

17-4PH 麻田散體系析出硬化型不鏽鋼

之低溫活化屏蔽電漿滲氮之研究

Low temperature Active Screen Plasma Nitriding Study on the Martensitic Precipitation Hardening 17-4PH Stainless Steel

李劭寬*

陳繁雄*

Shao-Kuan Li

Fan-Shiong Chen

本研究係對 17-4 麻田散體系析出硬化型不鏽鋼 (17-4PH stainless steel) 在低溫且採用活性屏蔽的環境下進行電漿滲氮。電漿滲氮是近代熱門之鋼料表面強化的製程，但大多針對沃斯田體系不鏽鋼(如 304、316)，鮮少有對析出硬化型不鏽鋼進行電漿滲氮之研究。因有鑒於 17-4PH 在各結構及化學工業等之應用日廣，本實驗即選用 17-4PH 並採 420°C 的低溫並採在活性屏蔽的環境下進行滲氮，不但可得均勻之滲氮層，更可有效抑制 CrN 的析出，而不致造成過度降低原來材質之耐腐蝕性。然實驗結果顯示試片經由低溫活化屏蔽電漿滲氮處理後雖大幅提升其硬度及耐磨耗性，但其耐腐蝕性則大幅降低。

關鍵詞： 電漿滲氮、活性屏蔽、17-4 析出硬化型不鏽鋼、耐腐蝕性、耐磨耗性

Abstract

Although many studies have been conducted to explore the possibility of enhancing the surface hardness of austenitic and martensitic stainless steels by plasma nitriding, little information is available on the wear and corrosion resistance of the low temperature plasma nitriding of 17-4PH martensitic stainless steel.

Recent years, the active screen plasma nitriding (ASPN) has been developed to be a new nitriding technology. Since plasma is not formed on the component surface by ASPN, many of the practical problems associated with conventional DC plasma nitriding such as edge and hollow effect have been overcome.

In this research, the ASPN & DCPN were employed at 420°C on 17-4PH. The results showed that the surface of the specimens have been successfully hardened by both processes, and the wear resistance was enhanced, too. But the corrosion resistance was decayed after the treatment.

Keywords: Active screen, Plasma nitriding, 17-4PH stainless steel, Wear, Corrosion

1. 前言

爲了能使不鏽鋼的應用在以同時具有高強度、高韌性、優良的耐腐蝕性以及高耐磨耗性，近年來發展出比傳統氣體滲氮更具效率的電漿滲氮處理 (Plasma nitriding)，而其中又以活性屏蔽電漿滲氮 (Active Screen Plasma Nitriding, ASPN) 對於沃斯田體系不鏽鋼開闢了新的滲氮製程，該製程不會出現傳統之直流

*大同材料工程系

電漿滲氮 (DC Plasma Nitriding, DCPN) 的邊角效應以及中空陰極效應外。在較低溫的環境下進行電漿滲氮，能抑制化合物氮化鉻(CrN)在晶界生成，也就是抑制了晶界腐蝕的傾向，而保有原先良好的耐腐蝕性[1]。

析出硬化型不鏽鋼是一種藉由基材中析出細密分佈之強、硬的介金屬化合物，而得到同時具有高強度、高韌性且有優異耐腐蝕性的一種不鏽鋼。此類不鏽鋼之碳含量較低，因此也具有較高的延性，但也因為較高的延性，以及熱傳導性較低，使得磨擦方面的性能較差。

本實驗所選用麻田散體系的析出硬化型不鏽鋼(17-4PH)，具有相當良好的機械性質及優異的耐腐蝕性且為高強度的麻田散體系不鏽鋼，為一種應用相當廣泛的構造用鋼，在航太或石油工業零件中如油閥器械、壓縮馬達、齒輪等均被採用。17-4PH 含有接近 3.0wt.% 的銅，析出硬化之機制即是利用熱處理在麻田散體基地中析出微細的富銅顆粒，達到強化之效果。[2]

