

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6979708号
(P6979708)

(45) 発行日 令和3年12月15日(2021.12.15)

(24) 登録日 令和3年11月18日(2021.11.18)

(51) Int. Cl.	F 1	
C 2 2 C 1/04 (2006.01)	C 2 2 C	1/04 E
C 2 2 C 14/00 (2006.01)	C 2 2 C	14/00 Z
C 2 2 F 1/18 (2006.01)	C 2 2 F	1/18 H
B 2 2 F 9/08 (2006.01)	B 2 2 F	9/08 A
B 2 2 F 9/04 (2006.01)	B 2 2 F	9/04 D

請求項の数 11 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-166280 (P2019-166280)	(73) 特許権者	000238348 武生特殊鋼材株式会社
(22) 出願日	令和1年9月12日(2019.9.12)		福井県越前市四郎丸町2-1-2-1
(65) 公開番号	特開2020-63509 (P2020-63509A)	(74) 代理人	110001586 特許業務法人アイミー国際特許事務所
(43) 公開日	令和2年4月23日(2020.4.23)		
審査請求日	令和2年8月24日(2020.8.24)	(72) 発明者	河野 通郎 福井県越前市四郎丸町2-1-2-1 武生特殊鋼材株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2018-195134 (P2018-195134)	(72) 発明者	坪川 翼 福井県越前市四郎丸町2-1-2-1 武生特殊鋼材株式会社内
(32) 優先日	平成30年10月16日(2018.10.16)	(72) 発明者	堀本 里加子 福井県越前市四郎丸町2-1-2-1 武生特殊鋼材株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チタン焼結素材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1.51 μm ~ 10 μm以下の粒度の範囲に90重量%以上を含み、平均粒度が10 μm以下である水素化処理された水素化チタン粉末と、10 μm以上150 μm以下の粒度の範囲に90重量%以上を含み、平均粒度が20 μm以上であるチタン粉末とを準備する工程と、

前記水素化チタン粉末の量が、全体に対して重量基準で、15%以上75%以下となるように配合して前記水素化チタン粉末と前記チタン粉末とを混合する工程と、

前記混合処理された混合粉末を焼結してチタン焼結素材を得る工程とを備える、チタン焼結素材の製造方法。

【請求項2】

前記混合する工程は、前記水素化チタン粉末および前記チタン粉末に加えて、酸化チタン粉末を加えて混合することを含む、請求項1に記載のチタン焼結素材の製造方法。

【請求項3】

前記チタン粉末は、チタンインゴットを水素化処理した後に解砕して脱水水素化処理をした水素化・脱水水素化チタン粉末である、請求項1または2に記載のチタン焼結素材の製造方法。

【請求項4】

前記チタン粉末は、アトマイズ法によって製造されたアトマイズ粉末である、請求項1または2に記載のチタン焼結素材の製造方法。

【請求項 5】

前記チタン焼結素材の密度が 95% 以上 97.5% 以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のチタン焼結素材の製造方法。

【請求項 6】

前記チタン焼結素材に対して熱間塑性加工を施す工程をさらに備える、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のチタン焼結素材の製造方法。

【請求項 7】

前記熱間塑性加工後のチタン焼結素材は、その硬度 (HV) が 250 以上 362 以下、最大引張強さ (UTS) が 580 MPa 以上 923 MPa 以下、伸び () が 18% 以上 28.8% 以下である、請求項 6 に記載のチタン焼結素材の製造方法。

10

【請求項 8】

組成が $Ti - 6Al - 4V$ であり、 $1.318 \mu m \sim 10 \mu m$ 以下の粒度の範囲に 65 重量% 以上を含み、平均粒度が $10 \mu m$ 以下である水素化処理された水素化 64 チタン合金粉末と、 $10 \mu m$ 以上 $45 \mu m$ 以下の粒度の範囲に 85 重量% 以上を含み、平均粒度が $20 \mu m$ 以上である純チタン粉末とを準備する工程と、

前記水素化 64 チタン合金粉末の量が、全体に対して重量基準で、 5% 以上 55% 以下となるように配合して前記水素化 64 チタン合金粉末と前記純チタン粉末とを混合する工程と、

前記混合処理された混合粉末を焼結してチタン合金焼結素材を得る工程とを備える、チタン合金焼結素材の製造方法。

20

【請求項 9】

前記チタン合金焼結素材の密度が 95% 以上 98.5% 以下である、請求項 8 に記載のチタン合金焼結素材の製造方法。

【請求項 10】

前記チタン合金焼結素材に対して熱間塑性加工を施す工程をさらに備え、

前記熱間塑性加工後のチタン合金焼結素材は、その硬度 (HV) が 250 以上 441 以下、最大引張強度 (UTS) が 620 MPa 以上 1222 MPa 以下、伸び () が 14% 以上 31.7% 以下である、請求項 9 に記載のチタン合金焼結素材の製造方法。

【請求項 11】

$1.318 \mu m \sim 10 \mu m$ 以下の粒度の範囲に 65 重量% 以上を含み、平均粒度が $10 \mu m$ 以下であり、組成が $Ti - 6Al - 4V$ である水素化処理された水素化 64 チタン合金粉末と、 $10 \mu m$ 以上 $45 \mu m$ 以下の粒度の範囲に 60 重量% 以上を含み、平均粒度が $20 \mu m$ 以上であり、組成が $Ti - 6Al - 4V$ であるチタン合金粉末とを準備する工程と、

30

前記水素化 64 チタン合金粉末の量が、全体に対して重量基準で、 15% 以上 75% 以下となるように配合して前記水素化 64 チタン合金粉末と前記チタン合金粉末とを混合する工程と、

前記混合処理された混合粉末を焼結したチタン合金焼結素材を得る工程とを備える、チタン合金焼結素材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

この発明は、高強度で高韌性のチタン焼結素材の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

特許第 3459342 号公報 (特許文献 1) には、チタンまたはチタン合金の水素脆性を利用して、チタンまたはチタン合金を水素化させたのち任意の粒度に粉碎して水素化チタン粉末とする方法、これを真空加熱により脱水素してチタン粉末に転化させる水素化脱水素法が記載されている。

【0003】

50

チタン系粉末は、粒径が小さい微細な粉末が多くなるほど粉末全体の酸素含有量が増加する。その理由は、例えば粒度10 μm以下の水素化微細粉末は、比表面積が大きく、粉碎時の加工熱で空気中の酸素を取り込み、酸素濃度が高くなっているからである。

【0004】

特許第3459342号公報(特許文献1)に記載の発明では、粒度10 μm以下の粉末の粉末割合を調整することによって、水素化チタン粉末中の含有酸素量を許容範囲である0.15重量%以下に制御している。具体的には、水素化チタン粉末を粉碎処理した後、得られた最大粒径が実質的に150 μm以下の水素化チタン粉末から粒径10 μm以下の微粉末を選択的に除去することにより、該粒径10 μm以下の粉末割合が8重量%以下となるように調整している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第3459342号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1に記載されているように、粒度10 μm以下の水素化チタン粉末は、合金原料として利用されていない。

【0007】

本発明の目的は、通常廃棄されている粒度10 μm以下の水素化チタン粉末を積極的に活用することにより、生産コストを削減しつつ、高強度で高靱性のチタン焼結素材を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

一つの局面において、本発明に従ったチタン焼結素材の製造方法は、以下の工程を含む。

【0009】

(a) 10 μm以下の粒度の範囲に90重量%以上を含む水素化処理された水素化チタン粉末と、10 μm以上150 μm以下の粒度の範囲に90重量%以上を含み、平均粒度が20 μm以上であるチタン粉末とを準備する工程。

【0010】

(b) 水素化チタン粉末の量が、全体に対して重量基準で、15%以上75%以下となるように配合して水素化チタン粉末とチタン粉末とを混合する工程。

【0011】

(c) 混合処理された混合粉末を焼結してチタン焼結素材を得る工程。

【0012】

好ましくは、水素化チタン粉末中の酸素含有量は、重量基準で、0.3%以上1.2%以下であり、チタン粉末中の酸素含有量は、重量基準で、0.1%以上1.5%以下である。

