

明 細 書

発明の名称： T i A l 基合金製造方法および T i A l 基合金

技術分野

[0001] 本発明は、軽量耐熱合金である T i A l 基合金製造技術に関し、特にプリアロイ粉末を原料とせず実用品位を有する T i A l 基合金を製造する技術に関する。

背景技術

[0002] チタンアルミ基合金（T i A l 基合金）は、その高比強度と耐熱性から、航空機、自動車、また、エネルギー産業機器への応用が期待されている。例えば航空機エンジンにおいては低燃費化の切り札として低圧タービンブレードの一部に T i A l 基合金が既に採用されている。

現状の実用合金としては、米 G E 社が 1 9 9 0 年代に開発した 4 8 2 2 合金（T i - 4 8 A l - 2 C r - 2 N b a t %）が最もよく知られている。4 8 2 2 合金は第 2 世代合金（鑄造合金）と呼ばれている。

2 0 0 0 年代以降は、鍛造性と高温特性とに着目して、N b などの β -T i 相の安定化元素を増やして合金化した、第 3 世代合金が開発されている。著名なものとして、T N M 合金（T i - 4 3 . 5 A l - 4 N b - 1 M o - 0 . 1 B a t %）がある。

[0003] T i A l 基合金の製造方法は、溶解法と粉末法（元素粉末焼結法）の 2 つに大別できる。

溶解法では、T i A l 基合金は融点が高くかつ溶融時の反応性が高いため、通常のるつぼは使用できず、真空または不活性ガス中にて水冷銅るつぼを使う必要がある。そのため、特殊な方法となってしまう、合金がコスト高となりやすい問題点があった。

また、T i A l 基合金は鑄造性に難があり、実用化、製品化に際し、鑄造欠陥対策として追加の H I P 処理を必要とするなど、歩留まりや品質保証面でコスト高となる問題点もあった。

[0004] 粉末法についても多数の研究報告がある。

大半は、まず、溶解法によりプリアロイを作成し、これを種々の方法にてアトマイズしたもの、粉末化したものをさらに焼結によってバルクの形とする、という方法である。これによれば、品質の安定化は可能であるが、長いリードタイムを必要とし、コスト高になってしまう点は、溶解法と変わらない。

[0005] 一方、プリアロイ粉末を使わず、元素粉末を原料とする製造法も古くから研究されているが、元素粉末を原料にした場合は、実用品位のTiAl基合金が得られない。これは、

(1) 焼結サイクルにおける加熱途中のAl溶融時の流動化がもたらす、焼結型からの融液漏れとマクロ偏析の問題、

(2) Ti粉末粒の周囲にAlが浸透する際、Ti粒表面にAlリッチ相が準安定相として残りやすいという問題(TiAlより $TiAl_3$ 、 Ti_2Al_5 など高Al側化合物の標準生成エネルギーが低位の傾向があることに由来する)、

(3) 細粒化に伴って元素粉末に不可避免的に入る酸素Oが増え、製品の機械的特性に悪影響を与える問題、

(4) 高温域における加圧不足や原料粒度に由来する、空孔状欠陥を生じやすいという問題、

などがあるためである。

すなわち、プリアロイ粉末を使わず、原料粉末を用いて実用品位のTiAl基合金をエルにはいまだ多くの課題がある。

[0006] また、近年、複雑形状部品を3次元的に積層する、粉末積層造形装置による成形技術も発達してきている。しかしながらTiAl基合金による部品を成形する場合には、プリアロイ粉末の使用が一般的であり、上記の通り、本質的に高コストから逃れられないという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特願2019-051005

特許文献2：特願2019-211349

特許文献3：特願2022-038867

非特許文献

[0008] 非特許文献1：Musi, M., Clemens, H. et al.; Microstructure, Plasticity, and Ductility of a TiAl Alloy Densified by Spark Plasma Sintering. Metals2022, 12, 1915, 1-22.

非特許文献2：Behrens, B., et al.; Influence of Dwell Time and Pressure on SPS Process with Titanium Aluminides. Metals2022, 12, 83, 1-14

非特許文献3：Jeje, S. O. et al.; Spark plasma sintering of Ti-48Al in intermetallic using elemental powder. International Journal of Advanced Manufacturing Technology (2019) 103:3025-3032

非特許文献4：Wenbin, F. et al.; Microstructure and properties of a TiAl alloy prepared by mechanical milling and subsequent reactive sintering. Materials Science and Engineering:A (2005) 403, Issues 1-2, 186-190

非特許文献5：Voisin T., Monchoux JP., Couret A. (2019). Near-Net Shaping of Titanium-Aluminum Jet Engine Turbine Blades by SPS. In: Cavaliere P. (eds) Spark Plasma Sintering of Materials. Springer, Cham.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は上記に鑑みてなされたものであって、プリアロイ粉末を原料とせず実用品位を有するTiAl基合金、すなわち、偏析を抑制して組織を微細にし、室温延性と高温強度の高いTiAl基合金を安価に製造する技術を提供することを目的とする。

また積層造形を用いて、ネットシェイプないしニアネットシェイプのTiAl基合金製品を製造する技術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

[0010] 請求項1に記載のTiAl基合金製造方法は、Ti粉末とAl粉末を主原料とした混合原料粉末を真空焼結してTiAl基合金を製造する方法であって、550℃から750℃の間の所定の温度域において、毎分10℃以下の昇温速度にて昇温させることにより、または、段階的に昇温しつつ等温保持時間を設けることにより、焼結体内部の任意の0.5mm×0.5mm断面におけるAlの存在比が、前記混合原料粉末におけるAl分率の±3at%以内となっている合金を得ることを特徴とする。

[0011] 請求項1にかかる発明によれば、いわゆるマクロ偏析がないもしくは実用上問題とならないレベルに低減されたTiAl基合金を得ることができる。

すなわち、TiAl基合金として室温における延性が高く、高温高強度なTiAl基合金を製造することができる。

[0012] 粉末法において第一に解決すべき課題は、加熱途中のAl溶融時の流動化がもたらすマクロ偏析問題である。

本発明者らは鋭意研究を行ない、焼結の際の昇温途中の550℃から750℃の間の所定の温度域において、毎分10℃以下の昇温速度にて昇温させることにより、または段階的に昇温しつつ等温保持時間を設けることにより、マクロ偏析をなくすことができることを発見して本発明に想到した。

