

※※※
 ※ ※
 ※ 410 不銹鋼表面滲碳硬化與鈍化 ※
 ※ ※
 ※※※

計畫主持人：顧鈞豪 博士

- ☐ 赴國外出差或研習心得報告一份
- ☐ 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- ☐ 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- ☐ 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

中華民國十九年 月 日

410 不銹鋼表面滲碳硬化與鈍化

Vacuum Carburization and Passivation of SUS 410 Stainless Steel

計劃編號：NSC 89-2216-E-002-051

執行期限：89 年 08 月 01 日至 90 年 07 月 31 日

主持人：顧鈞豪 國立台灣大學材料科學與工程學研究所教授

計劃參與人員：林耀生 劉正賢

一、中文摘要

用於塑膠工業的模具及刀具，常需要同時具備有良好的耐磨性及耐蝕性。一般的工具鋼雖然有良好的耐磨性，但耐蝕性卻相當差；而沃斯田鐵系的不銹鋼，其特性則是恰巧相反，即耐蝕性極佳，耐磨性不足。因此如何利用表面處理的方式，來使材料同時具有良好的耐磨性及耐蝕性，實為提昇塑膠模具工業水準的一重要研究

本研究針對 SUS410 不銹鋼作真空滲碳熱處理，探討在不同的實驗參數製程下其顯微結構與硬度的變化，進而尋找最佳製程參數。實驗利用化學研磨、電解拋光、機械研磨、化學鈍化、...等不同的表面處理方式，來重建不銹鋼表面之耐蝕性，最後再利用極化曲線作耐蝕性測試，並分析表面各元素與化合物之分佈情形。結果顯示，SUS410 不銹鋼在經真空滲碳處理後可得到表面硬度 HV650，心部 HV460 且內外皆為均勻的麻田散鐵組織。若後續再施以電解拋光、機械拋光或化學研磨等表面處理後，耐蝕性的提升並不明顯；但若再施以化學鈍化處理，將可有效提升其耐蝕性，唯化學研磨後再經鈍化處理者，因表面呈現多孔狀而耐蝕性下降。

關鍵詞：410、麻田散鐵系不銹鋼、真空滲碳、電解拋光、化學研磨、極化曲線、化學鈍化、耐蝕性

英文摘要

As a molding and cutting material for plastic forming industry, tool steel is always used for its excellent wear resistance. But its poor corrosion resistance limits the productivity of plastics. On the contrary, stainless steel owns excellent corrosion

resistance but poor wear resistance. To improve the surface hardness of 410 martensitic stainless steel, a heat treatment of vacuum carburization process was carried out, and then was followed by electropolish, chemical polish, mechanical polish, and chemical passivation processes to recuperate the corrosion resistance of the steel.

In this experiment, the process parameters, such as gas composition, gas flow rate, diffusion time, carburization temperature and time etc., all had been optimized. The surface condition and carbon and chromium distribution in the surface layer were examined and analyzed by EPMA、XRD、SEM-EDX and GDS. It was expected to develop a surface modified 410 stainless steel with better wear and corrosion resistance.

Experiment results show that after the optimized vacuum carburizing process, SUS 410 stainless steel may reach a hardness of HV650 in surface layer and HV460 inside the matrix with fully martensite structure. After some surface treatment, such as electropolishing, chemical polishing, and mechanical polishing, the corrosion resistance of the alloy surface can not be improved significantly, but can be improved by the final chemical passivation process. Only the alloy sample treated by the vacuum carburization followed by chemical polishing and chemical passivation shows a worse corrosion resistance, because of its porous surface structure which can not form a continuous chromium oxide layer.

