

(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
2017 年 2 月 2 日(02.02.2017)



(10) 国際公開番号

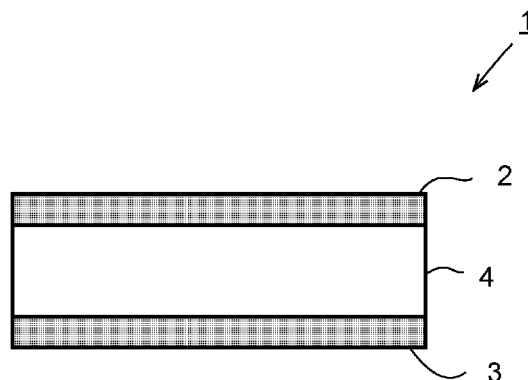
WO 2017/018510 A1

- (51) 国際特許分類:
B21B 1/02 (2006.01) C22F 1/18 (2006.01)
B21B 3/00 (2006.01) G21F 1/08 (2006.01)
C22C 14/00 (2006.01) G21F 3/00 (2006.01)
C22F 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/072332
- (22) 国際出願日: 2016 年 7 月 29 日(29.07.2016)
- (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 2015-149391 2015 年 7 月 29 日(29.07.2015) JP
- (71) 出願人: 新日鐵住金株式会社(NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 北浦 知之(KITAURA, Tomoyuki); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 白井 善久(SHIRAI, Yoshihisa); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 藤井 秀樹(FUJII, Hideki); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人ブライタス(BRIGHTAS IP ATTORNEYS); 〒5300057 大阪府大阪市北区曽根崎 2 丁目 5 番 1 0 号 Osaka (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, 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, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: TITANIUM COMPOSITE MATERIAL AND TITANIUM MATERIAL FOR HOT WORKING

(54) 発明の名称: チタン複合材および熱間加工用チタン材

[図1]



(57) Abstract: A titanium composite material 1 is provided with a first surface layer section 2, an inner layer section 4, and a second surface layer section 3. The first surface layer section 2 and the second surface layer section 3 comprise a titanium alloy. The inner layer section 4 comprises industrial pure titanium having voids therein. The chemical composition of at least one of the first surface layer section 2 and the second surface layer section 3 includes, in mass%, 0.1-3.0% of B and a remainder of Ti and impurities. The proportion of the total thickness of the titanium composite material 1 occupied by the thickness of at least one of the first surface layer section 2 and the second surface layer section 3 is 5-40%. The volume fraction of the voids in a cross section perpendicular to the plate thickness direction is greater than 0% and equal to or less than 30%.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2017/018510 A1



第一表層部 2 と、内層部 4 と、第二表層部 3 とを備えるチタン複合材 1 であって、第一表層部 2 および第二表層部 3 がチタン合金からなり、内層部 4 が、空隙を有する工業用純チタンからなり、第一表層部 2 および第二表層部 3 の少なくとも一方の化学組成が、質量％で、B : 0.1 ~ 3.0 %、残部 : Ti および不純物であり、第一表層部 2 および第二表層部 3 の少なくとも一方の厚さが、チタン複合材 1 の全厚さに占める割合が 5 ~ 40 % であり、空隙の板厚方向に垂直な断面における体積率が、0 % を超えて 30 % 以下である、チタン複合材。

明 細 書

発明の名称：チタン複合材および熱間加工用チタン材

技術分野

[0001] 本発明は、チタン複合材および熱間加工用チタン材に関する。

背景技術

[0002] チタン材は、耐食性、耐酸化性、耐疲労性、耐水素脆化性、中性子遮断性などの特性に優れている。これらの特性は、チタンに様々な合金元素を添加することにより達成することができる。

[0003] 原子力発電関連設備などの放射性廃棄物を取り扱う設備では、熱中性子を遮蔽可能な中性子線遮蔽板が使用される。中性子遮蔽効果は、天然のBの中に19.9%存在するボロン10 (^{10}B) が最も高い。Bを含有するステンレス鋼などが中性子線遮蔽板の素材として一般的に使用されている。

[0004] 特公昭58-6704号公報（特許文献1）には、クーナコパイト（ $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ）、メーヤホツフェライト（ $3\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）、コレマナイト（ $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）などの結晶水を含有するボレート骨材と半水石膏、カルシウムアルミネート系セメントなどの無機接着剤を水と混練成型した硬化成形体であって、Bを5質量%以上含有する中性子線遮断材が開示されている。しかし、特許文献1により開示された中性子線遮蔽材はセメントからなるため、耐食性、製造性さらには加工性の点で問題がある。

[0005] ステンレス鋼よりも耐食性の優れるB含有チタン合金を中性子線遮断材に用いることも検討されている。例えば、特公平1-168833号公報（特許文献2）には、質量%でBを0.1～10%含有し、残部がチタン及び不可避免的不純物からなるボロン含有チタン合金の熱延板を用いることが開示されている。

[0006] さらに、特開平5-142392号公報（特許文献3）には、中空状金属ケーシング内に、ホウ素含有物（ NaB_4O_7 、 B_2O_3 や PbO 、 Fe_2O_3 な

ど)の流動物とその中に混入した金属酸化物とを充填して、固化状態とした放射線遮蔽材が開示されている。特許文献3によれば、ボロンや水素によって主として中性子線を遮断し、かつ、ケーシングおよびその中の金属などによってガンマ線を遮断する。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特公昭58－6704号公報

特許文献2：特公平1－168833号公報

特許文献3：特開平5－142392号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献2により開示された熱延板は、B含有量が高いためにコストの上昇は否めないとともに、加工性も良好ではなく、中性子線遮蔽板として用いることが実際には難しい。

[0009] さらに、特許文献3により開示された放射線遮蔽材は、金属製のケーシング材の中にホウ素含有物を充填したものであり、ホウ素含有物を充填した後の加工が難しい。

[0010] 本発明は、中性子遮断性を向上させるために添加する合金元素の含有量（目標特性を発現する特定の合金元素の使用量）を低減し、かつ、チタン材の製造コストを抑制することにより、安価に所望の特性を有するチタン材を得ることを目的としている。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、下記のチタン複合材および熱間加工用チタン材を要旨とする。

[0012] (1) 第一表層部と、
内層部と、
第二表層部と、を備えるチタン複合材であって、

前記第一表層部および前記第二表層部がチタン合金からなり、
前記内層部が、空隙を有する工業用純チタンからなり、
前記第一表層部および前記第二表層部の少なくとも一方の化学組成が、質量%で、
B : 0.1 ~ 3.0 %、
残部 : Ti および不純物であり、
前記第一表層部および前記第二表層部の前記少なくとも一方の厚さが、前記チタン複合材の全厚さに占める割合が5 ~ 40 %であり、
前記空隙の板厚方向に垂直な断面における体積率が、0 %を超えて30 %以下である、
チタン複合材。

[0013] (2) 前記工業用純チタンの化学組成が、質量%で、

C : 0.1 %以下、
H : 0.015 %以下、
O : 0.4 %以下、
N : 0.07 %以下、
Fe : 0.5 %以下、
残部 : Ti および不純物である、
上記(1)に記載のチタン複合材。

