

內含物:

若有人提到鋼材(或其他金屬)很「髒」,他們所說的就是內含物。內含物是一種被包埋或內含在鋼材(或其他金屬)內的化學化合物或非金屬物質。雖然在一些案例中某些非金屬化合物可能會帶來好處,但以通則來說,內含物的存在是有害的。甚至非常少量的某些內含物都可能對鋼材(或其他金屬)的性能帶來急遽的衝擊。

內含物通常分為兩類:外因的內含物與固有的內含物。固有的內含物一般尺寸都很小,且都是因化學作用而生成,會在金屬內有殘留或游移的元素。外因的內含物是來自於外部的來源,會在融化或鑄造的過程中被包埋。它們往往會是熔渣層或模具耐火材料的殘留物。外因的內含物尺寸可能會有很大的差異,而表面附近大型的外因內含物會造成真正的危險,因為它會變成使應力增加的因素或失效開始發生的位置。

塗佈不足:

冷成形過程中的其中一項必要環節是對原物料和零件成形專用工具做足夠且有效的介面潤滑。若潤滑層分解掉了,摩擦力就會非常高,零件會開始卡住或自己「熔接」到工具的作用表面上。後果就是最先面臨到此狀況的零件透過工具生產出來時會顯現受損或成形不完全的跡象。很快地,工具就會容易崩壞且完全失效。

我在前面的製程敘述中強調過,從軋鋼廠出來的熱軋盤條會有粗糙與結垢的表面。在原物料的加工中,垢和表面碎屑的移除是很關鍵的。通常這要透過氯化氫酸和硫酸清潔盤條來達成,但也可以運用機械性的移除方式。但一旦清潔乾淨了,就必須把它上塗層以避免後續發生任何表面退化,並對它施加必要的潤滑來用於成形作業。塗佈的選項有很多,針對不同的金屬有不同的款式。例如對鋼材有效的塗佈可能不足以用在不鏽鋼上,因此普通的不鏽鋼專用塗佈與其他買來用在泰崗和合金鋼上的塗佈不同。一般來說,多數製造商會找出幾個偏好的塗佈款式,多年來他們使用得很順利且一直固定使用。不論他們使用的是什麼,重要的是他們要用得對,因為塗佈的比例和覆蓋率不夠的話就很快會引發品質問題和工具失效。

不適當的顯微結構:

所謂的顯微結構是指金屬內部發生的狀況。有一系列複雜的要素都必須到齊才能提供原物料的最佳性能。因此,鋼廠和熱軋廠雇用專家並採用許多保護措施來確保最終的顯微結構正確。尤其要關注的是晶粒的尺寸、(鋼材退火程序後的)球化,以及內含物的含量和尺寸。雖然重要的因素不只這些,但他們是更多主要因素當中會決定線材冷成形作業是否成功。

結論:

雖然多數製造商可能會把他們使用的原物料視為理所當然的東西,但原物料是生產正確成品的一個重要關鍵元件。換句話說,當原物料顯現出問題,它接下來必定會在成品上演變成更大的問題。因此製造商必須很熟悉所有的原物料供應商,包括他們生產原物料所使用的程序、他們的品質紀錄和能力。製造商應該積極尋求與供應商合作的方式以持續改善原物料,並藉此改善自身的品質性能。 ■

沃斯田體系不銹鋼耐蝕性無損表面硬化技術

文/黃家宏、鍾育霖

沃斯田體系不銹鋼其硬度低(Hv 190),且無法像麻田散體系不銹鋼利用熱處理相變態硬化,現行滲氮製程,利用固溶強化能有效提高沃斯田體系不銹鋼表面硬度,但因氮化鉻析出物產生,使不銹鋼耐蝕性下降。以金屬中心自行建置之不銹鋼耐蝕性無損表面硬化處理系統,對沃斯田體系不銹鋼進行氣體式表面去鈍化與滲氮製程功能測試,沃斯田體系不銹鋼獲致表面硬度Hv0.1 1213~1291,滲氮深度達13~14 μ m之氮化結果,也顯示本系統已可將沃斯田鐵系不銹鋼耐蝕性無損表面硬化處理技術應用於沃斯田體系不銹鋼產品上。

