

(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5月20日(20.05.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/055943 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 30/00 (2006.01) C22F 1/10 (2006.01)
C21D 8/12 (2006.01) G04B 17/06 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/069458
- (22) 国際出願日: 2009年11月16日(16.11.2009)
- (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 2008-293713 2008年11月17日(17.11.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 財団法人電気磁気材料研究所(THE FOUNDATION: THE RESEARCH INSTITUTE FOR ELECTRIC AND MAGNETIC MATERIALS) [JP/JP]; 〒9820252 宮城県仙台市太白区八木山南2丁目1-1 Miyagi (JP). セイコーインスツル株式会社(SEIKO INSTRUMENTS INC.) [JP/JP]; 〒2618507 千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 Chiba (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 村上 雄悦 (MURAKAMI, Yuetsu) [JP/JP]; 〒9820252 宮城県仙

台市太白区茂庭台3丁目12番13号 Miyagi (JP). 重城 幸一郎(JUJO, Koichiro) [JP/JP]; 〒2618507 千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セイコーインスツル株式会社内 Chiba (JP). 高橋修(TAKAHASHI, Osamu) [JP/JP]; 〒2618507 千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セイコーインスツル株式会社内 Chiba (JP). 恒吉 潤(TSUNEYOSHI, Jun) [JP/JP]; 〒2618507 千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目番地 セイコーインスツル株式会社内 Chiba (JP). 菅原 量(SUGAWARA, Ryo) [JP/JP]; 〒2618507 千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セイコーインスツル株式会社内 Chiba (JP). 高野 健志(TAKANO, Takeshi) [JP/JP]; 〒0200502 岩手県岩手郡雫石町板橋6-1-1 盛岡セイコー工業株式会社内 Iwate (JP).

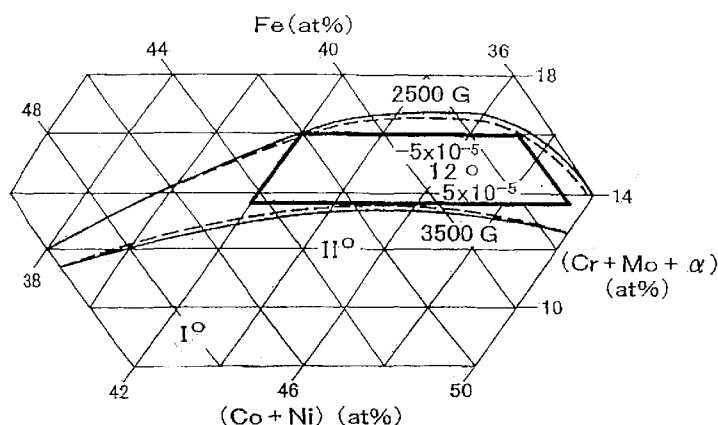
- (74) 代理人: 村井 卓雄(MURAI, Takuo); 〒2310002 神奈川県横浜市中区海岸通4丁目20番ファインズビルみなとみらい 502号 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,

[続葉有]

(54) Title: HIGH-HARDNESS CONSTANT-MODULUS ALLOY INSENSITIVE TO MAGNETISM, PROCESS FOR PRODUCING SAME, BALANCE SPRING, MECHANICAL DRIVING DEVICE, AND WATCH

(54) 発明の名称: 磁性不感高硬度恒弾性合金及びその製造法、並びにひげぜんまい、機械式駆動装置及び時計

[図2]



(57) Abstract: A high-hardness constant-modulus alloy insensitive to magnetism which has a {110}<111> texture, a saturation magnetic flux density of 2,500-3,500 G, a temperature coefficient of Young's modulus at 0-40°C of $(-5 \text{ to } +5) \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, and a Vickers hardness of 350-550; a balance spring comprising the alloy; a mechanical driving device; and a watch. An alloy comprising, in terms of atomic amount proportion, 20-40% cobalt, 7-22% nickel, 5-13% chromium, 1-6% molybdenum, and at least 37% iron as the remainder, provided that the sum of cobalt and nickel is 42.0-49.5% and the sum of chromium and molybdenum is 13.5-16%, is heated at a temperature not lower than 1,100°C and lower than the melting point thereof and then cooled. Thereafter, the alloy is repeatedly subjected to wiredrawing and an 800-950°C intermediate heat treatment. The alloy is thereby wiredrawn to a reduction ratio of 90% or higher to obtain a wire of a fibrous structure having a fiber axis <111>. The wire is then subjected to cold working at a draft of 20% or higher to form a sheet. Subsequently, the sheet is heated at 580-700°C.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/055943 A1



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.

(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).

- (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

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

{110}<111>集合組織を有し、飽和磁束密度 2500～3500G、0～40℃におけるヤング率の温度係数 $(-5 \sim +5) \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 及びビッカース硬度 350～550 を有する磁性不感高硬度恒弾性合金、前記合金を使用したひげぜんまい、機械式駆動装置及び時計を提供することを目的とする。上記目的は、原子量比にて、Co20～40%及びNi7～22%の合計 42.0～49.5%、Cr5～13%及びMo1～6%の合計 13.5～16%、残部 37%以上のFeからなる合金を、1100℃以上融点未満の温度で加熱後冷却し、ついで線引き加工と 800～950℃における中間熱処理とを繰り返し施しつつ加工率 90%以上の線引き加工を施して<111>繊維軸を有する繊維組織の線材とした後、さらに当該線材を圧下率 20%以上の冷間加工を施して薄板にした後、当該薄板を 580～700℃の温度で加熱することにより達成される。

明 細 書

発明の名称：

磁性不感高硬度恒弾性合金及びその製造法、並びにひげぜんまい、機械式駆動装置及び時計

技術分野

[0001] 本発明は、恒弾性合金に関するものであり、さらに詳しく述べるならば、Fe-Co-Ni-Cr-Mo系恒弾性合金、ならびに当該合金からなるひげぜんまい、該ひげぜんまいを含んでなる機械式駆動装置、及び該機械式駆動装置を内蔵してなる時計に関するものである。特に、本発明は磁性不感性及び耐衝撃性を有するFe-Co-Ni-Cr-Mo系恒弾性合金に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、恒弾性合金として、Fe-Co-Ni-Cr-Mo-W系合金は、高いヤング率とその温度係数が小さい恒弾性特性を有していることから、ひげぜんまいに使用され、ついで当該ひげぜんまいは機械式駆動装置に使用され、さらに当該機械式駆動装置を時計に使用している。

特許文献1：特公昭31-10507号公報は、Fe-Co-Ni-Cr-Mo-W系恒弾性合金に関するものであり、その組成は重量比で8～68%Fe、1～75%Co、0.1～50%Ni及び0.01～20%Crを主成分とし、さらに2～20%W及び2～20%Moを含有するものである。

しかし、本発明者らの研究によると、ヤング率の温度係数 $(-5 \sim +5) \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ で、且つ飽和磁束密度が2500～3500 Gの特性を得ることができるのは、その組成範囲の一部であることがわかった。また、特性としては線膨張係数及び弾性率の温度係数が測定されているが、磁気特性は測定されていない。製造方法は、溶融合金の鑄造、鑄塊の鍛練、用途に応じて常温又は高温で線引又は圧延などの加工を施して所要形状にした後、500～1100℃で焼鈍後徐冷するというものである。あるいは、焼鈍後常温加工し、次に750℃以下に加熱して徐冷するか、且つ/又は鑄塊を高温より焼入れすることができる。したがって

、線引き加工後の中間熱処理は記載されていない。

[0003] 非特許文献 1 「高弾性合金 “ Dia-flex ” 単結晶の弾性係数の異方性ならびにその温度変化」日本金属学会誌第31巻第3号（1967）、p. 263～268は、特許文献 1 の組成範囲内に包含される22.4%Fe, 38.0%Co, 16.5%Ni, 12.0%Cr, 4.0%Mo, 4.0%W, 1.2%Mn, 1.0%Ti及び0.8%Siの組成（wt%）を有する単結晶のヤング率の異方性を測定している。なお、Dia-flexは「高い」弾性率をもち、動力ぜんまいに用いられているが、恒弾性合金ではない。

[0004] 一般に、面心立方格子合金の単結晶においては、 $\langle 100 \rangle$ 方位のヤング率 $E_{\langle 100 \rangle}$ 、 $\langle 110 \rangle$ 方位のヤング率 $E_{\langle 110 \rangle}$ 及び $\langle 111 \rangle$ 方位のヤング率 $E_{\langle 111 \rangle}$ との間には、

$$E_{\langle 100 \rangle} < E_{\langle 110 \rangle} < E_{\langle 111 \rangle}$$

の関係がある。非特許文献 1 に掲載されているように、Fe-Co-Ni-Cr-Mo-W系合金の $E_{\langle 111 \rangle}$ は $E_{\langle 100 \rangle}$ の約3倍にも達する。

このように、面心立方格子合金の結晶方位の中で、 $\langle 111 \rangle$ 方位のヤング率 $E_{\langle 111 \rangle}$ は最も大きい。が、単結晶の多元系面心立方格子合金においては、恒弾性特性は得られない。また、非特許文献 1 では、現在市販の動力ぜんまいとして用いられる高弾性合金の方位が主としてヤング率の小さい $\{110\}$ $\langle 112 \rangle$ であると記載されている。

一方、多結晶の多元系面心立方格子合金においては、集合組織と恒弾性特性の関係は明らかになっていない。

[0005] 図 1 は、合金番号 I（比較例）、合金番号 II（比較例）及び合金番号 12 について、線引き加工率85.3%で加工した線材に圧下率50%の圧延加工を施した薄板を、650℃で2時間加熱した場合のヤング率と測定温度との関係を示したものである。但し、この場合は、各合金の線引き加工の工程において中間熱処理は施していない。合金番号 I は、Fe-27.7%Co-15.0%Ni-5.3%Cr-4.0%Moの組成を有し、市販されている恒弾性合金（本出願人の一名の登録商標：エルコロイ）である。図 1 は、当該合金の薄板状試料について、ヤング率と測定温度との関係を示したものであるが、恒弾性特性は0～40℃の常温付近のヤング

率－温度曲線の平坦な範囲で得られ、これをひげぜんまいにした後、機械式駆動装置に組み込み、これを時計に使用している。この合金の磁気変態点 T_c は200°Cで、ヤング率曲線の山の頂上付近にあり、その飽和磁束密度も8100 Gと大きい強磁性合金である。したがって、以下詳述するように外部磁界により、容易に帯磁する問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特公昭31－10507号公報

特許文献2：再公表特許公報WO 01/053896号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：「高弾性合金 “Dia-flex” 単結晶の弾性係数の異方性ならびにその温度変化」日本金属学会誌第31巻第3号（1967）、p. 263～268

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 近年、電子機器には高性能の永久磁石が多用されており、その結果時計が外部の磁界に曝露される機会が増加している。この外部磁界の強度は、さらに増大する傾向にあり、時計に組み込まれた種々な部材が帯磁による影響を受け、時計の精度に甚大な支障を来している。特に、ひげぜんまい、機械式駆動装置及び時計に使用されている恒弾性合金は、飽和磁束密度が大きい強磁性合金であるので、その精度は外部磁界の大きさにより、著しく左右される。このような外部磁界の影響を防止するために、防磁構造を時計に内蔵させると時計の構造が複雑化する。

以上のような状況に鑑み、時計の精度のために必要な恒弾性合金の特性は次のとおりである。（イ）飽和磁束密度が低く、弱磁性であり、外部磁界に対し不感であること。（ロ）ヤング率が高いこと、（ハ）ヤング率の温度係数が小さいこと、（ニ）外部からの衝撃に対しても充分耐えられる耐衝撃性を発現できる硬度を有していること。

よって、本発明は、飽和磁束密度を小さくして弱磁性にするとともに、集合組織制御により上記した各種特性（イ）～（ニ）を満足するFe-Co-Ni-Cr-Mo系恒弾性合金を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、このような現状に鑑み、外部磁界に不感な恒弾性合金を開発するため、鋭意研究するに至ったのである。しかし、恒弾性特性の発現は磁性に由来するため、弱磁性化と恒弾性特性という両物性を同時に満足することは極めて困難である。ちなみに、本発明者はこの課題を解決するために、先ず特許文献1の恒弾性合金の強磁性元素、即ちFe, Co, Niと非磁性元素即ちCr, Moとの微細な配合調整を行い、詳細に研究を行ったが、成分調整だけでは、弱磁性化と同時に恒弾性特性を実現することはできなかった。