Al溶融と同時に起こるTiとの反応は、TiAl₃の生成までは比較的短時間で完了し、生成したTiAl₃は強固かつ高温まで安定である。したがって、原料粉末のAlを一度に溶融させることなく、一定の時間をかけて溶融させれば、個々のTi粒はAl粒の溶融液相と接触し、微細かつ強固なTiAl₃のネットワークを形成していく。すなわち、緩やかなAl溶融はTi粉末の沈殿や流動を起こしにくく、TiAl₃の生成反応を完了させ得る。

大きなサイズの焼結体を製造する場合においてもこの手法を採用することにより、焼結体内部の任意の0.5mm×0.5mm断面におけるAlの存在比が、混合原料粉末におけるAl分率の±3at%以内となっている合金を得られる。

[0013] ここで、マクロ偏析とは、エッチング面において肉眼で認められる程度のサイズを有する組成変動をいう。

マクロ偏析を定量的に評価するには、対象とする面において、結晶粒組織の相の違いに伴う組成変動を拾いにくい程度に大きく、かつ、偏析が平均化により判別不可とならない程度には小さく設定する必要がある。これは、ミクロ組織によるおおよその結晶粒径（ $\approx 0.05\text{ mm}$ 角）15個分程度、即ち約 0.15 mm 角以上の面積であって、偏析を平均化しにくい面積（ $\approx 3\text{ mm}$ 角）以下とするのが妥当と考えられる。本願では、 $0.5\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ 断面を採用する。なお、適宜、 $0.3\text{ mm} \times 0.3\text{ mm}$ 、さらには、 $0.15\text{ mm} \times 0.15\text{ mm}$ を採用することもできる。仕様の態様により、 $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ としてもよい。

マクロ偏析の測定方法としてはEDX（エネルギー分散型蛍光X線分析）、EPMA（電子プローブ微小分析）などによる面分析を挙げることができる。

なお、焼結体内部とは表層を含まないことを意味する。表層は、型等の影響を受けている場合があるからである。

[0014] Ti-Al基合金におけるマクロ偏析の許容度 $\pm 3\text{ at}\%$ は、Ti-Alの状態図である図16（非特許文献5）に基づく。図から明らかなように、相は複雑であって、Al分率が異なると（マクロな偏析が起きると）狙った結晶相となりにくい。 $48\text{ at}\%$ Alライン等を鑑みると、Al分率からのずれは、せいぜい $\pm 3\text{ at}\%$ が許容範囲であり、好ましくは $\pm 2\text{ at}\%$ 、更に好ましくは $\pm 1\text{ at}\%$ である。なお、混合原料粉末におけるAl分率とは、目標とする合金組成中のAl分率、配合する原料粉末中のAl合計分率、狙い値のAl分率、等に言い換えることができる。

[0015] Ti粉末とAl粉末とはいわばマトリクスであって、混合原料粉末とは、他の原料粉末が添加されることを妨げない。それぞれが原料粉末であって、このうち主要な粉末がTi粉末とAl粉末である。本願では原料粉末が混合されたものが混合原料粉末であって、原料粉末とは、基本的に、単一の純金

属の粉末または単一組成の化合物の粉末をいう（すなわち原料粉末は、複数種類の純金属粉や金属化合物が混ざったものではない）。

[0016] なお、焼結と同時に、又はそのあと別途に、 1200°C 以上の温度で適正な時間保持する拡散処理を行なってミクロ偏析を低減してもよい。

[0017] 請求項2に記載のTiAl基合金製造方法は、請求項1に記載のTiAl基合金製造方法において、混合原料粉末を 1000°C 以上かつ 10MPa より高い圧力にて加熱焼結する工程を含ませることにより、ポロシティの断面積比が 0.1% 以下であるTiAl基合金を得ることを特徴とする。

[0018] 実用的な観点から、温度範囲は、好ましくは $1200^{\circ}\text{C}\sim 1400^{\circ}\text{C}$ であり、圧力は、好ましくは $50\text{MPa}\sim 200\text{MPa}$ とする例を挙げることができる。

なお、ポロシティの低減は温度と圧力、保持時間とに依存するので、例えば 1000°C で焼結するのであればより高圧で保持し、 10MPa にて加圧するのであれば焼結可能な温度範囲内でより高めの温度とより長い保持時間をとるように焼結する。

加熱焼結の方法にもよるが、SPSによれば 50MPa の圧力を印加可能であり、HIPであれば $100\text{MPa}\sim 200\text{MPa}$ 程度の圧力を印加可能である。適切な粒度範囲の粉末を原料とし 100MPa 以上の圧力で焼結するのであればポロシティは事実上観測されない。

[0019] 請求項3に記載のTiAl基合金製造方法は、請求項1に記載のTiAl基合金製造方法において、粒径の最大値と平均値のいずれも、Alの方がTiより小さな原料粉末を用いることを特徴とする。

[0020] 請求項3に係る発明によれば、より効果的に偏析を抑制することができる。

[0021] 粒径評価は、粒度分布測定による結果を用いることができる。

$550^{\circ}\text{C}\sim 750^{\circ}\text{C}$ における昇温速度を一定以下に遅くした場合でも、Al一粒の熔融は一度に起こる。このとき、Ti粒がAlの液浴中で自由落下しにくくするためには、すなわち、偏析を生じにくくするためには、Ti粒径よ

り A l 粒径が平均的に小さければよい。より小さな粒径の A l 粒の集合体であれば、T i 粒との接点が多くなり、それぞれの A l 粒の溶融は同時には起こらず、個々の接点にて A l が反応し T i A l₃ ネットワークが順次形成されるため、溶融した A l プールに T i 粒子が一度に包まれずにすむからである。すなわち、ミクロな領域の偏析も最小限にとどめることができる。

なお、T i、A l のほか、C r や N b など総ての原料粉末につき、粒径平
均値はいずれも 1 μ m 以上 1 0 0 μ m 未満の範囲内とするのが好ましい。また、元素ごとに最適な粒径範囲を決めても良い。

[0022] 以上、請求項 1 ～ 3 の方法により、粉末法では従来困難であった、マクロ偏析、ポロシティ、ミクロ偏析といった焼結欠陥の、いずれも極めて少ない T i A l 基合金の製造が可能となる。

なお、焼結方法として、代表的には、スパークプラズマ焼結法（S P S）、熱間等方圧加圧法（H I P）、ホットプレス法などを挙げることができる。

[0023] 請求項 4 に記載の T i A l 基合金製造方法は、請求項 1 に記載の T i A l 基合金製造方法において、5 5 0℃から 7 5 0℃の間の所定の温度域において、毎分 1 0℃以下の昇温速度にて昇温させた後、または、段階的に昇温しつつ等温保持時間を設けた後、1 0 0 0℃以上かつ 1 0 M P a より高い圧力にて焼結をおこない、その後 9 0 0℃にいたるまでの冷却速度を 3℃／m i n 以上とする工程を含ませることを特徴とする。