沃斯田鐵不銹鋼具有良好的耐蝕性、韌性和成形加工性,廣泛應用於化工、民生、冶金、石油、航太、醫療、核能工業等領域。但沃斯田鐵不銹鋼的硬度低,耐摩擦磨損性能差、抗疲勞性能低,嚴重影響了沃斯田鐵不銹鋼零件的使用壽命。而傳統滲氮、滲碳技術雖然提高了沃斯田鐵不銹鋼零件表面硬度、耐磨性和疲勞強度,但由於滲氮、滲

碳溫度高,形成了氮化物和碳化物的沉澱相,犧牲了沃斯田鐵不銹鋼的耐蝕性。此外,由於沃斯田鐵不銹鋼表面存在一層緻密的氧化膜以及大量的合金元素,阻礙了氮、碳原子的滲入擴散,降低了其擴散速率。以上因素嚴重地限制了傳統氣體氮化、滲碳等表面處理技術在沃斯田鐵不銹鋼上的應用發展^[1,2]。

1985年Zhang和Bell等人發表了沃斯田鐵不銹鋼低溫離子滲氮技術,獲得含氮膨脹沃斯田鐵的硬化層^[3]。日本關西大學Ichii等也得到類似的研究結果^[4]。此相的晶格常數與 γ' 和 γ 相不同,因而被稱為S-phase。由於氮原子固溶於沃斯田鐵晶格內部,抑制了氮化鉻的析出,因此提高了沃斯田鐵不銹鋼的表面硬度,其耐蝕性亦能維持與原材料相同。

沃斯田鐵不銹鋼表面S相改質技術是沃斯田鐵不銹鋼表面處理應用與理論研究的里程碑,引起了廣泛的研究和探討。經過近20多年應用研究,該技術在歐美日等國家已經成功地應用於工業化生產。但目前國內對低溫滲氮研究報導甚少,台灣大學、高雄科技大學都曾以氣體滲碳製程研究沃斯田鐵不銹鋼的S相,但離產業化技術的發展總有一段差距。而今包括中國也已展開對不銹鋼S相處理技術的研究,例如大連理工大學和青島科技大學的離子滲氮、成都工具研究所的鹽浴滲氮、山東科技大學的氣體低溫滲氮等。由於歐美日技術成熟標準廠皆不願技術移轉此項技術,形成國內產業鏈的技術缺口。

國內的沃斯田鐵不銹鋼工業產品製造業,從上游的材料冶煉、軋延素材到下游的成形、機械加工、熱處理、表面處理等二次加工,已具備完整的產業鏈。但因附加價值偏低,近年面對中國紅色供應鏈的強力競爭,促進產業升級以競爭化工領域等高階產品市場已成業者唯一出路,如化工、生醫製藥、食品加工等用途的流體機械產品,如不銹鋼閥件、不銹鋼泵浦、不銹鋼噴嘴及需要耐蝕又耐磨的沃斯田鐵不銹



鋼製品等。對於高值化產品所必要的表面硬化處理，目前國內廠商的能量以氮化處理為主，其技術能力存在有造成耐蝕性劣化或量產性不足的問題，亦即國內產業鏈在熱處理此一環節，尚未建立關鍵技術沃斯田鐵不銹鋼耐蝕性無損表面硬化處理的量產化技術與能力。因此本計畫經過實驗型設備的先期研究之後，自主設計與建置量產型設備系統，並在沃斯田鐵不銹鋼表面氮化處理技術的研究可提供國內金屬製品業之高值化發展提供關鍵技術支援，並促進產業技術供應鏈之建構。

研究動機與目的

經過沃斯田鐵系不銹鋼耐蝕性無損表面硬化處理技術開發的先期研究，量產型不銹鋼耐蝕性無損表面硬化處理試作系統平台建置及氣體式沃斯田鐵系不銹鋼表面滲氮功能測試，以應用於沃斯田鐵不銹鋼耐蝕性無損表面硬化處理之產品。

