



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118900924 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 05

(21) 申请号 202380027242.7

(22) 申请日 2023.03.08

(30) 优先权数据

2022-042999 2022.03.17 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/008941 2023.03.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/176650 JA 2023.09.21

(71) 申请人 株式会社博迈立铨

地址 日本东京江东区丰洲5丁目6番36号

(72) 发明人 桑原孝介 太期雄三

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

专利代理师 马雯雯 臧建明

(51) Int. Cl.

C22C 19/05 (2006.01)

B22F 10/28 (2006.01)

B33Y 10/00 (2006.01)

B33Y 70/00 (2006.01)

C22C 27/06 (2006.01)

C22F 1/00 (2006.01)

C22F 1/10 (2006.01)

C22F 1/11 (2006.01)

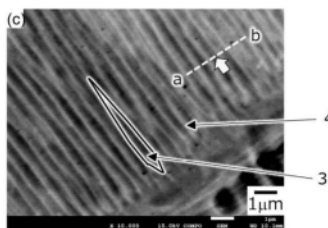
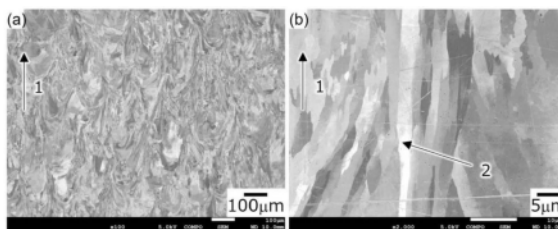
权利要求书1页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

包含层叠造型体的Ni-Cr合金构件、Ni-Cr合金构件的制造方法、及使用Ni-Cr合金构件的制造物

(57) 摘要

本发明提供一种改善耐腐蚀性以及高温下的抗氧化性、且机械特性也优异的Ni-Cr系合金构件。其解决方案是一种以质量比计包含Cr: 25%以上且49%以下、Mo: 超过0%且为10%以下以及作为剩余部分的Ni及不可避免的杂质的Ni-Cr合金构件,所述Ni-Cr合金构件是包含以面心立方结构(FCC相)为主、且具有体心立方结构(BCC相)的相的相分率小于2.5%的层叠造型体的Ni-Cr合金构件。此处,所述具有体心立方结构的相的大小小于10 μm。另外,所述层叠造型体包含具有多个柱状单元组织的晶粒,在邻接的所述多个柱状单元组织之间有位错的堆积部。



1. 一种Ni-Cr合金构件,以质量比计包含Cr:25%以上且49%以下、Mo:超过0%且为10%以下以及作为剩余部分的Ni及不可避免的杂质,

所述Ni-Cr合金构件是包含以面心立方结构为主、且具有体心立方结构的相的相分率小于2.5%的层叠造型体的Ni-Cr合金构件。

2. 根据权利要求1所述的Ni-Cr合金构件,其中,所述层叠造型体中所含的具有体心立方结构的相的大小小于10 μm 。

3. 根据权利要求1或2所述的Ni-Cr合金构件,其中,所述层叠造型体包含具有多个柱状单元组织的晶粒,在邻接的所述多个柱状单元组织之间有位错的堆积部。

4. 根据权利要求3所述的Ni-Cr合金构件,其中,包含所述晶粒的母相包含Ni基相,在所述母相中不含Cr的偏析。

5. 根据权利要求1所述的Ni-Cr合金构件,其中,维氏硬度为240HV以上。

6. 根据权利要求1所述的Ni-Cr合金构件,其中,耐力为400MPa以上。

7. 一种制造物,使用如权利要求1所述的Ni-Cr合金构件。

8. 一种包含层叠造型体的Ni-Cr合金构件的制造方法,具有通过使用了激光束或电子束的层叠造型而获得包含Ni-Cr合金的层叠造型体的层叠造型工序,所述Ni-Cr合金以质量比计包含Cr:25%以上且49%以下、Mo:超过0%且为10%以下以及作为剩余部分的Ni及不可避免的杂质,

在伴随所述层叠造型的熔融、凝固时,通过将超过300 $^{\circ}\text{C}$ 且小于凝固点的温度区域急速冷却,而具有体心立方结构的相相对于具有面心立方结构的相的析出量以相分率计设为小于2.5%。

9. 根据权利要求8所述的Ni-Cr合金构件的制造方法,其中,在1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上且1350 $^{\circ}\text{C}$ 以下对所述层叠造型体进行热处理。

10. 根据权利要求9所述的Ni-Cr合金构件的制造方法,其中,所述热处理以0.5小时以上且3小时以下进行。

包含层叠造型体的Ni-Cr合金构件、Ni-Cr合金构件的制造方法、及使用Ni-Cr合金构件的制造物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含层叠造型体的Ni-Cr合金构件、所述Ni-Cr合金构件的制造方法、及使用Ni-Cr合金构件的制造物。

背景技术

[0002] 在化学设备、半导体制造工艺等中使用的构件或零件要求可耐受腐蚀环境的耐腐蚀性。在此种环境中通常使用不锈钢,但特别是对于腐蚀环境高的零件,选择Ni基合金。

[0003] 另外,所述构件或零件的设计变得复杂,在模锻或机械加工中也要求赋予难以制作的复杂的形状。近年来,在复杂形状的构件的制作中逐渐应用增材制造。

[0004] 作为在所述腐蚀环境中使用的复杂形状的构件的制作方法,在专利文献1中公开了以Ni为基础的耐腐蚀合金的增材制造方法(Additive Manufacturing:AM)。反复进行向原料粉末供给热源,使原料粉末熔融并凝固(以下称为熔融、凝固),从而获得三维形状的增材制造体。根据增材制造方法,即使为复杂形状,也可以净形(net shape)或近净形(Near net shape)获得三维形状的产品。示出有如下情况:通过应用增材制造法(以下称为层叠造型),而在Ni基合金中的晶粒中形成具有多个柱状单元组织的晶粒,在所述柱状单元组织之间形成Mo的偏析,由此可获得高强度的金属层叠造型体(以下称为层叠造型体或简称为造型体)。此外,如专利文献2所公开那样,“增材制造”的用语如在美国材料试验协会(American Society for Testing and Materials,ASTM)F2792中规定的那样,视为业界标准用语。

[0005] 层叠造型可通过净形或近净形获得三维形状的产品,通过应用于耐腐蚀合金,而可获得强度以及耐腐蚀性此两者优异的特性。但是,专利文献1所示的层叠造型体例如在暴露于600°C以上的环境中的高温抗氧化性的方面有改善的余地。例如,在喷气引擎或火箭引擎、焚烧炉中暴露于火焰的燃烧炉等中,期望进一步改良高温抗氧化性。

[0006] 以往,在此种环境下,使用包含形成更稳定的表面氧化膜的具有高Cr量的Ni-Cr合金(专利文献3)的熔炼锻压材料。但是,在Cr量高的Ni-Cr合金中,BCC相(Body centered cubic:体心立方结构)相对于作为母相的FCC相(Face centered cubic:面心立方结构)的稳定性也增加,在熔炼时有时会分离成两相组织。在熔炼材中,作为析出相的BCC相的生成量有变大的倾向,形成表面氧化被膜的Cr浓度变得不均匀,因此耐腐蚀性降低成为问题。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:国际公开2020-179766号公报

[0010] 专利文献2:日本专利特表2016-502596号公报

[0011] 专利文献3:日本专利特开2008-291281号公报

发明内容

[0012] 发明所要解决的问题

[0013] 通过以上,本发明的目的在于提供一种改善耐腐蚀性以及高温下的抗氧化性、且机械特性也优异的包含层叠造型体的Ni-Cr合金构件、Ni-Cr合金构件的制造方法、及使用Ni-Cr合金构件的制造物。

