

(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
2014年7月24日(24.07.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/112151 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 27/04 (2006.01) C22C 1/02 (2006.01)
B22D 21/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/073399
- (22) 国際出願日: 2013年8月30日(30.08.2013)
- (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 2013-005292 2013年1月16日(16.01.2013) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人東北大学(TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者: 吉見享祐(YOSHIMI, Kyosuke); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 丸山公一(MARUYAMA, Kouichi); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 後藤孝(GOTO, Takashi); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
- (74) 代理人: 片山修平(KATAYAMA, Shuhei); 〒1040031 東京都中央区京橋1-6-1 三井住友海上テプコビル 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, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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,

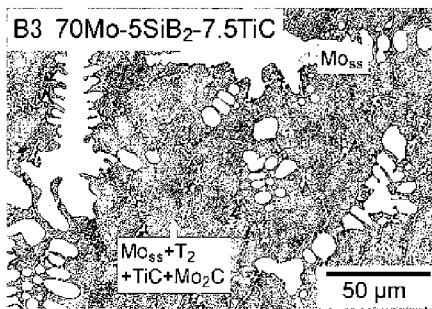
[続葉有]

(54) Title: ALLOY AND METHOD FOR PRODUCING SAME

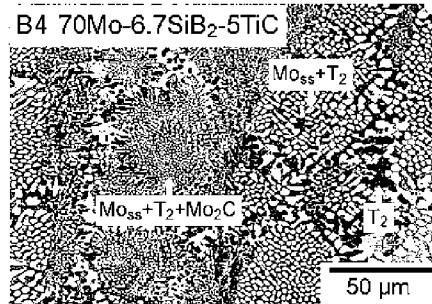
(54) 発明の名称: 合金およびその製造方法

[図5]

(a)



(b)



(57) Abstract: The present invention relates to an alloy that is mainly composed of Mo, Si, B, Ti, at least one of Zr and Hf, and at least one of C and N. The present invention also relates to a method for producing an alloy that is mainly composed of Mo, Si, B, Ti, at least one of Zr and Hf, and at least one of C and N by a casting process.

(57) 要約: 本発明は、Moと、Siと、Bと、Tiと、ZrおよびHfの少なくとも1つの元素と、CおよびNの少なくとも1つの元素と、を主成分とする合金である。また、本発明は、Moと、Siと、Bと、Tiと、ZrおよびHfの少なくとも1つの元素と、CおよびNの少なくとも1つの元素と、を主成分とする合金を鋳造法を用い製造する合金の製造方法である。

WO 2014/112151 A1



SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, 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, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

規則 4.17 に規定する申立て:

— 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に
関する申立て (規則 4.17(v))

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：合金およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は合金およびその製造方法に関し、例えばMo、SiおよびBを含む合金およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 高圧タービン等に用いられる合金は、軽量かつ高強度であり耐熱性に優れることが求められる。このような合金としてモリブデン (Mo) を含むモリブデン合金がある。例えば、Mo、Si (シリコン) およびB (ホウ素) を含む合金 (例えば特許文献1および2) やハフニウム (Hf) を含むMHC合金が知られている。

[0003] Moと Mo_5SiB_2 との共晶反応温度は、 $2060^{\circ}C$ から $2100^{\circ}C$ 程度であることが知られている (非特許文献1および2)。一方、MoとTiC (炭化チタン) とは共晶反応することが知られている。MoとTiCとの共晶温度は約 $2175^{\circ}C$ であることが知られている (非特許文献3)。また、MoとZrC (炭化ジルコニウム) とは共晶反応することが知られている。MoとZrCとの共晶温度は約 $2500^{\circ}C$ であることが知られている (非特許文献3)。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-115833号公報
特許文献2：特開2008-114258号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Intermetallics, 13 (2005), 121-128
非特許文献2：Structural Intermetallics, TMS, Warrendale, PA, 1997, 831-839
非特許文献3：Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, vol. 6, ASM In

ternational, Metals Park, OH, 1995, 7082-7096

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] モリブデン合金は融点が高いため、粉末焼結体を押出加工等して成型される。このため、複雑な形状を成型するためには、切削加工等を行なうことになり、製造コストが高くなる。逆に、粉末焼結のまま成形体とした場合には、強度の低下等の問題が発生する。一方、モリブデン合金を溶解し鑄造するためには、高額な設備を用いることになる。そこで、鑄造法により簡単に製造可能とするため、軽量かつ高強度であり耐熱性に優れ、かつ比較的低温において溶解可能な合金が求められている。

[0007] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、軽量かつ高強度であり耐熱性に優れ、かつ比較的低温において溶解可能な合金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] 本発明は、Moと、Siと、Bと、Tiと、ZrおよびHfの少なくとも1つの元素と、CおよびNの少なくとも1つの元素と、を主成分とすることを特徴とする合金である。本発明によれば、軽量かつ高強度であり耐熱性に優れ、かつ比較的低温において溶解可能な合金を提供することができる。

[0009] 上記構成において、鑄造された構成とすることができる。

[0010] 上記構成において、前記Ti、ZrおよびHfの少なくとも1つの元素はTiであり、前記CおよびNの少なくとも1つの元素はCである構成とすることができる。

[0011] 上記構成において、Mo固溶体相、 Mo_2C 、 Mo_5SiB_2 およびTiCの共相である構成とすることができる。

[0012] 上記構成において、Moの組成比は52原子%以上かつ80原子%以下であり、Siの組成比は1.5原子%以上かつ25原子%以下であり、Bの組成比は3原子%以上かつ25原子%以下であり、Tiの組成比は0.1原子%以上かつ15原子%以下であり、Cの組成比は、0.1原子%以上かつ1

5原子%以下である構成とすることができる。

[0013] 上記構成において、Moの組成比は60原子%以上かつ75原子%以下であり、Siの組成比は1.7原子%以上かつ6.7原子%以下であり、Bの組成比は3.3原子%以上かつ13.3原子%以下であり、Tiの組成比は5.0原子%以上かつ15.0原子%以下であり、Cの組成比は、5.0原子%以上かつ15.0原子%以下である構成とすることができる。

[0014] 上記構成において、Tiの組成比は10原子%以上であり、かつCの組成比は10原子%以下である構成とすることができる。

[0015] 上記構成において、前記Ti、ZrおよびHfの少なくとも1つの元素はZrであり、前記CおよびNの少なくとも1つの元素はCである構成とすることができる。

[0016] 上記構成において、Mo固溶体相、Mo₂C、Mo₅SiB₂およびZrCの共相である構成とすることができる。

[0017] 本発明は、Moと、Siと、Bと、Tiと、ZrおよびHfの少なくとも1つの元素と、CおよびNの少なくとも1つの元素と、を主成分とする合金を鋳造法を用い製造することを特徴とする合金の製造方法である。本発明によれば、軽量かつ高強度であり耐熱性に優れ、かつ比較的低温において溶解可能な合金を提供することができる。

[0018] 上記構成において、前記Ti、ZrおよびHfの少なくとも1つの元素はTiであり、前記CおよびNの少なくとも1つの元素はCである構成とすることができる。

[0019] 上記構成において、前記Ti、ZrおよびHfの少なくとも1つの元素はZrであり、前記CおよびNの少なくとも1つの元素はCである構成とすることができる。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、軽量かつ高強度であり耐熱性に優れ、かつ比較的低温において溶解可能な合金を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は、実施例および比較例における合金の製造方法を示す図である。

