

氧化鈰對固體滲氮效果的影響

The Effect of Cerium Oxide on Solid Nitriding

余和彥 *鄒易康 周挺正 陳永傳
H.Y. Yu Y.K. Tzou T.C. Choa Y.C. Chen

摘要

為了瞭解氧化鈰對固體滲氮效果的影響，將 JAC1 熱作工具鋼埋在添加氧化鈰的滲氮粉末中加熱，施以固體滲氮處理後，藉由顯微組織的觀察、表層硬度的量測、化學成分的分析及 X-ray 繞射實驗，研究氧化鈰對鋼料滲氮效果的影響。實驗結果顯示，鋼料施以固體粉末滲氮時，添加適量的氧化鈰於滲氮粉末中，可顯著提高滲氮效果，滲氮層的硬度、有效硬化深度、化合物層的厚度均隨氧化鈰添加量的增加而增加。在相同的滲氮溫度(540 °C)及時間(12 hr)下，滲氮層最高硬度可提升約 24%，而有效硬化深度可增加約 60%。但氧化鈰的添加量在 25% 以上，化合物層會有剝落的現象，且滲氮層硬度及有效硬化深度也不再具有顯著的增加。

關鍵詞： 熱作工具鋼、固體滲氮、有效硬化深度、氧化鈰

Abstract

To understand the effect of cerium oxide on solid nitriding, JAC1 hot work tool steel was embedded in the nitriding powder with addition of cerium oxide and then heated. After conducting solid nitriding, the effect of cerium oxide on steel nitriding were studied by observing the microstructures, measuring the hardness of the surface layer, analyzing the chemical compositions and also by conducting X-ray diffraction experiment. The results show that when steels were nitrided with solid powder, adding appropriate amount of cerium oxide into the nitriding powder would improve nitriding efficiency. The hardness of nitriding layers, the effective hardening depths, and the thickness of compound layers increased with increasing cerium oxide addition. Under the same nitriding temperature(540 °C) and time (12hr), the hardness of the nitriding layer could be increased by 24%, and the effective hardening depth could be increased by 60%. But when the addition of cerium oxide was above 25%, the compound layer would become detached, and the hardness of nitriding layer as well as the effective hardening depth would not increase significantly any more.

Keywords : Hot work tool steel, Solid nitriding, Effective case depth, Cerium oxide

1. 前言

隨著工業技術的提升，模具、工具或刀具的精密度與使用壽命亦為更加重要，若模具精密度與使用壽命能夠提高，對產品良率可大為提高，製造成本可降低，以增加廠商競爭力。模具本身需具備表面耐磨的特性，且其內部亦需適當的韌性，以避免模具使用時龜裂，才能延長使用壽命。

模具的精密度需求高，若經氮化進一步提高表面硬度，從而提高耐磨性，可提高使用壽命。模具滲氮溫度一般為 500°C~600°C 左右，滲氮後不會產生大量變形，不會影響模具的精密度，且硬度可達 800~1200HV，具有優良的耐磨性、耐疲勞性、耐蝕性及較佳的高溫穩定性^[1-2]。

一般氣體滲氮處理會在鋼料表面形成一層硬脆的化合物層，在使用過程中容易產生裂縫，因此需將化合物層磨除，或是使用 C-Floe 兩段滲氮法，在滲氮過程中透過溫度、氮勢的改變來減少此化合物層生成，此皆會增加製造成本。而固體氮化有以下優點^[1]：

- (1) 不需 NH₃ 鋼瓶與瓦斯發生器
- (2) 不需精密控制氮勢的爐子，操作容易。
- (3) 設備簡單、便宜，維修容易。
- (4) 不需像氣體滲氮、離子滲氮等特殊的操作技術。
- (5) 針對複雜模具模穴可將粉末均勻填充至模穴內部，可均勻滲氮。不會像氣體滲氮若滲氮氣體抵達不了的地方，就無法達到滲氮效果。

如上所述，固體氮化有諸多優點，但一般模具經固體粉末滲氮後，其表層硬度及有效硬化深度皆不如氣體滲氮。為了改善此缺點，本研究在滲氮粉末中添加氧化鈰作為滲氮劑，以促進滲氮效果，並由鋼料滲氮後表層的顯微組織，硬度分佈、含氮量等，研究氧化鈰對鋼料固體滲氮作用的影響。

