

(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
2015 年 5 月 7 日(07.05.2015)



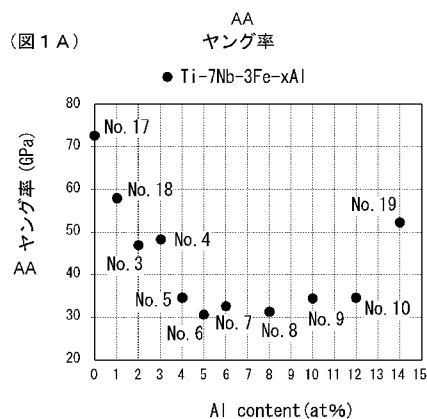
(10) 国際公開番号
WO 2015/064343 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 14/00 (2006.01) *A61L 27/00* (2006.01)
A61F 2/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/077190
- (22) 国際出願日: 2014 年 10 月 10 日(10.10.2014)
- (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 2013-227906 2013 年 11 月 1 日(01.11.2013) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人筑波大学(UNIVERSITY OF TSUKUBA) [JP/JP]; 〒3058577 茨城県つくば市天王台一丁目 1 番 1 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者: 宮崎 修一(MIYAZAKI, Shuichi); 〒3058577 茨城県つくば市天王台一丁目 1 番 1 国立大学法人筑波大学内 Ibaraki (JP). 金 熙榮(KIM, Heeyoung); 〒3058577 茨城県つくば市天王台一丁目 1 番 1 国立大学法人筑波大学内 Ibaraki (JP). 菊地 和幸(KIKUCHI, Kazuyuki); 〒3058577 茨城県つくば市天王台一丁目 1 番 1 国立大学法人筑波大学内 Ibaraki (JP). 根来 直弥(NEGORO, Naoya); 〒3058577 茨城県つくば市天王台一丁目 1 番 1 国立大学法人筑波大学内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 亀井 岳行(KAMEI, Takeyuki); 〒1040032 東京都中央区八丁堀三丁目 2 2 番 9 号 石橋ビル 3 F Tokyo (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,

[続葉有]

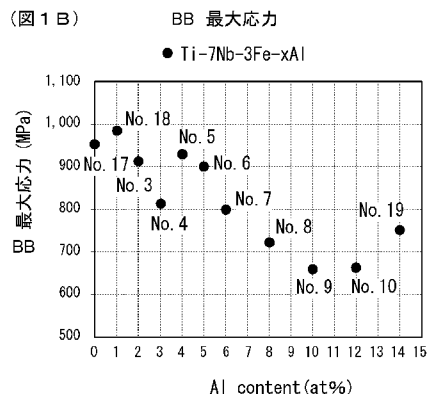
(54) Title: TITANIUM ALLOY AND ARTIFICIAL BONE

(54) 発明の名称: チタン合金および人工骨



(57) Abstract: Provided is a titanium alloy which is characterized by being composed of from 1 at% to 15 at% (inclusive) of niobium, from 2 at% to 5 at% (inclusive) of iron, from 2 at% to 12 at% (inclusive) of aluminum with the balance made up of titanium and unavoidable impurities. This titanium alloy has low Young's modulus and high strength.

(57) 要約: 1 a t % 以上 1 5 a t % 以下のニオブと、2 a t % 以上 5 a t % 以下の鉄と、2 a t % 以上 1 2 a t % 以下のアルミニウムと、残部のチタンと、不可避免の不純物と、からなることを特徴とするチタン合金により、低ヤング率で高強度のチタン合金を提供する。



AA Young's modulus
BB Maximum stress



BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

(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, LR, LS, MW,

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：チタン合金および人工骨

技術分野

[0001] 本発明は、チタン合金および前記チタン合金が使用された人工骨に関し、特に、低ヤング率で高強度のチタン合金および人工骨に関する。

背景技術

[0002] チタン合金は、生体適合性がよい（生体に使用しても拒絶反応等がでない）ことが知られており、従来から生体材料として使用されてきた。特に、骨折の部位の治療等において、インプラント材としてチタン合金を使用する場合には、骨の特性（弾性率や強度）に近い材料を使用することが好ましい。骨の弾性率（ヤング率）は、10～40 [GPa] 程度であるため、ヤング率が50 [GPa] 以下の合金が望まれている。

[0003] ヤング率が純チタンよりも低くしたチタン合金について、下記の特許文献1～10に記載の技術が公知である。

特許文献1としての特許第5143704号公報には、13～28 atom% (at%) のNbと0.1～10 at% のSnとを含有し、さらに、V, W, ZrおよびAlのうちのいずれか1種を0.1～5 at% 含有するTi-Nb-Sn系合金が記載されている。特許文献1のTi-Nb-Sn合金は、共振法で測定されたヤング率が、54.2 GPa以上となっている。

