

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02007/043688

発行日 平成21年4月23日 (2009.4.23)

(43) 国際公開日 平成19年4月19日 (2007.4.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 C 19/07 (2006.01)	C 2 2 C 19/07 Z	
C 2 2 F 1/10 (2006.01)	C 2 2 F 1/10 J	
C 2 2 F 1/00 (2006.01)	C 2 2 F 1/00 6 0 2	
	C 2 2 F 1/00 6 2 3	
	C 2 2 F 1/00 6 3 0 A	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 23 頁) 最終頁に続く

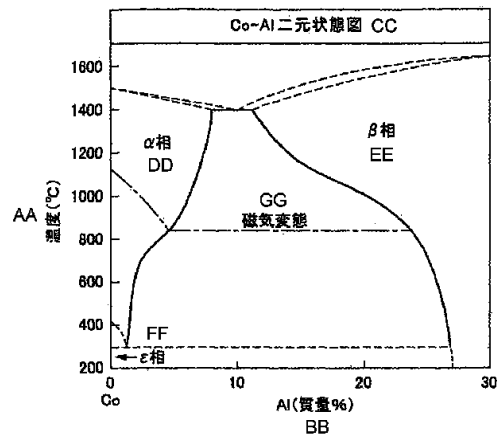
出願番号 特願2007-540225 (P2007-540225)	(71) 出願人 503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2006/320689	
(22) 国際出願日 平成18年10月11日 (2006.10.11)	
(31) 優先権主張番号 特願2005-296848 (P2005-296848)	(74) 代理人 100108121 弁理士 奥山 雄毅
(32) 優先日 平成17年10月11日 (2005.10.11)	(72) 発明者 石田 清仁 宮城県仙台市青葉区上杉3-5-20
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 山内 清 宮城県仙台市泉区長命ヶ丘東3-3
	(72) 発明者 貝沼 亮介 宮城県名取市手倉田字堰根172-15
	(72) 発明者 須藤 裕司 宮城県仙台市青葉区国見4-4-1-205

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Co基合金製機能部材及びその製造方法

(57) 【要約】

Al : 3 ~ 15 % の Co - Al 二元系を基本組成とし、f . c . c . 構造の 相と (B 2) 相が互いに層状に重なり合ったラメラ組織を有する Co 基合金であり、表層にある 相、相の何れか一方を選択除去することにより、薬液保留能、徐放性、生体親和性等に有効な多孔質表層域に改質している。第三成分として Ni , Fe , Mn , Ga , Cr , V , Ti , Mo , Nb , Zr , W , Ta , Hf , Si , Rh , Pd , Ir , Pt , Au , B , C , P の一種又は二種以上を合計 : 0 . 0 0 1 ~ 6 0 % の範囲で含むことができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】

f . c . c . 構造の 相と (B 2) 相が層間隔：100 μm以下で層状に繰り返されるラメラ組織が占有率：30体積%以上で分布しているAl：3～15質量%のCo-Al二元合金を基材とし、相又は(B2)相の選択除去によって基材表面が多孔質表層域に改質されていることを特徴とするCo基合金製機能部材。

【請求項2】

質量比でAl：3～15%の他に、Ni：0.01～50%、Fe：0.01～40%、Mn：0.01～30%、Cr：0.01～40%、Mo：0.01～30%、Si：0.01～5%、W：0.01～30%、Zr：0.01～10%、Ta：0.01～15%、Hf：0.01～10%、Ga：0.01～20%、V：0.01～20%、Ti：0.01～12%、Nb：0.01～20%、C：0.001～3%、Rh：0.01～20%、Pd：0.01～20%、Ir：0.01～20%、Pt：0.01～20%、Au：0.01～10%、B：0.001～1%、P：0.001～1%から選ばれた一種又は二種以上を合計で0.001～60%含み、残部が不可避的不純物を除きCoの組成をもつCo基合金を基材とする請求項1記載のCo基合金製機能部材。

10

【請求項3】

多孔質表層域が基材表面から500nm以上の深さを有し、多孔質化前の表面積に対する多孔質表層域の表面積の比が1.5倍以上である請求項1又は2記載のCo基合金製機能部材。

20

【請求項4】

請求項1又は2記載の組成を有するCo基合金を溶解した後、1500～600の温度域を平均冷却速度：500/分以下で冷却することにより、f . c . c . 構造の 相とB2型の 相、L1₂型の ' 相、D0₁₉型の析出物及び/又はM₂₃C₆型の炭化物とが層状に繰り返すラメラ組織を30体積%以上の占有率で生成させ、

相或いはB2型の 相、L1₂型の ' 相、D0₁₉型の析出物及び/又はM₂₃C₆型の炭化物の何れか一方をCo基合金基材の表層域から選択除去し、多孔質化前の表面積に対する多孔質層の表面積の比が1.5倍以上となるように基材表面から深さ：500nm以上を多孔質表層域に改質することを特徴とするCo基合金製機能部材の製造方法。

30

【請求項5】

請求項1又は2の組成をもつCo基合金を900～1400で溶体化処理した後、500～900の時効処理でf . c . c . 構造の 相とB2型の 相、L1₂型の ' 相、D0₁₉型の析出物及び/又はM₂₃C₆型の炭化物とが層状に繰り返すラメラ組織を金属組織全体に対し30体積%以上の占有率で生成させ、

相或いはB2型の 相、L1₂型の ' 相、D0₁₉型の析出物及び/又はM₂₃C₆型の炭化物の何れか一方をCo基合金基材の表層域から選択除去し、多孔質化前の表面積に対する多孔質層の表面積の比が1.5倍以上となるように基材表面から深さ：500nm以上を多孔質表層域に改質することを特徴とするCo基合金製機能部材の製造方法。

【請求項6】

物理的研磨、化学的研磨又は電気化学的研磨で 相或いはB2型の 相、L1₂型の ' 相、D0₁₉型の析出物及び/又はM₂₃C₆型の炭化物の何れか一方を選択除去する請求項4又は5記載の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、種々の機能を付与できる多孔質表層を有するCo基合金製機能部材及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

Co基合金は、耐食性、機械的強度に優れているので医療用器具、生体材料、耐磨耗材

50

等、広範な用途で使用されている。耐食性や耐酸化性，相の安定化，材料強化等、一層の特性向上を狙ってCr, Ni, Fe, Mo, C等が添加され、固溶強化，析出強化，加工硬化等、種々の強化法が提案されている。

従来の強化法は、何れも単相又は第二相が相に連続析出した金属組織を前提にしている（文献1，2）。第二相の析出により高強度がCo基合金に付与されるが、使用条件や細線化・小型化に関する要求が苛酷になるに伴い一層高い強度が必要になってきている。

