

高性能航太渦輪引擎用耐熱合金之開發

Development of Heat-Resistant Alloys Used in High Performance Aerospace Turbine Engine

簡騰瑞、邱茂盛、郭振明

Sheng-Rui Jian, Mao-Sheng Chiu, Chen-Ming Kuo

本研究首先以設計先進的方向晶鎳基超合金為目標，實驗方法包含計算模擬和實際實驗。以 CM247LC 之成份為基礎，並調整其材料參數，如晶格常數差、有序結構析出相、碳化物強化相及相穩定性來改善合金系統。在第一階段進行合金設計，使用 CALPHAD 基 JMatPro 來計算 TTT 曲線、晶格常數差及拉伸性能的預測；使用 Thermal-Calc 計算 Al activity，以探討抗氧化之特性。第二階段將合金設計軟體 Thermal-Calc 計算改良之成份製成樣品，並進行高溫特性的分析。實驗內容包含兩部份，(1) Al 元素的添加，(2) 固溶熱處理之冷卻速率對高溫潛變特性的影響。由高溫氧化實驗中可得知，Al 含量增加 1 wt %，對其 γ' 析出相體積分率及抗氧化性有著顯著的影響，且在高溫氧化後機械性質可能也有著直接的影響。而在熱處理的實驗中可得知，固溶熱處理過程的冷卻速率對於後續時效 γ' 析出相成長尺寸及形狀的影響，直接反應在抵抗潛變強度上。

This report contains two research methodologies being conducted in parallel to design an advanced DS Ni-based superalloy, i.e. through computer simulation and practical experiments. We have used CM247LC as the base alloy to further improve its alloy chemistry by adjusting its materials parameters such as lattice misfit, volume fraction of ordered precipitates, volume fraction of carbide strengtheners, and phase stability. Alloy design has been conducted in this stage; Calphad-based JMatPro has been utilized to calculate the TTT curves, lattice misfit as well as predictions for its tensile properties; Thermal-Calc was used to calculate Al activity to rationalize the oxidation resistances. In the second stage, specimens were prepared through the composition improvements by alloy design software Thermal-Calc and high temperature properties were evaluated. Experiment work includes (1) addition of Al element, (2) effects of solution heat treatment cooling rates. From high temperature oxidation test results, with 1wt% Al addition, the gamma prime volume fraction and oxidation resistance are improved significantly. In addition, the mechanical properties after high temperature oxidation are also influenced very note worthily. The effect of solution heat treatment cooling rates can affect the size and shape of gamma prime greatly, which have very strong effects on the high temperature creep properties of superalloys.

一、前言

目前台灣在中、長程飛彈之推進系統，以燃氣渦輪引擎為主流，渦輪引擎熱段用耐熱合金的研發和測試，主力在中山科學研究院材料暨光電研究所冶金組。本文筆者郭振明教授與該單位已連續進行五年的產學合作計畫，但合作研究的材料一直受限於一般民航機或戰鬥機所使用的超合金。40 幾年來用在中科院自行研發之飛彈渦輪引擎超合金，皆由美國 GE、Canon-Muskegon、Special Metals 等公司提供，且並非為飛彈專用之超合金。飛彈推進系統之設計為一次使用，但須能抵抗高溫及高應力的狀況下存活，因此能到達目的地，而一般民航機或戰鬥機之推進系統為重複式使用。另外飛彈推進系統之體積相較於一般民航機或戰鬥機小很多，因此在設計上為一體成形，其外環區承受瞬時高溫及強烈的離心力 (G-force)，需要優異的抗高溫氧化及堅韌的單晶組織，而內軸區的溫度則相對低於外環區，需要低應變、高鍵結強度的多晶組織。合金設計理念、要求與規範相較於飛彈的推進系統及民航機或戰鬥機的推進系統完全不相同，因此適用於飛彈推進系統之超合金，必須由國內自行研發，其他國家並不會提供原材。

國防工業上對推進系統的運作效能愈趨嚴苛，而其所使用之精密鑄件如葉片、葉輪之特性也須跟著提升，因此葉片、葉輪之超合金材料必須不斷地創新研發，以期能達到國防與航太工業用推進系統所需之耐高溫、高降伏應力等多項機械性質需求⁽¹⁻⁸⁾。CM247LC 超合金是國軍常使用之方向性凝固鑄造用鎳基超合金，此材料是以 Mar-M247 超合金之組成為基礎改良而來⁽⁹⁾，其目的主要是改善 DS 製程之鑄造性 (castability)、熱裂性 (hot tear)、合金延展性 (ductility)、疲勞強度 (fatigue) 及碳化物穩定性 (carbides stability)。CM 247 LC 超合金與 MarM247 超合金組成差異如表 1 所示。

表 1. Chemical compositions of Nickel base CM247LC and Mar-M247 superalloys (wt. %)。

	Ni	W	Co	Cr	Al	Ta	Hf	Ti	Mo	B	Zr	C
CM247LC	bal.	9.5	9.2	8.1	5.6	3.2	1.4	0.7	0.5	0.015	0.015	0.07
Mar-M247	bal.	10	10	8.3	5.5	3.0	1.5	1.0	0.7	0.015	0.050	0.15

CM247LC 是析出強化型合金，其顯微組織包含面心立方 (FCC) 之沃斯田體基地，(L12) γ' 體積分率達 65 % 以上⁽¹⁰⁾，高於 Mar-M247 超合金之 62%。國外有許多研發團隊持續針對各類超合金的冶煉開發及製程技術作深入研究，目的為強化自身國家的國防武力或航空等重大工業發展。因此本研究將以 CM247LC 之成份為基礎並調整其材料參數，如晶格常數差，有序結構析出相，碳化物強化相，相穩定性，來改善合金系統，使其應用於推進系統能提升其運作效率。

二、研究目的

本計畫的目標為開發適用於飛彈推進系統用之先進超合金，因此本研究目的為開發高性能飛彈推進系統用先進超合金材料，由合金設計開始，實際熔鑄技術的開發及熱處理等步驟製作實驗材料。再經由高溫機械性質的測試，來評估及確認其實用性。本研究開發出來的技術，將提供給國內國防工業使用。

三、研究方法

研究方法分為以下 (1) 模擬實驗，(2) 高溫氧化實驗，以及 (3) 熱處理及潛變實驗：

1. 模擬實驗

以 CM247LC 之成份為基礎並設計以下合金系統 (表 2) 來研究各重要材料參數，如晶格常數差，有序結構析出相，碳化物強化相，相穩定性。其中 A：(+1 wt % Mo)、B：(-1 wt % Ta) 合金為晶格常數差改變之合金，C：(+1 wt % Al)、D：(+1 wt % Ti) 合金為有序結構析出相 γ' 的增加，E：(+1 wt % Co)、F：(-1 wt % Cr) 為向穩定性增強合金，G：

表 2. 以 CM247LC 之成份為基礎之合金系統。

Alloy	Ni	W	Co	Cr	Al	Ta	Hf	Ti	Mo	B	Zr	C
CM247LC	bal.	9.5	9.2	8.1	5.6	3.2	1.4	0.7	0.5	0.015	0.015	0.07
A	bal.	9.5	9.2	8.1	5.6	3.2	1.4	0.7	1.5	0.015	0.015	0.07
B	bal.	9.5	9.2	8.1	5.6	2.2	1.4	0.7	0.5	0.015	0.015	0.07
C	bal.	9.5	9.2	8.1	6.6	3.2	1.4	0.7	0.5	0.015	0.015	0.07
D	bal.	9.5	9.2	8.1	5.6	3.2	1.4	1.7	0.5	0.015	0.015	0.07
E	bal.	9.5	10.2	8.1	5.6	3.2	1.4	0.7	0.5	0.015	0.015	0.07
F	bal.	9.5	9.2	7.1	5.6	3.2	1.4	0.7	0.5	0.015	0.015	0.07
G	bal.	9.5	9.2	8.1	5.6	3.2	1.4	0.7	0.5	0.015	0.015	0.17
H	bal.	9.5	9.2	8.1	5.6	3.2	1.4	0.7	0.5	0.015	0.015	0.12

(+0.1 wt % C)、H : (+0.05 wt % C) 為碳化物強化增強之合金。

再利用 JMatPro 來計算 TTT 曲線，晶格常數差，以及拉伸性能的預測 (如圖 1 所示)；同時也會進行 Thermal-Calc 計算 Al activity 以預測合金之抗氧化特性的排列 (如圖 2 所示)。其中 A : (+1 wt % Mo)、B : (-1 wt % Ta) 合金為晶格常數差改變之合金，C : (+1 wt % Al)、D : (+1 wt % Ti) 合金為有序結構析出相 γ' 的增加，E : (+1 wt % Co)、F : (-1 wt % Cr) 為向穩定性增強合金，G : (+0.1 wt % C)、H : (+0.05 wt % C) 為碳化物強化增強之合金。接著使用 JmatPro 來計算 TTT 曲線，晶格常數差，以及拉伸性能的預測；同時也會進行 Thermal-Calc 計算 Al activity 以預測合金之抗氧化特性的排列。



圖 1. JMatPro: Sente Software Ltd. / 材料性質計算軟體－教育版鎳基合金。

2. 高溫氧化實驗

在模擬實驗的研究中，以 CM247LC 之成份為基礎並設計以下合金系統 (表 2) 來研究各重要材料參數，並使用 JMatPro 來計算 TTT 曲線，晶格常數差，以及拉伸性能的預測，同時也會進行 Thermal-Calc 計算 Al activity 以預測合金之抗氧化特性的排列。其中 C (+1 wt % Al) 具有較高的 Al activity ($6.5542E-08$)，能促使 Al_2O_3 保護層來增進材料抗高溫氧化特性。因此本實驗以 CM247LC 成分為基礎，以真空電弧熔煉爐 (VAR) 熔煉製成合金 C (+1 wt % Al) 樣品 (如圖 3 所示)，以 CM247LC 規範之熱處理參數進行熱處理 (如圖 4 所示)，並分別在 $1000^\circ C$ 及 $1150^\circ C$ 高溫大氣氛圍下，在不同的時間進行高溫氧化實驗分析，觀察氧化物的生成及微觀結構，並進一步以微小維式硬度

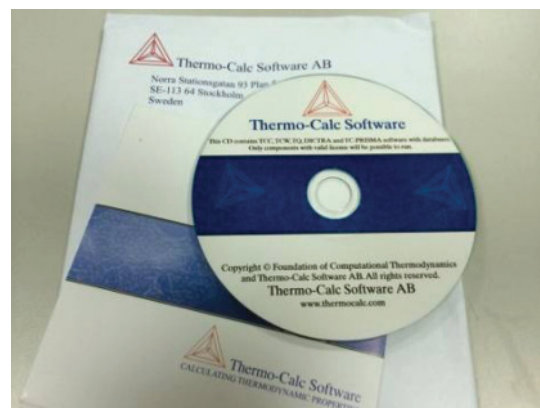


圖 2. Thermo-Calc Software: Thermo-Calc Classic, DICTRA, academic licenses, Ni-based superalloys and Ni-alloys mobility databases.



