

國立交通大學

材料科學與工程學研究所

碩士論文

離子氮化之壓力對鐵-9 鋁-30 錳-1.8 碳合金腐蝕與機械性質影響

**Corrosion Resistance and Mechanical Properties of
Fe-9Al-30Mn-1.8C Alloy after Plasma Nitriding
under Different Pressures**

研究生：陳思漢

指導教授：朝春光 教授

共同指導教授：劉增豐 教授

中華民國一百零一年七月

離子氮化之壓力對鐵-9 鋁-30 錳-1.8 碳合金腐蝕與機械性質 影響

學生：陳思漢

指導教授：朝春光 博士

劉增豐 博士

國立交通大學 材料科學與工程研究所碩士班

中文摘要

本實驗由大氣熔煉而成的鐵-9 鋁-30 錳-1.8 碳之鐵鋁錳合金，經過均質、熱軋與固溶處理後，分別在 1torr、4torr 及 6torr 之離子氮化壓力下進行 450°C 12 小時的表面離子氮化處理，然後進行微結構觀察、機械性質測試與抗腐蝕能力測試。

研究結果顯示，不同離子氮化壓力下的鐵鋁錳合金，其氮化層厚度分別為 3~4 μm (1torr)、12~13 μm (4torr) 和 7~8 μm (6torr)，氮化層厚度隨壓力降低而增加，但是當壓力低到一定程度 (1torr)，則會因為離子蝕刻增強而導致氮化層厚度銳減。在機械性質方面，離子氮化後的鐵鋁錳試片其表面硬度由未氮化前的 560Hv 提升到 1682Hv (4torr)，大約增至三倍左右，是因為氮化層主要結構為堅硬的 AlN。而在抗腐蝕能力測試中，4torr 的試片具有最好的抗腐蝕能力，其腐蝕電位 (E_{corr}) 由原先的 -0.715V 提升到 +0.095V，且離子氮化後試片的極化曲線皆有明顯的鈍化區產生，其中以 4torr 的試片具有最大的鈍化區 ($E_{\text{pit}}-E_{\text{corr}}=1.385\text{V}$)，代表離子氮化能有效提升鐵鋁錳合金的抗腐蝕性質，其中氮化層的厚度在合金之抗腐蝕能力中扮演重要角色。

Corrosion Resistance and Mechanical Properties of Fe-9Al-30Mn-1.8C Alloy after Plasma Nitriding under Different Pressures

Student : Sz-Han Chen

Advisor : Dr. Chuen-Guang Chao

Dr. Tzeng-Feng Liu

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

The influence of treated pressure on the characteristic of microstructure, mechanical properties and corrosion resistance by plasma nitriding on Fe-9Al-30Mn-1.8C alloy is investigated. Plasma nitriding treatments were performed at 450°C for 12h at working pressure in the range of 1-6torr. Morphology and microstructure of untreated and nitride samples were studied by means of microscopy techniques, energy dispersion spectroscopy and X-ray diffraction analysis; microhardness measurements and corrosion resistance tests were also performed. The nitriding treatments produce a hardened surface layer consisting mainly of the AlN. When treatments are performed at 4torr, the modified layer is about 12~13µm. When the nitriding pressure is lower or higher than 4torr, the nitride layer becomes thinner. When treatments are performed at 4torr,

the surface hardness increases from 560Hv to 1682Hv, which is about three times that of the untreated alloy. In the corrosion resistance tests, the corrosion potential (E_{corr}) increases from -0.715V to +0.095V when the treated pressure is 4torr. With plasma nitriding, the passive region in the polarization curve which is 1.385V at 4torr can be observed. In conclusion, the nitrided layer thickness plays an important role in improving the surface hardness and corrosion resistance.



誌謝

感謝指導教授劉增豐博士和朝春光博士兩年來細心的照顧與諄諄教誨，尤其在碩士論文上面的指導，讓我能夠順利完成論文。在此對吾師劉增豐教授和朝春光教授致上最大的敬意和謝意。

在學期間，感謝龍哥、凱明、黑肥、缺牙、永昌、濟公、哲毅、老雞、祥溢、佩珊和浩然學長，不管在課業或是研究上面都給我許多的指導與意見；還有同學們，小鐘哥、憲哥和孔胖，在實驗和學業上面給予我許多幫助；還有學弟們，張育誠和馬可威，替實驗室分擔許多事情，讓我能夠專心於研究。你們大家在這兩年給予我的任何幫助，我都銘記於心，遠永不會忘記。

最後感謝我的家人，我的爸爸、媽媽、奶奶、老姊和老弟，給予我全方面的支持，讓我能夠專心完成碩士學位，還有我還要感謝我的女朋友瓊葦，在我身邊支持我幫助我，謝謝你們！

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	IV
目錄.....	V
表目錄.....	VIII
圖目錄.....	IX
第一章 前言.....	1
第二章 文獻回顧.....	2
2-1 鐵鋁錳合金(Fe-Al-Mn alloy).....	2
2-1-1 鐵鋁錳合金簡介.....	2
2-1-2 鐵鋁錳合金抗腐蝕研究.....	3
2-2 離子氮化(Plasma Nitriding).....	3
2-2-1 離子氮化起源.....	3
2-2-2 輝光放電.....	4
2-2-3 離子氮化原理.....	5
2-2-4 離子氮化的優點.....	6
2-2-5 邊際效應(Edge Effect).....	7
2-3 沃斯田鐵不鏽鋼表面離子氮化相關研究.....	7
2-3-1 沃斯田鐵不鏽鋼表面離子氮化.....	7

2-4 電化學腐蝕動態極化曲線.....	8
2-4-1 電化學腐蝕動態極化曲線原理.....	8
第三章 實驗方法.....	11
3-1 試片製備.....	11
3-1-1 合金鑄造.....	11
3-1-2 軋延處理.....	11
3-1-3 氮化處理.....	11
3-2 顯微結構觀察及分析.....	12
3-2-1 表面結構分析.....	12
3-2-2 成分分析.....	12
3-3 機械性質測試.....	12
3-3-1 硬度測試.....	12
3-4 抗腐蝕能力測試.....	13
3-4-1 電化學腐蝕動態極化曲線.....	13
3-4-2 浸蝕測試.....	13
第四章 實驗結果與討論.....	14
4-1 鐵鋁錳合金經表面離子氮化後之外觀.....	14
4-2 鐵鋁錳合金經表面離子氮化後之微觀分析.....	14
4-3 鐵鋁錳合金經表面離子氮化後氮化層分析.....	15
4-4 鐵鋁錳合金經表面離子氮化後硬度分析.....	16
4-5 鐵鋁錳合金經表面離子氮化後抗腐蝕分析.....	16
4-5-1 極化曲線.....	16

4-5-2 極化後微觀分析.....	17
4-5-3 3.5% NaCl 中浸蝕後微觀分析.....	17
4-5-4 1% HCl 中浸蝕後重量損失分析.....	18
第五章 結論.....	41
參考文獻.....	43



表目錄

表 4-1	450°C-12h-1torr 氮化層 EDS 的成分重量百分比與原子百分比.....	20
表 4-2	450°C-12h-4torr 氮化層 EDS 的成分重量百分比與原子百分比.....	20
表 4-3	450°C-12h-6torr 氮化層 EDS 的成分重量百分比與原子百分比.....	21
表 4-4	未氮化 450°C-12h-aging 與 450°C-12h-1torr,4torr,6torr 氮化後鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中之極化曲線對應數值.....	21
表 4-5	未氮化 450°C-12h-aging 與 450°C-12h-1torr,4torr,6torr 氮化後鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中浸蝕後腐蝕面積百分比.....	22

圖目錄

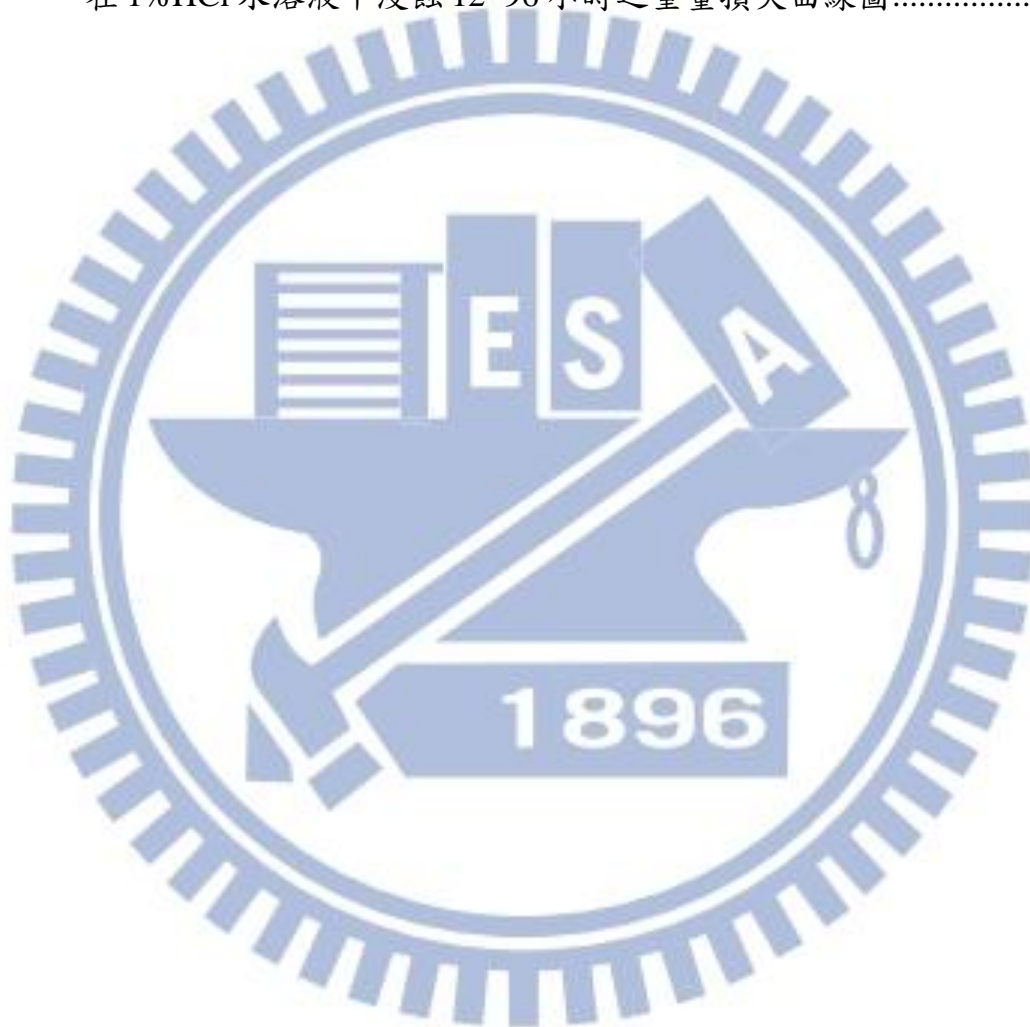
圖 2-1	氣體放電之電壓-電流特性曲線【45】.....	9
圖 2-2	典型極化曲線圖【68】.....	9
圖 2-3	鈍態金屬之陽極極化曲線【68】.....	10
圖 4-1	450°C-12h-1torr 鐵鋁錳合金離子氮化後表面外觀.....	23
圖 4-2	450°C-12h-4torr 鐵鋁錳合金離子氮化後表面外觀.....	23
圖 4-3	450°C-12h-6torr 鐵鋁錳合金離子氮化後表面外觀.....	24
圖 4-4	450°C-12h-aging 鐵鋁錳合金表面 SEM 圖.....	24
圖 4-5	450°C-12h-1torr 鐵鋁錳合金離子氮化後表面 SEM 圖.....	25
圖 4-6	450°C-12h-4torr 鐵鋁錳合金離子氮化後表面 SEM 圖.....	25
圖 4-7	450°C-12h-6torr 鐵鋁錳合金離子氮化後表面 SEM 圖.....	26
圖 4-8	450°C-12h-1torr 鐵鋁錳合金離子氮化後氮化層厚度之 SEM 圖.....	26
圖 4-9	450°C-12h-4torr 鐵鋁錳合金離子氮化後氮化層厚度之 SEM 圖.....	27
圖 4-10	450°C-12h-6torr 鐵鋁錳合金離子氮化後氮化層厚度之 SEM 圖.....	27
圖 4-11	450°C-12h-aging 鐵鋁錳合金 X 光繞射圖.....	28
圖 4-12	450°C-12h-1torr 鐵鋁錳合金離子氮化後 X 光繞射圖.....	28
圖 4-13	450°C-12h-4torr 鐵鋁錳合金離子氮化後 X 光繞射圖.....	29
圖 4-14	450°C-12h-6torr 鐵鋁錳合金離子氮化後 X 光繞射圖.....	29
圖 4-15	450°C-12h-1torr 鐵鋁錳試片氮化後微硬度圖.....	30
圖 4-16	450°C-12h-4torr 鐵鋁錳試片氮化後微硬度圖.....	30
圖 4-17	450°C-12h-6torr 鐵鋁錳試片氮化後微硬度圖.....	31

圖 4-18	未氮化 450°C-12h-aging 與 450°C-12h-1torr,4torr,6torr 氮化後鐵鋁錳合金 在 3.5%NaCl 水 溶液中之極化曲線圖.....	31
圖 4-19	450°C-12h-aging 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中極化後 SEM 圖.....	32
圖 4-20	450°C-12h-1torr 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中極化後 SEM 圖.....	32
圖 4-21	450°C-12h-4torr 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中極化後 SEM 圖.....	33
圖 4-22	450°C-12h-6torr 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中極化後 SEM 圖.....	33
圖 4-23	450°C-12h-aging 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中浸蝕 24 小時後 SEM 圖.....	34
圖 4-24	450°C-12h-aging 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中浸蝕 48 小時後 SEM 圖.....	34
圖 4-25	450°C-12h-aging 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中浸蝕 72 小時後 SEM 圖.....	35
圖 4-26	450°C-12h-1torr 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中浸蝕 24 小時後 SEM 圖.....	35
圖 4-27	450°C-12h-1torr 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中浸蝕 48 小時後 SEM 圖.....	36
圖 4-28	450°C-12h-1torr 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中浸蝕 72 小時後 SEM 圖.....	36
圖 4-29	450°C-12h-4torr 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中浸蝕 24 小時後 SEM 圖.....	37
圖 4-30	450°C-12h-4torr 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中浸蝕 48 小時後 SEM 圖.....	37
圖 4-31	450°C-12h-4torr 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中浸蝕 72 小時後 SEM 圖.....	38
圖 4-32	450°C-12h-6torr 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中浸蝕 24 小時後 SEM 圖.....	38

圖 4-33 450°C-12h-6torr 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中浸蝕 48 小時後
SEM 圖.....39

圖 4-34 450°C-12h-6torr 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中浸蝕 72 小時後
SEM 圖.....39

圖 4-35 未氮化 450°C-12h-aging 與 450°C-12h-1torr,4torr,6torr 氮化後鐵鋁錳合金
在 1%HCl 水溶液中浸蝕 12~96 小時之重量損失曲線圖.....40



第一章 前言

鐵鋁錳合金在近年來一直被國內外專家學者們廣泛的研究，至今已累積相當多的研究成果。主要的研究方向是將鐵鋁錳合金發展成一種具有高強度及高韌性的合金鋼。本研究群亦已經成功發展出具有低密度、高強度及高延展性等優異機械性質的鐵鋁錳合金。不過，在初期開發鐵鋁錳合金主要是為了能夠取代有高鉻、高鎳等具戰略元素的不鏽鋼，但是在先前的研究結果發現，所研發出具有優異機械性質的鐵鋁錳合金，其抗腐蝕性質與具高鉻、高鎳等商業不鏽鋼仍相差甚遠。

氮化為現今被廣泛用於增進合金表面硬度、磨耗和抗腐蝕性質的表面加工方式；氮化的方式又分為氣體氮化和離子氮化，其中離子氮化又為工業上具有經濟效益的方法，因為離子氮化具有較快的氮擴散速度，而且不必太高的工作溫度和較短的工作時間。但是沃斯田鐵不鏽鋼在進行表面氮化的過程中，如果操作溫度較高，在氮化的過程中就類似時效處理，這會導致不鏽鋼表面形成大量的 CrN，造成不鏽鋼中的鉻元素含量大量減少，導致不鏽鋼的抗腐蝕能力反而下降，無法有效利用表面氮化增加抗腐蝕能力；但是鐵鋁錳合金並不會有 CrN 析出的問題，而且高溫時效處理後能保有原本的強度，所以本實驗採用離子氮化的方式來改善鐵鋁錳合金的抗腐蝕能力。

本篇論文將利用鐵-9 鋁-30 錳-1.8 碳之鐵鋁錳合金在不同的離子氮化壓力下經由掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)、恆電位儀、X-ray 繞射儀 (X-ray Diffractometer, XRD)、X-光能量散佈分析儀 (Energy Dispersive System, EDS) 等儀器研究並分析其抗腐蝕性質及顯微結構組織，探討不同離子氮化壓力下對鐵鋁錳合金的抗腐蝕能力之影響。

第二章 文獻回顧

2-1 鐵鋁錳合金 (Fe-Al-Mn alloy)

