

A Study on White Layer Control in Gas Nitriding Process Using an Oxygen Sensor

以氧氣感測器控制氣體滲氮之可行性研究

C.C. Tsai, M.Y. Lee and Y.C. Chen

蔡居正、李明彥、陳永傳

氣體滲氮的優點很多，但白層的產生始終造成額外的支出。適當地控制滲氮爐氣的成分可以減少白層的生成，所以本研究以氮氣為主要滲氮氣體，使用氧氣感測器來偵測爐氣狀態，以其輸出的電壓值為控制訊號來控制滲氮氣體的成分，以達到控制白層厚度之目的。研究結果顯示，適當控制滲氮爐氣的電壓值以控制氮氣的添加量，可顯著降低白層的厚度，但並不減少滲氮層的硬度及深度，而在低電壓（高氮勢）的爐氣，其白層厚度之控制誤差較小，高電壓（低氮勢）的爐氣，其白層厚度之控制誤差較大。在滲氮溫度 550°C，爐氣之電壓值控制在 1160 mV 以上，以及在滲氮溫度 580°C，爐氣之電壓值控制在 1200 mV 以上，皆不會產生白層；在滲氮溫度 550°C，爐氣之電壓值控制在 1140 mV，以及在滲氮溫度 580°C，爐氣之電壓值控制在 1180 mV，所得滲氮層之硬度分佈最佳。

關鍵詞：氧氣感測器、白層、氮勢

The gas nitriding process has many advantages, but the formation of white layer sometimes causes extra expenses. The formation of white layer can be reduced by an appropriate control of the atmosphere. In this experiment, the nitriding gas is composed by mixing NH_3 and H_2 . An Oxygen sensor is used to detect the condition of atmosphere, and the value of output voltage (EMF) is used as the control signal of the H_2 supply. The results show that the thickness of white layer can be effectively reduced by controlling the supply of H_2 through the voltage reading of atmosphere. Meanwhile, the hardness and the depth of nitriding layer can still be maintained. The control error of the white layer is minor at low EMF value (high nitriding potential), but the error increases at high EMF value (low nitriding potential). There is no white layer formed when the EMF is controlled either above 1160 mV at 550°C or above 1200 mV at 580°C. Moreover, the satisfying hardness distribution of nitriding layer is obtained when the EMF is controlled on either 1140 mV at 550°C or 1180 mV at 580°C.

Keywords: Oxygen sensor, White layer, Nitriding potential

本文轉載自 2001 年中國材料科學學會材料年會論文集。

Department of Mechanical Engineering, National Taiwan University, Taipei 106, Taiwan
(國立台灣大學機械工程學研究所)



1. 前言

目前工業界較常使用的表面硬化法主要有三種^(1,2)：相變態法、表面披覆法、元素滲透法，其中元素滲透法之滲氮處理有許多的優點⁽³⁾，因為滲氮是在鋼料的變態點(723°C)以下進行，不需擔心工件會有因相變態所引起的變形，所以在精密加工件的處理上是很好的選擇；而滲氮處理後的表面硬度可達Hv 900~1000，具有優良的耐磨耗性、耐腐蝕性、耐疲勞性及高溫硬度安定性等。但是氣體滲氮處理通常需要很長的時間，而且在鋼料的表面會生成一層硬脆的白層(ε相，Fe₂N or Fe₃N)，此處也成為裂縫最容易發生的地方⁽⁴⁾。因此目前工業界的作法是將白層磨除，但也增加了成本上的支出。所以若能從控制滲氮爐氣的成分來減少白層的產生，將可降低時間及成本上的花費。

2. 實驗設備與方法

2.1 實驗理論

氧氣感測器主要是由固體電解質 ZrO₂ (CaO)兩側固定白金多孔質電極而成，其原理如圖 1⁽⁵⁾。當兩側通有不同氧氣分壓的氣體時，氧氣分壓高的一側其氧氣會獲得電子而成為氧離子(O²⁻)，O²⁻會在固體電解質中有移動的趨勢，然後在氧氣分壓低的一側放出電子再形成氧氣，因而在兩極之間產生電動勢。