相對於一般沃斯田體系以及麻田散體系不鏽鋼，析出硬化型不鏽鋼之電漿滲氮卻鮮少有人研究，雖然該類不鏽鋼本身已具有相當優異的強度及韌性及耐腐蝕性，然若能進一步提升其表面之強度，則更可增加析出硬化型不鏽鋼之應用。本次實驗選用應用較為廣泛之 17-4PH 不鏽鋼，以電漿滲氮之表面改質法，希望能利用滲氮後強度提高之滲氮層，增加其耐磨耗性，且選用較低溫度施行電漿滲氮，望能減低其耐腐蝕性折損之程度。

2. 實驗方法

2.1. 試片製備

本實驗所使用之材料為 17-4PH 型不鏽鋼，化學成分為 0.041wt% C-17.42wt% Cr-10.1wt% Ni-2.11wt% Mo-3.19wt% Cu -Bal. Fe 試片係從直徑 $\phi 20\text{mm}$ 之鋼棒，截取厚度 6mm 之圓盤形試片，於 1040°C 之沃斯田體化溫度持溫 15 分鐘

後，經油淬至室溫後，再以兩種析出硬化之溫度條件，分別為 480°C (896°F) 持溫四小時(一般熱處理規範代號 H900)及 620°C (1148°F) 持溫四小時 (一般熱處理規範代號 H1150)，所得之 H900 硬度為 44HRC，H1150 硬度為 35HRC。圓盤形試片之兩邊表面經 SiC 砂紙手磨至 1500 號，使試片表面具有一致且均勻之表面粗糙條件，再以酒精與丙酮超音波震動清潔表面。

2.2. 電漿氮化

本實驗室之電漿滲氮設備為日本 NDK 公司製造之 JIN-1S 型之直流離子氮化爐。活化屏蔽則利用不銹鋼鋼杯，杯內直徑 10.5cm，壁厚 5mm，均勻鑽孔 330 個直徑為 5mm 之孔。將試片置於內部並墊予陶瓷片絕緣，不使載台直接接觸陰極盤及網罩，以避免使試片成為陰極，裝置如 Fig.1 所示。處理條件試片之代碼 H900 為 O，H1150 為 Y，經過 ASPN 420°C 10hr 在代碼後加 10，ASPN 420°C 20hr 則標 20。

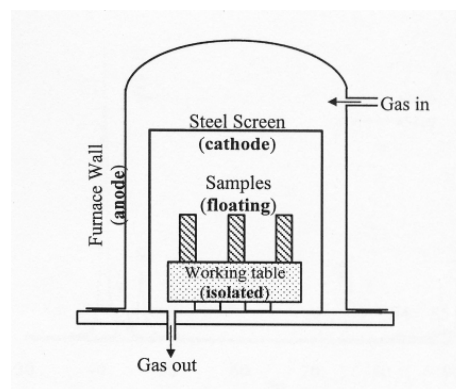


Fig.1 Schematic diagram of active screen plasma nitriding equipment

2.3. 滲層分析

電漿滲氮後以光學顯微鏡進行試片滲氮層之金相觀察，以 X-ray 繞射法 (XRD) 分析滲氮層之相結構，輝光放電分析儀 (GDOES) 進行氮原子縱深分析，HK 微硬度試驗機量測其滲層硬度。

2.4. 極化曲線及鹽霧試驗

電化學試驗以 Voltalab PGZ402 極化曲線測定儀，在 3.5% 濃度之 NaCl 水溶液做為腐蝕液，以甘汞電極為相對電極，石墨棒為輔助電極。鹽霧試驗以 5% NaCl 水溶液作為霧氣溶液，溫度控制在 35°C，每一小時進行巨觀觀察並拍照做成紀錄。

3.1 DCPN & ASPN

以兩組同樣條件之試片，分別進行 ASPN、DCPN 之 420°C x 10hr 處理，試片經處理後之巨觀照片示如 Fig. 2。DCPN 之試片，因邊緣效應，出現外圍一圈沒有滲層，仍保留原先粗磨至 1500 號之粗糙度，保留其金屬光澤，中央灰色部份為滲氮。而經 ASPN 所得之試片巨觀明顯看出沒有邊緣效應，試片表面呈灰色、不反光之表面。所得之滲層金相大致上 ASPN 與 DCPN 滲氮層並無明顯差別，10hr 滲氮後之厚度也幾乎相同符合文獻之理論[3]。

