(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. August 2002 (01.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/058923 A2

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: B32B

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00712

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Januar 2002 (24.01.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 03 169.6 25. Januar 2001 (25.01.2001) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **DEUTSCHE TITAN GMBH** [DE/DE]; Wenstendstrasse 15, 45143 Essen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **SIBUM, Heinz** [DE/DE]; Reulsbergweg 16, 45257 Essen (DE).

(74) Anwalt: **COHAUSZ & FLORACK**; Kanzlerstrasse 8a, 40472 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** SHEET TITANIUM, A MOULDED ELEMENT PRODUCED THEREFROM AND A METHOD FOR PRODUCING THE SHEET TITANIUM AND THE MOULDED ELEMENT

(54) **Bezeichnung:** TITANBLECH, EIN DARAUS HERGESTELLTES FORMBAUTEIL UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DES TITGANBLECHES UND DES FORMBAUTEILES

(57) **Abstract:** The invention relates to roll-bonded sheet titanium (6), a moulded element produced therefrom (10) and a method for producing the sheet titanium (6) and the moulded element (10). In order to obtain a moulded element (10) which is resistant to high temperatures, sheet titanium (2) is roll-bonded at least on one side with an aluminium film (4), the thickness (d) of said aluminium film being small compared to the thickness (D) of the sheet titanium (2). The aluminium and titanium are converted into an aluminium-titanium alloy, from the adjacent region, by means of heat treatment of the roll-bonded sheet titanium (6). The outer titanium-aluminium alloy layer of the sheet titanium (6) formed in this way is converted into a titanium-aluminium mixture oxide layer by means of contact with oxygen, said layer providing the sheet titanium (6) with good protection against corrosion. Preferably, the moulded element (10) is shaped before the heat treatment for the alloy formation, as the roll-bonded sheet titanium (6) can still be easily deformed.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein walzplattiertes Titanblech (6), ein daraus hergestelltes Formbauteil (10) und ein Verfahren zum Herstellen des Titanbleches (6) und des Formbauteiles (10). Um ein hochtemperaturfestes Formbauteil (10) zu erhalten, wird ein Titanblech (2) mindestens einseitig mit einer Aluminiumfolie (4) walzplattiert, deren Dicke (d) im Vergleich zur Dicke (D) des Titanbleches (2) klein ist. Durch Wärmebehandlung des walzplattierten Titanbleches (6) werden das Aluminium und Titan aus dem angrenzenden Bereich zu einer Aluminium-Titan-Legierung umgesetzt. Die so gebildete äußere Titan-Aluminium-Legierungsschicht des Titanbleches (6) wird durch Kontakt mit Sauerstoff in eine Titan-Aluminium-Mischoxidschicht umgewandelt, die dem Titanblech (6) einen guten Korrosionsschutz verleiht. Vorzugsweise erfolgt die Formgebung des Formbauteiles (10) vor der Wärmebehandlung zur Legierungsbildung, weil dann noch eine leichte Verformbarkeit des walzplattierten Titanbleches (6) möglich ist.

WO 02/058923 A2

Titanblech, ein daraus hergestelltes Formbauteil und Verfahren zur Herstellung des Titanbleches und des Formbauteiles

Da ein Blech aus einem Monometall für bestimmte betriebliche Einsätze in der Regel nicht in jeder Hinsicht optimale Eigenschaften (Festigkeit, Korrosionsschutz, Verformbarkeit, geringes Gewicht) aufweist, hat man Verbundwerkstoffe entwickelt, die aus walzplattierten Blechen aus verschiedenen Metallen bestehen. Insbesondere ist ein walzplattiertes Blech und dessen Herstellung bekannt (US-PS 3,711,937 A), das aus einem Aluminiumblech als Trägerblech und einer Deckfolie aus Titan besteht. Um die beiden Komponenten durch Walzplattieren miteinander zu verbinden, werden sie nach Vorerwärmung auf etwa 500° C einem Walzgerüst zugeführt, in dem sie - verbunden mit einer Dickenreduktion bis zu 50 % - fest miteinander verbunden werden. Um die Qualität der Titan-Aluminium-Verbindung an der Grenzschicht zu verbessern, findet anschließend eine Wärmenachbehandlung bei Temperaturen bis zu ca. 600° C statt. Ein Charakteristikum eines derartigen Kompositbleches ist, daß das Aluminiumblech an seiner Außenseite mit der Folie aus Reintitan abgedeckt ist. Für eine Reihe von Anwendungen wie Flugzeugbau, Wärmetauscher und elektrochemische Anlagen mögen solche Kompositbleche gut geeignet sein. Für hochtemperaturbeanspruchte Einsätze, wie zum Beispiel als Komponenten in Abgassystemen von Verbrennungskraftmaschinen, wo Temperaturen weit über 600°C

BESTÄTIGUNGSKOPIE

üblich sind, sind sie jedoch nicht geeignet, weil das Reinaluminium den herrschenden Betriebstemperaturen nicht standhält und das Reintitan keinen ausreichenden Korrosionsschutz bietet.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Blech sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung zu entwickeln, das im Hochtemperaturbereich bis ca. 800°C eingesetzt werden kann, einen ausreichenden Korrosionsschutz bietet und zu einem Formbauteil umgeformt werden kann.

