

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-516135

(P2016-516135A)

(43) 公表日 平成28年6月2日(2016.6.2)

(51) Int.Cl.

C22C 33/02 (2006.01)
 C22C 38/00 (2006.01)
 B22F 9/08 (2006.01)

F 1

C 22 C 33/02
 C 22 C 38/00
 C 22 C 33/02
 B 22 F 9/08

テーマコード(参考)

B 4 K 0 1 7
 3 O 4 4 K 0 1 8
 1 O 3 C
 A

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2016-500789 (P2016-500789)
 (86) (22) 出願日 平成26年3月7日 (2014.3.7)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年11月5日 (2015.11.5)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2014/021569
 (87) 國際公開番号 WO2014/149932
 (87) 國際公開日 平成26年9月25日 (2014.9.25)
 (31) 優先権主張番号 13/837,549
 (32) 優先日 平成25年3月15日 (2013.3.15)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 599058372
 フェデラルモーグル コーポレイション
 アメリカ合衆国、48034 ミシガン州
 、サウスフィールド、ウエスト・イレブン
 ・マイル・ロード、27300、タワー・
 300
 (74) 代理人 110001195
 特許業務法人深見特許事務所
 (72) 発明者 ボーリュー、フィリップ
 カナダ、アッシュ・2・エール 2・ア・
 4 ケベック州、モントリオール、アブニ
 ュ・ドゥ・ガスペ、7756

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐摩耗性および耐温度性用途のための粉末金属組成物、ならびにその製造方法

(57) 【要約】

高摩耗および高温用途のための粉末金属組成物は、3 . 0 ~ 7 . 0 重量%の炭素と、10 . 0 ~ 25 . 0 重量%のクロムと、1 . 0 ~ 5 . 0 重量%のタンゲステンと、3 . 5 ~ 7 . 0 重量%のバナジウムと、1 . 0 ~ 5 . 0 重量%のモリブデンと、0 . 5 重量%以下の酸素と、少なくとも40 . 0 重量%の鉄とを含む溶融鉄ベースの合金を噴霧することによって作られる。高い炭素含有率は、溶融物における酸素の可溶性を減少させ、そのため、下回ると炭化物形成元素を噴霧中に酸化させるであろうレベルまで酸素含有率を低下させる。粉末金属組成物は、少なくとも15体積%の量の金属炭化物を含む。炭素の量が増加するにつれて、粉末金属組成物の微小硬度は増大し、典型的には約800 ~ 1500 Hv 50である。

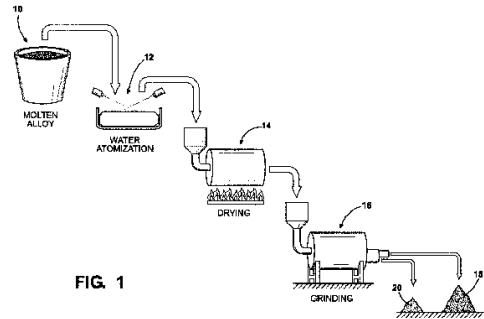


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粉末金属組成物であつて、

前記粉末金属組成物の総重量に基づいて、3.0～7.0重量%の炭素と、10.0～25.0重量%のクロムと、1.0～5.0重量%のタングステンと、3.5～7.0重量%のバナジウムと、1.0～5.0重量%のモリブデンと、0.5重量%以下の酸素と、少なくとも40.0重量%の鉄とを含む、粉末金属組成物。

【請求項 2】

3.5～4.0重量%の炭素と、11.0～15.0重量%のクロムと、1.5～3.5重量%のタングステンと、4.0～6.5重量%のバナジウムと、1.0～3.0重量%のモリブデンと、0.3重量%以下の酸素と、50.0～81.5重量%の鉄とを含む、請求項1に記載の粉末金属組成物。10

