

明 細 書

発明の名称：コバルト基合金製造物

技術分野

[0001] 本発明は、機械的特性に優れたコバルト基合金材に関し、特に、積層造形法を利用したコバルト基合金製造物に関するものである。

背景技術

[0002] コバルト (Co) 基合金材は、ニッケル (Ni) 基合金材とともに代表的な耐熱合金材料であり、超合金とも称されて高温部材（高温環境下で使用される部材、例えば、ガスタービンや蒸気タービンの部材）に広く用いられている。Co基合金材は、Ni基合金材と比べて材料コストは高いものの耐食性や耐摩耗性が優れており、固溶強化し易いことから、タービン静翼やタービン燃焼器部材などとして用いられてきた。

[0003] 耐熱合金材料において、現在までに行われてきた種々の合金組成の改良および製造プロセスの改良によって、Ni基合金材では、 γ' 相（例えば $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 相）の析出による強化が開発され現在主流になっている。一方、Co基合金材においては、Ni基合金材の γ' 相のような機械的特性向上に大きく寄与する金属間化合物相が析出しづらいことから、炭化物相による析出強化が研究されてきた。

[0004] 例えば、特許文献1（特開昭61-243143）には、結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であるコバルト基合金の基地に、粒径が 0.5 から $10\mu\text{m}$ である塊状及び粒状の炭化物を析出させてなることを特徴とするCo基超塑性合金が開示されている。また、前記コバルト基合金は、重量比でC： $0.15\sim 1\%$ 、Cr： $15\sim 40\%$ 、W及び又はMo： $3\sim 15\%$ 、B： 1% 以下、Ni： $0\sim 20\%$ 、Nb： $0\sim 1.0\%$ 、Zr： $0\sim 1.0\%$ 、Ta： $0\sim 1.0\%$ 、Ti： $0\sim 3\%$ 、Al： $0\sim 3\%$ 、及び残部Coからなること、が開示されている。特許文献1によると、低い温度領域（例えば、 950°C ）でも超塑性を示して 70% 以上の伸び率を有し、かつ鍛造加工等の塑性加工により複雑形状物を作製しえるCo基超塑性合金を提供できる、とされている。

- [0005] 特許文献2（特開平7-179967）には、重量％にて、Cr：21～29%、Mo：15～24%、B：0.5～2%、Si：0.1%以上で0.5%未満、C：1%を越えて2%以下、Fe：2%以下、Ni：2%以下及び残部実質的にCoからなる、耐食性、耐摩耗性及び高温強度にすぐれるCo基合金が開示されている。特許文献2によると、当該Co基合金は、Co、Cr、Mo、Siの4元系合金相にモリブデン硼化物及びクロム炭化物が比較的微細に分散した複合組織を有し、良好な耐食性及び耐摩耗性、並びに高い強度を備える、とされている。
- [0006] ところで、近年、複雑形状を有する最終製品をニアネットシェイプで製造する技術として、積層造形法（Additive Manufacturing、AM法）などの三次元造形技術（いわゆる3Dプリンティング）が注目され、該三次元造形技術を耐熱合金部材へ適用する研究開発が活発に行われている。
- [0007] 例えば、特許文献3（特表2016-535169）には、以下のステップを含む層形成方法：a）20%未満の空隙率を有する粉体状または懸濁液状の顆粒状複合材料の原料を供給するステップ、b）前記複合材料の第一部分を、目標物表面に堆積するステップ、c）前記第一部分の前記複合材料にエネルギーを供給して、前記第一部分の前記複合材料を焼結、融合または融解して第一層を形成するステップ、d）前記第一層の上に前記複合材料の第二部分を堆積するステップ、e）前記第二部分の前記複合材料にエネルギーを供給して、前記第二部分の前記複合材料を焼結、融合または融解して第二層を形成するステップ、であり、前記エネルギーがレーザにより供給される方法、が開示されている。
- [0008] 特許文献3（特表2016-535169）によると、選択的レーザ融解法（SLM法）または直接金属レーザ融解法（DMLM法）は、一般に、1種の材料（純チタンやTi-6Al-4Vのような単一合金）に対し有益とのことである。対照的に、複数材料、合金、または合金とプラスチック、セラミック、ポリマー、炭化物、ガラスなどのその他材料の組み合わせの場合は、選択的レーザ焼結法（SLS法）または直接金属レーザ焼結法（DMLS法）を適用するのが一般的とのことである。なお、焼結は、融解とは別の技術概念であり、焼結プロセスは、材料

粉末を完全には融解しないが、該粉末が分子レベルで共に融合することができる点まで加熱するプロセスとのことである。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開昭61-243143号公報

特許文献2：特開平7-179967号公報

特許文献3：特表2016-535169号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 3Dプリンティングによる合金部材の製造は、タービン翼のような複雑形状を有する部材であっても直接的に造形できることから、製造ワークタイムの短縮や製造歩留まりの向上の観点（すなわち、製造コストの低減の観点）で大変魅力的な技術である。

[0011] 特許文献1～2に記載されたようなCo基合金材は、それら以前のCo基合金材に比して高い機械的特性を有すると考えられるが、近年の析出強化Ni基合金材と比較すると、残念ながら十分な機械的特性を有しているとは言えない。そのため、現在のところ、高温部材用途の積層造形体（AM体）の研究は、析出強化Ni基合金材を対象としているものが多い。

[0012] しかしながら、析出強化Ni基合金のAM体では、機械的特性の要となる γ' 相の生成が阻害されたり製造物中に内部欠陥を生じさせたりする不具合が発生し易く、結果として期待される機械的特性が十分に得られないという問題が生じている。これは、高温部材として利用される現在の析出強化Ni基合金材は、高真空中での溶解・ castingプロセスを前提として最適化されているため、AM法用の合金粉末を用意する段階やAM法の段階において、 γ' 相を構成するAl成分およびTi成分の酸化や窒化が起り易いためと考えられている。

