

# 抗A356鋁液腐蝕材料之研究

柯宗欣、林招松

E-mail: 9612391@mail.dyu.edu.tw

## 摘要

工業上有些機械元件需與鋁或鋁合金熔液長期接觸，例如適合鋁合金成形射出機的螺桿與料筒和熱浸鍍鋁滾筒等，這些機械元件常因鋁液的過度侵蝕而破損，本研究針對高熔點金屬、高溫合金與金屬氮化物的氮化鋁鈦、氮化鉻、氮化鉻/氮化鈦多層膜在A356鋁液中受侵蝕的行為進行探討，藉以開發適合能夠成形鋁合金射出機的螺桿與料管材料。實驗結果顯示傳統高溫合金如耐熱鋼與718鎳基超合金易受到鋁液侵蝕而生成較厚的合金擴散層，與鋁形成包晶型二元合金之高熔點金屬，例如銻、鈮、鈦和鉬則較能抵抗鋁液侵蝕；鉬-鉢合金和銻-鈮-鉬經1至6小時浸蝕，仍未有連續的擴散層生成，但受到局部攻擊形成點侵蝕。相反地，氮化鉻、氮化鉻/氮化鈦多層膜之抗鋁液侵蝕能力明顯優於高溫金屬與其合金，然而氮化鋁鈦在浸蝕初期已分解溶蝕，而離子氮化處理可以大大提升金屬氮化物薄膜在耐熱鋼的附著性。經過一段潛伏期後，氮化鉻或氮化鉻/氮化鈦多層膜鍍覆耐熱鋼受到鋁液局部侵蝕，而形成蝕孔，氮化鉻鍍覆耐熱鋼的潛伏期短於氮化鉻/氮化鈦多層膜鍍覆耐熱鋼的潛伏期，然而一旦蝕孔產生後，氮化鉻/氮化鈦多層膜鍍覆耐熱鋼的破損面積增加率則大於氮化鉻鍍覆耐熱鋼。浸蝕21小時後，氮化鉻或氮化鉻/氮化鈦多層膜的厚度未受鋁液的侵蝕而改變。對於氮化鉻與氮化鉻/氮化鈦多層膜抗腐蝕能力差異，可由結晶構造來解釋，即氮化鉻/氮化鈦多層膜為細緻氮化鉻、氮化鉻交互堆疊柱狀晶，氮化鉻則呈較粗大的柱狀晶結構，鍍膜中的針孔缺陷密度隨組織細化而遞減，所以氮化鉻/氮化鈦多層膜比氮化鉻更有效減緩蝕孔形成，同時氮化鉻表面具有較多的金屬液滴，這些金屬液滴是蝕孔成核的主要可能位置。最後，耐熱鋼粗糙度愈大，氮化物披覆耐熱鋼於A356鋁液的受損面積亦愈大。

