

明 細 書

発明の名称：

積層造形用Ni基耐食合金粉末、この粉末を用いた積層造形品の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、例えば、湿潤腐食環境等の腐食環境下で用いられる部材、さらにはHCl、Cl₂、HF、F₂、NF₃、ClF₃およびHBrなどの強い腐食性を有するハロゲン系ガスを扱う半導体製造装置における、これらのガスが直接接触する部材等に係り、その部材を積層造形するために必要となる積層造形用Ni基耐食合金粉末およびこの粉末を用いた積層造形品の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 一般に、化学プラント、製薬製造、半導体プロセス等において用いられる部材は、腐食環境に耐える耐食性が要求される。このうち特に過酷な腐食環境をもたらす、HCl、Cl₂、HF、F₂、NF₃、ClF₃およびHBrなどのハロゲン系ガスの需要の多くは、半導体製造プロセスガスとしてであり、そのためには超高純度化されたものが使用される。半導体の微細化及び3D化などの高精細化が進むに従い、腐食性ガスによる金属部材の腐食に起因したパーティクルの許容サイズが小さくなり、装置部材や配管部材を構成する金属材料の耐食性の要求が厳しくなっている。そのため、従来のSUS316Lから、Niの含有量が最も多く、CrやMoを15質量%程度以上含むことにより、より耐食性の優れた、いわゆるNi基耐食合金へと材料のアップグレードが図られている。

[0003] 例えば、特許文献1に示されるように、半導体製造装置における超高純度ガス制御用耐食性バルブのベローズ部材として、質量%（以下、%は質量%を示す。）で、Ni：50%以上、Cr：14.5～16.5%、Mo：15.0～17.0%、W：3.0～4.5%、Fe：4.0～7.0%、低炭素、低シリコンからなるNi基合金、あるいは、Ni：50%以上、Cr

: 20.0~22.5%、Mo: 12.5~14.5%、W: 2.5~3.5%、Fe: 2.0~6.0%、低炭素、低シリコンからなるNi基合金を使用することが提案されている。

[0004] また、同じく半導体製造プロセス用超高純度ガス製造装置および半導体製造装置に使用される超高純度ガス制御用バルブのベローズ部材として、UNS N06625（インコネル625（登録商標）に相当。）として知られるNi基合金（Ni: 58%以上、Cr: 20~23%、Fe: 5.0%以下、Mo: 8.0~10.0%、Nb(+Ta): 3.15~4.15%、低炭素、低シリコンからなるNi基合金）、UNS N10276（ハステロイC276（登録商標）に相当）として知られるNi基合金（Ni: 50%以上、Cr: 14.5~16.5%、Mo: 15.0~17.0%、W: 3.0~4.5%、Fe: 4.0~7.0%、低炭素、低シリコンからなるNi基合金）、さらに、UNS N06022（ハステロイC22（登録商標）に相当）として知られるNi基合金（Ni: 50%以上、Cr: 20~22.5%、Mo: 12.5~14.5%、W: 2.5~3.5%、Fe: 2.0~6.0%、低炭素、低シリコンからなるNi基合金）などのNi基合金が提案されている。

なお、前記Ni合金の合金種別を表す「UNS」は、ASEHS-1086とASTMDS-566に規定された「Unified Numbering System」のことであり、前記N06625、N10276、N06022、（後記する）N07718等はこれに登録された合金固有の番号である。

[0005] また、特許文献2には、HCl、HF、HBrなどの強い腐食性を有するハロゲン化合物ガス、さらに塩素、フッ素、臭素などのハロゲンガスなどを充填し貯蔵および運搬するためのボンベに取り付けるバルブを製造するための部材として、Cr: 14.5~24%、Mo: 12~23%、Fe: 0.01~6%、Mg: 0.001~0.05%、N: 0.001~0.04%、Mn: 0.05~0.5%、Si: 0.01~0.1%、Al: 0.01

～0.5、Ti：0.001～0.5%、Cu：0.01～1.8%、V：0.01～0.5%、B：5～50ppmを含有し、あるいは、さらに、Ta：1%超～3.4%、W：2～5%、Co：0.01～5%を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、前記不可避不純物として含まれるC、SおよびPをC：0.05%未満、S：0.01%未満およびP：0.01%未満に調整した成分組成を有し、耐食性及び型鍛造性に優れたNi基耐食合金が提案されている。そして、このNi基耐食合金に型鍛造を行うことにより、型鍛造による割れ発生がなく、最小限の最終仕上げ機械加工を行うだけで、寸法精度の優れたハロゲンガスおよびハロゲン化合物ガス充填用ボンベのバルブを作製し得ると記載されている。

[0006] ただ、上述の従来技術におけるNi基合金は、鍛造品や圧延板を素材に機械加工や溶接等を施すことにより所定の形状の部材に成形しているが、機械加工、溶接等によって、部材に精度高く複雑形状を付与することは困難である。

しかし、近年、3Dプリンタと呼ばれる付加製造（Additive Manufacturing）の技術が進歩し、板や棒、パイプのような素形材の機械加工では、形状付与が困難あるいは不可能な複雑形状の付与が可能になってきている。

そして、精度の必要な比較的小型品の製作に際しては、付加製造に適用する原料として、金属粉末も採用されている。

[0007] 付加製造のうち金属粉末を用いて金属層を積層する積層造形法としては、金属粉末層を形成する工程と、金属粉末層の所定の領域にレーザ又は電子ビームを照射して領域内の金属粉末を溶融凝固させる工程を交互に繰り返す方法（粉末床溶融結合方式、PBF：Powder Bed Fusion）と、レーザ又は電子ビームを移動させる方向の前方位置に金属粉末を連続的に噴射し、供給された金属粉末にレーザ又は電子ビームを照射して溶融凝固させる方法（指向性エネルギー堆積方式、DED：Directed Energy Deposition）が主流である。また、上記レーザ又は電子ビームとしては、選択的レーザ溶融法（SLM

: Selective Laser Melting)、電子ビーム溶解法 (EBM: Electron Beam Melting) などが用いられている。また、レーザとして、例えば、ファイバーレーザ等を使用することができる。

- [0008] また、付加製造に用いられる金属粉末としては、例えば、特許文献3に示されるようなUNS N07718 (インコネル718 (登録商標) に相当) として知られるNi基超耐熱合金 (公称組成は、Ni-19%Cr-3%Mo-5%(Nb+Ta)-0.9%Ti-0.5%Al-19%Fe) に相当する組成からなるNi基超耐熱合金粉末が、既に適用されており、主として、耐熱性が要求される航空機用の複雑形状の部材の製作に供されている。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1: 特公平7-47989号公報
特許文献2: 特開2010-1558号公報
特許文献3: 米国特許第3046108号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 半導体製造技術においてプロセスガスとして使用されるハロゲン系ガスは、超高純度化されたものが使用されているが、半導体チップの配線幅が微細になるに従い、コンタミの管理が格段に厳しく問われるようになった。また、化学プラントや製薬装置などは、ハロゲン系ガスほどではないが全般的に厳しい腐食性環境にあり、使用される流体は塩素イオンを含むことが多く、高濃度の塩素イオンに対する耐食性が望まれている。
- [0011] さらに、これらを構成する部材・部品の設計が複雑さを増し、特に外表面側の形状のみならず、直接ガスに接する内面側の形状付与も要求されるようになってきている。そのため、型鍛造や機械加工では製作可能な範囲を超えた要求がもたらされている。

