

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5395428号
(P5395428)

(45) 発行日 平成26年1月22日 (2014. 1. 22)

(24) 登録日 平成25年10月25日 (2013. 10. 25)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 2 C 14/00 (2006.01)

C 2 2 C 14/00

Z

請求項の数 12 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2008-512826 (P2008-512826)
 (86) (22) 出願日 平成18年5月23日 (2006. 5. 23)
 (65) 公表番号 特表2008-542530 (P2008-542530A)
 (43) 公表日 平成20年11月27日 (2008. 11. 27)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2006/062522
 (87) 国際公開番号 W02006/125776
 (87) 国際公開日 平成18年11月30日 (2006. 11. 30)
 審査請求日 平成21年5月22日 (2009. 5. 22)
 (31) 優先権主張番号 05011073.3
 (32) 優先日 平成17年5月23日 (2005. 5. 23)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 513124363
 オウトクンプ ファウ デー エム ゲー
 エム ベー ハー
 O u t o k u m p u V D M G m b H
 ドイツ連邦共和国, ヴェルドール 5 8 7
 9 1, プレッテンベルガー シュトラーセ
 2
 (74) 代理人 100090251
 弁理士 森田 憲一
 (74) 代理人 100139594
 弁理士 山口 健次郎
 (72) 発明者 ジープム ハイッツ
 ドイツ連邦共和国, エッセン 4 5 2 5 7
 , ロイルスベルクヴェーク 1 6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チタン合金

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の組成（質量％で表示）：

F e : 0 . 0 3 ~ 2 %、

S i : 0 . 2 5 ~ 0 . 8 %、

O : 0 . 3 %、

C : 0 . 1 %、

合計して 0 . 0 1 % ~ 1 . 0 % である含有量での、ランタニド元素（ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム）
 からなる群からの 1 つ又は複数の元素、

合計で最大 1 % の含有量での、A l 及び O からなる群からの 1 つ又は複数の元素、

合計で最大 3 % の含有量での、M o、T a、N b、Z r、M n、C r、C o、N i、C u、V、及び H からなる群からの 1 つ又は複数の元素、

少なくとも 1 つが 0 . 0 3 ~ 2 質量％である、M o、T a、N b、Z r、M n、C r、C o、N i、C u、V、S i、及び H からなる群に属する元素、及び

残余チタン並びに不可避の不純物、

を有するチタン合金。

【請求項 2】

F e 含有量が、0 . 0 3 ~ 0 . 3 質量％であることを特徴とする、請求項 1 に記載のチ

タン合金。

【請求項 3】

S i 含有量が、0.25 ~ 0.5 質量%であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のチタン合金。

【請求項 4】

酸素含有量が、少なくとも 0.03 質量%であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のチタン合金。

【請求項 5】

酸素含有量が、0.03 ~ 0.25 質量%であることを特徴とする、請求項 4 に記載のチタン合金。

10

【請求項 6】

ランタニド元素含有量が、合計で 0.5 ~ 1.0 質量%であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のチタン合金。

【請求項 7】

前記ランタニド元素として、L a 及び / 又は C e を含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のチタン合金。

【請求項 8】

前記ランタニド元素として、L a 及び / 又は C e ミッシュメタルを含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のチタン合金。

【請求項 9】

0.02 ~ 1.0 質量%の A l を含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のチタン合金。

20

【請求項 10】

A l 及び O からなる群の 1 つ又は複数の元素を、少なくとも 0.05 質量%の含有量で含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のチタン合金。

【請求項 11】

少なくとも 50 時間の総作動時間にわたって、800 を超える温度で使用される部品の製造への、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のチタン合金の使用。

【請求項 12】

前記部品が内燃機関用の排気システムのパーツであることを特徴とする、請求項 11 に記載のチタン合金の使用。

30

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、高温での使用に好適なチタン合金に関する。

【0002】

チタン材料は、その低重量のために、特に、車両構造用の部品を製造するために好適である。しかしながら、基本的に、従来のチタン合金は、600 を超える温度に加熱される場合に、粗結晶粒形成 (Grobkornbildung) を形成し、割れの危険性を有するという事実から、内燃機関の排気ガスシステムの領域に従来のチタン合金を使用することが阻まれる。チタン材料が比較的長時間にわたって高い使用温度にさらされる場合には特に、粗結晶粒形成が生じる。

