

(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
2018年3月8日(08.03.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/042733 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 27/04 (2006.01) *B23K 20/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/011659
- (22) 国際出願日: 2017年3月23日(23.03.2017)
- (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 2016-172575 2016年9月5日(05.09.2016) 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

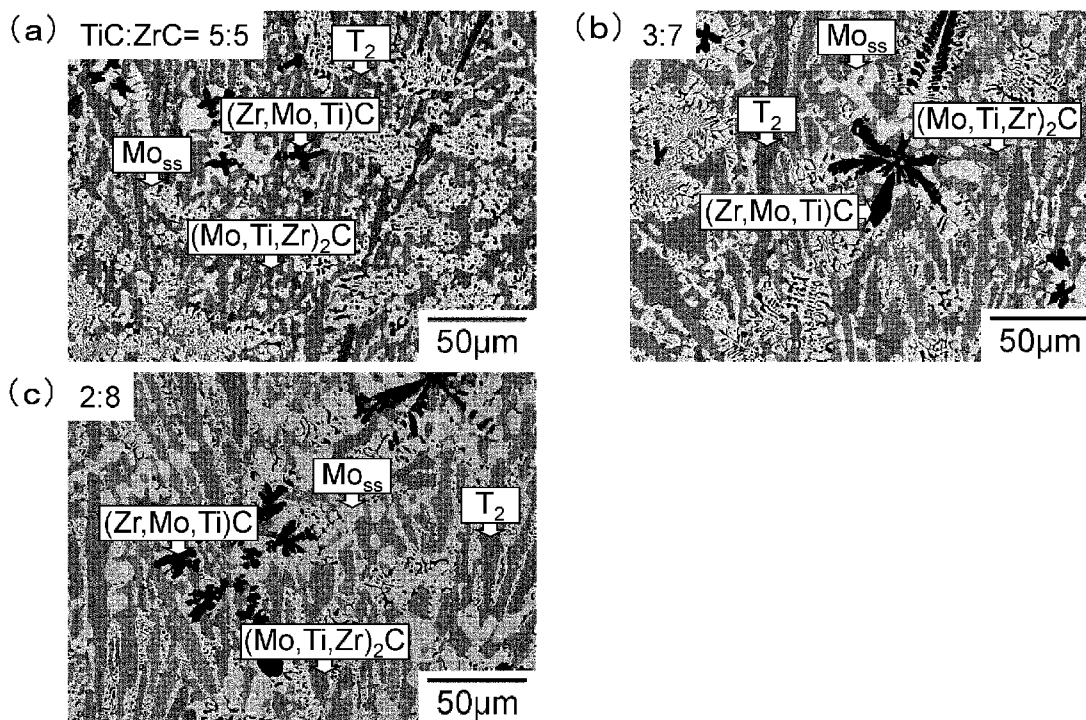
番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).
中山 俊一 (NAKAYAMA Shunichi); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 佐藤 裕 (SATO Yutaka); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 須田 篤, 外 (SUDA Atsushi et al.); 〒9800021 宮城県仙台市青葉区中央二丁目1番30号 須田ビル5F Miyagi (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: Mo-Si-B ALLOY, METHOD FOR MANUFACTURING Mo-Si-B ALLOY, AND TOOL FOR FRICTION STIR WELDING

(54) 発明の名称: Mo-Si-B系合金、Mo-Si-B系合金の製造方法および摩擦攪拌接合用ツール



(57) Abstract: [Problem] To provide a Mo-Si-B alloy having more excellent high-temperature strength characteristics, a method for manufacturing a Mo-Si-B alloy, and a tool for friction stir welding applicable to an Ni-based superalloy and a Ti alloy. [Solution] The present invention has 60 atomic% to 75 atomic% Mo, 1.7 atomic% to 6.7 atomic% Si, 3.3 atomic% to 13.3 atomic% B, 1.0 atomic% to 14.0 atomic% Ti, 1.0 atomic% to 14.0 atomic% Zr, and 5.0 atomic% to 15.0 atomic% C.

[続葉有]



HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SL, SM,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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).

規則4.17に規定する申立て:

- 一 発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv))

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 【課題】より優れた高温強度特性を有するMo-Si-B系合金およびMo-Si-B系合金の製造方法、ならびに、Ni基超合金およびTi合金に適用可能な摩擦攪拌接合用ツールを提供する。

【解決手段】60原子%以上75原子%以下のMoと、1.7原子%以上6.7原子%以下のSiと、3.3原子%以上13.3原子%以下のBと、1.0原子%以上14.0原子%以下のTiと、1.0原子%以上14.0原子%以下のZrと、5.0原子%以上15.0原子%以下のCとを有する。

明 細 書

発明の名称：

Mo－Si－B系合金、Mo－Si－B系合金の製造方法および摩擦攪拌
接合用ツール

技術分野

[0001] 本発明は、Mo－Si－B系合金、Mo－Si－B系合金の製造方法および摩擦攪拌接合用ツールに関する。

背景技術

[0002] ジェットエンジンやガスタービンなどの熱機関を高効率で運転させるために、無冷却で使用可能な超高温材料が求められている。そのような材料として、従来から、高い融点および優れた高温強度を有するMo－Si－B合金が注目されているが、高密度であり、室温破壊靱性に劣るという問題があった。そこで、本発明者等は、Mo－Si－B合金にTiCを添加した合金を開発し、この合金が、Mo－Si－B合金の優れた高温強度を維持したまま、Mo－Si－B合金より低密度で、室温破壊靱性が高いことを確認している（例えば、特許文献1、2、非特許文献1乃至3参照）。

[0003] また、本発明者等は、TiCと同様にMoと共晶反応することが知られているZrCを、Mo－Si－B合金に添加した合金も開発し、この合金も、TiCを添加した合金と同様に、Mo－Si－B合金の優れた高温強度を維持したまま、Mo－Si－B合金より低密度で、室温破壊靱性が高いことを確認している（例えば、非特許文献4参照）。

[0004] なお、モリブデン合金ではないが、セラミックスである(Ti, Zr)Cが、TiCよりも著しく強度が高いことが、既に知られている（例えば、非特許文献5参照）。

[0005] 一方、従来の摩擦攪拌接合用のツールとして、SKD61などの工具鋼やPCBNツール、WC－Coなどの超硬合金、W－Re合金およびIr合金を用いたツール等が開発され、既に実用化されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開WO 2014 / 1 1 2 1 5 1 号

特許文献2：特許第5 8 7 6 9 4 3 号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：山本詩歩、吉見享祐、金正旭、横山健太郎、「TiC添加したMo-Si-B合金の高温強度に及ぼすミクロ組織の影響」、日本金属学会誌、2016年、第80巻、第1号、p.51-59

非特許文献2：Kyosuke Yoshimi, Junya Nakamura, Daiki Kanekon, Shiho Yamamoto, Kouichi Maruyama, Hirokazu Katsui, Takashi Goto, “High-Temperature Compressive Properties of TiC-Added Mo-Si-B Alloys”, JOM, 2014, 66(9), p.1930-1938

非特許文献3：Shimpei Miyamoto, Kyosuke Yoshimi, Seong-Ho Ha, Takahiro Kaneko, Junya Nakamura, Tetsuya Sato, Kouichi Maruyama, Rong Tu, Takashi Goto, “Phase Equilibria, Microstructure, and High Temperature Strength of TiC-Added Mo-Si-B Alloys”, Metallurgical and Materials Transactions A, 2014, 45A, p.1112-1123

非特許文献4：中山俊一、吉見享祐、「鑄造法によって作製されたZrC添加Mo-Si-B合金のミクロ組織と機械的性質」、日本金属学会誌、2016年、第80巻、第1号、p.92-101

非特許文献5：連川貞弘他、「NbおよびZrによるTiCの高温における固溶硬化」、日本金属学会誌、1991年、第55巻、第4号、p.390-397

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1等に記載のTiCを添加したMo-Si-B系合金や、非特許文献4に記載のZrCを添加したMo-Si-B系合金は、優れた高温強度を有しているが、さらに優れた高温強度特性を有する材料の開発が求められ

ている。なお、非特許文献5には、TiCとZrCとを含むセラミックスが記載されているが、TiCとZrCとを含むモリブデン合金やMo-Si-B系合金については、記載も示唆もされていない。

[0009] 一方、インコネル（INCONEL；登録商標）などのNi基超合金やTi合金は、高強度で高耐熱性を有していることから、それらを摩擦攪拌接合するのは困難であり、そのためのツールも限られている。特に、Ni基超合金については、PCBNツール以外には適用例がない。このため、Ni基超合金やTi合金用の摩擦攪拌接合用ツールの材料として、耐熱性、耐摩耗性、高靱性の新たな材料が求められている。

[0010] 本発明は、このような課題に着目してなされたもので、より優れた高温強度特性を有するMo-Si-B系合金およびMo-Si-B系合金の製造方法、ならびに、Ni基超合金およびTi合金に適用可能な摩擦攪拌接合用ツール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

[0011] 本発明者等は、Mo-Si-B合金に対して、TiCとZrCとを同時に添加することにより、それぞれを単独で添加したものよりも劇的に高温強度が向上することを見出し、本発明に至った。

[0012] すなわち、本発明に係るMo-Si-B系合金は、60原子%以上75原子%以下のMoと、1.7原子%以上6.7原子%以下のSiと、3.3原子%以上13.3原子%以下のBと、1.0原子%以上14.0原子%以下のTiと、1.0原子%以上14.0原子%以下のZrと、5.0原子%以上15.0原子%以下のCとを有することを特徴とする。

[0013] 本発明に係るMo-Si-B系合金は、Mo-Si-B合金にTiCまたはZrCをそれぞれ単独で添加したものと比べて、優れた高温強度特性を有している。また、Mo-Si-B合金と比べて、低密度で、室温破壊靱性が高い。

[0014] 本発明に係るMo-Si-B系合金は、前記Tiと前記Zrとを合わせた組成比が、5原子%以上15.0原子%以下であることが好ましい。また、

TiCとZrCとの含有比が、9：1乃至1：9（原子比）であることが好ましい。また、Mo固溶体相、 Mo_5SiB_2 、 $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Mo})\text{C}$ 、 $(\text{Mo}, \text{Ti}, \text{Zr})_2\text{C}$ の4相から成ることが好ましい。これらの場合、特に優れた高温強度特性を有している。

[0015] 本発明に係るMo-Si-B系合金の製造方法は、60原子%以上75原子%以下のMoと、1.7原子%以上6.7原子%以下のSiと、3.3原子%以上13.3原子%以下のBと、1.0原子%以上14.0原子%以下のTiと、1.0原子%以上14.0原子%以下のZrと、5.0原子%以上15.0原子%以下のCとを有する原料を溶解して鑄造した後、1500℃～1900℃で1時間～100時間の均質化熱処理を行うことを特徴とする。

[0016] 本発明に係るMo-Si-B系合金の製造方法は、本発明に係るMo-Si-B系合金を製造することができる。本発明に係るMo-Si-B系合金の製造方法は、いわゆる鑄造法を利用するため、製造されるMo-Si-B系合金を大型化することができる。なお、TiとZrとを合わせた組成比が、5原子%以上15.0原子%以下であることが好ましい。また、TiCとZrCとの含有比が、9：1乃至1：9（原子比）であることが好ましい。均質化熱処理は、1750℃～1850℃で24時間～30時間行うことが特に好ましい。

[0017] 本発明に係る摩擦攪拌接合用ツールは、本発明に係るMo-Si-B系合金から成ることを特徴とする。

[0018] 本発明に係る摩擦攪拌接合用ツールは、高温強度特性に優れ、優れた耐熱性および耐摩耗性を有している。また、靱性も高いため、Ni基超合金およびTi合金に適用することができる。本発明に係る摩擦攪拌接合用ツールは、粉末焼結体ではなく、鑄造法を利用して製造できるため、大型化が可能であり、巨大プラントでの利用も可能になる。また、本発明に係る摩擦攪拌接合用ツールは、WC-Co超合金やPCBNツール等よりも安価に製造できるとともに、大量生産も可能である。

[0019] 本発明に係る摩擦攪拌接合用ツールは、材料となる本発明に係るMo-Si-B系合金の切削加工が困難であるため、例えば、放電加工と切削加工と研削加工とを組み合わせることにより、所望の形状に加工することが好ましい。

[0020] 本発明に係るMo-Si-B系合金は、摩擦攪拌接合用ツールだけでなく、切削加工用工具や、Ni基超合金等の高耐熱性材料に対する熱間鍛造用の金型などにも使用することができる。また、SiC/SiC複合材料の代替材料として、次世代エンジンや火力発電用タービンの動・静翼にも使用することができる。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、より優れた高温強度特性を有するMo-Si-B系合金およびMo-Si-B系合金の製造方法、ならびに、Ni基超合金およびTi合金に適用可能な摩擦攪拌接合用ツールを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金の、(a) TiC:ZrC=9:1のときの鋳造後のインゴット上部の走査型電子顕微鏡写真、(b) インゴット下部の走査型電子顕微鏡写真、(c) TiC:ZrC=8:2のときの鋳造後のインゴット上部の走査型電子顕微鏡写真、(d) その一部を拡大した写真、(e) TiC:ZrC=8:2のときの鋳造後のインゴット下部の走査型電子顕微鏡写真、(f) その一部を拡大した写真である。

[図2]本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金の、(a) TiC:ZrC=5:5のときの鋳造後の走査型電子顕微鏡写真、(b) その一部を拡大した写真、(c) TiC:ZrC=3:7のときの鋳造後の走査型電子顕微鏡写真、(d) その一部を拡大した写真、(e) TiC:ZrC=2:8のときの鋳造後の走査型電子顕微鏡写真、(f) その一部を拡大した写真である。

[図3]本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金の、(a) TiC:ZrC=9:1のときインゴット上部、(b) インゴット下部、(c) TiC:Z

$rC = 8 : 2$ のときのインゴット上部、(d) インゴット下部、均質化熱処理後の走査型電子顕微鏡写真である。

[図4]本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金の、(a) $TiC : ZrC = 5 : 5$ のとき、(b) $TiC : ZrC = 3 : 7$ のとき、(c) $TiC : ZrC = 2 : 8$ のときの、均質化熱処理後の走査型電子顕微鏡写真である。

[図5]本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金の、 $TiC : ZrC = 9 : 1 \sim 2 : 8$ のときの、鑄造後のX線回折パターンである。

[図6]本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金の、 $TiC : ZrC = 9 : 1 \sim 2 : 8$ のときの、均質化熱処理後のX線回折パターンである。

[図7]本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金の、 $TiC : ZrC = 9 : 1 \sim 2 : 8$ のときの、 $(Mo, Ti, Zr)_2C$ 相の共析分解結果を示す走査型顕微鏡写真である。

