

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6784700号
(P6784700)

(45) 発行日 令和2年11月11日 (2020. 11. 11)

(24) 登録日 令和2年10月27日 (2020. 10. 27)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 2 F 1/18 (2006. 01)	C 2 2 F 1/18 H
C 2 2 F 1/02 (2006. 01)	C 2 2 F 1/02
B 2 2 D 21/06 (2006. 01)	B 2 2 D 21/06
C 2 2 C 14/00 (2006. 01)	C 2 2 C 14/00 Z
C 2 2 F 1/00 (2006. 01)	C 2 2 F 1/00 6 0 4
請求項の数 44 (全 16 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2017-559784 (P2017-559784)	(73) 特許権者	501187033
(86) (22) 出願日	平成28年2月8日 (2016. 2. 8)		エイティーアイ・プロパティーズ・エルエルシー
(65) 公表番号	特表2018-510268 (P2018-510268A)		アメリカ合衆国オレゴン州97321-0580, アルバニー, ノース・イースト・
(43) 公表日	平成30年4月12日 (2018. 4. 12)		オールド・セーレム・ロード 1600
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/016983	(74) 代理人	100140109
(87) 国際公開番号	W02016/130470		弁理士 小野 新次郎
(87) 国際公開日	平成28年8月18日 (2016. 8. 18)	(74) 代理人	100118902
審査請求日	平成31年2月8日 (2019. 2. 8)		弁理士 山本 修
(31) 優先権主張番号	62/114, 194	(74) 代理人	100106208
(32) 優先日	平成27年2月10日 (2015. 2. 10)		弁理士 宮前 徹
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	100120112
			弁理士 中西 基晴
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 チタン及びチタン合金の物品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チタン合金物品の製造方法であって、前記方法が、
水素化チタンを含む水素の供給源と共に供給材料を溶融してチタン合金の溶融したヒート
を形成することと；

前記溶融したヒートの少なくとも一部を鑄造して水素化されたチタン合金のインゴット
を形成することと；

前記水素化されたインゴットを、最初にβ相領域内の、続いてα+β+δ相領域内の高
温で変形させて前記水素化されたインゴットの断面積より小さい断面積を含む加工物品を
形成することと；

前記加工物品を脱水素化して前記加工物品の水素含量を減らすことと
を含む、前記製造方法。

【請求項 2】

前記チタン合金物品が、近αチタン合金物品、α+βチタン合金物品、近βチタン合金
物品、及びチタンアルミナイド合金物品から成る群から選択される、請求項1に記載の方
法。

【請求項 3】

前記水素化されたインゴットの少なくとも一部が0.05～1.5重量%の水素含量を
有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

前記水素化されたインゴットの少なくとも一部が 0 重量 % を超えて 0 . 8 重量 % までの水素含量を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記水素化されたインゴットの少なくとも一部が 0 . 2 ~ 0 . 8 重量 % の水素含量を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記水素の供給源が、水素分圧を含む気体環境、及び水素分圧と不活性気体とを含む気体環境の少なくとも 1 つを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

供給材料を溶融することが、水素分圧を含む気体環境において前記供給材料を溶融することを含む、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 8】

前記方法がさらに、前記 β 相領域において前記水素化されたインゴットを変形させることと、前記 $\alpha + \beta + \delta$ 相領域において前記水素化されたインゴットを変形させることとの間において、

前記加工物品を前記 β 相領域から室温に冷却することと；

前記加工物品を前記チタン合金の $\alpha + \beta + \delta$ 相領域内の温度で熟成させることとを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記水素化されたインゴットを変形させること及び前記加工物品を変形させることの少なくとも一方が、鍛造及び圧延の少なくとも 1 つを含む、請求項 8 に記載の方法。

20

【請求項 10】

前記加工物品を脱水素化することが、前記加工物品から水素の少なくとも一部を取り除くのに十分な温度で、真空において、前記加工物品を加熱することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記加工物品を脱水素化することが、前記水素含量を 1 5 0 p p m 以下に減らす、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記脱水素化された加工物品が、最長寸法で 1 0 ミクロン未満の平均 α 相粒度を含む、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 13】

前記脱水素化された加工物品が、最長寸法で 3 ミクロン未満の平均 α 相粒度を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記脱水素化された加工物品が、最長寸法で 1 ミクロン未満の平均 α 相粒度を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

前記物品が $\alpha + \beta$ チタン合金物品であり、前記水素化された $\alpha + \beta$ チタン合金が重量で 5 . 5 0 % ~ 6 . 7 5 % のアルミニウムと 3 . 5 0 % ~ 4 . 5 0 % のバナジウムと 0 を超えて 1 . 5 % までの水素とチタンと不純物からなる、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 16】

$\alpha + \beta$ チタン合金物品の製造方法であって、前記方法が

水素化チタンを含む水素の供給源と共に供給材料を溶融して溶融したヒートを形成することと；

前記溶融したヒートの少なくとも一部を鑄造して $\alpha + \beta$ チタン合金の水素化インゴットを形成することと；

β 相領域内の高温で前記水素化インゴットを変形させて前記水素化インゴットの断面積よりも小さい断面積を含む当初の加工物品を形成することと；

前記当初の加工物品を水素化することと；

50

$\alpha + \beta + \delta$ 相領域内の高温で前記当初の加工物品を変形させて前記当初の加工物品の断面積よりも小さい断面積を有する中間加工物品を形成することと；

前記中間加工物品を真空熱処理して前記中間加工物品の水素含量を減らすこととを含む、前記製造方法。

【請求項 17】

前記水素化された $\alpha + \beta$ チタン合金が、重量で 5.50% ~ 6.75% のアルミニウムと 3.50% ~ 4.50% のバナジウムと 0 を超えて 1.5% までの水素とチタンと不純物からなる、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記水素の供給源が、水素分圧を含む気体環境、及び水素分圧と不活性気体とを含む気体環境の少なくとも 1 つを含む、請求項 16 に記載の方法。

10

【請求項 19】

前記中間加工物品を真空熱処理することが、前記中間加工物品から水素の少なくとも一部を取り除くのに十分な温度で前記中間加工物品を加熱することを含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 20】

前記中間加工物品を真空熱処理することが、前記中間加工物品の前記水素含量を 150 ppm 以下に減らす、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 21】

