

(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 2017/018523 A1

- (51) 国際特許分類:
B21B 3/00 (2006.01) C22C 14/00 (2006.01)
B21B 1/02 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
B23K 15/00 (2006.01) C22F 1/18 (2006.01)
B23K 20/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/072345
- (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 2015-149394 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: 満田 浩史(MITSUDA, Koji); 〒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). 國枝 知徳(KUNIEDA, Tomonori); 〒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). 立澤 吉紹(TATSUZAWA, Yoshitsugu); 〒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). ▲高▼橋 一浩

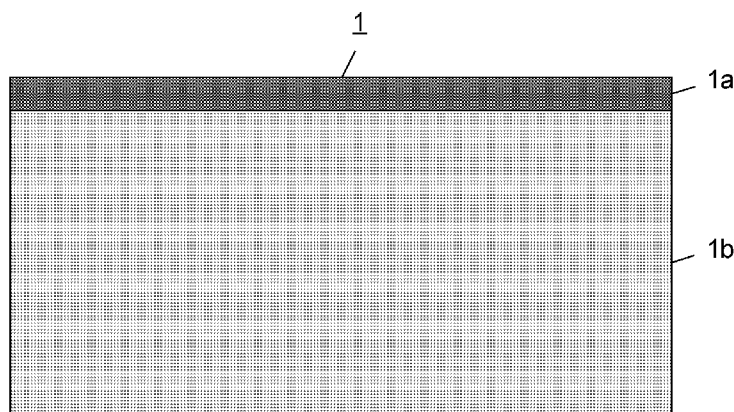
(TAKAHASHI, Kazuhiro); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人ブライタス(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),

[続葉有]

(54) Title: TITANIUM MATERIAL FOR HOT ROLLING

(54) 発明の名称: 熱間圧延用チタン材



(57) Abstract: A titanium material 1 for hot rolling comprising: a base material 1b comprising a pure titanium for industrial use or a titanium alloy; and a surface layer 1a formed on at least one rolled surface of the base material 1b and having a different chemical composition from the base material 1b. The surface layer 1a has a thickness of 2.0-20.0 mm and a ratio, relative to the total thickness, of no more than 40% per single surface. When the content of elements in the surface layer 1a is measured at multiple points, the relationship between an average value C_{AVE} for the increased content from the base material 1b and the increased content C_0 from the base material 1b at each measurement location fulfills $|C_{AVE} - C_0| / C_{AVE} \times 100 =$ no more than 40%. The chemical composition of this surface layer includes 0.08%-1.0% by mass of at least one type selected from Fe, Cr, Ni, Al, and Zr, as the increased content from the base layer. Although inexpensive, this titanium material 1 for hot rolling has a desired fatigue resistance.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/018523 A1



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))

工業用純チタンまたはチタン合金からなる母材 1 b と、母材 1 b の少なくとも一方の圧延面に形成された母材 1 b とは異なる化学組成を有する表層部 1 a と、を備え、表層部 1 a が、その厚さが 2.0 ~ 20.0 mm、全厚さに占める割合が片面あたり 40 % 以下であり、表層部 1 a に含まれる元素の含有量を複数点測定したとき、母材 1 b からの増加含有量の平均値 C_{AVE} と各測定箇所における母材 1 b からの増加含有量 C_0 との関係： $|C_{AVE} - C_0| / C_{AVE} \times 100$ が 40 % 以下である、熱間圧延用チタン材 1。前記表層部の化学組成は、母材からの増加含有量として、質量%で、Fe、Cr、Ni、Al および Zr から選択される 1 種以上：0.08 ~ 1.0 % を含む。この熱間圧延用チタン材 1 は、安価にも関わらず、所望の耐疲労性を有する。

明 細 書

発明の名称：熱間圧延用チタン材

技術分野

[0001] 本発明は、熱間圧延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] 工業用チタン冷延板材（例えば、工業用純チタン冷延板材）は、板式熱交換器、ＦＣセパレータなどのように、板材を所定の形状に成形加工して用いられるほか、その用途は拡大している。このため、工業用チタン冷延板材には、成形性に加えて、疲労強度の向上による薄手化、高付加環境（高荷重下）も要求されている。

[0004] 一方、他の金属材料同様に純チタンでも成形性を支配する延性と強度（疲労強度）とは相反する関係にある。

[0005] 特開２００８－１９５９９４号公報（特許文献１）には、純チタン、 α 型チタン合金、 β 型チタン合金または $\alpha + \beta$ 型チタン合金のいずれかからなるチタン製品を処理対象としてプラズマ窒化を行い、処理対象の表面に硬化層を形成するプラズマ窒化処理と、プラズマ窒化処理後の処理対象に対して１種または２種以上の微粒子を衝突させる微粒子衝突処理とを行うことにより硬化層の表面に存在する化合物層を除去することによって、チタン製品の表面改質を行って疲労強度を向上させる方法が開示されている。

[0006] 特開２０１３－７６１１０号公報（特許文献２）には、チタン合金およびチタンからなる基体の表面に微粒子ピーニング処理を行う工程Ａと、温度帯域Ｔ１において第一の熱処理を行う工程Ｂと、温度帯域Ｔ２において第二の熱処理を行う工程Ｃと、温度帯域Ｔ３において第三の熱処理を行う工程Ｄと、を順に備え、 $T1 > T2 > T3$ の関係を満足するとともに、Ｔ１を９００

～1000℃とする、チタン合金およびチタンからなる基体の表面処理方法が開示されている。すなわち、この表面処理方法は、チタン材の表面の近傍領域に、表面側から順に、非晶質層、微細粒層（ α 相、粒径：約300nm）、サブミクロン粒層（ α 相、粒径：約500nmミクロン粒層（ β 相、粒径：約3000nm）を形成することによって、疲労強度を向上させる。

[0007] チタン材は、通常、以下に示す方法により製造される。まず、クロール法によって、原料である酸化チタンを塩素化して四塩化チタンとした後、マグネシウムまたはナトリウムで還元することにより、塊状でスポンジ状の金属チタン（スポンジチタン）を製造する。このスポンジチタンをプレス成形してチタン消耗電極とし、チタン消耗電極を電極として真空アーク溶解してチタンインゴットを製造する。この際必要に応じて合金元素が添加されて、チタン合金インゴットが製造される。この後、チタン合金インゴットを分塊、鍛造、圧延してチタンスラブとし、さらに、チタンスラブを熱間圧延、焼鈍、酸洗、冷間圧延、および真空熱処理してチタン薄板が製造される。

[0008] また、チタン薄板の製造方法として、チタンインゴットを分塊、水素化粉碎、脱水素、粉末解砕、および分級してチタン粉末を製造し、チタン粉末を粉末圧延、焼結、および冷間圧延して製造する方法も知られる。

[0009] 特開2011-42828号公報（特許文献3）には、チタンインゴットではなくスポンジチタンから直接チタン粉末を製造し、得られるチタン粉末からチタン薄板を製造すべく、チタン金属粉、結着剤、可塑剤、溶剤を含む粘性組成物を薄板状に成形した焼結前成形体を焼結して焼結薄板を製造し、焼結薄板を圧密して焼結圧密薄板を製造し、焼結圧密薄板を再焼結するチタン薄板の製造方法において、焼結薄板の破断伸びを0.4%以上、密度比を80%以上とし、焼結圧密板の密度比を90%以上とする方法が開示されている。

[0010] 特開2014-19945号公報（特許文献4）には、チタン合金スクラップまたはチタン合金インゴットを原料としたチタン合金粉に、鉄粉、クロム粉または銅粉を適量添加して複合粉とし、複合粉を炭素鋼カプセル押出し

、得られた丸棒の表面のカプセルを溶解除去した後、さらに溶体化処理あるいは、溶体化処理および時効処理を行うことにより、粉末法により品質の優れたチタン合金を製造する方法が開示されている。

[0011] 特開2001-131609号公報（特許文献5）には、スポンジチタン粉末を銅製カプセルに充填した後で押出比1.5以上、押出温度700℃以下で温間押出加工を施して成形し、外側の銅を除く外周加工を施し、成形体の粒界の全長の内20%以上が金属接触しているチタン成形体を製造する方法が開示されている。

[0012] 熱間圧延素材を熱間圧延するに際し、熱間圧延素材が純チタンまたはチタン合金のように熱間での延性不足で熱間変形抵抗値が高い、いわゆる難加工材である場合、これらを薄板に圧延する技術としてパック圧延方法が知られている。パック圧延方法とは、加工性の悪いチタン合金などのコア材を加工性の良い安価な炭素鋼などのカバー材で被覆し、熱間圧延する方法である。

[0013] 具体的には、例えば、コア材の表面に剥離剤を塗布し、少なくともその上下2面をカバー材で被覆するか、または、上下面の他に四周面をスペーサー材により覆い、周りを溶接して組み立て、熱間圧延する。パック圧延では、被圧延材であるコア材をカバー材で覆って熱間圧延する。そのため、コア材表面は冷えた媒体（大気またはロール）に直接接触することがなく、コア材の温度低下を抑制できるため、加工性の悪いコア材でも薄板の製造が可能になる。

[0014] 特開昭63-207401号公報（特許文献6）には、密閉被覆箱の組み立て方法が開示され、特開平09-136102号公報（特許文献7）には、 10^{-3} torrオーダー以上の真空度にしてカバー材を密封して密閉被覆箱を製造する方法が開示され、さらに、特開平11-057810号公報（特許文献8）には、炭素鋼（カバー材）で覆って 10^{-2} torrオーダー以下の真空下で高エネルギー密度溶接によって密封し、密閉被覆箱を製造する方法が開示されている。

[0015] 一方、耐食性の高い素材を安価に製造する方法として、チタン材を母材と

なる素材表面に接合する方法が知られている。

[0016] 特開平 08-141754 号公報（特許文献 9）には、母材として鋼材を用いるとともに合わせ材としてチタンまたはチタン合金を用い、母材と合わせ材の接合面を真空排気した後に溶接して組み立てた圧延用組立スラブを、熱間圧延で接合するチタンクラッド鋼板の製造方法が開示されている。

[0017] 特開平 11-170076 号公報（特許文献 10）には、0.03 質量%以上の炭素を含有する母材鋼材の表面上に、純ニッケル、純鉄および炭素含有量が 0.01 質量%以下の低炭素鋼のうちのいずれかからなる厚さ 20 μ m 以上のインサート材を介在させてチタン箔材を積層配置した後、その積層方向のいずれか一方側からレーザビームを照射し、チタン箔材の少なくとも縁部近傍を全周にわたって母材鋼材と熔融接合させることによりチタン被覆鋼材を製造する方法が開示されている。

[0018] 特開 2015-045040 号公報（特許文献 11）では、鑄塊状に成形された多孔質チタン原料（スポンジチタン）の表面を、真空下で電子ビームを用いて溶解して表層部を稠密なチタンとしたチタン鑄塊を製造し、これを熱間圧延および冷間圧延することにより、多孔質チタン原料が鑄塊状に成形された多孔質部と、稠密なチタンで構成されて多孔質部の全表面を被覆する稠密被覆部とを備える稠密なチタン素材（チタン鑄塊）を非常に少ないエネルギーで製造する方法が例示されている。

[0019] 特開昭 62-270277 号公報（特許文献 12）には、溶射により、自動車用エンジン部材の表面効果処理をすることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0020] 特許文献 1：特開 2008-195994 号公報

特許文献 2：特開 2013-76110 号公報

特許文献 3：特開 2011-42828 号公報

特許文献 4：特開 2014-19945 号公報

特許文献 5：特開 2001-131609 号公報

特許文献6：特開昭63－207401号公報

特許文献7：特開平09－136102号公報

特許文献8：特開平11－057810号公報

特許文献9：特開平08－141754号公報

特許文献10：特開平11－170076号公報

特許文献11：特開2015－045040号公報

特許文献12：特開昭62－270277号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0021] 特許文献1により開示された方法によれば、硬化層の形成に固溶強化能の高いCおよびNを用いるためにこれらを固溶させると硬くなり疲労強度を向上できるものの、急激な延性低下を招き、成形性が劣る。
- [0022] また、本発明者らの検討結果によれば、特許文献2により開示されたこの表面処理方法では成形性を向上することは容易ではない。
- [0023] さらに、特許文献1および特許文献2により開示された発明は、チタン材に特殊な表面処理を行う必要があり、製造コストの上昇は避けられない。
- [0024] 従来、熱間加工を経てチタン材を製造するに際しては、スポンジチタンをプレス成形してチタン消耗電極とし、チタン消耗電極を電極として真空アーク溶解してチタンインゴットを製造し、さらにチタンインゴットを分塊、鍛造、圧延してチタンスラブとし、チタンスラブを熱間圧延、焼鈍、酸洗、冷間圧延することによって製造されていた。
- [0025] この場合、チタンを溶解してチタンインゴットを製造する工程が必ず加えられていた。チタン粉末を粉末圧延、焼結、および冷間圧延して製造する方法も知られているが、チタンインゴットからチタン粉末を製造する方法では、やはりチタンを溶解する工程が加えられていた。
- [0026] チタン粉末からチタン材を製造する方法においては、たとえ溶解工程を経ないとしても、高価なチタン粉末を原料として用いるので、得られたチタン材は非常に高価になる。特許文献6～特許文献7に開示された方法でも同様

