(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
2023年3月9日(09.03.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/032265 A1

(51) 国際特許分類:
C22C 14/00 (2006.01) *C22F 1/18* (2006.01)
C22F 1/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/008831

(22) 国際出願日： 2022年3月2日(02.03.2022)

(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 2021-143932 2021年9月3日(03.09.2021) JP

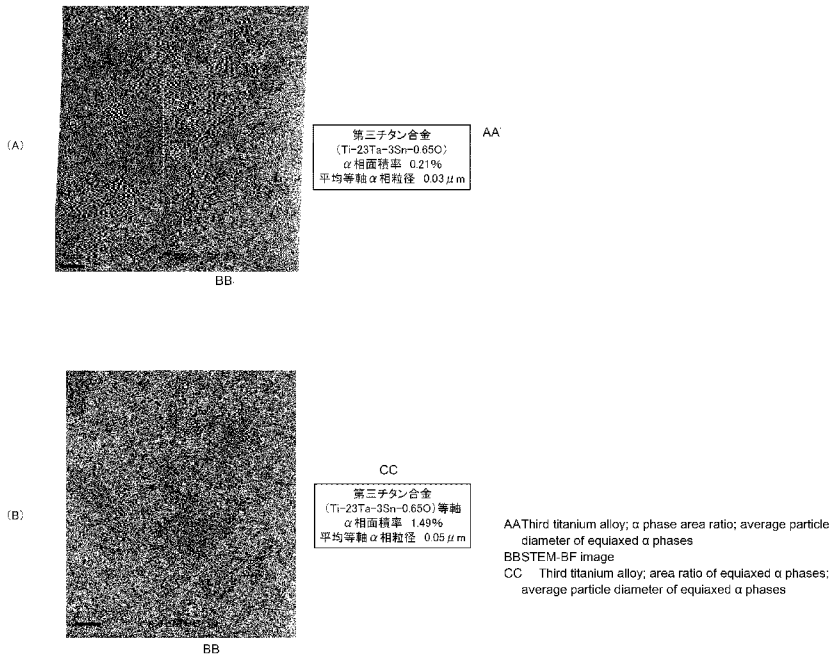
(71) 出願人: 日本ピストンリング株式会社 (**NIPPON PISTON RING CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒3388503 埼玉県さいたま市中央区本町東五丁目１２番１０号 Saitama (JP).

(72) 発明者: 久保 敬純 (**KUBO Takasumi**); 〒3388503 埼玉県さいたま市中央区本町東５丁目１２番１０号 日本ピストンリング株式会社内 Saitama (JP). 新澤 真洋 (**SHINZAWA Masahiro**); 〒3388503 埼玉県さいたま市中央区本町東５丁目１２番１０号 日本ピストンリング株式会社内 Saitama (JP). 木村 勇貴 (**KIMURA Yuki**); 〒3388503 埼玉県さいたま市中央区本町東５丁目１２番１０号 日本ピストンリング株式会社内 Saitama (JP). 新井 真幸 (**ARAI Mayuki**); 〒3388503 埼玉県さいたま市中央区本町東５丁目１２番１０号 日本ピストンリング株式会社内 Saitama (JP). 中崎 史也 (**NAKAZAKI Fumiya**); 〒3388503 埼玉県さいたま市中央区本町東５丁目１２番１０号 日本ピストンリング株式会社内 Saitama (JP).

WO 2023/032265 A1

(54) **Title:** TITANIUM ALLOY AND METHOD FOR PRODUCING TITANIUM ALLOY

(54) 発明の名称： チタン合金、及びチタン合金の製造方法



AAThird titanium alloy; α phase area ratio; average particle diameter of equiaxed α phases
BBSTEM-BF image
CC Third titanium alloy; area ratio of equiaxed α phases; average particle diameter of equiaxed α phases

(57) **Abstract:** This titanium alloy has an increased oxygen content relative to the prior art, and comprises, with the whole thereof being 100 atomic % (at%), 15-27 at% tantalum (Ta), 1-8 at% tin (Sn), and 0.4-1.7 at% oxygen (O), the remainder being titanium (Ti) and unavoidable impurities. The average particle diameter of equiaxed α phases in this titanium alloy is preferably in the range of 0.01-1.0 μ m. The area ratio occupied by equiaxed α phases per unit area in this titanium alloy is preferably in the range of 0.1-10%.

［続葉有］

(74) 代理人：佐原 雅史，外(SAHARA Masashi et al.)；〒3300854 埼玉県さいたま市大宮区桜木町１丁目９番地１８ 大宮三貴ビル５階 彩都総合特許事務所 Saitama (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, 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：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明のチタン合金は、従来よりも酸素の含有率を上げたものであり、全体を１００原子％（ａｔ％）としたときに、１５～２７ａｔ％のタンタル（Ｔａ）と、１～８ａｔ％のスズ（Ｓｎ）と、０．４～１．７ａｔ％の酸素（Ｏ）と、残部がチタン（Ｔｉ）と不可避不純物とからなる。そして、本発明のチタン合金における等軸α相の平均粒径は、０．０１μｍ～１．０μｍの範囲内が好ましい。また、本発明のチタン合金における単位面積当たりに等軸α相が占める面積率は、０．１％～１０％の範囲内が好ましい。

明　細　書

発明の名称 ： チタン合金、及びチタン合金の製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、チタン合金、及びチタン合金の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　従来、チタン合金として、タンタルとスズを含むチタン合金が提案されていた（例えば、特許第５８５５５８８号公報参照）。このチタン合金に対して冷間加工を行った後に所定温度で熱処理することにより、その冷間加工で出来た残留歪みを除去しつつ、α相やω相をβ相に変えていた。

[0003]　また、従来、チタン合金の製造方法として、例えば、柱状のチタンと、ワイヤ状又は薄板状の添加金属を浮揚溶解装置のるつぼ内にセットし、これらを所定の溶解条件で溶解させて、るつぼ内で自然冷却してチタン合金を得るものがあった（例えば、特開２００２－０１２９２３号公報参照）。また、従来、チタン合金の製造方法として、例えば、チタン粉末と、バナジウム族元素の粉末を混合して加熱容器内にセットし、これらを加圧・加熱して焼結されることでチタン合金を得るものがあった（例えば、特許第３３７５０８３号公報参照）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　しかしながら、本発明者らの研究において、特許文献１に記載のチタン合金は、冷間加工後に８００℃以上で熱処理を行うと、応力－歪み線図において２段階降伏点が発生するような特性となり、弾性限歪みが低下することが明らかとされた。このため、そのチタン合金は、小さな力でも変形が生じ易くなるような特性となってしまう。例えば、熱処理を行ったそのチタン合金製の棒材（ワーク）に対して、更に旋盤加工する場合、チタン合金棒材に切削工具を接触させると、その力で棒材が容易に曲がってしまうため切削が困難となる。

[0005] 本発明者らの未公知の研究の過程において、上記状況を解決するために、特許文献１に記載のチタン合金に対する熱処理の後に、時効処理を行おうとしたが、特許文献１に記載のチタン合金は、β安定化元素のタンタルの含有量が多く、α相の析出に数日間の時効処理を必要とするという課題が生じた。

[0006] 本第一発明は、斯かる実情に鑑み、従来よりも酸素の含有率を上げたチタン合金を提供しようとするものである。

[0007] 一方で、積極的にチタン合金に酸素を含有させようとする場合、上記特許文献２のチタン合金の製造方法では、溶解中において、大気中の元素がチタン合金に混入するので、チタン合金の組成を高精度に制御することが難しい。結果、特許文献２の製造方法では、そもそも酸素量のコントロールができないという問題があった。

[0008] また、本発明者らの研究によると、上記特許文献３のチタン合金の製造方法では、焼結後のチタン合金において、チタンとバナジウム族元素が不均一に拡散してしまうという問題があった。結果、特許文献３の製造方法では、チタン粉末の酸化被膜に含まれる酸素も不均一に拡散してしまうという問題があった。

[0009] 本第二発明は、斯かる実情に鑑み、チタン合金に含有する組成比率を高精度に制御しつつ、全体を均質化可能なチタン合金の製造方法を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0010] 本第一発明のチタン合金は、全体を１００原子％（ａｔ％）としたときに、１５～２７ａｔ％のタンタル（Ｔａ）と、１～８ａｔ％のスズ（Ｓｎ）と、０．４～１．７ａｔ％の酸素（Ｏ）と、残部がチタン（Ｔｉ）と不可避不純物とからなることを特徴とする。

[0011] また、本第一発明のチタン合金において、等軸α相の平均粒径が０．０１μｍ～１．０μｍの範囲内であることを特徴とする。

[0012] また、本第一発明のチタン合金において、単位面積当たりに等軸α相が占

める面積占有率が０．１％～１０％の範囲内であることを特徴とする。

[0013] また、本第一発明のチタン合金において、引張試験において、永久歪みが０．５％に到達したときの応力を０．５％歪み時応力と定義した場合に、前記０．５％歪み時応力が、４００ＭＰａ～１２００ＭＰａの範囲内であることを特徴とする。

[0014] 本第二発明のチタン合金の製造方法は、少なくとも、チタン（Ｔｉ）を主成分とするチタン粉末と、バナジウム族元素を主成分とするバナジウム族粉末とを混合して混合粉末を得る混合工程と、前記混合工程で混合された前記混合粉末を加熱して固相拡散結合させることで固化体を得る固化工程と、前記固化体を加熱溶解して、チタン合金を生成する溶解工程と、を備えることを特徴とする。

[0015] また、本第二発明のチタン合金の製造方法において、前記固化工程では、９００～１４００℃の間のいずれかの温度で加熱することで前記混合粉末を固相拡散結合させることを特徴とする。

[0016] また、本第二発明のチタン合金の製造方法において、前記固化工程では、前記混合粉末を真空下とし、加熱及び加圧によって前記混合粉末を固相拡散結合させることを特徴とする。

[0017] また、本第二発明のチタン合金の製造方法において、前記溶解工程では、真空アーク再溶解法、又はコールドクルーシブル誘導溶解法によって前記固化物を溶解することを特徴とする。

[0018] また、本第二発明のチタン合金の製造方法において、前記チタン合金が、全体を１００原子％（ａｔ％）としたときに、０．４～１．７ａｔ％の酸素（Ｏ）を含むことを特徴とする。

[0019] また、本第二発明のチタン合金の製造方法において、前記バナジウム族粉末が、タンタル（Ｔａ）又はニオブ（Ｎｂ）を主成分とすることを特徴とする。

[0020] また、本第二発明のチタン合金の製造方法において、前記チタン合金が、全体を１００原子％（ａｔ％）としたときに、１～８ａｔ％のスズ（Ｓｎ）

を含むことを特徴とする。

[0021] また、本第二発明のチタン合金の製造方法は、更に前記溶解工程で生成された前記チタン合金に対して熱処理を行う熱処理工程と、前記熱処理された前記チタン合金に対して時効処理を行う時効処理工程と、を備え、前記溶解工程を経た前記チタン合金が、全体を１００原子％（ａｔ％）としたときに、１５～２７ａｔ％のタンタル（Ｔａ）と、１～８ａｔ％のスズ（Ｓｎ）と、０．４～１．７ａｔ％の酸素（Ｏ）と、残部がチタン（Ｔｉ）と不可避不純物とからなるようにしたことを特徴とする。

[0022] また、本第二発明のチタン合金の製造方法において、前記時効処理工程では、前記チタン合金に対して２４時間以下の時効処理を行って、前記チタン合金にα相を析出させることを特徴とする。

発明の効果

[0023] 本第一発明のチタン合金によれば、等軸α相の析出を容易にコントロールすることができるという優れた効果を奏し得る。本第二発明のチタン合金の製造方法によれば、チタン合金に含有する組成比率を高精度に制御しつつ、チタン合金の各成分を均質化することができるという優れた効果を奏し得る。なお、以下において、本第一発明及び本第二発明をまとめて単に本発明と呼ぶこととする。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]Ｔａ－Ｔｉの２元系状態図である。

[図2]全体を１００原子％（ａｔ％）とした時、Ｔａの含有率が２３ａｔ％で、Ｓｎの含有率がｘ（ａｔ％）で、Ｏの含有率が０．２６ａｔ％のチタン合金（Ｔｉ－２３Ｔａ－ｘＳｎ－０．２６Ｏ）についての冷間加工性評価試験の結果を示したグラフである。

[図3]全体を１００原子％（ａｔ％）とした時、Ｔａの含有率が２３．４ａｔ％で、Ｓｎの含有率が３．４ａｔ％で、Ｏの含有率がｘ（ａｔ％）のチタン合金（Ｔｉ－２３．４Ｔａ－３．４Ｓｎ－ｘＯ）についての冷間加工性評価試験の結果を示した表である。

[図4]（Ａ）は、比較例となる比較例チタン合金（Ｔｉ－２３．４Ｔａ－３．４Ｓｎ－０．２６Ｏ）の表面を、走査透過電子顕微鏡（ＳＴＥＭ）を用いて倍率２０００倍で観察した際のＳＴＥＭ像の写真である。（Ｂ）は、第一チタン合金（Ｔｉ－２３．４Ｔａ－３．４Ｓｎ－０．７５Ｏ）の表面を、走査透過電子顕微鏡（ＳＴＥＭ）を用いて倍率２０００倍で観察した際のＳＴＥＭ像の写真である。（Ｃ）は、第二チタン合金（Ｔｉ－２３．４Ｔａ－３．４Ｓｎ－０．９２Ｏ）の表面を、走査透過電子顕微鏡（ＳＴＥＭ）を用いて倍率２０００倍で観察した際のＳＴＥＭ像の写真である。なお、比較例チタン合金、及び第一，第二チタン合金に対応する各括弧内のＴａ、Ｓｎ、Ｏの元素表示に付された数値は、比較例チタン合金、及び第一，第二チタン合金のそれぞれの全体を１００原子％（ａｔ％）とした時の、各元素（Ｔａ、Ｓｎ、Ｏ）の原子％（ａｔ％）の数値を表す。

[図5]（Ａ）は、４００℃で１２時間時効処理を施された第三チタン合金（Ｔｉ－２３Ｔａ－３Ｓｎ－０．６５Ｏ）の表面を、走査透過電子顕微鏡（ＳＴＥＭ）を用いて倍率２０００倍で観察した際のＳＴＥＭ像の写真である。（Ｂ）は、５００℃で１２時間時効処理を施された第三チタン合金（Ｔｉ－２３Ｔａ－３Ｓｎ－０．６５Ｏ）の表面を、走査透過電子顕微鏡（ＳＴＥＭ）を用いて倍率２０００倍で観察した際のＳＴＥＭ像の写真である。なお、第三チタン合金に対応する各括弧内のＴａ、Ｓｎ、Ｏの元素表示に付された数値は、第三チタン合金のそれぞれの全体を１００原子％（ａｔ％）とした時の、各元素（Ｔａ、Ｓｎ、Ｏ）の原子％（ａｔ％）の数値を表す。

[図6]図５（Ａ）の点線四角領域を拡大した拡大図である。

[図7]（Ａ）は、本発明の実施形態におけるチタン合金を用いて作成した試験片Ｈ１，Ｔ１の組成を示す表である。（Ｂ）は、試験片Ｈ１，Ｔ１のそれぞれに対する引張試験の結果である応力ー歪み線図である。

[図8]（Ａ）は、試験片Ｈ１に対して繰り返し応力－歪を付与した引張試験を行った結果として得られた応力－歪み線図である。（Ｂ）は、試験片Ｔ１に対して繰り返し応力－歪を付与した引張試験を行った結果として得られた応

力－歪み線図である。（Ｃ）は、（Ａ），（Ｂ）の応力－歪み線図を重ね合わせた図である。

[図9]（Ａ）は、本発明の実施形態におけるチタン合金を用いて作成した試験片Ｈ２，Ｔ２の組成を示す表である。（Ｂ）は、試験片Ｈ２，Ｔ２のそれぞれに対する引張試験の結果である応力ー歪み線図である。

[図10]（Ａ）は、試験片Ｈ２に対して繰り返し応力－歪を付与した引張試験を行った結果として得られた応力－歪み線図である。（Ｂ）は、試験片Ｔ２に対して繰り返し応力－歪を付与した引張試験を行った結果として得られた応力－歪み線図である。（Ｃ）は、（Ａ），（Ｂ）の応力－歪み線図を重ね合わせた図である。

[図11]（Ａ）は、試験片Ｔ１、試験片Ｔ２のそれぞれに対する引張試験の結果である応力ー歪み線図を重ね合わせた図である。（Ｂ）は、試験片Ｔ１、試験片Ｔ２のそれぞれに対して繰り返し応力－歪を付与した引張試験を行った結果得られたそれぞれの応力－歪み線図を重ね合わせた図である。

[図12]時効処理前、時効処理後のＴｉ－２３Ｔａ－３Ｓｎ－ｘＯの組成のチタン合金（ただし、０．４≦ｘ≦１．７）の試験片それぞれに対して引張試験を行った時の０．５％歪み時応力σと酸素含有率ｘの関係を示すグラフである。

[図13]（Ａ）は、本発明の実施形態におけるチタン合金を用いて作成した試験片Ｈ３，Ｔ３，Ｔ４の組成を示す表である。（Ｂ）は、熱処理温度を変えた複数の試験片Ｈ３，Ｔ３，Ｔ４のそれぞれに対するビッカース硬さ試験の結果を示すグラフである。

