

(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
2022年9月29日(29.09.2022)



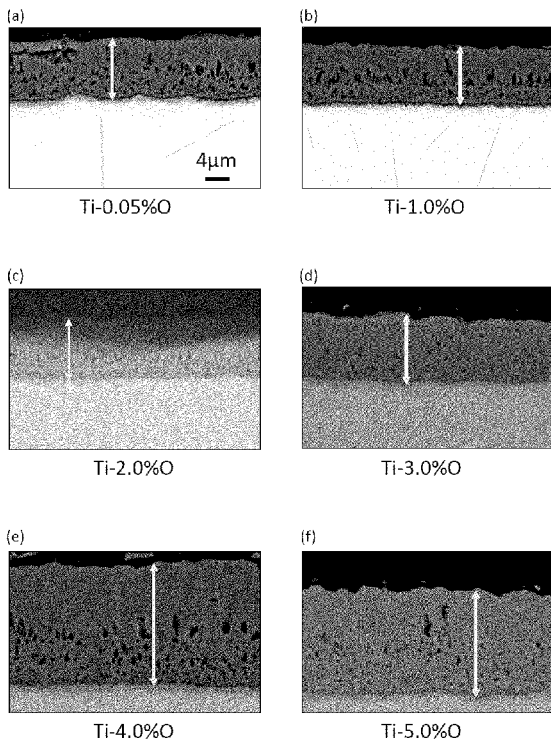
(10) 国際公開番号

WO 2022/202740 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 14/00 (2006.01) B01J 3/00 (2006.01)
C22C 1/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/012956
- (22) 国際出願日: 2022年3月22日(22.03.2022)
- (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 2021-052789 2021年3月26日(26.03.2021) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 Ibaraki (JP). 国立大学法人東京海洋大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION TOKYO UNIVERSITY OF MARINE SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1088477 東京都港区港南4丁目5番7号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 戸田 佳明 (TODA Yoshiaki); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 小島 仁奈 (KOBATA Nina); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 盛田 元彰 (MORITA Motoaki); 〒1358533 東京都江東区越中島二丁目1番6号 国立大学法人東京海洋大学内 Tokyo (JP). 間仁田 悠平 (MANITA Yuhei); 〒1358533 東京都江東区越中島二丁目1番6号 国立大学法人東京海洋大学内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 續 成朗 (TSUZUKI Noriaki); 〒1010044 東京都千代田区鍛冶町1-10-4 丸石ビル3階 Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: TITANIUM ALLOY FOR SUPERCRITICAL WATER UTILIZATION DEVICE

(54) 発明の名称: 超臨界水利用装置用チタン合金



(57) Abstract: The present invention provides a Ti-O-based material in which the Ti-O-based material containing oxygen as a chemical component is used as a material constituting a device for handling supercritical water to reduce refining cost. The Ti-O-based material according to an embodiment of the present invention contains oxygen as a chemical component, wherein the oxygen content is 0.05 mass% to 3.0 mass% with the remainder being made up by titanium and unavoidable impurities, and in a supercritical water oxidation test carried out by placing a crucible containing a sample of the Ti-O-based material or a sample of pure titanium and an empty crucible that does not contain a sample in a reactor, the weight increase per unit area of the sample of the Ti-O-based material after the test is equal to or smaller than the weight increase per unit area of the sample of the pure titanium.



WO 2022/202740 A1

KN, KP, KR, KW, 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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約：本発明は、化学成分として酸素を含有するTi-O系材料を、超臨界水を取り扱う装置の材料として利用することで、精錬コストを低下させたTi-O系材料を提供する。本発明の一実施形態に係るTi-O系材料は、化学成分として酸素を含有するTi-O系材料であって、酸素の含有量が0.05質量%以上3.0質量%以下であり、残部がチタンと不可避的不純物からなり、前記Ti-O系材料からなる試料または純チタンからなる試料を収容したるつぼと試料を収容しない空のるつぼを反応器内に設置して行う超臨界水酸化試験において、試験後の前記Ti-O系材料からなる試料の単位面積当たりの重量増分が、前記純チタンからなる試料の単位面積当たりの重量増分以下である。

明 細 書

発明の名称：超臨界水利用装置用チタン合金

技術分野

[0001] 本発明は、超臨界水を取り扱う装置に関するものであり、より詳細には、超臨界水を取り扱う装置に適用可能な耐食性を有する金属材料、特にチタン合金、に関する。

背景技術

[0002] ダイオキシン、PCB、フロンなどの有害有機物の分解や、火力発電プラントの発電タービンを回す蒸気条件の高温高压化など、様々な分野で超臨界水を扱う技術が開発されている。超臨界水は、温度374.15℃以上、圧力22.12MPa以上の高温高压下における水の状態であり、大気圧中の水や水蒸気とは特性が異なる。このため、超臨界水による金属材料の酸化・腐食現象は、水や水蒸気による酸化・腐食とは異なる可能性がある。よって、超臨界水を取り扱う装置（以下、超臨界水利用装置ともいう。）を構成する部材は、超臨界水に対する耐食性を高くする必要がある。