[0013] 一方、特許文献1～2に記載されたようなCo基合金材は、Ni基合金材の γ' 相のような金属間化合物相の析出を前提としないことから、酸化し易いAl

やTiを多く含有させておらず、大気中での溶解・鋳造プロセスが利用可能である。そのため、AM法用の合金粉末の作製やAM体の作製に有利であると考えられる。また、Co基合金材は、Ni基合金材と同等以上の耐食性や耐摩耗性を有する利点がある。

[0014] しかしながら、前述したように、従来のCo基合金材は、 γ' 相析出強化Ni基合金材に比して機械的特性が低いという弱点を有する。言い換えると、 γ' 相析出強化Ni基合金材と同等以上の機械的特性（例えば、温度900°C、応力98 MPaの条件下でクリープ試験を行ったときのクリープ破断時間が1100時間以上）を達成することができれば、Co基合金AM体は、大変魅力的な高温部材となりうる。

[0015] 本発明は、上記のような課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、析出強化Ni基合金材と同等以上の機械的特性を有するCo基合金製造物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0016] (I) 本発明の一態様は、Co基合金からなる製造物であって、前記Co基合金は、
0.08質量%以上0.25質量%以下の炭素 (C) と、
0.1質量%以下のホウ素 (B) と、
10質量%以上30質量%以下のクロム (Cr) とを含み、
鉄 (Fe) を5質量%以下でニッケル (Ni) を30質量%以下で含み、前記Feおよび前記Niの合計が30質量%以下であり、
タングステン (W) および／またはモリブデン (Mo) を含み、前記Wおよび前記Moの合計が5質量%以上12質量%以下であり、
0.5質量%以下のケイ素 (Si) と、
0.5質量%以下のマンガン (Mn) と、
0.003質量%以上0.04質量%以下の窒素 (N) とを含み、
WおよびMo以外の遷移金属で原子半径が130 pm超のM成分を0.5質量%以上2質量%以下で含み、

残部がCoと不純物とからなり、
前記不純物は、
0.5質量%以下のアルミニウム (Al) と、
0.04質量%以下の酸素 (O) とを含む、化学組成を有し、
前記製造物は、母相結晶の多結晶体であり、
前記多結晶体の結晶粒内には、平均サイズが $0.13\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下で前記M成分が境界領域に偏析している偏析セルが形成している、
ことを特徴とするCo基合金製造物を提供するものである。

[0017] 本発明は、上記のCo基合金製造物 (I) において、以下のような改良や変更を加えることができる。

(i) 前記M成分は、単純立方晶系のMC型炭化物相を形成しうる成分であり、
前記製造物は、前記偏析セルの前記境界領域上に前記MC型炭化物相の粒子が析出している。

(ii) 前記化学組成の前記M成分は、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、ハフニウム (Hf)、バナジウム (V)、ニオブ (Nb) およびタンタル (Ta) のうちの1種以上である。

(iii) 前記化学組成の前記M成分は、
前記Tiを含む場合、該Tiは0.01質量%以上1質量%以下であり、
前記Zrを含む場合、該Zrは0.05質量%以上1.5質量%以下であり、
前記Hfを含む場合、該Hfは0.01質量%以上0.5質量%以下であり、
前記Vを含む場合、該Vは0.01質量%以上0.5質量%以下であり、
前記Nbを含む場合、該Nbは0.02質量%以上1質量%以下であり、
前記Taを含む場合、該Taは0.05質量%以上1.5質量%以下である。

(iv) 前記化学組成の前記M成分は、前記Zrを必須とする。

(v) 前記製造物は、温度 850°C 、応力180 MPaの条件下でクリープ試験を行った場合のクリープ破断時間が1500時間以上である。

(vi) 前記製造物は、高温部材である。

(vii) 前記高温部材は、タービン静翼、タービン動翼、タービン燃焼器ノズ

ルまたは熱交換器である。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、析出強化Ni基合金材と同等以上の機械的特性を有するCo基合金製造物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明に係るCo基合金製造物の製造方法の工程例を示すフロー図である。

[図2]本発明のCo基合金製造物の微細組織の一例を示す走査型電子顕微鏡（SEM）観察像である。

[図3]本発明のCo基合金製造物の微細組織の他の一例を示すSEM観察像である。

[図4]本発明に係るCo基合金製造物の一例であり、高温部材としてのタービン静翼を示す斜視模式図である。

[図5]本発明に係るCo基合金製造物を装備するガスタービンの一例を示す断面模式図である。

[図6]本発明に係るCo基合金製造物の一例であり、高温部材としての熱交換器を示す斜視模式図である。

[図7]選択的レーザ溶融工程におけるSLM条件例であり、合金粉末床の厚さと局所入熱量との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0020] [本発明の基本思想]

前述したように、Co基合金材では、遷移金属の炭化物相の析出による強化が種々研究開発されてきた。析出する炭化物相としては、例えば、MC型、 M_2C 型、 M_3C 型、 M_6C 型、 M_7C 型、および $M_{23}C_6$ 型の炭化物相が挙げられる。

[0021] 従来のCo基合金材では、当該炭化物相の粒子は、合金鑄造の際の最終凝固部（例えば、母相のデンドライト境界や結晶粒界）に沿って析出することが多い。例えば、Co基合金の普通鑄造材では、通常、デンドライト境界の平均間隔や平均結晶粒径が $10^1 \sim 10^2 \mu m$ オーダーになるため、炭化物相粒子の平均間

隔も $10^1 \sim 10^2 \mu\text{m}$ オーダーになる。また、レーザ溶接などの凝固速度が比較的速いプロセスであっても、凝固部における炭化物相粒子の平均間隔は $5 \mu\text{m}$ 程度である。

