

(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
2014 年 5 月 15 日(15.05.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/073392 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 4/10 (2006.01) *C22C 30/00* (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) *C22C 32/00* (2006.01)
C22C 27/04 (2006.01) *C23C 4/06* (2006.01)
C22C 29/14 (2006.01) *C23C 4/18* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/078902
- (22) 国際出願日: 2013 年 10 月 25 日(25.10.2013)
- (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 2012-246014 2012 年 11 月 8 日(08.11.2012) JP
- (71) 出願人: 東洋鋼鋳株式会社 (TOYO KOHAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1028447 東京都千代田区四番町 2 番地 1 2 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中道 太一 (NAKAMICHI, Taichi); 〒7448611 山口県下松市東豊井 1 2 9 6 番地の 1 東洋鋼鋳株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: とこしえ特許業務法人 (TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿 7 丁目 2 2 番 2 7 号 西新宿 K N ビル 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POWDER FOR USE IN FORMATION OF SPRAYED LAYER

(54) 発明の名称: 溶射層形成用粉末

(57) Abstract: Provided is a powder for use in the formation of a sprayed layer, which contains a Mo_2NiB_2 -type complex boride, said powder being characterized by having a chemical composition comprising 4.0 to 6.0 wt% of B, 35.5 to 53.25 wt% of Mo, 10.0 to 25.0 wt% of Cr, 2.0 to 6.0 wt% of Si, 0.1 to 1.0 wt% of C, and a remainder made up by Ni. According to the present invention, it becomes possible to provide a powder for use in the formation of a sprayed layer, which enables the formation of a cermet sprayed layer that has excellent corrosion resistance and abrasion resistance and can be subjected to a fusing treatment, which is a treatment for improving the adhesion to a base, at a relatively low temperature.

(57) 要約: Mo_2NiB_2 型の複硼化物を含む溶射層形成用粉末であって、組成が B : 4.0 ~ 6.0 重量%、Mo : 35.5 ~ 53.25 重量%、Cr : 10.0 ~ 25.0 重量%、Si : 2.0 ~ 6.0 重量%、C : 0.1 ~ 1.0 重量%、Ni : 残部であることを特徴とする溶射層形成用粉末を提供する。本発明によれば、耐食性および耐摩耗性に優れ、さらに、基材との密着性を向上させるためのフュージング処理を比較的低温で実施することが可能なサーメット溶射層を形成するための溶射層形成用粉末を提供することができる。

WO 2014/073392 A1

明 細 書

発明の名称 : 溶射層形成用粉末

技術分野

[0001] 本発明は、溶射層形成用粉末、サーメット溶射層、サーメット被覆材、およびサーメット被覆材の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 金属などの基材の表面特性を向上させるために、基材の表面に溶射法により合金粉末等を溶射して皮膜を形成する加工法が用いられている。このような溶射法は、比較的簡便に実施できることから各種の部材に広く適用されており、特に基材の表面に部分的に耐食性や耐摩耗性を付与したい場合に効果的な手法として産業上様々な分野において用いられている。

[0003] 溶射法により基材上に皮膜を形成するための合金粉末材料としては、基材との密着性に優れるという点より、一般的に、Ni基の自溶性合金、Co基のステライト合金等が用いられている。特に、Ni基の自溶性合金は、溶射により溶射層を形成した後に、溶射層を加熱してフュージング処理（溶融処理）を施すことにより、溶射層が溶融して基材と熱拡散し、基材との密着性がさらに向上することが知られている。しかしながら、Ni基の自溶性合金やCo基のステライト合金は、基材との密着性に優れるものの、溶射層の耐食性および耐摩耗性が不十分であるという問題がある。

[0004] これに対し、たとえば、特許文献1には、溶射法に用いる粉末材料として、 Mo_2NiB_2 型の複硼化物を含有するサーメット材を用いることで、耐食性および耐摩耗性を向上させる技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-68052号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記特許文献 1 に記載の技術では、溶射層となる Mo_2NiB_2 型の複硼化物は、耐食性および耐摩耗性に優れる一方で、上述した Ni 基の自溶性合金と比較すると、基材との密着性が低下するおそれがあった。これに対し、基材との密着性を向上させるために、 Mo_2NiB_2 型の複硼化物からなる溶射層にフュージング処理を施す方法も用いられているが、この場合には、加熱温度を該溶射層の溶融温度である 1200°C 以上の高温とする必要があるため、過剰な熱により、基材の変形や特性低下が生じるおそれもあった。

[0007] 本発明は、このような実状に鑑みてなされ、その目的は、耐食性および耐摩耗性に優れ、さらに、基材との密着性を向上させるためのフュージング処理を比較的低温で実施することが可能なサーメット溶射層を形成するための溶射層形成用粉末を提供する。また、本発明は、このような溶射層形成用粉末を用いて得られるサーメット溶射層およびサーメット被覆材、ならびにこのようなサーメット被覆材の製造方法を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は、サーメット溶射層を形成するための溶射層形成用粉末として、 Mo_2NiB_2 型の複硼化物を含有し、所定の組成とした粉末を用いることにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] すなわち、本発明によれば、 Mo_2NiB_2 型の複硼化物を含む溶射層形成用粉末であって、組成が $\text{B} : 4.0 \sim 6.0$ 重量%、 $\text{Mo} : 35.5 \sim 53.25$ 重量%、 $\text{Cr} : 10.0 \sim 25.0$ 重量%、 $\text{Si} : 2.0 \sim 6.0$ 重量%、 $\text{C} : 0.1 \sim 1.0$ 重量%、 $\text{Ni} : \text{残部}$ であることを特徴とする溶射層形成用粉末が提供される。

[0010] 本発明の溶射層形成用粉末は、 B の含有割合を A_B [重量%] とし、 Si の含有割合を A_{Si} [重量%] とした場合に、下記式 (1) を満たすことが好ま

しい。

$$A_B - 2.5 < A_{Si} < 2A_B - 3 \quad \dots (1)$$

[0011] 本発明によれば、上記いずれかの溶射層形成用粉末を溶射することで形成されるサーメット溶射層であって、前記 Mo_2NiB_2 型の複硼化物を含む硬質相を50.0～80.0重量%の割合で含み、残部が、Ni基合金を主成分とする結合相であり、Si：2.0～6.0重量%およびC：0.1～1.0重量%を含むことを特徴とするサーメット溶射層が提供される。

[0012] また、本発明によれば、上記サーメット溶射層が基材上に形成されてなるサーメット被覆材が提供される。

あるいは、本発明によれば、上記サーメット溶射層を960～1100℃で加熱する溶融処理を施すことで、前記基材と前記サーメット溶射層とを熱拡散させることにより形成された拡散層を備えるサーメット被覆材が提供される。

[0013] 本発明によれば、上記いずれかのサーメット被覆材において、好ましくは、上記基材が合金鋼、炭素鋼、またはステンレス鋼である。

[0014] また、本発明によれば、 Mo_2NiB_2 型の複硼化物を含む溶射層形成用粉末を基材上に溶射することで、前記基材上にサーメット溶射層を形成する工程を有するサーメット被覆材の製造方法であって、前記溶射層形成用粉末として、組成がB：4.0～6.0重量%、Mo：35.5～53.25重量%、Cr：10.0～25.0重量%、Si：2.0～6.0重量%、C：0.1～1.0重量%、Ni：残部である粉末を用い、前記 Mo_2NiB_2 型の複硼化物を含む硬質相を50.0～80.0重量%の割合で含み、残部が、Ni基合金を主成分とする結合相であり、Si：2.0～6.0重量%およびC：0.1～1.0重量%を含むサーメット溶射層を形成することを特徴とするサーメット被覆材の製造方法が提供される。

