

# 熱均壓及碳含量對微細鑄造 CM-681LC 超合金顯微組織及機械性能之研究

研究生：魏 肇 男

指導教授：張 立 博士

國立交通大學材料科學與工程研究所

## 中文摘要

本研究針對微細鑄造 CM-681LC 超合金較佳製程及合金成份進行研究探討，主要分為兩大部份：第一部份探討熱均壓對微細鑄造 CM-681LC 超合金顯微組織及機械性能之影響；第二部份探討為碳含量對微細鑄造 CM-681LC 超合金顯微組織及機械性能之影響。

在熱均壓對微細鑄造 CM-681LC 超合金顯微組織及機械性能之影響方面，本研究採用微細鑄造法澆鑄出晶粒大小為  $80\mu\text{m}$  之細晶試桿，研究結果顯示：無熱均壓之細晶試桿，因微細鑄造製程金屬液凝固時間短，產生大量微縮孔，進而造成拉伸強度及伸長率的急遽下降。熱均壓可顯著消除細晶試桿之微縮孔，微縮孔面積分率由 0.2% 大幅減少為 0.06%。此外，CM-681LC 超合金晶界上 MC 碳化物經熱均壓後部份轉變成  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  碳化物，其形態由長條狀轉變成不連續顆粒狀，顯示熱均壓有細化及球化碳化物的趨勢。由於熱均壓減少微縮孔及細化碳化物，可有效提升細晶試桿室溫及高溫之拉伸強度約 9% 及伸長率 10% 以上。在拉伸破壞模式方面，無熱均壓之細晶試桿，內部微縮孔及晶界上長條狀碳化物是造成破斷之主要因素；

經熱均壓之細晶試桿，由於微縮孔大量減少及碳化物之細化，其破壞模式為典型之沿晶破壞。由本研究結果證實，熱均壓可消除微縮孔及細化碳化物，有效提升拉伸強度及伸長率，進而達到細晶鑄件優良的性質。

在碳含量對微細鑄造 CM-681LC 超合金顯微組織及機械性能之影響方面，本研究採用微細鑄造製程及添加碳含量之方式，澆鑄出兩種不同碳含量(0.11wt%及 0.15wt%)之細晶試桿，研究結果顯示：對 CM-681LC 超合金而言，無論碳含量為 0.11wt%或 0.15wt%，其主要碳化物均為骨架型及塊狀富鈮、鈦的 MC 型碳化物及顆粒狀富鉻的  $M_{23}C_6$  型碳化物，且添加碳含量對 CM-681LC 超合金之熔點並無明顯改變，以本研究採用相同澆鑄條件而言，不會造成晶粒大小之改變，晶粒大小同樣為  $80\ \mu\text{m}$ ，但碳化物面積分率由 0.91%顯著增加至 1.57%。然而，由於微細鑄造製程凝固時間較短，限制碳化物之成長，統計結果顯示碳化物平均長度由  $12.84\ \mu\text{m}$  改變為  $13.82\ \mu\text{m}$ ，而長短軸比由 1.85 變為 1.96，因此兩種碳含量之合金具相似之碳化物大小及形狀。此外，由於共晶相形成元素(鈮、鈦)及析出位置被較多碳化物析出所消耗及佔據，因此碳含量添加造成 $\gamma$ - $\gamma'$ 共晶相含量由 8.6%減少為 5.3%。在機械性能方面，適度由 0.11wt%添加碳含量至 0.15wt%可有效提升細晶試桿之拉伸強度 2%~8%及拉伸延伸率超過 22%，並可有效提升  $982^\circ\text{C}/200\text{MPa}$  潛變壽命將近兩倍。在拉伸破壞模式方面，無論測試溫度高低，0.11wt%碳含量之拉伸破壞模式為典型沿晶破壞，而 0.15wt%碳含量之拉伸破壞模式屬於穿晶及沿晶混合破壞模式。在  $982^\circ\text{C}/200\text{MPa}$  潛變破壞模

式方面，無論碳含量為 0.11wt% 或 0.15wt%，潛變破壞模式均為沿晶破壞，但 0.11wt% 碳含量細晶試桿之裂紋起始於晶界附近之  $\gamma$ - $\gamma'$  共晶相，而 0.15wt% 碳含量細晶試桿之裂紋則起始於晶界碳化物附近。綜上所述，適度添加碳含量，可有效提升細晶試桿之拉伸及高溫低應力潛變性能，進而達到細晶鑄件優良的性質。因此，對微細鑄造製程而言，CM-681LC 超合金之碳含量可添加至 0.15wt%，以改善其機械性質。



# Study of the Effects of Hot Isostatic Pressing and Carbon Content on the Microstructure and Mechanical Performance of Microcast CM-681LC Superalloy

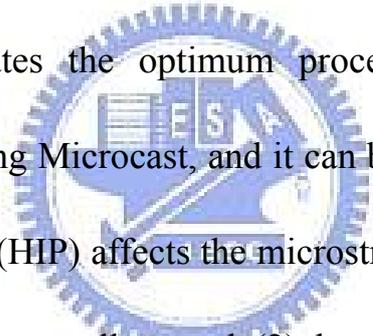
**Student: Chao-Nan Wei**

**Advisor: Prof. Li Chang**

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

## **Abstract**



This study investigates the optimum procedure and compositions of CM-681LC superalloy using Microcast, and it can be divided into two parts, (1) how hot isostatic pressing (HIP) affects the microstructure and tensile properties of fine-grain CM-681LC superalloy, and (2) how carbon content affects the microstructure and mechanical performance of fine-grain CM-681LC superalloy.

In the study of how hot isostatic pressing (HIP) affects the microstructure and tensile properties of fine-grain CM-681LC superalloy, the test bars with grain size of 80  $\mu\text{m}$  can be obtained using the Microcast process followed by HIP. Experimental results indicate that micropores formed during solidification and contraction degrade the tensile strengths and elongations of the CM-681LC superalloy using Microcast before HIP. The area fraction of micropores was

reduced from 0.2% to 0.06% following HIP. Script-like MC carbides decompose into particle-like  $M_{23}C_6$  carbides during HIP, revealing that HIP refines and spheroidizes the carbides. Eliminating the micropores and refining the carbides increase the mechanical strength by up to about 9% and the elongation by over 10% in room- and high-temperature tensile tests. The fracture analyses after tensile tests of the fine-grain test bars reveal that the microporosity and the Script-like carbides at grain boundaries are the main causes of the fracture of the test bars before HIP. According to the tensile test, the fracture mode of the fine-grain test bars after HIP, is typically intergranular because the micropores are eliminated and the carbides are refined. Since the elimination of the micropores and refinement of the carbides by HIP effectively improves the tensile strength and elongation, the fine-grain casting yields favorable mechanical properties.

In the study of how carbon content affects the microstructure and mechanical properties of fine-grain CM-681LC superalloy, the fine-grain test bars with different carbon content (0.11wt% and 0.15wt%) were fabricated using Microcast process with carbon addition. Experimental results indicate that script-like and blocky MC carbides rich in Ta and Hf and particle-like  $M_{23}C_6$  carbides rich in Cr coexist in CM-681LC superalloys with 0.11wt% and 0.15wt% carbon. An increase in carbon content from 0.11wt% to 0.15wt%

produces no apparent effect on the melting point of CM-681LC superalloy. Further, no difference in grain size can be observed in this study, and the grain sizes are both 80  $\mu\text{m}$ . Increasing the carbon content from 0.11wt% to 0.15wt% increases the total area fraction of carbides from 0.91% to 1.57% considerably. However, the statistical results reveal that the average carbide length increases from 12.84 to 13.82  $\mu\text{m}$ , while the aspect ratio increases from 1.85 to 1.96. Microstructures in the two alloys exhibit similar carbide shapes and sizes, probably because the short solidification time in the fine-grain process limits the growth of carbides. Besides, carbon addition significantly reduces the area fraction of  $\gamma$ - $\gamma'$  eutectic phases from 8.6 to 5.3 % because the eutectic phase forming elements are consumed in (Ta, Hf)C carbides, and the carbides occupy the position of  $\gamma$ - $\gamma'$  eutectic phases during the solidification. The carbon addition improves the tensile strength by about 2 ~ 8% and the tensile elongation by over 22%. Furthermore, the carbon addition also enhances creep behavior under 982  $^{\circ}\text{C}/200\text{MPa}$ ; in particular, creep life almost doubles. The fracture analyses reveal that the carbon addition from 0.11wt% to 0.15wt% in fine-grain CM-681LC superalloy changes the fracture mode from typical intergranular fracture mode to transgranular and intergranular mixed modes in room- and high-temperature tensile tests. Further, the creep fracture for both alloys under 982 $^{\circ}\text{C}/200\text{MPa}$  are both typical intergranular fracture. The  $\gamma$ - $\gamma'$  eutectic phase near grain boundaries

(GBs) are the main causes of fracture of CM-681LC superalloys of 0.11wt% carbon, whereas the cracks mainly initiate along GB carbides and propagate along GBs in the superalloys of 0.15wt% carbon. From the above results, the proper carbon addition can effectively enhance the tensile and the high temperature/low stress creep performance and the fine-grain casting yields favorable mechanical properties. Hence, the carbon content of CM-681LC superalloy applied in Microcast process can increase to 0.15wt%, to improve the mechanical properties.



## 致 謝

本論文承蒙指導教授張立博士及中科院材料暨光電研究所冶金組組長薄博士慧雲學長的悉心指導，方能順利完成，在此致上由衷的謝意。感謝系上朝春光教授、台大吳錫侃教授、義守大學郭振明教授及北科大林於隆教授等口試委員對本論文所給予的指導及指正，使本論文得以更加完整，在此致上萬分謝意。

感謝中科院材料暨光電研究所冶金組提供各種儀器及設備和對本實驗的支持及協助，使本論文得以順利完成。感謝冶金組所有同仁在研究過程所給予的指導、協助及照顧。感謝加工測試組楊思誠副組長、黃玉寶先生及蔡國棟博士在機械性能測試、SEM 觀察及型相分析上的指導及協助。最要感謝的是組長薄博士慧雲學長，這七年來在實驗上的悉心指導及鼓勵，使個人在專業知識上進步許多，在此要特別向薄學長您致上十二萬分的謝意。感謝冶金組並肩作戰的伙伴健鴻及毅龍，由於您們的陪伴及相互鼓勵，讓我在工作上及求學過程中不會感到孤獨，在此祝福您們早日畢業取得學位。

感謝實驗室的學弟妹們在口試期間的協助，讓口試得以順利舉行；感謝系辦余小姐在行政工作上的協助；感謝義守大學郭教授於潛變測試方面的協助，在這向您們說聲：「謝謝！」。

最後，我特別要感謝我最敬愛的家人，感謝爸媽平日對兩位女兒的照顧，有您們的協助，我才能無後顧之憂地完成學業。感謝一直關心及鼓勵

我的岳父、岳母，有了您們的肯定，讓我可以更加堅定的完成學業。感謝我兩位可愛的寶貝女兒魏慈及魏華，在我傷痕累累、疲憊不已之際，只要看到妳們，所有的辛苦就可全都忘記，妳們更是激勵我重新再出發的最大動力。最後我要感謝這七年來，一直在精神上支持我及生活上照顧我的老婆奕麟，有妳的鼓勵及陪伴，讓我在疲累之時有個溫暖的避風港可以歇息後再出發，在此要向妳說聲：「妳辛苦了！」。

在這七年的日子裡，有歡笑、有淚水、有汗水，完美的結果是大家所期待的，而辛苦的過程才是最令人回憶的。最後，僅將論文獻給幫助過、鼓勵過、關心過我的人，再次向您們說：「謝謝您們！」



## 目錄

|         |                             |      |
|---------|-----------------------------|------|
| 中文摘要    | .....                       | I    |
| 英文摘要    | .....                       | IV   |
| 致謝      | .....                       | VIII |
| 目錄      | .....                       | X    |
| 表目錄     | .....                       | XIII |
| 圖目錄     | .....                       | XIV  |
| 第一章     | 前言                          | 1    |
| 第二章     | 文獻回顧                        | 4    |
| 2-1     | 超合金簡介                       | 4    |
| 2-2     | CM-681LC 超合金簡介              | 8    |
| 2-2-1   | CM-681LC 超合金發展背景            | 8    |
| 2-2-2   | CM-681LC 超合金合金設計簡介          | 10   |
| 2-2-2-1 | 鈮、鋁、鈦之效應                    | 10   |
| 2-2-2-2 | 銻之效應                        | 12   |
| 2-2-2-3 | 鉛之效應                        | 12   |
| 2-2-2-4 | 鈷之效應                        | 13   |
| 2-2-2-5 | 微量元素(硼、鋳、碳)之效應              | 14   |
| 2-2-3   | CM-681LC 超合金的顯微組織           | 15   |
| 2-2-3-1 | $\gamma$ 相基地之效應             | 15   |
| 2-2-3-2 | $\gamma'$ 析出強化相之效應          | 15   |
| 2-2-3-3 | $\gamma$ - $\gamma'$ 共晶相之效應 | 18   |
| 2-2-3-4 | 碳化物之效應                      | 18   |
| 2-2-3-5 | 微縮孔對超合金之影響                  | 20   |
| 2-3     | 細晶鑄造技術                      | 21   |
| 2-3-1   | 控制澆鑄參數法                     | 21   |
| 2-3-2   | 機械震動法                       | 21   |
| 2-3-3   | 晶粒細化劑法                      | 22   |
| 2-3-4   | 超合金微細鑄造技術應用概況               | 25   |
| 2-4     | 晶粒大小對機械性質的影響                | 27   |
| 2-4-1   | 晶粒大小對拉伸性質的影響                | 27   |
| 2-4-2   | 晶粒大小對潛變性質的影響                | 30   |
| 2-5     | 熱均壓介紹                       | 34   |
| 2-5-1   | 熱均壓原理簡介                     | 34   |
| 2-5-2   | 熱均壓設備簡介                     | 35   |
| 2-5-3   | 熱均壓對微縮孔的影響                  | 38   |
| 第三章     | 研究方法及進行步驟                   | 39   |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 3-1   | 試桿製備.....                              | 39  |
| 3-2   | 成份分析.....                              | 42  |
| 3-3   | 熱均壓及熱處理.....                           | 42  |
| 3-3-1 | 熱均壓處理.....                             | 42  |
| 3-3-2 | 熱處理.....                               | 42  |
| 3-4   | 顯微組織觀察及定量金相分析.....                     | 45  |
| 3-4-1 | 顯微組織觀察.....                            | 45  |
| 3-4-2 | 定量金相分析.....                            | 45  |
| 3-4-3 | 碳化物型式分析.....                           | 47  |
| 3-5   | 熱性質分析.....                             | 47  |
| 3-6   | 機械性能測試.....                            | 47  |
| 3-6-1 | 拉伸測試.....                              | 47  |
| 3-6-2 | 潛變測試.....                              | 48  |
| 3-7   | 破斷面觀察.....                             | 48  |
| 第四章   | 實驗結果.....                              | 49  |
| 4-1   | 熱均壓對微細鑄造 CM-681LC 超合金顯微組織及機械性能之影響..... | 49  |
| 4-1-1 | 成份分析.....                              | 49  |
| 4-1-2 | 顯微組織觀察.....                            | 49  |
| 4-1-3 | 澆鑄溫度對晶粒大小的影響.....                      | 52  |
| 4-1-4 | 熱均壓對顯微組織的影響.....                       | 52  |
| 4-1-5 | 拉伸性能測試結果.....                          | 59  |
| 4-1-6 | 破斷面觀察.....                             | 66  |
| 4-2   | 碳含量對微細鑄造 CM-681LC 超合金顯微組織及機械性能之影響..... | 72  |
| 4-2-1 | 成份分析.....                              | 72  |
| 4-2-2 | 顯微組織觀察.....                            | 72  |
| 4-2-3 | 拉伸性能測試及破斷面觀察.....                      | 84  |
| 4-2-4 | 潛變性能測試及破斷面觀察.....                      | 87  |
| 4-2-5 | 潛變測試後顯微組織觀察.....                       | 93  |
| 第五章   | 討論.....                                | 100 |
| 5-1   | 熱均壓對微細鑄造 CM-681LC 超合金顯微組織及機械性能之影響..... | 100 |
| 5-1-1 | 熱均壓對微縮孔之影響.....                        | 100 |
| 5-1-2 | 熱均壓對碳化物之影響.....                        | 101 |
| 5-1-3 | 熱均壓對拉伸性質之影響.....                       | 102 |
| 5-1-4 | 熱均壓對破壞模式之影響.....                       | 105 |
| 5-2   | 碳含量對微細鑄造 CM-681LC 超合金顯微組織及機械性能之影響..... | 106 |

|       |                       |     |
|-------|-----------------------|-----|
| 5-2-1 | 碳含量對顯微組織之影響.....      | 106 |
| 5-2-2 | 碳含量對拉伸性能及破壞模式之影響..... | 108 |
| 5-2-3 | 碳含量對潛變性能及破壞模式之影響..... | 111 |
| 5-3   | 未來研究方向                | 115 |
| 第六章   | 結論.....               | 116 |
| 參考文獻  | .....                 | 118 |
| 著作目錄  | .....                 | 122 |



## 表目錄

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 表 2-1 | CM-681LC 超合金化學成份規範值.....                 | 11 |
| 表 2-2 | 國外細晶鑄件應用概況.....                          | 26 |
| 表 2-3 | IN-718 鑄件和鍛件室溫拉伸性能的比較.....               | 29 |
| 表 3-1 | 本研究常用元素與 X-ray 能量對照表.....                | 46 |
| 表 4-1 | CM-681LC 超合金鑄錠及試桿成份分析結果.....             | 50 |
| 表 4-2 | 無熱均壓及經熱均壓 CM-681LC 超合金細晶試桿拉伸測試結果.....    | 63 |
| 表 4-3 | CM-681LC 超合金標準碳含量及添加碳含量試桿成份分析結果.....     | 73 |
| 表 4-4 | 不同碳含量細晶 CM-681LC 超合金之碳化物 EDS 成份分析結果..... | 78 |
| 表 4-5 | 不同碳含量細晶試桿晶界碳化物特徵統計分析結果.....              | 81 |
| 表 4-6 | 不同碳含量細晶試桿拉伸測試結果.....                     | 85 |
| 表 4-7 | 不同碳含量細晶試桿 982°C/200MPa 潛變測試結果.....       | 91 |



## 圖目錄

|        |  |    |
|--------|--|----|
| 圖 2-1  | 超合金化學成份變化趨勢的定性比較圖.....   | 6  |
| 圖 2-2  | 超合金承受溫度能力發展圖.....  | 7  |
| 圖 2-3  | 理想氣渦輪轉子顯微組織示意圖.....  | 9  |
| 圖 2-4  | L1 <sub>2</sub> 超晶格結構示意圖.....  | 17 |
| 圖 2-5  | Howmet 公司運用(a)傳統鑄造(b)Grainex 及(c)Microcast 技術生產的典型鑄件之晶粒大小.....   | 24 |
| 圖 2-6  | 潛變曲線示意圖.....   | 31 |
| 圖 2-7  | 純鎳潛變變形圖(Creep Deformation Map).....  | 33 |
| 圖 2-8  | (a)熱均壓設備示意圖(b)EPSI 商用熱均壓設備照片.....  | 36 |
| 圖 3-1  | 實驗流程圖.....   | 40 |
| 圖 3-2  | 本研究微細鑄造製程所獲得之試桿照片.....   | 41 |
| 圖 3-3  | 熱均壓製程升溫升壓曲線圖.....  | 43 |
| 圖 3-4  | 熱處理曲線圖.....  | 44 |
| 圖 4-1  | 圖 4-1(a)未熱均壓 CM-681LC 超合金顯微組織 SEM 照片，(b)晶界上及(c)晶粒內碳化物 EDS 分析結果.....                                    | 51 |
| 圖 4-2  | 微細鑄造之 CM-681LC 超合金晶粒大小(80 μm).....   | 54 |
| 圖 4-3  | CM-681LC 超合金細晶試桿微縮孔形貌(a)無熱均壓、(b)經熱均壓.....  | 55 |
| 圖 4-4  | 熱均壓對 CM-681LC 超合金細晶試桿微縮孔面積分率之影響.....   | 56 |
| 圖 4-5  | CM-681LC 超合金細晶試桿γ'相形貌(a)無熱均壓、(b)經熱均壓.....  | 57 |
| 圖 4-6  | 圖 4-6 CM-681LC 超合金細晶試桿碳化物形貌 SEM 照片(a)無熱均壓、(b)經熱均壓.....   | 58 |
| 圖 4-7  | (a)CM-681LC 超合金細晶試桿熱均壓後碳化物形貌、(b)晶界上碳化物 EDS 分析結果.....   | 60 |
| 圖 4-8  | Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> (M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> )碳化物 TEM 影像(a)明視野、(b)暗視野、(c)擇區繞射圖..... | 61 |
| 圖 4-9  | 熱均壓對 CM-681LC 細晶試桿碳化物形貌之影響(a)顆粒大小、(b)長短軸比、(c)面積分率.....   | 62 |
| 圖 4-10 | 無熱均壓及經熱均壓 CM-681LC 超合金細晶試桿拉伸測試結果(a)抗拉強度、(b)降伏強度、(c)延伸率.....  | 64 |
| 圖 4-11 | 無熱均壓 CM-681LC 細晶試桿室溫拉伸破斷面觀察(a)沿微縮孔破斷、(b)沿碳化物破斷.....  | 67 |
| 圖 4-12 | 經熱均壓 CM-681LC 細晶試桿室溫拉伸測試破斷面觀察(a)、(b)沿晶界破斷、(c)沿晶界附近γ-γ'共晶相破斷.....                                       | 68 |
| 圖 4-13 | 無熱均壓 CM-681LC 細晶試桿拉伸破斷面觀察(a)427°C、   | 69 |

|        |  |     |
|--------|--|-----|
|        | (b)760°C、(c)982°C .....  |     |
| 圖 4-14 | 經熱均壓 CM-681LC 細晶試桿拉伸破斷面觀察(a)427°C、<br>(b)760°C、(c)982°C .....                              | 70  |
| 圖 4-15 | 不同碳含量試桿之晶粒大小 SEM 照片(a)11C、(b)15C.....  | 74  |
| 圖 4-16 | 不同碳含量試桿之顯微組織 SEM 照片(a)11C、(b)15C.....  | 75  |
| 圖 4-17 | 15C 之碳化物形貌 SEM 照片(a)晶粒內、(b)晶界上.....  | 77  |
| 圖 4-18 | 不同碳含量對 CM-681LC 超合金細晶試桿碳化物形貌之影<br>響(a)面積分率、(b)顆粒大小、(c)長短軸比.....                            | 79  |
| 圖 4-19 | 不同碳含量之 CM-681LC 超合金細晶試桿之 $\gamma'$ 相形貌 SEM<br>照片(a)11C、(b)15C.....                         | 82  |
| 圖 4-20 | 不同碳含量之 CM-681LC 超合金細晶試桿之 $\gamma$ - $\gamma'$ 相形貌<br>SEM 照片(a) 11C、(b)15C、(c)面積分率統計結果..... | 83  |
| 圖 4-21 | 不同碳含量對 CM-681LC 細晶試桿拉伸性能之影響(a)抗拉<br>強度、(b)降伏強度、(c)延伸率.....                                 | 86  |
| 圖 4-22 | 15C 試桿室溫拉伸破斷面觀察(a)破斷面、(b)及(c)斷面縱切<br>面.....  | 88  |
| 圖 4-23 | 11C 中高溫拉伸破斷面觀察(a)427°C、(b)760°C、(c)982°C.  | 89  |
| 圖 4-24 | 15C 中高溫拉伸破斷面觀察(a)427°C、(b)760°C、(c)982°C.  | 90  |
| 圖 4-25 | 不同碳含量之 CM-681LC 超合金細晶試桿 982°C/200MPa<br>潛變測試曲線圖.....                                       | 92  |
| 圖 4-26 | 982°C/200MPa 潛變測試破斷面觀察(a)11C、(b)15C.....   | 94  |
| 圖 4-27 | 11C 於 982°C/200MPa 潛變測試後顯微組織(a)橫截面、(b)<br>縱切面.....   | 95  |
| 圖 4-28 | 15C 於 982°C/200MPa 潛變測試後顯微組織(a)橫截面、(b)<br>縱切面.....   | 96  |
| 圖 4-29 | 11C 於 982°C/200MPa 潛變測試後 $\gamma'$ 相形貌(a)橫截面、(b)<br>縱切面.....                               | 98  |
| 圖 4-30 | 15C 於 982°C/200MPa 潛變測試後 $\gamma'$ 相形貌(a)橫截面、(b)<br>縱切面.....                               | 99  |
| 圖 5-1  | Mar-M200 超合金晶粒大小 10 mm之潛變變形圖.....  | 112 |

## 第一章 前言

CM-681LC超合金為美國Cannon-Muskegon公司於2000年所開發之新一代鎳基超合金，由於特殊之合金設計，可維持顯微組織之穩定性，進而改善晶界強度及延性，故此合金可應用於等軸晶鑄造(equiaxed casting)及單方向晶鑄造(directionally solidified casting, DS)，有效提升合金之強度及高溫抗潛變性能，並可提高兩倍至三倍之使用壽命，明顯降低壽命週期成本。在CM-681LC超合金中添加0.11wt%之碳含量，藉以形成碳化物以提供等軸晶鑄件之強度及延性，並降低單方向晶凝固時晶界裂縫形成之傾向，提供單方向晶鑄件之鑄造性[1]。



微細鑄造技術可使超合金鑄件具有細微、均勻的等軸細晶，使鑄件各部位的晶粒度相近，進而提升組織和性能上的各向同性[2]。因此在中溫條件下使用的低壓渦輪葉輪、整體葉片及機匣等，為提高它們的中溫強度及耐疲勞性能，使發動機整體壽命提高及其性能得到改善，並提高發動機長期工作的可靠性，進而導致超合金微細鑄造技術的產生和發展。

然而，由於微細鑄造製程凝固時間較傳統鑄造製程短，凝固時金屬液容易補充不足，進而造成細晶鑄件內部存在許多微縮孔，而此微縮孔往往成為裂縫起始的位置及成長的路徑，因而導致拉伸強度、伸長率、潛變及疲勞壽命的急遽下降。因此，以熱均壓(Hot Isostatic Pressing, HIP)製程，來改善鑄件內部微縮孔等缺陷，使細晶鑄件能發揮其優異之性能，是目前

工業上廣泛應用的程序，至於熱均壓如何改善微細鑄造超合金之顯微組織及機械性能，其機構是值得深入探討之課題。

此外，超合金的顯微組織極為複雜，其中碳化物在鎳基超合金中扮演非常複雜的角色，其對合金性能之影響，至今仍極具爭議。文獻[3]指出：碳為晶界強化元素，碳化物在晶界上析出，對晶界造成相當程度的彎折，可延遲裂紋之擴展，對合金具強化之效果；但碳化物與基地界面鍵結力較弱，常為裂紋最容易起始之位置，因而對合金具弱化之效果。此外，碳含量對碳化物析出之數量、大小及形狀具關鍵性之影響。碳含量過低，易於晶界上形成薄膜狀之碳化物，對合金性能造成負面之影響[4]；碳含量過多，造成碳化物大量析出，易產生聚集或連續的情形，使裂紋容易沿著碳化物產生及擴展，對合金性能產生負面之影響[5]。因此，適度控制碳含量，藉以析出適當含量、大小及形狀之碳化物，方能有效提升合金之機械性能。近年來，由於單晶超合金的蓬勃發展，世界各國專家學者研究發現適度添加碳含量可以抑制單晶超合金晶粒缺陷(freckle)之產生。此外，碳含量之添加對單晶超合金之碳化物、微縮孔、 $\gamma$ - $\gamma'$ 共晶相等顯微組織及合金元素之偏析程度均有極大之影響，進而影響合金之機械性能[6-10]。為了使 CM-681LC 超合金同時適用於等軸晶鑄造及單方向晶鑄造兩種製程，合金設計者在此合金中添加 0.11wt% 為最佳碳含量，然僅針對微細鑄造之 CM-681LC 超合金而言，0.11wt% 之碳含量是否為最佳碳含量值得深入研究探討。

因此，本研究第一部份針對熱均壓處理對微細鑄造 CM-681LC 超合金

微縮孔及碳化物形態之轉變進行研究，並探討其對機械性能之影響。第二部份以 CM-681LC 鎳基超合金為材料，採用微細鑄造製程澆鑄成細晶試桿，並添加碳含量至 0.15wt%，藉以探討 0.11wt%及 0.15wt%之不同碳含量對微細鑄造 CM-681LC 超合金顯微組織、機械性能及破壞模式之影響，藉以獲得微細鑄造 CM-681LC 鎳基超合金較佳製程參數及較佳合金成份(碳含量)。



## 第二章 文獻回顧

### 2-1 超合金簡介

超合金是在高溫環境下能承受極嚴酷的機械應力和具有良好的表面穩定性的一種合金。超合金之所以得名是因為它具有下列特性：(1)具有高溫強度及低溫韌性(Toughness)；(2)高溫應力破斷(Stress Rupture)性能佳，具高溫抗潛變性(Creep Resistance)；(3)熱疲勞(Thermal Fatigue)壽命長；(4)耐高溫氧化(Oxidation)及應力腐蝕(Stress Corrosion)等[11]。超合金由於較一般鋼鐵材料具高溫強度、耐熱疲勞性、與低溫韌性佳等特點，故在航太工業、石化、核能、汽車等特殊高溫需求的部份，已逐漸取代鋼鐵材料的地位。

一般說來，超合金可大致分為三類：鎳鐵基、鎳基及鈷基超合金，其中以鎳基超合金使用最為廣泛。在早期，超合金以鎳鐵基及鎳基為主，並含有鉻(Cr)以提高超合金之抗氧化性及耐腐蝕性，之後加入少量的鋁(Al)、鈦(Ti)、鈮(Nb)以產生整合性(Coherent)的 $\gamma'$ 相，提升超合金之抗潛變性能。在 30 年代，鐵不再做為超合金的基體，而傾向用鎳，因為它們有較穩定的 FCC 結構。此外，鎳基超合金依其強化機構可分為非析出硬化型及析出硬化型兩類：

(1)非析出硬化型超合金：有 Inconel 6XX 系列(Ni-Cr 合金)和

Hastelloy(Ni-Cr-Mo 合金)等，主要用於模具等耐高溫腐蝕之材料。

(2)析出硬化型超合金：析出硬化型合金為高溫強度最佳之超合金，主

要有 Nimonic、Inconel、Rene、Waspelloy 及 Udimet 等系列，主要

用於引擎內溫度及應力要求最嚴苛之部位，本研究所採用之 CM-681LC 超合金即屬於析出硬化型超合金材料。

圖 2-1[12]顯示超合金在 1950-1970 年中為提升機械及化學性能，不斷添加許多元素，到 1980 年代，超合金的元素才大致達到一個水平。圖 2-2[13]顯示超合金的工作溫度隨年代增加的趨勢，可以清楚看出超合金工作溫度約以每年  $17^{\circ}\text{F}$  向上提升，一直到 1970 年代超合金的工作溫度才達到一個水平；和其他材料相比，超合金的工作溫度更接近合金之熔點溫度，因此超合金的發展極受重視。超合金在高的工作溫度下依舊具有良好的強度，最主要是因為其具有許多的強化機構，如：(1)固溶強化： $\gamma$ 相及 $\gamma'$ 相的固溶強化；(2)析出強化：超合金中最重要的析出物是 $\gamma'$ 相( $\text{Ni}_3\text{Al}$ )，當合金受到外力時， $\gamma'$ 相可阻擋差排(Dislocation)的移動，增加材料強度，此外 $\gamma'$ 相的相穩定度(Phase Stability)極佳，在高溫不易粗化(Coarsening)；(3)MC 及  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  碳化物強化；(4)晶界強化元素(硼(B)、鋯(Zr)、鈦(Hf))的偏聚。

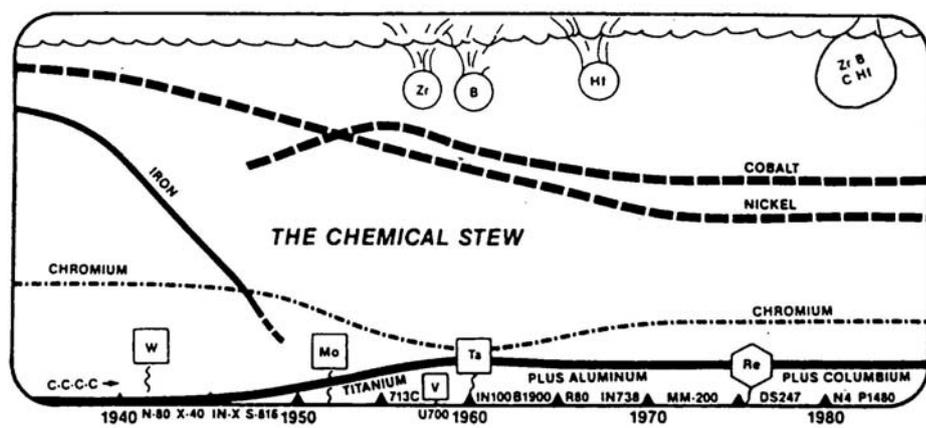


圖 2-1 超合金化學成份變化趨勢的定性比較圖[12]

