(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
2010 年 6 月 10 日(10.06.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/064642 A1

(51) 国際特許分類:
C22C 19/03 (2006.01) *C22F 1/02* (2006.01)
B21B 1/22 (2006.01) *C22F 1/10* (2006.01)
B21B 3/00 (2006.01) *C22F 1/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/070215

(22) 国際出願日: 2009 年 12 月 2 日(02.12.2009)

(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 2008-307151 2008 年 12 月 2 日(02.12.2008) JP
特願 2008-307148 2008 年 12 月 2 日(02.12.2008) JP
特願 2009-092984 2009 年 4 月 7 日(07.04.2009) JP
特願 2009-270250 2009 年 11 月 27 日(27.11.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友金属工業株式会社 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜４丁目５番３３号 Osaka (JP).

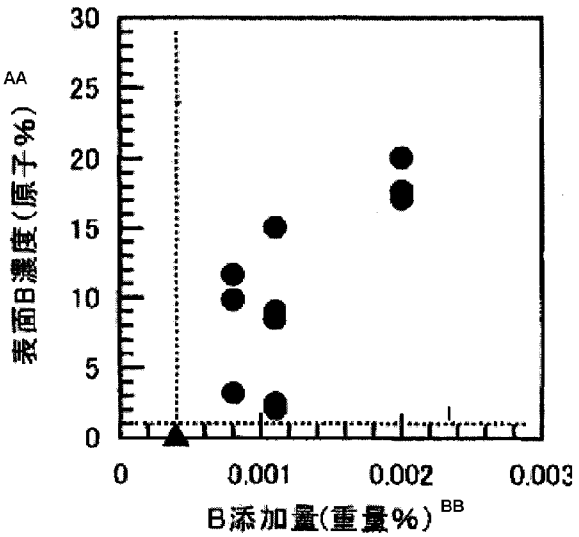
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 喜多 勇人 (KITA, Hayato) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜４丁目５番３３号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 香月 太 (KATSUKI, Futoshi) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜４丁目５番３３号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 吉田 修二 (YOSHIDA, Shuuji) [JP/JP]; 〒9428510 新潟県上越市港町２丁目１２番１号 株式会社住友金属直江津内 Niigata (JP). 滝澤 雄一 (TAKIZAWA, Yuuichi) [JP/JP]; 〒9428510 新潟県上越市港町２丁目１２番１号 株式会社住友金属直江津内 Niigata (JP). 有園 太策 (ARIZONO, Daisaku) [JP/JP]; 〒9428510 新潟県上越市港町２丁目１２番１号 株式会社住友金属直江津内 Niigata (JP). 奥井 利行 (OKUI, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜４丁目５番３３号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 前田 尚志 (MAEDA, Takashi) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜４丁目５番３３号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 川本 正幸 (KAWAMOTO, Masayuki) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜４丁目５番３３号

[続葉有]

(54) **Title**: NICKEL MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING NICKEL MATERIAL

(54) 発明の名称 : ニッケル材及びニッケル材の製造方法

[図6]



AA CONCENTRATION OF B ON SURFACE (at.%)
BB AMOUNT OF B ADDED (wt%)

(57) **Abstract**: Disclosed is a nickel material which is reduced in defects such as cracks and scratches. Also disclosed is a method for producing a nickel material, in which the formation of the defects can be prevented during the production process, and which can produce a nickel material with good efficiency. The nickel material is characterized by comprising 99 mass% or more of nickel and 3 to 110 ppm (inclusive) of boron.

(57) 要約: 本発明は、割れや疵等の欠陥の少ないニッケル材を提供すると共に、製造時における前記欠陥の発生を抑制し、効率良くニッケル材を製造することができるニッケル材の製造方法を提供することを課題とする。上記課題を解決すべく質量で９９％以上のニッケルと、３ｐｐｍ以上１１０ｐｐｍ以下のホウ素とが含有されていること特徴とするニッケル材を提供する。

WO 2010/064642 A1

住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 細井　威男 **(HOSOI, Takeo)** [JP/JP]; 〒9428510 新潟県上越市港町２丁目１２番１号　株式会社住友金属直江津内 Niigata (JP). 山崎　正弘 **(YAMAZAKI, Masahiro)** [JP/JP]; 〒6408404 和歌山県和歌山市湊１８５０番地　株式会社住金鋼鉄和歌山内 Wakayama (JP).

(74) 代理人: 藤本　昇**(FUJIMOTO, Noboru)**; 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場１丁目１５番１４号 堺筋稲畑ビル２階 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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 ： ニッケル材及びニッケル材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、製造工程における欠陥の発生が抑制されたニッケル材及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 原材料にニッケルが用いられてなる板材や線材といったニッケル材は、種々の用途に用いられている。

例えば、ニッケルを９９重量%以上含有するニッケル材は、導電性、機械的強度、耐食性などに優れることから、電池の内部配線材料（リード、タブ）や耐アルカリ用プラント材料などに広く使用されている。

このような部材の形成に用いられるニッケルは、鉄やアルミニウムなどの一般的な金属に比べて高価であるため、ニッケル材の製造時には、欠陥の発生を抑制し、原材料の消費量を削減させることが重要な課題となっている。

[0003] ニッケル材の製造時に発生する欠陥としては、例えば、熱間圧延加工時に発生する角部の割れや表面疵等の熱間圧延品の表面に発生するものが挙げられる。

これらの欠陥を抑制する方法としては、熱間圧延前の連続鋳造スラブの表面に酸化防止剤を塗布し、特定温度で加熱保持した後、熱間圧延を行う方法が知られている（特許文献１参照）。

[0004] また、上記欠陥を抑制する他の方法としては、ニッケル材の成分を調整する方法が知られており、Ｍｇが０．００５～０．０１５質量%、Ｔｉが０．００５～０．０１５質量%、ＡＩが０．００５～０．０１５質量%となるように調整し、更に、これら以外の成分が０．５質量%以下となるように調整することで、熱間圧延を行う際の加工性を向上させる方法が知られている（特許文献２参照）。

[0005] また、ニッケル材に生じる他の欠陥としては、製造に用いる原材料中に硫

黄成分が含まれている場合、熱間加工によって硫黄成分がニッケル材の結晶粒界に偏析して粒界部の延性が低下し、結晶に高速度の歪が加わった際に割れが発生することなどが知られている。

このような欠陥を抑制する方法としては、従来、原材料中の硫黄成分の含有量を０．００１％以下とする方法が採用されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開昭６３－１６８２５９号公報

特許文献2：日本国特開平０８－１４３９９６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ところで、ニッケル材は、特定温度（７００℃～９００℃）において、低速度で歪が加わることにより、結晶粒界が脆化する性質（中間温度脆性）を示すことが知られている。

この中間温度脆性は、ニッケル材を製造する際の鋳造工程や圧延加工前の加熱工程において発生する熱による歪や、ニッケル材を低速度で引き伸ばす等した際の歪によって、結晶粒界の延性（粒界延性）が低下されて出現することが知られている。

このため鋳造品を製造した場合や熱間圧延前のニッケル材を加熱した場合、脆化が起こってニッケル材の内部や表面の割れ等の原因となるおそれがある。

[0008] また、上記のように粒界延性が著しく低下した状態（結晶粒界部が脆化した状態）でニッケル材を圧延（熱間圧延や冷間圧延）加工した場合には、脆化した部分が拡大したり、酸化したりするため、圧延加工品（熱間圧延品や冷間圧延品）の内部や表面に割れや表面疵等の欠陥が発生しやすくなる。

[0009] さらに、圧延加工後に光輝焼鈍を行った場合には、ニッケル材の表面にフクレ疵が発生してしまう場合もある。

[0010] 上記のような中間温度脆性に起因する欠陥は、上述したような熱間圧延加工時に発生する欠陥を抑制する方法では抑制することが難しい。

また、中間温度脆性は、硫黄成分に起因する脆化でもないため、硫黄成分の含有量を制御することでも抑制することは難しい。

[0011] このため、圧延加工品に中間温度脆性に起因する欠陥が発生することを抑制すべくスローヒートと呼ばれる方法が採用されている。

このスローヒートとは、熱間圧延前のニッケル材を昇温速度が低速となるように低い温度から加熱する方法のことであり、このことによって熱歪の発生を低減し、結晶粒界の脆化を抑制するものである。

しかしながら、スローヒートを行った場合であっても、熱歪の発生を完全に抑制することはできず、中間温度脆性を完全に防止させることは難しい。

更に、スローヒートを行った場合には、圧延加工を行うのに十分な温度となるまでに多大な時間が必要となってしまうためニッケル材の生産性が大変悪いものとなる。

[0012] そこで、本発明は、ニッケル材の中間温度脆性を抑制させることにより、割れや疵等の欠陥の少ないニッケル材を提供すると共に、製造時における前記欠陥の発生を抑制し、効率良くニッケル材を製造することができるニッケル材の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明にかかるニッケル材は、質量で９９％以上のニッケルと、３ｐｐｍ以上１１０ｐｐｍ以下のホウ素とが含有されていること特徴としている。

[0014] また、本発明にかかるニッケル材の製造方法は、質量で９９％以上のニッケルと、３ｐｐｍ以上１１０ｐｐｍ以下のホウ素とが含有されているスラブを作製し、該スラブを圧延して板状のニッケル材を製造することを特徴としている。