すなわち、図1の合金番号11及び合金番号12は、飽和磁束密度を小さくするため、非磁性元素（Cr, Mo）の量を合金1に対して順次増加した合金であり、そのヤング率と測定温度との関係を図1に示す。図に示すように、非磁性元素のCr, Moを増量すると、ヤング率－温度曲線の山も低温側に移動して弱磁性になる。即ち、非磁性元素を増量すると、図示はされていないが、飽和磁束密度は小さくなり、磁気変態点 T_c は低温側に移動する。しかしながら、常温におけるヤング率の温度変化はエルコロイ（曲線1）と比較して大きく、0～40℃の常温付近におけるヤング率の温度係数が小さい恒弾性特性は得られないのである。なお、図1に示す合金番号12は、後述する表1の比較例（加工率85.3%の線引加工を施し、圧下率50%の圧延加工後 650℃で2時間加熱、但し中間熱処理は無し）に相当し、図2に示すように本発明の組成範囲内に属するが、意図的に{110}<111>集合組織を形成しなかったものである。

[0010] そのため、さらに研究を進め、Fe-Co-Ni-Cr-Mo系恒弾性合金において組成の範囲を特定した上で、多元系面心立方多結晶構造をもつ線材の繊維組織及び同じく薄板材の集合組織と恒弾性特性及び磁性との関係を系統的に研究した結果、新規な集合組織に形成することにより、弱磁性で外部磁界に不感な恒弾性合金が得られることが明らかとなった。

[0011] 本発明の特徴とするところは次のとおりである。

(1) 第1発明は、原子量比にて、Co20~40%及びNi7~22%の合計42.0~49.5%、Cr5~13%及びMo1~6%の合計13.5~16.0%、及び残部が実質的にFe(但し、Fe37%以上)と不可避免の不純物からなる恒弾性合金において、集合組織が{110} <111>であるとともに、飽和磁束密度2500~3500 G、0~40°Cにおけるヤング率の温度係数 $(-5 \sim +5) \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 及びビッカース硬度350~550を有することを特徴とする磁性不感高硬度恒弾性合金に関する。

[0012] (2) 第2発明は、副成分としてW, V, Cu, Mn, Al, Si, Ti, Be, B, Cをそれぞれ5%以下、Nb, Ta, Au, Ag, 白金族元素、Zr, Hf をそれぞれ3%以下の1種又は2種以上の合計0.001~10%をさらに含有し、前記Cr及びMoの合計と当該副成分の合計が13.5~16.0%である上記(1)項記載の磁性不感高硬度恒弾性合金に関する。

[0013] (3) 第3発明は、前記{110} <111>集合組織が、無配向組織を有する素材を線引き加工と、800~950°Cにおける中間熱処理とを繰り返し施すことにより、<111>繊維組織を形成した線材となした後、さらに当該線材を所定の加工率の圧延加工を施して薄板になした後、当該薄板を580~700°Cの温度において加熱することにより形成したものである(1)又は(2)項記載の磁性不感高硬度恒弾性合金に関する。

[0014] (4) 第4発明は、原子量比にて、Co24.0~38.5%、Ni7.5~21.0%、Cr6.0~11.6%及びMo1.5~5.5%を含有する上記(3)項記載の磁性不感高硬度恒弾性合金に関する。

[0015] (5) 第5発明は、原子量比にて、Co30.0~35.0%、Ni10.0~18.0%、Cr8.0~11.0%及びMo2.5~5.5%を含有する上記(4)項記載の磁性不感高硬度恒弾性合金に関する。

[0016] (6) 第6発明は、線引きの加工率が92.8~99.9%であり、また圧延加工の圧下率が40~80%である上記(4)又は(5)項記載の磁性不感高硬度恒弾性合金に関する。

[0017] (7) 第7発明は、上記(1)~(6)までの何れか1項記載の磁性不感高硬

度恒弾性合金からなるひげぜんまいに関する。

[0018] (8) 第8発明は、上記(7)項記載のひげぜんまいを含んでなる機械式駆動装置に関する。

[0019] (9) 第9発明は、上記(8)項記載の機械式駆動装置を内蔵してなる時計に関する。

[0020] (10) 第10発明は、上記(1)又は(2)項記載の組成を有する合金を、鍛造及び熱間加工にて適当な形状に加工し、1100℃以上融点未満の温度において加熱して均質化处理した後冷却し、ついで線引き加工と800～950℃における中間熱処理とを繰り返し施しながら、加工率90%以上の線引き加工を施して線材となした後、当該線材を圧下率20%以上の圧延加工を施して薄板になした後、当該薄板を580～700℃の温度において加熱することを特徴とする磁性不感高硬度恒弾性合金の製造法。

[0021] (11) 第11発明は、前記合金が、原子量比にて、Co24.0～38.5%、Ni7.5～21.0%、Cr6.0～11.6%及びMo1.5～5.5%以下を含有する上記(10)項記載の磁性不感高硬度恒弾性合金の製造方法に関する。

[0022] (12) 第12発明は、前記合金が、原子量比にて、Co30.0～35.0%、Ni10.0～18.0%、Cr8.0～11.0%及びMo2.5～5.5%を含有する上記(10)項記載の磁性不感高硬度恒弾性合金の製造方法に関する。

以下、本発明を、恒弾性合金の組成、集合組織及び特性並びに、ひげぜんまい、機械式駆動装置、時計及び製造方法の順に説明する。

[0023] 組成

本発明において、合金の組成をCo20～40%及びNi7～22%の合計42.0～49.5%、Cr5～13%及びMo1～6%の合計13.5～16.0%、及び残部が実質的にFe(但し、Fe37%以上)及び不可避免の不純物と限定した理由は、各実施例、各表及び各図面で明らかなように、この組成範囲における合金は、集合組織を{110}<111>に制御した場合は、飽和磁束密度は2500～3500Gで、0～40℃におけるヤング率の温度係数は $(-5 \sim +5) \times 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ で、ビッカース硬度は350～550が得られるので、弱磁性であるため外部磁界に対し不感で、外部からの衝撃

にも耐えられる高硬度の恒弾性合金が得られるためであり、この組成範囲をはずれると、飽和磁束密度は2500 G未満又は3500 Gを超え、また0～40℃におけるヤング率の温度係数が $-5 \times 10^{-5} \text{°C}^{-1}$ 未満又は $5 \times 10^{-5} \text{°C}^{-1}$ を超え、ビッカース硬度も350未満又は550を超え、磁性不感高硬度恒弾性合金が得られなくなるからである。特に、CrとMoの合計量が13.5%未満又は16.0%を超えると、集合組織制御を行っても所望の特性が得られない。さらに好ましい組成は、Co 24.0～38.5%、Ni 7.5～21.0%、Cr 6.0～11.6%、Mo 1.5～5.5%を、さらに特に好ましい組成は、Co 30.0～35.0%、Ni 10.0～18.0%、Cr 8.0～11.0%及びMo 2.5～5.5%を含有する。

[0024] そして、さらに、副成分としてW, V, Cu, Mn, Al, Si, Ti, Be, B, C をそれぞれ5%以下、Nb, Ta, Au, Ag, 白金族元素、Zr, Hf をそれぞれ3%以下の合計で0.001～10%添加すると、何れも非磁性元素であるため、これら元素の添加は、特に弱磁性化に効果があり、外部磁界に対しさらに不感となるが、さらに、これらの内、Mn, Al, Si, Ti の何れかを脱酸・脱硫が必要な場合に添加すると鍛造、加工を良好にする効果があり、W, V, Nb, Ta, 白金族元素の何れかを添加すると、 $\langle 111 \rangle$ の繊維軸を有する繊維組織及び $\{110\} \langle 111 \rangle$ の集合組織を発達させる効果があり、W, V, Nb, V, Ta, Al, Si, Ti, Zr, Hf, Be, B, C の何れかを添加すると、ヤング率を高めると共に、ビッカース硬度を高くする効果が顕著であり、恒弾性特性及び強度を特に向上する効果がある。なお、白金族元素はPt, Ir, Ru, Rh, Pd, Os からなるが、その効果は均等であり、同効成分と見做し得る。なお、本発明の飽和磁束密度、ヤング率の温度係数及びビッカース硬度を得るために、副成分とCr, Mo の合計が13.5～16.0%の範囲内である必要がある。

上記組成の残部は、Fe, Co, Ni, Cr, Mo などに起因して不可避免的に含有される不純物である。

[0025] 図2は、 $\{110\} \langle 111 \rangle$ 集合組織を有するFe-(Co+Ni)-(Cr+Mo+ α) 擬3元系合金 (α : 副成分) について、飽和磁束密度Bsの2500 G及び3500 Gと、0～40℃におけるヤング率の温度係数eの $-5 \times 10^{-5} \text{°C}^{-1}$ 及び $5 \times 10^{-5} \text{°C}^{-1}$ の等高線 (

但し、図中では、 $^{\circ}\text{C}^{-1}$ の単位は省略）を、同時に示したものである。B s 2500 ~ 3500 G の範囲（実線で表わす）と $e (-5 \sim +5) \times 10^{-5} ^{\circ}\text{C}^{-1}$ の範囲（前記実線に沿っているが僅かに内側の点線）は、図の左端から右端まで伸びる上下の曲線で挟まれた範囲内で得られるが、本発明はこの範囲内で (Co+Ni) の 42.0 ~ 49.5%、(Cr+Mo+ α) の 13.5 ~ 16.0% 及び残部 Fe（但し Fe 37% 以上）の組成範囲を特定して、弱磁性で外部磁界に不感な高硬度恒弾性合金につき、特許を請求しているのである。また、図 1 に示した合金もそれぞれの符号で図 2 内に組成位置を示した。

[0026] 集合組織

従来、Fe-Co-Ni-Cr-Mo-W 系面心立方晶多元系高弾性合金の集合組織は、ヤング率が小さい $\{110\} \langle 112 \rangle$ 集合組織であったが、本発明に係る恒弾性合金の集合組織は、ヤング率が大きい $\{110\} \langle 111 \rangle$ である。この結果次の物性が現れる。

（イ）非特許文献 1 が、単結晶について予見していた最大のヤング率を現す $\langle 111 \rangle$ 方向が、圧延方向に配向したヤング率が最大の $\{110\} \langle 111 \rangle$ 集合組織を Fe-Co-Ni-Cr-Mo 系面心立方晶多元系恒弾性合金の薄板において実現することができた。

（ロ）ヤング率の大きな $\{110\} \langle 111 \rangle$ 集合組織が形成されることにより、広い温度範囲に亘ってヤング率が増大するが、特に常温付近におけるヤング率が増大し、結果的に 0 ~ 40 $^{\circ}\text{C}$ における、その温度係数が小さくなり、 $(-5 \sim +5) \times 10^{-5} ^{\circ}\text{C}^{-1}$ の恒弾性特性が得られた。これに対して、線引き加工率が小さく、且つ中間熱処理を施していないために、 $\{110\} \langle 111 \rangle$ 集合組織を形成していない Fe-Co-Ni-Cr-Mo 合金では、例えば図 1 の合金番号 11（比較例）及び合金番号 12 に見られるように、ヤング率が全般的に大きくなっても、40 $^{\circ}\text{C}$ 以下のヤング率が相対的に小さい。この結果、その温度係数も $5 \times 10^{-5} ^{\circ}\text{C}^{-1}$ を超えて大きくなり、恒弾性特性が得られない。

（ハ）これら合金番号 11 及び合金番号 12 は非磁性元素を多く含有した組成であるが、弱磁性の恒弾性合金が実現されていない。これに対して本発明によ

ると、飽和磁束密度が後述の通り、非磁性元素の含有量を多くすることによって著しく低下し、ヤング率の大きい $\{110\} \langle 111 \rangle$ 集合組織を形成することにより、 40°C 以下の常温付近のヤング率が増大するとともに、その温度係数が小さくなり、結果的に弱磁性の恒弾性合金が実現するのである。

(二) $\{110\} \langle 111 \rangle$ 集合組織では、圧延板表面の結晶が優先的に $\{110\}$ 面に平行に向いており、圧延板を圧延方向と直角方向で切断した圧延板の断面に現れる結晶が優先的に $\langle 111 \rangle$ 方向に向いている。公知のFe-Co-Ni-Cr-Mo-W系面心立方晶多元系高弾性合金の集合組織である $\{110\} \langle 112 \rangle$ と比較すると、本発明の集合組織は圧延方向の優先方位が公知のものと比較して 19.47° ずれている。

