



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112004950 B

(45) 授权公告日 2022.06.28

(21) 申请号 201980002628.6

(22) 申请日 2019.03.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112004950 A

(43) 申请公布日 2020.11.27

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.11.28

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/009209 2019.03.07

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/179084 JA 2020.09.10

(73) 专利权人 三菱重工业株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 王玉艇 今野晋也

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243
专利代理师 陈彦 胡玉美

(51) Int.Cl.
G22C 19/07 (2006.01)
B22F 1/12 (2022.01)
G22F 1/10 (2006.01)
F28F 21/08 (2006.01)
G22F 1/00 (2006.01)

审查员 冉敏

权利要求书2页 说明书14页 附图6页

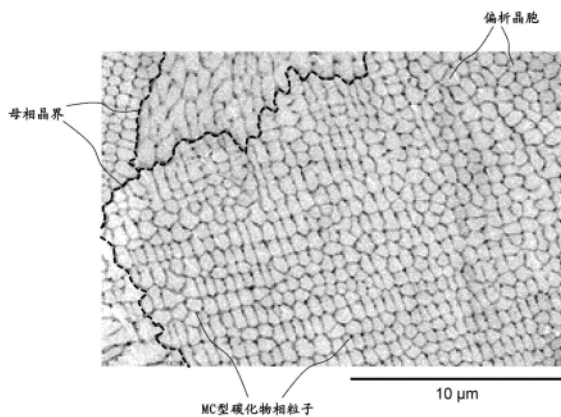
(54) 发明名称

钴基合金制造物以及钴基合金物品

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种具有与析出强化Ni基合金材同等以上的机械特性的Co基合金制造物和以其为基础的物品。本发明所涉及的Co基合金制造物的特征在于,具有如下化学组成:含有0.08~0.25质量%的C、0.1质量%以下的B和10~30质量%的Cr,含有5质量%以下的Fe和30质量%以下的Ni且所述Fe和所述Ni的合计为30质量%以下,含有W和/或Mo且所述W和所述Mo的合计为5质量%以上12质量%以下,含有Ti、Nb和Ta且所述Ti、所述Nb和所述Ta的合计为0.5质量%以上2质量%以下,含有0.5质量%以下的Si、0.5质量%以下的Mn和0.003~0.04质量%的N,余量由Co和杂质构成,所述杂质含有0.5质量%以下的Al、小于0.05质量%的Zr、0.04质量%以下的O;所述制造物是母相结晶的多晶体,在所述多晶体的晶粒内,形成含有所述Ti、所述Nb和/或所述Ta的MC型碳化物相的成分在边界区域偏析而形成平均尺寸为0.13 μm以上2 μm以下

的偏析晶胞。



1. 一种钴基合金制造物,其为由钴基合金形成的制造物,其特征在于,

所述钴基合金具有如下化学组成:含有0.08质量%以上0.25质量%以下的碳、0.1质量%以下的硼和10质量%以上30质量%以下的铬,含有5质量%以下的铁和30质量%以下的镍且所述铁和所述镍的合计为30质量%以下,含有钨和钼中的1种以上且所述钨和所述钼的合计为5质量%以上12质量%以下,含有钛、铌和钽且所述钛、所述铌和所述钽的合计为0.5质量%以上2质量%以下,含有0.5质量%以下的硅、0.5质量%以下的锰和0.003质量%以上0.04质量%以下的氮,余量由钴和杂质构成,所述杂质含有0.5质量%以下的铝和0.04质量%以下的氧,

所述制造物是平均晶粒径为5 μm 以上150 μm 以下的母相结晶的多晶体,

在所述多晶体的晶粒内,形成有平均尺寸为0.13 μm 以上2 μm 以下的偏析晶胞,在该偏析晶胞的边界区域偏析有形成含有所述钛、所述铌和/或所述钽的MC型碳化物相的成分。

2. 如权利要求1所述的钴基合金制造物,其特征在于,

所述制造物中,在所述偏析晶胞的所述边界区域上析出有所述MC型碳化物相的粒子。

3. 如权利要求1或权利要求2所述的钴基合金制造物,其特征在于,

所述钴基合金的所述化学组成中,

所述钛为0.01质量%以上1质量%以下,

所述铌为0.02质量%以上1质量%以下,

所述钽为0.05质量%以上1.5质量%以下。

4. 如权利要求1或权利要求2所述的钴基合金制造物,其特征在于,

所述钴基合金的所述化学组成中进一步含有钨和/或钒,所述钨、所述钒、所述钛、所述铌和所述钽的合计为0.5质量%以上2质量%以下,

所述MC型碳化物相含有所述钨、所述钒、所述钛、所述铌和/或所述钽。

5. 如权利要求4所述的钴基合金制造物,其特征在于,

在所述钴基合金的所述化学组成中,

在含有所述钨时,该钨为0.01质量%以上0.5质量%以下,

在含有所述钒时,该钒为0.01质量%以上0.5质量%以下。

6. 如权利要求1或权利要求2所述的钴基合金制造物,其特征在于,

所述制造物在温度900 $^{\circ}\text{C}$ 、应力98MPa的条件下进行蠕变试验时的蠕变断裂时间为1100小时以上。

7. 如权利要求1或权利要求2所述的钴基合金制造物,其特征在于,

所述制造物是高温构件。

8. 如权利要求7所述的钴基合金制造物,其特征在于,

所述高温构件是涡轮机静叶片、涡轮机动叶片、涡轮机燃烧器喷嘴或热交换器。

9. 一种钴基合金制造物,其为由钴基合金形成的制造物,其特征在于,

所述钴基合金具有如下化学组成:含有0.08质量%以上0.25质量%以下的碳、0.1质量%以下的硼和10质量%以上30质量%以下的铬,含有5质量%以下的铁和30质量%以下的镍且所述铁和所述镍的合计为30质量%以下,含有钨和钼中的1种以上且所述钨和所述钼的合计为5质量%以上12质量%以下,含有钛、铌和钽且所述钛、所述铌和所述钽的合计为0.5质量%以上2质量%以下,含有0.5质量%以下的硅、0.5质量%以下的锰和0.003质

量%以上0.04质量%以下的氮,余量由钴和杂质构成,所述杂质含有0.5质量%以下的铝和0.04质量%以下的氧,

所述制造物是平均晶粒径为5 μm 以上150 μm 以下的母相结晶的多晶体,

在所述多晶体的晶粒内,形成有平均尺寸为0.13 μm 以上2 μm 以下的后偏析晶胞,含有所述钛、所述铌和/或所述钽的MC型碳化物相的粒子沿着该后偏析晶胞的边界分散析出,

所述后偏析晶胞为由在偏析晶胞的本应存在晶胞壁的区域接连地析出的所述MC型碳化物相粒子所包围的区域。

10.如权利要求9所述的钴基合金制造物,其特征在于,

所述钴基合金的所述化学组成中,

所述钛为0.01质量%以上1质量%以下,

所述铌为0.02质量%以上1质量%以下,

所述钽为0.05质量%以上1.5质量%以下。

11.如权利要求9或权利要求10所述的钴基合金制造物,其特征在于,

所述钴基合金的所述化学组成中进一步含有铪和/或钒,所述铪、所述钒、所述钛、所述铌和所述钽的合计为0.5质量%以上2质量%以下,

所述MC型碳化物相含有所述铪、所述钒、所述钛、所述铌和/或所述钽。

12.如权利要求11所述的钴基合金制造物,其特征在于,

在所述钴基合金的所述化学组成中,

在含有所述铪时,该铪为0.01质量%以上0.5质量%以下,

在含有所述钒时,该钒为0.01质量%以上0.5质量%以下。

13.如权利要求9或权利要求10所述的钴基合金制造物,其特征在于,

所述制造物在温度900 $^{\circ}\text{C}$ 、应力98MPa的条件下进行蠕变试验时的蠕变断裂时间为1100小时以上。

14.如权利要求9或权利要求10所述的钴基合金制造物,其特征在于,

所述制造物是高温构件。

15.如权利要求14所述的钴基合金制造物,其特征在于,

所述高温构件是涡轮机静叶片、涡轮机动叶片、涡轮机燃烧器喷嘴或热交换器。

钴基合金制造物以及钴基合金物品

技术领域

[0001] 本发明涉及机械特性优异的钴基合金材,尤其涉及利用层叠造型法的钴基合金制造物以及钴基合金物品。

背景技术

[0002] 钴(Co)基合金材与镍(Ni)基合金材一起均为代表性的耐热合金材料,也被称为超合金,被广泛用于高温构件(高温环境下使用的构件,例如,燃气轮机、蒸汽轮机的构件)。Co基合金材与Ni基合金材相比虽然材料成本高,但耐蚀性、耐磨耗性优异,易于固溶强化,因而一直用作涡轮机静叶片、涡轮机燃烧器构件等。

[0003] 对于耐热合金材料,通过迄今为止进行的各种合金组成的改良和制造工艺的改良,对于Ni基合金材而言,开发了一种由 γ' 相(例如 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 相)的析出所引起的强化,并成为目前的主流。另一方面,对于Co基合金材而言,由于像Ni基合金材的 γ' 相这样的大大有助于机械特性提高的金属间化合物相难以析出,因而一直研究由碳化物相所引起的析出强化。

