

(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
2014年2月20日(20.02.2014)



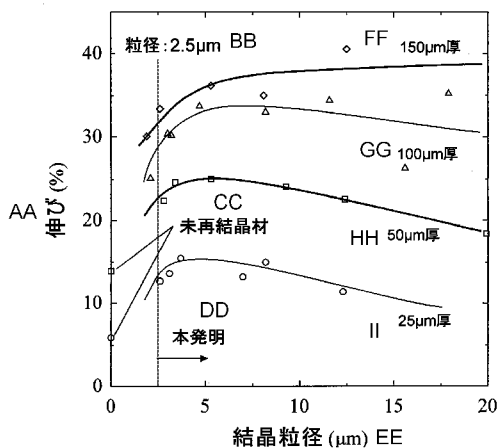
(10) 国際公開番号
WO 2014/027657 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 14/00 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
C22F 1/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/071869
- (22) 国際出願日: 2013年8月13日(13.08.2013)
- (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 2012-179861 2012年8月14日(14.08.2012) 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: 岳辺 秀徳(TAKEBE, Hidenori); 〒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). 前田 尚志(MAEDA, Takashi); 〒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: 萩原 康司, 外(HAGIWARA, Yasushi et al.); 〒1600004 東京都新宿区四谷三丁目1-3 第一富澤ビル はづき国際特許事務所 四谷オフィス 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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.

[続葉有]

(54) Title: THIN TITANIUM SHEET

(54) 発明の名称: チタン薄板



(57) Abstract: A thin titanium sheet which has a thickness of 0.2 mm or less, wherein the bulk has an Fe content of 0.1 mass% or less and an O (oxygen) content of 0.1 mass% or less. The thin titanium sheet satisfies the relationships (sheet thickness (mm)/grain diameter (mm)) ≥ 3 and (grain diameter) $\geq 2.5 \mu\text{m}$ and has a hardened layer in the surface, the region of the hardened layer extending from the surface to a depth of 200 nm to 2 μm . The thin titanium sheet has, imparted thereto, excellent machinability and a high surface hardness, and is suitable for use in various applications including, for example, audio parts (speaker diaphragms, etc.).

(57) 要約: 板厚が0.2 mm以下のチタン薄板であって、バルクのFeが0.1 mass%以下、O(酸素)が0.1 mass%以下であり、板厚(mm)/粒径(mm) ≥ 3 で、かつ粒径 $\geq 2.5 \mu\text{m}$ を満たし、表面に硬化層を有し、前記硬化層の領域が、表面から深さ200 nm以上2 μm 以下である。優れた加工性と高い表面硬度が付与されたチタン薄板であり、例えば、音響部品(スピーカー振動板など)を始め、様々な用途に好適に使用できる。

- AA Elongation (%)
BB Grain diameter : 2.5 μm
CC Unrecrystallized material
DD The invention
EE Crystal grain diameter (μm)
FF 150 μm -thick
GG 100 μm -thick
HH 50 μm -thick
II 25 μm -thick

WO 2014/027657 A1



(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, 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))

明 細 書

発明の名称：チタン薄板

技術分野

[0001] 本発明は、チタン薄板に関し、より詳しくは、優れた加工性と高い表面硬度を有し、スピーカー振動板などにも好適に使用できる加工性に優れた高強度チタン薄板に関する。本願は、2012年8月14日に日本に出願された特願2012-179861号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

- [0002] チタン材料は、比強度が高く優れた耐食性を有しており、化学プラント用、建築用、その他多くの産業用素材として、また、カメラボディー、時計やスポーツ用品などの民生用品の素材として、幅広い用途に使用されている。箔など、厚さ0.2mm以下の薄板は、音響部品（スピーカー振動板など）、防食フィルム・シートなど、その特性を生かした用途に用いられている。
- [0003] 一般に、金属材料では高強度が要求される傾向にあり、それに加えて加工性も要求される。チタン材料においても例外ではなく、加工性に優れるだけでなく、高強度であることも要求されることが多い。しかしながら、一般的には高強度化すると加工性が低下するため、チタン材料においては、酸素量、鉄量、結晶粒径等を制御することにより強度と加工性のバランスを最適化する試みが行われてきた。
- [0004] 例えば、特許文献1には、チタン材料中のO（酸素）含有量を所定の値としつつ、Fe含有量を増大させる（Fe：0.1～0.6mass%）ことにより、チタン板の延性の低下を抑制しつつ強度の向上を図り、平均粒径が10μm以下となるようにして成形性を向上させたチタン板が開示されている。
- [0005] 特許文献2には、Fe含有量が300ppm以上で且つ〔Fe+O+N+H〕量が1500ppm以下と、鉄量、酸素量に加えて窒素量や水素量を制

限した成形加工性が良好なTi板材が開示されている。

[0006] また、特許文献3には、純度の低い安価な原料を使用した場合であっても、良好な成形性を維持できるように、鉄量、酸素量、さらにはニッケルおよびクロム量を所定範囲に規定し、平均粒径20～80 μ mとした純チタン板の製造方法が開示されている。

[0007] しかし、これらの特許文献に記載された技術は、いずれも汎用の板厚0.3～1mmのチタン材を対象とした技術である。

[0008] 一方、スピーカーの振動板などに用いられる板厚0.2mm以下の薄板や箔は、汎用の材料よりも薄く、加工性が劣る。そのため、上記特許文献1～3に記載の技術を適用しても加工不良を生じるという問題がある。

