

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年4月11日(11.04.2024)



(10) 国際公開番号

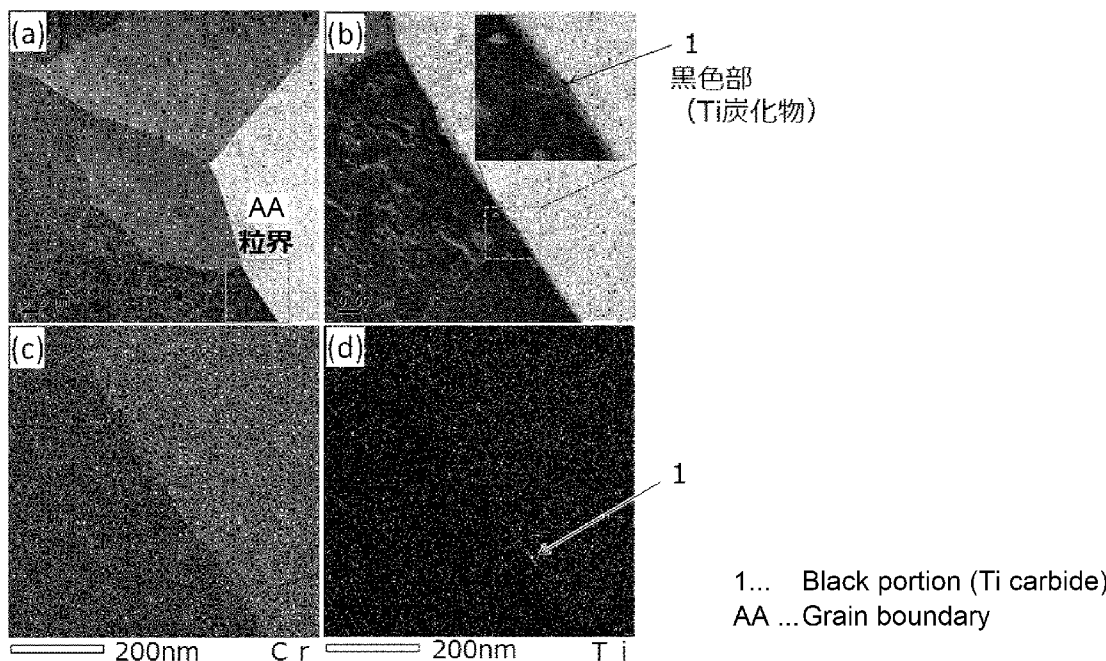
WO 2024/075443 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 33/02 (2006.01) B22F 10/366 (2021.01)
B22F 1/00 (2022.01) B22F 10/40 (2021.01)
B22F 1/052 (2022.01) C22C 38/00 (2006.01)
B22F 10/25 (2021.01) C22C 38/28 (2006.01)
B22F 10/28 (2021.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/031549
- (22) 国際出願日: 2023年8月30日(30.08.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-160058 2022年10月4日(04.10.2022) JP
- (71) 出願人: 株式会社プロテリアル (PROTERIAL,LTD.) [JP/JP]; 〒1350061 東京都江東区豊洲五丁目6番36号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 牛晶(NIU Jing); 〒1350061 東京都江東区豊洲五丁目6番36号 株式会社プロテリアル内 Tokyo (JP). 青田欣也(AOTA Kinya); 〒1350061 東京都江東区豊洲五丁目6番36号 株式会社プロテリアル内 Tokyo (JP). 桑原孝介(KUWABARA Kousuke); 〒1350061 東京都江東区豊洲五丁目6番36号 株式会社プロテリアル内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,

(54) Title: FE-CR-AL-BASED ALLOY POWDER FOR ADDITIVE MANUFACTURING, FE-CR-AL-BASED ALLOY MEMBER, AND METHOD FOR PRODUCING FE-CR-AL-BASED ALLOY MEMBER

(54) 発明の名称: 積層造形用 Fe-Cr-Al系合金粉末、Fe-Cr-Al系合金部材およびFe-Cr-Al系合金部材の製造方法

[図2]



(57) Abstract: The present invention provides: an Fe-Cr-Al-based alloy powder for additive manufacturing that has improved high-temperature oxidation resistance and excellent malleability and is capable of suppressing cracking; an Fe-Cr-Al-based alloy member that comprises an additively manufactured article using the alloy powder; and a method for



WO 2024/075443 A1

CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

producing an Fe-Cr-Al-based alloy member. Provided is an Fe-Cr-Al-based alloy member which is an additively manufactured article that contains, in terms of mass%, 20-30% Cr, 2.0-7.0% Al, more than 0.15% but 0.75% or less Ti, and 0.001-0.02% C, where $15 \leq (Ti/C) \leq 300$ is met, with the remainder being Fe and unavoidable impurities, wherein carbides deposited at the grain boundaries of crystal grains are Ti carbides having an average diameter of 100 nm or less in equivalent circle diameter.

(57) 要約: 高温耐酸化性を改善し、且つ延性に優れ、割れを抑制することができる積層造形用 Fe-Cr-Al 系合金粉末と、この合金粉末を用いた積層造形体からなる Fe-Cr-Al 系合金部材および Fe-Cr-Al 系合金部材の製造方法を提供する。質量%で、Cr: 20%以上30%以下、Al: 2.0%以上7.0%以下、Ti: 0.15%超え0.75%以下、C: 0.001%以上0.02%以下を含有し、且つ、 $15 \leq (Ti/C) \leq 300$ を満たし、残部が Fe および不可避不純物からなる積層造形体であり、結晶粒の粒界に析出する炭化物は、円相当径の平均直径が100nm以下のTi炭化物であるFe-Cr-Al系合金部材。

明 細 書

発明の名称：

積層造形用 Fe-Cr-Al 系合金粉末、Fe-Cr-Al 系合金部材および Fe-Cr-Al 系合金部材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、積層造形用 Fe-Cr-Al 系合金粉末、Fe-Cr-Al 系合金部材および Fe-Cr-Al 系合金部材の製造方法に関する。

背景技術

[0002] Fe-Cr-Al 系合金は、抵抗率が大きく、熱安定性がよく、耐用年数が高いなどの利点を有する。また、高温下で表面に保護作用を備えた酸化アルミニウム、酸化クロム又は複合酸化膜を生成することができ、高温下で耐酸化、耐浸炭及び耐硫黄、耐水素ガス腐食などの能力を有する。そのため、工業用拡散炉、高温炉、化学プラント、半導体製造プロセス等において、その部材や部品として用いられる。特に、高温腐食環境の高い部品については高温での耐酸化性（以下、高温耐酸化性と言う。）に優れた Fe-Cr-Al 系合金が選択される。

[0003] また、上述した部材や部品の設計が複雑さを増し、型鍛造や機械加工では製作困難な複雑な形状付与も要求されるようになってきている。そこで、近年では複雑形状の部材の製作に付加製造が適用されつつある。

[0004] 真空ガスアトマイズ法による付加製造に適用した Fe-Cr-Al 系合金粉末の製造方法が特許文献 1 および特許文献 2 に開示されている。また、特許文献 2 には、Fe-Cr-Al 系合金の部材の製造法として、付加製造法（Additive Manufacturing：AM）が開示されている。付加製造法は、原料粉末に熱源を供給して原料粉末を溶融、凝固させることを繰り返して三次元形状の積層造形体を得る。付加製造法（以下、積層造形法と言うことがある。）によれば、複雑形状であってもネットシェイプまたはニアネットシェイプで三次元形状の部材や製造物（以下、積層造形体

と言う。)を得ることができる。

[0005] 積層造形体は、複雑形状の部材をネットシェイプまたはニアネットシェイプで得ることができ、高温耐酸化性を備えた合金に適用することで強度と耐酸化性の双方に優れた特性が得られる。しかし、Fe-Cr-Al系合金部材は、体心立方格子構造 (Body centered cubic: BCC相) で構成されるため、低温域 (100°C~350°C) において、延性脆性遷移 (ductile-brittle transition: DBT) を発生することが知られている。特に、積層造形法は、急速な冷却速度による高い熱応力によってDBTに起因する固相割れ (Solid-state cracking: SSC) を起こしやすくなる。非特許文献1によれば、Fe-Cr-Al系合金粉末から積層造形法によって得た積層造形体には割れが発生し、延性が低下することが課題となっている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1: CN110125383号公報

特許文献2: WO2021-078885号公報

[0007] 非特許文献1: MATER. RES. LETT. 2021, VOL. 9, NO. 8, 350-357

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 以上のことより本発明は、高温耐酸化性を改善し、且つ延性に優れ、割れを抑制することができる積層造形用Fe-Cr-Al系合金粉末と、この合金粉末を用いた積層造形体からなるFe-Cr-Al系合金部材およびFe-Cr-Al系合金部材の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明のFe-Cr-Al系合金粉末は、質量%で、Cr: 20%以上30%以下、Al: 2.0%以上7.0%以下、Ti: 0.15%超え0.7

5%以下、C：0.001%以上0.02%以下を含有し、且つ、 $15 \leq (Ti/C) \leq 300$ を満たし、残部がFeおよび不可避不純物からなり、積層造形に用いられることを特徴とするものである。

[0010] 本発明のFe-Cr-Al系合金部材は、質量%で、Cr：20%以上30%以下、Al：2.0%以上7.0%以下、Ti：0.15%超え0.75%以下、C：0.001%以上0.02%以下を含有し、且つ、 $15 \leq (Ti/C) \leq 300$ を満たし、残部がFeおよび不可避不純物からなる積層造形体であって、結晶粒の粒界に析出する炭化物は、円相当径の平均直径が100nm以下のTi炭化物であることを特徴とするものである。