[0004] 例如,专利文献1(日本特开昭61-243143)中,公开了一种Co基超塑性合金,其特征在于,在晶粒径为 $10\mu\text{m}$ 以下的钴基合金的基体中析出粒径为 0.5 至 $10\mu\text{m}$ 的块状和粒状的碳化物而成。此外,还公开了:前述钴基合金以重量比计由C: $0.15\sim 1\%$ 、Cr: $15\sim 40\%$ 、W和/或Mo: $3\sim 15\%$ 、B: 1% 以下、Ni: $0\sim 20\%$ 、Nb: $0\sim 1.0\%$ 、Zr: $0\sim 1.0\%$ 、Ta: $0\sim 1.0\%$ 、Ti: $0\sim 3\%$ 、Al: $0\sim 3\%$ 以及余量的Co构成。根据专利文献1,能够提供一种Co基超塑性合金,即使在较低的温度区域(例如, 950°C)也显示出超塑性,具有 70% 以上的伸长率,并且能够通过锻造加工等塑性加工来制作复杂形状物。

[0005] 专利文献2(日本特开平7-179967)中公开了一种Co基合金,以重量%计由Cr: $21\sim 29\%$ 、Mo: $15\sim 24\%$ 、B: $0.5\sim 2\%$ 、Si: 0.1% 以上且小于 0.5% 、C:超过 1% 且 2% 以下、Fe: 2% 以下、Ni: 2% 以下以及余量实质的Co构成,并且耐蚀性、耐磨耗性及高温强度优异。根据专利文献2,该Co基合金具有在Co、Cr、Mo、Si的4元系合金相中较微细地分散有铝硼化物和铬碳化物的复合组织,具有良好的耐蚀性和耐磨耗性以及高强度。

[0006] 另外,近年来,作为以近终形来制造具备复杂形状的最终制品的技术,层叠造型法(Additive Manufacturing, AM法)等三维造型技术(所谓的3D打印)受到关注,将该三维造型技术应用于耐热合金构件的研究开发正在活跃进行。

[0007] 例如,专利文献3(日本特表2016-535169)中公开了一种方法,其是包括如下步骤的层形成方法:a)供给具有小于 20% 空隙率的粉体状或悬浊液状的颗粒状复合材料的原料的步骤,b)在目标物表面堆积前述复合材料的第一部分的步骤,c)向前述第一部分的前述复合材料供给能量,将前述第一部分的前述复合材料烧结、熔合或熔化而形成第一层的步骤,d)在所述第一层上堆积前述复合材料的第二部分的步骤,e)向前述第二部分的前述复合材料供给能量,将前述第二部分的前述复合材料烧结、熔合或熔化而形成第二层的步骤,其中,前述能量通过激光来供给。

[0008] 根据专利文献3(日本特表2016-535169),选择性激光熔化法(SLM法)或直接金属激光熔化法(DMLM法)一般而言对于1种材料(纯钛、Ti-6Al-4V这样的单一合金)是有益的。与此相对,在多种材料、合金、或合金与塑料、陶瓷、聚合物、碳化物、玻璃等其他材料的组合的情况下,一般适用选择性激光烧结法(SLS法)或直接金属激光烧结法(DMLS法)。需说明的是,烧结与熔化是不同的技术概念,烧结工艺是将材料粉末加热到不完全熔化但该粉末能够在分子水平上共同熔合的点的工艺。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开昭61-243143号公报

[0012] 专利文献2:日本特开平7-179967号公报

[0013] 专利文献3:日本特表2016-535169号公报

发明内容

[0014] 发明要解决的课题

[0015] 通过3D打印来制造合金构件时,对于涡轮机叶片这样的具有复杂形状的构件也能直接造型,因而从缩短制造工时、提高制造成品率的观点(即,降低制造成本的观点)来说是非常有吸引力的技术。

[0016] 如专利文献1~2中记载的Co基合金材被认为与其以前的Co基合金材相比具有较高的机械特性,但与近年的析出强化Ni基合金材相比,则非常遗憾,不能说具有充分的机械特性。因此,目前,高温构件用途的层叠造型体(AM体)的研究多以析出强化Ni基合金材作为对象。

[0017] 但是,在析出强化Ni基合金的AM体内,易于发生阻碍对机械特性重要的 γ' 相的生成、或制造物中产生内部缺陷的不良状况,其结果是,产生了不能充分得到所期待的机械特性的问题。这被认为是因为,用作高温构件的现有析出强化Ni基合金材是以高真空中的熔融、铸造工艺为前提进行了最优化,因而在准备AM法用合金粉末的阶段、AM法的阶段,易于发生构成 γ' 相的Al成分和Ti成分的氧化、氮化。

[0018] 另一方面,如专利文献1~2所记载的Co基合金材由于不以Ni基合金材的 γ' 相这样的金属间化合物相的析出为前提,因而没有大量含有易于氧化的Al、Ti,能够利用大气中的熔融、铸造工艺。因此,认为对于AM法用合金粉末的制作、AM体的制作是有利的。此外,Co基合金材具有如下优点:具有与Ni基合金材同等以上的耐蚀性、耐磨耗性。

[0019] 但是,如上所述,以往的Co基合金材与 γ' 相析出强化Ni基合金材相比具有机械特性低的弱点。换言之,如果能达到与 γ' 相析出强化Ni基合金材同等以上的机械特性(例如,在温度900℃、应力98MPa的条件下进行蠕变试验时的蠕变断裂时间为1100小时以上),则Co基合金AM体可成为非常有吸引力的高温构件。

[0020] 本发明是鉴于上述课题而完成的,其目的在于提供具有与析出强化Ni基合金材同等以上的机械特性的Co基合金制造物以及以其为基础的物品。

[0021] 用于解决课题的方法

[0022] (I) 本发明的一个方式提供一种Co基合金制造物,其为由Co基合金形成的制造物,其特征在于,

[0023] 前述Co基合金具有如下化学组成:含有0.08质量%以上0.25质量%以下的碳(C)、0.1质量%以下的硼(B)和10质量%以上30质量%以下的铬(Cr),含有5质量%以下的铁(Fe)和30质量%以下的镍(Ni)且前述Fe和前述Ni的合计为30质量%以下,含有钨(W)和/或钼(Mo)且前述W和前述Mo的合计为5质量%以上12质量%以下,含有钛(Ti)、铌(Nb)和钽(Ta)且前述Ti、前述Nb和前述Ta的合计为0.5质量%以上2质量%以下,含有0.5质量%以下的硅(Si)、0.5质量%以下的锰(Mn)和0.003质量%以上0.04质量%以下的氮(N),余量由Co和杂质构成,前述杂质含有0.5质量%以下的铝(Al)、小于0.05质量%的锆(Zr)和0.04质量%以下的氧(O),

[0024] 前述制造物是母相结晶的多晶体,

[0025] 在前述多晶体的晶粒内,形成含有前述Ti、前述Nb和/或前述Ta的MC型碳化物相的成分在边界区域偏析而形成平均尺寸为0.13 μm 以上2 μm 以下的偏析晶胞(偏析セル)。

[0026] 本发明可以对上述Co基合金制造物(I)施加如下的改良、变更。

[0027] (i) 前述制造物中,在前述偏析晶胞的前述边界区域上析出了前述MC型碳化物相的粒子。

[0028] (II) 本发明的另一个方式提供一种Co基合金制造物,其为由Co基合金形成的制造物,其特征在于,

[0029] 前述Co基合金具有如下化学组成:含有0.08质量%以上0.25质量%以下的C、0.1质量%以下的B和10质量%以上30质量%以下的Cr,含有5质量%以下的Fe和30质量%以下的Ni且前述Fe和前述Ni的合计为30质量%以下,含有W和/或Mo且前述W和前述Mo的合计为5质量%以上12质量%以下,含有Ti、Nb和Ta且前述Ti、前述Nb和前述Ta的合计为0.5质量%以上2质量%以下,含有0.5质量%以下的Si、0.5质量%以下的Mn和0.003质量%以上0.04质量%以下的N,余量由Co和杂质构成,前述杂质含有0.5质量%以下的Al、小于0.05质量%的Zr和0.04质量%以下的O,

[0030] 前述制造物是母相结晶的多晶体,

[0031] 在前述多晶体的晶粒内,形成了平均尺寸为0.13 μm 以上2 μm 以下的后偏析晶胞(ポスト偏析セル),在该后偏析晶胞间的边界上,分散析出了含有前述Ti、前述Nb和/或前述Ta的MC型碳化物相的粒子。

[0032] 本发明可以对上述Co基合金制造物(I)和(II)施加如下的改良、变更。

[0033] (ii) 前述Co基合金的前述化学组成中,前述Ti为0.01质量%以上1质量%以下,前述Nb为0.02质量%以上1质量%以下,前述Ta为0.05质量%以上1.5质量%以下。

[0034] (iii) 前述Co基合金的前述化学组成进一步含有铪(Hf)和/或钒(V),且前述Hf、前述V、前述Ti、前述Nb和前述Ta的合计为0.5质量%以上2质量%以下,前述MC型碳化物相含有前述Hf、前述V、前述Ti、前述Nb和/或前述Ta。

[0035] (iv) 前述Co基合金的前述化学组成中,在含有前述Hf时,该Hf为0.01质量%以上0.5质量%以下,在含有前述V时,该V为0.01质量%以上0.5质量%以下。

