

以蜜胺實施固體滲氮的可行性研究

The Study of the Feasibility of Solid Nitriding with Melamine

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

為了瞭解蜜胺的熱性質及其做為鋼料的固體滲氮劑之可行性，將蜜胺粉末以熱重分析儀、質譜儀、熱示差掃描卡量計進行熱分析，並將鋼料試片埋在蜜胺的粉末中加熱至滲氮溫度，由加熱後鋼料表層的顯微組織、硬度分佈及氮含量變化等研究蜜胺對鋼料的滲氮效果。實驗結果顯示：蜜胺粉末加熱至 320~360°C 間與 690~720°C 間，會因熱裂解產生大量氣體而使重量急遽下降，所產生的氣體含有對鋼料具有還原性及滲氮性的成分，如 CO、NH₃ 等。將蜜胺在一定溫度下保持恆溫時，能長時間持續產生微量的 CO、NH₃ 等氣體，故可做為鋼料的固體滲氮劑使用。模具鋼 JAC1 在此種滲氮劑中滲氮後，表層的硬度及含氮量均有顯著的提高，而且只要在 420°C 以上就有硬化效果。由於處理溫度低，變形量小，故蜜胺可用於精密模具的氮化處理。此外，由於蜜胺熱裂解所產生的氣體能將不銹鋼表面的鈍化膜還原，故亦適用於不銹鋼之氮化處理。

關鍵詞：蜜胺、固體滲氮劑、熱重分析儀、質譜儀、熱示差掃描卡量計、顯微組織

Abstract

To understand the thermal properties of melamine and the feasibility of using melamine as a solid nitriding medium for steels, thermo-analysis were conducted on melamine powder, with the application of thermogravimetric analyzer, mass spectrometer, and differential scanning calorimeter. Furthermore, steel specimens were embedded in melamine powder and heated to nitriding temperature. From the microstructure of the surface layer, the hardness distribution and the change in nitrogen content of the steel after heating, the nitriding effects of melamine on steels were studied. The results are shown as follows. When melamine powder was heated to the temperature of 320°C-360°C and 690°C-720°C, gas would be generated owing to thermal decomposition, causing the weight to decrease rapidly. When melamine powder was heated to 800°C, the remaining weight was only 3% approximately. The amount of gas generated from the first stage (320°C-360°C) was far greater than from the second stage (690°C-720°C), containing NH₃, which is effective in steel nitriding. After steel specimens were heated in melamine powder, significant hardening occurred on the surface layer as well as a significant increase in nitrogen content.

Keywords : Melamine, Solid nitriding medium, Thermo-gravimetric analyzer, Mass spectrometer, Differential scanning calorimeter, Microstructure.

1. 前言

目前表面改質處理被廣泛地應用在模具、工具或機械零件上，是工業生產製造過程中重要的一環。其主要原因是在於它可以改善工件表面的性質，如耐蝕性、耐磨性、耐疲勞性等，而心部仍可以維持強韌組織，使工件有良好的耐震性與耐衝擊性，導致使用的壽命增加，進而節省成本。

1923 年由德國 A. Fry 所提出的一種氮化表面硬化法，此種方法是將含有合金元素的鋼料放入 NH₃ 氣流中，在 500~550°C 下加熱，由 NH₃ 所分解出的初生態氮原子 (Nascent nitrogen) 會與鋼料中的合金元素 Al、Cr 發生反應形成合金氮化物，使表面硬化。現今，氮化處理種類多，例如：氣體氮化處理 (Gas nitriding)、離子氮化處理 (Ion nitriding)、氣體軟氮化處理、液體氮化處理、固體氮化處理等^[1-2]。

粉末滲氮處理法屬於固體氮化法的一種，目前學術上研究固體氮化的參考文獻不多，所以對於粉末滲氮法的氮化特性與實施方法了解有限，因此值得針對此種處理法去深入研究與探討。1995 年日本精光公司開發 EH-Process^[3]，它是利用 CaCN₂ 粉末並通以 NH₃ 進行固體滲氮處理，設備簡單、操作方便，且對於深孔及盲孔的表面處理上，也能得到均勻之氮化層。

在日本日新化熱工業有一 Unisof 法，此法將含有尿素與分解促進劑等成分的錠劑粒丟入 570°C 加熱爐內，使分解出氮原子和一氧化碳，進行鋼料的滲氮與滲碳，是為軟氮化處理的一種^[4]。

Charles, A. Stickels^[5] 用適當稀釋滲氮劑的塗料浸漬乾燥蛭石或其他的多孔顆粒狀滲氮媒介，填充在被處理零件周圍，再將整個料箱放在爐子中加熱到滲氮溫度，在此溫度下，滲氮劑緩慢分解釋放出工件氮化用的氮原子，氮滲入鋼中需擴散數小時，在這段期間內必須使初生態氮原子連續供應到金屬表面。透過調整水溶液濃度可控制滲氮媒介上單位表面積的滲氮劑含量與氮化層厚度。

