



(21)申請案號：110131612

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 08 月 26 日

(51)Int. Cl. : C22C19/07 (2006.01)

(30)優先權：2020/09/04 世界智慧財產權組織 PCT/JP2020/033547

(71)申請人：日商三菱動力股份有限公司(日本) MITSUBISHI POWER, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：王玉艇 WANG, YUTING (CN)；今野晋也 IMANO, SHINYA (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201936937A

US 2019/0076926A1

審查人員：馮俊璋

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：9 共 51 頁

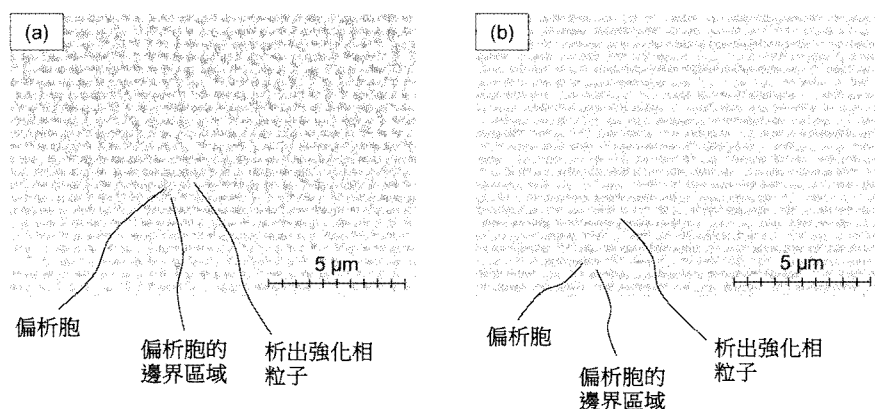
(54)名稱

鈷合金製造物及其製造方法

(57)摘要

相關於本發明之鈷合金製造物，以質量百分比(質量%)計算，具有含 0.08~0.25%的碳(C)，0.003~0.2%的氮(N)，碳及氮之合計為 0.083~0.28%；含 0.1%以下的硼(B)，10~30%的鉻(Cr)，含鐵(Fe)5%以下，含鎳(Ni)30%以下，鐵及鎳的合計為 30 質量%以下，含有鎢(W)及/或鉬(Mo)，鎢及鉬的合計為 5~12%；含有 3%以下的鋁、0.5%以下的矽、0.5%以下的錳，含鎢及鉬以外的過渡金屬且原子半徑超過 130 pm 的 M 成分含 0.5~4%，餘部為鈷與不純物所構成之化學組成；前述製造物，為母相結晶粒之多晶體，前述母相結晶粒中，形成前述 M 成分偏析於邊界區域的偏析胞，前述物品，存在該偏析胞的平均尺寸互異的第 1 區域及第 2 區域，該第 1 區域之前述偏析胞的平均尺寸在 0.13 μ m 以上 1.3 μ m 以下之範圍內，該第 2 區域之前述偏析胞的平均尺寸在 0.25 μ m 以上 2 μ m 以下之範圍內，前述第 2 區域之前述偏析胞的平均尺寸對前述第 1 區域之前述偏析胞的平均尺寸之比為 1.3 以上。

指定代表圖：



【圖 7】



公告本

I778764

【發明摘要】

【中文發明名稱】

鈷合金製造物及其製造方法

【中文】

相關於本發明之鈷合金製造物，以質量百分比(質量%)計算，具有含0.08~0.25%的碳(C)，0.003~0.2%的氮(N)，碳及氮之合計為0.083~0.28%；含0.1%以下的硼(B)，10~30%的鉻(Cr)，含鐵(Fe)5%以下，含鎳(Ni)30%以下，鐵及鎳的合計為30質量%以下，含有鎢(W)及/或鉬(Mo)，鎢及鉬的合計為5~12%；含有3%以下的鋁、0.5%以下的矽、0.5%以下的錳，含鎢及鉬以外的過渡金屬且原子半徑超過130 pm的M成分含0.5~4%，餘部為鈷與不純物所構成之化學組成；前述製造物，為母相結晶粒之多晶體，前述母相結晶粒中，形成前述M成分偏析於邊界區域的偏析胞，前述物品，存在該偏析胞的平均尺寸互異的第1區域及第2區域，該第1區域之前述偏析胞的平均尺寸在0.13 μm 以上1.3 μm 以下之範圍內，該第2區域之前述偏析胞的平均尺寸在0.25 μm 以上2 μm 以下之範圍內，前述第2區域之前述偏析胞的平均尺寸對前述第1區域之前述偏析胞的平均尺寸之比為1.3以上。

【指定代表圖】圖7

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

鈷合金製造物及其製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於機械特性優異的鈷合金材料的技術，特別是利用附加造形法之鈷合金製造物及其製造方法。

【先前技術】

【0002】鈷(Co)合金材料，與鎳(Ni)合金材料同為具有代表性的耐熱合金材料，也被稱為超合金，廣泛用於高溫構件(在高溫環境下使用的構件，例如燃氣輪機或蒸氣輪機之構件)。鈷合金材料，與鎳合金材料相比，材料成本高而耐蝕性或耐磨耗性優異，容易固溶強化，所以用作渦輪靜翼或渦輪燃燒器構件等。

【0003】於耐熱合金材料，到現在為止進行的種種合金組成的改良以及製造程序的改良，在鎳合金材料根據 γ' 相(例如 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 相)的析出之強化成為現在開發的主流。另一方面，在鈷合金材料，像鎳合金材料的 γ' 相那樣的對機械特性的提高有重要貢獻的金屬間化合物相難以析出，所以與 γ' 相析出強化鎳合金材料相比機械強度低。

【0004】換句話說，若能達成與 γ' 相析出強化鎳合金材料同等的機械特性的話，耐蝕性或耐磨耗性優異的鈷合

金材料，應成為與鎳合金材料同等或更適於高溫構件的材料。

【0005】本案發明人等，著眼於鈷合金材料的高強度化經過銳意研究的結果，藉由對具有特定的化學組成的鈷合金材料之附加造形法(AM法)，成功的開發出具有與在專利文獻1(日本特許第6509290號公報)所報告的 γ' 相析出強化鎳合金製造物同等或更高的機械特性之鈷合金製造物。

【0006】在專利文獻1，報告了由鈷合金構成的製造物，前述鈷合金，含有0.08質量%(質量百分比)以上0.25質量%以下的碳(C)，0.1質量%以下的硼(B)、10質量%以上30質量%以下的鉻(Cr)，含鐵(Fe)5質量%以下，含鎳(Ni)30質量%以下，前述鐵及前述鎳的合計為30質量%以下，含有鎢(W)及/或鉬(Mo)，前述鎢及前述鉬的合計為5質量%以上12質量%以下；含有鈦(Ti)、鋯(Zr)、鈮(Nb)及鉭(Ta)，前述鈦、前述鋯、前述鈮及前述鉭的合計為0.5質量%以上2質量%以下；含有矽(Si)，0.5質量%以下的錳(Mn)，0.003質量%以上0.04質量%以下的氮(N)，餘部為鈷與不純物所構成的化學組成；前述製造物，為平均結晶粒徑 $20\mu\text{m}$ 以上 $145\mu\text{m}$ 以下之多晶體，前述多晶體之結晶粒內，含有前述鈦、前述鋯、前述鈮及/或前述鉭的MC型碳化物相的粒子以 $0.15\mu\text{m}$ 以上 $1.5\mu\text{m}$ 以下之平均粒子間距析出。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻1]日本特許第6509290號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0008】本案發明人等，以專利文獻1中技術為基礎，針對供實體機器使用的高溫構件之製造進而進行了研究。在其研究中，發現在1個高溫構件中會有隨著部位不同而所期待的特性也不同的場合。

【0009】例如，渦輪動翼的場合，高溫流體直接接觸的翼部，耐得住在高溫的旋轉離心應力的潛變特性是重要的機械特性。由此觀點，在從前的渦輪動翼，頻繁採用對於潛變強度的提高很有利的精密鑄造材料(單方向凝固材料或單晶凝固材料)。

【0010】另一方面，成為翼部的根部之柄部(shank)或被嵌合於旋轉碟的根部，耐得住來自翼部的彎曲應力或扭轉應力的反覆之高溫疲勞特性是更為重要的機械特性。又，在此的「更為重要」是相對的比較，並不是指可以忽視柄部及根部的潛變強度。

【0011】於從前的渦輪動翼，由於製造上的制約(例如，使用具有適於精密鑄造材料的化學組成之合金以精密鑄造法製造的限制)，隨著構件的部位不同而調製性狀是困難的，而優先達成所要求的潛變特性。又，為了隨著構

件的部位不同而調製性狀，例如，不熔接接合翼部與柄部。

【0012】換句話說，如果可以在1個構件中隨著部位不同而調製性狀，可以得到作為一個整體具有更期待的性狀的構件，可以期待該構件的性能提高或耐久性提高。這可以導致使用該構件的機械裝置的效率提高或是信賴性提高。

【0013】本發明係有鑑於前述課題而完成的發明，目的在於提供與析出強化鎳合金材料具有同等程度以上的機械特性同時可以隨著部位不同而調製性狀之鈷合金製造物及其製造方法。

[供解決課題之手段]

【0014】(I)本發明之一態樣，提供一種鈷合金製造物，係由鈷合金材料構成的製造物，前述鈷合金材料，具有含0.08質量%(質量百分比)以上0.25質量%以下的碳，0.003質量%以上0.2質量%以下的氮，前述碳及前述氮之合計為0.083質量%以上0.28質量%以下；還含有0.1質量%以下的硼，10質量%以上30質量%以下的鉻，含鐵5質量%以下，含鎳30質量%以下，前述鐵及前述鎳的合計為30質量%以下，含有鎢及/或鉬，前述鎢及前述鉬的合計為5質量%以上12質量%以下；含有3質量%以下的鋁，0.5質量%以下的矽，0.5質量%以下的錳，鎢及鉬以外的過渡金屬且原子半徑超過130 pm的M成分含0.5質量%以上4質量%以下，

餘部為鈷與不純物所構成，前述不純物，含0.04質量%以下的氧，之化學組成；前述製造物，為母相結晶粒之多晶體，前述母相結晶粒中，形成前述M成分偏析於邊界區域的偏析胞，前述製造物，存在前述偏析胞的平均尺寸互異的第1區域及第2區域，前述第1區域之前述偏析胞的平均尺寸在 $0.13\mu\text{m}$ 以上 $1.3\mu\text{m}$ 以下之範圍內，前述第2區域之前述偏析胞的平均尺寸在 $0.25\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下之範圍內，前述第2區域之前述偏析胞的平均尺寸對前述第1區域之前述偏析胞的平均尺寸之比為1.3以上，或者於前述母相結晶粒中，形成含有前述M成分的MC型碳化物相、M(C,N)型碳氮化物相及/或MN型氮化物相的粒子沿著邊界區域分散析出的後(post)偏析胞，前述製造物，存在前述後偏析胞的平均尺寸互異的第1'區域及第2'區域，前述第1'區域之前述後偏析胞的平均尺寸在 $0.13\mu\text{m}$ 以上 $1.3\mu\text{m}$ 以下之範圍內，前述第2'區域之前述後偏析胞的平均尺寸在 $0.25\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下之範圍內，前述第2'區域之前述後偏析胞的平均尺寸對前述第1'區域之前述後偏析胞的平均尺寸之比為1.3以上。

