(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)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/018454 A1

(51) 国際特許分類:
B22D 11/041 (2006.01) *B23K 15/00* (2006.01)
B21B 1/02 (2006.01) *C22C 14/00* (2006.01)
B21B 3/00 (2006.01) *C22F 1/00* (2006.01)
B22D 11/00 (2006.01) *C22F 1/18* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/072040

(22) 国際出願日: 2016 年 7 月 27 日(27.07.2016)

(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 2015-149839 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). 東邦チタニウム株式会社(TOHO TITANIUM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2538510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎３－３－５ Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 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). 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). 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). 三戸 武士(SANNOHE, Takeshi); 〒2538510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎３－３－５東邦チタニウム株式会社内 Kanagawa (JP). 諸富 圭介(MOROTOMI, Keisuke); 〒2538510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎３－３－５東邦チタニウム株式会社内 Kanagawa (JP). 井上 洋介(INOUE, Yousuke); 〒2538510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎３－３－５東邦チタニウム株式会社内 Kanagawa (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).

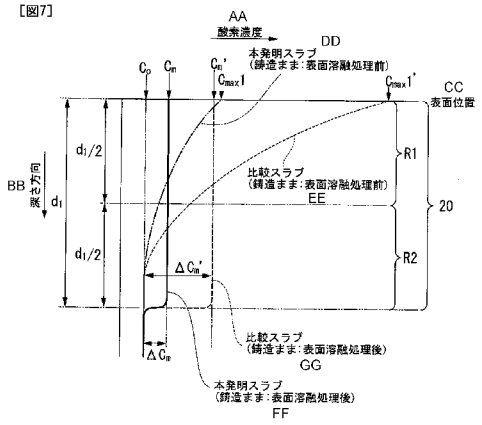
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,

[続葉有]

(54) **Title**: TITANIUM SLAB FOR SURFACE MELTING TREATMENT AND TITANIUM MATERIAL FOR HOT ROLLING USING SAME

(54) 発明の名称 : 表面溶融処理用チタンスラブ及びそれを用いた熱間圧延用チタン素材

[図7]



AA... OXYGEN CONCENTRATION
BB... DEPTH DIRECTION
CC... SURFACE POSITION
DD... SLAB OF PRESENT INVENTION (AS-CAST STATE: BEFORE SURFACE MELTING TREATMENT)
EE... COMPARATIVE SLAB (AS-CAST STATE: BEFORE SURFACE MELTING TREATMENT)
FF... SLAB OF PRESENT INVENTION (AS-CAST STATE: AFTER SURFACE MELTING TREATMENT)
GG... COMPARATIVE SLAB (AS-CAST STATE: AFTER SURFACE MELTING TREATMENT)

(57) **Abstract**: Provided is a titanium slab for surface melting treatment which is used in production of a titanium material by forming a re-melted/solidified layer having a depth of d_1, through surface melting treatment, on a surface of a titanium slab in an as-cast state obtained by DC slab casting in a vacuum or in an inert gas atmosphere, and performing hot rolling using the surface as a rolling surface, wherein an increase C_1 in average oxygen concentration in a first region (a region between the surface and a position at $d_1/2$) is 0.20 mass% or less, and an increase C_2 in average oxygen concentration in a second region (a region between the position at $d_1/2$ and a position at d_1) is 0.05 mass% or less, with respect to the average oxygen concentration of a base material for the titanium slab, in the thickness direction of the titanium slab, and C_d (= C_1 - C_2) is more than 0 and not more than 0.15 mass %. The titanium slab for surface melting treatment has excellent workability in cold rolling or cold molding after hot rolling.

(57) 要約: 真空または不活性ガス雰囲気下でのＤＣスラブ鋳造法によって得られた鋳造ままのチタンスラブの表面に、表面溶融処理によって深さｄ$_1$の再溶融凝固層を形成し、前記表面を圧延面とする熱間圧延によりチタン材を製造するに際して用いられる、表面溶融処理用チタンスラブであって、前記チタンスラブの厚み方向において、前記チタンスラブの母材の平均酸素濃度に対して、第１領域（前記表面からｄ$_1$／２の位置までの領域）における平均酸素濃度の増分Ｃ$_1$が０．２０ｍａｓｓ％以下、第２領域（前記ｄ$_1$／２の位置から前記ｄ$_1$の位置までの領域）における平均酸素濃度の増分Ｃ$_2$が０．０５ｍａｓｓ％以下、Ｃ$_d$（＝Ｃ$_1$－Ｃ$_2$）が０を超え０．１５ｍａｓｓ％以下である、表面溶融処理用チタンスラブ。この表面溶融処理用チタンスラブは、熱延後の冷間圧延または冷間成形での加工性に優れる。

WO 2017/018454 A1

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), 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 ：

表面溶融処理用チタンスラブ及びそれを用いた熱間圧延用チタン素材

技術分野

[0001] 本発明は、工業用純チタンからなる表面溶融処理用のチタンスラブ、およびそのスラブに表面溶融処理を施した熱間圧延用のチタン素材に関するものである。

背景技術

[0002] 一般に工業用純チタンは、クロール法によって得られたスポンジチタンやチタンスクラップを溶解原料とし、真空アーク溶解（ＶＡＲ）や電子ビーム溶解（ＥＢＲ）、あるいはプラズマアーク溶解などの高密度熱エネルギ源を用いた溶解法によって溶解し、大型の鋳片（インゴット）とすることが通常であった。ここで、鋳片形状としては、真空アーク溶解の場合は円柱状の鋳片（ビレット）に限られ、一方電子ビーム溶解やプラズマアーク溶解の場合は矩形状の鋳片、すなわちスラブに鋳造することができる。

[0003] さらにこのような大型鋳片を素材としてチタン薄板を製造するに当たっては、大型鋳片に対し、必要に応じて表面の切削手入れを行なってから、熱間において分塊圧延もしくは鍛造を施して、その後の熱間圧延に適した形状、寸法の熱間圧延用素材に加工するのが一般的であった。これらの分塊圧延もしくは鍛造による熱間加工工程を、ここではブレークダウン工程と称している。そしてさらにブレークダウン後の熱間圧延用素材の表面層に形成されている酸化物層や酸素濃化層を除去するため、表面層を切削加工によって数ｍｍ程度以上、１０ｍｍ近くまで削った後、熱間圧延に供するのが通常であった。

[0004] しかしながら、このような従来の一般的な手法では、大型鋳片から熱間圧延に適した形状、寸法に加工するための分塊圧延もしくは鍛造によるブレークダウン工程に多大な時間とコストを要し、これがチタン薄板製造の生産性

向上、コストダウンに対する大きなネックとなっていた。

[0005] 最近、大型インゴット鋳造に代わり、比較的薄いスラブ状鋳片、すなわちそのまま熱間圧延に供することが可能な形状、寸法を有する鋳片を製造する方法として、ＤＣ（ダイレクトキャスト）スラブ鋳造法の技術が確立されつつある。ＤＣスラブ鋳造法は、電子ビーム溶解もしくはプラズマアーク溶解によりハース内で溶融させたチタン溶湯を、真空もしくは不活性ガス雰囲気に保持された所定形状の水冷銅鋳型内に連続的に注入し、かつその水冷銅鋳型内で凝固した部分を鋳型の下端側から連続的に引き抜き、所定長さのスラブ状鋳片を得る方法である。

[0006] このＤＣスラブ鋳造法を適用すれば、従来必要とされていたブレークダウン工程を省略することが可能となり、その結果、チタン薄板製造の生産性を向上させ、製造コストを低減することが可能となる。

[0007] しかしながら、このＤＣスラブ鋳造法によって得られたスラブ（以下、「ＤＣスラブ」ともいう。）は、その表層の凹凸が激しくかつ欠陥が多いのが通常である。このような鋳片をそのまま熱間圧延に供すれば、熱間圧延上がりの板（熱延板）の表面性状が悪くなる。このため、熱間圧延前に、表面に数ｍｍから２０ｍｍ程度の切削加工をせざるを得ないのが実状である。したがって材料の歩留まりが低下し、また切削加工の手間、コストを要するため、未だ改善の要望が強い。

[0008] さらに、ＤＣスラブに、表面切削加工を施してから熱間圧延に供した場合であっても、熱間圧延後の熱延板の表面性状は必ずしも良好とはならないという問題がある。すなわち、熱延板表面に、数ｍｍから１０ｍｍ程度の長さにまで及ぶ大小の被さり状の疵が多数発生するという問題がある。このような熱延板の表面疵は、鋳造したスラブの粗大鋳造組織に由来する。すなわち、熱間加工であるブレークダウン工程を経ていない熱間圧延用素材は、鋳造のまま（ａｓ　ｃａｓｔ；“鋳造まま”）の粗大な結晶粒からなる鋳造組織を有しており、その表面に切削加工を施しても、切削後の表面層には粗大な組織が存在しているのであり、このような粗大な表面の鋳造組織に起因して

、熱延板に表面疵が発生する。

[0009] ところでブレークダウン工程を経ずに得られた熱間圧延用チタン素材について、熱間圧延後の熱延板表面に生じる表面疵の発生を防止するために、熱間圧延前に、表面層に改質処理を施しておく方法が、既に提案されている。

[0010] 例えば特許文献１においては、チタンスラブの表面、とりわけ熱間圧延時における圧延面となる側の表面に、高周波誘導加熱、アーク加熱、プラズマアーク加熱、電子ビーム加熱、あるいはレーザー加熱などによって高エネルギを与えて、その表面層のみを、１ｍｍ以上の深さにわたって溶融させ、直ちに急冷再凝固させる方法が提案されている。

[0011] このような方法によれば、チタンスラブの表面層が溶融することによって、表面が平滑化されるとともに、表面層内のブローホールなどの欠陥が消失するばかりでなく、母材側からの抜熱によって溶融層が急冷されて凝固すると同時に下側の熱影響層（ＨＡＺ層）が急冷されることによって、溶融層およびＨＡＺ層が、微細な変態組織となる。そしてこのようにして微細化された表面層は、その後の熱間圧延前のスラブ加熱時において再結晶して、微細で不規則な方位を有する粒状の組織（等軸粒組織）となる。そのため、粗大組織に起因する凹みの発生を防止することが可能であり、熱間圧延後の熱延板の表面疵をも解消することが可能となる。

[0012] なお上述のように、チタンスラブの表面に高エネルギを与えて表面層のみを溶融させ、直ちに急冷凝固させることによって、チタンスラブの表面層を改質処理する方法を、本明細書では表面溶融処理と称している。また、その表面溶融処理によって表面層を溶融させ、さらにその溶融層が再凝固した層を、本明細書では再溶融凝固層と称している。さらに、表面溶融処理を施した後の熱間圧延用の材料(スラブ)を、本明細書では熱間圧延用素材と称している。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開２００７－３３２４２０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] ところで、ＤＣスラブに表面溶融処理を施してから、熱間圧延を行って得られた熱延材は、その後に、冷間圧延を施して、製品用途に応じた厚みとするのが一般的である。場合によって、曲げ、絞り、張り出しなどの冷間での成形加工を施すこともある。ＤＣスラブを出発材として表面溶融処理を施した熱間圧延用素材を用いても、熱間圧延後の冷間圧延や冷間成形加工において、表面に割れが発生することがある。この問題の発生原因について、本発明者等が種々実験・検討を重ねた結果、次のような現象に起因していることが判明した。

[0015] すなわち、先ず前述のような冷間圧延や冷間成形加工での表面割れは、熱延板表面層に酸素が顕著に濃化されている場合に生じやすいことが確認された。すなわち、熱延板表面の酸素濃度が高い層と、熱延板内部の酸素濃度が低い領域とでは、冷間加工性に大きな差があるのが通常であり、このような酸素濃度の差によって、冷間圧延時や冷間成形時に高酸素濃度の表面層に割れが生じやすくなるものと考えられる。

[0016] さらにこのような熱延板表面層の酸素の濃化の原因について実験・検討を進めたところ、ＤＣスラブ鋳造工程に起因していること、更にその後の表面溶融処理も酸素濃度の分布に影響を与えていることが判明した。

[0017] すなわち、ＤＣスラブの表面層に、かなりの高濃度（例えば、表面から深さ０．５ｍｍまでの平均酸素濃度が母材よりも０．３～０．５ｍａｓｓ％程度高い酸素濃度）で酸素を含有する層（以下これを酸素汚染層と称する）が存在する場合があることが判明した。このようにスラブ表面に酸素汚染層が生じる原因はいくつか考えられるが、その一つとしては、鋳造されたスラブを鋳造後に引き抜きチャンバから取り出すためにチャンバを開放した際に、外部から侵入する空気がスラブ表面に吸収されることがあると考えられる。また、何らかの原因で、鋳造中におけるチャンバ内の真空度、とりわけ鋳型から引き出された高温のスラブの周囲の真空度が充分に高くなっていないこ

と、または、不活性ガス雰囲気下における残留酸素含有ガス濃度が高くなっていることがあり、その場合には、スラブ周囲の雰囲気からスラブ表面に酸素が吸収されてしまうことがあると考えられる。

[0018] そして、このように表面に酸素汚染層が生じているスラブを、表面切削加工を施すことなく表面溶融処理に供すれば、酸素濃度が高い状態が、表面溶融処理によって再溶融凝固層の深さ方向の全体に深く広がってしまい、更にそれを熱間圧延用素材として加熱すれば、再溶融凝固層の酸素濃度が高くなることはあっても、低くなることはなく、熱間圧延後の熱延板にも深い酸素汚染層（酸素濃度が高い再溶融凝固層）が残留する。このような深い酸素汚染層は、冷間圧延前の酸洗でも十分に除去できずに残ってしまい、これを冷間圧延や冷間成形に供すれば、表面近くの領域（再溶融凝固層）と内部領域との酸素濃度の差に由来する冷間加工性の差によって、割れが生じやすくなってしまうものと考えられる。

[0019] ここで、ＤＣスラブの鋳造ままの状態においては、表面層（酸素汚染層）の酸素濃度は、内部側から表面に向って大きくなるという勾配（酸素濃度勾配）を有しているのが通常であるが、表面溶融処理によって表面層が溶融―再凝固されれば、その再溶融凝固層（酸素汚染層）内の酸素濃度が平均化されて濃度勾配が消失し、その層内では内側から表面まで酸素濃度はほぼ一定となることが観察される。但し、この状態での平均化された一定の酸素濃度は、再溶融凝固層（酸素汚染層）よりも内部側の非汚染領域（溶融―再凝固されていない元スラブのままの領域）の酸素濃度よりは確実に高くなっている。このことは、表面溶融処理後のスラブ（熱間圧延用素材）における表面層（再溶融凝固層；酸素汚染層）と、それよりも内部側の領域と境界付近において酸素濃度が、段差状に急激に変化することを意味する。