氮氣在添加氫氣之後，其氧氣感測器所讀取的電壓值會大幅改變，可以作跳躍式控制，

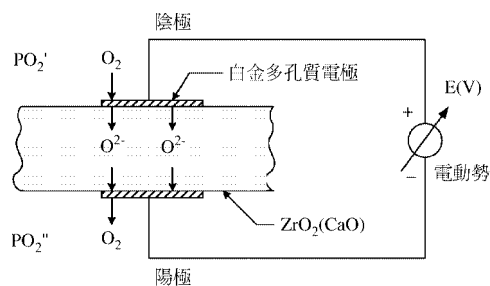


圖1 氧氣感測器原理圖

以添加的氫氣量來控制電壓值的大小；所以本實驗使用比例式控制(Proportional control)，但是因為比例式控制的方法是以上下限固定的方式計算出所需要的氫氣添加量，所以會有一個偏移誤差，必須要再以積分式控制(Integrated control)來修正此誤差量。

本實驗中當氧氣感測器的電壓值在所設定誤差範圍 ±2 mV 之外時，以 P 來控制，在誤差範圍之內時才會加入 I 控制，來達到可以較快穩定又可修正偏移量的效果。

2.2 實驗設備

滲氮控制設備主要包含個人電腦(含有 PCL848 資料擷取轉換卡、PCL812 卡以及 PCLD780 卡)、HP3478A 數位多功能電表、質量流量控制器、電源供應器及供氫氣使用之質量流量計，如圖 2 所示。

2.3 實驗方法

由實驗可知溫度、流速、H₂ 含量的多寡會影響氧氣感測器的電壓值輸出，所以當溫度及 NH₃ 流量固定時，一定的 H₂ 添加量會有相對應的電壓值，故可以程式來控制電壓值的大小；執行時輸入目標電壓，程式會控制 H₂ 的添加量使電壓值達到所需的目標值。程式流程如圖 3。

控制的方式是將氧氣感測器的電壓值經 HP3478A 數位多功能電表進行類比 / 數位轉換後輸入電腦，經過程式的計算將所需要的 H₂ 流量轉換為 0~5 V 的電壓以 PCL848 卡輸出至質量流量控制器，而控制質量流量計的 H₂ 流量大小以完成控制。實驗所使用的質量流量計範圍為 0~500 ml/min。