2. 實驗原理與方法

2.1 實驗規劃

本研究主要是在探討 JAC1 熱作模具鋼在添加氧化鈰的固體粉末中進行滲氮之特性，並與未添加氧化鈰滲氮作比較，JAC1 鋼料成份如第 1 表所示，氧化鈰粉末經場發射電子顯微鏡及 EDS 半定量分析結果如第 1 圖所示。JAC1 熱作模具鋼在預定的條件下(如第 2 表)進行粉末滲氮後，將滲氮後試片切半鑲埋在導電電木粉裡，以便之後進行硬度試驗、金相組織觀察、SEM 試驗、EPMA 試驗等，並做 X-ray 繞射試驗來判斷氮化層中各化合物之種類。最後經由實驗的結果與討論歸納出本研究的結論。

第 1 表 試片原材之成份分析

| Steel | Element (wt.%) | | | | | | | | | |
|-------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Mo | V | Fe |
| JAC1 | 0.381 | 0.365 | 0.503 | 0.005 | 0.031 | 0.462 | 5.424 | 1.543 | 0.637 | bal. |

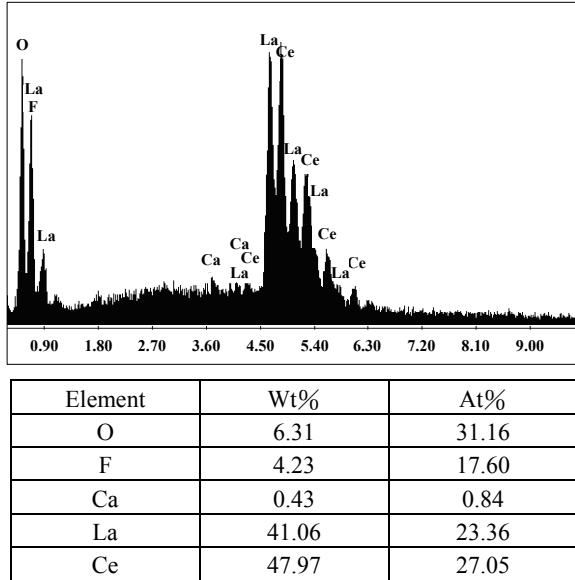
2.2 固體滲氮處理

固體滲氮設備如第 2 圖所示，本實驗採固定重量之滲氮粉末 (26 克)，改變滲氮時間與溫度及氧化鈰(CeO₂)的添加量等參數。先將不銹鋼網製成杯錐狀塞入石英管中的均溫區內，以盛裝粉末，一半的滲氮粉末倒入石英管之後，用圓棒推至均溫區一半的位置，再把試片放在粉末上方，再將剩下

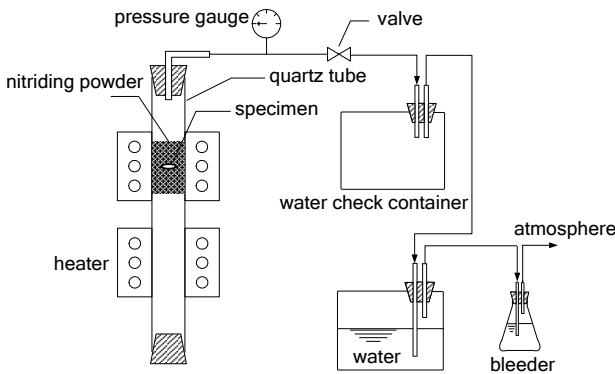
* 國立台灣大學機械工程學研究所

第 2 表 固體滲氮處理條件

| Steel | Temperature (°C) | Powder weight (g) | Time (hrs) | Cerium oxide (%) |
|-------|------------------|-------------------|------------|------------------------|
| JAC1 | 540 | 26 | 6、12 | - |
| JAC1 | 540 | 26 | 6、12 | 5、10、15、20、25、30、35、40 |