[図2]図2(a)および図2(b)は、それぞれ試料A1およびA2の微細組織の観察写真である。

[図3]図3(a)および図3(b)は、それぞれ試料A3およびA4の微細組織の観察写真である。

[図4]図4(a)および図4(b)は、それぞれ試料B1およびB2の微細組織の観察写真である。

[図5]図5(a)および図5(b)は、それぞれ試料B3およびB4の微細組織の観察写真である。

[図6]図6は、試料A1～A4の1400℃における応力-歪み曲線の測定結果を示す図である。

[図7]図7は、試料B1～B4の1400℃における応力-歪み曲線の測定結果を示す図である。

[図8]図8は、試料A3およびB3の温度に対するピーク応力の測定結果を示す図である。

[図9]図9は、試料A3およびB3の温度に対するヤング率の測定結果を示す図である。

[図10]図10は、試料A1～A4およびB1～B4の密度を示す図である。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明者らは、Moと、Siと、Bと、Ti(チタン)、Zr(ジルコニウム)およびHf(ハフニウム)の少なくとも1つの元素と、C(炭素)およびN(窒素)の少なくとも1つの元素と、を主成分とすることにより、軽量かつ高強度であり耐熱性に優れ、かつ比較的低温において溶解可能な合金を製造可能であることを見出した。以下、本発明の実施例について説明する。

実施例

[0023] Mo、Si、B、TiおよびCを主成分とする試料を作製した。比較例として、Mo、SiおよびBを主成分とする試料を作製した。図1は、実施例

および比較例における合金の製造方法を示す図である。図1を参照し、各材料を秤量する（ステップS10）。材料としては、Mo、Si、B、TiCおよびTiを用いた。アーク溶解法を用い秤量した材料を溶解させる（ステップS12）。溶解した材料により合金を鑄造する（ステップS14）。

[0024] 表1は、作製した試料の各元素の重量%（wt%）および原子%（at%）を示す表である。

[表1]

No.	試料	Mo		Si		B		Ti		C	
		[wt%]	[at.%]	[wt%]	[at.%]	[wt%]	[at.%]	[wt%]	[at.%]	[wt%]	[at.%]
1		83.58	60.00	0.68	1.67	0.52	3.33	12.17	17.50	3.05	17.50
2	A1	86.40	65.00	0.65	1.67	0.50	3.33	9.95	15.00	2.50	15.00
3		84.40	60.00	1.37	3.33	1.06	6.67	10.53	15.00	2.64	15.00
4	B1	88.98	70.00	0.62	1.67	0.48	3.33	7.93	12.50	1.99	12.50
5	A2	87.21	65.00	1.31	3.33	1.01	6.67	8.37	12.50	2.10	12.50
6		85.23	60.00	2.08	5.00	1.60	10.00	8.87	12.50	2.22	12.50
7		91.34	75.00	0.59	1.67	0.46	3.33	6.08	10.00	1.52	10.00
8	B2	89.78	70.00	1.25	3.33	0.96	6.67	6.40	10.00	1.61	10.00
9	A3	88.03	65.00	1.98	5.00	1.53	10.00	6.76	10.00	1.70	10.00
10		88.00	64.00	2.42	6.00	1.86	12.00	6.18	9.00	1.55	9.00
11		89.34	67.00	2.15	5.50	1.68	11.00	5.46	8.25	1.37	8.25
12		89.75	62.50	2.27	5.83	1.75	11.67	4.98	7.50	1.25	7.50
13	B3	90.59	70.00	1.89	5.00	1.46	10.00	4.85	7.50	1.22	7.50
14	A4	88.87	65.00	2.67	6.67	2.05	13.30	5.12	7.50	1.28	7.50
15		92.13	75.00	1.20	3.33	0.92	6.67	4.60	7.50	1.15	7.50
16	B4	91.41	70.00	2.55	6.67	1.96	13.33	3.26	5.00	0.82	5.00
17		85.71	62.00	2.02	5.00	1.56	10.00	8.97	13.00	1.73	10.00
18		88.42	67.00	1.93	5.00	1.49	10.00	6.92	10.50	1.24	7.50
19		87.89	60.00	1.78	5.83	2.31	11.67	6.75	10.50	1.27	7.50
20		84.11	60.00	2.05	5.00	1.58	10.00	10.50	15.00	1.76	10.00
21		85.97	62.50	2.35	5.83	1.81	11.67	8.58	12.50	1.29	7.50
22		85.52	62.00	2.22	5.50	1.71	11.00	9.12	13.25	1.42	8.00
23		85.31	65.00	2.08	5.00	2.40	10.00	8.87	12.50	1.34	7.50
24		84.94	60.00	2.76	6.67	2.13	13.33	8.84	12.50	1.33	7.50
25		86.88	63.50	2.38	6.17	1.84	12.33	7.79	11.50	1.10	6.50
26		87.34	64.50	2.29	5.83	1.77	11.67	7.55	12.00	1.05	6.00
27		87.75	65.00	2.63	6.67	2.03	13.33	6.74	10.00	0.85	5.00
28		87.10	64.00	2.39	6.00	1.84	12.00	7.47	11.00	1.19	7.00

[0025] No. 2、5、9および14の試料が、それぞれ試料A1からA4に対応し、No. 4、8、13および16の試料が、それぞれ試料B1からB4に対応する。No. 1からNo. 28において、Si : B = 1 : 2（原子比）である。No. 1からNo. 16において、Ti : C = 1 : 1（原子比）である。No. 17からNo. 28において、Ti : C = x（1 < x ≤ 2）：

1 (原子比) である。

[0026] 表2は、各試料の密度および、1800℃、1900℃および2000℃における溶解を調査した結果を示す表である。

[表2]

No.	試料	密度	溶解		
		[g/cm ³]	1800℃	1900℃	2000℃
1		-	×	-	×
2	A1	8.701	×	×	×
3		-	×	-	×
4	B1	8.818	×	×	×
5	A2	8.712	×	×	○
6		-	×	-	○
7		-	×	×	○
8	B2	9.012	×	×	○
9	A3	8.825	×	×	○
10		8.665	×	-	○
11		8.821	×	-	○
12		8.845	×	-	○
13	B3	8.984	×	×	○
14	A4	8.751	×	×	○
15		-	×	-	○
16	B4	9.006	×	△	○
17		-	×	-	○
18		-	×	-	○
19		-	×	-	○
20		8.408	×	-	○
21		8.591	×	-	○
22		8.493	×	-	○
23		-	×	-	○
24		8.570	×	-	○
25		-	×	-	○
26		-	-	-	○
27		-	×	-	○
28		8.741	×	×	○

[0027] 表3は、比較例として作製した試料の各元素の重量% (w t %)、原子% (a t %) および1800℃、1900℃、2000℃および2100℃における溶解を調査した結果を示す表である。

[表3]

No.	Mo		Si		B		溶解			
	[wt%]	[at.%]	[wt%]	[at.%]	[wt%]	[at.%]	1800°C	1900°C	2000°C	2100°C
K1	94.53	76.17	3.47	9.55	2.00	14.28	×	×	—	—
K2	92.15	74.25	6.90	19.00	0.94	6.75	×	×	—	—
K3	94.25	73.90	3.25	8.70	2.50	17.40	×	×	—	○
K4	91.97	72.30	6.59	17.70	1.43	10.00	×	—	○	○
K5	92.55	71.20	5.25	13.80	2.20	15.00	×	—	○	○
K6	91.64	69.20	6.13	15.80	2.24	15.00	×	—	○	○
K7	90.93	68.85	7.21	18.65	1.86	12.50	×	×	—	—
K8	91.50	68.20	6.01	15.30	2.49	16.50	×	×	—	—
K9	91.35	67.20	5.89	14.80	2.76	18.00	×	—	△	—
K10	90.69	67.20	7.03	17.80	2.28	15.00	×	—	○	○
K11	92.37	66.00	3.69	9.00	3.94	25.00	×	×	×	—
K12	91.45	66.00	5.27	13.00	3.28	21.00	×	—	—	○
K13	90.88	64.40	5.62	13.60	3.50	22.00	—	—	△	—
K14	89.54	64.00	7.78	19.00	2.68	17.00	×	×	×	—
K15	91.13	63.50	4.83	11.50	4.04	25.00	×	×	×	×
K16	91.82	63.00	3.41	8.00	4.76	29.00	×	×	×	—
K17	90.87	63.00	5.07	12.00	4.06	25.00	×	×	—	—
K18	90.61	62.50	5.31	12.50	4.08	25.00	—	×	×	—
K19	89.58	61.00	6.45	15.00	3.97	24.00	—	—	—	○