上述のように、超耐熱合金の分野では複雑形状の部材の作製のために付加製造が適用されつつあるものの、過酷な腐食環境下に耐える耐食合金を上述の付加製造で製造する方法、およびそれを高品質で実現するために好適な粉末は提供されていなかった。すなわち、耐食性に優れ、且つ、欠陥が少なく複雑形状の付与が可能となる積層造形に適したNi基耐食合金粉末が強く求められると共に、このNi基耐食合金粉末を用いた半導体製造装置用部材などの積層造形品の開発が強く要望されている。

[0012] そこで、本発明の目的は、厳しい腐食環境（例えば、塩素を含む湿潤環境または半導体プロセスガス環境）での耐食性に優れ、且つ、積層造形時の欠陥率を低減できる積層造形用Ni基耐食合金粉末、及びこの粉末を用いた積層造形品の製造方法を提供することである

課題を解決するための手段

[0013] 本発明の積層造形用Ni基耐食合金粉末は、質量%で、Cr：14.5～24.5%，Mo：12.0～23.0%，Fe：0.01～7.00%，Co：0.001～2.500%，Mg：0.010%以下，N：0.040%以下，Mn：0.001～0.50%，Si：0.001～0.200%，Al：0超～0.50%，Ti：0.001～0.500%，Cu：0.250%以下，V：0.001～0.300%，B：0.0001～0.0050%，Zr：0.0001～0.0200%，O：0.0010～0.0300%を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、前記不可避不純物として含まれるC、SおよびPが、それぞれC：0.05%未満、S：0.01%未満およびP：0.01%未満とした成分組成を有するNi基金の粉末からなり、レーザ回折法によって求められる、粒子径と小粒子径側からの体積積算との関係を示す積算分布曲線において、前記粉末の積算頻度10体積%に対応する粒子径d₁₀が15μm以上100μm以下、前記粉末の積算頻度50体積%に対応する粒子径d₅₀が30μm以上250μm以下、前記粉末の積算頻度90体積%に対応する粒子径d₉₀が50μm以上480μm以下、とした積層造形用Ni基耐食合金粉末である。

この積層造形用Ni基耐食合金粉末は $(d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ で表される均一度が1.5以下であることが良い。

また、前記成分組成には必要に応じて、Ta: 2.5%以下、W: 5.0%以下のいずれかをさらに含有しても良い。好ましくはTa: 1.0超~2.5%、W: 2.0~5.0%である。

[0014] 本発明は、上記積層造形用Ni基耐食合金粉末を原料粉末として用いて積層造形を行う金属積層造形品の製造方法である。積層造形品が半導体製造装置用部材であることは好ましい。また、このときの積層造形法が電子ビームを用いた粉末床溶融結合方式あるいは指向性エネルギー堆積方式であることは好ましい。

発明の効果

[0015] 本発明の積層造形用Ni基耐食合金粉末は、欠陥発生が極めて少なく、積層造形時の敷詰め性や搬送性に優れており、積層造形性に優れている。さらに、積層造形によって製作した積層造形品（例えば、半導体製造装置用部材・部品（以下、単に、「半導体製造装置用部材」という）等）は、少なくとも湿潤環境下において耐食性に優れ、さらには Cl_2 、HBr、 NF_3 等の半導体プロセスガス環境下においても、優れた耐食性を示すものである。

また、この積層造形用Ni基耐食合金粉末を用いた積層造形により半導体製造装置用部材を製作した場合には、欠陥が少なく、かつ、高耐食性の積層造形品からなる半導体製造装置用部材を製作し得るため、半導体製造装置用部材のデザインの自由度が格段に増し、半導体製造装置の高度化を実現できるようになり、産業上、優れた効果がもたらされる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]粉末床溶融結合方式（Powder Bed Fusion法）として知られている積層造形装置の概略図を示す。

[図2]指向性エネルギー堆積方式（Directed energy deposition法）として知られている積層造形装置の概略図を示す。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の一実施形態について説明する。まず、本発明の積層造形用Ni基耐食合金粉末（以下、単にNi基耐食合金粉末とすることがある。）の成分組成の限定理由について詳述し、その後、粒度分布と粉末粒径について説明する。

[0018] [Cr：14.5%～24.5%（%は質量%である、以下同様。）]

Crは、腐食環境における耐食性向上に効果がある。例えば、積層造形品として半導体製造装置用部材として用いられたとすると、HCl、Cl₂、HF、F₂、NF₃、ClF₃およびHBrなどのハロゲン系ガスに対して、耐食性を向上させる効果がある。特に、半導体製造装置部材が、開放時に一旦外気に触れた際に、金属表面に大気起源の水分が吸着し、吸着した水分とハロゲン系プロセスガスが水和し、電気化学的腐食が発生する。水和した酸に対して、Crは特に比較的濃度が希薄な領域でその耐食性を発揮する。その場合、Crは14.5%以上含有することが必要であるが、24.5%を超えて含有するとMoとの組み合わせにおいて、積層造形時に相安定性を損ない単一相維持が困難となり、粗大なμ相を形成してしまい耐食性劣化をもたらす。そのため、その含有量を14.5%～24.5%とした。

好ましいCrの上限は、22.5%であり、さらに好ましくは20.5%である。また、好ましいCrの下限は、15.0%であり、さらに好ましくは18.0%である。

上記Cr量の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。また、以下では記載を省略するが、以下に記載する夫々の元素においても上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

[0019] [Mo：12.0%～23.0%]

Moは、Crと同様に、腐食環境における耐食性向上に効果がある。即ち、HCl、Cl₂、HF、F₂、NF₃、ClF₃およびHBrなどのハロゲン系ガスに対して、耐食性を向上させる効果がある。特に、半導体製造装置部材が、開放時に一旦外気に触れた際に、金属表面に大気起源の水分が吸着し、吸着した水分とハロゲン系プロセスガスが水和し、電気化学的腐食が発生

する。水和した酸に対して、Moは特に中～高濃度領域でその耐食性を発揮する。その場合、Moは12.0%以上含有することが必要であるが、23.0%を超えて含有すると、Moは高温における酸化性が劣るため、ガスアトマイズ法等によって粉末を製造する際に、個々の粉末表面に形成される酸化膜が厚くなる。その粉末を用いて製造された積層造形品には酸化物起因の欠陥が顕在化してくるため好ましくない。そのため、その含有量を12.0%～23.0%とした。

好ましいMoの上限は、20.5%であり、さらに好ましくは19.5%である。また、好ましいMoの下限は、14.0%であり、さらに好ましくは16.0%である。

[0020] [Fe: 0.01%～7.00%、Co: 0.001%～2.500%]

FeおよびCoは、Niよりも融点が高く、溶湯粘度を高める効果がある。粉末の製造は、例えば、雰囲気ガス中、溶湯を噴霧状に吹いて急冷させることで得られる。FeおよびCoを添加することにより、粉末を製造する際に、粒径制御が容易になるとともに、積層造形が困難となりやすい微粉（粒径5 μ m未満）の生成を抑制できる。その場合、Feは0.01%以上含有することが必要であるが、7.00%を超えて含有すると水和した酸に対して耐食性劣化をもたらすので、その含有量を0.01%～7.00%とした。

