

明 細 書

発明の名称：コバルト基合金製造物およびその製造方法

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料の技術に関し、特に、付加造形法を利用したコバルト基合金製造物およびその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] コバルト (Co) 基合金材料は、ニッケル (Ni) 基合金材料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基合金材料は、Ni基合金材料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基合金材料では、 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基合金材料においては、Ni基合金材料の 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ため、 γ' 相析出強化Ni基合金材料に比して機械的強度が低いとされてきた。

[0004] 言い換えると、 γ' 相析出強化Ni基合金材料と同等の機械的特性を達成することができれば、耐食性や耐摩耗性が優れるCo基合金材料は、Ni基合金材料と同等以上に高温部材に適した材料となりうる。

[0005] 本発明者等は、Co基合金材料の高強度化を目指して鋭意研究した結果、所定の化学組成を有するCo基合金材料を用いた付加造形法（AM法）によって、特許文献1（特許6509290）に報告したような、 γ' 相析出強化Ni基合金製造物と同等以上の機械的特性を有するCo基合金製造物の開発に成功した。

[0006] 特許文献1には、Co基合金からなる製造物であって、前記Co基合金は、0.0

8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、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）およびタンタル（Ta）を含み、前記Ti、前記Zr、前記Nbおよび前記Taの合計が0.5質量%以上2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0.03質量%以下の窒素（N）とを含み、残部がCoと不純物とからなる化学組成を有し、前記製造物は、平均結晶粒径が $20\mu\text{m}$ 以上 $145\mu\text{m}$ 以下の多結晶体であり、前記多結晶体の結晶粒内には、前記Ti、前記Zr、前記Nbおよび／または前記Taを含むMC型炭化物相の粒子が $0.15\mu\text{m}$ 以上 $1.5\mu\text{m}$ 以下の平均粒子間距離で析出していることを特徴とするコバルト基合金製造物、が報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第6509290号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明者等は、特許文献1の技術をベースにして、実機で使用するための高温部材の製造について更に研究を行った。その研究の中で、1つの高温部材の中でも部位によって望ましい特性が異なる場合があることに気付いた。

[0009] 例えば、タービン動翼の場合、高温流体が直接当たる翼部は、高温での回転遠心応力に耐えるクリープ特性が重要な機械的特性になる。この観点から、従来のタービン動翼では、クリープ強度の向上に有利な精密鑄造材（一方向凝固材や単結晶凝固材）がしばしば採用されてきた。

[0010] 一方、翼部の根元になるシャंक部やローターディスクに嵌合されるルー

ト部は、翼部からの曲げ応力やねじれ応力の繰返しに耐える高温疲労特性がより重要な機械的特性になる。なお、ここでの「より重要」は相対的な比較であって、シャंक部およびルート部でクリープ強度を無視してよいわけではない。

[0011] 従来のタービン動翼においては、製造上の制約（例えば、精密鑄造材に適した化学組成を有する合金を用いて精密鑄造法で製造するという制約）から、部材の部位によって性状を調製することが困難であり、要求されるクリープ特性の達成を優先させてきた。なお、部材の部位によって性状を調製することを目的として、例えば、翼部とシャंक部とを溶接接合することはない。

[0012] 言い換えると、もしも1つの部材の中で部位によって性状を調製することができれば、全体としてより望ましい性状を有する部材を得ることができ、当該部材の性能向上や耐久性向上が期待できる。これは、当該部材を使用する機械装置の効率向上や信頼性向上につながる。

[0013] 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基合金材料と同等以上の機械的特性を有すると共に部位によって性状が調製されたCo基合金製造物、およびその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] (I) 本発明の一態様は、Co基合金材料からなる製造物であって、
前記Co基合金材料は、
0.08質量%以上0.25質量%以下のCと、
0.003質量%以上0.2質量%以下のNとを含み、前記Cおよび前記Nの合計が0.083質量%以上0.28質量%以下であり、
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、前記Feおよび前記Niの合計が30質量%以下であり、

Wおよび／または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、

3質量%以下のAlと、

0.5質量%以下のSiと、

0.5質量%以下のMn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4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、0.04質量%以下のOを含む、化学組成を有し、

前記製造物は、母相結晶粒の多結晶体であり、

前記母相結晶粒の中には、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おり、

前記製造物は、前記偏析セルの平均サイズが互いに異なる第1領域および第2領域が存在し、前記第1領域における前記偏析セルの平均サイズが $0.13\mu\text{m}$ 以上 $1.3\mu\text{m}$ 以下の範囲内にあり、前記第2領域における前記偏析セルの平均サイズが $0.25\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下の範囲内にあり、前記第1領域における前記偏析セルの平均サイズに対する前記第2領域における前記偏析セルの平均サイズの比が1.3以上である、または

前記母相結晶粒の中には、前記M成分を含むMC型炭化物相、M(C,N)型炭窒化物相および／またはMN型窒化物相の粒子が境界領域に沿って分散析出しているポスト偏析セルが形成しており、

前記製造物は、前記ポスト偏析セルの平均サイズが互いに異なる第1'領域および第2'領域が存在し、前記第1'領域における前記ポスト偏析セルの平均サイズが $0.13\mu\text{m}$ 以上 $1.3\mu\text{m}$ 以下の範囲内にあり、前記第2'領域における前記ポスト偏析セルの平均サイズが $0.25\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下の範囲内にあり、前記第1'領域における前記ポスト偏析セルの平均サイズに対する前記第2'領域における前記ポスト偏析セルの平均サイズの比が1.3以上である、

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。

[0015] なお、本発明において、偏析セル／ポスト偏析セルのサイズとは、基本的に微細組織観察した際のセル長径とセル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。また、偏析セル／ポスト偏析セルの平均サイズの算出は、微細組織観察した際の少なくとも100個の隣接する偏析セル／ポスト偏析セルのサイズの平均と定義する。MC型、M(C,N)型およびMN型におけるMは遷移金属を意味し、Cは炭素を意味し、Nは窒素を意味する。