圖 3. 真空電弧熔煉爐 (VAR)。

(荷重 10 g) 對其氧化後機械性質加以檢測分析討論。

3. 熱處理及潛變實驗

首先製作 CM247LC 之 DS 試棒，本研究將使用本實驗室自有之真空感應熔解單晶連續鑄造爐進行單方向晶熔鑄 (如圖 5 所示)，鑄造單方向凝固之方法，是以傳統製程之材料經表面處理後，放入感應線圈內之干鍋，再將陶模放置於爐下方的銅模上，銅模內通有 20 °C 的冷卻循環水。實驗材料選定後，以其熔點加上至少 100 °C 定為熔煉時的溫度，以確保材料能在開始凝固前完全熔融。本實驗以感應線圈加熱的方式將干鍋內之材料熔融，並持溫 2 小時確保材料完全呈液態後澆鑄進陶模，再以 180 mm/hr 的抽引速度抽出爐體，以定向定速的方式作鑄件凝固冷卻鑄造而成。接著進行熱處理的研究及其對拉伸及潛變性能的影響，熱處理參數設計重點為固溶熱處理後冷卻速率之影響，分別為爐冷、空冷及氬氣冷卻，之後進行二次時效將各析出相 (δ 、 γ' 、MC carbides 等) 析出，以規範之最佳化

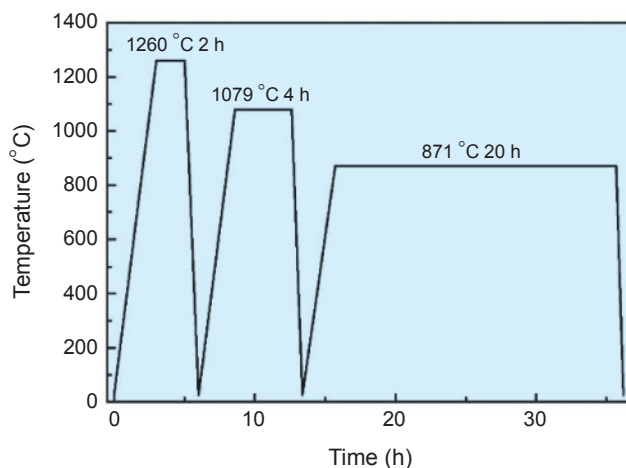


圖 4. CM247LC 熱處理參數。

熱處理程序 (圖 4)，為單一固溶模式，溫度較高但持溫僅 2 小時，固溶後之冷卻方式是否會影響到時效及二次時效處理之優劣則待機械性質試驗 (高溫潛變試驗) 後方可進一步驗證比較。

四、結果與討論

1. 模擬實驗

由於 CALPHAD based 的模擬並無考慮實際成份會有所偏析，所以模擬出來的數據如 0.2% yield 就會比實際較高，如模擬結果為 1335 MPa，實驗量測約 1000 MPa。雖然模擬實驗結果 (圖 6—21) 顯示所有設計之材料參數的改變皆達到預期之影響，但是唯有 Mo 的添加和 Ti 的添加有達到 0.2%



圖 5. 真空感應熔解單晶連續鑄造爐。

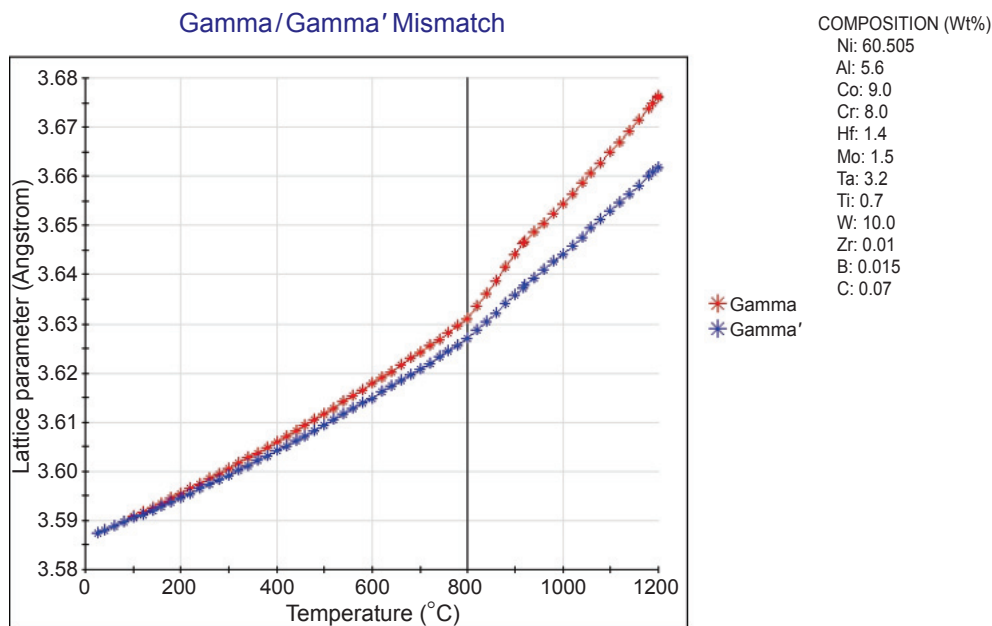


圖 6.
晶格差異模擬 alloy A。

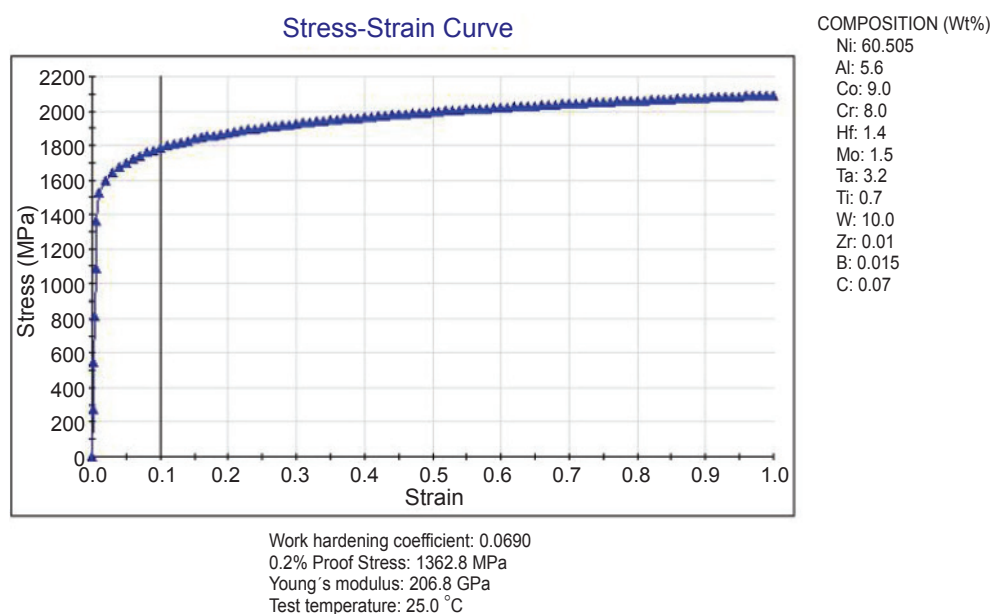


圖 7.
拉伸模擬 alloy A。

yield 的增強 (圖 7 與圖 13)。所以這代表了晶格系數的差異度及 Ni_3Ti 、 TiC 為三個影響抗拉強度最重要的參數。表 3 為 Thermal-Calc 模擬實驗，結果指出 Al、Ti、Co 皆能提高 Al activity，所以能促使 Al_2O_3 保護層來增進材料抗高溫氧化特性。

2. 高溫氧化實驗

在微組織的觀察中 (圖 22) 可發現 CM247LC 及 C (+1 wt % Al) 在熱處理後，其 γ' 析出物平均

大小約為 500 nm 而 γ channel 的寬度則 C (+1 wt % Al) 較小於 CM247LC，而 CM247LC 的 γ' 體積分率約為 70%，C (+1 wt % Al) 較大約為 77%，然而， γ' 析出相的體積分率提升，元素在基相較不容易擴散至表面而形成氧化物，進而提升了材料的抗氧化性。此外，較大的 γ/γ' 錯配較容易造成微結構的不穩定。

在進行 1000 °C 氧化實驗 1 小時後之觀察 (圖 23)，可發現 CM247LC 表面有 NiO 的氧化

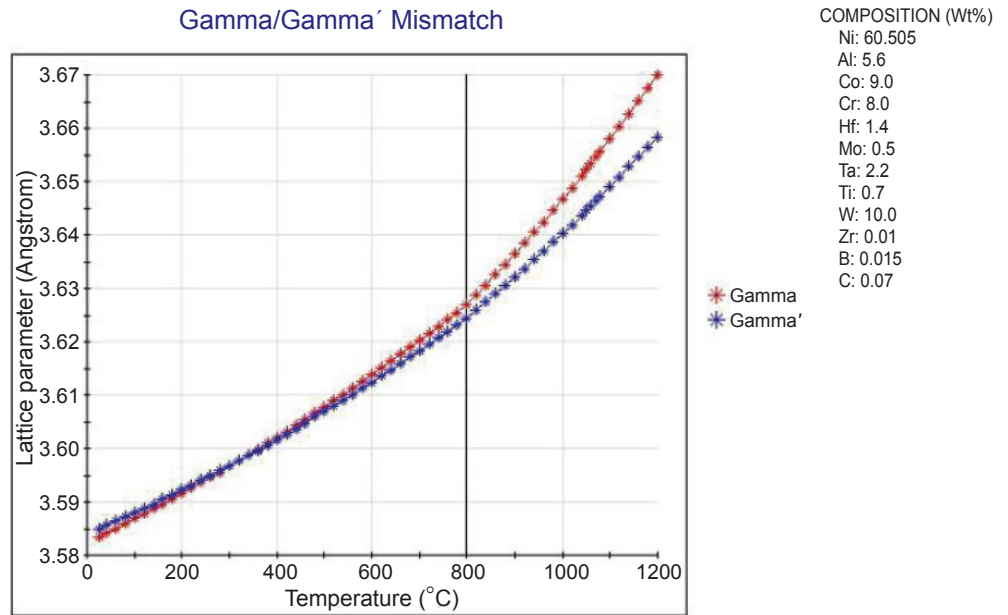


圖 8.
晶格差異模擬 alloy B。

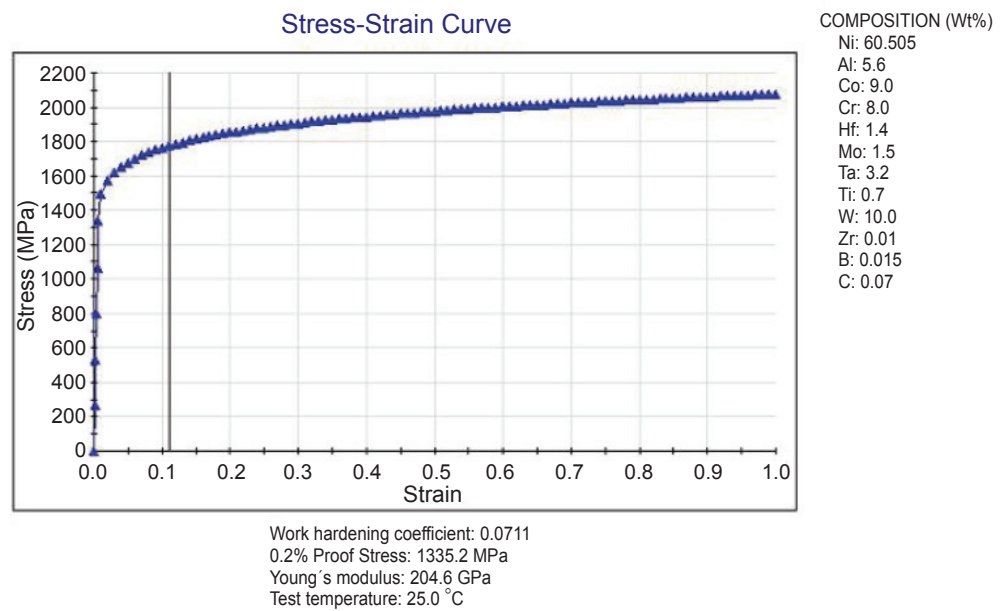


圖 9.
拉伸模擬 alloy B。

層生成，而合金 C (+1 wt % Al) 則生成一連續性的 Al_2O_3 保護層在 NiO 氧化層及 γ' precipitate-free zone (PFZ) 之間。而 CM247LC 的 PFZ 比合金 C (+1 wt % Al) 的要厚許多，由此現象得知， γ' 析出物的體積分率的提升而造成 γ channel 變窄，而使得基地相的元素擴散困難，而且在合金 C (+1 wt % Al) 會生成連續性的 Al_2O_3 保護層來保護基地相繼續的氧化進而提升其抗氧化性。而在進行 1150 °C 氧化實驗 1 小時後之觀察 (圖 24)，氧化層不只生成 NiO，還有 WO_3 、 Cr_2O_3 及 Co_3O_4 在表面混合生

表 3. Thermal-Calc 模擬實驗。

Alloy	Al activity (1000 °C)
CM247LC	4.2736E-08
A	3.8224E-08
B	3.9821E-08
C	6.5542E-08
D	4.7324E-08
E	4.6008E-08
F	3.7045E-08
G	4.0143E-08
H	4.1304E-08