[0020] このような表面溶融処理（溶融―再凝固処理）後の熱間圧延用素材における、表面層（再溶融凝固層）と内部領域との境界付近での酸素濃度の急激な変化は、熱間圧延前のスラブ加熱では解消せず、熱間圧延後にも引き継がれてしまう。また、前述のように、表面溶融処理により酸素汚染層は深くなっ

ており、熱延板の酸洗では除去できない深さとなっている。そのため、酸洗後の冷間圧延や冷間成形において、表面層（再溶融凝固層）と内部領域との境界付近での顕著な冷間加工性の差によって、その境界付近を起点として割れが発生しやすくなってしまうと考えられる。すなわち、熱間圧延用素材（スラブ）に対する表面溶融処理は、表面の平滑化や表面層の欠陥（ブローホールなど）の消失のためには極めて有効ではあるが、表面層が酸素によって汚染されている場合、その汚染層内の酸素濃度の平均化（内側から表面に向けての酸素濃度に均一化）と酸素汚染層の深化（酸素濃度が高い領域が深さ方向に拡大してしまうこと）をもたらしてしまって、これが上述のように冷間圧延時や冷間成形時の割れの問題を引き起こしやすくしていると考えられる。

[0021] ところで、ＤＣスラブであっても、鋳造したままの鋳片の表面層は、凹凸が激しくかつ欠陥の多い層となっているのが通常である。スラブの表面層を、数ｍｍ程度の深さにわたって切削加工により除去してから、前述のような表面溶融処理を施すことも、従来から考えられている。この場合の切削は、表面の凹凸や欠陥の除去を主目的としているが、その手法に倣って、ＤＣスラブ表面の酸素汚染層を切削加工によって除去してから、表面溶融処理を施すことも考えられる。このように切削加工によって、表面層（酸素汚染層）を表面溶融処理前に除去しておけば、前述のようなＤＣ鋳造時の酸素汚染に由来する冷間加工や冷間成形時の割れ発生の問題を回避することが可能である。

[0022] しかしながらＤＣスラブにおける酸素汚染層の酸素濃度が高く、酸素汚染層の深さが大きい場合には、切削深さも大きくせざるを得ず、その場合、表面切削加工に多大な手間と時間を要し、歩留まりも大きく低下してしまう。したがってこのような表面溶融処理前の切削加工を省略するか、あるいは少なくとも切削深さを小さくすれば、前述のようなＤＣ鋳造時の酸素汚染に由来する冷間圧延や冷間成形時の割れ発生を防止することが可能となり、冷間加工性が優れたチタン薄板を、高い生産性にて低コストで製造することが可

能となる。

[0023] したがって本発明は、表面溶融処理前の切削加工を行わないか、又は少なくとも表面溶融処理前の切削加工の切削深さを小さくした場合に、表面溶融処理一熱間圧延後の冷間圧延や冷間成形において、表面に割れが生じることを確実かつ安定して防止し得るようにした表面溶融処理用チタンスラブ、及びそのスラブを用いた表面溶融処理済みの熱間圧延用チタン素材を提供し、ひいてはチタン熱延板製造の生産性を向上させ、かつコストダウンを図り得るようにすることを課題としている。

課題を解決するための手段

[0024] 上述の課題を解決するため、本発明者等が鋭意実験検討を重ねた結果、表面溶融処理前のチタンスラブの段階で、その表面層のスラブ厚み方向への酸素濃度勾配を、適度に小さくしておけば、前述のような問題を解決し得ることを見出し、本発明に至った。

[0025] したがって本発明の基本的な態様（第１の態様）の表面溶融処理用チタンスラブは、チタンスラブの表面に、表面溶融処理によって深さd_1の再溶融凝固層を形成し、前記表面を圧延面とする熱間圧延によりチタン材を製造するに際して用いられる、表面溶融処理用チタンスラブであって、

前記チタンスラブが、真空または不活性ガス雰囲気下でのＤＣスラブ鋳造法によって得られた鋳造ままのチタンスラブであり、

前記チタンスラブの厚み方向において、

前記表面からd_1／２の位置までの領域を第１領域とし、

前記d_1／２の位置から前記d_1の位置までの領域を第２領域とし、

前記チタンスラブの母材の平均酸素濃度に対して、

前記第１領域における平均酸素濃度の増分をC_1とし、

前記第２領域における平均酸素濃度の増分をC_2とし、

C_1とC_2との差C_1-C_2をC_dとするとき、

C_1：０．２０ｍａｓｓ％以下、

C_2：０．０５ｍａｓｓ％以下、かつ

C_d：０を超え０．１５ｍａｓｓ％以下である、

表面溶融処理用チタンスラブである。

[0026] さらに本発明の第２の態様の表面溶融処理用チタンスラブは、前記第１の態様の表面溶融処理用チタンスラブにおいて、

前記C_dが、０．１０ｍａｓｓ％以下であるものである。

[0027] さらに本発明の第３の態様の表面溶融処理用チタンスラブは、前記第１もしくは第２の態様の表面溶融処理用チタンスラブにおいて、

前記d_1が、３．０～１０．０ｍｍの範囲内にあるものである。

[0028] また本発明の第４の態様の表面溶融処理用チタンスラブは、前記第１～第３のいずれかの態様の表面溶融処理用チタンスラブにおいて、

前記表面を３．０ｍｍ以下の厚みで切削除去したものである。

[0029] さらに、以下の第５～第７の態様は、上記のような表面溶融処理用チタンスラブの表面に高密度エネルギによる溶融―急速再凝固の処理（表面溶融処理）を施してなる熱間圧延用チタン素材について規定したものである。

[0030] すなわち本発明の第５の態様の熱間圧延用チタン素材は、第１～第４のいずれかの態様のチタンスラブの表面に、表面溶融処理によって深さd_1の再溶融凝固層を形成し、前記表面を圧延面とする熱間圧延によりチタン材を製造するに際して用いられる、熱間圧延用チタン素材である。

[0031] そしてまた本発明の第６の態様の熱間圧延用チタン素材は、第５の態様の熱間圧延用チタン素材において、厚み方向の酸素濃度分布が、前記再溶融凝固層と母材との境界位置において、母材から表面に向かって段差状に増加するものである。

[0032] また本発明の第７の態様の熱間圧延用チタン素材は、前記第５、第６のいずれかの態様の熱間圧延用チタン素材において、

前記母材の平均酸素濃度に対する前記再溶融凝固層の平均酸素濃度の増分が、０．１ｍａｓｓ％以下であるものである。

発明の効果

[0033] 本発明によれば、チタンスラブの表面に、表面溶融処理によって再溶融凝

固層を形成し、前記表面を圧延面とする熱間圧延により熱延板とし、さらに、その熱延板に酸洗等の脱スケール処理後、冷間圧延などの冷間加工を施した際、または、冷間圧延および焼鈍後に冷間成形加工を施した際、割れなどの加工不良が生じることを防止することができる。しかも本本発明によれば、表面溶融処理前にスラブ表面に切削加工を施さなくても、または、その切削量を小さくしても、上記のような冷間加工を施した際の割れなどの加工不良の発生を防止できるから、切削の省略もしくは切削量を減らせるので、生産性の向上や製造コストの低減を図ることができる。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]チタンスラブを真空下でのＤＣ鋳造法によって製造する方法の一例を模式的に示す略解図である。

[図2]チタンスラブに対して表面溶融処理を施す状況の一例を示す模式的な斜視図である。

[図3]チタンスラブに対して表面溶融処理を施しているときのチタンスラブ表面層の状況の一例を、その断面位置で示す模式図である。

[図4]鋳造ままのチタンスラブにおける断面位置での厚み方向の酸素濃度分布の一例を、スラブ断面に対応して示す模式図である。

[図5A]鋳造ままのチタンスラブにおける断面位置での厚み方向の酸素濃度分布の一例として、図４のＩＶ部を拡大して示す模式図である。

[図5B]チタンスラブに対して表面溶融処理を行った後の段階、すなわち熱間圧延用素材となった段階での、断面位置での厚み方向の酸素濃度分布の一例を示す模式図である。

[図5C]チタンスラブに対して表面溶融処理及び熱間圧延を行った後の段階における断面位置での厚み方向の酸素濃度分布の一例を示す模式図である。

[図5D]チタンスラブに対して表面溶融処理及び熱間圧延、更に酸洗を行った後の段階における断面位置での厚み方向の酸素濃度分布の一例を示す模式図である。

[図6A]鋳造ままのチタンスラブにおける断面位置での厚み方向の酸素濃度分

布の比較例を、図５Ａと同じスケールで示す模式図である。

[図6B]チタンスラブに対して表面溶融処理を行った後の酸素濃度分布の比較例を、図６Ａと同じスケールで示す模式図である。

[図7]本発明によるチタンスラブにおける断面位置での厚み方向の酸素濃度分布および表面溶融処理後の濃度分布の一例を、従来の酸素汚染層を有するチタンスラブにおける酸素濃度分布および表面溶融処理後の濃度分布と対比して示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0035] 以下に、本発明の実施形態について、図面を参照して詳細に説明する。

[0036] まず、本発明の表面溶融処理用チタンスラブについて説明する前に、表面溶融処理用チタンスラブを製造する方法、すなわちチタン溶解原料を、電子ビームもしくはプラズマなどの高密度エネルギ熱源を用いて真空もしくは不活性ガス雰囲気下で溶解し、断面矩形状の鋳片（スラブ）に所定の長さにわたって連続的に鋳造するＤＣスラブ鋳造法（ダイレクトキャスト法）について、電子ビーム溶解を適用した場合の例として、図１を参照して説明する。

[0037] 図１において、チタンスラブ１０を鋳造するに当たっては、溶解チャンバ１内に配設された水冷銅製ハース２に、工業用純チタンの溶解原料、例えばクロール法によって得られたチタンスポンジや、純チタンスクラップを供給し、電子ビーム照射ガン１２により電子ビーム３を照射してハース２内の溶解原料を溶融させる。そして、得られたチタン溶湯４を、鋳造―引き抜きチャンバ５の上部に配設されたＤＣスラブ鋳造用の水冷銅鋳型６、すなわち上下が開放されていて水平断面が矩形状（角部にチャンファーが形成されている場合を含む）をなす水冷銅鋳型６内に連続的に注湯する。なおこの際、鋳型６内のチタン溶湯４の表面を保温するため、溶解用の電子ビーム３とは別に、鋳型６内のチタン溶湯４の表面にも電子ビーム７を照射するのが一般的である。なお溶解原料を溶解するハース２は、複数もしくは多段である場合もある。

[0038] 鋳型６内で凝固したチタンは、鋳造―引き抜きチャンバ５内の下方に配設

された引き抜き部材（昇降可能な受け部材）８を下降させることによって下方に連続的に引き抜かれ、これによって、断面が矩形（角部にチャンファーが形成されている場合を含む）で所定長さのチタンスラブ１０が、次に述べる引き抜きチャンバ５Ｂ内で得られる。

[0039] ここで、鋳造―引き抜きチャンバ５は、鋳型６を取り囲む鋳造チャンバ５Ａと、鋳型５の下方の引き抜きチャンバ５Ｂとを上下に連設した構成とされ、下部の引き抜きチャンバ５Ｂは、所定長さの鋳造終了後に上部の鋳造チャンバ５Ａから離れて、引き抜き部材６とともに原位置（鋳造時の位置）から一方の側方（例えば図１の左方）に移動するように構成される場合がある。この場合、鋳造チャンバ５Ａと引き抜きチャンバ５Ｂの間には、鋳造チャンバ５Ａの真空状態を保持するために、図示しない可変式仕切り板（バルブ板）を挿入するか、あるいは、可変式仕切り板（バルブ板）を含む短いゲートチャンバを設置するのが一般的である。また鋳造時における引き抜きチャンバ５Ｂの位置（原位置）の他方の側（例えば図１の右方）には、別の図示しない引き抜きチャンバ（別の引き抜き部材を備えたチャンバ）が配設されて、所定長さのチタンスラブ１０の鋳造終了後に、原位置の引き抜きチャンバ５Ｂの一方の側方（例えば図１の左方）への移動に伴って、上記の別の引き抜きチャンバが鋳造チャンバ５Ａの下側に到来するように構成される。

[0040] またここで、可変式仕切り板（バルブ板）が開いている場合、溶解チャンバ１内の空間と鋳造―引き抜きチャンバ５内の空間とは、鋳型６の周囲の空隙などによって連通している。そして例えば溶解チャンバ１の上部に、排気管９aを介して真空ポンプ９が接続されており、溶解チャンバ１内の空間と鋳造―引き抜きチャンバ５内の空間とが真空排気されるようになっている。したがってチタンの溶解・鋳造は、基本的に真空排気下で行われる。ただし、実際上は、ごく少量希薄な不活性ガスを導入する場合もある。

[0041] 前述のように鋳造―引き抜きチャンバ５内での所定の長さのチタンスラブ１０の鋳造が終了し、若干時間を置いて、ある程度チタンスラブ１０の冷却が進行した後、可変式仕切り板が挿入され、下部の引き抜きチャンバ５Ｂが

、上部の鋳造チャンバ５Ａから離れてチタンスラブ１０および引き抜き部材６とともに、例えば図１の左方に移動し、１ロットの溶解・鋳造が完了する。このように下部の引き抜きチャンバ５Ｂが上部の鋳造チャンバ５Ａから離れて移動する際には、引き抜きチャンバ５Ｂ内の真空排気が中断され、さらに適当な温度まで降温した後に、大気圧下に開放されることになる。

[0042] それと同時またはその後、例えば右側に位置していた別の引き抜きチャンバ（別の引き抜き部材を備え、予備真空排気されたもの）が、鋳造チャンバ５Ａの下側位置まで移動して来て、その引き抜きチャンバが鋳造チャンバ５Ａに連接され、再び可変式仕切り板が開かれて、溶解チャンバ１と鋳造―引き抜きチャンバ５内が溶解チャンバ１と連接し、真空ポンプ９によって排気されて、次の１ロットの溶解鋳造に備えることになる。

