

(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
2019年9月19日(19.09.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/176700 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 1/00 (2006.01) *B22F 9/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/008968
- (22) 国際出願日: 2019年3月6日(06.03.2019)
- (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 2018-049468 2018年3月16日(16.03.2018) JP
- (71) 出願人: トーホーテック株式会社
(TOHO TECHNICAL SERVICE CO., LTD) [JP/
JP]; 〒2530041 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁
目3番5号 Kanagawa (JP). 日立金属株式会社
(HITACHI METALS, LTD.) [JP/JP]; 〒1088224
東京都港区港南一丁目2番70号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 竹中 茂久 (TAKENAKA Shigehisa);
〒2530041 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番
5号トーホーテック株式会社内 Kanagawa (JP).
平嶋 謙治 (HIRASHIMA Kenji); 〒2530041 神
奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目3番5号トー
ホーテック株式会社内 Kanagawa (JP). 滝
博 (TAKI Kazuhiro); 〒2530041 神奈川県茅ヶ
崎市茅ヶ崎三丁目3番5号トーホーテック
株式会社内 Kanagawa (JP). 斉藤 和也 (SAITO
Kazuya); 〒1088224 東京都港区港南一丁目2番
70号 日立金属株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人高橋・林アンドパートナ
ーズ (TAKAHASHI, HAYASHI AND PARTNER

PATENT ATTORNEYS, INC.); 〒1440052 東京
都大田区蒲田5-24-2 損保ジャパン
日本興亜蒲田ビル9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, JO, JP, KE, KG, KH,
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,
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 POWDER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: チタン系粉およびその製造方法

(57) Abstract: Provided is a titanium powder which is reduced in pores in titanium particles. A titanium powder that is characterized in that the pore area ratio, which is the value obtained by dividing the cross-sectional area of pores in a cross-section of the titanium powder by the area of the cross-section, is 0.3% or less. A method for producing a titanium powder, which is a hydrogenation-dehydrogenation method comprising a hydrogenation step, a pulverization step and a dehydrogenation step to be performed on a titanium starting material, and which is characterized in that the concentration of all $MgCl_2$ contained in the titanium starting material is 1.0 mass% or less, while the internal $MgCl_2$ concentration is 0.1 mass% or less.

(57) 要約: チタン粉中のポアを低減させたチタン系粉を提供する。チタン系粉であって、チタン系粉の断面に占めるポアの断面積を前記チタン系粉の断面の面積で除したポア面積比が0.3パーセント以下であることを特徴とするチタン系粉。チタン系原料に対して、水素化工程、粉碎工程、脱水素工程を含む水素化脱水素法によるチタン系粉の製造方法であって、前記チタン系原料に含有される全 $MgCl_2$ の濃度が1.0mass%以下であり、内部 $MgCl_2$ 濃度が0.1mass%以下であることを特徴とするチタン系粉の製造方法。

WO 2019/176700 A1

明 細 書

発明の名称：チタン系粉およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、チタン系粉に関し、詳細には、水素化脱水素法（以下、H D H法と称する）により製造する、従来にない、全く新規なチタン系粉およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、チタン系粉中のポアについては、ほとんど工業的に注目されておらず、詳細にポア発生機構を研究する文献等は殆どない状態であった。近年、チタン系粉を用いた焼結体の密度向上要求や、チタン系粉から製造されるチタン製品への品質要求の高度化に伴い、チタン系粉中のポア低減要求が高まってきている。

[0003] チタン系粉のポアを低減させる技術を開示した先行技術文献について調査を行ったものの、発見には至らなかった。チタン系粉の製造に関する先行技術文献としては、特許文献1及び特許文献2がある。なお、本明細書においては、チタン粉およびチタン合金粉を、チタン系粉という。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平5－247503号公報

特許文献2：特開平7－278601号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は上記の問題を解決することを目的とするものであり、すなわち、チタン系粉中のポアを低減させたチタン系粉を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 上記のポアの少ないチタン系粉の製造を達成するため、本発明では、ポアの構造や発生メカニズムを詳細に解析した。その結果、チタン系粉の原料お

よび製造方法を調整することで、ポアの発生個数が大幅に変化することを見出すとともに、ポアの発生はチタン系粉中にガスが存在する（またはしていた）ことにより、断面形状が略円形（球形）のポアが残存するとの解析結果に着目した。

[0007] 本発明の一実施形態によると、チタン系粉であって、チタン系粉の断面に占めるポアの断面積を前記チタン系粉の断面の面積で除したポア面積比が0.3パーセント以下であることを特徴とするチタン系粉が提供される。

[0008] チタン系粉がH D H粉であってもよい。

[0009] 本発明の一実施形態によると、チタン系原料を用いた、水素化工程、粉碎工程、脱水素工程を含む水素化脱水素法によるチタン系粉の製造方法であって、前記チタン系原料に含有される全MgCl₂の濃度が1.0mass%以下であり、内部MgCl₂濃度が0.1mass%以下であることを特徴とするチタン系粉の製造方法が提供される。

[0010] チタン系原料の最大厚みが20mm以下であってもよい。

[0011] 粉碎工程において、水素化チタン系粉末はD95粒径が300μm以下に粉碎されてもよい。

[0012] 水素化工程において、チタン系原料の温度を716℃以上1050℃以下の範囲内で90分以上の時間をかけて水素化してもよい。

発明の効果

[0013] チタン系粉中のポア発生は、ガスと密接な関係がある。チタン系粉中にガスを巻き込ませないことや、チタン系粉内部でガスを発生させないこと、もしくは、発生したガスをチタン系粉内部から速やかに取り除くことで、ポアが存在するチタン系粉の個数の大幅な低減が可能である。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]画像処理の方法を示すための図で、特に内包されたポアを示す図である。