Keywords : 410 Stainless Steel, Passivation,

Vacuum Carburization,

Martensitic stainless steel,

Electropolishing, Chemical
polishing, Polarization curve,
Corrosion resistance

二、計劃緣由與目的

不銹鋼材料由於耐蝕性極佳，常可用於製造塑膠工業所需的各種模具零件，包括塑膠射出成型的螺桿，塑膠切粒用的螺旋切刀等。以塑膠切粒用的螺旋切刀為例，當塑膠液體經分流注入水中之際，螺旋切刀必須能快速且俐落的切斷塑膠。過去是使用工具鋼來製造螺旋切刀。但是在切的過程中，由於刀具需長期浸泡於水中，用工具鋼製造的螺旋切刀，其刀刃容易生鏽變鈍為了改善此現象，選擇不銹鋼來做刀具就成為最佳的選擇。不銹鋼的耐蝕性之所以優良，主要是因為其含有足量的鉻（Cr），足以形成具有抗蝕性的保護膜，因此若鉻的含量太低，則耐蝕性便大打折扣。一般認為若鉻低於 12%則生成之保護膜的抗蝕性已不符所需，因此，自由鉻的含量大於 12%是不銹鋼具有抗蝕性的基本條件。

本研究為解決目前使用 SUS440C 仍存在的問題（低耐蝕性、高成本），選擇耐蝕性及韌性均優於 SUS440C 的 SUS410 來做為研究材料。為提升 SUS410 不銹鋼表面硬度與耐磨耗性，並兼顧心部的韌性，將採用表面硬化法[1]來達成此目的。

滲碳雖然可改善表層的耐磨耗性，但對 410 不銹鋼而言，表層的含碳量增加，即表示耐蝕性的劣化，滲碳後的 410 不銹鋼，如前所言其表層可視為高碳高鉻的不銹鋼，因此我們可利用各種不同的鈍化（passivation）方式來重建氧化膜[2,4]，增加其耐蝕性。鈍化處理主要目的是要在不銹鋼鋼材的表面形成一層鈍態氧化膜（ Cr_2O_3 ），一旦能形成一完整且緻密的薄膜，則將可保護內部金屬免於受到更進一步的侵蝕。

為進一步提升滲碳後不銹鋼的抗蝕能力，本研究擬以機械研磨、電解拋光[3]、化學研磨、化學鈍化[4]..等不同的表面處理方式，重建不銹鋼表面的氧化膜，藉由電化學方法的極化曲線來評估其耐蝕性。

三、實驗方法

3.1 真空滲碳

將試片裁切成直徑 25mm，厚度 2.5mm 的圓片，以市售鹽酸(35%)浸泡 3 分鐘後放入管形爐中，開始抽氣，待到達所需溫度後即通入滲碳性氣體開始滲碳。滲碳性氣體為丙烷與氮氣以不同比例混和而成。滲碳溫度為 1040℃，滲碳時間為 1、3、5、30 分鐘，並比較不同熱處理參數對表面硬度與滲碳深度的影響。

3.2 電解拋光

電解拋光有微觀的拋光作用，可有效的使表面光澤化。選取的不銹鋼電解液為 45vol%磷酸+45vol%硫酸+10vol%鉻酸，操作電壓 10V，電流密度 20A/dm²，實驗溫度為 80℃，電解時間 5min。

3.3 化學研磨

與電解研磨法比較起來具有不需電力、沒有電解作業之繁雜等優點，但其研磨效果與電解研磨比較起來通常較差。研磨液成分為 85vol%磷酸：85vol%硝酸：35vol%鹽酸：98vol%硫酸=10：10：5：2，操作溫度為 60℃，研磨時間 30min。

3.4 機械研磨

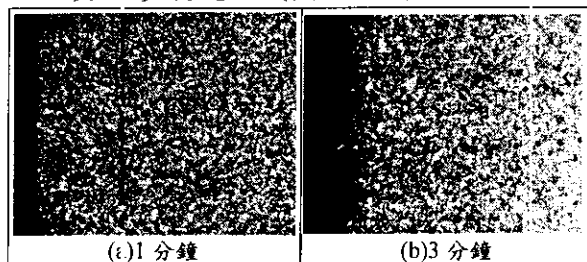
相同於電解研磨與化學研磨，我們用 2000 號砂紙將滲碳完後試片表面輕輕研磨，使得一光亮之表面。研磨後並用丙酮清洗試片，再用酒精去除水分後用熱風吹乾。