【請求項 3】

3.8重量%の炭素、13.0重量%のクロム、2.5重量%のタングステン、6.0重量%のバナジウム、1.5重量%のモリブデン、0.2重量%の酸素、70.0～80.0重量%の鉄、および2.0重量%以下の量の不純物から成っている、請求項2に記載の粉末金属組成物。

【請求項 4】

コバルト、ニオブ、チタン、マンガン、硫黄、シリコン、リン、ジルコニウムおよびタンタルのうちの少なくとも1つを含む、請求項1に記載の粉末金属組成物。20

【請求項 5】

前記粉末金属材料の総体積に基づいて、少なくとも15.0体積%の量の金属炭化物を含む、請求項1に記載の粉末金属材料。

【請求項 6】

前記金属炭化物は、 M_8C_7 、 M_7C_3 、 M_6C からなる群から選択され、Mは、少なくとも1つの金属原子であり、Cは、炭素である、請求項5に記載の粉末金属材料。

【請求項 7】

M_8C_7 は、 $(V_{6.3}Fe_{3.7})_8C_7$ であり、 M_7C_3 は、 $(Cr_{3.4}Fe_{6.6})_7C_3$ 、 $Cr_{3.5}Fe_{3.5}C_3$ および $Cr_4Fe_3C_3$ からなる群から選択され、 M_6C は、 Mo_3Fe_3C 、 Mo_2Fe_4C 、 W_3Fe_3C および W_2Fe_4C からなる群から選択される、請求項6に記載の粉末金属材料。30

【請求項 8】

粉末金属組成物を含む焼結材料であつて、前記粉末金属組成物は、前記粉末金属組成物の総重量に基づいて、3.0～7.0重量%の炭素と、10.0～25.0重量%のクロムと、1.0～5.0重量%のタングステンと、3.5～7.0重量%のバナジウムと、1.0～5.0重量%のモリブデンと、0.5重量%以下の酸素と、少なくとも40.0重量%の鉄とを含む、焼結材料。

【請求項 9】

前記粉末金属組成物は、3.5～4.0重量%の炭素と、11.0～15.0重量%のクロムと、1.5～3.5重量%のタングステンと、4.0～6.5重量%のバナジウムと、1.0～3.0重量%のモリブデンと、0.3重量%以下の酸素と、50.0～81.5重量%の鉄とを含む、請求項8に記載の焼結材料。40

【請求項 10】

前記粉末金属組成物は、3.8重量%の炭素、13.0重量%のクロム、2.5重量%のタングステン、6.0重量%のバナジウム、1.5重量%のモリブデン、0.2重量%の酸素、70.0～80.0重量%の鉄、および2.0重量%以下の量の不純物から成っている、請求項9に記載の焼結材料。

【請求項 11】

前記粉末金属組成物の総体積に基づいて、少なくとも15.0体積%の量の金属炭化物を含む、請求項8に記載の焼結材料。50

【請求項 1 2】

前記金属炭化物は、 M_8C_7 、 M_7C_3 、 M_6C からなる群から選択され、Mは、少なくとも1つの金属原子であり、Cは、炭素である、請求項11に記載の焼結材料。

【請求項 1 3】

M_8C_7 は、 $(V_{6.3}Fe_{3.7})_8C_7$ であり、 M_7C_3 は、 $(Cr_{3.4}Fe_{6.6})_7C_3$ 、 $Cr_{3.5}Fe_{3.5}C_3$ および $Cr_4Fe_3C_3$ からなる群から選択され、 M_6C は、 Mo_3Fe_3C 、 Mo_2Fe_4C 、 W_3Fe_3C および W_2Fe_4C からなる群から選択される、請求項12に記載の焼結材料。

【請求項 1 4】

前記金属炭化物は、前記粉末金属組成物の総体積に基づいて、約5.0～10.0体積%の量のバナジウムを多く含む炭化物、および約40.0～45.0体積%の量のクロムを多く含む炭化物を含む、請求項11に記載の焼結材料。 10