如上所述，固體氮化實施有不同方式，但最主要者為選用合適的滲氮劑，在氮化溫度下需具熱穩定性，能在長時間內持續緩慢分解具有滲氮性的氣體。本研究選用蜜胺做為滲氮劑，利用熱重分析儀、質譜儀、熱示差掃描卡量計進行熱分析，以了解蜜胺的熱性質，進而配合滲氮實驗，研判以其做為固體滲氮劑的可行性。

2. 實驗原理與方法

2.1 實驗規劃

本研究主要探討以蜜胺做為固體滲氮劑的可行性。滲氮實驗所用的固體粉末為蜜胺與稀釋粉末二氧化矽 (SiO₂) 依重量比為 1:4 的比例配製而成。為了解滲氮粉末的熱性質與熱裂解氣體，在滲氮前做熱分析試驗，並與純蜜胺比較。鋼種選用 JAC1 模具鋼與 SUS304 不銹鋼，材料成份如第 1 表所示。鋼料試片在預定的條件下 (如第 2 表) 進行粉末滲氮後，將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

第 1 表 試片原材之成份分析

Steel	Element (wt. %)										
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	V	Fe
JAC1	0.381	0.365	0.503	0.005	0.031	0.462	5.424	1.543	-	0.637	bal.
SUS304	0.050	0.420	1.621	0.029	0.003	8.225	19.66	0.067	0.011	0.117	bal.

第 2 表 固體滲氮處理條件

Steel	Temperature (°C)	Powder weight (g)	Time (hrs)
JAC1	540、570、600	26	6、12、24
SUS304	540、570	26	12

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。

2.2 滲氮粉末的熱分析試驗

為了解滲氮粉末的熱性質，在加熱時粉末會在多少溫度下，裂解產生什麼氣體，以及添加二氧化矽會不會與蜜胺發生化學反應，而導致吸熱或放熱的現象，故進行下列熱分析實驗。

2.2.1 滲氮粉末的熱重分析與熱示差掃描分析

熱重分析法(thermogravimetry, TG)是在程序控制溫度下，測量待測物質的質量隨溫度的變化關係。

DSC(differential scanning calorimetry)示差掃描卡量分析法是在待測物質與基準物質二者以一定速率加熱或冷卻的環境下提供能量差，使待測物質與基準物質之間保持沒有溫度差，亦是在程式控制溫度下，測量輸入到待測物質與基準物質之間的能量差隨溫度變化的函數關係，主要應用於研究材料的物理變化(如相轉變、熔融、蒸發和昇華等)和化學變化(如脫水、熱穩定、聚合、分解、氧化和還原等)。DSC 測量方法可分為功率補償型與熱流型^[6]，本實驗使用的機型為法國 SETARAM 公司所出廠，型號為 LABSYS TG-DTA/DSC 1600，屬於熱流型。

分析條件為取樣品重量約 10 克，從室溫升至 800 °C，加熱速率為 10°C/min，並通入 60 c.c./min 氮氣，盛裝容器為陶瓷坩堝，上面再加蓋。

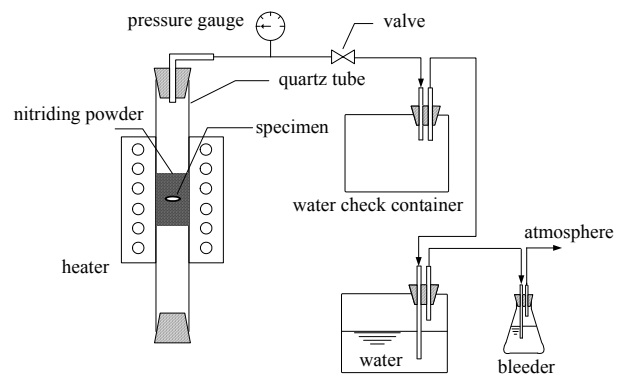
2.2.2 滲氮粉末熱裂解時的質譜分析

質譜分析(mass spectrograph)是利用熱電子撞擊氣體分子，使產生碎片及離子，再經磁場分離，依據質荷比之測量，來決定分子質量的技術。此實驗是在台大貴儀中心進行，熱分析儀為 Netzsch 廠牌 STA-409CD 型，質譜儀為 Balzers 廠牌 QMA 400 型，兩者串聯使用。

分析條件為取樣品重量約 2 克，從室溫升至 800 °C，加熱速率為 10°C/min，並通入 60c.c./min 氮氣，盛裝容器為陶瓷坩堝。

2.3 固體滲氮處理

固體粉末滲氮裝置如第 1 圖所示，為自行組裝之滲氮設備，爐體加熱形式為 Ni-Cr 線電阻加熱型，以石英管做為本實驗盛裝滲氮粉末之滲氮室，滲氮粉末加熱後會反應產生 NH₃ 等氣體，氣體從爐頂排出經過一水槽吸收 NH₃ 後通入排氣瓶中，最後排放至大氣中，從壓力計可觀察升溫時產生的氣體壓力。本實驗以固定重量之滲氮粉末(26 克)，改