である。

[0027] パック圧延においては、カバー材で被覆されるコア材はあくまでスラブまたはインゴットであって、溶解工程を経ているか、高価なチタン粉末を原料としており、製造コストを低減することはできない。

[0028] 特許文献 1 1 では、非常に少ないエネルギーで稠密なチタン素材を製造することができるものの、鑄塊状に成形されたスポンジチタンの表面を溶解して稠密なチタン表層部および内部の成分は同種の純チタンまたはチタン合金と規定されており、例えば、表層部のみにチタン合金層を均一かつ広範囲に亘って形成することにより製造コストの低下を図ることはできない。

[0029] 一方、安価な耐食素材を製造できる、母材の表面にチタンまたはチタン合金を接合させた素材では、その多くが母材として鋼を選択している。そのため、表面のチタン層が失われると耐食性は損なわれてしまう。仮に、母材にもチタン材を採用したとしても、通常の製造工程を経て製造されるチタン材を用いる限り、抜本的なコスト改善は期待できない。そこで、本発明者らは、工業用純チタンまたはチタン合金からなるスラブの表層に、特定の合金元素を含有する合金層を設け、安価で特定性能に優れたチタン材を得ることを考えた。

[0030] 特許文献 1 2 のように、溶射は、金属、セラミックスなどを溶融し、チタン材表面に噴きつけて皮膜を形成させる方法である。この方法で皮膜を形成させた場合、皮膜中の気孔の形成を避けることができない。通常、溶射時には、皮膜の酸化を避けるため、不活性ガスでシールドしながら溶射が行われる。これら不活性ガスは、皮膜の気孔内に巻き込まれる。このような不活性ガスを内包する気孔は、熱間加工などで圧着しない。また、チタンの製造においては、一般的に真空熱処理が実施されるが、この処理時に、気孔内の不活性ガスが膨張して、皮膜が剥がれるおそれがある。本発明者らの経験上、溶射により生じる気孔の存在率（空隙率）は、数 v o l . % 以上となり、溶射条件によっては 1 0 v o l . % を超えることもある。このように、皮膜内の空隙率が高いチタン材は、製造工程において剥離する危険性があり、また

、加工時の割れなどの欠損が生じるおそれがある。

[0031] 皮膜の形成方法としては、コールドスプレー法がある。この方法により表面に皮膜を形成する場合も、不活性の高圧ガスが使用される。この方法では、その条件によっては空隙率を1 vol. %未満にすることも可能であるものの、気孔の発生を完全に防止することは極めて難しい。そして、溶射の場合と同様に、気孔は不活性ガスを内包しているため、その後の加工によっても消滅しない。また、真空中で熱処理を施した場合、気孔内の不活性ガスが膨張して、皮膜が割れるおそれがある。

[0032] 熱延時の表面疵を抑制するために、電子ビームを用いてスラブの表層を溶融し、再凝固させる処理として、溶融再凝固処理がある。通常、溶融再凝固した表層は、熱延後の酸洗工程で除去される。本発明者らは、この溶融再凝固処理に着目した。すなわち、本発明者らは、スラブ表層を溶融するときにより特定の合金元素を溶融させ、スラブ由来成分とともに凝固させることにより、スラブに特定の合金元素を含有する表層部を形成することができると考えたのである。しかし、熱延時の表面疵の抑制を目的とする溶融再凝固処理は、そのまま、スラブに特定の合金元素を含有する表層部を形成するために利用することはできない。これは、従来の溶融再凝固処理は、形成した表層は酸洗で除去されることを前提としており、表層部の合金成分の偏析について全く考慮されていなかったからである。

[0033] 特定の合金元素を含有するスラブ表層部において、合金成分の偏析が存在すると、所望の性能を十分に発揮できないか、所望性能の劣化が早まってしまふ。そのため、特定の合金元素を添加する方法が重要となる。

[0034] 本発明は、耐疲労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熱間圧延用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

[0035] 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、下記の熱間圧

延用チタン材を要旨とする。

[0036] (1) 工業用純チタンまたはチタン合金からなる母材と、前記母材の少なくとも一方の圧延面に形成された前記母材とは異なる化学組成を有する表層部と、を備える熱間圧延用チタン材であって、前記表層部が、その厚さが2.0～20.0mm、全厚さに占める割合が片面あたり40%以下であり、前記表層部の化学組成が、母材からの増加含有量として、質量%で、Fe、Cr、Ni、AlおよびZrから選択される1種以上：0.08～1.0%を含み、前記表層部に含まれる元素の含有量を複数点測定したとき、母材からの増加含有量の平均値 C_{AVE} と各測定箇所における母材からの増加含有量 C_0 との関係： $|C_{AVE} - C_0| / C_{AVE} \times 100$ が40%以下である、熱間圧延用チタン材。

[0037] (2) 前記母材の圧延面以外の面に、他の表層部が形成されており、前記他の表層部が、前記表層部と同一の化学組成および金属組織を備える、
上記(1)の熱間圧延用チタン材。

発明の効果

[0038] 本発明に係る熱間圧延用チタン材は、工業用純チタンまたはチタン合金からなる母材と、母材とは異なる化学組成を有する表層部とを備えるものであるから、これを用いて製造されたチタン複合材は、全体が同一のチタン合金からなるチタン材と比較して、同等の耐疲労性を有するが、安価に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0039] [図1]図1は、本発明に係る熱間圧延用チタン材の構成の一例を示す説明図である。

[図2]図2は、本発明に係る熱間圧延用チタン材の構成の他の例を示す説明図である。

[図3]図3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4]図4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5]図 5 は、溶融再凝固の方法を示す説明図である。

[図6]図 6 は、溶融再凝固の方法を示す説明図である。

[図7]図 7 は、溶融再凝固の方法を示す説明図である。

[図8]図 8 は、チタン矩形鋳片（スラブ）とチタン板を真空中で溶接することにより貼り合わせることを模式的に示す説明図である。

[図9]図 9 は、チタン矩形鋳片（スラブ）の表面だけでなく側面にもチタン板を溶接することにより貼り合わせることを模式的に示す説明図である。

[図10]図 10 は、平面曲げ疲労試験材を示す説明図である。

[図11]図 11 は、溶融再凝固法で作製した場合の一例の組織写真である。

発明を実施するための形態

[0040] 本発明の熱間圧延用チタン材は、熱間加工に供される素材（スラブ、ブルーム、ピレットなどの鋳片）であり、熱間加工後、必要に応じて、冷間加工、熱処理などを施して、チタン複合材に加工される。以下、図面を用いて、本発明の熱間圧延用チタン材を説明する。また、以下の説明において、各元素の含有量に関する「％」は「質量％」を意味する。

[0041] 1. 熱間圧延用チタン材

1-1. 全体構成

図 1 に示すように、本発明に係る熱間圧延用チタン材 1 は、母材 1 b と、母材 1 b の圧延面に表層部 1 a とを備える。そして、表層部は所定の間層（図示省略）を備える。母材 1 b は、工業用純チタンまたはチタン合金からなり、表層部 1 a は、母材 1 b とは異なる化学組成を有する。図 2 に示すように、本発明に係る熱間圧延用チタン材 1 は、母材 1 b の両方の圧延面に表層部 1 a a、1 a b を備えるものでもよい。このように、この熱間圧延用チタン材 1 における耐疲労性は、外部環境に接する表層部 1 a（図 2 に示す例では 1 a a、1 a b）によって担保される。この熱間圧延用チタン材 1 は、全体が同一のチタン合金からなるチタン材と比較して、同等の特性を有するが、安価に製造することができる。

[0042] なお、熱間圧延用チタン材が矩形チタン鋳片の場合の寸法は、そのまま熱

間圧延に供し得る寸法であれば特に限定されない。熱間圧延としてコイル圧延を適用し、板厚3～8mm程度の熱延コイル薄中板を製造する場合、矩形チタン鋳片としては、厚み50～300mm程度、長さ3000～10000mm程度、幅600～1500mm程度とすれば良い。

[0043] 表層部の厚さが薄すぎると、最終製品の表層の厚さも薄くなり、所望の特性が十分に得られない。一方、厚すぎると、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。そのため、表層部の厚さは2.0～20.0mmとする。表層部の厚さの全厚さに占める割合は片面あたり40%以下とする。

[0044] 1-2. 母材

母材1は、工業用純チタンまたはチタン合金からなる。ただし、チタン合金を用いることにより、工業用純チタンを用いる場合よりも優れた機械的特性（強度や延性など）を得られる。

[0045] 母材1としては、JISに規定される純チタンのうち、JIS1～4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。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。

[0046] 母材1としては、 α 型、 $\alpha + \beta$ 型、 β 型チタン合金を用いることができる。

[0047] ここで、 α 型チタン合金としては、例えば、Ti-0.5Cu、Ti-1.0Cu、Ti-1.0Cu-0.5Nb、Ti-1.0Cu-1.0Sn-0.3Si-0.25Nb、Ti-0.5Al-0.45Si、Ti-0.9Al-0.35Si、Ti-3Al-2.5V、Ti-5Al-2.5Sn、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo、Ti-6Al-2.75Sn-4Zr-0.4Mo-0.45Siなどが例示される。

[0048] また、 $\alpha + \beta$ 型チタン合金としては、例えば、Ti-6Al-4V、Ti-6Al-6V-2Sn、Ti-6Al-7V、Ti-3Al-5V、Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr、Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo、Ti-1Fe-0.35O、Ti-1.5Fe-0.5O、Ti-5Al-1Fe、Ti-5Al-1Fe-0.3Si、Ti-5Al-2Fe、Ti-5Al-2Fe-0.3Si、Ti-5Al-2Fe-3Mo、Ti-4.5Al-2Fe-2V-3Moなどが例示される。

[0049] さらに、 β 型チタン合金としては、例えば、Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn、Ti-8V-3Al-6Cr-4Mo-4Zr、Ti-10V-2Fe-3Mo、Ti-13V-11Cr-3Al、Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn、Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al、Ti-20V-4Al-1Sn、Ti-22V-4Alなどが例示される。

[0050] 母材は、溶解法、粉末冶金法など公知の製造方法により製造すればよく、特に制約がない。例えば、母材は、インゴットをブレードダウンによりスラブやピレット形状にした後、切削整精して製造できる。ブレードダウンにより製造された場合、ブレードダウンにより表面が比較的平坦になっているため、合金元素を含有する元素を比較的均一に散布しやすく、合金相の元素分布を均一にしやすい。

[0051] 一方、鋳造時に直接製造された鋳塊を母材として用いることもできる。この場合、切削整精工程を省略できるため、より安価に製造することができる。また、鋳塊を製造後に、表面を切削整精してから用いれば、ブレードダウンを経て製造した場合同様の効果が期待できる。

[0052] 1-3. 表層部

表層部1aは、前述のように、母材とは異なる化学組成を有するチタン合金からなる。

(化学成分)

本発明の熱間圧延用チタン材から製造されたチタン複合材の表層の少なくとも一方（少なくとも外部環境に接する表層）の耐疲労性を高めるために、

熱間圧延用チタン材の表層部は、以下に掲げる各種合金元素を含有させてもよい。

[0053] Fe、Cr、Ni、AlおよびZrから選択される1種以上：0.08～1.0%

疲労破壊の起点は板材の表面であることから、成形性を維持したまま高い耐疲労性を得るためには、 α 相の結晶粒径を $15\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。 α 相の結晶粒径は $10\mu\text{m}$ 以下とするのがより好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下とするのがさらに好ましい。

[0054] α 相の結晶粒径を $15\mu\text{m}$ 以下とし、高い耐疲労性を得るためには、Fe、Cr、Ni、AlおよびZrの合計含有量を0.08%以上とする。一方、これらの元素の合計含有量が1.0%を超えると伸びまたは成形性などの延性を大きく低下させる場合がある。そのため、Fe、Cr、Ni、AlおよびZrから選択される1種以上の合計含有量を0.08～1.0%とする。

[0055] 上記以外の残部は、チタン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Sn、Mo、V、Mn、Nb、Si、Cu、Co、Pd、Ru、Ta、Y、LaおよびCe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。

[0056] 2. チタン複合材

本発明の熱間圧延用チタン材は、熱間加工に供される素材（スラブ、ブルーム、ビレットなどの鋳片）であり、熱間加工後、必要に応じて、冷間加工、熱処理などを施して、チタン複合材に加工される。そして、チタン複合材には、本発明の熱間圧延用チタン材の母材に由来する内層と、同表層部に由来する表層を備えている。