発明の効果

[0015] 以上のように、本発明にかかるニッケル材及びその製造方法によれば、ニッケル材の中間温度脆性の抑制により、割れや疵等の欠陥の少ないニッケル

材を提供することができると共に、製造時における前記欠陥の発生を抑制し、ニッケル材を効率良く製造することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]ホウ素を添加していないニッケル冷間圧延コイルから作製したディスクを用いたピンオンディスク試験によって発生した摩耗粉のＳＥＭ－ＥＤＸスペクトル。

[図2]ホウ素を１５ｐｐｍ添加したニッケル冷間圧延コイルから作製したディスクを用いたピンオンディスク試験によって発生した摩耗粉のＳＥＭ－ＥＤＸスペクトル。

[図3]累計圧下率（総圧下率）と平均圧延圧力との関係によるワークロールへの圧延摩耗粉の堆積状況を示すグラフ。

[図4]ＥＳＣＡ分析結果：ニッケル領域（ａ：白色粉末，ｂ：従来品，ｃ：ホウ素添加品）。

[図5]ＥＳＣＡ分析結果：ホウ素領域（ｃ：ホウ素添加品）。

[図6]ホウ素添加量（Ｂ添加量）と表面ホウ素浪度（表面Ｂ濃度）との関係を表すグラフ。

[図7]表面ホウ素濃度（表面Ｂ濃度）とニッケル酸化物比率（Ｎｉの酸化物比率）との関係を表すグラフ。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明にかかる実施形態について説明する。

[0018] 本実施形態にかかるニッケル材は、主成分であるニッケル以外の構成元素としてホウ素を含有する原材料によって製造されたものである。

具体的には、前記ニッケル材は、質量で９９%以上のニッケルと３ｐｐｍ以上１１０ｐｐｍ以下のホウ素と含有する原材料から製造されたものである。

更に、前記ニッケル材は、原材料としてニッケル及びホウ素以外に不純物を含有している。

該不純物は、本発明の効果に影響を与えないように、その総量が０．５質

量%以下となるように調製されることが好ましい。

[0019] この不純物としては、主に精錬工程での脱酸に必要な元素や不可避不純物である炭素、ケイ素、マンガン、リン、イオウ、銅、マグネシウム、鉄、酸素などが挙げられる。

これら不可避不純物の含有量は、その総量が０．５質量%以下となるように調整されている場合であっても、各成分は下記のような含有量であることが好ましい。

すなわち、炭素は、質量で０．０２%以下であり、通常０．０１%程度とされる。

また、ケイ素は、０．３５%以下であり、通常０．０３%程度とされ、マンガンは、０．３５%以下であり、通常０．２%程度とされる。

また、リンは、０．０１%以下であり、通常、０．００２%程度とされ、イオウは、０．０１%以下であり、通常、０．００１%程度とされる。

また、銅は、０．２５%以下であり、通常、０．０２%程度とされ、マグネシウムは、０．１%以下であり、通常、０．０１%程度とされる。

さらに、鉄は、０．４%以下であり、通常、０．１%程度とされ、酸素は０．００５%以下であり、通常、０．００３%程度とされる。

さらには、ニッケル材の廃材（スクラップ材）を原材料として利用した際に、このスクラップ材によって混入される不純物も本実施形態のニッケル材に適宜含有され得る。

[0020] 本実施形態におけるニッケル材は、原材料にホウ素が含まれることで、その鋳造品や圧延加工品（熱間圧延品及び冷間圧延品）に発生する欠陥を抑制することができる。

具体的には、前記ニッケル材は、原材料としてホウ素を含有することにより、その製造工程において、所定温度で結晶に低速度で歪が加わった場合であっても中間温度脆性の出現が抑制されることからこの中間温度脆性に起因する割れや表面疵等の欠陥が発生するのを抑制することができる。

[0021] 前記中間温度脆性に起因する欠陥は、所定温度（７００℃～９００℃）に

おいて、ニッケル材に低速度で歪が加わることにより、結晶領域においては転位が生じる一方で結晶粒界部では結晶転位が規制されるために生じていると考えられる。

結晶に加わる低速度の歪の原因としては、鋳造工程や圧延前の加熱工程において生じる熱歪やニッケル材を低速度で引き伸ばしたりした際に生じる歪等が考えられる。

[0022] 以上のことから、欠陥を抑制するためには、結晶に低速度の歪が加わった場合であっても転位の影響が結晶粒界へ集中しないようにすることが重要で、このことによって中間温度脆性の出現を抑制させることができる。

このため、ニッケル材を製造するのに際して用いる原材料にホウ素を３ｐｐｍ以上、１１０ｐｐｍ以下含有添加することが重要である。

すなわち、ニッケル材中でホウ素は、結晶粒界に偏析した状態で存在するため、結晶に低速度で歪が加わった場合であっても、転位の影響が結晶粒界に集中することを抑制させることが出来、粒界部の延性の低下を抑制することができる。

よって、中間温度脆性が抑制され、それに起因する割れ等の欠陥が製造時に発生することを抑制することができる。

例えば、質量で９９％以上のニッケルと、３ｐｐｍ以上１１０ｐｐｍ以下のホウ素とが含有されているスラブを鍛造にて作製する際や、該スラブを圧延する際に割れが発生するおそれを低減でき効率良くニッケル材を製造することができる。

[0023] また、ホウ素は、圧延における作業性に別の作用によって好適な影響を与えうるものである。

例えば、ニッケル材は、汎用性の高い板状の形態で供給されることが多く、その工業生産にあたっては連続的に製造することができ生産性に優れることからコイル状に冷間圧延する方法が適している。

しかし、ニッケルは軟質な金属であるうえワークロールに凝着し易いため、圧延中にニッケルコイルの表面が摩耗されて圧延摩耗粉（以下、単に「摩

耗粉」ともいう）を発生し易く、この摩耗粉によって表面に傷を発生させる場合がある。

そして、ホウ素は、この摩耗粉の発生を抑制させるのに有効な成分である。

[0024] このことについて詳しく説明する。

まず、摩耗粉の影響に関して説明する。

摩耗粉の影響は、その性質によって主として以下の２種類に大別することができる。

第一の影響は、摩耗粉の凝集性が高い場合に、圧延中のワークロールのロールバイト内に摩耗粉の凝集塊が形成され、この凝集された摩耗粉が圧延中のニッケル材の表面に転写されて起こる製品の外観不良である。

第二の影響は、圧延摩耗粉がワークロール表面に付着して堆積する性質を持つ場合に、堆積した摩耗粉によってワークロールの表面が粗面化して表面光沢が低下する他、摩擦係数の急激な増大が発生し、圧延荷重が増大してコイル長手方向での板厚変動を生じたり、圧延荷重超過によって圧延不能に陥ったりすることが挙げられる。

[0025] この様な不良品が製造されることを防ぐためには、例えば、圧延するコイル長さを制限して圧延不能に陥るまでに１パスの圧延が完了させる方法が挙げられる。

あるいは、摩耗粉の堆積したワークロールを圧延機から取り出して未使用のワークロールに交換する作業を頻繁に行う方法がその対策として挙げられる。

しかしながら、いずれにしても大幅な生産性の低下を余儀なくされる。

[0026] この摩耗粉は、本発明者が見出した事柄によれば、ニッケルの酸化物が影響しており、ニッケル材の表面のニッケル酸化物が空気中の水分と反応するなどしてニッケル水酸化物を形成させ、該ニッケル水酸化物が脱落して発生していると考えられる。

[0027] そして、ホウ素は、拡散速度が速く表面濃化されやすいことから、ニッケ

ル材の表面における酸化物の形成抑制に特に有効に作用する。

例えば、ホウ素を含有しない場合には、圧延によって露出した新生表面や凝着摩耗で脱落したニッケル微粒子がワークロールバイト内の高温高圧環境下において酸化されやすく、この酸化されたニッケル微粒子は、凝集性を待つために粗大な摩耗粉を形成し、ワークロールバイト内に偏在して模様欠陥を発生させるおそれを有する。

[0028] 一方で、所定量のホウ素を含有している熱間圧延コイルは、通常、ホウ素が表面濃化されることからワークロールバイト内の高温高圧環境下でもニッケルの酸化が抑制される。

特に接触圧力の小さな圧延条件においては摩耗粉の発生がほとんど無く、模様欠陥が発生するおそれを低減させうる。

また、水酸化物の形成も抑制され、ニッケル水酸化物の脱落も防止されうる。

すなわち、製造される冷間圧延コイル（ニッケル材）においては、圧延摩耗粉によって生じる問題が抑制され得る。

また、摩耗粉によるトラブルを回避するために冷間圧延コイルを製造することができる。

したがって、冷間圧延する長さに制限を設けたり、ワークロールを頻繁に取り替えたりすることなく良好なる品質のニッケル材を製造することができる。

[0029] なお、このような効果をより確実に得るためには、９９．０%以上のニッケルと４ｐｐｍ以上１００ｐｐｍ以下のホウ素とを含有する熱間圧延コイルを用いて少なくとも１回の冷間圧延を実施してニッケル材（冷間圧延コイル）を製造することが好ましい。

[0030] ホウ素の好ましい含有量が上記範囲とされているのは、ホウ素の含有量が下限値（４ｐｐｍ未満）である場合には、ホウ素の優先酸化の作用を有効に機能させることが困難となって摩耗粉の原因物質であるニッケル水酸化物のさらに元となるニッケル酸化物が表面に多く形成されるおそれを有するため

である。

一方で、上限値（１００ｐｐｍ）は、この値を超えると粗大なホウ化物（ボライド）を形成して加工性や耐食性の劣化を招いてしまうおそれを有することから設定されたものである。

