

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5367944号  
(P5367944)

(45) 発行日 平成25年12月11日(2013.12.11)

(24) 登録日 平成25年9月20日(2013.9.20)

|                         |               |         |
|-------------------------|---------------|---------|
| (51) Int. Cl.           | F I           |         |
| C 2 2 C 38/00 (2006.01) | C 2 2 C 38/00 | 3 0 2 X |
| C 2 2 C 9/10 (2006.01)  | C 2 2 C 9/10  |         |
| C 2 2 C 19/00 (2006.01) | C 2 2 C 19/00 | L       |
| C 2 2 C 22/00 (2006.01) | C 2 2 C 22/00 |         |
| C 2 2 C 27/04 (2006.01) | C 2 2 C 27/04 | 1 0 1   |
| 請求項の数 6 (全 7 頁) 最終頁に続く  |               |         |

(21) 出願番号 特願2006-503500 (P2006-503500)  
 (86) (22) 出願日 平成16年2月11日(2004.2.11)  
 (65) 公表番号 特表2006-517616 (P2006-517616A)  
 (43) 公表日 平成18年7月27日(2006.7.27)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2004/004026  
 (87) 国際公開番号 W02004/072313  
 (87) 国際公開日 平成16年8月26日(2004.8.26)  
 審査請求日 平成19年1月5日(2007.1.5)  
 審判番号 不服2012-19201 (P2012-19201/J1)  
 審判請求日 平成24年10月1日(2012.10.1)  
 (31) 優先権主張番号 60/446, 610  
 (32) 優先日 平成15年2月11日(2003.2.11)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505307611  
 ザ・ナノスティール・カンパニー・インコーポレーテッド  
 アメリカ合衆国・ロードアイランド・02903・プロヴィデンス・ウエスト・エクステンジ・ストリート・272・スイート・300  
 (74) 代理人 100106002  
 弁理士 正林 真之  
 (72) 発明者 ダニエル ジェイムズ ブラナガン  
 アメリカ合衆国 インディアナ州 アイダホフォールズ イーストサニーサイド 6854

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属断熱合金の形成

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

52.3原子%以上55.9原子%以下の鉄と、19.0原子%以上22.0原子%以下のクロムと、0.9原子%以上2.0原子%以下のマンガンと、0.6原子%以上2.5原子%以下のモリブデンと、0.4原子%以上1.7原子%以下のタングステンと、15.6原子%以上16.0原子%以下のホウ素と、3.5原子%以上4.0原子%以下の炭素、及び1.2原子%以上2.5原子%以下のケイ素を含み、熱的及び/又は電気的なバリア被覆材に用いられる合金。

【請求項 2】

熱伝導率が14.2 W / m K以下である請求項1記載の合金。

10

【請求項 3】

請求項1又は2記載の合金の製造方法であって、

- (a) 合金組成物を供給し、
- (b) 炭素、窒素、リン、ケイ素、イオウ、及びホウ素からなる群より選択される1以上の合金化元素を供給し、
- (c) 前記合金組成物の熱伝導率及び/又は電気伝導率を低減させるレベルで前記合金化元素が存在するように、前記合金組成物と、前記合金化元素と、を混合する工程を含む方法。

【請求項 4】

請求項1又は2記載の合金の製造方法であって、

20

- (a) 自由電子を有する母材を供給し、
- (b) 炭素、窒素、リン、ケイ素、イオウ、及びホウ素からなる群より選択される1以上の合金化元素を供給し、
- (c) 前記合金化元素を前記母材と組み合わせて、前記母材の自由電子密度を低減させる工程を含む方法。

**【請求項5】**

前記母材の自由電子密度は、この母材での値から低減され、当該自由電子密度は、概して、前記合金化元素と組み合わせられた後に充填された外殻の典型値である請求項4記載の方法。

**【請求項6】**

前記母材は、鉄、ニッケル、コバルト、アルミニウム、銅、亜鉛、チタン、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、タンタル、バナジウム、ハフニウム、タングステン、マンガン、及びこれらの組み合わせからなる群より選択される請求項4又は5記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、合金に関し、より詳細には、電気及び熱伝導率が低い独特な合金に関する。被覆材の形態で適用した場合、かかる合金は、選択された基板に、断熱特性を提供する能力を示す。