[0003] 超臨界水利用装置の容器や配管等を構成する材料として、特許文献1には、JIS 1種～3種で規定される純チタン、もしくはASTM Grade 1～Grade 4で規定される純チタンを使用することが開示されている。しかし、これらの純チタンは、固溶酸素量が最大で0.4質量%まで（ASTM Grade 4）しか許容されていない。また、JIS 4種で規定される純チタンでも、固溶酸素量は0.4質量%以下とされている。原鉱石やスクラップチタンに含まれる酸化チタンから、固溶酸素量を上記許容値まで低減するためには、クロール法などの高度な精錬が必要であり、純チタンの製造には手間とコストがかかる。

[0004] 一方、近年、チタン合金素材において、酸素を合金元素として有効利用することで精錬コストを低下させることに関する研究が進められている。例えば、特許文献2には、0.05質量%～0.9質量%の酸素を含有し、圧延

後の集合組織を制御することにより延性と強度を向上させたチタン-酸素系材料（Ti-O系材料）が開示されている。しかし、引用文献2には、このTi-O系材料の圧延板材の耐食性に関する示唆はない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2002-361069号公報

特許文献2：特開2019-151893号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、化学成分として酸素を含有するTi-O系材料を、超臨界水を取り扱う装置の材料として利用することで、精錬コストを低下させたTi-O系材料の利用可能性を拡大することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明のTi-O系材料は、化学成分として酸素を含有するTi-O系材料であって、酸素の含有量が0.05質量%以上3.0質量%以下であり、残部がチタンと不可避的不純物からなり、前記Ti-O系材料からなる試料または純チタンからなる試料を収容したるつぼと試料を収容しない空のつぼを反応器内に設置して行う超臨界水酸化試験において、試験後の前記Ti-O系材料からなる試料の単位面積当たりの重量増分が、前記純チタンからなる試料の単位面積当たりの重量増分以下であり、これにより上記目的を達成する。

[0008] 上記Ti-O系材料は、上記超臨界水酸化試験後の試料の断面の走査型電子顕微鏡（SEM）像から測定される上記Ti-O系材料からなる試料の酸化皮膜の厚さが、上記純チタンからなる試料の酸化皮膜の厚さ以下であることが好ましい。

[0009] 上記Ti-O系材料は、酸素の含有量が0.4質量%超2.0質量%以下であることが好ましい。

[0010] また、上記Ti-O系材料は、酸素の含有量が1.0質量%以上2.0質量%以下であることがより好ましい。

[0011] 上記超臨界水酸化試験は、

上記Ti-O系材料からなる試料または純チタンからなる試料を収容したるつぼと試料を収容しない空のるつぼを設置した反応器内に、溶存酸素量を0.01mg/L以下、電気伝導度を0.08mS/cm以下に調整した純水を注入し、電気炉で反応器ごと500℃まで加熱すると共に、高圧定量ポンプで反応器内を22.12MPa以上23MPa以下の範囲に加圧して超臨界状態とし、反応器内のるつぼに収容した試料を超臨界水に50.0時間以上曝す試験条件であり、

上記純チタンは、JIS規格またはASTM規格で規定されるものであり、JIS 1種～4種、及びASTM Grade 1～Grade 4からなる群より選択されることが好ましい。

[0012] 上記Ti-O系材料からなる試料及び上記純チタンからなる試料の単位面積当たりの重量増分は、超臨界水酸化試験に供する試料の全表面を耐水研磨紙で粗研磨し、全ての試料が同程度の表面粗さになるように調整した後、各試料の長さ、幅、厚さをマイクロメータで1μmの単位まで測定し、各試料の全表面積を算出し、

試料を脱脂、洗浄した後、るつぼに試料を1つずつ入れ、乾燥機で乾燥させた後、各試料の重量を電子天秤で0.1mgの単位までるつぼごと秤量し、

乾燥機で乾燥させた空のるつぼを電子天秤で0.1mgの単位まで秤量し、

試験後の、試料を収容したるつぼ及び空のるつぼを電子天秤で0.1mgの単位まで秤量し、

試験前後のるつぼごと秤量した各試料の重量差から、空のるつぼの重量増分を減じた値を、各試料の全表面積で除して算出されることが好ましい。

[0013] 上記Ti-O系材料は、鑄造、積層造形、焼結、圧延、鍛造、引抜き、押

出しからなる群より選択される方法によって作製されてよい。上記Ti-O系材料は、鑄造材、積層造形材、焼結材であってよく、中でも、鑄造材であることが好ましい。

[0014] 本発明の一局面では、上記Ti-O系材料を用いた超臨界水利用装置が提供される。

[0015] また、本発明の別の局面では、上記Ti-O系材料を用いた超臨界水利用装置用鑄造材が提供される。

[0016] また、本発明の別の局面では、上記Ti-O系材料の超臨界水利用装置への使用が提供される。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、従来のチタン合金素材において耐食性の面で有害成分と認識されていた酸素を合金元素として有効利用し、精錬コストを低下させたTi-O系材料を、超臨界水を取り扱う装置の材料として利用することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]実施例の試験1について、超臨界水酸化試験後の各試験片の断面のSEM像を示す図である。(a) Ti-0.05%O、(b) Ti-1.0%O、(c) Ti-2.0%O、(d) Ti-3.0%O、(e) Ti-4.0%O、(f) Ti-5.0%O