[図8]本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金の、 $TiC : ZrC = 9 : 1 \sim 2 : 8$ のときの、(a) Mo_{ss} 相の鑄造後、(b) Mo_{ss} 相の均質化熱処理後、(c) Mo_5SiB_2 相の鑄造後、(d) Mo_5SiB_2 相の均質化熱処理後の元素濃度を示すグラフである。

[図9]本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金の、 $TiC : ZrC = 9 : 1 \sim 2 : 8$ のときの、(a) $(Ti, Zr, Mo)C$ 相の鑄造後、(b) $(Ti, Zr, Mo)C$ 相の均質化熱処理後、(c) $(Mo, Ti, Zr)_2C$ 相の鑄造後、(d) $(Mo, Ti, Zr)_2C$ 相の均質化熱処理後の元素濃度を示すグラフである。

[図10]本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金の、 $TiC : ZrC = 10 : 0 \sim 0 : 10$ のときの、均質化熱処理後の(a) Mo_{ss} 、(b) Mo_5SiB_2 、(c) $(Mo, Ti, Zr)_2C$ 、(d) $(Ti, Zr, Mo)C$ の各相の元素濃度を示すグラフである。

[図11]本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金の、 $65Mo - 5Si - 10B - 5TiC - 5ZrC$ の大型鑄塊の(a) 鑄造後の高温圧縮試験結果、(b) 均質化熱処理後の高温圧縮試験結果、(c) (b)の高温圧縮試

験のピーク応力 (Peak Stress) および 0.2% 耐力 (0.2% Proof Stress) の温度依存性を示すグラフである。

[図12] 本発明の実施の形態の Mo-Si-B 系合金に対する比較例の、(a) 65Mo-5Si-10B-10TiC の大型鋳塊の均質化熱処理後の高温圧縮試験結果、(b) (a) の高温圧縮試験のピーク応力 (Peak Stress) および 0.2% 耐力 (0.2% Proof Stress) の温度依存性、(c) 65Mo-5Si-10B-10ZrC の大型鋳塊の均質化熱処理後の高温圧縮試験結果、(d) (c) の高温圧縮試験のピーク応力 (Peak Stress) および 0.2% 耐力 (0.2% Proof Stress) の温度依存性を示すグラフである。

[図13] 図11および図12の高温圧縮試験結果による、均質化熱処理後のピーク応力の温度依存性を示すグラフである。

[図14] (a) 本発明の実施の形態の Mo-Si-B 系合金の 65Mo-5Si-10B-5TiC-5ZrC、ならびに、65Mo-5Si-10B-10TiC および 65Mo-5Si-10B-10ZrC の大型鋳塊の均質化熱処理後の高温圧縮試験結果、(b) 本発明の実施の形態の Mo-Si-B 系合金の 65Mo-5Si-10B-5TiC-5ZrC の大型鋳塊の均質化熱処理後、ならびに、38Mo-17Si-25Ti-10ZrC および 62.2Mo-6.7Si-13.3B-8.9ZrC の高温圧縮試験結果を示すグラフである。

[図15] 図14 (b) に示す高温圧縮試験後の、(a) 本発明の実施の形態の Mo-Si-B 系合金の 65Mo-5Si-10B-5TiC-5ZrC、(b) 38Mo-17Si-25Ti-10ZrC、(c) 62.2Mo-6.7Si-13.3B-8.9ZrC の各試料の観察結果を示す正面図である。

[図16] (a) 本発明の実施の形態の Mo-Si-B 系合金の、TiC:ZrC = 10:0 ~ 5:5 の各試料の均質化熱処理後の高温圧縮試験結果 (実線は小型鋳塊、破線は大型鋳塊の結果)、(b) 本発明の実施の形態の Mo-Si-B 系合金の、TiC:ZrC = 4:6 ~ 0:10 の各試料の均質化熱

処理後の高温圧縮試験結果（実線は小型鋳塊、破線は大型鋳塊の結果）を示すグラフである。

[図17]図16に示す高温圧縮試験の（a）小型鋳塊の各試料のピーク応力（Peak Stress）および0.2%耐力（0.2% Proof Stress）の組成（TiC濃度およびZrC濃度）依存性、（b）大型鋳塊の各試料のピーク応力（Peak Stress）および0.2%耐力（0.2% Proof Stress）の組成（TiC濃度およびZrC濃度）依存性を示すグラフである。

[図18]本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金の、TiC：ZrC＝10：0～0：10の各試料の、（a）小型鋳塊、（b）大型鋳塊の鋳造後および均質化熱処理後の、室温で測定されたビッカース（Vickers）硬さの組成（TiC濃度およびZrC濃度）依存性を示すグラフである。

[図19]本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金の、（a）TiC：ZrC＝5：5の鋳造後、（b）均質化熱処理後、（c）比較例の65Mo-5Si-10B-10ZrCの均質化熱処理後の、シェブロンノッチを導入した試験片の4点曲げ試験による荷重－変位曲線である。

[図20]本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金のTiC：ZrC＝5：5の鋳造後および均質化熱処理後、ならびに、比較例の65Mo-5Si-10B-10TiCおよび65Mo-5Si-10B-10ZrCの室温破壊靱性値を示すグラフである。

[図21]本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金のTiC：ZrC＝5：5の鋳造後および均質化熱処理後、ならびに、比較例の65Mo-5Si-10B-10TiCおよび65Mo-5Si-10B-10ZrCの密度を示すグラフである。

[図22]本発明の実施の形態の摩擦攪拌接合用ツールを示す斜視図である。

[図23]図22に示す摩擦攪拌接合用ツールを用いて摩擦攪拌を行った後の、（a）インコネル（登録商標）600、（b）64チタン合金、（c）SUS304の状態を示す平面図である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、実施例等に基づいて、本発明の実施の形態について説明する。

本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金は、60原子%以上75原子%以下のMoと、1.7原子%以上6.7原子%以下のSiと、3.3原子%以上13.3原子%以下のBと、1.0原子%以上14.0原子%以下のTiと、1.0原子%以上14.0原子%以下のZrと、5.0原子%以上15.0原子%以下のCとを有している。

[0024] 本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金は、本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金の製造方法により好適に製造される。すなわち、本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金の製造方法は、まず、60原子%以上75原子%以下のMoと、1.7原子%以上6.7原子%以下のSiと、3.3原子%以上13.3原子%以下のBと、1.0原子%以上14.0原子%以下のTiと、1.0原子%以上14.0原子%以下のZrと、5.0原子%以上15.0原子%以下のCとを有する原料を溶解して鑄造する。その後、1500℃～1900℃で1時間～100時間の均質化熱処理を行う。これにより、本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金を製造することができる。

[0025] 本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金は、Mo-Si-B合金にTiCまたはZrCをそれぞれ単独で添加したものと比べて、優れた高温強度特性を有しており、優れた耐熱性および耐摩耗性を有している。また、Mo-Si-B合金と比べて、低密度で、室温破壊靱性が高い。また、鑄造法を利用して製造されるため、大型化することができる。

実施例 1

[0026] 本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金の製造方法により、本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金を製造した。まず、65原子%のMoと、5原子%のSiと、10原子%のBと、(10-x)原子%のTiと、x原子%のZrと、10原子%のCとを有する原料（ここで、x=0～10）を、アルゴン雰囲気中で、アーク溶解により溶解して水冷銅鑄型に鑄造した。鑄塊の大きさは、φ15mm、12gのもの（以下、「小型鑄塊」と呼ぶ

）およびφ50mm、90gのもの（以下、「大型鋳塊」と呼ぶ）の2種類とした。鋳造後、アルゴン雰囲気中で、1800℃で24時間の均質化熱処理を行った。

[0027] ここでは、まず、 $65\text{Mo}-5\text{Si}-10\text{B}-(10-x)\text{Ti}-x\text{Zr}-10\text{C}$ のMo-Si-B系合金（ $x=1, 2, 5, 7$ または8）のインゴットを製造した。なお、製造されたMo-Si-B系合金は、TiとZrとを合わせた組成比がCの組成比と等しく、TiCとZrCとの含有比が、 $x=1$ のとき9:1、 $x=2$ のとき8:2、 $x=5$ のとき5:5、 $x=7$ のとき3:7、 $x=8$ のとき2:8となっている。

[0028] TiC:ZrC=9:1~2:8（ $x=1, 2, 5, 7, 8$ ）のときの、小型鋳塊の鋳造後の合金（As-cast alloys）の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を図1および図2に、均質化熱処理後の合金（Heat-treated alloys）のSEM写真を図3および図4に示す。また、TiC:ZrC=9:1~2:8（ $x=1, 2, 5, 7, 8$ ）のときの、小型鋳塊の鋳造後のX線回折（XRD）パターンを図5に、均質化熱処理後のXRDパターンを図6に示す。

[0029] 鋳造後は、図1および図5に示すように、TiC:ZrC=9:1および8:2のとき、インゴットの上部で、 Mo_{ss} [Mo固溶体相] および（Ti, Zr, Mo）C [主にTiC] の2相の共晶、 Mo_5SiB_2 [以下、「 T_2 」とも記載する]、（Mo, Ti, Zr）₂C [主に Mo_2C] の4相が存在していることが確認された。また、インゴットの下部で、 Mo_{ss} 、 T_2 および（Ti, Zr, Mo）C [主にTiC] の3相の共晶、（Mo, Ti, Zr）₂C [主に Mo_2C] の4相が存在していることが確認された。

[0030] また、図2および図5に示すように、TiC:ZrC=5:5~2:8のとき、 Mo_{ss} [Mo固溶体相] および（Ti, Zr, Mo）C [主にZrC] の2相の共晶、 Mo_5SiB_2 [以下、「 T_2 」とも記載する]、（Mo, Ti, Zr）₂C [主に Mo_2C] の4相が存在していることが確認された。また、初晶が（Ti, Zr, Mo）C [主にZrC] であることも確認された。また、インゴットの上部と下部で、ミクロ組織に顕著な違いは観察されな

かった。 x が大きくなるに従って、 $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Mo})\text{C}$ の体積率が増加することが確認された。

[0031] 均質化熱処理後は、図3および図6に示すように、 $\text{TiC}:\text{ZrC}=9:1$ および $8:2$ のとき、 Mo_{ss} 、 Mo_5SiB_2 、 $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Mo})\text{C}$ [主に TiC]の3相から成ることが確認された。また、図4および図6に示すように、 $\text{TiC}:\text{ZrC}=5:5\sim 2:8$ のとき、 Mo_{ss} 、 Mo_5SiB_2 、 $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Mo})\text{C}$ [主に ZrC]、 $(\text{Mo}, \text{Ti}, \text{Zr})_2\text{C}$ [主に Mo_2C]の4相から成ることが確認された。また、 TiC/ZrC が大きくなるに従って、 $(\text{Mo}, \text{Ti}, \text{Zr})_2\text{C}$ の体積率が減少し、 $x\leq 2$ で、全く認められなくなった。

[0032] 均質化熱処理後の $\text{TiC}:\text{ZrC}=9:1\sim 2:8$ ($x=1, 2, 5, 7, 8$)の小型鋳塊の各試料について、 $(\text{Mo}, \text{Ti}, \text{Zr})_2\text{C}$ [以下、「 Mo_2C 」とも記載する]の共析分解を観察した。その結果を図7に示す。図7に示すように、 $\text{TiC}:\text{ZrC}=5:5$ のときは、熱処理後に $(\text{Mo}, \text{Ti}, \text{Zr})_2\text{C}$ の一部が分解しており、それよりも TiC/ZrC が大きいときは、熱処理後に $(\text{Mo}, \text{Ti}, \text{Zr})_2\text{C}$ が消失し、 TiC/ZrC が小さいときは、熱処理後も $(\text{Mo}, \text{Ti}, \text{Zr})_2\text{C}$ が存在していることが確認された。

[0033] 鋳造後および均質化熱処理後の $\text{TiC}:\text{ZrC}=9:1\sim 2:8$ ($x=1, 2, 5, 7, 8$)の小型鋳塊の各試料について、エネルギー分散型X線分光法 (SEM-EDX) により、 Mo_{ss} 、 Mo_5SiB_2 、 $(\text{Mo}, \text{Ti}, \text{Zr})_2\text{C}$ 、初晶 (primary) である $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Mo})\text{C}$ 、の各相の元素濃度を測定した。その測定結果を図8～図10に示す。なお、比較のため、図10中には、 $\text{TiC}:\text{ZrC}=10:0$ ($x=0$) および $0:10$ ($x=10$)のときの大型鋳塊の測定結果も示す。

[0034] 図8～図10に示すように、鋳造後および均質化熱処理後の各試料とも、 TiC/ZrC が小さくなるに従って、 Mo_{ss} 、 Mo_5SiB_2 、 $(\text{Mo}, \text{Ti}, \text{Zr})_2\text{C}$ 中の Ti の濃度が低下することが確認された。また、初晶 (pr

inary) の (Ti, Zr, Mo) C は、TiC/ZrC が大きいとき ($x=0$, 1, 2 のとき)、Ti および Mo の濃度が高く、TiC/ZrC が小さいとき ($x=5, 7, 8, 10$ のとき)、Zr の濃度が高いことが確認された。

[0035] なお、小型鋳塊と大型鋳塊では、鋳造後および均質化熱処理後ともに、大型鋳塊の方が Mo_{ss} の結晶が大きくなっているのが確認されたが、各相の元素濃度や X 線回折パターンには違いが認められなかった。 Mo_{ss} の結晶の大きさが異なる原因としては、冷却速度の違いが考えられ、冷却速度を制御することにより、同じ合金組成でも機械的性質を変えることができるものと考えられる。

実施例 2

[0036] 鋳造後および均質化熱処理後の TiC : ZrC = 5 : 5 ($x=5$) の大型鋳塊の各試料、65Mo-5Si-10B-5TiC-5ZrC について、2mm×2mm×4mm の大きさに切り出し、それぞれ 1300℃、1400℃、1500℃、1600℃ の真空中 ($>10^{-3}\text{Pa}$) で、 $2.1 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ の条件で、高温圧縮試験を行った。また、比較のため、Mo-Si-B 合金に、TiC および ZrC をそれぞれ単独で添加した 2 つの合金、65Mo-5Si-10B-10TiC ($x=0$) および 65Mo-5Si-10B-10ZrC ($x=10$) の大型鋳塊についても、同じ条件で高温圧縮試験を行った。

[0037] 各試料の試験結果を、図 11～図 14 に示す。また、図 13 中には、これまでに調べられている他の合金の結果も合わせて示す。また、図 14 には、温度条件が 1400℃ のときの結果を示し、図 14 (b) には、過去に本発明者等が開発した 2 つのモリブデン合金、38Mo-17Si-25Ti-10ZrC および 62.2Mo-6.7Si-13.3B-8.9ZrC の試験結果も示す。また、図 14 (b) に示す 3 つの試料について、高温圧縮試験後の状態を図 15 (a)～(c) に示す。

