

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内層 5 と、内層 5 の少なくとも一方の表面に形成された内層 5 とは異なる化学組成を有する表層 3 と、内層 5 と表層 3 との間に形成され、内層 5 とは異なる化学組成を有する中間層と、を備え、表層 3 が、その厚さが $2\ \mu\text{m}$ 以上であり、全厚さに占める割合が片面あたり 40% 以下であり、中間層の厚さが $0.5\ \mu\text{m}$ 以上である、チタン複合材 1。表層 3 の化学組成は、Fe、Cr、Ni、Al および Zr から選択される 1 種以上: 0.08~1.0%、残部: チタンおよび不純物である。このチタン複合材は、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：チタン複合材および熱間圧延用チタン材

技術分野

[0001] 本発明は、チタン複合材および熱間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、水素化粉砕、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11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12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vol.%以上となり、溶射条件によっては10vol.%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。このため、従来の溶融再凝固処理では、表層部の合金成分の偏析について全く考慮されていない。

[0033] 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面に、特定の合金元素を含有するチタン板を貼り付けたものを熱間圧延用素材とすることにより、安価で特定性能に優れたチタン材を得ることを考えた。

[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、安価に耐疲労性を有するチタン複合材および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、下記のチタン複合材および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内層と、
前記内層の少なくとも一方の圧延面に形成された前記内層とは異なる化学組成を有する表層と、
前記内層と前記表層との間に形成され、前記内層とは異なる化学組成を有する中間層と、

を備えるチタン複合材であって、

前記表層が、その厚さが $2\ \mu\text{m}$ 以上であり、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、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%、

残部：チタンおよび不純物であり、

前記中間層の厚さが $0.5\ \mu\text{m}$ 以上である、

チタン複合材。

[0037] (2) 前記内層の圧延面以外の面に、他の表層が形成されており、
前記他の表層が、前記表層と同一の化学組成を備える、
上記(1)のチタン複合材。

[0038] (3) 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接合された表層材と、
前記母材と前記表層材の周囲を接合する溶接部とを備える熱間圧延用チタン材であって、
前記表層材が、前記母材とは異なる化学組成を有し、かつ、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%、
残部：チタンおよび不純物であり、
前記溶接部が、前記母材と前記表層材の界面を外気から遮断する、
熱間圧延用チタン材。

[0039] (4) 前記母材の圧延面以外の面に、他の表層材が接合されており、
前記他の表層材が、前記表層材と同一の化学組成を備える、
上記(3)の熱間圧延用チタン材。

[0040] (5) 前記母材が、直接鋳造スラブからなる、
上記(3)または(4)の熱間圧延用チタン材。

[0041] (6) 前記直接鋳造スラブが、表面の少なくとも一部に溶融再凝固層を形

成したものである、

上記（５）の熱間圧延用チタン材。

[0042] （７）前記溶融再凝固層の化学組成が、前記直接鋳造スラブの板厚中心部の化学組成とは異なる、

上記（６）熱間圧延用チタン材。

発明の効果

[0043] 本発明に係るチタン複合材は、工業用純チタンまたはチタン合金からなる内層と、内層とは異なる化学組成を有する表層を備えるものであるから、全体が同一のチタン合金からなるチタン材と比較して、同等の耐疲労性を有するが、安価に製造することができる。

図面の簡単な説明

- [0044] [図1]図1は、本発明に係るチタン複合材の構成の一例を示す説明図である。
[図2]図2は、本発明に係るチタン複合材の構成の一例を示す説明図である。
[図3]図3は、チタン矩形鋳片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4]図4は、チタン矩形鋳片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、平面曲げ疲労試験材を示す説明図である。
[図9]図9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

[0045] 本発明者らは、上記課題を解決するために、最終製品のチタン板の表層のみを合金化することにより、耐疲労性を発現する特定の合金元素の使用量を低減し、かつ、チタン材の製造コストを抑制するべく、鋭意検討を行った結果、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材とを、これらの界面が外気から遮断されるように母材およ

び表層材の周囲を溶接した熱間圧延用チタン材を見出した。この熱間圧延用チタン材を熱間加工して得たチタン複合材は、安価に優れた耐疲労性を有するチタン材となる。

[0046] 本発明は上記の知見に基づいてなされたものである。以下、本発明に係るチタン複合材およびその熱間圧延用のチタン材を、図面を参照しながら説明する。なお、以降の説明では、各元素の含有量に関する「%」は特にことわりがない限り「質量%」を意味する。

[0047] 1. チタン複合材

1-1. 全体構成

図1, 2に示すように、チタン複合材1, 2は、工業用純チタンまたはチタン合金からなる内層5と、内層5の少なくとも一方の圧延面に形成された内層5とは異なる化学組成を有する表層3, 4と、内層5と表層3, 4との間に形成され、内層5とは異なる化学組成を有する中間層（図示省略）とを備える。なお、図1, 2に示す例では、内層5の一方または両方の圧延面に表層を形成した例を示しているが、内層5の圧延面以外の面（図1, 2に示す例では側面）に他の表層（図示省略）を設けてもよい。以下、表層、内層、中間層を順次説明する。

[0048] 表層の厚さが薄すぎると、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、その厚さは $2\mu\text{m}$ 以上とし、全厚さに占める割合は片面あたり40%以下とする。

[0049] 1-2. 表層

(厚さ)

表層のうち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、 $2\mu\text{m}$ 以上あれば十分効果を発揮する。そのため、表層の厚さは、 $2\mu\text{m}$ 以上であり、望ましくは $5\mu\text{m}$ 以上より、より望ましくは $10\mu\text{m}$ 以上である。また、チタン複合材の全厚さに対する表層の厚さは

、それぞれ1%以上であることが望ましい。

[0050] 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 μ m以下であることが望ましく、50 μ m以下であることがより望ましい。また、チタン複合材1の全厚さに対する表層の厚さの割合は、片面あたり40%以下とし、30%以下であることがより望ましい。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。

[0051] (化学成分)

本発明に係るチタン複合材1では、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、以下に掲げる各種合金元素を含有させてもよい。

[0052] 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 μ m以下とすることが好ましい。 α 相の結晶粒径は10 μ m以下とするのがより好ましく、5 μ m以下とするのがさらに好ましい。

[0053] α 相の結晶粒径を15 μ 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。

[0054] 上記以外の残部は、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。

[0055] (機械特性)

チタン複合材1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。

[0056] 加えて、チタン複合材1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。

[0057] 1-3. 内層

内層5には、工業用純チタンまたはチタン合金からなる。例えば、内層5に工業用純チタンを用いると、全体が同一のチタン合金からなるチタン材と比べて、室温での加工性に優れる。

[0058] なお、ここでいう工業用純チタンは、JIS規格の1種~4種、およびそれに対応するASTM規格のGrade 1~4、DIN規格の3.7025、3.7035、3.7055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、例えば、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からなるものである。

[0059] また、特定の性能に加え、強度も要求される用途に供される場合には、内層5にチタン合金を用いてもよい。表層のFe等の含有量を高めるとともに内層5をチタン合金により構成することにより、合金コストを大幅に削減できるとともに、高強度を得ることができる。

