





ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:

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).

— 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、B: 0.1 ~ 3.0% を含む。この熱間圧延用チタン材 1 は、安価にも関わらず、所望の中性子遮断性を有する。

## 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] 原子力発電関連設備などの放射性廃棄物を取り扱う設備では、熱中性子を遮蔽可能な中性子線遮蔽板が使用される。中性子遮蔽効果は、天然のBの中に19.9%存在するボロン10 ( $^{10}\text{B}$ ) が最も高い。Bを含有するステンレス鋼などが中性子線遮蔽板の素材として一般的に使用されている。

[0004] 特公昭58-6704号公報(特許文献1)には、クーナコパイト( $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ )、メーヤホツフェライト( $3\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、コレマナイト( $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )などの結晶水を含有するボレート骨材と半水石膏、カルシウムアルミネート系セメントなどの無機接着剤を水と混練成型した硬化成形体であって、Bを5質量%以上含有する中性子線遮断材が開示されている。しかし、特許文献1により開示された中性子線遮蔽材はセメントからなるため、耐食性、製造性さらには加工性の点で問題がある。

[0005] ステンレス鋼よりも耐食性の優れるB含有チタン合金を中性子線遮断材に用いることも検討されている。例えば、特公平1-168833号公報(特許文献2)には、質量%でBを0.1~10%含有し、残部がチタン及び不可避免的不純物からなるボロン含有チタン合金の熱延板を用いることが開示されている。

[0006] さらに、特開平5-142392号公報(特許文献3)には、中空状金属ケーシング内に、ホウ素含有物( $\text{NaB}_4\text{O}_7$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ や $\text{PbO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ な

ど)の流動物とその中に混入した金属酸化物とを充填して、固化状態とした放射線遮蔽材が開示されている。特許文献3によれば、ボロンや水素によって主として中性子線を遮断し、かつ、ケーシングおよびその中の金属などによってガンマ線を遮断する。

[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4)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5)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6）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7）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8）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9）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10）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11）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 $\mu$ 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12）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13）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：特公昭58-6704号公報  
特許文献2：特公平1-168833号公報  
特許文献3：特開平5-142392号公報  
特許文献4：特開2011-42828号公報  
特許文献5：特開2014-19945号公報  
特許文献6：特開2001-131609号公報

特許文献7：特開昭63-207401号公報

特許文献8：特開平09-136102号公報

特許文献9：特開平11-057810号公報

特許文献10：特開平08-141754号公報

特許文献11：特開平11-170076号公報

特許文献12：特開2015-045040号公報

特許文献13：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2により開示された熱延板は、B含有量が高いためにコストの上昇は否めないとともに、加工性も良好ではなく、中性子線遮蔽板として用いることが実際には難しい。

[0022] さらに、特許文献3により開示された放射線遮蔽材は、金属製のケーシング材の中にホウ素含有物を充填したものであり、ホウ素含有物を充填した後の加工が難しい。

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] 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7～特許文献8に開示された方法でも同様である。

- [0026] 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。
- [0027] 特許文献12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。
- [0028] 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。
- [0029] 特許文献13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。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 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う。そのため、特定の合金元素を添加する方法が重要となる。

[0033] 本発明は、中性子遮断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**

[0034] 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。

- [0035] (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、B：0.1～3.0%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。
- [0036] (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

- [0037] 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、同等の中性子遮断性を有するが、安価に製造することができる。

### 図面の簡単な説明

- [0038] [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。

### 発明を実施するための形態

[0039] 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。

[0040] 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1bと、母材1bの圧延面に表層部1a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1bは、工業用純チタンまたはチタン合金からなり、表層部1aは、母材1b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1bの両方の圧延面に表層部1aa、1ab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における中性子遮断性は、外部環境に接する表層部1a（図2に示す例では1aa、1ab）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、同等の中性子遮断性を有するが、安価に製造することができる。

[0041] 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3000～10000m程度、幅600～1500mm程度とすれば良い。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 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。

[0045] 母材1としては、 $\alpha$ 型、 $\alpha + \beta$ 型、 $\beta$ 型チタン合金を用いることができる。

[0046] ここで、 $\alpha$ 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。

[0047] 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、T

$Ti-5Al-1Fe$ 、 $Ti-5Al-1Fe-0.3Si$ 、 $Ti-5Al-2Fe$ 、 $Ti-5Al-2Fe-0.3Si$ 、 $Ti-5Al-2Fe-3Mo$ 、 $Ti-4.5Al-2Fe-2V-3Mo$ などが例示される。

[0048] さらに、 $\beta$ 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。

[0049] 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、インゴットをブレイク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。

[0050] 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。

[0051] 1-3. 表層部

(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）に中性子線遮蔽効果を具備させるために、熱間圧延用チタン材の表層部は、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。

[0052] B : 0.1 ~ 3.0%

Bの中には、 $^{10}B$ が19.9%存在するが、この $^{10}B$ は、熱中性子の吸収断面積が大きく、中性子線の遮蔽効果が大きい。B含有量が0.1%未満では中性子線遮蔽効果を十分得られず、B含有量が3.0%を超えると熱間圧

延時の割れおよび加工性の劣化を引き起こすおそれがある。

[0053] ここで、Bを含有するチタン合金は、チタンにBまたは $TiB_2$ などの硼化物を添加することで作製可能である。この他、 $H_3^{10}BO_3$ 、 $^{10}B_2O$ 、 $^{10}B_4C$ などの $^{10}B$ 濃縮ほう素含有素材（ $^{10}B$ 含有量が概ね90%以上）を用いると、B含有量が少なくても中性子線遮蔽効果が大きいいため、極めて有効である。

[0054]  $H_3^{10}BO_3$ 、 $^{10}B_2O$ 、 $^{10}B_4C$ を使用する場合、合金層にHおよびOも濃化することになるが、Hは真空焼鈍などの熱処理時に素材から抜けるため問題とならず、OおよびCは、工業用純チタンに含まれる上限以下の0.4質量%以下、0.1質量%以下であれば問題なく製造が可能である。

[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Cr、Ta、Al、V、Nb、Si、Sn、Mn、MoおよびCu等があり、一般的な不純物元素であるC、N、Fe、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、中性子線遮蔽効果を十分に得られない。一方、表層が厚い場合には中性子線遮蔽効果は向上するものの、素材全体に占めるチタン合金の割合が増すため、製造コストが上昇する。また、加工性に悪影響を及ぼす。このため、チタン複合材の全厚に対する表層の厚さは、片面あたり5～40%とする。

[0057] （空隙率）

表層の空隙率は、3.0%未満であることが好ましい。Bは、熔融時または熱間加熱時にTiBとして析出し、その後の加工時にTiBと母材との界面に空隙が生じる。しかし、本発明の熱間圧延用チタン材を用いれば、TiBが熱延時に分裂し、微細化するため、空隙のサイズが小さくなる。しかし、空隙率が、3.0%以上になると、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。

[0058] 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10~20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。

[0059] (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： $|C_{AVE} - C_0| / C_{AVE} \times 100$ が40%以下である。 $|C_{AVE} - C_0| / C_{AVE} \times 100$ 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。 $|C_{AVE} - C_0| / C_{AVE} \times 100$ は20%以下であることが好ましい。

