

## 鐵-30錳-6鋁-3鉻-0.9碳合金之高溫氮化現象

趙志鴻、王朝正\*、林裕章

### The Phenomenon of Nitridation of Fe-30Mn-6Al-3Cr-0.9C Alloy at High-Temperature

Jyh-Hong Jaw, Chaur-Jeng Wang\*, and Yu-Chang Lin

#### 摘 要

以 Fe-30.1Mn-5.7Al-2.9Cr-0.9C 合金，於 950~1050°C 一大氣壓氮氣環境進行高溫氮化實驗。合金之氮化型式為氮之內擴散所致的氮侵蝕，依內侵蝕深度之量測顯示氮侵蝕反應依循拋物線率。藉由穿透式電子顯微鏡之 EDX 的半定量分析，發現在 AlN 之間的基材中央部位，氮含量較兩旁為多，顯示氮是以體擴散的方式進入合金基材，並與鋁反應形成 AlN。

關鍵詞：鐵錳鋁鉻碳合金；氮侵蝕；氮化鋁。

#### ABSTRACT

The nitrogen attack behavior of Fe-30.1Mn-5.7Al-2.9Cr-0.9C (in wt%) alloy was studied in the temperature ranged 950~1050°C at 1 atm pure nitrogen atmosphere. Nitrogen attack caused by the inward diffusion of nitrogen is the typical style of nitriding. The nitriding kinetics followed parabolic rate law via the measurement of the depth of the internal attack. Because the nitrogen content in the middle region between the AlN needles was higher than the regions near AlN needles by the quasi-quantitative analysis of EDX in TEM, we could suggest that nitrogen diffused into the alloy matrix by volume diffusion and reacted with aluminum to form AlN.

Keywords: Fe-Mn-Al-Cr-C alloy; Nitridation; Aluminum nitride.

## 一、前言

鐵錳鋁合金在空氣高溫氧化環境，常因氮化的發生而降低了合金抗氧化的能力。氮化反應類同於氧化反應，有相似的擴散支配機制，因此在1988~1990年間有一系列藉由氧化-氮化混合實驗之文獻<sup>[1-10]</sup>描述氮化反應機構與輪廓。但其中，卻鮮少有氮在合金中的擴散資料，而使得氮在氮化鋁的形成作用仍無法獲得明確的了解。因此本研究藉由合金在高溫下氮化的截面金相形態，及穿透式電子顯微鏡之EDX半定量分析來觀察氮在合金中的擴散方式。

## 二、實驗方法

### 2.1 試片製作

本研究所使用之合金係於20Kg容量之大氣高週波感應爐施行，其主要化學成分如表1所示。合金原材經熔煉後於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11mm×13mm×2.2mm。冷軋後的鋼片為避免具高應力狀態，置於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，抽真空再充以高純度氬氣保護以減少錳、碳之揮發消耗。

為了量測材料腐蝕深度，試片表面平整度及兩平面的平行度須特別要求，因此試片表面必須再以精密磨床加以研磨，使試片的原始厚度誤差在±5μm以內。

最後，試片於實驗前再以酒精及丙酮做超音波振洗，並烘乾之。

### 2.2 氮化實驗

本研究使用三種溫度(950、1000、1050°C)及四種時間(1、9、16、25 hr)組合，以了解氮氣在鐵錳鋁鉻碳合金中的擴散現象。

試驗時，首先將水平管爐昇溫至實驗溫度，同時將試片置入可抽氣式鋼管中，以高純度之5N氬氣做抽換氣循環(purging)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。打開排氣閥再調整氮氣流量，使鋼管內壓力維持在1 atm。當達到氮化時間後，迅速通入大量的高純度氬氣，並將鋼管抽出水平管爐，停止加熱並冷卻於大氣中，同時並以高純度氬氣連續抽換鋼管中氣體七次，以終止氮化反應。

### 2.3 淬火實驗

本研究以相同於氮化實驗之方式，將合金置入高純度氬氣之氣氛中，並分別於950、1000、1050°C恆溫1小時，再以冰鎮之飽和食鹽水淬火，以觀察本研究合金於高溫時之相種類。

