(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117062682 A
(43)申请公布日 2023.11.14

(21)申请号 202280021911.5
(22)申请日 2022.03.17
(30)优先权数据
21164031.3 2021.03.22 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.09.15
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2022/057026 2022.03.17
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/200175 DE 2022.09.29
(71)申请人 西门子能源全球有限公司
地址 德国慕尼黑
申请人 VDM金属国际有限公司
(72)发明人 K•德里斯 J•罗斯勒
C•哈伯兰德 J•巴罗
B•杰尔曼 S•皮格特
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
专利代理师 任丽荣
(51)Int.Cl.
B22F 1/00(2022.01)

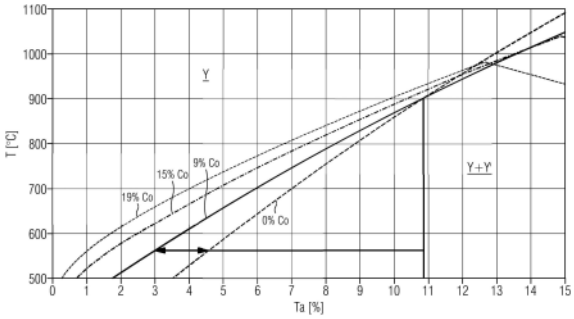
权利要求书3页 说明书9页 附图3页

(54)发明名称

具有降低的开裂倾向和优化的高温特性的用于构件的镍基合金组合物

(57)摘要

提出了一种镍基合金组合物,包含镍作为主要组成成分以及以重量百分比(重量%)计的其他组成成分:0.04%至0.10%的碳(C),8%至13%的钽(Ta),12%至20%的铬(Cr),3%至25%的钴(Co),小于0.03%的锰(Mn),小于0.06%的硅(Si),0至6%的钼(Mo),小于5.0%的铁(Fe),2%至4%的铝(Al),小于0.01%的镁(Mg),小于0.02%的钒(V),0至6%的钨(W),小于1%的钛(Ti),小于0.03%的钇(Y),0.005%至0.015%的硼(B),小于0.003%的硫(S),0.005%至0.04%的锆(Zr)和小于3%的铪。另外提出了将其用于增材式制备方法的用途、一种用于由所述合金组合物的粉末增材式制备构件的方法、一种对应的中间合金以及一种由镍基超合金组成的构件。



CN 117062682 A

1.一种镍基合金组合物,包括镍作为主要组成成分以及以重量%计的其他组成成分:

0.04%至 0.10%的	碳，优选 0.04%至 0.07%的碳，
8%至 13%的	钼，
12%至 20%的	铬，
3%至 25%的	钴，
小于 0.03%的	锰，
小于 0.06%的	硅，
0 至 6%的	铜，
小于 5.0%的	铁，优选小于 0.7%的铁，
2%至 4%的	铝，
小于 0.01%的	镁，
小于 0.02%的	钒，
0 至 6%的	钨，
小于 1%的	钛，
小于 0.03%的	钇，
0.005%至 0.015%的	硼，
小于 0.003%的	硫，
0.005%至 0.04%的	锆和
小于 3%的	铪，其中另外

-钼和钨的总和为4%至10%，

-钽与铝、铌和钛的总和之比为1.6至6.5，

-锰和硅的总和小于0.07%,并且

-铬与铝之比为3至10。

2.根据权利要求1所述的合金组合物,以重量%计包含:

0.04%至 0.070%的	碳，
9%至 12%的	钼，
14%至 16%的	铬，
8%至 21%的	钴，
小于 0.01%的	锰，

接近为零%的 硅，
2%至3%的 钼，
小于0.7%的 铁，
3%至3.5%的 铝，
约0.001%的 镁，
接近为零的 钒，
2%至3%的 钨，
接近为零的 钛，
0至0.01%的 钇，
0.005%至0.01%的 硼，
没有或几乎没有硫，
0.015%至0.025%的 锆和
小于3%的 铪。

3.根据权利要求1或2所述的合金组合物，除了不可避免的杂质之外，所述合金组合物由所述组成成分组成。

4.根据以上权利要求中任一项所述的合金组合物，其中钴含量被选择为使得不出现不希望的次生相，尤其没有η相。

5.根据以上权利要求中任一项所述的合金组合物，其中铬含量被选择为形成稳定的铬氧化物层。

6.根据以上权利要求中任一项所述的合金组合物，所述合金组合物以重量%计包含9%至10%的钼和17%至21%的钴。

7.根据权利要求1至5中任一项所述的合金组合物，所述合金组合物以重量%计包含10%至12%的钼和8%至10%的钴。

8.根据以上权利要求中任一项所述的合金组合物，其中另外硼和锆的总和的组成部分为0.01重量%至0.045重量%。

9.根据以上权利要求中任一项所述的合金组合物，所述合金组合物以粉末形式存在。

10.根据以上权利要求中任一项所述的合金组合物，与类似的和/或常规的合金不同，所述合金组合物具有降低的γ'溶线温度。

11.根据以上权利要求中任一项所述的合金组合物在增材式制备方法、尤其粉末床法中的用途。

12.一种用于增材式制备构件的方法，其中借助于激光或电子射束来至少部分熔融由根据以上权利要求中任一项所述的合金组合物形成的粉末，以逐层制备所述构件。

13.根据权利要求12所述的方法，其中使尤其在热等静压过程之后构造完成的结构经受沉淀热处理，所述沉淀热处理包括溶液退火、冷却和热老化，以促成沉淀硬化。

14.根据权利要求13所述的方法，其中所述溶液退火包括持续介于2与8小时之间的时间段且介于1100℃与1300℃之间的热处理步骤。

15.根据权利要求12所述的中间合金，包含根据权利要求1至10中任一项所述的合金组合物，其中所述中间合金不含γ/γ'相沉淀。

16.一种由根据权利要求1至10中任一项所述的合金组合物的镍基超合金制备的构件，所述构件的结构包括高γ'比例、尤其具有提高的γ/γ'晶格失配。

具有降低的开裂倾向和优化的高温特性的用于构件的镍基合金组合物

[0001] 本发明涉及一种镍基超合金或合金组合物、其用途、一种用于增材式制备构件的方法(其中至少增材式加工对应的合金粉末)、一种对应的中间合金以及一种由该镍基超合金形成的构件。

