

中碳鋼被覆鎳基合金後的表層顯微組織與性質分析

Surface Properties and Microstructures of the Medium Carbon Steel with a Cladding Layer of Nickel-based Alloy

楊宗霖¹ 徐碩韓¹ 陳永傳^{1*}
T. L. Yang S. H. Shu Y.C. Chen

摘要

本研究是將鎳基合金粉末 Deloro60 (Ni-14.4Cr-3.2B-4.4Si) 用超高頻感應加熱的方法被覆於中碳鋼的表面而形成鎳基合金被覆層，並探討被覆處理條件與被覆層之顯微組織及機械性質的關係。由實驗結果得知鎳基合金被覆層是由 γ -Ni、Ni₃B、Ni₃₁Si₁₂、CrB、Cr₇C₃ 及 Ni-Cr-Fe 化合物所組成。被覆處理時，隨著加熱時間的增長，被覆層與母材交界處的 Ni-Cr-Fe 化合物有變多且 CrB 與 Cr₇C₃ 有減少的趨勢，使得交界處的硬度略微降低。而被覆層中的 CrB 與 Cr₇C₃ 隨著加熱時間的增長有粗大化的現象，使得強化相佔的比例增加，造成被覆層的硬度有上升的趨勢。以高功率短時間進行被覆處理時，被覆層中的 CrB 與 Cr₇C₃ 數量較多，且單位面積中共晶組織 γ -Ni + Ni₃B 佔的比率也比較多，使得被覆層的硬度較以低功率長時間進行被覆處理的為高。經被覆鎳基合金的試片對鹽酸、硝酸與硫酸的耐蝕能力都有顯著提升。但隨著加熱時間的增長，被覆層的耐腐蝕能力有下降的趨勢。

關鍵字：超高頻感應加熱、鎳基合金、耐腐蝕性

Abstract

In this study, Ni-based alloy Deloro60 (Ni-14.4Cr-3.2B-4.4Si) was clad on medium carbon steel using ultra-high frequency induction heating. The results show that the clad layer consists of γ -Ni matrix, Ni₃B, Ni₃₁Si₁₂, CrB, Cr₇C₃ and Ni-Cr-Fe compounds. The interface compound of Ni-Cr-Fe will increase and both CrB and Cr₇C₃ will decrease with increasing the heating time, leading to a slightly decrease in the hardness near the interface. In the clad layer, the coarsening of CrB and Cr₇C₃ becomes obvious as the heating time increases. In other words, the volume fraction of hardening phases (CrB and Cr₇C₃) increases and lead to the increasing of hardness. High heating power and short heating time will increase the compounds of CrB and Cr₇C₃ as well as the volume fraction of γ -Ni and Ni₃B, and lead to increase in hardness of the clad layer.

Keywords : Ultra-high frequency induction heating, Nickel-based alloy, Anti-corrosion

1. 前言

一般而言，機械零件的損壞往往是從表面開始，因此可以藉由表面改質的方式來提升零件的使用壽命。表面被覆是藉由表層合金的設計，在基材的表面形成一層具冶金鍵結、耐磨、耐氧化、抗腐蝕的被覆層。硬面被覆為常用的表面被覆方法之一，因其有熱輸入量低、硬面層薄、與基材間稀釋率低、熱影響區小及硬度高等特點⁽¹⁾。硬面被覆所用的合金體系主要有鐵基合金、鎳基合金、鈷基合金與陶瓷材料，其中又以鎳基合金與鈷基合金使用的最多⁽²⁾。常見的硬面被覆方法有高速火焰熔射 (high velocity oxy-fuel)、雷射被覆 (laser cladding)、電子束被覆 (electron beam cladding) 與銲接硬面被覆 (weld cladding)⁽³⁾。