かかる $\{110\} \langle 111 \rangle$ 集合組織は、無配向組織を有する素材を線引き加工と、 $800\sim 950^{\circ}\text{C}$ における中間熱処理とを繰り返し施すことにより、 $\langle 111 \rangle$ 繊維組織を発達させた線材となし、その後当該線材を所定の圧下率の圧延加工を施すことにより形成することができるのである。

[0027] 特性

(イ) 飽和磁束密度

図1の合金番号I(比較例)は、飽和磁束密度が 8100G であり、非常に高いのに対して、本発明合金は飽和磁束密度が $2500\sim 3500\text{G}$ であり、これに対応して透磁率も低いという弱磁性を有している。このために、本発明合金は外部の磁界に対し不感であり、ひげぜんまい等を含んでなる機器がさらされる程度の環境における外部磁界によっては、帯磁され難い。飽和磁束密度が 3500G を超えると弱磁性が損なわれる。一方飽和磁束密度は 2500G を下回ると、非磁性金属含有量が多くなるために、磁気変態点 T_c も 40°C 以下と低くなり、 T_c 以下の温度ではヤング率が急速に小さくなり、そのため、その温度係数が $5 \times 10^{-5}^{\circ}\text{C}^{-1}$ を超えて大きくなる。即ち、 T_c が 40°C 以下の場合は、 $0\sim 40^{\circ}\text{C}$ におけるヤング率の温度係数 $(-5\sim +5) \times 10^{-5}^{\circ}\text{C}^{-1}$ の値を有する恒弾性特性が得られない。

[0028] (ロ) ヤング率の温度係数

本発明のヤング率の温度係数は、0 ～40℃の範囲で $(-5 \sim +5) \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$ で小さく、優れた恒弾性特性を有している。ヤング率は、線材の場合は自由共振法で、薄板の場合は動的粘弾性法で測定した。

[0029] (ハ) 硬度

本発明の恒弾性合金のビッカース硬度は350～550で大きいために、ひげぜんまいとして時計部品などに使用するために十分な機械的強度を有している。しかし、ビッカース硬度が550を超えると、硬すぎて、ひげぜんまいのクセ付けが困難になり、時計のひげぜんまいとしては不適當になる。

[0030] 部品

図3には代表的公知のひげぜんまいが示されており、その寸法は、一般に、断面の幅が約0.1mm、厚さが約0.03mmである。本発明の恒弾性合金を、かかるひげぜんまいに好ましく使用することができる。

[0031] 装置

図4には、機械式時計の公知の部品を示している。図中、340のてんぷ及び342のひげぜんまいが機械式駆動装置の構成要素である。図5は、てんぷ及びひげぜんまいの拡大図である。図6には時計を示し、その文字盤の裏側に図4の各部品が配置されている。かかる部品については、本出願人の1名が出願した特許文献2：再公表特許公報WO 01/053896号公報、特に図1、2、10とその説明（第9頁下から11行目から始まり、第13頁第2行で終わる（1）項、第4頁第9行から第5頁下から7行まで）に詳述されている。

[0032] 製造方法

本発明者らは、ひげぜんまいの材料の製造工程について、均質化処理において無配向の組織を形成し、中間熱処理を伴う線引き工程において<111>繊維組織の配向を高め、その後圧延加工によりひげぜんまい薄板を作成する際、特定の圧下率での圧延加工を行い、さらに圧延加工後所定の温度で加熱を行うことにより{110}<111>集合組織を形成することができた。以下、本発明方法の工程順に説明する。

[0033] (イ) 溶解

本発明の合金を造るには、原子量比にてCo20～40%及びNi7～22%の合計42.0～49.5%、Cr5～13%以下及びMo1～6%の合計13.5～16.0%、及び残部Feからなる配合原料の適当量を、空气中、好ましくは非酸化性雰囲気（水素、アルゴン、窒素などのガス）又は真空中において、適当な溶解炉、例えば高周波溶解炉等を用いて溶解した後、そのままか、さらにこれに副成分元素としてW, V, Cu, Mn, Al, Si, Ti, Be, B, Cをそれぞれ5%以下、Nb, Ta, Au, Ag, 白金族元素、Zr, Hf をそれぞれ3%以下の1種又は2種以上の合計0.001～10%の所定量を添加して、十分に攪拌して組成的に均一な溶融合金を造る。

[0034] (ロ) 鍛造又は熱間加工

つぎに、溶融合金を適当な形状及び大きさの鋳型に注入して健全な鋳塊を得、さらに当該鋳塊を鍛造もしくは熱間加工などを施して線引き加工に適した適当な形状、好ましくは丸棒に加工する。

[0035] (ハ) 均質化処理

1100℃以上融点未満の温度、好ましくは1150～1300℃の温度において適当時間、好ましくは0.5～5時間加熱して均質化処理をした後冷却する。均質化処理温度が1100℃未満であると、凝固組織が残存するために、高度に配向した繊維組織を得ることが困難であり、一方部分的に溶融が起こると、その後の凝固の影響が現れる。

[0036] (ニ) 線引き加工

続いて、均質化された素材を線引き加工によって冷間加工を施し、加工中に加工硬化が進んだときは、800～950℃の温度、好ましくは850℃～950℃の温度で適当時間、好ましくは0.5～10時間の間熱処理を施した後、さらに線引き加工を行う、という工程を、繰り返し行い、最終的に線引き加工率90%以上の強冷間の線引き加工を施す。なお、加工率は、加工前後の線材の断面積比で表わす。

[0037] 図7は、合金番号12（図1）と同一組成の合金を種々の加工率で線引き加工した後、650℃で2時間加熱した線材の繊維組織の配向性、飽和磁束密度Bs

、ヤング率 E 及びビッカース硬度 H_v と線引き加工率との関係を示したものである。図に示すように、加工率を高めると $\langle 100 \rangle$ 繊維軸の配向性は減少するが、 $\langle 111 \rangle$ 繊維軸の配向性は、加工率90%以上において特に著しく増大し、これと共に飽和磁束密度 B_s 、ヤング率 E 及びビッカース硬度 H_v も増大する。

[0038] (ホ) 線引き加工後の加熱

図8は、同じく合金番号12と同一組成の合金について、加工率99.9%の線引き加工を施した線材を、種々な温度で加熱した場合の、繊維組織の配向と加熱温度との関係を示したものである。800℃未満の中間熱処理においても、 $\langle 111 \rangle$ 繊維軸の高い配向性が得られるが、線引き加工の加工歪みによる加工硬化が未だ組織を充分軟化するに至らず、ついで行われる線引き加工が困難となる。そして、800～950℃の温度範囲では、 $\langle 111 \rangle$ 繊維軸は高い配向性に達すると共に、加工硬化を除去して組織は軟化し、ついで行われる線引き加工を容易にする。しかし、950℃を超えて高温になるにしたがい、 $\langle 111 \rangle$ 繊維軸は急激に減少する。なお、前掲(ハ)項の均質化処理において1100℃以上の温度で加熱すると、組織が均質で、且つ優先方位のない無秩序な組織、即ち無配向の組織になる。したがって、1100℃以上融点以下の温度で加熱し、一旦、すべての凝固組織を抹消した、均質で無配向な組織になした後、線引き加工を施して線材となし、つい得当該線材を800～950℃の温度範囲で中間熱処理を施すことにより、配向性が、さらに高い $\langle 111 \rangle$ 繊維軸を有する線材が得られる。即ち、この高い $\langle 111 \rangle$ 繊維軸を有する線材を、またさらに線引き加工することにより、より高い配向性の $\langle 111 \rangle$ 繊維軸を有する繊維組織が得られるのであり、線引き加工と、800～950℃の温度範囲における中間熱処理を繰り返すことは、 $\langle 111 \rangle$ 繊維軸の配向性を高めるのに極めて有効である。したがって、本発明の線引き加工率は、これらを総計した合計加工率に相当するものである。

[0039] (ヘ) 圧延加工

図9には、合金番号12(図1においては、加工率85.3%で中間熱処理は無し)を、線引き加工と約900℃において2時間加熱する中間熱処理工程を数回繰

返し、加工率を99.9%に高めて線引き加工を施した後、さらに中間熱処理として900°Cの真空中で2時間加熱した線材の繊維組織の逆極点図を示したが、 $\langle 111 \rangle$ 軸方向に高度に配向した $\langle 111 \rangle$ 繊維軸を有する繊維組織であることが理解できる。また、加工率を99.9%に高めて線引き加工を施した後、当該線材を線軸方向に圧下率50%の圧延加工を施して薄板にし、ついで650°Cで2時間加熱した場合の、薄板圧延面の $\{111\}$ 極点図を図10に示す。逆極点図及び極点図の配向性は、EBSP (Electron Back Scattering Pattern Analysis) 解析法により測定されたものである。

この図から、高い配向性の $\{110\}$ $\langle 111 \rangle$ 集合組織が形成されていることが明らかである。当該線材の高い配向性の $\langle 111 \rangle$ 繊維組織を、線軸方向に圧延加工を施すと、圧下率が20%未満の圧延加工では、未だ $\langle 111 \rangle$ 繊維軸を有する繊維組織のみが保持されているが、圧下率が20%以上の圧延加工を施すと、ヤング率の大きい $\{110\}$ $\langle 111 \rangle$ 集合組織が現れるようになり、恒弾性特性を有する薄板が得られるのである。すなわち、強度な線引き加工と中間熱処理とを、繰り返し施すことによって得られる高い配向性の $\langle 111 \rangle$ 繊維軸を有する繊維組織の形成は、ついで行われる圧延加工によって誘起されるヤング率の大きな $\{110\}$ $\langle 111 \rangle$ 集合組織の形成を促進する原動力となっているのである。したがって、圧延加工を施して $\{110\}$ $\langle 111 \rangle$ 集合組織を形成した薄板のヤング率は、一般に $\langle 111 \rangle$ 繊維軸の線材のヤング率より大きくなる。

[0040] (ト) 圧延加工後加熱

図11は、合金番号12について、種々な加工率で線引き加工を施した後、ついで線軸方向に圧下率一定の50%の圧延加工を施し、さらに650°C一定の温度において2時間加熱した場合の、薄板のヤング率Eと測定温度との関係を示したものである。線引き加工の加工率が高くなると共に、ヤング率の高い $\{110\}$ $\langle 111 \rangle$ 集合組織が効果的に形成され、ヤング率-温度曲線の山(Tcの温度)も40°C以上の高温側に移動するとともに、特に40°C以下のヤング率Eも

大きくなり、結果的に加工率90%以上で0~40℃におけるヤング率の温度係数が小さくなって、 $(-5 \sim +5) \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$ の恒弾性特性が得られるのである。すなわち、図7の同じく合金番号12に見られるように、線引き加工率が増大するとともに、飽和磁束密度Bsが大きくなり、そのTcも上昇するものと推察されるが、本図においても同様に、ヤング率-温度曲線の山が高温側に移動したものと考えられる。

図12は、図11と同様の処理を行った場合を示しており、加工率の増加とともに、 $\{110\} \langle 111 \rangle$ 集合組織が効果的に形成され、ヤング率Eも高くなり、加工率90%以上で、0~40℃におけるヤング率の温度係数eが、 $5 \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$ 以下に小さくなり、その結果 $(-5 \sim +5) \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$ の恒弾性特性が得られるのである。

[0041] 図13は、同じく合金番号12について、加工率99.9%の線引き加工を施し、ついで線軸方向に圧下率50%の圧延加工を施した後、種々な温度において加熱した場合の、飽和磁束密度Bs、0~40℃におけるヤング率の温度係数e及びビッカース硬度Hvと加熱温度との関係を示したものである。加熱温度580~700℃で熱処理を施すと、 $\{110\} \langle 111 \rangle$ 集合組織の形成によって、ヤング率が大きくなり、その結果、0~40℃におけるその温度係数が小さくなり、 $(-5 \sim +5) \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$ の恒弾性特性が得られると共に、飽和磁束密度も2500~3500 Gで、ビッカース硬度も350~550の値が得られるのである。しかし、加熱温度が580℃未満の場合は、Bsは3500 Gを超えるので、磁性の不感性が失われると共に、eも $-5 \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$ 未満となり、恒弾性特性も失われ、さらに硬度Hvも550を超えて高くなり過ぎるのである。一方、加熱温度が700℃を超えた温度のように高すぎると、飽和磁束密度は2500 G未満で磁性不感性であるが、加工歪みが過度に除去され再結晶組織が軟化して、硬度Hvは350未満となり耐衝撃性が失われ、ひげぜんまいとしては不適當になる。したがって、加熱温度は、580~700℃が好適である。

