(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
2008 年2 月14 日 (14.02.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/018128 A1

(51) 国際特許分類:
B23K 35/30 (2006.01) *C22C 38/40* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/315732

(22) 国際出願日: 2006 年8 月9 日 (09.08.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): アイエヌジ商事株式会社 (ING SHOJI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5470002 大阪府大阪市平野区加美東４丁目３番４７号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 河津 肇 (KAWATSU, Hajime) [JP/JP]; 〒5600041 大阪府豊中市清風荘１丁目１２番１３号 Osaka (JP). 新屋 晃 (SHINNYA, Akira) [JP/JP]; 〒5770827 大阪府東大阪市衣摺４丁目１２番３４号 Osaka (JP).

(74) 代理人: 柳舘 隆彦 (YANAGIDATE, Takahiko); 〒5410048 大阪府大阪市中央区瓦町４丁目６番１５号 大生特許事務所 Osaka (JP).

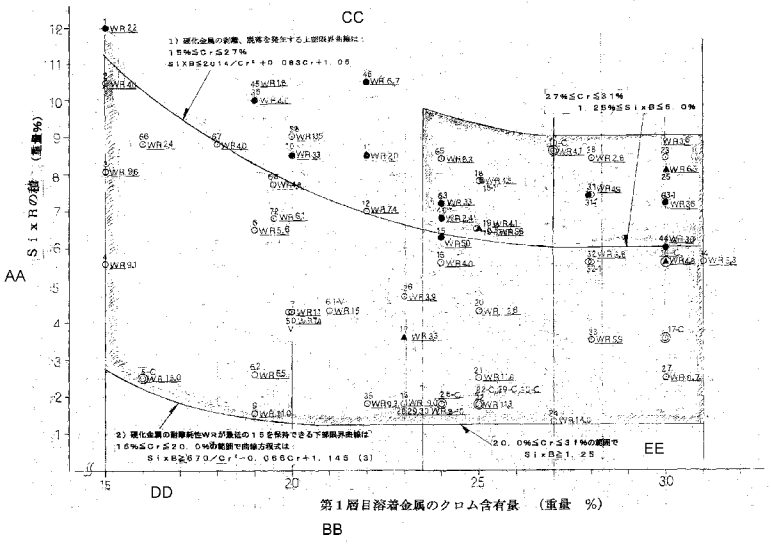
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, 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,

[続葉有]

(54) **Title:** IRON-BASED CORROSION RESISTANT WEAR RESISTANT ALLOY AND DEPOSIT WELDING MATERIAL FOR OBTAINING THE ALLOY

(54) **発明の名称:** 鉄基耐食耐摩耗性合金及びその合金を得るための肉盛溶接材料



AA PRODUCT OF Si×B (wt.%)
BB Cr CONTENT OF 1ST LAYER DEPOSIT METAL (wt.%)
CC 1) UPPER LIMIT CURVE FOR OCCURRENCE OF EXFOLIATION AND DETACHMENT OF HARDENED METAL: 15%≦Cr≦27%, (Si×B)≦2014/Cr2+0.083Cr+1.05
DD 2) LOWER LIMIT CURVE FOR RETENTION OF MINIMUM WEAR RESISTANCE (WR) OF 15 OF HARDENED METAL: IN THE RANGE OF 15%≦Cr≦20.0%, CURVE EQUATION (Si×B) ≥570/cr2-0.066Cr+1.145 (3)
EE IN THE RANGE OF 20.0%≦Cr≦31%, (Si×B)≥1.25

(57) Abstract: A low C/high Si/high Cr/B/Nb iron-based corrosion resistant wear resistant alloy that is overwhelmingly superior to 304-stainless steel, high chromium cast iron and high carbon/high chromium cast iron materials in corrosion resistance and wear resistance, realizing high corrosion resistance never attained by high carbon/high chromium carbide precipitation type iron-based wear resistant alloys and wear resistance superior to that of the metals, and that realizes high performance being resistant to brittle peeling peculiar to high Si content steel, ensuring low cost. The provided alloy is one comprising, in terms of wt.%, 0.5-2.0% C, 2.5-4.5% Si, 0-10% Mn, 15-31% Cr, 0-16% Ni, 7% or less Cu, 10% or less Mo, 0.5-3.5% B and $0 \leqq Nb+V \leqq 8\%$, wherein in the range of $15\% \leqq Cr < 27\%$, there is satisfied the relationship $(Si \times B) \leqq 2014/Cr^2+0.083Cr+1.05$; in the range of $27\% \leqq Cr \leqq 31\%$, there is satisfied the relationship $1.25\% \leqq (Si \times B) \leqq 6.0\%$; in the range of $15\% \leqq Cr < 20\%$, there is satisfied the relationship $(Si \times B) \geqq 570/Cr^2-0.066Cr+1.145$; and in the range of $20\% \leqq Cr \leqq 31\%$, there is satisfied the relationship $(Si \times B) \geqq 1.25$.

[続葉有]

WO 2008/018128 A1

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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(57) 要約: ３０４ステンレス鋼や高クロム鋳鉄、高炭素—高クロム鋳鉄系材料に比べて耐腐食性及び耐摩耗性に圧倒的に優れ、しかも高炭素—高クロム炭化物析出型鉄基耐摩耗性合金では到底得られない高い耐食性を有すると共に、これら金属より優れた耐摩耗性を有し、更には高Ｓｉ含有鋼特有の脆性剥離を生じ難い高性能で安価な低Ｃ—高Ｓｉ—高Ｃｒ—Ｂ—Ｎｂ系の鉄基耐食耐摩耗性合金を提供する。この合金は、重量％でＣ：０．５～２．０％、Ｓｉ：２．５～４．５％、Ｍｎ：０～１０％以下、Ｃｒ：１５～３１％、Ｎｉ：０～１６％、Ｃｕ：７％以下、Ｍｏ：１０％以下、Ｂ：０．５～３．５％、$0 \leqq Nb + V \leqq 8$％を含み、$15\% \leqq Cr < 27\%$の範囲において$(Si \times B) \leqq 2014 / Cr^2 + 0.083Cr + 1.05$を満足し、$27\% \leqq Cr \leqq 31\%$の範囲において、$1.25\% \leqq (Si \times B) \leqq 6.0\%$を満足し、$15\% \leqq Cr < 20\%$の範囲において$(Si \times B) \geqq 570 / Cr^2 - 0.066Cr + 1.145$を満足し、$20\% \leqq Cr \leqq 31\%$の範囲において$(Si \times B) \geqq 1.25$を満足する。

明 細 書

鉄基耐食耐摩耗性合金及びその合金を得るための肉盛溶接材料

技術分野

[0001] 本発明は、耐腐食性及び耐摩耗性に優れた低炭素—高シリコン—ボロン—ニオブ—高クロム鋳鋼系の鉄基合金、より詳しくは、304ステンレス鋼や高クロム鋳鉄、高炭素—高クロム鋳鉄系材料に比べて耐腐食性及び耐摩耗性に圧倒的に優れ、しかも高炭素—高クロム炭化物析出型鉄基耐摩耗性合金では到底得られない高い耐食性を有すると共に、これら金属より優れた耐摩耗性を有し、更には高Si含有鋼特有の脆性剥離を生じ難い高性能で安価な鉄基耐食耐摩耗性合金、及びその合金を得るための肉盛溶接材料に関する。

背景技術

[0002] 近年、ごみ焼却工場、カーシュレッダー流動層焼却炉、廃油、廃液焼却炉等が建設され稼動している。これらの装置の耐熱耐摩耗部には高クロム鋳鉄が、また高温熱酸化を受ける装置には例えばSCH13耐熱鋳鋼等が使用されている。しかし稼動後、僅かな時間でそれらの部材類及び装置類が処理物や熱により磨耗、焼損及び腐食損耗を受けており、その延命対策が望まれている。

[0003] これら装置類、部材類の長寿命化対策としては、磨耗部分の肉盛補修溶接が主であり、その溶接材料としては鉄基合金である高炭素—高クロム鋳鉄系肉盛溶接材料が主に使用されてきた。その理由は、安価な鉄基合金であることや、耐摩耗性や高温耐酸化性に優れていることによる。しかし、これらの炉装置や周辺装置類は、高温における腐食性燃焼ガスや炉停止時に生じる酸露点腐食等に曝され、単なる高温耐酸化性や耐摩耗性のみでは対処できなくなってきているのが現状である。

[0004] 即ち、高炭素—高クロム鋳鉄系溶接材料が持つ優れた耐摩耗性を保持しつつ、優れた耐腐食性をも具備していなければ、これらの諸装置類の長寿命化を図ることが出来なくなっきた。特に耐食性に関しては塩素ガス、塩酸、硫酸、希硫酸等による腐食耐性が必要である。

[0005] 耐腐食性、耐酸化性、さらに高温耐摩耗性が要求されるこれら使用環境に関して

は、コバルト基合金であるステライトが鉄基肉盛材料に比べ非常に優れており、肉盛材料としての適用が考えられた。しかし、この合金は鉄基合金に比べて非常に高価であり、費用対効果のバランスが取れない。このため、安価で同等の性能を持つ鉄基肉盛溶接材料の開発が望まれていた(非特許文献1)。

[0006] 非特許文献1:第14回実用溶接講座テキスト「表面処理技術の基礎と応用」(その1)
溶接学会東部支部 昭和63年6月23～24日

[0007] これに加え、ニッケル、コバルト等の希少価値の金属元素を持つ高価な合金を、単なる使い捨ての磨耗材料として使用することは、国際的な省資源化の方向性から判断して非常に無駄であり、これらの高価な合金は本来、付加価値の高い恒久的な材料や資源回収可能な用途に有効利用されるべきであり、磨耗材料のような使い捨て用途には安価な鉄基耐摩耗合金が使用されるべきと、本発明者は常々考えていた。

[0008] そして、鉄基耐摩耗合金としては、現在は高炭素—高クロム鋳鉄系肉盛材料が安価であることから、多々使用され続けられているが、耐腐食性に関して言えばコバルト、ニッケル基合金に比べ極度に見劣りし、とても耐食性材料とは言えない存在であった。従来から主に使用されてきた高炭素—高クロム鋳鉄系溶接材料の代表的な成分組成は「C:3～6%、Cr:16～36%, Mo:0～3%、Fe:残」である。

[0009] だだ、これに属する合金は非常に耐摩耗性に優れており、鉄基合金にも拘わらず高クロム含有量により一応は高温耐酸化性に優れ、600℃及び600℃以上の高温摩耗用途にも多用されてきた。その代表例の一つとして次に述べる化学成分を持つ合金がある。「C:5. 2%、Cr:32%、Si:0. 6%、Mn:0. 7%、Fe:残。」

[0010] この鉄基耐摩耗性溶接肉盛金属は、優れた耐摩耗性を示し、磨耗係数で表示するならばSS400軟鋼を100として5. 0～10の磨耗試験値を示し、軟鋼の約10～20倍の耐摩耗性を示す。しかし、あまりにも高炭素含有量のために耐腐食性は十分とは言えない。

[0011] そこで本発明者は、この高炭素—高クロム鋳鉄系溶接肉盛合金が持つ耐摩耗性と同等かそれに匹敵し、コバルト合金のステライトNo. 1、No. 6が持つ耐腐食性に近似し、ある種の腐食媒体に関しては同等かそれ以上の耐腐食性を持つ安価な鉄基合金の開発を企画した。ニッケル基合金で耐摩耗性に優れた合金としてはコルモノ

イNo．6合金が有名である。これの磨耗係数WRは5であり、ステライトNo．1のWR＝8より幾分優れているが、硫酸腐食性に関してはステライト合金より劣るので、本発明者の目標はあくまでもコバルト基のステライト合金とし、それを凌駕すればニッケル基に勝ると判断した。ステライトNo．1、No．6の標準組成は以下のとおりである。

[0012] 〔コバルト基合金のステライトNo．1の標準化学成分〕

「C:2．1%、Si:0．8%、Mn:0．4%、Cr32．0%、Fe:2．0%、W:12．0、Ni:1．7、Mo:0．1、Co:残」

[0013] 〔コバルト基合金のステライトNo．6の標準化学成分〕

「C:1，2%、Si:0．8%、Mn:0．5%、Cr:27%、Ni:2．7%、W:4．5%、Fe:2，5%、Mo:0．1%、Co:残」

[0014] これらのコバルト基合金に含有されている合金元素を見ると、コバルト、タングステン等が多量含まれ、非常に高価な元素から構成されている。従って、コバルト基合金は非常に高価な合金であるため、肉盛面積が非常に広い装置の場合にはコスト的に採算が取れず、費用対効果を満足させることが極めて困難であった。

[0015] このため、この合金は極端に限られた小さい面積を持つ部分の肉盛で多大の効果を発揮出来る用途にのみ使用が限定されると考えられる。各種バルブシート類、例えばニードルバルブの先端、ポンプロッド、ポンプスリーブ、カムシャフト等である。ステライトNo．1、No．6合金は耐熱、耐腐食、耐摩耗性合金として3要因が同時に要求される用途で、特に600℃以上の用途に適切であり、世界的に著名な合金である。しかし、600℃以下の用途に関しても耐腐食性、耐摩耗性が要求される装置の肉盛に多用され続けているのが現状である。

[0016] 600℃以下の用途にさえ高価な希少元素を含有した合金を単なる磨耗部材に使用することは、先にも述べたように世界的な資源の無駄使いと将来の資源の枯渇から判断して反社会的であり、高価な希少元素はより有意義な付加価値の高い用途に適用されなければならないし、回収可能な用途に使用されなければならない。

[0017] そこで、本発明者はこの問題点を少しでも解決前進させる手段の一つとして、安価な鉄基合金であって、かつ600℃以上の高温で優れた高温耐酸化性を示す高耐摩耗性の「肉盛溶接材料及びクラッド材」を提案し特許を取得した（特許文献1）。この

特許合金は、600℃以上の用途で高温耐摩耗性、耐酸化性、耐腐食性が要求される装置に肉盛されることにより、ステライトNo．1より優れた性能を与え、大幅なコスト削減を図る。

[0018] 特許文献1:特許第3343576号公報

[0019] 代表的な実用例としては、800～900℃の雰囲気温度で使用されるロータリキルンの掻き上げリフター、900～1000℃で使用されるクリンカークーラー落とし口ライナー、900℃以上の銅資源回収クリンカーグリズリーバー、800℃のクリンカー搬送コンベヤーバケツ、流動床炉ボイラーチューブ、エア吹き出しノズルのトワイヤーの肉盛等があり、これらの肉盛に関する多数の実用実績により、長寿命化による大幅なコスト低減に貢献している。この特許肉盛合金の代表的な成分組成及び性能を以下に示す。

[0020] 〔No．55合金のFREA－METAL化学成分(重量%)〕

溶着金属組成「C:1．3%、Si:4．5%、Ni:3．7%、Mn:3．6%、Cr:36%、Fe:残」

母材:SUS310S 9mmt

硬度:HV977

磨耗係数:4．2

1層目Cr分析値:35%

ミクロ組織:×400倍(図2中の写真No．1)

[0021] また、硬化金属を内側にした曲げ加工(曲げ半径290mmR)を行った試験片No．55を図2中に写真No．2で示す。なお合金No．は後述する組成比較試験で採用されているものである(図1参照)。

[0022] この特許合金の最大の特徴は、30%を越える高クロム鉄基合金に高Siを含有させたことである。Siは、高温耐摩耗性や耐熱性を与える高価なV，W，Mo，Co，Ni等の元素に比べ非常に安価であり、シリカから還元すれば、地球上に無尽蔵に存在する原料を利用できる。しかし、高Si含有鋼の最大の欠点は合金を非常に脆くすることであり、この欠点のために鉄基耐摩耗肉盛金属への多量添加は現在においても敬遠され続けている。それにもかかわらず、本発明者はあえてSiの特徴である地球上

で無尽蔵に存在する安価な元素、高温耐酸化性、クロム炭化物の針状化を促進する性質に着眼して、通常避けて使用されない程の高含有量、即ち3．0～7．0％を添加した。

[0023] ちなみに、既にシリカロイと呼ばれる高Si含有鋼が製造されてはいるが、この金属は金属間磨耗用途に対して開発された合金であり、炭素含有量が100分の1台で耐摩耗性を与える炭化物の析出量が極端に少なく、前記特許合金のような激しい高温研削磨耗用途においては実用に耐えない合金であった（特許文献2）。

[0024] 特許文献2：特開昭54－81115公報

[0025] 高Si含有鋼の溶着金属は、表層面において切片状の表層剥離を生じる性質があり、曲げ加工を行うと切片状に飛び散る危険性がある。更に強く押し曲げると溶着金属が母材金属から脱落するように破断する。前記耐摩耗性合金の曲げ試験片No．55を見ればその典型的な剥離状態が認知できる。従って、前記特許合金は曲げ加工の機会が少ない溶接棒や溶接肉盛ワイヤの形態で主に使用されて来た。

[0026] このように高Si添加により前記特許合金が開発されたが、その用途は600℃以上の高温磨耗用途であり、鉄基合金にも拘わらずSUS310Sと同等の高温耐酸化性を与え、さらに高温では脱落し難い針状クロム炭化物を多量析出させることにより高温耐摩耗性、高温硬度を著しく向上させた。特に600～1000℃の高温状態で合金は常温に比べ延性に富むようになるので脆さが改善され、さらにSiは溶着金属内でマトリックス地に多量固溶される事により、マトリックスの高温耐酸化性を向上させることに貢献し1000℃の高温にも耐えることを可能にした。

