

明 細 書

発明の名称：

合金材、該合金材を用いた製造物、および該製造物を有する流体機械

技術分野

[0001] 本発明は、耐腐食性および機械的特性に優れる合金の技術に関し、特に、ハイエントロピー合金と称される合金材、該合金材を用いた製造物、および該製造物を有する流体機械に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、従来の合金（例えば、1～3種類の主要成分元素に複数種の副成分元素を微量添加した合金）の技術思想とは一線を画した新しい技術思想の合金として、ハイエントロピー合金（HEA）が提唱されている。HEAとは、5種類以上の主要金属元素（それぞれ5～35原子%）から構成された合金と定義されており、次のような特徴が発現することが知られている。

[0003] 例えば、（a）ギブスの自由エネルギー式における混合エントロピー項が負に増大することに起因する混合状態の安定化、（b）複雑な微細構造による拡散遅延、（c）構成原子のサイズ差に起因する高格子歪みに起因する機械的特性の向上、（d）多種元素共存による複合影響（カクテル効果とも言う）による耐腐食性の向上などを挙げることができる。

[0004] 例えば、特許文献1（特開2002-173732）には、複数種類の金属元素をキャスティングあるいは合成してなるハイエントロピー多元合金において、該合金が5種類から11種類の主要金属元素を含有し、各一種類の主要金属元素のモル数が合金総モル数の5%から30%とされたハイエントロピー多元合金が開示されている。また、前記主要金属元素は、アルミニウム（Al）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、ジルコニウム（Zr）、モリブデン（Mo）、パラジウム（Pd）、銀（Ag）を含む金属元素群より選択されることが記載されている。

[0005] 特許文献1によると、キャスト状態において、従来のカーボンスチールや合金カーボンスチールよりも高い硬度、高い耐熱性および高い耐腐食性を兼ね備えたハイエントロピー多元合金を提供できるとされている。ただし、特許文献1のハイエントロピー多元合金は、高硬度で焼き戻し軟化抵抗性を有するが故に難加工性であり、塑性加工や機械加工により所望形状部材を作製することが難しいという弱点があった。

[0006] 特許文献1の該弱点を克服する技術として、特許文献2（WO 2017/138191 A1）の技術が報告されている。特許文献2には、合金部材であって、Co、Cr、Fe、Ni、Tiの各元素をそれぞれ5原子%以上35原子%以下の範囲で含み、かつMoを0原子%超8原子%以下の範囲で含み、残部が不可避不純物からなる化学組成を有し、母相結晶中に平均粒径40 nm以下の極小粒子が分散析出している合金部材が開示されている。

[0007] 特許文献2によると、高機械的強度かつ高耐腐食性を有するハイエントロピー合金を用い、合金組成および微細組織の均質性に優れ、かつ形状制御性に優れた合金部材を提供できるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2002-173732号公報

特許文献2：国際公開第2017/138191号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 原油や天然ガス等の掘削に使用される油井用機器や化学プラントの材料として、現在、ハイエントロピー合金の利用が検討され、研究が進められている。油井用機器は、油井掘削の厳しい環境下（例えば、中温域（～350℃程度）で腐食性の強いガスや液体に曝される環境下）で使用されることから、その材料には高い耐腐食性が求められる。

[0010] また、近年では、油井掘削における高深度化の進展に伴って、以前よりも

高い応力下で油井用機器の運転が必要になり、油井用機器で用いる合金部材には従来よりも高い機械的特性が求められるようになってきた。

[0011] 特許文献2に記載の合金部材は、HEAとしての特徴（例えば、優れた機械的特性、高い耐腐食性）を犠牲にすることなく、形状制御性や延性に優れることから、大変有望な合金部材と考えられる。しかしながら、油井掘削の高深度化に伴い以前よりも更に過酷な環境下での使用を考慮すると、特許文献2の合金部材よりも更に高い機械的特性（例えば、引張強さ、硬さ）や更に高い耐腐食性を実現することが望まれている。

[0012] なお、引張強さの向上は、例えば、流体機械における回転部材の高速回転化（すなわち、流体機械の吐出流量の増大や吐出圧力の増大）に貢献する。また、硬さの向上は、例えば、流体機械の回転部材における耐壊食性の向上（すなわち、流体機械の耐久性の向上）に貢献する。

[0013] したがって、本発明の目的は、従来のHEAが有する魅力的な特性（優れた機械的特性、高い耐腐食性）を犠牲にすることなく、従来よりも更に高い機械的特性および／または更に高い耐腐食性を示す合金材、該合金材を用いた製造物、および該製造物を有する流体機械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、所定の化学組成を有する合金材であって、前記化学組成は、Co、Cr、Fe、Ni、Tiの各元素をそれぞれ5原子%以上35原子%以下の範囲で含み、Moを0原子%超8原子%未満の範囲で含み、かつ前記Co、Cr、FeおよびNiの原子半径に比してより大きい原子半径を有する元素を0原子%超4原子%以下の範囲で含み、残部が不可避不純物からなることを特徴とする合金材を提供する。

[0015] 本発明は、上記の合金材(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) 前記より大きい原子半径を有する元素は、Ta（タンタル）、Nb（ニオブ）、Hf（ハフニウム）、ZrおよびY（イットリウム）のうちの一種以上である。

(ii) 前記より大きい原子半径を有する元素と前記Moとの合計が8原子%以下である。

(iii) 前記化学組成は、前記Coを20原子%以上35原子%以下で、前記Crを10原子%以上25原子%以下で、前記Feを10原子%以上25原子%以下で、前記Niを15原子%以上30原子%以下で、前記Tiを5原子%以上15原子%以下で含む。