### 2.4 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2400號，再以1μm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(OM)下，觀察氮化層型態並拍照之。氮侵蝕深度的量測則依ASTM G54之侵蝕深度量測規範進行。另再以電子微探儀(EPMA, JOEL JXA-8800M)進行化學成分之定量分析及X-ray map分析鑑定。

部份欲以場發射穿透式電子顯微鏡(FEG TEM, PHILIPS TECNAI-F30)進行EDX分析之試片，則將兩片氮化實驗後之試片截面邊緣以G1膠對貼，再用鑽石鋸片切取試片之橫截面，其厚約0.4 mm，隨後將試片以熱熔膠黏於載玻片上固定，試片兩面均以碳化矽砂紙磨至4000號，厚度約為25μm，完成後用銅環貼住試片橫截面處以保護試片橫截面之完整。取下試片後，於離子銑薄機(Ion Mill)上以雙槍進行銑薄作業，銑薄傾斜角度設定為15°，最後再以FEG TEM附屬加裝之EDX進行化學成分之半定量鑑定。

對於淬火實驗後的試片先以600號SiC水砂紙磨除試片表面的脫錳、脫碳層，再以XRD分析其

相種類。相同的試片再以 SiC 水砂紙研磨至 2400 號後，以  $1\ \mu\text{m}$  之氧化鋁粉拋光，然後以酒精沖洗乾淨，以 EPMA 進行化學成分之定量分析，再將試片以 10% Nital 施以浸蝕後，以光學顯微鏡觀察其基地組織。

### 三、實驗結果

#### 3.1 合金基材高溫結構

圖 1 為合金於高溫淬火後，並以 10% Nital 浸蝕之截面金相，各晶粒內皆有退火雙晶的生成，顯示本合金應為 FCC 結構<sup>[11]</sup>，即為沃斯田體 ( $\gamma$ -phase) 之單相。另外，亦可經由本實驗條件之 XRD 繞射圖形，如圖 2 所示，驗證本合金應為沃斯田體之單相。

以 EPMA 定量分析本研究合金於  $950^\circ\text{C}$  之淬火主要化學成分，結果如表 1 所示。因為鐵-錳-鋁-鉻-碳的五元合金相圖目前尚無文獻可查，因此吾人對照鐵錳鋁三元合金於  $800^\circ\text{C}$  時的相圖<sup>[12]</sup>，亦可證實本研究合金於  $950^\circ\text{C}$  時應為沃斯田體之單相。

由文獻<sup>[12, 13]</sup> 中可知溫度愈高，則鐵錳鋁三元合金相圖的沃斯田體區域將會愈向肥粒體區域擴展，因此推論本研究合金於  $1000$  及  $1050^\circ\text{C}$  時，亦應為  $\gamma$ -phase 之單相結構。

#### 3.2 氮化層顯微組織及化學成分

合金經氮化實驗後的典型截面金相如圖 3 所示。其指出氮化層中之氮化鋁具有針狀結構的形態，並自合金表面向內生長進入內部。且此形態與實驗溫度及時間無關，惟溫度愈高及時間愈久，氮之內侵蝕愈深。

圖 4 為合金在  $1000^\circ\text{C}$  經 1 小時的氮化實驗後，合金截面的 BEI 照片及元素分佈圖。顯示在氮化鋁與氮化鋁之間鋁及氮元素的分佈較少，而實際的元素成分分析結果則由 TEM 之 EDX 獲得。試片進行 EDX 分析的區域如圖 5(a) 所示，但由於 AlN 在試

片製作過程中，因拋光及離子銑薄的作用而已經從基材脫落，因此於圖 5(a) 之脫落 AlN 位置上標明“(AlN)”以為區別。EDX 分析的結果則如圖 5(b) 所示，其中第 1、13 點位於 AlN 上；第 2 點位於 AlN/matrix 界面；餘半定量點分別間隔約 57nm。吾人可發現在 AlN 之間不論是鋁，亦或是氮之半定量元素分佈皆是左右對稱，且鋁元素的含量皆小且變化不大，但另一方面，在中心線 AlN 之間的中心部位（約第 7 點左右）氮元素的含量則較其餘兩旁者多。