3.5 化學鈍化

將滲碳後未經研磨、電解研磨後、化學研磨後、機械研磨後等試片，利用化學鈍化來重建、增厚鈍態膜。鈍化液成分根據 ASTM A380[5]規範為 3wt%重鉻酸鈉+40vol%硝酸，在 50℃浸泡 30min 後，再以 60℃、4wt%重鉻酸鈉做鉻化處理 30min，後續並用極化曲線中腐蝕電位的量測來比較其抗蝕性的不同。

四、結果與討論

4.1 真空滲碳後組織與硬度變化



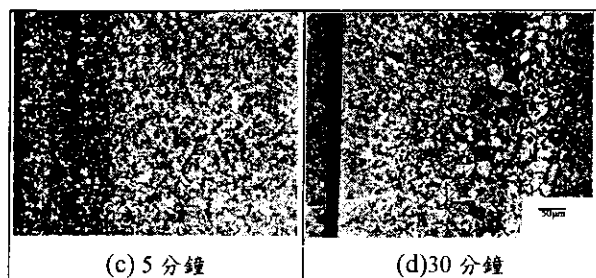


圖 1 1040°C 不同時間真空滲碳後之截面金相

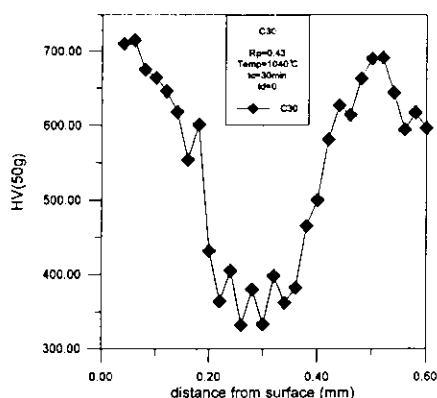


圖 2 不同滲碳時間之硬度縱深曲線

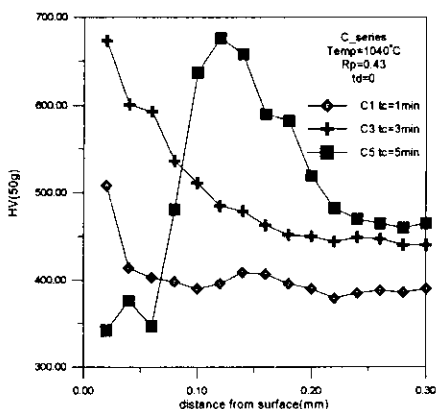


圖 3 1040°C 真空滲碳 30 分鐘後之表面硬度縱深曲線圖

圖 1 是 1040°C 經不同時間真空滲碳後之截面金相，在 1040°C 的高溫滲碳 1 分鐘後，金相組織非常細緻，大部分為低碳的 lath martensite，少數的白點為尚未固溶的肥粒鐵；隨著熱處理時間的增加，晶粒明顯的要大了一些，但仍有許多的白色肥粒鐵存在；由圖 2 硬度縱深曲線的變化可以看出，在 1040°C 的真空滲碳 3 分鐘後，表層硬度值可達 HV680 左右，有效滲碳深度約 75 μ m，心部的硬度也達到 HV470，表示以實驗所設計之試片大小在 1040°C 真空滲碳處理 3 分鐘後淬火，可以達到完全硬化的程度。由金相組織的觀察，發現在滲碳 5 分鐘淬火後的表面產生了一層非麻田散鐵的組織，經由硬度縱深分佈得知其硬度較軟於基材的麻田散鐵