【0015】又，於本發明，偏析胞/後偏析胞的尺寸，基本上定義為細微組織觀察時之胞長徑與胞短徑之平均，長徑與短徑之縱橫比(aspect ratio)為3以上之場合，則採用短徑的2倍。此外，偏析胞/後偏析胞的平均尺寸的算出，定義為細微組織觀察時之至少100個鄰接的偏析胞/後偏析胞的尺寸的平均。MC型、M(C,N)型以及MN型之M意味著

過渡金屬，C為碳，N為氮。

【0016】本發明，於前述之鈷合金製造物(I)，可以施加如下所述的改良或變更。

(i)前述化學組成之前述M成分，為鈦、鋳、鉛、釩、鈮及鉍之中的1種以上。

(ii)前述化學組成之前述M成分，在含前述鈦的場合，該鈦為0.01質量%以上1質量%以下，在含前述鋳的場合，該鋳為0.05質量%以上1.5質量%以下，在含前述鉛的場合，該鉛為0.01質量%以上0.5質量%以下，在含前述釩的場合，該釩為0.01質量%以上0.5質量%以下，在含前述鈮的場合，該鈮為0.02質量%以上1質量%以下，在含前述鉍的場合，該鉍為0.05質量%以上1.5質量%以下。

(iii)前述化學組成之前述M成分，前述鋳為必須的。

(iv)前述化學組成之前述M成分，為前述鈦、前述鋳、前述鉛、前述釩、前述鈮及前述鉍之中的3種以上。

(v)前述製造物，具有：在溫度850℃及應力156MPa的條件下進行潛變試驗的場合之潛變破斷時間為1000小時以上的區域，以及在溫度800℃及應變量1%的條件下進行高溫疲勞試驗的場合之破斷循環數為1000循環以上的區域。

(vi)前述第1區域與前述第2區域之間，進而存在被形成該第1區域之前述平均尺寸與該第2區域之前述平均尺寸的中間平均尺寸之前述偏析胞的第3區域，或者前述第1'區域與前述第2'區域之間，進而存在被形成該第1'區域之前述平均尺寸與該第2'區域之前述平均尺寸的中間平均尺

寸之前述後偏析胞的第3'區域。

(vii)前述製造物為高溫構件。

(viii)前述高溫構件，為渦輪靜翼、渦輪動翼、渦輪燃燒器噴嘴或熱交換器。

【0017】(II)本發明之另一態樣，提供前述鈷合金製造物之製造方法，具有反覆進行準備具有前述化學組成的鈷合金粉末之合金粉末準備步驟、鋪上前述鈷合金粉末準備特定厚度之合金粉末床之合金粉末床準備基本步驟、以及對前述合金粉末床之特定區域照射雷射光使該區域之前述鈷合金粉末局部熔融/急速凝固之雷射熔融凝固基本步驟而形成附加造形體的選擇性雷射熔融步驟；前述選擇性雷射熔融步驟，以使前述合金粉末床的前述特定厚度 h (單位： μm)與前述雷射光的輸出 P (單位： W)與前述雷射光的掃描速度 S (單位： mm/s)之關係滿足「 $15 < h < 150$ 」且「 $67(P/S) - 3.5 < h < 2222(P/S) + 13$ 」的方式，控制前述特定厚度 h 與前述輸出 P 與前述掃描速度 S ；以附加造形前述第2區域時之熔融池的平均尺寸比附加造形前述第1區域時之熔融池的平均尺寸還要大的方式進行控制。

【0018】本發明，於前述之鈷合金製造物之製造方法(II)，可以施加如下所述的改良或變更。

(ix)前述選擇性雷射熔融步驟之後，進而具有為了對前述附加造形體緩和殘留內部應變而施以 600°C 以上且未滿 1100°C 的溫度範圍的退火之應變緩和退火步驟。

[發明之功效]

【0019】根據本發明，可以提供與析出強化鎳合金材料具有同等程度以上的機械特性同時可以隨著部位不同而調製性狀之鈷合金製造物及其製造方法。

【圖式簡單說明】

【0020】

[圖1]係相關於本發明的鈷合金製造物的製造方法的步驟例之流程圖。

[圖2]係相關於本發明的鈷合金製造物之一例，顯示作為高溫構件的渦輪動翼的立體模式圖。

[圖3]係相關於本發明的鈷合金製造物之另一例，顯示作為高溫構件的渦輪靜翼的立體模式圖。

[圖4]係顯示裝設相關於本發明的高溫構件的燃氣輪機之一例之剖面模式圖。

[圖5]係相關於本發明的鈷合金製造物之另一例，顯示作為高溫構件之熱交換器之立體模式圖。

[圖6]係於使用合金粉末AP-1之合金製造物AA-1，顯示平行於附加造形方向的剖面的細微組織之例之光學顯微鏡觀察影像，(a)為控制在合金粉末床厚度 $h=30\mu\text{m}$ 、雷射光輸出 $P=120\text{W}$ 而造形之第1區域，(b)為控制在合金粉末床厚度 $h=50\mu\text{m}$ 、雷射光輸出 $P=190\text{W}$ 而造形之第2區域。

[圖7]係圖6的試樣之掃描型電子顯微鏡(SEM)觀察影像，(a)為控制在合金粉末床厚度 $h=30\mu\text{m}$ 、雷射光輸出

P=120W而造形之第1區域，(b)為控制在合金粉末床厚度 $h=50\mu\text{m}$ 、雷射光輸出P=190W而造形之第2區域。

[圖8]係顯示施以應變緩和退火之合金製造物的細微組織之例之掃描型電子顯微鏡觀察影像。

[圖9]係顯示合金製造物AA-2及AA-3的氧化試驗之保持時間與質量變化率的關係之圖。

【實施方式】

[本發明之基本思想]

【0021】本案發明人等，以專利文獻1的技術為基礎，更詳細地研究了合金組成、附加造形條件、細微組織以及機械特性之間的關係。

【0022】該研究中，發現了當附加造形的狀況(例如熔融池的尺寸)發生變化時，附加造形體(AM體)的細微組織也會發生變化，並隨此顯示預期外的機械特性。特別是，發現偏析胞的平均尺寸變大時，高溫疲勞特性會顯著提高。本發明的結果可以說是極特異的。

【0023】此外，發現合金組成中，鉛或釩也適宜作為容易在偏析胞的邊界區域偏析且可形成MC型碳化物相的過渡金屬M，而且發現在專利文獻1的研究當時被認為不利的高含鋁率或高含氮率的合金組成中，鈷合金材料的耐氧化特性更為提高。本發明係根據該知識見解而完成者。

【0024】以下，參照圖式同時按照製造程序說明相關於本發明之實施型態。

【 0025】

[鈷合金製造物之製造方法]

圖 1 係顯示相關於本發明的鈷合金製造物的製造方法的步驟例之流程圖。如圖 1 所示，相關於本發明之鈷合金製造物之製造方法，概略地具有：準備鈷合金粉末之合金粉末準備步驟 (S1)，與使用準備的鈷合金粉末而形成所要形狀的 AM 體之選擇性雷射熔融步驟 (S2)。在步驟 S2 得到的 AM 體，為相關於本發明之鈷合金製造物之一型態。

【 0026】 本案發明人等的詳細研究的結果，發現當步驟 S2 中附加造形時之熔融池的平均尺寸發生變化時 AM 體之偏析胞的平均尺寸也會發生變化。作為控制熔融池的平均尺寸之方法，例如有組合控制合金粉末床厚度、與控制局部熱量輸入(雷射光的輸出/雷射光的掃描速度)之方法。

【 0027】 因應於需要，對於步驟 S2 得到的 AM 體可以進而進行緩和殘留內部應變的應變緩和退火步驟 (S3)，可以進而進行形成隔熱覆蓋 (TBC) 或表面修整的修整步驟 (S4)。步驟 S3 及步驟 S4 不是必要的步驟，可以考慮鈷合金製造物的形狀或使用環境來進行。經過步驟 S3 的 AM 體及經過步驟 S4 的 AM 體，也分別是相關於本發明的鈷合金製造物之一型態。

【 0028】 圖 1 所示的製造步驟與專利文獻 1 的製造步驟基本上類似，但在可以把選擇性雷射熔融步驟 S2 後即刻的 AM 體直接作為鈷合金製造物利用之點(在不進行專利文獻 1 記載的熔體化熱處理或時效熱處理之點)，與專利文獻 1

的製造方法不同。此外，在進行造形1個AM的過程中控制附加造形條件使熔融池的平均尺寸發生變化之點，與專利文獻1的製造方法不同。再者，控制使鈷合金中的含氮率提高之場合，在控制合金粉末準備步驟S1中氛圍中氮原子的數量(存在率)之點，與專利文獻1的製造方法不同。

【0029】以下，更詳細說明各步驟。

【0030】

(合金粉末準備步驟)

本步驟S1係準備具有特定化學組成的鈷合金粉末之步驟。該化學組成，含有0.08質量%以上0.25質量%以下的碳、0.003質量%以上0.2質量%以下的氮，碳及氮之合計為0.083質量%以上0.28質量%以下；還含有0.1質量%以下的硼、10質量%以上30質量%以下的鉻，含鐵5質量%以下、含鎳30質量%以下，鐵及鎳的合計為30質量%以下，含有鎢及/或鉬，鎢及鉬的合計為5質量%以上12質量%以下；含有3質量%以下的鋁、0.5質量%以下的矽、0.5質量%以下的錳，鎢及鉬以外的過渡金屬且原子半徑超過130 pm的M成分含有0.5質量%以上4質量%以下，餘部為鈷與不純物所構成佳。作為不純物，可以含有0.04質量%以下的氧(O)。

【0031】

碳:0.08質量%以上0.25質量%以下

碳成分係構成作為析出強化相的MC型碳化物相(鈦、鋳、鉛、釩、鈮及鉭之一種以上的過渡金屬的碳化物相)

及/或M(C,N)型碳氮化物相(鈦、鋳、釩、鈮及鉭之一種以上的過渡金屬的碳氮化物相)之重要成分。含碳成分率為0.08質量%以上0.25質量%以下為佳，0.1質量%以上0.2質量%以下更佳，0.12質量%以上0.18質量%以下又更佳。含碳率未滿0.08質量%的話，析出強化相(MC型碳化物相及/或M(C,N)型碳氮化物相)的析出量不足，不能充分獲得改善機械特性的作用效果。另一方面，含碳率超過0.25質量%的話，合金材料的韌性由於MC型碳化物相以外的碳化物相過多析出或過度地硬化而降低。

