

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4664500号
(P4664500)

(45) 発行日 平成23年4月6日(2011.4.6)

(24) 登録日 平成23年1月14日(2011.1.14)

(51) Int.Cl.
C 2 2 C 14/00 (2006.01)

F I
C 2 2 C 14/00 Z

請求項の数 19 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2000-542498 (P2000-542498)	(73) 特許権者	505416441
(86) (22) 出願日	平成11年2月2日(1999.2.2)		フィリップ モーリス ユーエスエー イ
(65) 公表番号	特表2002-510750 (P2002-510750A)		ンコーポレイテッド
(43) 公表日	平成14年4月9日(2002.4.9)		アメリカ合衆国ヴァージニア州23230
(86) 国際出願番号	PCT/US1999/002212		、リッチモンド、ウェスト ブロード ス
(87) 国際公開番号	W01999/051787		トリート 6601
(87) 国際公開日	平成11年10月14日(1999.10.14)	(74) 代理人	100103816
審査請求日	平成18年1月25日(2006.1.25)		弁理士 風早 信昭
(31) 優先権主張番号	09/017,483	(74) 代理人	100120927
(32) 優先日	平成10年2月2日(1998.2.2)		弁理士 浅野 典子
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ディーヴィ, シーサラマ, シー.
(31) 優先権主張番号	09/174,103		米国, ヴァージニア 23113, ミ
(32) 優先日	平成10年10月16日(1998.10.16)		ドロシアン, ファーラウェイ ドライヴ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		8519

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2相チタン・アルミニド合金

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

50～65質量%のTi、25～35質量%のAl、2～15質量%のNb、5質量%未満のMo、1～10質量%のW、および0.01～0.2質量%のBから成る2相のチタン・アルミニド合金であって、CrおよびMnを含まないことを特徴とするチタン・アルミニド合金。

【請求項2】

鋳放し、加熱押出成形、冷却作業、または加熱処理されていることを特徴とする請求項1に記載のチタン・アルミニド合金。

【請求項3】

合金がコロニー境界に配置された微細な粒子と共に2相の層状微細構造を有することを特徴とする請求項1に記載のチタン・アルミニド合金。

【請求項4】

ほう化物粒子がコロニー境界に配置されていることを特徴とする請求項3に記載のチタン・アルミニド合金。

【請求項5】

第二相粒子がコロニー境界に配置されていることを特徴とする請求項3に記載のチタン・アルミニド合金。

【請求項6】

合金が粒状境界等軸組織を含む2相微細構造を有することを特徴とする請求項1に記載

のチタン・アルミニド合金。

【請求項 7】

Ti 含有量が 57 ~ 60 質量%、Al 含有量が 30 ~ 32 質量%、Nb 含有量が 4 ~ 9 質量%、Mo 含有量が 2 質量%以下、W 含有量が 2 ~ 8 質量%、および B 含有量が 0.02 ~ 0.08 質量%であることを特徴とする請求項 1 に記載のチタン・アルミニド合金。

【請求項 8】

降伏強度が 560 MPa より高く、最大引張強度が 620 MPa より高く、および / または引張伸びが少なくとも 1 %であることを特徴とする請求項 1 に記載のチタン・アルミニド合金。

【請求項 9】

合金が W が不均一に分配されている微細構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載のチタン・アルミニド合金。

【請求項 10】

アルミニウムの含有量が 4.6 ~ 4.7 原子%であることを特徴とする請求項 1 に記載のチタン・アルミニド合金。

【請求項 11】

合金がコロニー境界に等軸組織を持たない層状微細構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載のチタン・アルミニド合金。

【請求項 12】

合金が Mo を含まないことを特徴とする請求項 1 に記載のチタン・アルミニド合金。

【請求項 13】

Ti 含有量が 57 ~ 60 質量%、Al 含有量が 30 ~ 32 質量%、Nb 含有量が 4 ~ 9 質量%、W 含有量が 2 ~ 8 質量%、および B 含有量が 0.02 ~ 0.08 質量%であることを特徴とする請求項 1 に記載のチタン・アルミニド合金。

【請求項 14】

45 ~ 55 原子%の Ti、40 ~ 50 原子%の Al、1 ~ 5 原子%の Nb、0.3 ~ 1.5 原子%の W、および 0.1 ~ 0.3 原子%の B を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のチタン・アルミニド合金。

【請求項 15】

厚さ 0.2 ~ 0.8 mmの請求項 1 に記載のチタン・アルミニド合金のシート。

【請求項 16】

V、Co、Cu および Ni を含まないことを特徴とする請求項 1 に記載のチタン・アルミニド合金。

【請求項 17】

2 ~ 4 原子%の Nb、1 原子%の Mo、および 0.5 ~ 2 原子%の W、0.1 ~ 0.3 原子%の B を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のチタン・アルミニド合金。

【請求項 18】

1 ~ 4 原子%の Nb、1 原子%の Mo、および 0.25 ~ 2 原子%の W を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のチタン・アルミニド合金。

【請求項 19】

請求項 1 に記載のチタン・アルミニド合金から形成されている電気抵抗加熱用要素であって、10 ボルト以下の電圧および6 アンペア以下の電流を電気抵抗加熱用要素に加える場合に 1 秒未満の時間で 900 まで加熱することができることを特徴とする電気抵抗加熱用要素。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】