[0002] 该构件优选被设置为用在燃气轮机的热气路径中。该构件例如涉及具有薄壁设计或细丝(filigranen)设计的待冷却部件。替代地或附加地,该构件可以为用在汽车中或航空领域中的部件。

[0003] 在燃气轮机的热气路径中尤其将具有高γ'相(伽玛撇相)比例的镍基超合金用于如运行叶片、引导叶片或环段等部件,以实现所需的高温强度。这些合金初始作为铸造合金进行开发并且针对这些制备途径进行优化,然而它们基本上被认为是可焊接性较低的——或者甚至被认为是不能焊接的,因为它们在焊接过程中或者在后续的热处理中倾向于开裂。由此,在此类合金的无缺陷的增材式加工中存在着严峻的挑战,例如在基于激光的粉末床法中(英文:Laser Powder Bed Fusion,LPBF)。

[0004] 根据本发明形成高比例伽玛撇相并且对应地具有较宽的硬化区间的合金在增材式加工期间由于微偏析作用而更强地倾向于受到热开裂和固化开裂的影响。固化区间或熔化区间通常是指材料或材料相的固相线温度与液相线温度之间的温度区间。

[0005] 此外,为了一方面设定所希望的微结构而另一方面还消解过程固有的自身应力所需的随后的热处理,由于这些自身应力与在热处理时由于γ'相沉淀时的体积变化产生的微结构自身应力(“焊接后热处理开裂”或“应变时效开裂”,SAC)的叠加,导致了形成进一步的、显著的大开裂。

[0006] 因此,由于所出现的缺陷,很少能够实现所提及的由这些合金增材式制造的构件或部件的按照预期的工作方式。

[0007] 受到较高的热机械负载的轮机部件或机器部件是持续改进的对象,以便尤其提高其在使用中的效率。然而,在热力机器、尤其燃气轮机中,这尤其导致越来越高的使用温度。因此,受到高负载的构件(如轮机运行叶片)的金属材料和部件设计总是在其强度、使用寿命、蠕变应力耐受性和热机械疲劳方面进行改进。

[0008] 由于其对于工业而言颠覆性的潜能,即使对于这些构件的大规模制备而言,生成式或增材式制造也受到了越来越多的关注。

[0009] 增材式制备方法(AM,“additive manufacturing”),口语中还称为3D打印,例如作为粉末床法包括选择性激光熔融(SLM)或激光烧结(SLS)或者电子射束熔融(EBM)。

[0010] 借助于所描述的基于粉末床的方法(LPBF)来制备燃气轮机叶片可以有利地允许实现可以降低制备成本或构造时间和通过时间、可以优化制备过程并且还可以改进部件的热机械负载耐受性的新的几何形状、概念、解决方案和/或设计。

[0011] 以常规方式、例如以铸造工艺制备的部件例如在其成形自由度方面还有关于所需的通过时间以及与之相关的高成本以及制造技术耗费方面明显不如增材式制造途径。

[0012] 目前已知不同的方案并且这些方案已经在文献中得以描述,这些方案应可以实现

对超合金的少缺陷或甚至无缺陷的增材式加工。这包含在升高的温度下的增材式加工和/或LPBF中的过程参数的优化例如激光功率、扫描速度或轨道距离。

[0013] 另外可以扩展热处理部分，例如扩建出热等静压机(英文“hot isostatic pressing”，HIP)或者适配化学组成，以便改进可焊接性。

[0014] 然而先提及的这两种方案仅在一定限度内才是实践可行的。无论如何都需要针对材料来适配辐射参数；这同样适用于具有相对良好的焊接适应性的合金。但是，依据焊接适应性不同，完全只能在合理的限度(即允许构件的清晰的结构结果的那些)之内适配参数。克服热开裂或固化开裂倾向的对构件结构的纯粹优化无法仅通过适配对应的辐射参数来实现。

[0015] 无法由此明显降低对“应变时效开裂(SAC)”的易感性。在工业条件下无法实现在应用例如大于1000℃的高预热温度的情况下的增材式加工。另外，例如在温度方面和与之相关的由烧结作用造成的问题方面存在技术限制。HIP工艺虽然可以一定程度上有助于封闭所制备的结构中存在的热裂纹或固化裂纹。但是无法由此将较大的、接近表面的裂纹或甚至构件表面处的开放裂纹封闭或使之无害化。反而，此类裂纹可能在“HIP”过程中进一步发展。基本上可以说，由于所描述的对应合金易开裂的问题，不存在对应材料的基于粉末床的增材式加工(焊接加工)。

[0016] 为了解决所描述的效应，在文献中长久以来就已经描述了已经成熟的铸造和锻造合金的化学组成的小幅度适配，并且还已经部分转化到应用中。这通常涉及晶界活性元素例如碳(C)、硼(B)或锆(Zr)或类似元素如硅(Si)的适配。一般而言试图实现减少这些元素。

[0017] 例如从EP 2 886 225 B1已知用于进行基于粉末床的增材式制备的方法中的沉淀硬化的镍基伽玛撇超合金。

[0018] 用于提高焊接适应性或基础可焊接性的另一种方案是减少γ’形成剂。但是，所提及的方案一般伴随着高温强度和/或蠕变耐受性和蠕变韧性的变化。因此实现原本为其他制备途径开发的合金的化学组成的小幅度适配是较为不便的。

[0019] 另外，除了Zhou等人的方案(用于增材式制造的形成氧化铝的抗开裂高γ’分数Ni基超合金的开发[Development of a New Alumina-Forming Crack-Resistant High-y′ Fraction Ni-Base Superalloy for Additive Manufacturing].In:Tin S.等人(编辑):超合金[Superalloys]2020，矿物、金属和材料系列[The Minerals,Metals&Materials Series])之外，上述方案都基于对常规已知的铸造合金IN738 LC(“LC”在英文中代表“low carbon(低碳)”)。虽然Zhou等人基于CM247进行合金改性，但本发明提出了一种完全不同的“从头开始(ab initio)”或“白板”合金方案的结果，其中合金组成从一开始就已经完全与增材式加工相匹配。