【0013】

上記の混合する工程は、水素化チタン粉末およびチタン粉末に加えて、酸化チタン粉末を加えて混合することを含むようにしても良い。

【0014】

1つの実施形態では、チタン粉末は、チタンインゴットを水素化処理した後に解砕して脱水素化処理をした水素化・脱水素化チタン粉末である。他の実施形態では、チタン粉末は、アトマイズ法によって製造されたアトマイズ粉末である。

【0015】

好ましくは、チタン焼結素材の密度が95%以上である。また、好ましくは、チタン焼結素材の酸素含有量は、重量基準で、0.25%以上0.65%以下である。

10

20

30

40

50

【0016】

チタン焼結素材の製造方法は、チタン焼結素材に対して熱間塑性加工を施す工程をさらに備えるものであっても良い。この場合、好ましくは、熱間塑性加工後のチタン焼結素材は、その硬度(HV)が250以上、最大引張強さ(UTS)が580MPa以上、伸び()が18%以上である。なお、熱間塑性加工は、熱間圧延加工、熱間プレス加工、熱間鍛造加工等のように素材に対して熱間で塑性変形させる加工を含むものである。

【0017】

他の局面において、本発明に従ったチタン焼結素材の製造方法は、以下の工程を含む。

【0018】

(d) 平均粒度が10 μ m以下である水素化処理された水素化チタン粉末と、平均粒度が20 μ m以上であるチタン粉末とを準備する工程。 10

【0019】

(e) 水素化チタン粉末の量が、全体に対して重量基準で、15%以上75%以下となるように配合して水素化チタン粉末とチタン粉末とを混合する工程。

【0020】

(f) 混合処理された混合粉末を焼結してチタン焼結素材を得る工程。

【0021】

さらに他の局面において、本発明に従ったチタン焼結素材の製造方法は、以下の工程を含む。

【0022】

(g) 平均粒度が10 μ m以下である水素化処理された水素化チタン合金粉末と、平均粒度が20 μ m以上である純チタン粉末とを準備する工程。 20

【0023】

(h) 水素化チタン合金粉末の量が、全体に対して重量基準で、5%以上55%以下となるように配合して水素化チタン合金粉末と純チタン粉末とを混合する工程。

【0024】

(i) 混合処理された混合粉末を焼結してチタン合金焼結素材を得る工程。

【0025】

水素化チタン合金粉末の組成は、例えば、Ti-6Al-4Vである。この場合、好ましくは、水素化チタン合金粉末は、10 μ mの粒度の範囲に65重量%以上を含む。 30

【0026】

好ましくは、チタン合金焼結素材の密度が95%以上である。

【0027】

チタン合金焼結素材の製造方法は、好ましくは、チタン合金焼結素材に対して熱間塑性加工を施す工程をさらに備える。この場合、好ましくは、熱間塑性加工後のチタン合金焼結素材は、その硬度(Hv)が250以上、最大引張強度(UTS)が620MPa以上、伸び()が14%以上である。

【0028】

さらに他の局面において、本発明に従ったチタン合金焼結素材の製造方法は、以下の工程を含む。 40

【0029】

(j) 平均粒度が10 μ m以下であり、組成がTi-6Al-4Vである水素化処理された水素化チタン合金粉末と、平均粒度が20 μ m以上であり、組成がTi-6Al-4Vであるチタン合金粉末とを準備する工程。

【0030】

(k) 水素化チタン合金粉末とチタン合金粉末とを混合する工程。

【0031】

(l) 混合処理された混合粉末を焼結したチタン合金焼結素材を得る工程。

【発明の効果】

【0032】

上記の本発明の方法によれば、通常は廃棄されている粒度 $10\ \mu\text{m}$ 以下の水素化チタン粉末を活用することにより、生産コストを削減しつつ高強度で高靱性のチタン焼結素材を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】水素化チタン粉末（粉末A）の粒度分布を示す図である。

【図2】水素化・脱水素化チタン粉末（粉末B）の粒度分布を示す図である。

【図3】水素化・脱水素化チタン粉末（粉末C）の粒度分布を示す図である。

【図4】水素化・脱水素化チタン粉末（粉末D）の粒度分布を示す図である。

【図5】試料番号4、6、9、10、11、12、13の焼結後（熱間塑性加工前）の組織写真である。 10

【図6】試料番号13の焼結後の組織写真および熱間塑性加工後の組織写真である。

【図7】 TiO_2 添加混合粉末を示す図であり、(a)は混合粉末の外観写真、(b)は混合粉末のSEM画像である。

【図8】 TiO_2 添加混合粉末の焼結後の組織を示すSEM画像である。

【図9】試料番号10の混合粉末のSEM画像である。

【図10】アトマイズ粉末の粒度分布を示す図である。

【図11】試料番号9および試料番号16の焼結後の組織写真である。

【図12】水素化64チタン微粉末（粉末E）の粒度分布を示す図である。

【図13】水素化・脱水素化64チタン粉末（粉末F）の粒度分布を示す図である。 20

【図14】試料番号22、23、24、25、26、27、28、29の焼結後（熱間塑性加工前）の組織写真である。

【発明を実施するための形態】

【0034】

本件発明の発明者らは、種々の実験を行い、粒度 $10\ \mu\text{m}$ 以下の水素化チタン粉末を利用して高強度・高靱性のチタン焼結素材を製造する方法を探求した。以下に、実験内容、実験結果及び考察を詳細に記載する。

【0035】

[焼結性の確認]

粒度 $10\ \mu\text{m}$ 以下の水素化チタン微粉末を成形して圧粉体を作製し、その後、圧粉体を真空下で焼結した。焼結体を見ると亀裂が発生しており、良好な焼結体を得られなかった。良好な焼結体を得られなかった理由は、粒度 $10\ \mu\text{m}$ 以下の水素化チタン微粉末は硬すぎて、高密度にしづらいからと思われる。 30

【0036】

比較のために、粒度 $10\sim 45\ \mu\text{m}$ の水素化・脱水素化チタン粉末を成形して圧粉体を作製し、その後、圧粉体を真空下で焼結した。焼結体には亀裂の発生が見られず、焼結性は良好であることが認められた。

【0037】

上記の実験では水素化チタン微粉末および水素化・脱水素化チタン粉末をプレス機で加圧成形して圧粉体を作製し、その圧粉体を焼結したものであったが、これらのチタン粉末を熱間等方圧加圧法（HIP）や冷間等方圧加圧法（CIP）で固めたものを焼結したものであっても同様の結果になることが予想される。 40

【0038】

上記の実験結果から、以下の点を考察した。

【0039】

a) 粉末の粒度が細かすぎると、焼結性を阻害する懸念があること。

【0040】

b) そのため、粒度 $10\ \mu\text{m}$ 以下のチタン粉末だけでは良好な焼結体の製造が困難であること。

【0041】

c) 粒度 10 μm 以下の水素化チタン粉末は、多くの酸素を取り込んでいるため硬く、密度の高い焼結体を製造しにくいこと。

【0042】

d) 焼結性に影響を及ぼすのは粉末集合体の密度であること。密度が例えば 95% 以上の粉末集合体であれば、空孔は閉鎖し、独立空孔となる。他方、密度が例えば 95% 未満だと、独立空孔に加えて連続空孔もできる。連続空孔があると熱間塑性加工時に空気が入り込み、その部分での窒素密度が高くなる。

【0043】

e) コストを削減しつつ、良好な焼結性を維持するためには、粒度 10 μm 以下の水素化チタン微粉末と粒度 10 μm 以上のチタン粉末との混合粉末を作製し、それを成形、焼結すること。

【0044】

[実験に使用した粉末]