[0015] 本発明におけるサーメット被覆材の製造方法において、前記溶射層形成用粉末として、Bの含有割合を A_B [重量%]とし、Siの含有割合を A_{Si} [重量%]とした場合に、下記式(1)を満たす粉末を用いることが好ましい。

$$A_B - 2.5 < A_{Si} < 2A_B - 3 \quad \dots (1)$$

[0016] 本発明におけるサーメット被覆材の製造方法において、好ましくは、前記基材上に前記サーメット溶射層を形成した後、前記サーメット溶射層に960～1100℃で加熱する溶融処理を施す工程をさらに有する。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、耐食性および耐摩耗性に優れ、さらに、基材との密着性を向上させるためのフュージング処理を比較的低温で実施することが可能なサーメット溶射層を形成するための溶射層形成用粉末を提供することができる。また、本発明は、このような溶射層形成用粉末を用いて形成されるサーメット溶射層およびサーメット被覆材、ならびにこのようなサーメット被覆材の製造方法を提供することもできる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は、実施例1～4および比較例1～10について、溶融温度を測定した結果を示す図である。

[図2]図2は、実施例5～8および比較例11～20について、溶融温度を測定した結果を示す図である。

[図3]図3は、実施例9～12および比較例21～30について、溶融温度を測定した結果を示す図である。

[図4]図4は、実施例10のサーメット被覆材を切断した断面におけるSEM写真である。

[図5]図5は、実施例10のサーメット被覆材を切断した断面について、SEMにより元素分析を行った結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の溶射層形成用粉末について説明する。

本発明の溶射層形成用粉末は、溶射により基材上にサーメット溶射層を形成するための合金粉末であり、 Mo_2NiB_2 型の複硼化物を含み、組成がB：4.0～6.0重量%、Mo：35.5～53.25重量%、Cr：10.0～25.0重量%、Si：2.0～6.0重量%、C：0.1～1.0

重量%、Ni：残部であることを特徴とする。

[0020] 本発明においては、溶射層形成用粉末について、 Mo_2NiB_2 型の複硼化物を含有し、組成が上記範囲であるものとするにより、次のような効果を奏するものである。すなわち、まず、本発明の溶射層形成用粉末を基材に溶射してサーメット溶射層を形成した際に、得られたサーメット溶射層を、耐食性および耐摩耗性が高い Mo_2NiB_2 型の複硼化物の作用により、耐食性および耐摩耗性に優れたものとするができる。加えて、得られたサーメット溶射層について、SiおよびCによる共晶点の低下の作用により、その溶融温度を低下させることができ、これにより、本発明の溶射層形成用粉末を基材に溶射して形成したサーメット溶射層に対して、基材との密着性の向上を図るためにフュージング処理を施す場合において、フュージング処理時の加熱温度をより低温とすることができる。そのため、本発明によれば、得られたサーメット溶射層にフュージング処理を施す場合において、熱による基材の変形や特性低下を防止しながら、サーメット溶射層を基材と熱拡散させて拡散層を形成し、基材とサーメット溶射層との密着性を有効に向上させることが可能となる。

[0021] なお、本発明の溶射層形成用粉末は、その組成が上記範囲であればよいが、Bの含有割合を A_B [重量%]とし、Siの含有割合を A_{Si} [重量%]とした場合に、下記式(1)を満たすことが好ましい。

$$A_B - 2.5 < A_{Si} < 2A_B - 3 \quad \cdots (1)$$

[0022] 本発明においては、溶射層形成用粉末におけるBの含有割合とSiの含有割合との関係を上記式(1)の範囲に制御することにより、溶射層形成用粉末を溶射して得たサーメット溶射層について、その溶融温度を低下させる効果をより向上させることができ、サーメット溶射層にフュージング処理を施す際に必要な加熱温度を、より低いものとするができる。

[0023] また、本発明の溶射層形成用粉末においては、このようなBの含有割合とSiの含有割合との関係は、得られるサーメット溶射層の溶融温度を低下させる効果をさらに向上させることができるという点より、下記式(2)を満

たすことがより好ましい。

$$A_B - 2 \leq A_{Si} \leq 2 A_B - 4 \quad \dots (2)$$

[0024] なお、溶射層形成用粉末におけるCの含有割合は、上述したように、0.1～1.0重量%の範囲であればよいが、好ましくは0.2～0.6重量%、より好ましくは0.3～0.5重量%である。溶射層形成用粉末中のCの含有割合を上記範囲とすることにより、得られるサーメット溶射層の溶融温度を低下させる効果をより向上させることができる。

[0025] また、本発明の溶射層形成用粉末においては、得られるサーメット溶射層の溶融温度を低下させる効果を阻害しない範囲で、不可避免的に混入してしまう元素が含まれていてもよい。

[0026] <基材>

本発明の溶射層形成用粉末を溶射するための基材としては、特に限定されず、各種金属材料を用いることができるが、材料強度に優れるという点より、合金鋼、炭素鋼、ステンレス鋼、工具鋼、および粉末ハイス鋼等が挙げられ、これらのなかでも、比較的硬度が低く、溶射層の形成が容易であるという点より、合金鋼、炭素鋼、ステンレス鋼が好ましく用いられる。

[0027] <サーメット溶射層>

本発明のサーメット溶射層は、上述した溶射層形成用粉末を基材に溶射することにより得られ、 Mo_2NiB_2 型の複硼化物を含む硬質相を50.0～80.0重量%の割合で含み、残部が、Ni基合金を主成分とする結合相であり、Si：2.0～6.0重量%およびC：0.1～1.0重量%を含む。

[0028] ここで、サーメット溶射層の硬質相は、サーメット溶射層の硬度、すなわち耐摩耗性に寄与する相である。

[0029] サーメット溶射層における硬質相の含有割合は、好ましくは50.0～80.0重量%、より好ましくは55.0～75.0重量%、さらに好ましくは60.0～70.0重量%である。硬質相の含有割合を上記範囲とすることにより、得られるサーメット被覆材の耐食性および耐摩耗性をより向上さ

せることができる。硬質相の含有割合が低すぎると、サーメット溶射層が柔らかくなり過ぎてしまい、耐摩耗性が低下する。一方、硬質相の含有割合が高すぎると、硬質相の分散性が悪くなり過ぎてしまい、強度が低下する。なお、サーメット溶射層における硬質相の含有割合は、たとえば、サーメット溶射層を形成するための溶射層形成用粉末における、MoおよびBの含有割合を調整することにより制御することができる。

[0030] また、サーメット溶射層の結合相は、硬質相を結合するためのマトリックスを形成することとなる相である。

[0031] サーメット溶射層の結合相は、Ni基合金を主成分とするものであり、このようなNi基合金は、上記溶射層形成用粉末に含まれるNiから形成される。Ni基合金としては、特に限定されず、Niと、Cr、Moから選択される少なくとも1種との合金などが挙げられる。