[0009] 板厚0.2mm以下のチタン薄板の加工性については、特許文献4に成形性に優れたチタン箔の製造方法が開示されている。この技術によると、25 μ m厚のチタン箔に関して、所定の圧延条件で圧延し、結晶粒度をASTM No. で12～14となるように制御することにより、良好なエリクセン値が確保されるとしている。

[0010] しかし、0.2mm厚以下のチタン箔においては、成形加工後の良好な形状保持性が求められる。一般的に、材料の強度を向上させることによって、良好な形状保持性は確保できるが、反面良好な加工性が得られなくなる問題がある。また、大きな加工を受けた部分は加工硬化により強度が向上し良好な形状保持性が得られるが、加工率が低い部分においては形状保持性が悪化する。

[0011] 例えば特許文献5には、光輝焼鈍もしくは真空焼鈍により内面層としてチタンの炭化物および／または窒化物を含有する層を形成させた後に、電解酸洗を実施する技術が開示されている。この技術は、軟質なチタン母材と金型との接触を抑制することで金型へのチタン母材の付着を防止すると同時に、チタン表面にプレス時の潤滑性に優れる酸化物層を形成させるものである。この技術によれば、チタンの炭化物および／または窒化物が金型と接触することを回避でき、金型の摩耗を防止できる。

[0012] しかし、0.2 mm厚以下のチタン箔は、特許文献5に開示されているような厳しい加工が行われる場合は少ない。例えば、スピーカーの振動板などの加工は内圧をかけてドーム状に成形することが多く、一般的な薄板プレスによる成形に比べて、加工中の金型との接触が少なく、素材自体の表面潤滑性はそれほど問題にならない。そのため、特許文献5に記載される技術を適用しても、酸化物の潤滑効果による加工性向上効果が発揮されることはない。さらに、当該技術では電解酸洗を行っているので、0.2 mm厚以下のチタン箔材にこの技術を適用した場合の歩留まりの低下は看過できない。そればかりか、板厚の不均一を招き製品として出荷できない場合がある。

先行技術文献

特許文献

- [0013] 特許文献1：日本国特許第4605514号公報
特許文献2：日本国特開昭63-103043号公報
特許文献3：日本国特許第3228134号公報
特許文献4：日本国特許第2616181号公報
特許文献5：日本国特開2009-97060号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0014] 本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、板厚0.2 mm以下のチタン薄板であって、形状保持性と加工性に優れたチタン薄板を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0015] 上記の課題を解決するために、本発明者らは、チタン箔の表面の硬度に着目し、表面が固く内部が表面に比較して軟質であれば、形状保持性と加工性を両立させることが可能と考え、チタン薄板の加工性および表面硬度を向上させるための方法についてについて検討した。
- [0016] チタン薄板の加工性改善の有効な手段として先ず考えられるのは、鉄、酸

素などの元素の低減である。これらの元素は製造上不可避免的に持ち込まれる元素でもあるが、前掲の特許文献 1 ～ 3 にも記載されるとおり、所定量以下に制限する必要がある。

[0017] 次に考えられるのは、結晶粒の粗大化である。粗粒化することでチタン材料の加工性に重要な双晶変形を生じやすくすることができ、加工性が改善される。結晶粒径は最終の仕上げ焼鈍工程で制御するので、焼鈍条件を変更することにより容易に制御可能である。

[0018] そこで、板厚 0.2 mm 以下のチタン薄板を用いて引張試験を行い、伸びを調査した。その結果、板厚 0.2 mm 以下においても、一般的な知見と同様に、結晶粒を微細化することで伸びが低下する。しかし、板厚 0.2 mm 以下のチタン薄板では、結晶粒が粗大化しすぎても、伸びが低下する場合があることが判明した。また、この現象が発生するか否かは板厚と粒径の比によって決まり、板厚／粒径 < 3 の場合に発生することが判明した。なお、板厚 0.3 ～ 1 mm 程度の薄板では、粒径が概ね 10 ～ 60 μ m の範囲内であるため、結晶粒粗大化によって伸びが低下するような現象は生じない。

[0019] この調査結果から、製品板厚に応じて、板厚／粒径 ≥ 3 となる範囲で結晶粒を粗大化させることにより、板厚 0.2 mm 以下のチタン薄板の加工性を最大限に引き出すことが可能となる。

[0020] さらに調査を進める過程で、プレス加工時に、割れが多く発生する場合があり、原因を調査したところ、割れが発生した部分では、材料表面近傍の炭素量、窒素量が高いことが判明した。通常、板厚 0.2 mm 以下の薄板を製造する場合、冷間圧延後に、軟化させて成形性・加工性を付与するための光輝焼鈍 (BA = Bright Annealing) を行う。しかし、焼鈍前の洗浄ラインでの圧延油の除去が不十分な場合、材料表面に圧延油が多く残り、材料表面近傍への炭素の侵入量が多くなる。窒素は、焼鈍炉のガス置換時に残存した窒素ガスで、置換が不十分な場合、多くの窒素が残存し、窒素の侵入量が多くなる。

[0021] 侵入した炭素、窒素は、TiC、TiN を形成したり、固溶強化をもたら

すために、表面硬度が高くなり、厚さ0.2 mm以下の極薄形状のチタン薄板においても、形状保持性がよくなる。しかし、あまり深くまで侵入すると、材料の伸びが著しく低下する。上記の特性（すなわち、表面硬度の向上および伸びの低下抑制）を両立させるためには、炭素、窒素、酸素の侵入深さを表面から200 nm～2 μmの範囲内とすることが必要である。すなわち、炭素、窒素、酸素の侵入により形成される硬化層の領域が、表面から200 nm～2 μmの範囲であることが必要である。

