防蝕工程　第二十五卷第一期　第 27 ~ 34 頁　2011 年 3 月
Journal of Chinese Corrosion Engineering, Vol. 25, No. 1, pp. 27 ~ 34 (2011)

高強度耐磨耗硼化鉻化鍍層之特性研究

陳育慶 [1]、溫澤民 [2]、白清源*[3]、侯光煦 [4]、陳彥政 [1]、葛明德 [1]

Characterization of High-strength and Anti-wear B-Cr Coatings

Y. C. Chen[1], T. M. Wen[2], C. Y. Bai*[3], K. H. Hou[4], Y. J. Chen[1], M. D. Ger[1]

Received 3 December 2010; received in revised form 15 February 2011; accepted 2 March 2011

摘　要

本研究以 AISI 1095 高碳鋼作爲基材，結合輥軋活化處理及硼化、鉻化兩階段粉浴製程爲表面改質以改善原材之耐磨性、表面硬度及抗蝕性。實驗先以氟化物及氯化物作爲硼化催化劑進行初步實驗，並選擇硼化速率較高之催化劑進行粉浴硼化處理，接著對硼化完成之試片施予鉻化處理，而後進行鍍層特性之測試。以 KBF_4 爲催化劑之硼化鍍層厚度、硬度、耐蝕性及耐磨耗能力都較高，試片硼化後再進行鉻化處理，可得到一層硬度更高、耐蝕性更好且更耐磨之硼化-鉻化鍍層。

關鍵詞：輥軋活化；硼化；鉻化；硬度；耐磨耗。

ABSTRACT

A new surface-modification method was developed in this study for enhancing the wear resistance, hardness, and corrosion resistance of rolled high-carbon steels treated with a two-step B-Cr process. Test specimens were first pack boronized for two hours to evaluate the efficiencies of different activators. The thickness, corrosion resistance and hardness of the specimens were increased with KBF_4 and NH_4F as the boronization activator. The specimen which was first boronized with the selected activator for four hours and then chromized for two hours formed a dense and continuous boronized-chromized coating. The chromization process further improved the hardness, corrosion resistance and wear resistance of the boronized specimen.

Keywords: Rolled; Boronization; Chromization; Hardness; Wear resistance.

1 國防大學理工學院化學及材料工程學系
1 Department of Chemical and Materials Engineering, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University
2 國防大學理工學院國防科學研究所
2 School of Defense science, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University
3 龍華科技大學工程技術研究所
3 Graduate School of Engineering Technology, Lunghwa University of Science and Technology
4 國防大學理工學院動力及系統工程系
4 Department of Power Vehicle and System Engineering, Chung Cheng Institute of Technology, National Defense University
* 連絡作者：chingyuanbai@gmail.com

1. 前言

任何機械零件的設計，於選用其材料時，除考量零件本體所需承受荷重之機械強度外，亦需兼顧零件使用時其週遭環境的影響(腐蝕、磨損、溫度)，來維持零件的功能及使用壽命。當環境成爲選用材料無法抗拒之因素時，於零件表面增加一層能抵抗環境影響所需性能的鍍層，成爲零件設計的重要考量因素之一。機械故障往往是個別元件失效造成的，而元件失效往往是起因於局部表面的損傷，如果能應用表面工程技術將機械中容易損壞元件的表面失效期延長，則機械整體性能就可提高[1,2]。若能將一般機械構造鋼施予適當之表面硬化處理，即可獲得表層硬而耐磨耗、內部則仍保有強韌性，且能同時提高其耐疲勞強度。磨耗一直是工業生產設備、各種動力及機械設備經常遇到的問題，由於零組件的磨損致使設備功能下降，必須經常停機檢視或更換零組件。因此如何從材料選用或表面改質等方法來改善零組件的耐磨耗性及延長使用壽命，以減少因磨耗造成的損失，一直是工程界努力的目標之一。過去在表面處理技術的開發與應用，如熱處理、電鍍、薄膜鍍層、熱反應鍍層、硬面處理等技術已被廣泛應用於解決磨耗產生之問題。而採用適當的表面改質技術，製備耐磨鍍層於相關組件上，使之兼具強度、韌性及耐磨耗之性能，成爲提昇動力傳動摩擦零件品質及等級的優選方案之一。