(iv) 前記合金材は粉末である。

(v) 前記合金材は造形物であり、該造形物は、母相結晶粒の中に平均粒径100 nm以下の極小粒子が分散析出している。

(vi) 前記極小粒子は、前記Ni成分と前記Ti成分とが前記母相結晶粒よりも濃化している結晶性粒子である。

(vii) 前記極小粒子は、前記より大きい原子半径を有する元素成分が前記母相結晶粒よりも濃化している結晶性粒子を更に含む。

(viii) 前記極小粒子の半径と、前記母相結晶粒に対する前記極小粒子の体積比との積が16 nm以下である。

(ix) 前記母相結晶粒は、平均結晶粒径が150 μm 以下の等軸晶であり、その結晶構造が面心立方晶である、または面心立方晶と単純立方晶との混合である。

[0016] (II) 本発明の他の一態様は、合金材を用いた製造物であって、前記合金材が上記の合金材であり、前記製造物を375 Kの5%沸騰硫酸中に浸漬した時の腐食速度が0.9 g/m²/h未満であることを特徴とする製造物を提供する。

[0017] 本発明は、上記の製造物 (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。

(x) 前記腐食速度が0.5 g/m²/h未満である。

(xi) 前記製造物がインペラである。

[0018] (III) 本発明の更に他の一態様は、上記のインペラを組み込んでいることを特徴とする流体機械を提供する。

[0019] 本発明は、上記の流体機械 (III) 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。

(xii) 前記流体機械は、圧縮機またはポンプである。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、従来のHEAが有する魅力的な特性を犠牲にすることなく、従来よりも更に高い機械的特性および／または更に高い耐腐食性を示す合金材、該合金材を用いた製造物、および該製造物を有する流体機械を提供することができる。

[0021] なお、合金材や製造物の機械的特性と耐腐食性のどちらか一方をより優先するか、または両方のバランスが重要かは、油井用機器の種類や部位に依存する事項と考えられる。このことから、本発明においては、従来のHEAが有する特性を犠牲にしない範囲で、機械的特性と耐腐食性との少なくとも一方が従来よりも向上すればよいものとする。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明に係る合金材を製造する方法の一例を示す工程図である。

[図2]本発明に係る合金材を用いた製造物の一例であり、流体機械のインペラを示す写真である。

[図3]本発明に係る製造物を有する流体機械一例であり、本発明のインペラが組み込まれた遠心圧縮機を示す断面模式図である。

[図4]合金粉末P2を用いた合金AM体の微細組織の一例であり、積層造形方向に垂直な方向から見た逆極点図である。

[図5A]合金粉末P2を用いた合金造形物FA2の微細組織の一例であり、積層造形方向に垂直な方向から見た逆極点図である。

[図5B]合金粉末P2を用いた合金造形物FA2の微細組織の一例であり、積層造形方向から見た逆極点図である。

[図6]合金粉末P5を用いた合金造形物FA5の微細組織の一例であり、走査透過型電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分析装置（STEM-EDX）による高角度環状暗視野像（HAADF像）、元素マップおよび極小粒子の電子線回折パターンである。

[図7]合金粉末P4を用いた合金造形物FA4の微細組織の一例を示すHAADF像であ

る。

[図8]合金粉末P2を用いた合金造形物FA2Wの微細組織の一例であり、積層造形方向に垂直な方向から見た逆極点図である。

発明を実施するための形態

[0023] (本発明の基本思想)

本発明者等は、従来のHEAが有する魅力的な特性（優れた機械的特性、高い耐腐食性）を犠牲にすることなく、従来よりも更に高い機械的特性および／または更に高い耐腐食性を示す合金材の開発を目指すにあたって、前述したHEAの特徴の中から「構成原子のサイズ差に起因する高格子歪みに起因する機械的特性の向上」および「カクテル効果による耐腐食性の向上」に着目した。

[0024] 特許文献2（WO 2017/138191 A1）における構成元素の原子半径を調査したところ、Co原子半径＝125 pm、Cr原子半径＝128 pm、Fe原子半径＝126 pm、Ni原子半径＝124 pm、Ti原子半径＝147 pm、Mo原子半径＝139 pmであり、TiおよびMoのサイズが他の構成元素よりもかなり大きいことが判った。これら原子サイズの大きいTiおよびMo成分の存在が、特許文献2における機械的特性や耐腐食性に貢献している可能性があると考えられた。

[0025] そこで、本発明者等は、TiやMoと同程度以上の原子半径を有する元素を追加することで格子歪みの度合いやカクテル効果の度合いを更に高めれば、機械的特性や耐腐食性を更に向上できるのではないかという仮説を立て、合金組成、微細組織、機械的特性および耐腐食性の間の関係について鋭意研究を重ねた。その結果、従来のCo-Cr-Fe-Ni-Ti-Mo系合金に、Tiと同程度以上の原子半径を有する元素を添加することによって、従来よりも高い機械的特性および／または高い耐腐食性を示す合金材が得られることが見出された。

[0026] 具体的には、Tiと同程度以上の原子半径を有する元素として、Ta（原子半径＝146 pm）、Nb（原子半径＝146 pm）、Hf（原子半径＝159 pm）、Zr（原子半径＝160 pm）およびY（原子半径＝180 pm）のうちの一つ以上を0原子％超4原子％以下の範囲で添加することにより、従来よりも高い機械的特性（例

