(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2005-528530
(P2005-528530A)
(43)公表日　平成17年9月22日(2005.9.22)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C22C 21/00	C22C	21/00	N
B22D 23/00	B22D	23/00	E
C22C 1/00	C22C	1/00	A
C22F 1/04	C22F	1/04	A
// C22F 1/00	C22F	1/00	603

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 34 頁）　最終頁に続く

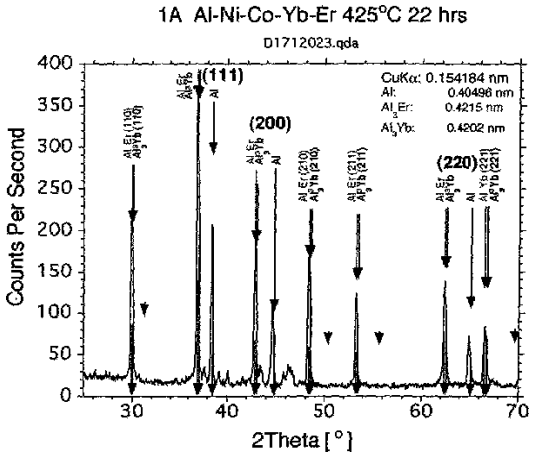
(21)出願番号　特願2004-511563 (P2004-511563)
(86)(22)出願日　平成15年4月24日 (2003.4.24)
(85)翻訳文提出日　平成16年12月22日 (2004.12.22)
(86)国際出願番号　PCT/US2003/012622
(87)国際公開番号　WO2003/104505
(87)国際公開日　平成15年12月18日 (2003.12.18)
(31)優先権主張番号　60/375,940
(32)優先日　平成14年4月24日 (2002.4.24)
(33)優先権主張国　米国 (US)
(31)優先権主張番号　60/450,114
(32)優先日　平成15年2月25日 (2003.2.25)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　503287823
ケステック　イノベーションズ　エルエルシー
アメリカ合衆国　イリノイ州　６０２０１　エヴァンストン　リッジ　アベニュー　１８２０
(74)代理人　100083806
弁理士　三好　秀和
(74)代理人　100095500
弁理士　伊藤　正和
(72)発明者　オルソン、　グレゴリー　ビー.
アメリカ合衆国　イリノイ州　６００１５　リバーウッズ　ケニルウッド　１３６３

最終頁に続く

(54)【発明の名称】非晶質状態を経て処理されたナノ相析出強化Ａｌ合金

(57)【要約】
高温での（３００℃）での改善された強度を有するアルミニウム合金は、アモルファス状態のガラス状態において、選択された遷移金属（Ｎｉ，Ｃｏ，Ｔｉ，Ｆｅ，Ｙ，Ｓｃ）および選択された希土類材料（Ｅｒ，Ｔｍ，Ｙｂ，Ｌｕ）をそれぞれ２～１２原子%、２～１５原子%の割合で組み合わせて製造され、その後アモルファス材料を結晶化してｆｃｃ及びＬ１２相材料の結晶混合物を形成する。アモルファス状態からの結晶化は熱及び熱機械的工程を含む種々の方法により影響を受ける。



【特許請求の範囲】
【請求項１】
約２５０℃より高い温度範囲での高強度を包含する高強度によって特徴付けられ、それと組合せて以下の構成を含むアルミニウム合金：
少なくとも約３０体積％のｆｃｃ相及び少なくとも約１０体積％の$L1_2$延性析出相を有する主として結晶性形態の合金混合物であって、前記合金は、本質的に、約２から１２原子パーセントのＮｉ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｙ、Ｓｃ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ及びＬｉから成る群から選ばれた少なくとも一つの遷移金属と、約２から１５原子パーセントのＥｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕから成る群から選ばれた少なくとも一つの希土類材料と、残部Ａｌとから成る。
【請求項２】
約５原子％分率までの量のＭｇを更に含む請求項１の合金。
【請求項３】
２５０℃において、少なくとも約２７５Ｍｐａの引張強さを有する請求項１の合金。
【請求項４】
約２５０℃より高い温度範囲での高強度を包含する高強度によって特徴付けられるアルミニウム合金の製造方法であって、以下の諸段階を含む方法：
（ａ）アルミニウムと、約２から１２原子パーセントのＮｉ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｙ、Ｓｃ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ及びＬｉから成る群から選ばれた少なくとも一つの金属と、約２から１５原子パーセントのＥｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕから成る群から選ばれた少なくとも一つの希土類との融体混合物を形成すること；
（ｂ）混合物が少なくとも約７０体積％の非晶質材料を含む非晶質状態へ、前記融体を変換すること；及び
（ｃ）少なくとも約３０体積％の面心立方晶及び少なくとも約１０体積％の$L1_2$相から成る結晶性マトリクスへと、前記非晶質材料を少なくとも部分的に結晶化する。
【請求項５】
前記融体を変換する段階が少なくとも一秒に約10^3℃の範囲での冷却を含む請求項４の方法。
【請求項６】
前記結晶化工程が熱的処理、熱機械的処理、及びそれらの組合せから成る群から選ばれる請求項４の方法。主として約７０体積％を越える非晶質状態を経由して処理され、次いで約７０体積％を越えるｆｃｃマトリクスを有する結晶性微細構造へと結晶化された、高温高強度アルミニウムベース合金、並びに約１０％$L1_2$　を超える延性$L1_2$析出相と約３０体積％を超えるｆｃｃとによる強化。
【請求項７】
前記融体を変換することが、ガス－粉体霧化、水－粉体霧化、融体スピニング、噴霧鋳造、及びそれらの組合せから成る群から選ばれた段階を含む請求項４の方法。
【請求項８】
前記非晶質材料を結晶化する段階が、熱間静水圧プレス成形、熱エイジング、押出し、及びそれらの組合せから成る群から選ばれた段階を含む請求項４の方法。
【請求項９】
約２５０℃より高い温度範囲での高強度を包含する高強度によって特徴付けられるアルミニウム合金であって、以下の諸段階を含む工程により製造される合金：
（ａ）アルミニウム；Ｎｉ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｙ、Ｓｃ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｌｉ及びＭｇから成る群から選ばれた少なくとも一つの遷移金属（ＴＭ）；及びＥｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕから成る群から選ばれた少なくとも一つの希土類；を含む融体を調合し；
（ｂ）前記融体を、少なくとも約７０体積％非晶質材料へと変換し；及び
（ｃ）前記非晶質材料を、ｆｃｃと$L1_2$結晶性析出相材料との混合物へと、少なくとも部分的に結晶化すること。

【請求項１０】
前記遷移金属は、約２から１０原子パーセントの量が供給される請求項９の工程による合金生成物。
【請求項１１】
前記希土類材料は、約２から１０原子パーセントの量が供給される請求項９の工程による合金生成物。
【請求項１２】
前記融体にＭｇ添加物を更に含有される請求項９の工程による合金生成物。
【請求項１３】
前記非晶質材料を結晶化することが、少なくとも約３０体積％のｆｃｃ材料を形成することを包含する請求項９の工程による合金生成物。
【請求項１４】
前記非晶質材料を結晶化することが、少なくとも約１０体積％の$L1_2$材料を形成することを包含する、請求項９の工程による合金生成物。
【請求項１５】
前記融体を非晶質材料に変換することが、ガス－粉体霧化、水－粉体霧化及び融体スピニングから成る群から選ばれた少なくとも一つの段階を含む請求項９の工程による合金生成物。
【請求項１６】
前記結晶化することが、熱間静水圧プレス成形、熱エイジング及び押出しから成る群から選ばれた少なくとも一つの段階を含む請求項９の工程による合金生成物。
【請求項１７】
前記融体を変換することが、急速凝固処理をする段階を含む請求項４の方法。
【請求項１８】
前記融体を変換することが、急速凝固処理を含む請求項９の工程による生成物。
【請求項１９】
析出相が約８０ｎｍより小さい範囲の結晶粒径を有する請求項１又は９の合金。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明の主題の開発に関する活動は、少なくとも一部分が、米国政府、米国陸軍軍用機・ミサイル司令部契約番号ＤＡＡＨ０１－０２－Ｃ－Ｒ１２５により資金提供されており、従って米国内の実施許諾権及びその他の権利に従属するであろう。
【０００２】
主要な観点において、本発明は、好ましくは急速凝固法を用いて溶融合金から非晶質状態又は段階を経由して処理され、次いで熱的、乃至熱機械的処理によって主に結晶性の組織へと結晶化された、アルミニウムベース合金に関する。処理を通じて望みの微細構造を達成するために、アルミニウム合金は、希土類及び遷移金属とアルミニウムとの組合物を含んでいる。最終的な結晶性微細構造は、ナノ規模の金属間析出物、好ましくは$L1_2$相析出物によって特徴付けられた安定な高温強度（約３００℃以上で）を有している。
【背景技術】
【０００３】
現在入手可能な商用アルミニウム合金は、鋳塊から製造したものであろうと粉末法によるものであろうと、高強度と３００℃近傍の高温安定性とを同時に達成することは出来ない；このような特性は、５００ＭＰａ程度（４０～６０ｋｓｉ）の短時間引張強さが要求される、タービンエンジンの翼部品のような用途において特に重要である。エイジングによりもたらされる析出硬化は、アルミニウム合金を強化するための既知の方法である。従って、従来の市販用高強度アルミニウム合金は、高材料強度の達成を求める場合、ＧＰ（ギネー・プレストン）帯、及びそれに続く析出を利用している。この型の強化に関しては、適切な強化析出物分散を生じさせるために、析出物は普通２５０℃以下で形成される。

【０００４】
市販用に実用されており比較的高いエイジング温度で処理されるアルミニウム合金の例は、２６１８（２００℃、２０時間）、４０３２（１７０～１７５℃、８～１２時間）、及び２２１８（２４０℃、６時間）を含む［Metals Handbook－Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Material、第２巻、第１０版、ASM International］。記載されたエイジング温度において、これらの合金は、他の市販アルミニウム合金に比べて改善された微細構造安定性を有する。これらのアルミニウム合金は、エイジング硬化された場合、通常約６００ＭＰａ（８５ｋｓｉ）の室温降伏強度を有する。しかし、３００℃に近づいた温度になると、これらの合金における析出強化効率は、析出物の粗大化及び／又は溶解の結果として、急速に且つ著しく減少する。このような高温における不安定な強化析出物寸法分布に起因して、現在入手できるアルミニウム合金の３００℃での降伏強度は室温での降伏強度の１０％に過ぎないことが多く、従って１５０℃を越える高温用途に対し、これらの合金を不適切なものにしている。

【０００５】
アルミニウム合金において、高強度と使用可能な高温特性とを組合せたものを達成するために、研究者等は、多様な金属間析出物分散について検討してきた。選ばれた金属間析出物が最終的なアルミニウム合金の強度と延性を決定する可能性があるので、延性を促進するために、高い結晶学的対称性を有する立方晶析出相を選ぶことが望ましい。アルミニウムベース$L1_2$相（規則化されたｆｃｃ）は、高強度と高靭性の良好な組合せを達成するための、最も良く知られた析出物である。

【０００６】
しかし、結晶性アルミニウムは、$L1_2$形成成分を含む大部分の金属間化合物の溶解度が非常に限られているので、強化相粒子をエイジング中の再析出に先立って溶解させる段階を利用する、結晶性固相熱処理を経て微細な金属間化合物分散をもたらすことは困難である。しかし、液体状態からの急速凝固処理（ＲＳＰ）が、試みられ乃至は利用されて来た。ＲＳＰ法を用いて、（１）微細結晶性組織を直接生成する、又は（２）部分的又は完全に非晶質のアルミニウム合金を生成する、の何れかが可能である。それにもかかわらず、結晶性ＲＳＰアルミニウム合金は、十分な体積比で小さくて安定した粒径をもたらすのが困難なため、高温強度の必要条件を満たすことが出来なかった。それとは代って、非晶質アルミニウム合金についての関心事は主としてガラス成形性に関してであった。これらのガラス質合金は、一般に低い延性を有し、結晶化された場合、破壊靭性その他の必要条件に対する最適値にはほど遠い結晶性微細構造を形成するのが一般的である。

【０００７】
例えば、ＲＳＰでガラスを形成するようには設計されていないＲＳＰ結晶性アルミニウム合金は、高温で別の相構造に変換される不安定で且つ整合性のある$L1_2$分散物（約１％）を利用する［Parameswaran、Weertman、及びFine著、Scripta Metall.誌、２３巻、１４７頁、１９８９年］。米国特許番号第４,９５０,４５２号、第５,０７４,９３５号、第５,３３４,２６６号、第５,４５８,７００号、第５,４３１,７５１号、第５,０５３,０８５号、及びそれの派生分割特許（第５,２４０,５１７号、第５,３２０,６８８号、及び第５,３６８,６５８号）は、非晶質、非晶質と結晶質の混合、又は結晶性の何れかの微細構造を、$L1_2$強化分散の使用抜きで達成するためにＲＳＰを利用している。米国特許第４,８８９,５８２号のアルミニウム合金は、ＲＳＰ法とエイジング硬化を用いて高温強度を達成し、異なる合金成分を用いてAl_3Fe（非立方晶のDO_3を有し$L1_2$構造ではない）を生成している。米国特許第４,４６４,１９９号は、高温安定性を達成するためにＲＳＰを用いて処理された、４から１５％のＦｅを含有する高強度アルミニウム合金について記述している。鉄の使用はAl_3Feの析出を促進する。

【０００８】
米国特許第４,７８７,９４３号のアルミニウム合金は、遷移金属及び希土類元素成分を含んでいる。しかし、好ましい遷移金属としてチタンと鉄を、希土類元素としてガドリニウムとセリウムを含有しているこの合金は、安定した$L1_2$強化分散物は含まない。