Ni-6.6Al-9.0Co-8.0Cr-1.4Hf-0.5Mo-2.2Ta-0.7Ti-10.0W-0.01Zr-0.015B-0.07C wt (%)

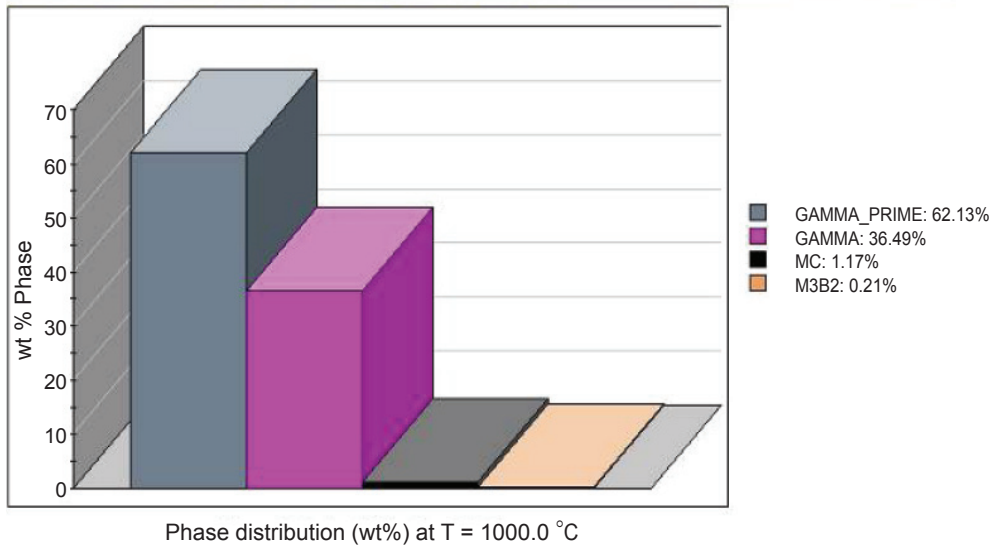


圖 10.
相組成模擬 alloy C。

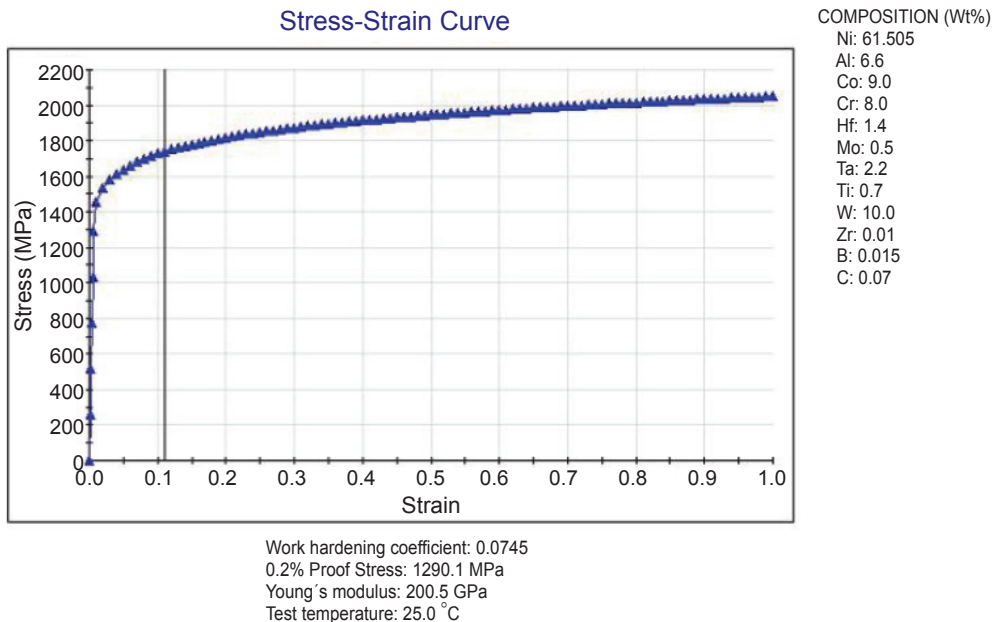


圖 11.
拉伸模擬 alloy C。

成，而且 CM247LC 亦生成連續的 Al_2O_3 保護層，但 PFZ 仍是比合金 C (+1 wt % Al) 的厚許多。在 Ni-Cr-Al 合金在穩定狀態下氧化可以就含量而產生不同的類型，本實驗的合金為低鉻低鋁含量，其氧化後主要為 NiO 。在鎳基超合金中鉻元素在高溫環境下易形成 Cr_2O_3 以提供良好的保護性，但 Cr_2O_3 在 1000 °C – 1150 °C 以上易產生揮發現象，故此實驗中沒有連續 Cr_2O_3 層生成。反之，鋁元素在高溫下易形成 Al_2O_3 且在高溫時仍相當緻密。

在進行 1000 °C 恆溫氧化實驗之觀察 (圖 25)，氧化層在不同時間下厚度有所差異，其統計如圖 26 所示，可計算出 CM247LC 之氧化層從 25 小時至 100 小時增加 45%，至 175 小時僅增加 12%，而合金 C (+1wt % Al) 之氧化層從 25 小時至 100 小時增加 23%，至 175 小時則增加 35%，可發現 CM247LC 表面的氧化層有隨著時間的增加而增厚，且有一不連續的 Al_2O_3 層生成在氧化層及連續 Al_2O_3 保護層之間。由此可知，當 CM247LC 逐漸

Ni-5.6Al-9.0Co-8.0Cr-1.4Hf-0.5Mo-3.2Ta-1.7Ti-10.0W-0.01Zr-0.015B-0.07C wt (%)

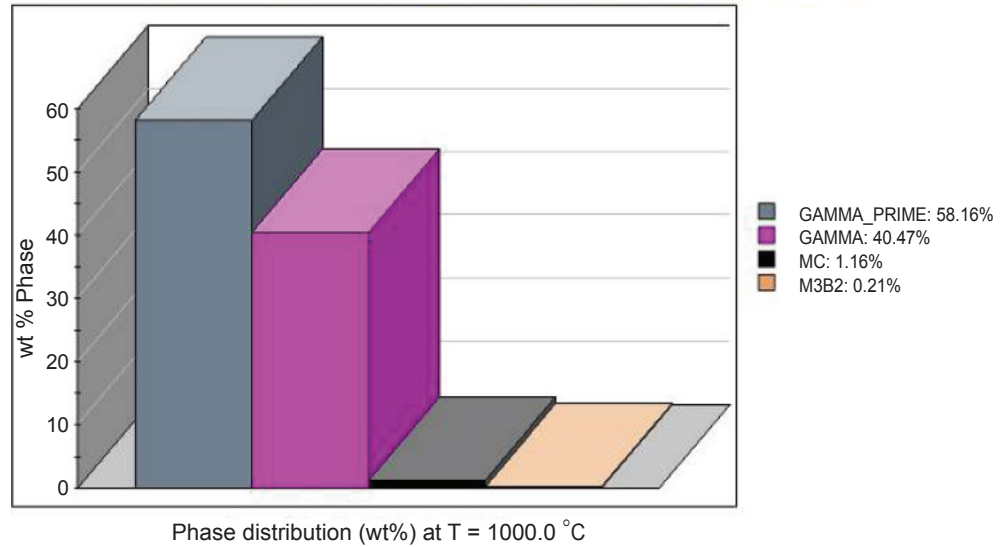


圖 12.
相組成模擬 alloy D。

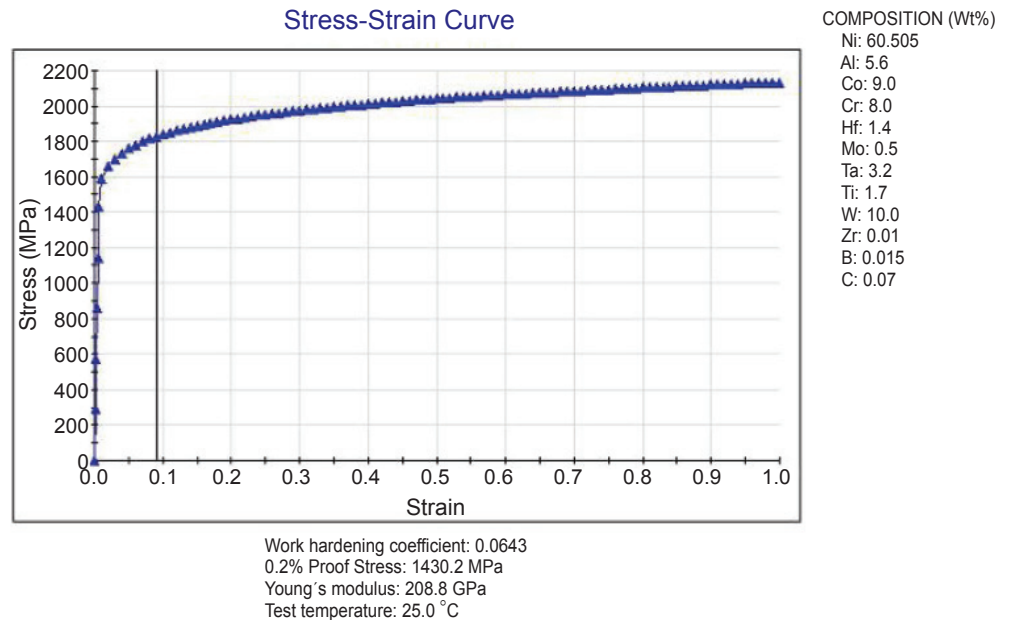


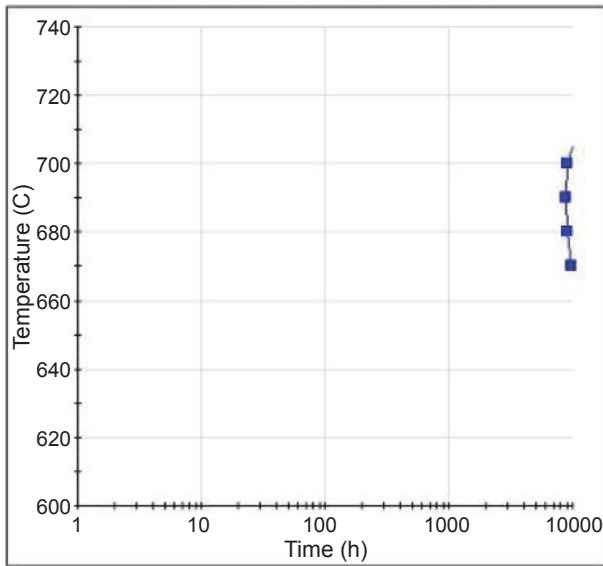
圖 13.
拉伸模擬 alloy D。

發生氧化時，其生成的 Al_2O_3 保護層不足以保護基地相，因此發生內部氧化的現象較合金 C (+1 wt % Al) 的嚴重，故 Al_2O_3 可有效地阻止陽離子向外擴散及氧離子向內擴散。然而，合金 C (+1 wt % Al) 似乎僅在 175 小時後稍微受到影響。PFZ 在不同時間下厚度的差異，其統計如圖 27 所示，可算出 CM247LC 之 PFZ 從 25 小時至 100 小時增加 9%，而至 175 小時僅增加 4%，而合金 C (+1 wt % Al) 之 PFZ 從 25 小時至 100 小時增加 9%，而至 175

小時則增加 17%，可知隨著時間的增加 PFZ 的厚度亦增加。由圖 25 可明顯觀察出 CM247LC 的 PFZ 比合金 C (+1 wt % Al) 的要厚。因 γ' 析出物的體積分率提升而造成 γ channel 變窄，而使得基地相之元素擴散較為困難，在合金 C (+1 wt % Al) 的會生成連續性的 Al_2O_3 保護層來保護基地相繼續的氧化進而提升其抗氧化性。

在進行 1150 °C 恆溫氧化實驗之觀察 (圖 28)，可發現除了表面的氧化層之外，在 Al_2O_3 層內的

TTT Nickel Based Superalloy

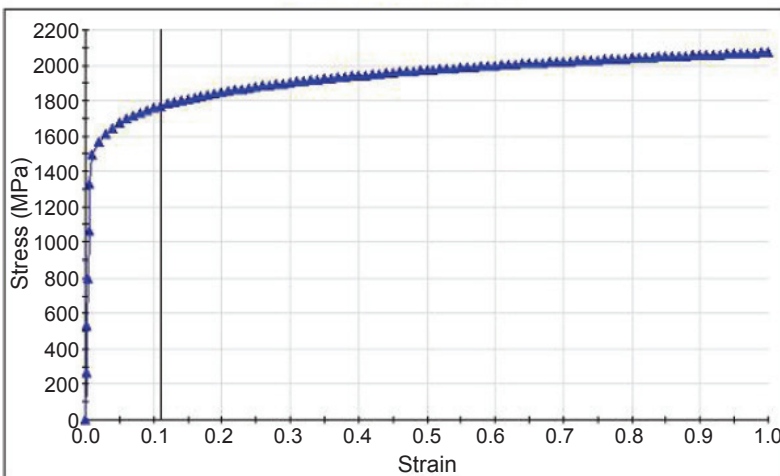


COMPOSITION (Wt%)
 Ni: 61.505
 Al: 5.6
 Co: 10.0
 Cr: 8.0
 Hf: 1.4
 Mo: 0.5
 Ta: 2.2
 Ti: 0.7
 W: 10.0
 Zr: 0.01
 B: 0.015
 C: 0.07
 TRANSITIONS: (S)
 M6C: not searchfed
 P_PHASE: not present
 MC: not searchfed
 M7C3: not searchfed
 GAMMA': not searchfed
 LAVES: not searchfed
 MU: 738.4
 DELTA: not searchfed
 SIGMA: not present
 M23C6: not searchfed
 M2(C,N): not searchfed
 GAMMA_PRIME: not searchfed
 EAT: not searchfed

圖 14.