本発明は一般に抵抗加熱および構造的応用など他の応用に有用な 2 相チタンアルミニド合金組成物に関するものである。

【0002】

10

20

30

40

50

【従来の技術】

チタン・アルミニド合金は、米国特許第4,842,819号、4,917,858号、5,232,661号、5,348,702号、5,350,466号、5,370,839号、5,429,796号、5,503,794号、5,634,992号、5,746,846号；日本特許公報第63-171862号、1-259139号、1-42539号；欧州特許公報第365174号；および下記の記事：Metal Metalloved、27、4号、668-673頁、1969年に公開されたV.R.Ryabovらの記事 "Properties of the Intermetallic Compounds of the System Iron-Aluminum"；Izvestiya Akademii Nauk SSSR Metally、3号、164-168頁、1984年に公開されたS.M. Barinov らの記事 "Deformation and Failure in Titanium Aluminide"；1990年11月発行Z. Metallkunde、802-808頁に公開されたW.Wunderlichらの記事 "Enhanced Plasticity by Deformation Twinning of Ti-Al-Base Alloys with Cr and Si"；1985年7月発行Titanium and Zirconium、Vol.33、No.3、19頁に公開されたT.Tsujimotoの記事 "Research, Development, and Prospects of TiAl Intermetallic Compound Alloys"；1990年1月30日発行、Material of 53rd Meeting of SuperplasticityでN. Maedaにより提示された記事 "High Temperature Plasticity of Intermetallic Compound TiAl"、13頁；1989年、Autumn Symposium of the Japan Institute of Metalsで提示されたN.Maedaらの記事 "Improvement in Ductility of Intermetallic Compound through Grain Super-refinement"、14頁；1988年、Autumn Symposium of the Japan Institute of Metalsで提示されたS. Nodaらによる記事 "Mechanical Properties of TiAl Intermetallic Compound"、3頁；1985年、Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 39、351-364頁に公開されたH.A.Lipsittによる記事 "Titanium Aluminides-An Overview"；1980年、ASM in Titanium 80、Vol.2、1245-1254頁に公開されたP.L.Martinらの記事 "The Effects of Alloying on the Microstructure and Properties of Ti_3Al and TiAl"；1986年、ASM Symposium Proceedings on Enhanced Properties in Structural Metals Via Rapid Solidification、Materials Week、7頁に公開されたS.H.Whangらの記事 "Effect of Rapid Solidification in $L1_0$ TiAl Compound Alloys"；および1988年10月、Metallurgical Transactions A、Vol.19A、2445-2455頁に公開されたD.Vujicらの記事 "Effect of Rapid Solidification and Alloying Addition on Lattice Distortion and Atomic Ordering in $L1_0$ TiAl Alloys and Their Ternary Alloys"などを含む多数の特許および出版物の主題となっている。

【0003】

TiAlアルミニドを所望の特性を達成するために処理できる方法は、上記に記載の多数の特許及び出版物に開示されている。さらに、米国特許第5,489,411号は、コイル状細片にプラズマ噴霧し、その細片に熱処理を施して残留応力を除去し、2つのこのような細片の荒い面を接合し、圧力結合ロールの間で圧縮し、次に溶液焼きなまし、冷間圧延、中間焼きなましを行うことによりチタン・アルミニド箔を調製する粉末冶金技術を開示している。米国特許第4,917,858号は、元素のチタン、アルミニウムおよびその他の合金元素を用いてチタン・アルミニド箔を作成する粉末冶金技術を開示している。米国特許第5,634,992号は、鋳物を圧密し、共析晶の上に圧密された鋳物を加熱処理することにより、粒子プラス相および相の層状コロニーを形成し、その共析晶の下を加熱処理してコロニー組織の中に粒子を成長させ、トランスの下を加熱処理して、粒子の内部に γ_2 ラスを有する組織に残りのコロニー組織を改善することによりチタン・アルミニドを製造する方法を開示している。

【0004】

チタン・アルミニドの特性を改良するためになされた広い範囲の努力から鑑みて、なお、合金組成物の改良および経済的加工方法が必要である。

【0005】

【発明の要約】

第一実施態様により、本発明はコロニーの大きさにより制御された層状微細構造を有する2相チタン・アルミニウム合金を提供する。この合金は例えば鋳放し、加熱押出成形、冷却および加熱作業、または加熱処理などの条件で様々な形状で提供できる。最終製品として、この合金は抵抗が $60 \sim 200 \mu \cdot \text{cm}$ である電気抵抗加熱用要素に加工することがで

きる。この合金はコロニー境界に例えば第二相またはフッ化物の粒子など微細な粒子を提供する追加の要素を含有することができる。この合金は粒状境界等軸組織を包含できる。追加の合金要素は例えば10原子%以下のW、Nb、および/またはMoを含有できる。合金は降伏強度が80ksi (560MPa)より高く、最大引張強度が90ksi (620MPa)より高く、および/または引張伸びが少なくとも1.5%である薄いシートに加工することができる。アルミニウムの含有量は40~50原子%、好ましくは46原子%とすることができる。チタンの含有量は少なくとも45原子%、好ましくは約50原子%とすることができる。一例を挙げると、合金は45から55原子%のTi、40~50原子%のAl、1~5原子%のNb、0.5~2原子%のW、および0.1~0.3原子%のBを包含することができる。合金はCr、V、Mnおよび/またはNiを含まないのが好ましい。

10

【0006】

図1a-dは1400 で加熱押出成形し、1000 で2時間焼きなましを行ったPMTA・TiAl合金の200倍の光学顕微鏡写真である。図1aはPMTA-1の微細構造を示し、図1bはPMTA-2の微細構造を示し、図1cはPMTA-3の微細構造を示し、図1dはPMTA-4の微細構造を示す。

【0007】

図2a-dは1400 で加熱押出成形し、1000 で2時間焼きなましたPMTA合金の500倍の光学顕微鏡写真を示す。図2aはPMTA-1の微細構造を示し、図2bはPMTA-2の微細構造を示し、図2cはPMTA-3の微細構造を示し、図2dはPMTA-4の微細構造を示す。

【0008】

図3は1400 で加熱押出成形し、1000 で2時間焼きなましたPMTA-2の背景散乱画像にゴースト模様バンドが観察され、Wの不均一な拡散が示されている。

20

図4は1400 で加熱押出成形し、1000 で2時間焼きなましたPMTA-2の背景散乱画像を示している。

【0009】

図5aは1400 で加熱押出成形し、1000 で1日焼きなましたPMTA-3の200倍の光学顕微鏡写真であり、図5bは500倍の同じ微細構造を示す。

図6aは1400 で加熱押出成形し、1000 で3日間焼きなましたPMTA-2の200倍の微細構造を示し、図6bは500倍の同じ微細構造を示す。

【0010】

図7aは受け入れたままの状態のTiAlシート(Ti-45Al-5Cr, 原子%)の光学顕微鏡写真を示し、図7bは1000 で3日間焼きなました後の同じ微細構造を示し、両方とも顕微鏡写真は500倍である。

30

【0011】

図8aはPMTA-6の顕微鏡写真を示し、図8bはPMTA-7の顕微鏡写真を示し、両方とも1380 で加熱押出成形された(200倍)。

図9aはPMTA-6の顕微鏡写真を示し、図9bはPMTA-7の顕微鏡写真を示し、両方とも1365 で加熱押出成形された(200倍)。

【0012】

図10は1380 で加熱押出成形されたPMTAの異常な粒子の成長を示す顕微鏡写真である。

図11a-dは1335 で加熱押出成形した後で様々な条件で加熱処理したPMTA-8の顕微鏡写真であるが、加熱処理は図11aについては1000 で2時間行われ、図11bについては1340 で30分間行われ、図11cについては1320 で30分間行われ、図11dについては1315 で30分間行われた(200倍)。

