

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年9月10日(10.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/100808 A1

(51) 国際特許分類:

C22C 27/04 (2006.01) C22C 1/04 (2006.01)
A61B 17/06 (2006.01) C22F 1/18 (2006.01)
B22F 3/24 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
B22F 5/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/071624

(22) 国際出願日: 2009年12月25日(25.12.2009)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2009-048319 2009年3月2日(02.03.2009) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社東芝(KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 Tokyo (JP). 東芝マテリアル株式会社(TOSHIBA MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2350032 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 江崎 元昭 (ESAKI, Motoaki).

(74) 代理人: 波多野 久, 外(HATANNO, Hisashi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目17番16号 宮田ビル2階東京国際特許事務所 Tokyo (JP).

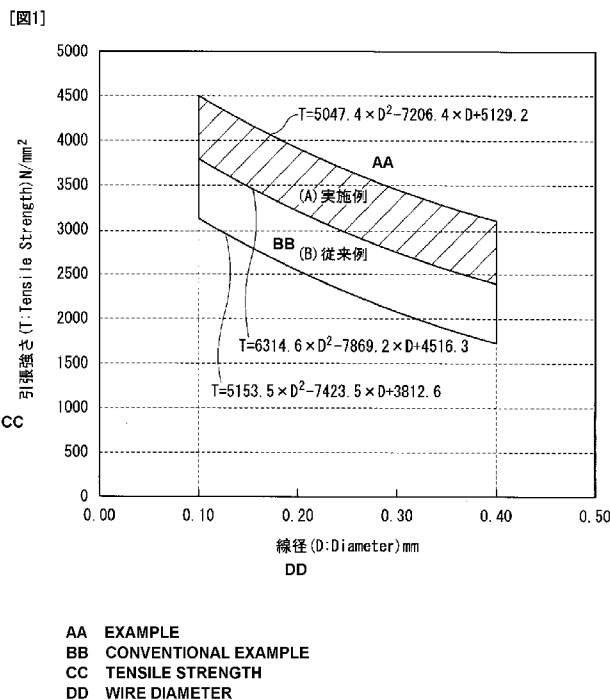
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: RHENIUM-TUNGSTEN WIRE, PROCESS FOR PRODUCING SAME, AND MEDICAL NEEDLE COMPRISING SAME

(54) 発明の名称: レニウムタングステン線、その製造方法およびそれを用いた医療用針



(57) Abstract: Disclosed is a rhenium-tungsten wire which contains rhenium in an amount of 10 to 30% by mass, with the remainder being tungsten. The rhenium-tungsten wire has a wire diameter (D) of 0.10 to 0.40 mm and tensile strength (T) (N/mm²) that falls within the range specified by the following formula (1). $6314.6 \times D^2 - 7869.2 \times D + 4516.3 \leq T \leq 5047.4 \times D^2 - 7206.4 \times D + 5129.2$ (1) In the production of a medical needle from the rhenium-tungsten wire, cracking or breaking rarely occurs during a press processing or a bending processing and the production yield and the durability of the product are largely improved.

(57) 要約: 本発明に係るレニウムタングステン線は、レニウムを10～30質量%含有し、残部タングステンから成るレニウムタングステン線において、線径Dが0.10～0.40mmであり、上記レニウムタングステン線の引張強さT(N/mm²)が下記(1)式: $6314.6 \times D^2 - 7869.2 \times D + 4516.3 \leq T \leq 5047.4 \times D^2 - 7206.4 \times D + 5129.2$ (1) で規定された範囲内にあることを特徴とするレニウムタングステン線である。上記レニウムタングステン線から医療用針を製造する場合に、プレス加工や曲げ加工の際にクラックや割れが発生しにくく、製造歩留りや製品の耐久性が大幅に改善される。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

レニウムタングステン線、その製造方法およびそれを用いた医療用針 技術分野

[0001] 本発明は、医療用針などに用いられるレニウムタングステン線、その製造方法およびそれを用いた医療用針に係り、特に高強度であり、医療用針などに加工した場合においてもクラックや割れの発生が少なく、使い勝手が良好な医療用針を高い歩留りで製造することが可能なレニウムタングステン線、その製造方法およびそれを用いた医療用針に関する。

背景技術

[0002] 従来、医療用の縫合針として一般的にステンレス製針が用いられており、近年は患者への負担を軽減するために、より細い医療用針のニーズが高まってきている。しかしながら、針が細くなると、針の撓みや曲がりが起こり易く、短時間で作業性が低下してしまう問題があった。これを防ぐためには、ステンレス材より高い強度や剛性を有する素材が求められている。特にレニウムタングステン合金(Re-W合金)は、タングステンへのレニウムの固溶強化により、高い強度および剛性を備える材料である。具体的には、線径D (mm) が0.10~0.40mmの範囲である場合の、レニウムタングステン合金線の引張強さをT (N/mm²) と表示したときの、T (N/mm²) の最大値は、線径D (mm) の関数で表される下記の(3)式で示す範囲であった。

$$T < 6314.6 \times D^2 - 7869.3 \times D + 4516.3 \quad \cdots \cdots (3)$$

[0003] 一方、例えば特開平7-204207号公報(特許文献1)には、レニウム(Re)を30質量%以下の割合で含有するタングステン合金で作成された外科用の医療用針が開示されている。この外科用の医療用針によれば、高い引張弾性モジュラスと高い引張降伏強度とが得られると報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平7-204207号公報

[0005] しかしながら、上記先行技術文献に開示された医療用針を構成していた従来のレニウムタングステン線は、前記（3）式で示される引張強さの範囲で最大値を採るものであり、（3）式での計算値を超える引張強さを有するレニウムタングステン線は得られておらず、十分な性能は得られていなかった。また、特許文献1に開示された医療用針は、レニウムタングステン線の製造時にクラックが発生したり、レニウムタングステン線から湾曲形状の縫合針などに成形するためにプレス加工や曲げ加工を実施する際に、クラックや割れが発生したりして、製品の製造歩留りが大幅に低下するという問題があった。なお、上記クラックの発生や、折り曲げ部分の割れを防止する方法としては、製造途中でアニール処理する方法が一般的に考えられるが、特許文献1に記載された医療用針にアニール処理を実施しても、医療用針の強度が却って低下して十分な強度が得られないという致命的な問題があった。

[0006] 発明の開示

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、従来の引張強さを1.2～1.4倍に向上させ、医療用針の使い勝手を向上させるとともに、プレス加工や曲げ加工の際に、クラックが発生しにくく、折り曲げ部分に割れが発生しにくいレニウムタングステン線とその製造方法、およびこのレニウムタングステン線を用いた医療用針を提供することを目的とする。

[0007] 上記課題を解決するために、本発明に係るレニウムタングステン線は、レニウムを10～30質量%含有し残部タングステンから成るレニウムタングステン線において、線径Dが0.10～0.40mmであり、上記レニウムタングステン線の引張強さT（N/mm²）が下記（1）式：

$$6314.6 \times D^2 - 7869.3 \times D + 4516.3 \leq T \leq 5047.4 \times D^2 - 7206.4 \times D + 5129.2 \quad \cdots (1)$$