発明を実施するための形態

[0019] まず、本発明のTi-O系材料の特性について説明する。

[0020] 本発明のTi-O系材料は、化学成分として酸素を含有するTi-O系材料であって、前記Ti-O系材料からなる試料または純チタンからなる試料を収容したるつぼと試料を収容しない空のるつぼを反応器内に設置して行う超臨界水酸化試験において、試験後の前記Ti-O系材料からなる試料の単位面積当たりの重量増分が、前記純チタンからなる試料の単位面積当たりの重量増分以下である。

[0021] 超臨界水酸化試験に供する純チタンは、JIS規格またはASTM規格で

規定されるものであり、J I S 1種～4種、及びA S T M G r a d e 1～G r a d e 4からなる群より選択されることが好ましい。本発明のT i - O系材料は、J I S規格またはA S T M規格で規定される純チタンに匹敵する、超臨界水に対する耐食性、もしくはそれ以上の耐食性を有するので、超臨界水利用装置を構成する部材として使用するのに好適である。

[0022] また、本発明のT i - O系材料は、上記超臨界水酸化試験後の試料の断面の走査型電子顕微鏡（S E M）像から測定される上記T i - O系材料からなる試料の酸化皮膜の厚さが、上記純チタンからなる試料の酸化皮膜の厚さ以下であることが好ましい。上記試験後の試料の単位面積当たりの重量増分、及び酸化皮膜の厚さの両方の条件を満たすT i - O系材料は、超臨界水利用装置を構成する部材として使用するのにより好適である。

[0023] 本発明において、超臨界水酸化試験後のT i - O系材料からなる試料及び純チタンからなる試料の酸化皮膜の厚さは、対象の試料の断面の走査型電子顕微鏡（S E M）像において、異なる3つ以上の視野から測定された酸化皮膜の厚さの平均値とする。

[0024] 上記超臨界酸化試験としては、少なくとも、反応器内に設置したるつぼ内で、対象のT i - O系材料からなる試料または純チタンからなる試料を、一定時間、超臨界水に曝すことができる限りにおいて、任意の試験装置及び試験条件を設定することができる。後述する実施例では具体的な試験例を説明するが、好適な実施形態としては、例えば以下の通りである。

・対象のT i - O系材料からなる試料または純チタンからなる試料を収容したるつぼと試料を収容しない空のるつぼを設置した反応器内に、溶存酸素量を0.01mg/L以下、電気伝導度を0.08mS/cm以下に調整した純水を注入し、電気炉で反応器ごと500℃まで加熱すると共に、高圧定量ポンプで反応器内を22.12MPa以上23MPa以下の範囲に加圧して超臨界状態とし、反応器内のるつぼに収容した試料を超臨界水に一定時間曝す。

[0025] 反応器内のるつぼに収容した試料を超臨界水に曝す時間としては特に制限

されず、例えば、50.0時間であってもよく、50.0時間以上であってもよい。また、対象のTi-O系材料が適用される超臨界水利用装置の特徴などに応じて、50.0時間未満の時間条件を設定してもよい。後述する実施例では、代表的な例として、反応器内のるつぼに収容した試料を超臨界水に曝す時間を50.0時間、25.0時間、及び1.75時間とした試験例について説明する。

[0026] ここで、上記超臨界酸化試験では、対象のTi-O系材料からなる試料または純チタンからなる試料は、反応器内に設置したるつぼ内で、一定時間、超臨界水に曝される。また、当該試験においては、超臨界状態を達成する過程で必ず亜臨界領域を経由するため、試験に供される試料は、亜臨界水に一定時間曝されることになる。さらには、常温常圧の水に対して加温及び加圧することにより、試験に供される試料は、一定の高温高压の水もしくは水蒸気にも一定時間曝されることになる。

[0027] 従って、本発明のTi-O系材料は、超臨界水に対する耐食性、より具体的には、温度が374.15℃以上500℃以下、圧力が22.12MPa以上23MPa以下の超臨界水に対する耐食性を有することに加えて、超臨界領域に隣接する亜臨界領域における水（すなわち、亜臨界水）、あるいは、常温常圧よりも高い温度・圧力条件下での水もしくは水蒸気に対する耐食性を兼ね備えたものであり得る。

