

不同碳含量對Fe-Cr-C硬面合金顯微結構及磨耗特性之研究

國立中興大學 材料科學與工程學系◆張家銘、林啟明、楊欣誠、吳威德

廣泰金屬工業股份有限公司◆范志銘

摘要

本研究目的為探討不同碳含量對高鉻Fe-Cr-xC硬面合金顯微組織與磨耗性質之影響，利用鎢極惰性氣體遮護電弧鐳接法(Gas Tungsten Arc Welding, GTAW)將六組不同配比之石墨、鐵粉與鉻粉混合作為合金填料，然後鐳覆在A36低碳鋼基材上。添加六種不同配比石墨之合金填料經鐳覆後分別會產生以Fe-Cr相、(Cr,Fe)₂₃C₆與(Cr,Fe)₇C₃組成的亞共晶、近共晶與過共晶組織。在顯微組織的型貌可發現初晶Fe-Cr相與初晶碳化物之形貌有著明顯不同的差異。初晶Fe-Cr相屬於樹枝狀結構，而(Cr,Fe)₇C₃碳化物則是以六方形的形態存在。本研究發現Fe-Cr+(Cr,Fe)₂₃C₆共晶組織以層狀形態存在，而Fe-Cr+(Cr,Fe)₇C₃共晶組織以柱狀形態存在。此外，在本研究亦發現由於Si原子在(Cr,Fe)₇C₃碳化物中的溶解度相當低，因此在凝固過程中(Cr,Fe)₇C₃碳化物會排斥Si原子至基地相。在亞共晶鐳覆層硬度增加是由於共晶組織增加而提升，而過共晶鐳覆層硬度則是由初晶碳化物增加而提高。在磨耗性測試方面，當荷重固定130N時，磨耗損失重量與滑動距離大致成一正比線性關係。當鐳覆層碳含量增加時，磨耗損失重量會隨之減少。比較磨耗率與鐳覆層硬度，兩者成一反比關係。乾砂磨耗試驗磨耗面之觀察結果顯示，顯微組織亞共晶組織時，磨耗機構以塑性犁溝及微切削為主，共晶組織含量增加會造成塑性犁溝程度由嚴重轉變為輕微；而在過共晶組織中，磨耗機構則以不連續犁溝與碳化物剝落為主，所有組織中又以初晶(Fe,Cr)₇C₃與Fe-Cr+(Fe,Cr)₇C₃共晶之過共晶組織之抗磨耗性最佳。

關鍵字：硬面合金、顯微組織、凝固行為、磨耗性質

一、前言

隨著工業快速發展，機械工具之數量增加與工作速度提高，如何使機械工具之壽命延長已受到日益重視。一般機具設備或元件在使用後，失去工作能力多數是因表面磨損與腐蝕所造成之結果，而非零件斷裂折損。磨損與腐蝕所導致之巨大經濟損失更是無法估計。根據統計^[1]，人類所使用之天然資源有三分之一到四分之一消耗在磨耗行為。因此，長久以來人們對表面處理的研究持續不斷。目前已發展出許多硬面處理技術來提高機械工具表面之抗磨耗能力，其中硬面鐳覆是硬面處理中機動性最高、處理彈性最大、硬面層較厚之一種技術，其主要是藉由鐳接、熱噴鐳或相關的製程將硬質、耐磨的合金被覆在金屬元件表面上，藉以降低磨耗或腐蝕^[2]。

硬面鐳覆在工業應用上已有數十年之歷史。一般而言，鐳覆材為硬質組織，如麻田散鐵相、

碳化物(Cr₃C₂、TiC、WC、VC、NbC)、氧化物(Al₂O₃、ZrO₂、Y₂O₃)及氮化物(TiN、Si₃N₄)，藉著鐳覆這些硬質相來降低磨耗或腐蝕所造成之損失。硬面鐳覆不只可以利用鐳覆層之特殊性質提高工作使用壽命，還可以減少修理與更換磨損零件之時間，進而提昇工作效率^[3-4]。

時至今日，有鑒於金屬機械製品零件成本高漲的趨勢之下，受到磨擦損耗的機具皆可以採用表面鐳補的加工方式來處理。不僅鐳補成本較換購新品便宜數倍，同時可使動力機具在停工最短的時間之內鐳補修復。因此，硬面鐳覆方法已成為目前動力機械和土木機械所須的一門現代化科學維修技術，也是機械與鐳接工業不可或缺的一環。

在眾多硬質材料中，Fe-Cr-C合金由於其成本較其化類型低，故廣泛的被使用在硬質材料之製備上。而不同之合金成分、稀釋率、鐳接參數與顯微結構^[5-9]都會影響Fe-Cr-C硬面合金性質。由

於在不同碳含量與鉻含量下，會產生 $M_{23}C_6$ ， M_7C_3 及 M_3C_2 等高硬度的碳化物（M表示金屬元素），所以使材料抵抗磨耗的能力大幅度的增加^[10]。除了上述因素外，稀釋率的增加也會顯著降低合金表面之抗磨耗性質與硬度值^[11]。

本研究主要為利用鎢極惰性氣體遮護電弧銲的方式，將固定鉻含量與改變不同碳比例之填料銲覆於ASTM A36低碳鋼基材上，並將製成試片之銲覆層作成份分析、X-ray繞射分析、顯微結構觀察、硬度試驗與磨耗試驗來探討其碳含量對於銲覆層在顯微結構、凝固行為以及硬度耐磨耗等機構性質的影響。

二、實驗方法

2.1 合金填料設計

本實驗採用含碳量0.23 wt. %之低碳鋼(A36)為銲覆層基材，其成份如表1所示，鋼板尺寸為50mm×50mm×20mm。合金填料組成設計如表2所列，主要是固定鉻粉含量於60%，改變石墨含量由2%增加至10%，而鐵粉則是由38%減少至30wt%。將6組不同比例合金粉末配製完成後，以Y型混煉機均勻混合，混合時間為5分鐘，再置於金屬模具內，以壓餅機對其加壓固定成型並施以1500psi壓力壓製成餅狀，其尺寸為30mm×25mm×3mm之合金填料。

表1 低碳鋼(A36)化學成份表 (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe
A36	0.23	0.156	0.565	0.00162	0.00477	0.076	bal.

表2 合金填料組成設計

	C	Si	Mn	Cr	Fe
A	1.15	0.21	0.20	41.17	bal.
B	2.18	0.21	0.20	40.63	bal.
C	2.68	0.20	0.20	40.78	bal.
D	3.15	0.20	0.20	41.35	bal.
E	4.05	0.20	0.19	41.86	bal.
F	5.25	0.20	0.20	40.81	bal.

