

# 鐵鋁基三元合金在 $H_2/NH_3/Ar$ 混合氣氛下之氮化行爲 研究

蔡和遠、范綱維、開物\*

## The Nitridation Behavior of Fe-Al Base Ternary Alloys in $H_2/NH_3/Ar$ Mixed Gases

H. Y. Tsai, G. W. Fan, W. Kai\*

### 摘 要

本文探討鐵鋁基三元合金（含 Fe-28Al-2Mo 及 Fe-28Al-2Cr）於  $H_2/NH_3/Ar$  氣氛下，溫度 500~700°C 間的氮化行爲。研究顯示三元合金在各溫度之氮化動力學皆遵守拋物線型定律，且氮化反應速率隨添加元素不同而異。因 Mo 元素的原子半徑較 Cr 元素大，經原子置換後，基材晶格常數變大，使氮溶解度增加，因此，添加 Mo 的氮化反應速率比添加 Cr 的氮化反應速率為快。經由 XRD 分析合金氮化後的表層，皆以  $Fe_3N$  和  $Fe_4N$  之混合氮化物為主，而內層則有 AlN 之形成，但無 Mo 或 Cr 之氮化物生成。

關鍵詞：鐵鋁合金；氮化；氮化動力學； $Fe_4N$ ； $Fe_3N$ ；AlN。

### ABSTRACT

The purpose of this work is to study the nitridation behavior of Fe-Al base ternary alloys (containing Fe-28Al-2Mo and Fe-28Al-2Cr) over the temperature range 500°C~700°C in a  $H_2/NH_3/Ar$  gas mixture. The nitridation kinetics followed the parabolic rate law, and the nitridation rates of the alloys were strongly dependent on ternary elements. Because the atomic radius of Mo is higher than that of Cr, the Mo-content alloy has a larger lattice constant as Mo replaced the substitutional site of Fe atom, which resulted in increasing N solubility, thereby increasing nitridation rates. The nitrides formed on Fe-Al base ternary alloys consisted of mostly  $Fe_4N$ ,  $Fe_3N$ , and minor AlN. There is no evidence to reveal the formation of Mo or Cr nitrides.

Keywords: Fe-Al alloys; nitridation; nitridation kinetics;  $Fe_4N$ ;  $Fe_3N$ ; AlN.

## 一、前言

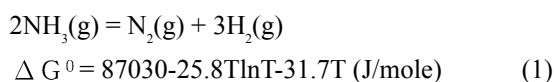
鐵鋁基介金屬合金的研究早在 1890 年代便為世人重視<sup>[1]</sup>，研究發現它在高溫環境中具有優良的抗氧化性能極佳，且材料成本低廉，而其密度較一般不鏽鋼及鎳基超合金為低，故其比強度亦較佳。因此，鐵鋁基介金屬合金就被考慮用於許多高溫結構材料方面的應用<sup>[2]</sup>，諸如熱交換、高溫爐架裝置、熱處理之加熱元件等<sup>[3-4]</sup>。在上述應用上，高溫氧化及高溫氮化反應將是材料劣化的可能原因。

有關鐵鋁合金的氮化行為研究並無完整的報導，大部份的氮化研究的應用，多著重於機械零件表面的硬化<sup>[5]</sup>。如氣體氮化法是把材料事先施以淬火、回火後再通入 NH<sub>3</sub> 氣體，長時間加熱於 500~600°C 之間的溫度以形成表面硬化層；另外，還有液體氮化、軟氮化、氣體軟氮化等表面硬化法，皆有不同的處理方式<sup>[6-7]</sup>。然而，世人對於金屬氮化反應之研究，多集中在一些純金屬的氮化反應上，又因測試溫度及選用不同氮化氣氛，如在純氮氣或氫/氮混合氣、及實驗裝置之真空性，甚至氧化物的生成，以至研究結果有極大的差異性。

文獻上鐵基合金的高溫氮化研究以 Fe-Mn-Al 合金為主，且發現有針狀 AlN 之生成<sup>[8-9]</sup>。依據之前的研究結果顯示<sup>[10]</sup>，純鐵之氮化行為在溫度 600°C 以 Fe<sub>3</sub>N 為主要的生成相，而在 650°C 及 700°C 時，以 Fe<sub>4</sub>N 為主要的生成相，且純鐵在 600°C 時有動力學逆轉的現象發生，因此，可以推論在純鐵的氮化反應中，當生成 Fe<sub>3</sub>N 相的反應速率遠比生成 Fe<sub>4</sub>N 相為快。在 Fe-Al 二元合金的氮化反應中，添加 Al 可降低純 Fe 的氮化速率，乃是因為 Fe-Al 二元合金在氮化反應後的表面皆為 Fe<sub>3</sub>N 和 Fe<sub>4</sub>N 的複合層，而 AlN 愈往內部其含量漸增，且生成 AlN 是增加 Fe-Al 合金抗氮化的主要原因。因此，本研究希望探討添加第三元素之 Fe-Al 合金（含 2%Mo 或 2%Cr）在高溫含 H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>/Ar 混合氣氛下之氮化行為，並探討其氮化反應機制及添加鉬或鉻元素對合金抗高溫氮化反應之影響。