[図2]画像処理の方法を示すための図で、特にオープンになっているポアを示す図である。

[図3]実施例1に係るチタン粉の光学顕微鏡写真である。

[図4]実施例3に係るチタン粉の光学顕微鏡写真である。

[図5]比較例2に係るチタン粉の光学顕微鏡写真において画像処理を行った際の写真である。

発明を実施するための形態

[0015] チタン粉は、現在、ほとんどがクロール法にて製造されるスポンジチタンを原料としている。また、経済性、資源保護の観点から、スクラップを原料として活用する場合もある。

[0016] [クロール法の説明]

クロール法とは、チタン鉱石を塩素化して得られる四塩化チタン (TiCl_4) をマグネシウム (Mg) で還元して金属チタンを得る方法である。

[0017] クロール法においては、還元工程 ($\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$) で生じる MgCl_2 がスポンジチタンと共存するため、その MgCl_2 を分離工程で除去した後のスポンジチタンが使用される。ところが、そのスポンジチタンをよく調べると、完全に MgCl_2 が除去できているわけではなく、スポンジチタンの表面に付着している MgCl_2 (表面 MgCl_2) と、スポンジチタンの内部に閉じ込められ外部と遮断された MgCl_2 (内部 MgCl_2) の2種類が残存していることが分かった。

[0018] 分離工程で十分取りきれずスポンジチタンの表面に残存する MgCl_2 (表面 MgCl_2) は、再度、減圧下で熱を加えることにより、除去することができる。一方、減圧下で熱を加えた後のスポンジチタンを切断して内部を調べたところ、スポンジチタンの内部に閉じ込められた MgCl_2 (内部 MgCl_2) は、この方法では取り除くことができないことがわかった。

[0019] [アトマイズ法チタン粉製造方法の説明]

チタン粉の製造方法は、アトマイズ法とHDH法に大別される。アトマイズ法では、チタン原料を溶融させた後、Arガス中で液状化したチタンを細かい液状の粒にすると同時に、急冷し、固化させることでチタン粉を製造する。

[0020] 本発明者の研究調査では、アトマイズ法においては、チタン粉中にポアが発生する2つの機構があると結論づけた。1つ目は、チタン原料の内部に存在する $MgCl_2$ （内部 $MgCl_2$ ）が一気にガス化し、直ちに急冷されることにより、ガス化した $MgCl_2$ が液状化したチタンの粒内部に閉じ込められチタン粉中にポアが発生する機構である。2つ目は、液状化したチタンの粒が Ar ガスもしくは気化した $MgCl_2$ ガスを巻き込んで凝固することにより、チタン粉中にポアが発生する機構である。このため、本発明の目的を達成するにはH D H法が適するとの結論に至った。

[0021] [H D H法チタン粉製造方法の説明]

H D H法とは、チタン原料を一旦水素化し、脆い TiH_2 を形成した後、粉碎し、脱水素することでチタン粉を得る方法である。すなわち、水素化～粉碎～脱水素～解砕の工程によりチタン粉（H D H粉）を製造する方法である。上記解砕工程は任意であるがチタン粉（H D H粉）の製造では解砕工程を行うことが好ましい。

[0022] この際、水素化の工程ではチタン原料を真空置換可能な水素化炉に装入し、 $400^{\circ}C$ 以上の温度で、水素ガス雰囲気中で水素化処理を行い、水素ガス雰囲気から Ar ガス雰囲気に置換することにより水素化チタンの塊状体を得る。チタン原料は、水素化の工程によって水素脆化される。

[0023] 次は粉碎の工程である。粉碎の工程では、水素化チタンの塊状体を機械粉碎して、機械的な破面すなわち粉碎面を有する水素化チタン粉末にする。得られた水素化チタン粉末は、分級および／または篩別して水素化チタンの微粉を除去する。水素化チタンの機械的粉碎には、ボールミル、振動ミルなどの粉碎装置が使用でき、水素化チタン粉末の粒度調整には円形振動篩、気流分級機などの篩別分級装置を用いてもよい。

[0024] 脱水素化工程では、上記の水素化チタン粉末を容器に充填して、真空加熱型の脱水素炉に装入し、例えば $10^{-3} Torr$ （ $0.13 Pa$ ）以下の真空中で、 $450^{\circ}C$ 以上の温度に加熱して脱水素することで脱水素チタン粉末にする。また、必要に応じて Ar ガスを挿入する。

[0025] 解砕工程では、脱水素工程で仮焼結した脱水素チタンの塊状体の仮焼結部分を解きほぐし、粉砕後の粉砕面または解砕面を有するチタン粉形状に戻す。

[0026] [H D H法でのポア発生機構の説明]

本発明者は、H D H法の各製造工程における条件をポアの観点から詳細に研究調査し、いかに、ポアの発生を防ぐかを調べた。H D H法では、各製造工程中でチタンが溶融され液化されることが無ければ、雰囲気中のA rガスが巻き込まれてポアの原因となることはない。H D H法での熱処理は、水素化と脱水素化の2工程であることから、いずれも融点以下で行えばよいことになる。ただし、一般的にチタン材を入れる容器としてはステンレス鋼が使用されることから、ステンレス鋼に含まれる鉄とチタンとが接触して、両者の温度が鉄とチタンとの共晶温度以上になるとチタンが液体となり、上記目的にそぐわなくなる。その為、本発明者は、ポアの発生を防ぐためにはチタンを鉄とチタンとの共晶温度以下で制御し、チタンの液化を防ぐ必要があることを見出した。すなわち、上限温度を制御することが本発明の重要な構成要素になる。

[0027] 例えば、特許文献1及び特許文献2では、「650℃まで真空雰囲気下に昇温した」としか記載がなく、その後の水素ガス導入後のチタン材の温度制御については記載がない。チタンを水素化する水素化反応は発熱反応のため、最初は、例えば真空炉内で、650℃で水素吸収を行わせるが、その後は自発的に温度が上昇する。このため、局所部も含めいずれの場所も共晶温度以下になるようチタン材料の容器への入れ方、水素およびA r投入量、投入時間、および各部位の温度を常時観察しながら温度上昇を抑えるため冷却する等、細かな制御をする必要がある。