好ましいFeの上限は、5.50%であり、さらに好ましくは1.00%である。また、好ましいFeの下限は、0.05%であり、さらに好ましくは0.10%である。

同様に、Coは0.001%以上含有することが必要であるが、2.500%を超えて含有すると、積層造形時における粉末の凝固の際のミクロレベルでの引け巣に起因した欠陥が顕在化してくるので好ましくない。そのため、Coの含有量を0.001～2.500%とした。

好ましいCoの上限は、1.000%であり、さらに好ましくは0.500%である。また、好ましいCoの下限は、0.005%であり、さらに好

ましくは0.010%である。

[0021] [N : 0.040%以下、Mg : 0.010%以下、Mn : 0.001%～0.50%]

N、MnおよびMgを共存させることにより、ミクロ偏析を抑制する効果がある。積層造形する際、個々の粉末はレーザにより瞬間的に溶湯となり、一方、比較的急冷で凝固することにより造形される。この時に、ミクロ偏析が生じる懸念がある。ミクロ偏析が生じることにより、Cr、Mo等の耐食性を発揮する元素の希薄領域が形成され、この希薄領域に耐食性が支配されるので、ミクロ偏析はできるだけ抑制されなければならない。N、MnおよびMgは母相であるNi-fcc相を安定化させ、CrおよびMoの固溶化を促進する効果があるため、結果として、急冷凝固時のミクロ偏析の発生を抑制する。

しかし、Nの含有量は極少量でも含まれていれば積層造形時にミクロ偏析を抑制する効果はあるが、0.040%を超えて含有すると窒化物を形成し、積層造形品に欠陥が増大する原因となるため、その含有量を0.040%以下とした。

好ましいNの上限は、0.030%であり、さらに好ましくは0.020%である。また、Nを含有する場合の下限は、0超であり、好ましくは0.001%であり、より好ましくは0.003%であり、さらに好ましくは0.005%である。

同様に、Mgの含有量は、極少量でも含まれていれば積層造形時にミクロ偏析を抑制する効果はあるが、0.010%を超えて含有すると、逆にミクロ偏析を促進するようになり、積層造形品の耐食性を劣化させる傾向となるため、その含有量を0.010%以下とした。

好ましいMgの上限は、0.0050%であり、より好ましくは0.0030%であり、さらに好ましくは0.0020%である。また、Mgを含有する場合の下限は、0超であり、好ましくは0.0001%であり、より好ましくは0.0003%であり、さらに好ましくは0.0005%である。

一方、Mnの含有量が0.001%未満では、積層造形時にミクロ偏析を抑制する効果は無く、0.50%を超えて含有すると、逆にミクロ偏析を促進するようになり、例えば、半導体プロセスガスに対する積層造形品の耐食性を劣化させる傾向となるため、その含有量を0.001%~0.50%とした。

好ましいMnの上限は、0.40%であり、さらに好ましくは0.35%である。また、好ましいMnの下限は、0.005%であり、より好ましくは0.006%であり、さらに好ましくは0.007%である。

なお、これら前記の3元素の効果はそれぞれ等価ではなく、3元素が同時に所定の範囲で含有されていない場合には、ミクロ偏析を抑制する効果がないことを確認している。

[0022] [Si: 0.001%~0.200%、Al: 0超~0.50%、Ti: 0.001%~0.500%]

Si、AlおよびTiは、それぞれ脱酸剤として添加することにより、合金内の清浄度を高める効果がある。これにより、積層造形時に粉と粉の接合が滑らかとなり、結果、積層造形品の欠陥が抑制される。

Siは、0.001%以上含有することで、その効果を示すが、0.200%を超えて含有すると、粒界中に偏析し耐食性が劣化する傾向が現れるため、Siの含有量を0.001%~0.200%とした。

好ましいSiの上限は、0.100%であり、さらに好ましくは0.010%である。また、好ましいSiの下限は、0.002%であり、さらに好ましくは0.005%である。

同様に、Alを極少量でも含有することで、合金内の清浄効果を示すが、0.50%を超えて含有すると、積層造形時の酸化物形成が顕在化し、積層造形品の欠陥が増大する。そのため、Alの含有量を0超~0.50%とした。

好ましいAlの上限は、0.40%であり、さらに好ましくは0.30%である。また、好ましいAlの下限は、0超であり、好ましくは0.001

%であり、より好ましくは0.003%であり、さらに好ましくは0.005%である。

同様に、Tiを0.001%以上含有することで、合金内の清浄効果を示すが、0.500%を超えて含有すると、積層造形時の酸化物形成が顕在化し、積層造形品の欠陥が増大する。そのため、Tiの含有量を0.001%～0.500%とした。

好ましいTiの上限は、0.200%であり、さらに好ましくは0.100%である。また、好ましいTiの下限は、0.003%であり、さらに好ましくは0.005%である。

[0023] [Cu : 0.250%以下]

Cuは、塩酸やフッ酸などの還元性の湿潤腐食環境で耐食性を向上させる効果がある。そのため、プロセスガスと金属表面に吸着した水分にて形成される電気化学腐食に対して有効となる。Cuを極少量でも含有することで、効果を示すが、0.250%を超えて含有すると製造した粉末表面の酸化物が積層造形品の欠陥を顕在化させてしまうため、Cuの含有量を0.250%以下とした。

好ましいCuの上限は、0.100%であり、さらに好ましくは0.010%である。また、Cuを含有する場合の下限は、0超であり、好ましくは0.001%であり、より好ましくは0.002%であり、さらに好ましくは0.005%である。

[0024] [V : 0.001%～0.300%]

Vは、粉末を溶湯から霧吹き状に製造する際に粗大な径の粉末が生成されることを抑制する効果がある。大き過ぎる径の粉末は、積層造形の際に粒子間の隙間が大きくなることで、欠陥が顕在化してしまうため好ましくない。そのため、粉末を分級する際に除かれるが、その収率（粉末歩留まり）が低下するため、工業生産上の課題となる。Vを0.001%以上添加しなければ、粗大粉末の抑制効果が得られないが、0.300%を超えて含有すると、逆に微粉化が進行し、これも必要な粒径の収率（粉末歩留まり）を低下さ

せることとなるために好ましくない。そのため、Vの含有量を0.001%～0.300%とした。

好ましいVの上限は、0.200%であり、さらに好ましくは0.100%である。また、好ましいVの下限は、0.003%であり、さらに好ましくは0.005%である。

[0025] [B: 0.0001%～0.0050%、Zr: 0.0001%～0.0200%]

BおよびZrは、それぞれ凝固過程で核となり引け巣発生防止に効果がある。積層造形物を成形する際に、個々の粉末が溶解凝固していく過程が繰り返されるが、凝固過程で引け巣が発生すると、それら欠陥がパーティクルの発生源となるために半導体製造装置用の部材や部品として用いる積層造形物としては不適となってしまう。

Bを0.0001%以上含有することで、引け巣発生防止効果を示すが、0.0050%を超えて含有すると、粒界中に偏析し耐食性が劣化する傾向が現れるため、Bの含有量を0.0001%～0.0050%とした。

好ましいBの上限は、0.0040%であり、さらに好ましくは0.0030%である。また、好ましいBの下限は、0.0002%であり、さらに好ましくは0.0005%である。

同様に、Zrを0.0001%以上含有することで、引け巣発生防止効果を示すが、0.0200%を超えて含有すると、Bと同様に粒界中に偏析し耐食性が劣化する傾向が現れるため、Zrの含有量を0.0001%～0.0200%とした。

好ましいZrの上限は、0.0100%であり、より好ましくは0.0080%であり、さらに好ましくは0.0060%である。また、好ましいZrの下限は、0.0005%であり、さらに好ましくは0.0008%である。

