

明 細 書

発明の名称：

N i 基合金、N i 基合金粉末、N i 基合金部材、およびN i 基合金部材を備えた製造物

技術分野

[0001] 本発明は、特に耐食性と耐摩耗性に優れたN i 基合金、N i 基合金粉末、N i 基合金部材およびN i 基合金部材を備えた製造物に関する。

背景技術

[0002] 射出成形用のスクリーやシリンダ等の部材には樹脂溶融時に発生する硫化ガスなどの腐食性ガスに耐える耐食性が求められる。また、ガラス繊維や炭素繊維を添加した繊維強化プラスチックの成形時には耐摩耗性が必要とされる。

[0003] 耐食性に優れた合金として、特許文献1に示すC rとM oを含むN i 基合金（N i -C r-M o系合金と記載する）が知られている。しかし、硬さがH R C 2 0～3 0程度であり、上述した部材に使用するためには、耐摩耗性をさらに高める必要がある。

[0004] 一方、N i -C r-M o系合金に硬質粒子を分散させることで耐摩耗性を向上させることが可能である。例えば、特許文献2には、N i -C r-M o系合金にホウ化物を主体とする硬質相と、W C、T i C、T i N、T a Cなどの炭化物や窒化物を分散させた硬質の合金が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2 0 1 5 - 1 6 0 9 6 5号公報

特許文献2：特開平8 - 1 3 4 5 7 0号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記のようにNi-Cr-Mo系合金に炭化物やホウ化物を分散させることで耐摩耗性が向上する。しかしながら、上記文献を含め、WCなどの炭化物を分散させたNi-Cr-Mo系合金の多くが焼結やHIPで作製されているため、形状自由度が低く用途が限られてしまう。

[0007] そこで、本発明は、溶融凝固による製造が可能で形状自由度が高く、耐食性と耐摩耗性に優れたNi基合金、Ni基合金粉末、Ni基合金部材、及びこれを備えた製造物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

[0008] 本発明者は、Ni-Cr-Mo系合金にWとCを添加した炭化物分散型のNi基合金（以下、単にNi基合金と言うことがある）において、WとCの添加量およびNiとCrとMoの成分比率を適性化することで、溶融凝固による合金塊や積層造形による作製が可能で、耐食性と耐摩耗性に優れる合金組成を見出した。

[0009] 即ち、本発明のNi基合金の一態様は、質量%で、Cr：8.5%～23.0%、Mo：8.5%～27.0%、Ta：0.5%～2.5%、W：15.0～51.0%およびC：1.0%～3.5%を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、Ni、CrおよびMoの質量比Ni：Cr：Moが2.5～3.5：1：1.0～1.5であることを特徴とする。

[0010] また、本発明のNi基合金の一態様は、前記Ni基合金のWとCの原子比W：Cが1：0.9～1.1であることが好ましい。

[0011] また、本発明のNi基合金の一態様は、デンドライト組織とデンドライト組織の周りを埋める結合相とからなることが好ましい。

[0012] また、本発明のNi基合金の一態様は、前記デンドライト組織は、一次アームと、前記一次アームから突出した二次アームとを有し、隣接する前記二次アームの間隔が5.0μm以下であることが好ましい。

[0013] また、本発明のNi基合金の一態様は、前記デンドライト組織内において、Cr／W比率が異なる領域が存在することが好ましい。

[0014] また、本発明のNi基合金の一態様は、前記デンドライト組織内のCr／

W比率が樹枝状組織の中央部に比べて外周部の方が高い共晶炭化物を有することが好ましい。

[0015] また、上記目的を達成するための本発明のNi基合金粉末の一態様は、質量%で、Cr：8.5%～23.0%、Mo：8.5%～27.0%、Ta：0.5%～2.5%、W：15.0～51.0%およびC：1.0%～3.5%を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、Ni、CrおよびMoの質量比Ni：Cr：Moが2.5～3.5：1：1.0～1.5であることを特徴とする。

[0016] また、本発明のNi基合金粉末の一態様は、前記Ni基合金粉末のWとCの原子比W：Cが1：0.9～1.1であることが好ましい。

[0017] また、また、本発明のNi基合金粉末の一態様は、平均粒径が5 μm～150 μmであることが好ましい。

[0018] また、本発明のNi基合金粉末の一態様は、混合粉、造粒粉またはアトマイズ粉であることが好ましい。

[0019] さらに、上記目的を達成するための本発明のNi基合金部材の一態様は、質量%で、Cr：8.5%～23.0%、Mo：8.5%～27.0%、Ta：0.5%～2.5%、W：15.0～51.0%およびC：1.0%～3.5%を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなり、Ni、CrおよびMoの質量比Ni：Cr：Moが2.5～3.5：1：1.0～1.5であることを特徴とする。

[0020] また、本発明のNi基合金部材の一態様は、WとCの原子比W：Cが1：0.9～1.1であることが好ましい。

[0021] また、本発明のNi基合金部材の一態様は、デンドライト組織を有することが好ましい。

[0022] また、本発明のNi基合金部材の一態様は、前記デンドライト組織は、一次アームと、前記一次アームから突出した二次アームとを有し、隣接する前記二次アームの間隔が5.0 μm以下であることが好ましい。

[0023] また、本発明のNi基合金部材の一態様は、前記デンドライト組織内にお

いて、 C_r/W 比率が、異なる領域が存在することが好ましい。

[0024] また、本発明のNi基合金部材の一態様は、前記デンドライト組織内の C_r/W 比率が、樹枝状組織の中央部に比べて外周部の方が高い共晶炭化物を有することが好ましい。