超高頻感應加熱 (ultra-high induction heating) 由於其電流頻率極高，集膚效應 (skin effect) 極為顯著，因而能有效地應用於精密機械或微小零件的局部熱處理上。而超高頻感應加熱和常常被用於硬面被覆處理的雷射加熱有許多相似的特點，例如：熱量都集中在試片的表面、加熱速率快、加熱時間短、污染少⁽⁴⁾。不同的是雷射加熱是經由透鏡的組合來控制雷射光束能量的分佈，且加熱能量是從外往內傳遞；而超高頻感應加熱的能量分佈，則和線圈的形狀、尺寸有密切的關係，且加熱的能量是從基材的表面往合金粉末及基材內部兩個方向傳遞⁽⁵⁾。此外，雷射對任何材質都有幾乎相同的加熱效率；而超高頻感應加熱的效率受材料種類的影響較大，因為不同的材料其感應渦電流的強度不同。就鋼鐵材料而言，由於其容易導磁、磁化強度大，所感應的渦電流較強，感應加熱的效率高，因此是最常利用超高頻感應來加熱的材料。

鎳基合金因同時具有耐磨耗、耐熱、耐高溫氧化及抗腐蝕等特性⁽⁶⁻⁸⁾，所以經常被用做表面被覆處理的材料。本研究嘗試以超高頻感應加熱的方式在中碳鋼表面被覆鎳基合金，

¹ 國立台灣大學機械工程學研究所

*連絡作者 e-mail : chen735@ntu.edu.tw

Table 1 The chemical composition and hardness of S45C carbon steel.

Element	C	Si	Mn	P	S	Fe	Hardness (HV)
wt%	0.45	0.29	0.865	0.020	0.011	Bal.	275

Table 2 The chemical composition of nickel-based alloy Deloro60 powder.

Element	Cr	B	Si	C	Fe	Ni
wt%	14.40	3.20	4.4	0.74	3.70	Bal.

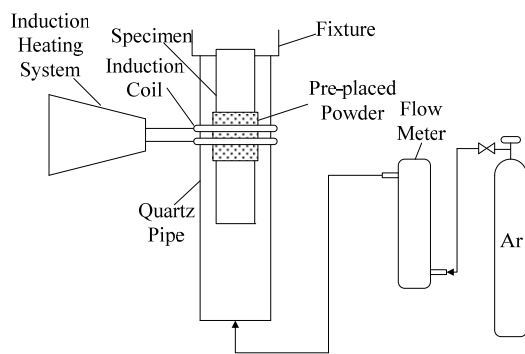


Fig. 1 The equipment of cladding nickel-based alloy by using ultra-high frequency induction heating

並探討不同感應加熱參數對被覆層之顯微組織、化學成份、硬度分佈及被覆層耐蝕性的影響，以瞭解表面被覆層的特性。

2. 實驗方法

實驗所使用的基材為 S45C 中碳鋼，其化學成份及硬度如第 1 表所示。被覆試片為直徑 6mm，長 30mm 的圓棒，先用 800 及 1200 號 SiC 砂紙研磨試片表面，再用超音波清洗機以酒精震盪洗淨，使磨屑、油脂充分排除，最後再烘乾放入防潮箱保存。被覆合金是採用鎳基合金 Deloro 60，其化學成份如第 2 表所示。實驗使用的感應加熱機的頻率為 200 萬赫茲，最大輸出功率為 3.2 千瓦，實驗改變的參數為加熱功率和加熱時間。

在進行被覆處理前，先將合金粉末與黏結劑混合均勻後預敷於前處理過的基材上，黏結劑的成份為 4% 聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, C₂H₄O) + 1% 水玻璃 (water glass, Na₂SiO₃) + 95% 水，預敷層的厚度介於 400~500μm。隨後放入箱形爐中以 70°C 烘烤 3 小時，將試片上的水分完全烘乾。

實驗時，把試片放入石英管中以超高頻感應加熱將合金粉末及基材表層熔化，使兩者互相融合而將合金被覆於基材上。實驗進行時，

石英管中持續通入氬氣做為保護氣體，實驗裝置如第 1 圖所示。

經過被覆處理後，將試片從中間切開，進行鑲埋、研磨、拋光與清洗等程序以製作金相試片，完成後的試片表面以腐蝕液進行腐蝕，腐蝕液的成份為 HNO₃:HCl=1:4⁽⁹⁾。處理完成後的試片表面利用電子微探儀(EPMA)與 X 光繞射儀(XRD)分析合金層的顯微組織、化學組成以及相的鑑定，並以微硬度試驗機測量合金層的硬度分佈，之後再將試片浸泡於各種腐蝕液中，觀察其耐蝕能力。