Diese Aufgabe wird mit einem Titanblech in Tafel- und Bandformat für den betrieblichen Einsatz im Hochtemperaturbereich gelöst, das auf mindestens einer Seite mit einer Aluminiumfolie walzplattiert ist, deren Dicke im Vergleich zur Dicke des Titanbleches klein ist.

Die Herstellung eines solchen Titanbleches erfolgt in folgenden Verfahrensschritten:

a) Das Titanblech wird mindestens einseitig mit einer Aluminiumfolie walzplattiert.

b) Durch Wärmebehandlung des walzplattierten Titanbleches werden das Aluminium und Titan aus dem angrenzenden Bereich zu einer Titan-Aluminium-Legierung umgesetzt.

c) Die äußere Titan-Aluminium-Legierungsschicht des Titanbleches wird durch Kontakt mit Sauerstoff in eine Titan-Aluminium-Mischoxidschicht umgewandelt.

Die gegebenenfalls sich erst beim bestimmungsgemäßen betrieblichen Einsatz des Titanbleches bildende Titan-Aluminium-Legierung und Mischoxidschicht gibt dem Titan einen wesentlich besseren Korrosionsschutz, als Titan von Hause aus schon hat. Der Nachteil, daß das Titanblech nach der Legierungsbildung und erst recht nach der Bildung der Titan-Aluminium-Mischoxidschicht schlecht umformbar ist, kann vermieden werden, wenn die Umformung des Titanbleches zum Formbauteil vor der Wärmebehandlung erfolgt. Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Wärmebehandlung erst beim bestimmungsgemäßen betrieblichen Einsatz des Formbauteiles, zum Beispiel durch die in Abgassystemen von Verbrennungsmotoren herrschende Wärme, erfolgt.

Damit durch eine herstellungstechnisch noch vertretbare Wärmebehandlung des Titanbleches ein ausreichender Korrosionsschutz erhalten wird, sollte die Alumiumfolie im Vergleich zum Titanblech sehr dünn sein. Gute Erfahrungen hat man mit einem Dickenverhältnis der verwendeten Aluminiumfolie und des verwendeten Titanbleches im Bereich einer Zehnerpotenz gemacht, insbesondere mit einem Titanblech mit einer Dicke zwischen 1 und 2,5 mm und einer Aluminiumfolie mit einer Dicke zwischen 0,01 und 0,2 mm. Nach dem mit einer Dickenreduktion der Aluminiumfolie verbundenen Walzplattieren sollte die Aluminiumschicht zwischen 0,02 und 0,06 mm liegen. Derart dünne Aluminiumschichten lassen sich problemlos in ihrer vollen Stärke durchlegieren, so daß das Titanblech nach der Mischoxidbildung einen optimalen, dauerhaften

Korrosionsschutz auch unter den extremen Betriebsbedingungen, wie sie in einem Abgassystem eines Verbrennungsmotors herrschen, hat.

Im folgenden wird die Erfindung anhand einer das erfindungsgemäße Verfahren schematisch darstellenden Zeichnung näher erläutert.

Von einem Coil 1 wird Aluminiumfolie 2 mit einer Dicke von 0,01 bis 0,2 mm und von einem Coil 3 Titanblech 4 in Bandform mit einer Dicke von 1 bis 2,5 mm abgezogen und einem Walzgerüst 5 mit Umgebungstemperatur zugeführt. Im Walzspalt findet infolge des Walzdruckes und der Reibung der Aluminiumfolie 2 und des bandförmigen Titanbleches 4 aufeinander eine Temperaturerhöhung statt, die ausreicht, um die Aluminiumfolie 2 auf das bandförmige Titanblech 4 aufzuplattieren. Eine eventuell die Verbindung beeinträchtigende Oxidschicht wird durch die Reibung zwischen der Aluminiumfolie 2 und dem bandförmigen Titanblech 4 in einem ausreichenden Maße aufgebrochen. Nach Verlassen des Walzgerüstes 5 wird das aluminiumplattierte Titanband 6 einer Schere 7 zugeführt, die es in Tafeln 8 ablängt. Die Tafeln 8 können gestapelt werden oder werden der Weiterverarbeitung 9 zugeführt, zum Beispiel einer Anlage zum Zuschneiden und Umformen zu Formbauteilen 10. Da bis zu diesem Zeitpunkt mangels Wärmebehandlung noch keine Legierungsbildung zwischen dem bandförmigen Titanblech 4 und der Aluminiumfolie 2 stattgefunden hat, läßt sich das aluminiumplattierte Titanband 6 auch als Verbundblech leicht verformen. Zum Schluß werden die Formbauteile 10

