

(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 2017/018519 A1

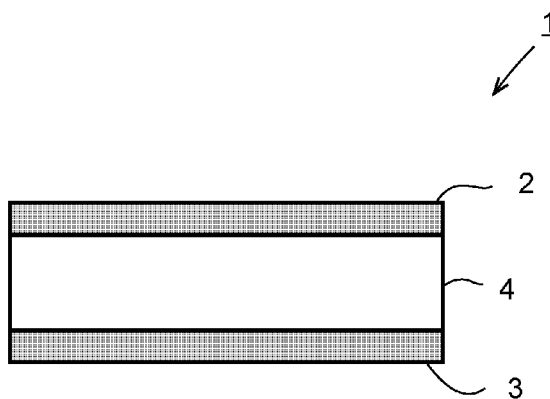
- (51) 国際特許分類:
B21B 1/02 (2006.01) *C22F 1/00* (2006.01)
B21B 3/00 (2006.01) *C22F 1/18* (2006.01)
C22C 14/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/072341
- (22) 国際出願日: 2016年7月29日(29.07.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-149401 2015年7月29日(29.07.2015) JP
- (71) 出願人: 新日鐵住金株式会社(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: 森 健一(MORI, Kenichi); 〒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). 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). 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).
- (74) 代理人: 特許業務法人ブライトス(BRIGHTAS IP ATTORNEYS); 〒5300057 大阪府大阪市北区曽根崎2丁目5番10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), ユーロピア (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).

[続葉有]

(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



(57) Abstract: Provided is a titanium composite material 1 that has a first surface layer 2, an inner layer 4, and a second surface layer 3, wherein the first surface layer 2 and the second surface layer 3 are made from a titanium alloy, the inner layer 4 is made from an industrial pure titanium that has voids, the thickness of the first surface layer 2 and/or the second surface layer 3 is at least 5 μm and accounts for at most 40% of the total thickness of the titanium composite material 1, the volume ratio of voids in a cross-section perpendicular to the plate thickness direction is greater than 0% but less than 30%, and the chemical composition of the first surface layer 2 and/or the second surface layer 3 is, by mass%, 0.10-0.60% Si, 0.1-2.0% Nb, 0.3-1.0% Ta, 0.3-1.5% Al, 0-1.5% Sn, 0-1.5% Cu, 0-0.5% Fe, with the remainder being Ti and impurities.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/018519 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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、S i : 0.10 ~ 0.60 %、N b : 0.1 ~ 2.0 %、T a : 0.3 ~ 1.0 %、A l : 0.3 ~ 1.5 %、S n : 0 ~ 1.5 %、C u : 0 ~ 1.5 %、F e : 0 ~ 0.5 %、残部 : T i 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、5 μ m 以上であり、かつ、チタン複合材 1 の全厚さに占める割合が 40 % 以下であり、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] チタン材料は、その優れた比強度および耐食性から、航空機分野での利用が進んでおり、さらには、自動車および二輪車の排気装置にも多く使用されている。特に、従来のステンレス素材に代わり、車両軽量化の観点から、二輪車を中心としてJIS2種の工業用純チタン材が使われている。さらに、近年では、JIS2種の工業用純チタン材に代わって、より耐熱性が高い耐熱チタン合金が使用されている。また、排気ガスの有害成分除去のため、高温で使用する触媒を搭載したマフラーも使用されている。

[0004] 排気ガスの温度は700℃を超え、一時的には800℃にまで達することがある。そのため、排気装置に用いられる素材には、800℃前後の温度における強度、耐酸化性等が要求され、さらに600～700℃におけるクリープ速度の高温耐熱性の指標が重要視されるようになってきている。

[0005] その一方で、こうした耐熱チタン合金は高温強度を向上させるため、Al、CuおよびNbといった高温強度および耐酸化性を向上させる元素を添加する必要があり、工業用純チタンに比べ高コストである。

[0006] 特開2001-234266号公報（特許文献1）には、Al：0.5～2.3%（本明細書では特に断りがない限り化学成分に関する「%」は「質量%」を意味する。）を含む冷間加工性および高温強度に優れたチタン合金が開示されている。