[0027] 特に前記特許合金を構成するための根幹となる条件「Cr％≧－1．6Si％＋37Cr％」は、600℃以上で優れた耐摩耗性を確保するために必要な針状クロム炭化物の多量析出を促すCrとSiとの2元素相関式である。この相関式を満足しなければ、充分な針状クロム炭化物（Cr_7C_3）の析出が得られなくなり、その結果、高温耐摩耗性の低下を招来させる。

[0028] 通常金属の通性として、600℃を越え1000℃の高温域においては金属マトリックスの硬度が極端に軟化するため容易に磨耗が促進されるが、針状炭化物は編み物の繊維の如くマトリックス全面に絡みながら厚み方向に抱合されるため、柔らかいマトリ

ックスの選択磨耗が防止され、高硬度の針状炭化物を多量晶出させることにより高温磨耗を防止することが、前記特許合金技術の根本とする所であった。この合金の組織をみれば見事な針状炭化物の析出が認知できる(図2中の写真No. 1)。

[0029] しかし、高温での優れた特性は、常温では逆にその脆弱性が大きな欠点となり、非常に脆く曲げ加工性に劣り、前記特許合金で肉盛された耐摩耗鋼板を製造した場合、直線状のアイテムにしか適用できず、曲率を持つ品物に関しては溶接ワイヤや手溶接棒により肉盛加工を余儀なくされ、常に製作コストが高価になった。

[0030] このように前記特許合金はステライト合金に匹敵するほどの性能を得ることが出来たが、その最大の欠点は高Si含有量のために溶着金属の表層面において切片状に剥離を発生し易く、特に大きな面積を持つ耐摩耗鋼板の製造を困難にすることである。また同一合金で形成されたクラッド鋼同士の接合溶接においても、溶接応力で引っ張られると硬化金属に剥離を生じ、溶接接合が非常に困難であった。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0031] 本発明の目的は、高Si含有鋼の欠点である脆性を改善し、高クロム鋳鉄系肉盛合金や304ステンレス鋼に比べ圧倒的な耐腐食性能を保持し、一部の腐食環境に対してはステライトNo. 1、No. 6と同等かそれ以上の性能を持ち、耐摩耗性に関しては高炭素—高クロム鋳鉄系肉盛合金やステライトNo1. No. 6と同等かそれを上回ることが可能な低炭素—高クロム一高Si－ボロン一ニオブ一鋳鋼系の鉄基耐食耐摩耗性合金、及びその合金を得るための肉盛溶接材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0032] 上記目的を達成するために、本発明者は鉄基合金の弱点である耐硫酸性の向上を図るために、多量のCrと少量のSi、Mo、Cu、Ni等を旨く組み合わせ、既に開発されていたWorthite合金(C＜0. 07%、Cr20%、Ni25%, Si3. 5%, Mo3%, Cu 2%)を一つのモデルとし、耐塩酸性にも優れた合金を模索し、高価なコバルト基合金であるステライトNo. 1及びNo. 6と耐腐食性と耐摩耗性とが同等かそれを越える安価な鉄基合金の開発を企画した。

[0033] Worthite合金はアメリカのWorthington Pum社が開発したCr－Ni－Si－Mo

－Cu系ステンレス鋼であた、化学プラントや石油専焼ボイラーなどにおる耐硫酸腐食用途に使用される。耐硫酸腐食の観点からWorthite合金を一つのモデルとしたが、この合金の問題点としては本発明者の意図とは異なり、この合金にはNiが非常に多く含有されており、本来の大前提である希少価値合金の省資源化の見知から大きく逸脱していることであった。Worthite合金はあくまで強度が必要とされる耐食性構造材料として使用され、例えばステンレス鋳鋼製ポンプ等として使用されている。従って、金属自体が靭性を持つことが重要であるが、高Si含有量のために脆化し、その脆化改善を行うために高Ni含有量に設計されているものと想定される。当然、高Ni含有量は耐食性の向上が主目的であるが、低硬度を招来し、耐摩耗性硬化金属材料としては耐摩耗性に劣り、本発明者が企画する耐摩耗性合金としては使用できないような鉄基合金であった。

[0034] 本発明者が開発する肉盛合金は、耐腐食性と耐摩耗性とを同時に満足することを根本原則とするものであるために、その母材金属にはステンレス鋼が多々使用される。このため、本発明者はNi含有量に関しては母材金属のステンレス鋼等から溶着金属内にピックアップさせることを期待できるので、当初から溶接材料に添加するNi含有量は最大で13%とし省資源化を図った。すなわち、開発合金のNi添加量に関しは通常は5%以下であり、特別な場合に限って最大13%の添加とした。一方、Siに関しては以下のとおりである。

[0035] (1)高Si含有鋼の脆化について

鉄基金属の高Si含有鋼に高ケイ素鋼板がある。その成分の一例を下に示す。

「C:0. 12%、Si:4. 12%、Mn:0. 07%、P:0. 07%、S:0. 005%、Fe:残」

[0036] ケイ素鋼板は主にトランスやモーターのコア等に使用されている。Si含有量を増加すれば磁性が強くなり好ましいが、Siを5%以上添加すると鋼が脆くなり、それ以上添加すると圧延作業が困難になり、薄鉄板の製造を難しくする。Siは単なる炭素鋼に添加するだけで鋼を脆くする性質がある。ましてCrを多量に含有した高クロム合金に同等のSiを添加するのであるから、Si自体が持つ脆化傾向と高クロム合金が析出する脆くて高硬度のクロム炭化物とが相乗的に合金の脆化を促進するので、開発合金に延性を与えることは非常に困難である。

[0037] (2)高Si含有鋼の脆化と耐腐食性、耐摩耗性に及ぼすCの影響

溶着金属の延性改善、即ち剥離の発生を生じさせないことと、耐腐食性の改善にとって重要な成分元素の一つとして先ず炭素含有量が考えられる。高炭素—高クロム鋳鉄系溶接肉盛材料は、炭素含有量が非常に高く、4．5～6．0%を含有する鋳鉄範囲に含まれている。その結果、多量の脆いクロム炭化物を析出し、マトリックスに含有されるCr含有量が減少して耐腐食性を極度に低下させた。すなわち、各種高炭素—高クロム鋳鉄系溶接肉盛材料が耐腐食性に劣る最大の原因は、耐摩耗性を得るために多量の炭素を含有させ、炭素との親和力の強い炭化物形成元素、クロム、タングステン、バナジューム、チタン、ニオブ等と炭素とを結合をさせて、金属マトリックス中に多量の高硬度炭化物を析出させることにより耐摩耗性を確保している点にある。

[0038] クロム炭化物はHV1650～2100、ニオブ炭化物はHV2400，チタン炭化物はHV2800、バナジューム炭化物はHV2800、タングステン炭化物はHV2400～3000の高硬度を持つと言われている。高クロム鋳鉄系合金は、これら炭化物の析出により優れた耐摩耗性を確保している反面、高炭素含有量のために溶着金属の耐腐食性は極端に劣化させるようになる。

[0039] 一般に鉄－炭素2元状態図から、炭素含有量が2．0～2．1%を境界としてそれ以下が鋳鋼であり、それ以上を超えると鋳鉄であると言われている。また2．0%を超える炭素含有鋳鉄よりも2．0%以下の鋳鋼の方が機械的性質、特に金属マトリックスの靭性に関して優れていると判断したので、開発溶接合金は1層目溶着金属の炭素含有量が2%以下になるように設計した。当然、低炭素含有量は耐腐食性の改善にも寄与すると想定した。

[0040] 溶接材料の炭素含有量を3．0%以下にした場合、炭化物の析出量から判断すれば言わば亜共析になり、軟鋼上に1層肉盛した場合、軟鋼の溶け込みを受け1層目の溶着金属には充分な炭化物の析出が見られず、耐摩耗性が非常に劣る結果を生じた。例えば、溶接材料に炭素含有量を3．0%添加していたとしても、軟鋼やステンレス鋼母材に1層肉盛した場合、溶着金属に含有される炭素含有量は母材金属への溶け込み深さにより異なるが、1．8%～2．1%の範囲に変化する(溶け込み深さ約30%～40%とする)。この含有量は鋳鋼と鋳鉄とに区分される炭素含有量の2．0

%付近になる。通常、高炭素－高クロム鋳鉄系溶接材料に含有される炭素量は少なくとも4．5%以上が必要とされ、1層目から軟鋼の希釈の影響を受けても充分な炭化物を析出する過共析の状態を保持することが重要である。即ち、30%の溶け込みを受けても、1層目溶着金属の炭素含有量が約3%以上になり過共析になることが必要である。

[0041] このようなことから、開発合金の1層目溶着金属の炭素含有量の上限値は鋳鋼と鋳鉄とを区分けする含有量である2．0%以下を一つの目安とした。他の理由としては、コバルト基合金のステライトNo．1合金の炭素含有量がC:2．0%であり、開発溶接材料の耐腐食性能判定基準はステライトNo．1の腐食性能と同等か、それ以上に目標を決めているので、炭素含有量はほぼ同量にすることに決めた。

[0042] 炭素含有量の差異による耐摩耗性の比較を表1に示す。合金No．41，No．42は高Si含有鋼であり、Nb，Bを含有していないので開発合金成分範囲には含まれないが、炭素量の差異による耐摩耗性比較に都合が良いので取り上げた。

[0043] [表1]

炭素含有量が耐摩耗性に及ぼす影響（重量%）

合金	C	Si	Ni	Cr	Mo	Cu	硬度	摩耗係数
41	2．0	5．0	3．3	23	4．6	4．6	HV616	6．3
42	3．0	5．1	3．3	23	4．6	4．6	HV679	2．5

[0044] No．41合金とNo．42合金は炭素含有量以外はほぼ同一化学成分に調整し製作した。炭素含有量の高いNo．42合金の耐摩耗性はNo．41より約2．5倍も優れた結果が得られた。これはNo．42合金の炭素含有量が高いためにクロム炭化物の析出量が多く、耐摩耗性を改善したものである。

[0045] 炭素含有量は耐腐食性に大きな悪影響を与える因子の1つであるが、耐腐食性を向上させるために炭素含有量を減少させれば炭化物の析出量が減少して耐摩耗性を著しく低下させる。そこで本発明者は高炭素含有量により多量の炭化物を析出させ、耐摩耗性を確保する高炭素—高クロム鋳鉄の成分構成を改めた。すなわち、炭素添加量の範囲が0．5%≦C≦2．0～2．5%であっても、優れた耐摩耗性を確保できると同時に優れた耐腐食性と優れた靭性を確保できる合金を開発することを目

標にした。溶接肉盛材料に関しては種々の異種肉盛方法が存在し、それぞれ溶け込み深さが異なるために母材希釈率が異なるのでCの最大添加量を2．5%以下にした。

[0046] (3)高Si含有鋼の脆化と耐摩耗性に及ぼすCrの影響

高Si含有鋼の脆化に最も影響を与える合金元素としてCrがある。クロム添加量が最高45%をもつ溶接材料を使用して実際に肉盛された第1層目の溶着金属のクロム含有量は、母材材質が軟鋼やエステン鋼の場合、約25%～50%の母材希釈を受けることから約23～34%になる。クロム添加量が25%の場合には約15～19%になる。SUS304～316の母材を使用した場合、Cr35%の溶接材料を使用したとすれば、第1層目の溶着金属のクロム含有量は約26～31%になる。溶接方法により溶け込み深さが異なるが、平均して第1層目溶着金属のCr含有量はおおむね「15%≦Cr≦31%」の範囲に選定される。

[0047] 最大添加量が45%の場合は、母材希釈率が50%かこれを超える手溶接棒の場合に使用され、母材が軟鋼であると第1層目溶着金属のクロム含有量は約23%程度になり、上記範囲内に含まれる。特に、耐磨耗鋼板の場合は1層肉盛で形成され、その溶着金属の肉厚は約4～6mmとなる。溶接肉盛材料や耐摩耗鋼板で得られる溶着金属の脆化に関しては第1層目溶着金属の挙動が最も重要であると考えられる。従って、第1層目溶着金属のクロム含有量の範囲を策定する必要があった。その理由はクロムが他の合金元素に比べ開発合金の中で最も多量含有される元素であり、しかも溶着金属の脆化に大きな影響力を持つので、他の少量添加合金の影響度の把握はこの元素の規定範囲内での挙動において判断することが非常に重要であることによる。

[0048] ちなみに、前述した特許合金は600℃以上において優れた高温耐摩耗性を与えるために針状クロム炭化物を多量析出させる必要上、CrとSiとの2元素相関式「Cr≧―1．6Si＋37(重量%)」を満足させることが非常に重要であった。Cr含有量が32%以上でSi含有量が3%以上の場合、針状クロム炭化物が多量析出して顕著な脆化を生じ硬化金属表面に剥離が生じることが、No．55曲げ試験片により証明されている(図2中の写真No．2)。

[0049] この特許合金に対し、開発合金は特に高温耐摩耗性を主眼にした合金ではなく、あくまで鉄基合金で脆弱な高Si含有鋼の延性確保と耐腐食性の改善を主テーマとして開発する合金である。従って高温での耐摩耗性を確保するためのCr≧—1．6Si％＋37Cr％の条件を満足させる必要性が無いので、溶着金属を脆くする珪素とクロムの添加量を前者に比べ減少させることが可能になったが、Cr，Siの添加量を減少させればクロム炭化物の析出量が減少し、延性は回復されるが耐摩耗性の低下が顕著になる。

[0050] この現象は以下に述べる実験で証明された。前記特許合金を基本合金として最も耐摩耗性に影響を与えるCr添加量を36％から約20～25％まで低下させた場合の合金の靭性と耐摩耗性を調査した。靭性の調査はSUS310S母材で肉厚9mmt×幅100mm×長さ400mm上に試験合金を5mm厚み1層で溶着した耐摩耗鋼板を作成して、200R、290Rの曲げ試験によりその靭性を判定した。この曲げ試験で溶着金属が一部でも剥離、欠落した場合には靭性不可と判断した。磨耗係数WRはステライトNo．6が持つ磨耗係数WR＝15以下を基準として、それより優れていることを必要とした。合金組成を表2に、調査結果を表3に示す。

[0051] [表2]

FREA—METAI改質合金（添加重量％）

合金	C	Si	Mn	Ni	Cr	Nb	B
56	1．3	4．5	3．5	3．7	20	—	—
57	1．3	4．5	3．6	3．7	20	0．6	1．0
58	1．3	4．5	3．6	3．7	20	0．6	2．0
69	1．3	4．5	3．6	3．7	20	8．0	—
70	1．3	4．5	3．6	3．7	25	8．0	—

[0052] [表3]

試験結果

合金	適用母材	２００Ｒ	２９０Ｒ	硬度	摩耗係数
５６	３１０Ｓ	○	○	ＨＶ３０９	７８
５７	３１０Ｓ	○	○	ＨＶ３５１	３７
５８	３１０Ｓ	○	○	ＨＶ４２７	１４
６９	３１０Ｓ	○	○	ＨＶ３３５	１７
７０	３１０Ｓ	○	○	ＨＶ３６２	１５

[0053] 高Si添加量にも拘わらず曲げ性能は総ての合金に関して合格(○)であった理由は、Cr含有量が少ないために針状クロム炭化物の析出量が少なく曲げ延性に寄与したと想定され、逆に炭化物が少ないために耐摩耗性が大幅に低下した。

[0054] この試験によりCr、即ちクロム炭化物が靭性(曲げ延性)と耐摩耗性に最も大きく影響を与えることが判明した。耐摩耗性に関してはNo. 58, No. 70の2種類の合金がぎりぎり合格した。No. 58合金のCr添加量が20%(含有量約21%)、No. 70合金のCrの添加量が25%(含有量約25%)でNbを最大添加量の8%を添加しても耐摩耗性WRは14～15の最低値を示し、Nb単独添加で耐摩耗性を調整することが不可能であることが判明した。

[0055] (4)高Si鋼の耐摩耗性、延性に及ぼすBの添加効果

Cr、Si含有量が多く、その結果マトリックスに多量の脆い針状クロム炭化物を析出したFREA－METAL合金(No. 55)は、曲げ加工により簡単に剥離を発生した(図2中の写真No. 2)。Si自体が鋼を脆くすると言う性質を改善することは出来ない。しかし開発合金に関しては、クロム炭化物の析出量が最もその合金を脆くすることに影響を与えることが判明したが、それに次いでSi含有量が増加するに連れてクロム炭化物を針状化する傾向があり、クロム炭化物の形状も脆化を促進しており、割れや剥離を発生させ耐摩耗性を低下させる主要な要因の一つになっていると考えられた。

[0056] 曲げ延性を改善するためには脆い針状クロム炭化物の多量晶出の減少を図ることが重要である。その針状炭化物量を減少させた分だけ、耐摩耗性が低下するのでそれを補償するために分散し晶出した球状、島状、網状、不定形の形状を持つ非常に高硬度の微細化された化合物を晶出させることにより、溶着金属の脆化を防止し耐

