

(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  
2011 年 4 月 21 日(21.04.2011)



PCT



(10) 国際公開番号  
**WO 2011/046055 A1**

- (51) 国際特許分類:  
C22C 38/00 (2006.01) C22C 30/02 (2006.01)  
C21D 6/00 (2006.01) C22C 38/08 (2006.01)  
C22C 30/00 (2006.01) C22C 38/58 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/067597
- (22) 国際出願日: 2010 年 10 月 6 日(06.10.2010)
- (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 2009-237748 2009 年 10 月 14 日(14.10.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人科学技術振興機構(JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町四丁目 1 番 8 号 Saitama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 石田 清仁 (ISHIDA Kiyohito) [JP/JP]; 〒9800011 宮城県仙台市青葉区上杉 3 丁目 5 - 2 0 Miyagi (JP). 貝沼 亮介 (KAINUMA Ryosuke) [JP/JP]; 〒9811231 宮城県名取市手倉田字堰根 1 7 2 - 1 5 Miyagi (JP). 大沼 郁雄 (OHNUMA Ikuo) [JP/JP]; 〒9891305 宮城県柴田郡村田町字町 1 4 6 Miyagi

(JP). 大森 俊洋 (OMORI Toshihiro) [JP/JP]; 〒9810967 宮城県仙台市青葉区山手町 5 - 2 3 - 1 0 8 Miyagi (JP). 安藤 佳祐 (ANDO Keisuke) [JP/JP]; 〒9811242 宮城県名取市高館吉田字前沖 1 9 1 - 4 3 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 高石 橘馬 (TAKAISHI Kitsuma); 〒1620825 東京都新宿区神楽坂 6 丁目 6 7 神楽坂 F Nビル5階 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, 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, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, 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, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

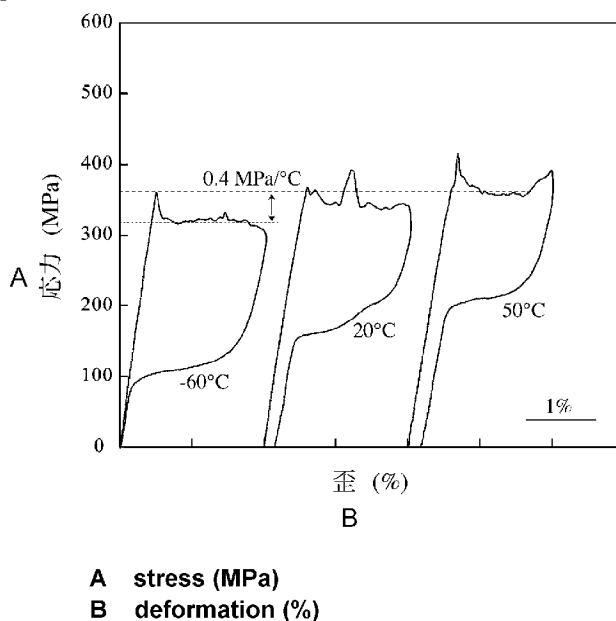
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) Title: FERROUS SHAPE MEMORY ALLOY AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: Fe 基形状記憶合金及びその製造方法

[図2]



(57) Abstract: Disclosed are a ferrous shape memory alloy comprising 25 to 42 atomic% of Mn, 12 to 18 atomic% of Al, and 5 to 12 atomic% of Ni, the remainder being iron and unavoidable impurities, and a ferrous shape memory alloy containing 25 to 42 atomic% of Mn, 12 to 18 atomic% of Al, and 5 to 12 atomic% of Ni, and a total of 15 atomic% or less of at least one selected from a group comprising 0.1 to 5 atomic% of Si, 0.1 to 5 atomic% of Ti, 0.1 to 5 atomic% of V, 0.1 to 5 atomic% of Cr, 0.1 to 5 atomic% of Co, 0.1 to 5 atomic% of Cu, 0.1 to 5 atomic% of Mo, 0.1 to 5 atomic% of W, 0.001 to 1 atomic% of B, and/or 0.001 to 1 atomic% of C, the remainder being iron and unavoidable impurities.

(57) 要約: 25~42 原子%の Mn と、12~18 原子%の Al と、5~12 原子%の Ni とを含有し、残部が Fe 及び不可避免的な不純物からなる Fe 基形状記憶合金、及び 25~42 原子%の Mn と、12~18 原子%の Al と、5~12 原子%の Ni とを含有し、さらに 0.1~5 原子%の Si、0.1~5 原子%の Ti、0.1~5 原子%の V、0.1~5 原子%の Cr、0.1~5 原子%の Co、0.1~5 原子%の Cu、0.1~5 原子%の Mo、0.1~5 原子%の W、0.001~1 原子%の B 及び 0.001~1 原子%の C からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を合計で

15 原子%以下含有し、残部が Fe 及び不可避免的な不純物からなる Fe 基形状記憶合金。



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))  
NE, SN, TD, TG).

## 明 細 書

**発明の名称**： Fe基形状記憶合金及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明はFe基形状記憶合金に関し、特に実用温度域で形状記憶効果及び超弾性特性に優れたFe基形状記憶合金に関する。

### 背景技術

[0002] 形状記憶合金は、各種工業、医療等の分野で、その特異的な機能を利用すべく実用化が進められている。形状記憶現象又は超弾性現象(擬弾性現象ともいう)を示す形状記憶合金にはNi-Ti系合金、Ni-Al系合金、Cu-Zn-Al系合金、Cu-Al-Ni系合金等の非鉄系合金と、Fe-Ni-Co-Ti系合金、Fe-Mn-Si系合金、Fe-Ni-C系合金、Fe-Ni-Cr系合金等の鉄系合金とが知られている。

[0003] Ti-Ni系合金は形状記憶効果及び超弾性特性に優れており、医療用ガイドワイヤーやメガネ等に実用されている。しかしながら、Ti-Ni系合金は加工性に乏しく、高価であることから、用途が限定される。

[0004] 鉄系合金は、原料コストが低い、磁性を示す等の利点があるため、より実用的な形状記憶効果及び超弾性特性を発揮できれば様々な分野への応用が期待できる。しかしながら、鉄系形状記憶合金にはまだ解決されていない様々な問題がある。例えば、Fe-Ni-Co-Ti系合金は応力誘起変態による形状記憶特性を示すが、 $M_s$ 点(マルテンサイト変態開始温度)が200 K以下と低い。Fe-Ni-C系合金は逆変態中に炭化物が生成し、そのため形状記憶特性が低下する。Fe-Mn-Si系合金は比較的良好な形状記憶特性を示すが、冷間加工性が悪く、耐食性が不十分であり、さらに超弾性特性を示さない。

[0005] 特開2000-17395号は、15～35重量%のNiと、1.5～10重量%のSiと、残部Fe及び不可避不純物とからなるFe-Ni-Si系形状記憶合金を開示している。また、特開2003-268501号は、15～40質量%のNiと、1.5～10質量%のAlと、残部がFe及び不可避的不純物とからなるFe-Ni-Al系形状記憶合金を開示している。これらの合金はFCC構造の $\gamma$ 相中に $L1_2$ 構造の $\gamma'$ 相が析出した組織を有し