2.2 銲覆製程

將壓製完成後之6組合金填料，平放置母材上不加黏著劑。以鎢極惰性氣體遮護電弧銲接法

(GTAW)銲覆於基材上。搭配可控制固定擺弧速度之自動擺弧系統，銲接姿勢以平銲(Flat position)進行銲覆製程。實驗銲接方式示意圖，如圖1所示。而本實驗所採用之銲接參數為銲接電流200 A；電壓為15 V；銲接速度為30 mm/min；擺弧速度為240 mm/min。

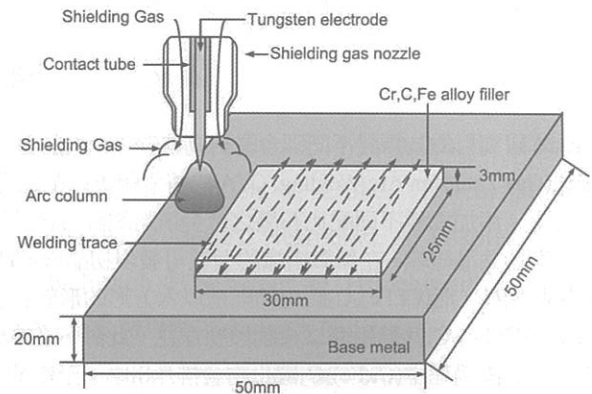


圖1 GTAW銲覆示意圖

2.3 銲覆層化學成份與顯微結構分析

將銲覆完成的試片以磨床削除銲覆時產生之平整表面，將處理後試片表面加以清潔，再利用砂帶機研磨後，以火花放電式光譜分析儀(Spark-OES)分析銲覆層成份。將拋光完成之試片進行腐蝕以觀察其顯微組織，本實驗腐蝕液採用LB1溶液，成份為(0.5g $K_2S_2O_5$ + 20g $NF_4F \cdot HF$ in 100ml H_2O)，且於70°C下進行腐蝕，再搭配場發射掃描式電子顯微鏡進行金相顯微組織之觀察。銲覆層微結構之相鑑定除了利用XRD分析與SEM觀察外，還可藉著TEM來進行個別組織之相鑑定，驗證出銲覆層真正的顯微結構。另外，本研究所使用的熱分析方法為示差掃描熱量分析儀(Differential Scanning Calorimetry, DSC)，是利用材料在升溫與降溫過程中，藉著熱量的變化(吸放熱反應)來判斷材料是否有發生相變化反應。

2.4 機械性質測試

銲覆層硬度分析，將銲覆完成之試片以砂紙研磨至800號後，使用洛氏硬度機來量測銲覆層之硬度。而在磨耗試驗則採用ASTM G65A規範進行磨耗率量測。磨耗試驗前將試片表面以SiC砂紙研磨至800號數，並經丙酮清洗再以超音波振盪除去

表面污染物。再以電子天秤量測試片之初始重量，準確度為±0.1mg。本實驗所使用之石英砂尺寸分佈為200至300μm之範圍。磨耗試驗結束後，將試片以丙酮清洗及超音波震盪洗淨表面，再進行磨耗試片重量之測定。將磨耗試驗前後所測得重量相減後可得試片重量之損失，之後再以掃描式電子顯微鏡觀察磨耗面，以分析其磨耗行為及機構。

三、結果與討論

3.1 化學成份分析

試片經銲覆後，利用火光放電式光譜分析儀進行成份分析，6組試片合金成份分析結果如表3所示。本實驗設計合金填料之碳含量介於2.0 wt%-10.0 wt%之間，鉻含量則為60 wt%，經銲覆後測得碳含量為1.15 wt%至5.25 wt%，鉻含量則介於40.63 wt%至41.86 wt%。圖2為Fe-Cr-C三元系統液態投影圖。圖中A、B、C、D、E與F點為表5所示的銲覆層成份。由於圖2為液態投影相圖，故可根據此圖預測出銲覆層在高溫時，由液態先行相變出之初晶相。由圖2可知銲覆層A與B的初晶相為Fe-Cr固溶體；銲覆層C則無初晶相而直接進行 e_2 之 $L \rightarrow Fe-Cr + M_{23}C_6$ 共晶反應；而銲覆層D之初晶相為 $M_{23}C_6$ 碳化物；最後銲覆層E與F之初晶相則為 M_7C_3 碳化物。

表3 高鉻Fe-Cr-xC銲覆層化學成份 (wt%)

	Graphite (%)	Chromium (%)	Iron (%)
Filler A	2	60	38
Filler B	4	60	36
Filler C	5	60	35
Filler D	6	60	34
Filler E	8	60	32
Filler F	10	60	30

圖3為1000°C等溫Fe-Cr-C三元相圖。圖中A、B、C、D、E與F點為表3所示的銲覆層成份。由圖可知，在1000°C時Fe-Cr-C合金之平衡相，在銲覆層A、B、C與D皆落在 $Fe-Cr + M_{23}C_6$ 相區，表示銲覆層A、B、C與D在1000°C時存在著 $Fe-Cr + M_{23}C_6$ 兩相；而銲覆層E與F於1000°C時存在著 $Fe-Cr + M_{23}C_6 + M_7C_3$ 三相。

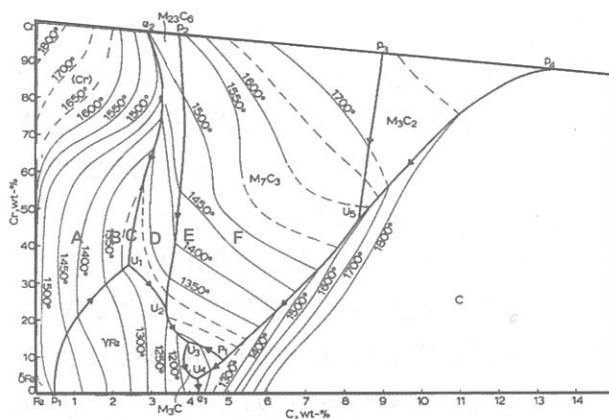


圖2 當40wt %Cr時不同碳含量於Fe-Cr-C三元系統液態投影圖^[12]

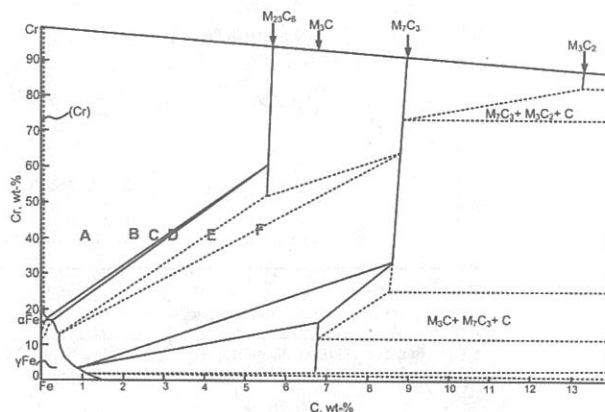


圖3 當40wt %Cr時不同碳含量於1000°C等溫Fe-Cr-C三元相圖^[12]

3.2 銲覆層之熱分析

為了解高鉻Fe-Cr-xC銲覆層之凝固模式，故本研究利用DSC分析高鉻Fe-Cr-xC銲覆層對溫度之改變，其結果如圖4所示。由圖4(a)可知，銲覆層A在升溫階段於1306°C與1532°C時產生吸熱反應。在1306°C為共晶組織溶解溫度(T_E)，此處應為 $L \rightarrow Fe-Cr + (Cr, Fe)_{23}C_6$ 反應。而1532°C時為銲覆層液態線溫度(T_L)，此處應為 $L \rightarrow Fe-Cr$ 反應。圖4(b)為銲覆層B之DSC分析，結果顯示在升溫過程中，銲覆層B之共晶組織溶解溫度為1302°C，而銲覆層液態線溫度為1493°C。比較圖4(a)與圖4-30(b)可發現，當亞共晶合金銲覆層之碳含量增加時，在 T_E 之吸熱反應峰較明顯，這是因為隨著碳含量增加造成共晶組織含量增加，故在共晶組織溶解溫度之反應熱較高。另外，亞共晶合金銲覆層之碳含量增加時，亦造成銲覆層之液態線溫

度降低。而比照圖2之Fe-Cr-C三元液態投影圖中，鍍覆層A與B之液態線溫度分別約為1400°C與1350°C。因此，由Fe-Cr-C三元液態投影圖可知碳含量會使得液態線溫度降低。當碳含量增加至為共晶點成份時，鍍覆層C之DSC分析在1305°C產生吸熱反應，但無鍍覆層液態線溫度之反應，且在1305°C時之吸熱峰之反應熱也較鍍覆層A與B高。故鍍覆層C只產生 $L \rightarrow Fe-Cr+(Cr,Fe)_{23}C_6$ 反應。圖4 (d)指出鍍覆層D在1302°C與1447°C時產生

