(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2025-507396
(P2025-507396A)
(43)公表日　令和7年3月18日(2025.3.18)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
Ｂ２２Ｆ	*1/07 (2022.01)*	Ｂ２２Ｆ	1/07		４Ｋ０１８
Ｂ２２Ｆ	*1/00 (2022.01)*	Ｂ２２Ｆ	1/00	Ｍ	
Ｃ２２Ｃ	*33/02 (2006.01)*	Ｃ２２Ｃ	33/02	Ｄ	
Ｃ２２Ｃ	*1/04 (2023.01)*	Ｃ２２Ｃ	1/04	Ｂ	
Ｂ２２Ｆ	*1/14 (2022.01)*	Ｂ２２Ｆ	1/14	４００	

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全39頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2024-547884(P2024-547884)
(86)(22)出願日　令和5年2月15日(2023.2.15)
(85)翻訳文提出日　令和6年9月27日(2024.9.27)
(86)国際出願番号　PCT/US2023/062662
(87)国際公開番号　WO2023/183681
(87)国際公開日　令和5年9月28日(2023.9.28)
(31)優先権主張番号　63/310,432
(32)優先日　令和4年2月15日(2022.2.15)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(81)指定国・地域　AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV
最終頁に続く

(71)出願人　596060697
マサチューセッツ インスティテュート オブ テクノロジー
アメリカ合衆国マサチューセッツ州０２１３９ケンブリッジ，マサチューセッツ・アヴェニュー・７７
(74)代理人　100101454
弁理士　山田 卓二
(74)代理人　100221501
弁理士　式見 真行
(74)代理人　100197583
弁理士　高岡 健
(72)発明者　シュー，クリストファー エイ
アメリカ合衆国０１７７８マサチューセッツ州ウェイランド、プレインビュー・
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ナノ相分離ニッケル粉末およびその特定方法

(57)【要約】
合金は、極低温アプリケーションおよび高温アプリケーションの両方で構造用金属として機能するように設計され得る。
【選択図】図１Ａ

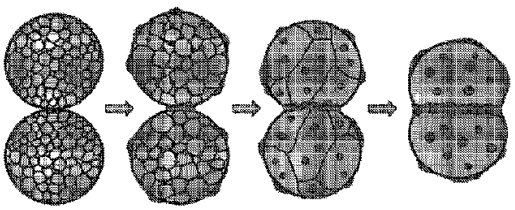


FIG. 1A

【特許請求の範囲】
【請求項１】
低温で溶解度ギャップを有する金属合金粉末を設計する方法であって：
第１の金属元素と第２の金属を特定し、金属合金を形成すること；
前記金属合金との溶解度ギャップを有する第３の金属を選択すること；および
前記第３の金属と前記金属合金とを機械的に合金化し、ナノスケールの粒径を有する金属合金粉末を形成すること、
を含む、方法。
【請求項２】
前記金属合金粉末が、前記第３の金属の拡散が起こりナノスケール相として相分離する相分離温度を有するように設計される、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記ナノスケール相が、前記相分離温度よりも高い転移温度で再溶解する、請求項２に記載の方法。
【請求項４】
前記金属合金が、ナノ相分離粉末である、請求項１に記載の方法。
【請求項５】
前記第１の金属がニッケルを含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
前記第２の金属が、クロム、コバルト、バナジウム、銀、モリブデン、タングステン、または鉄を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
第３の金属が銅を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
前記金属合金粉末がマンガンを含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
前記金属合金粉末がバナジウムを含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０】
前記金属合金粉末がモリブデンを含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１１】
前記金属合金粉末がタングステンを含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１２】
前記金属合金粉末が銀を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１３】
前記金属合金粉末がジルコニウムを含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１４】
前記金属合金粉末が鉄を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１５】
前記金属合金が三元ナノ相分離粉末を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１６】
前記金属合金が四元ナノ相分離粉末を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１７】
前記第１の金属が、合金の約２５原子％～約９５原子％の濃度を有する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１８】
前記第２の金属が、合金の約２５原子％～約９５原子％の濃度を有する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１９】
前記第３の金属が、合金の約５原子％～約５０原子％の濃度を有する、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項２０】
前記金属合金粉末が脱酸素金属を含む、先行請求項のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２１】
粉末のナノ相分離焼結の方法であって：
金属合金を形成する第１の金属元素と第２の金属、および前記金属合金との溶解度ギャップを有する第３の金属を含む微粉末を提供すること；ならびに
前記微粉末を焼結して焼結体を形成すること、
を含む、方法。
【請求項２２】
前記微粉末が、機械的に合金化された粉末である、請求項２１に記載の方法。
【請求項２３】
前記焼結体が、焼結中に圧力を加える必要なく、低温で少なくとも８０％の密度を達成する、請求項２１に記載の方法。
【請求項２４】
前記焼結体が、焼結中に圧力を加える必要なく、低温で少なくとも９０％の密度を達成する、請求項２１に記載の方法。
【請求項２５】
前記微粉末がナノ相分離粉末である、請求項２１～２４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２６】
前記微粉末が、ニッケル、クロム、鉄、銅、バナジウム、モリブデン、タングステン、銀、ジルコニウム、マンガン、またはそれらの組み合わせを含む、請求項２１～２５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２７】
前記焼結がナノ相分離焼結を含む、請求項２１～２６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２８】
前記金属合金粉末の粒径と前記焼結粉末の粒径とが実質的に同じである、請求項２１～２７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２９】
金属合金を形成する第１の金属元素および第２の金属、ならびに前記金属合金との溶解度ギャップを有する第３の金属を含む機械的に合金化された粉末を含む、焼結用の金属合金粉末。
【請求項３０】
前記機械的に合金化された粉末がナノ相分離粉末である、請求項２９に記載の粉末。
【請求項３１】
前記機械的に合金化された粉末が、ニッケル、クロム、鉄、銅、バナジウム、モリブデン、タングステン、銀、ジルコニウム、マンガン、またはそれらの組み合わせを含む、請求項２９または３０に記載の粉末。
【請求項３２】
前記機械的粉末が三元ナノ相分離粉末である、請求項２９～３０のいずれか一項に記載の粉末。
【請求項３３】
前記金属合金粉末が以下を含む、請求項２９～３０のいずれか一項に記載の粉末：
５原子％、１０原子％、１１原子％、１２原子％、１３原子％、１４原子％、１５原子％、１６原子％、１７原子％、１８原子％、もしくは１９原子％のＣｒを有するＮｉＣｕ；
５原子％、１０原子％、１２原子％、１４原子％、１６原子％、１８原子％、２０原子％、２２原子％、２４原子％、２６原子％、２８原子％、３０原子％、３２原子％、３４原子％、３６原子％、３８原子％、４０原子％、もしくは４２原子％のＦｅを有するＮｉＣｕ；
５原子％、１０原子％、１２原子％、１４原子％、１６原子％、１８原子％、２０原子

％、２２原子％、２４原子％、２６原子％、２８原子％、３０原子％、３２原子％、３４原子％、３６原子％、３８原子％、４０原子％、４２原子％、もしくは４４原子％のＣｏを有するＮｉＣｕ；
５原子％もしくは８原子％のＭｎを有するＮｉＦｅＣｕ；
６原子％、７原子％、８原子％、９原子％、１０原子％、１１原子％、１２原子％、もしくは１３原子％のＶを有するＮｉＣｕ；または
５原子％、１０原子％、１２原子％、１４原子％、１６原子％、１８原子％、２０原子％、２２原子％、２４原子％、２６原子％、２８原子％、３０原子％、３２原子％、３４原子％、３６原子％、３８原子％、４０原子％、４２原子％、もしくは４４原子％のＣｏを有するＮｉＣｕ。

【請求項３４】
前記機械的に合金化された粉末が四元ナノ相分離粉末である、請求項２９～３１のいずれか一項に記載の粉末。

【請求項３５】
前記金属合金粉末が以下を含む、請求項２９～３１のいずれか一項に記載の粉末：
５原子％、１０原子％、１２原子％、１４原子％、１６原子％、１８原子％、２０原子％、２２原子％、２４原子％、２６原子％、２８原子％、３０原子％、３２原子％、３４原子％、３６原子％、３８原子％、４０原子％、４２原子％、または４４原子％のＣｏ、および最大５原子％のＭｎを有するＮｉＣｕ。

【請求項３６】
請求項２９～３５のいずれか一項に記載の粉末を含む、焼結体。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
優先権主張
本出願は、２０２２年２月１５日に出願された米国仮特許出願第６３／３１０，４３２号明細書の優先権を主張するものであり、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【０００２】
政府スポンサー声明
本発明は、ＮＡＳＡゴダード宇宙飛行センターから授与されたグラント番号８０ＭＳＦＣ１９Ｃ００５０の政府支援を受けて行われた。政府は本発明に対して一定の権利を有する。

【０００３】
本発明は、相分離粉末およびその特定方法に関する。

【背景技術】
【０００４】
焼結されたナノ結晶材料は、より高密度の材料を実現するために、しばしば圧力またはその他の焼結後の処理技術に供される。

【発明の概要】
【０００５】
一態様では、低温で溶解度ギャップ(miscibility gap)を有する金属合金粉末を設計する方法は、第１の金属元素と第２の金属を特定し、金属合金を形成すること、金属合金との溶解度ギャップを有する第３の金属を選択すること、第３の金属と金属合金とを機械的に合金化し、ナノスケールの粒径を有する金属合金粉末を形成すること、を含み得る。

【０００６】
特定の状況では、金属合金粉末は、ナノスケール相として相分離するために第３の金属の拡散が起こる相分離温度を有するように設計され得る。

【０００７】
特定の状況において、ナノスケール相は、相分離温度よりも高い転移温度で再溶解し得

る。
【０００８】
特定の状況において、金属合金は、ナノ相分離粉末であり得る。
【０００９】
特定の状況において、第１の金属はニッケルを含み得る。
【００１０】
特定の状況において、第２の金属はクロム、コバルト、バナジウム、銀、モリブデン、タングステン、または鉄を含み得る。
【００１１】
特定の状況において、第３の金属は銅を含み得る。
【００１２】
特定の状況において、金属合金粉末はマンガンを含み得る。
【００１３】
特定の状況において、金属合金粉末はバナジウムを含み得る。
【００１４】
特定の状況において、金属合金粉末はモリブデンを含み得る。
【００１５】
特定の状況において、金属合金粉末はタングステンを含み得る。
【００１６】
特定の状況において、金属合金粉末は銀を含み得る。
【００１７】
特定の状況において、金属合金粉末はジルコニウムを含み得る。
【００１８】
特定の状況において、金属合金粉末は鉄を含み得る。
【００１９】
特定の状況において、金属合金は三元ナノ相分離粉末を含み得る。
【００２０】
特定の状況において、金属合金は四元ナノ相分離粉末を含み得る。
【００２１】
特定の状況において、第１の金属は、合金の約２５原子％～約９５原子％の濃度を有し得る。
【００２２】
特定の状況において、第２の金属は、合金の約２５原子％～約９５原子％の濃度を有し得る。
【００２３】
特定の状況において、第３の金属は、合金の約５原子％～約５０原子％の濃度を有し得る。
【００２４】
特定の状況において、金属合金粉末は脱酸素金属を含み得る。
【００２５】
別の態様において、粉末ナノ相分離焼結の方法は、金属合金を形成する第１の金属元素および第２の金属と、金属合金と溶解度ギャップを有する第３の金属とを含む微粉末(fine grained powder)を提供すること、ならびに微粉末を焼結して焼結体を形成することを含み得る。
【００２６】
別の態様において、焼結用金属合金粉末は、金属合金を形成する第１の金属元素および第２の金属、ならびに金属合金と溶解度ギャップを有する第３の金属を含む機械的に合金化された粉末を含み得る。
【００２７】
特定の状況において、微粉末は、機械的に合金化された粉末であり得る。

【００２８】
特定の状況において、焼結体は、焼結中に圧力を加える必要なく、低温で少なくとも８０％の密度を達成する。
【００２９】
特定の状況において、焼結体は、焼結中に圧力を加える必要なく、低温で少なくとも９０％の密度を達成する。
【００３０】
特定の状況において、機械的に合金化された粉末は、ナノ相分離粉末である。
【００３１】
特定の状況において、機械的に合金化された粉末は、ニッケル、クロム、鉄、銅、バナジウム、モリブデン、タングステン、銀、ジルコニウム、またはそれらの組み合わせを含み得る。
【００３２】
特定の状況において、焼結はナノ相分離焼結を含み得る。
【００３３】
特定の状況において、金属合金粉末の粒径と焼結粉末の粒径は、実質的に同じであり得る。
【００３４】
特定の状況において、金属合金粉末は以下を含み得る：５原子％～２０原子％のＣｒを有するＮｉＣｕ；５原子％～４５原子％のＦｅを有するＮｉＣｕ；５原子％～４５原子％のＣｏを有するＮｉＣｕ；５原子％もしくは８原子％のＭｎを有するＮｉＦｅＣｕ；５原子％～１５原子％のＶを有するＮｉＣｕ；または５原子％～４５原子％のＣｏを有するＮｉＣｕ。
【００３５】
特定の状況において、機械的粉末(mechanically powder)は四元ナノ相分離粉末である。
【００３６】
特定の状況において、金属合金粉末は、５原子％～４５原子％のＣｏおよび最大５原子％のＭｎを有するＮｉＣｕを含み得る。
【００３７】
別の態様において、焼結体は上述の粉末を含み得る。
【００３８】
他の態様、実施形態、および特徴は、以下の説明、図面、および特許請求の範囲から明らかになるであろう。
【図面の簡単な説明】
【００３９】
【図１Ａ】図１Ａは、相分離、ネック形成、焼結および高密度化(densification)を含むナノ相分離焼結を示す概略図である。
【図１Ｂ】図１Ｂは相図を示す。
【図１Ｃ】図１Ｃは、本明細書に記載の一般的なプロセスの一例を示す概略図である。
【図２Ａ】図２Ａは、Ｎｉ－Ｃｕ相図を示す。
【図２Ｂ】図２Ｂは、系(system)の挙動を示すグラフである。
【図３】図３は、相図を示す。
【図４Ａ】図４Ａは、高密度化レートを示すグラフである。
【図４Ｂ】図４Ｂは、相対密度の変化を示すグラフである。
【図５Ａ】図５Ａは、Ｎｉ－Ｃｒ相図を示す。
【図５Ｂ】図５Ｂは、Ｃｕ－Ｃｒ相図を示す。
【図６Ａ】図６Ａは、５原子％ＣｒでのＮｉ－Ｃｕ相図を示す。
【図６Ｂ】図６Ｂは、１０原子％ＣｒでのＮｉ－Ｃｕ相図を示す。
【図６Ｃ】図６Ｃは、１５原子％ＣｒでのＮｉ－Ｃｕ相図を示す。