40

【0003】

チタンを F e 又は S i との合金にすることによって粗結晶粒形成の問題を軽減する、様々な試みがこれまで実施されている。これらの元素の各々が結晶成長抑制効果 (kornfeinende Wirkung) を有する。しかしながら、S i 含有量及び F e 含有量が増大するにつれて、チタン材料の延性が劇的に低下するので、チタン材料をもはや経済的に付形することができないという事実によってそれらの欠点がある。F e 及び S i で合金にされるチタン材料の前記性質は、内燃機関の排気ガスシステム用に、前記チタン材料から複雑な形状を有する部品を製造する場合に、特に不都合であることが分かっている。

50

【0004】

チタン材料の酸化の結果としての脆化の危険性を減少させる、更なる可能性がドイツ国公開特許DE 10 10 3 1 6 9 A 1から公知である。前記文献に記載の方法によると、ロールボンディング及び熱処理によってTiシートを酸化から保護するAl被覆層(Deckschicht)をチタンシートに施す。しかしながら、このAl被覆層は、比較的長時間にわたって続く高温加熱の結果として生じる、Ti母材中の粗結晶粒形成を防止することができない。

【0005】

上記の先行技術に加えて、(質量%で)1%を超えて、5%までのFeと、0.05%~0.75%のOと、 $0.01 \leq e(0.5 \leq \% Fe) \leq 0.5 \leq e - (0.5 \leq \% Fe)$ のSi(式中、%FeはそれぞれのFe含有量を表す)とを含有するTi合金が、JP 2001-089821Aから公知である。このように構成されるTi合金は、高い強度を有し、かつ、非常に延性であることが意図されるだけでなく、高温での優れた酸化抵抗性も有するはずである。しかしながら、実際には、このように構成されるTi合金でさえ、例えば、自動車の排気ガスシステムの領域中で生じる使用温度には永久的に耐えられないことが分かっている。

10

【0006】

身体との合金の適合性を最適化するために、ケイ素含有量に加えて、イットリウム含有量を含有することが好ましい、生物学的用途(特に、人工骨の製造用)のためのTi合金がJP 04-105659Aから公知である。前記公知のTi合金を加工する場合、濃縮された形態でSi及びYが存在する、表面近くの層を形成させる熱処理を行う。しかしながら、前記文献はTi合金の高温での抵抗性の問題を解決していない。

20

【0007】

従って、上記の先行技術を発端として、本発明の目的は、高い適用温度の影響下であっても、粗結晶粒形成の結果としての脆化傾向がほんのわずかでしないチタン合金を作り出すことである。

【0008】

チタン合金に関連して、前記目的は、本発明による以下の組成(質量%で表示)：

Fe: 2%、

Si: 0.01~0.8%、

O: 0.3%、

C: 0.1%、

合計で0.01%~2%である含有量での、ランタニド元素(Lanthanoide)からなる群からの1つ又は複数の元素、

及び、場合により、

合計で最大1%の含有量での、Al、Oからなる群からの1つ又は複数の元素、

合計で最大3%の含有量での、Mo、Ta、Nb、Zr、Mn、Cr、Co、Ni、Cu、V、Hからなる群からの1つ又は複数の元素、

残余チタン並びに不可避の不純物、

を有する、前記タイプのTi合金によって達成される。

30

40

【0009】

ランタニド元素(La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)からなる群からの1つ又は複数の希土類金属が存在することのために、本発明により構成されるチタン合金は特に良好な高温での抵抗性を有する。本発明によるチタン材料からつくられる金属板又は部品を加熱する場合に、本発明によるTi合金中のランタニド元素は、チタン合金に含まれる酸素と結合するので、材料の延性に対して悪影響を及ぼすことがない。