[0007] 特開2001-89821号公報（特許文献2）には、Fe：1%超5%

以下、O（酸素）：0.05～0.75%を含み、さらにSi：0.01・ $e^{0.5[Fe]} \sim 5 \cdot e^{-0.5[Fe]}$ を含む耐酸化性および耐食性に優れたチタン合金（[Fe]は合金中の含有率（質量%）を示し、eは自然対数の定数を示す。）が開示されている。

[0008] 特開2005-290548号公報（特許文献3）には、Al：0.30～1.50%、Si：0.10～1.0%を含有する冷間加工性に優れる耐熱チタン合金板およびその製造方法が開示されている。

[0009] 特開2009-68026号公報（特許文献4）には、Cu：0.5～1.8%、Si：0.1～0.6%、O：0.1%以下を含有し、必要に応じ、Nb：0.1～1.0%を含有し、残部がTi及び不可避免の不純物からなる表面に保護膜を被覆したチタン合金が開示されている。

[0010] さらに、特開2013-142183号公報（特許文献5）には、Si：0.1～0.6%、Fe：0.04～0.2%、O：0.02～0.15%を含有し、FeとOの含有量総量が0.1～0.3%であり、残部Tiおよび不可避免不純物元素からなる700℃における高温強度、および800℃における耐酸化性に優れるチタン合金が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特開2001-234266号公報
特許文献2：特開2001-89821号公報
特許文献3：特開2005-290548号公報
特許文献4：特開2009-68026号公報
特許文献5：特開2013-142183号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] 特許文献1により開示されたチタン合金は、Alを添加しているため、成形加工性、特に肉厚が減じる方向で加工が起こる張り出し成形性に悪影響を

与える。

- [0013] 特許文献2により開示されたチタン合金では、FeとO合計含有量が多いため、室温における強度が 800 N/mm^2 を超えて強すぎ、伸びも20%以下と成形性に乏しい。
- [0014] 特許文献3により開示されたチタン合金では、上記と同様にAlが添加されているため冷間加工性、特に肉厚が減じる方向で加工が起こる張り出し成形性に悪影響を及ぼすおそれがある。
- [0015] 特許文献4により開示されたチタン合金は、十分な加工性および耐酸化特性を有しているものの、高価なNbを多量に含有しているため、合金コストが高くなってしまう。
- [0016] さらに、特許文献5により開示されたチタン合金も十分な高温酸化特性を有しているものの、板全面が合金化しているため、合金コストが高くなってしまう。
- [0017] 本発明は、耐酸化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

- [0018] 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。
- [0019] (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、
Si : 0.10～0.60%、

Nb : 0.1 ~ 2.0 %、

Ta : 0.3 ~ 1.0 %、

Al : 0.3 ~ 1.5 %、

Sn : 0 ~ 1.5 %、

Cu : 0 ~ 1.5 %、

Fe : 0 ~ 0.5 %、

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、5 μ m 以上であり、かつ、前記チタン複合材の全厚さに占める割合が40%以下であり、

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。

[0020] (2) 前記化学組成が、質量%で、

Sn : 0.2 ~ 1.5 %、および、

Cu : 0.2 ~ 1.5 %、

から選択される1種以上を含有する、

上記(1)に記載のチタン複合材。

[0021] (3) 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)または(2)に記載のチタン複合材。

[0022] (4) 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、

S i : 0. 1 0 ~ 0. 6 0 %、

N b : 0. 1 ~ 2. 0 %、

T a : 0. 3 ~ 1. 0 %、

A l : 0. 3 ~ 1. 5 %、

S n : 0 ~ 1. 5 %、

C u : 0 ~ 1. 5 %、

F e : 0 ~ 0. 5 %、

残部：T i および不純物である、

熱間加工用チタン材。

発明の効果

[0023] 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、同等の耐酸化性を有するが、安価に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [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。

発明を実施するための形態

[0025] 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、耐酸化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。

[0026] 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。

[0027] 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耐酸化性は、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。

[0028] 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、同等の耐酸化性を有するが、安価に製造することができる。