[0028] このような特性を有する本発明のTi-O系材料は、超臨界水利用装置を構成する部材としての用途のみならず、亜臨界水を取り扱う装置を構成する部材や、常温常圧よりも高い温度・圧力条件下での水もしくは水蒸気を取り扱う装置を構成する部材としても有用であり得るので、精錬コストを低下させたTi-O系材料の利用可能性がより拡大することが期待されるものである。

[0029] 次に、本発明のTi-O系材料の成分組成について説明する。

[0030] 本発明のTi-O系材料は、一定量の酸素(O)を化学成分として含有し、残部がチタンと不可避的不純物からなる。

[0031] 酸素の含有量は、精錬コストの観点ではより多い量（固溶酸素量）が許容されることが望ましいが、酸素の含有量が過剰になると超臨界水に対する耐食性が損なわれる虞がある。また、本発明のTi-O系材料では、酸素の含有量は、JIS規格またはASTM規格で規定される純チタンに相当する0.4質量%以下であってもよいが、材料作製の手間とコストの面では過度に少ないものは実用上望ましくない場合がある。言い換えると、上述したように、JIS規格またはASTM規格で規定される純チタンの固溶酸素量は最大で0.4質量%まで（JIS 4種、ASTM Grade 4）であるが、本発明のTi-O系材料では、酸素の含有量は、0.4質量%超であってもよい。

[0032] 以上より、本発明では、酸素の含有量は、0.01質量%以上10.0質量%以下とし、好ましくは、0.03質量%以上7.5質量%以下とし、より好ましくは、0.05質量%以上5.0質量%以下とし、さらに好ましくは、0.05質量%以上3.0質量%以下とし、よりさらに好ましくは、0.4質量%超2.0質量%以下とし、さらにより好ましくは、1.0質量%以上2.0質量%以下とする。

[0033] このような成分組成を有する本発明のTi-O系材料は、従来の金属材料の製造方法・加工方法を用いて作製することができる。本発明のTi-O系材料に適用できる製造方法・加工方法としては、鋳造、積層造形、焼結、圧延、鍛造、引抜き、押出しが挙げられるが、これらに限定されない。中でも、実用上の観点からは、鋳造、積層造形、焼結が好ましく、鋳造がより好ましい。例えば、本発明の一実施形態に係るTi-O系材料は、鋳造法を用いて作製され、これにより、本発明のTi-O系材料は鋳造材として製造され、当該鋳造材を用いて、超臨界水利用装置用の鋳造材を作製することができる。そして、これらの鋳造材は、超臨界水利用装置を構成する部材として好適に使用することができる。

[0034] 以下、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。

以下の実施例に示す装置構成、測定条件等は、本発明の趣旨を逸脱しない

限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

実施例

[0035] [試験1]

化学成分として、質量%で各々、0.05%、1.0%、2.0%、3.0%、4.0%、及び5.0%の酸素を含み、残部がチタンと不可避免的不純物からなる6種類のTi-O系材料のインゴットを溶製した。なお、以下では、各Ti-O系材料を区別するために、酸素の含有量に応じて、Ti-0.05%O、Ti-1.0%O、Ti-2.0%O、Ti-3.0%O、Ti-4.0%O、及びTi-5.0%Oとも称する。

[0036] 次いで、これらのインゴットから、超臨界水酸化試験用の試料として、長さ20mm、幅10mm、厚さ2mmの短冊状の試験片を切り出し、試験片の全表面を耐水研磨紙で粗研磨し、全ての試験片が同程度の表面粗さになるように調整した。その後、各試験片の長さ、幅、厚さをマイクロメータで1 μ mの単位まで測定し、各試験片の全表面積を算出した。

[0037] 試験片を脱脂、洗浄した後、直径26mm、深さ19mmのアルミナ製るつぼに試験片を1つずつ入れ、乾燥機で乾燥させた。その後、電子天秤で0.1mgの単位まで各試験片の重量をるつぼごと秤量した。

[0038] また、るつぼ自体の酸化に伴う重量増分を測定するために、試験片を入れない空のるつぼも乾燥機で乾燥させ、電子天秤で0.1mgの単位まで秤量した。

[0039] ハステロイC276製で容積2.8Lの反応器内に、試験片を収容したるつぼ及び試験片を収容しない空のるつぼを設置し、溶存酸素量を0.01mg/L以下、電気伝導度を0.08mS/cm以下に調整した純水を注入した。そして、電気炉で反応器ごと500℃まで加熱すると共に、高圧定量ポンプで反応器内を約23MPaに加圧し、超臨界状態を達成した。

[0040] 反応器内のるつぼに収容した試験片を超臨界水に50.0時間曝した後、反応器内を降温減圧し、アルゴンガスで置換した後、試験片を収容したるつ

ば及び試験片を收容しない空のるつぼを取り出し、電子天秤で0.1mgの単位まで秤量した。

[0041] 上記試験前後のるつぼごと秤量した各試験片の重量差から、空のるつぼの重量増分を減じた値を、各試験片の全表面積で除して、単位面積当たりの重量増分を算出した。