ている。しかしながら、これらの合金の形状記憶効果及び超弾性特性は実用的には十分でなく改良が望まれている。

- [0006] 特開昭62-170457号は、15～40重量%のMnと、1～20重量%のCo及び／又は1～20重量%のCrと、Si、Al、Ge、Ga、Nb、V、Ti、Cu、Ni及びMnから選ばれた少なくとも1種を15重量%以下と、残部鉄とからなる鉄基形状記憶合金を開示しており、Co、Cr又はSiは、磁気変態点（ネール点）を著しく低下させるが、 $\gamma \rightarrow \varepsilon$  マルテンサイト変態点はほとんど変化させないと記載している。しかしながら、これらの合金は超弾性特性がほとんど発現せず、形状記憶効果も実用的には不十分であり、さらなる改良が望まれている。

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0007] 従って本発明の目的は、加工性に優れ、超弾性及び形状記憶効果に優れたFe基形状記憶合金を提供することである。

### 課題を解決するための手段

- [0008] 上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、Feに一定量のMn及びAlを添加した合金がマルテンサイト変態をすること、さらにNiを添加することで形状記憶特性が発現することを見出し、本発明に想到した。
- [0009] すなわち、本発明のFe基形状記憶合金は、25～42原子%のMnと、12～18原子%のAlと、5～12原子%のNiとを含有し、残部がFe及び不可避免の不純物からなることを特徴とする。
- [0010] 本発明のもう一つのFe基形状記憶合金は、25～42原子%のMnと、12～18原子%のAlと、5～12原子%のNiとを含有し、さらに0.1～5原子%のSi、0.1～5原子%のTi、0.1～5原子%のV、0.1～5原子%のCr、0.1～5原子%のCo、0.1～5原子%のCu、0.1～5原子%のMo、0.1～5原子%のW、0.001～1原子%のB及び0.001～1原子%のCからなる群から選ばれた少なくとも1種を合計で15原子%以下含有し、残部がFe及び不可避免の不純物からなることを特徴とする。
- [0011] 本発明のFe基形状記憶合金は、母相の結晶構造がBCC構造であるという特徴を有し、A2構造の母相にB2構造の相が析出しているという特徴を有している

。

[0012] 本発明のFe基形状記憶合金は、母相が強磁性であるのが好ましく、マルテンサイト相の磁化の強さが母相の磁化の強さより低いのが好ましい。

[0013] 本発明のFe基形状記憶合金は、印加する歪み量に応じて磁化の強さが可逆的に変化するのが好ましい。

[0014] 本発明のFe基形状記憶合金を製造する方法は、1100～1300℃で溶体化処理する工程を有することを特徴とする。

[0015] 前記溶体化処理工程の後に、100～350℃で時効処理する工程を有するのが好ましい。

[0016] 本発明のFe基形状記憶合金からなる線材は、前記Fe基形状記憶合金の平均結晶粒径が前記線材の半径以上であることを特徴とする。

[0017] 本発明のFe基形状記憶合金からなる板材は、前記Fe基形状記憶合金の平均結晶粒径が前記板材の厚さ以上であることを特徴とする。

### 発明の効果

[0018] 本発明のFe基形状記憶合金は、比較的材料のコストが低く、加工性に優れ、高い形状記憶効果及び超弾性特性を有するので、様々な分野及び目的に適用することができる。

### 図面の簡単な説明

[0019] [図1]実施例1で作製したNo. 110のFe基形状記憶合金(200℃60分間の時効処理材)の、TEMによる(100)面からの暗視野像を示す顕微鏡写真である。

[図2]実施例1で作製したNo. 110のFe基形状記憶合金の、-60℃、20℃及び50℃での応力-歪み曲線を示すグラフである。

[図3(a)]本発明の線材の結晶粒径の一例を示す模式図である。

[図3(b)]本発明の線材の結晶粒径の別の一例を示す模式図である。

[図4]本発明の板材の結晶粒径の一例を示す模式図である。

[図5]本発明のFe基合金の、引張りの歪みを与えた状態での磁気特性を示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

## [0020] [1] Fe基形状記憶合金

本発明の各態様のFe基形状記憶合金を以下詳細に説明するが、それぞれの態様における説明は特に断りがなければ他の態様にも適用可能である。なお本明細書において、特段の断りがなければ各元素の含有量は合金全体を基準(100原子%)とする。

## [0021] (1) 組成

第一のFe基形状記憶合金は、25～42原子%のMnと、12～18原子%のAlと、5～12原子%のNiとを含有し、残部がFe及び不可避免の不純物からなる。

[0022] 第二のFe基形状記憶合金は、25～42原子%のMnと、12～18原子%のAlと、5～12原子%のNiとを含有し、さらに0.1～5原子%のSi、0.1～5原子%のTi、0.1～5原子%のV、0.1～5原子%のCr、0.1～5原子%のCo、0.1～5原子%のCu、0.1～5原子%のMo、0.1～5原子%のW、0.001～1原子%のB及び0.001～1原子%のCからなる群から選ばれた少なくとも1種を合計で15原子%以下含有し、残部がFe及び不可避免の不純物からなる。

[0023] Mnは、マルテンサイト相の生成を促進する元素である。Mnの含有量を調節することにより、マルテンサイト変態の開始温度(Ms)及び終了温度(Mf)、逆マルテンサイト変態の開始温度(As)及び終了温度(Af)、並びにキュリー温度(Tc)を変化させることができる。Mnの含有量が25原子%未満である場合、母相のBCC構造が安定過ぎてマルテンサイト変態しなくなる場合がある。一方42原子%超である場合、母相がBCC構造とならなくなる。Mnの含有量は30～38原子%であるのが好ましく、34～36原子%であるのがより好ましい。

[0024] Alは、BCC構造を有する母相の生成を促進する元素である。Alの含有量が12原子%未満である場合、母相がfcc構造になる。一方18原子%超である場合、BCC構造が安定過ぎてマルテンサイト変態を生じない。Alの含有量は13～17原子%であるのが好ましく、14～16原子%であるのがより好ましい。

[0025] Niは、母相に規則相を析出させて形状記憶特性を向上させる元素である。Niの含有量が5原子%未満である場合、形状記憶特性が十分でない。一方12原子%超である場合、延性が低下してしまう。Niの含有量は5～10原子%である

のが好ましく、6～8原子%であるのがより好ましい。

[0026] Feは形状記憶特性及び磁気特性を向上させる元素である。Fe含有量が不足すると形状記憶特性が消失し、過剰であっても形状記憶特性が発現しない。優れた形状記憶特性及び強磁性を得るために、Fe含有量は35～50原子%であるのが好ましく、40～46原子%であるのがより好ましい。

[0027] Si、Ti、V、Cr、Co、Cu、Mo、W、B及びCからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を、合計で15原子%以下含有することで、形状記憶特性、延性及び耐食性を向上させるとともに、それらの含有量を調節することによりMs及びTcを変化させることができる。またCoは磁気特性を向上させる作用を有する。これらの元素の合計含有量が15原子%を超えると合金が脆化する恐れがある。これらの元素の含有量は合計で10原子%以下であるのが好ましく、6原子%以下であるのがより好ましい。形状記憶特性の観点からは、Si、Ti、V、Cu、Mo、W、B及びCからなる群から選択するのが好ましい。

