

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3885108号

(P3885108)

(45) 発行日 平成19年2月21日(2007.2.21)

(24) 登録日 平成18年12月1日(2006.12.1)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 3 C 4/08 (2006.01)	C 2 3 C 4/08
C 2 3 C 4/18 (2006.01)	C 2 3 C 4/18
C 2 3 C 10/28 (2006.01)	C 2 3 C 10/28
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00 3 O 2 X
C 2 2 C 38/28 (2006.01)	C 2 2 C 38/28
請求項の数 6 (全 7 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2001-554865 (P2001-554865)	(73) 特許権者	399009918
(86) (22) 出願日	平成12年10月25日(2000.10.25)		ティッセンクルップ ファオ デー エム
(65) 公表番号	特表2003-520906 (P2003-520906A)		ゲゼルシャフト ミット ベシュレンク
(43) 公表日	平成15年7月8日(2003.7.8)		テル ハフツング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2000/010495		ThyssenKrupp VDM Gm
(87) 国際公開番号	W02001/054899		bH
(87) 国際公開日	平成13年8月2日(2001.8.2)		ドイツ連邦共和国 ヴェルドール プレッ
審査請求日	平成14年9月13日(2002.9.13)		テンベルガーシュトラッセ 2
(31) 優先権主張番号	100 02 933.7		Plettenberger Stras
(32) 優先日	平成12年1月25日(2000.1.25)		se 2 D-58791 Werdoh
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		l Germany
		(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 寸法安定な鉄-クロム-アルミニウム-シートの製造及びその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

組成(質量%)で、Cr 16 ~ 25 %、Al 2 ~ 6 %、Si 0.5 %未満、Mn 最大 0.5 %、Zr 0.1 %未満、イットリウムとハフニウムの総和 0.3 %未満、他の希土類金属 0.01 %未満、チタン 0.02 %未満、Mg 最大 0.01 %、Ca 最大 0.1 %、この場合 Mg と Ca の総和は、0.03 %未満であり、残りは鉄及び方法から生じる通常の不純物よりなる担体ストリップを有し、更にアルミニウム又はその合金からの片面又は両面の被覆を有する寸法安定な鉄-クロム-アルミニウム-シートを製造する方法において、この方法で、全被覆(質量%)が、長さ及び/又は幅での 0.5 %未満の収縮率を得るために、圧延過程又は後の仕上げ工程に引き続く均一拡散焼きなまし処理中に担体ストリップ質量の 0.5 ~ 5 %の範囲内にあり、600 ~ 1200 の温度で、 10^{-4} ミリバール未満の圧力の真空中で被覆を行うことを特徴とする、寸法安定な鉄-クロム-アルミニウム-シートの製法。

【請求項 2】

組成(質量%)で、Cr 16 ~ 25 %、Al 2 ~ 6 %、Si 0.5 %未満、Mn 最大 0.5 %、Zr 0.1 %未満、イットリウムとハフニウムの総和 0.3 %未満、他の希土類金属 0.01 %未満、チタン 0.02 %未満、Mg 最大 0.01 %、Ca 最大 0.1 %、この場合 Mg と Ca からの総和は、0.03 %未満であり、残りは鉄及び方法から生じる通常の不純物よりなる担体ストリップを有し、更にアルミニウム又はその合金からの片面又は両面の被覆を有する寸法安定な鉄-クロム-アルミニウム-シートを製造する方法において

10

20

、この方法で、全被覆（質量％）が、長さ及び／又は幅での0.5％未満の収縮率を得るために、圧延過程又は後の仕上げ工程に引き続く均一拡散焼なまし処理中に担体ストリップ質量の0.5～5％の範囲内にあり、600～1200の温度で、水素又は-40を下回る露点を有する水素／窒素混合物中で被覆を行うことを特徴とする、寸法安定な鉄-クロム-アルミニウム-シートの製法。

【請求項3】

被覆を炎アルミナ化により行う、請求項1または2記載の方法。

【請求項4】

被覆を圧延プレーティングにより行う、請求項1から3までのいずれか1項に記載の方法。

10

【請求項5】

請求項1から4までのいずれか1項に記載の方法で製造された鉄-クロム-アルミニウム-シートの、触媒、殊に廃ガス触媒用の担体材料としての使用。

【請求項6】

請求項1から4までのいずれか1項に記載の方法で製造された鉄-クロム-アルミニウム-シートの、抵抗材料又は伝熱体としての使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、寸法安定な鉄-クロム-アルミニウム-シートの製法に関する。