[0014] (3) 筐体と、

前記筐体内に充填された、スポンジチタン、スポンジチタンを圧縮したブリケットおよび工業用純チタンスクラップから選択される1種以上と、を備え、

前記筐体の一部であって、熱間加工後に表層を構成する部分が、チタン合金からなり、

前記チタン合金の化学組成が、質量%で、

B : 0.1 ~ 3.0 %、
残部 : Ti および不純物である、

熱間加工用チタン材。

発明の効果

[0015] 本発明に係るチタン複合材は、その表層部がチタン合金からなり、その内層部が工業用純チタンからなるものであるから、全体が同一のチタン合金からなるチタン材と比較して、同等の中性子遮断性を有するが、安価に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、本発明に係るチタン複合材の構成の一例を示す説明図である。

[図2]図2は、本発明に係るチタン複合材の熱間加工用素材であるチタン材の構造を示す説明図である。

[図3]図3は、Ti-B合金板を組み立ててスラブ状にした筐体の中にスポンジチタンおよびスクラップを充填したチタン材の模式図である。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ね、最終製品のチタン板の表層部のみを合金化することにより、目標特性を発現する特定の合金元素の使用量を低減し、かつ、チタン材の製造コストを抑制するべく、鋭意検討を行った結果、チタン合金材からなる筐体中に、比較的安価なスポンジチタンなどの材料を減圧下で充填・封入しておき、このチタン材を熱間加工してチタン複合材とする方法を見出した。

[0018] 本発明は上記の知見に基づいてなされたものである。以下、本発明に係るチタン複合材およびその熱間加工用のチタン材を、図面を参照しながら説明する。なお、以降の説明では、各元素の含有量に関する「%」は特にことわりがない限り「質量%」を意味する。

[0019] 1. チタン複合材

1-1. 全体構成

図1に示すように、本発明に係るチタン複合材1は、第一表層部2と、内層部4と、第二表層部3とを備えるチタン複合材1であって、第一表層部2および第二表層部3がチタン合金からなり、内層部4が、空隙が存在する工

業用純チタンからなる。このように、このチタン複合材における中性子遮断性は、外部環境に接する表層部（第一表層部2、第二表層部3）によって担保される。そして、第一表層部2および第二表層部3は、工業用純チタンよりも各種性能に優れるチタン合金で構成されている。

[0020] このチタン複合材1全体が同一のチタン合金からなるチタン材と比較して、同等の特性を有するが、安価に製造することができる。

[0021] 1-2. 第一表層部および第二表層部
(厚さ)

第一表層部2および第二表層部3のうち外部環境に接する表層部の厚さが薄過ぎると、中性子線遮蔽効果を十分に得られない。一方、第一表層部2および第二表層部3が厚い場合には中性子線遮蔽効果は向上するものの、素材全体に占めるチタン合金の割合が増すため、製造コストが上昇する。このため、チタン複合材1の全厚に対する第一表層部2および第二表層部3の少なくとも一方（少なくとも外部環境に接する表層部）の厚さは、5〜40%とする。

[0022] 中性子線遮蔽効果は、上記のチタン複合材1の全厚に対する第一表層部2および第二表層部3の厚さおよび加工率と相関する。例えば、20mm厚の筐体6を用いた100mm厚の熱間加工用チタン材5を熱間加工して、10mm厚のチタン複合材1を製造した場合、チタン複合材1中の第一表層部2および第二表層部3のチタン合金層の厚さは、それぞれ2mmでチタン複合材1の全厚の20%（両面合わせると40%）を占める。

[0023] なお、第一表層部2および第二表層部3の厚さを厚くするためには、筐体6を製造する際に貼り合わせる合金板の板厚を厚くすればよい。しかしながら、合金板の板厚があまりに大きくなり過ぎると、合金板を溶接して筐体6にすることが困難になる。そのため、もともとの熱間加工用チタン材5の厚さを小さくすることにより、チタン材5の全厚に対する合金板の割合を相対的に高くすればよい。

[0024] (化学成分)

本発明に係るチタン複合材 1 では、第一表層部 2 および第二表層部 3 に中性子線遮蔽効果を具備させるために、合金元素が含有される。以下に、添加元素の選択理由と、その添加量範囲を限定する理由を詳しく説明する。

[0025] B : 0.1 ~ 3.0 %

B の中には、 ^{10}B が 19.9 % 存在するが、この ^{10}B は、熱中性子の吸収断面積が大きく、中性子線の遮蔽効果が大きい。B 含有量が 0.1 % 未満では中性子線遮蔽効果を十分得られず、B 含有量が 3.0 % を超えると熱間圧延時の割れおよび加工性の劣化を引き起こすおそれがある。

[0026] ここで、B を含有するチタン合金は、チタンに B または TiB_2 などの硼化物を添加することで作製可能である。この他、 $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ 、 $^{10}\text{B}_2\text{O}$ 、 $^{10}\text{B}_4\text{C}$ などの ^{10}B 濃縮ほう素含有素材 (^{10}B 含有量が概ね 90 % 以上) を用いると、B 含有量が少なくても中性子線遮蔽効果が大きいいため、極めて有効である。

[0027] $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ 、 $^{10}\text{B}_2\text{O}$ 、 $^{10}\text{B}_4\text{C}$ を使用する場合、合金層に H および O も濃化することになるが、H は真空焼鈍などの熱処理時に素材から抜けるため問題とならず、O および C は、工業用純チタンに含まれる上限以下の 0.4 質量 % O 以下、0.1 質量 % C 以下であれば問題なく製造が可能である。

[0028] 上記以外の残部は、Ti および不純物である。不純物としては、目標特性を阻害しない範囲で含有することができ、その他の不純物は主にスクラップから混入する不純物元素として Cr、Ta、Al、V、Cr、Nb、Si、Sn、Mn、Mo および Cu 等があり、一般的な不純物元素である C、N、Fe、O および H と併せて、総量で 5 % 以下であれば許容される。

[0029] (用途)

粒子線治療、BNCT (ホウ素中性子捕捉療法) などの放射線療法の施設に、B 含有量が 3.0 ~ 4.0 質量 %、板厚が 10 ~ 100 mm であるポリエチレン材料が用いられている。また、原子力関連設備では、核燃料保管用ラックに、B 含有量が 0.5 ~ 1.5 質量 %、板厚が 4.0 ~ 6.0 mm であるステンレス鋼板が用いられている。第一表層部 2 および第二表層部 3 の

B含有量および厚さ（B濃化層厚さ）を調整したチタン複合材1を用いることにより、上記の材料と同等またはそれ以上の特性を発揮することが可能である。

[0030] 1-3. 内層部

（化学成分）

チタン複合材1の内層部4の純チタンの成分は、後述するように、製造する際に使用するスポンジチタンの成分に依存する。本発明に係るチタン複合材1では、JISに規定される純チタンのうち、JIS1種、JIS2種、JIS3種またはJIS4種の工業用純チタンを用いることができる。すなわち、0.1%以下のC、0.015%以下のH、0.4%以下のO、0.07%以下のN、0.5%以下のFeを含有し、残部がTiである工業用純チタンである。