[0029] 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、耐酸化性が十分に得られない。第一表層部2および第二表層部3の厚さは製造に用いる素材の厚さ、またはその後の加工率によって変化するが、5 μ m以上あれば十分効果を発揮する。そのため、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 μ m以上であることが望ましく、10 μ m以上であることがより望ましい。

[0030] 一方、第一表層部2および第二表層部3が厚い場合には耐酸化性には問題はないが、チタン複合材全体に占めるチタン合金の割合が増すため、コスト

メリットが小さくなる。このため、チタン複合材 1 の全厚さに対する第一表層部 2 および第二表層部 3 の厚さは、それぞれ 40% 以下であることが望ましく、30% 以下であることがより望ましい。

[0031] チタン複合材 1 の第一表層部 2 および第二表層部 3 の厚さは、後述の筐体 6 を構成するチタン合金材の厚さ、その後に実施される熱間加工時の加工率に依存する。例えば、1 mm 厚のチタン材で構成される筐体 6 を用いた厚さ 250 mm の熱間加工用チタン材 5 を熱間加工して、厚さ 5 mm 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、それぞれ約 20 μ m となり、チタン複合材 1 の全厚さの約 0.4% を占める。

[0032] (化学成分)

チタンの酸化は、酸化膜中を酸素が拡散して表面のチタンと結びつくことにより起こる、いわゆる内方拡散と呼ばれる酸化形態をとる。そのため、酸素の拡散が抑制されれば酸化が抑制される。チタン合金では、高温の 600 ~ 800℃ における耐酸化性を向上させる場合、Si および Nb といった合金元素を添加する。

[0033] Si を添加した場合、高温の雰囲気中に晒された際にシリコン酸化物を表層に形成してバリアーとなるため、酸素のチタン内部への拡散が抑制され耐酸化性を向上させる。また、Ti が 4 価であるのに対し、Nb は 5 価である。そのため、Nb がチタンの酸化被膜中に固溶することによって、酸化膜中の酸素の空孔濃度が低下し、酸化膜中の酸素の拡散が抑制される。

[0034] 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 の少なくとも一方（少なくとも外部環境に接する表層部）の耐酸化性を高めるために、以下に掲げる各種合金元素を含有させる必要がある。

[0035] Si : 0.10 ~ 0.60%

Si は、600 ~ 800℃ における高温での耐酸化性を向上させる作用を有する。Si 含有量が 0.10% 未満であると、耐酸化性の向上代が少ない。一方、Si 含有量が 0.60% を超えると、耐酸化性への影響が飽和する。

とともに、室温のみならず高温での加工性が著しく低下する。よって、Si含有量を0.10～0.60%とする。Si含有量は0.15%以上であるのが好ましく、0.20%以上であるのがより好ましく、0.50%以下であるのが好ましく、0.40%以下であるのがより好ましい。

[0036] Nb : 0.1～2.0%

Nbも、高温での耐酸化性を向上させる作用を有する。耐酸化性を向上させるために、Nb含有量は0.1%以上とする。一方、Nb含有量が2.0%を超えて含有させても効果が飽和するうえ、Nbは高価な添加元素であるため、合金コストの増加に繋がる。よって、Nb含有量は0.1～2.0%とする。Nb含有量は0.3%以上であるのが好ましく、0.5%以上であるのがより好ましく、1.5%以下であるのが好ましく、1.2%以下であるのがより好ましい。

[0037] Ta : 0.3～1.0%

Taも、高温での耐酸化性を向上させる作用を有する。耐酸化性を向上させるために、Ta含有量は0.3%以上とする。一方、Ta含有量が1.0%を超えて含有させても、Taは高価な添加元素であるため、合金コストの増加に繋がるだけでなく、熱処理温度によっては β 相の生成が懸念される。よって、Ta含有量は0.3～1.0%とする。Ta含有量は0.4%以上であるのが好ましく、0.5%以上であるのがより好ましく、0.9%以下であるのが好ましく、0.8%以下であるのがより好ましい。