40

【0013】

図12はPMTA-4名目組成を有するインゴットから切り取られた試料1および2に関する抵抗マイクロオーム対温度のグラフである。

図13は試料1および2に関する半球合計放射率対温度のグラフである。

図14は試料1および2と同じインゴットから切り取られた試料80259-1、80259-2および80259-3に関する拡散率対温度のグラフである。

【0014】

50

図15は本発明によるチタン・アルミニドに関する比熱対温度のグラフである。 図16は試料 1 および 2 と同じインゴットから切り取られた試料80259-1H、80259-1C、80259-2H、80259-3H、および80259-3Cに関する熱膨張率対温度のグラフである。

【 0 0 1 5 】

【 好ましい実施態様の詳細な説明 】

本発明は例えば抵抗加熱用要素などの様々な応用に有用な熱物理的特性および機械特性を有する 2 相のTiAl合金を提供する。合金は1000 までの温度およびそれ以上の高温での有用な機械特性および耐腐食性を示す。TiAl合金は極めて低い物質密度（約 4.0g/cm^3 ）、室温および高温で引張延性および引張強度の望ましい組み合わせ、高い電気抵抗を持ち、および / または厚さ < 10mil のシート材料に加工できる。このようなシート材料の 1 つの用途は例えば紙巻きタバコのライターなどの装置の抵抗加熱用要素である。例えば、そのシートは米国特許第5,591,368号および5,530,225号に開示されているタイプの電気喫煙装置の紙巻きタバコの一部に火を付けるために個々に電力を加える一連の加熱細片を有する管状加熱用要素に形成できるが、その開示内容はここに引例により取り入れる。さらに、合金は例えばCr、V、Mn、および / またはNiなどの元素を含まないことも可能である。室温での伸張延性を向上させるためにCr、V、および / またはMnを 1 ~ 4 原子%含むTiAl合金と比較して、本発明の層状構造を有する 2 相TiAl合金の伸張延性は、このような合金要素によってではなく主としてコロニーのサイズによって制御できる。したがって本発明では、Cr、V、Mn、および / またはNiを含まなくてもよい高強度のTiAl合金が得られる。

【 0 0 1 6 】

表 1 は研究された合金の名目組成をリストに挙げてあるが、その基体合金が46.5原子%のAlを含有し、残部がTiである。少量の合金添加物が 2 相TiAl合金の機械特性および冶金特性に及ぼす効果を研究するために添加された。Nbは 4 %までの量が耐酸化性に及ぼす効果の可能性について調べられ、Wは1.0%までの量が微細構造安定性およびクリープ耐性に及ぼす効果について調べられ、Moは0.5%までの量が加熱製造に及ぼす効果について調べられた。ほう素は0.18%までの量が二相TiAl合金の層状構造の改良のために加えられた。

【 0 0 1 7 】

PMTA-1 ~ 9 として確認された 8 個の合金は、表 1 に挙げられた組成を有するが、市販の純粋金属を使って、1 インチの直径 x 5 インチの長さの銅製鋳型にアーク融解および滴下鋳造により調製された。全ての合金は鋳造の欠陥もなく鋳造に成功した。7 つの合金のインゴットは(PMTA-1 ~ 4 および 6 ~ 9) が次にMoの缶に密封され、押出成形比 5 : 1 ~ 6 : 1 で 1335 ~ 1400 で加熱押出成形された。押出成形の条件を表 2 に挙げた。押出成形後の冷却速度は空気冷却および押出成形棒を水中に短時間入れて急冷することにより制御された。1365 ~ 1400 で押出成形された合金の棒は不規則な形状を示したが、1335 で加熱押出成形されたPMTA-8は表面に凸凹がなくて遙かに滑らかな表面を示した。しかし、加熱押出成形の合金棒のいずれにもひび割れは見られなかった。

【 0 0 1 8 】

合金の微細構造は光学冶金組織学および電子スーパープロブ分析により鋳放しおよび加熱処理条件（表 2 に挙げられている）において調べられた。鋳放し条件では、全ての合金はある程度の偏析およびコアリングを有する層状組織を示した。図 1 と図 2 は、1000 で 2 時間応力を軽減された加熱押出成形合金PMTA-1 ~ 4 に関するそれぞれ200倍と500倍の光学顕微鏡写真を示している。全ての合金はコロニー境界に少量の等軸晶組織を有する完全な層状組織を示した。いくつかの微細な粒子がコロニー境界に観察されたが、それらは電子マイクロプロブ分析によりほう化物と同定される。また、これらの 4 つのPMTA合金の間には微細構造の特徴に明白な差はない。

【 0 0 1 9 】

電子マイクロプロブ分析により、タングステンは加熱押出成形合金でさえも均一に分配されないことが明らかにされた。図 3 に示されるように、暗い方のコントラストにあるゴースト模様バンドは約0.33原子%で減少することが示されている。図 4 はPMTA-2の背景散乱画像であるが、コロニー境界で明るいコントラストにある第二相粒子（ほう化物）の

形成を示している。ほう化物の組成は層状マトリックスの組成と共に測定され、表3に挙げられている。第二層粒子は本質的に(Ti、W、Nb)ほう化物であり、飾り付けられピンで留められた層状コロニー境界である。

【0020】

図5と図6は加熱押出成形PMTA-3およびPMTA-2をそれぞれ1000 で1日と3日間焼きなましたものの光学微細構造を示している。粒界等軸構造はこれらの長期焼きなまし試料に明確に観察され、その量は1000 で焼きなます時間と共に増加する。有意な量の等軸晶構造は1000 で3日間焼きなました試料に存在する。

【0021】

比較のために、9ミル(mil)の厚さのTiAlシート(Ti-45Al-5Cr、原子%)を評価した。図7はTiAlCrシートの受け入れたままの状態と焼きなました状態(1000 で3日間)の光学顕微鏡写真を示す。本発明による合金の二相層状組織に対して、そのTiAlCrシートは二重構造を有し、その粒状構造は1000 では有意な結晶粒粗大化を示さない。

【0022】

厚さが9~20ミルでゲージ長さが0.5インチである引張シート試料はEDM機を使って、1000 で2時間焼きなましを行った後の加熱押出合金棒から切り分けられた。試料のいくつかは引張試験の前に1000 で最長3日間再度焼きなましを行った。引張試験は室温で0.1インチ/秒のひずみ速度でインストロン試験機で実施された。表4は引張試験の結果をまとめたものである。

