

(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3月11日(11.03.2010)

PCT

(10) 国際公開番号

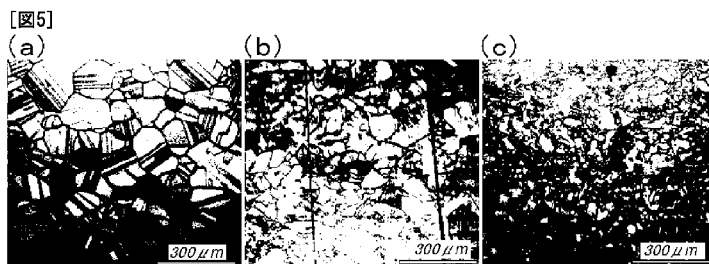
WO 2010/026996 A1

- (51) 国際特許分類:
C22F 1/10 (2006.01) A61L 27/00 (2006.01)
C22C 19/07 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
A61K 6/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/065358
- (22) 国際出願日: 2009年9月2日(02.09.2009)
- (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 2008-227875 2008年9月5日(05.09.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人東北大学(Tohoku University) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 黒須信吾(KUROSU Shingo) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 千葉晶彦(CHIBA Akihiko) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 松本洋明(MATSUMOTO Hiroaki) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).
- (74) 代理人: 須田篤(SUDA Atsushi); 〒9800012 宮城県仙台市青葉区錦町一丁目2番10-605号 Miyagi (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, JP, 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).
- 規則 4.17 に規定する申立て:
— 発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv))

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF FORMING FINE CRYSTAL GRAINS IN NITROGEN-DOPED Co-Cr-Mo ALLOY AND NITROGEN-DOPED Co-Cr-Mo ALLOY

(54) 発明の名称: 窒素添加 Co-Cr-Mo 合金の結晶粒微細化方法および窒素添加 Co-Cr-Mo 合金



(57) Abstract: An even and fine crystal grain structure is obtained in producing a nitrogen-doped Co-Cr-Mo alloy comprising 26-35 wt.% chromium, 2-8 wt.% molybdenum, 0.1-0.3 wt.% nitrogen, and cobalt as the remainder, through heat treatments only without conducting any processing such as hot forging based on recrystallization. The alloy is subjected to solution heat treatment and then to isothermal aging in which the alloy is held at 670-830°C for a certain period to form a mixed-phase structure comprising an ε phase and chromium nitride. This alloy is cooled and then subjected to a reverse transformation treatment in which the alloy is reheated to a temperature in the range of 870-1,100°C, whereby the mixed-phase structure comprising an ε phase and chromium nitride is reversely transformed into a single-phase structure constituted of a γ phase.

(57) 要約: Cr : 26~35重量%、Mo : 2~8重量%、N : 0.1~0.3重量%、残部Coからなる窒素添加Co-Cr-Mo合金の製造において、再結晶を利用した熱間鍛造のような加工を施すことなく、熱処理だけで均一微細な結晶粒組織を得るために、溶体化処理した後、670~830°Cに一定時間保持してε相とCr窒化物とから成る混相組織を形成する恒温時効処理を行い、冷却後、870~1100°Cの温度域に再加熱して、ε相とCr窒化物との混相組織からγ相単相に変態させる逆変態処理を行うものである。

WO 2010/026996 A1

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：

窒素添加 Co-Cr-Mo 合金の結晶粒微細化方法および窒素添加 Co-Cr-Mo 合金

技術分野

[0001] 本発明は、人工膝・股関節用インプラント材および歯科用インプラント材料として使用実績が高い、窒素添加 Co-Cr-Mo 合金の結晶粒微細化方法およびその方法により製造される窒素添加 Co-Cr-Mo 合金に関するものである。

背景技術

[0002] Co-Cr-Mo 合金は、機械的特性、耐摩耗性および耐食性に優れることから、人工膝・股関節用インプラント材および歯科用インプラント材料として使用実績が高い。その製品は、主に鑄造法により成型加工され、製造される。Co-Cr-Mo 合金の代表的な ASTM 規格 F75 合金の組織は、主として Co-rich の γ (F. C. C.) 相、Cr-rich で Co と Mo とを含む $M_{23}C_6$ カーバイド相、Cr、Mo-rich の σ 相から成るデンドライト組織から構成される。この鑄造材は、硬脆な析出物、偏析およびヒケ巣や気泡といった鑄造欠陥を多く含み、これらの存在は加工の際に破壊や割れの原因となり、力学的信頼性が損なわれる。

[0003] そこで、均質化熱処理を施すことにより韌性および伸びを改善させるが、熱処理による析出物の消失は鑄造材の結晶粒粗大化を招き、降伏強度や疲労強度が損なわれる事が問題となる。この問題を解決するため、鑄造材の熱履歴を調整可能な熱間鍛造を施す事が一般的である。熱間鍛造により、鑄造材に含まれる内部欠陥を圧潰し、デンドライト組織も破壊することで、力学的信頼性を改善することができる。また、熱間鍛造時に発現する動的再結晶により、微細組織を得ることができる（例えば、特許文献 1 参照）。

[0004] その他に、Co-Cr-Mo 合金に窒素を添加させることで、塑性加工性

を阻害する硬脆な σ 相を消失させて、 γ 相の相比率が体積率で80%以上である結晶構造を有する生体用Co基合金を作製することができ、塑性加工性に優れる合金を得ることができる（例えば、特許文献2参照）。この場合にも、結晶粒を微細化して、塑性加工性を高るために、熱間鍛造を施す必要がある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2002-363675号公報

特許文献2：特開2008-111177号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1および特許文献2記載の方法では、熱間鍛造時に導入される塑性ひずみが不均一の場合、鍛造品断面全体を均一微細な結晶粒組織にする事が困難であるという課題があった。例えば、図10に示すように、熱間スウェージ加工により丸棒材を作成するとき、鍛造時に導入される塑性ひずみが表面近傍と中心部とで異なる場合、作成された丸棒材の表面近傍と中心部とで結晶粒径が異なることが確認できる。また、Co-Cr-Mo合金における熱間鍛造では、被加工物の温度を詳細に把握する事が必要となり、実施者に高等な専門性を要するという課題もあった。