[0014] 解决问题的技术手段

[0015] 本发明是一种Ni-Cr合金构件,其以质量比计包含Cr:25%以上且49%以下、Mo:超过0%且为10%以下以及作为剩余部分的Ni及不可避免的杂质,所述Ni-Cr合金构件是包含以面心立方结构(FCC相)为主、且具有体心立方结构的相(BCC相)的相分率小于2.5%的层叠造型体的Ni-Cr合金构件。

[0016] 优选为此时所述层叠造型体中所含的具有体心立方结构的相的大小小于 $10\mu\text{m}$ 。

[0017] 另外,优选为所述层叠造型体包含具有多个柱状单元组织的晶粒,在邻接的所述多个柱状单元组织之间有位错的堆积部。

[0018] 另外,优选为包含所述晶粒的母相包含Ni基相,在所述母相中不含Cr的偏析。

[0019] 另外,优选为所述层叠造型体的维氏硬度为240HV以上。

[0020] 另外,优选为所述层叠造型体的耐力为400MPa以上。

[0021] 本发明是一种使用所述Ni-Cr合金构件的制造物。

[0022] 本发明是一种包含层叠造型体的Ni-Cr合金构件的制造方法,其具有通过使用了激光束或电子束的层叠造型而获得包含Ni-Cr合金的层叠造型体的层叠造型工序,所述Ni-Cr合金以质量比计包含Cr:25%以上且49%以下、Mo:超过0%且为10%以下以及作为剩余部分的Ni及不可避免的杂质,在伴随所述层叠造型的熔融、凝固时,通过将超过 300°C 且小于凝固点的温度区域急速冷却,而具有体心立方结构的相相对于具有面心立方结构的相的析出量以相分率计为小于2.5%。

[0023] 另外,可在 1000°C 以上且 1350°C 以下对所述层叠造型体进行热处理。此时,所述热处理优选为以0.5小时以上且3小时以下进行。

[0024] 发明的效果

[0025] 根据本发明,可提供一种耐腐蚀性以及高温下的抗氧化性优异、除此以外机械特性也优异的包含层叠造型体的Ni-Cr合金构件、Ni-Cr合金构件的制造方法及使用Ni-Cr合金构件的制造物。

附图说明

[0026] [图1] (a)是通过扫描电子显微镜法(Scanning Electron Microscopy)(SEM:扫描电子显微镜)观察层叠造型体A的像。(b)是通过将其放大而显示个别的晶粒的SEM像,(c)是通过将其进一步放大而显示柱状单元组织的SEM像。

[0027] [图2] (a)是通过扫描穿透电子显微镜法(Scanning Transmission Electron Microscopy)(STEM:扫描穿透电子显微镜)观察层叠造型体A的像。(b)是b部的放大图,(c)是c部的放大图。

[0028] [图3] (a)表示层叠造型体A的固溶处理后的基于SEM的反射电子像,(b)表示利用SEM以及EDX观察到的层叠造型体A的固溶处理后的Cr的组成映射图。

[0029] [图4] (a) 表示锻压体的基于SEM的反射电子像, (b) 表示利用SEM以及EDX观察到的锻压体的固溶处理后的Cr的组成映射图。

[0030] [图5] (a) 是层叠造型体A的通过电子背散射衍射法 (EBSD: Electron back-scattering diffraction) 获取的表示FCC相与BCC相的分布的相位图, (b) 是固溶处理后的层叠造型体A的通过EBSD获取的表示FCC相与BCC相的分布的相位图, (c) 是锻压体的通过EBSD获取的表示FCC相与BCC相的分布的相位图。

[0031] [图6] (a) 是层叠造型体A的通过X射线衍射法 (XRD: X-ray diffraction) 获取的强度光谱, (b) 是固溶处理后的层叠造型体A的通过XRD获取的强度光谱, (c) 是锻压体的通过XRD获取的强度光谱。

[0032] [图7] (a) 是表示层叠造型体A在2% 盐酸水溶液 (沸腾) 中浸渍后的外观的光学显微镜像, (b) 是表示锻压体在2% 盐酸水溶液 (沸腾) 中浸渍后的外观的光学显微镜像。

具体实施方式

[0033] 以下, 参照附图对包含本发明的层叠造型的Ni-Cr合金构件进行说明。首先, 对合金组成以及层叠造型进行说明, 说明本实施方式的层叠造型体通过抑制产生Cr的偏析的BCC相的析出, 而可提高耐腐蚀性的情况。另外, 说明根据本实施方式的层叠造型体, 与经过了锻造以及轧制的相同组成的Ni-Cr合金构件相比, 可获得高的耐力。此外, 在本说明书中, 表示金属元素的含量的%是指质量%。另外, 使用“~”表示的数值范围是指包含在“~”前后记载的数值作为下限值以及上限值。另外, 这些上限值以及下限值可任意组合。

[0034] [合金组成]

[0035] 层叠造型体包含以质量比计Ni含量最多、接着Cr含量多的Ni-Cr合金。即, 层叠造型体是Ni-Cr系合金构件。在本实施方式中的Ni-Cr合金构件中, 将Ni以及Cr称为主要构成元素。在主要构成元素中, 优选为在25%以上且49%以下的范围含有Cr。此外, Ni的含量相对于Cr以及其他元素被确定为剩余部分。

[0036] 本发明只要是包含Cr的Ni-Cr合金构件, 则其合金组成并不受限定, 例如, 以下叙述对于在严酷的腐蚀环境中使用的半导体制造装置的构成构件而适合的组成的例子。

[0037] (铬Cr: 25%以上且49%以下)

[0038] Cr对于在半导体制造装置中使用的HCl、Cl₂、HF、F₂、NF₃、ClF₃以及HBr等卤素系气体而具有提高耐腐蚀性的效果。特别是当半导体制造装置的构成构件在开放时暂时与外部空气接触时, 来自大气的水分吸附于金属表面, 若所吸附的水分与卤素系工艺气体水合, 则会产生电化学腐蚀。对于经水合的酸, Cr特别是在浓度较稀薄的区域发挥其耐腐蚀性。另外, 通过含有更多量的Cr, 而对燃烧炉等所要求的高温氧化也可具有耐性。为了这些特性的显现, Cr需要含有25%以上, 更优选为含有30%以上, 但若含有超过49% (即过半), 则容易产生与纯Cr相同的结晶结构的BCC相的析出, 从而难以保持高温抗氧化性的显现所需的Cr浓度的均匀性。因此, 优选为将其含量设为25%以上且49%以下, 更优选为设为30%以上且49%以下。

[0039] 另外, 在本合金中, 可添加Mo作为主要构成元素。

[0040] (钼Mo: 超过0%且为10%以下)

[0041] 由于与Cr同样, 对HCl、Cl₂、HF、F₂、NF₃、ClF₃以及HBr等卤素系气体具有提高耐腐蚀

性的效果,因此含有Mo。但是,在大量含有Cr的情况下,若过量添加Mo,则容易产生粗大的金属间化合物(P相、 μ 相、 σ 相等),从而产生Mo缺乏区域的生成所导致的耐腐蚀性的降低或延展性降低等不良影响。因此,宜将Mo的含量设定为超过0%且为10%以下。为了应对较多的Cr量,优选的Mo量的上限为8%,进而优选为5%。另外,为了明确地提高耐腐蚀性,优选的Mo量的下限值为0.5%,进而优选为1.0%。

[0042] (其他元素)

[0043] 本实施方式的层叠造型体中的Ni-Cr合金构件以Cr:25%以上且49%以下、Mo:超过0%且为10%以下以及作为剩余部分的Ni及不可避免的杂质为基本组成。本实施方式的Ni-Cr合金构件有时包含Cr、Mo以及Ni。另外,除了主要构成元素以外,可根据需要包含其他任意元素。以下,对所述任意元素进行说明。

[0044] (钽Ta:2.5%以下)

[0045] Ta具有改善还原性酸或氧化性酸的耐腐蚀性、对坑蚀以及缝隙腐蚀的耐腐蚀性的效果。因此,根据需要可在2.5%以下,优选为1.0%以上且2.5%以下的范围含有。