[0028] (2) 組織

第一及び第二のFe基形状記憶合金は、BCC構造の母相( $\alpha$ 相)からマルテンサイト変態する。Msより高い温度域ではBCC構造の母相組織を有し、Mfより低い温度域ではマルテンサイト相組織を有する。優れた形状記憶特性を発揮するために、母相は不規則BCC構造であるA2相に規則相(B2又はL2<sub>1</sub>)が微細に析出したものであるのが好ましく、前記規則相はB2相であるのが好ましい。母相中にFCC構造の $\gamma$ 相が少量析出してよい。 $\gamma$ 相は溶体化後の冷却中に粒界を中心に析出したり、溶体化温度において析出したりして延性向上に寄与するが、多量に出現すると形状記憶特性を損なう。延性向上のために母相に $\gamma$ 相を析出させる場合は、体積分率で10%以下が好ましく、5%以下がより好ましい。マルテンサイト相の結晶構造は2M又は8M、10M、14M等の長周期構造である。Fe基形状記憶合金は $\alpha$ 相間の結晶粒界を持たない単結晶であってもよい。

[0029] Fe基形状記憶合金は、BCC構造の母相が強磁性であり、マルテンサイト相が常磁性、反強磁性又は母相より弱い強磁性である。

[0030] [2] 製造方法

Fe基形状記憶合金は、溶解鑄造、鍛造し、熱間加工（熱間圧延等）、冷間加工（冷間圧延、伸線加工等）、プレス加工等により所望の形状に成形した後、溶体化処理を施すことにより製造することができる。また、粉末を焼結して焼結体とすることや、急冷凝固やスパッタ等により薄膜とすることも可能である。溶解鑄造、熱間加工、焼結、成膜等については、一般的な形状記憶合金の場合と同様の方法を用いる。Fe基形状記憶合金は加工性に優れるため、冷間加工や切削加工により極細線、箔等の各種形状に容易に成形することができる。

[0031] 製造工程には、溶体化処理する工程を必須に含む。溶体化処理は、溶解鑄造し、熱間及び冷間加工等により成形したFe基形状記憶合金を固溶化温度まで加熱し、組織を母相（BCC相）にした後、急冷することにより行う。溶体化処理は1100～1300℃で行うのが好ましく、1200℃～1250℃で行うのがより好ましい。固溶化温度での保持時間は1分以上であれば良いが、60分を超えると酸化の影響が無視できなくなるので、1～60分であるのが好ましい。冷却速度は200℃/秒以上が好ましく、500℃/秒以上がより好ましい。冷却は水等の冷媒に入れるか、又は強制空冷により行う。

[0032] 溶体化処理のみでも良好な形状記憶特性は得られるが、溶体化処理の後にさらに100～350℃で時効処理を行うのが好ましい。時効処理は、形状記憶特性の向上及び安定化に効果がある。時効処理の温度は、より好ましくは150～250℃である。時効処理時間はFe基形状記憶合金の組成及び処理温度により異なるが、5分間以上であるのが好ましく、30分間～24時間であるのがより好ましい。時効処理時間が5分間未満では効果が不十分であり、一方長過ぎると（例えば数百時間であると）延性が低下する。

[0033] [3] 特性

(1) 形状記憶特性

実用温度域より高いAsを有するFe基形状記憶合金は、実用温度域でマルテンサイト相状態が安定であるので、良好な形状記憶特性を安定的に示す。Fe基形状記憶合金の形状回復率 $[= 100 \times (\text{与歪み} - \text{残留歪み}) / \text{与歪み}]$ は約90

%以上であり、実質的に100%である。

[0034] (2) 超弾性

実用温度域より低い $A_f$ を有するFe基形状記憶合金は、実用温度域で安定かつ良好な超弾性を示す。通常与歪みが6~8%でも、変形解放後の形状回復率は95%以上である。また、形状記憶合金は温度が上昇するとマルテンサイト変態誘起応力が高くなる性質があるため、本発明のFe基形状記憶合金はマルテンサイト変態誘起応力の温度依存性が小さいという特徴があり、環境温度による変形応力の変化が小さいという実用上好ましい性質を有する。例えば、Ni-Ti形状記憶合金のマルテンサイト変態誘起応力の温度依存性が約5 MPa/°Cであるのに対し、本発明のFe基形状記憶合金では2 MPa/°C以下である。変態誘起応力の温度依存性が小さい理由としては、本発明のFe基形状記憶合金では変態エントロピー変化が小さいことが挙げられる。

[0035] (3) 加工性

本発明のFe基形状記憶合金は良好な硬度、引張り強度及び破断伸びを有するため、加工性に優れている。

[0036] [4] Fe基形状記憶合金からなる部材

Fe基形状記憶合金は熱間加工性及び冷間加工性に富み、最大加工率が30~99%程度の冷間加工をすることが可能であるので、極細線、箔、バネ、パイプ等に容易に成形加工することができる。

[0037] Fe基形状記憶合金の形状記憶特性は、結晶組織だけではなく結晶粒の大きさにも大きく依存する。例えば線材や板材の場合、結晶粒の平均結晶粒径が線材の半径 $R$ や板材の厚さ $T$ 以上になると、形状記憶効果や超弾性が大きく向上する。これは、図3(a)、図3(b)及び図4に示す様に、結晶粒の平均結晶粒径が線材の半径 $R$ や板材の厚さ $T$ 以上になると、結晶粒間の拘束力が低減されるためであると考えられる。

[0038] (1) 線材

Fe基形状記憶合金からなる線材は、結晶粒10の平均結晶粒径 $d_{av}$ が線材1の半径 $R$ 以上(図3(a))であるのが好ましく、直径 $2R$ 以上(図3(b))であるのがより

好ましい。前記平均結晶粒径 $d_{av}$ が $d_{av} \geq 2R$ の条件を満たすと、粒界12が竹の節の様に位置する構造となり、結晶粒間の拘束が著しく低減されて単結晶的な挙動に近づく。

[0039]  $d_{av} \geq R$ 又は $d_{av} \geq 2R$ の条件を満たしても、結晶粒には粒径分布があるので、半径 $R$ 未満の粒径 $d$ を有する結晶粒も存在する。 $d < R$ の結晶粒が僅かに存在していてもFe基形状記憶合金の特性にほとんど影響はないが、良好な形状記憶効果及び超弾性を有するFe基形状記憶合金とするためには、結晶粒径 $d$ が半径 $R$ 以上の領域が線材1の全長の30%以上であるのが好ましく、60%以上がより好ましい。

[0040] 線材1は、例えばカテーテル用ガイドワイヤーに使用することができる。直径1 mm以下の細線の場合、複数本を撚って撚り線としてもよい。さらに線材1はバネ材としても使用することができる。

[0041] (2) 板材

Fe基形状記憶合金からなる板材は、図4に示す様に、結晶粒20の平均結晶粒径 $d_{av}$ が板材1の厚さ $T$ 以上であるのが好ましく、 $d_{av} \geq 2T$ であるのがより好ましい。この様な結晶粒20を有する板材2は、個々の結晶粒20が板材2の表面において粒界22から開放された状態になっている。 $d_{av} \geq T$ の条件を満たす板材2は、前記線材1と同様に、結晶粒間の拘束力が低減されるので、優れた形状記憶効果及び超弾性を発揮する。結晶粒20の平均結晶粒径 $d_{av}$ は板材1の幅 $W$ 以上であるのがより好ましい。

[0042] 線材1と同様に、 $d_{av} \geq T$ 又は $d_{av} \geq 2T$ の条件を満たしても、結晶粒には粒径分布があるので、厚さ $T$ 未満の粒径 $d$ を有する結晶粒も存在する。より良好な形状記憶効果及び超弾性を有するFe基形状記憶合金とするために、結晶粒径 $d$ が厚さ $T$ 以上の領域が板材2の全面積の30%以上であるのが好ましく、60%以上がより好ましい。

