



<p>(51) 国際特許分類6 C23C 8/72</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/37050</p> <p>(43) 国際公開日 1997年10月9日(09.10.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01035</p> <p>(22) 国際出願日 1997年3月26日(26.03.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/103834 1996年3月29日(29.03.96) JP 特願平8/103835 1996年3月29日(29.03.96) JP 特願平8/248583 1996年8月29日(29.08.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 豊田中央研究所 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO)[JP/JP] 〒480-11 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 Aichi, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 川浦宏之(KAWAURA, Hiroyuki)[JP/JP] 〒489 愛知県瀬戸市上之山町2丁目171番230号 Aichi, (JP) 西野和彰(NISHINO, Kazuaki)[JP/JP] 〒489 愛知県瀬戸市大坂町53番1号 Aichi, (JP) 斎藤 卓(SAITO, Takashi)[JP/JP] 〒465 愛知県名古屋市名東区社が丘3丁目607番地 Aichi, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: Ti-Al-BASE ALLOY HAVING EXCELLENT OXIDATION RESISTANCE AND PROCESS FOR PREPARING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 耐酸化性に優れたTi-Al系合金およびその製造方法</p> <p>(57) Abstract A Ti-Al-base alloy having excellent oxidation resistance, which comprises a base material and a surface portion provided on the surface of the base material, the surface portion comprising at least one member selected among Cr, Nb, Ta and W and capable of forming a dense film of an oxide of the above element or Al₂O₃ in a high-temperature oxidizing atmosphere; and a process for preparing at Ti-Al-based alloy having excellent oxidation resistance, which comprises heat-treating a Ti-Al-based alloy material having an Al content of 15 to 55 at% together with an oxide having a smaller negative value in standard free energy of formation than alumina. The Ti-Al-based alloy thus prepared has markedly improved oxidation and heat resistances even at a temperature as high as 900 °C or above and hence can be utilized as the materials of an automobile turbocharger, a gas turbine for power generation, a jet engine, and the like.</p> <div data-bbox="957 1344 1484 2016"> </div>		

(57) 要約

本発明は、耐酸化性に優れたTi-A1系合金およびその製造方法に関する。

本発明のTi-A1系合金は、基材と、該基材の表面部に形成したCr, Nb, Ta, Wの少なくとも1種以上を含有してなるとともに、高温酸化雰囲気中で上記含有元素の酸化物またはAl₂O₃被膜を緻密に形成させる表面状態を有してなる表面部とからなる。

本発明の製造方法は、Alが15原子%~55原子%のTi-A1系合金材料を、アルミナより標準生成自由エネルギーの負の値が小さい酸化物とともに加熱処理してなる。

本発明により、耐酸化性に優れたTi-A1系合金が得られる。

本発明のTi-A1系合金は、耐酸化性が著しく改善され、900℃以上の高温においても耐熱性を有するので、自動車用ターボチャージャー用材料、発電用ガスタービン材料、ジェットエンジン用材料などに利用することができる。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MR	モリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	US	米国
CG	コンゴ	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KR	大韓民国	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	RU	ロシア連邦		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LK	スリランカ				

明細書

耐酸化性に優れたTi-A1系合金およびその製造方法

技術分野

本発明は、耐酸化性に優れたTi-A1系合金およびその製造方法に関するものである。

背景技術

Ti-A1系合金は、軽量で高温強度、クリープ強度の点で優れており、軽量耐熱材料として実用化が進められている。しかし、酸化雰囲気中で高温に加熱すると著しく酸化するという問題を有している。従って、Ti-A1系合金を耐熱材料として使用するためには、耐酸化性の向上が不可欠であり、第三元素添加あるいは表面処理法の検討がなされている。

例えば、Ti-A1系合金に、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)、珪素(Si)、タンタル(Ta)、タングステン(W)などの第三元素を添加すると、耐酸化性は改善される。

しかしながら、900℃以上の大気中では、酸化速度が大きいいため、十分な耐酸化性が得られないという問題を有している。

一方、表面処理法による耐酸化性の改善例として、(1)低酸素分圧下熱処理法、(2)アルミナイジング処理法、(3)クロマイズ処理法、などがあるが、いずれも母材との密着性や被膜の長期安定性の点から、必ずしも有効な対策となっていない。

そこで、これら問題を解決するため、スパッタリングと拡散熱処理によって、あるいはMoおよび/またはWの酸化物の存在下で加熱処理し、さらに必要により拡散熱処理によって、Ti-A1系金

属間化合物材の表面に深さ方向へ0.5 μm 以上の厚さのMoおよび/またはW濃化層を形成することを特徴とする「耐酸化性に優れたTi-A1系金属間化合物材とその製造方法」(特開平5-78817号公報)が提案されている。これより、MoまたはW濃化層を設けることにより、横方向へのAl₂O₃層の生成が促され、耐酸化性が著しく改善されるとしている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、特開平5-78817号公報に記載の「耐酸化性に優れたTi-A1系金属間化合物材とその製造方法」は、以下のような問題点を有している。すなわち、上記Ti-A1系金属間化合物材では、表面近傍にTiが多く存在しているため、Moおよび/あるいはW濃化相を表面に形成するだけでは、十分な耐酸化性を確保できる保護被膜を形成できない。このため、大気中での酸化雰囲気ではアルミナの保護被膜を形成するのみならず、TiO₂が形成されてしまう。このTiO₂が形成されると基材内部にまで成長し、耐酸化性を著しく劣化してしまう。従って、十分な耐酸化性を確保できる保護被膜を形成できない。

また、Moおよび/またはWを付着させ、しかる後に700~1450℃の温度範囲で拡散処理を施す必要があり、これら金属粉末が焼結・固化してしまうおそれがあり、Ti-A1系金属間化合物材に付着する問題が生じる。

さらに、Mo酸化物および/またはW酸化物ともにTi-A1系金属間化合物材を、密閉容器内で加熱した場合、上記金属粉末と同様に焼結・固化するおそれがあり、さらにTi-A1系金属間化合物材に付着する問題が生じる。これら付着物は酸化雰囲気中にTi-A1系金属間化合物材と低融点の反応生成物を形成する虞があり、

耐酸化性がむしろ低下する。また、密閉容器内での加熱処理する処理方法は、生産性の点でも問題を有している。

発明の開示

(発明の目的)

本発明の目的は、耐酸化性に優れたTi-Al系合金を提供するにある。

本発明の他の目的は、耐酸化性に優れたTi-Al系合金の製造方法を提供するにある。

(発明の構成)

本発明の耐酸化性に優れたTi-Al系合金の製造方法は、Alが15原子%～55原子%のTi-Al系合金からなるTi-Al系合金材料を、アルミナより標準生成自由エネルギーの負の値が小さい酸化物とともに加熱処理してなることを特徴とする。

(発明の作用)

本発明の製造方法により、耐酸化性に優れたTi-Al系合金が得られるメカニズムについては、未だ必ずしも明らかではないが、次のように考えられる。

すなわち、まず、Alが15原子%～55原子%のTi-Al系合金からなるTi-Al系合金材料を準備する。

次いで、このTi-Al系合金材料を、アルミナより標準生成自由エネルギーの負の値が小さい酸化物とともに加熱処理する。

これにより、Alが15原子%～55原子%のTi-Al系合金からなる基材と、該基材の表面に形成した耐酸化性に優れた保護被膜を形成する層とからなるTi-Al系合金を容易に得ることがで

きる。

なお、Ti-Al系合金の表面層は、上記アルミナより標準生成自由エネルギーの負の値が小さい酸化物を構成する元素の酸化物、該元素または該元素の酸化物を主体とする複合酸化物、 Al_2O_3

(アルミナ)の一種以上の物質からなる。この表面層を有するTi-Al系合金は、高温酸化雰囲気中で、該Ti-Al系合金表面での TiO_2 の生成を抑制し、安定な Al_2O_3 被膜を形成する。これにより、Ti-Al系合金の耐酸化性を著しく向上させることができるものと考えられる。

(発明の効果)

本発明のTi-Al系合金の製造方法により、耐酸化性に優れたTi-Al系合金を容易に得ることができる。

図面の簡単な説明

図1

本発明の第5実施例～第8実施例において用いた流動層炉を説明する説明図である。

発明を実施するための最良の形態

第1発明

本発明の第1発明の耐酸化性に優れたTi-Al系合金の製造方法は、Alが15原子%～55原子%のTi-Al系合金からなるTi-Al系合金材料を、アルミナより標準生成自由エネルギーの負の値が小さい酸化物とともに加熱処理してなることを特徴とする。

〔第1発明の好適な製造方法〕

本第1発明の好適なTi-A1系合金の製造方法は、Alが15原子%～55原子%のTi-A1系合金からなるTi-A1系合金材料を、タンゲステン(W)を含む酸化物の共存下で、400～1450℃の温度範囲に加熱処理してなることを特徴とする。