實驗時，先以程式控制 H₂ 的添加量，使滲氮爐氣達預定電壓值後，將試片置於爐氣中滲氮，滲氮後的試片再作顯微組織觀察、白層厚度量測等各項分析。

3. 結果與討論

3.1 以程式控制爐氣滲氮的結果

圖 4 表示在滲氮爐氣 NH₃ 中添加 H₂ 時，爐

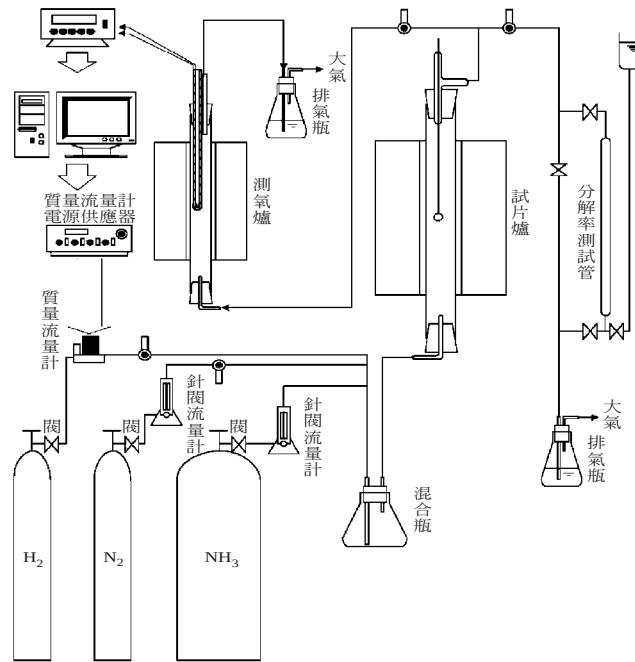


圖2 滲氮控制設備圖

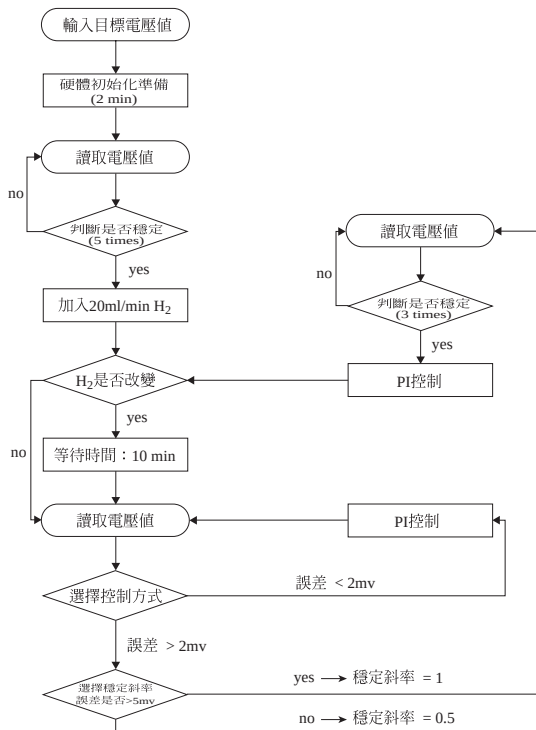


圖3 控制程式之流程

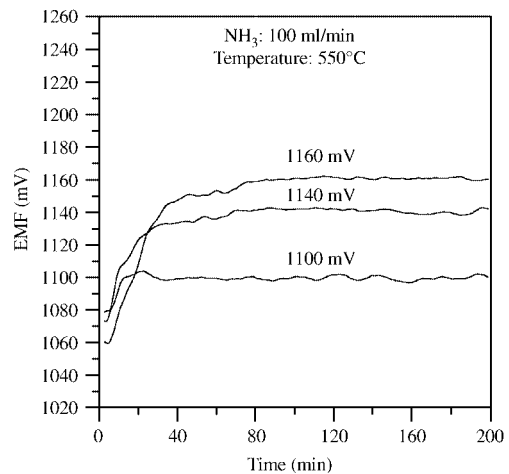


圖4 在 NH_3 流量 100 ml/min 的爐氣中添加 H_2 ，於 550°C 用程式控制目標電壓值在 1100、1140、1160 mV 時，其電壓值隨時間變化的情形

氣的電壓值隨時間的變化情形。由圖可知，要將爐氣的電壓值控制到預定的目標值所需的時間大約 75 分鐘。圖 5 表示以氧氣感測器所測得的爐氣電壓值與爐氣中 H_2 添加量的關係。由圖可知，爐氣的電壓值隨 H_2 添加量的

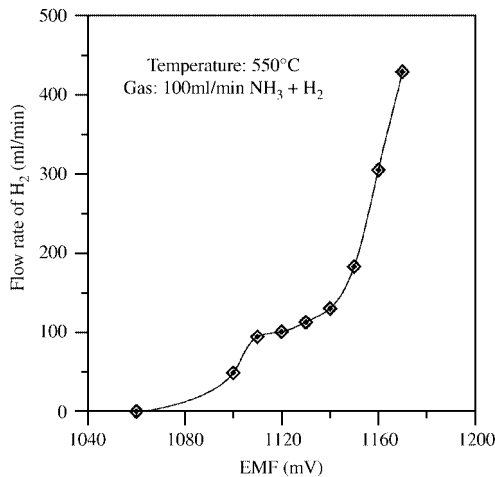


圖5 於550°C的 $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ 混合氣體中，其氧氣感測器電壓值對 H_2 添加量的關係

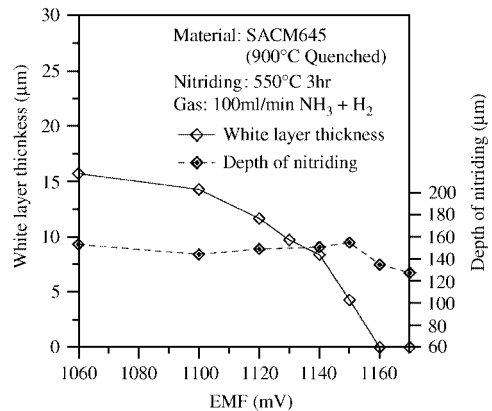


圖7 經900°C淬火的SACM645試片在氬氣含量不同的 $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ 混合氣體之中，於550°C滲氮3小時後，其白層厚度及滲氮深度與氧氣感測器電壓值的關係