混合粉末を作製するために、以下の表 1 に示す粉末を準備した。

【0045】

【表 1】

水素化/脱水素化	粉末名	C	N	O	H	Fe	粒度 (μm)	平均粒度 (μm)	価格(参考) (円/kg)
水素化チタン微粉末	粉末A (TF)	< 0.01	0.26	0.67	2.79	0.02	≤ 10	5.8	900
水素化・脱水素化チタン粉末	粉末B (HDH)	< 0.01	0.01	0.16	0.02	0.03	10-150	64.6	9000
	粉末C	< 0.01	0.02	0.20	0.04	0.02	10-45	28.6	15000
	粉末D	< 0.01	0.01	0.13	0.02	0.03	45-150	81.1	14000

*成分含有量は、重量%。

【0046】

準備した粉末 A、粉末 B、粉末 C、粉末 D は、市販品である。

【0047】

粉末 A は水素化チタン粉末であり、その粒度分布を以下の表 2 および図 1 に示す。

【0048】

10

20

30

【表 2】

粒子径 (μm)	頻度 (%)	通過分積算 (%)
1.51	0.107	0.107
1.729	0.217	0.324
1.981	0.418	0.742
2.269	0.773	1.514
2.599	1.379	2.894
2.976	2.383	5.276
3.409	3.963	9.24
3.905	6.281	15.521
4.472	9.312	24.833
5.122	12.601	37.433
5.867	15.109	52.542
6.72	15.546	68.088
7.697	13.299	81.387
8.816	9.192	90.578
10.097	5.25	95.828
11.565	2.752	98.581
13.246	1.096	99.676
15.172	0.324	100
17.377	0	100

10

20

【0049】

粉末 A (水素化チタン粉末) を構成する粉末粒子は、10 μm 以下の粒度の範囲に 90 重量% 以上を含む。その平均粒度 (メディアン径) は 5.7 μm である。以下の表および図面では、粉末 A を「TF」と記すことがある。

30

【0050】

粉末 B は水素化・脱水素化チタン粉末であり、その粒度分布を以下の表 3 および図 2 に示す。

【0051】

【表 3】

粒子径(μm)	頻度(%)	通過分積算(%)
8.816	0.106	0.106
10.097	0.161	0.267
11.565	0.243	0.51
13.246	0.362	0.872
15.172	0.531	1.403
17.377	0.767	2.17
19.904	1.086	3.256
22.797	1.511	4.766
26.111	2.069	6.835
29.907	2.799	9.634
34.255	3.76	13.394
39.234	5.034	18.428
44.938	6.675	25.103
51.471	8.543	33.647
58.953	10.285	43.931
67.523	11.324	55.256
77.34	11.84	67.095
88.583	10.944	78.039
101.46	8.366	86.405
116.21	5.404	91.809
133.103	3.36	95.17
152.453	2.062	97.231
174.616	1.255	98.486
200	0.766	99.252
229.075	0.466	99.718
262.376	0.282	100

10

20

30

【0052】

粉末B(水素化・脱水素化チタン粉末)を構成する粉末粒子は、10μm以上150μm以下の粒度の範囲に90重量%以上を含む。平均粒度(メディアン径)は63.4μm

40

である。以下の表及び図面では、粉末Bを「HDH」と記すことがある。

【0053】

粉末Cは水素化・脱水素化チタン粉末であり、その粒度分布を以下の表4および図3に示す。

【0054】

【表 4】

粒子径 (μm)	頻度 (%)	通過分積算 (%)
6.72	0	0
7.697	0.114	0.114
8.816	0.209	0.322
10.097	0.383	0.705
11.565	0.702	1.407
13.246	1.289	2.696
15.172	2.328	5.023
17.377	4.06	9.083
19.904	6.668	15.751
22.797	10.027	25.778
26.111	13.393	39.171
29.907	15.456	54.627
34.255	15.093	69.719
39.234	12.242	81.962
44.938	8.218	90.179
51.471	4.882	95.062
58.953	2.628	97.69
67.523	1.313	99.003
77.34	0.614	99.617
88.583	0.269	99.886
101.46	0.114	100
116.21	0	100

10

20

30

【 0 0 5 5 】

粉末 C (水素化・脱水素化チタン粉末) を構成する粉末粒子は、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $45\ \mu\text{m}$ 以下の粒度の範囲に 85 重量% 以上を含む。平均粒度 (メディアン径) は $28.7\ \mu\text{m}$ である。

【 0 0 5 6 】

粉末 D は水素化・脱水素化チタン粉末であり、その粒度分布を以下の表 5 および図 4 に示す。

【 0 0 5 7 】

40

【表 5】

粒子径 (μm)	頻度 (%)	通過分積算 (%)
19.904	0	0
22.797	0.17	0.17
26.111	0.294	0.464
29.907	0.52	0.984
34.255	0.939	1.923
39.234	1.719	3.643
44.938	3.091	6.734
51.471	5.252	11.985
58.953	8.15	20.135
67.523	11.171	31.306
77.34	14.407	45.713
88.583	15.805	61.519
101.46	13.663	75.182
116.21	9.56	84.742
133.103	6.262	91.004
152.453	3.939	94.943
174.616	2.386	97.329
200	1.409	98.738
229.075	0.81	99.549
262.376	0.451	100
300.518	0	100

10

20

30

【0058】

粉末D（水素化・脱水素化チタン粉末）を構成する粉末粒子は、 $45\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 以下の粒度の範囲に85重量%以上を含む。平均粒度は $80.2\ \mu\text{m}$ である。

【0059】

[焼結体の作製]

粉末A（TF：水素化チタン微粉末）と粉末B（HDH：水素化・脱水素化チタン粉末）との比率を変えた混合粉末を作製し、それらを成形し、脱水素化熱処理を施した後に真空下で焼結した。

【0060】

具体的な製造条件は、以下の通りであった。

【0061】

粉末A（TF）と粉末B（HDH）とを表6に記載の混合比率に調製し、混合処理後の混合粉末を加圧圧力 $710\ \text{MPa}$ で $41 \times 30\ \text{mmH}$ の形状に成形し、脱水素処理 $600 \times 7.2\ \text{ks}$ を施した後に $1000 \times 10.8\ \text{ks}$ の条件で真空保持し焼結体を得た。

【0062】

40

【表 6】

試料No.	混合比率 (%)		O (wt%)	N (wt%)	H (wt%)	密度 (%)		硬度 (HV)	UTS (MPa)	ε (%)
	粉末A (TF)	粉末B (HDH)				焼結後	熱間圧延後			
1	0	100	0.24	0.02	0.01	95.7	99.9	230	524	34.3
2	5	95	0.22	0.02	0.01	95.4	99.5	238	548	31.8
3	10	90	0.25	0.01	0.01	95.3	99.9	245	574	30.6
4	15	85	0.29	0.02	0.01	96.4	99.6	259	602	27.6
5	25	75	0.35	0.02	0.01	96.4	99.9	269	671	28.8
6	30	70	0.37	0.02	0.01	97.5	99.8	274	690	26.4
7	35	65	0.43	0.03	0.02	96.1	99.6	281	734	26.7
8	40	60	0.38	0.03	0.01	97.0	99.4	291	721	28.0
9	50	50	0.48	0.04	0.01	95.2	99.8	296	805	26.6
10	66	34	0.56	0.05	0.01	95.3	99.8	306	857	27.5
11	75	25	0.61	0.06	0.01	95.8	100	362	923	19.3
12	77	23	0.68	0.26	0.01	94.2	100	367	944	6.1
13	80	20	0.62	0.24	0.01	90.7	99.5	365	934	5.0

10

20

【 0 0 6 3 】

[焼結体の密度、硬度、最大引張強さ、伸びの測定]