えば、ビッカース硬さ、引張強さ）および／または高い耐腐食性（例えば、硫酸腐食試験における腐食速度）を示す合金材が得られることを見出した。本発明は、当該知見に基づいて完成されたものである。

[0027] 以下、本発明の実施形態について、図面を参照しながら合金材の製造手順に沿って説明する。ただし、本発明は、ここで取り挙げた実施形態に限定されるものではなく、発明の技術的思想を逸脱しない範囲で、公知技術と適宜組み合わせたり公知技術に基づいて改良したりすることが可能である。

[0028] [合金材の製造方法]

図1は、本発明に係る合金材を製造する方法の一例を示す工程図である。図1に示したように、本発明の合金材を製造する方法は、原料混合溶解工程（S1）とアトマイズ工程（S2）とを少なくとも有し、必要に応じて積層造形工程（S3）および擬溶体化熱処理工程（S4）、または造形・焼結工程（S5）を更に有する。以下、各工程をより具体的に説明する。

[0029] （原料混合溶解工程）

原料混合溶解工程S1では、所望の合金組成となるように原料を混合し溶解して溶湯10を形成する。原料の混合方法や溶解方法に特段の限定はなく、従前の方法を利用できる。

[0030] 本発明の合金組成は、主要成分としてCo、Cr、Fe、Ni、Tiの5元素をそれぞれ5原子%以上35原子%以下の範囲で含み、副成分としてMoを0原子%超8原子%未満の範囲で含み、かつCo、Cr、FeおよびNiの原子半径に比してより大きい原子半径を有する元素を0原子%超4原子%以下の範囲で含み、残部が不可避不純物からなるものである。該より大きい原子半径を有する元素としては、Ta、Nb、Hf、ZrおよびYのうちの一種以上を選択することが好ましい。

[0031] より具体的には、Co成分は、20原子%以上35原子%以下が好ましく、25原子%以上33原子%以下がより好ましく、25原子%以上30原子%以下が更に好ましい。

[0032] Cr成分は、10原子%以上25原子%以下が好ましく、15原子%以上23原子%以下がより好ましく、15原子%以上20原子%以下が更に好ましい。

- [0033] Fe成分は、10原子%以上25原子%以下が好ましく、15原子%以上23原子%以下がより好ましく、15原子%以上20原子%以下が更に好ましい。
- [0034] Ni成分は、15原子%以上30原子%以下が好ましく、17原子%以上28原子%以下がより好ましく、23原子%以上28原子%以下が更に好ましい。
- [0035] Ti成分は、5原子%以上15原子%以下が好ましく、5原子%以上10原子%以下がより好ましく、7原子%以上10原子%以下が更に好ましい。
- [0036] Mo成分は、0原子%超8原子%未満が好ましく、1原子%以上7原子%以下がより好ましく、1原子%以上5原子%以下が更に好ましい。
- [0037] より大きい原子半径を有する元素（Ta、Nb、Hf、ZrおよびY）は、それぞれ0原子%超4原子%以下が好ましく、0.5原子%以上4原子%以下がより好ましく、1原子%以上3原子%以下が更に好ましい。
- [0038] また、より大きい原子半径を有する元素（Ta、Nb、Hf、ZrおよびY）とMoとの合計含有率は、0原子%超8原子%以下が好ましく、1原子%以上7原子%以下がより好ましく、2原子%以上6原子%以下が更に好ましい。
- [0039] これらの組成範囲に制御することにより、機械的特性および／または耐腐食性を従来よりも向上させることができる。言い換えると、各成分がそれぞれの好ましい組成範囲を外れると、望ましい特性の達成が困難になる。
- [0040] なお、不可避不純物とは、完全に除去することは困難であるが可能な限り低減することが望ましい成分を言う。例えば、Si（ケイ素）、P（リン）、S（硫黄）、N（窒素）、O（酸素）が挙げられる。
- [0041] 具体的には、Si成分は、0.2質量%以下が好ましく、0.1質量%以下がより好ましく、0.05質量%以下が更に好ましい。P成分は、0.1質量%以下が好ましく、0.05質量%以下がより好ましく、0.02質量%以下が更に好ましい。S成分は、0.1質量%以下が好ましく、0.05質量%以下がより好ましく、0.02質量%以下が更に好ましい。N成分は、0.1質量%以下が好ましく、0.05質量%以下がより好ましく、0.02質量%以下が更に好ましい。O成分は、0.2質量%以下が好ましく、0.1質量%以下がより好ましく、0.05質量%以下が更に好ましい。

[0042] (アトマイズ工程)

アトマイズ工程S2では、溶湯10から合金粉末20を形成する。本工程S2で得られる合金粉末20が、本発明の合金材の一形態である。アトマイズ方法に特段の限定はなく、従前の方法を利用できる。例えば、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。

[0043] 本発明の合金粉末20の平均粒径に特段の限定はないが、該合金粉末20を用いて造形する際の流動性や充填性の観点から、 $5\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

[0044] 合金粉末20の平均粒径が $5\mu\text{m}$ 未満になると、後工程の積層造形工程S3において合金粉末20の流動性が低下して（例えば、積層造形における合金粉末床の形成性が低下して）、造形物の形状精度が低下する要因となる。一方、合金粉末20の平均粒径が $200\mu\text{m}$ 超になると、積層造形工程S3における合金粉末床の厚さが不均一になり易く、合金粉末20の溶融が不十分になったり造形物の表面粗さが増加したりする要因となる。