[0031] これらJIS1～4種の工業用純チタンを使用すれば、十分な加工性を有しており、割れなどが発生せず、熱間加工後に表面のチタン合金と一体化したチタン材が得られる。ただし、チタンは活性な金属であるため、スポンジチタンの平均粒径が0.1mm以下の微粉になると質量当たりの表面積が大きくなり、実作業下においてOのキャッチアップ（濃化）が不可避となることに留意が必要である。

[0032] チタン複合材の内層部のO含有率は所望の機械的特性に応じて調整することが可能であり、高い強度を必要とする場合には最大0.4%まで含有してもよい。O含有量が0.4%を超えると、割れなどが発生し、熱間加工後に表面のチタン合金と一体化したチタン材が得られなくなるおそれがある。一方、強度よりも延性が要求される場合には、O含有量をより低くすることが好ましく、0.1%以下であるのが好ましく、0.05%以下であるのがより好ましい。

[0033] （空隙率）

本発明に係るチタン複合材1は、後述するチタン材5を素材として、熱間加工および冷間加工により製造される。この際、チタン材5中の純チタン部

分に形成される空隙は、熱間加工および冷間加工にともない圧着されていくが、完全には除去されず一部は内層部4中に残存する。この内層部4中の空隙が多すぎると、バルク金属としての機械的特性（強度および延性）が低下するため、空隙は少ないほど望ましい。

[0034] ただし、空隙を完全に圧着させるためには大圧下が必要となり、製造されるチタン複合材1の形状（厚さ）が制限され、さらには、製造コスト高騰の要因となりうる。一方、チタン複合材1としての構造を維持するのに十分な機械的特性（強度および延性など）を有する程度に空隙が含有される場合には、内部チタンの密度が低くなるため、製造されるチタン複合材1の軽量化が期待できる。

[0035] この際、内層部4中の空隙率が30%以下であれば、内層部4と第一表層部2および第二表層部3とが一体化したチタン複合材1として製造される。チタン複合材1を効率的に製造するためには、一定量を超えて熱間および冷間加工することが望ましく、この際の空隙率は10%以下となる。

[0036] 以上のように、バルク金属としての機械的特性が重要な場合には空隙率を低くし、素材の軽量化を優先する場合には空隙率を高くするなど、用途に応じて、空隙率を選択することが可能である。この際の内層部4中の空隙率は0%超30%以下であることが望ましく、より望ましくは、0%超10%以下である。

[0037] （空隙率の算出方法）

チタン複合材1の内層部4中に残存する空隙の割合（空隙率）は、次のように算出される。チタン材の断面が観察できるように樹脂に埋め込んだ後、ダイヤモンドまたはアルミナ研濁液を用いて観察面をバフ研磨して鏡面化仕上げる。この鏡面化仕上げした観察用試料を用いて、倍率500倍で板厚中心部の光学顕微写真を撮影する。撮影した光学顕微鏡写真にて観察される空隙の面積割合を測定し、20枚の測定結果を平均して、空隙率として算出する。観察に用いる顕微鏡は、通常の光学顕微鏡でも問題ないが、偏光観察が可能な微分干渉顕微鏡を用いることでより明瞭に観察できるため、使用す

ることが望ましい。

[0038] 2. チタン複合材の熱間加工用素材

図2は、チタン複合材1の熱間加工用素材である熱間加工用チタン材5の構造を示す説明図である。第一表層部2および第二表層部3がチタン合金からなるとともに、内層部4が純チタンからなるチタン複合材1は、例えば、図2に示すような、各種の特性を有するチタン合金材で全周を密封して筐体6とし、筐体6の内部にチタン塊7を充填し、筐体6の内部を減圧してチタン材5とし、このチタン材5を熱間加工用素材として熱間加工することにより、製造される。以下で、素材の各構成の詳細を説明する。

[0039] 2-1. チタン塊

(化学成分)

本発明に係る熱間加工用チタン材5に充填するチタン塊7は、従来のクロール法等の製錬工程で製造された通常のチタン塊であり、その成分は、JIS1種、JIS2種、JIS3種またはJIS4種に相当する工業用純チタンを用いることができる。

[0040] (形状)

チタン塊7は、スポンジチタン、スポンジチタンを圧縮したブリケットおよび工業用純チタンスクラップから選択される1種以上を含むものである。チタン塊7の大きさは、平均粒径で30mm以下が好ましい。平均粒径が30mmより大きいと、搬送する際に取り扱いにくい、チタン材に入れにくいなどハンドリング時に問題があり、その結果、作業効率が悪くなる。また、筐体6中に充填した際の充填率が低くなる可能性があり、熱間加工により製造されるチタン複合材1の密度が低くなって、延性などの特性低下を招く要因となり得る。

[0041] 一方、チタン塊7の大きさが小さすぎると、筐体6中に充填する際に粉塵が問題となって作業に支障をきたすおそれがあるだけでなく、質量当たりの表面積が大きくなり、ハンドリング中にOの濃化が生じるおそれがある。このため、チタン塊7の平均粒径は0.1mm以上であることが好ましく、1

mm以上であることがより好ましい。

[0042] なお、平均粒径が0.1mm以下の非常に細かい粉末として、MM (Mechanical Milling) 処理を施した純チタン粉末を用いることが考えられる。MM処理とは、粉末および硬質ボールをポット内に入れて封入し、ポットミルを振動させることによって、粉末を微細化する処理である。MM処理後の微粉末の表面は活性な状態となっているため、ポット内から純チタン粉末を回収する際に大気中のOおよびNを吸収しないよう、不活性ガス化で取り扱う必要がある。

[0043] また、OおよびNの濃度の低い純チタンをMM処理すると、高延性であるため粉末同士が圧着したり、硬質ボールまたはポット表面に純チタンが圧着したりする。そのため、MM処理して得られる純チタン粉末の歩留が悪いという問題が生じる。このような理由により、MM処理による純チタン粉末の作製は多大な労力と費用とを必要とし、大量生産には不向きである。

[0044] チタン微粉末をスポンジチタンから水素化脱水素法で製造する方法もある。しかし、質量あたりの表面積が増加し、表面酸化によりO濃度が上昇しやすくなるため、材質の制御が難しくなる。したがって、スポンジチタンをそのまま使用する本発明の方が、品質・コストの面で優れている。

[0045] なお、スポンジチタンをプレス成形によりブリケットとして使用する場合には、スポンジチタンの一部または全てを、スクラップ（純チタンスクラップ）またはチタン粉末で代替してもよい。

[0046] 2-2. 筐体

(化学成分)

最終製品であるチタン複合材1の第一表層部2および第二表層部3のチタン合金をなすように、上述した合金成分のチタン合金を用いる。

[0047] (形状)

筐体6として用いるチタン合金材の形状は、熱間加工用素材として用いられるチタン材5の形状に依存するため、特に定形はなく、板材または管材などを用いることができる。ただし、熱間加工、冷間加工および焼鈍などの製

造工程を経て製造されるチタン複合材 1 に、表層の合金化による高機能化および優れた表面性状を具備させるためには、筐体 6 に用いるチタン合金材の厚さが重要となる。

[0048] 厚さが 1 mm 未満と薄い場合、塑性変形に伴い熱間加工の途中で筐体 6 が破断して真空が破れて、内部のチタン塊 7 の酸化を招く。また、チタン材 5 の内部に充填されたチタン塊 7 の起伏がチタン材 5 の表面に転写されて、熱間加工中にチタン材 5 の表面で大きな表面起伏を生じる。これらの結果、製造されるチタン複合材 1 の表面性状および延性などの機械的特性、さらには中性子遮断性に悪影響を及ぼす。