[図14]本発明の実施形態におけるチタン合金の製造方法の流れを示すフローチャートである。

[図15]（Ａ）は、本発明の実施形態におけるチタン合金の製造方法で用いられるＨＩＰ装置の概略図である。（Ｂ）は、本発明の実施形態におけるチタン合金の製造方法で用いられる真空アーク再溶解法（ＶＡＲ）を行う装置の概略図である。

[図16]（Ａ）は、ＨＩＰ処理により生成された固化体を、走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて倍率４００倍で観察した際のＳＥＭ像の写真である。（Ｂ）は、（Ａ）の範囲においてＸ線を用いてＴｉの元素分析を行った際のＳＥＭ像の写真である。（Ｃ）は、（Ａ）の範囲においてＸ線を用いてＴａの元素分析を行った際のＳＥＭ像の写真である。（Ｄ）は、（Ａ）の範囲においてＸ線を用いてＳｎの元素分析を行った際のＳＥＭ像の写真である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明の実施形態におけるチタン合金について添付図面を参照して説明する。

[0026] ＜チタン合金の構成＞

本発明の実施の形態におけるチタン合金は、全体を１００原子％（ａｔ％）としたときに、１５～２７ａｔ％のタンタル（Ｔａ）と、１～８ａｔ％のスズ（Ｓｎ）と、０．４～１．７ａｔ％の酸素（Ｏ）と、残部がチタン（Ｔｉ）及び不可避不純物から成る。なお、残部のチタン（Ｔｉ）の含有率は特に限定されるものではなく、原子比率で考えたときに、含有元素中で最も多い元素がチタン（Ｔｉ)であればよい。

[0027] また、チタン合金は、最密六方晶（ＨＣＰ）であるα相を母相とするα型チタン合金、体心立方晶（ＢＣＣ）であるβ相を母相とするβ型チタン合金、最密六方晶（ＨＣＰ）であるα相と体心立方晶（ＢＣＣ）であるβ相とが共存するα＋β型チタン合金の３種類に大きく分類されるが、本発明に係るチタン合金の種類は特に限定されない。

[0028] ＜タンタル（Ｔａ）＞

タンタル（Ｔａ）は、本実施形態におけるチタン合金を、熱弾性型マルテンサイト変態を起こすチタン合金にする。Ｔａは、β相からα相への変態温度を低温側に下げ、室温においてβ相を安定化させるとともに、すべり変形（塑性変形）を起こしにくくする機能を有する。

[0029] Ｔａの含有率は、チタン合金全体を１００原子％（ａｔ％）としたときに、１５～２７ａｔ％とするのが好ましく、１９～２５ａｔ％であればより好

ましく、２２～２４ａｔ％であることが最も好ましい。

[0030] Ｔａの含有率の上限値は、チタン合金の融点に基づいて設定される。図１は、Ｔａ－Ｔｉの２元系状態図である。図１に示されるように、Ｔａの含有率が２７％を超えると、チタン合金の融点が約２０００Ｋ以上となる可能性があるため、特殊な溶解炉が必要となり、生産コストが増大する。また、Ｔａ原料の溶融が不完全となる可能性が生じるため、チタン合金の品質低下を招くこととなる。

[0031] Ｔａの含有率の下限値は、上述のβ相安定化機能、およびチタン合金の医療機器用材料や生体用材料等としての機械的性質に基づいて設定される。すなわち、β相安定化機能は、Ｔａの含有率が低下する程低下し、Ｔａの含有率を１５ａｔ％未満とした場合にはβ相を常温まで維持することが困難となる。このため、Ｔａの含有率が１５ａｔ％未満である場合、例えスズ（Ｓｎ）を添加したとしても医療機器用材料や生体用材料等に要求される機械的性質（ヤング率、引張強度、および弾性変形歪み）を得ることが難しくなる。従って、チタン合金全体を１００ａｔ％としたときのＴａの含有率は、１５ａｔ％以上であることが好ましく、１９ａｔ％以上であればより好ましく、２２ａｔ％以上であることが最も好ましい。

[0032] ＜スズ（Ｓｎ）＞

スズ（Ｓｎ）は、変態温度を上昇させ、α相を安定させるα相安定化機能を有する。また、Ｓｎは、ヤング率を上昇させる要因となるω相の析出を抑制し、チタン合金の超弾性効果を高める機能を有する。

[0033] Ｓｎの含有率は、チタン合金全体を１００原子％（ａｔ％）としたときに、１～８ａｔ％とするのが好ましく、２～６ａｔ％であればより好ましい。

[0034] Ｓｎの含有率の上限値は、チタン合金の加工性（冷間加工性）に基づいて設定される。チタン合金全体を１００ａｔ％としたときのＴａの含有率が２３ａｔ％のチタン合金（Ｔｉ－２３Ｔａ－ｘＳｎ－０．２６０）についての冷間加工性評価試験の結果を示したグラフである。なお、ｘはチタン合金全体を１００ａｔ％としたときのＳｎの含有率（ａｔ％）である。本冷間加工

性評価試験では、まずチタン合金全体を１００ａｔ％としたときのＳｎの含有率ｘを０ａｔ％、１．５ａｔ％、３ａｔ％、６ａｔ％および９ａｔ％と変化させた複数の試験片（厚さ：１ｍｍ、熱処理なし）を用意した。そして、これらの試験片を０．１ｍｍの厚さまで冷間圧延（加工率８６％）し、冷間圧延後の各試験片における１ｍｍ以上の長さの亀裂の個数をカウントした。なお、この亀裂のカウントは、各試験片における圧延方向に１４０ｍｍの範囲内で行った。

[0035] 図２に示されるように、この評価試験の結果、Ｓｎの含有率を９ａｔ％とした場合に、急激に１ｍｍ以上の亀裂の発生が増加する、すなわち加工性が急激に悪化することが確認された。また、Ｔａの含有率が異なる場合においても、同様の傾向を示す結果となった。従って、チタン合金全体を１００ａｔ％としたときのＳｎの含有率は、良好な加工性を得るためには、８ａｔ％以下であることが好ましく、６ａｔ％以下であればより好ましい。

[0036] Ｓｎの含有率の下限値は、特に限定されないが、上述のω相抑制機能を十分に発揮させるためには、チタン合金全体を１００ａｔ％としたときのＳｎの含有率は、１ａｔ％以上であることが好ましい。

[0037] ＜酸素（Ｏ）＞

酸素（Ｏ）は、変態温度を上昇させ、α相を安定させるα相安定化機能を有する。そして、Ｏは、ＳｎよりもＳｎよりもα相安定化機能が強い。また、酸素（Ｏ）は、結晶の変形を拘束し、形状記憶性の発現や軟化を防ぐ機能を有する。

[0038] Ｏの含有率は、チタン合金全体を１００原子％（ａｔ％）としたときに、０．４～１．７ａｔ％とするのが好ましく、０．６～１．０ａｔ％であればより好ましい。

[0039] ＜Ｏの含有率の上限について（冷間加工評価）＞

Ｏの含有率の上限値は、チタン合金の加工性（冷間加工性）に基づいて設定される。Ｏの含有率を高くし過ぎると、Ｏの軟化を防ぐ機能によりチタン合金が硬くなり過ぎて、加工性が悪くなる。図３は、チタン合金全体を１００ａｔ％としたときのＴａの含有率が２３．４ａｔ％で、Ｓｎの含有率が３．

４ａｔ％のチタン合金（Ｔｉ－２３．４Ｔａ－３．４Ｓｎ－ｘＯ）についての冷間加工性評価試験の結果を示した表である。なお、ｘはチタン合金全体を１００ａｔ％としたときのＯの含有率（ａｔ％）である。また、冷間加工性評価試験で用いられたチタン合金は、後述する＜チタン合金の製造方法＞により作成されたものである。

[0040] 本冷間加工性評価試験では、まずチタン合金（Ｔｉ－２３．４Ｔａ－３．４Ｓｎ－ｘＯ）全体を１００ａｔ％としたときのＯの含有率ｘを０．２６ａｔ％、０．５９ａｔ％、０．７５ａｔ％、０．９２ａｔ％、１．１４ａｔ％、１．４ａｔ％および１．５９ａｔ％に変化させた複数の試験片（直径φが１０ｍｍの丸線形状、熱処理なし）を用意した。これらの試験片に対して回転鍛造を行った。この際、どれくらいの加工率まで回転鍛造を行うことができるか否かについて、各試験片に対して評価を行った。

[0041] 図３に示されるように、この評価試験の結果、Ｏの含有率が０．２６～１．１４ａｔ％の試験片は、７５％以上の加工率となるように回転鍛造を行っても問題ないことが確認された。Ｏの含有率が１．４ａｔ％の試験片は、５０～７５％の加工率となるように回転鍛造を行っても問題なかったが、加工率が７５％を超えると亀裂が発生した。Ｏの含有率が１．５９ａｔ％の試験片は、５０％を超える加工率となるように回転鍛造を行うと亀裂が発生した。従って、良好な加工性を得るためには、チタン合金全体を１００ａｔ％としたときのＯの含有率は、１．７ａｔ％以下であることが好ましく、１．４ａｔ％以下であればより好ましく、１．２ａｔ％以下であれば更に好ましい。

[0042] ＜Ｏの含有率の下限について（チタン合金の組織の評価）＞

Ｏの含有率の下限値は、特に機械的性質に基づいて設定される。つまり、従来のチタン合金では、β相が多く、小さい力で変形が生じてしまうため、成形後の形状を維持できない問題があった。このため、本実施形態のチタン合金では、結晶の変形を拘束し、その合金の強度を高めて軟化を防止する機能を有する等軸α相がある程度の量を析出していることが好ましい。本実施形

態におけるチタン合金は、後述する＜チタン合金の製造方法＞で説明するが、冷間加工後に、熱処理を行った後に、時効処理を行うと、等軸α相が析出する。ちなみに、熱処理温度は、例えば、６００℃～１０００℃の範囲内が好ましく、７００℃～９００℃の範囲内がより好ましい。また、時効処理温度は、２００℃～５５０℃の範囲内が好ましく、３００℃～５００℃の範囲内がより好ましい。しかしながら、チタン合金においてＯの含有率が十分でないと、α安定元素としてのＯよりもβ安定元素としてのＴａの方が機能して、時効処理を行っても等軸α相がなかなか析出せず、等軸α相の析出に数日間にも亘る時効処理が必要となることがある。そして、Ｏの含有率が０．４ａｔ％未満であると、以下で説明する図４（Ａ）の比較例チタン合金（Ｔｉ－２３．４Ｔａ－３．４Ｓｎ－０．２６Ｏ）のように、時効処理を２時間程度行っても等軸α相の析出量が十分でないため、成形後の形状を維持することが困難である。従って、チタン合金全体を１００ａｔ％としたときのＯの含有率は、０．４ａｔ％以上であることが好ましく、０．６ａｔ％以上であればより好ましく、０．７５ａｔ％以上であることが最も好ましい。

[0043] 図４（Ｂ），（Ｃ）に、本実施形態における第一チタン合金（Ｔｉ－２３．４Ｔａ－３．４Ｓｎ－０．７５Ｏ）、第二チタン合金（Ｔｉ－２３．４Ｔａ－３．４Ｓｎ－０．９２Ｏ）の表面を、走査透過電子顕微鏡（ＳＴＥＭ）を用いて倍率２０００倍で観察した際のＳＴＥＭ像の写真を示す。そして、図４（Ａ）には、比較例となる比較例チタン合金（Ｔｉ－２３．４Ｔａ－３．４Ｓｎ－０．２６Ｏ）の上記と同様の条件でのＳＴＥＭ像の写真を示す。第一、二チタン合金及び比較例チタン合金は、７００℃で２時間熱処理を施された後に、３００℃で２時間時効処理を施されている。

[0044] 図４（Ｂ），（Ｃ）に示す第一チタン合金および第二チタン合金のＳＴＥＭ像の写真には、等軸α相（図４（Ｂ），（Ｃ）の写真の粒状の白い部分参照）が析出している。そして、Ｏの含有率が多い図４（Ｃ）に示す写真の方が、図４（Ｂ）に示す写真の方よりも多くの等軸α相が析出している。一方、図４（Ａ）に示す比較例のチタン合金のＳＴＥＭ像の写真には、等軸α相

に相当する白い部分がなく、等軸α相がほとんど析出してしない。図４（Ｂ），（Ｃ）に示すようなＯの含有率が高いものは、２時間程度の時効処理でも等軸α相が析出するが、図４（Ａ）に示すようなＯの含有率が低いものは、２時間程度の時効処理では等軸α相が析出しないことが確認できた。

[0045] また、第三チタン合金（Ｔｉ－２３Ｔａ－３Ｓｎ－０．６５Ｏ）の表面を、走査透過電子顕微鏡（ＳＴＥＭ）を用いて倍率２０００倍で観察した際のＳＴＥＭ像の写真を図５（Ａ），（Ｂ）に示す。図５（Ａ）に示す第三チタン合金は、９００℃で２時間熱処理を施された後に、４００℃で１２時間時効処理を施されている。図５（Ｂ）に示す第三チタン合金は、９００℃で２時間熱処理を施された後に、５００℃で１２時間時効処理を施されている。なお、第三チタン合金は、後述する＜チタン合金の製造方法＞で作成されたものである。

[0046] 図５（Ａ），（Ｂ）、及び図６に示す第三チタン合金のＳＴＥＭ像の写真には、等軸α相（粒状の白い部分参照）が析出している。ちなみに、図６は、図５（Ａ）の四角領域を拡大した拡大図である。図６の白い部分が等軸α相である。図５（Ａ）の等軸α相は、図６を参照すると確認可能である。そして、図５（Ｂ）に示す写真（５００℃で１２時間時効処理の第三チタン合金）の方が、図５（Ａ）に示す写真（４００℃で１２時間時効処理の第三チタン合金）の方よりも多くの等軸α相（図５（Ａ），（Ｂ）の写真の白い部分参照）が析出している。以上の結果から時効処理温度が高い方が等軸α相の析出量が多いことが確認できた。

[0047] 以上の結果から、Ｏの含有率、時効処理の時間、及び時効処理温度でチタン合金における等軸α相の析出量をコントロールできることが確認できた。このことからも、チタン合金全体を１００ａｔ％としたときのＯの含有率は、０．４ａｔ％以上であることが好ましく、０．６ａｔ％以上であればより好ましく、０．７５ａｔ％以上であることが最も好ましいことがわかる。

[0048] なお、第一チタン合金および第二チタン合金と、第三チタン合金を比較すると、第一チタン合金および第二チタン合金の方が等軸α相の析出量が多い

。この理由は、第一チタン合金および第二チタン合金は、第一チタン合金および第二チタン合金のα＋β相領域に対応する温度（７００℃）で熱処理を施した後に時効処理を施したため、α相の析出が促進されたが、第三チタン合金は、第三チタン合金のβ相領域に対応する温度（９００℃）で熱処理を施した後に時効処理を施したため、α相の析出が促進されなかったからである。このため、α相の析出量は、時効処理前の熱処理温度により調整可能である。つまり、チタン合金の相状態を熱処理により制御することにより、時効処理でのα相の析出量を制御することができる。ちなみに、時効処理前の熱処理は、行ってもよいし、行わなくてもよい。

[0049] ちなみに、図４（Ｂ）に示す第一チタン合金のＳＴＥＭ像の写真を解析した結果、第一チタン合金（Ｔｉ－２３．４Ｔａ－３．４Ｓｎ－０．７５Ｏ）における等軸α相の平均粒径は、０．１３μｍであった。また、図４（Ｃ）に示す第二チタン合金のＳＴＥＭ像の写真を解析した結果、第二チタン合金（Ｔｉ－２３．４Ｔａ－３．４Ｓｎ－０．９２Ｏ）における等軸α相の平均粒径は、０．１７μｍであった。この結果から、Ｏの含有率が増えると、それに伴って、時効処理により析出する等軸α相の平均粒径は大きくなる傾向にあると推測できる。

[0050] また、図５（Ａ）に示す第三チタン合金のＳＴＥＭ像の写真を解析した結果、４００℃で１２時間時効処理を施された第三チタン合金（Ｔｉ－２３Ｔａ－３Ｓｎ－０．６５Ｏ）における等軸α相の平均粒径は、０．０３μｍであった。また、図５（Ｂ）に示す第三チタン合金のＳＴＥＭ像の写真を解析した結果、５００℃で１２時間時効処理を施された第三チタン合金（Ｔｉ－２３Ｔａ－３Ｓｎ－０．６５Ｏ）における等軸α相の平均粒径は、０．０５μｍであった。この結果から、時効処理温度が高くなるに従って、析出する等軸α相の平均粒径は大きくなる傾向にあると推測できる。

[0051] そして、本発明のチタン合金において、等軸α相の平均粒径Ｐは、０．０１μｍ～１．００μｍの範囲内（０．０１μｍ≦Ｐ≦１．００μｍ）であることが好ましく、０．０２μｍ～０．５０μｍの範囲内（０．０２μｍ≦Ｐ