[0011] 本発明のFe-Cr-Al系合金部材の製造方法は、質量%で、Cr：20%以上30%以下、Al：2.0%以上7.0%以下、Ti：0.15%超え0.75%以下、C：0.001%以上0.02%以下を含有し、且つ、 $15 \leq (Ti/C) \leq 300$ を満たし、残部がFeおよび不可避不純物からなるFe-Cr-Al系合金粉末に、下記(1)式による熱源エネルギー密度Jが20~120J/mm³となるようにレーザービームまたは電子ビームを照射し、熔融凝固させることにより積層造形を行うことを特徴とするものである。

$$J = P / (v \times a \times t) \quad \dots (1)$$

J：熱源エネルギー密度 (J/mm³)、P：レーザービーム又は電子ビームの出力 (W)、v：走査速度 (mm/s)、a：走査ピッチ (mm)、t：層厚さ (mm)

発明の効果

[0012] 本発明によれば、高温耐酸化性を改善し、且つ延性に優れ、割れを抑制することができる積層造形用Fe-Cr-Al系合金粉末と、この合金粉末を用いた積層造形体からなるFe-Cr-Al系合金部材、並びにこのFe-Cr-Al系合金部材の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例の積層造形体について電子線後方散乱回折法 (Electron

back-scattering diffraction:EBSD) によって取得した逆極点方位マッピング (Inverse Pole Figure map:IPF) 像である。

[図2] (a) は、実施例の積層造形体について走査型透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscopy:STEM) で観察した像、(b) は、(a) の黒枠領域の拡大像、(c) と (d) は、(b) をエネルギー分散型X線分光法 (Energy-dispersive X-ray spectroscopy:EDS) で観察したCr及びTiの組成マップである。

[図3]比較例の積層造形体についてEBSDによって取得したIPF像である。

[図4] (a) は、比較例の積層造形体についてSTEMで観察した像、(b) は (a) の黒枠領域の拡大像、(c) と (d) は、(b) をEDSで観察したCr及びTiの組成マップである。

[図5]比較例の積層造形体の割れの発生例を示す図で、(a) は端部を起点とする固相割れ、(b) は切断面を起点とする切断割れの例である。

[図6]本発明の実施例と比較例による積層造形体の高温耐酸化試験結果を示す図である。

[図7]粉末床溶融結合 (Powder Bed Fusion:PBF) 方式による積層造形装置と積層造形法の一例を示す図である。

[図8]サポート部材の一例 (a) ソリッド、(b) グリッド、(c) コーンの各サポートを示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、図面を参照しながら本発明の積層造形用Fe-Cr-Al系合金粉末と、積層造形体からなるFe-Cr-Al系合金部材、並びにFe-Cr-Al系合金部材の製造方法について説明する。まず、合金粉末について、その組成や粒度分布等について説明し、その後、付加製造法や積層造形体及びその組織について説明する。なお、本明細書において、金属元素の含有量

を示す%は質量%を意味するものとする。また、「～」を用いて表される数値範囲は「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含むことを意味する。尚、上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

[0015] [合金粉末の組成]

本実施形態の積層造形用Fe-Cr-Al系合金粉末は、高温耐酸化性や延性を改善することができ、積層造形性に優れている。即ち、本発明のFe-Cr-Al系合金粉末は、質量%で、Crを20%～30%、Alを2.0%～7.0%、Tiを0.15%超え0.75%以下、Cを0.001%～0.02%、尚且つ、 $15 \leq (Ti/C) \leq 300$ を満たし、残部がFe及び不可避不純物からなるものである。以上の合金組成は、質量%でFeの含有量が最も多く、次いでCrおよびAlの含有量が多いFe基合金よりなり、Cr、Al、およびFeを主構成元素とし、これにTiとCを適量かつバランスをもって含有するものである。また、不可避不純物としては、Si、Mn、Ni、Zr、B、S、P、O、N等を許容するが、中でもSiとMnの含有量を制限したものである。

以下、Fe-Cr-Al系合金粉末の化学成分および含有量の詳細について説明する。尚、積層造形体の化学成分および含有量については合金粉末と同様であるので説明は省略する。

[0016] (Cr: 20%～30%)

Crは、積層造形体の表面に形成されるアルミナ皮膜を安定化させることで、高温耐酸化性を向上させるために有効な元素である。十分な高温耐酸化性を確保するためにCr含有量の下限は20%である。一方でCr含有量が多すぎると、アルミナ皮膜の形成が阻害されることからCr含有量の上限は30%である。また、CrはC(炭素)と結合しCr₇C₃等のCr炭化物を形成し硬さが高くなり、これが結晶粒や粒界に偏析すると粒界割れの原因となり好ましくない。そのため、Cr量は20%～30%とする。Cr量の下限は、高温耐酸化性を向上させる観点等から、好ましくは23%、より好ましくは24%である。また、Cr量の上限は、アルミナ皮膜の安定化や伸び

が低下する及び粒界割れの観点等から、好ましくは27%、より好ましくは26%である。

[0017] (Al : 2.0%~7.0%)

Alは、積層造形体の表面にアルミナ皮膜を形成し、高温耐酸化性を向上させ、酸化スケールの発生を低減する作用がある。十分な高温耐酸化性を確保するためにAl含有量の下限は2.0%である。一方でAl含有量が多すぎると、熔融・凝固プロセスにおける急速な冷却速度による高い熱応力が延性脆性遷移(DBT)に起因する固相割れを起こしやすくなることからAl含有量の上限は7.0%である。そのため、Al量は2.0%~7.0%とする。Al量の下限は、健全なアルミナ皮膜を形成する観点等から、好ましくは3.0%、より好ましくは4.0%である。また、Al量の上限は、DBTに起因する固相割れの観点等から、好ましくは6.0%、より好ましくは5.5%である。

[0018] (Ti : 0.15%超え0.75%以下)

Tiは炭素(C)と結合し、TiC等のTiの炭化物を形成することでCr炭化物の析出を抑制することができる。これによりCr炭化物による析出硬化を低減し、積層造形体の高温耐酸化性や延性を改善する効果がある。Cr炭化物の析出を抑制するためにTi含有量の下限は0.15%超えとする。一方でTi含有量が多すぎると、高温耐酸化性が低下してしまうことからTi量の上限は0.75%とする。そのため、Ti量は0.15%超え0.75%以下とする。Ti量の下限は、Ti炭化物を生成すると共にCr炭化物の偏析を抑制する観点等から、好ましくは0.25%、より好ましくは0.3%である。また、Ti量の上限は、高温耐酸化性が低下する観点等から、好ましくは0.5%、より好ましくは0.4%である。

[0019] (C : 0.001%~0.02%)

Cは、一般にはCr炭化物の析出による強度や硬度の向上効果がある。しかし、添加量が多すぎると、結晶粒界の近傍でCr炭化物を形成し、耐食性の劣化を招く。また、延性脆性遷移温度(DBTT)が大きくなり、固相割

れが発生するリスクを高める。しかし、Cは溶製工程における脱酸剤としても使用でき、無添加とすることは製造上困難である。これらのことから、本実施形態ではC含有量は特に制限し、その下限は0.001%とする。C含有量が多くなると、硬度が上がることから耐割れ性が低くなったり、粒界にCr炭化物を形成すると粒界割れを起こし易くなることからC量の上限は0.02%とする。そのため、C量は0.001%~0.02%とする。C量の下限は、適切なTi炭化物の生成とCr炭化物の抑制の観点及び製造上の観点から、好ましくは0.0015%、より好ましくは0.002%である。また、C量の上限は、耐割れ性を確保する観点等から、好ましくは0.010%、より好ましくは0.005%である。

[0020] $(15 \leq (Ti/C) \leq 300)$

Tiは炭素(C)と結合し易く、Tiの炭化物を形成することでCr炭化物の析出を阻止する効果を有する。この効果を発現するために、本実施形態ではTi量とC量との比が重要である。即ち、必要最小限のTi炭化物を析出させると共にCr炭化物の析出を阻止する効果を得るためには、C量に対するTi量の比(Ti/C)を15以上にする必要がある。そのためTi/Cは15以上とする。但し、Ti/Cが大きすぎると、フェライト相(母相)に固溶されるTiが多くなり、硬さが上昇して割れやすくなる。そのため上限は300とする。よって、Ti/Cは15~300とする。Ti/Cの下限は、結晶粒内のフェライト相に固溶したCと結合してTi炭化物を作って、フェライト相の硬さを下げることとCr炭化物の析出を阻止する観点等から、好ましくは40以上、より好ましくは70以上、さらに好ましくは100以上である。Ti/Cの上限は、硬さと割れの観点から、好ましくは250以下、より好ましくは200以下である。

[0021] 本実施形態では、Fe-Cr-Al系合金において固相割れを無くす為に、合金組成のC含有量を極めて少なく制限し、尚且つ、Ti/Cの配合バランスを適正值に設定している。このような合金組成とすることにより、フェライト相(母相)にCrとTiを分散析出させると共に、出来るだけ炭化物

を生成しないようにしている。生成されたとしてもTi炭化物が優先的に析出してCr炭化物の析出や偏析が生じないように制限する。そして、粒界内に炭化物が析出したとしてもCr炭化物ではなく微小で少量のTi炭化物が出現するに留めている。このような作用により、積層造形体の割れ（固相割れ、粒界割れ等を含む）が抑制され、高温耐酸化性や延性が向上していると考えられる。

[0022] (Fe：残部)

Feは、本実施態様の合金では以上で定義された合金組成の残部を構成している。

[0023] (不可避不純物)

不可避不純物としては、Si、Mn、Ni、Zr、B、S、P、O、Nなどがある。これら不可避不純物の含有量は少ない方が好ましく、0%であることが良い。本実施態様では、Si、Mn、Ni、Zr、B、S、P、O、Nの含有量は以下のように制限することが好ましい。

(Si：0.3%以下)

Siの含有量が多くなると、硬くなるため、積層造形時に割れが発生しやすくなる。このため、Si含有量は0.3%以下に制限する。好ましくは0.1%以下、より好ましくは0.01%以下、さらに好ましくは0.005%以下である。

(Mn：0.3%以下)

Mnの含有量が多くなると、高温耐酸化性が低下するため、Mn含有量は0.3%以下に制限する。好ましくは0.1%以下、より好ましくは0.01%以下、さらに好ましくは0.005%以下である。

[0024] (Ni：0.3%以下)

