



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101248198 B

(45) 授权公告日 2010.06.16

(21) 申请号 200680030674.X

C22F 1/00(2006.01)

(22) 申请日 2006.09.05

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

CN 1382819 A, 2002.12.04, 说明书全文.

267964/2005 2005.09.15 JP

CN 1490423 A, 2004.04.21, 权利要求 1.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

JP 特开 2004-238720 A, 2004.08.26, 说明书全文.

2008.02.22

US 4765955, 1988.08.23, 说明书全文.

(86) PCT 申请的申请数据

US 4606887, 1986.08.19, 说明书全文.

PCT/JP2006/317939 2006.09.05

审查员 张辉

(87) PCT 申请的公布数据

W02007/032293 JA 2007.03.22

(73) 专利权人 独立行政法人科学技术振兴机构

地址 日本埼玉县

(72) 发明人 石田清仁 贝沼亮介 及川胜成

大沼郁雄 佐藤顺

(74) 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司

公司 72003

代理人 高龙鑫

(51) Int. Cl.

C22C 19/07(2006.01)

C22F 1/10(2006.01)

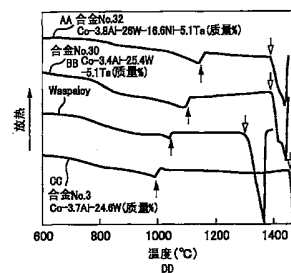
权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 4 页

(54) 发明名称

高耐热性、高强度 Co 基合金及其制造方法

(57) 摘要

以质量比 Al :0.1 ~ 10%、W :3.0 ~ 45%、Co : 余量为基本组成, L1₂型金属间化合物 [Co₃(Al, W)] 分散析出的 Co 基合金。Co 的一部分可被 Ni、Ir、Fe、Cr、Re、Ru 置换, Al、W 的一部分可被 Ni、Ti、Nb、Zr、V、Ta、Hf 置换。由于金属间化合物 [Co₃(Al, W)] 熔点高, 相对于基体的晶格常数的失配小, 因而, 形成具有与 Ni 基合金相当的高温强度、优良的组织稳定性的 Co 基合金。



AA 合金No. 32: Co-3.8Al-28W-16.6Ni-5.1Ta(质量%)
BB 合金No. 30: Co-3.4Al-25.4W-5.1Ta(质量%)
CC 合金No. 3: Co-3.7Al-24.6W(质量%)
DD 温度(°C)

1. 一种高耐热性、高强度 Co 基合金,其特征在于,
其组成为,Al :0.1 ~ 10 质量%、W :3.0 ~ 45 质量%,除不可避免的杂质外,余量为 Co ;
以及,

其为析出以原子比表示为式 $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$ 的 L1_2 型金属间化合物的金属组织。

2. 按照权利要求 1 所述的高耐热性、高强度 Co 基合金,其中,还以合计量为 0.001 ~ 2.0% 含有选自下列组 (I) 的一种或二种以上的物质,

组 (I) :0.001 ~ 1% 的 B、0.001 ~ 2.0% 的 C、0.01 ~ 1.0% 的 Y、0.01 ~ 1.0% 的 La。

3. 按照权利要求 1 所述的高耐热性、高强度 Co 基合金,其中,还以合计量为 0.1 ~ 50% 含有选自下列组 (II) 的一种或二种以上的物质,

析出的 L1_2 型金属间化合物,以原子比表示为式 $(\text{Co}, \text{X})_3(\text{Al}, \text{W}, \text{Z})$,式中, X 是 Ir、Fe、Cr、Re 和 / 或 Ru, Z 是 Mo、Ti、Nb、Zr、V、Ta 和 / 或 Hf, X、Z 两者中含有 Ni,

组 (II) :50% 以下的 Ni、50% 以下的 Ir、10% 以下的 Fe、20% 以下的 Cr、15% 以下的 Mo、10% 以下的 Re、10% 以下的 Ru、10% 以下的 Ti、20% 以下的 Nb、10% 以下的 Zr、10% 以下的 V、20% 以下的 Ta、10% 以下的 Hf。

4. 按照权利要求 1 所述的高耐热性、高强度 Co 基合金,其中,还以合计量为 0.001 ~ 2.0% 含有选自下列组 (I) 的一种或二种以上的物质,以合计量为 0.1 ~ 50% 含有选自下列组 (II) 的一种或二种以上的物质,

析出的 L1_2 型金属间化合物,以原子比表示为式 $(\text{Co}, \text{X})_3(\text{Al}, \text{W}, \text{Z})$,式中, X 是 Ir、Fe、Cr、Re 和 / 或 Ru, Z 是 Mo、Ti、Nb、Zr、V、Ta 和 / 或 Hf, X、Z 两者中含有 Ni,

组 (I) :0.001 ~ 1% 的 B、0.001 ~ 2.0% 的 C、0.01 ~ 1.0% 的 Y、0.01 ~ 1.0% 的 La,

组 (II) :50% 以下的 Ni、50% 以下的 Ir、10% 以下的 Fe、20% 以下的 Cr、15% 以下的 Mo、10% 以下的 Re、10% 以下的 Ru、10% 以下的 Ti、20% 以下的 Nb、10% 以下的 Zr、10% 以下的 V、20% 以下的 Ta、10% 以下的 Hf。

5. 一种高耐热性、高强度 Co 基合金的制造方法,其特征在于,于 1100 ~ 1400°C 的温度区域熔体化具有权利要求 1 ~ 4 中任何一项所述的组成的 Co 基合金,然后,实施 1 次以上的 500 ~ 1100°C 的温度区域下的时效处理,使 L1_2 型金属间化合物 $[\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})]$ 或 $[(\text{Co}, \text{X})_3(\text{Al}, \text{W}, \text{Z})]$ 析出。

高耐热性、高强度 Co 基合金及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及适于要求高温强度的用途或要求高强度、高弹性的用途等的 Co 基合金及其制造方法。

背景技术

[0002] 燃气轮机构件、飞机发机构件、化工厂构件、涡轮增压器转子等汽车用发机构件、高温炉构件等,要求在高温环境下具有强度,有时还要求具有优异的抗氧化性。因此,在这种高温用途中开始使用 Ni 基合金或 Co 基合金。例如,在涡轮机叶片等代表性耐热材料中,有用 $L1_2$ 结构的 γ' 相: $Ni_3(Al, Ti)$ 加强的 Ni 基超级合金。 γ' 相呈现随着温度上升强度也升高的逆温度依赖性,故适合于耐热材料的高强度化。