[0049] また、仮に、熱間加工および冷間加工中に表面欠陥が発生しない場合においても、製造されるチタン複合材 1 中でチタン合金部分の厚みが局所的に薄くなって十分な中性子遮断性を発揮できない可能性がある。また、筐体 6 が過度に薄くなると内部に充填したチタン塊 7 の重量を支え切れないため、室温または熱間での保持中または加工中にチタン材 5 の剛性が不足して変形してしまう。

[0050] 筐体 6 に用いるチタン合金材の厚さが 1 mm 以上であれば、これら問題が発生することなく熱間加工を行うことができ、優れた表面性状と中性子遮断性を具備したチタン複合材 1 を製造できる。なお、チタン合金材の厚さを 2 mm 以上とするとより好ましい。

[0051] 一方、チタン合金材の厚さが厚くなり過ぎると、製造される熱間加工用チタン材 5 に占める筐体 6 の割合が増大し、相対的に、チタン材 5 に占めるチタン塊 7 の割合が低下するため、歩留りが低下してコスト高になる。

[0052] 2－3. 熱間加工用チタン材

次に、前記のチタン塊 7 と筐体 6 とを用いて製造される、チタン材 5 について説明する。

[0053] (形状)

チタン材 5 の形状は、特定の形状に限られるものではないが、製造されるチタン複合材 1 の形状によって決められる。板材の製造を目的とする場合は

直方体形状のチタン材 5 が製造され、丸棒、線材または押出材の製造を目的とする場合には円柱形または八角柱等多角柱形状のチタン材 5 が製造される。チタン材 5 の大きさは、製品の大きさ（厚さ、幅、長さ）および製造量（重量）により決められる。

[0054] （内部）

筐体 6 で全周を密封して囲まれたチタン材 5 の内部には、チタン塊 7 が充填される。チタン塊 7 は塊状の粒であるため、粒と粒との間には空間（隙間）がある。チタン塊 7 のハンドリング性向上およびこれら隙間を少なくするために、予めチタン塊 7 を圧縮成形してからチタン材 5 に入れてもよい。チタン材 5 内の隙間に空気が残存していると、熱間加工前の加熱時にチタン塊 7 が酸化・窒化してしまい、製造されるチタン複合材 1 の延性が低下する。このため、チタン材 5 内を減圧して高真空度とする。

[0055] （真空度）

熱間加工時のチタン塊 7 の酸化・窒化を防止するためには、チタン材 5 の内部の真空度を 1.0 Pa 以下、好ましくは 1 Pa 以下にする。チタン材 5 の内部圧力（絶対圧）が 1.0 Pa より大きいと、残留している空気によりチタン塊 7 が酸化または窒化してしまう。下限は特に定めるものではないものの、真空度を極端に小さくするには、装置の気密性向上および真空排気装置の増強など製造コストの上昇に繋がるため、 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 未満にする必要はない。

[0056] （溶接）

筐体 6 を溶接する方法としては、TIG 溶接もしくは MIG 溶接等のアーーク溶接、電子ビーム溶接またはレーザー溶接等を用いることができ、特に限定されない。ただし、チタン塊 7 および筐体 6 の面が酸化または窒化されないように、溶接雰囲気は、真空雰囲気または不活性ガス雰囲気とする。筐体 6 のつなぎ目を最後に溶接する場合は、チタン材 5 を真空雰囲気の容器（チャンバー）に入れて溶接を行い、チタン材 5 の内部を真空に保つのが好ましい。

[0057] 3. チタン複合材の製造方法

次に、上記本発明のチタン材 5 を熱間加工用素材として熱間加工を行うチタン複合材 1 の製造方法について説明する。

[0058] チタン複合材（製品） 1 は、チタン材 5 を熱間加工用素材として、熱間加工を施して形成される。熱間加工の方法は、製品の形状によって選択することができる。

[0059] 板材を製造する場合は、直方体形状（スラブ）のチタン材 5 を加熱して、熱間圧延を行いチタン板とする。必要に応じて、従来工程と同様に、熱間圧延後に表面の酸化層を酸洗などで除去した後、冷間圧延を行い、さらに薄く加工してもよい。

[0060] 丸棒または線材を製造する場合は、円柱または多角形状（ビレット）のチタン材 5 を加熱して、熱間圧延または熱間押出を行い、チタン丸棒または線材とする。また、必要に応じて、従来工程と同様に、熱間加工後に酸化層を酸洗などで除去した後、冷間圧延を行い、さらに細く加工してもよい。

[0061] さらに、押出型材を製造する場合は、円柱または多角形状（ビレット）のチタン材 5 を加熱して、熱間押出を行い、種々の断面形状のチタン型材とする。

[0062] 熱間加工前の加熱温度としては、通常のチタンスラブまたはビレットを熱間加工する場合と同様の加熱温度とすればよい。チタン材 5 の大きさまたは熱間加工の度合い（加工率）によって異なるが、600℃以上1200℃以下とすることが好ましい。加熱温度が低過ぎるとチタン材 5 の高温強度が高くなり過ぎるため、熱間加工中に割れの原因となり、また、チタン塊 7 および筐体（チタン合金部） 6 の接合が不十分となる。一方、加熱温度が高過ぎると得られたチタン複合材 1 の組織が粗くなるため、十分な材料特性が得られず、また、酸化により表面の筐体（チタン合金部） 6 が減肉されてしまう。加熱温度を600～1200℃とすればこのような問題が発生することなく熱間加工を行うことができる。

[0063] 熱間加工の際の加工の度合い、すなわち加工率は、チタン複合材 1 の内部

の空隙率を制御するために選択することができる。ここでいう加工率は、チタン材 5 の断面積と熱間加工後のチタン複合材 1 の断面積の差を、チタン材 5 の断面積で除した割合（百分率）である。

[0064] 加工率が低い場合には、チタン材 5 の内部のチタン塊 7 間の隙間が十分に圧着されないため、熱間加工後に空隙として残存する。このような空隙を多く含むチタン複合材 1 は、含有する空隙の分だけ、軽量となる。ただし、内部に存在する空隙が多いため、機械的特性が十分に発揮されない。一方、加工率が増大するとともに、空隙率は低下して機械的特性が向上する。このため、製造されるチタン複合材 1 の機械的特性が重要視される場合には、加工率は高い方が好ましい。

[0065] 具体的には、加工率が 90%以上では、チタン材 5 の内部のチタン塊 7 の粒界の隙間を十分に圧着することができ、チタン複合材 1 の空隙を少なくすることができる。加工率は高いほど、チタン複合材 1 の空隙を確実に消滅させるために好ましいものの、チタン材 5 の断面積を大きくしなければならず、また、熱間加工を繰り返して何回も行わなければならない。その結果、長い製造時間を要するなどの問題が生じるため、加工率は 99.9%以下にすることが好ましい。

[0066] 以下、実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例

[0067] （実施例 1）

表 1 に示す試験 No. 1 ～ 26 の中性子線遮蔽板は次の方法で製造される。

[0068]