他の合金系ではラメラ組織による強化も採用されており、代表的な例が鉄鋼材料にみられるパーライト変態である。パーライト変態によりフェライト，セメンタイトのラメラ組織が形成されると、鉄鋼材料が高強度化する。

ラメラ組織を利用した材質強化は、本発明者等も文献3でラメラ組織化したCu-Mn-Al-Ni系合金紹介しており、Co-Al二元合金のラメラ組織化も文献4で報告されている。Co-Al系合金は、微細間隙で軟質の相と硬質の相が繰り返されるラメラ組織を有するため、細線化，小型化しても必要強度を維持する機器の素材として使用される。

文献1：JP7-179967A

文献2：JP10-140279A

文献3：JP5-25568A

文献4：P. Zieba, Acta mater. Vol. 46, No. 1 (1998) pp. 369-377

【発明の開示】

【0003】

本発明者等は、ラメラ組織を有するCo基合金の優れた特性を活用しながら、更に機能性を高める方法を種々検討した。その結果、ラメラ組織を構成する相，相の何れか一方を選択除去すると、Co基合金の表層域が多孔質化されることを解明した。

本発明は、かかる知見をベースにしたものであり、Co基合金表面にあるラメラ組織から相又は相を選択除去することにより、各種機能を付与できる多孔質表層に改質したCo基合金製機能部材を提供することを目的とする。

本発明のCo基合金製機能部材は、Al：3～15質量%を含み、f.c.c.構造の相とB2型の相とが層状に重なり合って繰り返されるラメラ組織を有するCo基合金を基材とし、相，相の何れか一方を選択除去することにより基材表面を多孔質構造に改質している。以下、合金成分の含有量は単に%で、その他の割合については体積%、面積%等と表す。

Co-Al二元合金では、凝固過程，或いは溶体化後の時効処理でf.c.c.構造の相とB2型の相が相互に層状に重なり合うラメラ組織となって析出する。Co-Alの二元系を基本組成とするが、必要に応じ第三成分を添加しても良い。

第三成分には、表1の一種又は二種以上が使用される。第三成分は、合計：0.001～60%の範囲で一種又は二種以上が添加される。表1は、添加可能な第三成分，添加量と析出物の関係を示す。

10

20

30

【表 1】

表 1：第三成分の種類に応じた添加量，生成する主な析出物

元素名	添加量	主な析出物	元素名	添加量	主な析出物
Ni	0.01~50%	B2	Fe	0.01~40%	B2
Mn	0.01~30%	B2	Cr	0.01~40%	B2, M ₂₃ C ₆
Mo	0.01~30%	B2, D0 ₁₉	Si	0.01~5%	B2, C23
W	0.01~30%	B2, L ₁₂ , D0 ₁₉	Zr	0.01~10%	B2
Ta	0.01~15%	B2	Hf	0.01~10%	B2
Ga	0.01~20%	B2	V	0.01~20%	B2, Co ₃ V
Ti	0.01~12%	B2, L ₁₂	Nb	0.01~20%	B2, C36
C	0.001~3%	B2, M ₂₃ C ₆ , E2 ₁	Rh	0.01~20%	B2
Pd	0.01~20%	B2	Ir	0.01~20%	B2
Pt	0.01~20%	B2	Au	0.01~10%	B2
B	0.001~1%	B2	P	0.001~1%	B2

B2：CsCl型β相

D0₁₉：Ni₃Sn型L₁₂：AuCu₃型γ'相E2₁：CaO₃Ti型C23：Co₂Si型C36：MgNi₂型

第三成分を添加した系では、L₁₂型のγ'相，D0₁₉型の析出物，M₂₃C₆型の炭化物等が相中に生成し、ラメラ組織化される。L₁₂型のγ'相，D0₁₉型の析出物，M₂₃C₆型の炭化物等を選択除去し、或いは逆にγ'相を選択除去してL₁₂型のγ'相，D0₁₉型の析出物，M₂₃C₆型の炭化物等を残すとき、ラメラ組織に由来する多孔質構造がCo基合金の表面に形成される。以下、L₁₂型のγ'相，D0₁₉型の析出物，M₂₃C₆型の炭化物等を相で適宜代表させて説明する。

ラメラ組織は、所定組成に調製して溶解したCo基合金を凝固する過程で生成する。通常の鑄型に注入したCo基合金を冷却する外、一方向凝固やブリッジマン炉等の融液成長装置を用いた凝固法も採用可能である。温度：900~1400で溶体化処理したCo基合金を温度：500~900で時効処理することによっても、f.c.c.構造の相と(B2)相が層状に繰り返されるラメラ組織が得られる。

ラメラ組織を有するCo基合金からγ'相又はβ相を選択除去すると、残存相でセル骨格が形成された多孔質構造にCo基合金の表面層が改質される。γ'相又はβ相の選択除去には、物理的研磨，化学的研磨，電気化学的研磨等が単独で或いは組み合わせて採用される。多孔質になったCo基合金の表層に種々の物質を含浸，吸着，結合させると、その物質に応じた特性が付与される。

【図面の簡単な説明】

【0004】

図1は、ラメラ組織の生成メカニズムを説明するためのCo-Al二元状態図

図2は、Co-Al二元合金で生成したラメラ組織が電解研磨により多孔質化したことを示すSEM像

【発明を実施するための最良の形態】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

鉄鋼のパーライト組織に類似するラメラ組織化するため、種々の元素をC oと配合し、添加元素と組織との関係を調査・検討した。その結果、不連続析出物が形成されるように固溶限が高温域で大きく低温域で狭い合金成分がラメラ組織の生成に有効であり、なかでもA lがラメラ組織に効果的な元素であることを見出した。具体的には、適量のA lを含むC o - A l二元合金を冷却・凝固する過程で制御冷却し、或いは時効処理すると、f . c . c . 構造の相マトリックスと (B 2) 相のラメラ組織となる。

相は、f . c . c (面心立方)の結晶構造を有し、C o - A l二元状態図からも判るようにC oにA lが固溶した相であり、低温でh . c . p . 構造にマルテンサイト変態することもある。C o - A l二元系で相と平衡する相はB 2型結晶構造を有しているが、適量の第三成分を添加した系ではL 1₂型の'相, D 0₁₉型の相, M₂₃C₆炭化物等も析出する。各種析出物は、X線回折, T E M観察等で同定できる。

ラメラ組織は、相と晶出相又は析出相が層状に重なり合った複相組織であり、相と晶出相又は析出相との層間隔(ラメラ間隔)が微細なほど優れた靱性を示す。

ラメラ組織は、' + で表される不連続析出により形成される。'相と相は同じ相であるが、界面に濃度ギャップが存在し、母相の溶質濃度は変化しない。図1のC o - A l二元系では、単相域で熱処理し、その後、所定の' + 二相域で熱処理をすると不連続析出が生起する。大半の不連続析出では、結晶粒界を起点として二相がコロニーと呼ばれる集団となって成長し、'相と相が層状に重なり合って繰り返されるラメラ組織を形成する。