第 1 圖 以場發射電子顯微鏡及能量分散光譜儀半定量分析氧化鈰之元素含量



第 2 圖 固體滲氮設備示意圖

的粉末全部加入，再將粉末壓至均溫區位置內，最後將石英管放入加熱爐內，進行滲氮處理。滲氮粉末加熱後會反應產生 NH_3 等氣體，氣體從爐頂排出經過一水槽吸收 NH_3 後通入排氣瓶中，最後排放至大氣中。

當達到預定的滲氮時間後爐冷，將石英管中的粉末倒出並取出試片，將試片置於超音波震盪一分鐘後烘乾，用精密天平量測滲氮後試片重量。試片在作滲氮處理前，必須清洗乾淨，避免表面有任何污垢油漬，以免影響滲氮結果。

2.3 滲氮層硬度分布試驗

將試片從中間切開，把橫剖面以導電電木粉鑲埋，再用砂紙、拋光布做研磨拋光至亮面，以微硬度試驗機來量測試片橫截面之硬度分布。為了避免相鄰壓痕太近會產生加工硬化效應，影響硬度量測準確度，取 $10\sim 30\mu\text{m}$ 為量測間距，量至內部 0.3mm 處，以相鄰壓痕最小間距(由壓痕中心到相鄰壓痕中心的距離)為 2.5 倍對角線長的距離^[3-6]，鋸齒狀的落點位置量測硬度，選用荷重為 100g ，最後量取菱形壓痕

對角線的長度，經查表即可得知硬度值。

2.4 有效硬化深度

根據日本工業標準 JIS G0562 規範^[6]，有效硬化深度是從試片氮化層表面測至比基材維氏硬度值高 50HV 處的垂直距離，此次 JAC1 鋼經淬火、回火後，基材硬度為 $497\text{HV}0.1$ ，故試片滲氮後橫截面之硬度值高於 $550\text{HV}0.1$ 之深度，定義為有效硬化深度。

2.5 X-Ray 繞射分析

為鑑定 JAC1 鋼材在不同條件下經固體粉末滲氮後，氮化層內的化合物種類，將氮化後的試片實施 X-ray 繞射試驗。

X-ray 試驗是藉由 X 光繞射峰之位置(2 θ)和強度(I)可得知晶體原子的間距，也就是可以得到晶體單位格子形狀、大小、對稱性等訊息(即晶格參數)，並可了解晶體內部的組成原子種類或者是位置等資料。最後將所得到的 X-ray 繞射圖形數據和光碟資料庫及 JCPDS 卡來對照，以鑑定化合物之種類和結構。

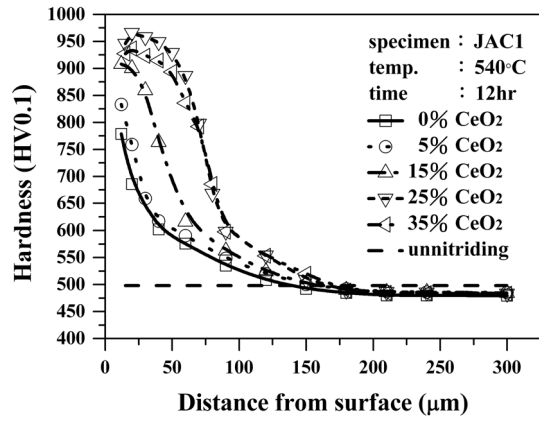
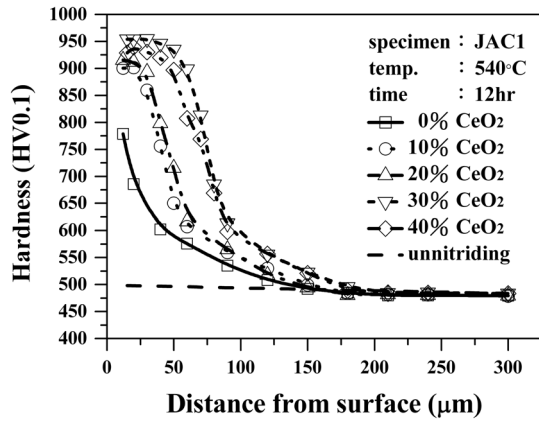
3. 結果與討論