[0025] また、本発明は、上記目的を達成するため、上記Ni基合金部材を備えた製造物を提供する。

[0026] また、本発明のNi基合金部材を備えた一態様は、前記製造物が射出成形用スクリー、腐食ガスや腐食生成物を輸送する各種配管、掘削機のビット、のいずれかであることが好ましい。

発明の効果

[0027] 本発明によれば、溶融凝固が可能で形状自由度を有する耐食性と耐摩耗性に優れたNi基合金、Ni基合金粉末、Ni基合金部材、及びこれを備えた製造物を提供できる。

[0028] 上記した以外の課題、構成及び効果は、以下の実施形態の説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]本発明のNi基合金のデンドライト組織の模式図である。

[図2]実施例3のNi基合金の反射電子像（倍率：1000倍）である。

[図3]実施例3の粉末を用いて製造した付加製造体の反射電子像（倍率：1000倍）である。

[図4]本発明のNi基合金粉末の製造方法の一例を示す図である。

[図5]実施例3の粉末を用いて溶解・鋳造した合金のTEM像（倍率：3000倍、10000倍）である。

[図6]実施例3の粉末を用いて作製した付加製造体のTEM像（倍率：3000倍、10000倍）である。

[図7]実施例3の粉末を用いて溶解・鋳造した合金の電子回折パターンである。

[図8]実施例3の粉末を用いて作製した付加製造体の電子回折パターンである。

。

[図9]実施例3の粉末より作製した付加製造体の高温摩耗試験の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0030] <Ni基合金>

本実施形態は、金属相中の原子比で、Niが最も高い比率を有するNi基合金のうち、Ni-Cr-Mo系合金にWとCを添加した炭化物分散型のNi基合金に関するものである。本発明者はこのNi基合金について、高い耐食性および耐摩耗性を両立し、かつ溶融凝固による、形状自由度の高い製造方法を適用するために、合金組成について鋭意検討を行った。

[0031] 溶融凝固を伴う製造方法として溶解・鋳造法の他に付加製造法がある。付加製造法を可能にするためには、WとCの含有量やNiとCrとMoの成分比率を適性化することが重要であり、これらのバランスが崩れると溶融ができない。そのため、WとCの添加量およびNiとCrとMoの成分比率を適性化することで、付加製造法を適用可能とした。なお、本発明において「Ni基」と呼称しているのは、構成元素を原子比に置き換えたとき、Ni量が最も高い比率を有していることからNi基と記載している。

[0032] 以下、本発明のNi基合金（以下、単に「合金」とも称する。）の各成分元素の含有量について詳述する。なお、元素の含有量は質量%で示しており、例えば「8.5%～23.0%」は、8.5質量%以上23.0質量%以下を意味するものとする。

[0033] 1. 合金の成分

[Cr: 8.5%～23.0%]

Crは、塩酸、硫酸および弗酸等の酸に対する耐食性を向上させる効果がある。耐食性向上効果を得るためには、8.5%以上含有することが必要であるが、Cr含有量が多くなるとBCC相や金属間化合物を形成し、耐食性や靱性を低下させる。そのため、含有量を8.5%～23.0%とする。Cr含有量は、好ましくは9.5%～15.0%、より好ましくは10.5%

～13.5%である。

[0034] [Mo : 8.5%～27.0%]

MoもCrと同様、塩酸、硫酸および弗酸等の酸に対する耐食性を向上させる。Crだけでも耐食性の向上に寄与するが、Moと組み合わせることで、より耐食性に優れた不動態皮膜を形成する。Mo含有量が8.5%未満では耐食性が十分ではない。一方で、Ni含有量に対してMoを添加しすぎると、Mo含有量に比例して炭化物量が多くなり靱性が大幅に低下する。したがって、Mo含有量は8.5%～27.0%とする。Mo含有量は、好ましくは10.0%～22.0%、より好ましくは13.0%～20.0%である。

[0035] [Ta : 0.5%～2.5%]

Taは、CrやMoよりなる不動態皮膜を格段と強化する効果がある。Taを0.5%以上添加すると酸に対する耐食性を改善する効果があるが、一方で、2.5%を超えて添加しても耐食性改善効果は高くない。したがって、Ta含有量は0.5%～2.5%とする。Ta含有量は、好ましくは0.8%～2.0%、より好ましくは1.0%～1.5%である。

[0036] [W : 15.0%～51.0%、C : 1.0%～3.5%]

WとCを添加することで炭化物を形成し、耐摩耗性を向上させる。しかし、添加量が増大すると融点が高くなりすぎるため溶融が困難になり、また、硬度が高くなり過ぎて靱性が低下する。したがって、WとCの含有量は、Wが15.0%～51.0%、Cが1.0%～3.5%とする。好ましくはWが22.5%～46.0%、Cが1.5%～3.0%である。より好ましくはWが28.0%～41.0%、Cが1.8%～2.7%である。

[0037] [Ni、CrおよびMoの質量比 Ni : Cr : Mo = 2.5～3.5 : 1 : 1.0～1.5]

本実施形態においては、NiとCrとMoの成分比率が重要であり、これらのバランスが崩れると耐食性が著しく低下したり、硬くなり過ぎて脆化する。Niは結合相の主成分であり、靱性を維持するのに必要である。Niが