[0060] 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。

[0061] (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、熔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、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上とするのがこのましい。

[0062] 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 $C_{\text{MID}}$ とし、表層部における増加含有量の平均を $C_{\text{AVE}}$ とすると、 $0 < C_{\text{MID}} \leq 0.8 \times C_{\text{AVE}}$ の領域を意味する。

[0063] (用途)

粒子線治療、BNCT（ホウ素中性子捕捉療法）などの放射線療法の施設に、B含有量が3.0～4.0質量%、板厚が10～100mmであるポリエチレン材料が用いられている。また、原子力関連設備では、核燃料保管用ラックに、B含有量が0.5～1.5質量%、板厚が4.0～6.0mmであるステンレス鋼板が用いられている。表層のB含有量および厚さ（B濃化層厚さ）を調整したチタン複合材を用いることにより、上記の材料と同等またはそれ以上の特性を発揮することが可能である。

[0064] 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。

- [0065] 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。
- [0066] 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、 $3 \times 10^{-3}$  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。
- [0067] 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。
- [0068] 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。

[0069] 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。

[0070] 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。

[0071] 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 $\beta$ 変態点以上の温度となった部分（熱影響層＝HAZ層）が $\beta$ 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 $\beta$ 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。

[0072] 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。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。

[0073] 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。

[0074] 熔融再凝固処理後は、100℃以上500℃未満の温度で1時間以上保持するのがよい。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。

[0075] 母材表面に熔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る。加工時の割れを抑制することができる。

[0076] 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。

[0077] 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。

[0078] 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。

[0079] 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の間を真空中で密閉し、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の間に大気が侵入しないよう、例えば、図8，7に示すように全周を溶接する。

[0080] 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。

[0081] さらに、チタンスラブ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。

[0082] 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。

[0083] 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。

[0084] 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。

[0085] 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  $3 \times 10^{-3}$  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。

[0086] 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。

[0087] 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。

[0088] 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。このため、母材については特に限定しない。

[0089] 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 $\beta$ 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。 $\beta$ 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。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] 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。

[0093] 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。

[0094] 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。

[0095] 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

[0096] 以下、添付図面および実施例を参照しながら、本発明をさらに具体的に説明する。

図3に示す、本発明に係る二層構造のチタン複合材である中性子線遮蔽板1は、母材の片側表面を熔融再凝固させた後に熱間圧延されることにより、表層3および内層5を形成される。また、図4に示す、本発明に係る三層構造の中性子線遮蔽板2は、母材の両側表面を熔融再凝固させた後に熱間圧延されることにより、表層3、4および内層5を形成される。中性子線遮蔽板1、2の製造方法を具体的に説明する。

[0097] 表1に実施例（本発明例）として示す中性子線遮蔽板1、2は、次の方法で製造される。

[0098]

[表1]

表 1

No.	インゴットタイプ	品種	元素添加方法	製造履歴	表層部			偏析 ( $C_{AVE} - C_{cl}$ ) / $C_{AVE} \times 100$	中間層 厚さ ( $\mu m$ )	チタン複合材1の 割れ評価	曲げ試験時の 割れ発生率 (%)	中性子線 遮蔽効果	備考
					層構造	厚さ (mm)	片あたり の厚さ比率 (%)						
1	VARインゴット	Ti-Fe-0.350	-	分塊圧延後に切削	-	-	-	-	-	割れ無し	0	1.0	比較例
2	VARインゴット	Ti-Fe-0.350	TiB <sub>2</sub> 粉末	分塊圧延後に切削	二層	5	5	6	0.1	部分的に割れ発生	60	-	比較例
3	VARインゴット	Ti-Fe-0.350	TiB <sub>2</sub> 粉末	分塊圧延後に切削	三層	20	45	10	2.0	部分的に割れ発生	65	-	比較例
4	VARインゴット	Ti-Fe-0.350	TiB <sub>2</sub> 粉末	分塊圧延後に切削	二層	5	5	2.4	0.5	割れ無し	0	3.1	実施例
5	VARインゴット	Ti-Fe-0.350	TiB <sub>2</sub> 粉末	分塊圧延後に切削	三層	15	40	2.8	3.0	割れ無し	0	37.3	実施例
6	VARインゴット	Ti-Fe-0.350	Ti-B合金チップ	分塊圧延後に切削	二層	10	10	1.8	1.4	割れ無し	0	4.7	実施例
7	VARインゴット	Ti-Fe-0.350	Ti-B合金ワイヤー	分塊圧延後に切削	三層	20	20	0.5	5	割れ無し	0	10.2	実施例
8	VARインゴット	Ti-Fe-0.350	Ti-B合金薄膜	分塊圧延後に切削	二層	15	30	2.2	7	割れ無し	0	13.2	実施例
9	VARインゴット	Ti-Fe-0.350	Ti-B合金メッシュ	分塊圧延後に切削	三層	20	40	0.9	18	割れ無し	0	23.4	実施例
10	EB溶解インゴット	Ti-Fe-0.350	TiB <sub>2</sub> 粉末	鑄造まま	二層	5	5	1.7	8	割れ無し	0	2.6	実施例
11	EB溶解インゴット	Ti-Fe-0.350	TiB <sub>2</sub> 粉末	鑄造まま	三層	20	20	2.5	14	割れ無し	0	35.4	実施例
12	EB溶解インゴット	Ti-Fe-0.350	Ti-B合金チップ	鑄造後に切削	二層	5	5	1.1	6	割れ無し	0	2.2	実施例
13	EB溶解インゴット	Ti-Fe-0.350	Ti-B合金ワイヤー	鑄造後に切削	三層	15	40	0.1	17	割れ無し	0	15.7	実施例
14	EB溶解インゴット	Ti-Fe-0.350	Ti-B合金薄膜	分塊圧延後に切削	二層	5	5	1.5	15	割れ無し	0	2.6	実施例
15	EB溶解インゴット	Ti-Fe-0.350	Ti-B合金メッシュ	鑄造後に切削	三層	15	40	1.3	11	割れ無し	0	27.3	実施例
16	プラズマ溶解インゴット	Ti-Fe-0.350	TiB <sub>2</sub> 粉末	鑄造まま	二層	5	5	2.0	15	割れ無し	0	2.8	実施例
17	プラズマ溶解インゴット	Ti-Fe-0.350	TiB <sub>2</sub> 粉末	鑄造まま	三層	20	20	2.2	9	割れ無し	0	33.4	実施例
18	プラズマ溶解インゴット	Ti-Fe-0.350	Ti-B合金チップ	鑄造後に切削	二層	5	5	1.2	25	割れ無し	0	2.5	実施例
19	プラズマ溶解インゴット	Ti-Fe-0.350	Ti-B合金ワイヤー	鑄造後に切削	三層	15	15	0.4	20	割れ無し	0	19.1	実施例
20	プラズマ溶解インゴット	Ti-Fe-0.350	Ti-B合金薄膜	分塊圧延後に切削	二層	5	5	3.0	7	割れ無し	0	3.6	実施例
21	プラズマ溶解インゴット	Ti-Fe-0.350	Ti-B合金メッシュ	鑄造後に切削	三層	15	15	2.6	17	割れ無し	0	35.7	実施例
22	VARインゴット	Ti-5Al-1Fe	TiB <sub>2</sub> 粉末	分塊圧延後に切削	二層	5	5	1.5	15	割れ無し	0	2.5	実施例
23	VARインゴット	Ti-5Al-1Fe	TiB <sub>2</sub> 粉末	分塊圧延後に切削	三層	15	30	1.9	20	割れ無し	0	24.2	実施例
24	VARインゴット	Ti-0.5Cu	TiB <sub>2</sub> 粉末	分塊圧延後に切削	二層	5	5	1.2	17	割れ無し	0	2.4	実施例
25	VARインゴット	Ti-0.5Cu	TiB <sub>2</sub> 粉末	分塊圧延後に切削	三層	20	20	2.3	20	割れ無し	0	17.5	実施例
26	VARインゴット	Ti-1Cu	TiB <sub>2</sub> 粉末	分塊圧延後に切削	二層	10	10	2.8	20	割れ無し	0	6.1	実施例
27	VARインゴット	Ti-1Cu	TiB <sub>2</sub> 粉末	分塊圧延後に切削	三層	20	20	1.4	17	割れ無し	0	14.4	実施例
28	VARインゴット	Ti-1Cu-0.5Nb	TiB <sub>2</sub> 粉末	分塊圧延後に切削	二層	10	10	1.1	17	割れ無し	0	3.8	実施例
29	VARインゴット	Ti-1Cu-0.5Nb	TiB <sub>2</sub> 粉末	分塊圧延後に切削	三層	15	30	0.5	16	割れ無し	0	13.9	実施例
30	VARインゴット	Ti-3Al-2.5V	TiB <sub>2</sub> 粉末	分塊圧延後に切削	二層	5	5	3.0	6	割れ無し	0	3.6	実施例
31	VARインゴット	Ti-3Al-2.5V	TiB <sub>2</sub> 粉末	分塊圧延後に切削	三層	15	15	0.1	17	割れ無し	0	5.4	実施例
32	VARインゴット	Ti-3Al-5V	TiB <sub>2</sub> 粉末	分塊圧延後に切削	二層	5	5	1.7	16	割れ無し	0	2.8	実施例
33	VARインゴット	Ti-3Al-5V	TiB <sub>2</sub> 粉末	分塊圧延後に切削	三層	20	20	2.1	15	割れ無し	0	16.8	実施例