[0036] (v) 前述制造物在温度900 $^{\circ}\text{C}$ 、应力98MPa的条件下进行蠕变试验时的蠕变断裂时间为1100小时以上。

[0037] (vi) 前述制造物是高温构件。

[0038] (vii) 前述高温构件是涡轮机静叶片、涡轮机动叶片、涡轮机燃烧器喷嘴或热交换

器。

[0039] 发明效果

[0040] 根据本发明,能够提供具有与析出强化Ni基合金材同等以上的机械特性的Co基合金制造物以及以其为基础的物品。

附图说明

[0041] [图1]是显示本发明所涉及的Co基合金制造物的制造方法的工序例的流程图。

[0042] [图2]是显示通过选择性激光熔融工序得到的Co基合金AM体的微细组织的一例的扫描电子显微镜(SEM)观察像。

[0043] [图3]是显示通过碳化物生成热处理工序得到的Co基合金制造物的微细组织的一例的SEM观察像。

[0044] [图4]是本发明所涉及的Co基合金制造物的一例,是显示作为高温构件的涡轮机静叶片的立体示意图。

[0045] [图5]是显示配备本发明所涉及的Co基合金制造物的燃气轮机的一例的截面示意图。

[0046] [图6]是本发明所涉及的Co基合金制造物的一例,是显示作为高温构件的热交换器的立体示意图。

[0047] [图7]是选择性激光熔融工序中的SLM条件例,是显示合金粉末床的厚度与局部热输入量的关系的图表。

具体实施方式

[0048] [本发明的基本构思]

[0049] 如上所述,对于Co基合金材,研究开发了各种通过碳化物相的析出所引起的强化。作为对析出强化有贡献的碳化物相,可列举例如Ti、Hf、V、Nb、Ta的MC型碳化物相以及这些金属元素的复合碳化物相。

[0050] Ti、Hf、V、Nb、Ta的各成分和在形成碳化物相时不可缺少的C成分具有在Co基合金熔融凝固时易于在最终凝固部(例如,枝晶边界、晶界)偏析的性状。因此,以往的Co基合金材中,该碳化物相粒子会沿着母相的枝晶边界、晶界析出。例如,在Co基合金的普通铸造材中,通常枝晶边界的平均间隔、平均晶粒径为 $10^1 \sim 10^2 \mu\text{m}$ 数量级,因此,碳化物相粒子的平均间隔也为 $10^1 \sim 10^2 \mu\text{m}$ 数量级。此外,即使在激光焊接等凝固速度较快的工艺中,凝固部中的碳化物相粒子的平均间隔也为 $5 \mu\text{m}$ 程度。

[0051] 一般已知,合金中的析出强化与析出物彼此的平均间隔成反比,认为,析出物彼此的平均间隔为 $2 \mu\text{m}$ 程度以下的情况下,析出强化是有效的。但是,上述以往技术中,析出物彼此的平均间隔达不到这样的水平,不能得到充分的析出强化的作用效果。换言之,以往技术中,难以使对合金强化有贡献的碳化物相粒子微细地分散析出。这是认为Co基合金材与析出强化Ni基合金材相比机械特性不充分的主要原因。

[0052] 需说明的是,作为在Co基合金中可析出的其他碳化物相,有Cr碳化物相。Cr成分在Co基合金母相中的固溶性高,不易偏析,因而Cr碳化物相能够在母相晶粒内分散析出。但是,已知Cr碳化物相与Co基合金母相结晶的晶格匹配性低,作为析出强化相不是很有效。

[0053] 本发明人等认为,对于Co基合金材,只要能够使析出强化有贡献的碳化物相粒子在母相晶粒内分散析出,就能飞跃性地提高Co基合金材的机械特性。此外认为,如果加上Co基合金材本来所具有的良好耐蚀性、耐磨耗性,则能够提供优于析出强化Ni基合金材的耐热合金材。

[0054] 因此,本发明人等对于用于得到这样的Co基合金材的合金组成和制造方法进行了积极研究。其结果发现,通过将合金组成进行最优化,同时在利用AM法(尤其是选择性激光熔融法)的制造中将用于局部熔融、快速凝固的热输入量控制在预定范围,能够使特定成分(形成对合金强化有贡献的碳化物相的成分)在Co基合金材(AM体)的母相晶粒内偏析而形成微小尺寸的偏析晶胞。进而发现,如果对所得的AM体实施预定的热处理,则能够在该偏析晶胞的边界上分散析出MC型碳化物相的粒子。本发明基于该见解而完成。

[0055] 以下,一边参照附图,一边按照制造步骤来说明本发明所涉及的实施方式。但是,本发明不限于这里所列举的实施方式,在不脱离发明的技术构思的范围内,可以与公知技术适当组合、或基于公知技术进行改良。

[0056] [Co基合金制造物的制造方法]

[0057] 图1是显示本发明所涉及的Co基合金制造物的制造方法的工序例的流程图。如图1所示,本发明所涉及的Co基合金制造物的制造方法概略地具有:准备Co基合金粉末的合金粉末准备工序(S1)、和使用所准备的Co基合金粉末来形成所希望形状的AM体的选择性激光熔融工序(S2),可以进一步具有对AM体实施碳化物生成热处理的碳化物生成热处理工序(S3)。

[0058] 换言之,本发明的Co基合金制造物可以直接利用通过选择性激光熔融工序S2得到的AM体,也可以利用通过碳化物生成热处理工序S3得到的AM-热处理物品。此外,对于经这些工序所得的AM体、AM-热处理物品,还可以根据需要进一步进行表面精加工工序(图1中未图示)。需说明的是,通过合金粉末准备工序S1得到的Co基合金粉末可形成本发明所涉及的Co基合金物品。

[0059] 以下,对各工序进行更详细的说明。

[0060] (合金粉末准备工序)

[0061] 本工序S1是准备具有预定化学组成的Co基合金粉末的工序。该化学组成优选:含有0.08质量%以上0.25质量%以下的C、0.1质量%以下的B和10质量%以上30质量%以下的Cr,含有5质量%以下的Fe和30质量%以下的Ni且Fe和Ni的合计为30质量%以下,含有W和/或Mo且W和Mo的合计为5质量%以上12质量%以下,含有Ti、Nb和Ta且Ti、Nb和Ta的合计为0.5质量%以上2质量%以下,含有0.5质量%以下的Si、0.5质量%以下的Mn和0.003质量%以上0.04质量%以下的N,余量由Co和杂质构成。还可以以Ti、Nb、Ta、Hf和V的合计为0.5质量%以上2质量%以下的方式进一步含有Hf和/或V。

[0062] C:0.08质量%以上0.25质量%以下

[0063] C成分是构成成为析出强化相的MC型碳化物相(Ti、Nb、Ta、Hf和/或V的碳化物相,以下有时称为析出强化碳化物相)的重要成分。C成分的含有率优选为0.08质量%以上0.25质量%以下,更优选为0.1质量%以上0.2质量%以下,进一步优选为0.12质量%以上0.18质量%以下。如果C含有率低于0.08质量%,则析出强化碳化物相的析出量会不足,不能充分地得到提高机械特性的作用效果。另一方面,如果C含有率超过0.25质量%,则MC型碳化

物相以外的碳化物相会过量析出、或过度硬化,从而使得合金材的延展性、韧性下降。

[0064] B:0.1质量%以下

[0065] B成分是对提高晶界的接合性(所谓的晶界强化)有贡献的成分。B成分不是必须成分,但在含有时优选为0.1质量%以下,更优选为0.005质量%以上0.05质量%以下。如果B含有率超过0.1质量%,则在AM体形成时容易发生开裂(例如,凝固开裂)。

[0066] Cr:10质量%以上30质量%以下

[0067] Cr成分是对提高耐蚀性、抗氧化性有贡献的成分。Cr成分的含有率优选为10质量%以上30质量%以下,更优选为15质量%以上27质量%以下。在Co基合金制造物的最表面另外设置耐蚀性被覆层时,Cr成分的含有率进一步优选为10质量%以上18质量%以下。如果Cr含有率低于10质量%,则不能充分得到作用效果(提高耐蚀性、抗氧化性)。另一方面,如果Cr含有率超过30质量%,则会生成脆性的 σ 相,或过量生成Cr碳化物相,使得机械特性(韧性、延展性、强度)下降。需说明的是,本发明中,并不排斥Cr碳化物相的生成本身(但不优选)。

[0068] Ni:30质量%以下

[0069] Ni成分由于具有与Co成分类似的特性且比Co价格低,因而是能够以置换Co成分的一部分的形式含有的成分。Ni成分不是必须成分,但在含有时优选为30质量%以下,更优选为20质量%以下,进一步优选为5质量%以上15质量%以下。如果Ni含有率超过30质量%,则作为Co基合金的特征的耐磨耗性、对局部应力的耐性会下降。这可认为起因于Co的层叠缺陷能量和Ni的层叠缺陷能量的差异。

[0070] Fe:5质量%以下

[0071] Fe成分由于价格远低于Ni且具有与Ni成分类似的性状,因而是能够以置换Ni成分的一部分的形式含有的成分。即,Fe和Ni的合计含有率优选为30质量%以下,更优选为20质量%以下,进一步优选为5质量%以上15质量%以下。Fe成分不是必须成分,但在含有时优选为比Ni含有率少的范围且为5质量%以下,更优选为3质量%以下。如果Fe含有率超过5质量%,则会成为耐蚀性、机械特性降低的主要原因。

[0072] W和/或Mo:合计5质量%以上12质量%以下

[0073] W成分和Mo成分是对母相的固溶强化有贡献的成分。W成分和/或Mo成分(W成分和Mo成分中的1种以上)的合计含有率优选为5质量%以上12质量%以下,更优选为7质量%以上10质量%以下。如果W成分和Mo成分的合计含有率低于5质量%,则母相的固溶强化变得不充分。另一方面,如果W成分和Mo成分的合计含有率超过12质量%,则易于生成脆性的 σ 相,机械特性(韧性、延展性)下降。

[0074] Re:2质量%以下

[0075] Re成分是对母相的固溶强化有贡献并且对提高耐蚀性有贡献的成分。Re成分不是必须成分,但在含有时优选以置换W成分或Mo成分的一部分的形式为2质量%以下,更优选为0.5质量%以上1.5质量%以下。如果Re含有率超过2质量%,则Re成分的作用效果达到饱和,而且会有材料成本增加的缺点。