[0038] Al : 0.3～1.5%

Alも高温での耐酸化性を向上させる元素である。その一方で、Alは多量に含有すると室温での延性を著しく低下させる。Al含有量が0.3%以上であれば十分に耐酸化特性を発現する。また、Al含有量が1.5%以下であれば、冷間での加工を十分に担保できる。よって、Al含有量は0.3～1.5%とする。Al含有量は0.4%以上であるのが好ましく、0.5%以上であるのがより好ましく、1.2%以下であるのが好ましい。

[0039] なお、Si、Nb、TaおよびAlは、それぞれ単独でも含有すれば耐酸

化性は向上するが、複合して含有することにより、耐高温酸化性をさらに向上させることができる。

[0040] 上記の元素に加え、S n、C uおよびF eから選択される1種以上を含有させてもよい。

[0041] S n : 0 ~ 1.5 %

S nは、 α 相安定化元素であり、かつ、C uと同様に、高温強度を高める元素である。しかしながら、S n含有量が1.5%を超えると、双晶変形を抑止し、室温での加工性を低下させる。そのため、S nを含有させる場合にはその含有量は1.5%以下とする。S n含有量は1.2%以下であるのが好ましい。上記の効果を得たい場合には、S n含有量は0.2%以上であるのが好ましく、0.4%以上であるのがより好ましい。

[0042] C u : 0 ~ 1.5 %

C uは、高温強度を高める元素である。また、 α 相に一定程度固溶するため、高温で使用した際にも β 相を生成しない。しかしながら、C u含有量が1.5%を超えると、温度によっては β 相を生成してしまう。そのため、C uを含有させる場合にはその含有量は1.5%以下とする。C u含有量は1.4%以下であるのが好ましく、1.2%以下であるのがより好ましい。上記の効果を得たい場合には、C u含有量は0.2%以上であるのが好ましく、0.4%以上であるのがより好ましい。

[0043] F e : 0 ~ 0.5 %

F eは、 β 相安定化元素であるが、少量であれば β 相の生成が少なく、耐酸化性に大きな影響を与えない。しかしながら、F e含有量が0.5%を超えると β 相の生成量が多くなり、耐酸化性を劣化させる。そのため、F eを含有させる場合にはその含有量は0.5%以下とする。F e含有量は0.4%以下であるのが好ましく、0.3%以下であるのがより好ましい。

[0044] S n、C uおよびF eの合計含有量が2.5%を超えると、室温での加工性を低下させ、温度によっては β 相が生成するようになる。このため、S n、C uおよびF eから選択される1種以上を含有させる場合には、その合計

含有量を2.5%以下とするのが好ましい。

[0045] 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、V、Cr、MnおよびMo等があり、一般的な不純物元素であるC、N、OおよびHと併せて、総量で5%以下であれば許容される。

[0046] 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。

[0047] 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、実操業下において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。

[0048] 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。

[0049] (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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] (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。

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] (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。

[0057] 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0.1 mm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。

[0058] なお、平均粒径が0.1 mm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。

[0059] 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。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 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。

[0063] (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。

[0064] 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、さらには耐酸化性に悪影響を及ぼす。

[0065] 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耐酸化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。

[0066] 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、優れた表面性状と耐酸化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。

[0067] 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。

[0068] 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。

[0069] (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。

[0070] (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。

[0071] (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。

[0072] (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。

[0073] 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。

[0074] 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。

[0075] 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。

[0076] 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。

[0077] 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。

[0078] 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。

[0079] 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。

[0080] 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、加工率が增大するとともに、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。

[0081] 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。

[0082] 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

[0083] （実施例1）

表1に示す試験No. 1～20において、Si、Nb、TaおよびAlを少なくとも1種以上を含有するチタン合金板からなる厚さ250mm×幅1000mm×長さ4500mmの角型の筐体6を作製した後、内部に工業用純チタンから成るチタン塊7（ブリケット、スクラップおよびスポンジチタ

ンから選択される1種以上)を充填し、約 8×10^{-2} Paの真空雰囲気下で密閉してチタン材5とし、熱間圧延用素材とした。

[0084] この後、このチタン材5を820℃に加熱し、厚さ5 mmまで熱間圧延した後に、ショットブラストおよび硝酸を用いて、表裏面ともデスケーリング処理を行った。