[0032] また、サーメット溶射層は、Si：2.0～6.0重量%およびC：0.1～1.0重量%を含む。本発明においては、サーメット溶射層は上記溶射層形成用粉末を用いて形成されるため、サーメット溶射層におけるSiおよびCの含有割合は、溶射層形成用粉末におけるSiおよびCの含有割合と同様となる。そのため、本発明のサーメット溶射層においては、上述したSiおよびCの作用により、フュージング処理を施す場合の加熱温度を比較的低温とすることができる。なお、サーメット溶射層に含まれるSiおよびCは、含有割合が上記範囲となっていればよく、サーメット溶射層における硬質相および結合相のいずれに含まれていてもよい。

[0033] なお、基材上に形成するサーメット溶射層としては、従来より、硬質相の成分に Mo_2NiB_2 型の複硼化物を含有するサーメット溶射層が用いられている。しかしながら、このような Mo_2NiB_2 型の複硼化物を含有するサーメット溶射層は、基材との密着性が低下するおそれがあるという不具合があった。これに対し、サーメット溶射層と基材との密着性を向上させるために、基材上にサーメット溶射層を形成した後に、フュージング処理を施す方法が用いられているが、この場合には、 Mo_2NiB_2 型の複硼化物を含有する

サーメット溶射層は、通常、その溶融温度が1200℃以上であるため、フュージング処理を施す際における加熱温度を1200℃以上の高温とする必要があり、そのため、過剰な熱により、基材の変形や特性低下が生じるおそれがあるという不具合もあった。

[0034] これに対し、本発明のサーメット溶射層は、 Mo_2NiB_2 型の複硼化物を含有するサーメット溶射層に、SiおよびCを含有させ、その溶融温度を低下させたものであるため、低温でフュージング処理を施すことが可能となり、基材の変形や特性低下を防止しながら、サーメット溶射層を基材と熱拡散させて拡散層を形成し、基材とサーメット溶射層との密着性を有効に向上させることができる。

[0035] なお、本発明のサーメット溶射層の溶融温度は、たとえば、結合相中のSiおよびCの含有割合を変化させることにより制御することができるが、溶融温度としては、好ましくは960～1100℃、より好ましくは1000～1050℃である。

[0036] また、本発明のサーメット溶射層にフュージング処理を施す場合には、フュージング処理時の加熱温度は、サーメット溶射層の溶融温度に応じて設定することができ、好ましくは960～1100℃、より好ましくは1000～1050℃である。本発明においては、フュージング処理における加熱温度を上記範囲とすることにより、サーメット溶射層にフュージング処理を施す場合において、熱による基材の変形や特性低下の発生を有効に防止することができる。なお、フュージング処理を施す際の加熱時間については、特に限定されないが、サーメット溶射層の厚みなどに応じて適宜設定すればよい。

[0037] 本発明のサーメット溶射層は、上述した溶射層形成用粉末により形成されるものであるため、溶射層形成用粉末と同様の元素を含有することとなり、その組成については、B：4.0～6.0重量%、Mo：35.5～53.25重量%、Cr：10.0～25.0重量%、Si：2.0～6.0重量%、C：0.1～1.0重量%、Ni：残部であることが好ましい。

[0038] B（ホウ素）は、硬質相となる Mo_2NiB_2 型の複硼化物を形成するための元素である。Bの含有割合を上記範囲とすることにより、サーメット溶射層を、適度に Mo_2NiB_2 型の複硼化物が形成され、耐摩耗性や強度に優れたものとすることができる。Bの含有割合が低すぎると、硬質相の含有割合が低くなってしまい、これにより耐摩耗性が低下するおそれがある。一方、Bの含有割合が高すぎると、硬質相同士の接触率が高くなってしまい、結果として、機械的強度が低下してしまう。

[0039] Mo（モリブデン）は、Bとともに、硬質相となる Mo_2NiB_2 型の複硼化物を形成するための元素であるとともに、Moの一部は結合相に固溶し、これにより耐食性を向上させる効果を有する。Moの含有割合が低すぎると、耐摩耗性および耐食性が低下するおそれがある。一方、Moの含有割合が高すぎると、第三相を形成し、機械的強度が低下してしまう。なお、本発明においては、溶射層形成用粉末またはサーメット溶射層を構成する Mo_2NiB_2 型の複硼化物のMoの一部が、W, Nb, Zr, Ti, Ta, Hfなどの他の元素で置換されたものであってよい。

[0040] Ni（ニッケル）は、BおよびMoと同様に、 Mo_2NiB_2 型の複硼化物を形成するために必要な元素である。また、結合相となるNi基合金を形成する主な元素であり、優れた耐食性に寄与する。Ni含有量が10重量%未満の場合は、十分な液相が出現せず緻密なサーメット溶射層が得られず、強度の低下を招いてしまうため、Ni含有量は10重量%以上であることが好ましい。なお、本発明においては、溶射層形成用粉末またはサーメット溶射層を構成する Mo_2NiB_2 型の複硼化物のNiの一部が、Fe, Cr, V, Coなどの他の元素で置換されたものであってもよい。また、結合相を構成するNi基合金としては、特に限定されないが、たとえば、Niと、Co, Cr, Mo, W, Fe, Mnから選択される少なくとも1種の金属との合金が挙げられる。

[0041] Cr（クロム）は、 Mo_2NiB_2 型の複硼化物中のNiと置換固溶し、結晶構造を正方晶に安定化させる効果を有する。また添加したCrは、結合相

中にも固溶し、サーメット溶射層の耐食性、耐摩耗性、高温特性、および機械的特性を大幅に向上させる。C r 含有量が多くなりすぎると、C r₅B₃などの硼化物を形成し、強度が低下してしまう。

[0042] S i (ケイ素) は、結合相を構成する元素であり、C と併用されることにより、サーメット溶射層の溶融温度を低下させる効果を有する。S i の含有割合が低すぎると、サーメット溶射層の溶融温度を低下させる効果が十分に得られず、サーメット溶射層の溶融温度でフュージング処理を施す場合に、過剰な熱により、基材の変形や特性低下が発生してしまうおそれがある。一方、S i の含有割合が高すぎると、溶融温度を低下させる効果が得られないことに加え、ケイ化物の含有量が多くなり、靱性などの特性が低下するというおそれがある。

[0043] C (炭素) は、結合相を構成する元素であり、S i と併用されることにより、サーメット溶射層の溶融温度を低下させる効果を有する。C の含有割合が低すぎると、サーメット溶射層の溶融温度を低下させる効果が十分に得られず、フュージング処理を施す場合に、過剰な熱により、基材の変形や特性低下が発生してしまうおそれがある。一方、C の含有割合が高すぎると、炭化物の含有量が多くなり、靱性などの特性が低下するというおそれがある。

[0044] <サーメット被覆材>

本発明のサーメット被覆材は、基材上に上述したサーメット溶射層を形成することにより得られる。そのため、本発明のサーメット被覆材は、基材と、基材上に形成されたサーメット溶射層とを備えることとなるが、本発明のサーメット被覆材においては、これらに加えて、基材とサーメット溶射層とを熱拡散させることにより形成された拡散層をさらに備えてもよい。なお、拡散層は、サーメット被覆材のサーメット溶射層に対して、上述した条件によりフュージング処理を施して、基材とサーメット溶射層とを熱拡散させることにより形成することができる。