[0076] Ti、Nb和Ta:合计0.5质量%以上2质量%以下

[0077] Ti成分、Nb成分和Ta成分是构成析出强化碳化物相(MC型碳化物相)的重要成分,优选3种成分全部含有。Ti、Nb和Ta成分的合计含有率优选为0.5质量%以上2质量%以下,

更优选为0.5质量%以上1.8质量%以下。如果合计含有率低于0.5质量%，则析出强化碳化物相的析出量不足，不能充分得到提高机械特性的作用效果。另一方面，如果该合计含有率超过2质量%，则析出强化碳化物相粒子会粗大化，或促进脆性相(例如 σ 相)的生成，或生成对析出强化没有贡献的氧化物相粒子，导致机械特性下降。

[0078] 更具体而言，Ti含有率优选为0.01质量%以上1质量%以下，更优选为0.05质量%以上0.8质量%以下。Nb含有率优选为0.02质量%以上1质量%以下，更优选为0.05质量%以上0.8质量%以下。Ta含有率优选为0.05质量%以上1.5质量%以下，更优选为0.1质量%以上1.2质量%以下。

[0079] Hf和/或V

[0080] Hf成分和/或V成分也是形成析出强化碳化物相(MC型碳化物相)的成分，可以在上述Ti、Nb和Ta成分的基础上含有。Hf和V不是必须成分，但在含有Hf和/或V时，将Ti、Nb、Ta、Hf和V的合计调整为0.5质量%以上2质量%以下。

[0081] 更具体而言，在含有Hf时，其含有率优选为0.01质量%以上0.5质量%以下，更优选为0.02质量%以上0.1质量%以下。在含有V时，其含有率优选为0.01质量%以上0.5质量%以下，更优选为0.02质量%以上0.1质量%以下。

[0082] Si:0.5质量%以下

[0083] Si成分是承担脱氧作用且对提高机械特性有贡献的成分。Si成分不是必须成分，但在含有时优选为0.5质量%以下，更优选为0.01质量%以上0.3质量%以下。如果Si含有率超过0.5质量%，则会形成氧化物(例如 SiO_2)的粗大粒子而成为机械特性下降的主要原因。

[0084] Mn:0.5质量%以下

[0085] Mn成分是承担脱硫、脱氧作用且对提高机械特性、提高耐腐蚀性有贡献的成分。Mn成分不是必须成分，但在含有时优选为0.5质量%以下，更优选为0.01质量%以上0.3质量%以下。如果Mn含有率超过0.5质量%，则会形成硫化物(例如MnS)的粗大粒子而成为机械特性、耐蚀性降低的主要原因。

[0086] N:0.003质量%以上0.04质量%以下

[0087] N成分是对析出强化碳化物相的稳定生成有贡献的成分。N成分的含有率优选为0.003质量%以上0.04质量%以下，更优选为0.005质量%以上0.03质量%以下，进一步优选为0.007质量%以上0.025质量%以下。如果N含有率低于0.003质量%，则不能充分得到N成分的作用效果。另一方面，如果N含有率超过0.04质量%，则会形成氮化物(例如Cr氮化物)的粗大粒子而成为机械特性下降的主要原因。

[0088] 余量:Co成分+杂质

[0089] Co成分是本合金的主要成分之一，是最大含有率的成分。如上所述，Co基合金材具有如下优点:具有与Ni基合金材同等以上的耐蚀性、耐磨耗性。

[0090] Al成分是本合金的杂质之一，不是有意含有的成分。但是，如果是0.5质量%以下的Al含有率，则不会对Co基合金制造物的机械特性造成大的不良影响，因而是允许的。如果Al含有率超过0.5质量%，则会形成氧化物、氮化物(例如 Al_2O_3 、AlN)的粗大粒子而成为机械特性下降的主要原因。

[0091] Zr成分是本合金的杂质之一，不是有意含有的成分。但是，如果是小于0.05质量%

的Zr含有率,则是允许的。如果Zr含有率为0.05质量%以上,则有可能提高Co基合金制造物的机械强度,但有成为制造成品率降低的主要原因的倾向。换言之,从制造成品率(由其带来的低成本化)的观点出发,优选不含有Zr成分。

[0092] O成分也是本合金的杂质之一,不是有意含有的成分。但是,如果是0.04质量%以下的O含有率,则不会对Co基合金制造物的机械特性造成大的不良影响,因而是允许的。如果O含有率超过0.04质量%,则会形成各种氧化物(例如,Ti氧化物、Al氧化物、Fe氧化物、Si氧化物)的粗大粒子而成为机械特性下降的主要原因。

[0093] 本工序S1中,对于准备Co基合金粉末的方法、方式没有特别限定,可以利用以往的方法、方式。例如,只要进行将原料混合、熔融、铸造以达到所希望的化学组成来制作母合金块(母锭)的母合金块制作基本工序(S1a)、和由该母合金块形成合金粉末的雾化基本工序(S1b)即可。此外,对雾化方法也没有特别限定,可以利用以往的方法、方式。例如,可以优选使用能得到高纯度的球形粒子的气体雾化法、离心力雾化法。

[0094] 从下一工序的选择性激光熔融工序S2中的操作性、合金粉末床的填充性的观点出发,合金粉末的粒径优选为 $5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $10\mu\text{m}$ 以上 $70\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下。如果合金粉末的粒径低于 $5\mu\text{m}$,则在下一工序S2中合金粉末的流动性会降低(合金粉末床的形成性降低),成为AM体的形状精度下降的主要原因。另一方面,如果合金粉末的粒径超过 $100\mu\text{m}$,则在下一工序S2中难以控制合金粉末床的局部熔融、快速凝固,成为合金粉末的熔融变得不充分、或AM体的表面粗糙度增加的主要原因。

[0095] 由上所述,优选进行将合金粉末的粒径分级为 $5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下的范围的合金粉末分级基本工序(S1c)。需说明的是,本发明中,测定了通过雾化基本工序S1b制作的合金粉末的粒径分布,结果确认到处于所希望的范围内的情况下,也认为进行了该基本工序S1c。

[0096] (选择性激光熔融工序)

[0097] 本工序S2是使用准备好的Co基合金粉末通过选择性激光熔融(SLM)法来形成所希望形状的AM体的工序。具体而言,是将铺设Co基合金粉末而准备预定厚度的合金粉末床的合金粉末床准备基本工序(S2a)、和对合金粉末床的预定区域照射激光而使该区域的Co基合金粉末局部熔融/快速凝固的激光熔融凝固基本工序(S2b)反复进行从而形成AM体的工序。

[0098] 本工序S2中,为了在最终的Co基合金制造物中得到所希望的微细组织(形成MC型碳化物相的成分在边界区域偏析而在母相晶粒内形成有偏析晶胞的微细组织、和/或析出强化碳化物相粒子在母相晶粒内分散析出而得的微细组织),控制成为该制造物的先驱体的AM体的微细组织。而且,为了控制该AM体的微细组织,控制合金粉末床的局部熔融/快速凝固。

[0099] 更具体而言,在合金粉末床的厚度 h (单位: μm)、激光的输出功率 P (单位: W)、与激光的扫描速度 S (单位: mm/s)的关系中,优选控制合金粉末床的厚度 h 、激光输出功率 P 、与激光扫描速度 S ,以满足“ $15 < h < 150$ ”且“ $67(P/S) - 3.5 < h < 2222(P/S) + 13$ ”。如果在该控制条件以外,则不能得到具有所希望微细组织的AM体。如上所述,可以将通过本工序S2得到的AM体作为本发明所涉及的Co基合金制造物的完成品。

[0100] 需说明的是,激光的输出功率 P 和激光的扫描速度 S 基本上取决于激光装置的构成,例如只要在“ $10 \leq P \leq 1000$ ”和“ $10 \leq S \leq 7000$ ”的范围内选定即可。此外,在将通过工序S2

得到的AM体作为Co基合金制造物的完成品的情况下,优选进行退火(例如,400℃以上且低于600℃的退火)以缓和SLM法的快速凝固时可能产生的AM体的残留内部应变。

[0101] (Co基合金AM体)

[0102] 图2是显示通过SLM工序S2得到的Co基合金AM体的微细组织的一例的扫描电子显微镜(SEM)观察像。如图2所示,本发明的Co基合金AM体具有迄今为止从未见过的极为特异的微细组织。

[0103] 该AM体是母相结晶的多晶体,在该多晶体的晶粒内形成有平均尺寸为0.13μm以上2μm以下的偏析晶胞。从机械强度的观点出发,偏析晶胞的平均尺寸更优选为0.15μm以上1.5μm以下。可确认,析出强化碳化物相的粒子有时会析出在偏析晶胞的边界区域上的一部分。此外,基于大量的实验确认到,母相结晶的平均晶粒径优选为5μm以上150μm以下。

[0104] 需说明的是,本发明中,偏析晶胞的尺寸基本上定义为长径与短径的平均,但在长径与短径的纵横比为3以上时,采用短径的2倍。此外,关于本发明中的析出强化碳化物相的粒子的平均间隔,由于该粒子在偏析晶胞的边界区域上析出,因而定义为用偏析晶胞的尺寸来代表。

[0105] 使用扫描透射电子显微镜-能量分散型X射线分光法(STEM-EDX)进一步详细进行微细组织观察,结果确认到,对于该偏析晶胞,形成析出强化碳化物相的成分(Ti、Nb、Ta、Hf、V、C)偏析在微小晶胞间的边界区域(偏析晶胞的外周区域,细胞壁那样的区域)。此外,确认到在偏析晶胞的边界区域上析出的粒子是MC型碳化物相的粒子。