[0020] 于是，本发明的目的是提供一种明显改进的且整体上与增材式、尤其基于粉末床的加工方式相匹配的合金组合物，所述合金组合物首次保证了所讨论的材料类别的焊接适应性并且由此验证了对应的增材式制备途径。

[0021] 这个目的通过独立权利要求的主题实现。有利的设计方案是从属权利要求的主题。

[0022] 本发明的一个方面涉及一种镍基合金、合金组合物或对应的镍基超合金呈尚未(完全)融化的、优选粉末状的(原始)状态的前体，其包含镍作为主要组成成分以及以重量

百分比(重量%)计的其他组成成分:0.04%至0.10%的碳(C)、优选0.04%至0.07%的碳,8%至13%的钽(Ta),12%至20%的铬(Cr),3%至25%的钴(Co),小于0.03%的锰(Mn),小于0.03%的硅(Si),0至6%的钼(Mo),小于5%的铁(Fe)、优选小于0.7%的铁,2%至4%的铝(Al),小于0.01%的镁(Mg),小于0.02%的钒(V),0至6%的钨(W),小于1%的钛(Ti),小于0.03%的钇(Y),0.005%至0.015%的硼(B),小于0.003%的硫(S),0.005%至0.04%的锆(Zr)和小于3%的铪。

[0023] 与之相对,在所提及的Zhou等人的描述了超过50%的高γ'体积含量和低晶格失配的公开内容中,钽作为形成γ'相的元素的优点是未知的并且另外还建议使用铌(Nb)。此外,建议Ta对铝、铌和钛(Al+Nb+Ti)总和的较低比率。钴的技术效果也是未知的,因为也未排除不含钴的合金。还可以明显看到的是,与本文的解决方案(见下文)相对,该文献针对的是形成作为覆盖层的氧化铝层。

[0024] 相反,本文说明的合金优选可以实现中至高(例如约30%)的γ'相(伽玛撇相)体积含量以及较大的晶格失配(γ/γ')。另外,设置钽作为形成γ'相的元素,由此可以充分利用有利地较慢的沉淀动力学特征。另外,除其他之外使用了钴,以便尤其降低γ'溶线温度,但不会同时减少在构件的使用温度下的体积比例。再另外,替代铝,使用铬氧化物层作为覆盖层(见下文的Cr/Al比率)。

[0025] 在一个设计方案中,该镍基合金、合金组合物或对应的镍基超合金前体包含镍作为主要组成成分以及以重量百分比(重量%)计的其他组成成分:0.05%至0.10%的碳(C),8%至13%的钽(Ta),12%至20%的铬(Cr),3%至25%的钴(Co),小于0.03%的锰(Mn),小于0.03%的硅(Si),0至6%的钼(Mo),小于0.5%的铁(Fe),2%至4%的铝(Al),0.0005%至0.1%的镁(Mg),小于0.02%的钒(V),0至6%的钨(W),小于1%的钛(Ti),小于0.03%的钇(Y),0.005%至0.015%的硼(B),小于0.002%的硫(S),0.005%至0.03%的锆(Zr)和小于3%的铪。

[0026] 在一个设计方案中,钼和钨的总和在此为4%至10%,钽与铝、铌和钛的总和之比为1.6至6.5,锰和硅的总和小于0.03%或小于0.07%,和/或铬与铝之比介于3与10之间。

[0027] 与其余形成γ'相元素如铝、钛和铌相比较大量的钽对于阻止"应变时效开裂"而言有重要意义,因为钽明显更慢地扩散到镍中。只有当钽大体上负责形成γ'相时,γ'相的沉淀动力学特征才能减缓。低于这个比率导致过快的沉淀动力学特征以及由于SAC造成的所制备构件失效的风险。相反,过高的Ta/(Al,Ti,Nb)比率可能导致形成有害的次生相(例如η相)。

[0028] 由于所选择的优选通过相对较高Ta/Al比率实现的具有缓慢的沉淀动力学特征的方案,产生了相对较低的Al含量。由于较慢的沉淀动力学特征,稍后在增材式加工期间和随后的热处理期间有利地出现了较少的γ'相。因此,在与由于形成γ'造成的自身应力叠加而导致SAC之前,由于AM过程产生的自身应力可以被分解。为了另外实现足够高的高温氧化和腐蚀耐受性,还必须选择对应地较高的Cr含量,由此产生了较高的给定的Cr/Al比率。

[0029] 一般而言将热开裂耐受性方面的负面作用归因于锰和硅这两种元素。然而,文献报道表明,单独且较小量的锰和硅可能以其他方式实现对所希望的特性的正面作用。出于这个原因,这两种元素的含量优选被限制在低于0.07%。

[0030] 在一个设计方案中,该合金组合物以重量百分比计包括:0.05%或0.04%至

0.070％的碳、9％至12％的钽，14％至16％的铬，8％至21％的钴，小于0.01％的锰，不含或几乎不含硅、尤其仅含不可避免的残留量的硅，2％至3％的钼，小于0.5％或0.7％的铁，3％至3.5％的铝，约0.001％的镁，不含或几乎不含钒，2％至3％的钨，不含或几乎不含钛，0至0.01％的钇，0.005％至0.01％的硼，不含或几乎不含硫，0.015％至0.025％的锆和小于3％的铪。

[0031] 即，与显而易见的方案(例如针对性地适配已有浇铸合金的单独元素)不同，在本文中追求的是解决了多个问题的用于新型镍基超合金的一种新的整体式开发方案。这种合金的独特之处在于借助于“增材式制造”实现的良好的可加工性，因为存在有利地较低的热开裂倾向(“固化开裂”)以及较低的硬化开裂(“应变时效开裂”，SAC)倾向，而没有通常与之相伴的高温强度降低。如本文中通过大量的适配(其中包括对固化区间或其最后的曲线的适配)描述的，通过在增材式加工期间的混晶固化实现了这一点，从而由此减少了热开裂倾向。

[0032] 另外，通过替换常用的γ’形成剂(Ti)减缓了γ’相的沉淀动力学特征，使得在增材式钢焊接过程中优选不发生沉淀或不发生显著的沉淀，并且在随后的热处理中过程固有的自身应力与由γ’相沉淀造成的体积变化导致的微结构自身应力的有害叠加减少，从而进一步降低由于合金的“应变时效开裂”造成的开裂倾向。