[0004] 特許文献2としての特許第5005889号公報には、Ti-(25wt%-40wt%) Nb-(0-10wt%) Sn合金や、Ti-(10wt%-16wt%) V-(0-8wt%) Sn合金が記載されている。特許文献2のTi-Nb-Sn系のチタン合金では、共振法で測定されたヤング率が、89%冷間圧延後は50 [GPa] 未満となっているが、熱処理を行った後は50 [GPa] を超えている。冷間圧延しただけで、熱処理をしないと、延性に乏しく均一伸びが非常に小さい問題がある。なお、Ti-V-Sn系のチタン合金では、共振法で測定されたヤング率は、59 [GPa] 以

上となっている。

[0005] 特許文献3としての特開2005-113227号公報には、13～28 atom% (at%) のNbと0.1～10 at%のSnとを含有するチタン合金や、13～28 atom% (at%) のNbと0.1～10 at%のSnとに加え、V, Mo, W, ZrおよびAlのうちのいずれか1種または2種以上を0.1～5 at%含有するTi-Nb-Sn系合金が記載されている。特許文献3の各合金は、共振法で測定されたヤング率が、50.4 GPa以上となっている。

[0006] 特許文献4としての特許第4152050号公報には、25～50質量% (wt%) のTiと、25～60質量%のZrと、10～20質量%のNbと、5～40質量%のTaと、を含有し、Zr/Taが0.5～1.5であり、且つ、Nb/Taが0.125～1.5、引っ張り強度/ヤング率が0.016以上、ヤング率が70 GPa以下のチタン合金が記載されている。特許文献4に記載のチタン合金では、インストロン引っ張り試験機を使用して測定されたヤング率が53.0 [GPa] 以上となっている。

[0007] 特許文献5としての特開2010-1503号公報には、10.5～25質量% (wt%) のNbと、0.1～8質量%のSnと、を含有し、0.1～8質量%のMoと、0.1～6.4質量%のCrと、0.1～4.7質量%のMnと、0.1～3.2質量%のFeと、を少なくとも1種類含有し、Mo、Cr、Mn、Feのモリブデン当量が2～8、且つ、(Nbの質量%/3.5) + (モリブデン当量) が9～11であるチタン合金が記載されている。特許文献5に記載のチタン合金では、共振法により測定されたヤング率は、67.1 [GPa] 以上となっている。

[0008] 特許文献6としての特許第3375083号公報には、30～60質量% (wt%) のVa族元素 (V, Nb, Ta) と、を含有するチタン合金が記載されている。特許文献6に記載のチタン合金では、インストロン引っ張り試験機により測定された応力-歪み線図から、平均ヤング率を測定しており、平均ヤング率が46 [GPa] 以上となっている。なお、平均ヤング率に関

しては、特許文献4の段落番号「0006」に記載されているように、一般のヤング率とは異なる指標であり、一般のヤング率に比べて、低い値となる。したがって、特許文献6に記載されたチタン合金における一般のヤング率は、甘めに見積もっても50 [GPa] 以下を実現しているとは考えにくい。

[0009] 特許文献7としての特開2004-353039号公報には、10～35質量% (wt%) のZrと、8～14質量%のCrと、を含有するチタン合金が記載されている。特許文献7に記載のチタン合金では、共振法により測定されたヤング率は、72 [GPa] 以上となっている。

[0010] 特許文献8としての特開2004-162171号公報には、0.3～3質量% (wt%) の酸素、窒素、炭素の1種類以上と、1.8質量%以下のAlと、を含有するチタン合金において、Mo、V、W、Nb、Ta、Fe、Cr、Ni、Co、Cuのモリブデン当量からAlの質量%を減算した値が3～11質量%であるチタン合金が記載されている。特許文献8に記載のチタン合金では、応力-歪み線図から導出されたヤング率は、50 [GPa] 以上となっている。

[0011] 特許文献9としての特開2010-216011号公報には、3.5～7.0質量% (wt%) のAlと、1.4～3.6質量%のFeと、2.0～10.0質量%のMoと、を含有し、モリブデン当量が6.0～14.0質量%であるチタン合金が記載されている。特許文献9に記載のチタン合金では、共振法により測定されたヤング率は、65 [GPa] 以上となっている。

[0012] 特許文献10としての特開2008-101234号公報には、12～30重量% (wt%) のNbと、12～30重量%のZrと、1～6重量%のAlと、1～8重量%のCrと、1～8重量%のSnと、を含有するチタン合金が記載されている。特許文献10に記載のチタン合金では、引張り試験機を使用してJISに基づいて測定されたヤング率は、80 [GPa] 以上となっている。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特許第5 1 4 3 7 0 4号公報（「0 0 2 6」）