## 二、實驗步驟

兩式鐵鋁三元合金是以真空電弧熔煉爐在含高純度氬氣 (99.99%) 的氣氛下熔煉成均質合金；並將合金塊剖半後，施以溫度 1000°C，24 小時之真空退火；退火後的合金塊，再以慢速率切割機切成約 0.6mm 厚，面積約在 4cm<sup>2</sup> 左右的薄片，重量保持在 0.5~0.8g 之間。切好之試片在其一端以放電加工機打孔，以方便實驗時試片之掛取。相關試片之研磨、拋光及清洗方法皆如前文所載<sup>[10]</sup>，氮化的實驗步驟及原理，亦如文獻所載<sup>[10]</sup>，此外所有氮化反應之氮分壓可經由反應式 (1) 計算：



經計算得知，在溫度 500~700°C 時 NH<sub>3</sub> 幾乎完全分解，故氮壓呈現恆定的 4600 Pa 值。

氮化後的試片皆以 X-光繞射儀 (Siemens D-5000) 之逐層研磨法分析，得知氮化物組成成份，並配合光學顯微鏡與掃描式電子顯微鏡 (SEM, Hitachi S-4100；含 BEI 背向散射電子影像) 觀察氮化物之顯微組織，而氮化後生成物的元素分佈，則以電子微探儀 (EPMA) 進行檢測分析，以了解氮化物的分佈情形。

## 三、結果

### (1) 腐蝕動力學

圖 1 為兩式 Fe-Al 基三元合金在不同溫度下氮化之重量變化量與時間的關係圖。由圖 1 可知，兩式 Fe-Al 基三元合金氮化後的動力學皆遵守拋物線型定律，此說明固態反應是控制氮化反應的機制。而各式合金的腐蝕速率常數由圖中的數據經由最小平方差之曲線回歸所得，如表 1 所示，而前文所得之純 Fe 及 Fe-28Al 合金之氮化速率亦列於表 1。由表 1 得知，對於添加不同元素的 Fe-Al 合金，其氮化反

應對添加不同元素的 Fe-Al 合金，其氮化反應對純鐵而言，有不同程度之減慢，在溫度  $500^\circ C$  時，Fe-28Al-2Mo 及 Fe-28Al-2Cr 的氮化速率分別比純鐵慢了 1.04 及 1.22 個數量級；對 Fe-28Al 而言，添加 Mo 元素其氮化反應速率卻比 Fe-28Al 為快，添加 Cr 元素其氮化反應速率在溫度  $550 \sim 650^\circ C$  時較 Fe-28Al 為慢；此種結果將在討論中說明其可能的原因。

圖 2 是在相同的實驗條件下，氮化之速率反應常數 ( $\log kp$ ) 與溫度 ( $1/T$ ) 的關係圖 (Arrhenius plot)。由圖可知，純 Fe、Fe-Al 合金及兩式 Fe-Al 基三元合金的氮化速率皆隨溫度升高而增加；而鐵鋁基合金的氮化活化能亦可由圖 2 之曲線回歸求得，並列於表 1，由表可知，Fe-28Al 合金之氮化活化能為  $73.8KJ/mole$ ，而 Fe-28Al-2Mo 及 Fe-28Al-2Cr 分別為  $49.3KJ/mole$  及  $62.2KJ/mole$ 。

## (2) 氮化物分析

圖 3(a) 為 Fe-28Al-2Mo 合金於溫度  $600^\circ C$  氮化 26 小時後經 X-光繞射儀之逐層研磨分析圖；由圖可知，合金氮化後，其氮化層表面主要是  $Fe_3N$  及少量的  $Fe_4N$ ，但內部有 AlN 及基材合金之 FeAl 相生成，且 AlN 的量由外往內呈現漸增的趨勢。圖 3(b) 為 Fe-28Al-2Cr 合金於溫度  $600^\circ C$  氮化 53 小時後經 X-光繞射儀之逐層研磨分析圖；由圖可知，合金氮化後，其氮化物分佈趨勢與 Fe-28Al-2Mo 類似，但其主要生成物以  $Fe_4N$  為主，且基材合金亦有 FeAl 相生成。圖 4 是 Fe-28Al-2Mo 及 Fe-28Al-2Cr 合金在溫度  $500^\circ C$  氮化後的表面型態，兩者皆是呈現小顆粒聚集狀，且微小孔洞易清晰可見。圖 5 係 Fe-28Al-2Mo 合金在溫度  $500^\circ C$  氮化 33 小時後之橫截面圖及相關元素的 X-光元素分析圖，由圖可看出鐵原子、鋁原子及鉬原子都均勻的分佈在氮化層及基材內，並無明顯的移動；而氮原子則均勻的分佈在氮化層內，並與鐵原子結合生成  $Fe_3N$  為主的氮化物 (配合圖 3 之分析)。圖 6 則是 Fe-28Al-2Cr 合金在  $500^\circ C$  氮化 110 小時後之橫截面圖及相關元素的 X-

光元素分析圖，其結果與圖 5 相似。

## (3) 短時間實驗

為瞭解兩式 Fe-Al 基三元合金初始氮化反應的行為，本研究亦對兩式 Fe-Al 基三元合金在溫度  $600^\circ C$ ，進行氮化 30 分鐘之短時間實驗。經 X-光繞射分析得其結果，如圖 7(a) 所示，顯示 Fe-28Al-2Mo 合金氮化初始所形成的氮化物為 AlN，而其初始的表面形態則如圖 7(b) 所示，呈現圓顆粒狀。圖 8(a) 則為 Fe-28Al-2Cr 合金氮化初始所形成的氮化物為 AlN，而其初始的表面形態則如圖 8(b) 所示，以瘤塊顆粒狀為主。