[0022] 本発明は上記の検討の知見に基づきなされたもので、下記の加工性に優れた高強度チタン薄板を要旨としている。

すなわち、板厚が0.2 mm以下のチタン薄板であって、バルクのFeが0.1 mass %以下、O（酸素）が0.1 mass %以下であり、板厚（mm）／粒径（mm） ≥ 3 で、かつ粒径 $\geq 2.5 \mu\text{m}$ を満たし、表面に硬化層を有し、前記硬化層の領域が、表面から深さ200 nm以上2 μm以下である、チタン薄板である。

[0023] 本発明のチタン薄板が、冷間圧延後、BAF（バッチ熱処理）もしくは連続焼鈍によって500℃以上850℃以下で仕上げ焼鈍（光輝焼鈍）が施されていれば、安定した加工性が確保されるので望ましい。

ここでいう「チタン薄板」とは、JISH 4600に規定される工業用純チタンで、板厚が0.2 mm以下の薄板ないしは箔を指す。

前記の「粒径」とは、JISH 0501に規定されている求積法により求められる平均粒径を意味する。それを強調して「平均粒径」と記すこともある。

また、「硬化層」とは、焼鈍時に、表面に残存する圧延油に由来する炭素や窒素、酸素、焼鈍炉のガス雰囲気に含まれる窒素および酸素ガスによって形成される酸素、窒素、炭素の濃化層を指す。

発明の効果

[0024] 本発明のチタン薄板は、板厚が0.2 mm以下の、優れた加工性と高い表面硬度が付与されたチタン薄板であり、例えば、音響部品（スピーカー振動

板など)を始め、様々な用途に好適に使用できるチタン薄板(箔)である。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]チタン薄板の引張試験における結晶粒径と伸びの関係を例示する図である。

[図2]厚さ $25\mu\text{m}$ のチタン薄板(箔)の引張試験における応力とひずみの関係を例示する図である。

[図3]チタン薄板の引張試験における板厚/粒径と伸びの関係を例示する図である。

[図4]チタン薄板における硬化層厚さと表面硬度の関係を示す図である。

[図5]厚さ $100\mu\text{m}$ 、板厚/粒径 ≥ 3 のチタン薄板についての硬化層厚さと伸びの関係を例示する図である。

発明を実施するための形態

[0026] 本発明のチタン薄板は、前記のとおり、板厚が 0.2mm 以下のチタン薄板であって、バルクのFeが $0.1\text{mass}\%$ 以下、O(酸素)が $0.1\text{mass}\%$ 以下であり、板厚(mm)/粒径(mm) ≥ 3 で、かつ粒径 $\geq 2.5\mu\text{m}$ を満たし、表面に硬化層を有し、前記硬化層の領域が、表面から深さ 200nm 以上 $2\mu\text{m}$ 以下である。

[0027] 本発明において、板厚が 0.2mm 以下のチタン薄板を対象とするのは、例えば、スピーカー振動板などにも好適に使用できる加工性に優れた高強度チタン薄板を提供するためである。

[0028] 本発明のチタン薄板において、バルクのFeが $0.1\text{mass}\%$ 以下と規定するのは、次の理由による。すなわち、Feは β 相を安定化させる元素であり、 β 相が存在すると、焼鈍中に β 相によって結晶粒の成長が阻害される。含有量が $0.1\text{mass}\%$ を超えるとその作用が顕著になるので、Feの含有量は $0.1\text{mass}\%$ 以下とする。下限は特に限定しないが、工業的に製造する場合には、Feの混入は避けられず、 $0.01\text{mass}\%$ 以上が含まれるため、望ましい下限を $0.01\text{mass}\%$ とする。

[0029] また、バルクのO(酸素)が $0.1\text{mass}\%$ 以下と規定するのは、加工

性の低下を抑えるためである。Oを添加することによりチタン薄板は高強度化するが、加工性が低下し、含有量が0.1 mass %を超えるとその傾向が顕著になる。そのため、Oの含有量は0.1 mass %以下とする。下限は特に限定しないが、OもFeと同様に工業的に製造する際の混入は避けられないので、望ましい下限を0.01 mass %とする。

[0030] なお、バルクとは、チタン薄板の表面に形成された硬化層を除いた内部を意味する。本発明では、バルクにおいて、Fe濃度が0.1 mass %以下、O濃度が0.1 mass %以下である。

[0031] 本発明のチタン薄板において、粒径 $\geq 2.5 \mu\text{m}$ を満たすこととするのは、図1に示すように、粒径が $2.5 \mu\text{m}$ 未満では伸びが大きく低下し、加工性が低下するからである。

[0032] 図1は、チタン薄板の引張試験における結晶粒径と伸びの関係を例示する図である。同図に示すように、結晶粒径が $2.5 \mu\text{m}$ 未満では未再結晶粒が存在しなくても高強度化しすぎるため、伸びが大きく低下する。

[0033] 本発明のチタン薄板において、板厚(mm)/粒径(mm) ≥ 3 （以下、「板厚(mm)/粒径(mm)」を単に「板厚/粒径」とも記す）を満たすこととするのは、以下の理由による。

[0034] 図2は、厚さ $25 \mu\text{m}$ のチタン薄板（箔）の引張試験における応力とひずみの関係を例示する図である。同図において、「粒径： $5.3 \mu\text{m}$ 」および「粒径： $12.3 \mu\text{m}$ 」はそれぞれ平均粒径が $5.3 \mu\text{m}$ および $12.3 \mu\text{m}$ の試験片についての測定結果である。

