

行政院國家科學委員會專題研究計劃成果報告

石墨型態及基地組織對於耐熱鑄鐵之耐熱性質影響研究 Effects of Graphite Morphology and Matrix Structure on the Heat Resistance Property of Heat Resistant Cast Irons

計劃編號：NSC89-2216-E-002-015

執行期限：88年8月1日至89年7月31日

主持人：潘永寧 國立台灣大學機械工程學系

計劃參與人員：賴逸林、魏颯彰、陳輝國

國立台灣大學機械工程研究所

一、中文摘要

本研究針對石墨鑄鐵，探討化學組成（Si、Cr及Ni-Cu-Cr）石墨型態和基地組織等對於抗氧化性的影響。實驗結果顯示，在不同溫度之氧化機構並不相同，於400℃時，試片氧化之重量增加率隨時間的增加首先增加，然後降低，而在600℃和800℃時，試片重量增加率則隨時間的增加而持續增加。提高Si含量或添加Cr均能提高抗氧化性，且鑄鐵之抗氧化性依片墨、縮墨、球墨之順序遞增，惟基地組織的影響極大。當基地組織中存在有波來鐵時，其抗氧化性降低，特別是在高溫（800℃）時，其抗氧化性急遽下降。本研究亦針對氧化層之組織特性作一詳細的觀察，並深入分析不同條件下之氧化機制。

關鍵詞：鑄鐵、耐熱性質

Abstract

Effects of chemical composition, graphite morphology and matrix structure on the oxidation resistance of graphitic cast irons have been investigated in this study. The results show that the oxidation reactions differ in different temperatures. At 400℃, the % weight increment first increases and then decreases with holding time, with

the peak occurring at 200-300 hr. However, for 600 and 800℃, the % weight increment continuously increases with holding time up to 500 hr. The oxidation resistance is improved by raising Si content or by adding 0.4% Cr for all three types of cast irons. Spheroidal graphite irons exhibit a better oxidation resistance than compacted graphite irons, which in turn are better than flake graphite irons. However, the oxidation resistance is adversely affected by the presence of pearlite in the matrix, especially at 800℃, where the oxidation resistance is significantly impaired as the pearlite content increases. Finally, the microstructural characteristics of the oxidation layers have been analyzed in detail.

Keyword : Cast Iron, Heat Resistance Property

二、緣由與目的

耐熱鑄鐵（Heat Resistant Cast Irons）的應用主要在於高溫場合，應用範圍頗為廣泛，如：汽缸頭、排氣歧管、煞車鼓等汽車零件、模具（重力鑄造、壓鑄）離心機鑄鐵管、剛錠模、熱交換器、焚化爐、熱處理爐、石化廠、煉鋼廠．．．等。鑑於國內

在上述相關工業對於耐熱鑄鐵的需求日益殷切，加上國內鑄造業界也深切體認到為求鑄造工業的永續發展，開發高附加價值的鑄件已是一必要的途徑。在此前提下，耐熱鑄鐵的研發頗能符合國內鑄造工業及相關產業的需求。本研究的主要內容在於深入分析各種不同耐熱鑄鐵的性質，並建立耐熱鑄鐵的製造技術，最終目的在於提供設計者及製造者之鑄件材料選擇依據，並落實耐熱鑄鐵生產技術的本土化。

本研究是一個三年期的研究計劃，針對高 Si 鑄鐵，低 Cr 鑄鐵、Ni-Cr-Cu 鑄鐵和 Si-Al 鑄鐵，深入探討化學成分、石墨型態及基體組織對於各項耐熱性質，如：耐高溫氧化及成長、耐熱疲勞、耐熱震等之影響。第一年度主要是針對高 Si 鑄鐵、低 Cr 鑄鐵和 Ni-Cr-Cu 鑄鐵之耐高溫氧化和生長性質作一探討。