[0043] 次に、前述のような溶解・鋳造によって得られたチタンスラブ１０に、表面溶融処理を施す方法の例について、図２、図３を参照して説明する。

[0044] 例えば図２に示しているように、チャンファー１１を有するチタンスラブ１０においては、その長さ方向（ＤＣスラブ鋳造における鋳片引き抜き方向）ＬＤに沿った４面１０Ａ～１０Ｄのうちの幅広な２面１０Ａ、１０Ｂ（チャンファー１１を含む面）が、熱間圧延時における圧延面となる。そこで、少なくともそのチャンファー１１を含む幅広な２面１０Ａ、１０Ｂについて、表面溶融処理を施す。もちろん、幅広な２面１０Ａ、１０Ｂのみならず、側面１０Ｃ、１０Ｄにも表面溶融処理を行うことも可能であり、それにより切削省略などのメリットを享受できるが、ここでは、幅広な２面１０Ａ、１０Ｂについて表面溶融処理を行うこととして説明を進める。

[0045] 具体的には、先ず、チタンスラブ１０の外表面のうち、幅広な１面１０Ａの表面に、電子ビーム照射ガン１３によって電子ビームを照射して、その面１０Ａにおける表面層のみを急速溶融させる。この際、電子ビーム照射ガン１３を連続的に移動させながら、あるいは、矩形鋳片１０を連続的に移動させながら、チタンスラブ１０の長さ方向ＬＤ（もしくは短手方向）に沿って、連続的に溶融位置を移動させていく。その時のチタンスラブ１０表面の溶

融層を、図３において符号１６aで示す。

[0046] 電子ビーム照射ガン１３を、チタンスラブ１０に対し相対的に連続移動させながら電子ビームの照射を行えば、照射が終了した部分の溶融層１６aは、図３に示すように、母材（チタンスラブ１０の内部）からの抜熱によって冷却され、凝固温度以下に達すれば、凝固して再溶融凝固層２０となる。また、この表面溶融処理による熱影響により、β変態点温度（約９００℃）以上に加熱された熱影響部（ＨＡＺ）１８が生ずる。その後、母材（チタンスラブ１０の内部）からの抜熱によって冷却され、β変態点温度以下に達することにより、熱影響層２２が形成される。

[0047] 本明細書では、この再溶融凝固層２０と熱影響層２２を併せて、表面溶融処理層２１と称している。

[0048] そしてチタンスラブ１０の１面１０Ａの全域（もしくは処理が必要な領域）に対しての溶融―再凝固の処理（表面溶融処理）が終了すれば、チタンスラブ１０の他面１０Ｂに対して、上記と同様な処理を行う。さらに必要に応じて、チタンスラブ１０のそのほかの面１０Ｃ、１０Ｄにも同様の処理を行う。

[0049] ここで、上記の表面溶融処理において、チタンスラブの表面に電子ビームを照射して、その表面を工業用チタンの融点（通常は１７００℃程度）以上の温度に加熱すれば、チタンスラブ１０の板面１０Ａの表面層が、入熱量に応じた深さだけ溶融される。すなわち、表面から厚み方向に深さd_1の位置までの領域が溶融され、その後の再凝固によって厚み方向に深さd_1の再溶融凝固層２０が形成される。また、深さd_2の熱影響層２２が形成される。したがってこのような表面溶融処理により、粗大な鋳造組織が微細な変態組織に変換された領域（表面溶融処理層２１）全体の深さは、ｄ（＝d_1＋d_2）である。

[0050] なお、上述のような表面溶融処理による溶融深さ、したがって再溶融凝固層２０の深さd_1は、通常は３ｍｍ～１０ｍｍの範囲内とされる。

[0051] 電子ビーム照射による溶融深さには、主として入熱量が関係するから、上

記の溶融深さd_1が得られるような入熱量となるように、電子ビーム照射条件を選定する。実際には、スラブの厚み（熱容量）や、スラブ母材温度、スラブ母材側の冷却条件などによっても必要な入熱量は異なるから、上記の溶融深さを得るための入熱量は一概には決められないが、通常は、単位面積当たり（１ｃｍ^{2}当たり）の入熱量を、８０～３００Ｊ程度とする。またここで、単位面積当たりの入熱量に影響する電子ビーム照射条件としては、照射ガンの出力およびビーム径、さらに前述のように照射ガンを連続的に移動させながら照射する場合のガン移動速度（照射位置移動速度）などがあり、これらを適切に設定して上記の入熱量を確保することになる。

[0052] 前述のようにして表面溶融処理が施されたチタンスラブは、熱間圧延用素材として、適宜の加熱炉によって熱間圧延開始温度以上に加熱され、引き続いてその熱間圧延用素材は熱間圧延されて、所要の板厚の熱延板とされる。そしてその熱延板は、酸洗などの脱スケール処理が施された後、冷間圧延によって、製品板厚まで減厚され、焼鈍が施される。また必要に応じて冷間成形加工に付され、様々な用途に使用される。

[0053] 以上のところにおいて、溶解・鋳造によって得られたチタンスラブ（鋳造ままＤＣスラブ）１０には、その厚み方向断面を図４に示しているように、表面に、母材部分（表面溶融処理が施されていない内部領域）の酸素濃度よりも例えば０．１ｍａｓｓ％程度以上高い高濃度で、場合によっては０．３～０．５ｍａｓｓ％程度以上高い高濃度で酸素を含有する酸素汚染層１０Ｐが存在することがある。この酸素汚染層１０Ｐの酸素は、主としてスラブの外側の雰囲気からの酸素によるものであって、酸素含有ガスの吸収及び内方拡散に起因するものであるから、酸素汚染層１０Ｐにおける酸素濃度は、スラブ表面から内部側に向って小さくなるという勾配（酸素濃度勾配）を有している。なお本明細書において、酸素汚染層１０Ｐとは、酸素濃度が母材より０．０５ｍａｓｓ％以上の領域、例えば図４におけるスラブ厚み方向の酸素勾配において、母材の平均酸素濃度C_0よりも０．０５ｍａｓｓ％以上高い酸素濃度C_q（＝C_0+０．０５ｍａｓｓ％）の位置P_qから、スラブ表面に至

るまでの領域を意味するものとする。

[0054] ここで、前述のような電子ビーム溶解・鋳造法においては、溶解・鋳造中及びその後の冷却期間中は、溶解チャンバ１及び鋳造―引き抜きチャンバ５内の空間は、本来は真空に維持されるから、チタンスラブに対する酸素の汚染は生じない筈である。しかしながら、実際上は酸素汚染層１０Ｐが生じてしまっていることが多い。

[0055] このようにスラブ表面に酸素汚染層が生じる原因はいくつか考えられるが、既に述べたように、その一つとしては、１ロットのチタンスラブを鋳造した後に鋳造―引き抜きチャンバを開放した際に外部から侵入する空気中の酸素がスラブ表面に吸収されることがあると考えられる。特に、鋳造―引き抜きチャンバを大気開放した際のチタンスラブの温度が未だ高温である場合には、外部から侵入した酸素がチタンスラブに吸収されやすくなり、酸素汚染が激しくなると考えられる。

[0056] また、何らかの原因で、鋳造中におけるチャンバ内の真空度、とりわけ鋳型から引き抜かれた高温のスラブの周囲の真空度が充分に高くなっていない場合、スラブ周囲の雰囲気からスラブ表面に酸素が吸収されてしまうこともあると考えられる。特に従来の一般的なチャンバでは、図１に示したように、一般にチャンバ内を排気するための真空ポンプ９は、溶解原料の溶解時の酸素吸収を防止するために、溶解チャンバ１の側に設けられているが、この場合、鋳造―引き抜きチャンバ５から排気箇所が離れているため、鋳造―引き抜きチャンバ５内の空間、とりわけ引き抜きチャンバ５Ｂ内の空間の真空度が充分に高くならないことがあり、そのため引き抜きチャンバ５Ｂ内で高温のチタンスラブ１０に酸素含有残留ガスが吸収されてしまうこともあると考えられる。

[0057] さらに、チャンバを開放した際に外部から侵入した酸素や酸素含有ガスが鋳造―引き抜きチャンバ５の内壁や鋳型６の外面などに吸着もしくは付着して、十分な排気・真空引きがなされていない場合に高温のスラブの表面に吸収されることも一つの原因と考えられる。いずれにしても、チャンバ内の雰

囲気の酸素や酸素含有ガスの濃度が、予想外に高くなってしまって、スラブ表面に酸素汚染層が生じてしまうと考えられる。

[0058] そしてこのように表面に酸素汚染層が生じているスラブを、表面切削加工を施すことなく（したがって酸素汚染層を除去せずに）表面溶融処理に供し、表面溶融処理後のスラブ（熱間圧延用素材）を加熱して熱間圧延して熱延板とし、さらに冷間圧延して冷延版あるいは冷延焼鈍板とすれば、既に述べたように冷間圧延時や冷間成形時の割れの問題が生じてしまう。すなわち、スラブにおける表面層の酸素濃度が高い状態（酸素汚染層が存在する状態）は表面溶融処理後も残り、更にそれを熱間圧延用素材として加熱すれば、表面層の酸素濃度が高くなることはあっても、低くなることはなく、熱間圧延後の熱延板にも引き継がれてしまい、冷間圧延時や、冷延板もしくは冷延焼鈍板の冷間成形時における表面層と内部領域との酸素濃度の差に由来する加工性の差によって、割れが生じやすくなってしまうと考えられる。

[0059] このようなスラブ溶解鋳造から表面溶融処理、更に熱間圧延・酸洗に至るまでの、酸素汚染層の酸素濃度分布の変化挙動について、図５Ａ～図５Ｄを参照して具体的に説明する。

[0060] 図５Ａには、図４に示したＤＣ鋳造ままのチタンスラブ（元材）１０におけるスラブ厚み方向への酸素濃度分布の一部、すなわち表面１０Ａ付近（図４の丸囲いＩＶ部）の酸素濃度分布を拡大して示す。また図５Ｂには、図５Ａに示した酸素濃度分布を有する鋳造ままチタンスラブに表面溶融処理を施した後のスラブの酸素濃度分布を実線で示す。なお、図５Ｂ中の破線は、図５Ａに実線で示した鋳造ままのチタンスラブの酸素濃度分布、すなわち表面溶融処理前の酸素濃度分布を示す。さらに図５Ｃには、図５Ｂの実線で示した酸素濃度分布を有する表面溶融処理後のスラブを熱間圧延した後の熱延板の酸素濃度分布を示す。また図５Ｄには、図５Ｃに示した酸素濃度分布を有する熱延板に酸洗を施した後の酸素濃度分布を示す。

[0061] 図５Ａに示しているように、鋳造ままのスラブ（元材）の酸素濃度は、その表面層において内側（元材内部の母材側）からスラブ表面に向けて大きく

なっている。そしてその表面で酸素濃度の最大値$C_{max}1$が、０．５％以上に達することがある。

[0062] このような鋳造ままのチタンスラブに対して表面溶融処理を施した後の状態を図５Ｂに示す。酸素濃度分布は、鋳造ままの状態（図５Ａ）から表面溶融処理を施せば（図５Ｂ）、大幅に変化する。すなわち、表面溶融処理では、高密度エネルギである電子ビームの照射によって表面層が溶融するとともに、そのエネルギによって溶融プール内の溶湯が強制撹拌されるため、溶融プール中で酸素が撹拌流動されて、溶融層中の酸素濃度が平均化され、その結果、表面溶融処理前の酸素濃度勾配が実質的に消滅し、溶融後の再溶融凝固層（表面から深さd_1までの領域）２０では、酸素濃度はほぼ均一となる。したがって酸素汚染のない内部領域（母材）のほぼ均一な酸素濃度C_0（通常は、０．０４～０．２ｍａｓｓ％程度）に対し、再溶融凝固層２０の酸素濃度は、段差状に高くなった状態（酸素濃度C_m）となる。すなわち、表面溶融処理後のスラブ（熱間圧延用素材）においては、表面層（再溶融凝固層２０）と、それよりも内部側の領域との境界付近（厳密には、表面溶融処理層内における再溶融凝固層２０と熱影響層２２の境界付近）において、酸素濃度が段差状に急峻に変化することになる。

[0063] そしてまた、表面溶融処理において処理前の表面層の酸素濃度が平均化される結果として、表面溶融後の再溶融凝固層２０の酸素濃度の値C_mは、厚み方向のほぼ全域にわたって、処理前の表面の最大値$C_{max}1$よりは小さくなるものの、酸素汚染のない内部領域の平均酸素濃度C_0よりは確実に高くなってしまう。このことは、図５Ａから理解できるように、表面溶融処理によって、酸素汚染のない内部領域の平均酸素濃度C_0よりも酸素濃度が高い領域（酸素濃度C_mの領域）が、板の内部側に大きく拡大することを意味する。なお、内部領域（母材部分）の平均酸素濃度C_0に対する再溶融凝固層２０の酸素濃度C_mの増分を、ΔC_m（$=C_m-C_0$）とする。

[0064] 表面溶融処理を施した後のスラブは、熱間圧延用素材として、加熱されて熱間圧延に付される。熱間圧延後の酸素濃度分布を、図５Ｃの実線で示して

いる。なお熱間圧延によって全体の厚みは減少するので、熱間圧延前のスラブにおいてｄ、ｄ$_1$、ｄ$_2$であった部分は、熱間圧延により、各々、ｄ´、ｄ$_1$´、ｄ$_2$´に減じている。また、熱間圧延前のスラブにおいて、Ｐ$_q$で表記された位置、すなわち、母材の酸素濃度Ｃ$_0$よりも０．０５ｍａｓｓ％高い酸素濃度Ｃ$_q$（＝Ｃ$_0$+０．０５ｍａｓｓ％）に相当する位置は、熱延板においては、Ｐ$_q$´と表記している。

[0065] 熱間圧延前の加熱及び熱間圧延は、大気中で行われるのが通常であるため、スラブ及び熱延板の表面が酸化されて、熱間圧延後の板では、図５Ｃの実線で示しているように、熱延板の表面のごく薄い層の部位の酸素濃度が急激に大きくなり、表面位置でＣ$_{max}$２（例えば酸素濃度３５％程度以上の酸化物）となる。熱間圧延後には、酸洗を行って、表面のごく薄い、厚みｄ$_3$の層（一般には厚みｄ$_3$が０．０３～０．１ｍｍ程度の層）を溶解除去するのが一般的であり、これによって、加熱一熱間圧延で生じた表面の酸素高濃度の層は除去されるのが通常である。このように酸洗を行った後の酸素濃度分布を、図５Ｄに示す。