（厚さ）

外部環境に接する表層の厚さが薄過ぎると、耐疲労性が十分に得られない

。表層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、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上あれば十分効果を発揮する。そのため、表層の厚さは、それぞれ $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが望ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより望ましい。また、チタン複合材の全厚さに対する表層の厚さの割合（表層占有率）は、片面あたり 1% 以上であることが望ましい。

[0057] 一方、表層が厚い場合には耐疲労性には問題はないが、成形性が低下する。また、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、表層の厚さは、それぞれ $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが望ましく、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより望ましい。また、チタン複合材の全厚さに対する表層の厚さの割合（表層占有率）は、片面あたり 20% 以下であることが望ましく、 10% 以下であることがより望ましい。

[0058] （空隙率）

表層の空隙率は、 0.1% 以下であることが好ましい。空隙率が、 0.1% を超えると、熱間圧延が施される際に、表層の膨れや剥がれなどを引き起こす恐れがある。

[0059] 空隙率は、素材断面を光学顕微鏡観察により写真を撮影し、その写真を画像処理することで容易に測定できる。断面の任意の $10\sim 20$ 箇所観察し、空隙率を測定し、その平均を全体の空隙率とすることができる。なお、熱間圧延または冷間圧延後を施した材料の空隙率は、熱間圧延用チタン材の空隙率と同等である。

[0060] （偏析）

表層部に含まれる元素の含有量を複数点測定したとき、母材からの増加含有量の平均値 C_{AVE} と各測定箇所における母材からの増加含有量 C_0 との関係： $|C_{\text{AVE}} - C_0| / C_{\text{AVE}} \times 100$ が 40% 以下である。 $|C_{\text{AVE}} - C_0| / C_{\text{AVE}} \times 100$ が 40% を超える場合には、所望性能を十分に発揮できないか、所望性能の劣化が早まるからである $|C_{\text{AVE}} - C_0| / C_{\text{AVE}} \times 100$ は 20% 以下であることが好ましい。

[0061] なお、表層部における特定元素は、EPMAまたはGDSを用いて測定す

ることができる。具体的には、表層部の任意の10～20箇所を測定し、それぞれの測定箇所における母材からの増加含有量の平均値を各測定箇所における増加含有量 C_0 とし、増加含有量 C_0 の平均値を表層部における増加含有量の平均値 C_{AVE} とすればよい。

[0062] (機械特性)

チタン複合材は、優れた成形性を維持したまま高い疲労強度を兼ね備え、疲労強度比(10⁷回疲労強度/引張強度)が0.65以上である。疲労強度比が高いほど疲労特性に優れる材料であり、チタン材は一般的にこの数値が0.5～0.6であることから、0.65以上であれば一般的なチタン材と比較して疲労特性が優れているといえ、0.70以上であればさらに優れているといえる。

[0063] 加えて、チタン複合材は、圧延方向に垂直方向の破断伸びが25%以上である。成形加工では伸びが大きく影響し、伸びが大きいほど優れた成形性を示す。

[0064] (中間層)

表層は、内層近傍に中間層を備えている。すなわち、本発明の熱間圧延用チタン材は、母材表面に、例えば、溶融再凝固処理によって形成した表層部を備えているが、その表層部は、その後の、熱延加熱時、および、冷延後の熱処理工程において、母材と表層部との界面で拡散が生じ、最終的にチタン複合材に仕上げた時には、上記母材由来の内層と、上記表層部由来の表層との間には中間層が形成される。この中間層が、上記内層と上記表層とを金属結合させ、強固に接合する。また、中間層では連続した元素勾配を生じるため、上記内層と上記表層との強度差を和らげることができ、加工時の割れを抑制することができる。この中間層の厚さは、0.5 μ m以上とするのがこのましい。

[0065] なお、中間層の厚さは、EPMAまたはGDSを用いて測定することができる。GDSを用いればより詳細な測定が可能である。GDSの場合は表層をある程度、研磨で除去した後、表面から深さ方向にGDS分析を行うこと

で中間層の厚みを測定することが可能である。中間層とは、母材からの増加含有量（母材には含まれない元素の場合は、その含有量、母材にも含まれる元素の場合には、母材からの含有量の増加分）を C_{MID} とし、表層部における増加含有量の平均を C_{AVE} とすると、 $0 < C_{MID} \leq 0.8 \times C_{AVE}$ の領域を意味する。

[0066] 3. 熱間圧延用チタン材の製造方法

3-1. 溶融再凝固による表層部の形成

本発明の熱間圧延用チタン材は、母材表層を溶融させ、その時に特定の合金元素を溶融させ、母材由来成分とともに凝固させることにより、母材に特定の合金元素を含有する表層部を形成することにより製造することができる。図5～7は、いずれも溶融再凝固の方法を示す説明図である。

[0067] 熱間圧延用チタン材の母材表面を溶融再凝固させる方法としては、レーザー加熱、プラズマ加熱、誘導加熱、電子ビーム加熱などがあり、いずれかの方法で行えばよい。特に、特に電子ビーム加熱の場合、高真空中で行うため、溶融再凝固処理の際に、この層にボイド等を形成しても、真空であるため、後の圧延で圧着し無害化できる。

[0068] さらに、エネルギー効率が低いことから大面積を処理しても深く溶融させることができるため、特にチタン複合材の製造に適している。真空中で溶融する場合の真空度は、 $3 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ 以下のより高い真空度であることが望ましい。また、熱間圧延用チタン材の表層を溶融再凝固する回数については、特に制限はなく、必要に応じて回数を増やしても、素材の表層部の合金層の厚みや添加元素の添加量が上記の範囲内であれば問題ない。ただし、回数が増えるほど、処理時間が長くなりコスト増につながるため、1回ないし2回であることが望ましい。

[0069] 表層の溶融再凝固法は、矩形のスラブの場合では図5に示しているように実施する。すなわち、矩形スラブ10の外表面のうち、少なくとも熱間圧延工程での圧延面（熱延ロールに接する面）となる幅広な2面10A、10Bについて、電子ビームを照射して、その面における表面層のみを溶融させる

。ここでは先ずその２面１０Ａ，１０Ｂのうちの一方の面１０Ａについて実施するものとする。

[0070] ここで、図５に示しているように、矩形鋳片１０の面１０Ａに対する一基の電子ビーム照射ガン１２による電子ビームの照射領域１４の面積は、照射すべき面１０Ａの全面積と比較して格段に小さいのが通常である、そこで、実際には、電子ビーム照射ガン１２を連続的に移動させながら、または、矩形鋳片１０を連続的に移動させながら、電子ビーム照射を行なうのが通常である。この照射領域は、電子ビームの焦点を調整することによって、あるいは電磁レンズを使用して小ビームを高周波数で振動（オシレーション *Oscillation*）させてビーム束を形成させることによって、その形状や面積を調整することができる。

[0071] そして、図５中の矢印Ａで示しているように、電子ビーム照射ガン１２を連続的に移動させるものとして、以下の説明を進める。なお電子ビーム照射ガンの移動方向は特に限定されないが、一般には矩形鋳片１０の長さ方向（通常は鋳造方向Ｄ）または幅方向（通常は鋳造方向Ｄと垂直な方向）に沿って連続的に移動させ、前記照射領域１４の幅Ｗ（円形ビームまたはビーム束の場合は、直径Ｗ）で連続的に帯状に照射する。さらにその隣の未照射の帯状領域について逆方向（もしくは同方向）に照射ガン１２を連続的に移動させながら帯状に電子ビーム照射を行なう。また場合によっては複数の照射ガンを用いて、同時に複数の領域について同時に電子ビーム照射を行なっても良い。図５では、矩形鋳片１０の長さ方向（通常は鋳造方向Ｄ）に沿って矩形ビームを連続的に移動させる場合を示している。

[0072] このような表層加熱処理工程によって矩形チタン鋳片１０の表面（面１０Ａ）に電子ビームを照射して、その表面を溶融するように加熱すれば、図６の中央左寄りに示すように、矩形チタン鋳片１０の面１０Ａの表面層が、入熱量に応じた深さだけ最大溶融される。しかしながら、電子ビームの照射方向に対して垂直方向からの深さは図７に示すように一定ではなく、電子ビーム照射の中央部が最も深さが大きくなり、帯状の端部に行くほどその厚みが

減少する、下に凸の湾曲形状となる。

[0073] またその熔融層 16 よりも鋳片内部側の領域も、電子ビーム照射による熱影響によって温度上昇し、純チタンの β 変態点以上の温度となった部分（熱影響層＝HAZ層）が β 相に変態する。このように表層加熱処理工程での電子ビーム照射による熱影響によって β 相に変態した領域も、熔融層 16 の形状と同様に下に凸の湾曲形状となる。

[0074] 目的とする合金元素から成る素材とともに熔融再凝固を行うことにより、熱間圧延用素材表層を合金化する。この際に用いる素材としては、粉末、チップ、ワイヤー、薄膜、切り粉、メッシュのうちの 1 種以上を用いればよい。熔融前に配置する材料の成分および量については、素材表面とともに熔融し凝固した後の元素濃化領域の成分が目標成分となるように定める。

[0075] ただし、この添加する素材が大きすぎると、合金成分の偏析の原因となる。そして、合金成分の偏析が存在すると、所望の性能を十分に発揮できないか、劣化が早まってしまう。このため、チタン母材表面の被加熱部位が熔融状態にあるうちに、合金素材が熔融し終えるサイズにすることが重要である。また、特定の時間における熔融部の形状および広さを考慮した上で、上記合金素材をチタン母材表面に均等に配置しておくことが重要である。しかしながら、電子ビームを使って照射位置を連続的に移動させる場合には、熔融部は熔融したチタンおよび合金とともに連続的に移動しながら攪拌されるため、合金素材は必ずしも連続的に配置しておく必要はない。そのほか、チタンの融点よりも極端に高い融点を有する合金素材の使用は避けなければならないことは当然である。

[0076] 熔融再凝固処理後は、 100°C 以上 500°C 未満の温度で 1 時間以上保持するのがよい。熔融再凝固後、急激に冷却すると凝固時の歪で表層部に微細な割れが発生するおそれがある。その後の熱延工程や冷延工程において、この微細な割れが起点となって、表層部の剥離が発生する、部分的に合金層が薄い部位が発生するなど、特性が劣化するおそれがある。また、微細な割れによって内部が酸化すると、酸洗工程で除去する必要があり、合金層の厚さ

をさらに減少させる。上記の温度で保持することで表面の微細な割れを抑制できる。また、この温度であれば大気中で保持しても大気酸化は殆どしない。

[0077] 母材表面に溶融再凝固処理によって形成した表層部を備える熱間圧延用チタン材は、その後の、熱延加熱時、および、冷延後の熱処理工程において、母材と表層部との界面で拡散が生じ、最終的にチタン複合材に仕上げた時には、上記母材由来の内層と、上記表層部由来の表層との間には、特定元素の濃度勾配があり、中間層が形成される。このため、この中間層が、上記内層と上記表層とを金属結合させ、強固に接合する。また、中間層では連続した元素勾配を生じるため、上記内層と上記表層との強度差を和らげることができ、加工時の割れを抑制することができる。

[0078] また、溶融再凝固処理により合金化する場合、上述したように溶融部の形状が湾曲しているため、最終製品にもその形状が引き継がれる。そして、熱延加熱時、熱延後の熱処理時、冷延後の熱処理時などに、湾曲した母材との界面から合金元素が拡散し接合するため、元素の拡散方向は深さ方向のみならず、幅方向にも拡散が生じる。従って、母材と合金層の中間部での合金元素の勾配は深さ方向だけでなく幅方向にも生じる。そのため、例えば固溶強化能が異なる元素を添加した場合、強度差は深さ方向に垂直方向のみならず、平行方向にも生じ、濃度勾配が複雑化するため、強度差による割れが発生し難くなる。

[0079] 母材表面を溶融再凝固させて表層部には、更に、所定の合金成分を含有するチタン板を貼り付けて熱間圧延用チタン材を製造してもよい。

[0080] 図8は、母材表面を溶融再凝固させて表層部を形成したチタン矩形鋳片（スラブ）6とチタン板7を真空中で溶接することにより貼り合わせることを模式的に示す説明図であり、図9は、チタン矩形鋳片（スラブ）6の表面だけでなく側面にもチタン板7，8を溶接することにより貼り合わせることを模式的に示す説明図である。以降の説明では、母材表面を溶融再凝固させて表層部を形成したチタン矩形鋳片（スラブ）6を「チタンスラブ6」と称する

。

[0081] 図8, 9に示すように、チタンスラブ6の表層に特性を発現する合金元素を含有したチタン板7, 8を貼り合わせた後、熱延クラッド法により接合させることによりチタン複合材の表層3, 4を合金化する。すなわち、チタンスラブ6の圧延面に当たる表面に、合金元素を含有するチタン板7を貼り合わせた後、好ましくは真空容器内で、少なくとも周囲を溶接部9により溶接することによって、チタンスラブ6とチタン板7の間を真空で密閉し、圧延することによりチタンスラブ6とチタン板7とを貼り合わせる。チタンスラブ6にチタン板7を貼り合わせる溶接は、チタンスラブ6とチタン板7の間に大気が入り込まないように、例えば、図8, 7に示すように全周を溶接する。