特許文献2：特許第5 0 0 5 8 8 9号公報（「0 0 3 2」～「0 0 4 2」、図2）

特許文献3：特開2 0 0 5－1 1 3 2 2 7号公報（「0 0 2 6」～「0 0 2 7」）

特許文献4：特許第4 1 5 2 0 5 0号公報（「0 0 4 9」、「0 0 5 3」）

特許文献5：特開2 0 1 0－1 5 0 3号公報（「0 0 2 8」～「0 0 3 0」）

特許文献6：特許第3 3 7 5 0 8 3号公報（「0 1 1 4」～「0 1 2 2」）

特許文献7：特開2 0 0 4－3 5 3 0 3 9号公報（「0 0 1 3」～「0 0 1 5」）

特許文献8：特開2 0 0 4－1 6 2 1 7 1号公報（「0 0 4 5」～「0 0 5 1」）

特許文献9：特開2 0 1 0－2 1 6 0 1 1号公報（「0 0 3 0」～「0 0 3 2」）

特許文献10：特開2 0 0 8－1 0 1 2 3 4号公報（「0 0 3 7」、図1）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] （従来技術の問題点）

前述のように、従来のチタン合金では、5 0 [G P a] 未満のものはほとんど存在せず、骨のヤング率に近い2 0～4 0 [G P a] のチタン合金は得られていない。骨のインプラントとして、骨よりもヤング率の高い材料を使用した場合、荷重が骨にかからず、インプラントにかかってしまい、かえって骨が弱くなってしまう問題がある。

また、従来の低ヤング率チタン合金はZ r、T aなど高価で重いレアメタルを多く含んでいる。

一方で、一般的に、合金では、ヤング率を低くすると、引っ張り強度も低下する傾向にあり、強度が低下すると、永久歪みが入り易く耐久性に乏しい。

[0015] 本発明は、低ヤング率で高強度のチタン合金を提供することを技術的課題とする。

課題を解決するための手段

[0016] 前記技術的課題を解決するために、請求項 1 に記載の発明のチタン合金は、

1 a t % 以上 1 5 a t % 以下のニオブと、
2 a t % 以上 5 a t % 以下の鉄と、
2 a t % 以上 1 2 a t % 以下のアルミニウムと、
残部のチタンと、
不可避免的不純物と、
からなることを特徴とする。

[0017] 前記技術的課題を解決するために、請求項 2 に記載の発明の人工骨は、請求項 1 に記載のチタン合金により構成されたことを特徴とする。

発明の効果

[0018] 請求項 1、2 に記載の発明によれば、従来の構成に比べて、低ヤング率で高強度のチタン合金を提供することができる。また、鉄とアルミニウムを使用しており、レアメタルを使用する場合に比べて、原材料費を低減できると共に、融点を低下させることができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図 1 はアルミニウムの濃度を変化させた場合の合金の特性の変化を評価した結果であり、図 1 A は横軸にアルミニウムの含有量を取り縦軸にヤング率を取ったグラフ、図 1 B は横軸にアルミニウムの含有量を取り縦軸に最大応力を取ったグラフである。

[図2]図 2 はアルミニウムの濃度依存性を対比する説明図であり、合金 5，17，19 の応力-歪み曲線のグラフであって、横軸にひずみを取り、縦軸に

応力を取ったグラフである。

[図3]図3は鉄の濃度を变化させた場合の合金の特性の変化を評価した結果であり、図3Aは横軸に鉄の含有量を取り縦軸にヤング率を取ったグラフ、図3Bは横軸に鉄の含有量を取り縦軸に最大応力を取ったグラフである。

[図4]図4は鉄の濃度依存性を対比する説明図であり、合金5，15，23の応力-歪み曲線のグラフであって、横軸にひずみを取り、縦軸に応力を取ったグラフである。

[図5]図5は既存の合金と実施例の合金との対比説明図であり、横軸にヤング率を取り縦軸に引っ張り強さを取ったグラフである。

発明を実施するための形態

[0020] 次に実施例を使用して、本発明を詳細に説明する。

実施例 1

[0021] 本発明の実施例である下記表1に示す合金組成の合金1～合金13および比較例としての合金14～合金24の試験片を作製して、実験を行った。実験に使用した試験片は、下記の方法(1)～(3)により作製された。

(1) 各金属元素のa t %を計測してアーク溶解法により溶融して合金インゴットを作製する。すなわち、合金1 (T i - 1 3 N b - 2 F e - 4 A l) は、1 3 a t %のN bと、2 a t %のF eと、4 a t %のA lと、残部 (8 1 a t %) のT i の合金組成の合金であり、合金2 (T i - 7 N b - 3 F e - 2 A l) は7 a t %のN bと、3 a t %のF eと、2 a t %のA lと、残部 (8 8 a t %) のT i の合金組成の合金である。

(2) 作成された合金インゴットを冷間圧延機で80%～95%の圧延率で冷間圧延して、板材を作製する。

(3) 板材から測定用の試験片を放電加工機により切り出す。ヤング率測定用の試験片は長さ30mm、幅6mm、厚さ0.2mmである。引張試験の試験片はゲージ長20mm、幅1.5mm、厚さ0.2mmである。

(4) 切り出した試験片に、アルゴン雰囲気中で900℃、30分の熱処理を施す。

[0022] (合金特性の測定試験)

前記作製方法で作製された合金のヤング率は片持ち共振法により、最大強度は引張試験により測定した。冷間圧延機で80%の圧延が出来ず、試験片が得られなかった場合には、「－」で表記した。