Niの含有量が多くなると、積層造形時に凝固する段階で割れが発生しやすくなるため、Ni含有量は0.3%以下に制限する。好ましくは0.1%以下、より好ましくは0.01%以下、さらに好ましくは0.005%以下である。

(Zr : 0.1%以下)

Zrの含有量が多くなると、炭素(C)と結合しZrの炭化物を形成し、粒界に偏析することによって粒界からの割れが発生し易くなる。このため、Zr含有量は0.1%以下に制限する。好ましくは0.05%以下、より好ましくは0.02%以下、さらに好ましくは0.01%以下である。

(B : 0.01%以下)

Bの含有量が多くなると、粒界近傍にTiB₂、Fe₂B、Cr₂Bが形成することで割れが発生し易くなる。このため、B含有量は0.01%に制限する。好ましくは0.005%以下、より好ましくは0.003%以下、さらに好ましくは0.002%以下である。

[0025] (S、P : 0.01%以下)

SやPは粒界に偏析し、高温割れの原因となるため、S、Pの含有量は0.01%以下に制限する。好ましくは0.005%以下、より好ましくは0.002%以下である。

(O : 0.04%以下)

O(酸素)は、AlやTiなどと結合し、合金粉末の内部や表面に酸化物を形成する。この酸化物は、強度向上の効果がある一方破壊の起点として作用し、靱性を低下させる可能性がある。このため、Oの含有量は0.04%以下に制限する。好ましくは0.03%以下、より好ましくは0.02%以下である。

(N : 0.001%以下)

N(窒素)は、ガスアトマイズ法など一般的な積層造形用粉末の製造プロセスにおいて不可避免的に混入されるもので0.001%程度の含有を許容することができる。

[0026] 本実施形態のFe-Cr-Al系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。下記する実施例でも述べるように、分級後の積層造形用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できる。な

お、C、N、Oについては、燃焼法によるガス分析を行って、その含有量を求めることができる。

[0027] [合金粉末の製造方法]

本実施形態のFe-Cr-Al系合金粉末の製造方法としては、例えば、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等のアトマイズ法を用いることができる。中でも球状の粉末を得やすいガスアトマイズ法で作製することは好ましい。アトマイズ法では、指定組成となるように配合された原料粉末を坩堝内で溶解した後、坩堝底部より溶湯を出炉させながら、出炉した溶湯に高圧ガスを噴霧する。高圧噴霧した媒体の運動エネルギーによって金属溶湯を液滴として飛散させたものを凝固することで、球状のFe-Cr-Al系合金粉末を製造することができる。また、このときに用いる坩堝は、Zr不純物の混入を防ぐためにAl₂O₃製であることが好ましい。

[0028] (粒度分布)

本実施形態のFe-Cr-Al系合金粉末は、付加製造法に適した積層造形用の合金粉末である。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。例えば、下記するSLM用に適した合金粉末としては、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、積算値10体積%に対応する粒子径D10は、7μm～35μm、好ましくは10μm～25μmである。積算値50体積%に対応する粒子径D50は、10μm～60μm、好ましくは20μm～40μmである。また、積算値90体積%に対応する粒子径D90は、20μm～100μm、好ましくは40μm～80μmである。小さすぎる粒子は、粉末床が擦り切れたり偏ったりして塗工性が悪くなる原因となる。一方、大きすぎる粒子は、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出る可能性がある。上記の粒度分布を有することにより、あるいはD50の数値を満足するだけでも、粉末床を平坦で均一な厚さに繰り返し敷き詰めることができる。

[0029] また、本実施形態のFe-Cr-Al系合金粉末を、下記するLMDに用

いる場合に適した粒度分布としては、積算値10体積%に対応する粒子径D10は、15 μm ~100 μm 、好ましくは20 μm ~80 μm である。積算値50体積%に対応する粒子径D50は、30 μm ~250 μm 、好ましくは60 μm ~200 μm である。積算値90体積%に対応する粒子径D90は、50 μm ~500 μm 、好ましくは100 μm ~300 μm である。LMD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吐出ヘッド内でも粉末が偏って詰まりが生じることがある。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出る可能性がある。

[0030] [積層造形体の製造方法]

本実施形態のFe-Cr-Al系合金粉末は付加製造法に適している。一般に、金属材料を対象とした付加製造法は、粉末床溶融結合(Powder Bed Fusion: PBF)方式と、指向性エネルギー堆積(Directed Energy Deposition: DED)方式とに大別される。PBF方式は、基材上に合金粉末を敷き詰めて粉末床(パウダベッド)を形成し、対象となる領域に敷き詰められている合金粉末にビームを照射し、合金粉末を溶融・凝固させて造形する方法である。一方、DED方式は、レーザメタルデポジション(LMD)方式とも呼ばれ、基材上や既に造形されている造形物に向けて合金粉末の供給と熱源ビームの照射とを行い、造形領域に供給された合金粉末を溶融・凝固させて造形する方法である。本実施形態の積層造形体はいずれの方式でも製造できる。

[0031] PBF方式とDED方式は、共に熱源としてレーザビームを用いる方法と、電子ビームを用いる方法とがある。例えば、レーザビームを用いる方法は、粉末レーザ溶融法(Selective Laser Melting: SLM)と、粉末レーザ焼結法(Selective Laser Sintering: SLS)とに大別される。レーザビームを熱源とするSLMやSLSでは、窒素ガス等の不活性雰囲気下において付加製造が行われる。

一方、電子ビームを用いる方法は、粉末電子ビーム溶融法（Selective Electron Beam Melting：SEBMやEBM）と呼ばれる。電子ビームを熱源とする方法では、高真空下で付加製造が行われる。

[0032] 図7にPBF方式のうち、熱源にレーザービームを用いて積層造形するレーザー積層造形法の概略構成を例示する。図7に示すように、10は原料となる合金粉末、20は粉末供給ステージ、30はリコーター、40はレーザー発振器、50はレーザー光、60はガルバノスキャナー、70は積層造形物、80は造形ステージである。

積層造形の工程は、粉末供給ステージ20を所定の距離だけ上昇させて、造形ステージ80を所定の距離だけ下降させる、そしてリコーター30がX方向に移動することで造形ステージ80の上に合金粉末10を供給し粉末床を形成する。レーザー発振器40からのレーザー光50をガルバノスキャナー60で制御して粉末床の所定位置に照射し、粉末を選択的に溶融・凝固して凝固層を形成する。この工程を繰り返すことで、3次元の積層造形物70を造形する。

[0033] 次に、本実施形態のFe-Cr-Al系合金部材の製造方法に係わり、造形条件が改善されたことにより固相割れの低減に繋がったこと、また造形時のサポート付与の改良から造形体切出し時の切断割れを低減できたことについて説明する。

[0034] （造形条件）

一般にレーザービームや電子ビームの熱源エネルギー密度を高くすれば溶融池温度が高くなり、熱応力や残留ひずみも大きくなる。逆に、熱源エネルギー密度を低くすると、合金粉末を完全に溶融することができなくなり、積層造形体の密度が低く欠陥品となる。Fe-Cr-Al系合金は、低温域延性脆性遷移（DBT）が存在するので、急速な冷却速度による高い熱応力がDBTに起因する固相割れ（SSC）を発生しやすくする。また、結晶粒が大きく成長することによりDBT温度（DBTT）が大きくなり、SSCの発

生リスクも増大する。ここで熱源エネルギー密度 J は、以下の (1) 式で表される。

$$J = P / (v \times a \times t) \quad \dots (1)$$

J : 熱源エネルギー密度 (J/mm^3)、 P : レーザビーム又は電子ビームの出力 (W)、 v : 走査速度 (mm/s)、 a : 走査ピッチ (mm)、 t : 層厚さ (mm)

[0035] 熱源エネルギー密度 J (以下、エネルギー密度と言う。) は、レーザや電子ビームの出力 P 、走査速度 v 、走査ピッチ a 、層厚さ t を変えることで制御可能である。制御する造形パラメータとしては、レーザや電子ビームの出力 P 、走査速度 v 、走査ピッチ a との関係性が大きく、前記3つのパラメータを調整することでエネルギー密度を制御することが好ましい。本実施形態では、レーザ出力 P と走査速度 v とを変えたときの割れの発生状況の関係を検討した。尚、以下で「割れ」と記載する場合は固相割れと切断割れを含むものとする。

[0036] その結果、本実施形態では、Fe-Cr-Al系合金粉末の組成に見合った造形条件を選定できることにより、DBT温度を低減することができた。即ち、本実施形態のFe-Cr-Al系合金粉末によれば、適正範囲にある低エネルギー密度を選定することが出来るようになり、エネルギー密度は20~120 J/mm^3 程度であって良い。好ましいエネルギー密度は40~100 J/mm^3 であり、より好ましくは50~90 J/mm^3 である。

このような低エネルギー密度で造形できることにより、溶融池への熱負荷が軽減され、比較的小径で均一な柱状の結晶粒を持った造形体を形成することが出来る。これらにより、熱応力が小さくなりDBT温度を室温に近いまたはそれ以下に低下することができる。DBT温度を小さくできることで固相割れの発生リスクを低減できたと考えられる。

[0037] (サポート付与)

付加製造では、ベースプレート上に造形体が造形され、両者の間に造形プロセス中に発生する熱応力による残留応力や歪みが蓄積される。造形プロセ

ス終了後、ベースプレートから積層造形体を切り出す時に、応力が積層造形体の切断面で急激に緩和され、固相割れとは異なる切断割れが発生することがある（図5（b）参照）。そこで、切断割れの発生リスクを低減するために、ベースプレートと積層造形体の間にサポート部材を介在させることが有効である。サポート部材を付与することで、造形プロセスにおける残留応力や歪みの蓄積が緩和できて切断割れの発生を防止ができる。サポート形状や種類に関しては、特に限定はなく、ソリッドサポート、コーンサポート、グリッドサポートなどを用いることができる。また、サポート部材の高さの好ましい範囲は0.5 mm以上5 mm以下である。サポートの高さが0.5 mm未満の場合、残留応力や歪みを緩和する効果が低い。一方サポートの高さが5 mm超えの場合、造形時間が長くなり造形コストの増大を招く恐れがある。