[0031] このことについて、詳細に説明すると、従来のホウ素を含まないニッケルコイルを圧延した場合には、この圧延によって露出した新生表面や凝着摩耗で脱落したニッケル微粒子がワークロールバイト内の高温高圧環境下で酸化することになる。

一方で、上記のように熱間圧延コイルにホウ素が含有されている場合には、熱間圧延コイルの表面には、通常、ホウ素が濃化されていることから、この熱間圧延コイルを冷間圧延する場合に、新生表面等においてこのホウ素が優先酸化されてニッケル酸化物の形成を抑制させる。

また、このようにホウ素を含有させることで、例えば、焼鈍などための熱処理をニッケルコイルに施した際に、ニッケルコイル表面でニッケルよりもホウ素が優先的に酸化されて酸化ホウ素（B_2O_3）や窒化ホウ素（ＢＮ）を形成する。

しかも、前者（B_2O_3）は、４５０℃程度で溶解してニッケルコイルの表面を覆う作用を有することから、ニッケル酸化物の形成がより一層抑制されることとなる。

[0032] なお、接触圧力の高い圧延条件においては、ワークロールとコイル表面との凝着摩耗によって酸化されていないニッケルからなる微粒子（摩耗粉）が生成される可能性がある。

この場合にも、このニッケル微粒子が、圧延バイト内でワークロール表面に凝着堆積して、結果的に圧延荷重の増大を招くおそれがある。

[0033] したがって、上記範囲の内のいずれかのホウ素を含有させるとともに、ワークロールと圧延材との間の接触圧力を小さく保つことで冷間圧延における作業性の低下をより確実に防止させ得る。

[0034] より具体的には、熱間圧延後に冷間圧延を１回以上実施する場合において

は、各パスにおける平均圧延圧力（ｋｇｆ／ｍｍ²）の値が、当該パスによる累計圧下率の値をＸ（％）とした場合に、７７＋０．５８・Ｘを超えないようにして冷間圧延を実施することが好ましい。

例えば、熱間圧延後に、この熱間圧延コイルに対して冷間圧延を１パス実施してニッケル冷間圧延コイルを作製する場合に熱間圧延コイルの板厚をＴ０（ｍｍ）、冷間圧延後の板厚をＴ１（ｍｍ）とすると、この１パスにおける累計圧下率：Ｘ１（％）は、（Ｔ０－Ｔ１）／Ｔ０×１００（％）となる。

[0035] そして、この冷間圧延における平均圧延圧力の値をＰ１（ｋｇｆ／ｍｍ²）とした場合に、

Ｐ１≦７７＋０．５８・Ｘ１・・・（１）

上記式（１）を満足させるように冷間圧延を実施することが好ましい。

[0036] なお、引き続いて、例えば、さらに２パスの冷間圧延を実施して、合計３パスの冷間圧延を実施する場合においては、第二パス（１パス追加）後の板厚をＴ２（ｍｍ）、第三パス（２パス追加）後の板厚をＴ３（ｍｍ）とすると、第二パスまでの累計圧下率：Ｘ２（％）は、（Ｔ０－Ｔ２）／Ｔ０×１００（％）となり、第三パス終了時の累計圧下率：Ｘ３（％）は、（Ｔ０－Ｔ３）／Ｔ０×１００（％）となる。

そして、第二パスにおける平均圧延圧力の値をＰ２（ｋｇｆ／ｍｍ²）、第三パスにおける平均圧延圧力の値をＰ３（ｋｇｆ／ｍｍ²）とすると、下記式（２）、（３）をそれぞれ満足させるように第二パス及び第三パスの冷間圧延を実施することが好ましい。

Ｐ２≦７７＋０．５８・Ｘ２・・・（２）

Ｐ３≦７７＋０．５８・Ｘ３・・・（３）

[0037] 熱間圧延後の冷間圧延において、上記式（１）等を満足させるには、例えば、各パスにおける圧下率を所定以下に制限して、多パス圧延することが最も簡便である。

その他の方法としては、圧延張力を増大する方法や、小径ワークロールを

使用する方法などが挙げられる。

また、ワークロールバイト内の油膜厚みを増大して圧延摩擦係数を減少させるために高粘度圧延油を用いたり圧延速度を増大させたりすることも有効である。

平均圧延圧力を制限するこれらの方法は、上記に限定されず種々の方法を採用することができ、しかも、これらの方法を複数組み合わせて実施することもできる。

[0038] なお、平均圧延圧力の値は、圧延荷重［ｔｏｎｆ］を、板幅［ｍｍ］と接触弧長［ｍｍ］で除算することによって算出することができ、接触弧長は、ワークロールの半径をＲ［ｍｍ］、板厚減少量を△ｈ［ｍｍ］とした場合に、通常、０．５・（Ｒ×△ｈ）によって与えられる。

[0039] また、このような平均圧延圧力の制限は、冷間圧延コイルの圧延長さの大半で達成されていれば良く、例えば、圧延開始や終了時の加減速部で短時間に限って圧延荷重が増大したとしても、ワークロールへの圧延摩耗粉の堆積が急激に進行する可能性は低く、模様欠陥等を発生させるおそれも低い。

このようなことから、形成されるニッケル冷間圧延コイルの長さ方向中央部の８０%程度において上記式（１）等の関係が満足されていれば、通常、圧延摩耗粉の堆積に伴う問題の発生が抑制されうる。

[0040] なお、冷間圧延コイル表面のニッケル水酸化物の形成は、例えば、冷間圧延コイルをスリット加工する場合などにおいても同種の問題を生じる。

例えば、スリット切断においては、板押さえ部品と金属薄板とが摺接されることから、金属薄板の表面に擦過疵が形成されることを防止すべく、板押さえ部品は、金属薄板に接する接触面がフェルト等の繊維部材で形成されたりしている。

しかし、ニッケル薄板などをスリット切断する場合においては、上記板押え部品とニッケル薄板との接触箇所からニッケル水酸化物による粉末が発生しスリット後のニッケル薄板の表面に微細な疵を生じさせてしまうことがある。

[0041] このような問題の抑制にもホウ素が有効に作用する。

なお、より確実にニッケル水酸化物の形成を防止させるためには、ニッケル材の最表面におけるホウ素の濃度を１原子%以上とさせることが好ましい。

より好ましくは最表面におけるホウ素の濃度を３原子%以上となるようにホウ素の表面濃化を実施させることが望ましい。

[0042] このホウ素の表面濃化を生じさせるには、通常、ニッケル材を無酸化雰囲気中で熱処理することにより実施可能である。

例えば、熱処理には、窒素、水素、アルゴンの内の１種、又は複数種を混合した混合ガスを雰囲気ガスとして用い、しかも、露点が－３０℃以下、好ましくは、－４０℃以下、特に好ましくは－７０℃以下の雰囲気ガスを用いて、この雰囲気ガス中でニッケル材を以上９００℃以下の範囲の内のいずれかの温度に加熱することでホウ素の表面濃化をより好適に実施させ得る。

[0043] 雰囲気ガスが上記のような露点を有していることが好ましいのは、露点が－３０℃よりも高くなると雰囲気ガス中に含まれる水分によってニッケルの酸化が著しく進行してしまって、ホウ素を含有させた効果が得られなくなるおそれを有するためである。

[0044] また、熱処理温度の好ましい温度範囲において、上記のような下限値（４５０℃）が設定されているのは、ホウ素の酸化物の融点が４５０℃であり、これよりも低い温度では、ホウ素の酸化物が形成されても溶融して表面に広がることができずに局部的に偏在してしまうおそれを有するためである。

一方で、上記のような上限値（９００℃）が設定されているのは、この温度を超える温度とするとホウ素の酸化物の昇華が顕著になって、ニッケル材の表面酸化被膜の形成を十分に抑制させることができなくなるおそれを有するためである。

[0045] なお、最表面におけるホウ素の濃度がどの程度の値となるように表面濃化されているかについては、Ｘ線光電子分光分析装置（ＸＰＳ／ＥＳＣＡ）やオージェ電子分光分析装置（ＡＥＳ）などによる分析手法でニッケル材（ニ

ッケル薄板）の表面から数ｎｍの深さまで（例えば、５ｎｍ深さまで）の元素分析を実施して、ホウ素原子の数が全体に対して何%となっているかを計算して確認することができる。

[0046] このとき、最表面におけるホウ素の濃度が１原子%未満の場合は表面濃化が不十分であり、ニッケル材の酸化を抑制する効果が十分なものとならないおそれがある。

したがって、少なくとも、表面におけるホウ素の濃度が１原子%以上、好ましくは、３原子%以上となるように熱処理条件を定めることが好ましい。

なお、最表面におけるホウ素の濃度の上限は、特に限定されるものではないが最大に濃化させたとしても、通常、２０原子%程度となる。

このようなホウ素の表面濃化をさせるためには、９９．０質量%以上のニッケルを含有するニッケル材にさらに４ｐｐｍを超えるホウ素を含有させる方法が挙げられる。

より確実に、ホウ素の表面濃化をさせるためには、ホウ素含有量を６ｐｐｍ以上とすることが好ましく、８ｐｐｍ以上とすることがさらに好ましい。

[0047] また、このときホウ素は、酸化物（B_2O_3）を形成していてもよく、窒化物（ＢＮ）を形成していてもよい。

[0048] 上記熱処理は、仕上げ圧延等によって圧延コイルの板厚調整を実施した後に通常実施される。また、要すれば、上記熱処理の後に硬さ調整のための調質圧延を実施しても良く、この調質圧延に引き続き形状矯正を実施させることも可能である。