【請求項 1 5】

前記金属炭化物は、1～2マイクロメートルの直径を有する、請求項11に記載の焼結材料。

【請求項 1 6】

800～1500 Hv50の微小硬度および約1235(2255°F)の融点を有する、請求項8に記載の焼結材料。

【請求項 1 7】

前記粉末金属組成物に加えて、別の粉末金属を少なくとも30.0重量%さらに含む、請求項8に記載の焼結材料。 20

【請求項 1 8】

粉末金属組成物を形成する方法であって、

溶融鉄ベースの合金を設けるステップを備え、前記溶融鉄ベースの合金は、前記溶融鉄ベースの合金の総重量に基づいて、3.0～7.0重量%の炭素と、10.0～25.0重量%のクロムと、1.0～5.0重量%のタンゲステンと、3.5～7.0重量%のバナジウムと、1.0～5.0重量%のモリブデンと、0.5重量%以下の酸素と、少なくとも40.0重量%の鉄とを含み、前記方法はさらに、

前記鉄ベースの合金の噴霧小滴を提供するために前記溶融鉄ベースの合金を噴霧するステップを備える、方法。 30

【請求項 1 9】

前記噴霧小滴から酸化物膜を除去するために前記噴霧小滴を粉碎するステップを含む、請求項18に記載の方法。

【請求項 2 1】

焼結品を形成する方法であって、

溶融鉄ベースの合金を設けるステップを備え、前記溶融鉄ベースの合金は、前記溶融鉄ベースの合金の総重量に基づいて、3.0～7.0重量%の炭素と、10.0～25.0重量%のクロムと、1.0～5.0重量%のタンゲステンと、3.5～7.0重量%のバナジウムと、1.0～5.0重量%のモリブデンと、0.5重量%以下の酸素と、少なくとも40.0重量%の鉄とを含み、前記方法はさらに、 40

前記鉄ベースの合金の噴霧小滴を提供するために前記溶融鉄ベースの合金を噴霧するステップと、

前記噴霧小滴を任意に粉碎するステップと、

プリフォームを形成するために前記小滴を圧縮するステップと、

前記プリフォームを焼結するステップとを備える、方法。

【請求項 2 2】

前記焼結するステップの前に前記小滴をアニーリングするステップを含む、請求項21に記載の方法。

【請求項 2 3】

前記噴霧するステップは、少なくとも15体積%の量の金属炭化物を形成するステップ

10

20

30

40

50

を含む、請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 4】

少なくとも 30 . 0 重量 % の別の粉末金属を前記噴霧小滴と混合するステップを含む、請求項 2 1 に記載の方法。

【請求項 2 5】

約 1235 (2255 °F) の融点を有する、請求項 3 に記載の粉末金属組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本願は、2013年3月15日に出願された米国出願番号第 13 / 837,549 号の優先権を主張し、米国出願番号第 13 / 837,549 号の内容は、全文が引用によって本明細書に援用される。 10

【0 0 0 2】

技術分野

本発明は、一般に、粉末金属組成物および鉄ベースの合金から当該粉末金属組成物を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 3】

発明の背景

工具鋼グレードの粉末などの高硬度の予め合金化された鉄ベースの粉末は、さまざまな製品の粉末冶金製造において、単独で使用されるか、または他の粉末金属組成物と混合されるかのいずれかであり得る。工具鋼は、炭素と結合して M₆C、M₂C、M₃C、M₇C₃、M₂₃C₆などのさまざまな炭化物を形成する、クロム、バナジウム、モリブデンおよびタンゲステンなどの元素を含む。これらの炭化物は、非常に硬く、工具鋼の耐摩耗性に寄与する。 20

