

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C22C 19/07 (2006.01)

C22F 1/10 (2006.01)

C22F 1/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680030674.X

[43] 公开日 2008年8月20日

[11] 公开号 CN 101248198A

[22] 申请日 2006.9.5

[21] 申请号 200680030674.X

[30] 优先权

[32] 2005.9.15 [33] JP [31] 267964/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2006/317939 2006.9.5

[87] 国际公布 WO2007/032293 日 2007.3.22

[85] 进入国家阶段日期 2008.2.22

[71] 申请人 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

代理人 高龙鑫

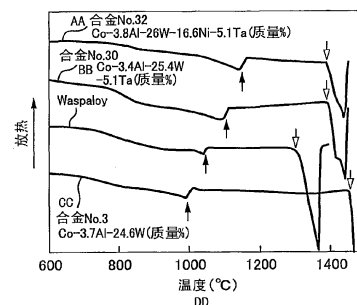
权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 4 页

[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, L₂ 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-26W-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 L_{12} 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 或稀土元素。

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 L_{12} 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 为 Ir、Fe、Cr、Re 及/或 Ru，Z 是 Mo、Ti、Nb、Zr、V、Ta 及或 Hf，Ni 进入 X、Z 两者，

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 L_{12} 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 为 Ir、Fe、Cr、Re 及/或 Ru，Z 是 Mo、Ti、Nb、Zr、V、Ta 及或 Hf，Ni 进入 X、Z 两者，

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，

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℃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℃的温度区域下的时效处理，使L1₂型金属间化合物[Co₃(Al, W)]或[(Co, X)₃(Al, W, Z)]析出。

高耐热性、高强度 Co 基合金及其制造方法

技术领域

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

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 L_{12} 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。

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 型炭化物得到高强度化。有报告提出了与 Ni 基合金的 γ' 相的结晶结构相同的具有 L_{12} 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 E_{21} 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

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 L_{12} 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。

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 $\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})$ 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。

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。

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)。

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。

Co 基合金，其基体上具有 L_{12} 型金属间化合物 $[\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})]$ 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， L_{12} 型金属间化合物，用 $(\text{Co}, \text{X})_3(\text{Al}, \text{W}, \text{Z})$ 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。

金属间化合物 $[\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})]$ 或 $[(\text{Co}, \text{X})_3(\text{Al}, \text{W}, \text{Z})]$ ，是通过把调整至规定组成的 Co 基合金于 1100~1400°C 熔化后，在 500~1100°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

图 1 是表示各元素相对于基体、 γ' 相的分配系数图。

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

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。

图 4 是表示 Co-3.7Al-21.1W 合金时效材料的 L_{12} 型结构的电子衍射图像。

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。

图 6 是表示维克斯硬度的时效温度依赖性的图。

图 7 是表示维克斯硬度的时效时间依赖性的图。

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。

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。

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。

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。

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

本发明的 Co 基合金，与一般使用的 Ni 基合金相比，熔点约高 50~100℃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。

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 $[\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})]$ ，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。

另外，与 Ni 基合金的 200GPa 相比，其可达到 220~230GPa，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。

优选 L_{12} 型金属间化合物 $[\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})]$ 或 $[(\text{Co}, \text{X})_3(\text{Al}, \text{W}, \text{Z})]$ ，在析出物粒径：1 μm 以下、体积分数：40~85%左右析出。超过 1 μm 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。

本发明的 Co 基合金，为了使 L_{12} 型金属间化合物 $[\text{Co}_3(\text{Al}, \text{W})]$ 或 $[(\text{Co}, \text{X})_3(\text{Al}, \text{W}, \text{Z})]$ 适量分散，而使成分·组成特定。基本组成为，质量比

为 Al: 0.1~10%、W: 3.0~45%、Co: 余量。

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 0.1~10% (优选 0.5~5.0%) 的范围。

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 3.0~45% (优选为 4.5~30%) 的范围。

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 0.001~2.0% 范围, 当添加选自组 (II) 的多个合金成分时, 合计含量选定在 0.1~50% 范围。