[0045] <サーメット被覆材の製造方法>

次に、本発明のサーメット被覆材の製造方法について、説明する。

[0046] まず、溶射層形成用粉末を製造するための原料粉末を準備する。原料粉末としては、B : 4.0 ~ 6.0 重量%、Mo : 35.5 ~ 53.25 重量%、Cr : 10.0 ~ 25.0 重量%、Si : 2.0 ~ 6.0 重量%、C : 0.1 ~ 1.0 重量%、Ni : 残部となるような比率で混合した粉末を準備する。

[0047] 次に、準備した原料粉末を溶射層形成用粉末に加工する。原料粉末を溶射層形成用粉末に加工する方法は、原料粉末から Mo_2NiB_2 型の複硼化物が形成されるような方法であれば何でもよく、たとえば、原料粉末にバインダーおよび有機溶剤を添加し、これらをボールミルのような粉砕装置を用いて混合粉砕を行い、混合粉砕後の原料粉末をスプレードライヤーなどにより造粒し、造粒した粉末を焼結した後に分級する方法が挙げられる。これにより、本発明においては、 Mo_2NiB_2 型の複硼化物を含有し、組成が B : 4.0 ~ 6.0 重量%、Mo : 35.5 ~ 53.25 重量%、Cr : 10.0 ~ 25.0 重量%、Si : 2.0 ~ 6.0 重量%、C : 0.1 ~ 1.0 重量%、Ni : 残部である溶射層形成用粉末が得られる。なお、本発明の溶射層形成用粉末においては、得られるサーメット溶射層の溶融温度を低下させる効果を阻害しない範囲で、不可避免的に混入してしまう元素が含まれていてもよい。

[0048] なお、ボールミルなどにより混合粉砕する際には、混合粉砕後の原料粉末の粒径は、特に限定されず、混合粉砕後の原料粉末を造粒して焼結を行う際において、 Mo_2NiB_2 型の複硼化物の形成反応が適切に進行するような粒径とすればよい。

[0049] また、焼結を行う際の条件は、 Mo_2NiB_2 型の複硼化物の形成反応が適切に進行する範囲であればよく、たとえば、温度 : 1000 ~ 1150℃、焼結時間 : 30 ~ 90 分間、昇温速度 : 0.5 ~ 60℃/分の条件とすることができる。

[0050] 製造する溶射層形成用粉末の大きさとしては、溶射を行い易いという点より、粒子径が 10 ~ 200 μm であることが好ましく、32 ~ 150 μm で

あることがより好ましい。

[0051] 次いで、溶射層形成用粉末を、溶射法により基材に溶射してサーメット溶射層を形成する。これにより、本発明においては、基材上にサーメット溶射層を被覆してなるサーメット被覆材が製造される。溶射法としては、サーメット溶射層形成時の熱影響が小さいフレーム溶射、高速フレーム溶射のいずれを採用してもよいが、金属粉末の速度が速く緻密な膜が形成できるという点より、高速フレーム溶射が好ましい。

[0052] また、形成するサーメット溶射層の厚みは、好ましくは0.05mm～2.0mmであり、より好ましくは0.2mm～1.0mmである。形成するサーメット溶射層の厚みを0.05mm未満とすると、サーメット溶射層中にポアが残存し、ポア部分をきっかけとしてサーメット溶射層が基材から剥離する場合があります。また、サーメット溶射層が薄いため耐摩耗性が低下する傾向にある。一方、形成するサーメット溶射層の厚みを2mmより大きくすると、サーメット溶射層を形成する際の熱による残留応力が大きくなるため、サーメット溶射層と基材との密着性が低下する傾向にある。

[0053] 以上のようにして、本発明の溶射層形成用粉末を用いた、サーメット被覆材が製造される。

[0054] なお、本発明においては、このようにして製造したサーメット被覆材に対し、さらにフュージング処理を施してもよい。サーメット被覆材に対しフュージング処理を施すことにより、サーメット溶射層が基材と熱拡散して拡散層が形成され、基材とサーメット溶射層との密着性が向上する。フュージング処理の方法としては、特に限定されず、たとえば、燃料としてアセチレンおよび酸素を用いたフレームトーチによる加熱、高周波誘導加熱、雰囲気炉による加熱、真空炉による加熱などの方法を用いることができるが、サーメット溶射層を安定して熱拡散させることができるという点より、真空炉による加熱の方法を用いるのが好ましい。なお、フュージング処理を施す際の加熱温度は、上述した条件と同様である。

[0055] 本発明によれば、 Mo_2NiB_2 型の複硼化物を含有する溶射層形成用粉末

について、その組成をB：4.0～6.0重量%、Mo：35.5～53.25重量%、Cr：10.0～25.0重量%、Si：2.0～6.0重量%、C：0.1～1.0重量%、Ni：残部とすることにより、耐食性および耐摩耗性に優れ、さらに、基材との密着性を向上させるためのフュージング処理を比較的低温で実施することが可能なサーメット溶射層を形成することができる。

[0056] また、このような溶射層形成用粉末を用いて得られる本発明のサーメット被覆材は、フュージング処理を施す場合においても、加熱温度をより低温とすることができるため、生産性に優れたものとなる。さらに、本発明のサーメット被覆材は、フュージング処理により、基材とサーメット溶射層とが良好に密着して、高荷重負荷にも耐えうる耐久性を有するものとなることから、消耗部材として用いた場合に交換頻度を低減させることができ、その結果として、消耗部材の廃棄量を削減し、環境保護に寄与することができる。

実施例

[0057] 以下に、実施例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

[0058] 《実施例1》

B：5重量%、Mo：44.4重量%、Cr：13重量%、Si：3.4重量%、C：0.34重量%、Ni：残部の比率で混合してなる原料100重量部に対して、5重量部のパラフィンを加え、これをアセトン中で、振動ボールミルにより25時間湿式粉碎を行うことで粉碎粉を作製した。次いで、作製した粉碎粉を、窒素雰囲気下において150℃で18時間乾燥した。そして、乾燥した粉碎粉を、アセトンと1：1の重量割合で混合した後に、スプレードライヤーによって造粒し、造粒した粉末を真空にて1150℃で1時間保持して粉末を焼結し、これを分級することにより、 Mo_2NiB_2 型の複硼化物を含有する溶射層形成用粉末を作製した。

[0059] 次いで、作製した溶射層形成用粉末について、溶融温度の測定を行った。具体的には、溶融温度の測定は、溶射層形成用粉末を粒径10～300 μm

となるように粉砕し、示差熱分析装置（リガク社製、型番：TG8120）により溶融温度を測定した。結果を表1、および図1（A）に示す。なお、図1においては、溶射層形成用粉末に含まれるSiの含有割合（重量％）に対する、溶射層形成用粉末の溶融温度（℃）の値を示した。後述する図2，3についても同様とする。

[0060] 《実施例2～4》

原料中のSiの混合比率を、3.5重量％（実施例2）、5重量％（実施例3）、6重量％（実施例4）とした以外は、実施例1と同様にして溶射層形成用粉末を作製し、同様に溶融温度の測定を行った。結果を表1、および図1（A）に示す。

[0061] 《比較例1～3》

原料中のSiの混合比率を、0重量％（比較例1）、2.5重量％（比較例2）、7重量％（比較例3）とした以外は、実施例1と同様にして溶射層形成用粉末を作製し、同様に溶融温度の測定を行った。結果を表1、および図1（A）に示す。

[0062] [表1]