表 6 中の「密度 (焼結後) 」は、上記の製法で得た焼結体の密度である。

【 0 0 6 4 】

得られた焼結体 (表 6 の試料番号 1 ~ 1 3) を 2 0 m m t × 3 0 m m t × 4 0 m m L に切削加工し、熱間塑性加工サンプルを作製した。各サンプルを大気雰囲気にて 8 5 0 にて 1 . 8 k s 保持した後、2 0 m m t から 2 . 5 m m t (圧下率 8 7 %) まで圧延し、その後、焼鈍を行った。表 2 中の「密度 (熱間塑性加工後) 」は、上記の熱間塑性加工後の焼結体の密度である。

30

【 0 0 6 5 】

得られた圧延後の試料に対して、X線回折 (U l t i m a I V : リガク製) による構造解析、マイクロスコープ (V H X - 1 0 0 0 : キーエンス製) による組織観察、SEM - E D X (J C M - 6 0 0 0 E D S : 日本電子製) による析出部の元素分析を行った。

【 0 0 6 6 】

力学的特性に関しては、圧延方向に沿って採取した引張試験片を用いて、ひずみ速度 $5 \times 10^{-4} / s$ にて引張試験 (A U T O G R A P H A G - X : 島津製作所製) を実施し、硬度についてはピッカース硬度計 (H M V - G : 島津製作所製) を用いて測定した。各サンプルの密度については、アルキメデス法により評価を行った。

40

【 0 0 6 7 】

測定した密度、硬度、最大引張強さ (U T S) 、伸び () を表 6 に示している。

【 0 0 6 8 】

表 6 に記載の結果から、以下の点を読み取ることができる。

【 0 0 6 9 】

a) 水素化チタン微粉末 (粉末 A (T F)) の比率が高くなるほど、焼結体中の酸素量が多くなり、硬度及び最大引張強度も高くなる。この理由は、水素化チタン微粉末は、酸素を多く含んでいるので、酸素固溶強化のための供給源となっており、水素化チタン微粉末の量が多くなるほど、チタン母材中に固溶する酸素量が増加しているからである。

【 0 0 7 0 】

50

b) 伸び値 () に関しては、水素化チタン微粉末 (TF) の比率が75%以下であれば、熱間塑性加工前の焼結体の密度が95%以上であり、強度と伸びのバランスが適正に得られている。しかしながら、その比率が77%以上になると、熱間塑性加工前の焼結体の密度が95%未満となり、伸び値 () が急激に低下していることが認められる。これは、水素化チタン微粉末の比率が75%以上の場合には焼結体の密度を95%以上にすることが難しく、独立空孔に加えて連続空孔ができていたためと思われる。連続空孔があると、熱間塑性加工時に連続空孔中に空気が入り込み、その部分での窒素濃度が高くなり、延性の低下を招いていると考えられる。試料番号12および13の窒素含有量が急激に増加していることが認められる。水素化チタン微粉末 (TF) の比率が75%以下であれば、熱間塑性加工前の焼結体の密度が95%以上となっており、空孔は閉鎖し、独立空孔のみになっていると考えられる。

10

【0071】

c) 水素化・脱水素化チタン粉末 (HDH) のみからなる焼結素材 (試料番号1) に注目すると、その酸素含有量が0.24重量%、硬度 (HV) が230、最大引張強さ (UTS) が524MPaである。酸素含有量、硬度および最大引張強さに関して、試料番号1の焼結素材との有意差を出すためには、水素化チタン微粉末 (TF) の比率を15%以上にするのが望ましい。水素化チタン粉末の比率が15%である試料番号4は、その酸素含有量が0.29重量%、硬度 (HV) が259、最大引張強さ (UTS) が602MPaである。

【0072】

20

d) 水素化チタン微粉末 (TF) の比率が77%以上になると伸び値 () が急激に低下するので、良好な延性を維持するためには水素化チタン微粉末の比率を75%以下にするのが望ましい。

【0073】

e) 水素化チタン微粉末 (TF) の比率が15%~75%の試料番号4~11の焼結素材は、その硬度 (HV) が250以上、最大引張強さ (UTS) が580MPa以上、伸び () が18%以上となっている。

【0074】

[組織観察結果]

図5は、試料番号4、6、9、10、11、12、13の焼結後 (熱間塑性加工前) の組織観察写真を示している。水素化チタン微粉末 (TF) の比率が77%の試料番号12および80%の試料番号13に注目すると、連続空孔が表れていることが観察される。水素化チタン微粉末 (TF) の比率が75%以下である試料番号4、試料番号6、試料番号9、試料番号10および試料番号11には、連続空孔が表れていない。

30

【0075】

図6は、試料番号13の焼結後の組織写真および熱間塑性加工後の組織写真を示している。熱間塑性加工後の組織写真から明らかなように、試料番号13には、窒素濃化部が見られる。

【0076】

[水素化・脱水素化チタン粉末の粒度の影響]

40

準備した水素化・脱水素化チタン粉末は、粉末B、粉末Cおよび粉末Dである (表1参照)。粉末B (HDH) は、粒度が10~150 μm 、平均粒度が63.4 μm である。粉末Cは、粒度が10~45 μm 、平均粒度が28.7 μm である。粉末Dは、粒度が45~150 μm 、平均粒度が80.2 μm である。水素化チタン微粉末 (TF) と混合する水素化・脱水素化チタン粉末の粒度分布の相違が最終的に得られる焼結素材の特性に影響を及ぼすかどうかを調査した。その結果を以下の表7に示す。

【0077】

【表 7】

試料No.	混合比率 (%)		O (wt%)	N (wt%)	H (wt%)	密度(%)		硬度 (HV)	UTS (MPa)	ϵ (%)
	水素化	水素化・ 脱水素化				焼結後	熱間圧延後			
9	50 (粉末A) (TF)	50 (粉末B)	0.48	0.04	0.01	95.2	99.8	296	805	26.6
14	50 (粉末A) (TF)	50 (粉末C)	0.52	0.04	0.01	99.1	100	328	816	27.1
15	50 (粉末A) (TF)	50 (粉末D)	0.53	0.04	0.01	95.2	99.5	317	799	28.0

10

【0078】

表7の結果を見ると、酸素量、密度、硬度、最大引張強さおよび伸び値において顕著な差は見られず、同等の特性が得られているものと認められる。したがって、好ましくは、
10 μm 以下の粒度の水素化チタン粉末と混合されるべきチタン粉末（本実施形態では水素化・脱水素化チタン粉末）は、10 μm 以上150 μm 以下の粒度の範囲に90重量%以上を含み、平均粒度が20 μm 以上である。また、水素化チタン粉末の量が、全体に対して重量基準で、15%以上75%以下となるように配合して水素化チタン粉末とチタン粉末とを混合することが望ましい。

20

【0079】

[TiO₂ 添加製法との比較]

チタン素材の強度向上のためにチタン素材中に酸素を固溶させる方法として、チタン粉末にTiO₂粉末を添加し、この混合粉末を焼結する方法が知られている。水素化チタン微粉末を利用する本発明の方法と比較するために、TiO₂添加製法によって焼結体を作製した。

30

【0080】

準備した粉末は、粒度10~150 μm の水素化・脱水素化チタン粉末（粉末B：HDH）およびTiO₂粉末である。これらの2種類の粉末を混合して混合粉末を得た。混合比率は、TiO₂粉末が0.7重量%である。混合粉末全体の酸素量は0.55重量%に相当するものであり、表6中の試料番号10（粉末A66%+粉末B34%）と同等である。

【0081】

TiO₂粉末をチタン粉末中に添加すると、TiO₂粉末が凝集し易い。図7(a)は混合粉末の外観を示す写真であり、印で囲った部分にTiO₂粉末の凝集が見られる。図7(b)は、混合粉末のSEM画像であり、TiO₂の凝集を明瞭に観察できる。

40

【0082】

図8は、TiO₂添加混合粉末の焼結後の組織を示すSEM画像であり、不十分な混合に起因するとみられる酸素の濃化部が観察される。

【0083】

図9は、試料番号10（粉末A66%+粉末B34%）の混合粉末のSEM画像である。この図からわかるように、粒度10 μm 以下の微細な水素化チタン微粉末は全体に亘って均一に分散している。

