

沃斯回火球墨鑄鐵之顯微組織與腐蝕行為之研究

Study on Microstructure and Corrosion Behaviors of Austempered Ductile iron

張紀宇^{1*} 陳明禮¹ 許正勳²

¹大同大學材料工程學系 研究生 ²大同大學材料工程學系 教授

摘要

鑄態球墨鑄鐵(DI)一般為肥粒鐵/波來鐵之混合組織，經不同沃斯回火熱處理(Austempering heat treatment)後，可變態成針狀肥粒鐵及富碳殘留沃斯田鐵為主之沃斯肥粒鐵(ADI)組織，其中針狀肥粒鐵(粗、細、疏、密)型態、殘留沃斯田鐵含量及殘留沃斯田鐵含碳量的不同，都可能會影響材料的腐蝕行為。因此，本文利用不同沃斯回火條件處理球墨鑄鐵，然後進行殘留沃斯田鐵含量的量測與耐腐蝕試驗，並配合顯微組織的觀察，以進一步了解及比較DI、ADI之微結構與腐蝕行為之關係。實驗結果顯示：經由硫酸溶液極化、鹽水極化及鹽霧等腐蝕試驗後，可獲得共同耐蝕性的趨勢：ADI(360)>ADI(300)>DI。

關鍵詞：沃斯回火球墨鑄鐵、沃斯肥粒鐵、殘留沃斯田鐵

ABSTRACT

It is well known that ductile iron (DI) commonly has the mixed structure of ferrite and pearlite. It becomes the main constituents of acicular ferrite and high carbon retained austenite through austempering treatment, so called austempered ductile iron (ADI). Moreover, the corrosive behavior of ADI depends on acicular ferrite morphology, the content of retained austenite (γ_R), and the carbon content in γ_R . This study aims to change austempering parameters to obtain the different ADIs, and then measure retained austenite content and observe microstructure for exploring the relationship between the corrosion behavior and microstructure of ADI. The results showed that the tendency of corrosion resistance in turns is ADI(360)>ADI(300)>DI.

Keywords : Austempered ductile iron, Ausferrite, Retained Austenite

1. 前言

由文獻【1】中得知從1948年球墨鑄鐵(DI)發展出來後，球墨鑄鐵機械性質比灰鑄鐵、或鋼更為優異【2】，具有良好的材料機械特性，而取代了可鍛鑄鐵、灰口鑄鐵及鑄鋼等材料，使得工程人員的重視與使用。而沃斯回火球墨鑄鐵(ADI)係將球墨鑄鐵經沃斯回火熱處理後，而開拓出新領域的新興材料，除了有極佳的鑄造性、流動性與加工性外，更具有成本低廉、高強度、耐磨耗、耐疲勞、輕量化、吸震性佳，延韌性佳【3】等優點，是脆硬無延性的灰鑄鐵所不及，而促進了ADI在工業材料上的發展性。

在製程方面，本研究採用以商用球墨鑄鐵(FCD450)為素材，分別進行300°C與360°C沃斯回火熱處理製成試片。以X光繞射試驗(X-ray diffraction experiment)計算殘留沃斯田鐵的含量與殘留沃斯田鐵的含碳量後，進行酸溶液極化、鹽水極化、及鹽霧試驗，比較材料硬度與不同環境耐腐蝕性質，並配合顯微組織的觀察，而作為材料的耐腐蝕性參考。

2. 實驗方法

2.1 材料來源

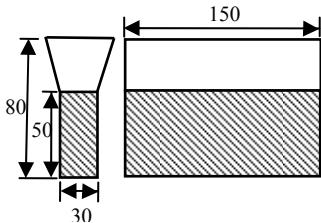


Fig.1 : Y-block 鑄件外觀尺寸(單位mm)

採用委託民間鑄造廠協助鑄造之延性鑄鐵 FCD450，利用三明治澆鑄法，澆鑄成Y-block形狀(如Fig 1)，再擷取Y-block下半部長方體切割成35mmx35mmx5mm之試片尺寸。