[表1]

表 1

試験 No.	熱間加工用チタン材				チタン複合材					中性子線 遮蔽効果
	筐体内部に使用した素材	内部 純チタン	筐体厚 (mm)	チタン材 真空度 (Pa)	表層部の B含有量 (質量%)	表層部 の比率 (%)	空隙率 (%)	割れ評価	曲げ試験時の 割れ発生率 (%)	
1	-	JS1種	4	8×10^{-3}	-	- *	0.5	割れ無し	0	1.0
2	ブリケット	JS1種	4	8×10^{-3}	3.6 *	5	0.7	部分的に割れ発生	60	-
3	ブリケット	JS1種	4	8×10^{-3}	2.3	45 *	0.2	部分的に割れ発生	70	-
4	ブリケット	JS1種	20	8×10^{-3}	0.5	5	0.7	割れ無し	0	12.4
5	ブリケット+スポンジチタン	JS1種	10	8×10^{-3}	3.0	5	0.8	割れ無し	0	13.5
6	ブリケット+スポンジチタン	JS1種	10	8×10^{-3}	2.2	20	0.5	割れ無し	0	44.3
7	ブリケット+スクラップ	JS1種	10	8×10^{-3}	1.5	40	0.4	割れ無し	0	73.1
8	スクラップ+スポンジチタン	JS1種	10	8×10^{-3}	0.9	40	9.8	割れ無し	0	63.7
9	ブリケット+スポンジチタン	JS1種	10	8×10^{-3}	0.4	40	30	割れ無し	0	52.1
10	ブリケット+スポンジチタン	JS1種	4	8×10^{-3}	0.1	5	0.6	割れ無し	0	1.9
11	ブリケット+スポンジチタン	JS1種	4	8×10^{-3}	1.5	15	0.5	割れ無し	0	11.3
12	ブリケット+スポンジチタン	JS1種	4	8×10^{-3}	2.3	40	0.2	割れ無し	0	34.2
13	ブリケット+スポンジチタン	JS2種	20	8×10^{-3}	0.8	5	0.8	割れ無し	0	15.4
14	ブリケット+スポンジチタン	JS2種	10	8×10^{-3}	1.4	5	0.9	割れ無し	0	8.9
15	ブリケット+スポンジチタン+スクラップ	JS2種	10	8×10^{-3}	0.5	25	0.3	割れ無し	0	29.7
16	ブリケット+スポンジチタン+スクラップ	JS2種	10	8×10^{-3}	0.1	40	0.2	割れ無し	0	43.7
17	ブリケット+スポンジチタン+スクラップ	JS2種	4	8×10^{-3}	1.2	5	0.7	割れ無し	0	3.9
18	ブリケット+スポンジチタン+スクラップ	JS2種	4	8×10^{-3}	1.9	15	0.4	割れ無し	0	12.4
19	ブリケット+スポンジチタン+スクラップ	JS2種	4	8×10^{-3}	2.6	40	0.3	割れ無し	0	36.4
20	ブリケット	JS3種	20	8×10^{-3}	1.2	5	0.7	割れ無し	0	17.6
21	ブリケット+スポンジチタン+スクラップ	JS3種	10	8×10^{-3}	2.5	5	0.9	割れ無し	0	12.5
22	ブリケット+スポンジチタン+スクラップ	JS3種	10	8×10^{-3}	1.7	15	0.3	割れ無し	0	28.4
23	ブリケット+スポンジチタン+スクラップ	JS3種	10	8×10^{-3}	2.0	40	0.2	割れ無し	0	83.1
24	ブリケット+スポンジチタン+スクラップ	JS3種	4	8×10^{-3}	1.3	5	0.7	割れ無し	0	4.0
25	ブリケット+スポンジチタン+スクラップ	JS3種	4	8×10^{-3}	1.9	20	0.4	割れ無し	0	16.4
26	ブリケット+スポンジチタン+スクラップ	JS3種	4	8×10^{-3}	0.8	40	0.3	割れ無し	0	22.1

* 本発明の規定から外れることを意味する。

[0069] まず、筐体6のTi-B合金板は、事前に、TiB₂または¹⁰B濃縮ほう素(H₃¹⁰BO₃、¹⁰B₂O¹⁰B₄C)によりBを添加して溶解したインゴットを熱間圧延することで作製した。熱間圧延後は、硝酸からなる連続酸洗ラ

インを通板し、熱延板表面の酸化スケールを除去した。

[0070] このTi-B合金板を、約 8×10^{-3} Paの真空雰囲気下で電子ビーム溶接にて、スラブの5面に対応する位置に合金板を溶接することで中空の筐体6を作製した。

[0071] その筐体6の内部に、スポンジチタン、スポンジチタンを圧縮したブリケットおよび $30\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 以下に細かく裁断したチタンスクラップから選択される1種以上を入れ、残り1面を同様に電子ビーム溶接することで、内部が真空の 100 mm 厚のチタン材5を作製した。

[0072] なお、合金板の厚みを変えることで、熱延板の全厚に対する表層部の比率を調整することができる。

[0073] 図3は、このようにTi-B合金板を組み立ててスラブ状にした筐体6の中にチタン塊7を充填したチタン材5の模式図である。

[0074] このチタン材5について、鉄鋼設備を用い、 800°C で240分間加熱した後、熱間圧延を行い、厚さ約 $4 \sim 20\text{ mm}$ の帯状コイルを製造した。

[0075] 熱間圧延後の帯状コイルは、硝フッ酸からなる連続酸洗ラインを通板し、片面あたり約 $50\text{ }\mu\text{m}$ 溶削し、その後、割れの発生状況について目視観察を行った。なお、表層部（B濃化層）の深さの測定方法は、酸洗後の熱延板の一部（長手方向の先端、中央、後端の3箇所について、幅方向中央部からそれぞれ採取）を切り出し、研磨したものを、SEM/EDS分析し、板厚に対する表層部の割合と表層部のB含有量とを求めた（観察箇所の中の平均値を採用した）。

[0076] また、長手方向の先端、中央、後端の3箇所について、幅方向中央部からL方向の曲げ試験片を計20本採取し、JIS Z 2248（金属材料曲げ試験方法）に準拠して、曲げ試験を行った。試験温度は室温とし、3点曲げ試験により、 120° までの曲げ角度で曲げ試験を行い、割れの発生有無を評価し、割れ発生率を求めた。

[0077] また、中性子線遮蔽効果の評価は、線源としてAm-Be（ 4.5 MeV ）を用いて、線源から 200 mm の位置に $500\text{ mm} \times 500\text{ mm} \times 4 \sim 2$

0 mm 厚の試験片を固定した。検出器は、線源から 300 mm の位置に設置し、対象エネルギーのピーク値を、対照試験片の工業用純チタン JIS 1 種（4 mm 厚）と試験片（4～20 mm 厚）で放射線当量をそれぞれ測定し、その値の比から、中性子線遮蔽効果を評価した（工業用純チタン JIS 1 種の中性子線遮蔽効果を 1 として、各試験片の値を記載した）。