[0049] このような熱処理を行う製造方法によって形成されたニッケル材（薄板）は、その後、電池のリード材などとして使用されるに際してスリット切断されることになるが、ホウ素の添加効果によって擦過傷が防止されるとともに酸化被膜や水酸化物の形成が抑制されることによって半田付け性が良好な製品が作製されることになる。

また、このようなリード材以外に用いられるような場合にあっては、パンチング加工される可能性もある。

従来のニッケル薄板では、繰返してパンチング加工するうちに表面の酸化皮膜が剥がれて金型に付着し、クリアランス量を変化させて、切断バリを端面部に発生させたり、場合によっては製品形状が大きく損なわれたり、押し込み疵等が発生したりするおそれを有していた。

しかし、上記のようにして得られるニッケル薄板は、ホウ素の作用によって強度の高い安定した表面皮膜を有していることから、長期にわたって安定した状態でパンチング加工を実施することができ、得られる製品の品質に対しても有益な効果を期待することができる。

[0050] なお、本実施形態においては、板状のニッケル材を例示しているが、棒状、管状、線状、ブロック状など種々の形態のニッケル材も本発明の意図する範囲である。

実施例

[0051] 以下、本発明の実施例について説明する。

[0052] ＜＜評価１＞＞

（試験体の作製）

１．鋳塊の作製

ニッケル以外の成分構成が下記表１に記載の成分構成となるように、高周波真空溶解によって１００ｋｇの鋳塊を作製し、比較例１及び２、実施例１～４とした。

[0053] [表1]

	成分構成（質量%）							B（ppm）
	C	Si	Al	Mn	Fe	S	Mg	
比較例１	0.003	0.01	0.033	0.13	0.06	0.0003	0.0067	無添加
比較例２	0.004	0.01	0.040	0.16	0.07	0.0004	0.0079	2
実施例１	0.003	0.01	0.037	0.13	0.06	0.0003	0.0086	3
実施例２	0.002	0.01	0.042	0.15	0.08	0.0004	0.0062	7
実施例３	0.003	0.01	0.037	0.14	0.09	0.0005	0.0079	２９
実施例４	0.004	0.01	0.043	0.13	0.06	0.0004	0.0098	１０３

[0054] ２．引張試験片の作製

上記各鋳塊を１２００℃で熱間鍛造し、厚さ：２０ｍｍの鍛造スラブを作製した。そして、該鍛造スラブから直径：１０ｍｍ、長さ：１１０ｍｍの丸

棒型の引張試験片を各比較例及び実施例毎に作製した。なお、熱間鍛造時の温度条件としては、各試験片間で同一となるように作製した。

３．熱歪評価試験片の作製

上記各鋳塊から１００ｍｍ角の立方体を切り出し、表面に酸化防止剤を塗布して各比較例及び実施例毎に熱歪評価試験片を作製した。

[0055] （高温延性評価試験）

１．試験方法

上記各引張試験片を１分間で下記表２に記載の温度となるように昇温加熱し、その後６０秒間保持した。

そして、加熱した各引張試験片を用いて引張試験を行った。各引張試験片を引っ張る際の条件としては、下記表２に記載の歪速度（引張速度）で試験を行った。

２．評価方法

断面減少率（引張試験前の試験体の断面積に対する引張試験後の試験体の断面積減少量の割合）を測定し、粒界延性の評価を行った。試験結果は、下記表２に示す。

[0056] [表2]

	高温延性評価試験（断面減少率%）					
	歪速度（低速度）：$5\times10^{-3}sec^{-1}$			歪速度（高速度）：$1sec^{-1}$		
	７００℃	８００℃	９００℃	７００℃	８００℃	９００℃
比較例１	１８．７	２３．５	９９．９	８７．５	９９．９	９９．９
比較例２	１９．６	４０．５	９９．９	８５．５	９９．９	９９．９
実施例１	９０．１	９５．１	９９．９	８８．５	９９．９	９９．９
実施例２	９９．０	９９．４	９９．９	８７．２	９９．９	９９．９
実施例３	９９．５	９９．５	９９．９	８５．８	９９．９	９９．９
実施例４	９９．４	９９．３	９９．９	８６．２	９９．９	９９．９

[0057] （熱歪評価試験）

１．試験方法

常温の上記各熱歪評価試験片を、１２５０℃に加熱された加熱炉内に配置し、各試験片が１２５０℃となるまで急速加熱試験を行った。また、常温の各熱歪評価試験片を所定の昇熱速度（１０℃／ｍｉｎ）で加熱し、各試験片が１２５０℃となるまで徐加熱試験を行った。

２．評価方法

加熱後（１２５０℃）の各熱歪評価試験片をプレスハンマー設備にて鍛造し、３０ｍｍ厚の鍛造材を作製した。そして、該鍛造材の３０ｍｍ厚断面のカラーチェック（液体浸透試験）を行って内部割れの発生状態を評価した。試験結果は、内部割れが発生したものを「×」、発生しなかったものを「○」として下記表３に示す。

[0058] [表3]

	内部割れの発生状態		Bの添加量（ｐｐｍ）
	急速加熱試験	徐加熱試験	
比較例１	×	○	無添加
比較例２	×	○	２
実施例１	○	○	３
実施例２	○	○	７
実施例３	○	○	２９
実施例４	○	○	１０３

[0059] （ＣＣスラブを用いた試験）

１．試験体の作製

下記表４に記載の成分構成となるように、３０トンの電気炉及び連続鋳造プロセスで１５０ｍｍ厚×１０００ｍｍ幅のＣＣスラブを鋳造し、比較例３、実施例５及び６とした。

[0060] [表4]

	成分構成（質量%）							B（ppm）
	C	Si	Al	Mn	Fe	S	Mg	
比較例３	0.005	0.01	0.045	0.15	0.06	0.0005	0.0077	無添加
実施例５	0.004	0.01	0.052	0.14	0.07	0.0007	0.0065	7
実施例６	0.005	0.01	0.044	0.12	0.06	0.0005	0.0085	１５

[0061] ２．試験方法及び評価方法

（１）内部割れ評価

上記ＣＣスラブの１５０ｍｍ厚断面のカラーチェック（液体浸透試験）を行い、内部割れの発生状態の評価を行った。試験結果は、内部割れが発生したものを「×」、発生しなかったものを「○」として下記表５に示す。

[0062] （２）熱間圧延試験

上記ＣＣスラブを１２５０℃の炉内に２時間３０分配置して加熱した後、

熱間圧延して３０mm厚の熱延板を作製した。そして、３０mm厚断面のカラーチェックを行い、内部割れの発生状態の評価を行った。試験結果は、内部割れが発生したものを「×」、発生しなかったものを「○」として下記表５に示す。また、ホットコイル（熱間圧延したＣＣスラブをコイル状に巻きまわした状態）で表面疵の評価を行った。試験結果は、下記表５に示す。なお、表面疵の試験結果としては、熱延板を一方向に１m間隔で区分した際の全体の区分数に対する表面疵が発生した区分数の割合を示す。

（３）冷間圧延試験

上記ホットコイルを巻き解き、常温において冷間圧延して０．１mm厚の冷延板を作製し、フクレ疵の評価を行った。試験結果は、下記表５に示す。なお、フクレ疵の試験結果としては、熱延板を一方向に１m間隔で区分した際の全体の区分数に対するフクレ疵が発生した区分数の割合を示す。

[0063] [表5]

	ＣＣスラブ	熱延板	ホットコイル	冷延板
	内部割れ	内部割れ	表面疵	フクレ疵
比較例３	×	×	４０%	２０%
実施例５	○	○	３%	０%
実施例６	○	○	２%	０%

[0064] （小結）

（１）高温延性評価試験について

実施例１～４と比較例１及び２とを比較すると、歪速度が高速度である場合には、実施例１～４と比較例１及び２との両方が、全ての温度域において８５%以上の断面減少率となっており、ホウ素の添加による影響は確認されなかった。これは、歪速度が高速度である場合、断面減少率は硫黄成分の量に影響されるため、実施例及び比較例の硫黄成分を１０ｐｐm以下の微量にしたことにより、高い断面減少率を示したと考えられる。

一方、歪速度が低速度である場合には、７００℃及び８００℃の加熱温度において、比較例１及び２の断面減少率が実施例１～４の断面減少率よりも著しく低い値であることが認められる。これは、中間温度脆性の影響により、比較例１及び２の試験体の粒界部の延性が低下し、試験体が脆くなったた

め、断面減少率が低下したと考えられる。

これに対し、実施例１～４は、全ての温度域において、低速度の歪が結晶に加わった場合であっても、断面減少率が９０%以上と高くなっている。これは、７００℃～９００℃の温度で低速度の歪が加わったニッケル材であっても、中間温度脆性を示さなかったためと考えられる。

[0065] （２）熱歪評価試験について

実施例１～４と比較例１及び２とを比較すると、徐加熱を行った場合には、実施例１～４と比較例１及び２との両方に内部割れは発生しておらず、ホウ素の添加による影響は確認されなかった。これは、徐加熱することによって熱歪の発生が抑制されたためと考えられる。