沃斯田體不銹鋼氮化

氮化機制

在適當溫度下讓氮原子滲入固態鐵基合金表面而使之硬化的一種表面熱處理製程，也稱為滲氮。氮化能使鋼鐵工件得到以下好處：(1)獲致高表面硬度(合金鋼能得到比滲碳淬火更高的硬度，如Hv950~1200)、耐磨性、抗蝕合性、耐熱軟化性(至氮化溫度)和良好疲勞強度的滲氮層；(2)氮化溫度低(一般為480~560°C)，表面硬度來自於硬質化合物，不需淬火熱處理，氮化工件變形小。因此氮化處理在要求耐磨性高、疲勞強度好及熱處理變形小的精密零件上獲得廣泛應用；(3)氮化溫度低於工件前熱處理溫度，不會改變內部組織性質；(4)氮化處理生成的表面化合物層可改善耐蝕性^[5]。

氮化處理的缺點是處理周期長(一般氣體深層氮化處理的時間可長達數十至一百小時)、成本高、滲氮層薄(一般小於0.5mm)、脆性較高，因而氮化處理零件不能承載太大的接觸應力和高的衝擊載荷。此外，要獲致高硬度高耐磨性的滲氮層，工件必須選用含鉻、鉬、鋁等合金元素的合金鋼製造，其成本因素與加工性也較差。

氮化是將氮原子滲入到金屬工件表面的一種化學熱處理，對鋼鐵材料，氮化溫度一般在400~590°C，因此屬於在肥粒鐵狀態下的化學熱處理，與滲碳和滲碳氮化等以滲碳為主，在沃斯田鐵狀態下的化學熱處理製程不同。與滲碳或滲碳氮化相比，氮化可以大幅提高鋼材的表面硬度、耐磨性、抗咬合性能和耐疲勞性能。由於氮化溫度相對較低，零件內部無組織轉變，而且氮化後無需淬火，所以氮化零件變形很小。氮化處理在要求耐磨性高、疲勞強度好和熱處理變形小的精密零件的生產中受到廣泛應用，並且已經成為機械製造業中最重要的化學熱處理製程之一。鋼的氮化可以在固體、液體、氣體和電漿介質中進行，但是固體氮化基本上已不在工業生產中應用，液體氮化也因環保要求而逐漸減少，而離子(電漿)氮化處理製程雖有環保及品質優異的優勢，但成本較高，在量產性方面有其限制，因此本研究採用的是目前在工業上最為常用的氣體氮化處理製程(Gas nitriding)。

氮化則是一個典型的反應擴散過程。氣體氮化和氣體滲碳一樣，滲氮零件也裝入密封爐中，然後通入氮氣，並加熱到500~600°C，使氮分解而發生以下反應：



氮透過分解產生活性氮原子，氮原子被零件表面吸收後逐漸向裡層擴散，從而形成滲氮層。由於氮的分解在200°C以上開始，同時因為肥粒鐵對氮有一定的溶解能力，所以氮化的溫度一般不超過A1溫度。當工件裝載入爐後開始升溫，並向爐內通入氮氣，氮分子即向工件表面遷移，並吸附於工件表面。氮分子在工件表面上不斷分解形成氮原子和氫原子，這些活性原子亦會結合成分子，經過相界面反應後不斷從爐內排出，而吸附於工件表面的氮原子則固溶於肥粒鐵中，由工件表面向內部擴散，形成氮原子濃度梯度。當氮超過在肥粒鐵中的溶解度後，表層開始形成氮化物，這些氮化物沿著工件表面的垂直方向和平行方向長大，表面依次形成 γ' 相和 ϵ 相氮化物，氮化層因而不斷增厚。

鐵氮平衡相圖是瞭解氮化層組織形成的基礎，圖1是Fe-N平衡相圖的低氮部分。由平衡狀態圖可知，Fe-N系中可能有5種不同的平衡相^[6]，即：

(1) α 相：是氮在 α -Fe(肥粒鐵)中的間隙固溶體，成體心立方晶格排列，又稱為含氮肥粒鐵。其中氮的最大溶解度為0.1%(590°C)，室溫時下降至0.004%。