なお、これら前記の2元素の効果はそれぞれ等価ではなく、2元素が同時に所定の範囲で含有されていない場合には、引け巣発生を防止する効果が無

いことを確認している。

[0026] [O : 0.0010%~0.0300%]

Oは、粉末製造時の溶湯の噴霧工程で凝固直後の高温状態で、主にCrと瞬時に結びつき、粉末表面に極薄く強固な酸化皮膜を形成することで、それ以上の酸化の進行が抑制される効果がある。これにより、積層造形品に異物として混入してしまう粉末起源の酸化物の量は極めて低く抑制される。Oを0.0010%以上含有することで、その効果を示すが、0.0300%を超えて含有すると粉末表面の酸化物が積層造形品の欠陥を顕在化させてしまうこととなるため、Oの含有量を0.0010%~0.0300%とした。

好ましいOの上限は、0.0200%であり、さらに好ましくは0.0100%である。また、好ましいOの下限は、0.0020%であり、さらに好ましくは0.0050%である。

[0027] [Ta : 2.5%以下]

Taは、還元性酸や酸化性酸での耐食性や、孔食やすきま腐食に対する耐食性を改善する効果があるため、必要に応じて添加する。添加する場合は2.5%以下が良い。なお、1.0%を超えて含有することにより、耐食性を著しく改善する効果が発揮されるが、2.5%を超えて含有すると、粉末製造時に粉末表面に形成される酸化量が増大し、それにより積層物の欠陥が顕在化するため、好ましい含有量を1.0%超~2.5%とする。

好ましいTaの上限は、2.3%であり、さらに好ましくは2.2%である。また、好ましいTaの下限は、1.1%であり、さらに好ましくは1.2%である。

[0028] [W : 5.0%以下]

Wは、Moと同様に還元性酸に対する耐食性を向上させる効果があると同時に、融点を高めることで溶湯の粘度を高め粉末を製造する際に、粒径制御が容易になる。これとともに、積層造形が困難となりやすい微粉（粒径5 μ m未満）の生成を抑制できるため、必要に応じて添加する。添加する場合は5.0%以下が良い。よりその効果を得るには、2.0%以上の添加が好ま

しい。しかし、5.0%を超えて含有すると融点が必要以上に高くなるため、粉末が粗大化する傾向となり、適正な粉末径を分級する収率（粉末歩留まり）が落ちる。そのため好ましい含有量を2.0%～5.0%とする。

好ましいWの上限は、4.9%であり、さらに好ましくは4.5%である。また、好ましいWの下限は、2.2%であり、さらに好ましくは2.5%である。

[0029] [不可避不純物：C：0.05%未満、S：0.01%未満、P：0.01%未満]

不可避不純物として、Cは、結晶粒界近傍でC_rと炭化物を形成し、耐食性の劣化を増大させる。そのため、Cは0.05%未満とした。また、SやPは粒界に偏析し、高温割れの原因となるため、0.01%未満に抑制しなければならない。

また、これら不可避不純物の含有量は少ないほうが好ましく、0%であっても良い。

[0030] 本発明の積層造形用Ni基耐食合金粉末の成分組成は、以下の測定手法により求めることができる。

後記する実施例でも述べるように、分級後の積層造形用の粉末を適切な水溶液中で溶解し、この水溶液を高周波誘導結合プラズマ(ICP)分析することにより、所定の成分の含有量を測定した。

なお、C、Sについては炭素硫黄分析装置、N、Oについては酸素窒素分析装置を用い、燃焼法によるガス分析を行って、その含有量を求めた。

[0031] 本発明のNi基耐食合金粉末は、上述の付加製造に用いるものである。例えば、レーザを用いた指向性エネルギー堆積方式(Laser Metal Deposition：LMD)による積層造形では、金属粉末を供給しながらレーザ等を照射することで、下地堆積層と供給粉末の両方を溶融・凝固させて堆積物を形成し、これを繰り返す必要がある。この堆積方式は、パウダーベッド法よりもエネルギー当たりの積層厚さが厚く、使用できる粉末種の許容範囲も広い。しかし、金属粉末は不活性ガスの流束によって搬送されるので、流束に乗って

付加したい溶融池に滞りなく供給され、気孔等が生成されにくいことが求められる。また、電子ビームを用いた電子ビーム溶解法（E B M）の場合、粒度が小さすぎると粉末が舞い上がるスモーク現象が生じる。よって、L M DにしてもE B Mにしても金属粉末の粉体性状によって欠陥や表面粗度に影響を与える。このようなことから、金属粉末には良好な搬送性が求められる。以下、N i 基耐食合金粉末の粉体性状と搬送性について説明する。

[0032] [粒度分布]

本発明のN i 基耐食合金粉末の粒度分布は、レーザ回折式粒度分布測定装置を用いて、レーザ回折法によって求められる。粒子径と小粒子径側からの体積積算との関係を示す積算分布曲線において、積算頻度10体積%に対応する粒子径 d_{10} 、積算頻度50体積%に対応する粒子径 d_{50} および積算頻度90体積%に対応する粒子径 d_{90} を測定したとき、 d_{10} は $15\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下である。 d_{10} の下限は、好ましくは $20\mu\text{m}$ 、より好ましくは $40\mu\text{m}$ である。 d_{10} の上限は、好ましくは $80\mu\text{m}$ 、より好ましくは $50\mu\text{m}$ である。上記 d_{10} の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。記載は省略するが、下記する d_{50} 、 d_{90} についても同様である。

d_{50} は $30\mu\text{m}$ 以上 $250\mu\text{m}$ 以下である。 d_{50} の下限は、好ましくは $60\mu\text{m}$ 、より好ましくは $80\mu\text{m}$ である。 d_{50} の上限は、好ましくは $200\mu\text{m}$ 、より好ましくは $120\mu\text{m}$ である。

d_{90} は $50\mu\text{m}$ 以上 $480\mu\text{m}$ 以下である。 d_{90} の下限は、好ましくは $100\mu\text{m}$ 、より好ましくは $150\mu\text{m}$ である。 d_{90} の上限は、好ましくは $300\mu\text{m}$ 、より好ましくは $250\mu\text{m}$ 以下である。

L M Dの場合、粒度が小さくなると搬送時の粉末の流れに偏りが生じ、溶融池への安定した粉末供給が困難になる。また、粉末が偏って流れることによりヘッド内でも粉末が偏って詰まりが生じる可能性がある。一方、粒度が大きくなるとレーザのパワー不足による溶融残りが懸念され、欠陥や表面粗さへの影響がでる可能性がある。また、E B Mの場合は、粒度が小さすぎると

粉末が舞い上がるスモーク現象が生じる。また、粒度が大きくなると欠陥や表面粗さへの影響がでる可能性がある。

本発明の粒度分布を有することにより、あるいは d_{50} の数値を満足することだけでも、LMDやEBMにおいて、粉末を安定して供給し、造形することができる。よって、良好な搬送性が得られる。

[0033] また、本発明において $(d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ で表される数値を均一度と定義している。前記Ni基耐食合金粉末の均一度は、1.5以下とすることで敷詰め性良好となり、好ましくは1.2以下、より好ましくは1.1以下である。下限は分級等で均一度の値を小さくすることも可能であるが、粉末の歩留まり、生産性が低下するため、例えば0.8以上が好ましく、0.9以上がより好ましい。上記式で表される均一度は、数値が小さいほど粒度分布の幅が狭く、ばらつきが小さくメジアン径に揃っていると言える。また、凝集性が弱く流動性が高いとも言え、積層造形用に適している。