発明の効果

[0042] 本発明合金は、飽和磁束密度が2500~3500 Gの弱磁性であるので、外部の

磁界に対し不感で、また $\{110\} \langle 111 \rangle$ の集合組織にすることによって、ヤング率が大きく、その温度係数が $(-5 \sim +5) \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ で小さく、優れた恒弾性特性を有し、さらにビッカース硬度が350~550で大きく、耐衝撃性にも優れているので、ひげぜんまい、機械式駆動装置及び時計に用いる磁性不感高硬度恒弾性合金として好適であるばかりでなく、弱磁性で高弾性及び恒弾性特性並びに強度を必要とする一般の精密機器に使用する弾性材料としても好適である。

発明を実施するための最良の形態

[0043] 次に本発明の実施例につき説明する。

実施例 1

合金番号12（組成Co=32.0%、Ni=15.0%、Cr=11.6%、Mo=3.0%、Fe=残部）の合金の製造。

原料として99.9%純度の電解鉄、電解ニッケル、電解コバルト及び電解クロム及びモリブデンを用いた。試料を造るには、原料の全重量1.5kgをアルミナ坩堝に入れ、真空中で高周波誘導電気炉によって溶かした後、よく攪拌して均質な溶融合金とした。これを直径30mm、高さ200mmのキャビティをもつ鑄型に注入し、得られた鑄塊を約1200℃で鍛造して直径20mmの丸棒とした。ついで、当該丸棒を1200℃で1.5時間加熱し、均質化処理した後急冷した。当該丸棒を常温で冷間線引き加工を施して10mmの線材となした後、当該線材を930℃の真空中で2時間加熱して中間熱処理を施した。ついで、常温で冷間線引き加工を施して5mmの線材となした後、当該線材を900℃の真空中で3時間加熱して中間熱処理を施した。さらに常温で冷間線引き加工を施して2mmの線材となし後、当該線材を880℃の真空中で3時間加熱して中間熱処理を施した。また、さらに常温で冷間線引き加工を施して0.9mmの線材となし後、当該線材を920℃の真空中で3時間加熱して中間熱処理を施した。その後、当該線材に表1に示す通り、85.3~99.9%の範囲内の加工率の冷間線引き加工を施して0.5~0.01mmの範囲の適当な径の線材になした後、さらに表1に示す通り、50~80%の範囲内の圧下率で適当な厚さの薄板に冷間圧延加

工を施し、当該薄板を表 1 に示す適当な温度及び時間で熱処理を施して、種々な特性の測定を行い、表 1 のような特性値を得た。

[0044] [表1]

加工及び熱処理	飽和磁束密度 (G)	ヤング率 (GPa)	ヤング率の温度係数 ($\times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	引張強さ (MPa)	ビッカース硬度 (Hv)
加工率92.8%の線引加工を施し、圧下率80%の圧延加工後630℃で3 時間加熱	3180	230.1	0.15	2110	480
加工率99.9%の線引加工を施し、圧下率50%の圧延加工後580℃で2 時間加熱	3500	245.0	-5.00	2200	550
加工率99.9%の線引加工を施し、圧下率50%の圧延加工後650℃で2 時間加熱	2950	227.5	0.26	2050	450
加工率99.9%の線引加工を施し、圧下率50%の圧延加工後700℃で2 時間加熱	2500	220.3	-0.05	1980	350
加工率99.9%の線引加工を施し、圧下率70%の圧延加工後680℃で1 時間加熱	2750	218.5	-0.10	2010	390
加工率95.2%の線引加工を施し、圧下率65%の圧延加工後700℃で1 時間加熱	2680	211.1	-0.55	1960	360
(比較例) 加工率95.2%の線引加工を施し、圧下率50%の圧延加工後550℃で5時間加熱	3650	229.0	-12.10	2130	595
(比較例) 加工率85.3%の線引加工を施し、圧下率50%の圧延加工後650℃で2時間加熱	2430	223.5	11.10	2010	310
(比較例) 加工率95.2%の線引加工を施し、圧下率50%の圧延加工後750℃で2時間加熱	2350	195.5	-6.30	1850	248

[0045] 実施例 2

合金番号24 (組成Co=30.0%、Ni=15.0%、Cr=9.8%、Mo=3.0%、W=1.5%、Fe=残部) の合金の製造。

原料として実施例 1 と同じ純度の電解鉄、電解ニッケル、電解コバルト、電解クロム、モリブデン及び99.9%純度のタングステンをを用いた。

試料を造るには、原料の全重量 1.5 kg をアルミナ坩堝に入れ、全圧 10^{-1} MPaのアルゴンガス雰囲気中で高周波誘導電気炉によって溶かした後、よく攪拌して均質な溶融合金とした。ついで、これを一辺28mmの正方形、高さ200 mmのキャビティをもつ鋳型に注入し、得られた鋳塊を約1250℃で鍛造して一辺18mmの正方形の角棒とした。さらに、当該角棒を1100℃~1200℃の間で

直径10mmの丸棒まで熱間ロールした後、1250℃の温度で1.5時間均質化処理した後空气中冷却した。当該丸棒を常温で冷間線引き加工を施して5mmの線材となした後、当該線材を930℃の真空中で2時間加熱して中間熱処理を施した。ついで当該線材を常温で冷間線引き加工を施して2.0mmの線材となした後、当該線材を920℃の真空中で3時間加熱して中間熱処理を施した。さらに、常温で冷間線引き加工を施して0.8mmの線材となした後、当該線材を900℃の真空中で4時間加熱して中間熱処理を施した後、表2に示すとおり80.0～99.3%の加工率で適当な径の線材にした後、表2に示すとおり40～70%の圧下率で適当な厚さの薄板に冷間圧延加工し、当該薄板を表2に示す適当な温度及び時間で熱処理を施して、種々な特性の測定を行い、表2のような特性値を得た。

[0046] [表2]

加工及び熱処理	飽和磁束密度 (G)	ヤング率 (GPa)	ヤング率の温度係数 ($\times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	引張強さ (MPa)	ビッカース硬度 (Hv)
加工率99.3%の線引き加工を施し、圧下率60%の圧延加工後620℃で2時間加熱	3250	232.7	1.08	2290	510
加工率99.3%の線引き加工を施し、圧下率60%の圧延加工後660℃で1時間加熱	3030	220.5	0.01	2220	460
加工率99.3%の線引き加工を施し、圧下率60%の圧延加工後700℃で1時間加熱	2680	205.5	-2.06	2150	410
加工率98.5%の線引き加工を施し、圧下率65%の圧延加工後660℃で2時間加熱	3050	230.3	0.82	2270	480
加工率95.2%の線引き加工を施し、圧下率40%の圧延加工後660℃で1時間加熱	2750	215.3	1.75	2230	450
加工率92.8%の線引き加工を施し、圧下率70%の圧延加工後650℃で1時間加熱	2580	200.5	-1.06	2180	430
(比較例) 加工率99.3%の線引き加工を施し、圧下率50%の圧延加工後550℃で3時間加熱	3630	239.1	-9.20	2310	605
(比較例) 加工率80.0%の線引き加工を施し、圧下率65%の圧延加工後660℃で2時間加熱	2410	218.7	10.13	2130	380
(比較例) 加工率92.8%の線引き加工を施し、圧下率40%の圧延加工後750℃で2時間加熱	2370	198.1	-6.80	1880	255

[0047] さらに、実施例1（合金番号12）及び実施例2（合金番号24）並びに表7の

合金番号I（比較例）からなる薄板で、図3に示すようなひげぜんまいを製作し、これに650℃で2時間の熱処理を施した後、当該ひげぜんまいを図4、5に示す機械式駆動装置に組み立て、さらにこれを図6に示すように時計に組み込んだ。当該時計について種々な特性の測定を行った。

[0048] 外部磁界に対する評価方法については、測定する時計に均一な磁界を与えられる装置を用い、外部から様々な大きさの直流磁界を加えた。時計は、直流磁界中に文字板を上にする姿勢で置かれ、時計の文字板と水平な方向から直流磁界を加えた。また、時計は、針が取り付けられている軸を中心に30°ずつ回転し、合計12方向の測定を行った。そして、加えた磁界中において、時計の運針状態の確認を行い、12方向中の止まりの発生率をまとめたものを表3に示す。

[0049] [表3]

直流磁界中での止まり発生率

外部磁界強さ		合金番号 12	合金番号 24	I（比較例）
A/m	Oe			
4,800	60	0%	0%	0%
9,600	120	0%	0%	8%
12,000	150	0%	0%	15%
16,000	200	0%	0%	100%

[0050] また、上記実験を同様に一旦時計に磁界を加えた後、時計を磁界の影響が無い場所で歩度（遅れ進み）について、磁界を加える前に対しての変化を測定したものを表4に示す。

これらの外部磁界に対しての評価結果によると、外部磁界中における止まり及びその磁界から取り出した後の外部磁界の影響についても、合金番号I（比較例）に対比して、大幅に特性及び精度が改善されていることが明らかである。したがって、本発明のひげぜんまいを使用することにより、従来のような磁性軟鉄によりムーブメント全体を覆うことなく、JISで規定されている耐磁時計2種の規格を充分満足した、時計の耐磁性能を著しく向上することができた。

[0051] [表4]

残留磁界での歩度変化量 (単位 秒/日)				
外部磁界強さ		合金番号 12	合金番号 24	I (比較例)
A/m	Oe			
4,800	60	0	0	8
9,600	120	2	1	34
12,000	150	3	3	47
16,000	200	5	4	72

[0052] 時計としての温度の影響を調査する方法としては、周囲の温度を変化させ、その歩度変化から温度係数を算出した。具体的な試験方法としては、動力ぜんまいをフル巻き上げにした状態で、ある温度環境に文字板を上を放置する。24時間経過後、1日当たり時計の遅れ進みを計測し、再度フル巻き上げにした後、前記と同様に温度環境で放置するという作業を繰り返す。試験の温度環境として、8℃、38℃の2種類の温度環境で調査を実施した。次いで、比較基準として、1日1℃当たりの歩度変化量を温度係数Cとし、下記の式から算出した。

$$C = (R1 - R2) / (\theta 1 - \theta 2)$$

R1、R2は、各温度環境における1日当たりの遅れ進み（日差）

$\theta 1$ 、 $\theta 2$ は、日差が測定された温度

その結果を表5に示す。

[0053] [表5]

時計の温度係数 (単位 秒/日/℃)			
	合金番号 12	合金番号 24	I (比較例)
サンプル 1	0.07	0.07	0.13
サンプル 2	0.04	0.07	0.17
サンプル 3	-0.01	0.00	0.15

[0054] 耐衝撃性に対する評価方法については、一定の高さから時計を様々な姿勢で繰り返し落下させた前後での歩度変化、振り角変化について、D U（文字板上姿勢）、6 U（6時上姿勢）、9 U（9時上姿勢）の3つの姿勢において

測定を行った。その結果を表 6 に示す。

[0055] [表6]

落下衝撃での振り角及び歩度変化量の比較

	姿勢	歩度変化量	振り角変化量	歩度変化量	振り角変化量	歩度変化量	振り角変化量
		秒/日	度	秒/日	度	秒/日	度
サンプル 1	DU	7	5	6	4	-26	14
	9U	6	4	7	3	-20	16
	6U	7	6	6	5	-17	-15
サンプル 2	DU	6	5	4	4	-30	27
	3U	6	5	3	5	-25	25
	6U	5	6	5	5	-30	22

姿勢とは、時計の精度を測定する際、どの向きに時計を置いているかを表すものである。

(ISO3158 準拠)

DU：文字板が上の状態

9U：9 時側が上の状態

6U：6 時側が上の状態

[0056] 上記の諸試験結果に示されたように、本発明合金からなるひげぜんまいを機械式駆動装置に含ませ、さらに当該機械式駆動装置を内蔵させた時計の諸性能が、飛躍的に向上することが明らかになった。

[0057] なお、代表的な合金の薄板の特性値は、表 7 及び表 8 に示す通りである。表中、比較例 I 及び II は、非磁性元素である Cr 及び Mo の合計量が少ない組成であり、飽和磁束密度が高く、かつヤング率が低い。

[0058]

[表7]