以上のサポート部材を介在することにより、熱源からの入力エネルギーが大きくなったとしても急速冷却による熱応力や残留歪みを小さくすることが出来るようになり、積層造形体を切離す時の切断割れのリスクを低減することが出来る。尚、サポート付与することは任意で行うものであり、必須の工程ではない。

[0038] [組織]

本実施形態に係る積層造形体は、市販の合金粉末組成からなる積層造形体と比べて、後述する実施例に示されるように、積層造形体の固相割れが抑制され、高温耐酸化性や延性が向上している。これらの特性が向上した積層造形体は、まず相対的に結晶粒は小さく、略均一である。さらに、母相のフェライト相にC rやT iの炭化物は析出しておらず、粒界に炭化物が析出する場合は、微小なチタン炭化物を少量だけ析出していることが分かった。詳細については下記する。

[0039] 積層造形体の固相割れが抑制されるメカニズムを説明する。

(溶融凝固組織)

先ず、本実施形態では、炭素（C）を極めて少ない含有量に制限し、尚且

つ、Ti/Cの配合バランスを適正值に設定したものである。この合金粉末を用いると比較的エネルギー密度の低い造形条件で積層造形を行うことが出来る。造形プロセスは、溶融・凝固速度が極めて高く、急速凝固した層が繰り返して積層されるため、柱状の組織が等軸方向に、積み重なるように形成される。図1は、本実施形態に係る積層造形体の電子線後方散乱回折法（EBSD）で取得した逆極点方位マッピング（IPF）像である。造形体組織中に積層方向に延伸した多数の柱状の結晶粒が形成されている。1つ1つの柱状晶は、比較的小さく略円形或いは鱗状に形成されており、円相当径の平均粒径は57 μm であった。平均粒径は100 μm 以下であることが良く、好ましくは80 μm 以下、より好ましくは60 μm 以下である。このような微細で略円形に近い均一的な結晶構造がDBTTを減少させ、固相割れの発生を抑制することに寄与したものと考えられる。なお、平均粒径は結晶100個当たりの面積加重平均粒径である。

[0040]（結晶組織）

次に、走査型透過電子顕微鏡（STEM）によるミクロ組織を観察した。

Fe-Cr-Al系合金において、合金組成のCはCrやTiと結合して夫々の炭化物を生成し易い。例えば、後述する図4（b）の比較例では多数のCr炭化物とTi炭化物が粒界に沿って分散析出している。他方、図2（b）の実施例では粒界には微小のTi炭化物が微量に析出しているだけで、Cr炭化物の存在は無かった。これは、合金組成のCを極めて少ない量に制限したことにより、フェライト相（母相）への炭化物の析出が抑止できている。尚且つ、Ti/Cの配合バランスを適正值に設定したことにより、Crより親和性の高いTiがCr炭化物の生成を抑制して粒界への炭化物の析出が抑止できている。粒界に析出したとしても微小で微量のTi炭化物に留まるものである。このTi炭化物の大きさは、円相当径の平均直径が100nm以下である。好ましくは80nm以下、より好ましくは50nm以下である。また、Ti炭化物の個数密度は1 μm^2 当たり50個以下である。好ましくは30個以下、より好ましくは10個以下である。

以上のように、母相にTiCやCrCの炭化物の偏析が無く組成が均一に分散し、粒界に析出する炭化物が制限されたことにより、固相割れを抑制し高温耐酸化性が向上したと考えられる。また、Cr炭化物の粒界への析出を抑止できたため、積層造形体の硬さが相対的に低下することが、延性向上に繋がったと考えられる。

[0041] [高温耐酸化性]

本実施形態の積層造形体は高温耐酸化性に優れる。900℃の大気炉内にて0時間超え、1000時間まで行う高温酸化試験において、[酸化試験前後の質量減少量] / [酸化試験前の表面積] で表される単位面積酸化量は、後述する図6に示すように1000時間後であっても0.25mg/cm²以下の良好な高温耐酸化性を示した。また、500~1000時間にかけて単位面積酸化量は0.2mg/cm²以下を維持できる。さらに、250時間であれば単位面積酸化量は0.12mg/cm²以下である。

[0042] [機械的特性]

機械的特性を示す指標として、耐力、引張強さ、伸び、絞り、ビッカース硬さ(HV)が一例として挙げられる。なお、耐力、および引張強さは強度を判断するための指標であり、伸びおよび絞りは延性を判断するための指標である。ビッカース硬さ(HV)は字義どおり、硬さを判断するための指標である。

本実施形態に係る積層造形体の耐力は、610MPa以上、好ましくは650MPa以上、より好ましくは730MPa以上を有することができる。引張強さについては、710MPa以上、好ましくは800MPa以上、より好ましくは810MPa以上の値を示すことができる。

また、本実施形態に係る積層造形体の伸びは、30%以上、好ましくは35%以上、より好ましくは38%以上の値を示すことができる。絞りについては、60%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上の値を示すことができる。

また、本実施形態に係る積層造形体のビッカース硬さ(HV10)は、2

10HV以上を示すが、DBTの観点から硬さを抑えることができている。また、硬さが高すぎると切削加工性が悪く、加工に起因する割れも生じ易くなることから、硬さの上限は300HV程度である。好ましい硬さの範囲は230~280HV、より好ましくは240~270HVである。

[0043] [用途]

本実施形態の積層造形体は、特に800℃以上での高温耐酸化性に優れており、高温環境下で使用しても表面の酸化被膜が成長しない。そのため、半導体製造用の酸化炉や電子部品製造用の焼成炉などの内部に設置する部材・部品に適用することができる。また、航空・宇宙産業や自動車産業における部品、化学プラントや医薬品製造の設備やオイル、ガスなどエネルギー分野などの幅広い分野において、高温耐酸化性が良好である複雑形状な積層造形品を提供することができる。また、家電製品の電熱線や電気抵抗体としても適用することができる。

実施例

[0044] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

(積層造形用合金粉末)

表1に示される化学組成を有する積層造形用の合金粉末a、b、cを用意した。合金粉末a、bは実施例、合金粉末cは比較例となる。これらの合金粉末(以下、粉末と言う。)は、溶解原料を準備し、通常の高周波真空溶解炉を用いて溶解して母合金を作製し、アルゴン雰囲気中でガスアトマイズ法により作製した。なお、アトマイズ粉末から粒径10~60 μ mの粉末を分級して積層造形に供した。分級された粉末のD10、D50、D90も表1に示している。

表1に示される粉末a、b(実施例)と粉末c(比較例)の成分組成を比較すると、粉末a、bは、粉末cに比べ、Cの含有量を大幅に低減させており、尚且つ、C量に対するTi量の比(Ti/C)については、粉末aと粉末bは、粉末cに比べて(Ti/C)を15以上に設定している。また、同時に粉末aと粉末bについては、不純物であるSiとMnの含有量を大幅に低減してい

る。

[0045] [表1]

合金粉末		成分組成[mass%]						粒度[μm]		
		Fe	Cr	Al	Ti	C	Ti/C	D10	D50	D90
実施例	a	Bal.	24.39	5.05	0.24	0.0024	100	18.9	32.2	53.4
	b	Bal.	26.02	4.98	0.23	0.003	76.6	18.8	32.5	54.2
比較例	c	Bal.	25.67	4.97	0.25	0.03	8.3	17.2	30.1	50.8
		他の不純物[mass%]								
		Ni	Si	Mn	O	N	S	P	Zr	B
実施例	a	<0.01	0.01	<0.01	0.0121	0.0003	0.0008	0.001	0.01	0.0016
	b	<0.01	0.004	<0.01	0.0144	0.0002	0.0009	0.001	0.005	0.0002
比較例	c	0.1	0.46	0.49	0.015	0.03	—	—	<0.005	—

備考：表中「—」は未測定

[0046] (合金部材の作製)

次に、上記粉末を用いて付加製造法により積層造形体を作製した。

積層造形装置（EOS M290：EOS社製）を用い、SLM法により以下の条件で積層造形を行い、積層造形体（10mm×10mm×10mm）を作製した（以下、積層造形体を造形体とすることがある）。粉末a、b、cを用いて積層造形した造形体を、それぞれ造形体A、B、Cと言う。

本実施例の造形条件は、走査ピッチは0.11mm、積層厚み0.04mmを設定し、レーザ出力200W～350Wの範囲とし、走査速度を700mm/秒～1500mm/秒の範囲で操作した。以上により、エネルギー密度Jは30～114J/mm³の範囲で種々の造形体を製造することが出来た。

[0047] また、下記する割れ観察、組織観察、高温耐酸化性、機械的特性の評価で用いた造形体A、B、Cは、レーザ出力325W、走査速度を800mm/秒、走査ピッチは0.11mm、積層厚み0.04mmとし、エネルギー密度は92J/mm³で作製した。

[0048] (サポート付与)

ベースプレートと積層造形体に発生する残留応力を低減するために、ペー

スプレートと積層造形体の間に高さ1 mmのサポート部材を配置することでブロック材(10 mm×10 mm×10 mm)を作製した。サポート部材としては、図8に示すような(a)ソリッド、(b)グリッド、(c)コーン、四角状(図示せず)の各サポートを用いた。そして、造形後にサポート部からワイヤー放電加工機を用いて、造形体を切り離した。

[0049] 以下の割れ観察、組織観察、高温耐酸化性、機械的特性の各評価を行った。

(割れの評価)

各造形体(10 mm×10 mm×10 mm)の断面を切断し、熱間樹脂埋め込み用真空装置(Citopress-30: ストルアス社製)を用いて樹脂に埋め込んだ。樹脂に埋め込んだ造形体に対して、耐水エメリー紙で#1500まで研磨した後、粒径1 μmから0.3 μmの順番にダイヤモンドペーストで研磨し、鏡面仕上げすることで、割れと欠陥率を測定する試験片を得た。割れの確認方法は、マイクロ스코プ(VHX-6000: キーエンス社製)を用いて、目視でクラック発生の確認と欠陥率の測定を行った。