吸熱反應。在1447°C液態線溫度之吸熱峰具有較高反應熱，這是由於初晶 $(Cr,Fe)_{23}C_6$ 碳化物含量較多所造成的。而在圖4 (e)與圖4 (f)可發現在過共晶合金鍍覆層中，碳含量4.05wt%增加至5.25wt%時，可使得其液態線溫度由1430°C提高至1483°C。在液態線溫度處會進行 $L \rightarrow (Cr,Fe)_7C_3$ 反應；而在共晶組織溶解溫度會產生 $L \rightarrow Fe-Cr+(Cr,Fe)_7C_3$ 反應。最後，在高鉻Fe-Cr-xC鍍覆層之DSC曲線可發現無論碳含量如何增加，但共晶組

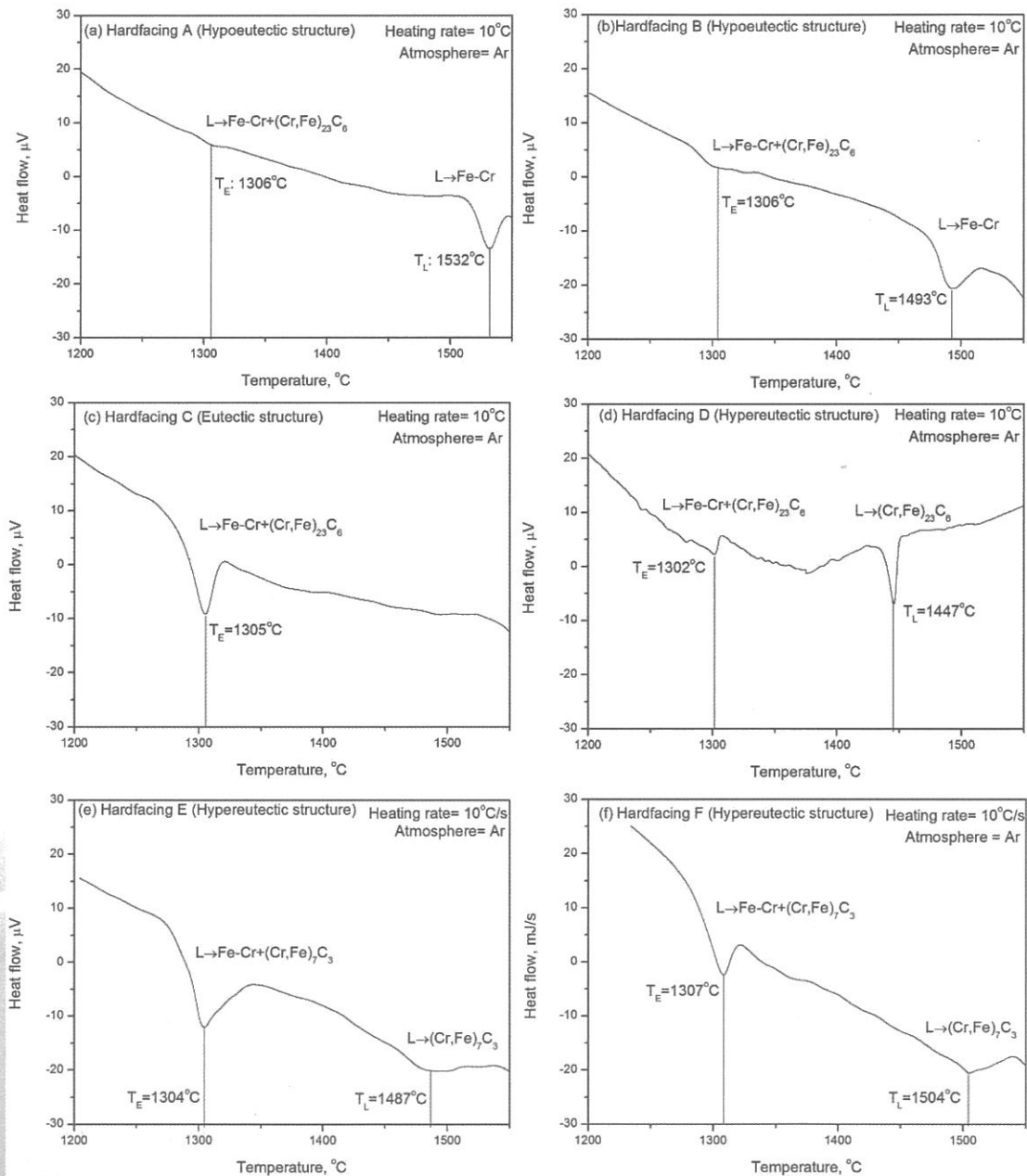


圖4 高鉻Fe-Cr-C硬面合金之DSC曲線：(a)鍍覆層A；(b)鍍覆層B；(c)鍍覆層C；(d)鍍覆層D；(e)鍍覆層E；(f)鍍覆層F

織溶解溫度(T_E)並太大差異。因此，鐳覆層碳含量並不會影響共晶組織溶解溫度。而圖4 (e)與圖4 (f)中，由於過共晶組成的鐳覆層一開始凝固為初晶 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物形成。雖然在 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物的吸熱峰強度不高，但其吸熱峰是相對寬大。事實上， $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物的吸熱峰可延伸至共晶反應開始溫度。而這個結果表示，鐳覆層加熱時，初晶 $(Cr,Fe)_7C_3$ 溶解時所造成寬大之吸熱峰表示

初晶 $(Cr,Fe)_7C_3$ 的溶解具有較慢之溶解動力學，並且 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物從熔融液體中所形成之速率亦相當慢。

3.3 鐳覆層之顯微結構分析

硬面鐳覆層上表面經化學腐蝕之SEM如圖5所示，由圖5(a)指出初晶Fe-Cr固溶體和 $[\alpha+(Cr,Fe)_{23}C_6]$ 共晶組織存在於亞共晶的高鉻Fe-Cr-C鐳覆層。初晶Fe-Cr固溶體的形貌為樹枝