[0007] 本発明は、このような課題に着目してなされたもので、再結晶を利用した熱間鍛造のような加工を施すことなく、熱処理だけで均一微細な結晶粒組織を容易に得ることができる窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法および窒素添加Co-Cr-Mo合金を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0008] 上記目的を達成するために、本発明に係る窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法は、Cr：26～35重量%、Mo：2～8重量%、N：0.1～0.3重量%、残部Coからなる窒素添加Co-Cr-Mo合金

を溶体化処理した後、670～830℃に一定時間保持して、恒温時効効果によりε相とCr窒化物とから成る混相組織を形成する恒温時効処理を行い、冷却後、870～1100℃の温度域に加熱して、逆変態によりε相とCr窒化物との混相組織からγ相単相に逆変態させる逆変態処理を行うことを、特徴とする。

[0009] 本発明に係る窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法は、再結晶を利用した熱間鍛造による結晶粒の微細化方法とは異なり、加工を施すことなく、逆変態を利用した熱処理のみで、均一微細な結晶粒組織を容易に得ることができる。この結晶粒微細化により、窒素添加Co-Cr-Mo合金の力学的信頼性を向上する事ができる。また、熱処理のみで実施できるため、実施者に高等な専門性がなくとも、均一微細な結晶粒組織を得ることができる。

[0010] 本発明に係る窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法は、加工を施さないことから、適応する材料の形状や大きさは問わず、小型の材料や複雑形状を有する材料、既成品などでも結晶粒微細化が可能である。また、大掛かりな鍛造装置や実施者の鍛造技術も必要としないため、汎用性に優れている。本発明に係る窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法は、どのように製造されたかにかかわらず、恒温時効処理でε相とCr窒化物とから成る混相組織を形成する窒素添加Co-Cr-Mo合金に適応可能であり、応用性に富んでいる。なお、本発明に係る窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法は、逆変態処理により実質的にγ相単相に逆変態されればよく、他の相が2～5%程度混じっていてもよい。

[0011] 本発明に係る窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法は、逆変態処理を1100℃より高温で行うと、保持時間の経過により著しい結晶粒粗大化を引き起こすため、微細な結晶粒組織を得るためには、逆変態処理を1100℃以下で行う必要がある。本発明に係る窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法は、恒温時効処理後に急冷を行い、さらに、逆変態処理後にも急冷を行うことが好ましい。

[0012] 本発明に係る窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法で、前記

溶体化処理を行う前記窒素添加Co-Cr-Mo合金は、Niを0.2重量%以下の割合で含んでいてもよい。また、Cを0.35重量%以下の割合で含んでいてもよい。

[0013] 本発明に係る窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法は、前記恒温時効処理の保持時間が63000秒以上であることが好ましい。この場合、恒温時効効果により、合金の組織全体に、 ϵ 相とCr窒化物とから成る混相組織を形成することができる。

[0014] 本発明に係る窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法で、前記逆変態処理は、920~1000°Cの温度域で300秒以上保持することが好ましい。または、前記逆変態処理は、1000~1100°Cの温度域で50秒以上保持することが好ましい。これらの場合、合金の組織全体を、 ϵ 相とCr窒化物との混相組織から γ 相単相に逆変態させることができる。

[0015] 本発明に係る窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法は、前記逆変態処理を行った後、冷却し、さらに前記恒温時効処理および前記逆変態処理を繰り返してもよい。この場合、さらに結晶粒を微細化することができる。恒温時効処理および逆変態処理の繰り返しは、1サイクルでもよく、複数サイクルでもよい。

[0016] 本発明に係る窒素添加Co-Cr-Mo合金は、本発明に係る窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法により製造され、平均結晶粒径が25 μ m以下の実質的に γ 相単相から成ることを、特徴とする。

[0017] 本発明に係る窒素添加Co-Cr-Mo合金は、本発明に係る窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法により容易に得られる。本発明に係る窒素添加Co-Cr-Mo合金は、平均結晶粒径が25 μ m以下の実質的に γ 相単相の均一微細な結晶粒組織から成るため、加工の際に破壊や割れが発生しにくく、力学的信頼性が高い。なお、本発明に係る窒素添加Co-Cr-Mo合金は、実質的に γ 相単相であればよく、他の相が2~5%程度混じっていてもよい。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、再結晶を利用した熱間鍛造のような加工を施すことなく、熱処理だけで均一微細な結晶粒組織を容易に得ることができる窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法および窒素添加Co-Cr-Mo合金を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の実施の形態の窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法の熱処理プロセスを示す概略図である。

[図2]本発明の実施の形態の窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法の恒温時効処理した試料のTTT図（恒温変態図）である。

[図3]本発明の実施の形態の窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法の、800°C、24時間の恒温時効処理により得られる混相組織の走査型電子顕微鏡写真である。

[図4]本発明の実施の形態の窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法の、逆変態処理した試料のTTT図（恒温変態図）である。

[図5]本発明の実施の形態の窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法の、（a）溶体化処理後、（b）恒温時効処理後、（c）逆変態処理後の合金のEBSD（Electron BackScatter Diffraction Pattern；電子後方散乱回折像）法により得られたIQ像（ImageQuality map）である。

[図6]本発明の実施の形態の窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法の、（a）溶体化処理後、（b）1回目の逆変態処理後、（c）2回目の逆変態処理後の合金のEBSD法により得られたIQ像である。

[図7]本発明の実施の形態の窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法の、種々の熱処理（1：溶体化処理後、2：恒温時効処理後、3：逆変態処理後）を施した窒素添加Co-Cr-Mo合金の応力—ひずみ曲線である。

[図8]本発明の実施の形態の窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法の、（a）溶体化処理後の焼結体の初期組織、（b）逆変態処理を施した組織の、EBSD法により得られた結晶粒の境界を示す図（boundary map）