## (4) 白金指標實驗

白金指標實驗之目的是要瞭解兩式 Fe-Al 基三元合金氮化反應機構與反應速率控制步驟。圖 9 分別是 Fe-28Al-2Mo 及 Fe-28Al-2Cr 於不同溫度下氮化之橫截面白金指標位置圖，由圖可知，白金位於氮化層之最表面，顯示氮化物反應之控制步驟是由於氮離子往內擴散來主導，並主要與 Fe 及 Al 離子反應而生成  $Fe_3N$ 、 $Fe_4N$  及 AlN 之氮化層。

## 四、討論

綜合以上結果，得知兩式 Fe-Al 基三元合金在溫度  $500 \sim 700^\circ C$  之  $H_2/NH_3/Ar$  混合氣氛下的氮化行為，有下列幾個特點：(1) 所有材料的氮化動力學皆遵守拋物線型定律，且氮化反應常數隨氮化溫度上升而加快速度；(2) Fe-28Al 添加 Mo 元素的氮化反應速率較 Fe-28Al 快；而添加 Cr 元素其氮化反應速率在溫度  $550 \sim 650^\circ C$  之間的溫度時，卻比 Fe-28Al 為慢；(3) AlN 的生成是兩式 Fe-Al 三元合金氮化速率較純 Fe 為低的主因；(4) 兩式 Fe-Al 基三元合金在短時間氮化後的表面是 AlN 的生成；(5) 兩式 Fe-Al 基三元合金氮化後的白金指標皆位於合金表面。

由動力學結果得知，純鐵及 Fe-Al 基三元合金在溫度  $500 \sim 700^\circ C$  之氮化反應皆遵守拋物線定律，

故整體而言其反應動力學係由固態擴散為其控制步驟。而合金的氮化速率，因添加元素及溫度高低不同，而呈現不同程度的反應速率，基本上兩式Fe-Al基三元合金之氮化速率皆因溫度上升而加快，但如比較同溫度的純鐵氮化速率，在500°C時，Fe-28Al-2Mo及Fe-28Al-2Cr的氮化速率分別比純鐵慢了1.04及1.22個數量級；比較Fe-28Al-2Mo及Fe-28Al合金之氮化速率，Fe-28Al-2Mo雖然在整個溫度範圍的氮化速率比Fe-28Al合金為快，但在600~700°C溫度時，兩者氮化速率相近；反之，比較Fe-28Al-2Cr及Fe-28Al合金之氮化速率，Fe-28Al-2Cr雖然在溫度500°C時，氮化速率較Fe-28Al合金快，但在600~650°C時，Fe-28Al-2Cr的氮化速率卻較慢；以兩式Fe-Al三元合金與鐵-鋁合金的氮化產物而言，兩式Fe-Al基三元合金在表面皆是 $Fe_3N$ 與 $Fe_4N$ 的複合層，但Fe-28Al-2Mo表面是以 $Fe_3N$ 氮化層為主；Fe-28Al-2Cr表面是以 $Fe_4N$ 氮化層為主，而兩式Fe-Al三元合金內部則是生成AlN，這結果與鐵-鋁合金的氮化結果是一樣的<sup>[10]</sup>；吾人可以發現AlN在兩式Fe-Al基三元合金與鐵-鋁合金的次表面生成，致使整個合金的氮化速率得以降低。

比較兩式Fe-Al三元合金的氮化生成物的速率得知，因為 $Fe_3N$ 的生成速率比 $Fe_4N$ 為快<sup>[10]</sup>，相對於Fe-28Al-2Mo表面是以 $Fe_3N$ 為主的氮化層，使其氮化反應速率較Fe-28Al-2Cr表面是以 $Fe_4N$ 為主的氮化層為快，再由Fe-28Al添加不同合金元素對氮的溶解度而言，添加第三元素Mo其氮化反應速率比Fe-28Al為快，而添加Cr元素其氮化反應速率不像Mo來得明顯，這是因為Fe與Mo、Cr具有相同的BCC結晶結構；根據Hume-Rothery之固溶定律<sup>[11]</sup>，原子半徑（Mo是0.136nm、Cr是0.125nm與Fe是0.124nm<sup>[11]</sup>）差異在15%以內，極容易造成置換型原子晶格；又Mo的原子半徑比Cr的原子半徑大，以鉬取代鐵可使晶格之原子半徑增加約10%，而鉻取代鐵則僅增加約0.9%，因此，加入鉬可使得基材的晶格常數增加較大，間接亦增加氮的溶解