合 金 番 号	組 成 (a t %) (残 部 F e)					均質化温 度 (℃) ・ 時間 (時)	加工率 (%)	圧下率 (%)
	C o	N i	C r	M o	副 成 分			
8	32.6	15.2	11.4	2.5	—————	1100・3.0	92.8	75.3
12	32.0	15.0	11.6	3.0	—————	1200・1.5	99.9	50.0
15	30.0	15.1	11.5	3.5	—————	1250・1.0	98.5	55.3
18	28.4	14.8	9.5	5.5	—————	1200・2.0	95.2	60.5
24	30.0	15.0	9.8	3.0	W1.5	1250・1.5	98.5	65.0
28	32.0	16.0	10.2	1.5	W2.5	1200・1.5	97.0	60.5
32	27.0	19.0	9.5	3.5	V 2.0	1250・1.0	95.2	60.5
36	30.6	16.4	9.7	1.5	V 4.2	1100・5.0	98.5	55.3
40	33.0	14.0	10.5	2.0	Cu2.0	1300・0.5	97.0	65.0
43	33.0	12.0	6.0	4.0	Cu3.7	1200・1.0	92.8	60.5
46	31.5	16.5	9.6	2.8	Mn1.8	1250・1.0	98.5	60.5
48	27.0	16.0	9.3	2.0	Mn4.2	1200・1.5	98.5	45.8
50	29.0	16.2	10.8	2.5	Al1.8	1150・2.0	95.2	75.3
53	34.7	10.3	8.2	2.5	Al4.3	1100・3.0	92.8	75.3
56	36.0	8.5	10.2	3.5	Si2.0	1200・1.0	98.5	50.0
58	28.0	18.0	8.0	2.5	Si4.5	1150・1.0	95.2	65.0
61	31.0	13.0	10.2	2.0	Ti1.8	1300・1.0	95.2	70.0
64	37.0	8.2	8.5	2.8	Ti4.0	1150・2.0	95.2	72.5
67	38.5	7.5	10.5	2.0	Be2.7	1200・1.5	98.5	55.3
69	31.5	12.5	7.0	2.5	Be4.3	1150・1.5	97.0	65.0
72	28.8	16.0	10.5	2.5	B 2.0	1100・6.0	98.5	60.5
75	27.0	20.0	9.0	2.8	B 3.7	1250・1.0	95.2	65.0
78	26.0	17.0	9.5	2.7	C 1.7	1100・2.0	99.3	55.3
80	31.5	15.0	9.3	2.0	C 3.5	1250・1.0	95.2	75.3
82	24.0	20.0	10.7	3.0	Nb1.5	1150・1.5	95.2	75.3
88	32.5	13.2	8.0	3.2	Nb2.5	1200・2.0	99.3	40.0
96	27.0	18.0	10.0	2.0	Ta2.0	1300・1.0	95.2	65.0
103	34.5	8.0	10.5	2.3	Hf1.0, Pd1.5	1150・2.0	92.8	75.3
110	38.0	8.3	10.0	2.5	Au1.0, Cu2.0	1100・2.5	97.0	55.3
115	35.1	10.0	8.5	2.5	Ta1.5, V2.4	1250・1.0	99.3	60.5
125	25.0	21.0	9.0	3.0	Zr1.5, Ti1.3	1150・1.5	92.8	75.3
132	35.0	9.0	10.2	2.0	Ag1.5, Rh1.5	1200・1.0	95.2	75.3
143	32.0	15.0	9.3	3.1	Ir1.2, Mn1.7	1150・1.0	97.0	60.5
148	30.5	14.8	8.5	1.5	Al1.5Nb1.2, Be2.0	1200・1.5	99.3	45.8
154	32.0	15.8	9.0	2.0	Cl.0, Si1.5, W1.0	1150・2.5	95.2	65.0
165	28.5	16.5	8.5	2.0	Bi.5, Pt2.0, Os1.0	1100・5.0	98.5	50.0
167	30.5	12.5	9.3	2.8	Nb1.0, Ru1.0, Mn1.3	1250・1.0	98.5	60.5
I (比較例)	27.7	15.0	5.3	4.0	—————	1150・2.0	85.3	50.0
II (比較例)	29.0	16.0	7.5	4.5	—————	1200・1.0	85.3	50.0

[0059]

[表8]

合金番号	加熱温度 (°C) ・ 時間 (時)	飽和磁束密度 (G)	ヤング率 (GPa)	ヤング率の温度係数 ($\times 10^{-5} \text{°C}^{-1}$)	引張強さ (MPa)	ビッカース硬度 (Hv)
8	630・5.0	3150	208.8	1.15	1980	430
12	650・2.0	2950	227.5	0.26	2050	450
15	660・1.5	2840	228.3	-0.25	2100	470
18	670・1.0	3170	229.5	1.89	2180	480
24	660・2.0	3050	230.3	0.82	2270	480
28	640・3.0	3340	227.0	1.37	2290	500
46	650・2.5	3260	229.0	1.50	2250	470
48	600・5.0	2980	229.5	-1.35	2300	490
50	640・3.0	3050	228.6	0.73	2240	480
53	620・6.0	3120	233.1	-0.85	2350	520
56	650・2.0	2880	228.9	-2.15	2310	480
58	660・2.0	2790	231.7	-1.03	2330	500
61	630・3.0	3130	229.8	0.45	2290	480
64	660・2.0	2980	230.5	0.30	2250	485
67	650・2.5	2910	230.0	-0.58	2280	485
69	630・1.5	3320	233.7	2.05	2300	510
72	650・3.0	3130	229.1	0.72	2270	480
75	600・5.0	2850	233.2	-1.32	2300	500
78	620・2.5	3170	228.6	2.08	2290	510
80	660・2.0	3220	232.6	-0.80	2280	475
82	630・5.0	2870	231.2	-0.15	2300	480
88	650・3.0	3110	236.1	1.77	2360	500
96	620・3.0	3280	231.3	-1.53	2280	490
103	600・5.0	3310	228.6	-3.50	2320	510
110	640・2.0	2860	229.4	-1.55	2280	480
115	650・2.0	3050	238.7	0.88	2320	500
125	660・1.0	3130	230.6	1.88	2300	490
132	670・2.0	2880	221.5	-1.42	2280	460
143	660・2.0	3150	228.7	1.37	2220	450
148	630・2.5	2820	241.0	1.25	2370	510
154	650・3.0	3200	238.2	1.35	2350	510
165	640・2.0	2980	240.5	0.56	2390	515
167	650・1.5	2870	228.8	-1.15	2300	500
I (比較例)	650・2.0	8100	182.4	0.32	1880	310
II (比較例)	650・2.0	5450	197.2	6.57	1920	340

産業上の利用可能性

[0060] 本発明合金は、飽和磁束密度が2500～3500Gの弱磁性であって、外部磁界に対し不感で、0～40°Cにおけるヤング率の温度係数は $(-5 \sim +5) \times 10^{-5} \text{°C}^{-1}$ で小さく、優れた恒弾性特性で、且つビッカース硬度は350～550で高く、優れた耐衝撃性を有しているので、ひげぜんまい用、機械式駆動装置用及び時計用恒弾性合金として好適であるばかりでなく、弱磁性、高弾性、高硬度及

び恒弾性特性を必要とする、一般の精密機器の恒弾性及び弾性材料としても好適であるので、産業上多大な貢献をなすものである。

図面の簡単な説明

[0061] [図1]合金番号I（比較例）、合金番号II（比較例）及び合金番号12について、ヤング率と温度との関係を示す特性図である。

[図2] $\text{Fe}-(\text{Co}+\text{Ni})-(\text{Cr}+\text{Mo}+\alpha)$ 擬3元系合金の飽和磁束密度及びヤング率の温度係数と組成との関係を示す特性図である。

[図3] ひげぜんまいの図である。

[図4] 機械式駆動装置の図である。

[図5] 図4の拡大図である。

[図6] 時計を示した図である。

[図7] 合金番号12について、線材の繊維組織の配向性、飽和磁束密度、ヤング率及びビッカース硬度と加工率との関係を示す特性図である。

[図8] 合金番号12について線材の繊維組織の配向性と加熱温度との関係を示す特性図である。

[図9] 合金番号12について、線材の繊維組織の逆極点図である。

[図10] 合金番号12について、薄板圧延面の $\{111\}$ 極点図である。

[図11] 合金番号12について、薄板のヤング率と温度との関係を示す特性図である。

[図12] 合金番号12について、薄板のヤング率、その温度係数及びビッカース硬度と加工率との関係を示す特性図である。

[図13] 合金番号12について、薄板の飽和磁束密度、ヤング率の温度係数及びビッカース硬度と加熱温度との関係を示す特性図である。

請求の範囲

- [請求項1] 原子量比にて、Co20～40%及びNi7～22%の合計42.0～49.5%、Cr5～13%及びMo1～6%の合計13.5～16.0%、及び残部が実質的にFe(但し、Fe37%以上)と不可避免の不純物からなる恒弾性合金において、集合組織が{110} <111>であるとともに、飽和磁束密度2500～3500 G、0～40℃におけるヤング率の温度係数 $(-5 \sim +5) \times 10^{-5} \text{℃}^{-1}$ 及びビッカース硬度350～550を有することを特徴とする磁性不感高硬度恒弾性合金。
- [請求項2] 副成分としてW, V, Cu, Mn, Al, Si, Ti, Be, B, Cをそれぞれ5%以下、Nb, Ta, Au, Ag, 白金族元素、Zr, Hfをそれぞれ3%以下の1種又は2種以上の合計0.001～10.0%をさらに含有し、前記Cr, Moの合計と当該副成分の合計が13.5～16.0%であることを特徴とする請求項1記載の磁性不感高硬度恒弾性合金。
- [請求項3] 前記{110} <111>集合組織が、無配向組織を有する素材を線引き加工と、800～950℃における中間熱処理とを繰り返し施すことにより、<111>繊維組織を形成した線材となした後、さらに当該線材を所定の圧下率の圧延加工を施して薄板になした後、当該薄板を580～700℃の温度において加熱することにより形成したものである請求項1又は2項記載の磁性不感高硬度恒弾性合金。
- [請求項4] 原子量比にて、Co24.0～38.5%、Ni7.5～21.0%、Cr6.0～11.6%及びMo1.5～5.5%を含有する請求項3記載の磁性不感高硬度恒弾性合金。
- [請求項5] 原子量比にて、Co30.0～35.0%、Ni10.0～18.0%、Cr8.0～11.0%及びMo2.5～5.5%を含有する請求項4記載の磁性不感高硬度恒弾性合金。
- [請求項6] 線引きの加工率が92.8～99.9%であり、また圧延の圧下率が40～80%である請求項4又は請求項5項記載の磁性不感高硬度恒弾性合金。
- [請求項7] 請求項1から6までの何れか1項記載の磁性不感高硬度恒弾性合金か