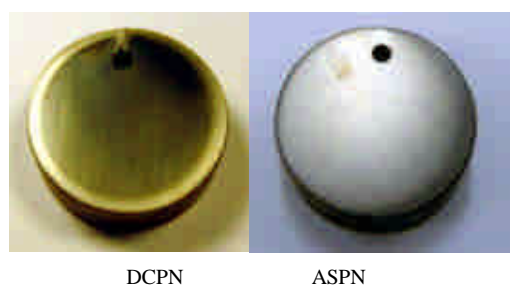


Fig.2 The feature of DCPN & ASPN samples

3.2 420°C ASPN of 17-4PH

3.2.1 金相與硬度分析

經 420°C 進行 ASPNx10、20hr 處理，所得之金相如 Fig.3 所示，在光學顯微鏡下呈明亮白色的薄層，而基底則可見麻田散體組織。進一步觀察，可在滲氮層中看見細微的暗色條紋之原沃斯田體晶界，但與其它麻田散體系不鏽鋼之滲氮層相比，同樣之 ASPN 條件下，17-4PH 之滲層厚度較薄，可能是因為基地中析出的 Cu-Ni 微細顆粒阻礙了滲氮時氮原子

在基地中的擴散[4]。在 420°C~450°C 之溫度範圍中對 17-4PH 進行電漿滲氮，滲層厚度的成長速率緩慢，直至 450°C 以上，滲層厚度的成長速率才得以增快。而隨著滲氮溫度升高和/或滲氮時間增加，滲層內會由表面往內部基底的方向出現不耐腐蝕的中間相，其深度也會隨滲氮溫度的升高和/或滲氮時間的增加而有所成長，原沃斯田體晶界也愈易辨識，可能是氮化物在晶界上析出之故。由滲氮層成長速率與溫度之關係分析，發現 300°C~390°C 的溫度範圍之滲層成長速率與 420°C~500°C 的溫度範圍中滲層之成長速率有所不同，推測是這兩種溫度範圍之滲氮機制不同，造成不同的成長速率 [5][6]。

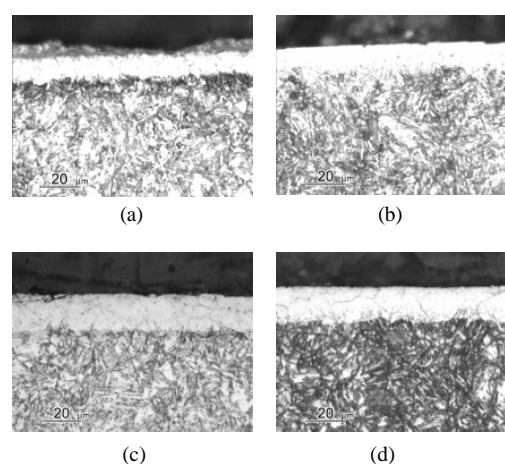


Fig.3 The Crystallographies of nitrided layer (a)O10 (b)O20 (c)Y10 (d)Y20

17-4PH 之碳含量低，經過固溶處理再進行油淬所得之麻田散體基材，經四小時的時效回火，使銅相在麻田散體基材中散佈析出，成為其析出硬化之機制。經過析出硬化處理後的 H900，硬度可達 44HRC，而 H1150 則僅 35HRC。經 H900、H1150 處理再經 ASPNx10、20hr 所得之滲氮層，以 HK 微硬度試驗機量測其滲層硬度。所得之硬度及滲層厚度以圖示於 Fig.4。經 H900、H1150 處理再經 ASPN 後，硬度分別可提升至 1100 HK_{0.3} 及 1000 HK_{0.3}。