2-1-1 鐵鋁錳合金簡介

鐵鋁錳合金早自1980年起，學者們就已經針對其相變化反應、機械性質、加工性等等做了廣泛研究【1~16】，而最早期研究的主要動機，是為了要取代具有優異加工性、機械性質以及抗腐蝕能力的鐵鎳鉻不鏽鋼，原因是由於鐵鎳鉻不鏽鋼中的鉻和鎳是屬於戰略性質的元素，不但不容易取得，而且價格不便宜，再加上鉻元素的添加量必須要大於12wt.%以上，才能夠使鐵鎳鉻不鏽鋼具有良好的抗腐蝕能力，因此專家學者們為了希望降低合金鋼的成本又要能夠保有合金鋼優異的加工性、機械性質、抗腐蝕能力等，才會以較便宜且容易取得的鋁元素和錳元素分別取代鉻元素和鎳元素，因此鐵鋁錳合金又被叫做「窮人不鏽鋼」【17】。目前研究結果顯示，鐵鋁錳合金在適當的合金成分下，可藉由各種不同溫度的時效處理方式來達到高強度高韌性的目的，這種強化方式為析出強化，主要是讓 $(\text{Fe,Mn})_3\text{AlC}_x$ 碳化物均勻整合析出於沃斯田鐵基地內，以達到強化的目的【18~22】。除此之外還有固溶強化【7,22~24】、加工硬化等等，都是鐵鋁錳合金常使用的強化方式。錳元素主要的目的是為了要取代鐵鎳鉻不鏽鋼中的鎳元素，並且能夠使鐵鋁錳合金中的沃斯田鐵相穩定，並對其合金的加工性和延展性有很大的幫助【25,26】，但是如果添加過量，則會使 $\beta\text{-Mn}$ 在組織中以及晶粒邊界析出，使鐵鋁錳合金的延展性降低；相反假如錳元素含量過低時，會使鐵鋁錳合金中產生肥粒鐵相，降低鐵鋁錳合金本身的高溫強度和延性；鋁元素雖然會使鐵鋁錳合金本身的硬度下降，但是卻能夠有效提升鐵鋁錳合金的延展性和韌性值，並且為能夠讓肥粒鐵相穩定的元素之一。根據Charles等人研究結果得知，當鋁元素含量大於6.5wt.%，合金表層可形成一層連續的 Al_2O_3 保護層，而使其常溫抗蝕性優於一

般普通碳鋼與低合金鋼；當鋁元素含量超過10.5wt.%時，會使合金中的肥粒鐵相所佔的比例擴大，可觀察到規則化相變化(Ordering Transition)【27】，會在肥粒鐵相內產生B₂相及DO₃相，易使鐵鋁錳合金變脆，甚至會產生合金脆裂的現象【28】；但是當鋁元素含量小於4.5wt.%時，在熱鍛鋼棒中完全看不到(Fe,Mn)₃AlC_x碳化物的析出。綜合以上，鋁元素得添加量應該介於7~10wt.%之間，此時鐵鋁錳合金中會產生大量的碳化物在沃斯田基地內析出，使合金具有良好的抗蝕和抗高溫氧化【29~32】。

2-1-2 鐵鋁錳合金抗腐蝕研究

根據先前的研究文獻發現【33~40】，具有優異機械性質的鐵鋁錳合金其抗腐蝕能力雖然較一般碳鋼優異，但是仍然不及傳統的鐵鎳鉻系不鏽鋼；先前有研究是採用添加少量鉻元素的方式來改善鐵鋁錳合金的抗腐蝕能力，但效果仍然不及鐵鎳鉻系不鏽鋼【41~44】。

2-2 離子氮化 (Plasma Nitriding)

2-2-1 離子氮化法的起源

離子氮化法【45】是在1932年起源於德國。當時，德國學者Berghaus 首先利用輝光放電發明了輝光離子氮化法，但是由於當時尚未能夠掌握大電流的電源供應技術，導致未能實際應用在生產上面；直到60年代可控矽整流技術的出現和發展(1957年，第一個1安培的可控矽整流元件問世)，且於1973年德國Klöckner Ikon公司【46】的Oppel 和Endenhofer工業化成功，離子氮化法才真正能夠應用在工業生產。德、美、日等國的學者專家們在離子氮化電源、技術、機構等方面進行了大量的研究工作，使離子氮化技術自此迅速發展，應用的範圍也越來越廣泛，並廣為世界各地所重視。

2-2-2 輝光放電原理

氣體分子會因為光、放射線、電子等具能量的粒子衝撞而被激發、離子化，而因為被具有能量的電子衝撞而導致氣體被激發及離子化的過程稱之為放電。離子氮化是藉由輝光放電來進行操作，一般輝光放電是在真空度約 10^{-2} ~10 Torr時，在兩極之間加上高電壓時產生的放電現象，而氣體在放電時兩極間的電壓與電流關係如圖2-1所示。在密閉腔體中充入少量氣體，這些氣體始終有極少量氣體分子會以游離狀態存在，當電極兩端加上電壓後，這些少量的正離子和電子在電場作用下便產生運動，形成電流。另外由於氣體分子在一定條件下之自然游離數量是固定的，所以一旦產生正離子和電子後就會分別被陰、陽兩極拉去，此時升高電位時，對電流密度並無影響，而電流則保持不變，此時電流密度很小，使得電極並不發光，故稱暗光放電（Dark Discharge）。當電壓逐漸升高達一定電壓時，電流增量極小，即進入稱為湯遜放電（Townsend Discharge）的持續放電區域。當電壓超過此湯遜放電之界限值（約500V）後，氣體開始崩潰，調高電壓可發現取而代之的是電流的增加，電壓無法調高，此時陰極表面被電漿覆蓋的表面積逐漸增大，電漿可視為導體，因此電阻下降，造成電壓不升反降，這一區段稱之為正常輝光放電（Normal Glow Discharge）。當電漿完全覆蓋陰極表面時，如再進一步調高電壓，因為電漿的導電度不變，唯有陰極表面單位面積的一次電子的釋放增加，使得電流和電壓呈一線性關係，並接近歐姆定律，這一區段稱之為非正常輝光放電（Abnormal Glow Discharge）。利用輝光放電之製程如離子氮化、離子轟擊（Ion Bombardment）、離子被覆（Ion Plating）及電漿化學氣相沉積法（Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition）等，均在此區段內進行。當電壓繼續調高到相當程度之後，陰極表面產生崩潰的現象，輝光消失了，取而代之的是大量弧點在陰極表面跳動，這些跳動的每一個弧點皆有極高的電流密度，使陰極表面快速的釋放大量的一次電子，並蒸發大量的陰極原子。這一區段稱之為電弧放電（Arc Discharge）。若在離子氮化的過程中發生電弧放電，則將會損壞被處理物

件的表面狀態，所以在離子氮化的過程中，電源控制設備能否有效在發生電弧放電現象的初期時即予控制，防止其發生者；而脈衝直流電源即能有效的控制及防止電弧放電現象的發生【45】。

2-2-3 離子氮化原理

離子氮化法是將工件放置於氮化爐內，預先將爐內抽成真空達 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Torr 後導入 N_2 氣體，調整爐內達 $1 \sim 10$ Torr，將爐體接上陽極，工件接上陰極，兩極間通以數百伏（約400 V 左右）之直流電壓，這時候爐內之 N_2 氣體則發生光輝放電成正離子，向工作表面移動，在瞬間陰極電壓急劇下降，使正離子以高速衝向陰極表面，將動能轉變為熱能，使得工件表面溫度得以上昇，開始進行離子氮化的表面改質作用。

反應氣體除了氮氣之外，也會添加適量的其他氣體，若添加的是氫氣，則其具有下述的幾個作用：

1. 因離子化而成為 H^+ 離子，轟擊工件表面，使工件得以加熱。
2. 氫氣能將材料表面的氧化物、碳化物等雜質去除，以保持工件表面處於活化狀態，達到去鈍化作用，有助於氮的擴散【47】。
3. 氫氣能夠使工件表層起脫碳作用，促進氮的擴散效果。
4. 氫氣可以調節氮氣的濃度，使氮化層成為所需要的相結構。

一般而言，氮化層中包含兩個部分化合物層及擴散層，化合物層在外而擴散層在內，化合物層硬且脆，與擴散層在外觀上顯現不同之對比；擴散層特徵為經由氮原子之擴散，成為晶格中之間隙型固溶原子，並使得基材之晶格被撐大，造成X-光繞射峰位置稍往低角度移動，而硬度增加不像化合物層明顯；但是由於擴散層與基材之附著性較好，因此在實際操作上，為了不讓鋼鐵材料工件生成化合物層，常用較高之氫氣/氮氣比，以及較短之離子氮化處理時程而得到。

由於電漿診斷技術的進步，離子氮化過程中的電漿中之物種與濃度得以利用

輝光放電光譜分析儀與殘留氣體質譜儀偵測出來，因而有許多新的發現，例如 N_2-H_2 電漿中的激發物種包含有 N_2^+ 、 N_2 、 NH 、 HN 及 N^+ ，且氮化過程的決定性物種為激發態氮原子，其所造成的化學吸附對氮化深度有關鍵性的影響，而非 N_2^+ 離子對陰極表面的轟擊作用【48】。

2-2-4 離子氮化的優點

1. 無公害：與氣體氮化或鹽浴氮化不同，製程中只使用少量的氮氣、氫氣、氫氣或氨氣，對排氣、排水不需要特殊處理設備。
2. 氮化速率高：由於離子轟擊活化工件表面，氮離子的形成和富集在工件表面的時間快，再加上可適宜的控制溫度條件以利於氮的擴散等，使離子氮化的速度較一般氣體氮化快3~5倍。
3. 有效地利用電能：離子氮化依靠離子轟擊來加熱工件，不需外加熱源，而且氮化是在一定的電流密度下進行，因而其功率消耗和裝爐的工件量成正比，其電力消耗僅為普通氮化法的1/2~1/5。
4. 適用多種材質：離子轟擊試片表面的濺射作用（Sputtering）具清潔表面的功能，亦能清除表面鈍化膜，因此像不銹鋼和Ti、Ta、Zr等鈍化型金屬及其合金，可以不需酸洗前處理而直接進行氮化。相較之下，鹽浴氮化或氣體氮化法中，這類鈍化型金屬是無法進行氮化表面改質處理的。
5. 處理後的工件變形量小：處理後無需再經過其他的加工程序，即可達到要求的工件精度。
6. 可進行局部氮化：在不需要氮化的表面部份，無需另外進行電鍍處理或塗敷氮化防止劑，只要採用機械覆蓋的方法。
7. 因在低壓中處理，被處理工件之表面非常清潔，且經過離子氮化處理的工件，其表面平整性均不錯【49】，故處理後不需另做研磨加工或其他表面處理工程。

8. 除了單一的表面改質外，離子氮化亦允許直接在氮化後以物理氣相沉積法（PVD）【50,51】或化學氣相沉積法（CVD）【52,53】被覆另一層鍍膜，能使基材具有多層鍍膜（Multilayer）的複合特性【54】。

2-2-5 邊際效應（Edge Effect）

由於離子氮化是在爐體接上陽極，工件接上陰極，兩極間通以數百伏之直流電壓，使爐內之氣體發生光輝放電成正離子，向工作表面移動，在瞬間陰極電壓急劇下降，使正離子以高速衝向陰極表面；而工件的形狀會影響到工件周圍的電場，導致產生離子殼層（Plasma Sheath），使工件的中心和四周的部分氮化程度不同，由外觀上面可以明顯看出中心與四周的顏色不同，並且根據研究發現，顏色比較亮的部分具有比較好的性質【55】。

2-3 沃斯田鐵不鏽鋼表面離子氮化相關研究

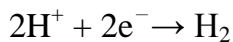
2-3-1 沃斯田鐵不鏽鋼表面離子氮化

由於表面離子氮化是相當普遍的方式用來增加表面硬度、抗腐蝕性質和磨耗等，所以近年來已經有許多專家學者對於沃斯田鐵不鏽鋼進行表面離子氮化進行研究【55~62】；其中最常遇到的問題是氮化溫度的影響，根據研究顯示，當溫度超過450°C的時候，就會有大量鉻的氮化物產生（CrN），而這種化合物的產生會導致原本基材內的鉻含量大量減少，造成氮化過後的沃斯田鐵不鏽鋼之抗腐蝕能力下降【63~67】，所以如何能夠在低溫進行表面離子氮化，成為沃斯田鐵不鏽鋼是否適合表面離子氮化的重要因素。

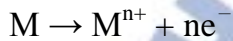
2-4 電化學腐蝕動態極化曲線

2-4-1 電化學腐蝕動態極化曲線原理

利用恆電位法 (Potentiostatic) 或動電位極化 (Potentiodynamic) 法並從實驗過程中紀錄之電位值或電流值，可得到典型的極化曲線【68】，如圖2-2。圖中曲線可分為陰極極化曲線 (Cathodic Polarization) 與陽極極化曲線 (Anodic Polarization)，陰極極化曲線代表整個實驗過程中氫氣的還原：



而陽極極化曲線為金屬的氧化 (試片)



當兩曲線相交時，其反應速率即達到最大值，其交點之電位我們稱之為腐蝕電位 (E_{corr})；當腐蝕電位越大，則代表其活性愈低，較不易被腐蝕；而腐蝕電位越小，則表示活性愈高，腐蝕也較容易發生。

如果金屬表面生成保護膜而造成腐蝕速度降低，則這個時候的金屬陽極極化曲線就會如圖2-3，則極化曲線會有明顯的三個區域：

1. 活化 (Active) 區：

金屬不斷被還原成金屬離子，電流會隨著電壓增強而變大。

2. 鈍化 (Passive) 區：

當電流大至鈍化之臨界電流時，電流則急速降低，在後續之陽極極化反應中，電流亦無增大現象，幾乎保持於一定之鈍態保持電流。

3. 過鈍態 (Transpassive) 區：

若繼續提升電位，則金屬會提高原子價變成陰離子而進入過鈍態狀態。

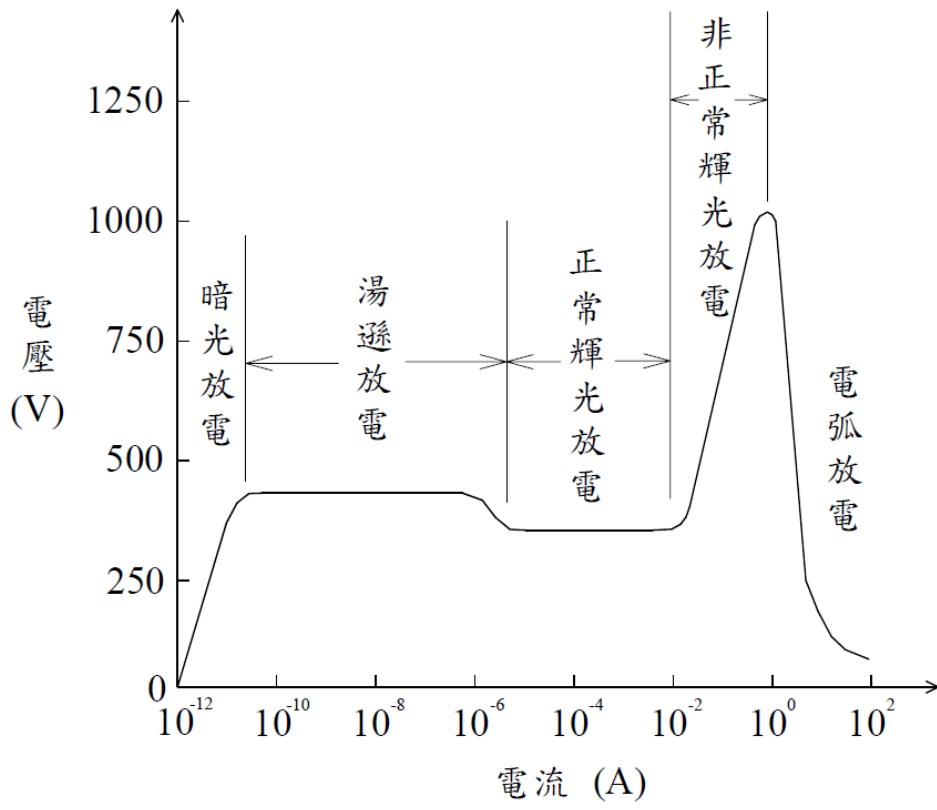


圖2-1 氣體放電之電壓-電流特性曲線【45】

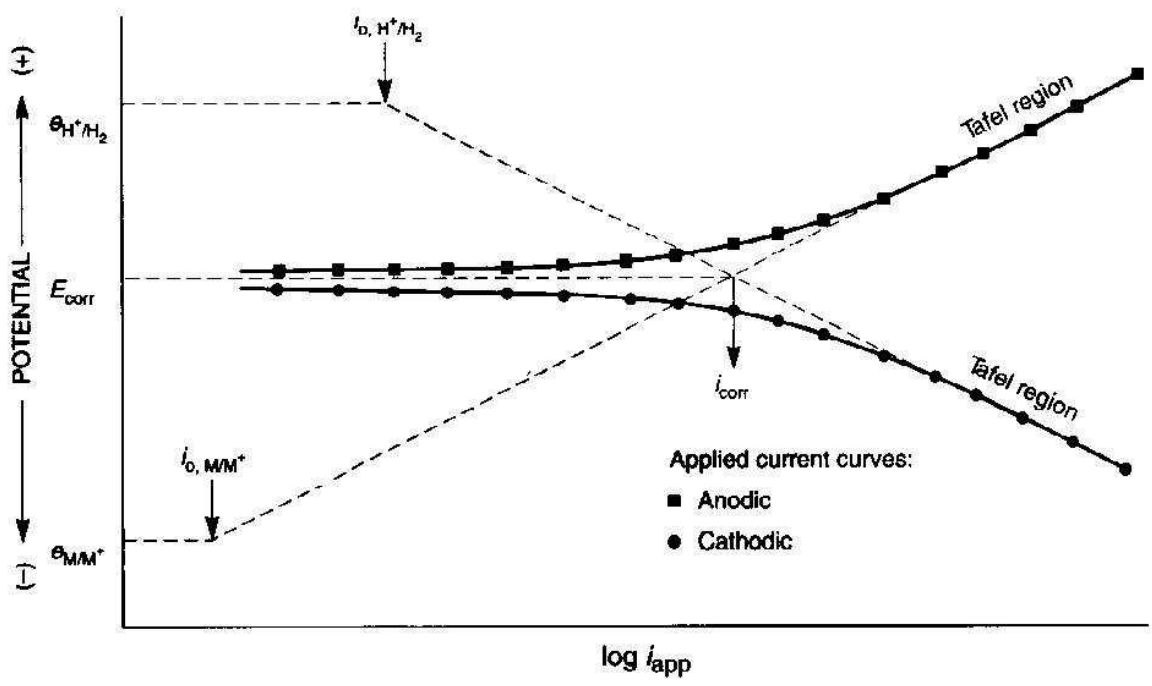


圖2-2 典型極化曲線圖【68】

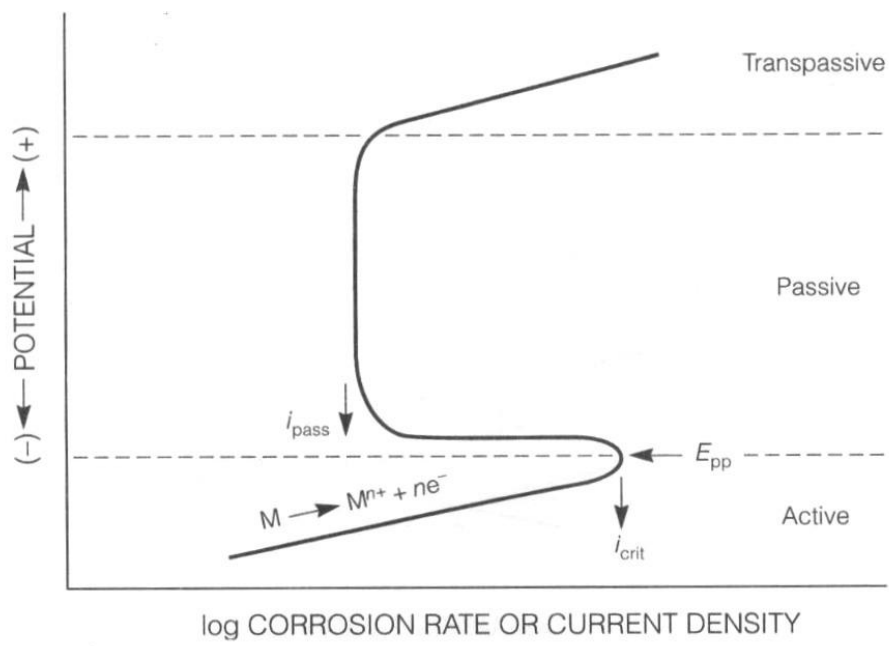


圖2-3 鈍態金屬之陽極極化曲線【68】



第三章 實驗方法

3-1 試片製備

3-1-1 合金鑄造

本實驗所使用的合金，其製備流程，主要是利用電解鐵(99.5%)、電解鋁(99.7%)、電解錳(99.9%)和純碳粉末在高週波爐中熔煉鑄造，並注入殼模中，然後用能量散佈光譜儀(EDS)和碳硫分析儀(Carbon/Sulfur Determinator)分析其成分，接著在高溫爐中進行1250°C均質化24小時後迅速淬火至水中。