3. 結果與討論

3.1 顯微組織觀察

第 2 圖為 S45C 中碳鋼被覆鎳基合金並經過腐蝕後，被覆層顯微組織的二次電子影像 (secondary electron image, SEI) 與背向電子影像 (backscatter electron image, BEI)。以明暗對比與型態區分顯微組織的種類，大致可分為 4 種組織，分別是淺灰色組織 (light gray microstructure)、灰色組織 (gray microstructure)、黑色六邊形組織 (dark hexagonal microstructure) 與黑色團塊組織 (dark block microstructure)，其中淺灰色組織是以樹狀晶 (dendrite) 的形式存在，而在灰色組織中則有共晶組織 (eutectic) 存在。

第 3 圖為鎳基合金被覆層與母材交界處的背向電子影像，左邊顏色較深的區域為母材，其它為被覆層，由圖可以得知，在交界處附近還存在有另一種灰色長條組織 (gray slender microstructure)。

第 4 圖為 S45C 中碳鋼以功率 70%，加熱 (a)3.5 秒及 (b)4.3 秒被覆鎳基合金後，被覆層的背向電子影像。由第 4 圖可知，隨著加熱時間增長，黑色六邊形組織與黑色團塊組織有粗大化的現象，這是因為加熱時間愈長，試片的冷卻速度愈慢，使得這兩種組織有較多的時間成長。第 5 圖為 S45C 中碳鋼以功率 70%，加熱 (a)3.5 秒及 (b)4.3 秒被覆鎳基合金後，被覆層與母材交界處的背向電子影像。由第 5 圖可