である。

[図9]本発明の実施の形態の窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法の、(a) MIM材の初期組織、(b) 逆変態処理を施した組織の、EBSD法により得られた結晶粒の境界を示す図 (boundary map) である。

[図10]熱間スウェージ加工により作成した丸棒材 ($\phi 15$) の断面の (a) 表面近傍、(b) 中心部の光学顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

図1に示すように、本発明の実施の形態の窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法は、まず、Cr: 26~35重量%、Mo: 2~8重量%、N: 0.1~0.3重量%、Ni: 0~0.2重量%、C: 0~0.35重量%、残部Coからなる窒素添加Co-Cr-Mo合金を溶体化処理し、 γ 相単相組織を形成させ、水冷する(W. Q.)。次に、670~830°Cに一定時間保持して、恒温時効効果により ϵ 相とCr窒化物とから成る混相組織を形成する恒温時効処理を行って、水冷する(W. Q.)。その後、870~1100°Cの温度域に加熱して、逆変態により ϵ 相とCr窒化物との混相組織から γ 相単相に逆変態させる逆変態処理を行う。

実施例 1

[0021] 1. 実験方法

表1に示すように、試料合金組成が、Cr量が27.5重量%、Mo量が5.5重量%、Ni量が0.12重量%、C量が0.04重量%、N量が0.16重量%、Co量が66.68重量%になるように、高周波誘導溶解法を用いて窒素添加Co-Cr-Mo合金のインゴットを溶製した。窒素の添加方法は、Cr₂N粉末添加による方法を用いた。また、この溶製材に均質化熱処理を施したのち、鑄造組織を壊すため熱間鍛造を施した。これを出発試料として、各熱処理を施した。

[0022]

[表1]

Co	Cr	Mo	Ni	C	N
Bal.	27.5 mass%	5.5 mass%	0.12 mass%	0.04 mass%	0.16 mass%

[0023] 2. 溶体化処理

出発試料に1200°Cで3600秒の溶体化処理を施し、水冷し、 γ 単相組織を得た。このときの平均結晶粒径は、約200 μ mである。

[0024] 3. 恒温時効処理

ついで、溶体化処理した試料を種々の温度で90000秒まで恒温時効保持した。

[0025] 図2は、種々の温度における恒温時効処理した試料の組織調査を行って作製したTTT (Time-Temperature-Transformation; 恒温変態) 図である。図2に示すように、窒素添加Co-Cr-Mo合金において、700°C~800°Cの恒温時効処理により、 γ 相から ϵ 相とCr窒化物とから成る混相組織の形成が確認できる。特に、800°Cにおける恒温時効処理が最も早く混相組織を形成することができ、効果的である。800°Cの恒温時効処理で、組織全面に混相組織が形成されるためには、63000秒以上の保持時間 (Aging time) が必要である。800°C以下の温度域での恒温時効処理では、90000秒以上でも組織全面に混相組織が形成されないため、実用上、800°Cでの恒温時効処理が混相組織形成には最も効果的だと考えられる。

[0026] 図3は、800°C、24時間の恒温時効処理により得られる混相組織のSEM (走査型電子顕微鏡) 写真を示す。図3に示すように、組織は110 μ m程度のブロックで構成されており、結晶粒内に1 μ m以下の微細なCr窒化物 (図3中の白い部分) が分布している。

[0027] 4. 逆変態処理

800°Cで恒温時効処理後、 γ 相安定域の850°Cから1200°Cの範囲で7200秒 (2時間) までの逆変態処理を施した試料について、X線回折および組織観察した結果を図4に示す。図4に示すように、950°Cより高温域で300秒以上の保持時間 (Holding time) により、 ϵ 相とCr窒化物とからなる混相組織が

ら γ 単相へ逆変態が完了していた。また、1000°Cより高温域では、50秒以上の保持時間により、 ε 相とCr窒化物とからなる混相組織から γ 単相へ逆変態が完了していた。

[0028] しかしながら、1100°Cより高温での逆変態処理は、保持時間の経過により著しい結晶粒粗大化を引き起こすことが確認されたことから、実用上1100°C以下での逆変態処理が最も効果的と考えられる。

[0029] 図5は、恒温時効処理した後、逆変態処理を施した合金の各処理後のEBSD (Electron BackScatter Diffraction Pattern; 電子後方散乱回折像) 法により得られたIQ像 (Image Quality map) を示す。図5に示すように、溶体化処理した試料および恒温時効処理した試料に比べ、逆変態処理を施した試料は、はるかに均一微細な結晶粒を呈している。例えば、1000°Cで600秒の逆変態処理を施した試料の平均結晶粒径は、約20 μ mであり、溶体化処理した試料の1/10にまで結晶粒径が微細化されている。

[0030] 逆変態処理により結晶粒微細化された試料に、図1に示す破線枠のプロセス (恒温時効処理および逆変態処理) をもう一度施すと、さらに結晶粒を微細化することが確認された。図6は、1回目の逆変態処理を施したIQ像および2回目の逆変態処理を施したIQ像である。図6に示すように、例えば、恒温時効処理後、1000°Cで1度目の逆変態処理を施し、急冷し、結晶粒径を約20 μ mに調節した試料を再び恒温時効処理を施し、急冷し、1000°Cで2度目の逆変態処理を施した結果、結晶粒径を15 μ mまで微細化できることが確認できた。

[0031] 図7は、種々の熱処理を施した窒素添加Co-Cr-Mo合金の応力—ひずみ曲線を示した図である。図7中の「1」は溶体化処理を施した試料、「2」は恒温時効処理を施した試料、「3」は逆変態処理を施した試料である。図7に示すように、溶体化処理および恒温時効処理した試料の機械的性質に比べ、逆変態処理した試料の機械的性質は、韌性に富み、強度バランスが優れている事が確認できる。