[0050] 表2-1は、粉末a、b、cを用いて、走査ピッチを0.11 mm、層厚さを0.04 mmに固定し、レーザ出力が200~350 Wに対し、走査速度を700~1500 mm/sに変えたときの割れ発生状況を示している。なお、表2-2で示すように、上記造形条件によるエネルギー密度は30~114 J/mm³の範囲で変化している。

[0051]

[表2-1]

造形体	出力[W]	走査速度[mm/s]							割れ率 [%]
		700	800	875	1050	1225	1400	1500	
A (実施例)	350	無	無	無	無	無	無	無	0
	300	無	無	無	無	無	無	無	
	250	無	無	無	無	無	無	無	
	200	無	無	無	無	無	無	無	
B (実施例)	350	一部有	一部有	無	無	無	無	無	7
	300	無	無	無	無	無	無	無	
	250	無	無	無	無	無	無	無	
	200	無	無	無	無	無	無	無	
C (比較例)	350	有	有	有	有	有	有	有	96.4
	300	有	有	有	有	有	有	有	
	250	有	有	有	有	有	有	有	
	200	有	有	有	有	有	有	無	

備考：固相割れが発生は「有」、切断割れが発生は「一部有」、固相割れ&切断割れ共に無しは「無」

[0052] [表2-2]

出力[W]	走査速度[mm/s]						
	700	800	875	1050	1225	1400	1500
350	113.6	99.4	90.9	75.8	64.9	56.8	53
300	97.4	85.2	77.9	64.9	55.7	48.7	45.5
250	81.2	71	64.9	54.1	46.4	40.6	37.9
200	64.9	56.8	51.9	43.3	37.1	32.5	30.3

[0053] 表2-1の結果から分かるように、粉末aを用いた造形体Aはいずれの条件でも割れが生じなかった。粉末bを用いた造形体Bは、固相割れは無かったが、エネルギー密度が高めの条件の一部で、図5(b)に示すような切断面から内部に展開する切断割れが生じたものが有った。そのため発生率は7%であった。また、粉末cを用いた造形体Cは、図5(a)に示すような端部から水平方向内部に展開するような固相割れが発生した。尚、造形体Cでは、低出力、高走査速度の低エネルギー密度の場合には、固相割れが生じない例があったが、この造形体は内部に空洞があり低品質の造形体となった。また、表2-1には表わしていないが切断割れが生じていたものもあった。

以上の結果から、合金粉末の組成の中でも、C含有量の低減とTi/Cの適正化、並びにSiとMnの含有量の低減によって、造形体の割れの発生を抑制することができることが分かった。また、この合金粉末を用いた造形条件は、比較的エネルギー密度が低い条件で行うことが出来るため固相割れ等の割れが発生するリスクが減少したと言える。

[0054] また、造形体Bにおいては、レーザ出力350W、走査速度700mm/s（エネルギー密度は99.4J/mm³）及び800mm/s（エネルギー密度は113.6J/mm³）の相対的に高エネルギー密度条件では、図5（b）に示したような切断割れが発生した（表2に「一部有」で示す）。そこで、積層造形体とベースプレートの上に、上述した高さ1mmの各種サポートを付与したところ、造形体Bの切断割れが消失した。表3はサポート付与と切断割れの発生状況を示す。

[0055] [表3]

サポートの種類	切断割れ発生状況
ソリッド	無
グリッド	無
コーン	無
四角状	無

[0056] サポートの種類と関係なく、適切なサポート部材を付与することで積層造形体に割れが発生しないことが示された。これは、サポート部材を付与することによって、積層造形の溶融プロセス中に発生する熱応力やひずみが緩和されて割れの発生を防止できたと考えられる。

[0057] （組織観察）

造形体Aと造形体Cの微細組織を電子線後方散乱回折（EBSD）法（JSM-7900F：JEOL社製）による結晶配向の評価を行った。造形体Aの結果を図1に、造形体Cの結果を図3に示す。

図1の造形体A（実施例）では、一部の輪郭を図示するように、略円形あるいは鱗状の微細な柱状晶からなっていた。柱状晶組織は微小な溶融池の急速凝固で生じており、造形体の熱流束によって全体として柱状晶は積層方向に成長している。造形体Aの柱状晶組織は、幅 $2\sim 150\mu\text{m}$ 、積層方向には $4.5\sim 316\mu\text{m}$ であり、円相当径の平均粒径は $57\mu\text{m}$ であった。平均粒径は結晶100個当たりの面積加重平均粒径である。

[0058] 他方、図3の造形体C（比較例）では、一部の輪郭を図示するように、比較的粗大で細長い柱状晶からなっていた。柱状晶組織は造形体Aと同様に積層方向に成長しているが、明らかに大きく成長しており、造形体Cの柱状晶組織は、幅 $2\sim 182\mu\text{m}$ 、積層方向には $4.5\sim 501\mu\text{m}$ であり、長さが $500\mu\text{m}$ を超えるものが多く観察された。

造形体Aと造形体Cは同じ造形条件で製造されているが、溶融凝固に伴う柱状晶組織には違いが生じており、これは組成上の相違が影響していると考えられる。実施例の組成によれば低エネルギー密度であっても溶融凝固による組織の成長を抑えて適切な大きさの柱状晶組織とすることが出来ると言える。

[0059] 次に、同じ造形体Aと造形体Cについて、図1と図3に示す観察箇所のサンプルを得て、収束イオンビーム加工で切り出した薄片を走査型透過電子顕微鏡（STEM）（JEM-ARM200F：JEOL社製）によって結晶組織を観察した。その結果を、造形体Aは図2（a）に、造形体Cは図4（a）に示す。さらに黒枠領域の粒界の拡大像をそれぞれ図2（b）、図4（b）に示す。

次に、図2（b）、図4（b）の粒界の拡大像をSTEMにおける元素分析（EDS）によるCrとTiの元素マッピングを取得した。その結果を、造形体Aは図2（c）（d）に、造形体Cは図4（c）（d）に示す。

[0060] 先ず、造形体Cの図4について観察すると、図4（b）では多数の黒色粒子と白色粒子が粒界に沿って分散析出しているのが見られる。ここで、黒色粒子がTiの炭化物（TiC）で、白色粒子がCrの炭化物（CrC）であ

る。TiCの10個当たりの円相当径の平均直径は35nmであり、50nmを超えるものもあった。また、TiCの個数密度は1 μm^2 当たり50個超えであった。他方、CrCについては、平均サイズは50nm程度であり、個数密度は1 μm^2 当たり2個超えであった。

また、図4(c)(d)の元素マッピングに示すように、CrとTiが粒界に多数析出していることが確認され、さらにフェライト相(母相)にもTiCが偏析していることが確認され、CrCも若干偏析しているとみられる。

[0061] 次に、造形体Aの図2について観察すると、図2(b)の粒界には黒色粒子、つまりTiCが僅かに数個だけ析出しているのが見られ、CrCについては見る事が出来なかった。さらに、TiCの円相当径の平均直径は35nm程度で、40nmを超えるものはなかった。また、個数密度は1 μm^2 当たり3個未満であると言える。

また、図2(c)(d)の元素マッピングにおいてもCrとTiが粒界には見当たらないことが確認された。さらにフェライト相にはCrとTiが均等に分散しており偏析などは無いことが確認された。造形体A、B、Cの炭化物サイズや個数密度を表4に示す。

[0062] [表4]

	Ti炭化物		Cr炭化物	
	最大サイズ [nm]	個数密度 [個/1 μm^2]	最大サイズ [nm]	個数密度 [個/1 μm^2]
A(実施例)	40	3未満	0	0
B(実施例)	40	3未満	0	0
C(比較例)	50超	50超	50	2超

[0063] 以上のことより、C含有量が多く、尚且つ、Ti/Cの配合バランスが適正値を超えている造形体Cでは、Ti炭化物とCr炭化物の両方が析出して偏析を起こし易い、同時に図4(d)のように粒界以外のフェライト相にTi炭化物も多数に偏析することになる。一方、C含有量が必要最小限に制限

され、尚且つ、Ti/Cの配合バランスが適正值にある造形体Aでは、Cと結合し易いTiとCの含有量を制限し、且つバランスをとっているため、必要最小限のTiCが優先的に析出し、Cr炭化物の生成を制限している。これによって、フェライト相にはTiとCrが均等に分散析出し、微小で少量のTiCが粒界に析出する形態となったと考えられる。尚、造形体Bについても同様のことが言える。

以上のように、母相にTiCやCrCの炭化物の偏析が無く組成が均一に分散し、粒界に析出する炭化物が制限されたことにより、固相割れを抑制し高温耐酸化性が向上したと考えられる。また、Cr炭化物の粒界への析出を抑止できたため、積層造形体の硬さが相対的に低下することが、伸びや絞りに現れ延性向上に繋がったと考えられる。

[0064] (高温耐酸化性評価)

造形体A、B、Cについて、板材サンプルを得て、その表面を耐水エメリ一紙で#1000まで研磨した後、アセトン中で超音波振動にかけて5分間保持することで脱脂して、耐酸化試験片を得た。各試験片の寸法と質量を測定した後、大気小型炉を用いて900℃で保持し、酸化時間を250時間、500時間、750時間、1000時間の四段階とした。その後、室温まで冷却して各段階で試験片の質量変化量を測定した。そして、各試験片について下記(2)式にて単位面積あたりの酸化量(mg/cm²)を算出した。図6にその測定結果を示す。

$$\text{単位面積酸化量} = [\text{酸化試験前後の質量減少量}] / [\text{酸化試験前の表面積}] \dots (2)$$

[0065] 図6に示す酸化試験によれば、造形体Aと造形体Bの単位面積酸化量は1000時間においても0.2mg/cm²程度に維持されており、比較例の造形体Cの0.26mg/cm²と比較して単位面積あたりの酸化量が抑制されている。この結果から高温耐酸化性が優れていることを確認できた。