【0 0 0 4】

粉末金属処理の使用により、完全に合金化された溶融金属から粒子を形成することが可能になり、その結果、各粒子は、金属の溶融バッチの完全に合金化された化学的組成を有する。また、粉末金属プロセスにより、溶融金属が小粒子に急速に凝固することも可能になり、通常はインゴット鋳造と関係があるマクロ偏析を排除する。工具鋼などの高合金鋼の場合、各粒子内で炭化物の均一な分布が発生し得て、非常に硬くかつ耐摩耗性の粉末材料をもたらす。 30

【0 0 0 5】

噴霧により粉末を生成することが一般的である。工具鋼および非常に酸化しやすい高レベルのクロムおよび/またはバナジウムを含む他の合金の場合、ガス噴霧がしばしば使用され、溶融合金のストリームがノズルを介して保護チャンバーに注入され、溶融金属のストリームを小滴に分散させる窒素などの高圧不活性ガスの流れによって影響を受ける。不活性ガスは、合金元素が噴霧中に酸化することから保護し、ガス噴霧された粉末は、特徴的な平滑で丸みを帯びた形状を有する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 6】

粉末金属を製造するために水噴霧も一般に使用される。噴霧流体として窒素ガスの代わりに高圧水がされること以外は、水噴霧はガス噴霧と類似している。水は、より効果的な焼入れ媒体であり得て、そのため、従来のガス噴霧と比較して凝固速度が速いだろう。水噴霧された粒子は、典型的にはより不規則な形状を有し、これは、粉末金属成形体のより大きな生強度を達成するために、その後の粉末の圧縮中はより望ましいであろう。しかし、工具鋼および高レベルのクロムおよび/またはバナジウムを含む他の鋼の場合、噴霧流体として水を使用することにより、合金元素が噴霧中に酸化し、これらの合金元素を結合させて、炭化物を形成するための炭素との反応に利用できなくなる。その結果、水噴 40

50

50

50

50

霧が利用される場合には、水噴霧に続いて別の酸化還元および／またはアニーリングサイクルを行う必要があり得て、粉末は、加熱され、粉末グラファイトなどの還元剤または炭素もしくは他の還元剤の他の供給源の存在下で、または別の還元プロセスによって、非常に長い期間（約数時間または数日間）高温に保持される。グラファイトの炭素は、酸素と結合して、合金元素を自由にし、その結果、未加工の成形体への粉末の凝固後の後続の焼結および焼き戻し段階中に炭化物形成で利用できるようになるであろう。追加のアニーリング／還元ステップおよびグラファイト粉末の添加の必要性は、水噴霧プロセスによる高合金粉末の形成のコストおよび複雑さを増大させるということが理解されるであろう。

【課題を解決するための手段】

【0007】

発明の概要

本発明の一局面は、粉末金属組成物を製造する方法を提供し、上記方法は、溶融鉄ベースの合金を設けるステップを備え、上記溶融鉄ベースの合金は、3.0～7.0重量%の炭素と、10.0～25.0重量%のクロムと、1.0～5.0重量%のタンゲステンと、3.5～7.0重量%のバナジウムと、1.0～5.0重量%のモリブデンと、0.5重量%以下の酸素と、少なくとも40.0重量%の鉄とを含み、上記方法はさらに、上記鉄ベースの合金の噴霧小滴を提供するために上記溶融鉄ベースの合金を噴霧するステップを備える。

【0008】

本発明の別の局面は、焼結品を製造する方法を提供し、上記方法は、溶融鉄ベースの合金を設けるステップを備え、上記溶融鉄ベースの合金は、3.0～7.0重量%の炭素と、10.0～25.0重量%のクロムと、1.0～5.0重量%のタンゲステンと、3.5～7.0重量%のバナジウムと、1.0～5.0重量%のモリブデンと、0.5重量%以下の酸素と、少なくとも40.0重量%の鉄とを含み、上記方法はさらに、粉末金属組成物と称される上記鉄ベースの合金の噴霧小滴を提供するために上記溶融鉄ベースの合金を噴霧するステップを備える。上記方法は、次に、上記粉末金属組成物を別の粉末金属と混合するステップと、プリフォームを形成するために上記混合物を圧縮するステップと、上記プリフォームを焼結するステップとを含む。