[0032] また、各熱処理を施した合金に対して引張試験を行い、その引張試験によ

り得られた0.2%耐力、最大引張強度（UTS）および破断伸びを、表2に示す。また、比較として、外科インプラント用Co-Cr-Mo鍛造合金の規格であるJIS T 7402-2に示される熱間加工上がりおよび焼きなまし上がりの各値も示す。表2に示すように、逆変態処理を施した合金の引張特性は、JIS T 7402-2規格の熱間加工上がりおよび焼きなまし上がりのもものと比べて、同等もしくは優れた値を示すことが確認された。

[0033] [表2]

処理方法	溶体化処理	時効処理	逆変態処理	JIS T 7402-2	
				焼きなまし	熱間加工
0.2%耐力 (MPa)	450	920	690	>550	>700
UTS (MPa)	908	1179	1282	>750	>1000
破断伸び	0.41	0.08	0.33	>0.16	>0.12

実施例 2

[0034] 1. 実験方法

試料合金組成が、Cr量が29重量%、Mo量が6.0重量%、C量が0.02重量%、N量が0.13重量%、Co量が64.85重量%の窒素添加Co-Cr-Mo合金を、ガスアトマイズ法により粉末にした。この粉末を1060°Cで2時間焼結し、 γ 相单相を有する焼結体を得た。この溶体化処理後の焼結体を出発試料として、実施例1と同様に恒温時効処理後、逆変態処理を施した。

[0035] 2. 実験結果

焼結体に恒温時効処理を施し、水焼入れし、 ϵ 相およびCr窒化物から成る混相組織を形成させ、その後逆変態処理を施し、水焼入れした。図8(a)および(b)に、初期組織および逆変態処理を施した組織の、EBSD法により得られた結晶粒の境界を示す図(boundary map)をそれぞれ示す。図8に示すように、逆変態処理を施した組織は、出発初期組織よりも微細な結晶粒組織を有していることが確認できる。

実施例 3

[0036] 1. 実験方法

公称 Cr 量が29重量%、Mo 量が6.0重量%、C 量が0.02重量%、N 量が0.30重量%、Co 量が64.68重量%の組成を有する市販の金属粉末射出形成 (Metal Injection Modeling: MIM) 材を出発試料として、実施例 1 と同様に恒温時効処理後、逆変態処理を施した。

[0037] 2. 実験結果

恒温時効処理を施し、水焼入れし、 ϵ 相および Cr 窒化物から成る混相組織を形成させ、その後逆変態処理を施し、水焼入れした。図 9 (a) および (b) に、EBSD 法により得られた、初期組織および逆変態処理を施した組織の結晶粒の境界を示す図 (boundary map) をそれぞれ示す。図 9 に示すように、逆変態処理を施した組織は、初期組織の MIM 材よりも均一微細な結晶粒から成る組織を有していることが確認できる。

[0038] 実施例 1 乃至 3 に示すように、本発明の実施の形態の窒素添加 Co-Cr-Mo 合金の結晶粒微細化方法は、再結晶を利用した熱間鍛造による結晶粒の微細化方法とは異なり、加工を施すことなく、逆変態を利用した熱処理のみで、均一微細な結晶粒組織を容易に得ることができる。この結晶粒微細化により、窒素添加 Co-Cr-Mo 合金の力学的信頼性を向上する事ができる。また、熱処理のみで実施できるため、実施者に高等な専門性がなくとも、均一微細な結晶粒組織を得ることができる。

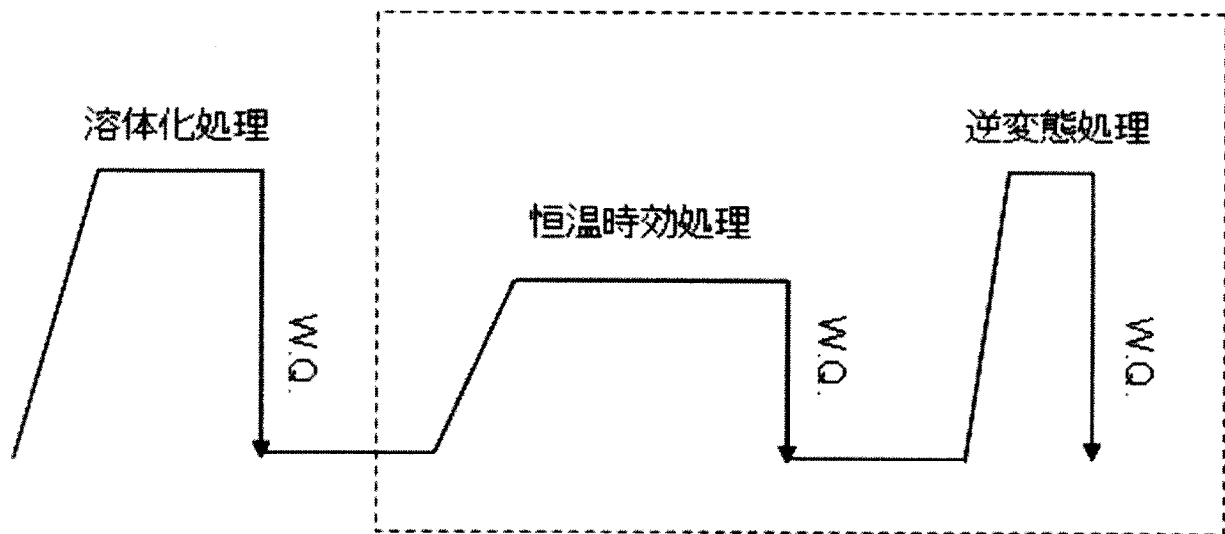
[0039] 本発明の実施の形態の窒素添加 Co-Cr-Mo 合金の結晶粒微細化方法は、加工を施さないことから、適応する材料の形状や大きさは問わず、小型の材料や複雑形状を有する材料、既成品などでも結晶粒微細化が可能である。また、大掛かりな鍛造装置や実施者の鍛造技術も必要としないため、汎用性に優れている。本発明の実施の形態の窒素添加 Co-Cr-Mo 合金の結晶粒微細化方法は、どのように製造されたかにかかわらず、恒温時効処理で ϵ 相と Cr 窒化物とから成る混相組織を形成する窒素添加 Co-Cr-Mo 合金に適応可能であり、応用性に富んでいる。