一方、急速加熱を行った場合には、比較例１及び２に内部割れが確認されたのに対し、実施例１～４には内部割れは確認されなかった。これは、急速加熱することによって発生する熱歪（低速度で生じる歪）がニッケル材に加わり、比較例１及び２の試験体では中間温度脆性を示したため、結晶粒界部が脆化し、内部割れを引き起こしたと考えられる。これに対し、実施例１～４の試験体では熱歪が加わった状態であっても中間温度脆性を示さなかったため、内部割れが発生しなかったと考えられる。

[0066] （３）ＣＣスラブを用いた試験について

実施例５及び６と比較例３とを比較すると、比較例３では、ＣＣスラブ及び熱延板で内部割れが発生しているのに対し、実施例５及び６では、内部割れは発生していないことが認められる。また、比較例３では、ホットコイルの表面疵や冷延板のフクレ疵が発生しているのに対し、実施例５及び６では、表面疵やフクレ疵が略発生していないことが認められる。

これは、ＣＣスラブを作製する際の熱歪によって比較例３の試験体が中間温度脆性を示したため、粒界部の延性が低下し、内部割れ等の欠陥が発生したと考えられる。これに対し、実施例５及び６の試験体では、ＣＣスラブを作製する際の熱歪が結晶に加わった状態であっても中間温度脆性を示さなかったため、内部割れ等の欠陥が発生しなかったと考えられる。

[0067] （４）以上のように、ニッケル材を製造する際の原材料としてホウ素を３ｐｐｍ以上含有することで、７００℃～９００℃に加熱された状態において低速度の歪が加わったニッケル材であっても、中間温度脆性を示すことがないため、粒界延性が低下することがなく、内部割れ等の欠陥の発生を抑制することができる。

[0068] ＜＜評価２＞＞

次いで、ホウ素の含有による摩耗粉の抑制効果について評価した。

[0069] （ホウ素添加の効果について：ピンオンディスク法による摩擦試験）

まず、冷間圧延における摩耗粉の性質を調査するためにピンオンディスク法による摩擦試験を行った。

ピンオンディスク法は摩擦面での摩耗量評価に適した汎用の摩擦試験法であり、柱状のピンの端面を円板状のディスク表面に押し付けて回転すべりさせる試験法である。

今回の評価試験では、実際のワークロール（ＳＫＤ１１相当）から切り出した８．８ｍｍ角の断面形状を有する長さ３０ｍｍの四角柱のピンを用いた。

また、ディスクには実機製造した厚さ約１ｍｍの２種類のニッケル冷間圧延コイル（焼鈍品）から切り出した直径８０ｍｍの円板を使用した。

このディスクに含有されるニッケル以外の主な成分は、下記表６に示すとおりである。

[0070] [表6]

ﾃﾞｨｽｸ	C	B	Si	Mn	P	S	Cu	Mg	Cr	Fe
#1	0.003	0.0015	0.008	0.130	0.0016	0.0002	0.013	0.0085	0.010	0.049
#2	0.015	—	0.026	0.148	0.0020	0.0011	0.011	0.0069	0.006	0.143

※表中の数値は質量%を表している。

[0071] 上記ディスクの中心から径外方に向けて２５ｍｍの位置において、ディスクに対して垂直に前記ピンを荷重４ｋｇｆで押し付け、その状態でディスクを６０ｒｐｍの速度で回転させることによってワークロールとニッケル冷間圧延コイルと間の摩擦を模擬し、ディスクを２万回転させた後に、発生した

摩耗粉を回収して組成分析と形態観察を行った。

なお、この試験は、摩耗粉の発生を促進させるために無潤滑条件で行った。

[0072] この摩擦試験で発生した摩耗粉の組成を調査した結果、摩耗粉の組成は、ディスクとして用いたニッケル冷間圧延コイルに含まれる微量成分によって影響を受け、特にホウ素を含有していないニッケル冷間圧延コイルをディスクとして用いた場合には摩耗粉中の酸素濃度が高く、また微量のホウ素が含有されてなるニッケル冷間圧延コイルをディスクとして用いた場合には、摩耗粉中の酸素濃度が低いことが確認された。

[0073] ホウ素が含有されていないニッケル冷間圧延コイルをディスクの形成に用いた試験において得られた摩耗粉を走査型電子顕微鏡付属のエネルギー分散型Ｘ線分光装置（ＳＥＭ－ＥＤＸ）によって組成分析した結果を図１に示す。

この分析においては、ニッケルと微量の鉄以外に酸素のピークが検出され、この酸素ピークを基に定量分析したところ、２７原子%の酸素が確認された。摩耗粉中の酸素は、主に酸化ニッケル［ＮｉＯ］もしくは水酸化ニッケル［$Ni(OH)_2$］として存在すると考えられるが、いずれの化学式においても化合物の酸素含有量（水素を除く）は２７原子%より多くなる。

それにもかかわらず図１における摩耗粉の酸素含有量が２７原子%となった原因は、摩耗粉が純粋な化合物では無く、酸化ニッケル、又は水酸化ニッケル、又はこれらの混合物と、酸化物等の化合物を形成していない金属ニッケルとの混合物であるためであると考えられる。

[0074] 一方、図２には、１５ｐｐｍのホウ素（誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析装置で定量）を含有するニッケル冷間圧延コイルをディスクとして用いた場合の摩耗粉をＳＥＭ－ＥＤＸ分析によって組成分析した結果を示す。

この図２からもわかるように、ホウ素を含有するニッケル冷間圧延コイルをディスクに用いた摩擦試験において発生する摩耗粉は、殆どニッケルのみ

のピークしか確認できず、微量の酸素ピークを基に定量分析したところ、５（±３）原子%の酸素が確認されるにとどまった。

このことからもホウ素がニッケルの酸化物を抑制することがわかる。

[0075] また、ＳＥＭによって摩耗粉の形態を観察した結果、その形態は摩耗粉中の酸素含有量によって異なっており、酸素が少ない摩耗粉では個々の粒子が独立して存在するのに対して、酸素の多い摩耗粉では細かな粒子が凝集して粗大粒を形成していることが確認された。

また、同様の摩擦試験を、より小さな押し付け荷重（１ｋｇｆ）で実施したところ、ホウ素の含有されていないディスクにおいては、摩耗粉の発生が確認されるものの、微量のホウ素（１５ｐｐｍ）を含有するディスクは、摩耗粉が確認できなかった。

[0076] これは、ホウ素が含有されていないディスクの表面では摩擦による新生表面においてニッケルが酸化され、その酸化物が脱落しながら凝集して摩耗粉を形成しているのに対して、ホウ素を含有するものは、ディスクの表面ではニッケルの酸化が抑制され、特に接触圧力の小さな条件においては摩耗粉が発生しなかったためであると考えられる。

このことからも、ニッケル冷間圧延コイルの製造における冷間圧延の作業性の低下を防止するためには、所定のホウ素を含有させるとともに、ワークロールと圧延材（ニッケルコイル）との間の接触圧力を小さく保つことが重要であると認められる。

[0077] （ニッケル冷間圧延コイルの製造方法についての検討）

実機電気炉での溶解工程と真空下酸素吹精脱炭法（ＶＯＤ）での精錬工程を経てホウ素含有量の異なる材料を溶製し、連続鋳造法によって厚さ１５０ｍｍで幅が１０００ｍｍのスラブを作製した。

このとき、ＶＯＤでの精錬工程において、得られるスラブのホウ素の含有量が４ｐｐｍ及び１５ｐｐｍ、及び８９ｐｐｍとなるようにフェロボロン（鉄とホウ素の合金）の添加を実施した。

また、フェロボロンを加えることなく、ホウ素が１ｐｐｍしか含有されて

いないスラブも併せて作製した。

スラブ表面に存在する割れなどの欠陥を切削除去した後、加熱温度１２００℃で熱間圧延し厚さ４ｍｍの熱延コイルを得た。

この熱延コイルを８２０℃の大気熱処理炉で連続焼鈍した後にショットブラストおよび硝弗酸酸洗によってスケールを除去し熱間圧延焼鈍板を得た。

この熱間圧延焼鈍板を用いて冷間圧延テストを行ったが、一部の試験を除いてはコイル長さを長くするために、厚さ０．２ｍｍから０．８ｍｍまで冷間圧延したコイルを８２０℃のＡＸガス雰囲気中で連続的に光輝焼鈍して評価用コイルとした。

[0078] この熱間圧延焼鈍板（あるいは上記評価用コイル）に対して、下記表７に示す条件で、３パス、または、４パスの冷間圧延を実施して、ニッケル冷間圧延コイルを作製した。

各パス後のニッケル冷間圧延コイルの表面状態とワークロール（ＷＲ）の表面を目視観察した結果を表７に示す。

また、ワークロールの半径（表中の“ＷＲ半径”：Ｒ）と、板厚減少量（△ｈ）とによって接触弧長（Ｌ＝（Ｒ×△ｈ）$^{0.5}$）を計算によって求めるとともに、圧延荷重（表中の“初期圧延荷重”：Ｆ）を、板巾（Ｗ）と、上記計算により求めた接触弧長（Ｌ）とで除算（Ｆ／Ｗ／Ｌ）することによって平均圧延圧力を求めた。

[0079] また、併せて、累計圧下率（Ｘ）から、「７７＋０．５８・Ｘ」の値を算出し、圧延圧力上限値とし、先に求めた平均圧延圧力との比較を行った。結果を表７に示す。

番号１から３に示したニッケル冷間圧延コイル製造条件においては、ワークロールの表面に圧延摩耗粉の堆積は見られず、この圧延摩耗粉を原因としたニッケル冷間圧延コイルの模様欠陥や光沢不良といった問題も観察されなかった。