#### 3.3 氮化反應動力學

合金在  $950$ 、 $1000$  及  $1050^\circ\text{C}$ ，以時間開根號為橫軸對氮化深度作圖，如圖 6 所示。圖中顯示本研究使用之合金其氮化反應依拋物線率進行。經由線性最小平方差法計算得合金於  $950\sim 1050^\circ\text{C}$  下之氮化速率常數，如表 2 所示。

### 四、討論

#### 4.1 合金基材高溫結構

本研究所使用的合金在  $950\sim 1050^\circ\text{C}$  之溫度範圍經金相、成分、XRD 分析之交互驗證皆屬於  $\gamma$ -phase，因此可以見到針狀氮化層的反應波前 (reaction front) 非常均勻地以平行試片表面的方式往合金內部發展，如圖 3 所見。而無見到文獻中<sup>[1, 2]</sup> 雙相鋼實施氮化時，氮化層有避繞肥粒體相晶粒的現象。因此可再次證實本合金於  $950\sim 1050^\circ\text{C}$  時之相結構應單純為沃斯田體相。

#### 4.2 氮化動力學

由於本研究用之合金於高溫為沃斯田體相，因此由圖 6 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<sup>[2]</sup>。

使用合金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 7 所示，再依線性最小平方差法計算得上述五種合金於 950~1050°C 間氮化反應的擴散活化能為 101.32 KJ/mol。

由文獻知鋁在沃斯田體的雜質擴散 (impurity diffusion) 活化能為 241.42 KJ/mol<sup>[14]</sup>，且氮於鉻鈦合金由於氮化行為中的氮擴散活化能為 100.42~117.15 KJ/mol<sup>[15]</sup>，再對照本研究量測所得到的活化能數據，顯示在本研究合金的氮化反應是為氮原子的內擴散 (inward diffusion) 所致。

### 4.3 氮擴散之路徑

氮侵蝕反應類同於內氧化 (internal oxidation)，氮會先附著於試片的表面再往次表面擴散。然而氮進入試片的擴散路徑究竟為何？根據AIN的成長是由於氮自合金表面進入合金後再向內擴散所致，假設有下三列的三種模式：(1) 經由AIN內部；(2) 沿 AIN /  $\gamma$ -phase 界面；(3) 體擴散 (volume diffusion)。

由於 AIN 為離子化合物，其 Al-N 之鍵能為  $297.21 \pm 96.28$  KJ/mol<sup>[16]</sup>。所以若氮原子欲經由 AIN 內來擴散，必須先獲得高能量以打斷 AIN 內之鍵結，但因氮原子經由其他二種擴散路徑進入基材所需的活化能量較小，因此，本假設在實際狀況中不太可能發生。

因為AIN的結晶結構為 HCP，而  $\gamma$ -phase 則為 FCC<sup>[9]</sup>。兩者的結晶構造不同使得 AIN /  $\gamma$ -phase 界面有許多的缺陷存在，將造成此區域的原子較不安定。其中因相界所造成的 Misfit Strain Energy 對於具有張應力場之氮原子 (interstitial atoms) 有吸引力，因此將會吸引氮原子往界面來聚集，進而降低相界的界面能，使此區域的原子安定化。所以 AIN /  $\gamma$ -phase 界面有可能成為氮的擴散路徑。

不過，氮原子若主要以此種方式擴散進入基材，則 AIN 的生成形態應為一細長條狀物，但由實驗結果 (如圖 3 所示) 卻沒有觀察到此種現象。因

此氮原子沿界面擴散進入基材並非主要的擴散路徑。

由於 AIN 之間間距極小，因此體擴散的方式有可能成為氮的擴散路徑。且先前的文獻<sup>[15]</sup>亦將 Cr-Ti 合金系統的氮化反應建設為此一模式。