[0060] 内層5をなすチタン合金には、必要とする用途に応じて、 α 型チタン合金、 $\alpha + \beta$ 型チタン合金、 β 型チタン合金のいずれも用いることが可能である。

- [0061] ここで、 α 型チタン合金としては、例えば高耐食性合金（ASTM Grade 7、11、16、26、13、30、33あるいはこれらに対応するJIS種や更に種々の元素を少量含有させたチタン材）、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などを用いることができる。
- [0062] $\alpha + \beta$ 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などを用いることができる。
- [0063] 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などを用いることができる。
- [0064] ただし、内層5の0.2%耐力が1000MPaを超えると、加工性が悪化し、例えば、曲げ加工時に割れが生じる恐れがある。そのため、内層5に用いるチタンおよびチタン合金は、0.2%耐力が1000MPa以下であることが望ましい。
- [0065] 1-4. 中間層
- 本発明のチタン複合材は、前記内層と前記表層との間に中間層を備えてい

る。すなわち、後述する熱間圧延用チタン材は、母材に表層材を貼り付け周囲を溶接したものであるが、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、母材と表層材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、上記表層材由来の表層との間には中間層が形成される。この中間層は、母材の化学組成とは異なる化学組成を有している。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。

[0066] なお、中間層の厚さは、E P M AまたはG D Sを用いて測定することができる。G D Sを用いればより詳細な測定が可能である。G D S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G D S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。

[0067] この中間層の厚さは、 $0.5 \mu m$ 以上とする。一方、中間層の厚みが大きくなり過ぎると、その分だけ表層の合金層が薄くなってしまい効果を発現しない場合がある。よって、その上限は $15 \mu m$ とするのがよい。

[0068] 2. 熱間圧延用チタン材

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。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。

[0069] 2-1. 全体構成

図3は、母材（チタン矩形鋳片、スラブ）6と表層材（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4は、母材（チタン矩形鋳片、スラブ）6の表面（圧延面）だけでなく側面（圧延面以外の面）にも表層材（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。

- [0070] 本発明では、図3、4に示すように、母材であるスラブ6の表面に耐疲労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1、2の表層を合金化する。
- [0071] 図1に示すチタン複合材1を製造する場合には、図3に示すようにスラブ6の片面にのみチタン板7を真空中で貼り合わせればよく、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。
- [0072] 図4に示すように、スラブ6の片面とともにもう片面にもチタン板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。
- [0073] さらに、図2に示すチタン複合材2を製造する場合には、図4に示すようにスラブ6の両圧延面に合金元素を含有する板を貼り合わせればよい。
- [0074] さらに、図4に示すように、熱間圧延時のエッジ側となるスラブ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を真空中で貼り合わせて溶接してもよい。
- [0075] すなわち、熱間圧延においては、通常、スラブ6に圧下を加えられることによって、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、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、スラブ6の側面にもチタン板8を真空中で貼り合わせて溶接することによって、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。
- [0076] なお、熱間圧延時にスラブ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、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。

[0077] 2-2. 表層材

チタン複合材 1, 2 を製造する際には、熱間圧延により形成した酸化層を除去するため、熱間圧延後にショット-酸洗の工程を経て製造される。しかしながら、この工程の際に熱延クラッドにより形成した表層が除去されてしまうと、耐疲労性を発現させることができない。

[0078] また、チタン複合材 1, 2 の表層の厚みが薄くなり過ぎると、狙いとする耐疲労性を発現しなくなってしまう。一方で、表層の厚みが厚過ぎると、その分だけ製造コストが増加する。チタン複合材 1, 2 が使用目的に合わせた表層の厚みを有すればよいことから、素材として使用するチタン板 7, 8 の厚さは、特に限定する必要はないが、スラブ 6 の厚みの 5 ~ 40 % の範囲にあることが好ましい。

[0079] 表層材（チタン板）としては、前記のチタン複合材の表層の項で説明した所定の化学組成を有するチタン板を用いる。特に、チタン板の化学組成は、熱間圧延での板破断を抑制するため、上記の母材と同様の成分を基本とし、これに所定の元素が含有されている成分に調整することが望ましい。

[0080] 2-3. 母材（スラブ）

母材としては、前記のチタン複合材の内層の項で説明した工業用純チタンまたはチタン合金を用いる。特に、母材として直接鋳造スラブを用いるのがよい。直接鋳造スラブは、表面の少なくとも一部に溶融再凝固層を形成したものであってもよい。また、直接鋳造スラブの表面に溶融再凝固処理を実施する際に所定の元素を添加して、直接鋳造スラブの板厚中心部とは異なる化学組成を有する溶融再凝固層を形成したものであってもよい。

[0081] 2-4. 溶接部

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、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、スラブ 6 とチタン板 7, 8 の間を真空で密閉し、外気と遮断し、

圧延することによりスラブ6とチタン板7, 8とを貼り合わせる。スラブ6にチタン板7, 8を貼り合わせた後に接合する溶接部は、スラブ6とチタン板7, 8の界面を大気から遮断するように、例えば、図3, 4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、スラブ6とその表面のチタン板7, 8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、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、本発明のようにスラブ6の圧延面にチタン板7, 8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] 3. 熱間圧延用チタン材の製造方法

3-1. 母材の製造方法

熱間圧延用チタン材の母材は、通常、インゴットをブレイク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。ブレイクダウンにより製造された場合、ブレイク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。

[0085] 一方、鋳造時に熱延用素材の形状に直接製造された鋳塊（直接鋳造スラブ）を母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、ブレイク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。

[0086] 例えば、スラブを組み立て、周囲を溶接した後、700～850℃に加熱し10～30%の接合圧延を行い、その後β域温度で3～10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。

[0087] 母材として用いる直接鋳造スラブは、表面の少なくとも一部に溶融再凝固層を形成したものであってもよい。また、直接鋳造スラブの表面に溶融再凝固処理を実施する際に所定の元素を添加して、直接鋳造スラブの板厚中心部とは異なる化学組成を有する溶融再凝固層を形成したものであってもよい。以下、溶融再凝固処理について詳しく説明する。

[0088] 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。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。

[0089] さらに、エネルギー効率が高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、 3×10^{-3} 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、特に制限はない。ただし、回数が多くなるほど、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。

[0090] 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のうち一方の面10Aについて実施するものとする。

[0091] 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。

[0092] 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。

[0093] 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。

[0094] またその溶融層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、溶融層16の形状と同様に下に凸の湾曲形状となる。

[0095] 表層を、目的とする合金元素から成る素材とともに溶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し、母材とは異なる化学組成の合金層を形成することができる。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。溶融前に配置する材料の成分および量については、素材表面とともに溶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。

[0096] 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溶融状態にあるうちに、合金素材が溶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溶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、溶融部は溶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。

[0097] 溶融再凝固処理後は、100℃以上500℃未満の温度で1時間以上保持するのがよい。溶融再凝固後、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。

[0098] 溶融再凝固処理によって形成した表層部を備える母材表面に所定の合金成分を含有するチタン板を貼り付けることにより熱間圧延用チタン材を製造することができる。