## TEMPERATURE CAPABILITY OF SUPERALLOYS

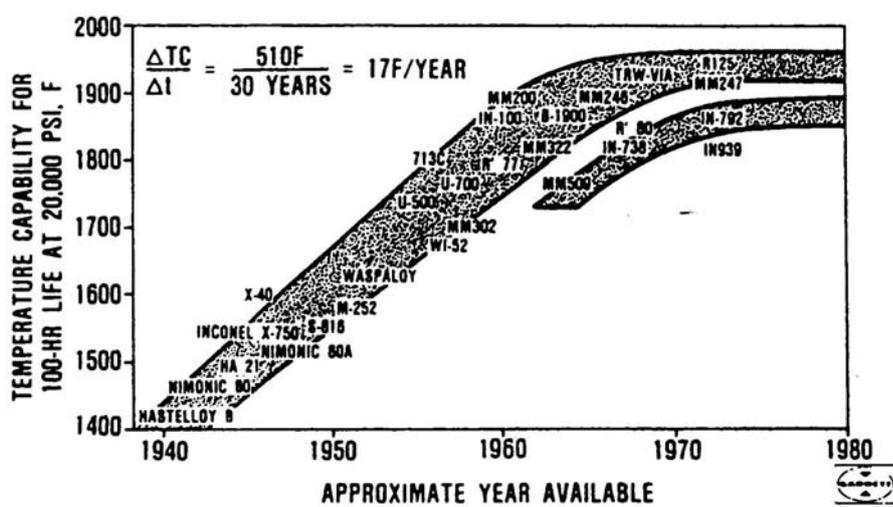


圖 2-2 超合金承受溫度能力發展圖[13]

## 2-2 CM-681LC 超合金簡介

### 2-2-1CM-681LC 超合金發展背景

鎳基超合金由於其優異的高溫機械性質，因此常被應用於氣渦輪引擎零組件，來提高操作溫度及改善效率。理想之高性能氣渦輪轉子中心葉輪(Disk)部位常採用鍛造製程，而葉片(Blade)部份則採用鑄造製程，再以機械方式將葉輪及葉片接合。此原因是因為葉輪部位希望為等軸晶結構，藉以提升拉伸及低週疲勞性質；而葉片部位希望為單方向凝固之柱狀晶，甚至為單晶(Single Crystal, SC)，藉以避免高溫潛變破壞發生，理想氣渦輪轉子各部位顯微組織示意圖如圖 2-3 所示。目前鑄造技術已發展至可一體成型單方向晶或單晶葉片及等軸晶葉輪，但不幸的目前的超合金材料只能適用於單一的單方向晶、單晶或等軸晶結構，無法適用於兩種以上之鑄造製程。

CM-681LC 超合金為美國 Cannon-Muskegon 公司於 2000 年所開發之新一代鎳基超合金，由於其特殊之合金設計，可維持顯微組織之穩定性，藉以增加晶界強度及延性，因此 CM-681LC 超合金可允許等軸晶及單方向凝固之柱狀晶一體成型鑄造，和傳統分開成型再接合相較，可大量降低生產成本。此外，CM-681LC 超合金相較於傳統超合金，可明顯改善低週疲勞壽命及高溫應力破斷壽命，提高兩倍至三倍之使用壽命，明顯降低壽命週期成本[1]。

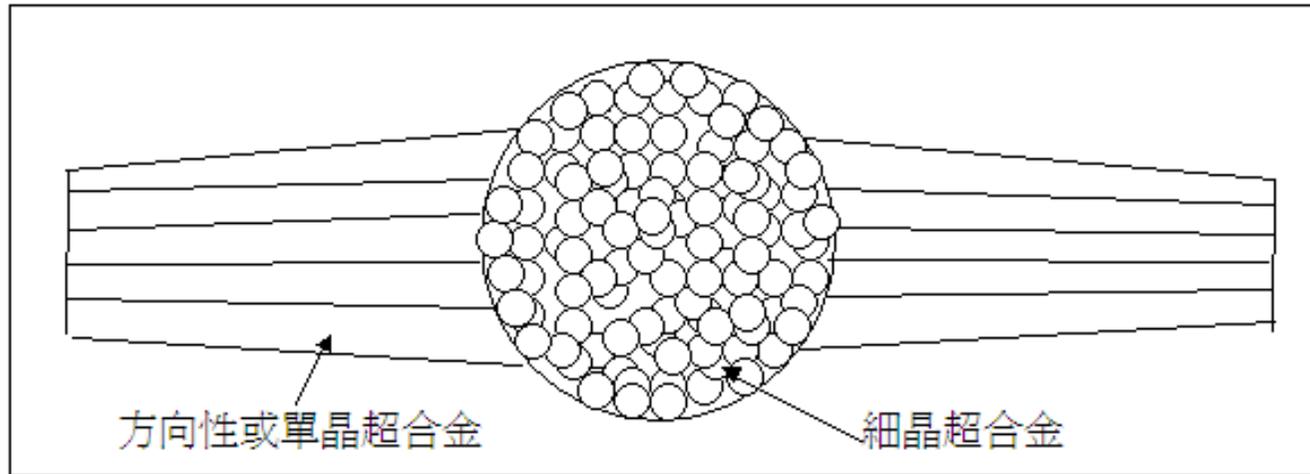


圖 2-3 理想氣渦輪轉子顯微組織示意圖

## 2-2-2 CM-681LC 超合金合金設計簡介

CM-681LC 超合金為一種鑄造用鎳基超合金，其主要組成除鎳(Ni)元素外，尚包含鉭(Ta)、鋁、鈦、銠(Re)、鈷、鈷(Co)、硼、鋯及碳等十幾種元素，主要成份如表 2-1 所示，以下針對各元素於 CM-681LC 超合金中扮演之角色做簡單之介紹。

### 2-2-2-1 鉭、鋁、鈦之效應

CM-681LC 超合金含有 5.7wt%鋁、6.1wt%鉭及 0.15wt%鈦，可形成約 70vol%的 $\gamma'$ 相( $\text{Ni}_3\text{Al,Ta,Ti}$ )，藉以達到 $\gamma'$ 相析出強化之效果。此外，文獻指出[14-15]，鉭可以增加超合金之高溫強度及抗熱腐蝕性。鉭添加後，約 70-80%的鉭進入 $\gamma'$ 相，而約有 15%的鉭形成 MC 碳化物，其餘的鉭則固溶於基地中，因此鉭的添加不僅可以強化 $\gamma'$ 相，提高 $\gamma'$ 相的固溶溫度及 MC 碳化物之高溫穩定性，也可以進入基地產生固溶強化來促進結構的穩定性[16-18]。適量的鈦含量可提供較佳之抗疲勞裂縫成長之能力，但鈦的存在易形成 TiC 碳化物，TiC 碳化物會在熱處理後產生分解，在未分解之 TiC 碳化物外圍形成薄薄之 $\gamma'$ 相並析出 HfC 碳化物，進而降低晶界及 $\gamma$ - $\gamma'$ 共晶相之延性。因此，CM-681LC 超合金在合金設計上特別提高鉭的含量及降低鈦的含量，較高的鉭含量可在晶界上生成分散的 TaC 碳化物，TaC 碳化物在熱處理後仍可保持穩定，可維持較高的晶界強度及延性，藉以提升 CM-681LC 超合金之顯微組織穩定性，進而提高機械性能[1]。

表 2-1 CM-681LC 超合金化學成份規範值

| 元素 | 規範值(wt%)    |
|----|-------------|
| Cr | 5.0~6.0     |
| Co | 9.0~9.5     |
| Mo | 0.3~0.7     |
| W  | 8.0~9.0     |
| Re | 2.8~3.1     |
| Ta | 5.9~6.3     |
| Al | 5.6~6.0     |
| Ti | 0.05~0.25   |
| Hf | 1.1~1.8     |
| C  | 0.10~0.12   |
| B  | 0.01~0.024  |
| Zr | 0.011~0.020 |
| Ni | bal.        |



### 2-2-2-2 銻之效應

銻為一種高熔點元素(熔點：3160°C)，隨著超合金逐漸朝高溫用途發展，銻在超合金中所扮演的角色也越趨重要。

一般而言，銻以添加在單晶超合金為主，在第一代單晶超合金中未添加銻，然而隨著使用溫度越來越高，在第二代單晶超合金中即添加了 3wt% 的銻來增加超合金的使用溫度及高溫性能[19]。文獻[20]指出：添加銻並適當控制熱均壓及熱處理條件，可獲得不含 $\gamma$ - $\gamma'$ 共晶相及微縮孔之超合金材料。到了第三代單晶超合金如 CMSX-10 超合金，其銻含量高達 6wt%。由目前研究結果顯示，銻的添加不僅可以改善合金潛變及熱疲勞性能，尚可有效改善熱腐蝕及表面噴覆之性能，以提升超合金在嚴苛環境之適應性。

此外，文獻[21-22]亦指出，於單晶鎳基超合金中，添加高熔點的銻具有以下幾點效果：(1)提高超合金熔點；(2)銻固溶於 $\gamma$ 基地相中，增加固溶強化之效果；(3)銻溶質原子在 $\gamma$ - $\gamma'$ 界面形成群集(Cluster)，可阻礙差排的移動；(4)銻之擴散速率緩慢，會抑制 $\gamma'$ 相於高溫時粗化；(5)由於銻之原子半徑較大，可改變  $\gamma$  基地的晶格參數(Lattice Parameter)及失調度(Misfit)等效果。

在 CM-681LC 超合金中添加 3wt%的銻可減慢高溫擴散速率，抑制 $\gamma'$ 析出強化相之成長，因此可改善中溫及高溫應力破斷性能[1]。

### 2-2-2-3 鉛之效應

鎳基超合金大量使用於渦輪引擎零組件，其實際使用溫度已達到合金初熔溫度的 85%，但由於強化的結果，這些合金的延伸率大都非常低，因

此這些合金具有異常的第三階段潛變特性，且其破壞模式主要為沿晶破裂[23]。合金設計者為改變這種情形，於鎳基超合金材料加入鈣元素有效改進晶界結構，因而改善了沿晶脆性破壞的問題[24-26]。

鈣在鎳基超合金中主要效應有下列三項：(1)鈣在鎳中具有較低之溶解度(1at%)，而在  $\text{Ni}_3\text{Al}$  中之溶解度較高(7at%)，因此鈣會傾向偏析於 $\gamma'$ 相中，以固溶方式強化 $\gamma'$ 相[25,27]；(2)於晶界上析出大量具良好韌性之薔薇狀 $\gamma$ - $\gamma'$ 共晶組織，增加晶界的韌性，阻礙裂紋之高速擴展，提升延伸率；(3)鈣為極強之碳化物形成元素，可以細化 MC 碳化物成細小、分散及不規則的顆粒狀，減少脆性破壞之路徑，進而增加延伸率，且能促使晶界上  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  碳化物以不連續顆粒狀析出，增加晶界強度，在高溫潛變時阻礙晶界之滑移，提升破斷壽命[26]。

就 CM-681LC 超合金而言，添加 1.49wt%的鈣，在晶界上產生了具延展性的 $\gamma$ - $\gamma'$ 共晶組織，另外在晶粒內及晶界上形成了 MC 碳化物，有效提升此合金之機械性質[1]。

#### 2-2-2-4 鈷之效應

鈷在鎳基超合金中扮演了極為重要的角色，雖然鈷與鎳的原子大小相差不多，不能提供太多的固溶強化效果，但鈷的添加可以提高 $\gamma'$ 相的固相線溫度，減少鋁及鈦在基體的溶解度，而增加 $\gamma'$ 相的體積分率，降低疊差能，增加長時間的高溫強度[28-31]。由於鈷屬於戰略物資且昂貴，因此在合金設計時以儘可能降低其含量為目標，文獻[32]顯示，添加 10 wt%的鈷有助

於增加 $\gamma'$ 相及 $\gamma-\gamma'$ 共晶組織的體積分率，使晶界上的碳化物以不連續之顆粒狀析出，發揮晶界強化的效果、提高應力破斷與潛變特性、抑制有害相的產生。CM-681LC 超合金添加了 9.3wt%的鈷，可有效增加 $\gamma'$ 相的體積分率及提升高溫強度[1]。

#### 2-2-2-5 微量元素(硼、鋯、碳)之效應

鎳基超合金中添加微量的硼和鋯，容易偏析於晶界，進而強化晶界，可以提高合金的抗潛變壽命及延長率[33-34]。文獻指出[33]，硼是可以改善晶界性能的重要元素，而鋯可吸收有害雜質或有害微量元素。儘管硼和鋯對性能有明顯改善，但其機構並沒有完成澄清，一般認為硼和鋯易於晶界偏析，阻止晶界擴散，其原因可能是因為它們的特殊原子尺寸(比其他原子大或小 21~29%)所造成。此外，碳為鎳基超合金中另一個重要的晶界強化元素，碳和其他合金元素易形成高原子結合強度，於晶粒內或晶界上析出碳化物，進而達到碳化物強化效果。

再者，此三元素為形成晶界、碳化物、硼化物之必要元素，亦為鎳基超合金中主要之晶界強化元素。由於 CM-681LC 超合金必須同時適用於等軸晶鑄造及單方向凝固鑄造兩種製程，晶界強化元素過多，不利於單方向晶鑄造，因此 CM-681LC 添加了 0.11wt%的碳、0.018wt%的硼及 0.013 wt%的鋯，除可提供等軸晶鑄件必要之晶界強化及碳化物形成元素，達到晶界強化及碳化物強化效果，亦可減少單方向凝固晶界裂紋產生，提供單方向凝固鑄件必要之鑄造性[1]。

近年來，由於單晶超合金的蓬勃發展，世界各國專家學者研究發現適度添加碳含量可以抑制單晶超合金晶粒缺陷的產生。此外，碳含量之添加對單晶超合金之碳化物、微縮孔、 $\gamma$ - $\gamma'$ 共晶相等顯微組織及合金元素之偏析程度均有極大之影響，進而影響合金之機械性能[6-10]。然而，碳元素之添加對多晶超合金材料，甚至是微細鑄造超合金材料是否具同樣之影響是值得深入研究之一個課題。

### 2-2-3 CM-681LC 超合金的顯微組織

CM-681LC 超合金的顯微組織主要包含：有 $\gamma$ 相基地、 $\gamma'$ 強化相、 $\gamma$ - $\gamma'$ 共晶組織、各型式的碳化物及凝固時所產生之微縮孔(Porosity)等，分別說明如下：



#### 2-2-3-1 $\gamma$ 相基地之效應

CM-681LC 超合金為一種鎳基超合金，其基地為面心立方結構的 $\gamma$ 相，在合金設計中添加了多種  $\gamma$  相固溶強化元素，如：鈮、鈷、鉻、鋁、鉬和鎢等，藉以達到固溶強化效果[1]。超合金中的固溶強化是藉以提高原子間的結合力產生晶格畸變(Lattice Distortion)，降低疊差能及產生短程有序度(Degree of Short-range Order)，降低固溶體中元素的擴散能力，提高再結晶溫度，來達到強化合金基地之目的[35]。

#### 2-2-3-2 $\gamma'$ 析出強化相之效應

$\gamma'$ 相為一種  $A_3B$  型金屬間化合物，是 CM-681LC 超合金中最主要的析出強化相，形狀為立方體形，屬  $L1_2$  超晶格結構(圖 2-4)，其結構與 $\gamma$ 相基地

相近，化學式為  $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ta},\text{Ti})$ ，均勻析出在基地上。由於 $\gamma'$ 相的晶格常數與 $\gamma$ 相基地相近，相差不到 1%，使得 $\gamma'$ 相與 $\gamma$ 相之間的界面能低，所以 $\gamma'$ 相有較高的組織穩定性，在高溫使用時不易粗化，強度隨著溫度的升高而增加，能有效阻礙差排移動而達到強化的效果，且 $\gamma'$ 相具良好之塑性，使其本身不會成為破裂的起源。

$\gamma'$ 相的含量、大小及分佈對鎳基超合金的高溫強度及抗潛變性能具關鍵性之影響，鎳基超合金的高溫強度隨 $\gamma'$ 相的數量增加而提高。一般而言，鎳基超合金的 $\gamma'$ 相體積分率在 30vol%以上，較強的超合金可達 60 vol%以上，而 CM-681LC 超合金由於特殊之合金設計，在適當熱處理條件下，其 $\gamma'$ 相體積分率可高達 70vol%，進而造成 CM-681LC 超合金之優異機械性能[1]。

然而，除 $\gamma'$ 相的體積分率外， $\gamma'$ 相之大小及分佈對超合金的高溫性能亦有極大之影響。一般而言， $\gamma'$ 相越細小其強化效果越好，而 $\gamma'$ 相依其大小之不同可分為：(1)初析 $\gamma'$ 相(Primary  $\gamma'$  Phase)：係指鑄造狀態(As-Cast)下呈現立方體型態的 $\gamma'$ 相，其大小約為  $1\sim 2\mu\text{m}$ ；(2)二次 $\gamma'$ 相(Secondary  $\gamma'$  Phase)：係指初析 $\gamma'$ 相經固溶處理後，於時效處理時所析出之大小約為  $0.1\sim 0.2\mu\text{m}$ 之 $\gamma'$ 相，(3)三次 $\gamma'$ 相(Ternary  $\gamma'$  Phase)：利用 TEM 可於二次 $\gamma'$ 相之間觀察到更細小之三次 $\gamma'$ 相，大小約為  $0.01\sim 0.02\mu\text{m}$ [36]。

綜上所述， $\gamma'$ 相之含量、大小及分佈對鎳基超合金的高溫強度及抗潛變性有決定之影響[27,31]，因此如何藉由熱處理或合金設計來控制 $\gamma'$ 相之含量、大小及分佈，藉以獲得良好之機械性能，是超合金研究中重要之課題。

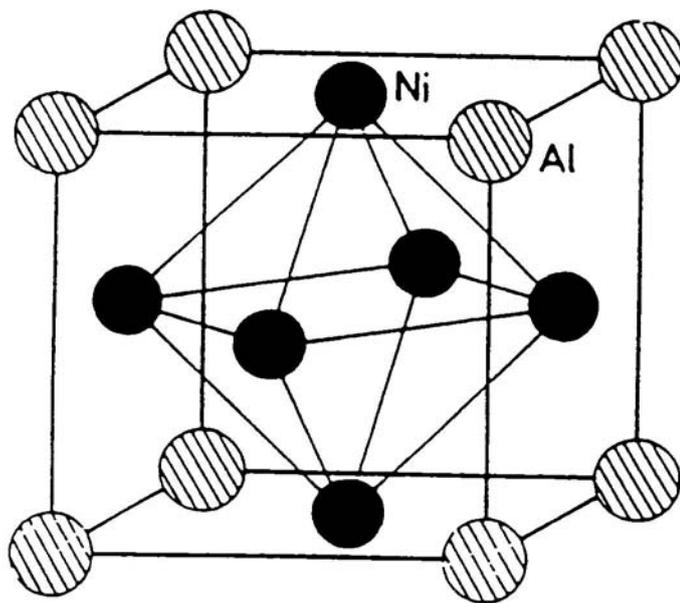


圖 2-4 L1<sub>2</sub> 超晶格結構示意圖

### 2-2-3-3 $\gamma$ - $\gamma'$ 共晶相之效應

$\gamma$ - $\gamma'$  共晶組織對鑄造鎳基超合金的機械性能具有極大之影響， $\gamma$ - $\gamma'$  共晶組織是一種強度較低之組織，因此 $\gamma$ - $\gamma'$  共晶組織的存在往往造成合金的弱化。但由於 $\gamma$ - $\gamma'$  共晶組織具良好之延展性，因此適量的 $\gamma$ - $\gamma'$  共晶組織存在可以有效提升合金延展性。一般而言，對於超合金的使用，可視其使用條件，藉由熱處理或合金設計來改變 $\gamma$ - $\gamma'$  共晶組織的含量，其中以改變固溶溫度來控制 $\gamma$ - $\gamma'$  共晶組織的含量是常見之方法。此外，亦可藉由合金元素之添加來改變 $\gamma$ - $\gamma'$  共晶組織的含量以獲得適當之機械性能。例如：添加碳含量可以減少 $\gamma$ - $\gamma'$  共晶相的量及大小，其主要原因與碳化物含量的增加及偏析程度的降低有關[9]，詳細細節將於後續章節探討。

### 2-2-3-4 碳化物之效應

碳化物在鎳基超合金中扮演重要且複雜的角色，至今仍有多人致力於碳化物的研究，尤其是晶界上碳化物的作用究竟為何，仍有很大之爭議。一般認為碳化物若以均勻、不連續、顆粒狀的形式分佈於晶界上，於高溫潛變時可抑制晶界滑移(Grain Boundary Sliding)，達到晶界強化效果，進而提高潛變壽命及延伸率。然而，這些碳化物若以連續薄膜狀析出在晶界上，不但不具穩定晶界的作用，反而易造成晶界強度之弱化，進而成為破裂的起源，形成沿晶破壞。因此如何改變碳化物的形態進而改善超合金材料之機械性能，一直是超合金研究領域中重要之研究課題。

鎳基超合金常見之碳化物為 MC 型碳化物、 $M_{23}C_6$  型碳化物及  $M_6C$  型

碳化物等，分別簡述如下：

MC 型碳化物一般在凝固過程中析出，通常呈現骨架型或塊狀，不均勻分佈在晶界上或晶粒內，其結構為面心立方結構，由於緊密堆積，屬於較穩定之化合物。MC 型碳化物通常是碳與活性高熔點金屬的化合物，如 TaC、HfC 和 TiC 等，此三種 MC 碳化物由於具有不同之晶格常數，因此具有不同之穩定性，一般而言，其穩定性順序為 HfC > TaC > TiC[37]，當 MC 碳化物中鈦及鉭含量高時，穩定性提高，即使高溫固溶處理亦不易分解。

$M_{23}C_6$  碳化物是複雜的立方結構碳化物，一般而言  $M_{23}C_6$  碳化物是在 760~980°C 時效處理後析出[37]，通常富鉻元素為  $Cr_{23}C_6$  碳化物，且沿著晶界以顆粒狀分佈，因此可以有效阻止晶界的滑移，提高合金材料之抗潛變能力及破斷壽命，但若  $M_{23}C_6$  碳化物以連續或薄膜狀型態析出於晶界上，對於材料的潛變壽命、延伸率及疲勞特性均有負面之影響。

$M_6C$  碳化物亦為複雜的立方結構，與  $M_{23}C_6$  碳化物結構相近，但鎢及鉭含量較高，它的形成溫度為 815~980°C[37]，大部份以塊狀析出於晶界上，由於其在高溫下具高穩定性，因此可有效提升超合金材料之機械性能。但  $M_6C$  碳化物若以魏德曼組織針狀形態分佈於合金中時，則對合金具負面之影響。

CM-681LC 超合金中的碳化物主要可分為析出在晶界上及晶粒內之 MC 型碳化物，CM-681LC 超合金與一般鎳基超合金相較，含有較低的鈦含量及較高的鉭含量，較低的鈦含量可減少 TiC 碳化物析出，避免在熱均壓

處理後 TiC 碳化物之分解；較高的鉭含量則可增加 TaC 碳化物析出，TaC 碳化物在熱均壓處理後仍可保持穩定，因此可維持較高的晶界強度及延性 [1]。除了 MC 型碳化物外，CM-681LC 超合金在熱均壓或熱處理後，晶界上 MC 碳化物會分解成不連續不規則的顆粒狀分佈之  $M_{23}C_6$  碳化物，可有效阻止晶界的滑移，提高材料之抗潛變能力及破斷壽命。

### 2-2-3-5 微縮孔對超合金之影響

對一般鑄件而言，最常見的缺陷是合金凝固時所產生的微孔隙 [38-40]，對超合金鑄件亦不例外。一般而言，微孔隙可分為兩種，一種為合金凝固產生自然收縮現象所造成的微縮孔(Micro-Shrinkage Porosity)，而另一種為氣體存在於合金中所產生的氣孔(Gas Porosity)，超合金鑄件鑄造過程往往採用真空精密鑄造，其氣體含量如氮、氫、氧等都已降到最低限，因此超合金鑄件中所產生的微孔隙為合金凝固收縮所產生的微縮孔。

本研究利用縮短凝固時間而得到的細晶鑄件，文獻[41]指出在澆鑄後熔融金屬液靠近陶模邊緣的部份會先固化，此時整體之體積已固定，而在陶模中心的金屬液較慢凝固，由於凝固會產生體積之收縮，因此會有微縮孔的產生，而這些微縮孔的存在往往造成鑄件應力破斷壽命及延伸率的降低，而無法達到規範之要求，因此限制了鑄件的應用，所以為了避免對機械性質造成影響，微縮孔的含量應盡可能降低。如何改善微縮孔對機械性質所造成之影響將於後面章節中詳述。

## 2-3 細晶鑄造技術

細晶鑄造技術可使超合金鑄件的晶粒成為細小(ASTM 2 以下)且均勻的等軸晶，使鑄件機械性質獲得改善，細晶鑄件的優點包括：提升降伏強度及抗拉強度、降低數據離散度、增加低週疲勞性能、細化碳化物及析出相、改善機械加工性能、代替鍛件或鍛胚、確保組織和性能上的等向性(Isotropic)等[42-53]。

從文獻[42-43,47-49,54]歸納出，國內外細晶鑄造技術大致可分為三種：控制鑄造參數法、機械震動法及晶粒細化劑法，以下則針對此三種晶粒細化法做簡單的介紹：

### 2-3-1 控制鑄造參數法

控制鑄造參數法又稱熱控法，它控制澆溫及模溫，降低合金熔液與陶模之間的溫度梯度，使鑄件凝固時間縮短來抑制晶粒長大。此技術最初是由 Woulds[42]等人所提出，通常稱為細晶鑄造技術(Fine Grain Processes, FGP)。他們所得到的細晶鑄件晶粒度等級為 ASTM 1-2 級，晶粒平均直徑為 180  $\mu\text{m}$ ，而傳統鑄件的晶粒平均直徑為 6350  $\mu\text{m}$ 。在 80 年代，美國 Howmet 公司為了得到更細小且均勻的等軸晶，成功地發展了 Microcast -X (MX) 微細鑄造技術[43-46]，在澆鑄過程和澆鑄後迅速提取熱量，使凝固過程很快完成，可得晶粒等級為 ASTM 3-5 級，其晶粒尺寸和型態可與超合金鍛件媲美。

### 2-3-2 機械震動法

機械震動法是在合金澆鑄和凝固過程中利用外力使熔融合金產生震動，熔融合金的震動打碎了樹枝晶結構，而且使破碎的枝晶遍佈於整個熔融合金中，產生了更多有效的凝固晶核，並達到抑制晶粒成長的效果。同時凝固過程中的強烈擾動可使鑄件中心和邊緣的溫度梯度減小，促進均勻的等軸晶形成。美國 Howmet 公司根據此原理發展了第一代細晶鑄造技術，即 Grainex 技術(GX) [46-47]，這種方法比較適合鑄造整體葉輪及渦輪轉子的細晶鑄件，晶粒等級可達 ASTM 2 級。該技術採用了較高的過熱溫度，有利於合金中夾雜物的排除，防止鑄件鑄不滿(Misrun)缺陷的產生。然而，Grainex 法要獲得細小的等軸晶和優良的顯微組織，溫度的控制是一個十分重要的問題。

美國 Howmet 公司運用傳統鑄造、Grainex 及 Microcast 技術生產的典型鑄件如圖 2-5[53]所示。



### 2-3-3 晶粒細化劑法

這種方法是在熔體中加入有效的固化成核劑，形成大量非均質核種而使晶粒細化。文獻[2,42]指出將 0.2wt%左右的硼加入到熔融金屬中，同時控制金屬液在澆鑄時的溫度，使鑄件在凝固過程中，析出  $TiB_2$  作為細晶核種來整體細化鑄件。此外，Zhen 等人[48]曾針對 IN-738LC 超合金做一系列的研究，它們在合金中添加  $NiAl$ 、 $Ni_2Al_3$ 、 $ZrC$ 、 $NbC$  及  $B$  做為晶粒細化劑的晶種，實驗結果顯示添加晶粒細化劑後，鑄件的晶粒果然可達到細化的效果。此外，添加晶粒細化劑後，鑄件的碳化物形狀會由原本的骨架型或長

條狀轉變成塊狀或不連續顆粒狀，使合金的強度及延展性變好。

然而，添加晶粒細化劑的時間是在合金精煉之後及澆鑄之前，容易引起合金中夾雜物的產生，增加了低週疲勞性能數據的分散度，降低了設計容許度，所以此種方法的發展和使用受到了限制。Zhen[48]等人曾提出，添加晶粒細化劑最好選擇和合金元素相同所化合成的晶粒細化劑，藉以減少夾雜物的產生而增加此種晶粒細化方法的可行性。

此外，另一種方法是在陶模面層漿中添加晶粒細化劑，通常此種方法之晶粒細化劑為氧化鈷、鋁酸鈷或是草酸鈷。鑄造用鎳基超合金中含有大量的活性元素，他們的氧化物標準生成自由能都比氧化鈷低，故能還原氧化鈷、鋁酸鈷或是草酸鈷產生金屬鈷，成為大量的非自發結晶核種，從而細化了晶粒。在面層漿中添加晶粒細化劑可達到細化晶粒的效果，其機構[55]如下所示：



CoO 和熔融金屬中的 Al、Ti、Hf、Ta 等元素反應將 Co 置換出來，而被大量置換出來的 Co 原子即成為晶核，而達到細化晶粒的效果。但由於 CoO 和熔融金屬反應只在面層漿和熔融金屬之界面，因此晶核只形成在鑄件外層，由於緩慢冷卻時晶粒漸漸往內層長大，因此晶粒雖有細化的效果，但還是屬於粗大的柱狀晶；所以此細化方法為二維度(Two- Dimension)的方法，並且只適用於薄鑄件。此外，為了確保還原出來的金屬鈷不被重新熔化，要求較低的澆鑄溫度和較低的陶模溫度。

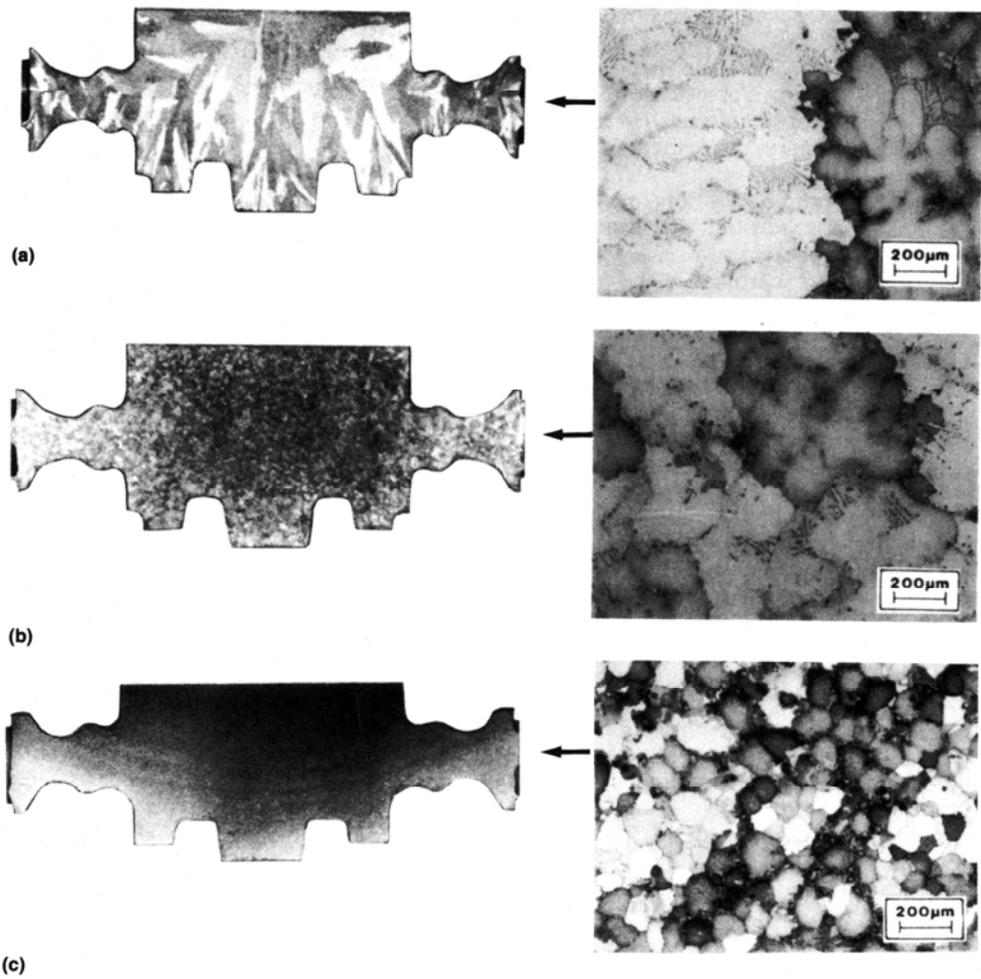


圖 2-5 Howmet 公司運用(a)傳統鑄造(b)Grainex 及(c)Microcast 技術生產的典型鑄件之晶粒大小[53]