[0028] 常圧下でのM g C l₂の沸点は1412℃であり、この温度においては、チタン原料の内部に閉じ込められたM g C l₂（内部M g C l₂）は気体化する。一方、チタンの融点は1668℃であるため、1412℃では、チタンは固体の状態で存在する。気体化された内部M g C l₂は、固体の状態に比べて体

積が大きくなり、これが原因でチタンの内部では非常に高圧な状態が形成される。この気体化された内部 $MgCl_2$ による高圧状態は、水素化によって脆くなった水素化チタンに亀裂を発生させ、そこから $MgCl_2$ を水素化チタン外部に排出されることが可能である。

[0029] しかし、前記したように、H D H法においては、チタン材を入れる容器はステンレス鋼の場合が多く、鉄とチタンの共晶温度（ $1085^{\circ}C$ ）以上にはあげられない。本発明では、この制限された温度を順守し、かつ、ポアの原因となる $MgCl_2$ を取り除く従来にない制御方法を見出し、本発明を完成させた。つまり、チタン原料の温度を最低でも $MgCl_2$ の融点（ $714^{\circ}C$ ）以上の温度にして $MgCl_2$ を液相とし、 $MgCl_2$ の体積を固体の状態に比べて膨張させる。このとき、チタンは固体の状態で存在するため、内部 $MgCl_2$ は固体の状態に比べて液体の状態のほうが体積が大きくなり、これが原因でチタンの内部では非常に高圧な状態が形成される。この液相の内部 $MgCl_2$ による高圧状態は、水素化によって脆くなった水素化チタンに亀裂を発生させる。亀裂によりチタン外部に露出した液相の $MgCl_2$ は、徐々に蒸発により気化できるようにする。この場合の炉内の温度及び加熱時間（温度の維持時間）の制御は、水素化するチタン原料の厚みや水素化時間も考慮して決定される。これが、例えば、チタンが脆化する前に、蒸発した $MgCl_2$ にてチタン内部の圧力が高まると、高温ではチタンは軟化し容易に変形する為、チタン内部に球状のポアを形成させる結果となってしまう、本発明とは逆方向になる。例えば、本発明においては、 $716^{\circ}C$ 以上 $1050^{\circ}C$ 以下の範囲で90分以上の時間をかけることによって、チタン原料の内部に存在する $MgCl_2$ はチタンの亀裂から蒸発し、併せてチタンの水素化も実現することができる。理論的には、チタン原料の温度を $MgCl_2$ の融点（ $714^{\circ}C$ ）以上から鉄とチタンの共晶温度（ $1085^{\circ}C$ ）未満の範囲で設定することができるが、上記温度範囲とすることでより確実な温度制御を行うことができる。

[0030] なお、本実施形態に係るH D H法においては、温度を制御することで原料のチタンが溶融しないようにする。しかしながら、チタン原料の表面に Mg

C I₂が付着している場合には、H D H法の工程中にM g C I₂が気化することから、表面のM g C I₂を取り除くために高真空にすることが好ましい。本実施形態に係るH D H法においては、チタン原料と共に持ち込まれる表面に付着したM g C I₂量を低減するとともに、温度、時間、真空度、A r置換等、コストを考え最適化することが重要である。

[0031] 本実施形態に係る水素化工程では、ポアを発生させないようにし、かつ、チタン内部に存在するM g C I₂（内部M g C I₂）を除去するため、本発明で見いだされた上記機構を具現化する水素化工程とする。十分な時間をかけて水素化による脆化を行えば、M g C I₂を排出させることは可能であるが、工業的には生産性及びコスト的に適切ではない。

[0032] 研究調査の結果、チタン原料の表面に付着するM g C I₂量を制御すること以上に、チタン原料の内部に存在するM g C I₂量を制御することが生産性及びコストに大きく影響することが判明した。種々の実験をしたところ、チタン原料の全M g C I₂濃度を1.0 mass %以下に抑えることが必要であることが判明した。そして、チタン原料の全M g C I₂濃度は、0.05 mass %以下に抑えることが好ましく、0.001 mass %以下に抑えることがより好ましい。特に、チタン原料の内部に存在するM g C I₂濃度（内部M g C I₂濃度）を0.5 mass %以下にすれば、H D H法においてチタン原料の温度をM g C I₂の融点（714℃）以上から鉄とチタンの共晶温度（1085℃）未満の範囲で維持する時間が90分であってもポアの原因となるM g C I₂を効率よく取り除くことができることがわかった。チタン原料の内部に存在するM g C I₂濃度（内部M g C I₂濃度）を0.1 mass %以下とすることでさらに明確に効果が表れる。本発明ではチタン原料の内部に閉じ込められたM g C I₂濃度（内部M g C I₂濃度）を0.1 mass %以下とすることが好ましく、0.001 mass %以下とすることがより好ましい。

[0033] 〔原料でのポア抑制方法〕

なお、本発明のH D H法では、チタンが溶融しないため、A rガス等の巻き込みによるポアの発生はない。

[0034] チタン原料の全 MgCl_2 濃度を1.0mass%以下に抑え、さらにはチタン原料内部に閉じ込められた MgCl_2 濃度（内部 MgCl_2 濃度）を0.1mass%以下に抑える方法としては、コストはかかるものの事前にスポンジチタンをさらに細かくし、再度、真空中で熱処理する方法も有効である。

[0035] また、チタン原料は、その最大厚みが20mm以下、より好ましくは10mm以下であるとよい。チタン原料の最大厚みが20mm以下であることにより、水素化時に水素が十分に原料内部に行き渡り、チタンを脆化させ亀裂を速やかに生じさせるためである。