摩耗性を向上させる方法が最善の手段と考えられた。

[0057] 高Si鋼の脆性を促すことなしに耐摩耗性を向上させる手段として、耐腐食性に悪影響を与えない非常に高硬度のホウ化物の晶出や非常に炭素との親和力が強く、球状微細化炭化物を晶出するニオブ炭化物との共存により耐摩耗性の向上を図る事を企てた。同時にその高Si含有鋼の最大の欠点である表層金属の剥離、脱落等の脆化にこれら2元素が影響を耐えないことと、寧ろ脆化を抑制する方向に働くことが期待された。

[0058] 溶着金属のクロム含有量が15%≦Cr≦31%の範囲において、ボロンを添加することにより耐摩耗性の向上は図れるが、ボロン単独添加において、例えば0．5%添加しても耐摩耗性の改善には寄与されず、4．0%添加すると溶着金属が非常に硬くなり溶接ビードに対して直角方向の無数の割れを発生した。B単独添加のみでは添加量の範囲が狭く、溶着金属の延性度合いを判断することが非常に困難であった。低B含有鋼と高B含有鋼との耐摩耗性を比較したが、高B含有鋼は非常に優れた耐摩耗性を示したが、著しい脆化を生じた。ボロン添加量が耐摩耗性と曲げ加工性に及ぼす影響を表4に示す。

[0059] [表4]

ボロン添加量が耐摩耗性と曲げ加工性に及ぼす影響

	C	Si	Ni	Cr	Mo	Nb	B	Cu	硬度	WR
低B	1．5	3．5	3．3	23	4．6	4．0	0．5	4．6	602	9.2
高B	0．5	3．6	3．3	24	4．6	0	4．0	4．5	744	2.0

Cr；含有量（1層目溶着金属）

[0060] さらに開発合金の最大の特徴である高シリコン含有量は、高温耐酸化性や耐硫酸腐食性、耐塩酸腐食性、有機酸腐食性に対して非常に有効な要素であるが、通常鉄基合金に3．5%以上添加すると非常に合金を脆くする性質があり、その優れた性能にも拘わらず鉄基溶接肉盛材料にはあまり使用されて来なかった。高Cr鋼にSiの添加量を増加すればクロム炭化物を針状化し易くなり、その結果溶着金属を脆くする傾向が生じ、5%単独添加した場合には溶着金属に表層剥離が発生し、2．5%まで減少させると耐摩耗性が非常に悪くなった。従って、開発合金の目玉であるSi添加

量は少なくとも最低で2．5%、最高で4．5%～5．5%までの添加量の範囲が必須であり、この添加範囲内においての脆化を無くすことが絶対条件であった。

[0061] SiもBと同様に添加範囲が狭く単独添加では溶着金属の延性と耐摩耗性とを評価することが非常に困難であった。従って、BとSiとの両者の影響を含め考慮する方法としてSi×Bの積（重量%）の必要性が生じた。Bはホウ化物を晶出して非常に高硬度を与えるがホウ化物の種類、その形状と大きさと晶出量とが鋼の延性に影響を与えると考えた。特にそのサイズが針状のクロム炭化物の大きさに比べ著しく小さければ曲げ加工において物理的に破壊を促進する要因は大幅に減少する事が想定された。しかも微小ホウ化物の硬度が非常に硬ければ溶着金属の耐摩耗性を改善させること事が期待された。

[0062] そこで耐硫酸、耐塩酸腐食に優れた結果を示したNo．10－C合金を取り上げその合金に晶出する炭化物、ホウ化物をSEM－EDX分析装置により同定した。晶出物はCr_7C_3クロム炭化物（約HV2100）とCr_2B（約HV1400）、 Mo_2FeB_2（約HV2400〉、NbB（約HV2250）の3種類のホウ化物とが晶出していた。これら総てが全溶着金属の30%を占有していた。これら晶出物の形状はCr_7C_3が花びら状または樹枝状であり、ホウ化物のNbBが不定形、Cr_2Bが板状、、Mo_2FeB_2が網目状を示した（図3中の写真1参照）。

[0063] No．10－C合金の炭素含有量が約0．7%～0．8%と少なかったので炭化物はCr_7C_3のみが晶出し、Nbはニオブ炭化物を形成しなかった。しかしニオブホウ化物（NbB）が晶出されており、ニオブ炭化物に匹敵する程の高硬度を与えた。従って、炭素含有量が少ない場合においてはNbはホウ化物を形成して耐摩耗性の向上に貢献する事が判明した。低炭素含有量においても耐摩耗性が優れている理由はこれらホウ化物の晶出にある事が判明した。

[0064] 炭素含有量が増加すれば同時にニオブ炭化物も晶出するので、さらに耐摩耗性の向上に貢献すると考えられる。BとNbとの共存添加により曲げ延性を低下させずにその優れた硬度により耐摩耗性を向上させることに成功した。各種ホウ化物晶出物のなかで形状的に合金を脆化させると想定させるものにホウ化クロム（Cr_2B）がある。これは形状的には板状組織であるが、微細針状クロム炭化物と形状的に近似しており危

惧された(図3中の写真1参照)。実際には曲げ試験においてNo. 10－C合金は容易に曲げ加工が可能で、それによる表層剥離は生じなかった(図3中の写真2参照)。針状クロム炭化物との晶出量の差によるのか、あまり曲げ加工性に影響を与えなかった。ホウ化物の硬度は金属化学熱処理便覧〈著者＝ゲ・ウェ・ボリセノーク〉を引用した。

[0065] (5)Si×BとCr含有量との相関

Si×B添加量の積とCr含有量との相関は、最も脆性を促進する針状クロム炭化物の析出量との相関として考えることが出来る。Cr含有量が少ないと当然Cr炭化物の析出量が少なくなり脆化傾向は減少するが、その反面耐摩耗性が大幅に低下する。Si単独で添加量を多量増加するとSiが持つ特有の脆化傾向とクロム炭化物を針状化させる性質とにより金属を脆化させる傾向が強くなるので、Bと共存添加することでどの程度延性と耐摩耗性とが改善され適正合金組成範囲を拡大するかを調査した。

[0066] 低Cr含有量の場合にはSi×Bの積を7. 5以上に高く設定し、高Crの場合にはSix Bの積を1. 55から6. 4と低めに設定して合金の延性と耐摩耗性とを同時に満足する合金組成範囲を調査した。調査結果を表5及び表6に示す。

[0067] [表5]

SixB合金(重量%)

合金	C	Si	Mn	Ni	Cr	Nb	B
73	1. 5	4. 0		Cu4. 6	20		3. 0
74	1. 5	3. 5		Cu4. 6	20		3. 0
75	1. 5	2. 5		Cu4. 6	28		3. 0
76	1. 5	3. 1		Cu4. 6	30		0. 5
77	1. 5	4. 5		Cu4. 6	30		0. 5
78	1. 5	3. 2		Cu4. 6	30		2. 0
79	1. 5	4. 5		Cu4. 6	30		1. 0
80	1. 5	3. 5		Cu4. 6	30		1. 0

[0068] [表6]

試　験　結　果

合金	適用母材	２００Ｒ	Ｃｒ含有量	SixB	硬　度	摩耗係数	合否
７３	SS４００	●	15 %	12.0	HV686	5.0	不適
７４	SS４００	●	15 %	10.5	HV726	6.3	不適
７５	３０４	○	26 %	7.5	HV654	6.1	合格
７６	３０４	○	27 %	1.55	HV450	67.0	不適
７７	３０４	○	27 %	2.25	HV460	17.0	不適
７８	３０４	○	27 %	6.4	HV603	12.4	合格
７９	３０４	○	27 %	4.5	HV455	30.7	不適
８０	３０４	○	27 %	3.5	HV457	19.4	不適

[0069] Si×Bの上限値が7．5で耐摩耗性は確保出来たが、これ以上添加すると曲げ延性が確保できず、Si×Bの下限値が6．4で曲げ延性は確保出来るが耐摩耗性がこれ以下では不合格になり、上下の調整範囲の幅が非常に狭く磨耗係数に関しては上限値が6．1、下限値で12．4であり優れた耐摩耗性が得られなかった。優れた延性と耐摩耗性とを同時に満足させる合金組成範囲は非常に幅が狭く限定された範囲でしか得られなかった。これによりSi×Bの積とCrとの相関のみで延性と耐摩耗性とを同時に満足させる幅の広い合金組成範囲を得る事が困難であった。

[0070] (6)Nbの添加効果

特にSi×Bの下限値では曲げ延性が非常に良くなる反面、耐摩耗性が大幅に低下することが判明している。B，Nbは単独添加ではそれ程有効では無いが、これを共存添加することにより下限値における耐摩耗性の改善に大いに貢献すると想定された。これにより延性と耐摩耗性の両方を満足する合金組成範囲を大幅に拡大する事が可能になると考えられた。

[0071] No35合金のSi×Bは1，8であるが、Nb＝4．0%、AL＝2．0%の添加により磨耗係数WR＝9．3が確保出来た。No．33合金はSi×B＝3．5でNb＝4．0%の添加により磨耗係数WR＝5．9が得られた。耐摩耗性を示す磨耗係数WRの最低基準値が15であることから充分基準値内にありNbとBの共存添加により延性と耐摩耗性を

同時に満足させる合金組成範囲を大幅に拡大させることが可能に成った。

[0072] Si×Bとの積において、耐摩耗性を向上させる第3の有効な元素としてNbが存在しており、0～8．0%と無添加を含む非常に幅の広い添加量の範囲が選択出来、耐摩耗性を容易に調整できることが期待された。Nbは炭化物を球状微細化する元素であることは公知の事実であり、金属を脆くする危険性が少なく、またニオブ炭化物〈約HV2400〉やニオブホウ化物〈約HV2250〉は高硬度を与えるので耐摩耗性を向上させることが出来た。

[0073] 例えばねずみ鋳鉄の黒鉛形状が針状黒鉛の場合、鋳物を脆くするのでMg，Caを添加することにより黒鉛を球状化して球状黒鉛鋳鉄を形成し、軟鋼と遜色がない程の延性を与える方法が有るが、Nbの添加はMg，Caと同じ効果が炭化物に関してももたらされた。合金の炭素含有量が0．5%のように非常に低い場合には炭化物の晶出が大幅に減少するがボロン添加によりホウ化ニオブ（NbB）、ホウ化クロム（Cr_2B）を分散晶出して耐摩耗性の向上に貢献した。

[0074] このようにBとNbは両者ともに本開発合金の脆化を防止する微小晶出物を形成し、脆い針状クロム炭化物を両者で置換させることにより鋼の延性回復を可能にし、その高硬度により耐摩耗性を格段に向上させることが出来た。すでに実験により証明したが、Nb単独添加の効果は充分な耐摩耗性を得ることが出来なかったが、Bとの共存添加効果により耐摩耗性の向上を企てることが可能に成った。

[0075] 開発合金の必須条件はCr含有量との相関において、Si×Bとの積とNbの共存添加が絶対条件であり、この内のいずれを欠いても延性と耐摩耗性とを充分に満足させる合金組成範囲を幅広く確保する事が非常に困難である。

[0076] Si，B，Nbの3元素を適切に組み合わせることにより従来、高Si含有鋼の最大の欠点であった脆性が緩和できたことは大きな意義があり、今後鉄基合金の耐摩耗材料に関して安価な優れた耐腐食性、高温耐酸化性を与えるSiの有効利用を可能にした。これによりCo，Ni等の高価な希少価値のある合金元素の代替としてSiの有効利用が考えられ、塩酸、塩素ガス腐食に対して優れた耐食性を与えることができるので、産業廃棄物、高温燃焼炉、熱分解装置、流動床炉などの耐塩酸、硫酸腐食にその有効利用が拡大された。

[0077] 合金の脆さを評価する方法として、曲げ試験が最も簡便で正確であると想定されたので曲げ加工によりその延性を評価した。曲げ加工性能と耐摩耗性とがクロム含有量とSi×Bとの積の相関とにより総括された。その結果一定の曲率で曲げ試験を行っても溶着金属に剥離や破断を生じさせない限界傾向はCr含有量が低い場合、Si×Bの積は高値になり、クロム含有量が高い場合、Si×Bの積は低値になる傾向を示した。Si×Bの積で曲げ加工性能を評価する方法はBやSi単独で評価する方法よりその評価範囲が格段に拡大されより正確に性能を判定することに役立った。

[0078] (7)耐摩耗鋼板の曲げ加工による延性評価と耐摩耗性評価

Si含有量を仮に最高の4．5%を含有させれば、Cr%≧—1．6Si%＋37の方程式からクロム含有量が約30%以上で針状炭化物を多量析出させることになり、Si＝4%の場合ではCrが約31%になるので、1層目溶着金属におけるクロム含有量の範囲を「15%≦Cr≦31%」とした。そして曲げ加工性、即ち延性に優れた溶着金属を得るための主要影響元素の適切な成分範囲を以下のとおり特定した。

[0079] 15%≦Cr≦31%、 (1層目溶着金属含有量)

0．5%≦C≦2．0% (添加量)

2．5%≦Si≦4．5% (添加量)

0≦Nb＋V≦8．0% (添加量)

0．5%≦B≦3．5% (添加量)

[0080] この成分特定範囲内において曲げ加工性に影響を与えるSi×Bの適正範囲を求めた。マトリックスを脆化させず曲げ加工性に優れた溶着金属を与えるSiとBとの積は「1．25≦Si×B≦11．5」の範囲であった。大まかな傾向として、Crの含有量が低い場合、Si×Bの数値は高くなり、Crの含有量が高い場合、Si×Bの数値は低い傾向を示した。特にSi×Bの数値が低くなると耐摩耗性が低下する傾向があり、その耐摩耗性を補う目的でNbを添加した。

[0081] Si×Bの数値が高くなれば成るほど、溶着金属を脆化させる傾向があるので、曲げ加工性能は劣化し、曲げ加工性能を高めるためにはSi×Bの数値を低く抑える必要があった。Si×Bの数値が低くなれば溶着金属の延性が増加し、曲げ加工性能は向上するが逆に耐摩耗性が低下するのでNbを0≦Nb＋V≦8%の範囲内で添加して

耐摩耗性を調整した。例えば、4．0≦Si×B≦11．5%と数値が高い場合にはNbの添加量を低目の0．5～4%以内とし、4．0≧Si×B≧1．25%の数値が低い場合にはNbの添加量を4～8%と高くして耐摩耗性を改善した。

[0082] 開発合金は耐腐食性の向上を目的としたものであり、1層目溶着金属のクロム含有量が15～18%と低い場合、結晶粒界に溶接熱で炭素とクロムとが結合して$Cr_{23}C_6$炭化物が形成され、それが粒界に沿って析出し耐食性に必要なCrが欠乏して粒界腐食の危険性が生じた。Nbを0．5%以上添加することにより、Crより炭素との親和力の強いNbが炭素と結合して$Cr_{23}C_6$の析出を抑制する効果がある。

[0083] Ti≦1．0%以下の添加目的もNbと同様の効果を求めたものであるが、Tiは酸素との親和力が極度に強くNbよりメタル中での高温酸化反応でのロスが多いと判断して1%の添加量にした。

[0084] 溶着金属の曲げ加工性能評価方法はSS400、SUS304、SUS310Sの9mm肉厚×100mm幅×400mm長の寸法を持つ鋼板上に1層肉盛で5～6mmの溶着金属を全面肉盛したクラッド鋼板を製造して、硬化金属を内側にしてプレスで曲げ加工を行った。目標とするステライトNo．1合金はガス溶着でSS400上に2層5mm厚み肉盛した。試験片の長さは約200mmとした。

[0085] 曲げ加工曲率は約200Rとし、曲げ加工によって硬化金属に何ら影響を与えず健全な曲げ性能が得られ無欠陥状況の場合を○、硬化金属の表面に数箇所の表層剥離や極僅かな欠落を発生した場合を▲、硬化金属の表面に多数の表層剥離や塊状の欠落を発生し靭性に乏しい場合を●として曲げ延性を評価した。結果を図1に示す。

[0086] 図1においては、Si×Bを縦軸に、第1層目溶着金属のCr含有量を横軸にとり、これら延性の関係を表示した。上部の曲線はクラッド鋼板を200Rの曲率で曲げ加工した場合の溶着金属に生じる表層面剥離や脱落の破断限界線を示し、この線の上側では曲げ加工により容易に破断し易いことを示す。下線は溶着金属が持つ低応力磨耗係数WRが15を保持する限界線を示し、これ以下では磨耗係数が上昇して耐摩耗性が大幅に劣化することを示した。

[0087] 上下の限界線により囲まれた適正成分範囲において、1層肉盛で構成される耐摩

耗鋼板の曲げ加工性は曲率で言えば半径200mmまでR曲げ加工が行え、それ以下の極小曲率の曲げ加工も可能な合金が多数存在した。その曲げ加工性はステライトNo1と同程度かそれより以上優れており、耐摩耗鋼板に使用されている高炭素―高クロム鋳鉄合金と同等かそれ以上の曲げ加工性能が得られた。高Si含有鋼でこれほどまでに極小R曲げ加工が出来る合金は過去を振り返り存在し得なかった。

[0088] 次に重要な性質は常温における耐摩耗性の向上である。先にも述べたように耐摩耗性の向上にとって最も重要な因子である炭素含有量を高クロム鋳鉄系肉盛合金より大幅に低下させたために、曲げ加工性能と耐腐食性の向上が図られたが、耐摩耗性が減少し、耐摩耗性の確保が重要になった。