#### 2-3-4 超合金微細鑄造技術應用概況

超合金細晶鑄件大幅度地提高了鑄件的中低溫低週疲勞性能，許多文獻報導[42-52]細晶鑄件的低週疲勞性能是傳統鑄造的 2~4 倍。美國 Howmet 公司研製的 IN-718 和 Mar-M247 超合金細晶鑄件多達 30 多種，其中包括直徑大於一公尺的超合金細晶結構件，同時也生產細晶葉片。Garrett 公司研製 Mar-M247 細晶渦輪轉子、同時 Allison 及 Airesearch 公司也投入細晶鑄件的研究及生產，美國一些公司應用細晶鑄件的情況如表 2-2[2]所示。



表 2-2 國外細晶鑄件應用概況[2]

| 製造廠家                 | 合金編號                | 晶粒平均尺寸                      | 細晶鑄件機械性能的改善  |
|----------------------|---------------------|-----------------------------|--|
| Airesearch<br>公司     | In-713C             | ASTM1-2 級<br>(0.18-0.025mm) | 低週疲勞性質提高 75%，拉伸性質提高 9%，數據分散度降低 3-4 倍，斷裂韌性和延伸率得到改善                  |
| Garrett 公司           | Mar-M247            | ASTM1-2 級<br>(0.18-0.025mm) | 低週疲勞壽命提高 4 倍，數據分散度降低 1 倍，拉伸性能提高 25%，應力破斷壽命和機械性能的等向性大幅提高            |
| Allison 公司           | In-792<br>In-718    | ASTM3 級以上<br>(0.12-0.07mm)  | 機械性能優於或相當於相同條件下的 In-901 鍛壓件  |
| Howmet 和<br>P & W 公司 | In-718<br>Mar-M247  | ASTM3 級以上<br>(0.12-0.07mm)  | 拉伸強度及降伏強度為相同合金鍛件的 90%、持久應力破斷能力提高 25°C、低週疲勞壽命提高 2 倍、高週疲勞壽命提高 5-14 倍 |
| 美國冶金材料<br>研究所        | In713LC<br>Mar-M246 | ASTM2-3 級<br>(0.12-0.18mm)  | 降伏強度增加 69MPa，低週疲勞壽命提高 2-4 倍，疲勞潛變壽命和熱疲勞性能得到改善                       |

## 2-4 晶粒大小對機械性質的影響

細晶鑄造技術對於改善超合金鑄件之機械性能極為重要，以下則針對文獻記載晶粒大小對於超合金機械性能的影響進行闡述。

### 2-4-1 晶粒大小對拉伸性質的影響

Chang 等人[56]指出，Controlled Grain Structure(CGS)之材料比傳統鑄造之材料具有較佳之抗拉強度及降伏強度，但是在延性方面則較傳統鑄件要來的低。這差異是由於晶粒大小不同而造成 Laves'相等有害相、MC 碳化物及強化析出相的大小、分佈不同所造成。在小晶粒內的 Laves'相比在大晶粒內的 Laves'相要來得細小，可減少對強度的影響。此外，在小晶粒內的 MC 碳化物亦較在大晶粒內的 MC 碳化物要來得細小且分離，因此更能阻礙差排的移動而增加強度。至於細晶鑄件之延性要比大晶粒鑄件要來得差，主要是因為小晶粒鑄件大多利用快速固化而得；而快速凝固易造成微縮孔的產生而造成延性的降低。因此，在許多文獻[2,42-46,50,57-58]中提到細晶鑄件經熱均壓處理可改善微縮孔對機械性能所造成的負面影響。

文獻[59-61]中提到在無其他主導的強化機構時，晶粒大小和強度之間的關係遵循 Hall-Petch 方程式

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}$$

其中  $\sigma_y$  為降伏強度， $d$  為晶粒大小。在 Bhatti 等人[62]的研究報告中提到，由於超合金強化機構相當複雜，因此 Hall-Petch 方程式可考慮成

$$\sigma_y = (\sigma_0 + \sigma_s + \sigma_p + \sigma_d + \dots) + k_y d^{-1/2}$$

其中  $\sigma_0$  為晶格強化， $\sigma_s$  為固溶強化， $\sigma_p$  為析出強化， $\sigma_d$  為差排作用。

由 Hall-Petch 方程式可以清楚看出隨著晶粒細化，降伏強度變大。

Howmet 公司 G.K. Bouse 等研究了細晶鑄造技術對 IN-718 鑄件和鍛件室溫拉伸性能的影響，結果顯示細晶鑄件經熱均壓處理後，拉伸降伏強度及抗拉強度均比普通鑄件要好，而在降伏強度方面甚至可以比鍛壓件好，詳如表 2-3[43]所示。



表 2-3 IN-718 鑄件和鍛件室溫拉伸性能的比較[43]

| 製程                    | 熱均壓溫度<br>(F) | UTS<br>(ksi) | 0.2%YS<br>(ksi) | 延伸率<br>(%) | 斷面縮減率<br>(%) | 晶粒平均尺寸<br>(mm) |
|-----------------------|--------------|--------------|-----------------|------------|--------------|----------------|
| Microcast-X<br>(微細鑄造) | 2050         | 170-186      | 143-159         | 7-24       | 12-29        | 0.07           |
| 普通鑄造                  | 2050         | 134-147      | 118-123         | 14-21      | 23-34        | 4              |
| 普通鑄造                  | 2125         | 139-156      | 120-138         | 11-22      | 26-27        | 4              |
| 鍛壓件                   | —            | 190-192      | 151-155         | 31-33      | 46-52        | 0.06           |

## 2-4-2 晶粒大小對潛變性質的影響

當材料處在長時間受到彈性限度以下的應力作用時，所產生的永久變形，稱為塑性變形。而在固定應力、溫度下，也會隨時間增加而產生永久變形的現象稱為潛變(Creep)[63]。而潛變現象不僅會發生在固定負荷之條件下，在非固定負荷的操作下亦可能發生潛變現象。

在潛變壽命曲線中，可分為三個階段，如圖 2-6[64]：第一階段為初始潛變(Primary Creep)。首先會產生應變率從非常大的初始值快速下降，也就是曲線斜率隨著時間的增加而減小，因為在高溫下原子活動力較強，所以晶界會比在室溫下較鬆散，較容易產生滑動，但滑動距離比在室溫下短。

第二階段為次級潛變(Secondary creep)或穩態潛變(Steady state creep)。在此階段的斜率變成線性，這時通常是最長時間潛變階段。因此在此階段會有兩種現象發生(1)應變硬化，會降低潛變率；(2)應力逐漸上升，會發生潛變速率會增加及應變軟化的現象。由於發生這兩種現象的結果使得此階段的潛變斜率為定值。

第三階段為三次潛變(Tertiary Creep)，由於上述平衡無法無限地持續進行，尤其當試片開始進行頸縮(Necking)時，最後會達到因應變軟化大於應變硬化，導致潛變速率增加。若為高應變過程，此階段的流變過程會變得更劇烈，因此變形變快，最後產生斷裂；若為低應變速率時，末期應變速率的增加，使晶界處引起微裂，導致內應力趨於集中的現象。

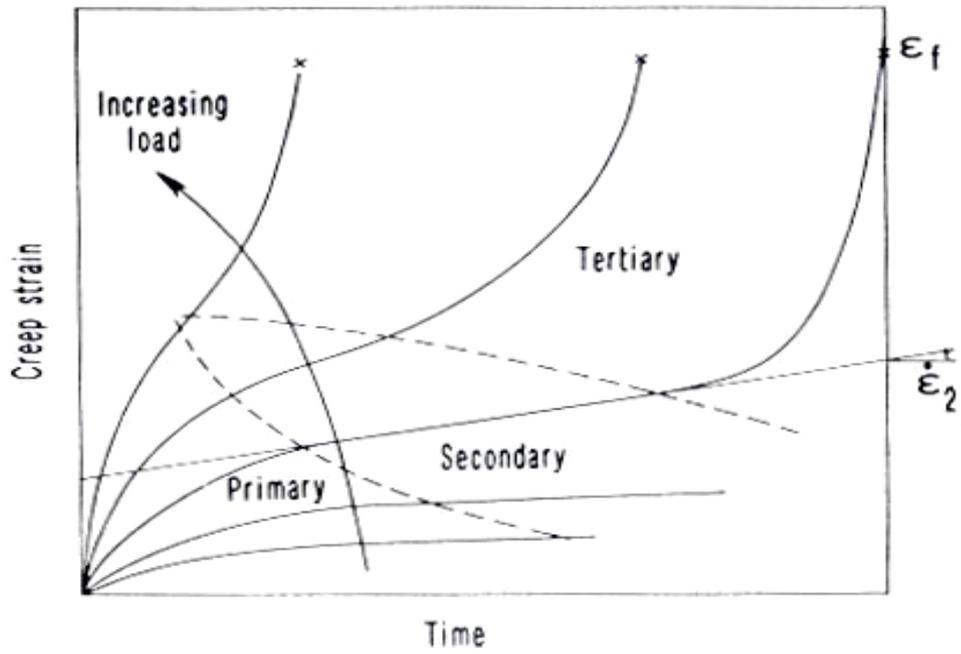


圖 2-6 潛變曲線示意圖[64]

超合金的潛變性能與許多顯微組織有關，如 $\gamma'$ 析出強化相的體積分率、形態及晶格失調度、碳化物的形態、晶粒尺寸及形狀等都是影響潛變性能的重要因素。

一般而言，晶粒越大有利於抗潛變性能的提升，晶粒越小則對於潛變壽命有所損害；但是此情況則需視所承受的溫度及應力而有所差別，隨著潛變變形機構的不同則對於晶粒大小的需求亦有所不同。

從潛變破壞的機構而言，Asbby 歸納出主要機構有(1)差排滑移(Dislocation Glide)及差排爬升(Dislocation Climb)；(2)晶界擴散及體擴散；(3)雙晶變形等等(圖 2-7[61])[62]。至於何種機構主導潛變破壞，則與合金成份、溫度、應力大小、潛變速率及晶粒大小有關。在文獻[56,65]中提到，超合金在較低溫度及較高應力條件下，細小的晶粒具有較佳的潛變強度；而在較高溫度條件下，較大的晶粒尺寸則具有較佳的潛變強度。主要原因是低溫高應力的條件下對超合金而言，大都屬於差排滑移所主導的機構，粗晶因晶界較少，阻擋差排滑移的效果較差，所以造成潛變強度較差；在高溫低應力下，由於主導的潛變機構是差排爬升，差排是藉由晶界進行爬升，此時粗晶反而較能阻止差排的爬升，因此具有較佳的潛變強度。此外，Richard 發現，於中低溫度時，破斷壽命和抗潛變性能隨鑄件厚度與晶粒尺寸之比值升高而增加[66]。

因此，對超合金鑄件而言，控制晶粒大小必須適中，晶粒尺寸的大小必須配合鑄件工作的條件，才能得到最佳的潛變性能。

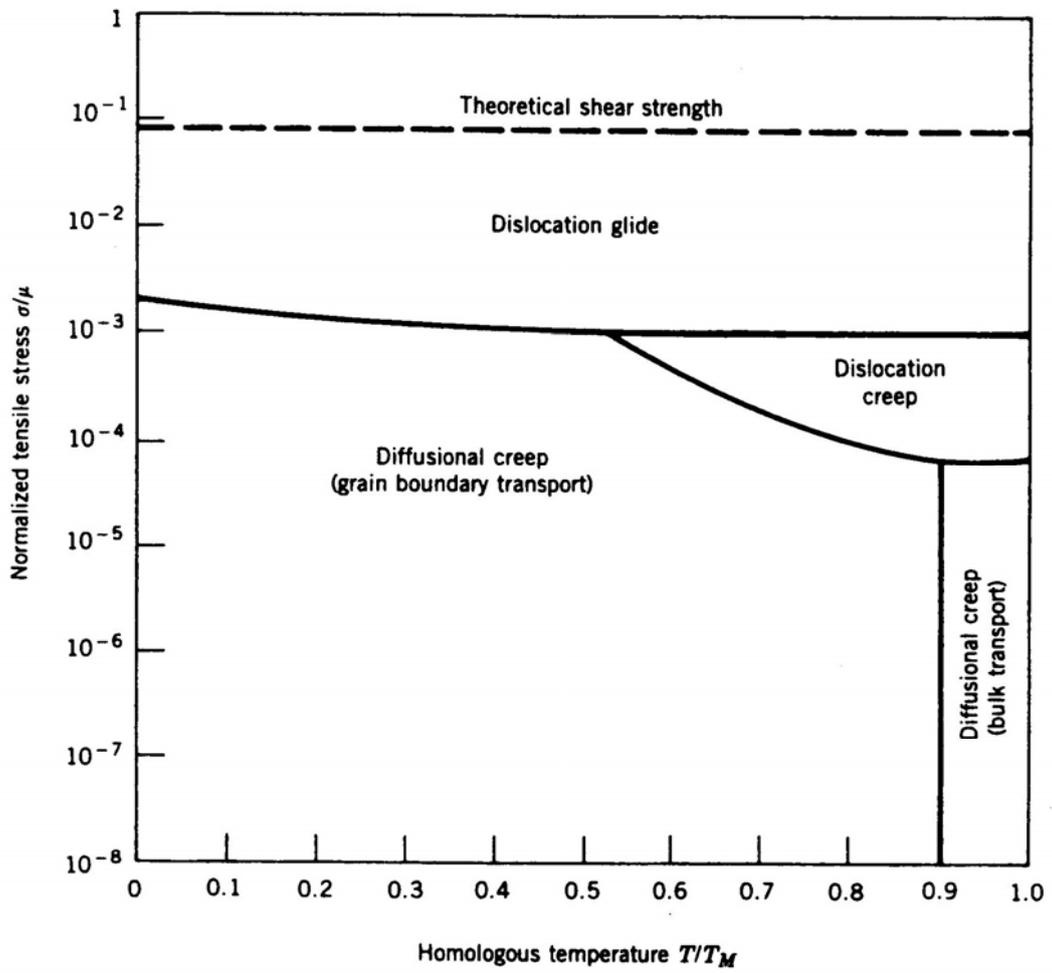


圖 2-7 純鎳潛變變形圖(Creep Deformation Map)[61]

## 2-5 熱均壓介紹

### 2-5-1 熱均壓原理簡介

熱均壓製程發展於 70 年代，一開始被用於高強度粉末冶金工件的製作，熱均壓製程可使金屬工件達到高緻密度及均勻性的效果，並可得到細小緻密的晶粒組織及較佳均向性之機械性質[67-68]，可應用於航太產業及工具鋼市場。

熱均壓製程係利用高溫及高壓力，在一個封閉的容器內使工件材料密度緻密，通常熱均壓設備採用鉬電阻加熱，再由高壓空壓機打入氣體達到高壓效果。熱均壓設備使用之氣體為惰性氣體，一般以氬氣(Ar)為介質，同時對工件加熱及加壓，由於壓力是由四面八方均勻施加(故稱之為「均壓」)在工件任一表面，藉以消除如鑄件內部之孔洞、缺陷，及增加成型金屬、陶瓷、粉末實型等之緻密性，熱均壓製程中並沒有形狀及尺寸的限制，可使材料性質達到最佳化。

典型商用熱均壓設備溫度可達 2000°C，壓力則可達 2000bar[69]。熱均壓製程目前在國外已廣泛被應用消除鑄件缺陷，如：縮孔、氣孔、夾雜物及合金偏析等，可有效提高鑄件之機械性能。過去 10 年來，熱均壓已成為商業應用上的一項可靠性製程，熱均壓的基本意義為『對工件同時施以均勻的熱量及氣體壓力，此壓力在工件任一方向均相同，且過程中必須精確控制溫度與壓力變化』。

熱均壓製程應用在金屬工件主要用途分為三大類，說明如下：

- (1)鑄件：改善鑄件內部的微縮孔等缺陷的存在，提升鑄件的機械性質。
- (2)粉末冶金工件：提高工件之緻密度，改善強度、延展性及疲勞壽命。
- (3)擴散接合：針對形狀複雜或異質之工件進行焊接及接合。

一般而言，經熱均壓製程所生產之金屬工件具有許多的優點，包括改善耐磨耗性、韌性、硬度及加工性等，更均勻的熱處理反應、改善因熱處理所造成的尺寸改變、更有效率的放電加工性。這些特性使工件能容易成為具有更長的使用壽命、較佳的耐疲勞性、及較堅韌特性的零件。

### 2-5-2 熱均壓設備簡介

熱均壓設備發展初期由於溫控精準度、艙體熱對流控制、隔熱效果及加壓用壓縮機之限制，再加上傳統熱均壓設備冷卻速率太慢，造成生產量大大降低，使得熱均壓製程的發展及使用受到極大之限制。近代熱均壓系統，經由快速冷卻速率而使生產量增加，進一步改善了傳統熱均壓設備在冷卻方面的限制。目前熱均壓設備在系統內含有一個對流裝置，通常在爐體基部以使氣體流通，冷卻速率可控制在在  $1\sim 1000^{\circ}\text{C}/\text{min}$  之間，冷卻時藉由風扇將一部份循環的氣體送至隔熱層的外部，以達到均勻之快速冷卻效果[70]。

本研究採用比利時 EPSI 公司所生產製造的商用熱均壓設備，如圖 2-8 所示。此熱均壓設備最大裝載容量可達 300 公斤以上，最高溫度為  $1300^{\circ}\text{C}$ ，壓力則可達 1962bar，艙體為直徑 486 mm，高度 560 mm，是目前國內工作空間最大之熱均壓設備。

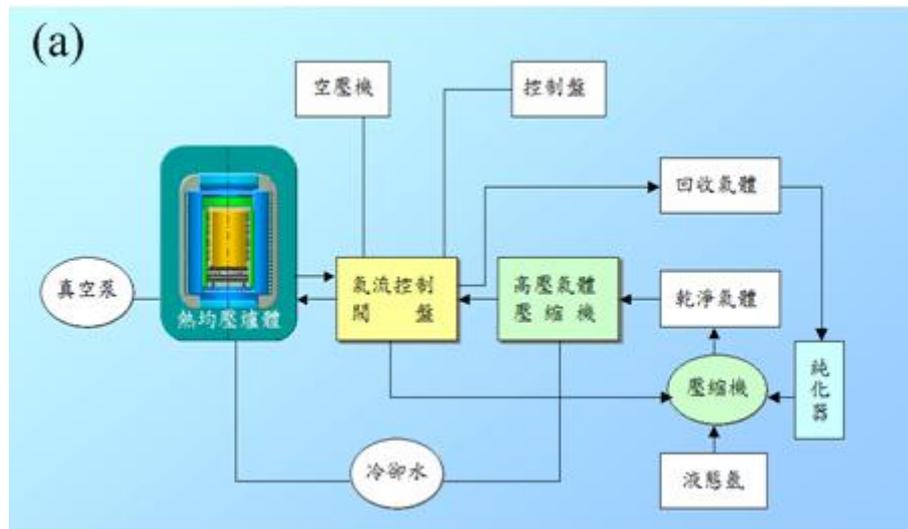


圖 2-8 (a)熱均壓設備示意圖(b)EPSI 商用熱均壓設備照片

熱均壓設備包括多項重要系統組成，分別簡述如下：

- (1) 控制系統：目前熱均壓設備幾乎都是採用全自動的電腦控制，對於加熱加壓與冷卻均可完全自動化，但實際操作時，由於相當高的壓力與溫度，基於安全考量仍須隨時有人監控。
- (2) 加壓系統：一般以特殊的高壓壓縮機作為氣體的增壓系統，過程中約有90%的氣體可回收，為了避免回收氣體純度造成污染，一般會加裝回收氣體純化系統。
- (3) 加熱系統：熱均壓設備加熱系統依不同之加熱元件可分為三種：1. 氧電阻(Oxygen resistant)加熱方式，加熱溫度可達  $1200^{\circ}\text{C}$ ；2. 鉬電阻加熱(Molybdenum heating)，溫度可達  $1450^{\circ}\text{C}$ ；3. 石墨加熱(Graphite heating)，溫度則可達  $2000^{\circ}\text{C}$ ，甚至更高溫度。本研究所採用之熱均壓設備，則利用鉬電阻加熱，其最高溫度可達  $1300^{\circ}\text{C}$ 。
- (4) 壓力容器(Pressure Vessel)：係熱均壓設備中最關鍵之一環，如何避免壓力容器在極高的溫度及壓力下發生爆裂危害相當重要，是整個設備中安全性考量最重要的部份。
- (5) 氣體：熱均壓設備的壓力介質為氣體，一般以氫氣、氮氣或氦氣為主，但就安全與成效考量，通常使用氫氣。
- (6) 冷卻系統：一般以熱交換方式作為冷卻系統之設計，由於快速的冷卻有助於縮短熱均壓週期時間，可節省成本，因此多數的熱均壓設備製造商均朝此一方向努力開發。

(7) 缺氧偵測器統：一般而言，熱均壓製程所採用之氣體為氬氣，在製程中氬氣極有可能因各種因素發生外洩的現象，進而造成人員發生缺氧危害。因此，熱均壓實驗室要求必須設置缺氧偵測系統，以利於缺氧發生第一時間獲得警訊，採取必要之危害處理，避免人員之傷亡。

### 2-5-3 熱均壓對微縮孔的影響

利用縮短凝固時間所得到的細晶鑄件，在澆鑄後熔融金屬液靠近陶模邊緣的部份會先固化，此時整體之體積已固定，而在陶模中心的金屬液較慢凝固，由於凝固會產生體積之收縮，因此會有微縮孔產生，而這些縮孔的存在往往造成鑄件延伸率的降低[41]，而無法達到規範之要求，因此限制了鑄件的應用。為了改善微縮孔所造成的延伸率偏低，可利用熱均壓來消除微縮孔進而改善延伸率[2,42-46,50,57-58]。熱均壓消除微縮孔的機構包含潛變(Creep)及擴散(Diffusion)兩階段，藉由熱均壓的過程中均方向性的高溫及高壓氣體作用，可使大部份的微縮孔產生閉合效應。

由於熱均壓處理溫度為合金之固溶溫度，緩慢的冷卻速率會造成鑄件顯微組織的粗化，會造成其他機械性能的下降；因此在熱均壓處理後，必須再進行固溶及時效處理，使合金之顯微組織溶回後再析出，以恢復原本之性質。

### 第三章 研究方法及進行步驟

本研究進行步驟包含試桿製備、成份分析、熱均壓及熱處理、顯微組織觀察及定量金相分析、熱性質分析、機械性能測試及破壞模式分析等，整體實驗流程如圖 3-1 所示，各製程詳細說明如下：

#### 3-1 試桿製備

本研究所採用之試桿係以精密鑄造(Precision Casting)方式獲得，試桿之製備程序包括陶模製作及真空澆鑄等製程。

陶模製作流程是先以射蠟機射出蠟桿，再將蠟桿進行蠟模組樹；將完成組樹之蠟模進行浸漿、淋砂、乾燥等工作。陶模所採用之面層漿材料為  $ZrO_2$  膠液加  $ZrO_2$  砂，再以馬來漿加馬來砂為被層；面層漿中並添加晶粒細化劑氧化鈷，以便在澆鑄時與熔融金屬反應，迅速產生大量晶核而細化晶粒。陶模於浸漿、淋砂、乾燥等六層半後以高壓蒸汽脫蠟，並經過高溫燒結，即完成陶模製作。

接著進行真空澆鑄，以美國 Cannon-Muskegon 公司所熔配之 CM-681LC 超合金鑄錠，經真空精密鑄造爐重熔後澆鑄成試桿，試桿形狀及尺寸如圖 3-2 所示。本研究為獲得細晶試桿，採用微細鑄造製程，澆鑄溫度控制在  $1380^\circ\text{C}$ 。澆鑄前先將陶模以  $1100^\circ\text{C}$  進行預熱 1 小時後送入爐體內，再利用石墨加熱圈將陶模加熱後，進行真空澆鑄，爐體真空度為  $3\sim6 \times 10^{-3}$  torr。

本研究第二部份研究之主題為探討碳元素之添加對微細鑄造 CM-681LC 超合金顯微組織及機械性能之影響，此部份之試桿於 CM-681LC

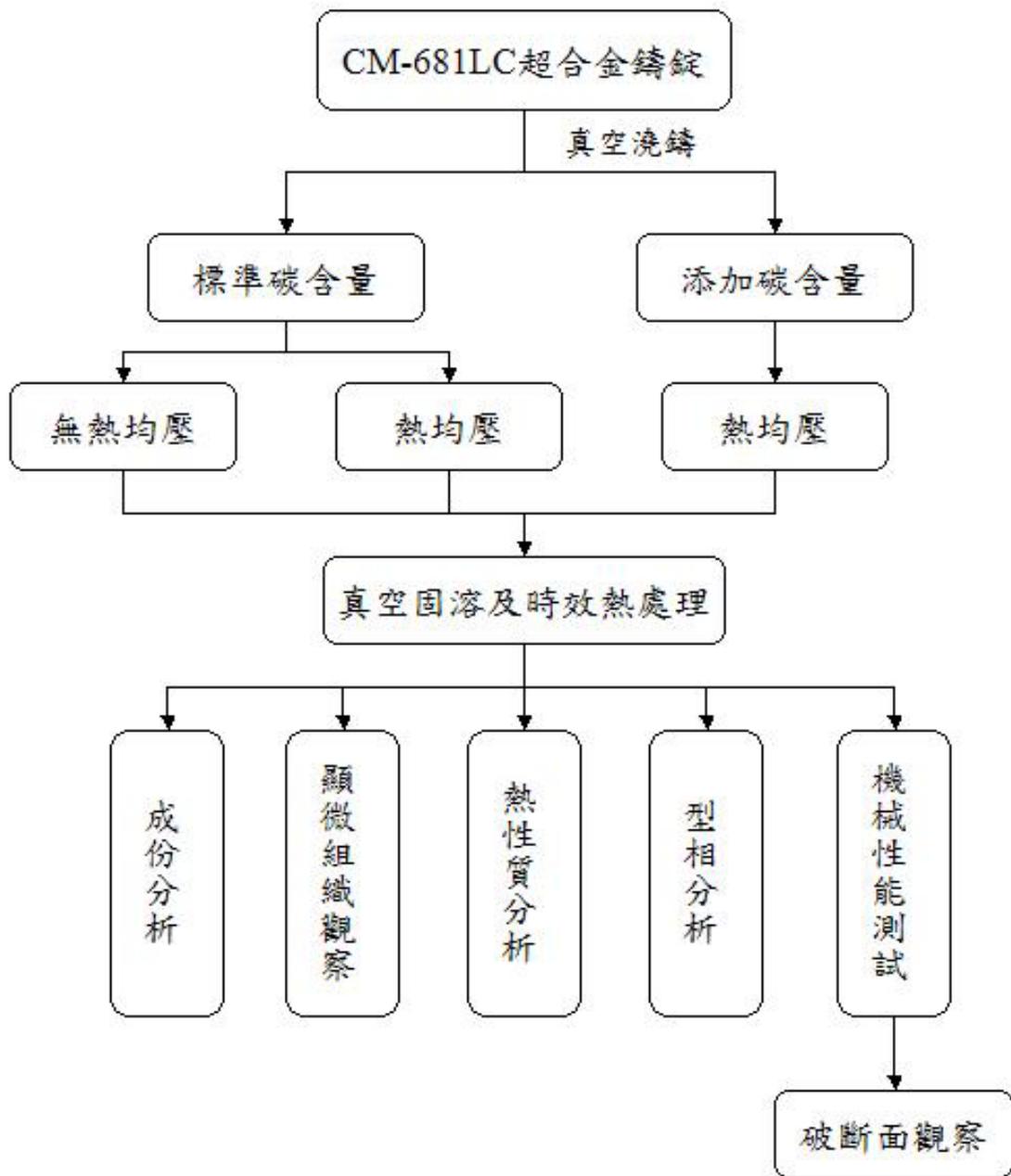


圖 3-1 實驗流程圖

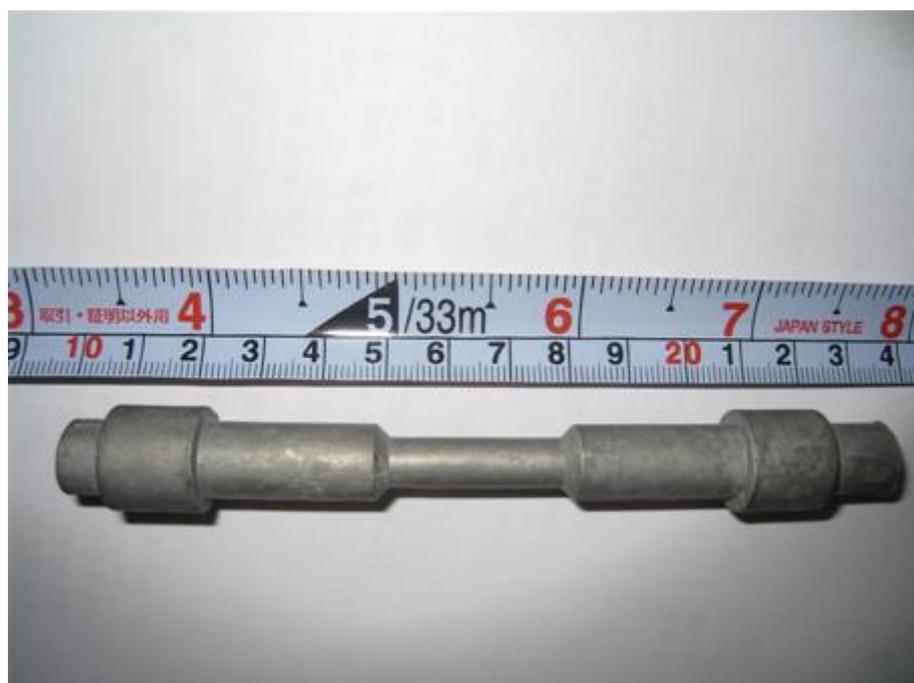


圖 3-2 本研究微細鑄造製程所獲得之試桿照片

超合金鑄錠重熔時同步添加碳元素以獲得不同碳含量之細晶試桿。

### 3-2 成份分析

CM-681LC 超合金鑄錠經真空精密鑄造爐重熔後澆鑄成細晶試桿，以火花發射光譜儀(spark emission spectroscopy)分析其成份。碳含量則以碳硫分析儀(carbon-sulphur analyzer)進行分析，以確定各爐次之碳含量。

### 3-3 熱均壓及熱處理

#### 3-3-1 熱均壓處理

本研究以微細鑄造技術所獲得之細晶試桿，由於冷卻速率加快且熔融合金的凝固收縮，會在鑄件中產生微縮孔，為避免因為微縮孔對超合金鑄件之機械性質造成負面之影響，試桿於機械性質測試前需進行熱均壓處理，以消除快速凝固所產生之微縮孔。本研究採用之熱均壓處理條件為 1185 °C / 175.2 MPa / 5 小時[1]，其升溫及升壓曲線如圖 3-3 所示，使用的氣體為純氬氣，恆溫恆壓後以氣冷方式冷卻至室溫。經熱均壓後之試桿需再施以固溶及時效熱處理，以控制其顯微組織。

#### 3-3-2 熱處理

本研究採用熱處理條件為：1185°C/4 小時真空固溶處理，以氬氣冷卻至室溫，隨後進行 1038°C/2 小時真空時效處理，以氬氣冷卻至室溫，再以 871°C/20 小時真空二次時效處理[1]，以爐冷方式冷卻至室溫，熱處理曲線如圖 3-4 所示。