[0016] 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）前記化学組成の前記M成分は、Ti、Zr、Hf（ハフニウム）、V（バナジウム）、NbおよびTaのうちの1種以上である。

（ii）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。

（iii）前記化学組成の前記M成分は、前記Zrを必須とする。

（iv）前記化学組成の前記M成分は、前記Ti、前記Zr、前記Hf、前記V、前記Nbおよび前記Taのうちの3種以上である。

（v）前記製造物は、温度850℃および応力156 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1000時間以上である領域と、温度800℃およびひずみ量1%の条件下で高温疲労試験を行った場合の破断サイクル数が1000サイクル以上である領域とを有する。

（vi）前記第1領域と前記第2領域との間に、該第1領域における前記平均サイズと該第2領域における前記平均サイズとの中間の平均サイズの前記偏析セルが形成された第3領域が更に存在する、または前記第1'領域と前記

第2'領域との間に、該第1'領域における前記平均サイズと該第2'領域における前記平均サイズとの中間の平均サイズの前記ポスト偏析セルが形成された第3'領域が更に存在する。

(vii) 前記製造物は、高温部材である。

(viii) 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。

[0017] (II) 本発明の他の一態様は、上記のCo基合金製造物の製造方法であって、

前記化学組成を有するコバルト基合金粉末を用意する合金粉末用意工程と、前記コバルト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工程と、前記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前記コバルト基合金粉末を局所溶融・急速凝固させるレーザ溶融凝固工程と、を繰り返して付加造形体を形成する選択的レーザ溶融工程とを有し、

前記選択的レーザ溶融工程は、前記合金粉末床の前記所定厚さ h （単位： μm ）と前記レーザ光の出力 P （単位： W ）と前記レーザ光の走査速度 S （単位： mm/s ）との関係が「 $15 < h < 150$ 」かつ「 $67(P/S) - 3.5 < h < 2222(P/S) + 13$ 」を満たすように、前記所定厚さ h と前記出力 P と前記走査速度 S とを制御するものであり、前記第2領域を付加造形する際の溶融池の平均サイズが前記第1領域を付加造形する際のそれよりも大きくなるように制御する、ことを特徴とするコバルト基合金製造物の製造方法を提供するものである。

[0018] 本発明は、上記のCo基合金製造物の製造方法（II）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。

(ix) 前記選択的レーザ溶融工程の後に、前記付加造形体に対して残留内部ひずみを緩和するために 600°C 以上 1100°C 未満の温度範囲のアニールを施すひずみ緩和アニール工程を更に有する。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、析出強化Ni基合金材料と同等以上の機械的特性を有する

と共に部位によって性状が調製されたCo基合金製造物、およびその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [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動翼を示す斜視模式図である。

[図3]本発明に係るCo基合金製造物の他の一例であり、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]本発明に係る高温部材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]本発明に係るCo基合金製造物の他の一例であり、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]合金粉末AP-1を用いた合金製造物AA-1において付加造形方向に平行な断面の微細組織の例を示す光学顕微鏡観察像であり、(a)合金粉末床厚さ $h=30\mu\text{m}$ 、レーザ光出力 $P=120\text{ W}$ に制御して造形した第1領域、(b)合金粉末床厚さ $h=50\mu\text{m}$ 、レーザ光出力 $P=190\text{ W}$ に制御して造形した第2領域である。

[図7]図6の試料の走査型電子顕微鏡(SEM)観察像であり、(a)合金粉末床厚さ $h=30\mu\text{m}$ 、レーザ光出力 $P=120\text{ W}$ に制御して造形した第1領域、(b)合金粉末床厚さ $h=50\mu\text{m}$ 、レーザ光出力 $P=190\text{ W}$ に制御して造形した第2領域である。

[図8]ひずみ緩和アニールを施した合金製造物の微細組織の例を示すSEM観察像である。

[図9]合金製造物AA-2およびAA-3の酸化試験における保持時間と質量変化率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

[0021] [本発明の基本思想]

本発明者等は、特許文献１の技術をベースにして、合金組成、付加造形条件、微細組織および機械的特性の間の関係をより詳細に研究した。

[0022] その研究の中で、付加造形の状況（例えば、溶融池のサイズ）を変化させると付加造形体（AM体）の微細組織が変化し、それに伴って予想外の機械的特性を示すことを見出した。特に、偏析セルの平均サイズが大きくなると、高温疲労特性が大きく向上することを見出した。本発明の結果は、極めて特異的なものと言える。

[0023] また、合金組成においては、偏析セルの境界領域に偏析し易くMC型炭化物相を形成しうる遷移金属MとしてHfやVも好適であることを見出すと共に、特許文献１の研究当時では好ましくないと考えられていた高Al含有率や高N含有率の合金組成で、Co基合金材料の耐酸化特性が更に向上することを見出した。本発明は、当該知見に基づいて完成されたものである。

[0024] 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。

[0025] [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AM体を形成する選択的レーザ溶融工程（S2）とを有する。工程S2で得られるAM体は、本発明に係るCo基合金製造物の一形態となる。

[0026] 本発明者等の詳細な研究の結果、工程S2における付加造形時の溶融池の平均サイズを変化させるとAM体の偏析セルの平均サイズが変化することを見出した。溶融池の平均サイズを制御する方法としては、例えば、合金粉末床厚さの制御と、局所入熱量（レーザ光の出力／レーザ光のスキャン速度）の制御とを組み合わせる方法がある。