三、實驗方法

1. 不同石墨鑄鐵之熔鑄

A 片狀石墨鑄鐵：合金設計+配料計算+接種處理（0.4%FeSi）

C 縮狀石墨鑄鐵：合金設計+配料計算+縮化處理（0.6%RE-Silicide）+接種處理（0.3%FeSi）

E 球狀石墨鑄鐵：合金設計+配料計算+球化處理（1.6%Mg-FeSi）+接種處理（0.3%FeSi）

2. 合金設計

本研究探討高 Si 鑄鐵、低 Cr 鑄鐵和 Ni-Cr-Cu 鑄鐵之耐熱性質。合金設計如表一所示。

3. 高溫氧化實驗

試片取自 25mm ×200mm 抗拉試棒，並加工成 20mm ×30mm 之試片。氧化實驗之溫度分別設定在 400°C、600°C 和 800°C，時間為 500hr，

在實驗過程中，每 50hr 自爐中取出量測試片重量變化。

4. 金相組織分析

為探討不同試片在高溫下之氧化機構，另設計一組試片，在上述三個不同溫度條件下，分別進行 100hr、300hr 和 500hr 之恆溫氧化試驗，並針對這些試片進行金相組織分析。

四、結果與討論

1. 溫度對於石墨鑄鐵抗氧化性之影響

在 400°C 時，片狀、縮狀和球狀三種石墨鑄鐵之試片重量變化均呈現相同的趨勢，即隨時間的增加首先增加，然後降低，重量最大增值發生在 200~300 hr 之間，如圖 1 所示。鑄鐵的氧化反應主要包含二類反應：(1) $x\text{Fe} + y\text{O} \rightarrow \text{Fe}_x\text{O}_y$ ，和 (2) $\text{C} + \text{O} \rightarrow \text{CO}$ or CO_2 。前者會在試片表面形成氧化銹皮和在內部生成氧化物，而使得試片重量增加。另一方面，碳的氧化反應將造成脫碳現象，致使試片重量降低，而碳的主要來源為石墨或碳化物（波來鐵）。因此，試片發生氧化之重量變化是上述兩項反應之淨結果。很明顯的，在初期（200 hr 以前）是以鐵的氧化為主，而在後期（300 hr 以後）則是以碳之氧化為主。

對於 600 和 800 而言，三種石墨鑄鐵之試片重量變化均呈現隨時間增加而持續增加的趨勢，如圖 2 和圖 3 所示。在較高溫時，鐵之氧化速率明顯高於碳之氧化速率。

比較三種不同溫度之氧化程度結果顯示，氧化速率隨溫度之增高而增加（圖 4），惟在 400 之氧化程度極微，在 500 hr 之時間範圍內，三種石墨鑄鐵之最高重量增加率分別為片墨 0.04%，縮墨 0.02%，球墨 0.02%。

2. 化學組成對於抗氧化性之影響

圖 1~圖 3 亦顯示在不同溫度條件

下，各種不同石墨鑄鐵其化學組成與試片重量變化（抗氧化性）之關係。綜合圖 1~圖 3 之實驗結果可獲致下列主要結論：A 含 Si 量增加時，抗氧化性增加。C 在相同 Si 含量之下，添加 0.4 % Cr 之抗氧化性顯較未添加者佳。E Ni-Cr-Cu 合金鑄鐵之抗氧化性較未添加合金者佳。圖 5 比較 Si 含量和添加 0.4%Cr 對於三種石墨鑄鐵於 600 之抗氧化性。然而，在此需要特別指出的是，對於球墨鑄鐵而言，於 800 之抗氧化性與 Si 含量之間並無明確的關係，此現象與基地組織有密切關係，將在下節討論。此外，Ni-Cr-Cu 合金鑄鐵在 800 之抗氧化性反較無添加合金者為差，其原因正進一步分析中。

3. 石墨型態和基地組織對抗氧化性之影響

在 400 時，縮墨鑄鐵和球墨鑄鐵之抗氧化性相當，且均比片墨鑄鐵佳。在 600 時，抗氧化性是依片墨、縮墨和球墨之順序遞增。在 800 時，抗氧化性則依片墨、球墨和縮墨之順序遞增。於 600 和 800 時，縮墨鑄鐵與球墨鑄鐵之抗氧化性呈現相反之結果，此與鑄鐵之鑄態基地組織有關。表二列出三種石墨鑄鐵於 800 - 500 hr 恆溫保持後之試片重量增加比率與鑄態基地組織中波來鐵比例之資料。由表二可明顯看出，基地組織中存在有波來鐵時，其抗氧化性明顯下降。惟此現象在較低溫度（400、600）時並不明顯。