[0046] (钨W:5%以下)

[0047] W与Mo同样具有提高对还原性酸的耐腐蚀性的效果。另外,同时,可提高熔点,因此提高了熔液的粘度,在制造粉末时,粒径控制变得容易。因此,可抑制层叠造型容易变得困难的微粉(粒径小于 $5\mu\text{m}$)的生成。因此,根据需要在5%以下,优选为2%以上且5%以下的范围含有。

[0048] 以下,可含有:7.00%以下的Fe、2.50%以下的Co、0.04%以下的N、0.50%以下的Mn、0.01%以下的Mg、0.20%以下的Si、0.50%以下的Al、0.50%以下的Ti、0.25%以下的Cu、0.30%以下的V、0.05%以下的B、0.20%以下的Zr、0.10%以下的O等。

[0049] 作为其他不可避免的杂质,C在晶界附近与Cr形成碳化物,增大耐腐蚀性的劣化,因此优选为将含量抑制在小于0.05%。另外,S或P在粒界偏析,成为高温裂纹的原因,因此优选为抑制在小于0.01%。

[0050] 另外,这些不可避免的杂质的含量越少越优选,也可为0%。

[0051] [原料合金粉末]

[0052] 为了对本实施方式的层叠造型体进行造型,准备具有所述组成的原料合金粉末。原料合金粉末的化学组成基本上与层叠造型体的化学组成相同,但在层叠造型体在表层包括耐腐蚀性优异的氧化膜的情况下,也可使层叠造型体的氧含量比原料合金粉末多。关于氧化膜将在后面叙述。

[0053] 原料合金粉末以及层叠造型体的化学组成可通过荧光X射线分析或高频电感耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma, ICP)分析来测定。另外,对于C、S、N、O,可进行利用燃烧法的气体分析,来求出其含量。

[0054] 增材制造方法(在本说明书中称为层叠造型法)是通过各个粉末反复进行熔融、凝固而获得所期望的形狀的造型法,但若原料合金粉末的粒径过小则粉末的供给变得不稳定,因此难以获得健全的层叠造型体。相反,若原料合金粉末的粒径过大,则包含在微小的热源中无法完全熔融的粉末,因此难以获得健全的层叠造型体。因此,原料合金粉末的粒径在大约 $5\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 的范围内使用,但粉末床方式与金属沉积方式中求出的粒度分布不同。在粉末床方式中,通过激光衍射法求出的、表示粒径与自小粒径侧起的体积累计的关系的

累计分布曲线中的与累计50体积%对应的粒径d50优选为10 μm ~100 μm 左右。另外,在金属沉积方式中,粒径d50优选为30 μm ~250 μm 左右。

[0055] 原料合金粉末的制造可使用:气体雾化法、水雾化法、盘式雾化法、等离子体雾化法、等离子体旋转电极雾化法等。原料合金粉末优选为球状,且优选为生产性也优异的方法,因此原料合金粉末优选为利用气体雾化法来制作。

[0056] [层叠造型]

[0057] 作为以金属材料作为对象的层叠造型,可区分为粉末床熔融结合方式(PBF: Powder Bed Fusion)及指向性能量堆积方式(DED:Directed Energy Deposition),本实施方式的层叠造型体也可以任一种方式来造型。

[0058] 所述粉末床熔融结合方式(粉末床方式)是铺满金属粉末且利用成为热源的激光束或电子束使造型的部分熔融并凝固的方法。通过铺满金属粉末,形成熔融、凝固后的凝固层,并反复进行所述操作,而层叠凝固层,造型为规定形状的构件。粉末床方式有以下的激光束热源方式与电子束热源方式。

[0059] 激光束热源方式是对铺满的金属粉材料照射激光束而使其熔融、凝固并层叠造型,已知有粉末激光熔融法(Selective Laser Melting:SLM)与粉末激光烧结法(Selective Laser Sintering:SLS)。激光束热源方式在氩或氮等惰性环境中进行熔融、凝固。

[0060] 电子束热源方式通过在高真空中对铺满的金属粉末照射电子束并使其碰撞而将动能转换为热量,使粉末熔融。电子束方式在真空中进行熔融、凝固。电子束热源方式被称为粉末电子束熔融法(Selective Electron Beam Melting:SEBM)或者简称为电子束熔融法(EBM)。

[0061] 指向性能量堆积方式也被称为金属沉积方式,在使激光束或电子束移动的方向的前方位置连续喷射金属粉末,对所供给的金属粉末照射激光束或电子束使其熔融、凝固而造型。

[0062] 粉末床方式具有层叠造型体的形状精度高的优点,与此相对,指向性能量堆积方式具有可高速造型的优点。在粉末床方式中,SLM是通过层叠厚度为数十 μm 单位的粉末床使用微细的激光束来选择性地使其熔融、凝固并层叠所述凝固层而造型的方法,与其他层叠造型法相比,具有可造型精密零件的特征。在本实施方式中,在造型精密零件的情况下,优选为采用SLM。此时,例如可从激光功率1000W以下、扫描速度7000mm/s以下、扫描间距0.02mm~0.20mm、层厚0.01mm~0.2mm的条件中选择,适宜设定能量密度来造型。

[0063] 粉末床方式以及指向性能量堆积方式中的激光束或电子束的扫描路径是任意的。可与X轴方向平行且往复地扫描,也可与Y轴方向平行且往复地扫描。层叠造型体在Z轴方向(通常为铅垂方向)层叠,其上端面称为XY面,侧面分别称为Z面。

[0064] 另外,层叠造型体中,关于作为上端面的XY面及作为侧面的Z面,就提高尺寸精度或表面精度的方面而言,优选为进行两次以上(例如两次)激光束等热源的扫描。此外,在第二次以后的扫描中,不供给金属粉末而仅进行激光束等的扫描。XY面及Z面构成层叠造型体的外表面。所述多次激光束等的扫描可有助于后述的层叠造型体的耐腐蚀性提高。

[0065] [耐腐蚀性以及高温抗氧化性]

[0066] 如本实施方式那样,在包含含有大量Cr的层叠造型体的Ni-Cr合金构件中,为了基

于Cr的耐腐蚀性的显现,有效的是在层叠造型体中的Cr浓度中无偏差,即,不产生Cr偏析地使Cr均匀地分散。作为对Cr的分散造成影响的因素大致分为凝固时产生的凝固偏析、以及凝固后产生的固相相变所引起的组成变动。偏析可以说是由于凝固以及固相相变,而特定元素偏向分布的现象。在这一点上,在层叠造型中,通过所述微小的热源所引起的局部熔融以及与其相伴的局部骤冷,而可防止遍及熔融部整体的宏观的凝固偏析。具体而言,在从熔融时的高温区域(1400°C以上)凝固时,不保持1000°C~300°C左右的温度区域(中间温度区域)的冷却过程而高速冷却,由此可抑制析出物或偏析的生成。即,其特征在于,具有“在伴随层叠造型的熔融、凝固时,对超过300°C且小于凝固点的温度区域进行急速冷却的过程”。

[0067] 作为在所述过程中可抑制的析出物的例子有碳化物或金属间化合物,在包含大量Cr的Ni-Cr合金中,要求抑制纯Cr所引起的BCC相的生成。特别是在Cr量超过25质量%、甚至30质量%的Ni-Cr合金中,凝固后生BCC相的可能性变高。若生成BCC相,则在Cr量多的BCC相的周围产生Cr量少的FCC相,在Cr浓度中产生不均匀的分布。此处,就BCC相的抑制方面而言,有效的是在可能发生相变的中间温度区域的冷却速度高的层叠造型工艺。不含Cr偏析部,可防止中间温度区域中的BCC相的抑制。根据此种工艺特征,可获得即使Cr量为25质量%,更优选为30质量%以上,BCC相的相分率也小于2.5%(包括0)的Ni-Cr合金。BCC相的相分率优选为小,若小于2.5%,则可以说具有所述BCC相生成的抑制效果。关于相分率小于2.5%的确认方法,例如可通过如下方式来确认:获取电子背散射衍射法(Electron Back-scattering diffraction:EBSD)中的相位图来计算出BCC相的检测比率小于整体的2.5%。另外,也可通过未观察到(实质上未检测到)X射线衍射法(XRD)中的BCC相所引起的衍射峰值来确认。或者,可通过相对于FCC相的峰值强度而为小于3%的峰值强度,更优选为小于2%的峰值强度,来确认相分率小。除此以外,也能够根据在穿透式电子显微镜法(穿透式显微镜法(Transmission Electron Microscopy:TEM))中显示BCC相的衍射斑点的区域小于2.5%等来评价。