[0082] チタンは活性な金属であるため、大気中に放置すると表面に強固な不動態皮膜を形成する。この表面部の酸化濃化層を除去することは不可能である。しかし、ステンレス等とは異なり、チタンには酸素が固溶し易いため、真空中で密閉されて外部からの酸素の供給が無い状態で加熱されると、表面の酸素は内部に拡散し固溶するため、表面に形成した不動態皮膜は消滅する。そのため、チタンスラブ6とその表面のチタン板7とは、その間に介在物なども発生せずに、熱延クラッド法により完全に密着することができる。

[0083] さらに、チタンスラブ6として鋳造ままのスラブを用いると、凝固時に生成した粗大な結晶粒に起因し、その後の熱間圧延工程で表面疵が発生してしまう。これに対し、本発明のようにチタンスラブ6の圧延面にチタン板7を貼り合わせると、貼り合わせたチタン板7が微細な組織を有するために熱間圧延工程での表面疵も抑制できる。

[0084] 図1に示すチタン複合材を製造する場合には、図8に示すようにチタンスラブ6の片面にのみチタン板7を真空中で貼り合わせることが好ましく、チタンスラブ6のもう片面にはチタン板7を貼り付けずに熱間圧延してもよい。

[0085] 図9に示すように、チタンスラブ6の片面だけでなく両面にチタン板7を貼り合わせてもよい。これにより、上述したように熱間圧延工程での熱延疵

の発生を抑制できる。熱間圧延においては、通常、チタンスラブ6に圧下されることによって、チタンスラブ6の側面の少なくとも一部が熱延板の表面側に回り込む。そのため、チタンスラブ6の側面の表層の組織が粗大であったり、多数の欠陥が存在していたりすると、熱延板の幅方向の両端近くの表面に表面疵が発生する可能性がある。このため、図9に示すように、熱間圧延時のエッジ側となるチタンスラブ6の側面についても、圧延面と同様に同一規格のチタン板8を貼り合わせて溶接するのがよい。これにより、熱延板の幅方向の両端近くの表面における表面疵の発生を有効に防止できる。この溶接は、真空中で行うのが好ましい。

[0086] なお、熱間圧延時にチタンスラブ6の側面が回り込む量は、製造方法により異なるが、通常は20～30mm程度であるため、チタンスラブ6の側面全面にチタン板8を貼り付ける必要はなく、製造方法に則した回り込み量に相当する部分にのみチタン板8を貼り付ければよい。熱間圧延以降に高温長時間焼鈍を行うことにより、母材由来成分をチタン複合材の内部に含有させることができる。例えば700～900℃で30時間の熱処理が例示される。

[0087] チタンスラブ6とチタン板7、8を溶接する方法は、電子ビーム溶接やプラズマ溶接などがある。特に電子ビーム溶接は、高真空下で実施できることから、チタンスラブ6とチタン板7、8との間を高真空にすることができるため、望ましい。チタン板7、8を真空中で溶接する場合の真空度は 3×10^{-3} Torrオーダー以下のより高い真空度であることが望ましい。

[0088] なお、チタンスラブ6とチタン板7との溶接は、必ずしも真空容器内で行う必要はなく、例えば、チタン板7の内部に真空吸引孔を設けておき、チタン板7をチタンスラブ6と重ね合わせた後に、真空吸引孔を用いてチタンスラブ6とチタン板7との間を真空引きしながらチタンスラブ6とチタン板7とを溶接し、溶接後に真空吸引孔を封止してもよい。

[0089] 3-2. 熱間圧延用チタン材の母材

熱間圧延用チタン材の母材は、通常、インゴットをブレードダウンにより

スラブやビレット形状にした後、切削精整して製造される。また、近年ではインゴット製造時に直接熱延可能な矩形スラブを製造し、熱延に供されることもある。ブレードダウンにより製造された場合、ブレードダウンにより表面が比較的平坦になっているため、合金元素を含有する素材を比較的均一に散布し易く、合金相の元素分布を均一にしやすい。

[0090] 一方、鋳造時に熱延用素材の形状に直接製造された鋳塊を素材として用いる場合、切削精整工程を省略できるため、より安価に製造することができる。また、鋳塊を製造後に、表面を切削精整してから用いれば、ブレードダウンを経て製造した場合同様の効果が期待できる。本発明においては、表層に安定的に合金層が形成すればよく、状況に合わせて適切な素材を選べばよい。このため、母材については特に限定しない。

[0091] 例えば、スラブを組み立て、周囲を溶接した後、 $700\sim 850^{\circ}\text{C}$ に加熱し $10\sim 30\%$ の接合圧延を行い、その後 β 域温度で $3\sim 10$ 時間加熱し母材成分を表層部に拡散させた後に、熱間圧延を行うことが好ましい。 β 域温度で熱間圧延を行うことによって、変形抵抗が低くなり圧延し易くなるからである。

[0092] 4. チタン複合材の製造方法

溶融再凝固処理により形成した合金層を最終製品として残存させることが重要であり、スケールロスや表面疵による表面層の除去を可能な限り抑制する必要がある。具体的には、下記のような熱間圧延工程上の工夫を、生産に使用する設備の特性や能力を考慮した上で最適化し適宜採用することにより、達成される。

[0093] 4-1. 加熱工程

熱間圧延用素材を加熱する際には低温短時間加熱を行うことによりスケールロスを低く抑制できるが、チタン材は熱伝導が小さくスラブ内部が低温状態で熱間圧延を行うと内部で割れが発生し易くなる欠点もあり、使用する加熱炉の性能や特性に合わせてスケール発生を最小限に抑制するように最適化する。

[0094] 4-2. 熱間圧延工程

熱間圧延工程においても、表面温度が高すぎると通板時にスケールが多く生成し、スケールロスが大きくなる。一方で、低すぎると、スケールロスは小さくなるが、表面疵が発生し易くなるため、後工程の酸洗で除去する必要があり、表面疵が抑制できる温度範囲で熱間圧延することが望ましい。そのため、最適温度域で圧延することが望ましい。また、圧延中にチタン材の表面温度が低下するため、圧延中のロール冷却は最小限とし、チタン材の表面温度の低下を抑制することが望ましい。

[0095] 4-3. 酸洗工程

熱間圧延された板には、表面に酸化層があるため、その後の工程で酸化層を除去するデスケリングの工程がある。チタンでは主に、ショットブラスト後に、硝ふっ酸溶液による酸洗で酸化層を除去するのが一般的である。また、場合によっては酸洗後に砥石研磨により表面を研削する場合もある。デスケリング後に、熱間圧延用チタン材の母材および表層部に由来する、内層および表層からなる、2層または3層構造となっていればよい。

[0096] 熱間圧延工程で生成したスケールは厚いため、通常は酸洗処理の前処理としてショットブラスト処理を行い表面のスケールの一部を除去すると同時に、表面にクラックを形成させ、その後の酸洗工程で液をクラックに浸透させ、母材の一部も含めて除去している。このとき、母材表面にクラックを生じさせないに弱いブラスト処理を行うことが重要であり、チタン材表面の化学成分に応じて最適なブラスト条件を選択する必要がある。具体的には、例えば適正な投射材の選択や投射速度（エンペラーの回転速度で調整可能）を最適化することによって、母材にクラックが生じない条件を選択する。これらの条件の最適化は、チタン材表面に形成させた熔融再凝固層の特性によって異なるため、予め最適条件をそれぞれ決めておけばよい。

[0097] 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 1

[0098] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、これらに限定されるものではない。

[0099] (試験材作製工程)

以下では、本発明の実施例として試験材作製工程を説明する。熱間圧延用素材として、以下に示す溶解、ブレードダウン、表面手入れの条件でスラブを作製した。記号S1, S2, S3, S4, S5と表記する。

[0100] S1 ; 電子ビーム溶解法で鑄造したスラブ、表面は機械切削

S2 ; 電子ビーム溶解法で鑄造したスラブ、表面は鑄造まま

S3 ; 電子ビーム溶解法で鑄造した矩形インゴットをスラブ形状にブレードダウン、表面は機械切削

S4 ; 真空アーク溶解法で鑄造した円柱形インゴットをスラブ形状にブレードダウン、表面は機械切削

S5 ; プラズマアーク溶解法で鑄造したスラブ、表面を機械切削

[0101] なお、本実施例は、以下のM1～M10のチタン合金および工業用純チタンを熱間圧延用素材に用いた例を示す。

M1 ; ASTM Grade 7 (Ti-0.15Pd)

M2 ; ASTM Grade 11 (Ti-0.15Pd)

M3 ; ASTM Grade 16 (Ti-0.05Pd)

M4 ; ASTM Grade 26 (Ti-0.1Ru)

M5 ; ASTM Grade 30 (Ti-0.3Co-0.05Pd)

M6 ; 0.02%Pd-0.022%Mm-Ti (O:0.050%、Fe:0.041%)。ここで、Mmは分離精製前の混合希土類元素(ミッシュメタル)であり、その組成は55%Ce, 51%La, 10%Nd, 4%Prである。

M7 ; 0.03%Pd-0.002%Y-Ti (O:0.049%、Fe:0.033%)

M8 ; 0.5%Cu-Ti (O:0.048%、Fe:0.038%)

M9 ; 1.0%Cu-Ti (O:0.048%、Fe:0.033%)

M10 ; 1.0Cu-0.5%Nb-Ti (O : 0.044%、Fe : 0.040%)

[0102] このチタンスラブを用いて、以下に説明するように、スラブ表面に合金元素素材を散布し、熔融再凝固させて、表層部を形成し、試験片を作製した。すなわち、純度98%以上のFe、Cr、Ni、AlおよびZrから選択される1種以上の粉末をスラブ表面に散布した後に電子ビーム加熱によってスラブ表面を粉末ごと熔融し、スラブ表層全面にFe、Cr、Ni、AlおよびZrから選択される1種以上が固溶した表層領域を深さ（表層部厚さ）1～28mm形成させた。なお、スラブの厚みと熔融再凝固した深さによって、スラブ全厚みに対するFe、Cr、Ni、AlおよびZrから選択される1種以上が固溶した表層領域の比率を調整した。標準的なスラブの厚み125mmとした。一部、熔融再凝固深さの全厚みに占める割合を調整するため、スラブの厚みが75mm、40mmなども使用した。一部、スラブの側面部には前記の熔融再凝固させる処理を施さなかった。

[0103] 当該スラブを700～900℃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、表裏面ともデスクーリング処理を行った。表層を熔融再凝固して添加した合金化成分によって、熱間圧延加熱時のスケール性状、ショットブラストによるクラック形成状態、硝ふっ酸への溶削速度などが異なることから、熱間圧延の加熱温度、ショットブラスト投射条件、硝ふっ酸洗の温度と時間を調整し、所定の厚みの添加元素濃化領域を残存させた。その後、冷間圧延を行い、厚さ0.5～1.0mmのチタン板とし、真空あるいは不活性ガス雰囲気中で焼鈍し、本発明例の試験片を作製した。

[0104] 本発明例の試験片の作製に加え、表層に合金添加元素濃化領域のないチタンスラブを用いて同様の冷間圧延までの工程を行い、真空あるいは不活性ガス雰囲気中で焼鈍し、比較例を作製した。

[0105] 各試験片について、各位置での α 相結晶粒径、伸び、引張強度、疲労強度、成形性を以下に示す条件で評価した。

[0106] (α相結晶粒径)

表層の添加元素濃化領域はE P M Aでその厚みを測定した。光学顕微鏡により撮影した組織写真において、J I S G 0 5 5 1 (2 0 0 5) に準拠した切断法により、板厚中央部位置および表層の添加元素濃化領域の厚み内にて、α相の平均結晶粒径を算出した。

[0107] (引張強度、伸び)

平行部6. 2 5 × 3 2 m m、標点間2 5 m m、チャック部1 0 m m幅、全長8 0 m mの引張試験材(J I S 1 3 - B引張試験材の半分のサイズ)を作製し、0. 2 %耐力測定までは標点間0. 5 % / m i nで、耐力以降は3 0 % / m i nの引張速度で引張試験を行った。ここでは、圧延方向に垂直方向の引張強度、全伸びを評価した。

[0108] (疲労強度)

図1 0に示す平面曲げ疲労試験材と、東京衡機製平面曲げ試験機を用いて、応力比 $R = -1$ 、周波数2 5 H zの条件で疲労試験を行った。ここでは各応力振幅における破断までの繰返し数を求めて応力疲労曲線を作成し、 10^7 回繰返し曲げを行っても破断しない疲労限度(疲労強度)を評価した。

[0109] (成形性)