ラメラ組織の生成メカニズムに関しては種々の説がある。たとえば、
・粒界に析出した析出物が粒界とは非整合で、母相とは整合又は半整合であるため、エネルギーの不均衡に起因して粒界が析出物/粒界の界面方向に移動し、粒界移動の繰返しによりラメラ組織が形成される説

・粒界移動が起こり、その過程で粒界に生成した析出物が更なる粒界移動によりラメラ組織となる説

母相と析出相との界面エネルギー、歪エネルギー、融点の差や温度等の様々な要素がラメラ組織化反応に関係するため生成メカニズムの解明は複雑になるが、何れにしても粒界反応型の析出である。0 . 7 5 ~ 0 . 8 T m (T m : 融点の絶対温度)付近を境にして高温側では体拡散が支配的、低温側では粒界拡散が支配的になる一般則を前提にすると、粒界反応の結果であるラメラ組織の形成には比較的低温の熱処理が必要といえる。しかし、析出の駆動力(換言すれば、単相域からの過冷度)が小さいと析出反応が緩慢になるため、過冷度をある程度大きくする必要がある。

C o - A l二元状態図(図1)は、磁気変態温度以下で'相の固溶度が大きく低下していることを示している。C o - A l二元合金では、磁気変態温度を境に'相の固溶度が大幅に変化し、固溶度の差が高温域と低温域で大きくなり、析出の駆動力が増加する原因となる。その結果、低温での熱処理により十分にラメラ組織を形成できる。

ラメラ組織は共晶反応でも生成することが知られている。共晶反応はL + 'で表され、C o - A l二元系(図1)では約10%のA lを含む合金を凝固させると共晶反応が起きる。共晶反応では'相, '相が同時に晶出し、凝固面全域で溶質原子が拡散してお互いに隣接した二相が同時に成長するのでラメラ組織或いは棒状組織が形成される。両相の体積分率がほとんど等しい場合にラメラ組織となり、体積分率に大きな差があると棒状組織になる傾向がある。共晶組成のC o - A l合金では、金属組織が形成される高温領域で'相と'相の体積分率に大きな差がないため、ラメラ組織が形成される。

C o - A l二元合金では生じないが、第三成分を含む系では共析反応や連続析出によってもラメラ組織が形成される。通常の連続析出ではラメラ組織は得られないが、方向性をもった析出反応が進行するとラメラ組織になりやすい。

ラメラ組織は'相, '相が周期的に繰り返される組織であり、凝固過程で形成されるラメラ組織は共晶反応に、時効処理で形成されるラメラ組織は不連続析出, 共析変態等によるものである。連続析出でも, 方向性をもった析出を促進させるとラメラ組織が

10

20

30

40

50

形成されやすくなる。

層間隔：1 μm 以下のラメラ組織を有するCo基合金は、機械的強度が高く、多孔質化後に高い表面積増加率を示す。層間隔：1～100 μm では、機械的強度が若干低下するものの、物質侵入の容易なサイズのポアが多孔質化処理で表層域に形成される。ポアサイズを支配する層間隔は凝固過程の冷却条件、時効処理条件等によって制御できる。ポアサイズは、基本的にはラメラ組織の層間隔に依存するが、ラメラ組織に応じて10 nm～100 μm の範囲に調整できる。また、ラメラ組織形成後のCo基合金を冷間圧延することによっても、ラメラ組織の層間隔が狭められ、ひいてはポアサイズが小さな多孔質表層域を形成できる。

ラメラ組織を有するCo基合金を物理的、化学的又は電気化学的に研磨し、相、相の何れか一方を選択除去すると、ラメラ組織の骨格を維持した多孔質層が表層に形成される。相、相の選択除去は両相の物性的な相違を利用し、比較的軟質で化学的に貴な相は物理的手法で除去され、比較的硬質で化学的に卑な相は化学的又は電気化学的手法で除去される傾向にある。

相又は相の選択除去で形成される多孔質表層域は、当初の基材表面に比較して表面積が大幅に増加しており、研磨後に残留している相又は相が三次元的に入り組んだミクロポアを有している。このような特異な多孔質構造は、薬剤、体内組織、潤滑剤等の材料表面への侵入を許容し、物質保留能、徐放性、強結合性、生体親和性、放熱性、触媒活性等の機能をCo基合金に付与する。

基材に使用するCo基合金は、Al：3～15%のCo-Al二元系を基本とする。Alは、晶出相や析出相の形成に必須の成分であり、3%以上で目標とする(B2)相の生成が確実になる。しかし、15%を超える過剰量のAlが含まれると、マトリックスが相になり、相、相の周期的繰返しを有するラメラ組織の割合が著しく低下する。好ましくは、4～10%の範囲でAl含有量を選定する。

Ni, Fe, Mnは、相の安定化に有効な成分であり、延性の向上に寄与する。しかし、過剰添加はラメラ組織の生成に悪影響を及ぼす。Ni, Fe, Mnを添加する場合、Ni：0.01～50%（好ましくは、5～40%）、Fe：0.01～40%（好ましくは、2～30%）、Mn：0.01～30%（好ましくは、2～20%）の範囲でそれぞれの含有量を定める。

Cr, Mo, Siは耐食性の向上に有効な成分であるが、過剰添加は延性の著しい劣化を招く。Cr, Mo, Siを添加する場合、Cr：0.01～40%（好ましくは、5～30%）、Mo：0.01～30%（好ましくは、1～20%）、Si：0.01～5%（好ましくは、1～3%）の範囲で含有量を選定する。

W, Zr, Ta, Hfは強度向上に有効な成分であるが、過剰添加は延性の著しい劣化を招く。W, Zr, Ta, Hfを添加する場合、W：0.01～30%（好ましくは、1～20%）、Zr：0.01～10%（好ましくは、0.1～2%）、Ta：0.01～15%（好ましくは、0.1～10%）、Hf：0.01～10%（好ましくは、0.1～2%）の範囲で含有量を選定する。

Ga, V, Ti, Nb, Cは析出物、晶出物の生成を促進させる作用を呈するが、過剰添加すると金属組織全体に対するラメラ組織の占有割合が低下する傾向を示す。添加する場合、Ga：0.01～20%（好ましくは、5～15%）、V：0.01～20%（好ましくは、0.1～15%）、Ti：0.01～12%（好ましくは、0.1～10%）、Nb：0.01～20%（好ましくは、0.1～7%）、C：0.001～3%（好ましくは、0.05～2%）の範囲でそれぞれの含有量を選定する。