组 (I) 是由 B、C、Y、La、稀土元素构成的组。

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, 同时形成碳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。

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%), $C_{X^{\gamma}}$: 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。

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。

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%)。

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。

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。

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%)。

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。

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。

Co 基合金成型为规定形状, 然后, 加热至熔体化温度: 1100~1400℃ (优选为 1150~1300℃), 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℃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℃ 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。

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℃（优选为 600~1000℃）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 L_{12} 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。

形成强化相的 L_{12} 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' L_{12} 相作为稳定相析出。

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。

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。

实施例 1

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。

各试验结果示于表 3。表中， $\gamma'/D0_{19}$ 表示析出物存在 γ' 相与 $D0_{19}(Co_3W)$ 相二种， $D0_{19}/\mu$ 表示存在 $D0_{19}$ 相与 μ 相二种， $B2/\mu$ 表示存在 $B2(CoAl)$ 相与 μ 相二种。

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。

试验 No.14~19 中，在 γ' 相外也检出 $D0_{19}$ 相、 $B2$ 相等析出物。 $D0_{19}$ 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。

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 $D0_{19}$ 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。

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。

表1 熔制的 Co 基合金 (除杂质外, 余量为 Co)

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	比 较 例	12	3.1	52.8
	6	1.9	26.3		13	13.1	29.7
	7	0.5	40.9				

表2 热处理条件

热处理 No.	熔体化处理		时效处理	
	(°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

表3 不同合金成分、热处理条件的金属组织、物理性质

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/D019	70	1197	922	8	450	305	△
15	7	4	γ/D019	55	935	822	6	525	335	△
16	8	4	γ/D019	65	1026	862	8	483	301	△
17	9	4	γ/D019	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	D019/μ	—	421	—	<0.1	478	—	×
21	13	2	B2/μ	—	220	—	<0.1	671	—	○

图 2 是进行 $1000^{\circ}\text{C} \times 168$ 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 $900^{\circ}\text{C} \times 72$ 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 $L1_2$ 型的结晶结构的析出物。

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。

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。

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 $700\sim 900^{\circ}\text{C}$ 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质化的原因。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。

实施例 2

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。

表 4 熔融的 Co 基合金 (除杂质外, 余量为 Co)

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	—	—

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 基合金硬质化。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 基合金的耐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。

表5 不同合金成分、热处理条件的金属组织、物理性质

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	○

实施例 3

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。

表 6 熔制的 Co 基合金 (除杂质外, 余量为 Co)

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

表7 不同合金成分、热处理条件的金属组织、物理性质

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)	
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/D019	35	1136	790	16	411	290	◎
31	23	4	γ/D019	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/D019	75	1252	813	12	421	280	△
35	27	4	γ/D019	75	1240	922	9	488	338	○
36	28	4	γ	70	1203	790	18	415	282	△
37	29	4	γ/D019	70	1186	804	13	421	310	○
38	30	4	γ/D019	75	1365	955	14	531	390	○
39	31	4	γ/D019	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	◎

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。

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℃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℃时显示与 No.30 合金相当的值。

在 1000℃×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。

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 具有使抗氧化性·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。

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。

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。

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 $D0_{19}$ (Co_3W) 相析出的作用。 $D0_{19}$ 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。