(2) γ 相：是氮在 γ -Fe(沃斯田鐵)中的間隙固溶體，成面心立方晶格排列，又稱為含氮沃斯田鐵。 γ 相很軟，硬度為Hv160。 γ 相只在590°C以上穩定存在，在590°C時 γ 通過共析反應轉變為 α 相及 γ' 相，即 $\gamma(2.35\%N) \rightarrow \alpha(0.1\%N)$ 相 + $\gamma'(5.6\%N)$ 。

(3) γ' 相：是以化合物 Fe_4N 為基本的固溶體，氮含量(質量分數)在5.7%~6.1%之間變化，通常用 Fe_4N 來表示， γ' 相是有序面心立方晶格的間隙相，硬度約為Hv550。

(4) ϵ 相：也是氮含量(質量分數)在很大範圍內可變的有序密排六方晶格間隙相，硬度約為Hv265。室溫時氮質量分數為8.1%~11.1%，是以 $\text{Fe}_2\sim 3\text{N}$ 為基本的固溶體，一般用 $\text{Fe}_2\sim 3\text{N}$ 來表示。

(5) ξ 相：是以 Fe_2N 化合物為基本的固溶體，氮質量分數在11.0%~11.35%之間。 ξ 相是具有斜方晶格的間隙相，性脆，一般認為滲氮層的脆性與其有關。

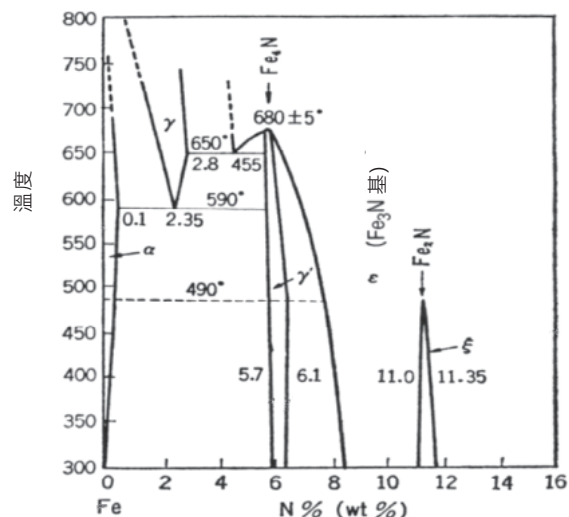


圖1 Fe-N平衡相圖



根據Fe-N相圖，可了解純鐵在500~590°C之間氮化時，滲層的成分和組織變化^[7]。如圖2(a)所示，在氮化過程中，鋼鐵表面吸附的氮原子先溶入 α -Fe中形成固溶體（含氮肥粒鐵），當氮溶解度超過其在 α 相中溶解量極限時在滲氮層的表面形成 γ' -Fe₄N相，然後在達到 γ' 極限固溶度時再形成 ϵ -Fe₂~3N相。隨時間的延長，氮繼續由表面向內部擴散從而使滲層厚度增加，組織由表而內為 ϵ 相， γ' 相和 α 相（圖2(b)）。當氮化組織爐冷到室溫時， ϵ 相中會析出 γ' 相， α 相區也會有 γ' 析出。因此，純鐵滲氮後的組織，如圖3(c)所示，由表而內依次為 $\epsilon \rightarrow \epsilon + \gamma' \rightarrow \gamma' \rightarrow \alpha + \gamma'$ 和 α 。其中表面的 ϵ 、 γ' 及其混合組織稱為化合物層。因其具有良好的抗腐蝕性能，經硝酸酒精溶液腐蝕後，在光學顯微鏡下呈白色，所以化合物層又稱白層。化合物層以下的 $\alpha + \gamma'$ 以及含氮肥粒鐵（ α ）相區稱為擴散層。普通碳鋼滲氮層也由化合物層和擴散層組成。但是，鋼中的碳可以溶於滲氮層的 ϵ 、 γ' 以及 α 相中。其中碳在 ϵ 相中的溶解度大，而且能促進 ϵ 相的形成。當碳溶入 ϵ 相時導致其氮質量分數下降，但 ϵ 相仍具有高硬度，而其脆性明顯降低。