[0106] (碳化物生成热处理工序)

[0107] 本工序S3是对所形成的Co基合金AM体实施预定的热处理而在母相晶粒内生成碳化物相粒子的工序。作为该热处理的条件,优选为600℃以上且低于1100℃的温度范围的热处理。热处理温度更优选为700℃以上1050℃以下,进一步优选为800℃以上1000℃以下。热处理中的保持时间只要在考虑温度的同时在0.5小时以上20小时以下的范围内适当设定即可。热处理后的冷却方法没有特别限定,例如,可以是油冷、水冷、空冷、炉冷中的任一种。

[0108] 图3是显示通过碳化物生成热处理工序S3得到的Co基合金制造物的微细组织的一例的SEM观察像。如图3所示,实施了碳化物生成热处理的Co基合金制造物也具有迄今为止从未见过的极为特异的微细组织。

[0109] 非常有意思的是得知,通过实施该热处理,在偏析晶胞的边界区域偏析的成分会在边界上(沿着边界)扩散、化合而形成析出强化碳化物相,偏析晶胞的晶胞壁几乎消失(更准确地说,在微细组织观察中,难以确认偏析晶胞的晶胞壁)。换言之,明确的晶胞壁的确变得困难,析出强化碳化物相的粒子沿着本应存在晶胞壁的区域分散形成。本发明中,将这样的由在偏析晶胞的本应存在晶胞壁的区域接连地析出的MC型碳化物相粒子所包围的区域称为“后偏析晶胞”。

[0110] 认为后偏析晶胞的形状会基本留存偏析晶胞的形状,后偏析晶胞的平均尺寸为0.13~2μm。即,本发明中,析出强化碳化物相粒子的平均粒子间距也视为0.13~2μm。此外,析出的析出强化碳化物相粒子可成为对母相晶粒的晶界移动的钉扎点,从而可抑制母相晶粒的粗大化。

[0111] 进而,通过实施该热处理,能够缓和在SLM工序S2的快速凝固时可能产生的AM体的残留内部应变,能够防止后续工序、合金制造物使用时的不希望变形。

[0112] 其结果是,可得到具有如下微细组织的Co基合金制造物,即:母相晶粒的平均晶粒径为 $5\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下,各晶粒内形成有平均尺寸为 $0.13\sim 2\mu\text{m}$ 的后偏析晶胞,析出强化碳化物相粒子沿着该后偏析晶胞的边界分散析出。需说明的是,本发明的Co基合金制造物自然也有析出强化碳化物相的粒子在母相晶粒的晶界上分散析出。

[0113] [Co基合金制造物]

[0114] 图4是本发明所涉及的Co基合金制造物的一例,是显示作为高温构件的涡轮机静叶片的立体示意图。如图4所示,涡轮机静叶片100概略性地由内轮侧端壁101、叶片部102和外轮侧端壁103构成。在叶片部内部常形成冷却结构。这样,涡轮机静叶片100具有非常复杂的形状、结构,因而以通过近终形形成的AM体为基础的合金制造物的技术意义重大。

[0115] 需说明的是,例如,在输出功率30MW级的发电用燃气轮机的情形下,涡轮机静叶片的叶片部的长度(两端壁间的距离)为170mm程度。此外,本发明的Co基合金制造物自然也可以用作涡轮机动叶片。

[0116] 图5是显示配备本发明所涉及的Co基合金制造物的燃气轮机的一例的截面示意图。如图5所示,燃气轮机200概略性地由压缩吸气的压缩机部210、和将燃料的燃烧气体向涡轮机叶片吹送而得到旋转动力的涡轮机部220构成。本发明的高温构件可以适合地用作涡轮机部220内的涡轮机喷嘴221、涡轮机静叶片100。本发明的高温构件不限于燃气轮机用途,可以用于其他的涡轮机用途(例如,蒸汽轮机用途),也可以为其他机械/装置在高温环境下使用的构件。

[0117] 图6是本发明所涉及的Co基合金制造物的一例,是显示作为高温构件的热交换器的立体示意图。图6中所示的热交换器300是板翅型热交换器的例子,基本上具有隔板层301与翅片层302交替层叠而成的结构。翅片层302的流路宽度方向的两端被侧杆部303封住。通过使高温流体和低温流体在相邻接的翅片层302中交替地流通,能够在高温流体与低温流体之间进行热交换。

[0118] 本发明所涉及的热交换器300能够在不对以往的热交换器中的构成构件(例如,分隔板、波纹翅片、侧杆)进行铜焊接合、焊接接合的情况下一体地形成,因此与以往的热交换器相比能够耐热化、轻量化。此外,通过在流路表面形成适当的凹凸形状,能够使流体乱流化而提高热传导效率。通过提高热传导效率,能够使热交换器小型化。

[0119] 实施例

[0120] 以下,通过实施例和比较例进一步具体地说明本发明。需说明的是,本发明不限于这些实施例。

[0121] [实验1]

[0122] (合金粉末IA-1~IA-5和CA-1~CA-5的准备)

[0123] 准备具有表1所示化学组成的Co基合金粉末(合金粉末准备工序S1)。具体而言,首先,进行在混合原料后通过真空高频感应熔融法进行熔融、铸造而制作母合金块(质量:约2kg)的母合金块制作基本工序S1a。然后,进行将该母合金块再熔融并在氩气气氛中通过气体雾化法来形成合金粉末的雾化基本工序S1b。

[0124] 然后,对于所得到的各合金粉末进行用于控制合金粉末粒径的合金粉末分级基本工序S1c,将粉末粒径分级为 $5\sim 25\mu\text{m}$ 的范围。

[0125] [表1]

[0126] 表1合金粉末IA-1~IA-5和CA-1~CA-5的化学组成

合金粉末	化学组成 (质量%)																		
	C	B	Cr	Ni	Fe	W	Ti	Nb	Ta	Hf	V	Si	Mn	N	Co	Al	Zr	O	Ti+Nb+Ta+Hf+V
IA-1	0.18	0.010	24.5	8.1	0.02	7.5	0.25	0.20	0.30	—	—	0.01	0.02	0.010	Bal.	—	—	0.010	0.75
IA-2	0.16	0.009	24.9	9.2	0.01	7.6	0.17	0.21	0.16	0.03	—	0.01	0.01	0.005	Bal.	0.01	—	0.005	0.57
IA-3	0.24	0.011	25.5	10.3	0.90	7.4	0.35	0.15	0.50	0.05	0.02	0.30	0.20	0.030	Bal.	0.05	0.01	0.020	1.07
IA-4	0.14	0.009	29.5	2.0	—	5.0	0.05	0.15	0.25	—	0.09	0.05	0.01	0.005	Bal.	—	—	0.005	0.54
IA-5	0.18	0.010	24.5	8.2	0.01	7.6	0.21	0.25	0.29	0.02	0.04	0.01	0.02	0.015	Bal.	—	—	0.010	0.81
CA-1	0.37	0.009	32.5	9.5	0.01	7.3	0.15	0.05	0.50	—	—	0.01	0.01	0.005	Bal.	0.01	—	0.005	0.70
CA-2	0.38	0.009	30.0	40.0	0.01	7.3	0.90	1.0	1.2	0.40	0.10	0.01	0.01	0.005	Bal.	2.20	0.04	0.005	3.60
CA-3	0.40	0.010	29.0	10.0	0.20	7.5	0.20	0.10	—	0.10	0.01	0.10	0.02	0.001	Bal.	—	0.01	0.015	0.41
CA-4	0.25	0.010	29.0	10.0	0.10	7.0	—	—	—	—	—	—	0.01	0.010	Bal.	—	—	0.010	0
CA-5	0.11	0.002	22.0	23.0	0.01	14.0	0.01	—	—	—	—	0.50	0.003	0.006	Bal.	0.01	—	0.008	0.01

[0128] -:表示并非有意含有或未检测出

[0129] Bal:含有除Al、Zr、O以外的杂质

[0130] 如表1所示,发明合金粉末IA-1~IA-5是具有满足本发明规定的化学组成的合金粉末。另一方面,比较合金粉末CA-1的C含有率和Cr含有率在本发明的规定之外。比较合金粉末CA-2的C含有率、Ni含有率和“Ti+Nb+Ta+Hf+V”的合计含有率在本发明的规定之外。比较合金粉末CA-3的C含有率、N含有率和“Ti+Nb+Ta+Hf+V”的合计含有率在本发明的规定之外。比较合金粉末CA-4的“Ti+Nb+Ta+Hf+V”的合计含有率在本发明的规定之外。比较合金粉末CA-5的W含有率和“Ti+Nb+Ta+Hf+V”的合计含有率在本发明的规定之外。

[0131] [实验2]

[0132] (选择性激光熔融工序中的SLM条件的研究)

[0133] 使用在实验1中准备的IA-4的合金粉末,通过SLM法形成AM体(直径8mm×长度10mm)(选择性激光熔融工序S2)。对于SLM条件,通过将激光的输出功率P设为85W,并对合金粉末床的厚度h和激光的扫描速度S(mm/s)进行各种变更,从而控制局部热输入量P/S(单位:W·s/mm=J/mm)。局部热输入量的控制相当于对冷却速度的控制。

[0134] 对于上述制作的各AM体进行微细组织观察来测定偏析晶胞的平均尺寸。微细组织观察通过SEM来进行。此外,对所得到的SEM观察像使用图像处理软件(ImageJ,美国National Institutes of Health(NIH)开发的公用软件)来进行图像解析,测定偏析晶胞的平均尺寸。