らなるひげぜんまい。

[請求項8] 請求項7記載のひげぜんまいを含んでなる機械式駆動装置。

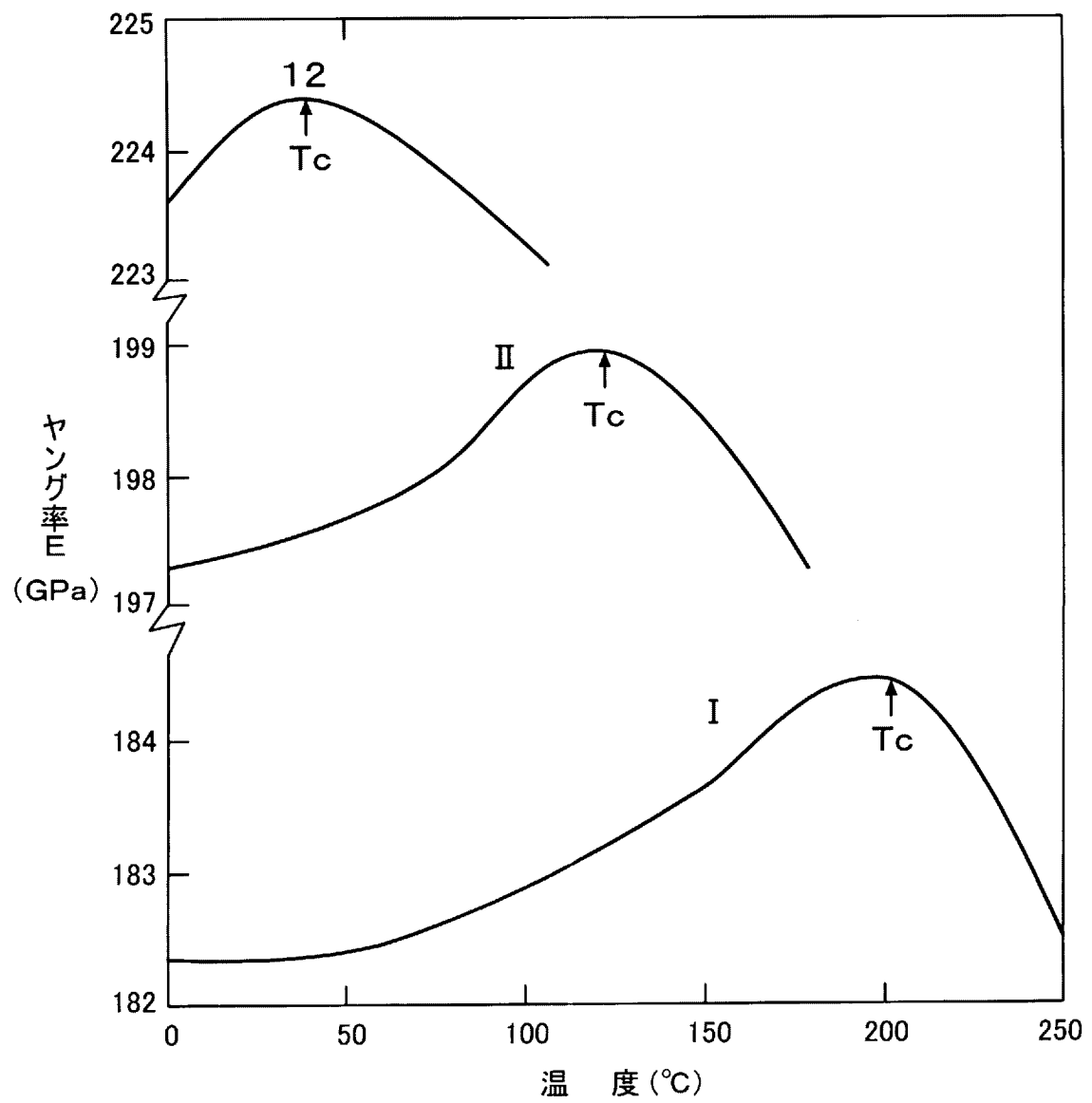
[請求項9] 請求項8記載の機械式駆動装置を内蔵してなる時計。

[請求項10] 請求項1又は請求項2記載の組成を有する合金を、鍛造及び熱間加工にて適当な形状に加工し、1100℃以上融点未満の温度において加熱して均質化处理した後冷却し、ついで線引き加工と800～950℃における中間熱処理とを繰り返し施しながら、加工率90%以上の線引き加工を施して線材となした後、当該線材を圧下率20%以上の圧延加工を施して薄板になした後、当該薄板を580～700℃の温度において加熱することを特徴とする磁性不感高硬度恒弾性合金の製造法。

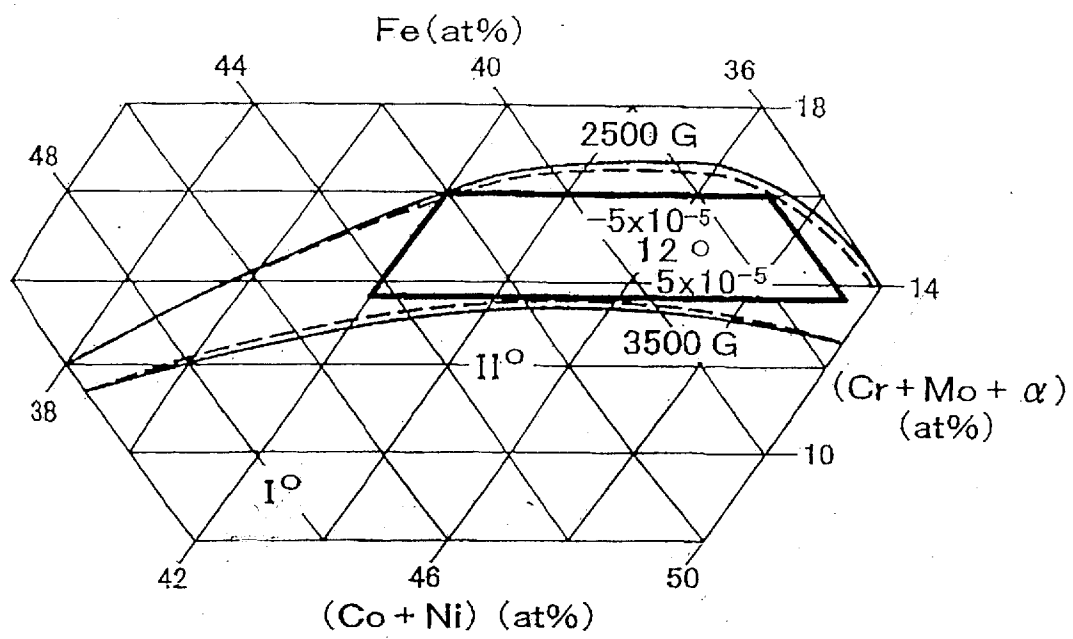
[請求項11] 前記合金が、原子量比にて、Co24.0～38.5%、Ni7.5～21.0%、Cr6.0～11.6%及びMo1.5～5.5%を含有する請求項10記載の磁性不感高硬度恒弾性合金の製造方法。

[請求項12] 前記合金が、原子量比にて、Co30.0～35.0%、Ni10.0～18.0%、Cr8.0～11.0%及びMo2.5～5.5%を含有する請求項10記載の磁性不感高硬度恒弾性合金の製造方法。

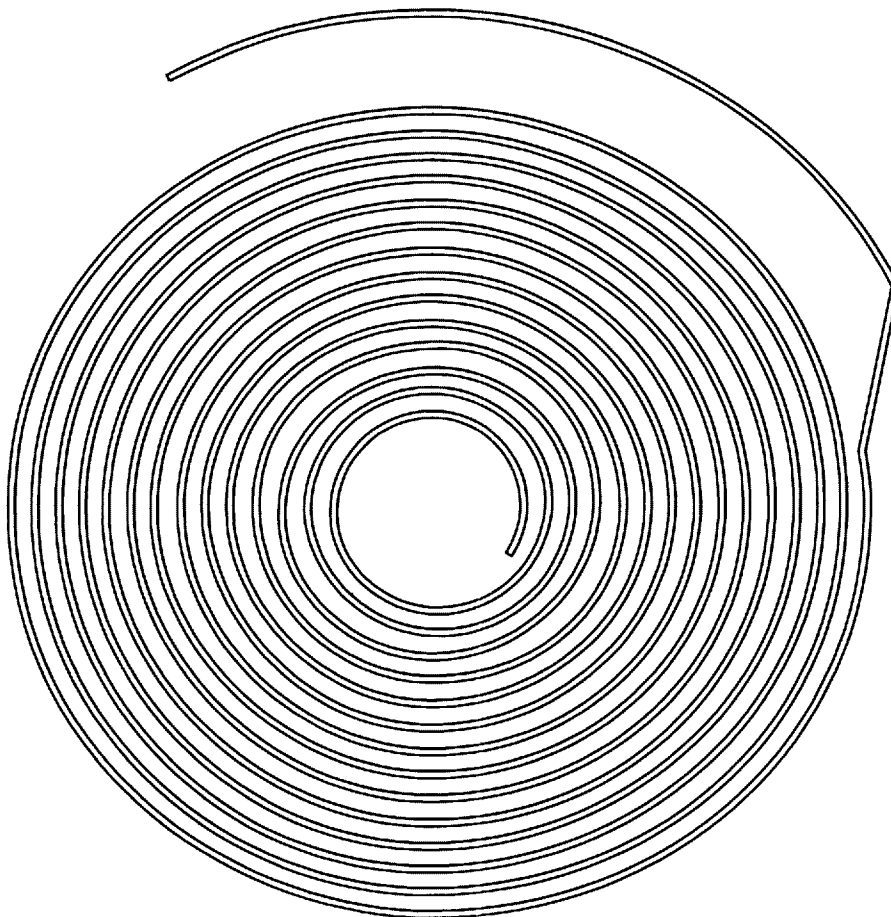
[図1]



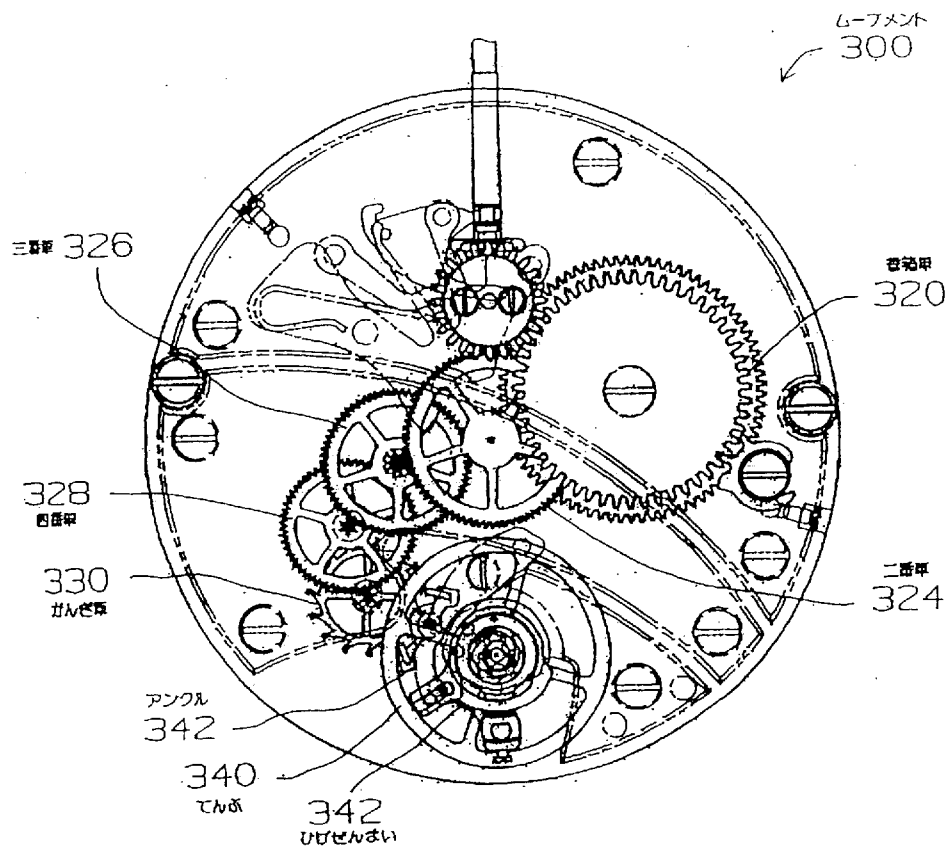
[図2]



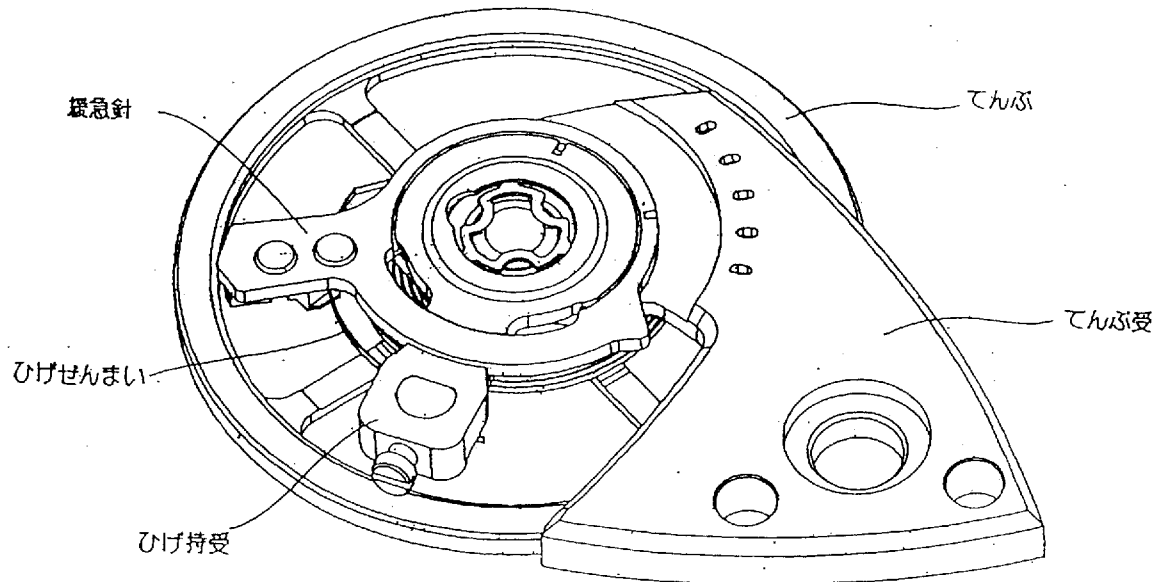
[図3]