で規定された範囲内にあることを特徴とする。

[0008] また、本発明に係るレニウムタングステン線の製造方法は、平均粒径D5

0が $25\mu\text{m}$ 以下かつ平均粒径D90が $60\mu\text{m}$ 以下であるタングステン粉末70～90質量%と、平均粒径D50が $45\mu\text{m}$ 以下のレニウム粉末10～30質量%とを混合する工程と、得られた原料混合体を成形する成形工程と、この成形体を焼結する焼結工程と、得られた焼結体を圧延する圧延工程と、圧延した焼結体を転打加工する転打工程と、転打した焼結体を再結晶化させる再結晶化工程と、再結晶化した焼結体をさらに転打加工する転打加工工程と、転打した焼結体を伸線加工して線材とする伸線加工工程と、線材表面を電解研磨する電解研磨工程とを具備することを特徴とする。

[0009] 本発明に係るレニウムタングステン線およびその製造方法によれば、線材の引張強さを従来の1.2～1.4倍に向上させることが可能であり、この線材を加工して医療用針を形成した場合には、医療用針の使い勝手を向上させることが出来ると共に、線材のプレス加工や曲げ加工の際に、クラックや割れが発生しにくいレニウムタングステン線が得られ、その線材を用いることにより使い勝手が良好な医療用針を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の実施例および比較例に係るレニウムタングステン線の線径と引張強さとの関係を示すグラフである。

[図2]本発明に係る実施例および比較例に係るレニウムタングステン線を評価するためのベンディング試験方法および試験装置を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を実施するための形態について説明する。

本発明の実施形態に係るレニウムタングステン線は、10～30重量%のレニウムと残部タングステンとから成り、線径Dが0.10～0.40mmであり、その引張強さT(N/mm²)が、線径D(mm)との関係式である下記(1)式で規定された範囲内にあることを特徴とする。

$$6314.6 \times D^2 - 7869.3 \times D + 4516.3 \leq T \leq 5047.4 \times D^2 - 7206.4 \times D + 5129.2 \quad \cdots (1)$$

ここで、線径Dは $0.10\text{mm} \leq D \leq 0.40\text{mm}$ である。

具体的には、線径Dが0.10mmのとき、引張強さTは3792.5～4459.0 (N/mm²)であり、線径Dが0.40mmのときは、引張強さTは2378.9～3054.2 (N/mm²)となる。すなわち、本実施形態に係るレニウムタングステン線の線径Dおよび引張強さTの値は、図1に示す領域Aの範囲内に存在する。

[0012] 本発明の実施形態によるレニウムタングステン線（Re-W線材）において、レニウム含有量は10～30質量%と規定されるが、24～27質量%であることがより好ましい。また、Re-W線材は原料や工程に起因した不純物を含有していてもよい。レニウムの含有量が前記の範囲内であると、塑性加工や伸線加工の際、クラックや断線の発生を抑制することが可能となる。レニウム含有量が10質量%未満であると、線材を扁平状に塑性加工する際に、伸線加工の際に形成された線材のファイバー組織に沿ってクラックが発生しやすくなる。また、レニウムの含有量が30質量%を超えると、その組織において、レニウムが過多となる部分に硬いσ相が発生し、伸線加工の際のクラックや断線の原因となる。

[0013] また、本発明の実施形態に係るレニウムタングステン線の引張強度T (N/mm²)がその線径Dにおいて、 $6314.6 \times D^2 - 7869.3 \times D + 4516.3$ で示される値未満の場合には構造強度が不足するため、医療用針等の要求特性を満たすことができない。一方、引張強度Tが $5047.4 \times D^2 - 7206.4 \times D + 5129.2$ を超える場合は、線材の硬さが過度になるため、伸線加工工程における変形抵抗が大きくなり、加工中の断線や表面欠陥の発生や、線径のばらつきが発生し易くなる。また伸線ダイスの磨耗の増大や伸線ダイスの割れなど、製造設備に対する負荷も過大となり、安定した品質を確保することが困難となるため、好ましくない。

[0014] 本発明の実施形態によるレニウムタングステン線は、不純物としてのFe、Mo、Si、Mg、Al、Caの合計量が200ppm以下、好ましくは100ppm以下であり、さらに好ましくは70ppm以下である。不可避不純物であるこれらの元素は、原料または製造工程の影響により含有される

が、その含有量が前記の範囲内にることにより、レニウムタングステン線の折り曲げ性が良好となり、曲げ加工やプレス加工が容易になる。

[0015] 本発明に係るレニウムタングステン線の製造方法は、平均粒径D50が $25\mu\text{m}$ 以下かつ平均粒径D90が $60\mu\text{m}$ 以下であるタングステン粉末70～90質量%と、平均粒径D50が $45\mu\text{m}$ 以下のレニウム粉末10～30質量%とを混合する混合工程と、得られた原料混合体を成形する成形工程と、この成形体を焼結する焼結工程と、得られた焼結体を圧延する圧延工程と、圧延した焼結体を転打加工する転打工程と、転打した焼結体を再結晶化させる再結晶化工程と、再結晶化した焼結体をさらに転打加工する転打工程と、転打した焼結体を伸線加工して線材とする伸線工程と、線材表面を電解研磨する電解研磨工程とを具備することを特徴とする。

[0016] また、本発明の実施形態によるレニウムタングステン線の製造工程は、例えば所定粒径を有するタングステン粉末とレニウム粉末とを原料として混合する混合工程と、得られた原料混合体を成形する成形工程と、この成形体を仮焼する仮焼結工程と、この仮焼結体を本焼結する本焼結工程と、得られた焼結体を転打加工する第1の転打工程と、転打した焼結体を熱処理するアニール工程と、熱処理後の焼結体を圧延する圧延工程と、圧延した焼結体を転打加工する第2の転打工程と、転打した焼結体を再結晶化させる再結晶化工程と、再結晶化した焼結体をさらに転打加工する第3の転打工程と、転打した焼結体を伸線加工して線材とする伸線工程と、線材表面を電解研磨する電解研磨工程とを具備する。

[0017] 本発明の実施形態のレニウムタングステン線を形成するための原料粉の混合工程では、平均粒径D50が $25\mu\text{m}$ 以下かつ平均粒径D90が $60\mu\text{m}$ 以下であるタングステン粉末70～90質量%と、平均粒径D50が $45\mu\text{m}$ 以下のレニウム粉末10～30質量%とを混合することを特徴としている。

[0018] タングステン粉末の平均粒径D50が $25\mu\text{m}$ 以下かつD90が $60\mu\text{m}$ 以下に規定することにより、タングステン粉末とレニウム粉末との均一な混