【0032】

氮:0.003質量%以上0.2質量%以下

氮成分，係有助於安定生成析出強化相的成分並且是構成M(C,N)型碳氮化物相及/或MN型碳化物相(鈦、鋳、釩、鈮及鉭之一種以上的過渡金屬的氮化物相)之重要成分。含氮成分率為0.003質量%以上0.2質量%以下為佳，超過0.04質量%且0.19質量%以下更佳，0.13質量%以上0.18質量%以下又更佳。含氮率未滿0.003質量%的話，不能充分獲得氮成分的作用效果。此外，含氮率0.04質量%以下的話，僅不能獲得由於生成M(C,N)型碳氮化物相或MN型碳化物相而產生的作用效果，沒有特別的問題。另一方面，含氮率超過0.2質量%的話，則成為機械特性下降的主要原因。

【0033】在現階段尚未闡明，在比從前高的含氮率下提高鈷合金材料的機械特性之機制，但認為藉由碳成分與

氮成分大量共存，MC型碳化物相、M(C,N)型碳氮化物相及/或MN型碳化物相可能平衡良好地安定地生成並有助於分散析出。碳及氮之合計含有率為0.083質量%以上0.28質量%以下為佳，超過0.12質量%且0.27質量%以下更佳，0.16質量%以上0.25質量%以下又更佳。

【0034】

硼:0.1質量%以下

硼成分係有助於提高結晶粒界的接合性(所謂粒界強化)之成分。硼成分並非必須成分，含有的場合，以0.1質量%以下為佳，0.005質量%以上0.05質量%以下更佳。含硼率超過0.1質量%的話，在AM體形成時容易發生破裂(例如凝固破裂)。

【0035】

鉻:10質量%以上30質量%以下

鉻成分係有助於提高耐蝕性或耐氧化性之成分。含鉻成分率為10質量%以上30質量%以下為佳，15質量%以上27質量%以下更佳。於鈷合金製造物的最表面單獨設置耐蝕性覆蓋層那樣的場合，含鉻成分率為10質量%以上18質量%以下更佳。含鉻率未滿10質量%的話，不能充分獲得作用效果(改善耐蝕性或耐氧化性)。另一方面，含鉻率超過30質量%的話，生成脆性的 σ 相或過度生成鉻碳化物相，且機械特性(韌性、延展性、強度)降低。又，本發明中，並不排斥鉻碳化物相本身的生成(是不佳的)。

【0036】

鎳:30質量%以下

鎳成分具有與鈷成分類似的特性並且價格比鈷便宜，所以是能以置換鈷成分的一部分的形式含有之成分。鎳成分並非必須成分，含有的場合，以30質量%以下為佳，20質量%以下更佳，5質量%以上15質量%以下又更佳。含鎳率超過30質量%的話，鈷合金的特徵即耐磨耗性或對局部應力的耐性降低。考慮這是由於鈷與鎳的層積缺陷能之間之差異引起的。

【0037】

鐵:5質量%以下

鐵成分的價格比鎳便宜許多並且具有與鎳成分類似的性狀，所以是能以置換鎳成分的一部分的形式含有之成分。亦即，鐵及鎳的合計含有率為30質量%以下為佳，20質量%以下更佳，5質量%以上15質量%以下又更佳。鐵成分並非必須成分，含有的場合，在比含鎳率更少的範圍內以5質量%以下為佳，3質量%以下更佳。含鐵率超過5質量%的話，則成為耐蝕性或機械特性下降的主要原因。

【0038】

鎢及/或鉬:合計5質量%以上12質量%以下

鎢成分及鉬成分係有助於母相的固溶強化之成分。鎢成分及/或鉬成分(鎢成分及鉬成分之1種以上)之合計含有率，以5質量%以上12質量%以下為佳，7質量%以上10質量%以下更佳。鎢成分及鉬成分之合計含有率未滿5質量%的話，母相的固溶強化不充分。另一方面，鎢成分及鉬成

分之合計含有率超過12質量%的話，容易生成脆性的 σ 相且機械特性(韌性、延展性)降低。

【0039】

錒(Re):2質量%以下

錒成分係有助於母相的固溶強化、同時有助於提高耐蝕性之成分。錒成分並非必須成分，含有的場合，是能以置換鎢成分或鉬成分的一部分的形式且以2質量%以下為佳，0.5質量%以上1.5質量%以下更佳。含錒率超過2質量%的話，除了錒成分的作用效果飽和，材料成本的增加也是不利的。

【0040】

鋁:3質量%以下

鋁成分在從前述技術被認為是不純物的一種，且並非故意含有的成分。相對地，本發明在有意地以比從前更高的含有率添加鋁成分時，可得到與從前技術同等程度以上的機械特性，同時發現了耐氧化特性大為改善的非預期的作用效果。

【0041】 鋁成分並非必須成分，含有的場合，以3質量%以下為佳，2質量%以下更佳，超過0.5質量%且1.5質量%以下又更佳。即使含鋁率為0.5質量%以下，僅不能充分獲得該成分的作用效果，並沒有特別的問題。含鋁率超過3質量%的話，則會成為機械特性降低的主要原因。

【0042】 在現階段尚未闡明，在鋁成分之含有率比從前還高下改善耐氧化特性之機制，由本案發明人等的實驗

確認，含有鋁成分的話會抑制由於熱氧化而生成的氧化皮膜之剝離/脫離(改善氧化皮膜的固著性)。

【0043】

矽:0.5質量%以下

矽成分係發揮脫氧劑的作用且有助於機械特性提高之成分。矽成分並非必須成分，含有的場合，以0.5質量%以下為佳，0.01質量%以上0.3質量%以下更佳。含矽率超過0.5質量%的話，會形成氧化物(例如 SiO_2)的粗大粒子並成為機械特性劣化的主要原因。

【0044】

錳:0.5質量%以下

錳成分係發揮脫氧劑/脫硫的作用且有助於機械特性提高或耐腐蝕性提高之成分。錳之原子半徑為127 pm所以並不包含於後述的M成分中。錳成分並非必須成分，含有的場合，為0.5質量%以下為佳，0.01質量%以上0.3質量%以下更佳。含錳率超過0.5質量%的話，形成硫化物(例如 MnS)的粗大粒子並成為機械特性或耐蝕性劣化的主要原因。

【0045】

鎢及鉬以外的過渡金屬且原子半徑超過130 pm之M成分:合計0.5質量%以上4質量%以下

作為鎢及鉬以外的過渡金屬且原子半徑超過130 pm的M成分，且可形成單純立方晶系的MC型碳化物相之成分，可列舉鈦成分、鋳成分、鉛成分、釩成分、鈮成分及

鉍成分。這些MC型碳化物相可以為析出強化相。此外，作為可形成MN型氮化物相之成分，可列舉鈦成分、鋳成分、釩成分、鈮成分及鉍成分。這些MN型氮化物相也可以為析出強化相。再者，鈦成分、鋳成分、釩成分、鈮成分及鉍成分，也是可形成析出強化相的M(C,N)型碳氮化物相之成分。

【0046】換言之，含有鈦、鋳、鉛、釩、鈮及鉍成分之中1種以上為佳，其合計含有率為0.5質量%以上4質量%以下為佳，0.6質量%以上3質量%以下更佳，0.7質量%以上2質量%以下又更佳。合計含有率未滿0.5質量%的話，析出強化相(MC型碳化物相、M(C,N)型碳氮化物相及/或MN型碳化物相)的析出量不足，不能充分得到改善機械特性的作用效果。另一方面，該合計含有率超過4質量%的話，析出強化相粒子粗大化或促進脆性相(例如 σ 相)的生成或生成無助於析出強化的氧化物相粒子，且機械特性降低。

【0047】此外，由析出強化相粒子的分散析出(抑制析出強化相粒子的粗大化)之觀點來看，含有鈦、鋳、鉛、釩、鈮及鉍成分之中3種以上為更佳，含有4種以上又更佳。

【0048】更具體而言，含鈦的場合之含有率，為0.01質量%以上1質量%以下為佳，0.05質量%以上0.8質量%以下更佳。

【0049】含鋳的場合之含有率，以0.05質量%以上1.5

質量%以下為佳，0.1質量%以上1.2質量%以下更佳。又，機械強度優先之場合以鋳成分為必須成分為佳，韌性優先之場合則不含鋳成分為佳。

【0050】含鉛的場合之含有率，以0.01質量%以上0.5質量%以下為佳，0.02質量%以上0.1質量%以下更佳。

【0051】含鈇的場合之含有率，以0.01質量%以上0.5質量%以下為佳，0.02質量%以上0.1質量%以下更佳。

【0052】含銻的場合之含有率，以0.02質量%以上1質量%以下為佳，0.05質量%以上0.8質量%以下更佳。

【0053】含鉍的場合之含有率，以0.05質量%以上1.5質量%以下為佳，0.1質量%以上1.2質量%以下更佳。

【0054】

餘部：鈷成分+不純物

鈷成分係本合金的主要成分之一，且為最大含有率之成分。如前所述，鈷合金材料，具有與鎳合金材料同等程度以上的耐蝕性或耐磨耗性之優點。

【0055】氧成分也是本合金的不純物之一，且並非故意含有的成分。但是，如果含氧率為0.04質量%以下，對鈷合金製造物的機械特性沒有明顯的不利影響所以被容許。含氧率超過0.04質量%的話，會形成各種氧化物(例如鈦氧化物、鋳氧化物、鐵氧化物、鋁氧化物、矽氧化物)的粗大粒子並成為機械特性降低的主要原因。

【0056】合金粉末準備步驟S1係準備具有特定化學組成的鈷合金粉末之步驟。作為準備合金粉末之方法/手

法，基本上可以利用從前的方法/手法。例如，可執行以成為所要的化學組成之方式進行混合/熔解/鑄造原料來製造母合金塊(主錠；master ingot)之母合金塊製作基本步驟(S1a)，與由該母合金塊形成合金粉末之霧化基本步驟(S1b)。

【0057】 試圖控制含氮率的場合，在霧化基本步驟S1b進行該控制為佳。霧化方法，基本上可以利用從前的方法/手法。例如在控制含氮率的場合，可較佳採用同時控制霧化氛圍中的氮量(氮分壓)之氣體霧化法或離心力霧化法。

【0058】 此外，因應於需要，可以於霧化基本步驟S1b之後，進行對合金粉末進行浸氮熱處理(例如氮氣氛圍中300℃以上520℃以下的熱處理)之浸氮熱處理基本步驟(S1c，未圖示)。作為氮氣氛圍，可以適當利用氮(NH₃)氣與N₂氣之混合氣體、或NH₃氣與氫(H₂)氣之混合氣體。

【0059】 合金粉末之粒徑，由下一個步驟的選擇性雷射熔融步驟S2中的處理性或合金粉末床的充填性之觀點來看，5μm以上100μm以下為佳，10μm以上70μm以下更佳，10μm以上50μm以下又更佳。合金粉末的粒徑未滿5μm的話，於下一個步驟S2中合金粉末的流動性降低(合金粉末床的形成性下降)，成為AM體的形狀精度降低之主要原因。另一方面，合金粉末的粒徑超過100μm的話，於下一個步驟S2中合金粉末床的局部熔融/急速凝固之控制變得困難，成為合金粉末的熔融不充分或AM體的表面粗糙度