3-1-2 軋延處理

將鑄造完均質後的合金在1100°C下進行熱軋至4mm厚度，再用水冷式砂輪機將合金剪裁尺寸成25mm×15mm之試片，接著在真空爐管中進行1200°C固溶熱處理(Solution Heat-treated, SHT)2小時後迅速淬火至水中。

3-1-3 氮化處理

淬火過後的試片用水砂紙研磨至2000號再用鑽石砂紙拋光，然後用丙酮清洗試片表面，再泡入酒精置於超音波震盪機清洗20分鐘後烘乾；先用酒精清洗離子氮化腔體，然後離子氮化爐內通有50%N₂+50%H₂混合氣體，壓力分別控制為1torr、4torr和6torr，溫度控制在450°C，進行12小時的氮化處理。同時在真空爐管中進行450°C、12小時之時效處理之試片，以作為未氮化前的對照試片。

3-2 顯微結構觀察及分析

3-2-1 表面結構分析

未氮化的試片表面先經過研磨拋光，然後用 5%硝酸進行蝕刻，然後與氮化後的試片置入掃描式電子顯微鏡 (JEOL-6500FX, 15KV) 中觀察表面。

3-2-2 成分分析

將製備完成之試片以丙酮清洗試片表面，並置入超音波震盪器以酒精清洗 20 分鐘後烘乾，用 X-ray 繞射儀 (XRD)，以 0.03 (2 θ /sec) 之速率，從 20° 掃描至 80° 後觀察其訊號強度並進行元素成份之分析與比對。氮化後試片用水冷式砂輪切割機將其切半，然後將橫截面研磨拋光，用 5%硝酸進行蝕刻，接著用掃描式電子顯微鏡觀察氮化層厚度並用能量散佈光譜儀 (EDS) 來測定其氮化層元素分佈情形以及其組成之成分比例。

3-3 機械性質測試

3-3-1 硬度測試

氮化後試片用水冷式砂輪切割機將其切半，然後將橫截面研磨拋光，隨後以丙酮清洗試片表面並將其烘乾後；接著利用維克氏硬度機測量其試片表面至試片心部之硬度大小，並記錄其數值與深度將其繪製成硬度與深度的關係圖。

3-4 抗腐蝕能力測試

3-4-1 電化學腐蝕動態極化曲線

將製備好的試片以防腐蝕膠帶使其表面露出約為 1 平方公分，接著使用恆電位儀配合電腦運算軟體，置於 3.5%NaCl 水溶液中，以 1 mV/sec 之速率掃描，由 -1.2V 掃描至 +3.5V，觀察記錄其電位與電流數據，並繪製成動態極化曲線圖。其試片為工作電極，白金電極 (Pt, 20mm x 15mm) 做為相對電極，實驗皆在 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下進行。測試完的試片以丙酮清洗試片表面，並置入超音波震盪器以酒精清洗 20 分鐘後烘乾後，用掃描式電子顯微鏡觀察腐蝕情形。

3-4-2 浸蝕測試

將製備好的試片以防腐蝕膠帶使其表面露出約為 1 平方公分，分別至於培養皿中將 3.5%NaCl 水溶液注入其中並蓋過試片，分別靜置從 24~72 小時後，以丙酮清洗試片表面，並置入超音波震盪器中以酒精清洗 20 分鐘。其後將其烘乾並以掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察其腐蝕情形；同時將試片改浸置於 1%HCl 水溶液中，分別靜置從 12~96 小時後，以精準度 0.1mg 之電子天平，測量其重量損失，並且統計繪製成重量損失圖。

第四章 實驗結果與討論

4-1 鐵鋁錳合金經表面離子氮化後之外觀

本合金經由 EDS 和碳硫分析儀分析，其成分為鐵-8.89 鋁-30.66 錳-1.76 碳(論文中以鐵-9 鋁-30 錳-1.8 碳代表)，在不同壓力下經過表面離子氮化後分別如圖 4-1、4-2 和 4-3 所示；由圖中可以看出，試片表面有明顯的明暗兩個區域，這是由於邊際效應所造成的影響；而本實驗所使用的區域為明亮的區塊，根據文獻顯示，明亮的區域具有較好的抗腐蝕性質和硬度。

4-2 鐵鋁錳合金經表面離子氮化後之微觀分析

圖 4-4 為鐵-9 鋁-30 錳-1.8 碳之鐵鋁錳合金在經過 450°C、12 小時時效處理未氮化處理蝕刻後的試片表面 SEM 圖，可以明顯觀察到基地內有退火雙晶的存在，這是沃斯田鐵相的特徵，並且在晶界上面沒有明顯的析出物。圖 4-5、4-6、4-7 分別為鐵-9 鋁-30 錳-1.8 碳之鐵鋁錳合金在經過 450°C-12 小時-1torr、4torr、6torr 離子氮化後的試片表面 SEM 圖，試片表面可以清楚看到晶界，這是由於離子蝕刻所造成的，而且隨著壓力變小，晶界會越明顯，這是因為隨著離子氮化時的壓力變小，濺鍍速率會增加，造成試片表面蝕刻更明顯；此外可以在基地內清楚看到仍然有退火雙晶的存在，和未氮化前的試片表面相同；試片表面還可以觀察到許多條紋狀的線條，這並不是試片表面的刮痕，而是在離子氮化的時候，生成氮化層所產生的壓應力造成的塑性變型【69】。

圖 4-8、4-9、4-10 分別為鐵-9 鋁-30 錳-1.8 碳之鐵鋁錳合金在經過 450°C-12 小時-1torr、4torr、6torr 離子氮化後的氮化層厚度 SEM 圖，可以發現 1torr 的氮化層厚度大約 3~4 μm ，4torr 的氮化層厚度大約 12~13 μm ，6torr 的氮化層厚度大約 7~8 μm ；氮化層的厚度會隨壓力變小而變厚，原因是隨壓力變小，氮化的效率

會變好，氮原子能夠更大量的擴散到基材裡面，因而形成更厚的氮化層；不過當壓力降到 1torr 的時候，氮化層厚度並沒有增加反而減少，原因是壓力變到 1torr 的時候，濺鍍速率會大量增加，使的離子蝕刻的效果大過氮化層的形成，導致 1torr 的氮化層銳減到 4 μ m。

4-3 鐵鋁錳合金經表面離子氮化後氮化層分析

為了進一步了解表面氮化層之結構，使用 X-ray 繞射儀(XRD)對試片表面進行分析。圖 4-11 為未氮化前之試片的 X 光繞射圖，由實驗結果分析比對後可以看到時效處理後，主要的繞射峰為 (111)、(200) 和 (220) 之 FCC 結構之 γ 相。圖 4-12 為離子氮化壓力為 1torr 的試片之 X 光繞射圖，可以明顯看到 FCC 結構之 AlN (111)、(200) 和 (220) 繞射峰，以及一樣為 FCC 結構的 Fe_4N (111) 和 (200) 繞射峰，而原先的 γ 相繞射峰變得非常不明顯，是因為氮化層厚度的影響；而 AlN 的繞射峰強度高出 Fe_4N 的繞射峰許多，由繞射峰的強度可以得知，其 1torr 的氮化層成分主要為 AlN 和部分的 Fe_4N 。圖 4-13 為離子氮化壓力為 4torr 的試片之 X 光繞射圖，其 AlN 和 Fe_4N 的繞射峰強度和 1torr 試片差不多，代表其氮化層成分為 AlN 和部分的 Fe_4N ，但 γ 相的繞射峰則觀察不到，主要是因為氮化層厚度太厚，造成 X 光無法打到基材。圖 4-14 為離子氮化壓力為 6torr 的試片之 X 光繞射圖，其 AlN 和 Fe_4N 的繞射峰強度和 1torr 與 4torr 試片相差不遠，代表其氮化層成分一樣為 AlN 和部分的 Fe_4N ，不過由於 6torr 氮化層厚度比 4torr 薄但是比 1torr 厚，所以仍舊可以觀察到 γ 相繞射峰，不過非常微小。根據以上 X 光繞射圖，認為不同的離子氮化壓力，對於氮化層結構的影響不大，皆以 AlN 和部分的 Fe_4N 為主。

為了瞭解氮化層內部氮原子的含量，利用能量散佈光譜儀 (EDS) 對氮化層同一深度進行量測，深度為 2 μ m。根據表 4-1~4-3 可以發現隨著壓力增加，氮化

層內的氮原子百分比由原先的 45.51% 降為 37.31%，是因為隨著壓力減少，離子氮化的效率會增強，所以更多的氮原子打在基材表面形成氮化層，因此在 1torr 的時候偵測到較多的氮原子。

4-4 鐵鋁錳合金經表面離子氮化後硬度分析

圖 4-15、4-16、4-17 為鐵-9 鋁-30 錳-1.8 碳之鐵鋁錳合金在經過 450°C-12 小時-1torr、4torr、6torr 離子氮化後的硬度曲線圖；1torr 的硬度最高為 1533Hv 左右，然後隨著深度，硬度值逐漸下降，大約在 4 μ m 深度之後硬度值回到 560Hv 左右；4torr 的硬度最高為 1682Hv 左右，然後隨著深度，硬度值逐漸下降，大約在 12 μ m 深度之後硬度值回到 560Hv 左右；6torr 的硬度最高為 1622Hv 左右，然後隨著深度，硬度值逐漸下降，大約在 8 μ m 深度之後硬度值回到 560Hv 左右；經過表面離子氮化處理後的鐵鋁錳合金，表面硬度明顯增強，大約是未氮化前硬度的三倍左右，原因是堅硬的 AlN (2500Hv) 形成所導致，而硬度之所以會隨深度改變，是由於氮化層並非均勻的單一相，所以隨著不同深度伴隨氮原子的濃度改變，硬度隨之改變，最後變成跟基材的硬度相同 (560Hv)。而 1torr 的試片其表面硬度較小於 4torr 與 6torr，因為除了 AlN 的影響之外，氮化所產生的殘留壓應力對於硬度也有影響，而 4torr 與 6torr 氮化層厚度較 1torr 厚，所以具有較多的殘留壓應力，造成表面硬度略高於 1torr 試片。

4-5 鐵鋁錳合金經表面離子氮化後抗腐蝕分析

4-5-1 極化曲線

圖 4-18 為不同離子氮化壓力下的試片與未氮化僅經過 450°C 12 小時時效處的試片在 3.5%NaCl 中的電化學腐蝕動態極化曲線圖；圖中可明顯看出未經過離子氮化處理的試片沒有鈍化區，而經過離子氮化後的試片皆有明顯的鈍化區，還有

離子氮化後試片的腐蝕電位 (E_{corr}) 也較未氮化的試片高，這皆代表經過表面離子氮化後，能夠有效提升鐵鋁錳合金的抗腐蝕能力，其中 4torr 試片的腐蝕電位 (E_{corr}) 由未氮化的 -0.716V 上升到 +0.095V，具有最好的抗腐蝕能力。而不同離子氮化壓力下的試片，由圖中可以明顯看出 4torr 的試片其鈍化區最大，而根據表 4-4，可以得知在 4torr 時的 $E_{\text{pit}}-E_{\text{corr}}$ 為 1.385V，1torr 和 6torr 分別為 0.601V 和 0.969V，代表在離子氮化條件為 4torr 的時候，鐵鋁錳合金會有最好的抗腐蝕能力；因為 4torr 條件下的試片其氮化層厚度最厚，其次是 6torr，然後是 1torr，因此在其他氮化的條件都一樣的情況下，不同壓力造成氮化層厚度的差異，明顯影響離子氮化對鐵鋁錳合金抗腐蝕能力的提升，所以氮化層越厚，對於鐵鋁錳合金本身基材的保護更為優異。

4-5-2 極化後微觀分析

圖 4-19 為 450°C-12h-aging 經過極化測試後的 SEM 圖，很明顯看出從晶界部分開始往內部腐蝕，甚至連基材表面也都有相當嚴重的腐蝕孔洞；而圖 4-20、4-21、4-22 分別為 1torr、4torr 和 6torr 試片經過極化測試後的 SEM 圖，可以明顯看出與未氮化的試片有明顯差異，表面受到腐蝕的情形沒有那麼劇烈，代表離子氮化對鐵鋁錳合金的抗腐蝕能力有明顯幫助；其中 4torr 的試片在晶粒內有大量但是微小的腐蝕孔洞，晶界部分也有明顯的腐蝕情形，而在 6torr 的試片中，其晶粒內部開始出現較大的腐蝕孔洞，晶界部分的腐蝕則明顯加深，在 1torr 的試片則可清楚看出晶粒內的腐蝕孔洞已增大到幾乎連成一片，晶界也被腐蝕到看不太出來。綜合上述，4torr 條件下的試片具有最好的抗腐蝕能力，此結果與電化學腐蝕動態極化曲線結果符合。

4-5-3 3.5% NaCl 中浸蝕後微觀分析

由圖 4-23~4-25 可以看到未氮化的試片在 3.5%NaCl 浸蝕 24~72 小時後，一開始就明顯有大面積的腐蝕狀況，其中白色的部分為試片原本的表面，深色的部分

則為遭受腐蝕的部分；隨著時間加長，根據表 4-5 可以看到遭到腐蝕的面積由原先 42%（24 小時）增加到 75.4%（72 小時）。由圖 4-26~4-28 可以看到離子氮化壓力為 1torr 的試片在 3.5%NaCl 浸蝕 24~72 小時後，晶界上明顯開始有腐蝕的情形發生，晶粒裡面也有微小的腐蝕孔洞，而隨著時間增加，晶界腐蝕加深，晶粒裡面的腐蝕孔洞也增大，根據表 4-5 可以看到遭到腐蝕的區域面積由原先 11.2%（24 小時）增加到 30.7%（72 小時）。由圖 4-29~4-31 可以看到離子氮化壓力為 4torr 的試片在 3.5%NaCl 浸蝕 24~72 小時後，一開始只有晶界上有些許腐蝕的情形，晶粒內幾乎沒有腐蝕孔洞產生，隨時間增長，晶粒內的腐蝕孔洞開始增加，不過仍然只是微小的孔洞，根據表 4-5 可以看到遭到腐蝕的面積由原先 6.9%（24 小時）增加到 19.7%（72 小時），明顯遭受腐蝕面積減小。由圖 4-32~4-34 可以看到離子氮化壓力為 6torr 的試片在 3.5%NaCl 浸蝕 24~72 小時後，可以看到晶界和晶粒內有明顯的腐蝕孔洞，但數量仍算微量，隨時間增加，腐蝕孔洞開始加深，晶界也受到嚴重腐蝕，根據表 4-5 可以看到遭到腐蝕的面積由原先 7.5%（24 小時）增加到 24.6%（72 小時），比 4torr 的試片略增加一些，但仍比 1torr 和未氮化的試片優秀。綜合上述，發現離子氮化能有效增強鐵鋁錳試片的抗腐蝕能力，而由於 4torr 的氮化層最厚，所以表面腐蝕的情形較不明顯，至於氮化層最薄的 1torr，很明顯有大面積的腐蝕產生。

4-5-4 1% HCl 中浸蝕後重量損失分析

圖 4-35 為試片在 1% HCl 中浸蝕 12~96 小時後的重量損失曲線圖；圖中可清楚看到兩部分，很明顯未氮化的試片在同樣時間下較有氮化的試片損失更多的重量，代表氮化層能有效保護鐵鋁錳合金免於遭受腐蝕；氮化後的試片，在 60 小時之前，三個條件下的試片損失的重量差不多，應該是由於氮化層仍未被腐蝕殆盡，基材仍舊受到保護，但是 60 小時之後，明顯發現 1torr 的試片其損失的重量有明顯加速的趨勢，而且其斜率與未氮化的試片相近，推測應該是由於 1torr 的氮化層僅有 4 μ m 左右，所以在 60 小時後其氮化層已遭到腐蝕殆盡，導致開始對