2.2 沃斯回火熱處理

試片擷取完成後，進行沃斯回火熱處理，製程可分為四個步驟(如Fig 2)：

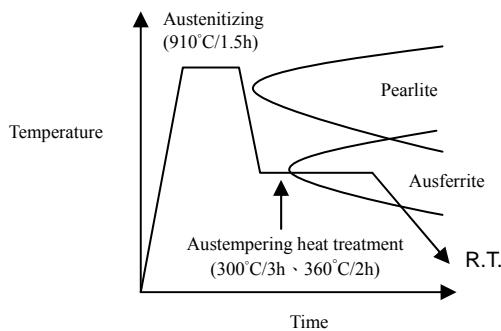


Fig 2 : 沃斯回火熱處理步驟圖

1、沃斯田鐵化處理：

通常在900°C至950°C進行沃斯田鐵化處理，隨著加熱速率、溫度升高的時間等影響沃斯田鐵變態溫度。本實驗依據文獻[4]選擇以900°C持溫1.5小時為最佳的沃斯田鐵化及達到飽和碳含量方式。

2、快速淬火至沃斯回火溫度：

沃斯田鐵化處理後，快速急冷放置到設定沃斯回火溫度區域的鹽浴爐內，以避過TTT curve之鼻部，避免波來鐵(Pearlite)的生成[5]，影響機械材料性質。

3、沃斯回火恆溫熱處理：

將快速急冷放置到設定沃斯回火溫度區域的鹽浴爐內持溫，變態為雙相的沃斯肥粒鐵組成。而沃斯回火溫度的設定，將影響肥粒鐵組織的改變(粗、細、鬆、密)、殘留沃斯田鐵含量及含碳量的多寡。本實驗以淬火至300°C的鹽浴爐內持溫3小時方式製作ADI(300)試片及360°C的鹽浴爐內持溫2小時方式製作ADI(360)試片。

4、冷卻至室溫：

此階段之冷卻速率對ADI的機械性質已無影響，因此對冷卻速率無嚴格的要求。

2.3 金相試驗

將上述三種材料試片，依序以240#、400#、600#、800#、1000#砂紙研磨，再使用0.5μm氧化鋁粉之拋光液進行拋光；再以3.5wt% Nital腐蝕液進行腐蝕，然後利用光學顯微鏡(OM)觀察試片金相組織。

2.4 殘留沃斯田鐵含量量測

測定不同沃斯回火熱處理之ADI的殘留沃斯田鐵相含量。因殘留沃斯田鐵相位於沃斯肥粒鐵間，使用一般光學顯微鏡(OM)即可觀察。因在第一階段時，有固溶碳排出之肥粒鐵 α 與含更多固溶碳之殘留沃斯田鐵 γ 組織。本研究利用XRD分析，以未熱處理DI與沃斯回火熱處理ADI之XRD圖形進行直接比較[6]。即XRD分析圖形中，在鑄態DI時，僅有肥粒鐵 α 的結構。經沃斯回火熱處理之ADI，產生沃斯肥粒鐵的雙相組織(肥粒鐵 α 組織及殘留沃斯田鐵 γ 組織)，所以在XRD分析圖形中，除 α 相的結構外，另產生 γ 相可供繞射面變多、強度變多，而由肥粒鐵 α 相的強度及殘留沃斯田鐵 γ 相的強度，計算殘留沃斯田鐵的含量之體積分率 $\gamma_R\%$ 。

將試片研磨至#1000號以後，使用Rikaku (D / max-III A) XRD繞射儀測定，X-光分析是用銅靶Cu K_α繞射，操作條件為電流30mA、電壓40KV。2θ角掃描範圍為20~110°進行殘留沃斯田鐵的體積分率 γ_R (vol%)測定。

$$\gamma_R (\text{vol}\%) = \frac{1.4 I_\gamma}{I_\alpha + 1.4 I_\gamma}$$

$$\text{其中 } I_\gamma = \frac{I_{\gamma 220} + I_{\gamma 311}}{2}$$

$$I_\alpha = I_{\alpha 211}$$

2.5 殘留沃斯田鐵含碳量量測

因在第二階段時，殘留沃斯田鐵組織(即未變態的沃斯田鐵中)再變態為有固溶碳排出之構肥粒鐵 α 及含更多固溶碳之殘留沃斯田鐵 γ 。因持續恆溫熱處理，將排出更多固溶碳原子擴散到殘留沃斯田鐵 γ 組織中，使得殘留沃斯田鐵 γ 的晶格變大。假設沃斯肥粒鐵組織中只有固溶碳排出之肥粒鐵 α 組織及含更多固溶碳之殘留沃斯田鐵 γ 組織，由晶格與固溶含碳量(重量百分率)的關係式(即晶格變大的比率)，可計算殘留沃斯田鐵中的碳含量。

因殘留沃斯田鐵 γ 的存在，故採用 γ (311)