[0068] 在宏观上无偏差、具有均匀组织的Ni-Cr合金中,认为无论切取哪个剖面均具有同样的BCC相的检测比率,因此认为无论取面积比率还是体积比率,BCC相的相分率都大致相同。

[0069] 另外,本实施方式的层叠造型体通过在表层包括包含以Cr为构成元素的氧化物(Cr_2O_3)的膜,而可提高耐腐蚀性以及高温抗氧化性。所述氧化膜从层叠造型体的表面以1nm~1000nm的范围形成,优选为具有1nm~100nm的厚度。氧化膜的厚度更优选为2nm~20nm,进而优选为形成3nm~10nm的厚度。例如,包含25质量%以上,更优选为30质量%以上的Cr的Ni-Cr合金的层叠造型体形成更稳定的表面氧化膜,因此除了耐腐蚀性之外,包含燃烧炉等的高温气氛的高温抗氧化性也优异。

[0070] 本实施方式的氧化膜优选为针对Cr均匀分散的层叠造型体通过高温环境下且低氧气氛下的氧化处理而形成。所述氧化处理可在层叠造型时进行。氧化膜是在层叠造型体的外表面形成的膜,因此层叠造型时进行的氧化处理是在对外表面进行造型时进行。具体而言,在粉末床方式的激光束热源式中,如上所述,在氮、氩等惰性气氛中进行层叠造型,若在所述惰性气体中含有微量的氧,则可在原料合金粉末熔融、凝固的层叠造型法的过程中进行氧化处理。

[0071] 本实施方式的氧化处理中的氧浓度优选为设为100ppm~21%的范围,更优选为设

为100ppm~1%的范围,进而优选为设为100ppm~2000ppm的范围。此外,氧浓度以体积为基准决定。

[0072] 另外,本实施方式的氧化处理中的温度优选为设为300°C~1000°C的范围,更优选为设为400°C~800°C的范围,进而优选为设为500°C~600°C的范围。

[0073] 在以上的氧浓度的范围内,以低氧浓度进行氧化处理在获得致密的氧化膜的方面优选,但例如即使氧浓度为21%,若选择200°C~300°C附近的低温,则可生成致密的氧化膜。

[0074] [组织]

[0075] 本实施方式的层叠造型体即使是具有相同化学组成的Ni-Cr合金,与作为经过了锻造以及轧制的材料的锻压体相比,如后述的实施例所示,耐力、硬度也提高。这些机械特性提高的层叠造型体具有在层叠造型工艺中生成的柱状单元组织。在所述柱状单元组织的边界部形成位错的堆积部,通过作为所谓的位错的钉扎效果发挥作用,由此理解为提高机械特性。

[0076] 接着,说明形成于层叠造型体的柱状单元组织可有助于机械特性的提高的机制。

[0077] 如上所述,在本申请中,采用使用了激光束或电子束的层叠造型。由于使用激光束或电子束进行熔融、凝固,因此凝固速度极高,由于急速凝固在晶粒内生成微细且柱状的单元组织。若观察凝固后的组织,则如图1(c)那样多个柱状单元组织3聚集而构成晶粒。而且,在邻接的单元组织3之间(单元的边界)处由于层叠造型工序中的急速凝固,在单元组织内产生位错(如条纹般)。关于单元组织内的位错,想在能量上变得稳定并移动以实现位错结合,但在层叠造型工序中的急速凝固中没怎么减少而残留。因此单元组织内的位错密度(dislocation density)维持地较高。认为由于位错密度高而带来层叠造型体的机械特性提高。

[0078] 此处,图1是层叠造型体的SEM像。层叠造型体如(a)所示,在造型体组织中示出沿层叠方向1延伸的柱状的晶粒2(以下也称为柱状晶2)的形态,如(b)所示,各个柱状的晶粒2在层叠方向1上排列生成。在本实施方式中,柱状的晶粒2的平均粒径为5 μm ~150 μm ,优选为10 μm ~50 μm 左右。在进一步放大的(c)中,作为白色区域示出的部分是柱状单元边界4,被所述单元边界包围的区域是柱状单元组织3。柱状单元边界多见具有短轴以及长轴的形态,短轴方向为200nm~4000nm,优选为500nm~2000nm左右。长轴方向具有4 μm ~80 μm ,优选为5 μm ~30 μm 左右的长度。此外,虽然在所述SEM像中未表现,但在SEM像中也存在看起来为圆形的白色区域的图像。这是因为柱状单元组织3以垂直于纸面的剖面被切断,因此单元边界看起来为圆形。另外,由于柱状单元组织3的横剖面并非正圆,因此柱状单元组织3的横剖面的平均直径被计算为圆相当直径的平均直径。在本实施方式中,所述柱状单元组织3的横剖面的圆相当直径的平均直径为1000nm以下。另外,相邻的柱状单元组织3多以相同的朝向排列,且在单一的晶粒中生成多个柱状单元组织3。在一个晶粒的内部具有数十~数千个左右的柱状单元组织3。其中,构成本实施方式的层叠造型体的所有晶粒并非必须具有柱状单元组织3。此外,对于锻压体,若考虑到晶粒的平均粒径通常为数十~数百 μm ,则可知层叠造型体具有微细的组织。

[0079] 图2(a)是从图1(c)中虚线ab所示的位置观察的像,且是通过会聚离子束加工而切出的薄片的STEM像。图中,分别选出b部以及c部并放大的图相当于图2(b)、图2(c)。此处,在

明场图像中观察到的黑色条纹5示出了因应变场而电子散射的位错。此处,黑色条纹5越多,表示位错密度越高。在柱状单元组织3的内部也存在位错,但在柱状单元边界4观察到更多的位错堆积的倾向。另外,在STEM观察中虽也观察到氧化物的分散,但未发现Cr的偏析。另外,对于其他Mo、Ni等构成元素,在SEM中的元素分析(能量色散X射线谱仪(Energy-dispersive X-ray spectroscopy:EDS))中也未发现显著的偏析,即偏差。

[0080] 一般来说,完全退火的金属材料中的位错密度 ρ 为 $10^9\text{m}^{-2} \sim 10^{11}\text{m}^{-2}$ 左右。另外,已知进行了强加工的金属材料中的位错密度 ρ 为 $10^{14}\text{m}^{-2} \sim 10^{16}\text{m}^{-2}$ 左右。本实施方式的层叠造型体可不伴随强加工而使位错密度 ρ 为 10^{14}m^{-2} 以上、进而为 10^{16}m^{-2} 以上。如此分散于组织中,进而在柱状单元边界4部等处堆积并固定化的位错被认为有助于层叠造型体的机械强度的提高。

[0081] [机械特性]

[0082] 作为表示机械特性的指标,可列举耐力、拉伸强度、伸长率、拉深、维氏硬度(HV)作为一例。

[0083] 先前所示的本实施方式的层叠造型体的耐力可具有优选为400MPa以上,更优选为500MPa以上,进而优选为600MPa以上。由于本发明的层叠造型体如上所述含有大量的位错,因此可认为基于位错的相互作用的强化即加工强化发挥作用而提高了耐力。

