

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年1月31日(31.01.2013)

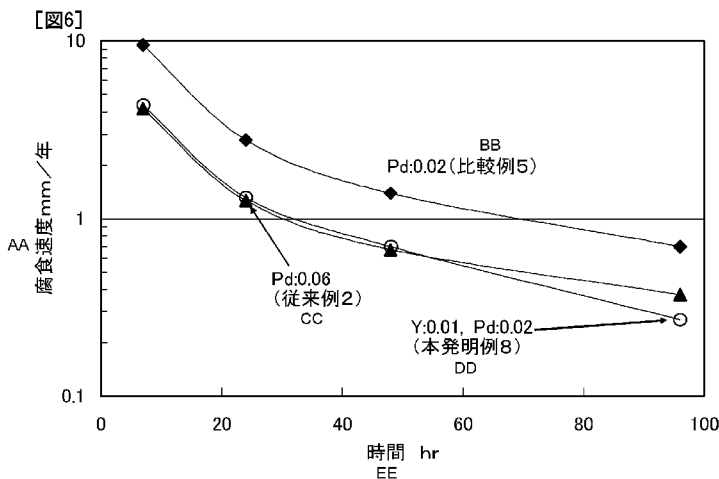


(10) 国際公開番号
WO 2013/014894 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 14/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/004621
- (22) 国際出願日: 2012年7月20日(20.07.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-162814 2011年7月26日(26.07.2011) JP
特願 2011-258961 2011年11月28日(28.11.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 新日鐵住金株式会社(NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 上仲 秀哉(KAMINAKA, Hideya) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 米満 善久(YONEMITSU, Yoshihisa) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 松本 啓(MATSUMOTO, Satoshi) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 武内 孝一(TAKEUCHI, Kouichi) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号住友金属工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 森 道雄, 外(MORI, Michio et al.); 〒6600892 兵庫県尼崎市東難波町五丁目17番23号森道雄特許事務所 Hyogo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) Title: TITANIUM ALLOY
(54) 発明の名称: チタン合金



AA... CORROSION SPEED mm/YEAR
 BB... COMPARATIVE EXAMPLE 5
 CC... CONVENTIONAL EXAMPLE 2
 DD... PRESENT INVENTION EXAMPLE 8
 EE... TIME hr

(57) Abstract: Provided is a titanium alloy formed from, by mass%, 0.01 to 0.15% of a platinum group element, 0.001 to 0.10% of a rare earth element, and Ti and impurities as the balance. Preferably the alloy comprises, by mass %, 0.05 to 1.00% of Co in place of a portion of the Ti, and preferably the platinum group element content is 0.01 to 0.05%. Moreover, preferably the platinum group element is Pd and the rare earth element is Y. As a result, provided is a titanium alloy having good workability and corrosion resistance that is the same as or better than a conventional alloy, wherein the titanium alloy has a lower platinum group content than a conventional alloy and is capable of withstanding corrosion, over time or starting from damage in the form of a surface defect, and the like.

(57) 要約: 質量%で、白金族元素: 0.01~0.15%および希土類元素: 0.001~0.10%を含有し、残部がTiおよび不純物からなるチタン合金。前記Tiの一部に代えて、質量%で、Co: 0.05~1.00%を含有することが好ましく、白金族元素: 0.01~0.05%を含有することが好ましい。また、前記白金族元

素はPd、前記希土類元素はYであることが好ましい。これにより、従来と同等以上の耐食性および良好な加工性を有するチタン合金であって、白金族元素の含有率が従来よりも低くて経済的、または表面疵等の損傷が発生した場合に、この損傷を起点として腐食が進行しにくいチタン合金を提供することができる。



WO 2013/014894 A1

NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 國際調查報告 (條約第 21 條(3))
NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：チタン合金

技術分野

[0001] 本発明は、チタン合金に関し、特に、耐食性（耐隙間腐食性および耐酸性等）、加工性および経済性に優れたチタン合金、ならびに耐食性および加工性に優れ、かつ疵等の損傷を起点とした腐食が進行しにくいチタン合金に関する。

背景技術

[0002] チタンは、軽くて強いという特性が活かされて、航空機分野等で積極的に活用されている。また、優れた耐食性を有することから、化学工業設備用材料、火力・原子力発電設備材料、さらには海水淡水化設備材料等の用途に広範囲に使用されるようになってきている。

[0003] しかし、チタンは優れた耐食性を有するとはいっても、高い耐食性を発現できる環境は、酸化性酸（硝酸）環境や、海水等の中性塩化物環境に限定されており、高温塩化物環境下での耐隙間腐食性や塩酸等の非酸化性酸液中における耐食性（以下「耐食性」とも総称する。）が十分ではなかった。

[0004] 前記問題を解決するために、チタンに白金族元素を含有させたチタン合金が提案され、ASTM Gr. 7、Gr. 17等、数多く規格化され様々な用途に使用されている。

[0005] 具体的には、ソーダ工業分野においては電解に使用される陽極電極において、塩素を含む20～30%、100℃以上もの高温高濃度の塩水中で使用されるために、すきま腐食が問題となる部位に使用されている。

[0006] NiやPb精錬工業の分野においても、スラリーを含む100℃を超える高温高濃度硫酸溶液にさらされる反応容器や配管の材料として使用されている。

[0007] また、熱交換機分野では、製塩分野の高温高濃度の塩水にさらされる伝熱管や、塩素、NO_x、SO_xを含む焼却炉排ガスの熱交換に用いられる伝熱

管等に使用されている。

[0008] 石油化学工業の分野では、100℃を超える高温で原油、硫化水素、塩化アンモニウム等にさらされる石油精製時の脱硫装置の反応容器等に使用されている。

[0009] 前述した用途向けに耐食性を改善した、Ti-0.15Pd合金（ASTM Gr. 7）が開発された。このチタン合金は、含有するPdが水素過電圧を低下させ、自然電位を不働態域に維持することができるという現象を活用したものである。すなわち、腐食によりこの合金から溶出したPdが合金の表面に再び析出し、堆積することによって、この合金の水素過電圧が低下し、自然電位が不働態域に維持され、優れた耐食性を示す。

[0010] しかしながら、優れた耐食性を有するASTM Gr. 7は、白金族元素であり非常に高価である（2220円/g 日本経済新聞2011年2月9日朝刊）Pdを含有するため、その使用分野は限定されていた。

[0011] この問題を解決するため、特許文献1に開示されるように、Pdの含有率を0.03~0.1質量%と、ASTM Gr. 7と比較して低減させながら、優れた耐隙間腐食性を有するチタン合金（ASTM Gr. 17）が提案され、実用化されている。

[0012] 特許文献2には、耐食性の低下を抑制しつつ安価に製造し得るチタン合金として、白金族元素の1種以上を合計0.01~0.12質量%含有し、Al、Cr、Zr、Nb、Si、SnおよびMnの1種以上を合計で5質量%以下含有するチタン合金が開示されている。通常の使用においては、Pdが0.01~0.12質量%の範囲内で十分な耐食性等の特性を有する。しかし、近年のさらなる特性向上の要求においては、特にPdが0.05質量%未満の含有率においては、耐食性等の特性が十分ではなくなっている。また、通常の使用においても、さらなるコストダウンの要求が強くなってきている。

[0013] 特許文献3および特許文献4には、本発明の対象分野とは異なる分野の発明として、白金族元素、希土類元素および遷移元素を複合添加したチタン合

金が開示されている。これらの発明は、それぞれ超高真空容器、または超高真空容器用のチタン合金である。

[0014] これらの発明において、白金族元素および希土類元素を添加する理由は、超高真空中で、素材内部に固溶するガス成分が真空側に拡散して放出される現象を抑える効果を得るためである。これらの文献では、白金族元素は水素を、希土類元素は酸素をチタン合金中にトラップする作用を有するとしている。

[0015] また、これらの発明においては、白金族元素と希土類元素に加えてC o、F e、C r、N i、M n、C uの遷移元素を必須元素としている。これらの文献では、遷移元素は白金族元素によって真空容器表面に吸着させた原子状水素を固定させる役割を有するとしている。しかしながら、これらのチタン合金が、耐食性を有するか否かに関しては全く開示も示唆もなく不明である。

[0016] 非特許文献1には、T i - P d合金の耐隙間腐食性を得る観点では、P dの含有率は0.05質量%以上が必要であること、および第3の元素としてC o、N iまたはVを添加することにより、耐隙間腐食性が向上することが記載されている。

[0017] このように、従来技術ではP dの含有率が0.05質量%未満の場合、さらなる特性向上の要求には十分にこたえられなくなっている。

[0018] また、P dの含有率が0.05質量%以上のT i - P d合金でも、使用環境によって表面に疵等の損傷が発生した場合に、この損傷を起点として腐食が進行しやすいという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0019] 特許文献1：特公平4-57735号公報

特許文献2：国際公開WO2007/077645号

特許文献3：特開平6-64600号公報

特許文献4：特開平6-65661号公報

非特許文献

- [0020] 非特許文献1：『2001. 9. 12 材料学会腐食防食部門委員会 耐隙間腐食性に優れた低合金チタンSMI-ACE』

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0021] 本発明は、上記の問題に鑑みてなされたものであり、従来と同等以上の耐食性および良好な加工性を有し、かつ白金族元素であるPd等の含有率が従来よりも低くて経済的であるチタン合金を提供することを目的とする。また、従来と同程度のPdの含有率であって、従来と同等以上の耐食性および良好な加工性を有し、かつ表面疵等の損傷が発生した場合に、この損傷を起点として腐食が進行しにくいチタン合金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