≦０．５０μｍ）であることがより好ましく、０．０３μｍ～０．３０μｍの範囲内（０．０３μｍ≦Ｐ≦０．３０μｍ）であることが更に好ましい。

[0052] また、図４（Ｂ）に示す第一チタン合金のＳＴＥＭ像の写真を解析した結果、第一チタン合金（Ｔｉ－２３．４Ｔａ－３．４Ｓｎ－０．７５Ｏ）における等軸α相の面積率は、１．８９％であった。また、図４（Ｃ）に示す第二チタン合金（Ｔｉ－２３．４Ｔａ－３．４Ｓｎ－０．９２Ｏ）における等軸α相の面積率は、５．２４％であった。なお、等軸α相の面積率とは、図４（Ｂ），（Ｃ）に示す断面のＳＴＥＭ像の写真において単位面積当たりに等軸α相が占める面積の割合（面積占有率）を指す。この結果から、Ｏの含有率が増えると、それに伴って、時効処理により析出する等軸α相の面積占有率は大きくなると推測できる。ちなみに、図４（Ａ）に示す比較例チタン合金（Ｔｉ－２３．４Ｔａ－３．４Ｓｎ－０．２６Ｏ）のＳＴＥＭ像の写真では、等軸α相が確認できなかったので、比較例チタン合金における等軸α相の面積率は、０％となる。

[0053] また、図５（Ａ）に示す第三チタン合金のＳＴＥＭ像の写真を解析した結果、４００℃で１２時間時効処理を施された第三チタン合金（Ｔｉ－２３Ｔａ－３Ｓｎ－０．６５Ｏ）における等軸α相の面積率は、０．２１％であった。また、図５（Ｂ）に示す５００℃で１２時間時効処理を施された第三チタン合金（Ｔｉ－２３Ｔａ－３Ｓｎ－０．６５Ｏ）における等軸α相の面積率は、１．４９％であった。この結果から、時効処理温度が高くなるに従って、時効処理により析出する等軸α相の面積占有率は大きくなると推測できる。

[0054] そして、上記結果をベースとして本発明者らが解析した結果、１５～２７ａｔ％のタンタル（Ｔａ）と、１～８ａｔ％のスズ（Ｓｎ）と、０．４～１．７ａｔ％の酸素（Ｏ）と、残部がチタン（Ｔｉ）と不可避不純物とから成る本発明のチタン合金における等軸α相の面積占有率Ｑは、０．１％～１０％の範囲内（０．１％≦Ｑ≦１０％）であることが好ましく、０．１％～８％の範囲内（０．１％≦Ｑ≦８％）であることがより好ましく、０．１％～

６％の範囲内（０．１％≦Ｑ≦６％）であることが更に好ましいことが確認された。

[0055] 以上のように、時効処理時間が同じでもチタン合金におけるＯの含有率が多いと、等軸α相の析出量は多くなり、チタン合金におけるＯの含有率が少ないと、等軸α相の析出量は少なくなる。従って、チタン合金において等軸α相を時効処理で特定の量析出させる場合、Ｏの含有率が多いチタン合金の方がＯの含有率が少ないチタン合金よりも短い時効処理時間で済む。また、組成が同じチタン合金でも時効処理温度が高いと等軸α相の析出量は増大し、時効処理温度が低いと等軸α相の析出量は減少する。

[0056] ただし、等軸α相は、チタン合金の強度を上げる。しかし、Ｏの含有率が多くなり過ぎると、Ｏの固溶限界を超えてしまい、ＴｉＯやＴｉO_2が生成されて加工性が低下する。このことが、図３に示す冷間加工性評価試験に表れている。

[0057] なお、一般的なチタン合金にも、不可避不純物としての酸素がわずかに含有するが、その場合のチタン合金全体を１００ａｔ％としたときのＯの含有率は０．２ａｔ％以下となる。そのようなチタン合金では、α安定元素としてのＯよりもβ安定元素としてのＴａの方が機能して、時効処理を行っても等軸α相がなかなか析出せず、等軸α相の析出に数日間にも亘る時効処理が必要となる。一方で、本実施形態のチタン合金のように、積極的にＯの含有率を上げ、Ｏの含有率が０．４ａｔ％に達すれば、α安定元素としてのＯが機能して、１２時間の時効処理で最低限の等軸α相が析出し、２４時間の時効処理で十分な等軸α相が析出する。また、チタン合金におけるＯの含有率が１．７ａｔ％に達すると、α安定元素としてのＯが十分に機能して、１時間の時効処理でも十分な等軸α相が析出する。このため、時効処理時間は、１～２４時間の範囲内が好ましく、１～４時間の範囲内がより好ましい。

[0058] 本実施形態に係るチタン合金は、構成元素であるＴｉ、Ｔａ、Ｓｎの金属イオンの溶出量が極めて少ない上に、優れた耐食性を示し、細胞毒性が低く、生体親和性が高く、外部の磁界により磁化がされにくい非磁性体であって

磁気を嫌う医療機器（ＭＲＩ等）に悪影響を及ぼすおそれが極めて低く、高弾性で適度な剛性を有し、加工性の高い合金である。すなわち、本実施形態に係るチタン合金は、従来のチタン合金に比べて細胞毒性が低く、磁気特性、耐食性、機械的性質および加工性に優れたチタン合金となっている。このため、医療用のガイドワイヤ、デリバリーワイヤ、ステント、動脈瘤塞栓コイルもしくは静脈フィルタ等のカテーテル分野、または歯科治療用のクレンザー、リーマー、ファイルもしくは歯列矯正ワイヤ等の歯科分野や人工骨等の整形分野などの医療器具に好適である。

[0059] なお、本発明に係るチタン合金は、上記した実施の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々変更を加え得ることは勿論である。例えば、本発明に係るチタン合金から、医療用のガイドワイヤ、デリバリーワイヤ、ステント、動脈瘤塞栓コイルもしくは静脈フィルタ等のカテーテル分野、または歯科治療用のクレンザー、リーマー、ファイルもしくは歯列矯正ワイヤ等の歯科分野や人工骨等の整形分野等を成形する方法は、従来公知の方法を採用することができ、例えば、伸線加工、引抜加工、鋳造、鍛造、プレス加工などが挙げられる。

実施例 １

[0060] 次に、本発明に係るチタン合金の実施例について説明する。なお、以下の試験片Ｔ１～Ｔ４、Ｈ１～Ｈ３は、後述する＜チタン合金の製造方法＞により作成されたものである。

[0061] ＜引張試験１＞

本願発明者は、Ｏの含有率を変えた本発明の実施形態におけるチタン合金を用いて作成した実施例１にかかる試験片Ｔ１と、比較例１にかかる試験片Ｈ１に対して引張試験を行った。図７（Ａ）は、引張試験を行う対象の試験片Ｔ１，Ｈ１の組成を表す表である。試験片Ｔ１，Ｈ１は、加工率が７５％となるような冷間加工（伸線加工）を行った直径φ０．４０６ｍｍの丸線形状である。また、比較例１にかかる試験片Ｈ１は、Ｔｉ－２３Ｔａ－３Ｓｎ－０．２５０の組成のチタン合金を用いて作成されたものであり、Ｏの含有量

が少ない。実施例１にかかる試験片Ｔ１は、Ｔｉ－２３Ｔａ－３Ｓｎ－０．８０の組成のチタン合金を用いて作成されたものである。そして、試験片Ｔ１，Ｈ１を構成するチタン合金には、８９０℃で熱処理を１分行い、時効処理は行っていない。以上の試験片Ｔ１，Ｈ１に対して引張試験機を用いて引張試験を実施した。測定条件としては、評点間距離を５０ｍｍ、引張速度を２ｍｍ／分とした。

[0062] 試験片Ｔ１，Ｈ１に対して引張試験を行った結果として得られた応力－歪み線図を図７（Ｂ）に示す。応力が２００ＭＰａ付近までは、試験片Ｔ１，Ｈ１は同様の歪みが生ずるように変形している。そして、応力が２００ＭＰａ付近においてグラフは、変曲点Ｋ１を有する。図７（Ｂ）に示すように、試験片Ｈ１では、変曲点Ｋ１以降はグラフの傾斜がそれまでの傾斜に比べてかなり緩やかになり、途中において降伏領域を有していると推測される（図７（Ｂ）の点線円領域参照）。一方、試験片Ｔ１では、図７（Ｂ）に示すように、試験片Ｈ１の場合と同様に変曲点Ｋ１以降はグラフの傾斜がそれまでの傾斜に比べて緩やかになるが、グラフの傾斜は試験片Ｈ１のものと比較すると急となっている（図７（Ｂ）の点線円領域参照）。つまり、時効処理の有無に関係なく、Ｏの含有量が多い実施例１の試験片Ｔ１は、比較例１の試験片Ｈ１よりも硬い（降伏しにくい）材料特性を有すると言え、成形後の製品の形状を安定させることができると言える。

[0063] ＜引張試験２＞

図８（Ａ）は、引張試験１と同様の測定条件で、比較例１の試験片Ｈ１に対して繰り返し応力－歪を付与した引張試験を行った結果として得られた応力－歪み線図である。図８（Ｂ）は、引張試験１と同様の測定条件で、実施例１の試験片Ｔ１に対して繰り返し応力－歪を付与した引張試験を行った結果として得られた応力－歪み線図である。図８（Ｃ）は、図８（Ａ），（Ｂ）の応力－歪み線図を重ね合わせた図である。図８（Ａ）、（Ｃ）から明らかなように、４７０（ＭＰａ）の引張応力を加えて、試験片Ｈ１を０から２％程度歪ませた後に除荷すると、約０．３５％程度の永久歪みが残る。一方、

図８（Ｂ）、（Ｃ）から明らかなように、同様に、４９０（ＭＰａ）の引張応力を加えて、試験片Ｔ１を０から２％程度歪ませた後に除荷すると、約０．２％程度の永久歪みしか残らない。結果、Ｏの含有率を増加させた実施例１の試験片Ｔ１の方が、比較例１の試験片Ｈ１よりも弾性限歪みが高いことが確認できた。

[0064] 更に、図８（Ａ）、（Ｃ）から明らかなように、５０３（ＭＰａ）の引張応力を加えて、試験片Ｈ１を０から２．２％程度歪ませた後に除荷すると、約０．５％程度の永久歪みが残る。一方、図８（Ｂ）、（Ｃ）から明らかなように、試験片Ｔ１に約０．５％程度の永久歪みを残そうとする場合、６２５（ＭＰａ）の引張応力を加えて０から２．６％程度ひずませた後に除荷する必要がある。結果、Ｏの含有率を増加させた実施例１の試験片Ｔ１の方が、比較例１の試験片Ｈ１よりも弾性限歪みが高いことが確認できた。

実施例 2

[0065] ＜引張試験３＞

また、本願発明者は、Ｏの含有率を変えた本発明の実施形態におけるチタン合金を用いて作成した実施例２にかかる試験片Ｔ２と、比較例２にかかる試験片Ｈ２に対して引張試験を行った。図９（Ａ）は、引張試験を行う対象の試験片Ｔ２，Ｈ２の組成を表す表である。試験片Ｔ２，Ｈ２を構成するチタン合金の組成は、実施例１の試験片Ｔ１，比較例１の試験片Ｈ２を構成するチタン合金に対して、更に３００℃で時効処理を１時間追加したものとなる。以上の試験片Ｔ２，Ｈ２に対して，引張試験機を用いて引張試験を実施した。測定条件としては、評点間距離を５０ｍｍ、引張速度を２ｍｍ／分とした。

[0066] 試験片Ｔ２，Ｈ２に対して引張試験を行った結果として得られた応力－歪み線図を図９（Ｂ）に示す。応力が２００ＭＰａ付近までは、試験片Ｔ２，Ｈ２は同様の歪みが生ずるように変形している。そして、応力が２００ＭＰａ付近においてグラフは、変曲点Ｋ２を有する。図９（Ｂ）に示すように、試験片Ｈ２では、変曲点Ｋ２以降はグラフの傾斜がそれまでの傾斜に比べて

かなり緩やかになる（図９（Ｂ）の点線円領域参照）。一方、試験片Ｔ２では、図９（Ｂ）に示すように、試験片Ｈ２の場合と同様に変曲点Ｋ２以降はグラフの傾斜がそれまでの傾斜に比べて緩やかになるが、グラフの傾斜は試験片Ｈ２のものと比較すると急となっている（図９（Ｂ）の点線円領域参照）。つまり、時効処理後でも、試験片Ｔ２は、試験片Ｈ２に比べて硬い（降伏しにくい）材料特性を有すると言え、成形後の製品の形状を安定させることができると言える。

[0067] そして、試験片Ｔ２，Ｈ２と、試験片Ｔ１，Ｈ１を比較すると、変曲点以降のグラフの傾斜度合いが試験片Ｔ２，Ｈ２の方が試験片Ｔ１，Ｈ１よりも急である。これは、時効処理を行っていないチタン合金と比較して、時効処理を行った方のチタン合金の方が、等軸α相が多く含まれてるため、硬質な金属の特性を有することに起因する。結果、時効処理を行った本実施形態のチタン合金の方が冷間加工後に成形をし易いと言える。

[0068] 更に、実施例１の試験片Ｔ１の引張試験１の結果（図７（Ｂ）参照）と、実施例２の試験片Ｔ２の引張試験３の結果（図９（Ｂ）参照）を比較すると、図１１（Ａ）に示すように、互いのグラフが交わる応力が８００（ＭＰａ）弱の区間までは、同じ応力を加えても試験片Ｔ２の方が試験片Ｔ１よりも生じる歪みが小さい。また、試験片Ｔ１，Ｔ２のそれぞれの応力が最大値（引張強さ）に至った以降は、試験片Ｔ１，Ｔ２共にほぼ一定の応力（引張強さ）で歪みが増大していく。ちなみに、試験片Ｔ１の応力の最大値（引張強さ）は、略８７０（ＭＰａ）程度で、試験片Ｔ２の応力の最大値（引張強さ）は、略８４０（ＭＰａ）程度である。そして、試験片Ｔ２は、試験片Ｔ１に比べて破断に至る歪みが略１．２倍程度大きくなっている。この結果から、時効処理を行った方のチタン合金は、時効処理を行っていないチタン合金に比べて、等軸α相がより多く析出してより硬質な特性を示すと共に、より延性が向上すると言える。

[0069] ＜引張試験４＞

図１０（Ａ）は、引張試験３と同様の測定条件で、試験片Ｈ２に対して繰り

返し応力－歪を付与した引張試験を行った結果として得られた応力－歪み線図である。図１０（Ｂ）は、引張試験３と同様の測定条件で、試験片Ｔ２に対して繰り返し応力－歪を付与した引張試験を行った結果として得られた応力－歪み線図である。図１０（Ｃ）は、図１０（Ａ），（Ｂ）の応力－歪み線図を重ね合わせた図である。図１０（Ａ）、（Ｃ）から明らかなように、５００（ＭＰａ）弱の引張応力を加えて、試験片Ｈ２を０から２％程度歪ませた後に除荷すると、約０．２％程度の永久歪みが残る。一方、図１０（Ｂ）、（Ｃ）から明らかなように、５８０（ＭＰａ）の引張応力を加えて、同様に試験片Ｔ２を０から２％程度歪ませた後に除荷すると、約０．１％弱程度の永久歪しか残らない。結果、Ｏの含有率を増加させた試験片Ｔ２の方が試験片Ｈ２よりも弾性限歪みが高いことが確認できた。

[0070] 更に、図１０（Ａ）、（Ｃ）から明らかなように、６１６（ＭＰａ）の引張応力を加えて、試験片Ｈ２を０から２．６％程度歪ませた後に除荷すると、約０．５％程度の永久歪みが残る。一方、図１０（Ｂ）、（Ｃ）から明らかなように、試験片Ｔ２に約０．５％程度の永久歪みを残そうとする場合、７６８（ＭＰａ）の引張応力を加えて０から３．０％程度ひずませた後に除荷する必要がある。結果、Ｏの含有率を増加させた実施例２の試験片Ｔ２の方が、比較例２の試験片Ｈ２よりも弾性限歪みが高いことが確認できた。

[0071] 更に、実施例１の試験片Ｔ１の引張試験２の結果（図８（Ｂ）参照）と、実施例２の試験片Ｔ２の引張試験４の結果（図１０（Ｂ）参照）を比較すると、図１１（Ｂ）に示すように、例えば、時効処理を行っていない試験片Ｔ１は、４９０（ＭＰａ）程度の引張応力を加えて２％程度歪ませた後に除荷すると０．２％の歪みが生じるが、時効処理を行った試験片Ｔ２は、５８０（ＭＰａ）程度の引張応力を加えて２％程度歪ませた後に除荷すると０．１％弱程度の歪みしか発生しない。つまり、時効処理を行っていないチタン合金に比べて、時効処理を行ったチタン合金の方が、弾性限歪みが高いと言える。

[0072] 同様に、図１１（Ｂ）に示すように、例えば、時効処理を行っていない試

験片Ｔ１は、６２５（ＭＰａ）程度の引張応力を加えて２．６％程度歪ませた後に除荷すると０．５％の歪みが生じるが、時効処理を行った試験片Ｔ２は、７６８（ＭＰａ）程度の引張応力を加えて３％程度歪ませた後に除荷すると０．５％の歪みが生じる。つまり、時効処理を行っていないチタン合金に比べて、時効処理を行ったチタン合金の方が、弾性限歪みが高いと言える。

[0073] ここで、引張試験において、永久歪みが０．５％に到達したときの応力を０．５％歪み時応力σ（ＭＰａ）と定義する。図８（Ｂ）から明らかなように、試験片Ｔ１における０．５％歪み時応力σは、６２５（ＭＰａ）となる。また、図１０（Ｂ）から明らかなように、試験片Ｔ２における０．５％歪み時応力σは、７６８（ＭＰａ）となる。つまり、Ｔｉ－２３Ｔａ－３Ｓｎ－０．８０の組成のチタン合金では、時効処理前後で０．５％歪み時応力σは、６２５～７６８（ＭＰａ）の範囲のいずれかになる。