前記真空熱処理された中間加工物品が最長寸法で 10 ミクロン未満の平均 α 相粒度を含む、請求項 16 に記載の方法。

20

【請求項 22】

前記真空熱処理された中間加工物品が最長寸法で 3 ミクロン未満の平均 α 相粒度を含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 23】

前記真空熱処理された中間加工物品が最長寸法で 1 ミクロン未満の平均 α 相粒度を含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 24】

$\alpha + \beta$ チタン合金物品の製造方法であって、前記方法が水素の供給源と共に供給材料を溶融して溶融したヒートを形成することと；
前記溶融したヒートの少なくとも一部を鑄造して $\alpha + \beta$ チタン合金の水素化インゴットを形成することと；
最初に β 相領域内の、続いて $\alpha + \beta + \delta$ 相領域内の温度で前記水素化インゴットを変形させて前記水素化インゴットの断面積より小さい断面積を含む加工物品を形成することと；

30

前記加工物品を真空熱処理して前記加工物品の水素含量を減らすこととを含む、前記製造方法。

【請求項 25】

前記水素化された $\alpha + \beta$ チタン合金が、重量で 5.50% ~ 6.75% のアルミニウムと 3.50% ~ 4.50% のバナジウムと 0 を超えて 1.5% までの水素とチタンと不純物からなる、請求項 24 に記載の方法。

40

【請求項 26】

前記水素化インゴットの少なくとも一部が 0 重量% を超えて 1.5 重量% までの水素含量を含む、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 27】

前記水素化インゴットの少なくとも一部が 0.05 重量% ~ 1.5 重量% の水素含量を含む、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 28】

前記水素化インゴットの少なくとも一部が 0.05 重量% ~ 1.0 重量% の水素含量を含む、請求項 24 に記載の方法。

50

【請求項 29】

前記水素化インゴットの少なくとも一部が 0.05 重量% ~ 0.8 重量% の水素含量を含む、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 30】

前記水素化インゴットの少なくとも一部が 0.2 重量% ~ 0.8 重量% の水素含量を含む、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 31】

前記水素の供給源が、水素分圧を含む気体環境、及び水素分圧と不活性気体とを含む気体環境、及び水素化チタンの少なくとも 1 つを含む、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 32】

供給材料を溶融することが、水素分圧を含む気体環境において前記供給材料を溶融することを含む、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 33】

前記水素の供給源が前記供給材料中の水素含有材料を含む、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 34】

前記水素含有材料が水素化チタンである、請求項 33 に記載の方法

【請求項 35】

前記方法がさらに、前記 β 相領域において前記水素化インゴットを変形させることと、前記 $\alpha + \beta + \delta$ 相領域において前記水素化インゴットを変形させることとの間において、前記加工物品を前記 β 相領域から室温に冷却することと；

前記加工物品を前記チタン合金の $\alpha + \beta + \delta$ 相領域内の温度で熟成させることとを含む、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 36】

前記水素化インゴットを変形させること及び前記加工物品を変形させることの少なくとも一方が、鍛造及び圧延の少なくとも 1 つを含む、請求項 35 に記載の方法。

【請求項 37】

前記 $\alpha + \beta + \delta$ 相領域において前記水素化インゴットを変形させることは、850 未満から 650 までの温度で行われる、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 38】

前記 $\alpha + \beta + \delta$ 相領域において前記水素化インゴットを変形させることは、800 未満の温度で行われる、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 39】

前記 β 相領域において前記水素化インゴットを変形させることが、前記加工物品の少なくとも一部を再結晶化させる、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 40】

前記加工物品を真空熱処理することが、前記加工物品から水素の少なくとも一部を取り除くのに十分な温度で、真空において、前記加工物品を加熱することを含む、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 41】

前記加工物品を真空熱処理することが、前記加工物品の前記水素含量を 150 ppm 以下に減らす、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 42】

前記真空熱処理された加工物品が最長寸法で 10 ミクロン未満の平均 α 相粒度を含む、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 43】

前記真空熱処理された加工物品が最長寸法で 3 ミクロン未満の平均 α 相粒度を含む、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 44】

前記真空熱処理された加工物品が最長寸法で 1 ミクロン未満の平均 α 相粒度を含む、請求項 24 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示はチタン及びチタン合金の物品の製造方法に関する。特に、本開示の特定の非限定の態様は、水素化したチタンまたはチタン合金を製造し、そのチタンまたはチタン合金を変形させ（加工し）、その後、その物質を脱水素化して物品の水素含量を減らすことを含む方法に関する。本開示の方法の特定の非限定の実施形態では、方法は、超微細 α 相粒度、たとえば、最長寸法で10ミクロン未満の平均 α 相粒度を有するチタンまたはチタン合金の物品を提供する。

【背景技術】

10

【0002】

チタン合金は、強度、延性、引張り応力、及び温度性能を含む材料特性のその有利なバランスから種々の応用で使用されている。たとえば、Ti-6Al-4V合金（UNSR56400で特定された組成を有する「Ti-6-4合金」とも示される）は航空宇宙及び生物医学の産業で広く使用されている市販の合金である。

【0003】

チタンは、2つの同素形：体心立方体（「bcc」）結晶構造を有する「高温」ベータ（「 β 」）相と六方最密（「hcp」）結晶構造を有する「低温」アルファ（「 α 」）相とを有する。チタン合金が加熱されるにつれて α 相が β 相に完全に転換する温度は β 変態温度（または単に「 β 変態」または「 T_β 」）として知られる。ピレットまたは他の工場製品を形成するためのチタン合金の鑄造インゴットの従来の加工には、所与の適用のための所望の構造及び材料特性の要件に応じて β 変態を超えた変形工程と β 変態を下回る変形工程の組み合わせが一般に関与する。