【0002】

公知技術水準によれば、鉄-クロム-アルミニウム-合金がシートの製造のために使用され、このシートは成形体に加工され、次いで、この成形体が例えば自動車廃ガス触媒用の担体として又は料理プレート用の発熱体として使用される。

20

【0003】

US-A4414023によれば、（質量％で）Cr8.0～25.0％、Al3.0～8.0％、希土類金属0.002～0.06％、Si最大4.0％、Mn0.06～1.0％、Ti0.035～0.07％、Zr0.035～0.07％を有し、不可避の不純物をも含有する鋼が公知である。

【0004】

EP-A0387670は、（質量％で）Cr20～25％、Al5～8％、P最大0.01％、Mg最大0.01％、Mn最大0.5％、S最大0.005％、残りが鉄で、不可避の不純物を含み、Y0.03％、Nb0.004％、C0.02～0.04％、Ti0.035～0.07％及びZr0.035～0.07％を含有する合金を記載している。

30

【0005】

双方の刊行物は、典型的な製造法、即ち合金の慣用の鑄造及び引き続く熱間-及び冷間成形から出発している。これらの方法は、高い破壊と結びついているので、近年は、反応性元素を含有するクロム-鋼をアルミニウム又はアルミニウム合金で被覆する代案が開発された。次いで、このような複合材料を圧延して最終厚さにし、引き続き拡散焼なましをすると、この際に適当な焼なましパラメータの調節の際に均一な材料が生じる。

【0006】

このような方法は、例えばUS-A5366139により公知であり、これは、廃ガス触媒用の金属シート及びその製造を内容としている。フェライト不銹鋼が圧延プレーティング（Walzplattieren）により両面がアルミニウムで被覆され、熱処理することなしに圧延されて最終厚さにされ、引き続き高い耐酸化性の一様形状の材料を得る目的で熱処理される。

40

【0007】

US-A4046304は類似の方法を提案している。この圧延プレーティングを炎アルミナ化（Feueraluminieren）で交換することは、なおコスト的に好適であり、これは被覆がアルミニウム-珪素-合金から成っていてよい付加的な利点を提供し、この際、珪素は、屢々拡散焼なましの利点を提供し、特定の用途、例えば前触媒（Vorkatalysator）

50

のために望ましい材料の比電気抵抗を高める。

DE-A 1 9 6 4 2 4 9 7には、鉄-クロム-アルミニウム-シートの製法及びその使用が記載されており、ここでは、担体材料としての冷間圧延され及び軟化焼きなましされた鋼ストリップから出発され、これは鉄に加えてCr 1 6 ~ 2 5 質量%及び希土類又はY又はZr 0 . 0 1 ~ 0 . 1 質量%並びに方法で生じる通常の不純物から成る。0 . 5 ~ 2 . 5 mmの厚さの鋼ストリップは片面被覆により0 . 0 8 ~ 0 . 5 mmの厚さのアルミニウム層を備えさせられる。引き続き、このように被覆されたストリップは、3 0 ~ 1 5 0 μ mの厚さまで冷間圧延される。最後にこの被覆されたストリップは7 0 0 ~ 1 0 0 0 の温度範囲での均一拡散焼きなましに付される。この文献中では、可能な最大アルミニウム含有率は6 %が挙げられている。

10

【0008】

このような方法は、例えばDE 1 9 7 4 3 7 2 0に記載されている。ここでは、鉄-クロム-担体ストリップが、Al-Si合金を用いる炎アルミナイングにより得られ、この際、表面に被覆された金属シートの全アルミニウム含有率は、少なくとも7 %であり、内側に向かって3 %より下に低下しない。この場合に、このシートは次の組成(質量%で)を有する: Cr 1 8 ~ 2 5 %, Al 4 ~ 1 0 %, Y 0 . 0 3 ~ 0 . 0 8 %, Ti 最大0 . 0 1 %, Zr 0 . 0 1 ~ 0 . 0 5 %, Hf 0 . 0 1 ~ 0 . 0 5 %, Si 0 . 5 ~ 1 . 5 %。差し当たり、成形体を得られ、これが、引き続き約1 1 0 0 で拡散焼きなましされる。この金属シートは、有利に伝熱体抵抗を得るため及び廃ガス触媒用の担体を得るために使用可能である。ここでは、既に6 %より多いAl含有率が考えられるが、この際には、この製造の方式は所望の収縮状態をもたらさず、従って、高いきず物を見積もらなければならない。