【０００９】
米国特許第６,２４８,４５３B1号は、或る種の合金成分を用いる高強度アルミニウム合金に対するＬ１$_2$強化分散物の利用を記述しているが、ニッケルやコバルトなどの遷移金属と、並びに微細構造を改善する手段としての中間非晶質状態とを利用していない。
【００１０】
結局、引用した高強度・高温アルミニウム合金は、これらの合金を生産するための確実な処理法の欠如、並びに靭性や延性のような他の合金特性の不足に起因して、広範な用途を見出してはいない。
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【００１１】
本発明は、使用に適した延性を伴う高温強度を達成するために、中間非晶質状態から、析出分散物により強化された最終的な面心立方晶（ｆｃｃ）アルミニウムマトリクスの生成によって特徴づけられる、新しい種類のアルミニウム合金を目指すものである。
【課題を解決するための手段】
【００１２】
開示されたアルミニウム合金は、上述のように、高い立方晶対称性を持つ析出相、好ましくはＬ１$_2$相によって強化された、主としてアルミニウムｆｃｃマトリクスの微細結晶組織からなる。結晶形成剤を含有するアルミニウムの適切な融体が、先ず中間非晶質状態を達成するよう処理されて、結晶形成剤はそのままに保たれる。主として（７０体積％を越える）非晶質の状態を達成するのに好ましい方法は、粉体霧化、融体スピニング、及び噴霧鋳造などの処理技術による、溶融合金からの急速凝固処理（ＲＳＰ）である。好ましくは、ＲＳＰ法は、少なくとも約10^3℃／ｓｅｃ、好ましくは少なくとも約10^4℃／ｓｅｃの冷却速度を有するべきである。機械的粉砕などの固相処理を通じて、非晶質微細構造を達成するその他の方法が用いられることもある。中間非晶質合金は、少なくとも約３０体積％の面心立方晶と少なくとも約１０体積％のＬ１$_2$相とを有する、最終的な主として（７０体積％を越える）ｆｃｃ／Ｌ１$_2$からなる結晶性組織へと結晶化される。熱的処理、熱機械的処理、又は両者の組合せは、最終的結晶性組織を生成するのに好ましい方法である。
【００１３】
本発明の合金は、微細で安定した微細構造を維持することにより、３００℃以上の高温への短時間及び長時間の両方の曝露後に、高強度の可能性を実証している。例えば、４０～６０ｋｓｉ降伏強度という短時間強度の必要条件が予想される。クリープ強度で特徴づけられるような長時間強度に対しては、アルミニウム合金の場合の３００℃における最適クリープ抵抗は、径２５ｎｍのＬ１$_2$粒子の分散物から得られることが実証されている［E. A. Marquis著、Microstructural Evolution and Strengthening Mechanism in Al-Sc and Al-Mg-Sc Alloys、Ph.D.論文、ノースウェスタン大学、２００２年］。非晶質霧化粉体から押し出しにより結晶化されたアルミニウムベース合金は、直径で１０から８０ｎｍという微細な金属間相分散物を伴う、８０から１７０ｎｍのアルミニウム面心立方晶結晶粒度を達成できることが実証されている［Ohtera、Inoue、及びMasumoto著、First International Conference on Processing Materials for Properties、 Henein及びOki編、 The Minerals, Metals & Materials Society刊、７１３頁、１９９３年］。それ故、このような結晶粒度又は粒径は、Ｌ１$_2$相金属間化合物分散物によるクリープ強化に対する、望ましい最適粒子直径を包含する。従って、適切な熱的又熱機械的処理を用いてガラス相材料から結晶化により改善又は変換された十分な量の安定Ｌ１$_2$を結合させるアルミニウム合金生成物と工程とが発見された。この合金は、金属間化合物小粒子相分散の結果として、最適化されたクリープ抵抗を有する高温強度に対する必要条件を満たすか、又はそれを卓越する。
【００１４】
本発明のアルミニウム合金は、アルミニウム、選択材料特に遷移金属と希土類元素、及

びその他の随意元素を組合せて融体し、融体は非晶質又はガラス状態に、次いで結晶化処理により結晶性状態へと変換されることにより生成される。最も広い意味では、エルビウム（Ｅｒ）、ツリウム（Ｔｍ）、イッテルビウム（Ｙｂ）、及びルテチウム（Ｌｕ）から成る群から選ばれた少なくとも一つの希土類の総計で、約２から１５原子パーセントが融体に供給される。更に、ニッケル（Ｎｉ）、コバルト（Ｃｏ）、鉄（Ｆｅ）及び銅（Ｃｕ）から成る群から選ばれた少なくとも一つの繊維金属の総計で約２から７原子パーセントが、融体から非晶質又はガラス質材料を形成する工程段階を、向上させる又は促進させるために供給される。その他の随意に融体中に含有される材料は、追加の遷移金属、リチウム（Ｌｉ）及びマグネシウム（Ｍｇ）を包含する。例えば、原子分率で総計約５％未満の、スカンジウム（Ｓｃ）、イットリウム（Ｙ）、チタン（Ｔｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、バナジウム（Ｖ）、クロム（Ｃｒ）、マンガン（Ｍｎ）及びリチウム（Ｌｉ）が、変性剤として融体又は合金中に含まれる。原子分率で総計約７％未満のマグネシウム（Ｍｇ）、亜鉛（Ｚｎ）、銀（Ａｇ）及びニオブ（Ｎｂ）が、結晶状態での面心立方晶の格子不一致を適合させるために、融体又は合金中に含まれこともある。

【００１５】

合金成分の選択は、（１）良好なＬ1_2形成剤であり、（２）ＲＳＰによる十分なガラス形成能力－これは強い短範囲規則化効果と溶融アルミニウム中での遅い長範囲拡散の速度論的性質とを有する成分の選択へと導き、且つ（３）細かい微細構造と高温での良好な結晶粗大化抵抗とに導く低い格子不一致を有する良好な面心立方晶／Ｌ1_2整合性、という機能乃至判断基準に基づいている。

【００１６】

エルビウム（Ｅｒ）、ツリウム（Ｔｍ）、イッテルビウム（Ｙｂ）、及びルテチウム（Ｌｕ）などのランタニド希土類Ｌ1_2形成剤は遅い拡散材であり、従って結晶化時にＬ1_2を形成させると同時にガラス形成能力も向上させる。スカンジウム（Ｓｃ）は強いＬ1_2形成剤であって、希土類成分と協力してＬ1_2形成を促進し、面心立方晶とＬ1_2相との間の格子不一致を低減するのに用いることが出来る。ニッケル（Ｎｉ）、コバルト（Ｃｏ）、鉄（Ｆｅ）及び銅（Ｃｕ）などの遷移金属は、溶融アルミニウム中の短範囲規則化を向上させることができ、ガラス転移温度の上昇に導き、ガラス形成能力を促進する。結晶性アルミニウム中で比較的高い溶解度を有する成分としてのマグネシウム（Ｍｇ）は、ｆｃｃアルミニウム中で面心立方晶／Ｌ1_2格子不一致を更に低減するのに使用することが出来る。

【発明の効果】

【００１７】

Ｌ1_2分散による効率的な析出強化を用いて、本発明の合金は、３００℃以上で使用可能な強度を示す従来のアルミニウム合金に比べて著しく高いエイジング温度において、４９０ＶＨＮの硬度を達成する。

【００１８】

本発明の一つの目的は、好ましくは急速凝固処理により非晶質状態へと処理され、それに引き続いて熱機械的又は熱的処理により結晶性組織へと結晶化された、新しい種類の高強度Ｌ1_2相強化アルミニウム合金を提供することである。

【００１９】

本発明の更なる目的は、（１）高温において速く結晶粒を粗大化させる速度論的諸性質を防ぐための拡散が遅いＬ1_2形成剤と（２）結晶粒を粗大化させる速度論的性質を更に遅らせ、且つ初期のより微細な形態学的性質を促進する、相互間の格子不一致を低減するための適切なマトリクスｆｃｃ及びＬ1_2成分とを選択することによって、３００℃以上で使用可能な強度を有するアルミニウム合金を提供することである。

【００２０】

本発明のもう一つの目的は、適度な全体としての合金の延性を維持するために、アルミニウムｆｃｃマトリクスとの界面整合性と、立方晶Ｌ1_2構造における多数のすべり系に起因するＬ1_2結晶性自身に固有の延性挙動とを促進するため、Ｌ1_2相の立方晶結晶構

造を利用することである。
【００２１】
本発明の更なる目的は、アルミニウム合金の合金延性を更に促進するために、他の望ましくない金属間化合物を形成する可能性を低減する一方で、$L1_2$形成が増強されるように合金成分を組み合わせることである。
【００２２】
本発明のもう一つの目的は、引き続く結晶化処理前の溶液中に$L1_2$形成剤をそのままに保ちつつ、粉体霧化又は融体スピニングなどの急速凝固処理の際に十分なガラス形成能力を提供することである。
【００２３】
本発明の更なる目的は、強靭なアルミニウム合金中に細かい微細構造を生成するために、中間的な高度に過飽和な非晶質状態、遅い$L1_2$粗大化速度論的性質、及び低い$L1_2$／ｆｃｃ不一致を利用することである。
【００２４】
本発明の更なる目的は、非晶質状態を経由する粉末冶金により処理された場合に、適切な靭性を有し高温での高強度を具備するアルミニウム合金を提供することである。
【００２５】
本発明のもう一つの目的は、急速凝固時の十分なガラス形成能力と、結晶化後のナノ規模の$L1_2$分散強化アルミニウム合金ｆｃｃ結晶性組織とを提供するように、遷移金属及び希土類成分を組み合わせることである。
【００２６】
これらおよびその他の目的、利点、並びに特徴は、以下の詳細な説明において述べられるであろう。
【００２７】
以下の詳細な説明において、下記の諸図から成る図面が参照されるであろう。
【発明を実施するための最良の形態】
【００２８】
（全般的要約）
一般的に、本発明の内容は、特に高温、即ち、少なくとも２５０℃及び好ましくは３００℃を越える温度で、より高い又は大きな強度を有する結晶性形態のアルミニウム合金を完全に目標とした、プロダクトバイプロセスや方法のみでなく、生成物（合金）をも包含する。このアルミニウム合金は、アルミニウムと選択された希土類（ＲＥ）及び遷移金属（ＴＭ）との混合物を非晶質又はガラス質状態に合成し、続いて非晶質状態から面心立方晶（ｆｃｃ）と$L1_2$（規則化されたｆｃｃ）の状態からなる混合結晶性状態へと材料を結晶化することによって作成され、結晶性状態の比率はある好ましい範囲内にあることを特徴とする。結果として得られる合金は、準結晶性又は規則化された非晶質材料などの非晶質又は他相材料の残余が制限された、少なくとも約３０体積％のｆｃｃ相及び少なくとも約１０体積％の$L1_2$相材料を具備することが好ましい。
【００２９】
出発材料の選択は、合成処理、ガラス層処理、及び結晶化処理が如何なるものであるかにより変化する。重要なことは、非晶質状態に在る時幾らかの結晶性材料が含まれていることがあるが、ｆｃｃ相において約３０体積％より多くないことが好ましい。従って、混合物を非晶質又はガラス質の中間状態に形成すること、並びに引き続く結晶化は、本発明の非常に重要な側面を構成する。
【００３０】
合金材料は、アルミニウム（Ａｌ）に加えて、エルビウム（Ｅｒ）、ツリウム（Ｔｍ）、イッテルビウム（Ｙｂ）、及びルテチウム（Ｌｕ）の群から選択又は選取した一つ以上のランタニド希土類（ＲＥ）並びに銅（Ｃｕ）、ニッケル（Ｎｉ）、コバルト（Ｃｏ）、チタン（Ｔｉ）、イットリウム（Ｙ）、及びスカンジウム（Ｓｃ）の群から選取された一つ以上の遷移金属（ＴＭ）を含む。少量（約５パーセント未満（５％）原子パーセント）

のその他の添加物は、マグネシウム（Ｍｇ）などが含まれる。種々の成分の範囲も、処理性を維持し遷移特性を保持するためにも重要である。従って、ＲＥ材料は約２から１５原子パーセント（％）の範囲で使用され、ＴＭ及び金属は約２から１２原子パーセント（％）の総計範囲で使用される。約２から７原子パーセントの範囲の遷移金属（ＴＭ）が使用される。

【００３１】

出発材料を非晶質状態に混合乃至形成する処理は、必ずしも限定されてはいない。即ち、以下に報告するような実施例に基づいて液相処理が好ましいけれども、気相処理ばかりでなく、固体処理、液体又は融体処理も利用されることがあるということも予想される。非晶質状態の完全性は、少なくとも約７０体積％が好ましく、更に多いほうが好ましい。非晶質状態は、結晶化に先立つ固体非結晶性の状態又は相である。

（開発技術）

結晶化は、熱処理（熱的）処理、熱機械的処理ばかりでなく、その他の処理技術により達成される。析出強化アルミニウム（Ａｌ）合金は、合金元素のｆｃｃ Ａｌ中への溶解度が制限されているので高強度用に開発するのは困難である。強化分散元素の低い溶解度は、合金の固体溶体化処理が強化成分を溶液中にもたらすのを妨げる。従って、引き続くエイジングが望ましい強化された微細構造を生成することは必ずしも可能ではない。それ故、完全に溶体化処理できない析出物を高い割合で含有するＡｌ合金は、強度、耐食性、及び靭性を制限する傾向のある非常に粗い粒径を有する。反対に、本Ａｌ合金は、発明の合金が高強度、良好な延性、及び３００℃以上での高温安定性を呈するのを可能にするような、組成及び微細構造特性を呈する。

【００３２】

適切な組成を選ぶことにより、処理技術は、Ａｌ合金組成物の急速冷却後に完全な非晶質状態を達成する。更に、組成の注意深い選択により、このガラスは熱的又は熱機械的に処理され、ガラスは非常に微細な寸法規模を有する金属間析出物を伴う完全結晶性ｆｃｃマトリクスへと結晶化される。ガラス質状態を経由することにより、粗い析出物を生成する可能性のある平衡凝固が避けられる。更に、析出相を$L1_2$に選ぶことは析出相をｆｃｃマトリクスと整合性があるか又は半整合性にさせ、合金の延性と引き続く熱的処理時の析出物粗大化に対する抵抗とを改善する。

【００３３】

図１は、本発明の合金に対する処理／構造／特性の関係を示す、系の流れブロック線図である。図の二段階になっていることは、本発明の合金設計における処理性と最終性能の重要性が一般的に同等であることを強調している。処理性は、ガラス形成能力によって支配され、強度、延性、及び熱的安定性は必要な最終特性である。

【００３４】

或る遷移金属（ＴＭ）（Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕなど）は、液体Ａｌ中での短範囲規則化を促進し、ガラス形成能力に対して有益な低い部分モル体積、低い熱膨張、並びに高粘度へと導く。大きな原子寸法を有する希土類（ＲＥ）元素（Ｃｅ、Ｇｄ、Ｙｂ、Ｅｒのような）は、Ａｌ中の低い拡散性を呈し、従って結晶の核生成を遅らせる。それ故、Ａｌ-ＴＭ-ＲＥは、Ａｌ合金に対する断然優れたガラス形成系を構成する。

【００３５】

液体金属の粘性も、ガラス形成能力に強い影響力を有している。高い粘度を有する液相金属は、普通、速い冷却を経てガラスに成る。液体の粘度を記述する二元モデルは、式（１）に示されている：

【００３６】

【数１】

$$\eta = -\frac{x_1 x_2}{RT}(x_1\eta_1^o + x_2\eta_2^o)\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_2^2} \qquad (1)$$

変数x_i及びG_mは、それぞれ液体のモル分率及びモルギブスエネルギーを表わす。純成分の粘度η_i^0は文献から得られる、表１参照。上記の式から、粘度の組成依存性は、液体の熱力学的諸性質により完全に決定されることが分かる。

【００３７】

【表１】

表１　純液体金属の粘度および関連データ
[L.Battezzati及びA.L.Greer, "The Viscosity of Liquid Metals and Alloys," Acta metall. 37, 1971(1989).]