[0022] 合金における析出強化は、析出物同士の平均間隔に反比例することが一般的に知られており、析出強化が有効になるのは、析出物同士の平均間隔が $2 \mu\text{m}$ 程度以下の場合と言われている。しかしながら、上述した従来技術では、析出物同士の平均間隔がそのレベルに達しておらず、十分な析出強化の作用効果が得られない。言い換えると、従来技術では、合金強化に寄与する炭化物相粒子を微細分散析出させることが難しかった。これが、析出強化Ni基合金材に比して、Co基合金材は機械的特性が不十分と言われてきた主な要因である。

[0023] 本発明者等は、Co基合金材において、析出強化に寄与する炭化物相粒子を母相結晶粒内に分散析出させることができれば、Co基合金材の機械的特性を飛躍的に向上させることができると考えた。また、Co基合金材が元々有する良好な耐食性や耐摩耗性と併せると、析出強化Ni基合金材を凌駕する耐熱合金材を提供できると考えた。

[0024] そのようなCo基合金材を得るための合金組成および製造方法について鋭意研究した。研究の初期には、Co基合金母相への固溶性が高く偏析しづらい金属元素の炭化物を生成させた方が、母相結晶粒内に分散析出させ易く有効であろうと考えたが、残念ながら、Cr炭化物相(Cr_{23}C_6 相)の析出はCo基合金の強化にあまり寄与するものではなかった。そこで、逆転の発想として、Co基合金を凝固させた際に偏析し易い金属元素の炭化物を形成することを考え、Co基合金を構成する金属元素の原子半径に着目した。

[0025] 例えば、特許文献1のCo基合金では、金属元素として、Co(原子半径: 125 pm)、Cr(原子半径: 128 pm)、Ni(原子半径: 124 pm)、W(原子半径: 139 pm)、Mo(原子半径: 139 pm)、Nb(原子半径: 146 pm)、Zr(原子半径: 160 pm)、Ta(原子半径: 146 pm)、Ti(原子半径: 147 pm)、Al(原子半径: 143 pm)が含まれている。特許文献1のCo基合金は、70質量%超がCo

、Cr、Niからなることから、大部分の構成原子の原子半径は130 pm以下と言える。言い換えると、原子半径が130 pm超であるW、Mo、Nb、Zr、Ta、Ti、Alは、Co基合金を凝固させた際に偏析し易いのではないかと考えた。そして、Alを除くこれら遷移金属の炭化物相を母相結晶粒内に分散析出させる方法の研究を進めた。

[0026] その結果、合金組成を最適化するとともに、AM法（特に、選択的レーザ溶融法）を利用した製造において、局所溶融・急速凝固のための入熱量を所定の範囲に制御することにより、Co基合金材（AM体）の母相結晶粒内に、特定成分（合金強化に寄与する炭化物相を形成する成分）が偏析した微小サイズの偏析セルが形成されることを見出した。また、偏析セルの境界領域上の一部に、析出強化炭化物相の粒子が析出する場合があることを見出した。本発明は、当該知見に基づいて完成されたものである。

[0027] 以下、図面を参照しながら、本発明に係る実施形態を製造手順に沿って説明する。ただし、本発明はここで取り上げた実施形態に限定されることなく、発明の技術的思想を逸脱しない範囲で、公知技術と適宜組み合わせたり公知技術に基づいて改良したりすることが可能である。

[0028] [Co基合金製造物の製造方法]

図1は、本発明に係るCo基合金製造物の製造方法の工程例を示すフロー図である。図1に示したように、本発明に係るCo基合金製造物の製造方法は、概略的に、Co基合金粉末を用意する合金粉末用意工程（S1）と、用意したCo基合金粉末を用いて所望形状の製造物を形成する選択的レーザ溶融工程（S2）と、を有する。当該製造物に対して、残留内部ひずみを緩和するための内部ひずみ緩和アニール工程（S3）を更に有してもよい。

[0029] また、工程S2や工程S3で得られた製造物に対して、必要に応じて耐食性被覆層を形成する工程や表面仕上げ工程（図1に図示せず）を更に行ってもよい。

[0030] 以下、各工程をより詳細に説明する。

[0031] （合金粉末用意工程）

本工程S1は、所定の化学組成を有するCo基合金粉末を用意する工程である。該化学組成は、0.08質量%以上0.25質量%以下のCと、0.1質量%以下のBと、10質量%以上30質量%以下のCrとを含み、Feを5質量%以下でNiを30質量%以下で含み、FeおよびNiの合計が30質量%以下であり、Wおよび／またはMoを含み、WおよびMoの合計が5質量%以上12質量%以下であり、0.5質量%以下のSiと、0.5質量%以下のMnと、0.003質量%以上0.04質量%以下のNとを含み、WおよびMo以外の遷移金属で原子半径が130 pm超のM成分を0.5質量%以上2質量%以下で含み、残部がCoと不純物とからなることが好ましい。不純物としては、0.5質量%以下のAlと、0.04質量%以下のOとを含んでもよい。

[0032] C : 0.08質量%以上0.25質量%以下

C成分は、析出強化相となる単純立方晶系のMC型炭化物相 (Ti、Zr、Hf、V、Nbおよび／またはTaの炭化物相、以下、析出強化炭化物相と称する場合がある) を構成する重要な成分である。C成分の含有率は、0.08質量%以上0.25質量%以下が好ましく、0.1質量%以上0.2質量%以下がより好ましく、0.12質量%以上0.18質量%以下が更に好ましい。C含有率が0.08質量%未満になると、析出強化炭化物相の析出量が不足し、機械的特性向上の作用効果が十分に得られない。一方、C含有率が0.25質量%超になると、MC型炭化物相以外の炭化物相が過剰析出したり、過度に硬化したりすることで、合金材の延性或るが低下する。

[0033] B : 0.1質量%以下

B成分は、結晶粒界の接合性の向上 (いわゆる粒界強化) に寄与する成分である。B成分は必須成分ではないが、含有させる場合、0.1質量%以下が好ましく、0.005質量%以上0.05質量%以下がより好ましい。B含有率が0.1質量%超になると、AM体形成時に割れ (例えば、凝固割れ) が発生し易くなる。