本発明の製造方法により、耐酸化性に優れたTi-A1系合金が得られるメカニズムについては、未だ必ずしも明らかではないが、次のように考えられる。

すなわち、まず、Alが15原子%～55原子%のTi-A1系合金からなるTi-A1系合金材料を準備する。

次いで、このTi-A1系合金材料を、タンゲステン(W)を含む酸化物の共存下で、400～1450℃の温度範囲に加熱処理する。

これにより、Alが15原子%～55原子%のTi-A1系合金からなる基材と、該基材の表面に形成した耐酸化性に優れた保護被膜を形成する層とからなるTi-A1系合金を容易に得ることができる。

なお、Ti-A1系合金の表面層は、WまたはW-OまたはAl-W-Oを主体とする複合酸化物、または該複合酸化物とAl₂O₃（アルミナ）の混合物質からなる。この表面層を有するTi-A1系合金は、高温酸化雰囲気中で、該Ti-A1系合金表面でのTiO₂の生成を抑制し、安定なAl₂O₃被膜を緻密に形成する。このAl₂O₃被膜は、基材との密着性がよく、長時間にわたり安定に保護被膜として機能し、これにより、Ti-A1系合金の耐酸化性をより著しく向上させることができるものと考えられる。

第 2 発明

本発明の第 2 発明の耐酸化性に優れた Ti - Al 系合金の製造方法は、流動層式炉中に、アルミナより標準生成自由エネルギーの負の値が小さい酸化物とアルミナ等の耐火物粉末とよりなる処理剤を導入し、さらに流動化ガスを導入して前記処理剤を流動させ、前記流動層式炉中に 15 ~ 55 原子%の Al を含有する Ti - Al 系合金材料を配置し、加熱処理してなることを特徴とする。

本発明の Ti - Al 系合金の製造方法により、耐酸化性に優れた Ti - Al 系合金を容易に製造することができる。

本発明の製造方法により、耐酸化性に優れた Ti - Al 系合金が得られるメカニズムについては、未だ必ずしも明らかではないが、次のように考えられる。

すなわち、まず、流動層式炉中に、アルミナより標準生成自由エネルギーの負の値が小さい酸化物とアルミナ等の耐火物粉末とよりなる処理剤を導入する。

次いで、流動層式炉中に流動化ガスを導入して前記処理剤を流動させ、前記流動層式炉中に 15 ~ 55 原子%の Al を含有する Ti - Al 系合金材料を配置し、加熱処理する。

このとき、Ti - Al 系合金材料に、アルミナより標準生成自由エネルギーの負の値が小さい酸化物を含む処理剤を用いて流動層式炉中で加熱処理を施すことにより、処理中にこの酸化物が昇華・蒸発し、上記アルミナより標準生成自由エネルギーの負の値が小さい酸化物を構成する元素の酸化物、該元素または該元素の酸化物を主体とする複合酸化物、 Al_2O_3 (アルミナ) の一種以上の物質からなる耐酸化性に優れた保護被膜となる表面層を形成する。

この表面層を有する Ti - Al 系合金は、高温酸化雰囲気中で、該 Ti - Al 系合金表面での TiO_2 の生成を抑制し、安定な Al

2. O₂ 被膜を形成する。これにより、Ti-A1系合金の耐酸化性を著しく向上させることができるものと考えられる。

これにより、本発明の製造方法により、耐酸化性に優れたTi-A1系合金を容易に得ることができるものと考えられる。

〔第2発明の好適な製造方法〕

本第2発明の好適なTi-A1系合金の製造方法は、流動層式炉中に、タングステン(W)を含有する酸化物粉末とアルミナ等の耐火物粉末とよりなる処理剤を導入し、さらに流動化ガスを導入して前記処理剤を流動させ、前記流動層式炉中に15～55原子%のAlを含有するTi-A1系合金材料を配置し、加熱処理してなることを特徴とする。

本発明の製造方法により、耐酸化性に優れたTi-A1系合金が得られるメカニズムについては、未だ必ずしも明らかではないが、次のように考えられる。

すなわち、まず、流動層式炉中に、タングステン(W)を含有する酸化物粉末とアルミナ等の耐火物粉末とよりなる処理剤を導入する。

次いで、流動層式炉中に流動化ガスを導入して前記処理剤を流動させ、前記流動層式炉中に15～55原子%のAlを含有するTi-A1系合金材料を配置し、加熱処理する。

このとき、Ti-A1系合金材料に、タングステン(W)を含有する酸化物粉末を含む処理剤を用いて流動層式炉中で加熱処理を施すことにより、処理中にこの酸化物が昇華・蒸発し、Alが15原子%～55原子%のTi-A1系合金からなる基材と、該基材の表面に形成した耐酸化性に優れた保護被膜を形成する表面層とからなるTi-A1系合金を容易に得ることができる。

なお、Ti-Al系合金の表面層は、WまたはW-OまたはAl-W-Oを主体とする複合酸化物、または該複合酸化物とAl₂O₃（アルミナ）の混合物質からなる。この表面層を有するTi-Al系合金は、高温酸化雰囲気中で、該Ti-Al系合金表面でのTiO₂の生成を抑制し、安定なAl₂O₃被膜を緻密に形成する。このAl₂O₃被膜は、基材との密着性がよく、長時間にわたり安定に保護被膜として機能し、これにより、Ti-Al系合金の耐酸化性をより著しく向上させることができるものと考えられる。

これにより、本発明の製造方法により、耐酸化性に優れたTi-Al系合金を容易に得ることができるものと考えられる。

第1発明～第2発明の好適な実施形態

(Ti-Al系合金材料)

本発明において適用するTi-Al系合金材料は、Alを15原子から55原子%含有してなる。これにより、常温延性があり高温強度に優れたTi-Al系合金となる。これよりAl量がすくないと、α-Ti合金とTi₃Al相との混合組織となり、高温強度が低下する。また、これよりAl量が多いとTiAl相とAl₃Ti相との混合相となり、非常に脆くなる。なお、上記範囲で添加されたAlの残部は基本的にTiであることが好ましい。

本発明に適用するTi-Al系合金材料は、原料をいかなる溶解工程もしくは、焼結工程を経た後、鑄造、鍛造、切削、圧延など適宜形状を付与されたものであってもよい。

本発明に適用する好適なTi-Al系合金材料は、15～55原子%のAlを含有するとともに、第Va族元素または第VIa族元素の一種以上を合計量で0.1原子%～10原子%含有してなるTi-Al系合金である。これにより、母材の延性または／および高

温強度を向上させることができる。なお、10原子%を超える量を含有させると、Ti-Al系合金の軽量性を損なうことになるので、目的によっては好ましくない。

本発明に適用する好適なTi-Al系合金材料は、15～55原子%のAlを含有するとともに、硼素を1原子%～10原子%含有してなるTi-Al系合金である。これにより、凝固組織が微細化し、さらに母材の常温延性を確保することができる。なお、これ以上含有させると、延性が低下してしまうので、目的によっては好ましくない。

硼素(B)を1原子%～10原子%含有させると凝固組織が微細化し、さらに母材の常温延性を確保することができる。これ以上含有させると、延性が低下するおそれがある。

本発明に適用する好適なTi-Al系合金材料は、15～55原子%のAlを含有するとともに、第Va族元素または第VIa族元素の一種以上を合計量で0.1原子%～10原子%、および硼素を1原子%～10原子%含有してなるTi-Al系合金である。これにより、母材の延性または／および高温強度を向上させることができるとともに、凝固組織が微細化し、さらに母材の常温延性を確保することができる。

(アルミナより標準生成自由エネルギーの負の値が小さい酸化物)

本発明に適用する酸化物は、アルミナより標準生成自由エネルギーの負の値が小さい酸化物を用いる(J.F.Elliott, M.Gleiser: Thermochemistry for Steelmaking, Vol.I(1960), Addison-Wesley)。具体的には、Si(珪素), Ti(チタン), V(バナジウム), Cr(クロム), Mn(マンガン), Fe(鉄), Co(コバルト), Ni(ニッケル), Cu(銅), Nb(ニオブ), Mo(モリブデ

ン), Ta (タンタル), W (タングステン), Ce (セリウム)の少なくとも1種以上の酸化物が挙げられる。酸化物の適用の形態は、これら酸化物またはこれら酸化物を主体とする物質の微粒子を用いることが好ましい。

なお、上記酸化物は、Nb (ニオブ), Ta (タンタル), Cr (クロム), W (タングステン)の少なくとも1種以上の酸化物の微粒子、またはこれら酸化物を主体とする物質の微粒子を用いることが好ましい。これは、加熱処理中に昇華し易く、Alと酸化・還元反応が生じ易い酸化物であるため、耐酸化性に優れた表面層が形成できる。

(加熱処理条件)

本発明における加熱処理温度は、400～1450℃の範囲内で選択される。400℃未満では、十分な耐酸化表面状態を得られない。他方、1450℃を越えると被処理材が熔融してしまうため好ましくない。