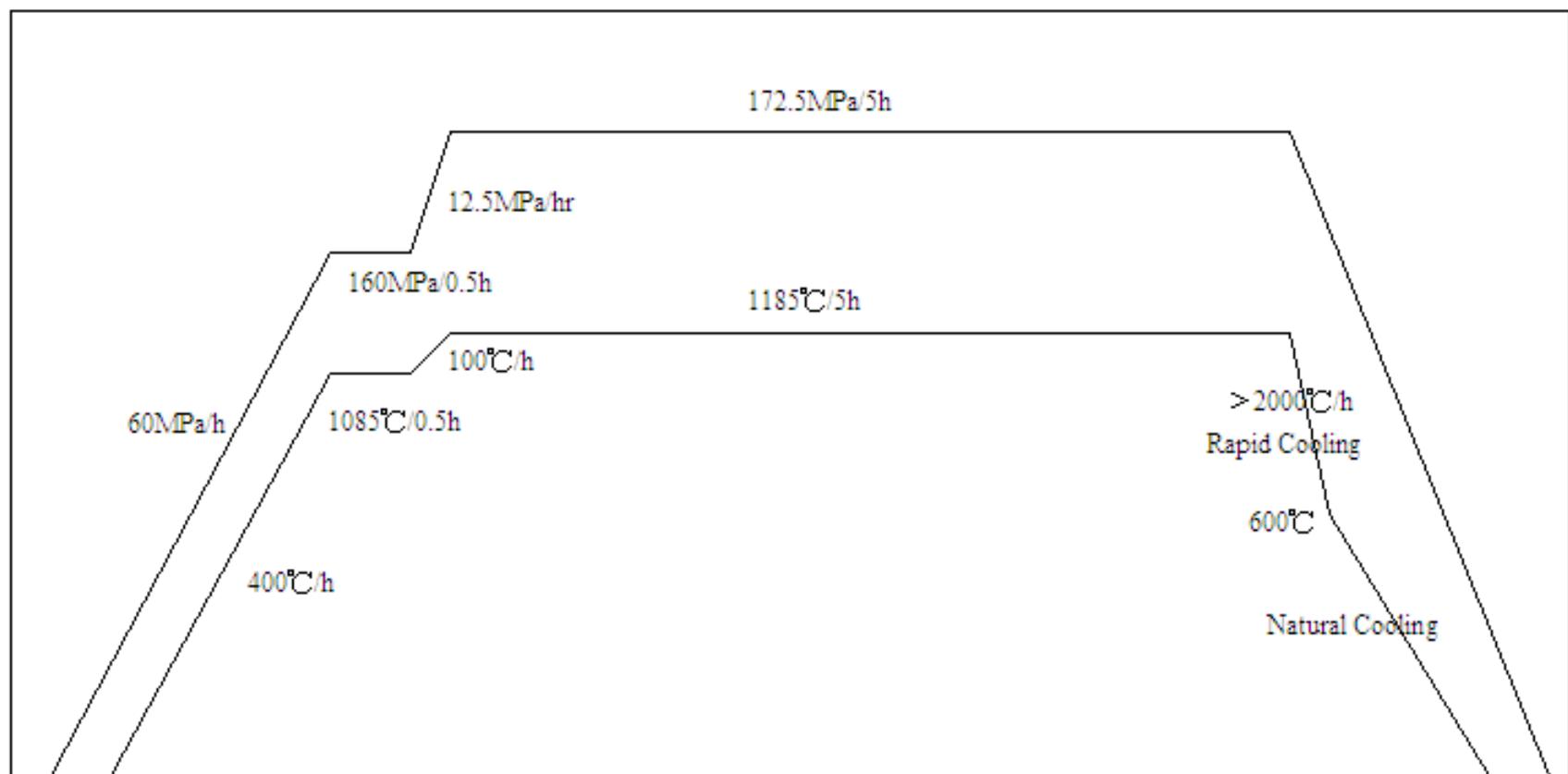


圖 3-3 熱均壓製程升溫升壓曲線圖

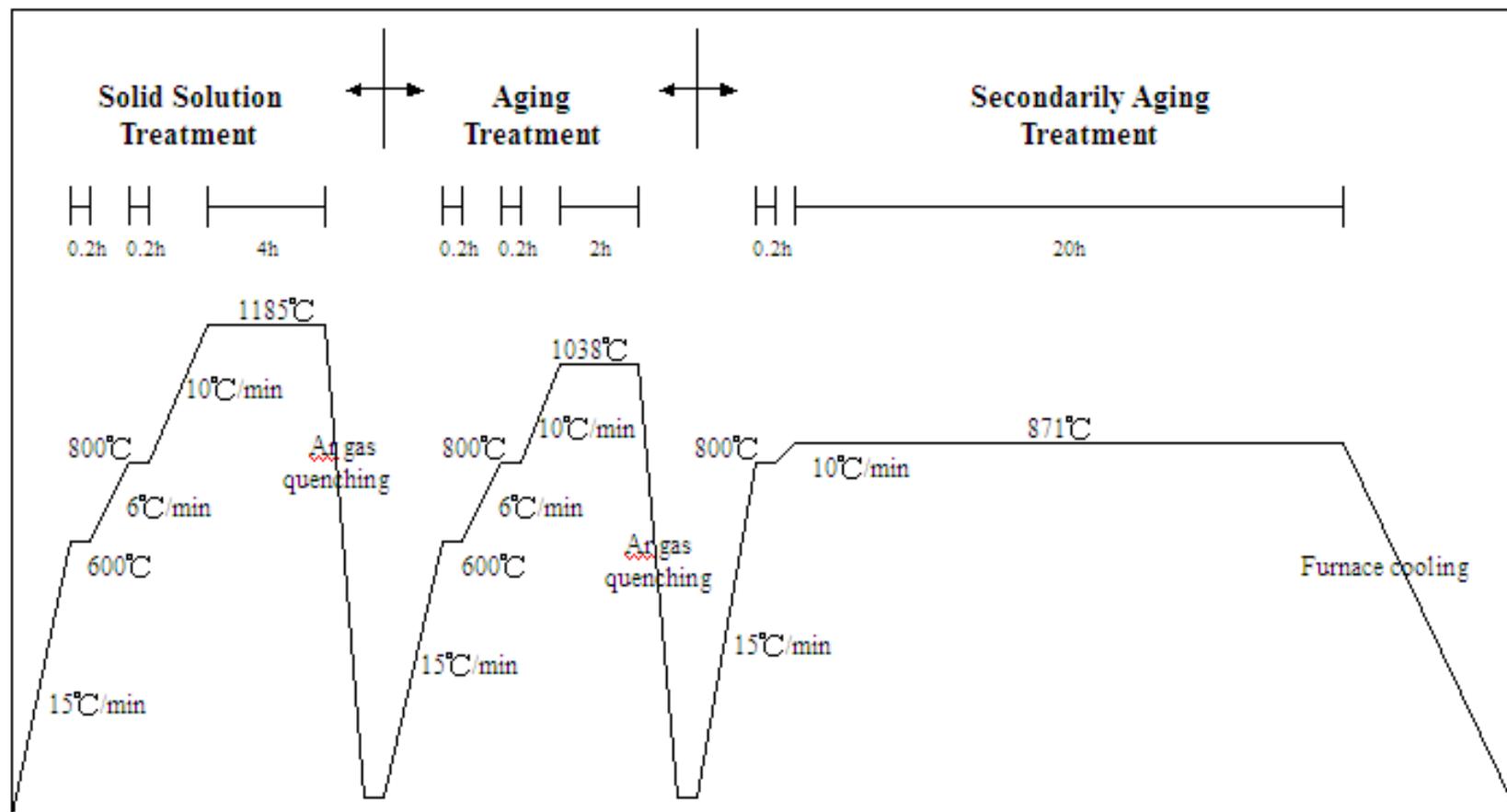


圖 3-4 熱處理曲線圖

試桿經熱處理後，表面無法避免氧化層的存在，須利用車床將氧化層去除，再以粗、細砂紙將刀痕磨光後再進行機械性質測試，以確保測試數據之準確性。

### 3-4 顯微組織觀察及定量金相分析

#### 3-4-1 顯微組織觀察

本研究以光學顯微鏡(Optical Microscope, OM)及掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)觀察熱均壓前後及不同碳含量之細晶 CM-681LC 超合金顯微組織，晶粒大小之計算是採用截線法，另以 EDS 進行各種析出物定性及半定量分析，本研究常用元素與 X-ray 能量對照表如表 3-1。本研究所使用之腐蝕液為 30 ml lactic acid + 10 ml HNO<sub>3</sub> + 5 ml HCl，腐蝕時間為 10 秒。



#### 3-4-2 定量金相分析

本研究為探討熱均壓及不同碳含量對微細鑄造 CM-681LC 超合金微縮孔及顯微組織之影響，以 LECO 2000 影像分析儀針對熱均壓前後及不同碳含量之試片進行碳化物的面積分率(Area Fraction)、顆粒大小及長軸與短軸比(Aspect Ratio)量測。此外，亦針對微縮孔及 $\gamma$ - $\gamma'$ 共晶相的面積分率作定量分析。試片經研磨及拋光後，在光學顯微鏡下以 200 倍的放大倍率，任意取樣 100 個位置，進行定量金相分析及統計，以綜合研判熱均壓及不同碳含量對微細鑄造 CM-681LC 超合金微縮孔及顯微組織之影響。

表 3-1 本研究常用元素與 X-ray 能量對照表

單位：keV

|    | $K_{\alpha}$ | $K_{\beta}$ | $L_{\alpha}$ | $L_{\beta}$ | $L_{\gamma}$ | M     |
|----|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------|
| C  | 0.282        | -           | -            | -           | -            | -     |
| Al | 1.487        | -           | -            | -           | -            | -     |
| Ti | 4.508        | 4.931       | 0.452        | 0.458       | -            | -     |
| Cr | 5.411        | 5.947       | 0.571        | 0.581       | -            | -     |
| Co | 6.925        | 7.649       | 0.775        | 0.790       | -            | -     |
| Ni | 7.472        | 8.265       | 0.849        | 0.866       | -            | -     |
| Mo | 17.443       | 19.633      | 2.293        | 2.395       | 2.623        | -     |
| Hf | 55.382       | 63.562      | 7.898        | 9.021       | 10.514       | 1.645 |
| Ta | 57.106       | 65.556      | 8.145        | 9.341       | 10.892       | 1.710 |
| W  | 58.864       | 67.586      | 8.396        | 9.670       | 11.283       | 1.775 |

此外，本研究於添加碳含量後，針對晶界上碳化物之定量金相分析，係採用人工計算方式去分辨 MC (1 to 5  $\mu\text{m}$ ) and  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  (0.2 to 0.8  $\mu\text{m}$ ) 碳化物，取樣位置為沿著晶界連續拍照，放大倍率為 2000 倍，為求定量金相分析之精確，所取樣的碳化物數量超過 100 個以上。

### 3-4-3 碳化物型式分析

本研究利用高解析穿透式電子顯微鏡(High Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM)，分析 CM-681LC 超合金中晶界碳化物型式，所採用的儀器為 JEOL 400CX 型穿透式電子顯微鏡，加速電壓為 400kV。電解腐蝕之腐蝕液為 90%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 10%  $\text{HClO}_4$ ，腐蝕液溫度為  $-23^\circ\text{C}$ ，電壓為 50kV，電流為 0.8A，腐蝕時間為 10 秒鐘。



### 3-5 熱性質分析

本研究為瞭解不同碳含量對微細鑄造 CM-681LC 超合金試桿熱性質之影響，以示差掃描卡計(Differential Scanning Calorimetry, DSC)針對不同碳含量之試片進行熱性質分析，分別量測不同碳含量試片之熔點。

### 3-6 機械性能測試

#### 3-6-1 拉伸測試

本研究針對熱均壓前後及不同碳含量之微細鑄造 CM-681LC 超合金試桿做拉伸性能測試，測試溫度分為室溫、 $427^\circ\text{C}$ 、 $760^\circ\text{C}$ 及  $982^\circ\text{C}$ ，所使用的儀器為 Instron 1125 汎能試驗機。拉伸試驗試桿尺寸直徑為 6.35mm，長度

為 25.4mm，測試之應變速率為  $0.005\pm 0.002/\text{min}$ ，夾頭速率在降伏前為 0.5 mm/min，降伏後為 2 mm/min，以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  之升溫速率升溫至測試溫度時保溫 30 分鐘後於大氣環境下進行測試，分別量測抗拉強度(Ultimate Tensile Strength, UTS)、降伏強度(Yield Strength, YS)及延伸率(Elongation)，其中降伏強度係以 0.2 % Offset 求得，延伸率則以標距長度 25.4 mm 求得。

### 3-6-2 潛變測試

潛變試驗試桿尺寸直徑為 6.35mm，長度為 25.4mm，測試條件為  $982^\circ\text{C}/200\text{MPa}$ ，所使用儀器為 ATS 2330 潛變試驗機(Applied Test Systems Inc.)，升溫至  $982^\circ\text{C}$  時保溫一小時後加上負荷，量測其在高溫低應力( $982^\circ\text{C}/200\text{MPa}$ )之應力破斷壽命及斷裂後之延伸率、穩態潛變速率(Steady State Creep Rate)等。



### 3-7 破斷面觀察

為瞭解熱均壓前後及不同碳含量之微細鑄造 CM-681LC 超合金試桿在不同測試條件下之拉伸及潛變破斷原因及破壞模式，本研究以掃描式電子顯微鏡，進行破斷面及斷面縱切面觀察，並配合 EDS 做定性及半定量分析，以研判其破壞模式。

## 第四章 實驗結果

本研究針對微細鑄造 CM-681LC 超合金較佳製程及合金成份進行研究探討，主要分為兩大部份：第一部份為探討熱均壓對微細鑄造 CM-681LC 超合金顯微組織及機械性能之影響；第二部份為探討為碳含量對微細鑄造 CM-681LC 超合金顯微組織及機械性能之影響，以下則針對兩部份實驗結果進行闡述。

### 4-1 熱均壓對微細鑄造 CM-681LC 超合金顯微組織及機械性能之影響

#### 4-1-1 成份分析

CM-681LC 超合金鑄錠經過真空鑄造爐重熔，以變化澆鑄溫度之微細鑄造技術澆鑄成細晶試桿，採用火花發射光譜儀進行成份分析，表 4-1 為鑄錠及試桿主成份分析結果，各成份均符合規範值要求。

#### 4-1-2 顯微組織觀察

微細鑄造 CM-681LC 超合金經熱處理後之顯微組織如圖 4-1(a)所示，主要包括 $\gamma$ 相基地、 $\gamma'$ 析出強化相、 $\gamma$ - $\gamma'$ 層狀共晶組織及碳化物等。

在 CM-681LC 超合金中， $\gamma$  相基地元素除鎳外，尚包括其他固溶強化元素如鈮、鈿和鎢等，藉以達到固溶強化之效果。

$\gamma'$ 相是 CM-681LC 超合金中最主要的析出強化相，形狀為立方體形，屬  $L1_2$  超晶格結構，其化學式為  $Ni_3(Al,Ta,Ti)$ ，均勻析出在基地上。CM-681LC 超合金由於特殊之合金設計，在適當熱處理條件下，其 $\gamma'$ 相的體積分率可高達 70vol%，相較於傳統鎳基超合金而言，其 $\gamma'$ 相之體積分率明顯較高，因

表 4-1 CM-681LC 超合金鑄錠及試桿成份分析結果

單位：wt %

| 元素 | 規範值         | 鑄錠成份值 | 試桿成份值 |
|----|-------------|-------|-------|
| Cr | 5.0~6.0     | 5.3   | 5.5   |
| Co | 9.0~9.5     | 9.3   | 9.3   |
| Mo | 0.3~0.7     | 0.52  | 0.51  |
| W  | 8.0~9.0     | 8.4   | 8.4   |
| Re | 2.8~3.1     | 2.8   | 2.9   |
| Ta | 5.9~6.3     | 6.15  | 6.1   |
| Al | 5.6~6.0     | 5.52  | 5.71  |
| Ti | 0.05~0.25   | 0.15  | 0.16  |
| Hf | 1.1~1.8     | 1.5   | 1.49  |
| C  | 0.10~0.12   | 0.11  | 0.11  |
| B  | 0.01~0.024  | 0.020 | 0.019 |
| Zr | 0.011~0.020 | 0.012 | 0.012 |
| Ni | bal.        | bal.  | bal.  |

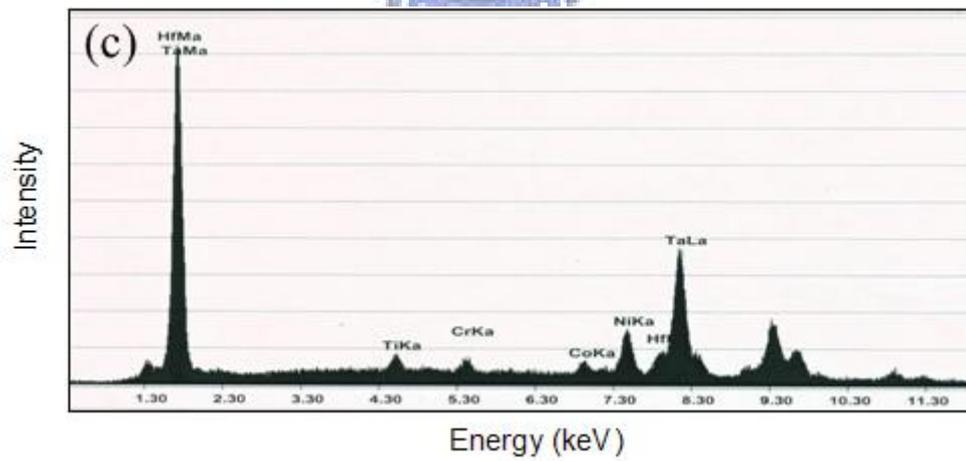
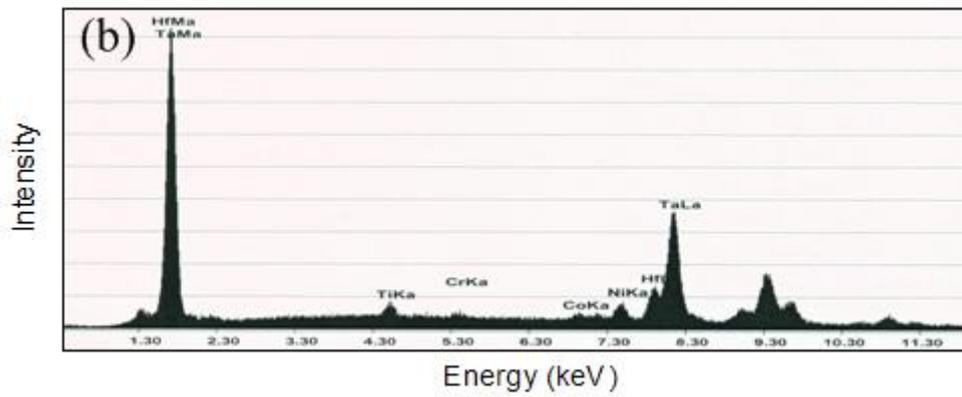
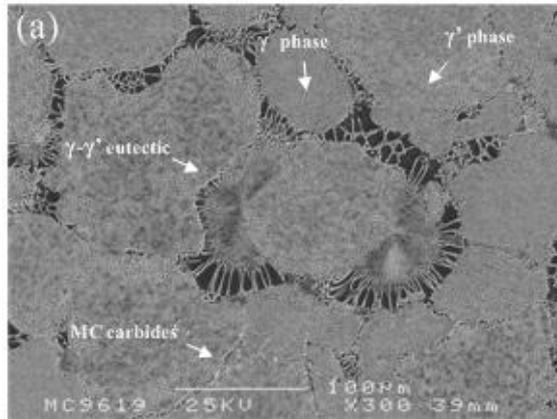


圖 4-1(a)未熱均壓 CM-681LC 超合金顯微組織 SEM 照片，(b)晶界上及(c)晶粒內碳化物 EDS 分析結果

此造成 CM-681LC 超合金具優異之機械性能。

CM-681LC 超合金中的碳化物主要可分為析出在晶界上及晶粒內之碳化物，以 EDS 定性分析檢測均含大量的鈮、鈦(圖 4-1(b)、圖 4-1(c))，屬於 MC 型的(Ta,Hf)C 碳化物。CM-681LC 超合金與一般鎳基超合金相較，含有較低的鈦含量及較高的鈮含量。較低的鈦含量可減少 TiC 碳化物析出，避免在熱處理後 TiC 碳化物之分解；較高的鈮含量可增加分散的 TaC 碳化物在晶界上析出。TaC 碳化物在熱處理後較能保持穩定，因此可維持較高的晶界強度及延性。

#### 4-1-3 澆鑄溫度對晶粒大小的影響

本研究採用控制澆鑄溫度之微細鑄造法藉以細化晶粒大小，結果顯示當過熱溫度下降時，具有細化晶粒之效果。一般而言超合金傳統精密鑄造之過熱溫度相當高(約 150°C)，所得之晶粒大小約數個 mm，其晶粒形狀為粗大的柱狀晶[2]；本研究採用微細鑄造法(過熱溫度約 30°C)可得到晶粒大小約為 80 $\mu$ m 之等軸細晶(如圖 4-2 所示)。由研究結果可知，藉由控制澆鑄參數之微細鑄造製程，採降低澆鑄溫度來降低溫度梯度，縮短凝固時間，達到晶粒細化之效果，使 CM-681LC 超合金試桿之晶粒大小有效地細化成等軸細晶。

#### 4-1-4 熱均壓對顯微組織的影響

微細鑄造 CM-681LC 超合金試桿由於凝固時間短，在試桿內部產生較多微縮孔(圖 4-3(a))，這些微縮孔往往分佈在樹枝晶間及晶界上，極易造成

合金的弱化，因此本研究藉由熱均壓處理來消除微縮孔，以降低微縮孔對合金機械性能之影響[2,42-46,50,57-58]；圖 4-3(b)為經熱均壓之 CM-681LC 超合金顯微組織，可看出微縮孔絕大部份已被消除。為確認熱均壓處理對消除微縮孔之效果，本研究以型相分析儀統計無熱均壓及經熱均壓之微細鑄造試桿微縮孔含量變化，分析結果如圖 4-4 所示。無熱均壓之試桿微縮孔面積分率為 0.2%，而經熱均壓之試桿微縮孔面積分率已大幅降低至 0.06%，證實熱均壓處理確實可大幅減少 CM-681LC 超合金微細鑄造試桿內部微縮孔含量。由於本研究所採用之熱均壓處理溫度為合金之固溶溫度 (1185°C)，於熱均壓時，在高溫停留長時間過程中造成顯微組織的粗化。圖 4-5(a)為無熱均壓試桿之  $\gamma'$  相形貌，屬立方體狀，而經熱均壓之試桿  $\gamma'$  相形貌如圖 4-5(b)，其尺寸明顯較大，形狀亦明顯變圓。然而，熱均壓造成顯微組織粗化之現象，對機械性能可能產生負面之影響，因此鑄件經熱均壓後，必須進行固溶及時效熱處理，使粗大的顯微組織回溶後再析出，藉以恢復鑄件本質的性能。

本研究針對無熱均壓及經熱均壓之微細鑄造試桿進行碳化物觀察，如圖 4-6 所示。圖 4-6(a)為無熱均壓 CM-681LC 超合金細晶試桿碳化物之 SEM 照片，其主要碳化物為骨架型及塊狀之碳化物析出於晶粒內及晶界上；圖 4-6(b)為經熱均壓 CM-681LC 超合金細晶試桿碳化物之 SEM 照片，與無熱均壓相較可發現，經熱均壓後晶界上碳化物有被細化之趨勢，且晶粒內仍有少量顆粒狀之碳化物，有關碳化物細化情形將於後續進一步分析探討。

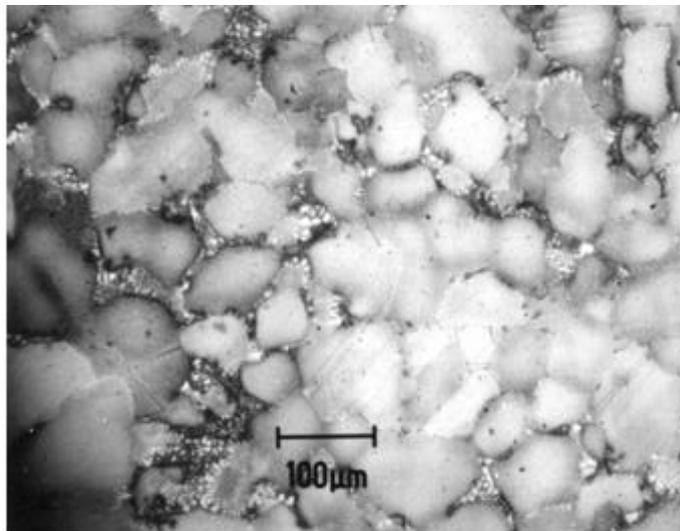


圖 4-2 微細鑄造之 CM-681LC 超合金晶粒大小(80  $\mu\text{m}$ )

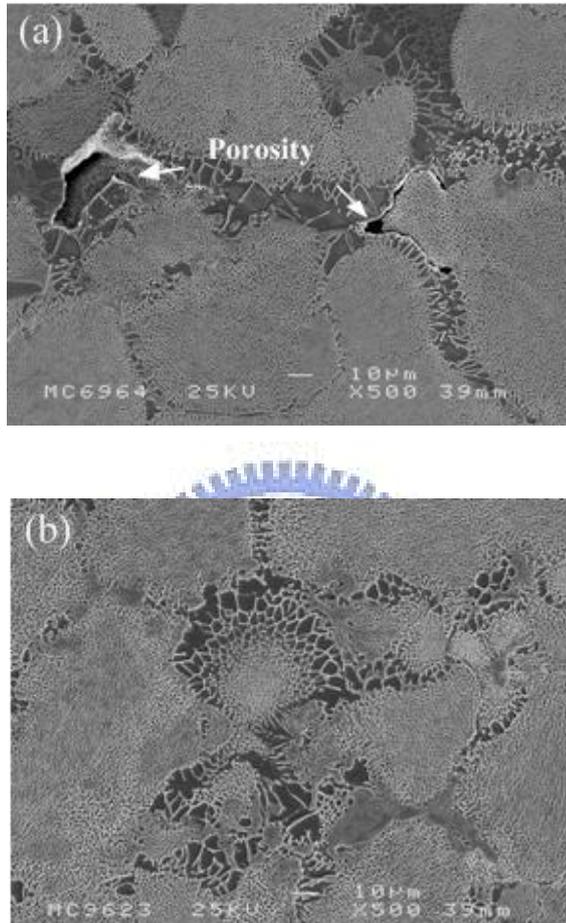


圖 4-3 CM-681LC 超合金細晶試棒微縮孔形貌(a)無熱均壓、(b)經熱均壓

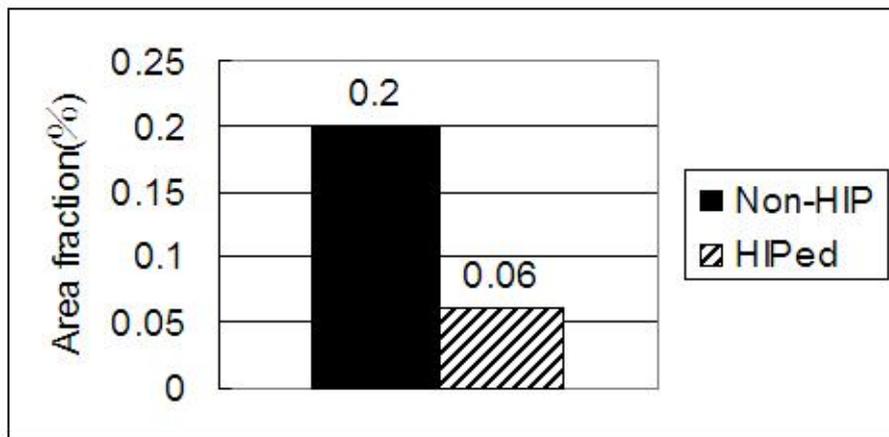


圖 4-4 熱均壓對 CM-681LC 超合金細晶試桿微縮孔面積分率之影響

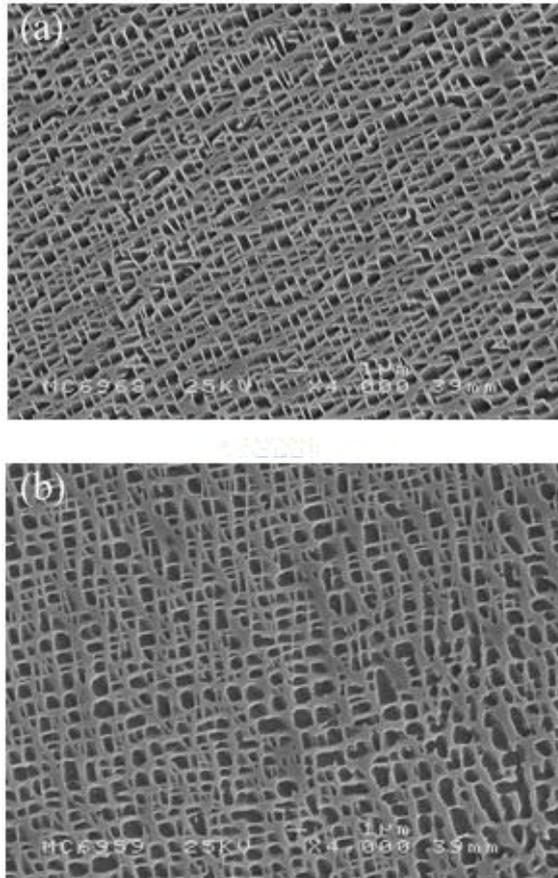


圖 4-5 CM-681LC 超合金細晶試桿 $\gamma'$ 相形貌(a)無熱均壓、(b)經熱均壓

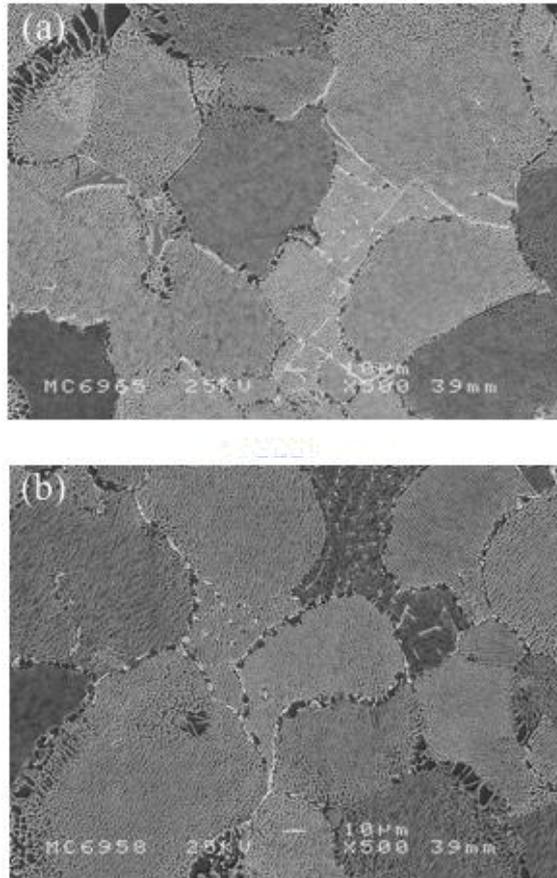


圖 4-6 CM-681LC 超合金細晶試桿碳化物形貌 SEM 照片(a)無熱均壓、(b)經熱均壓

本研究針對經熱均壓之細晶試桿晶界碳化物以 SEM 較大倍率觀察如圖 4-7(a)所示，經熱均壓細晶試桿之晶界碳化物呈現不連續且大小不等之顆粒狀，配合 EDS 分析可發現，此碳化物不再為富鈮、鈦之 MC 型碳化物(如圖 4-1(b)所示)，而是富鉻之  $M_{23}C_6$  碳化物，如圖 4-7(b)所示。本研究為確認此碳化物為  $M_{23}C_6$  碳化物，另以 TEM 進行此碳化物分析，圖 4-8 分別為明視野影像(Bright-field image)、暗視野影像(Dark-field image)及擇區繞射圖(Selected-area diffraction pattern)，由結果可證實此碳化物確實為  $M_{23}C_6$  碳化物。

此外，本研究亦針對無熱均壓及經熱均壓之微細鑄造試桿進行碳化物型相分析，量測碳化物平均長度、長短軸比及面積分率之差異，結果如圖 4-9 所示。由圖 4-9(a)、圖 4-9(b)之結果得知，經熱均壓之 CM-681LC 超合金，其碳化物平均長度可由  $16.79\mu\text{m}$  細化至  $12.84\mu\text{m}$ ，而長短軸比可由 1.96 變為 1.85，證實熱均壓確實有細化碳化物之趨勢。另由圖 4-9(c)可看出，CM-681LC 超合金經熱均壓後，碳化物面積分率有降低之趨勢，由 1.12% 降低至 0.91%，其原因將於後續章節中討論。

#### 4-1-5 拉伸性能測試結果

本研究為瞭解熱均壓對微細鑄造 CM-681LC 超合金拉伸性能之影響，將無熱均壓及經熱均壓之微細鑄造試桿於熱處理後，接續進行室溫、 $427^\circ\text{C}$ 、 $760^\circ\text{C}$  及  $982^\circ\text{C}$  拉伸測試，測試結果詳如表 4-2 及圖 4-10 所示。