[0034] Cr : 10質量%以上30質量%以下

Cr成分は、耐食性或る耐酸化性の向上に寄与する成分である。Cr成分の含有率は、10質量%以上30質量%以下が好ましく、15質量%以上27質量%以下がより好ましい。Co基合金製造物の最表面に耐食性被覆層を別途設けるような

場合は、Cr成分の含有率は、10質量%以上18質量%以下が更に好ましい。Cr含有率が10質量%未満になると、作用効果（耐食性や耐酸化性の向上）が十分に得られない。一方、Cr含有率が30質量%超になると、脆性の σ 相が生成したりCr炭化物相が過剰生成したりして機械的特性（靱性、延性、強さ）が低下する。なお、本発明においては、Cr炭化物相の生成自体を拒否する（好ましくないものとする）ものではない。

[0035] Ni : 30質量%以下

Ni成分は、Co成分と類似した特性を有しかつCoに比して安価なことから、Co成分の一部を置き換えるかたちで含有させることができる成分である。Ni成分は必須成分ではないが、含有させる場合、30質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、5質量%以上15質量%以下が更に好ましい。Ni含有率が30質量%超になると、Co基合金の特徴である耐摩耗性や局所応力への耐性が低下する。これは、Coの積層欠陥エネルギーとNiのそれとの差異に起因すると考えられる。

[0036] Fe : 5質量%以下

Fe成分は、Niよりもはるかに安価でありかつNi成分と類似した性状を有することから、Ni成分の一部を置き換えるかたちで含有させることができる成分である。すなわち、FeおよびNiの合計含有率は30質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、5質量%以上15質量%以下が更に好ましい。Fe成分は必須成分ではないが、含有させる場合、Ni含有率よりも少ない範囲で5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましい。Fe含有率が5質量%超になると、耐食性や機械的特性の低下要因になる。

[0037] Wおよび／またはMo : 合計5質量%以上12質量%以下

W成分およびMo成分は、母相の固溶強化に寄与する成分である。W成分および／またはMo成分（W成分およびMo成分の1種以上）の合計含有率は、5質量%以上12質量%以下が好ましく、7質量%以上10質量%以下がより好ましい。W成分とMo成分との合計含有率が5質量%未満になると、母相の固溶強化が不十分になる。一方、W成分とMo成分との合計含有率が12質量%超になると、脆

性の σ 相が生成し易くなって機械的特性（靱性、延性）が低下する。

[0038] Re : 2質量%以下

Re成分は、母相の固溶強化に寄与すると共に、耐食性の向上に寄与する成分である。Re成分は必須成分ではないが、含有させる場合、W成分またはMo成分の一部を置き換えるかたちで2質量%以下が好ましく、0.5質量%以上1.5質量%以下がより好ましい。Re含有率が2質量%超になると、Re成分の作用効果が飽和するのに加えて、材料コストの増加がデメリットになる。

[0039] WおよびMo以外の遷移金属で原子半径が130 pm超のM成分 : 合計0.5質量%以上2質量%以下

WおよびMo以外の遷移金属で原子半径が130 pm超のM成分で、単純立方晶系のMC型炭化物相を形成しうる成分として、Ti成分、Zr成分、Hf成分、V成分、Nb成分およびTa成分が挙げられる。そして、MC型炭化物相は析出強化炭化物相になりえる。言い換えると、Ti、Zr、Hf、V、NbおよびTa成分の1種以上を含むことが好ましく、その合計含有率は、0.5質量%以上2質量%以下が好ましく、0.5質量%以上1.8質量%以下がより好ましい。合計含有率が0.5質量%未満になると、析出強化炭化物相の析出量が不足し、機械的特性向上の作用効果が十分に得られない。一方、当該合計含有率が2質量%超になると、析出強化炭化物相粒子が粗大化したり脆性相（例えば σ 相）の生成を促進したり析出強化に寄与しない酸化物相粒子を生成したりして機械的特性が低下する。

[0040] より具体的には、Tiを含有させる場合の含有率は、0.01質量%以上1質量%以下が好ましく、0.05質量%以上0.8質量%以下がより好ましい。

[0041] Zrを含有させる場合の含有率は、0.05質量%以上1.5質量%以下が好ましく、0.1質量%以上1.2質量%以下がより好ましい。なお、機械的強度の観点からは、Zr成分を必須成分とすることが更に好ましい。

[0042] Hfを含有させる場合の含有率は、0.01質量%以上0.5質量%以下が好ましく、0.02質量%以上0.1質量%以下がより好ましい。

[0043] Vを含有させる場合の含有率は、0.01質量%以上0.5質量%以下が好ましく

、0.02質量%以上0.1質量%以下がより好ましい。

[0044] Nbを含有させる場合の含有率は、0.02質量%以上1質量%以下が好ましく、0.05質量%以上0.8質量%以下がより好ましい。

[0045] Taを含有させる場合の含有率は、0.05質量%以上1.5質量%以下が好ましく、0.1質量%以上1.2質量%以下がより好ましい。

[0046] Si : 0.5質量%以下

Si成分は、脱酸素の役割を担って機械的特性の向上に寄与する成分である。Si成分は必須成分ではないが、含有させる場合、0.5質量%以下が好ましく、0.01質量%以上0.3質量%以下がより好ましい。Si含有率が0.5質量%超になると、酸化物（例えばSiO₂）の粗大粒子を形成して機械的特性の低下要因になる。

[0047] Mn : 0.5質量%以下

Mn成分は、脱酸素・脱硫の役割を担って機械的特性の向上や耐腐食性の向上に寄与する成分である。Mn成分は必須成分ではないが、含有させる場合、0.5質量%以下が好ましく、0.01質量%以上0.3質量%以下がより好ましい。Mn含有率が0.5質量%超になると、硫化物（例えばMnS）の粗大粒子を形成して機械的特性や耐食性の低下要因になる。