20

【0004】

さらに微細な α 粒度は、チタン合金物品についてさらに高い引張特性、改善された疲労強度及び改善された超音波探傷検査能を生じることができる。チタン合金物品にてさらに微細な α 粒度を達成する従来のアプローチには普通、複雑な熱機械加工、たとえば、ベータ相場からの急速冷却とその後の $\alpha + \beta$ 相領域での相対的に大量の熱間加工または変形及び場合によって粒子の純化を高めるための $\alpha + \beta$ 相領域における変形後の焼きなましを操ることが関与する。特に、最も微細な α 粒度を達成するには、非常に低い、多分実践するには限界的な温度での相対的に低い制御されたひずみ速度を用いた熱間加工が必要とされる。しかしながら、高い鍛造負荷、亀裂ゆえの低い工程歩留まり率、及び特に大きな断面寸法での実際上のひずみ速度の制御の欠如または限界のために、この従来のアプローチで達成できるものには製造上の限界がある。従来のアプローチはまた、たとえば、低温及び/または高いひずみ速度のような特定の加工条件下にて合金に小空隙または小孔を形成する傾向が増えることによっても限定され得る。この現象は「ひずみ誘起の多孔性」または「SIP」として知られる。合金におけるSIPの存在は合金の特性に特に有害であり、工程歩留まり率の有意な損失を生じ得る。深刻な場合、形成されているSIPを取り除くために、たとえば、熱間等静圧圧縮成形のような追加的で、費用のかかる加工工程が必要となることがある。従って、さらに微細な α 粒度を有する一方で熱間加工温度及び/またはひずみ速度によって強いられる限界を回避するチタン合金物品の製造方法に対するニーズが発生している。

30

40

【発明の概要】

【0005】

本開示は、1つには、チタン合金物品を製造するための従来のアプローチの限界の幾つかに対処する方法及び合金物品に関する。本明細書での特定の実施形態は、特定のチタン及びチタン合金物品におけるさらに微細な α 粒度を達成するための従来の技法の限界に対処する。本開示の非限定の態様の1つは、チタン物品及びチタン合金物品から選択される物品の製造方法を指向する。該方法は、水素の供給源と共に供給材料を溶融してチタンまたはチタン合金の溶融したヒートを形成することと；溶融したヒートの少なくとも一部を

50

鑄造して水素化したチタンまたはチタン合金のインゴットを形成することと；水素化したインゴットを高温で変形させて水素化したインゴットの断面積よりも小さい断面積を含む加工物品を形成することと；加工物品を脱水素化して加工物品の水素含量を減らすこととを含む。方法の特定の非限定の実施形態では、水素化した物品は最長寸法で10ミクロン未満の平均 α 相粒度を含む。方法の特定の非限定の実施形態では、チタンまたはチタン合金は、市販の純粋チタン、近 α チタン合金、 $\alpha + \beta$ チタン合金、近 β チタン合金、及びチタンアルミナイド合金から成る群から選択される。

【0006】

本開示の別の非限定の態様は、 $\alpha + \beta$ チタン合金物品の製造方法に関する。該方法は、水素の供給源と共に供給材料を溶融して溶融したヒートを形成することと、溶融したヒートの少なくとも一部を鑄造して $\alpha + \beta$ チタン合金の水素化したインゴットを形成することと、当初 β 相場での温度で続いて $\alpha + \beta + \delta$ 相場での温度で水素化インゴットを変形させて水素化インゴットの断面積より小さい断面積を含む加工物品を形成することと；加工物品を真空熱処理して加工物品の水素含量を減らすこととを含む。

10

【0007】

本開示の別の非限定の態様は、 $\alpha + \beta$ チタン合金物品の製造方法に関する。該方法は、水素の供給源と共に供給材料を溶融して溶融したヒートを形成することと、溶融したヒートの少なくとも一部を鑄造して $\alpha + \beta$ チタン合金の水素化したインゴットを形成することと、第1の高温でインゴットを変形させて水素化インゴットの断面積より小さい断面積を含む当初の加工物品を形成することと；第2の高温で当初の加工物品に水素化することと；第3の高温で当初の加工物品を変形させて当初の加工物品の断面積より小さい断面積を有する中間加工物品を形成することと；中間加工物品を真空熱処理して中間加工物品の水素含量を減らすこととを含む。

20

【0008】

本明細書に記載されている方法及び合金物品の特徴及び利点は添付の図面を参照することによってさらに良好に理解し得る。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本開示に従ってチタンまたはチタン合金の物品を製造する方法の非限定の実施形態のフローチャートを示す図である。

30

【0010】

本発明はその応用で上述の図面にて説明された配置に限定されないことが理解されるべきである。読者は、本開示に係る方法及び合金物品の特定の非限定の実施形態の以下の詳細な説明を考慮する際、上述の詳細と同様にその他を十分に理解するであろう。読者はまた、本明細書に記載されている方法及び合金物品を使用する際、そのような追加の詳細の幾つかも理解し得る。

【発明を実施するための形態】

【0011】

作業実施例におけるまたはさもなければ指示される場合を除いて非限定の実施形態の本記載では及びクレームでは、成分及び製品の量または特徴、加工条件等を表現する数はすべて、用語「約」によってすべての例で修飾されると理解されるべきである。従って、反対に指示されない限り、以下の記載及び添付のクレームで述べられる数的パラメータは、本開示に係る方法及び合金物品で得ることが求められる所望の特性に応じて変化してもよい近似値である。少なくとも、且つクレームの範囲と同等物の原則の適用を限定するようには試みないで、各数的パラメータは、報告された有意な桁の数の観点から及び普通の四捨五入法を適用することによって少なくとも解釈されるべきである。

40

【0012】

本開示は1つには、特定のチタン合金物品にてさらに微細な α 粒度を達成するための従来のアプローチの幾つかの限界に対処する方法及びチタン及びチタン合金の物品に関する。図1を参照して、本開示に係る $\alpha + \beta$ チタン合金のインゴットを製造する方法の非限定

50

の実施形態を説明する。該方法には、水素の供給源と共に供給材料を溶融し、溶融したヒートを形成することと（ブロック100）、溶融したヒートの少なくとも一部を鑄造して水素化した（すなわち、水素を含有する） $\alpha + \beta$ チタン合金インゴットを形成すること（ブロック110）とが含まれる。特定の非限定の実施形態では、供給材料は、いったん溶融されると、重量で（指示されない限り、本明細書での比率はすべて重量比率である）5.50%~6.75%のアルミニウムと3.50%~4.50%のバナジウムとチタンと水素と不純物とを含むTi-6-4チタン合金（UNS R56400にて特定された組成を有する）を生じる材料から成ってもよい。当業者は特定の所望の組成を有する合金熱を形成することができる出発物質を容易に特定し得る。