掃描範圍為87~91°， γ (220)掃描範圍為72~75°，掃描速率1.2°/min (0.02°/sec)，其晶格常數a值的大小與其內部固溶含碳量的關係中求出[7]：由XRD繞射峰可求出 α 值：

$$a = \frac{\lambda(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}{2 \sin \theta} \quad \text{-----(a)}$$

因採用銅靶CuK α ， $\lambda=1.54\text{ \AA}$
本實驗以 γ (311)、 γ (220) 計算可得兩個 α 值，取其平均值。

$$\alpha(\text{A}^\circ) = 3.548 + 0.044(\text{Cr}) \quad \text{-----(b)}$$

將(a)帶入(b)，可求殘留沃斯田鐵中含碳量Cr (重量百分率)。

2.6 腐蝕試驗

面對腐蝕環境如汽油排氣的氮化物、柴油排氣的硫化物，形成pH=4.5~5.6的酸雨，造成材料表面的腐蝕、海水浸泡腐蝕、與海邊潮濕濕氣、鹽份的環境腐蝕等，故使用電化學方法測試，以10Vol.%H₂SO₄(\approx pH4)、10Vol.%HCl(\approx pH5)、10Vol.% HNO₃(\approx pH 5.9) 中模擬在不同酸性溶液環境、以3.5wt% NaC(\approx pH 8)的鹽水溶液中模擬海水環境、及5wt% NaCl溶液的鹽霧試驗中模擬濕氣、鹽份的環境等腐蝕的破壞。

在極化試驗方面，採用EG&G 362三電極法，參考電極為銀-氯化銀電極(Silver-silver chloride electrode)，輔助電極為白金(Pt)電極，主要參數包括有掃描速率為1 mv/s，由起始電位-0.8 v至終止電位+ 0.1v，掃描面積為0.95cm²作電化學腐蝕測試，由陽極和陰極極化曲線之交點電位相等，兩者電流亦相等，因此，將記錄起點放在一起，取極化曲線直線部分，配合Corr Ware2軟體進行分析，向平衡電位延伸，兩直線之交點地電位，應在平衡電位附近，交點的電流即為腐蝕電流(I_{corr})，與腐蝕電壓(E_{corr})，再以腐蝕電流(I_{corr})或腐蝕電壓(E_{corr})判別耐腐蝕的行為。

在鹽霧試驗方面，則使用GSST-060 鹽水噴霧試驗機(如Fig.3所示)，並依據規範ASTM B117 [8]，將各組試片切割為15mm x 12mm x 6mm後，用精密天秤($\pm 0.1\text{mg}$)量測試驗前重量，然後再置入5wt% 鹽霧環境中，以壓力1.05 kg/cm²、噴嘴速度6.82 ml/hr，進行長時間嚴苛的耐候試驗。每次實驗24 hr，每次實驗後經水清洗、烘箱烘乾、再用精密天秤($\pm 0.1\text{mg}$)量測試驗後重量，連續進行14次，由所得數據繪製圖形比

較鹽霧的腐蝕。

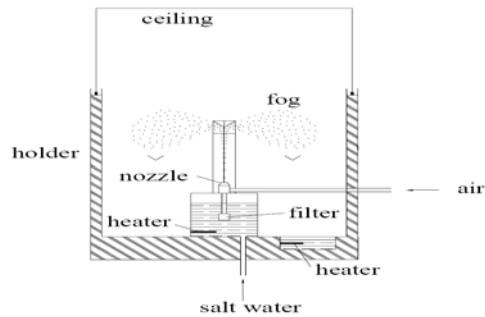


Fig.3 Schematic diagram of salt spray test

將已完成之酸溶液極化、鹽水溶液極化及鹽霧試驗後試片之正表面進行顯微結構SEM觀察，觀察實驗後表面腐蝕破壞的形貌。

3. 結果與討論

3.1 材料成分分析

本研究之實驗材料之成分分析列於Table 1。

Table 1 : FCD450之材料組成(wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Mg	Co	Ni	Fe
DI	3.56	2.83	0.22	0.039	0.008	0.042	0	0	Bal.