[0066] ここで、熱間圧延後の酸洗処理は、表面のごく薄い層を除去するだけであるため、酸洗後も、図５Ｄに示しているように、熱間圧延加熱前の表面溶融処理によって生じた酸素濃度分布（厚み方向に段差状の分布）の傾向は、ほぼそのまま残ってしまう。すなわち、酸洗後の熱延板の状態でも、表面溶融処理を行った表面溶融処理層における再溶融凝固層２０の領域と、それよりも板内部の領域との境界位置Ｐ$_1$付近で、酸素濃度が急激に変化していることになる。そしてこのような酸素濃度の差が大きければ、冷間加工性にも表面層と内部領域とで大きな差が生じ、前述のように冷間圧延や冷間成形において割れや剥離が生じてしまうものと考えられる。

[0067] なお本発明においては、図５Ａ～図５Ｄに示しているように、表面処理層２１の深さｄは、酸素汚染層１０Ｐの深さ、すなわちスラブ表面から酸素濃度がＣ$_q$（=Ｃ$_0$+０．０５ｍａｓｓ％）の位置Ｐ$_q$までの深さよりも大きく定められる。

[0068] また、表面溶融処理層２１中の再溶融凝固層２０の深さd_1は、酸素汚染層１０Ｐの深さ、すなわちスラブ表面から酸素濃度がC_q（$=C_0+0.05$ｍａｓｓ％）の位置P_qまでの深さよりも大きくても小さくてもよいが、実際上は、スラブ表面から酸素濃度がC_qの位置P_qまでの深さよりも大きくすることが望ましい。

[0069] 以上をまとめれば、チタンスラブにおける表面の酸素汚染層の存在、及びそのスラブに表面溶融処理を施した際の表面層の酸素濃度分布の変化の挙動に由来して、前述のような表面溶融処理及び熱間圧延後の熱延板として、冷間圧延、あるいは冷延板焼鈍後の冷間成形加工時において割れが生じてしまうものと考えられるのである。

[0070] しかるに本発明者等が数多くの実験・検討を重ねた結果、チタンスラブの表面に、表面溶融処理によって深さd_1の再溶融凝固層を形成し、前記表面を圧延面とする熱間圧延によりチタン材を製造するに際して用いられる、表面溶融処理用チタンスラブにおいて、チタンスラブの厚み方向において、前記表面から$d_1/2$の位置までの領域を第１領域とし、前記$d_1/2$の位置から前記d_1の位置までの領域を第２領域とし、前記チタンスラブの母材の平均酸素濃度に対して、前記第１領域における平均酸素濃度の増分をC_1とし、前記第２領域における平均酸素濃度の増分をC_2とし、C_1とC_2との差C_1-C_2をC_dとするとき、C_1：０．２０ｍａｓｓ％以下、C_2：０．０５ｍａｓｓ％以下、かつC_d：０を超え０．１５ｍａｓｓ％以下であれば、表面溶融処理後の再溶融凝固層とそれより内側の領域との間の酸素濃度差も、冷間加工性に悪影響を及ぼさない程度に小さくなり、前述のような表面溶融処理及び熱間圧延後の熱延板として、冷間圧延において割れが生じてしまうことを有効に防止し得ること、また冷延焼鈍板を冷間にて成形加工する際において割れ生じてしまうことを有効に防止し得る。

[0071] ここで酸素濃度の高い酸素汚染層が生成されてしまって、表面層の酸素濃度勾配も大きくなり、前記条件を満たさなくなった場合のスラブ（比較スラブ）について、表面溶融処理前の段階での厚み方向酸素濃度分布を、図５Ａ

に示した本発明スラブにおける、表面溶融処理前の段階での厚み方向酸素濃度分布と同じスケールで図６Ａに示す。またその比較スラブについて、表面溶融処理を行った後の厚み方向酸素濃度分布を、図５Ｂに示した本発明スラブにおける、表面溶融処理前の段階での厚み方向酸素濃度分布と同じスケールで図６Ｂに示す。

[0072] なお、酸素汚染層よりも内側の領域（非酸素汚染層）における平均的な酸素濃度は、表面からの酸素吸収による影響を実質的に受けない。したがってスラブ内部の領域の酸素量は、比較スラブと本発明スラブとで差はなく、同じとみなすことができるから、比較スラブについての図６Ａ、図６Ｂにおいても、本発明スラブについての図５Ａ、図５Ｂと同様に、内部の平均酸素濃度は同じ値C_0として示している。

[0073] ここで上記のように酸素濃度の高い酸素汚染層が生成されてしまって、表面層の酸素濃度勾配も大きくなり、前記条件を満たさなくなった場合のスラブ（比較スラブ；図６Ａ、図６Ｂ）と、前記条件を満たすスラブ（本発明スラブ；図５Ａ、図５Ｂ）とについて、表面溶融処理前の段階での厚み方向酸素濃度分布、および表面溶融処理後のスラブ（熱間圧延用素材）の段階での厚み方向酸素濃度分布とを、同一の図７中に対比させて示す。

[0074] 比較スラブは、図６Ａに示しているように、スラブ表面からスラブ厚み方向に再溶融凝固層２０の深さd_1の１／２（すなわちd_1／２）の位置までの領域（第１領域）Ｒ１の平均酸素濃度の、母材平均酸素濃度C_0からの増分C_1'と、スラブ厚み方向にd_1／２の位置から再溶融凝固層の深さd_1に相当する位置までの領域（第２領域）Ｒ２の平均酸素濃度の、母材平均酸素濃度C_0からの増分C_2'との差C_d'（＝C_1'－C_2'）が、０．１５ｍａｓｓ％を超えているものである。この比較スラブにおける、表面溶融処理前の厚み方向酸素濃度分布を、図７では二点鎖線で示している。なおこの場合の表面層（酸素汚染層）の最大の酸素濃度（表面位置の酸素濃度）を$C_{max}1'$で示している。

[0075] また比較スラブについて、表面溶融処理を、表面から深さｄで行った後（

再溶融凝固層の深さはd_1）のスラブ厚み方向の酸素濃度分布を、図７では点線で示している。既に述べたように、深さd_1の再溶融凝固層内では、厚さ方向の酸素濃度が平均化され、C_m'の酸素濃度でほぼ均一となっている。すなわち厚み方向の酸素濃度が、再溶融凝固層と母材との境界位置において段差状に増加する分布となっている。そして、深さd_1の位置（再溶融凝固層２０と母材との境界位置）の付近では、厚さ方向に酸素濃度がC_0からC_m'に急激かつ大きく変化していることになる。

[0076] 一方、本発明スラブは、第１領域Ｒ１の平均酸素濃度の、母材平均酸素濃度C_0に対する増分C_1と、第２領域Ｒ２の平均酸素濃度の、母材平均酸素濃度C_0に対する増分C_2との差C_dが、０．１５ｍａｓｓ％以下のものである。この本発明スラブにおける、表面溶融処理前の厚み方向酸素濃度分布を、図７では破線で示している。なおこの場合の表面層（酸素汚染層）の最大の酸素濃度（表面位置の酸素濃度）を$C_{max}1$で示している。

[0077] ここで、上記の第１領域Ｒ１と第２領域Ｒ２の平均酸素濃度の、母材平均酸素濃度C_0からの増分の差C_dが０．１５ｍａｓｓ％以下の条件を満たす本発明スラブの場合（すなわち$C_d \leqq$０．１５ｍａｓｓ％）は、第１領域Ｒ１と第２領域Ｒ２の平均酸素濃度の、母材酸素濃度C_0からの増分の差C_dが０．１５ｍａｓｓ％以下の条件を満たさない比較スラブの場合（すなわち比較スラブで、$C_d' >$０．１５ｍａｓｓ％）よりも、厚み方向の酸素濃度勾配（傾き）が小さい。また前述のようにスラブ内部の非酸素汚染領域の平均酸素濃度が、同じC_0であれば、厚み方向の酸素濃度勾配（傾き）が小さいほど、表面位置の酸素濃度（最大酸素濃度）が小さくなる。したがって、図７の二点鎖線（比較スラブ；表面溶融処理前）と破線（本発明スラブ；表面溶融処理前）とを比較すれば明らかなように、本発明スラブの表面位置での酸素濃度（最大酸素濃度）$C_{max}1$は、比較スラブにおける表面位置の酸素濃度（最大酸素濃度）$C_{max}1'$よりも低くなる。さらに、表面から深さd_1の位置までに含まれるトータルの酸素量も、本発明スラブでは比較スラブより少なくなる。

[0078] さらに、図７の実線は、上記の鎖線で示した酸素濃度分布を有する本発明スラブ（前記条件を満たすスラブ）について、表面溶融処理を表面からｄ（＝d_1＋d_2）の深さで行った後のスラブ厚み方向の酸素濃度分布を示す。この本発明スラブの場合も、表面溶融処理後の厚み方向の酸素濃度分布の傾向としては、比較スラブの表面溶融処理後の厚み方向の酸素濃度分布と同様に、深さd_1の再溶融凝固層２０内では、厚さ方向の酸素濃度が平均化され、ほぼ一定の酸素濃度C_mとなり、母材酸素濃度C_0からの増分ΔC_mも厚み方向にほぼ一定となる。すなわち厚み方向の酸素濃度分布が、段差状の分布となっている。但し、本発明スラブにおける表面付近から深さd_1の位置近くまでのほぼ一定の酸素濃度C_mは、表面溶融処理後の比較スラブ（図７の破線）における表面付近から深さd_1の位置近くまでのほぼ一定の酸素濃度C_m'よりも小さくなる。これは、前述のように、表面から深さd_1の位置までに含まれるトータルの酸素量が、本発明スラブでは比較スラブより少ないためである。そして、深さd_1の位置（再溶融凝固層とそれよりも内側の母材領域との境界位置）の付近では、酸素濃度が厚さ方向に段差状にC_0からC_mに変化しているが、その変化の度合い、すなわち酸素濃度増分ΔC_m（＝C_m－C_0）は、比較スラブにおけるC_0からC_m'への変化の度合い（酸素濃度増分$\Delta C_m'$＝C_m'－C_0）と比べて小さいことが分かる。すなわち本発明スラブでは、再溶融凝固層とそれよりも内側の領域との境界位置付近での厚み方向への酸素量の急激な変化が緩和されていることになる。

[0079] 以上のように、表面層における板厚方向の酸素濃度勾配を小さくすることによって、表面溶融処理による再溶融凝固層と、その内側の領域との境界付近における酸素濃度の変化が緩和される。そしてその傾向は、熱間圧延前加熱、更に熱間圧延を施した後も引き継がれて、再溶融凝固層の酸素濃度の、母材の酸素濃度からの増分が小さく抑えられる。すなわち熱延板の状態でも、再溶融凝固層とその内側の領域との境界付近での酸素量の急激な変化が緩和される。その結果、表面層部分（再溶融凝固層）とそれより内側の領域との間の冷間加工性の差によって冷間圧延で割れが発生したりするおそれが少

なくなり、また、冷延焼鈍後に冷間で成形加工した際に割れが発生するおそれが少なくなる。

[0080] 以上のところにおいて、本発明においては、スラブの表面層における厚み方向の酸素濃度勾配の程度（傾き）を表す指標として、第１領域Ｒ１についての母材平均酸素濃度C_0からの増分C_1と、第２領域Ｒ２についての母材平均酸素濃度C_0からの増分C_2との差C_dを用い、その差C_d（＝C_1-C_2）を０．１５ｍａｓｓ％以下に規制することとしている。

[0081] ここで、上記の酸素濃度差C_dが０．１５ｍａｓｓ％を超えるような大きな濃度勾配がスラブの表面層に存在すれば、表面溶融処理後における再溶融凝固層とそれより内側の領域との境界付近での酸素濃度の変化が大きくなる(例えば、表面溶融処理後の状態で母材平均酸素濃度C_0からの再溶融凝固層の酸素濃度C_mの増分ΔC_mが０．１％を超える)。その結果、前述のような熱延板に対する冷間圧延時の割れや冷延焼鈍板に対する冷間成形時の割れ剥離の発生を防止することが困難となる。

[0082] また、第１領域Ｒ１についての母材酸素濃度C_0からの増分C_1が０．２ｍａｓｓ％を超える場合、または、第２領域Ｒ２についての母材酸素濃度C_0からの増分C_2が０．０５％を超える場合においても、表面溶融処理後における再溶融凝固層とそれより内側の領域との境界付近での酸素濃度の変化が大きくなる(例えば、表面溶融処理後の状態で母材酸素濃度C_0からの再溶融凝固層の酸素濃度C_mの増分ΔC_mが０．１％を超える)。その結果、前述のような熱延板に対する冷間圧延時の割れや冷延焼鈍板に対する冷間成形時の割れ剥離の発生を防止することが困難となる。

[0083] なお、上記の表面溶融処理前の酸素濃度の増分の差C_dを、０．１０ｍａｓｓ％以下に抑えれば、本発明の効果はさらに向上する。

[0084] なお、スラブに施される表面溶融処理における再溶融凝固層の深さ（処理前の元板表面位置からの深さ）d_1の具体的な数値としては、３．０～１０．０ｍｍの範囲内とすることが好ましい。再溶融凝固層の深さが３．０ｍｍ未満では、表面溶融処理を行うことによる表面層の平滑化、表面層中の欠陥の

除去の効果が充分に得られない。一方１０．０ｍｍを超えても、表面溶融処理による効果がそれ以上は大きくならず、いたずらにエネルギコストの増加や生産性の低下を招くだけである。

[0085] なおまた、スラブの表面層の厚み方向濃度勾配の基準とする第１領域、第２領域の深さは、その後に施す表面用溶融処理の深さd_1に基いて、その１／２と定めており、したがって、具体的な各領域の深さ（d_1／２）は、０．１５～５ｍｍ程度である。

[0086] また前述のように、スラブ表面層の厚み方向への酸素濃度勾配を規制しておけば、既に述べたように表面位置の最大酸素濃度も小さくなるのが通常であるから、表面溶融処理前に切削加工を施さなくても、上述のような作用・効果を得ることができる。但し、場合によっては、表面のごく薄い層を切削加工によって除去してから、表面溶融処理を施すことも許容される。但し、その場合の切削深さは、３．０ｍｍより小さい深さとする。