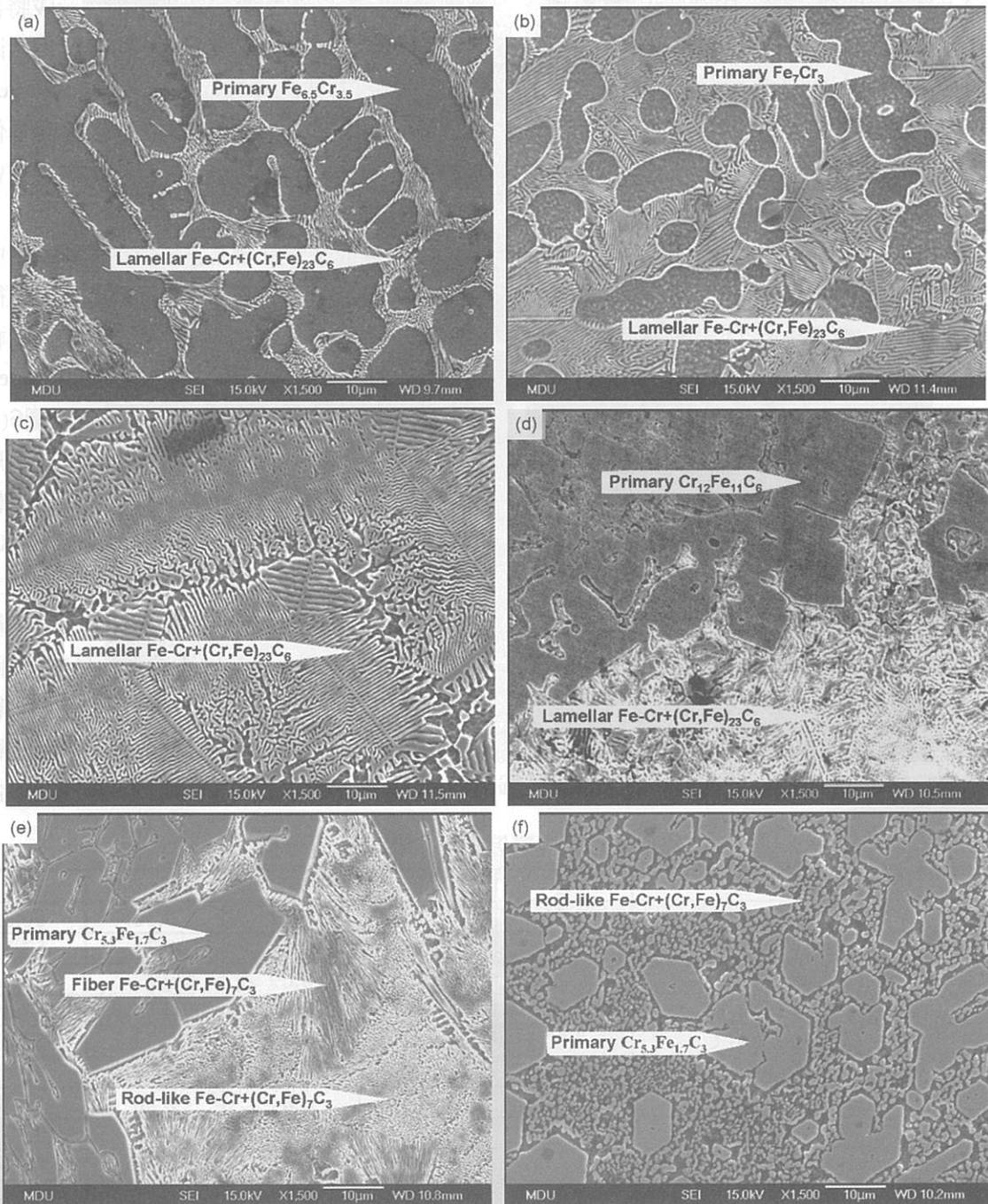


圖5 高鉻Fe-Cr-C硬面合金顯微組織：(a)鐳覆層A；(b)鐳覆層B；(c)鐳覆層C；(d)鐳覆層D；(e)鐳覆層E；(f)鐳覆層F

狀，而共晶結構為層狀組織。由表4中之A-P可得知，鉚覆層A之初晶相Fe-Cr固溶體其化學組成為 $Fe_{6.5}Cr_{3.5}$ 。A-E則顯示出在 $\alpha+(Cr,Fe)_{23}C_6$ 之共晶組織處有較高的碳含量。在圖5(b)中可發現，隨著鉚覆層碳含量增加至2.18 wt%時，層狀 $[\alpha+(Cr,Fe)_{23}C_6]$ 共晶組織開始大量增加，而初晶Fe-Cr固溶體之相分率隨鉚覆層碳含量增加而減少。當鉚覆層之碳含量增加至2.68 wt%時，其顯微組織與鉚覆層A及B有著明顯差異。由圖5(c)可觀察到其顯微組織由亞共晶結構改變成共晶結構，鉚覆層幾乎為 $\alpha+(Cr,Fe)_{23}C_6$ 之共晶組織所構成，其形貌類似羽毛狀之結構。當鉚覆層碳含量增加至3.15 wt%時，如圖5(d)所示，鉚覆層D之顯微結構由不規則多邊形與長條狀的初晶 $(Cr,Fe)_{23}C_6$ 碳化物與層狀 $[\alpha+(Cr,Fe)_{23}C_6]$ 共晶組織組成。由表4之D-P所示，其初晶相則為 $Fe_{11}Cr_{12}C_6$ 之 $M_{23}C_6$ 型碳化物，而D-E則為 $[\alpha+(Cr,Fe)_{23}C_6]$ 共晶組織。圖5(e)為鉚覆層E之顯微組織，可發現當鉚覆層碳含量增加至4.05wt%時，開始有形態為六方形之初晶 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物產生，而共晶組織則由 $[\alpha+(Cr,Fe)_7C_3]$ 組成。另外， $[\alpha+(Cr,Fe)_7C_3]$ 共晶組織會有兩種不同形貌：一為少量之纖維狀(Fiber)，另一種為較多之柱狀(Rod-like)結構。而在表4之E-P相之化學成份分析，可知初晶相之化學組成為 $Fe_{5.3}Cr_{1.7}C_3$ 之 M_7C_3 型碳化物，E-E則為具有較 $[\alpha+(Cr,Fe)_{23}C_6]$ 高碳含量之 $[\alpha+(Cr,Fe)_7C_3]$ 共晶組織。當鉚覆層碳含量增加至5.25 wt%時，其顯微組織則為六方形之初晶 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物與 $[\alpha+$

$(Cr,Fe)_7C_3]$ 共晶組織所組成，如圖5(f)所示。由圖可明顯看出其初晶 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物之尺寸有明顯減小，而其初晶碳化物之含量較鉚覆層E高。因此，當鉚覆層組成落在 M_7C_3 相區時，鉚覆層碳含量增加會造成初晶碳化物含量變多且尺寸變小。這個現象是由於碳的添加會導致初晶 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物之成核率增加。在凝固過程中，初晶 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物生成會釋放潛熱造成固/液界面之過冷度降低^[13]。當愈多初晶碳化物形成將會釋放更多的凝固潛熱，而固/液界面之過冷度會因為碳化物凝固潛熱之釋放而降低。初晶 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物的成長將會因固/液界面之過冷度降低而被抑制。最後，初晶 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物尺寸會隨著鉚覆層碳含量增加而減小^[14]。

為了更進一步針對高鉻Fe-Cr-xC鉚覆層中所存在相之鑑定，故本研究利用穿透式電子顯微鏡(Transmission electron microscope, TEM)之明視野影像(Bright field, BF)與擇區繞射圖樣(Selected area diffraction, SAD)進行分析與鑑定。圖6(a)為亞共晶合金初晶Fe-Cr相之明視野影像，依照形貌觀察，灰色較薄處應為初晶Fe-Cr相，而黑色較厚處應為共晶 $M_{23}C_6$ 碳化物。圖6(b)為初晶Fe-Cr相之SAD圖樣，經過分析後發現Fe-Cr相為體心立方晶結構(Body-centered cubic, B.C.C)之 δ -肥粒鐵。在圖6(c)則亞共晶合金鉚覆層中共晶 $M_{23}C_6$ 碳化物，圖6(d)為共晶 $M_{23}C_6$ 碳化物之SAD圖樣，經過分析後發現共晶 $M_{23}C_6$ 碳化物為面心立方晶結構(Face-centered cubic, F.C.C)。圖6(e)為過共晶合金