[0033] 另外，所提出的组合物可以通过对典型的和/或替代的γ’形成剂进行适配来实现设定尽可能高的γ’相比例以及尽可能高的γ/γ’晶格失配，由此保证合金的高强度和硬度。

[0034] 此外，针对性地适配有晶界作用的元素，使得在仍然保证无开裂的加工的情况下不出现不利的晶界弱化和由此造成的高温强度降低。在镍基合金中，除其他之外，这些元素包括硼、碳和锆。作为晶界活性元素，它们富集在晶界处并且将其固定。由此可以有利地防止在构件运行时晶粒的滑动。对于增材式制造而言这些元素与其余合金组成的准确匹配是重要的，因为否则在加工时可能出现固化开裂或再熔融开裂。

[0035] 通过所提出的合金不仅可以首次实现可焊接性，而且优选地还实现了与由IN738LC形成的构件相当的高强度。所提出的合金的独特之处还在于至少与之等同的腐蚀和氧化耐受性，因为为此目的所需的元素、尤其Cr和Al以足够的比例存在于合金中。

[0036] 在一个设计方案中，该合金或合金组合物，在特定情况下除了不可避免的杂质或残留物之外，由上述组成成分组成。

[0037] 介于0.05与0.10重量％之间的碳含量促成在此类镍基合金中有利地形成金属碳化物。此时碳以经定义的浓度主要形成$Cr_{23}C_6$和TaC。由于$Cr_{23}C_6$主要在晶界处沉淀，所以它在此有助于固定晶界。金属碳化物如TaC在熔体中已经形成，结合了钽和其他元素，并且可以影响熔体的“后续馈送(Nachspeisen)”。以此方式还产生了碳化物对固化开裂的影响。

[0038] 碳化钽(TaC)还是在高温下稳定的并且无法通过热处理完全液化。即，这在接近熔点的高温下也防止了晶粒生长，这对于高蠕变耐受性而言是必需的。此外，碳不仅间接通过形成碳化物而且还直接通过降低合金的熔点来影响固化行为。0.05％至0.1％的范围作为充分的晶粒生长、有利地较低的固化开裂倾向以及有利地较高的晶界内聚力等效果之间的良好折中是有利的。0.05％的碳含量是特别优选的，因为如此实现了特别大的晶粒生长并且合金总体上可以被定义为特别稳健的且容许较大的辐射参数范围或者可以定义焊接技术加工的特别稳健的可能性(处理窗口)。

[0039] 介于2.0与4.0重量%之间的铝含量对于形成γ'相(优选Ni_3Al)而言是必需的。然而,过高的铝含量导致(过)高的γ'含量或体积比例,这在热处理时负面地影响"应变时效开裂"。

[0040] 除了铝之外,钽也形成γ'相,但是扩散得明显更慢。因此,为了将γ'相的动力学特征保持得较低,较高的Ta/Al比率是有利的,因此同样必须限定铝含量。低于2%的铝含量可能导致较低的γ'相比例,其结果是不足的机械特性。约3%的铝含量导致在较小的SAC倾向的同时足够的γ'相比例,因此这个含量是特别优选的。然后当SAC倾向自身表现为足够低时,可设想的是提高铝比例。

[0041] 所给出的钽含量介于8.0与13.0重量%之间。除铝之外,钽是第二种形成γ'的元素。过高的钽含量导致形成不希望的相,如η相,因此必须限制其含量。与钴相结合(钴将钽替换出γ'基质),可以针对性地设定机械特性。在此选择的钽含量越高,优选必须选择的钴含量就越低,反之亦然。低于8%的钽含量在合金结构中导致过低的γ'相比例,其结果是不足的机械特性。9%的钽比例是特别优选的,因为由此可以实现足够高的强度而没有开裂。

[0042] 如已经描述的,优选与钽含量反向地对钴含量进行匹配。过高的钴含量导致不希望的相。而过低的钴含量导致过低的强度。另外,钴和钽影响固化区间,这同样限制了最大含量。在与9%的钽组合时,19%的钴已经被证实为是特别有利的,因为否则强度过低。在更高的钽含量下必须对应地减少钴含量,其中3%是实现足够高的替换效果的下限。

[0043] 除了钽之外,钛同样是γ'形成剂。然而因为其扩散速度明显高于钽的扩散速度,所以钽是优选的。钛可能降低镍基合金的氧化耐受性,这同样有助于将钛含量限制在小于1%。优选不向合金中加入钛,因为即使没有钛也可以实现足够的强度。

[0044] 除了铝、钽和钛之外,钒同样是γ'形成剂。然而由于氧化耐受性大幅度降低,所以其含量被限制在低于0.02%或者优选完全去掉钒。

[0045] 铬用作氧化物层形成剂并且形成直至约900℃都稳定的Cr_2O_3覆盖层。这是必需的,这是因为,由于SAC倾向,无法实现对于形成Al_2O_3覆盖层而言足够高的铝含量。一般而言,铬含量越高,覆盖层的耐受性也越好。由于出现不希望的相,铬含量也受到限制。目前特别优选的是14重量%的铬,因为由此可以良好地制备合金并且该合金对于不希望的相而言是足够稳健的。

[0046] 已经显示出,提高的铬含量同样正面地影响固化开裂倾向,其方式为,提高的铬含量使得可以更快速地通过固化区间的最后10%。由于提高铬含量另外产生提高的氧化耐受性,所以可设想的是进一步提高铬含量。根据计算,随着铬含量的提高,合金的固化行为改变不超过18%。然而,如果此时不减少其他元素,在铬超过20%的情况下则形成不希望的相,如σ相。出于这个原因,最大的铬含量优选为20%。具有类似的使用温度的合金具有至少12%的铬以获得足够的氧化耐受性,因此这个值也被认为是最低限。

[0047] 铁与钽和钨形成不希望的TCP相(英文"topologically close packed(拓扑密堆积的)",也被称为弗兰克-卡斯帕相)并且此外无法正面地影响合金的特性,因此不考虑铁作为合金元素并且含量被保持在低于0.05%或者被限制在低于0.05%。优选甚至完全去掉铁。TCP相属于金属间相的大组,这个组由于其复杂的晶体结构和物理特性而已知。这些相尤其具有周期性结构以及非周期性结构的组合。