さらに、より好適な加熱処理温度は、700℃～1150℃の範囲である。これは、 Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3 等の酸化物が反応して化合物を形成するためである。

加熱処理中の雰囲気は、不活性ガス中で行うことが好ましい。

(流動層炉)

本発明において用いる流動層式炉は、本発明にかかる処理を実現できる流動層式炉であればどのようなものでもよい。一般に、乾燥、焼却、還元などの目的で、通常使用される流動層式炉でよい。

(処理剤)

本発明において用いる処理剤は、酸化物と耐火物粉末とからなる。

酸化物は、アルミナより標準生成自由エネルギーの負の値が小さい酸化物またはタングステン (W) を含有する酸化物の粉末を用いる。この酸化物粉末は、Ti - Al系合金材料の表面に、耐酸化性に優れた保護被膜を形成する物質または該保護被膜を構成する物質となる。

なお、酸化物がWを含む酸化物の場合は、Ti - Al系合金の表面層はWまたはW - OまたはAl - W - Oを主体とする複合酸化物、または該複合酸化物とAl₂O₃ (アルミナ) の混合物質からなる。この表面層を有するTi - Al系合金は、高温酸化雰囲気中で、該Ti - Al系合金表面でのTiO₂の生成を抑制し、より安定なAl₂O₃被膜を緻密に形成する。このAl₂O₃被膜は、基材との密着性がよく、長時間にわたり安定に保護被膜として機能し、これにより、Ti - Al系合金の耐酸化性をより著しく向上させることができるものと考えられる。

耐火物粉末は、前記酸化物粉末が流動中に固まりとなるのを防ぐためのものである。この耐火物粉末は、酸化物粉末と反応しないもの、さらに被処理材とも反応しないものが好ましい。この耐火物粉末としては、上記役割を果たす物質であればどのようなものでもよく、具体的には、アルミナ (Al₂O₃)、ジルコニア (ZrO₂) などがあげられる。

Ti - Al系合金の耐酸化性が劣る原因の一つは、母材内部にまで酸素が固溶し、内部酸化物を形成するからである。内部酸化物の中でもTiO₂は母材内部にまで酸化スケールを形成し、さらにAl₂O₃とも複合酸化物を形成する。このため、複数の酸化物、異なる酸化物層形態となり、加熱 - 冷却中の熱膨張も異なることから、酸化物の剝離・脱落を繰り返し、耐酸化性がさらに低下する。

本発明では、耐酸化性を改善する手法として、内部酸化物となる TiO_2 の形成を抑制するような表面状態を形成することにある。このため、本発明の好適な実施形態の一つは、 WO_3 からなる酸化物を利用して、内部に進行する TiO_2 の形成を抑制するために、保護被膜として $Ti-Al$ 系合金材料の表面に W または $W-O$ または $Al-W-O$ を主体とする複合酸化物被膜を形成させる。前記酸化物は、母材である $Ti-Al$ 系合金と結びついた Ti および / または Al の元素を含んだ複合酸化物でもよい。

酸化物粉末の配合量は、処理剤の 5 ~ 50 重量% の範囲であることが好ましい。50 重量% を超える量を配合しても、固化もしくは被処理材に付着しなければ問題は無い。しかし、該配合量が 5 重量% 未満の場合、 W または $W-O$ からなる複合酸化物被膜などの耐酸化性に優れた保護被膜となる層を形成させることが難しい。

処理剤の粉末粒度は、いずれも 40 メッシュから 350 メッシュの範囲のものが好ましい。該処理剤の粉末粒度が 40 メッシュより粗い場合、処理剤を流動化させるために多量の流動化ガスを必要とする。逆に 350 メッシュより細かい場合には、粉末が浮遊し易く、取り扱いが困難となる。

なお、流動化・加熱処理の条件によっては、処理剤粉末が流動化ガス導入口に詰まって正常な流動化が阻害されることがあり、これを防止するために、ガス導入口と処理剤粉末との間に粗粒（粒度 5 ~ 20 メッシュ）のアルミナなどの耐火物をおいてもよい。

（流動化ガス）

本発明において用いる流動化ガスは、処理剤および被処理材と接触しても反応が生じないために、不活性ガスを用いることが好ましい。中でも、普通純度の Ar ガスの使用が一般的である。

流動化ガスは、所定の圧力、流量で流動層式炉に注入される。その結果、処理剤粉末は、炉内に吹き上げられ、しかも引き続き流入される流動化ガスの圧力により落下せずに、浮遊状態となり流動層となる。この流動化ガスの流速が小さい場合には、被処理材の表面に処理剤が付着するおそれがある。それ故、流動化ガスは、2 m l /分以上とするのが望ましい。また、流速が大きい場合には、流動化が激しくなり、激しいバブリングが生じてしまい、処理操作に手間がかかる。それ故、上限は7 0 0 m l /分とするのがよい。また、流動化ガスの圧力は取り扱い上、0. 5 ~ 2 k g f / c m² の範囲が望ましい。

(加熱処理工程)

本発明における加熱処理工程は、熱媒体である流動層を加熱することにより行う。加熱の具体的手段は、流動層を含む流動層式炉を電気炉などの外部加熱器内に挿入して、外部から加熱する方式など、流動層式炉を加熱できるいかなるものでもよい。

加熱処理温度は、4 0 0 ~ 1 4 5 0 °C の範囲内で選択される。4 0 0 °C 未満では、十分な耐酸化表面状態を得られない。他方、1 4 5 0 °C を越えると被処理材が溶融してしまうため好ましくない。さらに、より好適な加熱処理温度は、7 0 0 °C ~ 1 1 5 0 °C の範囲である。これは、C r₂ O₃ , N b₂ O₅ , T a₂ O₅ , W O₃ などの酸化物が反応して化合物を形成するためである。

処理時間は、必要とする耐酸化表面状態を形成するため、0. 5 時間から2 0 時間の間が好ましい。0. 5 時間よりも短いと、効果が少ない可能性があり、2 0 時間以上の長時間になると処理コストがかかり好ましくない。

加熱処理中の雰囲気は、不活性ガス中で行うことが好ましい。

第 3 発明

本発明の第 3 発明の耐酸化性に優れた T i - A l 系合金は、T i - A l 系合金からなる基材と、該基材の表面部に形成したクロム (C r) , ニオブ (N b) , タンタル (T a) , タングステン (W) の少なくとも 1 種以上を含有してなるとともに、高温酸化雰囲気中で上記含有元素の酸化物または A l₂O₃ 被膜を緻密に形成させる表面状態を有してなる表面部とからなることを特徴とする。

本発明の T i - A l 系合金は、耐酸化性に優れている。

本発明の T i - A l 系合金が優れた効果を発揮するメカニズムについては、未だ必ずしも明らかではないが、次のように考えられる。

すなわち、本第 3 発明の T i - A l 系合金は、高温酸化雰囲気中で、T i - A l 系合金材料の少なくとも最表面に、クロム (C r) 、ニオブ (N b) 、タンタル (T a) , タングステン (W) の 1 種以上からなる酸化物被膜、または A l₂O₃ 被膜を緻密に形成させるような表面状態を形成する。これら酸化被膜は、母材との密着性もよく、長時間にわたり安定に保護被膜として機能し、耐酸化性が著しく向上するものと考えられる。

これより、本発明の T i - A l 系合金は、耐酸化性に優れた T i - A l 系合金とすることができる。

本発明の T i - A l 系合金は、表面に 1 n m 以上の C r 、N b 、T a の少なくとも一種以上の元素からなる濃化層を形成してなる。または、本発明の T i - A l 系合金は、表面に 1 n m 以上の C r 、N b 、T a の少なくとも一種以上の元素の酸化物からなる安定な状態の濃化層を形成してなる。

または、本発明の T i - A l 系合金は、これら濃化層を有するとともに、その少なくとも最表面 (該濃化層の全部でもよい) が熱的

に安定な Al_2O_3 に変化してもよい。

〔第3発明の好適なTi-Al系合金〕

本第3発明の好適なTi-Al系合金は、Ti-Al系合金からなる基材と、該基材表面に形成したタングステン(W)を含有してなる表面部とからなり、該表面部はタングステン(W)を含む化合物の被膜を有してなるとともに、高温酸化性雰囲気中でW酸化物または Al_2O_3 被膜を緻密に形成させる表面状態を有してなることを特徴とする。

これにより、タングステン(W)を含有してなる表面部は、高温酸化性雰囲気中で、層状で緻密な Al_2O_3 被膜を形成する。この Al_2O_3 被膜は、基材との密着性も良く、長期にわたって、保護被膜として働くため、耐酸化性に優れたTi-Al系合金とすることができる。

第4発明

本発明の第4発明の耐酸化性に優れたTi-Al系合金は、Ti-Al系合金からなる基材と、該基材の表面に形成した表面部とからなり、表面部が、クロム(Cr)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、タングステン(W)の少なくとも1種以上からなる酸化物被膜であることを特徴とする。