【0013】

さらに一般的には、本明細書に記載されている方法は、市販の純粋チタン、近 α チタン合金、 $\alpha + \beta$ チタン合金、近 β チタン合金、及びチタンアルミナイド合金のいずれかのインゴット及び他の物品の調製と併せて使用されてもよい。本明細書で開示されている方法の種々の非限定の実施形態に従って加工され得る近 α チタン合金の非限定例にはTi-8Al-1Mo-1V合金（UNS R54810にて特定された組成を有する）が挙げられる。本明細書で開示されている方法の種々の非限定の実施形態に従って加工され得る $\alpha + \beta$ チタン合金の非限定例には、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo合金（UNS R54620にて特定された組成を有する）、Ti-6Al-4V合金（UNS R56400にて特定された組成を有する）、及びTi-6Al-6V-2Sn合金（UNS R56620にて特定された組成を有する）が挙げられる。本明細書で開示されている方法の種々の非限定の実施形態に従って加工され得る近 β チタン合金の非限定例には、Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr合金（「Ti-17」合金とも示される、UNS R58650にて特定された組成を有する）、Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Cr-2Mo-0.15Si合金（「Ti-62222」合金とも示される）、及びTi-4.5Al-3V-2Mo-2Fe合金（「SP-700」合金とも示される）が挙げられる。本明細書で開示されている方法の種々の非限定の実施形態に従って加工され得るチタンアルミナイド合金の非限定例には、Ti-24Al-11Nb合金及びスーパー- $\alpha 2$ 系のTi-25Al-10Nb-3V-1Mo合金が挙げられる。前述の合金の命名は、チタン合金に含有される特定の主要な合金化元素の合計合金重量を基準にした重量パーセントでの名目濃度のみを指し、且つこれらの合金には、近 α チタン合金、 $\alpha + \beta$ チタン合金、近 β チタン合金、及びチタンアルミナイド合金のような合金の命名に影響を与えない他の軽微な合金化元素の付加と同様に偶然の不純物も含まれてもよいことが当業者によって十分に理解されるであろう。さらに、本記載はある特定の合金を参照するが、本明細書に記載されている方法及び合金物品はこの点で限定されない。理解されるように、出発物質は所望の組成及び他の所望の特性を有する合金インゴットを提供できるように普通の技量の実行者によって選択されてもよい。

【0014】

特定の非限定の実施形態によれば、本方法に係る溶融と鑄造の工程で製造される水素化インゴットの少なくとも一部は水素化インゴットの総重量に基づく重量で0を超えて1.5%までの水素含量を有する。特定の他の非限定の実施形態によれば、水素化インゴットの少なくとも一部の水素含量は0.05重量%~1.0重量%である。さらに他の非限定の実施形態では、水素化インゴットの少なくとも一部は0.05重量%~0.8重量%または0.2重量%~0.8重量%の水素含量を有する。特定の合金物品の組成に応じて、1.5重量%を超える水素含量は室温への冷却の間に亀裂を促進し得るので、必要な材料特性を提供しない可能性がある。

【0015】

チタン合金物品に水素を導入する従来のアプローチは、溶融後、水素の存在下での固相合金の熱処理を介する。従来のアプローチは水素の固体状態での拡散を当てにするので、通常、断面寸法に伴って有意に増加する長期にわたる高温の熱処理を必要とする。対照的に、本開示に係る $\alpha + \beta$ チタン合金物品または他のチタン及びチタン合金の物品を製造す

10

20

30

40

50

る方法の特定の非限定の実施形態には、水素の供給源と共に供給材料を溶融して水素化されたチタンまたはチタン合金のインゴットを提供することが含まれる。言い換えれば、水素源は溶融したヒートの製造の間存在し、供給源からの水素が鑄造材料に組み込まれる。特定の非限定の実施形態によれば、水素源は、同時に実施される溶融と鑄造（固化）の工程の間存在する。

【0016】

水素は合金の組成及び加工条件によって助長される任意の形態で存在してもよいが、水素は、たとえば、チタンまたはチタン合金のマトリクスにて水素化物の析出または侵入型固溶体の形態で鑄造されたチタンまたはチタン合金に組み込まれてもよい。以下でさらに説明されるように、本開示に係る方法の種々の実施形態に従って加工されるチタン及びチタン合金の物品は改善された加工性及び工程歩留まり率を生じることができ、それによって製造コストを減らし、及び／または従来のチタン変換法を介して可能であるものより微細な α 粒度を達成することができる。さらに、本明細書での特定の実施形態と併せて以下でさらに説明されるように、最終の熱間加工した及び粗加工した物品を介して水素化状態を維持することによって、脱水素化（すなわち、水素含量を減らす）に必要とされる焼きなまし時間が相対的に短く、且つ経済的に実践的であることができる。

【0017】

特定の非限定の実施形態では、水素の供給源は、たとえば、溶融した供給材料と接触した水素分圧を含む気体環境；溶融した供給材料と接触した水素分圧と不活性気体（たとえば、ヘリウムまたはアルゴン）を含む気体環境；及び／または他の供給材料と共に溶融される1以上の水素含有材料（たとえば、水素化チタン粉末、水素化チタンチップまたは削りくず）であってもよい。当業者は、本記載を読む際、本開示に係る方法にて使用されもよいチタンまたはチタン合金の物品にて水素含量を高め得る水素の追加の供給源を特定し得る。そのような追加の水素源はすべて本発明の範囲内に入ることが意図される。

【0018】

図1を続けて参照して、本開示に係る $\alpha + \beta$ チタン合金物品または他のチタン合金物品を製造する方法の非限定の実施形態では、水素化したチタン合金インゴットは高温（すなわち、室温より高く且つインゴットを加工するのに好適である温度）で変形させて（すなわち、加工して）水素化インゴットの断面積より小さい断面積を含む加工物品を形成する（ブロック120～140）。「加工物品」の意味は、チタン合金物品の製造における当業者によって容易に理解されるであろう。例として且つ限定しないで、加工物品は、加工状態または粗加工の状態のいずれかにおけるプレフォーム、中間ピレット、最終ピレット、棒、板、シート、最終物品、または他の工場製品を指すことができる。たとえば、鍛造または他の熱間加工の技法によっていったん当初のインゴットが変形されると、得られた加工物品は通常、当該技術ではプレフォームまたは中間ピレットと呼ばれる。「加工物品」は本明細書で使用されるとき、そのような物品のすべてを包含する。さらに、「プレフォーム」または「ピレット」は物品の特定の形状に限定されないことが理解されるべきである。プレフォームまたはピレットの特定の形状は、特定の合金物品の加工状態及び設計基準に応じて変化してもよい。