【0084】

TiO₂添加によるチタン素材の酸素固溶強化手法は、TiO₂を大量に添加する場合

50

にTiO₂の凝集、ひいては酸素濃化部の点在といった問題を引き起こすおそれがある。それに対して、水素化チタン微粉末を利用したチタン素材の酸素固溶強化手法は、凝集や酸素濃化部の点在といった問題を引き起こさない点で有利である。

【0085】

なお、酸素量の調整のために、水素化チタン微粉末を利用したチタン素材の酸素固溶強化手法をベースにしながら、水素化チタン粉末およびチタン粉末の2種類の粉末に加えて、TiO₂粉末も凝集が起こらない程度に加えてそれらを混合しても良い。

【0086】

[アトマイズ粉末の利用]

上述の実施形態では、混合粉末の出発原料として、水素化チタン微粉末と水素化・脱水素化チタン粉末とを準備した。水素化・脱水素化チタン粉末に代えて、アトマイズ粉末を利用することが可能である。

【0087】

水素化・脱水素化チタン粉末に代えてアトマイズ粉末を利用した場合でも、同等の酸素固溶強化が得られているかどうかを確認するために、水素化チタン粉末とアトマイズ粉末との混合粉末（混合比率は50：50）を作製し、それを冷間成形し、脱水素化熱処理を施した後に真空下で焼結した（試料番号16）。

【0088】

準備した水素化チタン粉末は、表1に記載の粉末Aであり、10μm以下の粒度の範囲に90重量%以上を含み、その平均粒度は5.7μmである。準備したアトマイズ粉末は、ガスアトマイズ法で製造されたものであり、酸素濃度が0.10重量%、窒素濃度が0.02重量%、水素濃度が0.01重量%未満、炭素濃度が0.01重量%未満である。

【0089】

アトマイズ粉末の粒度分布を表8および図10に示す。

【0090】

10

20

【表 8】

粒子径(μm)	頻度(%)	通過分積算 (%)
26.111	0	0
29.907	0.204	0.204
34.255	0.519	0.723
39.234	1.485	2.208
44.938	4.046	6.254
51.471	9.054	15.308
58.953	15.254	30.562
67.523	18.74	49.301
77.34	19.377	68.678
88.583	14.281	82.959
101.46	7.963	90.922
116.21	4.036	94.958
133.103	2.159	97.117
152.453	1.221	98.337
174.616	0.72	99.057
200	0.449	99.506
229.075	0.295	99.801
262.376	0.199	100
300.518	0	100

10

20

30

【0091】

表 8 および図 10 に示すように、アトマイズ粉末を構成する粉末粒子は、 $20\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 以下の粒度の範囲に 90 重量%以上を含む。平均粒度（メディアン径）は $67.8\ \mu\text{m}$ である。

【0092】

以下の表 9 は、試料番号 9 と試料番号 16 の焼結後および熱間塑性加工後の強度特性を示している。

【0093】

【表 9】

試料 No.	混合比率 (%)		O (wt%)	N (wt%)	H (wt%)	密度(%)		硬度 (HV)	UTS (MPa)	ϵ (%)
						焼結後	熱間圧延後			
9	粉末A 50	粉末B 50	0.48	0.04	0.01	95.2	99.8	296	805	26.6
16	粉末A 50	アトマイズ 粉末 50	0.45	0.06	0.01	95.1	99.6	310	803	24.1

10

【0094】

表9からわかるように、水素化チタン粉末（粉末A）50%と水素化・脱水素化チタン粉末（粉末B）50%の混合粉末から出発した焼結素材（試料番号9）と、水素化チタン粉末（粉末A）50%とアトマイズ粉末50%の混合粉末から出発した焼結素材（試料番号16）とは、密度、硬度、最大引張強さ、伸び特性において同等である。

【0095】

図11は、試料番号9および試料番号16の焼結後の組織写真である。これらの写真からも、試料番号9および試料番号16の両者とも、連続空孔は見られず、良好な組織であることが認められる。

20

【0096】

水素化・脱水素化チタン粉末に代えてアトマイズ粉末を利用した場合でも、水素化チタン微粉末を活用して生産コストの低減を図りつつ、高強度で高靱性のチタン焼結素材を得ることができる。

【0097】

[チタン合金焼結素材への応用]

通常は廃棄されている粒度10 μ m以下の水素化チタン粉末を活用して、生産コストを削減しつつ高強度で高靱性のチタン焼結素材を提供するという観点からすると、純チタンの焼結素材に限定する必要は無い。例えば、Ti-6%Al-4%Vのようなチタン合金焼結素材の製造のための出発原料として、粒度10 μ m以下の水素化チタン粉末を利用することができる。水素化チタン粉末として、水素化純チタン粉末および水素化チタン合金粉末の両者が考えられる。

30

【0098】

Ti-6%Al-4%Vの焼結素材を製造するための出発原料として考えられる組み合わせは、例えば以下のパターンである。

【0099】

パターン1：水素化純チタン粉末 + 純チタン粉末 + AlV合金粉末

【0100】

パターン2：水素化チタン合金粉末（Ti-Al-V） + チタン合金粉末（Ti-Al-V）

40

【0101】

[AlおよびVを含むチタン合金焼結素材の製造]

アルミニウム（Al）およびバナジウム（V）を含むチタン合金焼結素材の原料粉末として、以下の表10に示す粉末を準備した。

【0102】

【表 1 0】

水素化／脱水素化	粉末名	C	N	O	H	Fe	粒度 (μm)	平均粒度 (μm)
水素化 64チタン微粉末	粉末E (64TF)	0.02	0.22	0.70	2.79	0.03	≤ 10	8.13
水素化・脱水素化 チタン粉末	粉末C	<0.01	0.02	0.20	0.04	0.02	10-45	28.7
水素化・脱水素化 64チタン粉末	粉末F	0.01	0.01	0.35	0.05	0.30	10-45	39.49

10

【 0 1 0 3】

粉末Eは、組成がTi - 6Al - 4V(64チタン)であり、水素化されたものである。この水素化64チタン微粉末の粒度分布を以下の表11および図12に示す。

【 0 1 0 4】

【表 1 1】

粒子径(μm)	頻度(%)	通過分積算(%)
1.151	0	0
1.318	0.101	0.101
1.51	0.159	0.26
1.729	0.242	0.502
1.981	0.362	0.865
2.269	0.536	1.4
2.599	0.79	2.19
2.976	1.165	3.355
3.409	1.725	5.08
3.905	2.554	7.634
4.472	3.75	11.384
5.122	5.385	16.769
5.867	7.417	24.186
6.72	9.589	33.775
7.697	11.376	45.151
8.816	12.139	57.29
10.097	11.773	69.063
11.565	10.83	79.894
13.246	8.576	88.469
15.172	5.753	94.223
17.377	3.261	97.484
19.904	1.582	99.065
22.797	0.674	99.739
26.111	0.261	100
29.907	0	100

10

20

30

【0105】

粉末E(水素化64チタン微粉末)を構成する粉末粒子は、10 μm 以下の粒度の範囲に65重量%以上を含む。その平均粒度(メディアン径)は8.13 μm である。以下の表および図面では、粉末Eを「64TF」と記すことがある。

40

【0106】

粉末C(水素化・脱水素化チタン粉末)は、表1に記載した「粉末C」と同じであり、水素化・脱水素化した純チタン粉末である。その粒度分布は、表4および図3に記載した通りである。粉末Cを構成する粉末粒子は、10 μm 以上45 μm 以下の粒度の範囲に85重量%以上を含み、その平均粒度は(メディアン径)は28.7 μm である。

【0107】

粉末F(水素化・脱水素化64チタン粉末)は、組成がTi-6Al-4Vであり、水素化後に脱水素化した64チタン粉末である。その粒度分布を以下の表12および図13に示す。