[0089] 耐摩耗性の判定評価方法はエンドレスベルトグラインダー研磨試験機を使用して行った。各種合金の磨耗係数は軟鋼SS400を基準値として、SS400の磨耗容積と比較したい合金の磨耗容積との比率により算出した。

[0090] 開発合金の耐摩耗性の目標はステライトNo．1合金をガス溶着した場合の耐摩耗性であり、その摩耗係数はWR＝8であった。ステライト合金の肉盛方法は通常、小物の肉盛の場合にはガス溶着されるが、面積が大きい部品の肉盛はアーク溶接法で肉盛される。ガス溶着に比べ溶接能率が高く、肉盛技術もガス溶着に比べ容易であり、近年の溶接技能者もアーク溶接に習熟しているが、アーク溶接で肉盛する場合の最大の欠点は母材溶け込みが深くなり耐摩耗性が大幅に低下する。

[0091] ステライトNo．1をTIG法で肉盛した場合の摩耗係数は54になり、2～3層肉盛しなければガス法と同等の耐摩耗性が得られない。また、高クロム鋳鉄の磨耗係数が14～17．5であり、高炭素―高クロム鋳鉄系溶接棒の摩耗係数は約4～10の範囲であるので、真の目標値はステライトNo．1ガス溶着の磨耗係数WR＝8とし、最低目標値としてはステライトNo．6の磨耗係数14とした。開発合金の磨耗係数WRの適正範囲は1≦WR≦15とした。

[0092] (8)肉盛溶接材料の曲げ加工性能と耐摩耗性評価

溶接材料の曲げ加工性能や耐摩耗性評価は基本的に耐摩耗鋼板で得られたSi×BとCrとの相関式に適合するものである。耐摩耗鋼板と鋳鋼とで異なる点は母材による希釈率が異なることと曲げ加工がさして必要でないことである。従って、耐摩耗鋼

板を製造する場合に比べもう少し多量の合金添加が許容されることである。

[0093] 溶接材料における成分添加範囲であるが、溶接肉盛方法や母材の種類、溶け込み深さも大きく異なるので、クラッド鋼板で得られた成分を補正する必要がある。例えば手溶接棒の肉盛施工では約50%の溶け込み率が予測され、MIG溶接では約35%、TIG溶接では約45%、フラックスコアードワイヤでは約35%、サブマージドアーク法では30～60%が予測される。一般にかなり深い溶け込みの影響を受け易いので、添加量はクラッド鋼板を製造する場合に比べ多量添加する必要がある。因みにクラッド鋼板の場合の溶け込み深さは約25～35%の範囲と想定される。

[0094] 肉盛溶接材料の場合は、クラッド鋼板と比べ異なる点は曲げ加工の必要性が非常に少ないことである。元々、形状を作成した物品の表面を肉盛するのであるから曲げ加工の必要性が無い。但し、肉盛溶接の場合には層を1層、2層と重ねて肉盛されるから層数が増加すると母材希釈の影響は少なくなり、設計成分に近似するようになる。しかし、一般的には2層肉盛が多く、1層での肉厚は約3mm、2層目で5～6mmの肉厚が得られるのが一般的である。それ以上の層数を溶着すると溶接材料の使用量が増加し、肉盛工数も増加するので高価になり通常2層肉盛が一般的に行われる方法である。

[0095] 溶接材料に添加される各合金成分を検討すると、炭素含有量に関しては0．5%≦C≦2．5%、クロム含有量は15%≦Cr≦45%、0≦Ni≦13%、0≦Mn≦10%、0≦Nb＋V≦8%とし、Cu:7%以下、Mo:10%以下で、溶け込みの影響を受けても充分この範囲内で性能確保は可能である。

[0096] 曲げ加工性能に大きく影響を与えるBは0．5%～4．5%、Siは2．5%から5．5%までとした。特に曲げ加工性能に影響を与えるSiの最大添加量は特許第3343576号に比べ1．5%少なく出来た。すなわち、本開発合金は600℃以上での高温用途に使用される目的で開発された合金では無いので、針状炭化物の析出は必要なく、針状炭化物の析出に直接関係するSiの添加量を減少させることが出来た。

[0097] Cr、Si、B、Nbの4元素の適切な組み合わせにより、本開発合金の常温における曲げ加工性能（延性）と、目標とする耐摩耗性、耐腐食性を確保することが出来た。

[0098] 代表的な各種合金の硬度及び耐摩耗性を比較して表7に示す。SS400，SUS31

0Sステンレス鋼、高クロム鋳鉄、耐硫酸性鋼板は素材から切り出され、ステライトNo1，No．6は2層ガス溶着法で5mm肉盛され、GL，UFはノンガスアーク法で2層5mm肉盛された。

[0099] 耐摩耗鋼板の合金はサブマージドアーク法により1層約5mm厚が肉盛された。肉盛品の素材はSS400，SUS304，SUS310Sステンレス鋼であり、肉厚9mmを採用した。

[0100] [表7]

代表的な各種合金の硬度及び耐摩耗性比較表

材質	主要化学成分 重量%	適用 母材	硬度	磨耗 係数
SS400	C－Mn－P＜0．050 S＜0．050、Fe残	素材	HV160	100
SUS310S	C＜0．08、Cr24～26， Ni19～22、Fe残	素材	HV184	85．0
高クロム鋳鉄	C＜3、Cr26～30， Fe残	素材	HV544 ～700	14～ 17．5
耐硫酸性鋼板	C0．04，Si0．1，Mn0．1， Cu0．3，Fe残	素材	HV146	105
ステライト No．1	C2．5，Cr32，Ni1．7， W12，Fe2，Co残	肉盛 材料	HV838 ガス法	8．0
ステライト No．6	C1．2，Cr27、Ni2．7， W4．6、Fe2．4，Co残	肉盛 材料	HV659 ガス法	14．0
GL	C5，3、Cr32，Fe残	肉盛 材料	HV766	6．0
UF	C5．8，Cr21，Mo6，W 2．5、V1．2、Nb6，Fe残	肉盛 材料	HV970	2．0

[0101] 本発明はかかる知見を基礎として完成されたものであり、その鉄基耐食耐摩耗性肉盛溶接材料は、重量%でC:0．5～2．5%、Si:2．5～5．5%、Mn:0～10%以下、Cr:15%～45%、Ni:0～13%、Cu:7%以下、Mo:10%以下、B:0．5%～4．5%、0≦Nb＋V≦8%を含み、残部が鉄及び不可避不純物からなる。

[0102] これらの成分に加えて、Ti:1．0%以下、AL:3%以下、レアアースメタル:合計で0．5%以下、N:0．2%以下を1種または2種以上を含むことができる。

[0103] その溶接材料は，具体的には被覆アーク溶接棒、フラックスコアード複合ワイヤ、金属パウダー又は鋳造棒である。

[0104] また、本発明の鉄基耐食耐摩耗性合金は、重量%でC:0．5～2．0%、Si:2．5～4．5%、Mn:0～10%以下、Cr:15～31%、Ni:0～16%、Cu:7%以下、Mo:10%以下、B:0．5～3．5%、0≦Nb＋V≦8%を含み、15%≦Cr＜27%の範囲において(Si×B)≦2014／Cr^2＋0．083Cr＋1．05を満足し、27%≦Cr≦31%の範囲において、1．25%≦(Si×B)≦6．0%を満足し、15%≦Cr＜20%の範囲において(Si×B)≧570／Cr^2－0．066Cr＋1．145を満足し、20%≦Cr≦31%の範囲において(Si×B)≧1．25を満足する低炭素―高シリコン―高クロム―ボロン―ニオブ系の鉄基耐食耐摩耗性合金である。

[0105] これらの成分に加えて、Ti:1．0%以下、AL:3%以下、レアアースメタル:合計で0．5%以下、N:0．2%以下を1種または2種以上を含むことができる。

[0106] この鉄基耐食耐摩耗性合金は、具体的には肉盛溶接金属又は鋳鋼であり、いずれもコバルト基合金であるステライトNo．1、No．6に匹敵するかそれより勝る耐摩耗性及び耐食性を示す。

[0107] 本発明材料及び本発明合金を構成する各元素の役割は以下のとおりである。

[0108] C:0．5～2．5%(材料)、0．5～2．0%(合金)

C量が0．5%以下ならば耐摩耗性に寄与するクロム炭化物の析出量が減少する。C量が3%を越えると$(Cr、Fe)_7C_3$型炭化物が粗粒化した針状の炭化物として析出するようになり肉盛金属の剥離、脆化に影響し曲げ加工性が低下するようになる。耐摩耗性鋼板の場合、曲げ加工性が要求されるために溶着金属に含有される炭素含有量は2%以下が好ましい。2%以下は鉄―炭素状態図から判断して鋳鉄から鋳鋼に変わる遷移点であり、鋳鉄より鋳鋼の方が延性に富むからである。肉盛溶接では母材金属への溶け込みの影響があり、合金材料にCを2．5%添加しても、25～40%の母材希釈を受けると1層目の溶着金属の炭素含有量は約1．5～1．9%に低下する。従って、合金に添加される炭素量は最高でも2．5%以下が望ましい。

[0109] さらに溶着金属に含有される炭素量は耐腐食性に影響を与え、10%塩酸溶液に対する腐食には0．5%～3．0%の添加量の範囲であまり影響を及ぼさないが、10

％硫酸溶液に対して添加量が2．0％以上になると急激に耐腐食性が低下するようになる。0，5％～1．5％の範囲では腐食減量にさして変化が認められないが、2．0％以上で急激に変化する。

[0110] 特に望ましい炭素添加量は下限については0．5％以上、上限については耐硫酸腐食性から判断して2．0％以下、異種溶接方法の溶け込み深さの影響を考慮すると最大2．5％以下が好ましい。

[0111] Si:2．5～5．5(材料)、2．5％～4．5％(合金)

Siは鋼の酸化を防止するは働きがある。2．5％以上で酸化抵抗を増し、5％以上の単独添加により1100℃までの温度域における酸化を効果的に阻止する。耐腐食性の観点から、Siは耐塩酸腐食、耐硫酸腐食に効果がありCr、Mo，Cuとの共存下においてその真価が発揮される。

[0112] しかし、高Siは鋼を脆弱化して多量添加すると表層剥離し易くなり、特に耐摩耗鋼板の曲げ加工性に悪影響を与えるのでその最小添加量を2．5％にした。それ以下にすると耐摩耗性と耐酸化性を低下させると同時に耐塩酸腐食に悪影響を与える。

[0113] Siが4．5％を越えると鋼を非常に脆弱化するので鋼の延性低下を招来し肉盛のままで表層面に切片状の剥離を発生するようになる。また曲げ加工性に悪影響を与えるのでこれが最大添加量の上限値である。またSiが4．5％以上でCr含有量が30％以上になると針状クロム炭化物が多量析出するようになり、脆くなる。特にSi添加量は下限については2．5％以上、上限については異種溶接方法による溶け込み深さの影響を考慮して最大5．5％以下が望ましく、とりわけ上限については4．5％以下が好ましい。

[0114] Cr含有量を一定にしてSi含有量を増加していくとその硬化金属は比例的に脆くなる。従って、Si含有量は2．5％≦Si≦4．5％の必須範囲内において出来る限り低値の方が脆化を防げる。Siが少なくなった分、耐摩耗性が低下するのでB，Nb、V等の共存添加等で低下した耐摩耗性を回復させる。その場合、ホウ化物、ニオブ、バナジューム炭化物の形態が球状であり、ダクタイル鋳鉄の球状黒鉛のように物理的に合金の破壊靭性を高めることが重要であり、それが高Si鋼の延性を確保する最高の手段に成る。

[0115] Cr:15%～45%(材料)、15～31%(合金)

一般的に言ってCrは鋼の酸化を抑えるために極めて有効であり、高温耐酸化性の改善に寄与する。Crは炭素と結合して各種のクロム炭化物を析出して高硬度を与え鋼の耐摩耗性を向上させる。しかし、耐摩耗性を向上させるためにはCrと結合してクロム炭化物を形成する必要があり、そのために多量の炭素を添加する必要がある。しかし、炭素添加量が3%以下の場合には第1層目の溶着金属は母材希釈を受け炭素含有量が2%前後になり、充分な炭化物の析出が期待できず耐摩耗性が低下する反面、耐腐食性が向上した。本発明の主目的である鉄基合金の耐腐食性の改善から多量の炭化物の析出を抑制してマトリックスに残存する

[0116] Cr量を増加させ耐腐食性の向上を図り、耐摩耗性の改善は耐腐食性に悪影響を与えないB, Nb、Siの添加により行い、Cの添加量を2．5%以下に抑制した。さらに本発明合金に関しては高Si含有鋼の延性を与える事が本特許請求項の主要目的の一つであり、Cr含有量は高Si鋼の延性に大きな影響を与えた。Cr含有量とSi, Bとの積の相関はすでに詳述した。

[0117] 溶接肉盛は異種母材金属に肉盛されるために母材金属からの希釈を受ける。本発明では母材希釈を受けて得られる第1層目溶着金属のクロム含有量を最小15%とし、最大31%とした。従って、各種肉盛方法の相違で母材金属による希釈率が異なるので最小添加率は15%とし、最大添加率を45%とした。

[0118] Cr含有量が25%以上高く含有されるとSiとの組み合わせで脆い針状炭化物の析出が生じやすく、用途的に衝撃摩耗を受け延性が求められる合金の場合には針状炭化物が析出し難い低Cr含有鋼を選択し例えば15%%クロム鋼が望まれる。特に好ましいCr値は下限については15%以上、上限については31%以下である。

[0119] Mn:0～10%(材料、合金)

MnおよびNiはオーステナイト化を助長し、その安定度を増す。Mnのオーステナイト形成能力はNiの約半分である。このMnは肉盛溶接の作業性を安定させる効果がある。本発明合金が高Si含有を基本組成にしているためにフェライトを含有するようになり、オーステナイト組織を保持するためにはNiが高価であるためにNiの代用として添加する。特に好ましいMn添加量は0%から上限は8%以下である。

[0120] Ni:0～13%(材料)、0～16%(合金)

本発明合金の主旨からして高Ni添加は希少価値合金の消費と言う観点から好ましくなく、0%が好ましい。従って、どうしても添加が耐食性、曲げ加工延性にとって必要な場合にのみ添加することは止むを得ない。Cr含有量が23．5%以上31%未満において、Ni含有量が3～6%増加すると、曲げ延性か若しくは溶着金属の表層面剥離傾向が減少し、Si×B値を3ポイント改善する効果が認められた。本発明合金の用途はごみ焼却関係が多く塩素ガス耐腐食性に関して効果的で高含有量が望ましい。高温では浸炭を防止する効果もあり、サーマルショックを受ける用途ではCrの不動態皮膜の剥離を防止する効果を持つので使用温度が高温の場合にはNi含有量が高いことが望ましい。

[0121] 本発明合金組織は基本的にフェライト＋オーステナイトの混合組織を形成し易くMnとNiとの併合添加により組織をオーステナイト組織に変換することが可能に成る。例えば重拘束されたオーステナイトステンレス鋼上に硬化肉盛施工を行う場合、本装置が温度変化が激しくサーマルショックを受けると硬化肉盛金属にフェライトが多量含有されていると母材オーステナイトステンレス鋼との線膨張係数の差異により溶接融合線に応力が発生して剥離する危険性が生じる場合がある。このような場合にNiを添加することにより硬化金属をオーステナイト単体組織に変化させ母材と同一組織に調整することが可能に成る。そのためにはNiの最大添加量は13%以下が好ましい。万一、不足した場合にはMnを添加して調整可能である。

[0122] Nb＋V:0%以上、8%以下(材料、合金)

Nbは炭化物を球状微細化する効果があり、物理的に組織構成に破壊や脆化し難い組織を耐える。その効果は既に上述したようにねずみ鋳鉄とダクタイル鋳鉄との延性に影響を及ぼす黒鉛形状と同じことで黒鉛を球状化するCa，Mgと同じ作用効果を炭化物形状に作用する。さらにニオブ炭化物自体の硬度が約HV2400と非常に硬いことが添加する意義の最大の狙い目である。低炭素の場合、例えばC＝0．7%でNbC(ニオブ炭化物)が晶出しない領域において非常に高硬度のNbB(ニオブホウ化物、Hv2250)がその代わりに晶出して耐摩耗性の低下を防止する効果がある。

[0123] 一方、Vは微細な炭化物を形成し、その形成能力はCrとMoの中間に位置し、この

炭化物反応による焼き戻し抵抗性と焼き戻しによるい二次硬化の改善により高温耐摩耗性を向上させる。また、温度上昇による軟化変形とヒートチェッキングによる割れに対する抵抗性を向上させる。

[0124] Cr含有量とSi×Bの相関式において、溶着金属に剥離脱落を発生させるほどの高Si×B値においては、即ち曲げ延性が得られない限界状態においては、これらの元素は必ずしも添加する必要はない。添加することにより、より一層の溶着金属の脆化を促進させることになる。15%の低クロム含有鋼の粒界腐食を防止する観点からは、少なくともNb+V≧0.5%の添加が好ましい。したがって、その添加量は0%以上、好ましくは0.5%以上とした。ただし、合計で8%以上添加してもその効果を飽和させると共に、肉盛金属を脆化させる危険性が生じるので、最大添加量は合計で8%とした。