3-2. 熱延クラッド法

熱間圧延用チタン材は、熱延クラッド法により、予め、周囲を溶接したスラブ6とチタン板7、8を接合するのがよい。

[0099] 図3、4に示すように、スラブ6の表層に耐疲労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を合金化する。すなわち、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、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スラブ6とチタン板7とを貼り合わせる。スラブ6にチタン板7を貼り合わせる溶接は、スラブ6とチタン板7の間に大気が侵入しないよう、例えば、図3、4に示すように全周を溶接する。

[0100] 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、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、熱延クラッド法により完全に密着することができる。

[0101] さらに、スラブ6として鑄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。

[0102] 図 3 に示すように、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、スラブ 6 に圧下されることによって、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、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 4 に示すように、熱間圧延時のエッジ側となるスラブ 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。

[0103] なお、熱間圧延時にスラブ 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 20～30 mm 程度であるため、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。

[0104] スラブ 6 とチタン板 7, 8 を真空中で溶接する方法は、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、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と望ましい。チタン板 7, 8 を真空中で溶接する場合の真空度は $3 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ 以下のより高い真空度であることが望ましい。

[0105] なお、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 をスラブ 6 と重ね合わせた後に、真空吸引孔を用いてスラブ 6 とチタン板 7 との間を真空引きしながらスラブ 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。

[0106] クラッドとしてスラブ6の表面に目的とする合金元素を有するチタン板7, 8を使用し、熱延クラッドによりチタン複合材1, 2の表層に合金層を形成する場合、表層の厚みや化学成分は貼り合わせる前のチタン板7, 8の厚みや合金元素の分布に依存する。もちろん、チタン板7, 8を製造する際には、最終的に必要とする強度や延性を得るために、真空雰囲気などで焼鈍処理が施されるため、界面での拡散を生じ、界面近傍では深さ方向に濃度勾配を生じる。

[0107] しかしながら、最終焼鈍工程で生じる元素の拡散距離は数 μm 程度であり、合金層の厚み全体が拡散するわけではなく、特に特性発現に重要となる表層の近傍の合金元素の濃度には影響しない。

[0108] このため、チタン板7, 8全体での合金成分の均一性が特性の安定的な発現につながる。熱延クラッドの場合、製品として製造されたチタン板7, 8を使用することが可能であるため、板厚精度はもちろんのこと、合金成分の偏析をコントロールし易く、製造後に均一な厚みかつ化学成分を有する表層を備えるチタン複合材1, 2を製造することが可能であり、安定した特性を発現できる。

[0109] また、上述したように、チタン複合材1, 2の表層と内層5との間に介在物が発生しないことから、密着性の他、割れや疲労などの起点になることもない。

[0110] 3. チタン複合材の製造方法

スラブ表面にチタン板を貼り付けること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。

[0111] 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-

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。

[0112] 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。

[0113] 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ー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。デスケーリング後に、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。

[0114] 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、スラブ表面に貼り付けたチタン板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。

[0115] 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

[0116] 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、ブレイクダウン、表面手入れの条件でスラブを作製した。記号 S 1, S 2, S 3, S 4, S 5 と表記する。

[0117] S 1 ; 電子ビーム溶解法で鑄造したスラブ、表面は機械切削

S 2 ; 電子ビーム溶解法で鑄造したスラブ、表面は鑄造まま

S 3 ; 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イクダウン、表面は機械切削

S 4 ; 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イクダウン、表面は機械切削

S 5 ; 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

S 6 ; S 2 のスラブにて、表面を電子ビームで溶融再凝固

なお、実施例 1 は、工業用純チタンからなる熱間圧延用素材を用いた例であり、その化学成分は、O : 0.030~0.33%、Fe : 0.027~0.090% の範囲で、C : 0.01% 以下、H : 0.003 以下、N : 0.006% 以下である。

[0118] このスラブ 6 を用いて、スラブ 6 の表面にスラブ 6 よりも Fe, Cr, Ni, Al, Zr 濃度が高い純チタン板 7 を真空中で溶接により貼り合わせる方法、すなわちスラブ 6 の表面に、Fe 等を含有し、種々の厚さの純チタン板を重ね合わせ、その周囲を電子ビーム溶接で接合した。一部は、スラブ 6 よりも Fe 等の濃度が高い純チタン板 8 をスラブの側面に電子ビーム溶接で接合した。

[0119] なお、標準的なスラブの厚み 125 mm とした。一部、表層厚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 75 mm、40 mm などを使用した。

[0120] このチタンスラブを850℃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酸を用いて、表裏面ともデスケーリング処理を行い、さらに冷間圧延を行って、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。

[0121] 本発明に加え、チタン板7を接合し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580～780℃まで加熱し、240分間保持する熱処理を行った比較例の試験片を作製した。

[0122] 各試験片について、各位置での α 相結晶粒径、引張強度、伸び、疲労強度、成形性を以下に示す条件で評価した。

[0123] チタン複合材2である各試験材について、各位置での α 相結晶粒径、引張強度、伸び、疲労強度、成形性を以下に示す条件で評価した。

[0124] (α 相結晶粒径)

表層の添加元素濃化領域はEPMA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、JIS G 0551(2005)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。

[0125] (引張強度、伸び)

平行部6.25×32mm、標点間25mm、チャック部10mm幅、全長80mmの

引張試験材(JIS13-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%/minで、耐力以降は30%/min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。

[0126] (疲労強度)

図8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25Hz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。

[0127] （成形性）

東京試験機製、型番SAS-350Dの深絞り試験機にて $\phi 40$ mmの球頭ポンチを用いて、 90 mm $\times 90$ mm $\times 0.5$ mm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（#660）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、JIS1種では 21.0 mm以上、JIS2種では 19.0 mm以上、JIS3種では 13.0 mm以上あれば、その成形性はより良好だと言える。

[0128] 図9に、熱延クラッド法で作製した場合の組織写真の一例を示す。図9（a）は試験材No. A1の組織写真であり、図9（b）は試験材No. A14の組織写真であり、図9（c）は試験材No. A15の組織写真であり、図9（d）は試験材No. A16の組織写真である。なお、図9（a）は比較例で一般的なチタン材であり、図9（b）～図9（d）はいずれも本発明例である、

試験結果を表1、2にまとめて示す。表1はJIS1種相当の工業用純チタンからなる熱間圧延用素材を用いた場合であり、表2はJIS2、3種相当の工業用純チタンからなる熱間圧延用素材を用いた場合である。

[0129]

[表1]