3.2 金相觀察：

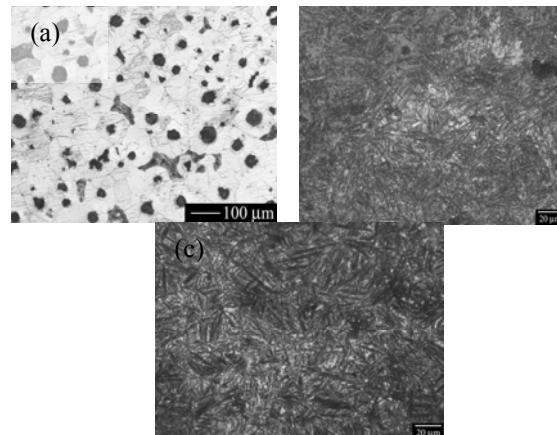


Fig.4 The microstructure of
(a)DI (b)ADI(300°C) (c)ADI(360°C)

從 Fig.4 (a)、(b)、(c)觀察比較可發現，未經沃斯回火熱處理之 DI 如 Fig.4(a)為單相肥粒鐵組織，經 300°C、360°C 沃斯回火熱處理後之 ADI 如 Fig.4(b)、(c)。若經過 300°C 持溫 3hr 沃斯回火熱處理的 ADI(300)，由於過冷度較大，因沃斯肥粒鐵成核率快，但成長速率慢，呈現出

針狀的沃斯肥粒鐵相如 Fig.4(b)，組織較緻密稱「下沃斯肥粒鐵」。若經 360°C 持溫 2hr 沃斯回火熱處理的 ADI(360)，因過冷度較小，沃斯肥粒鐵成核速率慢，但成長速率快，呈現較羽毛狀的沃斯肥粒鐵相如 Fig.4(c)，組織較稀疏稱「上沃斯肥粒鐵」。

3.3 殘留沃斯田鐵含量與其含碳量分析

延性鑄鐵(DI)經沃斯回火熱處理後，成為沃斯回火球墨鑄鐵(ADI)，基地組織由針狀、或羽毛狀肥粒鐵相、及殘留沃斯田鐵相所組成的雙相組織。由外觀針狀或羽毛狀可判斷 ADI 肥粒鐵的型態；另可利用 XRD 分析圖形(Fig.5)計算殘留沃斯田鐵含量及計算殘留沃斯田鐵含碳量。經計算殘留沃斯田鐵含量 $\gamma_{R,\text{ADI}(300)}=16.2(\pm 0.4)$ ， $\gamma_{R,\text{ADI}(360)}=28.6(\pm 0.5)$ ；及殘留沃斯田鐵含碳量 $C_{R,\text{ADI}(300)}=2.01(\pm 0.06)$ ， $C_{R,\text{ADI}(360)}=1.84(\pm 0.05)$ 。若配合 Fig.4 金相圖而言，在 ADI(300)時，因肥粒鐵產生緻密、針狀，表示排出的碳較多，使得白色部分的殘留沃斯田鐵較少，造成殘留沃斯田鐵的含碳量較多；在 ADI(360)時，因肥粒鐵產生稀疏、羽毛狀，表示排出的碳較少，使得白色部分的殘留沃斯田鐵較多，造成殘留沃斯田鐵的含碳量較少，得到合理的印證。

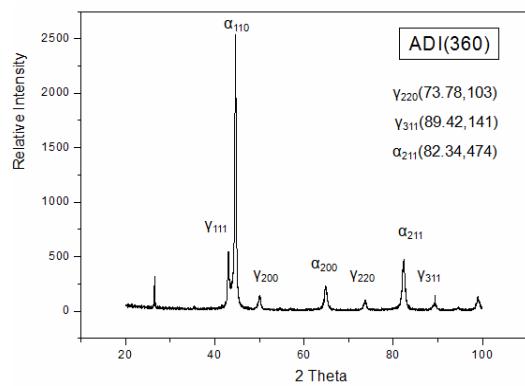
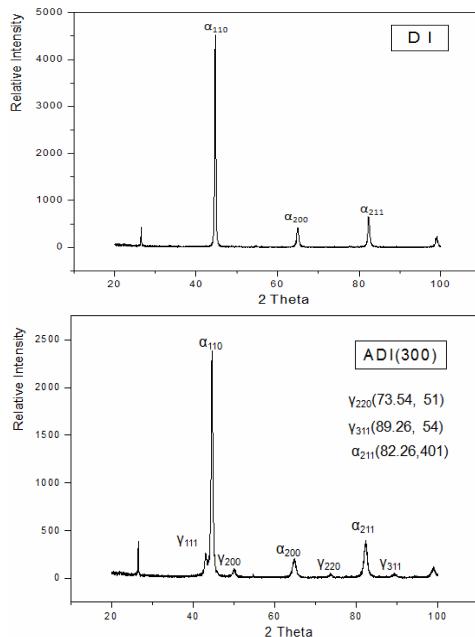