東京試験機製、型番S A S - 3 5 0 Dの深絞り試験機にて $\phi 40$ m mの球頭ポンチを用いて、9 0 m m × 9 0 m m × 0. 5 m mの形状に加工したチタン板に対して球頭張出し試験を行った。張出し試験は、日本工作油(株)製高粘性油(# 6 6 0)を塗布し、この上にポリシートを乗せ、ポンチとチタン板が直接触れないようにし、試験材が破断した時の張出し高さを比較することで評価した。球頭張出し試験での張出し高さは、酸素濃度の影響を強く受けることから、J I S 1種では2 1. 0 m m以上、J I S 2種では1 9. 0 m m以上、J I S 3種では1 3. 0 m m以上あれば、その成形性はより良好だと言える。

[0110] (金属組織)

図1 1に、溶融再凝固法で作製した場合の組織写真の一例を示す。図1 1

(a) は試験材 No. A 1 の組織写真であり、図 1 1 (b) は試験材 No. A 8 の組織写真であり、図 1 1 (c) は試験材 No. A 1 4 の組織写真であり、図 1 1 (d) は試験材 No. A 2 9 の組織写真である。

[0111] 表 1 に熱間圧延用素材としてチタン合金 M 2 を用いた場合の結果を示す。

[0112]

[表1]

表 1

試験材 No.	熱間圧延用素材			表層部 厚さ (mm)	表層部の組成 (質量%)	備 考 ($(C_{AVE}-C_{Li})/C_{AVE} \times 100$)	熱延以降の条件		内層 (板厚中央) の結晶粒径 [μm]	チタン複合材(チタン複合材/板材)の特徴						備考								
	素材記号 (溶解方法、 表面状態)	品種	主な成分 (質量%)				最終焼純 条件			表層(添加元素濃化領域)							機械的特性							
							温度 [$^{\circ}C$]	時間 [min]		有無	厚さ [μm]	厚さ/ 板厚 [%]	中間層 厚 [μm]	平均結 晶粒径 [μm]	伸び [%]		引張 強さ [MPa]	疲労 強度 [MPa]	疲労 強度比	張出し 高さ [mm]				
A 1	S1	M2	0.043	0.029	なし	—	—	1.0	580	240	14	無	—	—	—	—	45	349	221	0.63	20.3	比較例		
A 2	S1	M2	0.043	0.029	なし	—	—	1.0	660	240	55	無	—	—	—	—	—	49	289	182	0.63	21.9	比較例	
A 3	S1	M2	0.043	0.029	なし	—	—	1.0	780	240	300	無	—	—	—	—	—	56	284	157	0.55	19.9	比較例	
A 4	S1	M2	0.043	0.028	7	Fe	0.85	45	1.0	630	240	31	有	55	5.5	1	2	24	312	222	0.71	19.6	比較例	
A 5	S1	M2	0.043	0.028	6	Fe	0.08	8	1.0	660	240	54	有	40	4.0	2	14	296	227	0.77	21.9	本発明例		
A 6	S1	M2	0.043	0.028	6	Fe	0.10	16	1.0	580	240	10	有	40	4.0	0.5	5	35	342	250	0.73	20.2	本発明例	
A 7	S1	M2	0.043	0.028	3	Fe	0.10	16	1.0	630	240	33	有	21	2.1	1	5	39	309	237	0.77	21.3	本発明例	
A 8	S1	M2	0.043	0.028	6	Fe	0.10	19	1.0	630	240	34	有	41	4.1	1	5	39	309	238	0.77	21.4	本発明例	
A 9	S1	M2	0.043	0.028	10	Fe	0.10	10	0.5	630	240	33	有	38	7.5	1	5	35	322	244	0.76	21.3	本発明例	
A 10	S1	M2	0.043	0.028	3	Fe	0.10	5	1.0	660	240	55	有	15	1.5	2	9	38	301	227	0.75	21.3	本発明例	
A 11	S1	M2	0.043	0.028	6	Fe	0.10	7	1.0	660	240	55	有	41	4.1	2	9	38	305	235	0.76	21.3	本発明例	
A 12	S1	M2	0.043	0.028	10	Fe	0.10	19	0.5	660	240	54	有	38	7.5	2	9	35	312	241	0.77	21.5	本発明例	
A 13	S1	M2	0.043	0.028	6	Fe	0.10	9	0.5	660	240	58	有	20	3.9	2	10	41	302	230	0.76	21.4	本発明例	
A 14	S1	M2	0.043	0.028	6	Fe	0.10	18	0.5	700	240	72	有	20	3.9	3	14	45	299	227	0.76	21.6	本発明例	
A 15	S1	M2	0.043	0.028	10	Fe	0.21	20	0.5	720	240	97	有	35	7.0	4	10	46	296	227	0.77	21.5	本発明例	
A 16	S1	M2	0.043	0.028	1	Fe	0.47	25	0.5	630	240	32	有	3	0.5	1	3	46	295	184	0.62	21.4	比較例	
A 17	S1	M2	0.043	0.028	3	Fe	0.10	19	0.5	630	240	33	有	5	1.0	1	5	37	296	198	0.67	21.4	本発明例	
A 18	S1	M2	0.043	0.028	3	Fe	0.10	19	0.5	660	240	56	有	8	1.6	2	7	36	296	201	0.68	21.5	本発明例	
A 19	S1	M2	0.043	0.028	10 (スラフ厚75mm)	Fe	0.10	20	0.5	630	240	33	有	50	10.0	1	5	33	326	240	0.74	21.3	本発明例	
A 20	S1	M2	0.043	0.028	7 (スラフ厚40mm)	Fe	0.10	16	0.5	630	240	33	有	77	15.4	1	5	29	338	240	0.71	21.2	本発明例	
A 21	S1	M2	0.043	0.028	7	Fe	0.10	18	1.0	630	240	32	有	50	5.0	1	4	35	325	243	0.75	21.1	本発明例	
A 22	S1	M2	0.043	0.028	7	Fe	0.47	20	1.0	630	240	32	有	51	5.1	1	3	33	327	251	0.77	21.1	本発明例	
A 23	S2	M2	0.044	0.029	6	Fe	0.10	10	1.0	660	240	55	有	39	3.9	2	9	38	304	235	0.77	21.3	本発明例	
A 24	S3	M2	0.045	0.030	6	Fe	0.10	8	1.0	660	240	56	有	39	3.9	2	8	38	304	235	0.77	21.3	本発明例	
A 25	S4	M2	0.043	0.030	6	Fe	0.10	6	1.0	660	240	55	有	39	3.9	2	10	39	304	236	0.78	21.4	本発明例	
A 26	S5	M2	0.044	0.027	6	Fe	0.10	12	1.0	660	240	55	有	40	4.0	2	9	38	305	236	0.77	21.3	本発明例	
A 27	S1	M2	0.043	0.028	6	Al	0.2	35	0.5	660	240	56	有	21	4.1	2	3	23	337	244	0.72	17.1	比較例	
A 28	S1	M2	0.043	0.028	6	Al	0.21	7	0.5	680	30	37	有	20	4.0	3	6	39	310	233	0.75	21.2	本発明例	
A 29	S1	M2	0.043	0.028	6	Al	0.21	11	0.5	700	30	47	有	20	4.0	3	10	34	305	228	0.75	21.5	本発明例	
A 30	S1	M2	0.043	0.028	6	Cr	0.40	20	0.5	660	240	55	有	21	4.1	2	3	35	312	233	0.75	21.0	本発明例	
A 31	S1	M2	0.043	0.028	6	Ni	0.20	11	0.5	660	240	56	有	21	4.1	2	6	36	315	240	0.76	21.1	本発明例	
A 32	S1	M2	0.043	0.028	6	Zr	0.21	13	0.5	660	240	54	有	21	4.2	2	9	42	300	228	0.76	21.4	本発明例	
A 33	S1	M2	0.043	0.028	6	Fe0.075Cr0.015, Ni0.008/合計0.10	18	0.5	660	240	56	有	20	3.9	2	8	42	305	232	0.76	21.3	本発明例		
A 34	S1	M2	0.043	0.028	6	Fe0.154Cr0.028, Ni0.01/合計0.20	17	0.5	660	240	55	有	20	4.0	2	6	40	311	235	0.76	21.2	本発明例		
A 35	S1	M2	0.043	0.028	6	Fe0.062Al0.09, Cr0.010Zr0.05 /合計0.21	19	0.5	660	240	55	有	21	4.2	2	5	40	315	236	0.75	21.2	本発明例		

なお、表層部には、スラブ（母材）に由来する元素が含まれるが、表の「表層部の組成」には、スラブに含まれない元素については、その含有量を示し、スラブにも含まれる元素については、含有量の増加分（増加含有量）を示している。

[0113] 表 1 において、試験材 N o. A 6, 8, 11 は、スラブの側面部には溶融再凝固処理を施していない例である。

[0114] 試験材 N o. A 1 ~ 3 は、表層 3, 4 を有さない従来例であり、疲労強度比はそれぞれ 0.63, 0.63, 0.55 とチタン材として一般的な値である。

[0115] 本発明例は、いずれも成形性と疲労強度の双方に優れている。

[0116] これに対し、比較例である試験材 N o. A 4 は、偏析が大きすぎるため、伸びが不芳である。

[0117] 比較例である試験材 N o. A 16 は、表層部の厚さが本発明の範囲を下回るため、最終製品の表層厚さも薄くなり、疲労強度比がチタン材として一般的な値である。

[0118] さらに、比較例である試験材 N o. A 27 は、表層 3, 4 の合金元素（Al）の含有量が本発明の範囲を上回るため、伸びが不芳である。

[0119] 表 2 に熱間圧延用素材としてチタン合金 M 1 を用いた場合の結果を示す。

[0120]

[表2]

表 2

試験材 No.	熱間圧延用素材			表層部 厚さ (mm)	表層部の組成 (質量%)	偏析 $(C_{AVE}-C_s)/C_{AVE} \times 100$	熱延以降の条件		チタン/煖合材 (チタン/煖合材+板材) の特徴						備考								
	素材記号 (溶解方法、 表面状態)	品種	主な成分 (質量%)				最終延後の 板厚 [mm]	最終焼鈍 温度 [℃]	最終時間 [min]	内層 (板厚中央) の結晶粒径 [μm]	表層(添加元素濃化領域)					機械的特性							
											有無	厚さ [μm]	厚さ /板厚 [%]	中間層 厚 [μm]		平均結 晶粒径 [μm]	伸び [%]	引張 強さ [MPa]	疲労 強度 [MPa]	疲労 強度比	張出し 高さ [mm]		
B 1	S1	M1	0.082	0.056	なし	—	—	1.0	660	240	39	無	—	—	—	36	358	207	0.58	19.2	比較例		
B 2	S1	M1	0.082	0.056	なし	—	—	1.0	700	240	65	無	—	—	—	38	339	198	0.59	20.1	比較例		
B 3	S1	M1	0.082	0.056	6	Fe	0.99	45	1.0	660	240	38	有	43	4.3	2	3	362	267	0.74	17.9	比較例	
B 4	S1	M1	0.082	0.056	6	Fe	0.10	8	1.0	660	240	41	有	43	4.3	2	7	5	372	280	0.75	19.9	本発明例
B 5	S1	M1	0.082	0.056	3	Fe	0.10	11	1.0	700	240	65	有	12	1.2	3	10	5	342	255	0.75	20.6	本発明例
B 6	S1	M1	0.082	0.056	6	Fe	0.082	10	1.0	700	240	65	有	42	4.2	3	12	5	362	272	0.75	20.2	本発明例
B 7	S2	M1	0.083	0.055	6	Fe	0.10	3	1.0	660	240	65	有	44	4.4	2	7	5	380	285	0.75	19.7	本発明例
B 8	S1	M1	0.082	0.056	6	Fe	0.46	19	1.0	700	240	65	有	43	4.3	3	5	5	366	280	0.77	20.1	本発明例
B 9	S1	M1	0.082	0.056	11	Fe	0.10	5	1.0	700	240	65	有	81	8.1	3	10	5	380	284	0.75	19.3	本発明例
B 10	S1	M1	0.082	0.056	6	Al	0.21	15	1.0	700	240	65	有	41	4.1	3	10	5	366	279	0.76	20.0	本発明例
B 11	S1	M1	0.082	0.056	6	Fe0.062Al0.09, Cr0.010Zr0.05 /合計0.21	14	1.0	700	240	65	有	41	4.1	3	7	5	365	275	0.75	20.3	本発明例	

なお、表層部には、スラブ（母材）に由来する元素が含まれるが、表の「表層部の組成」には、スラブに含まれない元素については、その含有量を示し、スラブにも含まれる元素については、含有量の増加分（増加含有量）を示している。

[0121] 表2において、試験材N o. B 4, 7, 8は、スラブの側面部には溶融再凝固処理を施していない例である。

[0122] 試験材N o. B 1, 2は、表層3, 4を有さない従来例であり、疲労強度比はそれぞれ0.58, 0.59とチタン材として一般的な値である。

[0123] 本発明例は、いずれも成形性と疲労強度の双方に優れている。

[0124] これに対し、比較例である試験材N o. B 3は、偏析が大きすぎるため、伸びが不芳である。

[0125] 表3に熱間圧延用素材としてチタン合金M 3～10を用いた場合の結果を示す。

[0126]