一方で、ホウ素含有量が、４ｐｐｍ未満である番号４の事例においては、ホウ素の含有量が十分ではないことから、凝集した圧延摩耗粉の転写による

表面の模様欠陥が見られた。

また、後段側のパスでは、圧延圧力上限値を超える平均圧延圧力となったためにワークロール表面にニッケル粉の堆積が認められ、ニッケル冷間圧延コイルの表面の光沢度を低下させる結果となった。

しかも、圧延の進行に伴って急激な圧延荷重の増大が見られた。

また、番号５と６の事例では、圧延圧力上限値を超える平均圧延圧力となった際において、ワークロール表面にニッケル粉の堆積が認められ、ニッケル冷間圧延コイルの表面の光沢度を低下させる結果が見られた。

このことから、所定量のホウ素を含有させることとともに、平均圧延圧力（ｋｇｆ／ｍｍ^2）の値を所定の値以下とすることで冷間圧延における作業性の低下をより確実に防止し得ることが確認された。

[0080] また、実機での圧延実績に基づいて採取したデータをグラフ化したものを図３に示す。

この図３のグラフの凡例の内、黒丸で示すものは、その条件で冷間圧延を実施した場合にワークロールへの圧延摩耗粉の堆積が見られたことを示しており、白丸で示すものは、その条件で冷間圧延を実施した場合にワークロールへの圧延摩耗粉の堆積が見られなかったことを表している。

また、破線は、累計圧下率（総圧下率）を変数「ｒｅｄ」、平均圧延圧力を変数「ｐｍ」とした場合に、「ｐｍ＝７７＋０．５８ｒｅｄ」の関数で表される直線を示している。

このことからも、平均圧延圧力（ｋｇｆ／ｍｍ^2）の値を７７＋０．５８Ｘ（なお、Ｘは、そのパスによる累計圧下率の値で、単位は“%”である）以下とすることによって冷間圧延における作業性の低下をより確実に防止し得ることがわかる。

[0081]

[表7]

番号	ホウ素添加量	板巾(W)	WR半径(R)	パス回数	入側板厚	板厚減少量(Δh)	初期圧延荷重(F)	累計圧下率(χ)	接触弧長(L)(※1)	平均圧延圧力(※2)	圧延圧力上限値(※3)	圧延後のコイル表面	WRの表面
	ppm	mm	mm	回	mm	mm	ton f	%	mm	kgf/mm^2	kgf/mm^2		
1	4	950	37.5	1	0.200	0.026	74	13.0	0.987	79	85	良好	良好
				2	0.174	0.025	75	25.5	0.968	82	92	良好	良好
				3	0.149	0.020	65	35.5	0.866	79	98	良好	良好
2	15	300	20	1	0.800	0.220	34	27.5	2.098	54	93	良好	良好
				2	0.580	0.116	33	42.0	1.523	72	101	良好	良好
				3	0.464	0.093	31	53.6	1.364	76	108	良好	良好
				4	0.371	0.074	27	62.9	1.217	74	113	良好	良好
3	89	930	30	1	3.900	0.450	278	11.5	3.674	81	84	良好	良好
				2	3.450	0.650	344	28.2	4.416	84	93	良好	良好
				3	2.800	0.400	309	38.5	3.464	96	99	良好	良好
				4	2.400	0.350	288	47.4	3.240	96	105	良好	良好
4	1	455	65	1	0.500	0.130	76	26.0	2.907	57	92	模様欠陥	良好
				2	0.370	0.075	90	41.0	2.208	90	101	模様欠陥	良好
				3	0.295	0.055	95	52.0	1.891	110	107	光沢不良	Ni粉堆積
				4	0.240	0.040	100	60.0	1.612	136	112	光沢不良	Ni粉堆積
5	4	205	20	1	0.600	0.175	23	29.2	1.871	60	94	良好	良好
				2	0.425	0.095	23	45.0	1.378	81	103	良好	良好
				3	0.330	0.073	28	57.2	1.208	113	110	光沢不良	Ni粉堆積
				4	0.257	0.057	27	66.7	1.068	123	116	光沢不良	Ni粉堆積
6	15	205	20	1	0.600	0.180	23	30.0	1.897	59	94	良好	良好
				2	0.420	0.093	29	45.5	1.364	104	103	光沢不良	Ni粉堆積
				3	0.327	0.072	28	57.5	1.200	114	110	光沢不良	Ni粉堆積
				4	0.255	0.055	25	66.7	1.049	116	116	光沢不良	Ni粉堆積

※ 表中の「WR」は、「ワークロール」を表している。

※1 接触弧長（mm）＝（R×Δh）$^{0.5}$

※2 平均圧延圧力＝（F／W／L）×1000＝｛F／W／（R×Δh）$^{0.5}$｝×1000

※3 圧延圧力上限値＝７７＋０．５８・Χ

[0082] 以上に示したように、本発明のニッケル冷間圧延コイルは、冷間圧延工程における圧延摩耗粉による問題を抑制し得るものであることがわかる。

また、上記の結果からは、本発明のニッケル冷間圧延コイルの製造方法においては、圧延摩耗粉による問題を抑制し得ることから高い生産性と歩留まりとが期待されうることもわかる。

[0083] ＜＜評価３＞＞

（ホウ素添加の効果について）

従来のニッケル薄板をスリット切断した際に発生された白色粉末を採取し、これをＥＳＣＡ分析した。

また、同じくＥＳＣＡにて従来のニッケル薄板の表面と、材料成分として

ホウ素を所定量で含有させて作製したニッケル薄板の表面とを分析した結果を、図４、図５に示す。

図中の（ａ）は白色粉末、（ｂ）は従来のニッケル薄板、（ｃ）はホウ素を含有させたニッケル薄板の分析結果である。

[0084] 一般に金属表面は酸化皮膜、すなわち金属酸化物で覆われている。

ニッケル薄板についても同様に、その表面はニッケル酸化物［ＮｉＯ］で覆われていると考えられる。

図４のＥＳＣＡ分析結果では、スリット切断工程で採取した白色粉末（ａ）は水酸化物［Ｎｉ（ＯＨ）$_2$］の位置に明瞭なピークを示しており、従来のニッケル薄板（ｂ）の表面皮膜も同様に水酸化物のピークを呈している。

このことから白色粉末がニッケル薄板の表面皮膜が脱落したものであること、ならびに、この表面被膜は、酸化物［ＮｉＯ］が大気中の水分を吸収して経時的に水酸化物［Ｎｉ（ＯＨ）$_2$］に変化したものと考えられる。

[0085] なお、ニッケルの酸化物（ＮａＣｌ型構造）と水酸化物（ＣｄＩ２型構造）とは構造的に異なり、後者は層状構造のためせん断的な応力に対して弱いと考えられる。すなわち、表面皮膜中にニッケル水酸化物が存在することにより皮膜が脆くなり、そのため白色粉末の発生量が増加するものと思われる。

上記の問題解決にはニッケル酸化を抑制できれば表面皮膜中のニッケル水酸化物量は少なくなり、スリット切断工程での白色粉末の発生量を少なくできると考えられる。

[0086] ニッケルの表面酸化（酸化物の生成）の抑制方法を検討した結果、ニッケルよりも酸化ポテンシャルの低い元素をあらかじめ添加しておき、熱処理過程で当該元素を優先酸化させることによってニッケルの酸化が抑制されることが見出された。

[0087] ニッケルよりも酸化ポテンシャルが低く、且つニッケルに微量添加することが可能な元素にはホウ素、ケイ素、アルミニウム、チタン、マンガン、マグネシウム、カルシウム等がある。

中でもホウ素は、金属中での拡散速度が速く特に有効である。

[0088] ホウ素は、熱処理の過程で最表面に速やかに拡散してニッケルよりも先に酸化されるため、表面皮膜中に濃化しやすい。

その結果、ニッケル酸化物の形成を抑制できるとともに酸化皮膜の厚みも薄くなり、この酸化物が水酸化物に変化することによる表面皮膜の脆化も生じにくくなる。

[0089] 図４の（ｃ）（ホウ素を含有するニッケル薄板）では、金属ニッケルの位置に強いピークを示し、従来品（ｂ）のような水酸化物のピークは殆ど観測されない。

さらに、この（ｃ）では、図５に示すようにホウ素の領域に明瞭なピークが認められる。

すなわち当該ニッケル薄板の最表面は、ホウ素が濃化した状態となっており、ニッケル酸化物の生成が抑制されていることがわかる。

[0090] （評価試料の作製）

表８に示す、サンプルＮｏ．１～１６のニッケル薄板を作製し評価を行った。

まず、主成分であるニッケルを、電気炉を用いた真空下酸素吹精脱炭法（ＶＯＤ）プロセスにより溶製し、この溶製過程でホウ素を表１に示す量（Ｂ添加量）となるように添加した。

得られたスラブを熱間圧延し、その後、最終板厚が表８の値（板厚）となるまで冷間圧延しニッケル薄板を作製した。

得られたニッケル材は光輝焼鈍炉にて熱処理を行った。このときの焼鈍炉の雰囲気ガス組成、露点および熱処理温度は、表８の通りとした。

[0091] （評価３－１：表面分析）

各サンプルＮｏ.のニッケル薄板の表面皮膜の組成を調べるためにＥＳＣＡ分析を行い、ニッケルとホウ素の存在量を調査した。

ニッケル領域については、ピーク解析を行い酸化物と金属の状態比率を調べた。

この場合、ニッケルの酸化物比率が低いほど表面酸化皮膜が薄いことを示している。

結果を、表８に示す。

[0092] この表８にも示されているように、ホウ素の添加量が０．０００４質量%を超えるサンプルＮｏ．１～１１のニッケル薄板の表面をＥＳＣＡ分析した結果、表面皮膜におけるホウ素濃度は、最小で２．１原子%であり、最大で２０．１原子%であった。