【0019】

本方法の特定の非限定の実施形態では、水素化インゴットは特定の合金の β 相場での（ブロック120）温度にて当初変形させ、続いて合金の $\alpha + \beta + \delta$ 相場（ブロック130）にて変形させて水素化インゴットの断面積よりも小さい断面積を含む加工物品を形成する。 β 相場における且つ続いて $\alpha + \beta + \delta$ 相場における変形が関与する本方法の特定の実施形態では、合金は $\alpha + \beta$ チタン合金である。ピレットまたは他の工場製品を形成するための $\alpha + \beta$ 合金の鑄造インゴット従来の加工には、インゴットの鑄造構造を壊すための β 変態を超える（すなわち、 β 相場における）材料の当初の変形が関与する。任意の理論に束縛されることを意図しないで、本開示に係る方法を用いて高い水素含量を伴う $\alpha + \beta$ チタン合金物品を提供することは、合金の β 変態温度を下げ、合金の β 相を安定化させることによって $\alpha + \beta$ チタン合金の熱間加工性または延性を改善し得る。

【 0 0 2 0 】

本開示に係る方法の特定の非限定の実施形態では、水素の供給源と共に供給材料を溶融することによって製造される溶融物を鑄造することによって作製されるチタンまたはチタン合金の物品は当初、 β 変態温度をやや上回る温度で変形させて中間ビレットを形成する（ブロック 1 2 0）。本明細書で開示されている種々の非限定の実施形態に従ってチタンまたはチタン合金の物品を変形させることには、物品の一部または物品全体を変形させることが関与してもよい。さらに、本明細書で使用されるとき、温度、温度範囲または最低温度を参照して「で変形すること」及び「で物体を変形すること」等のような語句は、変形される物の少なくとも一部が、変形の間に参照される温度と少なくとも等しい温度、参照される温度の範囲内の温度、または参照される最低温度ほど少なくとも高い温度を有することを意味する。本明細書で開示されている種々の非限定の実施形態に従って使用されてもよいチタンまたはチタン合金の物品を変形させる方法の非限定例には、鍛造、コギング、押し出し、引き抜き及び圧延の 1 つまたは組み合わせが挙げられる。たとえば、特定の非限定の一実施形態によれば、温度 T_1 で物品の少なくとも一部を変形させることは、物品の少なくとも一部が温度 T_1 である条件で物品を鍛造することを含むことができる。 $\alpha + \beta$ チタン合金に関して、 $\alpha + \beta$ チタン合金の水素含量を増やすことは β 変態温度を下げるので、当初の β 鍛造操作の温度は合金の水素含量が低くてもよい従来の加工に比べて低い可能性がある。当初の β 鍛造操作の間で低い温度を利用することは、 β 粒度を最小化すること、及びその後の加工の間で微細構造の純化を促すことができる高密度の転位を保持することのような利益を提供することができる。

10

20

【 0 0 2 1 】

さらに図 1 のブロック 1 2 0 を参照して、特定の非限定の実施形態によれば、当初の低温での β 変形に続いて、中間ビレットが高い β 変形温度で変形されて中間ビレットの少なくとも一部を再結晶化する。たとえば、当初の低温での β 変形の後で、当初の β 鍛造操作の温度（ T_1 ）よりも高い温度（ T_2 ）で中間ビレットを鍛造することができる。特定の非限定の実施形態では、 T_2 は T_1 よりも少なくとも 27 °C 高い。たとえば、本明細書で開示されている種々の非限定の実施形態によれば、 T_1 での β 相場においてインゴットを変形させるのに先立って、たとえば、加熱炉にて中間ビレットは T_1 にまたは T_1 を上回る温度に加熱されてもよいので、変形される中間ビレットまたは中間ビレットの少なくとも一部は少なくとも T_1 の温度を獲得する。本明細書で使用されるとき、温度、温度範囲または最低温度を参照して用語「に加熱される」及び「に加熱すること」等は、物品の少なくとも所望の部分が参照された温度または最低温度と少なくとも同等の温度を、または部分の程度全体にわたって参照する温度範囲の範囲内の温度を有するまで、物品が加熱されることを意味する。加熱した後、中間ビレット（またはその任意の一部）は T_1 で変形させることができる。

30

【 0 0 2 2 】

特定の非限定の実施形態によれば、溶融物から形成される水素含有の中間ビレットは冷却されて中間ビレットにて水素化析出物を形成する。水素化インゴットの水素含量は、 $\alpha + \beta + \delta$ 相領域での温度にて保持されると、形態 $\beta - \alpha + \beta + \delta$ （水素化チタン）の共析相変態を促進することができる。本明細書で使用されるとき、温度、温度範囲または最低温度を参照して「にて保持される」等のような語句は、チタンまたはチタン合金の少なくとも所望の一部が参照された温度または最低温度と少なくとも同等の温度で、または参照された温度範囲の範囲内の温度で維持されることを意味する。特定の非限定の実施形態では、チタンまたはチタン合金は共析変態を介して制御された方法で室温まで冷却される。或いは、材料は制御された方法で共析変態を下回って冷却され、共析変態を下回る温度にてまたは温度範囲内である時間保持され（熟成され）、水素のさらに均質な分布を発生し、次いで制御された方法で室温まで冷却される。以下でさらに説明されるように、 δ 相析出物を使用して $\alpha + \beta$ 微細構造を純化することができ、従来の加工に比べてさらに微細な α 粒度の形成を促す可能性があり得る。本記載は $\alpha + \beta$ チタン合金を参照するが、本明細書に記載されている方法及び合金物品はこの点で限定されない。本開示に係る方法の他

40

50

の非限定の実施形態では、当業者に明らかなように、本開示の精神及び範囲から逸脱することなく種々の改変を行うことができることが十分に理解されるべきである。そのような変更及び改変はこの文書に添付されたクレームにて定義されているような本開示の範囲及び教示の中にある。