[0074] 一方、図８（Ａ）から明らかなように、試験片Ｈ１における０．５％歪み時応力σは、５０３（ＭＰａ）となる。また、図１０（Ａ）から明らかなように、試験片Ｈ２における０．５％歪み時応力σは、６１６（ＭＰａ）となる。つまり、Ｔｉ－２３Ｔａ－３Ｓｎ－０．２５０の組成のチタン合金では、時効処理前後で０．５％歪み時応力σは、５０３～６１６（ＭＰａ）の範囲のいずれかになる。

[0075] 上記の実験結果をベースとした本発明者らの解析により、Ｔｉ－２３Ｔａ－３Ｓｎ－ｘＯの組成のチタン合金（ただし、Ｏの含有率ｘが０．４（ａｔ％）≦ｘ≦１．７（ａｔ％））の０．５％歪み時応力σは、ｘを変数とする１次関数に近似的に表せることが明らかとなった。このグラフを図１２に示す。時効処理前（無し）のチタン合金の場合、０．５％歪み時応力σは、σ＝２２１．８２ｘ＋４４７．５５の関数で表すことができる。また、時効処理後なら、０．５％歪み時応力σは、σ＝２７６．３６ｘ＋５４６．９１の関数で表すことができる。図１２から明らかなように、時効処理前なら、Ｏ含有率ｘ＝０．４（ａｔ％）の時、０．５％歪み時応力σ＝５３６（ＭＰａ

）となり、O含有率ｘ＝１．７（ａｔ％）の時、０．５％歪み時応力σ＝８２４（ＭＰａ）となる。つまり、時効処理前なら、０．４≦ｘ≦１．７の範囲では、５３６≦σ≦８２４を満たす。また、図１２から明らかなように、時効処理後なら、ｘ＝０．４の時、０．５％歪み時応力σ＝６５７（ＭＰａ）、ｘ＝１．７の時、０．５％歪み時応力σ＝１０１６（ＭＰａ）を満たす。つまり、時効処理後なら、０．４≦ｘ≦１．７の範囲では、６５７≦σ≦１０１６となる。以上から、０．４≦ｘ≦１．７の範囲で、０．５％歪み時応力σは、時効処理前後において、少なくとも５３６（ＭＰａ）≦σ≦１０１６（ＭＰａ）を満たすことが検証された。

[0076] 以上の結果を考慮すると、Ｔｉ－２３Ｔａ－３Ｓｎ－ｘＯの組成のチタン合金（ただし、０．４≦ｘ≦１．７）の試験片に対して引張試験を行った時の０．５％歪み時応力σは、４００（ＭＰａ）以上が好ましく、１２００（ＭＰａ）以下、つまり、４００ＭＰａ～１２００ＭＰａの範囲内（４００ＭＰａ≦σ≦１２００ＭＰａ）が好ましい。更に、０．５％歪み時応力σは、望ましくは、５００（ＭＰａ）以上とし、より望ましくは５３０（ＭＰａ）以上とする。また、０．５％歪み時応力σは、１０００（ＭＰａ）以下が望ましく、更に望ましくは、９００（ＭＰａ）以下とし、より望ましくは８３０（ＭＰａ）以下とする。

[0077] 参考として、引張試験において、永久歪みが０．２％に到達したときの応力（０．２％歪み時応力）について考えると、図８（Ｂ）から明らかなように、試験片Ｔ１における０．２％歪み時応力は、４９０（ＭＰａ）となる。また、図１０（Ｂ）から明らかなように、試験片Ｔ２における０．２％歪み時応力は概ね７００（ＭＰａ）となる。つまり、Ｔｉ－２３Ｔａ－３Ｓｎ－０．８Ｏの組成のチタン合金では、時効処理前後で０．２％歪み時応力が、４９０～７００（ＭＰａ）の範囲のいずれかになる。なお、図１０（Ａ）から明らかなように、試験片Ｈ２における０．２％歪み時応力は、５００（ＭＰａ）となることから、Ｔｉ－２３Ｔａ－３Ｓｎ－０．２５Ｏの組成のチタン合金では、０．２％歪み時応力σが５００（ＭＰａ）以下となってくる。

[0078] 永久歪み０．２％時の応力は、試験片によって変動が生じやすい領域であることから、元来、上述の通り０．５％歪み時応力を利用して解析すべきであるが、仮に永久歪み０．２％時応力側で解析すると、時効処理前なら、Ｔｉ－２３Ｔａ－３Ｓｎ－ｘＯの組成のチタン合金（ただし、０．４≦ｘ≦１．７）における０．２％歪み時応力は、概ね、４００≦σ≦７００（ＭＰａ）の範囲を満たすと推測できる。また、時効処理後なら、Ｔｉ－２３Ｔａ－３Ｓｎ－ｘＯの組成のチタン合金（ただし、０．４≦ｘ≦１．７）における０．２％歪み時応力は、概ね、６００≦σ≦９００の範囲を満たすと推測できる。このため、Ｔｉ－２３Ｔａ－３Ｓｎ－ｘＯの組成のチタン合金（ただし、０．４≦ｘ≦１．７）における０．２％歪み時応力は、時効処理前後において、概ね、４００≦σ≦９００の関係式が成り立つと推測できる。

実施例 3

[0079] ＜ビッカース硬さ試験＞

また、本願発明者は、Ｏの含有率を変えた本発明の実施形態におけるチタン合金を用いて作成した実施例３－１の試験片Ｔ３、および実施例３－２の試験片Ｔ４に対してビッカース硬さ試験を行った。本ビッカース硬さ試験では、測定点を１０点とし、０．１（Ｎ）の荷重を測定点に掛けた。なお、比較例３の試験片Ｈ３も用意して同様にビッカース硬さ試験を行った。

[0080] 図１３（Ａ）は、ビッカース硬さ試験を行う対象の試験片Ｔ３、Ｔ４、Ｈ３の組成を表す表である。試験片Ｔ３、Ｔ４、Ｈ３は、直径φ０．５１７ｍｍの丸線形状である。また、試験片Ｈ３は、Ｔｉ－２３Ｔａ－３Ｓｎ－０．２５Ｏの組成のチタン合金を用いて作成されたものであり、Ｏの含有量が少ない。試験片Ｔ３は、Ｔｉ－２３Ｔａ－３Ｓｎ－０．６Ｏの組成のチタン合金を用いて作成されたものであり、試験片Ｔ４は、Ｔｉ－２３Ｔａ－３Ｓｎ－０．８Ｏの組成のチタン合金を用いて作成されたものである。そして、試験片Ｔ３、Ｔ４、Ｈ３に対して熱処理を施していないもの及び、試験片Ｔ３、Ｔ４、Ｈ３に対して４５０℃、５００℃、５５０℃、６５０℃、７００℃、７５０℃で熱処理を３０分施したものを用意した。

[0081] 本ビッカース硬さ試験の結果を図１３（Ｂ）に示す。図１３（Ｂ）に示すように、熱処理温度が５５０℃までは、試験片Ｔ３、Ｔ４、Ｈ３は、熱処理による大きな変化はなかった。一方、６５０℃以上の熱処理では、Ｏの含有率が多いほどチタン合金の硬さが大きくなる傾向にあることが確認できた。つまり、Ｏの含有率を高めた場合は、熱処理温度は、例えば、６００℃～１０００℃の範囲内が好ましく、７００℃～９００℃の範囲内がより好ましいことがわかる。

[0082] 以上の＜引張試験１＞～＜引張試験４＞及び＜ビッカース硬さ試験＞により、Ｏの含有率を増加させることにより弾性限歪み及び材料の強度が向上することが確認できた。結果、Ｏの含有率を適度に増やせば、後加工がしやすい適度な硬さと弾性限歪みを有するチタン合金となることがわかった。

[0083] ＜チタン合金の製造方法＞

以下、本発明の実施形態におけるチタン合金の製造方法について添付図面を参照して説明する。図１４及び図１５を参照して、本発明の実施形態におけるチタン合金の製造方法について以下説明する。

[0084] ＜混合工程＞

まず、図１４に示すように、チタン（Ｔｉ）を主成分とするＴｉ粉末と、タンタル（Ｔａ）を主成分とするＴａ粉末と、スズ（Ｓｎ）を主成分とするＳｎ粉末を用意して、それらを所定の混合比で混合する混合工程を行う（ステップＳ１００）。なお、本実施形態においてＴｉ粉末、Ｔａ粉末、Ｓｎ粉末は、いずれも３２５（メッシュ：ｍｅｓｈ／ｉｎｃｈ）以下のいずれかの大きさの網目を有する篩で篩い分けして、その篩を通過可能な粒度（粒径）を有するものを想定している。なお、上記Ｔｉ粉末は、チタン（Ｔｉ）が９０％以上含まれるものが好ましく、チタン（Ｔｉ）が９５％以上含まれるものがより好ましく、チタン（Ｔｉ）が９９％以上含まれるものが更に好ましい。この場合、Ｔｉ粉末の残りの成分にはチタン（Ｔｉ）とは別の成分が含まれる。また、上記Ｔｉ粉末におけるチタン（Ｔｉ）には、純粋なチタン（Ｔｉ）が含まれてもよいし、酸化皮膜を有するチタン（Ｔｉ）が含まれてもよ

い。上記Ｔａ粉末は、タンタル（Ｔａ）が９０％以上含まれるものが好ましく、タンタル（Ｔａ）が９５％以上含まれるものがより好ましく、タンタル（Ｔａ）が９９％以上含まれるものが更に好ましい。この場合、Ｔａ粉末の残りの成分にはタンタル（Ｔａ）とは別の成分が含まれる。また、上記Ｔａ粉末におけるタンタル（Ｔａ）には、純粋なタンタル（Ｔａ）が含まれてもよいし、酸化皮膜を有するタンタル（Ｔａ）が含まれてもよい。上記Ｓｎ粉末は、スズ（Ｓｎ）が９０％以上含まれるものが好ましく、スズ（Ｓｎ）が９５％以上含まれるものがより好ましく、スズ（Ｓｎ）が９９％以上含まれるものが更に好ましい。この場合、Ｓｎ粉末の残りの成分にはスズ（Ｓｎ）とは別の成分が含まれる。また、上記Ｓｎ粉末におけるスズ（Ｓｎ）には、純粋なスズ（Ｓｎ）が含まれてもよいし、酸化皮膜を有するスズ（Ｓｎ）が含まれてもよい。

[0085] 同じ重量なら、粒度が小さい粉末は、粒度が大きい粉末よりも粉末を構成する粒の数が多くなる。結果、同じ重量で比較した場合、粒度が小さい粉末の方が、粒度が大きい粉末よりも酸素に反応する表面面積が大きい。チタン粉末（Ｔｉ）やタンタル粉末（Ｔａ）は、酸化被膜によって大気中で安定状態となっている。結果、同じ重量で比較した場合、粒度が小さいチタン粉末（Ｔｉ）やタンタル粉末（Ｔａ）を混ぜた方が、粒度が大きい粉末よりも最終生成物であるチタン合金におけるＯの含有率は増える。従って、チタン粉末（Ｔｉ）やタンタル粉末（Ｔａ）の粒度は、チタン合金におけるＯの含有率に影響するものであり、チタン合金におけるＯの含有率は、各粉末の粒度を適切に選択することにより調整することができる。このため、チタン合金における酸素の含有率が異なるものを複数設けるには、Ｔｉ粉末、Ｔａ粉末のうち少なくとも１つの粒度を変更すればよい。なお、Ｔｉ粉末及び／又はＴａ粉末の粒径を小さくするのみでは、希望する酸素含有量が達成できない場合に、チタニア粉末は、それ自身が酸素を含有していることから、追加でチタニア粉末を混ぜてもよい。なお、Ｓｎ粉末の粒度を変えることによりＯの含有率を変えることは可能であるが、本実施形態においてＳｎ粉末の含有

量は少ないため、Ｓｎ粉末の粒度を変えてもチタン合金におけるＯの含有率に影響を与えづらい。

[0086] 例えば、全体を１００原子％（ａｔ％）としたときに、１５～２７ａｔ％のタンタル（Ｔａ）と、１～８ａｔ％のスズ（Ｓｎ）と、０．４～１．７ａｔ％の酸素（Ｏ）と、残部がチタン（Ｔｉ）及び不可避不純物から成るような混合比でＴｉ粉末又はチタニア粉末、Ｔａ粉末、Ｓｎ粉末を均一に混合する。以上を、重量％に換算すると、全体を１００重量％（ｗｔ％）としたときに、Ｔａは、４０～５６ｗｔ％となり、Ｓｎは、２～１０ｗｔ％となり、Ｏは、０．１～０．３ｗｔ％のＯとなり、残部がチタン（Ｔｉ）及び不可避不純物となる。例えば、Ｔｉ－２３．４Ｔａ－３．４Ｓｎ－ｘＯのチタン合金の場合、全体を１００重量％としたときに、Ｔａ粉末が５２重量％で、Ｓｎ粉末が５重量％で、残りがＴｉ粉末又はチタニア粉末となるように混合する。そして、Ｏの含有率は、表面に酸化皮膜を有するＴｉ粉末やＴａ粉末の粒度で調整したり、チタニア粉末を用いたりして調整する。なお、本実施形態ではＳｎ粉末の含有量が少ないため、Ｓｎ粉末がＯの含有率に与える影響は少ないと推測される。なお、ａｔ％の表示は原子％を表すものであり、以下においてａｔ％の表示は、対応するチタン合金全体を１００原子％（ａｔ％）としたとき、対応する元素の原子％を表すものとして用いるものとする。また、以下において、チタン合金の組成を表すＴａ、Ｓｎ、Ｏの元素表示に付された数値（以下におけるチタン合金の直後の括弧内を参照。）は、チタン合金全体を１００原子％（ａｔ％）とした時の、各元素（Ｔａ、Ｓｎ、Ｏ）の原子％（ａｔ％）の数値を表す。

[0087] ＜固化工程＞

次に、図１４に示すように、上記混合工程で均一に混合されたＴｉ粉末又はチタニア粉末、Ｔａ粉末、及びＳｎ粉末の混合粉末（以下、単に、混合粉末と呼ぶ。）を真空下とし、混合粉末を固相拡散結合させることで固化する固化工程を行う（ステップＳ１０１）。固化工程により上記混合粉末が固化体となる。なお、混合粉末は、真空下に配置された状態で固相拡散結合される

ため、固化体に、外気から想定しない酸素（Ｏ）が入り込むことを制限することができる。また、本実施形態において固化体とは、混合粉末を固相拡散結合させて一つの塊となったものを言う。また、固化工程では、例えば、通常の加熱処理（例えば、加熱による焼結処理）、加圧と加熱を同時に行う加圧・加熱処理等が採用される。加圧・加熱処理としては、例えば、熱間等方圧加圧法（ＨＩＰ：Hot Isostatic Pressing）、スパーク・アイソスタティック・プレス法（ＳＩＰ：Spark Isostatic Pressing）、放電プラズマ焼結法（ＳＰＳ：Spark Plasma Sintering）のいずれかが用いられ、それらのいずれかにより混合粉末が固化される。ちなみに、ＨＩＰ，ＳＩＰは、等方（静水）加圧であり、ＳＰＳは、プレス機械及び金型を用いるので方向性を有する加圧（軸方向加圧）である。また、本実施形態において混合粉末が配置される真空下での圧力は、例えば、１．０×１０$^{-1}$（Ｐａ）以下が好ましく、１．０×１０$^{-2}$～１．０×１０$^{-5}$（Ｐａ）の範囲内がより好ましく、１．０×１０$^{-2}$～１．０×１０$^{-3}$（Ｐａ）の範囲内が更に好ましい。

[0088] ここでは、図１５（Ａ）を参照して、固化工程で熱間等方圧加圧法による処理（以下、ＨＩＰ処理と呼ぶ。）を用いる場合を例にとって説明する。まず、ＨＩＰ用容器２に上記混合粉末５を加圧充填する。ＨＩＰ用容器２は、例えば、一方の端面側が開口し、他方の端面側が閉塞された円筒容器と、蓋とにより構成される。円筒容器に対して混合粉末５を圧縮しながら充填して、その円筒容器を電子ビーム装置（図示せず）の真空チャンバー内に設置する。そして、真空チャンバー内の圧力を、例えば、１．０×１０$^{-2}$～１．０×１０$^{-3}$（Ｐａ）の範囲内の真空状態にして電子ビーム溶接を行い、ＨＩＰ用容器２の開口に蓋を溶接してＨＩＰ用容器２を密封する。これにより、混合粉末は、ＨＩＰ用容器２内で真空下に配置される。

[0089] ＨＩＰ用容器２の素材は、Ｔａ以外の材料が採用されることが好ましいが、Ｔａは極めて高価であり、量産で用いるには現実的ではない。このため、例えば、ＨＩＰ用容器２の素材として、Ｔｉまたは鉄を主成分とする素材が用いることが好ましく、望ましくは鉄を主成分とするものがより好ましい。