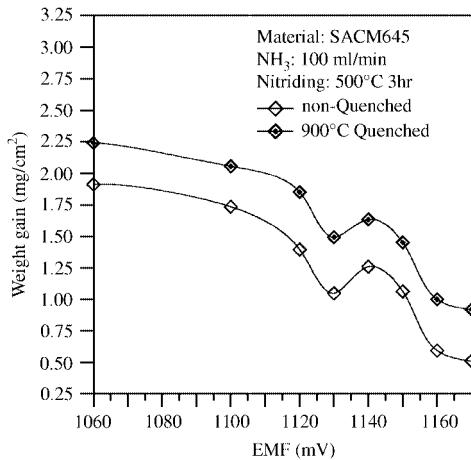


圖6 滲氮用鋼SACM645在 $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ 混合氣體中，於550°C進行滲氮3小時，其氧氣感測器電壓值對單位面積滲氮量的關係

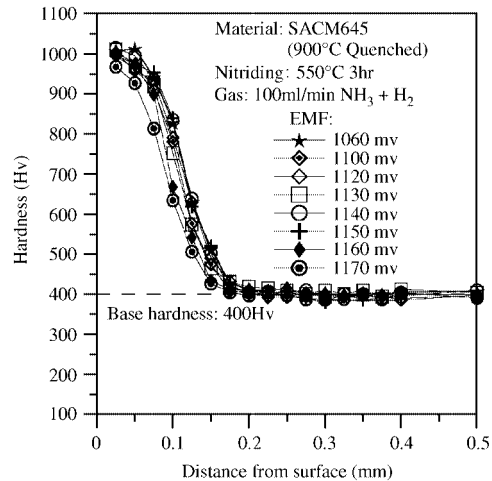


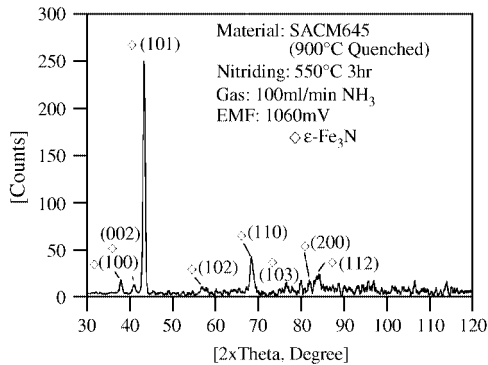
圖8 經900°C淬火的SACM645試片在不同電壓值下的 $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ 混合氣體之中，於550°C滲氮3小時後的表層硬度分布

增加而升高。圖6~8分別為滲氮用鋼SACM645在550°C下以各種不同的電壓值（1060、1100、1110、1120、1130、1140、1150、1160、1170 mV）進行程式控制滲氮處理後，其試片的單位面積滲氮量、滲氮深度、白層厚度及表層硬度分布情形。以電壓值1150 mV時的硬度分佈情形最佳；白層厚度則隨電壓值上升而減少，在1160 mV之後就無白層的生成。

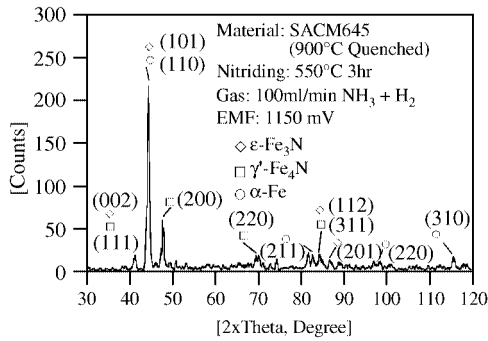
圖9為SACM645試片在550°C滲氮後之XRD圖。(a)為未加 H_2 ，(b)控制電壓為1150 mV。滲氮層化合物皆有 $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ 的生成，而圖(b)則多了 $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$ 。可證明適當添加 H_2 會使N原子的擴散速率增快。

3.2 白層厚度的控制結果

圖10為將電壓值控制在1135、1145 mV下進行滲氮，試片的白層厚度與以圖7為預測



(a)



(b)

圖9 經900°C淬火的SACM645試片在氮氣含量不同的NH₃+H₂混合氣體之中，於550°C滲氮3小時後，其表面的X-ray繞射圖形(a)1060 mV (b)1150 mV