增加之主要原因。

【0060】由於前述情形，進行將合金粉末的粒徑在 $5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下之範圍進行分級之合金粉末分級基本步驟(S1d)為佳。又，本發明中，即使是測定之結果確認了獲得的合金粉末的粒徑分布在所要的範圍內之場合，也視為進行了本基本步驟S1d。

【0061】

(選擇性雷射熔融步驟)

選擇性雷射熔融步驟S2，係使用準備的鈷合金粉末並藉著選擇性雷射熔融(SLM)法形成所要形狀的AM體之步驟。具體而言，反覆進行全面鋪上鈷合金粉末以準備特定厚度的合金粉末床之合金粉末床準備基本步驟(S2a)、與對合金粉末床的特定區域照射雷射光而使該區域的鈷合金粉末局部熔融/急速凝固之雷射熔融凝固基本步驟(S2b)，而形成AM體之步驟。

【0062】於本步驟S2，為了在最後鈷合金製造物得到所要的細微組織，而控制合金粉末床的局部熔融/急速凝固。例如，當熔融池的平均尺寸等的附加造形之狀況發生變化時AM體的細微組織(偏析胞的平均尺寸)也會發生變化，所以在進行造形1個AM體的過程中控制附加造形條件以使熔融池的平均尺寸發生變化。

【0063】更具體而言，在合金粉末床的厚度 h (單位： μm)與雷射光輸出 P (單位： W)與雷射光掃描速度 S (單位： mm/s)之關係中，以滿足「 $15 < h < 150$ 」且「 $67(P/S)$ -

3.5<math>h<2222(P/S)+13</math>」之方式，控制合金粉末床的厚度 h 與雷射光輸出 P 與雷射光掃描速度 S 為佳。不滿足該控制條件的話，會變得難以得到具有所要的細微組織之AM體。

【0064】又，雷射光輸出 P 及雷射光掃描速度 S 基本上取決於雷射裝置的構成，例如在「 $10 \leq P \leq 1000$ 」及「 $10 \leq S \leq 7000$ 」之範圍內選定即可。

【0065】在SLM步驟S2得到的鈷合金AM體係母相結晶粒的多晶體，於該母相結晶粒中形成平均尺寸為 $0.13\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下的範圍內之偏析胞。更詳細而言，於鈷合金製造物以潛變特性為優先之場合，偏析胞的平均尺寸為 $0.13\mu\text{m}$ 以上 $1.3\mu\text{m}$ 以下的範圍內為佳，為 $0.14\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下的範圍內更佳， $0.15\mu\text{m}$ 以上 $0.7\mu\text{m}$ 以下的範圍內又更佳。本發明係稱潛變特性優先之偏析胞的區域為第1區域。

【0066】另一方面，於鈷合金製造物以高溫疲勞特性為優先之場合，偏析胞的平均尺寸為 $0.25\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下的範圍內為佳，為 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $1.9\mu\text{m}$ 以下的範圍內更佳， $0.8\mu\text{m}$ 以上 $1.8\mu\text{m}$ 以下的範圍內又更佳。本發明係稱高溫疲勞特性優先之偏析胞的區域為第2區域。

【0067】第2區域之偏析胞的平均尺寸對第1區域之偏析胞的平均尺寸之比，嚴格來說取決於是強調潛變特性還是高溫疲勞特性，使作用效果明確而言為1.3以上為佳，1.5以上更佳。

【0068】又，於偏析胞的邊界區域上的一部分，有析出強化相的粒子析出之場合。此外，由大量的實驗可確認

，母相結晶粒的平均粒徑為 $5\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下為佳。

【0069】使用掃描型透過電子顯微鏡-能量色散型X射線光譜法(STEM-EDX)，詳細地進行細微組織觀察之後，該偏析胞，被確認形成析出強化相之成分(鈦、鋳、鉛、釩、鈮、鉭、碳、氮)在微小胞間的邊界區域(偏析胞的外周區域、細胞壁那樣的區域)偏析。此外，於偏析胞的邊界區域上析出的粒子，被確認為析出強化相(含鈦、鋳、鉛、釩、鈮及鉭之一種以上的過渡金屬的MC型碳化物相、M(C,N)型碳氮化物相及/或MN型碳化物相)的粒子。

【0070】本AM體，在母相結晶粒的粒界上也有形成析出強化相之成分的偏析或析出強化相粒子的析出。藉由選擇性雷射熔融步驟S2而獲得的AM體，為相關於本發明之鈷合金製造物之一型態。

【0071】

(應變緩和退火步驟)

應變緩和退火步驟S3，係目的為緩和有可能在SLM步驟S2的急速凝固時產生之AM體的殘留內部應變之退火步驟。本步驟S3並非必須的步驟，但在SLM步驟S2獲得的AM體具有複雜的形狀之場合，或在溫度急遽變化的環境下使用的鈷合金製造物之場合等，為了防止於使用初期產生不要的變形，最好是進行本步驟S3。

【0072】作為該退火之條件，以溫度範圍 600°C 以上且未滿 1100°C 的熱處理為佳。退火溫度，為 700°C 以上 1050°C 以下更佳， 800°C 以上 1000°C 以下又更佳。退火之

保持時間上並沒有特別的限定，考慮被熱處理體的體積/熱容量或溫度而適當設定即可。退火後的冷卻方法上也沒有特別的限定，例如可以採用油冷卻、水冷卻、空氣冷卻、爐冷卻之任一種。

【0073】可知，藉由實施本退火，偏析於偏析胞的邊界區域之成分會在邊界上(沿著邊界)擴散/化合而形成析出強化相的粒子，且偏析胞的胞壁幾乎消失(更正確來說，在細微組織觀察下要確認偏析胞的胞壁變得困難)。換言之，析出強化相的粒子是沿著胞壁應存在的區域(於原偏析胞的邊界區域上)分散析出。本發明中，把這樣的於原偏析胞的邊界區域上析出的析出強化相粒子所包圍之區域稱為「後(post)偏析胞」。

【0074】後偏析胞的形狀/尺寸被認為與偏析胞的形狀/尺寸幾乎相同，後偏析胞的平均尺寸為 $0.13\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下的範圍內。更具體而言，與偏析胞同樣地，於鈷合金製造物以潛變特性為優先之場合，後偏析胞的平均尺寸為 $0.13\mu\text{m}$ 以上 $1.3\mu\text{m}$ 以下的範圍內為佳，為 $0.14\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下的範圍內更佳， $0.15\mu\text{m}$ 以上 $0.7\mu\text{m}$ 以下的範圍內又更佳。本發明係稱潛變特性優先之後偏析胞的區域為第1'區域。

【0075】於鈷合金製造物以高溫疲勞特性為優先之場合，後偏析胞的平均尺寸為 $0.25\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下的範圍內為佳，為 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $1.9\mu\text{m}$ 以下的範圍內更佳， $0.8\mu\text{m}$ 以上 $1.8\mu\text{m}$ 以下的範圍內又更佳。本發明係稱高溫疲勞特性優

先之後偏析胞的區域為第2'區域。

【0076】第2'區域之後偏析胞的平均尺寸對第1'區域之後偏析胞的平均尺寸之比，與偏析胞的場合同樣地，使作用效果明確而言為1.3以上為佳，1.5以上更佳。

【0077】本步驟S3的結果，可得到母相結晶粒平均粒徑為5 μm 以上150 μm 以下，於各結晶粒內形成後偏析胞，且析出強化相粒子沿著該後偏析胞的邊界分散析出的具有細微組織之鈷合金AM體。此外，析出的析出強化相粒子應是對母相結晶粒的粒界移動的束縛點，所以可抑制母相結晶粒的粗大化。經過本步驟S3的鈷合金AM體也是相關於本發明的鈷合金製造物之一型態。

【0078】又，即使是把沒有進行本步驟S3的鈷合金製造物直接作為高溫構件來使用的場合，使用環境的溫度與應變緩和退火的溫度條件同等程度的話，認為是與使用時進行了本步驟S3的場合為相同狀態。換言之，本步驟S3係包含因使用高溫構件而經驗的熱履歷。然後，本發明將那樣的高溫構件也視為相關於本發明的鈷合金製造物之一型態。

【0079】

(修整步驟)

修整步驟S4，係對於在步驟S2得到的AM體或者經過了步驟S3的AM體，進行形成隔熱覆蓋(TBC)或表面修整之步驟。TBC的形成或表面修整上並沒有特別的限定，可以適當利用從前的方法。本步驟S4不是必要的步驟，因應於

鈷合金製造物之用途/使用環境而適當進行即可。經過本步驟S4的鈷合金AM體也是相關於本發明的鈷合金製造物之一型態。

【0080】又，TBC的形成伴有熱處理，並且該熱處理溫度與應變緩和退火的溫度條件一致之場合，就相當於同時進行步驟S3與步驟S4。

【0081】

[鈷合金製造物]

圖2係相關於本發明的鈷合金製造物之一例，顯示作為高溫構件的渦輪動翼的立體模式圖。如圖2所示，渦輪動翼100係概略地由翼部110與柄部120與根部130所構成。柄部120具備平台121與放射狀鱗片122。於翼部110的內部，常常形成冷卻構造。

【0082】如前所述，於渦輪動翼100，由於翼部110不僅高溫流體直接接觸也是旋轉離心應力作用的部位，所以潛變特性是更加重要的機械特性。另一方面，柄部120及根部130，耐得住來自翼部的彎曲應力或扭轉應力的反覆之高溫疲勞特性是更為重要的機械特性。於是，翼部110造形為第1區域或者第1'區域為佳，柄部120及根部130則造形為第2區域或者第2'區域為佳。

【0083】又，相關於本發明之鈷合金製造物，於偏析胞平均尺寸比較小的第1區域與偏析胞平均尺寸比較大的第2區域之間，進而存在被形成該第1區域的平均尺寸與該第2區域的平均尺寸之中間的平均尺寸的偏析胞之第3區域

亦可。同樣地，於後偏析胞平均尺寸比較小的第1'區域與後偏析胞平均尺寸比較大的第2'區域之間，進而存在被形成該第1'區域的平均尺寸與該第2'區域的平均尺寸之中間的平均尺寸之後偏析胞之第3'區域亦可。藉由設置第3區域或第3'區域，而產生可抑制在1個構件中出現機械特性急遽地變化的邊界之優點。

【0084】例如，於渦輪動翼100，把由翼部110的根部起10%長度的區域(翼部110的旋轉徑方向長度為100%長度時之10%長度的區域)作為第3區域或第3'區域亦可。在翼部110的根部附近區域，溫度比先端附近區域還低且旋轉離心力較小，但彎曲應力或扭轉應力較大，所以藉由配置具有中間的機械特性之第3區域或第3'區域，可以使作為渦輪動翼100整體的機械特性更接近於理想。

【0085】圖3係相關於本發明的鈷合金製造物之另一例，顯示作為高溫構件的渦輪靜翼的立體模式圖。如圖3所示，渦輪靜翼200，係概略地由內輪側端壁220與翼部210與外輪側端壁230所構成。於翼部210的內部，常常形成冷卻構造。