- [0022] 本発明者らは、上記目的を達成するため、Ti-Pd合金の耐食性改善機構を理解し、耐食性の向上にとって好ましい表面状態の実現を促進する元素を新たに含有させることで、Ti-Pd合金の耐食性を向上させること、および従来よりも低いPdの含有率で従来と同等以上の耐食性を得ることについて検討した。
- [0023] この点で、本発明は、特許文献2や非特許文献1に記載の技術のように、耐食性を高める効果を有する元素を追加して含有させることでチタン合金の耐食性を高めるような従来技術とは相違する。
- [0024] 図1は、Ti-Pd(-Co)合金の耐食性改善機構を説明するための模式図である。Ti-Pd合金およびTi-Pd-Co合金は、初期状態では活性状態にあり、沸騰塩酸等の酸溶液に浸漬すると表面のTiおよびPd、またはTi、PdおよびCoが溶解し、溶解したPd、またはPdおよびCoが表面に析出し、濃化することで合金全体の水素過電圧が下がる。このため、この合金は不働態域の電位に保たれ、優れた耐食性を示す。
- [0025] 本発明者らは、Ti-Pd合金を酸溶液に浸漬した後、Pdを速やかに、

かつ均一に表面に析出し、濃化させることができるように、溶液浸漬後の初期に生じる合金母材の溶解を促進する元素を探索した。

[0026] 新たな元素を含有させることによって、活性態域で合金母材が酸溶液への浸漬後早期に溶解すれば、最表面近傍の溶液中のPdイオン濃度を高めて、合金の表面において速やかに適切な量のPd析出濃化（新たな元素を添加しない場合と比較して高いPd含有率とすること）を実現することができると考えられる。このPd析出濃化が生じれば、Pdの含有率が低くても、Ti-Pd合金の水素過電圧が速やかに低下し、より貴で安定な電位（不働態域の電位）に至らせることができる。

[0027] Pd含有率が低いTi-Pd合金では、このような新たな元素を含有させることによって、初期の活性状態において合金母材の溶解が速やかに生じれば、このような元素を含有させない場合と比較して、表面近傍のPdイオン濃度およびTiイオン濃度が高くなり、Pd析出濃化が生じる。そのため、合金の水素過電圧が速やかに低下し、不働態域の電位に維持できると考えられる。

[0028] 一方、Pd含有率が低いTi-Pd合金でも、合金母材の溶解が促進されない場合は、表面近傍のPdイオン濃度およびTiイオン濃度が高くならず、溶出したPdが拡散する。そのため、Pdの析出が生じにくく、耐食性に劣ることとなる。

[0029] また、Pdの含有率が高いTi-Pd合金では、使用環境で表面に疵等の損傷が発生した場合、損傷によって発生した新鮮面におけるPd析出濃化が速やかに進行し、合金の水素過電圧が不働態域に達し、損傷が修復されると考えられる。そのため、損傷を起点とした腐食が進行し難い効果が期待できる。

[0030] 本発明者らは、以上のような推論を基に、溶液浸漬後の初期に生じる合金母材の溶解を促進する元素、すなわちTi-Pd合金表面へのPd析出濃化を促進する元素を探索する実験を進めた。その結果、希土類元素がこのような元素に該当することを知見した。

- [0031] 本発明は、この知見に基づいて完成されたものであり、下記（１）～（５）のチタン合金を要旨としている。
- [0032] （１）質量％で、白金族元素：０．０１～０．１５％および希土類元素：０．００１～０．１０％を含有し、残部がＴｉおよび不純物からなるチタン合金。
- [0033] （２）前記Ｔｉの一部に代えて、質量％で、Ｃｏ：０．０５～１．００％を含有する前記（１）に記載のチタン合金。
- [0034] （３）質量％で、白金族元素：０．０１～０．０５％を含有する前記（１）または（２）に記載のチタン合金。
- [0035] （４）前記白金族元素がＰｄである前記（１）～（３）のいずれかに記載のチタン合金。
- [0036] （５）前記希土類元素がＹである前記（１）～（４）のいずれかに記載のチタン合金。
- [0037] 以下の説明では、チタン合金の組成についての「質量％」および「質量ｐｐｍ」を、特記しない限り単に「％」および「ｐｐｍ」と表記する。

発明の効果

- [0038] 本発明のチタン合金は、優れた耐食性および加工性を有する。そのため、本発明のチタン合金によれば、腐食性環境（特に高温、高濃度の塩化物環境）において使用される設備、機器類の性能や信頼性をより一層高めることが可能である。白金族元素の含有率が比較的低い場合には、このようなチタン合金をより経済的な原料コストで得ることが可能である。また、白金族元素の含有率が比較的高い場合には、表面に発生した疵等の損傷を起点とした腐食が進行しにくい。

図面の簡単な説明

- [0039] [図1]図1はＴｉ－Ｐｄ（－Ｃｏ）合金の耐食性改善機構を説明するための模式図である。
- [図2]図2は耐隙間腐食試験用試験片の模式図であり、図2（a）は平面図、図2（b）は側面図である。

[図3]図3は隙間腐食試験（ASTM G78）に供する際の試験片の状態を示す模式図である。

[図4]図4は耐熱（沸騰）塩酸性試験用試験片の模式図であり、図4（a）は平面図、図4（b）は側面図である。

[図5]図5は比較例6および比較例7の沸騰3%塩酸に浸漬した際の腐食速度の経時変化を示す図である。

[図6]図6は本発明例8、比較例5および従来例2の沸騰3%塩酸に浸漬した際の腐食速度の経時変化を示す図である。

[図7]図7は本発明例4のチタン合金の表面から深さ方向へのPd、TiおよびOの濃度分布を示す図である。

[図8]図8は比較例5のチタン合金の表面から深さ方向へのPd、TiおよびOの濃度分布を示す図である。

[図9]図9は耐熱（沸騰）塩酸性試験の結果を示す図であり、図9（a）は96時間平均腐食速度とY含有率との関係について、図9（b）は試験後の表面Pd濃度とY含有率との関係についての図である。

発明を実施するための形態

[0040] 上述のように、本発明のチタン合金は、質量%で、白金族元素：0.01～0.15%および希土類元素：0.001～0.10%を含有し、残部がTiおよび不純物からなるチタン合金である。以下、本発明の内容について詳細に説明する。

[0041] 1. チタン合金の組成範囲および限定理由

1-1. 白金族元素

本発明において白金族元素とは、Ru、Rh、Pd、Os、IrおよびPtをいう。白金族元素は、チタン合金の水素過電圧を低下させ、自然電位を不働態域に維持する効果を有し、耐食性を有するチタン合金に必須の成分である。本発明のチタン合金ではこれらの白金族元素の1または2以上を含有させる。これらの白金族元素の1または2以上を合計した含有率（以下、単に「白金族元素の含有率」という。）は0.01～0.15%とする。これ

は、白金族元素の含有率が0.01%未満の場合には耐食性が不十分となり、高温、高濃度の塩化物水溶液中で腐食が発生するおそれがあるからである。一方、白金族元素の含有率が0.15%より高くても、耐食性の向上が期待できないばかりか、原料コストが多大となるからである。

[0042] 従来の用途に適用する場合には、経済性と耐食性とのバランスを考慮すると、白金族元素の含有率は、0.01~0.05%とすることが好ましい。本発明のチタン合金では、この範囲の白金族元素の含有率でも、白金族元素の含有率が0.05%よりも高い従来のチタン合金と同等の耐食性を有するからである。

[0043] 一方、チタン合金に疵等が発生した場合、Ti-Pd合金を例に上述した通り、白金族元素の含有率が高いほど、疵等によって発生した新鮮面における白金族元素の析出濃化が速やかに進行する。そのため、0.05~0.15%の範囲であっても、白金族元素の含有率が高いほど、疵等の発生した部位の電位が速やかに不働態域に達して表面修復がなされ、疵等を起点とした腐食が発生しにくく、厳しい使用環境の用途に適している。

[0044] 本発明において白金族元素は、Ru、Rh、Pd、Os、IrおよびPtのうちPdが、比較的安価であり、かつ含有率当たりの耐食性向上効果が高いため最も好ましい。RhおよびPtは非常に高価であるため、経済性の観点から不利である。RuおよびIrはPdより若干安価であり、Pdの代替として使用できるが、Pdと比べて生産量が多くないため、安定的に入手可能なPdが好ましい。

[0045] 1-2. 希土類元素

1-2-1. 希土類元素を含有させる理由

本発明者らは、Ti-0.02%Pd合金に、高温、高濃度の塩化物水溶液環境で溶解しやすい元素を微量に含有させることを検討した。そして、このような元素を含有させたチタン合金を塩化物水溶液に浸漬して、活性態域で溶解させ、表面への白金族元素の析出濃化を促進させることによって合金全体を不働態域の電位に移行させる効果について調査した。種々の元素につ

いて調査した結果、この効果が認められたのは希土類元素であった。

[0046] 上述のように、白金族元素の含有率は、0.01～0.05%が好ましい。さらに調査を進めたところ、白金族元素含有チタン合金における白金族元素含有率が0.05%よりも高い場合においても、0.01%以上0.05%以下の含有率の場合と同様に希土類元素を含有させることにより、腐食環境に晒された初期に、Tiおよび白金族元素を速やかに溶解させること、すなわちチタン合金の最表面近傍の溶液中の白金族元素イオン濃度を速やかに高くすることができ、チタン合金の表面において速やかに白金族元素の析出濃化が生じることがわかった。そのため、希土類元素を含有させた白金族元素含有チタン合金は、白金族元素単独含有チタン合金と比較して、白金族元素を表面に析出させる効率が高く、チタン合金全体の腐食量が少なくとも白金族元素を効率よく析出させることができ、耐食性に優れる。また、希土類元素を含有させた白金族元素含有チタン合金は、例えば高温、高濃度の塩化物水溶液を使用するプラント等に使用した際に、表面に析出した白金族元素が摩耗等によって取り除かれた場合や、上述のように表面に疵等の損傷が発生した場合等の従来以上の厳しい使用環境であっても、速やかに白金族元素の析出濃化を進行させ、修復することができるため、耐食性を維持することができる。