本発明のTi-Al系合金は、耐酸化性に優れている。

本発明のTi-Al系合金が優れた効果を発揮するメカニズムについては、未だ必ずしも明らかではないが、次のように考えられる。

すなわち、本第4発明のTi-Al系合金は、高温酸化雰囲気中で、Ti-Al系合金材料の少なくとも最表面に、クロム(Cr)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、タングステン(W)の1種以

上からなる酸化物被膜、または Al_2O_3 被膜を緻密に形成させるような表面状態を形成する。これら酸化被膜は、母材との密着性もよく、長時間にわたり安定に保護被膜として機能し、耐酸化性が著しく向上するものと考えられる。

これより、本発明のTi-A1系合金は、耐酸化性に優れたTi-A1系合金とすることができる。

本発明のTi-A1系合金は、表面に1nm以上のCr、Nb、Taの少なくとも一種以上の元素の酸化物からなる安定な状態の濃化層を形成してなる。

このTi-A1系合金は、さらに、表面に1nm以上のCr、Nb、Taの少なくとも一種以上の元素からなる濃化層を形成してなることが好ましい。

または、本発明のTi-A1系合金は、これら濃化層を有するとともに、その少なくとも最表面が熱的に安定な Al_2O_3 に変化してもよい。

〔第4発明の好適なTi-A1系合金〕

本第4発明の好適なTi-A1系合金は、Ti-A1系合金からなる基材と、該基材表面に形成したW酸化物被膜を有する表面部とからなることを特徴とする。

これにより、上記W酸化物被膜は、高温酸化性雰囲気中で層状で緻密な Al_2O_3 等の保護被膜を形成するため、耐酸化性に優れたTi-A1系合金とすることができる。

第5発明

本発明の第5発明の耐酸化性に優れたTi-A1系合金は、Alが15原子%～55原子%のTi-A1系合金からなる基材と、該

基材の表面に形成した $Al-W-O$ を主体とした複合酸化物とからなることを特徴とする。

本発明の $Ti-Al$ 系合金は、耐酸化性に優れている。

本発明の $Ti-Al$ 系合金が優れた効果を発揮するメカニズムについては、未だ必ずしも明らかではないが、次のように考えられる。

すなわち、本第5発明の $Ti-Al$ 系合金は、基材の表面に、 $Al-W-O$ を主体とした複合酸化物を形成してなる。この $Al-W-O$ を主体とした複合酸化物は、下部（基材との接触部）で Al_2O_3 を層状に形成する働きをして、さらに大気中酸化雰囲気でも $Ti-Al$ 系合金基材の最表面に Al_2O_3 被膜を緻密に形成させるような表面状態を形成する。この Al_2O_3 被膜は、母材との密着性もよく、長時間にわたり安定に保護被膜として機能し、耐酸化性が著しく向上するものと考えられる。

これより、本発明の $Ti-Al$ 系合金は、耐酸化性に優れた $Ti-Al$ 系合金とすることができる。

本発明の $Ti-Al$ 系合金の基材は、 Al の含有量が15原子%～55原子%の $Ti-Al$ 系合金からなる。 Al の含有量が15原子%未満の場合は、 $\alpha-Ti$ 合金と Ti_3Al 相との混合組織となり、高温強度が低下する。また、 Al の含有量が55原子%を超える場合は、 $TiAl$ 相と Al_3Ti 相との混合相となり、非常に脆くなる。従って、本発明の基材の Al の含有量は、15原子%～55原子%である。

〔第5発明の好適な $Ti-Al$ 系合金〕

本第5発明の好適な $Ti-Al$ 系合金は、 Al が15原子%～55原子%の $Ti-Al$ 系合金からなる基材と、該基材の表面に形成した $Al-W-O$ からなる複合酸化物を主体とした表面層部とから

なることを特徴とするTi-Al系合金である。基材表面にAl-W-Oからなる複合酸化物を主体とした表面層部を形成することにより、より耐酸化性に優れたTi-Al系合金とすることができる。

本発明のTi-Al系合金において、複合酸化物が、0.5原子%～50原子%のタングステン(W)を含有してなることが好ましい。これにより、上記複合酸化物は、大気中酸化雰囲気下で層状のAl₂O₃等の安定な保護被膜を形成する。

なお、該複合酸化物のタングステン(W)含有量が0.5原子%未満の場合は、上記保護被膜が十分に層状に形成されないことがあり、酸化が基材内部まで進行し、耐酸化性が著しく悪くなる虞れがあり、好ましくない。また、複合酸化物の含有量が50原子%を超えると、軽量性を損なうので目的によっては好ましくない。

本発明のTi-Al系合金において、最表面のAl-W-O複合酸化物は、基材を覆うような膜に形成されていればよく、その厚さは1nmと薄い層であっても、耐酸化性を向上させる効果を有している。

第3発明～第5発明の好適な実施形態

(基材)

本発明の基材としては、Ti-Al系合金が使用できる。この合金の好適な組成および理由は、以下のとおりである。

Al: Alを15原子から55原子%含有させることにより、常温延性があり高温強度に優れたTi-Al系合金となる。これよりAl量がすくないと、 α -Ti合金とTi₃Al相との混合組織となり、高温強度が低下する。また、これよりAl量が多いとTiAl相とAl₃Al相との混合相となり、非常に脆くなる。

Ti: 上記範囲で添加されたAlの残部は基本的にTiとなる。

本発明に適用するTi-A1系合金は、原料をいかなる溶解工程もしくは、焼結工程を経た後、鋳造、鍛造、切削、圧延など適宜形状を付与されたものであってもよい。

<好適な基材1>

本発明の耐酸化性に優れたTi-A1系合金に適用する好適な基材は、15～55原子%のAlを含有するとともに、第Va族元素(V, Nb, Ta)または第VIa族元素(Cr, Mo, W)の一種以上を合計量で0.1原子%～10原子%含有してなるTi-A1系合金である。

第Va族元素および/または第VIa族元素は、1種または2種以上を0.1原子%～10原子%含有させることにより、基材の延性もしくは高温強度を確保することができる。これ以上含有させると、Ti-A1系合金の軽量性を損なうことになる。

<好適な基材2>

本発明の耐酸化性に優れたTi-A1系合金に適用する好適な基材は、15～55原子%のAlを含有するとともに、硼素を1原子%～10原子%含有してなるTi-A1系合金である。

Bを1原子%～10原子%を含有させることにより、凝固組織が微細化し、さらに基材の常温延性を確保することができる。これ以上含有させると、延性が低下してしまう。

<好適な基材3>

本発明の耐酸化性に優れたTi-A1系合金に適用する好適な基材は、15～55原子%のAlを含有するとともに、第Va族元素または第VIa族元素の一種以上を合計量で0.1原子%～10原子%、および硼素を1原子%～10原子%含有してなるTi-A1系合金である。

(A1-Oを主体とした酸化物層)

本発明の耐酸化性に優れたTi-A1系合金は、基材と表面部（または表面層部）との間に、A1-Oを主体とした酸化物層を有してなるTi-A1系合金であることが好ましい。これにより、より耐酸化性に優れたTi-A1系合金とすることができる。

(好適な実施形態)

本発明の耐酸化性に優れたTi-A1系合金の好適な実施形態は、A1が15原子%～55原子%のTi-A1系合金からなる基材と、該基材の表面に形成したA1-Oを主体とした酸化物層とからなる耐酸化性に優れたTi-A1系合金であって、

A1が15原子%～55原子%のTi-A1系合金基材と該基材の表面に形成したニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、クロム(Cr)、タングステン(W)の少なくとも1種以上からなる酸化物を主体とする表面層部とからなるTi-A1系合金材料を酸化性雰囲気下で酸化し、前記表面層部をA1-Oを主体とした酸化物層に改質させてなることを特徴とする。

なお、上記において、さらに酸化物層の表面に、Wを主体とする酸化物を有してなることが好ましい。

(実施例)

第1実施例

〔被処理材〕

純度99.9%のスポンジチタンと純度99.99%のアルミニウムを目標組成に秤量し、10-4 torrに排気した後、Ar雰囲気下で高周波溶解により金型に鋳込み、約1kgのインゴット(Ti-47原子%A1)を溶製した。

板状の試験片を $10 \times 15 \times 2$ (mm)の寸法にインゴットから削りだした。その試験片の表面を1500番のSiCペーパーにより研磨を行った後、アセトンで脱脂し、被処理材とした。

〔表面処理〕

まず、 Al_2O_3 りんぼ中に、 Cr_2O_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 Ta_2O_5 粉末、 WO_3 粉末を入れ、その中に被処理材を埋設して、大気中またはAr中で $900 \sim 1150^\circ C$ で2時間加熱処理を施しTi-A1系合金を得た(試料番号1～試料番号12)。