基材進行腐蝕，才會與未氮化的試片曲線斜率相近；而 4torr 和 6torr 試片的曲線則在 60 小時後仍然無明顯改變，是因為 4torr 和 6torr 試片的氮化層厚度分別為 12 μm 和 7 μm ，所以在經過 96 小時之後其氮化層仍舊可以保護基材免於遭受嚴重腐蝕。

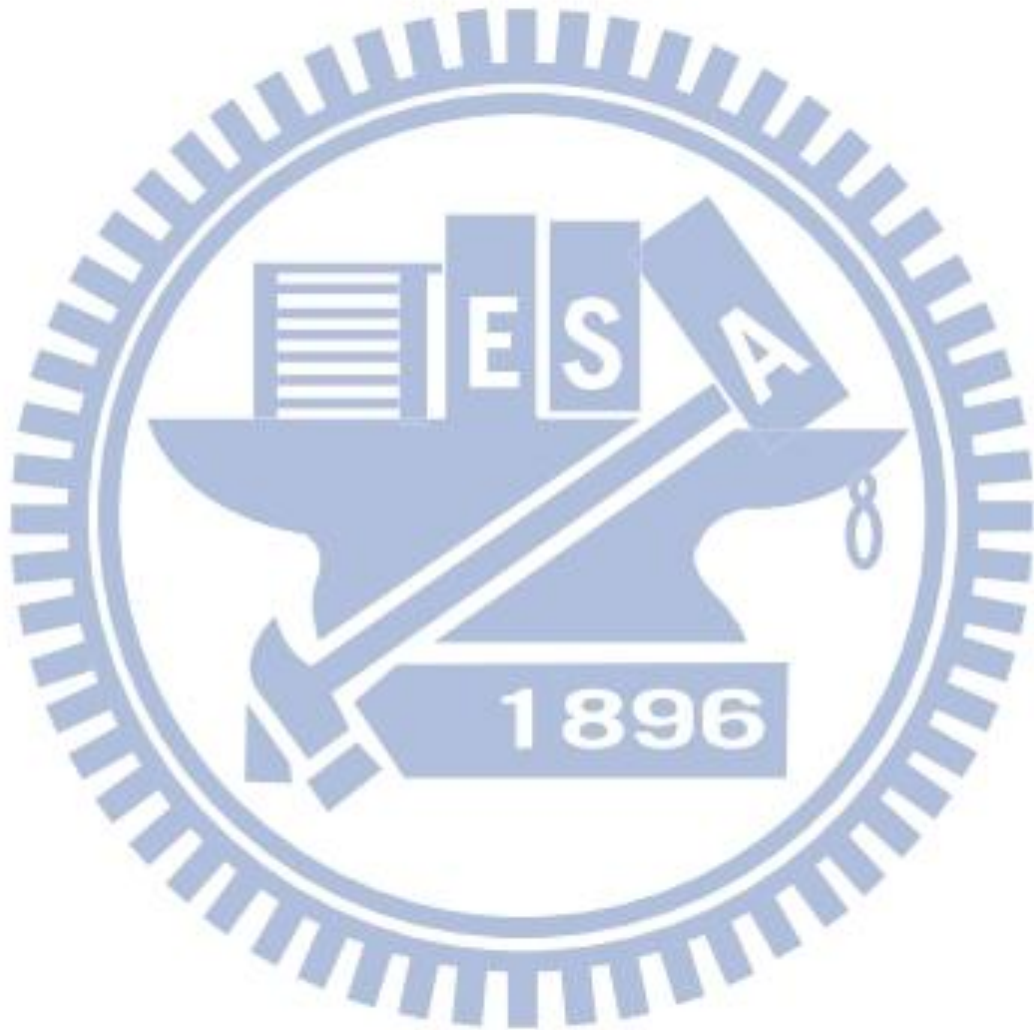


表 4-1 450°C-12h-1torr 氮化層 EDS 的成分重量百分比與原子百分比。

Element	Weight%	Atomic%
N	18.75	45.51
Al	7.38	9.29
Mn	22.18	13.73
Fe	51.69	31.47
Total	100.00	

表 4-2 450°C-12h-4torr 氮化層 EDS 的成分重量百分比與原子百分比。

Element	Weight%	Atomic%
N	16.66	40.93
Al	11.26	14.36
Mn	27.30	17.10
Fe	44.79	27.60
Total	100.00	

表 4-3 450°C-12h-6torr 氮化層 EDS 的成分重量百分比與原子百分比。

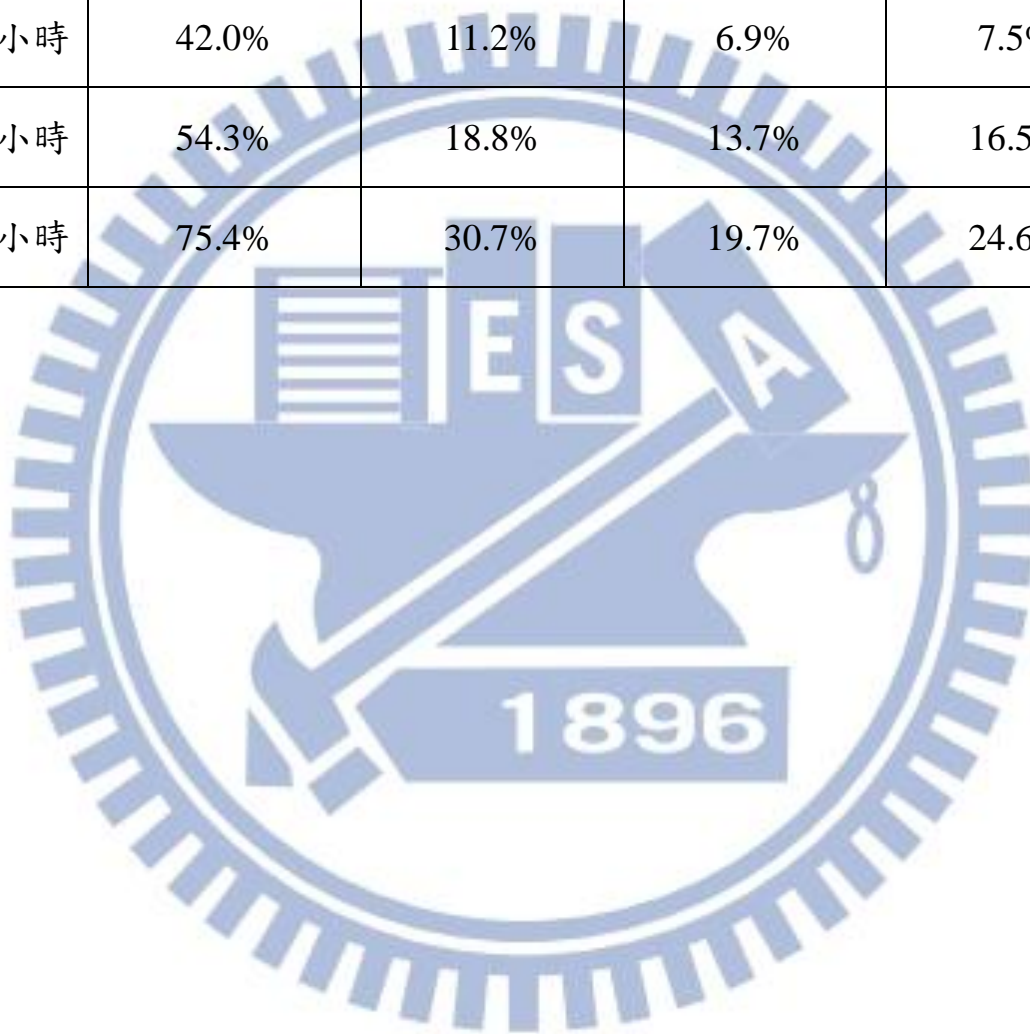
Element	Weight%	Atomic%
N	14.59	37.31
Al	11.09	14.72
Mn	29.92	19.50
Fe	44.40	28.47
Total	100.00	

表 4-4 未氮化 450°C-12h-aging 與 450°C-12h-1torr, 4torr, 6torr 氮化後鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中之極化曲線對應數值。

	E_{corr} (V)	E_{pit} (V)	$E_{\text{pit}}-E_{\text{corr}}$ (V)
aging	-0.715		
1torr	0.060	0.607	0.601
4torr	0.095	1.48	1.385
6torr	0.071	1.04	0.969

表 4-5 未氮化 450°C-12h-aging 與 450°C-12h-1torr, 4torr, 6torr 氮化後鐵鋁錳合金
在 3.5%NaCl 水溶液中浸蝕後腐蝕面積百分比。

	aging	1torr	4torr	6torr
24 小時	42.0%	11.2%	6.9%	7.5%
48 小時	54.3%	18.8%	13.7%	16.5%
72 小時	75.4%	30.7%	19.7%	24.6%