また、95%冷間圧延が可能な場合は加工性が良好な「○」、95%冷間圧延が不能であったが90%冷間圧延が可能な場合は「△」、90%冷間圧延が不能な場合は「×」と評価した。

結果を表1に示す。

[0023] [表1]

組成表 (at%)

区分	合金 No.	Ti	Nb	Fe	Al	ヤング率 (GPa)	最大応力 (MPa)	加工性
本合金系	1	残部	15	2	4	48.8	605	○
	2	残部	7	2	4	45.5	813	△
	3	残部	7	3	2	46.8	912	○
	4	残部	7	3	3	48.3	811	○
	5	残部	7	3	4	34.7	929	○
	6	残部	7	3	5	30.6	898	○
	7	残部	7	3	6	32.8	799	○
	8	残部	7	3	8	31.4	736	○
	9	残部	7	3	10	34.5	657	○
	10	残部	7	3	12	34.8	663	△
	11	残部	7	4	4	41.2	734	○
	12	残部	7	5	4	42.4	691	○
	13	残部	1	5	4	38.1	846	△
比較例	14	残部	16	2	4	51.7	587	○
	15	残部	7	0	4	62.7	574	○
	16	残部	7	1	4	64.3	709	○
	17	残部	7	3	0	72.6	949	△
	18	残部	7	3	1	57.2	983	○
	19	残部	7	3	14	52.4	779	△
	20	残部	7	3	20	－	－	×
	21	残部	7	6	4	59.5	772	○
	22	残部	7	7	4	60.1	789	○
	23	残部	7	10	4	66.9	741	○
	24	残部	0	3	4	－	－	×

○95%冷間圧延可 △90%冷間圧延可 ×90%冷間圧延不可

[0024] 前記実験結果から、Nbが1～15at%、Feが2～5at%、Alが2～12at%の四元合金では、ヤング率が50[GPa]未満且つ、最大応力が600[MPa]以上であると共に、少なくとも90%冷間加工性が可能な良好な加工性を有することが確認された。特に、合金5～10、13は、ヤング率が30[GPa]台を実現しており、人間の骨のヤング率に近く、人工骨の材料として好適に使用可能である。

前記実験結果から、ニオブが添加されない場合、合金24に示すように、ヤング率や最大応力が測定できず、冷間加工性が非常に悪い問題がある。一方で、ニオブが16at%より多い場合、合金14に示すように、最大応力（強度）が低くなり、ヤング率が50[GPa]を超える問題がある。

[0025] 図1はアルミニウムの濃度を変化させた場合の合金の特性の変化を評価した結果であり、図1Aは横軸にアルミニウムの含有量を取り縦軸にヤング率を取ったグラフ、図1Bは横軸にアルミニウムの含有量を取り縦軸に最大応力を取ったグラフである。

図2はアルミニウムの濃度依存性を対比する説明図であり、合金5，17，19の応力-歪み曲線のグラフであって、横軸にひずみを取り、縦軸に応力を取ったグラフである。

図1において、ニオブ（Nb）、鉄（Fe）の含有量を固定して、アルミニウム（Al）の含有量（濃度）を変化させた場合に、どのような特性の変化が起こるか確認をした。具体的には、合金3～10、17～19について、ヤング率と最大応力をグラフ状にプロットした。したがって、図1Aに示すように、さらに、アルミニウムが2at%未満の場合、合金17，18に示すように、ヤング率が高くなりすぎる問題がある。一方で、アルミニウムが、14at%以上になると、合金19（および合金20）に示すように、ヤング率が再び高くなり且つ加工性も悪化する問題がある。

図2に示すように、応力-歪み曲線の立ち上がりの角度が、ヤング率に相当するが、合金17，19は、角度が高い（＝ヤング率が高い）が、合金5では、角度が低く（ヤング率が低く）なっている。

[0026] 図3は鉄の濃度を変化させた場合の合金の特性の変化を評価した結果であり、図3Aは横軸に鉄の含有量を取り縦軸にヤング率を取ったグラフ、図3Bは横軸に鉄の含有量を取り縦軸に最大応力を取ったグラフである。

図4は鉄の濃度依存性を対比する説明図であり、合金5, 15, 23の応力-歪み曲線のグラフであって、横軸にひずみを取り、縦軸に応力を取ったグラフである。

図3において、ニオブ(Nb)、アルミニウム(Al)の含有量を固定して、鉄(Fe)の含有量(濃度)を変化させた場合に、どのような特性の変化が起こるか確認をした。具体的には、合金2, 5, 11, 12, 15, 16, 21~23について、ヤング率と最大応力をグラフ状にプロットした。したがって、図3、図4からわかるように、鉄が2at%未満の場合、合金15, 16に示すように、最大応力(強度)が低くなる問題がある。一方で、鉄が6at%以上の場合には、合金21~23に示すように、ヤング率が高くなりすぎる問題がある。