なお、この加圧焼結および降温工程は、後述の請求項 5 または請求項 6 に記載の方法に適用させることもできる。

[0024] 請求項 4 に示す冷却過程において、冷却速度を管理することは製品の品質特性の是非を左右しうるため重要である。本願発明者らによる研究においても、サンプルサイズによる冷却速度の差によって製品の機械的特性に差異が生じる現象に遭遇した。特に、大型インゴット製造の際には、体積効果による冷却速度の緩慢さによる悪影響が懸念される。そこで、サイズによらず、9 0 0℃に低下するまでは、冷却速度は 3℃／m i n 以上とする。

[0025] 請求項5に記載のTiAl基合金製造方法は、粉末積層造形装置を用いて、Ti粉末とAl粉末を主原料とする混合原料粉末を無酸化雰囲気中で造形してTiAl基合金を製造する方法であって、各層のいずれの場所も660℃以上で0.1秒以上の加熱となるようビーム走査を行い、積層された仮焼結体を形成し、HIP装置を用いて1000℃以上かつ10MPaより高い圧力にて本焼結して最終焼結体を得ることを特徴とする。

[0026] 請求項6に記載のTiAl基合金製造方法は、請求項5に記載のTiAl基合金製造方法において、金属カプセル中にセラミック粉末と前記仮焼結体を収容し、当該カプセルを脱気して封止したのち、HIP装置によりカプセル全体を不活性ガス中にて昇温および圧下して本焼結することを特徴とする。

[0027] 本願発明者らは、更に、粉末法でこれまで報告されたことのない、積層造形によるネットシェイプないしニアネットシェイプ合金体を得る、という課題に挑戦し、鋭意検討の結果、請求項5および6に記載の発明をなした。

まず、第1段階として粉末積層造形装置を用いて、Ti粉末とAl粉末を主原料とする混合原料粉末を無酸化雰囲気中で請求項に記す条件にて積層造形する。この第一段階で得られるのは、TiAl₃を主体として微細に接合された原料粉末の不完全な焼結体である造形体である。

第2段階としてこの造形体をHIP装置によって本焼結する。その際、造形体を直接アルゴンガス、窒素ガスなどの無酸素ガス中で加圧昇温してもよい。より汎用性の高い方法としては次を挙げることができる。金属カプセル中に平均粒径500μm以下のセラミック粉末を入れ、造形体をその粉体中に埋込み、そのカプセルを真空中で封止する。その後、カプセル全体を不活性ガス中で10MPa以上に加圧しながら1000℃以上に加熱する。これにより最終焼結体を得られる。

[0028] 積層造形体のHIP処理は、通常アルゴンガスや窒素ガスなどのガス中で被処理物を直接圧下するのが一般的であるが、被処理物中に貫通したポロシティがあると圧下が十全とならない。積層造形時のエネルギー密度が高く空

隙率が限りなく0に近いようなものであれば、ガス侵入による圧下無効の問題は起こりにくい。

TiAl基合金の場合は、そのような造形条件では、形状によっては造形後の熱応力が原因となり割れやすくなる。したがって、ある程度の空隙率を与えるような条件で積層造形して仮焼結体を得た方が現実的である（なお、ここでいう空隙率とは、本焼結体で得られる真密度を ρ_1 とし、仮焼結体の比重を ρ_x としたとき、 $(\rho_1 - \rho_x) / \rho_1$ により定義される値である）。

[0029] 仮焼結段階で得られるTiAl₃相は比較的高温まで安定であり、続くHIP処理の拡散作用により、徐々に結晶が最終的な平衡相のTiAl相やTi₃Al相に変態していく。その間は、形態保持性が高く、仮焼結体がある程度の空隙を有していても相似形のまま収縮する（空隙が埋まっていく）。

したがって、セラミック粉末を中間媒体としてカプセル中に真空封入し、これをHIP装置中で圧下すると、形状を維持したまま収縮し最終焼結体を得ることが可能である。本発明者は、空隙率が25%の仮焼結造形体であっても形状を維持した最終焼結体を得られることを確認した。すなわち、空隙率に基づいて減寸を見越し、最終焼結体の真密度に対して75%以上の密度となるように相似形の仮焼結体を作成すれば、ネットシェイプまたはニアネットシェイプの最終焼結体を得ることができることを確認した。

請求項5または請求項6の方法であれば、不活性ガス中に微量に含まれる酸素による内部酸化も防止可能である。

また、粉末積層造形装置はビーム照射により各層を焼結していくが、用いるビームは、レーザービームや電子ビームを用いることができる。

[0030] 請求項7に記載のTiAl基合金は、請求項1～6のいずれか一つに記載の方法により得られるTiAl基合金であって、数式中の元素記号がそのまま当該元素の合金中に占めるat%を表示するものとして、 $41.0 \leq Al \leq 48.0$, $18 \leq 100 - (Al + Ti)$, の関係にあり、更に、添加元素として、 $V + Nb + Ta \leq 12$, $Cr + Mn \leq 4.0$, $W + Mo \leq 1.5$, $1.0 \leq V + Nb + Ta + Cr + Mn + W + Mo$, の関係をみたすように

各元素を含有していることを特徴とするTiAl基合金である。

[0031] 請求項8に記載のTiAl基合金は、請求項7に記載のTiAl基合金において、不可避免の不純物である酸素が、 $0 \leq 0.5$ であることを特徴とする。なお、請求項9に記載の合金に関しても $0 \leq 0.5$ であることが好ましい。

[0032] 請求項9に記載のTiAl基合金は、請求項8に記載のTiAl基合金において、更に、添加元素として、 $La \leq 0.15$ 、 $B \leq 1.0$ 、 $C + N \leq 2.0$ 、 $0.01 \leq La + B + C + N$ 、の関係をみたすように各元素を含有していることを特徴とする。