組織，僅有 HV350，而在跨過了此軟化相後的硬度又提高至 HV670，再隨著縱深的增加而遞減。在 1040°C 滲碳 30 分鐘淬火後，圖 1(d) 光學金相圖顯示了四層不同的微結構，極表面為微小顆粒狀的組織，圖 3 為 C30 之硬度縱深曲線圖，硬度在極表層可達 HV800，隨著縱深向內遞減至 HV350，深度超過 0.4mm 之後硬度開始提升，在 0.5mm 的深度時達到最高點 HV700，隨後又隨著縱深的增加向內遞減。高合金鋼的滲碳因為含有合金元素的影響，所以滲碳後的組織較一般碳鋼複雜，以下將對此軟化層的成因與分析做討論。

4.2 軟化層的成因與分析

4.2.1 EPMA 分析

我們利用 EPMA-WDS 的成分分析，以每 0.05mm 打點的方式做 Fe、Cr、C 元素縱深分佈曲線，結果如表 1。由表 1 中 C 元素成分分析顯示，最表層的碳含量非常高，應為碳化物分佈區，距表層到 0.15mm 時碳含量降至 0.7 左右，此為硬度下降的區域，碳化物僅析出在晶界上；隨著縱深的增加，碳含量也隨之遞減。但值得注意的是，回顧圖 3 之硬度縱深曲線圖，在距表面深度為 0.36mm~0.46mm 處為一硬度陡升處，但碳含量仍隨著縱深而遞減，顯示此處的碳含量雖逐漸下降，但其高硬度來源應為麻田散鐵相的存在。

表 1 1040°C 真空滲碳 30 分鐘之 EPMA 點成分分析

Depth (mm)	0.01	0.06	0.11	0.16	0.21	0.26
Fe	83.95	77.78	80.05	85.68	86.06	84.64
Cr	10.24	17.43	15.94	13.0	12.6	12.62
C	2.45	2.63	2.62	0.685	0.694	0.724

Depth (mm)	0.31	0.36	0.41	0.46	0.51
Fe	85.60	85.40	84.89	85.85	85.80
Cr	2.75	12.64	12.77	12.55	12.49
C	0.521	0.488	0.384	0.241	0.28

4.2.2 XRD 分析

為證明軟化相是否為高溫淬火所保留下來的沃斯田鐵，我們將試片以砂紙磨去表層 0.1mm、0.25 mm、0.35 mm、0.5 mm 之後，以 XRD 對表面作繞射分析，結果如圖 4 所示。在距表面深度為 0.1mm 時，主要結構為基材的麻田散鐵相，其中並夾雜著少許的 γ -Fe 與散佈在各處的碳化物；距表面深度為

0.25mm 時， γ -Fe 的 peak 明顯增強，成為此區的主要結構；到了深度 0.35mm 時，基地麻田散鐵相的 peak 開始增強，硬度也開始有提升的現象，但主要的組織仍為 γ -Fe；距表面 0.5mm 的深度時，只剩下基材的麻田散鐵相。

4.2.3 合金元素對 Ms 的效應

不銹鋼為一高合金鋼種，高合金含量的結果雖可使 TTT 曲線右移，使空冷時也不會切到鼻部，但卻大大影響了 Ms 與 Mf 的溫度。根據文獻[6]上的研究指出，高合金鋼常代入計算 Ms 點的公式：

$$Ms (^{\circ}C) = 550 - 350(C\%) - 40(Mn\%) - 35(V\%) - 20(Cr\%) - 17(Ni\%) - 10(Cu\%) - 10(Mo\%) - 5(W\%) + 15(Co\%) + 30(Al\%) + 0(Si\%)$$

將表 1 中深度 0.26mm 處的 C% 與 Cr% 加上表 3-1 之其他合金元素含量代入上述公式計算，所得之 Ms 溫度為 14.5 $^{\circ}C$ ，而實驗所用之冷卻氣氛為 55 $^{\circ}C$ ，因此研判此軟化相應為未變態的高溫沃斯田鐵。