【0108】

50

【表 1 2】

粒子径(μm)	頻度(%)	通過分積算(%)
13.246	0.165	0.165
15.172	0.328	0.493
17.377	0.672	1.165
19.904	1.38	2.545
22.797	2.763	5.307
26.111	5.208	10.515
29.907	8.899	19.414
34.255	13.286	32.7
39.234	16.515	49.215
44.938	16.299	65.514
51.471	13.463	78.977
58.953	9.431	88.408
67.523	5.737	94.145
77.34	3.17	97.315
88.583	1.541	98.856
101.46	0.685	99.541
116.21	0.306	99.847
133.103	0.153	100
152.453	0	100

10

20

【0 1 0 9】

粉末 F (水素化・脱水素化 6 4 チタン粉末) を構成する粉末粒子は、1 0 μm 以上 4 5 μm の粒度の範囲に 6 0 重量% 以上を含み、その平均粒度 (メディア径) は 3 9 . 4 9 μm である。

30

【0 1 1 0】

[A] および V を含むチタン合金焼結体の作製]

粉末 E (水素化チタン微粉末 (6 4 T F)) と粉末 C (水素化・脱水素化純チタン粉末) との比率を変えた混合粉末を作製し、それらを成形し、脱水素化処理を施した後に真空下で焼結した。

【0 1 1 1】

具体的な製造条件は、以下の通りであった。粉末 E と粉末 C とを表 1 3 に記載の混合比率に調製し、混合処理後の混合粉末を加圧圧力 7 1 0 M P a で成形し、脱水素処理 6 0 0 \times 7 . 2 k s を施した後に 1 0 5 0 \times 1 0 . 8 k s の条件で真空保持し焼結体を得た。

40

【0 1 1 2】

【表 1 3】

試料 No.	混合比率 (%)		O (w t%)	N (w t%)	H (w t%)	密度 (%)		硬度 (HV)	UTS (MPa)	ϵ (%)
	粉末E (64TF)	粉末C (HDH)				焼結 後	熱間塑性 加工後			
21	0	100	0.24	0.02	0.01	95.7	99.9	230	524	34.3
22	5	95	0.31	0.02	0.01	98.4	100	276	628	31.7
23	10	90	0.35	0.02	0.01	98.4	100	279	707	28.8
24	25	75	0.52	0.02	0.01	98.5	100	352	889	26.0
25	35	65	0.60	0.01	0.01	97.4	100	387	998	24.4
26	45	55	0.71	0.02	0.01	97.1	100	406	1123	21.3
27	50	50	0.77	0.01	0.01	98.1	100	412	1203	20.0
28	55	45	0.82	0.03	0.01	95.5	100	441	1222	14.6
29	60	40	0.86	0.01	0.01	94.5	100	448	1235	5.1

【 0 1 1 3 】

【 A 1 および V を含むチタン合金焼結体の組織観察結果 】

図 1 4 は、試料番号 2 2 ~ 2 9 の焼結後（熱間塑性加工前）の組織観察写真（ $\times 5 0 0$ ）を示している。粉末 E（6 4 T F）を 6 0 % 含み、粉末 C（純チタン）を 4 0 % 含む混合粉末（試料番号 2 9）の焼結体の組織観察写真を見ると、黒色の連続空孔が表れていることが認められる。粉末 E の含有量が 5 % ~ 5 5 % の試料番号 2 2 ~ 2 8 の焼結体の組織観察写真には、連続空孔が表れていない。

【 0 1 1 4 】

【 A 1 および V を含むチタン合金焼結体の密度、硬度、最大引張強さ、伸びの測定 】

表 1 3 中の「密度（焼結後）」は、熱間塑性加工前の焼結体の密度である。得られた焼結体（表 1 3 中の試料番号 2 1 ~ 2 9）を板厚 2 0 m m t から 2 . 4 m m t まで圧延（圧下率 8 8 %）し、その後 7 5 0 \times 1 . 8 k s の条件で焼鈍を行った。

【 0 1 1 5 】

表 1 3 中の「密度（熱間塑性加工後）」は、上記の熱間塑性加工後の焼結体の密度である。

【 0 1 1 6 】

圧延方向に沿って採取した引張試験片を用い引張試験（A U T O G R A P H A G - X : 島津製作所）を実施した。硬度については、ピッカース硬度計（H M V - G : 島津製作所）を用いて測定した。各サンプルの密度については、アルキメデス法により評価を行った。

【 0 1 1 7 】

測定した密度、硬度（H V）、最大引張強さ（U T S）、伸び（ ϵ ）を表 1 3 に示している。表 1 3 に記載の結果および図 1 4 の組織観察結果から、以下の点を読み取ることができる。

【 0 1 1 8 】

a) 粉末 E（水素化 6 4 チタン微粉末（6 4 T F））の比率が高くなるほど、焼結体の酸素量が多くなり、硬度および最大引張強度も高くなる。この理由は、水素化 6 4 チタン微粉末は酸素を多く含んでいるので、酸素固溶強化のための酸素供給源となっており、水素化 6 4 チタン微粉末の量が多くなるほど、チタン母材中に固溶する酸素量が増加しているからである。

【 0 1 1 9 】

b) 伸び値 () に関しては、水素化 6 4 チタン微粉末 (6 4 T F) の比率が 5 5 % 以下であれば、熱間塑性加工前の焼結体の密度が 9 5 % 以上であり、強度と伸びのバランスが適正に得られている。しかしながら、その比率が 6 0 % 以上になると、熱間塑性加工前の密度が 9 5 % 未満となり、伸び値 () が急激に低下していることが認められる。これは、水素化 6 4 チタン微粉末の比率が 6 0 % 以上の場合には焼結体の密度を 9 5 % 以上にすることが難しく、独立空孔に加えて連続空孔ができていたためと思われる。したがって、混合粉末中の粉末 E (水素化 6 4 チタン微粉末 (6 4 T F)) の含有率の上限値を 5 5 % にするのが望ましい。

【 0 1 2 0 】

c) 水素化・脱水素化した純チタン粉末のみからなる焼結素材 (試料番号 2 1) に注目すると、その酸素含有量が 0 . 2 4 重量 %、硬度 (H V) が 2 3 0、最大引張強さ (U T S) が 5 2 4 M P a である。酸素含有量、硬度および最大引張強さに関して、試料番号 2 1 との有意差を出すためには、粉末 E (水素化 6 4 チタン微粉末 (6 4 T F)) の含有率の下限値を 5 % にするのが望ましい。日本製鉄ホームページに掲載のデータによると、T i - 3 A l - 2 . 5 V の場合の酸素含有量が 0 . 1 5 w t % 以下、強度が 6 2 0 M P a、伸びが 1 5 % である。粉末 E を 5 % 含む試料 2 2 の酸素量は 0 . 3 1 w t %、強度が 6 2 8 M P a、伸びが 3 1 . 7 % であり、T - 3 A l - 2 . 5 V よりも機械的特性が優れている。

【 0 1 2 1 】

d) 粉末 E (水素化 6 4 チタン微粉末 (6 4 T F)) の比率が 5 % ~ 5 5 % の試料番号 2 2 ~ 2 8 の焼結素材は、その硬度 (H V) が 2 7 6 以上、最大引張強さ (U T S) が 2 8 M P a 以上、伸び () が 1 4 % 以上となっている。

【 0 1 2 2 】

[異なった材種の組織観察結果及び機械的特性の比較]