請求の範囲

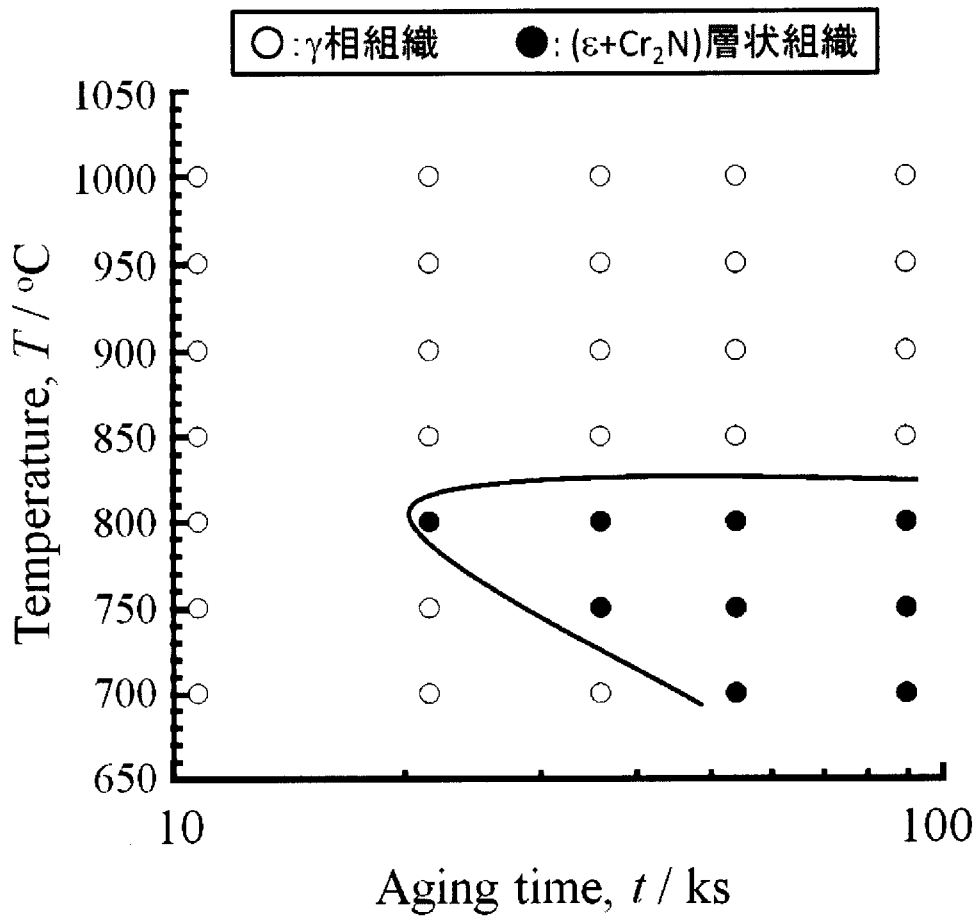
- [請求項1] Cr : 26 ~ 35 重量%、Mo : 2 ~ 8 重量%、N : 0.1 ~ 0.3 重量%、残部Coからなる窒素添加Co-Cr-Mo合金を溶体化処理した後、670~830°Cに一定時間保持して、恒温時効効果によりε相とCr窒化物とから成る混相組織を形成する恒温時効処理を行い、冷却後、870~1100°Cの温度域に加熱して、逆変態によりε相とCr窒化物との混相組織からγ相単相に逆変態させる逆変態処理を行うことを、特徴とする窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法。
- [請求項2] 前記溶体化処理を行う前記窒素添加Co-Cr-Mo合金は、Niを0.2重量%以下の割合で含んでいることを、特徴とする請求項1記載の窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法。
- [請求項3] 前記溶体化処理を行う前記窒素添加Co-Cr-Mo合金は、Cを0.35重量%以下の割合で含んでいることを、特徴とする請求項1または2記載の窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法。
- [請求項4] 前記恒温時効処理の保持時間が63000秒以上であることを、特徴とする請求項1、2または3記載の窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法。
- [請求項5] 前記逆変態処理は、920~1000°Cの温度域で300秒以上保持することを、特徴とする請求項1、2、3または4記載の窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法。
- [請求項6] 前記逆変態処理は、1000~1100°Cの温度域で50秒以上保持することを、特徴とする請求項1、2、3または4記載の窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法。
- [請求項7] 前記逆変態処理を行った後、冷却し、さらに前記恒温時効処理および前記逆変態処理を繰り返すことを、特徴とする請求項1、2、3、4、5または6記載の窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法。

[請求項8] 請求項1、2、3、4、5、6または7記載の窒素添加Co-Cr-Mo合金の結晶粒微細化方法により製造され、平均結晶粒径が25 μm 以下の実質的に γ 相単相から成ることを、特徴とする窒素添加Co-Cr-Mo合金。

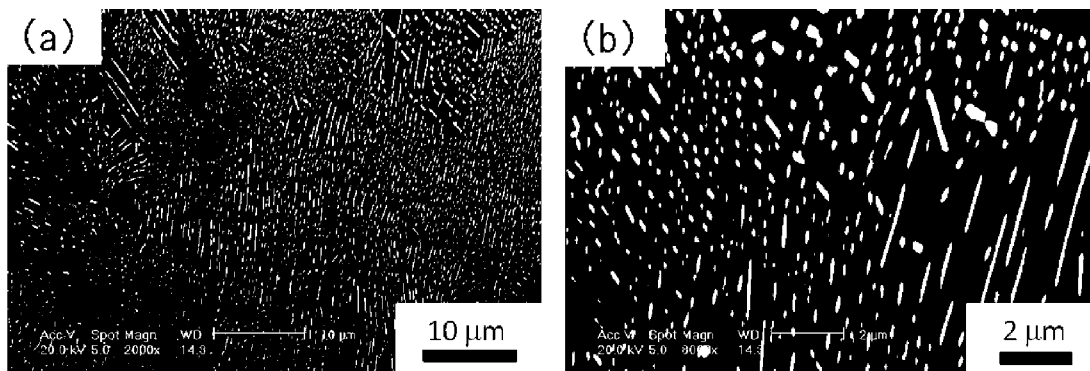
[圖1]



