(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5155668号
(P5155668)

(45)発行日　平成25年3月6日(2013.3.6)　(24)登録日　平成24年12月14日(2012.12.14)

(51)Int.Cl.　　F I
B22D 21/06 (2006.01)　　B22D 21/06
B22D 27/09 (2006.01)　　B22D 27/09　A

請求項の数 6　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願2007-556567 (P2007-556567)
(86)(22)出願日　平成18年2月27日 (2006.2.27)
(65)公表番号　特表2008-531288 (P2008-531288A)
(43)公表日　平成20年8月14日 (2008.8.14)
(86)国際出願番号　PCT/EP2006/001790
(87)国際公開番号　WO2006/089790
(87)国際公開日　平成18年8月31日 (2006.8.31)
審査請求日　平成21年2月26日 (2009.2.26)
(31)優先権主張番号　05004173.0
(32)優先日　平成17年2月25日 (2005.2.25)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

(73)特許権者　591151602
ヴァルデマール・リンク・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト
Ｗａｌｄｅｍａｒ　Ｌｉｎｋ　ＧｍｂＨ　＆　Ｃｏ．　ＫＧ
ドイツ連邦共和国２２３３９ハンブルク、バルクハウゼンヴェーク１０番
(74)代理人　100100158
弁理士　鮫島　睦
(74)代理人　100068526
弁理士　田村　恭生

最終頁に続く

(54)【発明の名称】チタン合金の鋳造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
モリブデン含有量が１５％のチタンモリブデンを含むベータチタン合金から目的物を鋳造する方法であって、
１７７０℃以上の温度で上記合金を溶解する工程と、
製造される目的物に対応する鋳造鋳型に溶融合金を流し込みインベストメント鋳造を行う工程と、
チタンモリブデン合金のベータトランザス温度以下であって、上記ベータトランザス温度から１００℃低い温度以上の温度で熱間等方加圧成形を行う工程と、
７００℃～９００℃の温度で溶体化焼鈍を行う工程と、
その後冷却を行う工程と、を備えることを特徴とする鋳造方法。
【請求項２】
上記ベータチタン合金を溶解するため、コールドウォールクルーシブル真空誘導装置を使用することを特徴とする請求項１記載の鋳造方法。
【請求項３】
上記溶体化焼鈍工程が、８００℃～８６０℃の温度で行われることを特徴とする請求項１記載の鋳造方法。
【請求項４】
上記溶体化焼鈍工程に続く冷却工程が、水を用いて行われることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の鋳造方法。

【請求項５】
上記目的物を最終的に硬化させる硬化工程を備えることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の鋳造方法。
【請求項６】
上記硬化工程が、６００℃～７００℃の温度で行われることを特徴とする請求項５記載の鋳造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ベータチタン合金、より詳細にはチタンモリブデン合金から目的物を鋳造するプロセスに関する。
【背景技術】
【０００２】
チタン合金は、数多くの有利な特性を有するため、よりポピュラーとなっている。チタン合金は、高温でも良好な化学的安定性を有し機械的特性に優れるとともに、重量が小さいため、目的物に対して高い要求が課される全ての技術分野において使用されている。また、チタン合金は、生体適合性に優れるため、好ましくは医療分野において、特にインプラント及びプロテーゼに使用されている。
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００３】
チタン合金を成形するための様々な方法が知られている。これらの方法には、切断プロセスに加えて、主として鋳造及び鍛造プロセスが含まれている。チタン合金は鋳造することが困難であることが分かってきて鍛造プロセスが一般的に使用されるようになったことから、チタン合金といえば原則として鍛造合金である。この方法は、一般的に複雑な形状について執られるが、しかしながら適切な合金の選択という観点から制限される。一方、ベータチタン合金を鋳造する際、望ましくない結果しか得られないということが分かってきた（ＵＳ－Ａ２００４／０１３６８５９）。
【０００４】
本発明は、複雑な形状でさえ良好な材料特性を備えるように製造することが可能である、ベータチタン合金のための改良された鋳造プロセスを提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００５】
本発明の解決手段は、メインクレームの特徴を備えるプロセスにある。有利な改良が、サブクレームの主題を形成している。
【０００６】
本発明によれば、７．５～２５％のモリブデンを含有するチタンモリブデンを含むベータチタン合金から目的物を鋳造するプロセスにおいて、当該合金を１７７０℃を超える温度で溶解する工程と、この溶融合金を、製造される目的物に対応する鋳造鋳型に流し込みインベストメント鋳造を行う工程と、熱間等方加圧成形を行う工程と、溶体化焼鈍を行う工程と、その後冷却を行う工程とを含むことが規定されている。
【０００７】
本明細書において、目的物とは、最終使用のために成形された生成物を意味することは理解されよう。この目的物は、例えば飛行機産業においては、ジェットエンジン、ローターベアリング、ウィングボックス、若しくは他の支持構造部材として使用されるパーツであり、また医療分野においては、股関節プロテーゼ等の人工器官、又はプレート若しくはピン等のインプラント若しくはデンタルインプラントである。本願の明細書における用語の対象には、成形プロセスによりさらに加工されることが意図された鋼片、すなわち永久鋳型鋳造を行いさらに鍛造で加工することにより製造されるインゴットは含まれない。
【０００８】