合が十分に進行し、レニウムタングステン線中のレニウム濃度のばらつきを小さくすることが可能となる。タングステン粉末の平均粒径 D_{50} は、さらに好ましくは $10\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ の範囲である。また、平均粒径 D_{90} は、 $50\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。タングステン粉末の平均粒径 D_{50} が $25\ \mu\text{m}$ を超える場合、または D_{90} が $60\ \mu\text{m}$ を超える場合、レニウムとの分散状態が不均一となり、拡散状態が悪化するため、均一な強度を有する線材が得られない。

[0019] 一方、レニウム粉末の平均粒径 D_{50} を $45\ \mu\text{m}$ 以下とすることにより、レニウムタングステン線の延性が高くなる。そのため、レニウムタングステン線から医療用針などの二次加工製品を作製するためにプレス加工や曲げ加工を行った場合においても、レニウムタングステン線に発生するクラックや折れを効果的に低減することが可能となる。レニウム粉末の平均粒径 D_{50} は好ましくは $10 \sim 20\ \mu\text{m}$ である。なお、レニウム粉末の平均粒径 D_{50} が $45\ \mu\text{m}$ を超えると、レニウムタングステン線の延性が低下し、二次加工製品を製造するためのプレス加工や曲げ加工を実施したときに、レニウムタングステン線にクラックや折れが発生するおそれがある。

[0020] ここで、タングステン粉末はレニウム以外の不純物の含有量が $200\ \text{ppm}$ 以下であることが好ましく、さらに好ましくは $100\ \text{ppm}$ 以下である。上記不純物の含有量が $200\ \text{ppm}$ を越えた場合には、レニウムタングステン線の延性が低下する。そのため、レニウムタングステン線から二次加工製品を製造するためのプレス加工や曲げ加工を実施する際に、レニウムタングステン線にクラックや折れが発生するおそれが高くなる。

[0021] タングステン粉末中の不純物濃度として、鉄(Fe)が $50\ \text{ppm}$ 未満であり、モリブデン(Mo)が $30\ \text{ppm}$ 未満であり、酸素(O)が 0.2 重量%未満であり、カリウム(K)が $5\ \text{ppm}$ 以下であると、レニウムタングステン線の延性が高くなる。そのため、レニウムタングステン線から二次加工製品を製造するためのプレス加工や曲げ加工を実施する際に、レニウムタングステン線に発生するクラックや折れを低減させることが可能となる。

- [0022] また、上記のような所定平均粒径のタングステン粉末とレニウム粉末との原料混合体を成形する工程においては、混合工程で調製された原料混合体に、金型プレス成形機などを用いて加圧力を作用させて棒状等の成形体を得る。この成形工程においては、成形体の相対密度が45～50%の範囲となるように加圧圧密操作を実施することが好ましい。
- [0023] 次に成形工程で得られた成形体に対して、後工程である本焼結工程での取り扱いを容易にするために、事前に仮焼結処理を実施してもよい。仮焼結工程は、例えば温度が1300～1400℃である連続水素炉内において、成形体を送り速度4.5～5.0 cm/minの条件（加熱時間20分～1時間）で挿通加熱する操作を行う。
- [0024] 仮焼結体に対しては、次に例えば通電焼結などによって、本焼結体を得るための本焼結工程を実施する。本焼結工程は、例えば水素気流中のベルジャー内で仮焼結体の通電焼結を行う。通電焼結における焼結条件は、焼結温度は2800～3100℃の範囲であり、焼結時間は60～90分間であることが好ましい。この場合、焼結電流は3700～4000 Aとする。焼結電流が3700 A未満の場合、焼結温度が低くなるため、レニウムが拡散せず、均一な固溶状態が得られないため、好ましくない。
- [0025] 上記本焼結工程の完了後における本焼結体の相対密度は95%以上であることが好ましく、より好ましくは98%以上である。たとえばレニウム含有量が26質量%の場合は、密度が19.1～19.6 g/cm³（相対密度で96.86～99.39%に相当する）であることが好ましい。本焼結体の相対密度が上記範囲内である場合、後工程である転打加工（スウェーjing）での割れ、欠け、折れなどを低減することが可能となる。
- [0026] 本焼結工程で得られたレニウムタングステンインゴットに対し、第1の転打加工を行い、棒材などのレニウムタングステン材を得る。第1の転打加工は、温度が1300～1500℃の加熱下で実施することが好ましい。
- [0027] 次に転打加工工程で得られたレニウムタングステン材に対して、アニール工程を行う。アニール工程は、例えば、水素雰囲気中で温度が1500～1

600℃であり、処理時間が1～5分である処理条件での通電アニールによって実施することができる。この通電処理時の電流は、例えば2700～3100Aである。

[0028] アニール工程で得られたレニウムタングステン材に対して、次に圧延工程を実施する。圧延工程は、温度1350～1550℃の加熱下で実施することが好ましい。圧延工程を実施したレニウムタングステン材に対して、次に第2の転打工程を実施する。第2転打工程は、温度1300～1500℃の範囲の加熱下で実施することが好ましい。

[0029] 次に第2の転打工程を経たレニウムタングステン材に対しては、次に所定の加熱処理を実施して再結晶化処理を実施する。再結晶化処理は、例えば、高周波加熱装置を用いて高周波加熱することにより実施することができる。処理温度は、2300～2600℃で実施することが可能であり、好ましくは、2400～2500℃の範囲である。

[0030] 再結晶化処理は、レニウムタングステン材の長さ方向に対して垂直に切断した断面における結晶粒径が10～100 μ mの範囲となるまで実施する。結晶粒径の大きさは、好ましくは、10～50 μ m、さらに好ましくは、20～50 μ mである。レニウムタングステン材の結晶粒径が前記の範囲であると、レニウムタングステン材の引張強さを適正に維持することが可能になると共に、組織にマイクロクラックが生じにくく、製品でのプレス加工や曲げ加工の際にレニウムタングステン線が折れたり、クラックを発生したりすることを抑制できる。一方、結晶粒径が10 μ m未満であると、再結晶化処理の後に線材に対して実施する伸線加工が困難になるため、好ましくない。

[0031] 本願におけるレニウムタングステン線の再結晶化処理後の結晶粒径を好ましい範囲とするために、再結晶化処理を行う際の線径が4～8mmであることが好ましく、より好ましくは5～7mmである。再結晶化処理を線径が4mm未満で実施した場合、結晶が有する残留応力が大きいため、結晶粒径が粗大化してしまい、線材の強度が低下するため好ましくない。一方、径が8mmを超えて太い線の段階で実施した場合、本発明で目的とする0.10～

0. 40 mmの線径にするための加工を多く実施しなくてはならないため、製造効率上好ましくない。

[0032] 前記の再結晶化処理されたレニウムタングステン材に対して、次に第3の転打工程を実施し、その後伸線加工工程を実施する。この第3の転打工程と伸線加工とを含む加工工程における総減面率 R_d (%)は下記(2)式で表される範囲であることが好ましい。

$$R_d \geq -0.04 \times D^2 + 2 \times 10^{-13} \times D + 1 \quad \cdots \cdots (2)$$