元素	T_m (K)	V_m (10^{-6} m^3/mol)	$\eta(T_m)$ (10^{-3} Pa s)	C_A [10^{-7} (J/K $mol^{1/3})^{1/2}$]	E (kJ/mol)	B (E/RT_m)	η_o (10^{-3} Pa s)
Al	933	11.3	1.30	1.30	16.5	2.13	0.149
Co	1765	7.59	4.18	1.58	44.4	3.03	0.255
Cr	2133	8.28	5.7	~2.2	~185	~10.43	$1.7x10^{-4}$
Cu	1356	7.94	4.0	1.72	30.5	2.71	0.301
Fe	1809	7.96	5.5	2.18	41.4	2.75	0.370
Mn	1517	9.58	5	2.5	20-46.5	1.6-3.7	0.12-1.02
Ni	1728	7.43	4.90	1.85	50.2	3.49	0.166
V	2175	8.9	2.4	0.98	~73	~4.04	~0.042
Ti	1958	11.6	2.2	1.18	~68	~4.18	~0.034
Zr	2125	~15.7	3.5	1.58	~88	~4.98	~0.024

Tm:融点　　Vm:Tmでのモル体積　　η(Tm)：Tmでの粘度
CA:定数　　E:粘度流の活性化エネルギー　　B: B=E/RTm
η_0：指数関数的増加前の粘度

式（１）は、実験粘度データ及び熱力学的記述の両方が得られている幾つかの二元系について、正しいことが証明されている。実例は、中間化合物ＡｌＮｉが約１６５０℃で一致溶融するＡｌ－Ｎｉ系である。図２は、Ｎｉ含有量の関数として１７００℃におけるＡｌ－Ｎｉ液体の計算した粘度を実験データと比較して示している。計算した粘度は、実験データと同様の傾向を示すが、後者は５０ａｔ.％Ｎｉの辺りで顕著な増加を示している。粘度の顕著な増加は、液体中のＡｌ－Ｎｉの分子状同伴物に起因すると信じられている。粘度に及ぼすＡｌＮｉ同伴物の影響を示すために、Ａｌ－Ｎｉ系が液体自由エネルギーに対する同伴モデルを用いて熱力学的に再評価された。ＡｌＮｉ同伴モデルを用いて計算されたＡｌ－Ｎｉ液体の粘度が、比較のために図２の中に描かれている。計算結果は、液体ＡｌＮｉ同伴物の生成による粘度の著しい増加を示している。

【００３８】

この粘度モデルは更に多成分系にまで拡張され、本発明の合金設計のためのガラス形成能力の指標を提供している。

【００３９】

ガラス転移温度、T_gを記述するモデルが、Ａｌ－ＴＭ－ＲＥ系に対して開発された。モデルは、T_gと室温ガラス剪断弾性係数、Ｇとの間の放物線関係に基づいており、Ｇは

式（２）に従って各元素の原子分率、Ｘと直線関係にあることを仮定している：

【００４０】

【数２】

$$T_g = \left(14100 \sum_i K_i X_i\right)^{0.49} \qquad (2)$$

ｉ＝Ａｌ、Ｍｇ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｅｒ、Ｙｂ、Ｓｃ、Ｙ、など。

各元素に対する係数、K_iは、溶融スピニングした非晶質リボンのＤＳＣ実験データに対して較正されている。これらの係数は、Ｔｇを変えてガラス形成能力を促進させることにおける、前述した分子状同伴物の相対的効果を定量的に表わす。このモデルも、本発明の合金設計のためのガラス形成能力の指標を提供する。入手できる実験データと比較した式（２）の予想誤差は１０Ｋの標準偏差を伴って約９Ｋであり、実験精度以内である。

【００４１】

用途（例えば、航空機構造部品、高温タービン部品、など）に対する望ましい性能が、強度、延性及び３００℃までの熱的安定性抵抗を含む、一組の必要な合金特性を決定する。望ましい特性は、$L1_2$の十分な体積比並びに低いＡｌマトリクスとの不一致及びそれによる低い粗大化速度が得られる限り、ガラス状Ａｌの結晶化後のＡｌマトリクス内における、微細な安定多成分$L1_2$相の分散によって達成することが出来る。

【００４２】

元素Ｅｒ、Ｌｕ、Ｔｍ及びＹｂは、唯一安定な希土類（ＲＥ）$L1_2$形成剤として知られている。これらの希土類元素の融点と価格が表２に呈示されている。対応する三アルミニウム化物の幾つかの特性も表２に与えられており、格子定数、密度、及び分解乃至一致溶融温度を含んでいる。四つのＲＥ元素の中で、表２によれば、Ｙｂが最小の格子定数及び相対的に低い価格を有している。Ｅｒが最低価格である。ＹｂとＥｒの両者が、相対的に低い融点を具備している。普通、融点が低いほど、ガラス形成能力が高い。結果として、本発明の合金は、ＴｍとＬｕよりもＹｂとＥｒを好ましい$L1_2$形成剤として使用する。

【００４３】

【表２】

表２　安定なLl_2形態及びその特性

元素	融点	コスト[a]	Ll_2	格子定数	密度	Ll_2 最大温度
Er	1529°C	$725/kg	Al_3Er	4.226 Å	5.507 g/cm^3	1070°C
Lu	1663°C	$7500/kg	Al_3Lu	4.186 Å	5.783 g/cm^3	1200°C
Tm	1545°C	$6500/kg	Al_3Tm	4.203 Å	5.591 g/cm^3	
Yb	819°C	$1600/kg	Al_3Yb	4.202 Å	5.682 g/cm^3	980°C
Sc	1541°C	$18,000/kg	Al_3Sc	4.101 Å	3.03 g/cm^3	1320°C

[a] 99.9％酸化物等級の1～5kg鋳物インゴット

Ｓｃは、Ａｌと安定な$L1_2$を形成できる唯一の遷移金属（ＴＭ）元素である。ＲＥＬ1_2形成剤と比較して、Ｓｃは、より小さい４．１０１Åの格子定数を持つ$L1_2$を形成することが出来、従って$L1_2$とＡｌマトリクスとの間のより小さな不一致へと導く。しかし、Ｓｃは、表２に見るように、考えている元素の中でかけ離れて高価である。それ故

本発明の合金は、Ｓｃの使用を出来る限り制限するように努めている。他の遷移金属でＳｃを代替することを探究するような努力がなされた。このような代替に対する仮の必要条件は、溶解度である。実験は、ＴｉがＡｌ$_3$ＳｃにＡｌ$_{0.75}$Ｓｃ$_{0.125}$Ｔｉ$_{0.125}$の実質的溶解度を有することを示した。加えて、Ｔｉは、遷移金属の中で最も低い固体Ａｌ内での拡散係数を有する。例えば、３００℃におけるＡｌ内の拡散係数は、Ｓｃに対しては９．０ｘ１０$^{-20}$ｍ^2／ｓ、Ｚｒに対しては６．３ｘ１０$^{-24}$ｍ^2／ｓであって、Ｔｉに対しては２．７ｘ１０$^{-25}$ｍ^2／ｓである。Ａｌ$_3$ＳｃにＴｉを添加することは、従ってＬ１$_2$析出物の粗大化速度を低減するであろう。更に、Ｔｉの添加は、Ａｌ$_3$（Ｓｃ，Ｔｉ）の格子定数を小さくし、それによりＡｌとの格子不一致を最小にする。七つの遷移金属を含有する仮想的Ｌ１$_2$化合物に対する格子定数が、零度ケルビン（０Ｋ）において量子力学第一原理に基づく手法を用いて計算された。結果は表３に示されている。全ての七つの仮想的Ｌ１$_2$化合物は、これらの安定なＬ１$_2$相より著しく小さい格子定数を示す。従って、本発明の合金は、基本的Ｌ１$_2$形成剤としてＹｂ、Ｅｒ及びＳｃを取り入れているが、これらの元素に限定されない。低い不一致及びそれによる低い界面エネルギーをもたらして粒子粗大化に対する低い駆動力を生じさせる、Ｔｉ、Ｖ、ＺｒなどのＴＭは有用であると考えられる。

【００４４】

【表３】

表３　０ケルビンでの第一原理計算による仮想Ll$_2$遷移金属化合物の格子定数

TMs 仮想Ll$_2$	格子定数 Å
Al_3Ti	3.967
Al_3Zr	4.085
Al_3V	4.045
Al_3Fe	3.8005
Al_3Ni	3.8469
Al_3Co	3.7946
Al_3Cu	3.9363

化合物Ａｌ$_3$Ｔｉは、Ｌ１$_2$相としては不安定であるが、Ｄ０$_{22}$としては安定であることを指摘すべきであろう。これは、Ａｌが部分的にＣｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ又はＮｉで置換されると、Ｌ１$_2$構造に変態できる

多成分Ｌ１$_2$相に対して、格子定数ａは、ベガードの法則に類似した線形モデルに基づいて計算できる。一例として、式Ａｌ$_3$（Ｅｒ$_x$Ｙｂ$_y$Ｓｃ$_z$）を持つＬ１$_2$に対して以下の式がある：

【００４５】

【数３】

$$a[Al_3(Er_xYb_ySc_z] = x*a(Al_3Er) + y*a(Al_3Yb) + z*a(Al_3Sc) \qquad (3)$$

Ｌ１$_2$が直線的熱膨張を有すると仮定して、高温での格子定数は、以下のように計算できる（Ｔは℃で）：

【００４６】

【数４】

$$a(Ll_2,T)=a(Ll_2,RT)\times[1+(T-25)\times\alpha(Ll_2)] \qquad (4)$$

ここで、α（Ｌ１$_2$）は下記の逆数関係によって算定された熱膨張を表わす：

【００４７】

【数５】

$$\frac{\alpha(M)}{\alpha(Al_3M)}=\frac{T_m(Al_3M)}{T_m(M)} \qquad (5)$$

ここで、ＭはＡｌ$_3$Ｍ中の対応する純金属を表わし、Ｔｍは融点（°Ｋ）である。表４は、本発明の合金に関連する元素の融点と熱膨張、並びに安定Ｌ１$_2$及び不安定Ｌ１$_2$に対する２５℃と３００℃における、算定した格子定数と熱膨張を要約したものである。

【００４８】

【表４】

表４　熱膨張係数及び格子定数の推定

元素	融点 K	熱膨張 1/K 20～100℃	熱膨張 1/K 20～300℃	Ll_2 合金	融点 K	熱膨張 20～300℃	格子定数 Å, 25℃	格子定数 Å, 300℃
Ni	1728	13.3×10^{-6}	14.4×10^{-6}	Al_3Ni	913	27.254×10^{-6}	3.8639	3.8929
Co	1768	12.5×10^{-6}	13.6×10^{-6}	Al_3Co	1408	17.077×10^{-6}	3.8114	3.8293
Yb	1092	25×10^{-6}	25×10^{-6}	Al_3Yb	1253	21.788×10^{-6}	4.202	4.2272
Er	1802	9.2×10^{-6}	9.2×10^{-6}	Al_3Er	1343	12.344×10^{-6}	4.226	4.2403
Sc	1814	12×10^{-6}	12×10^{-6}	Al_3Sc	1593	13.665	4.101	4.1164
Ti	1943	8.9×10^{-6}	9.2×10^{-6}	Al_3Ti	1623	11.014	3.967	3.979
Y	1795	10.8×10^{-6}	10.8×10^{-6}	Al_3Y	1253	15.472	4.299	4.3173
Al			25.3×10^{-6}				4.0497	4.0779

本発明の実施に当たって、Ａｌマトリクスの格子定数を拡張することによる不一致の低減は有用な技術である。Ａｌ中に相当量の溶解度を有する元素はほとんど無い。Ｍｇが、Ａｌの格子間隔を実質的に増大させられる唯一のものである。文献情報によれば、希薄ＡｌＭｇ合金において、Ｍｇの一原子パーセントがＡｌ格子を０．００４５Åだけ膨張させる。更に、Ｍｇの一原子パーセントは、Ａｌの熱膨張の線膨張係数を１．１７９ｘ１０$^{-7}$／℃だけ増大させる。

【００４９】

本発明の合金に取り入れられた関連元素を含有するＡｌ－Ｔｍ－ＲＥ系に対して、熱力学的モデル化と評価がなされた。評価したＡｌ－Ｙｂ二元系状態図が図３に示してある。Ｌ１$_2$であるＡｌ$_3$Ｙｂは、本発明の合金において使用される強化相である。図３によれば、Ａｌ$_3$Ｙｂ溶体化処理は出来ない。Ａｌ液体からの粗大析出を避ける唯一の方法は、急速冷却を用いることである。微細結晶性析出物を急速凝固処理（ＲＳＰ）により融体か