ちなみに、一般的なＨＩＰ処理では、混合粉末５の中で最も融点の高い素材（ここではＴａ）と同一材料でＨＩＰ用容器２を製作する。

[0090] そして、ＨＩＰ装置１が有するＨＩＰ炉３の断熱部３Ａの内側にＨＩＰ用容器２を設置する。なお、ＨＩＰ装置１は、アルゴンなどの実質的に不活性なガス及びヒーター４の加熱によりＨＩＰ炉３の断熱部３Ａの内側領域を高温・高圧の雰囲気にすることができるように構成される。また、ガスは、ＨＩＰ炉３のガス導入通路３Ｂを通じて外部からＨＩＰ炉３の内部に供給される。そして、ＨＩＰ用容器２に対して高温・高圧が所定時間加わると、ＨＩＰ用容器２を通じて混合粉末５は加圧および加熱される。結果、混合粉末５は、固相拡散結合して固化体となる。なお、混合粉末５は、真空状態でＨＩＰ用容器２内に密封されるため、ＨＩＰ用容器２を通じて混合粉末５が加圧および加熱されても、固化体に、外気から想定しない酸素（Ｏ）が入り込むことを制限することができる。ちなみに、ＨＩＰ処理の直後には、ＨＩＰ用容器２と固化体は、強固に結合された状態になっている。このため、ＨＩＰ用容器２と固化体を分離するには、ＨＩＰ用容器２、及びＨＩＰ用容器２と固化体が混合している層を工作機械により切削する。結果、固化体のみが残る。これにより、円柱形状の固化体が形成される。

[0091] ＨＩＰ処理においてＨＩＰ装置のＨＩＰ炉３の内部の温度を、例えば、１０００℃とし、圧力を９８ＭＰａとし、その条件下でＨＩＰ用容器を所定時間程度置くと固化体が出来上がる。なお、ＨＩＰ炉３の内部の温度は、ＨＩＰ用容器２が破損したり、溶解したりしない範囲なら、いずれであってもよい。そのようなＨＩＰ炉３の内部の温度として、例えば、７００℃～１６００℃が好ましく、９００℃～１４００℃がより好ましく、１０００℃～１２００℃が更に好ましい。また、ＨＩＰ炉３の内部の圧力は、５０～２００（ＭＰａ）が好ましく、７０～１８０（ＭＰａ）がより好ましく、９０～１２０（ＭＰａ）が更に好ましい。

[0092] なお、Ｔａの融点は、３０１７℃とかなり高温である。ＨＩＰ炉３の内部温度を、例えば、９００℃～１４００℃程度にしても、本実施形態のチタン

合金のように、Ｔａの割合が１５ａｔ％以上の高い含有比率の場合、各粉末が完全に均一に拡散する可能性は低い。つまり、ＨＩＰ処理で生成された固化体には、Ｔａ、Ｓｎ、Ｔｉ及びＯが均一に拡散されず、Ｔａ、Ｓｎ、Ｔｉ及びＯのいずれかが偏在する領域が含まれてしまう可能性がある。そのことを確認するため、本願発明者は、ＨＩＰ炉３の内部温度を１０００℃とし、ＨＩＰ炉３の内部圧力を９８ＭＰａとして上記のように混合粉末（Ｔａ粉末の含有率が２３．４ａｔ％で、Ｓｎ粉末の含有率が３．４ａｔ％で、残りがＴｉ粉末で、各粉末の粒度が１０～４５μｍ）を固化体にした際、走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）及びＸ線を用いて、固化体においてＴａ、Ｓｎ、Ｔｉがどのように分布しているのかを調べた。その結果を図１６（Ａ）～（Ｄ）に示す。図１６（Ａ）は、走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて倍率４００倍で固化体を観察した際のＳＥＭ像の写真である。図１６（Ｂ）～（Ｄ）に示すように、図１６（Ａ）のＳＥＭ像の範囲におけるＴｉ、Ｔａ、Ｓｎの分布は、一様に分布しておらず、Ｔｉ粉末、Ｔａ粉末、及びＳｎ粉末は、均一に拡散していないことがわかる。以上から、Ｔｉ粉末、Ｔａ粉末、及びＳｎ粉末は、ＨＩＰ炉３の内部温度を９００℃～１４００程度では、Ｔａの割合が非常に高いこの組成では各粉末同士が拡散して完全に合金化する可能性が低いことが実際に確認された。

[0093] 一方で、ＨＩＰ炉３の内部温度を上記温度よりも高温にすると、ＨＩＰ用容器２自体の破損を招き、ひいては、ＨＩＰ炉３自体の故障も生じやすい。また、１４００℃よりも高温の加熱を実現するために、ＨＩＰ用容器２を高温に耐え得る材料（例えば、Ｔａ）で形成することも考えられるが、既に述べたように、ＨＩＰ用容器２をＴａ材料にすると、極めて高額となるため、現実的ではない。

[0094] ＜溶解工程＞

次に、図１４に示すように、上記固化工程で固化された混合粉末の固化体を溶解する溶解工程を行う（ステップＳ１０２）。溶解工程により固化体が溶解され、チタン合金のインゴットとなる。上記のように、固化体は、各成分

が均一に拡散していないが、溶解工程を行うことにより各成分が均一に溶融（溶解）し、各成分が均一に分散されたチタン合金のインゴットを得ることができる。なお、溶解工程では、融点が異なるＴａ、Ｓｎ、及びＴｉを同時に溶解させて均一に拡散させるために、Ｔａ、Ｓｎ、及びＴｉの全てを同時に溶解することができる温度で固化体を溶解させる好ましい。溶解工程では、例えば、真空アーク再溶解法（ＶＡＲ：Vacuum Arc Remelting）、エレクトロスラグ再溶解法（ＥＳＲ：ElectroSlag Remelting）、真空誘導溶解法（ＶＩＭ：Vacuum Induction Melting）、コールドクルーシブル誘導溶解法（ＣＣＩＭ:Cold Crucible Induction Melting）、プラズマアーク溶解法（ＰＡＭ:Plasma Arc Melting）、電子ビーム溶解法（ＥＢＭ：Electron Beam Melting）のいずれかが用いられ、それらのいずれかにより固化体が溶解される。

[0095] ここでは、図１５（Ｂ）を参照して、溶解工程で真空アーク再溶解法（ＶＡＲ）を用いる場合を例にとって説明する。まず、固化工程で設けられた円柱形状の固化体を消耗電極６として、アーク溶解炉８内において吊下げられるロッド９に連結する。結果、消耗電極６は、アーク溶解炉８内において真下に溶湯プール１０が位置する状態で、ロッド９に吊下げ支持される。この状態において、ロッド９を経て消耗電極６に電流を流すと、消耗電極６と溶湯プール１０の間にアーク放電が生じる。アーク放電により発する高熱により、消耗電極６が加熱されて溶解され、それがその下に溜まってチタン合金のインゴット１１となる。

[0096] なお、上記チタン合金のインゴット１１を消耗電極６として、ロッド９に連結した後に、上記のようにアーク溶解炉８内に設置して、再度、電流を流して溶解してもよい。そして、この処理は、複数回行うことにより、各成分の均一化の信頼性を高めることができるため、更に繰り返し行ってもよい。以上のようにしてチタン合金が設けられる。

[0097] ＜冷間加工工程＞

次に、図１４に示すように、上記溶解工程で設けられたチタン合金のインゴ

ットに対して冷間加工を行う（ステップＳ１０３）。チタン合金のインゴットに対する冷間加工により、線材や棒材等のチタン合金の加工物が形成される。

[0098] ＜熱処理工程＞

次に、図１４に示すように、上記冷間加工工程で設けられたチタン合金の加工物に対して熱処理をする熱処理工程を行う（ステップＳ１０４）。熱処理温度は、例えば、６００℃～１０００℃が好ましく、７００℃～９００℃がより好ましい。なお、熱処理工程は省略されてもよい。

[0099] ＜時効処理工程＞

次に、図１４に示すように、上記熱処理工程で熱処理を施されたチタン合金、又は、冷間加工工程を経て、熱処理工程を施されていないチタン合金に対して時効処理をする時効処理工程を行う（ステップＳ１０５）。時効処理温度は、２００℃～５５０℃が好ましく、３００℃～５００℃がより好ましい。本実施形態におけるチタン合金に所定時間、上記時効処理をすると、チタン合金に等軸α相等が析出する。なお、α相は、等軸組織化されたものに限定されるものではなく、その他の態様のものが含まれてもよい。

[0100] なお、本製造方法で製造された図５（Ａ），（Ｂ）に示す第三チタン合金の説明でも触れているが、同じ組成のチタン合金なら、時効処理温度が高い方が等軸α相の析出量が多い。これに伴って、析出する等軸α相の平均粒径、等軸α相の面積占有率は大きくなる。

[0101] そして、繰り返しになるが、一般的なチタン合金にも、不可避不純物としての酸素がわずかに含有するが、その場合のチタン合金全体を１００ａｔ％としたときのＯの含有率は０．２ａｔ％以下となる。そのようなチタン合金では、α安定元素としてのＯよりもβ安定元素としてのＴａの方が機能して、時効処理を行っても等軸α相がなかなか析出せず、等軸α相の析出に数日間にも亘る時効処理が必要となる。一方で、本製造方法により積極的にＯの含有率を上げ、Ｏの含有率が０．４ａｔ％に達すれば、α安定元素としてのＯが機能して、１２時間の時効処理で最低限の等軸α相が析出し、２４時間

の時効処理で十分な等軸α相が析出する。また、チタン合金におけるＯの含有率が１．７ａｔ％に達すると、α安定元素としてのＯが十分に機能して、１時間の時効処理でも十分な等軸α相が析出する。このため、時効処理時間は、１～２４時間の範囲内が好ましく、１～４時間の範囲内がより好ましい。

[0102] なお、本発明に係るチタン合金の製造方法は、上記した実施形態に限定されるものではなく、例えば、タンタル（Ｔａ）粉末と一緒に又はタンタル（Ｔａ）粉末に代えて、バナジウム族（５ａ族）の他の元素（５ａ族元素：バナジウム族元素）であるバナジウム（Ｖ）またはニオブ（Ｎｂ）で構成される粉末（５ａ族粉末：バナジウム族粉末）を用いてもよい。つまり、チタン合金の組成として、タンタル（Ｔａ）と一緒に又はタンタル（Ｔａ）に代えて、バナジウム族の他の元素であるバナジウム（Ｖ）またはニオブ（Ｎｂ）を含有させてもよい。本製造方法で得られるチタン合金によって、品質が極めて安定する。ちなみに、バナジウム（Ｖ）またはニオブ（Ｎｂ）も、タンタルと同様に融点が高いため、固相拡散結合のみでは、チタン合金の内部組成が不均一になりやすく、冷間加工後の金属部品の品質保証が困難となる。

[0103] ただし、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａの融点は、それぞれ順に、１９１０℃、２４７７℃、３０１７℃であり、チタンの融点は、１６６８℃である。つまり、Ｖの融点は、チタンの融点に比べて若干大きい程度であるが、Ｎｂ，Ｔａの融点は、チタンの融点に比べて約１．５倍以上ある。このため、固化工程においてＮｂ，Ｔａは、均一に拡散できない度合いがＶよりも大きいと推測される。結果、Ｎｂは、Ｔａと同様に、固化工程において図３に示す分布に類似したものになり得る。従って、Ｎｂ，Ｔａは、Ｖに比べて溶解工程で均一化されることが特に重要であると言える。

[0104] なお、本発明に係るチタン合金、及びチタン合金の製造方法は、上記した実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々変更を加え得ることは勿論である。例えば、本発明に係るチタン合金から、医療用のガイドワイヤ、デリバリーワイヤ、ステント、クリップ、

動脈瘤塞栓コイルもしくは静脈フィルタ、または歯科治療用のクレンザー、リーマー、ファイルもしくは歯列矯正ワイヤなどを成形する方法は、従来公知の方法を採用することができ、例えば、伸線加工、引抜加工、鋳造、鍛造、プレス加工などが挙げられる。

産業上の利用可能性

[0105] 本発明のチタン合金は、医療用のガイドワイヤ、デリバリーワイヤ、ステント、クリップ、動脈瘤塞栓コイルもしくは静脈フィルタ等のカテーテル分野、または歯科治療用のクレンザー、リーマー、ファイルもしくは歯列矯正ワイヤ等の歯科分野や人工骨等の整形分野等に利用することができる。

符号の説明

[0106] １　ＨＩＰ装置

２　ＨＩＰ用容器

３　ＨＩＰ炉

３Ａ　断熱部

３Ｂ　ガス導入通路

４　ヒーター

５　混合粉末

６　消耗電極

８　アーク溶解炉

９　ロッド

１０　溶湯プール

１１　インゴット

請求の範囲

[請求項1] 全体を１００原子％（ａｔ％）としたときに、

１５～２７ａｔ％のタンタル（Ｔａ）と、

１～８ａｔ％のスズ（Ｓｎ）と、

０．４～１．７ａｔ％の酸素（Ｏ）と、

残部がチタン（Ｔｉ）と不可避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] 等軸α相を有し、

前記等軸α相の平均粒径が０．０１μｍ～１．０μｍの範囲内であることを特徴とする、

請求の範囲１に記載のチタン合金。

[請求項3] 等軸α相を有し、

断面における単位面積当たりに前記等軸α相が占める面積占有率が０．１％～１０％の範囲内であることを特徴とする、

請求の範囲１に記載のチタン合金。

[請求項4] 引張試験において、永久歪みが０．５％に到達したときの応力を０．５％歪み時応力と定義した場合に、

前記０．５％歪み時応力が、４００ＭＰａ～１２００ＭＰａの範囲内であることを特徴とする、

請求の範囲１～３のいずれか一項に記載のチタン合金。

[請求項5] 少なくとも、チタン（Ｔｉ）を主成分とするチタン粉末と、バナジウム族元素を主成分とするバナジウム族粉末とを混合して混合粉末を得る混合工程と、

前記混合工程で混合された前記混合粉末を加熱して固相拡散結合させることで固化体を得る固化工程と、

前記固化体を加熱溶解して、チタン合金を生成する溶解工程と、

を備えることを特徴とする、

チタン合金の製造方法。

[請求項6] 前記固化工程では、９００～１４００℃の間のいずれかの温度で加熱することで前記混合粉末を固相拡散結合させることを特徴とする、

請求の範囲５に記載のチタン合金の製造方法。

[請求項7] 前記固化工程では、前記混合粉末を真空下とし、加熱及び加圧によって前記混合粉末を固相拡散結合させることを特徴とする、

請求の範囲５または６に記載のチタン合金の製造方法。

[請求項8] 前記溶解工程では、真空アーク再溶解法又はコールドクルーシブル誘導溶解法によって前記固化体を溶解することを特徴とする、

請求の範囲５～７のいずれか一項に記載のチタン合金の製造方法。

[請求項9] 前記チタン合金が、全体を１００原子％（ａｔ％）としたときに、０．４～１．７ａｔ％の酸素（Ｏ）を含むことを特徴とする、

請求の範囲５～８のいずれか一項に記載のチタン合金の製造方法。

[請求項10] 前記バナジウム族粉末が、タンタル（Ｔａ）又はニオブ（Ｎｂ）を主成分とすることを特徴とする、

請求の範囲５～９のいずれか一項に記載のチタン合金の製造方法。

[請求項11] 前記チタン合金が、全体を１００原子％（ａｔ％）としたときに、１～８ａｔ％のスズ（Ｓｎ）を含むことを特徴とする、

請求の範囲５～１０のいずれか一項に記載のチタン合金の製造方法。

[請求項12] 前記溶解工程で生成された前記チタン合金に対して熱処理を行う熱処理工程と、

前記熱処理された前記チタン合金に対して時効処理を行う時効処理工程と、

を備え、

前記溶解工程を経た前記チタン合金が、全体を１００原子％（ａｔ％）としたときに、１５～２７ａｔ％のタンタル（Ｔａ）と、１～８ａｔ％のスズ（Ｓｎ）と、０．４～１．７ａｔ％の酸素（Ｏ）と、残