Rh, Pd, Ir, Pt, Auは、X線造影性、耐食性、耐酸化性の改善に有効な成分であるが、過剰添加するとラメラ組織の生成が抑制される傾向がみられる。添加する場合、Rh：0.01～20%（好ましくは、1～15%）、Pd：0.01～20%（好ましくは、1～15%）、Ir：0.01～20%（好ましくは、1～15%）、Pt：0.01～20%（好ましくは、1～15%）、Au：0.01～10%（好ましくは、1～5%）の範囲で含有量を選定する。

10

20

30

40

50

Bは結晶粒微細化に有効な成分であるが、過剰量のBが含まれると延性が著しく低下する。添加する場合、0.001～1%（好ましくは、0.005～0.1%）の範囲でB含有量を選定する。

Pは脱酸に有効な成分であるが、過剰量のPが含まれると延性が著しく低下する。添加する場合、0.001～1%（好ましくは、0.01～0.5%）の範囲でP含有量を選定する。

所定組成に調整されたCo基合金を溶解した後、鑄造し冷却すると、凝固時にf.c.c.構造の相と(B2)相がラメラ組織を形成しながら晶出する。ラメラ間隔は、成長速度を v とすると $v^{-1/2}$ に比例するため、冷却速度により成長速度 v 、ひいてはラメラ間隔を制御できる。具体的には、冷却速度が速いほど成長速度 v が大きくラメラ間隔が微細化される。遅い冷却速度では結晶成長が進行し、層間隔が広がる。鑄造材でも十分満足できる特性が得られるが、熱間加工、冷間加工、歪除去焼鈍等によって特性を改善することも可能である。鑄造材は、必要に応じ鍛造、熱間圧延を経て、冷間加工、引抜き等の加工によって目標サイズの板材、線材、管材等に成形される。

何れの場合も、金属組織全体に占めるラメラ組織の割合を30体積%以上とすることにより、ラメラ組織に由来する高強度、高靱性等の特性が付与される。凝固過程での制御冷却又は時効処理の何れでラメラ組織化する場合でも、f.c.c.構造の相と(B2)相との相間隔を100 μm 以下にすることがラメラ組織に起因する特性を活用する上で有効である。100 μm を超える相間隔では、ラメラ組織の特性、ひいては多孔質化した表層域の特性を十分に発揮できない。

凝固過程でラメラ組織を生成させる場合、溶解したCo基合金を鑄造凝固させることにより、f.c.c.構造の相と(B2)相が相互に重なり合ったラメラ組織を形成しながら晶出する。安定的なラメラ組織化には、1500～600の温度域を平均冷却速度：500/分以下（好ましくは、10～450/分）で凝固冷却させることが好ましい。鑄造材でも十分満足できる特性が得られるが、鑄造後に熱間加工、冷間加工、歪除去焼鈍等を施すことにより特性改善が図られる。

熱処理でラメラ組織を生成させる場合、溶体化、時効処理の工程を経る。

冷間加工されたCo基合金を温度：900～1400で溶体化処理すると、冷間加工までの工程で導入された歪を除去し析出物がマトリクスに固溶し材質が均質化される。溶体化温度は、再結晶温度より十分高く設定する必要があるため、900以上で融点（1400）以下の範囲（好ましくは、1000～1300）で選定される。

溶体化処理後、温度：500～900で時効処理すると、f.c.c.構造の相マトリクスに(B2)相が層状析出したラメラ組織が形成される。層状析出を促進させるため時効温度を十分な拡散が生じる500以上とするが、900を超える高温加熱では結晶格子上又は結晶格子間位置を占めながら原子がジャンプして拡散する体拡散（格子拡散）支配となり、粒界反応で形成される層状析出物とは異なる形態で析出物が形成されやすくなる。そのため、500～900（好ましくは、550～750）の範囲で時効温度を選定する。時効処理に先立って、ラメラ組織形成を促進させるため冷間加工してもよい。一般的に、時効温度を下げると層間隔が微細になり、(B2)相を初めとする析出物の体積分率が增加する。層間隔の微細化は、時効時間の短縮によっても達成される。

更に、ラメラ組織が形成されたCo基合金を冷間加工すると、ラメラ組織が加工方向に沿って伸長し、組織微細化、加工硬化が一層進行するので、高強度が付与される。強度向上に有効な冷間加工には圧延、伸線、スウェーピング等があり、加工率：10%以上で冷間加工の影響がみられるが、過剰な加工率は加工設備にかかる負担を大きくするので、加工設備の能力に応じて加工率の上限が定められる。

鑄造時の制御冷却、時効処理の何れによる場合でも、加熱条件を制御して金属組織全体に占めるラメラ組織の割合を30体積%以上とすることにより、ラメラ組織に由来する高強度、高靱性等の特性が付与される。また、f.c.c.構造の相と(B2)相との相間隔を100 μm 以下にすると、ラメラ組織に起因する特性を有効活用できる。

凝固冷却によるラメラ組織化では層間隔が比較的大きくなり、時効処理によるラメラ組織化では微細な層間隔で相マトリックス、(B2)相が繰り返すラメラ組織が形成される。そこで、凝固冷却によるラメラ組織化、時効処理によるラメラ組織化を組み合わせると、粗大ラメラ組織、微細ラメラ組織を併せ持つ複合組織にすることも可能である。

ラメラ組織を有するCo基合金は、優れた機械的特性を活用し種々の用途に使用できるが、本発明ではラメラ組織を構成する相、相の何れか一方を選択除去することにより表層域を多孔質化している。多孔質表層域は、ラメラ組織の骨格を維持し、選択除去された相又は相の痕跡がマイクロポアとなっている。ラメラ組織に対応してポアサイズが定まるので、Co基合金製機能部材の用途に見合ったポアサイズが得られるように凝固冷却条件や熱処理条件によって(B2)相の析出状態や層間隔を制御することが好ましい。

10

化学研磨や電解研磨には、塩酸、硝酸、リン酸、乳酸、フッ酸、酢酸、過塩素酸、アンモニア、塩化鉄(III)、塩化銅(II)、硫化銅、酸化クロム(VI)、ニアンモニウムテトラクロロカプラート(II)、二硫化カリウム、二フッ化水素アンモニウム、グリセリン、過酸化水素、シュウ酸、メタノール、エタノールから選ばれた薬液、混合薬液、水溶液等が研磨液として使用される。

化学的研磨では、ラメラ組織を有するCo基合金を研磨液に浸漬することにより、相、相の何れか一方を選択除去する。研磨温度、研磨時間は特に限定されるものではないが、基材表面から深さ：500nm以上の表層域が多孔質化されるように研磨条件を選定する。