20

【0009】

記載の方法は、慣用の製造法に比べてコスト的な利点を提供するが、拡散焼きなましの際の最終生成物は、長さ及び/又は幅で1 %まで収縮し、このことは、伝熱体要素の製造の際にも触媒担体の製造の際にも負に作用することが明らかである。

【0010】

前記の用途において、シートは要素(Element)に加工され、終端は、例えばDE-A 1 9 5 3 0 8 5 0に記載のように固定される。引き続き拡散焼きなましの際に、過度な収縮は、固定点に欠陥、即ち亀裂をもたらすはずである。

30

【0011】

この作用は、ストリップをUS-A 5 3 6 6 1 3 9に記載の方法とは反対に、DE-A 1 9 7 4 3 7 2 0に記載のように、冷間圧延の間に最終厚さに中間焼きなましをすることにより回避することができ、これにより拡散プロセスが部分的又は完全に予め処理され、複合体中の張力は減少される。この場合に、この特有の不所望の熱処理の高いコスト及び表面での酸化物層(これは、最終生成物にとっては望ましいが、冷間圧延を妨害し、ローラを汚染する)の生じる危険性は欠点である。

【0012】

EP-B 0 6 4 0 3 9 0によれば、次の工程を包含するシート基材の製法が公知である: クロム含有鉄合金及びアルミニウム及びアルミニウム合金からなる第1の材料の1層を第2の材料の2層の間に入れ結合させる。後者はクロム含有鉄合金及びアルミニウム及びアルミニウム合金の範囲から選択されるが、第1の材料とは異なっている。この3層は複合体の厚さを減少することにより冶金学的に相互に結合される。所望の最終厚さで、この材料は、その場で9 0 0 ~ 1 2 0 0 の温度で、記載の層の種々の成分の拡散を可能とし、かつ一様形状の混晶-合金をシート基材として提供するために十分な時間をかけて焼なましされる。

40

【0013】

本発明は、その方法を用いて、例えばDE-A 1 9 7 4 3 7 2 0に記載されているような有用な合金を、拡散焼きなましの間の長さ及び/又は幅での収縮が敏感な建材の用途を妨げることなしにコスト的に好適に製造することができる方法を提供する課題を有する。更

50

に、この開発は、環境保護の要求が高まり、これに伴いこのような構築材料用のこの合金の更なる開発を必要とすることを考慮すべきである。これは、特にシート厚さを減少し、かつ耐酸化性は、アルミニウム含有率を6%（質量%で）より高く高めることによってのみ確保できることを本質としている。

【0014】

この課題は、組成（質量%で）Cr 16 ~ 25 %、Al 2 ~ 6 %、Si 0.5 %未満、Mn 最大0.5 %、Zr 0.1 %未満、イットリウムとハフニウムの総和0.3 %未満、他の希土類金属0.01 %未満、チタン0.02 %未満、Mg 最大0.01 %、Ca 最大0.1 %、この場合Mg + Caの総和は、0.03 %未満であり、残りは鉄及び方法から生じる通常の不純物よりなる担体ストリップを有し、更にアルミニウム又はその合金からの片面又は両面の被覆を有する寸法安定な鉄-クロム-アルミニウム-シートの製法によって解決され、この方法では、全被覆（質量%で）は、長さ及び/又は幅での0.5 %未満の収縮率を得るために、圧延過程又は後の仕上げ工程に引き続く均一拡散焼なまし（Homogenisierungsglueh）処理中に担体ストリップ質量の0.5 ~ 5 %の範囲内にあり、600 ~ 1200 の温度で 10^{-4} ミリバール未満の圧力の真空中で被覆を行う。