[0033] なお、請求項7は、数式を用いず表現すると次となる。

請求項1～6のいずれかに記載の方法により得られるTiAl基合金であって、

全体(100at%)に占めるAlの割合(at%)が41.0以上48.0以下であり、

AlとTiとを除いた残部の全体に対する割合(at%)が18以下であり、

β 相安定化元素として、V、NbまたはTaを、それらの合計の全体に対する割合(at%)を12を上限として含んでよく、

また、CrまたはMnを、それらの合計の全体に対する割合(at%)を4.0を上限として含んでよく、

更に、WまたはMoを、それらの合計の全体に対する割合(at%)を1.5を上限として含んでよく、

ただし、V、Nb、Ta、Cr、Mn、W、Moの合計の全体に対する割合(at%)は、1.0以上として添加されている関係にあることを特徴とするTiAl基合金。

[0034] また、請求項9は、数式を用いず表現すると次となる。

LaとBとを、全体に対する割合(at%)をそれぞれ0.15、1.0を上限とし、

あるいは、CとNと合計で2.0を上限とし、かつ、LaとBとCとNの合計の全体に対する割合（at%）が0.01以上として添加されている関係にあることを特徴とする請求項8に記載のTiAl基合金。

[0035] TiAl基合金の実用化において、最低限の室温延性を付与するための必要条件の一つは、結晶粒の粗大化を防ぎ、微細なミクロ組織を付与することである。本発明者らは、鋭意検討の結果、請求項7～9に記載の組成としつつ、 β 相の安定的析出を実現した。

[0036] 添加元素の分類と添加量の範囲を以下に説明する。

(1). V, Nb, Ta:

V, Nb, Taは周期表のバナジウム属であり、TiAl相のTiを最も多く置換しうる元素群である。これらの添加により β 相の安定化とともに、TiAl相の固溶強化や耐食性向上をも期待できる。添加量は、合計で0.5at%～12.0at%の範囲が好ましい。0.5at%未満であると添加効果が得られず、12.0at%を超えると延性低下や比重増加を招く。

[0037] (2). Cr, Mn:

CrとMnは周期表上となりの属であって、TiAl基合金への添加効果として β 相安定化効果に加えて延性向上ももたらす。ラメラ組織の不安定化や想定とは別の析出物の形成などが懸念されるため、合計の添加量の上限を4.0at%としている。

[0038] (3). Mo, W:

MoとWは周期表の同族であり、いずれも強力な β 相安定化元素である。また、TiAl相の固溶強化と高温強度向上も期待できる。想定とは別の析出物を形成し、また比重も増加してしまうため、合計の添加量の上限を1.5at%としている。

[0039] (4).

(1)～(3)の元素群は、いずれも高温域で β 相を安定化させ結晶粒成長を抑制する効果を有するので、全体として最低添加量を設けるのが好ましい。1.0at%すなわち $1.0 \leq V + Nb + Ta + Cr + Mn + W + Mo$

とすれば、結晶粒微細化効果をもたらす。製造効率を考慮した場合、最終的に得たい γ 相や α_2 相の安定化に寄与する元素を選択することが好ましい。一例として、Cr, Nb, Wの組合せとすれば、高温保持の時間を短縮でき、製造性が高まる。

[0040] なお、上記の元素以外にもLa, B, C, N, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Hf, Sn, Si, Pなども所定の特性の発揮、特性向上のために1.0at%を上限とし少量添加は許容される。

[0041] 微量添加が特性向上に有効なLa, B, C, Nにおいてはその有効性を確保する条件として、不可避的不純物である酸素Oの混入量を一定範囲に抑制することが重要である。

以下、制御すべき酸素O量、LaとB、CとNの添加について説明する。

[0042] (7). O:

原料粉末由来もしくは工程由来の、TiAl基合金中の不可避的不純物であるOを低減することは、最終製品の要求特性を確保するために重要である。本発明による方法を採用することにより、(特別に前処理するようなことなく)市販の原料粉末を用いた場合であっても、Oを概ね0.5at%程度に低減できる。各種調整することにより、0.3at%まではOを低減可能である。

[0043] (5). La, B:

粉末法によるTiAl基合金は、真空中で溶解した鑄造品に比べ室温延性が低くなりやすい。その要因は、原料粉末として市販品を用いると不可避的不純物である酸素Oが上記の鑄造品より残存しやすい傾向にあるからである。

[0044] そこで、本発明者らは、鋭意検討の結果、請求項9に記載の発明にいたった。

すなわち、0.01at%~0.15at%のLaおよび/または0.01at%~1.0at%のBを添加することにより、固溶酸素量を減らし室温引張特性に優れた微細結晶組織のTiAl基合金を得ることができた。L

a 源としては LaB_6 や LaN を原料粉末として用いることができる。B 源としては LaB_6 や Cr_2B を原料粉末として用いることができる。

[0045] La を添加すると、 LaAlO_3 または La_2O_3 として O を析出させ、固定化できる。これにより、母相に固溶する酸素量を減らし、 γ 単相粒の析出を容易化し、室温延性を上述の鋳造品と同程度まで引き上げることができることを本発明者らは見いだした。

また、上記酸化物は結晶粒界をピン止めする効果を有し、 TiAl 基合金の結晶粒を微細に保つため、延性向上に有効である。

[0046] B を添加すると、主に TiB または TiB_2 が析出する。これも TiAl 基合金の結晶粒界をピン止めし、延性向上効果をもたらす。また、ホウ化物相は、酸素との親和性が比較的高く、トラップサイトとして作用しうる。したがって固溶酸素量の低減効果も有する。

[0047] ただし、いずれも過剰添加により析出物が粗大となるため疲労破壊の起点となるなどの悪影響が出てくる。また、余剰の La は TiAl 基合金の機械的性質をかえて低下させる。

したがって、 La の添加は $0.15 \text{ at} \%$ を上限とし、 B の添加は $1.0 \text{ at} \%$ を上限とするのが好ましい。ただし、有効な効果を得るには、合計量の下限を $0.01 \text{ at} \%$ として添加する。

なお、 TiAl 基合金のクリープ強度を重視する場合には、 La の破断寿命短縮効果を招来しないために、 B のみの添加としても当然に良い。

[0048] (6) . C , N :

TiAl 基合金は、クリープ強度に関して、潜在的に 800°C またはそれ以上の耐用温度が求められる。

すなわち、 C , N のいずれかまたは両方を、 $0.01 \leq \text{C} + \text{N} \leq 2.0$ の範囲にて添加することにより、微細な Ti_2AlC または Ti_2AlN 、あるいはそれらの複合相を粒界及びラメラ層境界に析出させ、高温クリープ強度を大幅に向上させることが可能である。