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、スラブには含まれない元素の含有量のみを示している。

- [0099] まず、素材となるチタンインゴットは、電子ビーム溶解（EB溶解）、プラズマアーク溶解（プラズマ溶解）により矩形鋳型を用いて、または、VAR溶解により円筒鋳型を用いて、それぞれ製造した。
- [0100] インゴットのサイズは、円柱インゴットが直径1200mm×長さ2500mm、矩形インゴットが厚さ100mm×幅1000mm×長さ4500mmであり、品種は、Ti-1Fe-0.35O、Ti-0.5Cu、Ti-1Cu、Ti-1Cu-0.5Nb、Ti-5Al-1Fe、Ti-3Al-2.5V、Ti-3Al-5Vとした。
- [0101] 鋳造されたインゴットの殆どは、分塊圧延後、切削を行い、溶融再凝固を実施した。その他のインゴットは、そのまま、もしくは、インゴット表面の鋳肌を切削した後、溶融再凝固を行った。
- [0102] 溶融再凝固処理は、少なくとも圧延面の一方について行い、必要に応じて長手方向の側面にも実施した。この処理は、約 $3 \times 10^{-3}$ Torrの真空雰囲気下で電子ビーム溶接にて行い、溶融時にTiB<sub>2</sub>粉末（100μm以下）、Ti-B合金チップ（2mm角、1mm厚）、Ti-B合金ワイヤー（φ5mm以下）、Ti-B合金薄膜（20μm以下）、Ti-B合金メッシュ（φ1mmを格子状に組み合わせたもの）のいずれかを添加し、表層部（溶融再凝固層）をTi-0.1~3.2%B合金とすることで、二層構造または三層構造のチタンスラブとした。表層部（B濃化層）については、チタン複合材1での全厚さに占める片面あたりの割合を表1に示しており、三層構造においては、両表面のB濃化層が同じ厚みになるように調整した。
- [0103] 各種素材を添加する際は、スラブ全体に均一に添加されるように、Bを含有する素材を、チタン鋳片の圧延面全体に均一に分散させ、溶融再凝固処理を行った。なお、溶融再凝固処理後に100℃以上500℃未満での1時間以上保持を行った。

- [0104] 溶融再凝固したチタンスラブについて、鉄鋼設備を用い、800℃で240分間加熱後、熱間圧延を行い、厚さ約4mmの帯状コイルを製造した。なお、熱間圧延後の帯状コイルは、硝酸からなる連続酸洗ラインを通板してデスケーリング処理し、その後、割れの発生状況について目視観察を行った。
- [0105] なお、表層部（B濃化層）の深さの測定方法は、スラブの一部（長手方向の先端、中央、後端の3箇所について、幅方向中央部からそれぞれ採取）を切り出し、研磨したものを、SEM/EDS分析し、板厚に対するB濃化層の割合とB濃化層のB濃度を求めた（観察箇所の中の平均値を採用した）。
- [0106] また、長手方向の先端、中央、後端の3箇所について、幅方向中央部からL方向の曲げ試験片を計20本採取し、JIS Z 2248（金属材料曲げ試験方法）に準拠して、曲げ試験を行った。試験温度は室温とし、3点曲げ試験により、120度までの曲げ角度で曲げ試験を行い、割れの発生有無を評価し、割れ発生率を求めた。
- [0107] また、中性子線遮蔽効果の評価は、線源としてAm-Be（4.5MeV）を用いて、線源から200mmの位置に500mm×500mm×4mm厚の試験片を固定した。検出器は、線源から300mmの位置に設置し、対象エネルギーのピーク値を、対照試験片のTi-1Fe-0.350と試験片で放射線当量をそれぞれ測定し、その値の比から、中性子線遮蔽効果を評価した（Ti-1Fe-0.350の中性子線遮蔽効果を1として、各試験片の値を記載した）。
- [0108] 結果を試験条件とともに表1にまとめて示す。
- [0109] 表1におけるNo. 1～9の比較例および実施例は、Ti-1Fe-0.350のVARインゴットを分塊圧延した後表面を切削して使用した場合である。No. 1の比較例は、溶融再凝固時にBを含有する素材を添加しなかった場合である。熱延板に割れは発生せず、曲げ試験でも割れは発生しなかった。
- [0110] No. 2～5の比較例および実施例は、溶融再凝固時にBを含有する素材