[0048] 钽和钨由于其较大的原子半径而在镍基合金中用作混晶固化用元素。过高的含量

导致形成不希望的TCP相,因此含量被限制在最大10％。由于γ基质的提高的强度可以通过混晶固化有利地影响固化开裂倾向并且还具有其他的技术优点,所以本文的合金优选总计包含至少4重量％的这两种元素。这两种元素至少在理论上显示出独有的优势。一方面,钼比钨更强烈地发生偏析,另一方面钼提升了残留熔体的固相线温度。相反,钨较少偏析并且由此在残留熔体中不会导致形成不想要的相。

[0049] 镁用于将硫结合在熔体中,这主要在粉末制备中以及在可焊接性方面是重要的。镁含量必须尽可能与硫含量相匹配并且应介于0.0005-0.01重量％之间,使得在合金中留有尽可能少的游离镁和硫。

[0050] 钇在一些耐热Ni基合金中用于改进覆盖层附着性并由此改进循环氧化耐受性。钇是形成氧化物的元素并且扩散非常慢。氧化钇还是非常耐温的并且产生了较强的位错钉扎。在晶界处的缓慢扩散和特别强的位错钉扎可以改进界面的附着强度并且产生降低的开裂倾向。此外,与镁类似,钇能够结合硫并且由此对可焊接性具有正面作用。

[0051] 硼用于晶界内聚并且对蠕变耐受性具有非常正面的影响。然而已经显示出,将硼含量提高到超过0.015重量％(对应于150ppm)在AM过程期间导致大量的固化裂纹。而低于0.005重量％(对应于50ppm)的硼含量留下了过于脆弱的晶界,使得在增材焊接技术加工或随后的热处理中出现SAC。70ppm的硼含量是特别优选的,因为它可以实现有利地较大且稳定的处理窗口或稳健的加工过程并且同时提供足够的晶界内聚力。

[0052] 一般将在AM过程期间(除其他之外在IN738LC中)引起固化开裂或热开裂的倾向归因于锆,因此通常以大幅度减少的方式来提供这种元素,以改进可制造性。然而已经显示出,在70ppm的硼含量下将200ppm的锆加入到合金中对可制造性具有正面影响并且扩大了处理窗口。由于像硼一样锆也是提高晶界内聚力的晶界活性元素,优选50ppm的最低锆含量。由于无法排除增大的锆含量对可制造性的负面影响,最大的锆含量计为约300ppm。

[0053] 由于硼和锆作用类似,这两种元素的总和同样被限制在介于100与300ppm之间的范围内。在此,低于这个总和导致不足的晶界内聚力,而高于这个总和导致热开裂风险。在70ppm硼的情况下200ppm的锆含量被认为是对晶界内聚力以及焊接技术上的可制造性都有利的。

[0054] 硫(S)对镍基合金的特性具有较强的损害作用并且因此必须至少被降低到低于0.002％或更低的含量。

[0055] 铪通常用在定向固化的镍基合金中,以提高晶粒之间的横向韧性。然而在增材式制造的镍基合金中已经显示出,低于3％的含量产生固化开裂耐受性的明显改进并且同时可以改进机械特性。然而,最优的含量难以设定,因为在所选的区间之内较小的偏差本身就已经可能导致固化开裂耐受性的明显劣化。

[0056] 在所描述的合金或合金组合物的一个设计方案中,碳含量为约0.05重量％、钽含量为约9重量％、钴含量为约19重量％、铬含量为14重量％、锆含量为0.02重量％,同时硼含量为0.007重量％。

[0057] 在一个设计方案中,如此选择钴含量,使得在存在于成品构件中的所希望的最终合金形式中不产生不希望的次生相、尤其不产生η相。

[0058] 在一个设计方案中铬含量被选择为形成稳定的铬氧化物层(见上文)。

[0059] 在一个设计方案中,该合金或合金组合物以粉末形式存在。

[0060] 在一个设计方案中，该合金的粉末通过气体雾化或流体雾化、优选用再下文中描述的参数来制备。

[0061] 在一个设计方案中，该合金组合物包含9至10重量％的钽和17至21重量％的钴。这种变体(更少的钽)的独特之处在于改进的可生产性或可处理性以及有利地较低的SAC倾向，这是较低的γ'比例的结果。

[0062] 在一个替代设计方案中，该合金组合物包含10至12重量％的钽和8至10重量％的钴。相反，这种变体(更多的钽)形成了更高的γ'相比例并且因此意味着在具有更大的SAC倾向的同时更高的高温强度。

[0063] 另外，在一个设计方案中，硼和锆的总和的组成部分为0.01重量％至0.035重量％或0.045重量％。

[0064] 在一个设计方案中，与类似的和/或常规的合金不同，该合金组合物具有降低的γ'溶线温度。

[0065] 本发明的另一个方面涉及该合金或合金组合物在增材式制备方法、优选基于激光的和/或基于粉末床的方法如SLM、SLS和/或EBM中的用途。

[0066] 本发明的另一个方面涉及一种用于增材式制备构件的方法，其中借助于激光或电子射束来至少部分(选择性地和/或部分地)熔融由该合金或合金组合物形成的粉末，以逐层制备构件。

[0067] 在一个设计方案中，使尤其在热等静压过程之后(增材式)构造完成的结构经受沉淀热处理，所述沉淀热处理包括溶液退火、冷却和热老化，以促成沉淀硬化。

[0068] 在一个设计方案中，溶液退火包括持续介于2与8小时之间的时间段且在介于1100℃与1300℃之间温度区间内的热处理步骤。

[0069] 本发明的另一个方面涉及一种中间合金、优选直接由增材式制备过程产生的由固化粉末形成的结构，所述粉末包括如上所述的合金组合物，其中该中间合金不含或几乎不含γ/γ'相沉淀。由于本文描述的在此合金配制品中的相互作用，这种特性正好允许进行焊接。

[0070] 本发明的另一个方面涉及一种由所描述的合金或合金组合物制备的构件，其结构还包含高比例的伽玛撇相或沉淀相并且尤其具有提高的γ/γ'晶格失配。

[0071] 在本文中关于合金组合物或对应的超合金的设计方案、特征和/或优点还可以直接适用于该组合物的增材式加工或用途或者适用于对应制备的构件，反之亦然。

[0072] 当在此使用的表达“和/或”用在一系列的两个或更多个要素中时表示所列出的要素中的每一个都可以单独使用，或者可以使用所列出的要素中的两个或更多个的任何组合。