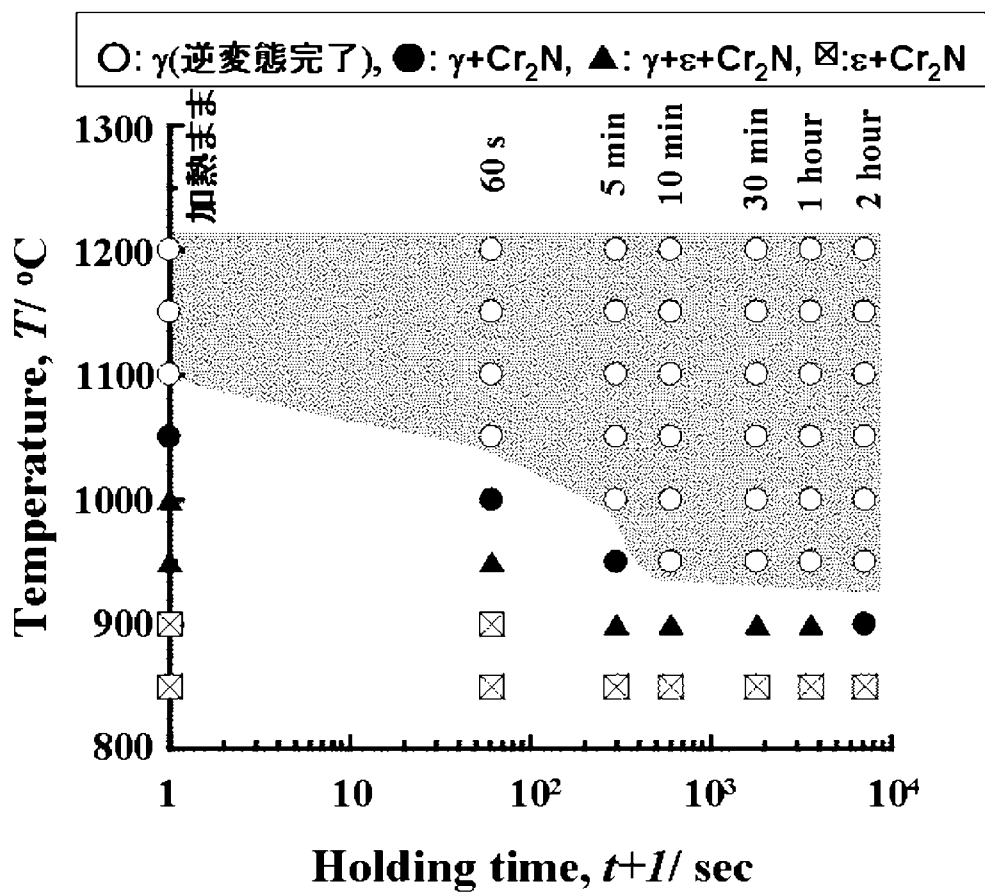
[圖2]



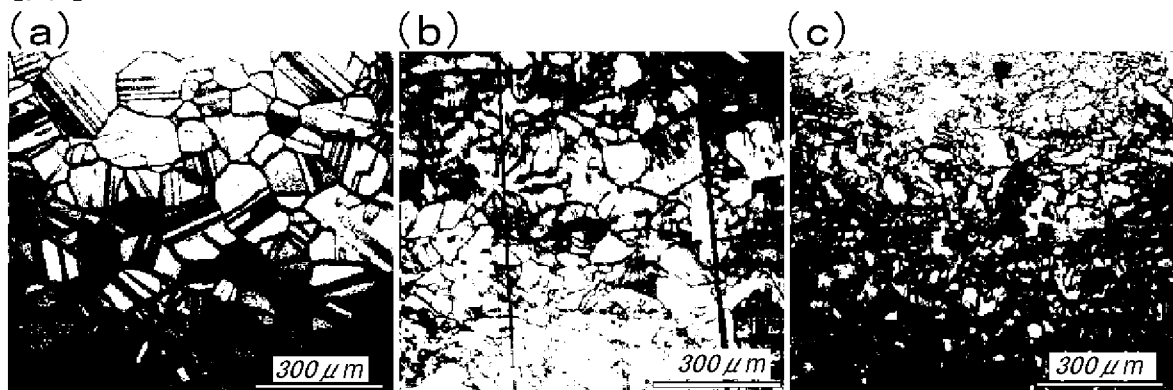
[図3]



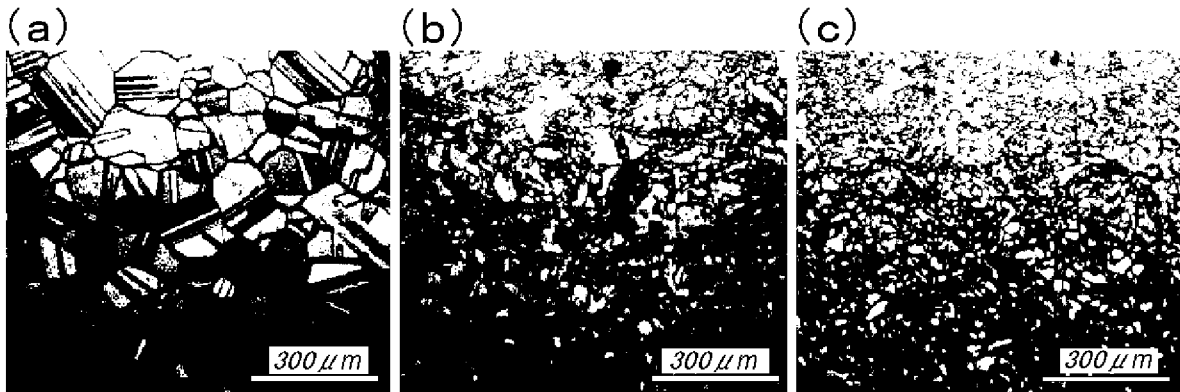
[図4]