在材料表面製備各式鍍層以改善其耐磨耗性質之方法，有碳化物、氧化物、氮化物及硼化物等許多研究，其中又以碳化鉻、碳化鎢及硼化物最爲常見，而製備鉻化或硼化鍍層的方法中以熱擴散沉積法(Pack Cementation)最常使用[3]。粉浴法是一種擴散披覆金屬鍍層的製程，係將一種或多種主要合金、鹵化物活化劑、及惰性填充物等粉末混合後，將基材埋入其中並封在耐熔容器中，使欲鍍元素形成金屬鹵化物，透過高溫擴散的方式，欲鍍元素在合金表面沉積並與基材元素相互擴散，形成具保護性的鍍層或特殊性質之合金鍍層[4]，就熱力學而言屬於自生型的化學氣相沉積製程[5-6]。製程優點爲設備成本低廉，對形狀複雜的工件亦能產生均勻的擴散鍍層，且鍍層與基材之間因具有組成梯度而緊密接合不易剝離，同時在固定的製程條件下，再現性良好，是經濟且具量產潛能的方法。根據 Wang 等學者之研究[7-8]，碳鋼材料之熱處理溫度在 700 °C 以上時，主導擴散的機制爲晶格擴散(Lattice diffusion)，介於 500 ~ 700 °C 時其主要擴散機制爲晶界擴散(Grain boundary diffusions)，一般傳統熱擴散法之硼化處理溫度大約都在 900 °C 以上，且硼化時間需要 6 個小時以上[9-10]，使製程成本增加。再者，高溫操作使工件容易因熱應力或相組成改變而變形，近年來已經有許多學者針對降低粉浴製程溫度進行研究[11-13]，結果皆指出能成功地將粉浴製程溫度大幅降低。可見適度應用表面活化技術，確實能加快欲鍍元素沉積與擴散的速率，進而降低粉浴製程的溫度。本研究採用輥軋活化處理結合低溫硼化、鉻化兩階段粉浴製程作爲提升基材硬度、抗蝕性及耐磨耗性質之處理。

2. 實驗方法

此研究使用不同催化劑，觀察材料粉浴硼化及鉻化之鍍層厚度與製程之間關係。

2.1 基材準備

試片以輥軋作爲金屬基材表面之活化處理；將輥軋形變量 25%之 AISI 1095 高碳鋼裁切成尺寸 30 mm × 30 mm × 3 mm 之試片，接著將試片研磨至 1000 號碳化矽砂紙，藉此去除試片表面之氧化層，並且降低試片表面之粗糙度，完成後以丙酮清洗去除油脂。

2.2 粉浴製程

先將粉浴爐抽至真空，以防止試片在粉浴過程中氧化。所有的粉浴處理，升溫速率爲 600 °C/hr，熱處理完成後爐冷至室溫。由於本研究採用表面活化技術，所以設定在溫度較低的 800 °C 進行硼化處理，硼化時間 4 小時；鉻化溫度 700 °C，時間 2 小時。其他研究中指出[14]，在粉浴過程使用氟化物或氯化物時，較能加速催化反應進行；所以本實驗選用 KBF_4、NH_4F、NH_4Cl、MgF、NaF 等五種催化劑，以熱處理 800 °C、2 小時作爲硼化催化劑之先期測試，而後選擇擴散速率較高之催化劑進行 800 °C、4 小時硼化處理，接著進行 700 °C、2 小時之鉻化處理。試片對應代號如表 1 所示。

2.3 分析與檢測

2.3.1 電化學檢測

電化學檢測使用動電位極化曲線測試，以白金作爲輔助電極，銀/氯化銀(Ag/AgCl)爲參考電極，在常溫下使用 0.5 M 硫酸電解液下進行測試。利用陰、陽極極化曲線之相交點求出腐蝕電位，在腐蝕電位± 20 mV ~ ± 50 mV 區域取得陰極與陽極極化曲線的塔弗直線區切線，外插交於橫軸，求出腐蝕電流 (Icorr)，可代表腐蝕速率。