[0085] さらに、冷間圧延を行って、厚さ1 mmのチタン複合材1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た。

[0086] これらの供試材から20 mm×20 mmの試験片を表面と端部を#400のサンドペーパーで研磨した後、700、750℃の各温度に大気中に200時間暴露し、試験前後の重量の変化を測定し、単位断面積あたりの酸化増量を求めた。

[0087]

[表1]

表 1

試験 No.	熱間加工用チタン材														製造性	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)	筐体の化学組成 (質量%)					チタン複合材			酸化増量 (g/m ²)			
					Si	Nb	Al	Ta	表面厚 (μm)	表面部 の比率 (%)	空隙率 (%)					
1	-	JIS2種	-	8×10 ⁻²	-	-	-	-	-	-	*	0.02	45	130	良好	比較例
2	ブリケット	JIS2種	4.0	8×10 ⁻²	0.25	-	-	-	-	0.9	*	0.08	40	110	良好	
3	ブリケット	JIS1種	15.0	8×10 ⁻²	0.31	-	-	-	-	51	5.1	0.04	19	54	良好	本発明例
4	ブリケット	JIS2種	17.5	8×10 ⁻²	0.45	-	-	-	-	63	6.3	0.01	18	55	良好	
5	ブリケット+スポンジチタン	JIS3種	14.0	8×10 ⁻²	0.22	-	-	-	-	48	4.8	0.09	19	53	良好	
6	ブリケット+スポンジ	JIS2種	16.0	8×10 ⁻²	0.70	*	-	-	-	55	5.5	0.05	12	45	熱延、冷延時に一部で合金層で割れ	
7	ブリケット+スクラップ	JIS2種	12.0	8×10 ⁻²	-	0.90	-	-	-	39	3.9	0.04	21	63	良好	本発明例
8	スクラップ+スポンジチタン	JIS2種	14.0	8×10 ⁻²	-	-	-	-	0.55	48	4.8	0.07	23	68	良好	
9	ブリケット+スポンジチタン	JIS2種	22.0	8×10 ⁻²	-	-	1.20	-	-	80	8.0	0.05	25	70	良好	
10	ブリケット+スポンジチタン	JIS2種	19.5	8×10 ⁻²	0.25	0.35	-	-	-	70	7.0	0.09	15	43	良好	
11	ブリケット+スポンジチタン	JIS2種	16.0	8×10 ⁻²	0.31	0.44	-	0.44	-	56	5.6	0.08	14	42	良好	
12	ブリケット+スポンジチタン	JIS2種	16.5	8×10 ⁻²	0.35	-	0.90	-	-	58	5.8	0.04	18	49	良好	
13	ブリケット+スポンジチタン	JIS2種	30.0	8×10 ⁻²	0.35	0.35	-	0.85	-	105	10.5	0.03	23	59	良好	
14	ブリケット+スポンジチタン	JIS2種	18.0	8×10 ⁻²	-	0.80	0.29	-	-	65	6.5	0.01	18	48	良好	
15	ブリケット+スポンジチタン+スクラップ	JIS2種	15.5	8×10 ⁻²	-	-	0.81	0.35	-	54	5.4	0.01	21	51	良好	
16	ブリケット+スポンジチタン+スクラップ	JIS2種	14.0	8×10 ⁻²	0.23	0.45	-	0.31	-	48	4.8	0.10	16	43	良好	
17	ブリケット+スポンジチタン+スクラップ	JIS2種	15.0	8×10 ⁻²	-	0.80	0.29	0.40	-	52	5.2	0.30	17	45	良好	
18	ブリケット+スポンジチタン+スクラップ	JIS2種	15.5	8×10 ⁻²	0.45	0.20	0.50	-	-	56	5.6	0.05	14	40	良好	
19	ブリケット+スポンジチタン+スクラップ	JIS2種	16.0	8×10 ⁻²	0.20	-	0.30	0.55	-	57	5.7	0.08	18	42	良好	
20	ブリケット	JIS2種	18.0	8×10 ⁻²	0.20	0.30	0.30	0.35	-	63	6.3	0.32	15	41	良好	