[0047] 希土類元素には、Sc、Y、軽希土類元素(La-Eu)および重希土類元素(Gd-Lu)がある。本発明者らの検討の結果によると、いずれの希土類元素であっても効果が認められた。また、単独の元素として含有させる必要はなく、分離精製前の混合希土類元素(ミッシュメタル、以下「Mm」ともいう。)やジジム合金(NdおよびPrからなる合金)のような希土類元素の混合物を用いた場合でも効果が認められた。そのため、希土類元素でも入手性が良好で比較的安価なLa、Ce、Nd、Pr、Sm、Mm、ジジム合金、Y等を用いることが、経済性の面から好ましい。Mmおよびジジム合金の組成は、市中で入手できる材料であれば構成希土類組成比は問わない。

[0048] 1-2-2. 希土類元素の含有率

本発明のチタン合金における希土類元素の含有率の範囲は0.001~0.10%である。希土類元素の含有率の下限を0.001%としたのは、Ti-Pd合金の活性態域でTiとPdと希土類元素とを同時に塩化物水溶液中に溶解させ、合金表面へのPdの析出を促進させる効果を十分に得るためである。

[0049] 希土類元素の含有率の上限を0.10%としたのは、Ti-Pd合金に希土類元素を過剰に含有させると、Ti合金内に新しい化合物が生成する可能性があるからである。この新しい化合物は、塩化物水溶液中では優先的に溶解するため、Ti-Pd合金にピット状の腐食が発生する。そのため、この化合物が生成したTi-Pd合金は、希土類元素を含有させない場合と比較して耐食性が劣る。また、Ti-Pd合金における希土類元素の含有率は、状態図等に示される α -Tiの固溶限以下であることが好ましい。

[0050] 例えばYのTi-0.02%Pd合金の α -Tiにおける固溶限は、0.02質量% (0.01at%) である。そのため、Yを含有させる場合は、0.02質量%未満が好ましい。

[0051] また、チタン合金表面への白金族元素の濃化促進の観点からは、Yの含有率は0.02%未満であれば十分であり、更に0.01%以下であればより高い効果が発揮される。

[0052] また、LaのTi-0.02%Pd合金の α -Tiにおける固溶限は、2.84質量% (1at%) と非常に大きい (T.B.Massalski著、「Binary Alloy Phase Diagrams Volume 3」、(米国)、Second Edition、ASM International、1990年、p.2432)。しかし、Laを含有させる場合も経済性を確保する観点から0.10質量%以下とする。

[0053] LaについてもYと同様に、チタン合金表面への白金族元素の濃化促進の観点からは、含有率は0.02%未満であれば十分であり、更に0.01%以下であればより高い効果が発揮される。

[0054] 1-3. Coの複合添加

本発明のチタン合金では、Tiの一部に代えてCoを0.05～1%含有させてもよい。Coは、チタン合金の耐隙間腐食性を向上させる元素である。本発明者らは、希土類元素を含有する白金族元素含有チタン合金の、Tiの一部に代えてCoを含有させることにより、希土類元素との相乗効果によって、より高い耐食性が得られることを知見した。

[0055] この相乗効果を得るには、Coの含有率を0.05%以上とする必要がある。一方、Coの含有率が1%を超えると、希土類元素とCoによってAB5型（A＝希土類元素、B＝Co）の金属間化合物が生成し、チタン合金の耐食性が低下する。このため、Coの含有率は0.05～1%とする。

[0056] 1-4. Ni、Mo、V、CrおよびW

本発明のチタン合金では、Tiの一部に代えてNi、Mo、V、CrおよびWを含有させてもよい。これらの元素を含有させることにより、希土類元素との相乗効果によって優れた耐隙間腐食性が得られる。これらの各元素を含有させる場合の範囲は、Ni：1.0%以下、Mo：0.5%以下、V：0.5%以下、Cr：0.5%以下、W：0.5%以下である。

[0057] 1-5. 不純物元素

チタン合金における不純物元素としては、原料、溶解電極および環境から侵入するFe、O、C、HおよびN等、およびスクラップ等を原料とする場合に混入するAl、Cr、Zr、Nb、Si、Sn、MnおよびCu等が挙げられる。これらの不純物元素は、本発明の効果を阻害しない範囲であれば混入しても問題ない。本発明の効果を阻害しない範囲とは、具体的には、Fe：0.3%以下、O：0.35%以下、C：0.18%以下、H：0.015%以下、N：0.03%以下、Al：0.3%以下、Cr：0.2%以下、Zr：0.2%以下、Nb：0.2%以下、Si：0.02%以下、Sn：0.2%以下、Mn：0.01%以下、Cu：0.1%以下、合計で0.6%以下である。

実施例 1

[0058] 本発明のチタン合金の耐隙間腐食性および耐熱（沸騰）塩酸性を確認する

ため、以下の試験を実施して、その結果を評価した。

[0059] 1. 試験条件

1-1. 試料

1-1-1. 従来例のチタン合金

従来例1～3のチタン合金は、市販のTi-Pd合金を市中で厚さ4mmの板材として入手した。入手した材料の種別および成分組成の分析値を表1に示す。従来例1はASTM Gr. 7、従来例2はASTM Gr. 17、従来例3はASTM Gr. 19とした。従来例4および5は、特許文献1に開示されている範囲の下限に近いPd含有率のTi-Pd合金である。従来例1～5のいずれも希土類元素を含有しないTi-Pd合金についての例である。従来例1および2は、後述の本発明例のベンチマークとなる。

[0060]

[表1]

表1

区分	合金組成(質量%、残部はTiおよび不純物)						備考
	希土類元素	白金族元素	Co	Fe	O	Al	
本発明例 1	Y:0.02	Pd:0.15	—	—	—	—	
本発明例 2	Y:0.02	Pd:0.11	—	—	—	—	
本発明例 3	Y:0.02	Pd:0.05	—	—	—	—	
本発明例 4	Y:0.02	Pd:0.02	—	—	—	—	
本発明例 5	Y:0.02	Pd:0.01	—	—	—	—	
(比較例 3)	Y:0.02	Pd:0.004	—	—	—	—	
本発明例 6	Y:0.02	Pd:0.02	1.0	—	—	—	
本発明例 7	Y:0.02	Pd:0.02	0.5	—	—	—	
(比較例 1)	Y:0.12	Pd:0.02					
(本発明例 4)	Y:0.02	Pd:0.02	—	—	—	—	
本発明例 8	Y:0.01	Pd:0.02	—	—	—	—	
本発明例 9	Y:0.003	Pd:0.02	—	—	—	—	
(比較例 2)	Y:4ppm	Pd:0.02	—	—	—	—	
(比較例 5)	—	Pd:0.02	—	—	—	—	
本発明例 10	Y:0.10	Pd:0.03	—	—	—	—	
本発明例 11	Dy:0.10	Pd:0.03	—	—	—	—	
本発明例 12	La:0.08	Pd:0.03	—	—	—	—	
本発明例 13	ジジム:0.04	Pd:0.03	—	—	—	—	
本発明例 14	Pr:0.03	Pd:0.03	—	—	—	—	
本発明例 15	Ce:0.09	Pd:0.02	—	—	—	—	
本発明例 16	Mm:0.05	Pd:0.02	—	—	—	—	
本発明例 17	Nd:0.05	Pd:0.02	0.2	—	—	—	
本発明例 18	Sm:0.06	Pd:0.01	0.3	—	—	—	
本発明例 19	Y:0.02	Ru:0.04	—	—	—	—	白金族元素が Ru
(比較例 8)	—	Ru:0.04	—	—	—	—	白金族元素が Ru
比較例 1	Y:0.12	Pd:0.02	—	—	—	—	希土類元素含有率が範囲外
比較例 2	Y:4ppm	Pd:0.02	—	—	—	—	希土類元素含有率が範囲外
比較例 3	Y:0.02	Pd:0.004	—	—	—	—	白金族元素含有率が範囲外
比較例 4	La:0.10	Pd:0.03	1.2	—	—	—	Co 含有率が範囲外
比較例 5	—	Pd:0.02	—	—	—	—	希土類元素含有無
比較例 6	Y:0.01	—	—	—	—	—	白金族元素含有無
比較例 7	—	—	—	—	—	—	JIS1 種 Ti
比較例 8	—	Ru:0.04	—	—	—	—	白金族元素が Ru
従来例 1	—	Pd:0.14	—	0.073	0.109	—	ASTM Gr7
従来例 2	—	Pd:0.06	<0.01	0.036	0.07	—	ASTM Gr17
従来例 3	—	Pd:0.06	0.31	0.042	0.103	—	ASTM Gr19
従来例 4	—	Pd:0.03	—	0.08	0.07	—	特許文献 1
従来例 5	—	Pd:0.02	—	0.04	0.102	2	特許文献 2(実施例 4)

[0061] 1-1-2. 本発明例および比較例の試料

本発明例および比較例のチタン合金は、前記表1に示す成分組成の板材を試料として作成した。

[0062] 1-1-2-1. 試料の原料

本発明例および比較例のチタン合金は、原料として市販の工業用純Tiスポンジ（JIS1種）、キシダ化学株式会社製パラジウム（Pd）粉末（純度99.9%）、キシダ化学株式会社製ルテニウム（Ru）粉末（純度99.9%）、キシダ化学株式会社製イットリウム（Y）削状（純度99.9%）、塊状の希土類元素および塊状の電解コバルト（Co）（純度99.8%）を使用して作成した。希土類元素は、Mm、La、Nd、Ce、Dy、Pr、Smおよびジジム合金とし、Mmおよびジジム合金以外は純度が99%のものを使用した。Mmの組成はLa：28.6%、Ce：48.8%、Pr：6.4%、Nd：16.2%であり、ジジム合金の組成はNd：70.1%、Pr：29.9%であった。