比較例 1

表面処理を施さない、前記第1実施例と同様の被処理材を準備した(試料番号C1)。

酸化試験

以上により得られた本第1実施例および比較例1の板状の試験片の性能評価試験を、耐酸化評価試験により行った。この試験は抵抗加熱電気炉を用いて大気中で $900^\circ C \times 200$ h加熱して酸化試験を行った。試験片はアルミナるつぼに入れたままで加熱して、剥がれた酸化スケールも残らず回収して酸化による重量増加を測定して、重量増加により耐酸化性を評価した。その結果を、表1に示す。

表1より明らかのように、本実施例場合は、著しく耐酸化性が向上していることが分かる。

表 1 耐酸化性評価試験結果

試料番号	酸化物	加熱処理条件		酸化試験	
		温度 (°C)	時間 (h)	酸化増量 (mg/cm ²)	
第 1 実施例	1	Cr ₂ O ₃	900	2	2.2
	2	Cr ₂ O ₃	1000	2	2
	3	Cr ₂ O ₃	1150	2	1.7
	4	Nb ₂ O ₅	900	2	2.3
	5	Nb ₂ O ₅	1000	2	2.0
	6	Nb ₂ O ₅	1150	2	1.8
	7	Ta ₂ O ₅	900	2	1.8
	8	Ta ₂ O ₅	1000	2	1.7
	9	Ta ₂ O ₅	1150	2	1.6
	10	WO ₃	900	2	0.6
	11	WO ₃	1000	2	0.3
	12	WO ₃	1150	2	0.8
比較例	C1	—	—	—	33.8

第 2 実施例

本実施例では、Al含有量の影響を調べるために、Ti-Al系合金のAl量を15原子%、47原子%、55原子%の3種類とし、Ar雰囲気下で高周波溶解した。インゴットの重量はそれぞれ1kgであった。このインゴットから試験片を10×15×2 (mm)の寸法に削りだし、前記第1実施例と同様にして被処理材を得た(試料番号13~試料番号24)。

次に、 Al_2O_3 りつぼ中に、 Cr_2O_3 粉末、 Nb_2O_5 粉末、 Ta_2O_5 粉末、 WO_3 粉末を入れ、その中に被処理材を埋没し、 Ar 中で $1000^\circ C$ で 2 時間の条件で前記第 1 実施例の方法と同様に表面処理した後、前記第 1 実施例と同様に酸化試験を行った。得られた結果を、表 2 に示す。

表 2 耐酸化性評価試験結果

試料番号	Ti-Al系合金	酸化物	加熱処理条件		酸化試験	
			温度 ($^\circ C$)	時間 (h)	酸化増量 (mg/cm^2)	
第 2 実施例	1 3	Ti-15Al	Cr_2O_3	1000	2	10.6
	1 4	Ti-15Al	Nb_2O_5	1000	2	12.3
	1 5	Ti-15Al	Ta_2O_5	1000	2	11.8
	1 6	Ti-15Al	WO_3	1000	2	2.2
	1 7	Ti-47Al	Cr_2O_3	1000	2	2.0
	1 8	Ti-47Al	Nb_2O_5	1000	2	2.0
	1 9	Ti-47Al	Ta_2O_5	1000	2	1.7
	2 0	Ti-47Al	WO_3	1000	2	0.3
	2 1	Ti-55Al	Cr_2O_3	1000	2	1.9
	2 2	Ti-55Al	Nb_2O_5	1000	2	1.8
	2 3	Ti-55Al	Ta_2O_5	1000	2	1.5
	2 4	Ti-55Al	WO_3	1000	2	0.2
比較例	C 2	Ti-15Al	—	—	—	105.6
	C 3	Ti-47Al	—	—	—	33.8
	C 4	Ti-55Al	—	—	—	28.9

表 2 より、母材の A 1 濃度が異なる場合でも、上記範囲の A 1 量において、本発明の表面処理を行うと、著しく耐酸化性が向上することが分かる。

比較例 2

比較のため、上記被処理材（表面処理しないもの）を、前記第 2 実施例と同様にして酸化試験を行った〔試料番号 C 2 ～ C 4〕。その結果を、表 2 に併せて示す。

第 3 実施例

本実施例では、V, Cr, Nb, Mo, Ta, W を含有した Ti - 47 原子% A 1 の耐酸化性向上の検討を行った。上記第 1 実施例と同様にして、Ar 中で高周波溶解にて試験片を作製し、処理条件として前記第 1 実施例の試料番号 11 を用いて表面処理した（試料番号 25 ～ 試料番号 30）。次に、上記第 1 実施例と同様に酸化試験を行った。得られた結果を、表 3 に示す。

比較例 3

比較のため、前記第 3 実施例と同様にして、V, Cr, Nb, Mo, Ta, W を含有した Ti - 47 原子% A 1 の比較用被処理材（表面処理しないもの）を用意し、前記第 3 実施例と同様にして酸化試験を行った。その結果を、表 3 に併せて示す。

V, Cr を含有する合金は、V, Cr を含有しない合金の場合より、耐酸化性が悪くなる。しかし、表 3 に示すように、本発明にかかる本実施例の場合は、表面処理により、V, Cr を含有する合金においても有効であることが分かる。

さらに、Nb, Mo, Ta, Wを含有する合金においても、本実施例の表面処理の効果が有効であることが分かる。

表 3 耐酸化性評価試験結果

試料番号	Ti-Al系合金	加熱処理条件		酸化試験	
		温度 (°C)	時間 (h)	酸化増量 (mg/cm ²)	
第3実施例	25	Ti-47.0Al-1.8V	1000	2	0.5
	26	Ti-47.2Al-1.8Cr	1000	2	0.4
	27	Ti-47.3Al-1.9Nb	1000	2	0.2
	28	Ti-47.5Al-2.0Mo	1000	2	0.4
	29	Ti-47.1Al-2.0Ta	1000	2	0.2
	30	Ti-47.6Al-1.8W	1000	2	0.2
比較例	C5	Ti-47.2Al-1.6V	—	—	45.7
	C6	Ti-47.0Al-1.5Cr	—	—	43.2
	C7	Ti-47.1Al-2.0Nb	—	—	2.8
	C8	Ti-47.4Al-2.1Mo	—	—	3.3
	C9	Ti-47.1Al-1.6Ta	—	—	3.4
	C10	Ti-48.1Al-2.0W	—	—	3.5

第4実施例

本実施例では、V, Cr, Nb, Mo, Ta, Wを含有した前記第3実施例の合金にさらにBを含有したTi-47原子%Alの耐酸化性向上の検討を行った。すなわち、上記第3実施例と同様にし、Ar中で高周波溶解にて試験片を作製し、前記第3実施例と同様の方法で表面処理を行った（試料番号31～試料番号36）。次に、

上記第3実施例と同様に酸化試験を行った。得られた結果を、表4に示す。

比較例 4

比較のため、前記第4実施例と同様にして、V, Cr, Nb, Mo, Ta, Wを含有したTi-47原子%Al-Bの比較用被処理材（表面処理しないもの）を用意し、前記第3実施例と同様にして酸化試験を行った（試料番号C11～試料番号C16）。その結果を、表4に併せて示す。

表4 耐酸化性評価試験結果

試料番号	Ti-Al系合金	加熱処理条件		酸化試験	
		温度 (°C)	時間 (h)	酸化増量 (mg/cm ²)	
第4 実施例	31	Ti-47.0Al-1.6V-2.0B	1000	2	0.5
	32	Ti-47.1Al-1.5Cr-2.1B	1000	2	0.4
	33	Ti-47.1Al-2.2Nb-1.9B	1000	2	0.3
	34	Ti-47.3Al-2.1Mo-1.8B	1000	2	0.4
	35	Ti-47.5Al-2.0Ta-1.8B	1000	2	0.3
	36	Ti-47.3Al-2.2W-2.2B	1000	2	0.3
比較 例	C11	Ti-47.2Al-1.6V-2.2B	—	—	42.7
	C12	Ti-47.0Al-1.5Cr-2.1B	—	—	40.4
	C13	Ti-47.1Al-2.0Nb-2.1B	—	—	2.9
	C14	Ti-47.3Al-2.2Mo-1.9B	—	—	3.8
	C15	Ti-47.1Al-1.6Ta-1.9B	—	—	3.8
	C16	Ti-47.3Al-2.2W-2.1B	—	—	3.9

Bを含有する合金は、Bを含有しない合金の場合より、耐酸化性が悪くなる。しかし、表4に示すように、本実施例の場合は、何れも、表面処理により、耐酸化性に優れたTi-Al合金が得られていることが分かる。

しかも、Bを添加すると、結晶粒を微細化し、安定した常温延性を確保することができる。

第5実施例

〔被処理材〕

純度99.9%のスポンジチタンと純度99.99%のアルミニウムを目標組成に秤量し、 10^{-4} torrに排気した後、Ar雰囲気下で高周波溶解により金型に鋳込み、約1kgのインゴット(Ti-47原子%Al)を溶製した。