第 1 圖 固體滲氮設備示意圖

變滲氮參數(時間與溫度)進行滲氮處理。先將一半的滲氮粉末加入石英管內，再把試片放入，最後將剩餘的滲氮粉末倒入，確保試片在滲氮粉末中間，將試片放置於加熱爐的均溫區加熱，以進行粉末滲氮。當到達預定滲氮時間，將石英管移出加熱爐，在室溫中冷卻後，倒出滲氮粉末並取出試片。

2.4 電子微探儀(EPMA)試驗

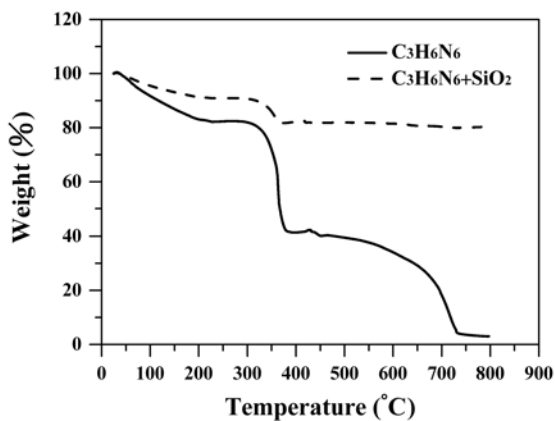
為了分析鋼材滲氮層中氮元素的分佈情形，以電子微探儀(EPMA)作定點定量分析，所用的條件為電壓 15kV，電子束大小為 1μm。試片準備方法與金相試片相同，鑲埋材料為導電電木粉，經研磨後拋光，再置於丙酮中以超音波震盪洗淨，又在試片上塗一條導電銀膠至已鑲埋好的導電電木下方，以增加導電性，待導電銀膠溶劑乾燥後，進行 EPMA 試驗。

3. 結果與討論

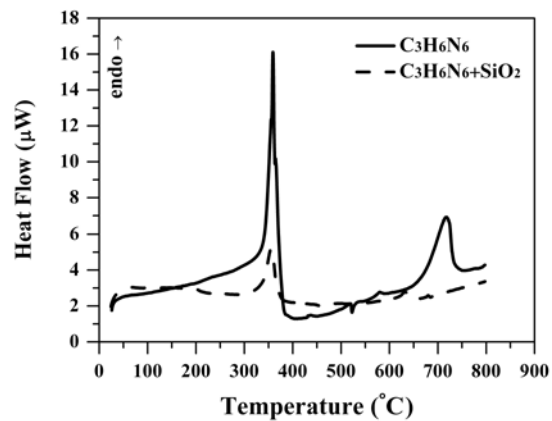
3.1 滲氮粉末之熱分析

蜜胺粉末及添加 SiO₂ 的滲氮粉末在升溫至滲氮溫度過程中會分解出何種氣體，進而影響滲氮過程，是我們所關切的，因此進行熱分析實驗。此熱分析實驗儀器為熱重-示差掃描卡量計(TG-DSC)，分析結果如第 2 圖、第 3 圖所示。第 2 圖為純蜜胺、滲氮粉末(即 80%SiO₂+20%蜜胺)之熱重分析結果比較圖，橫座標表示溫度，縱座標表示重量隨溫度的變化情形。第 3 圖為純蜜胺、滲氮粉末之示差掃描卡量分析結果比較圖，橫座標表示溫度，縱座標為吸收的熱量。

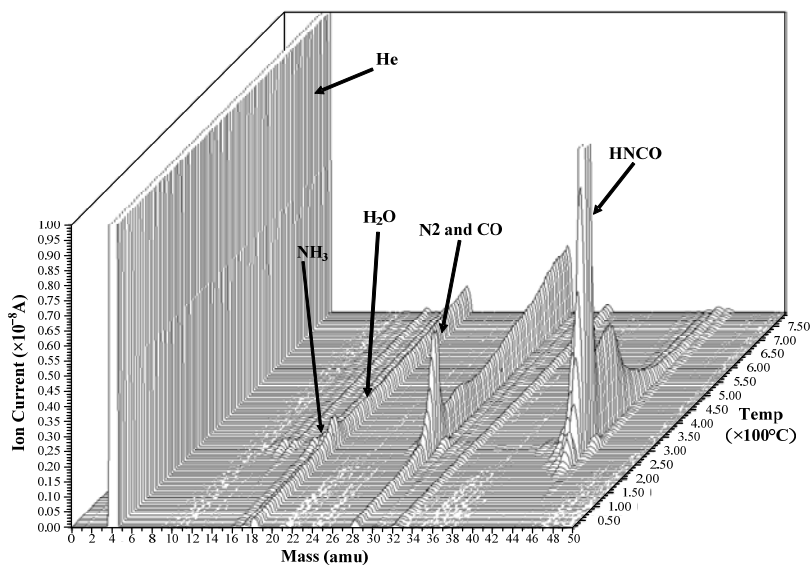
由第 2 圖、第 3 圖知道，純蜜胺、滲氮粉末的重量皆隨溫度的上升而下降，當溫度升至 800°C 時，其重量分別下降至原有重量的 3.0%、80.4%。純蜜胺約在 320~360°C 間與



