

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3054696号

(P 3 0 5 4 6 9 6)

(45)発行日 平成12年 6月19日(2000.6.19)

(24)登録日 平成12年 4月14日(2000.4.14)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C22C 14/00

C22C 14/00

Z

1/00

1/00

Q

1/02

501

1/02

501

A

503

503

E

C30B 17/00

C30B 17/00

請求項の数 2 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平10 - 183979

(73)特許権者

391012442

(22)出願日

平成10年 6月30日(1998.6.30)

京都大学長

京都府京都市左京区吉田本町36の 1 番地

(65)公開番号

特開2000 - 17359(P 2000 - 17359 A)

(72)発明者

山口 正治

京都府京都市左京区北白川上別当町24 -

(43)公開日

平成12年 1月18日(2000.1.18)

403

審査請求日

平成10年 6月30日(1998.6.30)

(72)発明者

乾 晴行

大阪府高槻市野田 3 丁目31 - 21

(72)発明者

デイビッド レイ ジョンソン

京都府宇治市五ヶ庄京大職員宿舍713号

(74)代理人

100059258

弁理士 杉村 暁秀 (外 8 名)

審査官

長者 義久

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 T i - A l - S i 系合金の製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Al : 43at%以上およびSi : 1at%以上を、Al + Si : 47at%以下の下に含み、さらにCr、Mo、W、V、Nb、Ta、MnおよびReから選ばれる 1種または 2種以上を合計で1.0 ~ 5.0at%含有するTi溶湯を、種結晶を用いて一方向凝固させたのち、相単相領域にて加熱し、その後徐冷することを特徴とするTi - Al - Si系合金の製造方法。

【請求項 2】 Al : 43at%以上およびSi : 1at%以上を、Al + Si : 47at%以下の下に含み、さらにCr、Mo、W、V、Nb、Ta、MnおよびReから選ばれる 1種または 2種以上を合計で1.0 ~ 5.0at%、並びにC、NおよびRE M から選ばれる 1種または 2種以上を合計で0.05 ~ 1.0 at%、含有するTi溶湯を、種結晶を用いて一方向凝固させることを特徴とするTi - Al - Si系合金の製造方法。

2

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】この発明は、主にTiAlおよびTi₃Alの金属間化合物と微細に分散するTi₅Si₃とから成る、Ti - Al - Si系合金の製造方法に関する。このTi - Al - Si系合金は、ジェットエンジンおよび陸上タービンのコンプレッサー並びにタービンのブレードおよびペーンその他、自動車エンジンの排気バルブおよびピストンや、ロケット、超音速航空機および宇宙航空機のエンジン並びに耐熱構造材、さらにはボイラーの耐熱管並びに耐熱構造材など、新しい軽量耐熱材料としての用途が期待される。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】例えば、ガスタービン用単結晶ブレードおよびペーンについて、Ni基超合金の一方向凝固技術が

よく知られている。すなわち、図 1 に示すように、種結晶を用いることなく、ブレードあるいはベーンとなる熔融金属 1 の下部に複雑な凝固経路 2 を設け、成長する結晶を 1 つに絞ることによって、熔融金属 1 を単結晶 3 化する、技術が知られている。なお、図 1 において、符号 4 は高周波コイルである。ここに、Ni 基超合金を構成する Ni 合金相と金属間化合物である Ni_3Al 相は $\langle 001 \rangle$ 方向に成長する傾向が強いために、単結晶材の成長方向は自動的に $\langle 001 \rangle$ となる。この $\langle 001 \rangle$ 方向は、耐クリープ性の高い方位であるため、Ni 基超合金の一方

向凝固単結晶材は、必然的に優れたクリープ強度を有することになる。

【0003】このように、一方向凝固単結晶技術によって得られる Ni 基超合金は、とりわけ優れたクリープ強度を有することから、近年、この一方向凝固単結晶技術を、主に TiAl および Ti_3Al の金属間化合物から成る Ti - Al 系合金についても適用することが検討されている。

【0004】すなわち、このような Ti - Al 系合金では、Ni 基超合金と同様に一方向凝固による単結晶化を、図 1 に示した単純な手法で実現するのは不可能であり、予めラメラ方位に制御した種結晶を用いることが必須になる。この種結晶を用いた一方向凝固によって、Ti - Al 系合金の単結晶材を育成することが可能である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、Ti - Al 系合金に、種結晶を用いる一方向凝固による単結晶化を所期して Si を添加した組成、とりわけ Si を 1 at% 以上含有する組成においては、粗大なチタンシリサイドが生成、そして分散するために、図 2 に示すように、常温延性が著しく低下する不利がある。なお、図 2 は、Al + Si : 47at% 以下の下に Al および Si を含む、Ti - Al - Si 系合金の Si 含有量と常温延性との関係を示したものである。同図において、おおよび印は、それぞれ引張試験を大気中と真空中にて行った場合の結果である。ここで、Si の増加と共に常温延性が低下するのは、Si の増加と共にチタンシリサイドが粗大化することが原因である。