【0010】

驚くべきことに、本発明による合金に含まれるランタニド元素は、600~1,000の高温範囲における比較的長期間の加熱による場合でさえ、結晶粒成長を効果的に抑

50

制することが分かった。このために、本発明によるチタン合金は、実際の使用期間中での長い作動期間にわたり高温にさらされる部品の製造用に著しく適している。従って、例えば、本発明によるチタン合金からつくられる金属板は、馬力のある自動車の排気ガスシステム用部品の製造に、特に効果的に使用することができる。

【0011】

本発明によると、「ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウム」からなる群からの1つ又は複数の元素が存在することによって達成されるチタン合金の性質により、本発明のチタン合金は、少なくとも50時間の総作動時間にわたり800 を超える温度で使用される部品を製造するために特に好適である。従って、内燃機関のための排気ガスシステムの、実際に生じる要求に確実に対処することができる特に高品質の部品を本発明による合金から製造することができる。

10

【0012】

ケイ素は、本発明によるTi合金における結晶成長抑制に寄与する。最大Si含有量は、本発明の材料の延性での過度な低下を確実に防止するために、この場合には0.8質量%に制限される。ケイ素が0.25~0.5質量%の含有量で存在する場合に、ケイ素は、本発明の合金の諸特性に対する最適な効果を有している。

【0013】

これに関連して、酸化に対するさらなる保護のために、例えば、DE10103169 A1から公知の方法に従って、前記目的に好適なアルミニウム被覆層又はその他の被覆層を、本発明のチタン材料に施すことが好ましい。800 を超える高温範囲(特に、950 を超える高温範囲)での比較的長い作動時間の後であっても、特にこの種のAl被覆層を有する、本発明のチタン合金に最適な使用特性を保証することができる。

20

【0014】

実地試験において、本発明のチタン合金中のランタニド希土類金属の含有量が、合計で0.5~1.0質量%である場合に最適であることが示されている。この場合、セリウム及びランタンを、それぞれ単独又は組合せて、ランタニド元素として使用することが好ましい。La及び/又はCeミッシュメタル(Mischmetall)も考慮することができる。

【0015】

本発明によると、本発明によるチタン合金中に鉄が存在する場合であって、そして、最適な延性に関して好都合に微細化した結晶粒構造の形成を助けるためには、Fe含有量を最大でも2質量%に制限して、Feの添加で生じるような硬化を調節するので、結果として、低温であっても依然として許容され得るほどにTi材料を付形できる。ここで、Fe含有量が少なくとも0.03質量%である場合、鉄の結晶成長抑制効果が生じる。Fe含有量が0.03~0.3質量%である場合、Feの最適な効果が生じる。

30

【0016】

本発明に従って複合材(Verbundwerkstoffe)を製造する場合でのAl被覆層付与後の一体化接合(stoffschlüssigen Anbindung)で要求される熱処理の過程では、酸素含有量を最大でも0.3質量%に制限することによって、本発明によるTi合金の酸素含有量は要求される延性に関して非常に重要である上限を超えないことが保証される。実用試験では、Ti合金の酸素含有量が0.03~0.25質量%である場合、本発明によるTi合金、及び、前記Ti合金を使用して製造される本発明による複合材の最適な特性が示される。

40

【0017】

アルミニウムは、Ti合金の相に対する安定化効果を有する。しかしながら、Ti材料の望ましくない酸化を防ぐために、本発明による合金のAl含有量は最大でも1.0質量%に制限される。相安定化元素(アルミニウム及び酸素)の群に属するアルミニウム及びその他の元素の効果を確実に使用するために、これらの元素の含有量を、本発明のTi合金では、少なくとも0.02質量%とすることができ、好ましくは、少なくとも0.