[0063] 本発明例1～18のチタン合金はいずれも本発明で規定する範囲の組成とし、このうち本発明例6、7、17および18は希土類元素、PdおよびCoを含有し、本発明例19はYおよびRuのみを含有し、それ以外は希土類元素およびPdのみを含有した。前記表1において、「-」は当該元素が検出限界以下であったことを示す。

[0064] 比較例1～8のチタン合金はいずれも本発明で規定する範囲を逸脱する組成とした。比較例1および2は、いずれもYおよびPdを含有し、比較例1はYの含有率が本発明で規定する範囲よりも高く、比較例2は低かった。比較例3は、YおよびPdを含有し、Pdの含有率が本発明で規定する範囲よりも低かった。比較例4は、La、PdおよびCoを含有し、Coの含有率が本発明で規定する範囲よりも高かった。比較例5～8は、希土類元素および白金族元素のうち少なくとも一方を含有しなかった。このうち比較例7はJIS1種のTiであった。

[0065] 前記表1に本発明例4、比較例3、比較例5および比較例8が複数記載さ

れているのは、比較を容易とするためである。

[0066] 1-1-2-2. 試料の作成方法

アルゴン雰囲気のアーク溶解炉を使用し、上記原料からなる1個あたり80gのインゴットを5個溶解し、その後5個のインゴットを全て併せて再溶解して厚さ15mmの角形インゴットを作製した。完成した角形インゴットは均質化のために再溶解して再び厚さ15mmの角型インゴットとした。すなわち合計3回の溶解を行った。

[0067] いずれの角型インゴットも微量のPdや希土類元素を含有していることから、各元素の偏析を低減するために均質化の熱処理を以下の条件で施した。

雰囲気：真空 ($< 10^{-3}$ torr)

温度：1100℃

時間：24時間

[0068] 均質化熱処理を施した角型インゴットは以下の条件で圧延して厚さ4mmの板材とした。

β 相域熱間圧延：加熱1000℃、厚さ15mm→9mm

$\alpha + \beta$ 相域熱間圧延：加熱875℃、厚さ9mm→4mm

[0069] 圧延により得られた板材には、歪みとりのため真空中で750℃、30分間の焼鈍を施した。

[0070] 1-2. 各試験条件

市中から入手または上述の方法で作製した各板材から採取した試験片を用いて耐隙間腐食試験および耐熱（沸騰）塩酸性試験を行った。

1-2-1. 耐隙間腐食試験

図2は、耐隙間腐食試験用試験片の模式図であり、同図(a)は平面図、同図(b)は側面図である。同図に示す、厚さ3mm、幅30mm、長さ30mmの試験片を板材から切り出し、中央に直径7mmの穴を設けた。この試験片は、表面を粒度600番のエメリー紙で研磨した。

[0071] 図3は、隙間腐食試験に供する際の試験片の状態を示す模式図である。エメリー紙で研磨した試験片は、同図に示す状態でASTM G78で規定さ

れたマルチクレビス試験に準拠した隙間腐食試験に供した。すなわち、試験片1は、両面からマルチクレビス2ではさみ、純Ti製のボルト3およびナット4を用いて10kgf・cmのトルクで締め付けを行った。マルチクレビス2は、ポリ3フッ化エチレンからなるものを用い、溝を有する面が試験片1に接触するように配置した。

[0072] 隙間腐食試験は、以下の条件で行った。

試験環境：250g/L NaCl pH=2 (pHは塩酸で調整)
150℃ 空気飽和

試験時間：240時間

[0073] 1-2-2. 耐熱（沸騰）塩酸性試験

図4は、耐熱（沸騰）塩酸性試験用試験片の模式図であり、同図（a）は平面図、同図（b）は側面図である。同図に示す、厚さ2mm、直径15mmのコイン状の試験片を板材から切り出した。この試験片は、表面を粒度600番のエメリー紙で研磨した。試験片を下記条件で熱塩酸に浸漬した後、腐食により減少した質量から単位時間当たりの腐食量（腐食速度）を算出した。

[0074] 耐熱（沸騰）塩酸性試験は、隙間腐食の隙間内環境を模擬した腐食試験であり、以下の条件で行った。沸騰試験容器には、蛇管冷却器を具備させて、熱蒸気を冷却して液体に戻すことで、溶液濃度に変化が生じないようにした。

溶液濃度および温度：3%の塩酸（沸騰状態）

溶液のpH：pH≒0（常温）

浸漬時間：96時間

[0075] 1-2-3. チタン合金表面近傍のPd濃度変化調査

上述のように、Ti-Pd合金に希土類元素を含有させ、高温、高濃度の塩化物水溶液環境における合金母材の溶解を促進することにより、チタン合金表面へのPd析出を促進させ、合金全体を不働態域の電位に移行させる効果が得られる。そのため、隙間腐食試験後では、希土類元素を含有するチタ

ン合金の表面は、希土類元素を含有しないチタン合金と比較してPd濃度が高いと考えられる。これを確認するため、96時間の耐熱（沸騰）塩酸性試験後の試験片について、最表面から深さ方向のPd濃度の変化を調査した。

[0076] Pdの濃度の調査は、以下の条件で行った。

分析方法：マークス型高周波グロー放電発光表面分析（以下「GD O E S」という。）

分析装置：株式会社堀場製作所製 GD-Profiler 2

分析位置：沸騰塩酸に接触していた試験片表面の直径4mmのエリア

深さ：最表面から250nmまでの領域

[0077] 2. 試験結果

評価項目は、隙間腐食の発生箇所数、平均腐食速度、経済性、およびこれらの総合評価とし、これらの結果を表2に示した。

[0078]

[表2]

表2

区分	耐隙間腐食性	耐熱(沸騰)塩酸性		経済性*2 (含む原料コスト)
	マルチクレビス 隙間腐食発生数*1[個]	初期7時間平均腐食 速度[mm/年]	96時間平均腐食 速度[mm/年]	
本発明例 1	0	0.14	0.02	△
本発明例 2	0	0.21	0.05	△
本発明例 3	0	2.18	0.14	△
本発明例 4	0	3.98	0.19	○
本発明例 5	0	4.02	0.25	○
(比較例 3)	28	9.14	3.87	○
本発明例 6	0	2.22	0.13	○
本発明例 7	0	2.38	0.17	○
(比較例 1)	8	6.12	1.74	○
(本発明例 4)	0	3.98	0.19	○
本発明例 8	0	4.40	0.27	○
本発明例 9	0	4.78	0.29	○
(比較例 2)	15	15.39	1.90	○
(比較例 5)	20	9.54	0.70	○
本発明例 10	0	3.11	0.18	○
本発明例 11	0	3.74	0.21	○
本発明例 12	0	3.79	0.23	○
本発明例 13	0	3.87	0.22	○
本発明例 14	0	3.49	0.21	○
本発明例 15	0	3.81	0.22	○
本発明例 16	0	3.91	0.24	○
本発明例 17	0	2.91	0.18	○
本発明例 18	0	3.09	0.19	○
本発明例 19	0	4.12	0.28	○
(比較例 8)	11	8.35	1.82	○
比較例 1	8	6.12	1.74	○
比較例 2	15	15.39	1.90	○
比較例 3	28	9.14	3.87	○
比較例 4	1	4.82	1.11	○
比較例 5	20	9.54	0.70	○
比較例 6	40	16.20	16.60	○
比較例 7	40	4.10	4.12	○
比較例 8	11	8.35	1.82	○
従来例 1	0	0.21	0.04	△
従来例 2	0	4.17	0.37	△
従来例 3	0	3.02	0.20	△
従来例 4	7	5.38	1.68	○
従来例 5	3	6.86	1.93	○

*1 耐隙間腐食性:マルチクレビス隙間腐食発生数(40隙間中の発生数)とした。

*2 経済性: Pd含有率が0.05%未満またはRu含有率が0.04%を○、Pd含有率が0.05~0.15%を△とした。

[0079] 2-1. 耐隙間腐食性

表2には、耐隙間腐食性の評価として、マルチクレビスにより形成された40箇所の際間のうち腐食が発生した箇所数を記載した。上記条件で行った試験によって、40箇所の際間に全く腐食が発生しなかったのは、全ての本発明例（本発明例1～19）および従来例1～3であった。これらのうち、本発明例4～18はPd含有率が0.05%未満、本発明例19はRu含有率が0.04%であり、経済的な組成であった。

[0080] また、全ての比較例（比較例1～8）、従来例4および5では腐食が発生した。従来例1～5の結果から、希土類元素を含有しない場合に耐隙間腐食性を得るには0.06%程度のPd含有率が必要であることがわかる。

[0081] 2-2. 耐熱（沸騰）塩酸性試験

上記の条件の耐熱（沸騰）塩酸性試験では、Ti-Pd合金は時間の経過に伴って腐食速度が低下することから、溶液への浸漬を開始してから初期7時間の平均腐食速度と96時間の平均腐食速度の2つの指標を用いて評価した。

[0082] 図5および6は、それぞれ、比較例6および比較例7、ならびに本発明例8、比較例5および従来例2の沸騰3%塩酸に浸漬した際の腐食速度の経時変化を示す図である。同図および前記表2に示す結果から、以下の（1）～（8）に示すことがわかった。

[0083] （1）Pdを含有しない比較例6および比較例7のチタン合金は、前記図5に示すように、速度が低下することなく腐食が進行した。比較例7よりも比較例6の方が平均腐食速度が大きいのは、Yを含有させることによって合金母材の溶解が促進されたためと考えられる。