[0125] B:0.5%～4.5%(材料)、0.5%～3.5%(合金)

本発明合金成分範囲において晶出するホウ化物の形状はその合金の脆化を促進し難い形状で晶出するものがあり、例えばMo_2FeB_2は網目状であり、NbBは不定形、Cr_2Bは板状である。それぞれのミクロ硬度はHV2400、HV2250、HV1400であり、非常に硬い。Cr_2Bは板状で晶出するが、針状クロム炭化物に比べ大きな晶出物も見受けられるが、それらは数が少なく、大半は長さが短く不連続であり、形状的には問題があるが、連続して晶出しない限りマトリックスを物理的に脆くする危険性は少ない。その証拠に200R曲げ加工を行っても硬化金属は非常に健全であり、小片剥離さえ発生していなかった。これらの効果を得るために、Bの最小添加量は0.5%から最高添加量を3.5%までとし、異種溶接方法の溶け込み深さを考慮すれば、溶接材料では最高添加量は4.5%以下とする。

[0126] Ti:1.0%以下(材料、合金)

チタン炭化物も非常に高硬度を生じるが、チタンは溶接作業性を困難にしビード表面も平滑に仕上がらない。従って、Nbと同様に15%低クロム鋼における粒界腐食防止の為に最高1%以下の添加とする。

[0127] Al:3%以下、N:0.2%、Ce及びY等のレアアースメタル:合計量で0.5%以下の1種または2種以上(材料、合金)

本発明合金は常温から600℃以上の高温用途まで使用される可能性があり、高温耐酸化性をも与える必要性が生じた。これらは主に高温耐酸化性を改善するために選択的な添加が可能である。例えばAlは、高温における耐酸化性を改善し、特に硫黄ガスが使用雰囲気に多い場合、その効果を発揮する。この場合はNi量を少なくして、Al量を多くするのが良い。Alが3%を越えると肉盛金属にアルミナ皮膜が生じスラグが介在し易くなり溶接作業性が阻害される。安定的な効果を得るためには0．5%以上、3%以下が好ましい。

[0128] Mo:10%以下(材料、合金)

Moは本発明合金の耐硫酸腐食や耐塩酸腐食にCr，Cu，Siとの共存添加により著しい効果を発揮し、コバルト基合金のステライトNo．1，No．6と同等かそれ以上の耐腐食性を示す。但しMoは現在、非常に高価な合金となり、あまり添加量を増加すると本発明合金の製造単価が大幅に上昇するので最小添加量は0%とし、最大添加量は10%とした。特に8%添加により、硫酸腐食はステライトの耐食性を上回ったので、これ以上添加しても過剰添加になるので最大添加量を10%以下とし、特に好ましい最高添加量を8%とした。

[0129] Cu:7%以下(材料、合金)

Cuは耐硫酸性、耐塩酸性を向上させる。ごみ焼却炉において、燃焼を中断したとき腐食性の強い硫酸や塩酸等の酸露点液が生じるが、これに対してMo単独ではさして有効ではなく、Cuとの複合添加が効果的である。また、その複合添加によればミクロ組織が微細化され、高Cr，高Si含有状態で微細針状炭化物が析出し易く、高温耐摩耗性が改善される。

[0130] 母材金属については、特にその種類を問わず、例えば軟鋼、耐候性鋼板、耐硫酸性鋼、耐海水性鋼、各種ステンレス鋼、Mn－Crオーステナイト鋼、ニッケル合金鋼、クロム合金鋼等の易溶接性鋼を使用することが出来るが、希釈を抑える点及び耐腐食性、高温耐酸化性を確保する点からCrを9～35%、Niを0～25%を含むものが好ましい。

発明の効果

[0131] 本発明の鉄基耐食耐摩耗性金属は、安価な鉄基合金であるにも拘らず、高価なコ

バルト基合金やニッケル基合金の代替金属として硫酸、塩酸腐食に耐え、しかも耐摩耗性がこれら合金と同等かそれより優れ、各種溶接材料、耐摩耗鋼板、鋳鋼として使用可能な画期的な合金である。

[0132] 世界的な視野から、高価なコバルト、ニッケル等の希少価値合金が生産設備の単なる摩耗防止用溶接肉盛材料の合金として莫大な量が消費され、世界中において摩耗消失、分散消耗され回収されずに放棄されているのが現状である。将来を見据えれば現在これら希少価値合金を無駄に浪費することは子子孫孫に対していずれには枯渇を招来することになり、現時点から希少合金の有効利用、資源回収効率の向上を計っていかなければ成らない。そこで本発明者は資源有効利用の観点から地球上に莫大な埋蔵量があり安価なシリコンを26年前から取り上げ、その有効利用として溶接肉盛材料に添加することを継続研究して来た。

[0133] その当時、合金添加量がC5．2%、Si12．3%、Cr20%（磨耗係数WR＝7、平均硬度HV730）のSLCE合金を開発し耐摩耗鋼板を製造した。銅精錬工場、製紙会社、セメント工場に多数納入し、スエーデンの製紙工場にも輸出した経験がある。この合金は塩酸腐食、硫酸腐食に強くそれなりの評価を得たが曲げ加工等の加工性に乏しく非常に脆い合金であった。

[0134] Siを合金として金属に添加すると、特に安価な鉄基合金に関してはSi特有の脆弱化を招来し、溶接材料としては使用に供することが非常に困難であった。特に溶着金属の厚み方向に無数の割れを発生させる特徴があった。その脆弱さの為に肉盛金属が表層面から切片状剥離を発生したり、含有量が増加すると塊状で母材金属から脱落を生じた。さらに耐摩耗鋼板の場合には、歪除去作業においてプレス等で加圧するだけで剥離、脱落を生じ、限定された用途以外には使用が制限された。溶接肉盛ワイヤや溶接棒として使用した場合には、肉盛物が僅かな衝撃を受けただけで硬化肉盛金属に剥離、脱落を生じた。

[0135] 長年の研究により、本発明者はSi単独添加を放棄してB，Nb、V等の元素との共存添加によりその脆弱性を克服することに成功し本出願に至った。その方法は、Siが鉄基合金を脆くすることはどうしても防止出来ないが、Siが増加すると高クロム鋼のクロム炭化物を針状化させる性質を見抜いて針状クロム炭化物の析出量を抑制し、その

減少した分を補うように球状微細化するニオブ炭化物、網状もしくは不定形、板状ホウ化物を析出するボロンを添加することにより脆化を抑制し、さらに耐摩耗性を向上させるといものである。特にNbは耐摩耗性の調整範囲を拡大して耐摩耗性の調整合金として非常に有効な合金元素であった。

発明を実施するための最良の形態

[0136] 以下に本発明の実施形態を説明する。

[0137] Si×BとCrの相関式を得るために作製した各種耐摩耗鋼板の溶着金属の組成を表8～表10に示す。

[0138] [表8]

耐摩耗鋼板の溶着金属の添加化学成分（重量%）

TP.	C	Si	Ni	Cr	Mo	Nb	B	Cu
1	1．5	4．0	3．3	20．0	4．5	2．0	3．0	4．6
2	1．5	3．5	3．3	20．0	4．5	2．0	3．0	4．6
3	1．5	3．5	3，3	20．0	4．5	2．0	2．3	4．6
4	1．5	3．5	3．3	20．0	4．5	3．0	1．6	4．6
5—C	1．5	2．5	3．3	13．0	4．5	4．0	1．0	4．6
6，19	0．7	2．6	3．3	25．0	4．7	0．5	2．5	4．6
7，20	0．7	2．5	3．3	27．0	4．6	3．0	1．7	4．5
8	2．5	2．6	3．3	25．0	4．6	6．0	1．0	4．6
9、22	1．5	3．5	10．0	25．0	4．6	4．0	0．5	4．6
10	0．7	3．6	3．3	27．0	4．6	0．5	2．4	4．5
11	1．4	5．0	3．3	29．0	4．4	0．5	1．7	4．6
12	0．5	4．0	3．6	29．0	4．6	0．5	1．7	4．6
13	1．5	3．5	3．3	30．0	4．6	4．0	0．5	4．6
14	3．0	4．1	3．3	32．0	0	6．0	1．8	3．5
15	0．7	3．7	3．3	26．0	4．6	4．0	1．7	4．5
16	2．0	3．1	3，3	32．0	0	6．0	1．8	3．5
17	1．5	3．6	3．3	31．0	4．6	4．0	1．0	4．6
18	1．5	2．6	3．3	25．0	4．6	0．5	3．0	4．6
18—1	1．5	2．6	0	27．5	4．6	0．5	3．0	4．6
19—1	0．7	2．6	0	27．5	4．6	0．5	2．5	4．6
21	1．5	2．5	0	27．0	4．5	8．1	1．0	4．6
23	1．5	3．5	0	31．0	4．5	2．0	2．4	4．6
24	1．5	2．5	3．3	28．0	4．5	4．0	0．5	4．6
25	1．5	3．5	0	32．0	4．5	2．0	2．3	4．6
26	2．5	3．1	3．3	25．0	0	6．0	1．5	3．5
27	1．5	2．5	3．3	32．0	4．6	4．0	1．0	4．6

[0139] [表9]

28	1.5	3.5	3.3 Mn8	24.0	4.6	6.0	0.5	4.6
29	1,5	3.5	3.3	25.0	8.1	6.0	0.5	4.6
30	1.5	3.5	3.3	25.0	4.6	6.0	0.5	6.0
31	2.0	3.5	0	29.0	0	0.5	2.1	4.6
31−1	2.0	3.5	0	31.5	0	0.5	2.1	4.6
32	2.0	3.5	0	29.0	0	2.0	1.6	4.6
32−1	2.0	3.5	0	31.5	0	2.0	1.6	4.6
33	2.0	3.5	0	29.0	0	4.0	1.0	4.6
34	2,0	3.5	0	33.0	0	2.0	1.6	3.5
35AL	1.5	3.5	AL2	23.0	0	4.0	0.5	4.6
36	1.5	4.0	0	25.0	4.5	0.5	2.5	4.6
37	3.0	4.0	0	23.0	0	0.5	2.1	3.5
38	2.0	4.0	0	29.0	0	0.5	2.1	4.6
39	5.5	4.0	0	22.0	0	6.0	0	3.3
40	3.0	4.0	3.3	32.0	0	0.5	1.7	4.6
41	2.0	5.0	3.3	30.0	4.6	0	0	4.6
42	3.0	5.1	3.3	30.0	4.6	0	0	4.6
43	3.0	4.0	0	30.0	0	3.1	1.6	3.5
44	3.0	4.0	0	34.0	0	3.1	1.6	3.5
45	1.5	4.0	9	25.0	4.5	0.5	2.5	4.6
46	1.5	3.5	6	24.0	4.5	0.5	3.0	4.5
47	2.5	3.0	8	25.0	0	0.5	3.0	4.5
48	0.7	3.5	3.3	30.0	4.6	V2.0	1.7	4.6
49	1.5	3.5	3.3	31.0	4.6	V4.0	0.5	4.6
50	0.7	2.5	3.3	27.0	4.6	V2.0	1.7	4.6
51	0.5	4.0	3.3	30.0	0	0	0	4.7
52	1.5	4.0	3.3	30.0	0	0	0	4.7
53	2.5	4.0	3.3	30.0	0	0	0	4.7
54	3.0	4.0	3.3	30.0	Mn4	0	0	4.7
55	1.5	4.0	3.7	36.0	Mn4	0	0	0
56	1.3	4.5	3.7	20.0	Mn3.5	0	0	0
57	1.3	4.5	3.7	20.0	Mn3.6	0.6	1.0	0
58	1.3	4.5	3.7	20.0	Mn3.6	0.5	2.0	0

[0140] [表10]

59	1．5	3．5	0	20．0	4．6	V8．0	0．5	4．6
60	1．5	3．5	0	20．0	4．6	V6．0	0．5	4．6
61	0．7	2．5	0	20．0	4．6	V6．0	1．7	4．6
62	2．0	2．6	3．3	25．0	4．6	6．0	1．0	4．6
63	2．0	4．0	3．3	31．0	0	6．0	1．8	4．6
64	2．0	3．2	3．3	25．0	0	6．0	1．5	3．5
65	2．0	4．1	0	24．0	0	0．5	2．1	3．5
66	1．5	2．5	3．3	13．0	4．5	4．0	3．5	4．6
67	1．5	2．5	3．3	18．0	4．5	0．5	3．5	4．6
68	1．5	2．5	3．3	20．0	4．5	0．5	3，0	4．6
69	1，3	4．5	3．7	20．0	Mn3．6	8．0	0	0
70	1．3	4．5	3．7	25．0	Mn3．6	8．0	0	0
71	2．0	4．1	3．3	30．0	0	0	0	4．7
72	1．5	2．5	3．3	26．0	4．5	0．5	2．7	4．6

[0141] これらの耐摩耗鋼板の曲げ加工性を調査した。第1層目溶着金属に含有されるCr量は母材希釈率を25%として算出したものである。溶着金属の曲げ加工性能評価方法は、前述したとおり、SS400、SUS304、SUS310Sの9mm肉厚×100mm幅×400mm長の寸法を持つ鋼板上に1層肉盛で5～6mmの溶着金属を全面肉盛したクラッド鋼板を製造して、硬化金属を内側にしてプレスで曲げ加工を行った。目標とするステライトNo．1合金はガス溶着でSS400上に2層5mm厚み肉盛した。試験片の長さは約200mmとした。

[0142] 曲げ加工曲率は約200Rとし、曲げ加工によって硬化金属に何ら影響を与えず健全な曲げ性能が得られ無欠陥状況の場合を○、硬化金属の表面に数箇所の表層剥離や極僅かな欠落を発生した場合を▲、硬化金属の表面に多数の表層剥離や塊状の欠落を発生し靭性に乏しい場合を●として曲げ延性を評価した。結果を以下に示す。

[0143] [表11]

耐摩耗鋼板の曲げ加工性能に及ぼすＳｉｘＢの影響

第１層目溶着金属に含有されるＣｒ量（添加量では無い．母材希釈率を２５％とする。）

TP	C	Si	Cr	Nb	SixB 4捨5入	曲げ延性	母材	硬度 HV	WR
1	1.5	4.0	15.0	2.0	12	●	SS	806	2.2
2	1.5	3.5	15.0	2.0	10.5	○	SS	758	4.0
3	1.5	3.5	15.0	2.0	8,1	○	SS	746	9.6
4	1.5	3.5	15.0	3.0	5.6	○	SS	618	9.1
5—C	1.5	2.5	16.0	4.0	2.5	○	310	360	15、0
6	0.7	2.6	19.0	0.5	6.5	○	SS	615	5.6
7	0.7	2.5	20.0	3.0	4.3	○	SS	533	11.0
8	2.5	2.6	19.0	6.0	2.6	○	SS	680	4.0
9	1.5	3.5	19.0	4.0	1.8	○	SS	404	11.0
10 10—C	0.7	3.6	20.0 27.0	0.5	8.6	● ○	SS 310	655 595	3.3 4.1
11	1.4	5.0	22.0	0.5	8.5	●	SS	818	2.0
12	0.5	4.0	22.0	0.5	7.0	○	SS	563	7.4
13	1.5	3.5	23.0	4.0	1.8	○	SS	744	9.0
14 14—C	3.0	4.1	24.0 30.0	6.0	7.4	● ●	SS 310	712 747	2.0 2.3
15	0.7	3.7	24.0	4.0	6.3	●	304	662	5.0

[0144] [表12]

16 16−C	2.0	3.1	24.0 30.0	6.0	5.6	○ ▲	SS 310	624 622	4.0 4.8
17 17−C	1.5	3.6	23.0 30.0	4.0	3.6	▲ ○	SS 310	780	3.3
18	1.5	2.6	25.0	0.5	7.8	○	310	482	4.5
18−1	1.5	2.6	25.0	0.5	7.8	●	304	—	—
19	0.7	2.6	25.0	0.5	6.5	○	310	501	4.1
19−1	0.7	2.6	25.0	0.5	6.5	▲	304	—	5.6
20	0.7	2.5	25.0	3.0	4.3	○	310	405	12.6
21	1.5	2.5	25.0	8.1	2.5	○	304	547	11.0
22	1.5	3.5	25.0	4.0	1.8	○	310	358	11.3
23	1.5	3.5	30.0	2.0	8.4	○	310	658	3.6
24	1.5	2.5	27.0	4.0	1.3	○	310	402	14.0
25	1.5	3.5	30.0	2.0	8.1	▲	310	665	6.3
26	2.5	3.1	23.0	6.0	4.7	○	304	666	3.9
27	1.5	2・5	30.0	4.0	2.5	○	310	596	8.7
28	1.5	3.5	23.0	6.0	1.8	○	304	483	8.0
29	1.5	3.5	23.0	6.0	1.8	○	304	621	9.3
30	1.5	3.5	23.0	6.0	1.8	○	304	512	10.0

[0145] [表13]