【0086】在渦輪靜翼200，由於翼部210是高溫流體直接接觸與流體壓力作用的部位，所以潛變特性是更加重要的機械特性。另一方面，內輪側端壁220及外輪側端壁230，耐得住燃氣輪機的振動之高溫疲勞特性是更加重要的機械特性。於是，翼部210造形為第1區域或者第1'區域為佳，端壁220,230則造形為第2區域或者第2'區域為佳。

【0087】圖4係顯示裝設相關於本發明的高溫構件的燃氣渦輪機之一例之剖面模式圖。如圖4所示，燃氣輪機300係概略地由壓縮吸氣的壓縮機部310與將燃料的燃燒氣體吹到渦輪翼以得到旋轉動力之渦輪部320所構成。本發明的高溫構件，係可以適當地用作為渦輪部320內的渦輪噴嘴321或渦輪靜翼200或渦輪動翼100。

【0088】又，於渦輪噴嘴321，把高溫流體直接接觸的內面側造形為第1區域或者第1'區域為佳，把外面側造形為第2區域或者第2'區域為佳。

【0089】本發明的高溫構件，並非限定於燃氣輪機用途，也可以用於其他輪機(例如蒸氣輪機用途)，抑或其他機械/裝置中在高溫環境下使用的構件。

【0090】圖5係相關於本發明的鈷合金製造物之另一例，顯示高溫構件之熱交換器之立體模式圖。圖5所示的熱交換器400係板鰭型熱交換器之例，基本上具有分隔層410與鰭片層420交互地層積之構造。鰭片層420的流路幅寬方向的兩端係被側桿部430密封著。藉由高溫流體與低溫流體交互地流通於鄰接的鰭片層420，而在高溫流體與低溫流體之間發生熱交換。

【0091】在熱交換器400，把高溫流體接觸的鰭片層420及側桿部430造形為第1區域或者第1'區域為佳，把低溫流體接觸的鰭片層420及側桿部430造形為第2區域或者第2'區域為佳。

【0092】從前的熱交換器中的構成零件(例如分隔

板、波浪鰭片、側桿)被一體形成而沒有焊接接合或熔接接合，所以相關於本發明的熱交換器400，比從前的熱交換器可以更為耐熱化或輕量化。此外，藉由於流路表面形成適切的凹凸形狀，可以亂流化流體而提高熱傳達效率。熱傳達效率的提高導致熱交換器的小型化。

實施例

【0093】 以下，藉由實驗例，進而具體說明本發明。又，本發明並不以這些實驗例為限。

【0094】

[實驗1]

(鈷合金粉末AP-1~AP-3之準備)

準備具有表1所示的化學組成的鈷合金粉末(合金粉末準備步驟S1)。具體而言，首先，在混和原料之後，執行藉由真空高頻感應熔解法進行熔解/鑄造以製作母合金塊(質量:約2kg)之母合金塊製作基本步驟S1a。其次，進行再熔解該母合金塊，並藉由氣體霧化法形成合金粉末之霧化基本步驟S1b。合金粉末AP-2~AP-3，係在氬氣氛圍中進行霧化基本步驟S1b。合金粉末AP-1，則是在氮氣氛圍中進行霧化基本步驟S1b。

【0095】 其次，對於得到的各合金粉末，進行供控制合金粉末的粒徑之用的合金粉末分級基本步驟S1d並將粉末粒徑在5~25 μm 之範圍進行分級。

【0096】

【表 1】

鈷合金粉末AP-1~AP-3的化學組成

合金 粉末	化學組成(質量%)																	
	C	N	B	Cr	Ni	Fe	W	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Al	Si	Mn	Co	O
AP-1	0.17	0.066	0.01	24.7	8.1	—	6.0	0.50	0.10	0.02	0.05	0.15	0.50	0.60	0.10	0.20	Bal.	0.020
AP-2	0.17	0.015	0.01	24.9	10.5	0.01	7.6	0.28	0.45	—	—	0.12	0.40	1.0	0.10	0.01	Bal.	0.012
AP-3	0.16	0.009	0.01	24.9	10.4	0.01	7.6	0.29	0.51	—	—	0.11	0.40	0.05	0.05	0.01	Bal.	0.015

—: 顯示不是故意含有

Bal.: 含有O以外的不純化

【 0097】**[實驗 2]**

(選擇性雷射熔融步驟之 SLM 條件之基本檢討)

使用在實驗 1 準備的 AP-1 並根據 SLM 法形成 AM 體 (直徑 8mm×附加造形方向長度 10mm)(選擇性雷射熔融步驟 S2)。SLM 條件的基本檢討係與專利文獻 1 同樣方式地進行。SLM 條件之雷射光的輸出 P 與雷射光的掃描速度 S(mm/s)之比係意味局部熱量輸入 P/S(單位:W·s/mm=J/mm)，且局部熱量輸入的控制相當於熔融池的尺寸及冷卻速度之控制。

【 0098】 對於在前述製作出的各 AM 體，進行細微組織觀察並測定偏析胞的平均尺寸。細微組織觀察係利用掃描型電子顯微鏡(SEM)來進行。此外，對於得到的 SEM 觀察影像根據使用影像處理軟體(ImageJ、美國 National Institutes of Health(NIH)開發的公有領域軟體)之影像解析，測定偏析胞的平均尺寸。

【 0099】 以偏析胞的平均尺寸在 0.13~2 μ m 的範圍者判定為「合格」、這以外的判定為「不合格」之結果確認，選擇性雷射熔融步驟 S2 之 SLM 條件，控制以使合金粉末床的厚度 h(單位: μ m)與雷射光的輸出 P(單位:W)與雷射光的掃描速度 S(單位:mm/s)之關係滿足「 $15 < h < 150$ 」且「 $67(P/S) - 3.5 < h < 2222(P/S) + 13$ 」為佳。

【 0100】**[實驗 3]**

(鈷合金製造物 AA-1~AA-3 及 AA-1'~AA-3' 之製作)

使用在實驗1準備的AP-1~AP-3並根據SLM法分別形成複數個AM體(直徑10mm×附加造形方向長度60mm)(SLM步驟S2)，做成合金製造物AA-1~AA-3。此時，在附加造形方向長度30mm的時點下，滿足實驗2的合格條件同時變更SLM條件，製作成第1區域與第2區域變為各一半。

【0101】此外，對於另外準備的合金製造物AA-1~AA-3，分別實施在900℃下保持1小時的應變緩和退火(應變緩和退火步驟S3)，製作出合金製造物AA-1'~AA-3'。

【0102】

[實驗4]

(細微組織觀察)

由在前述製作出的AA-1~AA-3，分別採取細微組織觀察用、機械特性試驗用及氧化試驗用的試驗片，進行細微組織觀察、機械特性試驗以及氧化試驗。此外，由AA-1'~AA-3'分別採取細微組織觀察用的試驗片，進行細微組織觀察。

【0103】細微組織觀察，係進行與實驗2同樣之光學顯微鏡觀察、SEM觀察及對SEM觀察影像的影像解析(利用ImageJ)。

【0104】圖6係於使用合金粉末AP-1之合金製造物AA-1，顯示平行於附加造形方向的剖面的細微組織之例之光學顯微鏡觀察影像，(a)為控制在合金粉末床厚度 $h=30\mu\text{m}$ 、雷射光輸出 $P=120\text{W}$ 而造形之第1區域，(b)為控

制在合金粉末床厚度 $h=50\mu\text{m}$ 、雷射光輸出 $P=190\text{W}$ 而造形之第2區域。

【0105】如圖6所示，確認藉由使合金粉末床厚度 h 及雷射光輸出 P 發生變化，熔融池的尺寸(正確來說是熔融池的痕跡的尺寸)也發生變化。把熔融池的水滴狀形狀(鱗片狀)近似圓形時的直徑定義為熔融池的尺寸，分別在圖6(a)及圖6(b)測定20個熔融池的尺寸，求出其平均作為熔融池平均尺寸(單位： μm)後，圖6(a)的熔融池平均尺寸為 $104\mu\text{m}$ ，圖6(b)的熔融池平均尺寸為 $156\mu\text{m}$ 。

【0106】又，圖示省略，但1個熔融池並非變成1個母相結晶粒，而是1個熔融池凝固成為複數個母相結晶粒。結果，得到的合金製造物成為母相結晶粒的多晶體。

【0107】圖7係圖6的試樣之SEM觀察影像，(a)為控制在合金粉末床厚度 $h=30\mu\text{m}$ 、雷射光輸出 $P=120\text{W}$ 而造形之第1區域，(b)為控制在合金粉末床厚度 $h=50\mu\text{m}$ 、雷射光輸出 $P=190\text{W}$ 而造形之第2區域。

【0108】如圖7所示，在SLM步驟S2得到的合金製造物，被確認與專利文獻1同樣地在母相結晶粒中形成偏析胞。與實驗2同樣地，使用影像處理軟體(ImageJ)測定偏析胞的平均尺寸後，圖7(a)的偏析胞平均尺寸為 $0.56\mu\text{m}$ ，圖7(b)的偏析胞平均尺寸為 $1.1\mu\text{m}$ 。

【0109】此外，另外確認了於使用AP-2的AA-2以及使用AP-3的AA-3中也被觀察到與AA-1同傾向的細微組織。由這些細微組織觀察的結果確認，在SLM步驟S2的途

中調整/控制SLM條件的話，熔融池的平均尺寸會發生變化，且母相結晶粒中的偏析胞的平均尺寸也會發生變化。

【0110】圖8係顯示施以應變緩和退火之合金製造物的細微組織之例之掃描型電子顯微鏡觀察影像。圖8所示的細微組織，係顯示對AA-1實施了在900℃下保持1小時的應變緩和退火之AA-1'的第1'區域(原第1區域)。

【0111】如圖8所示，實施了應變緩和退火的鈷合金製造物也具有極特異的細微組織。具體來說，確認在圖7(a)可見到的偏析胞的邊界區域大致消失(在細微組織觀察下難以確認偏析胞的胞壁)，且於原偏析胞的邊界區域上有析出強化相粒子析出並形成後偏析胞。圖示省略，但於AA-1'的第2'區域(原第2區域)也是同樣的。

【0112】此外，另外確認了在分別對AA-2及AA-3實施了應變緩和退火的AA-2'及AA-3'中也被觀察到與AA-1'同傾向的細微組織。由這些細微組織觀察的結果確認，藉著施以應變緩和退火，偏析胞變化成後偏析胞。

【0113】

[實驗5]

(機械特性試驗)

作為機械特性試驗，由1個合金製造物二分割成第1區域與第2區域，對分別的區域進行潛變試驗與高溫疲勞試驗。在潛變試驗中，在溫度850℃及應力156MPa的條件下測定潛變破斷時間(破斷為止的時間)。在高溫疲勞試驗中，在溫度800℃及應變量1%的條件下測定破斷循環數(破