[0084] 另外,关于拉伸强度,本实施方式的层叠造型体可示出优选为600MPa以上,更优选为700MPa以上,进而优选为750MPa以上的值。

[0085] 关于伸长率,可具有优选为20%以上,更优选为30%以上,进而优选为40%以上的伸长率。

[0086] 另外,关于拉深,可示出优选为30%以上,更优选为40%以上,进而优选为50%以上的值。

[0087] 关于维氏硬度(HV 10),本实施方式的层叠造型体可示出优选为220HV以上,进而优选为240HV以上的值。

[0088] 此外,所述机械特性中的耐力及拉伸强度是用于判断强度的指标,伸长率及拉深是用于判断延展性的指标。维氏硬度(HV)如字面意义所示,是用于判断硬度的指标。

[0089] [层叠造型体的制造方法]

[0090] 接着,对本申请的层叠造型体的优选的制造方法进行说明。

[0091] 所述制造方法具有通过使用了激光束或电子束的层叠造型而获得包含Ni-Cr合金的层叠造型体的工序,所述Ni-Cr合金以质量比计包含25%以上且49%以下的Cr、超过0%且为10%以下的Mo以及作为剩余部分的Ni及不可避免的杂质。此处,在层叠造型中反复进行熔融、凝固,特别是不保持超过300°C且小于凝固点的中间温度区域的凝固过程而骤冷,由此防止Cr偏析,从而消除BCC相容易析出的区域。由此,不引起Cr的宏观偏析,并且可抑制冷却中的BCC相的析出。由此,改善高温下的抗氧化性。据此,作为层叠造型法,优选为使用不需要超过300°C的预热的激光熔融法(选择性激光熔融法(SLM:Selective Laser Melting))。另外,即使是电子束层叠造型法(电子束熔融法(EBM:Electron Beam Melting)),也可使用不伴有超过300°C的预热的方法。

[0092] 另外,形成具有多个柱状单元组织3的晶粒,并且可在晶粒的内部且邻接的多个柱状单元组织3之间堆积位错。由此,可提高机械特性。这些是此种制造方法的基本概念。而

且,可通过对层叠造型体实施以下的热处理和/或时效处理,而适宜调整层叠造型体的机械特性。

[0093] 在本申请中,敢于将位错残留于晶粒内所存在的柱状单元边界4,由此基于所述机制,提高层叠造型体的机械特性。因此,在专门期待机械特性的提高时,理想的是不采用位错完全消失的高温且长时间的热处理。

[0094] 另外,以下的热处理任意进行,并非为必须的工序。如后所述,在未实施热处理或时效处理的造型状态(完工(as build))下的层叠造型体(在后述的实施例中为“造型体A”)中也兼具400MPa以上的耐力以及220HV以上的维氏硬度,超过了锻压体的机械特性。因此,造型状态下的层叠造型体的其他的机械特性(拉伸强度、伸长率及拉伸)的值也必要充分,使用造型状态下的层叠造型体也优选。

[0095] (热处理)

[0096] 另一方面,层叠造型体通过实施热处理,而如后述的实施例所示那样可调节机械特性,例如硬度。在本申请的Ni-Cr合金中,由于Cr添加量多达25%以上,因此考虑到Ni与Cr的共晶反应,需要在比较高的温度下设定热处理条件。热处理在大气中以1000°C以上且1350°C以下,优选为1000°C以上且1300°C以下,更优选为1100°C以上且1250°C以下进行。热处理只要根据层叠造型体的尺寸,在所述温度范围保持10分钟以上且10小时以下,优选为0.5小时以上且3小时以下即可。

[0097] 通过将热处理的条件设为所述范围内,可取得层叠造型体的应变。层叠造型体的应变去除有助于改善层叠造型体的形状精度。另一方面,若将热处理温度设为超过1350°C,则有产生晶粒的粗大化或局部的熔融而使耐力或强度降低的担心。因此,热处理温度的上限设为1350°C,优选为设为1300°C,更优选为设为1250°C。本条件下的热处理有时称为固溶处理。原因在于,通过在所述范围内进行热处理,而进行将材料的合金成分溶入至母相中的工艺。

[0098] 热处理温度的下限为1000°C,优选为1100°C。若为1000°C以上,则不伴随低温下稳定的BCC相的析出而可实现组织的均匀化。虽然也能够小于1000°C下进行热处理,但特别是在Cr量多的组成中,若在500°C至800°C下长时间进行保持,则除了生成BCC相之外,还存在Cr碳化物的生成所导致的耐腐蚀性的恶化的担心,需要避免长时间的保持。

[0099] 另外,热处理的时间必须基于热处理温度来适宜设定。例如,在将热处理温度设定为1200°C以上且1300°C以下的范围内的情况下,可将保持时间设为10分钟以上且20分钟以下。在将热处理温度设定为1100°C以上且1200°C以下的范围内的情况下,可将保持时间设为20分钟以上且40分钟以下。在将热处理温度设定为1000°C以上且1100°C以下的范围内的情况下,可将保持时间设为30分钟以上且2小时以下。另外,热处理后的冷却为了防止低温部的BCC相等的析出,优选为利用空冷(放冷)、气体冷却、油冷、水浴等方法,并例如以600°C/小时(每分钟10°C)以上的冷却速度进行冷却。

[0100] [用途]

[0101] 本实施方式的层叠造型体的用途为任意。即使在层叠造型状态下也可用于高强度、高耐腐蚀的用途,可根据是否进行热处理而获得与用途相对应的机械特性。

[0102] 作为要求高温下的抗氧化性的用途的一例,可列举暴露于包含硫化物、氯化物等的燃烧火焰中的构成燃烧炉以及燃烧器的零件、焚烧炉零件、喷气引擎以及火箭引擎零件

等。另外,通过有效利用由高Cr浓度显现的针对包含氟酸、硫酸、磷酸、氧化性酸的混酸等的耐腐蚀性,而也可将本实施方式的层叠造型体应用于半导体制造装置或化学设备等。特别优选为应用于这些腐蚀性气体或液体直接接触的构件。另外,本实施方式的层叠造型体作为其他用途,优选为应用于射出成形用螺杆或缸体、油井的挖掘装置或腐蚀性流体流动的设备的阀或接头、热交换器、泵、发电机等的涡轮孔、压缩机的叶轮等。在本发明中,将这些机械、机器、构件、零件等统称为制造物。

[0103] 实施例

[0104] 以下,基于实施例对本发明进行具体说明。

[0105] 准备了具有表1所示的化学组成的增材制造用原料合金粉末。所述原料合金粉末是准备熔解原料且使用通常的高频真空熔解炉进行熔解来制作母合金,在氩气氛中利用气体雾化法制作而成。此外,自雾化粉末中分级粒径 $10\mu\text{m} \sim 60\mu\text{m}$ 的粉末并供于增材制造。关于分级后的粉末的 d_{10} 、 d_{50} 、 d_{90} , d_{10} 为 $18.9\mu\text{m}$ 、 d_{50} 为 $33.2\mu\text{m}$ 、 d_{90} 为 $58.0\mu\text{m}$ 。

[0106] [表1]

	质量%			
	Cr	Mo	O	Ni+不可避免的杂质
[0107] 原料合金粉末	44.5	1.0	0.04	剩余部分 (Bal.)
层叠造型体	44.3	1.0	0.03	Bal.