図2に示したように、いずれの試験片においても、均一伸びの状態を経過した後、局所変形を開始し、破断に至る。局所変形量は小さく、均一変形量すなわち、均一伸びが加工性の指標であり、これが低下することは加工性の低下を示す。

[0035] 多結晶材料の変形では、1個の粒が変形した場合、その周囲の結晶粒による変形の緩和が起こる。しかし、板厚方向に対して結晶粒が少ない場合には、1つの結晶粒の変形に対する寄与が大きくなり、特定の結晶粒で変形が進

行するため、早期に局所変形が開始される。図2はこの状態を示している。

[0036] このため、板厚方向に存在する結晶粒の数、つまり板厚／粒径の比によって、粗粒化により加工性が改善できる平均結晶粒径範囲の上限が決まる。

[0037] 図3は、チタン薄板の引張試験における板厚／粒径と伸びの関係を例示する図である。図3に示したように、板厚 $25\mu\text{m}$ から $150\mu\text{m}$ のいずれにおいても、板厚／粒径 $=3$ 付近で伸びが著しく低下しており、板厚 (mm) ／粒径 $(\text{mm}) \geq 3$ を満たす必要があることがわかる。

[0038] さらに、本発明のチタン薄板においては、表面から深さ 200nm 以上 $2\mu\text{m}$ 以下の領域に硬化層を有することが必要である。言い換えれば、表面近傍に $200\text{nm} \sim 2\mu\text{m}$ の厚さの硬化層を有することが必要である。

[0039] 硬化層は、焼鈍時に、表面に残存する圧延油に由来する炭素や窒素、酸素、焼鈍炉のガス雰囲気に含まれる窒素および酸素ガスによって形成される酸素、窒素、炭素の濃化層であり、酸素 $0.5\text{mass}\%$ 以上を含有する領域、窒素 $0.5\text{mass}\%$ 以上を含有する領域、炭素 $0.5\text{mass}\%$ 以上を含有する領域、または酸素、窒素と炭素を合計で $0.5\text{mass}\%$ 以上を含有する領域である。なお、硬化層の厚さはGDS（グロー放電発光分析装置）により測定することができる。

[0040] 図4は、チタン薄板における硬化層厚さと表面硬度の関係を示す図である。図4に示したように、硬化層厚さが厚いほど表面硬度が高くなる。硬化層の厚さが 200nm よりも薄い場合には、素材の断面で測定した素材硬度（図4中に表示）と同程度であり、硬度の増加が認められない。また、表面硬度の増加が不十分であると、形状保持性に劣る。そのため、硬化層の厚さは 200nm 以上とする。

[0041] 図5は、厚さ $100\mu\text{m}$ 、板厚／粒径 ≥ 3 のチタン薄板についての硬化層厚さと伸びの関係を例示する図である。図5に示したように、板厚／粒径 ≥ 3 であっても、硬化層厚さが厚すぎると伸びが低下し、加工性の低下につながるため、硬化層厚さは 2000nm （ $2\mu\text{m}$ ）以下とする。

[0042] 本発明のチタン薄板は、冷間圧延後、BAFもしくは連続焼鈍によって5

0 0℃以上 8 5 0℃以下で仕上げ焼鈍が施されていれば、安定した加工性が確保されるので望ましい。

[0043] 焼鈍温度が低いと、未再結晶粒が残り、加工性が低下する。本発明のチタン薄板の再結晶温度が 5 0 0℃であるため、仕上げ焼鈍は 5 0 0℃以上で行う。また、優れた強度と延性（伸び）のバランスが得られ易い等軸組織とするために、8 5 0℃以下とする。通常の操業においても焼鈍処理の目的に添った操業が行われるが、上記望ましい温度条件で仕上げ焼鈍を行うことにより、安定して加工性が確保される。

[0044] 硬化層の厚さは、例えば、冷間圧延後に通常行われる洗浄工程での圧延油の残存量を変化させることや、光輝焼鈍炉の残存窒素や酸素量を変化させることによって、目的とする厚さにすることが可能である。

実施例

[0045] 本発明の効果を確認するために、以下の試験を行った。

まず、J I S H 4 6 0 0 に規定される 1 種の純チタン（厚さ 0. 5 m m）について、冷間圧延および中間焼鈍を経て、2 5 μ m ~ 1 5 0 μ m 厚の冷延板を製造した。続いて、A r 雰囲気（露点 ≤ - 4 0℃）中で条件を変えて仕上げ焼鈍を行うことにより結晶粒径を種々変化させた。また、板の表面に残存させた圧延油や、焼鈍炉のガス雰囲気により、板の表面に酸素、窒素、炭素のいずれかを濃化させて硬化層を形成した。硬化層の厚さ（深さ）は、圧延油の残存量や光輝焼鈍時の雰囲気中の窒素量及び酸素量を変化させて、調整した。

[0046] これら仕上げ焼鈍後の各冷延板（各試験片）を平行部幅 6. 2 5 m m、平行部長さ 5 0 m m の試験片に加工した後、引張試験を行った。また、各試験片について、板厚、結晶粒径、表面硬度および硬化層の厚さを測定した。実施例に用いた各試験片の F e 濃度（バルク m a s s %）、O 濃度（バルク m a s s %）、各測定結果を表 1 にまとめて示す。

[0047]

[表1]