關鍵詞：金屬氮化物；718鎳基超合金；離子氮化；氮化鉻；氮化鋁鈦；氮化鉻/氮化鈦多層；金屬液滴；A356鋁液

## 目錄

|   |   |
|---|---|
| 目錄 封面內頁頁次 簽名頁 國家授權書.....  | iii 學校授權書.....  |
| .....iv 中文摘要.....   | v 英文摘要.....   |
| .....vii 誌謝.....  | ix 目錄.....  |
| .....xiii 表目錄.....  | x 圖目錄.....  |
| .....1 1.1 前言.....  | 1 1.2 研究動機.....   |
| .....3 第二章 文獻探討.....  | 4 2.1 半固態程.....   |
| .....4 2.2 鋁射出成型機料筒與螺桿的功能與所遭遇問題.....6 2.3 物理氣相蒸鍍法製(PVD).....8 2.3.1 離子被覆之理.....9 2.3.2 電弧離子被覆技術原理 ( AIP ) .....10 2.4 金屬、合金和氮化物與鋁液反應.....12 第三章 實驗方法.....14 3.1 材料選用.....   | .....14 3.2 浸蝕實驗的設備與方法.....16 3.3 破損程度與評估.....  |
| .....14 3.4 底材硬度變化.....22 3.5 微觀試片製備與觀察.....22 3.5.1 金相試片的準備.....22 3.5.2 縱截面 ( 平面向 ) 金相的觀察.....23 3.5.3 掃瞄式電子顯微鏡試片與.....25 3.5.4 穿透式電子顯微鏡試片製作與觀察.....25 3.6 耐熱鋼底材表面粗糙度.....  | .....30 第四章 實驗結果.....31 4.1 高熔點金屬.....  |
| .....31 4.1.1 銻板.....31 4.1.2 鈮板.....35   | .....38 4.1.4 鈮板.....38 4.1.5 鈷板.....   |
| .....4.1.3 鉬板.....38 4.1.4 鈮板.....38 4.1.5 鈷板.....  | .....42 4.1.6 電鍍鉻耐熱鋼.....42 4.2 高溫合金.....   |
| .....44 4.2.1 耐熱鋼.....44 4.2.2 718鎳基超合金.....  | .....44 4.2.3 銻合金.....48 4.2.4 鉬合金.....52 4.3   |
| .....56 4.3.1 氮化鋁鈦披覆未經離子氮化之耐熱鋼.....56 4.3.2 氮化鉻披覆未經離子氮化之耐熱鋼.....56 4.3.3 氮化鉻披覆經離子氮化之耐熱鋼.....58 4.3.4 氮化鉻/氮化鈦多層膜披覆經離子氮化之耐熱鋼.....64 4.4 金屬氮化物披覆經機械拋光耐熱鋼耐熱鋼.....   | .....56 4.3.1 氮化鋁鈦披覆未經離子氮化之耐熱鋼.....56 4.3.2 氮化鉻披覆未經離子氮化之耐熱鋼.....56 4.3.3 氮化鉻披覆經離子氮化之耐熱鋼.....58 4.3.4 氮化鉻/氮化鈦多層膜披覆經離子氮化之耐熱鋼.....64 4.4 金屬氮化物披覆經機械拋光耐熱鋼耐熱鋼.....   |
| .....74 4.4.1 氮化鉻披覆經離子氮化之耐熱鋼.....74 4.4.2 氮化鉻/氮化鈦多層膜披覆經離子氮化之耐熱鋼.....75 4.5 氮化鉻和氮化鉻/氮化鈦多層膜微結構.....84 4.6 金屬氮化物披覆耐熱鋼之表面破損面積.....91 4.7 各種金屬之硬度變化.....91 第五章 討論.....98 5.1 各種金屬底材之抗鋁液腐蝕能力.....98 5.2 金屬氮化物披覆耐熱鋼.....99 5.3 破損評估方法..... | .....74 4.4.1 氮化鉻披覆經離子氮化之耐熱鋼.....74 4.4.2 氮化鉻/氮化鈦多層膜披覆經離子氮化之耐熱鋼.....75 4.5 氮化鉻和氮化鉻/氮化鈦多層膜微結構.....84 4.6 金屬氮化物披覆耐熱鋼之表面破損面積.....91 4.7 各種金屬之硬度變化.....91 第五章 討論.....98 5.1 各種金屬底材之抗鋁液腐蝕能力.....98 5.2 金屬氮化物披覆耐熱鋼.....99 5.3 破損評估方法..... |

|                       |                          |            |
|-----------------------|--------------------------|------------|
| .....102 第六章 結論 ..... | 104 第七章 展望 .....         | 108 參      |
| 考文獻.....              | 109 附錄一 底材被鋁侵蝕的示意圖 ..... | 114 附錄二 金屬 |
| 液滴的形成 .....           | 115                      |            |