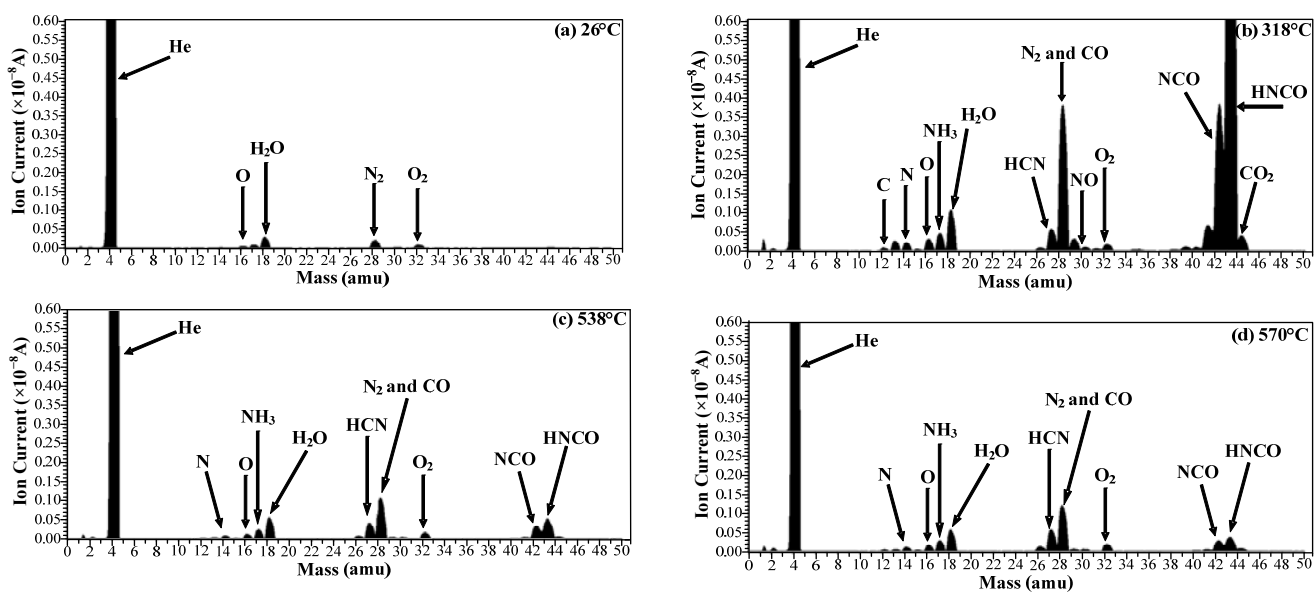
第 2 圖 蜜胺、滲氮粉末(20% $C_3H_6N_6$ +80% SiO_2)之熱析結果比較圖



第 3 圖 蜜胺、滲氮粉末(20% $C_3H_6N_6$ +80% SiO_2)之示差掃描卡量分析結果比較圖



第 4 圖 滲氮粉末在不同溫度下裂解，其裂解氣體經質譜分析所得到的質量數、溫度與離子電流強度關係圖



第 5 圖 滲氮粉末在不同溫度做裂解氣體質譜分析時，質量數與離子電流強度的關係圖

690~720°C 間重量急遽下降，應為熱裂解氣體逸出導致重量損失，最後殘留物約剩下 3.0%，吸熱峰值在 350°C 為最大值，其次為 720°C，皆為吸熱反應。滲氮粉末(20%純蜜胺添加 80%二氧化矽)的熱重分析曲線相似，約在 320~350°C 間重量急遽下降，最後殘留物約剩下 80.4%，吸熱峰值在 350°C 為最大值，因所含蜜胺量較少，相對於純蜜胺吸熱峰值較低。蜜胺添加二氧化矽與純蜜胺比較，在滲氮溫度 600°C 以下，吸熱峰位置與強度皆未改變，研判添加二氧化矽不會影響蜜胺的熱性質，也不會與熱裂解氣體產生化學反應。