【図６Ｄ】図６Ｄは、６０原子％Ｎｉかつ１５％Ｃｒでの相図を示す。
【図６Ｅ】図６Ｅは、５５０℃における安定相の組成を示す表である。
【図６Ｆ】図６Ｆは、５℃／分で１２００℃まで、および４０℃／分で冷却したときの高密度化の温度依存性を示すグラフである。
【図７Ａ】図７Ａは、Ｎｉ－Ｆｅ相図を示す。
【図７Ｂ】図７Ｂは、Ｃｕ－Ｆｅ相図を示す。
【図８Ａ】図８Ａは、５原子％ＦｅでのＮｉ－Ｃｕ相図を示す。
【図８Ｂ】図８Ｂは、２０原子％ＦｅでのＮｉ－Ｃｕ相図を示す。
【図８Ｃ】図８Ｃは、４２原子％ＦｅでのＮｉ－Ｃｕ相図を示す。
【図８Ｄ】図８Ｄは、４２原子％ＦｅでのＮｉ－Ｃｕ相図を示す。
【図８Ｅ】図８Ｅは、５５０℃における安定相の組成を示す表である。
【図８Ｆ】図８Ｆは、５℃／分で９４５℃まで、および４０℃／分で冷却したときの高密度化の温度依存性を示すグラフである。
【図８Ｇ】図８Ｇは、５℃／分で加熱したときの相対密度の経時変化を示すグラフである。
【図８Ｈ】図８Ｈは、１０℃／分で１０００℃まで加熱し、４０℃／分で冷却したときの高密度化の温度依存性を示すグラフである。
【図８Ｉ】図８Ｉは、最終相対密度が０．５８６４％になるまで５℃／分で加熱したときの相対密度の経時変化を示すグラフである。
【図８Ｊ】図８Ｊは、１５℃／分で１０００℃まで加熱し、４０℃／分で冷却したときの高密度化の温度依存性を示すグラフである。
【図８Ｋ】図８Ｋは、最終相対密度０．５４７７％まで１５℃／分加熱したときの相対密度の経時変化を示すグラフである。
【図８Ｌ】図８Ｌは、２０℃／分で１０００℃まで加熱し、４０℃／分で冷却したときの高密度化の温度依存性を示すグラフである。
【図８Ｍ】図８Ｍは、最終相対密度が０．４２７６％になるまで２０度／分で加熱したときの相対密度の経時変化を示すグラフである。
【図８Ｎ】図８Ｎは、５℃／分で１１００℃まで、および４０℃／分で冷却したときの高密度化の温度依存性を示すグラフである。
【図８Ｏ】図８Ｏは、５℃／分で加熱したときの、相対密度の温度に対する変化を示すグラフである。
【図８Ｐ】図８Ｐは、５℃／分の加熱したときの、相対密度の経時変化を示すグラフである。
【図８Ｑ】図８Ｑは、１０℃／分で１１００℃まで、および４０℃／分で冷却したときの高密度化の温度依存性を示すグラフである。
【図８Ｒ】図８Ｒは、１０℃／分で加熱したときの、相対密度の温度に対する変化を示すグラフである。
【図８Ｓ】図８Ｓは、１５℃／分における、相対密度の経時変化を示すグラフである。
【図８Ｔ】図８Ｔは、２０℃／分で１１００℃まで、および４０℃／分で冷却したときの高密度化の温度依存性を示すグラフである。
【図８Ｕ】図８Ｕは、２０℃／分で１１００℃まで、および４０℃／分で冷却したときの高密度化の温度依存性を示すグラフである。
【図８Ｖ】図８Ｖは、２０℃／分における、相対密度の経時変化を示すグラフである。
【図９Ａ】図９Ａは、Ｎｉ－Ｃｏ相図を示す。
【図９Ｂ】図９Ｂは、Ｃｕ－Ｃｏ相図を示す。
【図１０Ａ】図１０Ａは、５原子％ＣｏにおけるＮｉ－Ｃｕ相図を示す。
【図１０Ｂ】図１０Ｂは、２０原子％ＣｏにおけるＮｉ－Ｃｕ相図を示す。
【図１０Ｃ】図１０Ｃは、４４原子％ＣｏにおけるＮｉ－Ｃｕ相図を示す。
【図１１Ａ】図１１Ａは、Ｎｉ－Ｖ相図を示す。
【図１１Ｂ】図１１Ｂは、Ｃｕ－Ｖ相図を示す。

【図１２Ａ】図１２Ａは、６原子％Ｖにおける Ｎｉ－Ｃｕ相図を示す。
【図１２Ｂ】図１２Ｂは、１０原子％Ｖにおける Ｎｉ－Ｃｕ相図を示す。
【図１２Ｃ】図１２Ｃは、１３原子％Ｖにおける Ｎｉ－Ｃｕ相図を示す。
【図１２Ｄ】図１２Ｄは、１３原子％Ｖかつ１５原子％Ｃｕにおける Ｎｉ－Ｃｕ相図を示す。
【図１２Ｅ】図１２Ｅは、１１５０℃における安定相を示す表である。
【図１２Ｆ】図１２Ｆは、５℃／分で１２００℃まで、および４０℃／分で冷却したときの高密度化レートの温度依存性を示すグラフである。
【図１２Ｇ】図１２Ｇは、相対密度の変化の温度依存性を示すグラフである。
【図１３】図１３は、本明細書に記載した金属の拡散速度及び温度範囲を示すチャートである。
【図１４Ａ】図１４Ａは、Ｆｅデータベースから入手した、４０原子％のＮｉを含むＦｅ－Ｃｕの相図を示す。
【図１４Ｂ】図１４Ｂは、Ｎｉデータベースから入手した、４０原子％のＮｉを含むＦｅ－Ｃｕの相図を示す。
【図１４Ｃ】図１４Ｃは、Ｃｕデータベースから入手した、４０原子％のＮｉを含むＦｅ－Ｃｕの相図を示す。
【図１４Ｄ】図１４Ｄは、高エントロピー合金データベースから入手した、４０原子％のＮｉを含むＦｅ－Ｃｕの相図を示す。
【図１５】図１５は、６０原子％ＮｉにおけるＣｒ－Ｃｕ相図を示す。
【図１６】図１６は、４０原子％ＮｉにおけるＣｏ－Ｃｕ相図を示す。
【図１７】図１７は、７５原子％ＮｉにおけるＣｕ－Ｖ相図を示す。
【図１８Ａ】図１８Ａは、異なる加熱速度での水素による前処理後の高密度化を示すグラフである。
【図１８Ｂ】図１８Ｂは、異なる加熱速度での水素による前処理後の高密度化を示すグラフである。
【図１８Ｃ】図１８Ｃは、異なる加熱速度での水素による前処理後の高密度化を示すグラフである。
【図１９】図１９は、Ｎｉ－Ｆｅ－Ｃｕ組成に対する５原子％Ｍｎ及び８原子％Ｍｎの密度への影響を示すグラフである。
【図２０】図２０は、３７．５原子％Ｎｉ－３７．５原子％Ｃｏ－２０原子％Ｃｕ－５原子％Ｍｎの組成を１２００℃に加熱し、Ｍｎを添加した場合の高密度化挙動を示すグラフである。
【図２１】図２１は、図２０の組成物の顕微鏡写真である。
【図２２】図２２は、図２０の組成物の顕微鏡写真である。
【図２３】図２３は、図２０の組成物の顕微鏡写真である。
【図２４】図２４は、図２０の組成物の顕微鏡写真である。
【図２５】図２５は、３７．５原子％Ｎｉ、３７．５原子％Ｆｅ、２０原子％Ｃｕ、および５原子％Ｍｎの焼結体の機械的特性を示すグラフである。
【図２６】図２６は、３７．５原子％Ｎｉ、３７．５原子％Ｆｅ、２０原子％Ｃｕ、および５原子％Ｍｎの焼結体の機械的特性を示すグラフである。
【図２７】図２７は、３７．５原子％Ｎｉ、３７．５原子％Ｆｅ、２０原子％Ｃｕ、および５原子％Ｍｎの焼結体の機械的特性を示すグラフである。
【図２８】図２８は、３７．５原子％Ｎｉ、３７．５原子％Ｆｅ、２０原子％Ｃｕ、および５原子％Ｍｎの焼結体の機械的特性を示すグラフである。
【発明を実施するための形態】
【００４０】
三元、および高次の金属合金は、極低温および高温アプリケーションの両方で構造用金属(structural metal)として機能するように設計される。これらの合金のより具体的な特性としては、粉末から急速に焼結され、焼結プロセス中に圧力を加える必要なく低温で

最大密度(full density)を達成する能力が含まれ得る。これによりバルク形態での付加製造作業におけるこれらの合金の加工を可能にする。

【００４１】

本明細書で述べるように、宇宙アプリケーションでの使用に適したＮｉベース合金は、インコネル／超合金に代わる、主にＮｉで製造され得る。この素材は加工の改善につながり得る。例えば、粉末からの加速（低温）焼結は、構造のたるみなしに、バウンドメタルデポジションによる３Ｄプリンティングを可能にする。また、機械的特性も改善され得る。ナノ結晶化は、インコネルを上回る強度および軽量化構造を提供できる。この材料は、焼結部材／コンポーネントの熱安定性およびスケーラビリティの向上を示す。

【００４２】

ナノ相焼結は、二次相が過渡的である必要性を示す。Ｎｉで苦労して得た利益を利用することなく材料が故障する原因となりうる、連続的な二次相(contiguious secondary phase)を避けることは重要であり得る。重要なことは、Ｎｉ－Ｃｕ系は熱力学的にその基準を満たすということである。しかしながら、純粋なＮｉ－Ｃｕでは拡散が遅すぎ、これにより二相領域では、トランザス温度(transus temperature)が低いためにネックが形成される。

【００４３】

急速な高密度化は、ナノ相分離、および三元系Ｎｉ、四元系Ｎｉ、またはより高次のＮｉ系の設計によって達成され得る。Ｎｉ－Ｃｕ相図は、低温ではＮｉリッチ相およびＣｕリッチ相が有する溶解度ギャップを示し、４００℃超では全組成範囲にわたって単一相を示す。相分離元素はＣｕであり、粉末間に粒子間ネック(interparticle necks)を形成する。Ｃｕが選ばれたのは、ｉ）低温で第二相に析出するため、ｉｉ）Ｎｉの拡散の活性化エネルギーが比較的小さく、融点が低いため、粒子間ネックで新しい析出物を生成するのに有利であるため、およびｉｉｉ）単一固溶体相領域に達した後、粒子間ネックへのＮｉの急速な拡散を促進するため、である。かくして、ナノ相分離の熱力学的基準をすべて満たす。

【００４４】

相分離速度論の拡散性(diffusional nature)を有効にするために、第３の元素を選択してトランザス温度を上昇させ、二元系Ｎｉ－Ｃｕの二相領域（溶解度ギャップ）を拡大できる。例示的に、様々な合金量のＦｅ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｖ、Ｗ、Ａｇ、Ｍｏ、またはＣｏを含む系について、擬二元(pseudo-binary)相図を計算したものを本明細書に記載する。これらの三元またはより高次のいずれのＮｉ相図も、二元Ｎｉ－Ｃｕ系のように、ある組成範囲において、高温で二相領域および単相領域を示し得る。これらの三元以上の系はいずれも、二元系Ｎｉ－Ｃｕのいずれの可能な組成よりも高い温度で起こる組成の範囲において、二元系から単一相領域への転移を示す。

【００４５】

これらの合金を調製するために、Ｎｉ、Ｃｕ、および本明細書に記載した元素のうちの１つの粉末を機械的に合金化し、合金成分が均一に分散し、数ナノメートルのオーダーで微細化された粒径を持つ過飽和粉末を製造する。すべての合金粉末は、その後、冷間静水圧プレスされペレット（成形体、green body）の形状に成形される。焼結後、過飽和粉末はＮｉを含む主相と、粒子間ネックを形成するＣｕリッチ相の２相微細構造に分解する。Ｃｕリッチ相は、隣接する粒子間で接触する。これらのネックは急速な拡散経路として機能し、三元合金以上のＮｉ合金の主な高密度化メカニズムであるトランザスよりも高い温度で再溶解する。低温での相分解および二相間の相互拡散が、急速な高密度化を促進し、相対密度は９８％超に達する。

【００４６】

Ｔｈｅｒｍｏ－Ｃａｌｃソフトウェアは、含まれる層の体積分率および化学組成といった、以下に記載の特徴または特性を有する全ての、三元またはより高次のナノ相分離Ｎｉ合金の平衡バルク相図を評価するために使用され得る。例えば、Ｔｈｅｒｍｏ－Ｃａｌｃなどの計算は、ナノ相分離三元、またはより高次のＮｉ系の潜在的な合金候補を特定し、

予測するための設計ツールとして使用され得る。

【００４７】

三元、またはより高次のナノ相分離Ｎｉ合金を設計するための合金元素を特定する基準は、以下の特徴の１つ以上を含み得る。第３の合金元素は、合金の高い相同温度(homologous temperatures)では単一相固溶体を維持する一方で、二元系Ｎｉ－Ｃｕの低温溶解度ギャップ相領域の熱力学的安定性を拡張する必要がある。考慮すべきもう一つの要因は、低温溶解度ギャップがＮｉおよびＣｕリッチ含有相で構成されることである。さらに、熱力学的平衡に到達する程度まで、二相から単相への転移温度を上昇させるために、三元またはより高次の合金元素が選択され得る。例えば、二相構造への相分解は速度論的に起こり得る。他の考慮点は、低温での二相および高温での単相に加えて、三元以上のＮｉ粉末のナノ相分離を熱力学的または速度論的に阻害するような他の相（すなわち、金属間相）は形成されないことである。低温溶解度ギャップで形成される第２相の適切な体積分率の組成範囲を特定すること、もしくは含まれる相の適切な組成範囲、ナノ相分離焼結の熱力学的および速度論的な意味合い(implications)、またはその両方を特定することが重要であり得る。

【００４８】

これらの合金を製造し、試験するための処理ステップについては、本明細書で説明する。元素ニッケル、銅、および鉄（バナジウム、コバルト、モリブデン、タングステン、銀、ジルコニウム、マンガン、またはクロム）粉末の機械的合金化は、高エネルギーのボールミル技術、および（強制的な）過飽和固溶体(supersaturated solid solution)の形成によって達成され得る。続いて、粉末を冷間静水圧プレスすることにより、所望の形状の成形体（粉末ペレット）を製造できる。次に、制御された雰囲気（アルゴンおよび若干量のフォーミングガス）で粉末ペレットの焼結を行うことができる。一般に、所望の温度までの加熱サイクルには、初期（相分離）および二次（相互拡散、再溶解）高密度化がそれぞれ５００～７００℃および８５０℃超で起こり、１１００℃の温度で完全密度に達することが含まれる。温度および加熱速度の詳細は、本明細書で論じ、実際に理解されるように、様々であり得る。

【００４９】

本明細書に記載の方法および材料は、商業的アプリケーションに有用であり得る。三元、またはより高次のナノ相分離Ｎｉ合金は、焼結時に圧力を加えることなく、バルク状の粉末の迅速な圧密化を促進するように設計でき、これは付加製造プロセスへの適用に適した特性である。焼結された三元、またはより高次のＮｉ合金は、タービン、エンジンおよび原子炉の部品など、高い熱的、機械的および腐食安定性を必要とする多くのアプリケーションで構造用合金として使用され得る。三元またはより高次のＮｉ合金の単純化された加工性は、二相構造の適切な相分率(phase fraction)を調整するために追加の等温析出処理を必要とするＮｉベース超合金に典型的に関連する３ｄ印刷の複雑さを低減し得る。これら三元またはより高次のＮｉ合金の粉末から印刷された部品を導入することが計画されているため、この技術は、ハイテクおよび宇宙用途にとって特に興味深いものである。好ましい印刷技術はバウンドメタルデポジションであり、これは比較的複雑な幾何および形状の部品の大スケール生産を可能にする。

【００５０】

低温で溶解度ギャップを有する金属合金粉末の設計方法は、第１の金属元素と第２の金属を特定し金属合金を形成すること、金属合金と溶解度ギャップを有する第３の金属を選択すること、ならびに第３の金属および金属合金を機械的に合金化し、ナノスケールの粒径を有する金属合金粉末を形成すること、を含み得る。

【００５１】

例えば、Ｎｉ－Ｃｕ合金は、第３の金属を１種類以上含み得、これにはクロム、コバルト、バナジウム、銀、モリブデン、タングステン、または鉄が含まれ得る。第３の金属は、本明細書に記載のように、ナノ相分離の発生を可能にする三元相図特性に基づいて選択される。特定の実施形態では、鉄は合金中の好ましい金属であり得る。他の実施形態では

、合金における好ましい金属はクロムであり得る。他の実施形態では、合金における好ましい金属はコバルトであり得る。他の実施形態では、合金における好ましい金属はバナジウムであり得る。他の実施形態では、合金における好ましい金属は銀であり得る。他の実施形態では、合金における好ましい金属はモリブデンであり得る。他の実施形態では、合金における好ましい金属はタングステンであり得る。金属合金の組成は、三元ナノ相分離粉末または四元ナノ相分離粉末などのナノ相分離粉末が選択され得る。

【００５２】

特定の状況において、合金は脱酸素金属を含み得る。脱酸素金属は、合金中で低濃度、例えば５原子％、４原子％、３原子％、２原子％、１原子％、またはそれ未満であり得る。脱酸素金属は、マンガンまたはジルコニウムであり得る。脱酸素金属は、三元合金に添加して四元合金にできる。

【００５３】

特定の状況において、金属合金粉末は、ナノスケール相として相分離するために第３の金属の拡散が起こる相分離温度を持つように設計され得る。さらに、ナノスケール相は、相分離温度よりも高い転移温度で再溶解できることが好ましい。

【００５４】

特定の実施形態によれば、機械的合金化（例えば、ボールミリング）は比較的低温で行われる。例えば、いくつかの実施形態では、機械的合金化（例えば、ボールミリング）は、粒子が１５０℃以下、１００℃以下、７５℃以下、５０℃以下、４０℃以下、３５℃以下、３０℃以下、２５℃以下、または２０℃以下の温度にある間に行われる。いくつかの実施形態では、機械的な加工（例えば、ボールミリング）は、粒子が少なくとも０℃の温度にある間に行われる。いくつかの実施形態では、機械的合金化（例えば、ボールミリング）は、周囲環境の温度で行われ得る。