としてTiB<sub>2</sub>を添加した場合である。

[0111] No. 2の比較例は、表層部のB濃度が3.0%を超えた場合である。熱延板には部分的に割れが発生しており、曲げ試験でも割れ発生率が高かった。

[0112] No. 3の比較例は、表層部の厚み比率が40%を超えた場合である。熱延板には部分的に割れが発生しており、曲げ試験でも割れ発生率が高かった。

[0113] No. 4～9の実施例（本発明例）は、溶融再凝固時には、B含有素材として、種々素材を用いた場合である。さらに、層構造、表層部の厚さやB濃度をそれぞれ変えて評価した場合である。表層部の厚さ比率が5～40%であり、かつ、表層部のB濃度が0.1～3.0%であるため、いずれも熱延板には割れが発生しておらず、曲げ試験でも割れが発生しなかった。No. 10～15の実施例は、Ti-1Fe-0.350のEB溶解インゴットを使用した場合であり、インゴット鑄造後の製造履歴を変化させている。また、溶融再凝固時には、B含有素材として、種々素材を用い、層構造、表層部の厚さやB濃度をそれぞれ変えて評価した場合である。なお、本実施例では長手方向の側面についても圧延面と同様に溶融再凝固処理を行っている。表層部の厚さ比率が5～40%であり、かつ、表層部のB濃度が0.1～3.0%であるため、いずれも熱延板には割れが発生しておらず、曲げ試験でも割れが発生しなかった。

[0114] No. 16～21の実施例は、Ti-1Fe-0.350のプラズマ溶解インゴットを使用した場合であり、インゴット鑄造後の製造履歴を変化させている。また、溶融再凝固時には、B含有素材として、種々素材を用い、層構造、表層部の厚さやB濃度をそれぞれ変えて評価した場合である。表層部の厚さ比率が5～40%であり、かつ、表層部の厚さのB濃度が0.1～3.0%であるため、いずれも熱延板には割れが発生しておらず、曲げ試験でも割れが発生しなかった。

[0115] No. 22～33の実施例は、各種チタン合金のVARインゴットを分塊

圧延した後表面を切削して使用しており、溶融再凝固時には、B含有素材として、TiB<sub>2</sub>粉末を用いた場合である。さらに、内層5として各種チタン合金を使用し、層構造、表層部の厚さやB濃度をそれぞれ変えて評価した場合である。表層部の厚さ比率が5～40%であり、かつ、表層部の厚さのB濃度が0.1～3.0%であるため、いずれも熱延板には割れが発生しておらず、曲げ試験でも割れが発生しなかった。

[0116] 本発明例で内層5に用いた合金は、事前に1.5mm厚のJIS13B試験片で引張試験を行ったところ、0.2%耐力は1000MPa以下であった。

[0117] また、No.4～33の実施例（本発明例）では、いずれも中性子遮蔽効果が1以上であり、中性子線遮蔽効果を確認することができた。

[0118] なお、核燃料保管用ラックに使用されているB含有量が0.5質量%であるステンレス鋼板（4mm厚）では、中性子遮蔽効果は23.7であり、No.5, 11, 15, 17, 21, 23の実施例でこのステンレス鋼板よりも高い中性子線遮蔽効果が得られた。

## 実施例 2

[0119] 素材となるチタンインゴットは、VAR溶解により円筒鑄型を用いて製造した。

インゴットのサイズは、直径1200mm×長さ2500mmであり、品種は、Ti-1Fe-0.35O、Ti-0.5Cu、Ti-1Cu、Ti-1Cu-0.5Nb、Ti-5Al-1Fe、Ti-3Al-2.5V、Ti-3Al-5Vとした。

[0120] 鑄造されたインゴットは、分塊圧延後、切削を行い、溶融再凝固を行った。

溶融再凝固処理は、少なくとも圧延面の一方について行い、必要に応じて長手方向の側面にも実施した。この処理は、約 $3 \times 10^{-3}$ Torrの真空雰囲気下で電子ビーム溶接にて行い、溶融時にTiB<sub>2</sub>粉末（100μm以下）を添加し、溶融再凝固層をTi-0.1～3.7%B合金とすることで、二

層構造または三層構造のチタンスラブとした。表層部（B濃化層）については、チタン複合材1での全厚さに占める片面あたりの割合を表2に示しており、三層構造においては、両表面の表層部が同じ厚みになるように調整した。

- [0121] 各種素材を添加する際は、スラブ全体に均一に添加されるように、Bを含む素材を、チタン鑄片の圧延面全体に均一に分散させ、溶融再凝固処理を行った。なお、溶融再凝固処理後に100℃以上500℃未満での1時間以上保持を行った。
- [0122] 溶融再凝固したチタンスラブについて、鉄鋼設備を用い、800℃で240分間加熱後、熱間圧延を行い、厚さ約10mmの帯状コイルを製造した。なお、熱間圧延後の帯状コイルは、硝酸からなる連続酸洗ラインを通板してデスクーリング処理し、片面あたり約50μm溶削し、その後、割れの発生状況について目視観察を行った。
- [0123] なお、表層部（B濃化層）の深さの測定方法は、スラブの一部（長手方向の先端、中央、後端の3箇所について、幅方向中央部からそれぞれ採取）を切り出し、研磨したものを、SEM/EDS分析し、板厚に対するB濃化層の割合とB濃化層のB濃度を求めた（観察箇所の中の平均値を採用した）。
- [0124] また、長手方向の先端、中央、後端の3箇所について、幅方向中央部からL方向の曲げ試験片を計20本採取し、JIS Z 2248（金属材料曲げ試験方法）に準拠して、曲げ試験を行った。試験温度は室温とし、3点曲げ試験により、120度までの曲げ角度で曲げ試験を行い、割れの発生有無を評価し、割れ発生率を求めた。
- [0125] また、中性子線遮蔽効果の評価は、線源としてAm-Be（4.5MeV）を用いて、線源から200mmの位置に500mm×500mm×10mm厚の試験片を固定した。検出器は、線源から300mmの位置に設置し、対象エネルギーのピーク値を、対照試験片のTi-1Fe-0.350と試験片で放射線当量をそれぞれ測定し、その値の比から、中性子線遮蔽効果を評価した（Ti-1Fe-0.350の中性子線遮蔽効果を1として、各試

験片の値を記載した)。

[0126] 結果を試験条件とともに表2にまとめて示す。

[0127]

[表2]