[0027] 必要に応じて、工程S2で得られたAM体に対して、残留内部ひずみを緩和するひずみ緩和アニール工程（S3）を更に行ってもよいし、熱遮蔽被覆（TBC）

を形成したり表面仕上げをしたりする仕上工程（S4）を更に行ってもよい。工程S3および工程S4は、必須の工程ではないが、Co基合金製造物の形状や使用環境を考慮して行ってもよい。工程S3を経たAM体および工程S4を経たAM体も、それぞれ本発明に係るCo基合金製造物の一形態となる。

[0028] 図1に示した製造工程は、基本的に特許文献1のそれと類似であるが、選択的レーザ溶融工程S2直後のAM体をそのままCo基合金製造物として利用できる点において（特許文献1に記載された溶体化熱処理や時効熱処理を行わない点において）、特許文献1の製造方法と異なる。また、1つのAM体を造形する過程で溶融池の平均サイズを変化させるように付加造形条件を制御する点において、特許文献1の製造方法と異なる。さらに、Co基合金中のN含有率を高めるように制御する場合、合金粉末用意工程S1中の雰囲気におけるN原子の量（存在率）を制御する点において、特許文献1の製造方法と異なる。

[0029] 以下、各工程をより詳細に説明する。

[0030] （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、0.003質量%以上0.2質量%以下のNとを含み、CおよびNの合計が0.083質量%以上0.28質量%以下であり、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、3質量%以下のAlと、0.5質量%以下のSiと、0.5質量%以下のMn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4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、0.04質量%以下のOを含んでもよい。

[0031] 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MC型炭化物相（Ti、Zr、Hf、V、NbおよびTaの一種以上の遷移金属の炭化物相）および／またはM(C,N)型炭窒化物相（Ti、Zr、V、NbおよびTaの一種以上の遷移金属の炭窒化物相）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、析出強化相（MC型炭化物相および／またはM(C,N)型炭窒化物相）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、合金材料の靱性が低下する。

[0032] N : 0.003質量%以上0.2質量%以下

N成分は、析出強化相の安定生成に寄与する成分であると共に、M(C,N)型炭窒化物相および／またはMN型炭化物相（Ti、Zr、V、NbおよびTaの一種以上の遷移金属の窒化物相）を構成する重要な成分である。N成分の含有率は、0.003質量%以上0.2質量%以下が好ましく、0.04質量%超0.19質量%以下がより好ましく、0.13質量%以上0.18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。また、N含有率0.04質量%以下は、M(C,N)型炭窒化物相やMN型炭化物相の生成による作用効果が得られないだけであり、特段の問題はない。一方、N含有率が0.2質量%超になると、機械的特性の低下要因になる。

[0033] 従来よりも高N含有率でCo基合金材料の機械的特性が向上するメカニズムは、現段階で解明されていないが、C成分とN成分とをそれぞれ有意な量で共存させることにより、MC型炭化物相、M(C,N)型炭窒化物相および／またはMN型炭化物相がバランス良く安定的に生成して分散析出に寄与している可能性が考えられる。CおよびNの合計含有率は、0.083質量%以上0.28質量%以下が好ましく、0.12質量%超0.27質量%以下がより好ましく、0.16質量%以上0.25質量%以下が更に好ましい。

[0034] 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。

[0035] Cr : 10質量%以上30質量%以下

Cr成分は、耐食性や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。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] Al：3質量％以下

Al成分は、従来技術において不純物の一種と考えられており、意図的に含有させる成分ではなかった。これに対し、本発明において、Al成分を従来よりも高含有率で意図的に添加したところ、従来技術と同等以上の機械的特性が得られると共に、耐酸化特性が大きく向上するという予期しなかった作用効果が見出された。

[0041] Al成分は必須成分ではないが、含有させる場合、3質量％以下が好ましく、2質量％以下がより好ましく、0.5質量％超1.5質量％以下が更に好ましい。Al含有率が0.5質量％以下になっても、当該成分の作用効果が十分に得られないだけであり、特段の問題はない。Al含有率が3質量％超になると、機械的特性の低下要因になる。

[0042] Al成分を従来よりも高含有率にして耐酸化特性が向上するメカニズムは、現段階で解明されていないが、本発明者等の実験から、Al成分が存在すると熱酸化によって生成した酸化皮膜の剥離・脱離が抑制される（酸化皮膜の固着性が向上する）ことが確認されている。

[0043] 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 SiO_2 ）の粗大粒子を形成して機械的特性の低下要因になる。

[0044] 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は原子半径が127 pmであることから下記のM成分には含まれない。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。

[0045] 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4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。これらのMC型炭化物相は析出強化相になりえる。また、MN型窒化物相を形成しうる成分として、Ti成分、Zr成分、V成分、Nb成分およびTa成分が挙げられる。これらのMN型窒化物相も析出強化相になりえる。さらに、Ti成分、Zr成分、V成分、Nb成分およびTa成分は、析出強化相のM(C,N)型炭窒化物相を形成しうる成分でもある。

[0046] 言い換えると、Ti、Zr、Hf、V、NbおよびTa成分のうち的一种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4質量%以下が好ましく、0.6質量%以上3質量%以下がより好ましく、0.7質量%以上2質量%以下が更に好ましい。合計含有率が0.5質量%未満になると、析出強化相（MC型炭化物相、M(C,N)型炭窒化物相および／またはMN型炭化物相）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4質量%超になると、析出強化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。

[0047] また、析出強化相粒子の分散析出（析出強化相粒子の粗大化の抑制）の観点からは、Ti、Zr、Hf、V、NbおよびTa成分のうちの3種以上を含むことがより好ましく、4種以上を含むことが更に好ましい。

[0048] 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。

[0049] 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、機械的強度を優先する場合はZr成分を必須成分とすることが好ましく、靱性を優先する場合はZr成分を含有成分としないことが好ましい。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] 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。

[0054] 残部：Co成分＋不純物

Co成分は、本合金の主要成分の1つであり、最大含有率の成分である。前述したように、Co基合金材料は、Ni基合金材料と同等以上の耐食性や耐摩耗性を有する利点がある。