但し、 D は関係式： $0.10 \text{ mm} \leq D \leq 0.40 \text{ mm}$ を満足し、 R_d は総減面率 (%)であり、 D は線材の直径 (mm) である。

例えば D が0.10 mmのとき、総減面率 R_d は99.96%以上であることが好ましく、一方 D が0.40 mmのとき、総減面率 R_d は99.36%以上であることが好ましい。この第3の転打工程は、温度1300～1500℃の加熱下で行い、1パス当りの減面率が12～18%となるように実施することが好ましい。

[0033] さらに、前記第3の転打工程を実施したレニウムタングステン材に対して、次に伸線加工を実施する。伸線工程は、レニウムタングステン材の断面積が、伸線加工を開始する際の断面積に対して、総減面率で95%以上になるまで実施することが好ましい。さらにこの総減面率は、好ましくは97%以上である。

ここで減面率とは、工程前後における素材の断面積の減少率を示す。例えば、伸線加工工程前の断面積が100で、伸線加工後の断面積が25の場合、減面率は75%となる。総減面率とは、全ての伸線加工を通しての伸線加工前後における断面積の減少率を示す。

[0034] 伸線加工工程では、総減面率の度合いに応じて、加工1パスあたりの減面率を調整する。転打工程における総減面率が、0%以上86%未満の段階では、加工1パスあたりの減面率が28～37%、転打工程後に実施する伸線工程での総減面率が86%以上97%未満の段階では、加工1パスあたりの減面率が20～30%、さらに総減面率が97%以上の段階では、加工1パ

スあたりの減面率が17～25%になるように減面率を調整する。伸線工程は、温度800℃～1100℃の範囲の加熱下で実施することが好ましい。

[0035] 伸線工程後、ストレーナ加工等を行ったレニウムタングステン線に対し、次に表面に付着した伸線用潤滑剤や、表面に生成された酸化物層を除去するため、電解研磨加工を実施する。電解研磨加工は、例えば濃度7～15質量%の水酸化ナトリウム水溶液中で電気化学的に金属線材表面を研磨することにより実施される。

[0036] 本発明の実施形態によるレニウムタングステン線は、引張強さを従来の1.2～1.4倍に向上させることができ、かつプレス加工や曲げ加工の際に発生するクラックや割れなどが大幅に低減されているため、湾曲形状への加工を高い歩留りで実施することが可能となり、医療用針など、曲がった形状に加工される二次加工製品に好適に使用することが可能となる。

[0037] 上記のように製造されたレニウムタングステン線の折り曲げ性については、図2に示すようなベンディング試験装置20を使用して評価することができる。このベンディング試験装置20は、レニウムタングステン線11を挟み込み固定する1対の第1チャック部材21および第2チャック部材22を備えて構成される。

具体的な評価方法は、下記の通りである。すなわち、線径Dが0.10～0.40mmであるレニウムタングステン線11を、第1チャック部材21および第2チャック部材22で挟み込んで固定し、直線状態から曲率半径0.3mmの曲面部23に沿って、略90度の屈曲角度で屈曲させる第1工程S1と、この屈曲した状態を前記の直線状態に戻す第2工程S2とを交互に繰り返し、第1工程および第2工程から成る1往復の折り曲げ回数を1回と数え、クラックが生じるまでの合計折り曲げ回数をカウントすることにより実施する。

[0038] 上記のような工程を経て調製したレニウムタングステン線を、ストレーナ加工、切断、機械研磨により先端加工を施すことにより、医療用針を製造することができる。また、前記工程に加えて、プレス加工、溶融加工を行う場

合もある。

[0039] 本発明の実施形態に係るレニウムタングステン線を切断し、加工することにより医療用針に用いることができる。本発明によるレニウムタングステン線は、引張強度が強く、折り曲げ性が良好なため、医療用針に好適に用いられる。医療用針の断面形状は、円形をはじめ、楕円形、三角形、台形、長方形、六角形など用途に応じた形状に加工される。また、先端形状は細くなるように加工されても良いし、丸い形状、切断エッジにより鋭利な部分を形成した形状など用途に応じて選択される。針の形状も、直線形状や湾曲形状など、用途に応じた形状が選択されるが、湾曲形状が好適に採用される。具体的には、針の部分（先端部）が円周長さ（全長）に対して、例えば $1/4 \sim 3/4$ 程度の長さを有している。また、針の先端の反対側に縫合糸を掛止する手段を備えて構成されていてもよい。

[0040] 以下に実施例を示すが、本発明はこれに限定されて解釈されるものではない。

[0041] （実施例 1）

平均粒径 D_{50} が $20 \mu\text{m}$ 、 D_{90} が $50 \mu\text{m}$ であるタングステン粉末 74 重量部と、平均粒径 D_{50} が $20 \mu\text{m}$ のレニウム粉末 26 重量部とをボールミルで混合して、原料混合粉末を調製した。タングステン粉末の不純物濃度は、Fe が 50 ppm 未満であり、Mo が 20 ppm 未満であり、O が 0.1 重量% 未満であり、K が 5 ppm 以下であった。

[0042] この原料混合粉末を、金型プレス成形機を用いて、成形密度が 9.3 g/cm^3 （相対密度 47.16%）である成形体を成形した。

次に得られた成形体を、連続水素炉を使用して、処理温度が 1350°C であり、送り速度が $4.5 \sim 5.0 \text{ cm/min}$ である条件で、仮焼結処理を実施した。さらに、水素気流中ベルジャー内において、焼結電流 3950 A 、焼結時間 75 分の条件で通電焼結を行い、密度が 19.1 g/cm^3 （相対密度 96.86%）のレニウムタングステンインゴットを得た。

[0043] このレニウムタングステンインゴットに対し、温度 1400°C で転打加工

(スウェーjing)を行い、直径12.0mmの棒材に加工した後、水素雰囲気中で電流が2900Aであり、通電時間が2分間の条件で通電アニール処理を行った。さらに、温度1400℃で圧延加工を行った後に、温度1400℃で転打加工を繰り返して、直径が6.0mmのレニウムタングステン棒材を得た。

[0044] このレニウムタングステン棒材に対して、高周波加熱装置によって、温度2400℃に加熱することによって再結晶化処理を行い、結晶粒径が20～50μmの範囲内にあるレニウムタングステン棒材を得た。

この再結晶化処理後のレニウムタングステン棒材に対し、次に温度1400℃で1パス当りの減面率が12～18%である転打加工を実施して、直径が2.2mmであるレニウムタングステン棒材を得た。

[0045] このレニウムタングステン棒材に対し、総減面率が98.7%になるまで温度800～900℃で伸線加工を複数回実施し、直径が0.22mmであるレニウムタングステン線を得た。なお上記伸線加工は、伸線加工の開始時に対して、総減面率が0%以上86%未満の段階では、伸線加工の1パス当りの減面率が28～37%になるように調整し、総減面率が86%以上97%未満の段階では、伸線加工の1パス当りの減面率が20～30%になるように調整し、さらには総減面率が97%以上の段階では、伸線加工の1パス当りの減面率が17～25%になるように減面率を調整した。