[0036] [全 MgCl_2 濃度の定義]

全 MgCl_2 の濃度の測定方法を説明する。対象とするチタン原料の塩素濃度を硝酸銀滴定法（JIS H 1615）により測定し、その塩素濃度の値より MgCl_2 濃度に換算し、これをチタン原料に含まれる MgCl_2 濃度（全 MgCl_2 濃度）とする。

[0037] [内部 MgCl_2 濃度の定義]

内部 MgCl_2 の濃度の測定方法を説明する。まず、対象とするチタン原料を減圧下（50Pa以下）にて、約750℃×1時間の熱処理をすることにより表面の MgCl_2 を飛ばす。その後、本材料の塩素濃度を硝酸銀滴定法（JIS H 1615）により測定し、その塩素濃度の値より MgCl_2 濃度に換算し、これをチタン原料の内部に閉じ込められ存在する MgCl_2 濃度（内部 MgCl_2 濃度）とする。

[0038] [チタン粉の大きさの説明]

粉砕工程にて、水素化された水素化チタンを粉砕し細かくした、粉砕面を有する水素化チタン粉とすることで、水素化チタンに残存しているポアが起点となり割れて、開放される確率をさらに高めることができる。ポアが開放される確率は、水素化チタン粉の粒径をより細かくすればより高くなる。しかしながら、工業的にはコストおよび時間の制限があることから、水素化チタン粉の粒径は300 μm 以下、好ましくは150 μm 以下であればよい。ここで、HDH法で製造され粉砕された水素化チタン粉の粒径は分布を持つ

ており、全水素化チタン粉の粒径の95%以上が上記値以下であればよい。すなわち、水素化チタン粉末のD95粒径は300 μ m以下であり、好ましくは150 μ m以下にまで抑えるとより一層効果がある。D95粒径の下限側は特に限定されないがあえて一例を挙げると70 μ m以上としてもよく、80 μ m以上としてもよい。本発明においてD95は、レーザー回折・散乱法により求められる粒度分布測定において、体積基準の積算分布が、それぞれ、95%となる粒径を指す。詳細には、JIS Z8825:2013に基づき測定する。

[0039] また、HDH法で製造され解砕されたチタン粉の全チタン粒径の95%以上が150 μ m以下であればよい。

[0040] [球状化工程への適用]

上記したHDH法で製造されたチタン粉では、MgCl₂の残留が少ない。このため、本発明のHDH法で製造されたチタン粉は、チタン粉の表面を溶融させ（例えばプラズマ溶融）、粉砕面または解砕面である角ばった表面を球状化させて、球状粉を得るための原料粉末として好適である。HDH法で製造され解砕されたチタン粉は、凹凸構造を有する粉砕面または解砕面を有しているため、その広い表面積により、プラズマに導入した際の溶融を促進させることができる。なお、球状化する為にチタン粉表面を溶融させてもAr等のプラズマガスの巻き込みはなく、新たなポアは抑制できる。

[0041] 以上、HDH法におけるポア発生を抑えるためには、上記したように温度、時間、水素吹込み量、材料形状、MgCl₂持ち込み量（全体の量と封じ込められたMgCl₂の量）を適切に制御することにより達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0042] 本実施形態においては、チタン粉に基づいて説明した。しかしながら、チタンに50質量%以下のAlやV等の元素を含有するチタン合金粉においても、HDH法で温度を制御することで原料のチタン合金が溶融しないようにし、チタン粉と同様の効果を得ることができる。チタンに含有させる元素は20質量%以下が好ましく、15質量%以下がさらに好ましい。チタン合金

粉は複数種類の元素を含んでもよい。例えば、チタン合金粉はTi-Al-V合金粉としてもよい。この場合、該Ti-Al-V合金粉は、Al含有量を5.5～7.5質量%、V含有量を3.5～4.5質量%とすることができる。

[0043] [断面のポア面積比の説明]

本実施形態に係るチタン系粉の製造方法によって、チタン系粉の任意の断面を観察し現れた内包されたポア（以下、内部ポア）の断面積を、チタン系粉の断面の面積で割った値（断面のポア面積比）が0.3パーセント以下であることを実現することができる。また、本発明において製造されたチタン系粉は、チタン系粉の任意の断面を観察し現れた内部ポアの数単位面積当たり20個/mm²以下であることが好ましい。ここでチタン系粉断面のポア面積比が0.3パーセント以下とは、チタン系粉末を樹脂に埋め込み研磨した後、断面を光学顕微鏡で、倍率500倍で、700μm×500μmサイズの任意の箇所を16箇所観察した際に、画像処理により輝度90～250の範囲の像として観察された内部ポアの断面積を、粉の総断面積で除した値が0.3パーセント以下であることを意味する。内部ポアの数とは、上記観察した際に、画像処理により輝度90～250の範囲の像として観察された、内部ポアの数进行意味する。なお、いずれの観察の際にも、画像処理により長径10μm以下の粉は除外する。また、画像処理では、内部ポアに見えても元画像から明らかにオープンになっているポアは除外した（図1は画像処理前の写真であり、図2は画像処理後の写真である）。また、明らかに2つのポアが接している場合であっても、画像処理で接続した1個の内部ポアである限り1個として計算した。本発明においては、上記断面のポア面積比が0.3パーセント以下となるから、本発明に係る製造方法で製造されたチタン粉はポアが少なければならない技術分野（たとえば、航空機材料等）において使用することに好適である。他方、断面のポア面積比が0.3パーセントを超えると、該技術分野で使用することが難しいということが判明した。

実施例

[0044] [実施例 1]

チタン原料としてスポンジチタンを使用した。使用したチタン原料は、全 MgCl_2 濃度および内部 MgCl_2 濃度とも $0.05 \text{ mass \%}$ 以下で、直径は $1/2$ インチ以下のものを使用した。