* 本発明の規定から外れることを意味する。

- [0088] 比較例である試験N o. 1は、内層部4が工業用純チタンJ I S 2種であり、第一表層部2および第二表層部3を有さない。そのため、700℃における200時間の加熱での酸化増量は40 g/m²以上、750℃における200時間の加熱での酸化増量は100 g/m²以上と非常に高い。
- [0089] 比較例である試験N o. 2は、工業用純チタンJ I S 2種であり、第一表層部2および第二表層部3がS iを含有しているが、その厚みが0.9 μmと非常に薄い。そのため、700℃における200時間の加熱での酸化増量は40 g/m²以上、750℃における200時間の加熱での酸化増量は100 g/m²以上と非常に高い。
- [0090] 本発明例である試験N o. 3は、内層部4が工業用純チタンJ I S 1種からなり、第一表層部2および第二表層部3がS iを含有し、その厚みが5 μm以上と十分な厚みを有する。そのため、700℃における200時間の加熱での酸化増量は25 g/m²以下、750℃における200時間の加熱での酸化増量は70 g/m²以下と優れた耐酸化性を示している。また、空隙率も1%未満であり、機械的性質も良好である。
- [0091] 試験N o. 4は、内層部4が工業用純チタンJ I S 2種からなり、第一表層部2および第二表層部3がS iを含有し、その厚みが5 μm以上と十分な厚みを有する。そのため、700℃における200時間の加熱での酸化増量は25 g/m²以下、750℃における200時間の加熱での酸化増量は70 g/m²以下と優れた耐酸化性を示している。また、空隙率も1%未満であり、機械的性質も良好である。
- [0092] 試験N o. 5は、内層部4が工業用純チタンJ I S 3種からなり、第一表層部2および第二表層部3がS iを含有し、その厚みが5 μm以上と十分な厚みを有する。そのため、700℃における200時間の加熱での酸化増量は25 g/m²以下、750℃における200時間の加熱での酸化増量は70 g/m²以下と優れた耐酸化性を示している。また、空隙率も1%未満であり、機械的性質も良好である。
- [0093] 比較例である試験N o. 6は、内層部4が工業用純チタンJ I S 2種から

なり、第一表層部2および第二表層部3がSiを含有し、その厚みが5 μ m以上と十分な厚みを有するものの、Si含有量が0.70%と高い。そのため、700℃における200時間の加熱での酸化増量は25 g/m²以下、750℃における200時間の加熱での酸化増量は70 g/m²以下と優れた耐酸化性を示すが、熱間圧延時および冷間圧延時に表面割れが発生している。

[0094] 試験No. 7～20は、内層部4が工業用純チタンJIS2種であり、第一表層部2および第二表層部3がSi、Nb、Ta、Alから選択される1種類以上を含有し、その厚みが5 μ m以上と十分な厚みを有する。そのため、700℃における200時間の加熱での酸化増量は25 g/m²以下、750℃における200時間の加熱での酸化増量は70 g/m²以下と優れた耐酸化性を示している。また、空隙率も1%未満であり、機械的性質も良好である。

[0095] (実施例2)

表2の試験No. 21および22においては、Nbを含有するチタン合金板からなる厚さ50 mm×幅1000 mm×長さ4000 mmの筐体6を作製した後、内部に工業用純チタンから成るチタン塊7（ブリケットおよびスポンジチタン）を充填し、約 8×10^{-2} Paの真空雰囲気下で密閉してチタン材5とし、熱間圧延用素材とした。

[0096] このチタン材5を820℃に加熱し、厚さ20 mmまで熱間圧延した後に、ショットブラストおよび硝ふっ酸を用いて、表裏面ともデスケーリング処理を行った。さらに、焼鈍処理として、真空または不活性ガス雰囲気中で600～700℃まで加熱し、240分間保持する熱処理を行った。

[0097]

[表2]