[0042] その結果、各試験片の単位面積当たりの重量増分は、 $16.55 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ (Ti-0.05%O)、 $15.37 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ (Ti-1.0%O)、 $14.03 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ (Ti-2.0%O)、 $16.55 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ (Ti-3.0%O)、 $38.29 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ (Ti-4.0%O)、及び $62.65 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ (Ti-5.0%O)であった。ここで、Ti-0.05%Oは、その酸素含有量から、JIS 1種またはASTM Grade 1に相当する純チタンであるので、上記の結果より、酸素含有量が0.05質量%以上3.0質量%以下であるTi-O系材料は、上記超臨界水酸化試験後の試験片の単位面積当たりの重量増分が、純チタンからなる試験片の単位面積当たりの重量増分以下であることが確認された。

[0043] また、上記試験後の各試験片について、光学顕微鏡、SEM/EDX（走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型X線分析装置）、及びXRD（X線回折装置）により、組織観察（解析）を行った。

[0044] 図1(a)～(f)は、それぞれ、Ti-0.05%O、Ti-1.0%O、Ti-2.0%O、Ti-3.0%O、Ti-4.0%O、及びTi-5.0%Oについて、超臨界水酸化試験後の各試験片の断面のSEM像を示す図である。図1(a)中に示すスケールバーは $4 \mu\text{m}$ であり、図1(b)～(f)についても同様の倍率である。また、図1(a)～(f)では、分かりやすさのために、酸化皮膜に対応する部分のおおよその範囲を両向き矢印で示している。

[0045] 図1(a)～(f)のSEM像、及び各試験片の断面のSEM像の異なる2つの視野より測定された、各試験片の酸化皮膜の厚さ（計3つの視野から測定された値の平均値）は、 $10.3 \mu\text{m}$ (Ti-0.05%O)、 9.0

2 μm (Ti-1.0%O)、10.3 μm (Ti-2.0%O)、11.6 μm (Ti-3.0%O)、20.1 μm (Ti-4.0%O)、及び17.1 μm (Ti-5.0%O)であった。これより、酸素含有量が0.05質量%以上2.0質量%以下であるTi-O系材料は、上記超臨界水酸化試験後の試験片の単位面積当たりの重量増分が、純チタンからなる試験片の単位面積当たりの重量増分以下であることに加えて、上記超臨界水酸化試験後の試験片の酸化皮膜の厚さが、純チタンからなる試験片の酸化皮膜の厚さ以下であることが確認された。

[0046] これらの結果から、チタン合金素材において、一定量の酸素を合金元素として含むチタン-酸素系材料が、超臨界水に対する耐食性を有し得ること、また、その耐食性は、JIS規格またはASTM規格で規定される純チタンに匹敵するものであるか、もしくはそれ以上であり得ることが分かった。このことは、純チタンと同程度の酸素含有量を有するTi-O系材料のみならず、純チタンとしてJIS規格またはASTM規格で規定される固溶酸素量の上限値の0.4質量%を上回るTi-O系材料も、超臨界水利用装置を構成する部材として利用し得ることを意味している。

[0047] [試験2]

次に、反応器内のるつぼに収容した試験片を超臨界水に25.0時間曝したこと以外は上記試験1と同様の手順により、2種類のTi-O系材料(Ti-0.05%O及びTi-1.0%O)の超臨界水酸化試験を実施した。また、比較のために、9Cr鋼(ASME SA-387/SA-387M Grade 91(ボイラ及び圧力容器用クロムモリブデン鋼鋼板))、及び炭素鋼(SPCC; JIS G 3141(冷間圧延鋼板及び鋼帯))に規定される鋼種を用いて同様の超臨界水酸化試験を実施した。

[0048] 上記試験後の試験片の単位面積当たりの重量増分は、11.09 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ (Ti-0.05%O)、及び7.85 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ (Ti-1.0%O)であり、Ti-1.0%Oは、Ti-0.05%Oと比べて、超臨界水酸化試験後の試験片の単位面積当たりの重量増分が小さかった。また、9Cr

鋼及び炭素鋼では、それぞれ、 $15 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ 以上、 $30 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ 以上であり、Ti-0.05%O及びTi-1.0%Oで得られた結果は、耐熱鋼として知られる9Cr鋼よりも有意に小さく、さらに、炭素鋼との違いは明らかであった。

[0049] これらの結果から、一定量の酸素を合金元素として含むチタン-酸素系材料において、酸素の含有量を調整することによって、50.0時間よりも短い時間条件で超臨界水に曝される部材としての有用性が示唆された。

[0050] [試験3]