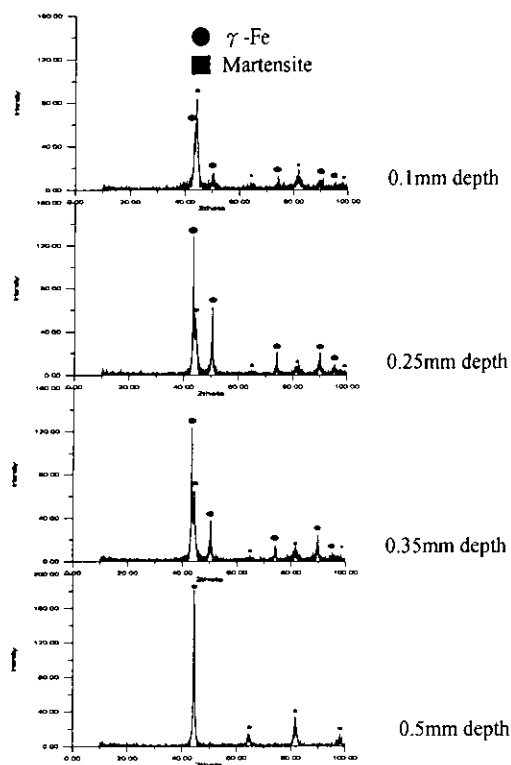


圖 4 1040 $^{\circ}C$ 真空滲碳 30 分鐘後不同深度表面之 XRD 繞射圖

4.3 表面處理後之耐腐蝕性試驗

為改善 410 不銹鋼在真空滲碳後的耐蝕性，我們將 1000 $^{\circ}C$ 滲碳 3 分鐘後的試片表面分別以電解拋光、化學研磨、機械拋光加以

處理後，再施以化學鈍化處理，其耐蝕性分別以極化曲線來分析。

4.3.1 滲碳與表面處理的影響

圖 5 為滲碳後試片經不同表面處理後之陽極極化曲線圖。經電解拋光(Ep)後的陽極極化曲線其腐蝕電位最高，化學研磨(Cp)次之，腐蝕電位最低的是機械研磨(Mp)，此一結果顯示在經真空滲碳熱處理後以電解拋光做為表面清淨化的方式可以得到較佳的抗蝕性，但在後續的腐蝕行為中，其腐蝕電流卻隨著掃描電位的增大而呈線性攀升，卻沒有鈍態行為的出現，顯示此表面已不具鈍態膜的修補行為而趨於活性(active)。化學研磨的曲線與機械研磨的曲線變化接近，皆會在開始掃描後不久即呈現鈍態行為，但機械研磨的腐蝕電位較低，與滲碳過後未拋光的試片表面相同，不同的是經機械研磨後的表面雖然可磨去表面的銹皮與碳化物，但卻也因鈍態膜的刮損增加了表面發生間隙腐蝕的起始點，因而縮小了鈍態區也降低了孔蝕電位。