Fig.5 The XRD pattern of
(a)DI, (b) ADI(300), and(c) ADI(360)

3.4 極化試驗分析

在10Vol.% H_2SO_4 溶液進行極化試驗方面，將試片放置於10Vol.% H_2SO_4 溶液中進行極化試驗，因硫酸中具有硫離子，易產生吸附誘導破裂[9]，使得鐵離子易溶入硫酸溶液中，結果如Fig.6 極化圖、Fig.7腐蝕電流比較圖、Fig.8腐蝕電壓比較圖，得知ADI(360)腐蝕電壓較大、腐蝕電流較小，表現的耐蝕性較佳。發現殘留沃斯田鐵含量 $\gamma_{R,\text{ADI}(360)} > \gamma_{R,\text{ADI}(300)}$ 及殘留沃斯田鐵含碳量 $C_{R,\text{ADI}(360)} < C_{R,\text{ADI}(300)}$ 中，耐蝕性與殘留沃斯田鐵含量增加、殘留沃斯田鐵含碳量減少有關。

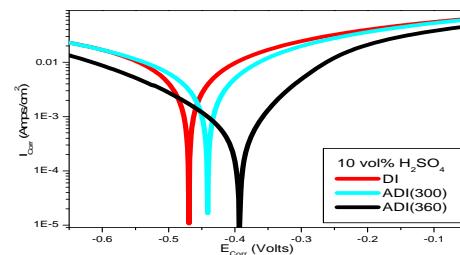


Fig.6 Comparison of polarization curves of the ductile iron after the 10Vol.% H_2SO_4 solution.

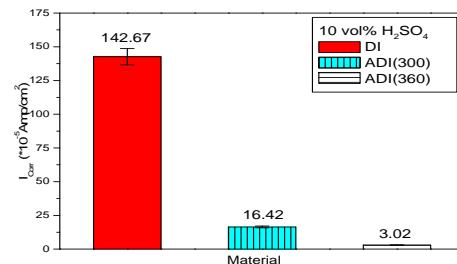


Fig.7 Comparison of polarization corrosion current of the ductile iron after the 10Vol.% H_2SO_4 solution

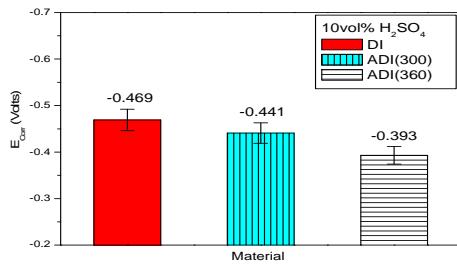


Fig.8 Comparison of polarization corrosion voltage of the ductile iron after the 10Vol.%H₂SO₄ solution

在10Vol.% HCl溶液進行極化試驗方面，將試片放置於10Vol.% HCl溶液進行極化試驗，因鹽酸中具有氯離子[9]，易產生吸附誘導破裂，使得鐵離子易溶入鹽酸溶液中。結果如Fig.9極化圖、Fig.10 腐蝕電流比較圖、Fig.11 腐蝕電壓比較圖，得知ADI(360)腐蝕電壓較大、腐蝕電流較小，表現出的耐腐蝕較佳。發現殘留沃斯田鐵含量 $\gamma_{R,ADI(360)} > \gamma_{R,ADI(300)}$ 及殘留沃斯田鐵含碳量 $C_{R,ADI(360)} < C_{R,ADI(300)}$ 中，耐蝕性與殘留沃斯田鐵含量增加、殘留沃斯田鐵含碳量減少有關。

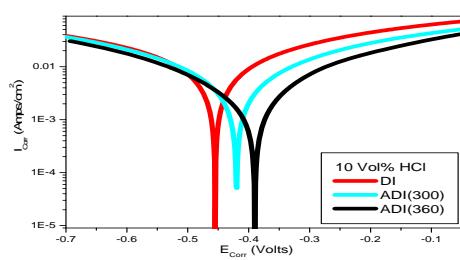


Fig.9 Comparison of polarization curves of the ductile iron after the 10Vol.% HCl solution

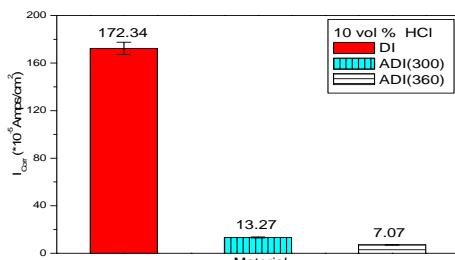


Fig.10 Comparison of polarization corrosion current of the ductile iron after 10Vol.% HCl solution