[0048] N : 0.003質量%以上0.04質量%以下

N成分は、析出強化炭化物相の安定生成に寄与する成分である。N成分の含有率は、0.003質量%以上0.04質量%以下が好ましく、0.005質量%以上0.03質量%以下がより好ましく、0.007質量%以上0.025質量%以下が更に好ましい。N含有率が0.003質量%未満になると、N成分の作用効果が十分に得られない。一方、N含有率が0.04質量%超になると、窒化物（例えばCr窒化物）の粗大粒子を形成して機械的特性の低下要因になる。

[0049] 残部 : Co成分 + 不純物

Co成分は、本合金の主要成分の一つであり、最大含有率の成分である。前述したように、Co基合金材は、Ni基合金材と同等以上の耐食性や耐摩耗性を有する利点がある。

- [0050] Al成分は、本合金の不純物の一つであり、意図的に含有させる成分ではない。ただし、0.5質量%以下のAl含有率であれば、Co基合金製造物の機械的特性に大きな悪影響を及ぼさないことから許容される。Al含有率が0.5質量%超になると、酸化物や窒化物（例えば Al_2O_3 や AlN ）の粗大粒子を形成して機械的特性の低下要因になる。
- [0051] O成分も、本合金の不純物の一つであり、意図的に含有させる成分ではない。ただし、0.04質量%以下のO含有率であれば、Co基合金製造物の機械的特性に大きな悪影響を及ぼさないことから許容される。O含有率が0.04質量%超になると、各種酸化物（例えば、Ti酸化物、Zr酸化物、Al酸化物、Fe酸化物、Si酸化物）の粗大粒子を形成して機械的特性の低下要因になる。
- [0052] 本工程S1において、Co基合金粉末を用意する方法・手法に特段の限定はなく、従前の方法・手法を利用できる。例えば、所望の化学組成となるように原料を混合・溶解・鑄造して母合金塊（マスターインゴット）を作製する母合金塊作製工程（S1a）と、該母合金塊から合金粉末を形成するアトマイズ工程（S1b）とを行えばよい。また、アトマイズ方法にも特段の限定はなく、従前の方法・手法を利用できる。例えば、高純度・球形状粒子が得られるガスアトマイズ法や遠心力アトマイズ法を好ましく用いることができる。
- [0053] 合金粉末の粒径は、次工程の選択的レーザ溶融工程S2におけるハンドリング性や合金粉末床の充填性の観点から、 $5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上 $70\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。合金粉末の粒径が $5\mu\text{m}$ 未満になると、次工程S2において合金粉末の流動性が低下し（合金粉末床の形成性が低下し）、AM体の形状精度が低下する要因となる。一方、合金粉末の粒径が $100\mu\text{m}$ 超になると、次工程S2において合金粉末床の局所溶融・急速凝固の制御が難しくなり、合金粉末の溶融が不十分になったりAM体の表面粗さが増加したりする要因となる。
- [0054] 上記のことから、合金粉末の粒径を $5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の範囲に分級する合金粉末分級工程（S1c）を行うことは、好ましい。なお、本発明においては、アトマイズ工程S1bで作製した合金粉末の粒径分布を測定した結果、所

望の範囲内にあることを確認した場合も、本素工程S1cを行ったものと見なす。

[0055] (選択的レーザ溶融工程)

本工程S2は、用意したCo基合金粉末を用いて選択的レーザ溶融（SLM）法により所望形状のAM体を形成する工程である。具体的には、Co基合金粉末を敷き詰めて所定厚さの合金粉末床を用意する合金粉末床用意素工程（S2a）と、合金粉末床の所定の領域にレーザ光を照射して該領域のCo基合金粉末を局所溶融・急速凝固させるレーザ溶融凝固素工程（S2b）と、を繰り返してAM体を形成する工程である。

[0056] 本工程S2においては、最終的なCo基合金製造物で望ましい微細組織（母相結晶粒内にMC型炭化物相を形成する成分が境界領域に偏析した偏析セルが形成している微細組織、および／または母相結晶粒内に析出強化炭化物相粒子が分散析出した微細組織）を得るために、該製造物の前駆体となるAM体の微細組織を制御する。そして、該AM体の微細組織を制御するために、合金粉末床の局所溶融・急速凝固を制御する。

[0057] より具体的には、合金粉末床の厚さ h （単位： μm ）とレーザ光の出力 P （単位： W ）とレーザ光の走査速度 S （単位： mm/s ）との関係において、「 $15 < h < 150$ 」かつ「 $67(P/S) - 3.5 < h < 2222(P/S) + 13$ 」を満たすように、合金粉末床の厚さ h とレーザ光出力 P とレーザ光走査速度 S とを制御することが好ましい。当該制御条件を外れると、望ましい微細組織を有するAM体を得られない。

[0058] なお、レーザ光の出力 P およびレーザ光の走査速度 S は、基本的にレーザ装置の構成に依存するが、例えば「 $10 \leq P \leq 1000$ 」および「 $10 \leq S \leq 7000$ 」の範囲内で選定すればよい。

[0059] (内部ひずみ緩和アニール工程)

前述したように、SLM工程S2で得られた製造物に対して、内部ひずみ緩和アニール工程S3を行ってもよい。内部ひずみ緩和アニールとしては、例えば、 400°C 以上 600°C 未満の熱処理を好適に利用できる。本工程S3は必須の工程では

ないが、本工程を行うことにより、SLM工程S2の急速凝固の際に生じる可能性のある製造物の残留内部ひずみを緩和することができ、合金製造物の使用時における望まない変形を防止することができる。

[0060] [Co基合金製造物]

図2は、本発明のCo基合金製造物の微細組織の一例を示す走査型電子顕微鏡（SEM）観察像である。図3は、本発明のCo基合金製造物の微細組織の他の一例を示すSEM観察像である。図2、3に示したように、SLM工程S2で得られるCo基合金製造物は、今までに見たことのないような極めて特異的な微細組織を有している。