[0135] 图7是选择性激光熔融工序S2中的SLM条件例,是显示合金粉末床的厚度与局部热输入量的关系的图表。图7中,将所形成的AM体的微细组织观察的结果是偏析晶胞的平均尺寸为0.15~1.5μm的范围的情况判定为“合格”,在图中用“○”表示,除此之外的情况判定为“不合格”,在图中用“×”表示。

[0136] 由实验2的结果可以确认,选择性激光熔融工序S2中的SLM条件优选控制为:合金粉末床的厚度h(单位:μm)、激光的输出功率P(单位:W)、与激光的扫描速度S(单位:mm/s)的关系满足“15<h<150”且“67(P/S)-3.5<h<2222(P/S)+13”。即,阴影区域是判定为合格的区域。

[0137] [实验3]

[0138] (碳化物生成热处理工序中的热处理条件的研究)

[0139] 使用在实验1中准备的IA-1和IA-2的合金粉末,通过SLM法形成AM体(直径10mm×

长度50mm) (选择性激光熔融工序S2)。对于SLM条件,将合金粉末床的厚度h设为100 μ m,激光的输出功率P设为100W,通过控制激光的扫描速度S (mm/s) 来控制局部热输入量P/S(单位: $W \cdot s/mm = J/mm$),从而调整为满足实验2的合格条件。

[0140] 对于上述制作的AM体,进行在300~1200 $^{\circ}$ C保持2~20小时的热处理(碳化物生成热处理工序S3),制作使用了IA-1粉末和IA-2粉末的Co基合金制造物(IAP-1a~IAP-1g、IAP-2a~IAP-2g)。从所制作的各合金制造物分别获取机械特性试验用的试验片,进行机械特性试验。

[0141] 作为机械特性试验,在温度900 $^{\circ}$ C、应力98MPa条件下进行蠕变试验,测定蠕变断裂时间。本发明中,基于对作为对象的高温构件的要求特性,将蠕变断裂时间为1100小时以上判定为“合格”,低于1100小时判定为“不合格”。该蠕变特性可以说是与Ni基合金材同等的蠕变特性。

[0142] 将实验3的结果示于表2。

[0143] [表2]

[0144] 表2合金制造物IAP-1a~IAP-1g和IAP-2a~IAP-2g的时效温度与蠕变试验结果

[0145]

合金制造物	合金粉末	热处理温度 ($^{\circ}$ C)	蠕变试验
IAP-1a	IA-1	1200	不合格
IAP-1b		1150	不合格
IAP-1c		1000	合格
IAP-1d		900	合格
IAP-1e		800	合格
IAP-1f		700	合格
IAP-1g		300	中止
IAP-2a	IA-2	1200	不合格
IAP-2b		1150	不合格
IAP-2c		1000	合格
IAP-2d		900	合格
IAP-2e		800	合格
IAP-2f		700	合格
IAP-2g		300	中止

[0146] 如表2所示,热处理温度为1100 $^{\circ}$ C以上条件的试样的机械特性为不合格。此外,热处理温度低于600 $^{\circ}$ C条件的试样在蠕变试验刚开始后,产生了据认为起因于试样的残留内部应变的变形,因而中止蠕变试验。

[0147] 与此相对,热处理温度为600 $^{\circ}$ C以上且低于1100 $^{\circ}$ C条件的试样的机械特性全部为合格。认为其原因是:析出强化碳化物相粒子(Ti、Nb、Ta、Hf和/或V的MC型碳化物相粒子)以优选的形态微细分散析出了。

[0148] [实验4]

[0149] (使用了IA-1~IA-7粉末的发明合金制造物IAP-1-1~IAP-5-1、以及使用了CA-1~CA-5粉末的比较合金制造物CAP-1-1~CAP-5-1的制作)

[0150] 使用在实验1中准备的IA-1~IA-5和CA-1~CA-5的合金粉末,与实验3同样地操作,通过SLM法来形成AM体(直径10mm×长度50mm)(选择性激光熔融工序S2)。

[0151] 对于上述制作的各AM体,进行在850℃保持1小时的热处理(碳化物生成热处理工序S3),制作使用了IA-1~IA-5粉末的Co基合金制造物IAP-1-1~IAP-5-1以及使用了CA-1~CA-5粉末的Co基合金制造物CAP-1-1~CAP-5-1。

[0152] (微细组织观察和机械特性试验)

[0153] 从上述制作的Co基合金制造物IAP-1-1~IAP-5-1和CAP-1-1~CAP-5-1分别获取微细组织观察用和机械特性试验用的试验片,进行微细组织观察和机械特性试验。

[0154] 微细组织观察中,进行与实验2同样的SEM观察和对SEM观察像的图像解析,调查母相晶粒内有无析出强化碳化物相粒子的析出以及后偏析晶胞的平均尺寸。此外,作为机械特性试验,进行与实验3同样的蠕变试验,按照与实验3相同的判定标准来判定“合格/不合格”。将实验4的结果示于表3。

[0155] [表3]

[0156] 表3合金制造物IAP-1-1~IAP-5-1和CAP-1-1~CAP-5-1的测定、试验结果

[0157]

合金制造物	合金粉末	析出强化碳化物相粒子的析出	后偏析晶胞的平均尺寸(μm)	蠕变试验
IAP-1-1	IA-1	有析出	0.55	合格
IAP-2-1	IA-2	有析出	0.45	合格
IAP-3-1	IA-3	有析出	0.15	合格
IAP-4-1	IA-4	有析出	1.5	合格
IAP-5-1	IA-5	有析出	0.80	合格
CAP-1-1	CA-1	有析出	0.55	不合格
CAP-2-1	CA-2	有析出	2.8	不合格
CAP-3-1	CA-3	有析出	2.5	不合格
CAP-4-1	CA-4	无析出	120 ^{*)}	不合格
CAP-5-1	CA-5	无析出	100 ^{*)}	不合格

[0158] *) 由于未形成后偏析晶胞,因而记录母相晶粒的平均晶粒径

[0159] 如表3所示,对于本发明所涉及的合金制造物IAP-1-1~IAP-5-1,确认到在母相晶粒内有析出强化碳化物相粒子分散析出,后偏析晶胞的平均尺寸处于0.15~1.5μm的范围内。此外还确认到,这些试样的机械特性全部为合格。

[0160] 另一方面,合金制造物CAP-1-1~CAP-3-1中,虽然析出了析出强化碳化物相粒子,但所有试样的蠕变试验为不合格。分别来看的话,CAP-1-1被认为是因为C含有率和Cr含有率过多,因而Cr碳化物粒子过量析出。CAP-2-1被认为是因为C含有率和“Ti+Nb+Ta+Hf+V”的

合计含有率过多,因而析出强化碳化物相粒子粗大化,结果导致后偏析晶胞的平均尺寸变得过大。CAP-3-1被认为是因为C含有率过多而N含有率和“Ti+Nb+Ta+Hf+V”的合计含有率过少,因而Cr碳化物粒子过量析出,并且后偏析晶胞的平均尺寸变得过大。由CAP-1-1和CAP-3-1的结果可以确认,如果Cr碳化物粒子过量析出、或后偏析晶胞的平均尺寸变得过大,则机械特性无法确保所要求的水平。

[0161] 此外,对于CAP-4-1和CAP-5-1,由于“Ti+Nb+Ta+Hf+V”的合计含有率过少(几乎不含),因而在选择性激光熔融工序S2后的AM体的阶段中没有形成偏析晶胞,即使经过碳化物生成热处理工序S3也未观察到可视为后偏析晶胞的微细组织。即,可以认为,由于在母相晶粒内没有析出强化碳化物相粒子分散析出,因而机械特性为不合格。

[0162] 由实验4的结果可以确认,作为Co基合金制造物的初始粉末,优选为具有本发明所规定的化学组成的IA-1~IA-5。此外还确认到,通过在母相晶粒内形成适当的平均尺寸的后偏析晶胞,并使析出强化碳化物相粒子沿着该后偏析晶胞的边界分散析出,能够提高Co基合金制造物的蠕变特性。

[0163] 上述实施方式、实验例是为了帮助理解本发明而进行了说明,本发明不仅限于所记载的具体构成。例如,可以将实施方式的构成的一部分置换为本领域技术人员的技术常识的构成,此外,还可以在实施方式的构成中加入本领域技术人员的技术常识的构成。即,本发明中,对于本说明书的实施方式、实验例的构成的一部分,在不脱离发明的技术构思的范围内,可以删除、置换为其他构成、追加其他构成。

[0164] 符号说明

[0165] 100:涡轮机静叶片,101:内轮侧端壁,102:叶片部,103:外轮侧端壁,200:燃气轮机,210:压缩机部,220:涡轮机部,221:涡轮机喷嘴,300:热交换器,301:隔板层,302:翅片层,303:侧杆部。