	Fe (mass%)	O (mass%)	板厚 (μm)	結晶粒径 (μm)	板厚 / 粒径	硬化層厚 (nm)	表面硬度 (HV _{0.025})	0.2%耐力 (MPa)	引張強度 (MPa)	伸び (%)
比較例 1	0.04	0.05	25	未再結晶粒	—	—	202	329	420	5.9
本発明例 1	0.04	0.05	25	2.6	9.6	320	152	284	406	12.7
本発明例 2	0.04	0.05	25	3.1	8.1	480	151	285	387	13.6
本発明例 3	0.04	0.05	25	3.7	6.8	450	156	248	365	15.5
本発明例 4	0.04	0.05	25	7	3.6	400	157	191	318	13.2
本発明例 5	0.04	0.05	25	8.2	3	300	155	206	336	15
比較例 2	0.04	0.05	25	12.3	2	460	156	142	261	11.4
比較例 3	0.04	0.05	25	20.1	1.2	320	149	137	258	7.3
比較例 4	0.04	0.05	50	未再結晶粒	—	—	190	362	459	13.9
本発明例 6	0.04	0.05	50	2.8	17.9	470	145	281	432	22.4
本発明例 7	0.04	0.05	50	3.4	14.7	490	150	291	406	24.6
本発明例 8	0.04	0.05	50	5.3	9.4	510	154	238	362	25
本発明例 9	0.04	0.05	50	9.3	5.4	500	158	191	329	24.1
本発明例 10	0.04	0.05	50	12.4	4	500	152	168	299	22.6
比較例 5	0.04	0.05	50	19.9	2.5	510	147	151	271	18.4
比較例 6	0.04	0.05	50	23.3	2.2	520	153	157	264	14.9
比較例 7	0.03	0.03	100	2.1	47.6	480	151	272	372	25.1
本発明例 11	0.03	0.03	100	3	33.3	500	156	250	353	30.4
本発明例 12	0.03	0.03	100	3.2	31.3	530	155	223	354	30.2
本発明例 13	0.03	0.03	100	4.7	21.2	450	151	187	341	33.7
本発明例 14	0.03	0.03	100	8.2	12.2	630	158	151	315	33
本発明例 15	0.03	0.03	100	11.6	8.6	1080	198	147	302	34.4
比較例 8	0.03	0.03	100	15.6	6.4	2510	262	216	306	26.3
本発明例 16	0.03	0.03	100	17.9	5.6	1160	184	145	303	35.2
本発明例 17	0.03	0.03	100	31.3	3.2	1760	199	151	302	33
比較例 9	0.03	0.03	100	30.2	3.3	180	135	90	288	36.1
比較例 10	0.03	0.03	100	33.1	3	2300	242	182	298	27.7
比較例 11	0.03	0.03	100	38.7	2.6	1820	227	147	282	29.3
比較例 12	0.03	0.03	100	56.1	1.8	2430	254	167	278	25.2
比較例 13	0.03	0.03	150	1.9	78.9	410	171	279	388	30.1
本発明例 18	0.03	0.03	150	2.6	57.7	500	162	250	372	33.4
本発明例 19	0.03	0.03	150	5.3	28.3	480	159	186	330	36.2
本発明例 20	0.03	0.03	150	8.1	18.4	420	160	158	311	35
本発明例 21	0.03	0.03	150	12.5	12	410	155	148	302	40.6
本発明例 22	0.03	0.03	150	28.8	5.2	1810	246	150	289	39.5
比較例 14	0.03	0.03	150	31.5	4.8	190	138	93	279	41.2
本発明例 23	0.03	0.03	150	45	3.3	1930	254	141	281	37.6
比較例 15	0.03	0.03	150	44.6	3.4	160	136	85	274	41.5
比較例 16	0.03	0.03	150	52	2.9	2120	253	145	257	28.7
比較例 17	0.03	0.03	150	68.3	2.2	600	168	91	252	28.3

[0048] 引張試験は、圧延方向に平行な方向（L方向）について、歪速度を、0.2%耐力までは0.5%/min、その後、破断までは20%/minとし、室温の条件で行った。

[0049] 結晶粒径は、試料表面の40,000 μm^2 以上の領域について、求積法を用い正方形近似して求めた。

[0050] 表面硬度は、ビッカース硬度計を用い、荷重0.245N(25gf)でビッカース圧子を試料表面に押し込み、10点の平均値で評価した。

[0051] 硬化層の厚さは、GDSを用い、試料表面の直径4mmの領域において、Aryionsパッタにより酸素、窒素、炭素、チタン、鉄の深さ方向分析を行い、酸素、窒素および炭素のうちのいずれかの濃度、またはこれらの合計濃度が0.5mass%以上となる厚さとした。定量化に際しては、各測定値を、酸素については酸化亜鉛(酸素を19.8mass%)を、窒素についてはオーステナイト系ステンレス鋼(窒素を0.3mass%含有)を、炭素についてはチタン合金(炭素を0.12mass%含有)をそれぞれ用いて校正し、純チタン(JIS1種)における測定部位(深さ)に対応させることにより、各元素の深さ方向分析を行った。

[0052] 表1において、板厚やFe、Oの含有量(バルク濃度)によってチタン材の特性値が変化するために、これらが概ね同様の条件のもとで、それぞれ比較した。また、板厚やFe、Oの含有量が同様であっても粒径の影響を受けるため、粒径を考慮して比較した。なお、形状保持性は、加工量が小さい部分で変形することによって、形が変形することが問題であるために、それぞれの板圧において、0.2%耐力の大きさを評価できる。

[0053] 比較例1および比較例4は、いずれも未再結晶粒が残存している場合であり、伸びが著しく低かった。

比較例2、3、5、6、11、12、16、17は、いずれも(板厚/粒径)<3の場合であり、伸びが著しく低かった。特に、比較例17は、本発明例18~23よりも伸びが低かった。