ら直接得ることが出来る。しかし、更に微細な析出物が、更に大きな駆動力に起因して、非晶質状態からの結晶化を通じて生成され得る。加えて、析出過程は結晶化を通じて制御することが出来る。

【００５０】

量子力学的計算がAl_3Er－Al_3Co、及びAl_3Yb－Al_3Co系においてなされた。対応する系における、予測された生成エンタルピー、混合エンタルピー及びモル体積が図４にプロットされている。図４によれば、$L1_2$であるAl_3REにおけるCo溶解度が無視できることを示唆する、強いCo－REの反発相互作用が存在する。このことは、結晶化を経て相当量の$L1_2$析出物を析出させることを目標とする同一組成物において、従来技術を用いて良好なガラス形成合金を生成するという課題を課すものである。

（実験結果）

本発明の合金は、多成分Ａｌ－ＴＭ－ＲＥ系の計算機設計を用いて、望ましい処理特性－ガラス形成能力と望ましい微細構造－Ａｌマトリクス内における結晶化後の$L1_2$の微細な分散を取り入れている。本発明の合金は、ＡｌｆｃｃとＬ1_2相の格子定数、及び$L1_2$　とＡｌマトリクスとの間の不一致の他に、組成、融体スピニングされた状態、及び結晶化状態について、表５に要約されている。

【００５１】

【表５】

表５　Al 合金の組成及び微構造の一覧

No.	合金組成	スピニング状態	結晶後の主相	格子パラメータ		不整合
				$L1_2$, a(Å)	fcc, a(Å)	%
1A	Al-2.5Ni-2.5Co-3.5Yb-3.5Er	完全ガラス	fcc, $L1_2$ + 少量ｘ相	4.215	4.063	3.735
1B	Al-2.75Ni-2.75Co-2.17Yb-2.17Er-2.17Y	完全ガラス	fcc, $L1_2$+Al_3Y+ 少量ｘ相	4.217	4.050	4.123
1C	Al-6Yb-6Er	fcc, $L1_2$ + 一部ガラス	fcc, $L1_2$	4.208	4.057	3.726
1D	Al-4Yb-4Er-4Y	fcc, $L1_2$ + 一部ガラス	fcc, $L1_2$ + Al_3Y	4.229	4.059	4.192
1E	Al-4.5Yb-4.5Er-3Sc	fcc, $L1_2$ + 一部ガラス	fcc, $L1_2$	4.183	4.060	3.032
1F	Al-12Er-3Mg	fcc, $L1_2$ + 一部ガラス	fcc, $L1_2$	4.216	4.059	3.865
1G	Al-12Er-6Mg	fcc, $L1_2$ + 一部ガラス	fcc, $L1_2$	4.217	4.065	3.739
1H	Al-12Yb-3Mg	fcc + 一部ガラス	fcc, $L1_2$	4.216	4.076	3.435
1I	Al-12Yb-6Mg	fcc, $L1_2$ + 一部ガラス	fcc, $L1_2$	4.191	4.061	3.201
2A	Al-2Ni-2Co-4Yb-4Er	ほぼ完全ガラス＋少量ｆｃｃ	fcc, $L1_2$ + 少量ｘ相	4.201	4.049	3.754
2B	Al-2.5Ni-2.5Co-2Yb-2Er-3Sc	ほぼ完全ガラス＋少量ｆｃｃ	fcc, $L1_2$ + 少量ｘ相	4.150	4.048	2.520
2C	Al-3Mg-2.5Ni-2.5Co-4.5Yb-2.5Er	大部分ガラス＋少量 fcc	fcc, $L1_2$ + 少量ｘ相	4.197	4.060	3.374
2D	Al-3Mg-2.5Ni-2.5Co-2.5Yb-1.5Er-3Sc	完全ガラス	fcc, $L1_2$ + 少量ｘ相	4.155	4.057	2.416

表５によれば、ＴＭ元素（即ち、Ｎｉ及びＣｏ）を含有する合金は、融体スピニングしたままの状態で、完全にガラス質か又はほとんどがガラス質である。これらの合金は、合金１Ａ、１Ｂ、２Ａ、２Ｂ、２Ｃ及び２Ｄを含んでいる。Ｎｉ及びＣｏを含有しない合金は、融体スピニングしたままの状態で部分的には非晶質であるけれども、主としてＦＣＣＡｌ及び$Ｌ１_2$結晶性相を示している。これらの合金は、合金１Ｃ、１Ｄ、１Ｅ、１Ｆ、１Ｇ、１Ｈ及び１Ｉを含んでいる。結果は、Ｎｉ及びＣｏのようなＴＭ元素が、本発明の合金におけるガラス形成能力を促進するために決定的な元素である、という予測を確証している。結晶化を通じて、全ての合金がＡｌマトリクス中に主として$Ｌ１_2$を析出する。完全に又はほとんどがガラス質である状態を経過する合金の粒径は、ガラス状態を経過しないか、融体スピニングしたままの状態において既に$Ｌ１_2$を含有する部分的にガラス質の状態のみを経過する合金のそれよりも、更にいっそう微細であるということが強調されるべきであろう。

【００５２】

以下は表５の合金特性の詳細な実証である。

【実施例】

【００５３】

（実施例１）

表５の合金１Ａは、ガス霧化を用いる粉体及び融体スピニング技術（回転速度５５ｍ/ｓ）を用いるリボンの両方が作製された。融体スピニングしたままの状態で、合金１Ａは、Ｘ線回折（ＸＲＤ）及び示差走査熱量測定（ＤＳＣ）で初期特性を評価した。図５におけるスピニングしたままの合金１Ａの回折計記録（Ｃｕ－Ｋα放射線）は、ガラスの幅の広いピーク特性を示し、リボンは、同じくガラス状態の特徴である非常に良い延性を示した。図６に示す４０℃／ｍｉｎ．で行なったＤＳＣ記録は、２００℃、３１５℃及び３７０℃に近い温度で三つの段階のガラス結晶化を示唆している。

【００５４】

ＤＳＣ自記温度記録図は、１０～４０℃／ｍｉｎ．の一定速度での加熱に対して、調査対象の全ての合金において約４００℃未満で主要な結晶化が起こることを示唆した。この情報に基づいて、４２５℃の温度を結晶化焼鈍に対して選択した。特に、合金試料は純度９９．９９９％の約５００ｍｂａｒアルゴン保護雰囲気のもとで、石英管内にカプセル封入した。カプセル封入された試料は、それぞれ１９又は２２時間の間４２５℃に保持され、結晶化反応の完了と実験的特性評価を容易にする寸法に達するまでの結晶粒成長とを保証する。

【００５５】

図７は、４２５℃で２２時間結晶化した後の合金１ＡのＸ線回折記録図を示す。この点において変態Ｉ～ＩＩＩは完全に完了し、リボンは、ＸＲＤやＴＥＭによって相当量の非晶質材料は全く検出できないという意味において完全に結晶化されている。ＦＣＣ純Ａｌ（格子定数４．０４９６Å）に対して計算された（１１１）、（２００）、及び（２２０）の反射像のピーク位置が赤色で示されている。この実験の正確度（即ち、２θ＝３８０５°(Ａｌ(１１１))で００１°）の範囲内で、測定されたピーク位置は純Ａｌに一致し、Ａｌ内におけるＮｉ、Ｃｏ、Ｙｂ、及びＥｒの平衡溶解度が非常に小さいことを示唆している。同様に赤色で印を付けたのは、ＦＣＣであるＡｌに対する「禁制」反射像（１１０）、（２１０）、（２１１）、及び（２２１）の位置であり、$Ｌ１_2$構造の超格子反射像である。$Ｌ１_2$である$Ａｌ_3Ｙｂ$（格子定数４．２０２Å）に対するピーク位置は緑色で印を付けられ、$Ｌ１_2$である$Ａｌ_3Ｅｒ$（格子定数４．２１５Å）に対するそれは茶色で印を付けられている。測定されたピーク位置は、完全に$Ｌ１_2$構造反射像に一致していることが分かる。それ故、合金１Ａは、結晶化された微細構造として主にＦＣＣＡｌと$Ｌ１_2$相とから成る。僅かな第三の相χが存在し、その結晶構造は今後同定されるであろうということも注目される。

【００５６】

合金１ＡのＦＣＣＡｌ＋Ｌ１$_2$微細構造が二次イオン質量分析法（ＳＩＭＳ）技術により調査された。図８は、ＹｂとＥｒとがＬ１$_2$析出物へ互いに分割されるが、ＮｉとＣｏは分割が制限されていることを示唆している。

【００５７】

合金１ＡのＦＣＣ＋Ｌ１$_2$微細構造の形態が、図９に示されている。このＳＥＭ二次電子像は、４２５℃で２２時間の結晶化の後にＬ１$_2$析出物の大部分が１ミクロン未満であることを示している。結晶化されたＡｌ合金における既に吟味した経験に基づいて、このことは熱機械的処理を用いてナノ規模のＬ１$_2$析出物が得られる潜在能力を示唆している。

【００５８】

三次元原子プローブ顕微鏡法（３ＤＡＰＭ）分析が、Ｌ１$_2$は式$Al_{0.72}(Yb,Er)_{0.28}$で合金１Ａ中に存在する。ＹｂとＥｒは、ほぼ同じ箇所比を有している。ＮｉとＣｏとはＬ１$_2$相内で無視できる。図１０参照。

【００５９】

合金１Ａは、粉体圧密化と押し出しに必要な熱サイクル後のリボン状態において、微小硬度試験により検討した。結果は、表６に与えられている。３００℃近くの温度における結晶化を経て、合金１Ａは４９０ＶＨＮの硬さを示しており、これは同様の合金系における井上の研究によれば、１０００ＭＰａを超える室温引張強さに相当する。（Akihisa Inoue, “Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems”, Progress in Materials Science 43 (1998) 365-520）。この結果は、Ｌ１$_2$の高効率強化を示唆している。

【００６０】

【表６】

表６　微小硬度試験

状態	硬度（VHN）
スピニング	３６９
177℃1 時間	２７６
177℃10 時間	３１０
177℃20 時間	３３５
177℃20 時間その後 288℃２時間	４９０
177℃20 時間その後 316℃2 時間	３４０
177℃20 時間その後 400℃２時間	２７５

（実施例２）

表５の合金２Ａは、融体スピニング技術（回転速度５５ｍ/ｓ）を用いてリボンに作製した。融体スピニングしたままの状態で、合金２ＡはＸ線回折により特性評価した。図１１におけるスピニングしたままの合金２Ａの回折計記録（Ｃｕ－Ｋα放射線）は、ガラスの幅の広いピーク特性を示し、リボンは、同じくガラス状態の特徴である適度に良好な延性を示した。

【００６１】

図１２は、４２５℃で１９時間結晶化した後の合金２ＡのＸ線回折記録図を示す。この点において、リボンは、ＸＲＤによって相当量の非晶質材料は全く検出できないという意味において、完全に結晶化されている。ＦＣＣ純Ａｌ（格子定数４.０４９６Å）に対して計算された（１１１）、（２００）、及び（２２０）の反射像のピーク位置が赤色で示

されている。測定されたピーク位置は純Ａｌに一致し、Ａｌ内におけるＮｉ、Ｃｏ、Ｙｂ、及びＥｒの平衡溶解度が非常に小さいことを示唆している。同様に赤色で印を付けたのは、ＦＣＣであるＡｌに対する「禁制」反射像（１１０）、（２１０）、（２１１）、及び（２２１）の位置であり、$L1_2$構造の超格子反射像である。$L1_2$であるAl_3Yb（格子定数４.２０２Å）に対するピーク位置は緑色で印を付けられ、$L1_2$であるAl_3Er（格子定数４.２１５Å）に対するそれは茶色で印を付けられている。測定されたピーク位置は、完全に$L1_2$構造反射像に一致していることが分かる。それ故、合金２Ａは、結晶化された微細構造として主にＦＣＣＡｌと$L1_2$相とから成る。実施例２Ａにおける第三の相χは、実施例１Ａにおけるよりも少なくなっており、このことは、適度なガラス形成能力を保ったまま合金２Ａ中のＮｉとＣｏを減少させてχ相の量を低減するという要望を反映している、ということが注目される。

（実施例３）

表５の合金２Ｂは、融体スピニング技術（回転速度５５ｍ/ｓ）を用いてリボンに作製した。融体スピニングしたままの状態で、合金２ＢはＸ線回折により特性評価した。図１３におけるスピニングしたままの合金２Ｂの回折計記録（Ｃｕ－Ｋα放射線）は、ガラスの幅の広いピーク特性を示し、リボンは、同じくガラス状態の特徴である適度に良好な延性を示した。

【００６２】

図１４は、４２５℃で１９時間結晶化した後の合金２ＢのＸ線回折記録図を示す。この点において、リボンは、Ｘ線回折（ＸＲＤ）によって相当量の非晶質材料は全く検出できないという意味において、完全に結晶化されている。ＦＣＣ純Ａｌ（格子定数４.０４９６Å）に対して計算された（１１１）、（２００）、及び（２２０）の反射像のピーク位置が赤色で示されている。測定されたピーク位置は純Ａｌに一致し、Ａｌ内におけるＮｉ、Ｃｏ、Ｙｂ、Ｅｒ及びＳｃの平衡溶解度が非常に小さいことを示唆している。同様に赤色で印を付けたのは、ＦＣＣであるＡｌに対する「禁制」反射像（１１０）、（２１０）、（２１１）、及び（２２１）の位置であり、$L1_2$構造の超格子反射像である。測定されたピーク位置は、格子定数４.１５０Åを有する$L1_2$構造反射像に一致していることが分かる。それは、Ｙｂ、Ｅｒ及びＳｃは$L1_2$を形成するのに完全な相互溶解性があること、並びに格子定数がＳｃの添加により著しく小さくなり、それが$L1_2$析出物粗大化抵抗を保持するために不一致を低減するもう一つの手段であること、を明示している。ＦＣＣＡｌと$L1_2$との間の不一致は、合金２Ａの場合２.５２％である。