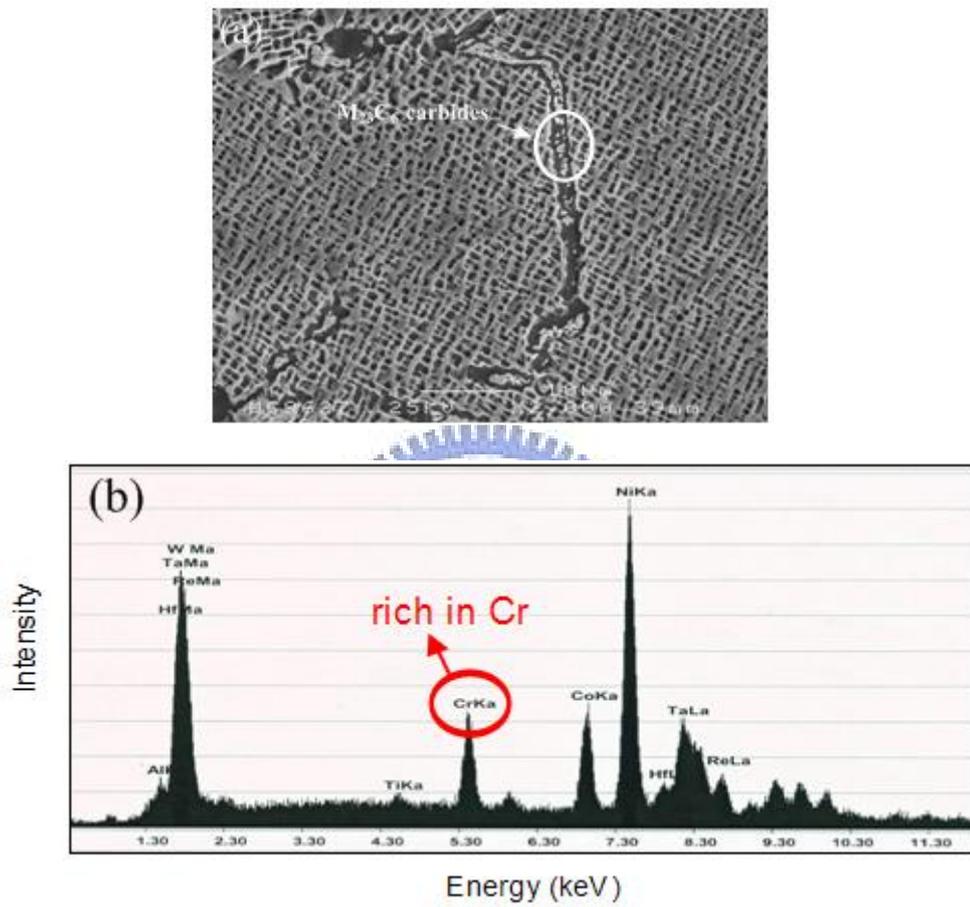


圖 4-7 (a)CM-681LC 超合金細晶試桿熱均壓後碳化物形貌、(b)晶界上碳化物 EDS 分析結果

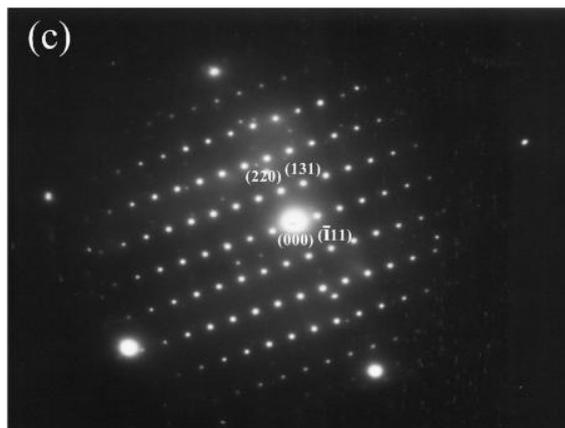
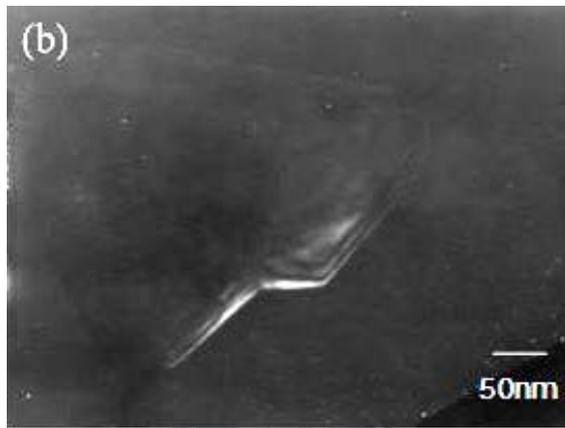
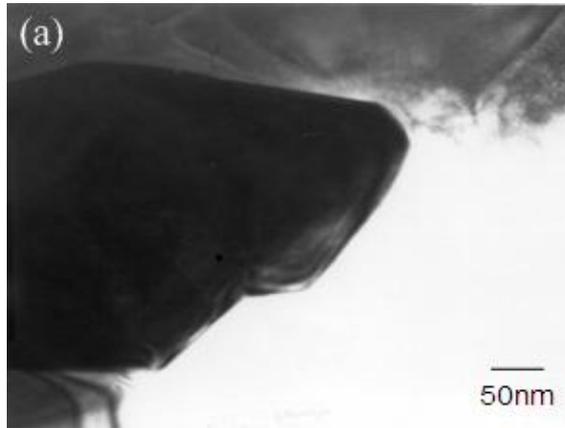


圖 4-8  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6(\text{M}_{23}\text{C}_6)$  碳化物 TEM 影像(a)明視野、(b)暗視野、(c)擇區繞射圖

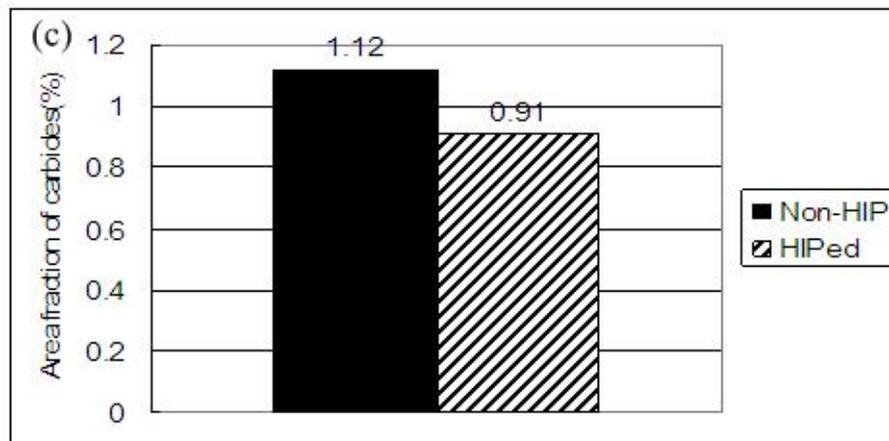
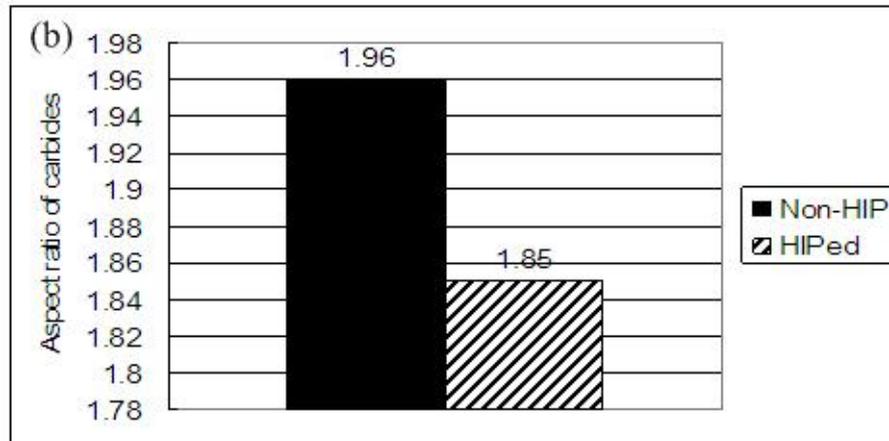
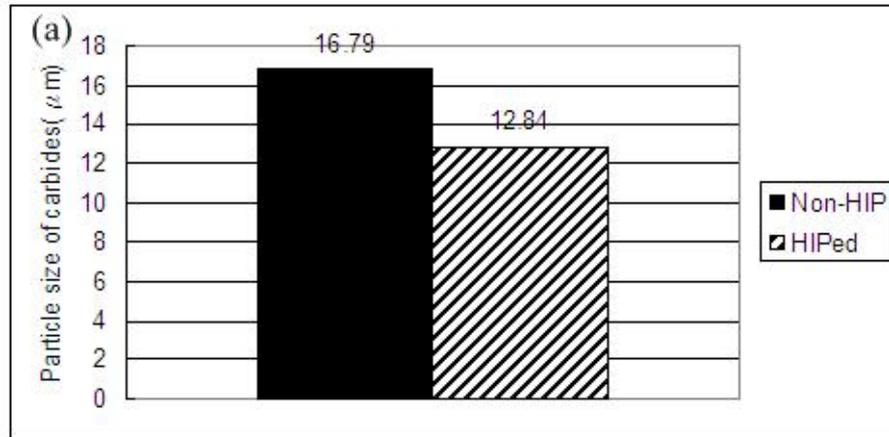


圖 4-9 熱均壓對 CM-681LC 細晶試桿碳化物形貌之影響(a)顆粒大小、(b)長短軸比、(c)面積分率

表 4-2 無熱均壓及經熱均壓 CM-681LC 超合金細晶試桿拉伸測試結果

| 測試<br>溫度<br>(°C) | 抗拉強度<br>(MPa) |          | 降伏強度<br>(MPa) |          | 延伸率<br>(%) |          |
|------------------|---------------|----------|---------------|----------|------------|----------|
|                  | 無熱<br>均壓      | 經熱<br>均壓 | 無熱<br>均壓      | 經熱<br>均壓 | 無熱<br>均壓   | 經熱<br>均壓 |
| 25               | 990           | 1085     | 900           | 936      | 4.3        | 4.7      |
| 427              | 1060          | 1156     | 910           | 967      | 5.5        | 6.9      |
| 760              | 940           | 1003     | 860           | 945      | 3.1        | 4.3      |
| 982              | 642           | 657      | 468           | 505      | 2.3        | 4.1      |

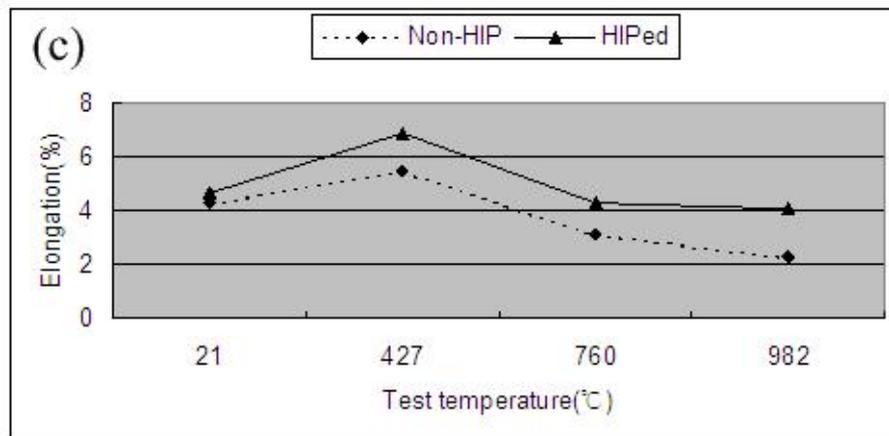
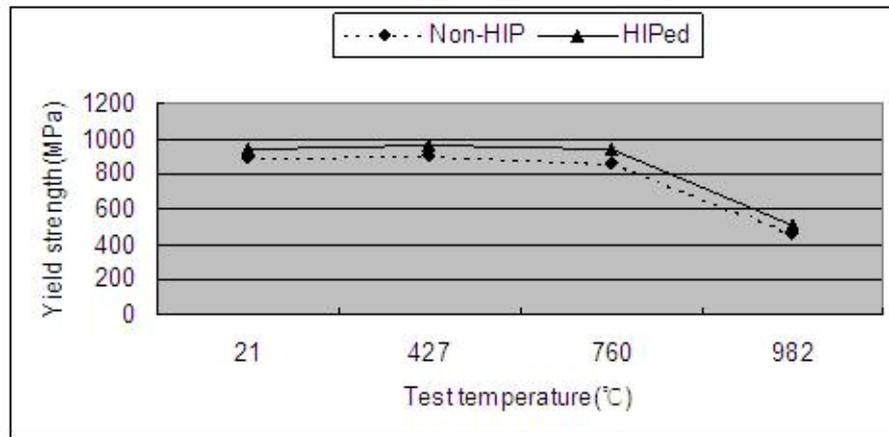
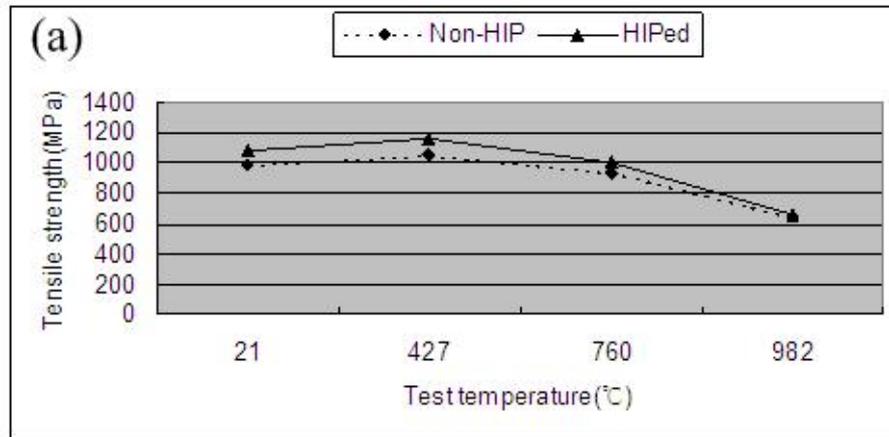


圖 4-10 無熱均壓及經熱均壓 CM-681LC 超合金細晶試桿拉伸測試結果(a) 抗拉強度、(b)降伏強度、(c)延伸率

在抗拉強度方面，如圖 4-10(a)所示，無熱均壓之試桿，其室溫抗拉強度為 990MPa，經熱均壓試桿之室溫抗拉強度可提升至 1085MPa，提升幅度高達 9.6%。在 427°C 拉伸測試時，無熱均壓之試桿，其抗拉強度為 1060MPa，經熱均壓試桿之抗拉強度可提升至 1156MPa。隨後，在 760°C、982°C 拉伸測試時，抗拉強度隨著測試溫度之上升而逐漸下降，但經熱均壓試桿之抗拉強度仍高於無熱均壓試桿之抗拉強度。

在降伏強度部份，整體趨勢和抗拉強度相似，如圖 4-10(b)所示，無論測試溫度高低，經熱均壓試桿之降伏強度均較無熱均壓試桿之降伏強度要高。在室溫拉伸時，無熱均壓試桿之降伏強度為 900MPa，經熱均壓試桿之降伏強度可提升至 967MPa，而在 760°C 拉伸測試時，經熱均壓試桿之降伏強度較無熱均壓試桿之降伏強度提升高達 9.9%，其降伏強度可維持在 945MPa，直到 982°C 拉伸測試時，降伏強度方出現明顯下降之現象。

在拉伸延伸率部份，如圖 4-10(c)所示，無熱均壓之試桿，其室溫拉伸延伸率為 4.3%，經熱均壓試桿之延伸率可向上提升至 4.7%，而在 427°C 拉伸測試時，經熱均壓試桿之延伸率可提高達 6.9%。此外，在 760°C、982°C 拉伸測試結果，無熱均壓試桿之延伸率均低於規範值 4% 之要求，而經熱均壓試桿之延伸率可提升至 4% 以上，符合規範要求。

綜合而言，從室溫、中溫及高溫拉伸測試結果可看出，無論測試溫度高低，經熱均壓之細晶試桿，其抗拉強度、降伏強度及延伸率均高於無熱均壓之細晶試桿。此外，CM-681LC 超合金經熱均壓後，無論測試溫度高

低，其拉伸延伸率均可提高至 4%以上，符合規範要求。

#### 4-1-6 破斷面觀察

為瞭解熱均壓對微細鑄造 CM-681LC 超合金拉伸破壞模式之影響，本研究以 SEM 進行破斷面及斷面縱切面觀察。圖 4-11(a)為無熱均壓試桿之室溫拉伸破斷面，由斷面觀察得知，主要裂縫分佈在微縮孔附近。此外，由斷面縱切面觀察可發現，無熱均壓之試桿，裂縫除分佈在微縮孔附近外，晶界上長條狀碳化物，亦是造成裂縫產生之原因之一(圖 4-11(b)所示)，因此微縮孔及晶界上長條狀碳化物是造成無熱均壓細晶試桿破斷之主要原因。

圖 4-12(a)為經熱均壓之 CM-681LC 超合金細晶試桿室溫拉伸破斷面，由破斷面可清楚看出，經熱均壓細晶試桿內部微縮孔明顯變少，此時裂縫主要分佈在晶界上。由斷面縱切面觀察(圖 4-12(b))亦可證實，裂縫主要分佈在晶界上，並未發現如無熱均壓之細晶試桿沿著微縮孔產生斷裂之情形。此外，由斷面縱切面觀察亦發現部份裂縫起源於晶界附近的 $\gamma$ - $\gamma'$ 共晶相，如圖 4-12(c)所示。由破斷面及斷面縱切面觀察可知，由於熱均壓造成碳化物明顯細化及球化，因此沿著長條狀碳化物產生裂縫之情形明顯減少。綜上所述，經熱均壓之細晶試桿裂紋主要起源於晶界附近，並沿著晶界產生破斷，其破壞模式屬典型之沿晶破壞模式。

圖 4-13 及圖 4-14 分別為無熱均壓及經熱均壓細晶試桿之 427°C、760°C 及 982°C 拉伸破斷面 SEM 照片，其破斷模式均與室溫拉伸相同。綜合言

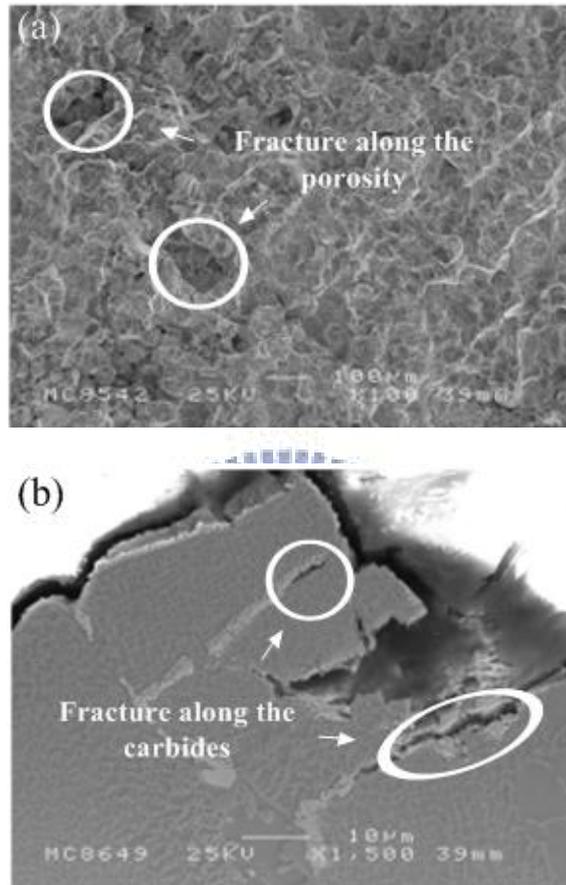


圖 4-11 無熱均壓 CM-681LC 細晶試桿室溫拉伸破斷面觀察(a)沿微縮孔破斷、(b)沿碳化物破斷

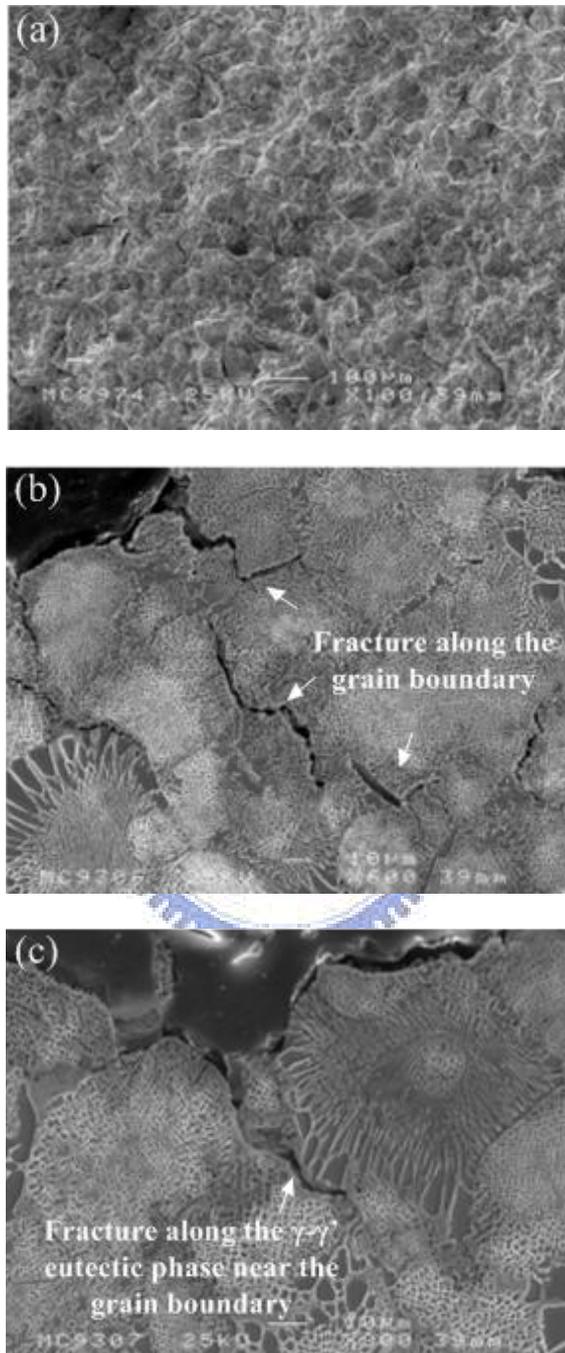


圖 4-12 經熱均壓 CM-681LC 細晶試桿室溫拉伸測試破斷面觀察(a)、(b)沿晶界破斷、(c)沿晶界附近 $\gamma$ - $\gamma'$ 共晶相破斷

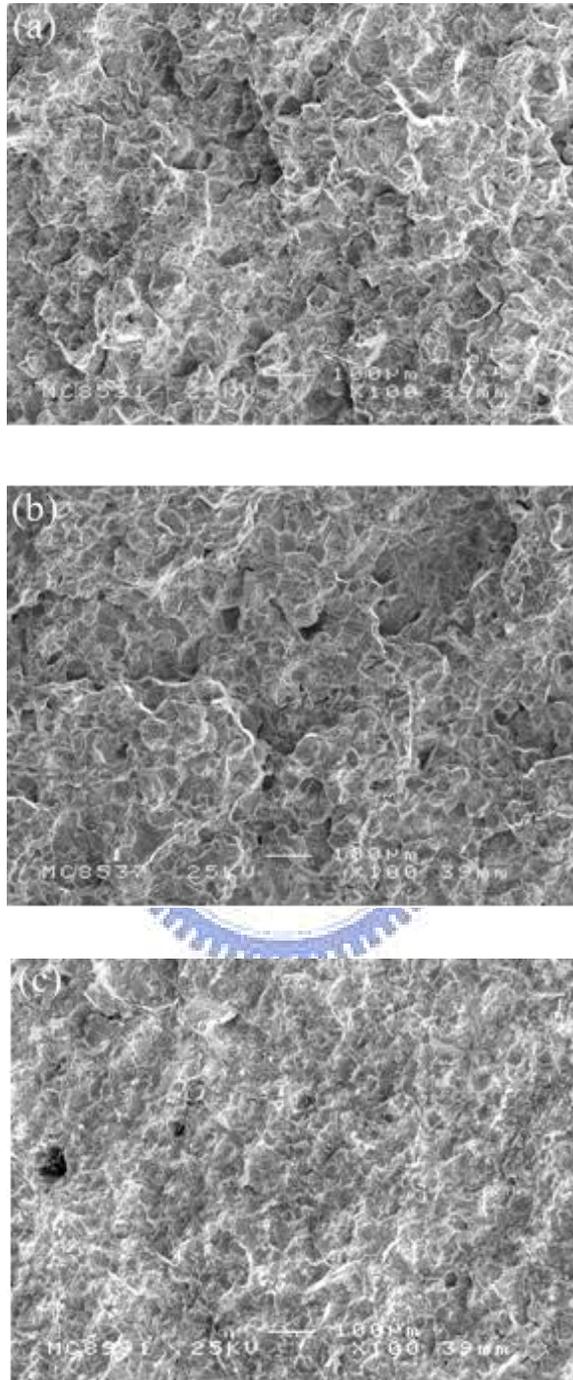


圖 4-13 無熱均壓 CM-681LC 細晶試桿拉伸破斷面觀察(a)427°C、(b)760°C、(c)982°C

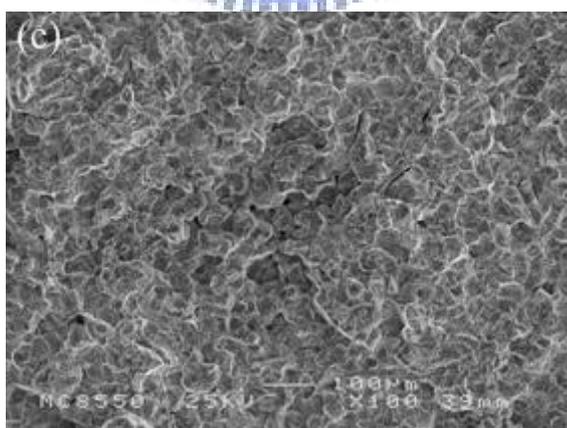
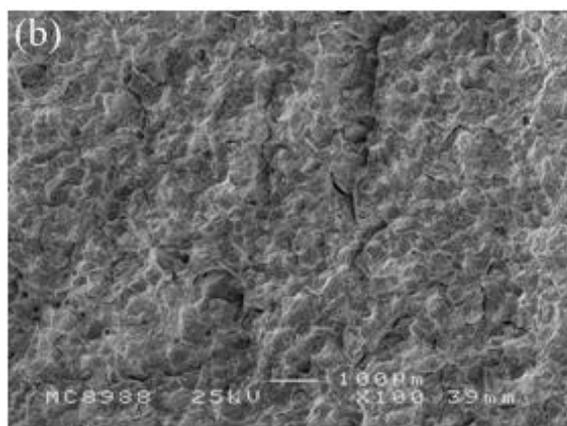
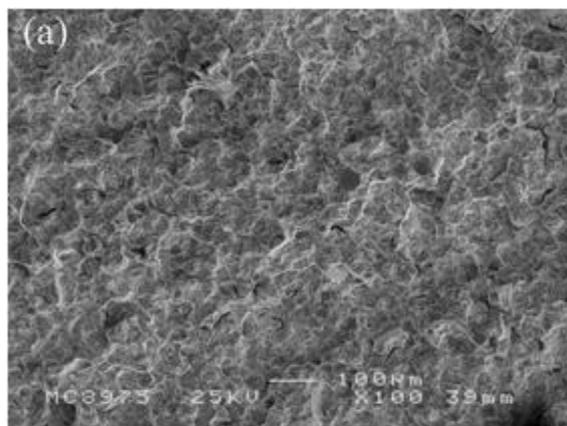


圖 4-14 經熱均壓 CM-681LC 細晶試桿拉伸破斷面觀察(a)427°C、(b)760°C、(c)982°C

之，無論拉伸測試溫度高低，無熱均壓細晶試桿之裂縫主要分佈在微縮孔及晶界上長條狀碳化物附近，因此微縮孔及長條狀碳化物是造成拉伸測試時破斷之主要原因。然而，經熱均壓之細晶試桿，由於微縮孔大量被消除，且長條狀之碳化物被細化，因此微縮孔及長條狀碳化物不再是造成破斷之主要原因，此時主要裂縫分佈在晶界上及晶界附近，其破斷模式屬典型之沿晶破壞模式。



## 4-2 碳含量對微細鑄造 CM-681LC 超合金顯微組織及機械性能之影響

### 4-2-1 成份分析

CM-681LC 超合金鑄錠經真空精密鑄造爐重熔，採用微細鑄造技術及添加碳元素之方式，以獲得兩種不同碳含量之等軸細晶試桿。以火花發射光譜儀進行主成份分析，並以碳硫分析儀分析其碳含量，分析結果如表 4-3，顯示兩種試桿碳含量分別為 0.11wt% 及 0.15wt% (後續分別以 11C、15C 代號表示)，其餘各主成份均符合 CM-681LC 超合金成份規範要求。

### 4-2-2 顯微組織觀察

圖 4-15 為兩種不同碳含量試桿經熱均壓及熱處理後之晶粒大小 SEM 照片，11C 晶粒大小如圖 4-15(a) 所示，其晶粒大小約為 80 $\mu\text{m}$ 。15C 晶粒大小如圖 4-15(b) 所示，其晶粒大小仍維持 80 $\mu\text{m}$  左右，顯示添加碳含量對晶粒大小並無太大之影響。

微細鑄造製程由於合金熔液具有較短的凝固時間，易於鑄件內部產生許多微縮孔，造成合金的弱化，因此本研究所採用之試桿均經熱均壓處理以消除微縮孔。本研究以型相分析儀統計兩種碳含量之試桿於熱均壓後微縮孔面積分率分別為 0.06 % 及 0.07 %，證實兩種不同碳含量之合金經熱均壓後，其微縮孔含量已降低至一個低限值，且相當相近。

兩種不同碳含量之細晶試桿(11C 及 15C)經熱均壓及熱處理後，其顯微組織分別如圖 4-16(a) 及圖 4-16(b) 所示，主要包括： $\gamma$ 相基地、 $\gamma'$ 強化相、 $\gamma$ - $\gamma'$ 共晶組織及碳化物等。

表 4-3 CM-681LC 超合金標準碳含量及添加碳含量試桿成份分析結果  
單位：wt %

| 元素 | 規範值         | 標準碳含量(11C) | 添加碳含量(15C) |
|----|-------------|------------|------------|
| Cr | 5.0~6.0     | 5.5        | 5.3        |
| Co | 9.0~9.5     | 9.3        | 9.3        |
| Mo | 0.3~0.7     | 0.51       | 0.50       |
| W  | 8.0~9.0     | 8.4        | 8.4        |
| Re | 2.8~3.1     | 2.9        | 2.8        |
| Ta | 5.9~6.3     | 6.1        | 5.8        |
| Al | 5.6~6.0     | 5.71       | 5.52       |
| Ti | 0.05~0.25   | 0.16       | 0.12       |
| Hf | 1.1~1.8     | 1.49       | 1.45       |
| C  | 0.10~0.12   | 0.11       | 0.15       |
| B  | 0.01~0.024  | 0.019      | 0.019      |
| Zr | 0.011~0.020 | 0.012      | 0.012      |
| Ni | bal.        | bal.       | bal.       |

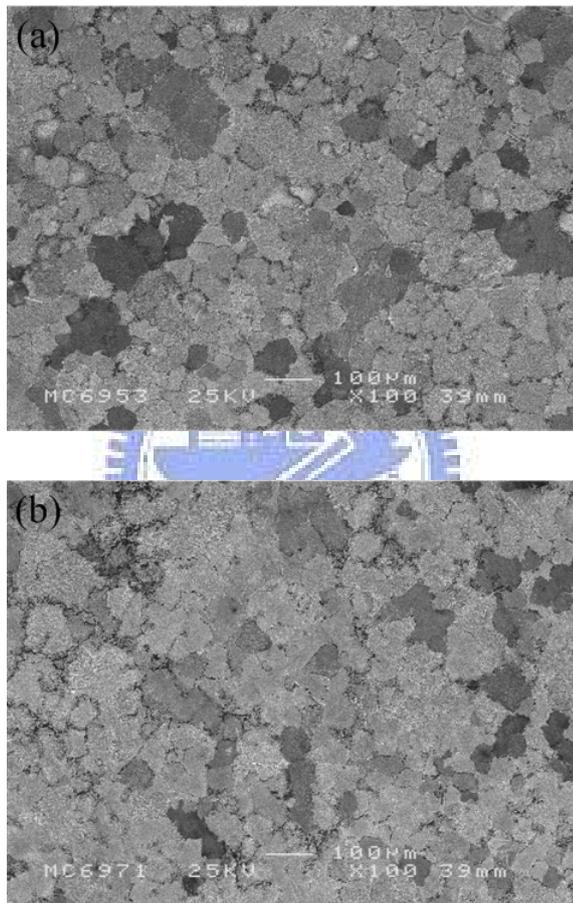


圖 4-15 不同碳含量試桿之晶粒大小 SEM 照片(a)11C、(b)15C

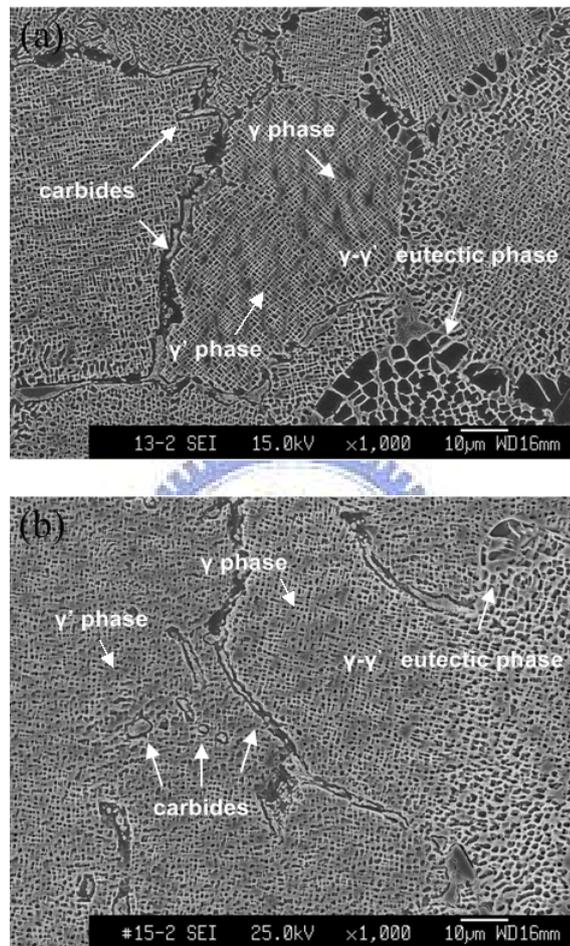


圖 4-16 不同碳含量試桿之顯微組織 SEM 照片(a)11C、(b)15C

在碳化物部份，11C 之碳化物在 4-1-4 章節已做過詳細之探討，主要可分為骨架型、塊狀富鉬、鈦之 MC 型碳化物及顆粒狀之富鉻之  $M_{23}C_6$  型碳化物。15C 之晶粒內及晶界上碳化物形貌分別如圖 4-17(a)及圖 4-17(b)所示，EDS 分析結果如表 4-4 所示。晶粒內骨架型及塊狀碳化物均富鉬及鈦，參考 CM-681LC 超合金美國專利[1]及本研究 4-1-4 章節之結果可證實這些碳化物為 MC 型碳化物。此外，由 EDS 分析可確認晶界上塊狀碳化物仍富鉬及鈦，同樣為 MC 型碳化物；而晶界上不連續顆粒狀碳化物富鉻，由本研究 4-1-4 章節之分析結果及 EDS 分析結果可證實 CM-681LC 超合金之部份晶界 MC 型碳化物在熱均壓及熱處理後會分解成不連續顆粒狀  $M_{23}C_6$  ( $Cr_{23}C_6$ )碳化物，此過程可以  $MC + \gamma \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma'$  [72]表示。綜上所述，對兩種不同碳含量之細晶試桿(11C 及 15C)而言，其主要碳化物均為骨架型及塊狀富鉬及鈦的 MC 型碳化物及顆粒狀富鉻的  $M_{23}C_6$  型碳化物。兩種不同碳含量之合金其碳化物種類、形貌及大小並無變化，但巨觀觀察可發現 15C 之碳化物數量明顯較 11C 多。