[0078] 結果を表 1 にまとめて示す。

[0079] 試験 No. 1～12 の比較例および本発明例は、母材の品種を純チタン JIS 1 種とした場合である。

[0080] 比較例である試験 No. 1 は、筐体 6 として Ti-B 合金板ではなく B を含有していない工業用純チタンを使用した場合である。熱延板には割れなど発生せず、曲げ試験でも割れが発生しなかった。

[0081] 試験 No. 2 は、第一表層部 2 および第二表層部 3 の B 含有量が 3.0 % を超えた場合である。熱延板には部分的に割れが発生しており、曲げ試験でも割れ発生率が高かった。

[0082] 試験 No. 3 は、第一表層部 2 および第二表層部 3 の比率が 40 % を超えた場合である。熱延板には部分的に割れが発生しており、曲げ試験でも割れ発生率が高かった。

[0083] 本発明例である試験 No. 4 は、100 mm 厚のチタン材 5 を 20 mm 厚まで熱間圧延した場合である。第一表層部 2 および第二表層部 3 の比率が 5 % であり、かつ、第一表層部 2 および第二表層部 3 の B 含有量が 0.5 % であるため、いずれも熱延板には割れが発生しておらず、曲げ試験でも割れが発生しなかった。

[0084] 試験 No. 5～9 は、100 mm 厚のチタン材 5 を 10 mm 厚まで熱間圧延しており、第一表層部 2 および第二表層部 3 の比率、B 含有量、空隙率を変化させた場合である。第一表層部 2 および第二表層部 3 の比率が 5～40 % の範囲内であり、かつ、第一表層部 2 および第二表層部 3 の B 含有量が 0.1～3.0 % の範囲内であるため、いずれも熱延板には割れが発生しておらず、曲げ試験でも割れが発生しなかった。

- [0085] 試験N o. 10～12は、100mm厚のチタン材5を4mm厚まで熱間圧延しており、第一表層部2および第二表層部3の比率やB含有量を変化させた場合である。第一表層部2および第二表層部3の比率が5～40%の範囲内であり、かつ、第一表層部2および第二表層部3のB含有量が0.1～3.0%の範囲内であるため、いずれも熱延板には割れが発生しておらず、曲げ試験でも割れが発生しなかった。
- [0086] 試験N o. 13～19に示す本発明例は、母材の品種を純チタンJIS2種とした場合である。
- [0087] 試験N o. 13は、100mm厚のチタン材5を20mm厚まで熱間圧延した場合である。第一表層部2および第二表層部3の比率が5～40%の範囲内であり、かつ、第一表層部2および第二表層部3のB含有量が0.1～3.0%の範囲内であるため、いずれも熱延板には割れが発生しておらず、曲げ試験でも割れが発生しなかった。
- [0088] 試験N o. 14～16は、100mm厚のチタン材5を10mm厚まで熱間圧延しており、第一表層部2および第二表層部3の比率またはB含有量を変化させた場合である。第一表層部2および第二表層部3の比率が5～40%の範囲内であり、かつ、第一表層部2および第二表層部3のB含有量が0.1～3.0%の範囲内であるため、いずれも熱延板には割れが発生しておらず、曲げ試験でも割れが発生しなかった。
- [0089] 試験N o. 17～19は、100mm厚のチタン材5を4mm厚まで熱間圧延しており、第一表層部2および第二表層部3の比率またはB含有量を変化させた場合である。第一表層部2および第二表層部3の比率が5～40%の範囲内であり、かつ、第一表層部2および第二表層部3のB含有量が0.1～3.0%の範囲内であるため、いずれも熱延板には割れが発生しておらず、曲げ試験でも割れが発生しなかった。
- [0090] 試験N o. 20～26の本発明例は、母材の品種を純チタンJIS3種とした場合である。
- [0091] 試験N o. 20は、100mm厚のチタン材5を20mm厚まで熱間圧延

した場合である。第一表層部2および第二表層部3の比率が5～40%の範囲内であり、かつ、第一表層部2および第二表層部3のB含有量が0.1～3.0%の範囲内であるため、いずれも熱延板には割れが発生しておらず、曲げ試験でも割れが発生しなかった。

[0092] 試験No. 21～23は、100mm厚のチタン材5を10mm厚まで熱間圧延しており、第一表層部2および第二表層部3の比率またはB含有量を変化させた場合である。第一表層部2および第二表層部3の比率が5～40%の範囲内であり、かつ、第一表層部2および第二表層部3のB含有量が0.1～3.0%の範囲内であるため、いずれも熱延板には割れが発生しておらず、曲げ試験でも割れが発生しなかった。

[0093] 試験No. 24～26は、100mm厚のチタン材5を4mm厚まで熱間圧延しており、第一表層部2および第二表層部3の比率またはB含有量を変化させた場合である。第一表層部2および第二表層部3の比率が5～40%の範囲内であり、かつ、第一表層部2および第二表層部3のB含有量が0.1～3.0%の範囲内であるため、いずれも熱延板には割れが発生しておらず、曲げ試験でも割れが発生しなかった。

[0094] さらに、上述した手法による評価の結果、比較例である試験No. 1では中性子線遮蔽効果を確認できなかったが、本発明例であるNo. 4～26では、いずれの場合でも、いずれも中性子遮蔽効果が1以上であり、中性子線遮蔽効果を確認することができた。

[0095] なお、核燃料保管用ラックに使用されているB含有量が0.5%であるステンレス鋼板（4mm厚）では、中性子遮蔽効果は23.7である。試験No. 6～9、12、15、16、19、22および23は、このステンレス鋼板よりも高い中性子線遮蔽効果が得られた。

[0096] （実施例2）

表2に示す試験No. 27～38の中性子線遮蔽板は次の方法で製造される。

[0097]

[表2]

表2

試験 No.	熱間加工用チタン材				チタン複合材						比較例
	筐体内部に使用した素材	内部 純チタン	筐体厚 (mm)	チタン材 真空度 (Pa)	表層部の B含有量 (質量%)	表層部 の比率 (%)	空隙率 (%)	割れ評価	曲げ試験時の 割れ発生率 (%)	中性子線 遮蔽効果	
27	ブリケット+スポンジチタン+スクラップ	JIS1種	10	8×10^{-3}	-	-*	0.1	割れ無し	0	1.0	本発明例
28	ブリケット+スポンジチタン+スクラップ	JIS1種	5	8×10^{-3}	3.4*	5	0.1	部分的に割れ発生	55	-	
29	ブリケット+スポンジチタン+スクラップ	JIS1種	45	8×10^{-3}	2.5	45*	0.1	部分的に割れ発生	60	-	
30	ブリケット+スポンジチタン+スクラップ	JIS1種	5	8×10^{-3}	2.4	5	0.1	割れ無し	0	5.5	
31	ブリケット+スポンジチタン+スクラップ	JIS1種	20	8×10^{-3}	1.5	20	0.1	割れ無し	0	14.8	
32	ブリケット+スポンジチタン+スクラップ	JIS1種	40	8×10^{-3}	2.8	40	0.2	割れ無し	0	36.0	
33	ブリケット+スポンジチタン+スクラップ	JIS2種	5	8×10^{-3}	3.0	5	0.2	割れ無し	0	6.2	
34	ブリケット+スポンジチタン+スクラップ	JIS2種	20	8×10^{-3}	0.5	20	0.2	割れ無し	0	10.3	
35	ブリケット+スポンジチタン+スクラップ	JIS2種	40	8×10^{-3}	1.9	40	0.1	割れ無し	0	31.9	
36	ブリケット+スポンジチタン+スクラップ	JIS3種	5	8×10^{-3}	1.3	5	0.2	割れ無し	0	4.0	
37	ブリケット+スポンジチタン+スクラップ	JIS3種	20	8×10^{-3}	2.7	20	0.1	割れ無し	0	18.8	
38	ブリケット+スポンジチタン+スクラップ	JIS3種	40	8×10^{-3}	0.1	40	0.1	割れ無し	0	14.6	