[0003] 在必需耐腐蚀性及延展性的高温用途中,使用 Co 基合金而非 Ni 基合金。Co 基合金,通过 $M_{23}C_6$ 或 MC 型碳化物得到高强度化。有报告提出了与 Ni 基合金的 γ' 相的结晶结构相同的具有 $L1_2$ 结构的 Co_3Ti, Co_3Ta 等作为强化相,但 Co_3Ti 熔点低, Co_3Ta 在高温下缺乏稳定性。因此,在采用 Co_3Ti 或 Co_3Ta 作为强化相的材料中,即使通过添加合金元素,其使用温度的上限也不过在 $750^\circ C$ 左右。在特开昭 59-129746 号公报中也有报告通过添加 Ni、Al、Ti 等而由于 γ' 相 $[Ni_3(Al, Ti)]$ 析出强化,但是,没有像 Ni 基合金那样得到显著的强化。也进行了研究采用具有类似 γ' 相结晶结构的 $E2_1$ 型金属间化合物 Co_3AlC 相的析出强化(特开平 10-102175 号公报),但未达到实用。

发明内容

[0004] 本发明人等对对 Co 基合金的强化有效的析出物进行了种种调查探讨。其结果是发现了 $L1_2$ 结构的三元化合物 $Co_3(Al, W)$, 并探明了该三元化合物是有效的强化因子。 $Co_3(Al, W)$ 具有与 Ni 基合金的主要强化相 $Ni_3Al(\gamma')$ 相相同的结晶结构,与基体的整合性良好,可以均匀的细微析出,因而,有助于高强度化。

[0005] 本发明的目的是,以上述认识为基础,提供一种 Co 基合金,其通过使高熔点的 $Co_3(Al, W)$ 析出分散而高强度化,呈现与原来的 Ni 基合金相匹敌的耐热性,组织稳定性也优良。

[0006] 本发明的 Co 基合金,以质量比 Al : 0.1 ~ 10%、W : 3.0 ~ 45%、Co : 实质上为余量作为基本组成,根据需要,含有选自组 (I) 及 / 或 (II) 的一种或两种以上的合金成份。另外,当添加组 (I) 的合金成份时,其合计含量选在 0.001 ~ 2.0% 的范围,而添加组 (II) 的合金成份时,其合计含量选在 0.1 ~ 50% 的范围内。

[0007] 组 (I) : 0.001 ~ 1% 的 B、0.001 ~ 2.0% 的 C、0.01 ~ 1.0% 的 Y、0.01 ~ 1.0% 的 La 或稀土元素 (Mischmetall)。

[0008] 组 (II) : 50% 以下的 Ni、50% 以下的 Ir、10% 以下的 Fe、20% 以下的 Cr、15% 以下的 Mo、10% 以下的 Re、10% 以下的 Ru、10% 以下的 Ti、20% 以下的 Nb、10% 以下的 Zr、10% 以下的 V、20% 以下的 Ta、10% 以下的 Hf。

[0009] Co 基合金,其基体上具有 $L1_2$ 型金属间化合物 $[Co_3(Al, W)]$ 析出的二相 ($\gamma + \gamma'$) 组织。在添加了组 (II) 中的合金成分的成分体系中, $L1_2$ 型金属间化合物,用 $(Co, X)_3(Al, W, Z)$ 表示。式中, X 为 Ir、Fe、Cr、Re 及 / 或 Ru, Z 为 Mo、Ti、Nb、Zr、V、Ta 及 / 或 Hf, Ni 进入 X、Z 两者。另外,下标表示各元素的原子比。

[0010] 金属间化合物 $[Co_3(Al, W)]$ 或 $[(Co, X)_3(Al, W, Z)]$, 是通过把调整至规定组成的 Co 基合金于 $1100 \sim 1400^\circ\text{C}$ 熔化后,在 $500 \sim 1100^\circ\text{C}$ 温度范围进行时效处理而析出。时效处理至少进行 1 次,或反复进行数次。

附图说明

[0011] 图 1 是表示各元素相对于基体、 γ' 相的分配系数图。

[0012] 图 2 是表示 Co-3.6Al-27.3W 合金时效材料的组织的 SEM 图像。

[0013] 图 3 是表示 Co-3.7Al-21.1W 合金时效材料的二相组织的 TEM 图像。

[0014] 图 4 是表示 Co-3.7Al-21.1W 合金时效材料的 $L1_2$ 型结构的电子衍射图像。

[0015] 图 5 是表示 Co-3.7Al-24.6W 合金时效材料的应力 - 变形曲线的图。

[0016] 图 6 是表示维克斯硬度的时效温度依赖性的图。

[0017] 图 7 是表示维克斯硬度的时效时间依赖性的图。

[0018] 图 8 是表示 Co-Al-W 三元合金、添加了 Ta 的 Co-Al-W 合金、Co-Ni-Al-W 合金、沃斯帕洛伊合金 (Waspaloy) 的相变化的 DSC 曲线图。

[0019] 图 9 是表示 Co-Al-W 三元合金、添加了 Ta 的 Co-Al-W 合金、Co-Ni-Al-W 合金、沃斯帕洛伊合金 (Waspaloy) 的硬度与温度的关系图。

[0020] 图 10 是表示添加了 Mo 的析出物为球状的 Co-Al-W 合金的二相 ($\gamma + \gamma'$) 组织的 SEM 图像。

[0021] 图 11 是表示添加了 Ta 的析出物为立方体状 Co-Al-W 合金的二相 ($\gamma + \gamma'$) 组织的 SEM 图像。

[0022] 图 12 是表示添加 Ni 对 Co-Al-W 合金的变态温度产生的影响的图。

具体实施方式

[0023] 本发明的 Co 基合金,与一般使用的 Ni 基合金相比,熔点约高 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 左右,置换型元素的扩散系数比 Ni 基合金小,因而,在高温使用中生成的组织变化少。另外,与 Ni 基合金相比,其延展性优良,因而可以采用锻造、压延、冲压等进行塑性加工,故可以期待比 Ni 基合金更广泛的用途。

[0024] 此前,强化相使用的 Co_3Ti 或 Co_3Ta 的 γ' 相,相对于 γ 基体的晶格常数的失配在 1% 以上,从耐蠕变性方面看是不利的。与此相对,本发明在强化相中使用的金属间化合物 $[Co_3(Al, W)]$,与基体的失配再大,也仅为 0.5% 左右,呈现的组织稳定性优于采用 γ' 相析出强化的 Ni 基合金。