表 2

No.	品種	表層部				B含有量 (mass%)	偏析 ( $(C_{AVE} - C_0) / C_{AVE} \times 100$ )	中間層 厚さ ( $\mu m$ )	チタン複合材1の 割れ評価	曲げ試験時の 割れ発生率 (%)	中性子線 遮蔽効果	備考
		層構造	厚さ (mm)	片面あたり の厚さ比率 (%)	片あたり の厚さ比率 (%)							
34	Ti-1Fe-0.35O	-	-	-	-	-	-	割れ無し	0	1.0	比較例	
35	Ti-1Fe-0.35O	二層	3	5	3.7	6	0.1	部分的に割れ発生	60	-	比較例	
36	Ti-1Fe-0.35O	三層	18	45	0.9	10	2.0	部分的に割れ発生	55	-	比較例	
37	Ti-1Fe-0.35O	二層	5	5	1.3	15	3.0	割れ無し	0	2.4	実施例	
38	Ti-1Fe-0.35O	三層	15	40	2.4	5	3.0	割れ無し	0	34.5	実施例	
39	Ti-5Al-1Fe	二層	5	5	0.8	5	1.0	割れ無し	0	1.5	実施例	
40	Ti-5Al-1Fe	三層	15	40	1.0	25	2.0	割れ無し	0	24.7	実施例	
41	Ti-0.5Cu	二層	3	5	2.8	15	0.5	割れ無し	0	3.3	実施例	
42	Ti-0.5Cu	三層	15	20	0.1	15	1.0	割れ無し	0	8.0	実施例	
43	Ti-1Cu	二層	10	10	0.3	5	3.0	割れ無し	0	2.2	実施例	
44	Ti-1Cu	三層	15	40	1.7	16	1.0	割れ無し	0	30.2	実施例	
45	Ti-1Cu-0.5Nb	二層	10	10	1.5	12	3.0	割れ無し	0	4.3	実施例	
46	Ti-1Cu-0.5Nb	三層	15	30	2.2	6	1.0	割れ無し	0	26.0	実施例	
47	Ti-3Al-2.5V	二層	10	10	3.0	17	2.0	割れ無し	0	6.1	実施例	
48	Ti-3Al-2.5V	三層	15	30	2.1	8	1.0	割れ無し	0	25.4	実施例	
49	Ti-3Al-5V	二層	5	5	1.1	19	0.5	割れ無し	0	2.2	実施例	
50	Ti-3Al-5V	三層	10	20	2.3	18	2.0	割れ無し	0	17.5	実施例	

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、スラブには含まれない元素の含有量のみを示している。

[0128] 表2におけるNo. 34～36の比較例は、Ti-1Fe-0.350を用いた場合である。No. 34の比較例は、溶融再凝固時にBを含有する素材を添加しなかった場合である。熱延板に割れは発生せず、曲げ試験でも割れは発生しなかった。

[0129] No. 35の比較例は、表層部のB濃度が3.0%を超えた場合である。熱延板には部分的に割れが発生しており、曲げ試験でも割れ発生率が高かった。

[0130] No. 36の比較例は、表層部の厚さ比率が40%を超えた場合である。熱延板には部分的に割れが発生しており、曲げ試験でも割れ発生率が高かった。

[0131] また、No. 37～50の実施例（本発明例）では、いずれも中性子遮蔽効果が1以上であり、中性子線遮蔽効果を確認することができた。

### 実施例 3

[0132] 実施例2と同様の手順で、溶融再凝固したチタンスラブについて、鉄鋼設備を用い、800℃で240分間加熱後、熱間圧延を行い、厚さ約5mmの帯状コイルを製造した。なお、熱間圧延後の帯状コイルは、硝酸からなる連続酸洗ラインを通板してデスクーリング処理した。さらに冷間圧延を行い、厚さ4mmのチタン板とし、焼鈍処理として、真空あるいは不活性ガス雰囲気中で600～750℃まで加熱し、240分間保持する熱処理を行った。冷延板は、焼鈍後の表面検査工程で、目視にて割れの発生状況を観察した。

[0133] なお、表層部（B濃化層）の深さの測定方法は、スラブの一部（長手方向の先端、中央、後端の3箇所について、幅方向中央部からそれぞれ採取）を切り出し、研磨したものを、SEM/EDS分析し、板厚に対するB濃化層の割合とB濃化層のB濃度を求めた（観察箇所の中の平均値を採用した）。

[0134] また、長手方向の先端、中央、後端の3箇所について、幅方向中央部からL方向の曲げ試験片を計20本採取し、JIS Z 2248（金属材料曲げ試験方法）に準拠して、曲げ試験を行った。試験温度は室温とし、3点曲げ試験により、120度までの曲げ角度で曲げ試験を行い、割れの発生有無を評価し、割れ発生率を求めた。

[0135] また、中性子線遮蔽効果の評価は、線源としてAm-Be（4.5 MeV）を用いて、線源から200mmの位置に500mm×500mm×4mm厚の試験片を固定した。検出器は、線源から300mmの位置に設置し、対象エネルギーのピーク値を、対照試験片のTi-1Fe-0.350と試験片で放射線当量をそれぞれ測定し、その値の比から、中性子線遮蔽効果を評価した（Ti-1Fe-0.350の中性子線遮蔽効果を1として、各試験片の値を記載した）。

[0136] 結果を試験条件とともに表3にまとめて示す。

[0137]

[表3]

表 3

No.	品種	表層部			B含有量 (mass%)	偏析 ( $(C_{AVE} - C_0) / C_{AVE} \times 100$ )	中間層 厚さ ( $\mu m$ )	チタン複合材1の 割れ評価	曲げ試験時の 割れ発生率 (%)	中性子線 遮蔽効果	備考
		層構造	厚さ	片面あたり の厚さ比率 (%)							
51	Ti-1Fe-0.35O	-	-	-	-	-	-	割れ無し	0	1.0	比較例
52	Ti-1Fe-0.35O	二層	5	5	3.9	6	0.1	部分的に割れ発生	65	-	比較例
53	Ti-1Fe-0.35O	三層	20	45	2.4	10	2.0	部分的に割れ発生	70	-	比較例
54	Ti-1Fe-0.35O	二層	10	10	1.8	15	3.0	割れ無し	0	4.7	実施例
55	Ti-1Fe-0.35O	三層	15	40	2.7	5	3.0	割れ無し	0	36.6	実施例
56	Ti-5Al-1Fe	二層	7	10	0.2	5	1.0	割れ無し	0	2.0	実施例
57	Ti-5Al-1Fe	三層	15	30	0.6	25	2.0	割れ無し	0	15.3	実施例
58	Ti-0.5Cu	二層	3	5	1.7	15	0.5	割れ無し	0	2.8	実施例
59	Ti-0.5Cu	三層	15	20	0.8	15	1.0	割れ無し	0	11.7	実施例
60	Ti-1Cu	二層	5	5	1.1	5	3.0	割れ無し	0	2.2	実施例
61	Ti-1Cu	三層	10	30	3.0	16	1.0	割れ無し	0	29.8	実施例
62	Ti-1Cu-0.5Nb	二層	5	5	2.2	12	3.0	割れ無し	0	3.0	実施例
63	Ti-1Cu-0.5Nb	三層	17	40	1.6	6	1.0	割れ無し	0	29.6	実施例
64	Ti-3Al-2.5V	二層	10	10	0.9	17	2.0	割れ無し	0	3.3	実施例
65	Ti-3Al-2.5V	三層	15	40	1.9	8	1.0	割れ無し	0	31.9	実施例
66	Ti-3Al-5V	二層	5	5	2.3	19	0.5	割れ無し	0	3.1	実施例
67	Ti-3Al-5V	三層	12	20	0.1	18	2.0	割れ無し	0	8.0	実施例