以上より、本発明のNi基耐食合金粉末は、上述の粒度分布や均一度を備えることで、粉末の搬送性や敷詰め性に優れる。結果、積層造形時の欠陥率を低減でき、欠陥が抑制された積層造形品を得ることができる。

[0034] [粉末粒径]

積層造形は、個々の粉末について溶融と凝固を繰り返すことにより形状付与をしていく造形法であるが、例えば、SLMによるパウダーベッド法では、Ni基耐食合金粉末の粒径が $5\mu\text{m}$ 未満だと1回の溶融凝固に必要な容積が得にくくなるため、健全な積層造形品が得にくい。粒子径 $5\mu\text{m}$ 未満の粉末が少ないことで粉末歩留まりが向上し、欠陥率の低減に寄与する。一方、Ni基耐食合金粉末の粒径が $100\mu\text{m}$ を超えると、1回の溶融凝固に必要な容積が大き過ぎ、健全な積層造形品が得にくい。粒子径 $100\mu\text{m}$ 超の粉末が少ないことでレーザーのパワー不足を抑えて、欠陥率の低減に寄与する。即ち、SLMによるパウダーベッド法では、Ni基耐食合金粉末としては、 $5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の範囲にある粉末を用いることが好ましい。より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上 $80\mu\text{m}$ 以下である。

一方、EBMでは、SLMよりもビーム径が大きいことから、用いる合金粉末の粒径も大きくすることができる。このようなことから $5\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下の粒度範囲にある粉末を用いることが好ましい。より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上 $250\mu\text{m}$ 以下である。

[0035] また、Ni基耐食合金粉末の製造は、ガスアトマイズ法、水アトマイズ法、ジェットアトマイズ法などを用いることができる。Ni基耐食合金粉末の粒子形状は球状であることが好ましく、ガスアトマイズ法で作製することがより好ましい。

[0036] 本発明の積層造形用Ni基耐食合金粉末は、例えば、図1に示す電子ビーム（EBM）を用いたパウダーベッド法の積層造形装置に、本発明の積層造形用Ni基耐食合金粉末を供給し、スキージして厚さ $40\sim 200\mu\text{m}$ 程度、好ましくは $50\sim 100\mu\text{m}$ の粉末層を形成し、粉末を敷いた領域に電子ビーム出力を例えば $100\sim 2000\text{W}$ 程度で調節した高エネルギーを照射して、合金粉末を選択的に熔融結合させる。このときの走査速度としては例えば $200\sim 2000\text{mm/s}$ 程度で調節すると良い。このようにして熔融凝固の操作を繰り返すことによって、所望形状の積層造形品を積層造形することができる。

本発明の積層造形用Ni基耐食合金粉末を用いた積層造形によって、欠陥が極めて少なく、湿潤環境下あるいは半導体プロセスガス環境下において優れた耐食性を示すハロゲンガスおよびハロゲン化合物ガス充填用ボンベのバルブ部材、マスフローメーター内の接ガス部材、ガスブロック部材、ガス継手等の半導体製造装置用部材を得ることができる。

また、積層造形装置としては、図1に示すものばかりではなく、積層造形品の形状等に応じて、図2に示す指向性エネルギー堆積方式の積層造形装置等を使用することもできる。積層造形装置の型式等については特に制限されるものではない。例えば、LMDを使用することもできる。LMDは肉盛り造形物などに適用し易いので、積層厚さが厚く部材の補修や局部的な耐食性や強度を持たせるときに有用である。

[0037] 次に、本発明の実施例について説明する。

実施例

[0038] (実施例 1)

溶解原料を準備し、高周波真空溶解炉を用いて溶解し、母合金をそれぞれ約 10 kg 作製し、アルゴン雰囲気中、ガスアトマイズ法を用いて、表 1、表 2、表 3、表 4 に示される成分組成を有する積層造形用 Ni 基耐食合金粉末を得るための素粉末を製造した。尚、不可避不純物に相当する C、S、P については、共に C は 0.05 % 未満、S と P は 0.01 % 未満であった。

上記で得たガスアトマイズしたままのそれぞれの素粉末を、複数のふるいを用いて、積層造形用の粒径 20 ~ 80 μm の粉末とそれ以外の粉末に分級した。

本実施例 1 では、レーザを用いたパウダーベッド法 (SLM) で積層造形を行い、Ni 基耐食合金粉末の耐食性 (湿潤環境および半導体プロセスガス) 等を確認するものである。ここで、表中、* が付記された No. 41 ~ No. 48、No. 52、No. 54 ~ No. 60、No. 62 ~ No. 67、No. 69 ~ No. 70 は本発明に係る組成の範囲外の例である。なお、積層造形用 Ni 基耐食合金粉末としての従来品は存在しない。

[0039]

[表1]

(表2に続く)

合金粉末	成分組成(質量%)								
	Cr	Mo	Fe	Co	Mg	N	Mn	Si	Al
1	18.8	18.7	0.34	0.011	0.0018	0.008	0.011	0.013	0.31
2	21.2	13.4	4.55	0.732	0.0013	0.012	0.161	0.031	0.32
3	15.4	16	6.04	1.214	0.0043	0.023	0.490	0.040	0.34
4	22.8	15.7	0.56	0.009	0.0004	0.027	0.132	0.013	0.21
5	20.4	16.3	0.14	0.152	0.0007	0.026	0.231	0.011	0.28
6	15.2	22.2	0.97	0.621	0.0008	0.022	0.244	0.026	0.24
7	14.6	15.4	0.62	0.399	0.0018	0.010	0.063	0.044	0.13
8	23.9	14.3	1.94	0.015	0.0024	0.027	0.162	0.016	0.08
9	22.5	12.1	4.04	0.062	0.0008	0.006	0.236	0.020	0.40
10	18.6	22.9	2.71	0.007	0.0021	0.012	0.325	0.046	0.23
11	16.3	14.6	0.01	0.714	0.0018	0.012	0.195	0.028	0.40
12	15.8	16.7	6.98	0.593	0.0007	0.012	0.355	0.008	0.11
13	19.8	15.8	2.03	0.001	0.0025	0.028	0.074	0.094	0.30
14	16.9	15.5	3.97	2.495	0.0022	0.027	0.290	0.081	0.27
15	20.2	14.6	4.46	0.419	0.0001	0.023	0.054	0.048	0.38
16	19.8	20.2	0.06	0.920	0.0049	0.010	0.091	0.040	0.31
17	21.0	18.8	0.62	0.970	0.0006	0.001	0.179	0.005	0.04
18	17.4	19.9	1.95	0.035	0.0028	0.040	0.248	0.037	0.31
19	18.4	19.2	0.54	0.469	0.0012	0.022	0.005	0.048	0.08
20	16.3	20.3	0.41	0.546	0.0022	0.005	0.495	0.066	0.11
21	15.7	14.8	4.23	0.279	0.0018	0.017	0.012	0.001	0.08
22	19.2	19.9	1.72	0.204	0.0029	0.029	0.343	0.199	0.30
23	22.1	18.4	1.19	0.171	0.0026	0.013	0.203	0.013	0.01
24	18.0	19.9	2.43	0.077	0.0024	0.027	0.326	0.021	0.49
25	21.7	19.7	3.87	0.806	0.0006	0.004	0.056	0.052	0.34
26	19.9	18.7	0.58	0.609	0.0017	0.019	0.045	0.063	0.08
27	20.8	16.2	2.24	0.644	0.0028	0.015	0.141	0.048	0.21
28	20.6	14.2	2.03	0.662	0.0026	0.009	0.236	0.007	0.30
29	17.0	18.4	2.31	0.812	0.0005	0.028	0.359	0.036	0.11
30	17.7	15.7	2.10	0.256	0.0013	0.024	0.123	0.070	0.39
31	21.6	15.8	2.54	0.723	0.0016	0.012	0.273	0.009	0.24
32	18.5	19.8	2.79	0.110	0.0020	0.016	0.036	0.026	0.21
33	19.1	14.1	0.82	0.785	0.0008	0.026	0.197	0.097	0.08
34	15.9	15.8	3.79	0.565	0.0008	0.021	0.090	0.073	0.33
35	19.7	14.1	3.43	0.242	0.0010	0.019	0.191	0.028	0.24
36	15.3	16.5	4.45	0.244	0.0005	0.028	0.361	0.064	0.24
37	18.5	14.5	0.38	0.477	0.0013	0.011	0.305	0.040	0.40
38	20.5	17.2	3.51	0.927	0.0016	0.004	0.138	0.050	0.04
39	18.8	14.7	1.49	0.372	0.0003	0.016	0.349	0.015	0.34
40	18.3	16.0	4.06	0.700	0.0003	0.019	0.356	0.004	0.14