3.1 氧化鈰對滲氮層硬度與含氮量分布的影響

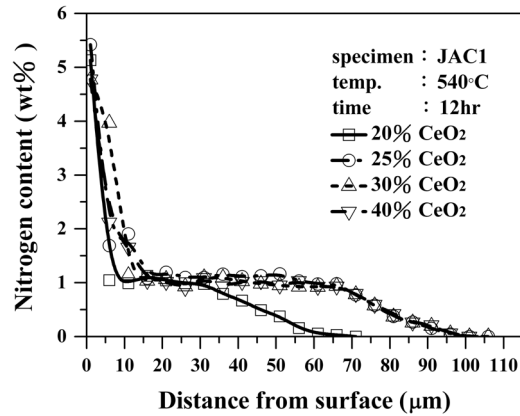
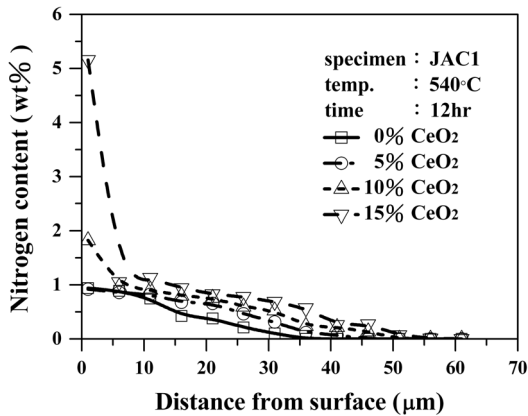
第 3 圖表示 JAC1 在添加不同量氧化鈰(0%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%及 40%)的滲氮粉末中，於 540°C 滲氮 12 小時後的表層硬度分布。因氧化鈰中的 Ce 屬於稀土元素，具有 4f 電子，可以透過內層 4f 電子作用吸附更多氮、碳原子，這種吸附屬較弱結合。添加氧化鈰稀土原子會在鋼表面或內部形成氮、碳原子氛圍，使其在稀土原子周遭迅速達到較高的氮、碳濃度，向鋼內層擴散，並形成新的飽和氛圍，繼續向內層擴散，使氮原子、碳原子與固溶的合金元素反應形成氮碳化物、碳化物、氮化物，提高了擴散層硬度與有效硬化深度^[7]。

第 4 圖表示 JAC1 在添加氧化鈰 0%、5%、10%、15%、20%、25%、30%及 40%的滲氮粉末中，於 540°C 滲氮 12 小時後的表層含氮量分布，因添加氧化鈰稀土原子會在鋼表面或內部形成氮原子氛圍或是使 HCN 氣體 C-H、N-H 化學鍵鬆弛或破壞，分解產生活性氮原子，使其在稀土原子周遭迅速達到較高氮濃度，向鋼內部擴散，並形成新的飽和氛圍，繼續向內層擴散^[8]，因而使表層含氮量高於未添加氧化鈰時的含氮量。