試験 No.	熱間加工用チタン材										チタン複合材			酸化増量 (g/m ²)		製造性	
	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)	筐体の化学組成 (質量%)				表面厚 (μm)	表層部の比率 (%)	空隙率 (%)	700℃	750℃				
					Si	Nb	Al	Ta									
21	プリケット+スポンジチタン	JIS2種	18.0	8×10 ⁻²	-	0.85	-	-	-	7000	35.0	25	18	55	良好	本発明例	
22	プリケット+スポンジチタン	JIS3種	18.0	8×10 ⁻²	-	1.85	-	-	-	7000	35.0	9.5	18	55	良好		

[0098] 試験No. 21および22は、内層部4が工業用純チタンJIS2種であり、第一表層部2および第二表層部3がNbを含有するチタン合金からなる。また、内層部4の空隙率も30%未満である。さらに、第一表層部2および第二表層部3の厚みも $5 \mu\text{m}$ 以上と十分な厚みを有する。そのため、700°Cにおける200時間の加熱での酸化増量は 25 g/m^2 以下、750°Cに

おける200時間の加熱での酸化増量は 70 g/m^2 以下と優れた耐酸化性を示している。

[0099] (実施例3)

表3に示すように、試験No. 23にはTi-1.0Cu-1.0Sn-0.35Si-0.25Nbから成るチタン合金板、No. 24にはTi-1.0Cu-0.5Nbから成るチタン合金板、No. 25にはTi-0.25Fe-0.45Siから成るチタン合金板を用い、厚さ250mm×幅1000mm×長さ4500mmの筐体6を作製した後、内部に工業用純チタンから成るチタン塊7（ブリケットおよびスポンジチタン）を充填し、約 $8 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ の真空雰囲気下で密閉してチタン材5とし、熱間圧延用素材とした。

[0100] その後、 820°C に加熱し、厚さ5mmまで熱間圧延した後に、ショットブラストおよび硝ふっ酸を用いて、表裏面とも片面あたり約 $40\text{ }\mu\text{m}$ （両面で $80\text{ }\mu\text{m}$ ）を除去するデスクーリング処理を行った。

[0101] さらに冷間圧延を行い、厚さ1mmのチタン複合材1とし、焼鈍処理として、真空または不活性ガス雰囲気中で $600\sim 700^\circ\text{C}$ まで加熱し、240分間保持する熱処理を行った。

[0102]

[表3]

表 3

試験 No.	筐体内部に使用した素材	内部 純チタン	筐体厚 (mm)	熱間加工用チタン材										チタン複合材					酸化増量 (g/m ²)		製造性
				チタン材 真空度		筐体の化学組成 (質量%)								表層部 の比率		空隙率 (%)					
				Si	Nb	Al	Ta	Cu	Sn	Fe	表層厚 (μm)										
23	ブリケット+スポンジチタン	JIS2種	14.0	8×10 ⁻²	0.35	0.2	-	-	-	1.00	1.00	-	48	4.8	0.09	20	59	良好			
24	ブリケット+スポンジチタン	JIS2種	16.0	8×10 ⁻²	-	0.5	-	-	-	1.00	-	-	55	5.5	0.05	19	60	良好			
25	ブリケット+スポンジチタン	JIS2種	14.0	8×10 ⁻²	0.45	-	-	-	-	-	-	0.25	44	4.4	0.08	17	55	良好			

[0103] 試験No. 23～25はいずれも、第一表層部2および第二表層部3がS

i およびNbのいずれか1種類以上を含有している。また、内層部4の空隙率も0.1%未満と低い。さらに、第一表層部2および第二表層部3の厚みも5 μ m以上と十分な厚みを有する。そのため、700℃における200時間の加熱での酸化増量は25 g/m²以下、750℃における200時間の加熱での酸化増量は70 g/m²以下と優れた耐酸化性を示している。