[0043] 板材2は、その超弾性を利用して各種のバネ材、接点部材、クリップ等を使用することができる。

[0044] (3) 製造方法

線材1は、まず熱間鍛造及び引き抜き加工により比較的太い線材を作製し、次いで冷間引き抜き等の複数回の冷間加工（最大冷間加工率：30%以上）により細径の線材1とした後で、少なくとも1回の溶体化処理を行い、必要に応じて焼入れ処理及び時効処理を行うことにより製造できる。

- [0045] 板材2は、熱間圧延の後で複数回の冷間圧延（最大冷間加工率：30%以上）を行い、所望の形状に打抜き加工及び/又はプレス加工し、少なくとも1回の溶体化処理を行い、必要に応じて焼入れ処理及び時効処理を行うことにより製造できる。板材と同様にして箔も製造することができる。

### 実施例

- [0046] 本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

[0047] 実施例1

（溶体化処理材）

表1に示す組成の各Fe系合金を高周波溶解し、鑄造及び熱間圧延を行った後、0.25 mmの板厚まで冷間圧延し、幅約1 mmに切り出して1200℃で30分間の溶体化処理をして水焼入れした。

[0048] （時効処理材）

前記各溶体化処理材に、さらに200℃で1時間の時効処理を施した。

[0049]

[表1]

| 合金 No. | 合金組成(原子%) |      |     |    | 備考  |
|--------|-----------|------|-----|----|-----|
|        | Mn        | Al   | Ni  | Fe |     |
| 101    | 30        | 14   | 5   | 残部 | 本発明 |
| 102    | 33        | 14   | 5   | 残部 | 〃   |
| 103    | 36        | 15   | 5   | 残部 | 〃   |
| 104    | 40        | 16   | 5   | 残部 | 〃   |
| 105    | 32        | 14.5 | 6.5 | 残部 | 〃   |
| 106    | 35        | 15   | 6.5 | 残部 | 〃   |
| 107    | 36        | 15   | 6.5 | 残部 | 〃   |
| 108    | 39        | 15.5 | 6.5 | 残部 | 〃   |
| 109    | 30        | 14.5 | 7.5 | 残部 | 〃   |
| 110    | 34        | 15   | 7.5 | 残部 | 〃   |
| 111    | 35        | 15   | 7.5 | 残部 | 〃   |
| 112    | 36        | 15   | 7.5 | 残部 | 〃   |
| 113    | 34        | 15   | 8   | 残部 | 〃   |
| 114    | 34        | 15.5 | 8   | 残部 | 〃   |
| 115    | 36        | 15   | 8   | 残部 | 〃   |
| 116    | 40        | 17   | 8   | 残部 | 〃   |
| 117    | 32        | 14.5 | 9   | 残部 | 〃   |
| 118    | 33        | 14.5 | 9   | 残部 | 〃   |
| 119    | 36        | 15   | 9   | 残部 | 〃   |
| 120    | 36        | 16   | 9   | 残部 | 〃   |
| 121    | 34        | 15   | 10  | 残部 | 〃   |
| 122    | 35        | 15.5 | 10  | 残部 | 〃   |
| 123    | 36        | 15   | 10  | 残部 | 〃   |
| 124    | 40        | 16.5 | 10  | 残部 | 〃   |
| 125    | 26        | 13.5 | 5   | 残部 | 〃   |
| 126    | 36        | 15   | —   | 残部 | 比較例 |
| 127    | 40        | 16   | 4   | 残部 | 〃   |
| 128    | 40        | 16   | 15  | 残部 | 〃   |
| 129    | 45        | 15   | 7.5 | 残部 | 〃   |
| 130    | 40        | 10   | 7.5 | 残部 | 〃   |
| 131    | 40        | 20   | 7.5 | 残部 | 〃   |

[0050] 得られた各溶体化処理材(溶体化処理を施した合金)及び各時効処理材(溶体化処理及び時効処理を施した合金)の形状回復特性を評価した。形状回復特性は、室温でマルテンサイトが多く存在している試料については形状記憶効果による形状回復率(SME)で評価し、母相が支配的である試料については超弾性

による形状回復率(SE)で評価した。結果を表2に示す。

[0051] [形状記憶効果による形状回復率(SME)]

形状記憶効果は曲げ試験により評価した。まず試験片を丸棒に巻きつけることによって2%の表面歪を与えた。この時、表面歪 $\varepsilon$ は、

$$\varepsilon[\%] = \frac{t}{2r} \times 100 \quad \dots \text{式(1)}$$

(ここで、 $t$ は試験片の厚さ、 $r$ は丸棒の半径である。)で求めた。この表面歪を与えた試験片を700℃で3秒間加熱することにより形状回復させ、

$$\text{形状回復率}[\%] = \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_1} \times 100 \quad \dots \text{式(2)}$$

(ここで $\varepsilon_1$ はあらかじめ与えた表面歪、 $\varepsilon_2$ は加熱後の表面歪である。)により形状回復率(SME)を求めた。

[0052] [超弾性による形状回復率(SE)]

超弾性は引張り試験で評価した。形状回復率(SE)は、引張り試験による与歪(2%)を $\varepsilon_1$ 、除荷後の残留歪を $\varepsilon_2$ として上記の式(2)により求めた。

[0053]

[表2]

| 合金 No. | 溶体化処理材  |        | 時効処理材   |        | 備考  |
|--------|---------|--------|---------|--------|-----|
|        | SME (%) | SE (%) | SME (%) | SE (%) |     |
| 101    | —       | 55     | —       | 57     | 本発明 |
| 102    | —       | 60     | —       | 61     | 〃   |
| 103    | —       | 47     | —       | 50     | 〃   |
| 104    | 63      | —      | 68      | —      | 〃   |
| 105    | —       | 61     | —       | 65     | 〃   |
| 106    | —       | 66     | —       | 92     | 〃   |
| 107    | —       | 40     | —       | 70     | 〃   |
| 108    | 91      | —      | 89      | —      | 〃   |
| 109    | —       | 88     | —       | 93     | 〃   |
| 110    | —       | 83     | —       | 98     | 〃   |
| 111    | —       | 43     | —       | 77     | 〃   |
| 112    | 86      | —      | 92      | —      | 〃   |
| 113    | 80      | —      | 83      | —      | 〃   |
| 114    | —       | 50     | —       | 70     | 〃   |
| 115    | 93      | —      | 93      | —      | 〃   |
| 116    | —       | 60     | —       | 65     | 〃   |
| 117    | —       | 58     | —       | 65     | 〃   |
| 118    | 88      | —      | 90      | —      | 〃   |
| 119    | 92      | —      | 91      | —      | 〃   |
| 120    | —       | 41     | —       | 50     | 〃   |
| 121    | —       | 54     | —       | 55     | 〃   |
| 122    | —       | 61     | —       | 61     | 〃   |
| 123    | 63      | —      | 71      | —      | 〃   |
| 124    | —       | 59     | —       | 65     | 〃   |
| 125    | —       | 51     | —       | 55     | 〃   |
| 126    | —       | 16     | —       | 18     | 比較例 |
| 127    | 7       | —      | 9       | —      | 〃   |
| 128    | —       | —      | —       | —      | 〃   |
| 129    | —       | —      | —       | —      | 〃   |
| 130    | —       | —      | —       | —      | 〃   |
| 131    | —       | —      | —       | —      | 〃   |