20

電気化学的研磨では、ラメラ組織を有するCo基合金を陽極として研磨液に浸漬し、電気化学的反応で相、相の何れか一方を選択除去する。陰極には、ステンレス鋼、白金等の耐食性に優れた材料が使用される。電解条件は特段の制約を受けるものではないが、基材表面から深さ：500nm以上の表層域が多孔質化されるように電圧、電流、研磨温度、研磨時間等を定めることが好ましい。

物理的研磨では、各相の硬度差を利用し相、相の何れか一方を選択除去する。具体的には、アルゴンイオンビームを照射するイオンミリング、ガリウムイオンビームを用いた集束イオンビーム照射、プラスト等を採用できる。

【表 2】

表 2: α 相, β (B2 型)相の選択除去に有効な処理条件

	研磨手段	処理液	処理条件
β 相	化学研磨	HCl-HNO ₃ 混酸浴	25°C, 30 分浸漬
		塩酸浴	25°C, 30 分浸漬
		FeCl ₃ -HCl 塩酸浴	25°C, 30 分浸漬
		EtOH-HNO ₃ 混酸浴	25°C, 30 分浸漬
	電解研磨	FeCl ₃ -HCl 塩酸浴	陽極電解, 15 分 電流密度: 10~60A/dm ²
		リン酸浴	陽極電解, 15 分 電流密度: 10~60A/dm ²
EtOH-HNO ₃ 混酸浴		陽極電解, 15 分 電流密度: 10~60A/dm ²	
α 相	物理研磨	イオンミリング	Ar ガス, 3~5keV 30 μ A
		収束イオンビーム照射	ガリウムイオンビーム, 30kV 10nA
		エアブラスト	アルミナ

10

20

第三成分の添加により生成した L₁₂ 型の β 相, D₀₁₉ 型の相, M₂₃C₆ 炭化物等を選択除去する場合、析出相が β 相より化学的に卑な場合、化学的研磨、電気化学的研磨により析出相を選択除去でき、化学的に貴な場合、化学的研磨、電気化学的研磨により β 相を選択除去できる。また、析出相が β 相より軟質な場合、物理的研磨により析出相を選択除去でき、硬質な場合、物理的研磨により β 相を選択除去できる。

多孔質表層域の機能を有効活用する上では、基材表面から 500 nm 以上の深さに至る表層域の多孔質化が好ましい。多孔質表層域の深さは、使用する処理液の種類, 濃度, 処理時間等により適宜調整できる。500 nm に達しない深さでは、多孔質化による十分な効果が得られないが、深すぎても研磨の負荷に見合った効果が得られないので、多孔質表層域の最大深さを 800 μ m 程度とすることが好ましい。

30

相又は β 相を選択除去した痕跡がマイクロポアとなるが、マイクロポアのサイズは、ラメラ組織の層間隔を反映して 100 μ m 以下になっており、物質の貯留, 徐放, 生体との馴染み等に好適なサイズである。勿論、鑄造時の凝固冷却条件, 時効処理条件, 時効処理工程に至るまでの製造履歴等によってラメラ組織を微細化すると、それに応じてマイクロポアも微細になる。時効処理後の冷間加工も、ラメラ組織の微細化に有効な手段である。

しかも、多孔質表層域がラメラ組織の Co 基合金で支持されているので、高強度, 耐摩耗性, 耐熱性等、Co 基合金本来の特性も活用され、各種機能を付与可能な多孔質構造に表層が改質されていることと相俟って、各種機械・器具, 医療用器具・工具, 触媒担体, 機能性材料等、広汎な用途への展開を期待できる。

40

たとえば、最近の医療分野で使用され始めた薬剤溶出ステントは、ステントに薬剤を塗布して患部に留置し、薬剤の溶出を一定期間継続することにより患部の細胞増殖, ひいては再狭窄を予防している。従来の薬剤溶出ステントでは、薬剤を配合したポリマーをステントに載せ、更にステント表面をポリマーコーティングすることによって薬剤の拡散を抑制している。しかし、ポリマーに起因する炎症反応や過敏性反応等の副作用が懸念され、薬剤の溶出(徐放)制御には薬剤密度, ポリマー材質等の選定が必要になる。これに対し、表層を多孔質化した Co 基合金では、コーティング補助材の必要なく薬剤をステント表

50

面に直接塗布でき、多孔質層による薬剤塗布量の増加や、表面形状に由来した徐放性制御も可能になる。

また、人工骨としての用途では、ミクロポア内に生体組織が侵入し、多孔質表層域と強固に結合し、耐食性，強度，生体親和性に優れたC o基合金で表層域が支持されるため、極めて安定した状態で生体内に埋め込まれ、しかも骨の再生を促進する。更に、多孔質表層域をアパタイトで修飾すると、生体組織との結合がより強固になる。

次いで、図面を参照しながら、実施例によって本発明を具体的に説明する。

【実施例1】

【0006】

種々の割合でAlを添加したC o - Al二元合金(表3)を溶解し、鑄造した。試験No. 7~9では、凝固・冷却過程で生成する鑄造組織のままとした。試験No. 1~6, 10では、熱間圧延を経て板厚: 1mmまで冷間圧延し、溶体化: 1200 x 15分、時効: 600 x 12時間の熱処理で冷延板をラメラ組織化した。

各C o - Al合金板を顕微鏡観察し、(B2)相の析出状態を調査した。また、各C o - Al合金板のSEM像を画像処理し、ラメラ組織の面積比率から換算された体積比率，層間隔を求めた。

更に、SUJ-2を相手材にして大越式摩耗試験機を用いて摩耗量を測定し、比摩耗量: $1 \times 10^{-6} \text{ mm}^2 / \text{kg}$ 以下を， $(1.0 \sim 5.0) \times 10^{-6} \text{ mm}^2 / \text{kg}$ を， $(5.0 \sim 10) \times 10^{-6} \text{ mm}^2 / \text{kg}$ を， $10 \times 10^{-6} \text{ mm}^2 / \text{kg}$ 以上をxとして耐摩耗性を評価した。

表3の調査結果にみられるように、Al含有量を3~15%の範囲に維持した試験No. 2~6のC o - Al合金では、f.c.c.構造の相と(B2)相が相互に重なり合ったラメラ組織になっていた。その結果、試験No. 5のC o基合金をSEM観察した図2にみられるように、明確なラメラ組織が生成した。

試験No. 7, 8のC o - Al合金では、凝固過程の晶出反応でf.c.c.構造の相と(B2)相が繰り返されるラメラ組織になっていた。試験No. 7に比較して冷却速度の遅い試験No. 8では、層間隔が広がっていた。

他方、Al含有量が3%未満の試験No. 1合金では、(B2)相の析出が不十分で、実質的には単相の組織であった。逆に15%を超える過剰量のAlを含む試験No. 9, 10では、マトリックスが(B2)相となり、鑄造凝固，時効処理の何れに拠る場合もラメラ組織の割合が極端に低下した。