[0038] 図 11～図 13、図 14 (a) に示すように、鋳造後および均質化熱処理

後の各試料とも、TiCとZrCとを共添加した本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金は、TiCおよびZrCをそれぞれ単独で添加した合金と比べて、ピーク応力 (Peak Stress) および0.2%耐力 (0.2% Proof Stress) が大きく、高温強度が高い傾向があることが確認された。特に、温度条件が1400℃のときには、強度が1.3倍～2倍程度になっており、顕著に上昇していることが確認された。また、図13に示すように、他の合金と比べても、高温強度が高くなっていることが確認された。

[0039] また、図14 (b) に示すように、本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金は、他のモリブデン合金と比べても、高温強度が高いことが確認された。また、図14 (a) および (b) に示すように、本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金は、他の合金と比べて、弾性限度を超えた後の流動応力の低下が小さいことも確認された。また、図15に示すように、高温圧縮試験後、他のモリブデン合金の試料では、巨視的なき裂が明確に認められるのに対して、本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金の試料ではき裂が認められず、良好な破壊靱性が確認された。

[0040] 次に、均質化熱処理後のTiC:ZrC=9:1～1:9 (x=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9) の小型鋳塊の各試料についても、同じ条件で高温圧縮試験を行った。また、比較のため、Mo-Si-B合金に、TiCおよびZrCをそれぞれ単独で添加した2つの合金、65Mo-5Si-10B-10TiC (x=0) および65Mo-5Si-10B-10ZrC (x=10) の小型鋳塊についても、同じ条件で高温圧縮試験を行った。ただし、試験温度は、1400℃のみとした。

[0041] 各試料の試験結果を、同じ条件で実施した小型鋳塊の結果と合わせて、図16および図17に示す。図16および図17に示すように、TiC:ZrC=9:1～1:9 (x=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9) のとき、ピーク応力 (Peak Stress) は、TiC:ZrC=5:5 (x=5) で最大となることが確認された。また、0.2%耐力 (0.2% Proof Stress) は、TiC:ZrC=4:6 (x=6) で最大となることが確認された。また、T

$iC : ZrC = 5 : 5$ ($x = 5$) のとき、ピーク応力は、小型鋳塊の方が大型鋳塊よりも大きく、0.2%耐力は、小型鋳塊も大型鋳塊もほぼ同じ値であることが確認された。小型鋳塊と大型鋳塊のピーク応力の違いは、冷却速度の違いによるものと考えられる。

実施例 3

[0042] 鋳造後および均質化熱処理後の $TiC : ZrC = 9 : 1 \sim 1 : 9$ ($x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$) の小型鋳塊の各試料、ならびに、鋳造後および均質化熱処理後の $TiC : ZrC = 5 : 5$ ($x = 5$) の大型鋳塊の各試料について、室温でビッカース (Vickers) 硬さの測定を行った。測定時の荷重は、1 kgf とした。また、鋳造後および均質化熱処理後の $TiC : ZrC = 5 : 5$ ($x = 5$) の大型鋳塊の各試料について、4点曲げ試験および密度測定を行った。4点曲げ試験は、各試料を $1.5 \times 2 \times 25$ mm の大きさに成形し、シェブロンノッチ法で行った。また、クロスヘッドの移動速度は、 $0.3 \mu m/s$ とした。

[0043] 室温におけるビッカース硬さの測定結果を、図18に示す。なお、比較のため、Mo-Si-B合金に、 TiC および ZrC をそれぞれ単独で添加した、均質化熱処理後の2つの合金、 $65Mo-5Si-10B-10TiC$ ($x = 0$) および $65Mo-5Si-10B-10ZrC$ ($x = 10$) の小型鋳塊および大型鋳塊についての測定結果も示す。図18に示すように、熱処理により若干硬さが低下するものの、鋳造後ではHV850以上、均質化熱処理後でもHV800以上であり、非常に硬いことが確認された。また、鋳造後および均質化熱処理後ともに、小型鋳塊の方が大型鋳塊よりも硬いことが確認された。この硬さの違いは、冷却速度の違いによるものと考えられる。

[0044] 室温で得られた4点曲げ試験による荷重-変位曲線を図19に、電磁超音波共鳴法で求められたヤング率やポアソン比を表1に、これらのデータを使いIrwinの相似則に従って求められた室温破壊靱性値を図20に示す。また、密度の測定結果を、図21に示す。なお、比較のため、Mo-Si-

B合金に、TiCおよびZrCをそれぞれ単独で添加した、均質化熱処理後の2つの合金、65Mo-5Si-10B-10TiC (10TiC; x=0) および65Mo-5Si-10B-10ZrC (10ZrC; x=10) についての測定結果も示す。密度測定の10TiCの試料のみ小型鋳塊であり、他の比較試料は大型鋳塊である。

[0045] [表1]

	ヤング率 E / GPa	ポアソン比 ν	最大荷重 P_{max} / N	最大変位 δ_{max} / mm	荷重-変位曲線の面積, U / J
5TiC-5ZrC(鋳造材)	353.1	0.274	21.3±1.7	0.115±0.023	0.382±0.032
5TiC-5ZrC(熱処理材)	354.2	0.272	23.4±2.7	0.149±0.010	0.512±0.036
10TiC(熱処理材)	352.9	0.274			
10ZrC(熱処理材)	352.5	0.272	31.8±2.7	0.191±0.003	0.876±0.088

[0046] 図20に示すように、鋳造後および均質化熱処理後の各試料とも、TiCおよびZrCをそれぞれ単独で添加した合金と比べて、室温破壊靱性値がやや低下しているものの、十分に大きい室温破壊靱性値を有していることが確認された。また、図21に示すように、鋳造後および均質化熱処理後の各試料とも、TiCおよびZrCをそれぞれ単独で添加した合金とほぼ同じ密度であり、Mo-Si-B合金より低密度であることが確認された。

実施例 4

[0047] TiC : ZrC = 5 : 5 (x = 5) の本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金、65Mo-5Si-10B-5TiC-5ZrCに対し、放電加工と切削加工と研削加工とを組み合わせ加工し、図22に示す摩擦攪拌接合用ツールを作製した。図22に示すように、作製した摩擦攪拌接合用ツールは、ツール全体が本発明の実施の形態のMo-Si-B系合金で形成されている。図22に示す摩擦攪拌接合用ツールは、ピン部の先端の直径が約3.5 mm、ピン部の円形台座の直径が約15 mmである。

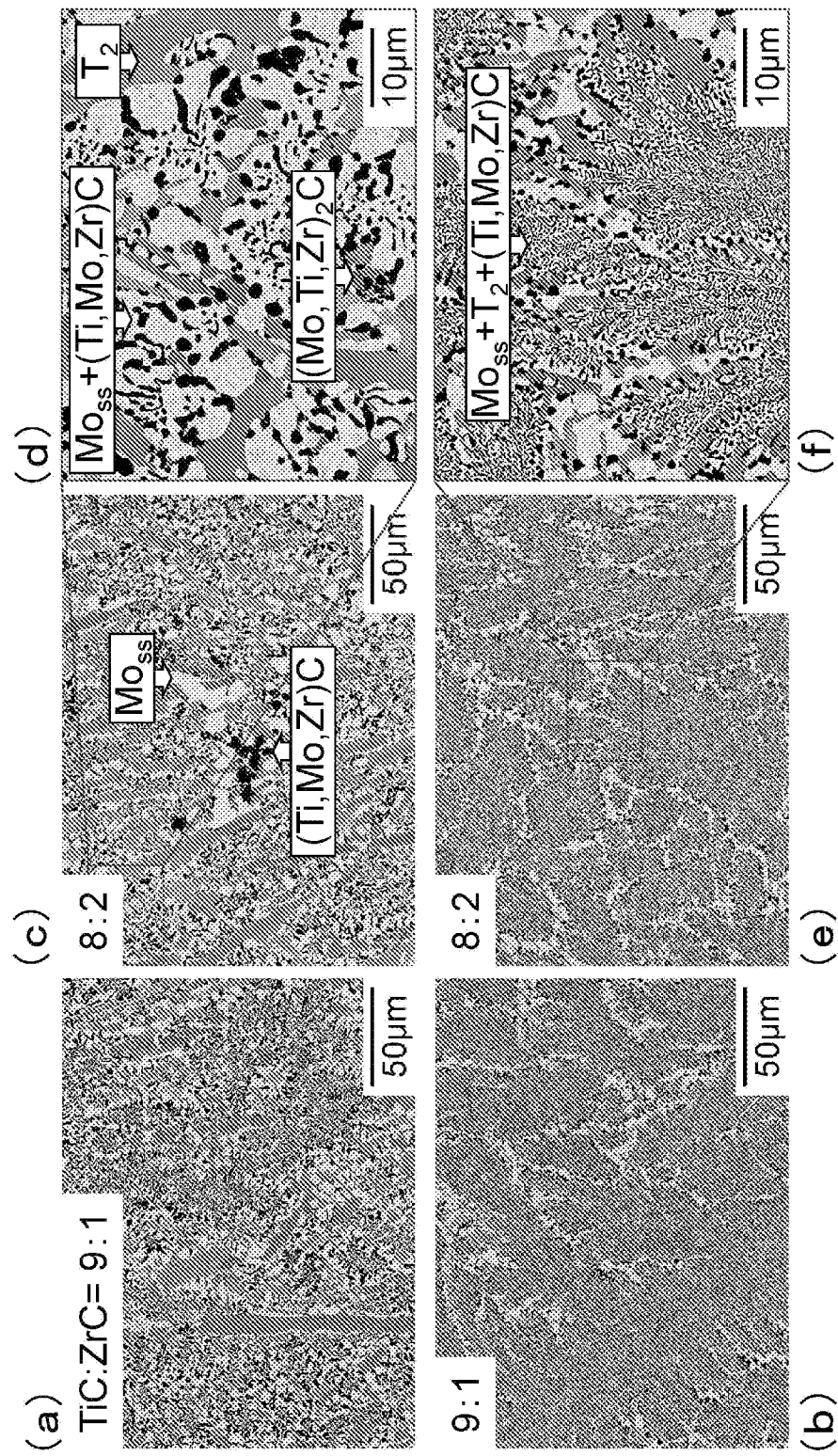
[0048] 図22に示す摩擦攪拌接合用ツールを用いて、インコネル (INCONEL; 登録商標) 600、64チタン合金 (Ti-6Al-4V) およびSUS304の摩擦攪拌を行った。摩擦攪拌後の各被加工材の状態を、図23 (

a) ~ (c) に示す。図 23 (a) ~ (c) に示すように、各被加工材に対して問題なく摩擦攪拌できており、摩擦攪拌接合可能であることが確認された。

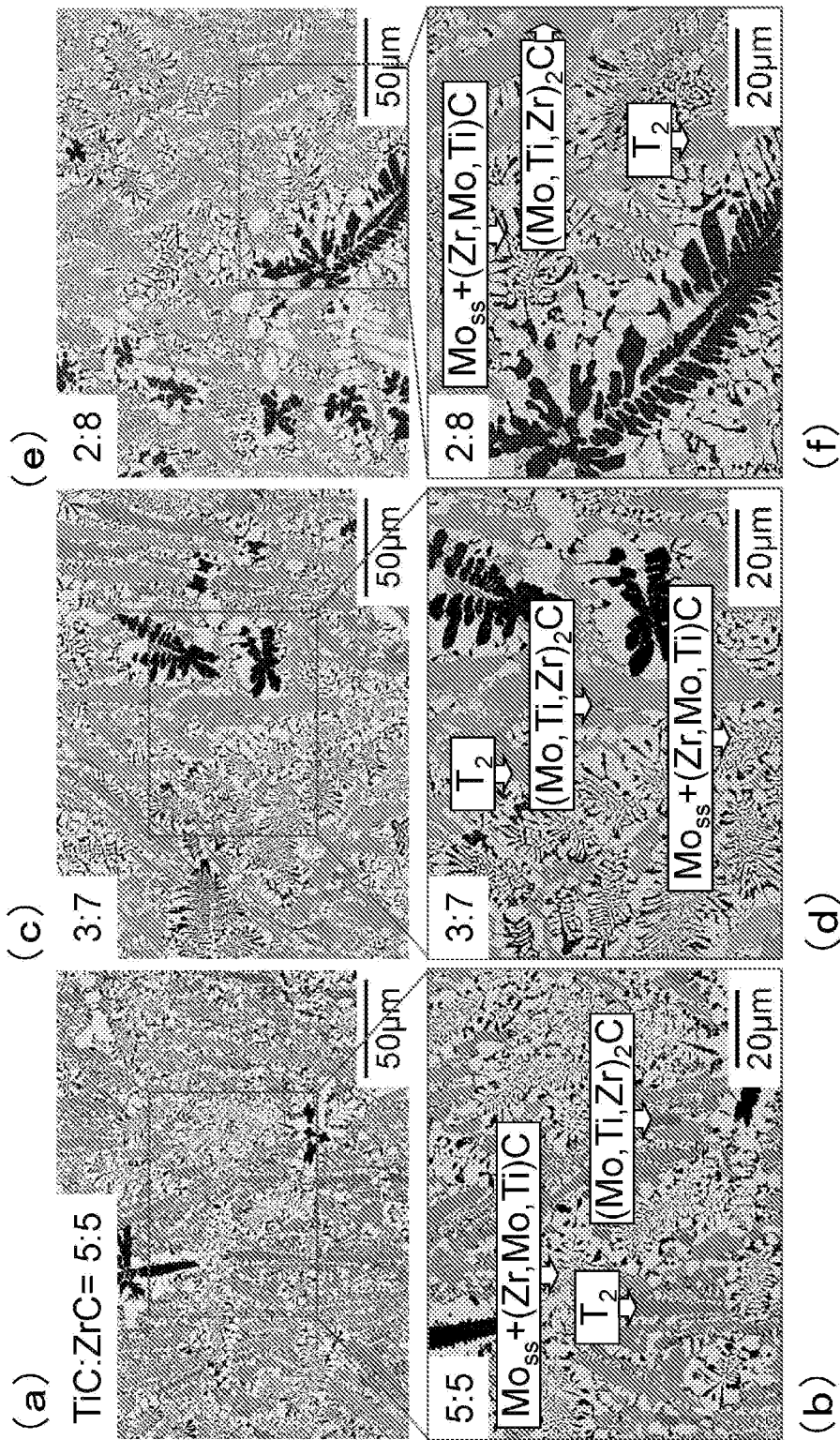
請求の範囲

- [請求項1] 60原子%以上75原子%以下のMoと、1.7原子%以上6.7原子%以下のSiと、3.3原子%以上13.3原子%以下のBと、1.0原子%以上14.0原子%以下のTiと、1.0原子%以上14.0原子%以下のZrと、5.0原子%以上15.0原子%以下のCとを有することを特徴とするMo-Si-B系合金。
- [請求項2] 前記Tiと前記Zrとを合わせた組成比が、5原子%以上15.0原子%以下であることを特徴とする請求項1記載のMo-Si-B系合金。
- [請求項3] TiCとZrCとの含有比が、9:1乃至1:9（原子比）であることを特徴とする請求項1または2記載のMo-Si-B系合金。
- [請求項4] Mo固溶体相、 Mo_5SiB_2 、 $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Mo})\text{C}$ 、 $(\text{Mo}, \text{Ti}, \text{Zr})_2\text{C}$ の4相から成ることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載のMo-Si-B系合金。
- [請求項5] 60原子%以上75原子%以下のMoと、1.7原子%以上6.7原子%以下のSiと、3.3原子%以上13.3原子%以下のBと、1.0原子%以上14.0原子%以下のTiと、1.0原子%以上14.0原子%以下のZrと、5.0原子%以上15.0原子%以下のCとを有する原料を溶解して鑄造した後、1500℃～1900℃で1時間～100時間の均質化熱処理を行うことを特徴とするMo-Si-B系合金の製造方法。
- [請求項6] 請求項1乃至4のいずれか1項に記載のMo-Si-B系合金から成ることを特徴とする摩擦攪拌接合用ツール。