50

0.5質量%とすることができる

【0018】

Mo、Ta、Nb、Zr、Mn、Cr、Co、Ni、Cu、V、Si、Hからなる群に属する元素は、Ti合金の相を安定化させる。この効果を使用するために、これらの元素のうちの少なくとも1つが、少なくとも0.03～2質量%の含有量で存在することが好ましい。

【0019】

或る実施形態を参照しながら、本発明を以下に詳しく述べる。

【0020】

最初に、チタン及び不可避の不純物に加えて、0.4質量%のSiと、0.2質量%のFeと、0.6質量%のLaとを含有する本発明のチタン合金を融解及び圧延して、厚さ1.25mmのTiストリップを形成する。

【0021】

酸素の吸収を避けるために、DE10103169A1に記載の公知方法に従って、そして、本発明のTi合金に基づいて、ロールボンディングによって、複合材の基層として使用されるTiストリップへ被覆層として厚さ0.1mmのAl箔を付与して、複合材Eを製造した。前記方法でチタン母材に付与されるAl被覆層は、ロールボンディング後に、厚さが0.04mmであった。

【0022】

ロールボンディング後、自動車で使用される内燃機関の排気ガスシステム用の部品を複合材Eから形成した。その後、単独での熱処理を施さずに、関連した部品をそれぞれの車輦に取り付けた。初期運転のときに生じる排気ガスシステムの加熱によって、Al被覆層と、Ti基層との間にチタン-アルミニウム混合酸化物層が形成され、被覆層及び基層が、一体的に、かつ、剥離できないほどに接合した。

【0023】

比較のために、Ti基層が、チタン及び不可避の不純物に加えて、0.4質量%のSiと、0.2質量%のFeとを含有する複合材Vを同様に製造した。

【0024】

表1には、本発明のTi合金に基づいて製造される複合材Eと、比較のために製造される複合材Vとのそれぞれについて、弾性率「E」、0.2%耐力「 $R_{p0.2}$ 」、引張り強度「 R_m 」、並びに、800 での5分間使用後及び100時間使用後の伸び「A」を示す。

【表1】

	作動時間 (T = 800 °C)	E [GPa]	$R_{p0.2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]
E	5分	107,46	294,70	449,91	22,2
E	100時間	106,31	319,90	428,66	25,4
V	5分	101,84	286,64	408,29	27,4
V	100時間	110,04	318,51	415,42	21,6

【0025】

本発明のTi合金を使用することにより製造される複合材Eは、100時間の長い作動時間後であっても、その作業上での確実な使用に十分な特性を依然として有することが示される。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】図1aは、800 での5分間の使用の後での、複合材Eのシートメタルサンプルから本発明により構成されるTi基層の顕微鏡写真を示す。前記サンプルは明瞭な微細結晶粒構造(feinkoerniges Gefuege)を有する。図1bは同様に、800 での100

10

20

30

40

50

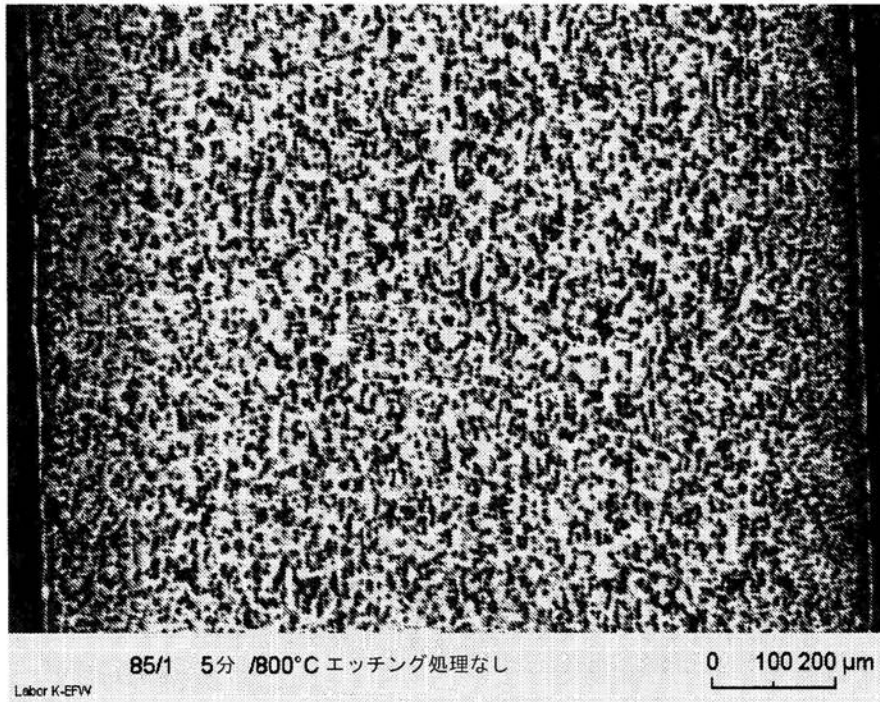
時間の使用の後での、前記複合材と同一のシートメタルサンプルのTi基層の顕微鏡写真を示す。前記サンプルは、実質的に変化していない微細結晶粒構造を有する。