注： SME は形状記憶効果による形状回復率、SE は超弾性による形状回復率である。

[0054] 表2から明らかな様に、本発明のFe基形状記憶合金(No. 101～125)はいずれも40%を超える超弾性又は形状記憶効果による形状回復率を示した。また、時効処理を施すことで形状回復率は概ね増加しており、適切な時効処理により安定した特性が得られることが分かった。一方、比較例の合金(No. 126～131)はマルテンサイト変態しない、FCC相が多量に出現する、 $\beta$ -Mnが多量に出

現して脆くなる等が原因で、いずれも20%に満たない形状回復率しか示さなかった。

[0055] 実施例2

実施例1で作製した合金No. 110の組成から、Feの一部を表2に示す元素(第五成分)に置換した組成に変更した以外は実施例1と同様の方法で各Fe基合金を作製した。これらの合金の超弾性による形状記憶特性を実施例1と同様にして測定し、表3に示した。

[0056] [表3]

| 合金 No. | 第五成分の元素<br>添加量(原子%) | 溶体化処理材 | 時効処理材  |
|--------|---------------------|--------|--------|
|        |                     | SE (%) | SE (%) |
| 201    | Si : 2              | 81     | 95     |
| 202    | Ti : 1              | 70     | 88     |
| 203    | V : 1               | 79     | 91     |
| 204    | Cr : 3              | 69     | 86     |
| 205    | Co : 2              | 61     | 81     |
| 206    | Mo : 1              | 74     | 93     |
| 207    | W : 1               | 71     | 93     |
| 208    | B : 0.05            | 87     | 97     |
| 209    | C : 0.2             | 82     | 91     |

注： SE は超弾性による形状回復率である。

[0057] Si、Ti、V、Cr、Co、Mo、W、B、C等の元素が加えられて磁性、耐食性、強度、延性等が改善されたFe基合金はいずれも優れた形状回復率を有していた。また、時効処理によって超弾性効果は向上し、60%以上の良好な形状回復率が得られた。

[0058] 実施例3

実施例1で作製した合金No. 103、107、109、110、115、119及び123のFe基合金の磁気特性を試料振動型磁力計(VSM)により室温で測定し、1.5 Tにおける磁化の強さを表4に示した。

[0059]

[表4]

| 合金 No. | 磁化の強さ (emu/g) |       |
|--------|---------------|-------|
|        | 溶体化処理材        | 時効処理材 |
| 103    | 56            | 57    |
| 107    | 51            | 52    |
| 109    | 71            | 73    |
| 110    | 57            | 59    |
| 115    | 30            | 31    |
| 119    | 26            | 29    |
| 123    | 22            | 25    |

[0060] 合金No. 103、107、109及び110は室温において母相が支配的であり、合金No. 115、119及び123は室温においてマルテンサイト相が支配的である。表4から、母相は強磁性であり、マルテンサイト相が支配的な試料は磁化の強さが母相より小さいことが分かる。さらに、これらの試料を50%冷間圧延して完全にマルテンサイト相とし同様に磁気特性を測定すると、全ての試料で1 emu/g以下となり、マルテンサイト相が常磁性又は反強磁性であることが分かった。

[0061] さらに、実施例2で作製した合金No. 201～209の合金の溶体化処理材及び時効処理材、並びに各試料を50%冷間圧延した試料の磁気特性を評価した。磁気特性は、約3 mm×10 mm×10 mmのNdFeB磁石に約0.25 mm×3 mm×3 mmの試料を近づけ、試料が磁石に張り付いて落下しないものを○、張り付かずに落下したものを×として評価し、表5に示した。

[0062] [表5]

| 合金 No. | 第五成分の元素<br>添加量(原子%) | 溶体化<br>処理材 | 溶体化処理<br>+冷間圧延 | 時効<br>処理材 | 時効処理<br>+冷間圧延 |
|--------|---------------------|------------|----------------|-----------|---------------|
| 201    | Si : 2              | ○          | ×              | ○         | ×             |
| 202    | Ti : 1              | ○          | ×              | ○         | ×             |
| 203    | V : 1               | ○          | ×              | ○         | ×             |
| 204    | Cr : 3              | ○          | ×              | ○         | ×             |
| 205    | Co : 2              | ○          | ×              | ○         | ×             |
| 206    | Mo : 1              | ○          | ×              | ○         | ×             |
| 207    | W : 1               | ○          | ×              | ○         | ×             |
| 208    | B : 0.05            | ○          | ×              | ○         | ×             |
| 209    | C : 0.2             | ○          | ×              | ○         | ×             |

[0063] 溶解化処理、並びに溶体化処理及び時効処理を施した母相状態の試料はいずれも磁石に張り付き、強磁性であることが分かる。しかしさらに冷間圧延をしてマルテンサイト相とした試料は磁石に張り付かずに常磁性、反強磁性又は弱い強磁性であることが分かる。

#### [0064] 実施例4

溶体化熱処理の温度及び時間を、表6に示す様に変更した以外は実施例1で作製した合金No. 110の溶体化熱処理材と同様にして各合金を作製し、それらの形状記憶特性(超弾性による形状回復率)を測定した。結果を表6に示す。

#### [0065] [表6]

| 溶体化処理 |     | SE (%) |
|-------|-----|--------|
| (°C)  | (分) |        |
| 1050  | 60  | 10     |
| 1100  | 60  | 32     |
| 1150  | 60  | 43     |
| 1200  | 30  | 83     |
| 1250  | 30  | 81     |
| 1300  | 15  | 84     |
| 1350  | 15  | —(注)   |

注：液相が出現して部分溶融した。

[0066] 1100°C～1300°Cで溶体化を行った試料は形状回復効果を示したが、1350°Cでは溶体化温度が高いために液相が出現して部分溶融してしまった。1100°C、1150°Cで溶体化を行った場合はBCC母相中にFCC構造の相が析出していたが微量であるために特性劣化は少なく、延性の向上が見られた。一方で、1050°Cで熱処理を行うと温度が低いためにFCC相が多量に析出してほとんど形状回復を示さなかった。以上のことから、溶体化温度は1100°C～1300°Cが好ましいことが分かる。

#### [0067] 実施例5

時効処理の温度及び時間を、表7に示す様に変更した以外は実施例1で作製した合金No. 110の時効処理材と同様にして各合金を作製し、それらの形状記憶特性(超弾性による形状回復率)を測定した。時効処理なしの試料(合金No. 110の溶体化熱処理材)と合わせて、結果を表7に示す。

[0068] [表7]

| 時効処理条件 |     | SE (%) |
|--------|-----|--------|
| (°C)   | (分) |        |
| 時効処理なし |     | 83     |
| 100    | 60  | 89     |
| 150    | 60  | 91     |
| 200    | 60  | 98     |
| 250    | 60  | 98     |
| 300    | 15  | 96     |
| 350    | 5   | 94     |
| 400    | 15  | —(注)   |

注：1%の与歪で破断した。

[0069] 表7から、溶体化熱処理後に100～350℃で時効処理することでより良好な形状記憶特性を示すことが分かる。200℃で60分間時効処理した試料のTEMによる(100)面からの暗視野像を図1に示す(左上の図はBCC母相(又はB2析出物)の[01-1]からの入射であることを示す回折像である。)。 (100)面はB2規則相からの反射であり、図1の暗視野像における白い点がB2相を示す。図1から、A2母相中に微細なB2相が析出していることが分かる。合金No. 101～125のいずれにおいてもこの様なA2+B2構造を有することがX線回折により確認された。一方、400℃では時効温度が高いため $\beta$ -Mnが析出して脆くなり、約1%の与歪で破断してしまった。以上のことから、時効温度は100℃～350℃が好ましいことが分かる。