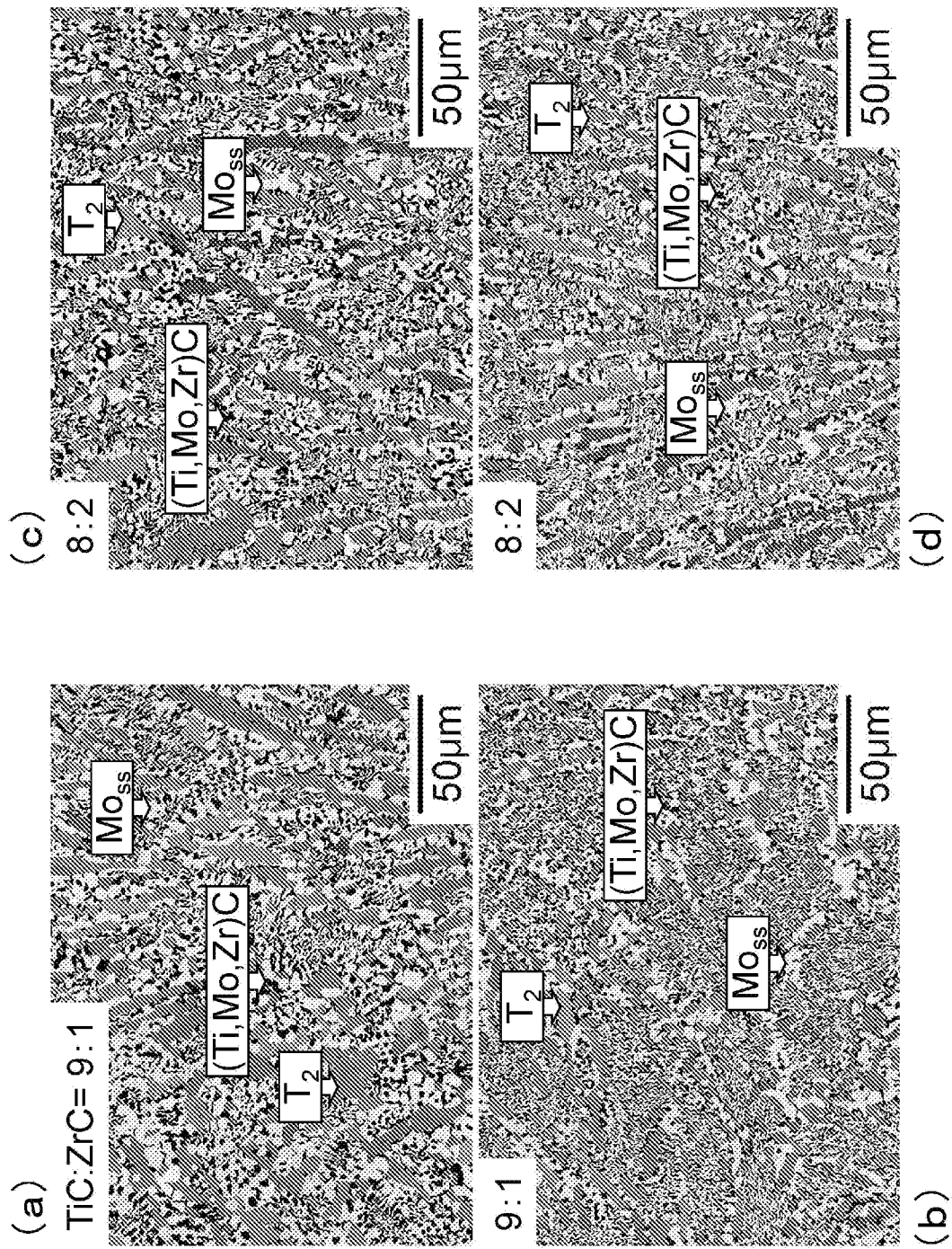
[図1]



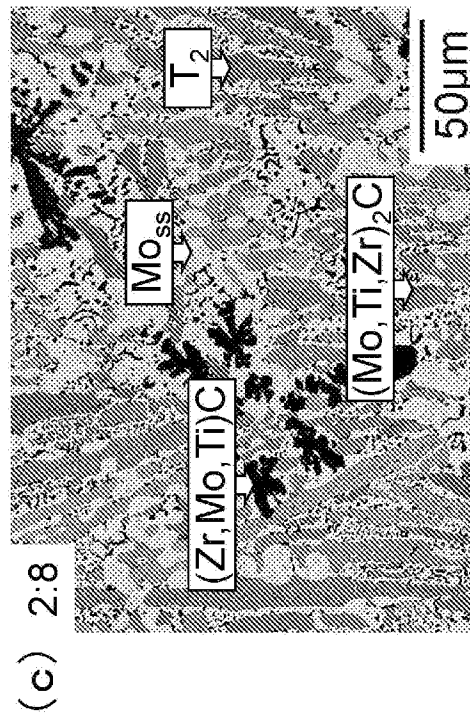
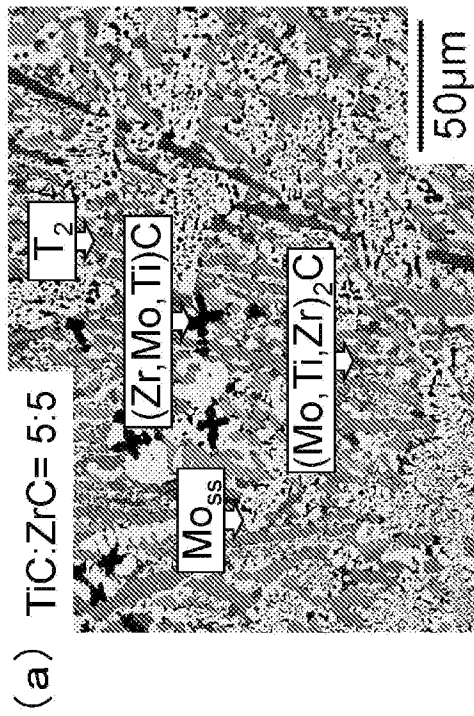
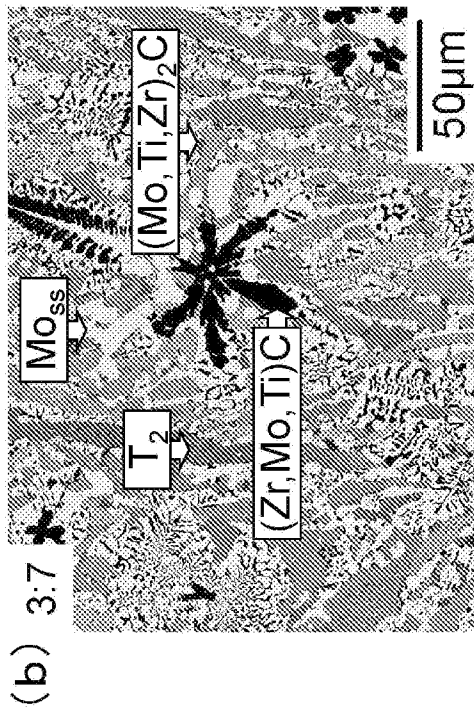
[図2]



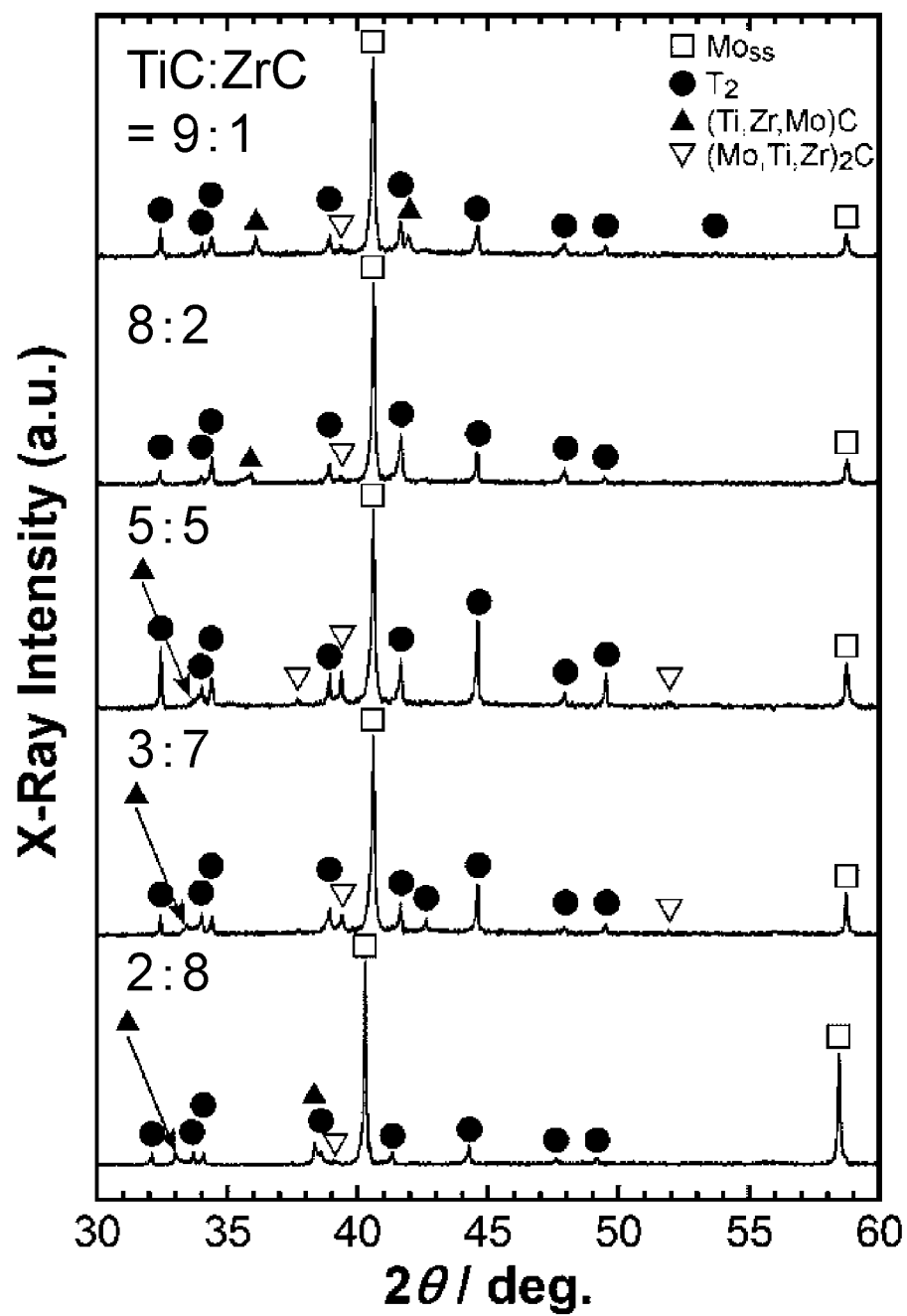
[図3]



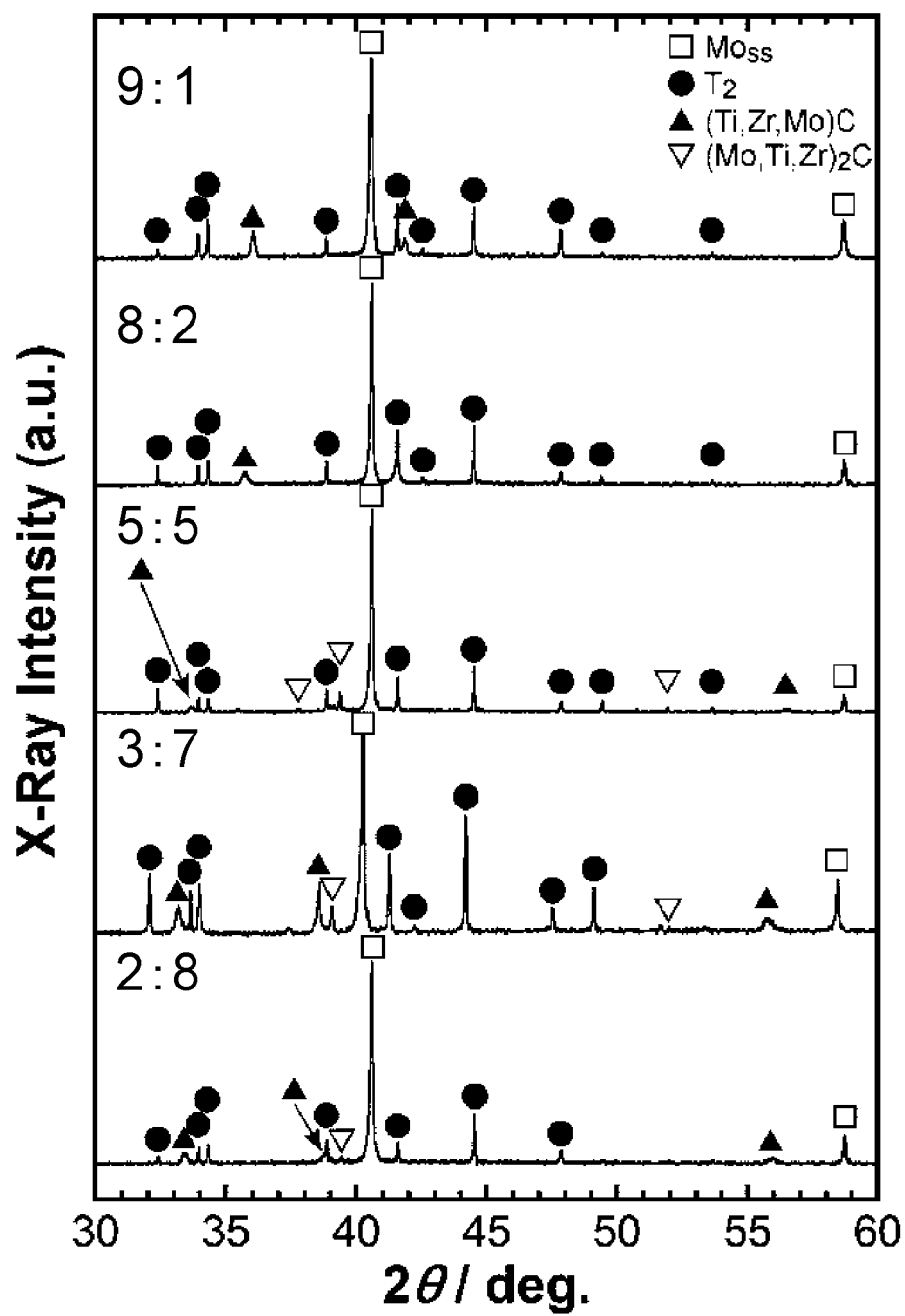
[図4]