einer Wärmebehandlung 11 zugeführt, die durch Temperatur- und Zeitführung eine Einstellung des Legierungsprofiles ermöglicht. Abschließend wird die Formbauteile 10 mit der einseitigen Legierungsschicht der Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt, so daß sich als Korrosionsschutzschicht die gewünschte Titan-Aluminium-Mischoxidschicht bildet.

Es versteht sich, daß auf das Titanblech 4 nicht nur einseitig, wie im Ausführungsbeispiel, sondern auch beidseitig eine Aluminiumfolie aufplattiert werden kann. In diesem Fall ist dann ein weiteres Coil mit Aluminiumfolie vorgesehen.

Die Erfindung ist besonders gut für eine Arbeitsteilung geeignet. Der Hersteller des aluminiumplattierten Titanbleches liefert es entweder in Tafelformat oder als Coil an den Weiterverarbeiter, der daraus seine Zuschnitte und Formbauteile 10 herstellt. Der Weiterverarbeiter kann zwar als abschließende Fertigungsstufe die Wärmebehandlung der Formbauteile 10 zur Legierungsbildung durchführen, doch kann er darauf verzichten, wenn die Formbauteile 10 im späteren betrieblichen Einsatz Betriebstemperaturen ausgesetzt werden, die für eine Legierungsbildung ausreichen.

Zusammenfassend ergeben sich durch die Erfindung folgende Vorteile: Leichtes Gewicht und hohe Festigkeit aufgrund des verwendeten Materials Titan, guter Korrosionsschutz durch die Titan-Aluminium-Mischoxidschicht, leichte Umformbarkeit des Titanbleches vor der Legierungsbildung der Titan-

Aluminium-Mischoxidschicht und Festigkeit bei Hochtemperaturen (weit über 600° C).

A N S P R Ü C H E

1. Titanblech in Tafel- oder Bandformat für den betrieblichen Einsatz im Hochtemperaturbereich, das mindestens auf einer Seite mit einer Aluminiumfolie (4) walzplattiert ist, deren Dicke im Vergleich zur Dicke des Titanbleches (2) klein ist.

2. Formbauteil (10) aus einem Titanblech (6) nach Anspruch 1.

3. Verwendung eines Formbauteiles (10) als Komponente im Abgassystem eines Verbrennungsmotors.

4. Verfahren zum Herstellen eines walzplattierten Titanbleches (6) nach Patentanspruch 1 oder 2, **g e k e n n z e i c h n e t d u r c h** folgende Verfahrensschritte:

a) Das Titanblech (2) wird mindestens einseitig mit einer Aluminiumfolie (4) walzplattiert.

b) Durch Wärmebehandlung des walzplattierten Titanbleches (6) werden das Aluminium und Titan aus dem angrenzenden Bereich zu einer Titan-Aluminium-Legierung umgesetzt.

c) Die äußere Titan-Aluminium-Legierungsschicht des Titanbleches (6) wird durch Kontakt mit Sauerstoff in eine Titan-Aluminium-Mischoxidschicht umgewandelt.

5. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet, daß das Dickenverhältnis (d/D) der verwendeten Aluminiumfolie (4) und des verwendeten Titanbleches (2) im Bereich einer Zehnerpotenz liegt.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5,
dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke (D) des verwendeten Titanbleches (2) zwischen 1 und 2,5 mm und die Dicke (d) der verwendeten Aluminiumfolie (4) zwischen 0,1 und 0,2 mm liegen.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Aluminiumschicht nach dem Walzplattieren zwischen 0,02 und 0,06 mm liegt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7 zum Herstellen eines Formbauteiles (10) nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet, daß die Umformung des walzplattierten Titanbleches (6) zum Formbauteil (10) vor der Wärmebehandlung zur Legierungsbildung erfolgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Wärmebehandlung zur Legierungsbildung erst beim bestimmungsgemäßen betrieblichen Einsatz des Formbauteiles (10) erfolgt.

1/1