[0027] 図5は既存の合金と実施例の合金との対比説明図であり、横軸にヤング率を取り縦軸に引っ張り強さを取ったグラフである。

よって、実施例の合金では、1at%以上5at%以下のニオブと、2at%以上5at%以下の鉄と、2at%以上12at%以下のアルミニウムと、を含有するチタン合金により、特許文献1~10に示す合金に比べて、ヤング率が50[GPa]未満、且つ、強度が600[MPa]以上であると共に、加工性がよい合金を提供することができる。

図5に示すように、一般の鉄系の合金やチタン合金、アルミ合金、マグネシウム合金では、ヤング率が高くなると強度が高くなり、ヤング率が低くなると強度が低くなる傾向がある。これらに対して、合金5に示すように実施例の合金では、50[GPa]未満の低ヤング率を実現しつつ、高強度のチタン合金を実現できる。したがって、低ヤング率、高強度で、加工性もよく、生体適合性の高いチタン合金を提供することができる。

[0028] また、実施例の合金では、Nbが15at%以下であると共に、FeとAl

I という比較的価格の安い元素を使用しているため、V や Zr、Mo、W のような、いわゆるレアメタルを使用する従来の合金に比べて、製造コストも低減することができる。

また、一般に、チタン合金では、Ti-Ni 合金以外のチタン系の合金は、融点が高く、溶かして製造、加工等をするために、大がかりな施設が必要になる問題がある。これに対して、実施例の合金では、Fe や Al が添加されているため、合金の融点が下がりやすい。したがって、高温にしなくても製造等が可能であり、製造コストも低減することが期待できる。

[0029] 以上、本発明の実施例を詳述したが、本発明は、前記実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の要旨の範囲内で、種々の変更を行うことが可能である。

例えば、高い生体適合性を利用して、人工骨やインプラント、歯列矯正ワイヤ等の手術や治療等で使用される生体・医療部材に好適に利用可能であるが、これに限定されない。例えば、低ヤング率（高柔軟性）、高強度を利用して、眼鏡のフレームやゴルフクラブ、サスペンションやスプリング等の自動車、二輪車用部品、テントのポール等のレジャー用品等にも好適に適用可能である。

請求の範囲

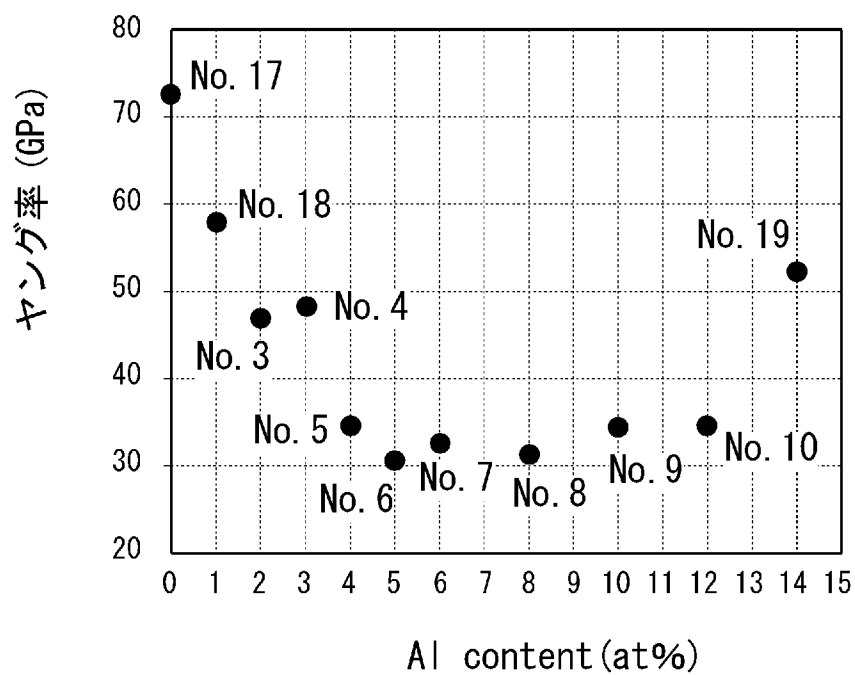
- [請求項1] 1 a t %以上1 5 a t %以下のニオブと、
 2 a t %以上5 a t %以下の鉄と、
 2 a t %以上1 2 a t %以下のアルミニウムと、
 残部のチタンと、
 不可避免的不純物と、
 からなることを特徴とするチタン合金。
- [請求項2] 請求項1 に記載のチタン合金により構成されたことを特徴とする人
工骨。

[図1]

(図 1 A)