表4 高鉻Fe-Cr-xC鉚覆層中各別相之成份分析

Position	Phase	C	Cr	Si	Mn	Fe
A-P	$Fe_{6.5}Cr_{3.5}$	0.21	33.07	0.07	0.30	66.35
A-E	$Fe-Cr+(Cr,Fe)_{23}C_6$	4.43	37.98	0.06	0.34	57.19
B-P	Fe_7Cr_3	0.28	28.59	0.09	0.32	70.72
B-E	$Fe-Cr+(Cr,Fe)_{23}C_6$	4.52	40.15	0.05	0.39	54.89
C-E	$Fe-Cr+(Cr,Fe)_{23}C_6$	4.62	39.56	0.06	0.33	55.43
D-P	$Cr_{12}Fe_{11}C_6$	5.53	45.04	0.01	0.31	49.11
D-E	$Fe-Cr+(Cr,Fe)_{23}C_6$	4.72	35.04	0.04	0.30	59.9
E-P	$Cr_{5.3}Fe_{1.7}C_3$	8.91	67.59	0.00	0.28	23.22
E-E	$Fe-Cr+(Cr,Fe)_7C_3$	5.12	39.74	0.11	0.27	54.76
F-P	$Cr_{5.3}Fe_{1.7}C_3$	8.95	67.46	0.00	0.25	23.34
F-E	$Fe-Cr+(Cr,Fe)_7C_3$	5.01	41.22	0.13	0.28	53.36

銲覆層中共晶 M_7C_3 碳化物之明視野影像。圖6(f)為共晶 M_7C_3 碳化物之SAD圖樣，經過SAD分析可知共晶 M_7C_3 碳化物為六方晶結構(Hexagonal structure)。在圖6(g)為過共晶合金銲覆層中共晶Fe-Cr相之明視野影像。經過SAD分析可知共晶Fe-Cr相為體心立方晶結構，如圖6(h)所示。

圖7為銲覆層碳含量對共晶組織形態影響之示意圖。當碳含量較低時，此時之顯微組織為亞共晶結構時，其共晶組織存在於初晶Fe-Cr相之樹枝狀晶間，其形態為片層狀。當碳含量增加至近共晶組成時，其顯微組織多為共晶組織，其形貌為等軸狀之層狀結構。而將碳含量增加至過共晶

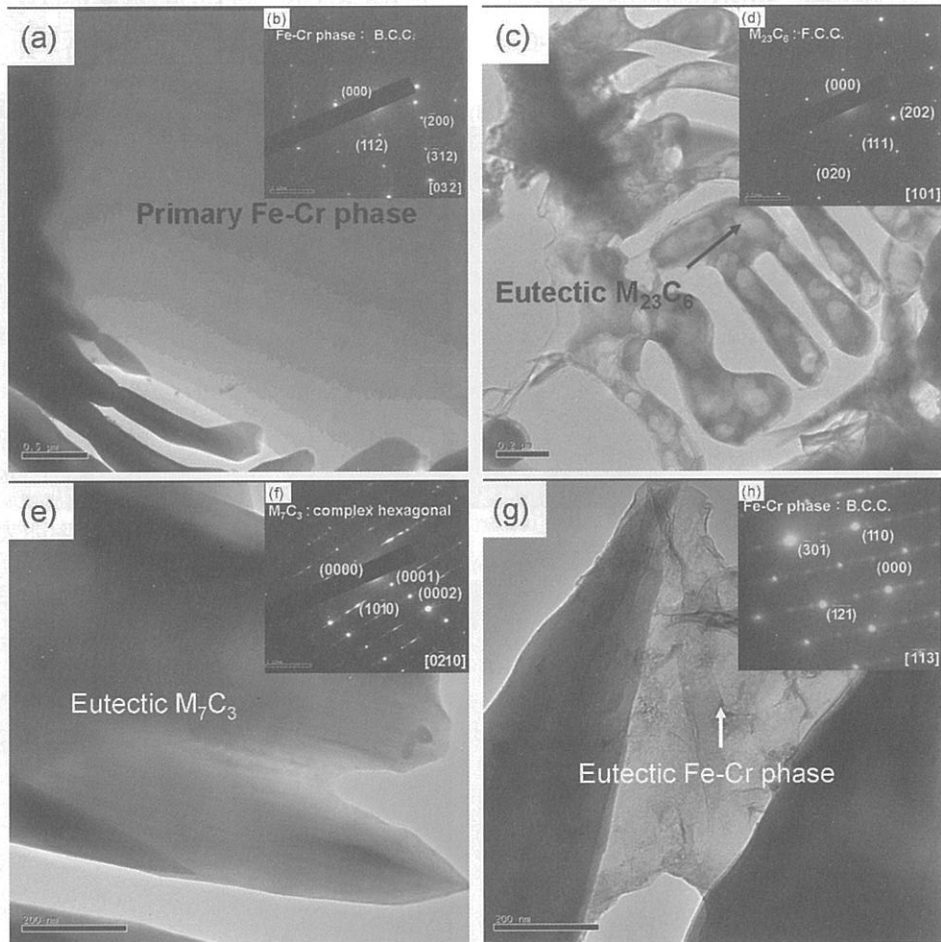


圖6 高鉻Fe-Cr-C硬面合金之TEM分析

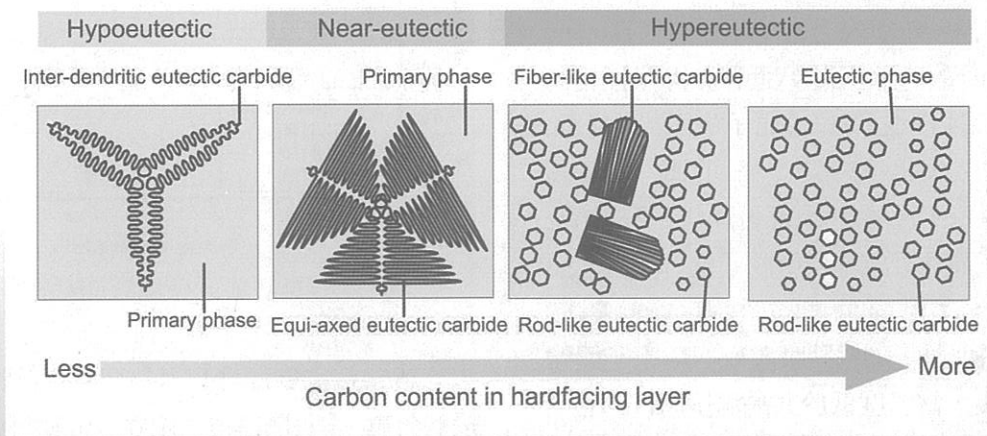


圖7 銲覆層碳含量對共晶組織形態影響

組成時，其共晶組織形貌存在兩種形態，一為纖維狀，另一為柱狀。最後，再將碳含量提高時，其共晶組織形貌則只存在柱狀形態。因此，纖維狀共晶組織為層狀結構轉變為柱狀結構之過渡形態。而此現象的驅動力則來自於共晶組織不穩定的片層狀界面所造成的。

綜合Fe-Cr-C三元相圖、顯微組織觀察與相成份分析結果，可推導出亞共晶與過共晶之Fe-Cr-C鉍覆層於凝固過程之顯微組織與原子擴散路徑，如圖8所示。在過共晶組成時，由於初晶碳化物(M₂₃C₆與M₇C₃)之自由能較低，故初晶碳化物在溫度約為液相線溫度時(T=T_L)開始成核，此時初晶碳化物需要吸收碳化物形成元素或穩定元素(如C、Cr或Fe)來進行成長，而由於Si對於初晶碳化物之溶解度極低，故會被排出至殘餘液體中。Si與C之電負度差0.7，而Cr與C之電負度差0.9，故Si對於Cr原子對於碳之親和力小。因此，Cr將先與C結合形成碳化鉻。Cr原子半徑為0.166 nm，而Si原子半徑為0.111 nm，其兩個元素原子半徑差約為33%。根據Hume-Rothery法則當兩元素半徑差小於15%時，才會有廣泛之互相溶解度，故Si原子無法以置換型固溶體部份溶入初晶碳化物中。而在溫度介於液相線溫度與共晶溫度間時(T_L>T>T_E)，初晶碳化物因吸收C與Cr原子而開始成長。而當溫度低於共晶溫度時(T<T_E)，則會進行共晶反應。而在亞共晶組成時，由於初晶Fe-Cr相之自由能較低，故初晶Fe-Cr相在溫度約為液相線溫度時(T=T_L)開始成核，由於Fe-Cr相為B.C.C.之晶體結構，故其八面體格隙半徑為0.154R，其中R為原子半徑。Cr與Fe之原子半徑分別為0.166 nm與0.156 nm，故Fe-Cr相之八面體格隙半徑約為0.025 nm與0.024 nm之間，而C原子半徑為0.07 nm遠大於Fe-Cr相之八面體格隙半徑。因此，在凝固過程中，初晶Fe-Cr相會將大部份之C原子排出至殘餘液體中，而會吸收Fe與Cr原子進行成長。而在溫度介於液相線溫度與共晶溫度間時(T_L>T>T_E)，初晶Fe-Cr相因吸收Fe與Cr原子而開始成長。最後，當溫度低於共晶溫度時(T<T_E)，則會進行共晶反應。