表 1

	B [重量％]	Mo [重量％]	Cr [重量％]	Si [重量％]	C [重量％]	Ni	溶融温度 [℃]
実施例1	5	44.4	13	3.4	0.34	残部	980
実施例2	5	44.4	13	3.5	0.34	残部	960
実施例3	5	44.4	13	5	0.34	残部	953
実施例4	5	44.4	13	6	0.34	残部	980
比較例1	5	44.4	13	0	0.34	残部	1230
比較例2	5	44.4	13	2.5	0.34	残部	1205
比較例3	5	44.4	13	7	0.34	残部	1195

[0063] 《比較例4～10》

原料中のCの混合比率をC：0重量％とし、さらに原料中のSiの混合比率を、0重量％（比較例4）、2.5重量％（比較例5）、3重量％（比較例6）、3.5重量％（比較例7）、5重量％（比較例8）、6重量％（比

較例 9)、7 重量% (比較例 10) とした以外は、実施例 1 と同様にして溶射層形成用粉末を作製し、同様に溶融温度の測定を行った。結果を表 2、および図 1 (B) に示す。

[0064] [表2]

表 2

	B [重量%]	Mo [重量%]	Cr [重量%]	Si [重量%]	C [重量%]	Ni	溶融温度 [°C]
比較例4	5	44.4	13	0	0	残部	1240
比較例5	5	44.4	13	2.5	0	残部	1198
比較例6	5	44.4	13	3	0	残部	1068
比較例7	5	44.4	13	3.5	0	残部	1080
比較例8	5	44.4	13	5	0	残部	1073
比較例9	5	44.4	13	6	0	残部	1067
比較例10	5	44.4	13	7	0	残部	1204

[0065] ≪実施例 5 ～ 8 ≫

原料中の B および Mo の混合比率を B : 4.5 重量%、Mo : 39.9 重量%とし、さらに原料中の Si の混合比率を、2.5 重量% (実施例 5)、3 重量% (実施例 6)、3.5 重量% (実施例 7)、5 重量% (実施例 8) とした以外は、実施例 1 と同様にして溶射層形成用粉末を作製し、同様に溶融温度の測定を行った。結果を表 3、および図 2 (A) に示す。

[0066] ≪比較例 11 ～ 13 ≫

原料中の B および Mo の混合比率を B : 4.5 重量%、Mo : 39.9 重量%とし、さらに原料中の Si の混合比率を、0 重量% (比較例 11)、2 重量% (比較例 12)、6 重量% (比較例 13) とした以外は、実施例 1 と同様にして溶射層形成用粉末を作製し、同様に溶融温度の測定を行った。結果を表 3、および図 2 (A) に示す。

[0067]

[表3]

表 3

	B [重量%]	Mo [重量%]	Cr [重量%]	Si [重量%]	C [重量%]	Ni	溶融温度 [°C]
実施例5	4.5	39.9	13	2.5	0.34	残部	980
実施例6	4.5	39.9	13	3	0.34	残部	985
実施例7	4.5	39.9	13	3.5	0.34	残部	977
実施例8	4.5	39.9	13	5	0.34	残部	958
比較例11	4.5	39.9	13	0	0.34	残部	1224
比較例12	4.5	39.9	13	2	0.34	残部	1208
比較例13	4.5	39.9	13	6	0.34	残部	1203

[0068] ≪比較例14～20≫

原料中のB、Mo、およびCの混合比率をB：4.5重量%、Mo：39.9重量%、C：0重量%とし、さらに原料中のSiの混合比率を、0重量%（比較例14）、2重量%（比較例15）、2.5重量%（比較例16）、3重量%（比較例17）、3.5重量%（比較例18）、5重量%（比較例19）、6重量%（比較例20）とした以外は、実施例1と同様にして溶射層形成用粉末を作製し、同様に溶融温度の測定を行った。結果を表4、および図2（B）に示す。

[0069] [表4]

表 4

	B [重量%]	Mo [重量%]	Cr [重量%]	Si [重量%]	C [重量%]	Ni	溶融温度 [°C]
比較例14	4.5	39.9	13	0	0	残部	1234
比較例15	4.5	39.9	13	2	0	残部	1215
比較例16	4.5	39.9	13	2.5	0	残部	1090
比較例17	4.5	39.9	13	3	0	残部	1081
比較例18	4.5	39.9	13	3.5	0	残部	1080
比較例19	4.5	39.9	13	5	0	残部	1077
比較例20	4.5	39.9	13	6	0	残部	1218

[0070] ≪実施例9～12≫

原料中のBおよびMoの混合比率をB：4重量%、Mo：35.5重量%とし、さらに原料中のSiの混合比率を、2重量%（実施例9）、2.5重

量%（実施例10）、3重量%（実施例11）、4重量%（実施例12）とした以外は、実施例1と同様にして溶射層形成用粉末を作製し、同様に熔融温度の測定を行った。結果を表5、および図3（A）に示す。

[0071] 《比較例21～23》

原料中のBおよびMoの混合比率をB：4重量%、Mo：35.5重量%とし、さらに原料中のSiの混合比率を、0重量%（比較例21）、1.5重量%（比較例22）、5重量%（比較例23）とした以外は、実施例1と同様にして溶射層形成用粉末を作製し、同様に熔融温度の測定を行った。結果を表5、および図3（A）に示す。

[0072] [表5]

表 5

	B [重量%]	Mo [重量%]	Cr [重量%]	Si [重量%]	C [重量%]	Ni	熔融温度 [°C]
実施例9	4	35.5	13	2	0.34	残部	1000
実施例10	4	35.5	13	2.5	0.34	残部	1000
実施例11	4	35.5	13	3	0.34	残部	980
実施例12	4	35.5	13	4	0.34	残部	980
比較例21	4	35.5	13	0	0.34	残部	1220
比較例22	4	35.5	13	1.5	0.34	残部	1208
比較例23	4	35.5	13	5	0.34	残部	1210

[0073] 《比較例24～30》

原料中のB、Mo、およびCの混合比率をB：4重量%、Mo：35.5重量%、C：0重量%とし、さらに原料中のSiの混合比率を、0重量%（比較例24）、1.5重量%（比較例25）、2重量%（比較例26）、2.5重量%（比較例27）、3重量%（比較例28）、4重量%（比較例29）、5重量%（比較例30）とした以外は、実施例1と同様にして溶射層形成用粉末を作製し、同様に熔融温度の測定を行った。結果を表6、および図3（B）に示す。

[0074]

[表6]

表 6

	B [重量%]	Mo [重量%]	Cr [重量%]	Si [重量%]	C [重量%]	Ni	溶融温度 [°C]
比較例24	4	35.5	13	0	0	残部	1232
比較例25	4	35.5	13	1.5	0	残部	1204
比較例26	4	35.5	13	2	0	残部	1076
比較例27	4	35.5	13	2.5	0	残部	1080
比較例28	4	35.5	13	3	0	残部	1068
比較例29	4	35.5	13	4	0	残部	1078
比較例30	4	35.5	13	5	0	残部	1218

[0075] 次いで、鋼材（S K D 1 1 鋼）を準備し、準備した鋼材に対し、上述した実施例 1 0 の溶射層形成用粉末を、高速フレイム溶射機（T A F A 社製、型番：J P 8 0 0 0）により溶射することで、基材上にサーメット溶射層を被覆してなるサーメット被覆材を得た。そして、得られたサーメット被覆材に対し、真空炉中で、加熱温度：1 0 5 0 °C、加熱時間 3 0 分間の条件にてフュージング処理を施した。