* 本発明の規定から外れることを意味する。

- [0098] 実施例1と同様の手順で、異なる板厚および化学組成のTi-B筐体6を組合せ、内部にスポンジチタンおよび裁断したスクラップを充填した100mm厚のチタン材5を作製した。
- [0099] このチタン材5について、鉄鋼設備を用い、800℃で240分間加熱した後、熱間圧延を行い、厚さ約5mmの帯状コイルを製造した。
- [0100] 熱間圧延後の帯状コイルは、硝酸からなる連続酸洗ラインを通板し、さらに冷間圧延を行い、厚さ1mmのチタン板とし、焼鈍処理として、真空または不活性ガス雰囲気中で600～750℃まで加熱し、240分間保持する熱処理を行って、チタン複合材1とした。
- [0101] 冷延板であるチタン複合材1は、焼鈍後の表面検査工程で、目視にて割れの発生状況を観察した。なお、第一表層部2および第二表層部3（B濃化層）の深さの測定方法は、チタン複合材1の一部（長手方向の先端、中央、後端の3箇所について、幅方向中央部からそれぞれ採取）を切り出し、研磨したものを、SEM/EDS分析し、チタン複合材1の板厚に対する第一表層部2および第二表層部3の割合と第一表層部2および第二表層部3のB含有量を求めた（観察箇所の中の平均値を採用した）。
- [0102] また、長手方向の先端、中央、後端の3箇所について、幅方向中央部からL方向の曲げ試験片を計20本採取し、JIS Z 2248（金属材料曲げ試験方法）に準拠して、曲げ試験を行った。試験温度は室温とし、3点曲げ試験により、120度までの曲げ角度で曲げ試験を行い、割れの発生有無を評価し、割れ発生率を求めた。
- [0103] また、中性子線遮蔽効果の評価は、線源としてAm-Be（4.5MeV）を用いて、線源から200mmの位置に500mm×500mm×1mm厚の試験片を固定した。検出器は、線源から300mmの位置に設置し、対象エネルギーのピーク値を、対照試験片の工業用純チタンJIS1種（1mm厚）と試験片（1mm厚）で放射線当量をそれぞれ測定し、その値の比から、中性子線遮蔽効果の評価した（工業用純チタンJIS1種の中性子線遮蔽効果を1として、各試験片の値を記載した）。

- [0104] 結果を表2にまとめて示す。
- [0105] 試験N o. 27～32の比較例および本発明例は、母材の品種を純チタンJIS1種とした場合である。
- [0106] 比較例である試験N o. 27は、筐体6としてTi-B合金板ではなくBを含有していない工業用純チタンを使用した場合である。冷延板には割れなど発生せず、曲げ試験でも割れが発生しなかった。
- [0107] 試験N o. 28の比較例は、第一表層部2および第二表層部3のB含有量が3.0%を超えた場合である。冷延板には部分的に割れが発生しており、曲げ試験でも割れ発生率が高かった。
- [0108] 試験N o. 29の比較例は、第一表層部2および第二表層部3の比率が40%を超えた場合である。冷延板には部分的に割れが発生しており、曲げ試験でも割れ発生率が高かった。
- [0109] 本発明例である試験N o. 30～32は、第一表層部2および第二表層部3の比率、B含有量、空隙率を変化させた場合である。第一表層部2および第二表層部3の比率が5～40%の範囲内であり、かつ、第一表層部2および第二表層部3のB含有量が0.1～3.0%の範囲内であるため、いずれも冷延板には割れが発生しておらず、曲げ試験でも割れが発生しなかった。
- [0110] 試験N o. 33～35の本発明例は、母材の品種を純チタンJIS2種とし、第一表層部2および第二表層部3の比率、B含有量、空隙率を変化させた場合である。第一表層部2および第二表層部3の比率が5～40%の範囲内であり、かつ、第一表層部2および第二表層部3のB含有量が0.1～3.0%の範囲内であるため、いずれも冷延板には割れが発生しておらず、曲げ試験でも割れが発生しなかった。
- [0111] N o. 36～38の本発明例は、母材の品種を純チタンJIS3種とし、第一表層部2および第二表層部3の比率、B含有量、空隙率を変化させた場合である。第一表層部2および第二表層部3の比率が5～40%の範囲内であり、かつ、第一表層部2および第二表層部3のB含有量が0.1～3.0%の範囲内であるため、いずれも冷延板には割れが発生しておらず、曲げ試

験でも割れが発生しなかった。

[0112] さらに、上述した手法による評価の結果、比較例である試験No. 27では中性子線遮蔽効果を確認できなかったが、本発明例である試験No. 30～38では、いずれの場合でも、いずれも中性子遮蔽効果が1以上であり、中性子線遮蔽効果を確認することができた。

符号の説明

- [0113]
1. チタン複合材
 2. 第一表層部
 3. 第二表層部
 4. 内層部
 5. 熱間加工用チタン材
 6. 筐体
 7. チタン塊

請求の範囲

[請求項1]

第一表層部と、
内層部と、
第二表層部と、を備えるチタン複合材であって、
前記第一表層部および前記第二表層部がチタン合金からなり、
前記内層部が、空隙を有する工業用純チタンからなり、
前記第一表層部および前記第二表層部の少なくとも一方の化学組成が、質量%で、
B : 0.1 ~ 3.0 %、
残部 : Ti および不純物であり、
前記第一表層部および前記第二表層部の前記少なくとも一方の厚さが、前記チタン複合材の全厚さに占める割合が5 ~ 40 %であり、
前記空隙の板厚方向に垂直な断面における体積率が、0 %を超えて30 %以下である、
チタン複合材。

[請求項2]

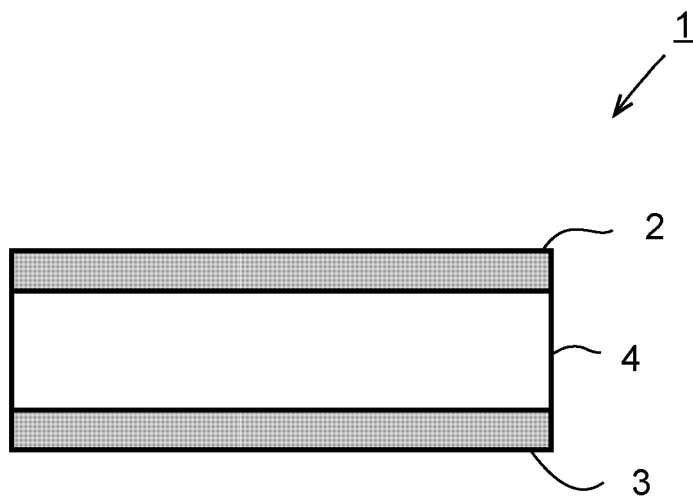
前記工業用純チタンの化学組成が、質量%で、
C : 0.1 %以下、
H : 0.015 %以下、
O : 0.4 %以下、
N : 0.07 %以下、
Fe : 0.5 %以下、
残部 : Ti および不純物である、
請求項1に記載のチタン複合材。