2.3.2 硬度測試

使用維克氏硬度試驗機進行量測，依硬度不同，分別施予 50、200 克荷重，使待測物產生壓痕，接著藉由量測壓痕的大小，來檢測物件的硬度值(HV)，計算時取用五個量測點之平均值。

2.3.3 磨耗測試

使用往復式磨耗實驗機作爲面接觸及滑動運動之行爲模擬，使用往復式磨耗實驗機作爲面接觸及滑動運動之行爲模擬，磨耗試驗前試片以拋光處理避免表面粗糙度造成影響。以氮化鋯球爲對磨件，固定荷重 10 N，轉速 960 RPM 進行 15 分鐘測試，並藉由摩擦係數、磨耗阻抗之量測分析，瞭解在乾摩擦運動之鉻化-硼化鍍層的磨耗機制。

2.3.4 結構組織及成份分析

以 X 光繞射儀(XRD)進行試片表面組成相之分析；掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察鍍層之膜厚、型態以及結構；鍍層的組成成份使用電子探微分析儀(electron probe microanalysis; EPMA)之能量散佈分析儀(EDS)進行組成分析。

表 1. 試片名稱及對應製程參數。

Table 1 Specimen designations and the corresponding treating conditions.

試片代號	硼化之催化劑	鉻化處理 (700 °C -2 小時)
1095	none	
1095- B(KBF_4)	KBF_4	No
1095-B(MgF)	MgF	
1095-B(NaF)	NaF	
1095-B(NH_4Cl)	NH_4Cl	
1095- B(NH_4F)	NH_4F	
1095-B(KBF_4)-Cr	KBF_4	Yes
1095-B(NH_4F)-Cr	NH_4F	

3. 結果與討論

3.1 鍍層結構及組織

一般鋼材在進行硼化處理後會因爲擴散速率上的差異而造成齒狀結構(Touth shape)，因此可以利用此特性，觀察橫截面來初步判定鍍層是否爲硼化鐵相[15]。圖 1 爲分別以五種催化劑進行硼化 800 °C、2

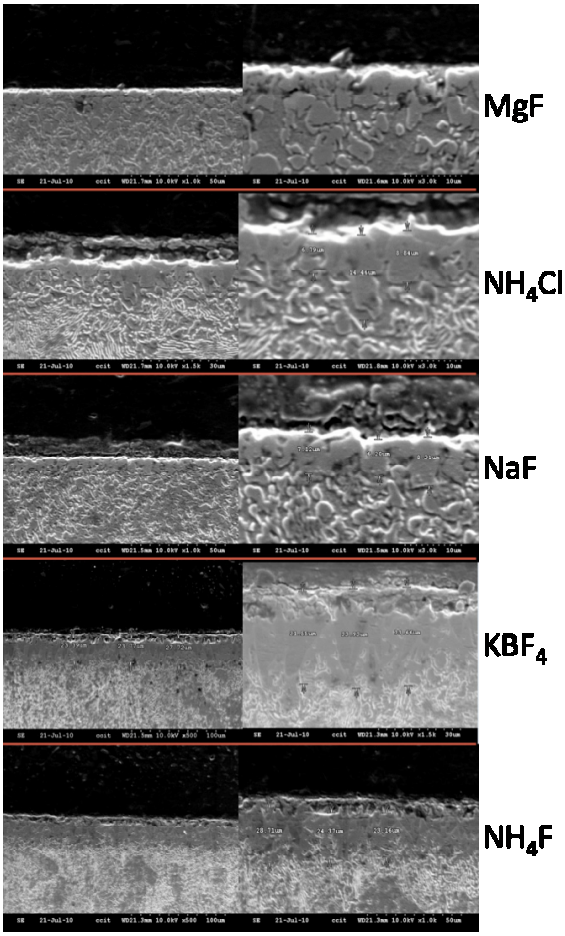

圖 1 基材以五種不同催化劑分別進行硼化 800 °C -2hr 後之 SEM 橫截圖。

Figure 1 Cross-sectional SEM images of the specimens boronized with different activators at 800 °C for 2 h.