因為耐磨耗性與表面可承受荷重的能力與表面硬度及其硬度分佈有著密切的關係，因此可推測經由 ASPN 所得之滲層因表面硬度之提升而提升了 17-4PH 之耐磨耗性。

3.2.2 氮化層之 XRD 分析

經 H900、H1150 處理後之再經過電漿滲氮後的試片之 XRD 繞射圖形示於 Fig.5，未經電漿滲氮之 H900、H1150 原材，如同其經固溶處理後油淬至常溫後出現麻田散體相之熱處理流程，所得之 XRD 繞射圖形主要由麻田散體相(α')所組成。經過 420°C x10hr 電漿滲氮後之表面 X-ray 分析圖形，母相之麻田散體相之強度降低，開始出現氮化鐵 (Fe_4N 、 Fe_3N) 之相對強度峰值。

由經過 420°C x20hr 電漿滲氮後之表面 X-ray 分析圖形，可以發現母相之麻田散體相之強度更低，氮化鐵之相對強度明顯提升，主

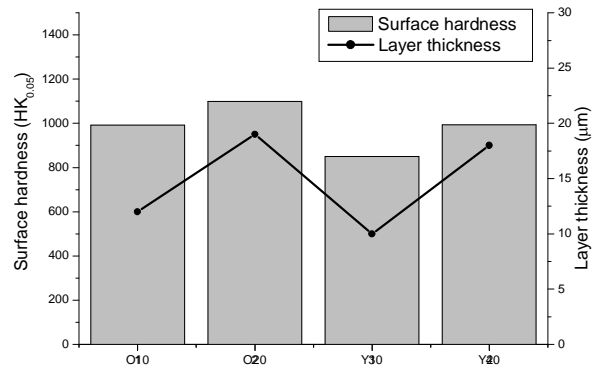


Fig.4 Surface hardness and Layer thickness of treated 17-4PH samples

要組成則為 Fe_4N ，再將所得之繞射圖形與其他針對 S phase (γ_N) 之研究比較，並沒有明顯的跡象顯示有 S-phase 之特徵，表示在 420°C 進行 10 或 20 小時電漿滲氮，在滲層中並不會生成高硬度耐腐蝕之 S phase (γ_N)。