[0045] 同様に、後工程の造形・焼結工程S5においては、合金粉末20の平均粒径が $5\mu\text{m}$ 未満になると、合金粉末20の流動性が低下して（例えば、粉末冶金における粉末充填の均等性が低下して）、造形物の形状精度が低下したり機械的特性の均質性が低下したりする要因となる。一方、合金粉末20の平均粒径が $200\mu\text{m}$ 超になると、造形物の表面粗さが増加する要因となる。

[0046] (積層造形工程)

積層造形工程S3では、上記で用意した合金粉末20を用いた積層造形法（Additive Manufacturing、AM法とも言う）により、所望形状を有する合金AM体30を形成する。焼結ではなく局所溶融急速凝固によってニアネットシェイプの金属部材を得る積層造形法の適用により、鍛造材と同程度以上の機械的特性とともに、複雑形状を有する三次元部材を直接的に作製することができる。積層造形方法に特段の限定はなく、従前の方法を利用できるが、例えば、組織制御に重要な凝固速度が比較的大きく、得られる合金AM体30の表面粗さを

比較的小さくできる選択的レーザ溶融（SLM）法を用いることが好ましい。

[0047] SLM法による積層造形工程S3を簡単に説明する。本工程S3は、合金粉末20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（S3a）と、該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合金粉末20を局所溶融急速凝固させるレーザ溶融凝固工程（S3b）と、を繰り返して合金AM体30を形成する工程である。

[0048] より具体的には、得られる合金AM体30の密度および形状精度ができるだけ高くなるように、例えば、合金粉末床の厚さ h を $0.02\sim 0.2$ mmとし、レーザ光の出力 P を $50\sim 1000$ Wとし、レーザ光の走査速度 S を $50\sim 10000$ mm/sとし、レーザ光の走査間隔 L を $0.05\sim 0.2$ mmとして、「 $E=P/(h\times S\times L)$ 」で表される局所溶融の体積エネルギー密度 E を $20\sim 200$ J/mm³の範囲で制御することが好ましい。体積エネルギー密度は $40\sim 150$ J/mm³の範囲で制御することがより好ましい。

[0049] 上記工程で造形した合金AM体30は合金粉末床中に埋没しているため、次に、合金AM体30を取り出す取出工程（S3c）を行う。合金AM体30の取り出し方法に特段の限定はなく、従前の方法を利用できる。例えば、合金粉末20を用いたサンドブラストを好ましく用いることができる。合金粉末20を用いたサンドブラストは、除去した合金粉末床を吹き付けた合金粉末20と共に解砕することで、合金粉末20として再利用することができる利点がある。

[0050] 取出工程S3c後の合金AM体30から微細組織観察用の試料を採取し、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、電子後方散乱回折法（EBSD）により該試料の結晶粒の形態を観察した。逆極点図（Inverse Pole Figure）像において、合金AM体30の母相は、微細な柱状晶（平均幅 $50\mu\text{m}$ 以下）が合金AM体30の積層方向に沿って林立した組織（いわゆる、局所溶融急速凝固組織）を有することが確認された。さらに微細に観察したところ、合金AM体30は、その母相結晶中に金属間化合物相（例えば Ni_3Ti 相）が析出している様子が観察された。

[0051] （擬溶体化熱処理工程）

擬溶体化熱処理工程S4では、上記の合金AM体30に対して、析出した金属間

化合物相をほぼ完全に溶体化する擬溶体化熱処理を行う。本工程S4の後で得られる合金造形物31が、本発明の合金材の他の一形態である。なお、本発明の合金材には、現段階で相平衡状態図のような学術的に確立された知見が存在せず、析出相の固溶温度が不明であることから、完全に溶体化する温度を正確に規定することができない。そのため、本工程の熱処理を擬溶体化と称している。

- [0052] 本熱処理の温度は、1000～1250℃の範囲が好ましく、1050～1200℃がより好ましく、1100～1180℃が更に好ましい。本熱処理の温度が1000℃未満であると、金属間化合物相を十分に溶体化できない。一方、本熱処理の温度が1250℃超になると、母相結晶粒が粗大化し過ぎるため、耐腐食性や機械的特性が低下する。加熱雰囲気は特段の限定はなく、大気中でもよいし、非酸化性雰囲気（実質的に酸素がほとんど存在しない雰囲気、例えば、真空中や高純度アルゴン中）でもよい。
- [0053] また、当該温度領域で0.1～100時間程度保持した後、急冷（例えば、空冷やガス冷や水冷）することが好ましい。特に、金属間化合物相が析出して成長し易い温度領域（例えば、900～800℃の温度範囲）を素早く通過させる（例えば、10℃/s以上の速度で冷却する）ことにより、ナノスケールの極小粒子が母相結晶粒中に分散析出した微細組織を有する合金造形物31を得ることができる。
- [0054] 合金造形物31における母相結晶粒は、平均粒径が150 μm 以下の等軸晶であり、その結晶構造が面心立方晶（FCC）であることが好ましい。平均結晶粒径が150 μm 超になると、機械的特性や耐腐食性が低下する。母相結晶粒の平均粒径は、100 μm 以下がより好ましく、50 μm 以下が更に好ましい。
- [0055] 合金造形物31の母相結晶粒が最密充填構造の一種である面心立方晶を主として含むことで、高い機械的特性と高い耐腐食性とが両立していると考えられる。なお、本発明は、母相結晶粒の結晶構造として単純立方晶（SC）を含むことを否定するものではない。
- [0056] 分散析出する極小粒子の平均粒径は、100 nm以下であり、10 nm以上100 nm