[0028] 表2および表3において、「—」は調査していないことを示す。「溶解」の項において、「○」は全て溶解したことを示す。「△」は部分的に溶解したことを示す。「×

[0029] 表1および表2のように、測定した全ての実施例の試料において、密度は 9.01 g/cm^3 以下である。試料No. 5以降の試料は、全て 2000°C において溶解した。Moの組成比が60原子%以上かつ75原子%以下において、融点が低下することがわかる。また、密度が小さいことがわかる。溶解する試料は、SiおよびBの組成比が高く、TiおよびCの組成比が小さい傾向にある。Siの組成比は、1.7原子%以上が好ましく、3.3原子%以上がより好ましく、5.0原子%以上がさらに好ましい。Siの組成比は、6.7原子%以下が好ましい。Bの組成比は、3.3原子%以上が好ましく、6.7原子%以上がより好ましく、10原子%以上がさらに好ましい。Bの組成比は、13.3原子%以下が好ましい。Tiの組成比は、15.0原子%以下が好ましく、13.3原子%以下がより好ましく、12.5原子%以下がさらに好ましい。Tiの組成比は、5.0原子%以上が好ましい

。Cの組成比は、15.0原子%以下が好ましく、13.3原子%以下がより好ましく、12.5原子%以下がさらに好ましい。Cの組成比は、5.0原子%以上が好ましい。

[0030] No. 17からNo. 28においては、Tiの組成比をCの組成比より大きくする。例えば、 $1 < \text{Tiの組成比} / \text{Cの組成比} \leq 2$ である。これにより、密度が 8.6 g/cm^3 以下となり、かつ 2000°C において溶解できる。例えば、Cの組成比を10原子%以下とし、かつTiの組成比を10原子%以上とすることが好ましい。

[0031] 図2(a)から図3(b)は、それぞれ試料A1～A4の微細組織の観察写真である。微細組織はSEM（走査型電子顕微鏡）を用いて観察した。Mo_{ss}はMoの固溶体相、T₂は、Mo₅SiB₂の相、Mo₂CはMo₂Cの相、TiCはTiCの相を示している。図2(a)から図3(b)のように、試料A1～A4は、Mo固溶体相、Mo₂C、Mo₅SiB₂およびTiCの共相であることがわかる。

[0032] 図4(a)から図5(b)は、それぞれ試料B1～B4の微細組織の観察写真である。図2(a)から図3(b)と同様に、微細組織をSEM（走査型電子顕微鏡）を用いて観察した。図4(a)から図5(b)のように、試料B1～B4は、試料A1～B4と同様に、Mo固溶体相、Mo₂C、Mo₅SiB₂およびTiCの共相であることがわかる。

[0033] 図6は、試料A1～A4の 1400°C における応力-歪み曲線の測定結果を示す図である。比較のためMHC合金の応力-歪み曲線を示す。図6を参照し、いずれの試料もMHC合金に比べ降伏強度が2倍以上となった。特に、TiCの組成比が小さく、SiB₂の組成比が高い試料は降伏強度が高くなる。このように、試料A1～A4は、高温において高強度であることがわかる。

[0034] 図7は、試料B1～B4の 1400°C における応力-歪み曲線の測定結果を示す図である。比較のためMHC合金の応力-歪み曲線を示す。図7を参照し、いずれの試料もMHC合金に比べ降伏強度が大きくなった。特に、T

i Cの組成比が小さく、S i B₂の組成比が高い試料は降伏強度が高くなる。このように、試料B 1～B 4は、試料A 1～A 4と同様に、高温において高強度であることがわかる。

[0035] 図8は、試料A 3およびB 3の温度に対するピーク応力の測定結果を示す図である。ピーク応力 σ は、応力-歪み曲線における応力 σ のピーク値を示している。比較のため、MHC（モリブデン・ハフニウムカーバイド）合金、TZM（チタン・ジルコニウム・モリブデン）合金、Mo 0.6-Si 7.9-Bのピーク応力を示す。白丸がB 3、白四角がA 3、黒丸がMHC合金、および黒四角がTZM合金の測定点である。斜め白四角がMo-6.1Si-7.9Bの文献に記載された値である。曲線は近似曲線である。

[0036] 試料B 3は、Mo-6.1Si-7.9B、耐熱合金として知られているMHC合金およびTZM合金と比較し、いずれの温度においてもピーク応力が大きい。1000℃において、ピーク応力は1800MPaとMHC合金、TZM合金、Mo-6.1Si-7.9B合金に比べ非常に大きい。また、1600℃において、約400MPaのピーク応力を有する。試料A 3は、1400℃において試料B 3と同程度のピーク応力を有する。試料A 3は、他の温度においても試料B 3と同程度のピーク応力を有すると考えられる。また、他の試料においても試料B 3と同様に高温でのピーク応力が大きいと考えられる。このように、Moと、Siと、Bと、Tiと、ZrおよびHfの少なくとも1つの元素と、CおよびNの少なくとも1つの元素と、を主成分とする合金は、1000℃以上の高温において高強度性に優れている。

[0037] 図9は、試料A 3およびB 3の温度に対するヤング率の測定結果を示す図である。比較のためW（タングステン）、Mo、Mo-2Si合金およびMo-3Si合金のヤング率を示す。図9を参照し、いずれの試料もMoおよびMo-Si合金に比べ室温から1000℃までにおいてヤング率が大きい。このように、試料A 3およびB 3は、高温において剛性が高いことがわかる。

[0038] 図10は、試料A 1～A 4およびB 1～B 4の密度を示す図である。比較

のため純Ni（ニッケル）、René N5合金、TMS-138合金、 Mo_5SiB_2 および純Moの密度を示す。図6を参照し、試料A1～A4およびB1～B4の密度は 8.7 g/cm^3 から 9.01 g/cm^3 である。試料A1～A4およびB1～B4は、純Moより密度が小さく、Ni合金であるRené N5合金およびTMS-138合金並びに Mo_5SiB_2 と同程度の密度である。

[0039] 純Ni、René N5合金およびTMS-138合金は、密度が小さく軽量であるが融点が 1400°C 程度であり、 1500°C 程度で用いられる高耐熱合金として用いることができない。 Mo_5SiB_2 は軽量であり高耐熱であるが、融点が 2200°C 程度であり、鑄造法による製造が難しい。

[0040] 実施例に係る合金は、Mo、Si、B、TiおよびCを主成分とする。これにより、表3に示すように、 2000°C 程度で溶解可能であり、鑄造法を用い合金を製造が可能である。図6から図9に示すように、 1000°C 以上の高温において高強度かつ高剛性である。さらに、図10に示すように、軽量である。

[0041] Moの組成比は52原子%以上かつ80原子%以下であり、Siの組成比は1.5原子%以上かつ25原子%以下であり、Bの組成比は3原子%以上かつ25原子%以下であり、Tiの組成比は0.1原子%以上かつ15原子%以下であり、Cの組成比は、0.1原子%以上かつ15原子%以下であることが好ましい。これにより、低温での溶解が可能となる。