以下の表 1 4 は、異なった材種からなる素材の酸素量、及び機械的特性を比較して示している。試料番号 3 1 は純チタン材、試料番号 3 2 は 6 4 チタン合金溶解材、試料番号 3 3 は 6 4 チタン合金粉末焼結材、試料番号 3 4 は 3 2 チタン合金溶解材、試料番号 3 5 は 3 2 チタン合金粉末焼結材、試料番号 3 6 - a は 3 2 チタン合金粉末に T i O ₂ を 0 . 6 % 添加した混合粉末焼結材、試料番号 3 6 - b は 3 2 チタン合金粉末に T i O ₂ を 1 . 1 % 添加した混合粉末焼結材、試料番号 3 6 - c は 3 2 チタン合金粉末に T i O ₂ を 1 . 3 % 添加した混合粉末焼結材、試料番号 3 7 は表 1 0 に記載の粉末 F (水素化・脱水素化 6 4 チタン粉末) に粉末 E (水素化 6 4 チタン微粉末 (6 4 T F)) を 2 5 % 添加した混合粉末焼結材、試料番号 2 7 は 5 0 % の粉末 E と 5 0 % の粉末 C を含む混合粉末焼結材であり、表 1 3 に記載された試料番号 2 7 と同一のものである。

【 0 1 2 3 】

10

20

30

【表 1 4】

試料 No.	材種	O (wt%)	N (wt%)	H (wt%)	密度 (%)		硬度 (HV)	UTS (MP a)	ϵ (%)
					焼結後	熱間塑性 加工後			
31	純チタン	0.24	0.02	0.01	95.7	99.9	230	524	34.3
32	64Ti合金 溶解材	0.16	<0.01	0.01	-	-	343	1070	10
33	64Ti合金 粉末材	0.39	0.06	0.01	90.5	100	375	1284	10
34	32Ti合金 溶解材	0.10	0.01	<0.01	-	-	259	793	23.4
35	32Ti合金 粉末材	0.30	0.03	0.01	92.2	99.7	349	893	20.9
36-a	0.6%TiO ₂ + 32Ti合金 粉末材	0.54	0.09	0.01	91.3	100	391	1115	19.8
36-b	1.1%TiO ₂ + 32Ti合金 粉末材	0.74	0.17	0.02	93.9	100	459	949	0.9
36-c	1.3%TiO ₂ + 32Ti合金 粉末材	0.80	0.13	0.02	91.6	100	509	963	0.8
37	25%64TF+ 粉末F	0.62	0.14	0.01	95.1	100	415	1347	7.2
27	50%64TF	0.77	0.01	0.01	98.1	100	412	1203	20

【 0 1 2 4 】

試料番号 3 2、3 3 および 3 7 は、何れも、6 4 チタン合金材である。6 4 チタン合金溶解材（試料番号 3 2）に比べて、6 4 チタン合金粉末材（試料番号 3 3）の方が機械的特性（硬度および最大引張強さ）が優れていることが認められる。試料番号 3 7 は、本発明の一実施形態に対応するものであり、水素化・脱水素化 6 4 チタン粉末（粉末 F）に水素化 6 4 チタン微粉末（6 4 T F）を 2 5 % 添加したものである。試料番号 3 7 の機械的特性（硬度および最大引張強さ）は、試料番号 3 3（6 4 T i 合金粉末材）よりも優れている。試料番号 3 7 の伸び（ ）は 7 . 2 % であり、試料番号 3 3 の伸び値（1 0 %）よりもやや劣っている。試料番号 3 7 は、今まで廃棄処分等されていた水素化 6 4 チタン微粉末を 2 5 % 含むので、試料番号 3 3 に比べて低コストの素材となる。したがって、伸び特性があまり要求されない用途であれば、試料番号 3 7 の利用価値は高い。

【 0 1 2 5 】

試料番号 2 7（5 0 % 粉末 E（6 4 T F）+ 5 0 % 粉末 C（純チタン））の酸素含有量は 0 . 7 7 % である。3 2 T i 合金粉末材で酸素量を増加させるには、T i O₂ の添加が必要である。T i O₂ を 0 . 6 % 添加した試料番号 3 6 - a の酸素含有量は 0 . 5 4 %、

10

20

30

40

50

TiO₂を1.1%添加した試料番号36-bの酸素含有量は0.74%、TiO₂を1.3%添加した試料番号36-bの酸素含有量は0.80%である。同等の酸素量を持つ試料番号36-bおよび36-cの伸び特性()は、本発明の一実施形態に対応する試料番号27に比べてはるかに劣っている。この原因は、粉末混合時に大量に添加したTiO₂が凝集し、焼結後も酸素濃化部が生じているためと考えられる。これに対して、水素化64チタン微粉末を使用した試料番号27では、部分的な酸素濃化といった問題は生じず、TiO₂の添加手法に比べて多量の酸素を均一に固溶させることができ、より優れた機械的特性および伸び特性を得ることができる。

【0126】

以上説明したように、平均粒度が10μm以下の水素化された水素化チタン微粉末や、平均粒度が10μm以下の水素化された水素化64チタン微粉末の添加量が多くなるほど、チタン焼結素材またはチタン合金焼結素材中の酸素量が多くなり、硬度(HV)及び最大引張強度(UTS)が高くなる。その反面、水素化チタン微粉末および水素化64チタン微粉末の添加量が多すぎるとチタン焼結素材またはチタン合金焼結素材の伸び値()が低下する。チタン焼結素材やチタン合金焼結素材の用途の中には、伸び特性があまり要求されない用途もある。例えば、刃物用途や耐摩耗性用途では、伸び特性よりも強度(硬度や最大引張強度)が重要視される。このような強度が重視される用途の場合、水素化チタン微粉末や水素化64チタン微粉末を多量に添加するようにすれば、原料コストを削減しつつ焼結素材の強度を高めることができる。

【0127】

原料コストを削減しつつ焼結素材の強度を高めるために利用する水素化されたチタン系粉末として、純チタンや64チタンに限らず、Ti-3Al-2.5V、Ti-3Al-3Mo-1V、Ti-4Al-3Mo-1V、Ti-4Al-4Mo-2Sn、Ti-5Al-2Cr-1Fe、Ti-5Al-1.5Fe-1.5Cr-1.5Mo、Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr、Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr、Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo、Ti-5Al-6Sn-2Zr-1Mo、Ti-6Al-2Cb-1Ta-1Mo、Ti-6Al-4V、Ti-6Al-6V-2Sn、Ti-7Al-4V、Ti-8Al-1Mo-1V、Ti-8Al-4Co、Ti-8Mn、およびTi-25Al-11Sn-5Zr-1Moなどのようなチタン系微粉末を利用することができる。

【0128】

以上、図面を参照して本発明の実施形態を記載したが、本発明はここに記載した実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した発明と同一または均等な範囲内において種々の変更が可能である。

【産業上の利用可能性】**【0129】**

本発明は、生産コストを削減しつつ、高強度で高靱性のチタン焼結素材を得ることのできる方法として有利に利用され得る。例えば、水素化チタン微粉末は通常廃棄されることから素材購入コストはゼロに等しく、水素化チタン微粉末を66%混合する場合には素材コストが1/3となり、生産コスト削減に大いに貢献できる。

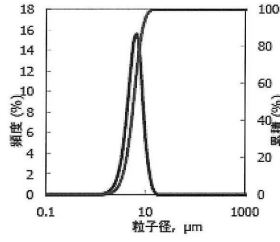
10

20

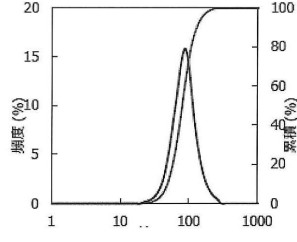
30

40

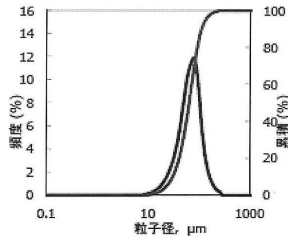
【図1】



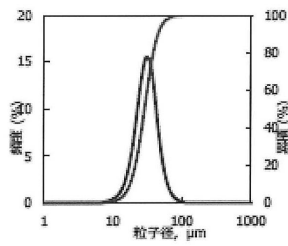
【図4】



【図2】



【図3】



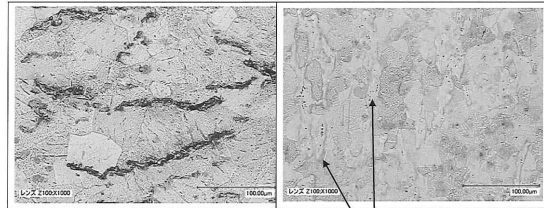
【図5】

焼結後（熱間圧延前）の組織観察写真（×500）
 水素化チタン粉末（粉末A）と水素化・脱水素化チタン粉末（粉末B）との
 混合焼結素材

試料番号4 粉末A 15%	
試料番号6 粉末A 30%	
試料番号9 粉末A 50%	
試料番号10 粉末A 66%	
試料番号11 粉末A 75%	
試料番号12 粉末A 77%	
試料番号13 粉末A 80%	