[0045] 原料 300 kg を 5 Pa 以下に真空引きした後、ヒーターで雰囲気を 650°C に加熱し、 120 分間保持した。その後、水素を供給して水素吸蔵発熱の反応を起こさせるとともにヒーターの制御や Ar ガス挿入および冷却装置稼働させ、チタン原料が 1000°C 以下になるように温度制御しながら 120 分間水素化した。このときの温度範囲は 716°C 以上 1000°C 以下であった。

[0046] 水素化時におけるチタン原料の嵩密度は 1.2 g/cm^3 であった。

[0047] その後、水素化チタンの塊状体は粉砕／分級機で粉砕して粒径が $10 \mu\text{m}$ ～ $150 \mu\text{m}$ の水素化チタン粉末を得た。

[0048] 真空熱処理炉条件で脱水素処理を行った後、脱水素チタンの塊状体は解砕処理をした。得られたチタン粉の D_{95} 粒径は $100 \mu\text{m}$ であった。

[0049] 得られたチタン粉の光学顕微鏡写真を図 3 に示す。チタン粉は樹脂に埋め込み、サンプルの断面を研磨した後、光学顕微鏡で倍率 500 倍で、 $700 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ サイズの任意の箇所を 16 箇所観察した。ポアの数と面積比を解析した結果、検出したポアは単位面積当たり 20 個/ mm^2 であった。またポア面積比は 0.11% であった。

[0050] [実施例 2]

全 MgCl_2 濃度が $0.1 \text{ mass \%}$ 以下であるスポンジチタン原料を用いて製造した全 MgCl_2 濃度 $0.0002 \text{ mass \%}$ 以下で、その最大厚みが 7 mm の切粉をチタン原料として用いた。すなわち、該チタン原料の内部 MgCl_2 濃度も $0.0002 \text{ mass \%}$ 以下であった。原料 300 kg を 5 Pa 以下に真空引きした後、ヒーターで雰囲気を 650°C に加熱し、 120 分間保持した。その後、水素を供給して水素吸蔵発熱の反応を起こさせるとともにヒーター制御や Ar ガス挿入および冷却装置稼働させ、チタン原料が

1000℃以下になるように温度制御しながら120分間水素化した。このときの温度範囲は716℃以上1000℃以下であった。

[0051] 水素化時の嵩密度は1.2 g/cm³であった。その後、水素化チタンの塊状体は粉碎／分級機で粉碎して粒径が10 μm～150 μmの水素化チタン粉末を得た。その後、真空熱処理炉条件で脱水素処理を行った後、脱水素チタンの塊状体は解砕処理した。得られたチタン粉のD95粒径は100 μmであった。

[0052] 得られたチタン粉を樹脂に埋め込み、サンプルの断面を研磨した後、光学顕微鏡で倍率500倍で、700 μm×500 μmサイズの任意の箇所を16箇所観察した結果、検出したポアは単位面積当たり8個/mm²であった。またポア面積比は0.02%であった。

[0053] なお、上記実施例2では、チタン原料における不純物である鉄濃度が200質量ppm以下、および200質量ppm超500質量ppm以下の2通りでチタン粉を製造した。いずれの場合も検出したポアは単位面積当たり8～10個/mm²であった。いずれの場合もポア面積比は0.02%であった。このため、不純物である鉄量の多少、言い換えればチタン純度は、ポアの挙動と相関はないと考える。

[0054] [実施例3]

全MgCl₂濃度が0.1 mass%以下であるスポンジチタン原料と60%A1－40%Vの合金を用いて製造した90%Ti－6%A1－4%V（質量%）切粉を原料として用いた。原料として用いたチタン合金切粉の全MgCl₂濃度は0.0002 mass%以下で、その最大厚みは7 mmであった。すなわち、該チタン合金切粉の内部MgCl₂濃度も0.0002 mass%以下であった。原料300 kgを5 Pa以下に真空引きした後、ヒーターで雰囲気気を650℃に加熱し120分間保持した。その後、水素を供給して水素吸蔵発熱の反応を起こさせるとともにヒーター制御やArガス挿入および冷却装置を稼働させ、チタン合金切粉が1000℃以下になるように温度制御しながら120分間水素化した。このときの温度範囲は716℃以上

1000℃以下であった。

[0055] 水素化時の嵩密度は1.2 g/cm³であった。その後、水素化チタンの塊状体は粉碎／分級機で粉碎して10 μm～150 μmの粉末を得た。その後、真空熱処理炉条件で脱水素処理を行い、脱水素チタンの塊状体は解砕処理した。得られたチタン粉のD₉₅粒径は100 μmであった。

[0056] 得られたチタン合金粉を樹脂に埋め込み、サンプルの断面を研磨した後、光学顕微鏡で倍率500倍で、700 μm×500 μmサイズの任意の箇所を16箇所観察した結果、検出したポアは単位面積当たり9個/mm²であった。またポア面積比は0.03%であった。

[0057] 上記で得たチタン合金粉を、高周波熱誘導プラズマ装置にてArガスをプラズマガスとして表面を融解し球状化した。なお、球状化の条件は表1のとおりである。得られたチタン合金粉の光学顕微鏡写真を図4に示す。チタン合金粉は樹脂に埋め込み、サンプルの断面を光学顕微鏡で倍率500倍として、700 μm×500 μmサイズの任意の箇所を16箇所観察した。ポアの数と面積比を解析した結果、検出したポアは単位面積当たり3個/mm²であった。またポア面積比は0.01%であった。HDH法で製造され解砕されたチタン合金粉は、球状粉の原料粉末として有用であることが確認できた。

[0058] [表1]

フィード速度 (kg/hr)	発振周波数 (MHz)	コイル電力 (kW)	プラズマガス (l/min)	
			Ar	H ₂
0.28	3.5	20	76	3

[0059] [実施例4]