[0084] （2）本発明例1～18は、ベンチマークとする従来例2と比較して、初期7時間および96時間ともに平均腐食速度が低いか、または同等であった。具体的には、従来例2では平均腐食速度が初期7時間では4.17mm/年、96時間では0.37mm/年であったのに対して、本発明例ではそれぞれ5mm/年以下および0.3mm/年以下であった。また、前記図6に示

すように、また、Yの含有率が0.01%、Pdの含有率が0.02%である本発明例8では、Pdの含有率が0.06%の従来材2と同等またはそれ以下の腐食速度であった。同図から、Yを含有しない場合は、Pdの含有率が高い方が腐食速度が小さかったこともわかる。

[0085] (3) Pdの含有率が0.15%または0.14%と高い本発明例1とベンチマークとしての従来例1の結果を比較すると、Yを含有する方が、初期7時間、96時間ともに平均腐食速度が小さく、耐熱（沸騰）塩酸性が良好であることがわかった。

[0086] (4) Yの含有率が0.02%と同じ本発明例1～5および比較例3の結果を比較すると、Pd含有率が高いほど、初期7時間、96時間ともに平均腐食速度が小さく、耐熱（沸騰）塩酸性が良好であることがわかった。

[0087] (5) Pdの含有率が0.02%と同じ本発明例4、本発明例8、本発明例9、比較例1、比較例2および比較例5の結果を比較すると、Y含有率が高いほど、初期7時間、96時間ともに平均腐食速度が小さく、耐熱（沸騰）塩酸性が良好であることがわかった。ただし、Y含有率が0.1%を超える（比較例1）と前述の理由で耐熱（沸騰）塩酸性が不芳となる。また、比較例5では、平均腐食速度が初期7時間の9.54mm/年から96時間の0.70mm/年へ大幅に減少した。これは、希土類元素を含有しない場合には、Pd析出濃化に長時間を要し、Pd析出濃化の効率が低いことを意味する。

[0088] (6) Yの含有率が0.02%、Pdの含有率が0.02%と同じ本発明例4、本発明例6および本発明例7の結果を比較すると、Co含有率が高いほど、初期7時間、96時間ともに平均腐食速度が小さく、耐熱（沸騰）塩酸性が良好であることがわかった。

[0089] (7) 本発明例10～16は、Pdの含有率が0.03%以下であり、各種の希土類元素の含有率が0.03%～0.10%の範囲である。これらの結果から、希土類元素を含有させた場合、希土類元素の種類によらず、従来例2よりも初期7時間、96時間ともに平均腐食速度が小さく、耐熱（沸騰）

塩酸性が良好であることがわかった。希土類元素を含有させることによって合金母材の溶解が促進され、Pd析出濃化の効率が高められたことを意味する。また、Yを含有させた場合、他の希土類元素よりも耐熱（沸騰）塩酸性が良好であることがわかった。

[0090] (8) 白金族元素であるRuの含有率が0.04%と同じ本発明例19および比較例8の結果を比較すると、Yを含有する本発明例19の方が、希土類元素を含有しない比較例8よりも耐熱（沸騰）塩酸性が良好であることがわかった。

[0091] 2-3. 経済性

前記表2に示す、経済性は、原料コストを含めた評価とし、Pd含有率が0.05%未満またはRu含有率が0.04%を○（良好）、Pd含有率が0.05~0.15%を△（可）とした。

[0092] 前記表2に示すように、本発明例4~19は経済性に優れ、かつ隙間腐食性および耐熱（沸騰）塩酸性にも優れていた。本発明例1~3は、表面に疵を付けて上記の条件の耐熱（沸騰）塩酸性試験を行った結果、疵を起点とする腐食は進行せず、耐食性に極めて優れていたことを確認した。また、本発明例のチタン合金は、いずれも比較例7の純Tiと同程度の加工性を有することを確認した。

[0093] 2-4. チタン合金表面近傍のPd濃度変化調査

チタン合金表面近傍のPd濃度変化調査は、本発明例8と比較例5について行った。本発明例8と比較例5は、Pd含有率が0.02%と同一であり、本発明例8ではYを含有し、比較例5は含有しない。上述のように、試料は耐熱（沸騰）塩酸性試験後の試験片とし、この試験片の表面を、GDOESを用いて表面から深さ方向のPd、TiおよびOの濃度分布について調査を行った。

[0094] 図7および8は、それぞれ本発明例8および比較例5のチタン合金の表面から深さ方向へのPd、TiおよびOの濃度分布を示す図である。同図では、各元素の濃度をGDOESで測定された強度によって表示した。

[0095] 図7からわかるように、本発明例8のYを含有するチタン合金では、表面近傍にPdが濃化していることを示すピークが認められた。一方、図8からわかるように、比較例5のYを含有しないチタン合金では、Pdのピークは認められなかった。このことから、以下の(1)および(2)に示すことがわかった。

[0096] (1) Yを含有させると、含有させない場合と比較して、腐食環境に晒された初期に、TiおよびPdの速やかな溶解が進行し、すなわちチタン合金の最表面近傍の熱塩酸中のPdイオン濃度を高くできると考えられる。そのため、チタン合金の表面でのPd析出濃化の進行が速く、短時間でチタン合金全体が不働態電位に達する。このことから、白金族元素および希土類元素を含有させたチタン合金は、白金族元素を単独で含有させたチタン合金よりも耐熱（沸騰）塩酸性に優れると考えられる。

[0097] (2) Tiの深さ方向の濃度分布を比較すると、本発明例4では、表面のOおよびPdの濃化層の直下、表面から120nmの深さからほぼチタン合金の母材の組成(Ti≒100%)となっている。これは、Pdが表面近傍で濃化することでチタン合金全体が貴な電位となって、表面の不働態が安定して維持できる状態になっていると考えられる。一方、比較例5のチタン合金は、表面から250nmの深さからほぼチタン合金の母材の組成(Ti≒100%)となっている。これは、表面から深さ方向に内部まで腐食が進行しているためと考えられる。

実施例 2

[0098] 実施例2では、希土類含有率が0.02%以下の範囲について、更に詳細に耐隙間腐食性、耐熱（沸騰）塩酸性を調査した。

[0099] 1. 試験条件

1-1. 試料

実施例2に使用した本発明例および比較例のチタン合金の成分組成を表3に示す。このうち、本発明例8、比較例2および比較例5は、実施例1でも使用した合金である。

[0100] [表3]

表3

区分	合金組成 (質量%、残部はTiおよび不純物)			備考
	希土類元素	白金族元素	Co	
比較例 5	—	Pd:0.02	—	希土類元素含有無
比較例 2	Y:4ppm	Pd:0.02	—	希土類元素含有率が範囲外
本発明例 20	Y:11ppm	Pd:0.02	—	
本発明例 21	Y:21ppm	Pd:0.02	—	
本発明例 22	Y:40ppm	Pd:0.02	—	
本発明例 8	Y:100ppm	Pd:0.02	—	
本発明例 23	Y:190ppm	Pd:0.02	—	
本発明例 24	Y:290ppm	Pd:0.02	—	
本発明例 25	Mm:100ppm	Pd:0.02	—	
本発明例 26	Y:50ppm	Pd:0.02	0.5	
本発明例 27	Y:40ppm	Pd:0.01, Ru:0.03	—	

[0101] 本発明例 8 および 20～27 のチタン合金はいずれも本発明で規定する範囲の組成とし、このうち本発明例 25 は Mm および Pd のみを含有し、本発明例 26 は Y、Pd および Co を含有し、本発明例 27 は Y、Pd および Ru を含有し、それ以外は Y および Pd のみを含有した。

[0102] 比較例 2 および 5 のチタン合金はいずれも本発明で規定する範囲の組成とし、比較例 2 は Y および Pd のみを含有し、比較例 5 は Y を含有せず Pd のみを含有した。表 3 において、「—」は当該元素が検出限界以下であったことを示す。

[0103] 比較例 5 および 2 ならびに本発明例 20～22、8、23 および 24 は、希土類元素 (Y) の含有率の影響を調査する材料である。本発明例 26 は、遷移元素を含有する場合の影響を調査する材料であり、本発明例 27 は、白金族種の影響を調査する材料である。

[0104] 実施例 2 に使用したチタン合金は、いずれも原料および作成方法を実施例 1 と同様とした。

[0105] 1-2. 各試験条件

1-2-1. 耐隙間腐食試験および耐熱 (沸騰) 塩酸性試験

実施例2では、耐隙間腐食試験および耐熱（沸騰）塩酸性試験を実施例1と同じ条件で行った。

[0106] 1-2-2. チタン合金表面近傍のPd濃度変化調査

チタン合金表面近傍のPd濃度変化調査については、実施例1ではGDOESの測定強度を適用した。これに対し、実施例2では、純Ti、ASTM Gr. 17 (Ti-0.06Pd)、ASTM Gr. 7 (Ti-0.14Pd) および純PdについてGDOESにより分析することによって、強度-濃度の検量線を作成し、チタン合金表面のおよそのPd濃度を算出できるようにした。チタン合金表面では、Pdの他にTiおよびOが検出されるため、実施例2では、TiとOとPdの含有率の合計が100%となるように補正したPd濃度を用いた。

[0107] 比較例5ならびに本発明例20~22、8、23および24については、検量線作成時と同一の条件でGDOESにより分析し、新たに得た検量線からチタン合金表面のPd濃度を算出した。

[0108] 2. 試験結果

評価項目は、隙間腐食の発生箇所数、平均腐食速度、経済性、およびこれらの総合評価とし、これらの結果を表4に示した。実施例2で使用した本発明例および比較例の合金は、全て経済性は○（良好）であった。