板状の試験片を $10 \times 15 \times 2$ (mm)の寸法にインゴットから削りだした。その試験片の表面を1500番のSiCペーパーにより研磨を行った後、アセトンで脱脂し、被処理材とした。

〔表面処理〕

図1に示す流動層式炉を用いて、本発明の耐酸化表面処理を行った。

流動層式炉1は、ガス供給通路である流動化ガス導入口2が開口し、開口部の直上に炉内を2つに仕切るガス分散板3が設けられている。炉本体1の頂部には蓋4がかぶせてあり、蓋4の一部には、ガス排出通路5が開口している。蓋4には試験片である被処理材6がつり下げられる。炉本体の外周には、加熱器7が設置されている。炉体1は耐熱鋼製であり、形状内径6cm×高さ80cmの円柱形状である。

まず、上記分散板 3 上に、0.5 kg の 8 ~ 12 メッシュの粗粒のアルミナ (Al_2O_3) 粉末 8 を置いた。これは、分散板の目詰まりの防止と処理材を均一に流動化させるためのものである。さらに、その上部に処理剤粉末を 1 kg をおいた。該処理剤は、(1)アルミナ粉末と酸化クロム (Cr_2O_3) 粉末〔試料番号 37~39〕、(2)アルミナ粉末と酸化ニオブ (Nb_2O_5) 粉末〔試料番号 40~42〕、(3)アルミナ粉末と酸化タンタル (Ta_2O_5) 粉末〔試料番号 43~45〕、(4)アルミナ粉末と酸化タングステン (WO_3) 粉末〔試料番号 46~48〕、の 4 種類を用意し、その配合組成は重量%で、(1)が 8 : 2、(2)~(4)が 6 : 4 である。

次に、流動化ガスとしてアルゴンガスを圧力 4 kg f / cm^2 でガス供給通路 2 より炉体 1 内に導入した。処理剤粉末は流動化し、流動層 9 が形成される。

次いで、炉本体 1 の頂部の蓋 4 を取り外し、流動層 9 中に上記準備した被処理材 6 をつり下げた。

次に、加熱器 7 により炉本体 1 の外部により 900°C 、 1000°C 、 1200°C にそれぞれ加熱した。その温度で 0.5 ~ 8 時間加熱処理を行ったのち、冷却し、本発明にかかる第 5 実施例の Ti - Al 系合金を得た〔試料番号 37~48〕。

次に、得られた被処理材を取り出し、該表面を黙視したところ、処理材の付着もなく、平滑な材料表面であった。

比較例 5

処理剤粉末を同様の粒径の Al_2O_3 とした以外は、上記第 5 実施例と同様にして、上記被処理材の処理を行った。得られた被処理材を取り出し、表面を目視したところ、処理材の付着もなく、平滑な材料表面であった。

表 5 耐酸化性評価試験結果

試料番号	処理剤	加熱処理条件		酸化試験	
		温度 (°C)	時間 (h)	酸化增量 (mg/cm ²)	
第5実施例	37	20%Cr ₂ O ₃ + 80%Al ₂ O ₃	900	2	2.7
	38	20%Cr ₂ O ₃ + 80%Al ₂ O ₃	1000	2	2.0
	39	20%Cr ₂ O ₃ + 80%Al ₂ O ₃	1200	2	1.7
	40	40%Nb ₂ O ₅ + 60%Al ₂ O ₃	900	2	2.3
	41	40%Nb ₂ O ₅ + 60%Al ₂ O ₃	1000	2	1.8
	42	40%Nb ₂ O ₅ + 60%Al ₂ O ₃	1200	2	1.6
	42	40%Ta ₂ O ₅ + 60%Al ₂ O ₃	900	2	1.8
	44	40%Ta ₂ O ₅ + 60%Al ₂ O ₃	1000	2	1.9
	45	40%Ta ₂ O ₅ + 60%Al ₂ O ₃	1200	2	1.7
	46	40%WO ₅ + 60%Al ₂ O ₃	900	2	0.4
	47	40%WO ₅ + 60%Al ₂ O ₃	1000	2	0.2
	48	40%WO ₅ + 60%Al ₂ O ₃	1150	2	0.6
比較例5	C17	Al ₂ O ₃	900	2	9.6
	C18	Al ₂ O ₃	1000	2	7.9
	C19	Al ₂ O ₃	1200	2	6.8

酸化試験

以上により得られた本第5実施例および比較例5の板状の試験片の性能評価試験を、耐酸化評価試験により行った。この試験は抵抗加熱電気炉を用いて大気中で900℃×200h加熱して酸化試験を行った。試験片はアルミナるつぼに入れたままで加熱して、剥がれた被膜も残らず回収して酸化による重量増加を測定して、重量増加により耐酸化性を評価した。その結果を、表5に示す。

表5より明らかのように、本実施例のCr, Nb, Ta, Wからなる酸化物粉末を挿入した処理剤を用いて表面処理を行うと、著しく耐酸化性が向上していることが分かる。

これに対し、比較例のAl₂O₃粉末のみを挿入した処理剤を用いて表面処理を行うと、耐酸化性の改善効果が少ないことが分かる。

第6実施例

本実施例では、Al含有量の影響を調べるために、Ti-Al系合金のAl量を15原子%、47原子%、55原子%の3種類とし、Ar雰囲気下で高周波溶解した。インゴットの重量はそれぞれ1kgであった。このインゴットから試験片を10×15×2(mm)の寸法に削りだし、前記第5実施例と同様にして被処理材を得た〔試料番号49~60〕。

次に、図1に示す流動層式炉を用いて、前記第5実施例の方法と同様に表面処理および酸化試験を行った。その結果を、表6に示す。

比較例6

比較のため、上記被処理材（表面処理しないもの）を、前記第6実施例と同様にして酸化試験を行った。その結果を、表6に併せて示す。

表 6 耐酸化性評価試験結果

試料番号	被処理材	処理剤	加熱処理条件		酸化試験	
			温度 (°C)	時間 (h)	酸化増量 (mg/cm ²)	
第6実施例	49	Ti-15Al	20%Cr ₂ O ₃ + 80%Al ₂ O ₃	1000	2	3.2
	50	Ti-15Al	40%Nb ₂ O ₅ + 60%Al ₂ O ₃	1000	2	2.6
	51	Ti-15Al	40%Ta ₂ O ₅ + 60%Al ₂ O ₃	1000	2	2.3
	52	Ti-47Al	20%Cr ₂ O ₃ + 80%Al ₂ O ₃	1000	2	2.0
	53	Ti-47Al	40%Nb ₂ O ₅ + 60%Al ₂ O ₃	1000	2	2.4
	54	Ti-47Al	40%Ta ₂ O ₅ + 60%Al ₂ O ₃	1000	2	2.3
	55	Ti-55Al	20%Cr ₂ O ₃ + 80%Al ₂ O ₃	1000	2	2.0
	56	Ti-55Al	40%Nb ₂ O ₅ + 60%Al ₂ O ₃	1000	2	2.2
	57	Ti-55Al	40%Ta ₂ O ₅ + 60%Al ₂ O ₃	1000	2	2.1
	58	Ti-15Al	40%WO ₃ + 60%Al ₂ O ₃	1000	2	1.5
	59	Ti-47Al	40%WO ₃ + 60%Al ₂ O ₃	1000	2	0.2
	60	Ti-55Al	40%WO ₃ + 60%Al ₂ O ₃	1000	2	0.2
比較例6	C20	Ti-15Al	—	—	—	95.2
	C21	Ti-47Al	—	—	—	33.8
	C22	Ti-55Al	—	—	—	28.9

表 6 より、母材の Al 濃度が異なる場合でも、本発明の表面処理を行うと、著しく耐酸化性が向上することが分かる。

第 7 実施例

本実施例では、V, Cr, Nb, Mo, Ta, W を含有した Ti - 47 原子% Al の耐酸化性向上の検討を行った。上記第 5 実施例と同様にして、Ar 中で高周波溶解にて試験片を作製し、処理剤として上記第 5 実施例の(1)を用いて表面処理を行った〔試料番号 61 ~ 66〕。次に、上記第 5 実施例と同様に酸化試験を行った。得られた結果を、表 7 に示す。

比較例 7

比較のため、前記第 7 実施例と同様にして、V, Cr, Nb, Mo, Ta, W を含有した Ti - 47 原子% Al の比較用被処理材（表面処理しないもの）を容易し、前記第 7 実施例と同様にして酸化試験を行った。その結果を、表 7 に併せて示す。

〔性能評価試験結果〕

V, Cr を含有する合金は、V, Cr を含有しない合金の場合より、耐酸化性が悪くなる。しかし、表 7 に示すように、本発明にかかる本実施例の場合は、表面処理により、V, Cr を含有する合金においても有効であることが分かる。