[表3]

表 3

試験材 No.	熱間圧延用素材			表層部 厚さ (mm)	表層部の組成 (質量%)	偏析 $(C_{AVE}-C_S)/C_{AVE} \times 100$	熱延以降の条件			チタン複合材(チタン複合材／板材)の特徴										備考		
	素材記号 (溶解方法、 表面状態)	品種	主な成分 (質量%)				冷延後の最終 板厚 [mm]	最終焼純 条件 温度 [℃]	時間 [min]	内層 (板厚中央) の結晶粒径 [μm]	表層(添加元素濃化領域)					機械的特性						
											記号	O	Fe	有無	厚さ [μm]	板厚／ 厚さ [%]	中間層 厚 [μm]	平均結 晶粒径 [μm]	伸び [%]		引張 強度 [MPa]	疲労 強度 [MPa]
C 1	S4	M3	0.121	0.048	なし	-	-	1.0	660	240	41	無	-	-	-	32	410	253	0.62	19.2	比較例	
C 2	S4	M4	0.115	0.048	なし	-	-	1.0	660	240	41	無	-	-	-	29	425	263	0.62	17.9	比較例	
C 3	S4	M5	0.119	0.052	なし	-	-	1.0	660	240	35	無	-	-	-	29	424	260	0.61	17.0	比較例	
C 4	S4	M6	0.045	0.034	なし	-	-	1.0	660	240	38	無	-	-	-	42	296	184	0.62	17.1	比較例	
C 5	S4	M7	0.042	0.035	なし	-	-	1.0	660	240	48	無	-	-	-	41	292	182	0.62	19.8	比較例	
C 6	S4	M8	0.043	0.034	なし	-	-	1.0	700	240	41	無	-	-	-	41	298	185	0.62	20.6	比較例	
C 7	S4	M9	0.042	0.038	なし	-	-	1.0	700	240	41	無	-	-	-	40	302	188	0.62	20.2	比較例	
C 8	S4	M10	0.044	0.040	なし	-	-	1.0	700	240	39	無	-	-	-	36	309	192	0.62	20.1	比較例	
C 9	S4	M3	0.121	0.048	6	Fe 0.12	10	1.0	660	240	41	有	38	3.8	2	10	30	413	301	0.73	19.2	本発明例
C 10	S4	M4	0.115	0.048	6	Fe 0.12	8	1.0	660	240	41	有	36	3.6	2	8	28	427	302	0.71	17.9	本発明例
C 11	S4	M5	0.119	0.052	6	Fe 0.12	7	1.0	660	240	35	有	35	3.5	2	7	28	425	299	0.70	17.0	本発明例
C 12	S4	M6	0.045	0.034	6	Fe 0.10	11	1.0	660	240	38	有	35	3.5	2	8	39	300	215	0.72	17.1	本発明例
C 13	S4	M7	0.042	0.035	6	Fe 0.10	15	1.0	660	240	48	有	35	3.5	2	8	39	298	216	0.72	19.8	本発明例
C 14	S4	M8	0.043	0.034	6	Fe 0.10	12	1.0	700	240	41	有	35	3.5	2	8	38	298	215	0.72	20.6	本発明例
C 15	S4	M9	0.042	0.038	6	Fe 0.10	7	1.0	700	240	41	有	35	3.5	2	8	38	305	215	0.70	20.2	本発明例
C 16	S4	M10	0.044	0.040	6	Fe 0.10	5	1.0	700	240	39	有	36	3.6	2	7	34	312	224	0.72	20.1	本発明例
C 17	S4	M3	0.121	0.048	6	Fe0.062Al0.09. Cr0.010Zr0.05 ／合計0.21	13	1.0	660	240	41	有	36	3.6	2	5	29	418	299	0.72	19.2	本発明例
C 18	S4	M4	0.115	0.048	6	〃	15	1.0	660	240	41	有	35	3.5	2	5	27	430	300	0.70	17.9	本発明例
C 19	S4	M5	0.119	0.052	6	〃	14	1.0	660	240	35	有	35	3.5	2	4	38	430	302	0.70	17.0	本発明例
C 20	S4	M6	0.045	0.034	6	〃	13	1.0	660	240	38	有	36	3.6	2	4	37	303	218	0.72	17.1	本発明例
C 21	S4	M7	0.042	0.035	6	〃	12	1.0	660	240	48	有	36	3.6	2	6	37	300	212	0.71	19.8	本発明例
C 22	S4	M8	0.043	0.034	6	〃	13	1.0	700	240	41	有	35	3.5	2	6	37	300	215	0.72	20.6	本発明例
C 23	S4	M9	0.042	0.038	6	〃	12	1.0	700	240	41	有	35	3.5	2	6	37	307	219	0.71	20.2	本発明例
C 24	S4	M10	0.044	0.040	6	〃	5	1.0	700	240	39	有	36	3.6	2	5	33	318	225	0.71	20.1	本発明例

なお、表層部には、スラブ（母材）に由来する元素が含まれるが、表の「表層部の組成」には、スラブに含まれない元素については、その含有量を示し、スラブにも含まれる元素については、含有量の増加分（増加含有量）を示している。

[0127] 試験材 No. C 1 ～ 8 は、表層 3，4 を有さない従来例であり、疲労強度比は 0.61 または 0.62 とチタン材として一般的な値である。

[0128] 本発明例は、いずれも成形性と疲労強度の双方に優れている。

[0129] 表 4 に熱間圧延用素材として純チタンを用いた場合の結果を示す。

[0130]

[表4]

表 4

試験材 No.	熱間圧延用素材			表層部 厚さ (mm)	表層部の組成 (質量%)	偏析 $(C_{AVE}-C_0)/C_{AVE} \times 100$	熱延以降の条件		最終製品(チタン複合材／板材)の特徴										備考					
	素材記号、 (溶解方法、 表面状態)	品種	主な成分 (質量%)				冷延後 の最終 板厚 [mm]	最終焼鈍 条件	内部 (板厚中央) の結晶粒径 [μm]	表層の添加元素濃化領域						機械的特性								
										JIS	O	Fe	温度 [℃]	時間 [min]	有無	厚さ [μm]	厚さ /板厚 [%]	平均結 晶粒径 [μm]		伸び [%]	引張 強さ [MPa]	疲労 強度 [MPa]	疲労 強度比	振出し 高さ [mm]
D 1	S1	1種	0.042	0.029	—	—	—	1.0	660	240	50	無	—	—	—	49	290	181	0.62	21.9	比較例			
D 2	S1	1種	0.042	0.029	6	Fe	0.10	1.0	660	240	50	有	36	3.6	8	45	292	211	0.72	21.9	本発明例			
D 3	S1	1種	0.042	0.029	6	Fe	0.46	1.0	660	240	50	有	36	3.6	4	42	295	217	0.74	21.6	本発明例			
D 4	S1	1種	0.042	0.029	6	Fe0.062,Al0.09, Cr0.010,Zr0.05 ／合計0.21	9	1.0	660	240	50	有	37	3.7	5	43	298	220	0.74	21.7	本発明例			
D 5	S1	2種	0.082	0.056	—	—	—	1.0	660	240	39	無	—	—	—	36	358	207	0.58	19.2	比較例			
D 6	S1	2種	0.082	0.056	—	—	—	1.0	700	240	65	無	—	—	—	38	339	199	0.59	20.1	比較例			
D 7	S1	2種	0.082	0.056	6	Fe	4.02	1.0	660	240	38	有	43	4.3	3	24	362	267	0.74	17.9	比較例			
D 8	S1	2種	0.082	0.056	6	Fe	0.10	1.0	660	240	41	有	43	4.3	7	32	372	280	0.75	19.9	本発明例			
D 9	S1	2種	0.082	0.056	3	Fe	0.10	1.0	700	240	65	有	12	1.2	10	39	342	255	0.75	20.6	本発明例			
D 10	S1	2種	0.082	0.056	6	Fe	0.10	1.0	700	240	65	有	42	4.2	12	37	362	272	0.75	20.2	本発明例			
D 11	S2	2種	0.083	0.055	6	Fe	0.10	1.0	660	240	65	有	44	4.4	7	31	380	285	0.75	19.7	本発明例			
D 12	S1	2種	0.082	0.056	6	Fe	0.46	1.0	700	240	65	有	43	4.3	5	36	366	280	0.77	20.1	本発明例			
D 13	S1	2種	0.082	0.056	11	Fe	0.10	1.0	700	240	65	有	81	8.1	10	29	380	284	0.75	19.3	本発明例			
D 14	S1	2種	0.082	0.056	6	Al	0.21	1.0	700	240	65	有	41	4.1	10	30	366	279	0.76	20.0	本発明例			
D 15	S1	2種	0.082	0.056	6	Fe0.062,Al0.09, Cr0.010,Zr0.05 ／合計0.21	13	1.0	700	240	65	有	41	4.1	7	35	365	275	0.75	20.3	本発明例			
D 16	S1	3種	0.180	0.050	—	—	—	1.0	660	240	39	無	—	—	—	29	540	321	0.59	13.6	比較例			
D 17	S1	3種	0.280	0.049	—	—	—	1.0	660	240	38	無	—	—	—	26	602	348	0.58	13.1	比較例			
D 18	S1	3種	0.180	0.050	6	Fe	4.02	1.0	660	240	39	有	32	3.2	3	48	554	373	0.67	11.5	比較例			
D 19	S1	3種	0.180	0.050	3	Fe	0.10	1.0	660	240	40	有	11	1.1	8	28	546	380	0.70	13.5	本発明例			
D 20	S1	3種	0.180	0.050	6	Fe	0.10	1.0	660	240	40	有	42	4.2	7	26	555	403	0.73	13.5	本発明例			
D 21	S2	3種	0.179	0.049	6	Fe	0.10	1.0	660	240	41	有	41	4.1	7	27	553	403	0.73	13.5	本発明例			
D 22	S1	3種	0.180	0.050	10	Fe	0.10	1.0	660	240	40	有	82	8.2	8	26	565	417	0.74	13.2	本発明例			
D 23	S1	3種	0.180	0.050	6	Fe	0.46	1.0	660	240	40	有	38	3.8	5	26	557	420	0.75	13.3	本発明例			
D 24	S1	3種	0.280	0.049	6	Fe	0.25	1.0	660	240	40	有	42	4.2	4	25	607	425	0.70	13.1	本発明例			
D 25	S1	3種	0.180	0.050	6	Al	0.20	1.0	660	240	40	有	42	4.2	8	26	557	410	0.74	13.1	本発明例			
D 26	S1	3種	0.180	0.050	6	Fe0.062,Al0.09, Cr0.010,Zr0.05 ／合計0.21	12	1.0	660	240	40	有	41	4.1	5	25	606	418	0.69	13.1	本発明例			

なお、表層部には、スラブ（母材）に由来する元素が含まれるが、表の「表層部の組成」には、スラブに含まれない元素については、その含有量を示し、スラブにも含まれる元素については、含有量の増加分（増加含有量）を示している。

[0131] 試験材N o. D 1、5、6、16、17は、表層3、4を有さない従来例であり、疲労強度比はチタン材として一般的な値である。

[0132] 本発明例は、いずれも成形性と疲労強度の双方に優れている。

[0133] これに対し、比較例である試験材N o. D 7は、F e含有量が多すぎるため、伸びが不芳である。

[0134] 比較例である試験材N o. D 18は、F e含有量が多すぎ、また、偏析も大きすぎるため、伸びが不芳である。

符号の説明

[0135] 1. 熱間圧延用チタン材

1 a, 1 a a, 1 a b. 表層部

1 b. 母材

2. チタン複合材

3, 4. 表層（表面層）

5. 内層

請求の範囲

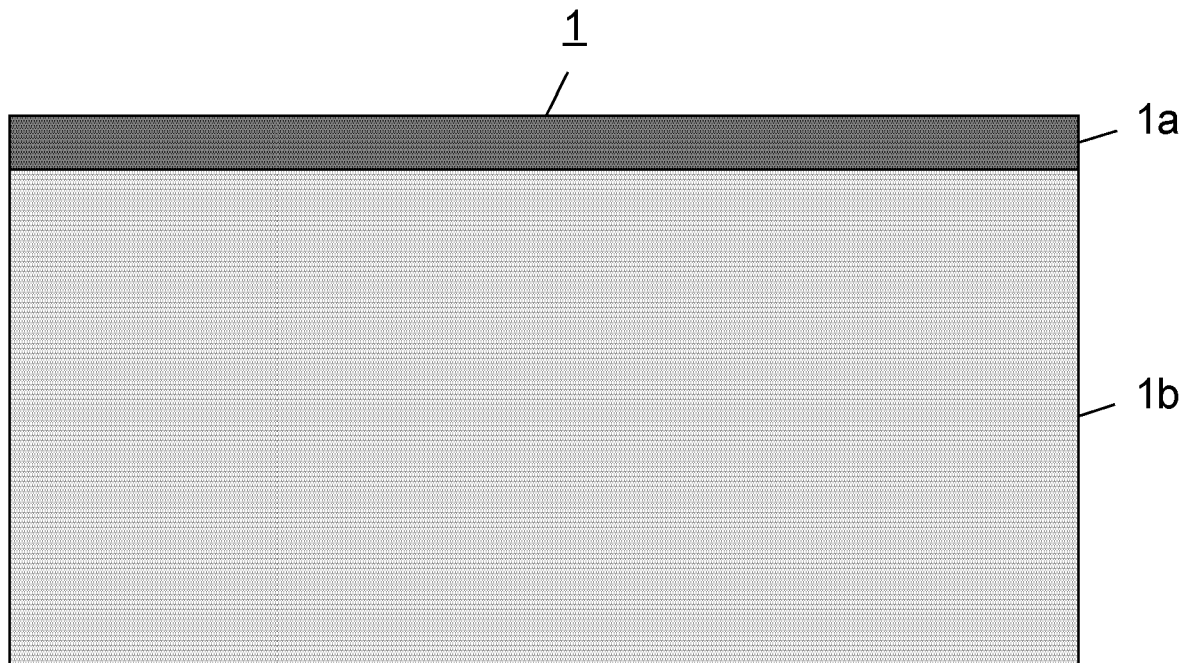
[請求項1]