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。

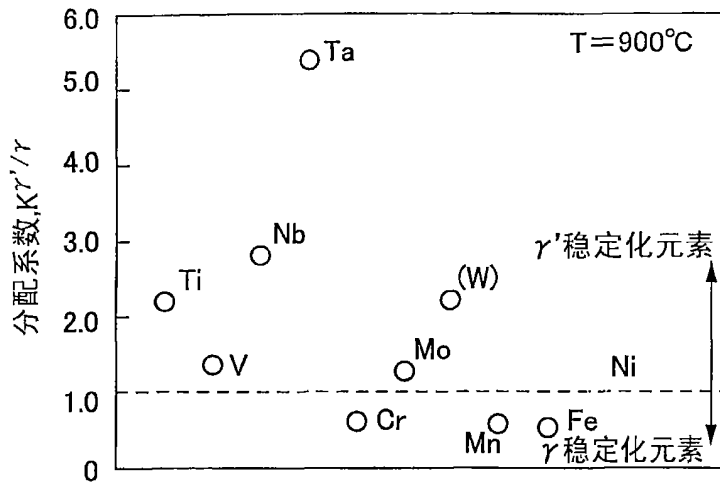


图1

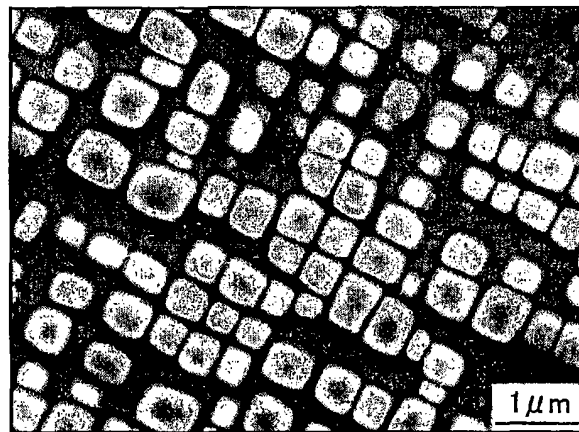


图2

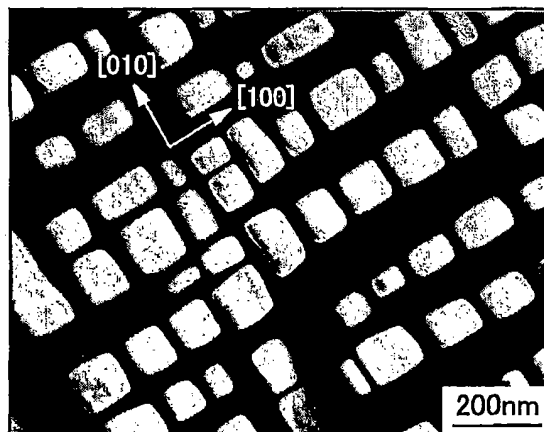


图3