2. 5%以下では、BCC相や金属間化合物が生成されやすく、靱性が低下する。Niが3. 5%以上であると結合相中のCrおよびMo量が低下し、耐食性が低下してしまう。Crは凝固時に炭化物にも固溶するが、炭化物に強く濃化することはない。一方で、Moは凝固偏析によって炭化物に濃化する傾向があるため、結合相中のMo量が低下し、耐食性が低下する場合がある。そのため、MoはCrと同等以上に添加する必要がある。しかし、CrおよびMoは添加しすぎるとBCC相や金属間化合物を形成し耐食性や靱性を低下させる。このため、 $Ni : Cr : Mo = 2. 5 \sim 3. 5 : 1 : 1. 0 \sim 1. 5$ が好ましい。より好ましくは、 $Ni : Cr : Mo = 2. 7 \sim 3. 2 : 1 : 1. 2 \sim 1. 4$ である。

[0038] [WとCの原子比W : Cが1 : 0. 9 ~ 1. 1]

WとCは等原子比で含まれることが好ましい。なぜならW量に対してC量が少なくなると炭化物が形成されず、逆にW量に対してC量が多くなると遊離炭素が形成されて靱性が低下する。そのため、WとCは原子比で1 : 0. 9 ~ 1. 1とすることが好ましい。より好ましくは1 : 1である。

[0039] [不可避不純物]

本実施形態のNi基合金は、上述した元素の他、不可避不純物として、原料、資材および製造設備等の状況によって持ち込まれる元素、例えば、P、S、Sn、As、Pb、N、O、B、Nb、Ti、VおよびAl等の混入が許容されうる。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. 1%以下が好ましいが、0%であっても良い。

[0040] 上述した合金の組成は、ICP 発光分光分析法 (Inductively Coupled Plasma) で分析することができる。

[0041] 2. 合金の組織

本発明のNi基合金の組織は、製造方法や製造条件によって変わりうるが、代表的にはデンドライト組織とデンドライト組織の周りを埋める結合相からなる。図1は本発明のNi基合金のデンドライト組織の一態様の模式図である。デンドライト組織は、主にCr、Mo、Ta、WおよびCからなる複

合炭化物であり、凝固方向に沿って伸びた一次枝（一次アーム）5と、一次枝5から伸びた二次枝（二次アーム）6とを有する樹脂状の組織を有する。デンドライト組織の隣り合う二次アーム同士の間隔（図1のwで表される部分の間隔）を二次アーム間隔と称する。二次アーム間隔が狭いほど、硬度が高くなり、また、凝固偏析量が少なくなるため耐食性も高くなる。そのため、デンドライトの二次アーム間隔wは、 $5\mu\text{m}$ 以下が好ましい。 $5\mu\text{m}$ 以下の二次アーム間隔wはデンドライト組織の一部にあれば良く、二次アーム間隔は、例えば2次枝法を用いることで測定が可能である。詳しくは後述する。

[0042] また、結合相は本合金の構成元素の全てを含有しているが、Ni成分量が最も多い。結合相中のCr量およびMo量のバランスが崩れると耐食性が悪くなるため、上記に示したNiとCrとMoの成分比率にすることが重要となる。

[0043] 3. 合金塊

本実施形態の合金は、溶融凝固を伴う合金塊の形態をとることができる。合金塊（インゴット）は、最も典型的には、溶解炉で溶湯金属を得た後に、所定の金型に注湯して凝固させる溶解・鋳造法で得ることができる。溶解炉としては、電気エネルギーを熱エネルギーに変換して溶解する炉、ジュール熱を利用する電気抵抗炉、電磁誘導電流を利用する低周波誘導炉、渦電流を利用する高周波誘導炉等がある。

溶解・鋳造法で得られる合金塊は、金型の形状に従った形状を有しており、平板状、直方体状など種々の形状を取り得る。溶解・鋳造法で合金塊を作製する場合には、ミリ単位の金属片を使用することも可能である。例えば、粒径が 5mm ～ 50mm の粒状のものを用いることができる。

[0044] また、溶融凝固を伴う製造方法として付加製造法がある。溶解・鋳造法と付加製造法は、 $10^4\sim 10^7\text{K/s}$ という高い冷却速度に伴う溶融・凝固の形態をとる点で共通している。このようなことから、「合金塊」は、付加製造により造形された部材を含むものとする。付加製造は、原料粉末を溶融凝

固して所定形状の部材にすることを意味しており、後述する粉末床溶融結合方式、指向性エネルギー堆積方式だけでなく粉体肉盛を含む概念を有している。

[0045] <Ni基合金粉末>

本実施形態に係るNi基合金粉末（以下、単に「合金粉末」とも称する。）は、上述したNi基合金の組成を有する粉末であり、その混合形態は問わない。例えば、それぞれの金属の原料粉末が上述した比率で混合された混合粉末、下記する造粒粉やアトマイズ粉末も本発明のNi基合金粉末に含まれるものとする。

[0046] [合金粉末の製造方法]

この合金粉末の製造方法の一例を、図4を参照して説明する。図4は本発明のNi基合金粉末の製造方法の一例を示す図である。この製造方法は、スプレードライヤーを用いて原料粉末を造粒した後に、焼成することにより合金粉末を得ることを要旨とする。