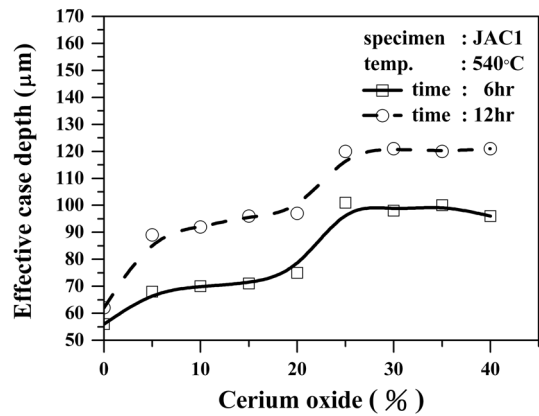
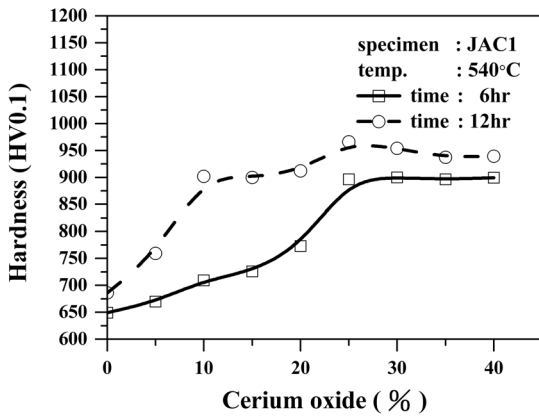
第 5 圖表示 JAC1 在添加氧化鈰的滲氮粉末中，於 540°C 滲氮 6 小時及 12 小時後距表面 0.02mm 處的硬度與氧化鈰添加量的關係。第 6 圖表示 JAC1 在添加氧化鈰的滲氮粉末中，於 540°C 滲氮 6 小時及 12 小時後有效硬化深度與氧化鈰添加量的關係。第 5 圖知道，JAC1 在未添加氧化鈰的滲氮粉末中，於 540°C 滲氮 6 小時及 12 小時後距表面 0.02mm 處的硬度分別約為 $649\text{HV}0.1$ 、 $686\text{HV}0.1$ ，有效硬化深度分別約為 $56\mu\text{m}$ 、 $75\mu\text{m}$ 。而隨著氧化鈰添加量的增加，氮化層硬度及有效硬化深度，亦隨之增加。當氧化鈰添加至 25% 時，滲氮 6 小時及 12 小時後表層的最高硬度分別約為 $896\text{HV}0.1$ 、 $966\text{HV}0.1$ ，有效硬化深度分別約為 $100\mu\text{m}$ 、 $120\mu\text{m}$ ，相對於未添加氧化鈰時，滲氮 6 小時與 12 小時表層的最高硬度皆提升約 24%，而有效硬化深度分別提升約



第 3 圖 JAC1 在添加氧化鈰 0%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%及 40%的滲氮粉末中，於 540°C 滲氮 12 小時後的表層硬度分佈