【0023】

1000 で2時間応力を除去した全ての合金は空気中の室温で1%以上の引張伸びを示した。引張伸びは試料の厚さが9ミルから20ミルまでの場合に影響は受けなかった。表4に示されるように4つの合金の中で、合金PMTA-4は最高の引張延性を有するようである。なお、20ミルの厚さのシート試料から得られる1.6%の引張伸びはゲージ直径が0.12インチである棒状試料から得られる4%伸びに等しい。引張伸びは1000 での焼きなまし時間と共に幾分増加するようであり、最大延性は1000 で1日焼きなました試料で得られる。

【0024】

全ての合金は非常に強靱であり、室温での、降伏強度は100 ksi(700 MPa)であり、最大引張強度は115 ksi(800 MPa)を超える。高い強度はこれらのTiAl合金に生成された完全に層状の改良された構造を有することに依る。比較において、TiAlCrシート材料は室温で降伏強度がたった61 ksi(420 MPa)である。従って、PMTA合金はTiAlCrシートよりも強度が67%も上昇している。0.5%のMoを含むPMTA合金は、有意に強度を増したが、室温における引張伸びは僅かに低下した。

【0025】

図8a-bおよび9a-bは、PMTA-6と7をそれぞれ1380 と1365 で加熱押出成形した場合の光学顕微鏡写真を示している。両方の合金はほとんどコロニー間の組織を持たない層状粒状構造を示した。大きなコロニー粒子(図10参照)は1380 と1365 で加熱押出成形された両方の合金に観察されたが、多分低濃度のほう素を含有する合金に加熱押出成形後に異常な粒子成長が発生したことによると思われる。これらの2つのPMTA合金には、微細構造の特徴に有意な差はない。

【0026】

図11a-dはPMTA-8を1335 で加熱押出成形した場合の微細構造に及ぼす加熱処理の効果を示している。1335 で押出成形されたこの合金は、1380 と1365 の加熱押出成形の場合に比べて、遙かに細かいコロニーのサイズを示し、遙かに多くのコロニー間の組織を示した。1000 で2時間の加熱処理は押出成形されただけの構造に有意な変化をもたらさなかった(図11a)。しかし、1340 で30分間加熱処理した場合は、実質的にコロニー組織は大きくなった(図11b)。加熱処理温度を1340 から1320-1315 (20-25 の差)に下げると、図11cと図11dに示されるように、コロニーサイズが急激に減少した。1320-1315 の焼きなましもPMTA-8のコロニー間組織を増加させるようである。異常な粒子成長は1335 での加熱押出成形によりほとんど完全に除去される。

【 0 0 2 7 】

厚さが 8 ~ 22ミル、ゲージ長さが0.5インチであるPMTA-6 ~ 8の引張シート試料が、EDM機を使って、1000 で2時間または1320-1315 で20分の最終加熱処理を行った後の加熱押出成形の合金棒から切り取られた。引張試験は空气中で800 までの温度でひずみ速度0.1インチ / 秒でインストロン試験機で実施された。全ての引張結果は表 5 - 8 に挙げられている。1000 で2時間加熱処理された合金PMTA-4、PMTA-6およびPMTA-7は加熱押出成形温度に左右されることなく全ての温度で優れた強度を示した。1400-1365 での加熱押出成形は室温および高温で低い引張延性 (<4%)を示す。引張延性の有意な増加は1335 で加熱押出成形される場合には、すべての温度で得られる。1335 で加熱押出成形されたPMTA-8はすべての試験温度で最高の強度と引張延性を示した。試料の厚さが 8 ミルから22ミルまで変動する場合、引張延性は全体的に変動は見られなかった。

10

【 0 0 2 8 】

表 7 および表 8 もPMTA-6とPMTA-7 がそれぞれ1320 と1315 で20分間加熱処理された場合の引張特性を示す。1000 で加熱処理されて得られた結果を比較すると、1320-1315 の加熱処理は試験温度でさらに高い引張伸びが得られるが、強度は低下した。全ての合金と加熱処理の中で、1335 で加熱押出成形され、1315 で20分間焼きなましたPMTA-8は室温および高温で最高の引張延性を示した。この合金は室温と800 でそれぞれ3.3%と11.7%の引張延性を示した。1315 で加熱処理されたPMTA-8は公知のTiAl合金より実質的に強靱であるようである。

20

【 0 0 2 9 】

TiAlシート材料の曲げ延性を実証しようとの試みにおいて、加熱押出成形により製造され、1320 で加熱処理された11ミルから20ミルまでのPMTA-7とPMTA-8の合金シートのいくつかの切れ端を室温で曲げた。各合金の切れ端は42度に曲げた後も破断しなかった。これらの結果は明らかに制御された微細構造のPMTA合金は室温では曲げやすいことを示している。

【 0 0 3 0 】

PMTA-2、PMTA-5、PMTA-7の酸化反応は空气中で800 でシート試料(厚さ9-20ミル)を露出することにより調べられた。この試料は重量測定と表面検査のために炉から定期的に取り出された。試料は砕ける様子もなく重量増加も極めて低かった。WとNbの合金添加は800 での合金酸化速度に影響を与え、WはTiAl合金の酸化耐性を改良するのにさらに有効であると思われる。合金の中で、PMTA-7は800 で最も低い重量増加と最高の酸化耐性を示す。PMTA-7の酸化は酸化物のうろこが微細な割れや砕ける様子もなく完全に付着していることを示した。この観察は800 で形成された酸化物のうろこが基体材料によく付着し、保護性が優れていることを明らかに示している。

30

【 0 0 3 1 】

図12はPMTA-4の名目組成、すなわち30.8 wt%のAl, 7.1 wt%のNb, 2.4 wt%のW, 0.045 wt% Bを有するインゴットから切り取られた試料 1 および試料 2 に関する抵抗マイクロオーム対温度のグラフである。図13は試料 1 および試料 2 に関する半球体合計放射率対温度のグラフである。図14は試料 1 および 2 と同じインゴットから切り取られた試料80259-1、80259-2、80259-3に関する拡散率対温度のグラフである。図15は本発明によるチタン・アルミニウムに関する比熱対温度のグラフである。図16は試料 1 および試料 2 と同じインゴットから切り取られた試料80259-1H、80259-1C、80259-2H、80259-3H、80259-3Cに関する熱膨張対温度のグラフである。