斷為止的循環數)。

【0114】於前述潛變試驗，如果潛變破斷時間為750小時以上，可視為具有與析出強化鎳合金材料同等程度的潛變特性所以判定為「合格」，1000小時以上判定為「優秀」，未滿750小時判定為「不合格」。此外，於前述高溫疲勞試驗，如果破斷循環數為750回以上，可視為具有與析出強化鎳合金材料同等程度的高溫疲勞特性所以判定為「合格」，1000回以上判定為「優秀」，未滿750回判定為「不合格」。表2顯示AA-1之機械特性試驗的結果。

【0115】

【表2】

合金製造物AA-1的機械特性試驗的結果

合金製造物	合金粉末	熔融池平均尺寸 (μm)	偏析胞平均尺寸 (μm)	潛變試驗		高溫疲勞試驗	
				潛變破斷時間(h)	判定	破斷循環數	判定
AA-1	AP-1	104	0.56	1108	優秀	823	合格
		156	1.1	793	合格	1643	優秀

【0116】如表2所示，於AA-1，偏析胞的平均尺寸比較小之第1區域，潛變特性為「優秀」而高溫疲勞特性被判定為「合格」。另一方面，偏析胞的平均尺寸比較大之第2區域，潛變特性為「合格」而高溫疲勞特性被判定為「優秀」。第2區域相對於第1區域，潛變特性減少了約28%，但高溫疲勞特性增加了約100%。

【0117】另外確認了於AA-2以及AA-3中也被測定出同傾向的機械特性。由這些機械特性試驗的結果確認，本

發明的鈷合金製造物，可以隨著在1個構件中的部位不同而調製性狀。

【0118】 又，金屬材料方面，一般來說結晶粒的大小愈小，潛變強度愈低，疲勞特性愈高。這應該是由於各個結晶粒變小時，在各結晶粒界的輕微滑移合算起來導致整個物品的大滑移，相對於整個物品的特定應變量來說各結晶粒所承受的實效的應變量變小，以及結晶粒界的絕對量增加從而抑制龜裂的進展，以複合的方式參與其中。

【0119】 本發明的合金製造物中之偏析胞的邊界區域與結晶粒界並非同義，但是可以說前述的機械特性的結果是極特異的現象，不能單純地以從前的技術常識來說明。

【0120】

[實驗6]

(氧化試驗)

耐氧化特性在潛變特性優先的第1區域被認為是重要的特性，所以從AA-1~AA-3僅採取第1區域作為試驗片。氧化試驗，係在大氣中升溫至950℃，每保持500小時測量一次試驗片的質量變化率。

【0121】 在此所說的質量變化率，定義為試驗片在該保持時間的質量除以初期質量。試驗片因氧化試驗而氧化時，應該觀測到氧化皮膜的形成的質量變化率之增加。

【0122】 圖9係顯示合金製造物AA-2及AA-3的氧化試驗之保持時間與質量變化率的關係之圖。如圖9所示，AA-2之質量變化率隨著時間經過單調增加(例如，保持

1000小時的質量變化率是比保持500小時者更大)。另一方面，AA-3在500小時左右顯示出質量變化率的極大值之後，質量變化率減少(保持1000小時的質量變化率是比保持500小時者更小)。此外，圖示省略，但AA-1顯示出與AA-2同樣的結果。

【0123】於氧化試驗中質量變化率顯示出極大值之後減少，意味在氧化皮膜的 formed 與剝離/脫落之競合中，剝離/脫落是比形成還多。這會導致高溫構件的氧化變薄。由耐氧化特性的觀點來說，最好是氧化變薄較少者。

【0124】由氧化試驗的結果，可以說具有比專利文獻1還高含鋁率或高含氮率的AA-1~AA-2在耐氧化特性上是比AA-3要優異。又，鈷合金材料原本具有優異的耐氧化性，所以可以說即使是AA-3也比析出強化鎳合金材料更具有優異的耐氧化性。

【0125】進行SEM觀察氧化試驗結束了的試驗片的橫剖面時，確認具有與圖8同樣的細微組織。換言之，即使是把沒有進行應變緩和退火步驟S3的合金製造物直接作為高溫構件來使用的場合，被確認使用環境的溫度與應變緩和退火的溫度條件同等程度的話，則與使用時進行了步驟S3的場合為相同狀態。

【0126】前述之實施型態或實驗例，僅係有助於本發明的理解之說明，本發明並不僅限定於記載的具體構成。例如，把實施型態的構成的一部分置換為此技術領域具有通常知識者的技術常識的構成亦為可能，此外，在實施型

態的構成加上此技術領域具有通常知識者的技術常識的構成亦為可能。亦即，本發明，針對本案說明書的實施型態或實驗例的構成的一部分，在不逸脫發明的技術思想的範圍內，可以削除或以其他構成來置換或者追加其他的構成。

【符號說明】

【0127】

- 100:渦輪動翼
- 110:翼部
- 120:柄部(shank)
- 121:平台
- 122:放射狀鰭片
- 130:根部
- 200:渦輪靜翼
- 210:翼部
- 220:內輪側端壁
- 230:外輪側端壁
- 300:燃氣輪機
- 310:壓縮機部
- 320:渦輪部
- 321:渦輪噴嘴
- 400:熱交換器
- 410:分隔層

420: 鱗片層

430: 側桿部

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種鈷合金製造物，其為由鈷合金材料構成的製造物，

前述鈷合金材料具有以下之化學組成：

含 0.08 質量%(質量百分比)以上 0.25 質量%以下的碳及 0.003 質量%以上 0.2 質量%以下的氮，碳及之合計為 0.083 質量%以上 0.28 質量%以下；

還含有 0.1 質量%以下的硼及

10 質量%以上 30 質量%以下的鉻；

含鐵 5 質量%以下且含鎳 30 質量%以下，鐵及鎳的合計為 30 質量%以下；

含有鎢及/或鉬，鎢及鉬的合計為 5 質量%以上 12 質量%以下；

含有 3 質量%以下的鋁、0.5 質量%以下的矽及

0.5 質量%以下的錳；

鎢及鉬以外的過渡金屬且原子半徑超過 130pm 的 M 成分含 0.5 質量%以上 4 質量%以下；且

餘部由鈷與不純物構成，

前述不純物含 0.04 質量%以下的氧；

前述製造物為母相結晶粒之多晶體，

前述母相結晶粒之中，形成 M 成分偏析於邊界區域的偏析胞，

前述製造物存在前述偏析胞的平均尺寸互異的第 1 區域及第 2 區域，前述第 1 區域之前述偏析胞的平均尺寸在

0.13 μm 以上 1.3 μm 以下之範圍內，前述第2區域之前述偏析胞的平均尺寸在 0.25 μm 以上 2 μm 以下之範圍內，前述第2區域之前述偏析胞的平均尺寸對前述第1區域之前述偏析胞的平均尺寸之比為 1.3 以上；或者

於前述母相結晶粒之中，形成含有 M 成分的 MC 型碳化物相、M(C,N) 型碳氮化物相及 / 或 MN 型氮化物相的粒子沿著邊界區域分散析出的後 (post) 偏析胞，

前述製造物存在前述後偏析胞的平均尺寸互異的第 1' 區域及第 2' 區域，前述第 1' 區域之前述後偏析胞的平均尺寸在 0.13 μm 以上 1.3 μm 以下之範圍內，前述第 2' 區域之前述後偏析胞的平均尺寸在 0.25 μm 以上 2 μm 以下之範圍內，前述第 2' 區域之前述後偏析胞的平均尺寸對前述第 1' 區域之前述後偏析胞的平均尺寸之比為 1.3 以上；

前述製造物具有：

在溫度 850 $^{\circ}\text{C}$ 及應力 156MPa 的條件下進行潛變試驗的情況下之潛變破斷時間為 1000 小時以上的區域；以及

在溫度 800 $^{\circ}\text{C}$ 及應變量 1% 的條件下進行高溫疲勞試驗的情況下之破斷循環數為 1000 循環以上的區域。

【請求項 2】如請求項 1 之鈷合金製造物，其中，前述化學組成之 M 成分為鈦、鋳、鉛、釩、鈮及鉭之中的 1 種以上。

【請求項 3】如請求項 2 之鈷合金製造物，其中，前述化學組成之 M 成分：

在含鈦的情況下，鈦為 0.01 質量% 以上 1 質量% 以下；

在含鋇的情況下，鋇為 0.05 質量% 以上 1.5 質量% 以下；

在含鉛的情況下，鉛為 0.01 質量% 以上 0.5 質量% 以下；

在含釩的情況下，釩為 0.01 質量% 以上 0.5 質量% 以下；

在含銱的情況下，銱為 0.02 質量% 以上 1 質量% 以下；
且

在含鉍的情況下，鉍為 0.05 質量% 以上 1.5 質量% 以下。

【請求項 4】如請求項 2 或 3 之鈷合金製造物，其中，前述化學組成之 M 成分，鋇為必須者。

【請求項 5】如請求項 2 或 3 之鈷合金製造物，其中，前述化學組成之 M 成分為鈦、鋇、鉛、釩、銱及鉍之中的 3 種以上。

【請求項 6】如請求項 1 至 3 中任一項之鈷合金製造物，其中，

前述第 1 區域與前述第 2 區域之間，進一步存在被形成前述第 1 區域之前述平均尺寸與前述第 2 區域之前述平均尺寸的中間平均尺寸之前述偏析胞的第 3 區域；或者

前述第 1' 區域與前述第 2' 區域之間，進一步存在被形成前述第 1' 區域之前述平均尺寸與前述第 2' 區域之前述平均尺寸的中間平均尺寸之前述後偏析胞的第 3' 區域。