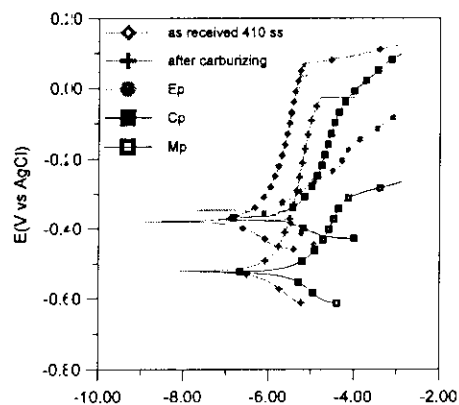


圖 5 滲碳後經不同方式表面拋光後之極化曲線

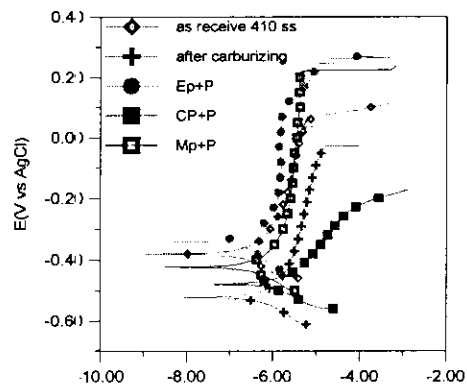


圖 6 經不同方式表面研磨後再施以鈍化處理後之極化曲線圖

4.3.2 鈍化處理的影響

真空滲碳後表面經不同研磨方法後再施以化學鈍化之陽極極化曲線如圖 6，由圖中的腐蝕電位高低可看出，滲碳過後之 410 不銹鋼其腐蝕電位僅有 -0.522V ，孔蝕電位也只有 -0.028 ，經電解研磨方式後的表面若再經過化學鈍化 (E_p+P) 處理，腐蝕電位 (E_{corr}) 可由滲碳後的 -0.522V 提升至 -0.347V ，孔蝕電位 (E_p) 可由滲碳後的 -0.028V 提升至 0.256V ；而若經機械拋光再經化學鈍化 (M_p+P) 處理後，腐蝕電位也可提升至 -0.423V ，孔蝕電位也提升至 0.222V ；唯若經化學研磨後再施以化學鈍化 (C_p+P) 處理，腐蝕電位將會提升至 -0.48V ，孔蝕電位則會降至 -0.21V 。

4.4 表面處理後之表面形態

為進一步瞭解 410 不銹鋼經不同研磨方式所得之表面情形，我們以 SEM 觀察各種研磨後與鈍化後之表面。圖 7(a) 為 410 不銹鋼經真空滲碳後再經電解拋光之表面處理所得到之表面 SEM 影像圖，圖中碳化物的顆粒很明顯已經消失，取而代之的是留在原位置的小孔洞，若再施以化學鈍化所得之表面 SEM 影像如圖 7(b)，由照片上的觀察發現，雖然電解拋光前的孔洞仍然存在，但在經過化學鈍化處理後，耐腐蝕性仍有提升的現象。

圖 8(a) 為 410 不銹鋼經真空滲碳後再經化學研磨之表面處理所得到之表面 SEM 影像圖，由圖中可以發現晶界在研磨的時候已被研磨液所溶解，剩餘下來的是裸露出來的晶粒，經由 EDX 對晶粒所做的成分分析發現這些晶粒都是很均勻的鉻鐵氧化物，根據之前對化學研磨後的表面做耐蝕性測試的結果，發現其耐蝕性較未處理的表面有明顯的提升，可能的原因有二：

這些裸露的晶粒因具有較高的鉻含量，表面可以產生一層緻密的氧化膜以防止鹽水的浸蝕。

在化學研磨後晶界部分被研磨液所溶解，造成晶界凹槽中晶粒的側邊具有較高含量的金屬原子，這些活性金屬原子若在表面吸附氧原子後可能使其活性減低，增加了陽極電位，腐蝕因而不易發生。

同樣的試片在經化學鈍化後之表面形態如圖 8(b)，硝酸與重鉻酸鈉溶液將原本裸露的晶粒溶解而呈現凹凸不平，原本存在的

白色富鉻顆粒也被溶解掉而留下一個個的孔洞。除了晶粒之間的較大孔洞外，晶粒本身上面也有許多小孔，對這種表面形態而言非常不利於腐蝕的環境，將容易受到孔蝕與間隙腐蝕，因此經化學鈍化後的表面抗蝕性不佳應是可以預期的。

圖 9(a) 為 410 不銹鋼經真空滲碳後再經機械研磨之表面處理所得到之表面 SEM 影像圖，圖中灰色的基地是鐵，含量高達 90wt%，經 2000 號砂紙研磨後表面產生許多的刮痕，而黑色的部分可能為殘留下來未被磨去的鐵鉻氧化物。此種表面形態的表層含有較高的鐵含量，但所形成的氧化鐵並不是緻密的氧化層，因此在經過化學鈍化之後如圖 9(b)，黑色的鐵鉻氧化物已經消失，刮痕的深度也明顯的減小，表示在化學鈍化處理時表面有一定程度的溶解反應，等到表面已無雜質的附著時，此時的經由表面的氧化與鉻化，將提升化學鈍化後的表面耐蝕性。