[0047] この製造方法は、原料準備工程S101、原料混合工程S103、造粒工程S105、焼成工程S107および合金化工程S109を備えている。原料準備工程S101において、原料としては、セラミックスであるWとCは別々の粉末として添加してもよいし、WC（タングステンカーバイド）粒子として添加してもよい。例えば、WCの微粒子と、金属または合金の微粒子とを、製造する粉末材料の組成に応じて準備する。ここで、上述したセラミックスの微粒子の粒径は、例えば、積算値が50%のときの平均粒子径である D_{50} が $200\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。また、金属または合金の微粒子は、Ni、Cr、MoおよびTaを含み、金属または合金の微粒子の粒径は、 D_{50} が $1.0\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。これら原料粉末の粒径は、得たい合金粉末の粒径に応じて適宜選択すればよい。

[0048] 次に、原料混合工程S103において、原料準備工程S101で準備した原料粉末をパラフィンなどのワックスと湿式で混合する。混合には、公知の

機器、例えば、アトライターを用いることができ、原料粉末、ワックスに加えて分散媒として、例えばエタノールをアトライターに投入して湿式混合して混合粉末のスラリーを得ることができる。

[0049] 次に、造粒工程 S 1 0 5 において、原料混合工程で得られたスラリーをスプレードライヤーによって噴霧および乾燥させ、混合物の粉末を造粒する。

[0050] 次に、焼成工程 S 1 0 7 において、造粒工程 S 1 0 5 で造粒した混合物の粉末を乾燥炉に投入し、4 0 0 °C 以上 6 0 0 °C 以下の脱脂温度で脱脂した後に、6 0 0 °C 以上の焼成温度で焼成する。脱脂温度は、使用するワックスの除去が可能な温度であり、焼成温度は、混合物の粉末粒子を固化するための温度である。焼成を経た造粒粉末は、原料粉末同士が固着しているものの、合金化はなされていない。

[0051] 次に、合金化工程 S 1 0 9 において、焼成工程 S 1 0 7 を経た造粒粉末を、焼成工程 S 1 0 7 における焼成温度よりも高い温度に曝して合金化する。この合金化には、例えば、プラズマなどの高温領域に通過させる熱プラズマ液滴精錬 (PDR: thermal plasma-droplet-refining) を用いることができる。PDR を用いた合金化処理により、造粒粉末は瞬時に熔融し凝固される。あるいは、焼成工程 S 1 0 7 の後、合金化を目的とし、さらに昇温することで各粉末同士の接触部を合金化することができる。この粉末は、積層造形に用いるための強度を有している。

[0052] ここで、熱プラズマとは気体にエネルギーを加えることで気体中の分子を原子の状態に解離し、原子をさらにイオンと電子に電離させた電離気体であり、電気炉により金属片の加熱を行う従来の製造方法と比べて、非常に高い温度、具体的には、高温部では温度が 5 0 0 0 °C 以上に加熱することが可能である。このように極めて高温の雰囲気を形成する熱プラズマ中では、Mo のように高融点の粉末であっても瞬時に溶解することが可能である。

[0053] 加えて、熱プラズマにより、局所的に極めて高温の雰囲気を生成できるため熱プラズマの領域と周囲の雰囲気とでは、急激な温度勾配が形成できる。この急激な温度勾配により、熱プラズマの高温部において、金属片は瞬時に

溶解され、自身の表面張力により球状となる。球状化した金属片は周囲の雰囲気により、すばやく融点以下に冷却され、凝固して金属球を形成することができる。

[0054] 以上の工程により、本実施形態に係る合金粉末が製造される。このように、焼成工程S107を経てワックスが除去されて固化された造粒粉末を、合金化工程S109において瞬時に加熱して溶融および凝固させる。これにより、得られる合金粉末の樹枝状組織は微細である。また、得られる合金組成物は、表面張力によって一つ一つの粒子が真球に近い形状、すなわち、粒子全体の観察像において表面に空隙が観察されない形状となり、かつ、粒子表面が滑らかになる。

[0055] [他の粉末製造方法]

また、本発明の合金粉末の一態様は、アトマイズ法によって製造することもできる。アトマイズ法は、高圧噴霧媒体の運動エネルギーによって溶融金属を液滴として飛散させかつ凝固させて粉末を製造する方法である。適用される噴霧媒体によって、水アトマイズ法、ガスアトマイズ法およびジェットアトマイズ法等に区分される。本実施形態に係る合金粉末を製造するのに、いずれのアトマイズ法も採用できる。アトマイズ法により得られる合金粉末も溶融し凝固され、凝固速度も速いので、樹枝状組織を微細にできる。

[0056] 水アトマイズ法は、溶解した金属をダンディッシュ底部より流下させ、この溶湯流に噴霧媒体として高圧の水を吹きつけ、この水の運動エネルギーにより噴霧させる。水アトマイズ法は、他のアトマイズ法に比べて凝固時の冷却速度が速い。ただし、得られる粉末は不規則形状を有している。

[0057] ガスアトマイズ法は、噴霧媒体として高圧ガス、例えば窒素、アルゴンなどの不活性ガスあるいは空気が用いられる。ガスアトマイズによる粉末は、球状になりやすい。これはガスによる冷却速度が水に比べて小さいことが主な原因と解されており、液滴とされた溶融粒が凝固するまでに表面張力により球状化するためである。

[0058] ジェットアトマイズ法は、噴霧媒体として灯油などの燃焼炎が用いられ、

音速を超える高速で且つ高温のフレイムジェットを溶湯に噴射し、溶湯が比較的長い時間にわたって加速され、粉碎される。この粉末は球状になりやすく、より微細化された粒度分布を得ることができる。付加製造では、真球度が高く流動性に優れる粉末を用いたほうが付加製造体の品質が高くなり、ポロシティなどの欠陥数が少なくなる。上述した中でも、真球度が高い粉末が得られるガスアトマイズ法で得られた粉末が好ましい。