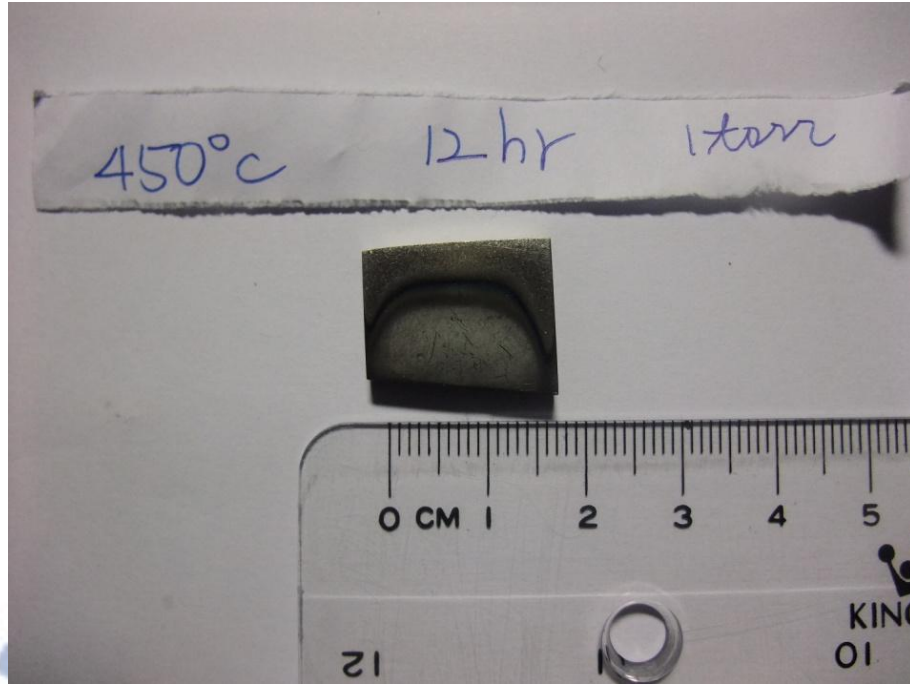


圖 4-1 450°C-12h-1torr 鐵鋁錳合金離子氮化後表面外觀。

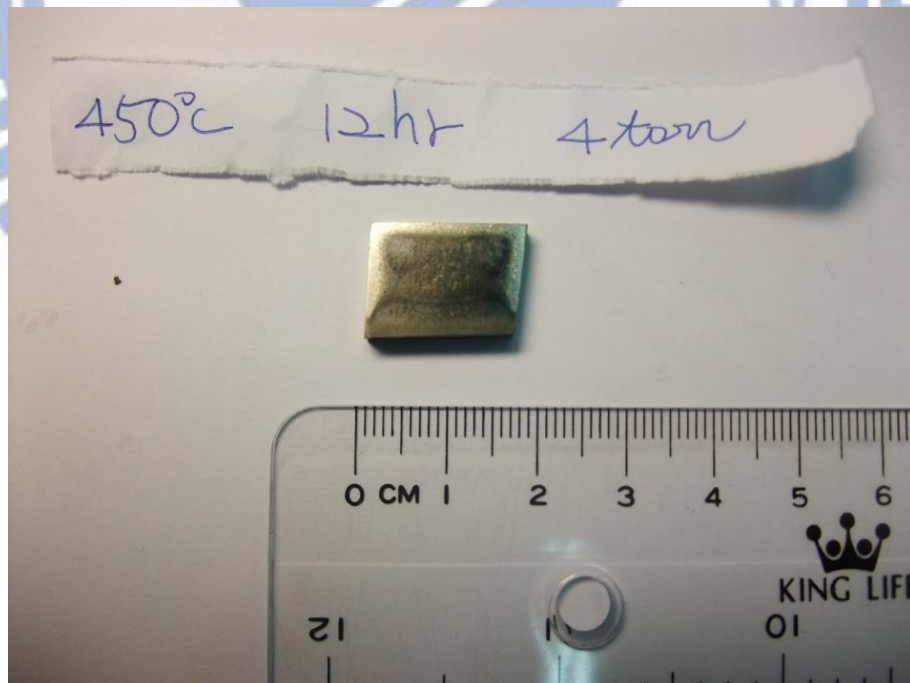


圖 4-2 450°C-12h-4torr 鐵鋁錳合金離子氮化後表面外觀。



圖 4-3 450°C-12h-6torr 鐵鋁錳合金離子氮化後表面外觀。

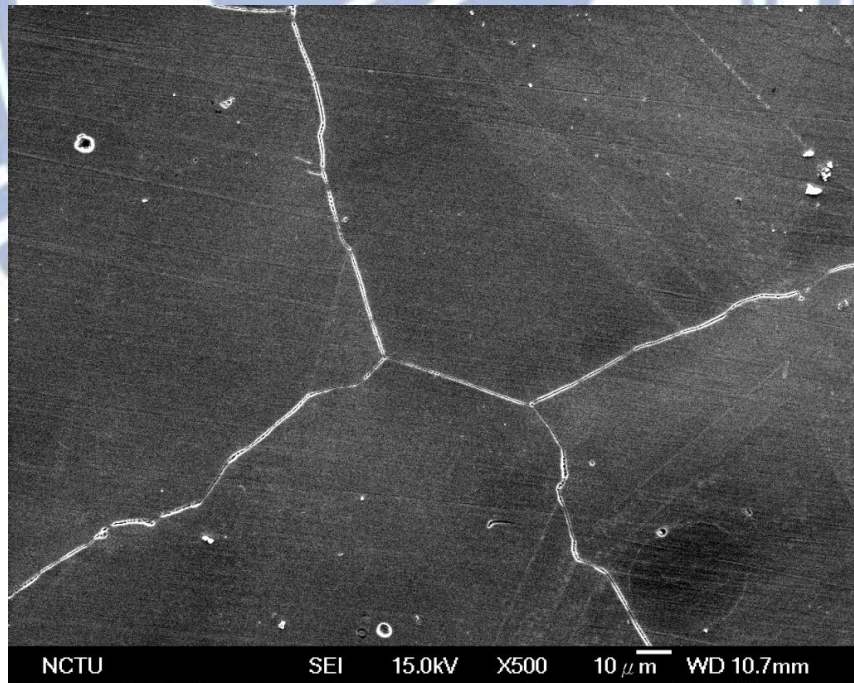


圖 4-4 450°C-12h-aging 鐵鋁錳合金表面 SEM 圖。

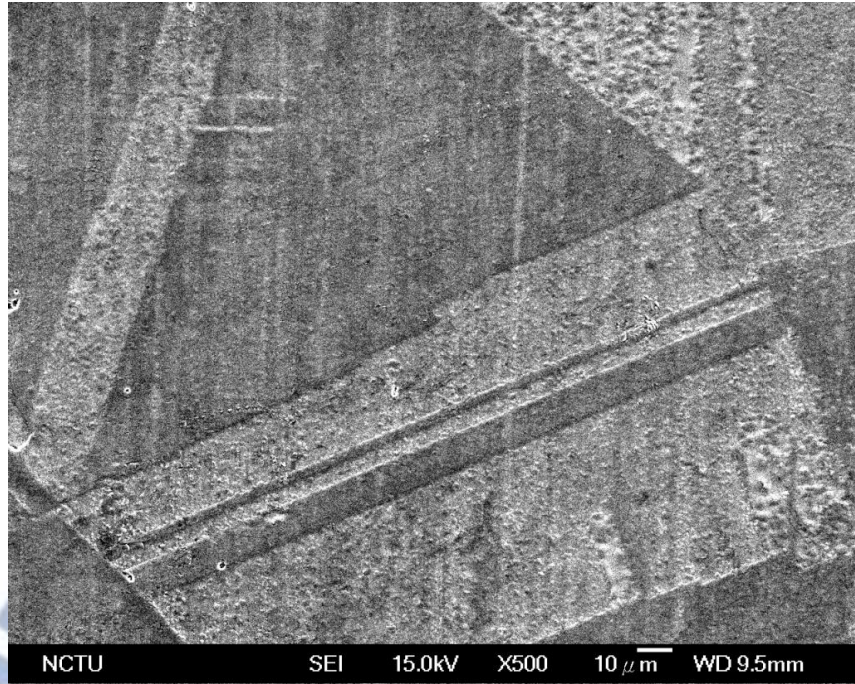


圖 4-5 450°C-12h-1torr 鐵鋁錳合金離子氮化後表面 SEM 圖。

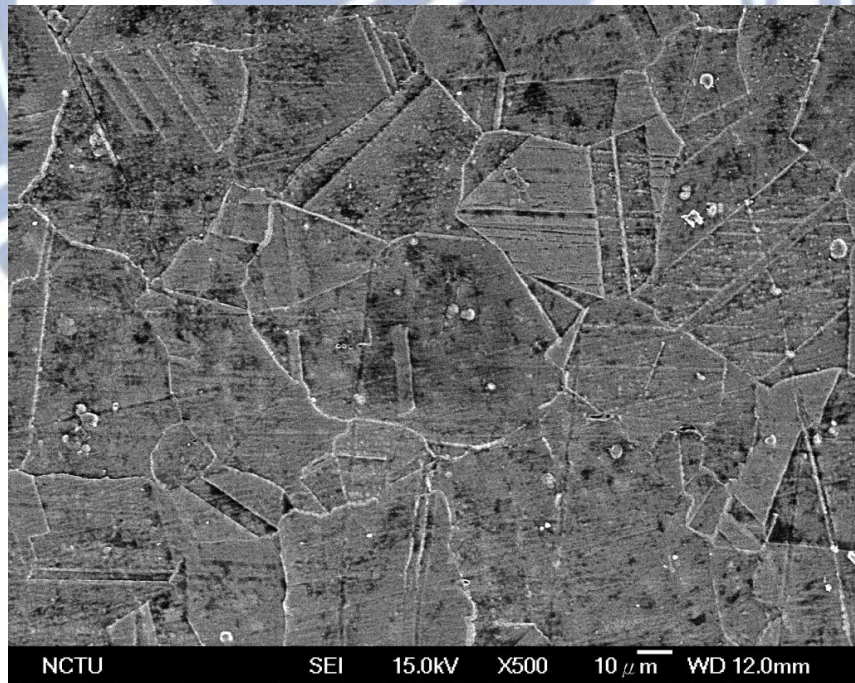


圖 4-6 450°C-12h-4torr 鐵鋁錳合金離子氮化後表面 SEM 圖。

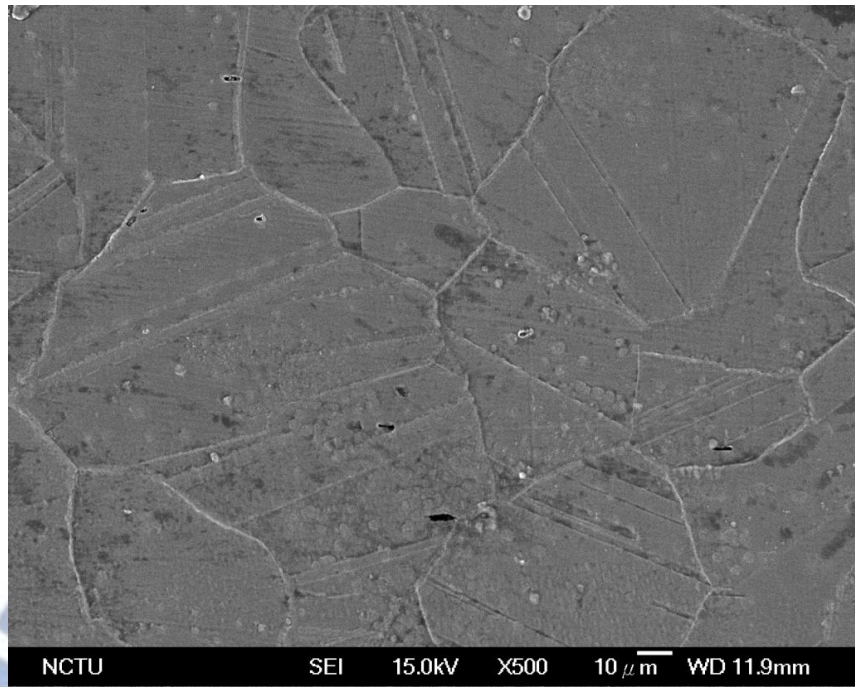


圖 4-7 450°C-12h-6torr 鐵鋁錳合金離子氮化後表面 SEM 圖。

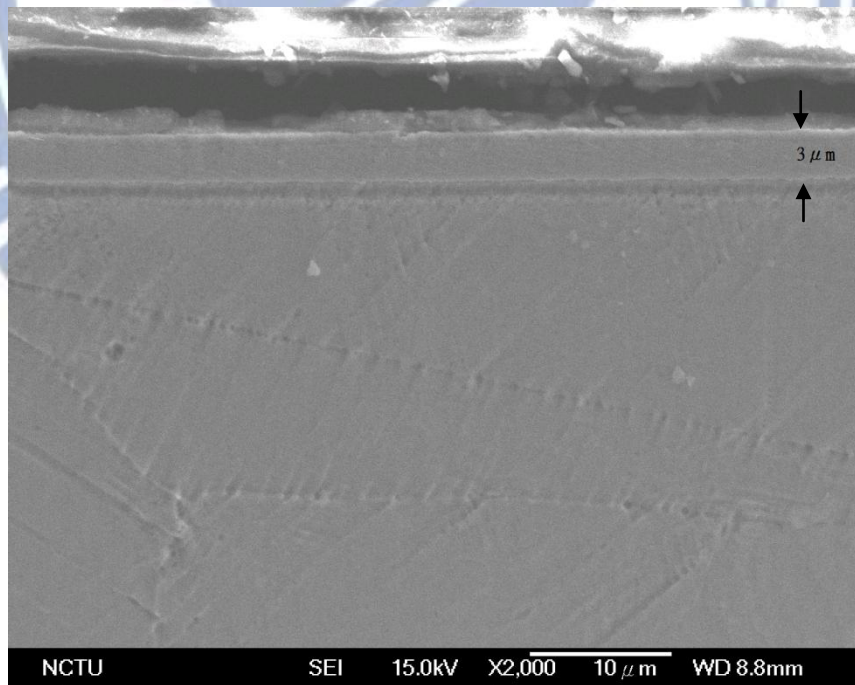


圖 4-8 450°C-12h-1torr 鐵鋁錳合金離子氮化後氮化層厚度之 SEM 圖。

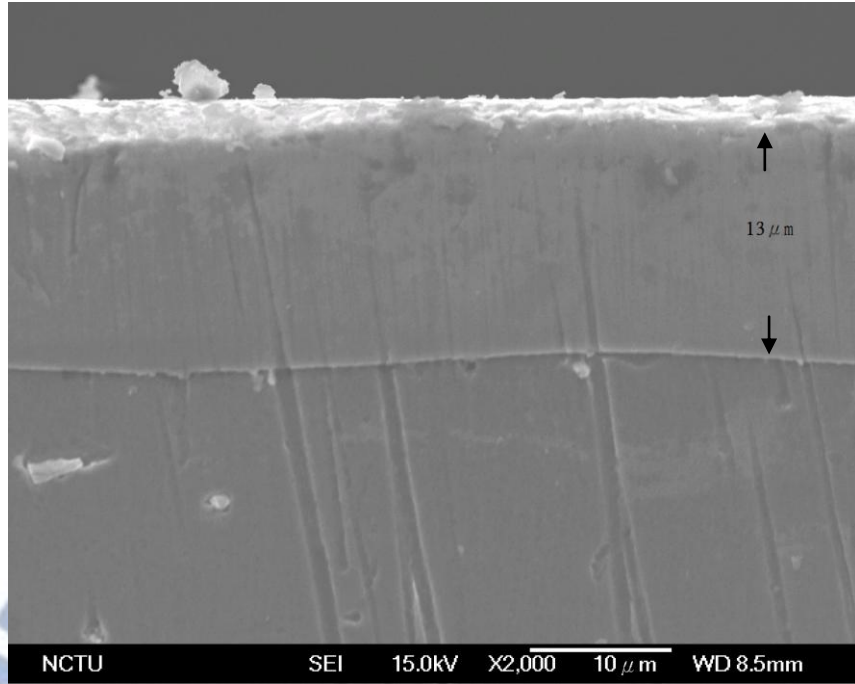


圖 4-9 450°C-12h-4torr 鐵鋁錳合金離子氮化後氮化層厚度之 SEM 圖。

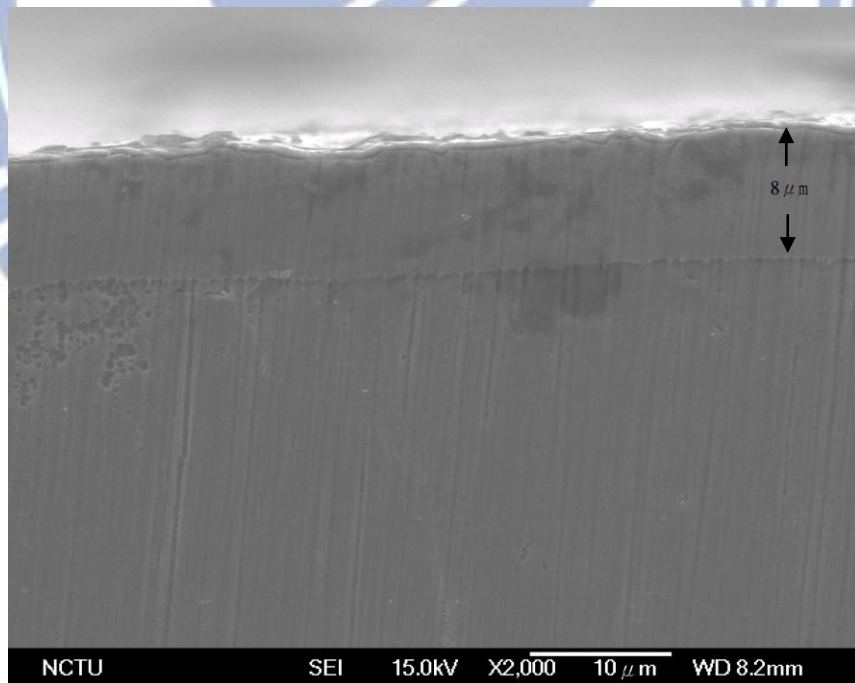


圖 4-10 450°C-12h-6torr 鐵鋁錳合金離子氮化後氮化層厚度之 SEM 圖。

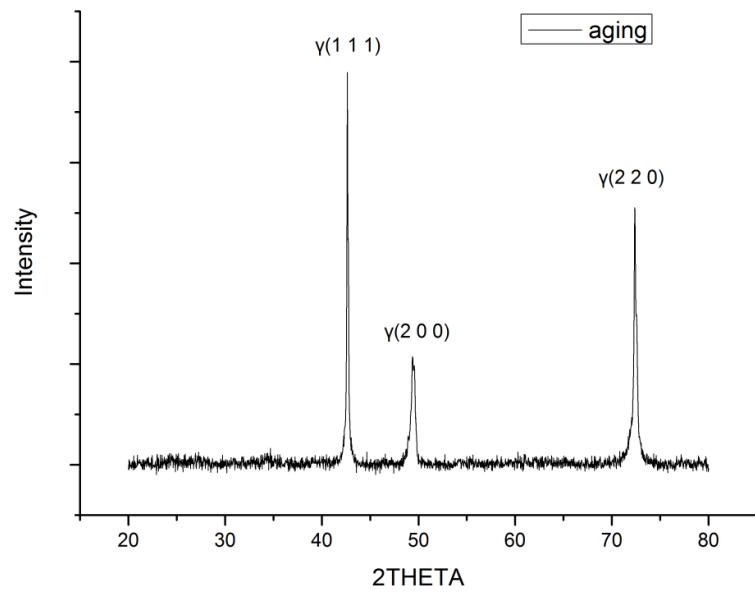


圖 4-11 450°C-12h-aging 鐵鋁錳合金 X 光繞射圖。

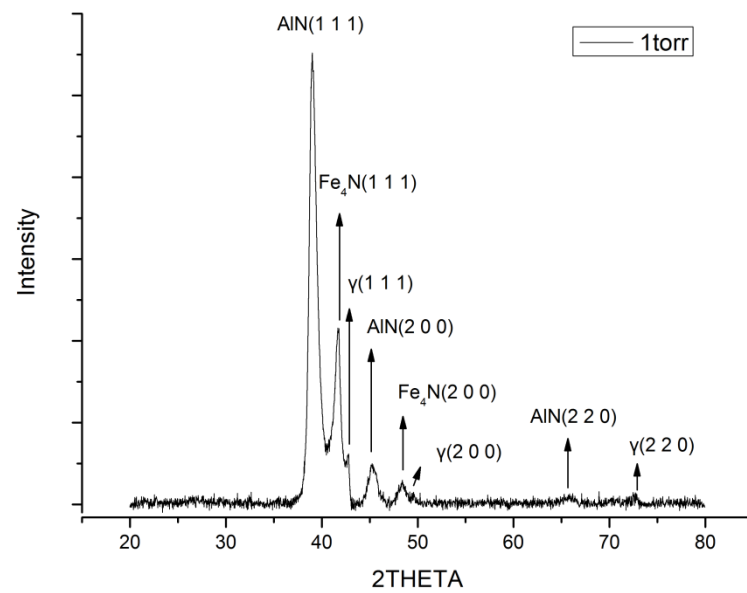


圖 4-12 450°C-12h-1torr 鐵鋁錳合金離子氮化後 X 光繞射圖。

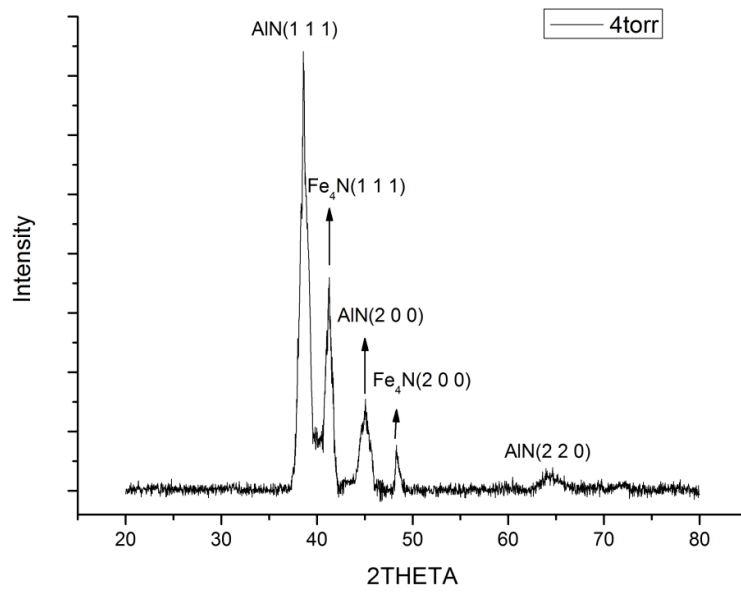


圖 4-13 450°C-12h-4torr 鐵鋁錳合金離子氮化後 X 光繞射圖。

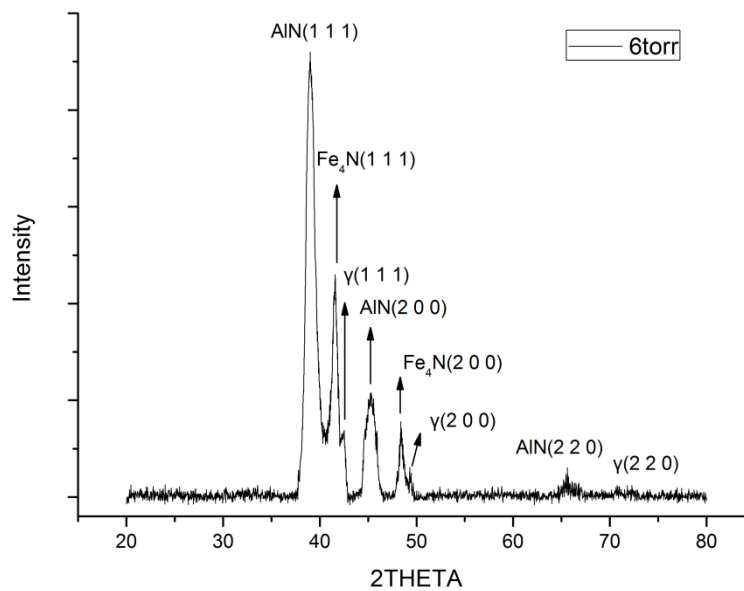


圖 4-14 450°C-12h-6torr 鐵鋁錳合金離子氮化後 X 光繞射圖。

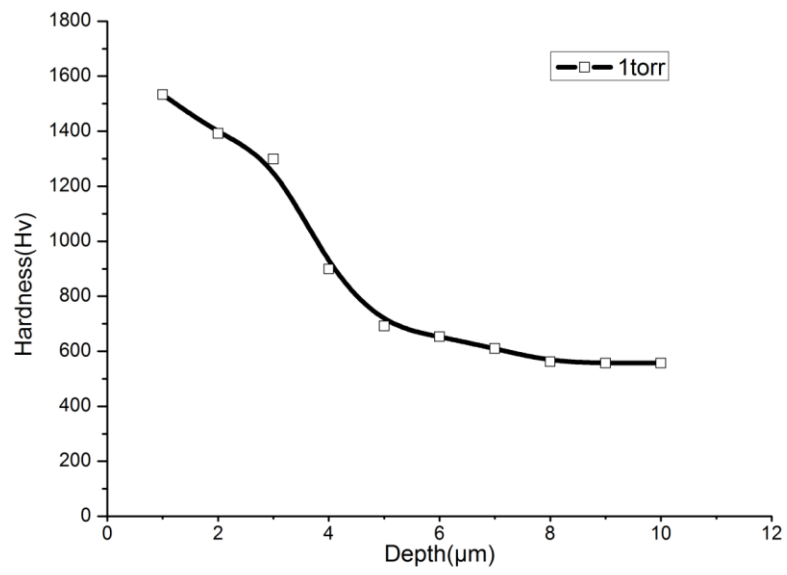


圖 4-15 450°C-12h-1torr 鐵鋁錳試片氮化後微硬度圖。

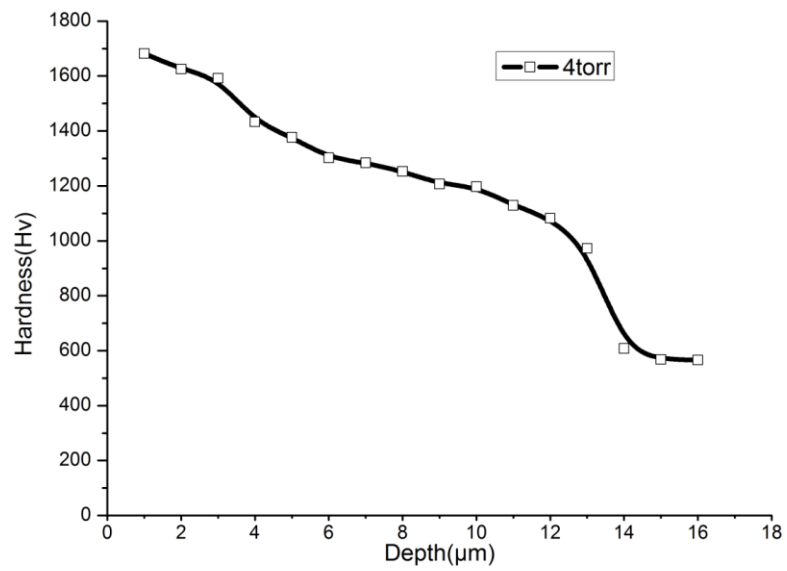


圖 4-16 450°C-12h-4torr 鐵鋁錳試片氮化後微硬度圖。