[0108] 在以下的条件下进行层叠造型,制作层叠造型体A ($30\text{mm} \times 30\text{mm} \times 5\text{mm}$) (以下,有时将层叠造型体简称为造型体)。

[0109] 层叠造型装置:EOS M290 (SLM方式)

[0110] 层叠造型条件:

[0111] 以能量密度:成为 $20\text{J}/\text{mm}^3 \sim 200\text{J}/\text{mm}^3$ 的方式设定

[0112] 能量密度=激光功率(W)/(扫描速度(mm/s)×扫描间距(mm)×层厚(mm))。

[0113] 在实施例中,激光功率为350W,扫描速度为900mm/s,扫描间距为0.11mm,层厚为0.04mm,因此能量密度为 $88\text{J}/\text{mm}^3$ 。

[0114] 气氛:Ar ($\text{O}_2 < 0.10\%$)

[0115] 也对造型体A分析了化学组成。将结果示于表1。此外,Mo、Cr的组成分析通过ICP发光分光法来进行。另外,关于O(氧)的组成分析通过红外线吸收法来进行。

[0116] 接着,准备造型体A、对造型体A实施了热处理的造型体B、以及以与造型体A相同的化学组成通过锻造以及轧制制造的锻压体。

[0117] 此外,造型体B的热处理设为在真空气氛的炉中以 1200°C 保持30分钟后导入氮气进行冷却。

[0118] 由于通过所述热处理进行固溶,因此将关于造型体B的热处理称为“固溶热处理”。

[0119] 以下,对造型体A、造型体B、锻压体的各样品进行组织观察,算出BCC相的相分率,测定机械特性以及耐腐蚀性。

[0120] [微细组织]

[0121] 利用扫描电子显微镜(SEM:日本电子(JEOL)制造,JSM7900F)观察造型体A、造型体B以及锻压体的微细组织。图1、图2中示出造型体A的微细组织,图3中示出造型体B的微细组织,图4中示出锻压体的微细组织。

[0122] 如图1(a)、(b)所示,造型体的微细组织以整体的形式包含沿层叠方向1朝向长轴的宽度为数 μm 的柱状的晶粒2。如图1(c)所示,在柱状的晶粒2的内部观察到柱状单元组织3,相邻的柱状单元组织3的柱状单元边界4在电子显微镜像(反射电子像)中被观察为亮度比周围高的亮部(白色部)。

[0123] 接着,以单元内部组织的评价为目的,通过相应部分的扫描式穿透电子显微镜(STEM:日本电子(JEOL)制造,JEM-ARM200F),而对从由所述层叠造型体获得的样品中利用会聚离子束加工而切出的薄片(图1(c)中图示出采集部位)进行观察。在图2(a)(b)(c)的明场图像中观察到的黑色条纹5示出了因应变场而电子散射的位错。此处,黑色条纹5越多,表示位错密度越高。在柱状单元组织3的内部也存在位错,但在柱状单元边界4观察到更多的位错堆积的倾向。另外,在STEM观察中也观察到氧化物的分散,但未观察到包含Cr的构成元素的偏析,即,偏差。对于样品的位错密度,位错长度是对能够在STEM像(观察面积: $4.32\mu\text{m}^2$ ($1.44\mu\text{m}^2 \times 3$ 片))中观察到的各位错进行实际测量,作为它们的合计长度而求出,评价体积是作为“观察面积 \times 试样厚度(80nm)”而求出,结果位错长度示出了高达 $5.0 \times 10^{15}\text{m}^{-2}$ 的值。

[0124] 另一方面,在对造型体A实施了热处理的造型体B中,如图3(a)所观察那样,即使在同样的倍率下,柱状的单元状组织也消失,观察到粗大生长的晶粒以及主要在其粒界部观察到球状或片状的小于 $10\mu\text{m}$ 的析出相6。所述析出相6如后所述那样相当于BCC相,以所述析出相6为对象,在SEM中获取基于能量分散型X射线分光法(EDS)的元素映射,结果如图3(b)所示,确认到Cr局部存在于析出相6。此外,所谓局部存在是以仅存在于特定的场所为意图而记载的,但在此处与偏析为相同含义而可换言之为偏析。以下也同様。

[0125] 另外,对于锻压体也同样利用扫描电子显微镜进行观察,结果如图4(a)所示,可观察到更粗大的超过 $10\mu\text{m}$ 的块状的析出相6。进而,对于所述析出相6,也观察到基于EDS的元素映射,结果如图4(b)所示,确认到Cr局部存在。

[0126] [具有体心立方结构的BCC相的相分率]

[0127] 各样品的具有体心立方结构的相的相分率(以下称为BCC相比率)通过利用实施了镜面研磨的XY面的EBSD测定(日本电子制造,JSM7900F)而获取相位图(Phase map)来进行评价,所述相位图针对以 $400\mu\text{m} \times 400\mu\text{m}$ 的区域为对象并将步长尺寸作为 $1\mu\text{m}$ 而获得的各点,以菊池图形为基础,判定属于BCC(体心立方结构)、FCC(面心立方结构)中的哪一个。将其示于图5(a)(b)(c)。在相当于造型体A的图5(a)中,仅包含Ni基的母相(FCC相),在母相中未观察到Cr偏析,且未检测到BCC相。在相当于造型体B的图5(b)中,仅检测到极少量的BCC相,但未检测到 $10\mu\text{m}$ 以上的BCC相的区域。认为其原因在于,由于通过SLM法进行造型,而针对每一层铺满了的粉末进行急冷凝固,可缩短BCC相形成的超过 300°C 的保持时间。另一方面,在相当于锻压体的图5(c)中检测出大于 $10\mu\text{m}$ 的BCC相,其形态与在图4(a)(b)中观察到的Cr局部存在的析出相6一致。

[0128] 接着,算出测定点的比例作为BCC相比率,所述测定点是在由所述EBSD获得的相位图中判定为BCC相的测定点。将结果示于表2。

[0129] 另外,虽非直接测定BCC相比率的方法,但使用与EBSD相同的样品,通过XRD(理学(RIGAKU)制造智慧实验室(Smart Lab))而获取衍射光谱,例如计算相对于图6所示的FCC相以及BCC相中相互不重复的峰值即FCC相起因的FCC(200)峰值强度($2\theta = 50^\circ \sim 51^\circ$)而言的BCC相起因的BCC(200)峰值强度($2\theta = 64^\circ \sim 65^\circ$)的强度比,由此也可评价BCC相比率。将所

述结果在表2中显示为BCC峰值强度比。

[0130] [机械特性]

[0131] 关于机械特性,进行拉伸试验以及维氏硬度试验。其中,在室温(22°C)以及高温(700°C)下依据ASTM规格(ASTM E8以及ASTM E21)测定拉伸特性。拉伸方向在造型体A、造型体2中设为XY面内方向,在轧制体中设为轧制面内方向。另外,维氏硬度HV设为依据日本工业标准(Japanese Industrial Standards, JIS)规格(JIS Z 2244)进行的、在载荷0.5kg、保持时间10s下的测定值。

[0132] 在表2中示出各机械特性以及作为微细组织的特性即单元组织的有无、及通过所述EBSD测定求出的BCC相比率、及通过所述XRD测定求出的(200)峰值强度比。

[0133] 由表2可知,造型体A获得超过锻压体的耐力以及硬度。认为其因素在于,造型体A通过层叠造型法而制作,由此具有单元状组织,以及通过SLM法而针对每一层粉末骤冷凝固时在凝固组织中导入了位错。

[0134] 另外,可知造型体A的高温拉伸强度比锻压材的高温拉伸强度高。另一方面,可知造型体A的高温拉伸强度比室温下的拉伸强度低。认为其因素在于,由于造型体A暴露于高温拉伸试验时的700°C的高温环境,而推进高密度地包含于单元状组织中的位错的消失、以及在高温下促进位错的运动。然而,即使暴露于高温环境,位错也不会完全消失,因此认为造型体A的高温拉伸强度比锻压体的高温拉伸强度高。

[0135] 另外,根据造型体B的结果,确认到通过实施固溶热处理,单元状组织消失,可在不大幅增加BCC相比率的情况下调整硬度(降低硬度)。

[0136] 另外,根据图2,在造型体A的单元状组织中包含高密度的位错。即,由于为相同组成且仅位错密度高的造型体A的硬度比造型体B高,因此认为位错密度与这些机械特性存在相关关系。

[0137] [表2]