相平衡模擬 alloy E。

Stress-Strain Curve



COMPOSITION (Wt%)
 Ni: 61.505
 Al: 5.6
 Co: 10.0
 Cr: 8.0
 Hf: 1.4
 Mo: 0.5
 Ta: 2.2
 Ti: 0.7
 W: 10.0
 Zr: 0.01
 B: 0.015
 C: 0.07

Work hardening coefficient: 0.0714
 0.2% Proof Stress: 1330.1 MPa
 Young's modulus: 205.2 GPa
 Test temperature: 25.0 °C

圖 15.

拉伸模擬 alloy E。

PFZ 中有些孔隙的產生，當氧化溫度超過 1000 °C 會形成氣相 CrO_3 ，推測這些孔洞應是由部分 CrO_3 揮發所造成。在 CM247LC 的 Al_2O_3 層完全無法抵抗材料的氧化，而合金 C (+1 wt % Al) 並未如此嚴重，添加 Al 可以增強表面連續 Al_2O_3 保護層的緻密性，有效抑止內氧化的速率，而增加材料抵抗更高溫度的氧化能力。此外，兩合金的 γ' 析出物皆有粗大化的現象，而且有回溶到 γ 基地相的趨勢，

由此可知，在如此高溫 (1150 °C) 之下應是超出材料所能負荷的範圍，因此後續氧化後機械性質不對此溫度作探討。

以 CM247LC 及合金 C (+1 wt % Al) 進行 1000 °C-175 小時氧化後的硬度測試來探討其氧化後之機械性質。因氧化層的氧化相非常複雜、不均勻且易剝落，所以本實驗只比較 PFZ 及 γ' 析出相的硬度。圖 29 及圖 30 為 CM247LC 及合金 C (+1 wt

% Al) 硬度壓痕 SEM 的觀察，可發現壓痕周圍皆無破裂之現象，由硬度值統計表 4 及圖 31 可發現在 γ' 相的平均硬度值合金 C (+1 wt % Al) 稍高於 CM247LC，而已知添加 Al 可在 γ -鎳基中可促進析出 γ' 相提升 γ' 析出相的體積分率，與先前圖 22 之 SEM 觀察可知，進而增加超合金的機械性質，此

表 4. CM247LC 與合金 C (+1 wt % Al) 之硬度值 (1000 °C-175 hr 恆溫氧化實驗)。

	CM247LC	合金 C (+1 wt % Al)
γ'	431.4 ± 15.8 Hmv	516.9 ± 12.4 Hmv
PFZ	316.7 ± 7.4 Hmv	316.6 ± 13.5 Hmv

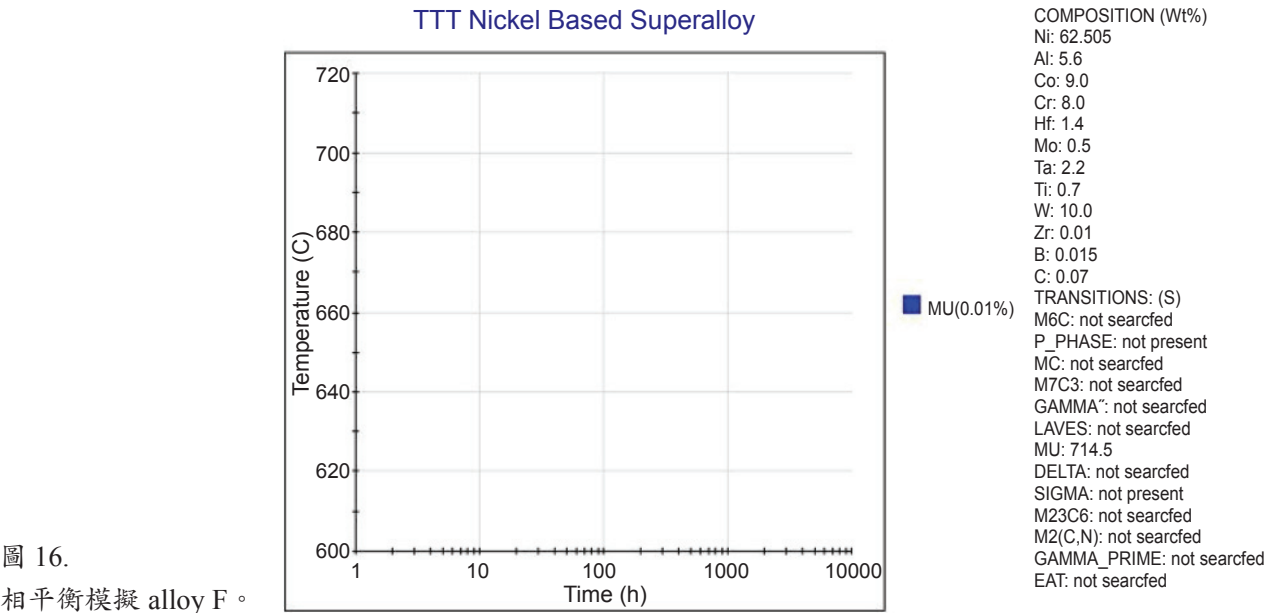


圖 16.
相平衡模擬 alloy F。

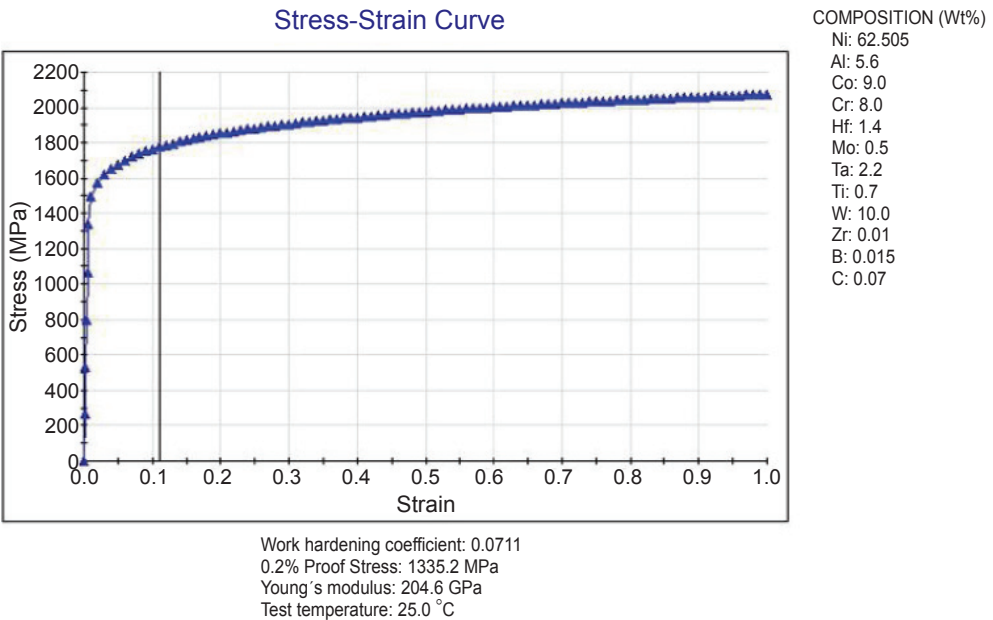


圖 17.
拉伸模擬 alloy F。

Ni-5.6Al-9.0Co-8.0Cr-1.4Hf-0.5Mo-2.2Ta-0.7Ti-10.0W-0.01Zr-0.015B-0.12C wt (%)

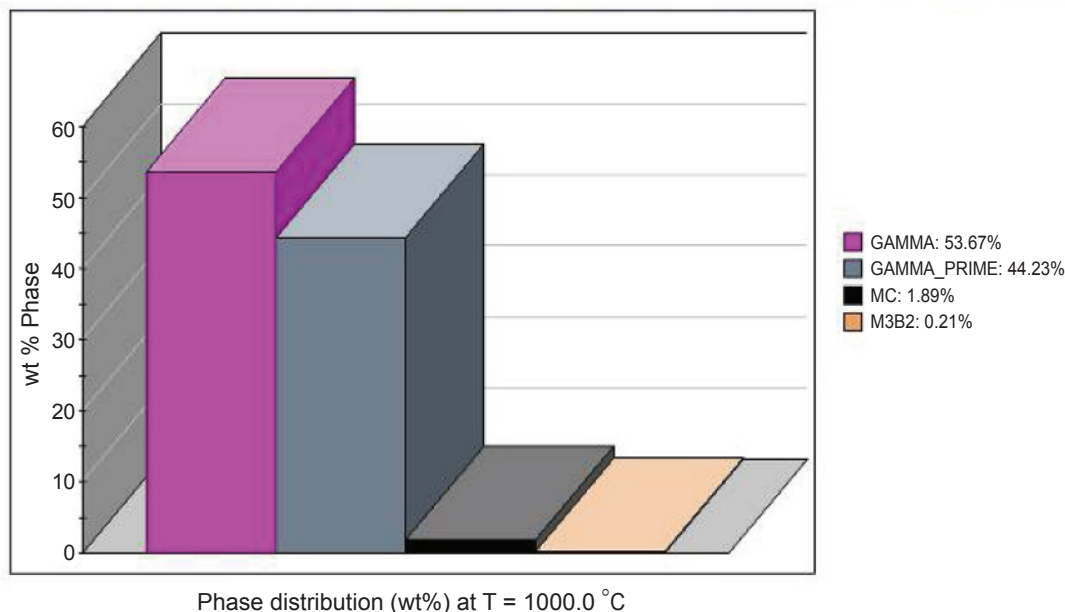


圖 18.
相組成模擬 alloy G。

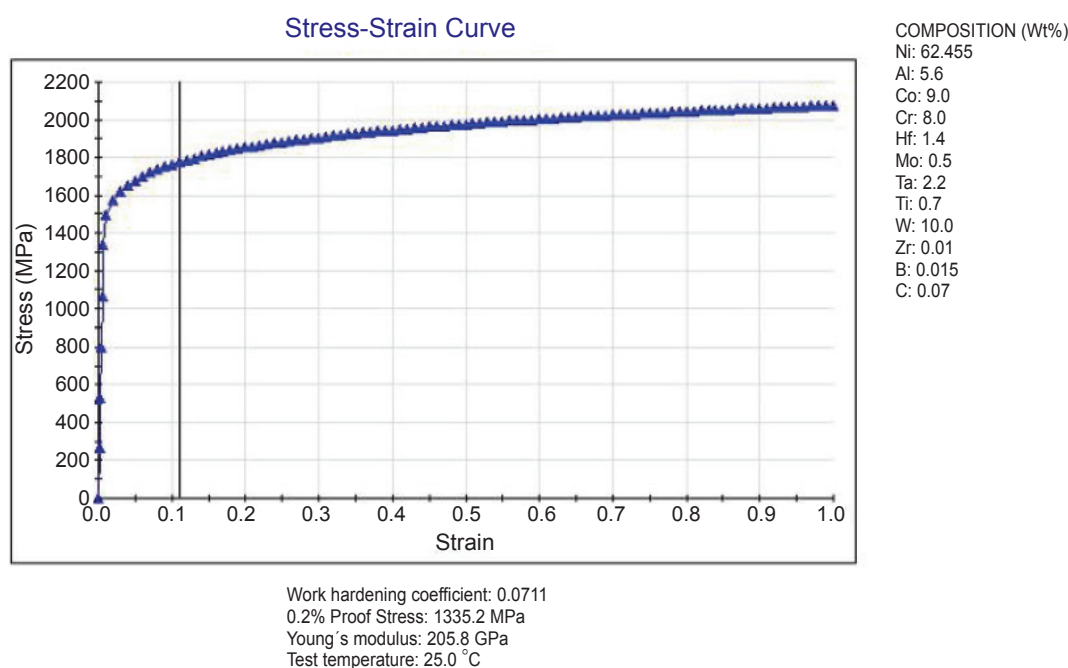


圖 19.
拉伸模擬 alloy G。

現象與本實驗之研究結果相同，由於 Al 元素的添加，提高了 CM247LC 鎳基超合金的強度。本實驗發現，PFZ 之硬度值遠小於 γ' 相之硬度值，推測 PFZ 是由 γ' 相中的元素擴散至表面形成氧化物而造成 PFZ 的成分近似純 Ni，導致 PFZ 的硬度值偏小。