【0006】従って、Si を 1 at% 以上で含有する Ti - Al - Si 系合金では、生成するチタンシリサイドを単結晶の成長方向に配向させつつ微細化することが実現されれば、常温延性と高温クリープ特性とを両立させることが可能であるが、未だ実現されていない。

【0007】そこで、この発明は、Si を 1 at% 以上で含有する Ti - Al - Si 系合金のラメラ界面が凝固方向に沿って配向した単結晶を育成し、その単結晶中に分散する針状あるいは板状のチタンシリサイドを微細化すると共に、ラメラ界面に平行に配向させる、一方向凝固技術を確立することによって、優れた常温延性および高温強度特性を併せ持つ Ti - Al - Si 系合金を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】この発明の要旨構成は、次のとおりである。

(1) Al : 43at% 以上および Si : 1 at% 以上を、Al + Si : 47at% 以下の下に含み、さらに Cr、Mo、W、V、Nb、Ta、Mn および Re から選ばれる 1 種または 2 種以上を合計で 1.0 ~ 5.0at% 含有する Ti 溶湯を、一方向凝固させたのち、相単相領域にて加熱し、その後徐冷することを特徴とする Ti - Al - Si 系合金の製造方法。

【0009】(2) Al : 43at% 以上および Si : 1 at% 以上を、Al + Si : 47at% 以下の下に含み、さらに Cr、Mo、W、V、Nb、Ta、Mn および Re から選ばれる 1 種または 2 種以上を合計で 1.0 ~ 5.0at%、並びに C、N および REM から選ばれる 1 種または 2 種以上を合計で 0.05 ~ 1.0 at%、含有する Ti 溶湯を、一方向凝固させることを特徴とする Ti - Al - Si 系合金の製造方法。

【0010】

【0011】

【0012】

【発明の実施の形態】さて、Si を 1 at% 以上含む TiAl 基合金から、ラメラ界面が凝固方向に平行な単結晶を一方

向凝固により育成すると、粗大な Ti_5Si_3 が分散して生成する。この Ti_5Si_3 相は、当該単結晶材の代表的組織を図 3 に示すように、凝固方向に沿って配向するが、ところによっては図 4 に示すように、凝固方向に沿って配向しない部分も存在する。このチタンシリサイドのうち、凝固方向に沿って配向するチタンシリサイドは、高い高温クリープ強度をもたらす要因となるものの、部分的に生成する粗大なチタンシリサイドは常温延性を著しく損なう要因となる。このような粗大なチタンシリサイドは、共晶凝固過程にて生ずるものである。そして、常温延性および高温強度特性を両立するには、この共晶シリサイドを微細化することが、肝要であり、共晶シリサイドを微細化する手法について、以下に詳細に説明する。

【0013】まず、この発明の Ti - Al - Si 系合金は、Al : 43at% 以上および Si : 1 at% 以上を、Al + Si : 47at% 以下の下に含み、さらに Cr、Mo、W、V、Nb、Ta、Mn および Re から選ばれる 1 種または 2 種以上を合計で 1.0 ~ 5.0at% 含有する、成分組成を基本とする。

【0014】すなわち、Al : 43at% 以上および Si : 1 at% 以上を、Al + Si : 47at% 以下の下に含有させるのは、図 5 に示す斜線部の組成を有する種結晶を用いる一方向凝固によって、上記の基本成分組成の Ti - Al - Si 系合金を、単結晶化することを可能ならしめるためである。

【0015】また、Cr、Mo、W、V、Nb、Ta、Mn および Re から選ばれる 1 種または 2 種以上を合計で 1.0 ~ 5.0 at% 含有するのは、Ti - Al - Si 系合金の常温延性を適正に保ちつつ、優れた高温強度および耐酸化性を確保するためである。

【0016】さらに、上記の成分になる Ti 溶湯に、液相と平衡し得る組成 (図 5 の斜線部) を有する Ti - Al - Si

系種結晶を用いて、昇温中に (+Ti₅Si₃) 2 相領域に入ることなく (+Ti₅Si₃) 2 相領域に入る、凝固過程を与えることによって、(+₂ +Ti₅Si₃) なる相構成を持ち、かつラメラ界面が凝固方向に沿って成長した単結晶中に、針状あるいは板状のチタンシリサイドが分散して生成した、組織が得られる。そして、以上の基本成分または製造工程において、次のいずれかの手法にてチタンシリサイドの微細化を達成することが、肝要である。