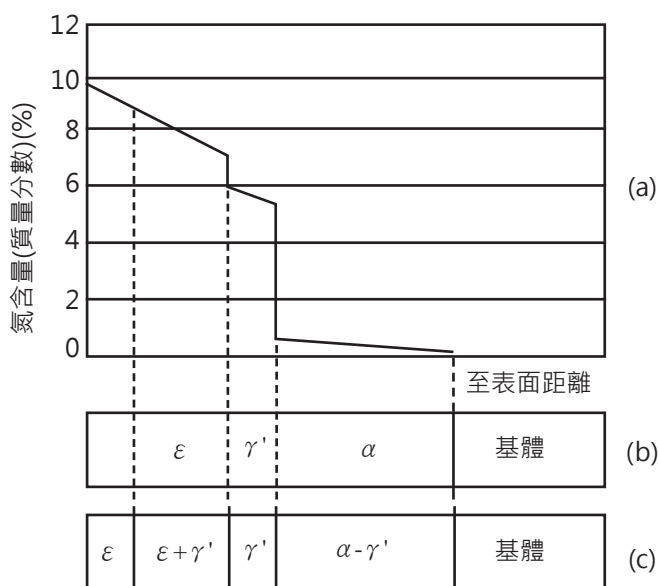


圖2純鐵在500~590°C之間氮化時之

(a)滲層成分；(b)滲層組織；(c)緩冷到室溫時之組織示意圖

氮在沃斯田體不銹鋼中的作用

氮對力學性能的影響

氮的作用除了部分替代貴重的鎳外，主要是作為固溶強化元素提高沃斯田體不銹鋼的強度，而且並不顯著損害鋼的塑性和韌性，氮元素提高強度的作用比碳及其他合金元素強，氮減少沃斯田體中差排不全的錯位，並限制了含間隙雜質原子團的Splintered 錯位運動，因此，其強化效應比碳強在 $w(\text{Mn}) = 35\% \sim 40\%$ - $w(\text{Cr}) = 5\%$ 鋼中，氮引起基體畸變的應力比碳大 3.3 倍。加入 0.10% 氮可使 Cr-Ni 沃斯田體不銹鋼的室溫強度 ($\sigma_b, \sigma_{0.2}$) 提高約 60 ~ 100 MPa。氮的大量加入可使沃斯田體不銹鋼達到非常高的強度，使其應用範圍更加廣泛，滲氮鋼的降伏強度由三部分組成，即基體強度、氮原子間隙固溶在沃斯田體 fcc 中而導致的晶界強化和固溶強化。

氮對抗腐蝕性能的影響

氮可以提高沃斯田體不銹鋼的耐腐蝕性能，沃斯田體不銹鋼敏化態晶間腐蝕的機理主要是貧鉻理論，非敏化態晶間腐蝕機理主要是雜質元素偏聚理論，對於前者，可以認為是由於氮加入量過高而導致耐蝕性下降的，因為氮化物的析出而導致基體含 Cr 量減少，從而耐腐蝕性下降。氮的加入改善普通低碳、超低碳沃斯田體不銹鋼耐敏化態晶間腐蝕性能，其本質是 N 影響敏化處理時碳化鉻濃度。在沃斯田體不銹鋼中，沒有碳化鉻沉澱析出，此時 N 的作用為，增加鈍化膜的穩定性，從而可在一定程度上降低平均腐蝕率；另一方面，在含氮高的鋼中雖有氮化鉻在晶界析出，但由於氮化鉻沉澱速度很慢，敏化處理不會造成境界貧鉻，對敏化態晶間腐蝕影響很小。氮對磷在晶界偏聚的抑制作用是氮對鋼耐非敏化態晶間腐蝕影響的重要因素。