[0042] Mo-Si-B三元系の融点の知見から、低融点化のため、Moの組成比は80原子%以下が好ましい。高強度化のため、Moの組成比は52原子%以上が好ましい。Mo-Si-B三元系をベースとするため、Siの組成比は1.5原子%以上かつ25原子%以下であり、Bの組成比は3原子%以上かつ25原子%以下であることが好ましい。TiおよびCは、低融点化のため、0.1原子%以上が好ましい。

[0043] 図2(a)から図5(b)に示すように、これらの合金は、Mo固溶体相、 Mo_2C 、 Mo_5SiB_2 およびTiCの共相であることにより、融点が低く

、高強度かつ軽量化を実現できる。

[0044] 表3のように、Mo、SiおよびBを主成分とする比較例においては、溶解温度を2100℃以下とするため、Moの組成比が65原子%以上であり、かつBの組成比が20原子%以下であることが好ましい。また、Moの組成比は、75原子%以下が好ましい。Bの組成比は10原子%以上が好ましい。溶解温度を2000℃以下とするため、Moの組成比が67原子%以上であり、かつBの組成比が15原子%以下であることが好ましい。Moの組成比は、73原子%以下が好ましい。Bの組成比は10原子%以上が好ましい。しかしながら、比較例においては、密度が9.1g/cm³以上となってしまふ。よって、合金の軽量化が難しい。Moの組成比を62.5原子%、Bの組成比を25原子%およびSiの組成比を12.5原子%とすると、合金の密度を約8.8g/cm³とすることができる。しかしながら、溶解温度が高くなる。実施例では、密度をほぼ9.0g/cm³以下とすることができ、かつ溶解温度を低くすることができる。よって、比較的低温において溶解可能であり、かつ合金の軽量化が容易である。

[0045] ZrおよびHfは、周期律表においてTiと同じ周期であり、性質がTiと似ている。例えば、CまたはNとの親和力が大きい。よって、Tiの代わりにZrおよびHfを用いることができる。軽量化のためには、Tiが好ましい。また、合金化した際にNはCと同様な挙動を示すため、Cの代わりにNを用いることもできる。よって、合金は、Moと、Siと、Bと、Tiと、ZrおよびHfの少なくとも1つの元素と、CおよびNの少なくとも1つの元素と、を主成分とすればよい。

[0046] 例えば、Mo:Si:B:Ti:C:Zr=52:8:10:10:10(原子比)の試料を作製した。この試料の密度は約8.1g/cm³であり、2000℃において溶解した。

[0047] 合金は、Mo、Si、B、ZrおよびCを主成分とすることができる。また、合金は、Mo、Si、B、Ti、ZrおよびCを主成分とすることができる。この場合、合金は、Mo固溶体相、Mo₂C、Mo₅SiB₂およびZr

Cの共相であることにより、融点が低く、高強度かつ軽量化を実現できる。

[0048] 図1のステップS10における材料としては、Mo、Si、B、TiC、TiN、TiおよびZr等を適宜用いることができる。ステップS12における材料の溶解方法としては、アーク溶解法以外にもプラズマ溶解法等を用いることができる。

[0049] Moと、Siと、Bと、Tiと、ZrおよびHfの少なくとも1つの元素と、CおよびNの少なくとも1つの元素と、を主成分とする合金は、2000℃程度の温度で溶解するため、安価な設備を用い製造することができる。また、複雑な形状の製品および／または大型な製品を簡単に製造することができる。また、1000℃以上の温度において強度を高くでき、軽量化が可能である。このため、この合金は、耐熱合金として、ジェットエンジンやガスタービンの高圧タービンブレードに適用可能となる。また、WC（炭化タングステン）に代わり各種加工ツールや特殊金型にも応用することができる。さらに、高温高压容器に使用することもできる。

[0050] 以上、発明の好ましい実施例について詳述したが、本発明は係る特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

請求の範囲

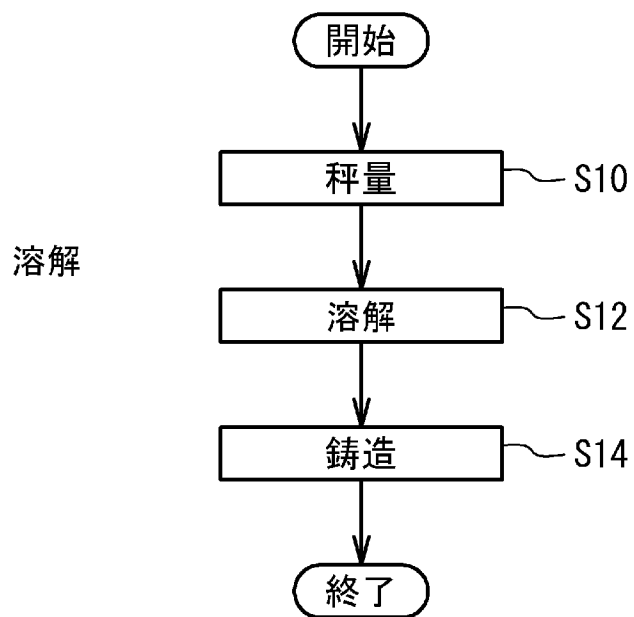
- [請求項1] Moと、Siと、Bと、Ti、ZrおよびHfの少なくとも1つの元素と、CおよびNの少なくとも1つの元素と、を主成分とすることを特徴とする合金。
- [請求項2] 鋳造されたことを特徴とする請求項1記載の合金。
- [請求項3] 前記Ti、ZrおよびHfの少なくとも1つの元素はTiであり、前記CおよびNの少なくとも1つの元素はCであることを特徴とする請求項1または2記載の合金。
- [請求項4] Mo固溶体相、 Mo_2C 、 Mo_5SiB_2 およびTiCの共相であることを特徴とする請求項3記載の合金。
- [請求項5] Moの組成比は52原子%以上かつ80原子%以下であり、Siの組成比は1.5原子%以上かつ25原子%以下であり、Bの組成比は3原子%以上かつ25原子%以下であり、Tiの組成比は0.1原子%以上かつ15原子%以下であり、Cの組成比は、0.1原子%以上かつ15原子%以下であることを特徴とする請求項3記載の合金。
- [請求項6] Moの組成比は60原子%以上かつ75原子%以下であり、Siの組成比は1.7原子%以上かつ6.7原子%以下であり、Bの組成比は3.3原子%以上かつ13.3原子%以下であり、Tiの組成比は5.0原子%以上かつ15.0原子%以下であり、Cの組成比は、5.0原子%以上かつ15.0原子%以下であることを特徴とする請求項3記載の合金。
- [請求項7] Tiの組成比は10原子%以上であり、かつCの組成比は10原子%以下であることを特徴とする請求項6記載の合金。
- [請求項8] 前記Ti、ZrおよびHfの少なくとも1つの元素はZrであり、前記CおよびNの少なくとも1つの元素はCであることを特徴とする請求項1または2記載の合金。
- [請求項9] Mo固溶体相、 Mo_2C 、 Mo_5SiB_2 およびZrCの共相であることを特徴とする請求項8記載の合金。

[請求項10] Moと、Siと、Bと、Ti、ZrおよびHfの少なくとも1つの元素と、CおよびNの少なくとも1つの元素と、を主成分とする合金を鋳造法を用い製造することを特徴とする合金の製造方法。

[請求項11] 前記Ti、ZrおよびHfの少なくとも1つの元素はTiであり、前記CおよびNの少なくとも1つの元素はCであることを特徴とする請求項10記載の合金の製造方法。