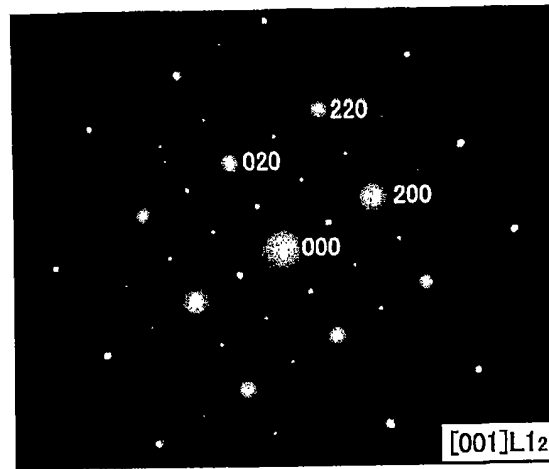


图4

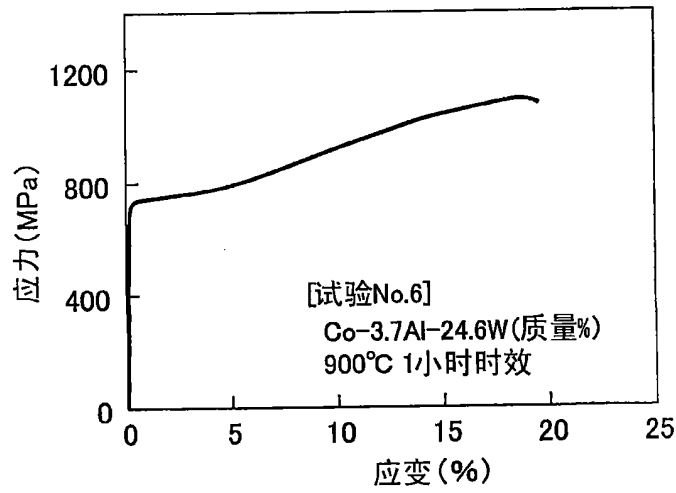


图5

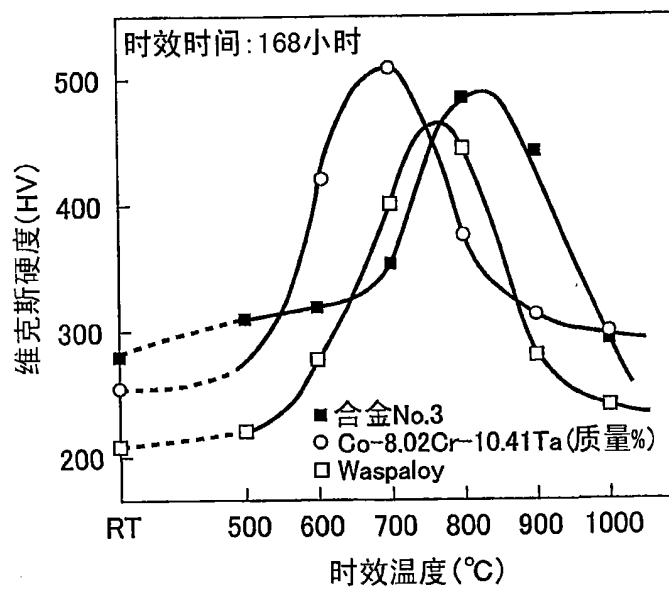


图6

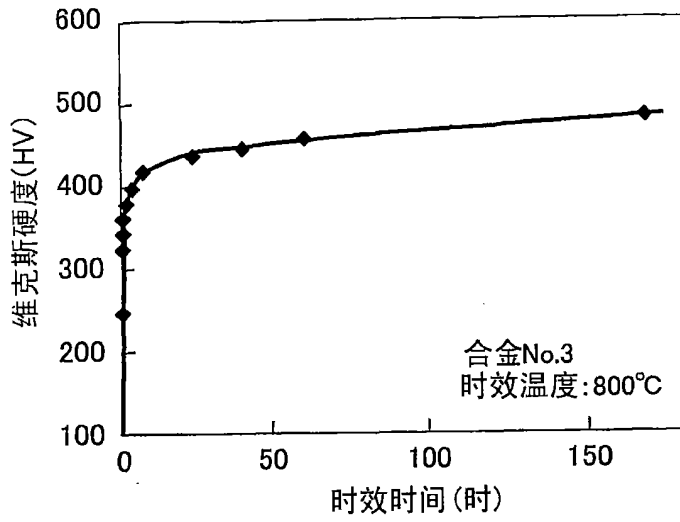


图7

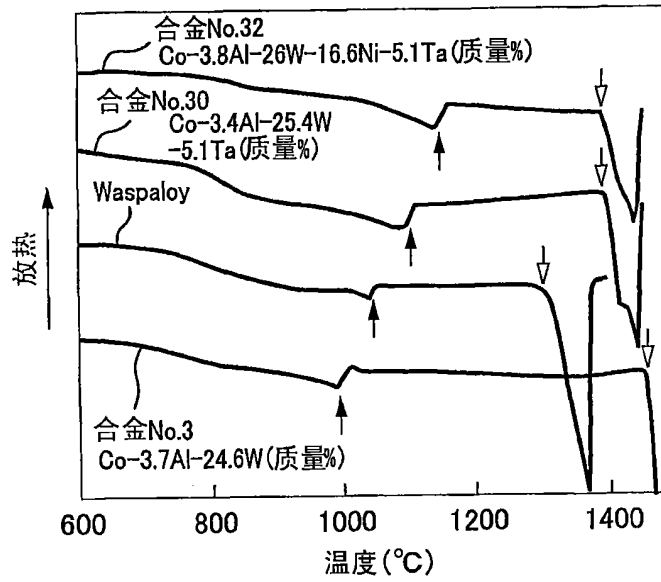