【0027】

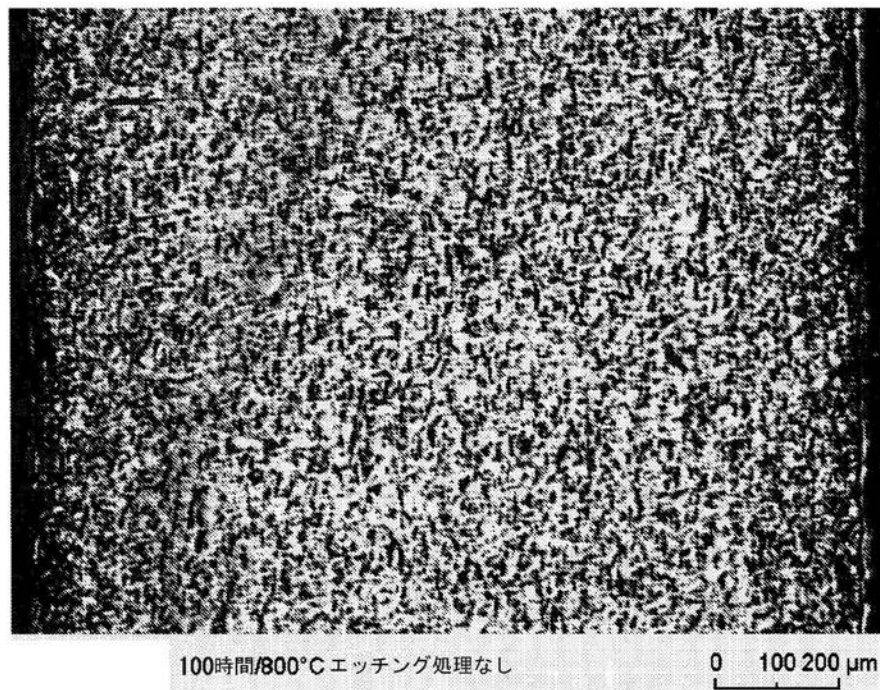
【図2】図2aは、800 での5分間の使用の後での、比較のために示される複合材VのシートメタルサンプルのTi基層の顕微鏡写真を示す。前記サンプルは、希土類金属含有物が存在しないので、すでに、図1aに示されるサンプルの構造よりも粗い構造を有する。800 での100時間の使用の後での、図2bに示される前記シートメタルサンプルのTi基層の顕微鏡写真は、それに反して、比較のために製造された複合材VのTi基層と同じような脆化を伴う明瞭な粗結晶粒形成を示す。