[0066] (機械的特性)

上記した造形体A、B、Cについて規格試験(ASTM E8)に準拠す

る引張試験片（平行部直径：3 mm、標点間長さ：7 mm）を作製した。この引張試験片に対して室温（22℃）での引張試験（INSTRON5982：インストロン社製）を実施して引張強さ、0.2%耐力、伸び及び絞りを求めた。また、硬度はビッカース硬度計（FM-110：フューチュアテック社製）を用いて、試験片中心と、中心から上下左右2～3 mmの距離の5箇所において荷重10 Kgを30秒保持して測定し、その平均値を求めた。尚、絞りは破断後のくびれ部の断面積を原断面積で割って百分率で表した。結果を表5に示す。

[0067] [表5]

	硬さ (HV 10)	耐力 (MP a)	引張強さ (MP a)	伸び (%)	絞り (%)
造形体A (実施例)	235	659	728	39.3	73.5
造形体B (実施例)	243	679	752	38.9	75.9
		663	732	37.7	73.6
造形体C (比較例)	315	777	843	3	3.3

[0068] 造形体C（比較例）と比べ、造形体A、B（実施例）は硬度が低くなった。造形体Aと造形体Bの硬度が低くなったのは、図2に示すように粒界には微量のTiCの偏析がなく、Crの炭化物の析出量が減少したためと考えられる。

符号の説明

- [0069] 1：Ti炭化物の析出相
 2：Cr炭化物の析出相
 3：端部割れ
 4：切断割れ

請求の範囲

- [請求項1] 質量%で、
Cr：20%以上30%以下、
Al：2.0%以上7.0%以下、
Ti：0.15%を超え0.75%以下、
C：0.001%以上0.02%以下を含有し、且つ、 $15 \leq (Ti/C) \leq 300$ を満たし、残部がFeおよび不可避不純物からなる積層造形用Fe-Cr-Al系合金粉末。
- [請求項2] 前記不可避不純物に含まれるSiは0.3質量%以下、Mnは0.3質量%以下に制限されたことを特徴とする請求項1に記載のFe-Cr-Al系合金粉末。
- [請求項3] レーザ回折式粒度分布測定による積算値が50体積%のときの粒子径であるD50が10~60 μ mであり、粉末レーザ溶融法に用いられることを特徴とする請求項1または2に記載のFe-Cr-Al系合金粉末。
- [請求項4] レーザ回折式粒度分布測定による積算値が50体積%のときの粒子径であるD50が30~250 μ mであり、指向性エネルギー堆積法に用いられることを特徴とする請求項1または2に記載のFe-Cr-Al系合金粉末。
- [請求項5] 質量%で、
Cr：20%以上30%以下、
Al：2.0%以上7.0%以下、
Ti：0.15%を超え0.75%以下、
C：0.001%以上0.02%以下を含有し、且つ、 $15 \leq (Ti/C) \leq 300$ を満たし、残部がFeおよび不可避不純物からなる積層造形体であり、
結晶粒の粒界に析出する炭化物は、円相当径の平均直径が100nm以下のTi炭化物であることを特徴とするFe-Cr-Al系合金

部材。

[請求項6] 断面組織観察における前記Ti炭化物の個数密度が $1\mu\text{m}^2$ 当たり50個以下であることを特徴とする請求項5に記載のFe-Cr-Al系合金部材。

[請求項7] 前記積層造形体の溶融凝固組織は柱状晶からなり、前記柱状晶の円相当径の平均粒径は $100\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項5または6に記載のFe-Cr-Al系合金部材。

[請求項8] 前記積層造形体の伸びは30%以上、且つ、絞りは60%以上であることを特徴とする請求項5または6に記載のFe-Cr-Al系合金部材。

[請求項9] [酸化試験前後の質量減少量] / [酸化試験前の表面積] で表される単位面積酸化量が $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項5または6に記載のFe-Cr-Al系合金部材。

[請求項10] 質量%で、
Cr：20%以上30%以下、
Al：2.0%以上7.0%以下、
Ti：0.15%超え0.75%以下、
C：0.001%以上0.02%以下を含有し、且つ、 $15 \leq (\text{Ti}/\text{C}) \leq 300$ を満たし、残部がFeおよび不可避不純物からなるFe-Cr-Al系合金粉末に、

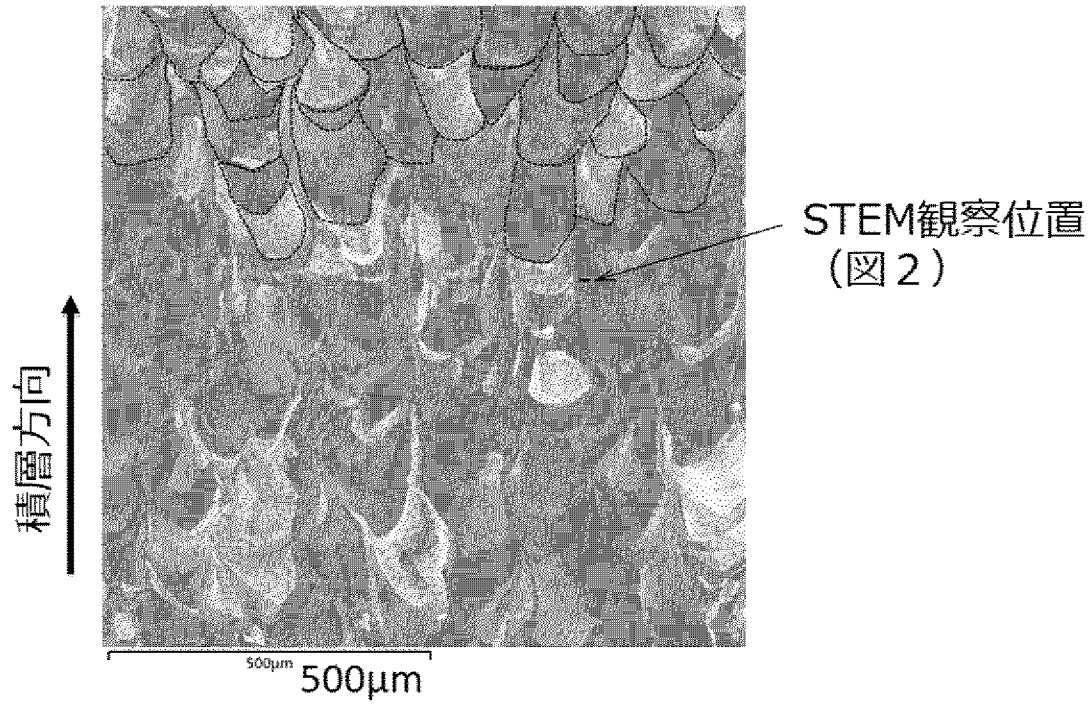
下記(1)式による熱源エネルギー密度Jが $20 \sim 120\text{J}/\text{mm}^3$ となるようにレーザービームまたは電子ビームを照射し、溶融凝固させることにより積層造形を行うことを特徴とするFe-Cr-Al系合金部材の製造方法。

$$J = P / (v \times a \times t) \quad \dots (1)$$

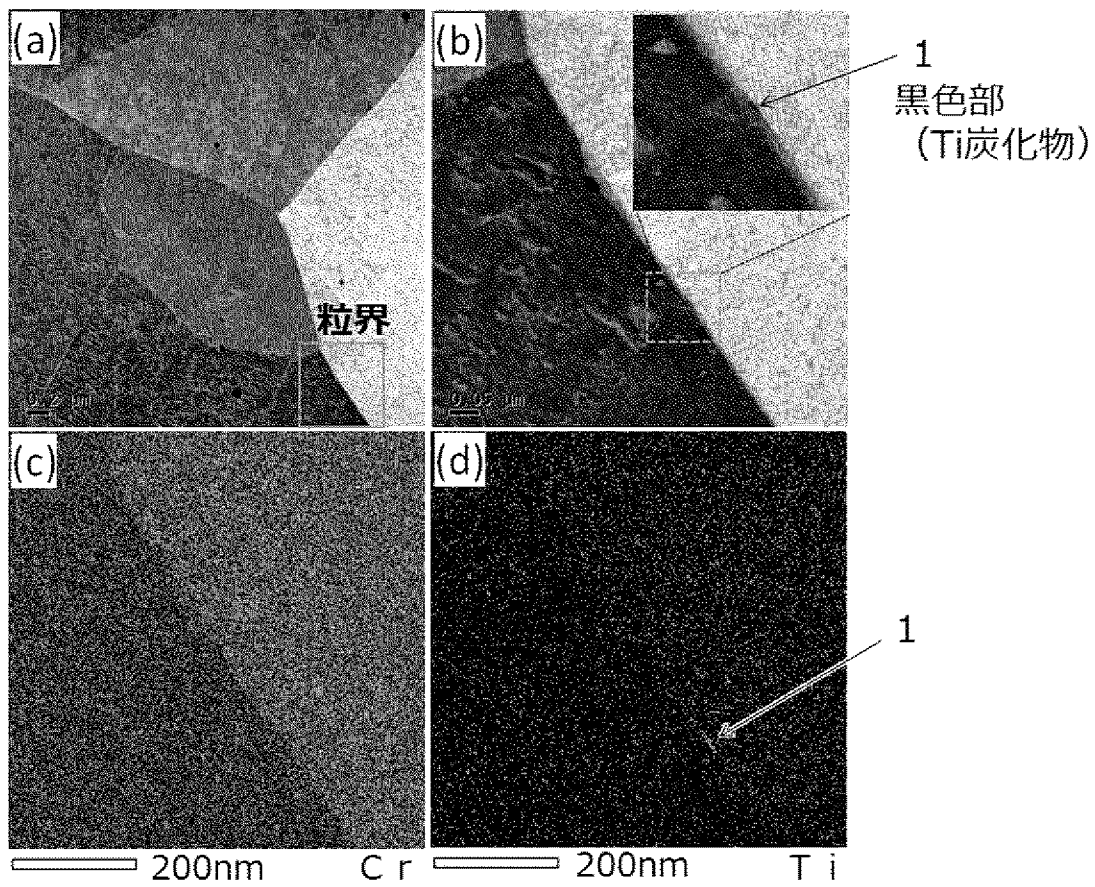
J：熱源エネルギー密度 (J/mm^3)、P：レーザービーム又は電子ビームの出力 (W)、v：走査速度 (mm/s)、a：走査ピッチ (mm)、t：層厚さ (mm)