[0059] E i G A法（電極誘導溶解ガスアトマイズ法）は、インゴットを作製しておき、これを電極材として、誘導コイルで溶解して、直接アトマイズする方法である。MoCrとNiAlは融点が異なるため組成によってはアトマイズ炉の中で分離してしまうことがあるが、この場合は、攪拌力の大きい炉でインゴットを作製し、E i G A法を適用することで、均質な組成の粉末を得ることができる。

以上で説明した合金粉末の製造方法は、一例であり、他の製造方法によっても本発明の合金粉末を製造することができる。

[0060] [付加製造法]

金属材料を対象とする付加製造法としては、粉末床溶融結合方式（PBF：Powder Bed Fusion）と指向性エネルギー堆積方式（DED：Directed Energy Deposition）に区分することができるが、本実施形態の付加製造体は、いずれの方式でも造形できる。

[0061] 上記粉末床溶融結合方式は、パウダーベッド方式と呼ばれ、合金粉末を敷き詰め、熱源となるレーザービームや電子ビームで造形する部分を溶融凝固させる方法である。金属粉末を敷き詰め、溶融凝固を繰り返すことで造形する。パウダーベッド方式には、以下のレーザービーム熱源方式と電子ビーム熱源方式がある。

[0062] レーザービーム熱源方式は、敷き詰められた金属粉材料にレーザービームを照射して、溶融凝固または溶融焼結させて付加造形するものであり、粉末レーザー溶融法（Selective Laser Melting：SLM）と

粉末レーザ焼結法 (Selective Laser Sintering : SLS) が知られている。レーザビーム熱源方式は窒素などの不活性雰囲気中で溶融凝固、溶融焼結がなされる。

[0063] 電子ビーム熱源方式は、敷き詰められた金属粉末に電子ビームを高真空中で照射し衝突させることで、運動エネルギーを熱に変換し粉末を溶融させる。電子ビーム方式は真空中で溶融凝固がなされる。電子ビーム熱源方式は、粉末電子ビーム溶融法 (Selective Electron Beam Melting : SEBM) と称される。

[0064] また、指向性エネルギー堆積方式はメタルデポジッション方式 (Laser Metal Deposition : LMD) と呼ばれ、レーザビームまた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ビーム又は電子ビームを照射して溶融凝固させて造形する。粉体肉盛溶接とも呼ばれ基材表面に肉盛層を形成することができる。粉体肉盛には、例えば、プラズマ粉体肉盛溶接およびレーザ粉体肉盛溶接を用いることができる。プラズマ粉体肉盛溶接は、熱源にプラズマを用いる。プラズマ粉体肉盛溶接は、不活性なアルゴン雰囲気中で溶接を行うため、表面は平滑かつ、内部には空孔が少ない肉盛層を形成できる。レーザ粉体肉盛溶接は、熱源にレーザを用いる。レーザ粉体肉盛溶接は、入熱域を狭くすることができるため、薄い対象物に肉盛ができる利点がある。また、レーザ粉体肉盛溶接では、昇温される領域が小さいため、基材との温度勾配は大きくなり、レーザ光が通過したのちは急激に温度低下が起こり急冷される。よって、溶融、凝固させるので樹枝状組織の微細化にとって有利である。

[0065] パウダーベッド方式は付加造形体 (積層造形体) の形状精度が高いという利点があるのに対して、メタルデポジッション方式は高速造形が可能であるという利点がある。パウダーベッド方式の中でSLM (Selected Laser Melting) は、積層厚さが数十 μm 単位の粉末床に対して、微細なレーザビームを用いて選択的に溶融凝固させ、その凝固層を積層

させることで付加造形する方法であり、他の付加造形法と比較して精密部品が造形可能であるという特徴を有している。

[0066] [合金粉末の粒径]

付加造形法は、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基合金粉末の平均粒径が $5\mu\text{m}$ 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、健全な合金部材が得にくい。平均粒径 $5\mu\text{m}$ 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基合金粉末の平均粒径が $150\mu\text{m}$ 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。平均粒径 $150\mu\text{m}$ 超の粉末が少ないことでレーザ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基合金粉末としては、平均粒径 D_{50} は $5\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下の範囲にある粉末を用いることが好ましい。より好ましくは平均粒径 D_{50} が、 $20\mu\text{m}$ 以上 $80\mu\text{m}$ 以下である。一方、LMD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 $500\mu\text{m}$ 以下の粒径範囲にある粉末を用いることができる。好ましくは $60\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $80\mu\text{m}$ 以上 $120\mu\text{m}$ 以下である。平均粒径 D_{50} は $20\sim 150\mu\text{m}$ である。

[0067] なお、上述した粉末の粒径については、レーザ回折式粒度分布測定装置を用いて粒度分布を測定して得られる値である。

[0068] <合金部材>

合金部材は、上述したNi基合金粉末を用いて付加製造（AM：Additive Manufacturing）によって製造される付加製造体（AM体）である。本発明のNi基合金粉末を用いた合金部材の具体例として、射出成形機のスクリー、腐食ガスや腐食生成物を輸送する各種配管、掘削機のビット等が挙げられる。

[0069] 以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明する。

実施例

[0070] [合金塊の作製]