图8

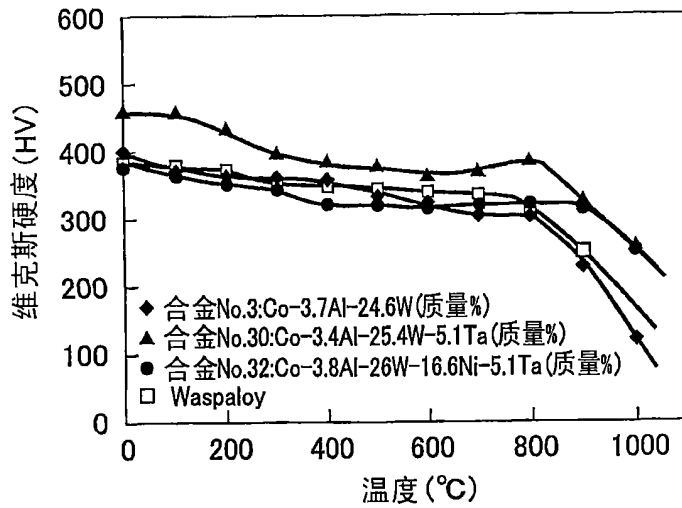


图9

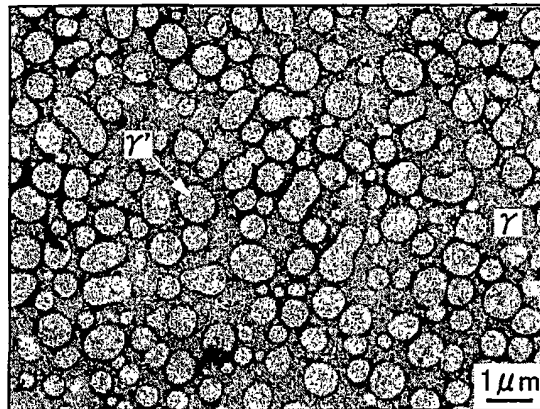


图10

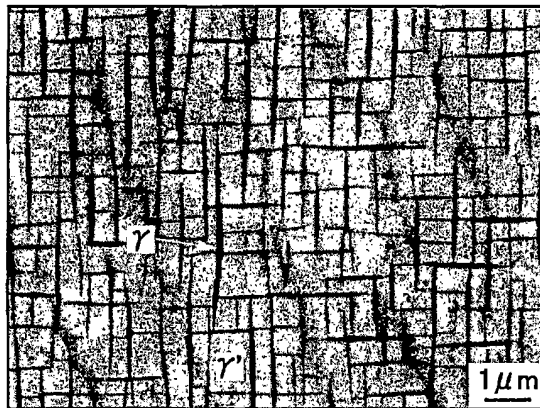


图11

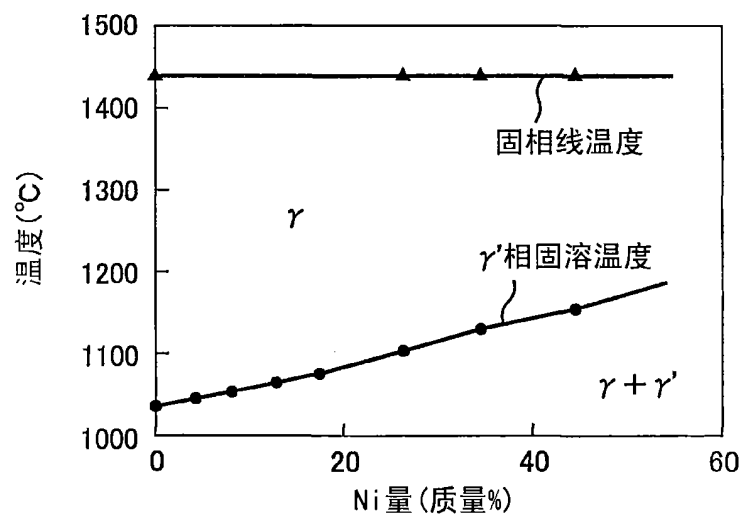


图12