[0070] 実施例6

時効時間を200℃6時間とした以外は実施例1のNo. 110の合金(時効処理材)と同様にして作製した合金を用いて、-60℃、20℃及び50℃の各温度における形状記憶特性を評価した。形状記憶特性は、試験温度を変化させた以外は実施例1で測定した超弾性による形状回復率と同様にして評価した。結果を表8及び図2に示す。なお、マルテンサイト変態誘起応力は応力プラトーに達する応力とした。

[0071]

[表8]

| 試験温度<br>(°C) | マルテンサイト<br>誘起応力 (MPa) | SE (%) |
|--------------|-----------------------|--------|
| -60          | 319                   | 100    |
| 20           | 350                   | 93     |
| 50           | 368                   | 92     |

[0072] 表8及び図2から明らかな様に、形状回復率は試験温度の変化にほとんど依存せず、いずれの温度においても非常に良好であった。また、マルテンサイト変態誘起応力も同様に温度によって大きな差は見られなかった。一般に、形状記憶合金では、マルテンサイト変態誘起応力が温度に対して大きく変化し、例えばTi-Ni形状記憶合金ではマルテンサイト変態誘起応力の温度依存性は約5 MPa/°C程度もある。これに対して、本発明のFe基形状記憶合金は図2の応力-歪線図から明らかな様に、温度に対する応力の変化が非常に小さく、マルテンサイト変態誘起応力の温度依存性は約0.4 MPa/°CとTi-Ni合金の1/10程度であった。つまり、本発明のFe基形状記憶合金は、室温以下から高温までの広い温度範囲において強度が温度に影響されにくいことが分かった。

#### [0073] 実施例7

表9に示す合金組成を有するNo. 301~310のFe系合金を、板厚及び溶体化処理の総時間を変更した以外は実施例1と同様にして作製した。表9において、例えばNo. 301の合金の組成はNo. 208の合金(実施例2)と同じ組成であることを示す。溶体化処理の総時間を変更することにより結晶粒径を調節した。これらの合金の $d_{av}/t$ (平均結晶粒径 $d_{av}$ と板厚 $t$ との比)は表9に示す通りであった。平均結晶粒径 $d_{av}$ は、光学顕微鏡で観察した5~50個の結晶粒径(結晶の最大長さ)を平均して求めた。これらの合金の形状記憶特性[超弾性の形状回復率(SE)]を、予歪を4%とした以外は実施例1と同様にして測定し、形状回復率が50%未満を×、50%以上75%未満を○、75%以上を◎として評価した。結果を表9に示す。

#### [0074]

[表9]

| 合金 No. | 合金組成    | dav/t <sup>(注)</sup> | SE(%)  |       |
|--------|---------|----------------------|--------|-------|
|        |         |                      | 溶体化処理材 | 時効処理材 |
| 301    | No. 208 | 0.1                  | ×      | ×     |
| 302    | No. 110 | 0.4                  | ×      | ×     |
| 303    | No. 106 | 0.5                  | ×      | ×     |
| 304    | No. 110 | 1.0                  | ○      | ○     |
| 305    | No. 114 | 1.5                  | ○      | ○     |
| 306    | No. 201 | 2.5                  | ○      | ○     |
| 307    | No. 110 | 3.2                  | ○      | ○     |
| 308    | No. 106 | 4.8                  | ○      | ◎     |
| 309    | No. 110 | 7.6                  | ○      | ◎     |
| 310    | No. 110 | 14.8                 | ○      | ◎     |

注：davは平均結晶粒径、tは板厚である。

[0075] 表9から、dav/tが大きいほど超弾性特性は優れており、特にdav/tが1以上で優れた超弾性を示すことが分かった。

#### [0076] 実施例8

表10に示す組成のFe系合金を高周波溶解し、鑄造、熱間溝ロール及び冷間引き抜きによりNo. 401～408の線材を作製した。これらの線材に対して1200℃で溶体化処理を行った溶体化処理材、及びさらに200℃で1時間の時効処理を施した時効処理材を得た。なお溶体化処理の総時間を変更することにより結晶粒径を調節した。これらの線材のdav/R(平均結晶粒径davと半径Rとの比)は表10に示す通りであった。平均結晶粒径davは、光学顕微鏡で観察した5～50個の結晶粒径(結晶の最大長さ)を平均して求めた。形状記憶特性は、実施例7での超弾性の形状回復率と同様にして評価した。結果を表10に示す。

[0077]

[表10]

| 合金 No. | 合金 No. | div/R <sup>(注)</sup> | SE (%) |       |
|--------|--------|----------------------|--------|-------|
|        |        |                      | 溶体化処理材 | 時効処理材 |
| 401    | 208    | 0.1                  | ×      | ×     |
| 402    | 114    | 0.2                  | ×      | ×     |
| 403    | 106    | 0.5                  | ○      | ○     |
| 404    | 110    | 1.2                  | ○      | ◎     |
| 405    | 201    | 2.7                  | ○      | ◎     |
| 406    | 106    | 4.1                  | ○      | ◎     |
| 407    | 110    | 8.5                  | ○      | ◎     |
| 408    | 110    | 11.1                 | ○      | ◎     |

注：davは平均結晶粒径、Rは線材の半径である。

[0078] dav/Rが0.5以上において優れた超弾性特性を示し、さらにdav/Rが1以上では特に優れた超弾性特性を示した。dav/Rが大きいほど形状記憶特性に優れることが分かる。

#### [0079] 実施例9

実施例1で作製した合金No. 110のFe基合金を用い、引張りの歪みを与えた状態での磁気特性を試料振動型磁力計 (VSM) により室温で評価した。まず、無歪み状態で測定を開始し、歪み量を増加させながら各歪み量で磁化の測定を行い、さらに除荷しながら各歪み量で磁化の測定を行った。図5に各歪み量と0.5 Tにおける磁化の強さとの関係を示した。

[0080] 室温において母相が支配的である合金No. 110のFe基合金は、引張り歪みを与えない状態では強磁性であり大きな磁化の強さを示したが、引張り歪みを与えることにより反強磁性のマルテンサイト相が誘起され、歪み量の増加とともに磁化の強さが減少した。一方、除荷すると超弾性であることに起因してマルテンサイト量が減少し、これに伴い磁化の強さも増加した。このように、変形の量と磁化の強さとが可逆的に変化するので、本発明のFe基合金はセンサーとして応用することが可能である。