工業用純チタンまたはチタン合金からなる母材と、
前記母材の少なくとも一方の圧延面に形成された前記母材とは異なる化学組成を有する表層部と、を備える熱間圧延用チタン材であって、
前記表層部が、その厚さが2.0～20.0mm、全厚さに占める割合が片面あたり40%以下であり、
前記表層部の化学組成が、母材からの増加含有量として質量%で、
Fe、Cr、Ni、AlおよびZrから選択される1種以上：0.08～1.0%を含み、
前記表層部に含まれる元素の含有量を複数点測定したとき、母材からの増加含有量の平均値 C_{AVE} と各測定箇所における母材からの増加含有量 C_0 との関係： $|C_{AVE} - C_0| / C_{AVE} \times 100$ が40%以下である、
熱間圧延用チタン材。

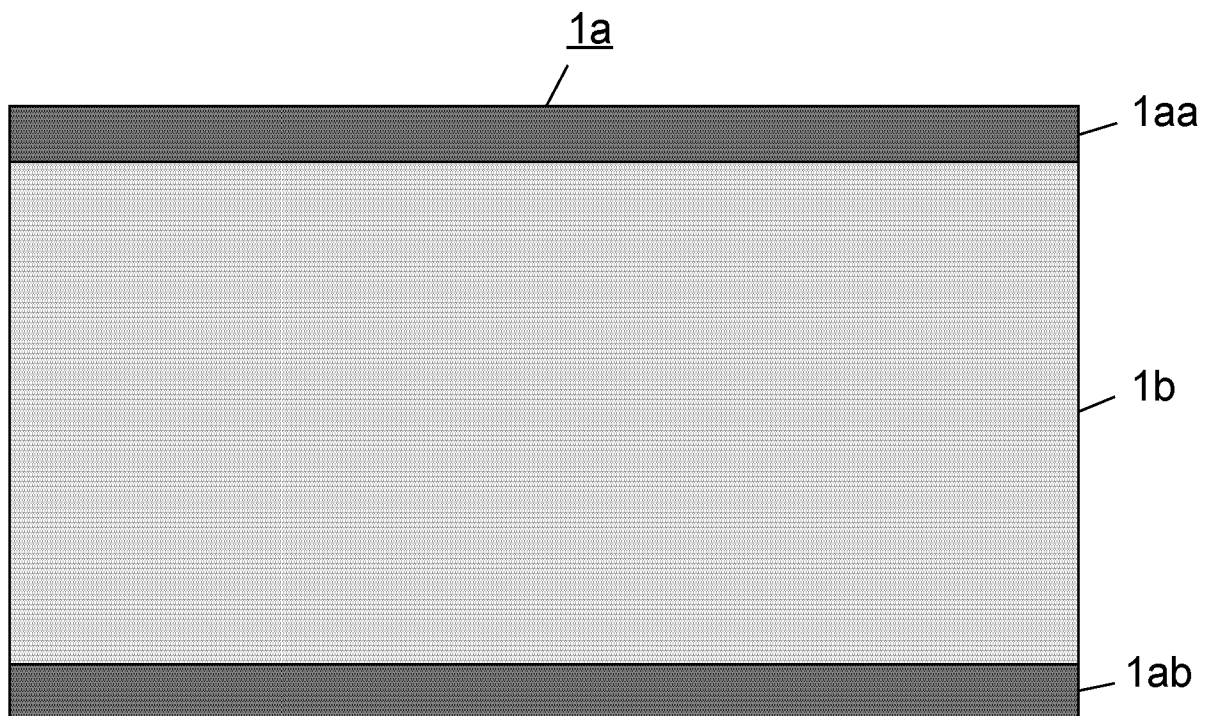
[請求項2]

前記母材の圧延面以外の面に、他の表層部が形成されており、
前記他の表層部が、前記表層部と同一の化学組成および金属組織を備える、
請求項1に記載の熱間圧延用チタン材。

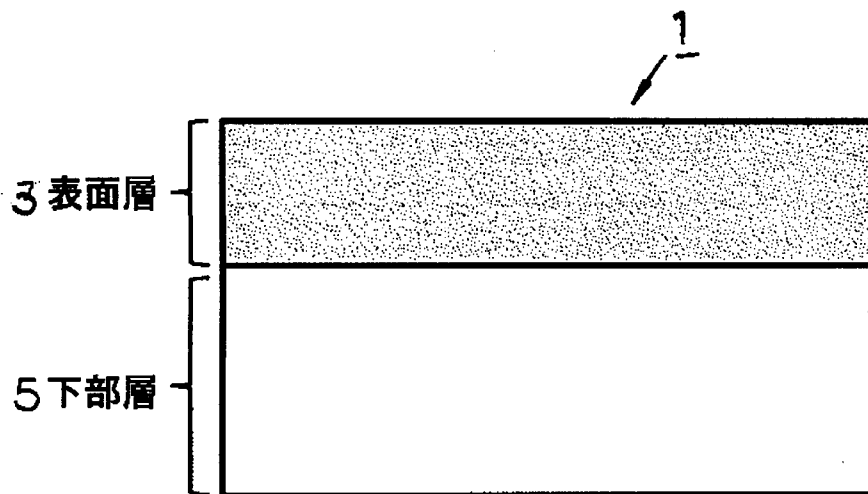
[図1]



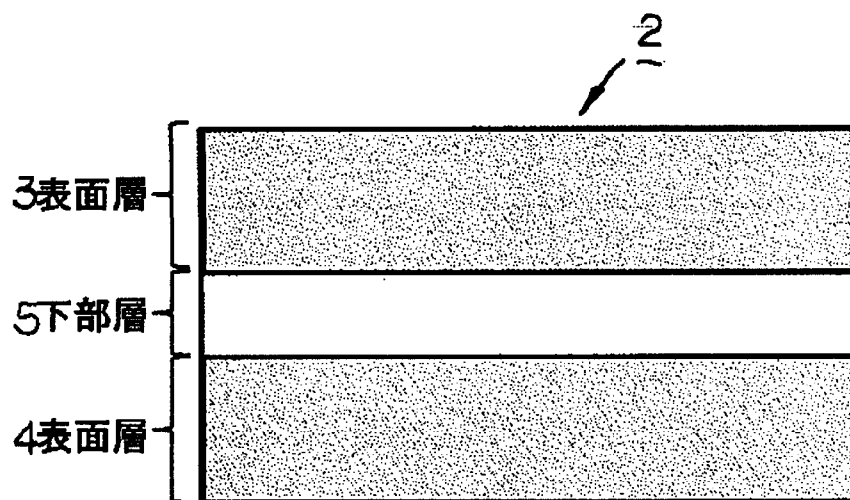
[図2]



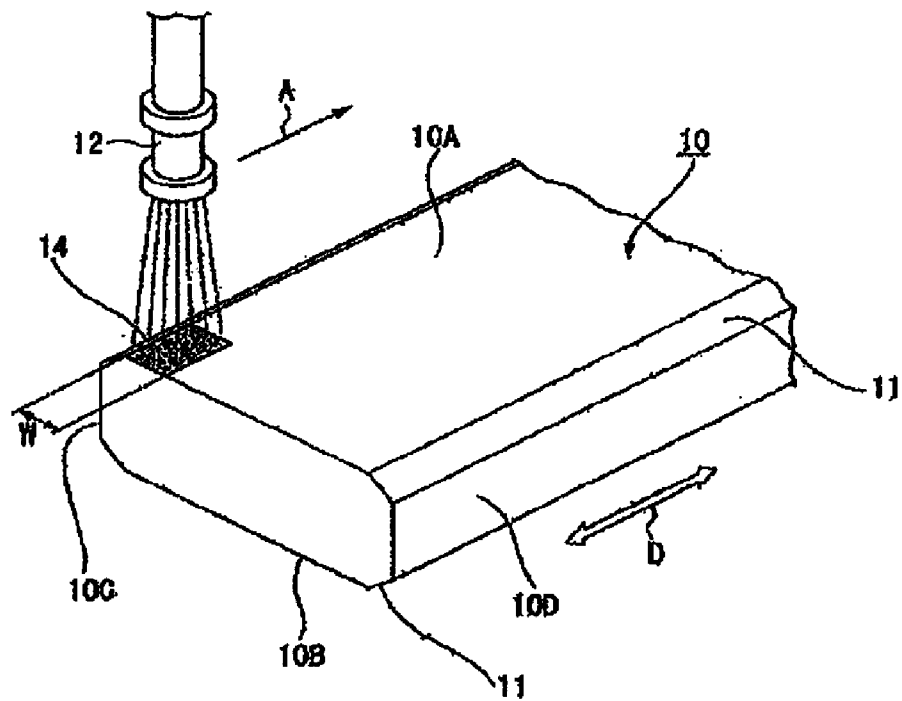
[図3]



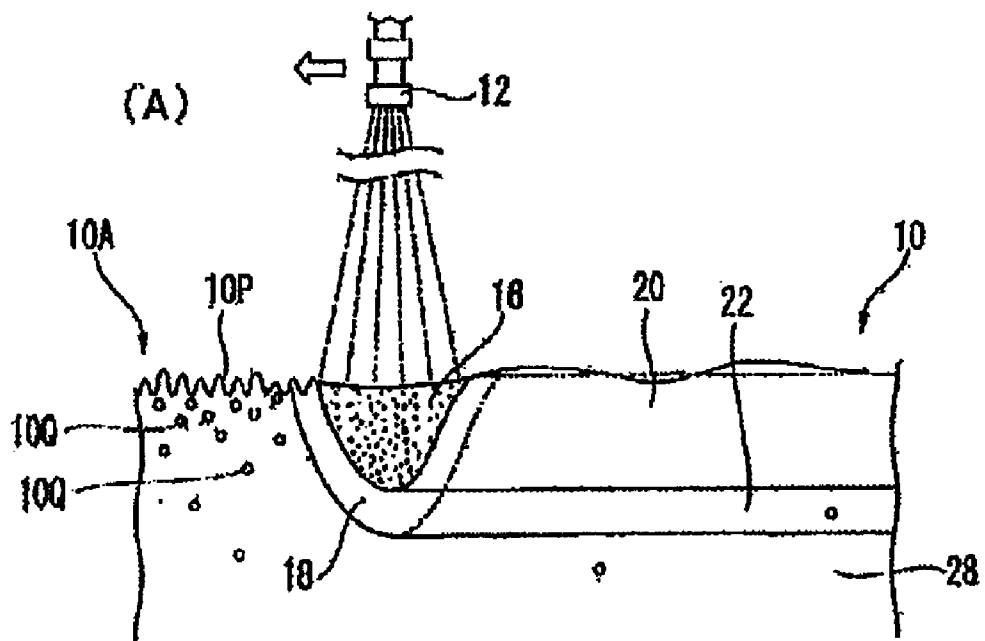
[図4]



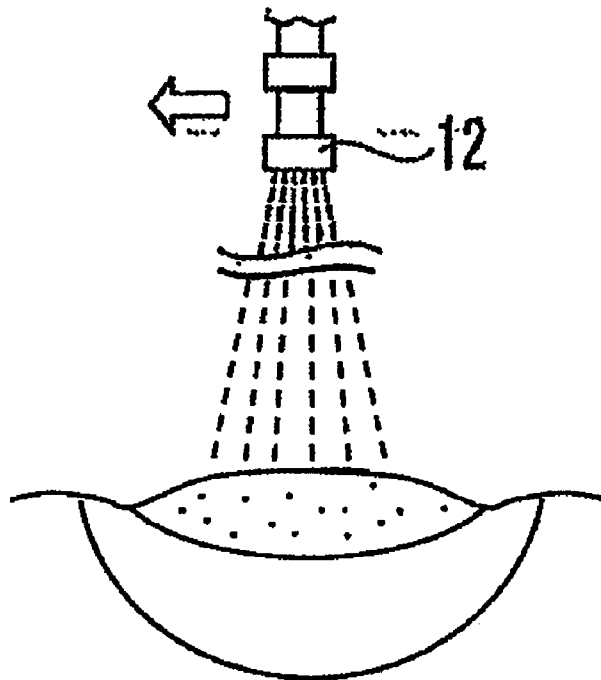
[図5]