以下の5種類の原料を準備し、表1の合金組成（単位：質量％）になるように秤量した原料をアルミナるつぽに入れ混合した。

[0071] それぞれの原料は以下のものを用いた。

Ni：粒径8mm～15mmの球状の粒、Cr：粒径63～90 μ mの粉末、Mo：平均粒径1.5 μ mの微粉末、Ta：粒径45 μ m以下の粉末、WC：平均粒径100 μ mの粉末

[0072] [表1]

表 1

	質量%						質量比	原子量比
	Ni	Cr	Mo	Ta	W	C	Ni:Cr:Mo	W:C
比較例1	23.5	10.8	21.4	1.0	40.6	2.7	2.2:1:2.0	1:1
比較例2	21.7	6.8	6.8	0.7	60.1	3.9	3.2:1:1	1:1
実施例1	41.7	13.1	13.1	1.3	28.9	1.9	3.2:1:1	1:1
実施例2	35	13.1	19.8	1.3	28.9	1.9	2.7:1:1.5	1:1
実施例3	34.1	10.8	10.8	1.0	40.6	2.7	3.2:1:1	1:1
実施例4	27.5	8.7	8.7	0.8	51.0	3.3	3.2:1:1	1:1

[0073] 次に、以上の原料を高周波誘導溶解炉で溶解した後に、水冷銅製鋳型に傾注して合金塊（インゴット）を作製した。得られたインゴットを所定の形状に加工した後、各試験に供した。この合金塊は上述したように溶融・凝固を伴う実施形態による合金部材である。

[0074] (硬さ測定)

上記試験片の断面を切断後に、エメリー紙およびダイヤモンド砥粒を用いて鏡面まで研磨し、ビッカース硬さ試験機によって、室温にて荷重500gf、保持時間15秒でビッカース硬さを測定し、得られた値から硬さ換算表（SAE J 417）からロックウェル硬さHRCに換算した。測定は5回行い、5回の平均値を記録した。硬さがHRC55以上HRC65以下の場合を「合格」とし、55HRC未滿又は65HRCより大きい場合は、脆

化の傾向があるため「不合格」とした。測定値および評価結果を、後述する表 2 に記載する。

[0075] (耐食性評価)

上記試験片を 10 mm×10 mm×2.5 mm に切断し、全面を耐水エメリー紙 #1000 まで研磨後、アセトン、エタノールで脱脂したものを試験に供した。まず浸漬前に寸法および重量を測定した。試験は 40℃ に保持した 10% H_2SO_4 中に試験片を 10 時間浸漬した後、試料を取り出し、重量変化の測定および SEM 観察を実施した。

[0076] また、腐食速度は下記の式 (1) により算出した。

[0077] $s = (g_o - g_a) / (A \times t) \cdots \cdots$ 式 (1)

ここで、 s は腐食速度 [$g/m^2/h$]、 g_o は沸騰硫酸浸漬前のサンプル重量 [g]、 g_a は沸騰硫酸浸漬後のサンプル重量 [g]、 A は試料の表面積 [m^2]、 t は浸漬試験時間 [h] である。

[0078] 各試料について 3 回ずつ試験を行い、最も腐食速度が大きいものをその試料の代表値とした。腐食速度が 1.0 [$g/m^2/h$] 以下の場合を「合格」とし、1.0 [$g/m^2/h$] より大きい場合を「不合格」とし、未評価なものを「—」とした。

[0079] [表2]

表 2

	溶解可否	硬さ		耐食性	
		測定値 [HRC]	良否	測定値 [$g/m^2/h$]	良否
比較例1	○	75.4	×	0.016	○
比較例2	×	—	—	—	—
実施例1	○	59.7	○	0.010	○
実施例2	○	62.3	○	0.010	○
実施例3	○	57.5	○	0.012	○
実施例4	○	58.7	○	0.579	○

[0080] 表2に示す通り、比較例2はWとCの添加量が多く融点が高いため溶解自体が困難であった。比較例2を除いた組成に関しては、溶解が可能であり、いずれも耐食性に優れていた。一方で、NiとCrとMoの成分バランスの崩れた比較例1は硬さが高くなり過ぎており脆化していた。

[0081] (組織観察)

図2は、実施例3のNi基合金の反射電子像(倍率:1000倍)である。なお、反射電子像は走査型電子顕微鏡(HITACHI製S-3400N)を用いて撮像した。反射電子は試料を構成する元素の原子量が多いほど発生量が多くなる。すなわち、原子量が多い元素が多く含まれているほど白く観察される。反射電子像から、凝固組織特有のデンドライト組織1(白く見える部分)と、結合相2(黒く見える部分)が確認され、デンドライト組織1は白く観察された。すなわち、デンドライト組織1は原子量の重い元素から構成されていることが分かる。

[0082] 実施例3のNi基合金のデンドライト組織1および結合相2について、EDXにより組成分析を実施した。後述する表3に結果を示す(単位:質量%)。なお、試料表面に付着したコンタミによってC量は全体的に高く検出されている。表3に示す分析結果より、デンドライト組織1にCが多く検出されており、炭化物形成元素であるMoやWが濃化していることから初晶炭化物であると考えられる。また、デンドライト組織1中のWとMoとの質量%の合計は、73.6%であった。逆に、デンドライト組織1にMoが濃化しているため、結合相2中のMo量が減少している。

[0083] [表3]

表 3

	質量%				
	Ni	Cr	Mo	W	C
デンドライト組織1	1.0	8.8	15.4	58.2	16.6
結合相2	55.3	10.4	4.2	16.2	13.9