【００５５】

特定の実施形態では、機械的合金化（例えば、ボールミリング）は、６時間以上（例えば、８時間以上、１０時間以上、１２時間以上、または１５時間以上）の時間実施され得る。特定の実施形態では、機械的合金化（例えば、ボールミリング）は、１８時間以下の時間実施され得る。いくつかの実施形態では、機械的合金化（例えば、ボールミリング）は、６時間～１８時間実施され得る。

【００５６】

いくつかの実施形態では、機械的合金化（例えば、ボールミリング）は、不活性雰囲気、例えば、アルゴン雰囲気中で実施され得る。

【００５７】

特定の状況において、ナノスケールフィーチャー(nanoscale feature)またはナノ相は、１００ｎｍ、９０ｎｍ、８０ｎｍ、７０ｎｍ、６０ｎｍ、５０ｎｍ、４０ｎｍ、３０ｎｍ、２０ｎｍ、１０ｎｍ、５ｎｍまたはそれ以下であり得る。ナノ相、ナノスケールフィーチャー、またはナノ結晶は、結晶（又は「粒子」）のサイズが約１０００ｎｍ以下、例えば、５００ｎｍ、２００ｎｍ、１００ｎｍ、５０ｎｍ、２０ｎｍ、１０ｎｍ、５ｎｍ、２ｎｍなど、であることを指し得る。例えば、粒径は１０００ｎｍ～約２ｎｍの間、例えば、約５００ｎｍ～約２ｎｍ、約２００ｎｍ～約２ｎｍ、約１００ｎｍ～約２ｎｍ、約５０ｎｍ～約２ｎｍ、約３０ｎｍ～約２ｎｍ、約２０ｎｍ～約２ｎｍ、約１０ｎｍ～約２ｎｍ、であり得る。いくつかの実施形態では、サイズは粒子の最大寸法を指し得る。本明細書で言及される粒子の大きさは、「平均」として決定され得、いずれかの適切な技術によって測定され得る。寸法は、粒子の形状に応じて、直径、長さ、幅、高さを指し得る。いくつかの例では（及び以下に示すように）、安定なナノ結晶材料は、非晶質相を含む材料も指し得る。

【００５８】

合金は３種類、４種類、又はそれ以上の金属で構成され得る。各金属は、合金の約２５原子％～約９５原子％の濃度を有し得る。三元合金の２つの金属成分がそれぞれ合金の約２５原子％～約９５原子％の濃度を有する場合、第３の金属成分は合金の約５原子％～約

５０原子％の濃度を有し得る。例えば、各金属濃度は、少なくとも５原子％、少なくとも１０原子％、少なくとも１５原子％、少なくとも２０原子％、少なくとも２５原子％、少なくとも３０原子％、少なくとも３５原子％、少なくとも４０原子％、少なくとも４５原子％、少なくとも５０原子％、少なくとも５５原子％、少なくとも６０原子％、少なくとも６５原子％、少なくとも７０原子％、少なくとも７５原子％、少なくとも８０原子％、少なくとも８５原子％、少なくとも９０原子％、又は少なくとも９５原子％であり得る。

【００５９】

別の態様において、粉末のナノ相分離焼結の方法は、金属合金を形成する第１の金属元素と第２の金属、及び金属合金との溶解度ギャップを有する第３の金属を含む機械的に合金化された粉末を提供すること、並びに機械的に合金化された粉末を焼結して焼結体を形成すること、を含み得る。

【００６０】

別の態様において、焼結における金属合金粉末は、金属合金を形成する第１の金属元素と第２の金属、及び金属合金との溶解度ギャップを有する第３の金属を含む機械的に合金化された粉末を含み得る。

【００６１】

特定の状況において、焼結体は少なくとも８０％、少なくとも８５％、少なくとも９０％、少なくとも９５％、少なくとも９７％、又は少なくとも９８％の密度を達成する。これらの密度は、焼結中に圧力を適用する必要がなく、低温で達成され得る。特定の状況において、焼結はナノ相分離焼結を含み得る。

【００６２】

特定の実施形態によれば、複数の粒子の焼結は、２２００℃以下、２０００℃以下、１９００℃以下、１８００℃以下、１７００℃以下、１６００℃以下、１５００℃以下、１４００℃以下、１３００℃以下、１２００℃以下、１１００℃以下。１０００℃以下、９００℃以下、８５０℃以下、８００℃以下、又は７５０℃以下の焼結温度まで粒子を加熱することを含む。特定の実施形態によれば、複数の粒子の焼結は、７５０℃以上、８５０℃以上、１０００℃以上、１２００℃以上、１４５０℃以上、又は１６００℃以上の焼結温度まで粒子を加熱することを含む。これらの範囲の組み合わせも可能である。例えば、いくつかの実施形態において、複数の粒子の焼結は、７５０℃以上２２００℃以下の焼結温度まで粒子を加熱することを含む。いくつかの実施形態では、焼結材料の温度は、焼結時間の少なくとも１０％、少なくとも２５％、少なくとも５０％、少なくとも７５％、少なくとも９０％、又は少なくとも９９％の間、これらの範囲内にある。

【００６３】

特定の実施形態によれば、複数の粒子の焼結は、７２時間以下、４８時間以下、２４時間以下、１２時間以下、６時間以下、４時間以下、３時間以下、２時間以下、又は１時間以下（及び／又は、いくつかの実施形態では、少なくとも１０分間、少なくとも２０分間、少なくとも３０分間、少なくとも５０分間、少なくとも３時間、又は少なくとも６時間）の間、焼結温度の範囲内に粒子を維持することを含む。これらの範囲の組み合わせも可能である。例えば、いくつかの実施形態において、複数の粒子の焼結は、６時間以上２４時間以下の焼結時間の間、６００℃以上１１００℃以下の第１の焼結温度まで粒子を加熱することを含む。

【００６４】

特定の状況において、加熱速度は、２℃／分、３℃／分、４℃／分、５℃／分、１０℃／分、１５℃／分、又は２０℃／分であり得る。

【００６５】

特定の状況において、金属合金粉末の粒径と焼結粉末の粒径とは、実質的に同じであり得る。粒径はナノスケールであり得る。粉末は微粉末であり得る。

【００６６】

本明細書に記載の合金は、Ｎｉ－Ｃｕ－Ｆｅ、Ｎｉ－Ｃｕ－Ｃｏ、Ｎｉ－Ｃｕ－Ｃｒ、Ｎｉ－Ｃｕ－Ｖ、Ｎｉ－Ｃｕ－Ａｇ、Ｎｉ－Ｃｕ－Ｍｏ、Ｎｉ－Ｃｕ－Ｗ、Ｎｉ－Ｃｕ－

Ｍｎ、Ｎｉ－Ｃｕ－Ｚｒ、Ｎｉ－Ｃｕ－Ｆｅ－Ｍｎ、Ｎｉ－Ｃｕ－Ｃｏ－Ｍｎ、Ｎｉ－Ｃｕ－Ｃｒ－Ｍｎ、Ｎｉ－Ｃｕ－Ｖ－Ｍｎ、Ｎｉ－Ｃｕ－Ａｇ－Ｍｎ、Ｎｉ－Ｃｕ－Ｍｏ－Ｍｎ、またはＮｉ－Ｃｕ－Ｗ－Ｍｎのうちの少なくとも１つであり得る。

【００６７】

合金において、Ｎｉ含有量は組成の１５原子％、２０原子％、３０原子％、３５原子％、４０原子％、４５原子％、５０原子％、５５原子％、６０原子％、６５原子％、７０原子％、７５原子％、８０原子％、８５原子％、９０原子％、または９５原子％であり得る。

【００６８】

合金において、Ｃｕ含有量は組成の１５原子％、２０原子％、３０原子％、３５原子％、４０原子％、４５原子％、５０原子％、５５原子％、６０原子％、６５原子％、７０原子％、７５原子％、８０原子％、８５原子％、９０原子％、または９５原子％であり得る。

【００６９】

合金において、Ｆｅ含有量は組成の１原子％、２原子％、３原子％、４原子％、５原子％、６原子％、７原子％、８原子％、９原子％、１０原子％、１１原子％、１３原子％、１４原子％、１５原子％、２０原子％、３０原子％、３５原子％、４０原子％、４５原子％、５０原子％、５５原子％、６０原子％、６５原子％、７０原子％、７５原子％、８０原子％、８５原子％、９０原子％、または９５原子％であり得る。

【００７０】

合金において、Ｃｏ含有量は組成の１原子％、２原子％、３原子％、４原子％、５原子％、６原子％、７原子％、８原子％、９原子％、１０原子％、１１原子％、１３原子％、１４原子％、１５原子％、２０原子％、３０原子％、３５原子％、４０原子％、４５原子％、５０原子％、５５原子％、６０原子％、６５原子％、７０原子％、７５原子％、８０原子％、８５原子％、９０原子％、または９５原子％であり得る。

【００７１】

合金において、Ｃｒ含有量は組成の１原子％、２原子％、３原子％、４原子％、５原子％、６原子％、７原子％、８原子％、９原子％、１０原子％、１１原子％、１３原子％、１４原子％、１５原子％、２０原子％、３０原子％、３５原子％、４０原子％、４５原子％、５０原子％、５５原子％、６０原子％、６５原子％、７０原子％、７５原子％、８０原子％、８５原子％、９０原子％、または９５原子％であり得る。

【００７２】

合金において、Ｖ含有量は組成物の１原子％、２原子％、３原子％、４原子％、５原子％、６原子％、７原子％、８原子％、９原子％、１０原子％、１１原子％、１３原子％、１４原子％、１５原子％、２０原子％、３０原子％、３５原子％、４０原子％、４５原子％、５０原子％、５５原子％、６０原子％、６５原子％、７０原子％、７５原子％、８０原子％、８５原子％、９０原子％、または９５原子％であり得る。

【００７３】

合金において、Ｍｏ含有量は組成の１原子％、２原子％、３原子％、４原子％、５原子％、６原子％、７原子％、８原子％、９原子％、１０原子％、１１原子％、１３原子％、１４原子％、１５原子％、２０原子％、３０原子％、３５原子％、４０原子％、４５原子％、５０原子％、５５原子％、６０原子％、６５原子％、７０原子％、７５原子％、８０原子％、８５原子％、９０原子％、または９５原子％であり得る。

【００７４】

合金において、Ｗ含有量は組成の１原子％、２原子％、３原子％、４原子％、５原子％、６原子％、７原子％、８原子％、９原子％、１０原子％、１１原子％、１３原子％、１４原子％、１５原子％、２０原子％、３０原子％、３５原子％、４０原子％、４５原子％、５０原子％、５５原子％、６０原子％、６５原子％、７０原子％、７５原子％、８０原子％、８５原子％、９０原子％、または９５原子％であり得る。

【００７５】

特定の状況において、ＮｉＣｕは５原子％～２０原子％のＣｒを有し得；ＮｉＣｕは５原子％～４５原子％のＦｅを有し得；ＮｉＣｕは５原子％～４５原子％のＣｏを有し得；ＮｉＦｅＣｕは５原子％もしくは８原子％のＭｎを有し得；ＮｉＣｕは５原子％～１５原子％のＶを有し得；またはＮｉＣｕは５原子％～４５原子％のＣｏを有し得る。例えば、金属合金粉末は以下を含み得る：５原子％、１０原子％、１１原子％、１２原子％、１３原子％、１４原子％、１５原子％、１６原子％、１７原子％、１８原子％、もしくは１９原子％のＣｒを有するＮｉＣｕ；５原子％、１０原子％、１２原子％、１４原子％、１６原子％、１８原子％、２０原子％、２２原子％、２４原子％、２６原子％、２８原子％、３０原子％、３２原子％、３４原子％、３６原子％、３８原子％、４０原子％、もしくは４２原子％のＦｅを有するＮｉＣｕ；５原子％、１０原子％、１２原子％、１４原子％、１６原子％、１８原子％、２０原子％、２２原子％、２４原子％、２６原子％、２８原子％、３０原子％、３２原子％、３４原子％、３６原子％、３８原子％、４０原子％、４２原子％、もしくは４４原子％のＣｏを有するＮｉＣｕ；５原子％もしくは８原子％のＭｎを有するＮｉＦｅＣｕ；６原子％、７原子％、８原子％、９原子％、１０原子％、１１原子％、１２原子％、もしくは１３原子％のＶを有するＮｉＣｕ；または５原子％、１０原子％、１２原子％、１４原子％、１６原子％、１８原子％、２０原子％、２２原子％、２４原子％、２６原子％、２８原子％、３０原子％、３２原子％、３４原子％、３６原子％、３８原子％、４０原子％、４２原子％、もしくは４４原子％のＣｏを有するＮｉＣｕ。

【００７６】

いくつかの状況において、機械的粉末は、四元ナノ相分離粉末である。例えば、金属合金粉末は、５原子％、１０原子％、１２原子％、１４原子％、１６原子％、１８原子％、２０原子％、２２原子％、２４原子％、２６原子％、２８原子％、３０原子％、３２原子％、３４原子％、３６原子％、３８原子％、４０原子％、４２原子％、または４４原子％のＣｏおよび最大５原子％のＭｎを有するＮｉＣｕを含み得る。

【００７７】

図１Ａを参照すると、相分離、ネック形成、焼結及び高密度化を含む、ナノ相分離焼結の一般化された要件が図示されている。これらのステップを実行するためには、合金の特性が重要である。例えば、ナノ結晶性は粒子表面への迅速な拡散を確保し得る。更に、過飽和により、ネック部で所望の第二相を形成できる。機械的合金化は、これらの重要な要素の両方を促進できる。

【００７８】

図１Ｂを参照すると、相図は、濃度と、温度と、相分離と、表面エネルギーの低下と、高溶解度との間の相互作用を示唆しており、これは本明細書に記載した相分離促進焼結につながる。

【００７９】

図１Ｃは、Ｆｅを用いた一般的なプロセス例の一例を示す。

【００８０】

三元及びより高次のＮｉ－Ｃｕ合金系は特に興味深い。三元元素の選択における要件は、以下を含む。三元元素は、銅との高い正の混合熱を持つべきである。これにより、溶解度ギャップから固溶体相領域(solid-solution phase field)の転移温度が上昇し得る。この三元元素はまた、理想的にはＮｉと固溶体を形成するべきである。この性質は、ナノ相分離焼結に要求される相互拡散を促進し得る。

【００８１】

図２ＡはＮｉ－Ｃｕ相図を示す。図２Ｂは系の挙動を示す。例えば、移動度の増加は過冷却の減少につながり、過冷却の増加は移動度の減少につながる。

【００８２】

例えば、７０原子％のＮｉ、１５原子％のＣｕ、１５原子％のＣｏ合金を調査した。系の相図を図３に示す。合金を１０００℃まで異なる速度（５、１０、１５℃／分）で加熱した後、４０℃／分で冷却した。図４Ａは、１０Ｋ／分で１０００℃まで、その後４０Ｋ／分で冷却したときの高密度化速度を示す。図４Ｂは、相対密度の変化を示す。