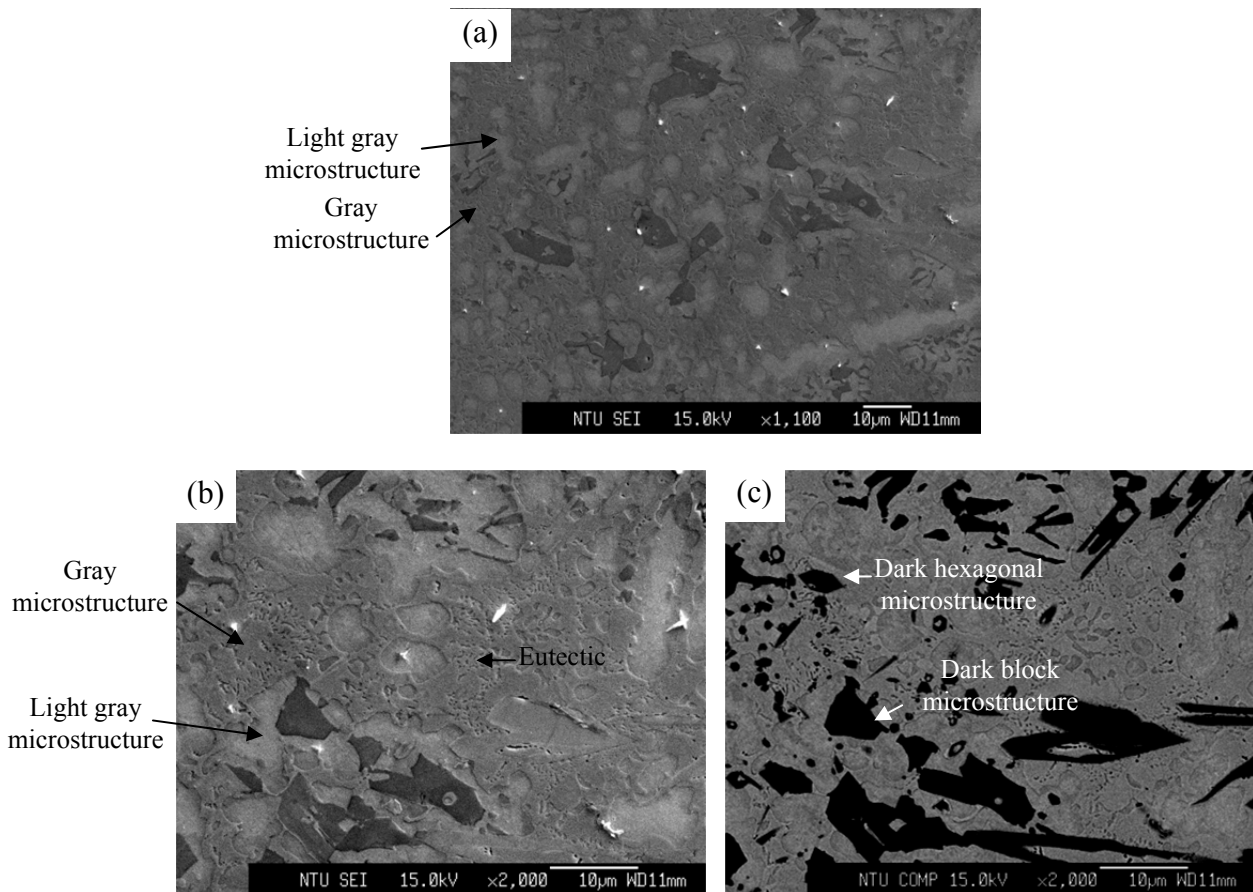


Fig. 2 The microstructure of nickel-based clad layer (a)SEI, (b)SEI, (c)BEI.

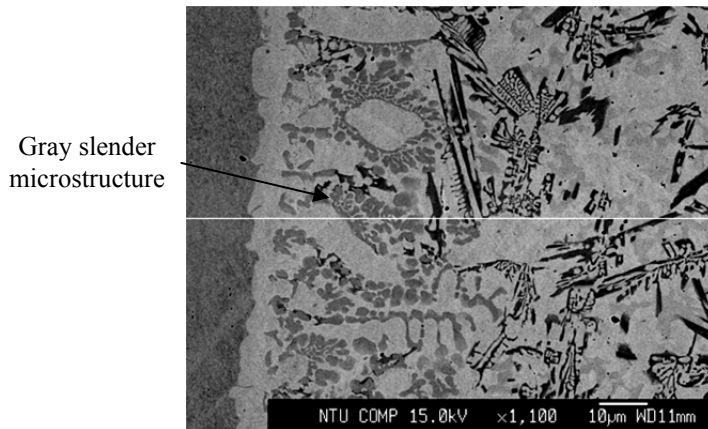


Fig. 3 The microstructure of nickel-based clad layer near the interface.

知，交界處的灰色長條組織隨著加熱時間的增加也有變多的現象，可能是因為灰色長條組織形成的因素與從基材擴散到被覆層的元素含量有關。

為了確認被覆層是由那些相所組成，因此以電子微探儀進行定量分析及 X-ray 繞射分析，結果如第 3 表及第 6 圖所示。從第 3 表可以得知，灰色長條組織的成份主要是以 Ni、Cr 及 Fe 為主，黑色團塊組織為富 B 及富 Cr 相，黑色六邊形組織則是富 Cr 及富 C 相，淺灰色組織的 Cr 含量較灰色組織為高，而 B 的含量很

少，但兩者皆為富 Ni 相。另外，隨著加熱時間的增加，被覆層中的 Fe 含量有增加的趨勢，使得交界處的灰色長條組織的數量增加。

而由第 6 圖可知，不論加熱時間的長短，被覆層中皆有 γ -Ni、 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 、 Ni_3B 、 CrB 、 Cr_7C_3 及 Ni-Cr-Fe 化合物。與定量分析的結果相對照，可以得知以樹狀晶形式存在的淺灰色組織由於其 B 元素含量很低，應為 γ -Ni 與 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 所構成，而灰色組織則是由 γ -Ni 與 Ni_3B 於樹枝晶間形成的共晶組織。另外，黑色六邊形組織與黑色團塊組織分別是 Cr_7C_3 與 CrB 。至於

Table 3 The chemical composition of clad layer near the interface.

Heating power(%), Heating time(sec.)	Position	Chemical composition (wt%)					
		Ni	Cr	B	Si	C	Fe
70%, 3.5sec.	Gray slender phase	29.75	18.19	2.31	1.48	0.87	40.98
	Dark block phase	3.34	75.54	13.19	0.10	0.19	3.71
	Dark hexagonal phase	8.49	69.44	0.91	0.06	2.53	10.65
	Bright gray phase	69.10	6.02	0.00	4.48	0.13	16.26
	Gray phase	72.35	2.72	1.92	7.14	0.21	11.82
70%, 4.3sec.	Gray slender phase	31.35	11.14	2.51	1.93	0.73	47.40
	Dark block phase	1.66	73.89	13.75	0.07	0.20	5.14
	Dark hexagonal phase	8.88	66.40	0.88	0.040	2.66	14.30
	Bright gray phase	63.27	6.49	0.00	4.41	0.09	21.14
	Gray phase	68.96	3.38	1.79	3.38	0.14	16.71