[0025] 另外,与 Ni 基合金的 200GPa 相比,其可达到 $220 \sim 230\text{GPa}$,显示出十分之一以上的大的弹性系数,因而可以用于发条、弹簧、电缆、带状物 (belt)、电缆导管 (cable guide) 等要求高强度、高弹性的用途中,由于其硬质而耐磨耗性、耐腐蚀性优良,因而也可用作堆焊材料。

[0026] 优选 $L1_2$ 型金属间化合物 $[Co_3(Al, W)]$ 或 $[(Co, X)_3(Al, W, Z)]$, 在析出物粒径: $1\ \mu m$ 以下、体积分数: $40 \sim 85\%$ 左右析出。超过 $1\ \mu m$ 的粒径, 其强度、硬度等机械特性容易劣化。当析出量少于 40% 时, 强化不充分, 反之, 超过 85% 的析出量, 可以观察到延展性有劣化的倾向。

[0027] 本发明的 Co 基合金, 为了使 $L1_2$ 型金属间化合物 $[Co_3(Al, W)]$ 或 $[(Co, X)_3(Al, W, Z)]$ 适量分散, 而使成分·组成特定。基本组成为, 质量比为 Al: $0.1 \sim 10\%$ 、W: $3.0 \sim 45\%$ 、Co: 余量。

[0028] Al 是 γ' 相的主要构成元素, 也有助于耐氧化性的提高。采用低于 0.1% 的 Al 时, γ' 相不析出, 或即使析出, 也无助于高温强度。然而, 过量添加则会有助于脆而硬质的相的生成, 因而含量定在 $0.1 \sim 10\%$ (优选 $0.5 \sim 5.0\%$) 的范围。

[0029] W 是 γ' 相的主要构成元素, 也呈现固溶强化基体的作用。W 的添加小于 3.0% 时, γ' 相不析出, 或即使析出, 也无助于高温强度。超过 45% 的过量添加, 则助长有害相的生成。因此, W 含量定在 $3.0 \sim 45\%$ (优选为 $4.5 \sim 30\%$) 的范围。

[0030] 在 Co-W-Al 为基本成分的体系中, 根据需要添加选自组 (I)、组 (II) 的一种或二种以上的合金成分。当添加选自组 (I) 的多个合金成分时, 合计含量选定在 $0.001 \sim 2.0\%$ 范围, 当添加选自组 (II) 的多个合金成分时, 合计含量选定在 $0.1 \sim 50\%$ 范围。

[0031] 组 (I) 是由 B、C、Y、La、稀土元素构成的组。

[0032] B 是在晶粒边界偏析而强化晶粒边界的合金成分, 有助于提高高温强度。B 的添加效果在 0.001% 以上变得显著, 但过量添加对加工性不利, 因而上限定为 1% (优选为 0.5%)。C 与 B 同样, 对晶粒边界的强化有效, 同时形成炭化物析出可提高高温强度。该效果, 通过添加 0.001% 以上的 C 就可以看到, 但过量添加, 对加工性或韧性不利, 因而把 2.0% (优选为 1.0%) 定为 C 含量的上限。Y、La、稀土元素均为对耐氧化性的提高有效的成分, 任何一种添加 0.01% 以上均可发挥添加效果, 但过量添加, 对组织稳定性有不良影响, 因而将 1.0% (优选为 0.5%) 定为上限。

[0033] 组 (II) 是由 Ni、Cr、Ti、Fe、V、Nb、Ta、Mo、Zr、Hf、Ir、Re、Ru 构成的组。组 (II) 的合金成分中, 分配系数愈大的元素, γ' 相的稳定化愈有效。分配系数 $K_x^{\gamma'/\gamma}$ 用 $K_x^{\gamma'/\gamma} = C_x^{\gamma'}/C_x^{\gamma}$ 表示 [式中, $C_x^{\gamma'}$: γ' 相的 x 元素浓度 (原子%), C_x^{γ} : 基体 (γ) 相的 x 元素浓度 (原子%)], 其表示 γ' 相含有的规定元素相对于基体相含有的规定元素的浓度比。分配系数 ≥ 1 为 γ' 相的稳定化元素, 分配系数 < 1 为基体相的稳定化元素 (图 1)。Ti、V、Nb、Ta、Mo 是 γ' 相稳定化元素, 其中, Ta 的效果大。

[0034] Ni、Ir, 是与 $L1_2$ 型金属间化合物的 Co 置换而改善耐热性、耐腐蚀性的成分, Ni: 1.0% 以上、Ir: 1.0% 以上时, 可以观察到添加效果, 但过量添加, 会生成有害的化合物相, 因而 Ni 的上限定为 50% (优选为 40%), Ir 的上限定为 50% (优选为 40%)。Ni 也与 Al、W 两者置换, 使 γ' 相的稳定性提高, 使 γ' 相可在更高温下稳定地存在。

[0035] Fe 也具有与 Co 置换而改善加工性的作用, 在 1.0% 以上时, 添加效果变显著。然而, 超过 10% 的过量添加, 成为导致高温区域的组织不稳定化的原因, 因而, 添加时上限定为 10% (优选为 5.0%)。

[0036] Cr, 是在 Co 基合金表面形成致密的氧化被膜而使耐氧化性提高的合金成分, 有助于高温强度、耐腐蚀性的改善。该效果, 用 1.0% 以上的 Cr 变得显著, 但添加过量, 会成为加

工性劣化的原因,因而将 20% (优选为 15%) 定为上限。

[0037] Mo 是使 γ' 相稳定化而对基体的固溶强化有效的合金成分,在 1.0% 以上,可观察到 Mo 的添加效果。但是,添加过量,会成为加工性劣化的原因,因而,将 15% (优选为 10%) 定为上限。

[0038] Re、Ru,是对提高耐氧化性有效的合金成分,任何一种添加 0.5% 以上,则效果显著,但添加过量会诱发有害相的生成,因而,添加量上限均定为 10% (优选为 5.0%)。

[0039] Ti、Nb、Zr、V、Ta、Hf,任何一种均为使 γ' 相稳定化而对提高高温强度有效的合金成分,Ti :0.5% 以上、Nb :1.0% 以上、Zr :1.0% 以上、V :0.5% 以上、Ta :1.0% 以上、Hf :1.0% 以上,可观察到添加效果。然而,添加过量则成为有害相的生成或熔点降低的原因,因而,把 Ti :10%、Nb :20%、Zr :10%、V :10%、Ta :20%、Hf :10% 定为上限。