第 4 圖 JAC1 在添加氧化鈰 0%、5%、10%、15%、20%、25%、30%及 40%的滲氮粉末中，於 540°C 滲氮 12 小時後的表層含氮量分佈



第 5 圖 JAC1 在添加氧化鈰的滲氮粉末中，於 540°C 滲氮 6 小時及 12 小時後，距表面 0.02mm 處的硬度與氧化鈰添加量的關係

第 6 圖 JAC1 在添加氧化鈰的滲氮粉末中，於 540°C 滲氮 6 小時及 12 小時後，有效硬化深度與氧化鈰添加量的關係

79%、60%。由此可知，氧化鈰的添加，對於表層硬度及有效硬化深度皆有顯著的提升效果。

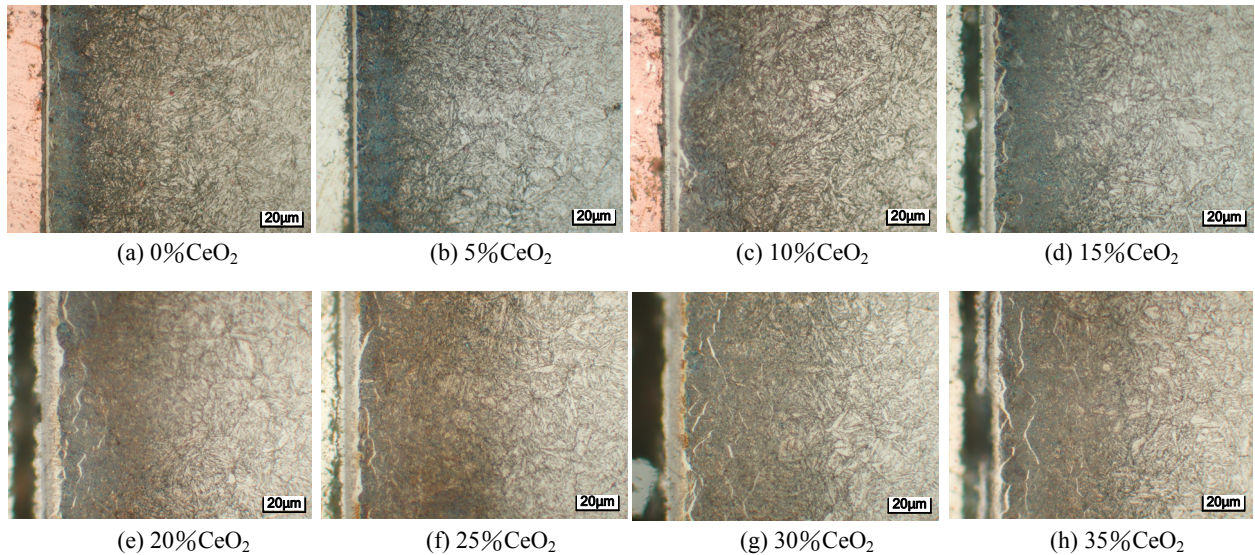
3.2 滲氮層之光學與 SEM 顯微組織觀察

試片經固體滲氮後之表層顯微組織由三種型態組成，即表面化合物層、氮碳原子固溶的擴散層及基地組織。

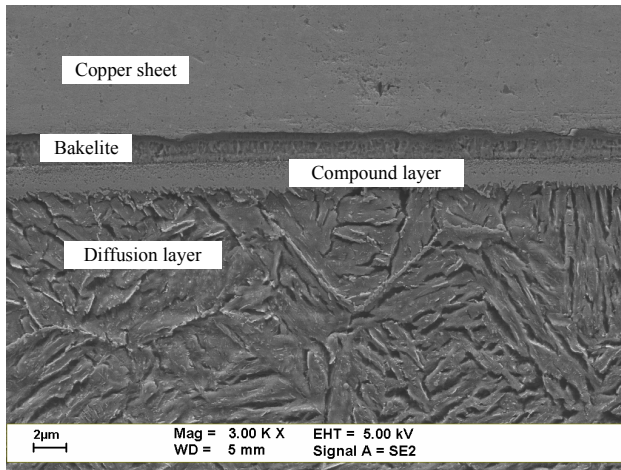
第 7 圖表示 JAC1 在添加不同量氧化鈰(0%CeO₂、5% CeO₂、10%CeO₂、15%CeO₂、20%CeO₂、25%CeO₂、30% CeO₂、35%CeO₂)的滲氮粉末中，於 540°C 滲氮 12 小時後之表層光學顯微組織，由圖得知，當氧化鈰添加量越多時，

化合物層的厚度亦越大，但添加量在 25%以上時，化合物層的厚度就不再有顯著增加，而且化合物層有剝落的現象，可能因此層結合性不高，在超音波振盪時，有掉落情形，在擴散層中有白色狀組織平行於表面，即所謂海鷗紋或 Snake like nitride 之化合物，此海鷗紋為高 Cr 合金鋼實施一般氮化處理所呈現的形貌，有可能是 CrC 或 Fe 系氮化物的狀態等析出於晶界所形成者^[9-10]。

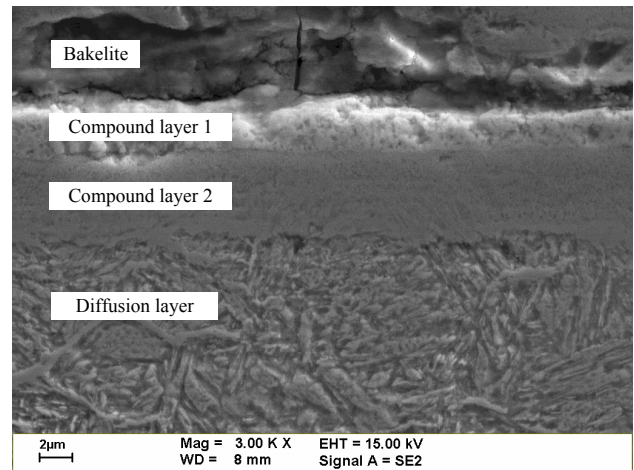
第 8 圖為 JAC1 在有無添加氧化鈰的滲氮粉末中，於 540°C 滲氮 12 小時後之化合物層 SEM 觀察，比較 SEM 照