10

【0015】

この課題は、組成（質量%で）Cr 16 ~ 25 %、Al 2 ~ 6 %、Si 0.5 %未満、Mn 最大0.5 %、Zr 0.1 %未満、イットリウムとハフニウムの総和0.3 %未満、他の希土類金属0.01 %未満、チタン0.02 %未満、Mg 最大0.01 %、Ca 最大0.1 %、この場合Mg + Caの総和は、0.03 %未満であり、残りは鉄及び方法から生じる通常の不純物よりなる担体ストリップを有し、更にアルミニウム又はその合金からの片面又は両面の被覆を有する寸法安定な鉄-クロム-アルミニウム-シートの製法によっても解決され、この方法では、全被覆（質量%で）は、長さ及び/又は幅での0.5 %未満の収縮率を得るために、圧延過程又は後の仕上げ工程に引き続く均一拡散焼なまし処理中に担体ストリップ質量の0.5 ~ 5 %の範囲内にあり、600 ~ 1200 の温度で、水素または-40 を下回る露点を有する水素/窒素混合物中で被覆を行う。

20

【0016】

本発明の課題の有利な更なる構成は、従属請求項に記載されている。

本発明の方法で製造された鉄-クロム-アルミニウム-シートの使用のための有利な用途分野は、

30

- 触媒、殊に廃ガス触媒用の担体要素、
- 抵抗材料又は伝熱体である。

【0017】

担体ストリップのアルミニウム含有率を最大6%に限定することにより、慣用の方法での製造は損なわれない。従って、（質量%で）Cr 16 ~ 25 %、Al 2 ~ 6 %、Si 0.5 %未満、Mn 最大0.5 %、Zr 0.1 %未満、イットリウムとハフニウムの総和0.3 %未満、他の希土類金属0.01 %未満、チタン0.02 質量%未満、Mg 最大0.01 %、Ca 最大0.1 %、この場合Mg + Caの総和は、0.03 %未満であり、残りは主として鉄及び方法から生じる不純物よりなる厚さ0.5 ~ 2.5 mmのストリップは、インゴット鑄造（Blockguss）によりコスト的に好適に製造できるが、連続鑄造（Strangguss）及び引き続く熱間-及び冷間圧延によりなお好適に製造できる。

40

【0018】

当初に恐れられていた製造破壊は現れない。このベース材料のこのアルミニウム含有率により生じるもう一つの利点は、薄い被覆でも耐酸化性の確保のために充分であることである。このことは、例えば炎アルミナライジング又はプレーティング（Plattieren）のプロセスにとって重要であり、この際、付加的になお一様な層厚を必要とする場合には、この層厚は方法限定的に限定される。しかしながら、ベース材料が既にアルミニウムを含有する場合には、炎アルミナライジングによって直ちに最終生成物で7%を越えるアルミニウム含有率に調節することもできる。担体ストリップは、例えば6%の全質量含有率を得るために、今や、なお3%のみのアルミニウムで被覆すべきである。それというのも、クロム-鋼

50

は既にアルミニウム 3 % を持っているからである。この被覆の後に、この複合体は 20 μ m までの最終厚さまで冷間圧延されるか又は触媒担体、抵抗体又は伝熱体に加工される。次いで、均一拡散焼なましシートで又は最終生成物で行われる。表面上のアルミニウム含有担体材料及びこれと結びつく層厚は、意外にもこの複合体が拡散焼きなましの間に 0.5 % より僅かに収縮し、従って、十分に寸法安定であるように作用する。

【0019】

本発明の利点を次の実施例で詳述する：

例 1 炎アルミナ化された鋳造塊

担体材料は、次の組成を有する（質量 %）

【0020】

【表 1】

Cr	Al	Si	Ni	Mn	Y	Hf	SE*)	Zr	Ti	Mg	Ca	Fe
18.4	2.0	0.2	0.13	0.25	0.04	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	0.004	<0.001	Rest

*) 希土類

【0021】

担体材料を鋳込んで鋳塊とし、加熱してスラブにし、引き続き 3.5 mm 厚さの温ストリップに加工する。引き続きこれを冷間圧延により 0.6 mm の厚さまで更に成形し、軟化焼きなましを行い、次いで炎アルミナ化により 0.03 mm の被覆で被った。この被覆されたストリップを更なる熱処理なしに圧延して 50 μ m の薄いシートにした。空気に接して 1100 で 15 分間の均一拡散焼きなまし処理の後に、このシートは、約 0.2 % だけ収縮した。この値は、触媒担体及び伝熱体としての使用を妨げない。

【0022】

酸化状態を、1100 での貯蔵の後に検査した。400 時間後に、試料の質量は 4.3 % だけ変化した。この値は、高い耐酸化性を示唆している。

【0023】

例 2 圧延プレーティングされた鋳造塊

担体材料は次の組成を有する（質量 %）

【0024】

【表 2】

Cr	Al	Si	Ni	Mn	Y	Hf	SE*)	Zr	Ti	Mg	Ca	Fe
18.2	3.3	0.29	0.16	0.15	0.05	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	0.009	0.001	Rest