ヤング率

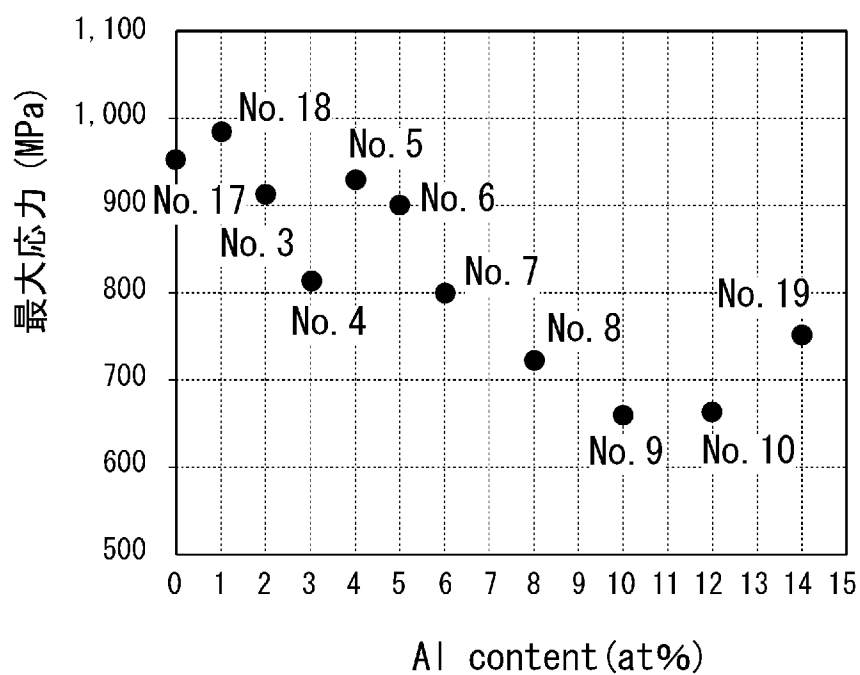
● Ti-7Nb-3Fe-xAl



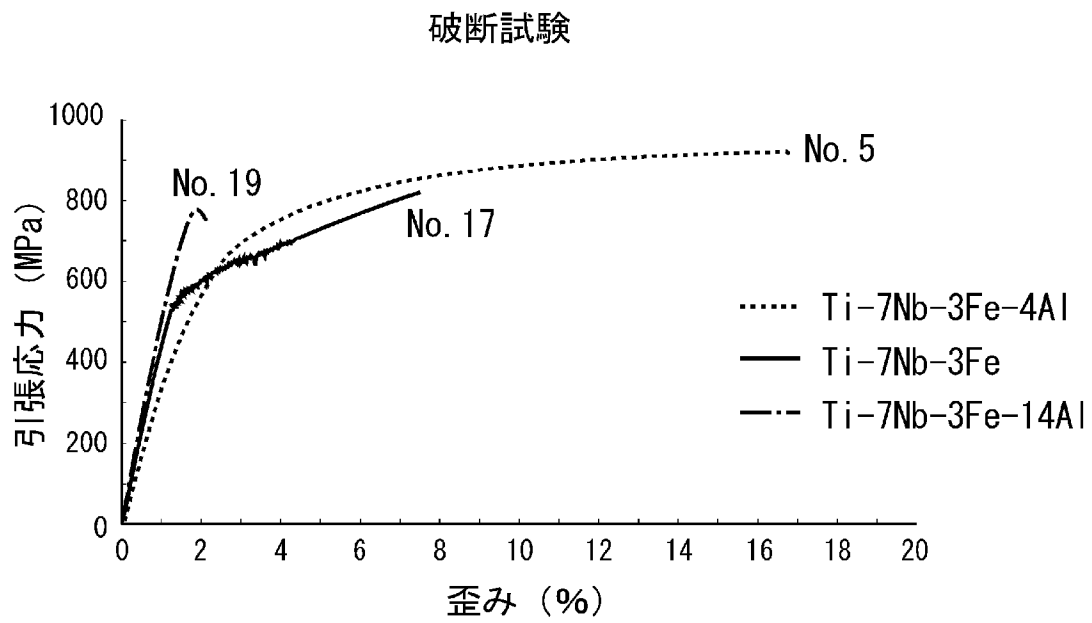
(図 1 B)

最大応力

● Ti-7Nb-3Fe-xAl



[図2]

