

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 4 区分

【発行日】平成22年8月5日(2010.8.5)

【公開番号】特開2010-138491(P2010-138491A)

【公開日】平成22年6月24日(2010.6.24)

【年通号数】公開・登録公報2010-025

【出願番号】特願2009-261376(P2009-261376)

【国際特許分類】

C 2 2 C 30/02 (2006.01)

C 2 2 C 38/00 (2006.01)

C 2 1 D 9/46 (2006.01)

C 2 1 D 8/06 (2006.01)

G 0 4 B 17/06 (2006.01)

【F I】

C 2 2 C 30/02

C 2 2 C 38/00 3 0 2 R

C 2 1 D 9/46 P

C 2 1 D 8/06 B

G 0 4 B 17/06 Z

【手続補正書】

【提出日】平成22年5月12日(2010.5.12)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 2】

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 3 1 - 1 0 5 0 7 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、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、鑄塊の鍛練を行う；さらに用途に応じて鑄塊を常温又は高温で線引き又は圧延などの加工を施して所要形状にした後、500～1100 で焼鈍後徐冷し；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；また鑄塊を高温より焼入れすることができるというものである。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。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 9】

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)の量を合金番号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、 $0 \sim 40$ 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%の線引き加工を施し、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 $\{110\} < 111 \rangle$ 集合組織を形成しなかったものである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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、弱磁性であり、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。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

(6)第6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処理した後冷却し、ついで線引き加工と $800 \sim 950$ 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 $580 \sim 700$ 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。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

図2は、 $\{110\} < 111 \rangle$ 集合組織を有するFe-(Co+Ni)-(Cr+Mo+)擬3元系合金(副成分)について、飽和磁束密度 B_s の2500G及び3500Gと、 $0 \sim 40$ におけるヤング率の温度係数 e の $-5 \times 10^{-5} \sim -1$ 及び $+5 \times 10^{-5} \sim -1$ の等高線(但し、図中では -1 の単位は省略)を、同時に示したものである。 $B_s 2500 \sim 3500$ Gの範囲(実線で表わす)と $e (-5 \sim +5 \times 10^{-5} \sim -1)$ 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+) の13.5～16.0%及び残部Fe(但しFe37%以上)の組成範囲を特定して、弱磁性であり、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。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

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、本発明合金は飽和磁束密度が2500～3500G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。一方飽和磁束密度が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 5×10^{-1} を超えて大きくなる。即ち、 T_c が40以下の場合は、0～40におけるヤング率の温度係数 $(-5 \sim +5) \times 10^{-5} \sim -1$ の値を有する恒弾性特性が得られない。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

(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 $(-5 \sim +5) \times 10^{-5} \sim -1$ であり、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。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

(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、ひげぜんまいを図3に示すようにクセ付けすることが困難になり、時計のひげぜんまいとしては不適当になる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

(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%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。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

（ハ）均質化处理

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处理をした後冷却する。均質化处理温度が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れば、その後凝固の影響が現れる。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

（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、<111>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残留するために、中間熱処理により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、<111>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 を超え高温になるにしたがい、<111>繊維軸は急激に減少する。なお、前掲（ハ）項の均質化处理において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、ついで当該線材を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<111>繊維軸を有する線材が得られる。即ち、この高い<111>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<111>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、<111>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。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0034】

（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 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 $\{110\} <111>$ 集合組織が効果的に形成され、ヤング率 - 温度曲線の山 (T_c 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 $0 \sim 40^\circ\text{C}$ におけるヤング率の温度係数が小さくなって、 $(-5 \sim +5) \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 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 B_s が大きくなり、その T_c 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 - 温度曲線の山の高温側への移動は飽和磁束密度の上昇を伴っているものと考えられる。

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、 $\{110\} <111>$ 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、 $0 \sim 40^\circ\text{C}$ におけるヤング率の温度係数 e が、 $5 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 以下に小さくなり、その結果 $(-5 \sim +5) \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ の恒弾性特性が得られるのである。

【手続補正 13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0038】

【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 ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	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

【手続補正 1 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 4 0】

【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

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0044】

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、合金番号12及び合金番号24は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・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。

【手続補正 16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0046】

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置きに設置する。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設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回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。

$$C = (R1 - R2) / (T1 - T2)$$

R1、R2は、各温度環境即ち下記 T1、T2における1日当たりの遅れ進み（日差）

T1、T2は、日差が測定された温度であり、T1は8℃又は38℃の一方、T2は他方である。

その結果を表5に示す。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0049】

【表 6】

落下衝撃での振り角及び歩度変化量の比較							
	姿勢	合金番号12		合金番号24		I (比較例)	
		歩度変化量 秒/日	振り角変化量 度	歩度変化量 秒/日	振り角変化量 度	歩度変化量 秒/日	振り角変化量 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

【手続補正 1 8】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0 0 5 3
【補正方法】変更
【補正の内容】
【0 0 5 3】

【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