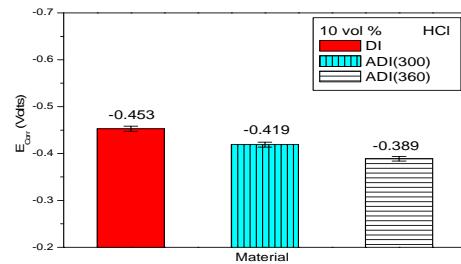


Fig.11 Comparison of polarization corrosion voltage of the ductile iron after the 10Vol.% HCl solution

在10Vol.% HNO₃溶液進行極化試驗方面，將試片放置於10Vol.% HNO₃溶液中進行極化試驗，因在硝酸溶液中，易產生鐵離子尖端結晶的陽極破裂[9]。結果如Fig.12極化圖、Fig.13腐蝕電流比較圖、Fig.14腐蝕電壓比較圖，得知ADI(360)腐蝕電壓較大、腐蝕電流較小，表現出的耐腐蝕較佳。發現殘留沃斯田鐵含量 $\gamma_{R,ADI(360)} > \gamma_{R,ADI(300)}$ 及殘留沃斯田鐵含碳量 $C_{R,ADI(360)} < C_{R,ADI(300)}$ 中，耐蝕性與殘留沃斯田鐵含量增加、殘留沃斯田鐵含碳量減少有關。

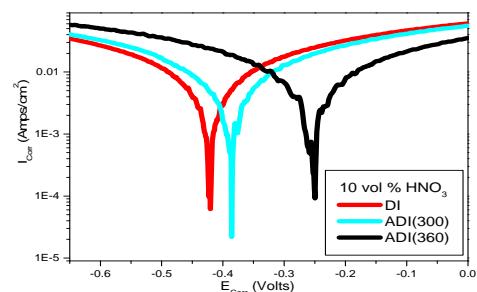


Fig.12 Comparison of polarization curves of the ductile iron after the 10Vol.% HNO₃ solution

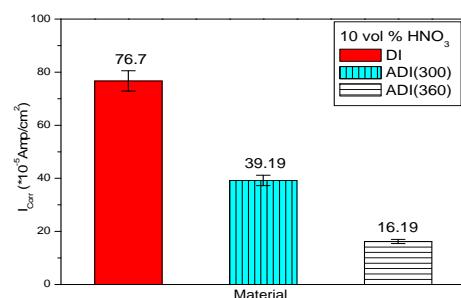


Fig.13 Comparison of polarization corrosion current of the ductile iron after the 10Vol.% HNO₃ solution

of the ductile iron after the 3.5wt% NaCl solution

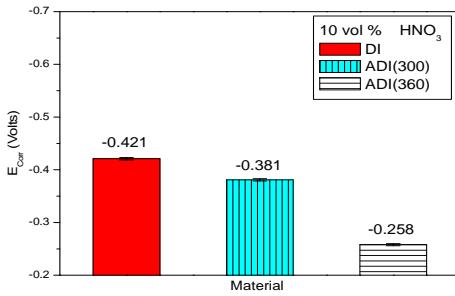


Fig.14 Comparison of polarization corrosion Voltage of the ductile iron after the 10Vol.% HNO₃ solution

在3.5wt%NaCl溶液進行極化試驗方面，將試片放置於3.5wt%NaCl溶液中進行極化試驗，因鹽酸中具有氯離子[9]，易產生吸附誘導破裂，使得鐵離子易溶入鹽水溶液中。另由文獻中得知，Chiu et al. [10]認為鑄鐵合金在3.5%NaCl溶液中，陽極溶解主要破壞機制及Duh et al. [11]認為鑄鐵合金在3.5%NaCl溶液中，氫脆效應並不明顯。結果如Fig.15極化圖、Fig.16腐蝕電流比較圖、Fig.17腐蝕電壓比較圖中，得知ADI(360)腐蝕電壓較大、腐蝕電流較小，表現出的耐腐蝕較佳。發現殘留沃斯田鐵含量 $\gamma_{R,ADI(360)} > \gamma_{R,ADI(300)}$ 及殘留沃斯田鐵含碳量 $C_{R,ADI(360)} < C_{R,ADI(300)}$ 中，耐蝕性與殘留沃斯田鐵含量增加、殘留沃斯田鐵含碳量減少有關。