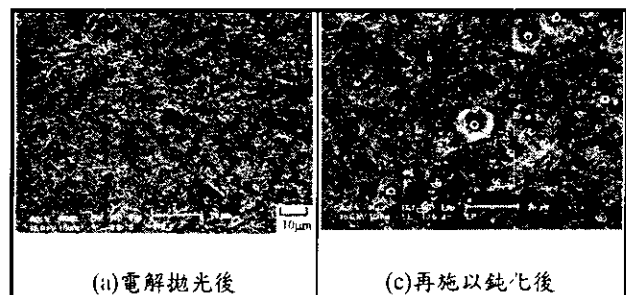


圖 7 滲碳後經電解拋光與鈍化後之表面形態

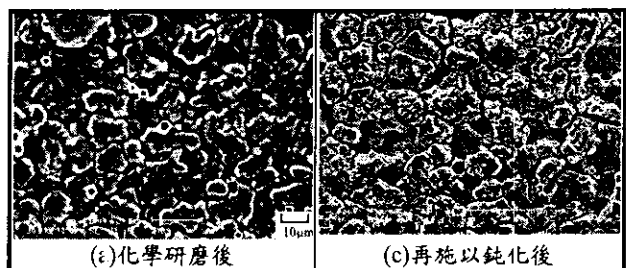


圖 8 滲碳後經化學研磨與鈍化後之表面形態

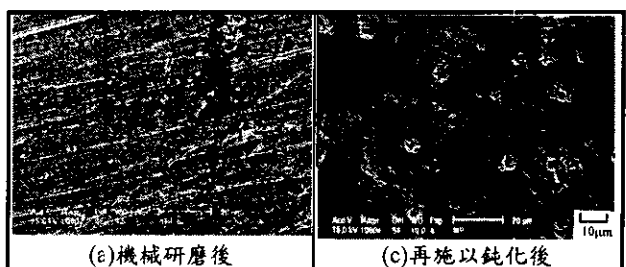


圖 9 滲碳後經機械研磨與鈍化後之表面形態

五、結論

1. SUS410 不銹鋼在施以真空滲碳熱處理時，經由參數的控制，可以得到表面硬度 HV650，心部硬度 HV460 且內外皆為均勻的麻田散鐵組織。
2. 在 $R_p=0.43$ ，溫度 1040°C 真空滲碳超過 5 分鐘時，表層會產生碳化物層與軟化層，此時表層硬度將降低至 HV350，經分析後研判此軟化相為未經變態的高溫沃斯田鐵相，其成因可能為：碳、鉻等合金元素影響其 M_s 變態點低於室溫，使無法變態為麻田散鐵。
3. 經由動電位極化曲線結果得知，SUS 410 不銹鋼經真空滲碳後，耐蝕性會下降；經由不同方式的表面研磨後，耐蝕性比較為：
化學研磨>電解拋光>滲碳後 410 不銹鋼>機械研磨
若在後續施以化學鈍化處理，其耐蝕性比較為：
電解拋光>機械研磨>滲碳後 410 不銹鋼>化學研磨
4. SUS 410 不銹鋼經真空滲碳後，若施以電解拋光、機械研磨之表面處理，再經化學鈍化後，耐蝕性皆有所提升；而經化學研磨再施以鈍化處理後因呈現多孔狀的表面使其耐蝕性下降。

六、參考文獻

1. 黃振賢，金屬熱處理，文京圖書公司，1985。
2. D. K. Verma, Metal Finishing, Feb.1988, p.85.
3. P. A. Jacquet, Electrochemical Techniques in Modern Metallography, Proc Am Electroplaters' Soc, 1959, p. 240-254.
4. J. R. Davis, ASM Specialty Handbook of Stainless Steel, ASM, 1994.
5. Standard Practice for Cleaning and Descaling Stainless Steel Parts, Equipment, and System, A380, Annual Book of ASTM Standard, 1988.
6. 白井十四雄等，金屬熱處理便覽，日刊工業新聞社 第七版，1968。