【 0 0 2 3 】

図 1 を続けて参照して、中間ピレットは熱間加工され、すなわち、 $\alpha + \beta$ チタン合金の $\alpha + \beta + \delta$ 相場または領域での温度にて変形されて最終ピレットを形成する（ブロック 1 3 0）。特定の非限定の実施形態では、中間ピレットをチタン合金の $\alpha + \beta + \delta$ 相場での温度にて熟成させた（ブロック 1 4 0）後、チタン合金の $\alpha + \beta + \delta$ 相領域または場にて変形を行う。他の非限定の実施形態では、中間ピレットは、チタン合金の $\alpha + \beta + \delta$ 相場における別々の熟成工程なしでチタン合金の $\alpha + \beta$ または $\alpha + \beta + \delta$ の相場にて変形される。

10

【 0 0 2 4 】

特定の非限定の実施形態では、水素化インゴットは円筒状である。さらなる実施形態では、水素化インゴットは他の幾何形体を想定してもよく、断面は、たとえば、おおまかな長方形であってもよい。本明細書で開示されている特定の非限定の実施形態によれば、水素化インゴットを最終ピレットに変形させることは、1 以上の経路または工程にて変形させてまたはさもなければ加工して、熱間加工の間に少なくとも 1 5 % から 9 8 % までの断面積の総百分率低下を達成することを含んでもよい。

【 0 0 2 5 】

20

T i - 6 - 4 チタン合金物品の加工が関与する特定の非限定の実施形態によれば、インゴットが加工される（ブロック 1 3 0） $\alpha + \beta$ チタン合金の $\alpha + \beta + \delta$ 相領域での温度は 8 0 0 未満である。本明細書の実施形態で形成される δ 相水素化析出物は従来の加工に比べてさらに微細な α 粒度の形成を促し得る。任意の理論に束縛されることを意図しないで、 δ 相水素化析出物は熱間加工の間、 α 相の再結晶化のための核生成部位として作用することができ、純化された α 粒子を安定化するピン止め部位としても作用することができる。

【 0 0 2 6 】

特定の非限定の実施形態によれば、本開示に係る T i - 6 - 4 チタン合金物品を製造する方法は、本明細書に記載されているような水素源を用いて調製されたインゴットから鋳造された水素化インゴットを第 1 の高温で変形させて水素化インゴットの断面積よりも小さい断面積を含む当初の加工物品を形成することと、第 2 の高温で当初の加工物品を水素化すること（ブロック 1 5 0）とを含む。特定の非限定の実施形態では、熔融加工（ブロック 1 0 0）の間の水素化を用いて所望の最終含量より低い中間含量に対して水素を増やし、次いで所望の水素の残りを加えて、たとえば、 β 鍛造の後に適用されるその後の短時間の高温熱処理によって合金に水素化する。さらに水素化された合金はさらに加工されて上記で詳述されたように水素化チタンを析出させてもよい。

30

【 0 0 2 7 】

図 1 を続けて参照して、 $\alpha + \beta$ 場または $\alpha + \beta + \delta$ 場において従来の方法または超塑性法によって最終ピレットをさらに加工して所望の最終形状を有する（ブロック 1 6 0）及び/または粗加工された（ブロック 1 7 0）物品を形成する。T i - 6 - 4 チタン合金物品の加工が関与する特定の非限定の実施形態によれば、最終の $\alpha + \beta + \delta$ 鍛造は 8 5 0 未満から 6 5 0 までの温度で行われてもよい。従来の加工の間、本開示に係る方法で実施される部分で一時的な水素化を行わずに、 β 変態を十分下回る温度で T i - 6 - 4 チタン合金を熱間加工することは過剰な亀裂とひずみが誘導する大量の多孔性とを不利にもたらし得る。

40

【 0 0 2 8 】

特定の非限定の実施形態によれば、提供される最終物品は、加工されたような状態または粗加工された状態のいずれかで脱水素化されて（ブロック 1 8 0）最終物品の水素含量を減らす。本明細書で使用されるとき、「脱水素化すること」は最終物品の水素含量を任

50

意の程度に減らすことを意味する。特定の非限定の実施形態では、物品を脱水素化することは水素含量を150ppm以下に減らす。特定の非限定の実施形態では、最終物品を脱水素化することは、最終物品の水素含量を好適な低下した水素含量に減らして、低温での脆化を抑制し、または回避し、及び/または特定の合金についての産業上標準の化学仕様を満たしてもよい。脱水素化の工程の間、 δ 相（水素化チタン）の析出物は、加工条件に応じて分解し、やや針状から等軸状に及ぶ形態を持つ相対的に微細な $\alpha + \beta$ 微細構造を残してもよい。

【0029】

特定の非限定の実施形態では、脱水素化処理は脱水素化された加工物品を製造する。種々の非限定の実施形態では、脱水素化された加工物品は最長寸法で10ミクロン未満の平均 α 相粒度を含む。さらなる非限定の実施形態では、脱水素化された加工物品は最長寸法で3ミクロン未満の平均 α 相粒度を含むことができる。さらなる非限定の実施形態では、脱水素化された加工物品は最長寸法で1ミクロン未満の平均 α 相粒度を含むことができる。純化された $\alpha + \beta$ 微細構造は最終物品の機械的特性を改善し、及び/または超音波探傷検査能を改善することができる。当業者は、脱水素化された加工物品の α 相粒度を顕微鏡によって容易に決定することができる。

10

【0030】

特定の非限定の実施形態によれば、物品を脱水素化することには物品を真空熱処理することが含まれる。特定の非限定の実施形態では、物品を真空熱処理することは、水素の少なくとも一部を物品から取り除くのに十分な温度で実質的な真空にて最終物品を加熱することを含む。脱水素化の限られた数の方法しか本明細書に記載されていないが、本発明はそのように限定されない。当業者は特定の水素化加工物品に好適な脱水素化法を容易に決定してもよい。

20

【0031】

最終加工した状態または粗加工した状態までずっと水素化した状態でチタンまたはチタン合金の物品を維持することは、たとえば、改善された歩留まり率（少ない亀裂）、低い鍛造流動応力、低い許容可能な熱間加工温度、改善された加工性、及び有意に低下した脱水素化焼きなまし時間を含む多数の工程利点を生じることができる。変化した工程条件は、超微細構造及び改善された引張り強度、疲労耐性及び超音波探傷検査能を持つ最終のチタンまたはチタン合金の物品を製造することができる。