なお、室温延性を大きく損なうことのない添加量は $0.01 \leq \text{C} + \text{N} \leq 0$

． 3 である。

[0049] (5)、(6)で記載した、 $L a$ 、 B 、 C 、 N の効果は、それぞれの元素を単独に添加した場合でも当然有効である。即ち、 $0.01 \leq L a + B + C + N$ が4元素の最小添加量を規定する関係式となる。

[0050] $L a$ 、 B 、 C 、 N の各元素を上述のような微小な添加量にて制御するのは溶解法では困難を伴う。反対に本発明の製造方法は、原料粉末の形で均質分散させた事前配合が可能であり、焼結に際しては拡散も進行し、好適である。

発明の効果

[0051] 本発明によれば、プリアロイ粉末を原料とせず実用品位、すなわち、偏析を抑制して組織を微細にし、室温延性と高温強度の高い $T i A l$ 基合金を安価に製造することができる。

また積層造形を用いて、ネットシェイプないしニアネットシェイプの $T i A l$ 基合金製品を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0052] [図1]元素粉末焼結法による $T i A l$ 基合金の焼結体のスライス試験片の写真である。

[図2]測定点を示す円柱試験片の半割断面斜視図である。

[図3]図2に示した各測定点における各試料のSEM写真およびその測定点における $A l$ 濃度である。

[図4]原料粉末の粒径を異ならせた場合の引張試験を行なった結果を示す表である。

[図5]破断面で観測されるポロシティの写真である。

[図6]積層造形装置とHIP装置とを用いた二段階焼結をおこなった、合金製造例を示した表である。

[図7]最終焼結体である $T i A l$ 基合金の外観写真である。

[図8] $T i - A l - C r - N b - W - L a - B - C$ 系の $T i A l$ 基合金の焼結後の冷却速度を変化させた試料の引張試験結果を示した表である。

[図9]昇温速度をコントロールした本発明による $Ti-45at\%Al-4at\%Nb$ および $Ti-45at\%Al-4at\%Cr$ のSPS焼結体の反射電子像である。

[図10] LaB_6 を添加した合金の組織を観察した図である。

[図11]図11(c)のSp. 11, Sp. 12におけるスペクトル分析結果を示した表である。

[図12] LaB_6 を添加した合金の応力-ひずみ曲線と破断面の写真である。

[図13] LaB_6 を添加した合金の室温延性とクリープ破断寿命の変化を測定した結果を示した表である。

[図14]C, Nの添加によるクリープ試験結果を示した図である。

[図15]添加元素を変えた、本発明の $TiAl$ 基合金の一覧を示した表である。

[図16] $TiAl$ 基合金におけるマクロ偏析の許容度 $\pm 3at\%$ を示す $Ti-Al$ の状態図である。

発明を実施するための形態

[0053] 以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。なお、以下では、実施例、実施例1等、比較例、比較例1等が重複しているが、それぞれのセクションで独立し、同一試料を示すものではない。

[0054] <マクロ偏析の確認>

まず、 $TiAl$ 基合金において、マクロ偏析を確認する実験をおこなった。

図1は、粉末法による $TiAl$ 基合金の焼結体のスライス試験片の写真である。合金は $Ti-Al-Nb-Cr-W-N$ 系合金であり、焼結には、SPS（スパークプラズマ焼結法）を用いた。試験片は、 $120mm\phi \times 60mm$ の円筒体を円中心にて縦断スライスしたものである。

[0055] 図中の濃い部分(a)は、主に、 $\gamma-TiAl$ 相と α_2-Ti_3Al 相が層状に並んだラメラ組織と $\beta/B2-Ti$ 相とが混合した組織であり、正常である。

外周の色の薄い部分（b）は β 相が増えているところである。SEMでEDX分析したところ、Alが希薄化し、その他の元素がほぼ同じ比率で濃化していることを確認した。これは、外周のAlが融点に達して液化し、毛細管現象により内側中心方向に集まり、相対的に外周部のAlが希薄化したものと考えられる。

[0056] 内側中心部の上面部（c1）と下面部（c2）は最後に溶融する部分であるが、他からの反応熱も加わって一気に溶融が起こり、大きなメルトプールが生じている。

特に、上面側のプール状模様の底部（c1d）には重い元素が沈殿して濃化し β 相が極端に増加した状態となっている。一方、プール最上面部（c1u）には軽いAlが濃化し β 相が全くない状態となっている。図に見えるような大きなプールが生じた場合には、場所によるAl濃度の違いは著しく、c1uでは、平均値より5 at %もAl濃度が高く、狙いの材料（設計した組成の均質な合金）が得られない。このような巨視的に確認されるAl濃度差がある状態がマクロ偏析である。

[0057] <マクロ偏析の抑制>

上の例を踏まえ、Al溶融に伴うマクロ偏析抑制の基礎実験をおこなった。

55 at % Ti - 45 at % Al 組成の合金を狙い、同 at % 比にて純Ti粉と純Al粉の混合原料粉末を用意し、30 mm ϕ $\times$ 7 mm 厚のカーボン型を用いて、SPS成形をおこなった。条件は以下のとおりである。

[0058] ・昇温：10°C/min

・加圧：700°Cまで10 MPa、700°C以降30 MPa、1300°C以降50 MPa

試料No. 1：室温 $\rightarrow$ 1300°C $\times$ 1 h $\rightarrow$ 室温（自然冷却）

試料No. 2：室温 $\rightarrow$ 600°C $\times$ 1 h $\rightarrow$ 1300°C $\times$ 1 h $\rightarrow$ 室温（自然冷却）

試料No. 3：室温 $\rightarrow$ 800°C $\times$ 1 h $\rightarrow$ 1300°C $\times$ 1 h $\rightarrow$ 室温（自然冷却）

却)

[0059] 各試料について、ミクロ組織の観測をおこなった。

図2は、測定点を示す円柱試験片の半割断面斜視図である。測定点は、外周近傍の厚み方向の中央位置A、円筒中心上面側B、円筒中心中央位置C、円筒中心下面側Dである。

図3は、各試料の上記4点のSEM写真である。なお、EDXによって測定した局部的A I濃度も付記した（ここでは、SEMで撮影した領域の100倍視野である1mm×1mm断面における分析値を用いた）。

[0060] 写真から明らかなように、試料No. 2はどの部位でも同様の様相を示している。一方、No. 1、No. 3は、明らかに場所により様相が異なった結晶となっている。