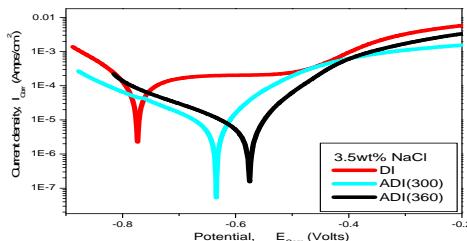


Fig.15 Comparison of polarization curves of the ductile iron after the 3.5wt% NaCl solution

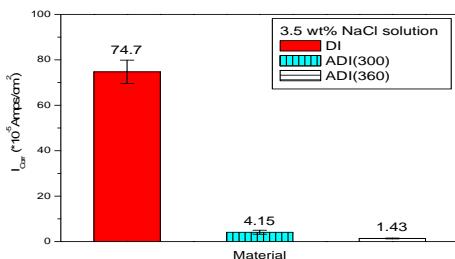


Fig.16 Comparison of polarization corrosion current

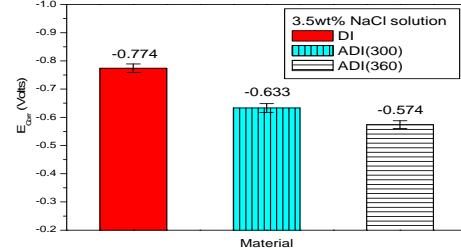


Fig.17 Comparison of polarization corrosion voltage of the ductile iron after the 3.5wt% NaCl solution

3.5 鹽霧試驗分析

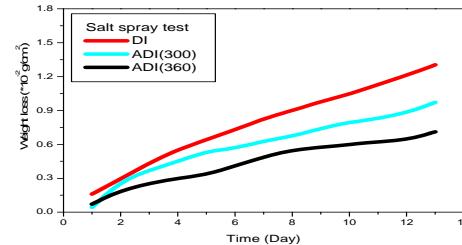


Fig.18 The relationship between salt spraying time and weight loss.

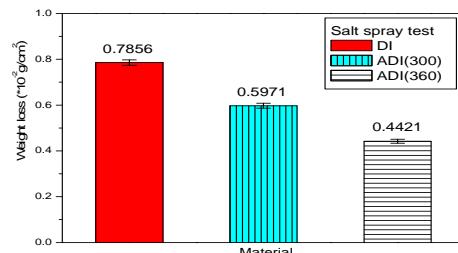


Fig.19 The Comparison of weight loss for various materials after the salt spray test for 13 days.

將試片放置於5wt%鹽霧環境中，進行長時間嚴苛的耐候試驗，每次實驗24 hr，連續14次後比較，因鹽霧中有氯離子，易產生吸附誘導破裂[9]，使得鐵離子易溶解於鹽霧中。結果如Fig.18每日腐蝕重量損失比較圖、Fig.19 14日腐蝕重量損失比較圖，得知ADI(360)腐蝕重量損失較小，表示耐蝕較佳，ADI(300)次之。發現殘留沃斯田鐵含量 $\gamma_{R,ADI(360)} > \gamma_{R,ADI(300)}$ 及殘留沃斯田鐵含碳量 $C_{R,ADI(360)} < C_{R,ADI(300)}$ ，耐蝕性與殘留沃斯田鐵含量增加、殘留沃斯田鐵含碳量減少有關。

因此由3.4及3.5得知，在360°C 沃斯回火之ADI(360)，呈現稀疏、羽毛狀沃斯肥粒鐵組織，

排碳量較少，造成殘留沃斯田鐵含量較多及相對殘留沃斯田鐵含碳量較少的結果，產生的耐蝕性較佳；在300°C 沃斯回火之ADI(300)，呈現緻密、針狀沃斯肥粒鐵組織，排碳量較多，造成殘留沃斯田鐵含量較少及相對殘留沃斯田鐵含碳量較多的結果，產生的耐蝕性較ADI(360)為差；若未經沃斯回火熱處理，無殘留沃斯田鐵含量及殘留沃斯田鐵含碳量產生，使得耐蝕性為最差。