[0040] 调整至规定组成的 Co 基合金,当用作铸造品时,可采用普通铸造、单向凝固、溶液铸造、单结晶法中的任何一种方法制造。由于可在熔体化温度下进行热加工,而且其冷加工性能也较好,因而也可用于板材、棒材、线材等的加工。

[0041] Co 基合金成型为规定形状,然后,加热至熔体化温度 :1100 ~ 1400°C (优选为 1150 ~ 1300°C),在除去因加工等导入的变形的同时,使析出物固溶在基体中,可谋求材质的均质化。在未达到 1100°C 的加热温度,不进行变形的去除或析出物固溶,或即使进行,也要很长时间,不利于生产。反之,在超过 1400°C 的加热温度,会出现一部分液体相,将促进晶粒边界的粗糙或晶粒的粗大成长,成为机械强度下降的原因。

[0042] 对熔体化的 Co 基合金实施时效处理。在时效处理中,加热 Co 基合金至 500 ~ 1100°C (优选为 600 ~ 1000°C) 的温度区域,使 $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$ 析出。 $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$,是与基体之间的晶格常数的失配小的 L1_2 的金属间化合物,与 Ni 基合金的 γ' 相 [$\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$] 相比,高温稳定性优良,有助于提高 Co 基合金的高温强度、耐热性。在添加了组 (II) 的合金成分的成分体系中的 $(\text{Co}, \text{X})_3(\text{Al}, \text{W}, \text{Z})$ 也同样地有助于提高 Co 基合金的高温强度、耐热性。

[0043] 形成强化相的 L1_2 结构的 γ' 相,在 Ni-Al 二元体系平衡状态图中, γ' Ni_3Al 相形成稳定相。因此,在将其作为基本体系的 Ni 基合金中, γ' 相可用作强化相,但已报告在 Co-Al 体系平衡状态图中,不存在 Co_3Al 相, γ' 相为准稳定相。因而,为了利用 γ' 相作为 Co 基合金的强化相,必需使准稳定 γ' 相稳定化。本发明认为通过添加 W 使准稳定 γ' 相稳定化,可使组成比为 $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$ 或 $(\text{Co}, \text{X})_3(\text{Al}, \text{W}, \text{Z})$ 的 γ' L1_2 相作为稳定相析出。

[0044] 优选金属间化合物 $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$ 或 $(\text{Co}, \text{X})_3(\text{Al}, \text{W}, \text{Z})$,以粒径 :50nm ~ 1 μm 、析出量 :40 ~ 85 体积%在基体上析出。析出强化作用,可通过粒径 10nm 以上的析出物得到,但超过 1 μm 的粒径时反而降低。为了得到充分的析出强化作用,必需有 40 体积%以上的析出量,但超过 85 体积%的过量析出时,可观察到延展性降低的倾向。优选在得到优选的粒径、析出量的基础上,在规定的温度区域内进行阶段性时效处理。

[0045] 在金属材料本身的价格方面,Co 虽然比 Ni 昂贵,但占实际价格的大部分的在多数情况下是制造·加工成本,例如,在 Ni 基合金涡轮机叶片的情形,材料成本占总成本的 5% 左右。即使采用昂贵的 Co,材料成本的上升也不过达到总成本的几个%左右,而当考虑到热机的运行温度上升或长寿命化等优点时,仍具有实际使用的充足的价值。因此,自然可以灵活运用优良的高温特性,谋求原来的使用 Co 基耐热合金的构件的高强度化,而且,也已预见代替使用 Ni 基合金构件的用途。具体地说,适于用作燃气轮机构件、飞机发动机构件、

化工厂构件、涡轮增压器转子等汽车用发动机构件、高温炉构件等的原材料。由于具有高强度、高弹性,且耐腐蚀性也良好,故也可用作表面堆焊材料、发条、弹簧、电缆、带状物、电缆导管等的原材料。

[0046] 实施例 1

[0047] 在惰性气体环境中通过高频诱导熔解进行熔制具有表 1 的组成的 Co 基合金,铸造成锭后,于 1200℃下热轧至板厚 3mm。对从锭、热轧板采取的试片实施表 2 的熔体化、时效处理后,进行组织观察、组成分析及特性试验。

[0048] 各试验结果示于表 3。表中, γ' /D0₁₉表示析出物存在 γ' 相与 D0₁₉(Co₃W) 相二种,D0₁₉/ μ 表示存在 D0₁₉ 相与 μ 相二种,B2/ μ 表示存在 B2(CoAl) 相与 μ 相二种。

[0049] 采用试验 No. 1 ~ 13 的试样,可以观察到一种作为析出物的 γ' 相,但已判明即使是同样组成的合金,也能通过采用试验 No. 1、2 那样的时效处理而改变 γ' 相的析出量,而控制硬度等的机械性质。当 γ' 量极多时,室温下的延展性有降低的倾向(试验 No. 9 ~ 12),但 800℃时的维克斯硬度为约 300,较高,而能够得到良好的高温特性。No. 3 合金,是重视强度、延展性同时良好的合金设计,后述的实施例 2、3 以 No. 3 合金作为基本组成。

[0050] 试验 No. 14 ~ 19 中,在 γ' 相外也检出 D0₁₉ 相、B2 相等析出物。D0₁₉ 相、B2 相等析出物优先在晶粒边界析出, γ' 相在晶粒内析出。由于晶粒边界、晶粒内的析出形态,虽然在直至高温的晶粒内能够保持高硬度,但是,室温下的断裂伸长变小。

[0051] 试验 No. 13、14,是同样组成的 Co 基合金,但是由于在试验 No. 13 中进行短时间热处理而不析出 D0₁₉ 相,显示出较大的伸长。因此,在采用短时间时效处理时,仅 γ' 相析出,故可以谋求往在较低温下使用的构件上使用的用途。

[0052] 试验 No. 20、21,分别显示 No. 12、13 合金(比较材料)的特性,但这些合金中不析出 γ' 相,析出非常脆的 μ 相,因而,硬度使所得到的合金的延展性极差。

[0053] 表 1 熔制的 Co 基合金(除杂质外,余量为 Co)

[0054]