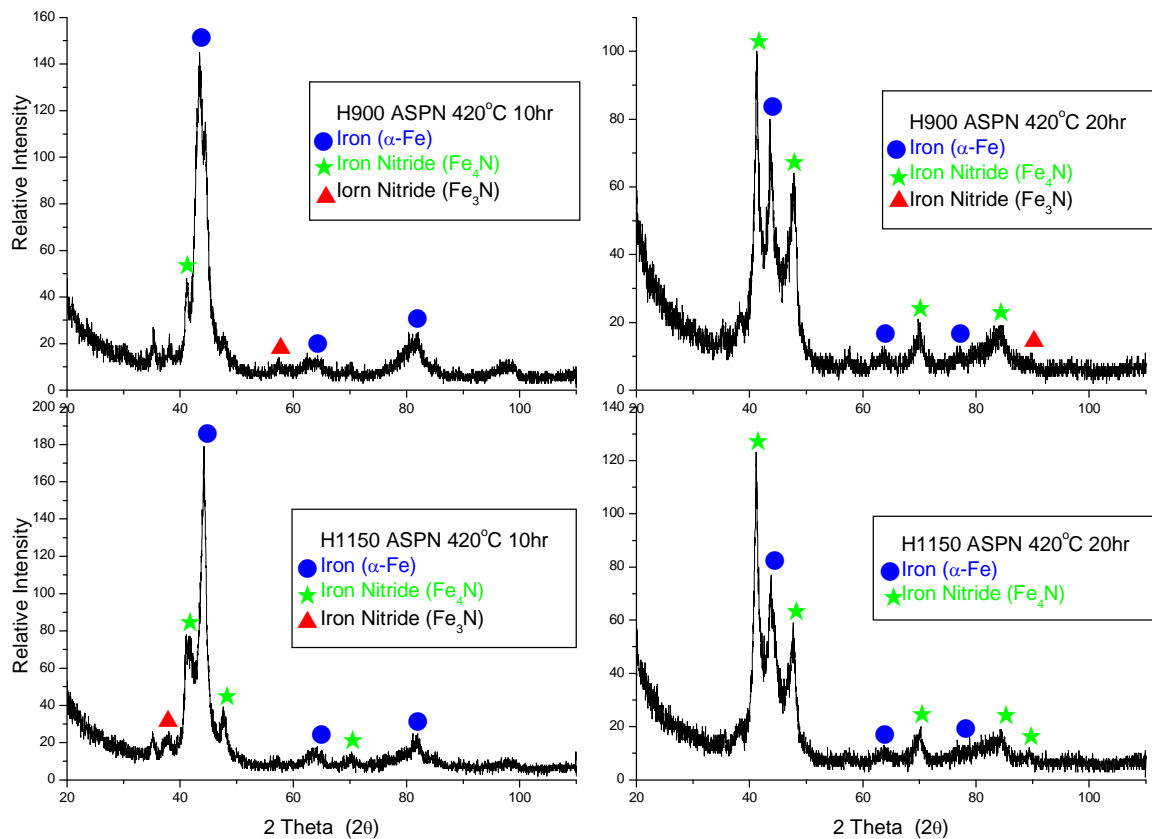


Fig.5 X-ray patterns of surface treated 17-4PH samples

3.2.3 氮化層之縱深成分分析

原材與不同條件之表面處理做 GDOES 之縱深成分分析所得之結果示於 Fig.6，經過 ASPN 420°C x10hr 之氮原子濃度深度達 10~15 μm ，420°C 20hr 之氮原子濃度深度則達 20~25 μm ，與光學顯微鏡下觀察之滲層厚度 10~12 μm 、18~19 μm 相符。除了 Fe 在滲層內與 N 化合形成氮化物，濃度有所降低外，其他元素如 C、Ni、Cr 幾乎呈水平與深度無關。

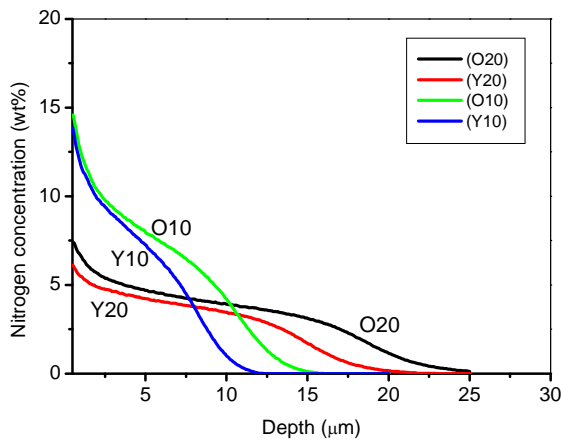


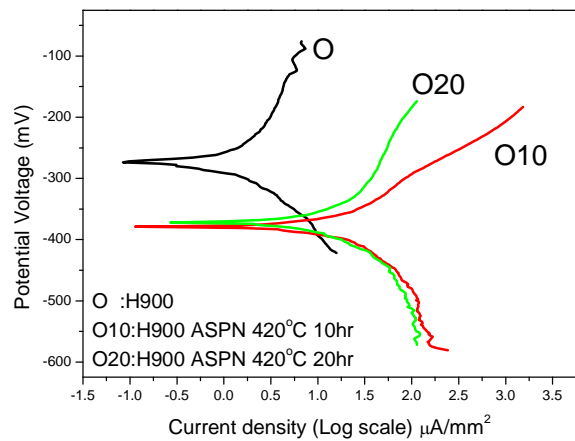
Fig.6 Glow discharge spectrometry profile of surface treated 17-4PH samples