**【背景技術】****【0002】**

金属及び合金は、電子の海によって取り囲まれた金属イオンからなる金属結合を有する。充填されていない外側のエネルギーバンドから生じるこれらの自由電子によって、金属は、高い電気及び熱伝導率を有し、この物質群が伝導体になる。このような金属結合の性質に起因して、金属及び合金は、電気及び熱伝導率などの特性に、特徴的な範囲を示す。典型的な金属材料は、一般的に約  $1.5 \sim 145 \times 10^{-8}$  m の間の範囲内の電気抵抗値を示し、鉄は約  $8.6 \times 10^{-8}$  m の電気抵抗値を有する。金属材料の熱伝導率の典型的な値は、約  $0.2 \sim 4.3$  ワット / cm の間の範囲内にあり、鉄は約  $0.8$  ワット / cm の熱伝導率を示す。

**【0003】**

これに対して、セラミックスは、典型的に、陽イオン原子から陰イオン原子への電子移動に起因する陽イオン及び陰イオンを含有する物質群である。セラミックスの電子密度は、全て強く結合されているため、外側のエネルギーバンドは充填されている。セラミック合金は、そのイオン結合の性質のために、電気及び熱伝導率などの特性で、異なる特徴的な範囲を示す。通常セラミックスは、自由電子を欠くために電気及び熱伝導率が低く、絶縁体とみなされる。従って、セラミックスは、断熱被覆材などへの適用に好適であり得るが、金属はそうではない。

**【0004】**

セラミックのような電気及び熱伝導率を示す合金を設計することは、類のないものである。材料科学において、これが利用されている唯一の領域は、変圧器のコアへの適用のための軟質磁性材料の設計におけるものである。この適用においては、電気伝導率を特異的に低下させて渦電流損失を最小にするために、余分なケイ素が鉄に添加される。しかしながら、付加的なケイ素は、合金を脆化するので、変圧器のコアに適用される鉄-ケイ素合金が通常含有するケイ素は、最大で2.5原子%（原子百分率）である。さらに、鉄製の変圧器のコアの電気伝導率を低減する試みは、熱伝導率の低減を考慮していない。

**【発明の開示】****【0005】**

本出願は、2003年2月11日に提出された米国特許出願第60/446,610号の優先権を主張する。

**【0006】**

合金金属と、約4原子%を上回る少なくとも1つのP-群合金元素と、を含む合金。方法の形式によっては、自由電子密度を有する母材を供給し、P-群合金化元素を供給し、このP-群合金化元素を母材と組み合わせて、母材の自由電子密度を低減させる工程を含む、合金組成物の熱伝導率及び/又は電気伝導率を低減する方法。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

比較的低い熱伝導率、及び電気伝導率を示す合金が提供される。この合金は、その合金組成物中に、鉄、ニッケル、コバルト、アルミニウム、銅、亜鉛、チタン、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、タンタル、バナジウム、ハフニウム、タンゲステン、マンガン及びこれらの組合せ等の一次合金金属、並びにP-群元素添加物の画分を増加したものを 10  
含む。P-群元素は、周期表で認められるIIIA、IVA、VA、VIA、及びVIIA族の非金属及び半金属の構成要素であり、リン、炭素、ホウ素、ケイ素、イオウ、及び窒素が含まれるが、これらに限定されることはない。比較的低い熱及び電気伝導率を示すこの合金は、様々な基板上の断熱及び/又は電気バリアのための適用に好適な被覆物として提供される。

【0008】

本発明に従って、比較的低い熱及び電気伝導率を示す合金が提供される。本発明に基づく合金は、金属との混合物に、比較的高いP-群合金化元素添加物の画分を含む。この添加されるP-群元素には、炭素、窒素、リン、ケイ素、イオウ、及びホウ素が挙げられるが、これらに限定されるものではない。このP-群元素は、溶融状態の金属にP-群元素 20  
を添加する等の方法に従って、金属と合金化される。

【0009】

好ましくは、本発明の合金は、P-群合金化成分を含む。この成分は、合金に少なくとも4原子%（原子百分率）のレベルで存在することが好ましい。また、望ましくは、本発明に従う合金は、すべてのP-群元素の全体としての含有量が、約4原子%から50原子%の範囲内になるように、P-群元素から選択される1以上の合金化成分を含む。

【0010】

本発明に従うと、合金は、この合金組成物中に、比較的高いケイ素の画分を含む。例えば、鉄/ケイ素合金被覆材を本発明に従って調製することができ、この被覆材を、例えば、特定の基板の何れにでも適用できる。例えば、被覆材として適用される場合は、強靱性を無視できない程度まで損失することなく、5.0原子%以上のケイ素を合金に含有できることが見出されている。 30

【0011】

上記にて暗示したように、本発明に従って、この合金は、溶射工程によって、被覆材として適用される。得られた被覆材は、熱的及び/又は電気的なバリア被覆材を提供すべく用いられる。この被覆材は、セラミック材が示すものと同等の熱的及び/又は電気的なバリア特性を提供するが、従来のセラミック被覆材の脆弱性を伴うことはない。