[0087] ここで、表層部の高酸素濃度部を切削除去しても、酸素の深さ方向への濃度勾配は変化しないが、高酸素濃度部が切削除去されていることから、再溶融凝固層のトータルの酸素量は少なくなり、上述の第１領域Ｒ１と第２領域Ｒ２の酸素濃度の差が小さくなり、各々の領域における母材酸素濃度C_0からの増分C_1、C_2の差C_dが、鋳造ままの切削前の状態では０．１５ｍａｓｓ％以下でない場合でも、切削加工により、上記の差C_dが０．１５ｍａｓｓ％以下のスラブを得ることができる。ただし、表層の切削深さが３．０ｍｍを超えれば、切削加工の負担が大きくなって、生産性を阻害するおそれがあるから、切削する場合、その深さは３．０ｍｍ以下とする。

[0088] 本発明の表面溶融チタンスラブを製造（溶解・鋳造）するにあたって、スラブの表面層の酸素濃度を前述のように規制するための具体的手法は、特に限定されるものではないが、例えば次のＡ～Ｃに示すような種々の手法を適用すればよい。なお、対策Ａは、主として溶解・鋳造終了後の大気開放時における酸素汚染を防止するための手法である。また、対策Ｂおよび対策Ｃは、主として溶解・鋳造時における酸素汚染を防止するための手法である。実

際上は、これらの２以上を組み合わせて適用することが好ましい。

[0089] 対策Ａ：大気開放時において大気のチャンバ内への侵入によるスラブの酸素吸収は、スラブが未だ高温である場合に生じやすく、とりわけスラブ表面温度がチタンの相変態温度である９００℃程度以上である場合に生じやすい。そこで、所定長さのスラブを溶解・鋳造した後、スラブの表面温度が９００℃程度以下となってから大気開放する。このとき、チャンバ内で放置しても良いし、生産性向上のため、加速冷却をしても良い。例えば、引き抜きチャンバにスラブを冷却するための冷却手段を設けておいて、表面温度が９００℃程度以下の状態で大気開放することとしてもよい。その冷却手段としては、例えば、内部を水冷した冷却板をスラブに近接した状態で設置しておくことなどを適用することができる。また、大気開放前に、チャンバ内の雰囲気を不活性ガスなどの低温のガスによって置換し、表面温度が早期に９００℃程度以下となるようにし、スラブ表面が９００℃以下の低温になった時点で大気開放することとしてもよい。

[0090] 対策Ｂ：既に説明したように、一般にチャンバ内を排気するための真空ポンプ９（図１参照）は、主として溶解チャンバ１を真空に保つ目的から、鋳造―引き抜きチャンバ５から離れた箇所で排気するように接続されていることが多い。その場合には、溶解チャンバの真空排気用の真空ポンプ９と別に、例えば図１の鎖線で示しているように、第２の真空ポンプ９１を設けて、鋳造―引き抜きチャンバ５の側、とりわけ外気に開放される引き抜きチャンバ５Ｂの側にその第２の真空ポンプ９１の排気管９１ａを接続して、溶解・鋳造時における鋳造・引き抜きチャンバ５内の真空度を高める。

[0091] 対策Ｃ：溶解・鋳造時において、雰囲気中の酸素や酸素含有ガスの分圧を下げるため、例えば図１の鎖線で示すように、引き抜きチャンバ５Ａの内面などに、酸素もしくは酸素含有ガスの吸収能が高いターゲット材、例えばチタンやジルコニウムなどからなる部材９２を設けておく。そのほか、鋳造・溶解時のチャンバ内の真空度を高めるために、より排気能力の大きい真空ポンプを使用してもよい。また、鋳造・溶解時のチャンバ内の気密性を高める

などの手段を併用してもよい。

[0092] ここで本発明のチタンスラブを構成する工業用純チタンとは、ＪＩＳ規格の１種～４種、およびそれに対応するＡＳＴＭ規格のＧｒａｄｅ１～４、ＤＩＮ規格の３・７０２５，３・７０２５、３・７０２５で規定される工業用純チタンを含むものとする。すなわち、本発明で対象とする工業用純チタンは、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からなるもの、と言うことができる。さらに、これらに若干の白金族元素を添加し、モディファイド（改良）純チタンと呼ばれている高耐食性合金（ＡＳＴＭ Ｇｒａｄｅ ７、１１、１６、２６、１３、３０、３３）あるいはこれらに対応するＪＩＳ種）も、本発明では、工業用純チタンに含まれるものとして扱う。

[0093] また本発明の表面処理用チタンスラブ１０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が、熱間圧延としてコイル圧延を適用し、板厚３ｍｍ～８ｍｍ程度の熱延コイル薄中板を製造する場合、チタンスラブとしては、厚み１５０ｍｍ～２８０ｍｍ程度、長さ３ｍ～１０ｍ程度、幅６００ｍｍ～１５００ｍｍ程度とすれば良い。

[0094] 本発明の熱間圧延用チタン素材を実際に使用するに当たっては、熱間圧延を施して所望の板厚の熱延板とする。熱間圧延の方式は特に限定されないが、薄板熱延板製品とする場合、コイル圧延を適用するのが通常である。またその場合の熱延上がり板厚は特に限定されないが、通常は３．０ｍｍ～８．０ｍｍ程度である。熱間圧延条件は特に限定されないが、通常のチタン熱間圧延と同様に、７２０℃から９２０℃に、６０分～４２０分程度加熱し、その範囲内の温度で熱間圧延を開始して、圧延機の能力に応じて、室温以上の温度で熱間圧延を終了させれば良い。

[0095] 以下に本発明の実施例を、比較例とともに説明する。

実施例

[0096] [試験例１]

ＪＩＳ１種純チタンを溶解原料として、図１に示すような設備を用いて、

電子ビーム溶解によりＤＣ鋳造し、断面が約１３００ｍｍ幅×約４００ｍｍ厚×約７５００ｍｍ長のチタンスラブを得た。鋳造速度は、２ｔｏｎ／ｈとした。

[0097] 溶解・鋳造に当たっては、一部のスラブ（表１のＮｏ．１～６）の表面層の酸素濃度を抑制するために、前記対策Ａ～Ｃのいずれか１以上を適用した。一部のスラブ（表１のＮｏ．７）については、表面層の酸素濃度を抑制する対策を講じなかった。

[0098] またＮｏ．７と同条件で製造したＤＣスラブについて、次の表面溶融処理の前に、表面切削（切削深さ０．５～２．５ｍｍ）を行って、表２のＮｏ．８～Ｎｏ．１２のスラブとした。

[0099] その後、スラブの幅広な２面に、スラブを連続的に移動させながら、電子ビーム照射による表面溶融処理を行ない、熱間圧延用チタン素材とした。表面溶融処理においては、矩形電子ビーム寸法が２．５ｃｍとなるよう調整した電子ビームを用い、その他の電子ビーム照射条件（電子ビームの出力、照射時のスラブ移動速度、１ｃｍ当たりの入熱量等）を変化させて、スラブの表面位置からの溶融深さ（再溶融凝固層の深さ）d_1を変化させた。

[0100] 上記の過程において、表面溶融処理前の各チタンスラブの幅広な面について表面層の酸素濃度及びその分布を、断面に対するＥＰＭＡ分析（Ｘ線マイクロアナライザー）によって定量的に調べた。すなわち、表面の酸素濃度C_{max}、母材部分の平均酸素濃度C_0を調べ、さらにその後に行う表面溶融処理による目標（予定）の再溶融凝固層の深さをd_1として、深さd_1／２までの領域（第１領域Ｒ１）の酸素濃度の、母材部分の平均酸素濃度C_0に対する増分C_1、及び深さd_1／２からd_1までの領域（第２領域Ｒ２）の酸素濃度の、母材部分の平均酸素濃度C_0に対する増分C_2を調べた。

[0101] なお表面溶融処理を行う前に表面切削を行った例（Ｎｏ．８～１２）については、切削後の各酸素濃度を調べた。

[0102] これらの表面溶融処理前の各スラブＮｏ．１～１２についての表面層の酸素濃度及びその分布を調べた結果を、表１および表２に示す。

[0103] 一方、表面溶融処理後の各チタンスラブ（熱間圧延用チタン素材；表面切削を行った場合はその切削後の素材）の幅広な面について、表面の酸素濃度C_{max}、母材部分の平均酸素濃度C_0を調べ、表面からd_1の位置まで（すなわち再溶融凝固層の表面から底部まで）の酸素濃度の、母材部分の平均酸素濃度C_0に対する増分ΔC_mを調べた。その結果を表３に示す。

[0104] さらに、前述のようにして得られた表面溶融処理済みの熱間圧延用チタン素材を、８００℃の炉に挿入後、約２４０分加熱し、連続熱間圧延ストリップミルにて５ｍｍ厚の熱延板コイルを製造し、硝ふっ酸からなる連続酸洗ラインを通板し、片面あたり約４０μｍ溶削した。

[0105] その後、０．７５ｍｍまで冷間圧延し、端部を中心に表面観察を行って割れの発生状況を調べ、その割れの程度を、割れが全くない状況（Ａ判定）、割れがあってもわずかであって実際上問題がない状況（Ｂ判定～Ｃ判定）、割れが激しい状況（Ｄ判定）の４段階で評価した。

[0106] さらに６５０℃×５時間の条件でアルゴンガス雰囲気中で焼鈍した後、冷間成形性を調べた。冷間成形性試験は、エリクセン試験によって行った（ＪＩＳ　Ｚ　２２４７に準拠）。

[0107] これらの評価結果を、表３に併せて示す。

[0108]

[表1]

表 1

試験番号	表面溶融処理前のスラブ							鋳造後に行った切削加工量 (mm)	表面温度 (℃)	真空度 (Pa)	ゲッターの有無	備考
	Co (mass%)	Cmax (mass%)	C1 (mass%)	C2 (mass%)	Cd=C1-C2 (mass%)	d1 (表面溶融処理の予定深さ) (mm)						
1	0.05	0.6	0.18	0.04	0.14	3.5		0	800	1×10^{-1}	無	対策A
2	0.04	0.6	0.14	0.03	0.11	6		0	200	1×10^{-3}	無	He冷却、対策A,B
3	0.05	0.6	0.12	0.03	0.09	9		0	300	1×10^{-1}	有	He冷却、対策A,C
4	0.04	0.8	0.19	0.05	0.14	3.5		0	1000	1×10^{-3}	無	対策B
5	0.05	0.8	0.15	0.03	0.12	6		0	1000	1×10^{-3}	有	対策B,C
6	0.05	0.8	0.11	0.03	0.08	9		0	1000	1×10^{-1}	有	対策C
7	0.05	1.0	0.25	0.05	0.2	6		0	1050	1×10^{-1}	無	対策なし

[0109]

[表2]

表 2

試験番号	表面溶融処理前のスラブ						
	Co (mass%)	Cmax (mass%)	C1 (mass%)	C2 (mass%)	Cd=C1-C2 (mass%)	d1(表面溶融処理の予定深さ) (mm)	鋳造後に行った切削加工量 (mm)
8	0.06	0.6	0.18	0.04	0.14	6	0.5
9	0.05	0.6	0.14	0.03	0.11	6	1
10	0.05	0.5	0.13	0.02	0.11	6	1.5
11	0.06	0.6	0.12	0.03	0.09	6	2
12	0.05	0.5	0.08	0.02	0.06	6	2.5

[0110] [表3]

表 3

試験番号	表面溶融処理後(熱間圧延用素材)				熱延板を冷延した際の割れ評価結果	冷延焼鈍板の成型性評価結果;エリクセン高さ (mm)
	Co (mass%)	Cm (mass%)	ΔCm =Cm-Co (mass%)	d1(表面溶融処理層の深さ) (mm)		
1	0.05	0.13	0.08	3.6	B	11.5
2	0.04	0.09	0.05	5.9	B	11.6
3	0.05	0.08	0.03	8.8	A	12.2
4	0.04	0.12	0.08	3.4	B	11.6
5	0.05	0.1	0.05	5.9	B	11.8
6	0.05	0.07	0.02	6	A	12.4
7	0.05	0.18	0.13	6	C	10.7
8	0.06	0.15	0.09	5.9	B	11.5
9	0.05	0.11	0.06	6.1	B	11.6
10	0.05	0.08	0.03	5.8	B	11.8
11	0.06	0.07	0.01	5.9	A	12.5
12	0.05	0.07	0.02	5.7	A	12.4

[0111] 表１～３に示しているように、表面溶融処理前のチタンスラブについては、各本発明例（Ｎｏ．１～６、Ｎｏ．８～１２）、および比較例（Ｎｏ．７）で、いずれも$C_1 > C_2$であって、表面から内部に向って酸素量が減少する酸素濃度勾配を有していることが確認された。

[0112] また、各本発明例では、C_d（$=C_1-C_2$）は、いずれも０．１５ｍａｓｓ％以下であった。また、表面溶融処理後のチタンスラブ（熱間圧延用チタン素材）については、各本発明例では、表面からd_1の位置まで（すなわち再溶融凝固層の表面から底部まで）の酸素濃度がほぼ一定で、母材部分の酸素濃度C_0に対する増分ΔC_mは、いずれも０．１ｍａｓｓ％以下であった。

[0113] そしてこれらの本発明例では、熱間圧延および酸洗したコイル板の冷間圧延において割れが生じない（Ａ判定）か、または割れが生じても極めてわずか（ＢないしＣ判定）であって、実際上支障がないことが確認された。また冷間圧延一焼鈍後の冷間成形性も１１．５ｍｍ以上のエリクセン値が得られており、良好であることが確認された。特に、請求項２で規定された、C_d（$=C_1-C_2$）値が０．１ｍａｓｓ％以下のＮｏ．３，６，１１，１２では、冷間圧延時の割れは生じておらず（Ａ判定）、エリクセン値も１２ｍｍ以上の高い値を示した。

[0114] 一方、比較例であるＮｏ．７では、C_d（$=C_1-C_2$）が、０．１５ｍａｓ

ｓ％を超えていた。また、表面溶融処理後のチタンスラブ（熱間圧延用チタン素材）について、各比較例では、表面からd_1の位置まで（すなわち再溶融凝固層の表面から底部まで）の酸素濃度は、各本発明例と同様にほぼ一定であるが、母材部分の平均酸素濃度C_0に対する増分ΔC_mは、０．１ｍａｓｓ％を超えていた。

[0115] そしてこの比較例では、冷間圧延においては割れは生じなかったものの、冷間圧延－焼鈍後の冷間成形性が劣る（エリクセン値が１１ｍｍ以下）ことが確認された。

[0116] [試験例２]