[請求項11] 前記積層造形では、ベースプレートの上に積層造形体が形成され、ベースプレート上に積層造形体を造形する際に、前記ベースプレートと積層造形体との間にサポート部材を介在させることを特徴とする請求項10に記載のFe-Cr-Al系合金部材の製造方法。

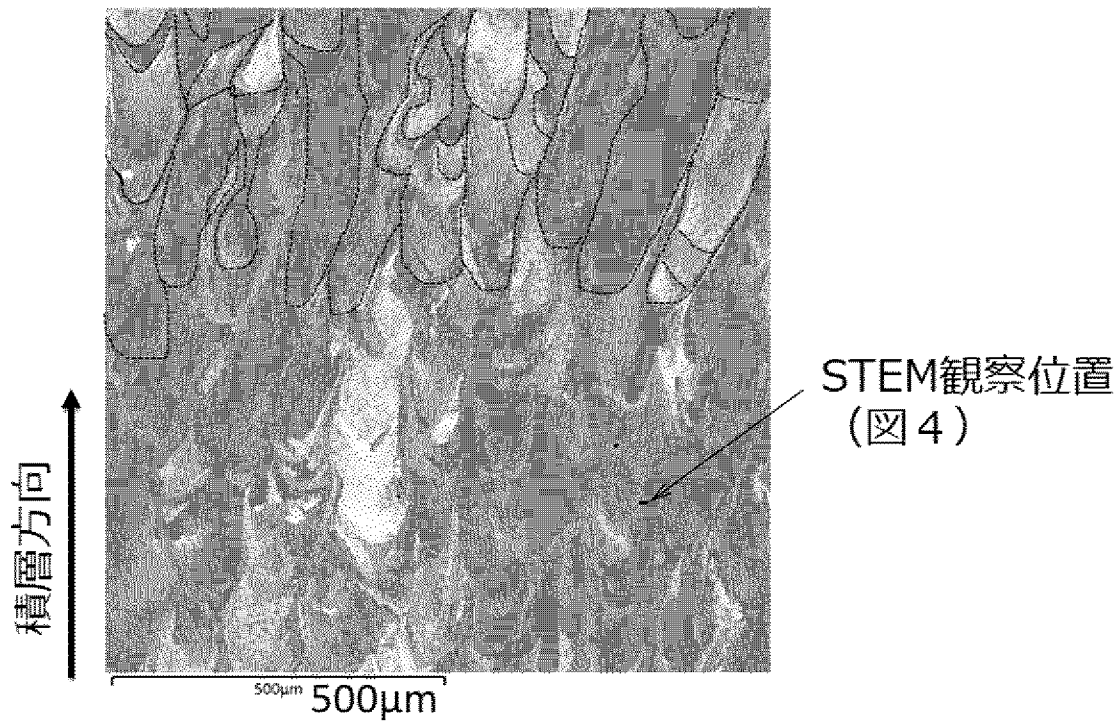
[図1]



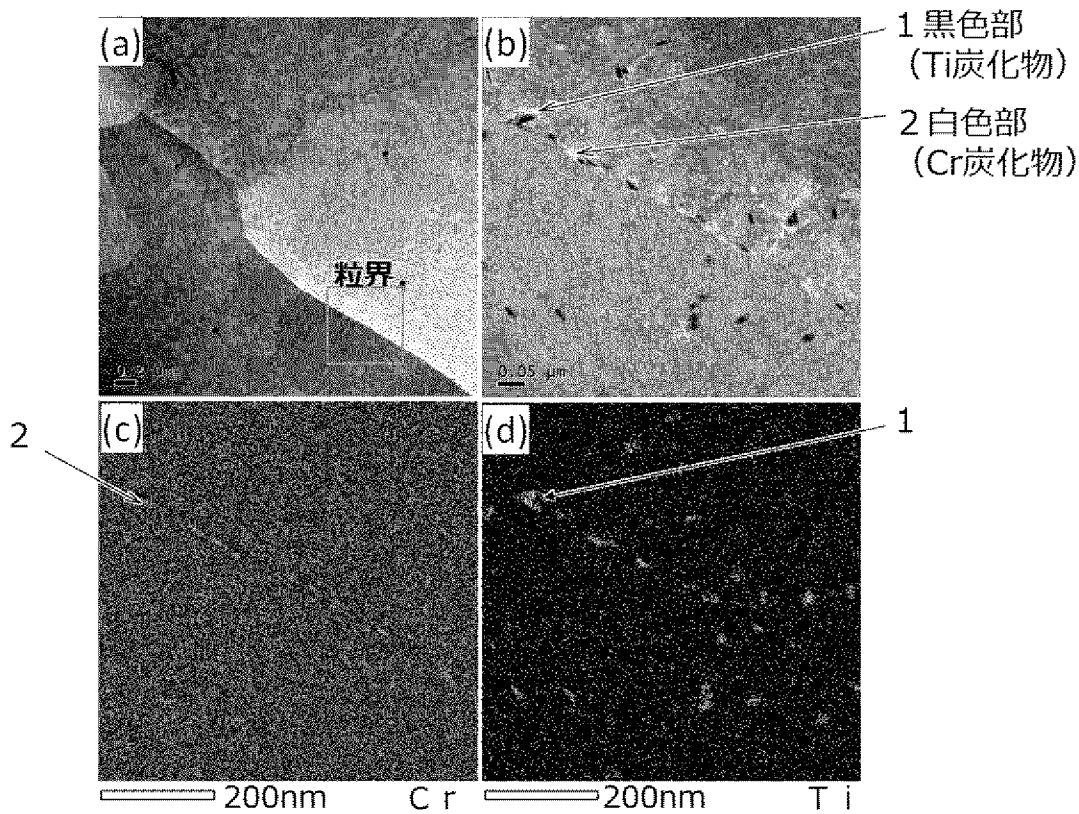
[図2]



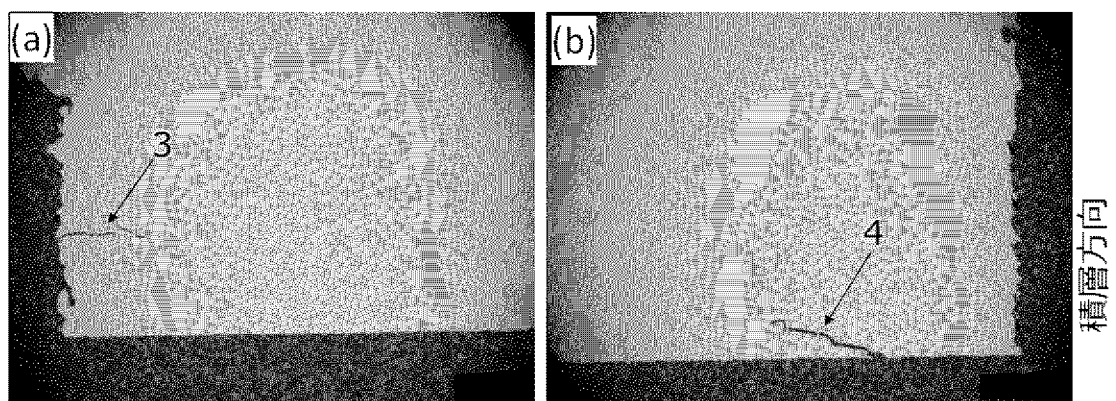
[図3]



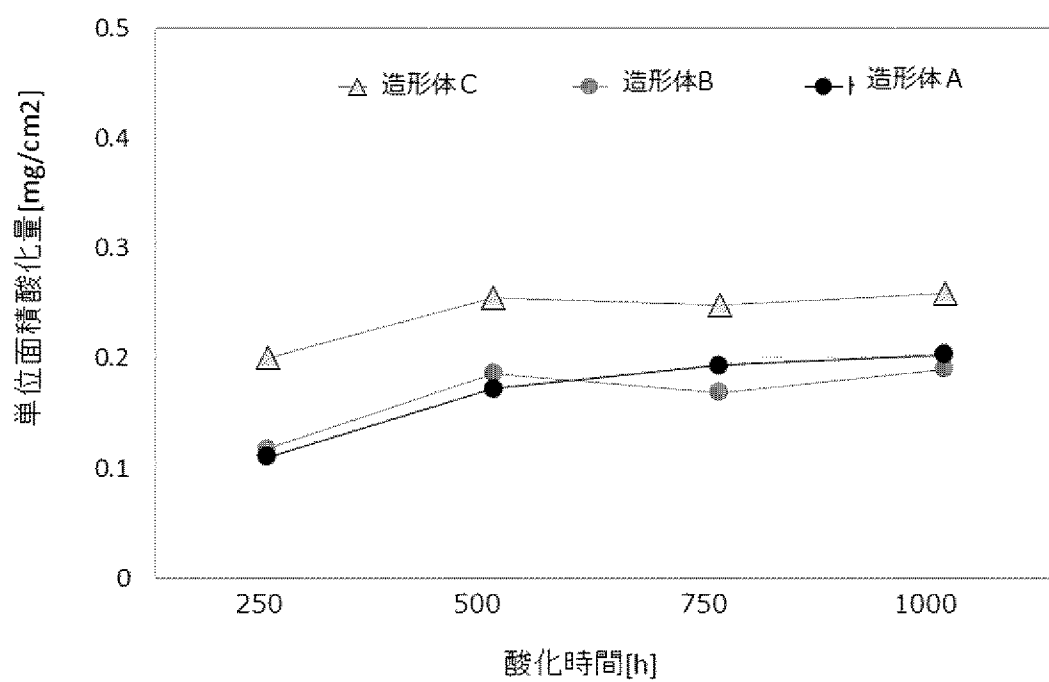
[図4]