区 分	合 金 No.	合金成分 (质量%)		区 分	合 金 No.	合金成分 (质量%)	
		Al	W			Al	W
本 发 明 例	1	3.7	21.1	本 发 明 例	8	1.5	30.3
	2	3.5	26.8		9	2.8	31.9
	3	3.7	24.6		10	4.4	14.8
	4	3.6	27.3		11	7.5	5.0
	5	3.5	30.0				
	6	1.9	26.3	比 较 例	12	3.1	52.8
	7	0.5	40.9	13	13.1	29.7	

[0055] 表 2 热处理条件

[0056]

热 处 理 No.	熔体化处理的		时效处理的	
	(°C)	(时)	(°C)	(时)
1	1300	2	1000	168
2	1300	2	900	168
3	1300	2	900	1
4	1300	2	800	168
5	1300	2	800	96
6	1400	1	900	1
7	1400	1	800	96

[0057] 表 3 不同合金成分、热处理条件的金属组织、物理性质

[0058]

试验 No.	合金 No.	热处理 No.	析出金属间化合物		拉伸强度 (MPa)	0.2%耐力 (MPa)	断裂伸长 (%)	维克斯硬度		耐氧化性
			种类	析出量(体积%)				(25°C)	(800°C)	
1	1	4	γ'	49	1310	975	23	467	290	△
2	1	2	γ'	30	1044	668	25	327	225	△
3	2	4	γ'	75	1335	951	12	484	331	○
4	3	1	γ'	10	758	542	25	268	226	△
5	3	2	γ'	50	1214	834	17	422	309	○
6	3	3	γ'	65	1085	737	21	385	-	○
7	3	4	γ'	65	1345	995	11	481	310	○
8	3	5	γ'	65	1320	971	14	473	308	○
9	4	6	γ'	75	660	650	0.5	360	-	○
10	4	7	γ'	75	702	671	4	457	292	○
11	5	6	γ'	80	590	520	4	336	-	△
12	5	7	γ'	80	674	629	3	426	324	△
13	6	3	γ'	40	940	676	16	305	-	△
14	6	4	γ' /D0 ₁₉	70	1197	922	8	450	305	△
15	7	4	γ' /D0 ₁₉	55	935	822	6	525	335	△
16	8	4	γ' /D0 ₁₉	65	1026	862	8	483	301	△
17	9	4	γ' /D0 ₁₉	85	765	716	4	432	278	○
18	10	4	γ' /B2	25	658	619	4	305	197	○
19	11	4	γ' /B2	10	652	631	2	412	220	○
20	12	2	D0 ₁₉ /μ	-	421	-	< 0.1	478	-	×
21	13	2	B2/μ	-	220	-	< 0.1	671	-	○

[0059] 图2是进行1000°C×168小时时效处理过的No.4合金的SEM图像。如图2所示,立方体形状的细微析出物均匀分散,具有与此前使用的Ni基超合金同样的组织。进行900°C×72小时时效处理过的No.1合金的TEM图像(图3)也是立方体形状的细微析出物均匀分散,从电子衍射图像(图4)可以确认是具有L1₂型的结晶结构的析出物。

[0060] 通过时效处理析出的析出物,呈现难以粗大化的特性,即使于800°C热处理600小时后,其平均粒径也在150nm以下。难以粗大化的特性,意指组织稳定性良好,在比较例中

未检出这种 $L1_2$ 相的均匀析出的情形。

[0061] No. 3 合金的机械特性,如应力-变形曲线(图 5)所示,拉伸强度:1085MPa、0.2%耐力:737MPa、断裂伸长:21%,具有与沃斯帕洛伊合金(Waspaloy)等 Ni 基合金相同程度或在其以上的机械特性。但是,当 γ' 相分数大时,可以观察到延展性降低的倾向,因而优选将 γ' 相分数调整至 40~85 体积%的范围。

[0062] 如维克斯硬度的时效温度依赖性(图 6)、时效时间依赖性(图 7)所示,当为 No. 3 合金时,通过 168 小时的时效,硬度上升在 700~900°C 时显著。在超过 900°C 的加热温度时,析出物粗大化,反之,推测在低于 600°C 时,不充分的析出是妨碍硬化化的原因。在图 6 中,为了便于比较,一并示出了 Co-Cr-Ta 合金、沃斯帕洛伊合金(Waspaloy)的硬度,其中,可以判明 No. 3 合金在更高温下具有硬度峰。从图 7 可知,硬度的上升,换言之, γ' 相的析出,在约 5 小时前非常迅速地进行,但在 5 小时后进行缓慢。

[0063] 实施例 2

[0064] 表 4 示出了在 Co-W-Al 合金中添加了组 (I) 的合金成分的合金设计。Al、W 量按照表 1 的 No. 3 合金决定。调整至规定组成的 Co 基合金,与实施例 1 同样进行熔解、铸造,在热轧后进行热处理。所得到的热轧板的特性示于表 5。

[0065] 表 4 熔融的 Co 基合金(除杂质外,余量为 Co)

[0066]

合金 No.	合金成分及含量(质量%)					
	Al	W	B	C	Y	La
14	3.7	25.0	0.2	-	-	-
15	3.7	25.0	-	0.7	-	-
16	3.7	25.0	-	-	0.4	-
17	3.7	25.0	-	-	-	0.4
18	3.7	25.0	0.03	0.03	-	-

[0067] 在组 (I) 中,C 以外的成分均是微量添加元素,因而,在添加 C 以外未观察到大的组织变化。通过添加 C 而炭化物析出时,Co 基合金硬化化。C、B 均显示出晶粒边界偏析的倾向,均有助于提高高温蠕变强度。当观察室温下的机械特性时,与 No. 3 合金(三元合金)相比,0.2%耐力上升,但断裂伸长变小,拉伸强度也显示大致同等的值。已知 Y、La 的添加,对 Ni 基合金的抗氧化性提高是有效的,在本发明的成分体系中也观察到同样的效果。而且,组 (I) 的元素对 γ' 相稳定性、机械特性无实质性的坏影响,因而可期待它们作为非常有效的添加成分。

[0068] 表 5 不同合金成分、热处理条件的金属组织、物理性质

[0069]

试验 No.	合金 No.	热处理 No.	析出金属间化合物		拉伸强度 (MPa)	0.2%耐力 (MPa)	断裂伸长 (%)	维克斯硬度		耐氧化性
			种类	析出量 (体积%)				(25°C)	(800°C)	
22	14	4	γ'	60	1366	1018	10	487	282	○
23	15	4	γ' / 碳化物	45	1228	1095	8	625	346	○
24	16	4	γ'	60	1310	918	15	445	280	◎
25	17	4	γ'	60	1339	934	15	461	277	◎
26	18	4	γ'	60	1244	1035	7	488	296	○