【図 1】

1 a

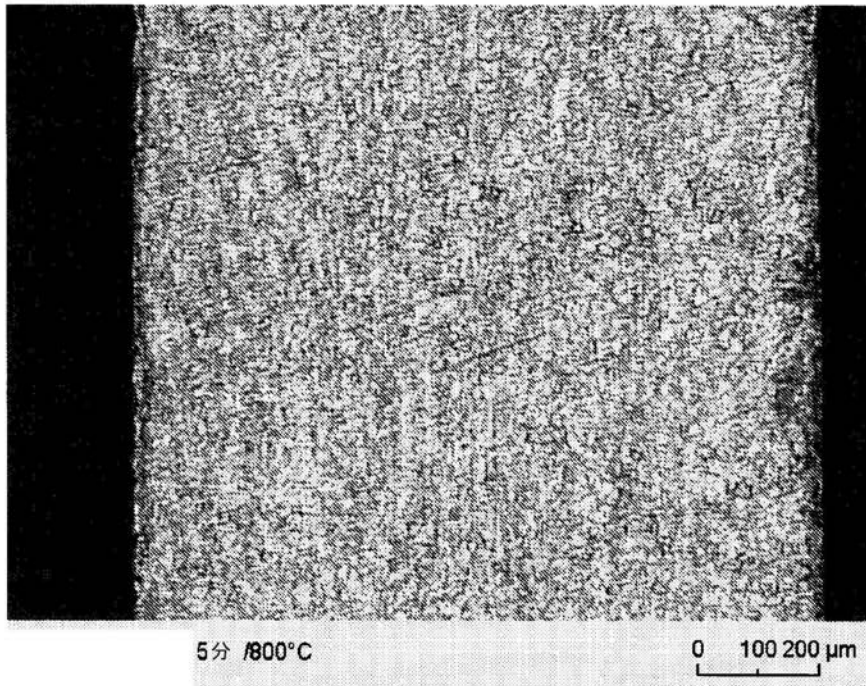


1 b

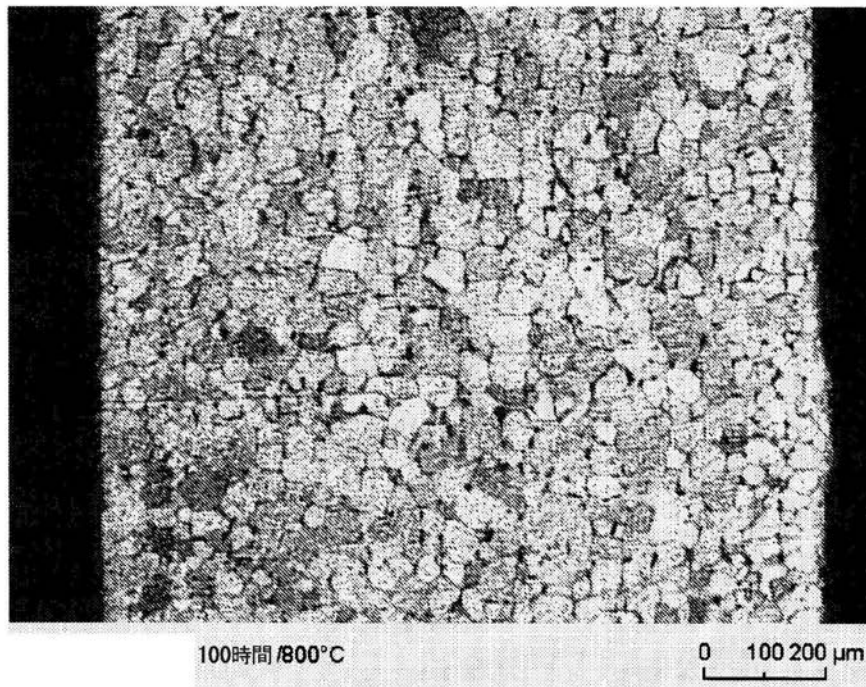


【図 2】

2 a



2 b



フロントページの続き

(72)発明者 キーゼ ユルゲン

ドイツ連邦共和国, ガリンヒェン 03058, ブランデンブルガー リング 15

(72)発明者 クラメル マンフレート

ドイツ連邦共和国, ギフホルン 38518, ツインマーラーシュトラッセ 5

審査官 長谷山 健

(56)参考文献 特開2001-089821(JP, A)

米国特許第03070468(US, A)

米国特許第03074829(US, A)

特表2004-516946(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22C 14/00