比較例7および比較例13は、いずれも結晶粒径が微細すぎる場合(2.5 μm 未満)で、伸びが低かった。

比較例8、10、12は、硬化層の厚さが本発明で規定する厚さ(200nm以上2 μm 以下)よりも大きい場合で、伸びが低かった。特に、比較例

12は、板厚/粒径が3未満であり、硬化層も厚いため、本発明例11～17よりも伸びが低かった。比較例16は、板厚/粒径が3未満であり、硬化層も厚いため、本発明例18～23よりも伸びが低かった。

比較例9、14、15は、硬化層の厚さが薄く（200nm未満）、0.2%耐力が低く、形状保持性が良くなかった。特に、比較例14は、粒径がほぼ同じ本発明例22と比較して、耐力が著しく低かった。比較例15は、粒径がほぼ同じ本発明例23と比較して、耐力が著しく低かった。

[0054] 同じ板厚でまとめると、次のようになった。

「25 μ m材について」

比較例1は、未再結晶組織のため、伸びが低い。

比較例2、3は、板厚/粒径が3未満であり、本発明例1～5と比較して、伸び、耐力、引張強度が低い。

「50 μ m材について」

比較例4は、未再結晶組織のため、伸びが低い。

比較例5、6は、板厚/粒径が3未満であり、本発明例6～10と比較して、伸び、耐力、引張強度が低い。

「100 μ m材について」

比較例7は、細粒化しすぎて、伸びが低い。

比較例8は、板厚/粒径 ≥ 3 を満たしているが、硬化層が厚く、伸びが低い。

比較例9は、硬化層が薄く、粒径がほぼ同じ本発明例17と比較して、耐力が著しく低い。

比較例10は、硬化層が厚く、本発明例11～17よりも伸びが低い。

比較例11は、板厚/粒径が3未満であり、本発明例11～17よりも伸びが低い。

比較例12は、板厚/粒径が3未満であり、硬化層も厚いため、本発明例11～17よりも伸びが低い。

「150 μ m材について」

比較例 1 3 は、細粒化しすぎて、伸びが低い。

比較例 1 4 は、硬化層が薄く、粒径がほぼ同じ本発明例 2 2 と比較して、耐力が著しく低い。

比較例 1 5 は、硬化層が薄く、粒径がほぼ同じ本発明例 2 3 と比較して、耐力が著しく低い。

比較例 1 6 は、板厚/粒径が3未満であり、硬化層も厚いため、本発明例 1 8 ～ 2 3 よりも伸びが低い。

比較例 1 7 は、板厚/粒径が3未満であり、本発明例 1 8 ～ 2 3 よりも伸びが低い。

[0055] これに対し、本発明例 1 ～ 2 3 は、いずれも本発明で規定する条件を満たす場合であり、高い伸びと表面硬度を示した。

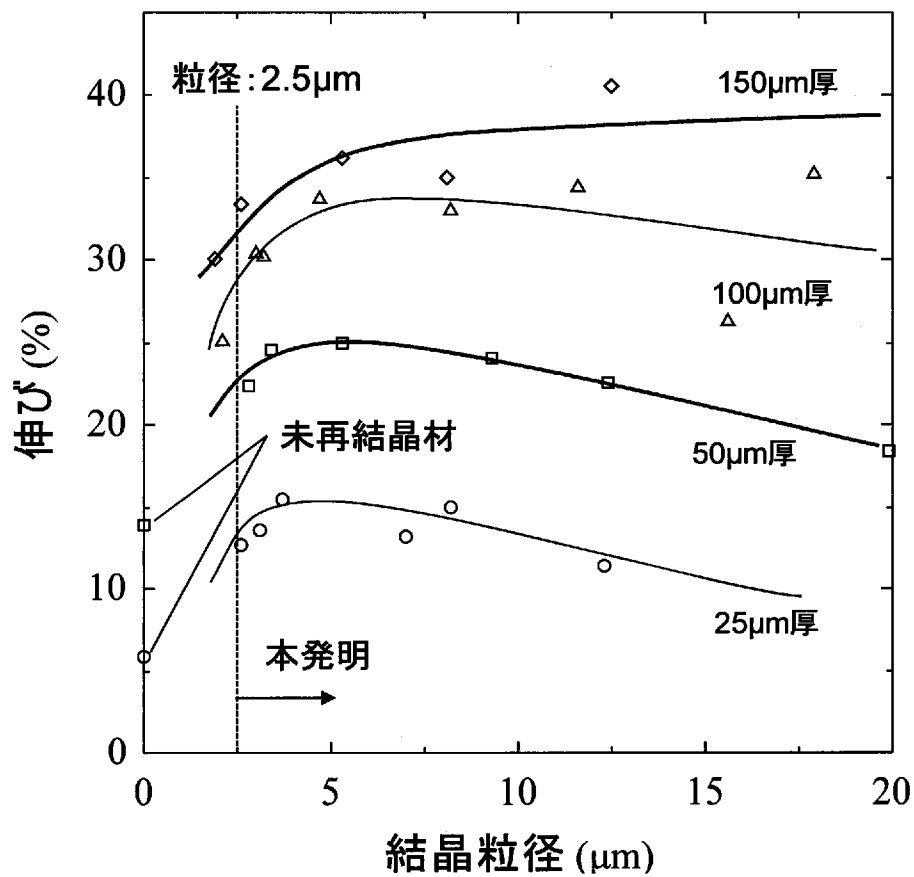
産業上の利用可能性

[0056] 本発明のチタン薄板は、優れた加工性と高い表面硬度を備えており、例えばスピーカー振動板など、民生用品および産業用の素材として、幅広い用途に利用することができる。