[0061] 該製造物は、母相結晶の多結晶体であり、該多結晶体の結晶粒内には、平均サイズが $0.13\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下の偏析セルが形成している。偏析セルの平均サイズは、機械的強度の観点から $0.15\mu\text{m}$ 以上 $1.5\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。偏析セルの境界領域上の一部に、炭化物相粒子が析出する場合があることが確認される。また、数多くの実験から、母相結晶の平均結晶粒径は $5\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下が好ましいと確認された。

[0062] なお、本発明において、偏析セルのサイズは、基本的に長径と短径との平均と定義するが、長径と短径とのアスペクト比が3以上の場合は、短径の2倍を採用するものとする。

[0063] 走査型透過電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分光法（STEM-EDX）を用いて、さらに詳細に微細組織観察を行ったところ、当該偏析セルは、微小セル間の境界領域（偏析セルの外周領域、細胞壁のような領域）にMC型炭化物相を形成するM成分（Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、C）が偏析していることが確認された。また、偏析セルの境界領域上に析出した粒子は、MC型炭化物相の粒子であることが確認された。

[0064] なお、本発明のCo基合金製造物は、当然のことながら、母相結晶粒の粒界上にもM成分の偏析やMC型炭化物相粒子の析出がある。

[0065] 図4は、本発明に係るCo基合金製造物の一例であり、高温部材としてのタービン静翼を示す斜視模式図である。図4に示したように、タービン静翼100

は、概略的に、内輪側エンドウォール101と翼部102と外輪側エンドウォール103とから構成される。翼部の内部には、しばしば冷却構造が形成される。このように、タービン静翼100は非常に複雑な形状・構造を有することから、ニアネットシェイプで形成されるAM体を基にした合金製造物の技術的意義は大きい。

[0066] なお、例えば、出力30 MW級の発電用ガスタービンの場合、タービン静翼の翼部の長さ（両エンドウォールの間の距離）は170 mm程度である。また、本発明のCo基合金製造物は、当然のことながら、タービン動翼として用いてもよい。

[0067] 図5は、本発明に係るCo基合金製造物を装備するガスタービンの一例を示す断面模式図である。図5に示したように、ガスタービン200は、概略的に、吸気を圧縮する圧縮機部210と燃料の燃焼ガスをタービン翼に吹き付けて回転動力を得るタービン部220とから構成される。本発明の高温部材は、タービン部220内のタービンノズル221やタービン静翼100として好適に用いることができる。本発明の高温部材は、ガスタービン用途に限定されるものではなく、他のタービン用途（例えば、蒸気タービン用途）であってもよいし、他の機械／装置における高温環境下で使用される部材であってもよい。

[0068] 図6は、本発明に係るCo基合金製造物の一例であり、高温部材としての熱交換器を示す斜視模式図である。図6に示した熱交換器300は、プレートフィン型熱交換器の例であり、基本的にセパレート層301とフィン層302とが交互に積層された構造を有している。フィン層302の流路幅方向の両端は、サイドバー部303で封じられている。隣接するフィン層302に高温流体と低温流体とを交互に流通させることにより、高温流体と低温流体との間で熱交換がなされる。

[0069] 本発明に係る熱交換器300は、従来の熱交換器における構成部品（例えば、セパレートプレート、コルゲートフィン、サイドバー）をろう付け接合や溶接接合することなしに一体形成されることから、従来の熱交換器よりも耐熱化や軽量化することができる。また、流路表面に適切な凹凸形状を形成する

ことにより、流体を乱流化して熱伝達効率を向上させることができる。熱伝達効率の向上は、熱交換器の小型化につながる。

実施例

[0070] 以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0071] [実験 1]

(合金粉末IA-1～IA-7およびCA-1～CA-5の用意)

表 1 に示す化学組成を有するCo基合金粉末を用意した(合金粉末用意工程S1)。具体的には、まず、原料を混合した後、真空高周波誘導溶解法により溶解・鑄造して母合金塊(質量: 約2 kg)を作製する母合金塊作製素工程S1aを行った。次に、該母合金塊を再溶解して、アルゴンガス雰囲気中のガスアトマイズ法により合金粉末を形成するアトマイズ素工程S1bを行った。

[0072] 次に、得られた各合金粉末に対して、合金粉末の粒径を制御するための合金粉末分級素工程S1cを行って粉末粒径を5～25 μm の範囲に分級した。

[0073]

[0074] 表 1 に示したように、発明合金粉末IA-1～IA-7は、本発明の規定を満たす化学組成を有する合金粉末である。一方、比較合金粉末CA-1は、C含有率とCr含有率とが本発明の規定を外れている。比較合金粉末CA-2は、C含有率とNi含有率と「Ti+Zr+Hf+V+Nb+Ta」の合計含有率とが本発明の規定を外れている。比較合金粉末CA-3は、C含有率とN含有率と「Ti+Zr+Hf+V+Nb+Ta」の合計含有率とが本発明の規定を外れている。比較合金粉末CA-4は、「Ti+Zr+Hf+V+Nb+Ta」の合計含有率が本発明の規定を外れている。比較合金粉末CA-5は、W含有率と「Ti+Zr+Hf+V+Nb+Ta」の合計含有率とが本発明の規定を外れている。

[0075] [実験 2]

(選択的レーザ溶融工程におけるSLM条件の検討)

実験 1 で用意したIA-4の合金粉末を用いてSLM法によりAM体（直径8 mm×長さ10 mm）を形成した（選択的レーザ溶融工程S2）。SLM条件は、レーザ光の出力Pを85 Wとし、合金粉末床の厚さhおよびレーザ光の走査速度S（mm/s）を種々変更することによって局所入熱量P/S（単位：W・s/mm=J/mm）を制御した。局所入熱量の制御は、冷却速度の制御に相当する。