度，因而使合金加Mo元素的氮化速率增快。

由短時間實驗得知，兩式Fe-Al基三元合金在氮化反應的初期生成AlN，但是在氮化反應持續進行長時間後所得的氮化物，經XRD分析表面卻無AlN的生成，而是 $Fe_3N$ 及 $Fe_4N$ 的複合層，而AlN僅在氮化層內部發現，事實上，當Al與N在初始反應生成後，合金中Al含量相對降低，其活性亦降低，此時合金中Fe活性相對增加，故一段時間後的反應生成物即為氮化鐵（ $Fe_3N$ 及 $Fe_4N$ ）。由圖3(a)、(b)可知，雖然合金之 $Fe_3N$ 氮化反應生成最快，而 $Fe_4N$ 次之，但當 $Fe_3N$ 及 $Fe_4N$ 大量生成後，合金中AlN生成量相對因其生成速率較慢，故其含量遠少於氮化鐵，甚至在表面時有可能其含量太低，以致XRD無法偵測而得。

白金實驗顯示白金位在合金之表面，顯示氮化物反應之控制步驟是由於氮離子往內擴散來主導，所以是氮離子往內擴散與鐵及鋁離子反應，生成氮化層。

## 五、結論

1. 兩式Fe-Al三元合金在 $H_2/NH_3/Ar$ 氣氛下溫度500~700°C之氮化動力學皆遵守拋物線型定律，而Fe-28Al-2Mo合金的氮化速率較Fe-28Al為快，此乃因為Mo原子加入造成置換型原子插入，且使得基材的晶格參數增大，並增加氮在合金中之溶解度較多，使得氮化速率增快；但Fe-28Al-2Cr除在500°C較Fe-28Al略快外，其他各溫度之氮化速率皆較慢。
2. Fe-28Al-2Mo及Fe-28Al-2Cr合金表面皆有 $Fe_3N$ 與 $Fe_4N$ 的複合層，而內部是生成AlN。但Fe-28Al-2Mo表面是以 $Fe_3N$ 氮化層為主；Fe-28Al-2Cr表面是以 $Fe_4N$ 氮化層為主。
3. 兩式Fe-Al三元合金在短時間氮化後的表面是AlN的生成，且白金指標皆位於合金表面，顯示氮化層之生成係由氮離子往內擴散來主導。

## 六、致謝

本研究感謝行政院國家科學委員會經費補助 (NSC 89-2216-E-019-008)，使其得以順利完成，特此致謝。

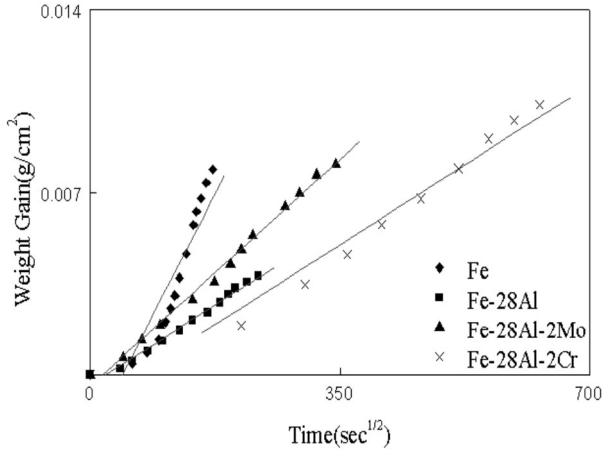
## 七、參考文獻

1. Hadfield, Journal of the Iron and Steel Institute, No. II (1890) 161.
2. C. Skeyes and J. Bampfylde, Journal of the Iron and Steel Institute, 130 (1934) 389.
3. J. Happer and J. E. Dorn, "Viscous Creep of Aluminum Near its Melting Temperature", Acta Metall., 5 (1957) 645.
4. C. T. Liu, C. Fu, E. P. George, and G. S. Painter, ISIJ International, 31 (1991) 1192.
5. 黃振賢，"金屬熱處理"文京圖書公司，十六版 (1993) 155.
6. 余煥騰，"金屬熱處理學"六合出版社，二版 (1990) 511.
7. 魏振益，大同大學材料工程研究所碩士論文，1999.
8. D. L. Douglass, Oxid. Met., 44 (1995) 81.
9. C. J. Wang and J. G. Duh, Mater. Sci. Eng., 23 (1988) 769.
10. 蔡和遠，開物，防蝕工程，15 (2001) 49.
11. W. D. Callister Jr. Materials Science and Engineering an Introduction, 5th ed. (2000) 1.

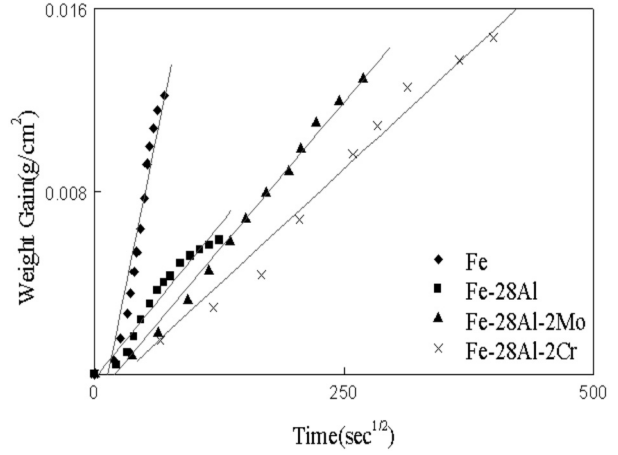
表1. 純鐵及鐵鋁二元、三元合金在含 H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>/Ar 混合氣氛下之腐蝕反應常數 (g<sup>2</sup>cm<sup>-4</sup>sec<sup>-1</sup>)及顯示性活化能 (KJ/mole)

Table 1. The nitridation rate constants and apperent activation energies of pure Fe, Fe-Al binary and ternary alloys in H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>/Ar mixed gases.