ＡＳＴＭ グレード２純チタンを溶解原料として、図１に示すような設備を用いて、電子ビーム溶解によりＤＣ鋳造し、断面が約１１００ｍｍ幅×約２２０ｍｍ厚×約７０００ｍｍ長のチタンスラブを得た。平均鋳造速度は、１．９ｔｏｎ／ｈとした。

[0117] 溶解・鋳造に当たっては、一部のスラブ（表４のＮｏ．１３～１８）の表面層の酸素濃度を抑制するために、前記対策Ａ～Ｃのいずれか１以上を適用した。一部のスラブ（表４のＮｏ．１９）については、表面層の酸素濃度を抑制する対策を講じなかった。

[0118] またＮｏ．１９のスラブと同条件で製造したＤＣスラブについて、次の表面溶融処理の前に、表面切削（切削深さ０．５～２．５ｍｍ）を行って、表５のＮｏ．２０～２４のスラブとした。

[0119] その後、スラブの幅広な２面に、スラブを連続的に移動させながら、電子ビーム照射による表面溶融処理を行ない、熱間圧延用チタン素材とした。表面溶融処理においては、矩形電子ビーム寸法が２．５ｃｍとなるよう調整した電子ビームを用い、その他の電子ビーム照射条件（電子ビームの出力、照射時のスラブ移動速度、１ｃｍ当たりの入熱量等）を変化させて、スラブの表面位置からの溶融深さ（再溶融凝固層の深さ）d_1を変化させた。

[0120] 上記の過程において、表面溶融処理前の各チタンスラブの幅広な面について表面層の酸素濃度及びその分布を、試験例１と同様に、断面に対するＥＰ

ＭＡ分析（X線マイクロアナライザー）によって定量的に調べた。

[0121] なお表面溶融処理を行う前に表面切削を行った例（Ｎｏ．２１～２４）については、切削後の各酸素濃度を調べた。

[0122] これらの表面溶融処理前の各スラブＮｏ．１３～２４についての表面層の酸素濃度及びその分布を調べた結果を、表４および表５に示す。

[0123] 一方、表面溶融処理後の各チタンスラブ（熱間圧延用チタン素材；表面切削を行った場合はその切削後の素材）の幅広な面について、表面の酸素濃度C_{max}、母材部分の平均酸素濃度C_0を調べ、表面からd_1の位置まで（すなわち再溶融凝固層の表面から底部まで）の酸素濃度の、母材部分の平均酸素濃度C_0に対する増分ΔC_mを調べた。その結果を表６に示す。

[0124] さらに、前述のようにして得られた表面溶融処理済みの熱間圧延用チタン素材を、８００℃の炉に挿入後、約２４０分加熱し、連続熱間圧延ストリップミルにて５ｍｍ厚の熱延板コイルを製造し、硝ふっ酸からなる連続酸洗ラインを通板し、片面あたり約４０μｍ溶削した。

[0125] その後、１．２ｍｍまで冷間圧延し、端部を中心に表面観察を行って割れの発生状況を調べた。割れの評価の判定は、試験例１と同様に４段階（Ａ判定～Ｄ判定）によって行った。この評価結果を、表６に示す。

[0126]

[表4]

表 4

試験番号	表面溶融処理前のスラブ						鋳造後に行った切削加工量 (mm)	表面温度 (℃)	真空度 (Pa)	ゲッターの有無	備考
	Co (mass%)	Cmax (mass%)	C1 (mass%)	C2 (mass%)	Cd=C1-C2 (mass%)	d1 (表面溶融処理の予定深さ) (mm)					
13	0.15	0.7	0.22	0.08	0.14	3.5	0	1050	1×10^{-1}	無	対策なし
14	0.16	0.7	0.17	0.03	0.14	6	0	800	1×10^{-1}	無	対策A
15	0.15	0.7	0.14	0.02	0.12	9	0	200	1×10^{-3}	無	He冷却、対策A,B
16	0.15	0.8	0.19	0.08	0.11	3.5	0	1050	1×10^{-1}	無	対策なし
17	0.14	0.8	0.16	0.04	0.12	6	0	1000	1×10^{-3}	無	対策B
18	0.15	0.8	0.13	0.04	0.09	9	0	1000	1×10^{-1}	有	対策C
19	0.14	1.0	0.28	0.09	0.19	4	0	1050	1×10^{-1}	無	対策なし

[0127] [表5]

表 5

試験番号	表面溶融処理前のスラブ						
	Co (mass%)	Cmax (mass%)	C1 (mass%)	C2 (mass%)	Cd=C1-C2 (mass%)	d1(表面溶融処理の予定深さ) (mm)	鋳造後に行った切削加工量 (mm)
20	0.15	0.6	0.19	0.03	0.16	4	0.5
21	0.16	0.5	0.16	0.03	0.13	4	1
22	0.15	0.5	0.11	0.02	0.09	4	1.5
23	0.14	0.5	0.1	0.02	0.08	4	2
24	0.15	0.5	0.09	0.02	0.07	4	2.5

[0128] [表6]

表 6

試験番号	表面溶融処理後(熱間圧延用素材)				熱延板を冷延した際の割れ評価結果
	Co (mass%)	Cm (mass%)	ΔCm =Cm-Co (mass%)	d1(表面溶融処理層の深さ) (mm)	
13	0.15	0.28	0.13	3.5	D
14	0.16	0.23	0.07	6.1	B
15	0.15	0.21	0.06	9	B
16	0.15	0.27	0.12	3.4	D
17	0.14	0.23	0.09	5.9	C
18	0.15	0.19	0.04	8.8	A
19	0.14	0.29	0.15	4	D
20	0.15	0.28	0.13	4	D
21	0.16	0.23	0.07	3.8	B
22	0.15	0.19	0.04	3.9	A
23	0.14	0.18	0.04	4	A
24	0.15	0.18	0.03	4.1	A

[0129] 表４～６に示しているように、表面溶融処理前のチタンスラブについては、各本発明例（Ｎｏ．１４、１５、１７、１８、２１～２４）、各比較例（Ｎｏ．１３、１６、１９、２０）で、いずれも表面から内部に向って酸素量が減少する酸素濃度勾配を有していることが確認された（$C_1 > C_2$）。

[0130] また、各本発明例では、C_d（$=C_1-C_2$）は、いずれも０．１５ｍａｓｓ％以下であった。また、表面溶融処理後のチタンスラブ（熱間圧延用チタン素材）について、各本発明例では、表面からd_1の位置まで（すなわち再溶融凝固層の表面から底部まで）の酸素濃度がほぼ一定で、母材部分の平均酸素濃度C_0に対する増分ΔC_mは、いずれも０．１０ｍａｓｓ％以下であった。

[0131] そしてこれらの本発明例では、熱間圧延および酸洗したコイル板の冷間圧延において割れが生じない（Ａ判定）か、または割れが生じても極めてわずか（ＢないしＣ判定）であって、実際上支障がないことが確認された。特に、請求項２で規定された、C_d（$=C_1-C_2$）の値が０．１０ｍａｓｓ％以下のＮｏ．１８、２２、２３、２４は、冷間圧延時の割れは生じておらず（Ａ判定）、きわめて高い冷間圧延性を有していた。

[0132] 一方、比較例であるＮｏ．１９、２０は、C_d（$=C_1-C_2$）が、０．１５ｍａｓｓ％を超えていた。また、比較例であるＮｏ．１３、１９は、C_1が０

．２ｍａｓｓ％を超えており、同じく比較例であるＮｏ．１３、１６、１９は、C_2が０．０５ｍａｓｓ％を超えていた。

[0133] これら各比較例は、表面溶融処理後のチタンスラブ（熱間圧延用チタン素材）について、表面からd_1の位置まで（すなわち再溶融凝固層の表面から底部まで）の酸素濃度は、各本発明例と同様にほぼ一定であるが、母材部分の平均酸素濃度C_0に対する増分ΔC_mは、いずれも０．１ｍａｓｓ％を超えていた。

[0134] そしてこれらの比較例では、冷間圧延において顕著な割れが生じており（Ｄ判定）冷間加工性に劣ることが確認された。

[0135] 以上、本発明の好ましい実施形態、実施例について説明したが、実施形態および実施例は、あくまで本発明の要旨の範囲内の例に過ぎず、本発明の要旨から逸脱しない範囲内で、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。すなわち本発明は、前述した説明によって限定されることはなく、添付の特許請求の範囲によってのみ限定され、その範囲内で適宜変更可能である。

符号の説明

[0136] １０ チタンスラブ

１２ 電子ビーム照射ガン

１６ 表面溶融処理層

d_1 表面溶融処理層の深さ

Ｒ１ 第１の領域

Ｒ１ 第２の領域

請求の範囲

[請求項1] チタンスラブの表面に、表面溶融処理によって深さd_1の再溶融凝固層を形成し、前記表面を圧延面とする熱間圧延によりチタン材を製造するに際して用いられる、表面溶融処理用チタンスラブであって、

前記チタンスラブが、真空または不活性ガス雰囲気下でのＤＣスラブ鋳造法によって得られた鋳造ままのチタンスラブであり、

前記チタンスラブの厚み方向において、

前記表面からd_1／２の位置までの領域を第１領域とし、

前記d_1／２の位置から前記d_1の位置までの領域を第２領域とし、

前記チタンスラブの母材の平均酸素濃度に対して、

前記第１領域における平均酸素濃度の増分をC_1とし、

前記第２領域における平均酸素濃度の増分をC_2とし、

C_1とC_2との差C_1-C_2をC_dとするとき、

C_1：０．２０ｍａｓｓ％以下、

C_2：０．０５ｍａｓｓ％以下、かつ

C_d：０を超え０．１５ｍａｓｓ％以下である、

表面溶融処理用チタンスラブ。

[請求項2] 前記C_dが、０．１０ｍａｓｓ％以下である、

請求項１に記載の表面溶融処理用チタンスラブ。

[請求項3] 前記d_1が、３．０～１０．０ｍｍの範囲内にある、

請求項１または請求項２に記載の表面溶融処理用チタンスラブ。

[請求項4] 前記表面を３．０ｍｍ以下の厚みで切削除去した、

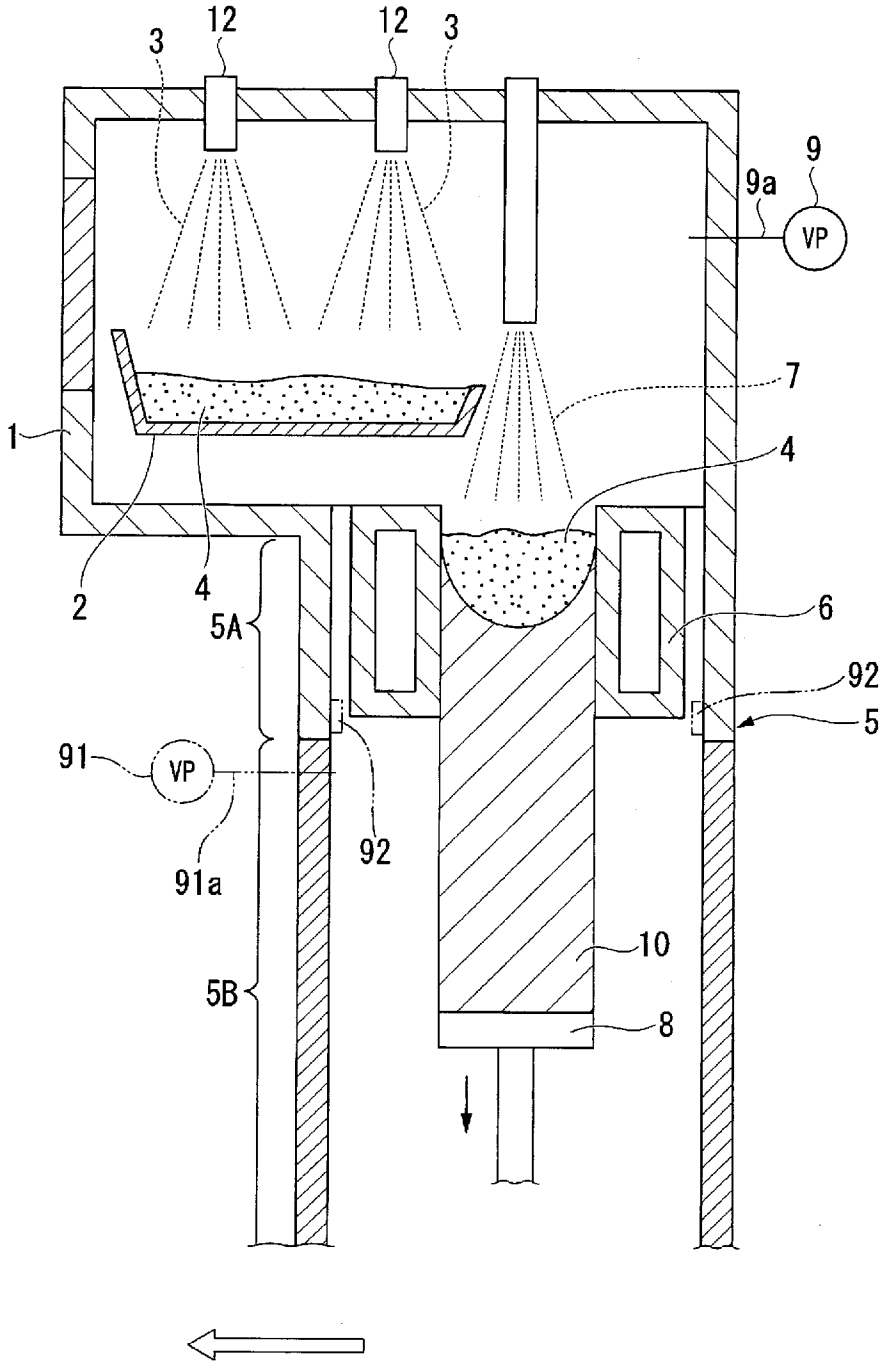
請求項１から請求項３までのいずれかに記載の表面溶融処理用チタンスラブ。

[請求項5] 請求項１から請求項４までのいずれかに記載のチタンスラブの表面に、表面溶融処理によって深さd_1の再溶融凝固層を形成し、前記表面を圧延面とする熱間圧延によりチタン材を製造するに際して用いられる、熱間圧延用チタン素材。