[0109]

[表4]

表4

区分	耐隙間腐食性	耐熱(沸騰)塩酸性		経済性*2 (含む原料コスト)	表面Pd 濃度[%]
	マルチクレビス 隙間腐食発生数*1[個]	初期7時間 平均腐食速度 [mm/年]	96時間 平均腐食速度 [mm/年]		
比較例 5	20	9.54	0.70	○	0.4
比較例 2	15	15.39	1.90	○	—
本発明例 20	0	3.21	0.29	○	1.2
本発明例 21	0	2.14	0.22	○	1.9
本発明例 22	0	2.01	0.13	○	3.4
本発明例 8	0	4.40	0.27	○	2
本発明例 23	0	3.61	0.28	○	1.5
本発明例 24	0	3.84	0.30	○	—
本発明例 25	0	4.22	0.25	○	—
本発明例 26	0	2.21	0.15	○	—
本発明例 27	0	1.02	0.09	○	—

*1 耐隙間腐食性:マルチクレビス隙間腐食発生数(40隙間中の発生数)とした。

*2 経済性: Pd含有率が0.05%未満またはRu含有率が0.04%を○、Pd含有率が0.05~0.15%を△とした。

[0110] 2-1. 耐隙間腐食性

表2には、耐隙間腐食性の評価として、マルチクレビスにより形成された40箇所の隙間のうち腐食が発生した箇所数を記載した。上記条件で行った試験によって、40箇所の隙間に全く腐食が発生しなかったのは、全ての本発明例(本発明例8および20~27)であった。比較例2および5では、いずれも腐食が発生した。これらの結果から、Pd含有率が0.02%である場合に耐隙間腐食性を得るには、10ppm程度のY含有率が必要であることがわかる。

[0111] 2-2. 耐熱(沸騰)塩酸性試験

実施例1の本発明例では、初期7時間の平均腐食速度5mm/年以下および96時間平均で0.3mm/年以下の低い腐食速度であった。そこで、実施例2では、希土類元素の含有率が96時間平均の腐食速度に及ぼす影響を調査した。耐熱(沸騰)塩酸性は、耐隙間腐食性と深い関連性を有する。

[0112] 図9は耐熱(沸騰)塩酸性試験の結果を示す図であり、同図(a)は96時間平均腐食速度とY含有率との関係について、同図(b)は試験後の表面

Pd濃度とY含有率との関係についての図である。同図には、Pd含有率が0.02%で一定で、Y含有率が異なる場合について整理した結果を示す。

[0113] 2-3. 試験結果のまとめ

実施例2の試験結果についての検討したところ、以下の(1)~(7)に示すことがわかった。

[0114] (1) 96時間平均腐食速度で評価した耐熱(沸騰)塩酸性は、本発明で規定するY含有率の範囲(0.001~0.10%)を満足する場合、0.30mm/年以下と良好な値であった(図9(a))。

(2) Y含有率は、平均腐食速度がより小さくなる、10ppm~200ppmが望ましく、20ppm~100ppmがより望ましいことがわかった。

(3) Y含有率が20ppm~100ppmの濃度範囲では、試験後の表面Pd濃度が高かった(図9(b))。

(4) 本発明例24は、Y含有率がTiに対する固溶限(約200ppm)を超えた290ppmの材料である。耐熱(沸騰)塩酸性は96時間平均で0.30mm/年と、実施例1に示した本発明例の範囲ではあるものの上限値であった。固溶限以下の添加量の本発明23では、96時間平均で0.28mm/年であった。このことから、Yの含有率は固溶限以下である200ppm以下が望ましい。

(5) 特許文献3および特許文献4では必須元素となっている、遷移元素を含有する場合においても、Y含有率が固溶限以下である50ppmである場合には、平均腐食速度が小さく、優れた耐熱(沸騰)塩酸性を示した(本発明例26)。

(6) 白金族元素としてPd以外の元素を含む場合においても、Yの含有率が200ppm以下で平均腐食速度が小さく、優れた耐熱(沸騰)塩酸性を示す(本発明例27)。

(7) 希土類元素がY以外の場合(本発明例25、Mmの含有率が100ppm)においても、希土類の含有率が200ppm以下では平均腐食速度が

小さく、優れた耐熱（沸騰）塩酸性を示した。

[0115] 以上の実験で得られた事実より、チタン合金においては、本発明で規定する希土類元素の含有率の範囲（0.001～0.10%）の中でも、0.02%未満の範囲ではより優れた耐食性が得られることが判明した。

産業上の利用可能性

[0116] 本発明のチタン合金は、優れた耐食性および加工性を有する。そのため、本発明のチタン合金によれば、腐食性環境（特に高温、高濃度の塩化物環境）において使用される設備、機器類の性能や信頼性をより一層高めることが可能である。白金族元素の含有率が比較的低い場合には、このようなチタン合金をより経済的な原料コストで得ることが可能である。また、白金族元素の含有率が比較的高い場合には、表面に発生した疵等の損傷を起点とした腐食が進行しにくい。

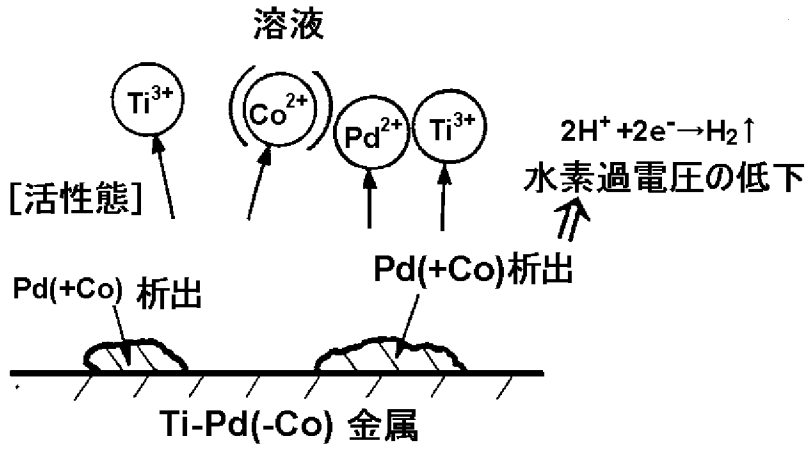
符号の説明

[0117] 1：試験片、 2：マルチクレビス、 3：ボルト、 4：ナット

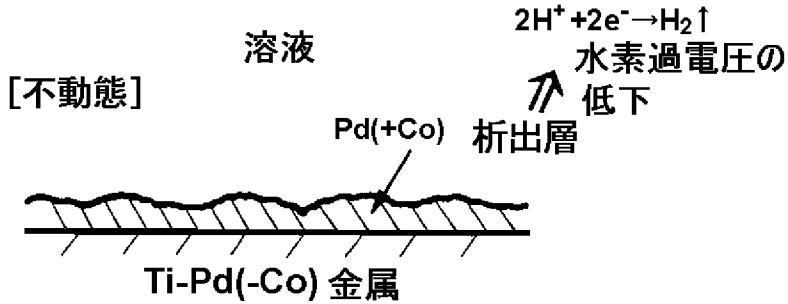
請求の範囲

- [請求項1] 質量%で、白金族元素：0.01～0.15%および希土類元素：0.001～0.10%を含有し、残部がTiおよび不純物からなるチタン合金。
- [請求項2] 前記Tiの一部に代えて、質量%で、Co：0.05～1.00%を含有する請求項1に記載のチタン合金。
- [請求項3] 質量%で、白金族元素：0.01～0.05%を含有する請求項1または2に記載のチタン合金。
- [請求項4] 前記白金族元素がPdである請求項1～3のいずれかに記載のチタン合金。
- [請求項5] 前記希土類元素がYである請求項1～4のいずれかに記載のチタン合金。

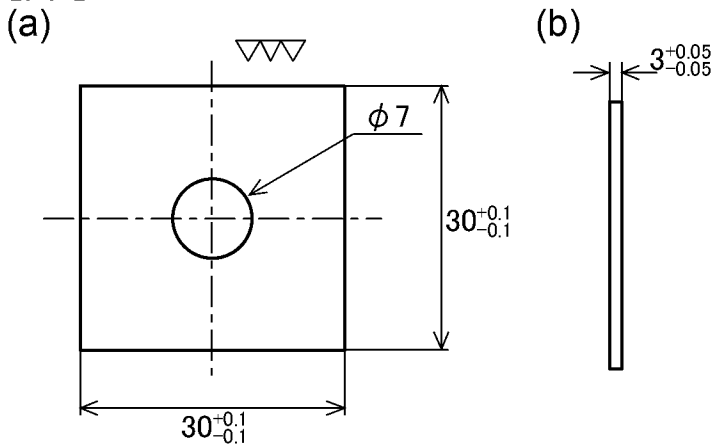
[図1]



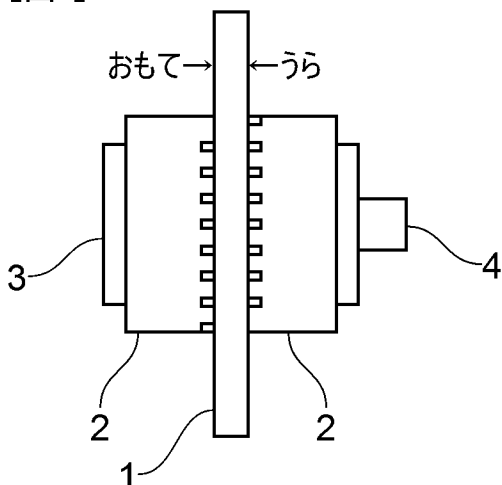
腐食進行
↓



[図2]