【 0 0 1 7 】すなわち、上記基本成分を有するTi溶湯にて一方向凝固を行うに当たり、上記基本成分に加えて、C、NおよびREM から選ばれる 1 種または 2 種以上を合計で 0.05 ~ 1.0at% 含有することによって、得られる一方向凝固材は、共晶シリサイドが微細化しかつラメラ界面に沿って配向した、組織となる。なぜなら、C、NおよびREM から選ばれる 1 種または 2 種以上を合計で 0.05 at% 以上含有することによって、共晶シリサイドの核生成サイトが多数導入されるために、共晶シリサイドの微細化が達成される。一方、含有量が 1.0at% をこえると、粗大な C、N および REM と Ti との化合物が出現し、常温延性を著しく阻害するためである。

【 0 0 1 8 】また、上記基本成分に C、N および REM から選ばれる 1 種または 2 種以上を添加しないと、一方向凝固によって粗大なチタンシリサイドを含む単結晶材が得られるが、この場合は、この単結晶材を、相単相領域にて加熱して、粗大シリサイドを 相中に一旦溶解させ、その後徐冷することによって、過飽和の Si を微細なチタンシリサイドとして、ラメラ界面に沿って配向析出させると、図 6 に示す、組織が得られる。

【 0 0 1 9 】ここで、相単相領域の加熱とは、状態図の (+) 相境界の直上の 相単相領域における加熱を意味し、具体的には、合金組成にもよるが、1350 程度の温度に対応する。また、加熱時間は 1 時間以上必要である。さらに、微細なチタンシリサイドをラメラ界面に沿って配列させるためには、その後の徐冷は、1300 ~ 1100 の間を 5 ~ 20 / h の冷却速度で行うことが、好ましい。

【 0 0 2 0 】なお、上記の熱処理を、上記基本成分に C、N および REM から選ばれる 1 種または 2 種以上を添加した場合にも適用すると、共晶シリサイドのさらなる微細化が達成できるのは勿論である。

【 0 0 2 1 】以上の方法によって得られる、Si を 1at% 以上含み、微細なチタンシリサイドがラメラ界面に平行に配向している単結晶は、ラメラ界面と平行に負荷される引張応力に対して、数%の常温延性と共に、非常に優れたクリープ抵抗を示す。

【 0 0 2 2 】例えば、従来報告されている Ti - Al 合金の 760 における最小クリープ速度を負荷応力の関数としてプロットした図に、Ti - 43at%Al - 3at%Si 系合金

および Ti - 45at%Al - 2at%Si 系合金の 750 における最小クリープ速度をプロットした結果を、図 7 に示す。従来の合金の最小クリープ速度は、760 におけるものであり、Ti - 43at%Al - 3at%Si および Ti - 45at%Al - 2at%Si 系合金のそれは、750 における値である。従って、両者を直接比較できないが、従来の TiAl 基合金の場合、一定応力下で最小クリープ速度を 1 桁大きくするためには、少なくとも 50 以上の温度上昇が必要であるから、この発明に従う単結晶は、従来の Ti - Al 基合金を凌駕するクリープ強度を有することがわかる。

【 0 0 2 3 】なお、図 7 における従来報告されている Ti - Al 基合金に関するデータは、「Creep of a fine-grained, fully-lamellar two-phase TiAl alloy at 760」(J.N.Wang, A.J.Schwartz, T.G.Nieh, C.T.Liu, V.K.Sikka and D.Clements 著, Gamma Titanium Aluminides Edited by Y-W.Kim, R.Wagner and M.Yamaguchi, The Minerals, Metals and Materials Society, 1995, 第 94 9 ~ 957 頁) を出典とする。

【 0 0 2 4 】【発明の効果】この発明によって、Si を 1at% 以上で含有する Ti - Al 基合金において、ラメラ界面が凝固方向に沿って配向した単結晶を育成し、その単結晶中に分散する針状あるいは板状のチタンシリサイドを微細化すると共に、ラメラ界面に平行に配向させる、一方向凝固技術が確立するために、優れた常温延性および高温強度特性を併せ持つ Ti - Al 系合金の提供が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】Ni 基超合金における単結晶の育成技術を示す図である。