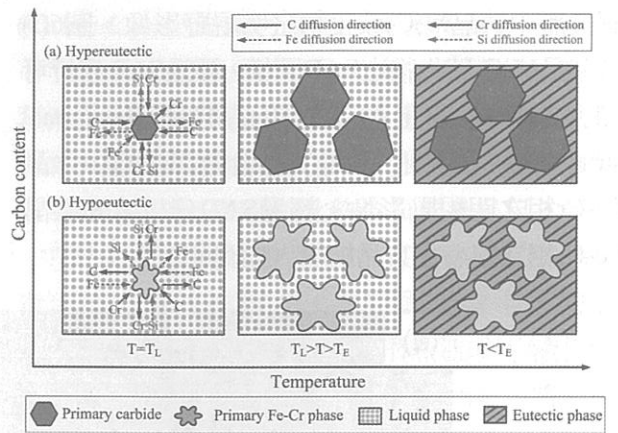


圖8 亞共晶與過共晶之Fe-Cr-C鉍覆層於凝固過程之顯微組織與原子擴散路徑

3.4 鉍覆層磨耗性質

3.4.1 乾砂磨耗

將磨耗損失重量(ΔW)與滑動距離(d)相除可得一磨耗率(Wear rate)，再與表面硬度(Surface hardness)作圖，再加上先前研究^[15,16]與Dagon^[13]之數據，如圖9所示，可得磨耗率與表面硬度成一線性反比趨勢，當鉍覆層表面硬度越高時，其磨耗率則越低，表示鉍覆層具有較佳之耐磨耗性質。而Rabinowicz^[17]所提出關於磨耗行為之公式：

$$V = \frac{2}{\pi H \tan \theta} WL \dots\dots\dots (1)$$

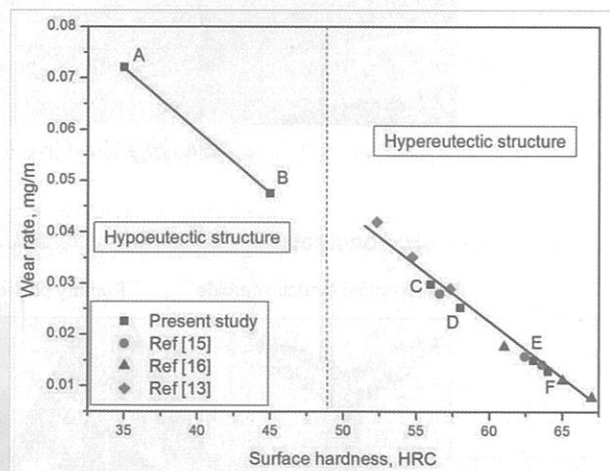


圖9 鉍覆層表面硬度與磨耗率關係

其中V為磨耗體積，H為待測材料硬度，W為接觸荷重，L為磨料滑動距離，θ為磨料與接觸面之夾角。由式1中可知抗磨耗體積與材荷重與磨料

滑動距離其為正比關係，而與材料硬度成反比關係。因此，磨耗率會受鍍覆層表面硬度增加而減少。

3.4.2 乾砂磨耗面觀察

圖10為高鉻Fe-Cr-xC鍍覆層經磨耗試驗後之磨耗面觀察。在圖10(a)可發現鍍覆層經磨耗試驗後存在嚴重之連續塑性犁溝(Plastic groove)與孔洞(Cavity)的破壞。在磨耗過程中，石英砂磨料容

易嵌入夾雜於磨耗面上並作旋轉運動後，於鍍覆層表面上形成孔洞。根據Richardson^[18]對於刮損磨耗的定義，當磨料(刮損體)硬度等於或小於受磨耗表面時，稱之為「軟刮損」(Soft abrasive)，刮損與犁耕作用較輕微，具有較少的磨耗損失。反之，當磨料硬度大於受磨表面時，稱之為「硬刮損」(Hard abrasive)，一般會引起塑性變形例如微切削(Micro cutting)與微耕犁(Micro plowing)，