TP No	C	Si	Cr	Nb	SixB	曲げ延性	母材	硬度	WR
31	2.0	3.5	28.0	0.5	7.4	○	310	587	4.9
31−1	2.0	3.5	28.0	0.5	7.4	●	304	—	—
32	2.0	3.5	28.0	2.0	5.6	○	310	551	3.8
32−1	2.0	3.5	28.0	2.0	5.6	○	304	—	—
33	2.0	3.5	28.0	4.0	3.5	○	310	504	5.9
34	2.0	3.5	31.0	2.0	5.6	○	310	560	5.3
35	1.5 AL2.0	3.5	22.0	4.0	1.8	○	304	528	9.3
36	1.5	4.0	19	0.5	10.0	●	SS	696	4.0
37	3.0	4.0	24	0.5	8.4	○	310	558	5.3
38	2.0	4.0	28	0.5	8.4	○	310	699	2.8
◎39	5.4	4.0	16.0	6.4	0	●	SS	852	2.0
	母材310は腐食試験用 Cr＝23%、 SSは曲げ試験						310	862	2.7
40	3.0	4.0	24.0	0.5	6.8	●	SS	814	2.4
41	2.0	5.0	23.0	0	0	▲	SS	616	6.3
42	3.0	5.0	23.0	0	0	●	SS	679	2.5
43	3.0	4.0	27.0	3.0	6.0	●	304	706	3.0
44	3.0	4.0	30.0	3.0	6.0	●	304	739	3.0

[0146] [表14]

45	1.5	4.0	19.0	0.5	10.0	●	SS	713	1.8
46	1.5	3.5	22.0	0.5	10.5	●	304	608	6.7
47	2.5	3.0	23.0	0.5	9.0	●	304	622	2.8
48	0.7	3.5	23.0	V 2.0	6.0	▲	SS	488	16.0
49	1.5	3.5	24.0	V 4.0	1.8	○	SS	569	19.0
50	0.7	2.5	20.0	V 2.0	4.3	○	SS	589	7.4
51	0.5	4.0	27.0	0	0	○	304	362	99.0
52	1.5	4.0	27.0	0	0	○	304	385	31.0
53	2.5	4.0	27.0	0	0	○	304	563	5.8
54	3.0	4.0	27.0	0	0	○	304	597	4.1
55	1.5	4.0	36.0	0	0	●	310	977	4.2
56	1.3	4.5	20.0	0	0	○	310	309	77.8
57	1.3	4.5	20.0	0.6	4.5	○	310	351	37.3
58	1.3	4.5	20.0	0.6	9.0	○	310	427	13.5
59	1.5	3.5	20.0	V8.0	1.8	○	310	479	18.7
60	1.5	3.5	20.0	V6.0	1.8	○	310	415	22.4
61	0.7	2.5	20.0	V6.0	4.3	○	310	368	14.6
62	2.0	2.6	19.0	6.0	2.6	○	SS	624	6.5

[0147] [表15]

63	2.0	4.0	24.0	6.0	7.2	●	SS	640	3.3
63−1	2.0	4.0	30.0	6.0	7.2	●	310	649	3.6
64	2.0	3.2	23.0	6.0	4.8	○	304	511	12.3
65	2.0	4.1	24.0	0.5	8.6	○	310	506	8.8
66	1.5	2.5	16.0	4.0	8.8	○	310	583	2.4
67	1.5	2.5	18.0	0.5	8.8	○	304	618	4.0
68	1.5	2.5	19.5	0.5	7.6	○	304	627	4.8
69	1.3	4.5	21.0	8.0	0	○	310	335	17.3
70	1.3	4.5	25.0	8.0	0	○	310	362	15.0
71	2.0	4.1	27.0	0	0	○	304	407	35.6
72	1.5	2.5	19.5	0.5	6.8	○	304	716	6.1

[0148] (1)Si×BとCrの相関

これらを整理して図示したのが図1である。炭素添加量を0.5～2.0%と著しく減少させたにも拘わらずSi×Bの積とCr含有量に関する相関図の適正範囲内において、No. 2, No. 6, No. 10—C. No. 15、No. 16、16－C, No. 23, No. 26, No. 32、No. 32－1、No. 33, No. 34、No. 38、No. 66, No. 67, No. 68, No. 72, 合金は磨耗係数が3～6でありステライトNo. 1, No. 6の約2倍以上の耐摩耗性を確保出来た合金が多数存在した。

[0149] さらに高炭素—高クロム鋳鉄系肉盛合金GL(WR＝6)と比較してもそれ以上の耐摩耗性が得られたことは画期的であり、現状では鉄基高温耐摩耗溶接肉盛合金のUF(WR＝2)が最高の耐摩耗性を持つ合金として世界的に認められているが、No. 66、No. 38はそれに匹敵する耐摩耗性をも確保出来た。

[0150] 傾向として上部限界曲線はCr含有量が約15%から約27%間ではSi×Bの数値が

約11．5から6まで下降し、Cr＝27％以上31％の間で数値が約6で飽和した。Si×Bがこの限界値を越えると曲げ性能が著しく低下し溶着金属自体に剥離、脱落を発生して極端に延性低下することを示した。

[0151] Si×Bの数値が高い程、耐摩耗性は向上するが、逆にSi×Bが低い値になると曲げ性能は良好になるが耐摩耗性が大幅に低下した。耐摩耗性の改善のためにNbを添加した。

[0152] (2)Nb添加の効果について

19％Cr含有量のNo．6合金に関しては、Si×B＝6．5、Nb添加量が0．5％で磨耗係数WR＝5．6が得られたが、同じCr量のNo．62合金に関して、Si×B＝2．6、Nb添加量が6．0％で磨耗係数＝6．5が得られ、ほぼ同じ程度の耐摩耗性が得られた。Si×Bが2．6の低値ならば、磨耗係数は9～15程度に低下するがNbを6％添加すれば摩耗係数が6．5にまで回復出来た。

[0153] Nbは確実に耐摩耗性を改善する能力を示した。Si×Bの数値が1．25～4．5の範囲になるとCr含有量に拘わらず磨耗係数WRが8～15と非常に悪くなる傾向が見られたが曲げ性能は逆に良くなった。この範囲内で耐摩耗性を向上させるためにはNbの添加量を4～8％の間で加減すれば改善出来る。Si×Bの積が4．5以上で11．5以下の範囲の場合にはNbの添加量を0．5～4％の範囲で添加量を調整し、Si×Bの積が約4．5以下に低下した場合には4～8％の添加量を選択すれば曲げ延性を低下させずに耐摩耗性の改善が図れる。

[0154] No．10合金の曲げ延性は●であるが、Si×Bの積が8．6と高いので、7程度に低下させれば○に変化させることが可能に成る。No．17合金もNb添加量を4％から1～2％までに減少すれば▲を○に改善出来る。上下限界曲線に囲まれた範囲内でNbの添加量の調整やSi×Bの調整を行えば良好な曲げ延性と優れた耐摩耗性が得られる事が判明した。

[0155] (3)Nbの置換元素としてのVの効果

通常、VはNbと同等の球状炭化物形成元素として効果があると言われているのでVの効果を調査した。NbとVとの耐摩耗性に与える効果の差異を調べるためにNb合金群とV合金群との比較を試みた。Nb添加合金群を表16に示し、V添加合金群を

表17に示す。

[0156] [表16]

Ｎｂ添加合金（Ｃｒは１層目含有量）

合金	Ｃ	Ｓｉ	Ｃｒ	Ｎｂ	ＳｉｘＢ	曲げ延性	母材	硬度	ＷＲ
７	０．７	２．５	２０	３	４．３	○	ＳＳ	５３３	１１．０
９	１．５	３．５	１９	４	１．８	○	ＳＳ	４０４	１１．０
２０	０．７	２．５	２５	３	４．３	○	３１０	４０５	１２．６
２９	１．５	３．５	２３	６	１．８	○	３０４	６２１	９．３

[0157] [表17]

Ｖ添加合金群（Ｃｒは１層目含有量）

合金	Ｃ	Ｓｉ	Ｃｒ	Ｖ	ＳｉｘＢ	曲げ延性	母材	硬度	ＷＲ
４８	０．７	３．５	２３	２	６．０	▲	ＳＳ	４８８	１６．０
４９	１．５	３．５	２４	４	１．８	○	ＳＳ	５８９	１９．０
５０	０．７	２．５	２０	２	４．３	○	ＳＳ	５８９	７．４
５９	１．５	３．５	２０	８	１．８	○	３１０	４７９	１９．０
６０	１．５	３．５	２０	６	１．８	○	３１０	４１５	２２．０
６１	０．７	２．５	２０	６	４．３	○	３１０	３６８	１５．０

[0158] Nb合金のNo．7とV合金のNo．50を比較したところ両者ともに母材はSS400，SixB＝4．3でC，Cr，Si添加量は同じであり、Nb＝3％、V＝2％であった。磨耗係数WRはNb合金が11．0、V合金が7．4でV添加の方が幾分耐摩耗性に優れていた。

[0159] Nb合金のNo．9とV合金のNo．49とを比較した。合金添加量は総て同一であり母材SS400も同じある。Nb＝4％，V＝4％と同一添加量で前者の磨耗係数WR＝11．0、後者WR＝19．0の差異を生じた。

[0160] Si×B＝4．3の場合にはNbよりVの添加量が幾分少ないにも拘わらずVの方がNbより耐摩耗性を向上させた。Si×B＝1．8の場合には同一添加量においてNbの方が圧倒的に耐摩耗性を向上させた。

[0161] 比較試験から判断してSi×B＝1．8と低い場合にはNb添加が有効であり、Si×B＝4．3と高い場合にはVの添加量がNbより少なくて耐摩耗性の向上に効果があることが判明した。やはりVはNbと同じく耐摩耗性の向上に貢献した。曲げ延性に関して

も問題なくVの添加量としてNbと同じ最高8%までに限定した。またNbとVとの共存添加も考えられ、両者の合計添加量が8%以下が好ましい。

[0162] (3)母材の種類が耐摩耗性に及ぼす影響

Cr含有量がおおよそ25%以上31%以内の場合にはSUS310S母材を多く使用したが、25%以下の場合には軟鋼，304ステンレス鋼の母材を併用して肉盛したので母材の相違による耐摩耗性の差異が憂慮された。なぜなら耐摩耗性を表す磨耗係数WRの数値がステンレス鋼母材と軟鋼母材とで得られた数値とを混合して比較したからである。本来ならば、同一母材で試験を行う必要があったが、溶着金属のクロム含有量を15%から31%の範囲にまで変動させる必要があったので、母材の溶け込みを利用して溶着金属のクロム含有量の調整に利用したために止むを得なかった。

[0163] 母材の種類が耐摩耗性に及ぼす影響を表18に示す。No6合金とNo. 19合金は同一成分添加量で母材の種類を前者がSS400，後者がSUS310Sにした。同様にNo. 7，とNo. 20合金は前者がSS400後者がSUS310S、No. 9とNo. 22合金は前者がSS400、後者が310Sであった。

[0164] [表18]

母材の相違が耐摩耗性に与える影響

合金の種類	母材の種類	硬度	耐摩耗性 WR
No. 6	SS400	HV615	5. 6
No. 19	SUS310S	HV501	4. 1
No. 7	SS400	HV533	11. 0
No. 20	SUS310S	HV405	12, 6
No. 9	SS400	HV404	11. 0
No. 22	SUS310S	HV358	11. 3

[0165] 母材の差異により影響を受けた因子は寧ろ硬度値であって耐摩耗性には殆ど影響を及ぼさなかった。これら磨耗係数の差異は特許請求範囲に含まれるために問題はなかった。従って、SS400とSUS310Sとの磨耗係数を同一と見做しても差し支え無いと判断できた。

[0166] (4)Ni含有量と曲げ延性との関係

溶着金属のNi含有量と曲げ加工性との関係を表19に示す。

[0167] [表19]

溶着金属のニッケル含有量と曲げ加工性との関係

合金番号	Ｎｉ添加量	母材	溶着金属のＮｉ含有量	平均値における差異	曲げ延性
Ｎｏ．１８	３．３％	３１０	７．５％～８．３％	５．７％	○
Ｎｏ．１８－１	０．０％	３０４	２．０％～２．４％		▲
Ｎｏ．１９	３．３％	３１０	７．５％～８．３％	５．７％	○
Ｎｏ．１９－１	０．０％	３０４	２．０％～２．４％		▲
Ｎｏ．３１	０．０％	３１０	５．０％～６．０％	３．３％	○
Ｎｏ．３１－１	０．０％	３０４	２．０％～２．４％		●

[0168] Cr含有量が約23～24%までがSS400, SUS304ステンレス鋼母材が使用され、Cr含有量が25%以上になるとSUS310Sステンレス鋼が使用された。SS400軟鋼母材が使用された場合のNi含有量の範囲は約0．0～10%、SUS304母材の場合には約2．0～12%、SUS310S母材の場合には約5．0～16%になる。

[0169] Cr含有量が23．5%以上31%未満において、Ni含有量が約3～6%増加すれば曲げ延性がSi×B値で約3ポイント改善される傾向がみられたが、割れを発生する合金も混在しており、この領域で囲まれる範囲においては各種元素の組み合せを精査して慎重に合金構成を行わなければならない。Cr含有量が23．5%以下の場合には、Ni含有量が7～8%になっても溶着金属は破断を発生し、Ni添加が割れ破断を防止する効果が無かった。

[0170] (5)Si×BとCr含有量との相関式

1)硬化金属の剥離、脱落を発生する上部限界曲線

15%≦Cr≦27%

$$Si\times B\leqq 2014/Cr^2+0.083Cr+1.05 \quad (1)$$

27%≦Cr≦31%

1．25%≦Si×B≦6．0% (2)

2)硬化金属の耐摩耗性WRが最低の15を保持できる下部限界曲線

15%≦Cr≦20．0%

$Si\times B=570/Cr^2-0.066Cr+1.145$ (3)

20．0%≦Cr≦31%

Si×B≧1．25 (4)

3)溶着金属のNi含有量が3～6%増加すると剥離、脱落上部限界曲線は23．5%≦Cr≦31，0%の範囲においてSi×B＝3ポイント分(1)式を上方に平行移動させ、割れが発生し難い範囲を拡大する。

[0171] (6)肉盛溶接材料の耐腐食性評価

本発明合金の耐腐食性は既に述べたようにWorthite合金を目標として開発した。その化学成分は以下のようである。C＜0．07%、Cr20%、 Ni25%， Si3．5%、Mo3．0%、Cu2．0%

[0172] その他、溶接材料としてDIN8556 E20．25．5LCuR26がある。その代表的な化学成分は以下のようである。C0．025%、Mn2%，Si0．4%，Cr21%，Ni25%，Mo5%，Cu1．8%，Nb0．1%，N0．08%

[0173] 両合金ともにNi含有量が高く、耐腐食性構造材料であり、耐摩耗性金属としては使用出来ない。後者の場合には溶接材料であるが、Si＝0．4%と低く、炭素含有量も極端に少ないので耐摩耗性金属としては使用出来なかった。従って、発明者は耐摩耗性金属として必要な炭素含有量を0．5%以上、2．0%以下とした。さらにSi含有が本開発合金の主題であるから、その範囲を2．5%≦Si≦5．5%にした。さらに耐摩耗性向上の為に炭化物形成元素のNb，Vを添加し、高硬度を与えるホウ化物を形成するBを共存添加した。

[0174] 2種類の耐腐食性合金を耐摩耗性合金に変質させると同時に2種類の合金が元々保持していた耐腐食性を劣化させないように合金設計を行った。DIN8556溶接棒は燐酸、硫酸、酢酸、塩、海水環境のプラント類の接合や耐食材料として軟鋼や低合金鋼上に肉盛して使用されているが耐摩耗材では無く機械構造部材への肉盛に

使用されている。

[0175] 曲げ延性と耐摩耗性が確保出来るグラフの範囲内でステライトNo．1、ステライトNo．6合金の耐腐食性より優れた合金を発明した。これらの合金の耐腐食性比較試験を行った。腐食試験は室温において10％硫酸水溶液、5％塩化第ニ鉄水溶液、10％塩酸水溶液、48％苛性ソーダ水溶液に480時間連続浸漬させた場合の腐食減量を測定し、その差異で耐腐食性の優劣を比較した。

[0176] SS400軟鋼、SUS310S、SUS304ステンレス鋼、高クロム鋳鉄，耐硫酸性鋼は板材から切り出し試験片とした。その他は総て肉盛材料であり、SUS310Sの上に5mm厚み肉盛して試験片を作成した。肉盛試験片は母材SUS310Sを含めた腐食減量であり、硬化金属自体を採取して腐食試験に供試することは一部の合金に割れを多発していることから比較が不可能になり、実機プラントを想定して母材込みの腐食試験とした。

[0177] 試験片の寸法は50×50mmとし、その肉厚は9mmにした。硬化金属の厚みは約5mmあり、硬化金属面を基準として母材面を切削して9mmの厚みを確保した。試験片の全表面積は68cm^2であった。単位面積当たりの腐食減量の表示を考えたが、母材金属のSUS310S異種金属が含まれているのでトータルの腐食減量測定値をそのまま表示して比較した。

[0178] 母材金属にSUS310Sを選択した理由は母材金属から溶け込みにより多量のクロムを溶着金属に移行させることにある。それにより溶着金属のCrの添加量調整が行いやすかった。SUS304では含有しているクロム量が18％と少なく、25％を含有するSUS310Sの方がより多量のクロムを母材金属から得易かった。さらに耐腐食性に優れていたからである。1層肉盛溶着金属のCr含有量は溶け込みの影響によりSUS310S母材金属からCrをピックアップして添加成分に比べ同等かより多く含有されるようになる。母材溶け込み率は25％とした。