【００８３】
Ｃｒ合金も調査した。図５ＡはＮｉ－Ｃｒ相図を示す。図５ＢはＣｕ－Ｃｒ相図を示す。他のＣｒ濃度における他の相図は、図６Ａ～６Ｃで見ることができる。図６Ａは、５原子％ＣｒでのＮｉ－Ｃｕ相図を示す。図６Ｂは、１０原子％ＣｒでのＮｉ－Ｃｕ相図を示す。図６Ｃは、１５原子％ＣｒでのＮｉ－Ｃｕ相図を示す。
【００８４】
６０原子％Ｎｉ、２５原子％Ｃｕ及び１５原子％Ｃｒの合金を調査した。６０原子％のＮｉ及び１５％Ｃｒの相図を図６Ｄに示す。図６Ｅは、５５０℃における安定相の組成を示す表である。図６Ｆは、５℃／分で１２００℃まで、その後４０℃／分で冷却したときの高密度化の温度依存性を示す。
【００８５】
Ｆｅ合金を調査した。図７ＡはＮｉ－Ｆｅ相図を示す。図７ＢはＣｕ－Ｆｅ相図を示す。他のＦｅ濃度における他の相図は、図８Ａ～８Ｃで見ることができる。図８Ａは、５原子％ＦｅでのＮｉ－Ｃｕ相図を示す。図８Ｂは、２０原子％ＦｅでのＮｉ－Ｃｕ相図を示す。図８Ｃは、４２原子％ＦｅでのＮｉ－Ｃｕ相図を示す。
【００８６】
図８Ｄは、４２原子％ＦｅでのＮｉ－Ｃｕ相図を示す。図８Ｅは、５５０℃における安定相の組成を示す表である。１セットの実験は１５原子％のＣｕで行った。図８Ｆは、５℃／分で９４５℃まで、その後４０℃／分で冷却したときの高密度化の温度依存性を示す。図８Ｇは、５℃／分の加熱における相対密度の経時変化を示す。図８Ｈは、１０℃／分で１０００℃まで、その後４０℃／分で冷却したときの高密度化の温度依存性を示す。図８Ｉは、最終相対密度０．５８６４％まで５℃／分で加熱したときの相対密度の経時変化を示す。図８Ｊは、１５℃／分で１０００℃まで、その後４０℃／分で冷却したときの高密度化の温度依存性を示す。図８Ｋは、最終相対密度０．５４７７％まで１５℃／分で加熱したときの相対密度の経時変化を示す。図８Ｌは、２０℃／分で１０００℃まで、その後４０℃／分で冷却したときの高密度化の温度依存性を示す。図８Ｍは、最終相対密度０．４２７６％まで２０℃／分で加熱したときの相対密度の経時変化を示す。
【００８７】
１５原子％のＣｕで別の実験のセットを行った。図８Ｎは、５℃／分で１１００℃まで、その後４０℃／分で冷却したときの高密度化の温度依存性を示す。図８Ｏは、５℃／分の加熱における相対密度の温度に対する変化を示す。図８Ｐは、５℃／分の加熱における相対密度の経時変化を示す。図８Ｑは、１０℃／分で１１００℃まで、その後４０℃／分で冷却したときの高密度化の温度依存性を示す。図８Ｒは、１０℃／分の加熱における相対密度の温度に対する変化を示す。図８Ｓは、１５℃／分での相対密度の経時変化を示す。図８Ｔは、２０℃／分で１１００℃まで、その後４０℃／分で冷却したときの高密度化の温度依存性を示す。図８Ｕは、２０℃／分で１１００℃まで、その後４０℃／分で冷却したときの高密度化の温度依存性を示す。図８Ｖは、２０℃／分での相対密度の経時変化を示す。
【００８８】
Ｃｏ合金を調査した。図９ＡはＮｉ－Ｃｏ相図を示す。図９ＢはＣｕ－Ｃｏ相図を示す。他のＣｏ濃度における他の相図は、図１０Ａ～１０Ｃで見ることができる。図１０Ａは、５原子％ＣｏにおけるＮｉ－Ｃｕ相図を示す。図１０Ｂは、２０原子％ＣｏにおけるＮｉ－Ｃｕ相図を示す。図１０Ｃは、４４原子％ＣｏにおけるＮｉ－Ｃｕ相図を示す。
【００８９】
Ｖ合金を調査した。図１１ＡはＮｉ－Ｖ相図を示す。図１１ＢはＣｕ－Ｖ相図を示す。他のＶ濃度における他の相図は、図１２Ａ～１２Ｃで見ることができる。図１２Ａは、６原子％ＶでのＮｉ－Ｃｕ相図を示す。図１２Ｂは、１０原子％ＶでのＮｉ－Ｃｕ相図を示す。図１２Ｃは、１３原子％ＶでのＮｉ－Ｃｕ相図を示す。図１２Ｄは、１３原子％ＶでのＮｉ－Ｃｕ相図を示す。図１２Ｅは、１１５０℃での安定相を示す。図１２Ｆは、５℃／分で１２００℃まで、その後４０℃／分で冷却したときの高密度化率の温度依存性を示

す。図１２Ｇは、相対密度の変化の温度依存性を示す。
【００９０】
本明細書に記載した実験に基づくと、Ｎｉの自己拡散が高密度化促進の限界に影響を与えている。
【００９１】
図１３は、本明細書に記載した金属の拡散速度及び温度範囲を示すチャートである。
【００９２】
相図情報は、データソースによって異なり得る。図１４Ａは、Ｆｅデータベースから入手した、４０原子％のＮｉを含むＦｅ－Ｃｕの相図である。図１４Ｂは、Ｎｉデータベースから入手した、４０原子％のＮｉを含むＦｅ－Ｃｕの相図である。図１４Ｃは、Ｃｕデータベースから入手した、４０原子％のＮｉを含むＦｅ－Ｃｕの相図である。図１４Ｄは、高エントロピー合金データベースから入手した、４０原子％のＮｉを含むＦｅ－Ｃｕの相図である。
【００９３】
他の相図も作成できる。図１５は、６０原子％ＮｉでのＣｒ－Ｃｕ相図である。図１６は、４０原子％ＮｉでのＣｏ－Ｃｕ相図である。図１７は、７５原子％ＮｉでのＣｕ－Ｖ相図である。
【００９４】
合金を還元性雰囲気で前処理することで、合金の焼結性能を向上させることができる。例えば、水素ガスで３００℃、２４時間の前処理をすれば、膨潤を抑制できる。図１８Ａ、１８Ｂ及び１８Ｃは、異なる加熱速度での水素による前処理後の高密度化を示す。
【００９５】
上述のように、脱酸素剤を合金に含めることができる。図１９は、Ｎｉ－Ｆｅ－Ｃｕ組成に５原子％の、及び８原子％のＭｎを添加した場合の密度への影響を示す。
【００９６】
別の例として、図２０は、３７．５原子％Ｎｉ－３７．５原子％Ｃｏ－２０原子％Ｃｕ－５原子％Ｍｎ組成を１２００℃まで加熱し、Ｍｎを添加した場合の高密度化挙動を示す。ミクロ構造は図２１、２２、２３及び２４の画像に示されている。
【００９７】
本明細書に記載の焼結体の機械的特性を試験した。３７．５原子％Ｎｉ－３７．５原子％Ｆｅ－２０原子％Ｃｕ－５原子％Ｍｎの機械的試験結果を図２５～２８に示す。
【００９８】
実験方法
【００９９】
この実験では、上記に概説した速度論的競争(kinetic competition)の物理に焦点を当てるために、標準的なインプットを用いて、比較的標準的なルートで製造されたモデルナノ結晶材料の焼結に焦点を当てる。Ｎｉが選択されたのは、その技術的関連性(technological relevance)のため、及びＮｉが特異なポジションを占めているためである：すなわち、ミクロ結晶材料では容易に脱バインディングが焼結に先行するが、ナノ結晶材料では焼結の開始が脱バインディング範囲の下限にあるため、有機バーンアウトと焼結との混在(conflation)はほぼ避けられないと予想されるためである。
【０１００】
ナノ結晶Ｎｉ－Ｆｅ合金粉末を、高エネルギーボールミリングによって製造した。ニッケル粉末（Ａｌｆａ　Ａｅｓａｒ社製、純度９９．９％、粒径３～７μｍ）は、ボール対粉末比１０：１（粉末バッチ５ｇ）で、硬化鋼製バイアル及びメディアを用いて、ＳＰＥＸ　８０００Ｄミキサー／ミルで粉砕した。高エネルギーボールミリングは、大気中の酸素コンタミネーションを抑えるため、超高純度Ａｒ雰囲気下に保たれたグローブボックス内で行った。高エネルギーボールミリング中の粉末粒子の破砕(fracturing)と冷接合(cold-welding)とのバランスをとるため、約５重量％（ｗｔ％）のエタノール（C_2H_6O）をプロセス制御剤（ＰＣＡ）として添加した。これは今回の研究で使用した唯一の有

機種であり、したがって系内の主要な炭素源であることに注意されたい。

【０１０１】

当該粉末を２０時間ミルした後、Ｍｅｒｌｉｎ Ｚｅｉｓｓ高分解能走査型電子顕微鏡（ＨＲ－ＳＥＭ）を用いて二次電子（ＳＥ）モードでイメージ化し、ミル後の粉末サイズを５１（±２３）μｍと見積もった。Ｐａｎａｌｙｔｉｃａｌ Ｘ’Ｐｅｒｔ ＰＲＯを用い、波長λ＝１．５４１８Å、ステップサイズ０．０１６７°のＣｕ－Ｋα線を電圧４５ｋＶ、電流４０ｍＡで照射し、ミル後の結晶粒径は約２３ｎｍであると決定した。平均粒径は、古典的なＷｉｌｌｉａｍｓｏｎ－Ｈａｌｌ分析、及びＮＩＳＴ ＬａＢ６をリファレンスとした装置寄与(instrumental contributions)を用いて、格子ひずみで補正(corrected)したピークブロードニングから求めた。このプロセスには純Ｎｉが投入されるが、これらのミリング条件における鋼製メディア／バイアルの摩耗は、Ｎｉ－Ｆｅ固溶体合金粉末の生成につながる。粉末の最終組成は、上記と同じ条件下で、ＳＥＭのエネルギー分散型Ｘ線（ＥＤＸ）分光分析検出器を用いて測定した。ボールミリング時間の関数としてのＦｅコンタミネーションの蓄積。本明細書に記載の粉末はすべて、同じ２０時間のミリング条件下で製造され、鉄含有量は９．７５原子％（ａｔ％）（±０．４１）であり、これは一般に波長分散分光法による測定で確認した。波長分散型分光法（ＷＤＳ）による分析は、４回の別々の測定に基づくもので、いずれも同等であった。この分析は、Ｏｘｆｏｒｄ Ｗａｖｅ ＷＤＳスペクトロメーター（電圧２０ｋＶ、プローブ電流１．２５ｎＡ）を備えたＪＥＯＬ ＪＳＭ７９００Ｆ走査型電子顕微鏡で行った。分析した各元素について、最初のＮｉ粉末と粉砕メディアとの摩耗によって合金の一部になると予想されたすべての元素について、Ｋα線を標準参照(standard references)として使用した。以下に報告するプレス成形体(pressed compacts)の実験は、３つの独立した、しかしそれ以外は同一のボールミリングバッチの粉末を含む。Ｘ線回折により、ミル後の粉末は、ＦＣＣ固溶体であることが確認された。

【０１０２】

ボールミルした粉末を、ペレットに作用する圧力が－４００～４５０ＭＰａの一軸油圧プレス（ＭＴＩ社のモデルＹＬＪ－１５Ｌ）を使用して、初期相対密度が－５５．８～５８．９％の範囲になるように、及びバインダー相を追加添加せず、直径、高さがそれぞれ約６ｍｍ、約１．５ｍｍの円柱状のサンプル(specimens)にプレスした。プレスサンプルの初期相対密度は、質量及び寸法の測定に基づき、初期密度と理論密度（Ｆｅ含有量を考慮し、８．８０ｇ／ｃｍ^3）との比から決定した。ＴＭＡデータは、等方的な形状変化を仮定して、長さの生データの変化(raw change)を相対密度に変換して表示した。これは概して、各実験の後、キャリパー測定で確認した。

【０１０３】

１つ又は複数の実施形態の詳細は、添付の図面及び明細書に記載される。その他の特徴、目的、及び利点は、明細書、図面、及び特許請求の範囲から明らかになるであろう。本発明の多数の実施形態について記載したが、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく、様々な変更が可能であることが理解されるだろう。また、添付の図面は必ずしも縮尺通りではなく、本発明の様々な特徴及び基本原理をいくらか簡略化して表現していることを理解されたい。

【図面】

【図１Ａ】

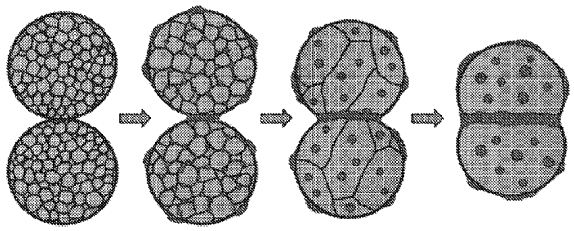
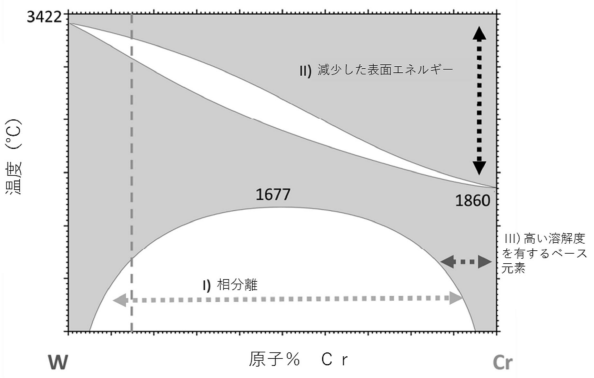
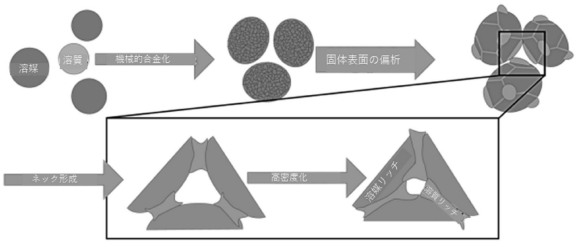