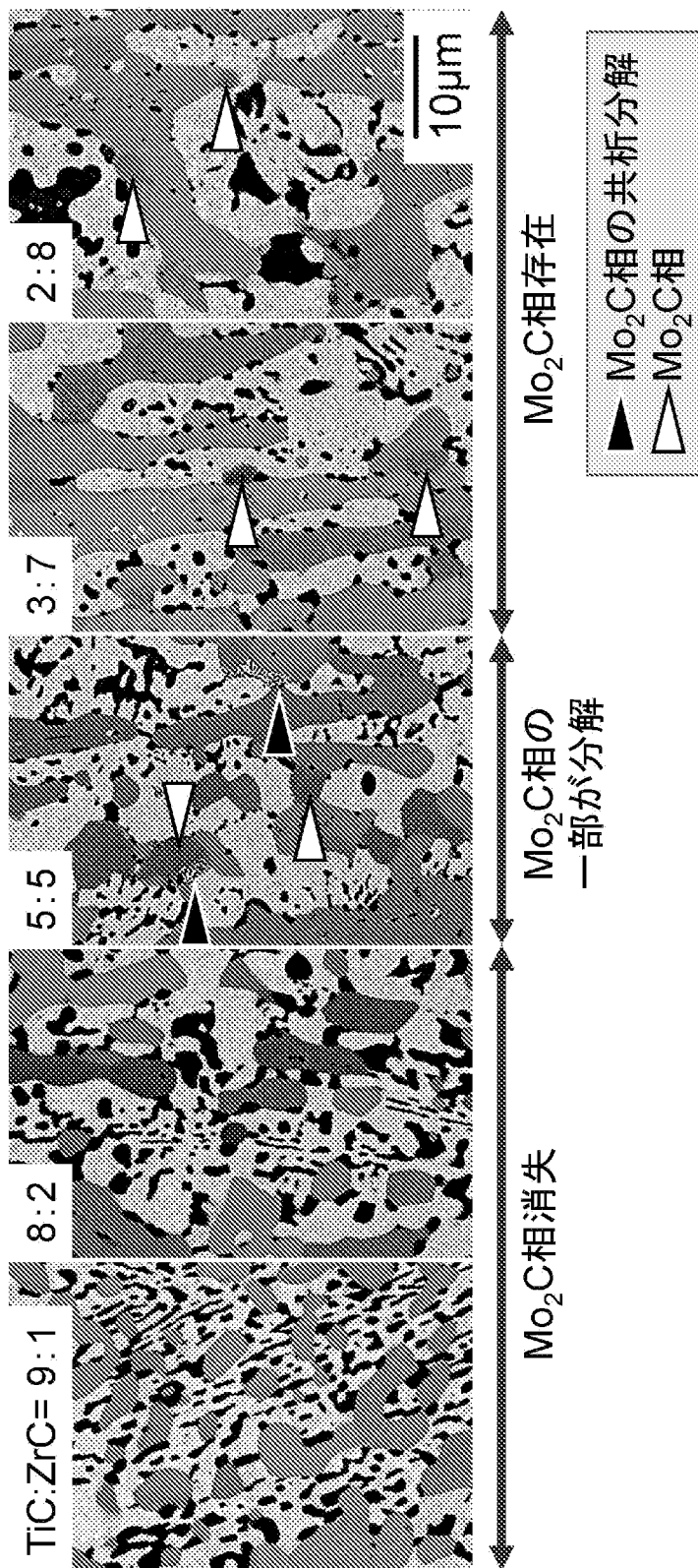
[図5]



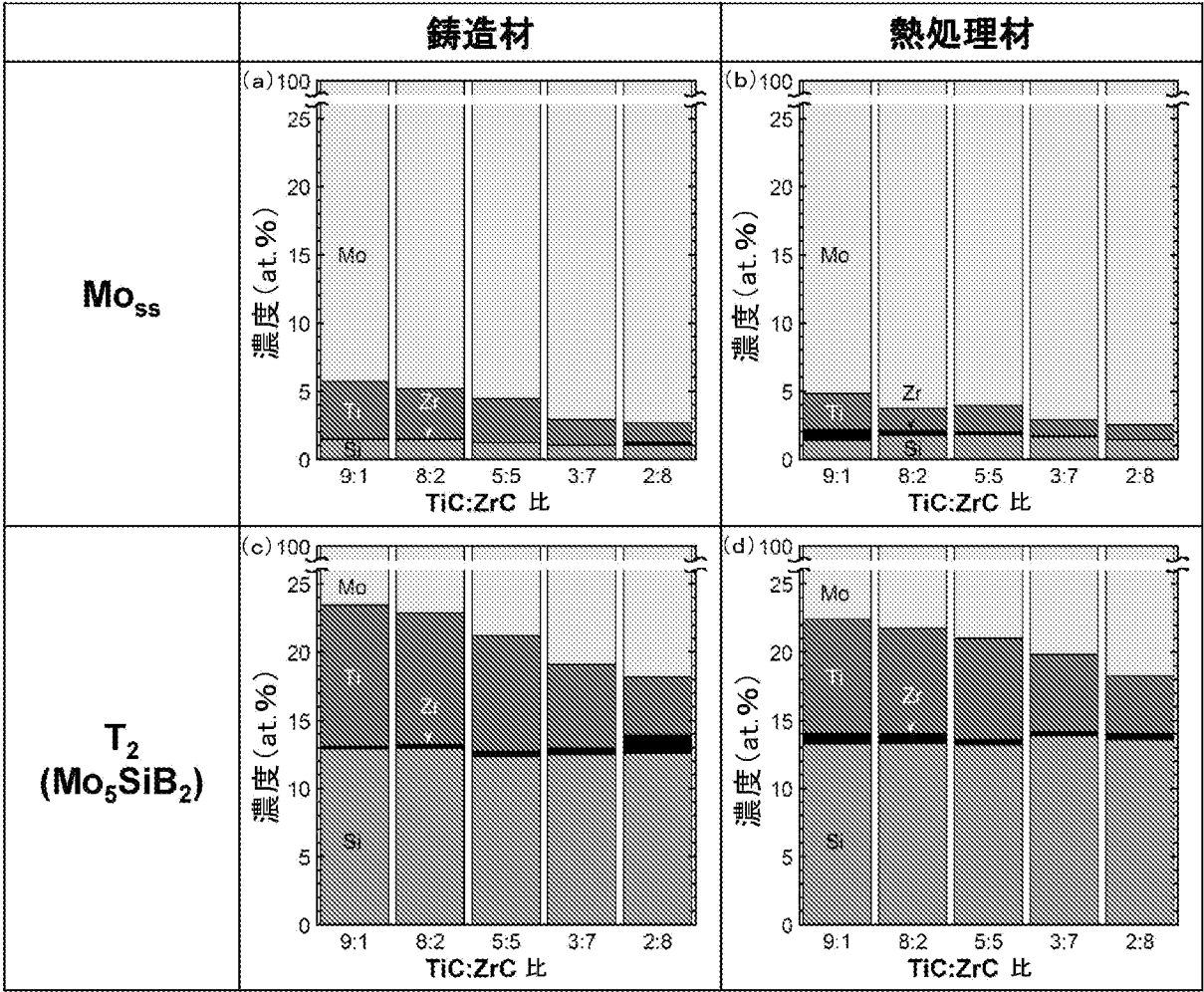
[図6]



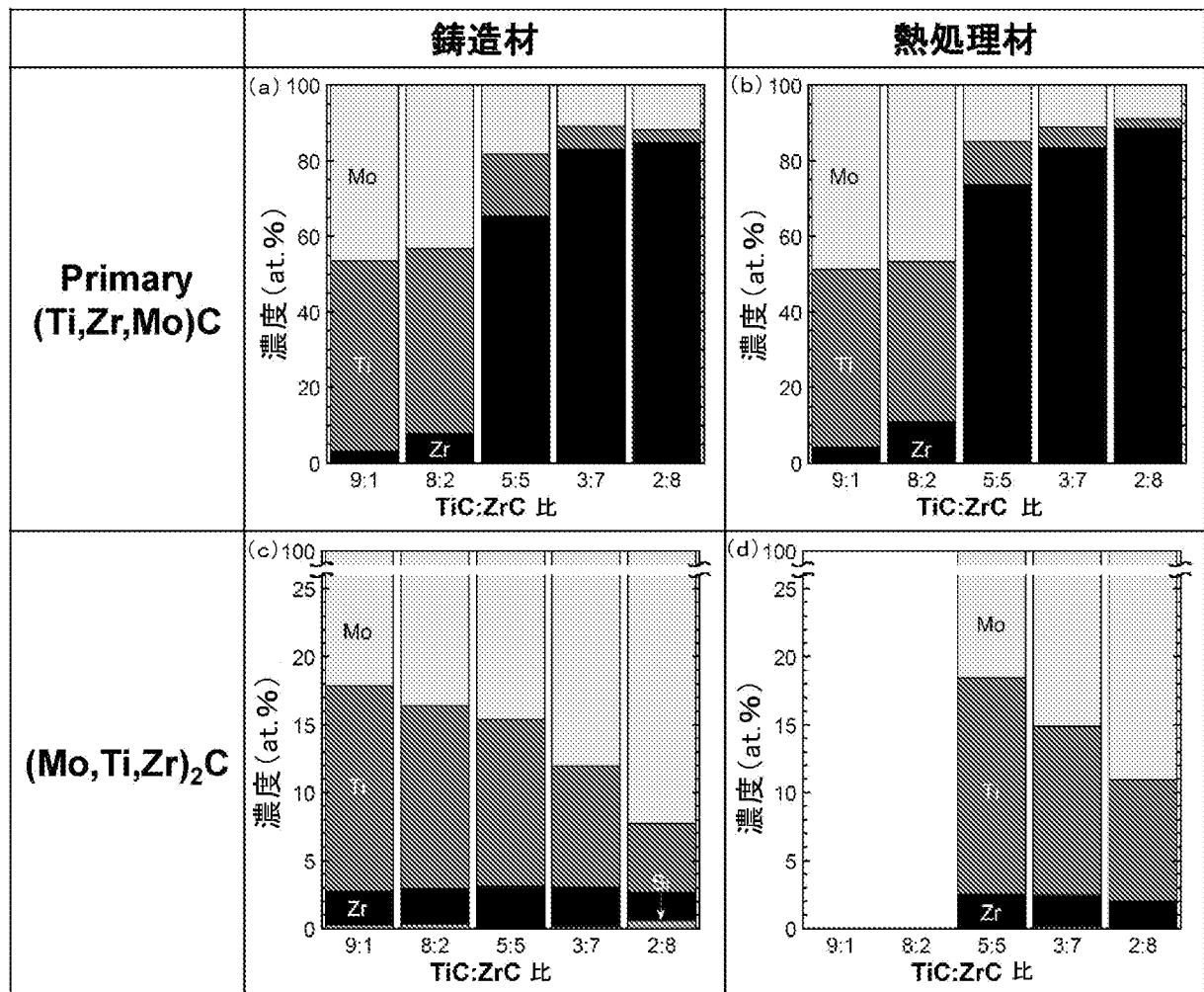
[図7]



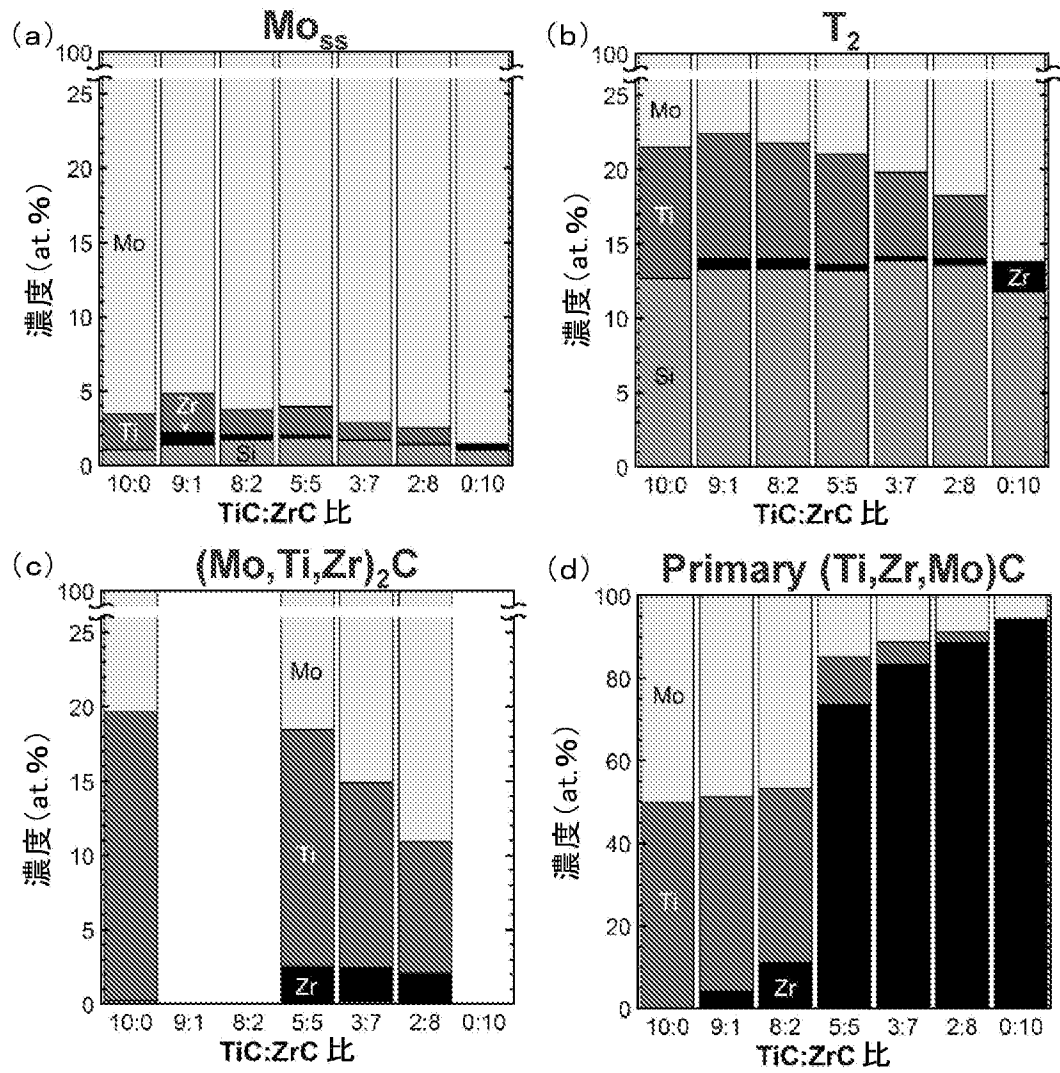
[図8]