全MgCl₂濃度が0.1 mass%以下であるスポンジチタン原料と70%Al-40%Vの合金を用いて製造した89%Ti-7%Al-4%V(質量%)切粉を原料として用いた。原料として用いたチタン合金切粉の全MgCl₂濃度は0.0002 mass%以下で、その最大厚みは2 mmであっ

た。すなわち、該チタン合金切粉の内部 MgCl_2 濃度も $0.0002\text{ mass \%}$ 以下であった。原料 300 kg を 5 Pa 以下に真空引きした後、ヒーターで雰囲気気を 650°C に加熱し 120 分間保持した。その後、水素を供給して水素吸蔵発熱の反応を起こさせるとともにヒーター制御や Ar ガス挿入および冷却装置を稼働させ、チタン合金切粉が 1000°C 以下になるように温度制御しながら 120 分間水素化した。このときの温度範囲は 716°C 以上 1000°C 以下であった。

[0060] 水素化時の嵩密度は 1.2 g/cm^3 であった。その後、水素化チタンの塊状体は粉碎／分級機で粉碎して $10\text{ }\mu\text{m}\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ の粉末を得た。その後、真空熱処理炉条件で脱水素処理を行い、脱水素チタンの塊状体は解砕処理した。得られたチタン粉の D_{95} 粒径は $100\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0061] 得られたチタン合金粉を樹脂に埋め込み、サンプルの断面を研磨した後、光学顕微鏡で倍率 500 倍で、 $700\text{ }\mu\text{m}\times 500\text{ }\mu\text{m}$ サイズの任意の箇所を 16 箇所観察した結果、検出したポアは単位面積当たり 9 個/mm^2 であった。またポア面積比は 0.03% であった。

[0062] 実施例2のチタン切粉を用いた結果と比較して、実施例3および実施例4の Ti-Al-V 合金、切粉を用いた結果は同等であった。このため、本実施形態に係るチタン粉の製造方法は、チタン合金粉の製造にも好適であると考えられる。

[0063] [比較例1]

チタン原料として内部 MgCl_2 濃度が $0.2\text{ mass \%}$ のスポンジチタンを用い、その他は、実施例1と同様の条件でチタン粉を製造した。なお、該スポンジチタンの全 MgCl_2 濃度は $0.3\text{ mass \%}$ であった。得られたチタン粉末を樹脂に埋め込み、サンプルの断面を研磨した後、光学顕微鏡で倍率 500 倍として、 $700\text{ }\mu\text{m}\times 500\text{ }\mu\text{m}$ サイズの任意の箇所を 16 箇所観察した。ポアの数と面積比を解析した結果、検出したポアは単位面積当たり 85 個/mm^2 であった。ポア面積比は、 0.7% であった。

[0064] [比較例2]

実施例 1 と同粒径のガスアトマイズ法で製造されたチタン粉末を購入し、樹脂に埋め込み、サンプルの断面を研磨した後、光学顕微鏡で倍率 500 倍として、 $700\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ サイズの任意の箇所を 16 箇所観察した。ポアの数と面積比を解析した結果、検出したポアは単位面積当たり 130 個 $/\text{mm}^2$ となった。またポア面積比は、1.0%であった（図 5）。

請求の範囲

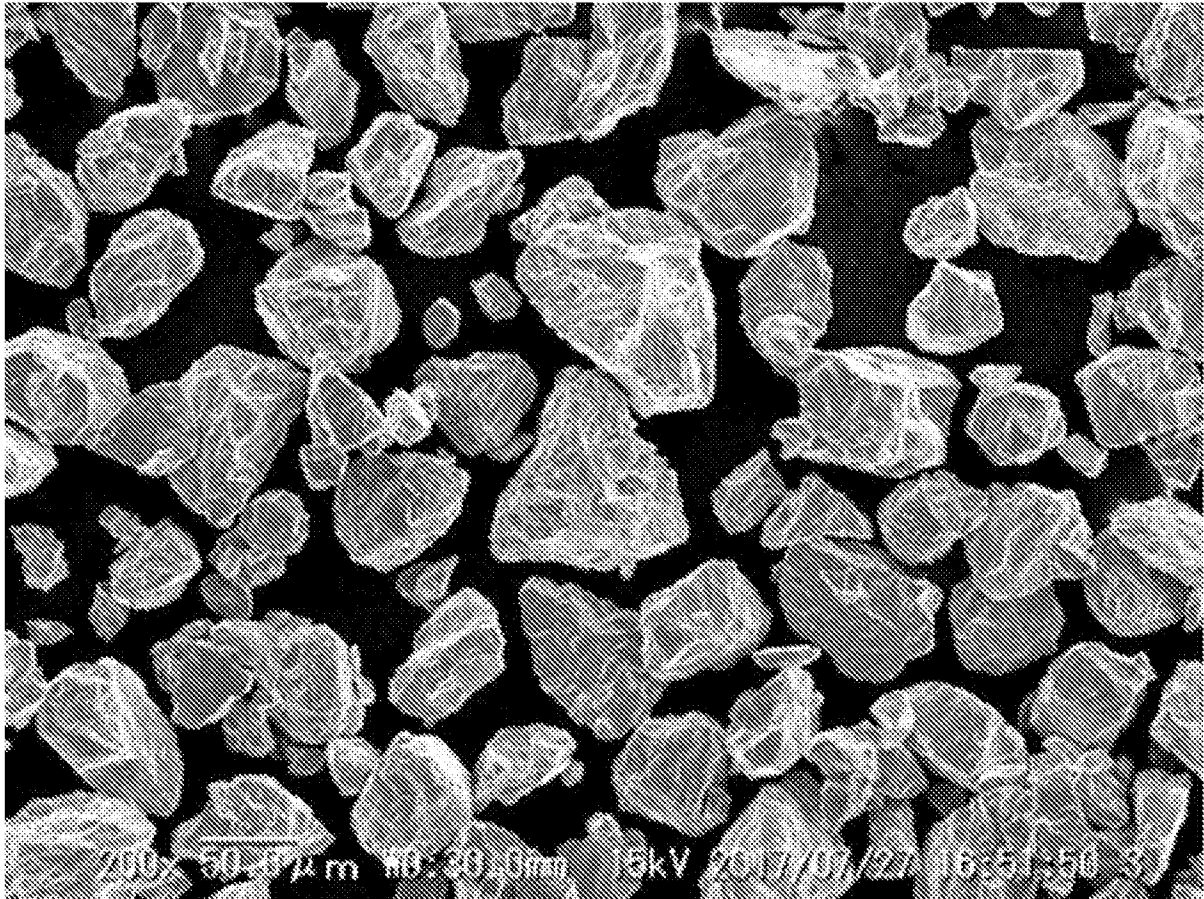
- [請求項1] チタン系粉であって、前記チタン系粉の断面に占めるポアの断面積を前記チタン系粉の断面の面積で除したポア面積比が0.3パーセント以下であることを特徴とするチタン系粉。
- [請求項2] 前記チタン系粉がH D H粉である請求項1に記載のチタン系粉。
- [請求項3] チタン系原料に対して、水素化工程、粉碎工程、脱水素工程を含む水素化脱水素法を用いたチタン系粉の製造方法であって、前記チタン系原料に含有される全M g C l₂の濃度が1.0mass%以下であり、内部M g C l₂濃度が0.1mass%以下であることを特徴とするチタン系粉の製造方法。
- [請求項4] 前記チタン系原料の最大厚みが20mm以下であることを特徴とする請求項3に記載のチタン系粉の製造方法。
- [請求項5] 前記粉碎工程において、水素化チタン系粉末はD95粒径が300μm以下に粉碎されることを特徴とする請求項3または請求項4に記載のチタン系粉の製造方法。
- [請求項6] 前記水素化工程において、前記チタン系原料の温度を716℃以上1050℃以下の範囲内で90分以上の時間をかけて水素化させることを特徴とする請求項3から請求項5のいずれかに記載のチタン系粉の製造方法。