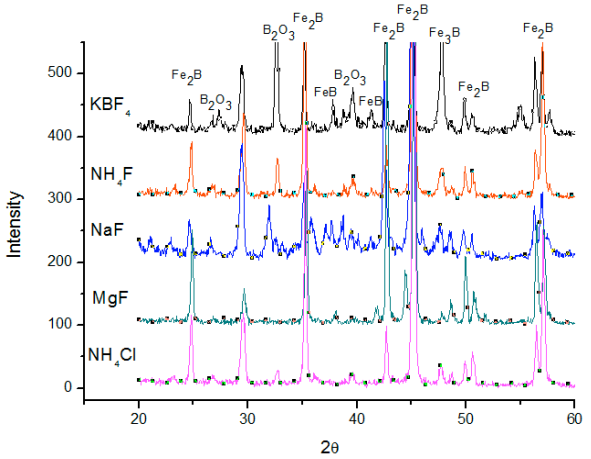

圖 2　AISI 1095 高碳鋼使用不同催化劑硼化後之 X 光繞射分析圖。

Figure 2　XRD patterns of AISI 1095 steels boronized with different activators.

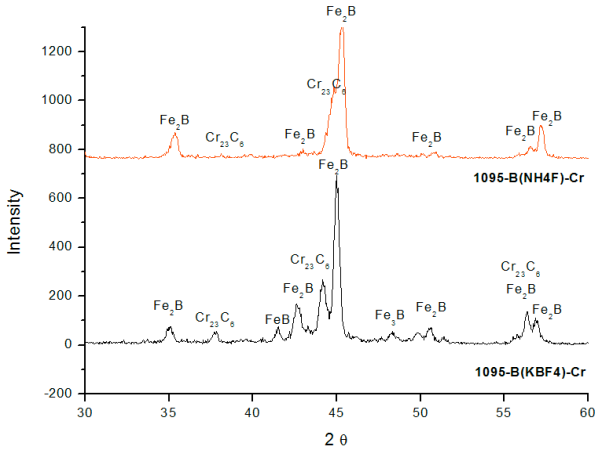

圖 3　硼化後鉻化試片之 X 光繞射分析圖。

Figure 3　XRD patterns of the boronized-chromized specimens.

小時試片之 SEM 橫截面圖。使用 KBF_4 及 NH_4F 兩種催化劑之試片，鍍層連續、緻密且厚度較大，且出現硼化鐵之特殊的齒狀結構。使用其他催化劑之試片，除鍍層結構不連續且厚度較薄外，且未出現明顯齒狀結構，顯示使用 KBF_4 及 NH_4F 兩種催化劑進行粉浴硼化時沉積速率較快。圖 2 爲使用不同催化劑進行硼化 800 °C、2 小時試片之 X 光繞射分析圖，由圖中可觀察到使用不同催化劑所得到之鍍層組成相相似，主要爲 FeB、Fe_2B、Fe_3B 及 B_2O_3，顯示這 5 種催化劑對硼化處理都有一定的催化能力，惟因解離後之蒸氣壓不同造成鹵化物擴散速率之差異導致鍍層厚度之不同。將此結果搭配 SEM 橫截圖進行觀察及比較，發現 KBF_4 以及 NH_4F 兩催化劑能在 800 °C、2 小時硼化處理後得到較緻密且連續之硼化鐵鍍層。圖 3 爲 1095-B(KBF_4)-Cr 及 1095-B(NH_4F)-Cr 試片之 X 光繞射分析圖，顯示經硼化後鉻化之試片表面之主要組成相爲硼化鐵及碳化鉻，代表基材之碳成分經由擴散方式與鉻形成碳化鉻，而硼化鐵在鉻化過程中不反應。

3.2 成份分佈分析

圖 3 爲經輥軋之 AISI 1095 碳鋼進行硼化-鉻化兩段粉浴製程之試片 EPMA 線掃描分析圖。由圖中可觀察到 1095-B(KBF_4)-Cr 試片，表面爲一硼化鐵與碳化鉻之混合鍍層，並含有少量氧化物，其中鉻原子得以擴散進入鍍層內部。1095-B(NH_4F)-Cr 試片，只在接近表面處出現鉻之訊號，而沒有擴散到基材內部，代表在進行硼化-鉻化處理時，KBF_4 爲較適合的催化劑，能在試片表面形成一層厚度較大且分佈均勻的硼-鉻鍍層。