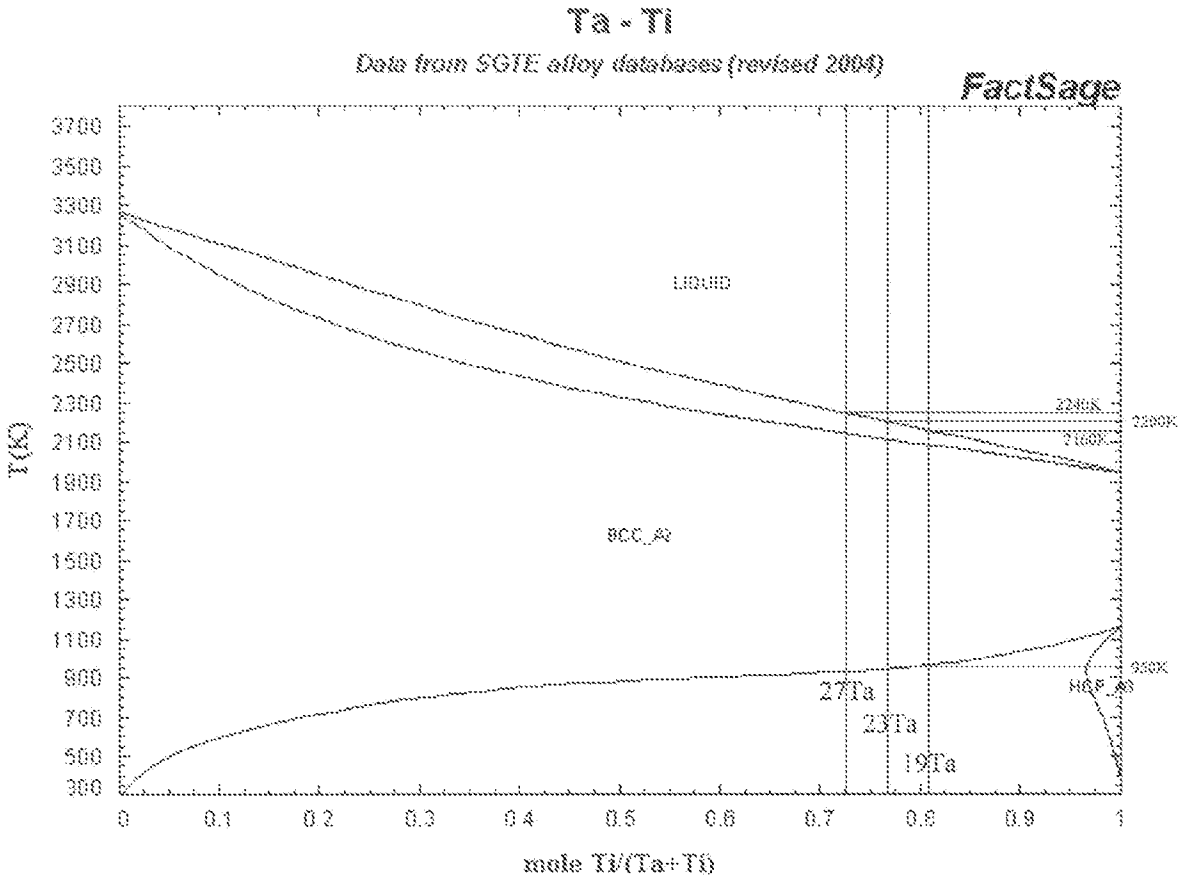
部がチタン（Ｔｉ）と不可避不純物とからなるようにしたことを特徴とする、

請求の範囲５～８のいずれか一項に記載のチタン合金の製造方法。

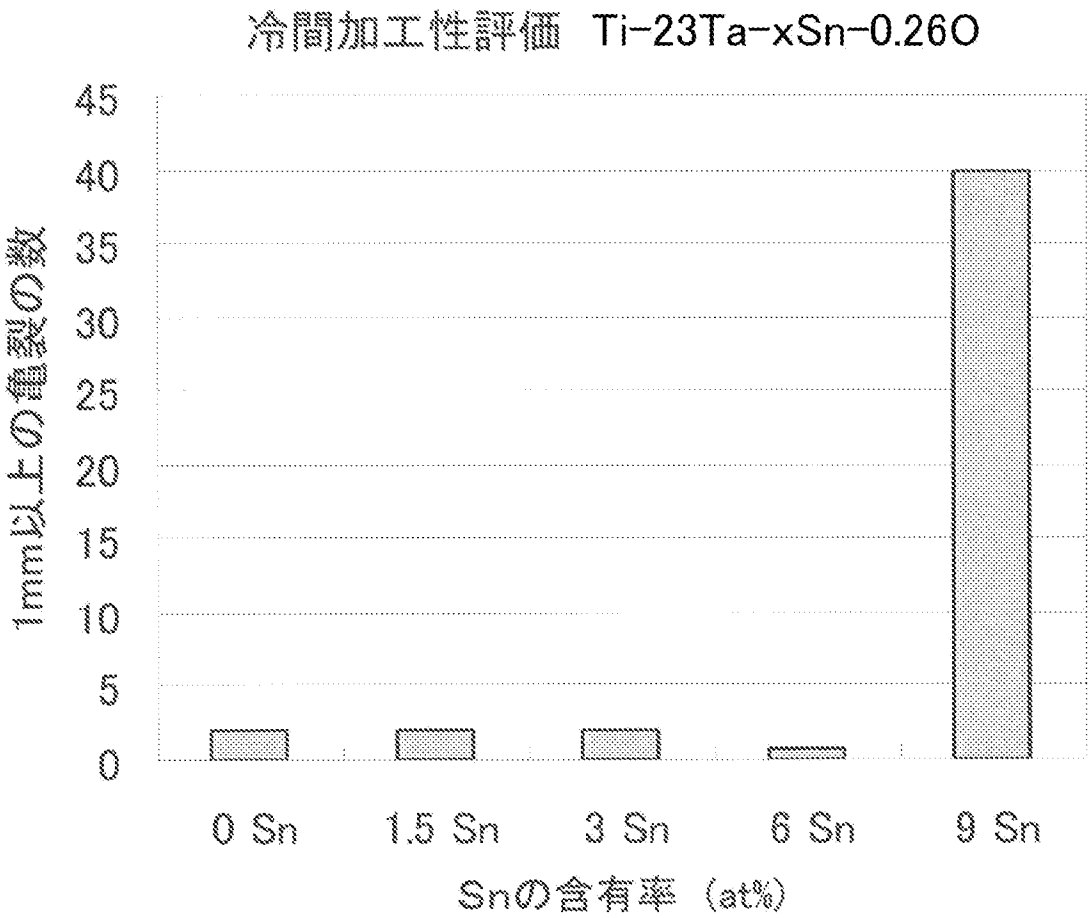
[請求項13] 前記時効処理工程では、前記チタン合金に対して２４時間以下の時効処理を行って、前記チタン合金にα相を析出させることを特徴とする、

請求の範囲１２に記載のチタン合金の製造方法。

[図1]


Ta - Ti
Data from SGTE alloy databases (revised 2004)
FactSage
LIQUID
BCC_A2
HCP_A3
2240K
2200K
2160K
950K
27Ta
23Ta
19Ta
T(K)
mole Ti/(Ta+Ti)

[図2]



[図3]

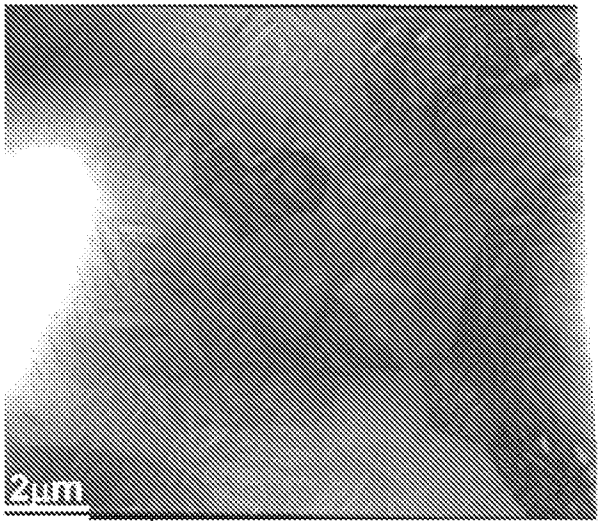
冷間加工性評価（Ti-23.4Ta-3.4Sn-xO）

x（Oの含有率）(at%)	加工評価
0. 26	◎
0. 59	◎
0. 75	◎
0. 92	◎
1. 14	◎
1. 4	○
1. 59	△

加工率 75%以上：◎
50%以上：○
50%以下：△

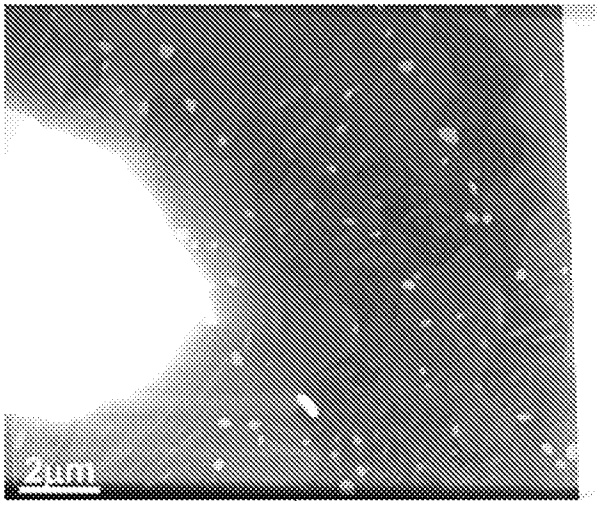
[図4]

(A)



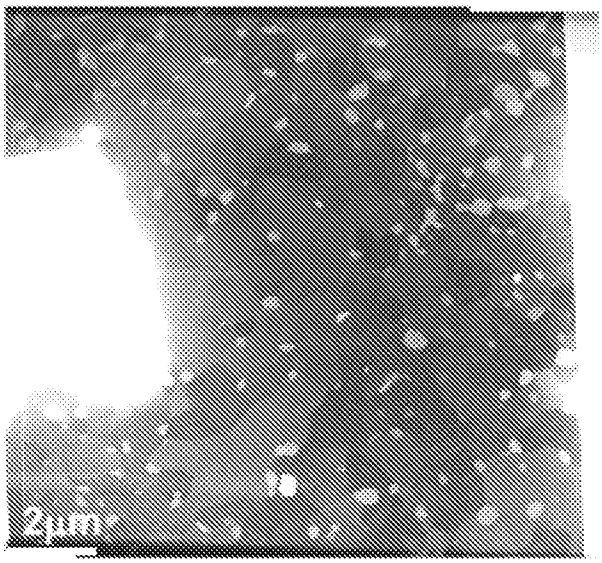
比較例チタン合金
(Ti-23.4Ta-3.4Sn-0.26O)
等軸α相面積率 0%

(B)



第一チタン合金
(Ti-23.4Ta-3.4Sn-0.75O)
等軸α相面積率 1.89%
平均等軸α相粒径 0.13μm

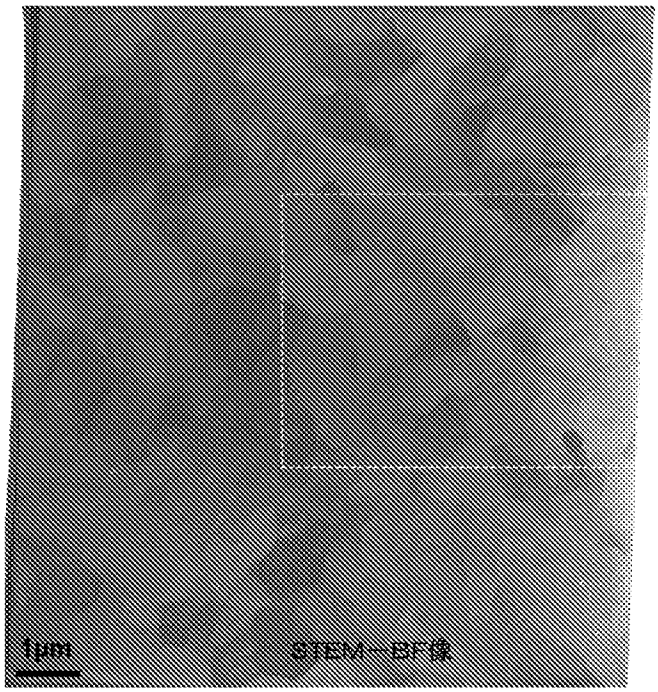
(C)



第二チタン合金
(Ti-23.4Ta-3.4Sn-0.92O)
等軸α相面積率 5.24%
平均等軸α相粒径 0.17μm

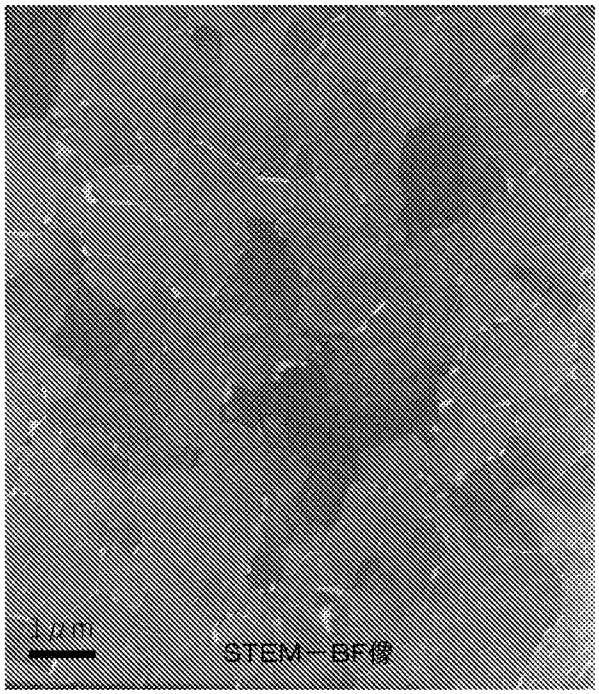
[図5]

(A)



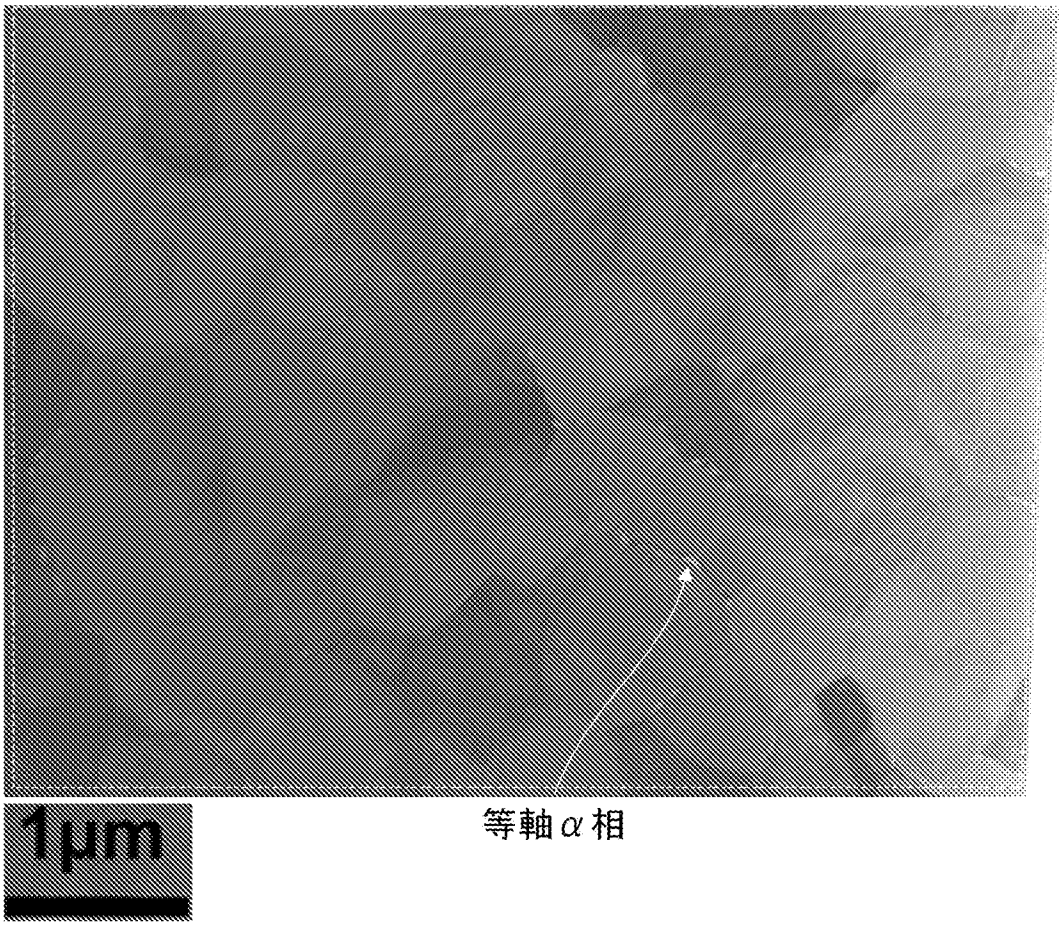
第三チタン合金
(Ti-23Ta-3Sn-0.65O)
α相面積率 0.21%
平均等軸α相粒径 0.03μm

(B)



第三チタン合金
(Ti-23Ta-3Sn-0.65O)等軸
α相面積率 1.49%
平均等軸α相粒径 0.05μm

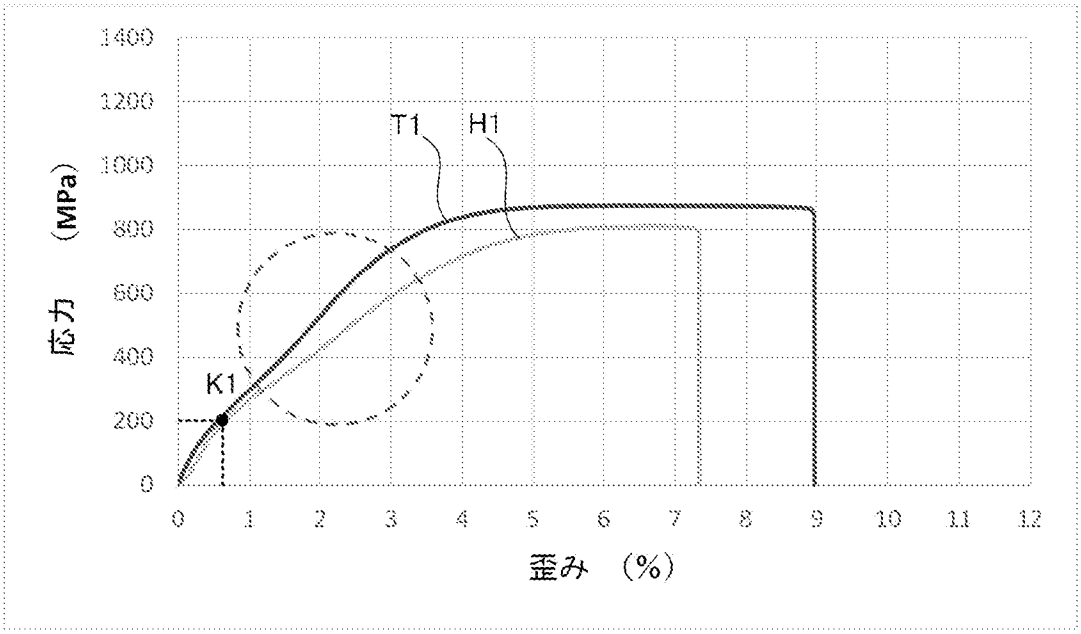
[図6]