為瞭解 11C 及 15C 碳化物形貌及數量之差異，本研究進一步針對 11C 及 15C 進行碳化物型相分析，量測整體碳化物(含晶粒內及晶界上)平均長度、長短軸比及面積分率，結果如圖 4-18 所示。碳含量由 0.11wt%增加至 0.15wt%，碳化物面積分率由 0.91%增加為 1.57%，碳化物平均長度由 12.84  $\mu m$  增加為 13.82  $\mu m$ ，而長短軸比由 1.85 改變為 1.96。這些分析結果顯示：在微細鑄造製程中，添加碳含量可以明顯增加碳化物的量，但碳化物尺寸

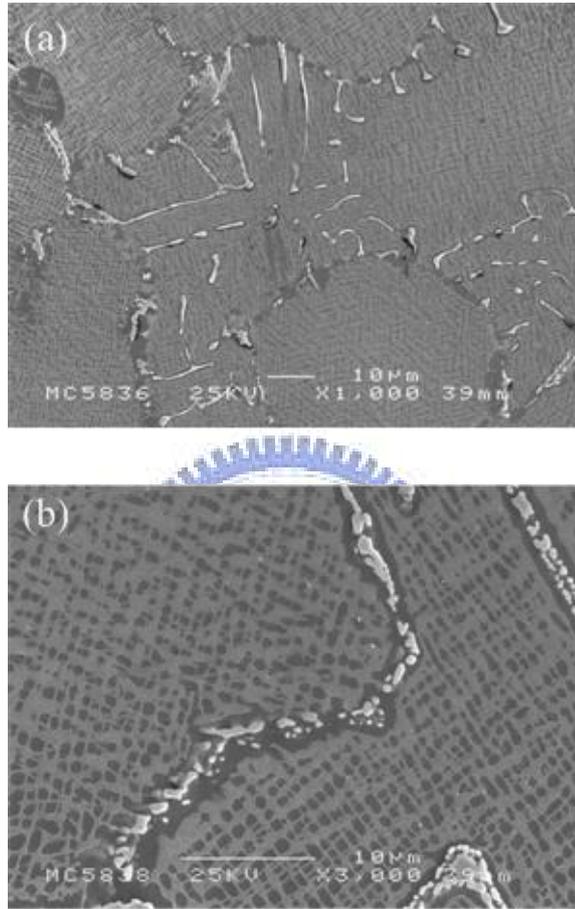


圖 4-17 15C 之碳化物形貌 SEM 照片(a)晶粒內、(b)晶界上

表 4-4 不同碳含量細晶 CM-681LC 超合金之碳化物 EDS 成份分析結果  
單位：wt %

|     |           | C   | Ni   | Cr   | Hf   | Ta   |
|-----|-----------|-----|------|------|------|------|
| 11C | 晶粒內骨架型碳化物 | 6.7 | 2.2  | 1.3  | 31.4 | 58.3 |
|     | 晶粒內塊狀碳化物  | 6.3 | 2.5  | 1.2  | 32.1 | 57.8 |
|     | 晶界上塊狀碳化物  | 6.5 | 4.3  | 2.5  | 35.8 | 50.9 |
|     | 晶界上顆粒狀碳化物 | 3.8 | 18.5 | 57.3 | 13.0 | 7.3  |
| 15C | 晶粒內骨架型碳化物 | 6.0 | 2.1  | 1.6  | 34.9 | 55.4 |
|     | 晶粒內塊狀碳化物  | 6.8 | 2.5  | 0.9  | 29.7 | 60.1 |
|     | 晶界上塊狀碳化物  | 5.9 | 5.6  | 2.0  | 28.3 | 58.1 |
|     | 晶界上顆粒狀碳化物 | 3.5 | 20.2 | 54.9 | 15.1 | 6.3  |

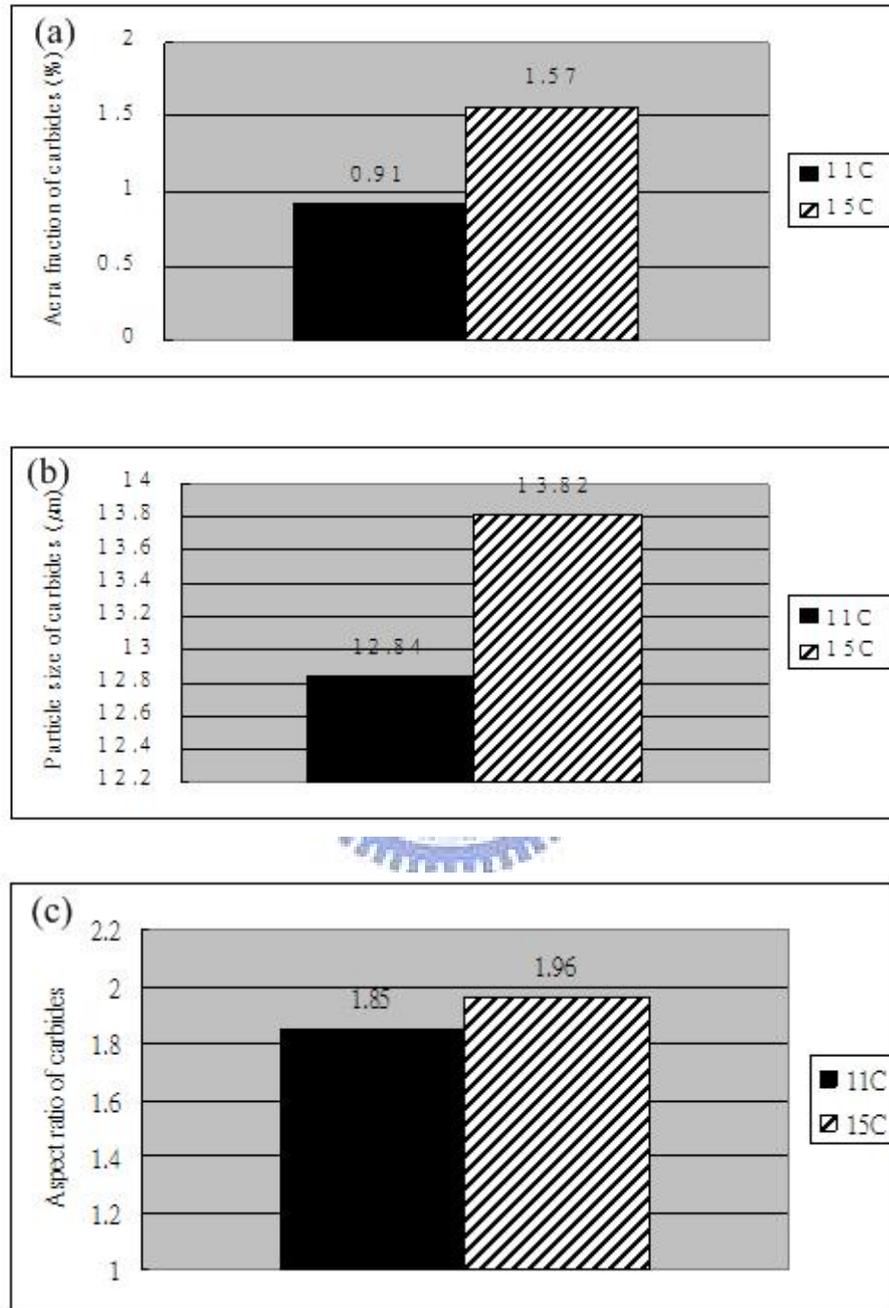


圖 4-18 不同碳含量對 CM-681LC 超合金細晶試桿碳化物形貌之影響(a)面積分率、(b)顆粒大小、(c)長短軸比

及形狀並無明顯變化，亦即微細鑄造製程中降低澆鑄溫度以減少溫度梯度及縮短凝固時間，可以有效限制碳化物的成長，不致於造成碳化物過度粗化。

此外，本研究亦針對 11C 及 15C 晶界上碳化物進行型相分析，量測晶界碳化物顆粒數、顆粒大小及長短軸比，結果如表 4-5 所示。晶界上 MC 碳化物線密度(linear density(No./mm))由 11C 的 46 增加至 15C 的 71； $M_{23}C_6$  碳化物線密度由 11C 的 432 增加至 15C 的 664，而 11C 及 15C 晶界上 MC 碳化物顆粒大小分別為  $3.3\mu\text{m}$  及  $3.6\mu\text{m}$ ，長短軸比分別為 1.35 及 1.41。這些分析結果顯示，在本研究中碳含量的添加可以明顯增加晶界上 MC 及  $M_{23}C_6$  碳化物的數量，但碳化物尺寸及形狀並不會有明顯變化。

圖 4-19 為 11C 及 15C 之  $\gamma'$  相 SEM 照片，顯示兩種不同碳含量之合金其  $\gamma'$  相形貌是相似的。較粗大的一次  $\gamma'$  相呈現圓形，其平均尺寸約為  $1.2\mu\text{m}$ ，而二次  $\gamma'$  相析出在一次  $\gamma'$  相之間的基地上，其平均尺寸約為  $0.1\mu\text{m}$ ，這些結果顯示：碳含量的變化對  $\gamma'$  相的形貌及分佈並無明顯的影響。

圖 4-20(a)及 4-20(b)分別為 11C 及 15C 之  $\gamma$ - $\gamma'$  共晶相形貌，經  $\gamma$ - $\gamma'$  共晶相面積分率量測，11C 及 15C 之  $\gamma$ - $\gamma'$  共晶相面積分率分別為 8.6%及 5.3%(圖 4-20(c))，顯示添加碳含量後  $\gamma$ - $\gamma'$  共晶相面積分率明顯減少，意味著碳含量的添加可抑制合金內  $\gamma$ - $\gamma'$  共晶相之產生。

表 4-5 不同碳含量細晶試桿晶界碳化物特徵統計分析結果

| 合金  | MC 碳化物顆粒大小( $\mu\text{m}$ ) | 碳化物長短軸比 (Aspect ratio) | MC 碳化物線密度(No./mm) | $\text{M}_{23}\text{C}_6$ 碳化物線密度(No./mm) |
|-----|-----------------------------|------------------------|-------------------|--|
| 11C | 3.3                         | 1.35                   | 46                | 432                                      |
| 15C | 3.6                         | 1.41                   | 71                | 664                                      |



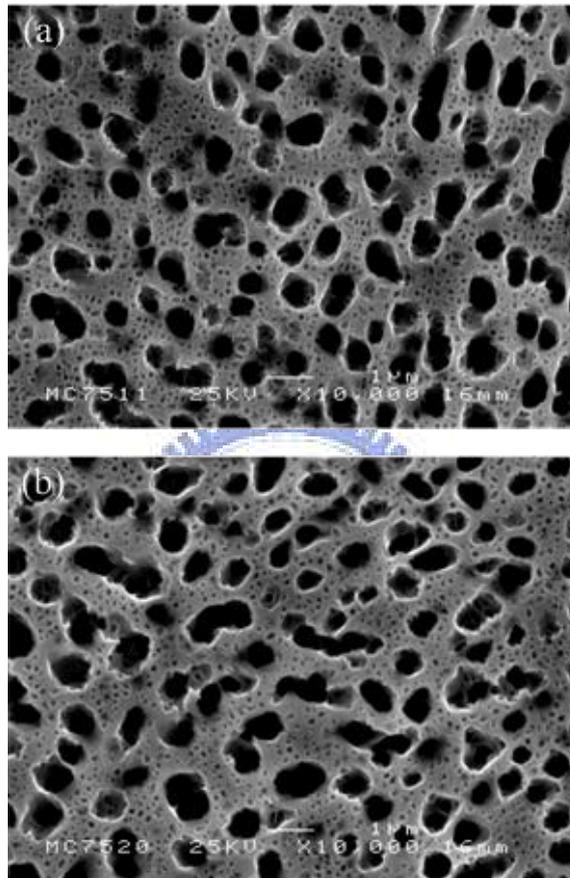


圖 4-19 不同碳含量之 CM-681LC 超合金細晶試桿之 $\gamma'$ 相形貌 SEM 照片  
(a)11C、(b)15C

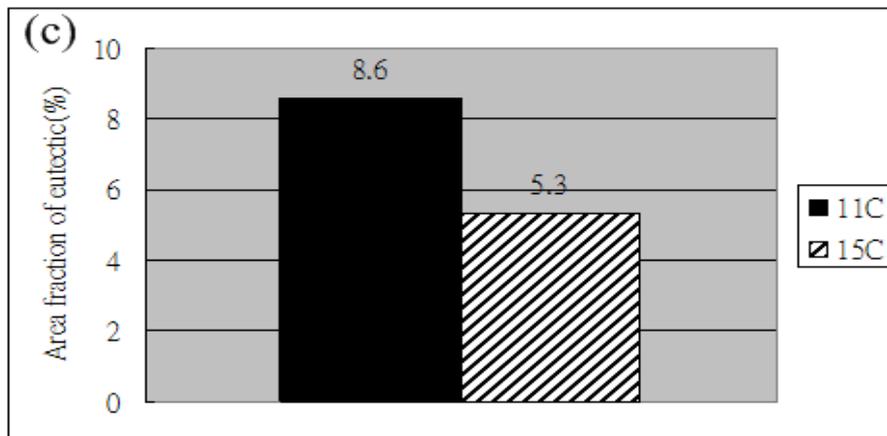
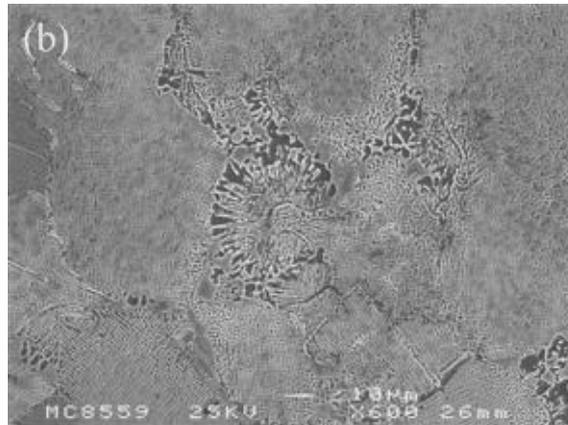
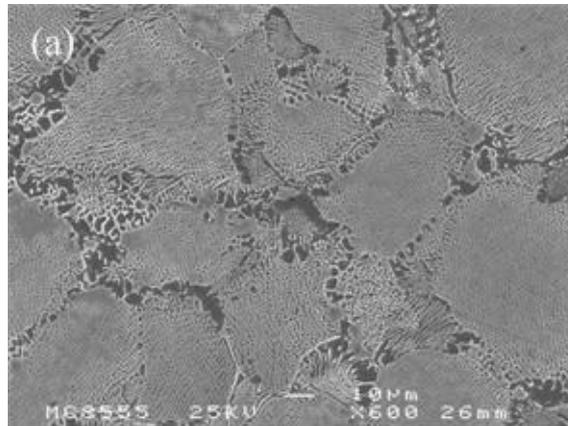


圖 4-20 不同碳含量之 CM-681LC 超合金細晶試桿之 $\gamma$ - $\gamma'$ 相形貌 SEM 照片(a) 11C、(b)15C、(c)面積分率統計結果

### 4-2-3 拉伸性能測試及破斷面觀察

本研究為瞭解兩種不同碳含量對微細鑄造 CM-681LC 超合金拉伸性能之影響，兩種不同碳含量之試桿經熱均壓及熱處理後，分別進行室溫、427°C、760°C及 982°C拉伸測試，測試結果詳如表 4-6 及圖 4-21。

在室溫拉伸性能方面，11C 之抗拉強度、降伏強度及延伸率分別為 1085MPa、936MPa 及 4.7%。而 15C 之室溫抗拉強度、降伏強度及延伸率分別為 1170MPa、989MPa 及 8.5%，均明顯較 11C 要來的好，強度可提升 5~8%，延伸率更提升高達 80%。

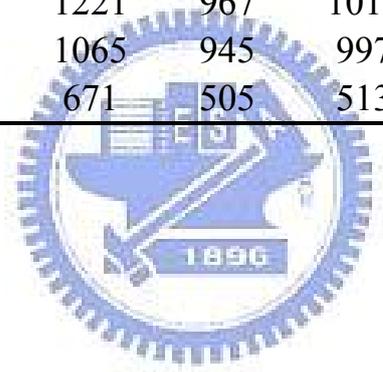
在 427°C、760°C及 982°C拉伸性能方面，其結果與室溫拉伸性能有著相同之趨勢，即 15C 之中、高溫拉伸抗拉強度、降伏強度及延伸率均較 11C 要好。綜合而言，無論測試溫度高低，CM-681LC 細晶超合金隨著碳含量增加至 0.15wt%，其抗拉強度、降伏強度及延伸率均向上提升，證實對 CM-681LC 細晶超合金適度添加碳含量，可有效改善其拉伸性能。

此外，由測試結果可看出隨著測試溫度升高，無論 11C 或 15C 其拉伸性能，均呈現隨著測試提高而些微上升再下降之趨勢，其中約在 427°C~760°C可獲得最佳之拉伸性能。此外，雖然 982°C拉伸性能相較於其他測試溫度，其性能大幅下降，但 15C 之拉伸性能仍優於 11C，證實碳含量之添加可有效提高細晶 CM-681LC 超合金在高溫之應用性。

為瞭解不同碳含量對微細鑄造 CM-681LC 超合金拉伸破壞模式之影響，本研究以 SEM 進行破斷面觀察。圖 4-12(a)為 11C 室溫拉伸破斷面，

表 4-6 不同碳含量細晶試桿拉伸測試結果

| 測試溫度 (°C) | 抗拉強度 (MPa) |      | 降伏強度 (MPa) |      | 延伸率 (%) |     |
|-----------|------------|------|------------|------|---------|-----|
|           | 11C        | 15C  | 11C        | 15C  | 11C     | 15C |
| 21        | 1085       | 1170 | 936        | 989  | 4.7     | 8.5 |
| 427       | 1156       | 1221 | 967        | 1012 | 6.9     | 9.1 |
| 760       | 1003       | 1065 | 945        | 997  | 4.3     | 6.6 |
| 982       | 657        | 671  | 505        | 513  | 4.1     | 5.0 |



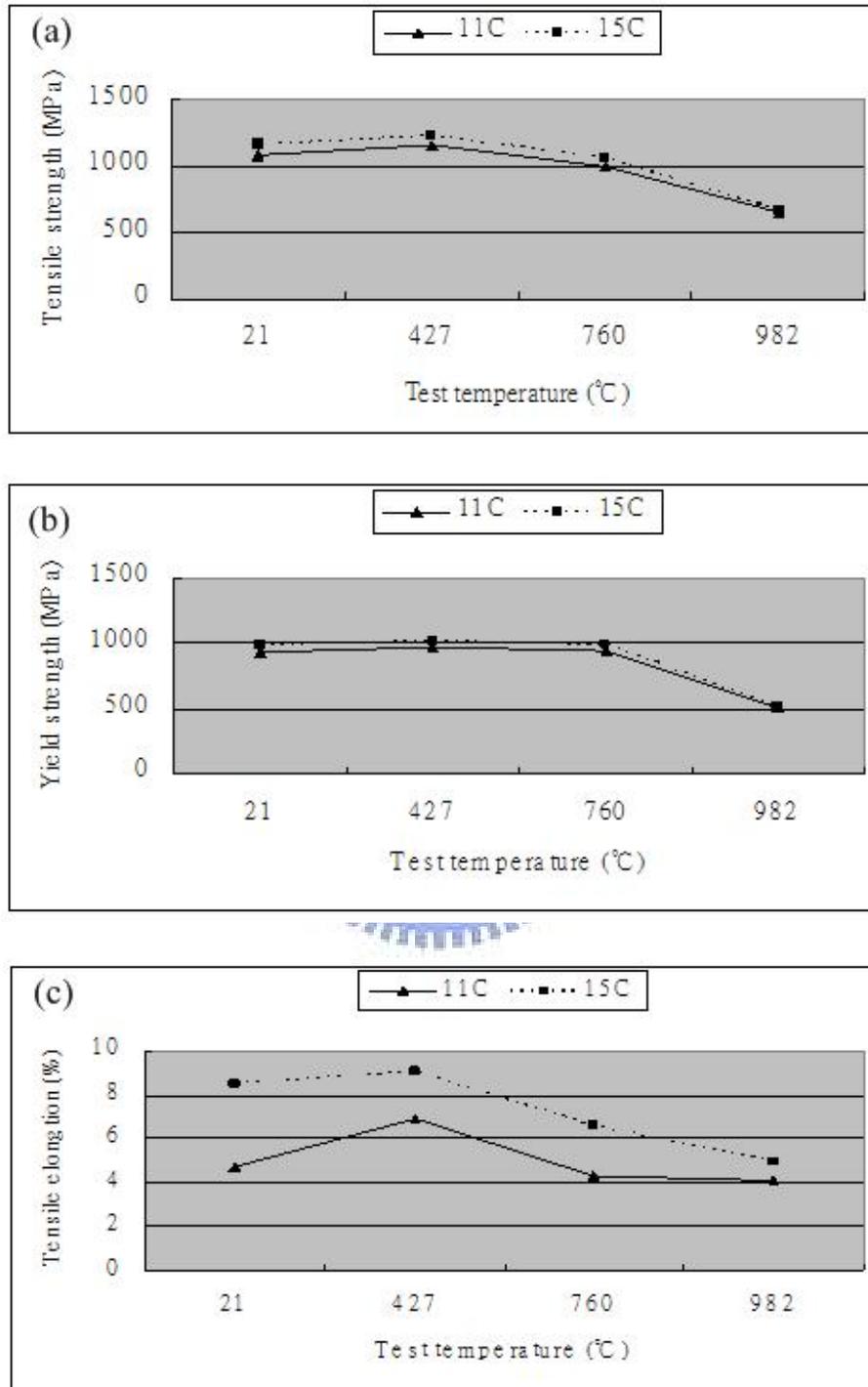


圖 4-21 不同碳含量對 CM-681LC 細晶試桿拉伸性能之影響(a)抗拉強度、(b)降伏強度、(c)延伸率

由破斷面可清楚看出，裂縫主要分佈在晶界上。由斷面縱切面觀察(圖 4-12(b)、4-12(c))亦可證實，裂縫主要分佈在晶界及晶界附近之 $\gamma$ - $\gamma'$ 相上。整體而言，11C 於室溫拉伸測試時，其破壞模式屬典型之沿晶破壞模式。

由 15C 之室溫拉伸破斷面(圖 4-22(a))顯示，經添加碳含量後，碳化物附近成為裂紋主要分佈的位置，由破斷面可觀察出許多沿著碳化物產生破斷或劈裂之情形。此外，由 15C 之斷面縱切面(圖 4-22 (b)、4-22 (c))觀察亦證實裂縫主要於碳化物附近產生，進而沿著碳化物產生破斷，其破壞模式屬於沿碳化物破斷之穿晶及沿晶混合破壞模式。

本研究亦針對中、高溫拉伸破斷面進行觀察，圖 4-23 及圖 4-24 分別為 11C 及 15C 之 427°C、760°C 及 982°C 拉伸破斷面。整體而言，其破壞模式均與室溫拉伸相同。綜合言之，無論拉伸測試溫度高低，11C 合金之裂縫主要分佈在晶界上，其破壞模式屬典型之沿晶破斷；而 15C 之裂縫主要沿著碳化物產生破斷，其破壞模式屬穿晶及沿晶混合破壞模式。

#### 4-2-4 潛變性能測試及破斷面觀察

鎳基超合金常被應用於高溫使用之引擎材料，因此 982°C/200MPa 高溫/低應力潛變性質常被用來評估鎳基超合金的好壞，本章節即探討碳含量添加對微細鑄造 CM-681LC 超合金 982°C/200MPa 潛變性能之影響，以 11C 及 15C 兩種碳含量試桿於熱均壓及熱處理後，進行 982°C/200MPa 潛變測試，結果如表 4-7 所示，潛變曲線如圖 4-25 所示。

研究結果顯示：碳含量添加可明顯提升 982°C/200MPa 潛變壽命及延

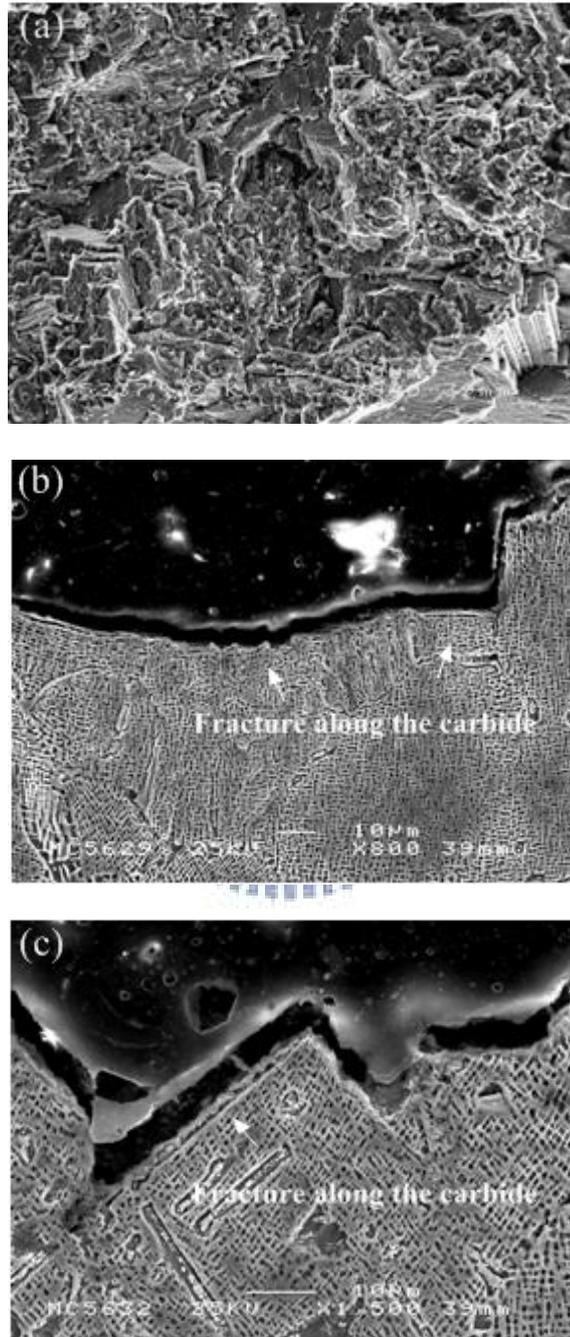


圖 4-22 15C 試桿室溫拉伸破斷面觀察(a)破斷面、(b)及(c)斷面縱切面

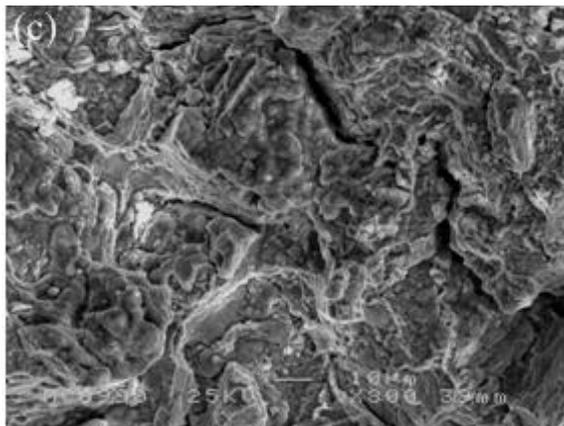
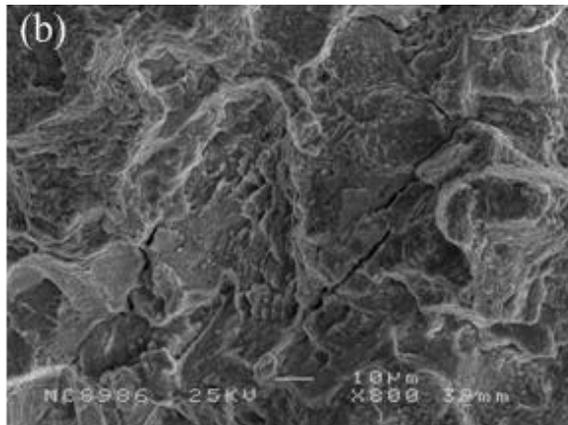
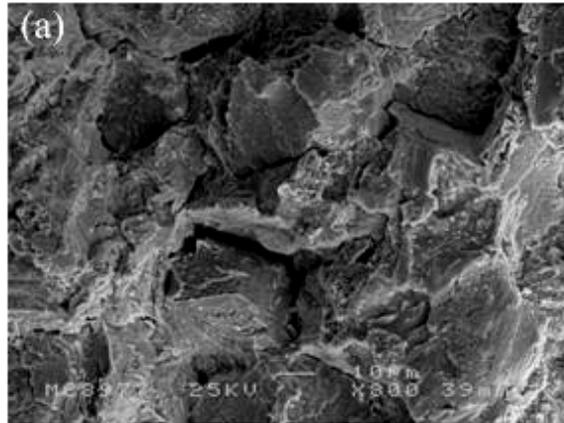


圖4-23 11C中高溫拉伸破斷面觀察(a)427°C、(b)760°C、(c)982°C

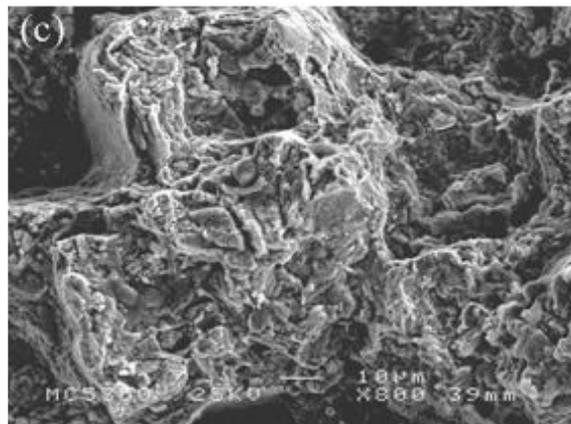
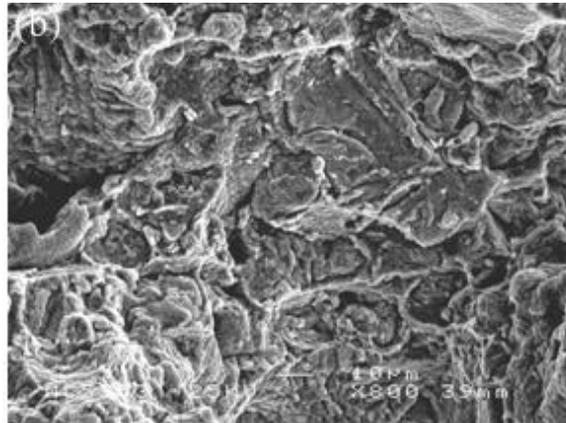
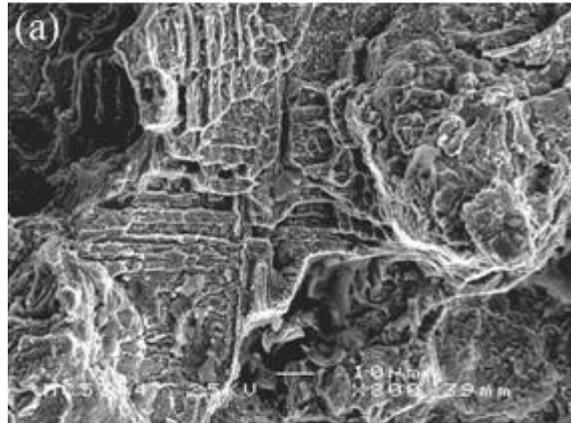