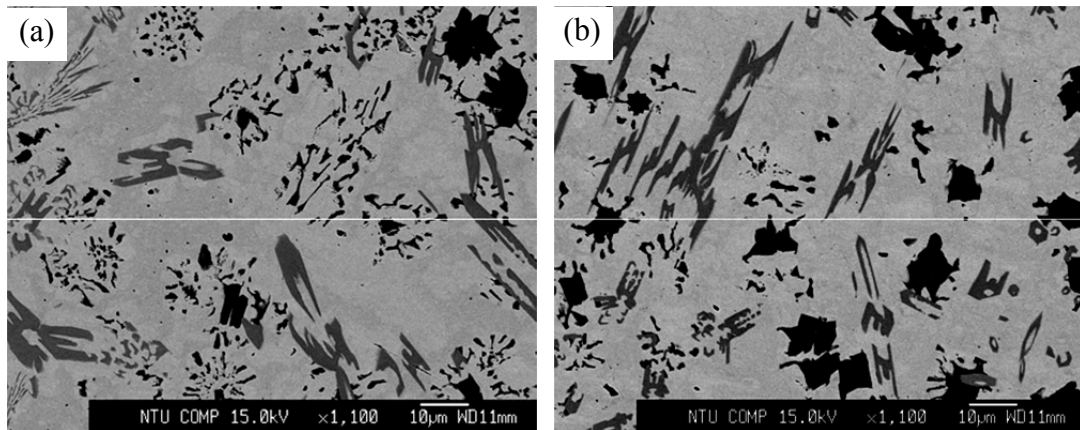


Fig. 4 The microstructure of clad layer varied with the heating time of (a)3.5sec and (b)4.3sec when the heating power is 70%.

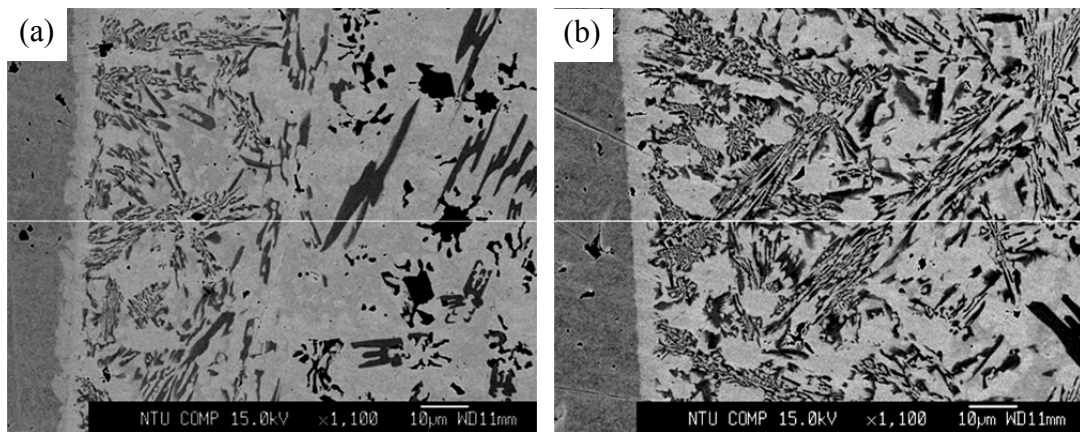


Fig. 5 The microstructure of clad layer near the interface varied with the heating time of (a)3.5sec and (b)4.3sec when the heating power is 70%.