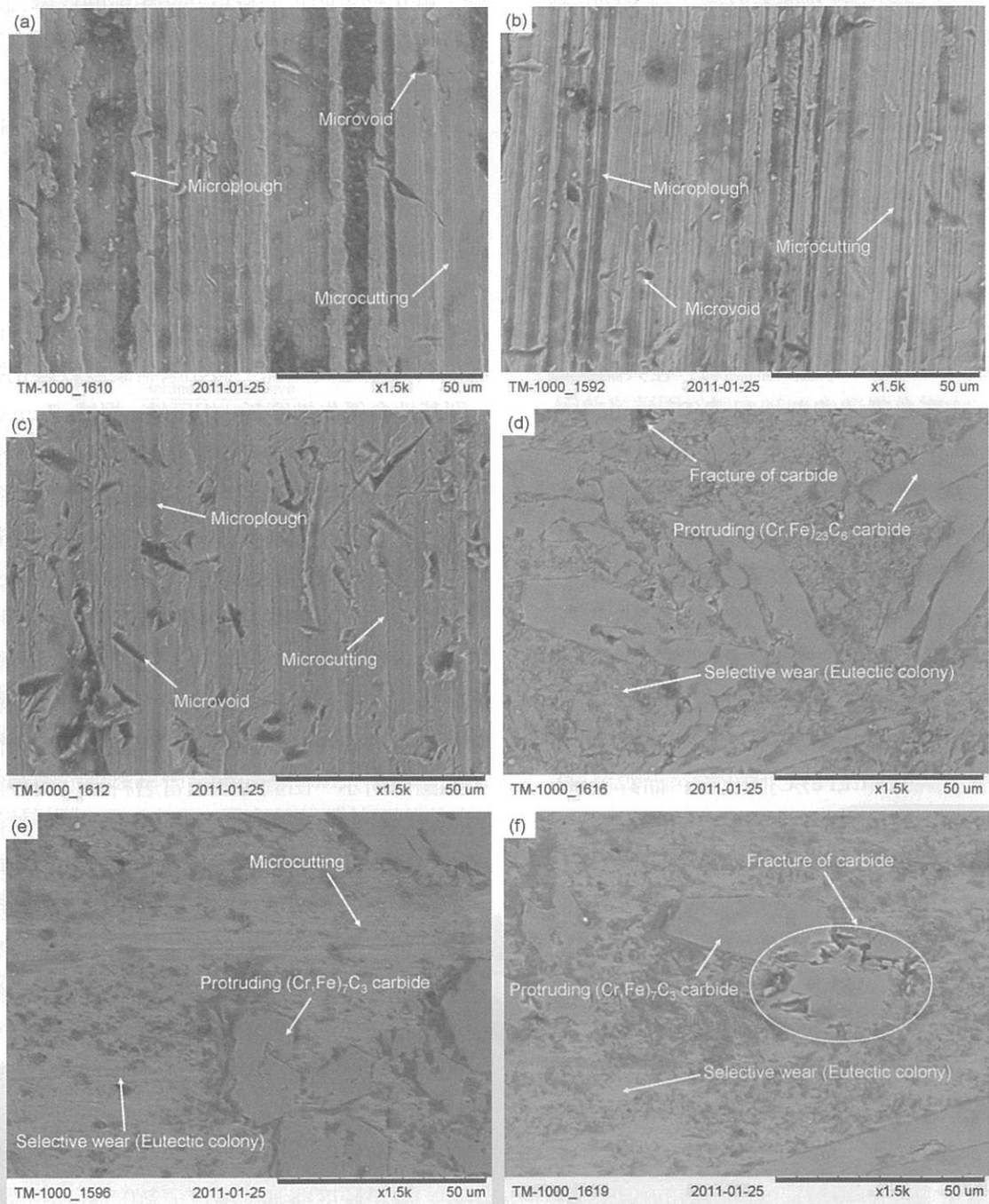


圖10 高鉻Fe-Cr-C硬面合金經磨耗試驗後之磨耗面觀察：(a)鍍覆層A；(b)鍍覆層B；(c)鍍覆層C；(d)鍍覆層D；(e)鍍覆層E；(f)鍍覆層F

較為嚴重的材料損失。石英砂對鉚覆層A有硬刮損的作用，造成微切削與微耕犁的破壞。鉚覆層B方面，由於鉚覆層之碳含量增加，使得顯微組織中之共晶組織比例增加。因此，在鉚覆層B之磨耗面觀察如圖10(b)所示。可發現由於鉚覆層硬度上升亦造成在連續塑性犁溝的程度較鉚覆層A來得輕微。圖10(c)為鉚覆層C之磨耗面觀察。由於鉚覆層C之顯微結構存在大量共晶組織，使得磨耗面存在之連續塑性犁溝變較淺。石英砂亦對鉚覆層進行硬刮損的作用，造成微切削與微耕犁的破壞。故共晶組織具有少許抗刮損作用，能輕微的降低微切削與微耕犁作用，使得其塑性犁溝之深度變淺。

圖10(d)為鉚覆層D之磨耗面觀察。由於鉚覆層D之顯微結構包含硬度較高之初晶 $(Cr,Fe)_{23}C_6$ 碳化物與共晶組織，故其磨耗面存在有凸起的初晶 $(Cr,Fe)_{23}C_6$ 碳化物以及受到選擇性磨耗(Selective abrasive wear)之共晶組織。在共晶組織部份存在於許多不連續塑性犁溝(Discontinuous plastic groove)，這是由於共晶組織硬度較磨料低，故磨料對其做硬刮損作用，造成微切削與微耕犁破壞。故塑性犁溝會因為初晶 $(Cr,Fe)_{23}C_6$ 碳化物阻擋而變得不連續，且較硬之初晶 $(Cr,Fe)_{23}C_6$ 碳化物會在磨耗面顯露出來。圖10(e)與圖10(f)分別為鉚覆層E與鉚覆層F之磨耗面觀察。由於鉚覆層E與F之顯微結構皆為存在高硬度之初晶 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物與共晶組織，且鉚覆層E具有37.57%之初晶 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物，而鉚覆層F具有78.56%之初晶 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物。故其鉚覆層之磨耗面會存在著不連續塑性犁溝、孔洞以及凸出之初晶 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物。由於初晶 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物較磨料石英砂高，其磨料將進行軟刮損，故刮損與犁耕作用較輕微，具有較少的磨耗損失。而塑性犁溝會因為初晶 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物阻擋而變得不連續，且較硬之初晶 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物會在磨耗面顯露出來。因為粗大的 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物提供一個抗壓痕、犁溝及切削的阻抗物，因此較高體積分率碳化物的鉚覆層造成鉚覆層的較低重量損失。而另一方面，較低體積分率碳化物的鉚覆

層造成鉚覆層的較高重量損失。這是因為粗大的 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物缺乏而無法提供一個抗磨料的傷害的阻抗物。在鉚覆層E存在少量因初晶 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物脫落造成的孔洞，而鉚覆層F具有較多之初晶 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物脫落造成的孔洞。這是因為鉚覆層F具有較高含量之初晶 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物，由於碳化物的密集分佈，造成磨料無法將碳化物與共晶組織移除。隨著磨料重覆性的衝擊，碳化物會防止磨料對共晶組織的攻擊直到碳化物破裂。一旦較差韌性的碳化物破裂就會產生孔洞，接著磨料就會開始挖掘造成碳化物的剝離。因此，在鉚覆層F的磨耗面中，可以發現由於碳化物剝落形成之孔洞存在。

磨耗行為不是一個材料的固有的性質，但其與整個磨擦系統的狀態有關：如荷重狀態、對磨物之硬度、尺寸、形狀及粗糙度、滑移速度及環境等^[19]。材料對磨耗的反應是取決於碳化物硬度與磨料硬度之間關係。假如磨料硬度較碳化物低，則基地會優先被磨耗。相反地，根據 Zum Gahr^[20]及 Hutchings^[21]的研究中，假如強化相硬度較磨料低，在有荷重的情況下，其磨耗的情形是很嚴重的，因為強化相會傾向被基地推擠或由磨料作用下而破裂。而根據 Dogan^[22]、Ness^[23]與 Colaço^[24]等人之研究，磨料對材料在低或高程度刮損磨耗主要是與磨料硬度對材料表面硬度比有關。綜合磨耗損失、磨耗觀察與硬度分析之資料可歸納出在不同碳含量時高鉻Fe-Cr-xC鉚覆層之磨耗行為，如圖11所示。由圖可知，當磨料硬度與鉚覆層表面硬度比值是與磨耗率一正比趨勢。當鉚覆層顯微結構為亞共晶組織時，其硬度較磨料硬度低，故磨料以硬刮損方式對鉚覆層進行微耕犁與微切削破壞。隨著鉚覆層碳含量增加，硬度較高之共晶組織含量上升造成鉚覆層硬度上升，使得連續塑性犁溝程度從嚴重耕犁轉變為較輕微耕犁。因此，連續塑性犁溝破壞形態亦從較深且寬變成較淺且窄。

當鉚覆層碳含量增加至近共晶組成與過共晶組成，磨料硬度與其硬度比值為0.8~1.5之間時，其磨耗行為則為一過渡區間。其磨耗行為則由微

耕犁與微切削所造成之連續塑性犁溝轉變成不連續之塑性犁溝，其原因為開始有較大且硬質之初晶碳化物形成。由於初晶碳化物之硬度皆大於磨料硬度，故抵抗石英砂磨耗的能力較好，因此在磨耗過程中應力集中於Fe-Cr相與 $(Fe,Cr)_{23}C_6$ 之共晶組織上做選擇性磨耗(Selective wear)，經長時間作用下會造成 $(Fe,Cr)_{23}C_6$ 較為突出於表面。