第 7 圖 JAC1 在添加氧化鈰 0%、5%、10%、15%、20%、25% 及 30%35% 的滲氮粉末中，於 540°C 滲氮 12 小時後之表層顯微組織



(a) 0%CeO₂



(b) 20%CeO₂

第 8 圖 JAC1 在有無添加氧化鈰的滲氮粉末中，於 540°C 滲氮 12 小時後之化合物層 SEM 觀察

片可知，有添加氧化鈰時，化合物層較厚，且表面有一層孔隙化合物，研判因氮化量增加，表面層內聚集過飽和氮原子後，產生高壓力的氮氣泡而形成孔隙^[1]。

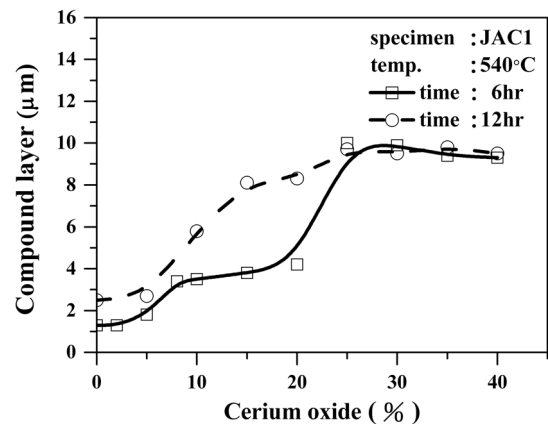
3.3 化合物層厚度與滲氮量量測

第 9 圖表示 JAC1 在添加不同量氧化鈰的滲氮粉末中，於 540°C 滲氮 6 小時及 12 小時後的化合物層厚度與氧化鈰添加量的關係。由圖可知，隨著氧化鈰添加量增加，化合物層厚度亦增加，若添加量至 25%，化合物層厚度達最高值，其後再增加氧化鈰量，化合物層厚度不再增加，化合物層最大厚度約為 9.3~10.0µm，從金相組織觀察，添加 30% 以上的氧化鈰，化合物層有剝落現象，導致 6 小時與 12 小時的化合物層厚度趨向於一致。

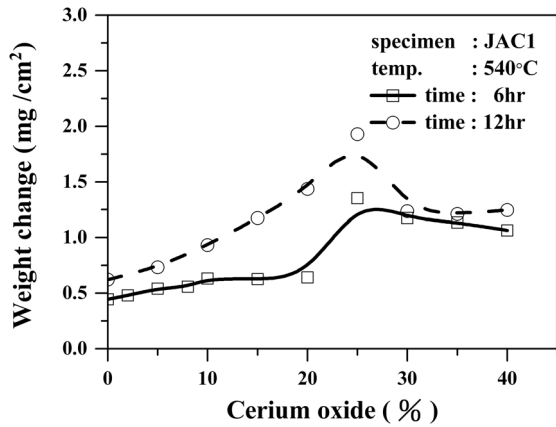
第 10 圖表示 JAC1 在添加不同量氧化鈰的滲氮粉末中，於 540°C 滲氮 6 小時及 12 小時後單位面積滲氮量與氧化鈰添加量的關係，因氧化鈰添加量在 30% 以上，化合物層有剝落情況，使得滲氮重量減輕，6 小時及 12 小時單位面積滲氮量分別為約為 1.06~1.18 mg/cm² 及 1.21~1.24 mg/cm²。