[0070] 实施例 3

[0071] 表 6 示出了在 Co-W-Al 合金中添加了组 (II) 的合金成分的合金设计。调整至规定组成的 Co 基合金, 与实施例 1 同样熔解、铸造, 在热轧后进行热处理。所得到的热轧板特性示于表 7。为便于比较, 把 Ni 基超合金沃斯帕洛伊合金 (Waspaloy) (Cr :19.5%、Mo :4.3%、Co :13.5%、Al :1.4%、Ti :3%、C :0.07%) 的物理性质, 作为 No. 33 合金一并示于表 7。

[0072] 表 6 熔制的 Co 基合金 (除杂质外, 余量为 Co)

[0073]

合金 No.	合金成分及含量 (质量%)		
	Al	W	组 (II) 的合金成分
19	4.0	26.9	Ni :4.3
20	3.4	25.4	Ir :5.4
21	3.5	26.4	Fe :1.6
22	3.5	26.4	Cr :1.5
23	3.4	26.1	Mo :2.8
24	3.4	25.4	Re :5.3
25	3.5	26.4	Ti :1.4
26	3.4	26.1	Zr :2.6
27	3.4	25.5	Hf :5.0
28	3.5	26.4	V :1.5
29	3.4	26.1	Nb :2.7
30	3.4	25.4	Ta :5.1
31	3.6	23.9	Cr :3.7, Ta :5.2
32	3.8	26.0	Ni :16.6, Ta :5.1

[0074] 表 7 不同合金成分、热处理条件的金属组织、物理性质

[0075]

试验 No.	合金 No.	热处理 No.	析出金属间化合物		拉伸强度 (MPa)	0.2%耐力 (MPa)	断裂伸长 (%)	维克斯硬度		抗氧化性
			种类	析出量 (体积%)				(25°C)	(800°C)	
27	19	4	γ'	65	1307	874	24	460	320	○
28	20	4	γ'	60	1395	920	18	510	345	◎
29	21	4	γ' B2	45	1180	772	12	406	287	○
30	22	4	γ' /D0 ₁₉	35	1136	790	16	411	290	◎
31	23	4	γ' /D0 ₁₉	40	1319	836	16	452	311	○
32	24	4	γ'	60	1402	870	20	455	310	◎
33	25	4	γ'	70	1221	756	24	442	309	△
34	26	4	γ' /D0 ₁₉	75	1252	813	12	421	280	△
35	27	4	γ' /D0 ₁₉	75	1240	922	9	488	338	○
36	28	4	γ'	70	1203	790	18	415	282	△
37	29	4	γ' /D0 ₁₉	70	1186	804	13	421	310	○
38	30	4	γ' /D0 ₁₉	76	1365	955	14	531	390	○
39	31	4	γ' /D0 ₁₉	65	1371	952	15	503	307	◎
40	32	4	γ'	70	1410	920	20	385	335	◎
41	33	-	γ'	48	1275	795	25	410	309	◎

[0076] 将 No. 3 合金、No. 30 合金、No. 32 合金、No. 33 合金 (Waspaloy) 的 DSC 曲线示于图 8。可以判明, No. 30 合金, 由于 Ta 的添加, 用黑箭头表示的 γ' 固溶温度, 与三元体系合金

相比大大上升,与沃斯帕洛伊合金 (Waspaloy) 相比,直至高温 γ' 相稳定地存在。从用白箭头表示的固相线温度(液相出现的温度)高,可以理解,与 No. 33 合金相比, No. 3、No. 30 合金的耐热性优良。No. 32 合金,是 No. 30 合金的 Co 被一部分 Ni 置换的组成的合金,但其 γ' 固溶温度进一步上升,固相线温度几乎没有降低。

[0077] 测定 No. 3 合金、No. 30 合金、No. 32 合金、No. 33 合金的高温硬度的结果示于图 9。No. 3 合金与 No. 33 合金具有同等程度的硬度,但添加了 Ta 的 No. 30 合金,在室温~1000°C 的温度区域,显示出比 No. 33 合金高的硬度,与原来的 Ni 基合金相比,也显示优良的机械特性,因而可以说是非常有希望的耐热材料。No. 32 合金,在刚进行时效处理后的室温下,与 No. 3 三元体系合金具有几乎同样的硬度,但是,其 γ' 相直至高温下都稳定,因而,其 在高温下的硬度降低少,在 1000°C 时显示与 No. 30 合金相当的值。

[0078] 在 1000°C × 168 小时下进行过时效处理的 No. 23 合金、No. 30 合金的二相 ($\gamma + \gamma'$) 组织分别示于图 10、11。添加了 Mo 的 No. 23 合金, γ' 相为球状,添加了 Ta 的 No. 30 合金, γ' 相以立立体形状析出。析出形态的不同,是来自基体 (γ 相) 与 γ' 相的晶格常数的差(晶格失配),但对材料的高温特性也有大的影响。在本成分体系中,通过极少量的添加元素,可大大改变析出形态,因而可根据用途进行多彩的合金设计、进行组织控制。

[0079] 组 (II) 中基体 (γ) 的稳定化元素 Fe、Cr,使 γ' 相析出量减少,固溶温度降低,但 Cr 具有使耐氧化性·耐腐蚀性显著提高的效果,可以说是实用上不可缺少的元素。Fe 是通过时效处理促进硬而脆的 B2 (CoAl) 相析出而使延展性下降的原因,但在熔体化状态反而有助于提高加工性,因而可根据用途调整添加量。

[0080] Ni 的分配系数约为 1,可当量分配在基体、析出物中。然而,本发明人等的研究结果发现,如 Ni 的添加量发生种种变化的 Co-4Al-26.9W 三元体系合金的 γ' 相固溶温度、固相线温度(图 12)所示,伴随着 Ni 量的增加, γ' 相固溶温度上升,而固相线温度几乎不下降。这与通过添加 Ni 而具有高温下硬度降低缓慢的优良的高温特性的 No. 32 合金的结果非常一致。

[0081] 添加了 Ir 的 No. 20 合金,除耐氧化性外,室温下硬度、拉伸强度也得到提高。No. 24 合金,通过添加 Re,使耐氧化性得到提高,但机械特性未能得到 Ir 那样的效果。