[0040]

[表2]

(表1の続き)

合金粉末	成分組成(質量%)								
	Ti	Cu	V	B	Zr	O	Ta	W	Ni+ 不可避不純物
1	0.012	0.031	0.008	0.0007	0.0062	0.0012	1.8	—	残
2	0.014	0.033	0.043	0.0006	0.0083	0.0154	—	2.9	残
3	0.009	0.021	0.007	0.0007	0.0064	0.0176	—	3.7	残
4	0.006	0.027	0.103	0.0007	0.0071	0.0157	—	—	残
5	0.063	0.035	0.088	0.0012	0.0086	0.0174	—	3.9	残
6	0.041	0.044	0.109	0.0016	0.0010	0.0166	—	—	残
7	0.062	0.058	0.078	0.0024	0.0034	0.0176	—	—	残
8	0.165	0.043	0.037	0.0003	0.0074	0.0174	—	—	残
9	0.163	0.046	0.181	0.0018	0.0043	0.0032	—	—	残
10	0.188	0.060	0.153	0.0037	0.0030	0.0069	—	—	残
11	0.183	0.066	0.053	0.0038	0.0073	0.0092	—	—	残
12	0.070	0.081	0.115	0.0025	0.0047	0.0178	—	—	残
13	0.031	0.057	0.196	0.0029	0.0049	0.0107	—	—	残
14	0.134	0.030	0.105	0.0020	0.0035	0.0199	—	—	残
15	0.049	0.092	0.108	0.0010	0.0018	0.0098	—	—	残
16	0.101	0.073	0.149	0.0023	0.0061	0.0157	—	—	残
17	0.052	0.056	0.138	0.0010	0.0046	0.0130	—	—	残
18	0.177	0.094	0.016	0.0025	0.0072	0.0089	—	—	残
19	0.066	0.043	0.018	0.0014	0.0020	0.0112	—	—	残
20	0.133	0.057	0.076	0.0037	0.0072	0.0112	—	—	残
21	0.113	0.011	0.098	0.0033	0.0047	0.0029	—	—	残
22	0.136	0.083	0.120	0.0021	0.0067	0.0054	—	—	残
23	0.096	0.020	0.135	0.0021	0.0023	0.0113	—	—	残
24	0.161	0.058	0.025	0.0012	0.0071	0.0145	—	—	残
25	0.001	0.028	0.162	0.0029	0.0043	0.0156	—	—	残
26	0.496	0.078	0.171	0.0030	0.0079	0.0171	—	—	残
27	0.019	0.001	0.127	0.0026	0.0016	0.0109	—	—	残
28	0.038	0.248	0.165	0.0024	0.0066	0.0142	—	—	残
29	0.088	0.098	0.001	0.0013	0.0045	0.0157	—	—	残
30	0.190	0.020	0.298	0.0039	0.0023	0.0155	—	—	残
31	0.130	0.047	0.153	0.0001	0.0073	0.0179	—	—	残
32	0.073	0.076	0.097	0.0049	0.0045	0.0165	—	—	残
33	0.030	0.074	0.182	0.0033	0.0001	0.0134	—	—	残
34	0.046	0.033	0.117	0.0025	0.0099	0.0031	—	—	残
35	0.127	0.065	0.100	0.0010	0.0018	0.0010	—	—	残
36	0.094	0.049	0.127	0.0030	0.0048	0.0297	—	—	残
37	0.144	0.091	0.040	0.0021	0.0048	0.0035	1.1	—	残
38	0.019	0.047	0.155	0.0034	0.0067	0.0031	2.5	—	残
39	0.020	0.005	0.039	0.0033	0.0068	0.0140	—	2.1	残
40	0.152	0.082	0.180	0.0013	0.0031	0.0192	—	5.0	残

[0041]

[表3]

(表4に続く)

合金粉末	成分組成(質量%)								
	Cr	Mo	Fe	Co	Mg	N	Mn	Si	Al
41	14.3*	14.6	2.50	1.405	0.0024	0.018	0.053	0.063	0.37
42	24.2*	14.8	2.46	0.086	0.0028	0.030	0.059	0.019	0.45
43	19.0	11.8*	0.17	0.952	0.0009	0.014	0.224	0.075	0.10
44	21.1	23.2*	5.13	1.193	0.0012	0.011	0.347	0.018	0.21
45	22.6	19.4	—*	1.849	0.0016	0.031	0.413	0.096	0.16
46	20.4	18.1	7.05*	1.432	0.0021	0.021	0.245	0.006	0.06
47	18.1	13.7	0.77	—*	0.0037	0.038	0.318	0.109	0.10
48	17.4	14.3	4.35	2.505*	0.0009	0.031	0.156	0.039	0.17
49	16.7	16.6	0.47	0.073	—	0.012	0.466	0.126	0.29
50	21.8	19.2	4.85	1.692	0.0052	0.015	0.496	0.047	0.27
51	20.7	20.0	3.47	1.551	0.0018	—	0.450	0.119	0.02
52	15.5	17.3	3.80	2.027	0.0020	0.043*	0.431	0.017	0.13
53	14.9	17.7	5.23	0.996	0.0006	0.018	0.003	0.064	0.15
54	22.2	21.9	4.27	1.017	0.0049	0.016	0.522*	0.011	0.05
55	16.3	12.9	0.54	2.172	0.0026	0.028	0.366	—*	0.33
56	21.6	22.4	5.34	1.325	0.0038	0.006	0.298	0.204*	0.42
57	14.8	18.3	0.46	0.615	0.0047	0.006	0.446	0.085	—*
58	18.2	13.7	0.58	1.870	0.0045	0.021	0.372	0.087	0.53*
59	22.3	17.7	0.53	0.550	0.0018	0.007	0.241	0.076	0.28
60	23.9	19.7	3.33	1.398	0.0039	0.038	0.304	0.019	0.47
61	21.6	19.4	5.36	1.385	0.0025	0.010	0.295	0.190	0.49
62	18.4	16.6	2.88	0.371	0.0023	0.037	0.338	0.065	0.12
63	20.3	18.8	3.71	0.176	0.0027	0.006	0.430	0.187	0.30
64	21.0	21.0	1.80	0.397	0.0045	0.028	0.215	0.184	0.28
65	21.0	19.5	2.92	1.267	0.0030	0.037	0.179	0.140	0.22
66	18.4	14.0	3.50	0.908	0.0040	0.014	0.294	0.146	0.07
67	20.5	14.3	3.82	0.513	0.0013	0.007	0.250	0.111	0.39
68	21.4	20.7	1.97	0.648	0.0036	0.002	0.161	0.133	0.04
69	19.8	18.0	0.14	2.089	0.0005	0.016	0.258	0.120	0.09
70	17.8	20.8	0.83	0.921	0.0015	0.023	0.343	0.200	0.31