3.4 X-ray 繞射(XRD)分析

第 11 圖表示 JAC1 在添加氧化鈰 30% 的滲氮粉末中，於 540°C 滲氮 12 小時後表面逐層研磨的 X-ray 繞射圖。其

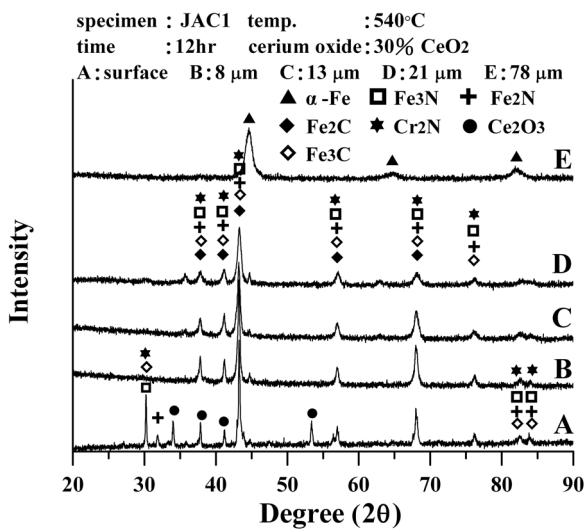


第 9 圖 JAC1 在添加不同量氧化鈰的滲氮粉末中，於 540°C 滲氮 6 小時及 12 小時後的化合物層厚度與氧化鈰添加量的關係



第 10 圖 JAC1 在添加不同量氧化鈰的滲氮粉末中，於 540°C 滲氮 6 小時及 12 小時後，單位面積滲氮量與氧化鈰添加量的關係

中 A 表示表面，B 表示表面研磨掉 8 μm ，C 表示表面研磨掉 13 μm ，D 表示表面研磨掉 21 μm ，E 表示表面研磨掉 78 μm ，由圖可以得知，JAC1 在添加氧化鈰 30% 的固體粉末中滲氮後，氮化層內的化合物有 Ce_2O_3 、 Fe_2N 、 Fe_3N 、



第 11 圖 JAC1 在添加氧化鈰 30% 的滲氮粉末中，於 540°C 滲氮 12 小時後表面逐層研磨的 X-ray 繞射圖

Fe_2C 、 Fe_3C 、 Cr_2N 等相，當表面研磨掉 8 μm 後 Ce_2O_3 相不存在。形成 Ce_2O_3 相原因不明，推測 CeO_2 中的 Ce 附著於鋼表面，因 Ce 與氧原子化學親和力較強，而形成 Ce_2O_3 相。

4. 結論

1. 固體滲氮粉末添加 CeO_2 氧化鈰，對於氮化層硬度、有效硬化深度及化合物層厚度皆有顯著的提升效果。但氧化鈰添加量在 25% 以上，化合物層會有剝落情況；且 25% 為一臨界添加量，加再多對化合物層厚度、表層硬度及有效硬化深度的增加皆無明顯的效果。
2. JAC1 在未添加氧化鈰的粉末中施以固體滲氮後，白色海鷗紋組織並不明顯，但在添加氧化鈰的粉末中施以固體滲氮後，白色海鷗紋組織有明顯的增加。由此可知，鋼料在添加氧化鈰的滲氮粉末中滲氮後，擴散層的滲氮量較之未添加氧化鈰時有顯著的增加。

參考文獻

1. 陳家富，“氮化”，金屬熱處理，第 9 期，1983，pp.13-23.
2. 黃振賢，“金屬熱處理”，文京圖書公司，第 18 版，2000，pp.159-164.
3. 屠世潤，高越等編譯，“金相原理與實踐”，機械工業出版社，1990，初版，pp.215-247.
4. 日本熱處理技術協會編著（劉文泉等譯），“熱處理指南”，大河出版社，1983，第 6 章，pp.191-225.
5. JIS G 0563，“Method of measuring surface hardness for nitrided iron and steel”，Japanese industrial standard, 1993.
6. JIS G 0562，“Method of measuring nitrided case depth for iron and steel”，Japanese Industrial Standard, 1993.
7. 程先華，謝超英，“稀土元素在鋼的化學熱處理中作用機理研究”，中國稀土學報，第 4 期，1994，pp.336-339.
8. 謝飛，馬寶鈿，何家文，“鋼中稀土對化學熱處理的影響與作用機理”，稀有金屬材料與工程，第 1 期，1997，pp.52-54.
9. 日原政彥，（黃振賢譯），“壓鑄模具的壽命改善及其對策(3)”，金屬熱處理期刊，第 50 期，1996，pp.24-36.
10. 寺門一佳，（黃振賢譯），“氮化層、滲硫氮化層的表面狀態”，金屬熱處理期刊，第 69 期，2001，pp.62-67.
11. 曾春風，“真空氮化及真空氧氮化之研究”，材料科學，第 23 卷，第 4 期，1991，pp.335-347.