（実施例４）

表５の合金２Ｃは、融体スピニング技術（回転速度５５ｍ/ｓ）を用いてリボンに作製した。融体スピニングしたままの状態で、合金２ＣはＸ線回折により特性評価した。図１５におけるスピニングしたままの合金２Ｃの回折計記録（Ｃｕ－Ｋα放射線）は、ガラスの幅の広いピーク特性を示し、リボンは、同じくガラス状態の特徴である適度に良好な延性を示した。

【００６３】

図１６は、４２５℃で１９時間結晶化した後の合金２ＣのＸ線回折記録図を示す。この点において、リボンは、ＸＲＤによって相当量の非晶質材料は全く検出できないという意味において、完全に結晶化されている。ＦＣＣ純Ａｌ（格子定数４.０４９６Å）に対して計算された（１１１）、（２００）、及び（２２０）の反射像のピーク位置が赤色で示されている。測定されたピーク位置は、本発明のもう一つの特徴を反映しておりＡｌの格子間隔が４.０６０Åに拡張されていることを示唆している：Ａｌの格子間隔を拡張するためＭｇを添加すること、従ってＡｌと$L1_2$との間の不一致を低減する。同様に赤色で印を付けたのは、ＦＣＣであるＡｌに対する「禁制」反射像（１１０）、（２１０）、（２１１）、及び（２２１）の位置であり、$L1_2$構造の超格子反射像である。測定されたピーク位置は、完全に$L1_2$構造反射像に一致していることが分かる。それ故、合金２Ｃは、結晶化された微細構造として主にＦＣＣＡｌと$L1_2$相とから成る。

（実施例５）

表５の合金２Ｄは、融体スピニング技術（回転速度５５ｍ/ｓ）を用いてリボンに作製した。融体スピニングしたままの状態で、合金２ＤはＸ線回折により特性評価した。図１７におけるスピニングしたままの合金２Ｄの回折計記録（Ｃｕ－Ｋα放射線）は、ガラスの幅の広いピーク特性を示し、リボンは、同じくガラス状態の特徴である非常に良好な延性を示した。

【００６４】

図１８は、４２５℃で１９時間結晶化した後の合金２ＤのＸ線回折記録図を示す。この点において、リボンは、ＸＲＤによって相当量の非晶質材料は全く検出できないという意味において、完全に結晶化されている。ＦＣＣ純Ａｌ（格子定数４.０４９６Å）に対して計算された（１１１）、（２００）、及び（２２０）の反射像のピーク位置が赤色で示されている。測定されたピーク位置は、Ａｌの格子間隔が４.０５７Åに拡張されていることを示唆している。同様に赤色で印を付けたのは、ＦＣＣであるＡｌに対する「禁制」反射像（１１０）、（２１０）、（２１１）、及び（２２１）の位置であり、$L1_2$構造の超格子反射像である。測定されたピーク位置は、格子定数４.１５５Åを有する$L1_2$構造反射像に一致していることが分かる。これは、Ｙｂ、Ｅｒ及びＳｃは$L1_2$を形成するのに完全な相互溶解性があること、並びに格子定数がＳｃの添加により著しく小さくなること、を明示している。合金２Ｄは、Ｍｇを添加してＡｌの格子間隔を拡張すること、及びＳｃを添加して$L1_2$の格子定数を小さくすることによる、不一致を低減する手段を反映している。このように合金２Ｄは、ガラス形成能力を失うことなく、２.４２％までの最小不一致を達成した。合金２Ｄは、結晶化された微細構造として主にＦＣＣＡｌと$L1_2$相とから成る。

（実施例６）

表５の合金１Ｅは、融体スピニング技術（回転速度５５ｍ/ｓ）を用いてリボンに作製した。融体スピニングしたままの状態で、合金１ＥはＸ線回折により特性評価した。図１９におけるスピニングしたままの合金１Ｅの回折計記録（Ｃｕ－Ｋα放射線）は、結晶性反射像ピークを示し、非－非晶質又は部分的な非－非晶質状態を示唆している。これは、ＴＭが、Ａｌ－ＴＭ－ＲＥ系においてガラスを促進するのに必要な元素であることを明示している。加えて、リボンは、同じく非－ガラス状態に特徴的な、非常に脆いものである。

【００６５】

図２０は、４２５℃で１９時間結晶化した後の合金１ＥのＸ線回折記録図を示す。この回折記録図は、合金１Ｅが二つの相：ｆｃｃＡｌ＋$L1_2$のみを有することを示す。これは更に、Ｙｂ、Ｅｒ及びＳｃは$L1_2$を形成するのに完全な相互溶解性があること、並びに格子定数がＳｃの添加により著しく小さくなること、も明示している。ＦＣＣＡｌと$L1_2$との間の不一致は、３.０３％である。

【００６６】

合金１Ｅのｆｃｃ＋$L1_2$微細構造の形態が、図２１に示されている。このＳＥＭ二次電子像は、合金１Ａの不一致が３.７３５％と僅かに大きいが、$L1_2$析出物の粒径が合金１Ａのそれ、図９参照、より約３倍大きいことを示している。これは、ガラス質状態の結晶化が、同じ速度での急冷から直接結晶化するのに比べて、析出物の粒径を著しく低減できることを示唆している。

【００６７】

見直しとして、組成範囲、処理条件、微細構造評価及び物理的特性が下記の表７に要約されている。

【００６８】

【表７】

	組成					処理パラメータ		微細構造特徴（体積%）							特性	
	粒状元素	遷移元素及びMg, Li				ガラス	熱的	熱機械的	非晶質状態			結晶化状態				
	(1)	ガラス形成のための遅いTM (2)	L12変性剤 (3)	不整合のためのFCC元素 (4)	原子%	RSP	熱的結晶化のためのエイジング温度	熱押出しパラメータ	fcc	ガラス	その他	fcc	L12	ガラス	その他	室温UTS / 275~410 Mpaでの高温UTS
最大範囲	Er,Lu,Yb,Tm U	Ni,Co, Fe,Cu	Sc,Y Ti,Zr, V,Cr, Mn,Li, Nb	Mg,Zn, Ag	2%< 合計 (グループ(1))<15% 2%< 合計 (グループ(2))<7% 合計 (グループ(3))<5% 合計 (グループ(4))<7%	冷却率 >10^{6}°C/秒	>300°C		<15%	残余	<10%	残余	>10%	<15%	<20%	>500MPa >250°C
好ましい範囲	Er,Lu,Yb,Tm	Ni,Co	Sc	Mg	5%< 合計 (グループ(1))<12% 2%< 合計 (グループ(2))<7% Sc<4% Mg<8%	冷却率 >10^{4}°C/秒	>325°C <475°C	>350°C <450°C 5,9,11:1 比率	<8%	残余	<3%	残余	>20-25%	<8%	<15%	>800MPa >275°C
最適範囲	Er,Yb,	Ni,Co	Sc		7%<合計(Er,Yb,Sc)<8% 3%< 合計 (Ni,Co)<6%	>10^{3}°C/秒 原子粉末 -325メッシュ	>370°C <450°C	400°C 11:1 比率	<5%	残余	<1%	残余	>30%	<3%	<5%	>1000MP >300°C
例	Er,Yb	Ni,Co	Sc,Y	Mg	7%<合計(Er,Yb)<8% 合計(Ni,Co)<5.5% 合計(Sc,Y)<5%, Mg<3%	約 10^{6}°C/秒	425°C	400°C 11:1 比率	100% 又は <20%			残余	>28% <32%	<3%	<15-20%	490VHN (1A) それは > 1000MPa
						好ましい方法：										
						原子化及び硬化										
						押出しを伴う										

説明したアルミニウム合金と、同じくその製造工程と工程により作り出された生成物との変形物が、約３００℃を超える温度での短期及び長期強度の期待される機能を提供するのに利用できる。従って本発明は以下の特許請求の範囲及びその等価物によってのみ限定されるべきである。

【図面の簡単な説明】

【００６９】
【図１】本発明のアルミニウム合金の設計基準を表示する図である。
【図２】１７００℃において計算した液体アルミニウム・ニッケル合金の粘度を実験データと比較して示した図で、比較は、アルミニウム・ニッケル液体（同伴物のない置換型溶液モデル、又はＡｌＮｉ同伴物のある同伴モデル）の別個の熱力学的記述を用いてなされた計算に基づいている。
【図３】実験データと比較された、評価済みのＡｌ－Ｙｂ状態図である。
【図４ａ】量子力学的計算により予測された、コバルトと希土類即ちＥｒとＹｂの生成エンタルピーのグラフである。
【図４ｂ】図４ａに示した材料の混合エンタルピーのグラフである。
【図４ｃ】図４ａに示した材料のモル体積のグラフである。
【図５】融体スピニングされたままで、完全な非晶質状態を示唆するｆｃｃ純アルミニウム反射像の位置を伴う、実施例１Ａの合金のＸ－線回折像である。
【図６】加熱に際しての結晶化段階を示唆する、実施例１Ａの合金の等時性ＤＳＣ自記温度記録図である。
【図７】４２５℃で２２時間結晶化した後の、望ましい相であるＦＣＣ＋$L1_2$を示唆するｆｃｃ純Ａｌ、Al_3Yb、及びAl_3Er相の反射像の位置を伴う、実施例１Ａの合金のＸ線回折像である。
【図８】Ｅｒ及びＹｂは$L1_2$相に分割されており、Ｎｉ及びＣｏは$L1_2$相に分割されていないことを示唆する、実施例１Ａの結晶化された合金のＳＩＭＳ元マトリクス図である。
【図９】サブミクロンの形態を示す、実施例１Ａの結晶化された合金の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）二次電子像である。
【図１０】４２４℃で１９時間結晶化した後の、実施例１Ａの$Al_3(Yb, Er)Li_2$相の３ＤＡＰ顕微鏡再構築である。
【図１１】融体スピニングされたままで、完全な非晶質状態を示唆する面心立方晶純アルミニウム及び$L1_2$反射像の位置を伴う、実施例２Ａの合金のＸ線回折像である。
【図１２】４２５℃で１９時間結晶化した後の、望ましい相であるＦＣＣ＋$L1_2$を示唆する純ｆｃｃＡｌ、Al_3Yb、及びAl_3Er相の反射像の位置を伴う、実施例２Ａの合金のＸ線回折像である。
【図１３】融体スピニングされたままで、完全な非晶質状態を示唆する面心立方晶純アルミニウム及び$L1_2$反射像の位置を伴う、実施例２Ｂの合金のＸ線回折像である。
【図１４】４２５℃で１９時間結晶化した後の、望ましい相であるＦＣＣ＋$L1_2$を示唆する純ｆｃｃＡｌ、Al_3Yb、及びAl_3Er相の反射像の位置を伴う、実施例２Ｂの合金のＸ線回折像であり、$L1_2$の格子定数はＳｃにより減少させられている。
【図１５】融体スピニングされたままで、ほぼ完全な非晶質状態を示唆するｆｃｃ純アルミニウム及び$L1_2$反射像の位置を伴う、実施例２Ｃの合金のＸ線回折像である。
【図１６】４２５℃で１９時間結晶化した後の、望ましい相であるＦＣＣ＋$L1_2$を示唆する純ｆｃｃＡｌ、Al_3Yb、及びAl_3Er相の反射像の位置を伴う、実施例２Ｃの合金のＸ線回折像であり、$L1_2$の格子定数はＭｇにより引き伸ばされている。
【図１７】融体スピニングされたままで、完全な非晶質状態を示唆するｆｃｃ純アルミニウム及び$L1_2$反射像の位置を伴う、実施例２Ｄの合金のＸ線回折像である。
【図１８】４２５℃で１９時間結晶化した後の、望ましい相であるＦＣＣ＋$L1_2$を示唆する純ｆｃｃＡｌ、Al_3Yb、及びAl_3Er相の反射像の位置を伴う、実施例２Ｄの合金のＸ線回折像であり、ｆｃｃの格子定数はＭｇにより引き伸ばされており、$L1_2$のそれはＳｃにより減少させられている。
【図１９】融体スピニングされたままで、遷移金属元素の不在による非－非晶質状態を示唆するｆｃｃ純アルミニウム及び$L1_2$反射像の位置を伴う、実施例１Ｃの合金のＸ線回折像である。
【図２０】４２５℃で１９時間結晶化した後の、元素ＥＲ、Ｙｂ、及びＳｃが完全に相互

溶解性であってＬ１$_2$を形成することを示唆している純ｆｃｃＡｌ、Ａｌ$_3$Ｙｂ、及びＡｌ$_3$Ｅｒ相の反射像の位置を伴う、実施例１Ｃの合金のＸ線回折像であり、Ｌ１$_2$の格子定数はＳｃにより減少させられている。

【図２１】実施例１Ａ（図９参照）の合金と比較して粗い微細構造を示し、ガラス質状態経由することが析出物の粒径を小さく出来ることを示唆している、実施例１Ｃの結晶化された合金の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）二次電子像である。