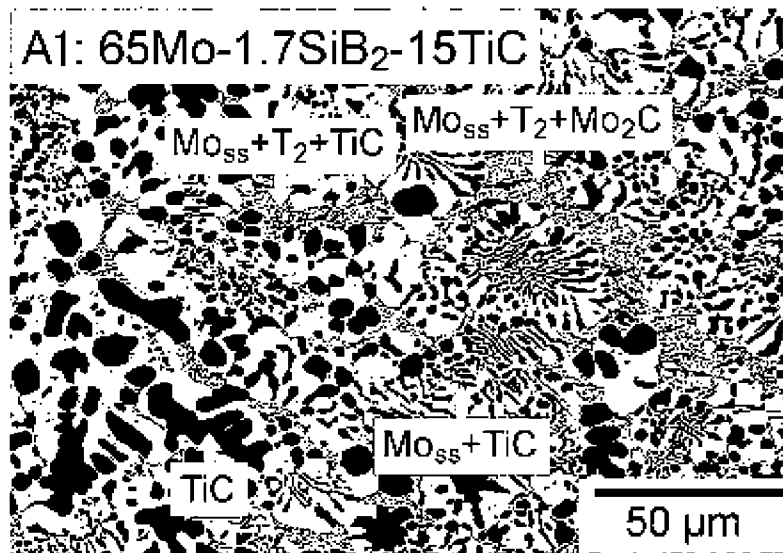
[請求項12] 前記Ti、ZrおよびHfの少なくとも1つの元素はZrであり、前記CおよびNの少なくとも1つの元素はCであることを特徴とする請求項10記載の合金の製造方法。

[図1]

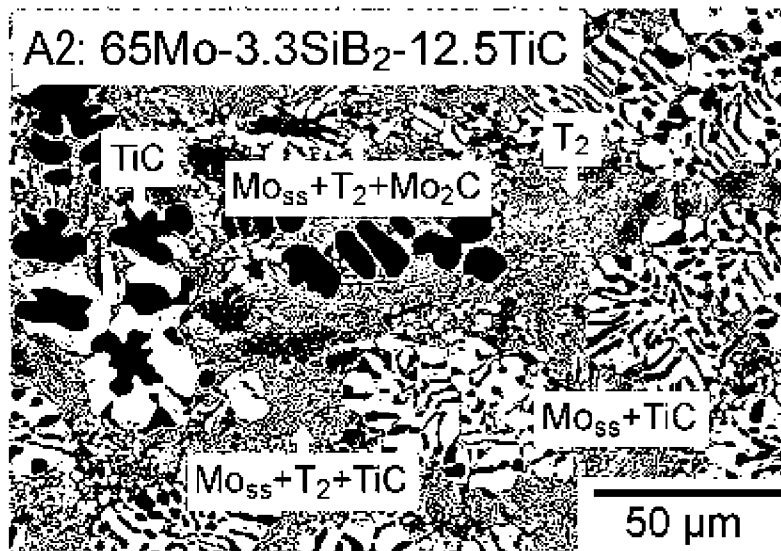


[図2]

(a)

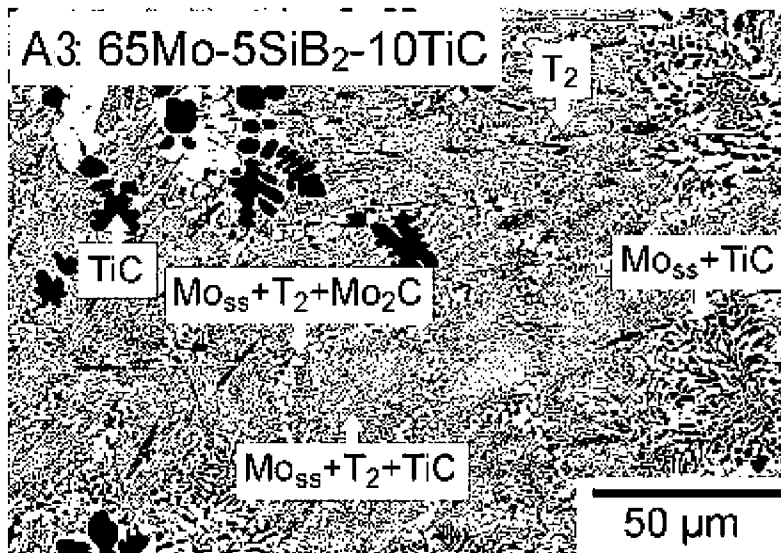


(b)

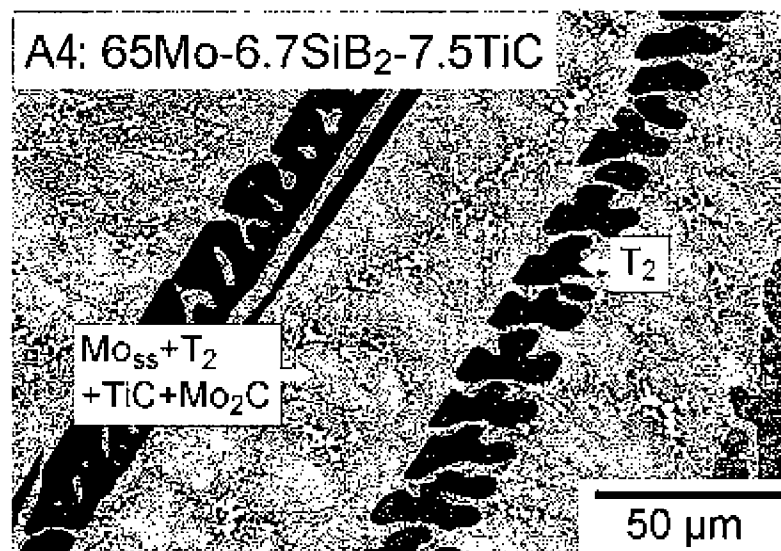


[図3]

(a)

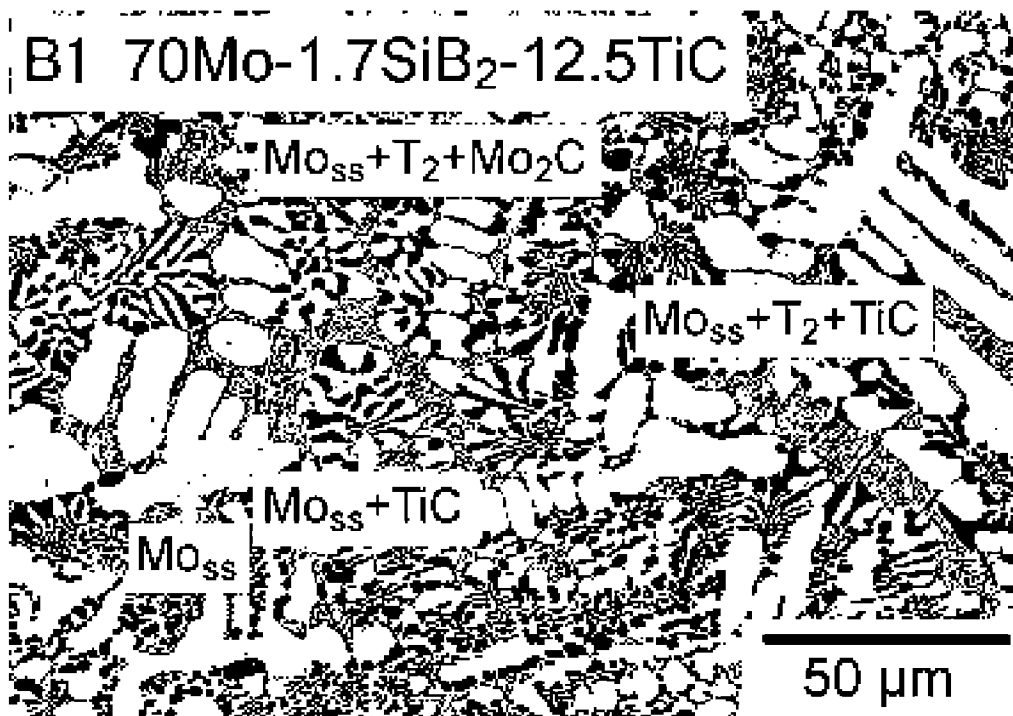


(b)