圖4-24 15C中高溫拉伸破斷面觀察(a)427°C、(b)760°C、(c)982°C

表 4-7 不同碳含量細晶試桿 982°C/200MPa 潛變測試結果

| 合金  | 潛變壽命<br>(hrs) | 延伸率<br>(%) | 潛變應變達<br>1%之壽命<br>(hrs) | 潛變應變達<br>2%之壽命<br>(hrs) | 穩態潛變率<br>(s <sup>-1</sup> ) |
|-----|---------------|------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| 11C | 40.2          | 5.66       | 13.82                   | 23.86                   | 2.73×10 <sup>-5</sup>       |
| 15C | 77.4          | 8.9        | 30.25                   | 48.77                   | 1.41×10 <sup>-5</sup>       |



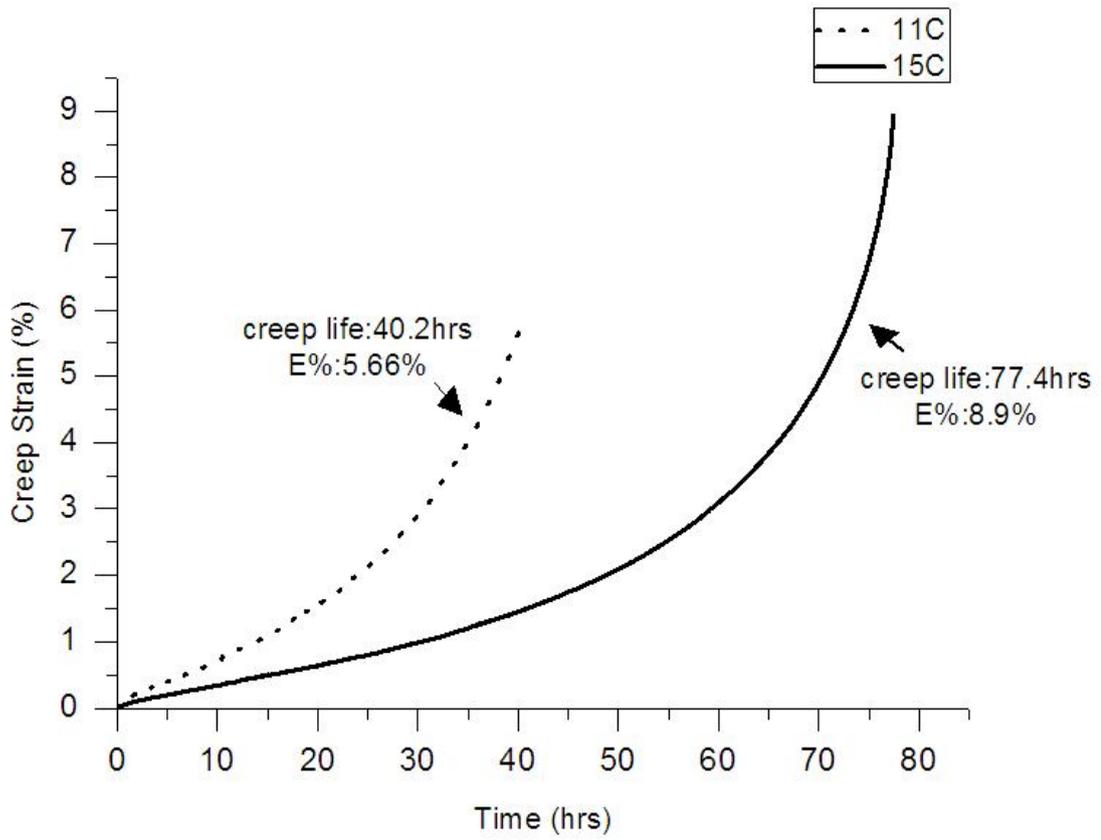


圖 4-25 不同碳含量之 CM-681LC 超合金細晶試桿 982°C/200MPa 潛變測試曲線圖

伸率。其中，15C 之潛變壽命由 11C 之 40 小時提升至 77 小時，大約提升近 2 倍，而 15C 之潛變延伸率更有效提升至 8.9%。此外，超合金材料通常於 1%至 2%應變下使用，因此 1%及 2%的潛變性質是超合金材料重要的評估指標。由研究結果可知：在 982°C/200MPa 之潛變測試條件下，15C 的 1%及 2%潛變壽命分別為 30.25hrs 及 48.77hrs，明顯較 11C 的 13.82hrs 及 23.86hrs 提升超過 2 倍。相同趨勢同樣發生在穩態潛變速率上，15C 穩態潛變速率為  $1.41 \times 10^{-5}$  是 11C 穩態潛變速率  $2.73 \times 10^{-5}$  的一半。

此外，本研究以 SEM 進行 11C 及 15C 潛變破斷面觀察，藉以探討碳含量添加對微細鑄造 CM-681LC 超合金 982°C/200MPa 潛變破壞模式之影響。破斷面觀察顯示：11C 裂紋主要沿著晶界附近強度低且脆性高之  $\gamma$ - $\gamma'$  共晶相分佈，其破壞模式為典型之沿晶破壞模式(圖 4-26(a))。碳含量添加後，15C 之裂紋主要起始於晶界上碳化物，並沿著碳化物破斷 (圖 4-26(b))，其破壞模式仍為沿晶破壞模式。

#### 4-2-5 潛變測試後顯微組織觀察

本研究針對不同碳含量之 CM-681LC 超合金於 982°C/200MPa 潛變測試後之顯微組織進行 SEM 觀察，如圖 4-27 及圖 4-28 所示。

圖 4-27(a)及圖 4-27(b)分別為 11C 於 982°C/200MPa 潛變測試後之橫截面及縱切面顯微組織照片；圖 4-28(a)及圖 4-28(b)分別為 15C 於 982°C/200MPa 潛變測試後之橫截面及縱切面顯微組織照片。觀察結果發現：無論 11C 或 15C，潛變測試後之顯微組織與潛變測試前(圖 4-16)相較，

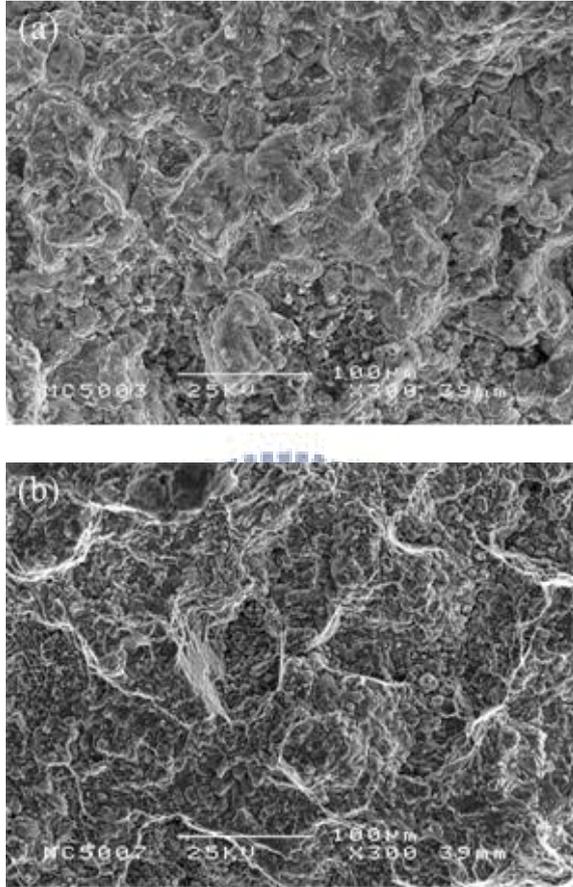


圖 4-26 982°C/200MPa 潛變測試破斷面觀察(a)11C、(b)15C

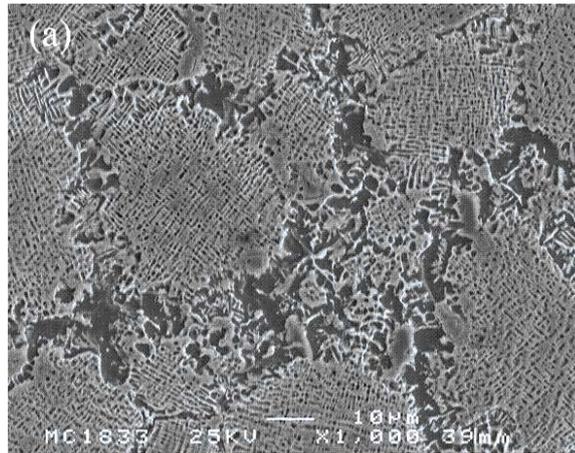


圖 4-27 11C 於 982°C/200MPa 潛變測試後顯微組織(a)橫截面、(b)縱切面

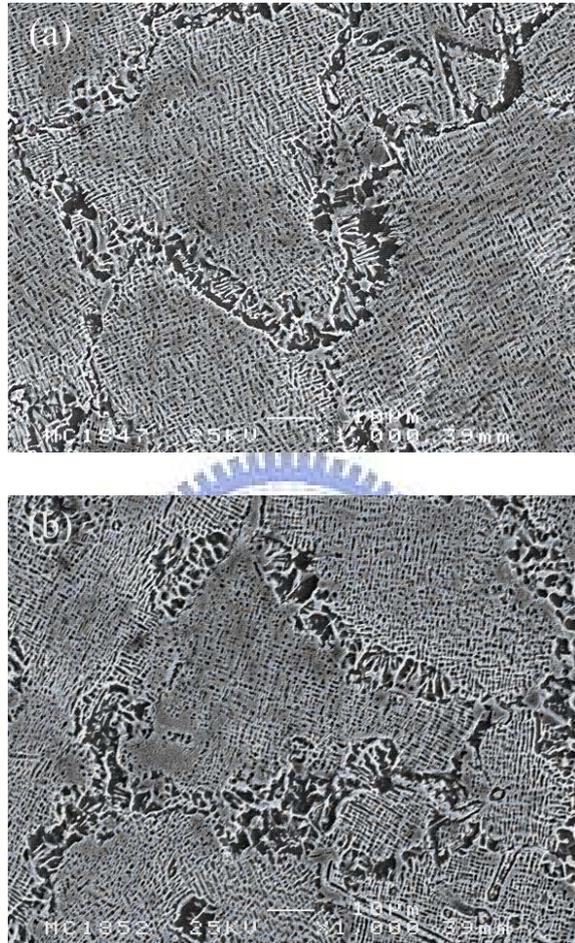


圖 4-28 15C 於 982°C/200MPa 潛變測試後顯微組織(a)橫截面、(b)縱切面

並無明顯改變，其中 15C 之碳化物數量明顯較 11C 多，而 15C 之 $\gamma$ - $\gamma'$ 相面積分率明顯較 11C 少，此趨勢與潛變測試前相同。

圖 4-29(a)及圖 4-29(b)分別為 11C 於 982°C/200MPa 潛變測試後之橫截面及縱切面 $\gamma'$ 相形貌；圖 4-30(a)及圖 4-30(b)分別為 15C 於 982°C/200MPa 潛變測試後之橫截面及縱切面 $\gamma'$ 相形貌。觀察結果發現，無論 11C 或 15C 於 982°C/200MPa 潛變測試後，其橫截面及縱切面之 $\gamma'$ 相形貌相似，屬於長條狀之竹筏狀組織(Rafting Structure)，明顯與潛變測試前之 $\gamma'$ 相形貌(圖 4-19)不同。



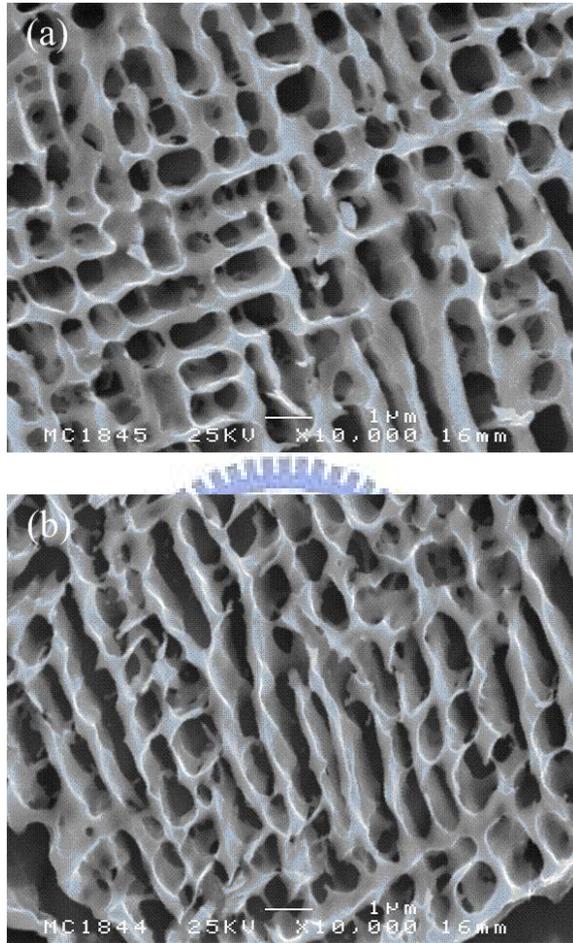


圖 4-29 11C 於 982°C/200MPa 潛變測試後 $\gamma'$ 相形貌(a)橫截面、(b)縱切面

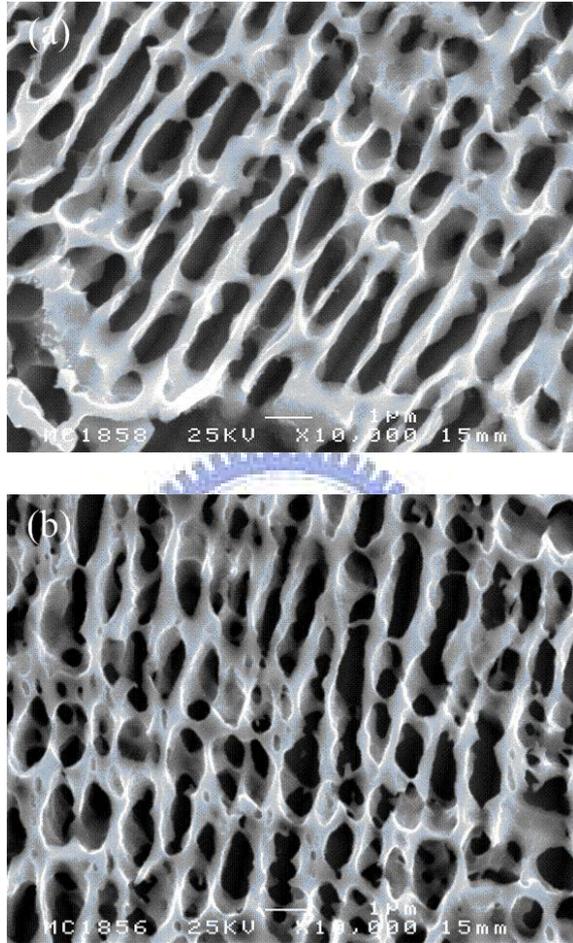


圖 4-30 15C 於 982°C/200MPa 潛變測試後 $\gamma'$ 相形貌(a)橫截面、(b)縱切面

## 第五章 討論

本章節分為三大部分進行闡述，第一部份討論熱均壓對微細鑄造 CM-681LC 超合金顯微組織及機械性能之影響；第二部份討論碳含量對微細鑄造 CM-681LC 超合金顯微組織及機械性能之影響，第三部份簡單敘述本研究未來研究方向。

### 5-1 熱均壓對微細鑄造 CM-681LC 超合金顯微組織及機械性能之影響

#### 5-1-1 熱均壓對微縮孔之影響

超合金細晶鑄件中最常見的缺陷是合金凝固時所產生的微孔隙，一般而言微孔隙可分為兩種，一種為合金凝固時產生自然收縮現象的縮孔，而另一種為氣體存在於合金中所產生的氣孔。其中氣孔之形狀較呈現圓球形，縮孔則因為合金之凝固收縮產生補充不足而呈現不規則的形狀，本研究中所觀察到的孔隙均屬於不規則形狀，屬於合金凝固收縮時所產生的微縮孔。

根據帕司卡原理，於密閉容器中，流體向各方傳送相等之靜壓力，因此在經過熱均壓處理後，鑄件中的微縮孔在均方向性的高壓產生閉合的效應，顯著的消除了鑄件中樹枝晶間及晶界上的微縮孔，其原因是熱均壓處理係在高溫高壓下進行的潛變和擴散過程，因此於熱均壓過程中，鑄件在高溫下軟化，微縮孔因均方向性的高壓氣體而產生閉合作用，消除鑄件內部疏鬆和微縮孔，進而達到閉合的作用。文獻[74]指出此種縮孔閉合作用可以分為兩個階段，首先是通過介質把力向各方向傳遞給鑄件，使縮孔消失，

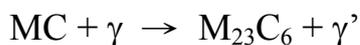
其次是縮孔表面互相接觸後發生擴散接合，而擴散就是單個原子熱運動造成物質的巨觀流動，而擴散結果並使合金組織均勻化，最終原疏鬆縮孔處與無疏鬆縮孔處在化學成份上達到基本平衡，即達到縮孔消失或數量減少之目的。但是根據文獻[41,58]指出經過熱均壓處理後之鑄件須再施以熱處理，因為超合金熱均壓處理之溫度與固溶處理之溫度相近(本研究所採用熱均壓之溫度即為固溶處理之溫度)，於熱均壓過程中，在高溫長時間停留會造成鑄件中顯微組織如 $\gamma'$ 相的粗化，與基地失去了共格(Coherent)之關係，以致於降低 $\gamma'$ 相之穩定度及強度，此現象將對機械性質造成負面之影響，所以經熱均壓後之鑄件，必須再經過固溶熱處理將粗大的組織重新溶回基地，施以淬火處理後形成過飽和狀態，再於時效處理時析出較為細小的顯微組織，以確保合金原有之性質[43, 45-46]。

### 5-1-2 熱均壓對碳化物之影響

本研究針對無熱均壓及經熱均壓之 CM-681LC 超合金微細鑄造試桿進行碳化物觀察可發現，熱均壓具有細化碳化物之趨勢。無熱均壓之微細鑄造 CM-681LC 超合金，由 SEM 顯微組織觀察及 EDS 分析結果，證實晶界上及晶粒內長條狀及塊狀之碳化物為 MC 型之(Ta,Hf)C 碳化物。經熱均壓之微細鑄造之 CM-681LC 超合金，晶界上長條狀碳化物之形貌轉變成不連續顆粒狀。

根據文獻[71-73]指出，鎳基超合金中 MC 碳化物於熱處理溫度高於 980 °C 時會漸漸分解，而產生的碳滲入合金中，另外形成  $M_6C$  或  $M_{23}C_6$  碳化物。

一般而言， $M_6C$  碳化物富鉬或鎢；而  $M_{23}C_6$  碳化物富鉻，經由本研究 EDS 及 TEM 分析可證實，此晶界上不連續顆粒狀之碳化物為  $M_{23}C_6$  型之  $Cr_{23}C_6$  碳化物，其反應式如下：



此外，在文獻[72]亦指出，在鎳基超合金中 MC 碳化物之穩定順序為  $HfC > TaC > NbC > TiC$ 。此意味著，鎳基超合金在高溫熱處理時，TiC 碳化物最容易分解成  $M_{23}C_6$  碳化物，NbC 碳化物次之，TaC 碳化物及 HfC 碳化物則較不易分解。這正是 CM-681LC 超合金僅經熱處理、不做熱均壓時，其內部之碳化物主要為富鈦、鈮之 MC 型碳化物之主要原因，此亦為 CM-681LC 超合金於合金設計時特別降低鈦含量、提高鈮含量之原因[1]，藉以降低 MC 碳化物分解進而影響機械性能之可能性。

然而，本研究所採用熱均壓製程為一種高溫高壓製程，其溫度於 1185 °C，恆溫時間 5 小時，壓力為 25ksi。原先析在晶界上之長條狀 MC 碳化物於熱均壓製程中，受到高溫及高壓環境之影響，而轉變成不連續顆粒狀之  $M_{23}C_6$  碳化物，此與本研究所觀察到熱均壓有細化碳化物之現象及 EDS 分析結果相符合。另外，由於小顆粒狀之  $M_{23}C_6$  碳化物析出位置及 Cr 原子含量有限，因此造成熱均壓後整體碳化物含量有些微下降之現象。

### 5-1-3 熱均壓對拉伸性質之影響

由本研究拉伸測試結果可得知，無論測試溫度高低，經熱均壓之細晶試桿其抗拉強度、降伏強度及延伸率均優於無熱均壓之細晶試桿，其主要

原因可分為下列四大部份進行探討：(1)晶粒大小；(2)微縮孔；(3)碳化物；(4)  $\gamma'$ 相。

一般而言，晶粒大小對拉伸性能具有決定性之影響，晶粒細化具有提升拉伸性能之效果，本研究採用微細鑄造法，所得之試桿晶粒大小為 80  $\mu\text{m}$ ，比較無熱均壓及經熱均壓之試桿，其晶粒大小並無顯著之改變，仍維持 80  $\mu\text{m}$  左右，因此研判晶粒大小並不是造成本研究拉伸性能向上提升之主要原因。

細晶試桿由於凝固時間短，凝固收縮產生金屬液補充不足而於試桿內部存在大量的微縮孔，這些微縮孔在承受高應力下，往往造成試桿提早斷裂，因此造成抗拉強度、降伏強度及延伸率的降低；經熱均壓之細晶試桿，由於大量消除鑄造凝固時所產生之微縮孔，降低裂縫於微縮孔附近產生之機會，因此可有效提升細晶試桿之抗拉強度、降伏強度及延伸率。

本研究針對無熱均壓及經熱均壓之微細鑄造試桿進行碳化物形貌觀察及型相分析，結果顯示熱均壓有細化碳化物之趨勢。碳化物於超合金中扮演非常重要及複雜之角色，對於碳化物之效應目前仍具爭議，但一般認為碳化物以細小之顆粒狀均勻析出在晶界上，對機械性能具有正面提升之效應[75]。在本研究中，無熱均壓之細晶試桿其主要碳化物為長條狀骨架型碳化物，由拉伸破斷面觀察可發現部份裂縫起源於碳化物附近，其主要原因為碳化物與基體之界面為非整合性界面(Incoherent Interface)，長條狀骨架型 MC 碳化物又因差排的大量堆積，造成碳化物周圍過度應力集中，裂縫容易

由此脆性碳化物的介面產生，若此長條狀 MC 碳化物析出在晶界上，會更加速晶界的脆化，造成斷裂提早產生。此外，晶界上脆性碳化物的界面承受應變的能力很差，一旦產生裂縫會迅速破斷，造成拉伸強度及延伸率急遽下降[76]。經熱均壓之細晶試桿，由於在熱均壓處理長時間高溫的環境，造成 MC 碳化物轉變成  $M_{23}C_6$  碳化物，此時  $M_{23}C_6$  不再以長條狀析出在晶界上，而是以不連續之顆粒狀析出在晶界上。碳化物之細化可大幅減少碳化物的接觸面積，並使碳化物與基體之界面形成鈍角，增強碳化物界面對應力狀態的協調能力，減少裂縫沿碳化物產生之機會，及避免裂縫直接沿長條形碳化物產生脆性破斷之情形，進而提升拉伸強度及伸長率 [60-62,77-78]。

$\gamma'$  相的含量、大小及分佈對超合金之拉伸性能具有重要之影響。鎳基超合金  $\gamma'$  相含量越高，高溫強度亦隨之提高。此外， $\gamma'$  相之大小越小，分佈越均勻，對拉伸性能亦有正面之影響。然而，經熱均壓之超合金細晶試桿，由於熱均壓之溫度即為規範固溶處理之溫度，於熱均壓過程中，在高溫長時間停留過程會造成鑄件之顯微組織如  $\gamma'$  相的粗化，進而對機械性能產生負面之影響[41,58]。因此，經過熱均壓處理之鑄件，必須再經過固溶熱處理將粗大的組織重新溶回，施以淬火處理後形成過飽和狀態，再於時效處理時析出較為細小的顯微組織，以確保合金原有之性質[43, 45-46]。本研究針對無熱均壓及經熱均壓微細鑄造試桿之  $\gamma'$  相形貌進行觀察，結果顯示：熱均壓造成  $\gamma'$  相仍略有粗化及球化之情形，因此研判  $\gamma'$  相並非造成本研究拉伸性

能向上提升之主因。

綜上所述，造成經熱均壓 CM-681LC 超合金細晶試桿拉伸強度及延伸率向上提升之主要原因為微縮孔之消除及碳化物之細化，在晶粒大小及 $\gamma'$ 相部份研判並無提升拉伸性能之效果。

此外，文獻[66]指出 $\gamma'$ 相的強度隨著溫度的升高而上升，而且 $\gamma'$ 相是 CM-681LC 超合金中阻礙差排移動造成強化的最主要因素。因此，無熱均壓及經熱均壓之微細鑄造試桿，隨著測試溫度的升高，抗拉強度及降伏強度明顯提升。然而到了一臨界溫度(約在 427°C-760°C)， $\gamma'$ 相的強度開始下降，進而造成 982°C 拉伸降伏強度及抗拉強度急遽下降。

#### 5-1-4 熱均壓對破壞模式之影響

由本研究結果可知無熱均壓之細晶試桿，不論是室溫、中溫及高溫拉伸，其破壞模式均是沿著微縮孔及長條狀碳化物產生裂痕進而斷裂。細晶鑄件因降低澆溫而造成凝固時間縮短，使合金熔液補充不足，進而在細晶鑄件中產生大量的微縮孔[41]，這些微縮孔使細晶鑄件在承受應力下，很容易在微縮孔處產生裂紋，進而提早斷裂，嚴重的降低細晶試桿之抗拉強度、降伏強度及延伸率。此外，由於長條狀碳化物屬脆性相，且界面多呈現銳角，易造成差排堆積而產生局部應力集中，促使裂縫於碳化物周圍產生，最終裂縫沿長條狀碳化物周圍快速成長，而造成斷裂[76]。

然而，經熱均壓之細晶試桿，藉由高溫高壓使微縮孔產生閉合作用，可有效的消除因凝固收縮而產生之微縮孔。此外，CM-681LC 超合金中長

條狀 MC 型碳化物於熱均壓過程承受長時間高溫之環境，促使 MC 碳化物轉變成  $M_{23}C_6$  碳化物，此時碳化物的形貌由長條狀轉變成不連續之顆粒狀，減少裂縫沿碳化物產生、成長及斷裂之情形。因此，經熱均壓之細晶試桿，在進行拉伸測試承受高應力作用過程，晶界可有效的阻擋差排之滑移，直到超過其所能承受之臨界應力，最終沿著晶界發生破斷，其破壞模式為典型之沿晶破壞模式。由於熱均壓有效減少微縮孔及長條狀碳化物造成提早破斷之機率，進而有效提升細晶試桿之抗拉強度、降伏強度及拉伸延伸率。

## 5-2 碳含量對微細鑄造 CM-681LC 超合金顯微組織及機械性能之影響

### 5-2-1 碳含量對顯微組織之影響

本章節針對兩種不同碳含量細晶 CM-681LC 超合金試桿之顯微組織，包括晶粒大小、微縮孔、碳化物及  $\gamma$ - $\gamma'$  共晶相等進行探討。

在晶粒大小部份，研究結果顯示兩種不同碳含量之細晶試桿，其晶粒大小均為  $80\mu\text{m}$  左右，文獻[79-80]提及添加碳含量具有改變熔點之效果，然而本研究針對 11C 及 15C 進行 DSC 分析，結果發現兩種不同碳含量之合金熔點分別為  $1347^\circ\text{C}$  及  $1351^\circ\text{C}$ ，兩者差異不大。在微細鑄造製程中，影響晶粒大小之主要因素為澆鑄溫度與合金熔點間的溫度梯度，本研究採用相同之澆鑄溫度，且兩種不同碳含量合金之熔點相近，因此溫度梯度差異不大，故兩種不同碳含量合金之晶粒大小並無明顯改變。

在微縮孔部份，因本研究採用微細鑄造製程，易於試桿內部產生大量

微縮孔，為避免這些微縮孔對機械性能造成負面之影響，兩種不同碳含量之試桿均經過熱均壓處理，微縮孔含量已降到一個低限值，故本研究中碳含量之變化對微縮孔含量並無明顯之影響。

碳元素於超合金中扮演晶界強化元素，碳元素和其他合金元素形成原子結合強度很高的碳化物，分佈在晶粒內及晶界上，可有效阻礙差排移動及抑制晶界滑移，達到碳化物強化之效果，有效提升超合金之機械性能 [81]。本研究觀察發現，11C 經熱均壓及熱處理後，其主要碳化物包括：晶粒內骨架型及塊狀富鉬、鈦之 MC 碳化物、晶界上塊狀富鉬、鈦之 MC 碳化物及不連續顆粒狀富鉻之  $M_{23}C_6$  碳化物。經添加碳含量後，碳元素於合金凝固過程極易與合金中之鉬、鈦等高熔點元素反應，形成更多的 MC 型碳化物，因此由研究結果可看出：15C 其主要碳化物仍為 MC 型及  $M_{23}C_6$  型碳化物，但在碳化物之數量明顯與 11C 不同，由型相分析結果可知，添加碳含量後，可造成碳化物之數量明顯增加，同時由於本研究採用微細鑄造製程，凝固時間短限制碳化物成長，因此 11C 及 15C 之碳化物大小及形狀並無明顯變化。此外，由本研究第一部份研究結果可知，熱均壓會造成碳化物析出量略微減少，而碳含量之添加可增加碳化物析出數量，正可彌補因熱均壓造成碳化物析出數量減少對機械性質所造成之負面影響。

本研究結果發現添加碳含量可以減少  $\gamma-\gamma'$  共晶相的量及大小，其可能原因可由下列三方面來探討。其一，共晶相與碳化物都是凝固過程中的生成物，碳化物較共晶相早生成 [9,82-83]，在合金液池中佔據了共晶相生成之位

置，因而減少共晶相生成的量[9]。其二，共晶相主要形成元素為鋁、鉬及鈦等，添加碳含量後，碳元素與合金之鉬元素結合形成 TaC 碳化物，消耗合金基地的 Ta 等元素，進而減少共晶相生成的量[9]。此外，在非平衡凝固過程中，共晶相和偏析存在互有關連。偏析越嚴重，會有更多的共晶相析出。而碳含量增加可減少偏析之程度，所以共晶相也會隨著碳含量增加而減少[9]。

一般而言， $\gamma'$ 相依其尺寸大小可分為一次 $\gamma'$ 相、二次 $\gamma'$ 相及三次 $\gamma'$ 相等[84]。一次 $\gamma'$ 相係指於凝固過程產生，在固溶處理時無法溶回基地之 $\gamma'$ 相，其尺寸大小較為粗大。二次 $\gamma'$ 相及三次 $\gamma'$ 相等是指凝固過程產生之 $\gamma'$ 相於固溶處理時被溶回基地中而形成過飽和固溶體，再於時效階段所析出較細小之 $\gamma'$ 相，這些細小之 $\gamma'$ 相之產生將有助於機械性能之提升。本研究觀察發現，較粗大的一次 $\gamma'$ 相呈現圓形，其平均尺寸約為 1.2 $\mu\text{m}$ ，而二次 $\gamma'$ 相析出在一次 $\gamma'$ 相之間的基地上，其平均尺寸約為 0.1 $\mu\text{m}$ ，這些結果顯示：碳含量添加對微細鑄造 CM-681LC 超合金之 $\gamma'$ 相形貌及大小並無明顯之改變。

### 5-2-2 碳含量對拉伸性能及破壞模式之影響

在拉伸性能方面，本研究結果顯示：無論測試溫度高低，15C 之抗拉強度、降伏強度及延伸率均明顯優於 11C，其主要原因可分為下列五部份進行探討：(1)晶粒大小；(2)微縮孔；(3)碳化物；(4) $\gamma'$ 相；(5) $\gamma$ - $\gamma'$ 共晶相。

一般而言，晶粒大小對拉伸性能具有決定性之影響，晶粒細化具有提升拉伸性能之效果，本研究採用微細鑄造法，11C 及 15C 兩者之晶粒大小

均為 80 $\mu\text{m}$  左右，因此在本研究中，可忽略晶粒大小對拉伸性能造成之影響。

在微縮孔部份，本研究為避免細晶試桿因凝固時間短，金屬液易於凝固收縮時，熔液補充不足而產生大量的微縮孔，造成抗拉性能的降低，採用熱均壓製程來消除微細鑄造過程所產生之微縮孔[2,42-46,50,57-58]，由微縮孔面積分率量測結果顯示：熱均壓後，兩種不同碳含量之細晶試桿其內部微縮孔均已降低至 0.07% 以下，其對機械性能之負面影響已可忽略。