3.3 硬度測試

將五種不同催化劑硼化 2 小時之試片，以荷重 50 克進行 Vickers 硬度量測，其硬度值如表 2。由表中可發現，於各種硼化之催化劑中，以 KBF_4 以及 NH_4F 催化之試片硬度最高，分別爲 1484 HV 及 1067 HV，顯示以這兩種催化劑可以得到硬度較高之鍍層。比較圖 1 之 SEM 橫截圖，其原因可能與試片硼化物鍍層厚度有關。接著以 200 克荷重進行 Vickers 硬度量測 1095-B(KBF_4)-Cr 及 1095-B(NH_4F)-Cr 兩種

表 2.　基材使用不同催化劑硼化處理之硬度，荷重 50 克。

Table 2　Hardness of boronized specimens treated with different activators (measured at a 50 g loading).

催化劑	KBF_4	NH_4F	MgF	NaF	NH_4Cl	基材
硬度(HV)	1484	1067	426	466	412	206

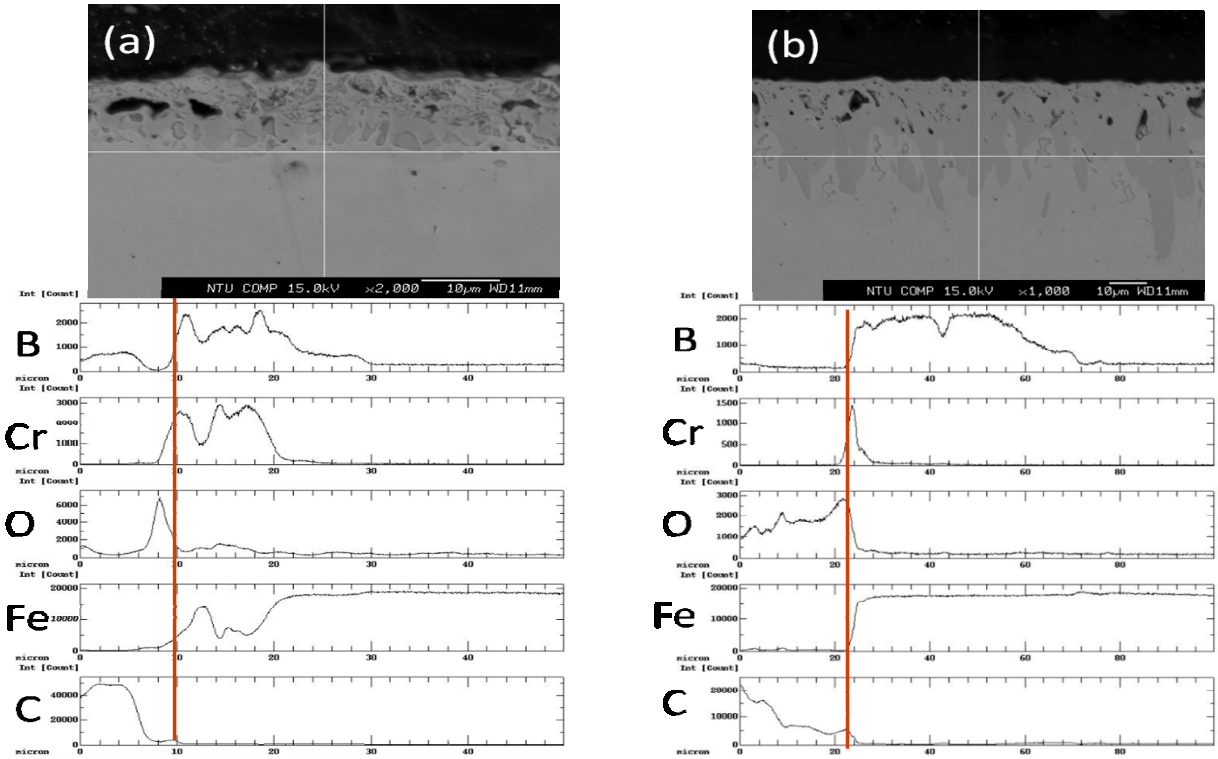

圖 4　試片之電子探微分析儀能量散佈分析圖 (a) 1095-B(KBF_4)-Cr，(b) 1095-B(NH_4F)-Cr。

Figure 4　EPMA line-scan analyses of the (a) 1095-B(KBF_4)-Cr and (b) 1095-B(NH_4F)-Cr specimens.