30 【図 2】Ti - 47at%Al - Si 系合金における Si 含有量と伸びとの関係を示す図である。

【図 3】Ti - 43at%Al - 3at%Si 合金の組織を示す顕微鏡写真である。

【図 4】Ti - 43at%Al - 3at%Si 合金の組織を示す顕微鏡写真である。

【図 5】Ti - Al - Si 系種結晶の組成範囲を示す図である。

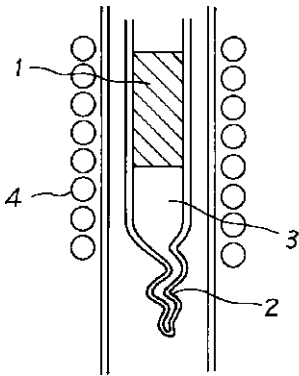
【図 6】この発明に従う Ti - 43at%Al - 3at%Si 合金の組織を示す顕微鏡写真である。

40 【図 7】従来報告されている Ti - Al 基合金の 760 における最小クリープ速度と負荷応力との関係と、この発明による Ti - 43at%Al - 3at%Si および Ti - 45at%Al - 2at%Si 単結晶の 750 における最小クリープ速度とを示す図である。

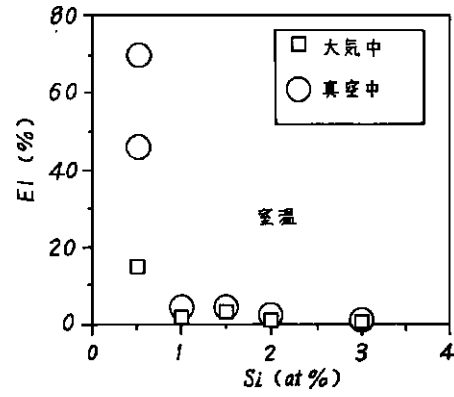
【符号の説明】

- 1 溶融金属
- 2 凝固経路
- 3 単結晶
- 4 高周波コイル

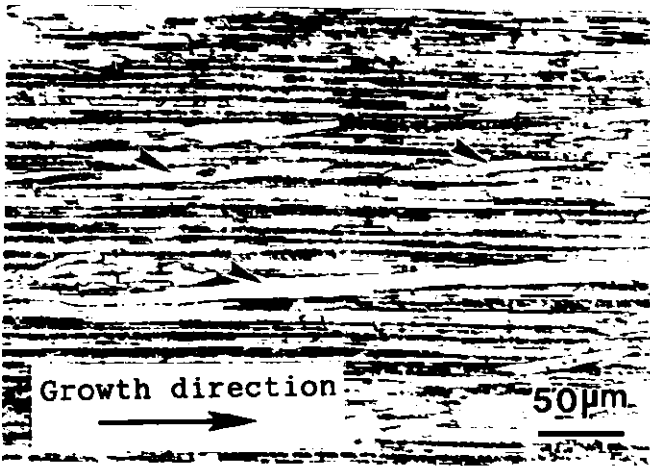
【図 1】



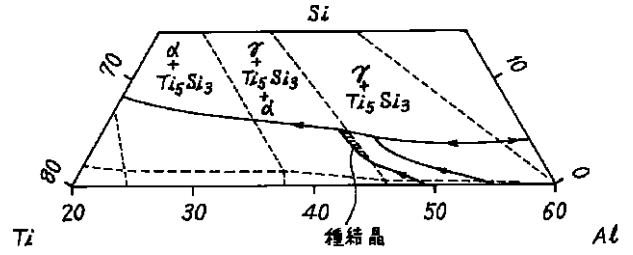