40

【 0 0 3 2 】

要するに、1365-1400 で押出成形された高温のPMTA合金はほとんどコロニー間組織を持たない、主として層状の構造を示すが、1335 で押出成形されたPMTA-8のコロニー組織は遙かに細かく、コロニー間組織はさらに多いことを示した。PMTA-8を1315-1320 で20分間加熱処理したところ、優れた層状組織が得られた。この合金はコロニー境界に(Ti, W, Nb)ほう化物を形成するかもしれない。さらに、加熱押出成形された合金中のタングステン

50

ている。0.5原子%のMoを含有することは有意にTiAl合金の降伏強度と最大引張強度を増加させるが、室温での引張伸びをある程度まで低下させる。4つの加熱押出成形合金PMTA 1-4の中で、合金組成がTi-46.5、Al-3、Nb-0.5、W-0.2B(原子%)のPMTA-4であり、室温で引張延性と強度の最高の組み合わせを有する。TiAlCrシート材料(Ti-45、Al-5Cr)と比較すると、PMTA-4はTiAlCrシートより67%強靱である。さらに、TiAlCrシートは室温で曲げ延性を示さなかったが、PMTA-4は1.4%の伸びを有する。TiAl合金の引張伸びはシートの厚さが9ミルから20ミルの範囲では厚さに関係ない。1000 で2時間加熱処理された合金PMTA 4、6、7は加熱押出成形温度とは関わりなく、800 までのすべての温度で優れた強度を示した。しかし、加熱押出成形温度1400-1365 は室温と高温で引張延性を低下させた(<4%)。押出成形温度が1335 である場合に、すべての温度で引張延性の有意な増加が達成される。1335 で加熱成形され、1315 で20分間焼きなましたPMTA-8(Ti-46.5Al-3Nb-1W-0.5B)は室温および高温で最高の引張延性を示した(室温で3.3%および800 で11.7%)。

【0033】

【表1】

表1 合金の各目組成

合金番号	Ti	組成(原子%)					
		Al	Cr	Nb	Mo	W	B
PMTA-1	50.35	46.5	0	2	0.5	0.5	0.15
PMTA-2	50.35	46.5	0	2	-	1.0	0.15
PMTA-3	49.85	46.5	0	2	0.5	1.0	0.15
PMTA-4	49.85	46.5	0	3	-	0.5	0.15
PMTA-5	47.85	46.5	0	4	-	0.5	0.15
PMTA-6	49.92	46.5	0	3	-	0.5	0.08
PMTA-7	49.92	46.5	0	3	-	1.0	0.08
PMTA-8	49.40	46.5	0	3	-	1.0	0.10
PMTA-9	49.32	46.5	0	3	-	1.0	0.18

合金番号	Ti	表1(つづき) 組成(重量%)					
		Al	Cr	Nb	Mo	W	B
PMTA-1	60.46	31.36	0	4.64	1.20	2.30	0.04
PMTA-2	59.80	31.02	0	4.60	-	4.54	0.04
PMTA-3	58.86	30.83	0	4.57	1.18	4.52	0.04
PMTA-4	59.55	31.19	0	6.93	-	2.29	0.04
PMTA-5	57.71	30.85	0	9.14	-	2.26	0.04
PMTA-6	59.56	31.20	0	6.93	-	2.29	0.02
PMTA-7	57.98	30.68	0	6.82	-	4.50	0.02
PMTA-8	57.98	30.68	0	6.82	-	4.50	0.02
PMTA-9	57.97	30.67	0	6.82	-	4.49	0.05

【0034】

【表2】

表 2 PMTA 合金に使用された製造および熱処理条件

合金番号	熱押し出し成形温度 (°C)	熱処理 (°C/時間)
PMTA-1	1400	3 日間以下 1000°C
PMTA-2	1400	3 日間以下 1000°C
PMTA-3	1400	3 日間以下 1000°C
PMTA-4	1400	3 日間以下 1000°C
PMTA-5		
PMTA-6	1380,1365	1000°C/2 時間
PMTA-7	1380,1365	1000°C/2 時間、1320°C/20 分
PMTA-8	1335	1000°C/2 時間、1315°C/20 分

10

【 0 0 3 5 】

【 表 3 】

表 3 電子マイクロプローブ分析により測定した PMTA-2 合金の相組成

相	合金要素 (原子%)			
	Ti	Al	W	Nb
マトリックス相 (暗いコントラスト)	残部	44.96	0.82	1.32
マトリックス相 (明るいコントラスト)	残部	44.70	1.15	1.32
ほう化物*	77.69	8.66	9.98	3.67

*金属元素のみ

20

【 0 0 3 6 】

【 表 4 】

表 4 1400°Cで熱押し出し成形し、室温で試験した PMTA 合金の引張特性

合金番号	組成 Nb-Mo-W (原子%)	引張延伸 (%)	σ_y (ksi)	σ_{ue} (ksi)
2 時間/1000°C				
PMTA-1	2/0.5/0.5	1.0	114	118
PMTA-2	2/0/1.0	1.2	104	117
PMTA-3	2/0.5/1.0	1.1	123	132
PMTA-4	3/0/0.5	1.4	102	115
1 日/1000°C				
PMTA-3	2/0.5/1.0	1.4	115	131
3 日/1000°C				
PMTA-2	2/0/1.0	0.8	105	109

30

【 0 0 3 7 】

【 表 5 】

表 5 1400°Cで熱押し出し成形し、1000°Cで 2 時間焼きなましを行った PMTA-4 の引張特性

試験温度 (°C)	降伏強度 (ksi)	最大引張強度 (ksi)	伸び (%)
22	102.0	115	1.4
600	101.0	127	2.4
700	96.5	130	2.7
800	97.8	118	2.4

40

50

【 0 0 3 8 】

【 表 6 】

表 6 1365℃で熱押し出し成形し、1000℃で2時間焼きなましを行った PMTA-6 の引張特性

試験温度 (℃)	降伏強度 (ksi)	最大引張強度 (ksi)	伸び (%)
22	121.0	136	1.3
300	101.0	113	1.2
700	93.6	125	2.7
800	86.5	125	3.9

10

【 0 0 3 9 】

【 表 7 】

表 7 1365℃で熱押し出し成形した PMTA-7 の引張特性

試験温度 (℃)	降伏強度 (ksi)	最大引張強度 (ksi)	伸び (%)
1000℃で2時間焼きなまし			
22	116.0	122	1.0
300	101.0	116	1.5
700	105.0	131	2.7
800	87.2	121	3.1
1320℃で20分焼きなまし			
20	84.5	106.0	3.0
300	71.4	89.8	2.5
700	68.5	97.2	4.5
800	63.5	90.2	4.5