3. 熱處理及潛變實驗

在相同固溶溫 (1260 °C) 度及時間 (2 小時) 後以不同的冷卻速率 (氬氣冷卻、空冷及爐冷) 進行冷卻，其實際量測到的冷卻速率從 1260 °C 至 800 °C 分別為 18.7 °C/s、7.4 °C/s 及 0.19 °C/s，可發現爐冷的冷卻速率非常慢，以至於在冷卻過程中可能造成基相中的 γ' 析出及成長。

Ni-5.6Al-9.0Co-8.0Cr-1.4Hf-0.5Mo-2.2Ta-0.7Ti-10.0W-0.01Zr-0.015B-0.12C wt (%)

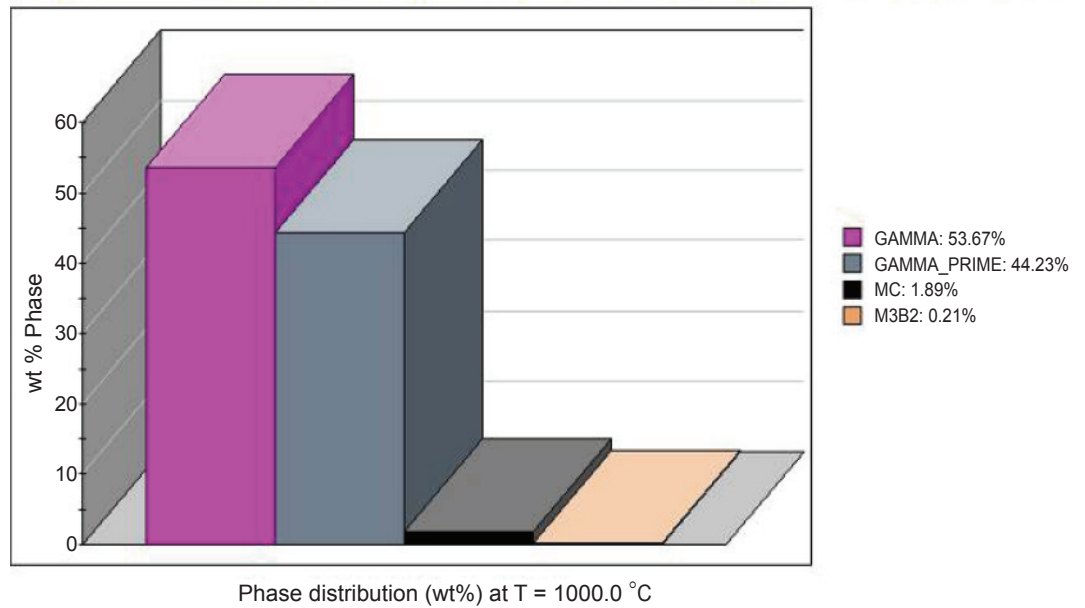


圖 20.
相組成模擬 alloy H。

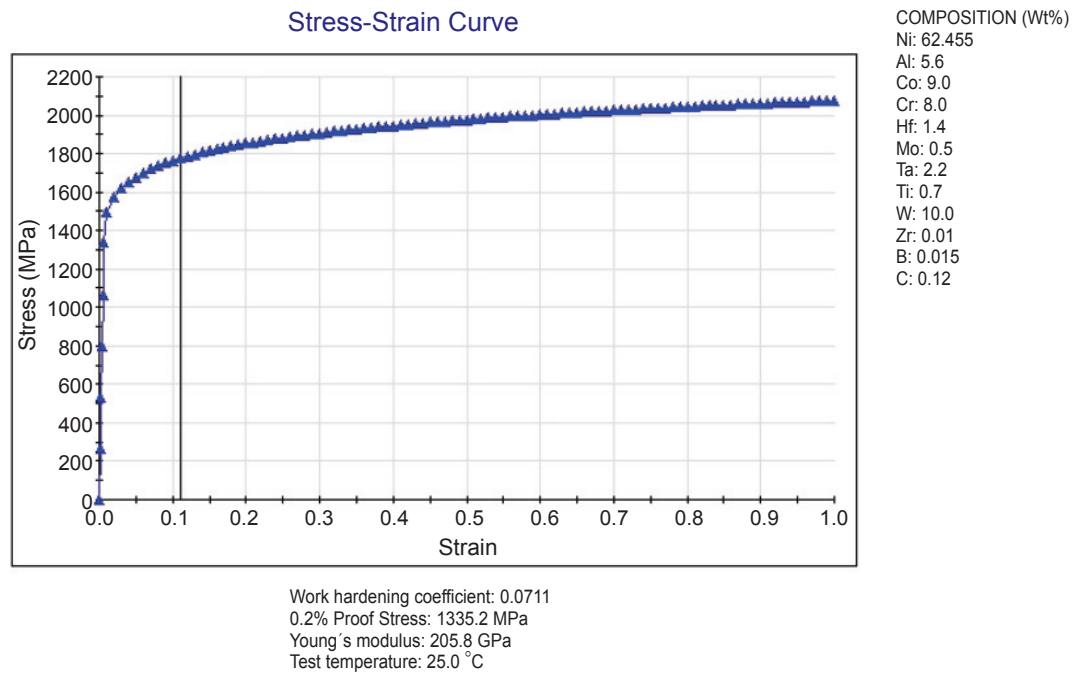


圖 21.
拉伸模擬 alloy H。

圖 32 為固溶熱處理後在不同冷卻速率下之 SEM 觀察，可發現在氬氣冷卻下其碳化物及 γ - γ' 共晶相皆回溶到 γ 基地相，而在空冷及爐冷則發現 γ' 析出相隨著冷卻速率越慢而較為粗大。圖 33 為第一階段時效的觀察，隨著時效的進行 γ' 析出相開始析出，氬氣冷卻的 γ' 析出相成長的大小較為平均約為 $0.3-0.5 \mu\text{m}$ ，空冷的基地相之 γ' 析出相

析出的大小些微不均約為 $0.2-0.7 \mu\text{m}$ ，而爐冷的 γ' 析出相成長快速大小約為 $0.7-1.5 \mu\text{m}$ 且形狀較為不規則。圖 34 為第二階段時效的觀察，可發現氬氣冷卻的 γ' 析出相緊密堆積且排列整齊，空冷的亦是如此，但 γ' 析出相大小較為不均，爐冷的 γ' 析出相大小參差且排列雜亂，此狀況會明顯的影響其機械性質。

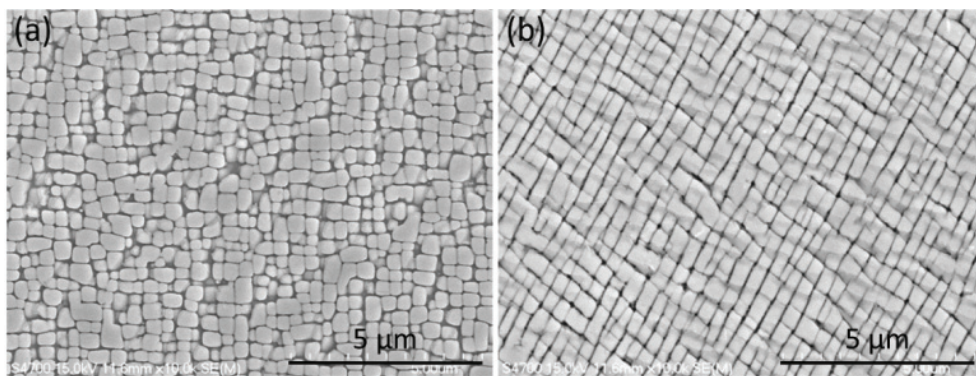


圖 22.
基地相的 SEM 觀察 (a)
CM247LC，(b) 合金 C
(+1 wt % Al)。

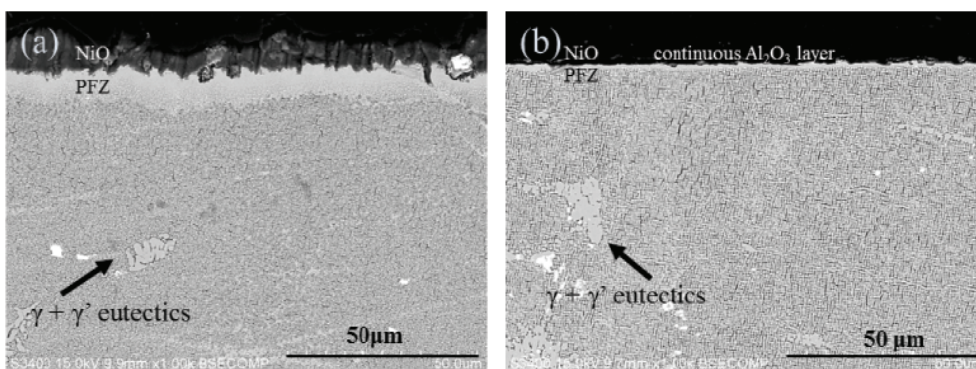


圖 23.
1000 °C 氧化實驗 1
小時之 BSE 觀察 (a)
CM247LC，(b) 合金 C
(+1 wt % Al)。

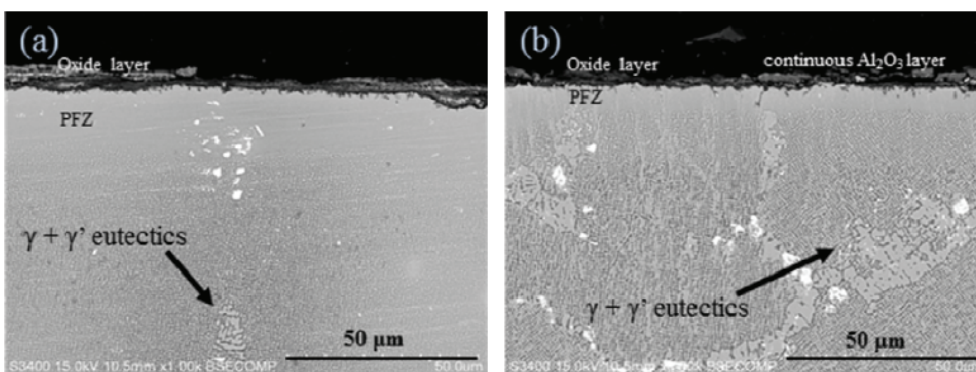


圖 24.
1150 °C 氧化實驗 1
小時之 BSE 觀察 (a)
CM247LC，(b) 合金 C
(+1 wt % Al)。

圖 35(a) 為固溶後不同冷卻速率下潛變率對應時間的潛變曲線，測試的條件屬於高溫低應力型 (982 °C/200MPa)，由曲線中可發現，因冷卻速率的不同造成了壽命明顯的差異，冷卻速率最快的氬氣冷卻其壽命最長約為 180 小時，而冷卻速率最慢的爐冷其壽命僅約 100 小時，而三者的應變率差不多皆為 20% 左右，僅氬氣冷卻的略為偏高為 23%。圖 35(b) 固溶後不同冷卻速率下潛變應變率對應潛變率的曲線，冷卻速率由快至慢當其潛變率為 0.59%、0.58% 及 0.45% 時，會得到最小潛