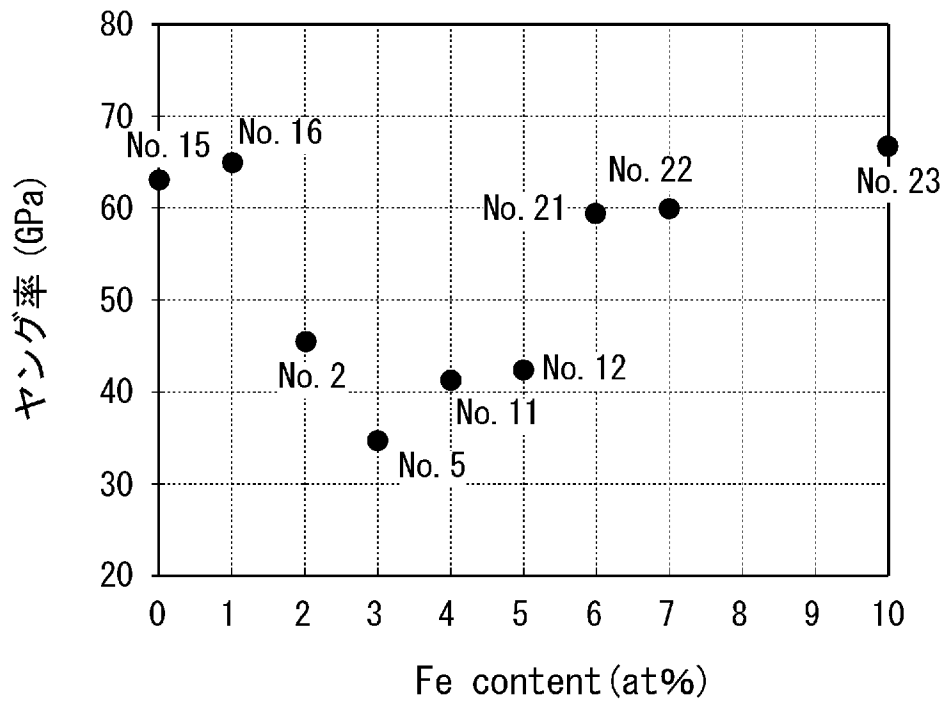


[図3]

(図3 A)

ヤング率測定

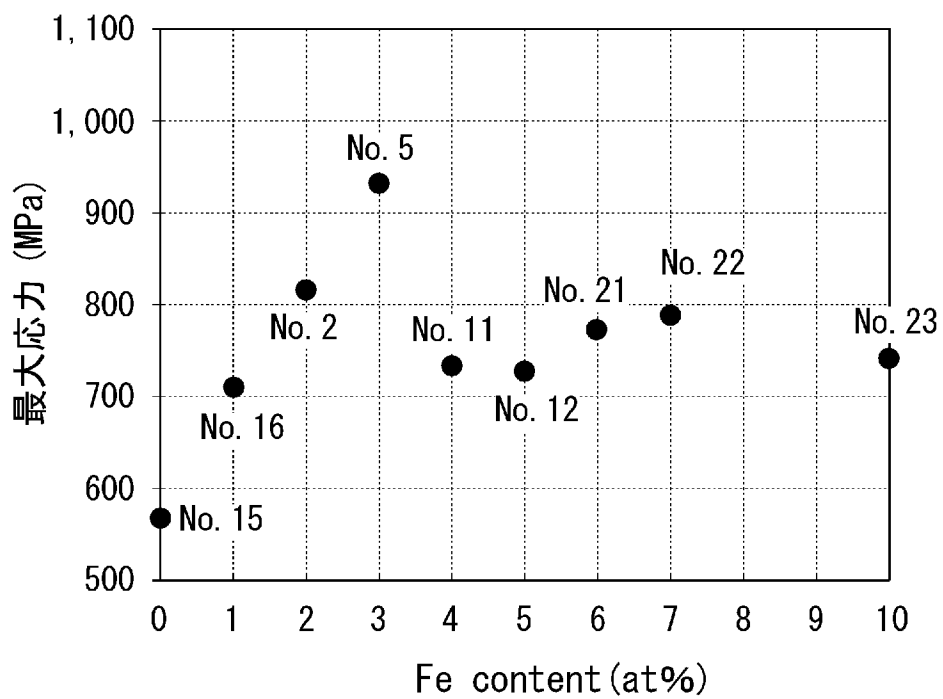
● Ti-7Nb-xFe-4Al



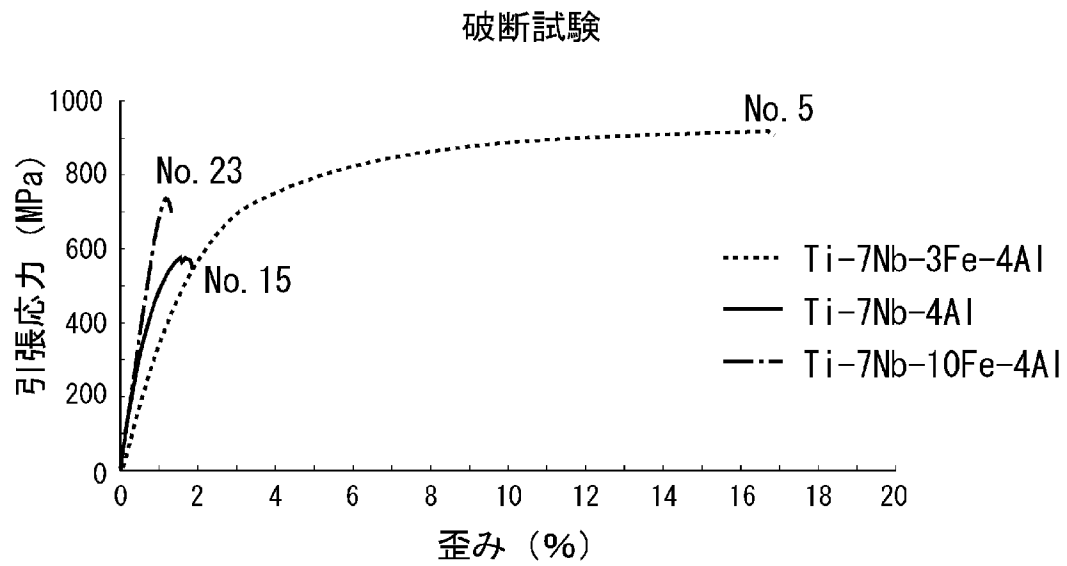
(図3 B)