[図9]

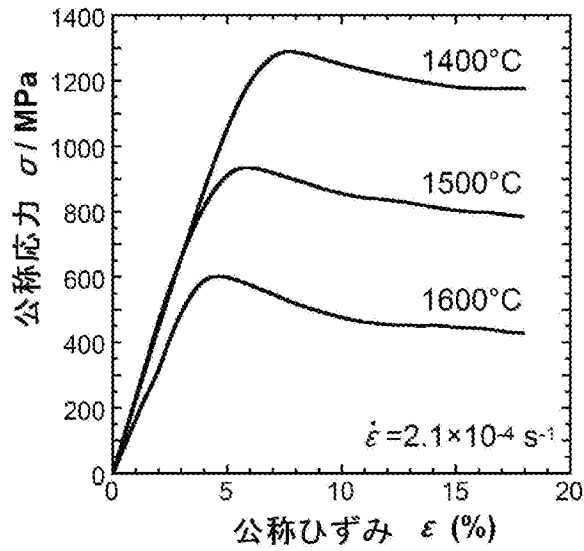


[図10]

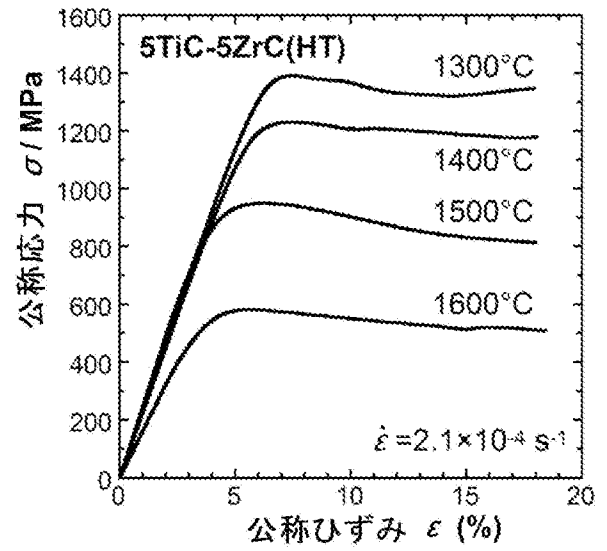


[図11]

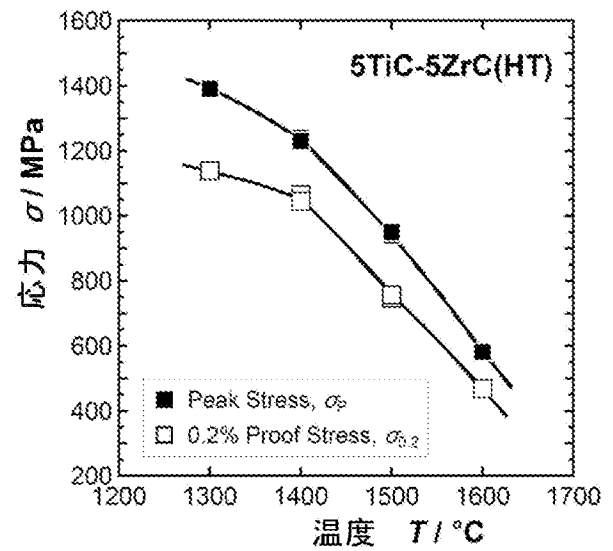
(a) Mo-5Si-10B-5TiC-5ZrC(鑄造材)



(b) Mo-5Si-10B-5TiC-5ZrC(熱処理材)

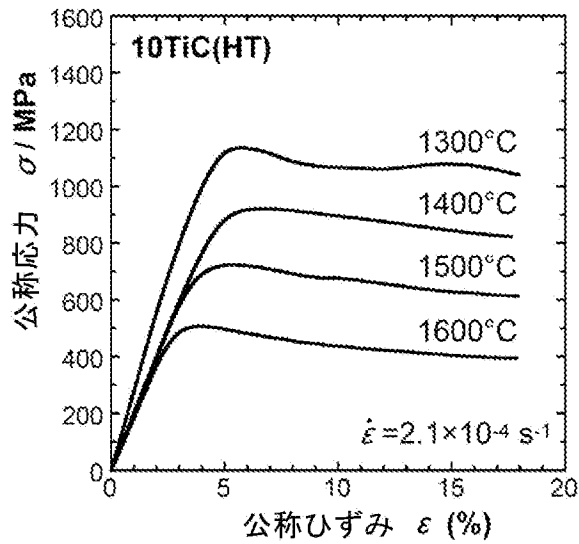


(c) Mo-5Si-10B-5TiC-5ZrC(熱処理材)

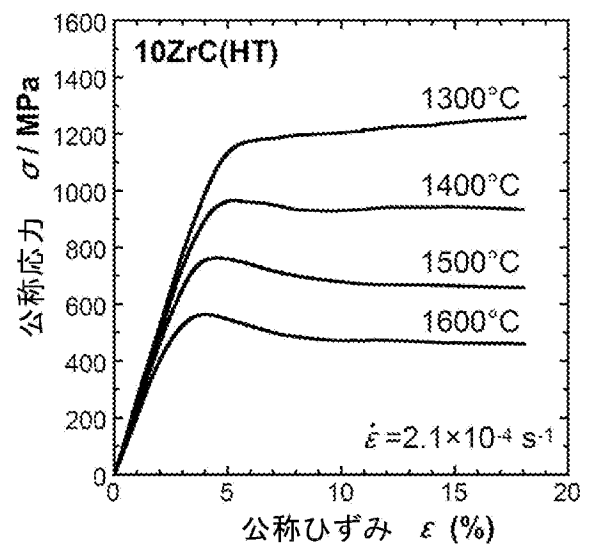


[図12]

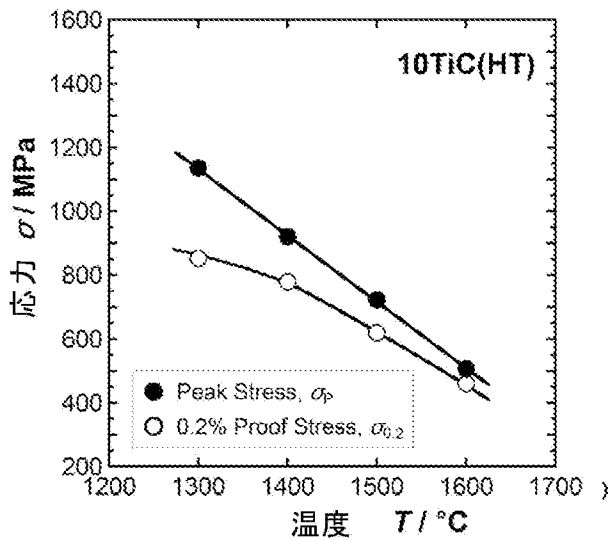
(a) Mo-5Si-10B-10TiC (熱処理材)



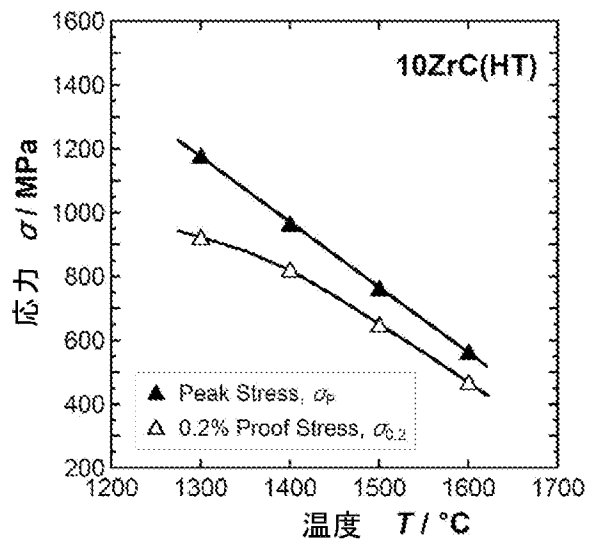
(c) Mo-5Si-10B-10ZrC(熱処理材)



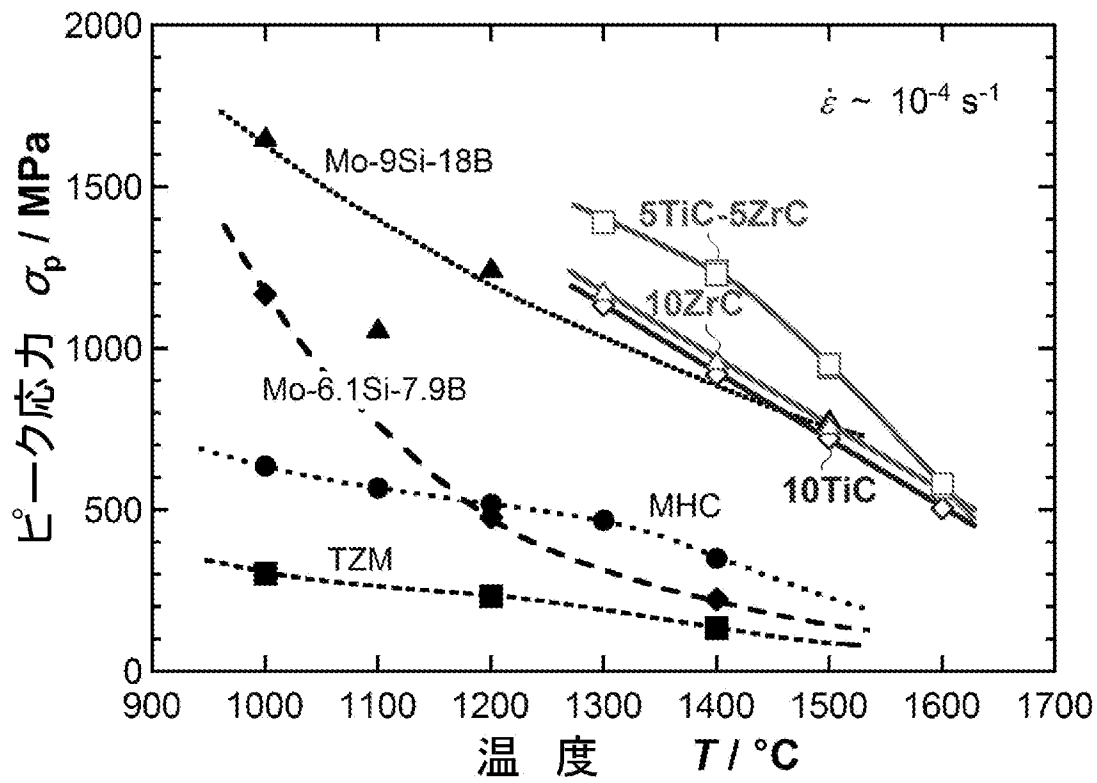
(b) Mo-5Si-10B-10TiC (熱処理材)



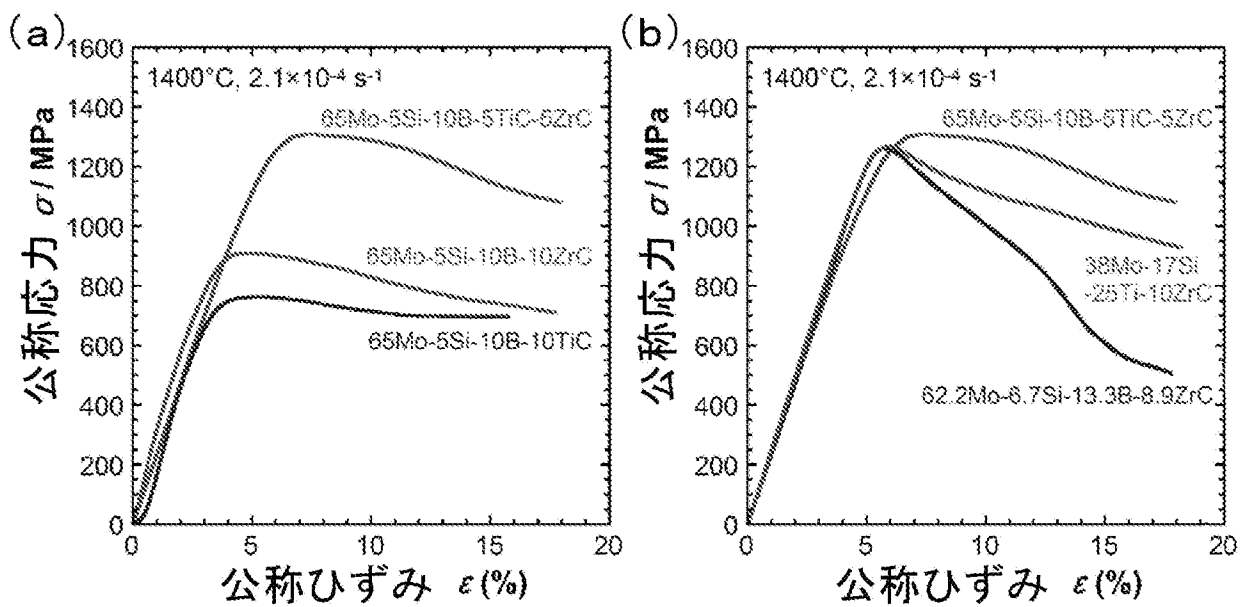
(d) Mo-5Si-10B-10ZrC(熱処理材)