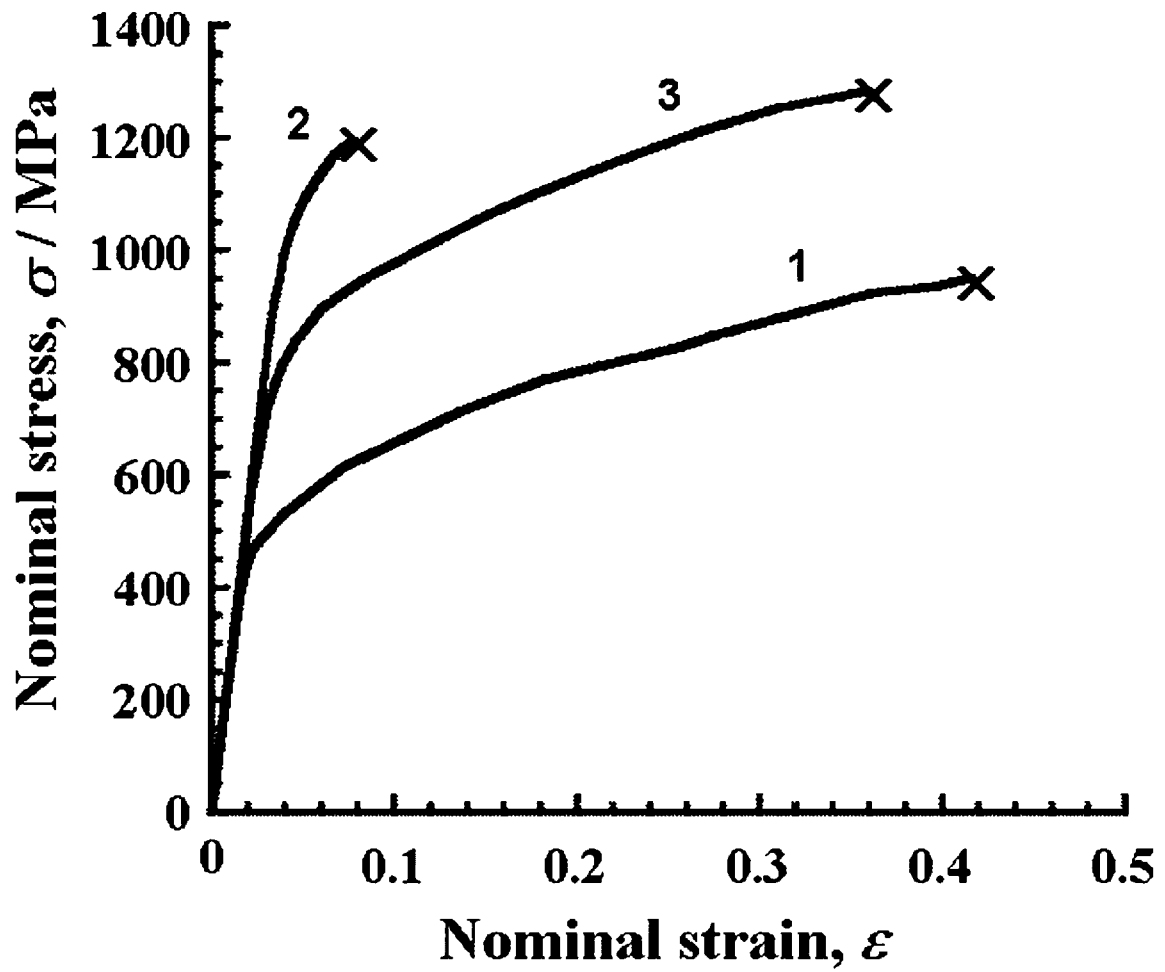
[図5]



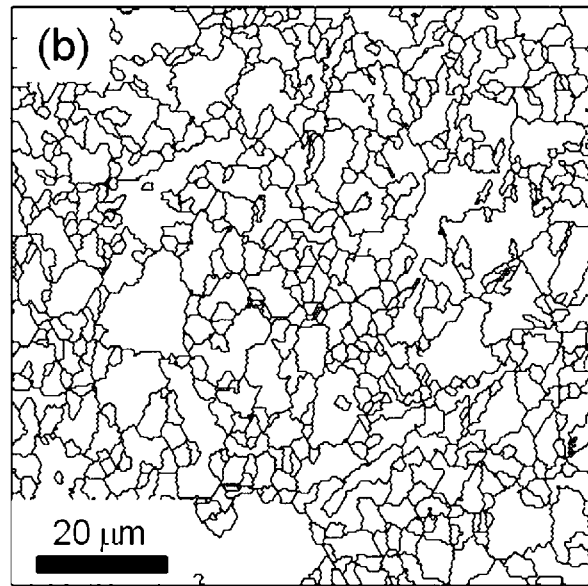
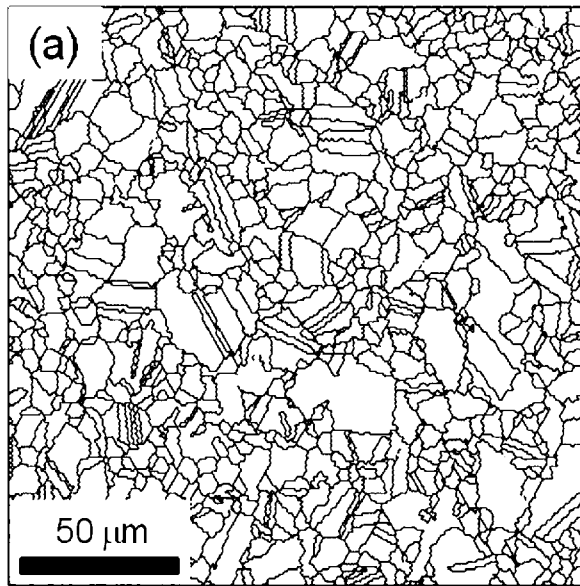
[図6]