【図１】

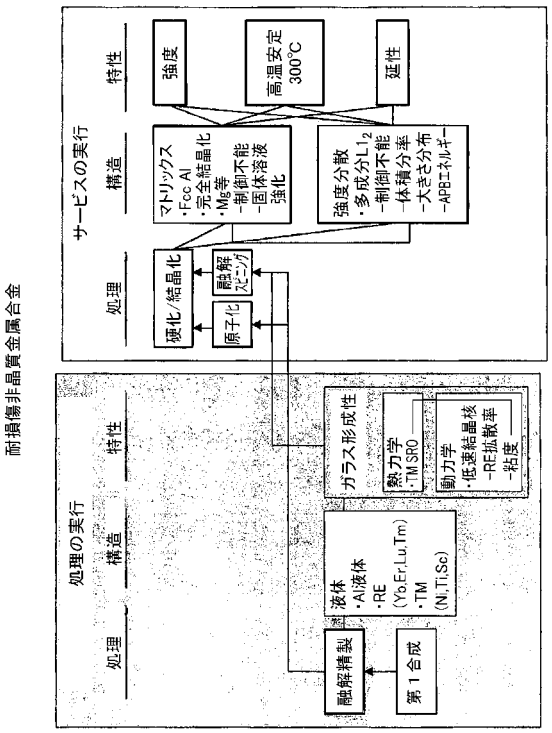


Figure 1

【図２】

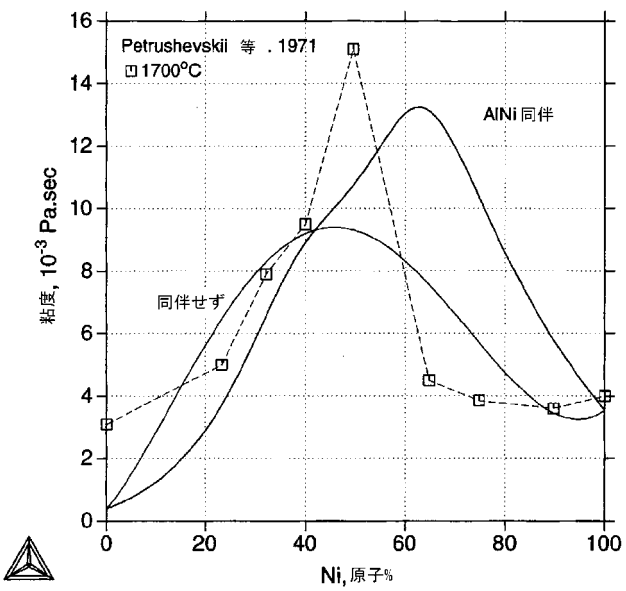


Figure 2

【図３】

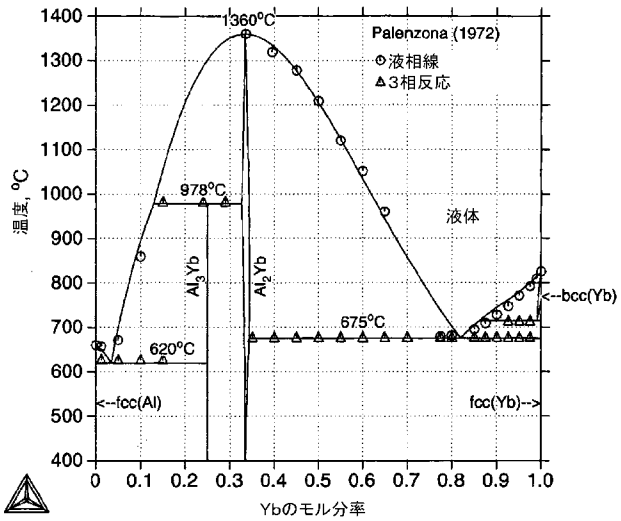


Figure 3

【図４】

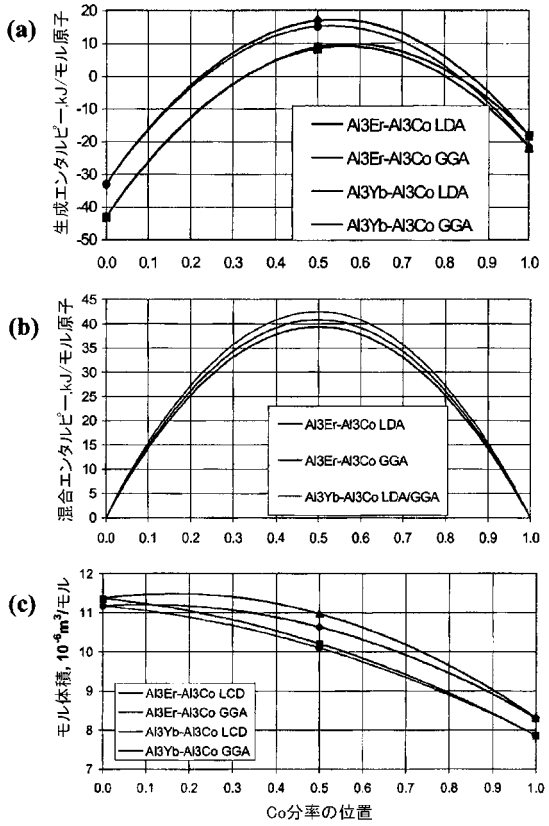


Figure 4

【図５】

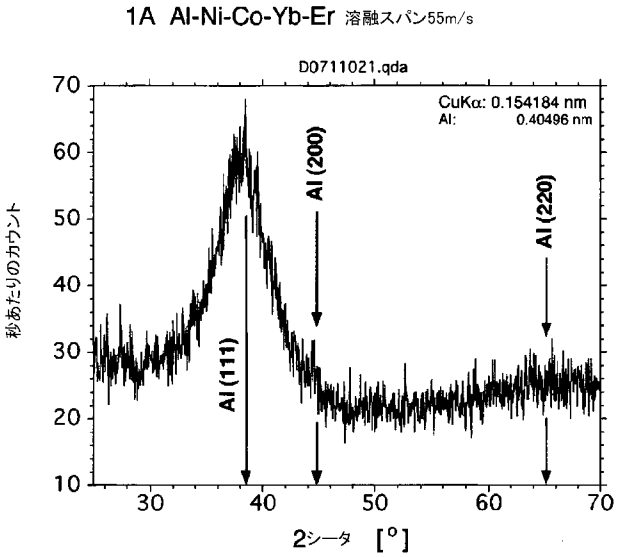


Figure 5

【図６】

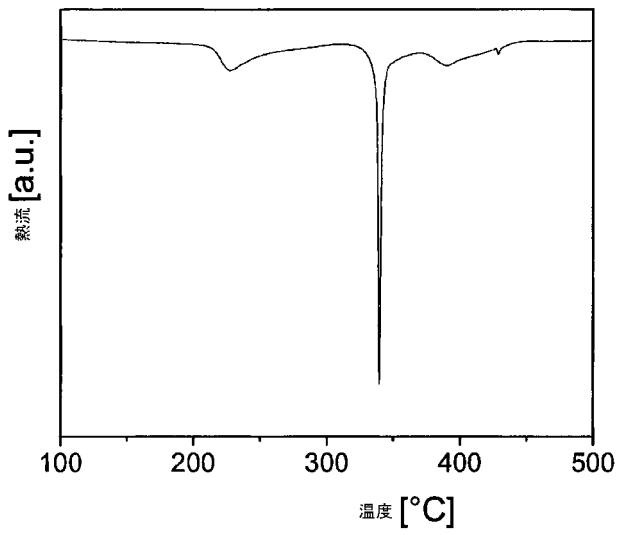


Figure 6

【図７】

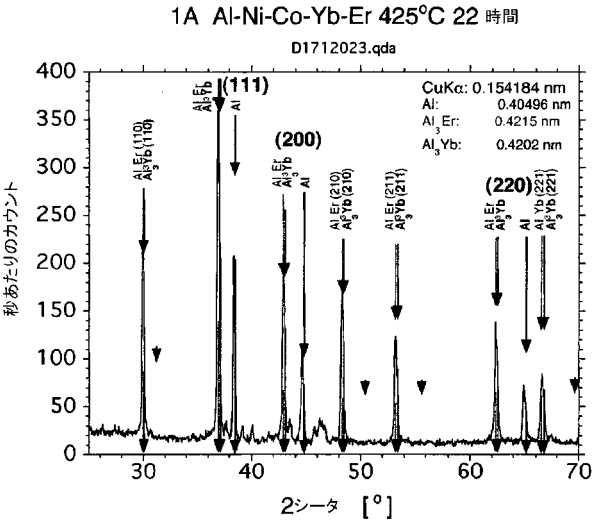


Figure 7

【図８】

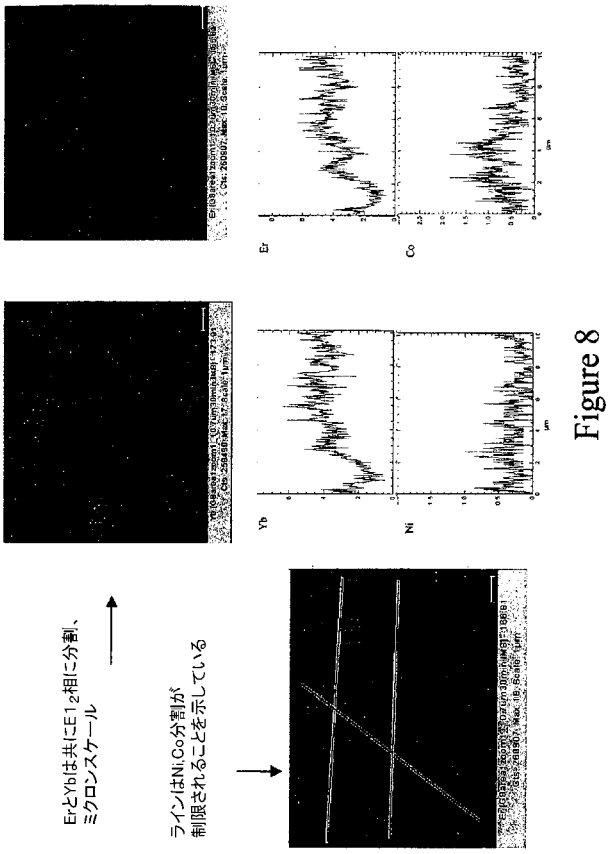


Figure 8

【図９】

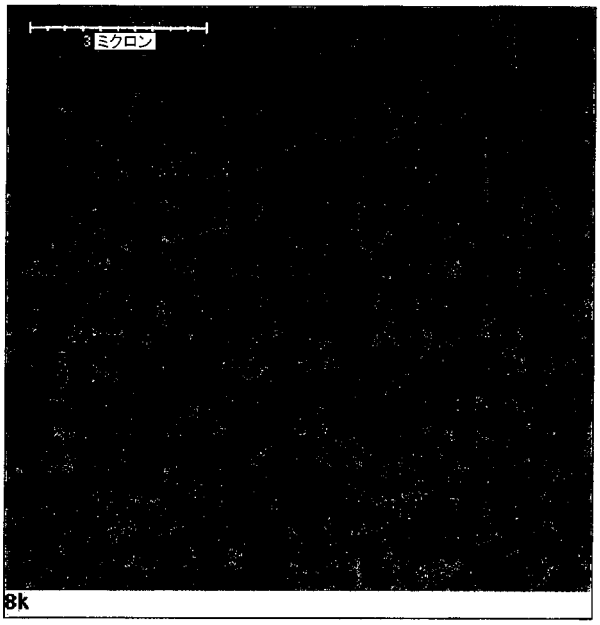


Figure 9

【図１０】

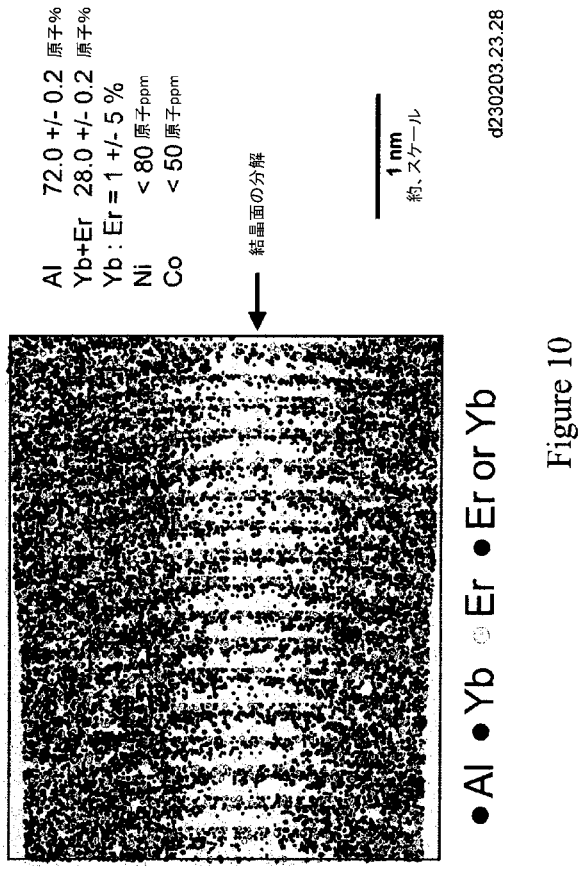


Figure 10

【図１１】

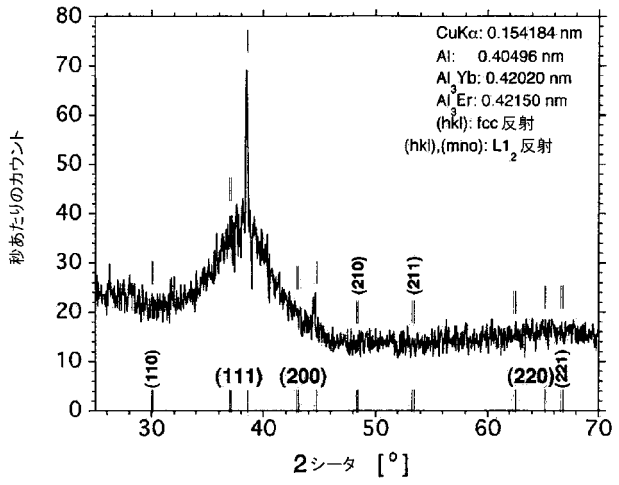


Figure 11

【図１２】

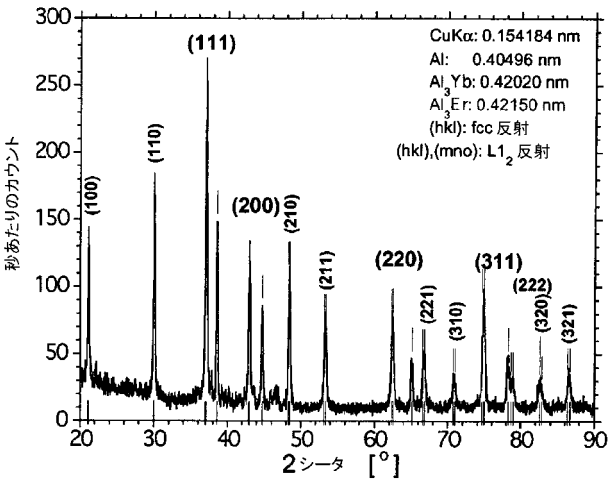


Figure 12

【図１３】

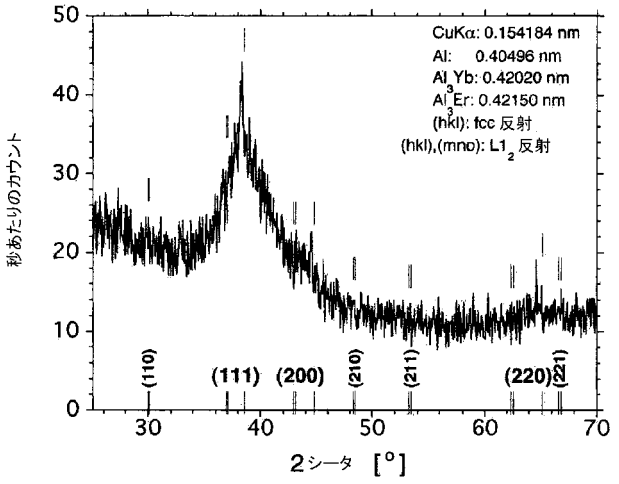


Figure 13

【図１４】

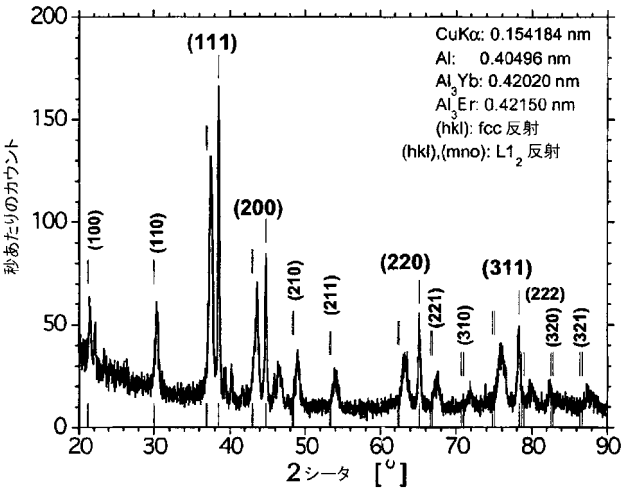


Figure 14

【図１５】

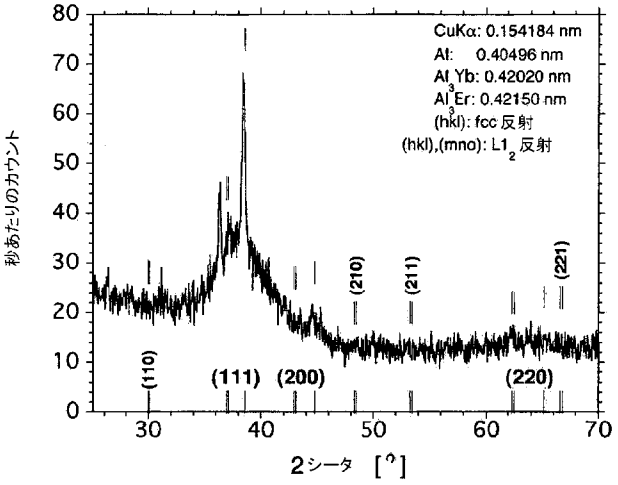


Figure 15

【図１６】

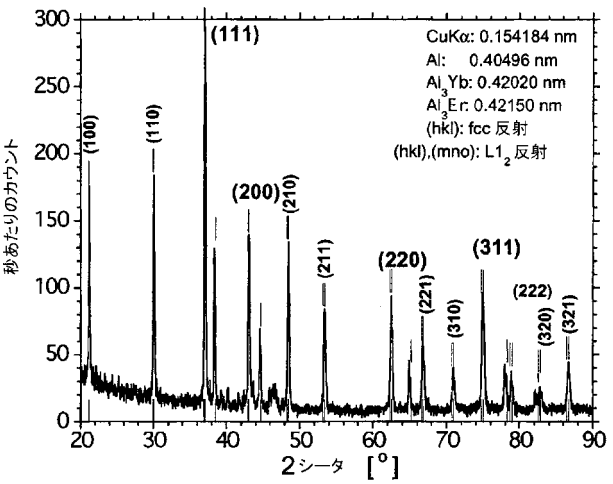


Figure 16

【図１７】

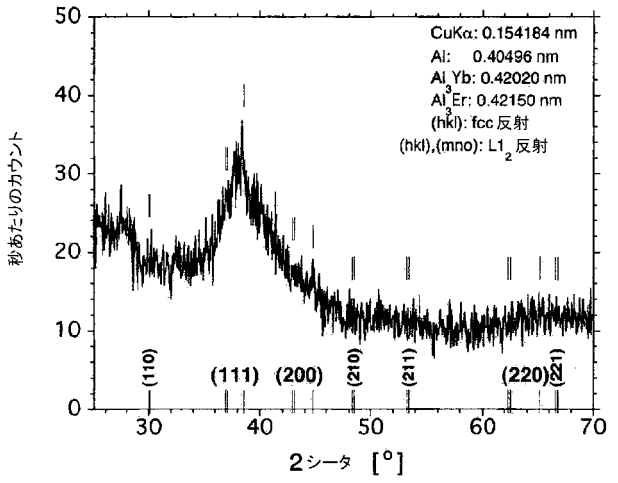


Figure 17

【図１８】

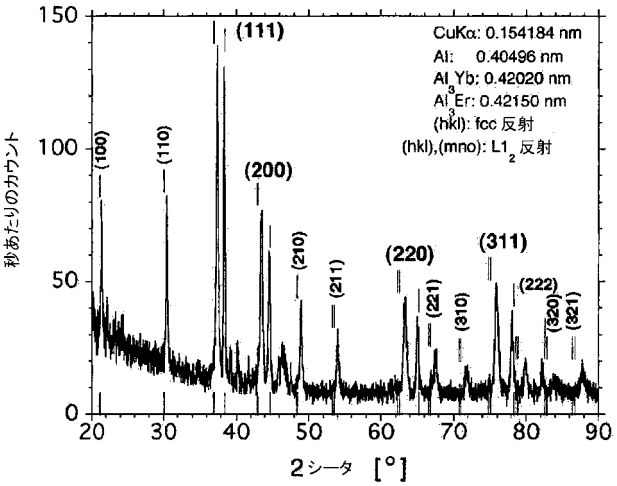


Figure 18

【図１９】

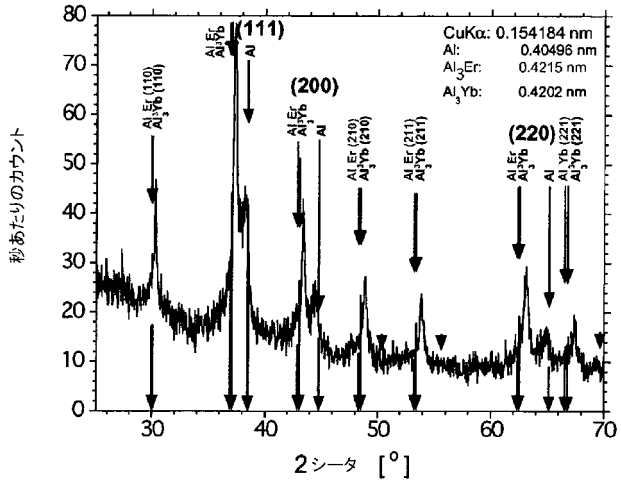


Figure 19

【図２０】

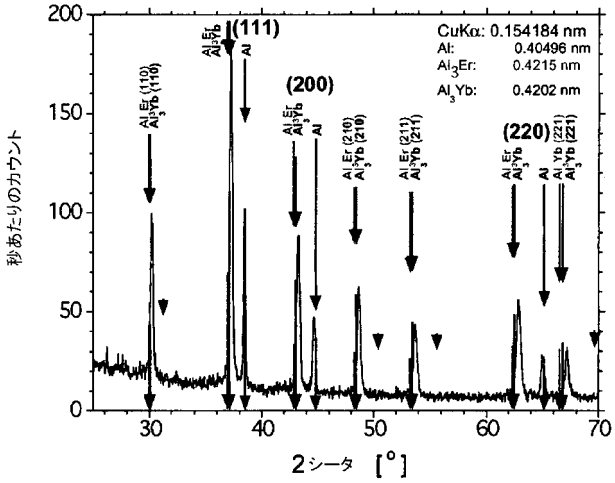


Figure 20

【図２１】

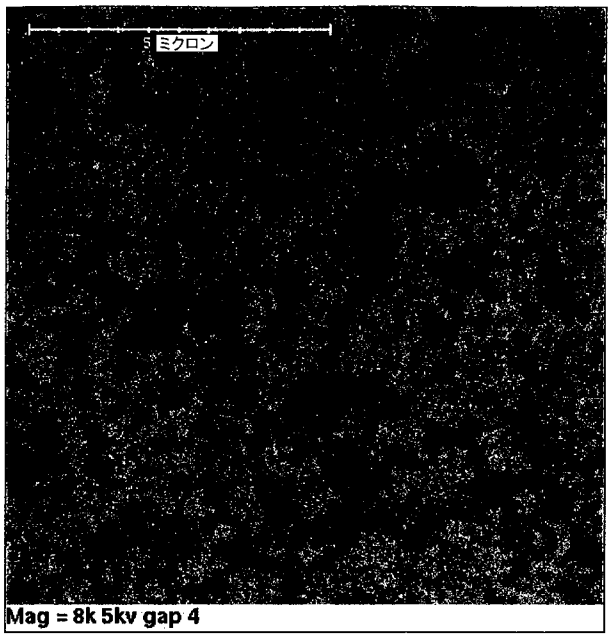


Figure 21

【手続補正書】
【提出日】平成15年11月24日(2003.11.24)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
約２５０℃より高い温度範囲での高強度を包含する高強度によって特徴付けられ、それと組合せて以下の構成を含むアルミニウム合金：