A I濃度を見ても、No. 2のみが0.7%以内の違いしかないのに対し、No. 1およびNo. 3では5%近い濃度差が見られる。

[0061] すなわち、No. 2の600℃保持工程を入れたSPS焼結の場合（実施例）のみ、ばらつきのない合金が得られることを確認した。

一方、加熱途中に温度保持工程を入れなかったもの（No. 1、比較例1）と、温度保持工程を入れた800℃という高温保持のもの（No. 3、比較例2）とでは、いずれもA I濃度に大きなばらつきが生じ、狙い値45at%に対して±3at%を超える場所も存在するものとなっていることを確認した。

[0062] T i A I基合金の機械的性質その他の要求仕様の観点から、狙い値からのずれはA I基準として試料内部のいずれの場所の1mm×1mm断面においても±3at%以内、望ましくは狙い値±2at%以内に収める必要がある。

No. 2の試験体の狙い値からのずれは、この要求仕様を十分に満たし、±1at%以内となっている。したがって、従来プリアロイを用いないと実用性のある合金が得られていなかったところ、驚くべきことに、混合原料粉末からでも実用的なT i A I合金を製造しうることを本願発明者らは見いだ

した。

[0063] 本願発明者らは、A l 融点が約 6 6 0 °C であり、N o . 2 の保持温度が 6 0 0 °C、N o . 3 の保持温度が 8 0 0 °C であって違いが表れていることを鑑み、A l の溶融が少量ずつすなわち一定速度以下で進むような加熱や、温度の保持時間を設ける加熱であれば、T i 等の溶質元素粉末が低粘度の A l 溶融液に浸されながらも、表面に刻々と生じる T i - A l 化合物のネットワークが形成維持されると考えた。A l の溶解温度近傍で温度制御することにより粘性が保たれるなど、メルtpoolが生じにくくなり、マクロ的対流を招来せず、結果としてマクロ偏析が抑制され则认为られる。具体的には、昇温速度を小さくすることにより、または、恒温工程を設けることにより、A l の融点付近の相変化を緩やかならしめる方法を思い立ち、本発明に想到するに至った。

[0064] なお、内部へと溶融が進むにつれ T i - A l 化合物の生成反応による過熱現象が生じ、溶融が一気に進んでメルtpoolの対流が起こりうる。A l 融点近傍で一旦加熱した温度を保持するのみならず低下させるか、一定温度範囲内において加熱冷却を繰返すことが有効である場合がある。

[0065] また、実際の製造工程における温度管理では、外部から非接触温度計などで測温するため、測定温度と内部の真温度との間に数十度程度の差異があるものとして温度制御する必要がある。

[0066] そこで、加熱の際、5 5 0 °C ~ 7 5 0 °C 間の所定の温度域において、1 0 °C / m i n 以下の昇温速度にて昇温する、または、段階的に昇温（場合により降温）しつつ等温保持時間を設けることとした。

製造する T i A l 基合金の体積にも依存するが、体積が大きければ昇温速度は小さく、また、等温保持期間を長くするのが好ましい。

製造する合金の組成により事前試験をおこない、所定の温度域と 1 0 °C / m i n 以下の昇温速度とを決定することができる。なお、所定の温度域を最大の 5 5 0 °C ~ 7 5 0 °C としても、昇温速度が最大の 1 0 °C / m i n であればこの温度域の通過時間は 2 0 分である。

[0067] 上記の方法により、すなわち、温度上昇の緩衝帯を設けることにより、機械強度を損ねてしまうレベルのマクロなAl偏析を事実上無くし、均質なTi-Al基合金を得ることができる。このとき、プリアロイを用いず、金属粉末からの合金合成が可能である（低コストの合金製造が実現できる）。

[0068] なお、原料粉末である金属が微細化するほど比表面積が大きくなり、表面酸化による酸素混入が生じてしまう（酸素はTi-Al基合金では不純物であって機械的性質が低下する）。

そこで、原料粉末の主体であるTi、Alについて、酸素混入を防止したアトマイズ製法による球状化粉末とすることは好ましく、また、粉末粒度は一定範囲内に揃えたものとするのが望ましい。

[0069] <ポロシティの低減>

ポロシティは、SPSやHIPを採用すると、加圧力により発生頻度を低くできる。実際、Ti-Al合金もしくは他の元素を添加したTi-Al基合金であっても、加圧焼結によりポロシティの断面面積比を0.1%以下とすることができる。

なお、ポロシティの存在率は、圧力と温度とに依存する。圧力目安としては10MPa以上、温度目安としては1000℃以上である。

図5にSPS（焼結圧力：10MPa）によるTi-45Al合金の試料破断面におけるポロシティの観察例を示した。SPSでもHIPでも実用上の強度は確保可能なポロシティレベル（断面面積比が0.1%以下）にできるが、要求仕様が低い場合には、圧力を高めてポロシティを減少させる。すなわち、圧力は10MPa以上とし、仕様によっては50MPa以上、さらには100MPa以上とすればよい（また焼結温度も圧力に応じて適宜設定する）。

[0070] <ミクロ偏析の抑制>

また、TiとAlの粒度の関係を検討した。

原料粉末の粒径だけ異なる、同一組成、同一焼結条件、同一熱処理条件のTi-Al-Nb-Cr-W系合金を作出し、引張試験を行なった。結果を

図4に示した。

実施例1（原料粉末A）は、最大粒径と平均粒径がともにTi粉末の約2／3のAl粉末を使用した結果である。実施例2（原料粉末B）は、最大粒径と平均粒径がともにTi粉末の1／2以下の粉末を使用した結果である。比較例1（原料粉末C）は、最大粒径と平均粒径がともにTiよりも大きなAl粉末を使用した結果である。

図に示したように、Alの粒径をTiより小さくすることが、ミクロ偏析の低減につながり、製品の機械的性質の安定化のために必要であることが確認できた。

[0071] <冷却速度管理>

次に、焼結後の冷却速度について検討した。なお、冷却は、昇温管理による焼結体に対しても、粉末積層造形装置とHIP装置とを組み合わせた焼結体に対しても適用可能である。

図8は、Ti-Al-Cr-Nb-W-La-B-C系のTiAl基合金の焼結後の冷却速度を変化させた引張試験結果である。なお、冷却速度は焼結温度から900℃に下がるまでの平均値である。

[0072] 実施例1は急冷であり、0.2％耐力と引張強さは比較的高く、結果は良好である。一方、実施例2は実施例よりも冷却速度が小さく、0.2％耐力も引張強さも、実施例1に比して大きく低下している。なお、ミクロ組織には、ラメラ層間隔の増加といった変化も別途確認した。