變應變率分別為 5.04E-6 s-1、5.78E-6 s-1 及 3.76E-6 s-1，可發現氬氣冷卻及空冷的差不多，而爐冷的明顯偏小許多，由此可知爐冷參數在潛變過程中第二階段比其他兩參數來的提前結束。而由數據分析去討論其潛變檢測的時間，空冷及爐冷進行約 23 小時達到最小潛變應變率，而氬氣冷卻較高約為 29 小時，由此可知，空冷及爐冷在潛變第一跟第二階段的壽命差不多，氬氣冷卻的壽命略長，而潛變第三階段進行時間分別為 158 小時、121 小時及 76 小時，在潛變第三階段的壽命，明顯隨著冷卻

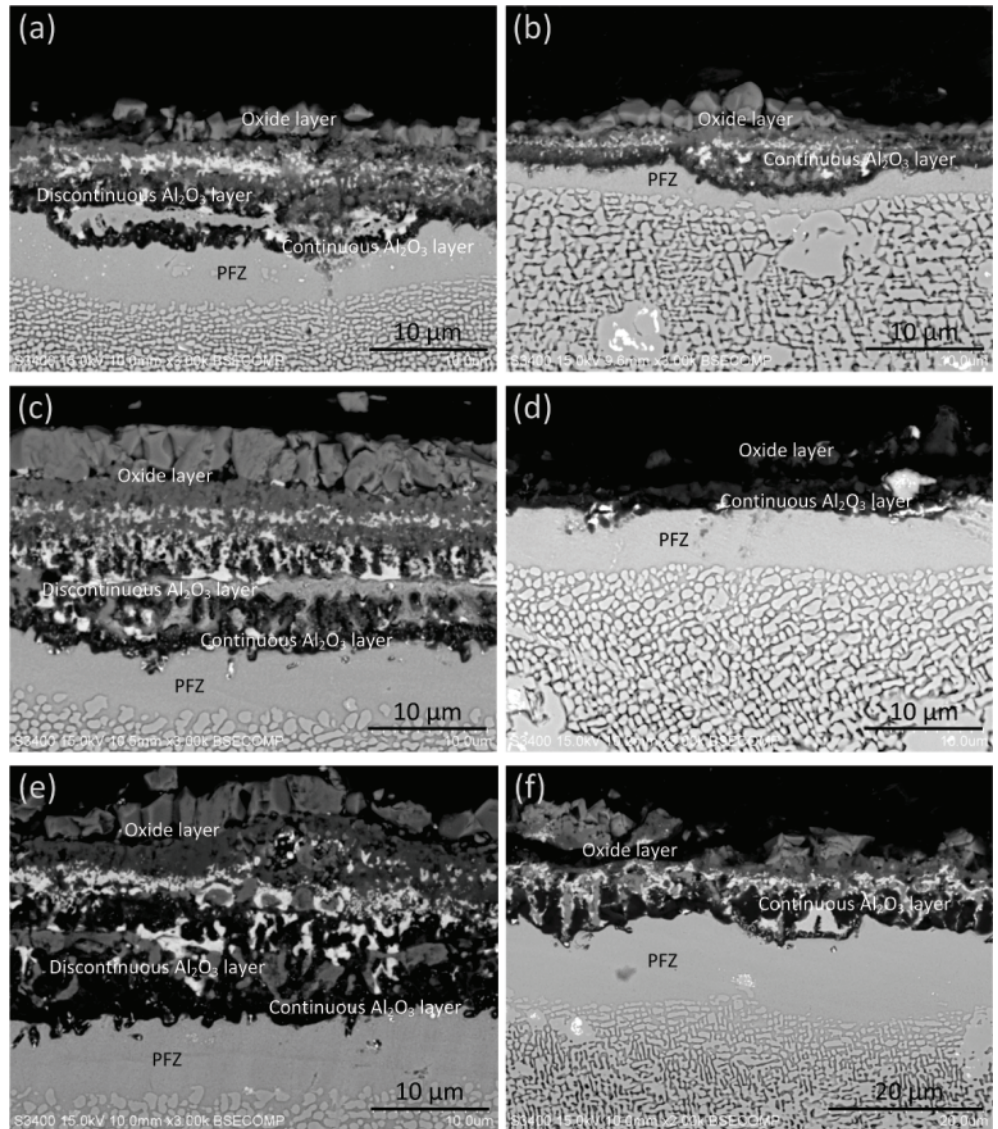


圖 25.
1000 °C 恆溫氧化實驗之
BSE 觀察，CM247LC:
(a) 25 小時，(c) 100 小
時，(e) 175 小時；合金
C (+1 wt % Al)：(b) 25
小時，(d) 100 小時，(f)
175 小時。

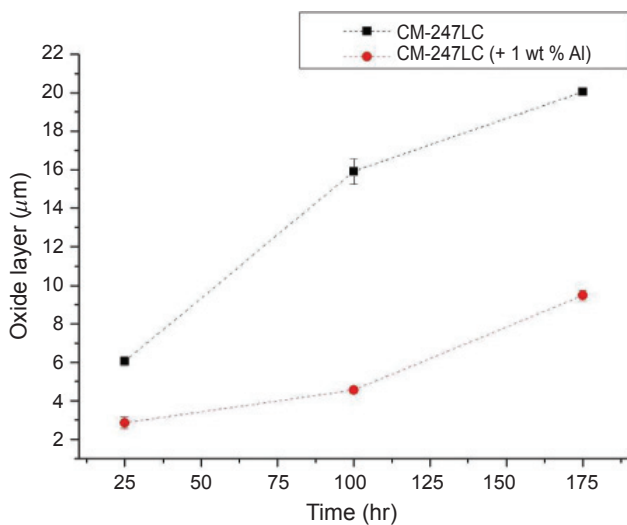


圖 26. CM247LC 與合金 C (+1 wt % Al) 氧化層厚度
變化 (1000 °C 恆溫氧化)。

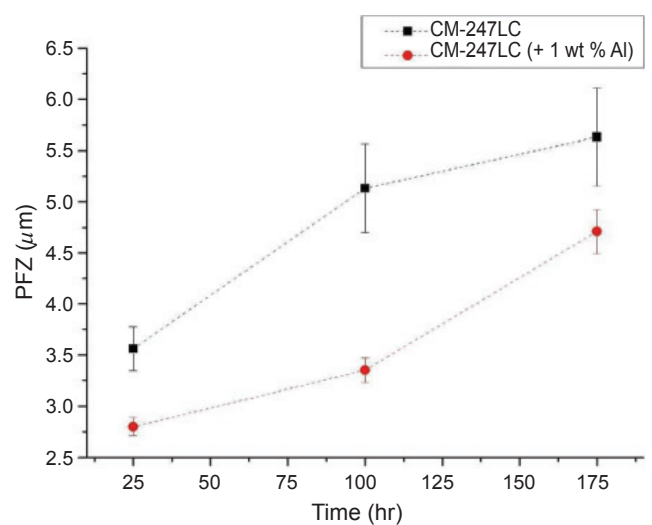


圖 27. CM247LC 與合金 C (+1 wt % Al) PFZ 厚度變
化 (1000 °C 恆溫氧化)。

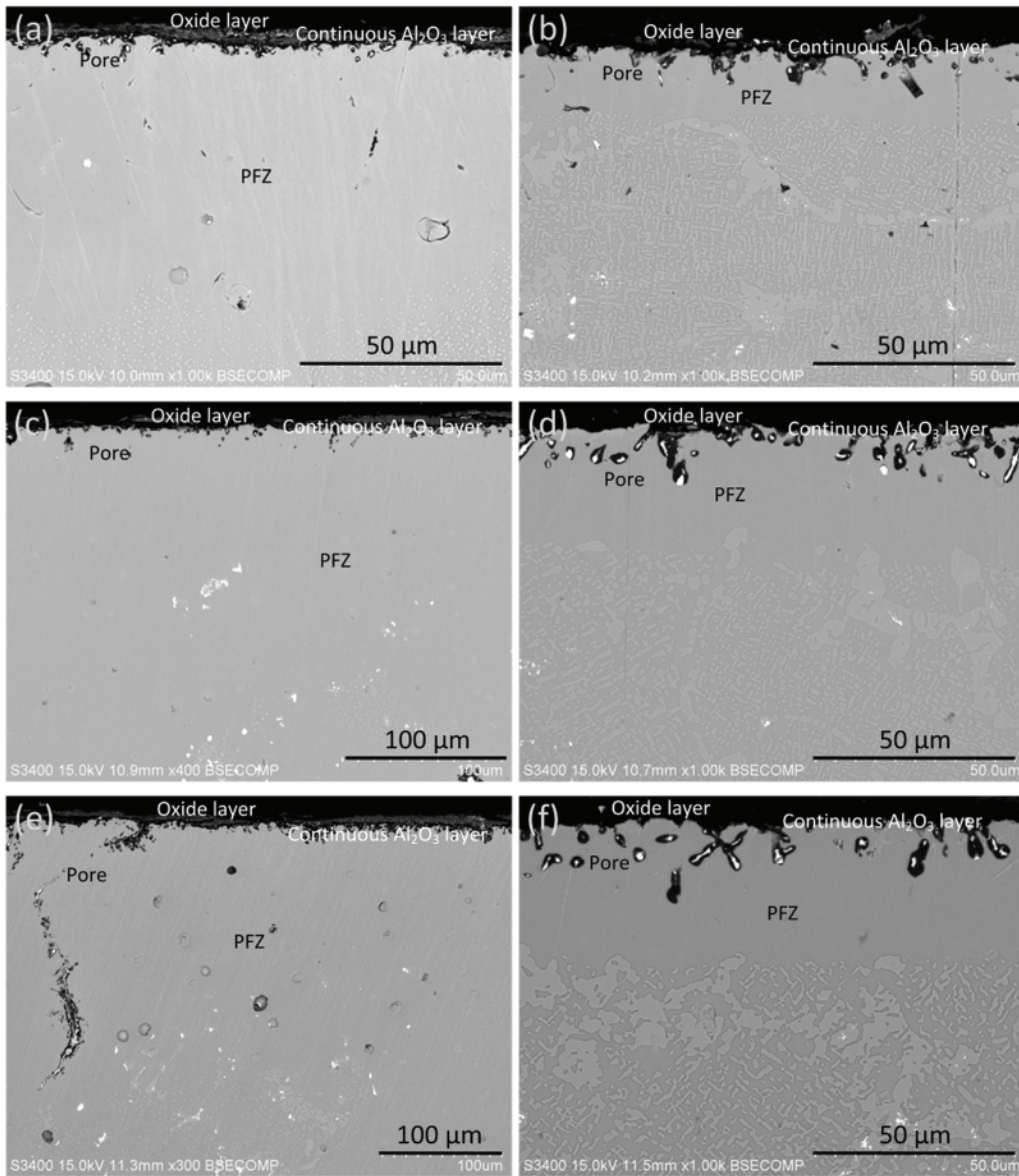


圖 28.
1150 °C 恆溫氧化
實驗之 BSE 觀察，
CM247LC：(a) 25 小
時，(c) 100 小時，(e)
175 小時；合金 C (+1
wt % Al)：(b) 25 小
時，(d) 100 小時，(f)
175 小時。

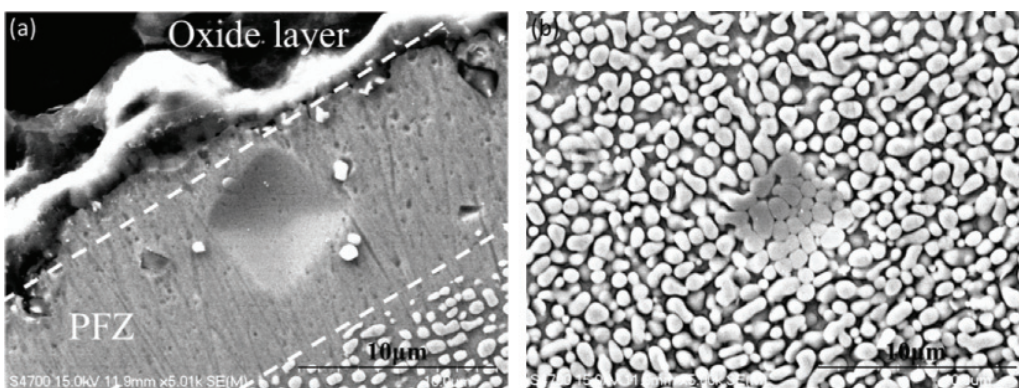


圖 29.
CM247LC：(a) PFZ
與 (b) γ' 相之壓痕觀
察 (1000 °C-175 hr 恆
溫氧化實驗)。

圖 30.