[0082] Ti、Zr、Hf、V、Nb 等第 4、5 族元素,均使 γ' 相稳定,析出量增加,因而,在室温、高温下均赋予良好的特性。但是,具有促进 DO_{19} (Co_3W) 相析出的作用。 DO_{19} 相,没有对延展性带来 B2 相带来的那样的不良影响,但由于与 γ' 相相比而容易粗糙化,因而,在实际的合金设计中必需控制添加量。

[0083] No. 31、32 合金,分别是复合添加 Cr 与 Ta、Ni 与 Ta 的 Co 基合金,两者均耐氧化性优良,具有与沃斯帕洛伊合金 (Waspaloy) 同等水平的高温硬度以及充分的延展性。

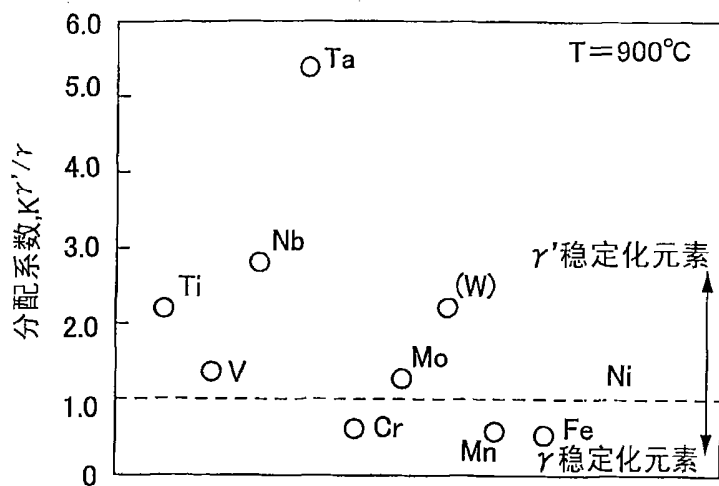


图1

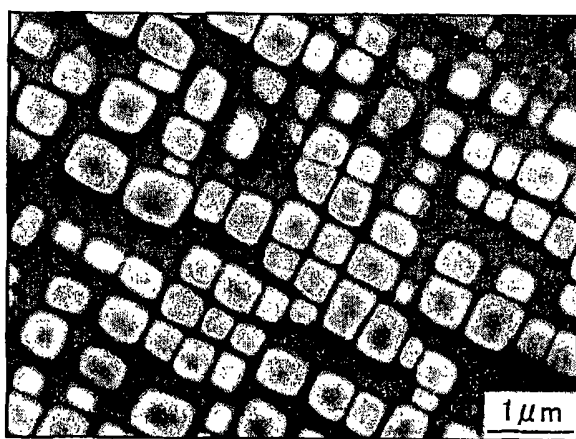


图2

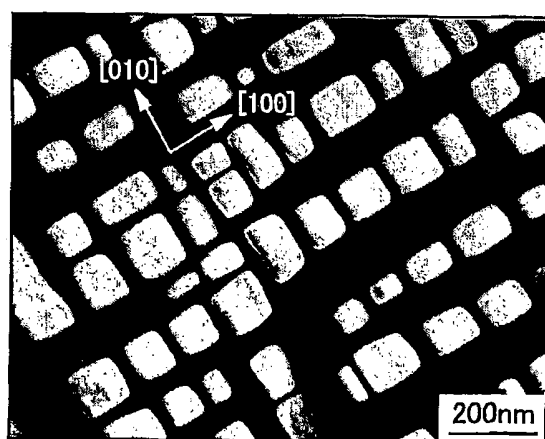


图3