【0009】

本発明の別の局面は、粉末金属組成物を提供し、上記粉末金属組成物は、上記粉末金属組成物の総重量に基づいて、3.0～7.0重量%の炭素と、10.0～25.0重量%のクロムと、1.0～5.0重量%のタンゲステンと、3.5～7.0重量%のバナジウムと、1.0～5.0重量%のモリブデンと、0.5重量%以下の酸素と、少なくとも40.0重量%の鉄とを含む。

【0010】

本発明の別の局面は、焼結された粉末金属組成物を提供し、上記焼結された粉末金属組成物は、上記焼結された粉末金属組成物の総重量に基づいて、3.0～7.0重量%の炭素と、10.0～25.0重量%のクロムと、1.0～5.0重量%のタンゲステンと、3.5～7.0重量%のバナジウムと、1.0～5.0重量%のモリブデンと、0.5重量%以下の酸素と、少なくとも40.0重量%の鉄とを含む。

【0011】

本発明のこれらのおよび他の特徴および利点は、粉末を製造するために使用されるプロセスを概略的に示す詳細な説明および添付の図面から当業者により明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】粉末金属組成物を製造するためのプロセスの概略図である。

【図2】硬度対炭素含有率を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

10

20

30

40

50

詳細な説明

予め焼結された粉末金属組成物とも称される鉄ベースの合金の高炭素粉末を製造するためのプロセスが、図1に概略的に示されている。当該粉末金属組成物は、安価に製造され、高い硬度を有し、当該硬度は、ガスまたは従来の水噴霧プロセスによって、より低い炭素レベルを有する同等の合金組成物で一般に達成される硬度を上回ると考えられる。

【0014】

当該プロセスは、まず、鉄ベースの合金のバッチ10を調製することを含む。当該鉄ベースの合金は、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)およびバナジウム(V)を含む炭化物形成元素と完全に合金化される。鉄ベースの合金は、溶融され、次いで噴霧器12に送られる。図1の実施の形態では、噴霧器は水噴霧器12であるが、代替的にはガス噴霧器であってもよい。ガス噴霧を使用すると、水噴霧よりもいくつかの特性を向上させることができ、例えば流れがよくなり、見かけ密度が向上し、酸素含有率が低くなる。また、ガス噴霧は、概して円形の形状を有する小滴を提供する。

10

【0015】

図1の水噴霧ステップでは、溶融バッチ10のストリームは、溶融ストリームを不規則な形状の完全に合金化された金属小滴または粒子に分散させて急速に凝固させる高圧水の流れによって影響を受ける。金属粒子の外面は、水および保護されていない霧囲気にさらされることにより酸化し得る。噴霧粒子は、乾燥器14を介して粉碎機16に送られ、そこで粒子は機械的に粉碎または破碎される。ボールミルまたは他の機械的縮小装置が利用されてもよい。噴霧小滴上に酸化物膜が形成される場合には、粒子の機械的粉碎は、外側酸化物膜を破碎して、粒子から分離させ、次いで、粉碎された粒子は、酸化物から分離され、噴霧粉末金属組成物18および酸化物粒子20が生成される。粉末金属粒子および/または酸化物粒子も破碎して、その結果、サイズが小さくなり得る。粉末金属組成物18は、さらに、サイズ、形状、および粉末金属に通常関連付けられる他の特性によって分類され得る。

20

【0016】

噴霧のために提供される鉄ベースの合金のバッチ10は、高い炭素含有率を有している。一実施の形態では、鉄ベースの合金は、鉄ベースの合金の総重量に基づいて、少なくとも3.0重量%の炭素、または3.0~7.0重量%の炭素、または3.5~4.0重量%の炭素、好ましくは約3.8重量%の炭素を含んでいる。鉄ベースの合金に存在する炭素の量は、炭化物形成元素の量および組成に左右される。しかし、炭素は、好ましくは、粉末金属組成物18の総体積に基づいて15体積%よりも多い量の金属炭化物を噴霧プロセス中に形成するのに十分な量存在している。