(注)*印は、本発明の範囲外であることを示す。

[0042]

[表4]

(表3の 続き)

合金粉末	成分組成(質量%)								
	Ti	Cu	V	B	Zr	O	Ta	W	Ni+ 不溶不純物
41	0.340	0.074	0.078	0.0027	0.0081	0.0291	-	-	残
42	0.236	0.110	0.027	0.0037	0.0020	0.0196	-	-	残
43	0.126	0.025	0.074	0.0004	0.0027	0.0085	-	-	残
44	0.358	0.019	0.282	0.0030	0.0054	0.0193	-	-	残
45	0.406	0.097	0.219	0.0003	0.0074	0.0260	-	-	残
46	0.382	0.166	0.251	0.0002	0.0078	0.0110	-	-	残
47	0.454	0.126	0.091	0.0003	0.0037	0.0173	-	-	残
48	0.348	0.166	0.112	0.0044	0.0075	0.0158	-	-	残
49	0.193	0.094	0.078	0.0025	0.0087	0.0229	-	-	残
50	0.129	0.094	0.216	0.0048	0.0033	0.0059	-	-	残
51	0.142	0.203	0.258	0.0014	0.0021	0.0107	-	-	残
52	0.197	0.126	0.190	0.0049	0.0010	0.0136	-	-	残
53	0.108	0.215	0.037	0.0025	0.0051	0.0033	-	-	残
54	0.199	0.086	0.230	0.0017	0.0060	0.0106	-	-	残
55	0.369	0.036	0.275	0.0006	0.0023	0.0124	-	-	残
56	0.201	0.072	0.271	0.0024	0.0027	0.0083	-	-	残
57	0.098	0.094	0.174	0.0004	0.0041	0.0246	-	-	残
58	0.475	0.054	0.233	0.0023	0.0006	0.0162	-	-	残
59	-*	0.064	0.158	0.0048	0.0071	0.0095	-	-	残
60	0.505*	0.237	0.064	0.0019	0.0081	0.0192	-	-	残
61	0.417	-	0.148	0.0004	0.0083	0.0125	-	-	残
62	0.064	0.253*	0.045	0.0025	0.0090	0.0244	-	-	残
63	0.435	0.247	-*	0.0022	0.0074	0.0168	-	-	残
64	0.073	0.152	0.303*	0.0019	0.0001	0.0284	-	-	残
65	0.149	0.199	0.246	-*	0.0056	0.0015	-	-	残
66	0.001	0.236	0.245	0.0052*	0.0044	0.0099	-	-	残
67	0.006	0.212	0.284	0.0022	-*	0.0149	-	-	残
68	0.162	0.064	0.119	0.0028	0.0105	0.0222	-	-	残
69	0.280	0.175	0.106	0.0033	0.0001	-*	-	-	残
70	0.255	0.161	0.009	0.0026	0.0097	0.0303*	-	-	残

(注)*印は、本発明の範囲外であることを示す。

[0043] 次に、図1に示すレーザを用いたパウダーベッド法(SLM)の積層造形装置により、Ni基耐食合金粉末1~70を用いて、評価用積層造形品としての板材(30×30×5mm)を、各粉末につきそれぞれ10枚ずつ製作した。

これら評価用積層造形品としての板材(30×30×5mm)について、以下の評価を行った。

[0044] [欠陥率(面積%)の測定]

評価用積層造形品としての板材(30×30×5mm)の断面を切断し、

樹脂に埋め込み、耐水エメリー紙で#1500まで研磨後、さらに粒径 $1\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストにて研磨し、鏡面仕上げ面とした。

上記鏡面仕上げ面を光学顕微鏡にて観察し、 $1\text{mm}\times 1\text{mm}$ の範囲内にある欠陥($1\mu\text{m}$ 角以上の空孔、巣)を画像解析装置(デジタルマイクロスコープVHX6000:キーエンス製)により特定し、その面積比率を欠陥率(面積%)として求めた。

なお、解像度は $1024\times 1280\text{pixel}$ で、画像解析ソフトにより、二値化処理をし、 8pixel 以上の黒色部分を欠陥とした。

表5および表6に、欠陥率(面積%)の値を示す。

[0045] [湿潤環境における耐食性評価]

評価用積層造形品としての板材($30\times 30\times 5\text{mm}$)の表面を研磨し、最終的に耐水エメリー紙#400仕上げとした。その後、電解研磨をし、研磨後の試料をアセトン中超音波振動状態に5分間保持し脱脂することにより、腐食試験片を作成した。

これら腐食試験片を用いて、沸騰した $1\%\text{HCl}$ 、 $35\%\text{HCl}$ 中で24時間の腐食試験を実施した。

その試験前後の重量減少量を測定することにより、試験前表面積と試験期間から腐食速度(mm/year)を算出した。

表5および表6に、その結果を示す。

[0046] [半導体プロセスガスに対する耐食性評価]

評価用積層造形品としての板材($30\times 30\times 5\text{mm}$)の表面を研磨し、最終的に耐水エメリー紙#400仕上げとした。その後、電解研磨をし、研磨後の試料をアセトン中超音波振動状態に5分間保持し脱脂することにより、腐食試験片を作成した。

これら腐食試験片を、Ni基合金(UNS N06022)製試験用小型チャンバー内に設置し、真空引き後、腐食ガス(Cl_2 , HBr , NF_3)をそれぞれ充填し、腐食ガスの種類に応じた所定の温度(Cl_2 : 250°C , HBr : 250°C , NF_3 : 350°C)に24時間保持し、その後、室温まで冷

却し、アルゴンガスに置換後、素早く真空デシケータに保管した。

腐食試験片を、順次、SEM観察に供し、撮影した写真から島状に観察される腐食部分の面積率を画像解析ソフト（winRoof2015）により測定した。

なお、解像度は1024×1280、倍率は500倍で、8ピクセル以上を腐食領域とした。

表5および表6に、その結果を示す。

なお、アトマイズしたままの粉末に対して、分級後に利用できる粉末の割合を粉末歩留まりとし、この粉末歩留まりの値が劣る合金粉末、及び欠陥率が高い合金粉末については、腐食試験片は作製せず、耐食性評価も行わなかった。

[0047]

[表5]