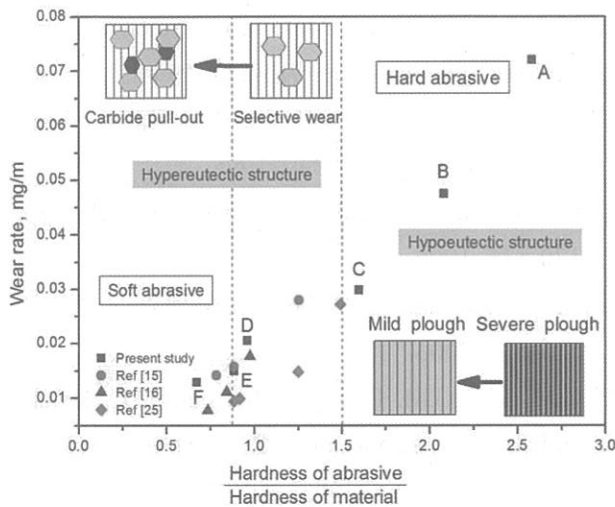


圖 11 磨料硬度對鐳覆層硬度比值與磨耗率之關係

當顯微組織為初晶 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物與 $[Fe-Cr+(Cr,Fe)_7C_3]$ 共晶構成之過共晶組織時，由於磨料硬度與鐳覆層硬度比值小於0.8，故磨料進行軟刮損，刮損與犁耕作用較輕微，且對材料之嵌入深度亦較淺，故磨耗損失量不大。共晶組織之磨耗機構主要則以不連續犁溝為主，顯微組織中之初晶相為 $(Fe,Cr)_7C_3$ ，雖有較佳抵抗石英砂磨耗的能力，因 $(Fe,Cr)_7C_3$ 相為一硬脆相，應力集中於碳化物於表面可能導致其脆裂而剝落，且當 $(Fe,Cr)_7C_3$ 相過高時，其 $[Fe-Cr+(Cr,Fe)_7C_3]$ 共晶組織相對減少，故對其支撐能力下降。因此，在較高磨耗機構以碳化物之剝落為主。

三、結 論

本實驗以設計六組不同比例石墨、鉻粉與鐵粉作為高鉻Fe-Cr-C硬面合金之填料，將鐳覆合金以鎢極惰性氣體遮護電弧鐳接法(GTAW)鐳覆於

A36低碳鋼基材上以獲得Fe-Cr相、 $(Cr,Fe)_{23}C_6$ 與 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物之亞共晶、共晶與過共晶組織，並探討不同組織之硬度與抗磨耗性質。歸納結果所得之結論分述於下：

1. 隨鐳覆層碳含量不同，當碳含量低於2.68wt%時，鐳覆層顯微組織有初晶Fe-Cr相與 $[Fe-Cr+(Cr,Fe)_{23}C_6]$ 共晶組成之亞共晶組織；當碳含量為2.68 wt%時，顯微組織為 $[Fe-Cr+(Cr,Fe)_{23}C_6]$ 共晶組成之近共晶組織；當碳含量介於2.68-3.15wt%時，會形成初晶 $(Cr,Fe)_{23}C_6$ 碳化物 $[Fe-Cr+(Cr,Fe)_{23}C_6]$ 共晶組成之過共晶組織最後，當碳含量大於4.05wt%時，顯微組織則為初晶 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物 $[Fe-Cr+(Cr,Fe)_7C_3]$ 共晶組成之過共晶組織。
2. 亞共晶合金之共晶組織以樹枝狀形態存在；共晶合金之共晶組織以等軸樹枝狀形態存在；而過共晶合金之共晶組織以柱狀形態存在。
3. 由於 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物對矽原子溶解度相當低，因此在凝固過程中 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物會排斥Si原子至殘餘液體中。
4. 在亞共晶鐳覆層硬度增加是由於共晶組織增加而提升，過共晶鐳覆層硬度則是由初晶碳化物增加而提高。在碳含量達5.25wt%時，會得到最高硬度HRC 64。
5. 磨耗率會與表面硬度成反比。其中當碳含量達5.25wt%時，會得到最低之磨耗率0.012 mg/m。
6. 顯微組織為初晶Fe-Cr相與 $[Fe-Cr+(Cr,Fe)_{23}C_6]$ 共晶之亞共晶組織時，其磨料與鐳覆層硬度比值大於1.5時，磨耗機構以塑性犁溝及微切削為主；而在初晶碳化物加Fe-Cr與碳化物共晶之過共晶組織中，磨料與鐳覆層硬度比值小於0.8時，磨耗機構則以不連續犁溝與碳化物破裂與剝落為主。

四、誌 謝

感謝國科會科學園區固本精進計畫(NSC98-2622-E-005-006-C2)對此研究經費的贊助使得以完成此論文，作者在此致上最深的謝意。

五、參考文獻

- 1.馬爾欽柯，金屬表面摩擦破壞實質，國防工業出版社，民國89年。
- 2.龔柏康，現代銲接學，徐氏基金會出版，第709-735頁，民國81年。
- 3.M.B. Peterson and W.O. Winer, Wear Control Handbook, ASME, New York, pp. 373, 1980.
- 4.P. Crook and H.N. Farmer, Metals Handbook, 18 ed., American Society for Metals, Ohio, pp. 758, 1992.
- 5.R. Dasgupta, R. Thakur, M.S. Yadav, and A.K. Jha, Wear, vol. 236, pp. 368-374, 1999.
- 6.C.K. Kim, S. Lee, J.Y. Jung, and S. Ahm, Materials Science and Engineering A, vol.349, pp. 1-11, 2003.
- 7.K.Y. Lee, S.H. Lee, Y. Kim, H.S. Hong, Y.M. Oh, and S.J. Kim, Wear, vol.255, pp. 481-488, 2003.
- 8.T. Sharma, S. Maria, and D.K. Dwivedi, ISIJ International, vol. 45, pp. 1322-1325, 2005.
- 9.M. Scholl, R. Devanathan, and P. Clayton, Wear, vol.135, pp. 355-368, 1990.
- 10.T.A. Adler and O.N. Dogan, Wear, vol.225, pp.174-180, 1999.
- 11.S.O. YVlmaz, Surface and Coatings Technology, vol.194, 175-183, 2005.
- 12.G.V. Raynor and V.G. Rivlin, International Metals Reviews, vol. 29, pp. 299-327, 1984.
- 13.O.N. Dogan, J.A. Hawk, and G. Laird II, Metallurgical and Materials Transactions A, vol.28A, pp. 1315-1328, 1997.
- 14.C.M. Chang, C.M. Lin, C.C. Hsieh, J.H. Chen, C.M. Fan, and W. Wu, Materials Chemistry and Physics, vol. 117, pp. 257-261, 2009.
- 15.C.M. Chang, Y.C.Chen, and W. Wu, Tribology International, vol. 43, pp. 929-934, 2010.
- 16.C.M. Chang, L.H. Chen, C.M. Lin, J.H. Chen, C.M. Fan, and W. Wu, Surface and Coatings Technology, vol. 205, pp. 245-250, 2010.
- 17.E. Rabinowicz, Friction and Wear of Materials, John Wiley and Sons, Inc, NewYork, 1965.
- 18.R.C.D. Richardson, "The abrasive wear of metals", Wear, vol.14, pp.290-291, 1969.
- 19.H.S. Oh, S.H. Lee, J.Y. Jung, and S.H. Ahn, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 32A, pp. 515-524, 2001.
- 20.Z.H. Zum Gahr, Tribology International, vol. 31, pp.587-596, 1998.
- 21.I.M. Hutchings, Materials Science and Technology, vol. 10 pp. 513-517, 1994.
- 22.O.N. Dogan, G. Laird II, and J.A. Hawk, Wear, vol. 181-183, pp. 342-349, 1995.
- 23.E. Ness and R. Zibbell, Wear, vol. 196, pp. 120-125, 1996.
- 24.R. Colaço and R. Vilar, Wear, vol. 254, pp. 625-634, 2003.
- 25.C.M. Lin, C.M. Chang, J.H. Chen, C.C. Hsieh, and W. Wu, Surface and Coatings Technology, vol. 205, pp.2590-2596, 2010.