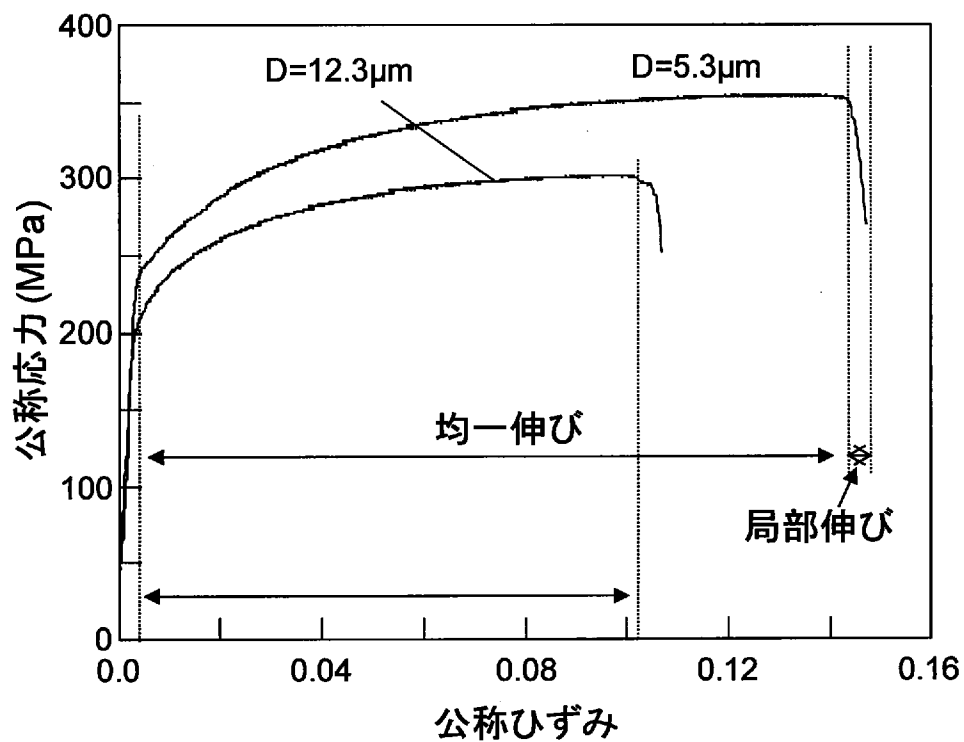
請求の範囲

- [請求項1] 板厚が0.2 mm以下のチタン薄板であって、
バルクのFeが0.1 mass %以下、O（酸素）が0.1 mass %以下であり、
板厚（mm）／粒径（mm） ≥ 3 で、かつ粒径 $\geq 2.5 \mu\text{m}$ を満たし、
表面に硬化層を有し、前記硬化層の領域が、表面から深さ200 nm以上 $2 \mu\text{m}$ 以下である、チタン薄板。
- [請求項2] 冷間圧延後、BAFもしくは連続焼鈍によって500℃以上850℃以下で仕上げ焼鈍が施されている、請求項1に記載のチタン薄板。

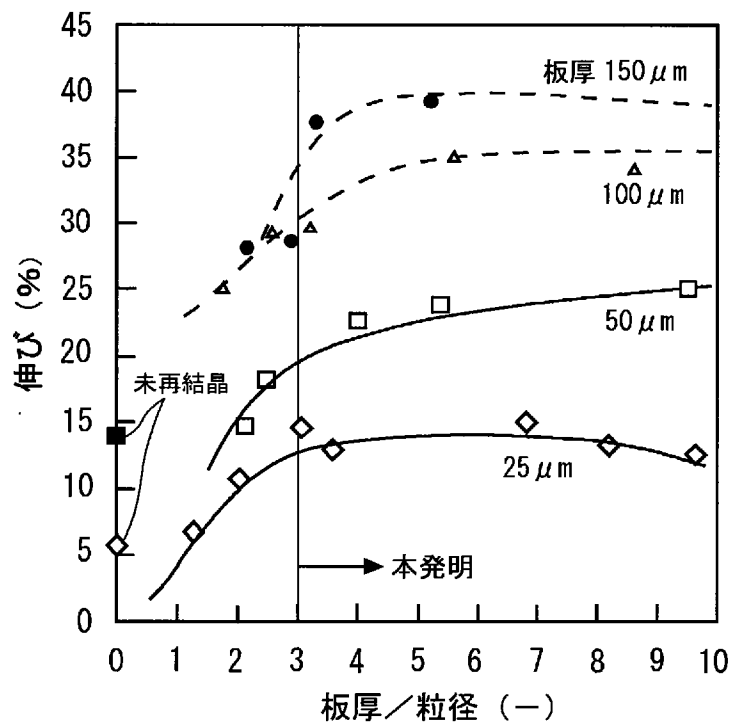
[図1]