FIG. 1A

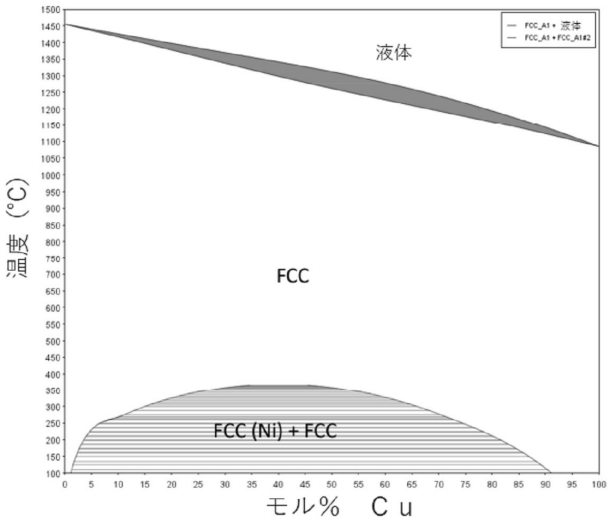
【図１Ｂ】



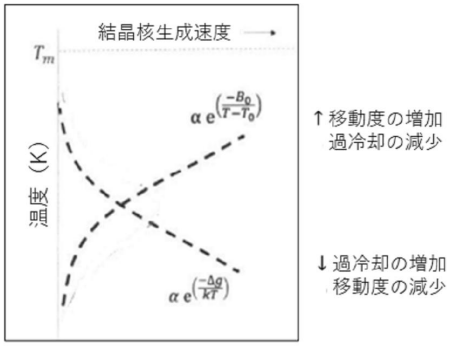
【図１Ｃ】



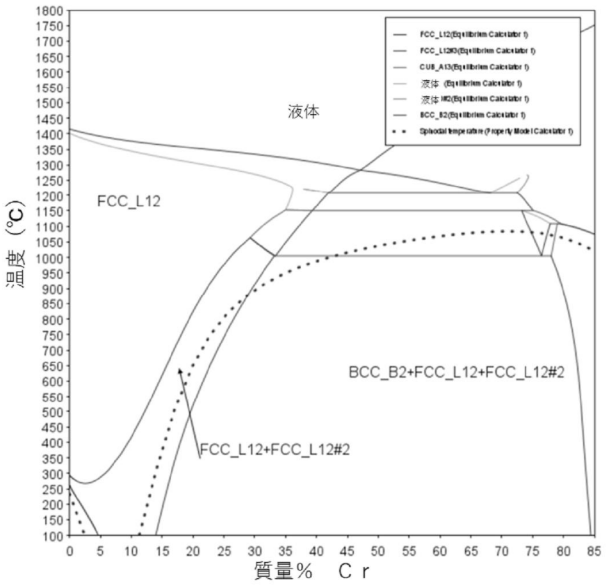
【図２Ａ】



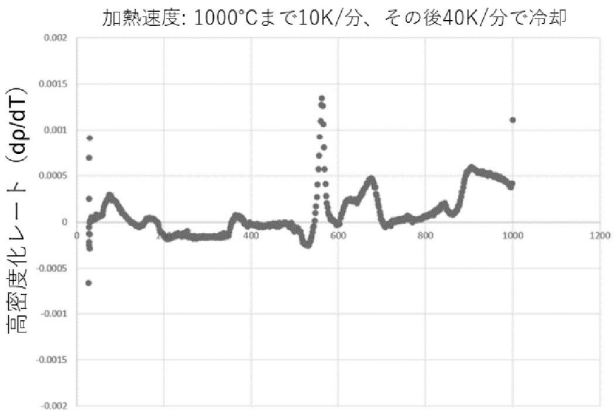
【図２Ｂ】



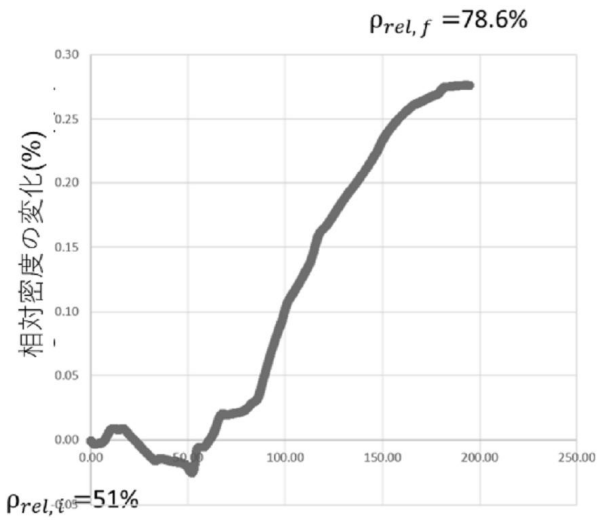
【図３】



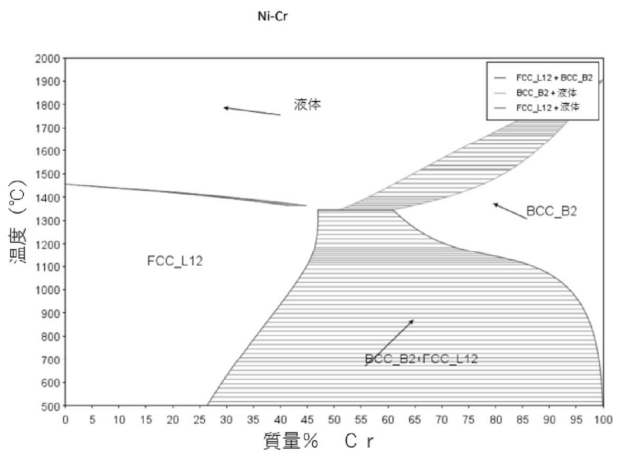
【図４Ａ】



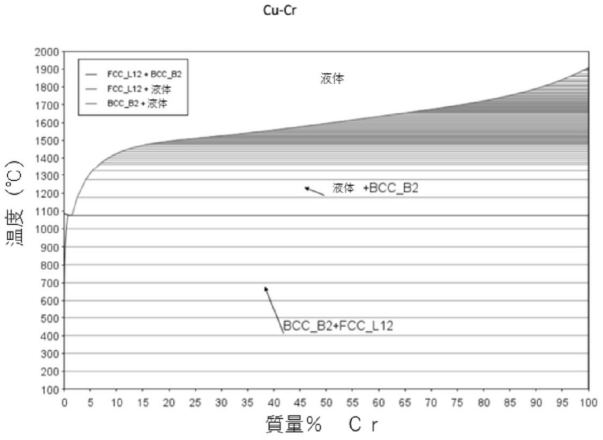
【図４Ｂ】



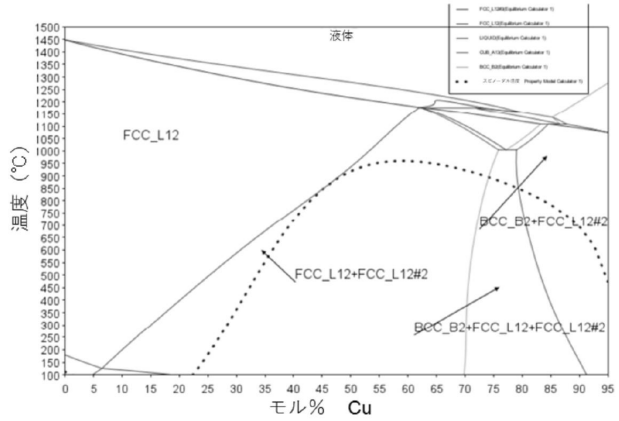
【図５Ａ】



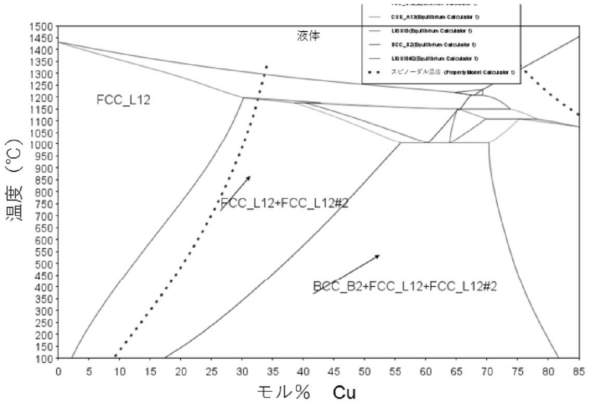
【図５Ｂ】



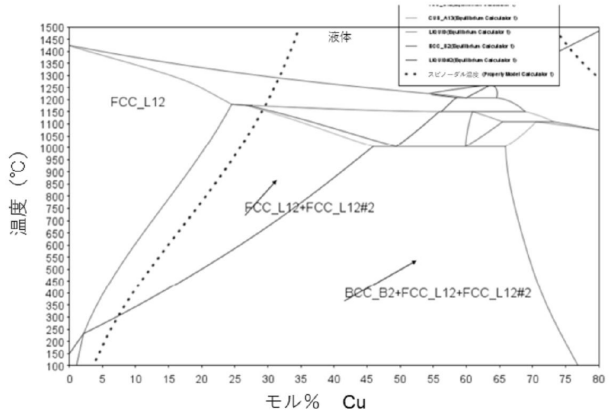
【図６Ａ】



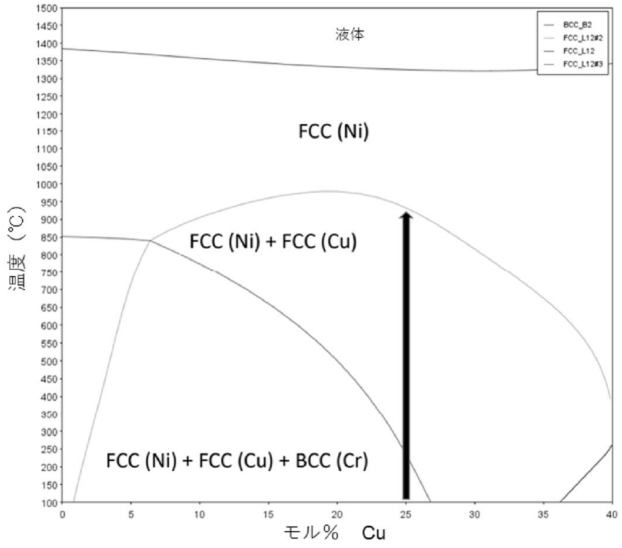
【図６Ｂ】



【図６Ｃ】



【図６Ｄ】



【図６Ｅ】

550C

安定相

	モル	質量	体積分率
FCC (Cu)	0.20654	12.95992	0.21317

組成

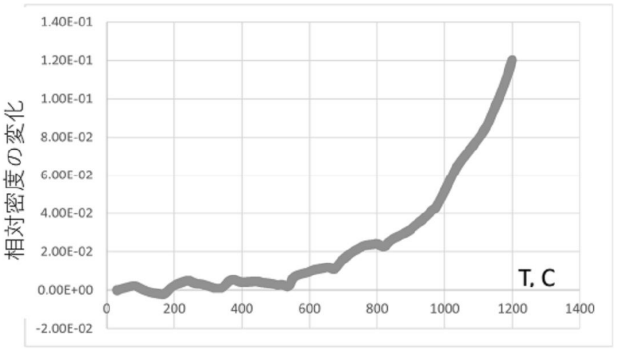
成分	モル分率	質量分率
Cu	0.83685	0.84750
Ni	0.16221	0.15172
Cr	0.00094	0.00078

	モル	質量	体積分率
FCC (Ni,Cr)	0.79346	45.93274	0.78683

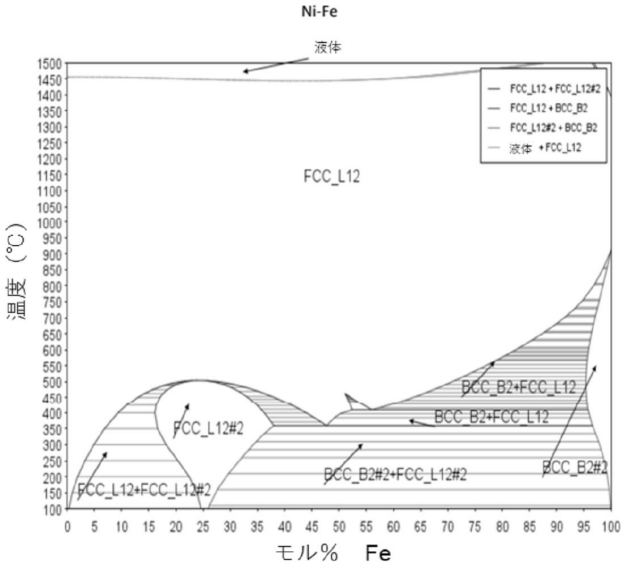
組成

成分	モル分率	質量分率
Ni	0.71396	0.72383
Cr	0.18959	0.17029
Cu	0.09645	0.10588

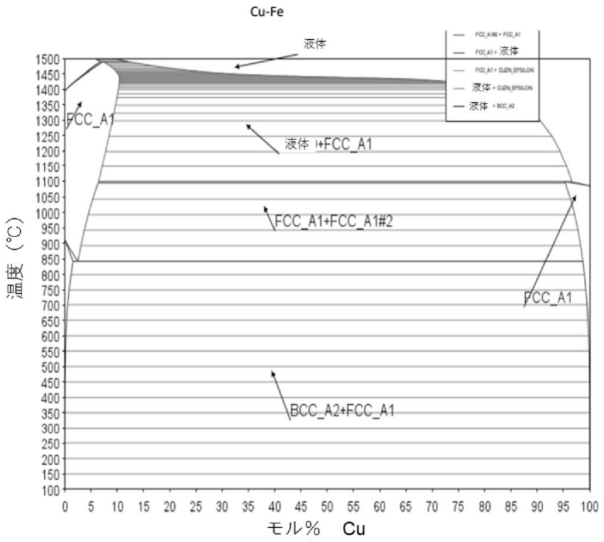
【図６Ｆ】



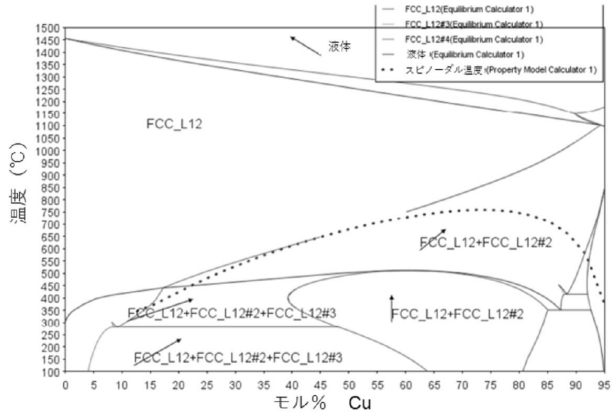
【図７Ａ】



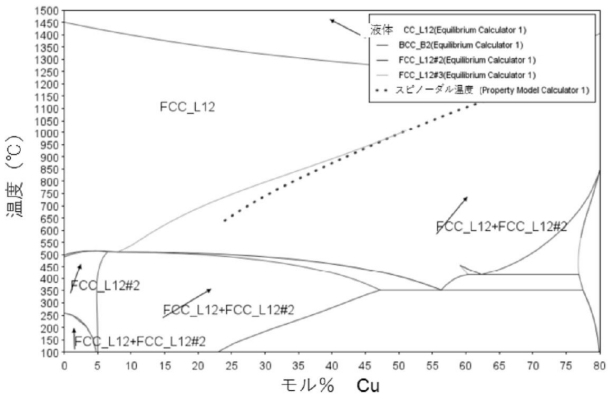
【図７Ｂ】



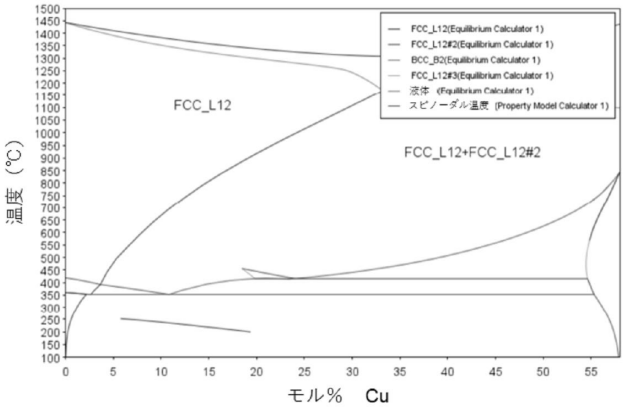
【図８Ａ】



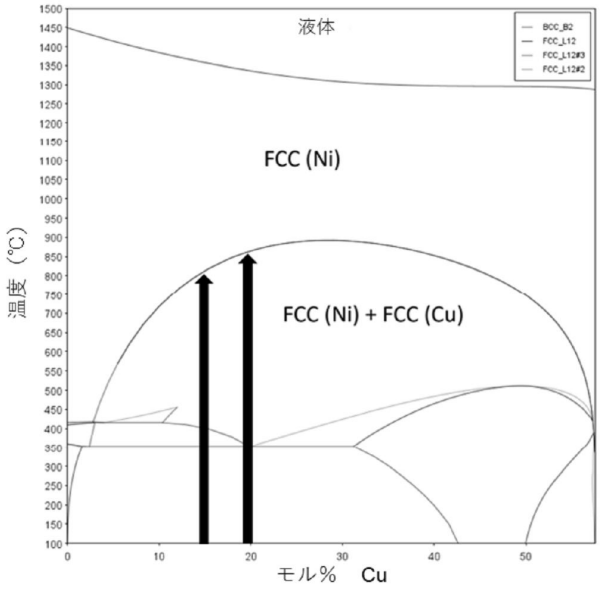
【図８Ｂ】



【図８Ｃ】



【図８Ｄ】

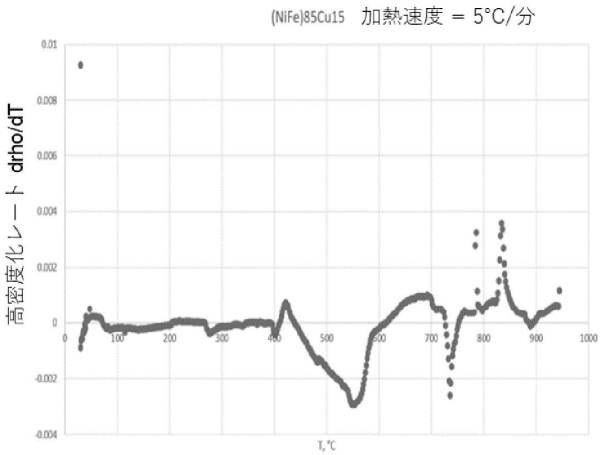


【図８Ｅ】

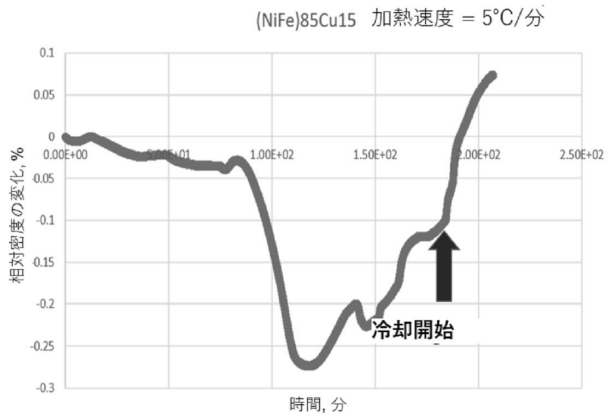
550Cについて：

安定相			
FCC (Cu)	モル	質量	体積分率
	0.10254	6.48378	0.10503
組成			
成分	モル分率	質量分率	
Cu	0.93710	0.94171	
Ni	0.06074	0.05638	
Fe	0.00216	0.00191	
	モル	質量	体積分率
FCC (Ni,Fe)	0.89746	51.72665	0.89497
組成			
成分	モル分率	質量分率	
Ni	0.46662	0.47515	
Fe	0.47327	0.45857	
Cu	0.06012	0.06628	