3.6 腐蝕型態SEM觀察

將已完成酸溶液極化、鹽水極化試驗之試片表面，進行顯微結構SEM觀察如Fig.20。由試片材料腐蝕後表面顯微結構觀察中，得知腐蝕破裂時，優先沿晶粒間隙方向進行，其中周圍為金屬為陽極、石墨為陰極，而產生沿晶粒間隙發生腐蝕，而造成石墨脫落成凹洞現象。因此，在腐蝕表面有不同的金屬腐蝕溶解消耗損失現象、及明顯由表面看出石墨脫落的多孔凹洞現象。

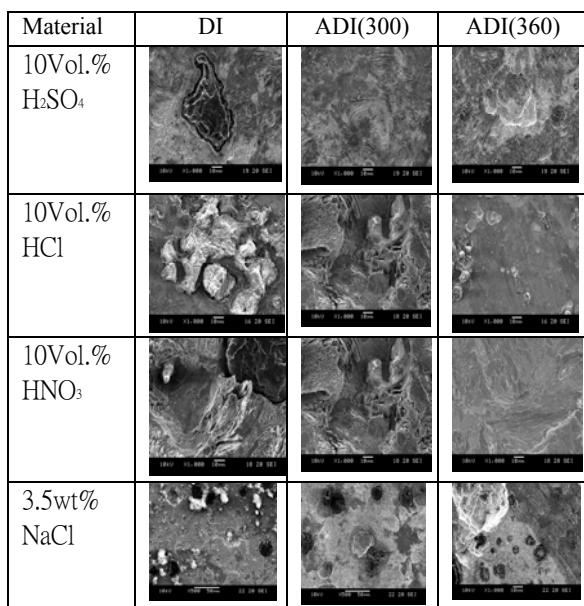


Fig.20 The surface morphologies of the materials via different corrosion media.

4. 結論

1. 在300°C 沃斯回火熱處理之ADI(300)，由顯微金相觀察ADI(300)，呈現緻密、針狀肥粒鐵相組織，及含碳量較多之殘留沃斯田鐵組織。在360°C 沃斯回火熱處理之ADI(360)，由顯微金相觀察ADI(360)，呈現稀疏、羽毛狀沃斯肥粒鐵組織與含碳量較少之殘留沃斯田鐵組織。
2. ADI(360)所產生緻密的肥粒鐵相組織、殘留沃斯田鐵含量較多、殘留沃斯田鐵含碳較少，所以產生的耐腐蝕為最佳。ADI(300)所產生稀

疏的肥粒鐵相組織、殘留沃斯田鐵含量較少、殘留沃斯田鐵含碳較多，所以產生的耐腐蝕為次佳。未經沃斯回火熱處理，則無殘留沃斯田鐵含量及殘留沃斯田鐵含碳量的產生，而使得耐蝕性為最差。因此，殘留沃斯田鐵的因素含多、含少、或不含，將影響耐腐蝕特性。

- 3.由酸溶液極化、鹽水極化及鹽霧腐蝕等試驗中有一共同耐蝕性的趨勢：ADI(360)>ADI(300)>DI。
- 4.經SEM觀察腐蝕表面，均有材料的不同的腐蝕溶解消耗損失、及明顯看出石墨化球墨脫落的多孔凹洞現象。

參考文獻

- 【1】C.Labrezque and M.Gagne,Canadian Metallurgical Quarterly **37** No.5 (1998) 343-378.
- 【2】Z.L.Lu,Y. X. Zhou, Q. C. Rao and Z. H. Jin, Journal of Materials Processing Technology **116** (2001) 176-181.
- 【3】M.Johansson,“Austenitic–Bainitic Ductile Iron,”AFS Transactions pp.117–122, 1977
- 【4】R.C.Voigt,“SecondaryGraphitization in Quenched and Tempered Ductile Cast Iron”,AFS Transactions, pp.239–256, 1983
- 【5】William K.Dalton,the technology of metallurgy,Merrill,1994, pp.170-173.
- 【6】ASTM E 975-03,“Standard Practice for X-Ray Determination of Retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation”, pp.1-6, 2003.
- 【7】B.D Cullity and S.R.Stock, ”Elements of X-Ray Diffraction, 3rd edition”, pp.347~357.
- 【8】Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus, ASTM B117-95.
- 【9】金屬腐蝕膜特性探討，徐氏基金會出版社，鮮祺振編譯，1998年初版，p135-p153.
- 【10】C. H. Hsu, S. C. Lee, H. P. Feng and Y. H. Shy, Metal. Mater. Trans. A **32A** (2001) 295-303.
- 【11】卓照明,廖思仁, ” 球墨鑄鐵之奧化回火研究” , 鑄工, 47, R. O. C. (1985) 13-2.