さらに、Nb, Mo, Ta, W を含有する合金においても、本実施例の表面処理の効果が有効であることが分かる。

しかも、これら合金は、何れも常温延性、高温強度に優れた Ti - Al 系合金である。

表 7 耐酸化性評価試験結果

試料番号	被処理材	加熱処理条件		酸化試験	
		温度 (°C)	時間 (h)	酸化増量 (mg/cm ²)	
第 7 実施例	61	T i - 47.1 A l - 1.6 V	1000	2	0.4
	62	T i - 47.3 A l - 1.5 C r	1000	2	0.4
	63	T i - 47.3 A l - 2.3 N b	1000	2	0.2
	64	T i - 47.3 A l - 2.2 M o	1000	2	0.2
	65	T i - 47.3 A l - 2.1 T a	1000	2	0.2
	66	T i - 47.3 A l - 2.2 W	1000	2	0.1
比較例 7	C 23	T i - 47.2 A l - 1.6 V	—	—	45.7
	C 24	T i - 47.0 A l - 1.5 C r	—	—	43.2
	C 25	T i - 47.1 A l - 2.0 N b	—	—	2.4
	C 26	T i - 47.4 A l - 2.1 M o	—	—	3.7
	C 27	T i - 47.1 A l - 1.6 T a	—	—	3.6
	C 28	T i - 48.1 A l - 2.0 W	—	—	3.9

第 8 実施例

本実施例では、V, Cr, Nb, Mo, Ta, Wを含有した前記第 7 実施例の合金にさらに B を含有した Ti - 47 原子% Al の耐酸化性向上の検討を行った。すなわち、上記第 7 実施例と同様にし、Ar 中で高周波溶解にて試験片を作製し、処理剤として上記第 5 実施例の(1)を用いて表面処理を行った〔試料番号 67~72〕。次に、上記第 7 実施例と同様に酸化試験を行った。得られた結果を、表 8 に示す。

比較例 8

比較のため、前記第 8 実施例と同様にして、V, Cr, Nb, Mo, Ta, Wを含有したTi-47原子%Al-Bの比較用被処理材（表面処理しないもの）を容易し、前記第 7 実施例と同様にして酸化試験を行った。その結果を、表 8 に併せて示す。

表 8 耐酸化性評価試験結果

試料番号	被処理材	加熱処理条件		酸化試験	
		温度 (°C)	時間 (h)	酸化増量 (mg/cm ²)	
第 8 実施例	67	Ti-47.1Al-1.6V-2.3B	1000	2	0.4
	68	Ti-47.3Al-1.5Cr-2.2B	1000	2	0.3
	69	Ti-47.3Al-2.3Nb-1.9B	1000	2	0.2
	70	Ti-47.3Al-2.2Mo-1.7B	1000	2	0.2
	71	Ti-47.3Al-2.1Ta-1.9B	1000	2	0.2
	72	Ti-47.3Al-2.2W-2.2B	1000	2	0.1
比較例 8	C29	Ti-47.2Al-1.6V-2.2B	—	—	42.7
	C30	Ti-47.0Al-1.5Cr-2.1B	—	—	40.4
	C31	Ti-47.1Al-2.0Nb-2.1B	—	—	2.2
	C32	Ti-47.4Al-2.2Mo-1.9B	—	—	3.6
	C33	Ti-47.1Al-1.6Ta-1.9B	—	—	3.2
	C34	Ti-48.1Al-2.2W-2.1B	—	—	3.5

Bを含有する合金は、Bを含有しない合金の場合より、耐酸化性が悪くなる。しかし、表 8 に示すように、本実施例の場合は、何れ

も、表面処理により、耐酸化性に優れたTi-A1合金が得られていることが分かる。

しかも、Bを添加すると、結晶粒を微細化し、安定した常温延性を確保することができる。

産業上の利用可能性

本発明のTi-A1系合金は、耐酸化性が著しく改善され、Ni基耐熱合金インコネル713Cの耐酸化性を凌ぐものを提供でき、900℃以上の高温においても耐熱性を有するTi-A1系合金を提供することができる。これより、自動車用ターボチャージャー用材料のほか、発電用ガスタービン材料、ジェットエンジン用材料などに適用することができる。

請求の範囲

(1) Alが15原子%～55原子%のTi-Al系合金からなるTi-Al系合金材料を、アルミナより標準生成自由エネルギーの負の値が小さい酸化物とともに加熱処理してなることを特徴とする耐酸化性に優れたTi-Al系合金の製造方法。

(2) アルミナより標準生成自由エネルギーの負の値が小さい酸化物が、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、クロム(Cr)、タングステン(W)の少なくとも1種以上の酸化物であることを特徴とする請求の範囲(1)に記載の耐酸化性に優れたTi-Al系合金の製造方法。

(3) アルミナより標準生成自由エネルギーの負の値が小さい酸化物が、タングステン(W)を含む酸化物であることを特徴とする請求の範囲(2)に記載の耐酸化性に優れたTi-Al系合金の製造方法。

(4) 前記加熱処理を、400℃～1450℃の温度範囲で行うことを特徴とする請求の範囲(1)ないし(3)の何れか一つに記載の耐酸化性に優れたTi-Al系合金の製造方法。

(5) 前記加熱処理は、不活性ガス中で行うことを特徴とする請求の範囲(4)に記載の耐酸化性に優れたTi-Al系合金の製造方法。

(6) 前記Ti-Al系合金材料が、第Va族元素または第VIa族元素の一種以上を合計量で0.1原子%～10原子%含有してなることを特徴とする請求の範囲(1)ないし(3)の何れか一つに記載の耐酸化性に優れたTi-Al系合金の製造方法。

(7) 前記Ti-Al系合金材料が、さらに硼素を1原子%～10原子%含有してなることを特徴とする請求の範囲(1)ないし

(3) の何れか一つに記載の耐酸化性に優れたTi-A1系合金の製造方法。

(8) 流動層式炉中に、アルミナより標準生成自由エネルギーの負の値が小さい酸化物とアルミナ等の耐火物粉末とよりなる処理剤を導入し、さらに流動化ガスを導入して前記処理剤を流動させ、前記流動層式炉中に15～55原子%のAlを含有するTi-A1系合金材料を配置し、加熱処理してなることを特徴とする耐酸化性に優れたTi-A1系合金の製造方法。

(9) アルミナより標準生成自由エネルギーの負の値が小さい酸化物が、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、クロム(Cr)、タングステン(W)の少なくとも1種以上の酸化物であることを特徴とする請求の範囲(8)に記載の耐酸化性に優れたTi-A1系合金の製造方法。

(10) アルミナより標準生成自由エネルギーの負の値が小さい酸化物が、タングステン(W)を含有する酸化物粉末であることを特徴とする請求の範囲(9)に記載の耐酸化性に優れたTi-A1系合金の製造方法。

(11) 前記加熱処理を、400℃～1450℃の温度範囲内で行うことを特徴とする請求の範囲(8)ないし(10)の何れか一つに記載の耐酸化性に優れたTi-A1系合金の製造方法。

(12) 前記流動化ガスが不活性ガスからなることを特徴とする請求の範囲(11)に記載の耐酸化性に優れたTi-A1系合金の製造方法。

(13) 前記流動層式炉中に配置するTi-A1系合金材料が、第Va族元素または第VIa族元素の一種以上を合計量で0.1原子%～10原子%含有してなることを特徴とする請求の範囲(8)ないし(10)の何れか一つに記載の耐酸化性に優れたTi-A1系合

金の製造方法。

(14) 前記流動層式炉中に配置するTi-A1系合金材料が、さらに硼素を1原子%~10原子%含有してなることを特徴とする請求の範囲(8)ないし(10)の何れか一つに記載の耐酸化性に優れたTi-A1系合金の製造方法。

(15) Ti-A1系合金からなる基材と、該基材の表面部に形成したクロム(Cr)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、タングステン(W)の少なくとも1種以上を含有してなるとともに、高温酸化雰囲気中で上記含有元素の酸化物または Al_2O_3 被膜を緻密に形成させる表面状態を有してなる表面部とからなることを特徴とする耐酸化性に優れたTi-A1系合金。

(16) 表面部が、タングステン(W)を含む化合物の被膜であることを特徴とする請求の範囲(15)に記載の耐酸化性に優れたTi-A1系合金。

(17) 表面部が、クロム(Cr)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、タングステン(W)の少なくとも1種以上からなる酸化物被膜であることを特徴とする請求の範囲(15)に記載の耐酸化性に優れたTi-A1系合金。

(18) Ti-A1系合金が、15~55原子%のAlを含有してなることを特徴とする請求の範囲(15)ないし(17)の何れか一つに記載の耐酸化性に優れたTi-A1系合金。

(19) Ti-A1系合金が、第Va族元素または第VIa族元素の一種以上を合計量で0.1原子%~10原子%含有してなることを特徴とする請求の範囲(15)ないし(17)の何れか一つに記載の耐酸化性に優れたTi-A1系合金。