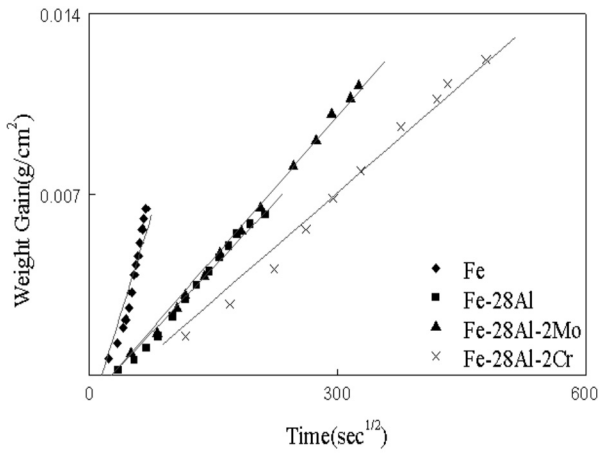
溫度\合金	純 Fe	Fe-28Al	Fe-28Al-2Mo	Fe-28Al-2Cr
500°C	7.26x10 <sup>-9</sup>	3.50x10 <sup>-10</sup>	6.55x10 <sup>-10</sup>	4.37x10 <sup>-10</sup>
550°C	2.59 x10 <sup>-8</sup>	1.35 x10 <sup>-9</sup>	1.47 x10 <sup>-9</sup>	1.00 x10 <sup>-9</sup>
600°C	9.18x10 <sup>-8</sup>	2.38x10 <sup>-9</sup>	2.65x10 <sup>-9</sup>	1.58x10 <sup>-9</sup>
650°C	6.08x10 <sup>-8</sup>	2.99x10 <sup>-9</sup>	3.08x10 <sup>-9</sup>	2.01x10 <sup>-9</sup>
700°C	7.08x10 <sup>-8</sup>	3.84x10 <sup>-9</sup>	4.15x10 <sup>-9</sup>	-----
Q	162.8*	73.8	49.3	62.2



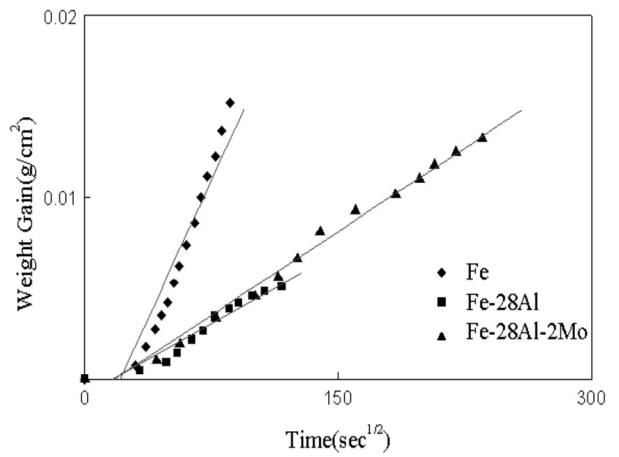
(a)



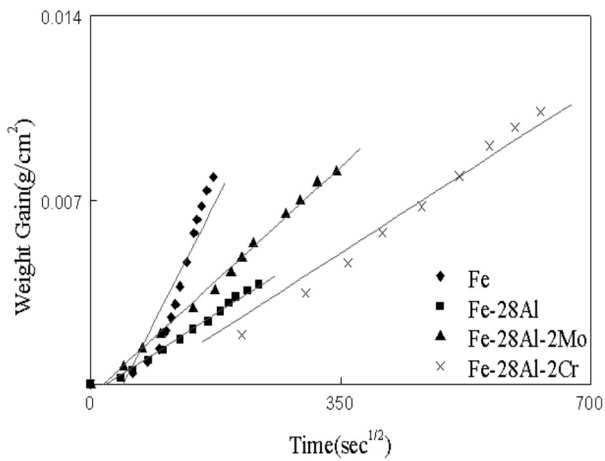
(d)



(b)



(e)



(c)

圖 1. 純 Fe 與 Fe-Al 二元、三元合金在不同溫度的重量變化量與時間平方根之關係圖 (a) 500°C(b) 550°C(c) 600°C(d) 650°C(e) 700°C.

Fig. 1 Nitration kinetics of pure Fe, and Fe-Al base alloys at (a) 500°C(b) 550°C(c) 600°C(d) 650°C(e) 700°C.