[0076] その後、フュージング処理を施したサーメット被覆材を切断し、切断した断面を走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社製、J S M - 8 4 0 A）により測定することで、図 4 に示す断面写真を得た。図 4 に示すように、サーメット被覆材の断面においては、鋼材とサーメット溶射層との間に拡散層が形成されていることが確認された。

[0077] さらに、サーメット被覆材の断面における、図 4 に示す領域 A（鋼材の部分）、領域 B（鋼材とサーメット溶射層との拡散層の部分）、および領域 C（サーメット溶射層の部分）のそれぞれについて、走査型電子顕微鏡により、Z A F 補正法を用いて元素分析を行った。領域 A における各元素のピークを図 5（A）に、領域 B における各元素のピークを図 5（B）に、領域 C における各元素のピークを図 5（C）にそれぞれ示す。また、元素分析により得られた領域 B の組成を表 7 に示す。

[0078]

[表7]

表 7

元素	重量比 [重量%]
C	0.15～0.20
Si	6.0～8.0
Cr	8.0～10.0
Fe	55.0～60.0
Ni	15.0～20.0
Mo	1.0～2.0

[0079] 次に、切断した断面について、ビッカース硬度計を用いて、鋼材とサーメット溶射層との密着性を評価した。具体的には、密着性の評価は、切断した断面の拡散層付近に、ビッカース硬度計（明石製作所社製、型番：MVK-G2）により、頂角 136° の正四角錐ダイヤモンド圧子を用いて、5 kgfの荷重を加えた後、荷重が加わった部分においてサーメット溶射層が剥離したか否かを確認することにより行った。結果として、荷重を加えた後のサーメット溶射層は、鋼材から剥離することなく、鋼材に強固に密着していることが確認された。

[0080] 表1、3、5に示すように、 Mo_2NiB_2 型の複硼化物を含有し、組成がB：4.0～6.0重量%、Mo：35.5～53.25重量%、Cr：10.0～25.0重量%、Si：2.0～6.0重量%、C：0.1～1.0重量%、Ni：残部である実施例1～12の溶射層形成用粉末は、いずれも溶融温度が 1000°C 以下であった。これにより、実施例1～12の溶射層形成用粉末は、いずれも溶融温度が 1000°C 以下であることから、溶射によりサーメット溶射層となった後にフュージング処理が施される際において、サーメット溶射層を熱拡散させるための加熱温度を抑えることができ、その結果として、基材の変形や特性低下の発生を防止し、基材との密着性に優れたものであると判断することができる。

[0081] さらに、図4、図5（B）、および表7に示すように、実施例10の溶射層形成用粉末を鋼材に溶射した後、 1050°C の低い加熱温度でフュージン

グ処理を施すことで得られたサーメット被覆材は、サーメット溶射層を構成する成分（M o、N i、C rなど）が、鋼材を構成する成分（F eなど）と良好に熱拡散していることが確認された。加えて、得られたサーメット被覆材について、ビッカース硬度計を用いて、鋼材とサーメット溶射層との界面に荷重を加えたところ、サーメット溶射層は鋼材から剥離することなく、鋼材に強固に密着していることが確認された。これにより、実施例 10 の溶射層形成用粉末は、溶射によりサーメット溶射層となった後、低温でフュージング処理が施された場合においても、基材に対して良好に熱拡散し、基材との密着性に優れたものであることが確認された。また、他の実施例（実施例 1～9, 11, 12）についても、その組成が B : 4.0～6.0 重量%、M o : 35.5～53.25 重量%、C r : 10.0～25.0 重量%、S i : 2.0～6.0 重量%、C : 0.1～1.0 重量%、N i : 残部であることから、鋼材とサーメット溶射層との密着性の評価結果について、同様の結果が得られると考えられる。

[0082] 一方、表 1～6 の比較例 1～30 に示すように、各元素の含有割合が上記範囲にない溶射層形成用粉末は、溶融温度が 1050℃超であり、このような溶射層形成用粉末は、溶射によりサーメット溶射層となった後に、溶射層形成用粉末の溶融温度でフュージング処理が施される際において、基材の変形や特性低下が発生してしまうものと判断することができる。

請求の範囲

- [請求項1] Mo_2NiB_2 型の複硼化物を含む溶射層形成用粉末であって、
組成が $\text{B} : 4.0 \sim 6.0$ 重量%、 $\text{Mo} : 35.5 \sim 53.25$ 重量%、 $\text{Cr} : 10.0 \sim 25.0$ 重量%、 $\text{Si} : 2.0 \sim 6.0$ 重量%、 $\text{C} : 0.1 \sim 1.0$ 重量%、 Ni : 残部であることを特徴とする溶射層形成用粉末。
- [請求項2] 請求項1に記載の溶射層形成用粉末であって、
 B の含有割合を A_B [重量%] とし、 Si の含有割合を A_{Si} [重量%] とした場合に、下記式(1)を満たすことを特徴とする溶射層形成用粉末。
$$A_B - 2.5 < A_{Si} < 2A_B - 3 \quad \dots (1)$$
- [請求項3] 請求項1または2に記載の溶射層形成用粉末を溶射することで形成されるサーメット溶射層であって、
前記 Mo_2NiB_2 型の複硼化物を含む硬質相を $50.0 \sim 80.0$ 重量%の割合で含み、残部が、 Ni 基合金を主成分とする結合相であり、 $\text{Si} : 2.0 \sim 6.0$ 重量%および $\text{C} : 0.1 \sim 1.0$ 重量%を含むことを特徴とするサーメット溶射層。
- [請求項4] 請求項3に記載のサーメット溶射層が基材上に形成されてなるサーメット被覆材。
- [請求項5] 前記サーメット溶射層に $960 \sim 1100^\circ\text{C}$ で加熱する溶融処理を施すことで、前記基材と前記サーメット溶射層とを熱拡散させることにより形成された拡散層を備えることを特徴とする請求項4に記載のサーメット被覆材。
- [請求項6] 前記基材が合金鋼、炭素鋼、またはステンレス鋼であることを特徴する請求項4または5に記載のサーメット被覆材。
- [請求項7] Mo_2NiB_2 型の複硼化物を含む溶射層形成用粉末を基材上に溶射することで、前記基材上にサーメット溶射層を形成する工程を有するサーメット被覆材の製造方法であって、

前記溶射層形成用粉末として、組成がB：4.0～6.0重量%、Mo：35.5～53.25重量%、Cr：10.0～25.0重量%、Si：2.0～6.0重量%、C：0.1～1.0重量%、Ni：残部である粉末を用い、

前記 Mo_2NiB_2 型の複硼化物を含む硬質相を50.0～80.0重量%の割合で含み、残部が、Ni基合金を主成分とする結合相であり、Si：2.0～6.0重量%およびC：0.1～1.0重量%を含むサーメット溶射層を形成することを特徴とするサーメット被覆材の製造方法。

[請求項8] 前記溶射層形成用粉末として、Bの含有割合を A_B [重量%]とし、Siの含有割合を A_{Si} [重量%]とした場合に、下記式(1)を満たす粉末を用いることを特徴とする請求項7に記載のサーメット被覆材の製造方法。