30

【0032】

前述の記載は限られた数の実施形態を必然的に提示しているが、関連技術の当業者は、本明細書に記載され、説明されている実施例の方法及び他の詳細における種々の変更が当業者によって為されてもよく、そのような変更が本明細書及び添付のクレームにて表現されているような本開示の原理及び範囲の範囲内のままであることを十分に理解するであろう。従って、本発明は本明細書で開示されているまたは組み込まれている特定の実施形態に限定されないが、クレームによって定義されているような本発明の原理及び範囲の範囲内にある変更を網羅するように意図されることが理解される。その広い発明の概念から逸脱することなく上記の実施形態に対して変更が行われ得ることも当業者によって十分に理解されるであろう。

40

[発明の態様]

[1]

チタン物品及びチタン合金物品から選択される物品の製造方法であって、前記方法が、水素の供給源と共に供給材料を溶融してチタンまたはチタン合金の溶融したヒートを形成することと；

前記溶融したヒートの少なくとも一部を鋳造して水素化されたチタンまたはチタン合金のインゴットを形成することと；

前記水素化されたインゴットを高温にて変形させて前記水素化されたインゴットの断面積より小さい断面積を含む加工物品を形成することと；

前記加工物品を脱水素化して前記加工物品の水素含量を減らすこととを含む、前記製造方

50

法。

[2]

前記物品が、市販の純粋チタン物品、近 α チタン合金物品、 $\alpha + \beta$ チタン合金物品、近 β チタン合金物品、及びチタンアルミナイド合金物品から成る群から選択される [1] の方法。

[3]

前記水素化されたインゴットの少なくとも一部が 0 . 0 5 ~ 1 . 5 重量 % の水素含量を有する [1] の方法。

[4]

前記水素化されたインゴットの少なくとも一部が 0 重量 % を超えて 0 . 8 重量 % までの水素含量を有する [1] の方法。

10

[5]

前記水素化されたインゴットの少なくとも一部が 0 . 2 ~ 0 . 8 重量 % の水素含量を有する [1] の方法。

[6]

水素の前記供給源が、水素分圧を含む気体環境、水素分圧と不活性気体とを含む気体環境、及び水素化チタンの少なくとも 1 つを含む [1] の方法。

[7]

供給材料を溶融することが、水素分圧を含む気体環境にて前記供給材料を溶融することを含む [1] の方法。

20

[8]

水素の前記供給源が前記供給材料における水素含有材料を含む [1] の方法。

[9]

前記水素含有材料が水素化チタンである [8] の方法。

[1 0]

前記高温が前記チタン合金の β 相領域にある [1] の方法。

[1 1]

前記方法がさらに、前記水素化されたインゴットを変形させることと前記加工物品を脱水素化することとの間において、

前記加工物品を前記 β 相領域から室温に冷却することと；

30

前記加工物品を前記チタン合金の $\alpha + \beta + \delta$ 相領域での温度にて熟成させることと；

前記チタン合金の前記 $\alpha + \beta + \delta$ 相領域にて前記加工物品を変形させて前記インゴットの断面積よりも小さい断面積を含む中間加工物品を形成することを含む、[1 0] の方法

。

[1 2]

前記水素化されたインゴットを変形させること及び前記加工物品を変形させることの少なくとも一方が鍛造及び圧延の少なくとも 1 つを含む [1 1] の方法。

[1 3]

前記加工物品を脱水素化することが、前記加工物品から水素の少なくとも一部を取り除くのに十分な温度で実質的な真空にて前記加工物品を加熱することを含む [1] の方法。

40

[1 4]

前記加工物品を脱水素化することが、前記水素含量を 1 5 0 p p m 以下に減らす [1] の方法。

[1 5]

前記脱水素化された加工物品が、最長寸法で 1 0 ミクロン未満の平均 α 相粒度を含む [1] の方法。

[1 6]

前記脱水素化された加工物品が、最長寸法で 3 ミクロン未満の平均 α 相粒度を含む [1] の方法。

[1 7]

50

前記脱水素化された加工物品が、最長寸法で 1 ミクロン未満の平均 α 相粒度を含む [1] の方法。

[1 8]

前記物品が $\alpha + \beta$ チタン合金物品であり、前記 $\alpha + \beta$ チタン合金が重量で 5 . 5 0 % ~ 6 . 7 5 % のアルミニウムと 3 . 5 0 % ~ 4 . 5 0 % のバナジウムとチタンと水素と不純物とを含む [1] の方法。

[1 9]

$\alpha + \beta$ チタン合金物品の製造方法であって、前記方法が
水素の供給源と共に供給材料を溶融して溶融したヒートを形成することと；
前記溶融したヒートの少なくとも一部を鑄造して $\alpha + \beta$ チタン合金の水素化インゴットを
形成することと；

最初に β 相領域での、その後 $\alpha + \beta + \delta$ 相領域での温度で前記水素化インゴットを変形させて前記水素化インゴットの断面積よりも小さい断面積を含む加工物品を形成することと

；
前記加工物品を真空熱処理して前記加工物品の水素含量を減らすこととを含む、前記製造方法。

[2 0]

前記 $\alpha + \beta$ チタン合金が、重量で 5 . 5 0 % ~ 6 . 7 5 % のアルミニウムと 3 . 5 0 % ~ 4 . 5 0 % のバナジウムとチタンと水素と不純物とを含む [1 9] の方法。

[2 1]

前記水素化インゴットの少なくとも一部が 0 重量 % を超えて 1 . 5 重量 % までの水素含量を含む [1 9] の方法。

[2 2]

前記水素化インゴットの少なくとも一部が 0 . 0 5 重量 % ~ 1 . 5 重量 % の水素含量を含む [1 9] の方法。

[2 3]

前記水素化インゴットの少なくとも一部が 0 . 2 重量 % ~ 0 . 8 重量 % の水素含量を含む [1 9] の方法。

[2 4]

水素の前記供給源が、水素分圧を含む気体環境、水素分圧と不活性気体とを含む気体環境、及び水素化チタンの少なくとも 1 つを含む [1 9] の方法。

[2 5]

供給材料を溶融することが、水素分圧を含む気体環境にて前記供給材料を溶融することを含む [1 9] の方法。

[2 6]