以下が好ましく、20 nm以上80 nm以下がより好ましい。極小粒子の平均粒径が10 nm未満または100 nm超になると、機械的特性の向上に寄与しなくなる。擬溶体化熱処理の冷却速度を大きくすると極小粒子の平均粒径が小さくなる傾向があることから、極小粒子の平均粒径の制御には上記の冷却速度を制御することが好ましい。

[0057] (造形・焼結工程)

上述した積層造形工程を経ないで合金造形物を得る手段として造形・焼結工程がある。この造形・焼結工程S5では、アトマイズ工程S2で用意した合金粉末20を用いて粉末冶金手法により、所望形状を有する合金造形物32を形成する。本工程S5で得られる合金造形物32も、本発明の合金材の他の一形態である。粉末冶金手法としては、緻密な合金造形物32を得るため、熱間等方圧加圧法(HIP)を用いることが好ましい。

[0058] 焼結温度としては、擬溶体化熱処理工程S4と同じ温度を利用できる。すなわち、1000～1250℃の範囲が好ましく、1050～1200℃がより好ましく、1100～1180℃が更に好ましい。また、擬溶体化熱処理工程S4と同様に、当該温度領域で0.1～100時間程度保持した後、急冷(例えば、空冷や水冷)することが好ましい。

[0059] 合金造形物32の空隙率が10%以下になるように、プレス圧力と焼結温度と保持時間とを制御し、焼結後の冷却速度(特に、900～800℃の温度範囲の冷却速度)を上記のように制御することにより、ナノスケールの極小粒子が母相結晶粒中に分散析出した微細組織を有する合金造形物32を得ることができる。

[0060] 本工程S5は、比較的単純な形状を有する造形物を製造する場合に好適な工程である。また、本工程S5は、前述した積層造形工程S3と擬溶体化熱処理工程S4との組み合わせよりも量産性に優れることから、低コスト化に貢献するという利点がある。

[0061] [合金材を用いた製造物]

図2は、本発明に係る合金材を用いた製造物の一例であり、流体機械のイ

ンペラを示す写真である。本発明の製造物は、積層造形法により製造すると、図2に示したような複雑形状物でも容易に造形することができる。また、本発明の合金材を用いたインペラは、高い機械的特性と高い耐食性とを兼ね備えることから、厳しい稼働環境下においても優れた耐久性を示すことができる。本発明に係る製造物としては、インペラの他に、配管部品や掘削部品なども好適である。

[0062] 〔製造物を有する流体機械〕

図3は、本発明に係る製造物を有する流体機械一例であり、本発明のインペラ（図5参照）が組み込まれた遠心圧縮機を示す断面模式図である。厳しい稼働環境下でも優れた耐久性を示す本発明のインペラを使用することにより、遠心圧縮機の長期信頼性の向上に寄与することができる。

実施例

[0063] 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。

[0064] 〔実験1〕

（合金粉末P1～P9の作製）

表1に示す名目組成で原料を混合し、高周波溶解炉により溶解して溶湯を形成する原料混合溶解工程を行った。次に、ガスアトマイズ法により、溶湯から合金粉末を形成するアトマイズ工程を行った。次に、得られた合金粉末に対して、ふるいによる分級を行って粒径20～45 μm に選別して合金粉末P1～P9を用意した。レーザ回折式粒度分布測定装置を用いて、合金粉末P1～P9の粒度分布を測定したところ、それぞれの平均粒径は約30 μm であった。

[0065]

[表1]

表1 合金粉末P1～P9の名目組成（単位：原子％）

合金粉末	Co	Cr	Fe	Ni	Ti	Mo	Ta	Nb	Hf	Zr	Y
P1	26.8	17.9	17.9	26.7	8.9	1.8	—	—	—	—	—
P2	26.3	17.5	17.5	26.3	8.8	1.8	1.8	—	—	—	—
P3	26.0	17.3	17.3	26.0	8.7	1.7	3.0	—	—	—	—
P4	26.3	17.5	17.5	26.3	8.8	1.8	—	1.8	—	—	—
P5	26.3	17.5	17.5	26.3	8.8	1.8	0.9	0.9	—	—	—
P6	25.5	17.0	17.0	25.5	8.3	1.7	—	5.0	—	—	—
P7	26.0	17.7	17.5	25.0	8.3	3.9	—	—	1.6	—	—
P8	26.9	17.5	17.7	25.1	8.3	2.9	—	—	—	1.6	—
P9	26.0	17.8	17.5	26.0	8.7	2.1	—	—	—	—	1.9

表中の「—」は、意図的には添加しなかったことを示す

[0066] 表1に示したように、合金粉末P1は、より大きい原子半径を有する元素（Ta、Nb、Hf、ZrおよびY）を含まない従来のHEA粉末であり、本発明に対する基準試料として用意した。合金粉末P2～P5およびP7～P9は、本発明の合金材となるHEA粉末である。合金粉末P6は、本発明の規定を外れる合金粉末（Nb含有量が過多）であり、比較試料として用意した。

[0067] [実験2]