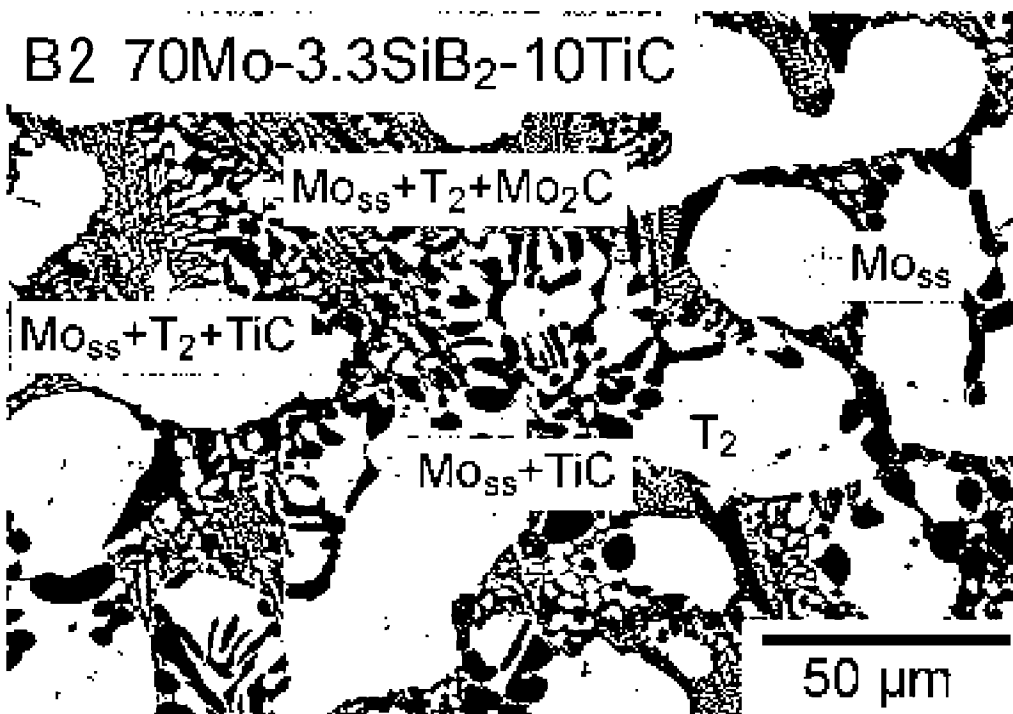


[図4]

(a)

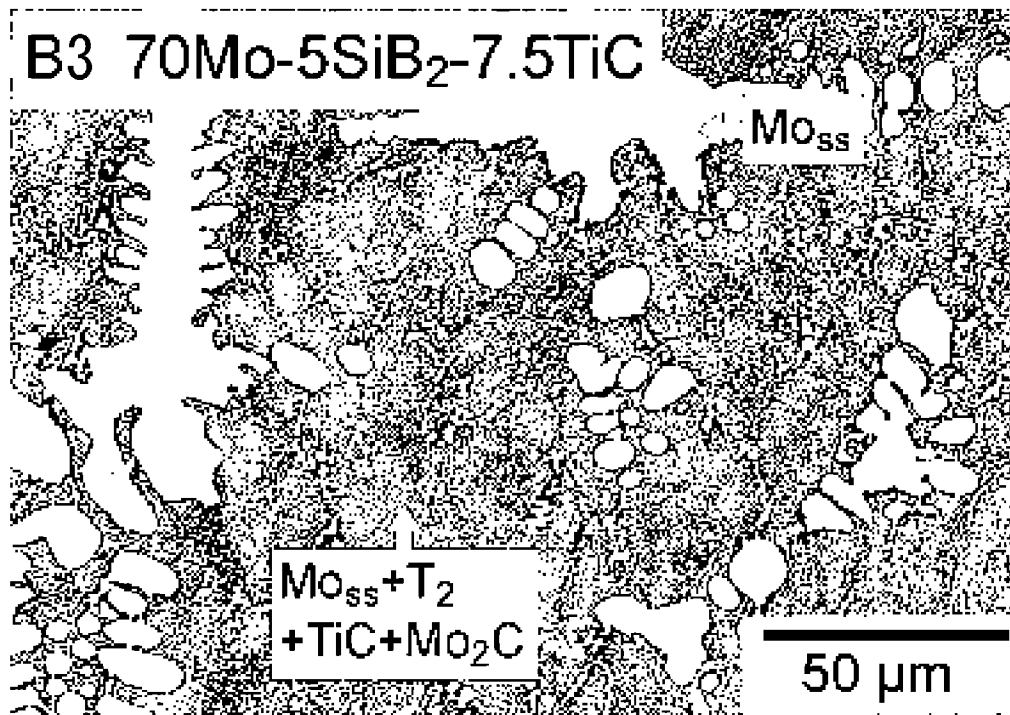


(b)

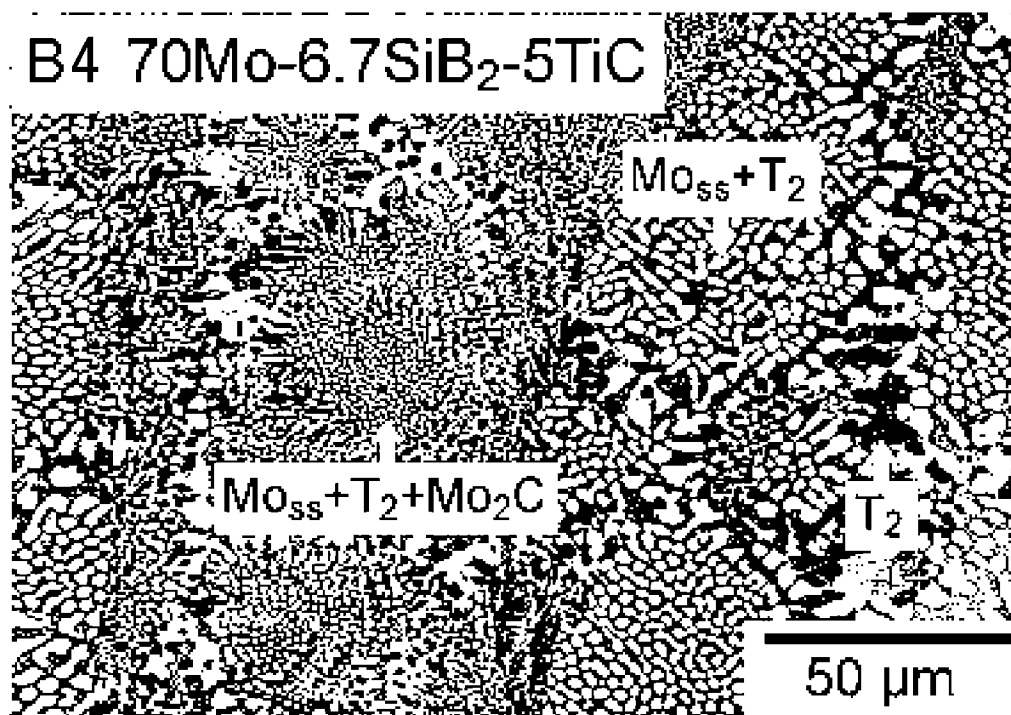


[図5]