20

【 0 0 4 0 】

【 表 8 】

表 8 1335℃で熱押し出し成形した PMTA-8 の引張特性

試験温度 (℃)	降伏強度 (ksi)	最大引張強度 (ksi)	伸び (%)
1000℃で2時間焼きなまし			
22	122.0	140	2.0
300	102.0	137	4.3
700	95.0	131	4.7
800	90.2	124	5.6
1315℃で20分焼きなまし			
20	96.2	116	3.3
300	79.4	115	6.1
700	72.2	112	7.5
800	72.0	100	11.7

30

40

【 0 0 4 1 】

前記チタン・アルミニドは様々な形状または製品、例えば電気抵抗加熱要素などに製造することができる。しかし、ここに開示された組成物は例えば熱スプレー応用など他の目的にも使用でき、該組成物は耐酸化性および耐腐食性を有する被覆物として使用できる。また、該組成物は化学産業で使用するための耐酸性および耐腐食性の電極、炉成分、化学反応器、耐硫化材料、耐腐食性材料；コールスラリーまたはコールターを運ぶためのパイプ、触媒作用転換機用サブストレート材料、自動車エンジンおよびディーゼルエンジン用排

50

気壁およびターボチャージャー ローター、多孔性フィルターなどとして使用できる。

【 0 0 4 2 】

耐熱要素に関して、加熱要素の刃の外形は公式： $R = (L / W \times T)$ （式中、 R はヒーターの抵抗、 ρ はヒーター材料の抵抗率、 L はヒーターの長さ、 W はヒーターの幅、および T はヒーターの厚さである）によりヒーターの抵抗を最適化するために様々に変えることができる。ヒーター材料の抵抗率は、例えばヒーター材料のアルミニウム含有量を調整し、加工するなど組成を変化させることにより、または合金添加物を混入することにより変えることができる。例えば、その抵抗率はヒーター材料にアルミナの粒子を混入することにより有意に増加することができる。ヒーター材料は任意にセラミック粒子を添加して耐ひび割れ性および／または熱伝導性を増大させることができる。例えば、ヒーター材料は1200℃までの優れた高温耐ひび割れ性および優れた耐酸化性を提供するために、例えば遷移金属（ Zr , Ti , Hf ）の窒化物、遷移金属の炭化物、遷移金属のほう化物および $MoSi_2$ などの電導性材料の粒子または繊維を含有することができる。ヒーター材料は高温でひび割れ耐性を有するヒーター材料を作るためおよびまた熱伝導性を改良しおよび／またはヒーター材料の熱膨張係数を減少するために例えば Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 Si_3N_4 、 ZrO_2 などの電気絶縁材料の粒子を混入してもよい。電気絶縁／電導性粒子／繊維は Fe 、 Al 、 Ti または鉄アルミニドの粉末混合物に添加できるし、またはこのような粒子／繊維はヒーター要素の製造中に発熱反応する元素粉末の反応合成により形成できる。

10

【 0 0 4 3 】

これまで本発明の原理、好ましい実施態様および作業方法を説明した。しかし、本発明は考察された特別の実施態様に限定されると解釈されるべきではない。従って、上記実施態様は限定的なものではなく、説明するためと見なされるべきであり、特許請求の範囲により限定されるような本発明の範囲から逸脱することなく当該技術に精通した研究者によりこれらの実施態様において様々な変更がなされてもよいと解釈されるべきである。

20

【図面の簡単な説明】

【図 1 a】 PMTA-1の微細構造を示す。

【図 1 b】 PMTA-2の微細構造を示す。

【図 1 c】 PMTA-3の微細構造を示す。

【図 1 d】 PMTA-4の微細構造を示す。

【図 2 a】 PMTA-1の微細構造を示す。

【図 2 b】 PMTA-2の微細構造を示す。

【図 2 c】 PMAT-3の微細構造を示す。

【図 2 d】 PMTA-4の微細構造を示す。

30

【図 3】 1400℃で加熱押出成形し、1000℃で2時間焼きなましたPMTA-2の背景散乱画像にゴースト模様バンドが観察され、 W の不均一な拡散が示されている。

【図 4】 1400℃で加熱押出成形し、1000℃で2時間焼きなましたPMTA-2の背景散乱画像を示している。

【図 5 a】 1400℃で加熱押出成形し、1000℃で1日焼きなましたPMTA-3の200倍の光学顕微鏡写真である。

【図 5 b】 500倍の図 5 aの微細構造を示す。

40

【図 6 a】 1400℃で加熱押出成形し、1000℃で3日間焼きなましたPMTA-2の200倍の微細構造を示す。

【図 6 b】 500倍の図 6 aの微細構造を示す。

【図 7 a】 受け入れたままの状態のTiAlシート（Ti-45Al-5Cr，原子％）の光学顕微鏡写真を示す。

【図 7 b】 1000℃で3日間焼きなました後の同じ微細構造を示し、両方とも顕微鏡写真は500倍である。

【図 8 a】 PMTA-6の顕微鏡写真を示す。

【図 8 b】 PMTA-7の顕微鏡写真を示す。

【図 9 a】 PMTA-6の顕微鏡写真を示す。

50

【図 9 b】 PMTA-7の顕微鏡写真を示す。

【図 1 0】 1380 で加熱押出成形されたPMTAの異常な粒子の成長を示す顕微鏡写真である。

【図 1 1 a】 1335 で加熱押出成形した後で1000 で2時間加熱処理したPMTA-8の顕微鏡写真である。

【図 1 1 b】 1335 で加熱押出成形した後で1340 で30分間加熱処理したPMTA-8の顕微鏡写真である。

【図 1 1 c】 1335 で加熱押出成形した後で1320 で30分間加熱処理したPMTA-8の顕微鏡写真である。

【図 1 1 d】 1335 で加熱押出成形した後で1315 で30分間加熱処理したPMTA-8の顕微鏡写真である。

10

【図 1 2】 PMTA-4名目組成を有するインゴットから切り取られた試料 1 および 2 に関する抵抗マイクローム対温度のグラフである。

【図 1 3】 試料 1 および 2 に関する半球合計放射率対温度のグラフである。

【図 1 4】 試料 1 および 2 と同じインゴットから切り取られた試料80259-1、80259-2および80259-3に関する拡散率対温度のグラフである。

【図 1 5】 本発明によるチタン・アルミニドに関する比熱対温度のグラフである。

【図 1 6】 試料 1 および 2 と同じインゴットから切り取られた試料80259-1H、80259-1C、80259-2H、80259-3H、および80259-3Cに関する熱膨張率対温度のグラフである。