合金 C(+1wt %Al)：
(a) PFZ 相與 (b) γ' 相
之壓痕觀察 (1000 °C-
175 hr 恆溫氧化實
驗)。

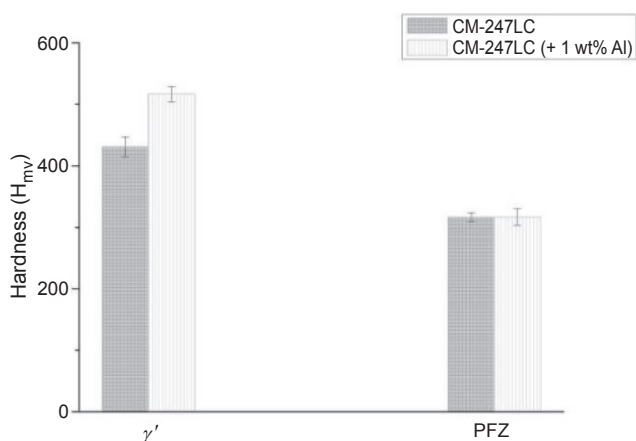
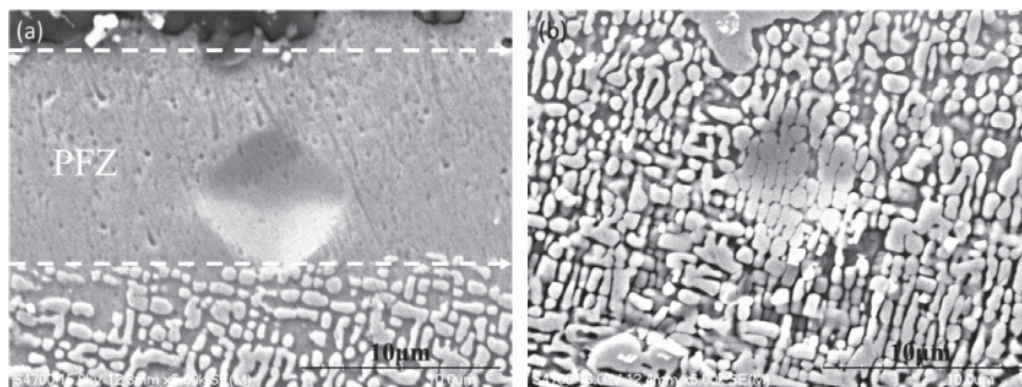


圖 31. CM247LC 與合金 C (+1 wt % Al) 之硬度值比較 (1000 °C-175 hr 恆溫氧化實驗)。

速率的變慢而縮短，這部分可在後續 rafting 觀察得到驗證。後續會進一步以最小潛變應變來進行潛變中斷實驗來做差排之觀察。

觀察各不同冷卻速率高溫潛變後的破斷面，如圖 36 所示，可發現破斷面皆呈現蜂窩狀組織，

γ' 析出相在潛變過程中，受到長時間施加應力而造成變形，三個不同冷卻率之樣品皆屬於延性破裂。由目前金相觀察與潛變曲線的結果可得知， γ' 析出相形狀大小均勻散佈，可有效提升其抗潛變特性。鎳基超合金在高溫受到持續的應力施加 (高溫潛變)，在進入第三階段時 γ 基相及 γ' 析出相會形成扁平片狀 (rafting) 的結構垂直應力施加方向以抵抗變形，其觀察如圖 37 所示，在不同冷卻速率下其 rafting 寬度分別為 0.52 μm 、0.57 μm 及 0.75–1.16 μm ，而 rafting 寬度越寬而潛變第三階段的壽命越短，此結果與先前的潛變數據分析一樣，而此差異主要是因固溶熱處理後之不同的冷卻速率影響 γ' 析出相形狀及大小所造成的。

固溶後不同冷卻速率完全熱處理的 TEM 觀察，如圖 38 所示，三個試片皆以正 zone $\langle 001 \rangle$ 進行觀察，可發現 γ' 析出相的晶粒大小與先前 SEM 觀察的結果一樣，爐冷的晶粒偏大且形狀較為不規則，而 γ channel 的寬度分別為 20–50 nm、30–50 nm 及 100–200 nm，爐冷的 γ channel

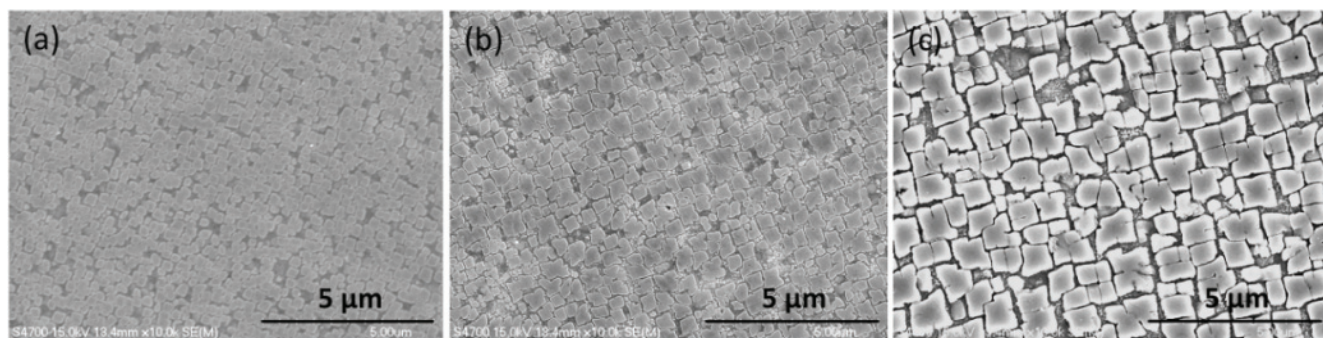


圖 32. 固溶後不同冷卻速率之 SEM 觀察 (a) 氬氣冷卻，(b) 空冷，(c) 爐冷。

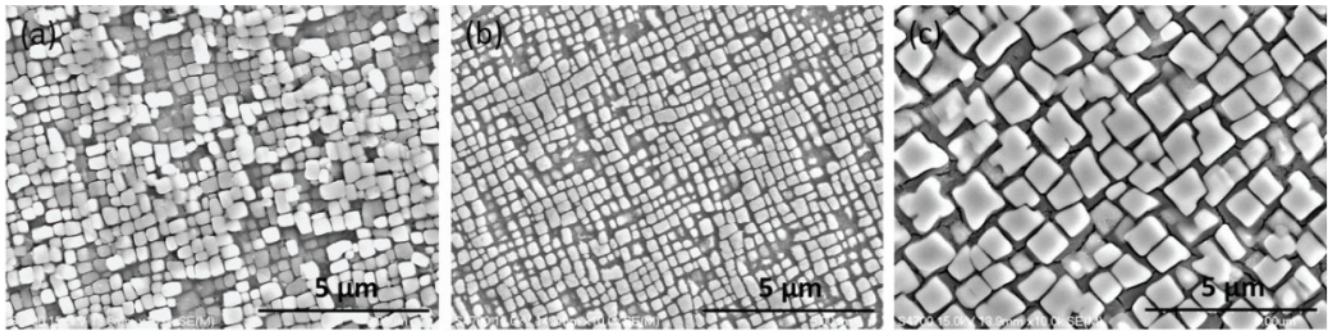


圖 33. 固溶後不同冷卻速率於第一階段時效之 SEM 觀察 (a) 氬氣冷卻，(b) 空冷，(c) 爐冷。

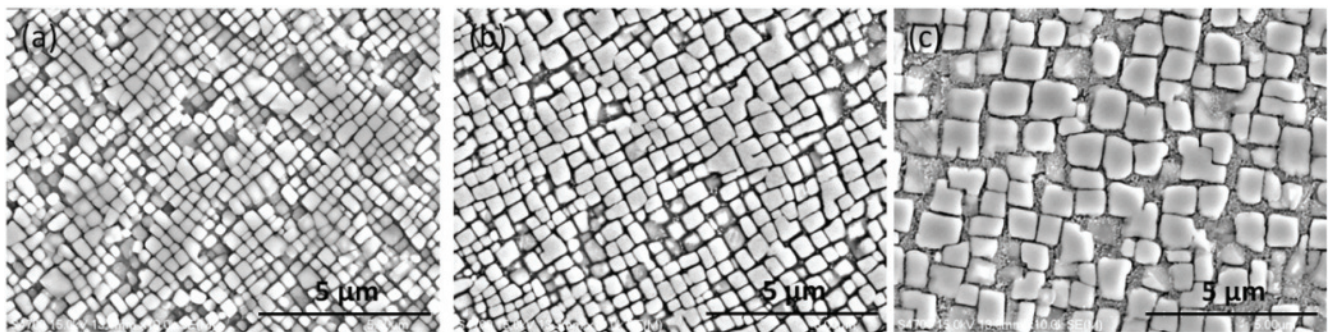


圖 34. 固溶後不同冷卻速率於第二階段時效之 SEM 觀察 (a) 氬氣冷卻，(b) 空冷，(c) 爐冷。

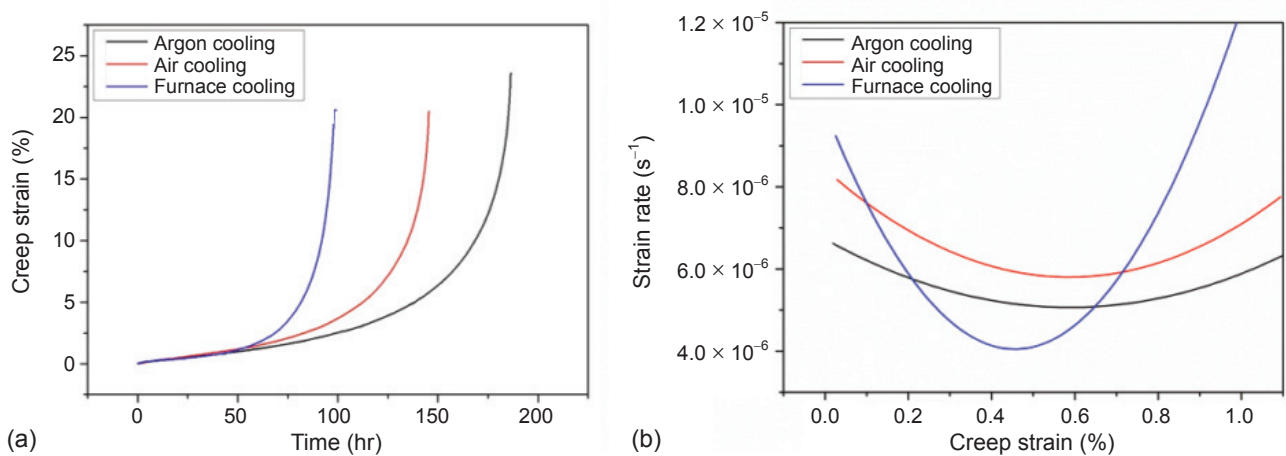


圖 35. 固溶後不同冷卻速率之潛變曲線 (982°C/ 200 MPa)。

明顯寬的許多，而在 γ' 析出相與 γ channel 之間的 interface 並沒有發現 misfit dislocation 的存在，可判斷在不同固溶冷卻速率的熱處理條件下，並沒有 over aging 的現象。而在進行潛變試驗後的 TEM 觀察，如圖 39 所示，三個試片皆以 g -vector = $\langle 200 \rangle$ 的 two beam condition 進行觀察，在高溫