【0012】

被覆材としての使用に加えて、本発明の合金は、従来の鑄造（永久鑄型、ダイ、射出、砂型、連続鑄造等）、又は、高速冷却プロセス、すなわち融解紡糸、アトマイゼーション（遠心、ガス、水、爆発）もしくはスプラット冷却を含む急速凝固のプロセスを含めた、液体溶融物を処理するいかなる手段によっても処理され得る。一つの特に好ましい方法では、アトマイゼーションを利用して、様々な溶射被覆用デバイスのための標的サイズ範囲の粉末が製造される。 40

【0013】

本発明は、何らかの特定理論により限定されるものではないが、炭素、窒素、リン、及びケイ素を含む（これらに限定されることはない）P-群元素を用いて金属を合金化することによって、P-群合金化元素の電子と母材（上記のように母材には鉄が含まれる）の自由電子との間に共有結合が形成されると出願時には考えられている。P-群合金化元素との共有結合における母材の自由電子の相互作用は、明らかに母材の自由電子密度を下げ 50

るように作用し、そして、母材の外殻電子のエネルギーバンドは次第に充填される。したがって、有効な量のP-群元素を添加することによって、母材中の自由電子密度を連続的に低減でき、そして、外殻電子のエネルギーバンドを次第に充填させることができる。比較的高い熱伝導率及び電気伝導率は、金属中の充填されていない外殻のエネルギーバンドにある自由電子により生じるので、自由電子密度が低減するほどに、電気伝導率及び熱伝導率も低減する。したがって、本発明は、電気及び熱伝導率についてセラミックスと同様に挙動する合金を提供する。

#### 【0014】

##### [実験観測]

本発明に従った例示合金は、総レベルで25.0原子%で存在する幾つかのP-群合金化元素を、例えば鉄と組み合わせて、調製される。実験用の合金は、以下の配分、すなわち、16.0原子%のホウ素、4.0原子%の炭素、及び5.0原子%のケイ素と、54.5原子%の鉄、15.0原子%のクロム、2.0原子%のマンガン、2.0原子%のモリブデン、及び1.5原子%のタングステン、に従い、複数のP-群元素を組み合わせることによって製造した。

#### 【0015】

実験用の合金は、開示した割合で合金化元素を混合して、その後セラミック製のるつぼの中で、RF誘導を使用して、この合金化成分を溶融することで調製した。先ず、溶融した合金を吸引し流動を開始させ、それから、この溶融流に高圧のアルゴンガスを、近接したガスアトマイゼーションノズルで供給することによって、合金を粉末の形態に加工した。製造した粉末は、平均粒子径が30ミクロンの正規(ガウス)サイズ分布を示した。微粒化された粉末は、さらに空気分級され、10~45ミクロン又は22~53ミクロンのいずれかの範囲の大きさの好ましい粉末が得られた。次いで、これらの好ましいサイズの供給原料粉末は、選択された金属基板上に、高速酸素燃料溶射システムを用いて噴霧され、この選択された金属基板上に被覆材が提供される。

#### 【0016】

様々な実験において、この例示合金の、熱的な挙動の低下を観測した。具体的には、例示合金の5グラムの小鋳塊を、水冷銅炉でアーク溶融した。合金の鋳塊は、本明細書に記載のP-群組成物を含有していない他の合金と比較して、冷却して室温に戻すのにより長い時間がかかることが観測された。より詳細には、冷却のために増加した時間は、約20倍以上程度であった。

#### 【0017】

さらに、高温に加熱された従来の金属及び合金は、数秒でその赤色放射レベルを下回るまで冷めるが、本明細書の例示合金が、その合金の赤色放射レベルを上回る温度まで加熱された場合、その赤色放射は、熱源を除いた後数分間持続することが観察された。

#### 【0018】

同様に、従来の金属及び合金は、通常、従来の水冷銅アーク溶融装置での溶融状態から迅速に冷めて、およそ数分で安全に取り扱うことができる。前記のように調製した実験用の合金は、水冷銅炉アーク溶融装置で溶融された後、溶融状態から、安全に取り扱うことができる温度に降下して冷めるのに、さらに余分に30分が必要とされた。