[0055] O成分は、本合金の不純物の1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、Fe酸化物、Al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。

- [0056] 合金粉末用意工程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。合金粉末を用意する方法・手法としては、基本的に従前の方法・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素工程（S1a）と、該母合金塊から合金粉末を形成するアトマイズ素工程（S1b）とを行えばよい。
- [0057] N含有率を制御しようとする場合、当該制御をアトマイズ素工程S1bで行うことは好ましい。アトマイズ方法は、基本的に従前の方法・手法を利用できる。例えば、N含有率を制御する場合、アトマイズ雰囲気中の窒素量（窒素分圧）を制御しながらの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。
- [0058] また、必要に応じて、アトマイズ素工程S1bの後に、合金粉末に対して侵窒素熱処理（例えば、アンモニアガス雰囲気中、300℃以上520℃以下の熱処理）を行う侵窒素熱処理素工程（S1c、図示せず）を行ってもよい。アンモニアガス雰囲気としては、アンモニア（ NH_3 ）ガスと N_2 ガスとの混合ガスや、 NH_3 ガスと水素（ H_2 ）ガスとの混合ガスを好適に利用できる。
- [0059] 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 μm 以上100 μm 以下が好ましく、10 μm 以上70 μm 以下がより好ましく、10 μm 以上50 μm 以下が更に好ましい。合金粉末の粒径が5 μm 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 μm 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。
- [0060] 上記のことから、合金粉末の粒径を5 μm 以上100 μm 以下の範囲に分級する合金粉末分級素工程（S1d）を行うことは、好ましい。なお、本発明においては、得られ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S1dを行ったものと見なす。

[0061] (選択的レーザ溶融工程)

選択的レーザ溶融工程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工程（S2b）と、を繰り返してAM体を形成する工程である。

[0062] 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を得るために、合金粉末床の局所溶融・急速凝固を制御する。例えば、溶融池の平均サイズなどの付加造形の状況を変化させるとAM体の微細組織（偏析セルの平均サイズ）が変化することから、1つのAM体を造形する過程で溶融池の平均サイズを変化させるように付加造形条件を制御する。

[0063] 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体を得るのが困難になる。

[0064] 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。

[0065] SLM工程S2で得られるCo基合金AM体は、母相結晶粒の多結晶体であり、該母相結晶粒の中には、平均サイズが $0.13\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下の範囲内の偏析セルが形成される。より詳細には、Co基合金製造物においてクリープ特性を優先する場合、偏析セルの平均サイズは、 $0.13\mu\text{m}$ 以上 $1.3\mu\text{m}$ 以下の範囲内が好ましく、 $0.14\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下の範囲内がより好ましく、 $0.15\mu\text{m}$ 以上 $0.7\mu\text{m}$ 以下の範囲内が更に好ましい。本発明では、クリープ特性を優先する偏析セルの領域を第1領域と称する。

[0066] 一方、Co基合金製造物において高温疲労特性を優先する場合、偏析セルの平均サイズは、 $0.25\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下の範囲内が好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $1.9\mu\text{m}$ 以下の範囲内がより好ましく、 $0.8\mu\text{m}$ 以上 $1.8\mu\text{m}$ 以下の範囲内が更に好ましい。本発明では、高温疲労特性を優先する偏析セルの領域を第2領域と称する。

[0067] 第1領域における偏析セルの平均サイズに対する第2領域における偏析セルの平均サイズの比は、厳密にはクリープ特性および高温疲労特性のどちらにどの程度の重きを置くかに依存するが、作用効果を明確にするには1.3以上が好ましく、1.5以上がより好ましい。

[0068] なお、偏析セルの境界領域上の一部には、析出強化相の粒子が析出する場合がある。また、数多くの実験から、母相結晶粒の平均粒径は $5\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下が好ましいことが確認されている。

[0069] 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、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）に析出強化相を形成する成分（Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、C、N）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、析出強化相（Ti、Zr、Hf、V、NbおよびTaの一種以上の遷移金属を含むMC型炭化物相、M(C,N)型炭窒化物相および／またはMN型炭化物相）の粒子であることが確認された。

[0070] 本AM体は、母相結晶粒の粒界上にも析出強化相を形成する成分の偏析や析出強化相粒子の析出がある。選択的レーザ溶融工程S2によって得られるAM体は、本発明に係るCo基合金製造物の一形態となる。

[0071] （ひずみ緩和アニール工程）

ひずみ緩和アニール工程S3は、SLM工程S2の急速凝固の際に生じる可能性のあるAM体の残留内部ひずみを緩和することを目的としたアニール工程である。本工程S3は必須の工程ではないが、SLM工程S2で得られたAM体が複雑な形状を有する場合や、急峻な温度変化を伴う環境で使用されるCo基合金製造物の場合などでは、使用初期における望まない変形を防止するために、本工程S3

を行うことは好ましい。

[0072] 当該アニールの条件としては、600℃以上1100℃未満の温度範囲の熱処理が好ましい。アニール温度は、700℃以上1050℃以下がより好ましく、800℃以上1000℃以下が更に好ましい。アニールにおける保持時間に特段の限定はなく、被熱処理体の体積／熱容量や温度を考慮して適宜設定すればよい。アニール後の冷却方法にも特段の限定はなく、例えば、油冷、水冷、空冷、炉冷のいずれでも構わない。

[0073] 本アニールを施すことにより、偏析セルの境界領域に偏析していた成分が境界上で（境界に沿って）拡散・化合して析出強化相の粒子を形成し、偏析セルのセル壁がほぼ消失することが分かった（より正確に言うと、微細組織観察で偏析セルのセル壁の確認が困難になる）。言い換えると、析出強化相の粒子は、セル壁があったであろう領域に沿って（元偏析セルの境界領域の上に）分散析出する。本発明では、このような元偏析セルの境界領域の上に析出した析出強化相粒子で囲まれる領域を「ポスト偏析セル」と称する。