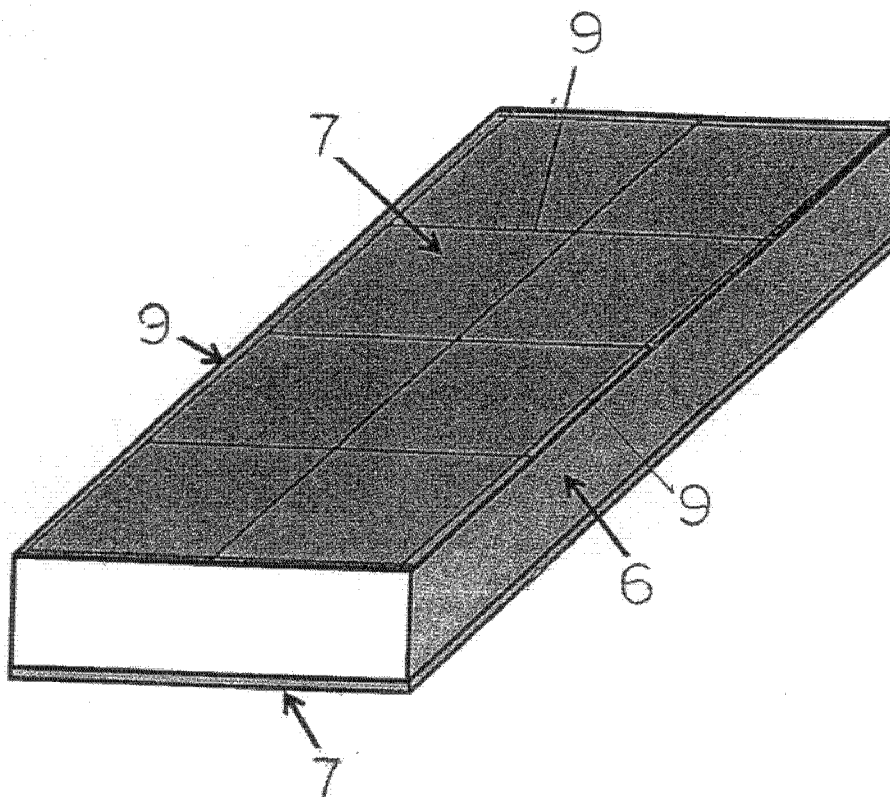
[図6]



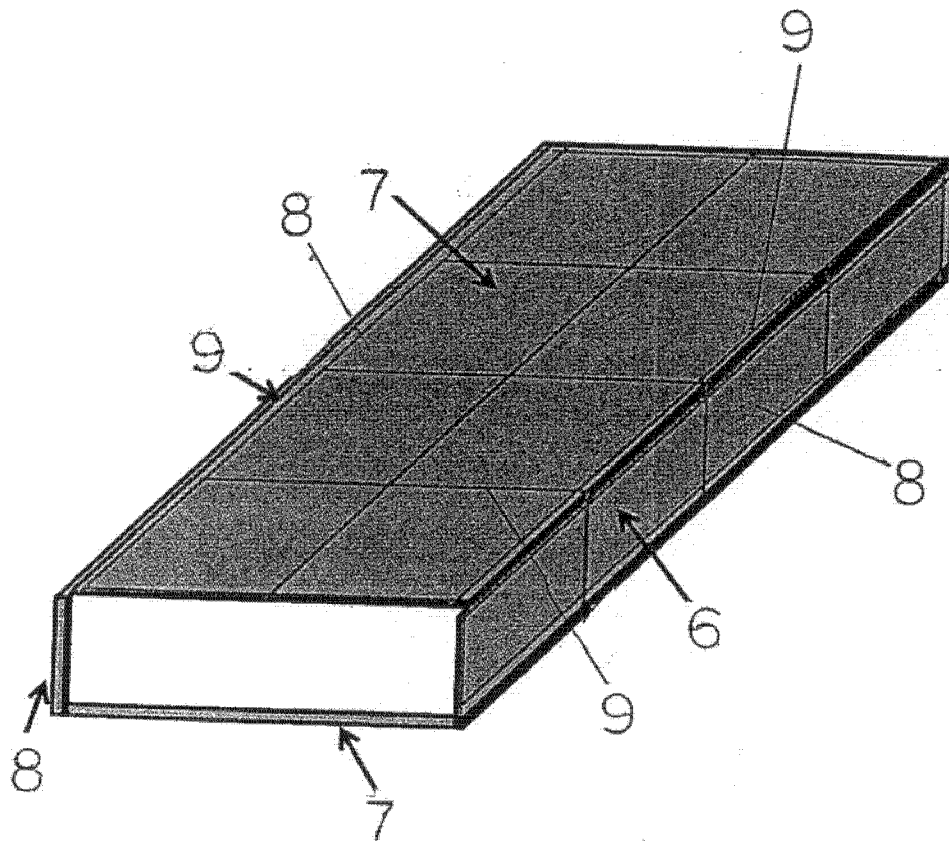
[図7]



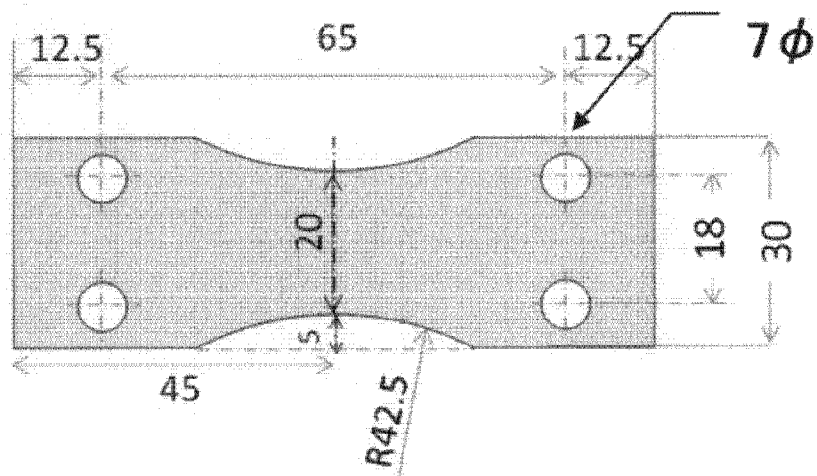
[図8]



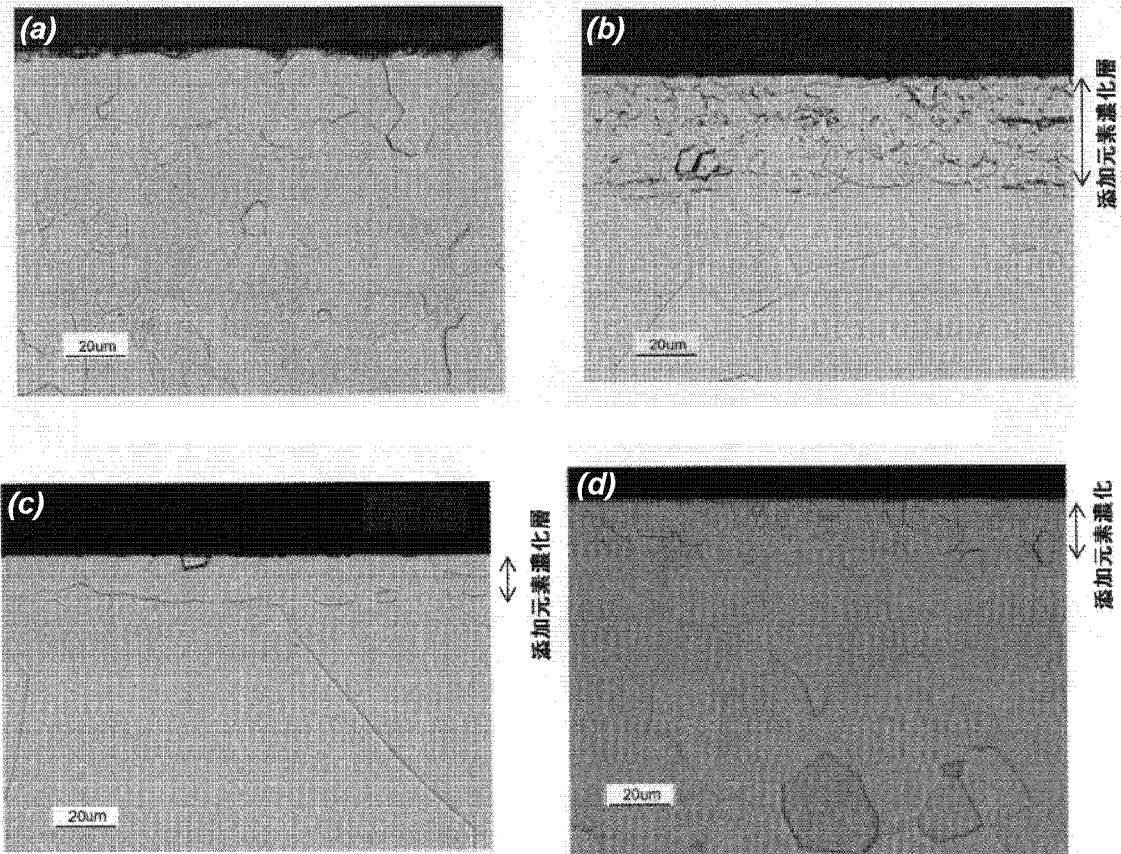
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/072345

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B21B3/00(2006.01)i, B21B1/02(2006.01)i, B23K15/00(2006.01)i, B23K20/04(2006.01)i, C22C14/00(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)i, C22F1/18(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)

B21B3/00, B21B1/02, B23K15/00, B23K20/04, 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.
X A	WO 2014/163087 A1 (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corp.), 09 October 2014 (09.10.2014), paragraphs [0017] to [0019], [0022] to [0031] & JP 2016-128171 A	1 2
X A	JP 2014-233753 A (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corp.), 15 December 2014 (15.12.2014), claims; paragraphs [0026] to [0028], [0038] to [0042] (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
21 September 2016 (21.09.16)

Date of mailing of the international search report
04 October 2016 (04.10.16)

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/JP2016/072345

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/163089 A1 (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corp.), 09 October 2014 (09.10.2014), entire text & JP 5754559 B & US 2016/0038983 A & EP 2982777 A & CN 105102679 A & EA 201591885 A & KR 10-2015-0131288 A	1-2
A	WO 2014/163086 A1 (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corp.), 09 October 2014 (09.10.2014), entire text & JP 2016-128172 A	1-2
A	WO 2013/014894 A1 (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corp.), 31 January 2013 (31.01.2013), entire text & JP 5348355 B & US 2014/0161660 A1 & EP 2738271 A1 & CN 103717766 A & KR 10-2014-0037958 A & RU 2557034 C & UA 109341 C	1-2
A	JP 2007-332420 A (Nippon Steel Corp.), 27 December 2007 (27.12.2007), entire text (Family: none)	1-2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B21B3/00(2006.01)i, B21B1/02(2006.01)i, B23K15/00(2006.01)i, B23K20/04(2006.01)i, C22C14/00(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)i, C22F1/18(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. B21B3/00, B21B1/02, B23K15/00, B23K20/04, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 A	W0 2014/163087 A1 (新日鐵住金株式会社) 2014. 10. 09, [0017] - [0019], [0022] - [0031] & JP 2016-128171 A	1 2
X A	JP 2014-233753 A (新日鐵住金株式会社) 2014. 12. 15, 【特許請求の範囲】、【0026】-【0028】、【0038】-【0042】(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

21. 09. 2016

国際調査報告の発送日

04. 10. 2016

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)

鏡 宣宏

4 E

9341

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
A	WO 2014/163089 A1 (新日鐵住金株式会社) 2014. 10. 09, 文献全体 & JP 5754559 B & US 2016/0038983 A & EP 2982777 A & CN 105102679 A & EA 201591885 A & KR 10-2015-0131288 A	1 - 2
A	WO 2014/163086 A1 (新日鐵住金株式会社) 2014. 10. 09, 文献全体 & JP 2016-128172 A	1 - 2
A	WO 2013/014894 A1 (新日鐵住金株式会社) 2013. 01. 31, 文献全体 & JP 5348355 B & US 2014/0161660 A1 & EP 2738271 A1 & CN 103717766 A & KR 10-2014-0037958 A & RU 2557034 C & UA 109341 C	1 - 2
A	JP 2007-332420 A (新日本製鐵株式会社) 2007. 12. 27, 文献全体 (ファミリーなし)	1 - 2