4. 氧化層組織的觀察

一般而言，在試片表面可以觀察到三層不同的組織，最表層呈白色，石墨量極少，屬氧化脫碳層；中層呈灰黑色，為主要的氧化鐵層；在內層則可觀察到紅褐色之氧化鐵，且有沿石墨往內部進行之趨勢。圖 6 顯示此

三層氧化組織。對於片墨鑄鐵而言，當添加 Cr 或 Ni-Cr-Cu 時，最表層之白色氧化膜變得極薄。對於縮墨鑄鐵而言，不添加合金時，氧化層呈現兩層，即白色脫碳層和灰黑色氧化層，此白色脫碳層隨氧化時間的增加而增厚，但隨 Si 含量之增加而減小。添加 0.4 % Cr 時，白色脫碳層不復存在，僅存在單層灰黑色氧化層，如圖 7 所示。對於球墨鑄鐵而言，Si 的添加對氧化層有明顯的影響，在 4.5%Si 時有一峰值出現，惟此現象與基地波來鐵量有密切的關係（圖 8），值得進一步分析。當添加 Cr 或對 Ni-Cr-Cu 高合金而言，其氧化層之特性與前述片墨鑄鐵相同。

五、結論

本研究針對石墨鑄鐵，探討化學組成、石墨型態和基地組織等對於抗氧化性的影響，根據實驗結果，可獲致下列結論：

1. 在不同溫度時，鑄鐵的氧化機構並不相同，於 400 時，試片氧化之重量增加率隨時間的增加首先增加，然後降低，而在 600 和 800 時，試片重量增加率則隨時間的增加而持續增加。
2. 在化學成份中，提高 Si 含量或添加 Cr 均能提高鑄鐵之抗氧化性。沃斯田鐵基之高合金鑄鐵（Ni-Cr-Cu），其抗氧化性在高溫（800）時反較無添加合金者差，其原因正進一步分析中。
3. 鑄鐵之抗氧化性依片墨、縮墨、球墨之順序遞增，惟基地組織的影響極大，當基地組織中存在有波來鐵時，其抗氧化性降低，特別在高溫（800）時，其抗氧化性急遽下降。
4. 本研究針對氧化層之組織特性作一詳細的觀察。

表一、本研究之合金設計

試片編號			成份
片墨	縮墨	球墨	
1	7	13	3C-3Si
2	8	14	3C-4.5Si
3	9	15	3C-6Si
4	10	16	3C-3Si-0.4Cr
5	11	17	3C-6Si-0.4Cr
6	12	18	3C-2Si-3Cr-14Ni-6Cu

表二、三種石墨鑄鐵於 800 ~500hr 之試片重量增加百分比(%W)與鑄鐵基地波來鐵量(%P)之關係

	片墨		縮墨		球墨	
	%P	%W	%P	%W	%P	%W
3C-3Si	35	7.3	0	0.8	50	6.1
3C-4.5Si	0	2.9	0	0.03	0	0.05
3C-6Si	0	0.9	0	0.16	12	0.17
3C-3Si-0.5Cr	95	5.5	50	0.6	85	5.5
3C-6Si-0.5Cr	0	0.9	20	0.12	0	0.16