このように、冷却速度が小さいと、機械的特性が大きく低下する場合があることがわかった。したがって、適宜積極的な冷却が必要である。組成や焼結体の体積、形状にも依存するが、3℃／min以上、好ましくは5℃／min以上、場合により15℃／minにて冷却制御するようにする。

[0073] <積層造形装置とHIP装置と組み合わせた合金製造方法>

積層造形装置とHIP装置とを組み合わせることでTiAl基合金を製造することも可能である。

まず、粉末積層造形装置を用いて、Ti粉末とAl粉末を主原料とする混

合原料粉末を無酸化雰囲気中にて焼結し、仮焼結体を得る。これは、準安定相の TiAl_3 相を形成せしめる仮焼結工程である。

このとき、同一組成の粉末を用いて予め別途本焼結までおこない測定した試験体の真密度に対し、仮焼結体の密度が75%以上となるように各層にて固化反応させ、ネットシェイプの相似形の仮焼結合金体を得るようにする。これは、各層のいずれの場所も660℃以上で0.1秒以上の加熱となるようビーム走査を行うことにより実現できる。

[0074] 次に、得られた仮焼結体を一旦冷却し、HIP装置により10MPa以上のガス圧で1000℃以上に加熱する。この加圧焼結工程により熱拡散が実現され、ミクロな安定相が形成され、最終焼結体を得ることができる。

加圧焼結に際しては、まずカプセル中にセラミック粉末を入れ、仮焼結体を粉体中に埋込み、そのカプセルを真空中で封止する。その後、カプセル全体を不活性ガス中でHIP処理する。これにより、圧縮ガス由来の酸化を防ぎ、空隙に応じた収縮率にて、形状を維持したまま、空隙が事実上ないネットシェイプまたはニアネットシェイプの成形体を得ることができる。

[0075] 図6に、積層造形装置を用いた粉末法、すなわち、上述の二段階焼結をおこなった、試料番号刻印付き10mm角素材の合金製造例を示す。また、図7に、HIP処理した最終焼結体(TiAl基合金)の外観写真を示す。なお、試料番号は、仮焼結後に刻印した。

[0076] 図6および図7から明らかなように、仮焼結体の空隙率が約25%であっても、均等に収縮し、空隙率0とする、ネットシェイプまたはニアネットシェイプのTiAl基合金が製造可能であることがわかる。

[0077] <特性向上の検討：Nb, Crの添加>

より高い機械的性質を発現させるには、焼結体のミクロ組織を均質かつ微細にすればよい。そこで、合金中の β 相を利用することとした。 β 相は、1000℃を超える高温領域にて、塑性変形をしやすくする効果と結晶組織の粗大化を防ぐ効果とを発揮する。

β 相安定化元素として、NbまたはCrを添加した混合原料粉末を加圧焼

結した。図9は、昇温速度をコントロールした本発明によるTi-45Al-4NbおよびTi-45Al-4CrのSPS焼結体の反射電子像である（なお、昇温条件は前述のNo. 2試料と同じである）。図中、白い部分はNbが濃化したβ相である。比較例としてTi-45Alも示す（なお、比較例は粗粒化の傾向が見られる）。

[0078] 4at%添加のNb、4at%添加のCrは、状態図上では共にTiAl基合金への添加量は十分ではなく、β相が安定的に分散するには至らない量である。しかしながら、拡散速度が遅いことに由来してか、α相またはγ相の粒界に偏在する形でβ相が存在し、結果として、結晶粒の粗大化を抑制している。

なお、添加量が少なくても粗大化抑制効果を発揮させるため、使用するTi、Al、Nb、Cr及び各種添加元素の原料粉末の粒径の平均値を1μm以上100μm未満とすることが好ましい。

また、Nbにかえ、またNbとともにV、Taを、合計量上限を12at%として添加できる。

同様に、Crにかえ、またCrとともにMnを、合計上限を4.0at%として添加できる。

なお、WやMoを、合計上限を1.5at%として添加できる。

[0079] <特性向上の検討：含有O量の制御とLa、Bの添加>

含有酸素を酸化物として析出させ固溶酸素量の低減ができるか否かを検討した。具体的には、LaB₆を添加した場合の室温における引張延性について調べることにした。

[0080] LaB₆を添加した合金の組織を図10に示した。図中、(a)は、光学顕微鏡像、(b)は、二次電子像、(c)は、反射電子像、(d)は、Oのマッピング像、(e)は、Laのマッピング像である。なお、(b)(d)(e)は、ほぼ同じ場所の像である。

[0081] 図10(c)の合金は、La0.1at%となるLaB₆を添加した試料である。図中、Sp. 11, Sp. 12は組成分析点である。この場所にお

るスペクトル分析結果（元素の a t %）を図 1 2 に示す。

S p. 1 2 点では、析出物は酸化物としては L a A l O₃ が過半を占め、一部 L a₂O₃ も認められた。

S p. 1 1 点では、ホウ化物は T i B₂ の形となっていた。また、このホウ化物はしばしば針状や平板状などの形でやや粗大化していた。

[0082] L a B₆ 添加により合金の結晶粒度は明らかに細かくなっている。上記の酸化物とホウ化物の析出により結晶粒界がピン止めされ、結晶組織が微細化する。これに伴い延性改善効果も期待できる。

また、L a が酸化を取り込むため、L a として添加した量の 2 ～ 3 倍（a t %）の酸素が消費される。これにより、T i A l 相中に固溶する酸素が事実上少なくなり、合金における酸素の有害性が減少しているといえる。

[0083] L a O. 1 a t % となる L a B₆ 添加試料と、L a B₆ 無添加試料とについて、丸棒縮小引張試験をおこなった結果を図 1 2 に示した。なお、図には、実施例と比較例の破断面の写真も示した。図 1 3 には、室温延性とクリープ破断寿命の変化を測定した結果を示した。

図 1 2 と図 1 3 から明らかなように、L a B₆ 添加により、結晶粒度が微細となり、T r i p l e x 組織が得られ、T i A l 基合金の実用化に必要な特性であるところの室温延性が明らかに改善された（L a の添加により、破断伸びが 0. 4 % から 1. 0 % に上昇した）。なお、クリープ破断寿命は短くなった。これは結晶粒度微細化効果などの要因によるものと考えられる。