	0.2%耐力(室温)	拉伸强度(室温)	伸长率(室温)	0.2%耐力(700°C)	拉伸强度(700°C)	伸长率(700°C)	硬度	单元组织	BCC相比率(EBSD)	BCC峰值强度比(XRD)
	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)	(MPa)	(%)	(HV0.5)	有无	(%)	(%)
[0138] 造型体A	608	788	38	390	523	8	261	有	0	0
造型体B	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	183	无	0.2	0.1
锻压体	410	810	35	270	430	50	217	无	2.5	4.7

[0139] N/A:无测定数据

[0140] [耐腐蚀性]

[0141] 接着,使用造型体A以及锻压体进行耐腐蚀性的评价。

[0142] 关于耐腐蚀性的评价,使用1000号研磨纸对造型体A的XY面以及锻压体的轧制面进行研磨后,在3种腐蚀溶液(2%盐酸水溶液(沸腾)、10%硫酸水溶液(沸腾)、3%氟酸-17%硝酸水溶液(60°C))的各自的腐蚀溶液中浸渍24小时,求出腐蚀速度(mm/year)。

[0143] [表3]

腐蚀溶液	腐蚀速度 (mm/year)	
	造型体 A	锻压体
2%盐酸水溶液 (沸腾)	0.03	78.9
10%硫酸水溶液 (沸腾)	0.05	0.05
3%氟酸-17%硝酸水溶液 (60°C)	0.08	0.09

[0144] 如表3所示,造型体A特别是在浸渍于2%盐酸水溶液(沸腾)中显示出比锻压体低得多的腐蚀速度。图7中示出在2%盐酸水溶液(沸腾)中的浸渍试验后的造型体A(图7(a))、锻压体(图7(b))的组织外观。对于图7(b)的锻压体,除了晶界部之外,还确认到与在图4所观察到的析出相6相当的优先腐蚀部7。在造型体A中未观察到此种优先腐蚀部7。所述差异推测是由表2所示的BCC相比率的差,即BCC相的析出量的差异所致,从而显示出本发明中的层叠造型体的优越性。Ni-Cr系合金不可说原本便对氯的耐腐蚀性高,但可以说即使是相同的化学组成,由于是抑制了Cr偏析的层叠造型体,因此耐腐蚀性提高。

[0145] 将以上的评价结果总结如下。

[0146] (1) 机械特性

[0147] 与锻压体相比,层叠造型体的耐力以及硬度提高。

[0148] 如表2所示,根据本实施例的层叠造型体(造型体A),可确认到在未实施热处理的状态下,在室温下兼具500MPa以上的耐力、700MPa以上的拉伸强度、在700°C下兼具300MPa以上的耐力、500MPa以上的拉伸强度、以及240HV 0.5以上的维氏硬度。

[0149] 另外,在进行了固溶热处理的层叠造型体(造型体B)中,可抑制BCC相比率,在不使BCC相大幅析出的情况下调整维氏硬度。

[0150] (2) 耐腐蚀性

[0151] 本实施例的层叠造型体的耐腐蚀性优于相同化学组成的锻压体。

[0152] 符号的说明

[0153] 1:层叠方向

[0154] 2:柱状的晶粒(柱状晶)