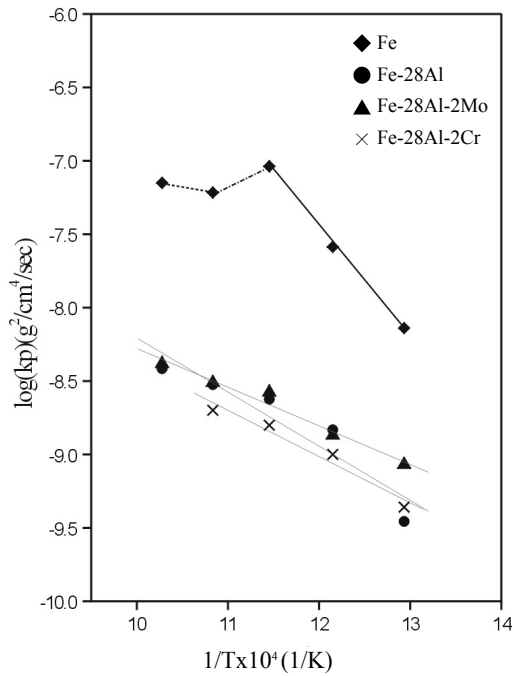
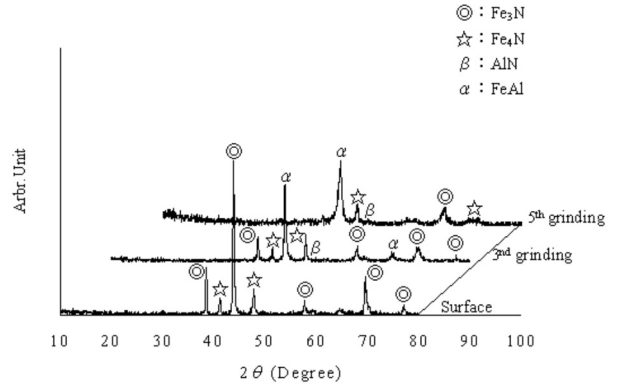
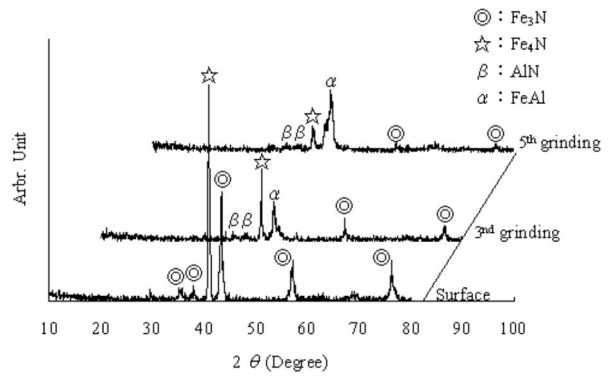


圖 2. 氮化反應常數 ( $\log k_p$ ) 與溫度倒數 ( $1/T$ ) 的關係圖 (Arrhenius plot)

Fig. 2 Temperature dependence of nitridation rates of pure Fe, Fe-Al binary and ternary alloys.



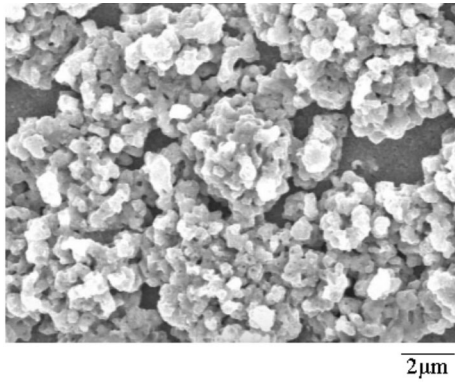
(a)



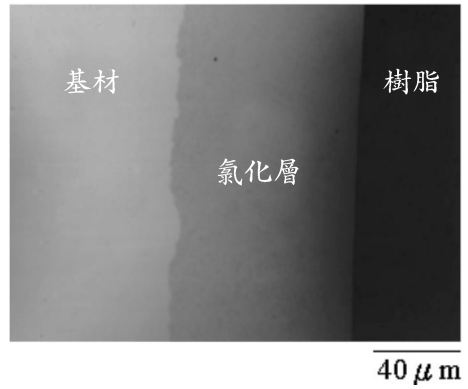
(b)

圖 3. (a) Fe-28Al-2Mo 於溫度  $600^\circ C$  氮化 26 小時與 (b) Fe-28Al-2Cr 於溫度  $600^\circ C$  氮化 53 小時後經 X 光繞射儀之逐層分析圖

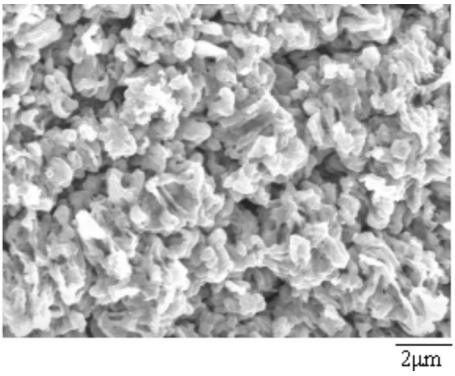
Fig. 3 XRD spectra of the scale formed on Fe-Al base ternary alloys nitrided at  $600^\circ C$  (a) Fe-28Al-2Mo for 26 hr, and (b) Fe-28Al-2Cr for 53 hr.