試片，其硬度值如表 3 所示。其硬度可得到進一步提升，說明硼化-鉻化兩階段處理能有效提升鍍層的硬度。由於碳化鉻硬度範圍大約在 1300 ~ 2200 HV 之間[14]，圖 4 之電子探微分析儀能量散佈分析圖可發現硬度較高之試片，其碳化鉻鍍層較厚；而硬度較低之試片只在表面形成碳化鉻鍍層，推論 1095-B(KBF_4)-Cr 試片硬度(1818 HV)較 1095-B(NH_4F)-Cr 試片(1524 HV)高之原因與碳化鉻鍍層厚度及比例有關。

3.4 耐蝕性測試

AISI 1095 碳鋼原材及分別使用五種不同催化劑之試片於 25 °C，0.5 M 硫酸溶液之動電位極化測試曲線，如圖 4 所示。可以發現經硼化處理之試片，耐蝕性都出現提昇，其中，以 KBF_4、NH_4F 催化之硼化試片，其抗蝕能力較優異，腐蝕電位也相對提升較多。由此可見經硼化試片能提高在常溫下 0.5 M 硫酸中的抗腐蝕性質，而影響腐蝕行爲的原因是由於鍍層厚度差異所引起。圖 5 爲硼化以及硼化後鉻化試片之極化測試曲線圖；發現基材經過硼化再進行鉻化處理後之抗蝕性優於單純的硼化處理，證明經過硼化之試片經由鉻化處理後所得到之碳化鉻成分具有較高的抗蝕性，可以提升試片之抗蝕能力。由圖 3 之 X 光繞射分析圖可得知，以不同催化劑硼化之鍍層，其組成相大致相同。然由於碳化鉻抗蝕性優於硼化鐵，試片之抗蝕性差異可由碳化鉻厚度差異解釋。圖 4 電子探微分析儀能量散佈分析圖可得知試片碳化鉻鍍厚度，鍍層厚度越厚時，試片的抗蝕性相對越高。

表 3.　經硼化後鉻化處理試片之硬度，荷重 200 克。

Table 3　Hardness of boronized-chromized specimens (measured at a 200 g loading).

試片代號	1095-B(KBF_4)-Cr	1095-B(NH_4F)-Cr
硬度(HV)	1818	1524

3.5 耐磨耗測試

圖 6 爲分別使用不同催化劑硼化 2 小時後試片之磨耗測試，比較表 3 及表 4，發現基材的硬度最低，卻具有最低的摩擦係數與最高的磨耗損失，代表基材在磨耗時所受到阻力較小，但因爲硬度低所以容易受到磨損；經過處理之試片摩擦係數都出現增加，但磨耗損失則呈現減少的趨勢，原因是高硬度表面減低磨耗時的磨損。另外，檢視圖 7、圖 8、表 3、表 4 後可發現，相較於單純硼化處理之試片，先經過硼化後再進行鉻化處理之試片磨耗損失更少、硬度更高，且摩擦係數平均值與單純硼化之試

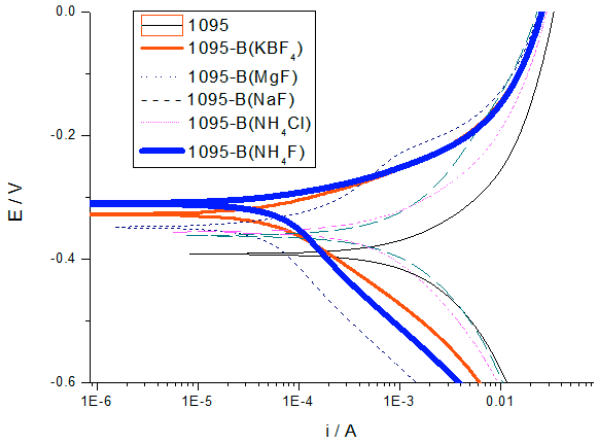

圖 5　AISI 1095 高碳鋼使用不同催化劑硼化兩小時後於常溫 0.5 M 硫酸中之極化曲線。

Figure 5　Polarization curves of the boronized specimens obtained in a 0.5 M H_2SO_4 solution at 25 °C.