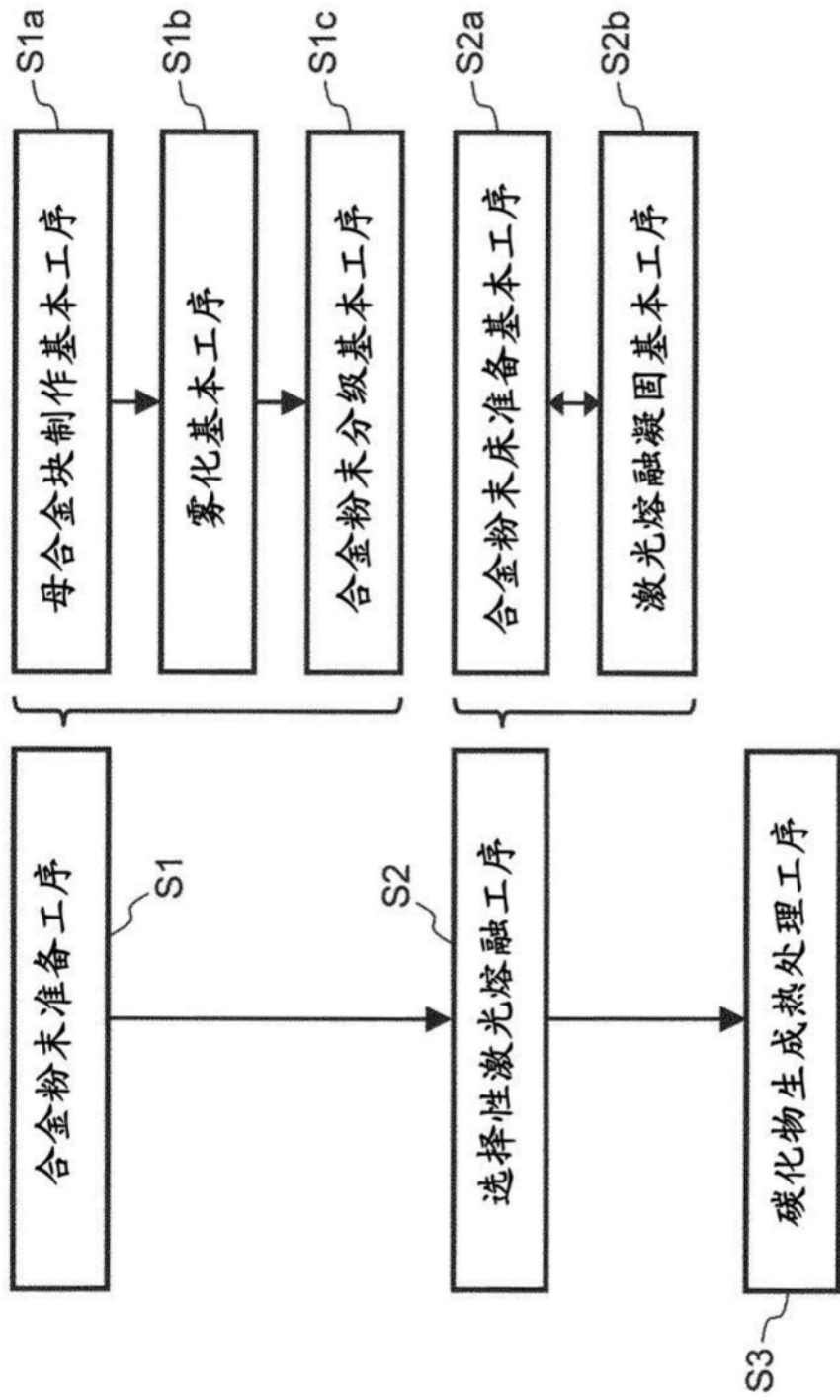


图1

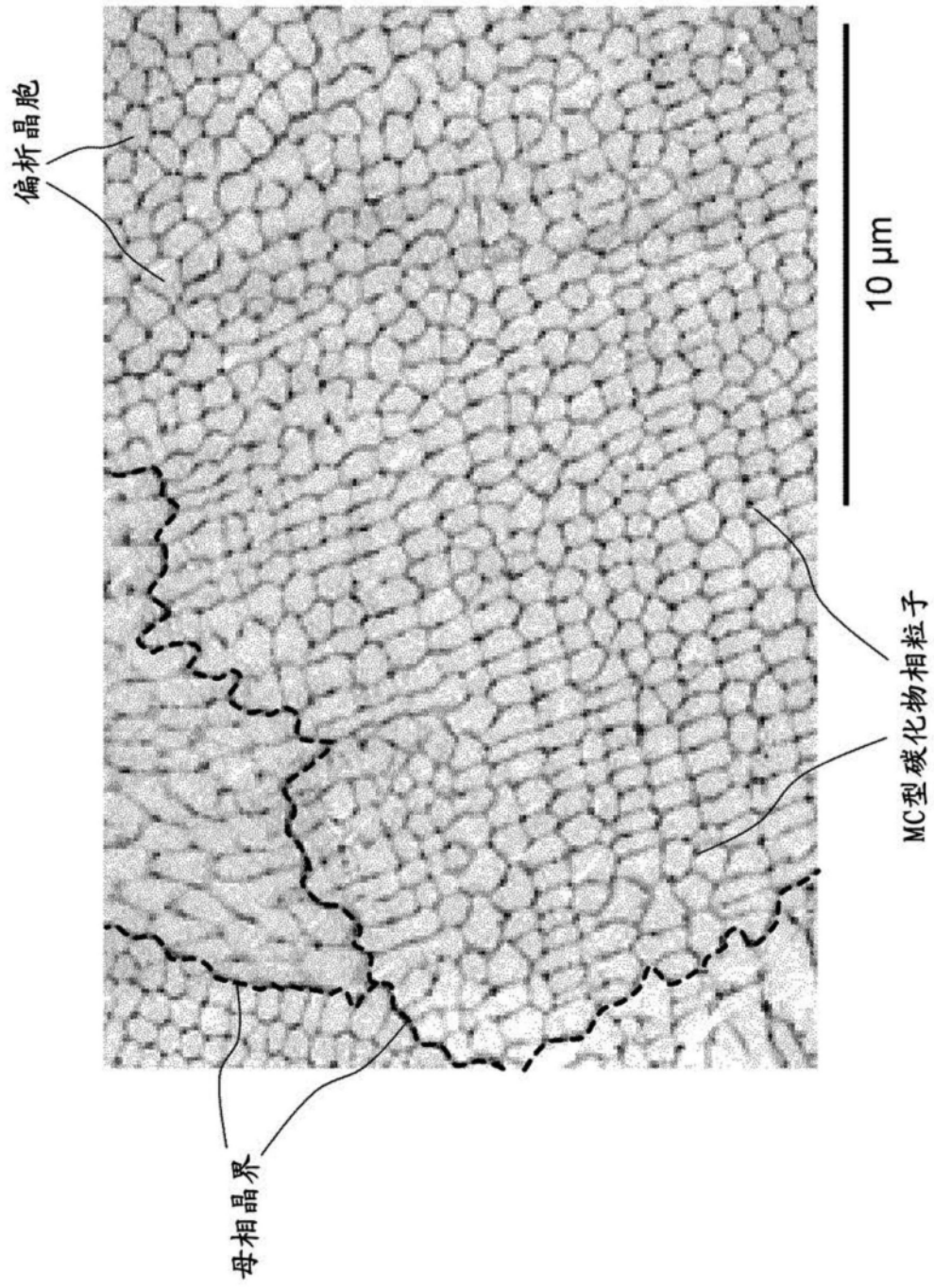


图2

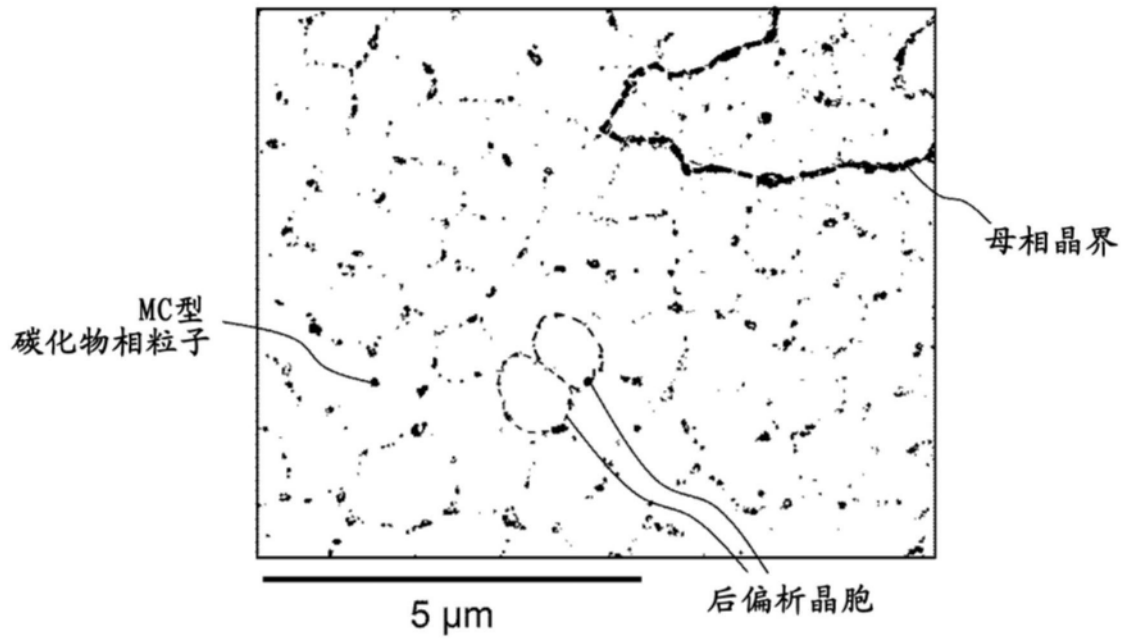


图3

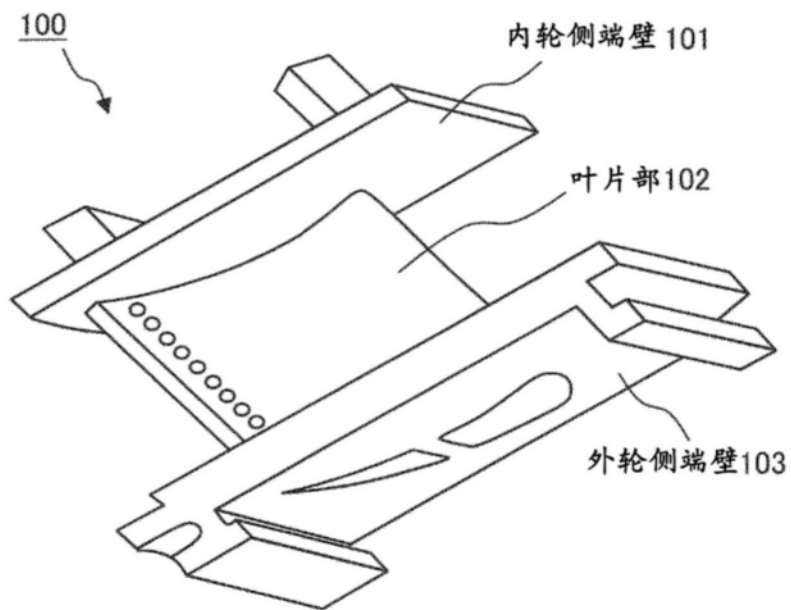