本発明に係るプロセスによれば、インベストメント鋳造法を使用して、ベータチタン合金からなる目的物を経済的に作製することができる。そのため、本発明によれば、インベストメント鋳造法を使用して目的物を製造することの利点と、ベータチタン合金の有利な特性、特にそれらの優れた機械的特性とを統合することができる。本発明によれば、従来鍛造プロセスを使用しても経済的に製造することが不可能な複雑な形状の目的物でさえ、ベータチタン合金から製造することができる。そのため、本発明によれば、複雑な形状の目的物の適用領域を、好ましい機械的特性及び生体適合性を備えることが知られるベータチタン合金にまで拡げることができる。

【０００９】

当該合金におけるモリブデン含有量若しくはモリブデン等価物の含有量は、７．５～２５％の範囲にある。特にモリブデン含有量が少なくとも１０％である場合、室温の範囲にある限りベータ相が充分安定化される。当該含有量は１２～１６％の範囲にあることが好ましい。これにより、インベストメント鋳造に続く急冷によってメタ安定なベータ相が達成される。一般的に、別の合金形成成分、特に、バナジウム若しくはアルミニウムを加える必要はない。これらを用いないことにより、上述のように、これらの合金形成成分からの毒性を回避できるという利点を得ることができる。これに対応して、同様のことがビスマスについても当てはまる。このビスマスは、チタンと異なり生体適合性を有さない。

【００１０】

本発明によれば、これまでインベストメント鋳造に使用することが殆ど不可能であったベータチタン合金を使用して、例えばＴｉＡｌ６Ｖ４等のアルファ／ベータチタン合金（アルファ／ベータチタン合金は、これまでインベストメント鋳造に使用されてきた）より更に複雑な形状のものを製造することができることが分かってきた。本発明に係るプロセスによれば、モールド充填特性を改善することができる。このことは、本発明によれば、インベストメント鋳造の間、より高品質に、特にシャープにエッジを形成することができることを意味している。モールド充填特性が改善される結果、インベストメント鋳造でボイドが形成されるという影響を受けにくくなる。

【００１１】

コールドウォールクルーシブル真空誘導装置(cold-wall crucible vacuum induction installation)を使用し、ベータチタン合金を溶解させることが好ましい。このタイプの装置によれば、インベストメント鋳造のためにチタンモリブデン合金を信頼性高く溶解するのに必要である高温を達成することが可能である。例えば、ＴｉＭｏ１５の融点は１７７０℃である。信頼性のあるインベストメント鋳造を達成するためには、これに加えて、好ましくは約６０℃を追加すべきである。そのため、ＴｉＭｏ１５の場合では、特に１８３０℃の温度を達成すべきである。

【００１２】

熱間等方加圧成形工程は、チタンモリブデン合金のベータトランザス温度以下であって、さらに当該ベータトランザス温度から１００℃低い温度以上の温度で行うことが好ましい。

【００１３】

当該熱間等方加圧成形工程によれば、残余の溶解物を消耗しながら樹枝状組織にモリブデンを濃縮させるという望ましくない効果を、樹枝状沈殿を溶解することにより低減することができる。ベータトランザス温度以下の温度であって、特にこのベータトランザス温度から１００℃低い温度以上の温度であることが好ましい。モリブデン含有量１５％のチタンモリブデン合金では、およそ１１００～１２００バールのアルゴン圧について、７１０℃～７６０℃の範囲の温度、好ましくは約７４０℃の温度が適切であることが示された。