内包されたボア

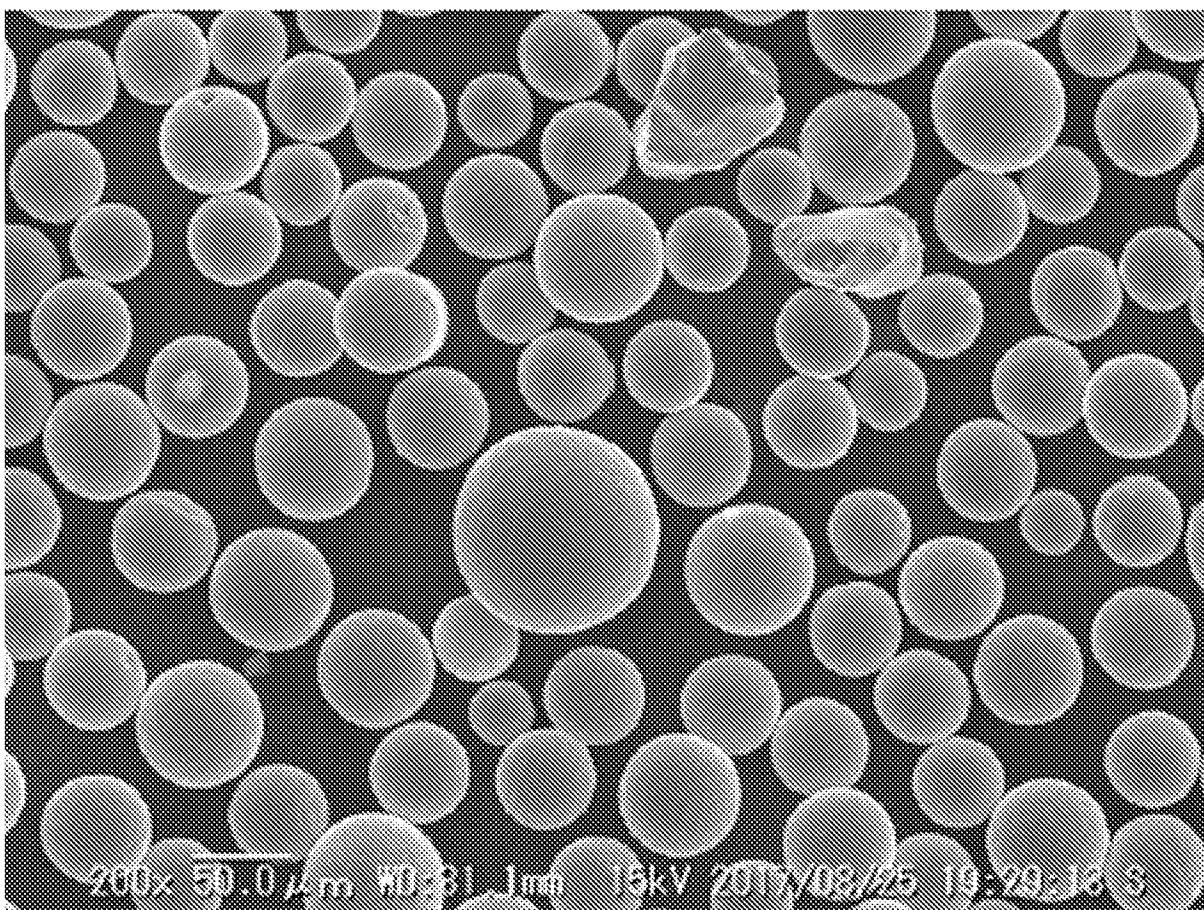
100.00 μm

This SEM image shows a porous material with a complex internal structure. Two callout boxes identify specific features: '内包されたボア' (enclosed bores) pointing to a small circular void, and 'オープンなボア' (open bores) pointing to a larger, more irregular void. A scale bar in the bottom right corner indicates a length of 100.00 μm.