いずれも、添加量に比べて極めて高濃度な状態で表面にホウ素が存在しており、ホウ素が表面に濃化していることがわかる。

[0093] 一方で、ホウ素添加量が０．０００４質量%であるサンプルＮｏ．１２～１６のニッケル薄板は、熱処理の有無に関わらずいずれも表面皮膜からホウ素が検出されなかった。

[0094] また、図６にホウ素添加量と表面ホウ素濃度の関係を示す。なお、黒三角の凡例で示すデータは、最表面のホウ素濃度が１原子%未満のものであり、黒丸の凡例で示すデータは、最表面のホウ素濃度が１原子%以上のものである。

この図からも明らかなように、ホウ素添加量を多くするほど表面ホウ素濃度も増加している。

[0095] また、図７には、表面ホウ素濃度とニッケル酸化物比率との関係をプロットしたグラフを示す。なお、黒三角の凡例で示すデータは、最表面のホウ素濃度が１原子%未満のものであり、黒丸の凡例で示すデータは、最表面のホウ素濃度が１原子%以上のものである。

この図からは、表面ホウ素濃度が高くなるほどニッケル酸化物の比率が低下する傾向にあることがわかる。すなわち、ホウ素の表面濃化によってニッケルの酸化が抑制されていることが確認できる。

[0096] （評価３－２：白色粉末の発生）

同じスリット切断装置を用いて、各サンプルＮｏ.のニッケル薄板（２００mm幅のコイル）を５０mm幅にスリット加工したときに白色粉末の発生を

観察し、白色粉末が発生しなかった場合を「○」、発生はしたが少量であった場合を「△」、大量に発生した場合を「×」として判定した。

結果を、表８に示す。

[0097] なお、ホウ素の添加量が０．０００４質量%を超えるサンプルの内、Ｎｏ．４とＮｏ．６は、スリット切断工程で僅かに白色粉末が発生したが、実用上は、問題となるレベルではなかった。それ以外については白色粉末の発生は全く認められなかった。

[0098] 一方で、ホウ素添加量が０．０００４質量%であるサンプルＮｏ．１２～１６のニッケル薄板は、熱処理の有無に関わらずいずれも白色粉末が大量に発生し、外観上好ましくない結果となった。

[0099] （評価３－３：接合性）

各サンプルＮｏ.のニッケル薄板を、厚み１０μｍの銅箔に超音波接合し、容易に接合できる場合を「○」、接合性に難がある場合を「△」として判定した。

結果を、表８に示す。

[0100] ホウ素の添加量が０．０００４質量%を超えるサンプルＮｏ．１～１１のニッケル薄板は、いずれも良好な接合性が得られた。

[0101] 一方で、ホウ素添加量が０．０００４質量%であるサンプルＮｏ．１２～１６のニッケル薄板は、サンプルＮｏ．１～１１のニッケル薄板と同等の接合性を得るためには接合荷重を大きくする必要があるなどの点で問題を有していた。

[0102]

[表8]

ｻﾝﾌﾟﾙ No.	板厚 (mm)	B添加量 (質量%)	熱処理温度 (℃)	雰囲気ｶﾞｽ		表面B量 (原子%)	Niの酸化物比率 (%)	白色粉末	接合性
				ｶﾞｽ種	露点				
1	0.07	0.0020	820	H_2	-45	17.2	5.9	○	○
2	0.07	0.0020	820	AX	-45	20.1	7.2	○	○
3	0.07	0.0020	820	N_2	-45	17.7	18.6	○	○
4	0.1	0.0011	820	H_2	-50	2.1	53.5	△	○
5	0.1	0.0011	820	AX	-35	9.1	33.1	○	○
6	0.1	0.0011	820	AX	-50	2.5	55.0	△	○
7	0.1	0.0011	820	N_2	-50	15.1	29.0	○	○
8	0.1	0.0011	820	Ar	-50	8.5	41.8	○	○
9	0.5	0.0008	820	AX	-70	3.2	43.5	○	○
10	0.07	0.0008	820	H_2	-45	9.9	47.7	○	○
11	0.07	0.0008	820	AX	-45	11.7	39.7	○	○
12	0.1	0.0004	820	AX	-20	0	74.6	×	△
13	0.1	0.0004	820	AX	-35	0	69.9	×	△
14	0.1	0.0004	820	AX	-50	0	68.9	×	△
15	0.1	0.0004	820	H_2	-50	0	65.9	×	△
16	0.1	0.0004	熱処理せず			0	63.1	×	△

[0103] この評価結果からも、本発明のニッケル材は、表面性状に優れたものであることがわかる。

以上のように本発明によれば、割れや疵等の欠陥の少ないニッケル材が効率良く製造されることがわかる。

請求の範囲

[請求項1] 質量で９９％以上のニッケルと、３ｐｐｍ以上１１０ｐｐｍ以下のホウ素とが含有されていること特徴とするニッケル材。

[請求項2] 前記ホウ素の含有量が４ｐｐｍ以上１００ｐｐｍ以下である請求項１記載のニッケル材。

[請求項3] 最表面におけるホウ素の濃度が１原子%以上である請求項１又は２記載のニッケル材。

[請求項4] 質量で９９％以上のニッケルと、３ｐｐｍ以上１１０ｐｐｍ以下のホウ素とが含有されているスラブを作製し、該スラブを圧延して板状のニッケル材を製造することを特徴とするニッケル材の製造方法。

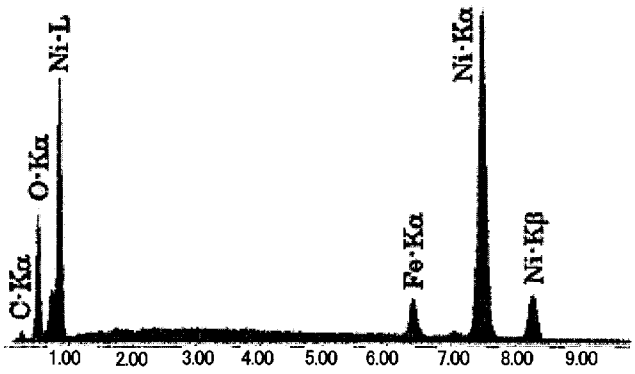
[請求項5] 質量で９９．０％以上のニッケルと４ｐｐｍ以上１００ｐｐｍ以下のホウ素とを含有する熱間圧延コイルを前記スラブを用いて作製し、該熱間圧延コイルに１回以上の冷間圧延を実施して前記ニッケル材である冷間圧延コイルを製造する請求項４記載のニッケル材の製造方法。

[請求項6] 前記冷間圧延を、各パスにおける平均圧延圧力（ｋｇｆ／mm^2）の値が、当該パスによる累計圧下率の値をＸ（%）とした場合に、（７７＋０．５８・Ｘ）を超えないようにして実施する請求項５記載のニッケル材の製造方法。

[請求項7] 窒素、水素、及びアルゴンの内の１種以上が用いられてなり露点が－３０℃以下の雰囲気ガス中における４５０℃以上９００℃以下の範囲の内のいずれかの温度での熱処理を前記冷間圧延コイルに実施して最表面のホウ素の濃度が１原子%以上となるように濃化させる請求項５又は６記載のニッケル材の製造方法。

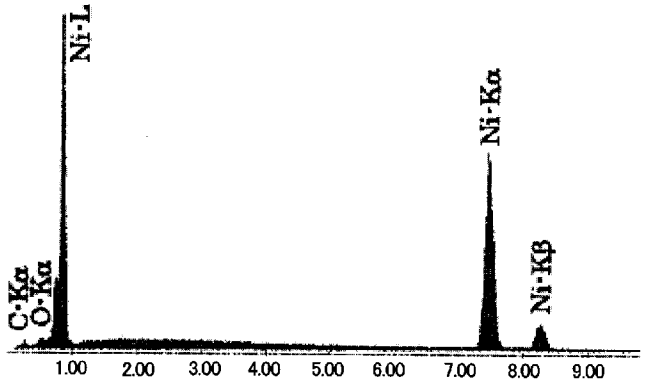
[図1]

ニッケル材への硼素添加量；無添加
摩耗粉中の酸素含有量；２７原子%

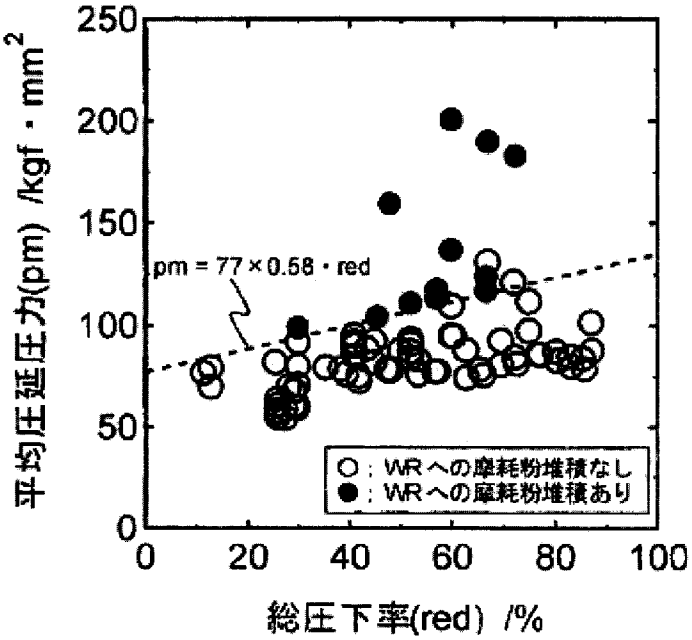


[図2]