（合金造形物FA1～FA9の作製）

実験1で用意した合金粉末P1～P9に対し、積層造形装置（EOS GmbH製、型式：EOSINT M290）を用いて、前述した積層造形工程に沿ってSLM法による合金AM体（縦25 mm×横25 mm×高さ70 mmの角柱材、高さ方向が積層方向）を造形した。SLM条件としては、合金粉末床の厚さhを0.04 mmとし、体積エネルギー密度Eが40～100 J/mm³となるように、レーザ光の出力Pとレーザ光の走査速度Sとレーザ光の走査間隔Lとを制御した。また、造形エリアを還流しているArガスフローによる影響を除去するため、合金粉末床1層毎に約67°面内回転させて積層造形を行った。

[0068] 取出素工程の後、各合金AM体に対して擬溶体化熱処理（大気中、1180℃で3時間保持した後、急冷）を施して、合金造形物FA1～FA9を作製した。急冷方

法としては、空冷（900～800℃の平均冷却速度が約10℃/s）を採用した。

[0069] [実験3]

（合金AM体の微細組織観察）

実験2で作製した各合金AM体から微細組織観察用の試験片を採取し、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、電子線後方散乱回折（EBSD）法により各試料の微細組織を観察した。

[0070] 図4は、合金粉末P2を用いた合金AM体の微細組織の一例であり、積層造形方向に垂直な方向から見た逆極点図である。ここでは、逆極点図（IPF map）において隣接する結晶の方位差が3°以上となる境界を結晶粒界と判定する。図4に示したように、本発明の合金AM体は、積層造形の出発材料である合金粉末の痕跡が見当たらず（すなわち、少なくとも焼結組織ではなく）、細長い柱状結晶粒（例えば、平均幅50μm以下）が合金AM体の積層造形方向にほぼ沿って林立している局所溶融急速凝固の特徴的な微細組織を有することが確認される。

[0071] 他の合金AM体においても同様の微細組織結果が得られることを別途確認した。

[0072] （合金造形物FA1～FA9の微細組織観察）

実験2で作製した合金造形物FA1～FA9から微細組織観察用の試験片を採取し、SEM、走査透過型電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分析装置（STEM-EDX）、およびX線回折（XRD）装置を用いて、微細組織を観察し評価した。

[0073] 図5Aは、合金粉末P2を用いた合金造形物FA2の微細組織の一例であり、積層造形方向に垂直な方向から見た逆極点図である。図5Bは、合金粉末P2を用いた合金造形物FA2の微細組織の一例であり、積層造形方向から見た逆極点図である。

[0074] 図5A、図5Bに示したように、本発明の合金造形物FA2は、平均結晶粒径が150μm以下の等軸晶からなる母相組織を有していることが判る。また、本発明の合金製造物の母相組織（合金AM体に擬溶体化熱処理を施した合金製造物の母相組織）は、図4と比較して、母相結晶粒の形状およびサイズが大き

く変化しており、擬溶体化熱処理による再結晶を経た組織であることが確認される。

- [0075] XRD測定を行った結果、母相結晶粒は、主に面心立方晶（FCC）からなると判断された。なお、XRD測定結果から面心立方晶（FCC）と単純立方晶（SC）とを完全に区別することが困難であったことから、単純立方晶を含まないと断定できない。また、合金粉末P6を用いた合金造形物FA6以外は、金属間化合物の析出相の回折ピークは確認できなかった。これは、析出相が存在する場合、該析出相のサイズが非常に小さいことを示唆する。
- [0076] 一方、合金粉末P6を用いた合金造形物FA6では、 Ni_3Nb と思われる金属間化合物相の回折ピークが確認された。これは、合金粉末P6がNb含有量過多の合金粉末であることに起因すると考えられる。
- [0077] 図6は、合金粉末P5を用いた合金造形物FA5の微細組織の一例であり、STEM-EDXによる高角度環状暗視野像（HAADF像）、元素マップおよび極小粒子の電子線回折パターンである。図6に示したように、HAADF像および元素マップから、平均粒径100 nm以下の極小粒子が析出していることが確認される。極小粒子の電子線回折パターンから、該極小粒子は結晶性粒子であると認められる。また、元素マップから極小粒子は、母相よりもNiおよびTiが濃化した粒子であることが確認される。
- [0078] 図7は、合金粉末P4を用いた合金造形物FA4の微細組織の一例を示すHAADF像である。図7においても図6と同様に、平均粒径100 nm以下の極小粒子が析出していることが確認される。さらに、図7中の四角枠内の領域1～6（領域1～4：極小粒子、領域5～6：母相結晶）で合金造形物の構成元素の定量分析を行った。定量分析結果を表2に示す。
- [0079]

[表2]

表2 図7中の領域1～6での合金造形物構成元素の定量分析結果（単位：原子%）

	Co	Cr	Fe	Ni	Ti	Mo	Nb
領域1	31.0	12.3	15.6	18.3	10.6	3.3	8.0
領域2	29.5	12.6	16.4	17.9	9.8	3.7	8.2
領域3	23.9	2.7	6.1	42.4	19.4	0.8	1.9
領域4	25.0	2.9	7.3	44.2	16.4	0.6	2.6
領域5	26.6	18.0	17.9	24.4	6.5	1.0	1.9
領域6	27.2	16.3	18.5	26.5	6.8	1.2	1.8

[0080] 図7、表2に示したように、領域1～2の極小粒子は、より大きい原子半径を有する元素成分（ここではNb成分）が母相結晶（領域5～6）よりも濃化している結晶性粒子であることが判る。そして、領域3～4の極小粒子は、Ni成分とTi成分とが母相結晶（領域5～6）よりも濃化している結晶性粒子であることが判る。