(20) Ti-A1系合金が、さらに硼素を1原子%~10原子%含有してなることを特徴とする請求の範囲(15)ないし(17)の何

れか一つに記載の耐酸化性に優れたTi-A1系合金。

(21) 前記基材と表面部の間に、Al-Oを主体とした酸化物層を有してなることを特徴とする請求の範囲(15)ないし(17)の何れか一つに記載の耐酸化性に優れたTi-A1系合金。

(22) Ti-A1系合金が、15～55原子%のAlを含有してなることを特徴とする請求の範囲(21)に記載の耐酸化性に優れたTi-A1系合金。

(23) Ti-A1系合金が、第Va族元素または第VIa族元素の一種以上を合計量で0.1原子%～10原子%含有してなることを特徴とする請求の範囲(21)に記載の耐酸化性に優れたTi-A1系合金。

(24) Ti-A1系合金が、さらに硼素を1原子%～10原子%含有してなることを特徴とする請求の範囲(21)に記載の耐酸化性に優れたTi-A1系合金。

(25) Alが15原子%～55原子%のTi-A1系合金からなる基材と、該基材の表面に形成したAl-W-Oを主体とした複合酸化物とからなることを特徴とする耐酸化性に優れたTi-A1系合金。

(26) Alが15原子%～55原子%のTi-A1系合金からなる基材と、該基材の表面に形成したAl-W-Oからなる複合酸化物を主体とした表面層部とからなることを特徴とする耐酸化性に優れたTi-A1系合金。

(27) 前記基材と前記表面層部の間に、Al-Oを主体とした酸化物層を有してなることを特徴とする請求の範囲(26)に記載の耐酸化性に優れたTi-A1系合金。

(28) 複合酸化物が、0.5原子%～50原子%のタングステン(W)を含有してなることを特徴とする請求の範囲(25)ないし

(27) の何れか一つに記載の耐酸化性に優れたTi-A1系合金。

(29) 前記Ti-A1系合金からなる基材が、第Va族元素または第VIa族元素の一種以上を合計量で0.1原子%~10原子%含有してなることを特徴とする請求の範囲(25)ないし(27)の何れか一つに記載の耐酸化性に優れたTi-A1系合金。

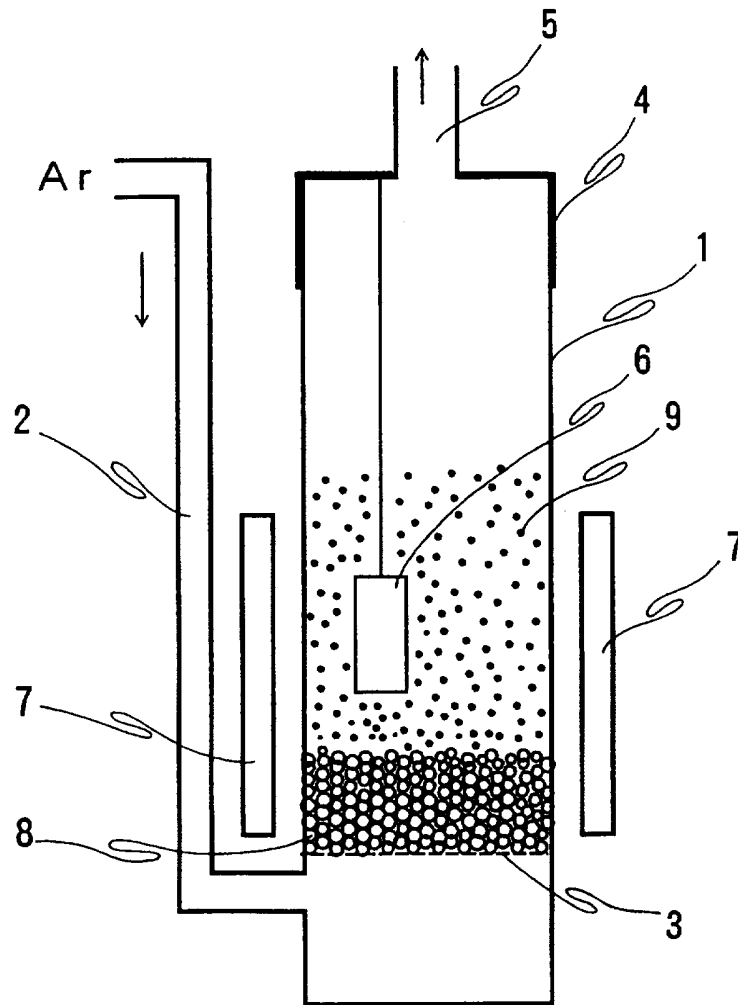
(30) 前記Ti-A1系合金からなる基材が、さらに硼素を1原子%~10原子%含有してなることを特徴とする請求の範囲(25)ないし(27)の何れか一つに記載の耐酸化性に優れたTi-A1系合金。

(31) Alが15原子%~55原子%のTi-A1系合金からなる基材と、該基材の表面に形成したAl-Oを主体とした酸化物層とからなる耐酸化性に優れたTi-A1系合金であって、

Alが15原子%~55原子%のTi-A1系合金基材と該基材の表面に形成したニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、クロム(Cr)、タングステン(W)の少なくとも1種以上からなる酸化物を主体とする表面層部とからなるTi-A1系合金材料を酸化性雰囲気下で酸化し、前記表面層部をAl-Oを主体とした酸化物層に改質させてなることを特徴とする耐酸化性に優れたTi-A1系合金。

(32) 酸化物層の表面に、Wを主体とする酸化物を有してなることを特徴とする請求の範囲(31)に記載の耐酸化性に優れたTi-A1系合金。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01035

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl⁶ C23C8/72 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<p>B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl⁶ C23C8/72</p>		
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1996 Jitsuyo Shinan Toroku Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1997 Koho 1996 - 1997 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1997</p>		
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>		
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p>		
<p>Category*</p>	<p>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</p>	<p>Relevant to claim No.</p>
<p>Refer to C column (the continuation)</p>		
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>		
<p>* Special categories of cited documents:</p>		
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p>	<p>"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</p>	
<p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p>	<p>"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</p>	
<p>"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)</p>	<p>"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</p>	
<p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p>	<p>"&" document member of the same patent family</p>	
<p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		
<p>Date of the actual completion of the international search May 22, 1997 (22. 05. 97)</p>	<p>Date of mailing of the international search report June 3, 1997 (03. 06. 97)</p>	
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>	<p>Authorized officer</p>	
<p>Facsimile No.</p>	<p>Telephone No.</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01035

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 3-75385, A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), March 29, 1991 (29. 03. 91), Pages 1, 2 (Family: none)	7, 14, 20, 24, 30
Y	JP, 1-306548, A (Seikosha Co., Ltd.), December 11, 1989 (11. 12. 89), Page 3, upper left column (particularly line 3) (Family: none)	15, 18
X	JP, 55-10662, B (Suwa Seikosha K.K.), March 18, 1980 (18. 03. 80), Claim 1 (Family: none)	15-19, 21-23, 25-29, 31-32
X	JP, 5-78817, A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), March 30, 1993 (30. 03. 93), Pages 3, 4 (Family: none)	1-6, 8-13, 15-19, 21-23, 25-29, 31, 32

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) <p style="text-align: center;">Int Cl⁶ C23C8/72</p>										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) <p style="text-align: center;">Int Cl⁶ C23C8/72</p>										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table style="width:100%; margin-left: 20px;"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1926-1996</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-1997</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-1997</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-1997</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1926-1996	日本国公開実用新案公報	1971-1997	日本国登録実用新案公報	1994-1997	日本国実用新案登録公報	1996-1997
日本国実用新案公報	1926-1996									
日本国公開実用新案公報	1971-1997									
日本国登録実用新案公報	1994-1997									
日本国実用新案登録公報	1996-1997									
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号								
C (続き) 欄参照										
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table style="width:100%;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 <p style="text-align: center;">22.05.97</p>	国際調査報告の発送日 <p style="text-align: center;">03.06.97</p>									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 山本 一正 印	<table border="1" style="width:100%; text-align: center;"> <tr> <td style="width:50%;">4K</td> <td style="width:50%;">7454</td> </tr> </table>	4K	7454						
4K	7454									
電話番号 03-3581-1101 内線 3434										

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 3-75385, A (住友金属工業株式会社), 29. 3月. 1991 (29. 03. 91) 第1、2頁 (ファミリーなし)	7、14、20、 24、30
Y	JP, 1-306548, A (株式会社精工舎), 11. 12月. 1989 (11. 12. 89) 第3頁左上欄 (特に3行) (ファミリーなし)	15、18
X	JP, 55-10662, B (株式会社諏訪精工舎), 18. 3月. 1980 (18. 03. 80) 請求項1 (ファミリーなし)	15-19 21-23 25-29 31-32
X	JP, 5-78817, A (住友金属工業株式会社), 30. 3月. 1993 (30. 03. 93) 第3、4頁 (ファミリーなし)	1-6、 8-13 15-19、 21-23 25-29 31、32