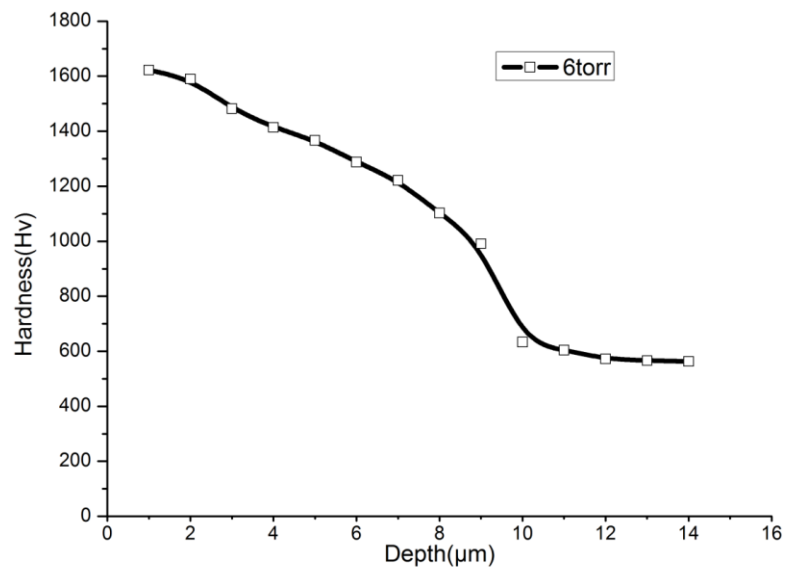


圖 4-17 450°C-12h-6torr 鐵鋁錳試片氮化後微硬度圖。

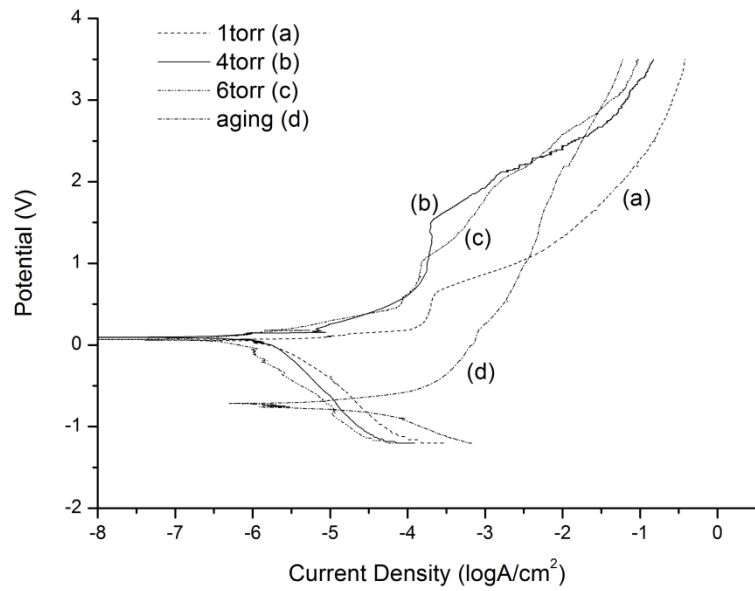


圖 4-18 未氮化 450°C-12h-aging 與 450°C-12h-1torr, 4torr, 6torr 氮化後鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中之極化曲線圖。

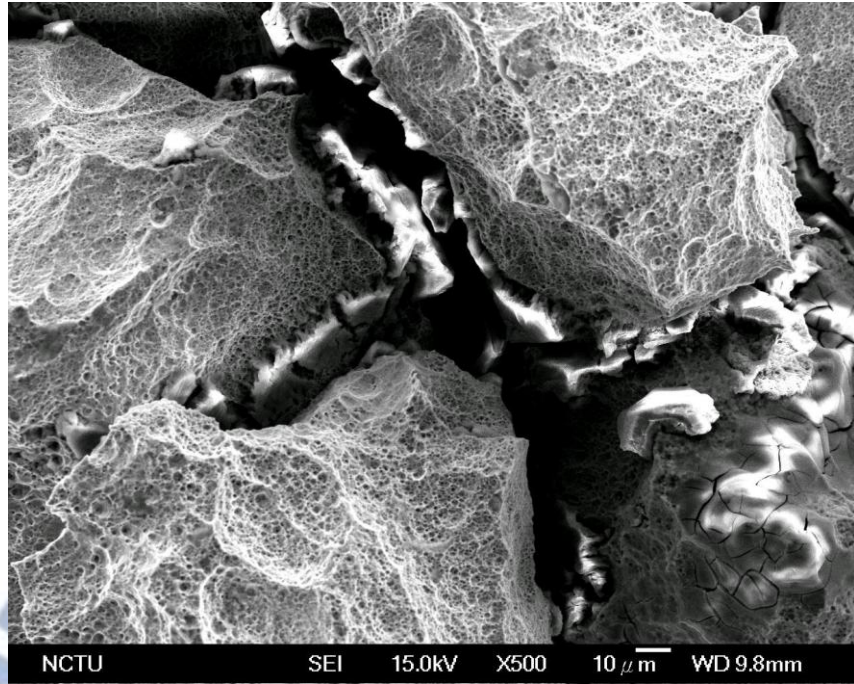


圖 4-19 450°C-12h-aging 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中極化後 SEM 圖。



圖 4-20 450°C-12h-1torr 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中極化後 SEM 圖。

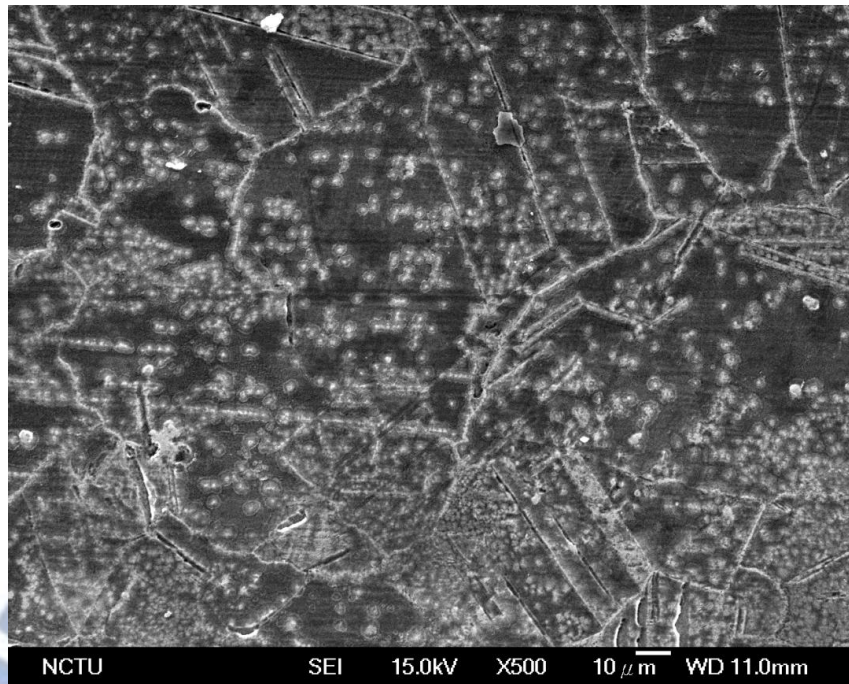


圖 4-21 450°C-12h-4torr 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中極化後 SEM 圖。

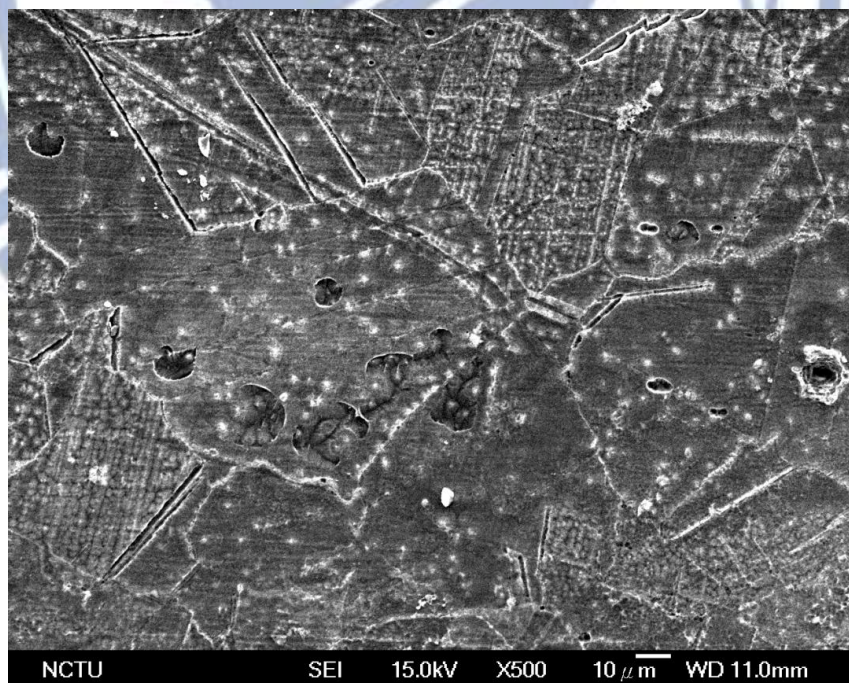


圖 4-22 450°C-12h-6torr 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中極化後 SEM 圖。

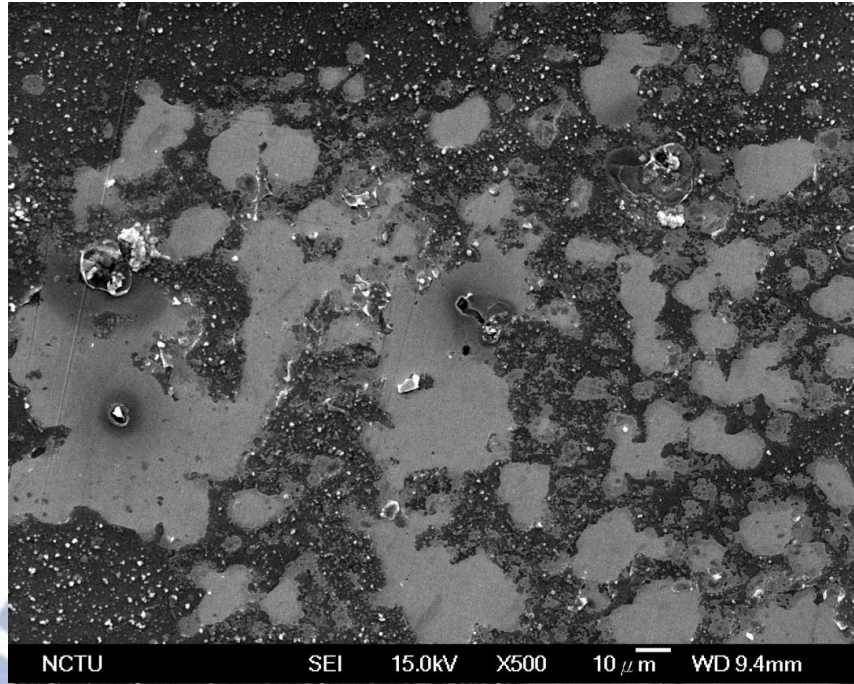


圖 4-23 450°C-12h-aging 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中浸蝕 24 小時後 SEM 圖。

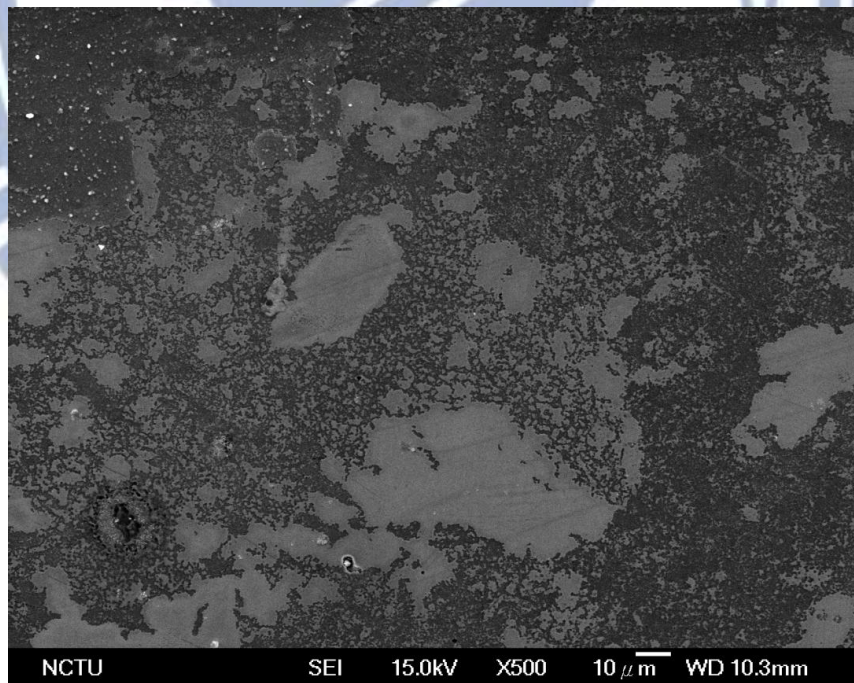


圖 4-24 450°C-12h-aging 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中浸蝕 48 小時後 SEM 圖。

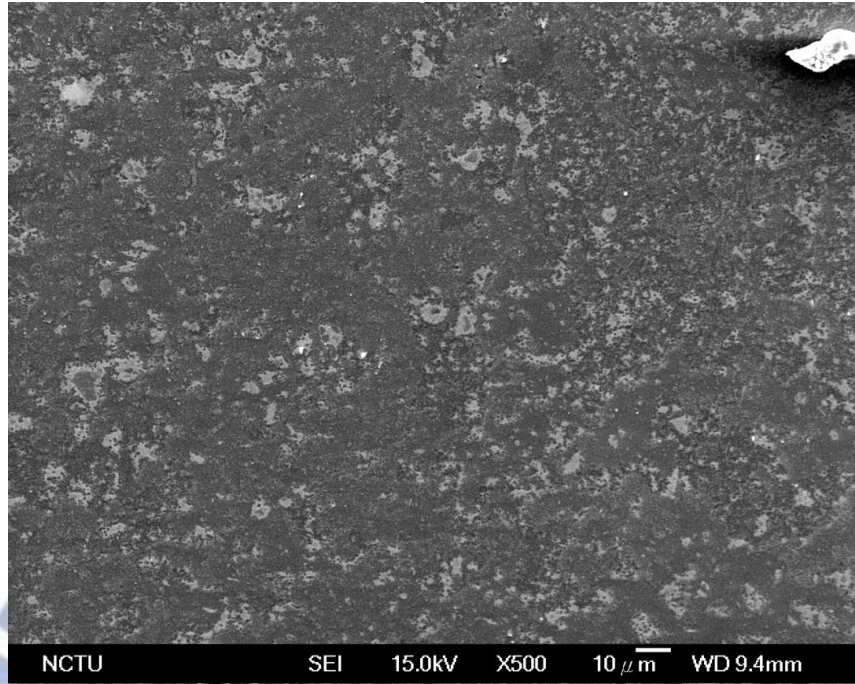


圖 4-25 450°C-12h-aging 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中浸蝕 72 小時後 SEM 圖。

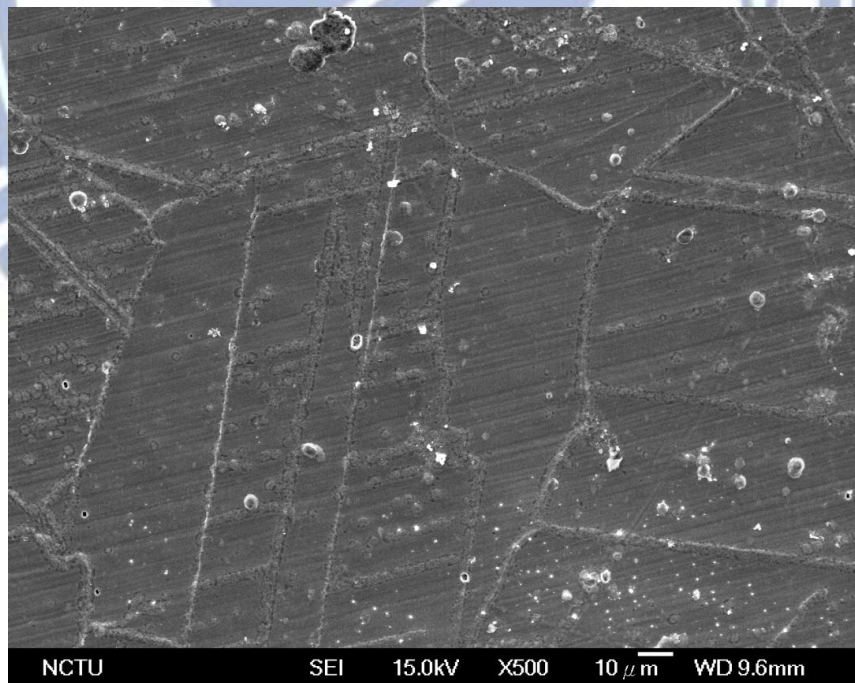


圖 4-26 450°C-12h-1torr 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中浸蝕 24 小時後 SEM 圖。