也由於 EPMA 電子束與試片作用的的激發體積 (excitation volume) 大於實驗所生成之 AIN 間距 (1  $\mu$ m)，因此無法直接以 EPMA 之元素定量分析得知氮化層內基材中氮的含量，因此改以 TEM 之 EDX 實施元素之半定量分析。

由圖 5(b) 之元素半定量結果可知，氮是以體擴散的方式進入合金基材中，且基材上若有 AIN 開始成核，則在針狀AIN成長的過程中，於基材內AIN核種周圍的氮原子將會因 AIN 之成長需求及 AIN /  $\gamma$ -phase 界面之張應力場吸引，而前往 AIN 核種周圍聚集，而使得AIN邊緣氮元素的分佈較少，造成在 AIN 之間的中央區域氮的含量會較其餘兩旁多。另一方面，鋁元素亦會因 AIN 成長之需求而擴散到 AIN 旁，且因AIN的成長而被消耗。但因鋁不若氮原子一般持續由外界實驗氣氛供應，因此鋁元素於 AIN 之間的基材上，其含量皆少且變化不大。

## 五、結論

1. Fe-30Mn-6Al-3Cr-0.9C 合金之氮化鋁生成波前的移動速度與時間呈拋物線之關係。
2. 合金於 950~1050°C 間氮化反應之擴散活化能為 101.32 KJ/mol。
3. 氮於本研究合金中，以體擴散的方式進入合金基材。

## 謝誌

本研究承蒙國科會計劃編號 NSC 90-2216-E-011-042 經費補助，特此致謝。

參考資料

1. C.J. Wang and J.G. Duh, J. Mater. Sci., 23 (1988) 769.
2. J.G. Duh and C.J. Wang, J. Mater. Sci., 25 (1990) 2615.
3. J.G. Duh, J.W. Lee, and C.J. Wang, J. Mater. Sci., 23 (1988) 2649.
4. C.J. Wang and J.G. Duh, J. Mater. Sci., 23 (1988) 2913.
5. C.J. Wang and J.G. Duh, J. Mater. Sci., 23 (1988) 3447.
6. J.G. Duh and C.J. Wang, J. Mater. Sci., 25 (1990) 268-276.
7. J.G. Duh and C.J. Wang, J. Mater. Sci., 25 (1990) 2063.
8. W.S. Yang and C.M. Wan, J. Mater. Sci., 24 (1989) 3499, 3503.
9. J.J. Chan and S.C. Chang, Materials Letters, 7, No.3 (1988) 115.
10. J.G. Duh and C.J. Wang, J. Mater. Sci., 25 (1990) 2618.
11. B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed., Addison-Wesley, (1978) 59.
12. P.R.S. Jackson and G.R. Wallwork Oxidation of metals, 21, Nos.3/4 (1984) 135-170.
13. D.J. Chakrabarti, Metall. Trans., 8B (1977) 121.
14. A. Vignes. J. Philibert, M. Badia, and J. Levasseur, Trans. 2nd Natl. Conf. Electron Microprobe Analysis, Boston, Paper No. 20 (1967).
15. J.L. Arnold and W.C. Hagel, Met. Trans., 3 (1972) 1471.
16. James F. Shackelford, The CRC Materials Science and Engineering Handbook, (1992) 127.

表1. 合金之化學成分 (wt%)。

Table 1. Chemical composition of Fe-Mn-Al-Cr-Si-C alloy (wt%).

Element	Mn	Al	C	Cr	Si	Fe
Composition	30.1	5.4	0.9	3.1	0.05	Bal.

表2. 合金之氮化速率常數。

Table 2. The parabolic rate constants of nitrogen in alloy.