次に、反応器内のるつぼに収容した試験片を超臨界水に1.75時間曝したこと以外は上記試験1と同様の手順により、2種類のTi-O系材料(Ti-0.05%O及びTi-1.0%O)の超臨界水酸化試験を実施した。

[0051] 上記試験後の試験片の単位面積当たりの重量増分は、 $5.69 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ (Ti-0.05%O)、及び $4.24 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ (Ti-1.0%O)であり、Ti-1.0%Oは、Ti-0.05%Oと比べて、超臨界水酸化試験後の試験片の単位面積当たりの重量増分が小さかった。

[0052] この結果から、一定量の酸素を合金元素として含むチタン-酸素系材料において、酸素の含有量を調整することによって、2.0時間程度の時間条件で超臨界水に曝される部材としての有用性が示唆された。

産業上の利用可能性

[0053] 本発明によれば、従来のチタン合金素材において、耐食性の面で有害成分と認識されていた酸素を合金元素として有効利用し、精錬コストを低下させたTi-O系材料を、超臨界水を取り扱う装置の材料として利用することができるので、超臨界水利用装置用の材料を安価に提供することができ、ひいては、超臨界水の工業的な利用可能性を拡大することが期待される。

請求の範囲

- [請求項1] 化学成分として酸素を含有するTi-O系材料であって、
酸素の含有量が0.05質量%以上3.0質量%以下であり、残部がチタンと不可避的不純物からなり、
前記Ti-O系材料からなる試料または純チタンからなる試料を収容したるつぼと試料を収容しない空のるつぼを反応器内に設置して行う超臨界水酸化試験において、試験後の前記Ti-O系材料からなる試料の単位面積当たりの重量増分が、前記純チタンからなる試料の単位面積当たりの重量増分以下である
Ti-O系材料。
- [請求項2] 前記超臨界水酸化試験後の試料の断面の走査型電子顕微鏡（SEM）像から測定される前記Ti-O系材料からなる試料の酸化皮膜の厚さが、前記純チタンからなる試料の酸化皮膜の厚さ以下である
請求項1に記載のTi-O系材料。
- [請求項3] 酸素の含有量が0.4質量%超2.0質量%以下である請求項2に記載のTi-O系材料。
- [請求項4] 酸素の含有量が1.0質量%以上2.0質量%以下である請求項3に記載のTi-O系材料。
- [請求項5] 前記超臨界水酸化試験は、
前記Ti-O系材料からなる試料または純チタンからなる試料を収容したるつぼと試料を収容しない空のるつぼを設置した反応器内に、溶存酸素量を0.01mg/L以下、電気伝導度を0.08mS/cm以下に調整した純水を注入し、電気炉で反応器ごと500℃まで加熱すると共に、高圧定量ポンプで反応器内を22.12MPa以上23MPa以下の範囲に加圧して超臨界状態とし、反応器内のるつぼに収容した試料を超臨界水に50.0時間以上曝す試験条件であり、
前記純チタンは、JIS規格またはASTM規格で規定されるものであり、JIS 1種～4種、及びASTM Grade 1～Gra

d e 4 からなる群より選択される

請求項 1 に記載の T i - O 系材料。

[請求項6] 前記 T i - O 系材料からなる試料及び前記純チタンからなる試料の単位面積当たりの重量増分は、

超臨界水酸化試験に供する試料の全表面を耐水研磨紙で粗研磨し、全ての試料が同程度の表面粗さになるように調整した後、各試料の長さ、幅、厚さをマイクロメータで $1 \mu\text{m}$ の単位まで測定し、各試料の全表面積を算出し、

試料を脱脂、洗浄した後、るつぼに試料を 1 つずつ入れ、乾燥機で乾燥させた後、各試料の重量を電子天秤で 0.1mg の単位までるつぼごと秤量し、

乾燥機で乾燥させた空のるつぼを電子天秤で 0.1mg の単位まで秤量し、

試験後の、試料を収容したるつぼ及び空のるつぼを電子天秤で 0.1mg の単位まで秤量し、

試験前後のるつぼごと秤量した各試料の重量差から、空のるつぼの重量増分を減じた値を、各試料の全表面積で除して算出される

請求項 1 に記載の T i - O 系材料。

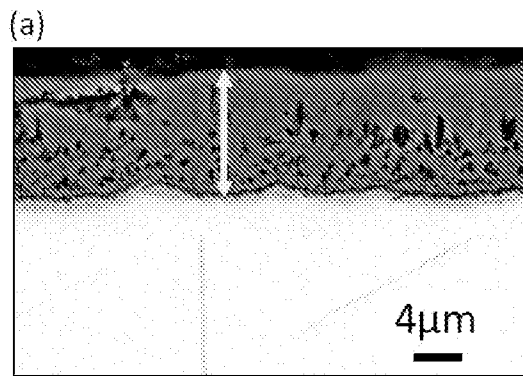
[請求項7] 鋳造材である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の T i - O 系材料。