碳化物是超合金材料中重要的強化組織，扮演著非常重要及複雜之角色，碳化物之大小、形貌及分佈對合金之機械性能具有決定性之影響[6,81,85-87]。本研究將碳含量提升至 0.15wt%(15C)，其抗拉強度、降伏強度及延伸率均較 11C 優異，主要原因為添加碳含量後，碳原子於合金凝固過程易與鈮、鈦等原子形成更多之 MC 碳化物，由碳化物定量金相分析可證實 15C 的碳化物含量確實較 11C 要多。提高碳含量，相對提高合金在晶粒內及晶界上所析出之碳化物的量，晶粒內碳化物多，對差排產生阻礙的效果；晶界上碳化物多，可提高晶界之強度，於拉伸試驗時具有更佳之阻礙差排移動及避免晶界滑移的效果，因此可有效提升 15C 之抗拉強度、降伏強度及延伸率[71,85-88]。然而，碳含量並非可以無限量添加，過量添加碳含量，易造成碳化物過量析出，一旦裂縫產生，極易沿著彼此相連接之碳化物直接劈裂，反而對機械性能造成不良之影響。

在鎳基超合金中， $\gamma'$  相是最重要的析出強化相，當合金受到外力時， $\gamma'$  相可阻擋差排(Dislocation)的移動，增加材料強度，因此 $\gamma'$  相的含量、大小

及分佈對拉伸性能具有關鍵之影響。 $\gamma'$ 相含量越高，高溫強度會隨之提高。 $\gamma'$ 相之大小越小，對拉伸性能亦具正面之效應，文獻[84]亦提出 $\gamma'$ 相若以適當的大小比例分佈對機械性能亦有提升之效果。本研究結果發現：經添加碳元素後，對 $\gamma'$ 相之形貌及大小並無明顯之改變，因此在本研究中， $\gamma'$ 相之形貌及大小並非影響拉伸性能之重要因素。此外，文獻[66]指出 $\gamma'$ 相的強度隨著溫度的升高而上升，到了一臨界溫度(約在  $427^{\circ}\text{C}$ - $760^{\circ}\text{C}$ )， $\gamma'$ 相的強度開始下降， $\gamma'$ 相是 CM-681LC 超合金中阻礙差排移動造成強化的主要強化相，因此本研究兩種不同碳含量合金，隨著測試溫度的升高，抗拉強度及降伏強度明顯提升，於  $427^{\circ}\text{C}$ - $760^{\circ}\text{C}$  溫度間降伏強度及抗拉強度仍維持相當高，直到測試溫度高於  $760^{\circ}\text{C}$  以上才有下降之趨勢。

文獻[9]提到 $\gamma$ - $\gamma'$ 共晶相是屬於一種脆性組織，且強度較弱，因此往往成為拉伸測試時裂縫起始的位置，進而對機械性能造成負面之影響。由本研究結果可知，隨著碳含量的添加，脆性 $\gamma$ - $\gamma'$ 共晶相的量隨之減少，相對減少拉伸測試時裂縫起始之位置，進而有效提升拉伸強度及延伸率。

綜上所述，針對 CM-681LC 超合金細晶試桿而言，添加碳含量可使拉伸強度及延伸率向上提升可歸因於碳化物含量適度增多及 $\gamma$ - $\gamma'$ 共晶相含量減少等因素，證實對 CM-681LC 超合金應用於微細鑄造製程而言，適當添加碳含量可使該合金具有更佳之機械性能。

由拉伸破斷面及斷面縱切面觀察結果可知，11C 不論於室溫、中溫或高溫拉伸過程，其破壞模式均為沿晶破壞模式，主要因為 11C 之碳含量低，

碳化物少，相對在晶界上析出之碳化物較少，對晶界強化效果較低，於拉伸測試時，晶界為最薄弱之區域，因此產生沿晶破斷的現象。此外，對 11C 而言，晶界附近析出較多之強度弱、脆性 $\gamma$ - $\gamma'$ 共晶相，這些 $\gamma$ - $\gamma'$ 共晶相是裂縫最易產生之位置，因此由斷面縱切面之觀察，可看出許多裂縫沿著晶界附近之共晶相產生，因而造成沿晶破壞模式發生。

然而，由 15C 破斷面及斷面縱切面觀察結果可知，由於碳含量提高，晶界上碳化物多，可提高晶界之強度，造成裂縫不易沿著晶界產生破斷。此外，碳含量提高，可減少晶界附近脆性 $\gamma$ - $\gamma'$ 共晶相產生，降低裂縫沿 $\gamma$ - $\gamma'$ 共晶相產生之可能性，因此 15C 裂縫主要起源於碳化物，且沿著碳化物產生劈裂破斷，此時破壞模式為穿晶及沿晶混合破壞模式。

### 5-2-3 碳含量對潛變性能及破壞模式之影響

Ashby[89]將潛變變形機構歸納為五大類：(1)理論剪強度；(2)差排移動；(3)差排潛變；(4)以晶界滑移主導的擴散潛變；(5)體傳輸主導的擴散潛變等，如圖 2-7 潛變變形圖(Creep Deformation Map)所示，至於何種機構主導潛變破壞，與合金成份、溫度、應力大小、潛變速率及晶粒大小有關。目前 CM-681LC 超合金並無潛變變形圖發表，因此本研究引用與 CM-681LC 超合金相似的 Mar-M200 超合金潛變變形圖來進行分析比較(圖 5-1[90])。若以本研究 982°C/200MPa 高溫低應力潛變測試條件而言，其主導之潛變形機構為差排潛變(或稱差排爬升)及晶界滑移[91]。因此如何增加晶界強度藉以抑制晶界滑移之發生，是提升高溫低應力潛變性能之主要關鍵。

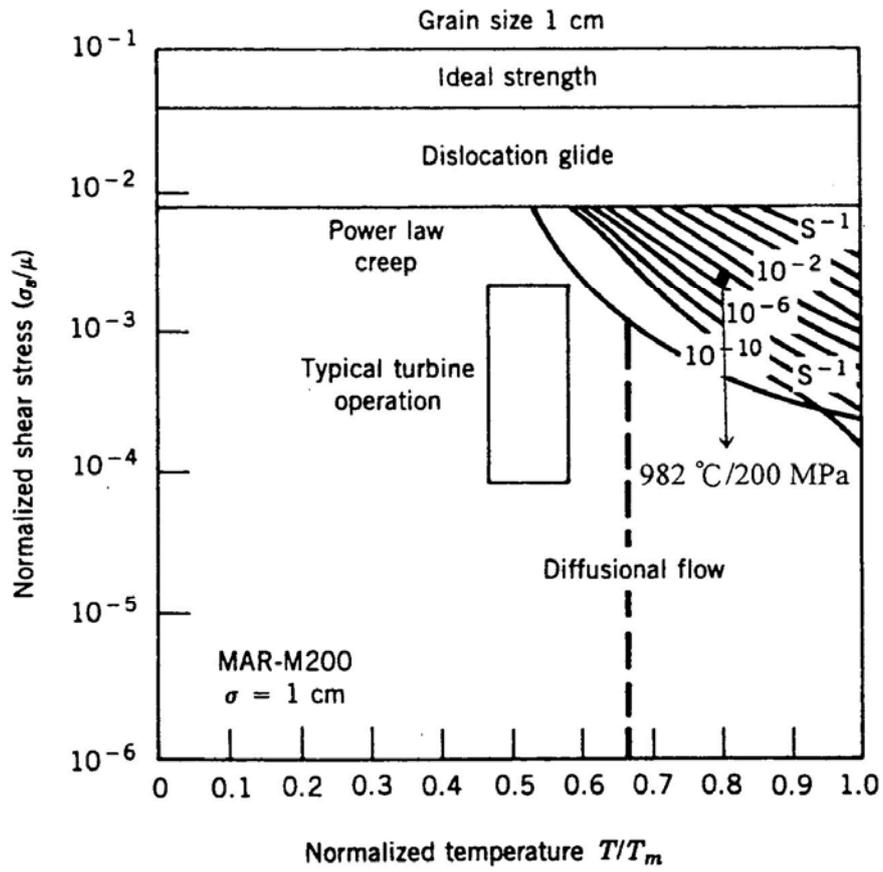


圖 5-1 Mar-M200 超合金晶粒大小 10 mm 之潛變變形圖[90]

由於碳元素為鎳基超合金之晶界強化元素，一般傳統鑄造鎳基超合金藉由晶界上碳化物的析出來達到晶界強化效果。分散的晶界碳化物可藉由抑制晶界滑移而延遲潛變裂紋的傳播進而提升潛變破斷壽命[92]。因此，碳化物之數量、尺寸及形狀對超合金潛變行為具有決定性影響[6,81,85-87]。文獻[88]指出：較多碳化物析出在晶粒內不但可藉由阻礙差排的移動來改善強化效果，亦可藉由晶界碳化物的析出達到抑制裂紋的延展及避免晶界滑移來增加晶界的強度，進而提升機械性能。一般而言，較多數量的細小  $M_{23}C_6$  碳化物有利於提升晶界強度及抑制晶界遷移。Sims[93]及 Gresham[94]亦提出晶界上分散的  $M_{23}C_6$  碳化物析出可有效改善高溫破斷壽命。

一般而言，在超合金傳統鑄造製程中，碳含量的添加同時會增加碳化物的數量及尺寸，而碳化物的粗化通常對機械性能具有負面之影響。而本研究採用微細鑄造製程具有較短的凝固時間，因而可抑制碳化物的粗化。本研究顯微組織觀察發現，碳含量的添加可以明顯增加碳化物的數量，但不會造成碳化物的粗化，進而產生較多數量的 MC 碳化物及  $M_{23}C_6$  碳化物析出在晶粒內及晶界上，可有效提升 982°C/200MPa 之潛變破斷壽命及伸長率。

此外，文獻中提到  $\gamma$ - $\gamma'$  共晶相屬於一種脆性組織，且強度較弱，一般析出於晶界附近，因此  $\gamma$ - $\gamma'$  共晶相的存在往往造成晶界的弱化，進而成為超合金材料受到應力作用時裂縫起始的位置，對機械性能造成負面之影響[9]。由研究結果可知，隨著碳含量的添加，脆性  $\gamma$ - $\gamma'$  共晶相的量隨之減少，可有

效提升晶界強度，避免晶界成為高溫低應力潛變測試時裂縫起始之位置，進而有效提升高溫低應力潛變性能。

綜上所述，針對 CM-681LC 超合金細晶試桿添加碳含量後，造成碳化物含量適度增多及 $\gamma$ - $\gamma'$ 共晶相含量的減少，有效提升晶界強度，進而改善微細鑄造 CM-681LC 超合金之高溫低應力潛變性能。

此外，本研究以 SEM 進行潛變破斷面觀察，藉以探討碳含量添加對潛變破壞模式之影響。以 982°C/200MPa 高溫低應力潛變測試條件而言，其主導之潛變變形機構為差排潛變或稱差排爬升及晶界滑移[91]，此時晶界強度對 982°C/200MPa 潛變破壞模式具決定性之影響。對 11C 而言，碳含量低，相對造成晶界上碳化物含量少，再加上晶界附近存在較多強度低且脆性高之 $\gamma$ - $\gamma'$ 共晶相，因而造成晶界強度弱化，裂紋容易沿著晶界分佈，其破壞模式為典型之沿晶破壞模式。

碳元素添加後，由於晶界附近強度低且脆性高之 $\gamma$ - $\gamma'$ 共晶相含量明顯減少，此時裂縫不再起源於 $\gamma$ - $\gamma'$ 共晶相，由破斷面觀察可發現 15C 之裂紋主要起源於晶界上碳化物，其破壞模式仍為沿晶破壞模式。

綜上所述，添加碳含量並不會改變 CM-681LC 超合金細晶試桿之 982°C/200MPa 潛變破壞模式，11C 之裂紋主要起始於晶界附近之 $\gamma$ - $\gamma'$ 共晶相，而 15C 之裂紋主要起始於晶界上碳化物，其潛變破壞模式均為沿晶破壞模式。

### 5-3 未來研究方向

經本論文的研究，證實對微細鑄造之 CM-681LC 超合金而言，熱均壓製程及適度添加碳含量至 0.15wt% 可有效提升其拉伸及潛變性能。未來將朝向如何使這些製程參數或合金含量臻於最佳化，其具體作法如下：

1. 建立 CM-681LC 超合金最佳之微細鑄造製程參數，找出最佳之澆溫及模溫，以獲得具更細小晶粒之鑄件，進而有效提升機械性能。
2. 建立 CM-681LC 超合金最佳之熱處理參數，如：提高固溶溫度或調整時效、二次時效處理條件，藉由獲得最適化之顯微組織，以達到提升機械性能之效果。
3. 找出微細鑄造 CM-681LC 超合金之最佳碳含量，本研究採用 0.11wt% 及 0.15wt% 兩種碳含量進行研究，證實碳含量添加至 0.15wt% 可有效提升其拉伸及潛變性能，然 0.15wt% 是否為微細鑄造 CM-681LC 超合金之最佳碳含量則是未來重要之研究課題。
4. 針對微細鑄造之 CM-681LC 超合金進行低週疲勞性能測試及破壞模式分析，評估微細鑄造製程對動態性能之影響。
5. 由本研究之探討可發現碳化物對鎳基超合金機械性能而言，扮演極為重要且關鍵的角色，文獻顯示細化碳化物對具提升機械性能之效果，因此除藉由調整製程參數來細化碳化物外，如何藉由合金元素之添加來細化碳化物則為未來另一研究方向。

## 第六章 結論

本研究針對微細鑄造 CM-681LC 超合金較佳製程及合金成份進行研究探討，第一部份為探討熱均壓對微細鑄造 CM-681LC 超合金顯微組織及機械性能之影響，其結果可歸納下列幾項重點：

1. 採微細鑄造法，可有效產製  $80\mu\text{m}$  之等軸細晶試桿。
2. 細晶試桿中因微細鑄造製程凝固時間短，金屬液凝固收縮易於鑄件內部產生大量的微縮孔。熱均壓製程可顯著消除細晶鑄件中的微縮孔，可使微縮孔含量由熱均壓前 0.2% 減少為熱均壓後之 0.06%。
3. 由於熱均壓過程長時間高溫之環境，造成 MC 碳化物分解成  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  碳化物，其形貌由長條狀轉變成不連續顆粒狀，故熱均壓後之細晶試桿內部碳化物有被細化及球化之趨勢。
4. 由於微縮孔減少及碳化物細化，可有效提升室溫及高溫之抗拉強度 2.3~9.6%、降伏強度 4~9.9% 及延伸率 10% 以上。
5. 在拉伸破壞模式部份，未熱均壓之細晶試桿，內部微縮孔及長條狀碳化物是造成破斷之主要原因；經熱均壓之細晶試桿，由於微縮孔大量減少及長條狀 MC 碳化物分解成不連續顆粒狀之  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  碳化物，其破壞模式為典型之沿晶破壞模式。

本研究第二部份探討碳含量對微細鑄造 CM-681LC 超合金顯微組織及機械性能之影響，其結果可歸納下列幾項重點：

1. 碳含量之添加，並不會影響合金之熔點，以本研究採用相同澆鑄條件而

言，不會造成晶粒大小的改變。

2. 無論碳含量為 0.11wt%或 0.15wt%，其主要碳化物均為骨架型或塊狀富鈮及鈦的 MC 型碳化物及顆粒狀富鉻的  $M_{23}C_6$  型碳化物。
3. 採用微細鑄造製程，同時碳含量由 0.11wt%添加至 0.15wt%，可以明顯增加碳化物的量，但碳化物尺寸及形狀並不會有明顯變化。其碳化物面積分率由 0.91%增加為 1.57%，碳化物平均長度由 12.84  $\mu\text{m}$  改變為 13.82  $\mu\text{m}$ ，而長短軸比由 1.85 改變為 1.96。
4. 碳含量之添加，可增加富鈮之 MC 碳化物析出，因而減少  $\gamma$ - $\gamma'$  共晶相析出位置及減少可形成  $\gamma$ - $\gamma'$  共晶相的鈮含量，可有效減少  $\gamma$ - $\gamma'$  共晶相的析出量，使其面積分率由 8.6%減為 5.3%。
5. 適度添加碳含量，由於碳化物含量適度增多及  $\gamma$ - $\gamma'$  共晶相含量的減少等因素，可提升微細鑄造 CM-681LC 超合金之室溫及高溫抗拉強度 2%-8%、降伏強度 2%-6%及延伸率 22%-80%，並使其拉伸破壞模式由沿晶破斷轉變為穿晶及沿晶混合破壞模式。
6. 適度添加碳含量，可增加晶界強化效果，進而提升微細鑄造 CM-681LC 超合金之 982°C/200MPa 潛變壽命近 2 倍，而延伸率更有效提升至 8.9%。

綜合言之，針對微細鑄造之 CM-681LC 超合金而言，熱均壓製程及適度添加碳含量至 0.15wt%，可有效提升其拉伸及潛變性能，進而發揮細晶鑄件優良之機械性能，並提升細晶鑄件之應用性。

## 參考文獻

1. Harris, United States Patent 6,632,299, 2003.
2. 劉發信、袁文明、湯鑫、楊愛德、陳婉華, 材料工程, 1990, pp.7-11.
3. A.K. Koul and W. Wallace, Metal. Trans., 13A, 1982, pp.673.
4. Y.Q. Li and J.Y. Liu, “Gaowen Hejin Jingjie Jianxixiang”, 1990, pp.201-202.
5. Y.Q. Li and J.Y. Liu, “Gaowen Hejin Jingjie Jianxixiang”, 1990, pp.283.
6. Y.H. Kong and Q.Z. Chen, Materials Science and Engineering A366, 2004, pp.135-143.
7. S. Tin and T.M. Pollock, Materials Science and Engineering A348, 2003, pp.111-121.
8. Q.Z. Chen, Y.H. Kong, C.N. Jones and D.M. Knowles, Scripta Materialia, 51, 2004, pp.155-160.
9. L.R. Liu, T. Jin, N.R. Zhao, Z.H. Wang, X.F. Sun, H.R. Guan and Z.Q. Hu, Materials Letters, 58, 2004, pp.2290-2294.
10. K.A. Al-Jarba and G.E. Fuchs, Materials Science and Engineering A373, 2004, pp.255-267.
11. 周介誠、張煥修、陳寬裕, 鑄工, 59期, Dec.1988, pp.1-12.
12. C.T. Sims, N.S. Stoloff and W.C. Hagel, “Superalloy II”, John. Wiley and Sons, New York, 1987, pp.8.
13. C.T. Sims, N.S. Stoloff and W.C. Hagel, “Superalloy II”, John. Wiley and Sons, New York, 1987, pp.6.
14. N.N. Burova, S.B. Maslenkov, Metalloved, Term, Obrab. Met., No.5, 1979, pp.19.
15. C.C. Fryburg, C.A. Stearns and F.J. Kohl, Journal of the Electrochem. Soc. July, 124, 1977, pp.1147.
16. J.R. Brinegar, J.R. Mihalism, J. Vandersluis, Proc. 5<sup>th</sup> Int. Conf. on Superalloys, Columbus, OH, Metals and Ceramic Information Center, 1984, pp.53-62.
17. Z.Y. Meng, G.C. Sun, M.L. Li and X.H. Xie, Proc. 5<sup>th</sup> Int. Conf. on Superalloys, Columbus, OH, Metals and Ceramic Information Center, 1984, pp.563-572.
18. G. M. Janowski, B.S. Harmon and B.J. Pletka, J. Heslop: Cobalt, 1964, vol.24, pp.128.
19. K. Harris and J. B. Wahl, TRUBO EXPO 2002, Amsterdam, The Netherlands, 2002, pp1-19.
20. P.L. Fullager, R.W. Broomfield and M. Hulands, 39<sup>th</sup> ASME/IGTI International Gas Turbine & Aero Engine Congress & Exp., 1994.
21. A.F. Giamei and D.L. Anton, Metallurgical Transactions A, vol.16A, 1985, pp.1985-2005.
22. K.A. Green, T.M. Pollock, H. Harada, T.E. Howson, R.C. Reed, J.J. Schirra, and S. Walston, TMS 2004, pp.25-34.
23. H.Y. Bor, “A Study on the Elevated Temperature Brittleness and Fracture Mechanism of Mar-M247 Superalloy”, 國立交通大學博士論文, 1998, pp.11.
24. A.W. Cochardt, U.S. Patent No.3,005,705, 1961.
25. J.E. Doherty, B.H. Kear and A.F. Giamei, Journal of Metals, vol.23, No.11, Nov. 1971, pp.59-62.

26. D.N. Duhal and C.P. Sullivan, *Journal of Metals*, vol.23, Jul. 1971, pp. 38-40.
27. J.J. Jackson, M.J. Donachie, R.J. Henricks and M. Gell, *Met. Tran.*, vol.8A, 1977, pp.1615-1620.
28. J. Heslop, *Cobalt*, 1964, vol.24, pp.128.
29. Z. Yang, Y.T. Xiao and C.X. Shi, *Materials Science and Engineering A*, 101, 1989, pp.65-73.
30. Y. Koizumi, M. Yamazaki and H. Harada, *Trans. Natl. Res. Inst. Met.(JP)*, vol.22, 1980, pp.32.
31. M.V. Nathal, R.D. Maier and L.J. Ebert, *Met. Trans. A*, vol.13A, 1982, pp.1767-1774.
32. H.Y. Bor, "A Study on the Elevated Temperature Brittleness and Fracture Mechanism of Mar-M247 Superalloy", 國立交通大學博士論文, 1998, pp.15.
33. K.E. Volk and A.W. Franklin, *Z. Metallkd*, 51, 1960, pp.172.
34. B.S. Natapov, V.E. Ol'shanetskii and E.P. Ponomarenko, *Met. Sci and Heat Treat.*, 1965, vol. 1, pp.11.
35. H.Y. Bor, "A Study on the Elevated Temperature Brittleness and Fracture Mechanism of Mar-M247 Superalloy", 國立交通大學, 博士論文, 1998, pp.16.
36. H.T. Lee, S.W. Lee, *Journal of Materials Science Letter*, 9, 1990, pp.516-517.
37. C.T. Sims, N.S. Stoloff and W.C. Hagel, "Superalloy II", John. Wiley and Sons, New York, 1987, pp. 111-115.
38. C.T. Sims, N.S. Stoloff and W.C. Hagel, "Superalloy II", John. Wiley and Sons, New York, 1987, pp. 421.
39. J. Lecomte-Beckers, *Metal. Trans.*, vol.19A, 1988, pp.2341-2348.
40. C.T. Ho, C.J. Cheng and J.A. Sekhar, *Metal. Trans.*, 1991, vol.22A, pp.225.
41. P.G. Bailey and W.H. Schweikert, *Superalloy, Metallurgy and Manufacture*, 1976, pp.451-462.
42. Michael Woulds and Howard Benson, *Superalloy 1984*, pp.3-12.
43. G.K. Bouse and M.R. Behrendt, *Superalloy 718-Metallurgy and Applications*, Edited by E.A. Loria, 1989, pp.319-328.
44. J.R. Brinegar, L.F. Norrie, L. Rozenberg, *Superalloy 1984*, pp.23-32.
45. P.D. Genereux and D.F. Paulonis, *Superalloys 1988*, Edited by S. Reichman, D.N. Duhal, G. Maurer, S. Antolovich and C. Lund, pp.535-544.
46. B.A. Ewing and K.A. Green, *Superalloy 1984*, pp.33-42.
47. D.E. Macha, G.R. Cole and J.A. Butzer, "Fine Grain, Investment-Cast Integral Turbine Wheels", *The Metallurgical Society of AIME*, 1983, pp.197-220.
48. B.L. Zhen, L. Liu, Z.Y. Zhong, A. Banerji, W. Reif, *Journal of Metall*, Feb.1994, pp.118-122.
49. R.G. Thompson and B.A. Boutwell, *Superalloy 718, 625, 706 and Various Derivatives*, Edited by E.A. Loria, 1994, pp.213-228.
50. M. Lamberigts, G. Ballarati, J.M. Drapier, *Superalloy 1984*, pp.13-22.
51. X. Xie, Z. Xu, B. Yang, N. Wang and G. Chen, *Superalloy 718-Metallurgy and*

- Applications, Edited by E.A. Loria, 1989, pp.297-305.
52. C.N. Ruiz, S.S. Mysore, L.A. Jackman, R.B. Lal and A.A. Wereszczak, *Superalloy 718, 625 and Various Derivatives*, Edited by Edward A. Loria, 1991, pp.523-534.
  53. R.L. Dreshfield, *Superalloy 1992*, Edited by S.D. Antolovich, R.W. Stusrud, R.A. MacKay, D.L. Anton, T. Khan, R.D. Kissinger, D.L. Klarstrom, 1992, pp.317-326.
  54. C.T. Sims, N.S. Stoloff and W.C. Hagel, "Superalloy II", John. Wiley and Sons, New York, 1987, pp.425.
  55. H.Y. Bor, "A Study on the Elevated Temperature Brittleness and Fracture Mechanism of Mar-M247 Superalloy", 國立交通大學博士論文, 1998, pp.80.
  56. D.A. Chang, R.Nasser-Rafi and S.L. Robertson, *Superalloy 718, 625 and Various Derivatives*, Edited by Edward A. Loria, 1991, pp.271-286.
  57. A.H. Jones, *Superalloy 718-Metallurgy and Applications*, Edited by E.A. Loria, 1989, pp.307-318.
  58. Patty Siereveld and John F. Radavich, *Superalloy 1988*, Edited by S. Reuchman, D.N. Duhl, G.Maurer, S. antolovich and C. Lund, 1988, pp.459-468.
  59. T.R. Smith, R.W. Armstrong, P.M. Hazzledine, R.A. Masumura, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.362*, 1995, Materials Research Society, pp.31-166.
  60. Niels Hansen, *Metallurgical Transactions A*, Vol.16A, Dec.1985, pp.2167-2190.
  61. W. Mangan and E.Nembach, *Acta Metall.* Vol.37, No.5, 1989, pp.1451-1463.
  62. M.R. Bhatti and W.T. Roberts, *Proc. 2<sup>nd</sup> International Symposium on Advanced Materials*, 1991, pp.90-97.
  63. ASTM E139-06, "Standard test methods for conducting creep, creep-rupture, and stress-rupture tests of metallic materials", ASTM International, 2008.
  64. F. R. N. Nabarro and H. L. de Villiers, "The Physics of Creep," Taylor & Francis, 15, 1995, pp. 8-10.
  65. C.T. Sims, N.S. Stoloff and W.C. Hagel, "Superalloy II", John. Wiley and Sons, New York, 1987, pp. 118-120.
  66. C.T. Sims, N.S. Stoloff and W.C. Hagel, "Superalloy II", John. Wiley and Sons, New York, 1987, pp.68.
  67. Koizumi, Mitsue, "Hot Isostatic Pressing Theory and Applications", International Conference on Hot Isostatic Pressing/Elsevier Applied Science, 1992.
  68. 梁誠, 張世賢, 粉末冶金會刊第 27 卷第 4 期, 2002 年 11 月, pp.261-270.
  69. 張世賢, 國立成功大學材料科學及工程研究所博士論文, 中華民國 95 年, pp.3.
  70. 張世賢, 國立成功大學材料科學及工程研究所博士論文, 中華民國 95 年, pp.4-5.
  71. J. Yang, Q. Zheng, Z. Sun, H.Guan, Z. Hu, *Mater. Sci. Eng. A*429, 2006, pp.341-347.
  72. C.T. Sims, N.S. Stoloff and W.C. Hagel, "Superalloy II", John. Wiley and Sons, New York, 1987, pp. 112.
  73. B. G. Choi, I.S. Kim, D. H. Kim, C. Y. Jo, *Mater. Sci. Eng.*, A478, 2008, pp.329-335.
  74. W.S. Williams, *Materials Science and Engineering*, vol. A105/106, 1988, pp.1.
  75. H. Y. Bor, C. G. Chao and C. Y. Ma, *Metall. Mater. Trans.*, 30A, 1999, pp.551-561.

76. M. Kaufman, Proceedings of the 5th International Symposium on Superalloy, ed. by Maurice Gell, Charles S. Kortovich, Roger H. Bricknell, William B. Kent and John F. Radavich, (TMS, Warrendale, PA, 1984, pp. 43-52.
77. R. W. Armstrong, Proceedings of the Grain Size and Mechanical Properties Conference, Mater. Res. Soc., Pittsburgh, PA, 1994, pp. 9-18.
78. T. R. Smith, R. W. Armstrong, P. M. Hazzledine and R. A. Masumura, Proceedings of the Grain Size and Mechanical Properties Conference, Mater. Res. Soc., Pittsburgh, PA, 1994, pp. 31-37.
79. Q.Z. Chen, C.N. Jones and D.M. Knowles, Scripta Materialia, 47, 2002, pp.669-675.
80. E.V. Kolotukhin and G.V. Tjagunov, Journal of Materials Technology, 53, 1995, pp.219-227.
81. A.K. Koul and W. Wallace, Metal. Trans., 13A, 1982, pp.673.
82. E.R. Cutler, A.J. Wasson, G.E. Fuchs, Scripta Mater., 58, 2008, pp.146-149.
83. A.V. Shulga, J. Alloys Compd., 436, 2007, pp.155-160.
84. H.Y. Bor, "A Study on the Elevated Temperature Brittleness and Fracture Mechanism of Mar-M247 Superalloy", 國立交通大學博士論文, 1998, pp.17.
85. J.S. Bae, J.H. Lee, S.S. Kim, C.Y. Jo, Scripta Mater., 45, 2001, pp.503-508.
86. R. Fernandez, J.C. Icomte, T.E. Kattamis, Metall. Trans., A9, 1978, pp.1381-1386.
87. L.Liu, F. Sommer, H.Z. Fu, Scripta Metall Mater., 30, 1994, pp.587-591.
88. C.T. Sims, N.S. Stoloff and W.C. Hagel, "Superalloy II", John. Wiley and Sons, New York, 1987, pp. 114.
89. M. Ashby, Acta Met., vol.20, 1972, pp.887.
90. C.T. Sims, N.S. Stoloff and W.C. Hagel, "Superalloy II", John. Wiley and Sons, New York, 1987, pp. 39.
91. H.Y. Bor, "A Study on the Elevated Temperature Brittleness and Fracture Mechanism of Mar-M247 Superalloy", 國立交通大學博士論文, 1998, pp.83.
92. H.Y. Bor, C.G. Chao, C.Y. Ma, Scripta Mater., 38, 2, 1998, pp.329-335.
93. C.T. Sims, J. Met., 18, 1966, pp.1119-1130.
94. H.E. Grecham, Met. Mater., 3, 1969, pp.433.

## 著作目錄

### ● 國外期刊

1. **Chao-Nan Wei**, Hui-Yun Bor and Li Chang, “Effect of Hot Isostatic Pressing on Microstructure and Mechanical Properties of CM-681LC Nickel-Base Superalloy Using Microcast”, published in Materials Transactions, Vol. 49, (2008), No.1, pp.193-201.
2. **Chao-Nan Wei**, Hui-Yun Bor and Li Chang, “The effects of carbon content on the microstructure and elevated temperature tensile strength of a nickel-base superalloy”, published in Materials Science and Engineering A, Vol. 527, (2010), pp.3741-3747.
3. **Chao-Nan Wei**, Hui-Yun Bor and Li Chang, “The Influence of Carbon Addition on Carbide Characteristics and Mechanical Properties of CM-681LC Superalloy Using Fine-Grain Process”, published in Journal of Alloys and Compounds, Vol. 509, (2011), pp.5708-5714.

### ● 國內期刊

1. 薄慧雲, **魏肇男**, 廖健鴻, 洪炎輝, 鄭榮瑞, 葛平亞·張立, 鄭文興, 馬堅勇, “熱均壓對微細鑄造 CM-681LC 超合金顯微組織及機械性能影響之研究”, 鑄造工程學刊, Vol. 33, No 2, (2007), pp.26-39.
2. **魏肇男**, 薄慧雲, 廖健鴻, 倪國裕, 張立, 林於隆, 鄭文興, “碳含量對細晶鑄造 CM-681LC 鎳基超合金顯微組織及機械性能影響之研究”, 鑄造工程學刊, Vol. 36, No 4, (2010), pp.6-16.

### ● 國內研討會

1. 張立, **魏肇男**, 薄慧雲, “新一代先進超合金材料特性研究”, 95 年度國

防科技學術合作計畫成果發表會。

2. 張立, 魏肇男, 薄慧雲, “碳含量對新一代先進細晶超合金材料特性之研究”, 96 年度國防科技學術合作計畫成果發表會。
3. 魏肇男, 薄慧雲, 廖健鴻, 倪國裕, 張立, “碳含量對 CM-681LC 鎳基超合金顯微組織影響之研究”, 97 材料年會。
4. 魏肇男, 薄慧雲, 廖健鴻, 張立, “碳含量對細晶鑄造 CM-681LC 鎳基超合金顯微組織及機械性能影響之研究”, 98 年鑄造年會論文發表會。
5. 魏肇男, 薄慧雲, 張立, 鄭文興, “碳含量對 CM-681LC 超合金潛變性能影響之研究”, 99 材料年會。