[0076] 上記で作製した各AM体に対して、微細組織観察を行って偏析セルの平均サイズを測定した。微細組織観察はSEMにより行った。また、得られたSEM観察像に対して画像処理ソフトウェア（ImageJ、米国National Institutes of Health（NIH）開発のパブリックドメインソフトウェア）を用いた画像解析により、偏析セルの平均サイズを測定した。

[0077] 図 7 は、選択的レーザ溶融工程S2におけるSLM条件例であり、合金粉末床の厚さと局所入熱量との関係を示すグラフである。図 7 において、形成したAM体の微細組織観察の結果、偏析セルの平均サイズが0.15～1.5 μmの範囲にあるものを「合格」と判定して図中に「○」で示し、それ以外のものを「不合格」と判定して図中に「×」で示した。

[0078] 実験 2 の結果から、選択的レーザ溶融工程S2におけるSLM条件は、合金粉末床の厚さh（単位：μm）とレーザ光の出力P（単位：W）とレーザ光の走査速

度 S （単位：mm/s）との関係が「 $15 < h < 150$ 」かつ「 $67(P/S) - 3.5 < h < 222(P/S) + 13$ 」を満たすように制御することが好ましいことが確認される。

すなわち、ハッチングの領域が合格判定の領域である。

[0079] [実験3]

（IA-1～IA-7粉末を用いた合金製造物IAP-1-1～IAP-7-1、およびCA-1～CA-5粉末を用いた合金製造物CAP-1-1～CAP-5-1の作製）

実験1で用意したIA-1～IA-7およびCA-1～CA-5の合金粉末を用いて、SLM法によりAM体（直径10 mm×長さ50 mm）を形成した（選択的レーザ溶融工程S2）。SLM条件は、合金粉末床の厚さ h を100 μm とし、レーザ光の出力 P を100 Wとし、レーザ光の走査速度 S （mm/s）を制御することによって局所入熱量 P/S （単位： $\text{W} \cdot \text{s}/\text{mm} = \text{J}/\text{mm}$ ）を制御して、実験2の合格条件を満たすように調整した。

[0080] 上記で作製した各AM体に対して、500℃で4時間保持する熱処理を行って（内部ひずみ緩和アニール工程S3）、IA-1～IA-7粉末を用いたCo基合金製造物IAP-1-1～IAP-7-1、およびCA-1～CA-5粉末を用いたCo基合金製造物CAP-1-1～CAP-5-1を作製した。

[0081] （微細組織観察および機械的特性試験）

上記で作製したCo基合金製造物IAP-1-1～IAP-7-1およびCAP-1-1～CAP-5-1から、微細組織観察用および機械的特性試験用の試験片をそれぞれ採取し、微細組織観察および機械的特性試験を行った。

[0082] 微細組織観察は、実験2と同様のSEM観察およびSEM観察像に対する画像解析を行って、母相結晶粒内での偏析セルの平均サイズを調査した。

[0083] 機械的特性試験としては、温度850℃、応力180 MPaの条件下でクリープ試験を行い、クリープ破断時間を測定した。本発明が対象とする高温部材に対する要求特性から、クリープ破断時間が1500時間以上を「合格」と判定し、1500時間未満を「不合格」と判定した。このクリープ特性は、Ni基合金材と同等以上のクリープ特性と言える。また、本発明のCo基合金製造物の一部に対して、温度800℃での引張試験を行い、高温引張強さを測定した。400 MPa以

上であれば、十分に高い高温引張強さと言える。実験3の結果を表2に示す。

[0084] [表2]

表2 合金製造物IAP-1-1～IAP-7-1 およびCAP-1-1～CAP-5-1の測定・試験結果

合金製造物	合金粉末	偏析セルの 平均サイズ (μm)	クリープ試験	800°C引張強さ (MPa)
IAP-1-1	IA-1	0.55	合格	500
IAP-2-1	IA-2	0.45	合格	518
IAP-3-1	IA-3	1.5	合格	未測定
IAP-4-1	IA-4	0.65	合格	498
IAP-5-1	IA-5	0.55	合格	503
IAP-6-1	IA-6	0.15	合格	未測定
IAP-7-1	IA-7	0.80	合格	未測定
CAP-1-1	CA-1	0.55	不合格	未測定
CAP-2-1	CA-2	28	不合格	未測定
CAP-3-1	CA-3	25	不合格	未測定
CAP-4-1	CA-4	120 [*]	不合格	未測定
CAP-5-1	CA-5	100 [*]	不合格	未測定

*) ポスト偏析セルが形成されなかったので母相結晶粒の平均結晶粒径を記載

[0085] 表2に示したように、本発明に係る合金製造物IAP-1-1～IAP-7-1は、母相結晶粒内に偏析セルが形成されており、その平均サイズが0.15～1.5 μm の範囲にあることが確認された。また、偏析セルの境界領域上の一部には、MC型炭化物相と思われる粒子が分散析出していた。これらの試料は、全てで機械的特性が合格であることが確認された。

[0086] 一方、合金製造物CAP-1-1～CAP-3-1では、偏析セルが形成されているが、全ての試料でクリープ試験が不合格であった。個別に見ると、CAP-1-1は、C含有率とCr含有率とが過多であることから、Cr炭化物粒子が過剰析出していたことに起因すると考えられる。CAP-2-1は、C含有率と「Ti+Zr+Hf+V+Nb+Ta」の合計含有率とが過多であることから、偏析セル同士が合体・粗大化

した結果、偏析セルの平均サイズが過大化したことに起因すると考えられる。CAP-3-1は、C含有率が過多でありN含有率と「Ti+Zr+Hf+V+Nb+Ta」の合計含有率とが過少であることから、Cr炭化物粒子が過剰析出していたと共に、偏析セルの平均サイズが過大化したことに起因すると考えられる。CAP-1-1およびCAP-3-1の結果から、Cr炭化物粒子が過剰析出したり、偏析セルの平均サイズが過大化したりすると、機械的特性が要求レベルを確保できないことが確認される。