SEM像の画像処理で求めたラメラ組織の面積比率から換算された体積比率，層間隔を表3に併せ示す。

C o - Al合金の機械強度，耐摩耗性もラメラ組織の生成如何に応じて変わっていた。ラメラ組織が全面に形成されたC o - Al合金では、耐摩耗性に優れ高強度化されていた。これに対し、(B2)相の析出が不十分なC o - Al合金では引張強さ，耐力に劣り、マトリックスが(B2)相となったC o - Al合金では破断伸びに乏しく延性に欠けていた。

10

20

30

【表 3】

試験 No.	Al 含有量 (%)	ラメラ組織の作製条件	金属組織			0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	破断伸び (%)	耐摩耗性
			析出形態	ラメラ組織の占有率 (体積%)	層間隔 (nm)				
1	1.9	熱処理	析出なし	0	-	141	315	11.2	×
2	3.8	"	層状	45	315	398	624	6.3	○
3	4.8	"	"	74	277	718	1020	4.6	○
4	5.9	"	"	98	248	805	1150	3.0	◎
5	6.9	"	"	100	120	928	1221	2.1	◎
6	8.0	"	層状+塊状	85	123	878	1087	1.4	◎
7	9.5	凝固冷却 I	層状	100	2800	764	991	1.8	○
8	9.5	凝固冷却 II	"	100	12000	712	879	1.0	○
9	16.0	凝固冷却 I	β相+塊状α相	0	-	660	660	0.2	○
10	16.0	熱処理	β相+針状α相	0	-	667	711	0.4	○

熱処理は、溶体化：1200°C×15分→時効：600°C×12時間

凝固冷却 I は、1500~600°C の温度域を平均冷却速度 200°C/分で冷却

凝固冷却 II は、1500~600°C の温度域を平均冷却速度 50°C/分で冷却

10

20

30

40

50

ラメラ組織化した Co 基合金 (No. 5) を液温：25 °C の酸液 (FeCl₃ : HCl : H₂O = 10g : 25ml : 100ml) に浸漬し、ステンレス鋼を陰極とし直流電源から電流密度：30 A/dm² で通電することにより電解研磨した。

15 分の電解研磨後に研磨液から Co 基合金を引き上げて乾燥し、Co 基合金表面を SEM 観察した。図 2 (b) にみられるように、選択溶出した (B2) 相の痕跡がミクロ

な空洞となった多孔質層がC o基合金の表面に生成していた。

拡大SEM像(図2c)を基に多孔質表層域を計測したところ、C o基合金の表層から28 μmの深さまで多孔質化され、電解研磨後に残った相で多孔質層の骨格が形成されていることが判った。表3の試験No. 1~10のC o基合金について、同様にSEM像から求めた多孔質層の深さを表4に示す。

多孔質層の生成はラメラ組織を有するC o基合金の電解研磨で見られる特有の現象であり、ラメラ組織のない試験No. 1, 9, 10ではこのような明確な多孔質層が検出されなかった。

次いで、電解研磨したC o基合金の表面積をSEM像の画像解析により算出し、電解研磨していないC o基合金の表面積に対する比率として表面積比を算出した。

表4の調査結果にみられるように、ラメラ組織を有するC o基合金を電解研磨すると、表層域が多孔質化してミクロポアを含み、表面積が大幅に増加することが確認された。他方、ラメラ組織のないC o基合金では、電解研磨後に表層が多孔質化しなかった。

【表4】

表4：電解研磨後に生成した多孔質表層域

試験No.	深さ(μm)	空隙率(%)	表面積比	試験No.	深さ(μm)	空隙率(%)	表面積比
1	0	0	1.0	6	22	15	30.1
2	10	12	8.1	7	3	20	4.0
3	19	16	29.3	8	5	20	2.4
4	28	25	41.0	9	0	0	1.0
5	28	36	43.9	10	0.1	<1	1.1

【実施例2】

【0007】

実施例1で表面積比の大きな多孔質層が生成した試験No. 5のC o - A l合金を例にとって、溶体化処理、時効処理の温度条件が(B2)相の層状析出、ひいては多孔質層の形態に及ぼす影響を調査した。多孔質層の形成には、実施例1と同じ電解研磨を採用した。

表5の調査結果にみられるように、溶体化温度：900~1400，時効温度：500~900で(B2)相の層状析出が促進され、電解研磨後に表面積比：5.9以上の多孔質層がC o基合金表面から深さ：5 μm以上の表層域に形成された。

500未満の時効温度では、(B2)相の生成・成長が不十分でラメラ組織化しなかったため、電解研磨後にC o基合金表面が多孔質化されなかった。900を超える時効温度では(B2)相が層状析出せず、電解研磨されたC o基合金は表面から深さ：100 nmまでが表面積比：1.2に留まり、必要機能を付与するには不十分な多孔質構造であった。また、溶体化温度が900に達しないと、析出物が十分に固溶されることなく時効処理されたため、析出物の残渣でラメラ組織の生成が阻害され、電解研磨されたC o基合金の表面は多孔質化せずに粗面化していた。逆に、1400を超える高温で溶体化処理した場合、部分溶解により生成した液相に由来する塊状の析出物が生成しており、多孔質化に適さない表面状態であった。

【表 5】

表 5：熱処理条件が Co-6.9 質量%Al 合金の金属組織、電解研磨で生成する多孔質表層域の形態に及ぼす影響

試験 No.	溶体化処理		時効処理		金属組織			多孔質表層域の形態		
	(°C)	(分)	(°C)	(時)	析出形態	ラメラ組織の占有率(体積%)	層間隔 (nm)	深さ (μm)	空隙率 (%)	表面積比
11	800	120	600	12	棒状+層状	15	275	0.1	1	1.2
12	950	120	600	12	層状+棒状	74	155	9	21	10.5
13	1200	15	400	48	析出なし	0	-	-	-	1.0
14	1200	15	500	48	層状	65	71	26	39	21.1
15	1200	15	600	12	"	100	120	28	36	43.9
16	1200	15	900	6	層状+棒状	33	215	5	16	5.9
17	1200	15	1000	12	棒状	0	-	0.1	1	1.2
18	1350	15	600	12	層状	100	132	30	35	42.9
19	1440	15	600	12	塊状+層状	5	255	0.2	1	1.0

10

20

30

40

【実施例 3】

【0008】

1200 × 15 分の溶体化処理 600 × 12 時間の時効処理で Al : 6.9% の Co-Al 合金をラメラ組織化した後、電解研磨又は化学研磨で Co 基合金表層から (B2) 相を選択除去した。