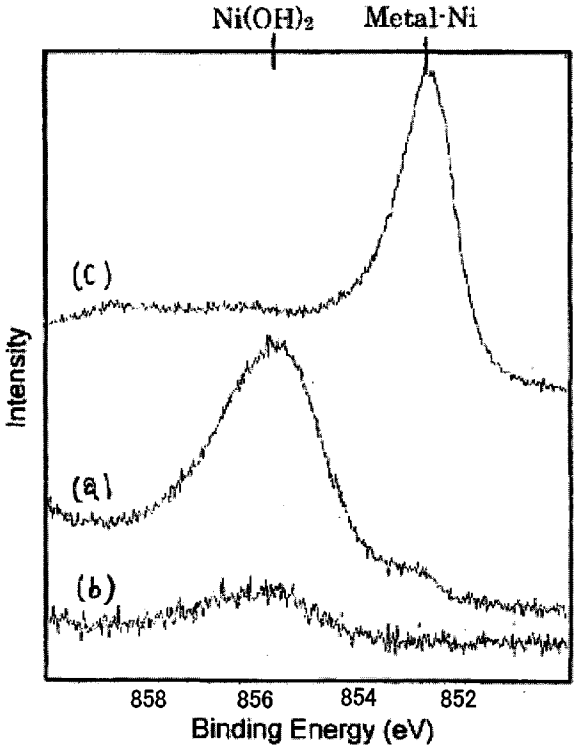
ニッケル材への硼素添加量；15ppm
摩耗粉中の酸素含有量；５(±３)原子%



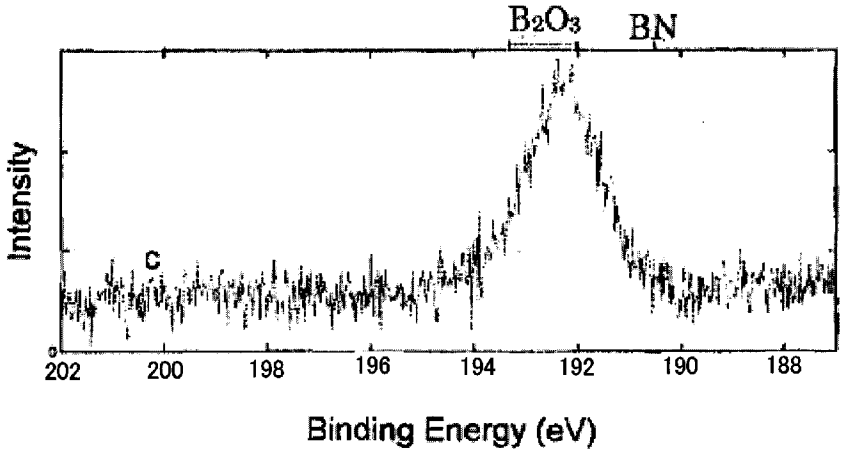
[図3]


平均圧延圧力(pm) /kgf・mm2
250
200
150
100
50
0
pm = 77×0.58・red
○：WRへの摩耗粉堆積なし
●：WRへの摩耗粉堆積あり
0
20
40
60
80
100
総圧下率(red) /%

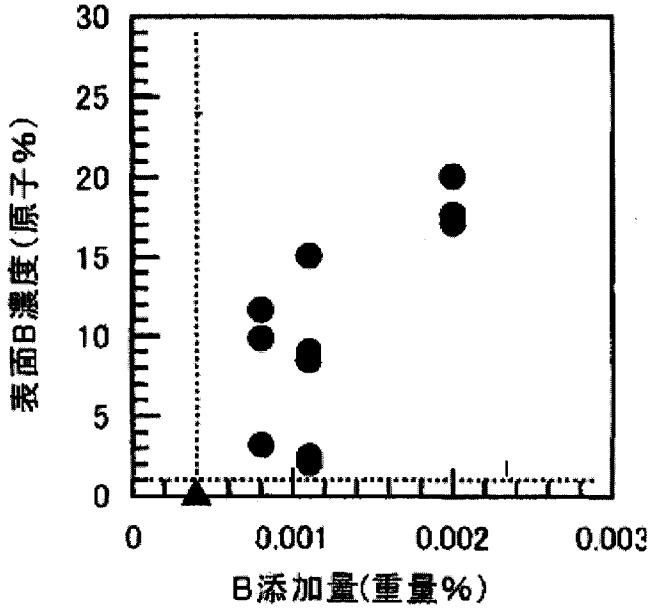
[図4]


Ni(OH)2
Metal-Ni
(c)
(a)
(b)
Intensity
858
856
854
852
Binding Energy (eV)

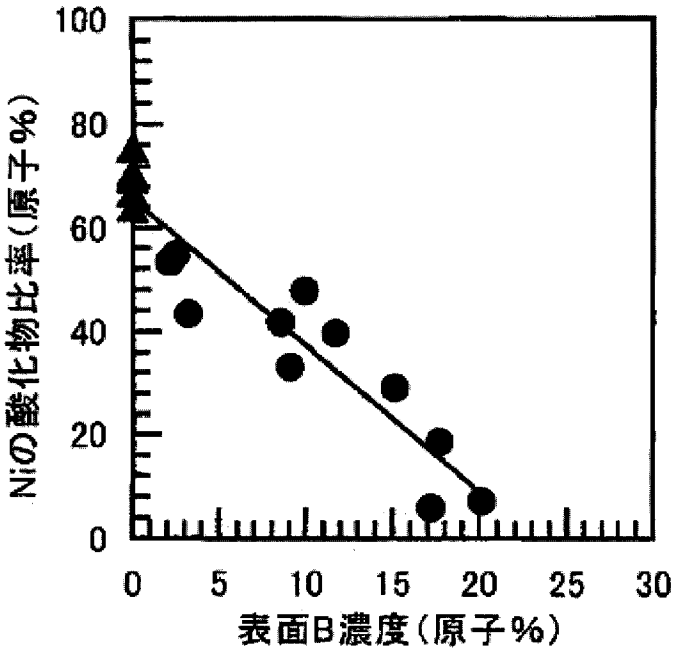
[図5]


B2O3
BN
Intensity
C
202
200
198
196
194
192
190
188
Binding Energy (eV)

[図6]


30
25
20
15
10
5
0
表面B濃度(原子%)
0
0.001
0.002
0.003
B添加量(重量%)

[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/070215

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C22C19/03(2006.01)i, *B21B1/22*(2006.01)i, *B21B3/00*(2006.01)i, *C22F1/02*(2006.01)i, *C22F1/10*(2006.01)i, *C22F1/00*(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C22C19/03, B21B1/22, B21B3/00, C22F1/02, C22F1/10, C22F1/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 61-157699 A (Mitsubishi Metal Corp.), 17 July 1986 (17.07.1986), examples (Family: none)	1,2,4 3,5-7
X A	JP 63-72845 A (Daido Steel Co., Ltd.), 02 April 1988 (02.04.1988), table 1 (Family: none)	1,2 3-7
X A	JP 3-64436 A (Daido Steel Co., Ltd.), 19 March 1991 (19.03.1991), examples (Family: none)	1,2 3-7

☒ 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 16 February, 2010 (16.02.10)	Date of mailing of the international search report 23 February, 2010 (23.02.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2007)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/070215

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 4-229510 A (General Atomics), 19 August 1992 (19.08.1992), claim 2 & US 5164360 A & EP 458441 A2	1-7
A	JP 2006-57186 A (Hitachi Metals, Ltd.), 02 March 2006 (02.03.2006), claim 1 (Family: none)	1-7
A	JP 2-247366 A (Mitsubishi Metal Corp.), 03 October 1990 (03.10.1990), page 2, lower left column, line 1 to page 3, upper right column, line 3 (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０７０２１５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C22C19/03(2006.01)i, B21B1/22(2006.01)i, B21B3/00(2006.01)i, C22F1/02(2006.01)i, C22F1/10(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C22C19/03, B21B1/22, B21B3/00, C22F1/02, C22F1/10, C22F1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 61-157699 A（三菱金属株式会社）1986.07.17, 実施例（ファミリーなし）	1,2,4 3,5-7
X A	JP 63-72845 A（大同特殊鋼株式会社）1988.04.02, 第１表（ファミリーなし）	1,2 3-7
X A	JP 3-64436 A（大同特殊鋼株式会社）1991.03.19, 実施例（ファミリーなし）	1,2 3-7

☑　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
１６．０２．２０１０	２３．０２．２０１０

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）　４Ｋ　３２３７
蛭田　敦
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３５

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 4-229510 A（ジエネラル　アトミツクス）1992.08.19, 請求項２ & US 5164360 A & EP 458441 A2	1-7
A	JP 2006-57186 A（日立金属株式会社）2006.03.02, 請求項１（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2-247366 A（三菱金属株式会社）1990.10.03, 第２頁左下欄第１行-第３頁右上欄第３行（ファミリーなし）	1-7