30

【0017】

過剰な炭素を鉄ベースの合金に添加する別の理由は、鉄ベースの合金が溶融および噴霧ステップ中に酸化することから保護するためである。炭素の量が増加すると、溶融鉄ベースの合金における酸素の可溶性が減少する。また、炭素の量は、特にCrおよび/またはVのレベルが高い場合に、炭化物析出物が属しているマトリックスが本質的にオーステナイトおよび/またはマルテンサイトのうちの1つであることを確実にする。

40

【0018】

「低い」酸素含有率とは、鉄ベースの合金の総重量に基づいて0.5重量%以下の量である。一実施の形態では、酸素含有率は、0.3重量%以下であり、例えば0.2重量%である。溶融物における酸素レベルを激減させることは、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)およびバナジウム(V)などの炭化物形成合金元素が、溶融または噴霧ステップ中に酸化し、その結果、自由に炭素と結合して炭化物を形成することから保護するというメリットを有する。

【0019】

また、鉄ベースの合金のクロム(Cr)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)およびバナジウム(V)は、粉末金属組成物18の総体積に基づいて少なくとも15.0体積%の量の金属炭化物を形成するのに十分な量存在している。コスト面での理由により、

50

炭化物形成合金元素のうちのいくつかの元素の量を他の元素よりも多くするという要求もある。したがって、M oは、高炭化物密度を有する非常に硬い炭化物を形成するための優れた選択肢であるが、例えばCrと比較して現在のところ非常に高価である。より高価な従来のM 2グレードの工具鋼と性能の点で少なくとも同等である低成本の工具グレード品質の鋼を開発するために、鉄ベースの合金は、比較的高いレベルのCr、より低いレベルのM o、および増量されたCを含むことができる。WおよびVの量は、形成されるべき炭化物の所望の量に応じてさまざまであり得る。鉄ベースの合金における炭化物形成合金元素の量を増加させることにより、噴霧ステップ中にマトリックスに形成される炭化物の量も増加し得る。また、Cr、M o、WおよびVは、好ましくは、他の粉末金属組成物と比較して、低成本で非常に優れた耐摩耗性を提供するのに十分な量存在している。

10

【0020】

一実施の形態では、鉄ベースの合金は、10.0～25.0重量%のクロム、好ましくは11.0～15.0重量%のクロム、最も好ましくは13.0重量%のクロムと、1.0～5.0重量%のタンゲステン、好ましくは1.5～3.5重量%のタンゲステン、最も好ましくは2.5重量%のタンゲステンと、3.5～7.0重量%のバナジウム、好ましくは4.0～6.5重量%のバナジウム、最も好ましくは6.0重量%のバナジウムと、1.0～5.0重量%のモリブデン、好ましくは1.0～3.0重量%のモリブデン、最も好ましくは1.5重量%のモリブデンとを含んでいる。

【0021】

鉄ベースの合金は、他の元素を任意に含んでいてもよく、当該他の元素は、耐摩耗性の向上または別の材料特性の向上に寄与し得る。例えば、鉄ベースの合金は、コバルト(Co)、ニオブ(Nb)、チタン(Ti)、マンガン(Mn)、硫黄(S)、シリコン(Si)、リン(P)、ジルコニア(Zr)およびタンタル(Ta)のうちの少なくとも1つを含み得る。一実施の形態では、鉄ベースの合金は、4.0～15.0重量%のコバルト、7.0重量%までのニオブ、7.0重量%までのチタン、2.0重量%までのマンガン、1.15重量%までの硫黄、2.0重量%までのシリコン、2.0重量%までのリン、2.0重量%までのジルコニア、および2.0重量%までのタンタルのうちの少なくとも1つを含んでいる。一実施の形態では、鉄ベースの合金は、粉末内で硫化物または硫黄を含む化合物を形成するために、予め合金化された硫黄を含んでいる。硫化物、例えばMnSおよびCrSは、機械加工性を向上させることが知られており、耐摩耗性に有益であり得る。