[0179] Si×Bと第1層目溶着金属のCr含有量との相関図において、その囲まれた範囲内の合金を適当に選択して腐食試験行った。腐食試験を行った合金は外から○で囲み認識し易く配慮した。800℃以上の高温域において使用されるならばSUS310，310S耐熱ステンレス鋼母材が選択されるが、室温付近から800℃までの耐熱材料と

して選択される板材はSUS304, 316ステンレス鋼が主に使用される。従って、クロムの添加量から判断して1層目の溶着金属に含有されるCr含有量は約23～30%の範囲と想定される。それ以下のCr含有量の場合には軟鋼やエステン鋼を母材に選択され希釈を受けてクロム含有量が低下する場合が多い。耐腐食性を要求される場合には少なくとも母材金属にはステンレス鋼が採用され、304, 316, 316L鋼が主に使用される。従って、腐食試験は主にCr含有量が約23～30%の範囲を中心に行ったが一部低クロム鋼の調査も必要であるから16%クロム鋼も調査した。

[0180] No. 5合金はCr含有量が16%と低い場合、No. 10、17合金はCr含有量が27%、30%で高価なMoを含有している場合、No. 16, 14, 39合金はC含有量を2%、3%、5. 4%と変動させMoを含有していない場合、No. 22合金は10%Ni、No. 28合金はMn8%, No. 29合金はMo8%、No. 30合金はCu6%と本発明合金におけるNi、Mn、Mo、Cu等の各合金成分添加量の上限値に近い値を選択し、腐食の差異を調査した。調査結果を表20～22に総括した。

[0181] [表20]

耐腐食性比較に適用した各種合金化学成分

TP	溶着化学成分（Cr、Niは含有量、その他は添加量）								SixB	特徴
	C	Si	Mo	Cr	Ni	B	Nb	Cu		
5—C	1. 5	2. 5	4. 5	16	7, 5	1. 0	4. 0	4. 6	2. 5	低クロム
10—C	0. 7	3. 6	4. 6	27	7. 5	2. 4	0. 5	4. 5	8. 6	Moアリ
17—C	1. 5	3. 6	4. 6	30	7. 5	1. 0	4. 0	4. 6	3. 6	Moアリ
16—C	2. 0	3. 1	0	30	7. 5	1. 8	6. 0	3. 5	5. 6	Moナシ
14—C	3. 0	4. 1	0	30	7. 5	1. 8	6. 0	3. 5	7. 4	Moナシ
No. 39	5. 4	4. 0	0	23	5. 0	0	6. 0	3. 3	0	Moナシ
22—C	1. 5	3. 5	4. 6	25	12. 5	0. 5	4. 0	4. 6	1. 8	高Ni
28—C	1. 5	3. 5	4. 6	24	7. 5	0. 5	6. 0	4. 6 Mn8	1. 8	高Mn
29—C	1. 5	3. 5	8. 1	25	7, 5	0. 5	6. 0	4. 6	1. 8	高Mo
30—C	1. 5	3. 5	4. 6	25	7. 5	0. 5	6. 0	6. 0	1. 8	高Cu

[0182] [表21]

各種合金の耐腐食性比較試験結果

材質	鋼種	１０%硫酸溶液	５%塩化第二鉄溶液
ＳＳ４００	軟鋼	６２．２ｇ	５．２７ｇ
ＳＵＳ３０４	ステンレス鋼	９．６ｇ	０．１０５ｇ
ＳＵＳ３１０Ｓ	ステンレス鋼	０．１ｇ	０．０１ｇ
耐硫酸性鋼板	エステン一１鋼	１２７．２ｇ	４．１６ｇ
高クロム鋳鉄	耐摩耗鋳鉄	１３８．９ｇ	２６．３ｇ
ＧＬ	肉盛溶接棒	４８．３ｇ	８．３７ｇ
ＵＦ	肉盛溶接棒	１７．４ｇ	４．９３ｇ
ステライトNo．１	肉盛裸溶接棒	０．６４ｇ	０．０９ｇ
ステライトNo．６	肉盛裸溶接棒	０．５８ｇ	０．０２ｇ
No．５—Ｃ合金	低Ｃｒ	０．１７ｇ	０．１１６ｇ
No．１０—Ｃ合金	Ｍｏアリ	０．５６ｇ	０．０３７ｇ
No．１７—Ｃ合金	Ｍｏアリ	０．５５ｇ	０．２１０ｇ
No．１６—Ｃ合金	Ｍｏナシ	２．６０ｇ	０．３６３ｇ
No．１４—Ｃ合金	Ｍｏナシ	２．８０ｇ	１．４０４ｇ
No．３９合金	Ｍｏナシ	２０．００ｇ	６．４００ｇ
No．２２—Ｃ合金	高Ｎｉ	０．０３ｇ	０．１５５ｇ
No．２８—Ｃ合金	高Ｍｎ	０．０６ｇ	１．４８６ｇ
No．２９—Ｃ合金	高Ｍｏ	０．０３ｇ	０．０３４ｇ
No．３０—Ｃ合金	高Ｃｕ	０．０４ｇ	０．０６８ｇ

[0183] [表22]

１０%塩酸水溶液、４８%苛性ソーダ水溶液腐食試験

材質	１０%塩酸溶液		４８%苛性ソーダ水溶液
ＳＳ４００		２８．００ｇ	０．０２１０ｇ
ＳＵＳ３０４		２．８４ｇ	０．０００８ｇ
ＳＵＳ３１０Ｓ		０．１１ｇ	０．０００６ｇ
耐硫酸性鋼板		２．４２ｇ	０．０１８３ｇ
高クロム鋳鉄		１０１．３９ｇ	０．０１１０ｇ
ＧＬ		３２．５８ｇ	０．０１１０ｇ
ＵＦ		２５．５４ｇ	０．００４０ｇ
ステライトＮｏ．１		０．１１ｇ	重量増量
ステライトＮｏ．６		０．１４ｇ	重量増量
Ｎｏ．１０-Ｃ合金	Ｍｏアリ	０．０７５ｇ	０．００２３ｇ
Ｎｏ．１７－Ｃ合金	Ｍｏアリ	１．１５１ｇ	０．０１３０ｇ
Ｎｏ．１６－Ｃ合金	Ｍｏナシ	１．０８０ｇ	０．００９０ｇ
Ｎｏ．１４－Ｃ合金	Ｍｏナシ	０．２７７ｇ	０．０１９４ｇ
Ｎｏ．３９合金	Ｍｏナシ	０．４３５ｇ	０．０２１０ｇ

[0184] 腐食試験には母材に総てSUS310Sが使用されているので母材からCrをピックアップしCr含有量が増加した。例えばNo. 10合金はグラフの曲げ延性試験においてCr含有量が20%であるが、腐食試験片ではCr＝27%に増加した。当然、SUS310S母材からCr, Niを拾い、溶着金属のCr, Ni含有量は増加する。腐食試験番号は腐食を示す英語CorrosionのCを取って番号数値の後にCを付けた。

従って、腐食試験に関しての合金は総てC合金についてである。

[0185] (7)10%硫酸腐食について(C合金について)

10%硫酸溶液に480時間浸漬して行った腐食減量の比較により、No. 5, No22, No. 28, No. 29, No. 30合金類がステライトNo. 1, No. 6に比べ非常に優れた耐腐食性を示した。耐摩耗性を示す磨耗係数WRが8～10とステライトNo. 1と同等の耐摩耗性を示した。No. 10, No. 17合金はステライトと同等の耐腐食性を示したが耐摩耗性は本特許合金類の中で最高級の耐摩耗性を示し磨耗係数WRが3. 3であった。

[0186] これら鉄基合金が10%硫酸腐食に対してコバルト基合金のステライト合金より非常に優れた結果を示したことは驚異的であったので、その信憑性を確認するために再

度、腐食性の激しい濃度である40%硫酸溶液を選択し、この溶液を50～70度の範囲に加熱し試験片を4時間連続に浸漬した場合の腐食減量を比較した。再度、480時間に亘る腐食試験を行うことが困難なので、単なる確認試験であるから、短時間の加速試験として行った。その結果を表23に示した。

[0187] [表23]

４０%硫酸溶液—５０～７０℃加速腐食試験結果（試験時間；４Ｈ）

各種合金	合金の特徴	腐食減量
ステライトＮｏ．１	Ｃ＝２．５%、コバルト基合金	１．９４６ｇ
ステライトＮｏ．６	Ｃ＝１．２%、コバルト基合金	１．６６７ｇ
Ｎｏ．５—Ｃ	低Ｃｒ鋼	１．３０４ｇ
Ｎｏ．２２—Ｃ	１２．５%高Ｎｉ添加鋼	１．７６８ｇ
Ｎｏ．２８—Ｃ	８%高Ｍｎ添加鋼	１．６８７ｇ
Ｎｏ．２９—Ｃ	８%高Ｍｏ添加鋼	１．６７９ｇ
Ｎｏ．３０—Ｃ	６%高Ｃｕ添加鋼	２．３３１ｇ

[0188] 加速試験においてもステライトNo. 1, No. 6と同等かそれ以上の耐硫酸腐食性を示した。特に、No. 5合金は非常に優れており、No. 30合金はステライトより幾分劣ってはいるが大差が無く、同等と判断出来た。

[0189] 次に、炭素含有量が耐硫酸腐食に及ぼす影響を調査した。調査結果を表24及び25に示す。

[0190] [表24]

炭素含有量が耐硫酸腐食に及ぼす影響

合金Ｎｏ	Ｃ	Ｓｉ	Ｃｒ	Ｎｉ	Ｍｏ	Ｃｕ	Ｂ
１２—Ｃ	０．５	４．０	２９	３．６	４．６	４．６	１．７
１０—Ｃ	０．７	３．６	２７	３．３	４．６	４．５	２．４
１７—Ｃ	１．５	３．６	３１	３．３	４．６	４．６	１．０
Ａ	２．０	３．０	３０	３．３	４．６	４．６	０
Ｂ	２．５	５．１	３０	３．３	４．６	４．６	０
Ｃ	３．０	５．２	３０	３．３	４．６	４．６	０

[0191] [表25]

４８０時間浸漬試験比較

ＴＰ　Ｎｏ	炭素添加量	１０%硫酸溶液	１０%塩酸溶液
１２—Ｃ	０．５０	０．５９２５	０．０９４１
１０—Ｃ	０．７４	０．５６０８	０．０７４４
１７—Ｃ	１．５	０．５５１５	１．１５０７
Ａ	２．０	０．８４２５	０．４５２９
Ｂ	２．５	１．４８４０	０．１０６２
Ｃ	３．０	１．３４７０	０．１０５８

[0192] 炭素含有量が0．5%≦C≦3．0%範囲において、耐腐食性との相関を見ると硫酸腐食は炭素含有量に影響され易く、2%以上になると耐硫酸腐食性が低下する傾向を示した。ボロンは硫酸腐食に影響を及ぼさないと判断した。従って、硫酸腐食を受ける用途には炭素添加量が2%以下を使用すべきである。

[0193] 硫酸腐食に対して、従来鉄基耐摩耗金属では不可能と考えられていたが、耐食耐摩耗材料であり、高価なコバルトを50～65%を含有するステライトNo．1，No．6より優れ、しかも耐摩耗性がNo．1と同等かそれ以上の鉄基合金を発明した。世界的な見地から希少価値を持つコバルトを多量含有するステライト合金を単なる摩耗用途で消耗し、資源回収出来ない用途に使用されることは有効資源の無駄使いになり、これらの代替金属として本発明合金は今後使用されるべきである。

[0194] (8)塩酸腐食について

塩酸腐食に対して、No．29合金、No．10合金、No．30合金がステライト合金より優れていたが、特に10%塩酸溶液腐食試験では、No．10合金がステライトNo．1，No6の両者より優れており、耐塩酸腐食用途にはNo．10合金を使用することが重要である。

[0195] 炭素含有量が塩酸腐食に及ぼす影響を調査した。塩酸腐食に関してはNo．17合金のみ数値が他の合金に比べ約10倍程度の腐食減量を示したが他の合金に関して大差は無く溶着金属の炭素含有量による影響は見られない。確かにステライトNo．1は炭素含有量の少ないNo．6より耐塩酸腐食に強い傾向を示しており、耐塩酸腐食には硫酸腐食のように炭素添加量に影響されない。

[0196] ステライトに対抗するほどの耐腐食性を得るためには高価なMoの添加が必要であ

る。しかし、近年Moの合金単価が異常な値上がりを生じ多量添加すると合金コストに多大の影響を与え鉄基合金である安価なメリットを半減しかねない。そこで本発明者はステライトほどの耐腐食性を求めるのでは無く、同じ鉄基合金同士で比較して非常に耐腐食性に優れている合金を同時に発明した。それはNo. 16, No. 14である。

[0197] 鋳造で製作される高クロム鋳鉄と比較して、No. 16合金は10%硫酸腐食に関して約54倍、5%塩化第二鉄に関して約72倍、10%塩酸溶液に関して約94倍の耐腐食性を示した。No. 14合金はほぼ同じ傾向を示した。従来の鉄基合金である高炭素—高クロム鋳鉄系溶接合金GLに比べNo. 16合金は10%硫酸液では約19倍、5%塩化第ニ鉄液に関しては約23倍の耐食性に優れ、従来から使用されてきた高クロム鋳鉄系合金に比べ非常に優れた耐腐食性を持ち、鉄基合金としては耐食耐摩耗用途に充分適用可能であることを実証した。

実施例

[0198] 次に実施例を示し、比較例と対比することにより本発明の効果を明らかにする。近年、石油の価格高騰により、石炭輸入コストも連動して高騰し資源小国の我国は燃料高騰に困惑しているのが現状である。特に莫大な石炭量を使用する石炭火力発電所、製鉄所、セメント工場においては高価な良炭の使用量を減少させ、安価な粗悪炭との混炭使用が増加している。粗悪炭の中でも硫黄含有量の多い石炭が存在し、ストックヤードに野積されていると雨で水分が増加して石炭に含有されている硫黄分が水と反応して希硫酸を生じるようになる。

[0199] 実施例としては、石炭を粉砕機にまで導入する過程において、トラフコンベヤーがあるが、その底板ライナーが従来摩耗を受けることにより高炭素—高クロム鋳鉄系合金を肉盛された耐摩耗鋼板が使用されていた。その化学成分は既に述べたGL合金であった。硫黄含有量が多量含まれる石炭を混炭してからは従来、単なる摩耗であったので長期寿命を与えていたが、希硫酸の腐食を受けその寿命は僅か2. 5ヵ月に短縮した。その底板ライナーに本開発合金を適用したところ、1年経過しても全く腐食摩耗を発生しておらず、継続使用されている。

[0200] 高Si含有鋼の脆弱化を証明する為に上述した曲げ加工後のビード写真を撮影した。その中の代表例としてNo. 55合金は高Si含有の欠点である脆弱化を示しプレスで

圧下したビード表面が総てに亘り剥離を生じていた。しかし、本発明合金であるNo. 10－C合金は200Rの曲げ加工において、その健全性を示している。

[0201] クロム含有量の相違によるクロム炭化物の析出量に関して、低クロム含有鋼のNo. 5(Cr＝16%)と高クロム含有鋼のNo. 10－C(Cr＝27%)とのミクロ組織を比較した。図3の写真1及び図4に示すように、高クロム合金の10－Cには板状の粗大ホウ化クロム(Cr_2B)の晶出が見られ、No. 5合金には見受けられない。従って、重衝撃摩耗を受ける用途には低クロム鋼を使用し、軽衝撃を受ける摩耗用途には高クロム鋼を採用すれば良い。

図面の簡単な説明

[0202] [図1]曲げ加工性に及ぼすSi×B量及びCr量の影響を示す図表である。

[図2]合金評価に関する写真で、写真1は従来合金の針状組織を示す顕微鏡写真、写真2は従来合金の曲げ割れを示す試料断面の写真である。

[図3]写真1は本発明合金No. 10－Cの組織を示す顕微鏡写真、写真2は曲げ割れ試験後の写真である。

[図4]本発明合金No. 5の組織を示す顕微鏡写真である。

請求の範囲

[1] 重量%でC:0. 5～2. 5%、Si:2. 5～5. 5%、Mn:0～10%以下、Cr:15%～45%、Ni:0～13%、Cu:7%以下、Mo:10%以下、B:0. 5%～4. 5%、0≦Nb＋V≦8%を含み、残部が鉄及び不可避不純物からなる鉄基耐食耐磨耗性肉盛溶接材料。

[2] 請求項1に記載の成分に加えて、Ti:1. 0%以下、Al:3%以下、レアアースメタル:合計で0. 5%以下、N:0. 2%以下を1種または2種以上を含む鉄基耐食耐磨耗性肉盛溶接材料。