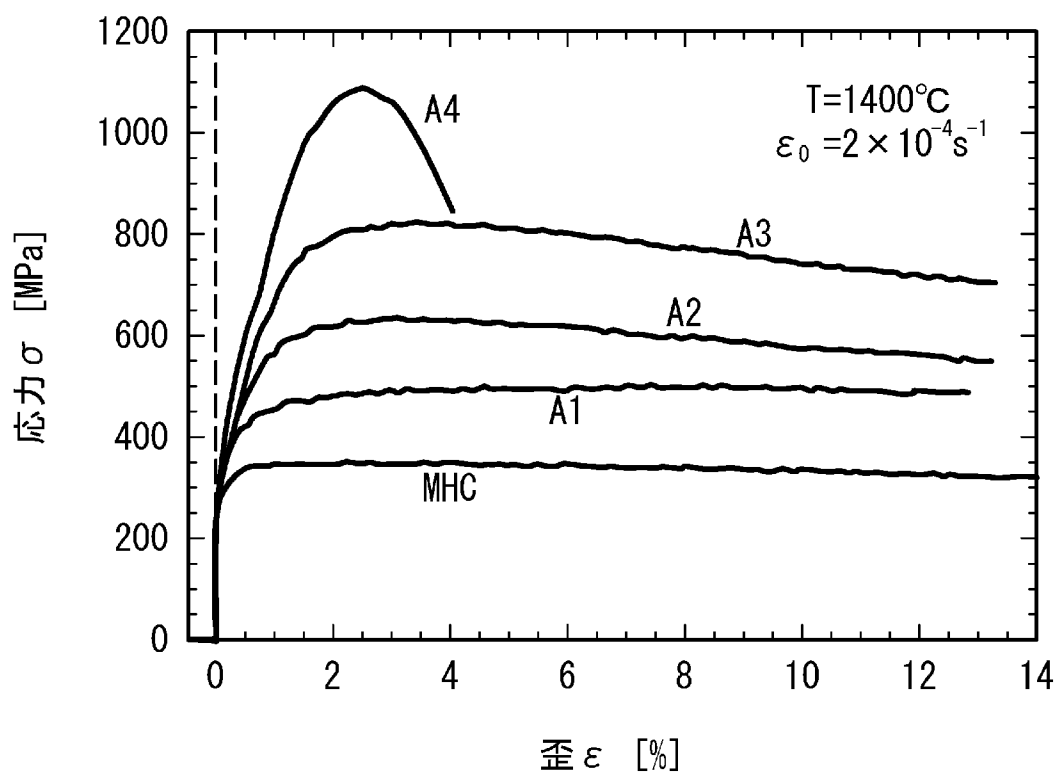
(a)



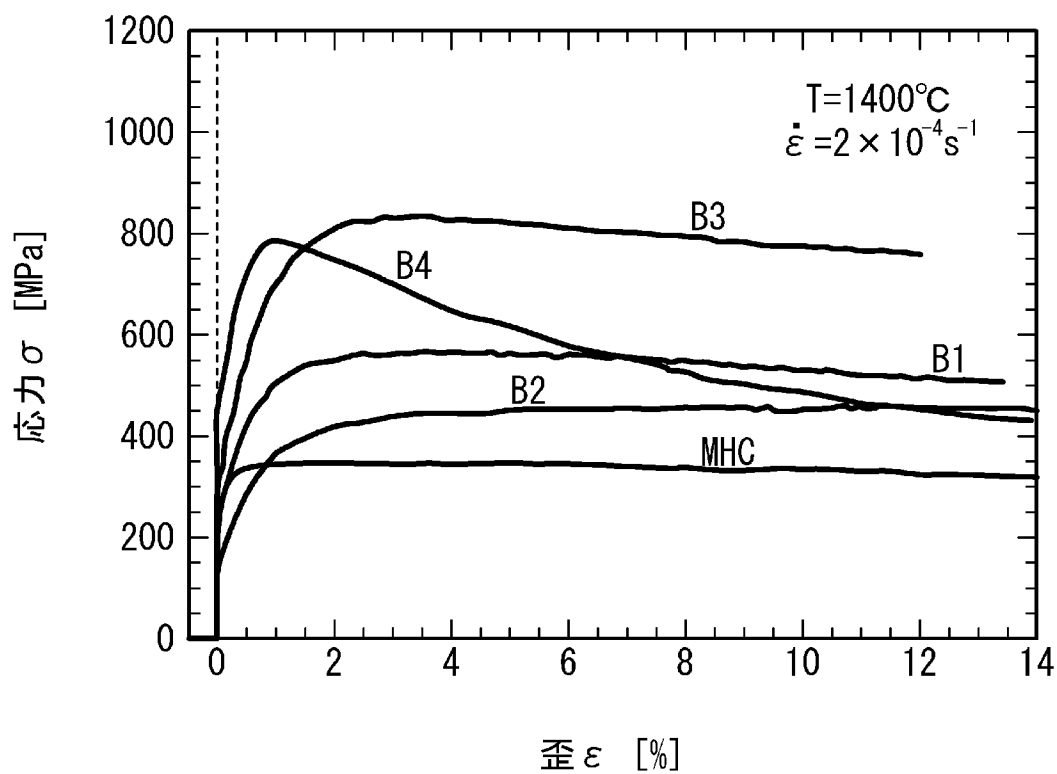
(b)



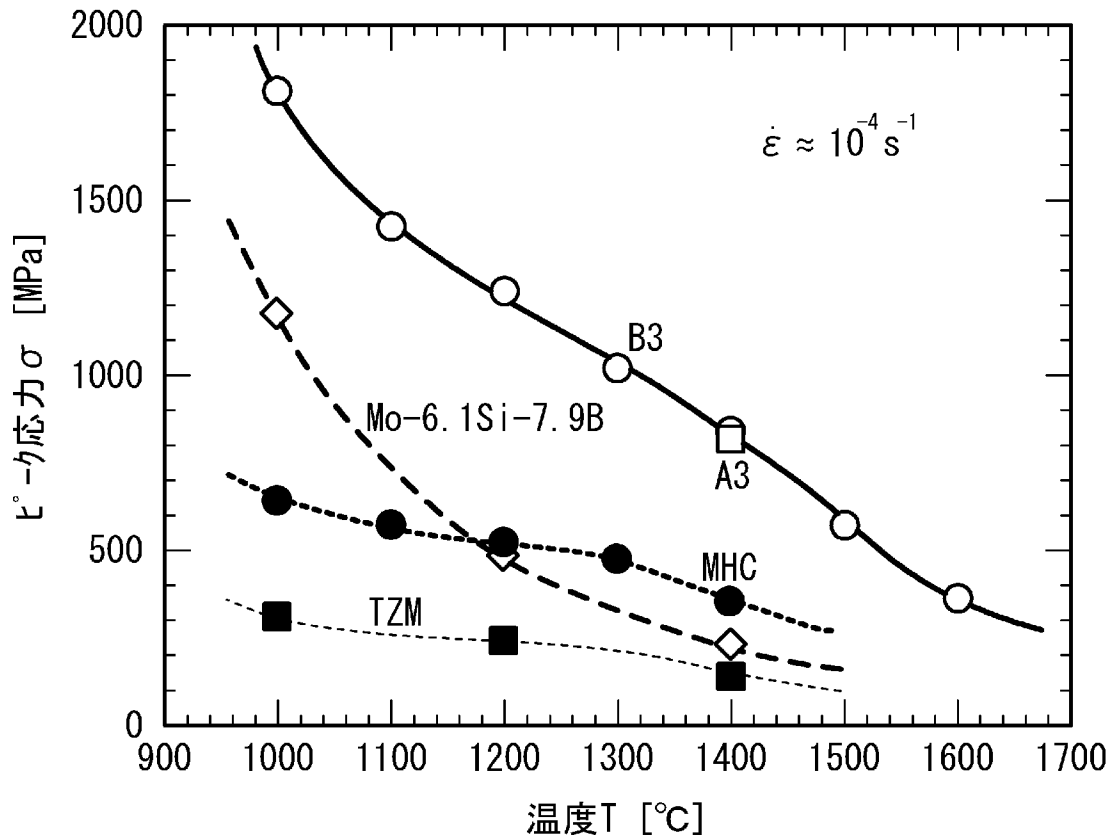
[図6]