## 請求の範囲

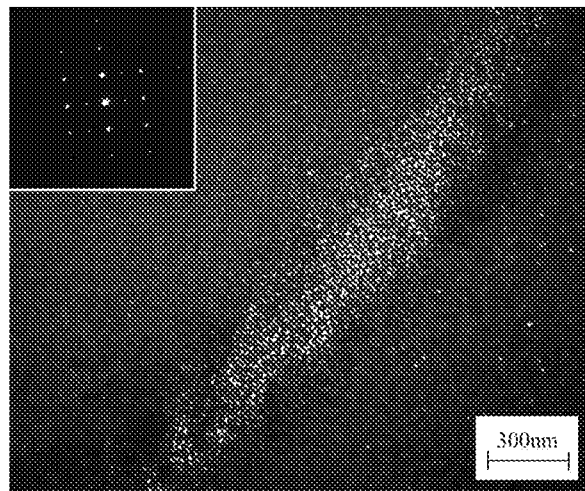
- [請求項1] 25～42原子%のMnと、12～18原子%のAlと、5～12原子%のNiとを含有し、残部がFe及び不可避免的不純物からなることを特徴とするFe基形状記憶合金。
- [請求項2] 25～42原子%のMnと、12～18原子%のAlと、5～12原子%のNiとを含有し、さらに0.1～5原子%のSi、0.1～5原子%のTi、0.1～5原子%のV、0.1～5原子%のCr、0.1～5原子%のCo、0.1～5原子%のCu、0.1～5原子%のMo、0.1～5原子%のW、0.001～1原子%のB及び0.001～1原子%のCからなる群から選ばれた少なくとも1種を合計で15原子%以下含有し、残部がFe及び不可避免的不純物からなることを特徴とするFe基形状記憶合金。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載のFe基形状記憶合金において、母相の結晶構造がBCC構造であることを特徴とするFe基形状記憶合金。
- [請求項4] 請求項3に記載のFe基形状記憶合金において、A2構造の母相にB2構造の相が析出していることを特徴とするFe基形状記憶合金。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載のFe基形状記憶合金において、母相が強磁性であることを特徴とするFe基形状記憶合金。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載のFe基形状記憶合金において、マルテンサイト相の磁化の強さが母相の磁化の強さより低いことを特徴とするFe基形状記憶合金。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載のFe基形状記憶合金において、印加する歪み量に応じて磁化の強さが可逆的に変化することを特徴とするFe基形状記憶合金。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載のFe基形状記憶合金を製造する方法であって、1100～1300℃で溶体化処理する工程を有することを特徴とするFe基形状記憶合金の製造方法。
- [請求項9] 請求項8に記載のFe基形状記憶合金の製造方法において、溶体化処理工程の後に、100～350℃で時効処理する工程を有することを特徴と

するFe基形状記憶合金の製造方法。

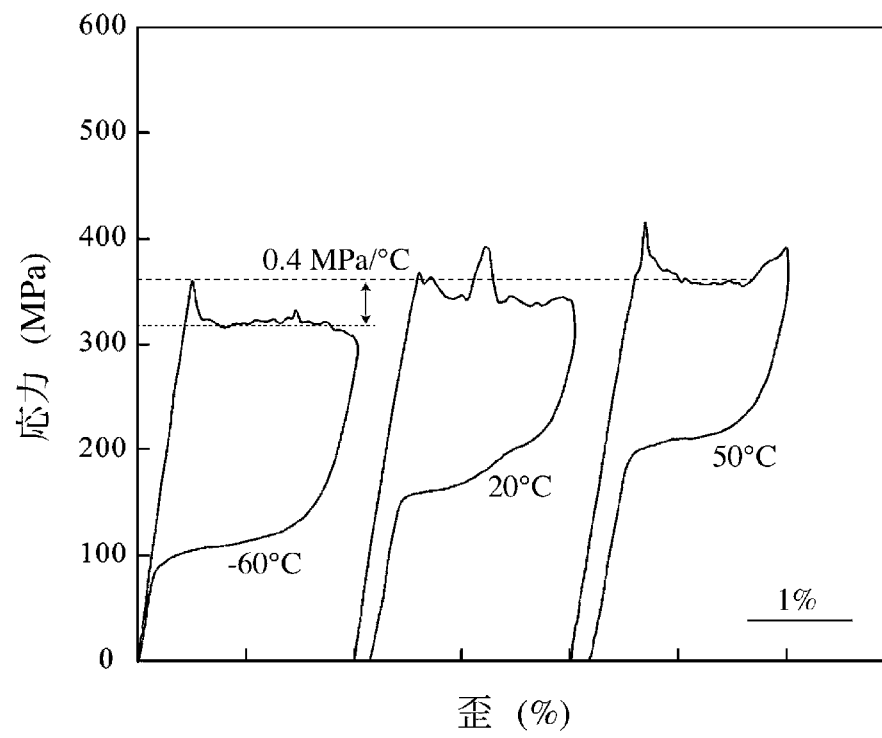
[請求項10]      請求項1～7のいずれかに記載のFe基形状記憶合金からなる線材であって、前記Fe基形状記憶合金の平均結晶粒経が前記線材の半径以上であることを特徴とする線材。

[請求項11]      請求項1～7のいずれかに記載のFe基形状記憶合金からなる板材であって、前記Fe基形状記憶合金の平均結晶粒経が前記板材の厚さ以上であることを特徴とする板材。

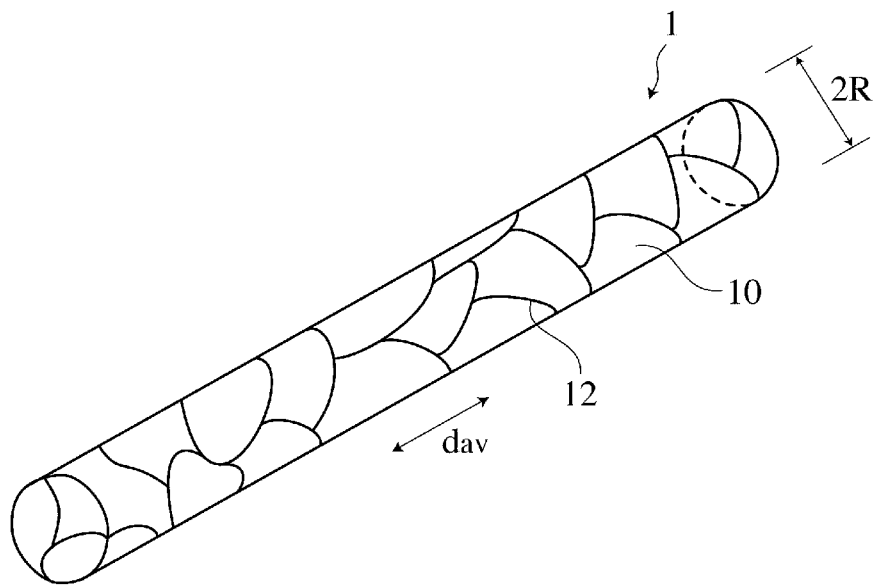
[図1]



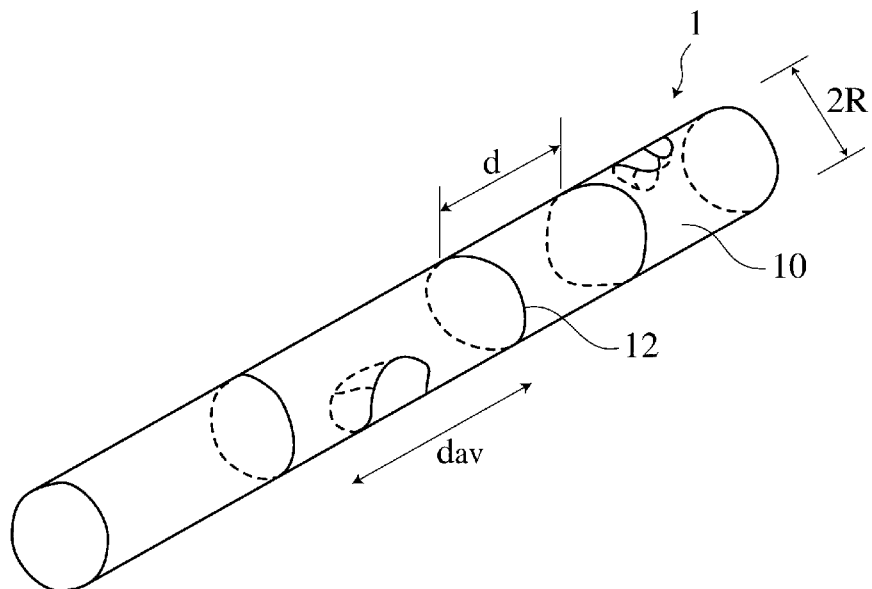
[図2]