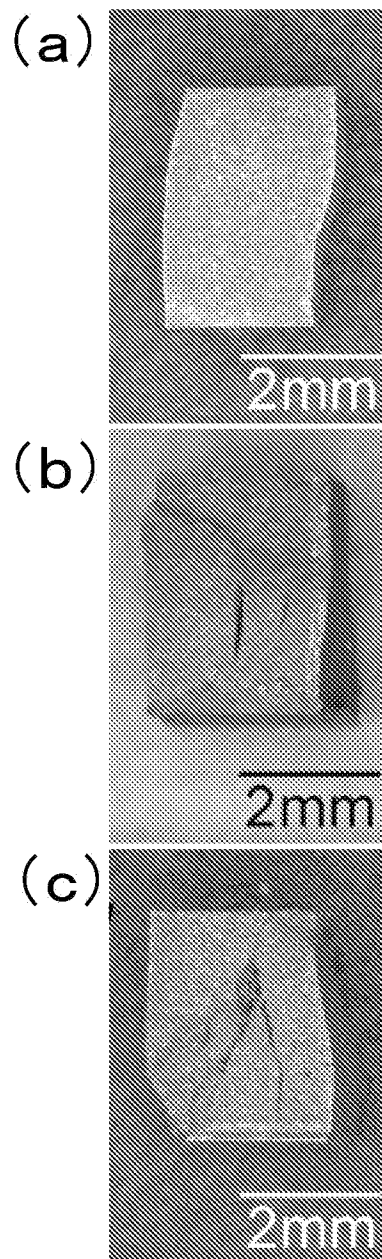
[図13]



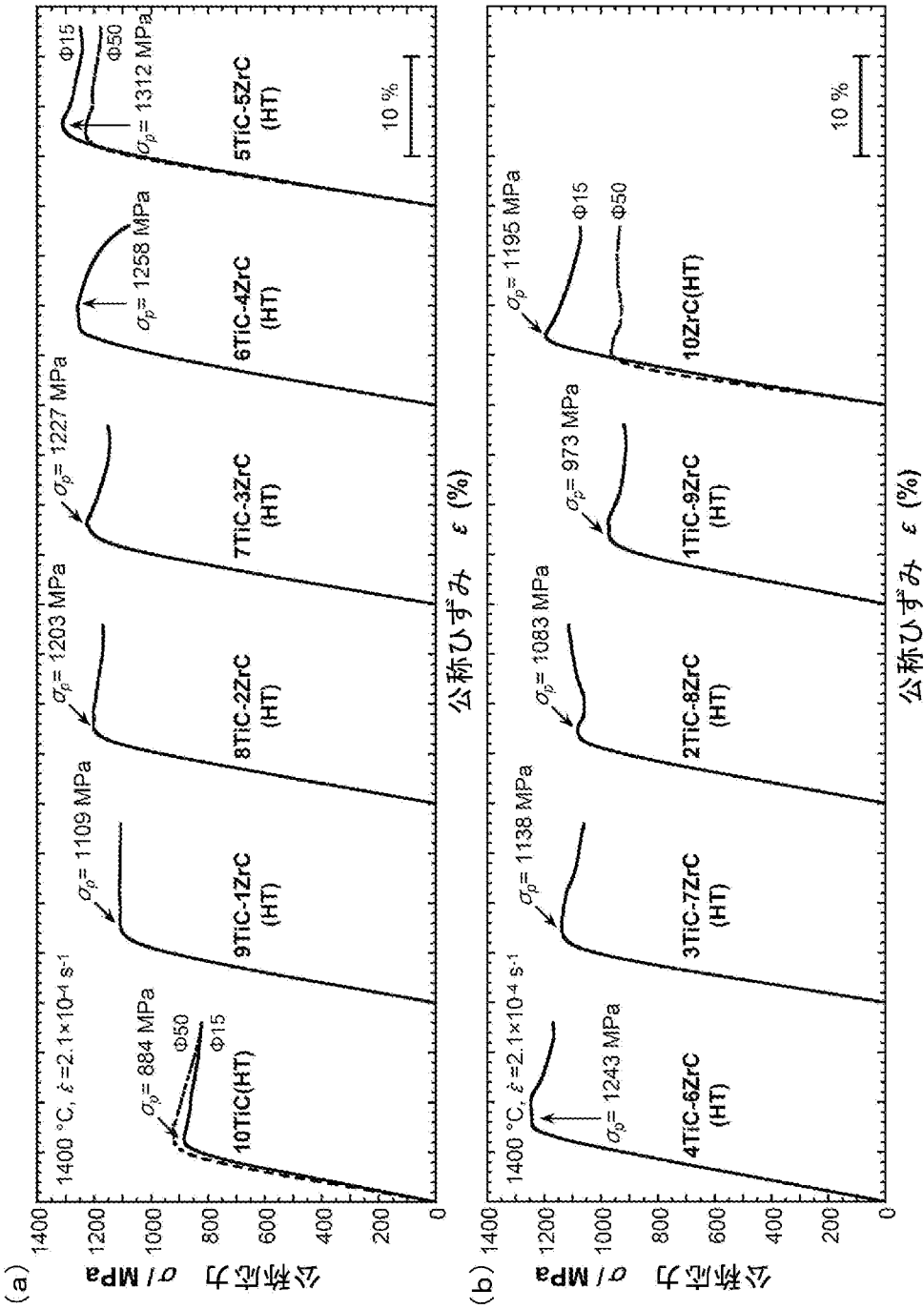
[図14]



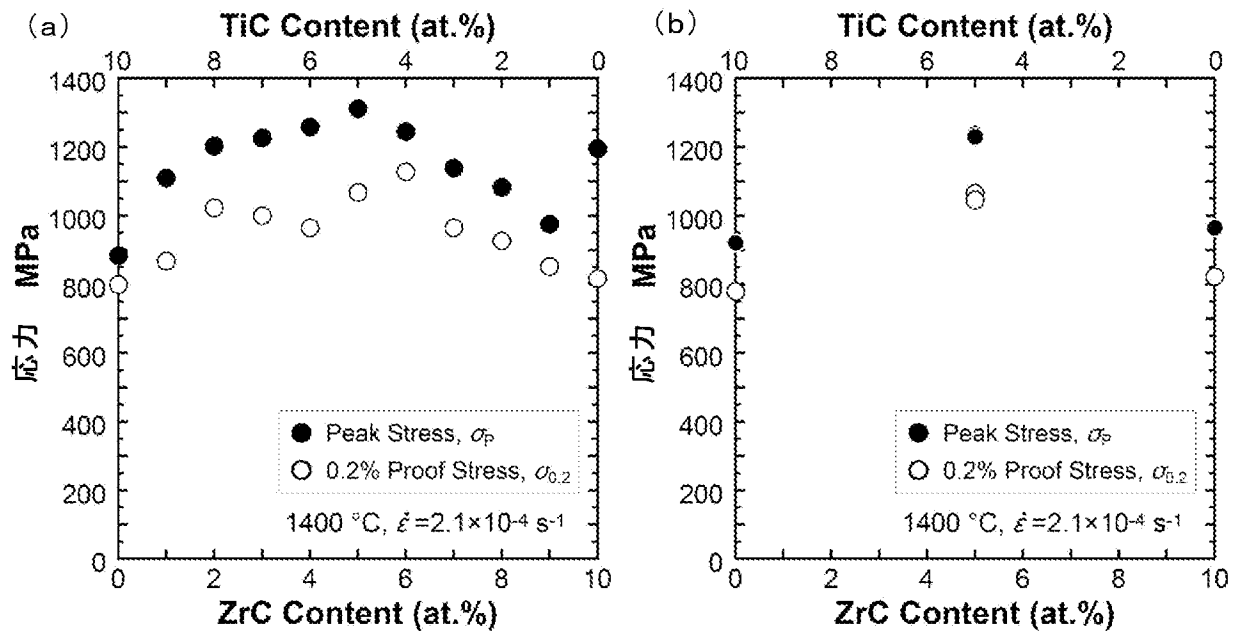
[図15]



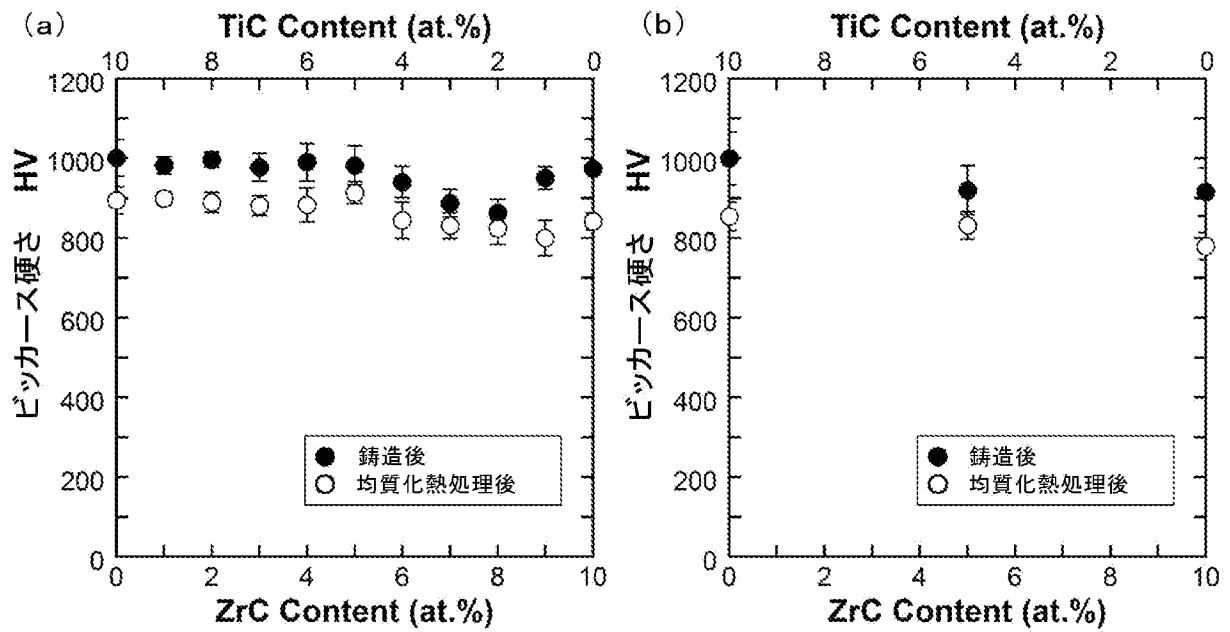
[図16]



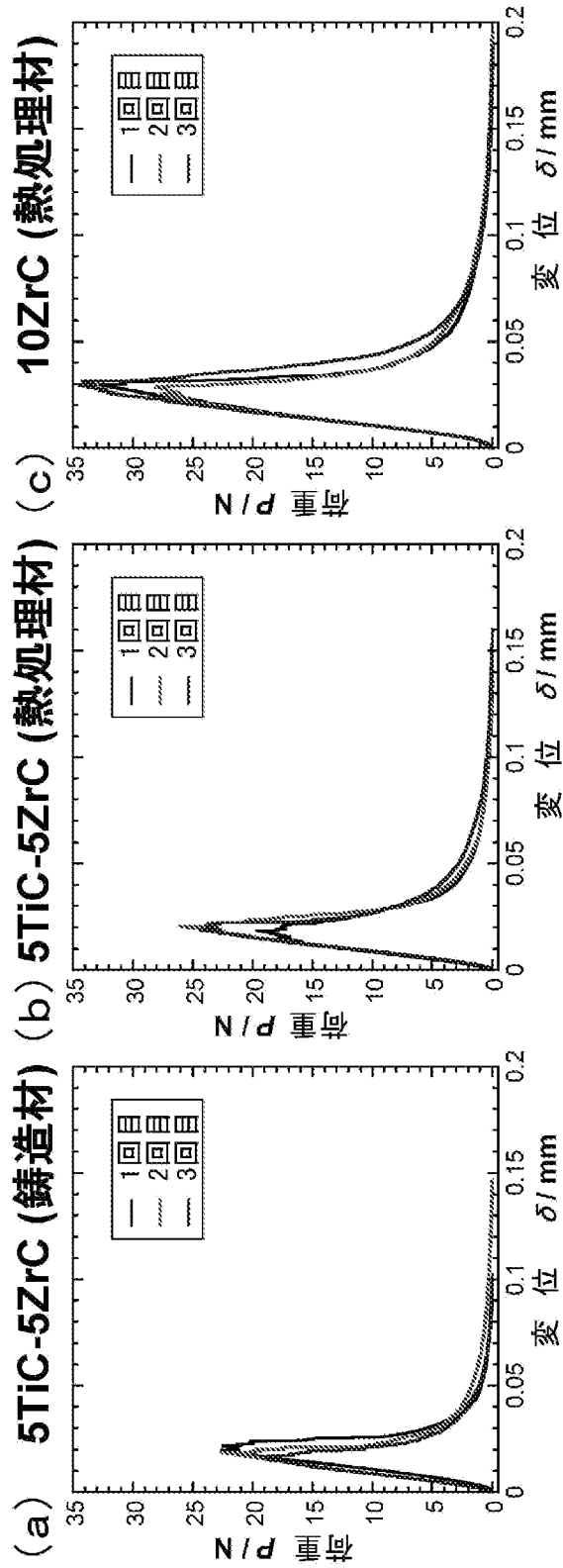
[図17]



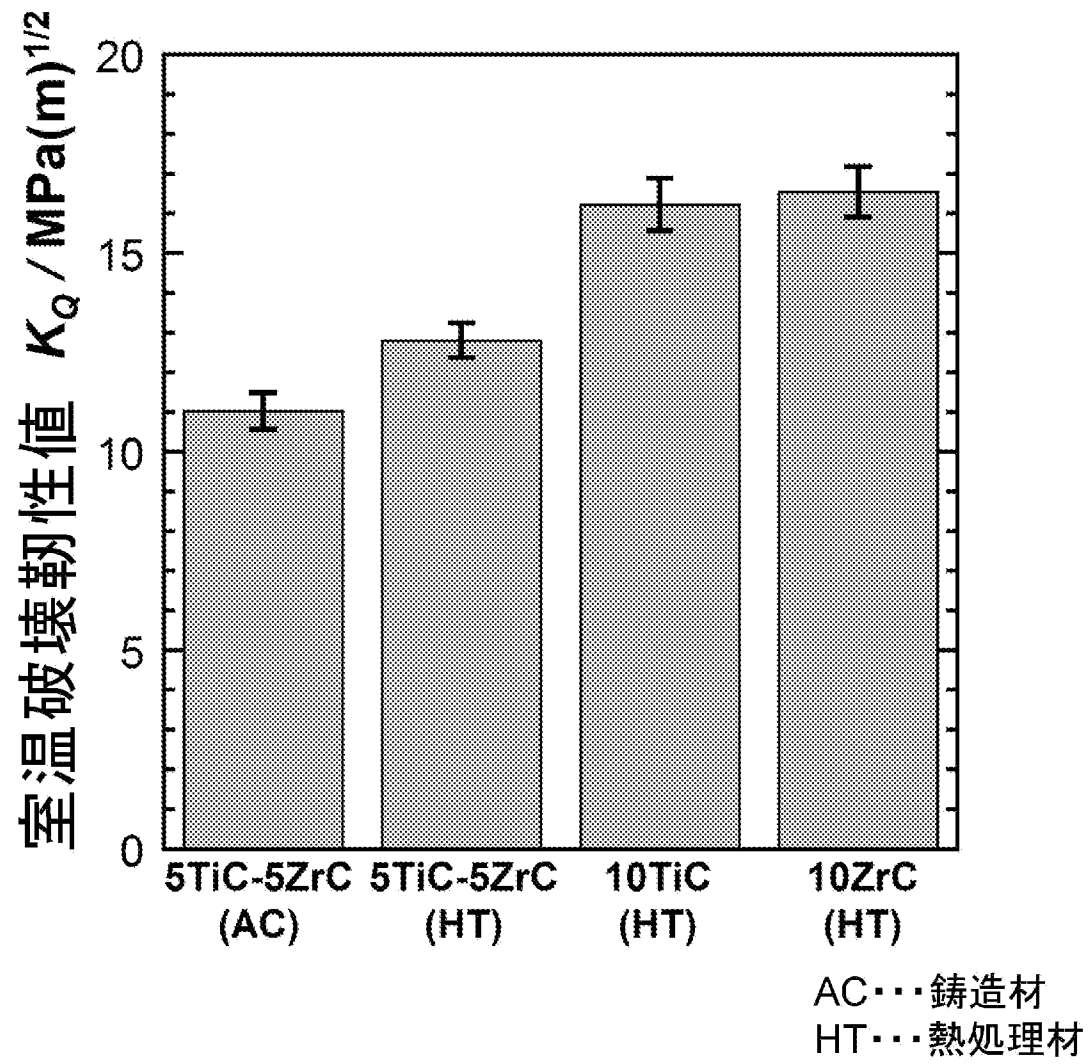
[図18]