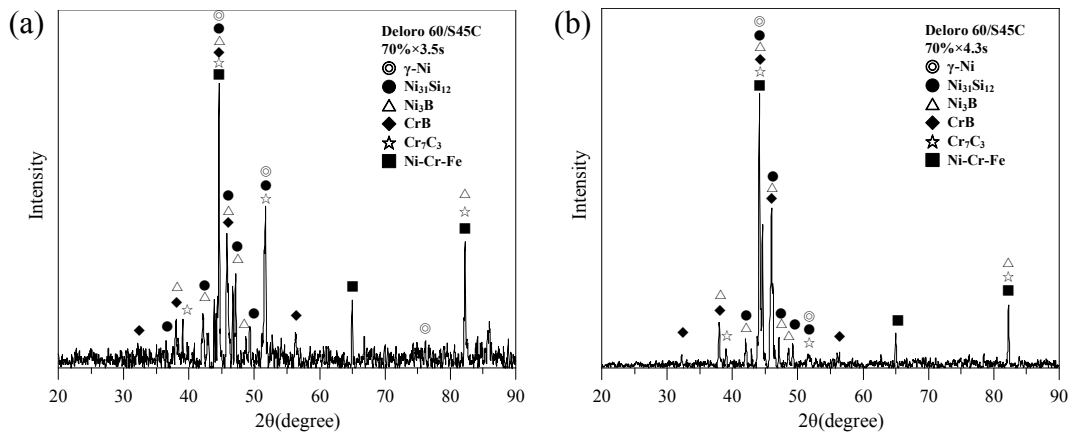


Fig. 6 The X-ray diffraction patterns of nickel-based clad layer with the heating time of (a)3.5sec and (b)4.3sec when the heating power is 70%.

在背向電子影像中觀察到存在於母材與被覆層交界處的灰色長條組織則是 Ni-Cr-Fe 化合物。

3.2 硬度分佈量測

第 7 圖為以不同功率，各種加熱時間被覆鎳基合金後，被覆層與基材的硬度分佈圖。由圖可知，整體而言，被覆層的硬度均顯著高於母材。對被覆層而言，被覆層與母材交界處的硬度約介於 310~400HV，越靠近被覆層表面，被覆層的硬度越高，而被覆層表層的硬度約在 700~800HV 附近。鎳基合金的主要強化相為碳化物 Cr_7C_3 與硼化物 CrB ，這些強化相主要是分佈在被覆層較靠近表層的區域，造成被覆層表層的硬度較高。

當加熱功率一定時，隨著加熱時間的增長，被覆層表層的硬度有微幅上升的現象，其原因可能是，當加熱時間愈長，造成凝固過程中金屬液凝固速率變慢，進而使強化相尺寸變得較大，單位面積中強化相佔的比例變多，使得被覆層的平均硬度跟著提升。

另外，比較不同加熱功率對被覆層硬度的影響，由圖可知，以高功率短時間做被覆處理，所得到的鎳基合金被覆層的硬度值較以低功率長時間做被覆處理所得到的鎳基合金被覆層的硬度高。這是因為以高功率短時間進行被覆處理，由於冷卻速率較快，被覆層中的樹狀晶 ($\gamma-Ni + Ni_{31}Si_{12}$) 較為細小，使得單位面積中，共晶組織 ($\gamma-Ni + Ni_3B$) 佔的比率較高。由前人的研究結果⁽⁶⁻⁸⁾可知，共晶組織 ($\gamma-Ni + Ni_3B$) 的硬度值大約為 1000~1100HV，相較之下，樹狀晶 ($\gamma-Ni + Ni_{31}Si_{12}$) 的硬度則約為 500HV。由此可知，單位面積中，共晶組織與強化相佔的比率愈多，則被覆層的平均硬度也相對愈高。