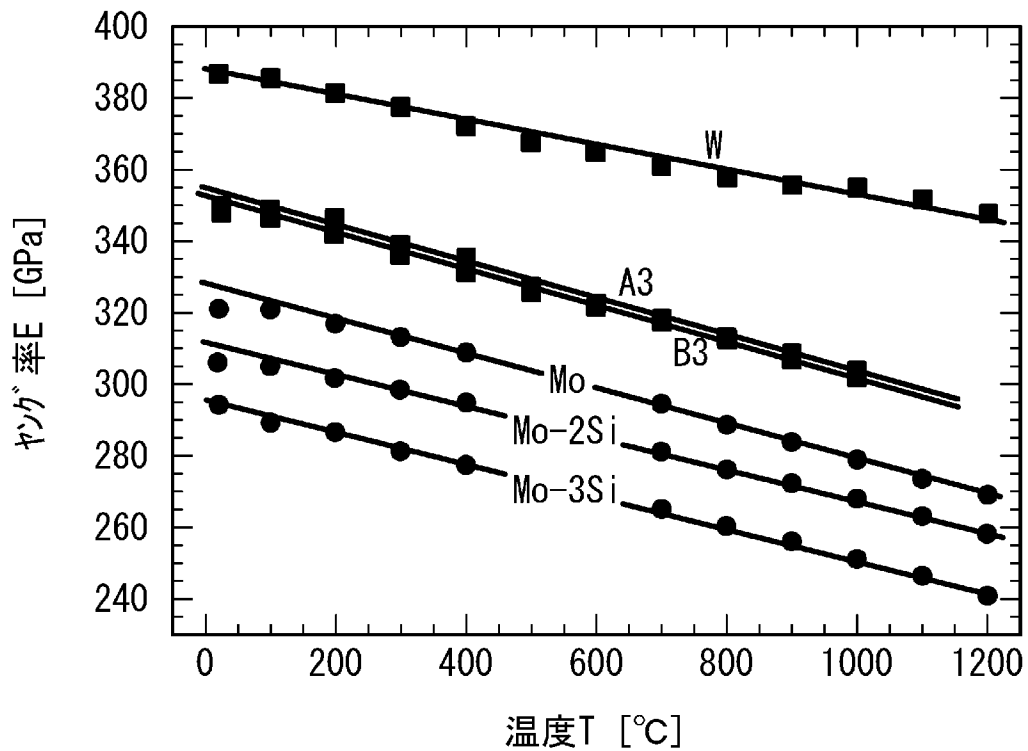
[図7]



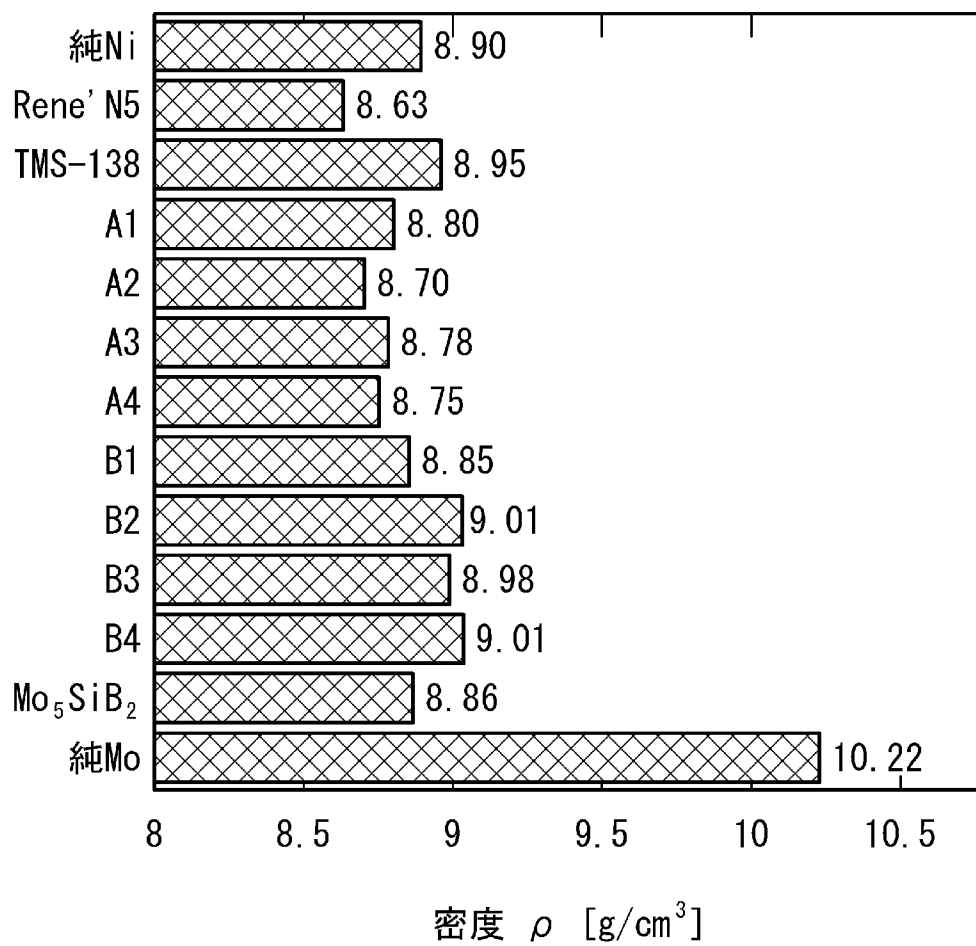
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/073399

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C22C27/04(2006.01)i, B22D21/06(2006.01)i, C22C1/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C22C27/04, B22D21/06, C22C1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 07-331377 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 19 December 1995 (19.12.1995), claims 1, 2; paragraphs [0013] to [0040] (Family: none)	1-12
X	JP 08-277435 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 22 October 1996 (22.10.1996), claims 1 to 4; paragraphs [0009] to [0037] (Family: none)	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 18 November, 2013 (18.11.13)	Date of mailing of the international search report 03 December, 2013 (03.12.13)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C22C27/04(2006.01)i, B22D21/06(2006.01)i, C22C1/02(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C22C27/04, B22D21/06, C22C1/02		
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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年		
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）		
C. 関連すると認められる文献		
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 07-331377 A（住友金属工業株式会社）1995. 12. 19, 請求項 1, 2, 【0013】 - 【0040】 （ファミリーなし）	1-12
X	JP 08-277435 A（住友金属工業株式会社）1996. 10. 22, 請求項 1-4, 【0009】 - 【0037】 （ファミリーなし）	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「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 「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） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「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 「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 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 18. 11. 2013	国際調査報告の発送日 03. 12. 2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 河口 展明 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4 K 3 7 7 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
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 61-501714 A (メタルウエルク プランゼー ゲゼルシヤフト ミ ツト ベシユレンクテル ハフツング) 1986. 08. 14, 請求の範囲, 第3 ページ左上欄第6-17 行 & EP 172852 A & WO 1985/003953 A1 & DE 3568351 D & AT 386843 A & AT 67184 A	1-12
X	JP 10-512329 A (ユナイテッド テクノロジーズ コーポレイショ ン) 1998. 11. 24, 特許請求の範囲 1-19 & US 5693156 A & US 5595616 A & EP 804627 A & WO 1996/022402 A1 & DE 69620998 D	1-12