[0046] 次に、得られたレニウムタングステン線に対して、ストレナ加工を行った後に、濃度7～15%水酸化ナトリウム水溶液中で線材表面に電解研磨処理を行い、表面に付着した伸線用潤滑剤と表面に生成した酸化物層とを除去することにより、直径が0.2mmであるレニウムタングステン線を得た。

[0047] 上記電解研磨処理後のレニウムタングステン線は、引張強さが3510N/mm²であった。従来材より約1.28倍の引張強さであった。この実施例1に係るレニウムタングステン線の引張強さは、図1に示す線径Dと引張強さTとの関係を示すグラフにおいて実施例を示す領域Aに属するものである。

さらに上記電解研磨処理後のレニウムタングステン線について、図2に示すベンディング試験を行ったところ、クラックが発生するまでの折り曲げ回数は平均15.4回、最小13回、最大19回であり、良好な折り曲げ性（耐久性）を示した。

[0048] 次に、本発明に係る医療用針の特性を評価するため、本実施例で作製したレニウムタングステン線を用いて、直線形状の針を、ストレーナ加工、切断、機械研磨による先端加工を経て作製した。ストレーナ加工は回転式のストレーナ加工機を使用し、円弦法で100mmあたりの弦の高さを10mm以内とした。切断は砥石切断機を使用して、長さ50mmとなるように切断した。機械研磨は、回転砥石にピンの先端部を45°となるように押し付け、先端部の開き角度が45°になるようにテーパ状に加工した。

[0049] 次に上記のように製作した針の上部10mmを装置にクランプし、豚肉に1本あたり30mmの深さまで50回突き刺し、50回突き刺した後の針の曲がり量を測定した。この針の曲がり量は、40mm長の直線に対する針の最大変位量として測定した。

上記突き刺し試験を各10本の針について実施した結果、先端から40mmまでの針の曲がり量が平均で1.8mmであった。

[0050] （実施例2）

レニウム粉末の混合比率を10重量部とした以外は、実施例1と同様の製造工程を経て、線径0.2mmのレニウムタングステン線を製造した。得られたレニウムタングステン線について、実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表1に示す。その結果、図1で示す領域A内にある、従来材より高い引張強さを有し、クラックが低減されたことが確認できた。

[0051] （実施例3）

レニウム粉末の混合比率を30重量部とした以外は、実施例1と同様の製造工程を経て、線径0.2mmのレニウムタングステン線を製造した。得られたレニウムタングステン線について、実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表1に示す。その結果、従来材より高い引張強さを有し、クラック

が低減されたことが確認できた。

[0052] (実施例 4)

実施例 1 の製造工程において、レニウム粉末に平均粒径 D_{50} が $50\ \mu\text{m}$ である粉末を用いる以外は、実施例 1 と同様の製造工程を経て、線径 $0.2\ \text{mm}$ のレニウムタングステン線を製造した。得られたレニウムタングステン線について、実施例 1 と同様の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。本実施例により製造されたレニウムタングステン線は、引張強さは良好であったが、局部的に断線が発生し、加工性に問題があった。

[0053] (実施例 5)

タングステン粉末の総不純物量が $500\ \text{ppm}$ 以上であるタングステン粉末を使用して、実施例 1 と同様の製造工程を経て、線径 $0.2\ \text{mm}$ のレニウムタングステン線を製造した。得られたレニウムタングステン線について実施例 1 と同様の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。本実施例により製造されたレニウムタングステン線は、引張強さは良好な範囲（図 1 の A 領域）に入ったものの、値にばらつきが生じた。

[0054] (実施例 6)

実施例 1 の製造工程において、高周波アニールを実施するレニウムタングステン棒の径を $7.0\ \text{mm}$ として、線径 $0.1\ \text{mm}$ のレニウムタングステン線を製造した。得られたレニウムタングステン線について、実施例 1 と同様の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。その結果、従来材より高い引張強さ（図 1 の A 領域内）を有し、クラックが低減されることが確認された。

[0055] (実施例 7)

実施例 1 の製造工程において、高周波アニールを実施するレニウムタングステン棒の径を $5.1\ \text{mm}$ として、線径 $0.1\ \text{mm}$ のレニウムタングステン線を製造した。得られたレニウムタングステン線について、実施例 1 と同様の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。その結果、従来材より高い引張強さ（図 1 の A 領域内）を有し、クラックが低減されることが確認された。

[0056] (実施例 8)

実施例 1 の製造工程において、高周波アニールを実施するレニウムタングステン棒の径を 7.0 mm として、線径 0.4 mm のレニウムタングステン線を製造した。得られたレニウムタングステン線について、実施例 1 と同様の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。その結果、従来材より高い引張強さ（図 1 の A 領域内）を有し、クラックが低減されることが確認された。

[0057] （実施例 9）

実施例 1 の製造工程において、高周波アニールを実施するレニウムタングステン棒の径を 5.1 mm として、線径 0.4 mm のレニウムタングステン線を製造した。得られたレニウムタングステン線について、実施例 1 と同様の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。その結果、従来材より高い引張強さ（図 1 の A 領域内）を有し、クラックが低減されることが確認された。

[0058] （実施例 10）

実施例 1 の製造工程において、高周波アニールを温度 2300℃で実施する以外は、実施例 1 と同様の製造工程を経て、線径 0.2 mm のレニウムタングステン線を製造した。得られたレニウムタングステン線について、実施例 1 と同様の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。その結果、従来材より高い引張強さ（図 1 の A 領域内）を有し、クラックが低減されることが確認された。

[0059] （実施例 11）

実施例 1 の製造工程において、高周波アニールを 2600℃で実施する以外は、実施例 1 と同様の製造工程を経て、線径 0.2 mm のレニウムタングステン線を製造した。得られたレニウムタングステン線について、実施例 1 と同様の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。その結果、従来材より高い引張強さ（図 1 の A 領域内）を有し、クラックが低減されることが確認された。

[0060] （比較例 1）

実施例 1 の製造工程において、レニウム粉末の混合比率を過少に 3 重量部とした以外は、実施例 1 と同様の製造工程を経て、線径 0.2 mm のレニウ

ムタングステン線を製造した。得られたレニウムタングステン線について、実施例 1 と同様の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

この比較例 1 に係るレニウムタングステン線の引張強さは、 3070 N/mm^2 であり、図 1 に示す線径 D と引張強さ T との関係を示すグラフにおいて従来例を示す領域 B に属するものである。

[0061] (比較例 2)

実施例 1 の製造工程において、レニウム粉末の混合比率を過大に 35 重量部とした以外は、実施例 1 と同様の製造工程を経て、線径 0.2 mm のレニウムタングステン線を製造した。得られたレニウムタングステン線について、実施例 1 と同様の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