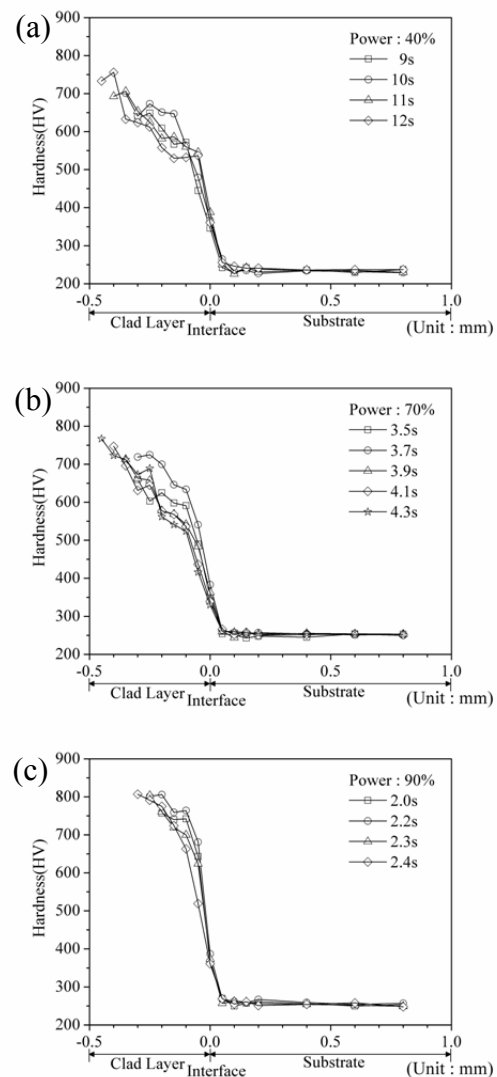


Fig. 7 The surface hardness distribution of nickel-based clad layer with (a)40%, (b)70%,and (c)90% of heating power.

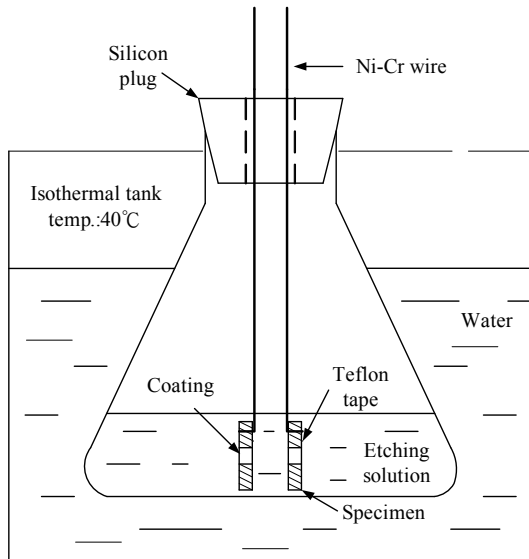


Fig. 8 The schematic diagram of corrosion test.

3.3 耐腐蝕試驗

為了瞭解被覆鎳基合金後的試片，對鹽酸(36%)、硝酸(60%)與硫酸(98%)的耐蝕抵抗性，於是將經不同條件被覆處理後之試片，分別置於各種腐蝕液中進行耐腐蝕試驗，並同時與原材試片及淬火回火後試片的耐蝕性比較。本試驗為了避免室溫的變化影響到實驗的準確性，故腐蝕實驗是在比室溫略高之 40°C 的恆溫槽中進行，實驗裝置如第 8 圖所示。

各個試片在經過了三種酸液腐蝕試驗後的重量損失如第 9 圖所示。由試驗結果可知，在被覆了鎳基合金的試片，相較於原材試片與淬火回火後的試片，對鹽酸、硝酸與硫酸之抵抗侵蝕能力均有顯著的提升。

另外，觀察不同處理條件對被覆層之耐腐蝕能力的影響，由圖可知，當加熱功率一定時，加熱時間愈長，被覆層的耐腐蝕能力有變差的趨勢。根據定量分析的結果，隨著加熱時間的增加，有較多的 Fe 元素擴散至被覆層中，依此研判，加熱時間較長的試片，由於被覆層中的 Fe 元素含量上升，造成 Ni、Cr 元素的含量下降，使得被覆層的耐腐蝕能力也跟著降低。

4. 結論

1. 以超高頻感應加熱於中碳鋼表面被覆鎳基合金，被覆層的顯微組織可以分為六種相，分別是樹狀晶形式存在的 γ -Ni 與 $Ni_{31}Si_{12}$ 、於樹枝晶間形成的共晶組織 γ -Ni 與 Ni_3B 、存在於母材與被覆層交界處的 Ni-Cr-Fe 化合物以及散佈在被覆層中的 Cr_7C_3 與 CrB。
2. 當加熱功率一定時，隨著加熱時間的增加，交界處的 Ni-Cr-Fe 化合物有增加的趨勢，而 CrB 與 Cr_7C_3 有粗大化的現象，使得被覆層