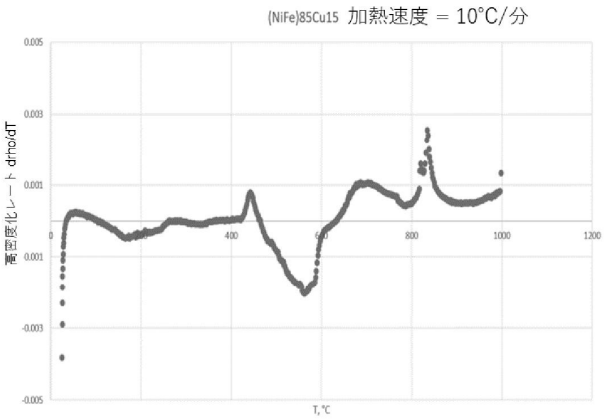
【図８Ｆ】



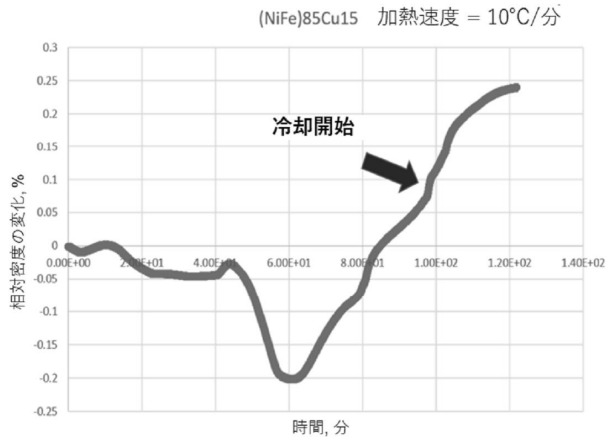
【図８Ｇ】



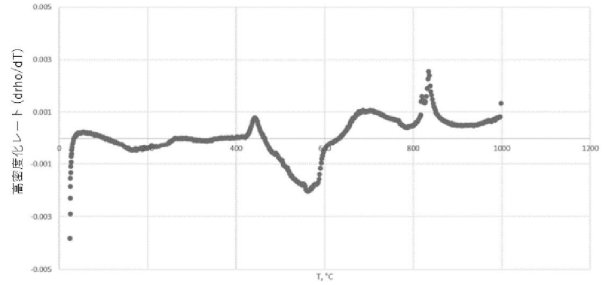
【図８Ｈ】



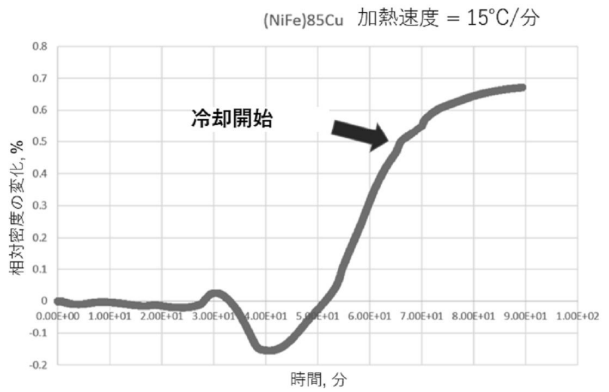
【図８Ｉ】



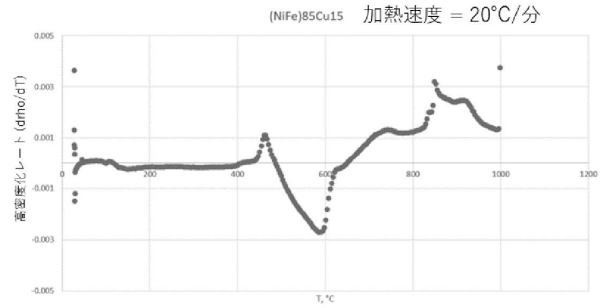
【図８Ｊ】



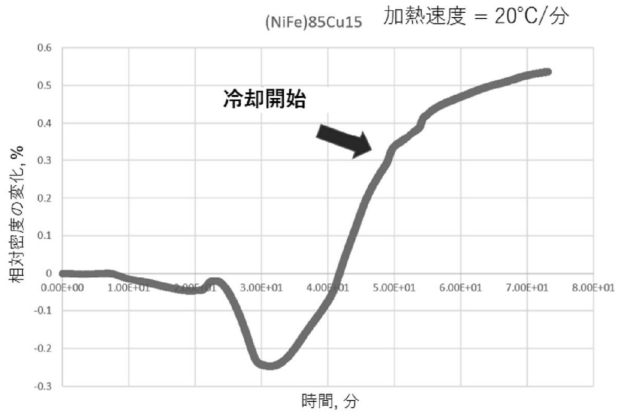
【図８Ｋ】



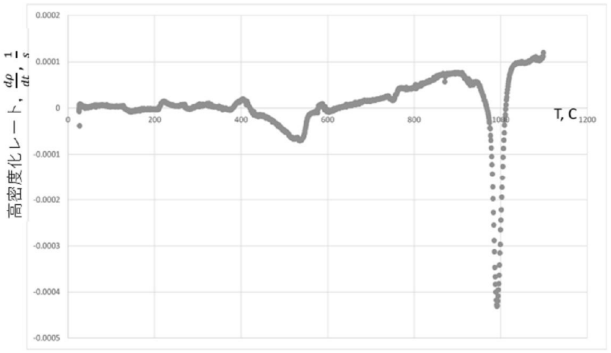
【図８Ｌ】



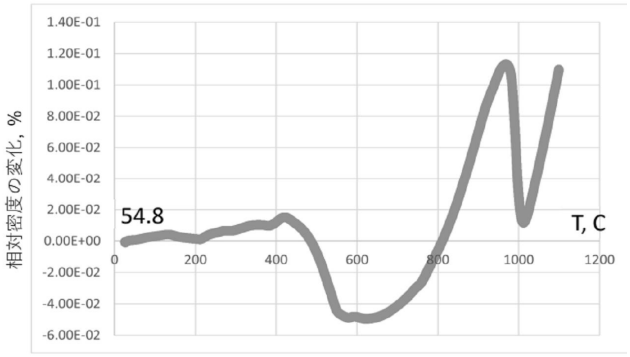
【図８Ｍ】



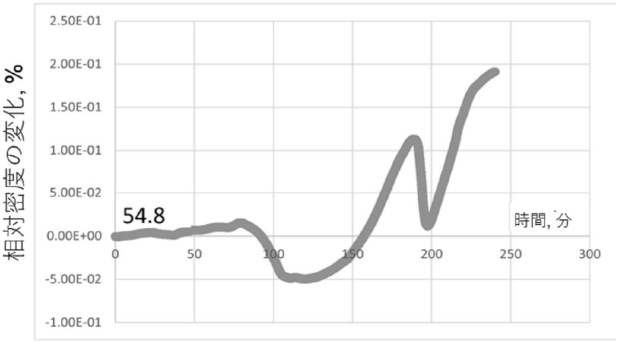
【図８Ｎ】



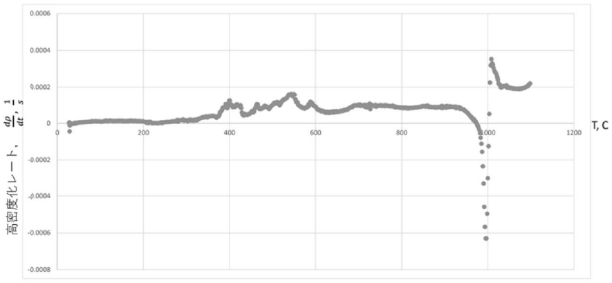
【図８Ｏ】



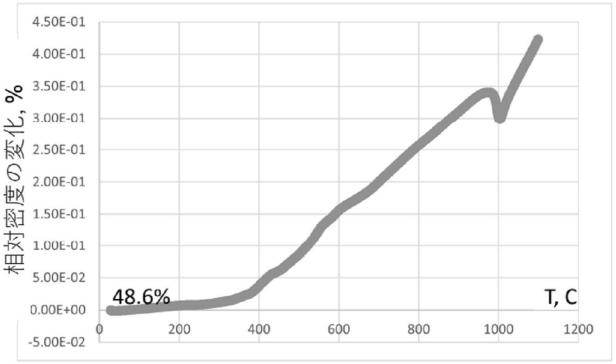
【図８Ｐ】



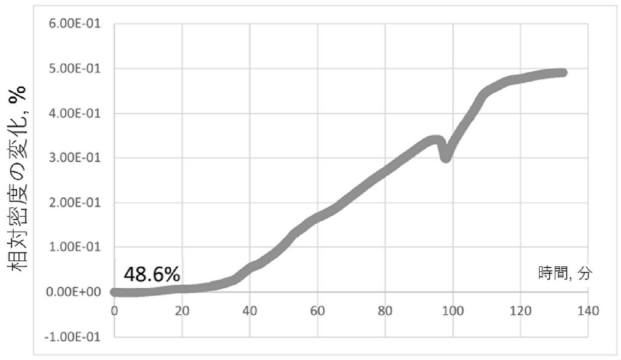
【図８Ｑ】



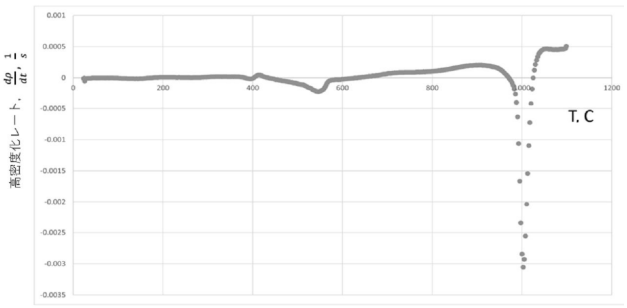
【図８Ｒ】



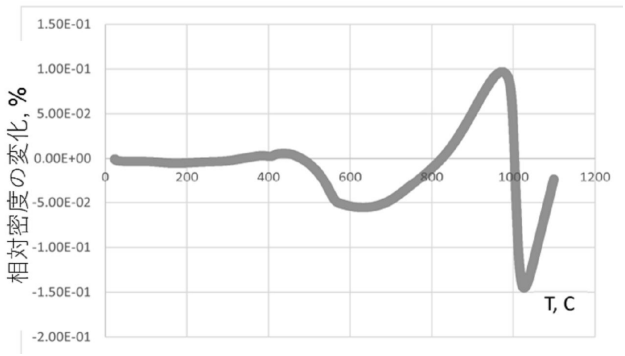
【図８Ｓ】



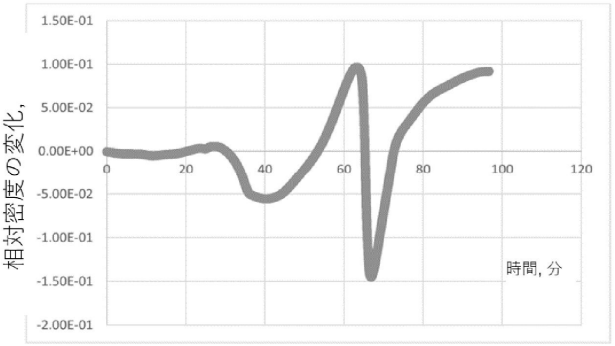
【図８Ｔ】



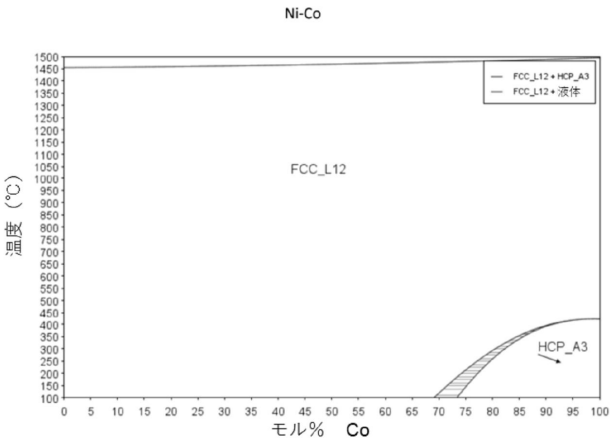
【図８Ｕ】



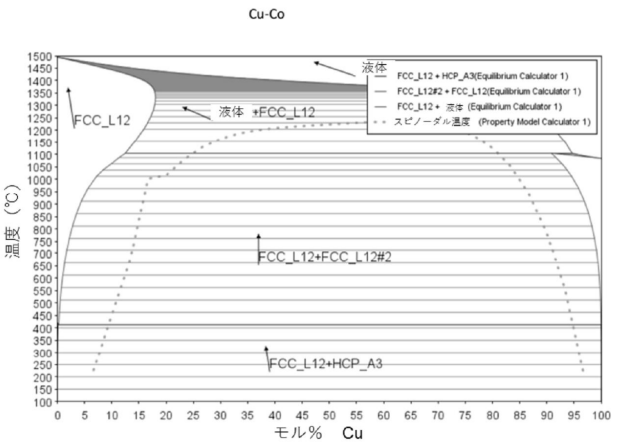
【図８Ｖ】



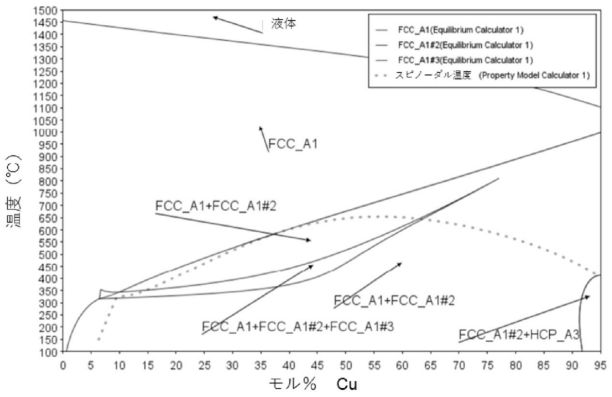
【図９Ａ】



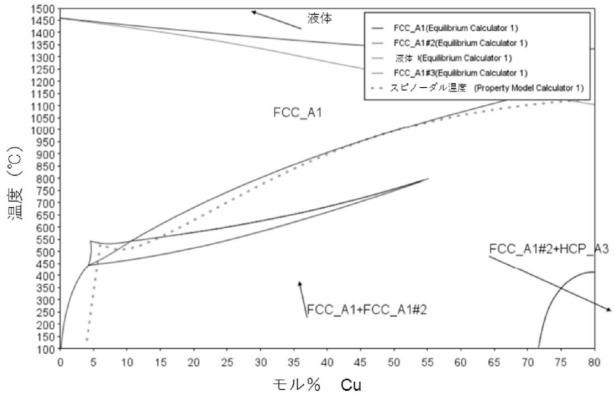
【図９Ｂ】



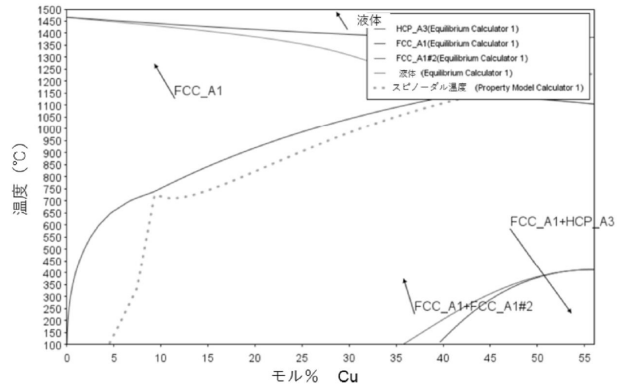
【図１０Ａ】



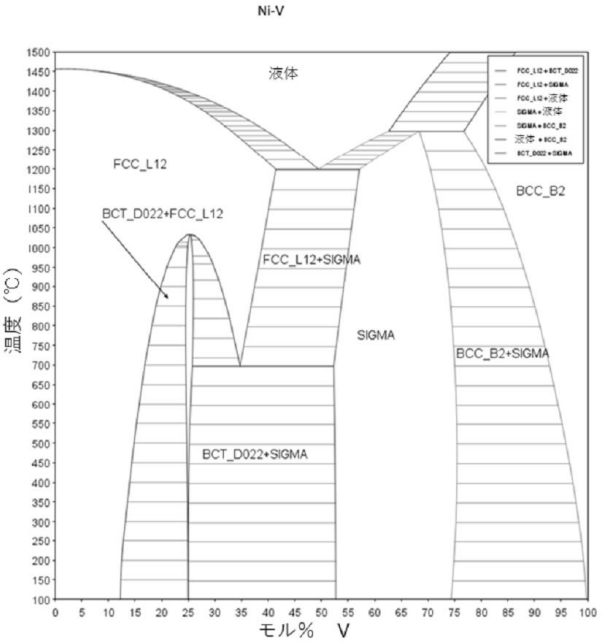
【図１０Ｂ】



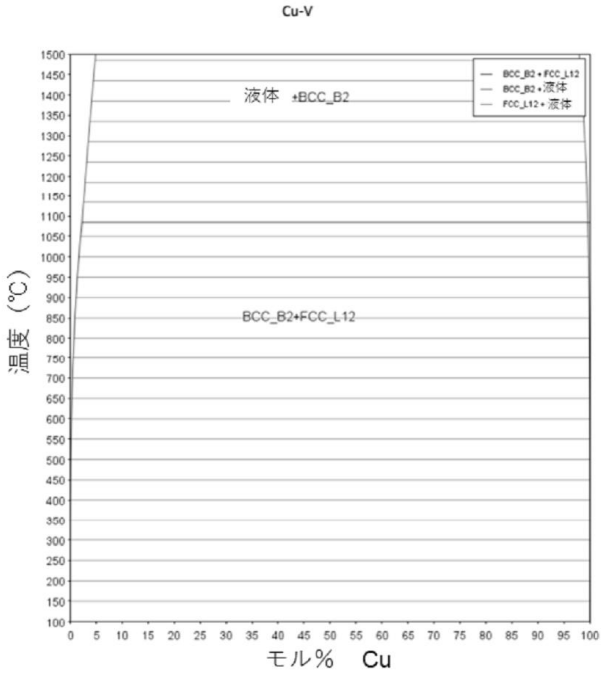
【図１０Ｃ】



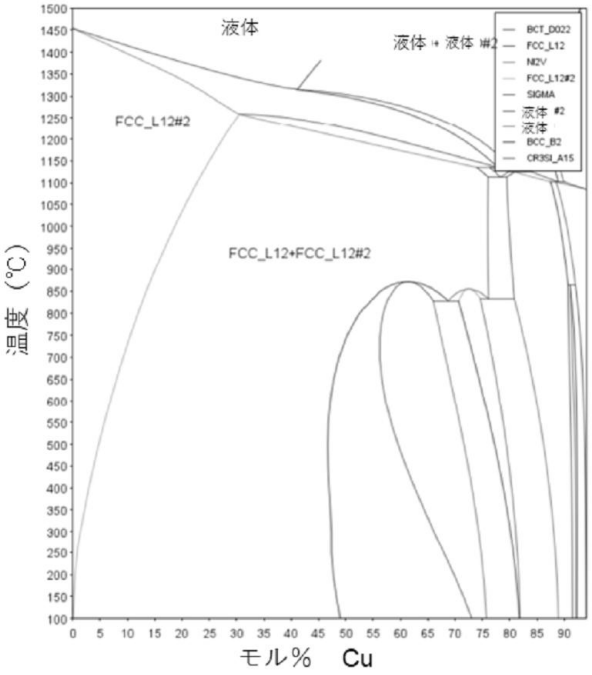
【図１１Ａ】