[0087] また、CAP-4-1およびCAP-5-1は、「Ti+Zr+Hf+V+Nb+Ta」の合計含有率が過少であることから（ほとんど含まれていないことから）、選択的レーザー溶融工程S2を経てもAM体の母相結晶内に偏析セルと見なせる微細組織が観察されなかった。すなわち、母相結晶粒内に偏析セルやMC型炭化物相粒子が分散析出しなかったことに起因して機械的特性が不合格であったと考えられる。

[0088] 実験3の結果から、Co基合金製造物の出発粉末として、本発明で規定した化学組成を有するIA-1～IA-7が好ましいことが確認された。また、本発明のCo基合金製造物は、母相結晶粒内に適切な平均サイズの偏析セルを形成することにより、Ni基合金材と同等以上のクリープ特性を達成できることが確認された。さらに、本発明のCo基合金製造物は、非常に高い高温引張強さを示すことも確認された。

[0089] 偏析セルの形成により、Co基合金製造物の機械的強度が向上した理由としては、例えば、次のようなモデルが考えられる。偏析セルの境界領域（セル壁）は、前述したように、MC型炭化物相を形成するM成分が偏析した領域であり、母相となるCo、Cr、Ni成分よりも原子半径が大きい元素が偏析した領域である。偏析セルの内部と壁とで原子半径に明確な差異があることから、偏析セルのセル壁（境界領域）は、結晶の変形に伴う転位の移動に対するピンニングサイトになり得ると考えられる。これが、機械的強度の向上に寄与していると考えられる。

[0090] 上述した実施形態や実験例は、本発明の理解を助けるために説明したもの

であり、本発明は、記載した具体的な構成のみに限定されるものではない。例えば、実施形態の構成の一部を当業者の技術常識の構成に置き換えることが可能であり、また、実施形態の構成に当業者の技術常識の構成を加えることも可能である。すなわち、本発明は、本明細書の実施形態や実験例の構成の一部について、発明の技術的思想を逸脱しない範囲で、削除・他の構成に置換・他の構成の追加をすることが可能である。

符号の説明

[0091] 100…タービン静翼、101…内輪側エンドウォール、102…翼部、103…外輪側エンドウォール、200…ガスタービン、210…圧縮機部、220…タービン部、221…タービンノズル、300…熱交換器、301…セパレート層、302…フィン層、303…サイドバー部。

請求の範囲

- [請求項1] コバルト基合金からなる製造物であって、
前記コバルト基合金は、
0.08質量%以上0.25質量%以下の炭素と、
0.1質量%以下のホウ素と、
10質量%以上30質量%以下のクロムとを含み、
鉄を5質量%以下でニッケルを30質量%以下で含み、前記鉄および前記ニッケルの合計が30質量%以下であり、
タングステンおよび／またはモリブデンを含み、前記タングステンおよび前記モリブデンの合計が5質量%以上12質量%以下であり、
0.5質量%以下のケイ素と、
0.5質量%以下のマンガンと、
0.003質量%以上0.03質量%以下の窒素とを含み、
タングステンおよびモリブデン以外の遷移金属で原子半径が130 pm超のM成分を0.5質量%以上2質量%以下で含み、
残部がコバルトと不純物とからなり、
前記不純物は、
0.5質量%以下のアルミニウムと、
0.04質量%以下の酸素とを含む、化学組成を有し、
前記製造物は、母相結晶の多結晶体であり、
前記多結晶体の結晶粒内には、平均サイズが0.13 μm 以上2 μm 以下で前記M成分が境界領域に偏析している偏析セルが形成している、
ことを特徴とするコバルト基合金製造物。
- [請求項2] 請求項1に記載のコバルト基合金製造物において、
前記M成分は、単純立方晶系のMC型炭化物相を形成しうる成分であり、
、
前記製造物は、前記偏析セルの前記境界領域上に前記MC型炭化物相の粒子が析出している、

ことを特徴とするコバルト基合金製造物。

[請求項3] 請求項1又は請求項2に記載のコバルト基合金製造物において、
前記化学組成の前記M成分は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、
バナジウム、ニオブおよびタンタルのうちの1種以上である、
ことを特徴とするコバルト基合金製造物。

[請求項4] 請求項3に記載のコバルト基合金製造物において、
前記化学組成の前記M成分は、
前記チタンを含む場合、該チタンは0.01質量%以上1質量%以下であり、
前記ジルコニウムを含む場合、該ジルコニウムは0.05質量%以上1.5
質量%以下であり、
前記ハフニウムを含む場合、該ハフニウムは0.01質量%以上0.5質量
%以下であり、
前記バナジウムを含む場合、該バナジウムは0.01質量%以上0.5質量
%以下であり、
前記ニオブを含む場合、該ニオブは0.02質量%以上1質量%以下であり、
前記タンタルを含む場合、該タンタルは0.05質量%以上1.5質量%以下
である、
ことを特徴とするコバルト基合金製造物。

[請求項5] 請求項3又は請求項4に記載のコバルト基合金製造物において、
前記化学組成の前記M成分は、
前記ジルコニウムを必須とすることを特徴とするコバルト基合金製造
物。

[請求項6] 請求項1乃至請求項5のいずれか一項に記載のコバルト基合金製造
物において、
前記製造物は、温度850℃、応力180 MPaの条件下でクリープ試験を行
った場合のクリープ破断時間が1500時間以上であることを特徴とする

コバルト基合金製造物。

[請求項7] 請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか一項に記載のコバルト基合金製造物において、
前記製造物は、高温部材であることを特徴とするコバルト基合金製造物。

[請求項8] 請求項 7 に記載のコバルト基合金製造物において、
前記高温部材は、タービン静翼、タービン動翼、タービン燃焼器ノズルまたは熱交換器であることを特徴とするコバルト基合金製造物。