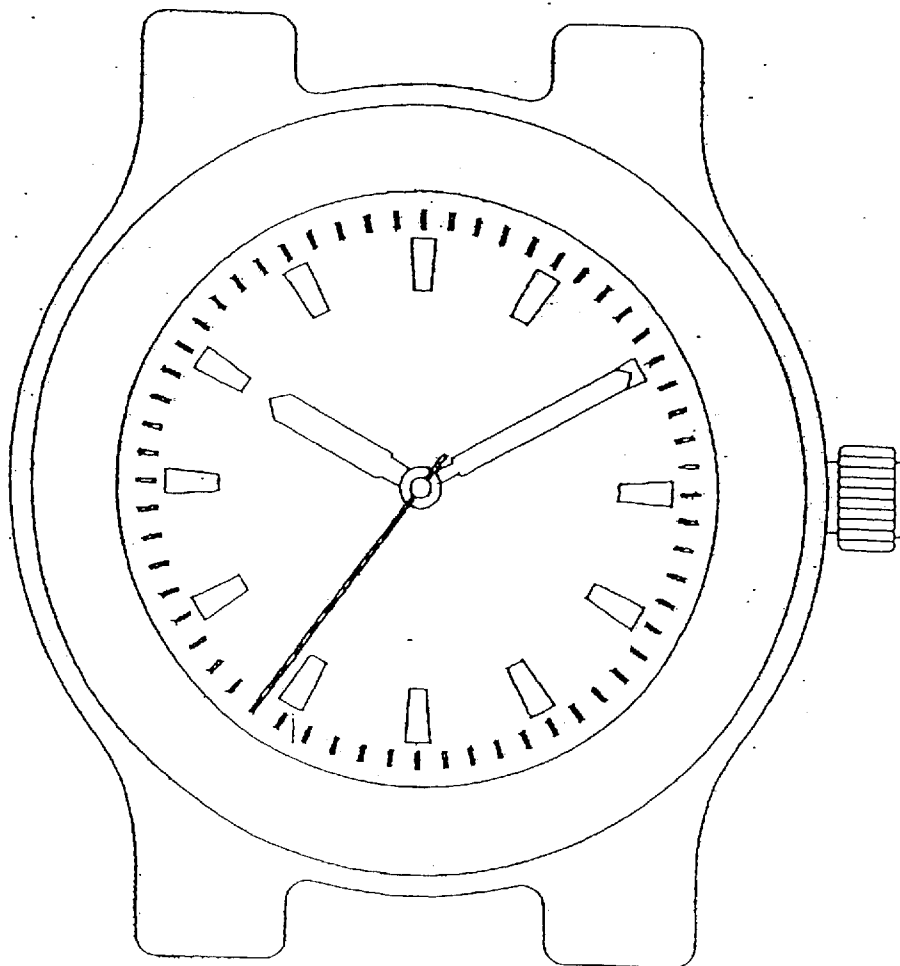
[図4]



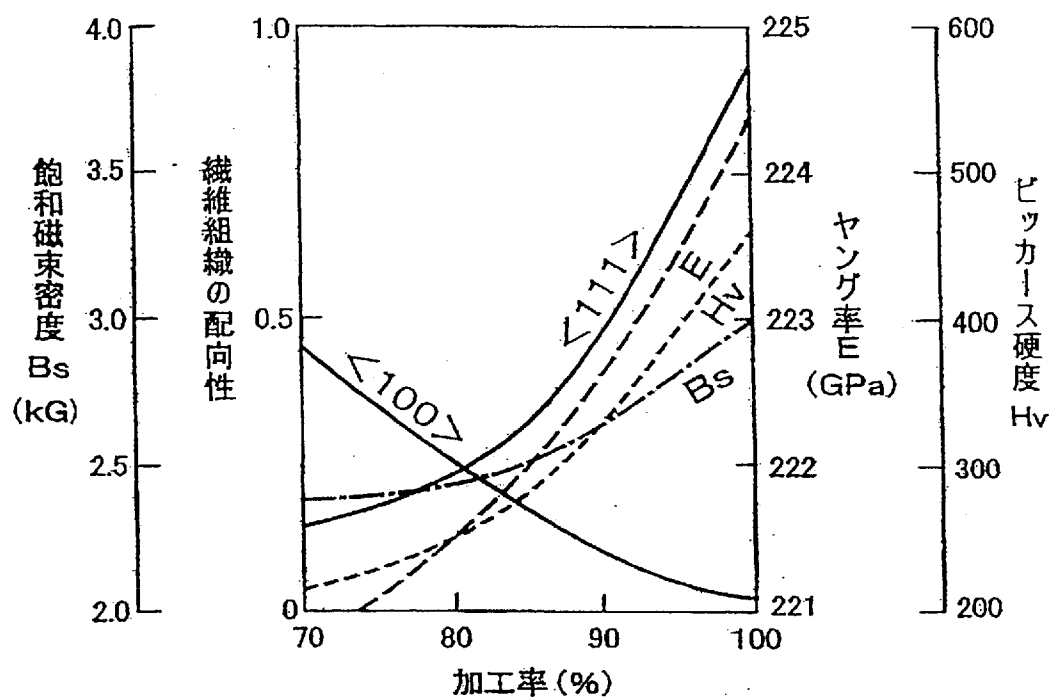
[図5]



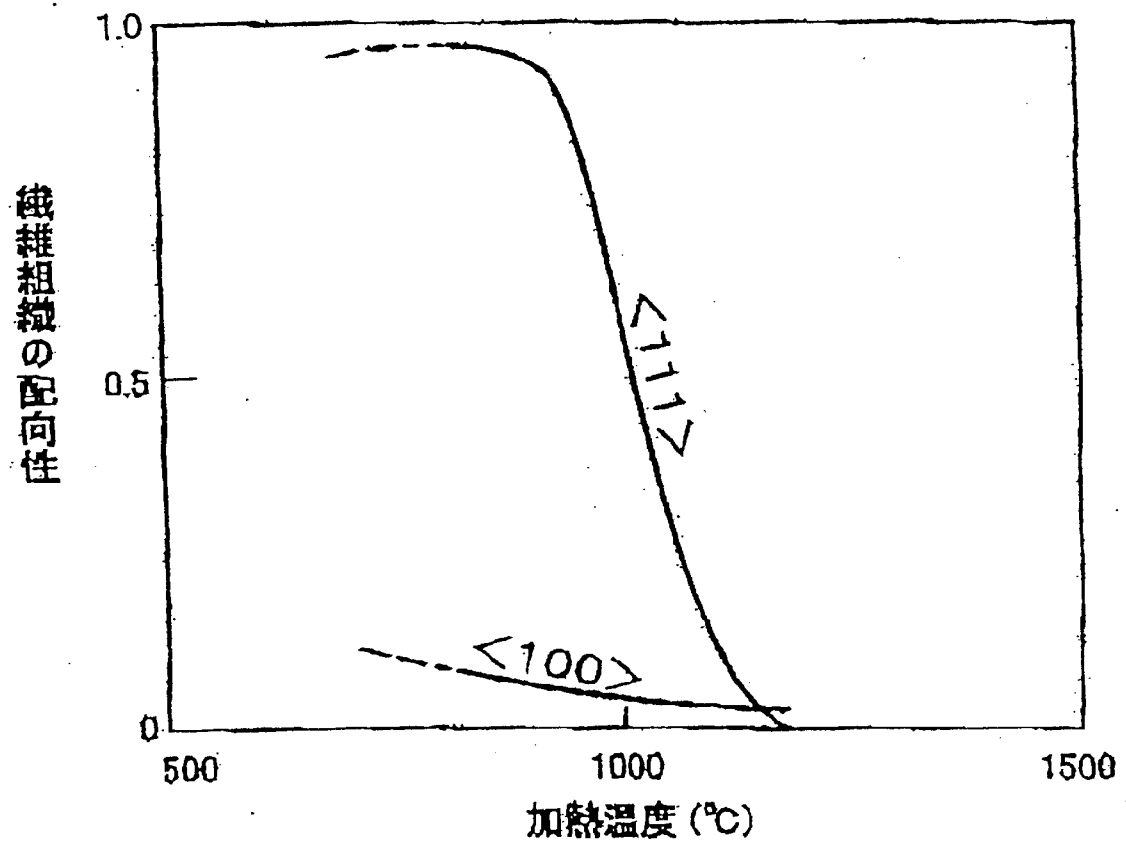
[図6]



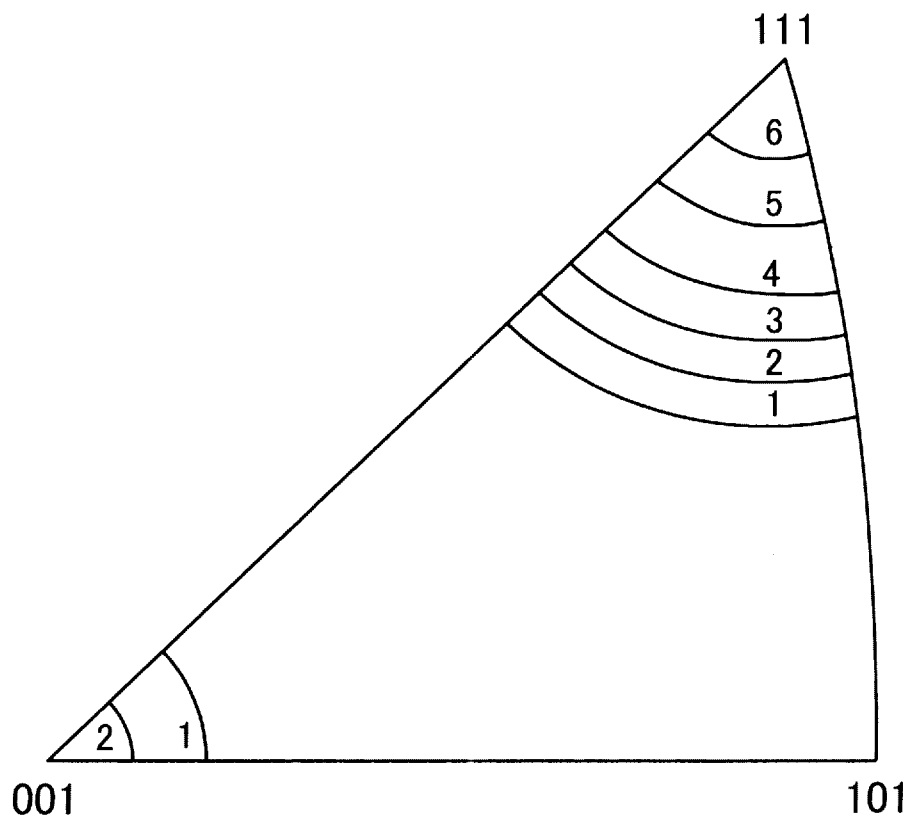
[図7]



[図8]