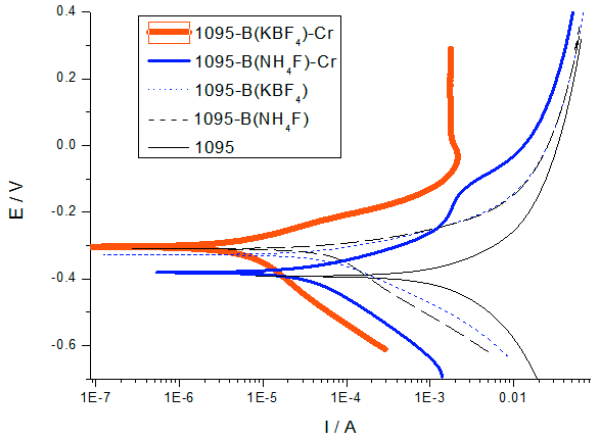

圖 6　AISI 1095 高碳鋼硼化以及硼化後鉻化試片於常溫 0.5 M 硫酸中之極化曲線。

Figure 6　Polarization curves of the boronized-chromized specimens obtained in a 0.5 M H_2SO_4 solution at 25 °C.

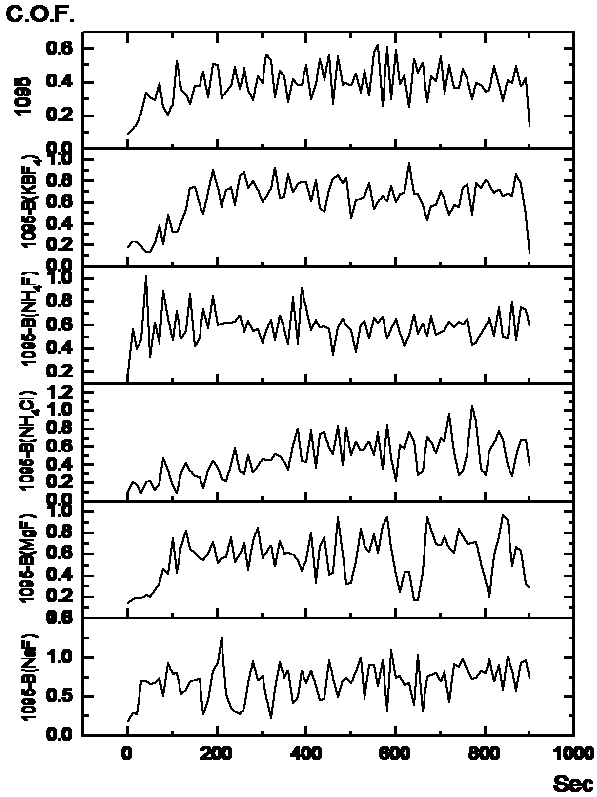

圖 7　硼化試片之磨擦係數與時間關係圖。

Figure 7　Diagrams of friction coefficient as a function of time for various boronized specimens.

表 4.　試片之平均摩擦係數及磨耗損失。

Table 4　Friction coefficients and wear losses of the specimens.

試片	平均摩擦係數	磨耗損失(克)
1095	0.39377	0.00022
1095-B(KBF_4)	0.63008	0.00009
1095-B(MgF)	0.57438	0.00018
1095-B(NaF)	0.69364	0.00018
1095-B(NH_4Cl)	0.48083	0.00017
1095-B(NH_4F)	0.58990	0.00012
1095-B(KBF_4)-Cr	0.60294	0.00004
1095-B(NH_4F)-Cr	0.64543	0.00006