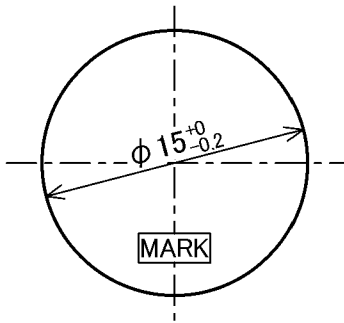


[図3]

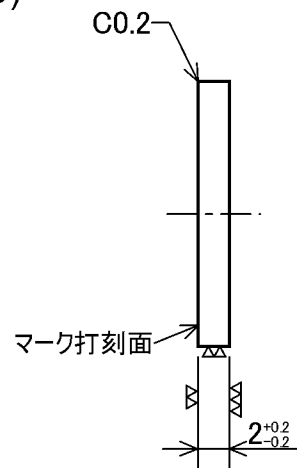


[図4]

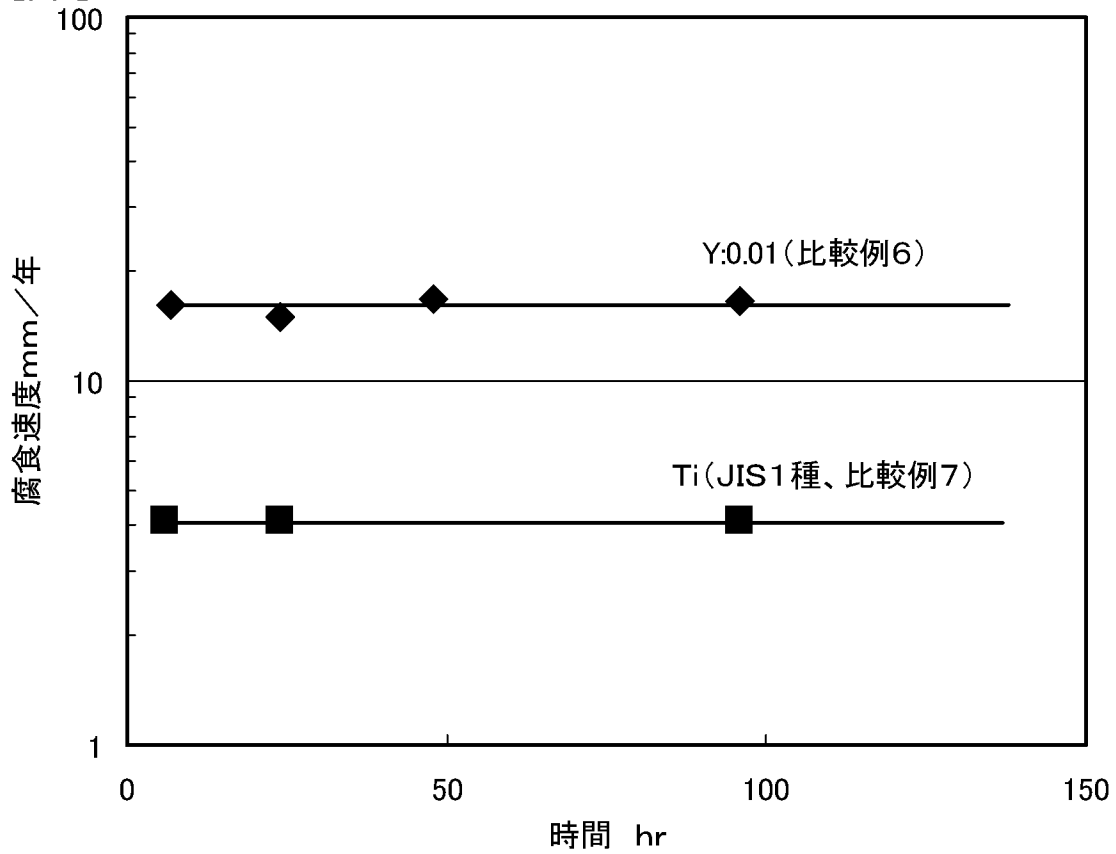
(a)



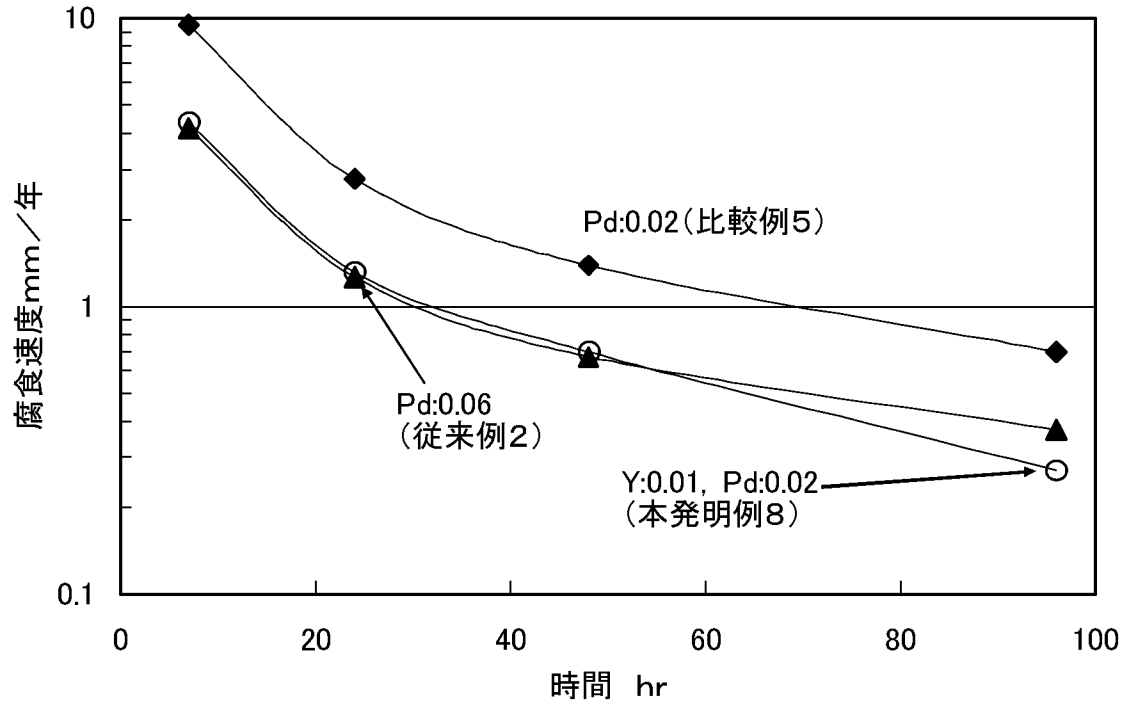
(b)



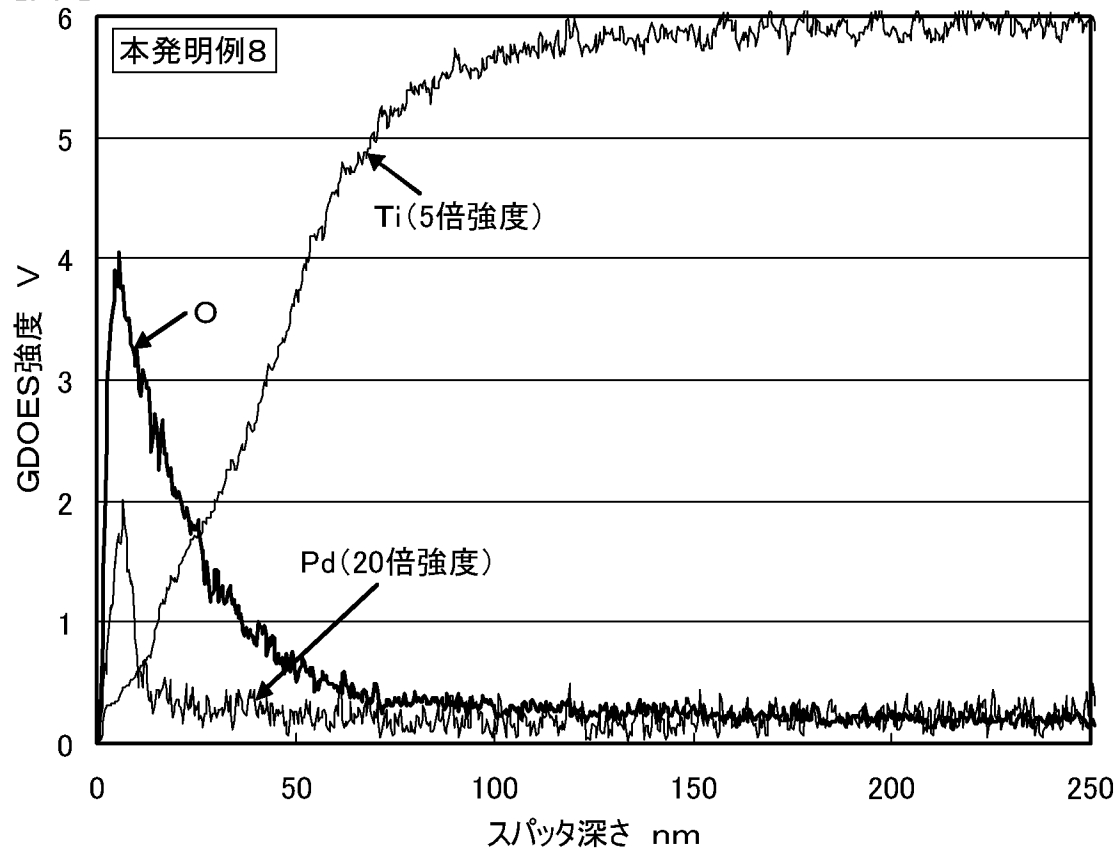
[図5]