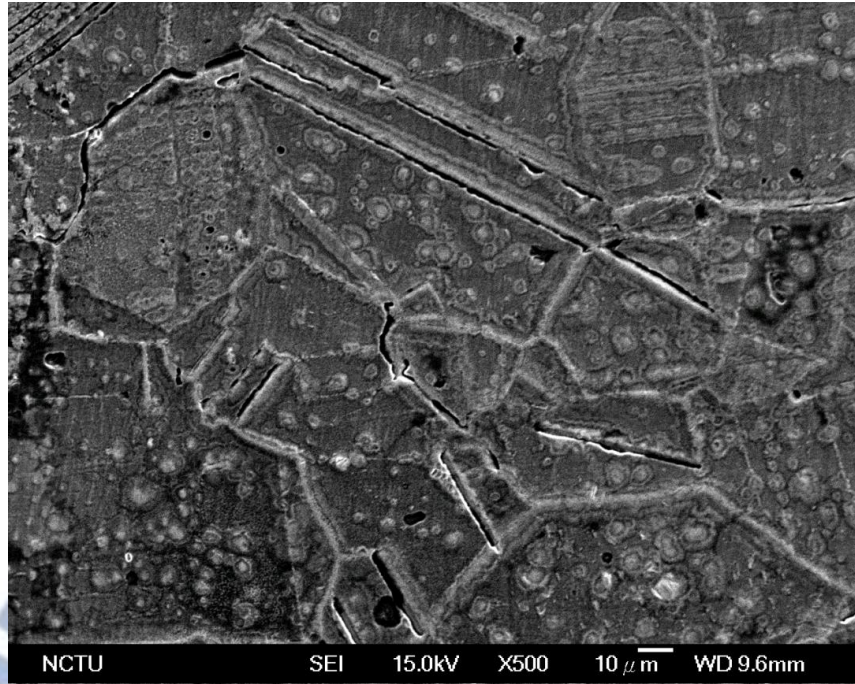


圖 4-27 450°C-12h-1torr 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中浸蝕 48 小時後 SEM 圖。



圖 4-28 450°C-12h-1torr 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中浸蝕 72 小時後 SEM 圖。

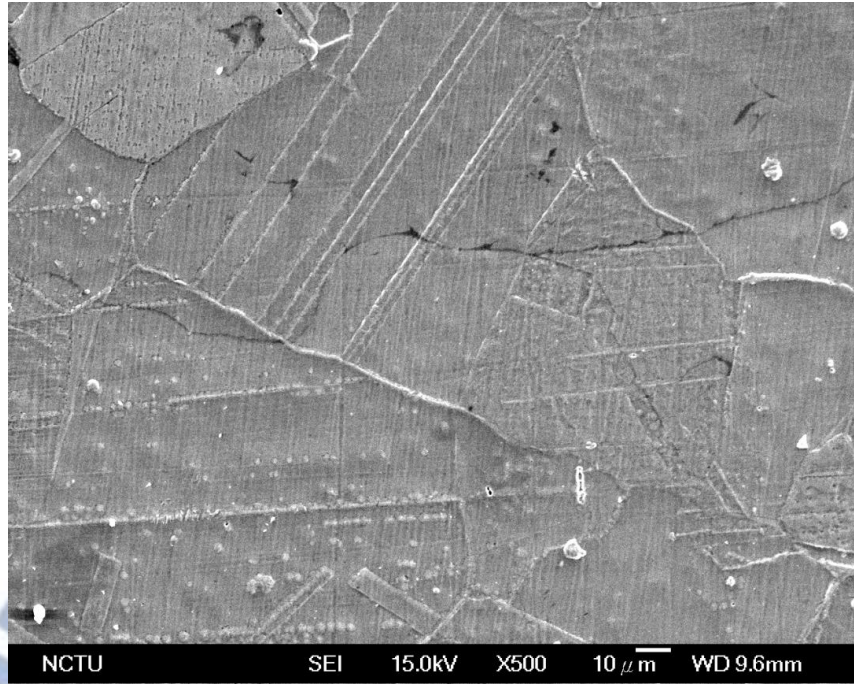


圖 4-29 450°C-12h-4torr 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中浸蝕 24 小時後 SEM 圖。

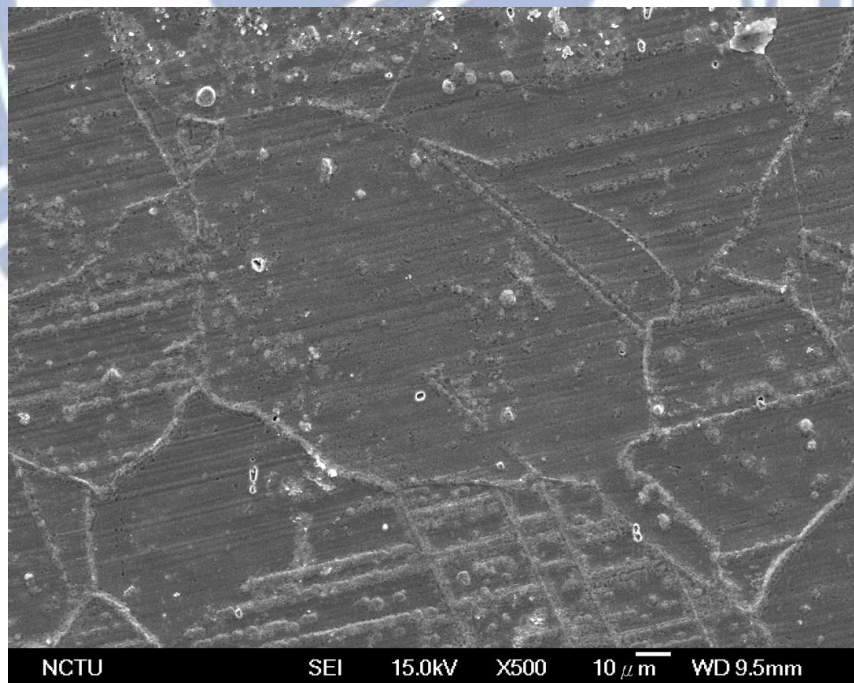


圖 4-30 450°C-12h-4torr 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中浸蝕 48 小時後 SEM 圖。

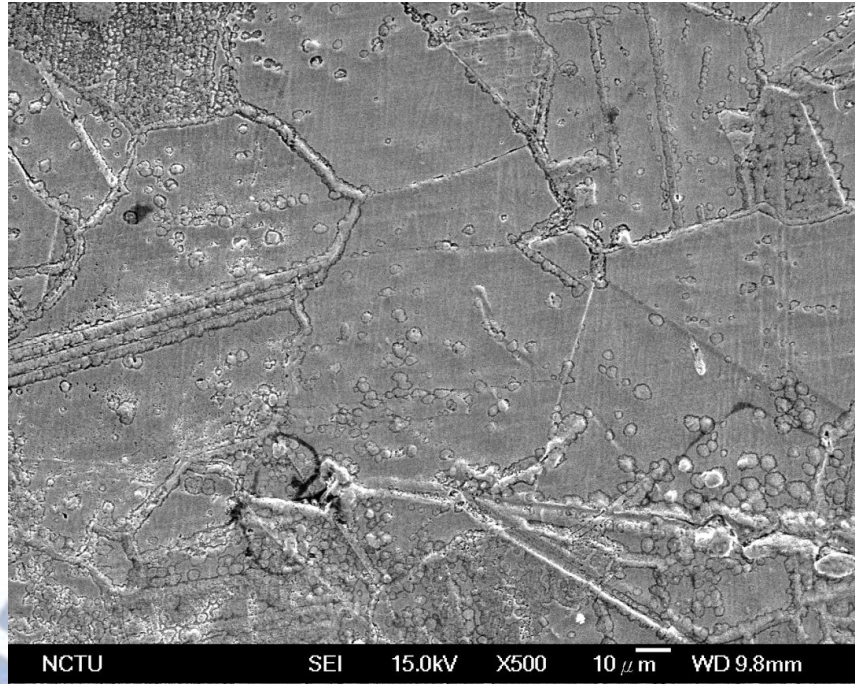


圖 4-31 450°C-12h-4torr 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中浸蝕 72 小時後 SEM 圖。

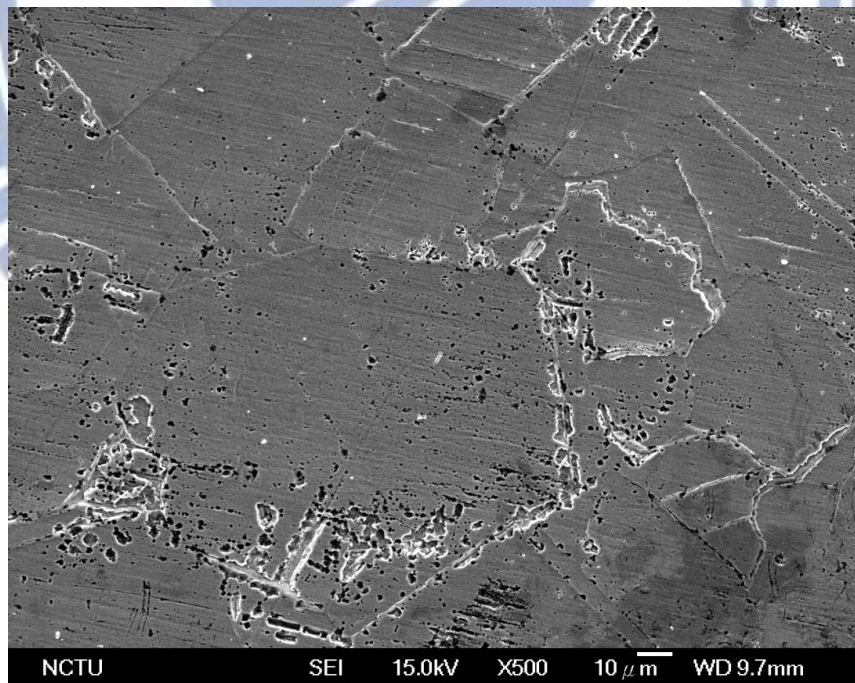


圖 4-32 450°C-12h-6torr 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中浸蝕 24 小時後 SEM 圖。

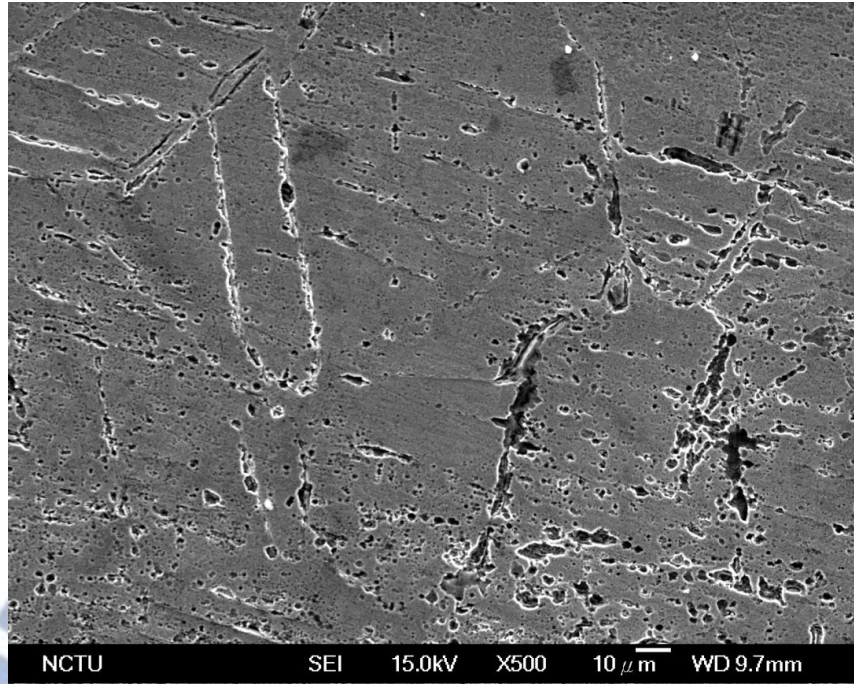


圖 4-33 450°C-12h-6torr 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中浸蝕 48 小時後 SEM 圖。

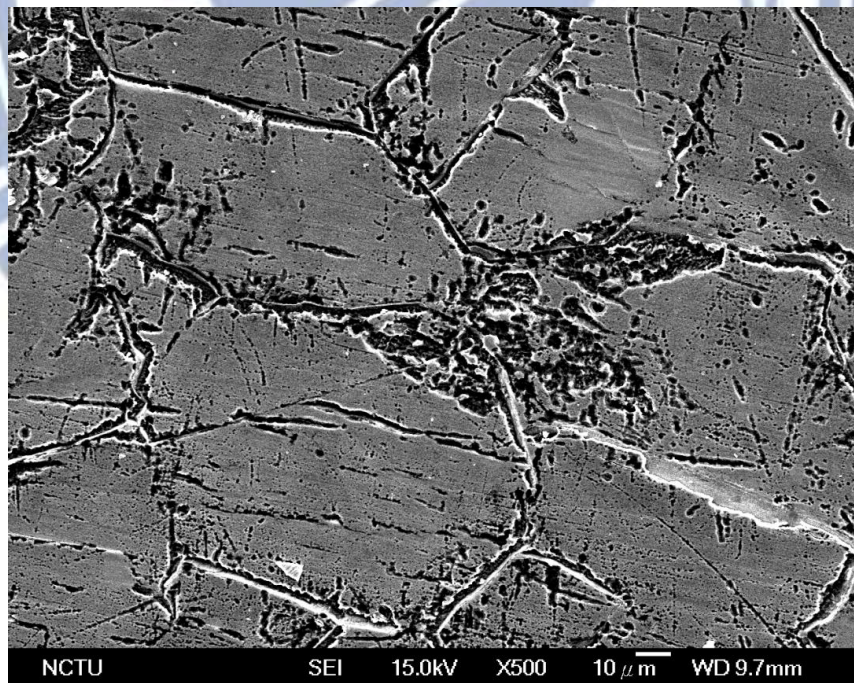


圖 4-34 450°C-12h-6torr 鐵鋁錳合金在 3.5%NaCl 水溶液中浸蝕 72 小時後 SEM 圖。

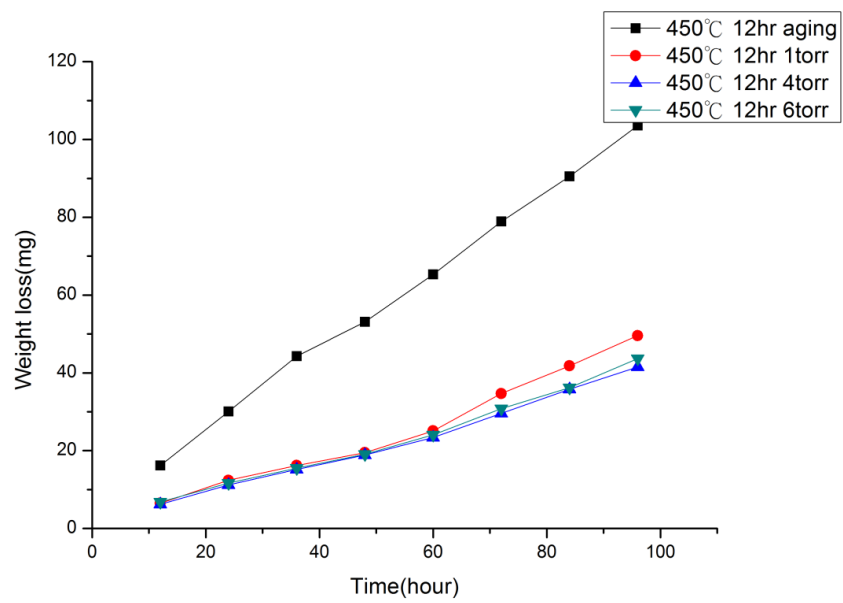


圖 4-35 未氮化 450°C-12h-aging 與 450°C-12h-1torr, 4torr, 6torr 氮化後鐵鋁錳合金在 1% HCl 水溶液中浸蝕 12~96 小時之重量損失曲線圖。



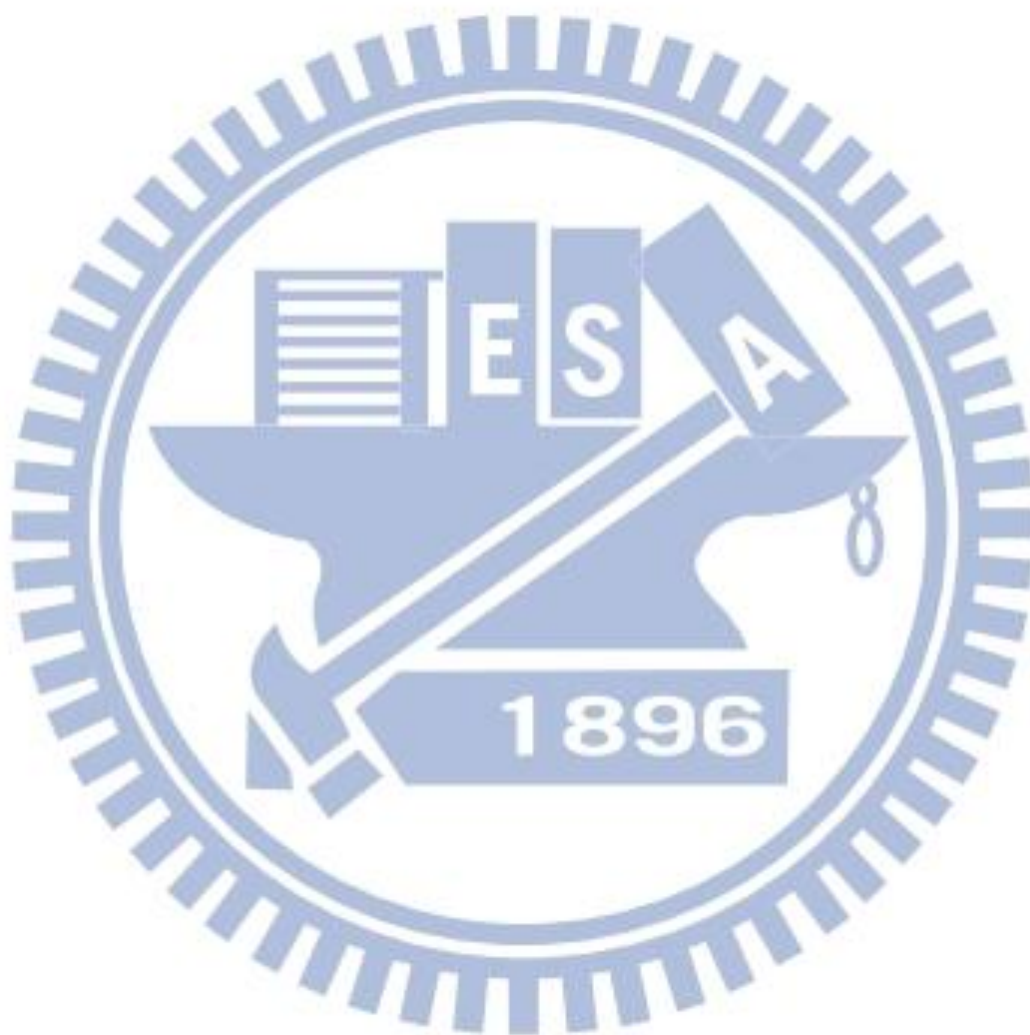
第五章 結論

本實驗在大氣熔煉鑄造而成的鐵-9 鋁-30 錳-1.8 碳之鐵鋁錳合金，經過均質、熱軋與固溶處理後，在 450°C 不同離子氮化壓力（1torr、4torr、6torr）下進行 12 小時表面離子氮化後，進行微結構觀察、機械性質與抗腐蝕能力測試後，得到以下結果：