【図 1 a】



FIG. 1a

【図 1 c】

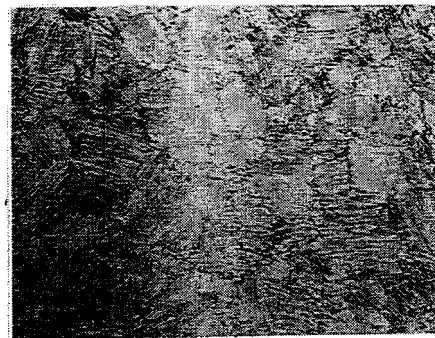


FIG. 1c

【図 1 b】



FIG. 1b

【図 1 d】

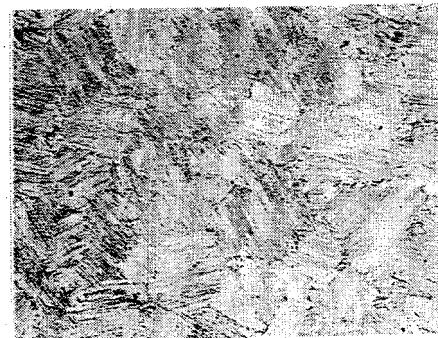


FIG. 1d

【図 2 a】



FIG. 2a

【図 2 c】

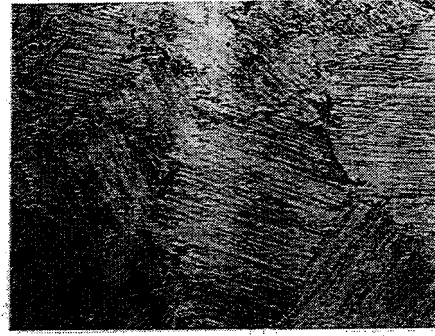


FIG. 2c

【図 2 b】

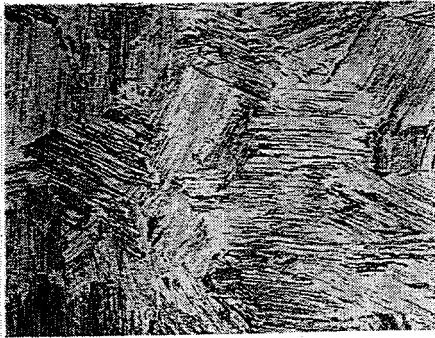


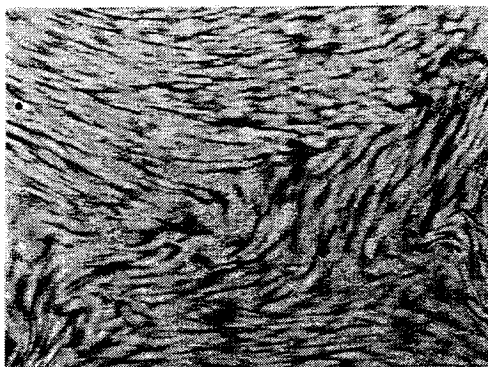
FIG. 2b

【図 2 d】



FIG. 2d

【図 3】



BS Y-1812 100μm

FIG. 3

【図 5 a】

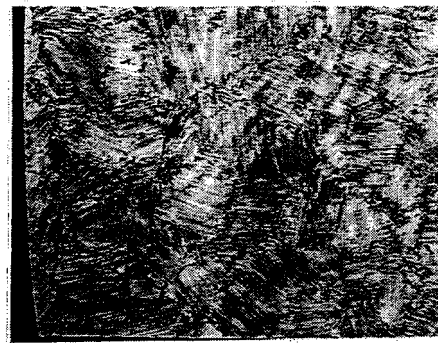


FIG. 5a

【図 4】



EZ03299G Y-1947 10μm

FIG. 4

【図 5 b】



FIG. 5b

【図 6 a】



FIG. 6a

【図 7 a】

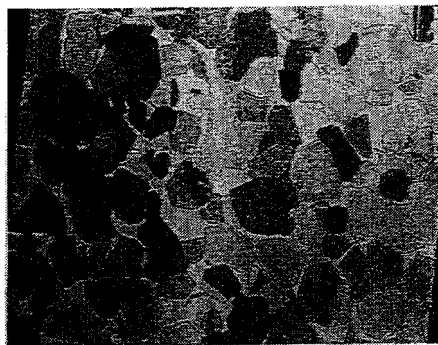


FIG. 7a

【図 6 b】

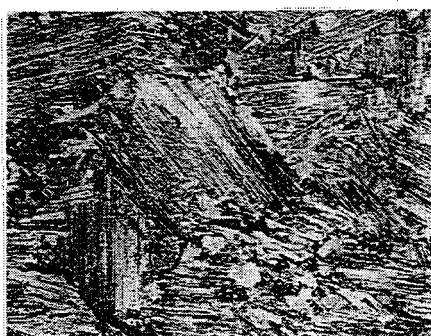


FIG. 6b

【図 7 b】



FIG. 7b

【図 8 a】

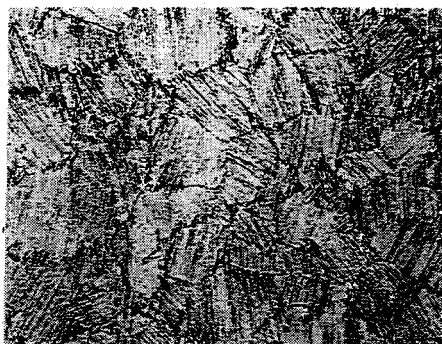


FIG. 8a

【図 9 a】

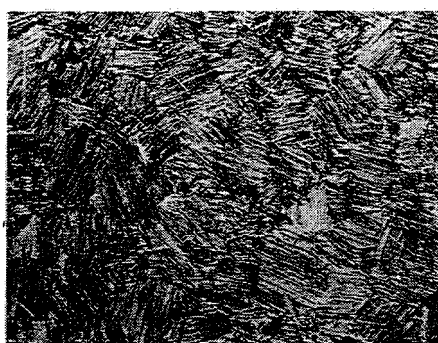