[請求項3]

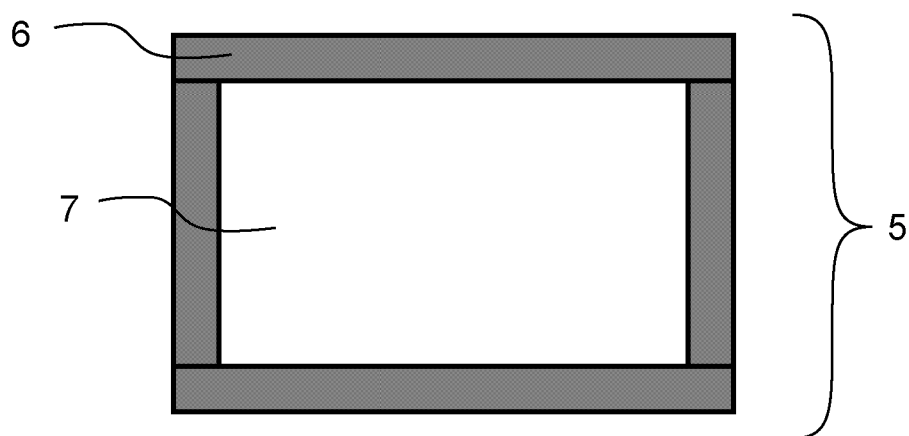
筐体と、
前記筐体内に充填された、スポンジチタン、スポンジチタンを圧縮したブリケットおよび工業用純チタンスクラップから選択される1種以上と、を備え、
前記筐体の一部であって、熱間加工後に表層を構成する部分が、チ

タン合金からなり、
前記チタン合金の化学組成が、質量%で、
B : 0.1 ~ 3.0 %、
残部 : Ti および不純物である、
熱間加工用チタン材。

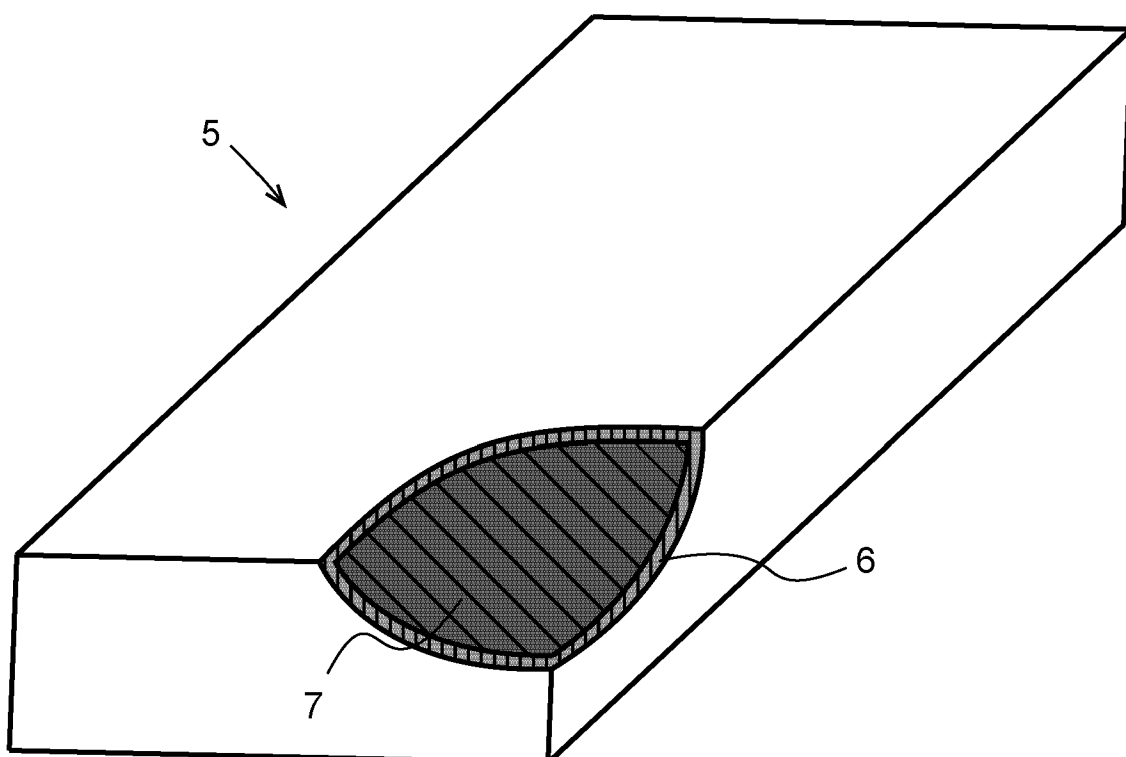
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/072332

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B21B1/02(2006.01)i, B21B3/00(2006.01)i, C22C14/00(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n, C22F1/18(2006.01)n, G21F1/08(2006.01)n, G21F3/00(2006.01)n

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)

B21B1/00-B21B3/02, C22C14/00, C22F1/18

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	JP 1-168833 A (Nippon Steel Corp.), 04 July 1989 (04.07.1989), page 1, lower right column, line 18 to page 2, upper right column, line 15 (Family: none)	1-3
A	JP 2012-77346 A (Kyushu Institute of Technology), 19 April 2012 (19.04.2012), paragraphs [0029] to [0073]; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-3
A	JP 63-80904 A (Nippon Steel Corp.), 11 April 1988 (11.04.1988), page 2, upper left column, line 8 to page 3, upper left column, line 3; table 1 (Family: none)	1-3

☒ 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
04 October 2016 (04.10.16)

Date of mailing of the international search report
18 October 2016 (18.10.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/072332

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5579988 A (RMI TITANIUM CO.), 03 December 1996 (03.12.1996), column 5, line 7 to column 8, the last line (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B21B1/02(2006.01)i, B21B3/00(2006.01)i, C22C14/00(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n,
C22F1/18(2006.01)n, G21F1/08(2006.01)n, G21F3/00(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. B21B1/00-B21B3/02, C22C14/00, C22F1/18

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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
A	JP 1-168833 A（新日本製鐵株式会社）1989.07.04, 第1ページ右下欄第18行-第2ページ右上欄第15行 （ファミリーなし）	1-3
A	JP 2012-77346 A（国立大学法人九州工業大学）2012.04.19, [0029]-[0073], 図1-4（ファミリーなし）	1-3

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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

の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

0 4 . 1 0 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 8 . 1 0 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

酒井 英夫

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

4 E

9 6 3 1

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 63-80904 A (新日本製鐵株式会社) 1988.04.11, 第2 ページ左上欄第8 行-第3 ページ左上欄第3 行, 表1 (ファミリーなし)	1-3
A	US 5579988 A (RMI TITANIUM COMPANY) 1996.12.03, 第5 欄第7 行-第8 欄末行 (ファミリーなし)	1-3