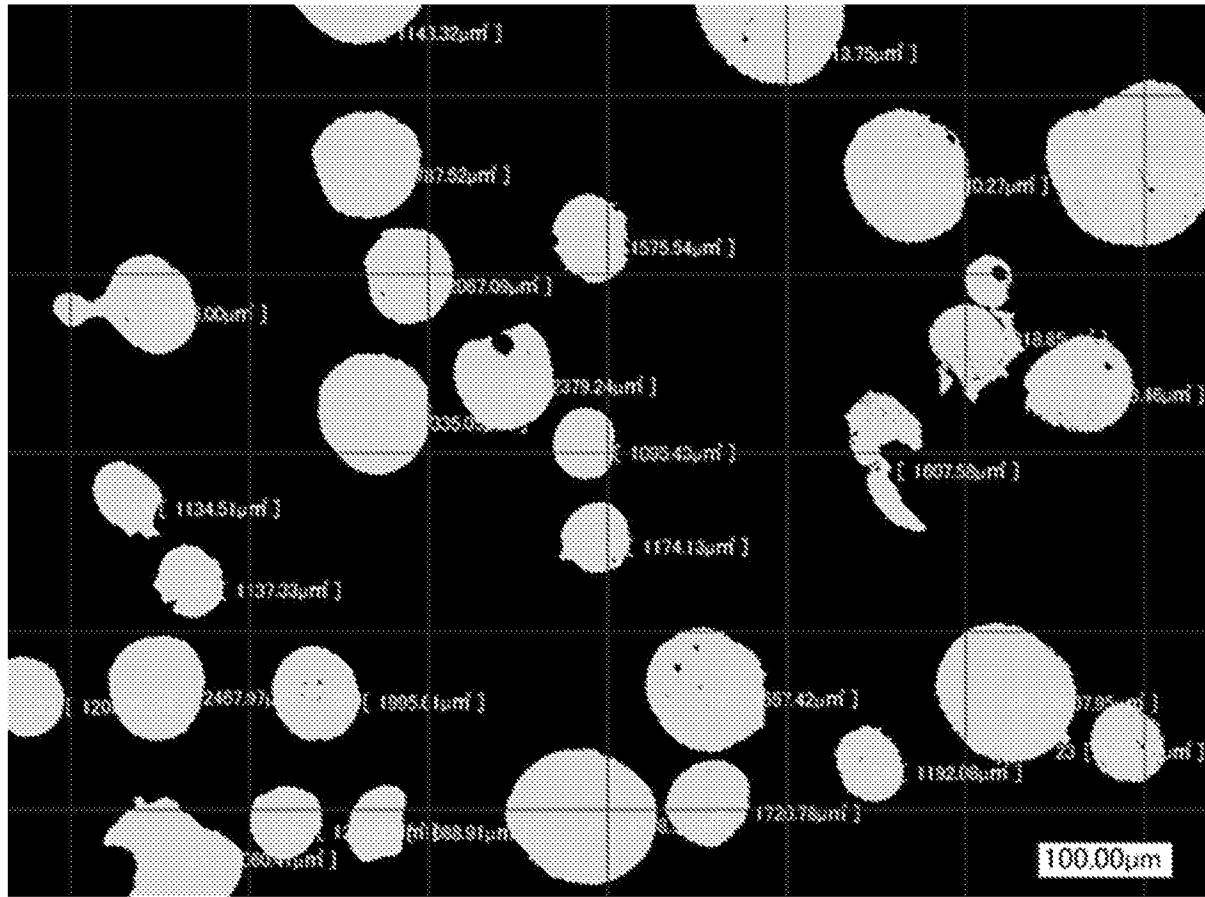
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/008968

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B22F1/00 (2006.01) i, B22F9/04 (2006.01) i

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)

Int.Cl. B22F1/00, B22F9/04

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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.
Y A	JP 1-139706 A (NIPPON STEEL CORP.) 01 June 1989, claims, page 2, upper right column, line 14 to page 4, upper right column, line 13, tables 1, 2 (Family: none)	1, 2 3-6
Y A	JP 2013-112878 A (TOHO TITANIUM CO., LTD.) 10 June 2013, paragraphs [0005]-[0010], [0022]-[0028] (Family: none)	1-5 6
Y	JP 2001-262246 A (TOHO TITANIUM CO., LTD.) 26 September 2001, claims, paragraphs [0025]-[0032] (Family: none)	3-5
A	JP 5-93213 A (SUMITOMO SITIX CORP.) 16 April 1993, paragraphs [0024], [0025] (Family: none)	1-6

☐ 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

"I" 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
20 May 2019 (20.05.2019)

Date of mailing of the international search report
28 May 2019 (28.05.2019)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B22F1/00(2006.01)i, B22F9/04(2006.01)i

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））

Int.Cl. B22F1/00, B22F9/04

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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
Y A	JP 1-139706 A（新日本製鐵株式会社）1989.06.01, 特許請求の範囲、 第2頁右上欄第14行～第4頁右上欄第13行、第1表、第2表 （ファミリーなし）	1, 2 3-6
Y A	JP 2013-112878 A（東邦チタニウム株式会社）2013.06.10, [0005]—[0010]、[0022]—[0028] （ファミリーなし）	1-5 6

☒ 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

20.05.2019

国際調査報告の発送日

28.05.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

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）

池ノ谷 秀行

4 E

4142

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

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
Y	JP 2001-262246 A (東邦チタニウム株式会社) 2001. 09. 26, 特許請求の範囲、[0 0 2 5] – [0 0 3 2] (ファミリーなし)	3-5
A	JP 5-93213 A (住友シチックス株式会社) 1993. 04. 16, [0 0 2 4]、[0 0 2 5] (ファミリーなし)	1-6