1. 在不同離子氮化壓力下，在 4torr 的時候會得到最厚的氮化層（12~13 μm ），其次 6torr（7~8 μm ），最薄的為 1torr（3~4 μm ）；所以氮化層厚度在適當壓力下隨壓力減少而增加，但是當壓力太低時，則會因為離子蝕刻的影響而造成氮化層厚度銳減。
2. 鐵鋁錳合金經由表面離子氮化後，其 4torr 試片的表面硬度能夠由未氮化的 560Hv 提升到最高的 1682Hv，是由於氮化層內主要的結構為 AlN(1200Hv)，能夠有效提升鐵鋁錳合金的表面硬度；不過氮化層並非單一相，所以硬度會隨氮化層深度逐漸遞減，最後與基材本身硬度一樣。
3. 鐵鋁錳合金經過表面離子氮化後，經過 3.5%NaCl 極化測試，其 4torr 試片的腐蝕電位 (E_{corr}) 可以由 -0.715V 提升到 +0.095V，而且有明顯的鈍化區，其中以 4torr 的試片其鈍化區寬度可達到 1.385V 最為優異，大幅提升鐵鋁錳合金的抗腐蝕能力。
4. 經過 3.5%NaCl 浸蝕 24~72 小時測試，其 4torr 試片的表面腐蝕面積比率可以由原先未氮化試片的 42.0% 到 75.4% 減少為 6.9% 到 19.7%，有效減少浸蝕下所遭受腐蝕的區域，達到增加抗腐蝕能力。經過 1%HCl 浸蝕 12~96 小時測試，可以明顯看出離子氮化後試片所損失的重量遠小於未氮化之試片，可以有效抵抗 HCl 腐蝕。

綜合上述，得知在離子氮化壓力為 4torr 的時候，可以得到最好的抗腐蝕性質、機械性質與最厚的氮化層厚度，所以氮化層厚度在提升抗腐蝕能力和表面硬

度扮演重要的角色。



參考文獻

1. 劉偉隆等編譯，物理冶金，第三版，全華科技圖書，民國八十五年。
2. P.R.S Jackson, G.R. Wallwork, “High Temperature Oxidation of Iron-manganese-aluminum Based Alloys”, Oxidation of Metals, 21, pp. 135-170, 1984.
3. J. G. Duh, C. J. Wang, “Formation and Growth Morphology of Oxidation-induced Ferrite Layer in Fe-Mn-Al-Cr-C Alloys”, Journal of Materials Science , 25, pp. 2063-2070, 1990.
4. K. T. Luo, P. W. Kao and D. Gan, “Low Temperature Mechanical Properties of Fe-28Mn-5Al-1C Alloy “, Materials Science and Engineering, 151, pp. L15-L18, 1992.
5. Y. G. Kim, J. M. Han and J. S. Lee, “Composition and Temperature Dependence of Tensile Properties of Austenitic Fe-Mn-Al-C Alloys”, Materials Science and Engineering, 114, pp. 51-59, 1989.
6. K. Sato, K. Tagawa and Y. Inoue, “Spinodal Decomposition and Mechanical-properties of an Austenitic Fe-30wt-percent-Mn-9wt-percent-Al-0.9wt-percent-C Alloy”, Materials Science and Engineering, 114, pp. 45-50, 1989.
7. S. C. Chang, Y. H. Hsiau and M. T. Hahn, “Tensile and Fatigue Properties of Fe-Mn-Al-C Alloys”, Journal of Materials Science, 24, pp. 1117-1120, 1989.
8. T. F. Liu and C. C. Wu, “ β -Mn Structure in an Fe-Al-Mn-Cr Alloy”, Scripta Metallurgica, 23, pp. 1087-1092, 1989.
9. K. Sato, K. Tagawa and Y. Inoue, “Age Hardening of an Fe-30Mn-9Al-0.9C Alloy by Spinodal Decomposition”, Scripta Metallurgica, 22, pp. 899-902, 1988.

10. 吳忠春，「鋁錳和鐵鋁鎳合金相變態」，國立交通大學，博士論文，民國八十年。
11. S. C. Chen, C. C. Wu and T. F. Liu, "Phase Transformation of an Fe-Mn-Al Alloy at High Temperature", Proc. of the 1989 Annual Conf. of the Chinese Soc. for Mater. Sci., pp. 41-44, 1989.
12. T. F. Liu and C.M. Wan, "DO₃ Structure in an Fe-Al-Mn-Cr Alloy", Scripta Metallurgica, 19, pp. 805-810, 1985.
13. C.C. Wu, C. F. Liu and Y. F. Lai, "Observing the DO₃ Phase in Fe-Mn-Al Alloys", Materials Science and Engineering, 337, pp. 281-286, 2002.
14. W.C. Cheng and H.Y. Lin, "The Precipitation of FCC Phase from BCC Matrix in an Fe-Mn-Al Alloy", Materials Science and Engineering, 323, pp. 462-466, 2002.
15. Y.L. Lin and C.P. Chou, "Phase Decompositions of Fe-Mn-Al-Ni Ordered Alloy", Scripta Metallurgica et Materialia, 25, pp. 1669-1674, 1991.
16. Y.L. Lin and Chang-Pin Chou, "DO₃-B₂-alpha-phase Transition in an Fe-Mn-Al-C Weldment", Scripta Metallurgica et Materialia, 28, pp. 1261-1266, 1993.
17. 鄭又仁，「鐵-15 錳-8 鋁-10 鈷-1 碳合金規律化相變態之研究」，南台科技大學，碩士論文，民國九十六年。
18. A. Inoue, Y. Kojima, T. Minemura and T. Masumoto, "Microstructure and Mechanical Properties of Ductile Ni₃Al-type Compound in Fe-(Ni,Mn)-Al-C Systems Rapidly Quenched from Melts", Metallurgical and Materials Transactions A, 12, pp. 1245-1253, 1981.
19. R. E. Cairns and J. L. Ham, "Aluminum- Manganese-Iron Alloys", United State Patent, No.3111405, 1963.

20. C. Y. Chao, C. N. Hwang and T. F. Liu, "Grain Boundary Precipitation in an Fe-7.8Al-31.7Mn-0.54C Alloy", Scripta Metallurgica et Materialia, 28, pp. 109-114, 1993.
21. 吳忠春，趙志燁，黃志能，劉增豐，「合金元素對鐵錳鋁碳合金鑄件顯微結構的影響」，鑄工，第 23 卷第 1 期，第 21-29 頁，民國八十六年。
22. 王柏凱，「鐵錳鋁合金之高速撞擊與破壞行為研究」，國立屏東科技大學，碩士論文，民國九十三年。
23. J. Charles and A. Berghezan, "Nickel-free Austenitic for Cryogenic Applications: The Fe-23Mn-5Al-0.2C Alloys", Cryogenics, 21, pp. 278-280, 1981.
24. Y. G. Kim, Y. S. Park and J. K. Han, "Low Temperature Mechanical- behavior of Microalloyed and Controlled-Rolled Fe-Mn-Al-C-X Alloys", Metallurgical and Materials Transactions A, 16, pp. 1689-1693, 1985.
25. G. L. Kayak, "Fe-Mn-Al Precipitation-hardening Austenitic Alloys", Metal Science and Heat Treatment, 2, pp. 95-97, 1969.
26. X. J. Liu, S. M. Hao, L. Y. Xu. Y. F. Guo and H. Chen, "Experimental study of the Phase Equilibria in the Fe-Mn-Al System", Metallurgical and Materials Transactions A, 27, pp. 2429-2435, 1996.
27. Y. J. Chang, "An Electron Microscopic Investigation of Order-disorder Transformation in a Fe-Si-Al Alloy and of its Dislocation Configurations", Acta Metallurgica, 30, pp.1185-1192, 1982.
28. D. J. Schmatz, "Structure and Properties of Austenitic Alloys Containing Aluminum and Silicon", Transactions of the ASM, 52, pp. 898-910, 1960.
29. S. K. Banerji, "An Austenitic Stainless Steel without Nickel and Chromium", Metal Progress, 113, pp. 59-62, 1978.
30. J. S. Dunning, M. L. Glenn, and H. W. Leavenworth, Jr., "Substitutes for Chromium in Stainless-steels", Metal Progress, 126, pp. 19-24, 1984.

31. 方俊雄，「鐵-9 鋁-30 錳-1 碳-12 鈷合金相變化」，國立屏東科技大學，碩士論文，民國九十三年。
32. 許志宏，「碳鉻合金元素對鐵-9.0 鋁-30.0 錳合金高溫顯微結構之影響」，國立屏東科技大學，碩士論文，民國九十三年。
33. Y.S. Zhang, X.M. Zhu, “Effect of Alloying Elements on the Electrochemical Polarization Behavior and Passive Film of Fe–Mn Base Alloys in Various Aqueous Solutions”, Corrosion Science, 46, pp. 853-876, 2004.
34. C.J. Wang, J.G. Duh, “Nitriding in the High Temperature Oxidation of Fe-31Mn-9Al-6Cr Alloy”, Journal of Materials Science, 23, pp.769-775, 1988.
35. Y.H. Zhang, X.M. Zhu, and S. Zhong, “Electrochemical Polarization and Passive Film of a Cryogenic and Nonmagnetic Steel in Aqueous-Solution”, Steel Research, 64, pp. 564-569, 1993.
36. Y.S Zhang, X.M Zhu, “Electrochemical Polarization and Passive Film Analysis of Austenitic Fe–Mn–Al Steels in Aqueous Solutions”, Corrosion Science, 41, pp. 1817-1833, 1999.
37. R.K. You, S.M. Chu, Po-We Kao, D. Gan and H. Chang, “{111} Cracking of Fe-30Mn-10Al-1C-1Si alloy at Cryogenic Temperatures”, Scripta Metallurgica, 22, pp. 995-998, 1988.
38. J.Y. Liu, S.C. Chang, “The Effect of Carbon Containing Atmosphere on the Structure and Mechanical Properties of Fe-32Mn-9.4Al-1C-1.27Si Alloy”, Journal of Materials Science, 31, pp. 4159-4164, 1996.
39. Y.S. Zhang, X.M. Zhu, M. Liu, R.X. Che, “Effects of Anodic Passivation on the Constitution, Stability and Resistance to Corrosion of Passive Film formed on an Fe-24Mn-4Al-5Cr Alloy”, Applied Surface Science, 222, pp. 89-101, 2004.

40. Y.F. Cheng, F.R. Steward, "Corrosion of Carbon Steels in High-temperature Water Studied by Electrochemical Techniques", Corrosion Science, 46, pp. 2405-2420, 2004.
41. C.S. Wang et al., "Effect of Chromium Content on Corrosion Behaviors of Fe-9Al-30Mn-(3,5,6.5,8)Cr-1C Alloys", Materials Transactions, 48, pp. 2973-2977, 2007.
42. Y.H. Tuan et al., "Corrosion Behaviors of Austenitic Fe-30Mn-7Al-Xcr-1C Alloys in 3.5% NaCl Solution", Materials Chemistry and Physics, 114, pp. 595-598, 2009.
43. 蔡政堯, 「鋁及鉻含量對鐵-錳-鋁-碳合金腐蝕及機械性質之影響」, 國立交通大學材料科學與工程研究所, 碩士論文, 民國九十四年。
44. 王喬立, 「鐵-9 鋁-30 錳-6 鉻-1.8 碳合金之顯微結構與抗腐蝕性質」, 國立交通大學材料科學與工程研究所, 碩士論文, 民國九十九年。
45. 陳彥伸, 「鐵基形狀記憶合金離子氮化及抗沖蝕性之研究」, 逢甲大學材料科學研究所, 碩士論文, 民國九十一年。
46. 吳裕慶, 機械月刊, 第八卷第九期, 12-26頁, 民國七十一年。
47. A. Raveh, "Mechanism of Rf Plasma Nitriding of Ti-6Al-4V Alloy", Materials Science and Engineering, 167, pp. 155-164, 1993.
48. H. Michel, T. Czerwiec, M. Gantois, D. Ablitzer and A. Ricard, "Progress in the Analysis of the Mechanisms of Ion Nitriding", Surface and Coatings Technology, 72, pp. 103-111, 1995.
49. P. Bruzzoni, SP. Brühl, BJA. Gómez, L. Nosei, M. Ortiz, JN. Feugeas, "Hydrogen Permeation Modification of 4140 Steel by Ion Nitriding with Pulsed Plasmas", Surface and Coatings Technology, 110, pp. 13-18, 1998.
50. M. Van Stappen, B. Malliet, L. Stals, L. De Schepper, J. R. Roos, J. P. Celis, "Characterization of Tin Coatings Deposited on Plasma Nitrided Tool Steel Surfaces", Materials Science and Engineering, 140, pp. 554-562, 1991.

51. M. VanStappen, M. Kerkhofs, C. Quaeys and L. Stals, "Introduction in Industry of a Duplex Treatment Consisting of Plasma Nitriding and PVD Deposition of Tin", Surface and Coatings Technology, 62, pp. 655-661, 1993.
52. J. Moon, T. Ito, J. S. Ma and A. Hiraki, "Formation of Tin by Nitridation of Magnetron Sputtered Ti-Films using Microwave Plasma CVD", Journal of Crystal Growth, 115, pp. 589-595, 1991.
53. E. Lunarska and S. AL Ghanem, "Effect of PACVD Tin on Pitting Corrosion of High Alloyed Tool Steel", Physica Status Solidi A, 145, pp.587-594, 1994.
54. 何主亮，陳鉅昆，洪敏雄，「複合處理之技術發展及其可能之應用」，金屬熱處理，第68期(2001)，40-53頁，民國九十年。
55. M. Olzon-Dionysio, M. Campos, M. Kapp, S. de Souza, S.D. de Souza, "Influences of Plasma Nitriding Edge Effect on Properties of 316 L Stainless Steel", Surface & Coatings Technology, 204, pp. 3623-3628, 2010.
56. W. Liang, "Surface Modification of AISI 304 Austenitic Stainless Steel by Plasma Nitriding", Applied Surface Science, 211, pp. 308-314, 2003.
57. C.X. Li, T. Bell, "Corrosion Properties of Active Screen plasma Nitrided 316 Austenitic Stainless Steel", Corrosion Science, 46, pp. 1527-1547, 2004.
58. L. Shen, L. Wang, Y. Wang, C.H. Wang, "Plasma Nitriding of AISI 304 Austenitic Stainless Steel with Pre-shot Peening", Surface & Coatings Technology, 204, pp. 3222-3227, 2010.
59. L. Nosei, S. Farina, M. Avalos, L. Nachez, B.J. Gomez, J. Feugeas, "Corrosion Behavior of Ion Nitrided AISI 316L Stainless Steel", Thin Solid Films, 516, pp. 1044-1050, 2008.

60. M. Olzon-Dionysio, S.D. de Souza, R.L.O. Basso, S. de Souza, “Application of Mössbauer Spectroscopy to the study of Corrosion Resistance in NaCl Solution of Plasma Nitrided AISI 316L Stainless Steel”, Surface & Coatings Technology, 202, pp. 3607-3614, 2008.
61. E. Skolek-Stefaniszyn, J. Kaminski, J. Sobczak, T. Wierzchon, “Modifying the Properties of AISI 316L Steel by Glow Discharge Assisted Low-Temperature Nitriding and Oxynitriding”, Vacuum, 85, pp. 164-169, 2010.
62. M. Kuczynska-Wydorska, J. Flis, “Corrosion and Passivation of Low-Temperature Nitrided AISI 304L and 316L Stainless Steels in Acidified Sodium Sulphate Solution”, Corrosion Science, 50, pp. 523-533, 2008.
63. A. Ramchandani, J.K. Dennis, “Nitriding of Austenitic Stainless-steel”, Heat Treatment of Metals, 15, pp. 34-38, 1988.
64. A.M. Kliauga, M. Pohl, “Effect of Plasma Nitriding on Wear and Pitting Corrosion Resistance of X2 CrNiMoN 22 5 3 Duplex Stainless Steel”, Surface & Coatings Technology, 98, pp. 1205-1210, 1998.
65. G.A. Collins, R. Hutchings, K.T. Short, J. Tendys, X. Li, M.Samandi, “Nitriding of Austenitic Stainless-steel by Plasma Immersion Ion-implantation”, Surface & Coatings Technology, 74-75, pp. 417-424, 1995.
66. W. Ensinger, “Modification of Mechanical and Chemical Surface Properties of Metals by Plasma Immersion Ion Implantation”, Surface & Coatings Technology, 100-101, pp. 341-352, 1998.
67. K. Marchev, C.V. Cooper, J.T. Blucher, B.C. Giessen, “Conditions for the Formation of a Martensitic Single-Phase Compound Layer in Ion-Nitrided 316L Austenitic Stainless Steel”, Surface & Coatings Technology, 99 pp. 225-228, 1998.
68. 田福助，電化學理論與應用，新科技書局出版。

69. F. Borgioli, A. Fossati, E. Galvanetto, T. Bacci, G. Pradelli, “Glow Discharge Nitriding of AISI 316L Austenitic Stainless Steel: Influence Treatment Pressure”, Surface & Coatings Technology, 200, pp. 5505-5513, 2006.