符号の説明

- [0104]
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、
S i : 0 . 1 0 ~ 0 . 6 0 %、
N b : 0 . 1 ~ 2 . 0 %、
T a : 0 . 3 ~ 1 . 0 %、
A l : 0 . 3 ~ 1 . 5 %、
S n : 0 ~ 1 . 5 %、
C u : 0 ~ 1 . 5 %、
F e : 0 ~ 0 . 5 %、
残部 : T i 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、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、かつ、前記チタン複合材の全厚さに占める割合が40%以下であり、
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]

前記化学組成が、質量%で、
S n : 0 . 2 ~ 1 . 5 %、および、
C u : 0 . 2 ~ 1 . 5 %、
から選択される1種以上を含有する、
請求項1に記載のチタン複合材。

[請求項3]

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 または請求項2 に記載のチタン複合材。

[請求項4]

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、

Si : 0.10 ~ 0.60 %、

Nb : 0.1 ~ 2.0 %、

Ta : 0.3 ~ 1.0 %、

Al : 0.3 ~ 1.5 %、

Sn : 0 ~ 1.5 %、

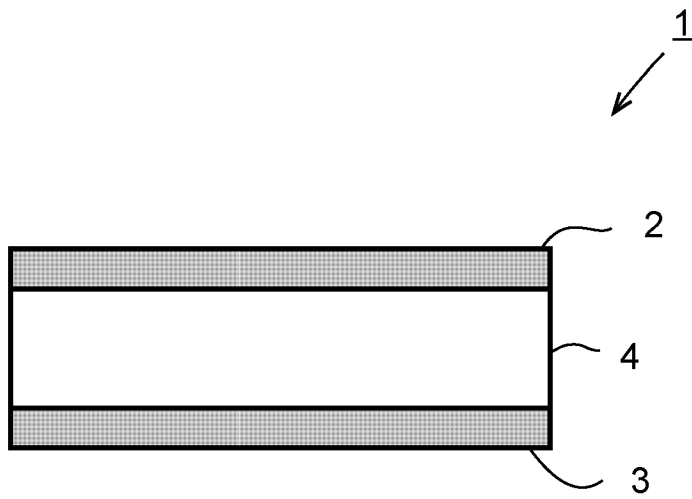
Cu : 0 ~ 1.5 %、

Fe : 0 ~ 0.5 %、

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]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/072341

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

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)

B21B1/02, B21B3/00, C22C14/00, C22F1/00, 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	US 5564064 A (MCDONNELL DOUGLAS CORP.), 08 October 1996 (08.10.1996), column 4, line 49 to column 9, line 27; fig. 2 (Family: none)	1-4
A	JP 2015-45040 A (Kobe Steel, Ltd.), 12 March 2015 (12.03.2015), claims; fig. 1 (Family: none)	1-4
A	JP 52-29407 A (Miyamoto Industry Co., Ltd.), 05 March 1977 (05.03.1977), claims (Family: none)	1-4

☒ 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
11 October 2016 (11.10.16)

Date of mailing of the international search report
25 October 2016 (25.10.16)

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/JP2016/072341

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-290548 A (Kobe Steel, Ltd.), 20 October 2005 (20.10.2005), entire text & US 2005/0202271 A1 & EP 1574589 A1 & CN 1667141 A	1-4
A	JP 2008-115419 A (Nippon Steel Corp.), 22 May 2008 (22.05.2008), entire text (Family: none)	1-4

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

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. B21B1/02, B21B3/00, C22C14/00, C22F1/00, 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	US 5564064 A (MCDONNELL DOUGLAS CORPORATION) 1996.10.08, 第4欄第49行—第9欄第27行、FIG.2（ファミリーなし）	1-4
A	JP 2015-45040 A（株式会社神戸製鋼所）2015.03.12, 特許請求の範囲、図1（ファミリーなし）	1-4
A	JP 52-29407 A（宮本工業株式会社）1977.03.05, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-4

☒ 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

1 1 . 1 0 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 5 . 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）

池ノ谷 秀行

4 E

4 1 4 2

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

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 2005-290548 A (株式会社神戸製鋼所) 2005. 10. 20, 全文 & US 2005/0202271 A1 & EP 1574589 A1 & CN 1667141 A	1-4
A	JP 2008-115419 A (新日本製鐵株式会社) 2008. 05. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-4