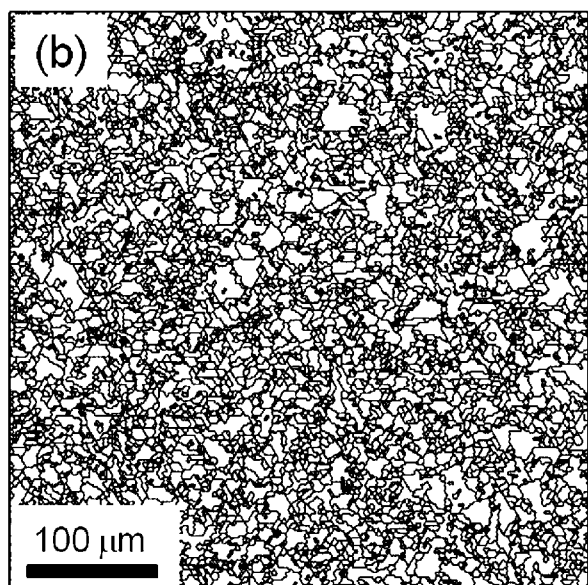
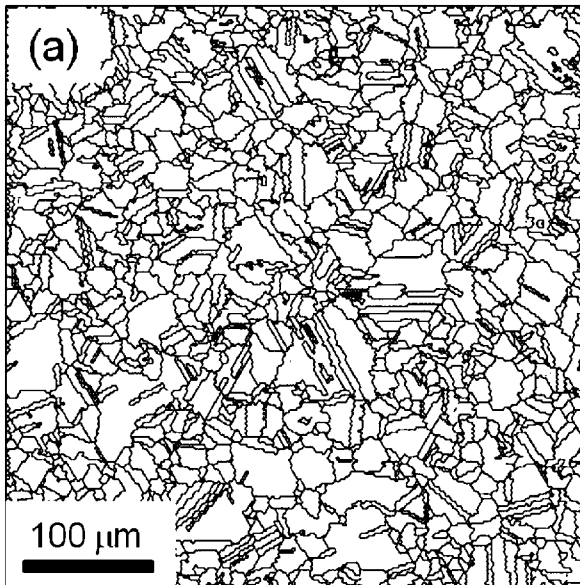
[図7]



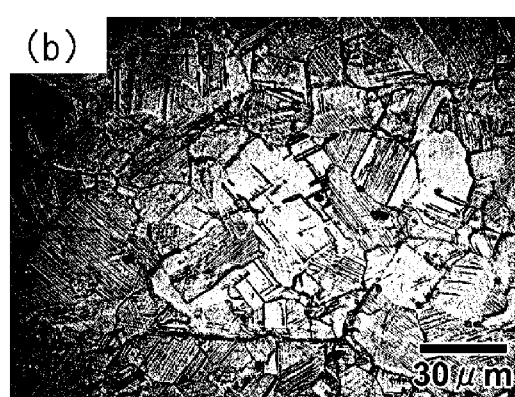
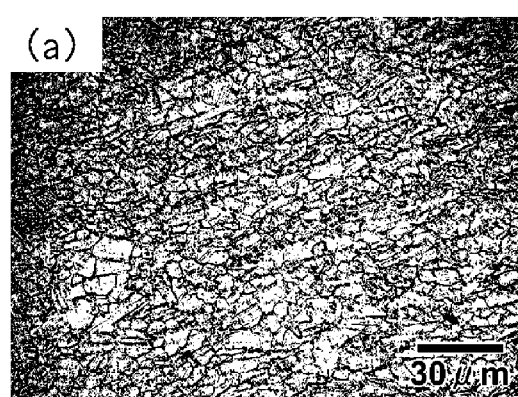
[圖8]



[圖9]



[圖10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/065358

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22F1/10(2006.01)i, C22C19/07(2006.01)i, A61K6/04(2006.01)n, A61L27/00
(2006.01)n, 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)

C22F1/10, C22C19/07, A61K6/04, A61L27/00, 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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-502372 A (ATI Properties Inc.), 08 February 2007 (08.02.2007), examples & US 2004/236433 A1 & EP 2047871 A1 & WO 2005/7909 A2	1-8
A	JP 52-139619 A (Fried Krupp GmbH), 21 November 1977 (21.11.1977), claims & US 4116724 A & DE 2621789 A1 & FR 2351181 A1	1-8
A	JP 2006-265633 A (Iwate University), 05 October 2006 (05.10.2006), claim 4 (Family: none)	1-8

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
20 November, 2009 (20.11.09)

Date of mailing of the international search report
01 December, 2009 (01.12.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/065358

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 2008-111177 A (Iwate University), 15 May 2008 (15.05.2008), paragraphs [0026] to [0031] (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C22F1/10(2006.01)i, C22C19/07(2006.01)i, A61K6/04(2006.01)n, A61L27/00(2006.01)n,
 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. C22F1/10, C22C19/07, A61K6/04, A61L27/00, 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 1971-2009年
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年
 日本国登録実用新案公報 1994-2009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)
 JSTPlus(JDreamII)

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	JP 2007-502372 A (エイティーアイ・プロパティーズ・インコーポ レーテッド) 2007.02.08, 【実施例】 & US 2004/236433 A1 & EP 2047871 A1 & WO 2005/7909 A2	1-8
A	JP 52-139619 A (フリード・クルツプ・ゲゼルシャフト・ミット・ ベシユレンクテル・ハフツング) 1977.11.21, 特許請求の範囲 & US 4116724 A & DE 2621789 A1 & FR 2351181 A1	1-8

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 20.11.2009	国際調査報告の発送日 01.12.2009
--------------------------	--------------------------

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) 蛭田 敦	4 K	3 2 3 7
	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 2006-265633 A (国立大学法人岩手大学) 2006. 10. 05, 【請求項4】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2008-111177 A (国立大学法人岩手大学) 2008. 05. 15, 【0026】 - 【0031】 (ファミリーなし)	1-8