下受力的 γ' 析出相皆變成扁平狀的 rafting 結構，rafting 之間的 γ channel 則堆積著許多螺旋差排組成的差排網格 (dislocation networks)，由差排網格的間距 (50–150 nm) 可得知三者皆差不多，代入公式 $\delta = b/DNe$ ，其中 δ 為 lattice misfit， b 為 Burgers vector， DNe 為網格間距，由以上可知三者

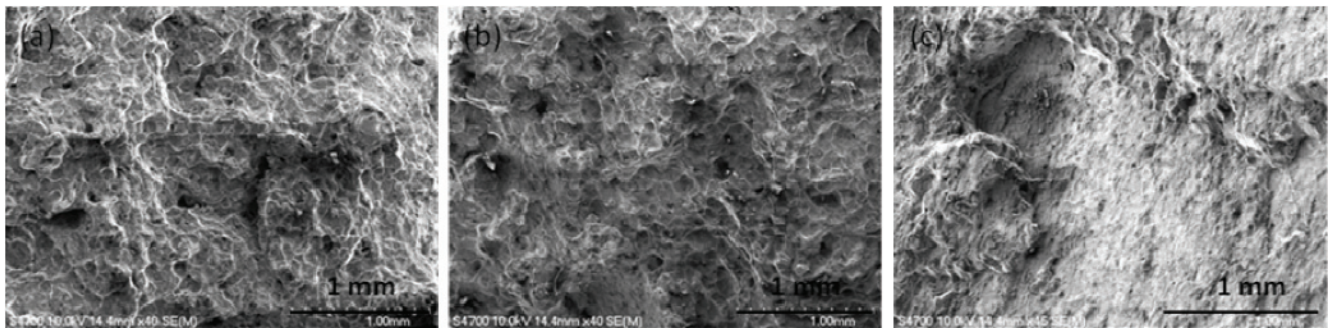


圖 36. 固溶後不同冷卻速率之破斷面觀察 (a) 氬氣冷卻，(b) 空冷，(c) 爐冷。

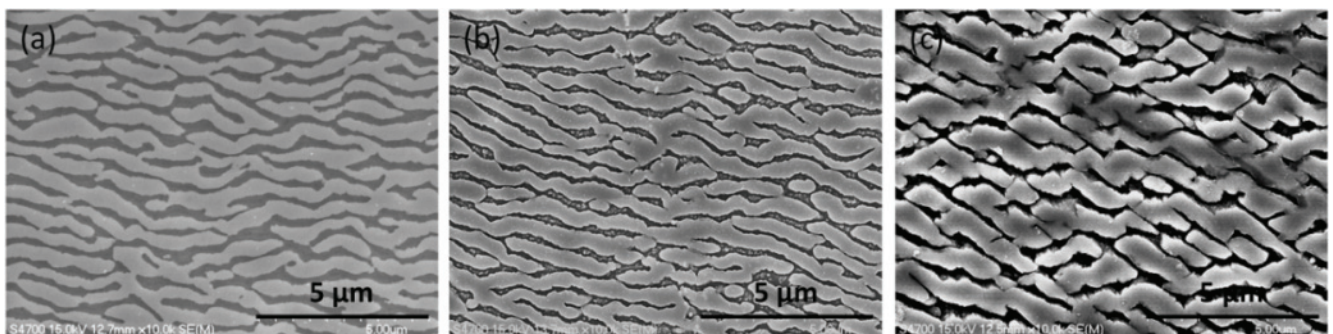


圖 37. 固溶後不同冷卻速率之 rafting 觀察 (a) 氬氣冷卻，(b) 空冷，(c) 爐冷。

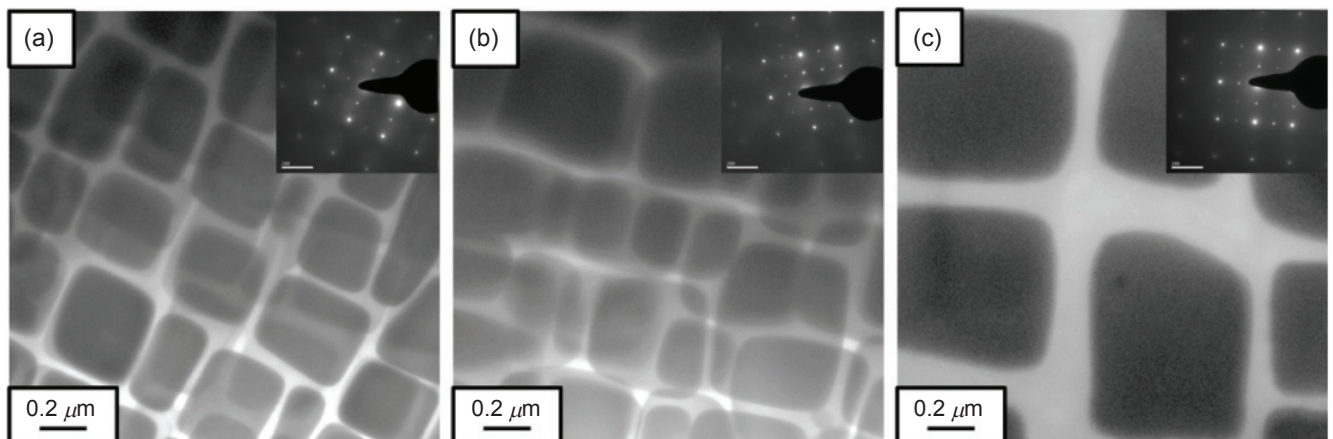


圖 38. 固溶後不同冷卻速率完全熱處理之 TEM 觀察 (a) 氬氣冷卻，(b) 空冷，(c) 爐冷。

之 Burgers vector 及網格間距差不多，所以可得三者之 lattice misfit 也是差不多。以最小潛變應變來進行潛變試驗中斷實驗的 TEM 觀察，如圖 40 所示，三個試片皆以 $g\text{-vector} = \langle 200 \rangle$ 的 two beam

condition 進行觀察， γ' 析出相尚未變成 rafting 的結構，在不同冷卻速率的試片中，皆可發現有部分差排越過 γ' 析出相晶粒，而在 γ channel 中有差排堆積及回復 (recovery) 的現象。

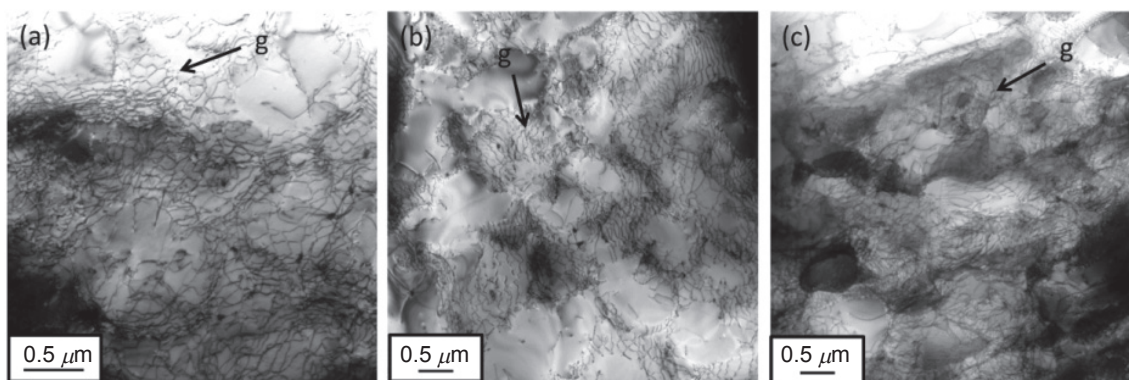


圖 39. 固溶後不同冷卻速率之潛變後 TEM 觀察 (a) 氬氣冷卻，(b) 空冷，(c) 爐冷。

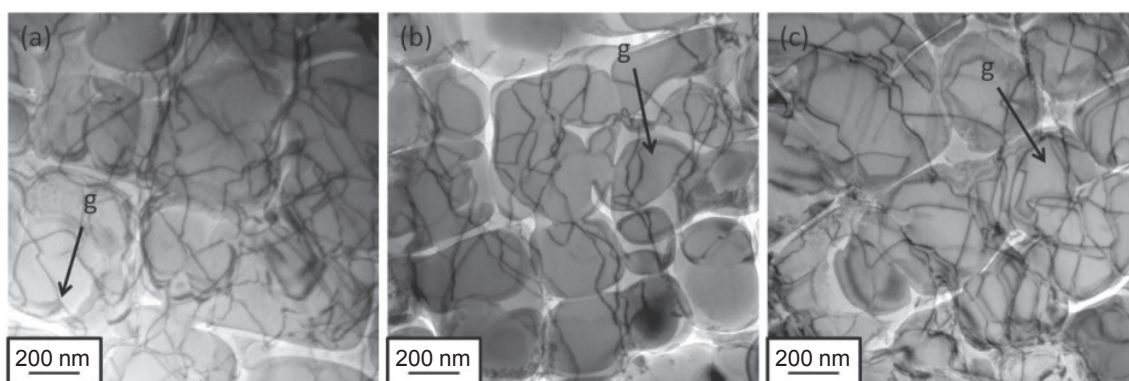


圖 40. 固溶後不同冷卻速率之中斷潛變 TEM 觀察 (a) 氬氣冷卻，(b) 空冷，(c) 爐冷。

五、結論

晶格系數差及析出相 (γ' , carbides) 為影響抗拉強度最強的參數，而本模擬實驗結果指出 Mo、Ti 為影響力最大的元素，其中以 Ti 的添加為同時提升抗拉強度及抗氧化。由高溫氧化實驗中可得知，添加 1 wt % Al 至 CM247LC 有助於 γ' 析出相的排列及緻密性，且有助於氧化層 (Al_2O_3) 的生成，並有效地阻止陽離子向外擴散及氧離子向內擴散，不僅氧化層而形成速率較慢，且基體相元素較不易擴散形成 PFZ。此外，鎳基超合金之氧化層與 PFZ 厚度皆有隨著時間增加的趨勢。在機械性質分析中，由於微量 Al 元素的添加，能有效的提升 CM247LC 的強度；而在熱處理的實驗中可得知，固溶熱處理過程的冷卻速率對於 γ' 析出相成長形狀的影響，直接反應在潛變及拉伸的強度上。

參考文獻

1. M. J. Donachie and S. J. Donachie, *Superalloys A Technical Guide*, **350** (2002).
2. F. R. N. Nabarro and H. L. de Villiers, *The Physics of Creep*, Taylor and Francis Publisher, 4 (1995).
3. K. Harris, G. L. Erickson, and R. E. Schwer, *5th Int. Symposium on Superalloys, Champion*, 221 (1984).
4. K. Harris, G. L. Erickson, and R. E. Schwer, *AIME Annual Meeting* (1982).
5. G. L. Erickson, K. Harris, and R. E. Schwer, *ASME Paper*, 107 (1985).
6. L. W. Sink, G. S. Hoppin III, and M. Fuji, *NASA Report*, 159464 (1979).
7. K. Harris and R. E. Schwer, *AVS 6th Int. Vac. Met. Conf.*, 7 (1979).
8. W. Kurz and D. J. Fisher, *Fundamentals of Solidification*, 87 (1998).
9. K. Harris and R. E. Schwer, *TMS-AIME Fall Meeting* (1978).
10. M. S. Gopala Krishna, A. M. Sriramamurthy, and V. M. Radhakrishnan, *Scripta Metall*, **35**, 1325 (1998).



簡贍瑞先生為國立交通大學電子物理博士，現任義守大學材料科學與工程學系教授。

Sheng-Rui Jian received his Ph.D. in the Department of ElectroPhysics at National Chiao Tung University. He is a professor in Department of Materials Science and Engineering at I-Shou University.



邱茂盛先生為義守大學材料科學與工程學系博士生。

Mau-Sheng Chiou is currently a Ph.D. student in the Department of Materials Science and Engineering at I-Shou University.



郭振明先生為美國史丹福大學機械工程博士，現任義守大學機械與自動化工程學系教授。

Chen-Ming Kuo received his Ph.D. in the Department of Mechanical Engineering at Stanford University U.S.A.. He is a professor in Department of Mechanical and Automation Engineering at I-Shou University.