#### 【0019】

最後に、溶射された場合、実験用の合金粉末は、伝導率が比較的低く、また熱を吸収しないため、従来の運転パラメータを使用して十分な熱伝導を行わない。高速酸素燃料溶射システムを使用した場合、従来の合金は、当量比(ケロシン燃料の流速/酸素燃料の流速)が0.8で噴霧することができた。改良された実験用の合金は、低熱伝導率であるため、0.9~1.2の範囲の随分高い当量比が、十分な加熱力をもたらすために必要である。加えて、溶着ヘッドによってレーザーの焦点に供給された金属粉末を溶融するために高出力レーザーが用いられるLENS(レーザー・エンジニアド・ネット・シェイプ(Laser Engineered Net Shape))プロセスを介して溶着した場合、非常に薄い溶着物(225µm厚溶接物)は、さらに長時間にわたって赤熱を放つので、他の

10

20

30

40

50

層を溶着できるようになるまで余分な時間がかかった。

【0020】

本発明では、広義には、以下の原子%を反映する数を持つ合金組成物、すなわち、Fe(52.3)、Cr(19.0)、Mo(2.5)、W(1.7)、B(16.0)、C(4.0)、Si(2.5)及びMn(2.0)の合金組成物を有するSHS717粉末、並びにFe(55.9)、Cr(22.0)、Mo(0.6)、W(0.4)、B(15.6)、C(3.5)、Si(1.2)及びMn(0.9)の合金組成物を有するSHS717ワイヤに注目した。

【0021】

SHS717被覆材の熱伝導率を、レーザフラッシュ法で測定し、その結果を表1に示す。ワイヤアークによる被覆の高い多孔性に起因して、ワイヤアークによる伝導率が、概ねHVOFよりも低いことは注目されるべきである。この被覆材の伝導率は、最低の熱伝導率の金属であるチタンのもより低く、また、室温ではアルミナセラミックよりずっと低いことに注目するべきである(表2参照)。

【0022】

【表1】

SHS717被覆材の熱伝導率

| 被覆形式   | 温度<br>(°C) | 伝導率<br>(W/m-K) |
|--------|------------|----------------|
| HVOF   | 25         | 5.07           |
| HVOF   | 200        | 6.93           |
| HVOF   | 400        | 10.0           |
| HVOF   | 600        | 14.2           |
| ワイヤアーク | 25         | 4.14           |
| ワイヤアーク | 200        | 4.78           |
| ワイヤアーク | 400        | 5.48           |
| ワイヤアーク | 600        | 6.94           |

【0023】

10

20

30

【表 2】

## 熱伝導率の比較

| 合金         | 25℃(298K)<br>W/m-K | 400℃(673K)<br>W/m-K | 600℃(873K)<br>W/m-K |
|------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| Al         | 239                | 227.5               | 213.5               |
| Au         | 311                | 270.5               | 258*                |
| Cu         | 383                | 367*                | 352*                |
| Fe         | 79.1               | 49.11               | 39.8                |
| Ni         | 74.9               | 63.0                | 72*                 |
| Ti         | 22.0*              | 14.0                | 13.3                |
| .31重量%炭素鋼  | 69.5*              | 26.5                | 20.0                |
| .65重量%炭素鋼  | 64.7*              | 23.8                | 18.7                |
| .88重量%炭素鋼  | 59.0*              | 22.6                | 18.5                |
| ブリティッシュ鋼#7 | 49.6*              | 38.1                | 29.9                |
| 白鉄         | 12.8*              | 21.8                | 19.8                |
| ねずみ鉄       | 29.5*              | 34.1                | 23.8                |
| 717HV      | 5.07               | 10.00               | 14.20               |
| 717WA      | 4.14               | 5.48                | 6.94                |
| 302ステンレス鋼  | 12.3               | 18.6                | 22.1                |
| 303ステンレス鋼  | 14.4*              | 19.7                | 23.0                |
| 310ステンレス鋼  | 13.3*              | 20.1                | 25.1                |
| 430ステンレス鋼  | 22.0*              | 23.3                | 24.0                |
| 446ステンレス鋼  | 17.6*              | 19.8                | 21.0                |
| アルミナセラミック  | 24.5*              | 8.2                 | 6.69                |

\* 近似値

10

20

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 2 2 C 27/06 (2006.01) C 2 2 C 27/04 1 0 2  
C 2 3 C 4/06 (2006.01) C 2 2 C 27/06  
C 2 3 C 4/06

## 合議体

審判長 小柳 健悟

審判官 大橋 賢一

審判官 山田 靖

(56)参考文献 特開平 7 - 2 7 8 7 5 6 ( J P , A )  
特開昭 6 2 - 1 3 0 2 6 1 ( J P , A )  
特開昭 5 8 - 2 1 3 8 5 7 ( J P , A )  
特開昭 5 0 - 1 0 1 2 1 5 ( J P , A )  
特開昭 5 1 - 3 3 1 2 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C22C38/00-38/60  
C23C 4/00