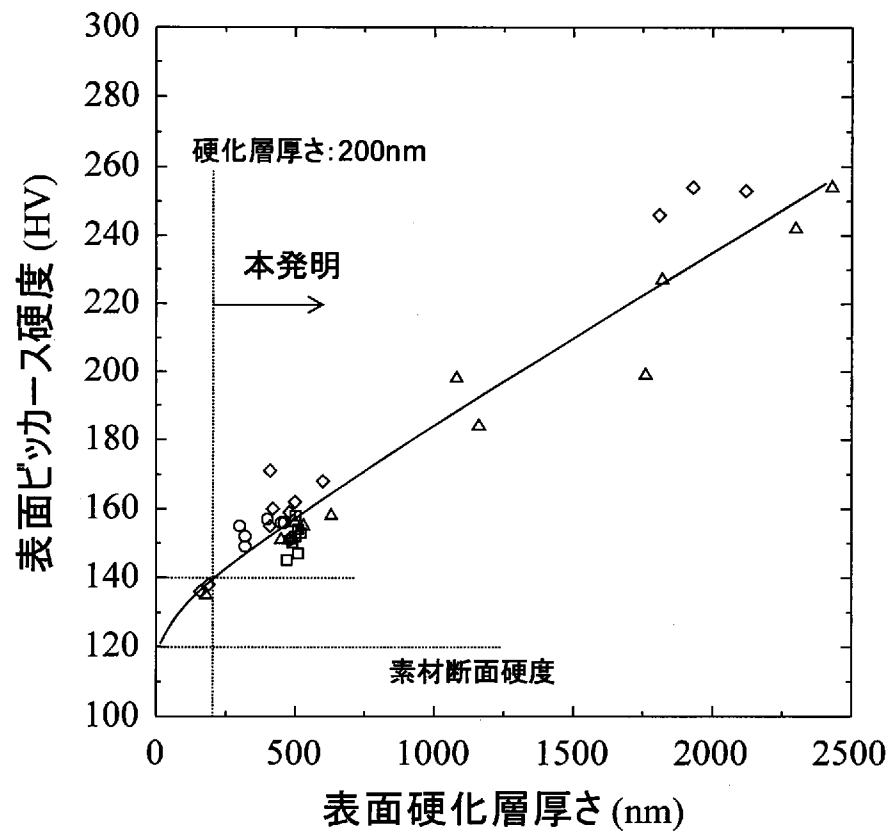
[図2]



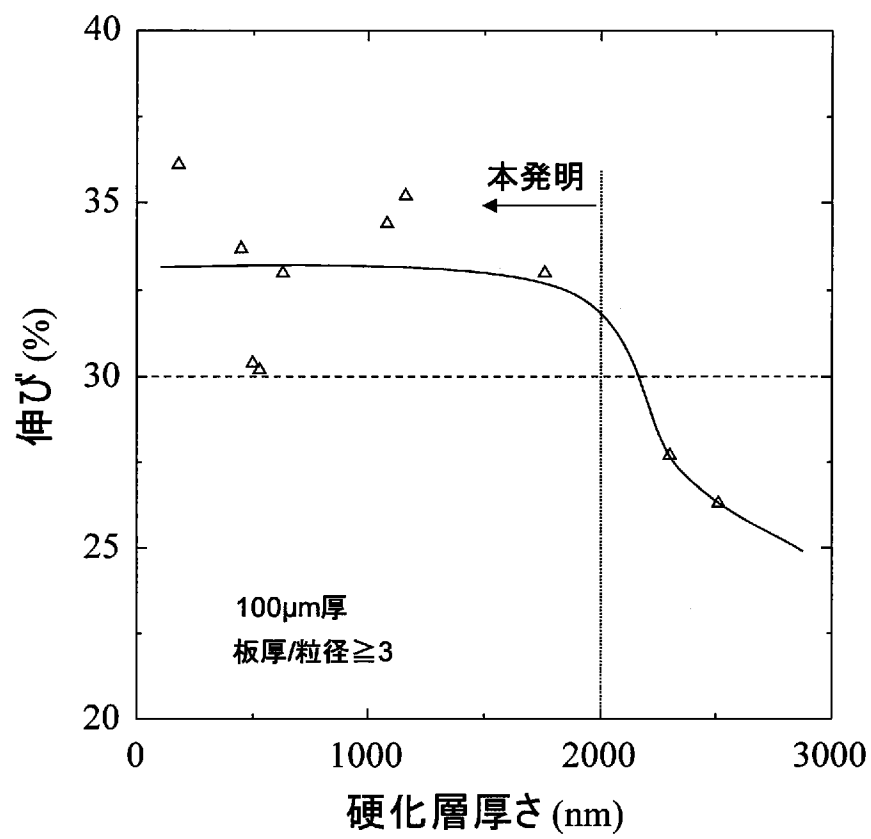
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/071869

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C14/00(2006.01)i, C22F1/18(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C14/00, C22F1/18, C22F1/00

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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	JP 2010-202952 A (Nippon Steel Corp.), 16 September 2010 (16.09.2010), claims; paragraph [0028]; table 1 (Family: none)	1, 2
Y	JP 2002-180236 A (Nippon Steel Corp.), 26 June 2002 (26.06.2002), paragraphs [0009], [0012], [0030], [0037], [0038], [0039]; table 2 (Family: none)	1, 2
A	JP 2009-97060 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 07 May 2009 (07.05.2009), entire text (Family: none)	1, 2

☐ 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, 2013 (11.10.13)

Date of mailing of the international search report
22 October, 2013 (22.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C14/00(2006.01)i, C22F1/18(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C14/00, C22F1/18, C22F1/00

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	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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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	JP 2010-202952 A（新日本製鐵株式会社）2010.09.16, 【特許請求の範囲】, 【0028】, 【表 1】（ファミリーなし）	1, 2
Y	JP 2002-180236 A（新日本製鐵株式会社）2002.06.26, 【0009】, 【0012】, 【0030】, 【0037】, 【0038】, 【0039】, 【表 2】（ファミリーなし）	1, 2
A	JP 2009-97060 A（住友金属工業株式会社）2009.05.07, 全文（ファミリーなし）	1, 2

☐ 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 3

国際調査報告の発送日

2 2 . 1 0 . 2 0 1 3

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）

岸 智之

4 K

4 4 2 7

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