[図7]

試験片	Ta(at%)	Sn(at%)	O(at%)	Ti+不可避不純物	熱処理温度(℃)
H1 (比較例1)	23	3.0	0.25	残部	890
T1 (実施例1)	23	3.0	0.8	残部	890

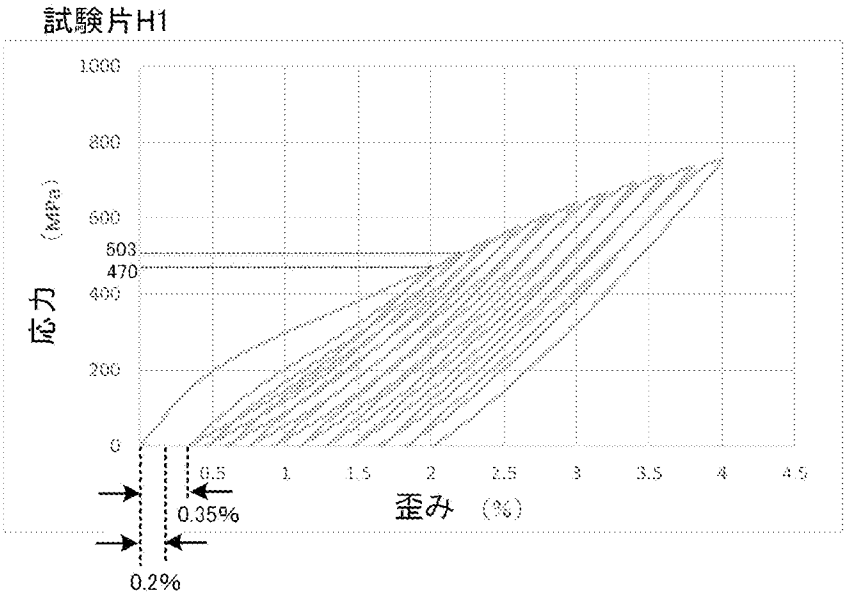
(A)



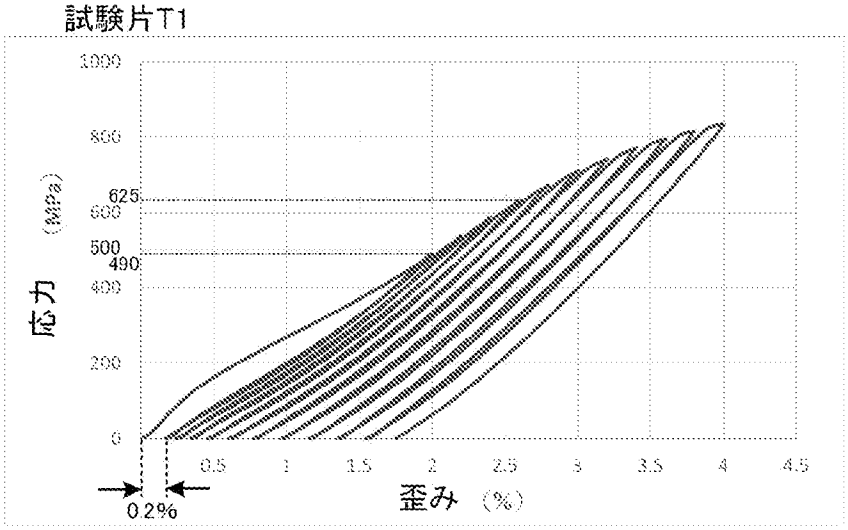
(B)

[図8]

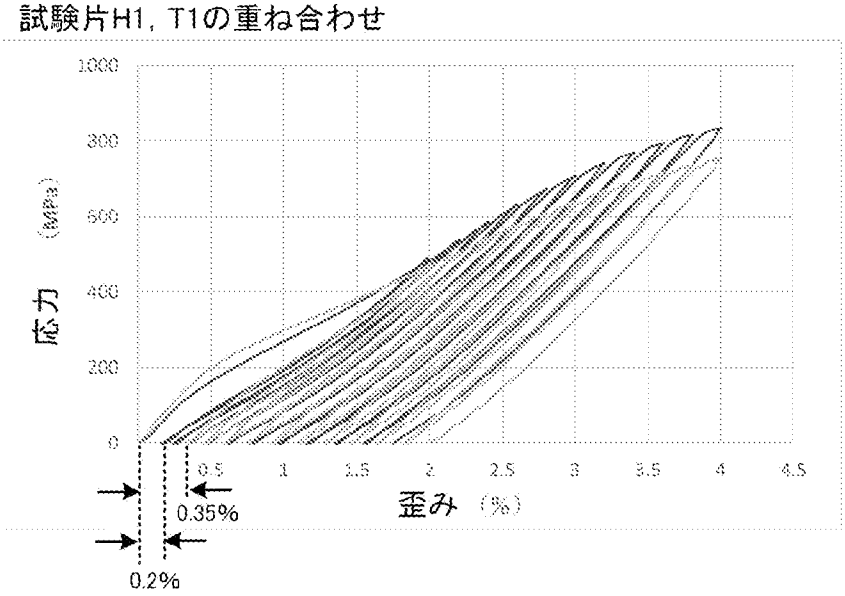
(A)


試験片H1
1000
800
600
503
470
400
200
0
応力 (MPa)
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
歪み (%)
0.35%
0.2%

(B)


試験片T1
1000
800
625
600
500
490
400
200
0
応力 (MPa)
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
歪み (%)
0.2%

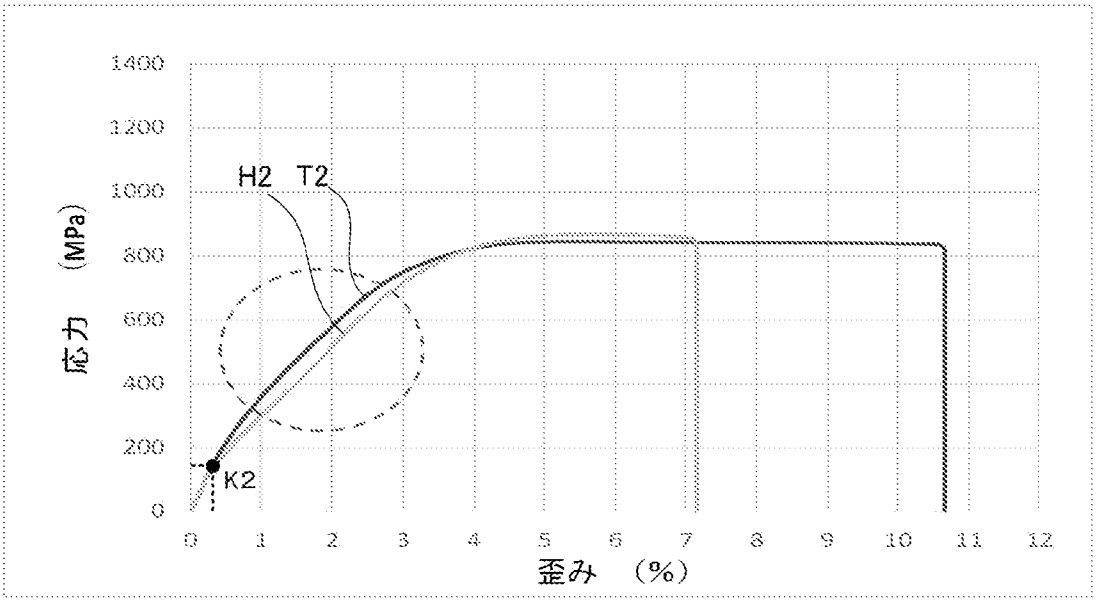
(C)


試験片H1, T1の重ね合わせ
1000
800
600
400
200
0
応力 (MPa)
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
歪み (%)
0.35%
0.2%

[図9]

実施試料	Ta(at%)	Sn(at%)	O(at%)	Ti+不可避不純物	熱処理温度(℃)	時効温度(℃)
H2 (比較例2)	23	3.0	0.25	残部	890	300
T2 (実施例2)	23	3.0	0.8	残部	890	300

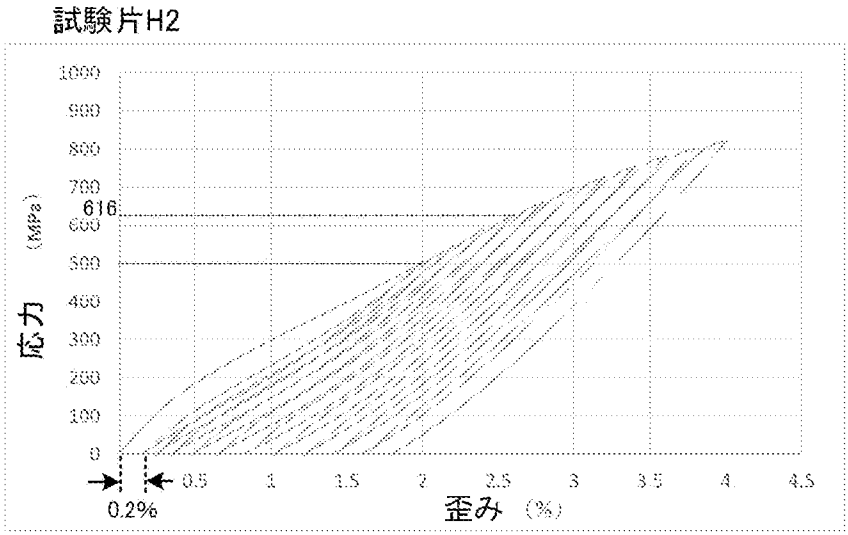
(A)



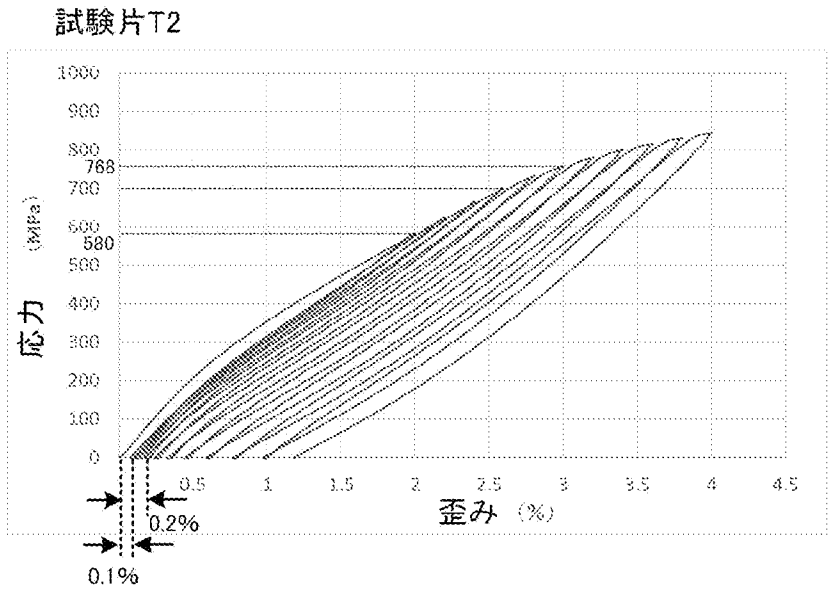
(B)

[図10]

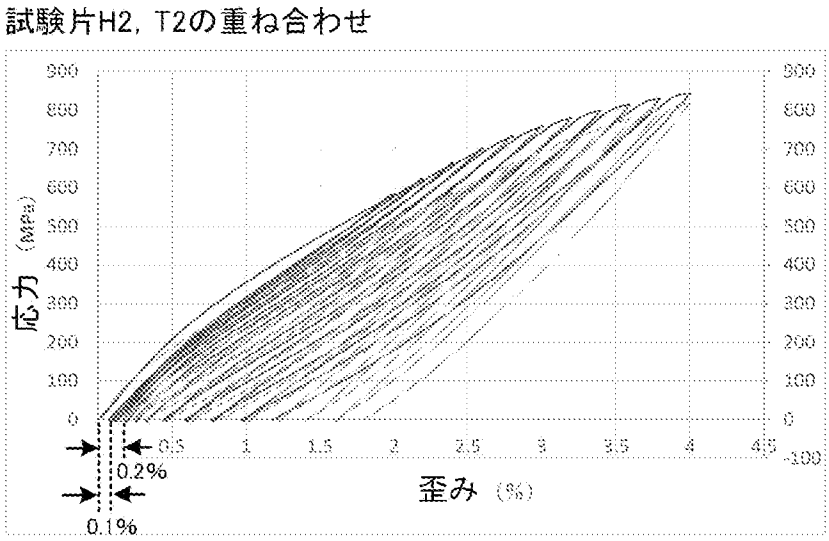
(A)


試験片H2
応力 (MPa)
616
0.2%
歪み (%)

(B)


試験片T2
応力 (MPa)
768
580
0.2%
0.1%
歪み (%)

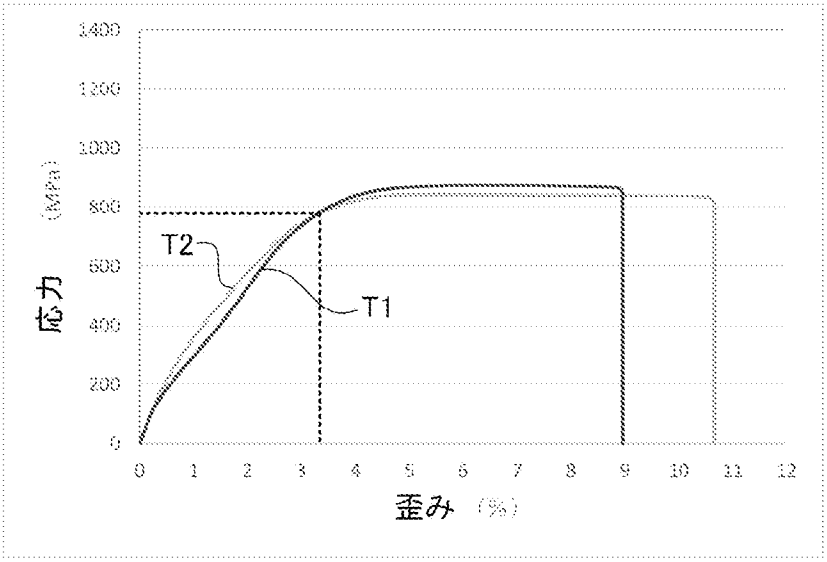
(C)


試験片H2, T2の重ね合わせ
応力 (MPa)
0.2%
0.1%
歪み (%)

[図11]

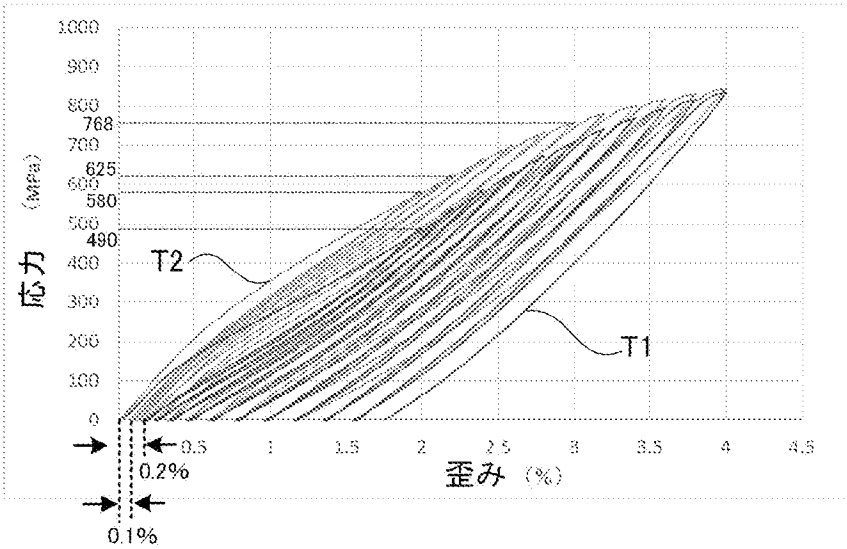
(A)