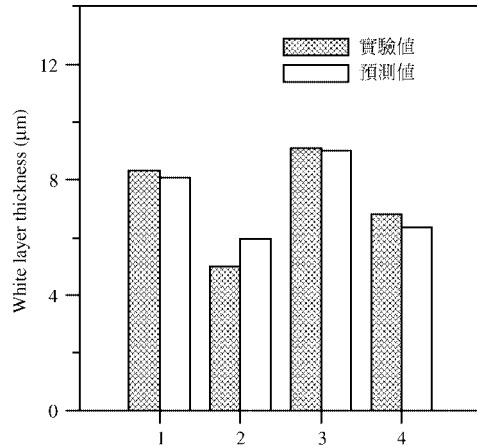
值的比較。發現在低電壓（高氮勢0時，其白層厚度之控制誤差較小，而高電壓（低氮勢）時，其白層厚度之控制誤差較大。

3.3 兩段式電壓控制

圖 11 為 SACM645 試片進行兩段電壓控制之表層硬度分布與一段電壓控制之比較。結果發現經兩段電壓控制的試片其滲氮深度較大，而白層厚度仍然可以維持在相當薄的程度。

4. 結 論

1. 在 550°C 的溫度下滲氮，低電壓時之白層厚度控制誤差可達 2.85%，但是高電壓時白層厚度控制誤差卻達 15.68%，而電壓值在 1160 mV 以上就無白層產生（此時的 H₂ 流



1. 未經淬火的 SACM645 在 550°C 控制目標電壓為 1135mV
白層預測值：8.07μm，實驗值8.3μm，誤差：2.85%
2. 未經淬火的 SACM645 在 550°C 控制目標電壓為 1145mV
白層預測值：5.93μm，實驗值5μm，誤差：15.68%
3. 經900°C的淬火 SACM645 在 550°C 控制目標電壓為 1135mV
白層預測值：9.04μm，實驗值9.1μm，誤差：0.66%
4. 經900°C的淬火 SACM645 在 550°C 控制目標電壓為 1145mV
白層預測值：6.325μm，實驗值6.8μm，誤差：7.51%

圖10 550°C控制白層厚度的結果與預測值之比較

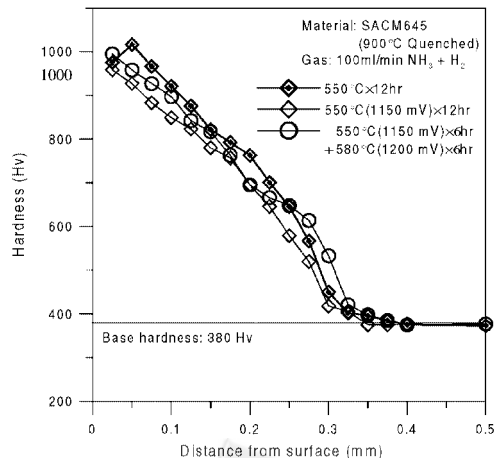


圖11 經900°C淬火的SACM645試片，在不同溫度條件及電壓值下的NH₃+H₂混合氣體之中滲氮12小時後的表層硬度分布

量約為 300 ml/min)。

2. 在 580°C 的溫度下滲氮，低電壓時之白層厚度控制誤差可達 6.63%，但是高電壓時白層厚度控制誤差卻高達 34.65%，而電壓值在 1200 mV 以上就無白層產生（此時的 H₂ 流量約為 400 ml/min）。
3. 程式控制可使爐氣成分穩定，添加 H₂ 可以明顯抑制白層的生成，且在適當的添加量下滲氮深度也會增加；而以兩段式的程式控制來增加滲氮深度也是可行的。
4. 本實驗於 550°C 滲氮，爐氣的電壓值控制為 1140 mV 時，有最佳的硬度表現；而於

580°C 滲氮，爐氣的電壓值控制為 1180 mV 時，硬度最佳。

參考文獻

1. 黃振賢，金屬熱處理，文京圖書公司，156-199。
2. 孫一唐等譯，金屬和合金的化學熱處理手冊，上海科學技術出版社，58-107。
3. 賴耿陽譯，鋼鐵表面熱處理，60-69。
4. 黃振賢，氣體氮化處理模具鋼的壽命，金屬熱處理，Vol. 50 (1996) 37-51。
5. 呂璞石，純粹氣體 N₂ 對鋼料的高溫物理化學反應，科學發展月刊，Vol.12 (1979) 1179-1197。