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、スラブには含まれない元素の含有量のみを示している。

- [0138] 表3において、No. 51の比較例は、溶融再凝固時にBを含有する素材を添加しなかった場合である。熱延板に割れは発生せず、曲げ試験でも割れは発生しなかった。
- [0139] No. 52の比較例は、表層部のB濃度が3.0%を超えた場合である。熱延板には部分的に割れが発生しており、曲げ試験でも割れ発生率が高かった。
- [0140] No. 53の比較例は、表層部の厚さ比率が40%を超えた場合である。熱延板には部分的に割れが発生しており、曲げ試験でも割れ発生率が高かった。
- [0141] No. 54～67の実施例は、内層5として各種チタン合金を使用し、層構造、表層部の厚さやB濃度をそれぞれ変えて評価した場合である。表層部の厚さ比率が5～40%であり、かつ、表層部のB濃度が0.1～3.0%であるため、いずれも熱延板には割れが発生しておらず、曲げ試験でも割れが発生しなかった。
- [0142] また、No. 54～67の実施例（本発明例）では、いずれも中性子遮蔽効果が1以上であり、中性子線遮蔽効果を確認することができた。

#### 実施例 4

- [0143] 実施例2と同様の手順で、溶融再凝固したチタンスラブについて、鉄鋼設備を用い、800℃で240分間加熱後、熱間圧延を行い、厚さ約10mmの帯状コイルを製造した。なお、熱間圧延後の帯状コイルは、硝酸からなる連続酸洗ラインを通板してデスクーリング処理し、片面あたり約50μm溶削し、その後、割れの発生状況について目視観察を行った。
- [0144] なお、表層部（B濃化層）の深さの測定方法は、スラブの一部（長手方向の先端、中央、後端の3箇所について、幅方向中央部からそれぞれ採取）を切り出し、研磨したものを、SEM/EDS分析し、板厚に対するB濃化層

の割合とB濃化層のB濃度を求めた（観察箇所の中の平均値を採用した）。

[0145] また、長手方向の先端、中央、後端の3箇所について、幅方向中央部からL方向の曲げ試験片を計20本採取し、JIS Z 2248（金属材料曲げ試験方法）に準拠して、曲げ試験を行った。試験温度は室温とし、3点曲げ試験により、120度までの曲げ角度で曲げ試験を行い、割れの発生有無を評価し、割れ発生率を求めた。

[0146] また、中性子線遮蔽効果の評価は、線源としてAm-Be（4.5 MeV）を用いて、線源から200mmの位置に500mm×500mm×10mm厚の試験片を固定した。検出器は、線源から300mmの位置に設置し、対象エネルギーのピーク値を、対照試験片のTi-1Fe-0.350と試験片で放射線当量をそれぞれ測定し、その値の比から、中性子線遮蔽効果を評価した（Ti-1Fe-0.350の中性子線遮蔽効果を1として、各試験片の値を記載した）。

[0147] 結果を試験条件とともに表4にまとめて示す。

[0148]

[表4]

表 4

No.	インゴットタイプ	品種	元素添加方法	製造履歴	表層部				偏析 ( $ C_{AVE} - C_0 $ ) / $C_{AVE} \times 100$	中間層 厚さ ( $\mu m$ )	チタン複合材1の 割れ評価	曲げ試験時の 割れ発生率 (%)	中性子線 遮蔽効果	備考
					層構造	厚さ (mm)	片面あたり の厚さ比率 (%)	B含有量 (mass%)						
68	EB溶解インゴット	JIS1種	TiB <sub>2</sub> 粉末	製造後に切削	二層	5	5	1.7	8	0.5	割れ無し	0	2.6	実施例
69	EB溶解インゴット	JIS2種	TiB <sub>2</sub> 粉末	製造後に切削	二層	20	20	2.5	14	1.0	割れ無し	0	35.4	実施例
70	EB溶解インゴット	JIS3種	TiB <sub>2</sub> 粉末	製造後に切削	二層	5	5	1.1	6	0.5	割れ無し	0	2.2	実施例

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、スラブには含まれない元素の含有量のみを示している。

[0149] No. 68～70の実施例は、内層5として各種チタン合金を使用し、層構造、表層部の厚さやB濃度をそれぞれ変えて評価した場合である。表層部の厚さ比率が5～40%であり、かつ、表層部のB濃度が0.1～3.0%であるため、いずれも熱延板には割れが発生しておらず、曲げ試験でも割れが発生しなかった。

[0150] また、No. 68～70の実施例（本発明例）では、いずれも中性子遮蔽効果が1以上であり、中性子線遮蔽効果を確認することができた。

### 符号の説明

[0151] 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

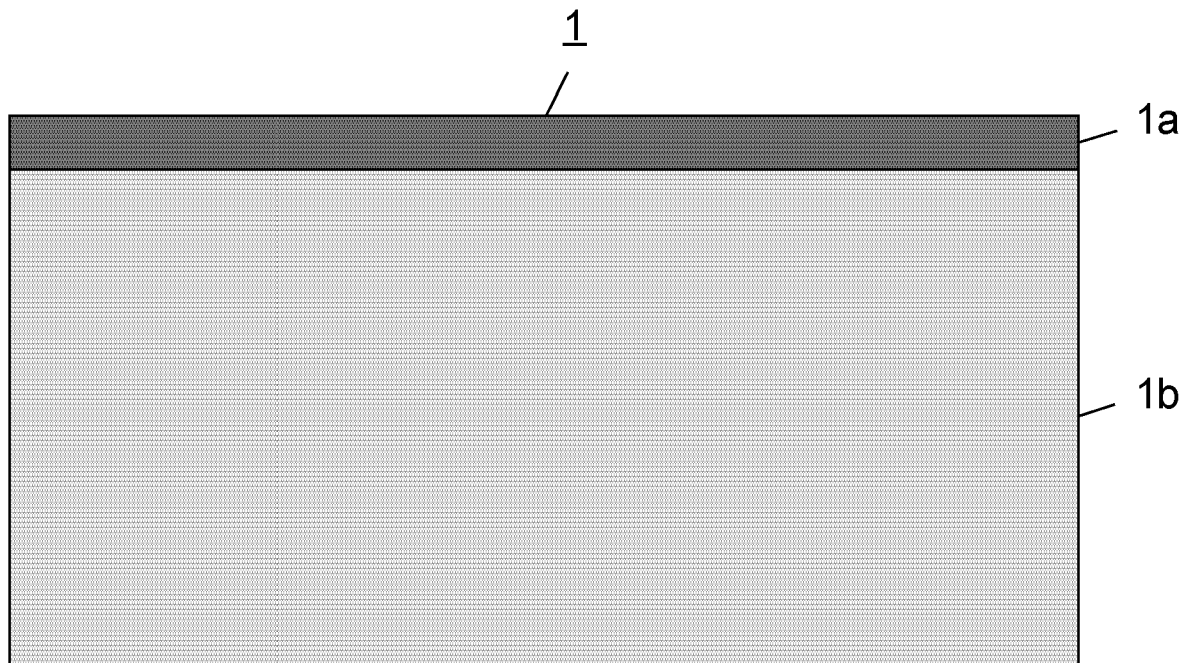
### [請求項1]

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  
B：0.1～3.0%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。