[0155] 3:柱状单元组织

[0156] 4:柱状单元边界

[0157] 5:黑色条纹

[0158] 6:析出相

[0159] 7:优先腐蚀部

[0160] 虚线ab:STEM观察位置

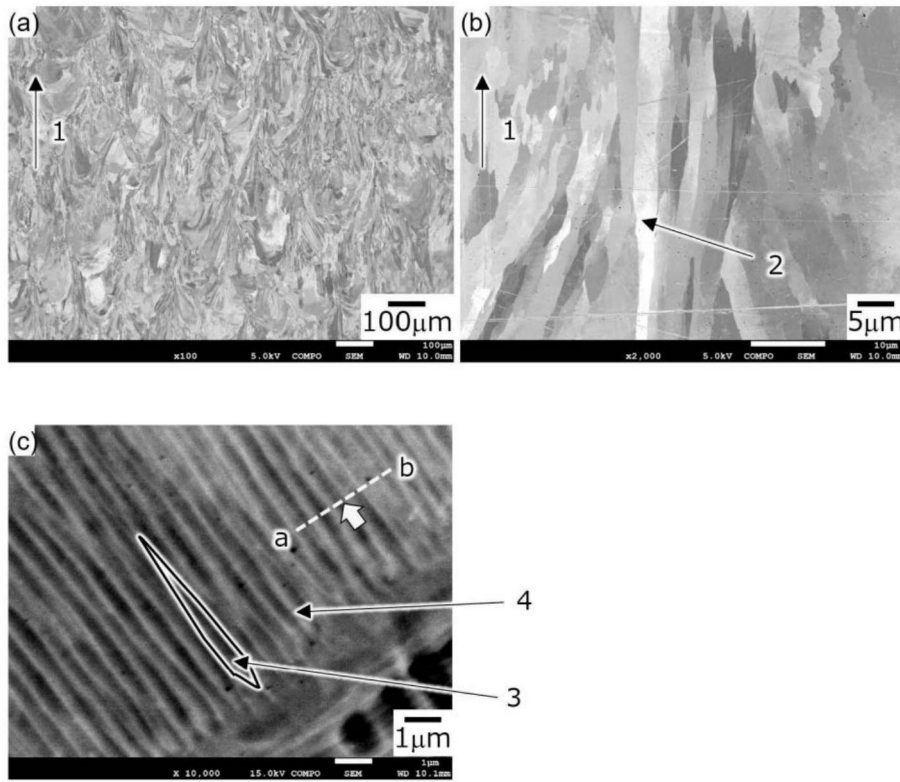


图1

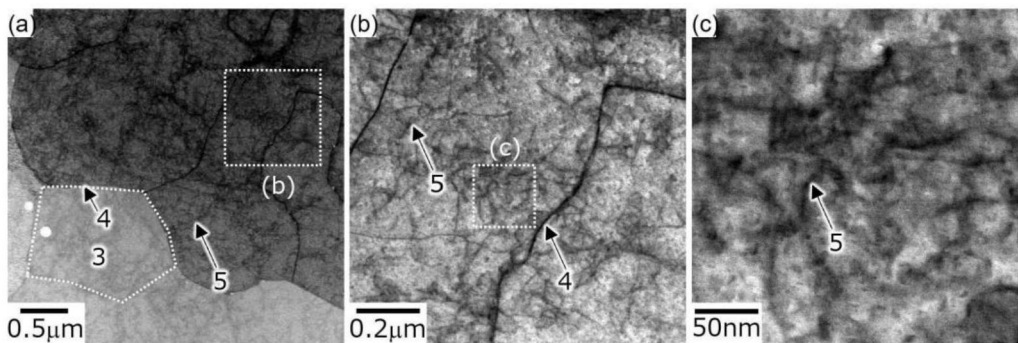


图2

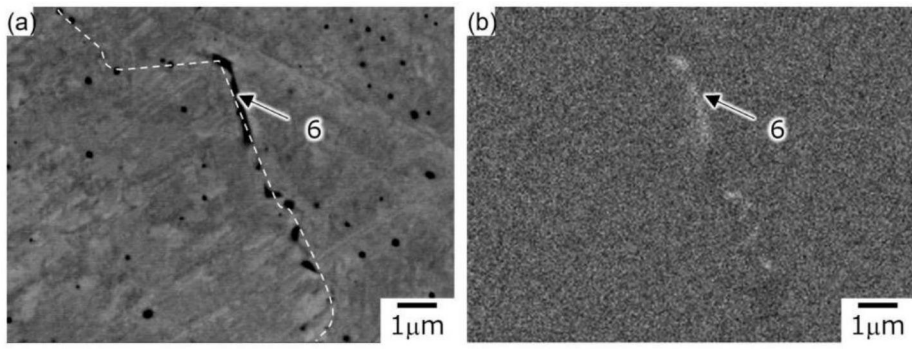


图3

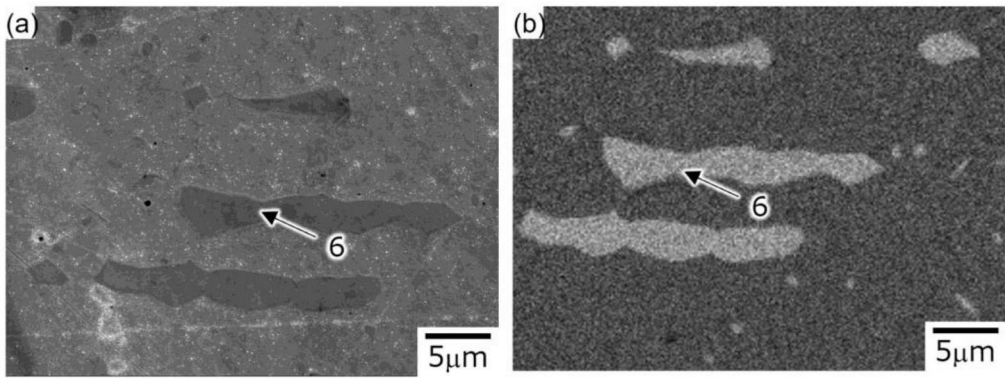


图4

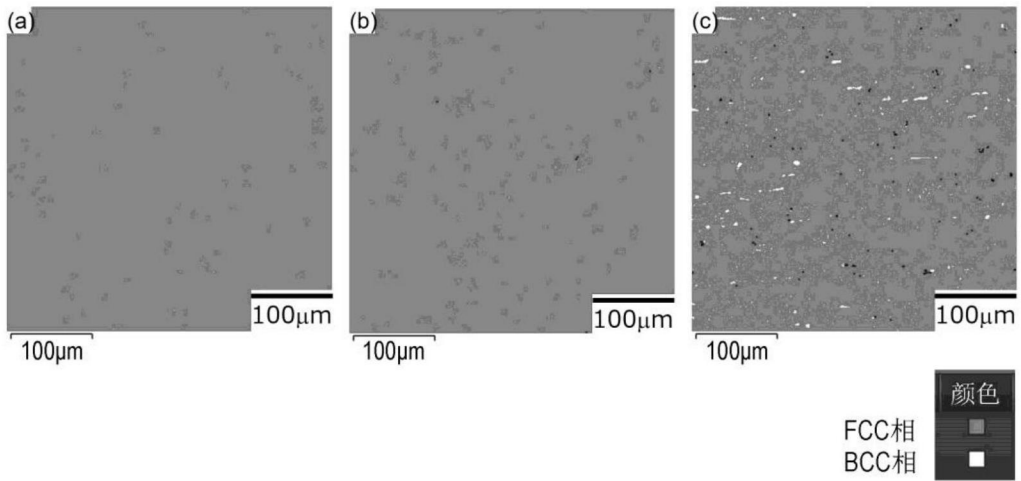


图5

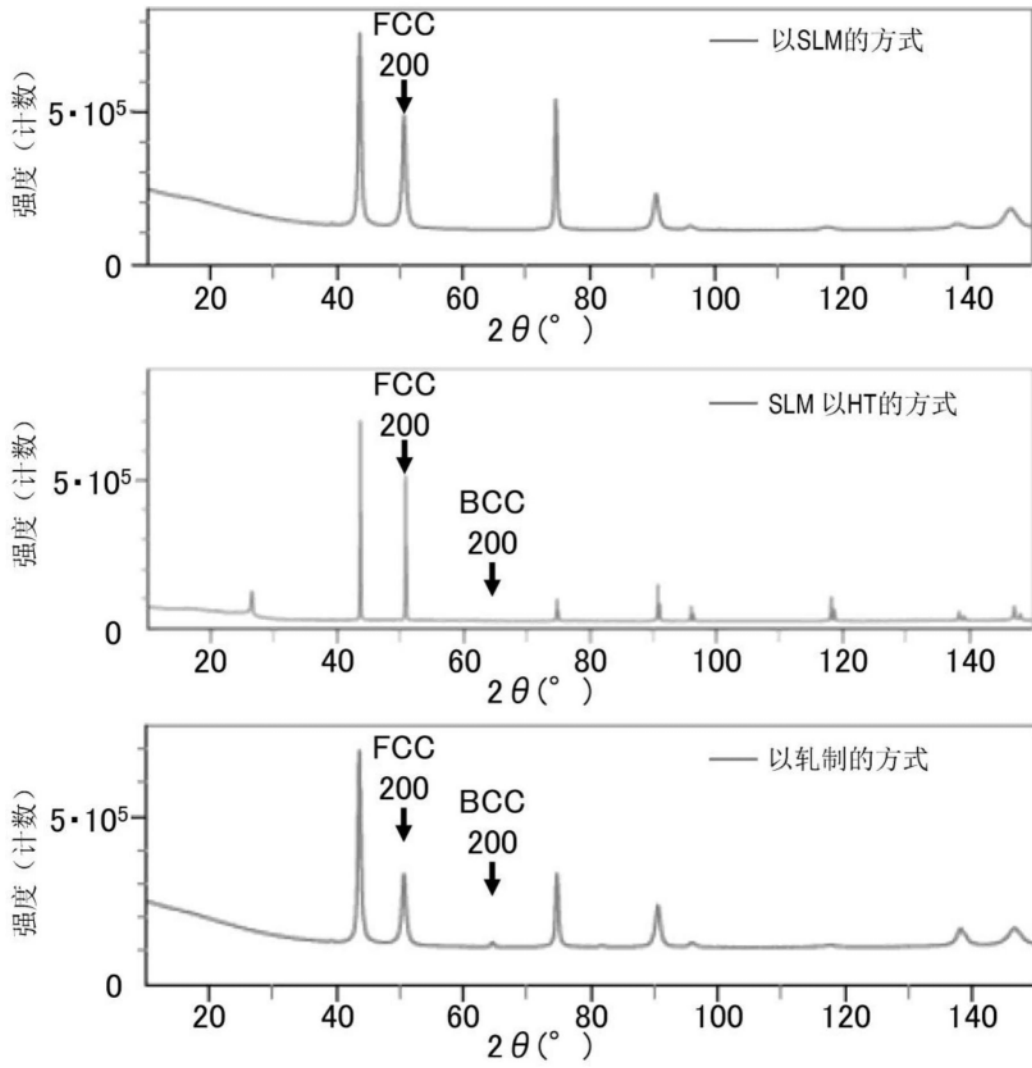


图6

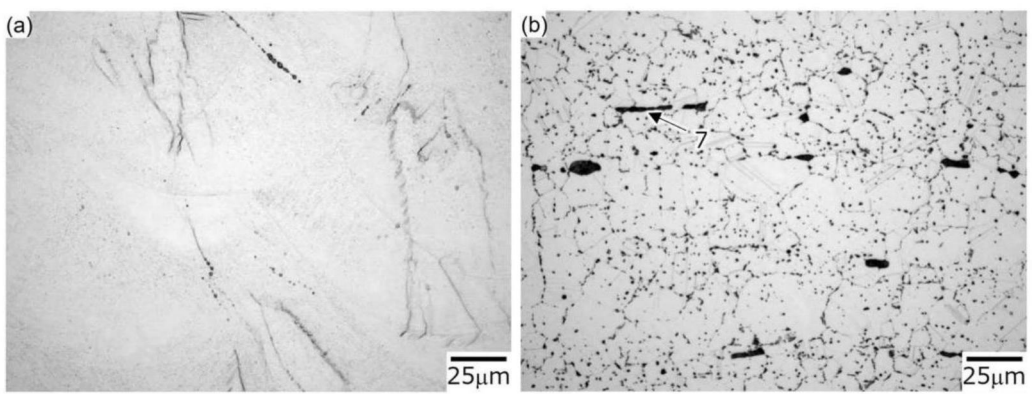


图7