引張試験で得られた試験片T1，T2の応力―歪み線図の重ね合わせ

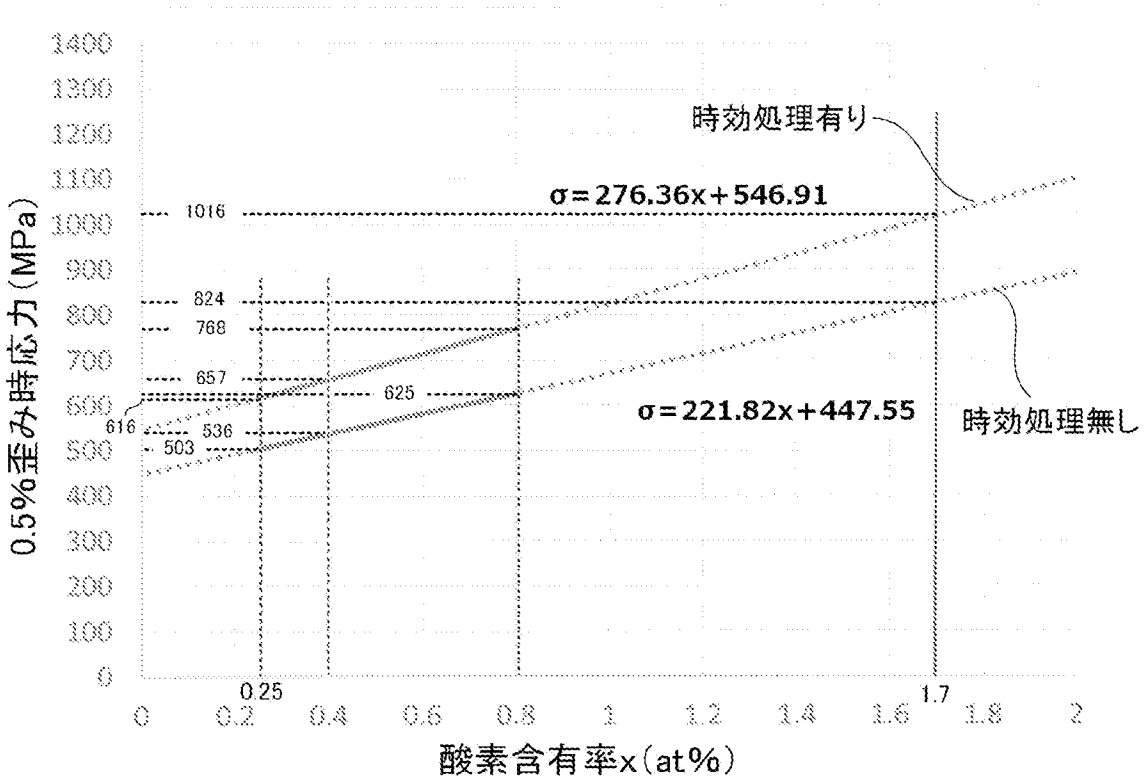


(B)

繰り返し応力ー歪みを付与した引張試験で得られた試験片T1，T2の応力―歪み線図の重ね合わせ



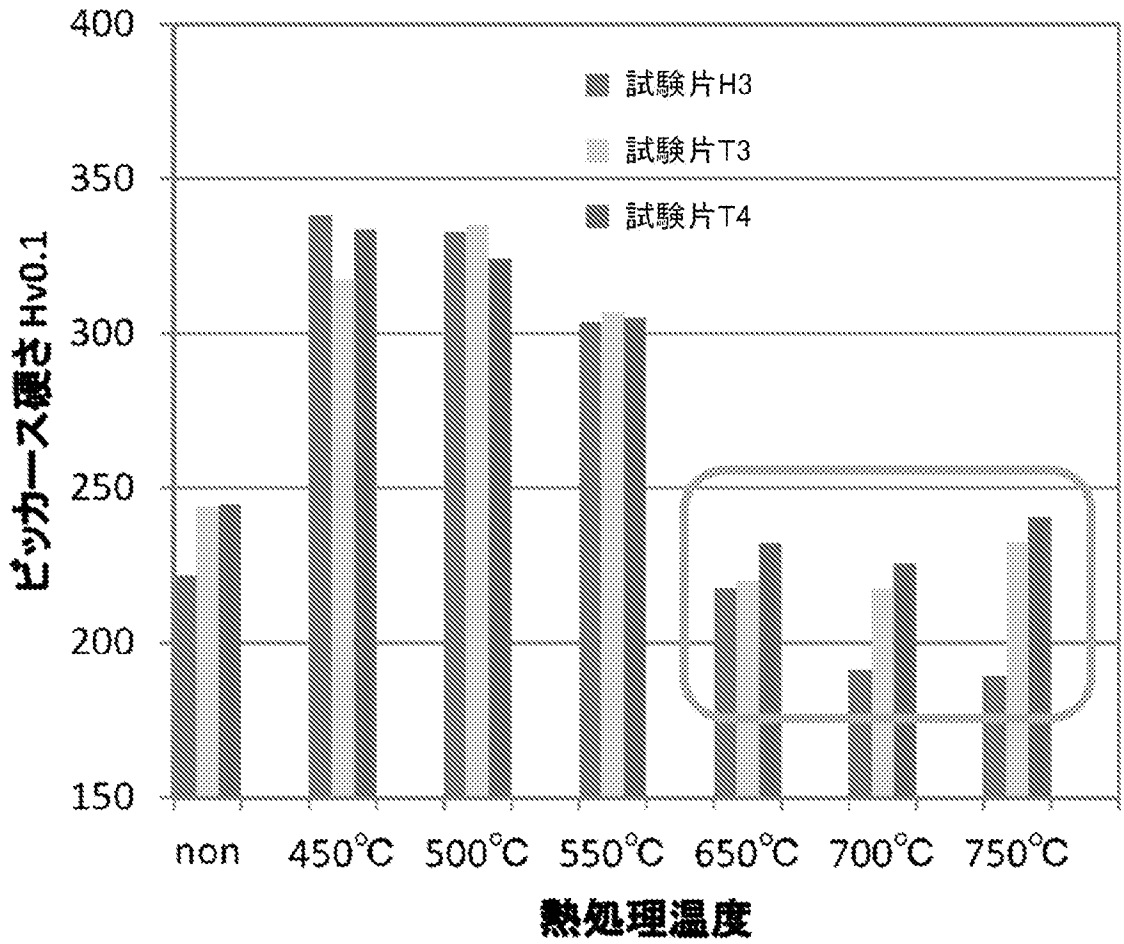
[図12]


時効処理有り
σ=276.36x+546.91
σ=221.82x+447.55
時効処理無し
0.5%歪み時応力(MPa)
酸素含有率x(at%)
1016
824
768
657
625
616
536
503
0.25
1.7
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
1.4
1.6
1.8
2
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400

[図13]

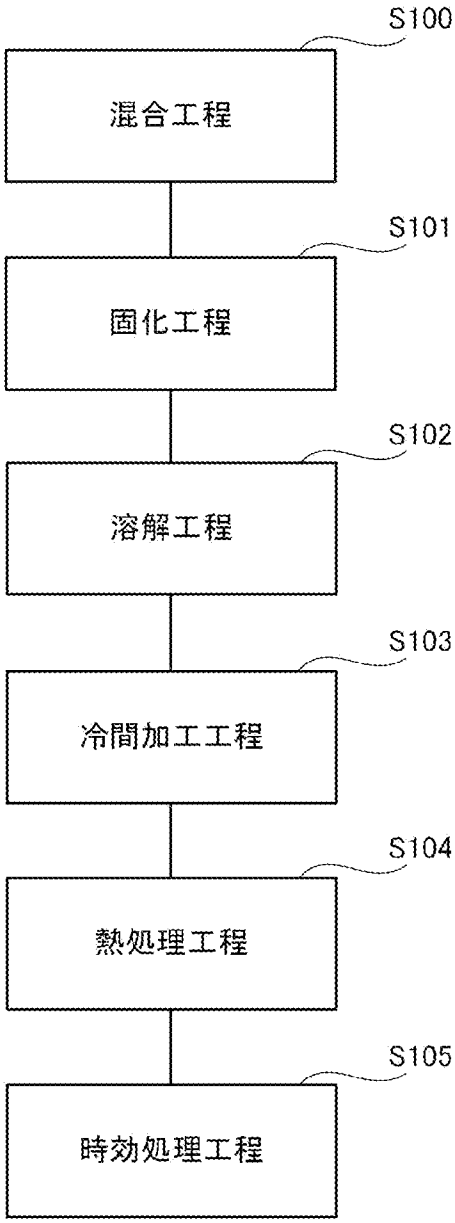
実施試料	Ta(at%)	Sn(at%)	O(at%)	Ti+不可避不純物
H3 （比較例3）	23	3.0	0.25	残部
T3 （実施例3-1）	23	3.0	0.6	残部
T4 （実施例3-2）	23	3.0	0.8	残部

（A）



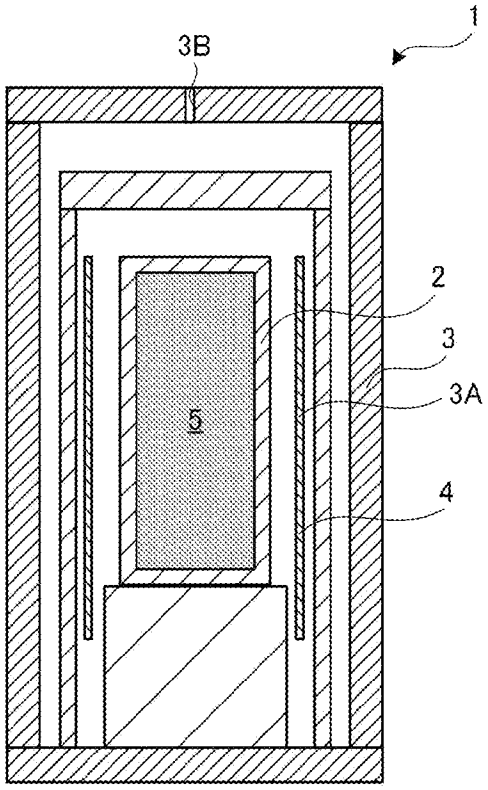
（B）

[図14]

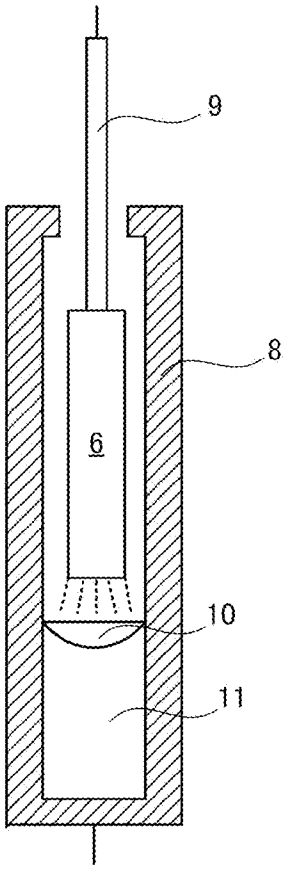

S100
混合工程
S101
固化工程
S102
溶解工程
S103
冷間加工工程
S104
熱処理工程
S105
時効処理工程

[図15]

(A)

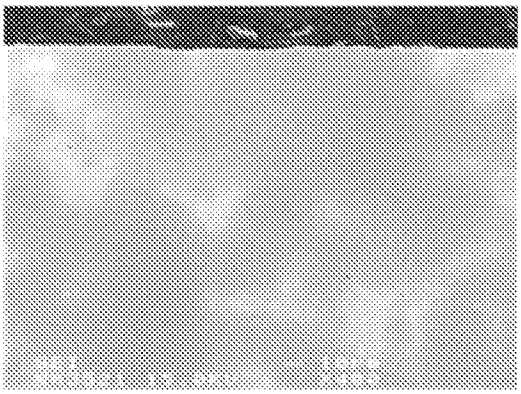


(B)



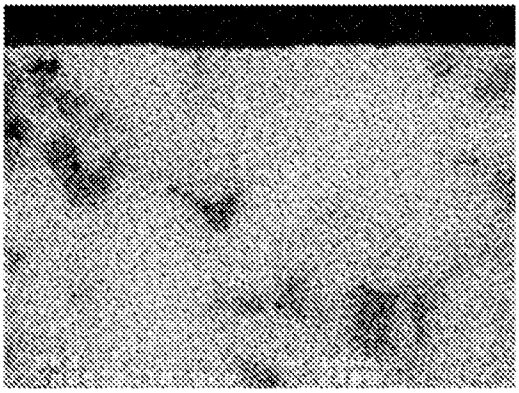
[図16]

(A)



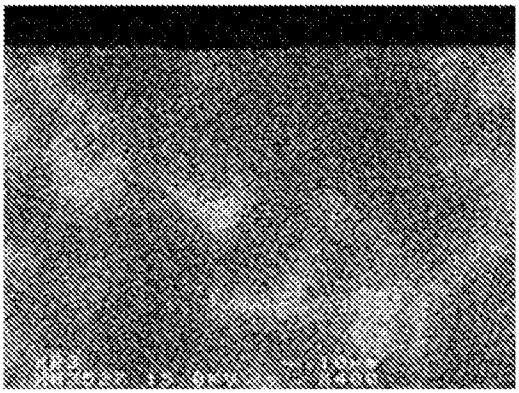
固化体のSEM写真

(B)



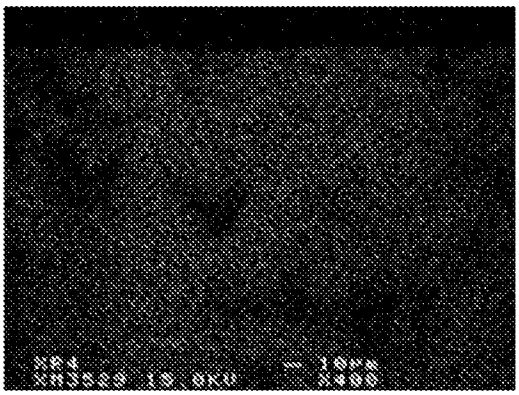
固化体のTiに対するX線分析写真

(C)



固化体のTaに対するX線分析写真

(D)



固化体のSnに対するX線分析写真

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/008831

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 14/00(2006.01)i; ***C22F 1/00***(2006.01)i; ***C22F 1/18***(2006.01)i
FI: C22C14/00 Z; C22F1/00 625; C22F1/00 630C; C22F1/00 630K; C22F1/00 640A; C22F1/00 675; C22F1/00 685Z; C22F1/00 694A; C22F1/00 691B; C22F1/00 691C; C22F1/18 H

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; C22F1/00; C22F1/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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 2007-84888 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC) 05 April 2007 (2007-04-05) paragraphs [0019]-[0062]	5-11
A	entire text, all drawings	1-4, 12-13
X	JP 2005-298855 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC) 27 October 2005 (2005-10-27) paragraphs [0030]-[0079]	5-11
A	entire text, all drawings	1-4, 12-13
A	JP 2008-32183 A (MIYAZAKI, Shuichi) 14 February 2008 (2008-02-14) entire text, all drawings	1-13
A	JP 2007-113120 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC) 10 May 2007 (2007-05-10) entire text, all drawings	1-13
A	JP 2005-97700 A (TOSHIBA CORP) 14 April 2005 (2005-04-14) entire text, all drawings	1-13

☑ 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	Date of mailing of the international search report
21 April 2022	**10 May 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-83951 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC) 18 March 2004 (2004-03-18) entire text, all drawings	1-13
E, X	JP 7041778 B1 (NIPPON PISTON RING CO LTD) 24 March 2022 (2022-03-24) paragraphs [0018]-[0057]	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/008831

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2007-84888 A	05 April 2007	(Family: none)	
JP 2005-298855 A	27 October 2005	(Family: none)	
JP 2008-32183 A	14 February 2008	WO 2008/016010 A1 entire text, all drawings	
JP 2007-113120 A	10 May 2007	(Family: none)	
JP 2005-97700 A	14 April 2005	(Family: none)	
JP 2004-83951 A	18 March 2004	(Family: none)	
JP 7041778 B1	24 March 2022	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/008831

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C22C 14/00(2006.01)i; C22F 1/00(2006.01)i; C22F 1/18(2006.01)i
FI: C22C14/00 Z; C22F1/00 625; C22F1/00 630C; C22F1/00 630K; C22F1/00 640A; C22F1/00 675; C22F1/00 685Z; C22F1/00 694A; C22F1/00 691B; C22F1/00 691C; C22F1/18 H

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））

C22C14/00; C22F1/00; C22F1/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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 2007-84888 A (株式会社豊田中央研究所) 05.04.2007 (2007-04-05) 段落0019-0062	5-11
A	全文,全図	1-4,12-13
X	JP 2005-298855 A (株式会社豊田中央研究所) 27.10.2005 (2005-10-27) 段落0030-0079	5-11
A	全文,全図	1-4,12-13
A	JP 2008-32183 A (宮崎 修一) 14.02.2008 (2008-02-14) 全文,全図	1-13
A	JP 2007-113120 A (株式会社豊田中央研究所) 10.05.2007 (2007-05-10) 全文,全図	1-13
A	JP 2005-97700 A (株式会社東芝) 14.04.2005 (2005-04-14) 全文,全図	1-13
A	JP 2004-83951 A (株式会社豊田中央研究所) 18.03.2004 (2004-03-18) 全文,全図	1-13

☑ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
21.04.2022	10.05.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
川村　裕二 4K 3349
電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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
E, X	JP 7041778 B1（日本ピストンリング株式会社）24.03.2022（2022－03－24） 段落0018-0057	1-13

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/008831

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2007-84888 A	05.04.2007	（ファミリーなし）	
JP 2005-298855 A	27.10.2005	（ファミリーなし）	
JP 2008-32183 A	14.02.2008	WO 2008/016010 A1 全文,全図	
JP 2007-113120 A	10.05.2007	（ファミリーなし）	
JP 2005-97700 A	14.04.2005	（ファミリーなし）	
JP 2004-83951 A	18.03.2004	（ファミリーなし）	
JP 7041778 B1	24.03.2022	（ファミリーなし）	