## 參考文獻

- 1.J. Mihelich and R. F. Decker: US patent 5,819,839, 1998. 2.J. Mihelich and R. F. Decker: US patent 5,711,366, 1998. 3.D. R. Lide ed., Handbook of Chemistry and Physics, 74th ed., CRC press Inc., 1994, 12-155. 4.Y. Wang, " A Study of PVD Coatings and Die Materials for Extended Die-casting Die-life, " Surface and Coating Technology, Vol. 94-95, 1997, pp. 60-63. 5.R. R. Aharonov, S. Chellapilla, B. Janoss, K. Shivpuri and A. Lakare, " An Investigation of the Corrosion of H13 Steel Coated with CrN in Molten Aluminum Alloys: Effect of Steel Surface Preparation and Coating Thickness, " paper T99-113, Trans., NADCA, International Die Casting Congress. 6.H. Baker ed., ASM Handbook, Vol. 3, 1992. 7.N. Tunca, G.W.Delamore and R.W.Smith, " Corrosion of Mo, Nb, Cr, and Y in Molten Aluminum, " Met. Trans., Vol. 21A, 1990, pp. 2919-2928. 8.R. S. Busk: US patent 4,694,881, 1987. 9.陳俊沐, " 鋁合金半固態材料成形技術 ", 工業材料152期, 88年8月, 155-167. 10.邱正茂, 魏碧玉, " 半固態材料成形技術 ", 中國機械工程學會雙月刊第211期, 85年, 66-77. 11.徐文敏, 彭暄, " 半固態鎂合金之射出成形技術 ", 機械工業雜誌, 86年10月, 141-155. 12.黃東茂, " 鎂合金半固態成形技術 ", 機械工業雜誌, 88年7月, 243-244.. 13.許世昌, " 電弧離子鍍膜技術之概述 ", 工業材料120期, 85年12月, 53-57. 14.鍾長祥, 張嘉珍, " 電弧離子鍍膜技術之原理與應用 ", 工業材料114期, 85年6月, 102-114. 15.林天財, " 化學蒸鍍硬質膜技術及其應用 ", 工業材料143期, 87年11月, 102-113. 16.趙浩勇, 何主亮, 陳克昌, " 如何減少陰極電弧電漿沈積薄膜上的微粒 ", 表面技術雜誌, 第153期, 75-89. 17.Z. F. Zhou, G. M. Tilden, Q. Y. Liu, P. D. Mercer and D. J. Wills, " The Formation and Growth of the Interfacial Alloy Layer in Zn-5%Al-1.5%Si Hot-Dipped Coatings, " Galvatech 95, pp. 111-137. 18.R. Shivpuri, Y. L. Chu, K. Venkatesan, J. R. Conrad, K. Sridharan, M. Shamim, R. P. Fetherston, " An evaluation of metallic coatings for erosive wear resistance in die casting applications, " Wear, Vol. 192, 1996, PP. 49-55. 19.M. Faccoli, G.M. La Vecchia, R. Roberti, A. Molinari, Proceedings of 27 ° Convegno Nazionale AIM, Orvieto 16-18 Settembre 1998, Vol. 2, AIM Milano, pp. 128. 20.A. Molinari, M. Pellizzari, G. Straffelini, M. Pirovano, " Corrosion behaviour of surface-treated AISI H11 hot work tool steel in molten aluminium alloy, " Surface and Coatings Technology, Vol. 126, 2000, pp. 31-38. 21.金重勳, 機械材料, 復文書局, 1996, pp. 453. 22.C. Mitterer, P. H. Mayrhofer, M. Beschliesser, P. Losbichler, P. Warbichler, F. Hofer, P. N. Gibson, W. Gissler, H. Hraby, J. Musil and J. Vlcek, Surf. Coat. Technol. 120-121 (1999) 405. 23.A. Ehrlich, M. Kuhn, F. Richter, W. Hoyer, " Complex characterisation of vacuum arc-deposited chromium nitride thin films, " Surface and Coatings Technology, Vol. 76-77, 1995, pp. 280-286. 24.R. R. Aharonov, M. Chhowalla, S. Dhar, R. P. Fontana, " Factors affecting growth defect formation in cathodic arc evaporated coatings, " Surface and Coatings Technology, Vol. 82, 1996, pp. 334-343.. 25.J. A. Sue, A. J. Perry, J. Vetter, " Young ' s modulus and stress of CrN deposited by cathodic vacuum arc evaporation, " Surface and Coatings Technology, Vol. 68/69, 1994, pp. 126-130.. 26.R. Gahlin, M. Bromark, P. Hedenqvist, S. Hogmark, Greger Hakansson " Properties of TiN and CrN coatings deposited at low temperature using reactive arc-evaporation, " Surface and Coatings Technology, Vol. 76-77, 1995, pp.174-180. 27.Y. Wang, " A Study of PVD Coating and Die Materials for Extended Die-coating Die Life, " Surface and Coatings Technology, Vol. 94-95, 1997, pp. 60-63. 28.S. Iwanaga, Y. Sakakibara, T. Konaga, M. Nakamura and T. Kamiya, " Initiation and Propagation of Heat Checking in Aluminum Die Casting Dies, " 材料, 第36卷第405號, 1987, pp. 604-609. 29.W. F. Goodwin , " The Solvenite Process vs. Hard Coating, " Die casting Engineering Vol. 29, 1985, pp. 75-77. 30.F. J. Diekman, " Laser Bombardment Process for Die Casting Dies, " Die casting Engineering Vol. 26, 1982, pp. 24-27. 31.D. S. Rickerby, A. M. Jones and B. A. Bellamy, " X-Ray Diffraction Studies of Physically Vapour-Deposited Coating, " Surface and Coatings Technology, Vol. 37, 1989, pp. 111-137. 32.D. S. Rickerby, A. M. Jones and B. A. Bellamy, " Internal Stress in Titanium Nitride Coatings: Modeling of Complex Stress Systems, " Surface and Coatings Technology, Vol. 36, 1988, pp. 661-674. 33.彭坤增, 許倍誠, 林招松, 「銅膜鍍鎳層組織及性質受熱潛變之影響」, 中國鋼鐵公司建教合作結案報告, 八十七年十一月. 34.藤井利光, 倉田爭兒, " 實施各種表面處理的熱間模具材料之耐鋁熔損性 ", 模具技術資訊第71期, 2001, 2月, 32-36. 35.K, L. Lin, J. K. Ho, C. S. Jong and J. T. Lee, " Growth Behavior and Corrosion Resistance of 5% Al-Zn Coating, " Corrosion, Vol. 49, pp. 759-762.