3.2 滲氮粉末熱裂解氣體分析

此實驗儀器為熱分析-質譜儀 (TA-MASS)，實驗目的在了解滲氮粉末於升溫過程中，在不同溫度下，會熱裂解出什麼樣的氣體。實驗時，將滲氮粉末由室溫升至 800°C，並記錄各溫度下的離子電流強度，所得結果如第 4 圖所示。第 4 圖為立體圖，三軸座標分別為質量數、溫度與離子電流強度。第 5 圖為特定溫度下(分別為 26°C、318°C、538°C、570°C)，質量數與離子電流強度的關係圖，由第 5 圖(a)可知，當溫度 26°C 時，在質量數 4、16、18、28、32 處分別有波峰出現，其對應的氣體分別為 He、O、H₂O、N₂、O₂，此等氣體應是在機台腔體內殘留的氣體，至於氫氣則為實驗時使用的保護性氣體。由第 5 圖(b)可知，溫度 318°C 時，在質量數為 12、14、16、17、18、27、28、42、43、44 處分別有波峰出現，其對應的氣體，分別為 C、N、O、NH₃、H₂O、HCN、N₂ 與 CO 混合、NCO、HNCO、CO₂^[7-8]，其中 NH₃ 與 CO 氣體為一般為氮化及滲碳所需的氣體。由第 4 圖知道約在 320~350°C，質量數為 17、28 處的離子電流強度最高，表示 NH₃ 及 CO 氣體的產生量亦最多，第 5 圖(c)-(d)可知，當升溫度至 538°C 或 570°C 時，分子量 17 與 28 的離子電流強度下降，表示 NH₃ 與 CO 的產生量下降。

為了了解滲氮粉末長時間加熱時，產生氮化與滲碳氣體的穩定性，將滲氮粉末保持恆溫，並紀錄其所裂解氣體的離子電流強度與時間的關係曲線，所得結果如第 6 圖及第 7 圖所示。第 6 圖為滲氮粉末在溫度 320°C 恆溫 8 小時，做裂解氣體質譜分析時，所得到的 N₂ 與 CO、NH₃、HCN 之離子電流強度與時間的關係圖。第 7 圖為滲氮粉末在溫度 540°C 恆溫 8 小時，做裂解氣體質譜分析時，所得到的 N₂ 與 CO、NH₃、HCN 之離子電流強度與時間的關係圖。由第 6 圖、第 7 圖可知，N₂、CO、NH₃、HCN 在升溫過程中會大量釋放出來，在 320°C、540°C 保持恆溫時，也能長時間維持一定的分解量。

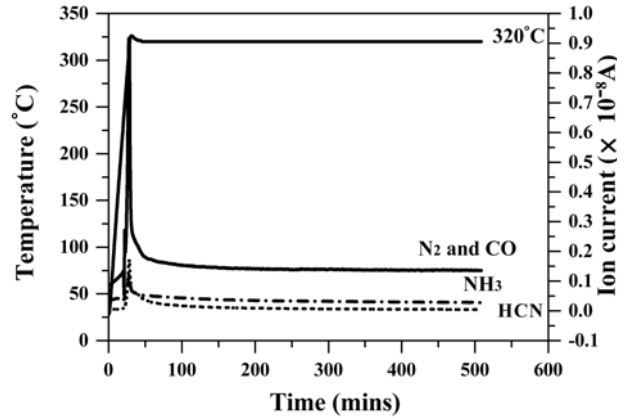
3.3 滲氮溫度對硬度分佈之影響

第 8 圖為 JAC1 在此種滲氮粉末中，於不同溫度下滲氮 12 小時後的表層硬度分佈比較。在 540°C、570°C、600°C 滲氮後，距表面 0.012mm 處的硬度分別約為 779HV0.1、749HV0.1、702HV0.1，有效硬化深度分別約為 75μm、78μm、80μm。

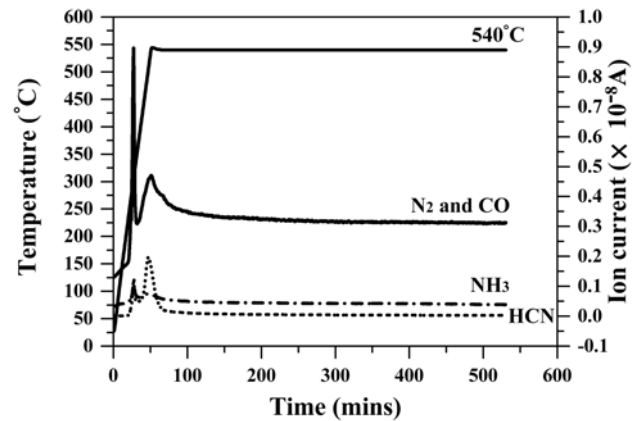
第 9 圖表示 SUS304 在此種滲氮粉末中，於不同溫度下滲氮 12 小時後的表層硬度分佈比較。在 540°C、570°C 滲氮後，距表面 0.015mm 處的硬度分別約為 1092HV0.1、1019HV0.1，有效硬化深度分別約為 74μm、90μm。由此可知，此種滲氮粉末的性質與市售的滲氮劑類似，當滲氮時間一定時，隨溫度上升，表層最高硬度下降，有效硬化深度增加，基材內部硬度也會隨滲氮溫度的上升而降低，因在滲氮過程中亦有回火效果。