【００１４】

少なくとも７００℃～８８０℃、好ましくは８００℃～８６０℃の範囲の温度が、溶体化焼鈍にとって適切であることが示された。シーリングガス雰囲気を形成するためには、

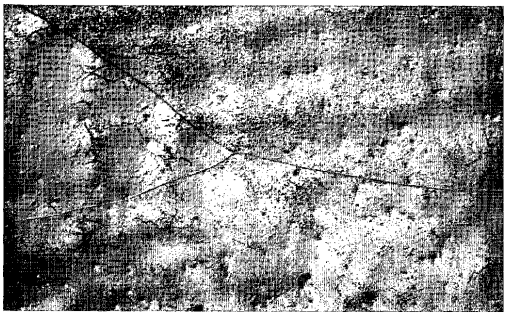
アルゴンを使用することが好ましい。これにより、合金の耐性を改善することができる。
【００１５】
また、上記溶体化焼鈍を行った後、水により目的物を冷却することが好ましい。冷たい水を使用することが好ましい。本明細書において、「冷たい」という用語は、加熱されていない水道水の温度を意味すると理解すべきである。この冷却は、最終的に得られる目的物の機械的特性にかなり影響を及ぼす。別の態様では、この冷却は、例えばアルゴン冷却により、シールドガス雰囲気下で行ってもよい。しかしながら、これにより達成される結果は、冷たい水を使用して達成される結果程良くはない。
【００１６】
当該目的物は、最終的に硬化されることが好ましい。これにより、もし要請があるのであれば、柔軟度を増加させることができる。このためには、硬化を、約６００℃～約７００℃の温度範囲で行うことが好ましい。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１７】
図面を参照して、以下、本発明をより詳細に説明する。当該図面は、有利な具体的な実施の形態を例示するものである。
【００１８】
以下に続く文章は、本発明に係る方法の実行の仕方を説明している。
【００１９】
出発物質は、モリブデン含有量が１５％のベータチタン合金（ＴｉＭｏ１５）である。この合金は、小さな鋼片（インゴット）の形態で商業的に入手可能である。
【００２０】
最初の工程は、鋳造される目的物をインベストメント鋳造することに関係する。ＴｉＭｏ１５を溶解し鋳造するために鋳造装置を準備する。この鋳造装置は、コールドウォールクルーシブル真空誘導溶融鋳造装置（cold-wall crucible vacuum induction melting and casting installation）であることが好ましい。このタイプの装置は、ＴｉＭｏ１５を信頼性高く溶解してインベストメント鋳造するに必要な高温を達成することができる。ＴｉＭｏ１５の融点は１７７０℃であり、信頼性のあるインベストメント鋳造のためには約６０℃追加する必要がある。したがって、全体として、１８３０℃の温度に達する必要がある。その後、失われるモールドである例えばワックスコアやセラミックモールドを用いて、既知のプロセスを使用して、溶融物のインベストメント鋳造を実行する。このタイプのインベストメント鋳造技術は、ＴｉＡｌ６Ｖ４のインベストメント鋳造で知られている。
【００２１】
図２の図面（１０００倍に拡大）から分かるように樹枝状結晶が形成され、かなりの沈殿が樹枝状組織においてはっきりと分かる。これは、チタンモリブデン合金のネガティブな偏析として知られているものに由来する。この作用は、図５に例示するように、チタンモリブデン合金の液相線温度および固相線温度の特定のプロファイルに基づいている。例示した、液相（T_L）と固相（T_S）の溶融温度のプロファイルから分かるように、溶融物において凝固するのは、モリブデン含有物が高い初期の領域であり、この領域のプロセスでは、図面に示されるような樹枝状結晶が形成される。これにより、残余の溶解物が減少、即ちモリブデン含有量が降下する。鋳造マイクロ構造における樹枝状領域では、モリブデン含有量が１５％未満であり、そしてモリブデン含有量は約１０％まで降下しうる。モリブデンの減少の結果として、樹枝状領域が充分な量のベータ安定剤を欠くことになる。この結果、アルファ／ベータ遷移温度の増加が局所的に達成され、それにより、図２に示されるような沈殿が形成される。
【００２２】
鋳造する間に硬くて脆い層（アルファーケースとして知られる）として形成される表面領域を酸洗いにより取り除くことが好ましい。この層の膜厚は通常約０．０３ｍｍである。