少なくとも約３０体積％のｆｃｃ相及び少なくとも約１０体積％の$L1_2$延性析出相を有する主として結晶性形態の合金混合物であって、前記合金は、本質的に、約２から１２原子パーセントのＮｉ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｙ、Ｓｃ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ及びＬｉから成る群から選ばれた少なくとも一つの遷移金属と、約２から１５原子パーセントのＥｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕから成る群から選ばれた少なくとも一つの希土類材料と、残部Ａｌとから成る。
【請求項２】
約５原子％分率までの量のＭｇを更に含む請求項１の合金。
【請求項３】
２５０℃において、少なくとも約２７５Ｍｐａの引張強さを有する請求項１の合金。
【請求項４】
約２５０℃より高い温度範囲での高強度を包含する高強度によって特徴付けられるアルミニウム合金の製造方法であって、以下の諸段階を含む方法：
（ａ）アルミニウムと、約２から１２原子パーセントのＮｉ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｙ、Ｓｃ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ及びＬｉから成る群から選ばれた少なくとも一つの金属と、約２から１５原子パーセントのＥｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕから成る群から選ばれた少なくとも一つの希土類との融体混合物を形成すること；
（ｂ）混合物が少なくとも約７０体積％の非晶質材料を含む非晶質状態へ、前記融体を変換すること；及び
（ｃ）少なくとも約３０体積％の面心立方晶及び少なくとも約１０体積％の$L1_2$相から成る結晶性マトリクスへと、前記非晶質材料を少なくとも部分的に結晶化する。
【請求項５】
前記融体を変換する段階が少なくとも一秒に約10^3℃の範囲での冷却を含む請求項４の方法。
【請求項６】
前記結晶化工程が熱的処理、熱機械的処理、及びそれらの組合せから成る群から選ばれる請求項４の方法。
【請求項７】
前記融体を変換することが、ガス－粉体霧化、水－粉体霧化、融体スピニング、噴霧鋳造、及びそれらの組合せから成る群から選ばれた段階を含む請求項４の方法。
【請求項８】
前記非晶質材料を結晶化する段階が、熱間静水圧プレス成形、熱エイジング、押出し、及びそれらの組合せから成る群から選ばれた段階を含む請求項４の方法。
【請求項９】
約２５０℃より高い温度範囲での高強度を包含する高強度によって特徴付けられるアルミニウム合金であって、以下の諸段階を含む工程により製造される合金：
（ａ）アルミニウム；Ｎｉ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｙ、Ｓｃ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｌｉ及びＭｇから成る群から選ばれた少なくとも一つの遷移金属（ＴＭ）；及びＥｒ、Ｔｍ、Ｙｂ、Ｌｕから成る群から選ばれた少なくとも一つの希土類；を含む融体を調合