[0084] [付加製造体の作製]

次に、実施例3の組成からなる粉末を用い、指向性エネルギー堆積方式のレーザーデポジション（LMD法）により付加製造を実施した。付加製造装置には、DMG森精機株式会社製 Lasertec 65-3Dを用いた。なお、粉末は造粒粉を用い、平均粒径が $103.5\mu\text{m}$ (D_{50})の粉末を使用した。造形は、1層あたり8パスで、高さが10mmになるように材料を付着させて、おおむね20層程度にわたって積層させた。付加造形条件は、ファイバーレーザー出力を1200W、走査速度100mm/min、粉末供給量2.0g/minで行った。その結果、熔融凝固は正常に行われ付加製造体を作製することができた。

[0085] 付加製造体から試験片を切り出し、硬さおよび耐食性を上記と同様に評価した。その結果、硬さは58.0HRC、腐食速度は $0.009[\text{g}/\text{m}^2/\text{h}]$ となり、硬さおよび耐食性が向上した。

[0086] (付加製造体の組織観察)

図3は、実施例3の粉末を用いて製造した付加製造体の反射電子像（倍率：1000倍）である。図2と同様にデンドライト組織3（初晶炭化物）が確認された。一方で、高周波溶解法に比べて付加製造体のデンドライト組織3がより微細化していることが分かる。表4に付加製造体のEDX組成分析結果を示す（単位：質量%）。表3に示す高周波溶解材の結合相2に比べて付加製造体の結合相4のMo量が多いことが分かる。これは、付加製造法が高周波溶解法に比べて、熔融状態から凝固するまでの冷却速度が速く、凝固偏析が生じにくかったためと考えられる。冷却速度は、組織のデンドライト二次アーム間隔と相関があるとされており、二次アーム間隔が狭いほど冷却速度が速いことを意味する。また、デンドライト組織3中のWとMoとの質量%の合計は、75.6%であった。

[0087] 溶解・鋳造した合金（合金塊）のデンドライト組織1と、付加製造体のデンドライト組織3のデンドライト二次アーム間隔を2次枝法より測定したところ、それぞれ、5回の測定の平均値で $5.45\mu\text{m}$ と $1.35\mu\text{m}$ であっ

た。すなわち、溶解・鋳造法に比べて付加製造は冷却速度が速く、凝固偏析が生じにくいと考えられる。凝固偏析が生じにくいとために、耐食性に寄与するMoの炭化物への濃化が抑制され、耐食性が改善したと考えられる。

[0088] [表4]

表 4

	質量%				
	Ni	Cr	Mo	W	C
デンドライト組織3	2.4	7.6	15.6	59.8	14.6
結合相4	57.6	11.1	4.7	14.6	12.0

[0089] 次に、実施例3の粉末を溶解・鋳造した上述の合金（合金塊）と実施例3の粉末を用いて作製した上述の付加造形体とのそれぞれについて、炭化物の組成分析や組織評価のために、TEM（Transmission Electron Microscope）による高倍率観察（倍率：3000倍、100000倍）を行った（株式会社日立ハイテク社製型式HF-2100、加速電圧：200kV）。図5は実施例3の粉末を用いて溶解・鋳造した合金のTEM像である。図5（a）に、上述の合金（合金塊）のTEM像（倍率：3000倍）、（b）に（a）のTEM像中に示した白点線枠で囲った部分を拡大したTEM像（倍率：100000）を示す。また、図6は実施例3の粉末を用いて作製した付加製造体のTEM像である。図6（a）に、上述の付加製造体のTEM像（倍率：3000）、（b）に（a）のTEM像に示した白点線枠で囲った部分を拡大したTEM像（倍率：100000倍）を示す。

[0090] 図5および図6に示すように、高倍率観察の結果、結合相中に微細な共晶状組織が確認された。また、TEM像における各組織について、EDS（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy）分析を用いて、デンドライト組織1（初晶炭化物）および共晶状組織の元素分析を行った。それぞれの分析結果を表5と表6とに示す。EDS分析

の結果、共晶状組織はデンドライト組織 1（初晶炭化物）と似た組成を有していることから、炭化物（共晶炭化物）であると考えられる。また、デンドライト組織 1（初晶炭化物）は、内部と外周部で C r の濃度が異なっており、内部（中央部）よりも外周部の方が C r の濃度が高いことがわかった。C r の濃度が高い炭化物の C r と W の比率は 0.1 以上であった。また、共晶炭化物の C r 濃化部についても、C r と W の比率が 0.1 以上であることを確認している。

[0091] 上記炭化物について、電子回折パターンから結晶構造を解析した。実施例 3 の粉末を溶解・鋳造した上述の合金（合金塊）の結合相に確認されたデンドライト組織 1（初晶炭化物）および共晶炭化物について、図 7（a）に観測された電子回折パターンを示し、図（b）に結晶構造が六方晶系の $P6_m2$ （WC）と仮定（シミュレーション）した場合との電子回折パターンを示す。図 7（a）と（b）と比較した結果、実施例 3 の粉末を溶解・鋳造した上述の合金（合金塊）の結合相に確認されたデンドライト組織 1（初晶炭化物）および共晶炭化物の結晶構造は、六方晶系の $P6_m2$ （WC）であると考えられる。