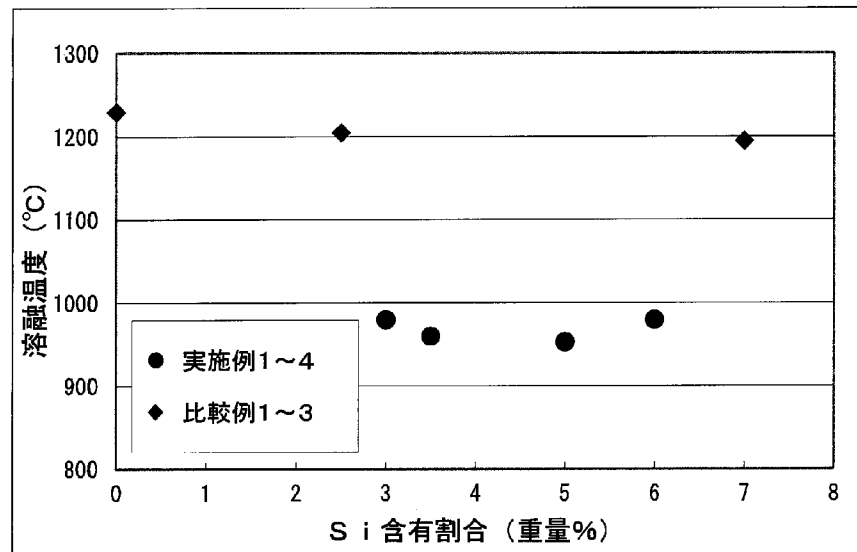
$$A_B - 2.5 < A_{Si} < 2A_B - 3 \quad \dots (1)$$

[請求項9] 前記基材上に前記サーメット溶射層を形成した後、前記サーメット溶射層に960～1100℃で加熱する溶融処理を施す工程をさらに有することを特徴とする請求項7または8に記載のサーメット被覆材の製造方法。

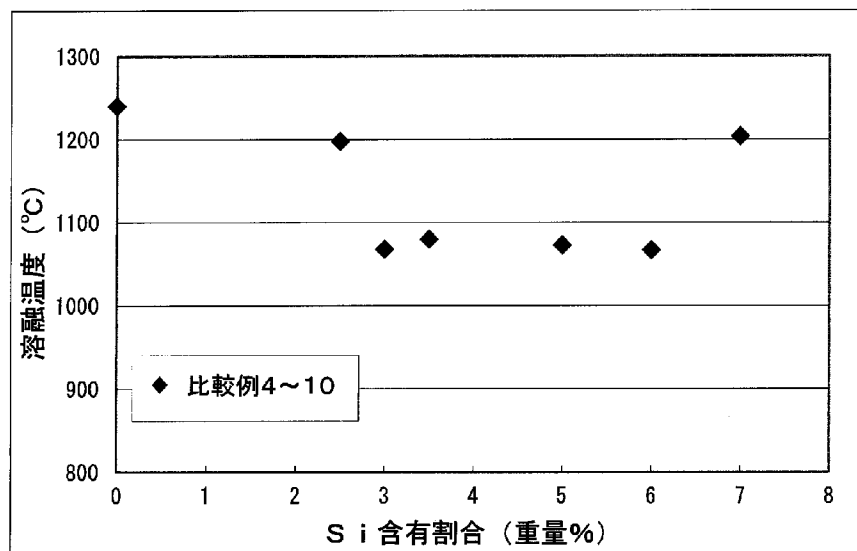
[図1]

図 1

(A)



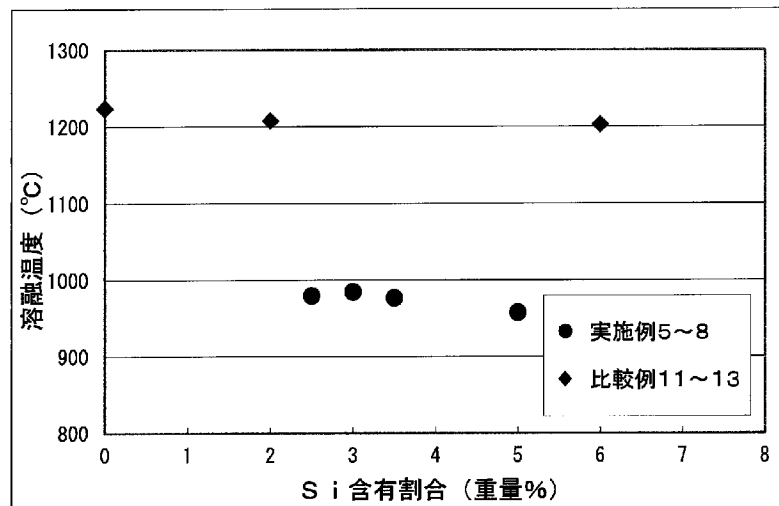
(B)



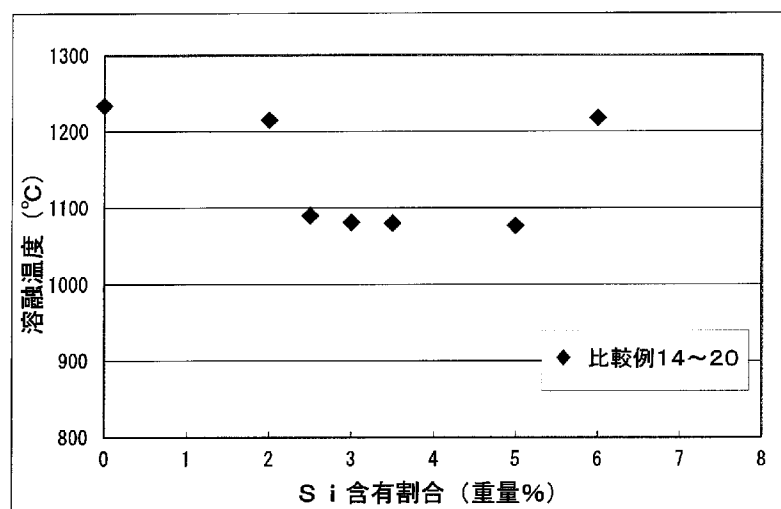
[図2]

図 2

(A)



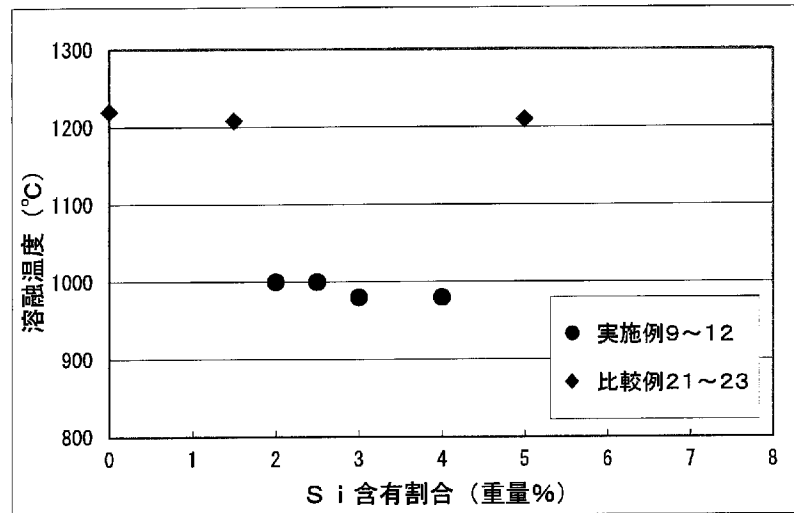
(B)