合金粉末	欠陥率 (面積%)	湿潤環境での耐食性 (腐食速度:mm/year)		ハロゲン系ガスに対する耐食性 (腐食部面積率%)			備考
		1% HCl	35% HCl	Cl ₂	HBr	NF ₃	
1	0.5	0.01	0.11	0.35	0.47	0.43	
2	0.4	0.13	0.13	2.55	0.40	2.34	
3	0.3	0.45	0.15	3.26	0.94	3.79	
4	0.7	0.15	0.18	3.84	4.87	2.53	
5	0.7	0.03	0.16	4.78	3.28	4.63	
6	0.7	0.08	0.12	0.45	2.83	3.00	
7	0.4	0.08	0.16	0.93	2.87	3.85	
8	0.5	0.06	0.13	0.38	2.28	4.64	
9	0.9	0.06	0.26	3.57	2.37	3.23	
10	0.6	0.01	0.10	3.78	2.82	2.98	
11	0.6	0.21	0.18	0.36	0.68	4.60	
12	0.4	0.16	0.17	0.42	1.81	4.35	
13	0.9	0.17	0.02	4.81	3.07	1.50	
14	0.4	0.07	0.26	1.34	4.84	2.09	
15	0.6	0.11	0.02	0.99	3.75	4.60	
16	0.7	0.18	0.05	2.39	3.19	1.01	
17	0.4	0.04	0.02	1.01	2.42	0.99	
18	0.4	0.13	0.05	2.03	3.65	4.48	
19	0.6	0.01	0.04	4.15	1.49	2.32	
20	0.3	0.11	0.19	4.95	2.39	0.96	
21	0.4	0.08	0.08	1.83	3.50	2.29	
22	0.4	0.11	0.08	4.72	3.51	2.93	
23	0.4	0.03	0.11	2.93	3.68	2.16	
24	0.2	0.05	0.19	1.21	2.15	0.35	
25	0.5	0.01	0.20	1.51	4.35	1.32	
26	0.8	0.01	0.13	2.87	3.36	1.27	
27	0.8	0.11	0.11	2.58	1.23	2.80	
28	0.4	0.06	0.23	3.91	4.68	0.73	
29	0.3	0.07	0.05	0.54	1.02	4.68	
30	0.9	0.15	0.07	4.05	4.63	1.64	
31	0.8	0.02	0.19	3.55	2.36	1.05	
32	0.3	0.21	0.07	4.64	4.78	4.72	
33	0.9	0.11	0.07	4.84	3.12	2.49	
34	0.6	0.13	0.15	1.61	3.54	3.80	
35	0.6	0.03	0.19	3.33	2.15	3.18	
36	0.7	0.20	0.02	0.37	4.34	3.89	
37	0.5	0.15	0.13	1.76	4.41	0.52	
38	0.9	0.07	0.10	0.53	0.87	1.25	
39	0.6	0.12	0.12	0.74	0.41	0.99	
40	0.9	0.41	0.14	1.98	2.99	1.83	

[0048]

[表6]

合金粉末	欠陥率 (面積%)	湿潤環境での耐食性 (腐食速度mm/year)		ハロゲン系ガスに対する耐食性 (腐食部面積率%)			備考
		1% HCl	35% HCl	Cl ₂	HBr	NF ₃	
41	0.7	0.56	0.32	7.26	6.35	5.74	
42	0.3	0.53	0.33	7.36	7.23	8.32	
43	0.6	0.66	0.29	8.55	5.33	8.21	
44	1.4	~	~	~	~	~	欠陥大
45	1.0	~	~	~	~	~	歩留劣
46	0.9	0.75	0.44	6.52	4.53	5.33	
47	0.4	~	~	~	~	~	歩留劣
48	0.6	~	~	~	~	~	歩留劣
49	0.5	0.23	0.11	5.67	3.28	4.44	
50	1.0	0.16	0.23	2.67	6.57	8.32	
51	0.6	0.17	0.21	3.88	5.78	5.99	
52	1.7	~	~	~	~	~	欠陥大
53	0.5	0.08	0.02	5.48	3.29	6.66	
54	0.7	0.55	0.37	5.26	7.62	6.27	
55	1.4	~	~	~	~	~	欠陥大
56	0.8	0.52	0.28	5.16	7.03	8.68	
57	1.6	~	~	~	~	~	欠陥大
58	2.3	~	~	~	~	~	欠陥大
59	1.2	~	~	~	~	~	欠陥大
60	1.4	~	~	~	~	~	欠陥大
61	0.8	0.09	0.16	5.78	6.32	6.47	
62	1.5	~	~	~	~	~	欠陥大
63	0.7	~	~	~	~	~	歩留劣
64	0.6	~	~	~	~	~	歩留劣
65	1.3	~	~	~	~	~	欠陥大
66	0.9	0.14	0.28	6.24	5.87	7.21	
67	1.4	~	~	~	~	~	欠陥大
68	0.4	0.16	0.12	7.21	6.93	8.56	
69	1.3	~	~	~	~	~	欠陥大
70	1.6	~	~	~	~	~	欠陥大

[0049] 表5、表6に示される結果からも明らかなように、本発明に係る組成を有する積層造形用Ni基耐食合金粉末は、その粉末を用いて製作した積層造形品の欠陥率、及び耐食性（湿潤環境または半導体プロセスガス）のいずれも、本発明外の積層造形用Ni基耐食合金粉末およびその粉末を用いて製作した積層造形品に比べて優れていることが確認できた。さらに、より好ましい組成を採用することで、半導体プロセスガスの腐食環境下でも高い耐食性を示すことも確認できた。

[0050] （実施例2）

上述の成分組成の積層造形用Ni基耐食合金粉末の中からNo. 1の合金粉末について、異なる粒度分布の試料を作製し、レーザ回折式粒子径分布測定装置（SALD-2300：SHIMADZU製）を用いてd10、d50、d90をそれぞれ測

定した。また、 $(d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ で表される均一度を求めた。

これらのNi基耐食合金粉末をベッド上に供給し、スキージして厚さ70～200 μ mの粉末層を形成するときの搬送性を評価した。搬送性は、目視により、一様に合金粉末が供給され、所定の厚さに敷き詰められるものは搬送性良好とみなし「良好」、粉末が舞い上がったり、供給が行き届いていないものは搬送性が悪いとみなし「NG」とした。

表7にその結果を示す。

[0051] [表7]

試料No.	粒度分布			均一度	搬送性
	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀		
2-1*	7.5	12.5	25.1	1.4	NG
2-2*	11.5	31.4	64.5	1.7	NG
2-3	19.5	37.6	57.1	1.0	良好
2-4	32.8	58.6	97.4	1.1	良好
2-5	54.3	107.2	143.6	0.8	良好
2-6	98.7	216.5	423.4	1.5	良好
2-7*	184.7	362.3	821.9	1.8	NG

*印は本発明外であることを示す

[0052] 表7より、本発明の粒度分布の範囲内にある合金粉末は、搬送性が良好であることが確認できた。また、均一度は1.5以下に収まっており、0.8～1.1で均一に敷詰めが出来ており敷詰め性も良好な結果が得られた。よって、これらのNi基耐食合金粉末を用いることにより欠陥率の低い積層造形品を得ることが期待できる。

産業上の利用可能性

[0053] この発明のNi基耐食合金粉末は、積層造形用の原料粉末として用いることで、耐食性が優れ、かつ欠陥が極めて少ない積層造形品が得られる。例えば、積層造形品からなる半導体製造装置用部材を提供することが可能であるが、半導体製造装置用部材ばかりでなく、化学プラント、医薬品製造設備や

オイル、ガス分野などの幅広い分野において、複雑形状の部材の積層造形用の耐食性金属粉末としての応用が期待される。