第 10 圖為 JAC1 在滲氮粉末中，於不同溫度下加熱 48

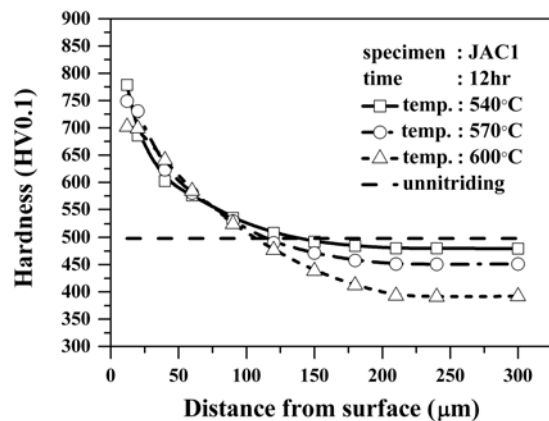
小時後的表層硬度分佈比較。由加熱長時間來了解滲氮粉末於較低溫時是否具有滲氮效果，由圖可知，在 320°C、370°C 溫度下，雖然滲氮粉末可熱裂解出軟氮化性氣體，但因鋼料溫度太低，活性氮、碳原子無法滲入鋼料內及表面脫碳而造成表層硬度降低。但溫度 420°C 下就具滲氮效果，此滲氮溫度遠低於一般氣體氮化的溫度，處理後工件變形小，適用於精密模具與零件。



第 6 圖 滲氮粉末在溫度 320°C 恆溫 8 小時，做裂解氣體質譜分析時，分析 N₂ 與 CO、NH₃、HCN 質量數，時間與離子電流強度的關係圖



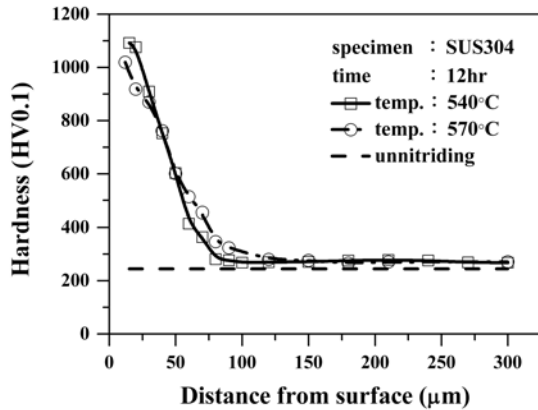
第 7 圖 滲氮粉末在溫度 540°C 恆溫 8 小時，做裂解氣體質譜分析時，分析 N₂ 與 CO、NH₃、HCN 質量數，時間與離子電流強度的關係圖



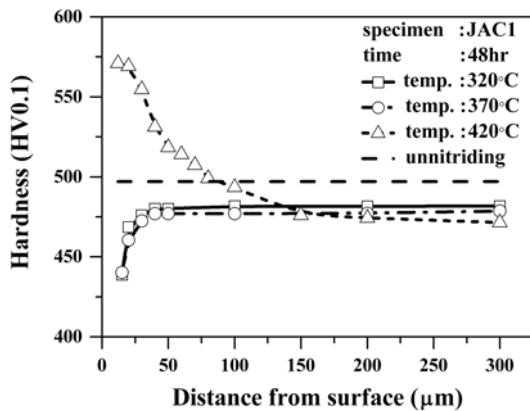
第 8 圖 JAC1 在不同溫度下滲氮 12 小時後的表層硬度分佈比較

3.4 滲氮時間對硬度分佈之影響

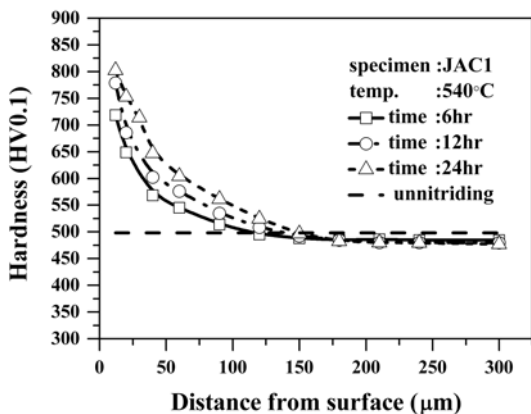
第 11 圖表示 JAC1 在 540°C 滲氮不同時間後的表層硬度分佈比較。由圖可知，經 6、12、24 小時滲氮後，距表面 0.012mm 處的硬度分別約為 719HV0.1、779 HV0.01、802 HV0.1，有效硬化深度分別約為 56μm、75μm、96μm。由此可知，在 540°C 滲氮時，隨滲氮時間的增加，表層硬度與有效硬化深度亦增加。