氮有助於形成初次膜及以後的含鉻鈍化膜，引起點腐蝕的有效電壓、電位和保護電位均隨氮含量的增加而增加，氮在溶解時形成 NH_4^+ ，在形成過程中消耗 H^+ ，改善了局部腐蝕環境，有人認為很難證實 NH_4^+ 形成，但存在吸收 NO_3^- 的抑制蝕坑的活性溶解，更有利於鋼的鈍化和再鈍化。實驗發現，沃斯田體不銹鋼的滲層硬度、耐磨性及抗腐蝕性隨滲氮溫度降低而增高。高氮層中出現第二相，耐均勻腐蝕性能嚴重惡化，因 CrN 等第二相析出導致基體貧鉻。大多數研究人員認為增加氮含量可以降低應力腐蝕開裂傾向，這主要因為氮降低鉻在鋼中的活性，氮作為表面活性元素優先沿晶界偏聚，抑制並延緩 Cr_2C_6 的析出，降低晶界處鉻的貧化度。

沃斯田體不銹鋼低溫表面處理技術

一般碳鋼表面處理技術滲氮溫度約 500~550°C、滲碳溫度 950~1000°C 及碳氮共滲溫度 850~900°C，常用於碳鋼表面硬化，但應用在不銹鋼時雖也能提高表面硬度，亦會使不銹鋼耐蝕性下降，故須採用低溫表面處理技術，即避免析出物產生的溫度下去進行表面處理。

沃斯田體不銹鋼的低溫表面處理技術在近十年的時間發展。現階段沃斯田體不銹鋼的低溫滲碳和滲氮技術主要有荷蘭的 Kolsterising 技術（該技術已轉讓予 Bodycote 公司）、日本 Airwater 公司的 NV Pionite 技術、英國伯明罕大學的 LNPC 技術、以及日本的 Palsonite 技術和法國 Nitrunid 公司的 Nivox 4 技術等等^[8-10]。

結果與討論

沃斯田體不銹鋼之表面去鈍化與滲氮處理

沃斯田鐵不銹鋼在空氣中即會自然形成氧化膜，阻礙滲透原子之擴散進入，故在滲氮前必須去除表面鈍化膜。本研究採用氣體式去鈍化製程以便之後同爐進行氣體氮化處理，然後再對試片進行氮化結果檢驗，依先前建置指標 SUS 304 材質，其表面硬度可達 Hv0.1 1000，滲氮深度 $\geq 10 \mu\text{m}$ 。



沃斯田體不銹鋼氣體氮化處理之表面硬度測試

沃斯田體不銹鋼經去鈍化處理後，氮化硬度達 Hv 0.1 1213~1291，圖3為滲氮後金相分析及厚度檢驗結果，其滲層厚度為13~14 μm 。

沃斯田體不銹鋼氣體氮化處理之耐蝕性測試

圖4顯示氮化後耐蝕性與未處理試片的比較，氮化後之不銹鋼腐蝕電流變小代表腐蝕速率變小，腐蝕電位提高則代表試片表面活性小，孔蝕電位也有提升，整理的耐蝕性較未处理好。圖5 3.5% NaCl水溶液浸漬腐蝕試驗，無論在35 $^{\circ}\text{C}$ 或是50 $^{\circ}\text{C}$ 的NaCl水溶液浸漬下，氮化後的不銹鋼其重量損失都小於未處理的不銹鋼。