表 1

試験材 No.	熱間圧延用素材			熱間圧延用素材の 表面に溶解したチタン板		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%)	品種	成分 質量%	酸素 濃度 質量%	最終 板厚 [mm]	温度 [°C]	時間 [min]	内層 (板厚中央) の結晶粒径 [μm]	表面(添加元素濃化領域)			機械的特性									
											JIS	O	Fe	JIS		成分	質量%	有無	厚さ [μm]	厚さ/ 板厚 [%]	中間層 厚 [μm]	平均結 晶粒径 [μm]	伸び [%]
A 1	SI	1種	0.043	0.029	1種	-	-	1.0	580	240	14	有	-	-	-	45	349	221	0.63	20.3	比較		
A 2	SI	1種	0.043	0.029	1種	-	-	1.0	660	240	55	無	-	-	-	49	289	182	0.63	21.9	比較		
A 3	SI	1種	0.043	0.029	1種	-	-	1.0	780	240	300	無	-	-	-	56	284	157	0.55	19.9	比較		
A 4	SI	1種	0.043	0.028	1種	Fe	0.04	0.040	0.660	240	54	有	42	4.2	2.0	45	49	288	182	0.63	21.8	比較	
A 5	SI	1種	0.045	0.090	1種	Fe	0.11	0.043	0.630	240	7	有	20	4.0	0.2	5	22	390	255	0.65	18.2	比較	
A 6	SI	1種	0.043	0.028	1種	Fe	0.08	0.045	1.0	660	240	55	有	45	4.5	2.0	14	45	294	223	0.76	21.8	本発明
A 7	SI	1種	0.043	0.028	1種	Fe	0.10	0.043	1.0	630	240	31	有	22	2.2	1.0	5	39	308	235	0.76	21.4	本発明
A 8	SI	1種	0.043	0.028	1種	Fe	0.10	0.043	1.0	580	240	14	有	50	5.0	0.5	5	33	341	250	0.73	20.4	本発明
A 9	SI	1種	0.043	0.028	1種	Fe	0.10	0.043	1.0	630	240	31	有	50	5.0	1.0	5	42	310	238	0.77	21.5	本発明
A 10	SI	1種	0.043	0.028	1種	Fe	0.10	0.043	1.0	660	240	55	有	15	1.5	2.0	9	40	300	226	0.75	21.4	本発明
A 11	SI	1種	0.043	0.028	1種	Fe	0.10	0.043	1.0	660	240	55	有	41	4.1	2.0	9	39	304	236	0.76	21.5	本発明
A 12	SI	1種	0.043	0.028	1種	Fe	0.10	0.043	0.5	660	240	55	有	38	7.5	2.0	9	39	311	235	0.76	21.5	本発明
A 13	SI	1種	0.043	0.028	1種	Fe	0.10	0.043	0.5	630	240	55	有	20	3.9	2.0	9	41	301	229	0.76	21.4	本発明
A 14	SI	1種	0.043	0.028	1種	Fe	0.21	0.044	0.5	630	240	31	有	11	2.1	1.0	5	40	298	226	0.76	21.4	本発明
A 15	SI	1種	0.043	0.028	1種	Fe	0.21	0.044	0.5	640	240	35	有	38	7.5	1.0	5	40	289	226	0.78	21.3	本発明
A 16	SI	1種	0.043	0.028	1種	Fe	0.10	0.043	0.5	700	240	74	有	11	2.2	3.0	12	44	287	202	0.70	21.7	本発明
A 17	SI	1種	0.043	0.028	1種	Fe	0.21	0.044	0.5	720	240	96	有	35	7.0	3.0	10	46	296	227	0.77	21.5	本発明
A 18	SI	1種	0.043	0.028	1種	Fe	0.47	0.044	0.5	630	240	31	有	1	0.2	1.0	3	45	294	184	0.63	21.5	比較
A 19	SI	1種	0.043	0.028	1種	Fe	0.10	0.043	0.5	630	240	31	有	5	1.0	1.0	5	38	295	199	0.67	21.2	本発明
A 20	SI	1種	0.043	0.028	1種	Fe	0.10	0.043	0.5	660	240	55	有	8	1.8	2.0	9	36	295	203	0.69	21.4	本発明
A 21	SI	1種	0.043	0.028	1種	Fe	0.10	0.043	0.5	630	240	31	有	50	10.0	1.0	5	34	324	241	0.74	21.3	本発明
A 22	SI	1種	0.043	0.028	1種	Fe	0.10	0.043	0.5	630	240	31	有	74	14.8	1.0	5	29	335	241	0.72	21.2	本発明
A 23	SI	1種	0.043	0.028	1種	Fe	0.15	0.043	1.0	630	240	31	有	50	6.0	1.0	4	34	325	244	0.75	21.2	本発明
A 24	SI	1種	0.043	0.028	1種	Fe	0.47	0.043	1.0	630	240	31	有	51	5.1	1.0	3	33	327	250	0.76	21.1	本発明
A 25	S2	1種	0.044	0.029	1種	Fe	0.10	0.043	1.0	660	240	55	有	51	5.1	2.0	9	37	305	230	0.75	21.3	本発明
A 26	S3	1種	0.045	0.030	1種	Fe	0.10	0.043	1.0	660	240	56	有	51	5.1	2.0	9	37	306	234	0.76	21.4	本発明
A 27	S4	1種	0.043	0.030	1種	Fe	0.10	0.043	1.0	660	240	54	有	49	4.9	2.0	10	38	307	232	0.76	21.3	本発明
A 28	S5	1種	0.044	0.027	1種	Fe	0.10	0.043	1.0	660	240	56	有	50	5.0	2.0	9	37	305	233	0.76	21.4	本発明
A 29	SI	1種	0.043	0.028	1種	Al	0.05	0.043	0.5	660	240	55	有	23	4.5	2.0	50	40	304	192	0.63	21.4	比較
A 30	SI	1種	0.043	0.028	1種	Al	0.02	0.045	0.5	660	240	55	有	23	4.5	2.0	3	23	336	245	0.73	17.3	比較
A 31	SI	1種	0.043	0.028	1種	Al	0.21	0.043	0.5	680	30	35	有	22	4.4	3.0	6	38	310	231	0.75	21.1	本発明
A 32	SI	1種	0.043	0.028	1種	Al	0.21	0.043	0.5	700	30	44	有	22	4.4	3.0	10	34	305	229	0.75	21.4	本発明
A 33	SI	1種	0.043	0.028	1種	Cr	0.40	0.044	0.5	660	240	55	有	22	4.3	2.0	3	35	312	234	0.75	21.0	本発明
A 34	SI	1種	0.043	0.028	1種	Ni	0.20	0.042	0.5	660	240	55	有	22	4.3	2.0	6	36	316	239	0.76	21.2	本発明
A 35	SI	1種	0.043	0.028	1種	Zr	0.21	0.042	0.5	660	240	55	有	23	4.5	2.0	9	42	301	227	0.75	21.3	本発明
A 36	SI	1種	0.043	0.028	1種	Fe	0.075,Cr0.018, Ni0.008/合計0.10	0.041	0.5	660	240	55	有	23	4.5	2.0	7	40	310	233	0.75	21.2	本発明
A 37	SI	1種	0.043	0.028	1種	Fe	0.151,Cr0.037, Ni0.017/合計0.21	0.041	0.5	660	240	55	有	23	4.5	2.0	7	39	317	237	0.75	21.1	本発明
A 38	SI	1種	0.043	0.028	1種	Fe	0.082,Al0.09, Cr0.015,Zr0.005/合計 0.22	0.043	0.5	660	240	55	有	23	4.6	2.0	6	39	317	237	0.75	21.1	本発明
A 39	S6	1種	0.044	0.028	1種	Fe	0.10	0.043	1.0	660	240	55	有	49	4.9	2.0	9	38	305	234	0.77	21.4	本発明