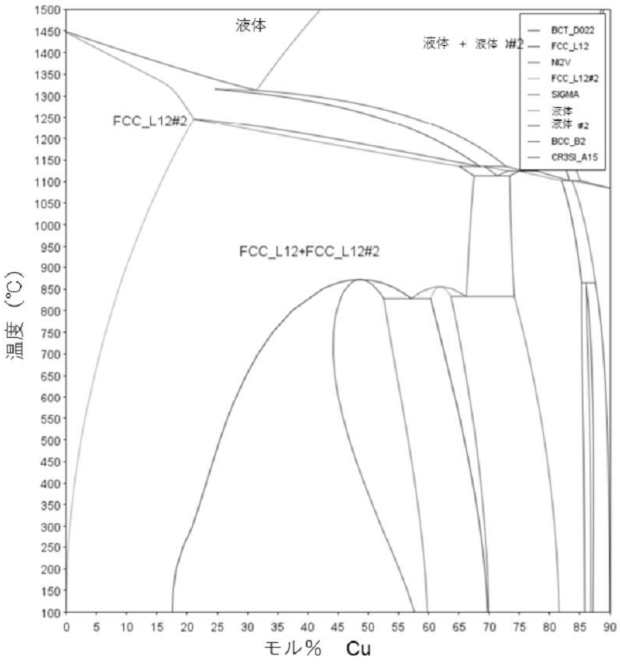
【図１１Ｂ】



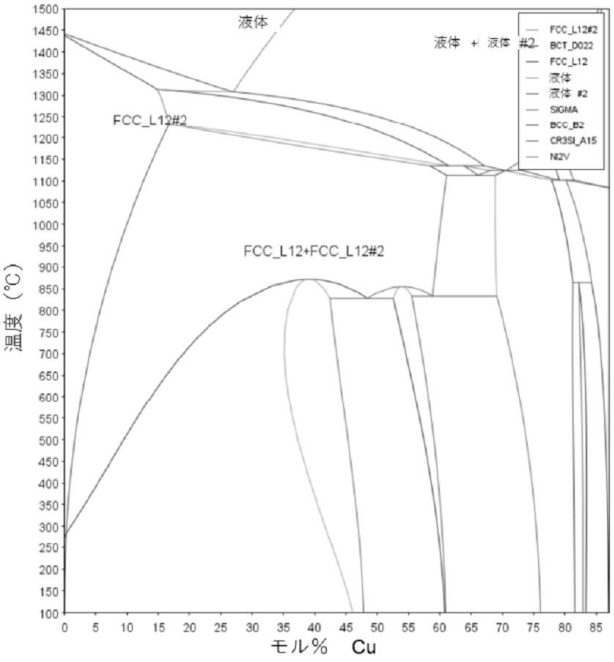
【図１２Ａ】



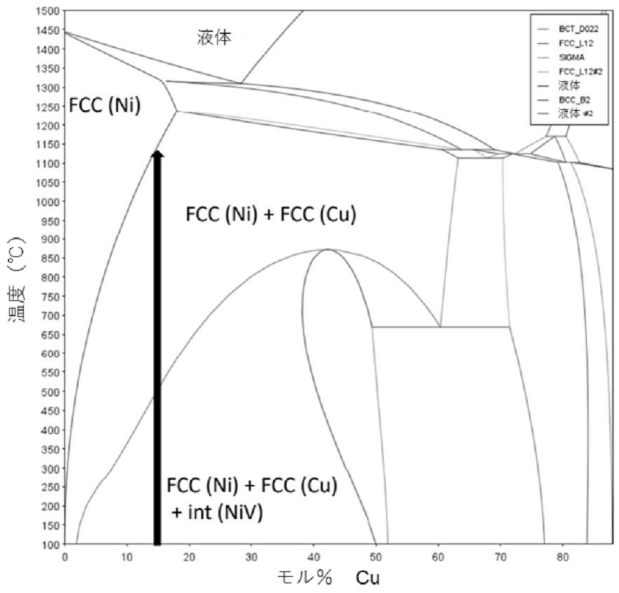
【図１２Ｂ】



【図１２Ｃ】



【図１２Ｄ】



【図１２Ｅ】



安定相

	モル	質量	体積分率
FCC_L12#1	0.18028	11.24504	0.18678

組成

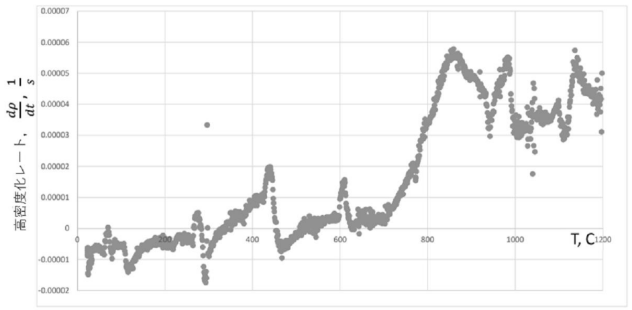
成分	モル分率	質量分率
Cu	0.75878	0.77304
Ni	0.24119	0.22695
V	0.00002	0.00002

	モル	質量	体積分率
FCC_L12#2	0.81972	47.25382	0.81322

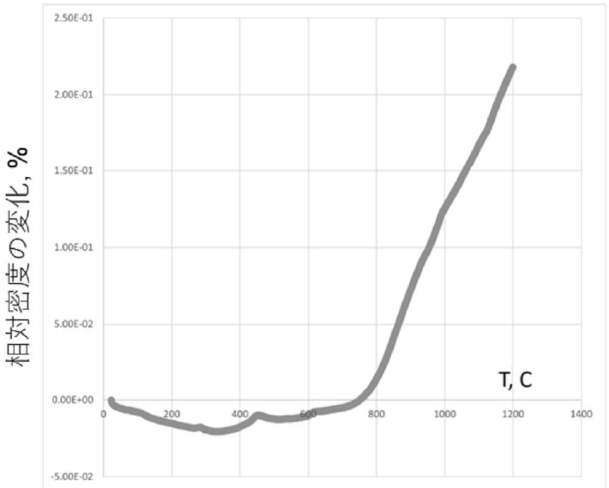
組成

成分	モル分率	質量分率
Ni	0.83491	0.85002
V	0.14639	0.12936
Cu	0.01871	0.02062

【図１２Ｆ】



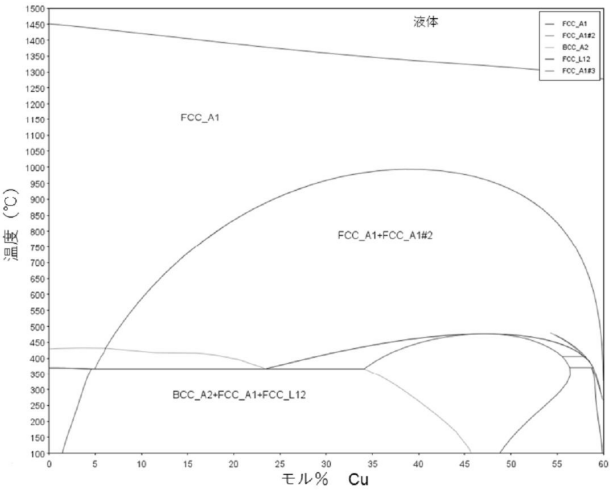
【図１２Ｇ】



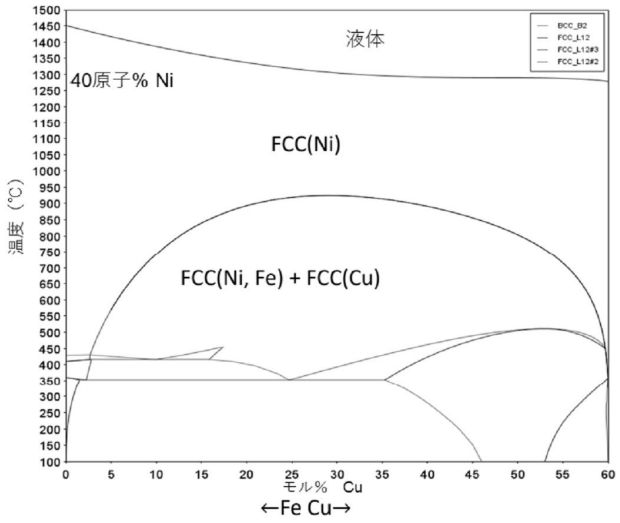
【図１３】

溶質	D_0	Q		T 範囲
Cu	1.5 x 10^-4	258.3		
		257		
		255.5		
	7.24 x 10^-5	250.1		850 – 1050℃
	2.7 x 10^-5	250.1		775-1050C
	5 x 10^-5	231.7		700--1000C
Fe	1 x 10-5	269.4		1200 – 1400℃
		252.9		
	4.05 x 10^{-5}	254.9	in 50:50 Ni-Fe	810 - 1110 °C
	4.8 x 10^-5	256.3		970.5℃ – 1200℃
	8 x 10^-5	254.4		900 – 1150℃
	3.8 x 10^-5	255.4	in 50:50 Ni-Fe	1000 – 1426℃
Cr		272.6		
	1.1 x 10^-4	272-278		1100-1268 C
	1.9x 10^-4	277.6		
	2x 10^-4	270.6		
V		278.4		
	8.7 x 10^-5	272.7		800-1300
Ni	9.2 x 10^-5	276.5		540-920
		273.9		
		284		