【請求項 7】如請求項 1 至 3 中任一項之鈷合金製造

物，其中，

前述製造物為高溫構件。

【請求項 8】如請求項 7 之鈷合金製造物，其中，

前述高溫構件為渦輪靜翼、渦輪動翼、渦輪燃燒器噴嘴或熱交換器。

【請求項 9】一種鈷合金製造物之製造方法，前述鈷合金製造物為如請求項 1 至 8 中任一項之鈷合金製造物，前述製造方法具有：

準備具有前述化學組成的鈷合金粉末之合金粉末準備步驟；以及

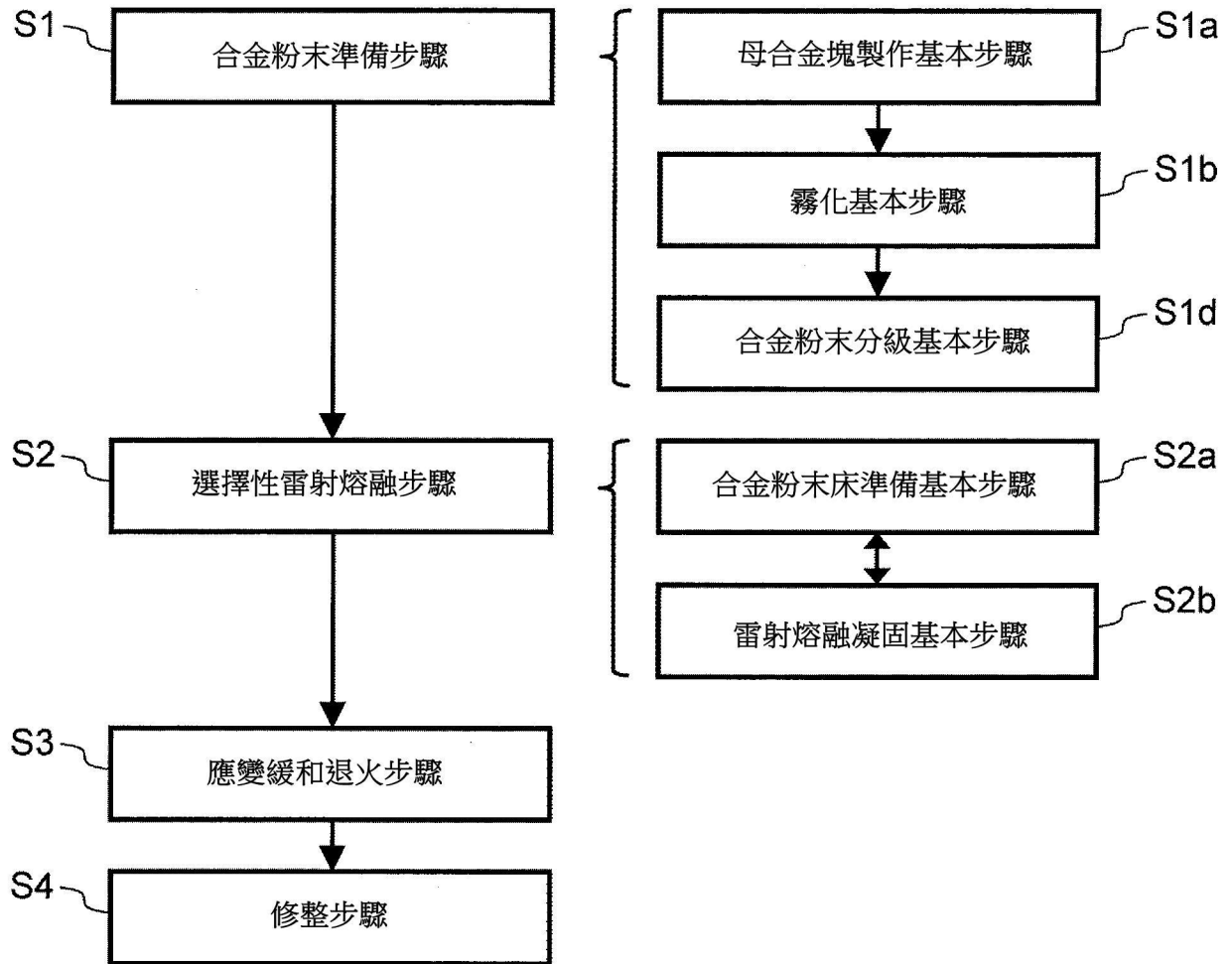
反覆進行鋪上前述鈷合金粉末準備特定厚度之合金粉末床之合金粉末床準備基本步驟、以及對前述合金粉末床之特定區域照射雷射光使前述區域之前述鈷合金粉末局部熔融/急速凝固之雷射熔融凝固基本步驟而形成附加造形體的選擇性雷射熔融步驟；

前述選擇性雷射熔融步驟中，以使前述合金粉末床之前述特定厚度 h (單位： μm) 與前述雷射光的輸出 P (單位： W) 與前述雷射光的掃描速度 S (單位： mm/s) 之關係滿足「 $15 < h < 150$ 」且「 $67(P/S) - 3.5 < h < 2222(P/S) + 13$ 」的方式，控制前述特定厚度 h 與前述輸出 P 與前述掃描速度 S ，以附加造形前述第 2 區域時之熔融池的平均尺寸比附加造形前述第 1 區域時之熔融池的平均尺寸還要大的方式進行控制，