この比較例 2 に係るレニウムタングステン線では、異常組織が形成されたために断線が生じ、その後の加工が不可能であった。

[0062] (比較例 3)

平均粒径 $D50$ が $30\text{ }\mu\text{m}$ で $D90$ が $50\text{ }\mu\text{m}$ であるタングステン粉末 74 重量部と、平均粒径 $D50$ が $20\text{ }\mu\text{m}$ のレニウム粉末 26 重量部とをボールミルで混合して、混合粉末を調整した。タングステン粉末の不純物濃度は、 $\text{Fe} : 50\text{ ppm}$ 未満、 $\text{Mo} : 20\text{ ppm}$ 未満、 $\text{O} : 0.1\text{ 重量}\%$ 未満、 $\text{K} : 5\text{ ppm}$ 以下であった。

この混合粉末を、金型プレス成形機を用いて、成形密度が 9.3 g/cm^3 の成形体を成形した。

[0063] 得られた成形体を、連続水素炉を使用して、処理温度 1350°C 、送り速度 $4.5 \sim 5.0\text{ cm/min}$ の条件で、仮焼結処理を実施した。さらに、水素気流中ベルジャー内において、焼結電流 3650 A 、焼結時間 50 分の条件で通電焼結を行い、密度が 19.1 g/cm^3 のレニウムタングステンインゴットを得た。

このレニウムタングステンインゴットに対し、 1400°C で転打加工（スウェーjing）を行い、直径 12.0 mm の棒材に加工した後、水素雰囲気中で 2900 A 、2 分間の条件で通電アニールを行った。さらに、 1400

℃で圧延加工を行った後、1400℃で転打加工を繰り返して、直径4.0 mmのレニウムタングステン棒材を得た。

[0064] このレニウムタングステン棒材に対して、高周波加熱装置によって、2600℃に加熱し、再結晶化処理を行い、結晶粒径が40～80 μmの範囲内にあるレニウムタングステン棒材を得た。

[0065] この再結晶化処理後のレニウムタングステン棒材に対し、実施例1と同様の加工工程を実施し、直径0.2 mmのレニウムタングステン線を得た。得られたレニウムタングステン線について、実施例1と同様の評価を行った。引張強さは2740 N/mm²であり、この値は図1に示す線径Dと引張強さTとの関係を示すグラフにおいて従来例を示す領域Bに属するものである。

このレニウムタングステン線を、図2に示すベンディング試験に供し、クラックが発生するまでの折り曲げ回数を測定したところ、平均10.4回、最小7回、最大13回であった。また、針形状での曲がりテスト（突き刺しテスト）では、曲がり量の平均値は5.7 mmであった。評価結果を表1に示す。

[0066] （比較例4）

実施例1の製造工程において、高周波アニールを実施するレニウムタングステン棒の径を4.0 mmとすること以外は、実施例1と同様の製造工程を経て、線径0.1 mmのレニウムタングステン線を製造した。得られたレニウムタングステン線について実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0067] （比較例5）

実施例1の製造工程において、高周波アニールを実施するレニウムタングステン棒の径を4.0 mmとした点以外は、実施例1と同様の製造工程を経て、線径0.4 mmのレニウムタングステン線を製造した。得られたレニウムタングステン線について実施例1と同様の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0068] （比較例6）

実施例 1 の製造工程において、高周波アニールを 2700℃で実施する以外は、実施例 1 と同様の製造工程を経て、線径 0.2 mm のレニウムタングステン線を製造した。得られたレニウムタングステン線について、実施例 1 と同様の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

[0069] (比較例 7)

実施例 1 の製造工程と同様の製造工程を経て、最終の線径が 0.05 mm のレニウムタングステン線を製造した。得られたレニウムタングステン線について、実施例 1 と同様の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

[0070] (比較例 8)

実施例 1 の製造工程と同様の製造工程を経て、最終の線径が 0.45 mm のレニウムタングステン線を製造した。得られたレニウムタングステン線について、実施例 1 と同様の評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

[0071] 以上説明した実施例 1 ～ 11 に係るレニウムタングステン線の各線径 D に対する引張強さ T は、図 1 に示すグラフの領域 A に存在することが確認できた。一方、比較例 1、3 ～ 5、8 に係るレニウムタングステン線の各線径 D に対する引張強さ T は、図 1 に示すグラフの従来例を示す領域 B に存在することも確認できた。

[0072] 上記各実施例および比較例に係るレニウムタングステン線の製造条件および特性をまとめて下記表 1 に示す。

[表1]

試料No.	粒径 ϕ (mm)	タガタシ粉末の 相径D50(μm)	タガタシ粉末の 相径D50(μm)	レコム粉末の 相径D50(μm)	Re添加量 (質量%)	高周波アール 温度(°C)	結晶粒径 (μm)	高周波アール 実施厚(mm)	高周波アール からの総減面率	引張強さ T(N/mm ²)	図1に示す 引張強さの値	ベンディング試験時の曲率(度)	変位(直線平均) 曲がり量(mm)	強度	クラック	加工性	備考
実例1	0.2	20	50	20	26	2400	20~50	6.0	99.88%	3510	A	17.4	13	○	○	○	良好
比較例1	0.2	20	50	20	10	2400	20~50	6.0	99.88%	3280	A	14.6	9	○	○	○	良好
実例2	0.2	20	50	20	30	2400	20~50	6.0	99.88%	3870	A	19.2	15	○	○	○	良好
比較例2	0.2	20	50	20	10	2400	20~50	6.0	99.88%	3560	A	16.9	12	○	○	○	良好
実例3	0.2	20	50	20	26	2400	20~50	6.0	99.88%	3470	A	16.5	10	○	○	○	良好
比較例3	0.2	20	50	20	10	2400	20~50	6.0	99.88%	3470	A	16.5	10	○	○	○	良好
実例4	0.2	20	50	20	26	2400	20~50	6.0	99.88%	3470	A	16.5	10	○	○	○	良好
比較例4	0.2	20	50	20	10	2400	20~50	6.0	99.88%	3470	A	16.5	10	○	○	○	良好
実例5	0.2	20	50	20	26	2400	20~50	6.0	99.88%	3470	A	16.5	10	○	○	○	良好
比較例5	0.2	20	50	20	10	2400	20~50	6.0	99.88%	3470	A	16.5	10	○	○	○	良好
実例6	0.1	20	50	20	26	2400	20~50	5.1	99.88%	3940	A	22.7	18	○	○	○	良好
比較例6	0.1	20	50	20	10	2400	20~50	5.1	99.88%	3940	A	22.7	18	○	○	○	良好
実例7	0.4	20	50	20	26	2400	20~50	7.0	99.88%	2860	A	14.3	11	○	○	○	良好
比較例7	0.4	20	50	20	10	2400	20~50	7.0	99.88%	2860	A	14.3	11	○	○	○	良好
実例8	0.4	20	50	20	26	2400	20~50	5.1	99.88%	3590	A	17.7	14	○	○	○	良好
比較例8	0.4	20	50	20	10	2400	20~50	5.1	99.88%	3590	A	17.7	14	○	○	○	良好
実例9	0.2	20	50	20	26	2400	20~50	6.0	99.88%	3300	A	15.7	11	○	○	○	良好
比較例9	0.2	20	50	20	10	2400	20~50	6.0	99.88%	3300	A	15.7	11	○	○	○	良好
実例10	0.2	20	50	20	26	2400	20~50	6.0	99.88%	3070	B	10.8	7	△	△	△	強度不足 異常結晶形状による断線のため加工不可
比較例10	0.2	20	50	20	10	2400	20~50	6.0	99.88%	3070	B	10.8	7	△	△	△	強度不足 異常結晶形状による断線のため加工不可
実例11	0.2	20	50	20	35	2400	20~50	6.0	99.88%	2740	B	12.4	8	△	△	△	強度不足 欠陥・断線・TSばらつき
比較例11	0.2	20	50	20	10	2400	20~50	6.0	99.88%	2740	B	12.4	8	△	△	△	強度不足 欠陥・断線・TSばらつき
実例12	0.1	20	50	20	26	2400	40~80	4.0	99.88%	3010	B	9.2	6	○	○	○	強度不足
比較例12	0.1	20	50	20	10	2400	40~80	4.0	99.88%	3010	B	9.2	6	○	○	○	強度不足
実例13	0.4	20	50	20	26	2700	20~50	6.0	99.88%	1990	B	—	—	—	—	—	強度不足
比較例13	0.4	20	50	20	10	2700	20~50	6.0	99.88%	1990	B	—	—	—	—	—	強度不足
実例14	0.05	20	50	20	26	2400	20~50	6.0	99.88%	—	—	—	—	—	—	—	強度不足
比較例14	0.05	20	50	20	10	2400	20~50	6.0	99.88%	—	—	—	—	—	—	—	強度不足
実例15	0.45	20	50	20	26	2400	20~50	6.0	99.88%	2480	—	8.6	6	×	×	×	断線のため伸縮不可
比較例15	0.45	20	50	20	10	2400	20~50	6.0	99.88%	2480	—	8.6	6	×	×	×	断線のため伸縮不可