次に、実施例 3 の粉末を用いて作製した上述の付加造形体の結合相に確認された共晶炭化物（大）と共晶炭化物（小）について、図 8（a）に観測された電子回折パターンを示し、図 8（b）に結晶構造が三方晶の三方晶系の $P3_1m$ （ W_2C ）と仮定（シミュレーション）した場合の電子回折パターンを示す。図 8（a）と（b）と比較した結果、実施例 3 の粉末を用いて作製した上述の付加造形体の結合相に確認された共晶炭化物（大）と共晶炭化物（小）の結晶構造は、三方晶系の $P3_1m$ （ W_2C ）と類似であると考えられる。

[0092] このように、本実施例の合金における炭化物は、C r と W の濃度比が 0.1 以上であることが特徴の一つである。炭化物に C r が固溶することで炭化物自体の耐食性が向上することが期待できる。

[0093]

[表5]

表 5

分析位置			Ni	Cr	Mo	Ta	W	Cr/W比
1	初晶炭化物	内部	1.1	5.1	13.4	2.8	77.6	0.07
2		外周部	4	8.6	15	2.3	70.1	0.12
3	共晶炭化物	A	1.8	10.9	15.7	2.9	68.7	0.16
4		B	1.7	16.5	18.7	3.7	59.4	0.28
5	FCC相(母相)	A	61.2	11.1	4.7	4.6	18.4	0.60
6		B	65.2	13.4	4	3.8	13.6	0.99

[0094] [表6]

表 6

分析位置			Ni	Cr	Mo	Ta	W	Cr/W比
7	共晶炭化物(大)	内部	1.6	7	13.2	3.3	74.9	0.09
8		Cr濃化部A	2.2	15.1	17.2	3.4	62.1	0.24
9		Cr濃化部B	6.2	16.7	17	3.1	56.9	0.29
10	共晶炭化物(小)		2.6	20.9	19.3	3.5	53.7	0.39
11	FCC相(母相)		65.1	12.8	5	3.5	13.6	0.94

[0095] [付加製造体の耐摩耗試験]

次に、実施例3の粉末より作製した付加製造体から得られた試験片について、高温摩耗試験を行った。図7は、高温摩耗試験の結果を示すグラフである。なお、比較のために熱間金型用鋼（JIS（Japanese Industrial Standards）SKD61、SKD61に窒化処理を施したもの（以下、「SKD61窒化」ともいう）、YXR33および射出成形スクリー用鋼（YPT71）についても同様の試験を行った。なお、「YXR」、「YPT」は日立金属株式会社の登録商標である。また、窒化処理はプラズマ窒化を用いて行い、最表面から100 μ mの深さまで窒素を拡散させたものを試験に供した。

[0096] 試験条件は以下の通りであるが、偏芯しながら回転する円筒状のワークの外周に試験片を押し付けるというものである。図7の横軸の摺動回数は、ワークの回転数に相当する。

- [0097] 試験条件：ワーク温度：900℃，試験片温度：25～100℃程度
ワーク外周の速度：30m/min，垂直加重：250N
図7に示すように、実施例3の付加製造体は、熱間金型用鋼（SKD61、SKD61窒化およびYXR33）に比べて格段に高い耐摩耗性を示し、射出成形スクリー用鋼（YPT71）と同等の耐摩耗性を備えていることが実証された。
- [0098] [Ni基合金部材の試作]
実施例3の組成からなる粉末を用いて、溶解・鋳造法および指向性エネルギー堆積方式（DED方式）のレーザーデポジション法の2通りの方法で射出成形用スクリーを作製した。なお、スクリーは谷部の直径が20mm、長さが400mm、フィンの厚さが3mm、フィンとフィンの間の距離が25mmのものを作製した。また、レーザーデポジションでは、基材として、谷部の直径が16mmのステンレス鋼の丸棒を準備し、実施例3からなる粉末を付加造形厚さが2mmになるようにその表面にレーザー粉体肉盛溶接による付加製造を行った。付加造形はレーザー出力を1200W、走査速度100mm/min、粉末供給量2.0g/minで行った。その後、上記の形状になるように、レーザーデポジションによりフィンを付加造形し、合金部材を作製した。最後に、表面を切削加工により仕上げた。
- [0099] こうして作製した2つのスクリーおよび高Cr高C系の工具鋼により作製したスクリーを射出成形装置に実装し、射出成形を6か月間実施した。その後、スクリーを取り出し、摩耗量と腐食状態について目視観察を行った。その結果、工具鋼製のスクリーには腐食によるピットが確認されたが、本発明の合金材を用いて作製した2つのスクリーには腐食によるピットは確認されなかった。また、摩耗量を測定した結果、工具鋼製のスクリーに比べて、本発明の合金材を用いて溶解・鋳造法により作製したスクリーは摩耗量が1/5、付加造形法により作製したスクリーは1/10であった。
- [0100] 以上、説明した通り、本発明によれば、付加製造法による熔融凝固が可能

で、耐食性と耐摩耗性に優れたNi基合金、そのNi基合金粉末およびNi基合金部材を提供できることが実証された。

[0101] なお、本発明は上記した実施例に限定されるものではなく、様々な変形例が含まれる。例えば、上記した実施例は本発明を分かり易く説明するために詳細に説明したものであり、必ずしも説明した全ての構成を備えるものに限定されるものではない。また、ある実施例の構成の一部を他の実施例の構成に置き換えることが可能であり、ある実施例の構成に他の実施例の構成を加えることも可能である。また、各実施例の構成の一部について、他の構成の追加・削除・置換をすることが可能である。

符号の説明

[0102] 1, 3…デンドライト組織、2, 4…結合相、5…一次アーム、6…二次アーム。