[0084] 次に、L a B₆ 添加量を検討する実験をおこなった。その結果、合金に 0. 3 a t % 程度の O を有する場合、L a 換算で最大 0. 1 5 a t % 以下となる添加量が好ましいことを確認した。なお、添加量が多いと、粗大な析出物が生成し疲労破壊の起点として作用しうるなど他の特性を損ねてしまう可能性が高くなる。したがって、L a 換算にて 0. 1 0 a t % 以下となる添加が更に好ましい。また、合金の酸素量がより少ない場合には、L a 添加量もこれに伴い少なくすることもできる。

[0085] 以上のように、L a B₆ の添加により、室温延性に優れた T i A l 基合金を

製造できる。なお、LaはLaNなどにより添加することも可能である。

[0086] <特性向上の検討：C，Nの添加>

次に、C，Nの添加による効果を検討した。

C，Nは、合金中、粒界及びラメラ層境界などにTiAlN₂，TiAlC₂などの形で析出する。これは、高温における粒界滑りに対する抵抗を増大させ、特にクリープ強度を高める。

そこで、Ti-Al-Cr-Nb-W系合金について、C=N=0，0.2C，0.1C-0.1N，0.2Nの4パタンの合金を製造し、800℃×200MPaの環境下でクリープ試験を行なった。図14は、クリープ曲線を示した試験結果である。

[0087] 図から明らかなように、C，Nの添加は、クリープ強度を高める、すなわち、クリープ速度を低下させ、破断寿命を延ばす効果があることを確認した。

[0088] <本発明の実施例及び製品分析酸素量>

図15に、添加元素を変えた、本発明のTiAl基合金の一覧を示した。図には、引張試験とクリープ試験結果、密度も記している。また、合金中の酸素Oの含有量も測定した。

酸素量は、0.5at%以下、好ましくは0.3at%であると、微細結晶組織を有し、室温引張特性に優れる傾向が見られる。

[0089] 実施例1は、Nbを3at%として、CrとWも配合し、高強度高延性を狙ったものであり、C、Nを添加して、クリープ強度を向上させている。

実施例2は、4822合金組成である。強度は低く、La無添加であるが室温引張の伸びはやや出やすくなっている。

実施例3は、実施例2の組成をベースに、W，La，B，Nを添加したものである。延性は保ちやや強度が向上している。

実施例4は、高Nb高N添加材である。クリープ強度はTiAl基合金としてはかなり高い。室温における伸びが出にくく、比重はやや高い。

[0090] 比較例1は、TNM合金相当組成でありMoを添加している。Laを加え

てはいるが、Mo原料の含有酸素量が高く、破断伸びが十分でない。

比較例2は、0.18at%Laに相当するLaB₆を過剰添加したものである。室温延性等、各種特性が十分には高くない。

[0091] 以上説明したように、本発明によれば、プリアロイ粉末を原料とせず実用品位、すなわち、偏析を抑制して組織を微細にし、室温延性と高温強度の高いTiAl基合金を提供できる。従来の製造技術に比して、投入エネルギーが少なく、リードタイムも短くできるため、安価な製造を実現する。

また積層造形を用いて、ネットシェイプないしニアネットシェイプのTiAl基合金製品を製造することができる。

産業上の利用可能性

[0092] 本発明は、高比強度および耐熱性を要求される分野、たとえば、航空機、自動車において、高温となる、高温にさらされる部材に採用可能であり、さらには、衛星打ち上げなどのロケット技術にも適用できる。

請求の範囲

- [請求項1] Ti粉末とAl粉末を主原料とした混合原料粉末を真空焼結してTi-Al基合金を製造する方法であって、
- 550℃から750℃の間の所定の温度域において、毎分10℃以下の昇温速度にて昇温させることにより、または、段階的に昇温しつつ等温保持時間を設けることにより、
- 焼結体内部の任意の0.5mm×0.5mm断面におけるAlの存在比が、前記混合原料粉末におけるAl分率の±3at%以内となっている合金を得ることを特徴とするTi-Al基合金製造方法。
- [請求項2] 混合原料粉末を1000℃以上かつ10MPaより高い圧力にて加熱焼結する工程を含ませることにより、
- ポロシティの断面面積比が0.1%以下であるTi-Al基合金を得ることを特徴とする請求項1に記載のTi-Al基合金製造方法。
- [請求項3] 粒径の最大値と平均値のいずれも、Alの方がTiより小さな原料粉末を用いることを特徴とする請求項1に記載のTi-Al基合金製造方法。
- [請求項4] 550℃から750℃の間の所定の温度域において、毎分10℃以下の昇温速度にて昇温させた後、または、段階的に昇温しつつ等温保持時間を設けた後、1000℃以上かつ10MPaより高い圧力にて焼結をおこない、
- その後900℃にいたるまでの冷却速度を3℃/min以上とする工程を含ませることを特徴とする請求項1に記載のTi-Al基合金製造方法。
- [請求項5] 粉末積層造形装置を用いて、Ti粉末とAl粉末を主原料とする混合原料粉末を無酸化雰囲気中で造形してTi-Al基合金を製造する方法であって、
- 各層のいずれの場所も660℃以上で0.1秒以上の加熱となるようビーム走査を行い、積層された仮焼結体を形成し、

H I P 装置を用いて 1 0 0 0 °C 以上かつ 1 0 M P a より高い圧力にて本焼結して最終焼結体を得ることを特徴とする T i A l 基合金製造方法。

[請求項6] 金属カプセル中にセラミック粉末と前記仮焼結体を収容し、当該カプセルを脱気して封止したのち、H I P 装置によりカプセル全体を不活性ガス中にて昇温および圧下して本焼結することを特徴とする請求項5に記載の T i A l 基合金製造方法。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか一つに記載の方法により得られる T i A l 基合金であって、

数式中の元素記号がそのまま当該元素の合金中に占める a t % を表示するものとして、

$$41.0 \leq A l \leq 48.0,$$

$$18 \leq 100 - (A l + T i),$$

の関係にあり、

更に、添加元素として、

$$V + N b + T a \leq 12,$$

$$C r + M n \leq 4.0,$$

$$W + M o \leq 1.5,$$

$$1.0 \leq V + N b + T a + C r + M n + W + M o,$$

の関係をみたすように各元素を含有していることを特徴とする T i A l 基合金。

[請求項8] 不可避的不純物である酸素が、

$0 \leq 0.5$ であることを特徴とする請求項7に記載の T i A l 基合金。

[請求項9] 更に、添加元素として、

$$L a \leq 0.15,$$

$$B \leq 1.0,$$

$$C + N \leq 2.0,$$

$$0.01 \leq L a + B + C + N,$$

の関係をみたすように各元素を含有していることを特徴とする請求項8に記載のTiAl基合金。