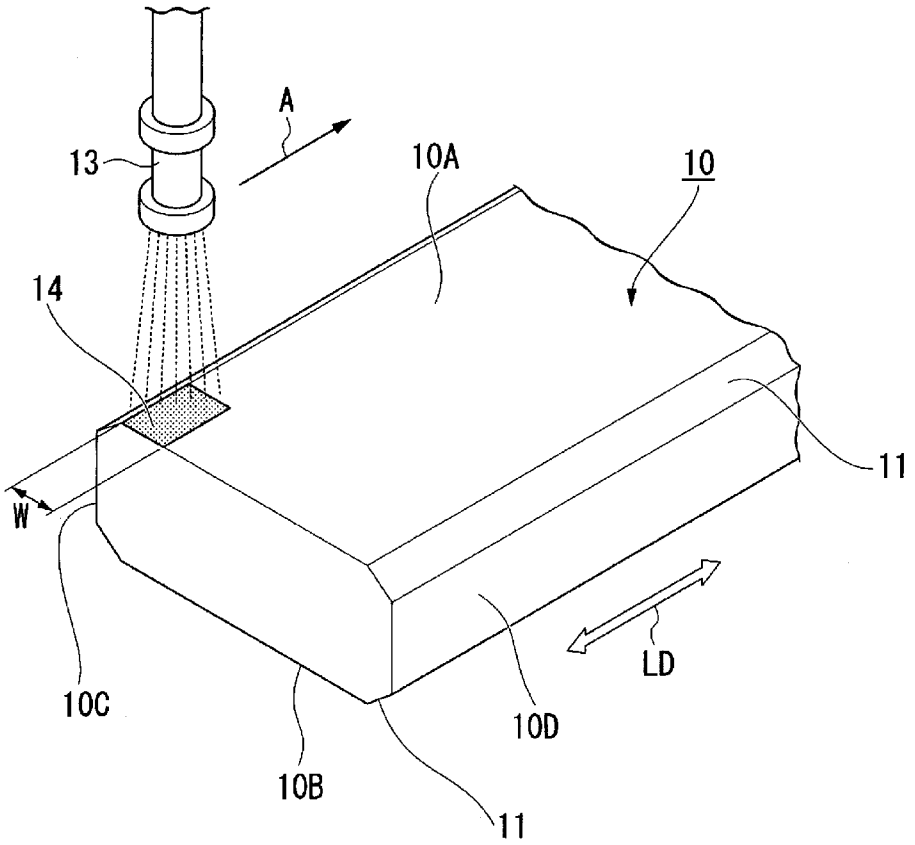
[請求項6] 厚み方向の酸素濃度分布が、前記再溶融凝固層と母材との境界位置において、母材から表面に向かって段差状に増加する、
請求項５に記載の熱間圧延用チタン素材。

[請求項7] 前記母材の平均酸素濃度に対する前記再溶融凝固層の平均酸素濃度の増分が、０．１ｍａｓｓ％以下である、
請求項６に記載の熱間圧延用チタン素材。

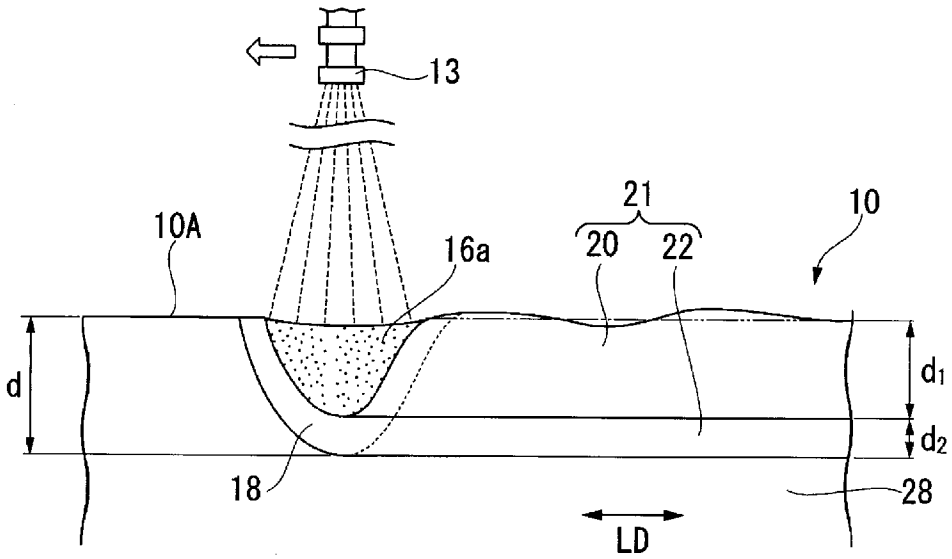
[図1]



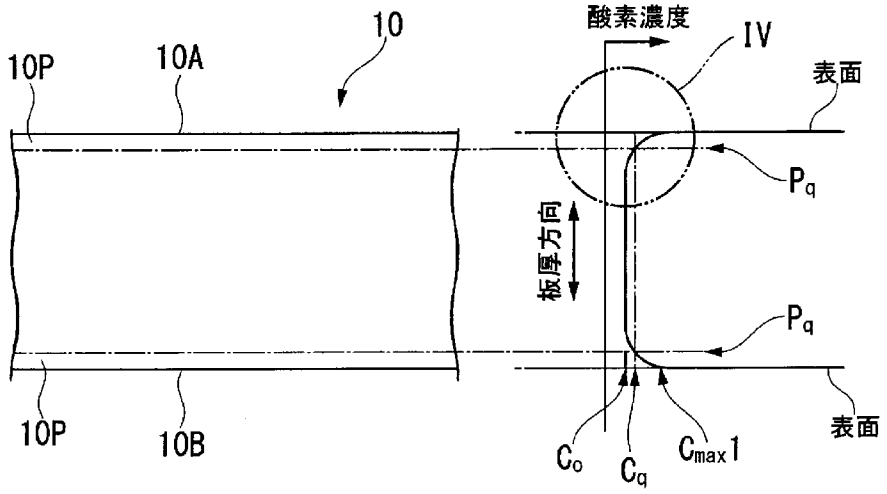
[図2]


A
13
10A
10
14
11
W
10C
10D
LD
10B
11

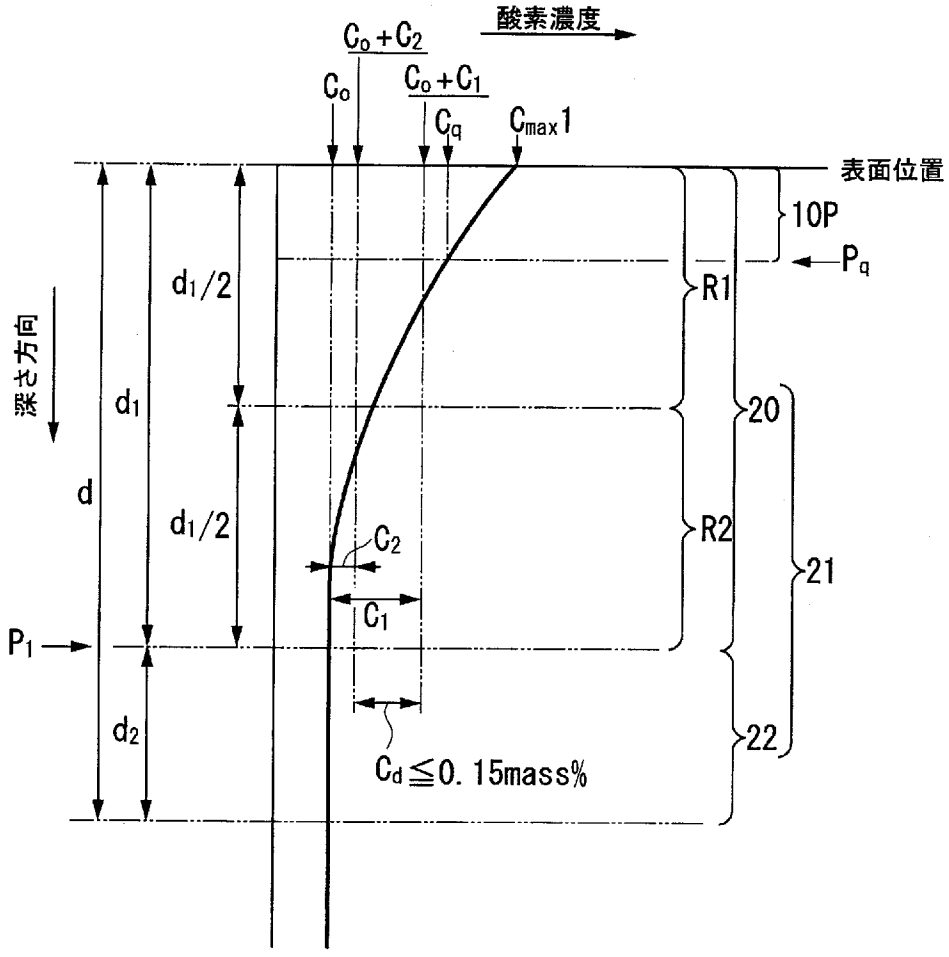
[図3]


13
21
10A
16a
20
22
10
d
d1
d2
18
28
LD

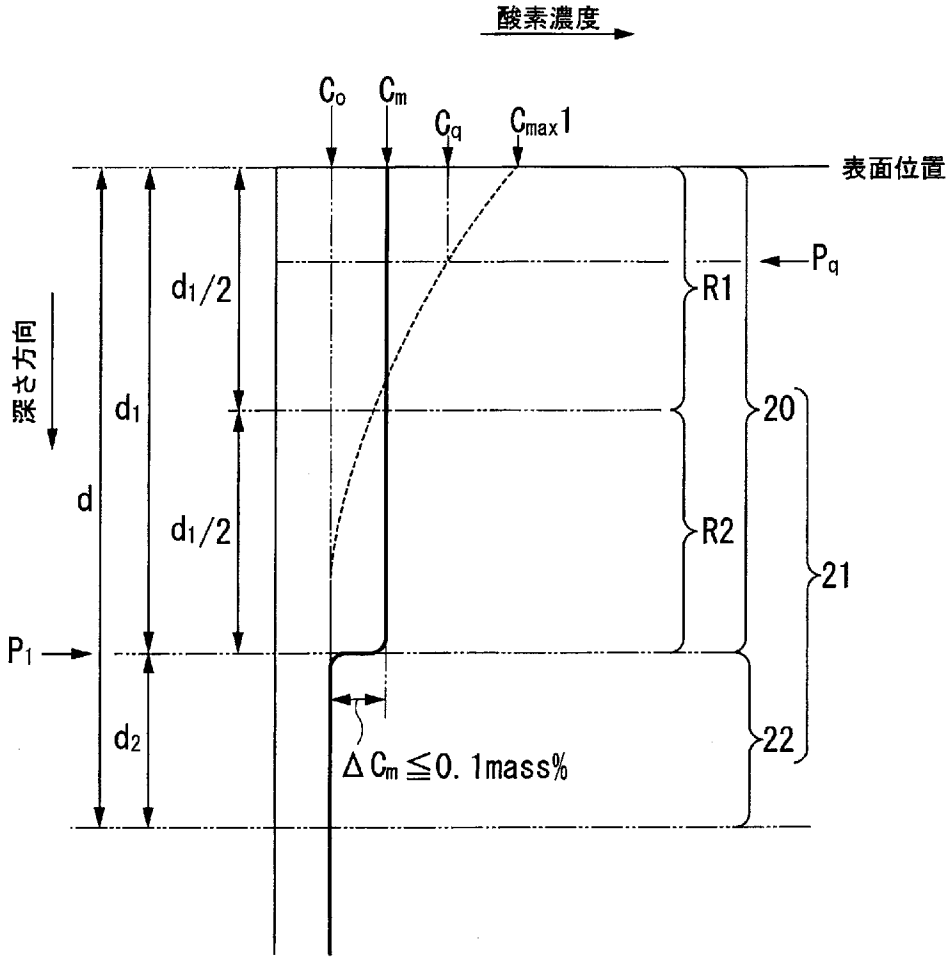
[図4]


10
酸素濃度
IV
10P
10A
表面
Pq
板厚方向
Pq
10P
10B
表面
Co
Cq
Cmax1

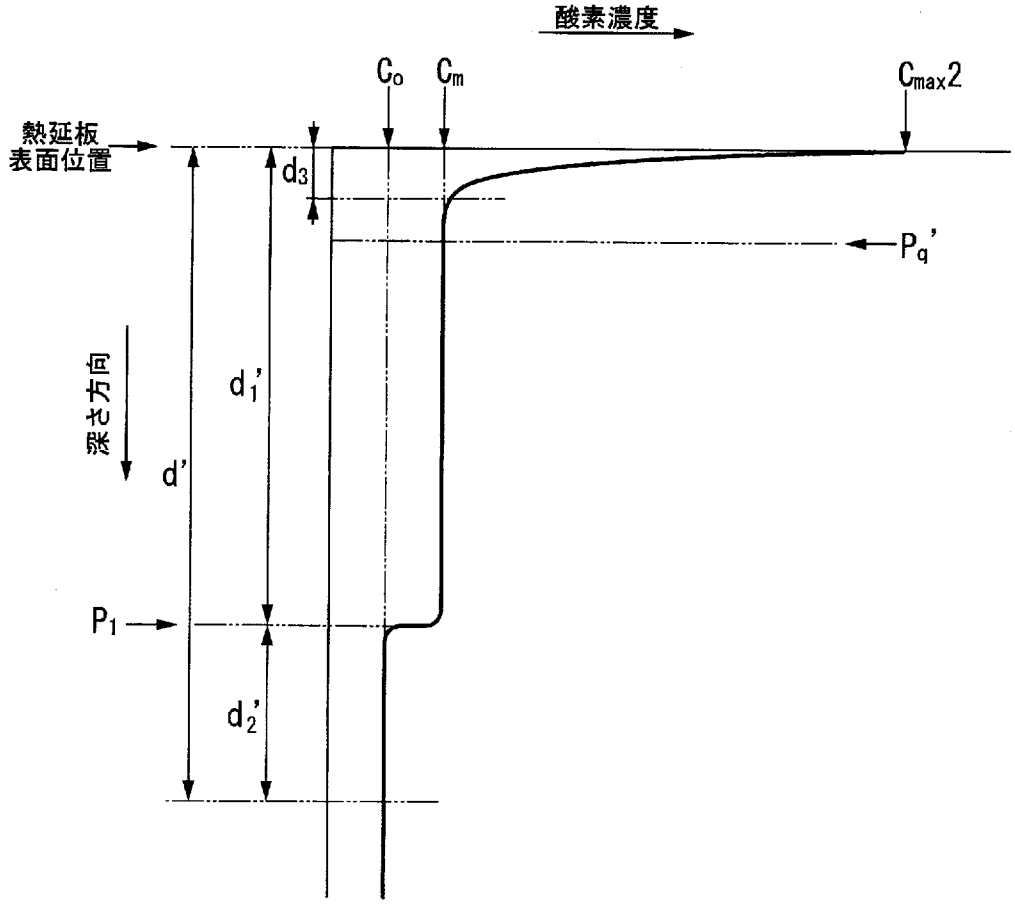
[図5A]