[請求項8] 請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の T i - O 系材料を用いた超臨界水利用装置。

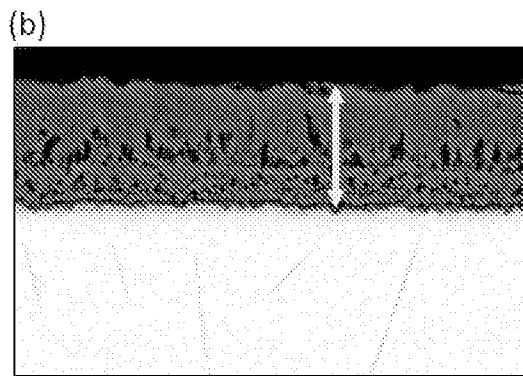
[請求項9] 請求項 7 に記載の T i - O 系材料を用いた超臨界水利用装置用鋳造材。

[請求項10] 請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の T i - O 系材料の超臨界水利用装置への使用。

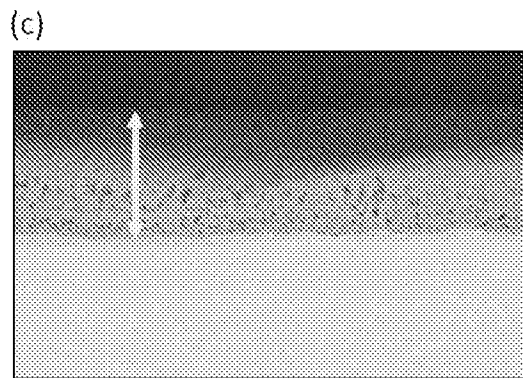
[図1]



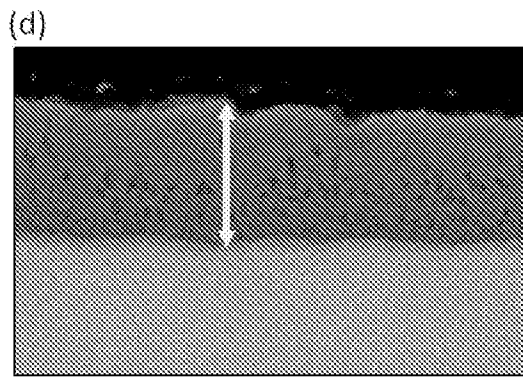
Ti-0.05%O



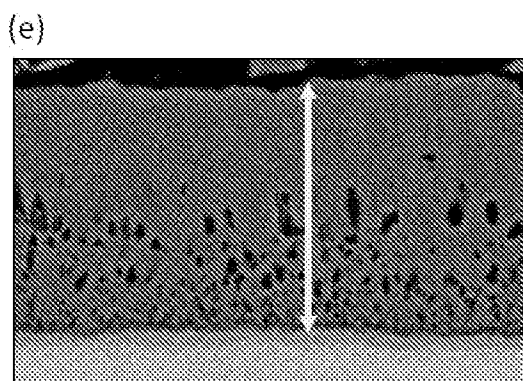
Ti-1.0%O



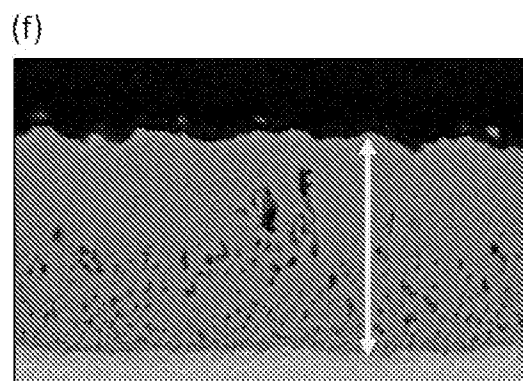
Ti-2.0%O



Ti-3.0%O



Ti-4.0%O



Ti-5.0%O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/012956

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C22C 14/00</i> (2006.01)i; <i>C22C 1/02</i> (2006.01)i; <i>B01J 3/00</i> (2006.01)i FI: C22C14/00 Z; B01J3/00 A; C22C1/02 503E		
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) C22C14/00; C22C1/02; B01J3/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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.
X	JP 2012-189725 A (KOBE STEEL LTD) 04 October 2012 (2012-10-04) paragraphs [0061], [0093]	1-7
A	entire text, all drawings	8-10
X	JP 2012-188691 A (KOBE STEEL LTD) 04 October 2012 (2012-10-04) paragraphs [0043], [0071]	1-7
A	entire text, all drawings	8-10
X	JP 2018-104778 A (KONDO, Katsuyoshi) 05 July 2018 (2018-07-05) paragraph [0064]	1-6
A	entire text, all drawings	7-10
X	WO 2015/105024 A1 (HI-LEX CORPORATION) 16 July 2015 (2015-07-16) paragraph [0050]	1-6
A	entire text, all drawings	7-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 26 May 2022		Date of mailing of the international search report 14 June 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/012956