[0081] 他の合金造形物においても同様の微細組織結果が得られることを別途確認した。

[0082] [実験4]

（合金造形物FA1～FA6の機械的特性および耐腐食性の測定）

実験3で作製した合金造形物FA1～FA6から引張試験用の試験片（平行部直径：4 mm、平行部長さ：20 mm）を採取した。なお、試験片長手方向が積層造形方向と一致するように採取した。

[0083] 各試験片に対して、材料万能試験機を用いて室温引張試験を行い（JIS Z 2241に準拠、ひずみ速度： $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ）、引張強さを測定した。引張試験の測定結果は、5測定のうちの最大値と最小値とを除いた3測定の平均値として求めた。引張強さの評価は、1200 MPa未満を「不合格」と判定し、1200 MPa以上を「合格」と判定し、1600 MPa以上を「優秀」と判定した。結果を後述する表3に示す。

[0084] また、耐腐食性の測定は、実験3で作製した各合金造形物から耐腐食性測定用の試験片（縦10 mm×横10 mm×厚さ3 mm）を採取し、JIS G 0591：2012に準拠して、試験片を375 Kの5%沸騰硫酸中に48時間浸漬して腐食速度（単位面積および単位時間あたりの質量減少量）を測定した。耐腐食性の評価は、腐食速度が0.9 g/m²/h以上を「不合格」と判定し、0.9 g/m²/h未満を「合格」と判定し、0.5 g/m²/h未満を「優秀」と判定した。結果を表3に併記する。

[0085] [表3]

表3 合金造形物FA1～FA6の機械的特性および耐腐食性の測定結果

合金 製造物	合金 粉末	機械的特性		耐腐食性	
		引張強さ (MPa)	合格	48h 浸漬の腐食速度 (g/m ² /h)	合格
FA1	P1	1414	合格	0.78	合格
FA2	P2	1439	合格	0.08	優秀
FA3	P3	1582	合格	0.48	優秀
FA4	P4	1504	合格	0.12	優秀
FA5	P5	1452	合格	0.10	優秀
FA6	P6	1595	合格	0.96	不合格

[0086] 表3に示したように、本発明の合金粉末P2～P5を用いた合金造形物FA2～FA5は、全てで1200 MPa以上の引張強さを示し、基準試料となる従来の合金製造物FA1と同等以上の良好な機械的特性を有していることが実証された。さらに、耐腐食性に関しては、本発明の合金造形物FA2～FA5は、全て0.5 g/m²/h未満の耐腐速度を示し、基準試料の合金製造物FA1よりも優れた耐腐食性を有していることが実証された。一方、比較試料となる合金造形物FA6は、高い機械的特性を示したが、耐腐食性が不合格となった。

[0087] [実験5]

（合金造形物FA7～FA9の機械的特性および耐腐食性の測定）

実験2で作製した合金造形物FA1およびFA7～FA9から試験片（縦10 mm×横10 mm×厚さ3 mm）を採取し、機械的特性および耐腐食性の測定を行った。ここでの機械的特性としては、ビッカース硬度計（株式会社島津製作所、マイクロビッカース硬度計、HMV）を用い、10点測定の中の最大値と最小値とを

除いた8点測定の平均値としてビッカース硬さを測定した。ビッカース硬さの評価は、380 Hv未満を「不合格」と判定し、380 Hv以上を「合格」と判定し、500 Hv以上を「優秀」と判定した。結果を表4に示す。

[0088] また、得られたビッカース硬さの平均値から、近似換算式「引張強さ（単位：MPa）＝3.12×ビッカース硬さ（単位：Hv）＋16」を用いて引張強さを求めた。結果を表4に併記する。

[0089] 耐腐食性としては、JIS G 0591：2012に準拠して、試験片を375 Kの5%沸騰硫酸中に6時間浸漬して腐食速度（単位面積および単位時間あたりの質量減少量）を測定した。耐腐食性の評価は、実験4と同様に、腐食速度が0.9 g/m²/h以上を「不合格」と判定し、0.9 g/m²/h未満の場合を「合格」と判定し、0.5 g/m²/h未満を「優秀」と判定した。結果を表4に併記する。

[0090] [表4]

表4 合金造形物FA7～FA9の機械的特性および耐腐食性の測定結果

合金 製造物	合金 粉末	機械的特性			耐腐食性	
		ビッカース硬さ (Hv)	合否	換算引張強さ (MPa)	6h 浸漬の腐食速度 (g/m ² /h)	合否
FA1	P1	453	合格	—	0.70	合格
FA7	P7	513	優秀	1617	0.67	合格
FA8	P8	548	優秀	1726	0.65	合格
FA9	P9	588	優秀	1851	0.81	合格

[0091] 表4に示したように、本発明の合金粉末P7～P9を用いた合金造形物FA7～FA9は、全てで500 Hv以上のビッカース硬さを示し、基準試料となる従来の合金造形物FA1よりも高い機械的特性を示すことが確認される。さらに、耐腐食性に関しては、本発明の合金造形物FA7～FA9は、全て0.9 g/m²/h未満の耐腐速度を示し、基準試料の合金造形物FA1と同程度の耐腐食性を有することが確認される。

[0092] [実験6]