[0073] 以上の結果より、原料粉末の粒径分布の適切化を図り、結晶粒径を適切な範囲とする製造工程を採用することにより、従来材より高い引張強度を有するレニウムタングステン線が得られることが判明した。また、このレニウムタングステン線は折り曲げによる割れを大幅に低減することが可能となり、医療用の針に好適に用いられることが確認された。

産業上の利用可能性

[0074] 本発明は、細い線径であっても高い引張強さと折り曲げによる割れを発生しにくい線材を提供するもので、特に医療用針に好適に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] レニウムを10～30質量%含有し残部タングステンから成るレニウムタングステン線において、線径Dが0.10～0.40mmであり、上記レニウムタングステン線の引張強さT (N/mm²) が下記(1)式：
- $$6314.6 \times D^2 - 7869.3 \times D + 4516.3 \leq T \leq 5047.4 \times D^2 - 7206.4 \times D + 5129.2 \quad \dots (1)$$
- で規定された範囲内にあることを特徴とするレニウムタングステン線。
- [請求項2] 請求項1記載のレニウムタングステン線において、不純物としてのFe、Mo、Si、Mg、Al、Caの総含有量が200ppm以下であることを特徴とするレニウムタングステン線。
- [請求項3] 請求項1または請求項2記載のレニウムタングステン線において、レニウムタングステン線が医療用針の構成材であることを特徴とするレニウムタングステン線。
- [請求項4] 平均粒径D50が25μm以下かつ平均粒径D90が60μm以下であるタングステン粉末70～90質量%と、平均粒径D50が45μm以下のレニウム粉末10～30質量%とを混合する混合工程と、得られた原料混合体を成形する成形工程と、この成形体を焼結する焼結工程と、得られた焼結体を圧延する圧延工程と、圧延した焼結体を転打加工する転打工程と、転打した焼結体を再結晶化させる再結晶化工程と、再結晶化した焼結体をさらに転打加工する転打加工工程と、転打した焼結体を伸線加工して線材とする伸線加工工程と、線材表面を電解研磨する電解研磨工程と、を具備することを特徴とするレニウムタングステン線の製造方法。
- [請求項5] 請求項4記載のレニウムタングステン線の製造方法において、前記タングステン粉末およびレニウム粉末の不純物の含有量が合計で200ppm以下であることを特徴とするレニウムタングステン線の製造方

法。

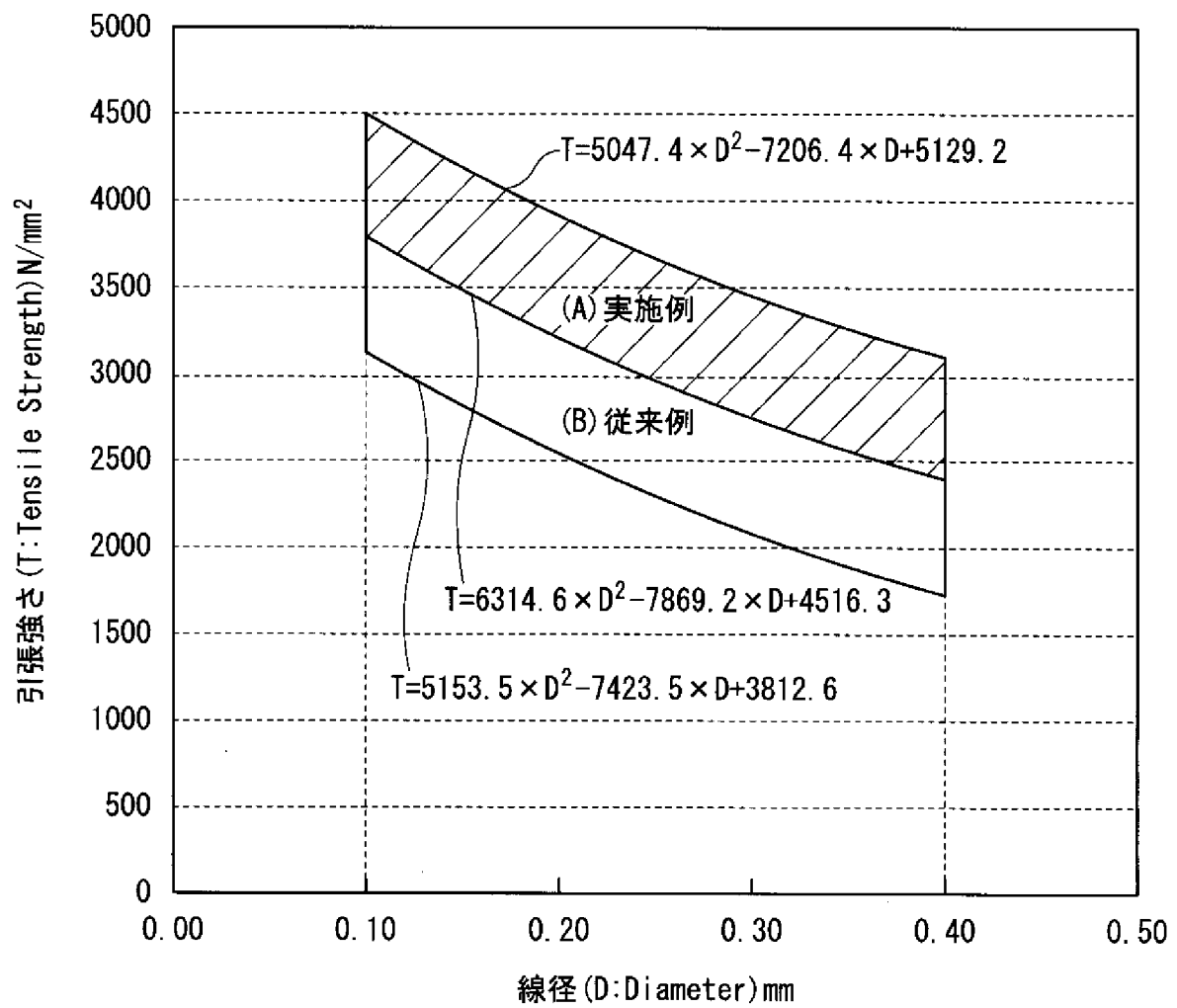
[請求項6] 請求項4記載のレニウムタングステン線の製造方法において、前記再結晶化工程を温度2300～2600℃で実施すると共に、かつ再結晶化工程後に実施する転打加工工程および伸線加工工程における総減面率 R_d (%) が下記(2)式：