[0130] 表1における試験材No. A 8, 9, 38は、スラブ6の側面にもFe等の濃度が高いチタン板7を溶接して接合した例である。

[0131] 試験材No. 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。

[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No. A4は、表層3, 4の合金元素（Fe）の含有量が本発明の範囲を下回るため、疲労強度比が一般的な値である。

[0134] 比較例である試験材No. A5は、中間層の厚さが本発明の範囲を下回るため、表層の剥離が生じ、伸びが不芳である。

[0135] 比較例である試験材No. A18は、表層3, 4の厚さが本発明の範囲を下回るため、疲労強度比がチタン材として一般的な値である。

[0136] 比較例である試験材No. A29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、疲労強度比がチタン材として一般的な値である。

[0137] さらに、比較例である試験材No. A30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。

[0138]

[表2]

表 2

試験材 No.	熱間圧延用素材			熱間圧延用素材の表面に溶接したチタン板			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%)	品種	合金成分元素(素材に対して添加調整した成分)		酸素濃度 質量%	冷延後の板厚 [mm]	最終熱鈍条件		内層 (板厚中央) の結晶粒径 [μm]	表面(添加元素濃化領域)				機械的特性						
					成分	質量%			温度 [°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	飛出し高さ [mm]
B 1	SI	2種	0.082	0.056	2種	-	-	-	1.0	660	240	39	-	-	-	36	358	207	0.58	19.2	比較	
B 2	SI	2種	0.082	0.056	2種	-	-	-	1.0	700	240	65	-	-	-	38	339	199	0.59	20.1	比較	
B 3	SI	2種	0.082	0.056	2種	Fe	0.10	0.090	1.0	660	240	39	有	45	4.5	2.0	7	371	281	0.76	19.8	本発明
B 4	SI	2種	0.082	0.056	2種	Fe	0.10	0.090	1.0	700	240	65	有	11	1.1	3.0	10	340	260	0.76	20.5	本発明
B 5	SI	2種	0.082	0.056	2種	Fe	0.10	0.090	1.0	700	240	65	有	45	4.5	3.0	12	371	273	0.76	20.1	本発明
B 6	S2	2種	0.083	0.055	2種	Fe	0.10	0.090	1.0	660	240	39	有	45	4.5	2.0	7	379	284	0.75	19.7	本発明
B 7	SI	2種	0.082	0.056	2種	Fe	0.46	0.089	1.0	700	240	65	有	45	4.5	3.0	5	367	279	0.76	20.2	本発明
B 8	SI	2種	0.082	0.056	2種	Fe	0.10	0.090	1.0	700	240	65	有	85	8.5	3.0	10	381	285	0.75	19.4	本発明
B 9	SI	2種	0.082	0.056	2種	Al	0.21	0.092	1.0	700	240	65	有	43	4.3	3.0	10	365	277	0.76	20.1	本発明
B 10	SI	2種	0.082	0.056	2種	Fe0.062,Al0.09, Cr0.015,Zr0.05/合計 0.22	0.089	1.0	700	240	240	65	有	43	4.3	3.0	7	365	275	0.75	20.2	本発明
B 11	SI	3種	0.180	0.050	3種	-	-	-	1.0	660	240	39	無	-	-	2.0	-	541	321	0.59	13.6	比較
B 12	SI	3種	0.280	0.049	3種	-	-	-	1.0	660	240	38	無	-	-	2.0	-	601	348	0.58	13.1	比較
B 13	SI	3種	0.180	0.050	3種	Fe	1.02	0.181	1.0	660	240	39	有	45	4.5	2.0	3	571	373	0.67	11.4	比較
B 14	SI	3種	0.180	0.050	3種	Fe	0.10	0.181	1.0	660	240	39	有	11	1.1	2.0	8	545	387	0.71	13.5	本発明
B 15	SI	3種	0.180	0.050	3種	Fe	0.10	0.181	1.0	660	240	39	有	44	4.4	2.0	7	556	402	0.72	13.4	本発明
B 16	S2	3種	0.179	0.049	3種	Fe	0.10	0.181	1.0	660	240	40	有	44	4.4	2.0	7	552	403	0.73	13.5	本発明
B 17	SI	3種	0.180	0.050	3種	Fe	0.10	0.181	1.0	660	240	39	有	85	8.5	2.0	8	566	415	0.73	13.2	本発明
B 18	SI	3種	0.180	0.050	3種	Fe	0.46	0.181	1.0	660	240	39	有	42	4.2	2.0	5	556	420	0.76	13.3	本発明
B 19	SI	3種	0.280	0.049	3種	Fe	0.25	0.278	1.0	660	240	41	有	43	4.3	2.0	4	606	424	0.70	13.2	本発明
B 20	SI	3種	0.180	0.050	3種	Al	0.20	0.179	1.0	660	240	39	有	43	4.3	2.0	8	557	410	0.74	13.2	本発明
B 21	SI	3種	0.180	0.050	3種	Fe0.062,Al0.09, Cr0.015,Zr0.05/合計 0.22	0.182	1.0	660	240	240	39	有	43	4.3	2.0	5	605	419	0.69	13.1	本発明

[0139] 試験材No. B1, 2は、表層3, 4を有さない従来例であり、疲労強度比は0.58または0.59とチタン材として一般的な値である。

[0140] 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。

[0141] 比較例である試験材No. B13は、表層3, 4のFe含有量が本発明の範囲を上回るため、伸びが不芳である。

実施例 2

[0142] 実施例2では、スラブ6に以下M1~M10のチタン合金を用いた例を示す。

M1 ; ASTM Grade 7

M2 ; ASTM Grade 11

M3 ; ASTM Grade 16

M4 ; ASTM Grade 26

M5 ; ASTM Grade 30

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。

[0143] 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%)

上記チタン合金からなるスラブ6の表面に、スラブ6よりもFe、Cr、Ni、Al、Zr濃度が高いスラブ6と同じチタン合金からなるチタン板7を真空中で溶接により貼り合わせる方法、すなわちスラブ6の表面に、Fe、Cr、Ni、Al、Zrを合計で0.1~0.5%含有する種々厚さのチタン合金板7を重ね合わせ、その周囲を電子ビーム溶接で接合した。なお、

比較例も含めるとチタン合金板 7 の Fe、Cr、Ni、Al、Zr の合計濃度は 0.03 ~ 1.1 % の範囲であった。なお、他の製造方法、評価方法は実施例 1 と同様である。

[0144] 結果を表 3 にまとめて示す。

[0145]

[表3]