第 9 圖 SUS304 在滲氮不同時間後的表層硬度分佈比較



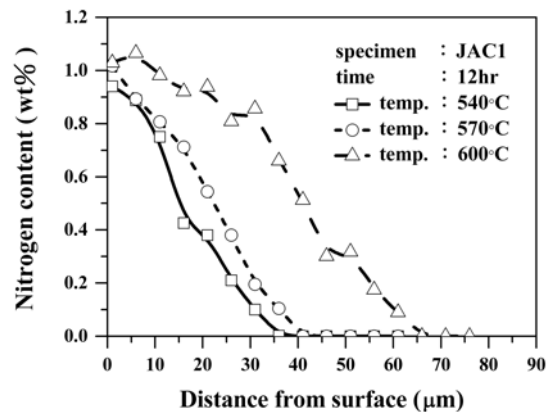
第 10 圖 JAC1 在滲氮粉末中，於不同溫度下加熱 48 小時後的表層硬度分佈比較



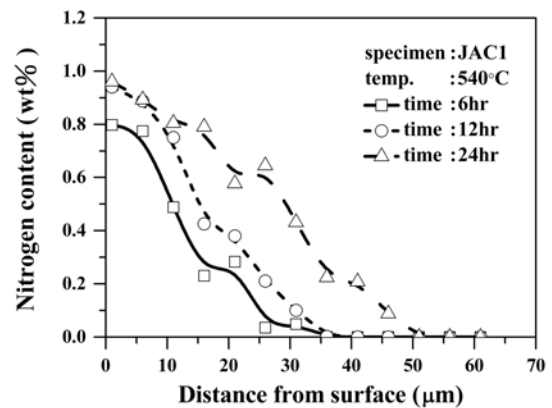
第 11 圖 JAC1 在不同滲氮溫度下滲氮 12 小時後的表層硬度分佈比較

3.5 電子微探(EPMA)試驗

第 12 圖表示 JAC1 在滲氮粉末中，於 540°C 滲氮 6、12、24 小時後的表層含氮量分佈；第 13 圖表示 JAC1 在滲氮粉末中，於 540°C、570°C、600°C 滲氮 12 小時後的表層含氮量分佈。實驗結果顯示，在相同滲氮溫度時，隨滲氮時間增長，表層含氮量亦隨之增加；當滲氮時間相同，隨滲氮溫度上升，表層含氮量亦隨之增加，此現象也反應於硬度上，表層含氮量增加，氮原子會往心部擴散，而使散佈在母材基地內的碳氮化合物或氮化物增加，因而硬度會提高。



第 12 圖 JAC1 在滲氮粉末中，於不同溫度下滲氮 12 小時後的表層含氮量分佈



第 13 圖 JAC1 在滲氮粉末中，於 540°C 滲氮不同時間後的表層含氮量分佈

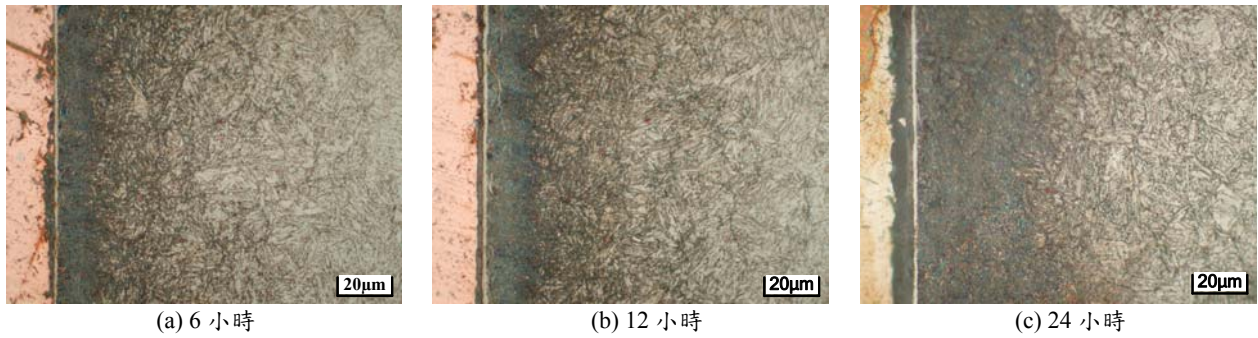
3.6 滲氮層之顯微組織觀察

第 14 圖表示 JAC1 在滲氮粉末中，於 540°C 不同時間下滲氮後之表層顯微組織，隨時間增長，擴散層亦增加，但化合物層沒有顯著增加，其厚度約為 1.5μm。

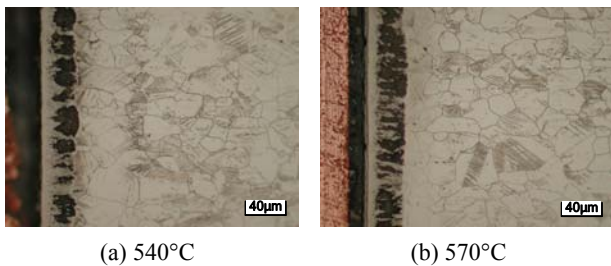
第 15 圖為 SUS304 在滲氮粉末中，於不同溫度下滲氮 12 小時後之表層顯微組織。SUS304 在 540°C 及 570°C 進行粉末滲氮後，最外面有層白色化合物層，黑色部份為擴散層，含有 Fe-N-Cr 化合物^[9]。