[3] 手溶接棒、フラックスコアード複合ワイヤ、金属パウダー又は鋳造棒である請求項1又は2に記載の鉄基耐食耐磨耗性肉盛溶接材料。

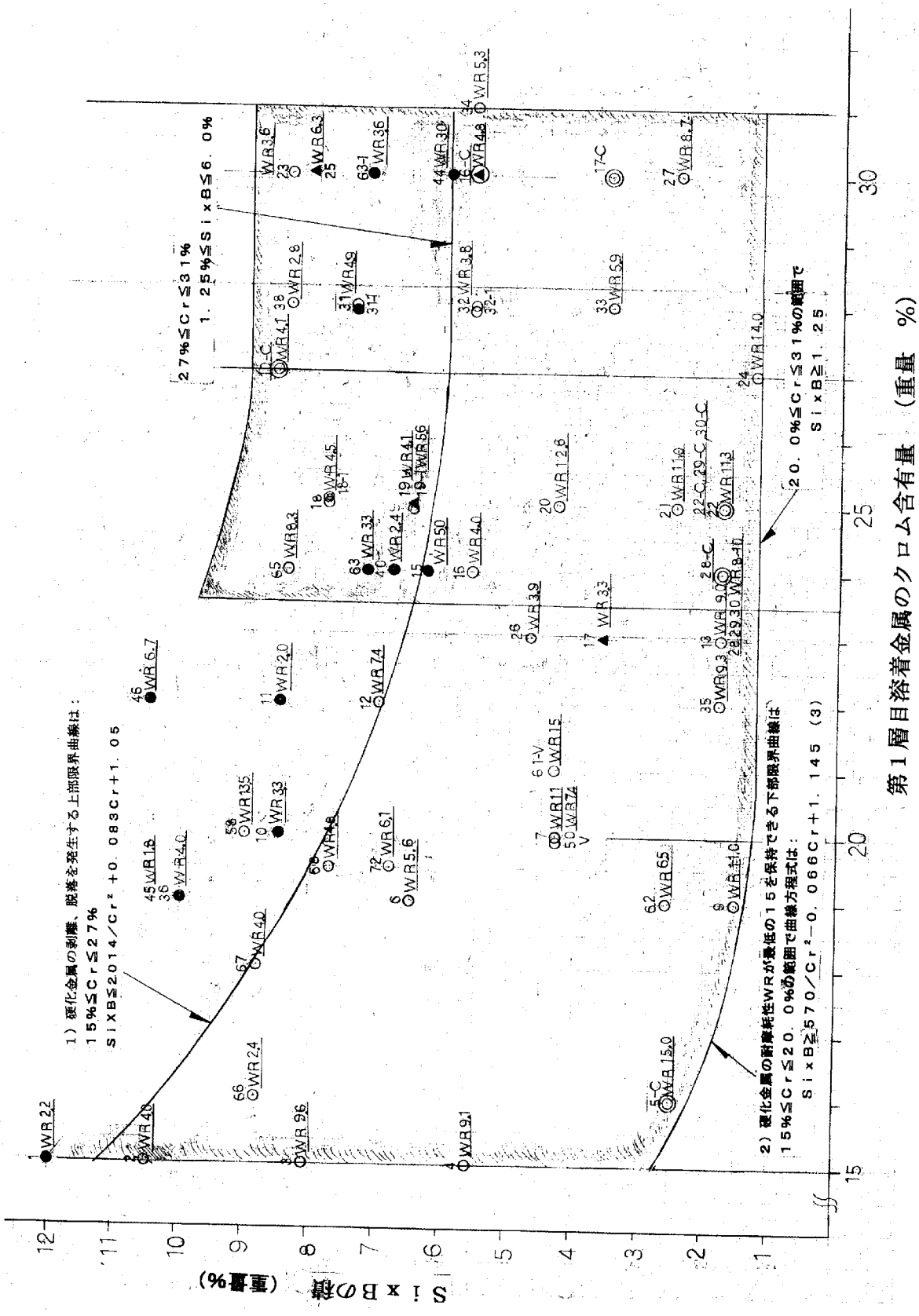
[4] 重量%でC:0. 5～2. 0%、Si:2. 5～4. 5%、Mn:0～10%以下、Cr:15～31%、Ni:0～16%、Cu:7%以下、Mo:10%以下、B:0. 5～3. 5%、0≦Nb＋V≦8%を含み、15%≦Cr＜27%の範囲において(Si×B)≦2014／Cr^2＋0. 083Cr＋1. 05を満足し、27%≦Cr≦31%の範囲において、1. 25%≦(Si×B)≦6. 0%を満足し、15%≦Cr＜20%の範囲において(Si×B)≧570／Cr^2－0. 066Cr＋1. 145を満足し、20%≦Cr≦31%の範囲において(Si×B)≧1. 25を満足する低炭素—高シリコン—高クロムーボロンーニオブ系の鉄基耐食耐摩耗性合金。

[5] 請求項4に記載の成分に加えて、Ti:1. 0%以下、Al:3%以下、レアアースメタル:合計で0. 5%以下、N:0. 2%以下を1種または2種以上を含む鉄基耐食耐摩耗性合金。

[6] 耐磨耗性及び耐食性が、コバルト基合金であるステライトNo. 1、No. 6に匹敵するかそれより勝る請求項4又は5に記載の鉄基耐食耐摩耗性合金。

[7] 肉盛溶接金属又は鋳鋼である請求項4又は5に記載の鉄基耐食耐摩耗性合金。

[図1]


1）硬化金属の剥離、脱落を発生する上部限界曲線は：
15%≦Cr≦27%
SixB≧2014／Cr²+0.083Cr+1.05
27%≦Cr≦31%
1.25%≦SixB≦6.0%
2）硬化金属の耐摩耗性WRが最低の15を保持できる下部限界曲線は：
15%≦Cr≦20.0%の範囲で曲線方程式は：
SixB≧570／Cr²−0.066Cr+1.145（3）
20.0%≦Cr≦31%の範囲で
SixB≧1.25
Si x Bの積（重量%）
第1層目溶着金属のクロム含有量（重量%）

[図2]

写真 1

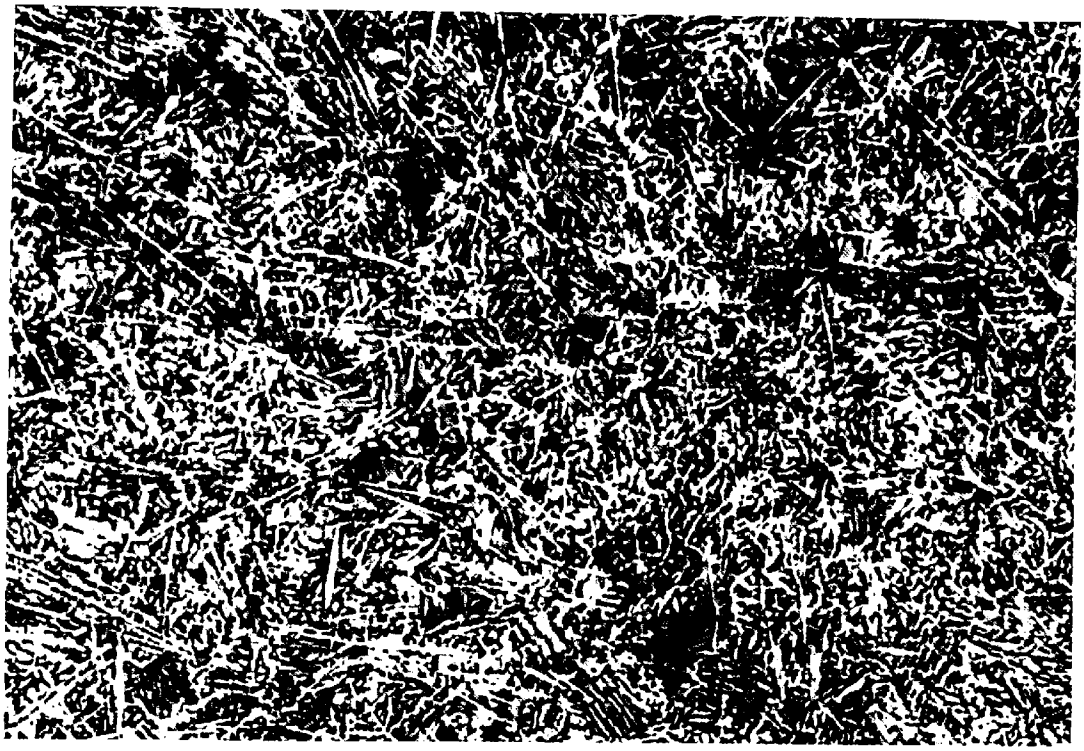


写真 2



[図3]

写真 1

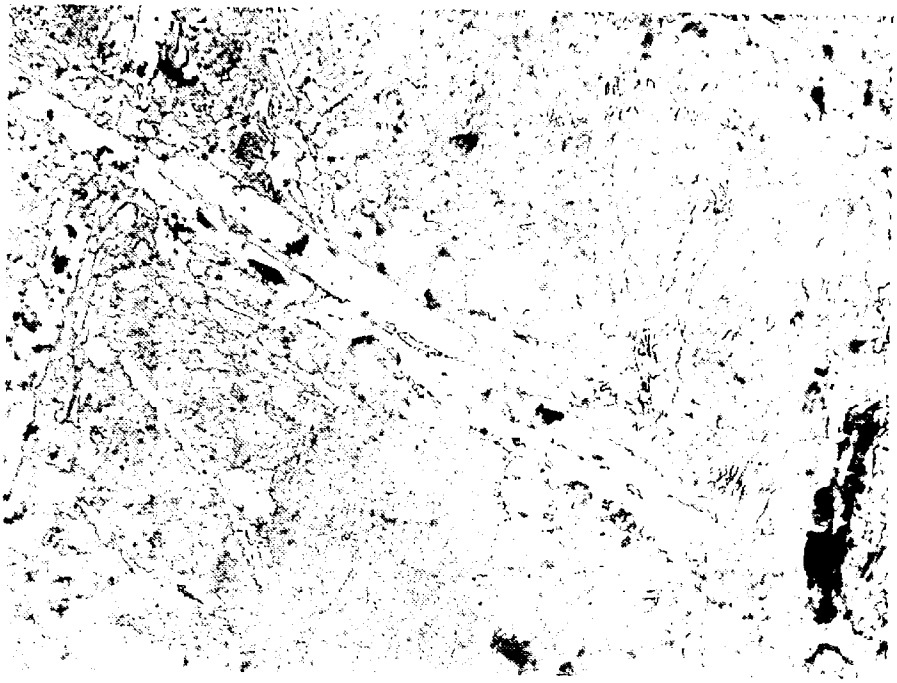
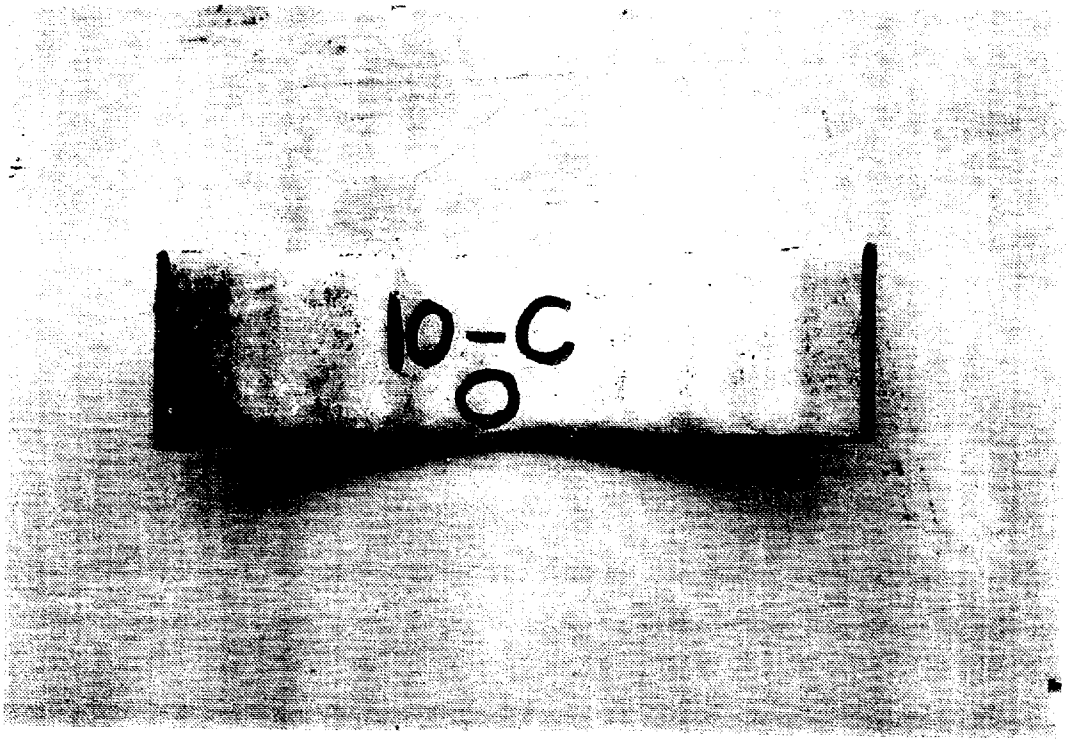
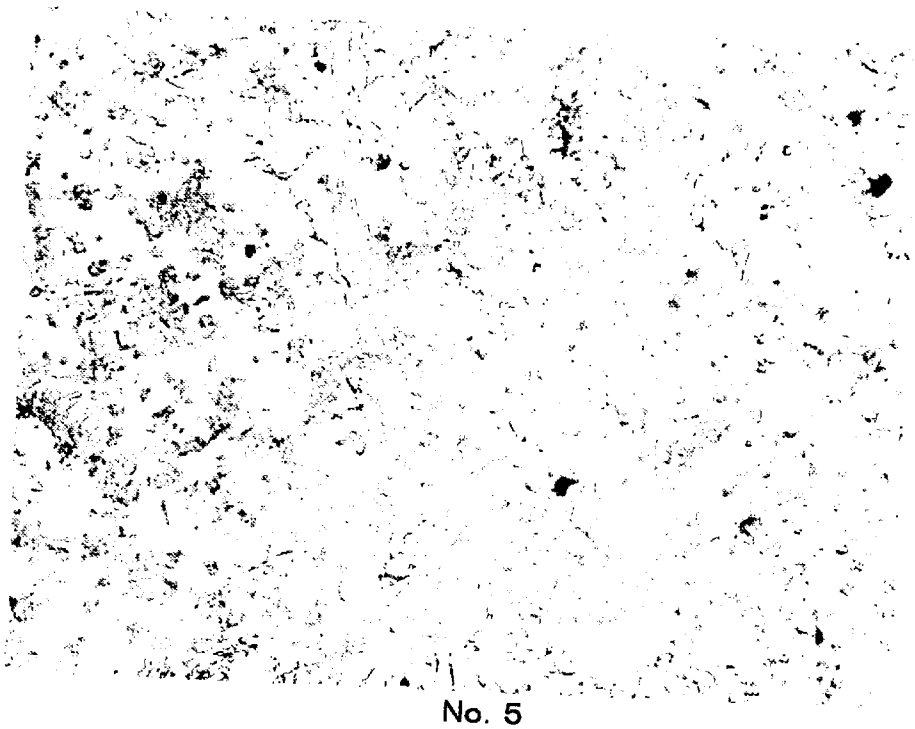


写真 2



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/315732

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B23K35/30(2006.01)i, *C22C38/40*(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)
B23K35/30, C22C37/00-38/60

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 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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 A	JP 11-226778 A (Aienuji Shoji Kabushiki Kaisha), 24 August, 1999 (24.08.99), Claims (Family: none)	1-3 4-7
X A	JP 6-45803 B2 (Sinto Brator Co., Ltd.), 15 June, 1994 (15.06.94), Claims (Family: none)	1,3 2,4-7
A	JP 2001-279369 A (Hitachi Metals, Ltd.), 10 October, 2001 (10.10.01), Claims; table 1 (Family: none)	4-7

☒ 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
06 November, 2006 (06.11.06)	14 November, 2006 (14.11.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/315732

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 4-500840 A (Warman International Ltd.), 13 February, 1992 (13.02.92), Claims & WO 91/02101 A1 & US 5252149 A	4-7
A	JP 50-149515 A (Tokushu Seiko Kabushiki Kaisha), 29 November, 1975 (29.11.75), Claims; table 1 (Family: none)	4-7
A	JP 54-19371 B2 (Director General of Institute for Materials Research, Tohoku University), 14 July, 1979 (14.07.79), Claims; tables (Family: none)	4-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３１５７３２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B23K35/30(2006.01)i，C22C38/40(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B23K35/30，C22C37/00-38/60

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	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６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	関連する請求の範囲の番号
X A	JP 11-226778 A（アイエヌジ商事株式会社）１９９９．０８．２４，特許請求の範囲　（ファミリーなし）	１－３ ４－７
X A	JP 6-45803 B2（新東ブレーター株式会社）１９９４．０６．１５，特許請求の範囲　（ファミリーなし）	１、３ ２、４－７
A	JP 2001-279369 A（日立金属株式会社）２００１．１０．１０，特許請求の範囲、表１　（ファミリーなし）	４－７

☑　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	国際調査報告の発送日
０６．１１．２００６	１４．１１．２００６

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）

郵便番号１００－８９１５

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）　４Ｋ　９１５４

鈴木　毅

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３５

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	関連する請求の範囲の番号
A	JP 4-500840 A（ワーマン　インターナショナル　リミテッド）１９９２．０２．１３，請求の範囲 & WO 91/02101 A1 & US 5252149 A	４－７
A	JP 50-149515 A（特殊製鋼株式会社）１９７５．１１．２９，特許請求の範囲、第１表　（ファミリーなし）	４－７
A	JP 54-19371 B2（東北大学金属材料研究所長）１９７９．０７．１４，特許請求の範囲、表　（ファミリーなし）	４－７