表 3

試験材 No.	熱間圧延用素材			熱間圧延用素材の 表面に溶接したチタン板			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%)	品種	成分	質量%	冷延後 の最終 板厚 [mm]	最終熱鈍 条件	内層 (板厚中央) の結晶粒径 [μm]	表面(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]		
C1	S4	M1	0.123	0.056	M1	-	-	1.0	660	240	39	無	-	-	-	30	417	255	0.61	17.5	比較	
C2	S4	M2	0.042	0.029	M2	-	-	1.0	660	240	50	無	-	-	-	48	290	181	0.62	21.9	比較	
C3	S4	M3	0.121	0.048	M3	-	-	1.0	660	240	41	無	-	-	-	32	410	253	0.62	19.2	比較	
C4	S4	M4	0.115	0.048	M4	-	-	1.0	660	240	41	無	-	-	-	29	425	263	0.62	17.9	比較	
C5	S4	M5	0.119	0.052	M5	-	-	1.0	660	240	35	無	-	-	-	29	424	260	0.61	17.0	比較	
C6	S4	M6	0.045	0.034	M6	-	-	1.0	660	240	38	無	-	-	-	42	296	184	0.62	17.1	比較	
C7	S4	M7	0.042	0.035	M7	-	-	1.0	660	240	48	無	-	-	-	41	292	182	0.62	19.8	比較	
C8	S4	M8	0.043	0.034	M8	-	-	1.0	700	240	41	無	-	-	-	41	298	185	0.62	20.6	比較	
C9	S4	M9	0.042	0.038	M9	-	-	1.0	700	240	41	無	-	-	-	40	302	188	0.62	20.2	比較	
C10	S4	M10	0.044	0.040	M10	-	-	1.0	700	240	39	無	-	-	-	36	309	192	0.62	20.1	比較	
C11	S4	M1	0.123	0.056	M1	Fe	0.11	1.0	660	240	39	有	42	4.2	8	27	417	306	0.73	17.4	本発明	
C12	S4	M2	0.042	0.029	M2	Fe	0.11	1.0	660	240	50	有	42	4.2	2.0	8	293	220	0.75	21.7	本発明	
C13	S4	M3	0.121	0.048	M3	Fe	0.10	1.0	660	240	41	有	43	4.3	2.0	11	29	415	306	0.74	19.1	本発明
C14	S4	M4	0.115	0.048	M4	Fe	0.12	1.0	660	240	41	有	43	4.3	2.0	8	27	430	310	0.72	17.8	本発明
C15	S4	M5	0.119	0.052	M5	Fe	0.11	1.0	660	240	35	有	43	4.3	2.0	8	27	427	310	0.73	17.0	本発明
C16	S4	M6	0.045	0.034	M6	Fe	0.11	1.0	660	240	38	有	45	4.5	2.0	8	39	304	222	0.73	17.0	本発明
C17	S4	M7	0.042	0.035	M7	Fe	0.10	1.0	660	240	48	有	45	4.5	2.0	8	38	300	220	0.73	19.7	本発明
C18	S4	M8	0.043	0.034	M8	Fe	0.10	1.0	700	240	41	有	46	4.6	4.0	8	37	301	222	0.74	20.4	本発明
C19	S4	M9	0.042	0.038	M9	Fe	0.12	1.0	700	240	41	有	43	4.3	4.0	8	37	307	222	0.72	20.2	本発明
C20	S4	M10	0.044	0.040	M10	Fe	0.10	1.0	700	240	39	有	45	4.5	4.0	8	33	315	225	0.71	20.1	本発明
C21	S4	M1	0.123	0.056	M1	Fe0.062,Al0.09, Cr0.015,Zr0.05/合計 0.22	0.121	1.0	660	240	39	有	42	4.2	3.0	5	35	421	312	0.74	17.4	本発明
C22	S4	M2	0.042	0.029	M2	"	0.044	1.0	660	240	50	有	44	4.4	2.0	5	41	301	220	0.73	21.6	本発明
C23	S4	M3	0.121	0.048	M3	"	0.120	1.0	660	240	41	有	43	4.3	3.0	5	28	422	302	0.72	19.1	本発明
C24	S4	M4	0.115	0.048	M4	"	0.118	1.0	660	240	41	有	43	4.3	2.0	5	27	432	310	0.72	17.8	本発明
C25	S4	M5	0.119	0.052	M5	"	0.118	1.0	660	240	35	有	42	4.2	2.0	5	38	433	310	0.72	17.0	本発明
C26	S4	M6	0.045	0.034	M6	"	0.044	1.0	660	240	38	有	43	4.3	2.0	4	36	307	224	0.73	17.0	本発明
C27	S4	M7	0.042	0.035	M7	"	0.044	1.0	660	240	48	有	44	4.4	2.0	5	36	307	215	0.70	19.6	本発明
C28	S4	M8	0.043	0.034	M8	"	0.042	1.0	700	240	41	有	45	4.5	3.0	5	37	305	218	0.71	20.4	本発明
C29	S4	M9	0.042	0.038	M9	"	0.043	1.0	700	240	41	有	45	4.5	4.0	5	37	309	222	0.72	20.2	本発明
C30	S4	M10	0.044	0.040	M10	"	0.044	1.0	700	240	39	有	43	4.3	3.0	5	32	322	228	0.71	20.0	本発明

[0146] 表3における試験材No. C11～30は、本発明の規定を全て満足する本発明例であり、試験材No. C1～10は本発明の規定を満足しない比較例である。

[0147] 試験材No. C1～10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。

[0148] 本発明例である試験材No. C11～30は、いずれも成形性と疲労強度の双方に優れている。

符号の説明

[0149] 1, 2 本発明に係るチタン複合材

3, 4 表層

5 内層

6 母材 (スラブ)

7, 8 表層材 (チタン板)

9 溶接部

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内層と、
前記内層の少なくとも一方の圧延面に形成された前記内層とは異なる化学組成を有する表層と、
前記内層と前記表層との間に形成され、前記内層とは異なる化学組成を有する中間層と、
を備えるチタン複合材であって、
前記表層が、その厚さが $2\ \mu\text{m}$ 以上であり、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、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%、
残部：チタンおよび不純物であり、
前記中間層の厚さが $0.5\ \mu\text{m}$ 以上である、
チタン複合材。
- [請求項2] 前記内層の圧延面以外の面に、他の表層が形成されており、
前記他の表層が、前記表層と同一の化学組成を備える、
請求項1に記載のチタン複合材。
- [請求項3] 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接合された表層材と、
前記母材と前記表層材の周囲を接合する溶接部とを備える熱間圧延用チタン材であって、
前記表層材が、前記母材とは異なる化学組成を有し、かつ、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%、
残部：チタンおよび不純物であり、
前記溶接部が、前記母材と前記表層材の界面を外気から遮断する、

熱間圧延用チタン材。

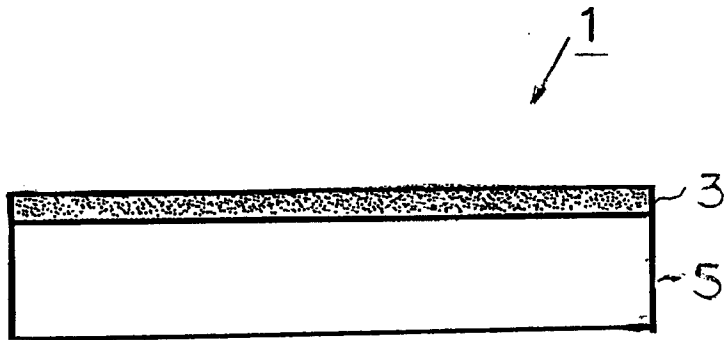
[請求項4] 前記母材の圧延面以外の面に、他の表層材が接合されており、
前記他の表層材が、前記表層材と同一の化学組成を備える、
請求項3に記載の熱間圧延用チタン材。