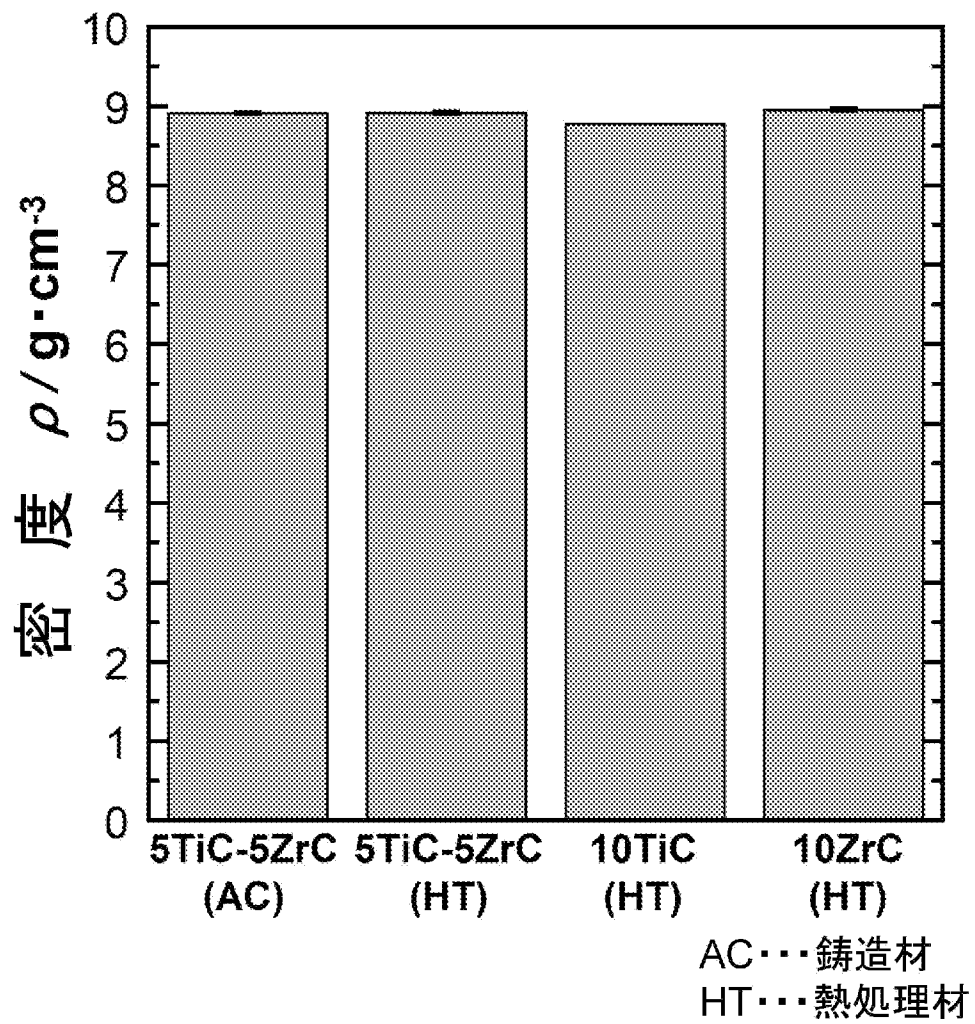
[図19]



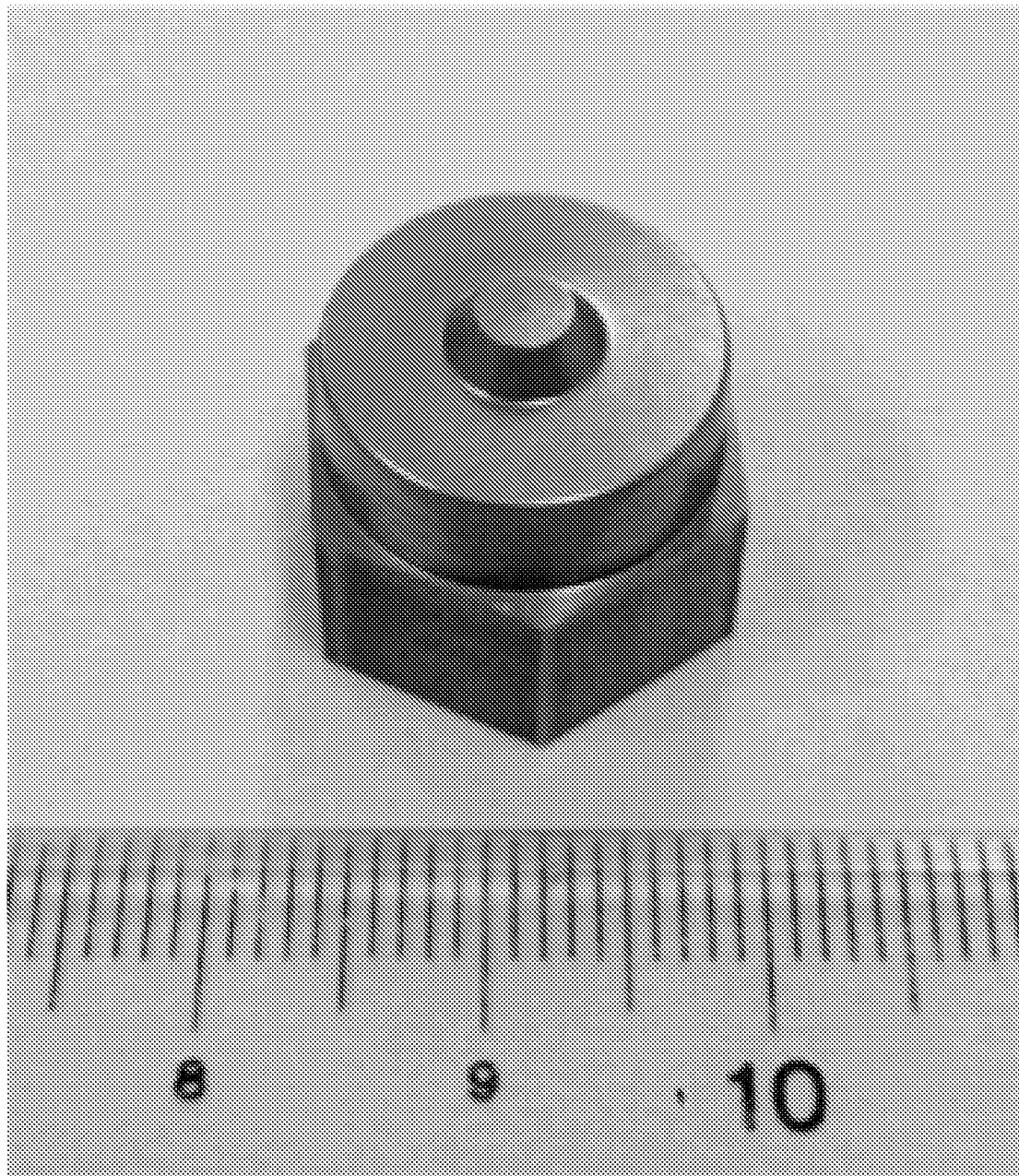
[図20]



[図21]

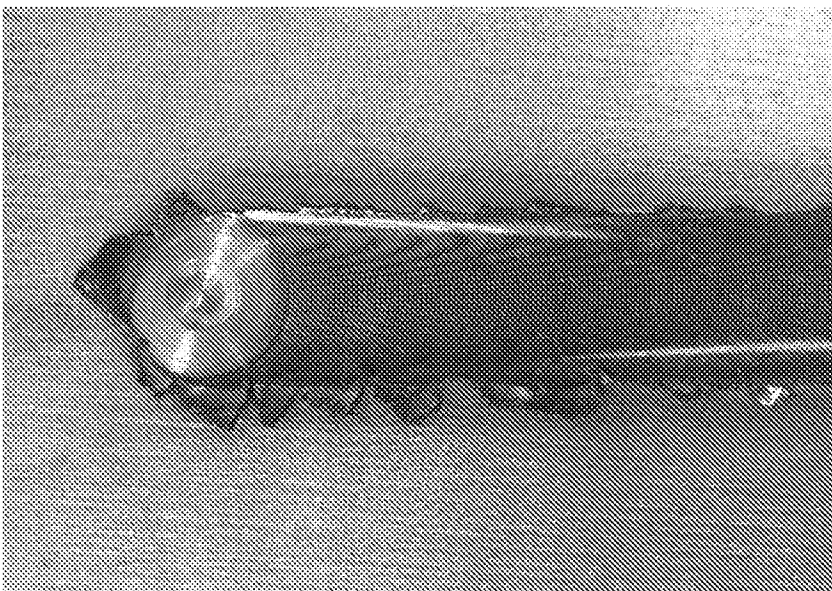


[図22]

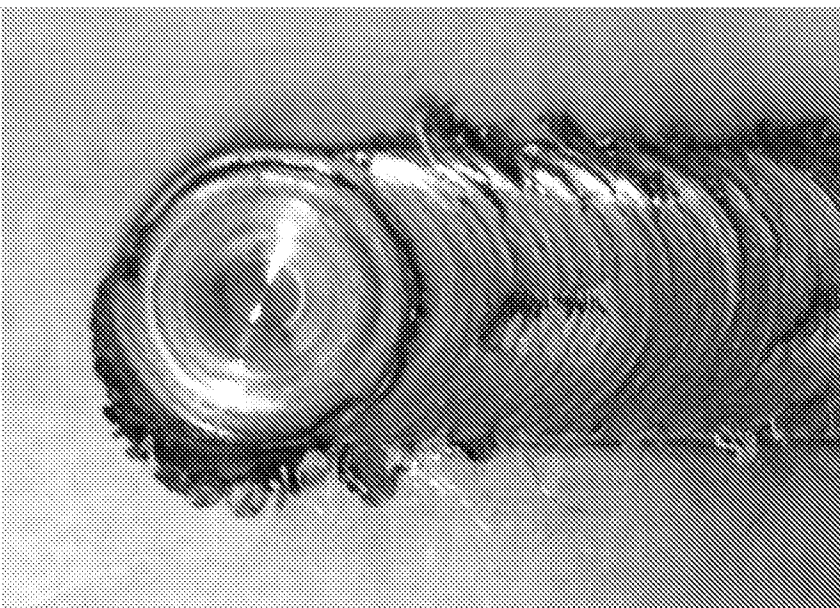


[図23]

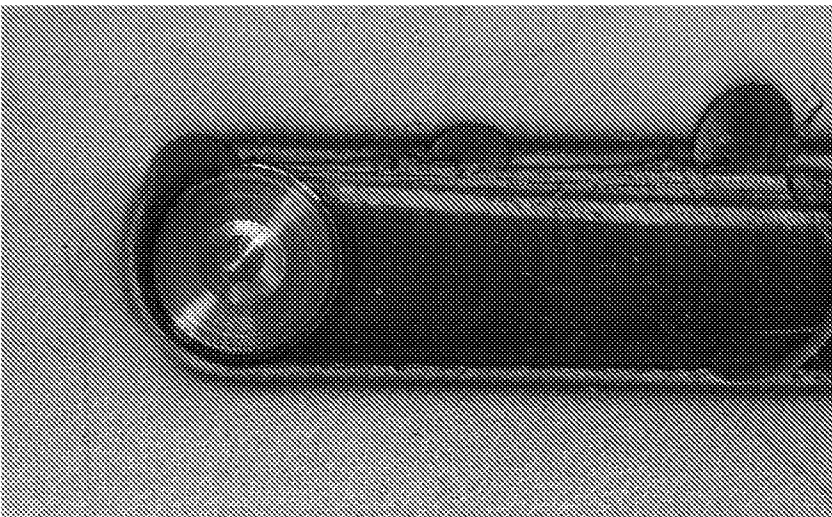
(a)



(b)



(c)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/011659

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C27/04(2006.01)i, B23K20/12(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, B23K20/12

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
A	WO 2014/112151 A1 (Tohoku University), 24 July 2014 (24.07.2014), (Family: none)	1-6
A	JP 2014-12883 A (Allied Material Corp.), 23 January 2014 (23.01.2014), & US 2014/0141281 A1 & US 2015/0056408 A1 & WO 2013/183329 A1 & EP 2860273 A1	1-6
A	WO 2013/89176 A1 (Allied Material Corp.), 20 June 2013 (20.06.2013), (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 May 2017 (23.05.17)

Date of mailing of the international search report
06 June 2017 (06.06.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

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, B23K20/12(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, B23K20/12

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
A	WO 2014/112151 A1（国立大学法人東北大学）2014.07.24,（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2014-12883 A（株式会社アライドマテリアル）2014.01.23, & US 2014/0141281 A1 & US 2015/0056408 A1 & WO 2013/183329 A1 & EP 2860273 A1	1-6
A	WO 2013/89176 A1（株式会社アライドマテリアル）2013.06.20,（ファミリーなし）	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

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

の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

23.05.2017

国際調査報告の発送日

06.06.2017

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）

坂巻 佳世

4 K

4426

電話番号 03-3581-1101 内線 3435