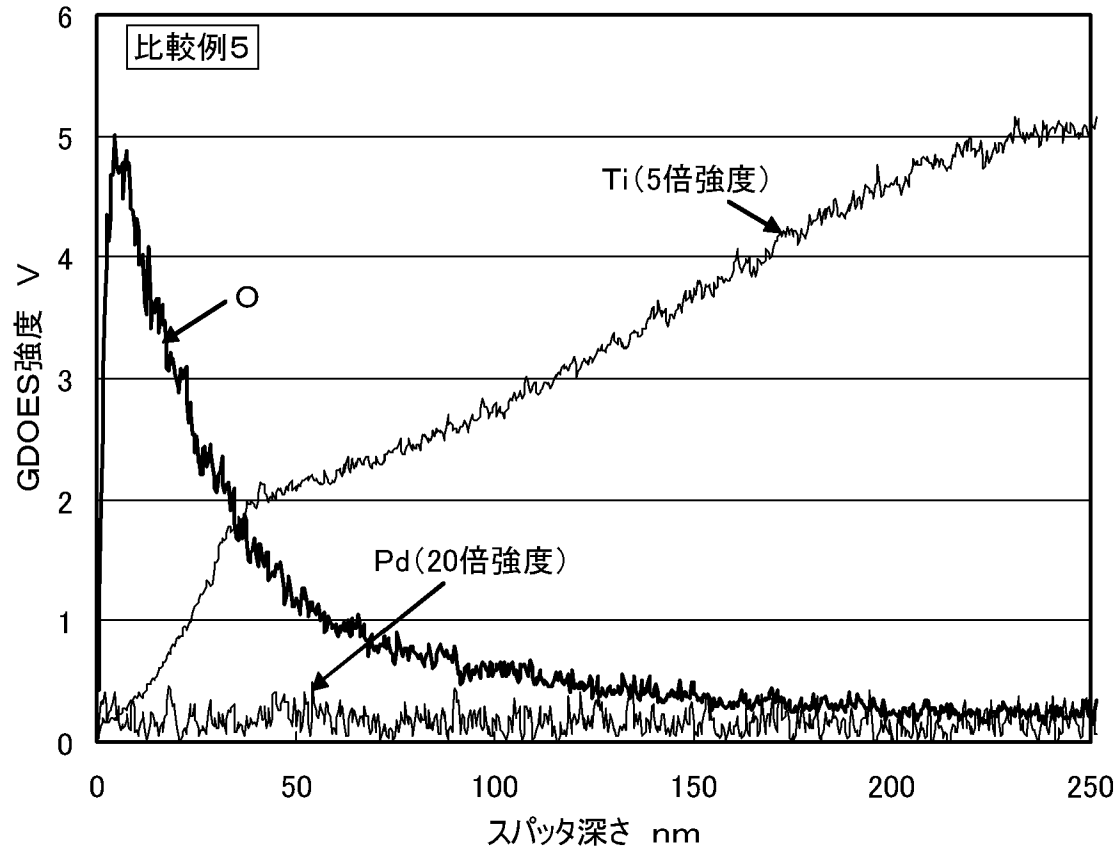
[図6]



[図7]

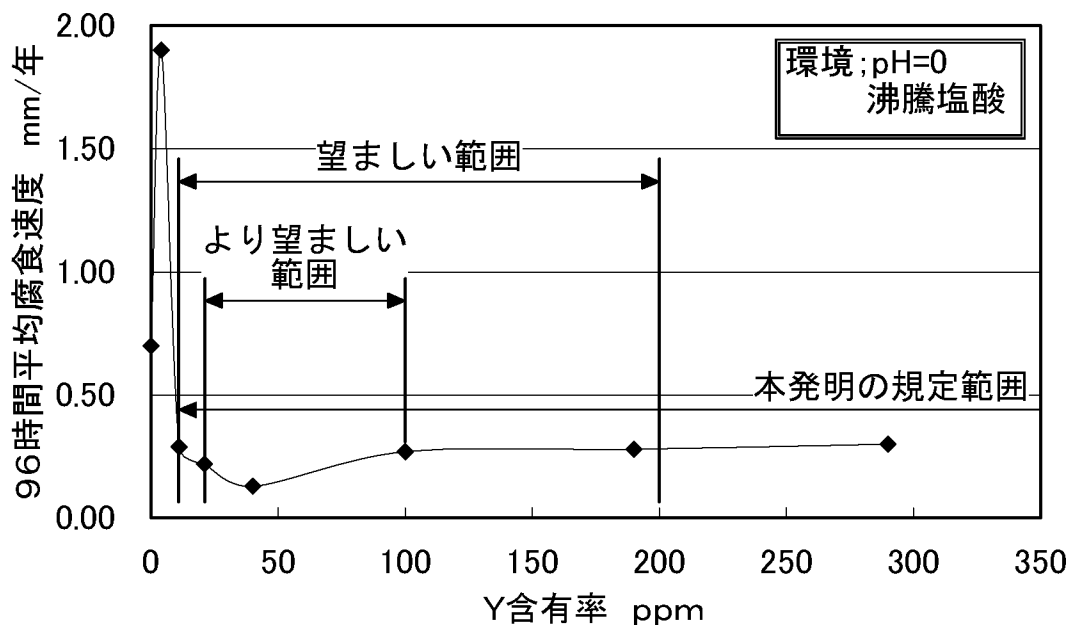


[図8]

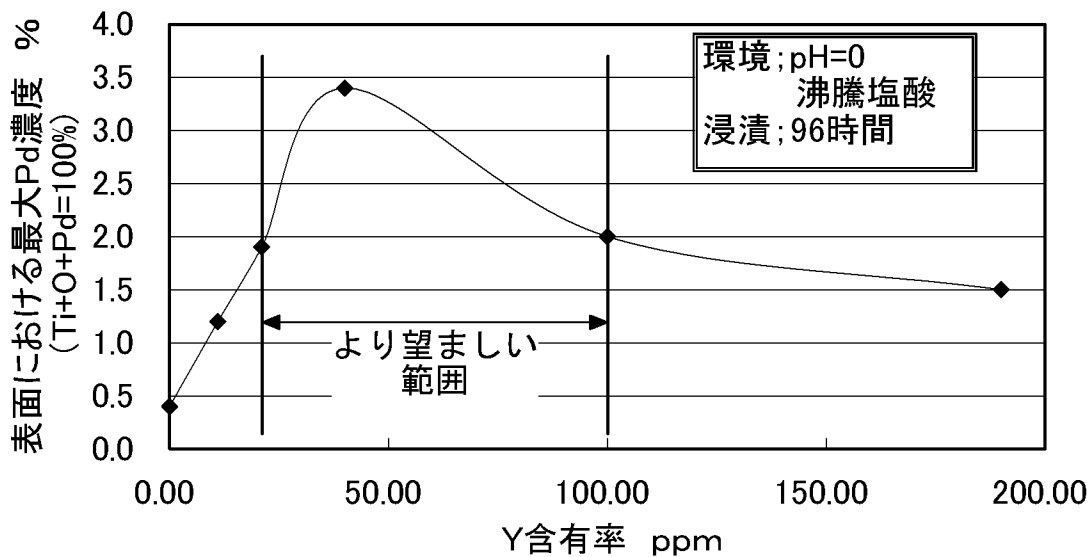


[図9]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/004621

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C14/00 (2006.01) i

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)

C22C14/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-64600 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 08 March 1994 (08.03.1994), claims & US 5478524 A & DE 4327816 A	2-5
A	JP 63-114931 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 19 May 1988 (19.05.1988), entire text; all drawings & US 4859415 A & GB 2198144 A	1-5

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family 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 application or patent 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
03 August, 2012 (03.08.12)Date of mailing of the international search report
14 August, 2012 (14.08.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/004621

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-277162 A (The Standard Oil Co.), 08 December 1986 (08.12.1986), entire text; all drawings & US 4923770 A & EP 196190 A2 & NO 861194 A & PH 22867 A & PT 82289 A & AU 5488286 A & ES 553364 A & BR 8601380 A & CA 1273827 A & ZA 8602270 A & KR 10-1994-0007634 B & CN 86102099 A & AU 578522 B	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C22C14/00(2006.01)i										
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)) Int.Cl. C22C14/00										
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%; border: none;"> <tr> <td style="border: none;">日本国実用新案公報</td> <td style="border: none;">1922-1996年</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">日本国公開実用新案公報</td> <td style="border: none;">1971-2012年</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">日本国実用新案登録公報</td> <td style="border: none;">1996-2012年</td> </tr> <tr> <td style="border: none;">日本国登録実用新案公報</td> <td style="border: none;">1994-2012年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2012年	日本国実用新案登録公報	1996-2012年	日本国登録実用新案公報	1994-2012年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2012年									
日本国実用新案登録公報	1996-2012年									
日本国登録実用新案公報	1994-2012年									
国際調査で使用した電子データベース (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 請求項の番号								
X	JP 6-64600 A (日産自動車株式会社) 1994. 03. 08, 特許請求の範囲 & US 5478524 A & DE 4327816 A	2-5								
A	JP 63-114931 A (住友金属工業株式会社) 1988. 05. 19, 全文全図 & US 4859415 A & GB 2198144 A	1-5								
<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。										
* 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」国際出願日前の出願または特許であるが、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 03.08.2012	国際調査報告の発送日 14.08.2012									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 宮部 裕一 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4 K 3840								

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 請求項の番号
A	JP 61-277162 A (ザ スタンダード オイル カンパニー) 1986. 12. 08, 全文全図 & US 4923770 A & EP 196190 A2 & NO 861194 A & PH 22867 A & PT 82289 A & AU 5488286 A & ES 553364 A & BR 8601380 A & CA 1273827 A & ZA 8602270 A & KR 10-1994-0007634 B & CN 86102099 A & AU 578522 B	1-5