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-241241 A (KONDO, Katsuyoshi) 10 December 2012 (2012-12-10) paragraph [0043]	1-6
A	entire text, all drawings	7-10
X	WO 2018/159774 A1 (UNIV KYOTO) 07 September 2018 (2018-09-07) paragraphs [0026], [0098]	1-2, 5-6
A	entire text, all drawings	3-4, 7-10
X	JP 2014-506293 A (SANDVIK INTELLECTUAL PROPERTY AB) 13 March 2014 (2014-03-13) paragraphs [0033]-[0036]	1-2, 5-6
Y	paragraphs [0033]-[0036]	7-10
A	entire text, all drawings	3-4
Y	JP 2016-87647 A (JAPAN AGENCY FOR MARINE-EARTH SCIENCE & TECH) 23 May 2016 (2016-05-23) paragraph [0049]	7-10
Y	JP 2003-27259 A (HITACHI LTD) 29 January 2003 (2003-01-29) paragraph [0002]	8-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/012956

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2012-189725 A	04 October 2012	(Family: none)	
JP 2012-188691 A	04 October 2012	(Family: none)	
JP 2018-104778 A	05 July 2018	(Family: none)	
WO 2015/105024 A1	16 July 2015	US 2016/0332233 A1 table 3 EP 3093085 A1 CN 105899314 A	
JP 2012-241241 A	10 December 2012	(Family: none)	
WO 2018/159774 A1	07 September 2018	US 2020/0385881 A1 paragraph [0054], table 3 CN 110366609 A KR 10-2019-0122787 A	
JP 2014-506293 A	13 March 2014	US 2015/0034216 A1 paragraphs [0039]-[0041] WO 2012/085089 A1 EP 2468912 A1 CN 103270184 A KR 10-2014-0010022 A	
JP 2016-87647 A	23 May 2016	(Family: none)	
JP 2003-27259 A	29 January 2003	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C22C 14/00(2006.01)i; C22C 1/02(2006.01)i; B01J 3/00(2006.01)i FI: C22C14/00 Z; B01J3/00 A; C22C1/02 503E		
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（IPC）） C22C14/00; C22C1/02; B01J3/00 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 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022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
X	JP 2012-189725 A (株式会社神戸製鋼所) 04.10.2012 (2012 - 10 - 04)	1-7
A	段落0061, 0093 全文、全図	8-10
X	JP 2012-188691 A (株式会社神戸製鋼所) 04.10.2012 (2012 - 10 - 04)	1-7
A	段落0043, 0071 全文、全図	8-10
X	JP 2018-104778 A (近藤 勝義) 05.07.2018 (2018 - 07 - 05)	1-6
A	段落0064 全文、全図	7-10
X	WO 2015/105024 A1 (株式会社ハイレックスコーポレーション) 16.07.2015 (2015 - 07 - 16)	1-6
A	段落0050 全文、全図	7-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、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 26.05.2022	国際調査報告の発送日 14.06.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 川村 裕二 4K 3349 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

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
X	JP 2012-241241 A (近藤 勝義) 10.12.2012 (2012 - 12 - 10)	1-6
A	段落0043 全文、全図	7-10
X	WO 2018/159774 A1 (国立大学法人京都大学) 07.09.2018 (2018 - 09 - 07)	1-2, 5-6
A	段落0026, 0098 全文、全図	3-4, 7-10
X	JP 2014-506293 A (サンドビック インテレクトチュアル プロパティーズ アクティエボ ラーク) 13.03.2014 (2014 - 03 - 13)	1-2, 5-6
Y	段落0033-0036	7-10
A	全文、全図	3-4
Y	JP 2016-87647 A (国立研究開発法人海洋研究開発機構) 23.05.2016 (2016 - 05 - 23)	7-10
	段落0049	
Y	JP 2003-27259 A (株式会社日立製作所) 29.01.2003 (2003 - 01 - 29)	8-10
	段落0002	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/012956

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2012-189725 A	04.10.2012	(ファミリーなし)	
JP 2012-188691 A	04.10.2012	(ファミリーなし)	
JP 2018-104778 A	05.07.2018	(ファミリーなし)	
WO 2015/105024 A1	16.07.2015	US 2016/0332233 A1 表3 EP 3093085 A1 CN 105899314 A	
JP 2012-241241 A	10.12.2012	(ファミリーなし)	
WO 2018/159774 A1	07.09.2018	US 2020/0385881 A1 段落0054, 表3 CN 110366609 A KR 10-2019-0122787 A	
JP 2014-506293 A	13.03.2014	US 2015/0034216 A1 段落0039-0041 WO 2012/085089 A1 EP 2468912 A1 CN 103270184 A KR 10-2014-0010022 A	
JP 2016-87647 A	23.05.2016	(ファミリーなし)	
JP 2003-27259 A	29.01.2003	(ファミリーなし)	