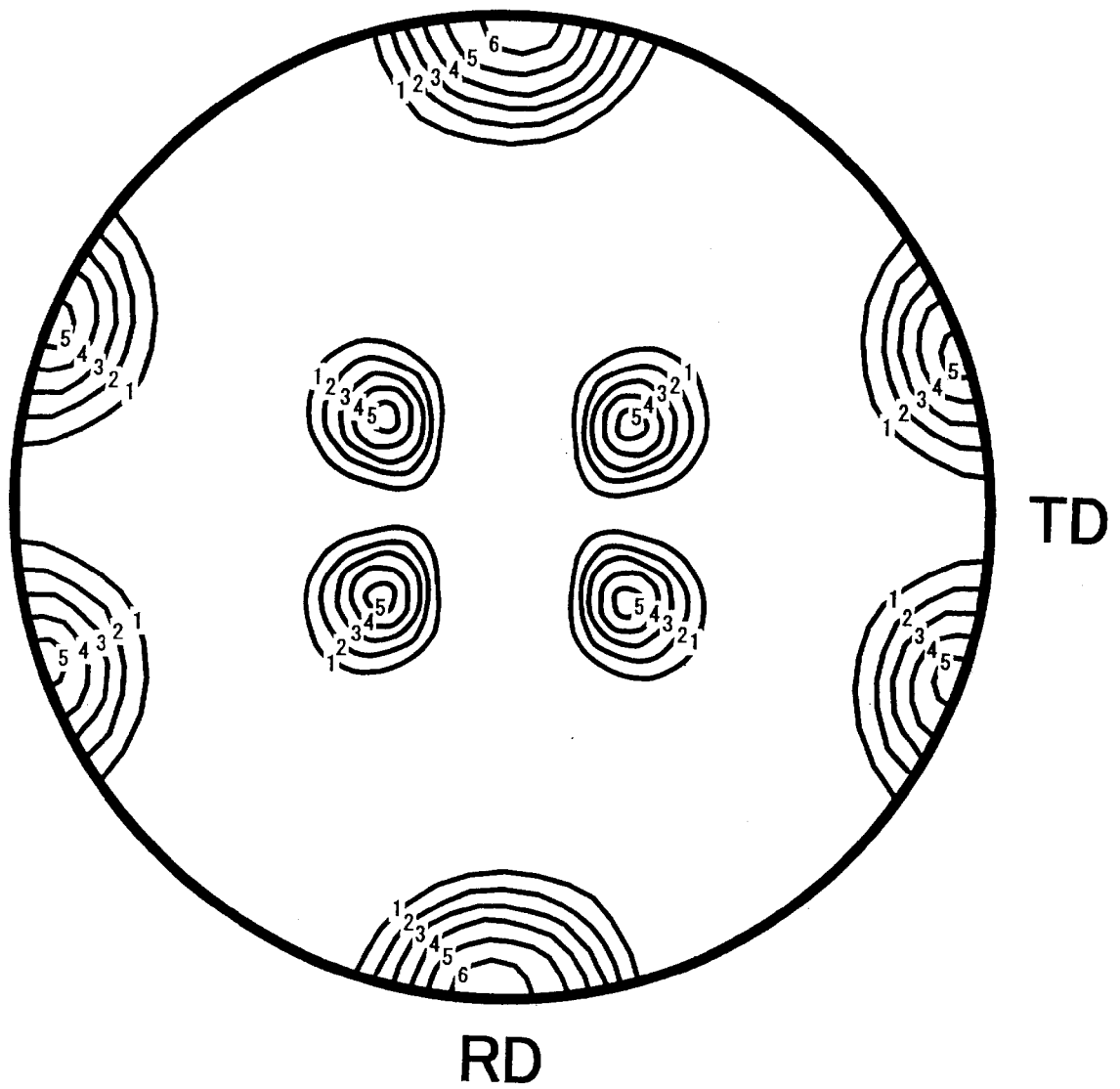


[図9]

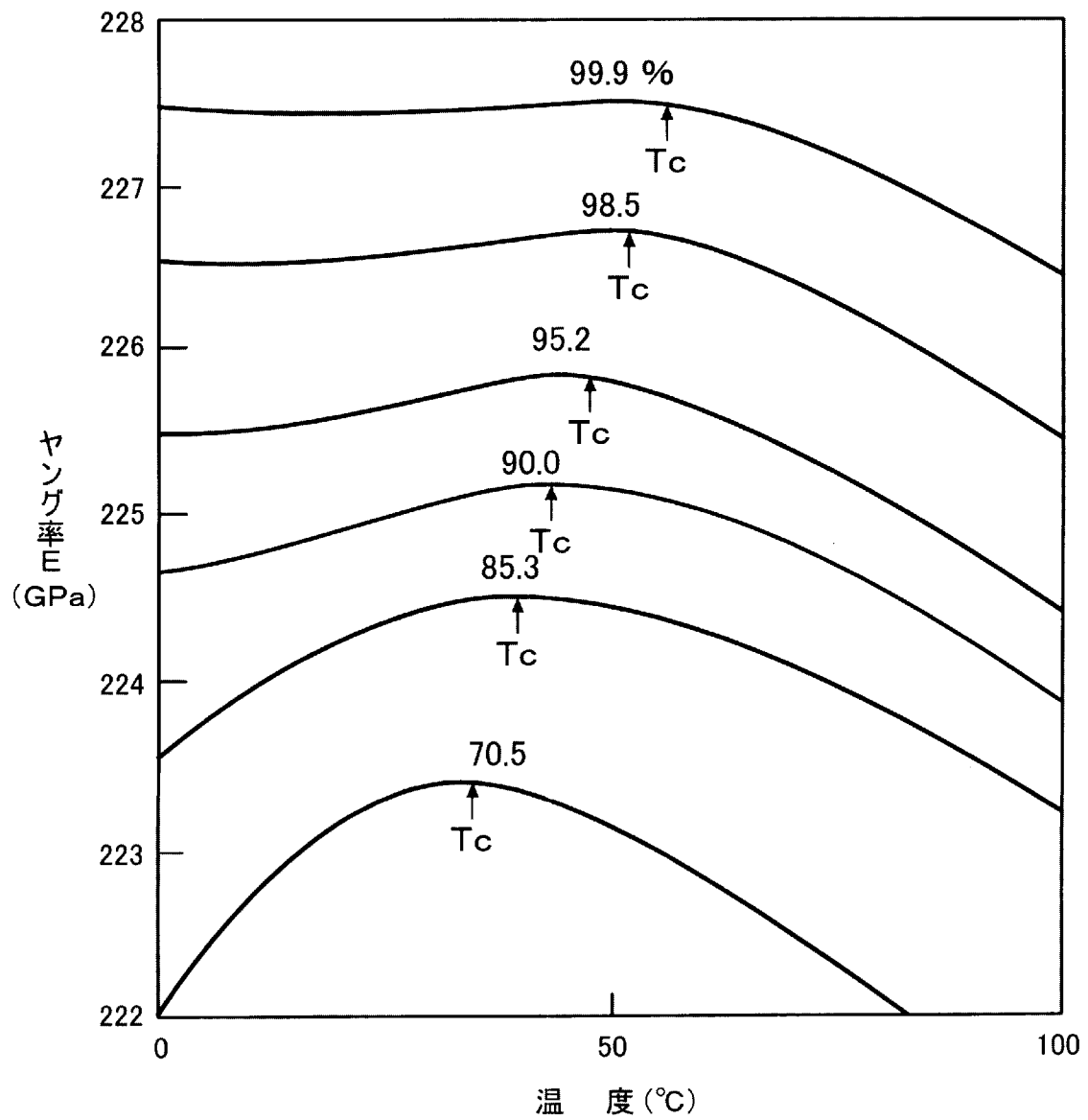


[図10]

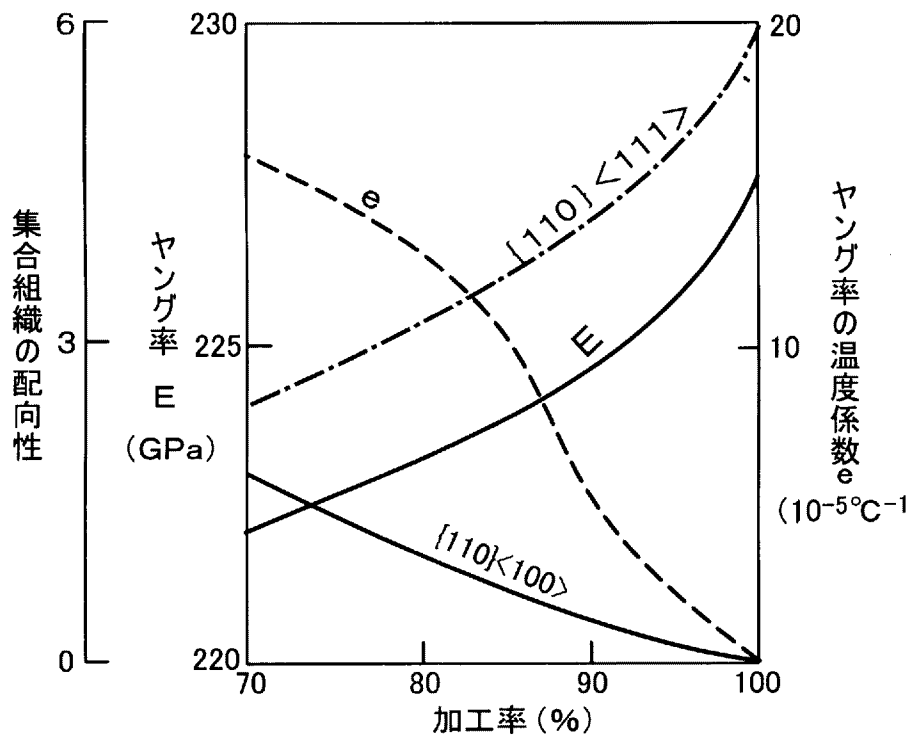
111極点図



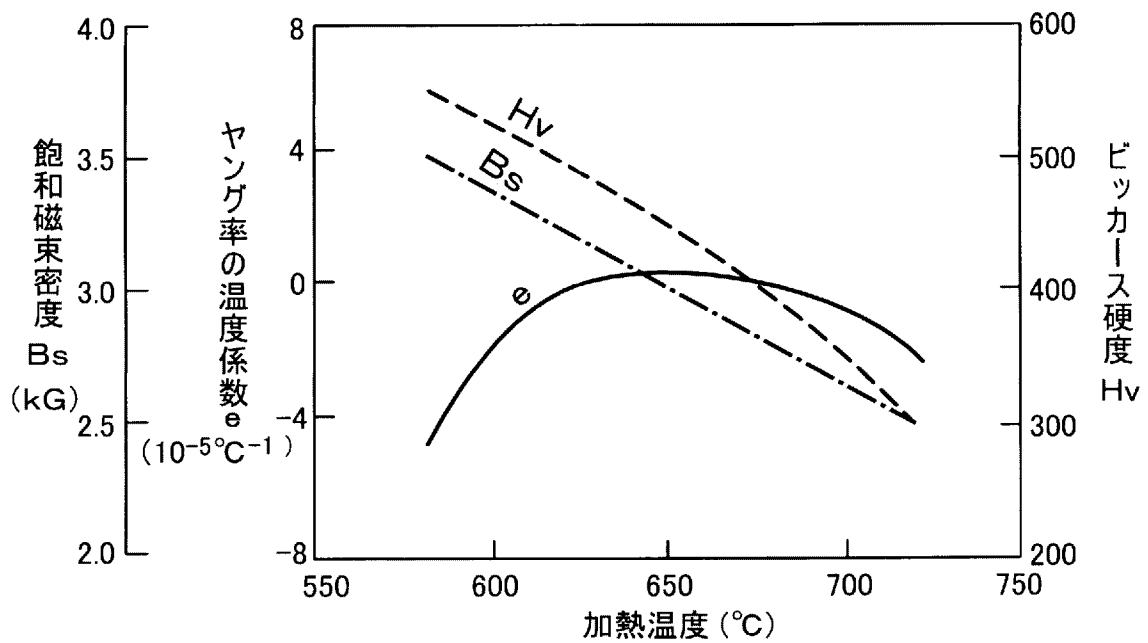
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/069458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C30/00(2006.01)i, C21D8/12(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, C22F1/10(2006.01)i, G04B17/06(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)

C22C30/00, C21D8/12, C22C38/00, C22F1/10, G04B17/06, C22F1/00, C22C27/04, C22C27/06, C22C19/00-19/07

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.
A	JP 31-010507 B1 (The Research Institute for Electric and Magnetic Materials), 14 December 1956 (14.12.1956), page 2, upper left column, line 12 to upper right column, line 15; tables 1 to 3 (Family: none)	1-12
A	JP 2004-308827 A1 (SII Micro Parts Ltd.), 04 November 2004 (04.11.2004), claims 1 to 4; paragraphs [0014], [0015] (Family: none)	1-12



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
04 February, 2010 (04.02.10)

Date of mailing of the international search report
16 February, 2010 (16.02.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22C30/00(2006.01)i, C21D8/12(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, C22F1/10(2006.01)i,
G04B17/06(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 (I P C))

Int.Cl. C22C30/00, C21D8/12, C22C38/00, C22F1/10, G04B17/06, C22F1/00, C22C27/04, C22C27/06, C22C19/00-19/07

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 31-010507 B1(財団法人電気磁気材料研究所)1956.12.14, 第2ページ左上欄第12行-右上欄第15行、第1-3表 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2004-308827 A1(株式会社エスアイアイ・マイクロパーツ) 2004.11.04, 請求項1-4, 【0014】, 【0015】 (ファミリーなし)	1-12

☐ 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

0 4 . 0 2 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 2 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

河口 展明

4 K

3 7 7 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5