Co+C2
酸素濃度
Co
Co+C1
Cq
Cmax1
表面位置
10P
Pq
R1
d1/2
深さ方向
d1
20
d
d1/2
R2
C2
21
C1
P1
d2
22
Cd≦0.15mass%

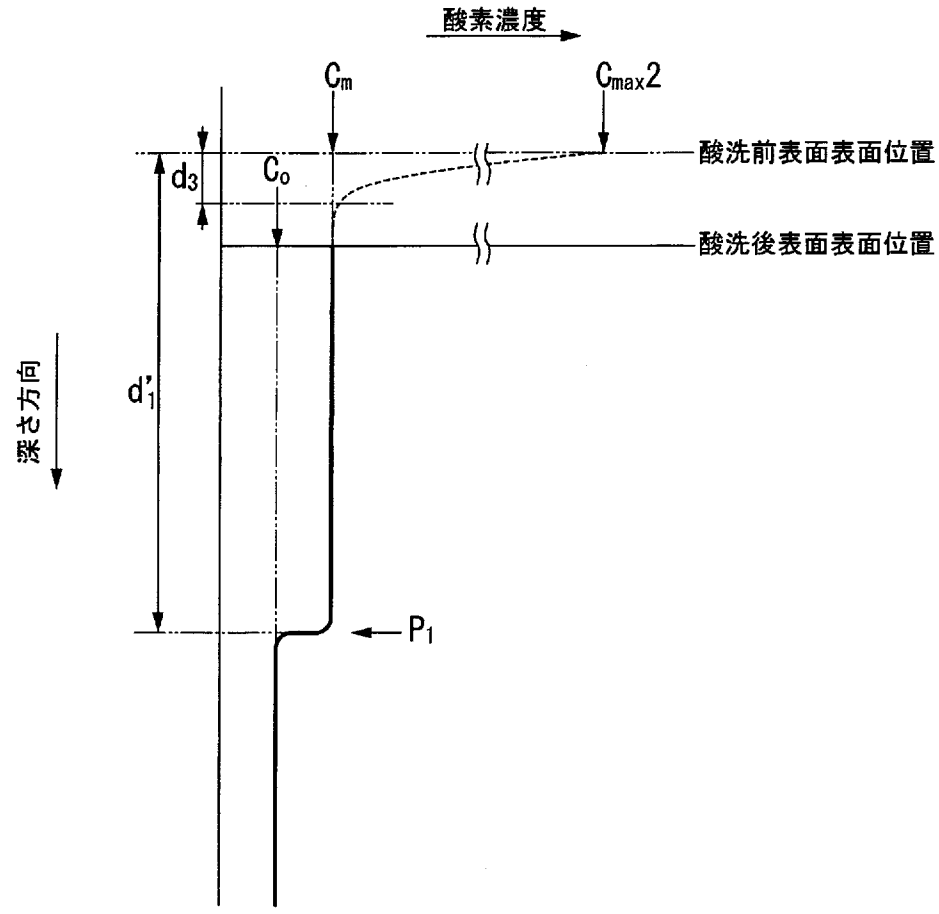
[図5B]


酸素濃度
C_o
C_m
C_q
$C_{max}1$
表面位置
P_q
R1
20
$d_1/2$
深さ方向
d_1
d
$d_1/2$
R2
21
P_1
d_2
$\Delta C_m \leqq 0.1$mass%
22

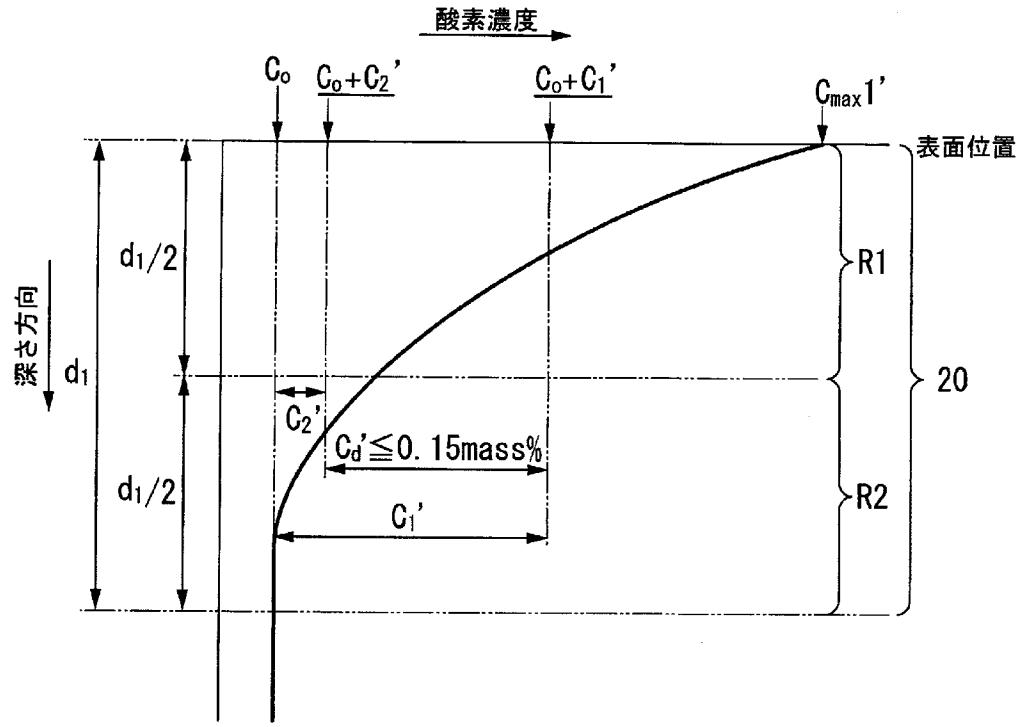
[図5C]


酸素濃度
C_o
C_m
$C_{max}2$
熱延板
表面位置
d_3
P_q'
深さ方向
d_1'
d'
P_1
d_2'

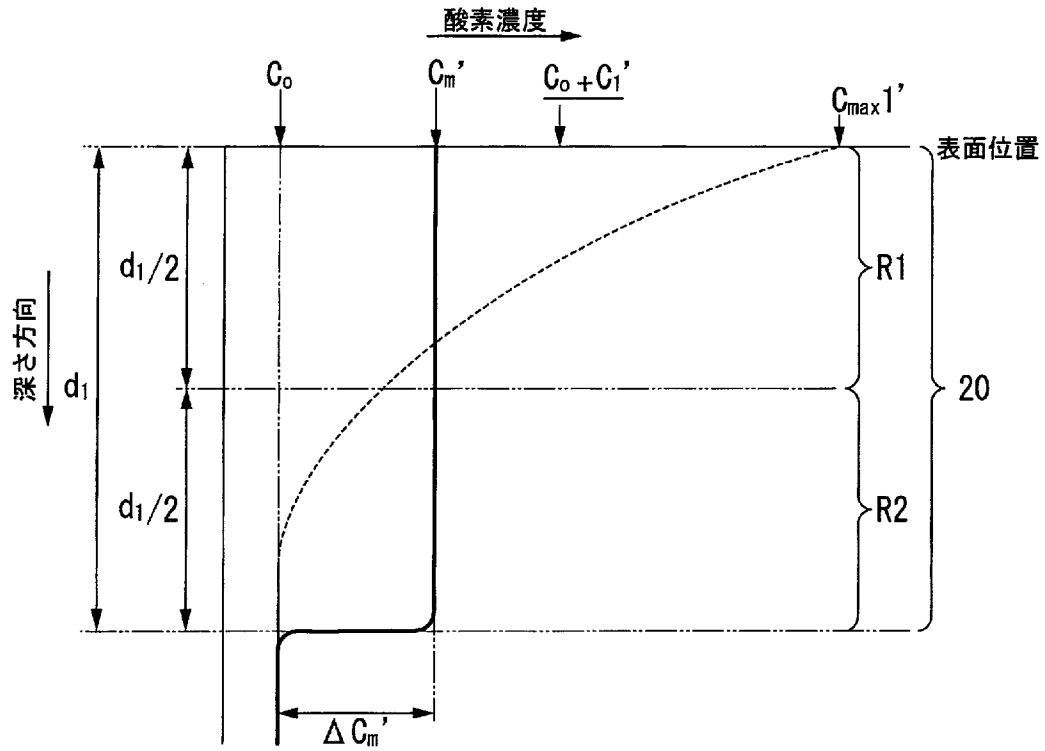
[図5D]


酸素濃度
C_m
$C_{max}2$
酸洗前表面表面位置
d_3
C_o
酸洗後表面表面位置
深さ方向
d_1'
P_1

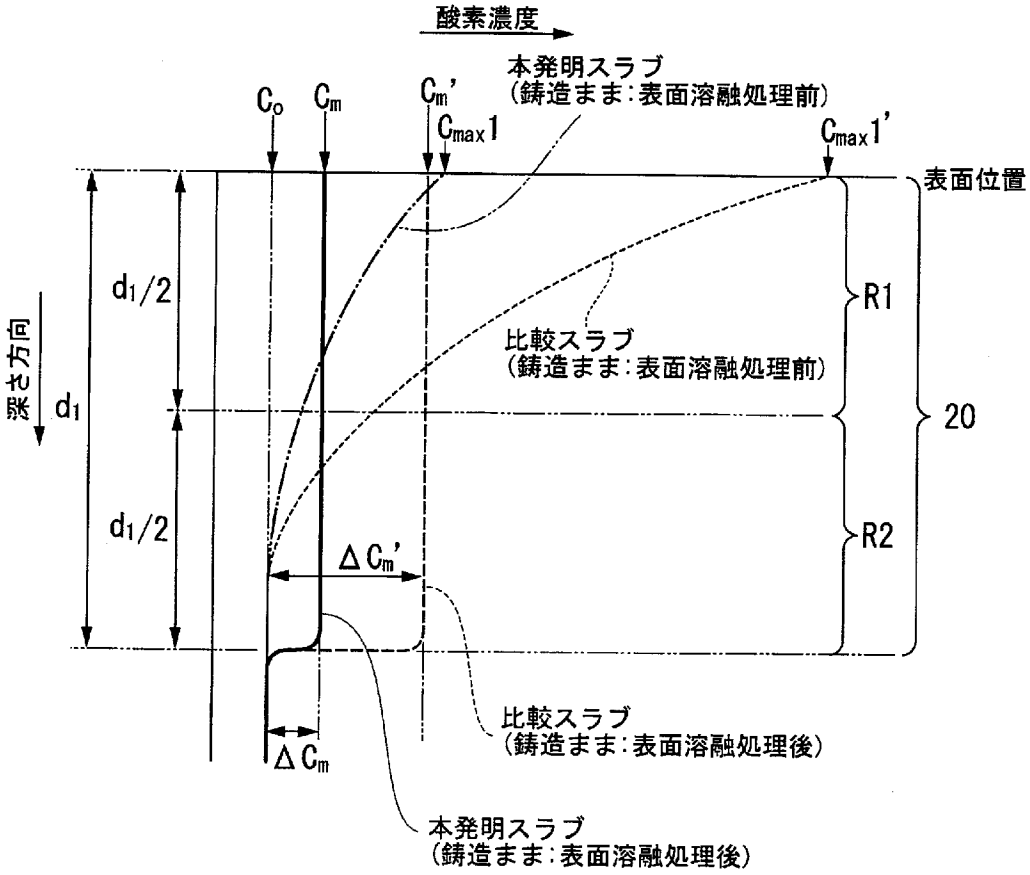
[図6A]


酸素濃度
Co
Co+C2'
Co+C1'
Cmax1'
表面位置
d1/2
深さ方向
d1
R1
20
C2'
Cd'≦0.15mass%
d1/2
C1'
R2

[図6B]


酸素濃度
Co
Cm'
Co+C1'
Cmax1'
表面位置
d1/2
R1
深さ方向
d1
20
d1/2
R2
ΔCm'

[図7]


酸素濃度
本発明スラブ
(鋳造まま:表面溶融処理前)
C_o
C_m
C_m'
$C_{max}1$
$C_{max}1'$
表面位置
$d_1/2$
d_1
深さ方向
R1
比較スラブ
(鋳造まま:表面溶融処理前)
20
$d_1/2$
R2
$\Delta C_m'$
比較スラブ
(鋳造まま:表面溶融処理後)
ΔC_m
本発明スラブ
(鋳造まま:表面溶融処理後)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/072040

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B22D11/041(2006.01)i, *B21B1/02*(2006.01)i, *B21B3/00*(2006.01)i, *B22D11/00*(2006.01)i, *B23K15/00*(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)
B22D11/041, B21B1/02, B21B3/00, B22D11/00, B23K15/00, 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.
X	WO 2014/163089 A1 (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corp.), 09 October 2014 (09.10.2014), claims; paragraph [0094]; fig. 1 to 3 & EP 2982777 A claims; paragraph [0100]; fig. 1 to 3 & JP 5754559 B2 & US 2016/0038983 A	1-7
A	JP 2007-332420 A (Nippon Steel Corp.), 27 December 2007 (27.12.2007), claims (Family: none)	1-7

☐ 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	Date of mailing of the international search report
29 August 2016 (29.08.16)	06 September 2016 (06.09.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０７２０４０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B22D11/041(2006.01)i, B21B1/02(2006.01)i, B21B3/00(2006.01)i, B22D11/00(2006.01)i, B23K15/00(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.　B22D11/041, B21B1/02, B21B3/00, B22D11/00, B23K15/00, 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	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	WO 2014/163089 A1 (新日鐵住金株式会社) 2014.10.09, 特許請求の範囲, [0094]、図 1-3 & EP 2982777 A, 特許請求の範囲, [0100], 図 1-3 & JP 5754559 B2 & US 2016/0038983 A	1-7
A	JP 2007-332420 A (新日本製鐵株式会社) 2007.12.27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7

☐　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	国際調査報告の発送日
２９．０８．２０１６	０６．０９．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｅ　５７９６
藤長　千香子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５