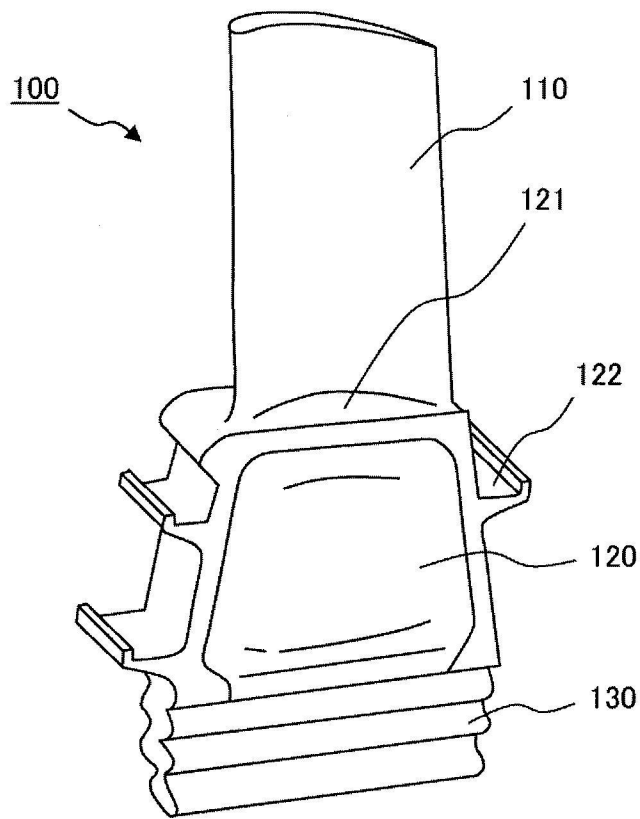
前述選擇性雷射熔融步驟之後，進一步具有為了對前

述附加造形體緩和殘留內部應變而施以 600°C 以上且未滿 1100°C 的溫度範圍的退火之應變緩和退火步驟。

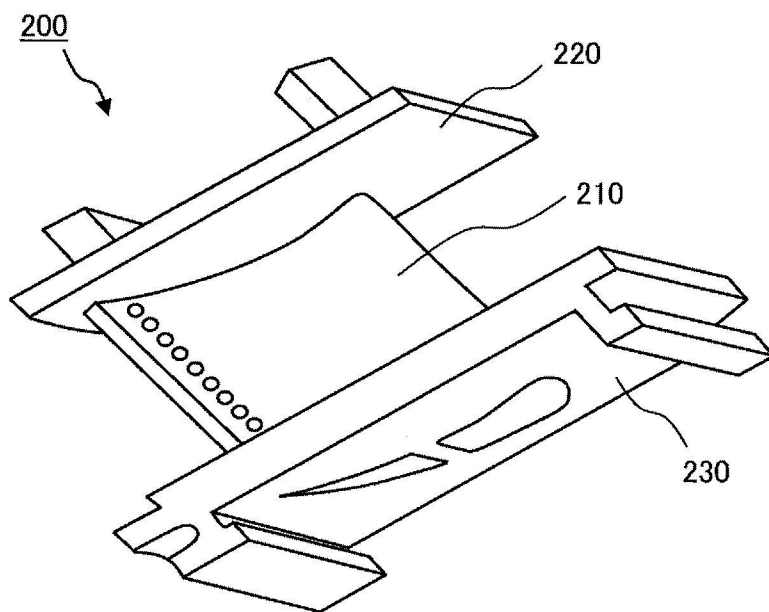
【發明圖式】



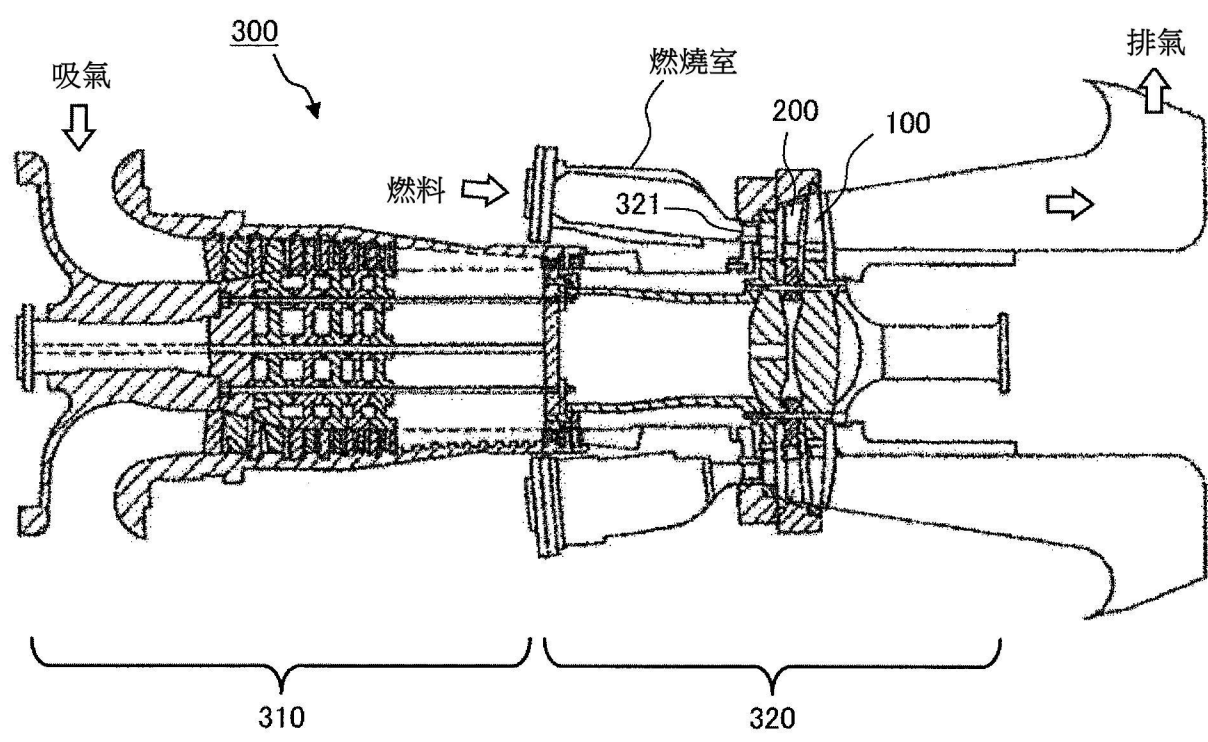
【圖 1】



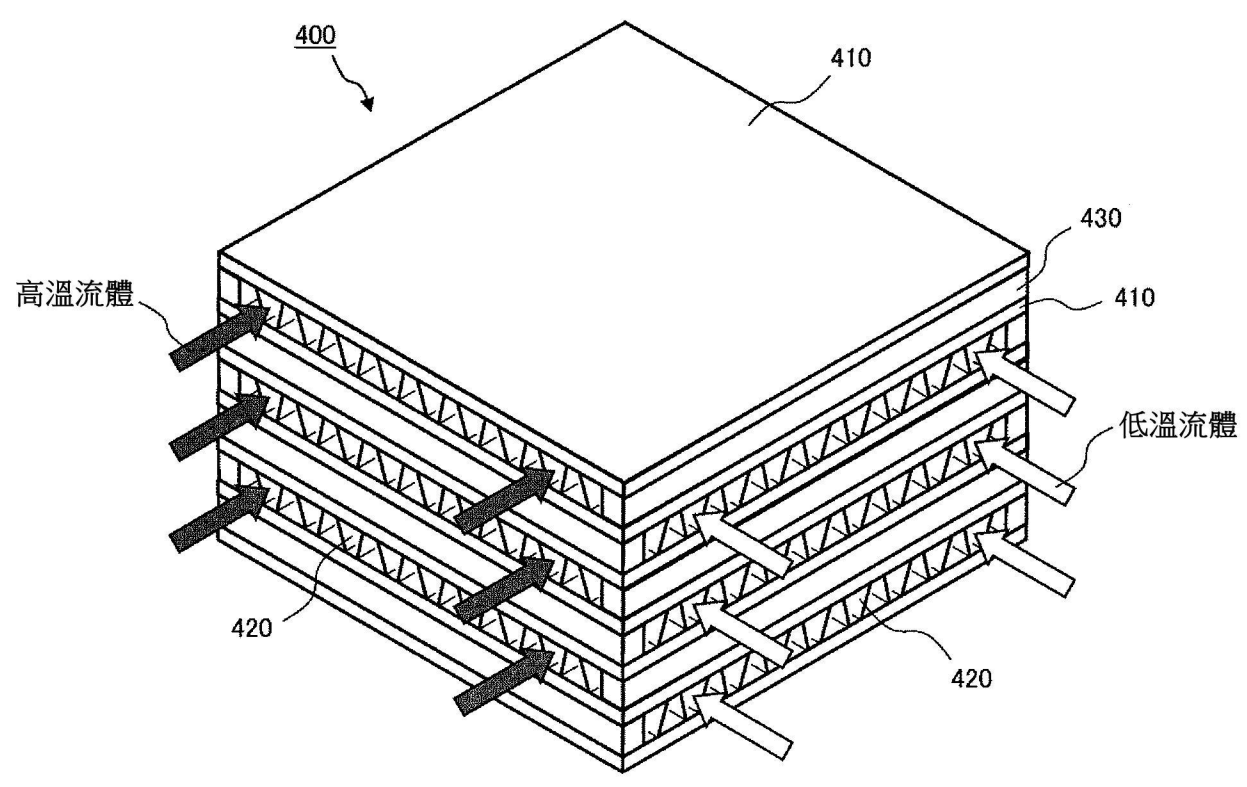
【圖 2】



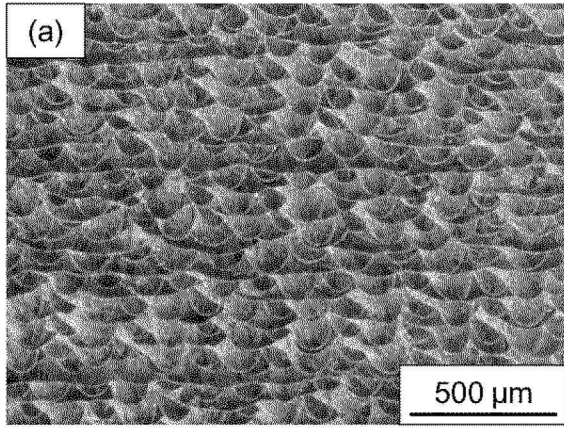
【圖 3】



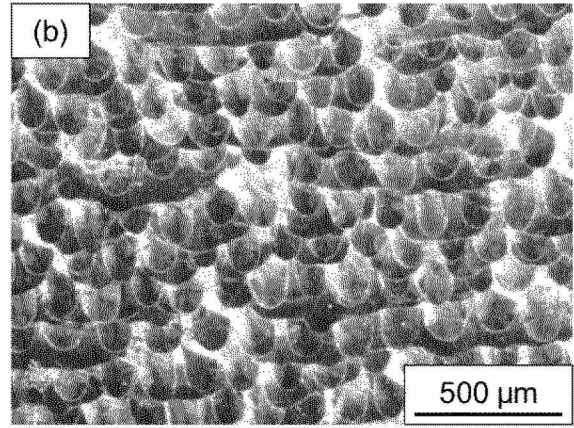
【圖 4】



【圖 5】



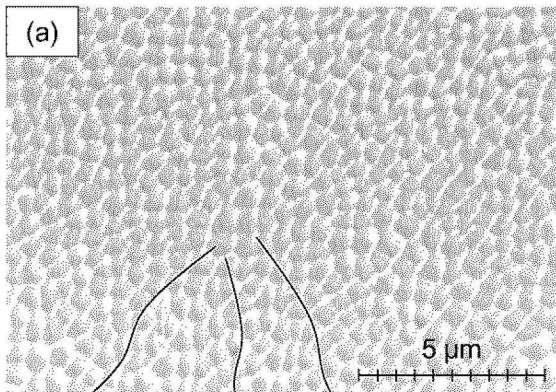
合金粉末床厚度 $h = 30 \mu\text{m}$
雷射光輸出 $P = 120 \text{ W}$



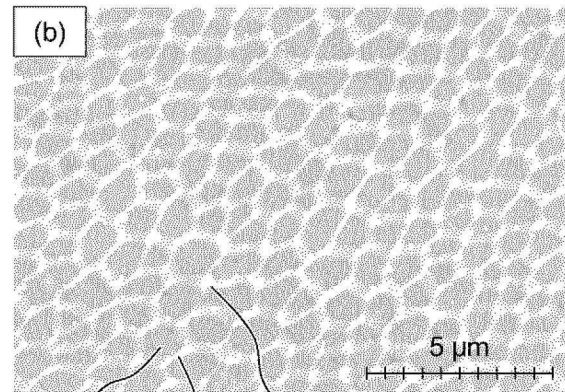
合金粉末床厚度 $h = 50 \mu\text{m}$
雷射光輸出 $P = 190 \text{ W}$

【圖7】

【圖6】

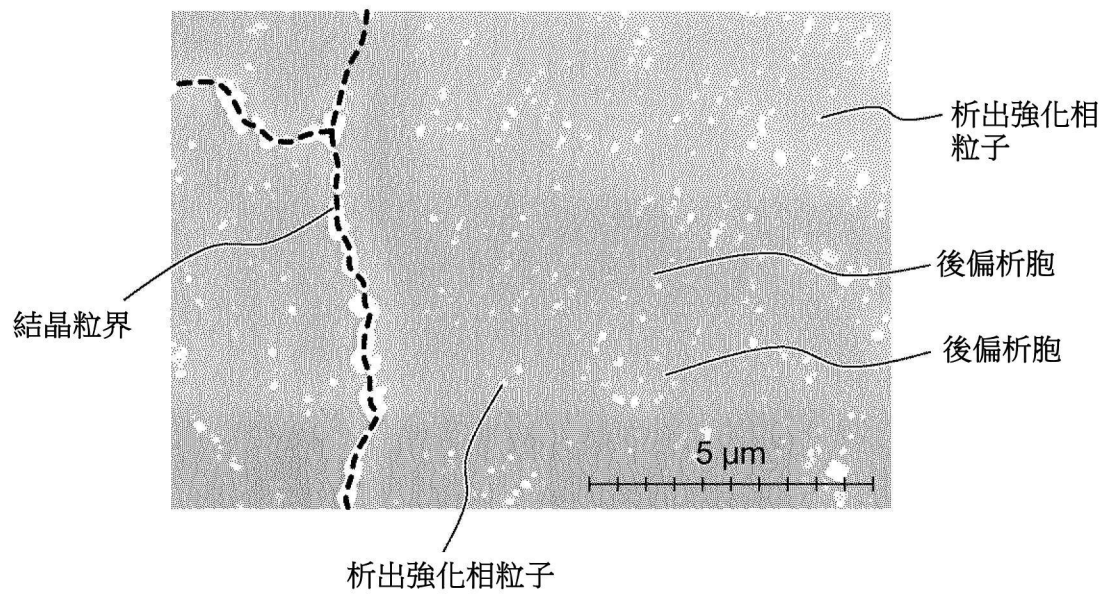


偏析胞
偏析胞的邊界區域
析出強化相粒子

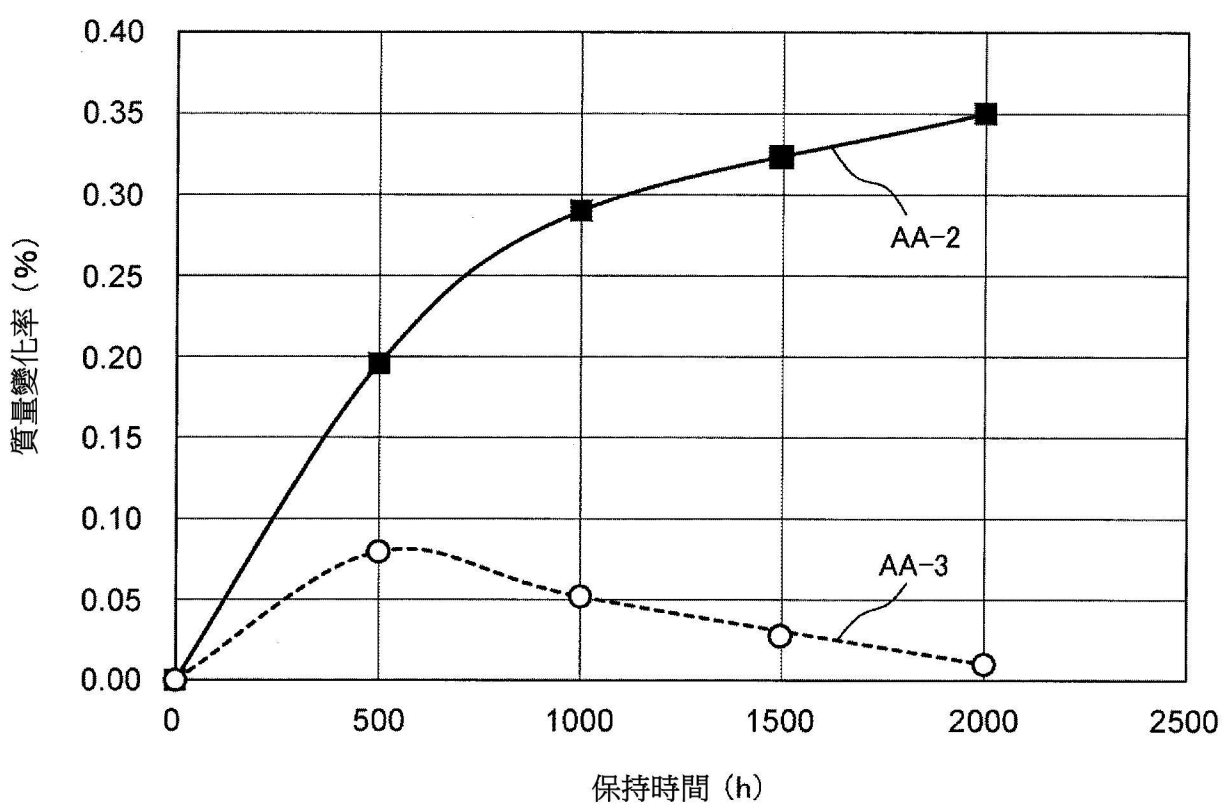


偏析胞
偏析胞的邊界區域
析出強化相粒子

【圖7】



【圖 8】



【圖 9】