[0074] ポスト偏析セルの形状・サイズは偏析セルのそれらがほぼ残存すると考えられ、ポスト偏析セルの平均サイズは0.13μm以上2μm以下の範囲内となる。より具体的には、偏析セルと同様に、Co基合金製造物においてクリープ特性を優先する場合、ポスト偏析セルの平均サイズは、0.13μm以上1.3μm以下の範囲内が好ましく、0.14μm以上1μm以下の範囲内がより好ましく、0.15μm以上0.7μm以下の範囲内が更に好ましい。本発明では、クリープ特性を優先するポスト偏析セルの領域を第1'領域と称する。

[0075] Co基合金製造物において高温疲労特性を優先する場合、ポスト偏析セルの平均サイズは、0.25μm以上2μm以下の範囲内が好ましく、0.5μm以上1.9μm以下の範囲内がより好ましく、0.8μm以上1.8μm以下の範囲内が更に好ましい。本発明では、高温疲労特性を優先するポスト偏析セルの領域を第2'領域と称する。

[0076] 第1'領域におけるポスト偏析セルの平均サイズに対する第2'領域におけるポスト偏析セルの平均サイズの比は、偏析セルの場合と同様に、作用効

果を明確にするには1.3以上が好ましく、1.5以上がより好ましい。

[0077] 本工程S3の結果、母相結晶粒の平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下であり、各結晶粒内にポスト偏析セルが形成しており、該ポスト偏析セルの境界に沿って析出強化相粒子が分散析出した微細組織を有するCo基合金AM体が得られる。また、析出した析出強化相粒子は母相結晶粒の粒界移動に対するピン止め点となりうることから、母相結晶粒の粗大化が抑制される。本工程S3を経たCo基合金AM体も、本発明に係るCo基合金製造物の一形態となる。

[0078] なお、本工程S3を行っていないCo基合金製造物をそのまま高温部材として使用した場合であっても、使用環境の温度がひずみ緩和アニールの温度条件と同等であると、使用に伴って本工程S3を行った場合と同じ状態になると考えられる。言い換えると、本工程S3は、高温部材の使用によって経験する熱履歴を含むものとする。そして、本発明は、そのような高温部材も本発明に係るCo基合金製造物の一形態と見なす。

[0079] (仕上工程)

仕上工程S4は、工程S2で得られたAM体または工程S3を経たAM体に対して、熱遮蔽被覆(TBC)を形成したり表面仕上げをしたりする工程である。TBCの形成や表面仕上げに特段の限定はなく、従前の方法を適宜利用できる。本工程S4は必須の工程ではないが、Co基合金製造物の用途・使用環境に応じて適宜行えばよい。本工程S4を経たCo基合金AM体も、本発明に係るCo基合金製造物の一形態となる。

[0080] なお、TBCの形成が熱処理を伴うものであり、かつ当該熱処理温度がひずみ緩和アニールの温度条件に合致する場合は、工程S3と工程S4とを同時に行うことに相当する。

[0081] [Co基合金製造物]

図2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動翼を示す斜視模式図である。図2に示したように、タービン動翼100は、概略的に、翼部110とシャंक部120とルート部130とから構成される。シャंक部120は、プラットホーム121とラジアルフィン122とを備えている。翼

部110の内部には、しばしば冷却構造が形成される。

[0082] 前述したように、タービン動翼100において、翼部110は、高温流体が直接当たる上に回転遠心応力が作用することからクリープ特性がより重要な機械的特性になる。一方、シャンク部120およびルート部130は、翼部からの曲げ応力やねじれ応力の繰り返しに耐える高温疲労特性がより重要な機械的特性になる。そこで、翼部110は、第1領域または第1'領域となるように造形することが好ましく、シャンク部120およびルート部130は、第2領域または第2'領域となるように造形することが好ましい。

[0083] なお、本発明に係るCo基合金製造物は、偏析セルの平均サイズが比較的小さい第1領域と偏析セルの平均サイズが比較的大きい第2領域との間に、該第1領域における平均サイズと該第2領域における平均サイズとの中間の平均サイズの偏析セルが形成された第3領域が更に存在してもよい。同様に、ポスト偏析セルの平均サイズが比較的小さい第1'領域とポスト偏析セルの平均サイズが比較的大きい第2'領域との間に、該第1'領域における平均サイズと該第2'領域における平均サイズとの中間の平均サイズのポスト偏析セルが形成された第3'領域が更に存在してもよい。第3領域や第3'領域を設けることにより、1つの部材の中で機械的特性が急激に変化する境界が生じることを抑制できる利点が生じる。

[0084] 例えば、タービン動翼100において、翼部110の根元から10%長さの領域（翼部110の回転径方向長さを100%長さとしたときの10%長さの領域）を第3領域や第3'領域としてもよい。翼部110の根元近傍領域では、先端近傍領域よりも温度が低く回転遠心力が小さくなる代わりに曲げ応力やねじれ応力が大きくなるため、中間の機械的特性を有する第3領域や第3'領域を配することにより、タービン動翼100全体としての機械的特性をより理想に近づけることができる。

[0085] 図3は、本発明に係るCo基合金製造物の他の一例であり、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3に示したように、タービン静翼200は、概略的に、内輪側エンドウォール220と翼部210と外輪側エンドウォ

ール230とから構成される。翼部220の内部には、しばしば冷却構造が形成される。

[0086] タービン静翼200では、翼部220は、高温流体が直接当たることと流体圧力が作用することからクリープ特性がより重要な機械的特性になる。一方、内輪側エンドウォール210および外輪側エンドウォール230は、ガスタービンの振動に耐える高温疲労特性がより重要な機械的特性になる。そこで、翼部220は、第1領域または第1'領域となるように造形することが好ましく、エンドウォール210、230は、第2領域または第2'領域となるように造形することが好ましい。