3.2.4 極化曲線與鹽霧試驗分析

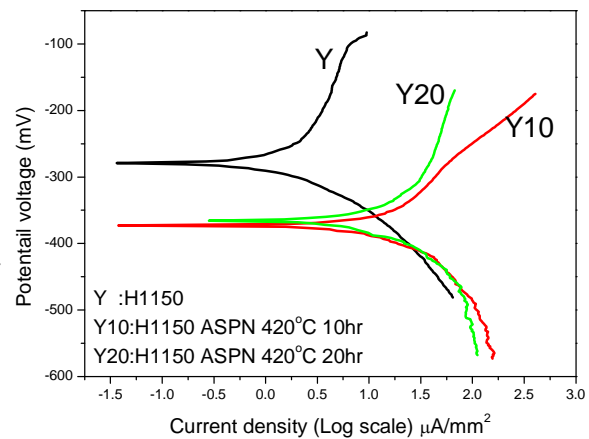
經儀器量測所得之陰極極化曲線示於 Fig.7，由圖形比較可知，經過 ASPN 後之 17-4PH (O10、O20、Y10、Y20)，10hr 與 20hr 腐蝕電位差異不大，皆低於未經表面處理之腐蝕電位。且經過 ASPN 10hr 與 20hr 後所得之 17-4PH (O10、Y10、O20、Y20) 之腐蝕電流密度會提昇，也就是經過滲氮後腐蝕速率加快。本實驗亦採用鹽霧試驗來判斷其耐腐蝕性。將所有參數試片 (O、Y、O10、Y10、O20、Y20) 放入鹽霧試驗機後，每一個小時取出試片，對照其表面鏽蝕程度作比較，經實驗巨觀觀察與照片比較可明顯看出，只要是經過 ASPN 處理者，一個小時後表面就已出現腐蝕之孔穴及鏽斑，原材則仍可保持原先之亮面，直至兩小時後原材部分表面才出現鏽斑。更進

一步可以發現，經過 H900 處理再經 10hr、20hr 之 ASPN 處理的試片，表面鏽蝕程度皆大於經過處理之 H1150 者，表示經過 ASPN 後以 H900 之腐蝕速率較快。

因此藉由電漿滲氮雖可提升 17-4PH 表面硬度，但經過 ASPN 後，原先 17-4PH 之耐腐蝕性反而嚴重地降低，應用在航海或是環境酸鹼度高之嚴苛條件下，反倒會出現不良之現象。



(a)



(b)

Fig.7 Corrosion behavior of untreated and treated 17-4PH samples (a)H900 (b)H1150

4. 結論

- (1) 對 17-4PH 進行低溫電漿滲氮，可得硬度高達 1100HK_{0.3} 之滲氮層，ASPN 所得之滲層在金相上呈明亮之白層，原沃斯田體晶界約略可見，20hr 滲層可達 19 μm 。

- (2). 對 17-4PH 進行電漿滲氮，經 X-ray 繞射分析其滲層，由所表現之強度與角度，發現並沒有 S phase (γ_N) 之特徵出現，顯示 17-4PH 進行 ASPN 420°C 所得之滲氮層不會生成 S phase (γ_N)。
- (3). 17-4PH 經 ASPN 10hr、20hr，得到高硬度之滲氮層，以陽極極化曲線來看，耐腐蝕性降低之程度不大。但經鹽霧試驗，發現經過 ASPN 後之鏽蝕程度比原材高出甚多，可得知 ASPN 可提升 17-4PH 表面硬度，卻大大犧牲了 17-4PH 原先良好之耐腐蝕性。
- (4). 經過 ASPN 大幅提升了表面滲層硬度，推測也能提升 17-4PH 之表面耐磨耗性，唯本實驗以 Plint 試驗並未真正反映其耐磨耗性，其耐磨耗性之確定有待進一步的研究。
- Engineering 2003, Vol.19, No.5, p.331~336.
- [6] M. Esfandiari, H. Dong, Plasma surface engineering of precipitation hardening stainless steels, Surface Engineering (2006) Vol.22, No.2.

參考文獻

- [1] C. X. Li, T. Bell, Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel, Corrosion Science 46 (2004) 1527-1547.
- [2] Wen-Hsiung Wang, Sung Tung, Microstructure and Mechanical Properties of 17-4PH Stainless Steel, 1982, 國立台灣大學機械工程學研究所碩士論文
- [3] C.X. Li, T. Bell, Principles, Mechanisms and Applications of active screen plasma nitriding, Heat treatment of metals 2003.1 p.1-7.
- [4] Chen, Qiulong; Cai, Yiwel; Peng, Hui, Research on N+ implantation and combined surface modification in 17-4PH precipitation hardening stainless steel.
- [5] Y. Sun, T.Bell, Low temperature plasma nitriding characteristics of precipitation hardening stainless steel, Surface