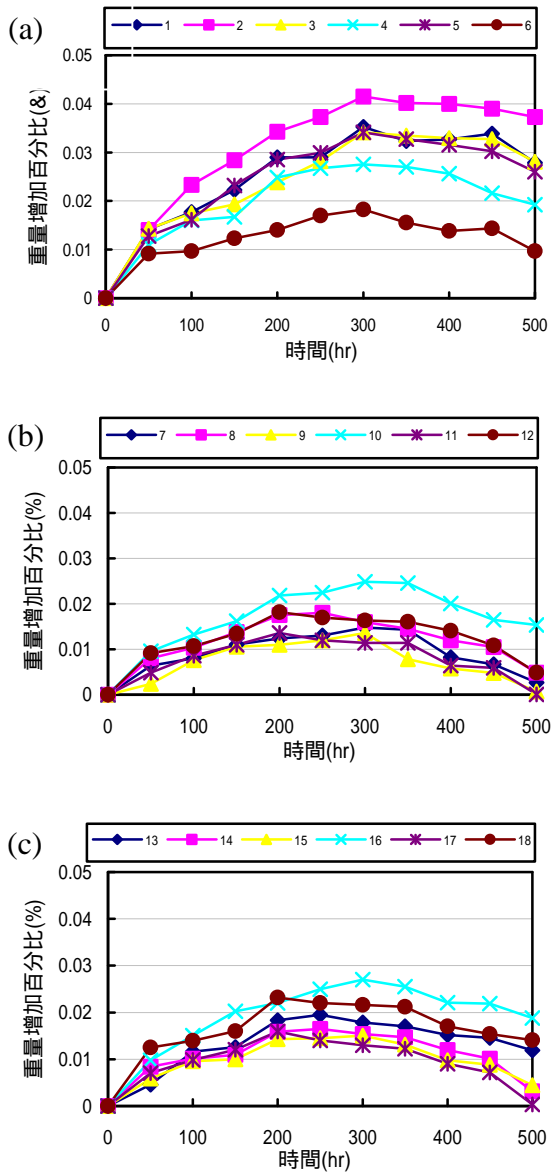


圖 1.三種不同鑄鐵在 400 之試片重量變化與時間之關係。(a)片墨，(b)縮墨，(c)球墨。

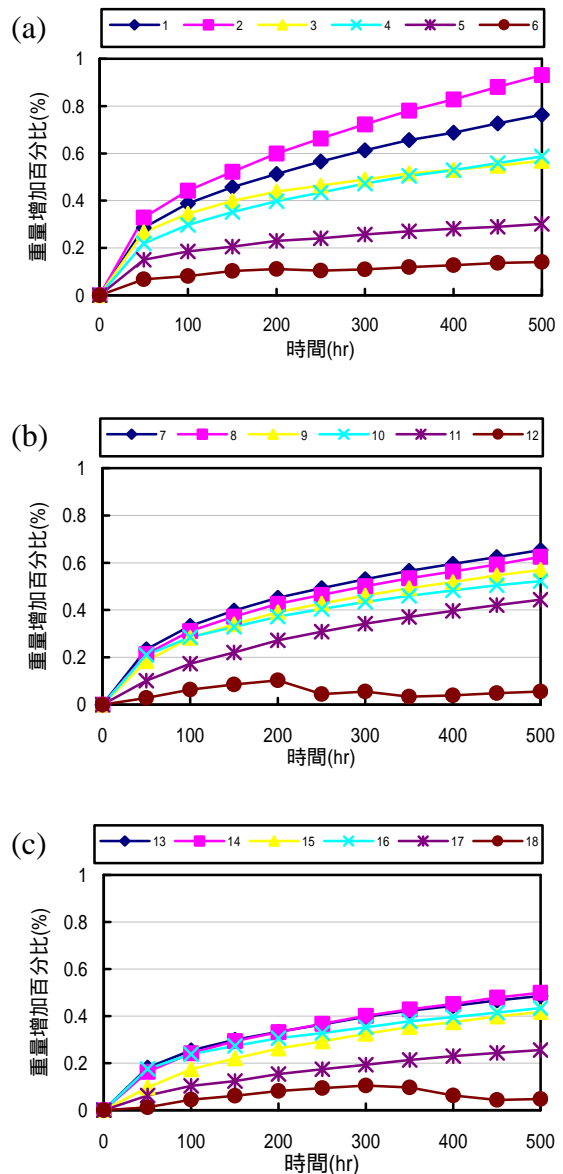


圖 2.三種不同鑄鐵在 600 之試片重量變化與時間之關係。(a)片墨，(b)縮墨，(c)球墨。

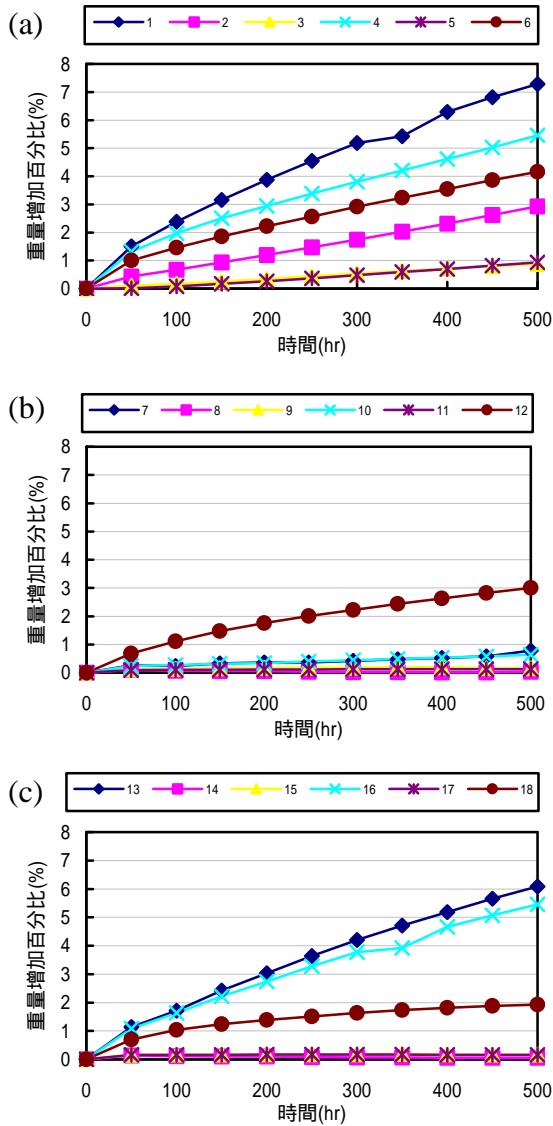


圖 3.三種不同鑄鐵在 800 之試片重量變化與時間之關係。(a)片墨，(b)縮墨，(c)球墨。