Temperature	Rate constants (cm <sup>2</sup> sec <sup>-1</sup> )
950°C	22.9×10 <sup>-9</sup>
1000°C	25.2×10 <sup>-9</sup>
1050°C	49.0×10 <sup>-9</sup>

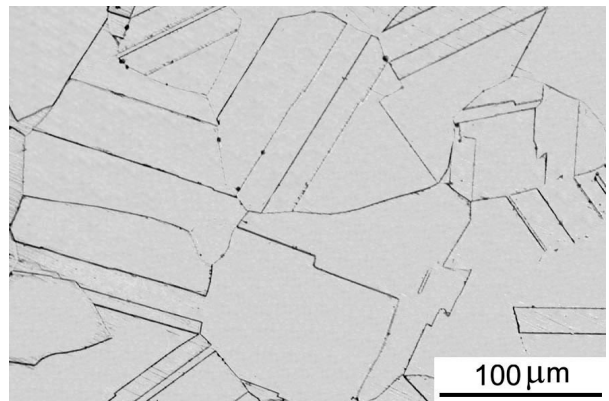


圖1. 合金於950°C恆溫1小時後冰水淬火之截面金相。

Fig.1 Microstructure of quenched alloy.

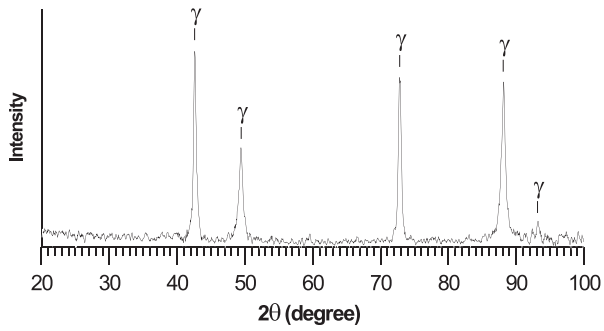
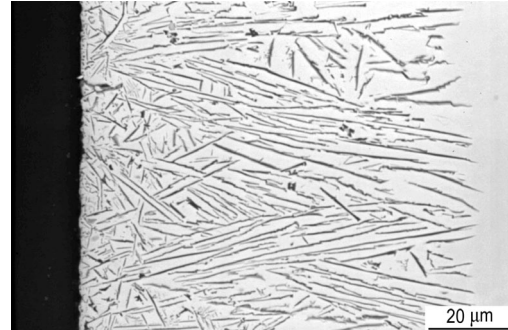
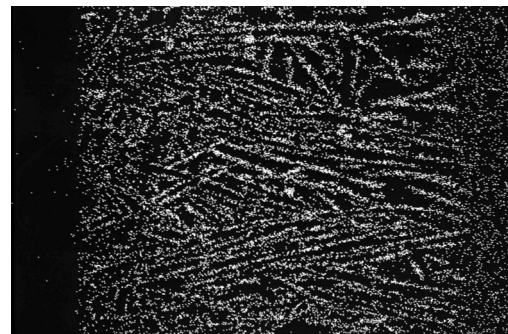


圖2. 合金於 950°C 氮化 1 小時後水淬之 X-ray 繞射圖。

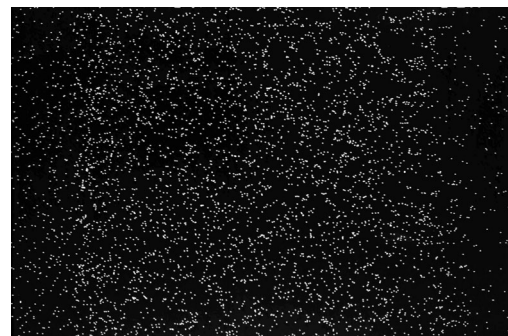
Fig.2 XRD pattern of the alloy after water quenched from 950°C.