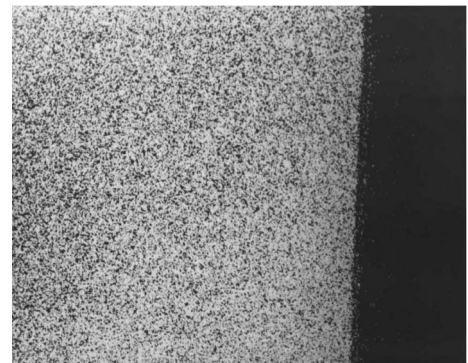
(a)



(a)



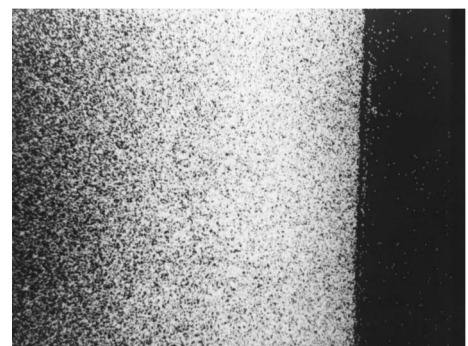
(b)



(b)

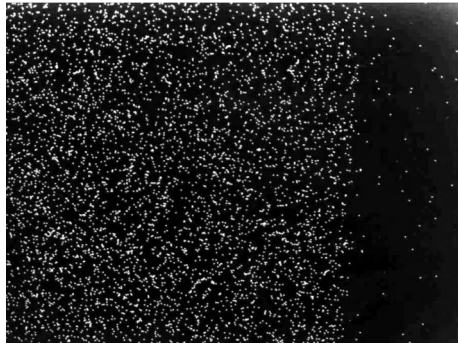
圖4. (a) Fe-28Al-2Mo 於溫度 500°C 氮化 71 小時  
與 (b) Fe-28Al-2Cr 於溫度 500°C 氮化 110  
小時之表面型態

Fig. 4 Surface morphologies of Fe-Al base ternary  
alloys nitrided at 500°C (a) Fe-28Al-2Mo for  
71 hr, and (b) Fe-28Al-2Cr for 110 hr.



(c)

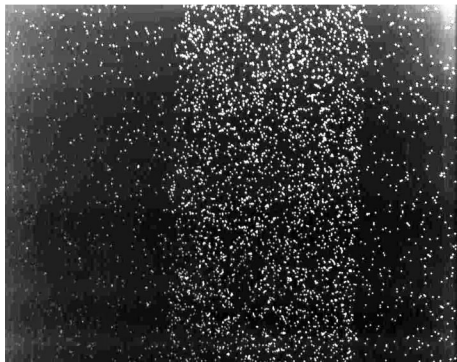




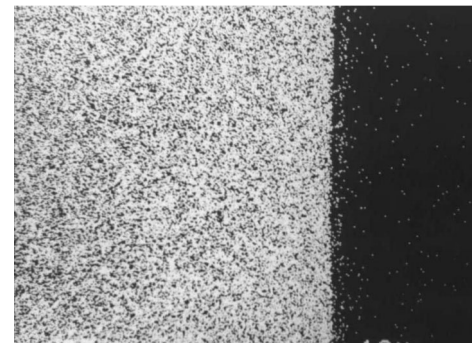
(d)



(a)



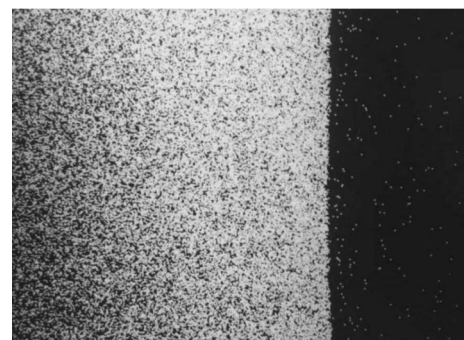
(e)



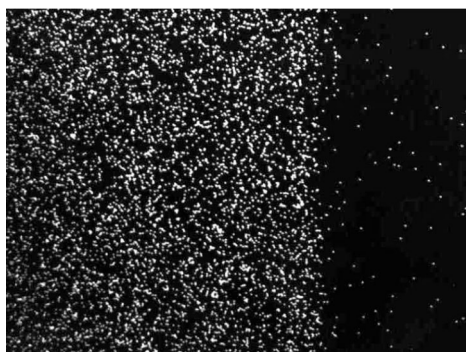
(b)

圖 5. Fe-28Al-2Mo 於  $500^{\circ}C$  氮化 33 小時後 (a) 橫截面圖及相關 X-光元素分佈圖 (b) Fe (c) Al (d) Mo (e) N

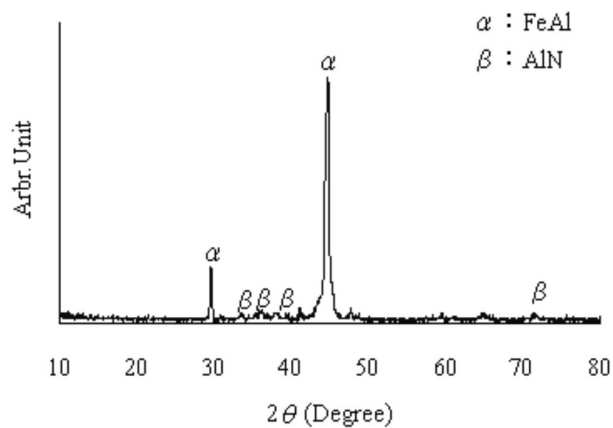
Fig. 5 (a) BEI micrograph of the scales formed on Fe-28Al-2Mo for 33 hr at  $500^{\circ}C$ , and corresponding X-ray maps of (b) Fe, (c) Al, (d) Mo, (e) N.