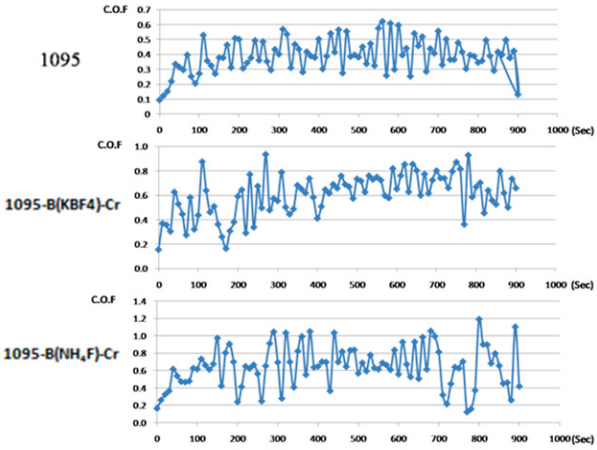

圖 8　硼化後鉻化試片之磨擦係數與時間關係圖。

Figure 8　Diagrams of friction coefficient as a function of time for various boronized-chromized specimens.

片比較後無明顯變化，顯示硼化後鉻化處理能增加硼化處理試片的耐磨耗性質。

4. 結論

本研究以不同催化劑進行硼化及硼化-鉻化兩階段處理，得到以下結論：

1. 五種催化劑硼化之試片表面皆出現硼化鐵等化合物相，說明選用之五種催化劑對硼化處理皆具有一定催化能力；經過測試後發現分別使用 KBF_4 以及 NH_4F 兩種催化劑之催化能力較佳，其硼化鍍層具有較高的硬度(1000 HV 以上)、較好的抗蝕性以及較厚且均勻緻密的鍍層。
2. 將 1095-B(KBF_4)及 1095-B(NH_4F)兩試片再進行鉻化處理，可以得到硬度更高的鍍層，在荷重 200 克下之硬度爲 1500 HV 以上；且經過鉻化處理後形成碳化鉻與硼化鐵之混合鍍層，提高鍍層的抗蝕性及硬度。
3. 經磨耗試驗測試後發現硼化能提升基材之耐磨耗能力，而經過硼化後再進行鉻化處理可以得到耐磨耗性質更佳之鍍層。
4. 經過粉浴處理之試片摩擦係數皆上升。

致謝

感謝國科會計畫〝高強度耐磨耗鏈條銷件鍍層技術開發〞(計畫編號：NSC 98-2622-E-606-006-CC3)提供經費協助。

參考文獻

1. 楊玉森，in：表面工程學講義，國立高雄第一科技大學與自動化工程研究所，高雄，2003。
2. 徐濱士、劉世參，in：表面工程，機械工業出版社，北京，2000 年 6 月。
3. C. Martini, G. Palombarini, G. Poli, and D. Prandstraller, Wear., 256 (2004) pp. 608 ~ 613.
4. Z. D. Xiang, J. S. Burnell-Gray, and P. K. Datta, J. Mater. Sci., 36 (2001) pp. 5673 ~ 5682.
5. T. N. Rhys-Jomes, Corros. Sci., 29 (1989) p. 623.
6. H. L. Du, J. Kipkemoi, D. N. Tsipas, and P. K. Datta, Surf. Coat. Technol., Vol. 86-87 (1996) pp. 1 ~ 8.
7. Z. B.Wang , J. Lu, and K. Lu, Acta Mater., 53 (2005) pp. 2081 ~ 2089.
8. Z. B. Wang, N. R. Tao, W. P. Tong, J. Lu, and K. Lu, Acta Mater., 51 (2003) pp. 4319 ~ 4329.
9. J. H. Yoon, Y. K. Jee, and S. Y. Lee, Surf. Coat. Technol., 112 (1999) pp. 71 ~ 75.
10. S. Sahin and C. Meric, Mater. Res. Bull., 37 (2002) pp. 971 ~ 979.
11. Z. Zhan, Y. He, D. Wang, and W. Gao, Intermet., 14 (2006) pp. 75 ~ 81.
12. K. Lua and J. Lub, Mater. Sci. Eng., A375–377 (2004) pp. 38 ~ 45.
13. B. Selcuk,, R. Ipek, and M. B. Karamıs, J. Mater. Process Technol., 141 (2003) pp.189 ~ 196.
14. The Editiorial Staff Reference Publications ASM International in: ASM Engineered Materials Reference Book.

收到日期：2010 年 11 月 3 日
修訂日期：2011 年 2 月 15 日
接受日期：2011 年 3 月 2 日