(a) BEI



(b) Al



(c) N

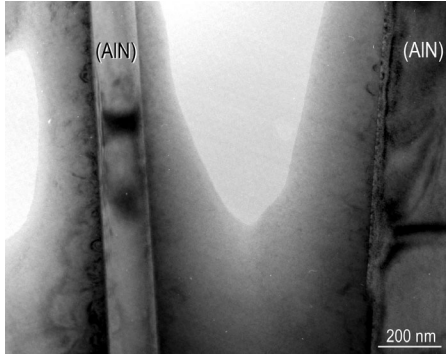


圖3. 經 1050°C 氮化 9 小時之截面金相。

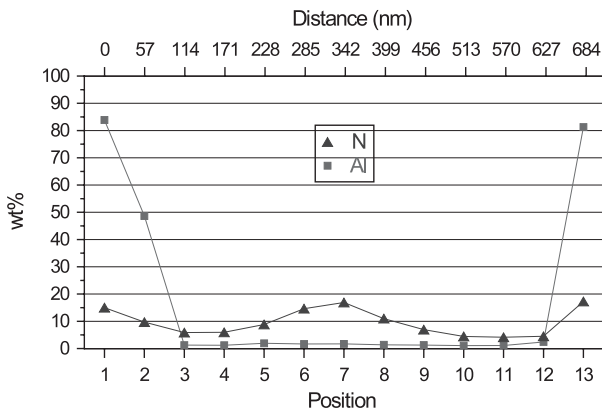
Fig.3 The cross sectional metallograph of Alloy nitridized at 1050°C for 9 hrs.

圖4. 合金於 1000°C 氮化1小時之 (a) BEI 截面影像，(b) 鋁元素分佈圖，(c) 氮元素分佈圖。

Fig. 4 (a) A cross-sectional BEI micrograph of alloy nitrided at 1000°C for 1 hr, and X-ray maps of (b) Al, (c) N.



(a) BF



(b)

圖5(a). 合金於 1000°C 氮化 1 小時之 TEM 明視野影像，其中“(AlN)”所示位置之 AlN 已於試片製作時剝落；(b) 於氮化鋁之間的鋁及氮元素半定量分佈圖。

Fig.5 (a) BF of transmission electron micrographs of alloy after 1hr in nitrogen at 1000 °C, the "(AlN)" marker indicate the position of AlN but spalled during specimen preparation; (b) The element distribution diagram of quasi-quantitative analysis between two AlN.

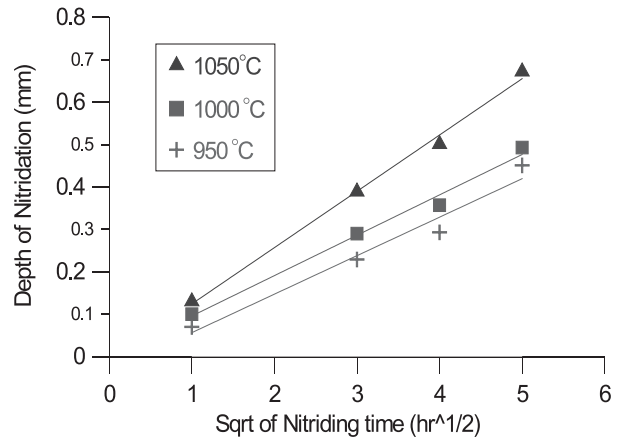


圖6. 合金之氮化深度對時間開根號為橫軸作圖。

Fig. 6 Nitriding kinetics of the alloy.

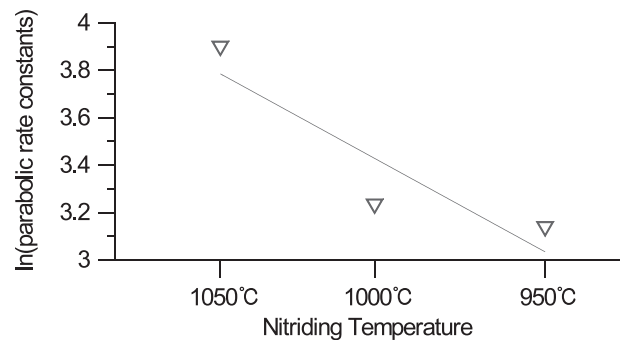


圖7. 合金氮化速率常數自然對數對絕對溫度之倒數作圖。

Fig.7 Arrhenius plots of the parabolic rate constants for alloys.