[0073] 下面将借助附图描述本发明的其他细节。

[0074] 图1以图表示出不同合金元素组成成分的扩散系数对温度(倒数)的依赖性。

[0075] 图2以简化的相图示出依赖于合金钽含量和温度的γ/γ'相区偏移，通过钴分含量来参数化(以重量百分比计的含量)。

[0076] 图3以图表示出在给定的钽含量下所谓的维氏硬度对合金的以重量百分比计的钴含量的依赖性。

[0077] 附图中的图示部分地仅仅是示意性或示例性的并且应仅展示本发明的复杂的技

术互动关系，而不要其穷尽所有。

[0078] 图1示出了示例性的图表，该图表示出了镍中的合金元素的扩散系数D(以对数方式)对温度的对数倒数(下部)和以℃计的温度(上部)的依赖性。于是尤其量化了铼、钨、钼、钴、钽、铬、钛和铝在镍基合金中的固体扩散行为。除其他之外要了解的是，钽作为γ'形成剂例如在介于1200℃与1300℃之间的温度范围内由于与钛和铝相比较小的扩散系数而扩散得明显较少。这种关系导致所提出的合金组合物的有利的热机械特性。同样由于更慢的且更弱的扩散，尤其可以减缓伽玛撇相的沉淀动力学特征并且显著降低SAC方面的开裂倾向。图1可以描述“热计算(Thermo-Calc)”模拟的全部或部分结果。

[0079] 图2以示意性相图示出依赖于温度及在所提出的合金组合物中钴和钽元素的技术共效作用的γ/γ'沉淀相区偏移。

[0080] 在给定的γ'含量下，钴引起了γ'溶线温度的降低。更低的γ'溶线温度产生更慢的γ'沉淀动力学特征和更小的γ'形成驱动力。这同样降低了如上文已经描述的SAC倾向。另一方面可能的是，在给定的γ'溶线温度下，提高在对应构件的使用温度下的γ'含量。钴将钽从γ基质中替换到γ'相中，由此可以提高γ'含量。另外，通过替换产生了增大的γ/γ'晶格失配，这通过γ'相产生了强度增大。为了借助于图2展示所描述的钴的作用，尤其可以观察介于0与9％的Co之间的区域(参考双箭头)，因为在约11％的钽量下对应组成的合金具有大约相同的溶线温度。然而在9％的钴的情况下，中等温度下的γ'比例高于零钴比例的情况(参考水平线)。即，在图2中标出的这些线展示了在相同的溶线温度下γ/γ'相区朝向更大γ'比例的移位。即，钴本身不一定直接降低γ'溶线温度，但是它允许使用更少的钽并且由此允许在更低的溶线温度下实现相同的γ'比例。将Co比例提高到15％例如可以使Ta从11％降低到9％并且同时仍然设定超过20％的γ'比例且在特定情况下降低溶线温度。

[0081] 图3示出在9重量％的钽含量下所谓的维氏硬度H对合金的钴含量的依赖性。所描述的替代效果的作用以硬度随合金的Co含量升高而升高的形式展现。附加地，通过提高Co含量，γ'相的形貌从球形变为立方体形(在此没有在附图中明确标识)。这表明，γ'相中的Ta含量随Co含量升高而增大，由此晶格失配增大并且因此γ'相的形貌从球形到立方体形的变化更快地进行。

[0082] 在实际的由合金增材式制备构件的过程(由此产生了一类(选择性熔融的)中间合金)之后，通常接着一次或多次热处理，以设定适当的组织。热处理链的第一个步骤优选是HIP工艺，以闭合由于工艺造成的孔隙。所选的温度在此优选对应于理想情况下在γ'溶线温度之上且在固相线温度之下进行的溶液退火的温度，例如介于1100℃与1300℃之间。由于HIP工艺通常只允许缓慢的冷却，接下来优选是在真空中或保护气体氛围下同样介于1100℃与1300℃之间重新溶液退火例如2至8小时，随后是快速冷却。为了最优的蠕变耐受性，溶液退火之后在介于700℃与950℃之间的温度下一次或多次老化例如12至48小时。

[0083] 本文描述的合金或合金组合物的粉末的制备优选在真空惰性气体雾化设备中进行。在这种设备中，将合金在所谓的VIM炉中熔化并且维持液态熔体20分钟至2小时以便均匀化。将熔体引导到浇铸口中，浇铸口导向气体喷嘴，在气体喷嘴中在5至100bar的高压下用惰性气体将熔化的金属雾化成金属颗粒。在熔炉中将熔体加热到高于熔点5℃至400℃。在雾化时金属流速为0.5至80kg/min并且气体流速为2至150m^3/min。通过快速冷却使金属颗粒以球形(球状微粒)固化。根据需求，在雾化时使用的惰性气体可以包含0.01％至100％

的氮气。然后在旋风分离器中将气相与粉末分离并且随后包装粉末。

[0084] 在此，颗粒具有5μm至250μm的大小(直径)，与所评估的物体的总面积相比0.0至4％的孔面积(小于1μm的孔)的气体夹带，2直至约8.5g/cm^{3}的合金密度的散装密度，并且在保护气体氛围下用氩气气密地包装颗粒。

[0085] 粉末的粒径的散布范围介于5与250μm之间，其中优选的范围介于5与150μm之间，或者介于10与150μm之间。优选的范围通过借助于筛选和目视过程分离过细和过粗的微粒来进行。这些过程都在保护气体氛围下进行并且可以进行一次或多次。粉末制备时的惰性气体可以选择性地为氩气或由氩气与0.01％至低于100％的氮气形成的混合物。替代地，惰性气体可以选择性地为氦气。惰性气体优选应具有至少99.996体积％的纯度。氮气含量尤其应为0至10ppmv，氧气含量应为0至4ppmv并且H_2O含量应为小于5ppmv。