最大応力

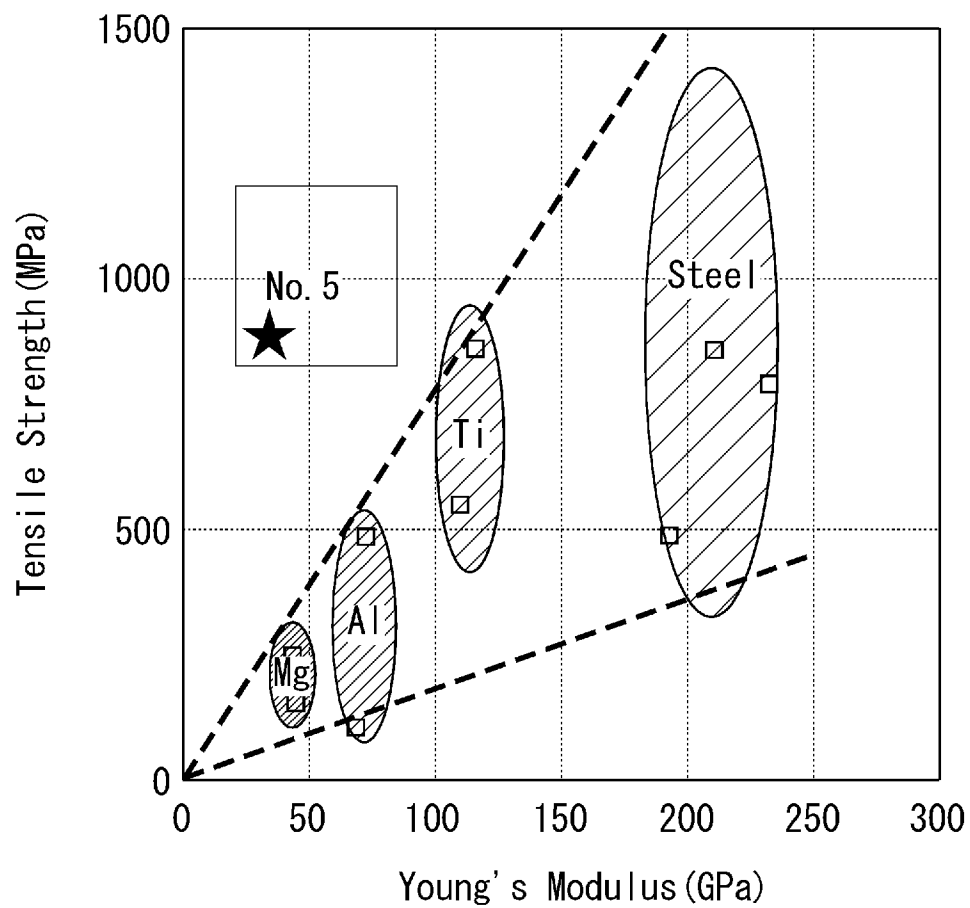
● Ti-7Nb-xFe-4Al



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/077190

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C14/00(2006.01)i, A61F2/28(2006.01)i, A61L27/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C14/00, A61F2/28, A61L27/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	JP 07-278704 A (Nippon Steel Corp.),	1
Y	24 October 1995 (24.10.1995), paragraphs [0006] to [0010], [0018] (Family: none)	2
Y	JP 2008-196044 A (Daido Steel Co., Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), paragraphs [0002] to [0006] & US 2007/0227628 A1 & EP 1842933 A1	2
A	JP 2012-052219 A (Kobe Steel, Ltd.), 15 March 2012 (15.03.2012), paragraph [0055] (Family: none)	1, 2

☒ 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
25 December 2014 (25.12.14)

Date of mailing of the international search report
13 January 2015 (13.01.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/077190

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 2008-006445 A (Tohoku University), 17 January 2008 (17.01.2008), paragraph [0014] (Family: none)	1, 2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C14/00(2006.01)i, A61F2/28(2006.01)i, A61L27/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C14/00, A61F2/28, A61L27/00

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	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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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	JP 07-278704 A（新日本製鐵株式会社）1995. 10. 24,	1
Y	段落【0006】－【0010】、【0018】（ファミリーなし）	2
Y	JP 2008-196044 A（大同特殊鋼株式会社）2008. 08. 28, 段落【0002】－【0006】 & US 2007/0227628 A1 & EP 1842933 A1	2
A	JP 2012-052219 A（株式会社神戸製鋼所）2012. 03. 15, 段落【0055】（ファミリーなし）	1, 2

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「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

2 5 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 1 . 2 0 1 5

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）

川村 裕二

4 K

3 3 4 9

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 2008-006445 A（国立大学法人東北大学）2008.01.17, 段落【0014】（ファミリーなし）	1, 2