$$R_d \geq -0.04 \times D^2 + 2 \times 10^{-13} \times D + 1 \quad \cdots \cdots (2)$$

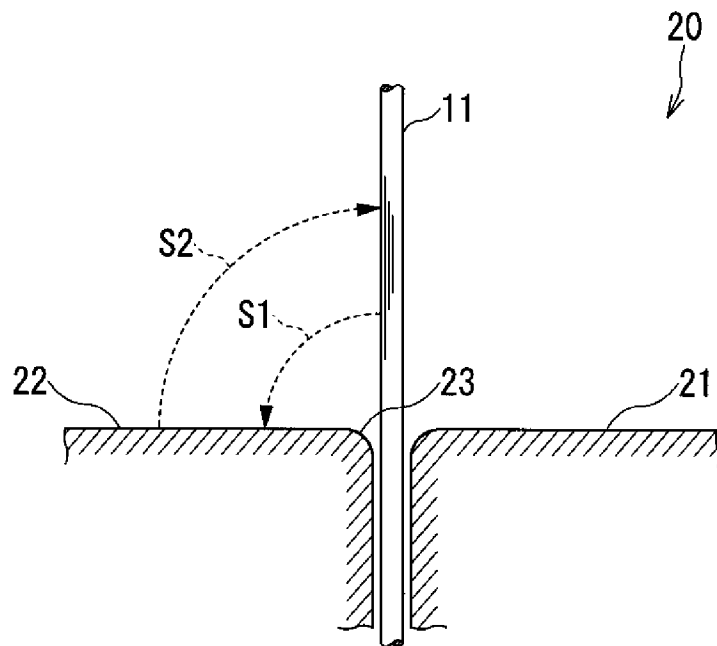
(但し、 R_d は総減面率(%)であり、 D は線径(mm)であり、関係式 $0.10\text{ mm} \leq D \leq 0.40\text{ mm}$ を満足する)で表されることを特徴とするレニウムタングステン線の製造方法。

[請求項7] 請求項1ないし請求項3のいずれか1項記載のレニウムタングステン線を加工して製造されることを特徴とする医療用針。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071624

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C27/04(2006.01)i, A61B17/06(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, B22F5/12(2006.01)i, C22C1/04(2006.01)i, C22F1/18(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C27/04, A61B17/06, B22F3/24, B22F5/12, C22C1/04, C22F1/18, C22F1/00

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.
Y	WO 2003/031668 A1 (Toshiba Corp.), 17 April 2003 (17.04.2003), claims; page 6, line 27 to page 7, line 18; page 12, lines 11 to 27 & US 2004/0244879 A1 & EP 1435398 A1 & CN 1606631 A & CN 101350286 A	4, 5
Y	JP 2002-356732 A (Toshiba Corp.), 13 December 2002 (13.12.2002), claims 1 to 8; paragraphs [0037], [0038], [0053] to [0058] (Family: none)	4, 5

☒ 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
11 March, 2010 (11.03.10)

Date of mailing of the international search report
23 March, 2010 (23.03.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071624

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 7-204207 A (Echikon Inc.), 08 August 1995 (08.08.1995), claim 1 & US 5415707 A & EP 0646352 A1 & DE 69410908 T2 & AU 7442294 A & CA 2133609 A	1-7
A	JP 2002-75059 A (Toshiba Corp.), 15 March 2002 (15.03.2002), claims 1 to 11; paragraphs [0042] to [0049] (Family: none)	1-7
A	JP 59-59867 A (Tokyo Shibaura Electric Co., Ltd.), 05 April 1984 (05.04.1984), claims (Family: none)	1-7
A	JP 3-219039 A (Toshiba Corp.), 26 September 1991 (26.09.1991), claims; page 3, upper left column, line 10 to upper right column, line 11 (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C27/04(2006.01)i, A61B17/06(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, B22F5/12(2006.01)i, C22C1/04(2006.01)i, C22F1/18(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C27/04, A61B17/06, B22F3/24, B22F5/12, C22C1/04, C22F1/18, C22F1/00

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 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
Y	WO 2003/031668 A1（株式会社東芝）2003.04.17, 請求の範囲, 第6頁第27行-第7頁第18行, 第12頁第11行-第27行 & US 2004/0244879 A1 & EP 1435398 A1 & CN 1606631 A & CN 101350286 A	4, 5
Y	JP 2002-356732 A（株式会社東芝）2002.12.13, 【請求項1】 - 【請求項8】, 【0037】, 【0038】, 【0053】 - 【0058】（ファミリーなし）	4, 5

☒ 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 1 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 3 . 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）

伊藤 真明

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

4 K

3 6 4 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 7-204207 A (エチコン・インコーポレーテッド) 1995. 08. 08, 【請求項 1】 & US 5415707 A & EP 0646352 A1 & DE 69410908 T2 & AU 7442294 A & CA 2133609 A	1 - 7
A	JP 2002-75059 A (株式会社東芝) 2002. 03. 15, 【請求項 1】 - 【請求項 11】 , 【0042】 - 【0049】 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 59-59867 A (東京芝浦電気株式会社) 1984. 04. 05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 3-219039 A (株式会社東芝) 1991. 09. 26, 特許請求の範囲, 第 3 頁左上欄第 10 行-右上欄第 11 行 (ファミリーなし)	1 - 7