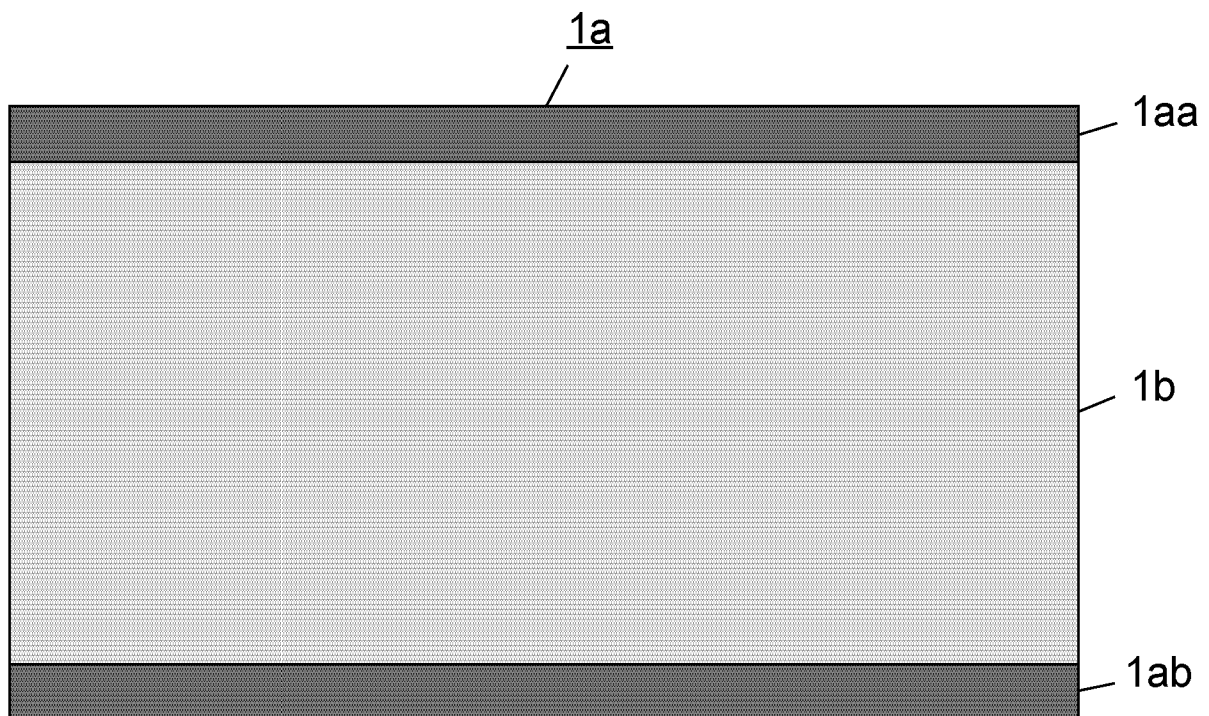
### [請求項2]

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。

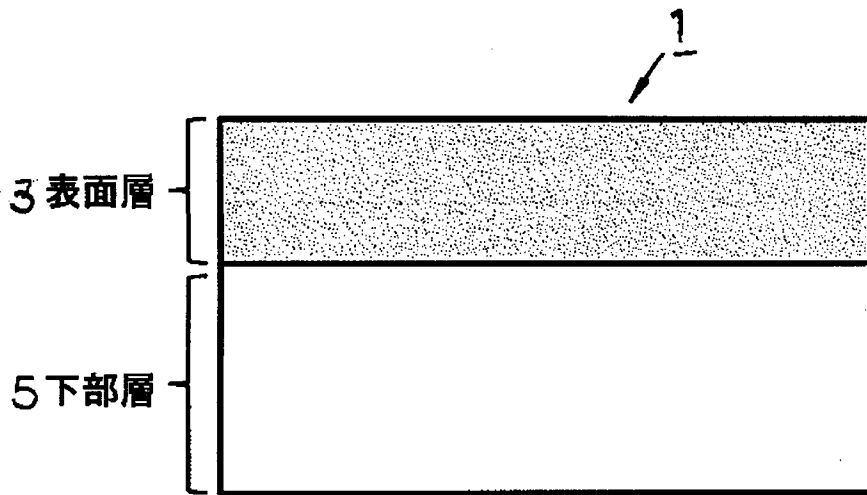
[図1]



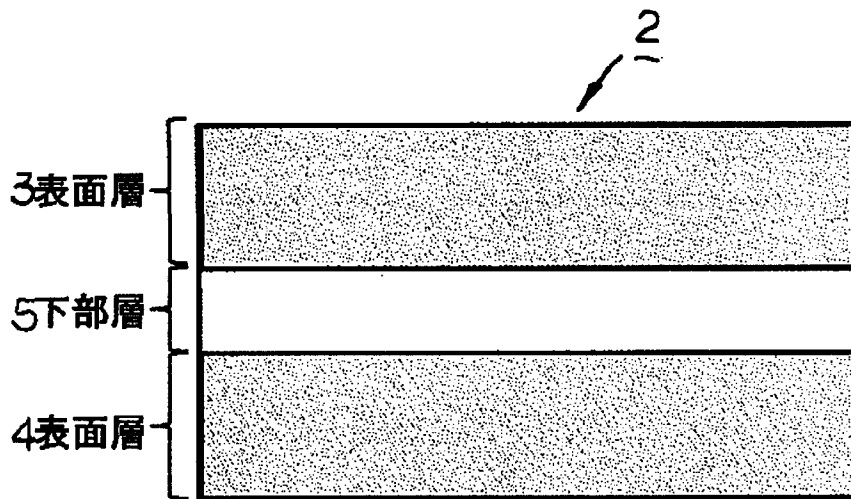
[図2]



[図3]

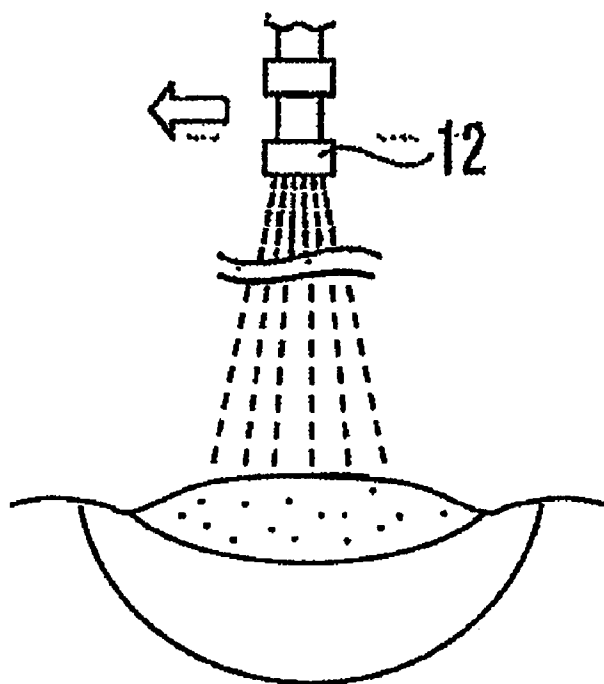


[図4]