FIG. 9a

【図 8 b】



FIG. 8b

【図 9 b】

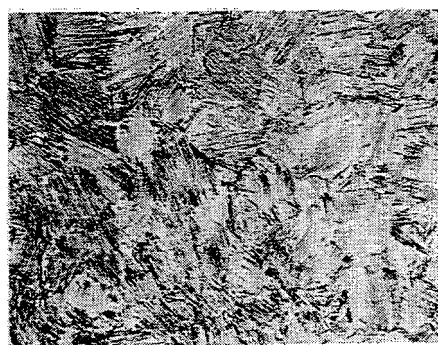


FIG. 9b

【図 10】



FIG. 10

【図 11b】



FIG. 11b

【図 11a】

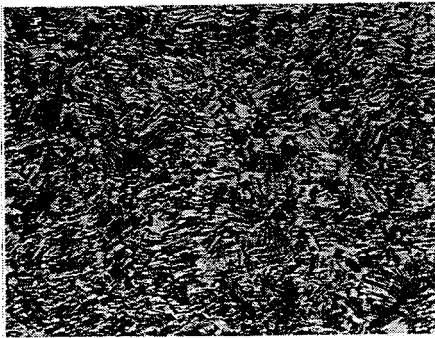


FIG. 11a

【図 11c】

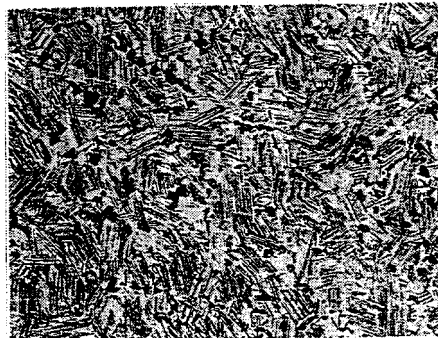


FIG. 11c

【図 11d】

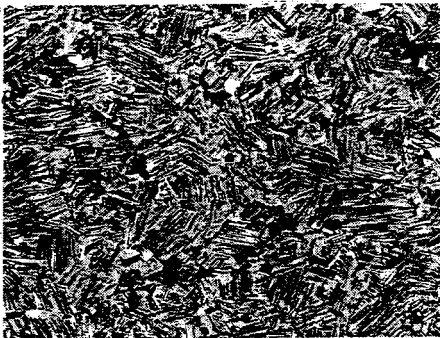


FIG. 11d

【図 12】

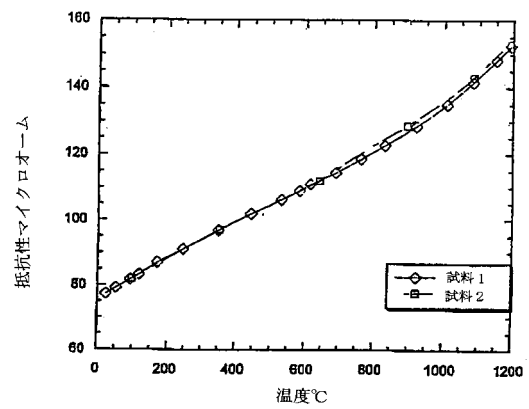


FIG. 12

【図 13】

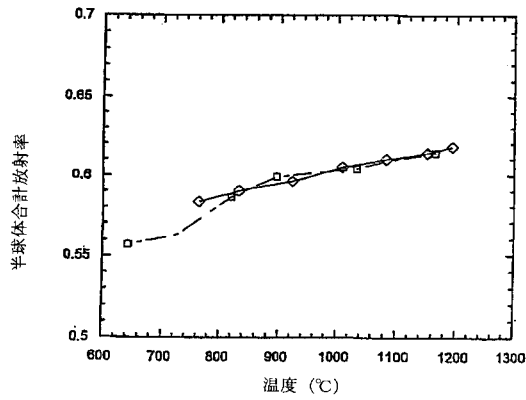


FIG. 13

【図 14】

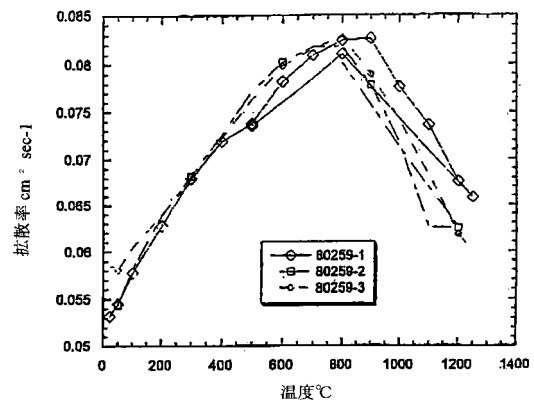


FIG. 14

【図 15】

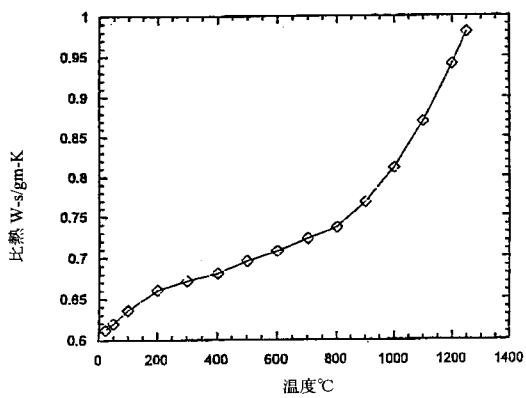


FIG. 15

【図 16】

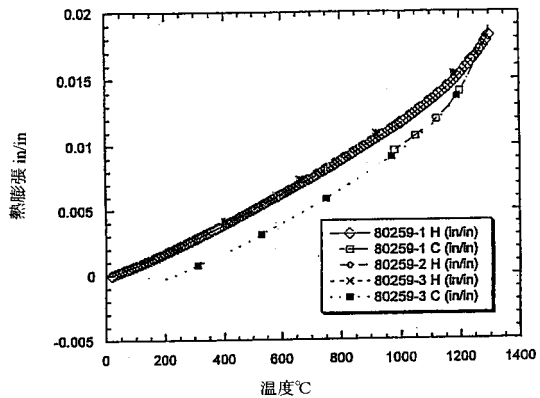


FIG. 16

フロントページの続き

(72)発明者 リュー , シー . , ティー .
米国 , テネシー 37830 , オーク リッジ , ニューエル レーン 122

審査官 河野 一夫

(56)参考文献 特開平06-264167(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C22C 1/00 - 49/14