し；
（ｂ）前記融体を、少なくとも約７０体積％非晶質材料へと変換し；及び
（ｃ）前記非晶質材料を、ｆｃｃとＬ1_2結晶性析出相材料との混合物へと、少なくとも部分的に結晶化すること。
【請求項１０】
前記遷移金属は、約２から１０原子パーセントの量が供給される請求項９の工程による合金生成物。
【請求項１１】
前記希土類材料は、約２から１０原子パーセントの量が供給される請求項９の工程による合金生成物。
【請求項１２】
前記融体にＭｇ添加物を更に含有される請求項９の工程による合金生成物。
【請求項１３】
前記非晶質材料を結晶化することが、少なくとも約３０体積％のｆｃｃ材料を形成することを包含する請求項９の工程による合金生成物。
【請求項１４】
前記非晶質材料を結晶化することが、少なくとも約１０体積％のＬ1_2材料を形成することを包含する、請求項９の工程による合金生成物。
【請求項１５】
前記融体を非晶質材料に変換することが、ガス－粉体霧化、水－粉体霧化及び融体スピニングから成る群から選ばれた少なくとも一つの段階を含む請求項９の工程による合金生成物。
【請求項１６】
前記結晶化することが、熱間静水圧プレス成形、熱エイジング及び押出しから成る群から選ばれた少なくとも一つの段階を含む請求項９の工程による合金生成物。
【請求項１７】
前記融体を変換することが、急速凝固処理をする段階を含む請求項４の方法。
【請求項１８】
前記融体を変換することが、急速凝固処理を含む請求項９の工程による生成物。
【請求項１９】
析出相が約８０ｎｍより小さい範囲の結晶粒径を有する請求項１又は９の合金。
【請求項２０】
主として約７０体積％を越える非晶質状態を経由して処理され、次いで約７０体積％を越えるｆｃｃマトリクスを有する結晶性微細構造へと結晶化され、および約１０体積％Ｌ1_2　を超える延性Ｌ1_2析出相と約３０体積％を超えるｆｃｃとにより強化した高温高強度アルミニウムベース合金。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００３】
現在入手可能な商用アルミニウム合金は、鋳塊から製造したものであろうと粉末法によるものであろうと、高強度と３００℃近傍の高温安定性とを同時に達成することは出来ない；このような特性は、５００ＭＰａ程度（７０ｋｓｉ）の短時間引張強さが要求される、タービンエンジンの翼部品のような用途において特に重要である。エイジングによりもたらされる析出硬化は、アルミニウム合金を強化するための既知の方法である。従って、従来の市販用高強度アルミニウム合金は、高材料強度の達成を求める場合、ＧＰ（ギネー・プレストン）帯、及びそれに続く析出を利用している。この型の強化に関しては、適切な強化析出物分散を生じさせるために、析出物は普通２５０℃以下で形成される。

市販用に実用されており比較的高いエイジング温度で処理されるアルミニウム合金の例は、２６１８（２００℃、２０時間）、４０３２（１７０～１７５℃、８～１２時間）、及び２２１８（２４０℃、６時間）を含む［Metals Handbook－Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Material、第２巻、第１０版、ASM International］。記載されたエイジング温度において、これらの合金は、他の市販アルミニウム合金に比べて改善された微細構造安定性を有する。これらのアルミニウム合金は、エイジング硬化された場合、通常約６００ＭＰａ（８５ｋｓｉ）の室温降伏強度を有する。しかし、３００℃に近づいた温度になると、これらの合金における析出強化効率は、析出物の粗大化及び／又は溶解の結果として、急速に且つ著しく減少する。このような高温における不安定な強化析出物寸法分布に起因して、現在入手できるアルミニウム合金の３００℃での降伏強度は室温での降伏強度の１０％に過ぎないことが多く、従って１５０℃を越える高温用途に対し、これらの合金を不適切なものにしている。

【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３１】

出発材料を非晶質状態に混合乃至形成する処理は、必ずしも限定されてはいない。即ち、以下に報告するような実施例に基づいて液相処理が好ましいけれども、気相処理ばかりでなく、固体処理、液体又は融体処理も利用されることがあるということも予想される。非晶質状態の完全性は、少なくとも約７０体積％が好ましく、更に多いほうが好ましい。非晶質状態は、結晶化に先立つ固体非結晶性の状態又は相である。結晶化は、熱処理（熱的）処理、熱機械的処理ばかりでなく、その他の処理技術により達成される。

（開発技術）

析出強化アルミニウム（Ａｌ）合金は、合金元素のｆｃｃ Ａｌ中への溶解度が制限されているので高強度用に開発するのは困難である。強化分散元素の低い溶解度は、合金の固体溶体化処理が強化成分を溶液中にもたらすのを妨げる。従って、引き続くエイジングが望ましい強化された微細構造を生成することは必ずしも可能ではない。それ故、完全に溶体化処理できない析出物を高い割合で含有するＡｌ合金は、強度、耐食性、及び靭性を制限する傾向のある非常に粗い粒径を有する。反対に、本Ａｌ合金は、発明の合金が高強度、良好な延性、及び３００℃以上での高温安定性を呈するのを可能にするような、組成及び微細構造特性を呈する。

【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００５０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００５０】

量子力学的計算がAl_3Er－Al_3Co、及びAl_3Yb－Al_3Co系においてなされた。対応する系における、予測された生成エンタルピー、混合エンタルピー及びモル体積が図４にプロットされている。図４によれば、$L1_2$であるAl_3REにおけるＣｏ溶解度が無視できることを示唆する、強いＣｏ－ＲＥの反発相互作用が存在する。このことは、結晶化を経て相当量の$L1_2$析出物を析出させることを目標とする同一組成物において、従来技術を用いて良好なガラス形成合金を生成するという課題を課すものである。

（実験結果）

本発明の合金は、多成分Ａｌ－ＴＭ－ＲＥ系の計算機設計を用いて、望ましい処理特性である良好なガラス形成能力と、望ましい結晶化後のＡｌマトリクス内における$L1_2$の微細な分散の微細構造を取り入れている。本発明の合金は、Ａｌ ｆｃｃと$L1_2$相の格子定数、及び$L1_2$とＡｌマトリクスとの間の不一致の他に、組成、融体スピニングされ

た状態、及び結晶化状態について、表５に要約されている。
【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００５９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００５９】
合金１Ａは、粉体圧密化と押し出しに必要な熱サイクル後のリボン状態において、微小硬度試験により検討した。結果は、表６に与えられている。３００℃近くの温度における結晶化を経て、合金１Ａは４９０ＶＨＮの硬さを示しており、これは同様の合金系における井上の研究によれば、１０００ＭＰａを超える室温引張強さに相当する。［Akihisa Inoue, “Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems”, Progress in Materials Science 43 (1998) 365-520］。この結果は、$L1_2$の高効率強化を示唆している。
【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００６９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００６９】
【図１】本発明のアルミニウム合金の設計基準を表示する図である。
【図２】１７００℃において計算した液体アルミニウム・ニッケル合金の粘度を実験データと比較して示した図で、比較は、アルミニウム・ニッケル液体（同伴物のない置換型溶液モデル、又はＡｌＮｉ同伴物のある同伴モデル）の別個の熱力学的記述を用いてなされた計算に基づいている。
【図３】実験データと比較された、評価済みのＡｌ－Ｙｂ状態図である。
【図４ａ】量子力学的計算により予測された、コバルトと希土類即ちＥｒとＹｂの生成エンタルピーのグラフである。
【図４ｂ】図４ａに示した材料の混合エンタルピーのグラフである。
【図４ｃ】図４ａに示した材料のモル体積のグラフである。
【図５】融体スピニングされたままで、完全な非晶質状態を示唆するｆｃｃ純アルミニウム反射像の位置を伴う、実施例１Ａの合金のＸ－線回折像である。
【図６】加熱に際しての結晶化段階を示唆する、実施例１Ａの合金の等時性ＤＳＣ自記温度記録図である。
【図７】４２５℃で２２時間結晶化した後の、望ましい相であるＦＣＣ＋$L1_2$を示唆するｆｃｃ純Ａｌ、Al_3Yb、及びAl_3Er相の反射像の位置を伴う、実施例１Ａの合金のＸ線回折像である。
【図８】Ｅｒ及びＹｂは$L1_2$相に分割されており、Ｎｉ及びＣｏは$L1_2$相に分割されていないことを示唆する、実施例１Ａの結晶化された合金のＳＩＭＳ元マトリクス図である。
【図９】サブミクロンの形態を示す、実施例１Ａの結晶化された合金の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）二次電子像である。
【図１０】４２４℃で１９時間結晶化した後の、実施例１Ａの$Al_3(Yb, Er)Li_2$相の３ＤＡＰ顕微鏡再構築である。
【図１１】融体スピニングされたままで、完全な非晶質状態を示唆する面心立方晶純アルミニウム及び$L1_2$反射像の位置を伴う、実施例２Ａの合金のＸ線回折像である。
【図１２】４２５℃で１９時間結晶化した後の、望ましい相であるＦＣＣ＋$L1_2$を示唆する純ｆｃｃＡｌ、Al_3Yb、及びAl_3Er相の反射像の位置を伴う、実施例２Ａの合金のＸ線回折像である。
【図１３】融体スピニングされたままで、完全な非晶質状態を示唆する面心立方晶純アル

ミニウム及び$L1_2$反射像の位置を伴う、実施例２Ｂの合金のＸ線回折像である。
【図１４】４２５℃で１９時間結晶化した後の、望ましい相であるＦＣＣ＋$L1_2$を示唆する純ｆｃｃＡｌ、Al_3Ｙｂ、及びAl_3Ｅｒ相の反射像の位置を伴う、実施例２Ｂの合金のＸ線回折像であり、$L1_2$の格子定数はＳｃにより減少させられている。
【図１５】融体スピニングされたままで、ほぼ完全な非晶質状態を示唆するｆｃｃ純アルミニウム及び$L1_2$反射像の位置を伴う、実施例２Ｃの合金のＸ線回折像である。
【図１６】４２５℃で１９時間結晶化した後の、望ましい相であるＦＣＣ＋$L1_2$を示唆する純ｆｃｃＡｌ、Al_3Ｙｂ、及びAl_3Ｅｒ相の反射像の位置を伴う、実施例２Ｃの合金のＸ線回折像であり、$L1_2$の格子定数はＭｇにより引き伸ばされている。
【図１７】融体スピニングされたままで、完全な非晶質状態を示唆するｆｃｃ純アルミニウム及び$L1_2$反射像の位置を伴う、実施例２Ｄの合金のＸ線回折像である。
【図１８】４２５℃で１９時間結晶化した後の、望ましい相であるＦＣＣ＋$L1_2$を示唆する純ｆｃｃＡｌ、Al_3Ｙｂ、及びAl_3Ｅｒ相の反射像の位置を伴う、実施例２Ｄの合金のＸ線回折像であり、ｆｃｃの格子定数はＭｇにより引き伸ばされており、$L1_2$のそれはＳｃにより減少させられている。
【図１９】融体スピニングされたままで、遷移金属元素の不在による非－非晶質状態を示唆するｆｃｃ純アルミニウム及び$L1_2$反射像の位置を伴う、実施例１Ｃの合金のＸ線回折像である。
【図２０】４２５℃で１９時間結晶化した後の、元素Ｅｒ、Ｙｂ、及びＳｃが完全に相互溶解性であって$L1_2$を形成することを示唆している純ｆｃｃＡｌ、Al_3Ｙｂ、及びAl_3Ｅｒ相の反射像の位置を伴う、実施例１Ｃの合金のＸ線回折像であり、$L1_2$の格子定数はＳｃにより減少させられている。
【図２１】実施例１Ａ（図９参照）の合金と比較して粗い微細構造を示し、ガラス質状態経由することが析出物の粒径を小さく出来ることを示唆している、実施例１Ｃの結晶化された合金の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）二次電子像である。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 03/12622

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C22C45/08 C22C21/00 C22F1/04

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)
IPC 7 C22C C22F

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ABROSIMOVA G E ET AL: "PHASE TRANSFORMATIONS UPON CRYSTALLIZATION OF AMORPHOUS AL-NI-RE ALLOYS" THE PHYSICS OF METALS AND METALLOGRAPHY / FIZIKA METALLOV I METALLOVEDENIE, INTERPERIODICA PUBLISHING, XX, vol. 94, no. 1, 2002, pages 102-107, XP008025999 ISSN: 0031-918X page 102, column 2 -page 104, column 1, paragraph 1 --- -/--	1-19

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in 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 document 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
4 February 2004	10/02/2004

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Gregg, N

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 03/12622

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ARONIN A S ET AL: "FORMATION AND STRUCTURE OF NANOCRYSTALS IN AN AL86NI11YB3 ALLOY" PHYSICS OF THE SOLID STATE, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, WOODBURY, NY, US, vol. 43, no. 11, 2001, pages 2003-2011, XP001172942 ISSN: 1063-7834 page 2003, line 1 -page 2005, column 1; figure 1	1-19
X	GANGOPADHYAY A K ET AL: "EFFECT OF RARE-EARTH ATOMIC RADIUS ON THE DEVITRIFICATION OF AL88RE8NI4 AMORPHOUS ALLOYS" PHILOSOPHICAL MAGAZINE A. PHYSICS ON CONDENSED MATTER. DEFECTS AND MECHNICAL PROPERTIES, TALOR AND FRANCIS, LONDON, GB, vol. 80, no. 5, 2000, pages 1193-1206, XP008025988 ISSN: 0141-8610 page 1195, paragraph 3	1
A	S.WENHUI ET AL: "The Formation of Quasicrystal in Al0.77-Mn0.19-Yb0.04 by Quenching under High Static Pressure" 1991 , PROC. CONF XIII AIRAPT XP008025998 page 181 -page 183	1
A	US 5 397 403 A (HORIMURA HIROYUKI ET AL) 14 March 1995 (1995-03-14)	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US 03/12622

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5397403 A	14-03-1995	JP 2724762 B2	09-03-1998
		JP 3202447 A	04-09-1991
		DE 4041918 A1	11-07-1991
		FR 2656629 A1	05-07-1991
		GB 2239874 A ,B	17-07-1991
		GB 2272451 A ,B	18-05-1994

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI		テーマコード（参考）
	Ｃ２２Ｆ 1/00	６０４	
	Ｃ２２Ｆ 1/00	６０８	
	Ｃ２２Ｆ 1/00	６３０Ａ	
	Ｃ２２Ｆ 1/00	６３０Ｃ	
	Ｃ２２Ｆ 1/00	６３０Ｋ	
	Ｃ２２Ｆ 1/00	６５０Ａ	
	Ｃ２２Ｆ 1/00	６５１Ｂ	
	Ｃ２２Ｆ 1/00	６９１Ａ	
	Ｃ２２Ｆ 1/00	６９１Ｂ	
	Ｃ２２Ｆ 1/00	６９１Ｃ	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 タン、 ウェイジア
アメリカ合衆国 イリノイ州 ６００９１ ウィルメッテ グリーンリーフ アベニュー ３１４４
(72)発明者 キウ、 カイアン
アメリカ合衆国 イリノイ州 ６００９１ ウィルメッテ グリーンリーフ アベニュー ３１４４
(72)発明者 ジョウ、 ヘーングージェン
アメリカ合衆国 イリノイ州 ６００９１ ウィルメッテ メイナー ドライブ １２１０