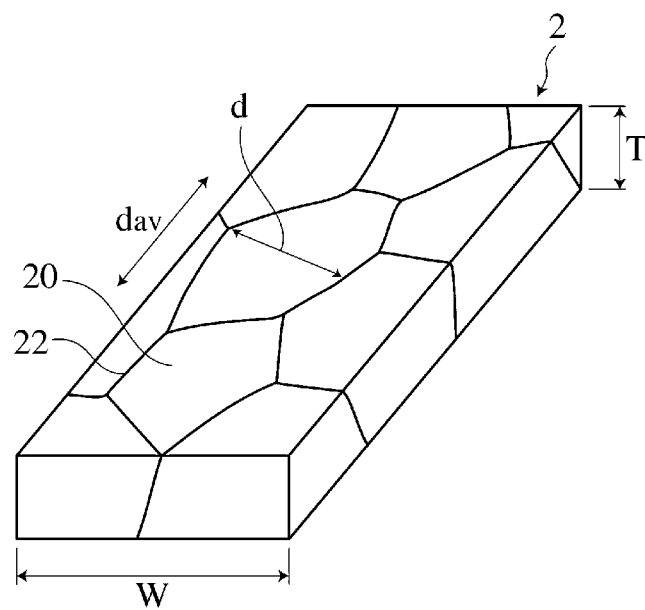
[図3(a)]



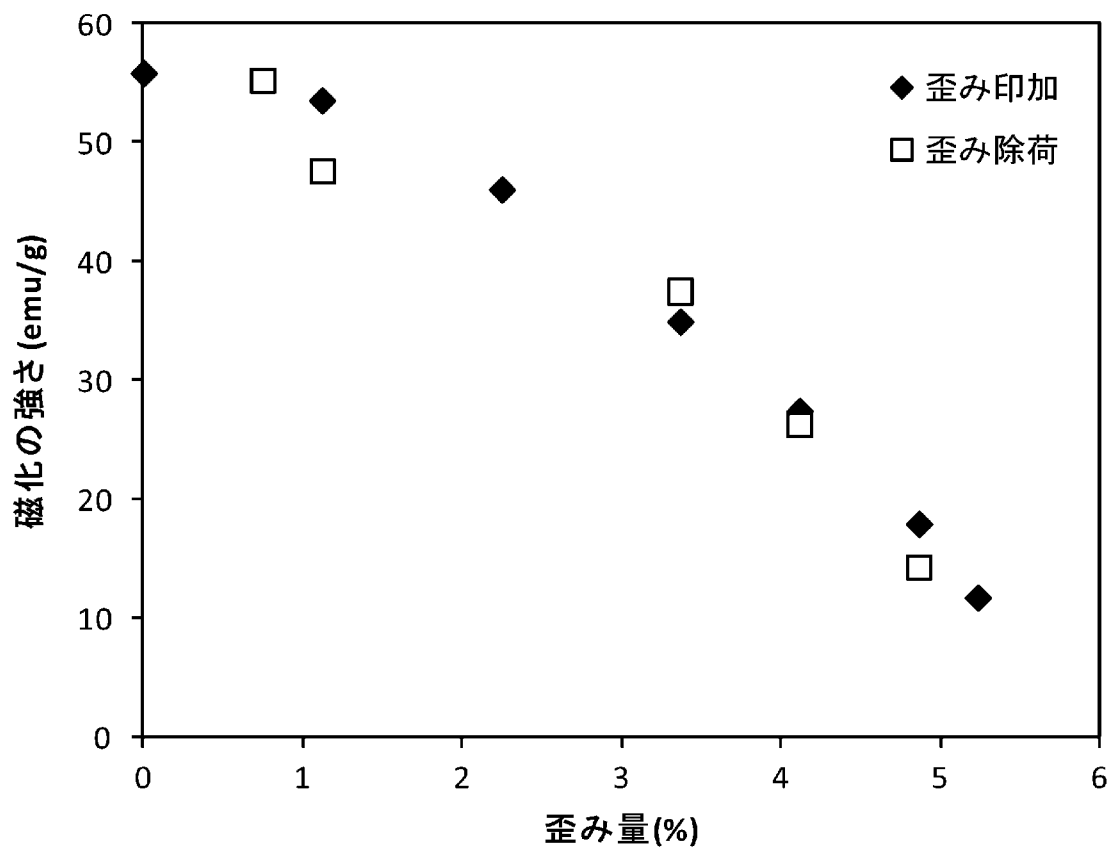
[図3(b)]



[図4]



[図5]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/067597

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C38/00(2006.01)i, C21D6/00(2006.01)i, C22C30/00(2006.01)i, C22C30/02(2006.01)i, C22C38/08(2006.01)i, C22C38/58(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)

C22C1/00-49/14, C21D6/00

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 | 1996-2010 |
| 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 63-223137 A (Takeshi MASUMOTO),<br>16 September 1988 (16.09.1988),<br>(Family: none)                                                                                                      | 1-11                  |
| A         | JP 2003-268501 A (Kiyohito ISHIDA),<br>25 September 2003 (25.09.2003),<br>(Family: none)                                                                                                     | 1-11                  |
| A         | WO 2007/055155 A1 (Japan Science and<br>Technology Agency),<br>18 May 2007 (18.05.2007),<br>& US 2009/0242083 A & EP 1961830 A1<br>& CA 2627806 A & KR 10-2008-0064994 A<br>& CN 101305109 A | 1-11                  |



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  
16 December, 2010 (16.12.10)

Date of mailing of the international search report  
28 December, 2010 (28.12.10)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/067597

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 2009-503250 A (Technische Universitat Clausthal),<br>29 January 2009 (29.01.2009),<br>& US 2008/0298999 A1 & EP 1910582 A<br>& WO 2007/012320 A2 | 1-11                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, C21D6/00(2006.01)i, C22C30/00(2006.01)i, C22C30/02(2006.01)i,  
C22C38/08(2006.01)i, C22C38/58(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. C22C1/00-49/14, C21D6/00

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 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | JP 63-223137 A（増本 健）1988.09.16,（ファミリーなし）                                                                                                      | 1 - 1 1        |
| A               | JP 2003-268501 A（石田 清仁）2003.09.25,（ファミリーなし）                                                                                                   | 1 - 1 1        |
| A               | WO 2007/055155 A1（独立行政法人科学技術振興機構）2007.05.18,<br>& US 2009/0242083 A & EP 1961830 A1 & CA 2627806 A<br>& KR 10-2008-0064994 A & CN 101305109 A | 1 - 1 1        |
| A               | JP 2009-503250 A（テヒニッシェ・ユニベルジテート・クラウシュ                                                                                                        | 1 - 1 1        |

☒ 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

1 6 . 1 2 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 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）

河野 一夫

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

4 K

9 8 3 3

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                             |                |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|                       | タール) 2009.01.29,<br>& US 2008/0298999 A1 & EP 1910582 A & WO 2007/012320 A2 |                |