*) 希土類

【0025】

担体材料を鋳込んで鋳塊とし、加熱してスラブにし、引き続き 3.5 mm 厚さの温ストリップに加工した。引き続き、これを冷間圧延により 1.0 mm の厚さまで更に成形し、軟化焼きなましを行い、次いで圧延プレーティングにより 0.06 mm の被覆で両面を被った。この被覆されたストリップを更なる熱処理なしに圧延して 50 μ m の薄いシートにした。空気に接して 1100 で 15 分間の均一拡散焼きなまし処理の後に、このシートは、約 0.4 % だけ収縮した。この値は、触媒担体及び伝熱体としての使用を妨げない。

【0026】

酸化状態を、1100 での貯蔵の後に検査した。400 時間後に、試料の質量は 3.8 % だけ変化した。この値は、高い耐酸化性を示唆している。

【0027】

例 3 炎アルミナ化された連続鋳造品

担体材料は次の組成を有する（質量 %）

【0028】

10

20

30

40

50

【表 3】

Cr	Al	Si	Ni	Mn	Y	Hf	SE *)	Zr	Ti	Mg	Ca	Fe
17.3	2.8	0.53	0.13	0.29	0.03	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	0.004	<0.001	Rest

*) 希土類

【0029】

担体材料を連続鋳造で鋳込み、引き続き3.0mm厚さの温ストリップに加工した。引き続き、これを冷間圧延により0.60mmの厚さまで更に成形し、軟化焼きなましを行い、次いで炎アルミナizingにより0.04mmの被覆で被った。

10

【0030】

この被覆されたストリップを更なる熱処理なしに圧延して50μmの薄いシートにした。真空中、1100で15分間の均一拡散焼きなまし処理の後に、このシートは、約0.3%だけ収縮した。この値は、触媒担体及び伝熱体としての使用を妨げない。

【0031】

酸化状態を、1100での貯蔵の後に検査した。400時間後に、試料の質量は3.6%だけ変化した。この値は、高い耐酸化性を示唆している。

【0032】

例4 圧延プレーティングされた連続鋳造品

担体材料は次の組成を有する(質量%)

20

【0033】

【表 4】

Cr	Al	Si	Ni	Mn	Y	Hf	SE *)	Zr	Ti	Mg	Ca	Fe
17.3	2.8	0.35	0.13	0.29	0.03	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	0.004	<0.001	Rest

*) 希土類

【0034】

担体材料を連続鋳造で鋳込み、引き続き3.0mm厚さの温ストリップに加工した。引き続き、これを冷間圧延により1.4mmの厚さまで更に成形し、軟化焼きなましを行い、次いで圧延プレーティングにより0.05mmの合計被覆で両面を被った。

30

【0035】

この被覆されたストリップを更なる熱処理なしに圧延して50μmの薄いシートにした。真空中、1100で15分間の均一拡散焼きなまし処理の後に、このシートは、約0.3%だけ収縮した。この値は、触媒担体及び伝熱体としての使用を妨げない。

【0036】

酸化状態を、1100での貯蔵の後に検査した。400時間後に、試料の質量は3.9%だけ変化した。この値は、高い耐酸化性を示唆している。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
B 0 1 D 53/86	(2006.01)	B 0 1 D 53/36	C
B 3 2 B 15/01	(2006.01)	B 3 2 B 15/01	Z A B B
H 0 5 B 3/12	(2006.01)	H 0 5 B 3/12	A

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ラルフ ホイダ

ドイツ連邦共和国 バルヴェ ブルーメンシュトラッセ 1

(72)発明者 ハイケ ハッテンドルフ

ドイツ連邦共和国 ヴェルドール フリートホフシュトラッセ 49

(72)発明者 アンゲリカ コルプ＝テリース

ドイツ連邦共和国 リューデンシャイト ライヒェンベルガー シュトラッセ 12

(72)発明者 ハラルト エスペンハーン

ドイツ連邦共和国 ボットロープ トラッペンシュトラッセ 69

審査官 小川 武

(56)参考文献 特開平10-118702(JP,A)

特開平10-251750(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 4/08、4/18、10/28

C22C 38/00—38/60

B01D 53/86