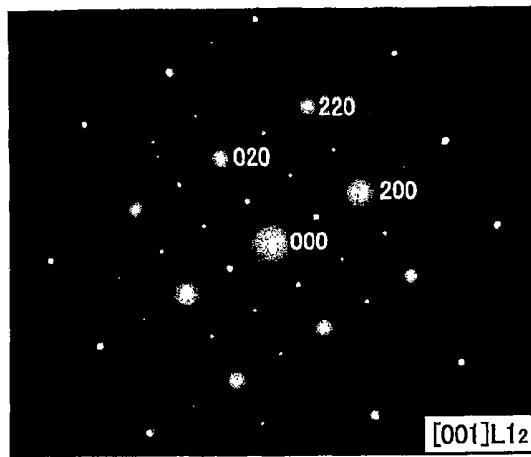


图4

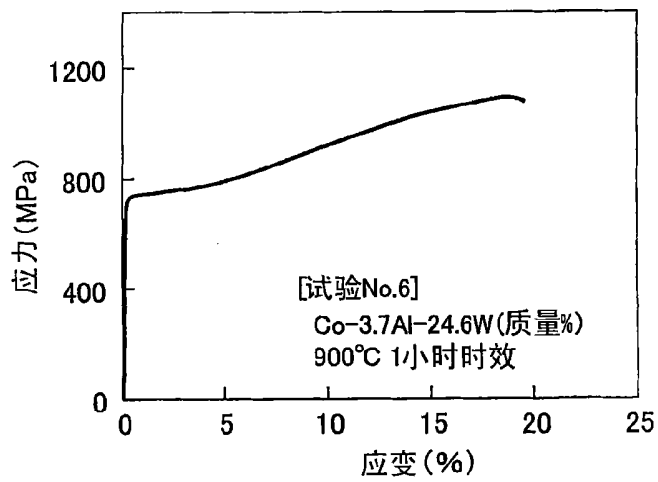


图5

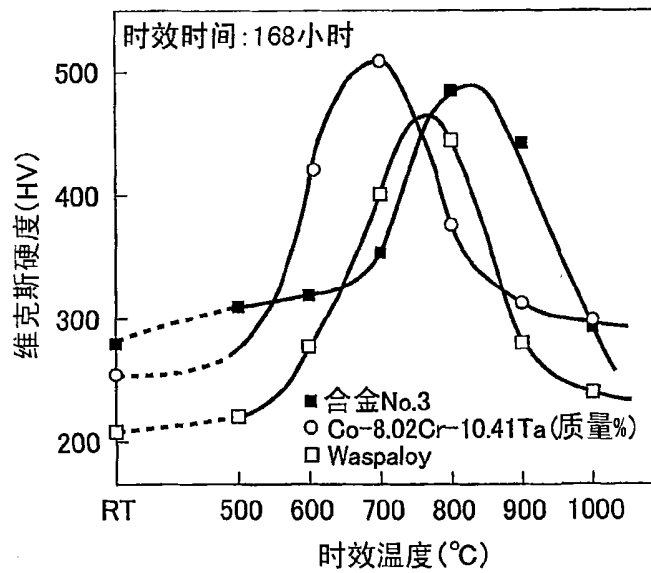


图6

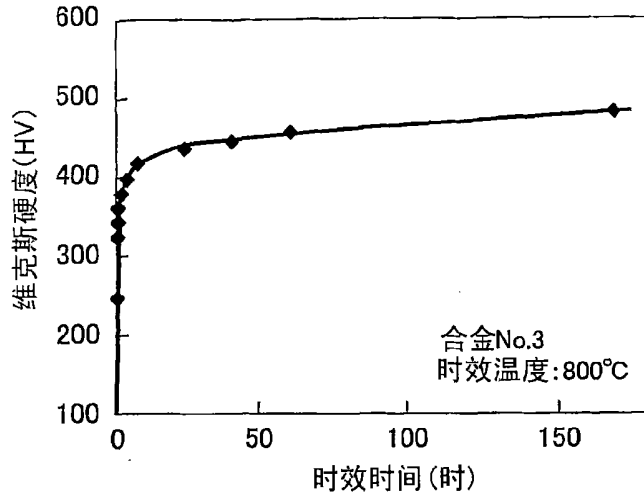


图7

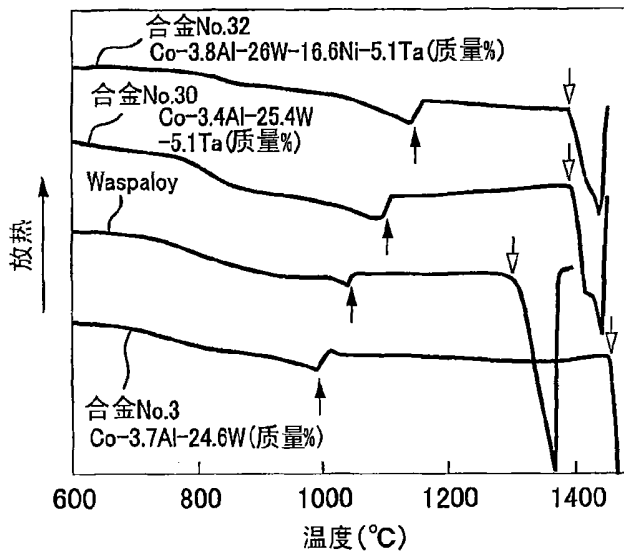


图8

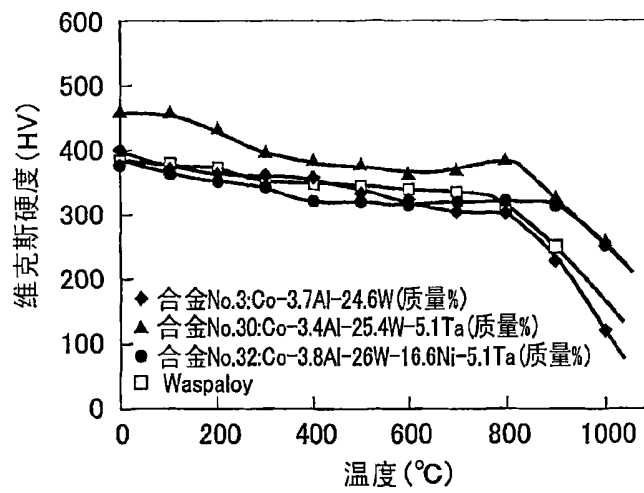


图9

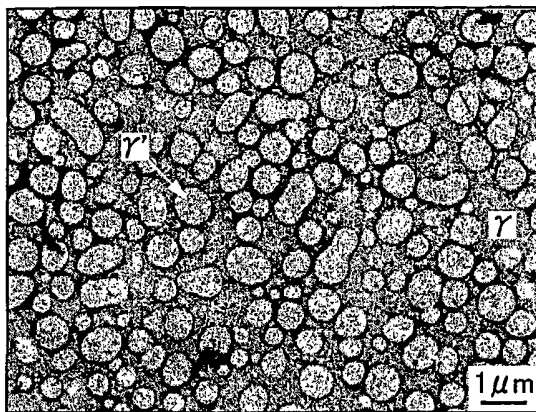


图10

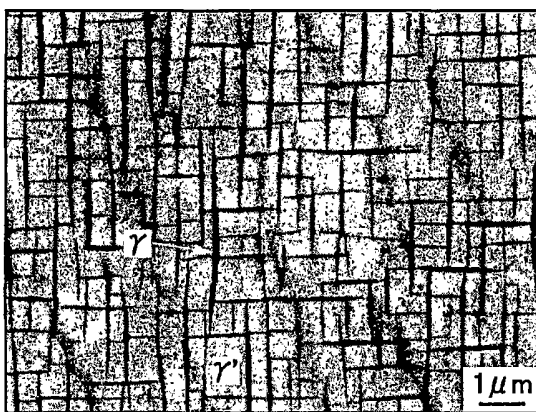


图11

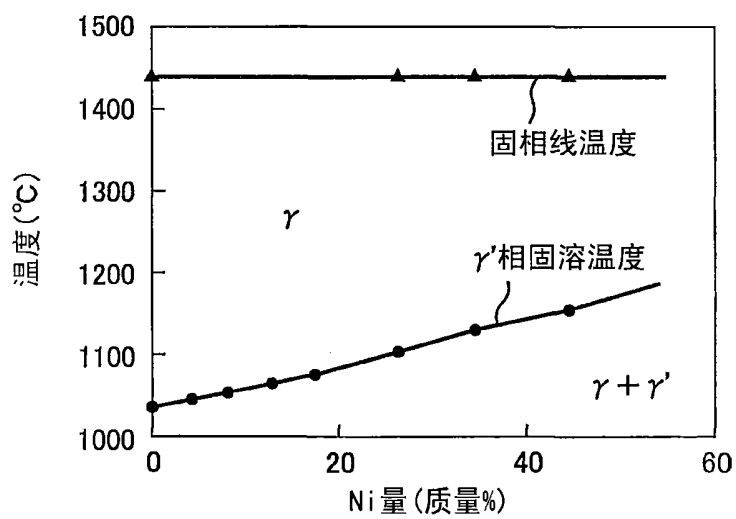


图12