[請求項5] 前記母材が、直接鋳造スラブからなる、
請求項3または4に記載の熱間圧延用チタン材。

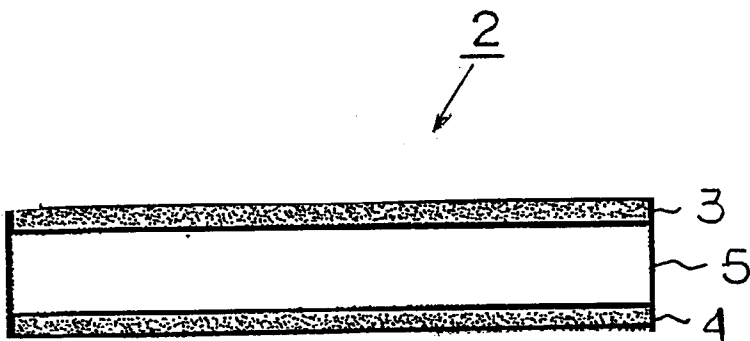
[請求項6] 前記直接鋳造スラブが、表面の少なくとも一部に溶融再凝固層を形成したものである、
請求項5に記載の熱間圧延用チタン材。

[請求項7] 前記溶融再凝固層の化学組成が、前記直接鋳造スラブの板厚中心部の化学組成とは異なる、
請求項6に記載の熱間圧延用チタン材。

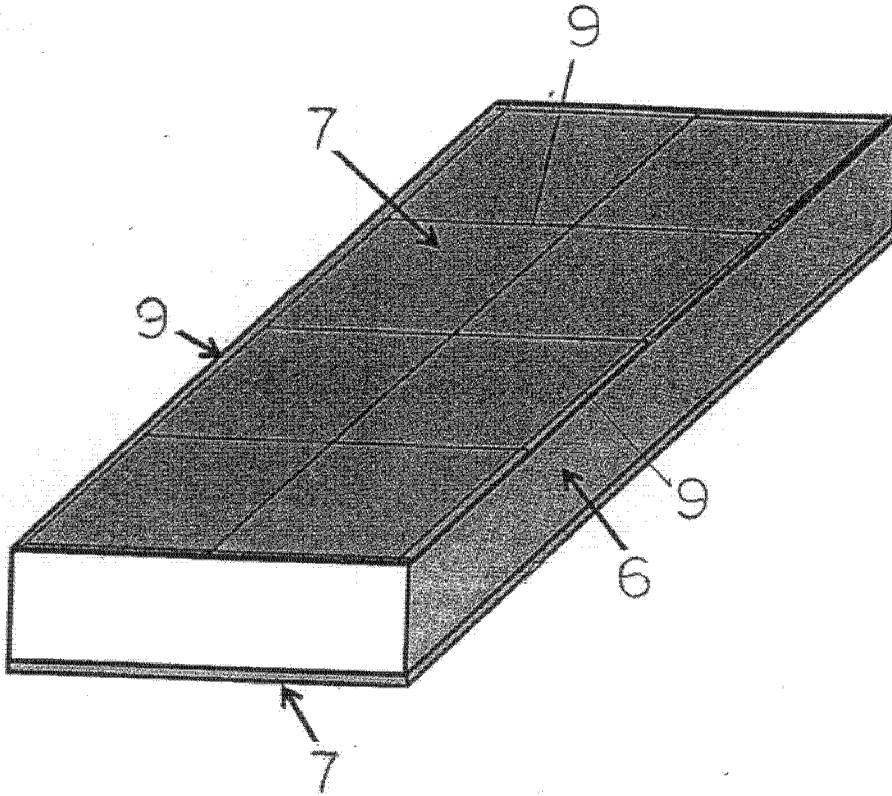
[図1]



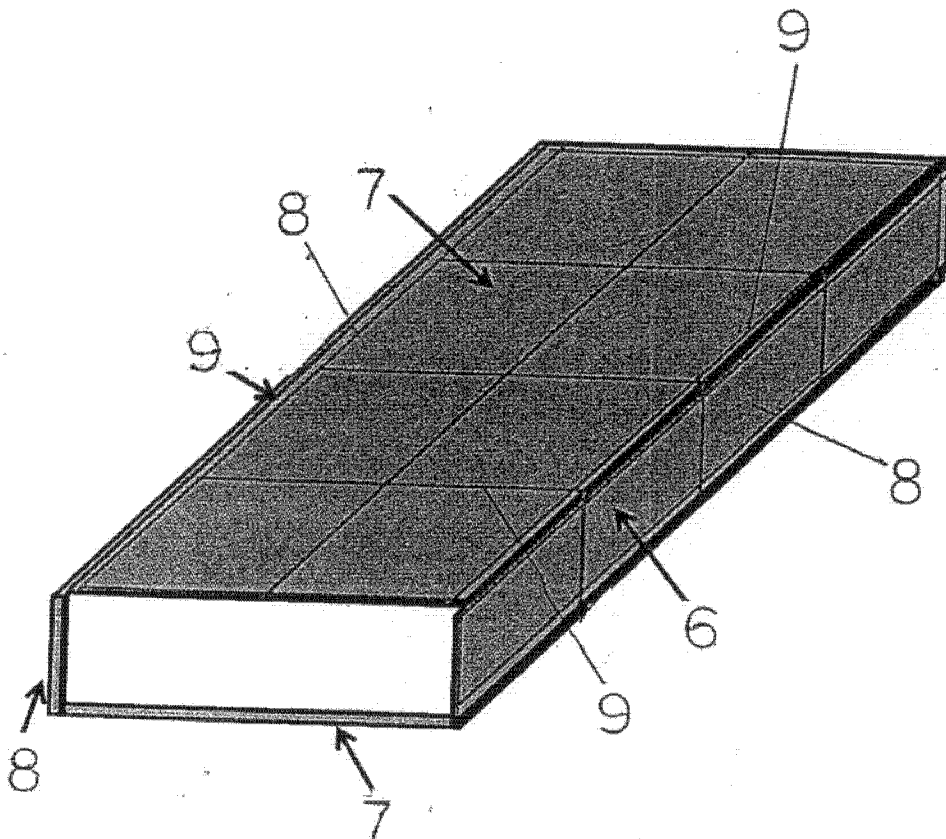
[図2]