[0086] 以增材方式由此类合金粉末制备的构件可以为流体机器的构件，例如为用于燃气轮机的热气路径的构件。该构件尤其可以为运行叶片或引导叶片、环段、燃烧器零件或燃烧器尖端、肋板、屏蔽件、热屏障、喷嘴、密封剂、过滤器、喷口或喷枪、共振器、冲头或旋流器，或者对应的过渡部、插入件或对应的改装件。

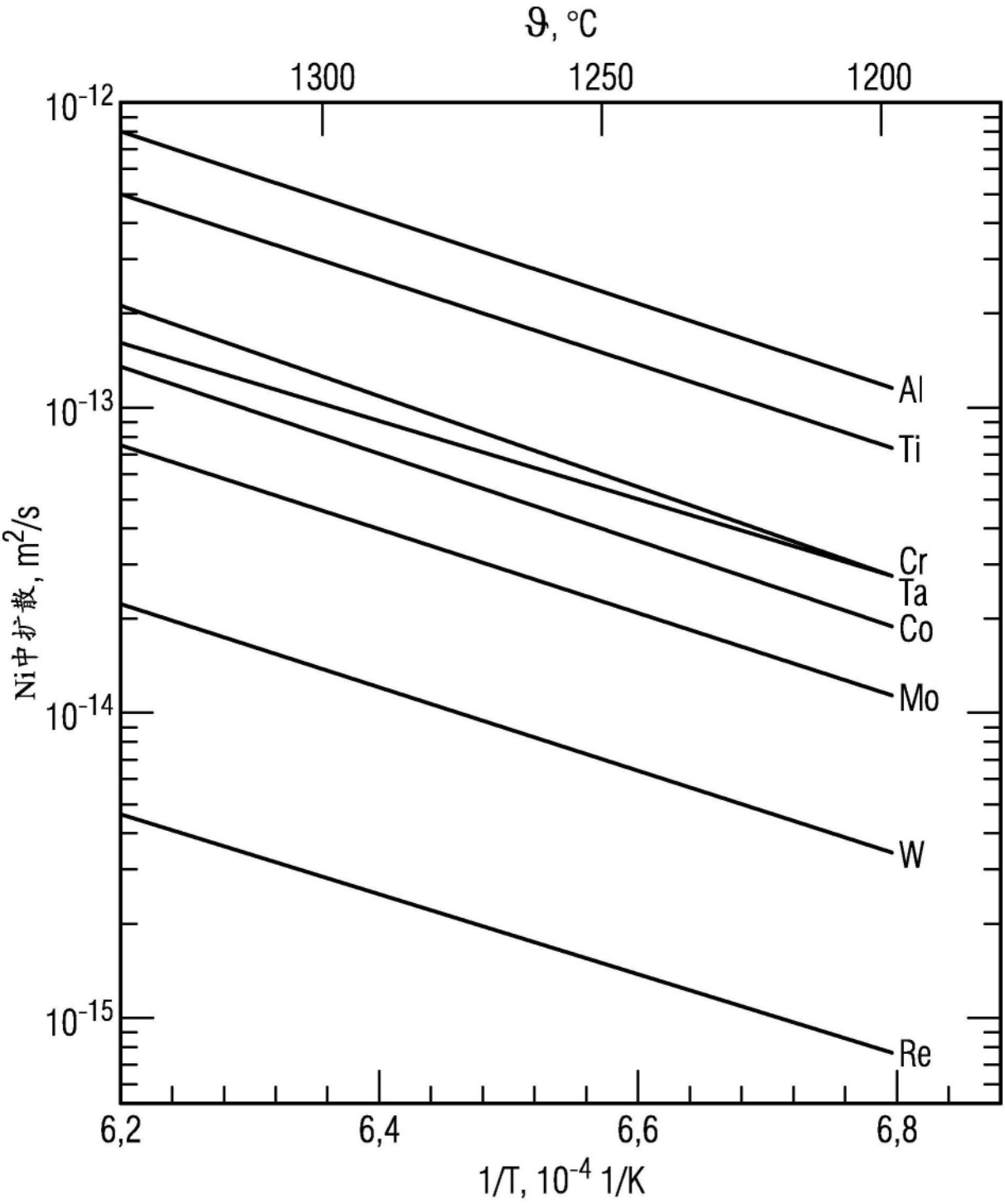

ϑ, °C
1300
1250
1200
10^{-12}
10^{-13}
10^{-14}
10^{-15}
Ni中扩散, m^2/s
Al
Ti
Cr
Ta
Co
Mo
W
Re
6,2
6,4
6,6
6,8
1/T, 10^{-4} 1/K