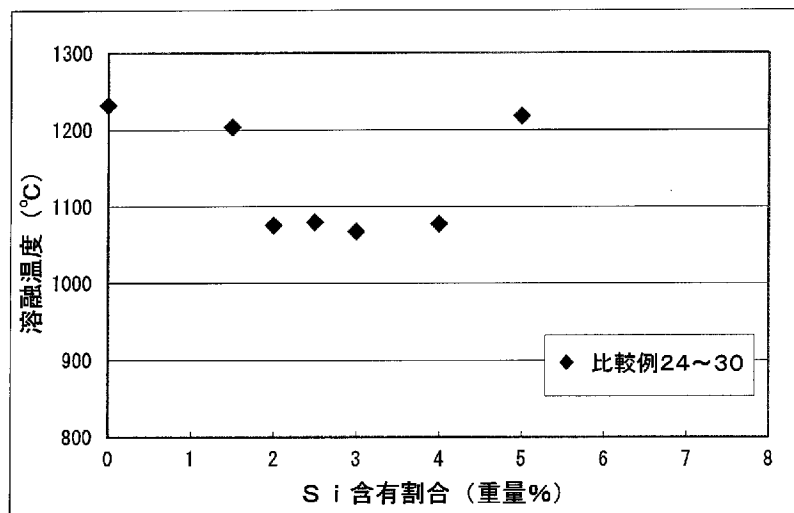
[図3]

図 3

(A)

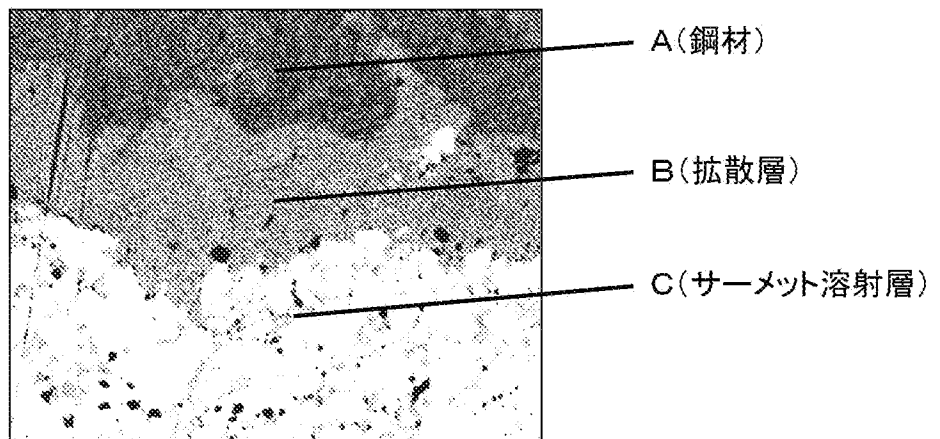


(B)



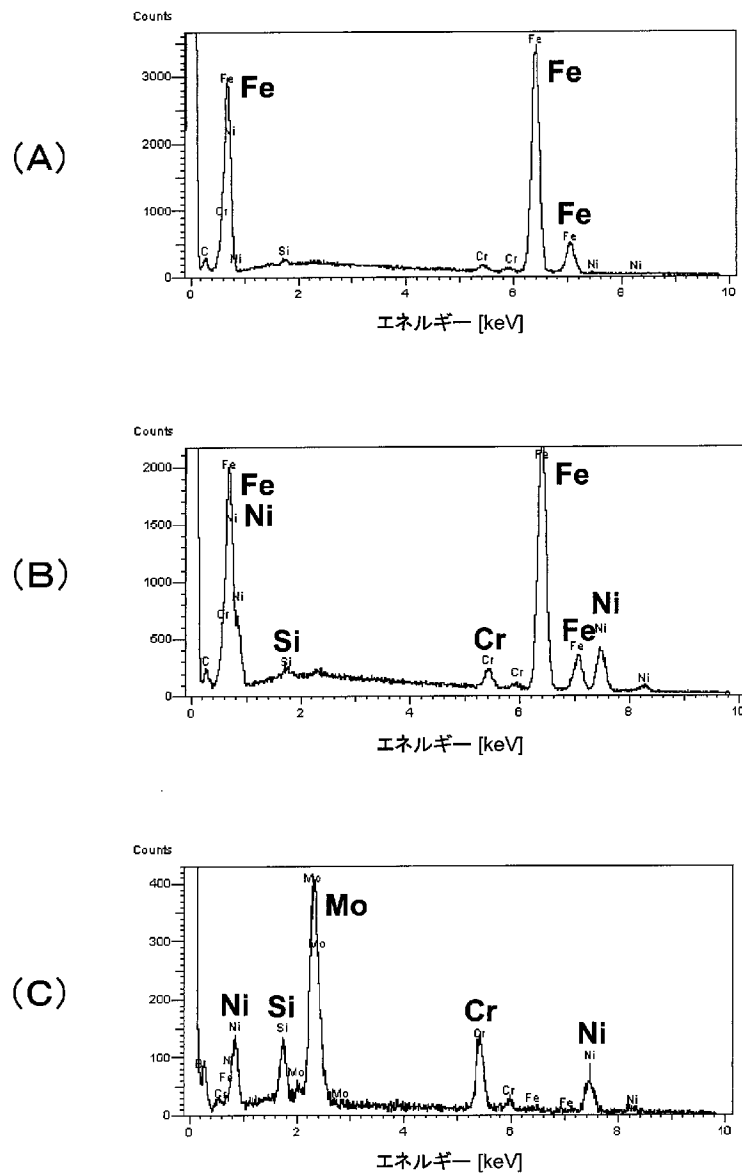
[図4]

図 4



[図5]

図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/078902

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C4/10(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, C22C27/04(2006.01)i, C22C29/14(2006.01)i, C22C30/00(2006.01)i, C22C32/00(2006.01)i, C23C4/06(2006.01)i, C23C4/18(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)

C23C4/10, B22F1/00, C22C27/04, C22C29/14, C22C30/00, C22C32/00, C23C4/06, C23C4/18

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2003-155527 A (Toshiba Machine Co., Ltd.), 30 May 2003 (30.05.2003), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 5-5889 B2 (Toyo Kohan Co., Ltd.), 25 January 1993 (25.01.1993), entire text (Family: none)	1-9
A	WO 2012/133328 A1 (Toyo Kohan Co., Ltd.), 04 October 2012 (04.10.2012), entire text (Family: none)	1-9

☐ 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 November, 2013 (11.11.13)

Date of mailing of the international search report
19 November, 2013 (19.11.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C4/10(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, C22C27/04(2006.01)i, C22C29/14(2006.01)i,
C22C30/00(2006.01)i, C22C32/00(2006.01)i, C23C4/06(2006.01)i, C23C4/18(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. C23C4/10, B22F1/00, C22C27/04, C22C29/14, C22C30/00, C22C32/00, C23C4/06, C23C4/18

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	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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
A	JP 2003-155527 A（東芝機械株式会社）2003.05.30, 文献全体（ファミリーなし）	1-9
A	JP 5-5889 B2（東洋鋼板株式会社）1993.01.25, 文献全体（ファミリーなし）	1-9
A	WO 2012/133328 A1（東洋鋼板株式会社）2012.10.04, 文献全体（ファミリーなし）	1-9

☐ 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 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 9 . 1 1 . 2 0 1 3

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）

川村 健一

4 E

9 6 2 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5