【図 2】



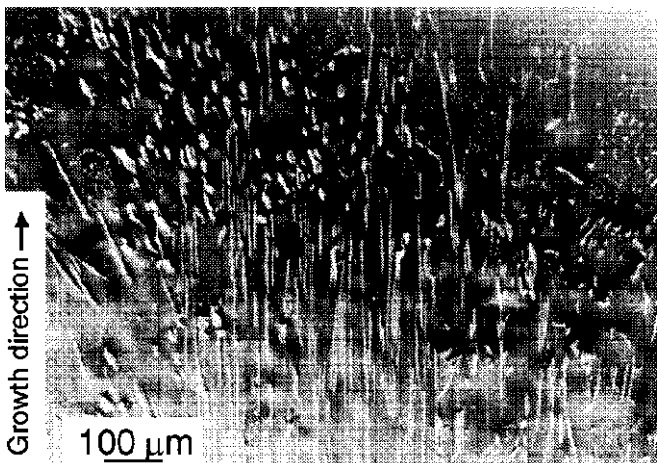
【図 3】



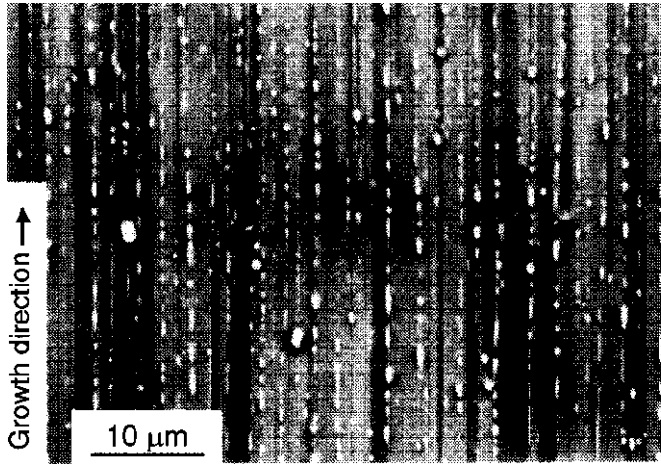
【図 5】



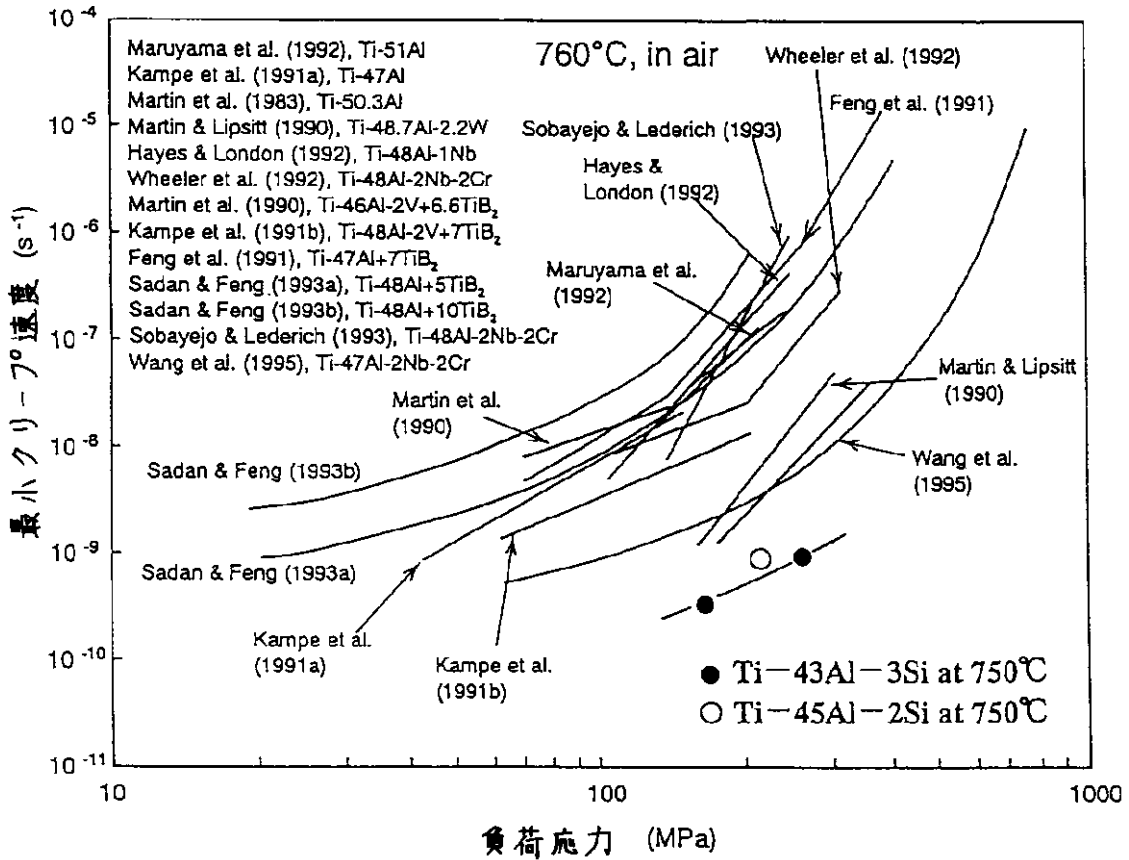
【図 4】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C 3 0 B 29/52

識別記号

F I

C 3 0 B 29/52

(56)参考文献 特開 平 5 - 230568 (J P , A)
特開 平 8 - 283890 (J P , A)
S T R U C T U R A L I N T E R M
E T A L L I C S 1997 , p p . 287 -
294 (1997)
材料 , V o l . 47 , N o . 5 , p p .
540 - 541 (1998)
金属 , V o l . 1990 , N o . 7 , p
p . 34 - 40

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷ , D B 名)

C22C 14/00

C22C 1/00

C22C 1/02