【図6】

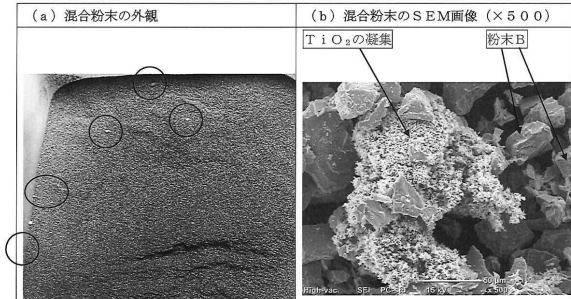
試料番号13（水素化チタン粉末（粉末A）が80%）
 の組織観察写真（×1000倍）



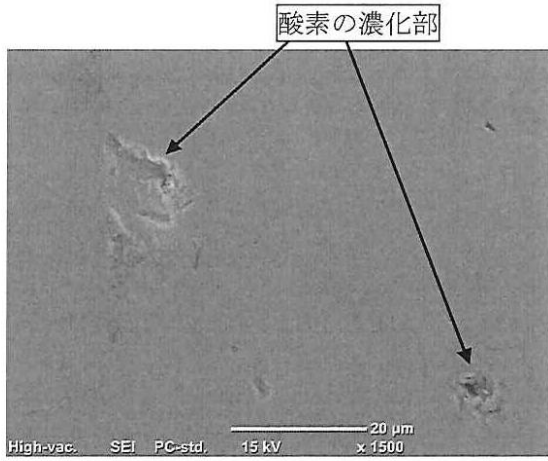
焼結後に空孔が多数存在しているため、
 熱間圧延後には窒素濃化部が見られる。

【図7】

0.7%TiO₂+粉末B（酸素量0.55wt%に相当）

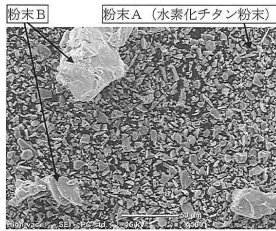


【図8】

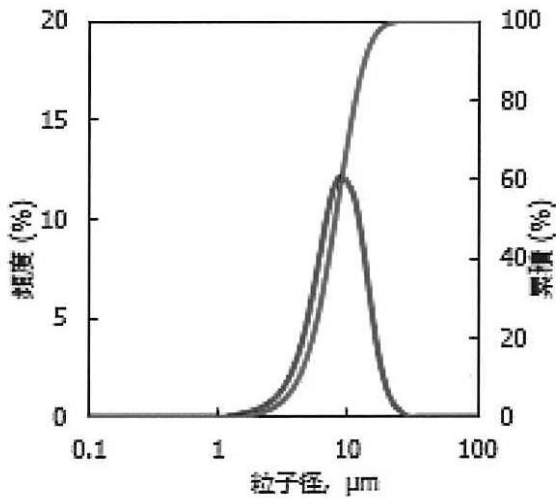


0.7% TiO₂+粉末Bの焼結後の組織SEM画像 (×1500)

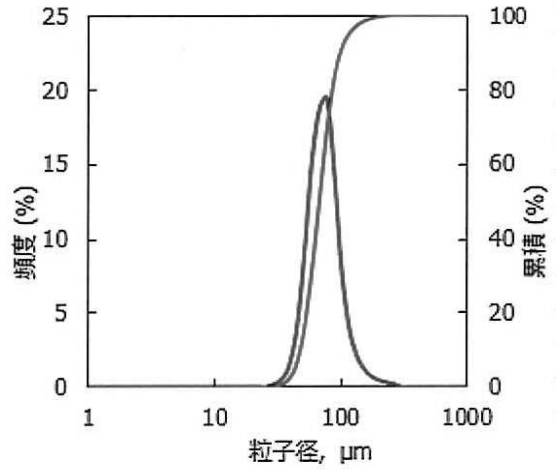
【図9】



【図12】



【図10】

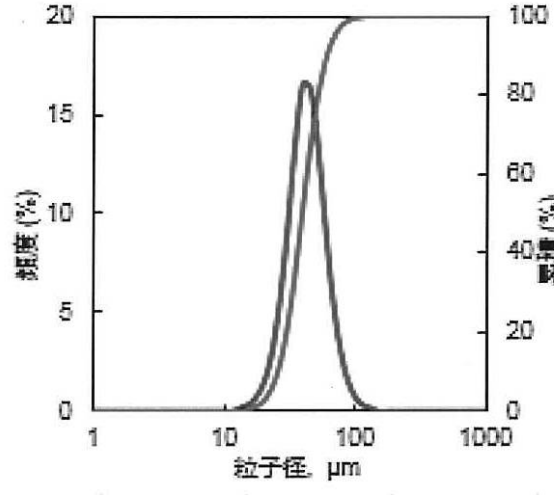


【図11】

焼結後 (熱間圧延前) の組織観察写真 (×500)









試料番号9	試料番号16
粉末A (水素化チタン粉末) 50%+ 粉末B (水素化・脱水素化チタン粉末) 50%	粉末A (水素化チタン粉末) 50%+ アトマイズ粉末 50%

【図13】



【図 14】

焼結後（熱間塑性加工前）の組織観察写真（×500）
粉末E（水素化64チタン微粉末（64TF））と粉末C（水素化・脱水素化チタン粉末）
との混合粉末焼結素材

試料番号22 64TF 5%	
試料番号23 64TF 10%	
試料番号24 64TF 25%	
試料番号25 64TF 35%	
試料番号26 64TF 45%	
試料番号27 64TF 50%	
試料番号28 64TF 55%	
試料番号29 64TF 60%	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
B 2 2 F	3/14	(2006.01)	B 2 2 F	3/14	D
B 2 2 F	3/17	(2006.01)	B 2 2 F	3/17	C
B 2 2 F	3/18	(2006.01)	B 2 2 F	3/18	
C 2 2 F	1/00	(2006.01)	C 2 2 F	1/00	6 2 8
			C 2 2 F	1/00	6 3 0 A
			C 2 2 F	1/00	6 3 0 C
			C 2 2 F	1/00	6 3 0 K
			C 2 2 F	1/00	6 8 2
			C 2 2 F	1/00	6 8 3
			C 2 2 F	1/00	6 8 4 C
			C 2 2 F	1/00	6 8 7
			C 2 2 F	1/00	6 9 1 B
			C 2 2 F	1/00	6 9 1 C
			C 2 2 F	1/00	6 9 1 Z
			C 2 2 F	1/00	6 9 4 A
			C 2 2 F	1/00	6 2 1

審査官 大塚 美咲

- (56)参考文献 特開平06 - 088153 (JP, A)
 特開2011 - 195864 (JP, A)
 特開2005 - 281736 (JP, A)
 特開平03 - 002335 (JP, A)
 特開2014 - 055344 (JP, A)
 特開平10 - 030136 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 2 C 1 / 0 4
 C 2 2 C 1 4 / 0 0
 C 2 2 F 1 / 1 8
 B 2 2 F 9 / 0 8
 B 2 2 F 9 / 0 4
 B 2 2 F 3 / 1 4
 B 2 2 F 3 / 1 7
 B 2 2 F 3 / 1 8
 C 2 2 F 1 / 0 0