3.7 X-ray 繞射(XRD)分析

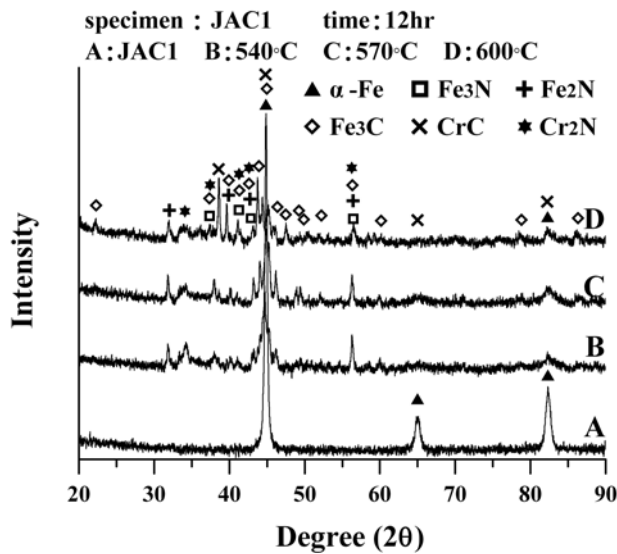
第 16 圖表示 JAC1 在滲氮粉末中，於不同溫度滲氮 12 小時後的 X-ray 繞射圖，其中 A 表示未經滲氮的 JAC1 原材，B 表示滲氮溫度為 540°C，C 表示滲氮溫度為 570°C，D 表示滲氮溫度為 600°C。由圖可知，滲氮溫度改變，繞射峰亦



第 14 圖 JAC1 在滲氮粉末中，於 540°C 不同時間下滲氮後之表層顯微組織



第 15 圖 SUS304 在滲氮粉末中，於不同溫度下滲氮 12 小時滲氮後之表層顯微組織



第 16 圖 JAC1 在滲氮粉末中，於不同溫度滲氮 12 小時後的 X-ray 繞射圖

沒有太大地改變，表示 JAC1 在 540~600°C 間滲氮後，所產生的化合物沒有顯著差異。

由第 16 圖可以得知，JAC1 經固體粉末滲氮後，其氮化層內的化合物有 Fe_2N 、 Fe_3N 、 Fe_3C 、 CrC 、 Cr_2N 等相。

4. 結論

1. 蜜胺粉末加熱至 320~360°C 間與 690~720 °C 間，會因熱裂解產生氣體而使重量急遽下降。由蜜胺及二氧化碳所配製成的固體滲氮粉末約在 320°C~350°C 時，熱裂解出的 NH_3 、 CO 氣體離子電流強度最高，表示 NH_3 、 CO 氣體產生量為最多。
2. 蜜胺粉末在一定溫度下(320°C、540°C)保持恆溫時，能持續產生微量的 CO 、 NH_3 等氣體，且氣體的產生量在 8 小時內看不出有明顯的衰減。
3. 模具鋼 JAC1 在以蜜胺所配製成的滲氮粉末中滲氮後，表層的含氮量、硬度均有顯著的提高，表示蜜胺對此鋼料有顯著的氮化效果。
4. 蜜胺在 420 °C 對鋼料就有氮化效果，由於處理溫度低，變形量小，適用於精密模具之氮化處理。
5. 由於蜜胺能持續產生初生態的氮原子及還原性氣體，能夠將 SUS304 不銹鋼表面的鈍化膜去除，故亦適用於不銹鋼的氮化處理。

參考文獻

1. 陳家富，“氮化處理技術之基礎與應用”，金屬熱處理期刊，37 期，1993，pp.1-11.
2. 陳繁雄，“氣體滲氮與氣體軟滲氮熱處理”，金屬熱處理期刊，5 期，1981，pp.56-62.
3. 吳裕慶譯，“利用 $CaCN_2$ 之熱分解對鋼施以新的氮化處理技術及其特徵”，金屬熱處理期刊，第 49 期，1996，pp.40-45.
4. 陳家富，“氮化”，金屬熱處理，第 9 期，1983，pp.13-23.
5. 朱仁先譯，“低合金鋼裝箱氮化新工藝”，熱處理技術與裝備，第 2 期，1981，pp.34-36.
6. 汪建民，“材料分析”，中國材料科學學會，第 5 版，2006，pp.555-611.
7. Material Safety Data Sheet. Melamine MSDS, CAS108-78-1. Science Lab. com, last accessed on 21 Sept 08 at website: <http://www.sciencelab.com/xMSDS> Melamine-9924600.
8. L. Costa, G. Camino, “Thermal behaviour of melamine”, Journal of Thermal Analysis, Vol. 34, 1988, pp.423-429.
9. 陳志杰，“固體粉末滲氮法之研究”，國立台灣大學機械研究所碩士論文，2006.