[0087] 図4は、本発明に係る高温部材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4に示したように、ガスタービン300は、概略的に、吸気を圧縮する圧縮機部310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320とから構成される。本発明の高温部材は、タービン部320内のタービンノズル321やタービン静翼200やタービン動翼100として好適に用いることができる。

[0088] なお、タービンノズル321においては、高温流体が直接当たる内面側を第1領域または第1'領域となるように造形することが好ましく、外面側を第2領域または第2'領域となるように造形することが好ましい。

[0089] 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。

[0090] 図5は、本発明に係るCo基合金製造物の他の一例であり、高温部材としての熱交換器を示す斜視模式図である。図5に示した熱交換器400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410とフィン層420とが交互に積層された構造を有している。フィン層420の流路幅方向の両端は、サイドバー部430で封じられている。隣接するフィン層420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。

[0091] 熱交換器400では、高温流体が当たるフィン層420およびサイドバー部430を第1領域または第1'領域となるように造形することが好ましく、低温流体が当たるフィン層420およびサイドバー部430を第2領域または第2'領域となるように造形することが好ましい。

[0092] 本発明に係る熱交換器400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

[0093] 以下、実験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験例に限定されるものではない。

[0094] [実験1]

(Co基合金粉末AP-1～AP-3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・鋳造して母合金塊（質量：約2 kg）を作製する母合金塊作製工程S1aを行った。次に、該母合金塊を再溶解して、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工程S1bを行った。合金粉末AP-2～AP-3は、アトマイズ工程S1bをアルゴンガス雰囲気中で行った。合金粉末AP-1は、アトマイズ工程S1bを窒素ガス雰囲気中で行った。

[0095] 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工程S1dを行って粉末粒径を5～25 μm の範囲に分級した。

[0096]

[表1]

表1 Co 基合金粉末 AP-1～AP-3 の化学組成

合金粉末	化学組成(質量%)																
	C	N	B	Cr	Ni	Fe	W	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Al	Si	Mn	Co
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.
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.
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.

—: 意図的には含有させなかったことを示す

Bal.: O 以外の不純物を含む

[0097] [実験 2]

(選択的レーザ溶融工程におけるSLM条件の基本検討)

実験 1 で用意したAP-1を用いてSLM法によりAM体（直径8 mm×付加造形方向長さ10 mm）を形成した（選択的レーザ溶融工程S2）。SLM条件の基本検討は、特許文献 1 と同様にして行った。SLM条件におけるレーザ光の出力Pとレーザ光の走査速度S（mm/s）との比は局所入熱量P/S（単位：W・s/mm=J/mm）を意味し、局所入熱量の制御は溶融池のサイズおよび冷却速度の制御に相当する。

[0098] 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。微細組織観察は走査型電子顕微鏡（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。

[0099] 偏析セルの平均サイズが $0.13 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲にあるものを「合格」と判定し、それ以外のものを「不合格」と判定した結果、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「 $67(P/S) - 3.5 < h < 2222(P/S) + 13$ 」を満たすように制御することが好ましいことを確認した。

[0100] [実験 3]

(Co基合金製造物AA-1～AA-3およびAA-1' ～AA-3' の作製)

実験 1 で用意したAP-1～AP-3を用いて、それぞれ複数個のAM体（直径10 mm×付加造形方向長さ60 mm）をSLM法により形成し（SLM工程S2）、合金製造物

AA-1～AA-3とした。このとき、付加造形方向長さ30 mmの時点で、実験2の合格条件を満たしながらSLM条件を変更して、第1領域と第2領域とが半々となるように作製した。

[0101] また、別途用意した合金製造物AA-1～AA-3に対して、それぞれ900℃で1時間保持するひずみ緩和アニールを施して（ひずみ緩和アニール工程S3）、合金製造物AA-1'～AA-3'を作製した。

[0102] [実験4]

（微細組織観察）

上記で作製したAA-1～AA-3から、微細組織観察用、機械的特性試験用および酸化試験用の試験片をそれぞれ採取し、微細組織観察、機械的特性試験および酸化試験を行った。また、AA-1'～AA-3'から微細組織観察用の試験片をそれぞれ採取し、微細組織観察を行った。

[0103] 微細組織観察は、実験2と同様の光学顕微鏡観察、SEM観察およびSEM観察像に対する画像解析（ImageJを利用）を行った。

[0104] 図6は、合金粉末AP-1を用いた合金製造物AA-1において付加造形方向に平行な断面の微細組織の例を示す光学顕微鏡観察像であり、（a）合金粉末床厚さ $h=30\mu\text{m}$ 、レーザ光出力 $P=120\text{ W}$ に制御して造形した第1領域、（b）合金粉末床厚さ $h=50\mu\text{m}$ 、レーザ光出力 $P=190\text{ W}$ に制御して造形した第2領域である。

[0105] 図6に示したように、合金粉末床厚さ h およびレーザ光出力 P を変化させることにより、溶融池のサイズ（正確には、溶融池の痕跡のサイズ）が変化することが確認される。溶融池のしずく状形状（うろこのような形状）を円近似したときの直径を溶融池のサイズと定義して、図6（a）および図6（b）のそれぞれで20個の溶融池のサイズを測定し、その平均を溶融池平均サイズ（単位： μm ）として求めたところ、図6（a）が溶融池平均サイズ $104\mu\text{m}$ で、図6（b）が溶融池平均サイズ $156\mu\text{m}$ となった。

[0106] なお、図示は省略するが、1つの溶融池が1つ母相結晶粒になるわけではなく、1つの溶融池は複数個の母相結晶粒となるように凝固する。その結果

、得られる合金製造物は、母相結晶粒の多結晶体となる。

[0107] 図7は、図6の試料のSEM観察像であり、(a)合金粉末床厚さ $h=30\mu\text{m}$ 、レーザ光出力 $P=120\text{ W}$ に制御して造形した第1領域、(b)合金粉末床厚さ $h=50\mu\text{m}$ 、レーザ光出力 $P=190\text{ W}$ に制御して造形した第2領域である。