水素の前記供給源が前記供給材料にて水素含有材料を含む [1 9] の方法。

[2 7]

前記水素含有材料が水素化チタンである [2 6] の方法。

[2 8]

前記加工物品を真空熱処理することが、前記加工物品から水素の少なくとも一部を取り除くのに十分な温度で実質的な真空にて前記加工物品を加熱することを含む [1 9] の方法。

[2 9]

前記加工物品を真空熱処理することが、前記加工物品の前記水素含量を 1 5 0 p p m 以下に減らす [1 9] の方法。

[3 0]

前記真空熱処理された加工物品が最長寸法で 1 0 ミクロン未満の平均 α 相粒度を含む [1 9] の方法。

[3 1]

前記真空熱処理された加工物品が最長寸法で 3 ミクロン未満の平均 α 相粒度を含む [1

10

20

30

40

50

9] の方法。

[3 2]

前記真空熱処理された加工物品が最長寸法で 1 ミクロン未満の平均 α 相粒度を含む [1 9] の方法。

[3 3]

$\alpha + \beta$ チタン合金物品の製造方法であって、前記方法が
水素の供給源と共に供給材料を溶融して溶融したヒートを形成することと；
前記溶融したヒートの少なくとも一部を鑄造して $\alpha + \beta$ チタン合金の水素化インゴットを
形成することと；

第 1 の高温にて前記水素化インゴットを変形させて前記水素化インゴットの断面積より小
さい断面積を含む当初の加工物品を形成することと；

第 2 の高温にて前記当初の加工物品を水素化することと；

第 3 の高温にて前記当初の加工物品を変形させて前記当初の加工物品の断面積よりも小
さい断面積を有する中間加工物品を形成することと；

前記中間加工物品を真空熱処理して前記中間加工物品の水素含量を減らすこととを含む、
前記製造方法。

[3 4]

前記 $\alpha + \beta$ チタン合金が、重量で 5 . 5 0 % ~ 6 . 7 5 % のアルミニウムと 3 . 5 0 %
~ 4 . 5 0 % のバナジウムとチタンと水素と不純物とを含む [3 3] の方法。

[3 5]

水素の前記供給源が、水素分圧を含む気体環境、水素分圧と不活性気体とを含む気体環
境、及び水素化チタンの少なくとも 1 つを含む [3 3] の方法。

[3 6]

前記中間加工物品を真空熱処理することが、前記中間加工物品から水素の少なくとも一
部を取り除くのに十分な温度で実質的な真空にて前記中間加工物品を加熱することを含む
[3 3] の方法。

[3 7]

前記中間加工物品を真空熱処理することが、前記中間加工物品の前記水素含量を 1 5 0
p p m 以下に減らす [3 3] の方法。

[3 8]

前記真空熱処理された中間加工物品が最長寸法で 1 0 ミクロン未満の平均 α 相粒度を含
む [3 3] の方法。

[3 9]

前記真空熱処理された中間加工物品が最長寸法で 3 ミクロン未満の平均 α 相粒度を含む
[3 3] の方法。

[4 0]

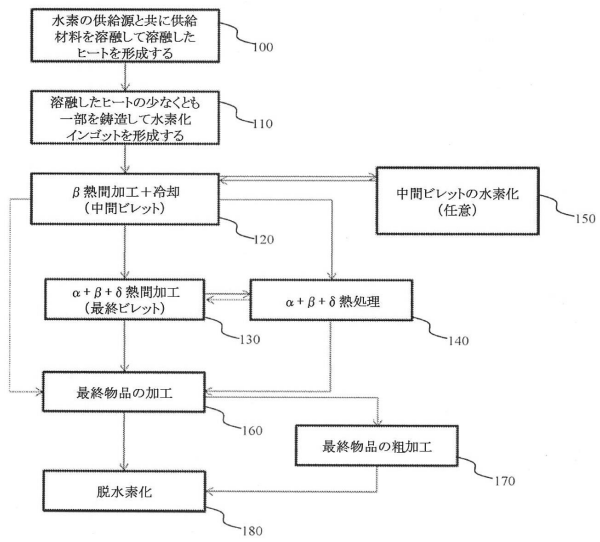
前記真空熱処理された中間加工物品が最長寸法で 1 ミクロン未満の平均 α 相粒度を含む
[3 3] の方法。

10

20

30

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 2 2 F	1/00	6 1 2
C 2 2 F	1/00	6 2 3
C 2 2 F	1/00	6 2 4
C 2 2 F	1/00	6 3 0 A
C 2 2 F	1/00	6 3 0 G
C 2 2 F	1/00	6 3 0 K
C 2 2 F	1/00	6 8 1
C 2 2 F	1/00	6 8 3
C 2 2 F	1/00	6 8 4 Z
C 2 2 F	1/00	6 9 4 A
C 2 2 F	1/00	6 9 4 B

(74)代理人 100104374

弁理士 野矢 宏彰

(72)発明者 ケネディ, リチャード・エル

アメリカ合衆国ノース・カロライナ州 2 8 1 1 2, モンロー, マケドニア・チャーチ・ロード 2
0 6

(72)発明者 デイビス, ロバート・エム

アメリカ合衆国ノース・カロライナ州 2 8 1 0 3, マーシュビル, ボルク・マウンテン・ドライブ
5 8 1 2

(72)発明者 ブラッドリー, レックス・ダブリュー

アメリカ合衆国ノース・カロライナ州 2 8 1 1 0, モンロー, サウス・チャーチ・ストリート 6
0 3

(72)発明者 フォーブス・ジョーンズ, ロビン・エム

アメリカ合衆国ノース・カロライナ州 2 8 2 7 7, シャーロット, グレイン・コート 1 1 7 0 0

審査官 鈴木 葉子

(56)参考文献 特開平 0 4 - 2 7 2 1 4 7 (J P , A)

米国特許第 0 2 8 9 2 7 4 2 (U S , A)

特開平 0 3 - 1 3 0 3 5 1 (J P , A)

特開平 0 3 - 1 9 3 8 5 0 (J P , A)

米国特許第 0 4 9 2 3 5 1 3 (U S , A)

特開平 0 8 - 1 2 0 3 7 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 2 C 1 4 / 0 0

C 2 2 F 1 / 0 2 , 1 / 1 8

B 2 2 D 2 1 / 0 6