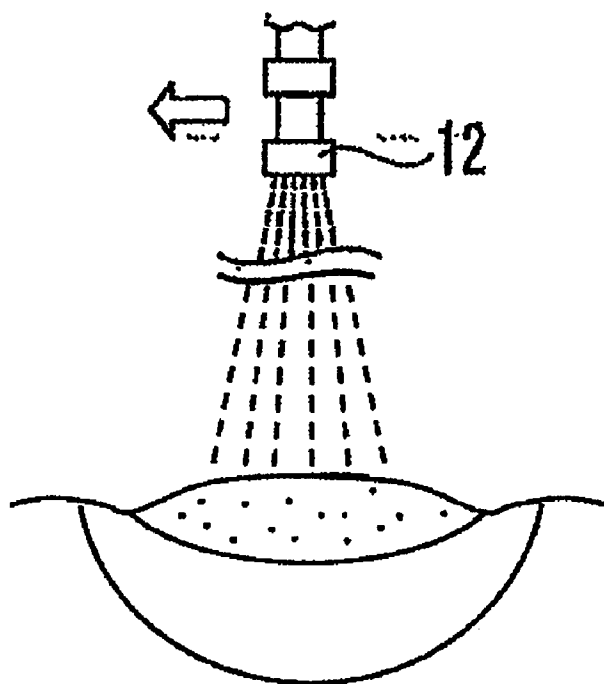
[図3]



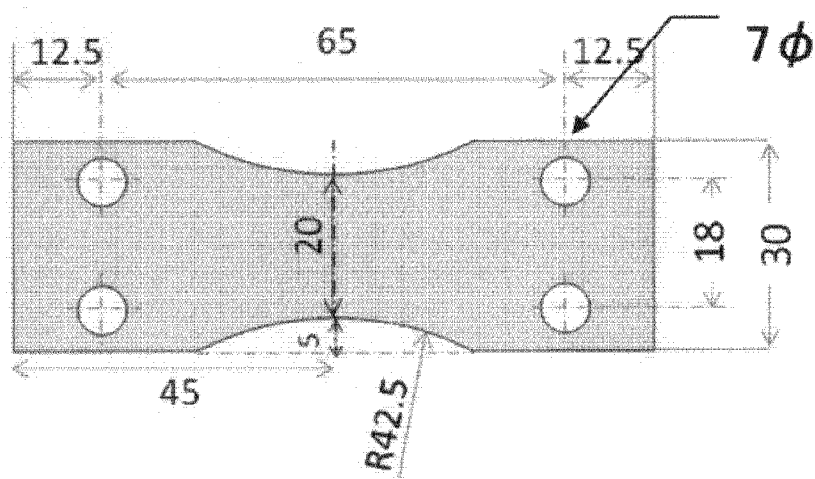
[図4]



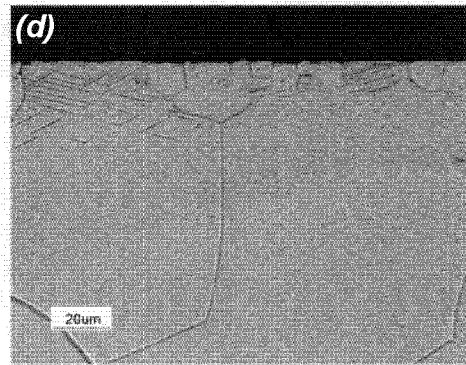
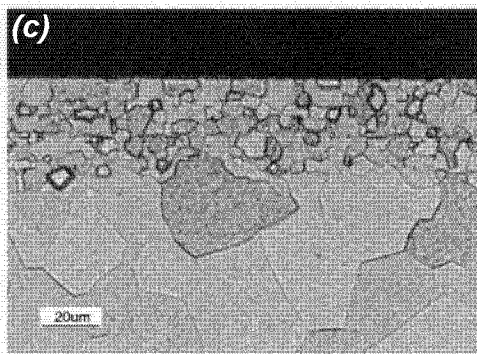
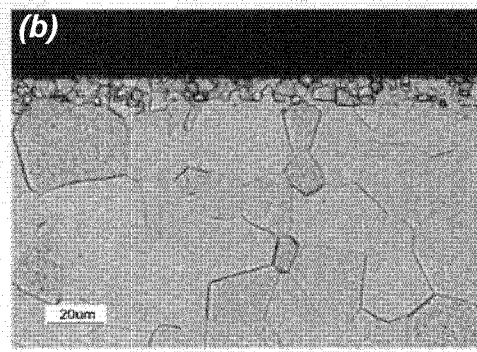
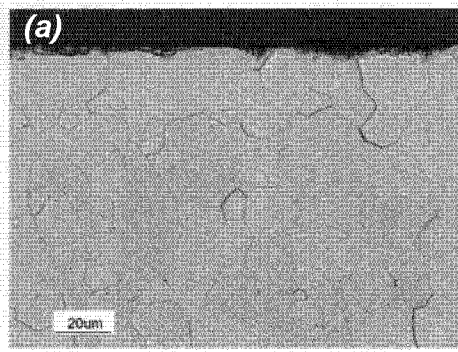
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/072331

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B21B1/02(2006.01)i, B21B3/00(2006.01)i, C22C14/00(2006.01)i, B23K15/00(2006.01)n, B23K20/04(2006.01)n, C22F1/00(2006.01)n, C22F1/18(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 B21B1/00-B21B3/02, C22C14/00, C22F1/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/163087 A1 (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corp.), 09 October 2014 (09.10.2014), paragraphs [0021] to [0057] & JP 2016-128171 A	1-7
A	US 5579988 A (RMI TITANIUM CO.), 03 December 1996 (03.12.1996), column 5, line 7 to column 8, the last line; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-7
A	JP 3-197630 A (Nippon Steel Corp.), 29 August 1991 (29.08.1991), page 2, lower left column, line 12 to page 4, upper left column, line 15; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 04 October 2016 (04.10.16)	Date of mailing of the international search report 18 October 2016 (18.10.16)
---	--

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/JP2016/072331

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 63-80904 A (Nippon Steel Corp.), 11 April 1988 (11.04.1988), page 2, lower left column, line 19 to page 3, upper left column, line 3; table 1 (Family: none)	1-7
A	JP 62-124265 A (Mitsubishi Metal Corp.), 05 June 1987 (05.06.1987), page 2, lower left column, line 10 to lower right column, line 18 (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B21B1/00- B21B3/02, C22C14/00, 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
A	WO 2014/163087 A1 (新日鐵住金株式会社) 2014.10.09, [0021]-[0057] & JP 2016-128171 A	1-7
A	US 5579988 A (RMI TITANIUM COMPANY) 1996.12.03, 第5欄第7行-第8欄末行, FIG.1-3 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 3-197630 A (新日本製鐵株式会社) 1991.08.29, 第2ページ左下欄第12行-第4ページ左上欄第15行, 第1-4図 (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

04.10.2016

国際調査報告の発送日

18.10.2016

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)

酒井 英夫

4E

9631

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	JP 63-80904 A (新日本製鐵株式会社) 1988. 04. 11, 第 2 ページ左下欄第 19 行-第 3 ページ左上欄第 3 行, 表 1 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 62-124265 A (三菱金属株式会社) 1987. 06. 05, 第 2 ページ左下欄第 10 行-右下欄第 18 行 (ファミリーなし)	1-7