[0108] 図7に示したように、SLM工程S2で得られる合金製造物は、特許文献1と同様に母相結晶粒の中に偏析セルが形成することが確認される。実験2と同様に、画像処理ソフトウェア(ImageJ)を用いて偏析セルの平均サイズを測定したところ、図7(a)が偏析セル平均サイズ $0.56\mu\text{m}$ で、図7(b)が偏析セル平均サイズ $1.1\mu\text{m}$ となった。

[0109] また、AP-2を用いたAA-2およびAP-3を用いたAA-3においても、AA-1と同傾向の微細組織が観察されることを別途確認した。これら微細組織観察の結果から、SLM工程S2の途中でSLM条件を調整／制御すると、熔融池の平均サイズが変化して、母相結晶粒の中の偏析セルの平均サイズが変化することが確認される。

[0110] 図8は、ひずみ緩和アニールを施した合金製造物の微細組織の例を示すSEM観察像である。図8に示した微細組織は、AA-1に対して 900°C で1時間保持するひずみ緩和アニールを施したAA-1'の第1'領域(元第1領域)を示したものである。

[0111] 図8に示したように、ひずみ緩和アニールを施したCo基合金製造物も、極めて特異的な微細組織を有している。具体的には、図7(a)で見られた偏析セルの境界領域がほぼ消失し(微細組織観察で偏析セルのセル壁の確認が困難になり)、元偏析セルの境界領域の上に析出強化相粒子が析出してポスト偏析セルを形成していることが確認される。図示は省略するが、AA-1'の第2'領域(元第2領域)においても同様であった。

[0112] また、AA-2およびAA-3のそれぞれに対してひずみ緩和アニールを施したAA-2'およびAA-3'においても、AA-1'と同傾向の微細組織が観察されることを別途確認した。これら微細組織観察の結果から、ひずみ緩和アニールを施すことで、偏析セルはポスト偏析セルに変化することが確認される。

[0113] [実験5]

(機械的特性試験)

機械的特性試験として、1つの合金製造物から第1領域と第2領域とを分けるように二分割し、それぞれの領域に対してクリープ試験と高温疲労試験とを行った。クリープ試験では、温度850℃および応力156 MPaの条件下でクリープ破断時間（破断するまでの時間）を測定した。高温疲労試験では、温度800℃およびひずみ量1%の条件下で破断サイクル数（破断するまでのサイクル数）を測定した。

[0114] 上記クリープ試験において、クリープ破断時間が750時間以上であれば析出強化Ni基合金材料と同等のクリープ特性と見なせることから「合格」と判定し、1000時間以上を「優秀」と判定し、750時間未満を「不合格」と判定した。また、上記高温疲労試験において、破断サイクル数が750回以上であれば析出強化Ni基合金材料と同等の高温疲労特性と見なせることから「合格」と判定し、1000回以上を「優秀」と判定し、750回未満を「不合格」と判定した。AA-1の機械的特性試験の結果を表2に示す。

[0115] [表2]

表2 合金製造物 AA-1 の機械的特性試験の結果

合金製造物	合金粉末	溶融池 平均サイズ (μm)	偏析セル 平均サイズ (μm)	クリープ試験		高温疲労試験	
				クリープ 破断時間(h)	判定	破断 サイクル数	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] 表2に示したように、AA-1において、偏析セルの平均サイズが比較的小さい第1領域は、クリープ特性が「優秀」であり高温疲労特性が「合格」と判定される。一方、偏析セルの平均サイズが比較的大きい第2領域は、クリープ特性が「合格」であり高温疲労特性が「優秀」と判定される。第2領域は、第1領域に対してクリープ特性が約28%減少したが、高温疲労特性が約100%増加している。

[0117] AA-2およびAA-3においても同傾向の機械的特性が測定されることを別途確

認した。これら機械的特性試験の結果から、本発明のCo基合金製造物は、1つの部材の中で部位によって性状を調製できることが確認される。

[0118] なお、金属材料では、一般的に、結晶粒の大きさが小さくなるほどクリープ強度が低く疲労特性が高いとされている。これは、個々の結晶粒が小さくなると、各結晶粒界でのわずかな滑りが合算されることで物品全体として大きな滑りになること、物品全体に対する所定のひずみ量に対して各結晶粒が受け持つ実効的なひずみ量が小さくなること、および結晶粒界の絶対量が増加してそれによって亀裂の進展が抑制されることが複合的に関与しているため、と考えられている。

[0119] 本発明の合金製造物における偏析セルの境界領域と結晶粒界とは同義ではないものの、上記の機械的特性の結果は、従来の技術常識では単純に説明できない極めて特異的な現象であると言える。

[0120] [実験6]

(酸化試験)

耐酸化特性は、クリープ特性を優先する第1領域で重要な特性と考えられることから、AA-1～AA-3から第1領域のみを採取して試験片とした。酸化試験は、大気中で950℃に昇温して、500時間保持ごとに試験片の質量変化率を測定した。

[0121] ここで言う質量変化率とは、試験片の当該保持時間における質量を初期質量で除したものと定義する。酸化試験によって試験片が酸化すると、酸化皮膜が形成される分の質量変化率の増加が観測されるはずである。

[0122] 図9は、合金製造物AA-2およびAA-3の酸化試験における保持時間と質量変化率との関係を示すグラフである。図9に示したように、AA-2は、時間の経過と共に質量変化率が単調増加している（例えば、1000時間保持の質量変化率が500時間保持のそれよりも大きくなっている）。一方、AA-3は、500時間の辺りで質量変化率が極大値を示した後、質量変化率が減少している（1000時間保持の質量変化率が500時間保持のそれよりも小さくなっている）。また、図示は省略したが、AA-1は、AA-2と同様の結果を示した。