图1

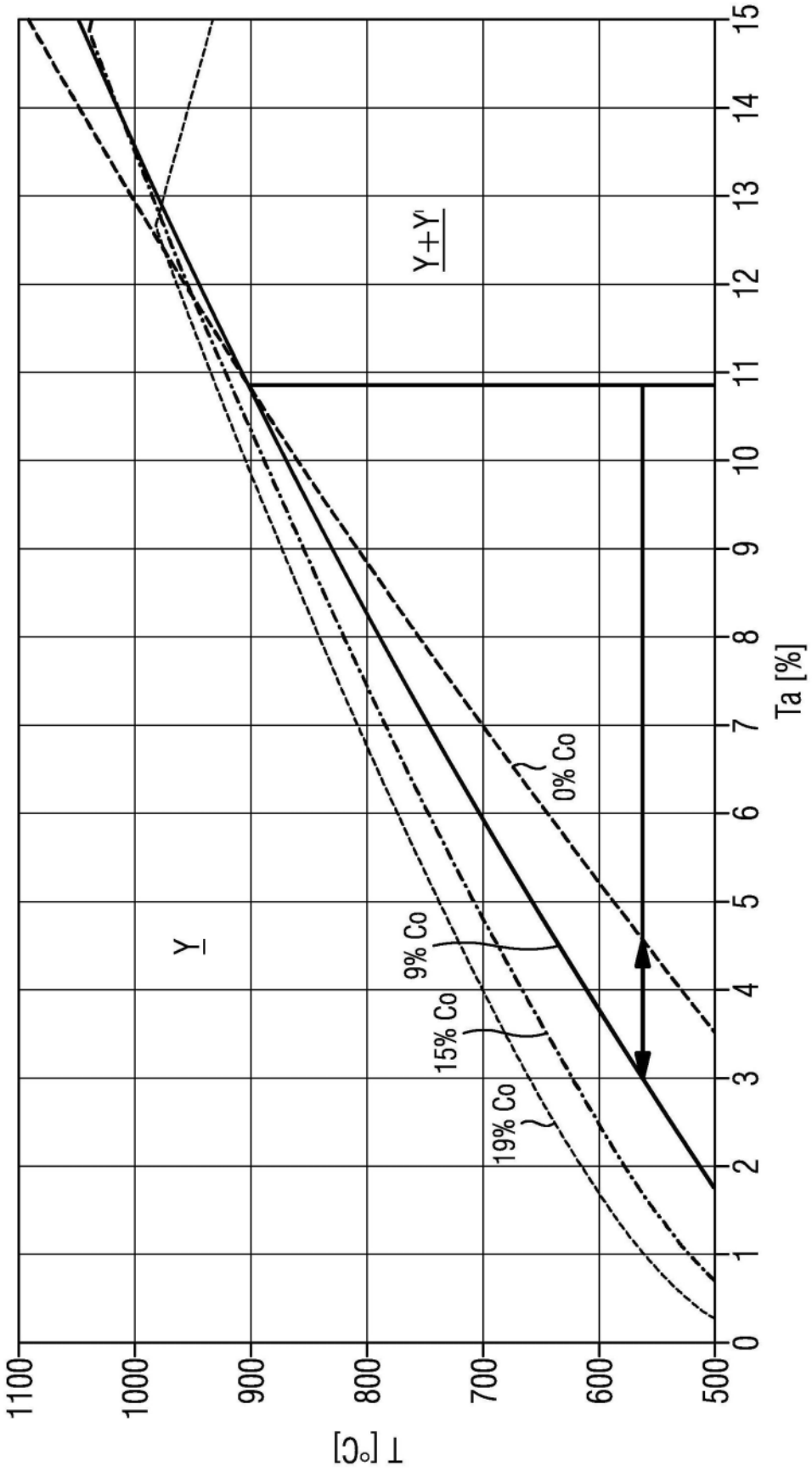

T [°C]
1100
1000
900
800
700
600
500
Ta [%]
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
Y+Y'
Y
0% Co
9% Co
15% Co
19% Co

图2

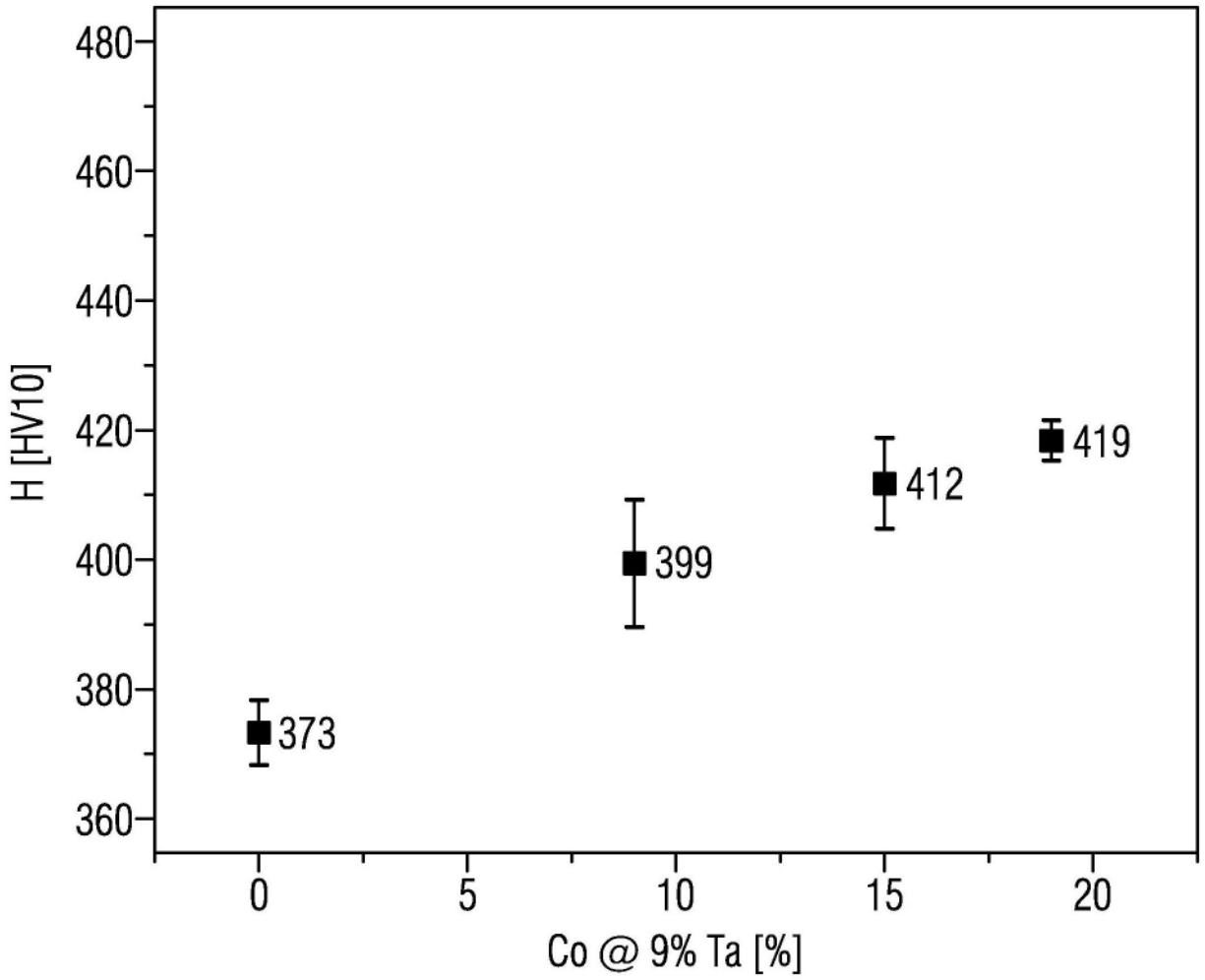

480
460
440
420
400
380
360
H [HV10]
373
399
412
419
0
5
10
15
20
Co @ 9% Ta [%]

图3