50

電解研磨では、電解液として $H_2O : H_3PO_4 = 3\text{ ml} : 2\text{ ml}$ を用いる電解研磨I、 $FeCl_3 : HCl : H_2O = 10\text{ g} : 5\text{ ml} : 100\text{ ml}$ を用いる電解研磨II、 $FeCl_3 : HCl : H_2O = 10\text{ g} : 25\text{ ml} : 100\text{ ml}$ を用いる電解研磨IIIを採用した。何れの電解研磨も、陰極にステンレス鋼を用い、液温を 25°C 、電流密度を 30 A/dm^2 、浸漬時間を15分に設定した。

化学研磨では、酸液に $HCl : HNO_3 = 3\text{ ml} : 1\text{ ml}$ を用いる化学研磨I、 $HCl : H_2O = 1\text{ ml} : 4\text{ ml}$ を用いる化学研磨II、 $FeCl_3 : HCl : H_2O = 10\text{ g} : 25\text{ ml} : 100\text{ ml}$ を用いる化学研磨III、 $EtOH : HNO_3 = 100\text{ ml} : 20\text{ ml}$ を用いる化学研磨IVを採用した。何れの化学研磨も液温を 25°C 、浸漬時間を30分に設定した。

研磨後のCo基合金について、実施例1と同様に多孔質層の形態及び特性を調査した。表6の調査結果にみられるように、研磨法の如何に拘わらず同様な特性の多孔質層が形成されることが判った。多孔質層が深いほど表面積比が大きくなっており、何れの場合も1.5以上の表面積比であった。また、相の選択除去で多孔質表層域を形成する場合、残存する相で多孔質骨格が形成されるため、多孔質層域が軟質で延性に富み、ポアサイズが小さく多孔質層の深さが大きくなる傾向にあった。

【表6】

表6：研磨手段に応じた多孔質層の形態（β相を選択除去したケース）

試験No.	研磨方法	多孔質表層域の形態		
		深さ(μm)	空隙率 (%)	表面積比
20	電解研磨 I	1	30	2.1
21	" II	5	34	10.1
22	" III	28	36	43.9
23	化学研磨 I	4	36	8.5
24	" II	1.5	33	4.0
25	" III	0.8	31	2.2
26	" IV	0.6	31	1.7

【実施例4】

【0009】

実施例3と同じ時効処理でラメラ組織化したCo-6.9%Al合金を物理研磨し、Co基合金表層からβ相を選択除去した。

物理研磨Iでは、アルゴンガスを用い $30\mu\text{A}$ で4時間イオンミリングした。

物理研磨IIでは、ガリウムイオンビームを用い、 30 kV 、 10 nA で集束イオンビーム照射した。

物理研磨IIIでは、粒径： $1.2\mu\text{m}$ のアルミナ研磨材を用いてエアブラストした。

研磨後のCo基合金について、実施例1と同様に多孔質層の形態及び特性を調査した。表7の調査結果にみられるように、研磨法の如何に拘わらず同様な特性の多孔質層が形成されることが判った。多孔質層が深いほど表面積比が大きくなっており、何れの場合も1.5以上の表面積比であった。本例では、比較的硬質のβ相で多孔質構造の骨格が形成されるため、得られた多孔質層域は硬質で強度が高く、ポアサイズが大きく多孔質層の深さが小さくなる傾向にあった。

【表 7】

表 7：研磨手段に応じた多孔質層の形態(α 相を選択除去したケース)

試験 No.	研磨方法		多孔質表層域の形態		
			深さ(μm)	空隙率 (%)	表面積比
27	物理研磨	I	0.6	36	1.6
28	"	II	0.5	30	1.5
29	"	III	0.7	38	1.8

10

【実施例 5】

【0010】

Co-Al合金に添加する第三成分が機械的性質、ラメラ組織、ひいては多孔質表層域の生成、物性に及ぼす影響を調査した。ラメラ組織は、表 8、9 の Co 基合金を 1200 × 15 分で溶体化した後、600 × 24 時間の時効処理で形成した。多孔質表層域は、 $\text{FeCl}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 10\text{g} : 25\text{ml} : 100\text{ml}$ を電解液に用い、 $30\text{A}/\text{dm}^2$ の陽極電解で α 相又は析出相を選択除去することにより形成した。

20

腐食試験では、25 の PBS (-) 溶液を用いたアノード分極試験により 0V vs SCE での不動態保持電流密度を測定し、不動態保持電流密度が $0.05\text{A}/\text{m}^2$ 以下を \times 、 $0.05 \sim 0.1\text{A}/\text{m}^2$ を \circ 、 $0.1 \sim 0.3\text{A}/\text{m}^2$ を Δ 、 $0.3\text{A}/\text{m}^2$ 以上を \square とし耐食性を評価した。

表 8、9 の調査結果にみられるように、何れの試験でもラメラ組織、多孔質表層域が形成され、表面積比が増加した。特に、本発明で規定した第三成分を適量添加すると、延性や耐食性の向上を確認できた。

【表 8】

表 8：第三成分の添加がラメラ組織、多孔質表層域、多孔質表層域、耐食性に及ぼす影響 (溶体化：1200°C×15分→時効：600°C×24時間)

試験 No.	合金組成(質量%, 残部は Co)		ラメラ組織				多孔質表層域の形態				耐食性
	Al	第三成分	析出相	析出形態	占有率 (体積%)	層間隔 (nm)	深さ (μm)	空隙率 (%)	表面積比		
30	6.9	Ni : 21.6	B2	層状	100	288	19	24	22.4	○	
31	6.0	Ni : 19.7, Cr : 19.4	B2	"	65	349	10	24	7.4	◎	
32	4.9	Fe : 10.1	B2	"	100	235	23	31	30.6	○	
33	4.9	Mn : 20.0	B2	"	100	243	29	35	37.8	○	
34	5.0	Cr : 19.1	B2	"	46	297	13	12	9.3	◎	
35	5.0	Fe : 10.3, Cr : 19.2	B2	"	100	136	17	29	30.3	◎	
36	5.4	Mo : 19.3	B2, D0 ₁₉	"	77	166	15	15	30.5	◎	
37	3.6	W : 24.6	D0 ₁₉ , L1 ₂	層状+板状	97	145	19	18	16.1	○	
38	4.8	Zr : 1.6	B2	層状	70	261	15	14	22.4	○	
39	4.6	Ta : 6.2	B2	"	90	300	12	17	17.2	○	
40	4.7	Hf : 3.1	B2	"	69	216	16	13	25.6	○	
41	4.8	Ga : 6.2	B2	"	100	168	21	23	30.2	○	