- [0123] 酸化試験において質量変化率が極大値を示した後に減少することは、酸化皮膜の形成と剥離・脱落との競合において、形成よりも剥離・脱落の方が多いことを意味する。これは、高温部材における酸化減肉につながる。耐酸化特性の観点からは、酸化減肉が少ない方が望ましい。
- [0124] 酸化試験の結果から、特許文献1よりも高Al含有率や高N含有率を有するAA-1～AA-2は、AA-3よりも耐酸化特性に優れると言える。なお、Co基合金材料は、もともと耐酸化性に優れることから、AA-3であっても析出強化Ni基合金材料よりも優れた耐酸化性を有していると言える。
- [0125] 酸化試験を終えた試験片の横断面をSEM観察したところ、図8と同様の微細組織を有していることが確認された。言い換えると、ひずみ緩和アニール工程S3を行っていない合金製造物をそのまま高温部材として使用した場合であっても、使用環境の温度がひずみ緩和アニールの温度条件と同等であると、使用に伴って工程S3を行った場合と同じ状態になることが確認された。
- [0126] 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

- [0127] 100…タービン動翼、110…翼部、120…シャंक部、121…プラットホーム、122…ラジアルフィン、130…ルート部、200…タービン静翼、210…翼部、220…内輪側エンドウォール、230…外輪側エンドウォール、300…ガスタービン、310…圧縮機部、320…タービン部、321…タービンノズル、400…熱交換器、410…セパレート層、420…フィン層、430…サイドバー部。

請求の範囲

[請求項1]

コバルト基合金材料からなる製造物であって、
 前記コバルト基合金材料は、
 0.08質量%以上0.25質量%以下の炭素と、
 0.003質量%以上0.2質量%以下の窒素とを含み、前記炭素および前記窒素の合計が0.083質量%以上0.28質量%以下であり、
 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、
 3質量%以下のアルミニウムと、
 0.5質量%以下のケイ素と、
 0.5質量%以下のマンガンとを含み、
 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4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、0.04質量%以下の酸素を含む、化学組成を有し、
 前記製造物は、母相結晶粒の多結晶体であり、
 前記母相結晶粒の中には、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おり、
 前記製造物は、前記偏析セルの平均サイズが互いに異なる第1領域および第2領域が存在し、前記第1領域における前記偏析セルの平均サイズが0.13 μm 以上1.3 μm 以下の範囲内にあり、前記第2領域における前記偏析セルの平均サイズが0.25 μm 以上2 μm 以下の範囲内にあり、前記第1領域における前記偏析セルの平均サイズに対する前記第2領域における前記偏析セルの平均サイズの比が1.3以上である、また

は

前記母相結晶粒の中には、前記M成分を含むMC型炭化物相、M(C,N)型炭窒化物相および／またはMN型窒化物相の粒子が境界領域に沿って分散析出しているポスト偏析セルが形成しており、

前記製造物は、前記ポスト偏析セルの平均サイズが互いに異なる第1'領域および第2'領域が存在し、前記第1'領域における前記ポスト偏析セルの平均サイズが $0.13\mu\text{m}$ 以上 $1.3\mu\text{m}$ 以下の範囲内にあり、前記第2'領域における前記ポスト偏析セルの平均サイズが $0.25\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下の範囲内にあり、前記第1'領域における前記ポスト偏析セルの平均サイズに対する前記第2'領域における前記ポスト偏析セルの平均サイズの比が1.3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antal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3]

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、
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4] 請求項2又は請求項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5] 請求項2又は請求項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、前記ジルコニウム、前記ハフニウム、前記バナジウム、
前記ニオブおよび前記タンタルのうちの3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℃および応力156 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1000時間以上である領域と、
温度800℃およびひずみ量1%の条件下で高温疲労試験を行った場合の破断サイクル数が1000サイクル以上である領域とを有す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、
前記第1領域と前記第2領域との間に、該第1領域における前記平均サイズと該第2領域における前記平均サイズとの中間の平均サイズの前記偏析セルが形成された第3領域が更に存在する、または
前記第1'領域と前記第2'領域との間に、該第1'領域における前記平均サイズと該第2'領域における前記平均サイズとの中間の平均サイズの前記ポスト偏析セルが形成された第3'領域が更に存在す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1乃至請求項7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9] 請求項8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。
- [請求項10] 請求項1乃至請求項9のいずれか一項に記載のコバルト基合金製造物の製造方法であって、
前記化学組成を有するコバルト基合金粉末を用意する合金粉末用意工程と、
前記コバルト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工程と、前記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前記コバルト基合金粉末を局所溶融・急速凝固させるレーザ溶融凝固工程と、を繰り返して付加造形体を形成する選択的レーザ溶融工程とを有し、
前記選択的レーザ溶融工程は、前記合金粉末床の前記所定厚さ h （単位： μm ）と前記レーザ光の出力 P （単位： W ）と前記レーザ光の走査速度 S （単位： mm/s ）との関係が「 $15 < h < 150$ 」かつ「 $67(P/S) - 3.5 < h < 2222(P/S) + 13$ 」を満たすように、前記所定厚さ h と前記出力 P と前記走査速度 S とを制御するものであり、前記第2領域を付加造形する際の溶融池の平均サイズが前記第1領域を付加造形する際のそれよりも大きくなるように制御する、
ことを特徴とするコバルト基合金製造物の製造方法。
- [請求項11] 請求項10に記載のコバルト基合金製造物の製造方法において、
前記選択的レーザ溶融工程の後に、前記付加造形体に対して残留内部ひずみを緩和するために 600°C 以上 1100°C 未満の温度範囲のアニールを施すひずみ緩和アニール工程を更に有することを特徴とするコバル

ト基合金製造物の製造方法。