(c)



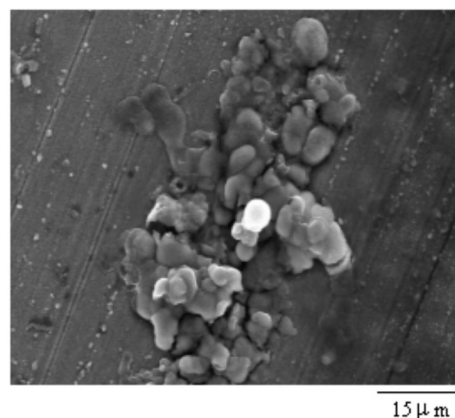
(d)



(d)



(e)



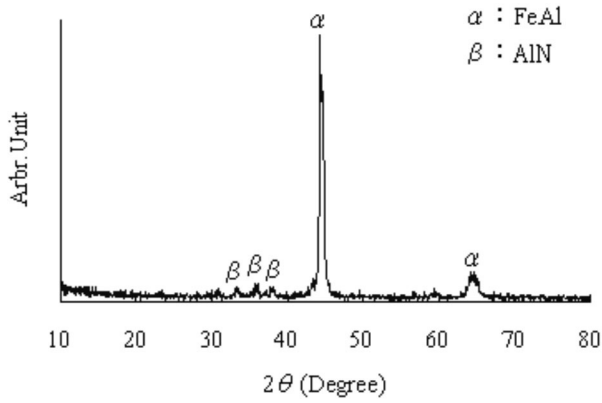
(e)

圖 6. Fe-28Al-2Cr 於 500°C 氮化 110 小時後 (a) 橫截面圖及相關 X-光元素分佈圖 (b) Fe (c) Al (d) Cr (e) N

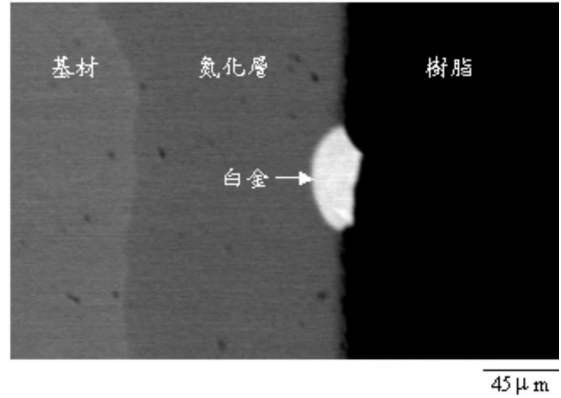
Fig. 6 (a) BEI micrograph the scales formed on Fe-28Al-2Cr for 110 hr at 500°C, and corresponding X-ray maps of (b) Fe, (c) Al, (d) Cr, (e) N.

圖 7. Fe-28Al-2Mo 於溫度 600°C 氮化 30 分鐘 (a) X-光繞射分析 (b) 表面型態

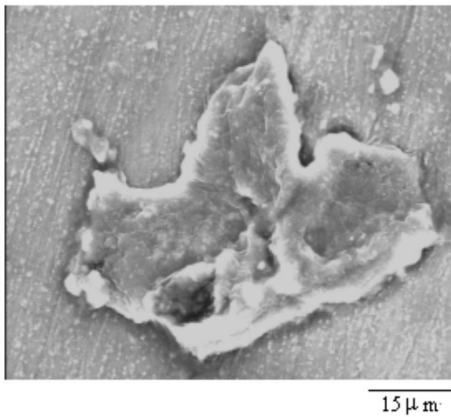
Fig. 7 (a) XRD spectra and (b) the surface morphology of Fe-28Al-2Mo nitrided at 600°C for 30 min.



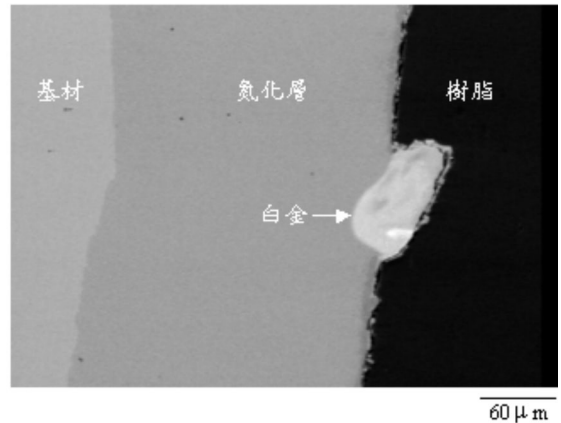
(d)



(d)



(e)



(e)

圖 8. Fe-28Al-2Cr 於溫度 600°C 氮化 30 分鐘 (a) X-光繞射分析 (b) 表面型態  
Fig. 8 (a) XRD spectra and (b) the surface morphology of Fe-28Al-2Cr nitrided at 600°C for 30 min.

圖 9. Fe-Al 基三元合金之橫截面白金指標位置圖 (a) Fe-28Al-2Mo 於 500°C 氮化 71 小時 (b) Fe-28Al-2Cr 於 600°C 氮化 53 小時  
Fig. 9 Cross-sectional micrographs illustrating the position of Pt-marker on (a) Fe-28Al-2Mo nitrided at 500°C for 71 hr, and (b) Fe-28Al-2Cr nitrided at 600°C 53 hr