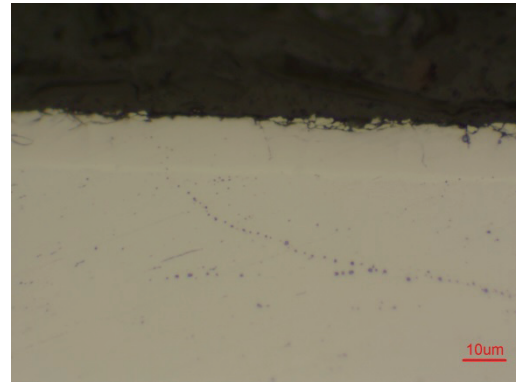


圖3 金相分析及厚度

γ_N 滲層(No.5) 3.5% NaCl水溶液浸漬腐蝕試驗

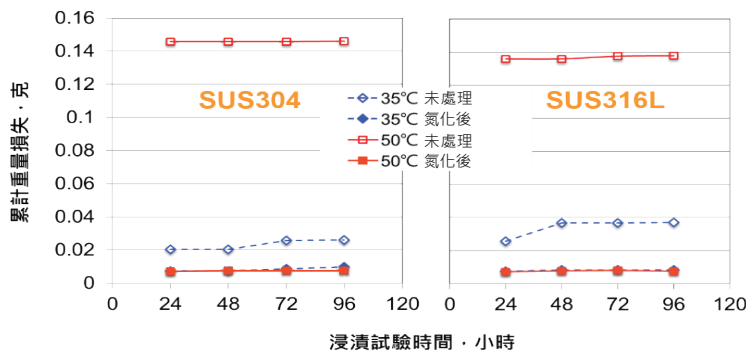


圖5 3.5% NaCl水溶液浸漬腐蝕試驗

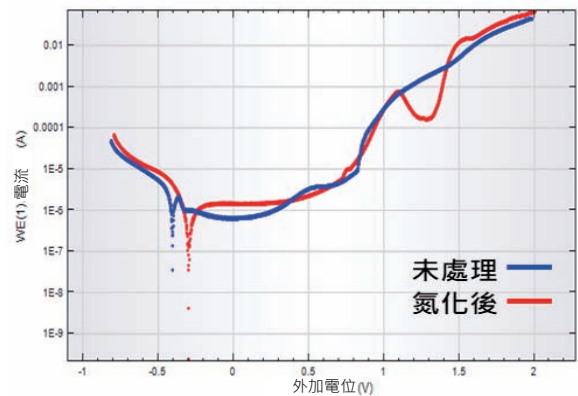


圖4 氮化前後極化曲線分析

總結

以金屬中心自行建置之不銹鋼耐蝕性無損表面硬化處理系統，對沃斯田體系不銹鋼進行氣體式表面去鈍化與滲氮製程功能測試，在沃斯田體不銹鋼獲致表面硬度Hv0.1 1213~1291，滲氮深度達13~14 μm 之氮化結果，也顯示本系統已可將沃斯田鐵系不銹鋼蝕性無損表面硬化處理技術應用於沃斯田體不銹鋼產品上。

參考文獻

- [1] Y. Sun, T. Bell, Wear, 218 (1998) 34.
- [2] Christiansen T, Somers M A J, Low temperature gaseous nitriding and carburising of stainless steel[J], Surf. Eng., (2005)445-455.
- [3] Zhang Z L, Bell T. Structure and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steel[J]. Surf. Eng., 1985, 1(2): 131-136.
- [4] Ichii K, Fujimura K, Takase T. Structure of the ion-nitrided layer of 1 8-8 stainless steel[J]. Technology Reports of the Kansai University, 1986, 27: 135-144.
- [5] 機械工程手冊/電機工程手冊，熱處理與表面處理-精密製造，五南圖書出版股份有限公司，pp.7-140、pp.7-133，2002
- [6] N. Renevier, P. Collignon, H. Michel, T. Czerwicz, Low Temperature Nitriding of AISI 316L Stainless Steel and Titanium In a Low Pressure Arc Discharge, Surface and Coatings Technology 111 (1999) p.128-133.
- [7] 陳強·化工裝置不銹鋼設備結構設計與選材分析[J]化工設備與管道，2012，49(3): 83-86.
- [8] Kolster B. Low temperature case hardening process: US, 6461488[P]. 2002.
- [9] Hudis M. Study of ion-nitriding[J]. J. Appl. Phys., 1973, 44(4): 1489-1496.
- [10] Poirier L, CorreY, Lebrun J P. Solutions to improve surface hardness of stainless steels without loss of corrosion resistance[J]. Surf. Eng., 2002, 18: 439-442.