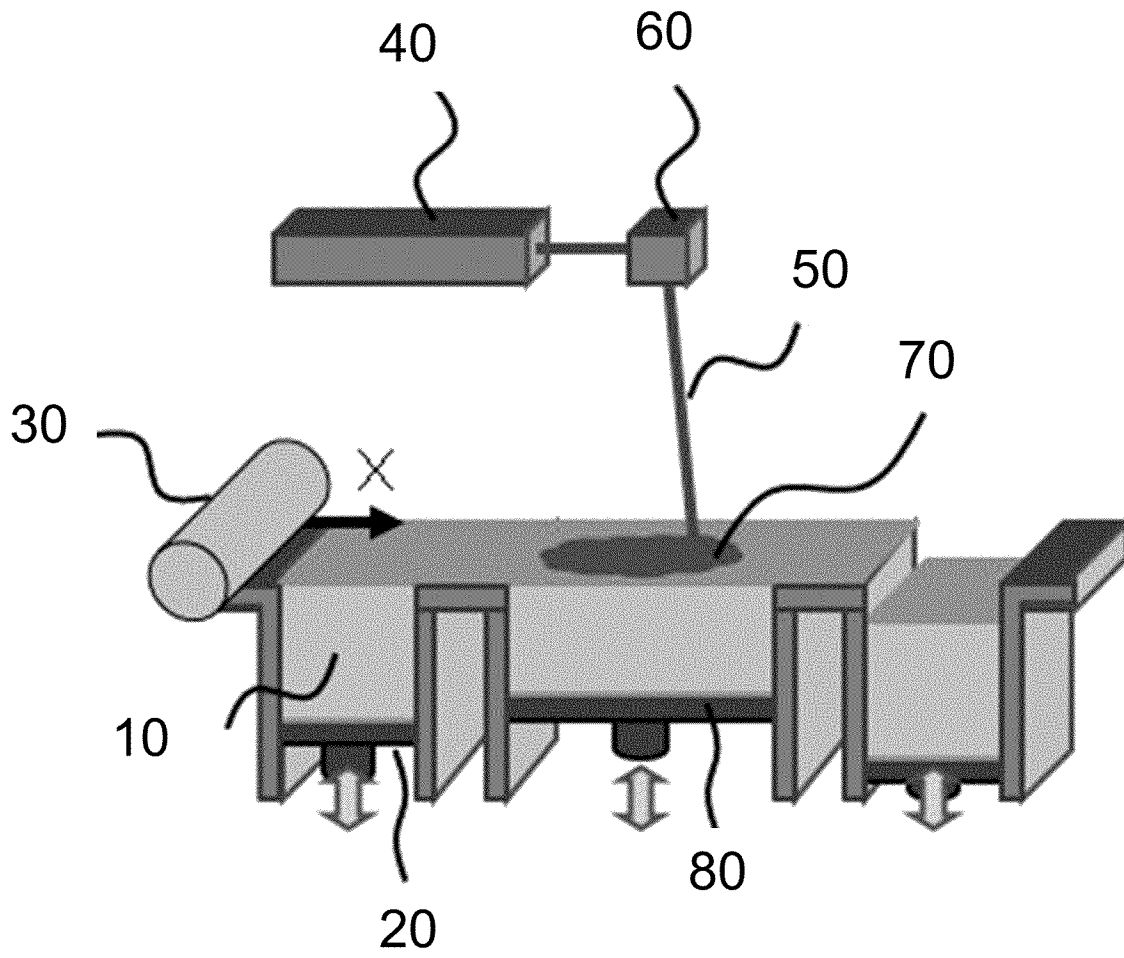
[圖5]



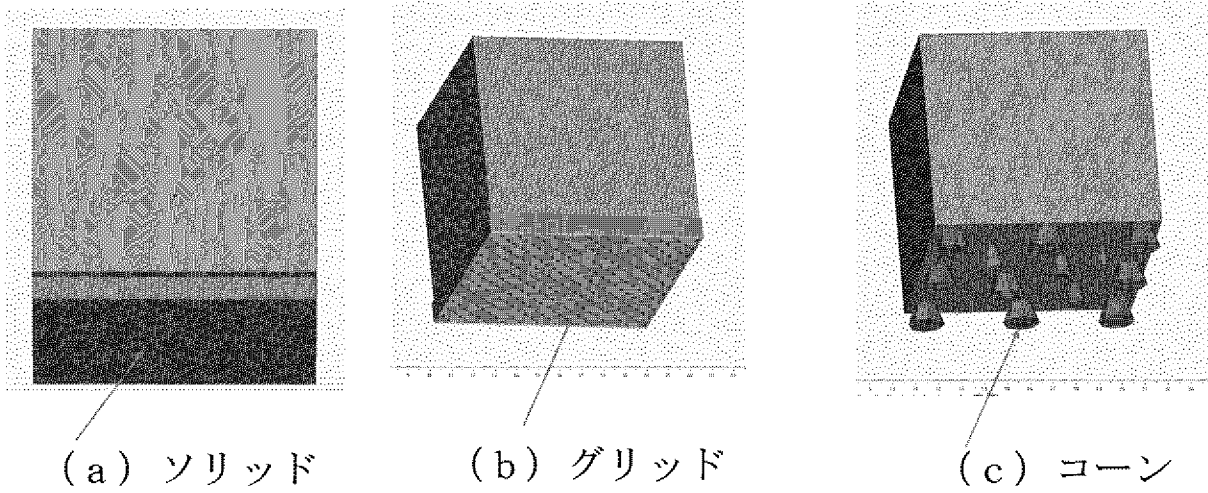
[圖6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/031549

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p>C22C 33/02(2006.01)i; B22F 1/00(2022.01)i; B22F 1/052(2022.01)i; B22F 10/25(2021.01)i; B22F 10/28(2021.01)i; B22F 10/366(2021.01)i; B22F 10/40(2021.01)i; C22C 38/00(2006.01)i; C22C 38/28(2006.01)i FI: C22C33/02 B; B22F1/00 T; B22F1/052; B22F10/25; B22F10/28; B22F10/366; B22F10/40; C22C38/00 302Z; C22C38/00 304; C22C38/28</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22C33/02; B22F1/00; B22F1/052; B22F10/25; B22F10/28; B22F10/366; B22F10/40; C22C38/00; C22C38/28		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-220438 A (HITACHI METALS LTD) 18 August 2005 (2005-08-18) paragraphs [0001]-[0036]	1-2
Y		1-4
A		5-11
Y	WO 2021/228960 A1 (KANTHAL AB) 18 November 2021 (2021-11-18) claims, pp 1-2, p. 10, lines 13-17	1-4
A		5-11
A	JP 54-141314 A (RIKEN PISTON RING IND CO LTD) 02 November 1979 (1979-11-02) p. 2, upper left column, lines 9-11	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 06 November 2023		Date of mailing of the international search report 14 November 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/031549

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2005-220438 A	18 August 2005	(Family: none)	
WO 2021/228960 A1	18 November 2021	JP 2023-526251 A claims, paragraphs [0001]- [0007], [0043]-[0044] KR 10-2023-0009881 A CN 115989104 A	
JP 54-141314 A	02 November 1979	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C22C 33/02(2006.01)i; B22F 1/00(2022.01)i; B22F 1/052(2022.01)i; B22F 10/25(2021.01)i; B22F 10/28(2021.01)i; B22F 10/366(2021.01)i; B22F 10/40(2021.01)i; C22C 38/00(2006.01)i; C22C 38/28(2006.01)i FI: C22C33/02 B; B22F1/00 T; B22F1/052; B22F10/25; B22F10/28; B22F10/366; B22F10/40; C22C38/00 302Z; C22C38/00 304; C22C38/28</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C22C33/02; B22F1/00; B22F1/052; B22F10/25; B22F10/28; B22F10/366; B22F10/40; C22C38/00; C22C38/28</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年													
日本国実用新案公報	1922-1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971-2023年																						
日本国実用新案登録公報	1996-2023年																						
日本国登録実用新案公報	1994-2023年																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2005-220438 A（日立金属株式会社）18.08.2005（2005-08-18） 段落0001-0036</td> <td>1-2</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>5-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2021/228960 A1（KANTHAL AB）18.11.2021（2021-11-18） 特許請求の範囲，第1-2頁，第10頁 第13-17行</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>5-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 54-141314 A（理研ピストンリング工業株式会社）02.11.1979（1979-11-02） 第2頁 左上欄 第9-11行</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2005-220438 A（日立金属株式会社）18.08.2005（2005-08-18） 段落0001-0036	1-2	Y		1-4	A		5-11	Y	WO 2021/228960 A1（KANTHAL AB）18.11.2021（2021-11-18） 特許請求の範囲，第1-2頁，第10頁 第13-17行	1-4	A		5-11	A	JP 54-141314 A（理研ピストンリング工業株式会社）02.11.1979（1979-11-02） 第2頁 左上欄 第9-11行	1-11
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																					
X	JP 2005-220438 A（日立金属株式会社）18.08.2005（2005-08-18） 段落0001-0036	1-2																					
Y		1-4																					
A		5-11																					
Y	WO 2021/228960 A1（KANTHAL AB）18.11.2021（2021-11-18） 特許請求の範囲，第1-2頁，第10頁 第13-17行	1-4																					
A		5-11																					
A	JP 54-141314 A（理研ピストンリング工業株式会社）02.11.1979（1979-11-02） 第2頁 左上欄 第9-11行	1-11																					
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																							
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																							
<p>国際調査を完了した日</p> <p>06.11.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>14.11.2023</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>柘屋 健太郎 4E 3635</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3425</p>																						

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/031549

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2005-220438 A	18.08.2005	(ファミリーなし)	
WO 2021/228960 A1	18.11.2021	JP 2023-526251 A 特許請求の範囲, 段落 0001-0007, 0043-0044 KR 10-2023-0009881 A CN 115989104 A	
JP 54-141314 A	02.11.1979	(ファミリーなし)	