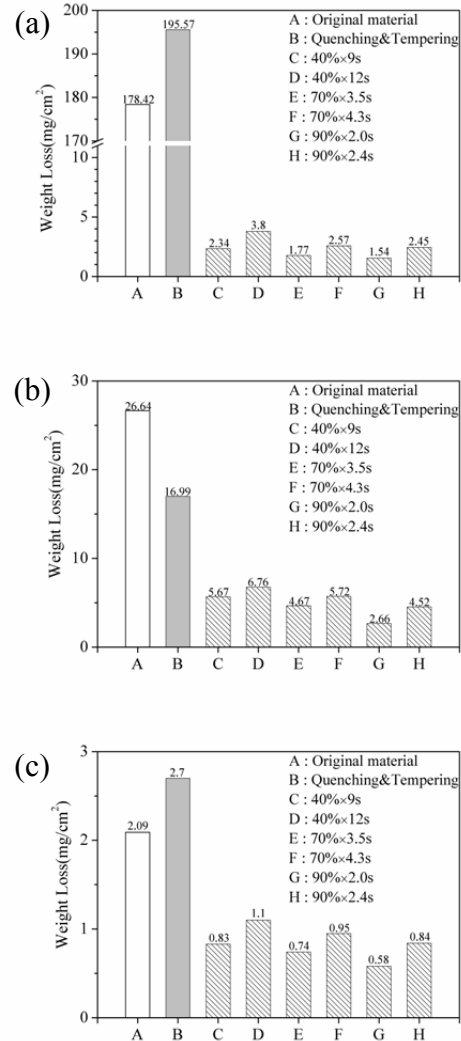


Fig. 9 The results of corrosion test for the specimen in different conditions of (a)40°C hydrochloric acid for 1 hr, (b)40°C nitric acid for 72 hr, and (c)40°C sulfuric acid for 72 hr.

表層的平均硬度上升。另外，以高功率短時間做被覆處理，所得到的鎳基合金被覆層的硬度值較高。這是因為以高功率短時間進行被覆處理，由於冷卻速率較快，被覆層中的樹狀晶較為細小的緣故。

3. 基材在被覆鎳基合金後，與原材或淬火回火試片相比，對鹽酸、硝酸及硫酸的抗蝕能力均有顯著的提升。
4. 隨著加熱時間的增長，鎳基合金被覆層的耐蝕能力有變差的現象，這是因為加熱時間愈長，有愈多的 Fe 元素擴散至被覆層內，造成被覆層中的 Cr 和 Ni 的含量下降，使得被覆層的耐蝕能力變差。

誌謝

本研究承蒙行政院國家科學委員會計畫(NSC97-2221-E-002-019-MY3)的經費補助，在此深表感謝。

參考文獻

1. J. R. Davis , Davis and Associates ,“Hard Facing, Weld Cladding and Dissimilar Metal Joining”, ASM Handbook. Vol.6 , 10th ed. , 1990 , pp.789-829.
2. “The Selection of Hard facing Alloy”, ASM Handbook, Vol.1 , 8th ed. , 1961 , pp.820-833.
3. K. Holmberg , A. Matthews ,“Coatings Tribology”, Elsevier, Armsterdam , Netherland , 1994 , pp.28-30.
4. 李世欽 , “高週波感應加熱之原理與應用” , 金屬熱處理期刊 , 第七期 , 1982 , pp.13-20.
5. Yongjun Huang, Xiaoyan Zeng, “Study on modes of energy action in laser-induction hybrid cladding”, Applied Surface Science , Vol.256 , 2009 , pp.749~756.
6. X. Zhang , X.S. Xie , Z.M. Yang , J.X. Dong , Y. Gao , Z. Xu , T.H. Zhang ,“A Study of Nickel-base Corrosion Resisting Alloy Layer Obtained by Double Glow Plasma Surface Alloying Technique”, Surface and Coatings Technology , Vol.131 , 2000 , pp.378-382.
7. E.J. Carrasquero , J. Lesage , E.S. Puchi-Cabera , M.H. Staia ,“Fretting Wear of HVOF Ni-Cr Based Alloy Deposited on SAE 1045 Steel”, Surface & Coatings Technology , Vol.202 , 2008 , pp.4544-4551.
8. T. Gómez-del Río , M.A. Garrido , J.E. Fernandez , M. Cadenas , J. Rodriguez , “Influence of the Deposition Techniques on the Mechanical Properties and Microstructure of NiCrBSi Coatings”, Journal of Materials Processing Technology , Vol.204 , 2008 , pp.304-312.
9. Vander Voort , George F. ,“Metallography Principles and Practice”, McGraw-Hill , New York , USA , 1984 , pp.662.