（合金造形物FA2W、FA4W、FA5Wの作製）

実験1で用意した合金粉末P2、P4、P5に対し、実験2と同様にして、合金AM体（縦25 mm×横25 mm×高さ70 mmの角柱材、高さ方向が積層方向）を造形

した。得られた合金AM体に対して擬溶体化熱処理（大気中、1180℃で3時間保持した後、水冷、900～800℃の平均冷却速度が約100℃/s）を施して、合金造形物FA2W、FA4W、FA5Wを作製した。本実験は、擬溶体化熱処理工程における急冷方法（冷却速度）の影響を調査するために行った。

[0093] 〔実験 7〕

（合金造形物FA2W、FA4W、FA5Wの微細組織観察）

実験 6 で作製した合金造形物FA2W、FA4W、FA5Wから微細組織観察用の試験片を採取し、SEMおよびSTEM-EDXを用いて、微細組織を観察し評価した。

[0094] 図 8 は、合金粉末P2を用いた合金造形物FA2Wの微細組織の一例であり、積層造形方向に垂直な方向から見た逆極点図である。図 8 に示したように、本発明の合金造形物FA2Wの母相組織は、図 5 Aと比較して、母相結晶粒の平均サイズが小さくなっている様子が確認される。これは、擬溶体化熱処理工程における冷却速度を、実験 2 の場合よりも速めたことに起因すると考えられる。

[0095] ここで、金属材料の分散析出強化に関して、「析出物の半径」と「母相結晶粒に対する該析出物の体積比」との積の1/2乗に比例して、当該金属材料の機械的強度（例えば、降伏応力）が増加するという関係があることが知られている。そこで、冷却速度によって母相結晶粒の平均サイズに変化が生じたことから、母相結晶内に析出した極小粒子の平均サイズ、および「析出物の半径と母相結晶粒に対する該析出物の体積比との積」について調査した。

[0096] 「母相結晶粒に対する析出物の体積比」は、得られた各種電子顕微鏡観察像に対して画像処理ソフトウェア（ImageJ、National Institutes of Health（NIH）開発のパブリックドメインソフトウェア）を用いた画像解析を行って、析出物（極小粒子）の平均粒径および析出物（極小粒子）の面積率を測定し、体積率に換算して求めた。結果を表 5 に示す。表 5 には、比較のため、実験 2 の条件で作製した合金造形物FA2、FA4、FA5における調査結果も併記する。

[0097]

[表5]

表5 合金造形物 FA2W、FA2、FA4W、FA4、FA5W、FA5 の微細組織観察結果

合金製造物	合金粉末	極小粒子の平均粒径 (nm)	極小粒子の析出率 (体積%)	「極小粒子の半径」× 「母相結晶粒に対する 極小粒子の体積比」 (nm)
FA2W	P2	20	40	4
FA2		70	26	9
FA4W	P4	20	40	4
FA4		70	26	9
FA5W	P5	20	40	4
FA5		70	26	9

[0098] 表5に示したように、実験6で作製した合金造形物FA2W、FA4W、FA5Wは、それぞれ実験2で作製した合金造形物FA2、FA4、FA5よりも、極小粒子の平均粒径が小さく、極小粒子の析出率が高くなった。その結果、「析出物の半径と母相結晶粒に対する該析出物の体積比との積」は、合金造形物FA2W、FA4W、FA5Wの場合が4 nmで、合金造形物FA2、FA4、FA5の場合が9 nmとなった。

[0099] 「析出物の半径と母相結晶粒に対する該析出物の体積比との積」は、延性の観点から16 nm以下であることが好ましいとされており、16 nm超になると延性が急激に低下すると言われている。実験6で作製した合金造形物FA2W、FA4W、FA5W、および実験2で作製した合金造形物FA2、FA4、FA5は、いずれも当該積の値が16 nm以下となっており、良好な延性を示すことが期待される。

[0100] [実験8]

(合金造形物FA2W、FA4W、FA5Wの機械的特性および耐腐食性の測定)

実験6で作製した合金造形物FA2W、FA4W、FA5Wに対し、実験4と同様にし、機械的特性および耐腐食性を測定し評価した。結果を表6に示す。

[0101]

[表6]

表6 合金造形物 FA2W、FA4W、FA5W の機械的特性および耐腐食性の測定結果

合金 製造物	合金 粉末	機械的特性		耐腐食性	
		引張強さ (MPa)	合格	48h 浸漬の腐食速度 (g/m ² /h)	合格
FA2W	P2	1393	合格	0.10	優秀
FA4W	P4	1455	合格	0.16	優秀
FA5W	P5	1405	合格	0.13	優秀

[0102] 表6に示したように、本発明に係る合金造形物FA2W、FA4W、FA5Wは、全てで1200 MPa以上の引張強さを示し、良好な機械的特性を有していることが実証された。さらに、耐腐食性に関しては、合金造形物FA2W、FA4W、FA5Wは、全て0.5 g/m²/h未満の耐腐速度を示し、優れた耐腐食性を有していることが実証された。

[0103] なお、合金造形物FA2W、FA4W、FA5Wは、実験2で作製した合金造形物FA2、FA4、FA5と比較して「析出物の半径と母相結晶粒に対する該析出物の体積比との積」の値が若干小さいことから（表5参照）、引張強さが小さくなっているが（表3参照）、その代わりにより良好な延性を示すことが期待される。

[0104] 以上説明したように、本発明によれば、従来のHEAが有する魅力的な特性を犠牲にすることなく、従来よりも更に高い機械的特性および／または更に高い耐腐食性を示す合金材、該合金材を用いた製造物、および該製造物を有する流体機械を提供できることが実証された。

[0105] 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

[0106] 10…溶湯、20…合金粉末、30…合金AM体、31, 32…合金造形物。