【００２３】
樹枝状組織における沈殿物によるネガティブな偏析が発生するという望ましくない影響を低減するため、本発明によれば、鋳物は、インベストメント鋳造に続いて鋳造鋳型が取り除かれた後、熱処理に供される。これには、具体的には、ベータトランザス温度より僅かに低い温度での熱間等方加圧成形（ＨＩＰ）が含まれる。この温度は、７１０℃～７６０℃の範囲、好ましくは約７４０℃であってもよい。これにより、樹枝状組織領域における望ましくない沈殿物が再び溶解する。熱間等方加圧成形の前若しくは後で、初期時効硬化を行う必要が全くない。しかしながら、熱間等方加圧成形に続く冷却の間、好ましくは初期の樹枝状領域において微細な第２層が再び沈殿する（図３（１０００倍に拡大）参照）。これにより、当該材料は望ましくない脆化へと導かれる。
【００２４】
熱間等方加圧成形後の当該目的物は低い延性を有するのみである。
【００２５】
破滅的な沈殿を排除するため、鋳物をシールドガス（例えばアルゴン）雰囲気下、チャンバー炉内で焼鈍を行う。このためには、数時間、一般的には２時間、約７００℃～８６０℃の温度範囲が選択される。本明細書において、温度と時間との間には相関関係が存在する。つまり、より高い温度では、より短い時間で充分であり、そしてその逆についても言える。溶体化焼鈍に続いて、鋳物は冷たい水を使用して冷却される。図４（１０００倍に拡大）は、溶体化焼鈍後のマイクロ構造を示している。主要なベータ粒子が見られ、そしてこの粒子内には非常に微細な樹枝状結晶が見られる（図面の左上の曇り状沈殿と比較）。本発明に係るプロセスを用いてインベストメント鋳造された目的物は、結晶構造において０．３ｍｍ以上の平均サイズを有するベータ粒子を含む。このサイズは、本発明により達成される結晶構造にとって一般的である。
【００２６】
溶体化焼鈍後に達成される機械的特性が図１の表に示されている。
【００２７】
柔軟度は、溶体化焼鈍の間、温度が増加するとともに、６０，０００Ｎ／ｍｍ^{2}まで降下することが分かる。延性の値は、強度及び硬度が減少するに従って改善される。例えば、８００℃で２時間溶体化焼鈍した後、６０，０００Ｎ／ｍｍ^{2}の柔軟度、約４０％の圧延率、約７３０Ｎ／ｍｍ^{2}の破壊応力が達成される。
【図面の簡単な説明】
【００２８】
【図１】図１は、本発明に係るインベストメント鋳造されたチタンの機械的特性を示した表である。
【図２】図２は、鋳造直後の鋳造状態でのマイクロ構造イメージを示している。
【図３】図３は、熱間等方加圧成形後のマイクロ構造イメージを示している。
【図４】図４は、溶体化焼鈍及びそれに続く冷却後のマイクロ構造を示している。
【図５】図５は、チタンモリブデン合金の液相線温度及び固相線温度を例示している。

【図１】

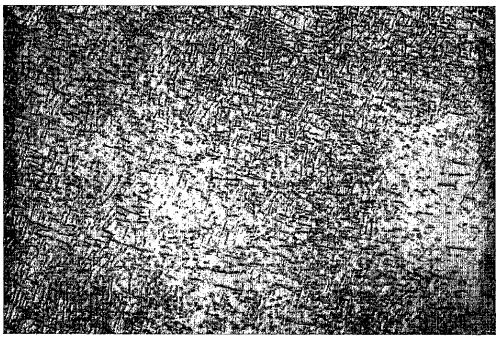
溶体化焼鈍温度 [°C]	引張強度 Rm [N/mm²]	0.2%耐力 Rp [N/mm²]	破断点A5における伸び [%]	破壊後の面積の圧下 Z [%]	柔軟度 E [kN/mm²]	硬度 HB30
700	920	916	2.1	10	68	285
740	841	665	7.5	19.3	66	278
760	790	545	18.5	23.4	65.4	268
780	735.3	520	27.4	40	63.7	260
800	725	505	37.6	52	59.4	255

【図２】



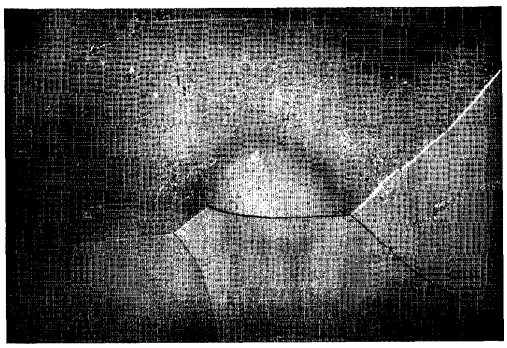
Figur 2

【図３】



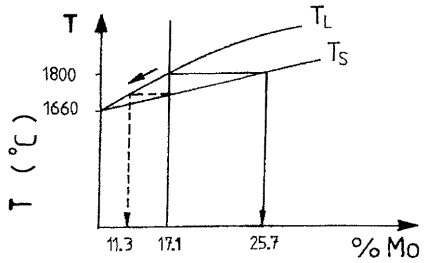
Figur 3

【図４】



Figur 4

【図５】



フロントページの続き

(72)発明者　ゼヴキ・バリクタイ
ドイツ連邦共和国デー－１４０５０ベルリン、シュパンダウアー・ダム１１９番

審査官　瀧澤　佳世

(56)参考文献　米国特許出願公開第２００４／０１３６８５９（ＵＳ，Ａ１）
米国特許第０５２２６９８２（ＵＳ，Ａ）
特開平１０－１３０７５７（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－０４１５６５（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０２２５６２（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１４２８９５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５２－０１７３０７（ＪＰ，Ａ）
特表２００５－５３０９２９（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１０７７３４（ＪＰ，Ａ）
特表２００８－５３１８４３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－０８９８５５（ＪＰ，Ａ）
特開昭４８－０５２６１４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B22D　21/06
B22D　18/06
B22D　23/00
B22D　27/09
C22C　14/00