10

20

30

40

【表 9】

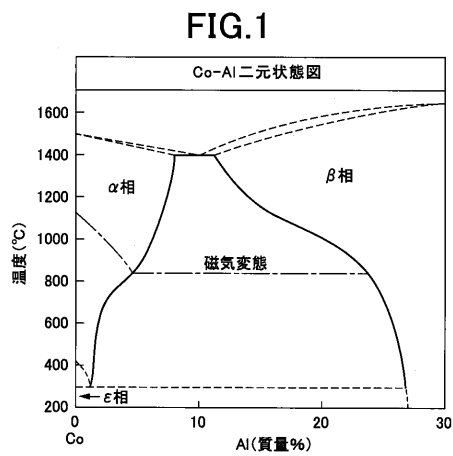
表 9：第三成分の添加がラメラ組織、多孔質表層域、耐食性に及ぼす影響 (溶体化：1200°C×15分→時効：600°C×24時間)

試験 No.	合金組成(質量%, 残部は Co)		ラメラ組織			多孔質表層域の形態			耐食性	
	Al	第三成分	析出相	析出形態	占有率 (体積%)	層間隔 (nm)	深さ (μm)	空隙率 (%)		表面積比
42	4.9	V : 9.3	B2	層状	71	276	12	10	12.1	○
43	3.8	Ti : 7.5	B2, Ll ₂	層状+板状	95	313	6	33	4.9	○
44	4.7	Nb : 8.1	B2	層状	84	248	19	20	21.0	○
45	4.7	Ni : 20.5, Mo : 8.4, C : 0.1	B2, M ₂₃ C ₆	層状+板状	49	181	3	10	2.7	○
46	7.2	Fe : 10.6, C : 0.7	B2, E2 ₁	"	44	180	4	9	2.2	○
47	4.7	Rh : 5.4	B2	層状	49	316	4	10	3.1	◎
48	4.7	Pd : 5.6	B2	"	62	304	5	11	3.9	◎
49	4.5	Ir : 9.7	B2	"	45	403	2	6	2.7	◎
50	4.3	Pt : 15.6	B2	"	60	319	4	10	5.6	◎
51	4.5	Au : 9.9	B2	"	60	295	6	11	7.1	◎
52	7.0	Ni : 21.6, B : 0.04	B2	"	100	268	17	21	22.9	○
53	6.9	P : 0.02	B2	"	74	255	18	16	30.1	○

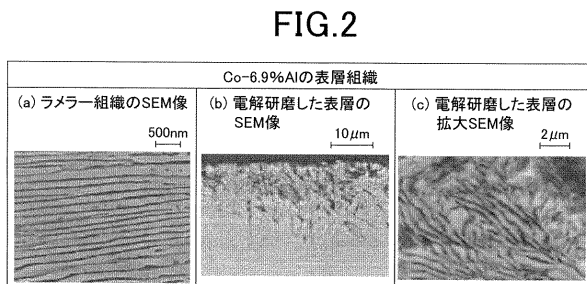
【 0 0 1 1 】

以上に説明したように、ラメラ組織をもつCo-Al合金の表層域から相又は（B2）相を選択除去して多孔質化することにより、物質保留能，徐放性，強結合性，生体親和性，放熱性，触媒活性等の機能が付与される。しかも、Co基合金本来の優れた耐食性，ラメラ組織に起因する高強度，耐摩耗性も活用されるので、薬剤溶出ステント，カテーテル等の医療用器具，人工骨，人工歯根等の生体材料，触媒担体，選択吸着床，ヒートシンクや軸受等として重宝される。

【 図 1 】



【 図 2 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2006/320689
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C22C19/07(2006.01)i, C22F1/10(2006.01)i, C23F1/00(2006.01)i, C25F3/02(2006.01)i, C25F3/22(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) C22C19/07, C22F1/10, C23F1/00, C25F3/02, C25F3/22, 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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-129273 A (Kiyohito ISHIDA), 09 May, 2002 (09.05.02), Claims; Par. Nos. [0028] to [0031] (Family: none)	1-6
A	JP 7-331370 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 19 December, 1995 (19.12.95), Claims; Par. No. [0037] (Family: none)	1-6
A	JP 6-264195 A (Daido Steel Co., Ltd.), 20 September, 1994 (20.09.94), Claims; Par. No. [0019] (Family: none)	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 08 November, 2006 (08.11.06)		Date of mailing of the international search report 21 November, 2006 (21.11.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/320689

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 3-130322 A (Nippon Steel Corp.), 04 June, 1991 (04.06.91), Claims; page 3, upper left column (Family: none)	1-6
A	US 4606887 A (DEGUSSA AG.), 19 August, 1986 (19.08.86), Claims; tables & JP 59-232248 A	1-6
A	US 4491561 A (CMP INDUSTRIES, INC.), 01 January, 1985 (01.01.85), Claims; tables 1 to 2 (Family: none)	1-6

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 6 / 3 2 0 6 8 9									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C22C19/07(2006.01)i, C22F1/10(2006.01)i, C23F1/00(2006.01)i, C25F3/02(2006.01)i, C25F3/22(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. C22C19/07, C22F1/10, C23F1/00, C25F3/02, C25F3/22, 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2006年										
日本国実用新案登録公報	1996-2006年										
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 請求の範囲の番号									
A	JP 2002-129273 A (石田清仁) 2002.05.09, 特許請求の範囲、【0028】 ～【0031】 (ファミリーなし)	1-6									
A	JP 7-331370 A (住友金属工業株式会社) 1995.12.19, 特許請求の範囲、【0037】 (ファミリーなし)	1-6									
A	JP 6-264195 A (大同特殊鋼株式会社) 1994.09.20, 特許請求の範囲、【0019】 (ファミリーなし)	1-6									
☐ 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 08.11.2006		国際調査報告の発送日 21.11.2006									
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) 近野 光知 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4K 9260								

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2006/320689

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 請求の範囲の番号
A	JP 3-130322 A (新日本製鐵株式会社) 1991.06.04, 特許請求の範囲、 第3頁左上欄 (ファミリーなし)	1-6
A	US 4606887 A (DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT) 1986.08.19, クレイ ム、Table & JP 59-232248 A	1-6
A	US 4491561 A (CMP INDUSTRIES, INC.) 1985.01.01, クレイム、 Table 1-2 (ファミリーなし)	1-6

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	C 2 2 F 1/00	6 3 0 D
	C 2 2 F 1/00	6 4 0 A
	C 2 2 F 1/00	6 7 5
	C 2 2 F 1/00	6 8 1
	C 2 2 F 1/00	6 8 3
	C 2 2 F 1/00	6 8 5
	C 2 2 F 1/00	6 9 1 B
	C 2 2 F 1/00	6 9 1 C
	C 2 2 F 1/00	6 9 2 A
	C 2 2 F 1/00	6 9 2 B

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF, BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO, CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,L C,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG ,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 大森 俊洋

宮城県仙台市青葉区八幡3-2-9-208

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。