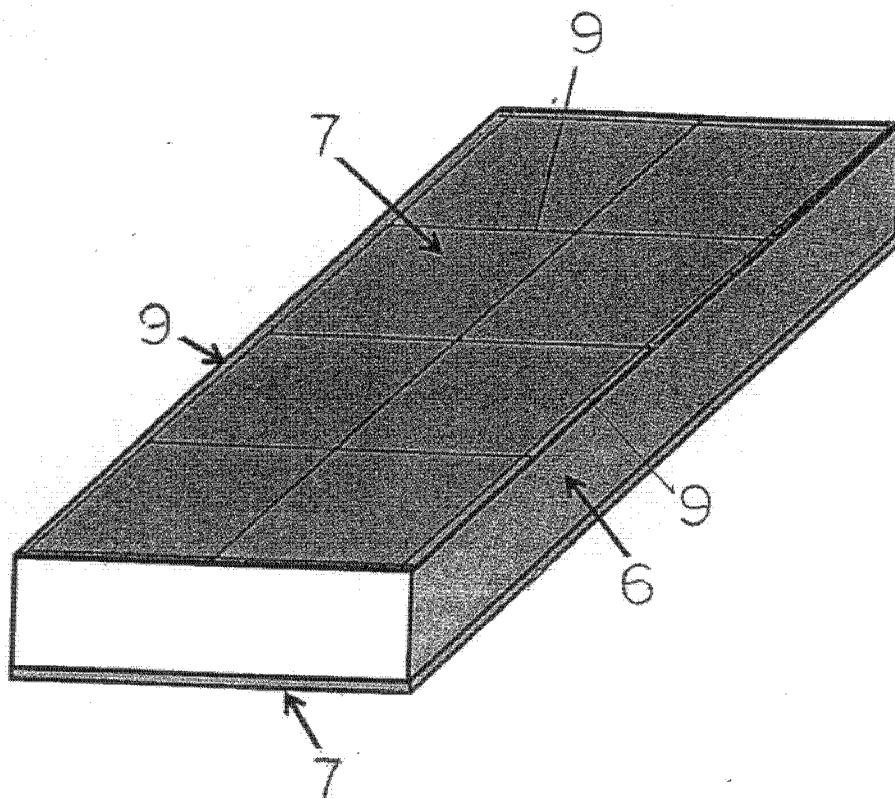




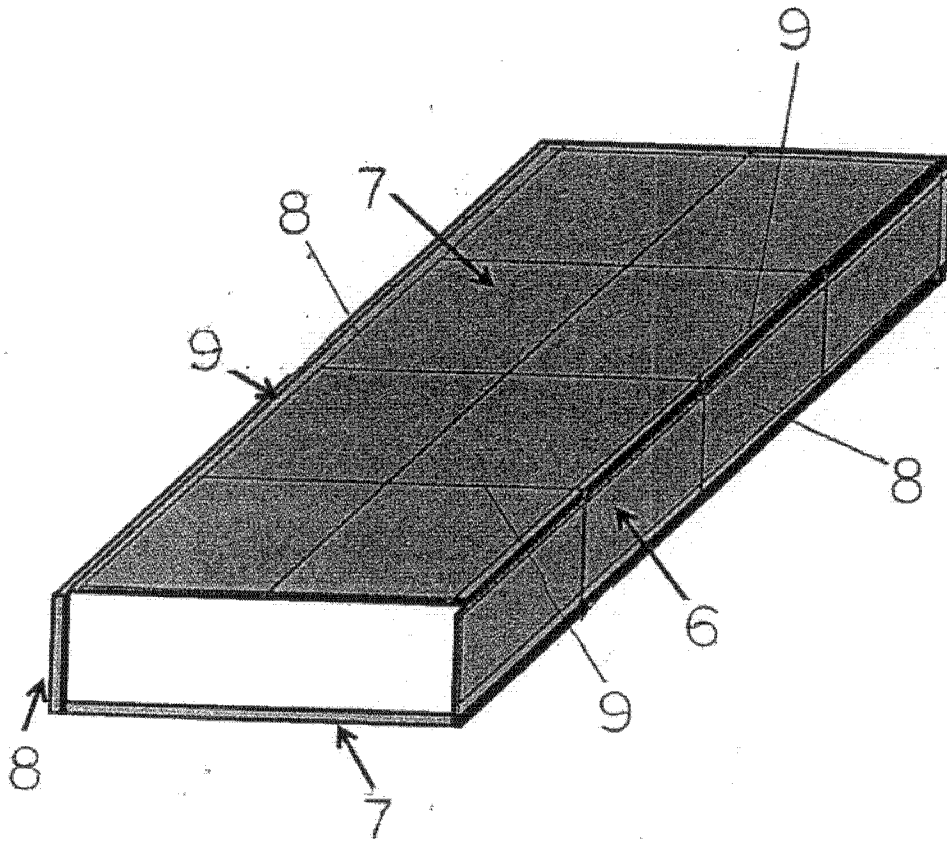
[図7]



[図8]



[図9]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2016/072334

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*B21B3/00(2006.01)i, B21B1/38(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, G21F1/08(2006.01)i, G21F3/00(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, B21B1/38, B23K15/00, B23K20/04, C22C14/00, C22F1/00, C22F1/18, G21F1/08, G21F3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016  
 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.
Y <u>A</u>	WO 2014/163087 A1 (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corp.), 09 October 2014 (09.10.2014), claims; paragraphs [0016] to [0019], [0021] to [0023] & JP 2016-128171 A	1 <u>2</u>
Y <u>A</u>	JP 2012-77346 A (Kyushu Institute of Technology), 19 April 2012 (19.04.2012), claims; paragraphs [0017] to [0027] (Family: none)	1 <u>2</u>

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 30 August 2016 (30.08.16)	Date of mailing of the international search report 06 September 2016 (06.09.16)
--	--

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/JP2016/072334

## 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 1-168833 A (Nippon Steel Corp.), 04 July 1989 (04.07.1989), claims; page 2, upper right column, lines 7 to 20 (Family: none)	1-2
A	JP 63-80904 A (Nippon Steel Corp.), 11 April 1988 (11.04.1988), claims; page 2, lower left column, lines 3 to 17; table 1; fig. 1 (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, B21B1/38(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, G21F1/08(2006.01)i, G21F3/00(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, B21B1/38, B23K15/00, B23K20/04, C22C14/00, C22F1/00, C22F1/18, G21F1/08, G21F3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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
Y A	WO 2014/163087 A1 (新日鐵住金株式会社) 2014.10.09, 特許請求の範囲, 段落[0016]-[0019], [0021]-[0023] & JP 2016-128171 A	1 2
Y A	JP 2012-77346 A (国立大学法人九州工業大学) 2012.04.19, 特許請求の範囲, 段落[0017]-[0027] (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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

30.08.2016

国際調査報告の発送日

06.09.2016

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)

藤長 千香子

4E

5796

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 1-168833 A (新日本製鐵株式会社) 1989.07.04, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第7行-第20行 (ファミリーなし)	1-2
A	JP 63-80904 A (新日本製鐵株式会社) 1988.04.11, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第3行-第17行, 表1, 図1 (ファミリーなし)	1-2