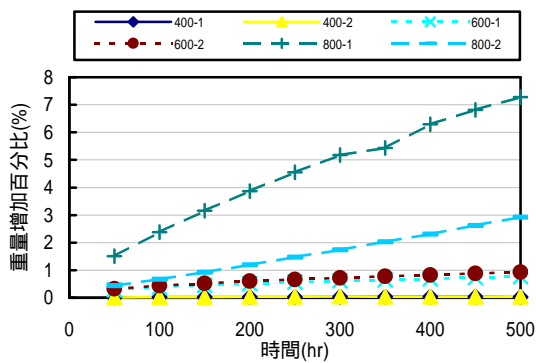


圖 4.片墨鑄鐵在不同溫度下之氧化傾向比較

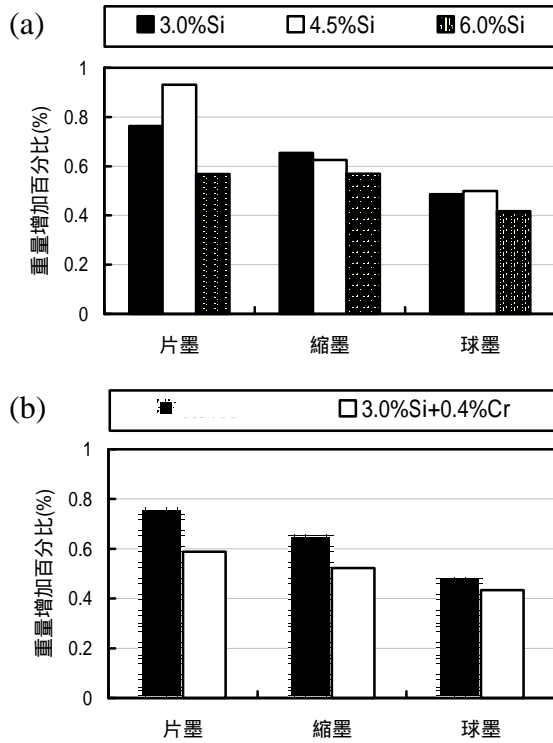


圖 5.化學成分對於三種石墨鑄鐵在 600 之抗氧化性的影響。(a)Si，(b)Cr。

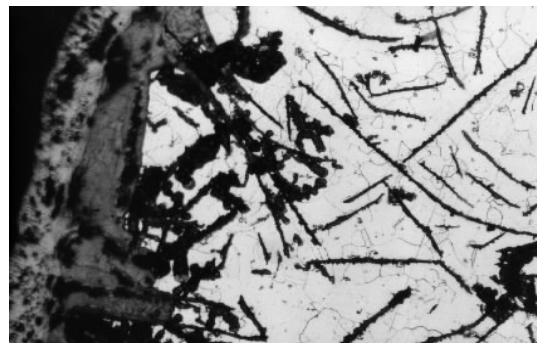
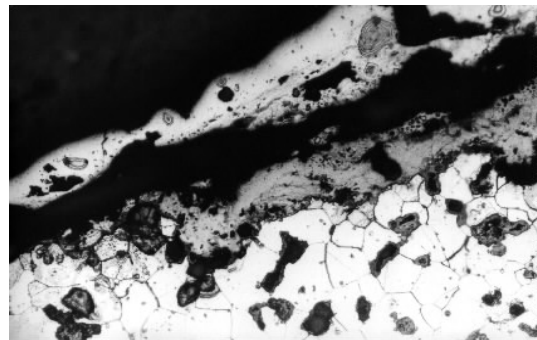


圖 6.鑄鐵氧化表層之組織特性。

(7a)



(7b)

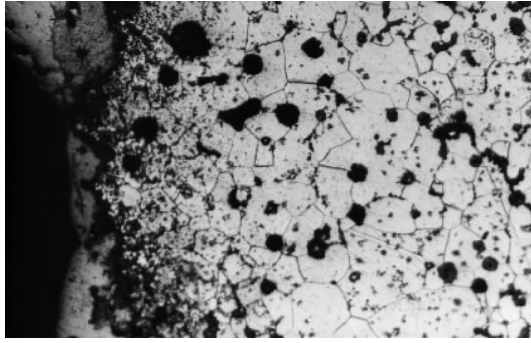
