
Fig.2 Optical micrograph of alloy D nitridized at 1000 °C for 9h.

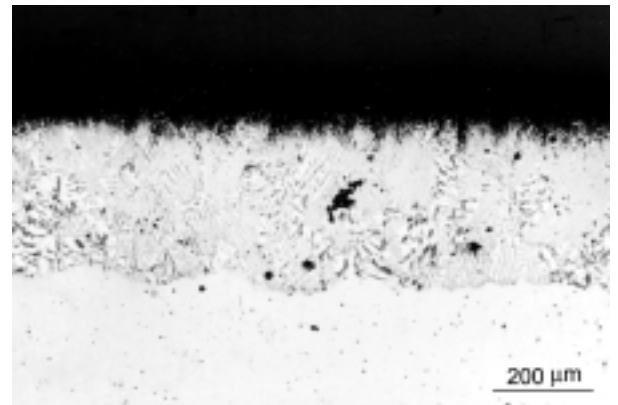


圖 5 合金A 於1000°C氮化24小時之截面金相。  
Fig.5 Optical micrograph of alloy A nitridized at 1000 °C for 24h.

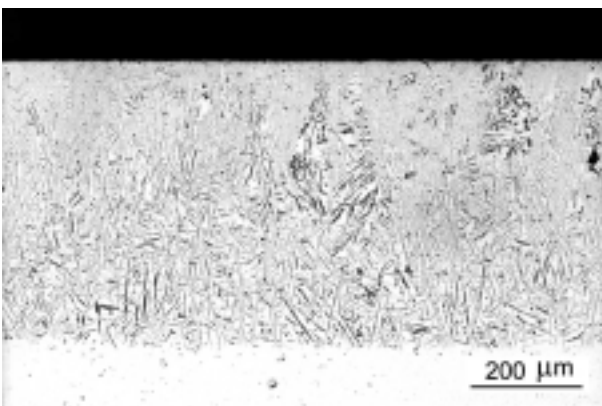


圖 3 合金D 於1000°C氮化25小時之截面金相。  
Fig.3 Optical micrograph of alloy D nitridized at 1000 °C for 25h.

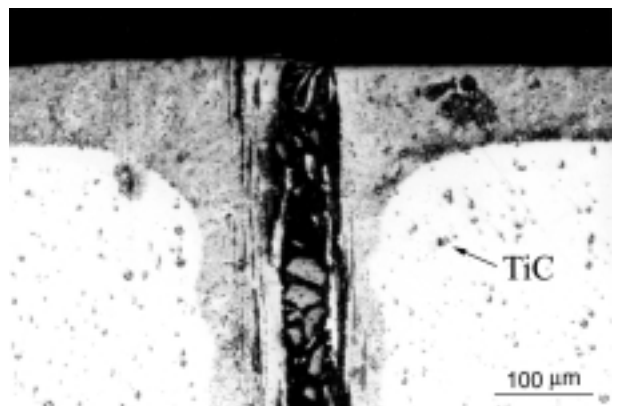


圖 6 含裂縫之合金F 於850°C氮化8小時之截面金相。  
Fig.6 Optical micrograph of alloy F nitridized at 850 °C for 8h.

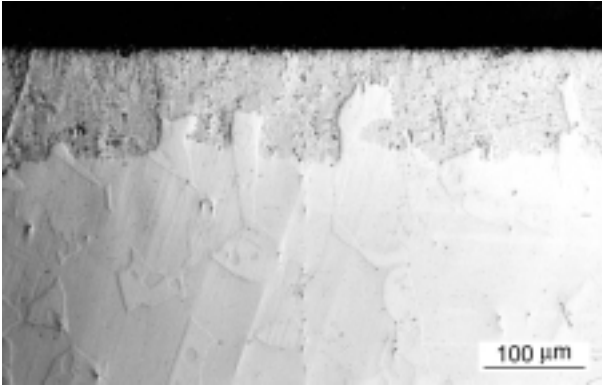


圖 7 合金A於850°C氮化16小時之截面金相。  
Fig.7 Optical micrograph of alloy A nitridized at 850°C for 16h.

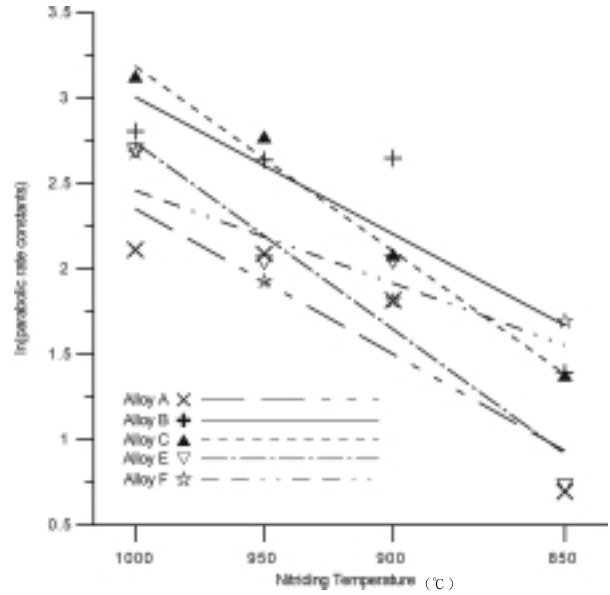


圖 9 合金於850°C~1000°C氮化層深度成長之動力學曲線。

Fig 9 Nitriding kinetics of alloys at 850°C~1000°C.

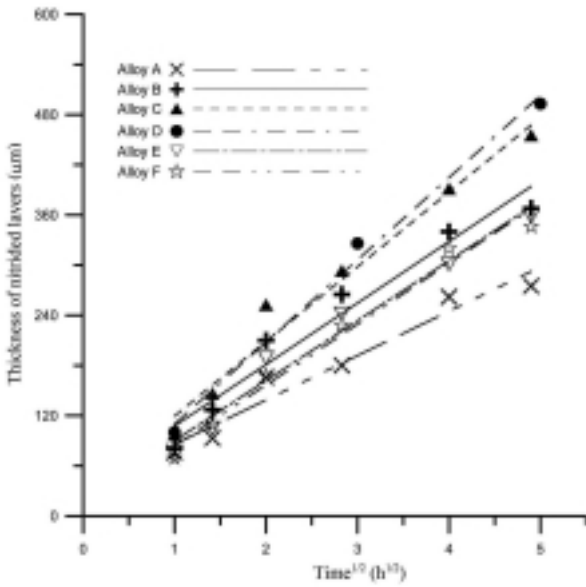


圖 8 合金於850°C~1000°C氮化層深度成長之動力學曲線。

Fig 8 Nitriding kinetics of alloys at 850°C~1000°C.