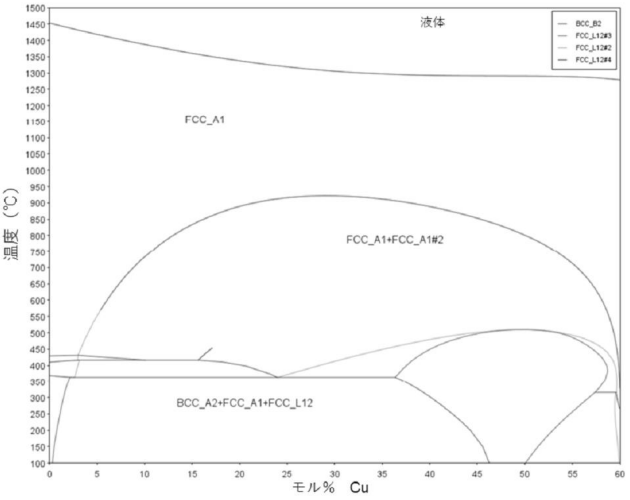
【図１４Ａ】



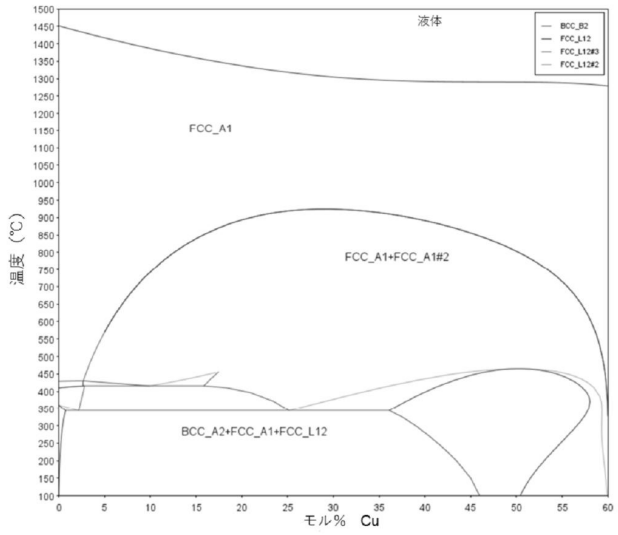
【図１４Ｂ】



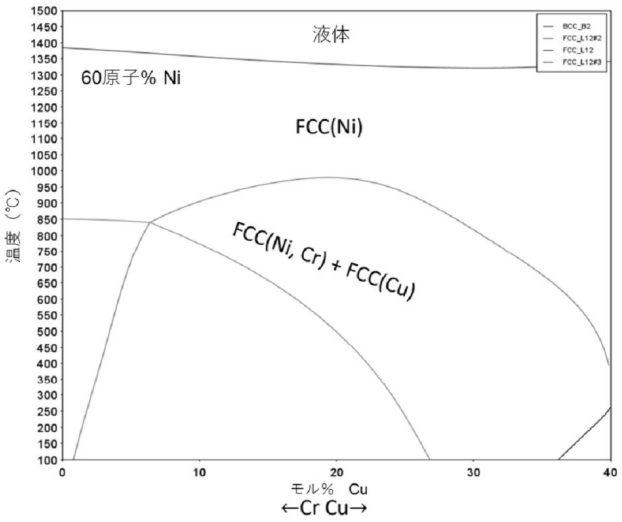
【図１４Ｃ】



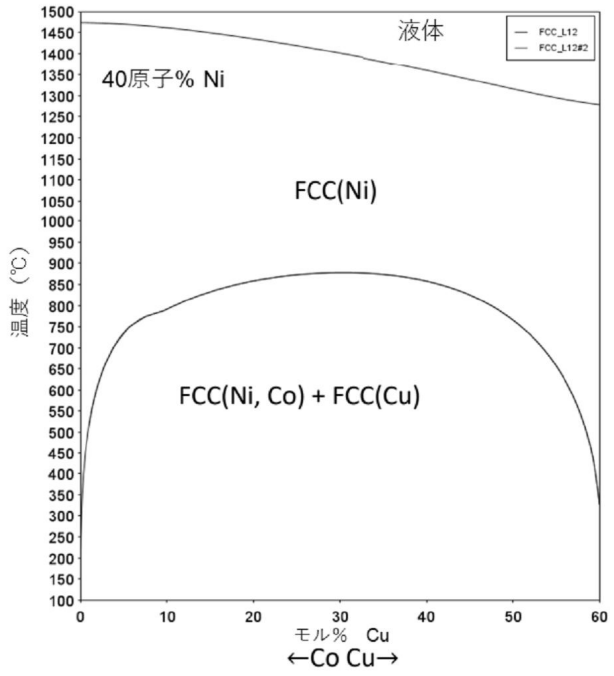
【図１４Ｄ】



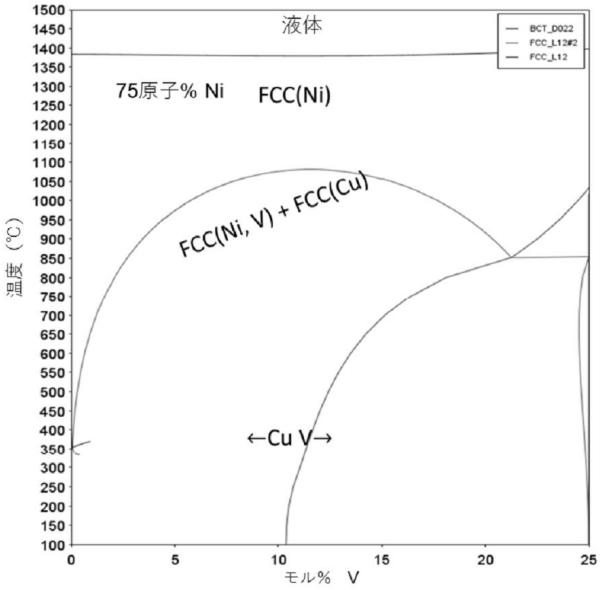
【図１５】



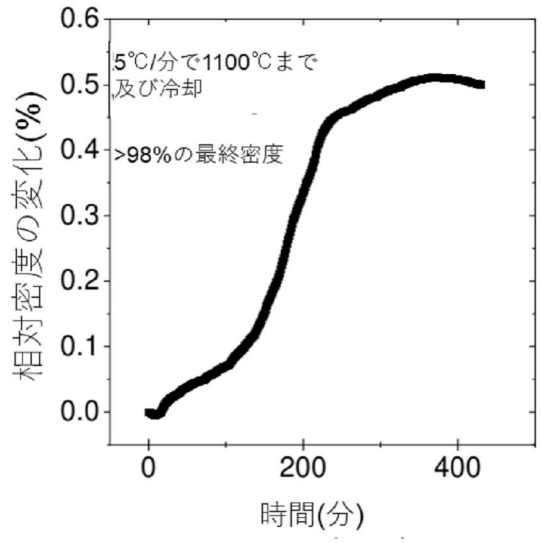
【図１６】



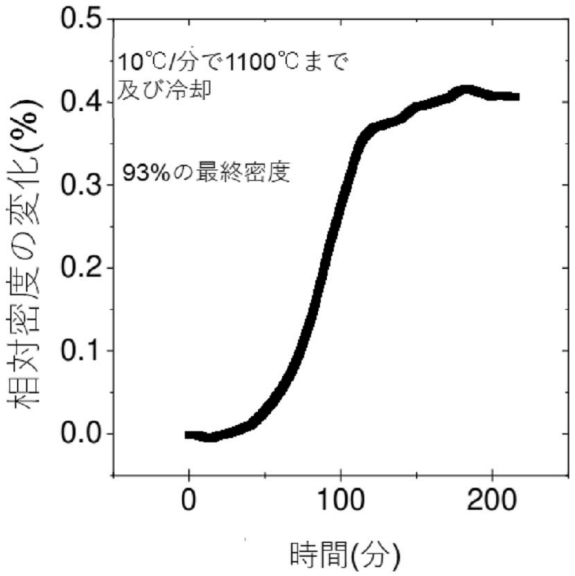
【図１７】



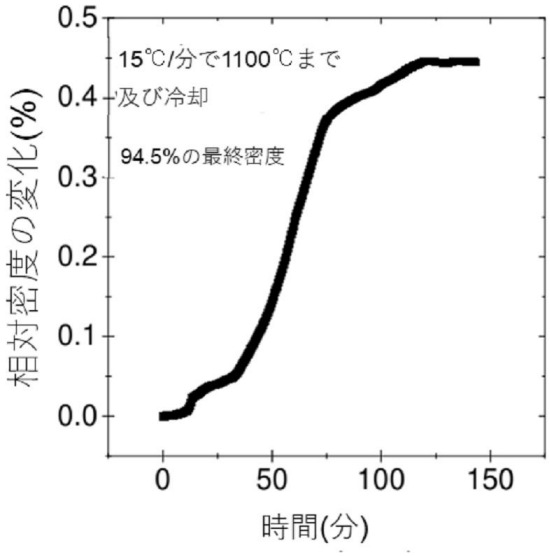
【図１８Ａ】



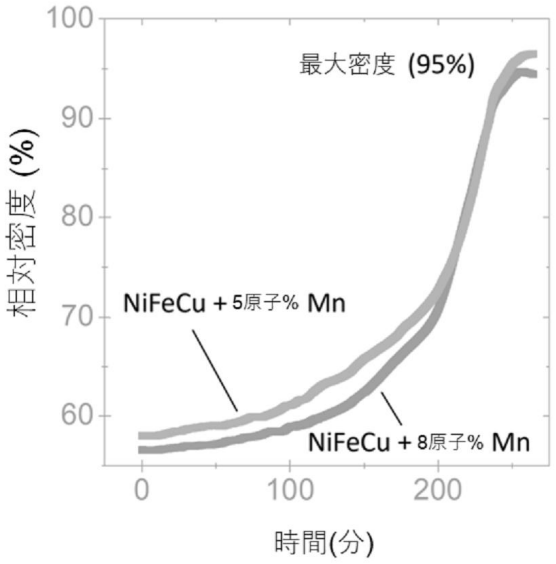
【図１８Ｂ】



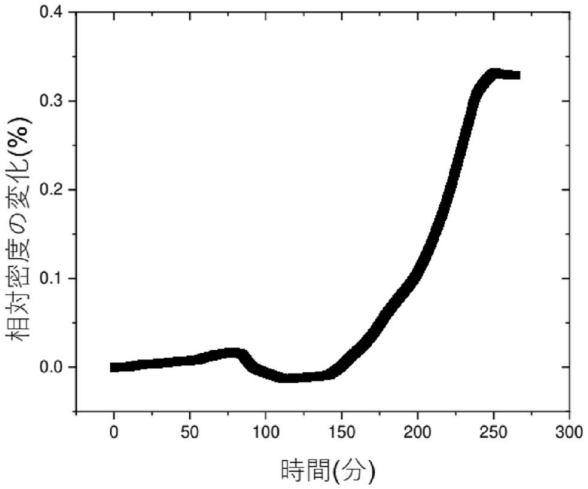
【図１８Ｃ】



【図１９】



【図２０】



【図２１】

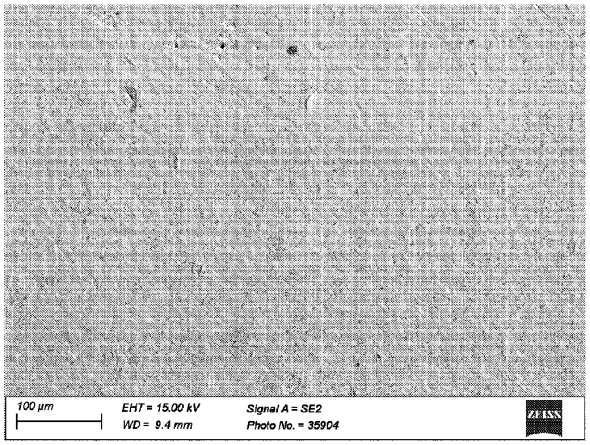


FIG. 21

【図２２】

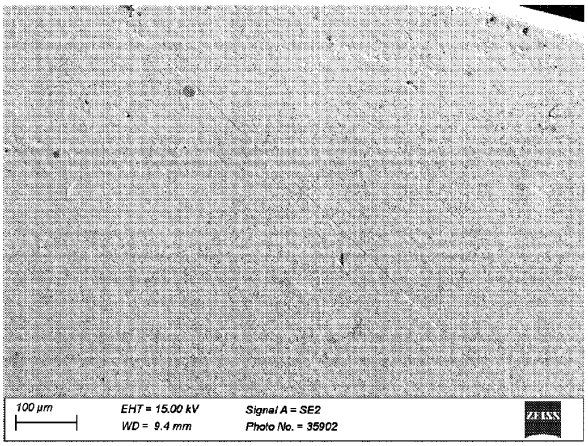


FIG. 22

【図２３】

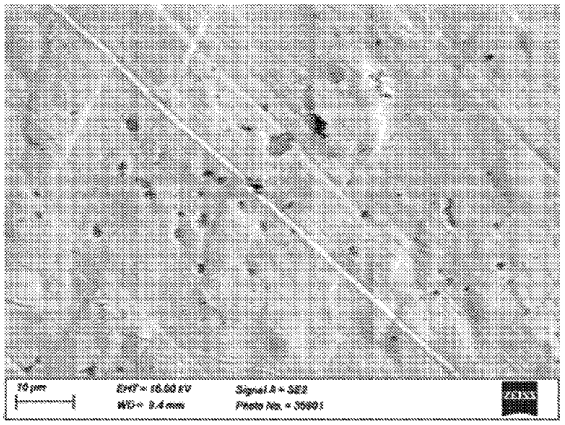


FIG. 23

【図２４】

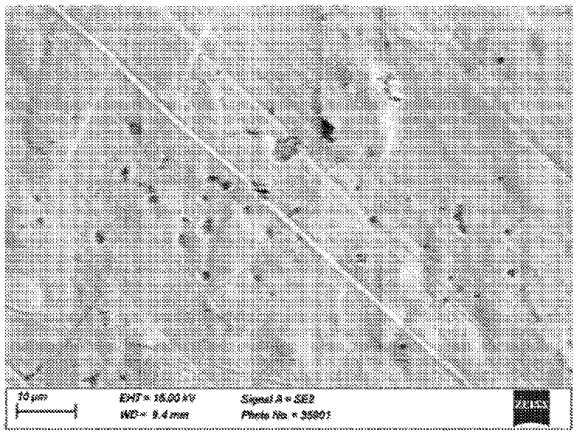
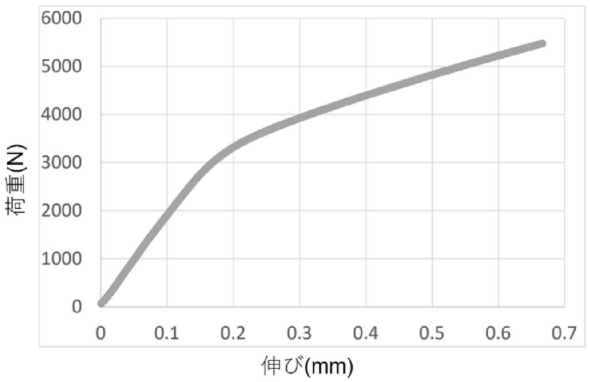
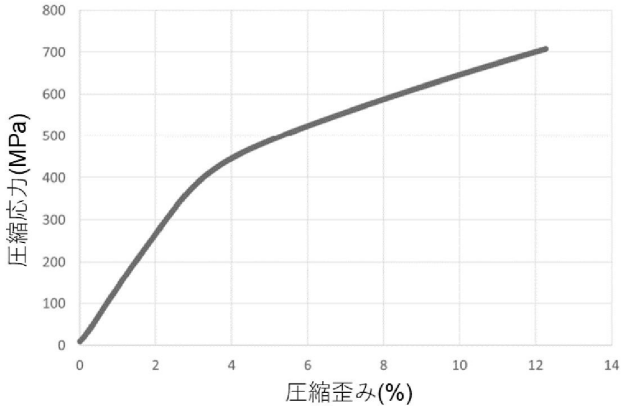


FIG. 24

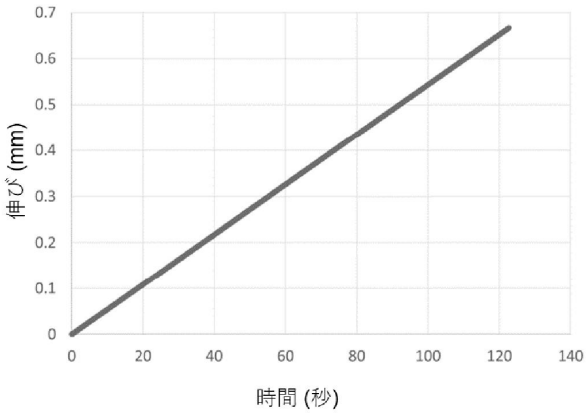
【図２５】



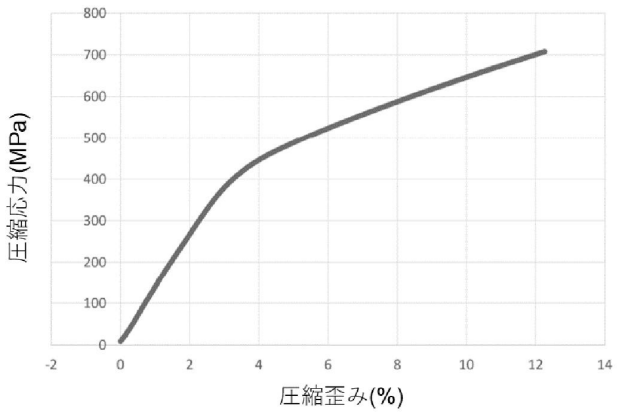
【図２６】



【図２７】



【図２８】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US23/62662

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC - INV. C22F 1/16; C22C 45/02; C22C 45/04; C22C 49/10 (2023.01)
ADD.

CPC - INV. C22F 1/16; C22C 1/0425; C22C 1/0433; C22C 1/0441; C22C 1/045; C22C 1/0458; C22C 45/001; C22C 45/008; C22C 45/02; C22C 45/04; C22C 49/10
ADD.

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)
See Search History document

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

Electronic database consulted during the international search (name of database and, where practicable, search terms used)
See Search History document

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X — Y	US 4,891,059 A (DIAMOND, ET AL.) 02 January 1990; column 1, lines 55-58; column 2, lines 30-34; column 5, lines 6-13; claims 1-2, 7	1-2, 4, 5/1-2, 5/4, 29-33 — 1-3, 5/3, 29
Y	SAHOO, ET AL. "Studies on crystallization behaviour and mechanical properties of Al–Ni–La metallic glasses" Bull. Mater. Sci., Vol. 31(3). June 2008; pages 436-438, figures 5, 7a	1-3, 5/3, 29
A	PARK, ET AL. "Accelerated sintering in phase-separating nanostructured alloys" NATURE COMMUNICATIONS. 22 April 2015; page 4, figure 4 a-e; page 5, third and fourth paragraphs; DOI: 10.1038/ncomms7858	1
A	CN 108330371 A (UNIV OF SCIENCE & TECHNOLOGY BEIJING) 27 July 2018; paragraphs [0009]-[0017], see English translation	1

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
16 October 2023 (16.10.2023)	JAN 04 2024
Name and mailing address of the ISA/ Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300	Authorized officer Shane Thomas Telephone No. PCT Helpdesk: 571-272-4300

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2022)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US23/62662

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☒ Claims Nos.: 6-20, 26-28, 34-36
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
-***-Please See Supplemental Page-***-

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Group I: Claims 1-5, 29-33

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (2)) (July 2022)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US23/62662

-***-Continued From Box No. III: Observations where unity of invention is lacking-***-

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be examined, the appropriate additional examination fees must be paid.

Group I: Claims 1-5, 29-33 are directed toward a method of designing a metal, mechanically alloying metals to form a metal alloy powder having a nanoscale grain size.
Group II: Claims 21-25 are directed toward a method of nano-phase separation sintering of a powder by providing a fine grained powder and sintering the fine grained powder to form a sintered product.

The inventions listed as Groups I-II do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons:
the special technical features of Group I include a method of designing a metal, mechanically alloying metals to form a metal alloy powder having a nanoscale grain size, which are not present in Group II;
the special technical features of Group II include a method of nano-phase separation sintering of a powder by providing a fine grained powder and sintering the fine grained powder to form a sintered product, which are not present in Group I.

The common technical features of Groups I-II is a first metal element and a second metal forming a metal alloy and a third metal having a miscibility gap with the metal alloy.
This common technical feature is disclosed by US 4,891,059 A to DIAMOND, et al. (hereinafter 'Diamond'). Diamond discloses a first metal element and a second metal forming a metal alloy and a third metal having a miscibility gap with the metal alloy (providing a matrix phase comprising one or more metals forming a solid solution (metal alloy), and a second element, such as metal that is immiscible or has a limited solubility in the matrix phase (third metal having a miscibility gap with the alloy); column 2, lines 30-34; column 3, lines 33-36; column 4, lines 10-15).

Since the common technical features are previously disclosed by Diamond, these common features are not special and so Groups I-II lack unity.

フロントページの続き

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
C22C 19/05 (2006.01)		C22C	19/05	Z	
C22C 19/07 (2006.01)		C22C	19/07	Z	
C22C 19/03 (2006.01)		C22C	19/03	Z	
C22C 27/04 (2006.01)		C22C	27/04	101	
C22C 27/06 (2006.01)		C22C	27/04	102	
C22C 27/02 (2006.01)		C22C	27/06		
C22C 5/10 (2006.01)		C22C	27/02	101Z	
C22C 30/02 (2006.01)		C22C	5/10	Z	
C22C 35/00 (2006.01)		C22C	30/02		
		C22C	35/00		

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,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,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

ロード４

(72)発明者　ナウンハイム，ヤニック

アメリカ合衆国０２１３９マサチューセッツ州ケンブリッジ、パシフィック・ストリート７０

Ｆターム（参考）　4K018　AA07 BA02 BA04 BA13 BB03 BB05 BC01 BC08 BC16 KA12