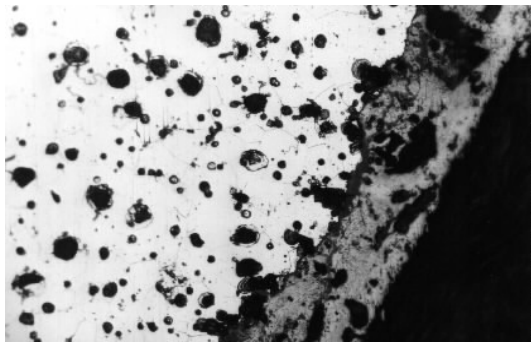


圖 7.添加 0.4%Cr 對於縮墨鑄鐵氧化表層組織特性之影響。(a) 3 Si , 800 -300hr , (b) 3Si-0.4Cr , 800 -300hr

(8a)



(8b)

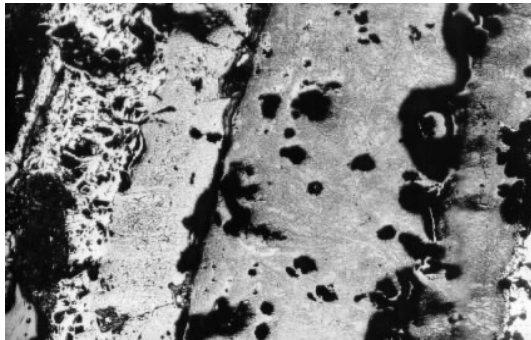


圖 8.基地組織中存在波來鐵時，球墨鑄鐵之抗氧化性明顯降低。(a)4.5Si , 0%波來鐵 , (b) 3Si-0.4Cr , 85%波來鐵 (800 -300hr)