图4

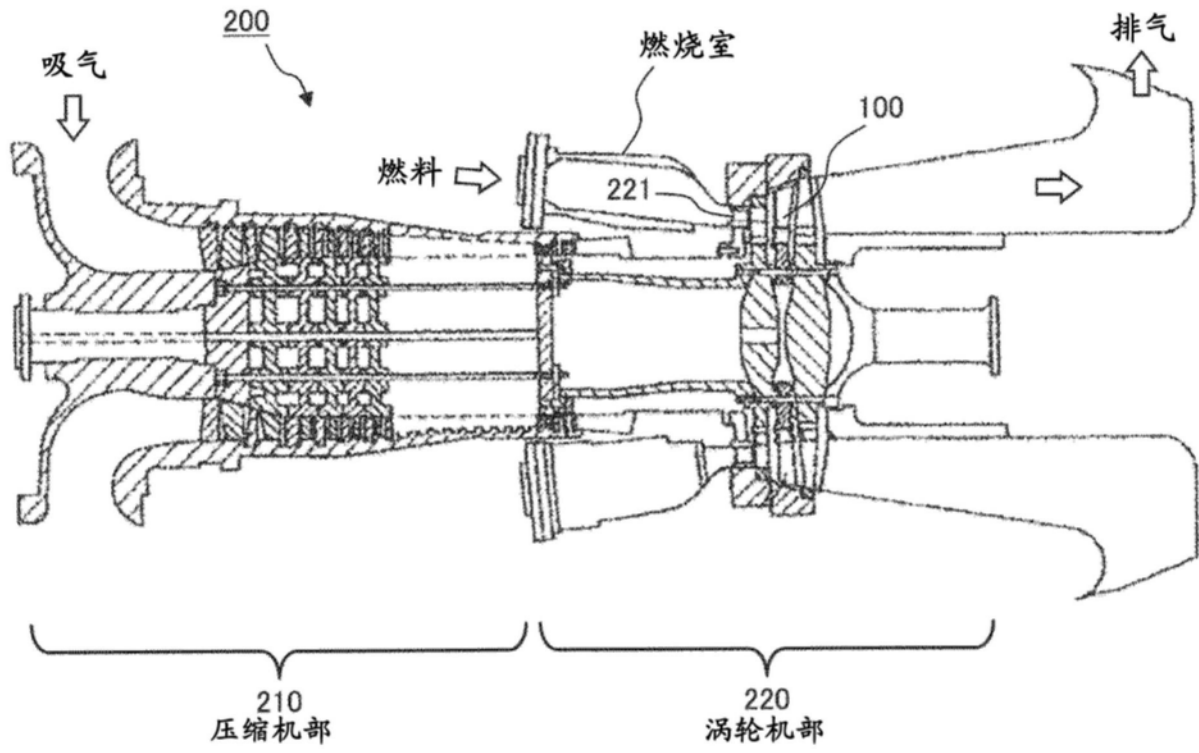


图5

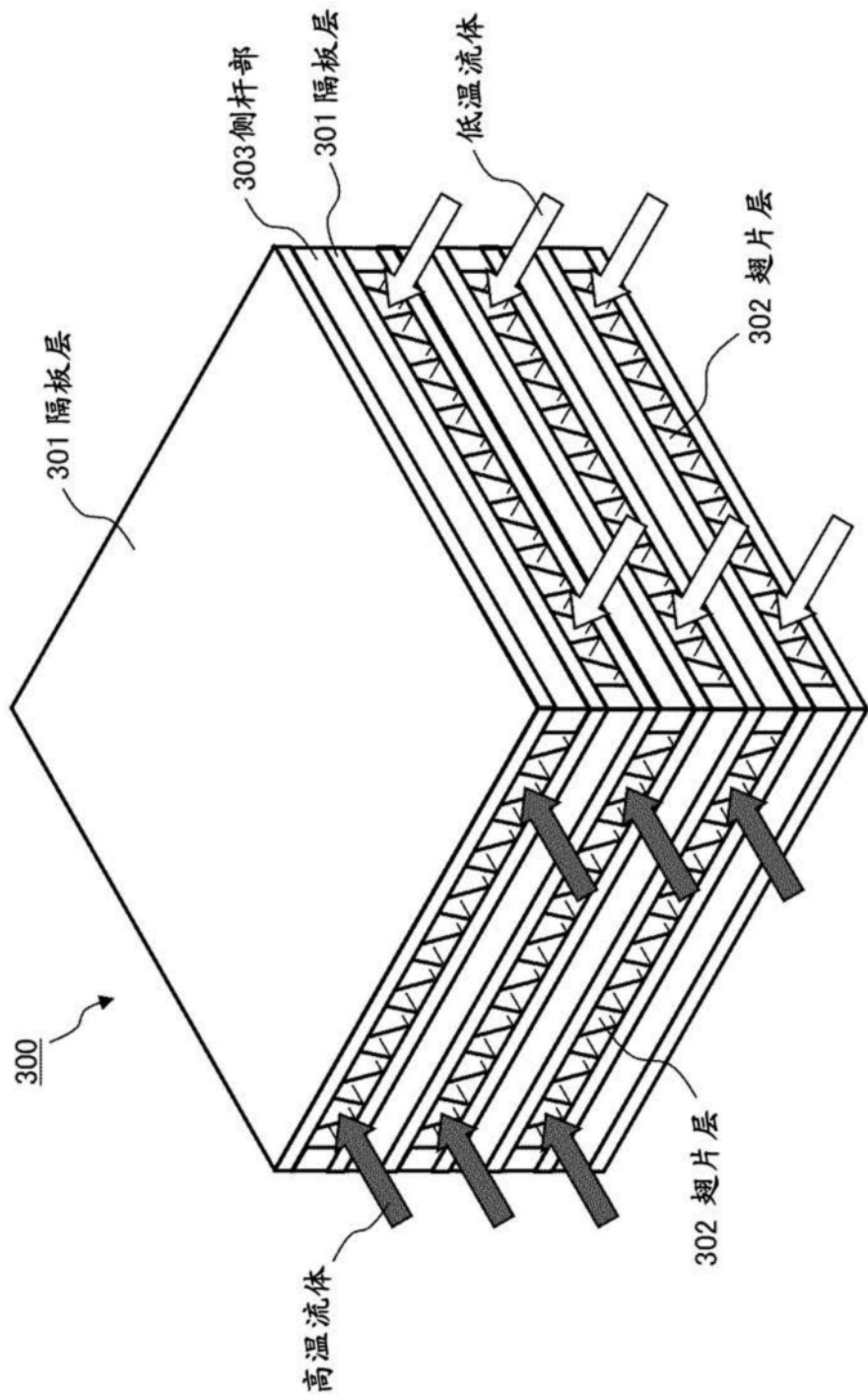


图6

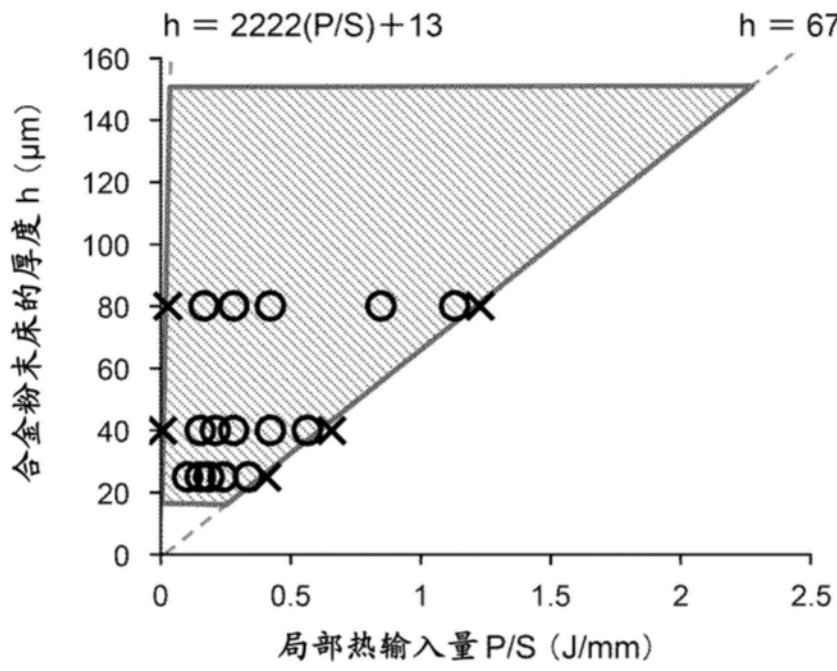


图7