20

【0022】

噴霧のために提供される鉄ベースの合金の残部は、鉄である。一実施の形態では、鉄ベースの合金は、少なくとも40.0重量%の鉄、または50.0～81.5重量%の鉄、好ましくは70.0～80.0重量%の鉄を含んでいる。

30

【0023】

噴霧プロセスが水噴霧プロセスである場合、溶融鉄ベースの合金のストリームは、溶融鉄ベースの合金のストリームを不規則な形状の完全に合金化された金属小滴に分散させて急速に凝固させる高圧水の流れによって影響を受ける。好ましくは、各々の噴霧小滴は、3.0～7.0重量%の炭素と、10.0～25.0重量%のクロムと、1.0～5.0重量%のタンゲステンと、3.5～7.0重量%のバナジウムと、1.0～5.0重量%のモリブデンと、少なくとも40.0重量%の鉄とを含む完全な鉄ベースの合金の組成を有している。小滴の外面は、水および保護されていない雰囲気にさらされることにより酸化し得る。しかし、高い炭素含有率および低い酸素含有率は、噴霧ステップ中の酸化を大幅に制限する。

40

【0024】

噴霧されたままの状態では、噴霧中に起こる急速な凝固により、炭化物形成合金は、過飽和状態で存在し得る(例えばバナジウム)。合金元素の未酸化過飽和状態を高い炭素含有率と組み合わせることにより、事前のアニーリングサイクルを延長する(数時間または数日間)必要なく、炭化物(例えばM₈C₇ Vを多く含む炭化物)が、その後の焼結段

50

階中に非常に素早く(数分以内に)析出して十分に成長することが可能になる。噴霧されたままの粉末に存在するナノメートル炭化物は、焼結後にマイクロメートルサイズに成長する。しかし、粉末金属組成物18は、必要に応じて、例えば1~48時間、約900~1100の温度で、または必要に応じて他のアニーリングサイクルに従って、アニーリングされ得る。アニーリングは、粉末金属組成物18を粉碎する前にも後にも行われ得る。アニーリングは必須ではなく任意であるということが理解される。

【0025】

次いで、噴霧小滴は、乾燥器を介して粉碎機に送られ、そこで噴霧小滴は、酸化物膜を除去するために機械的に粉碎または破碎され、次いでふるい分けられる。酸化物膜がほとんどまたは全く存在していないくとも、機械的粉碎ステップは、粉末金属小滴を破碎してそのサイズを小さくするためにも使用され得る。小滴の硬く非常に微細なナノ構造は、粉碎のしやすさを向上させる。ボールミルまたは他の機械的サイズ縮小装置が利用されてもよい。典型的に水噴霧中に起こるような、噴霧ステップ中に噴霧小滴上に外側酸化物膜が形成される場合、機械的粉碎は、外側酸化物膜を破碎して、小滴のバルクから分離させる。粉碎された小滴が酸化物膜から分離されて、粉末金属組成物18および酸化物粒子20が生成される。しかし、小滴の炭化物形成元素は、溶融および噴霧ステップ中に高い炭素含有率によって酸化から保護される。予め焼結された粉末金属組成物18は、さらに、サイズ、形状、および粉末金属に通常関連付けられる他の特性によって分類され得る。ガス噴霧が使用される場合などの特定の場合においては、外側酸化物膜は、最小限であり、粉末金属組成物の一部であり得て、除去しなくとも許容可能であり、したがって、場合によつては、少なくとも外側酸化物層を壊す目的での粉碎は任意になる。しかし、粉碎は、粉末金属組成物のサイズを小さくするために依然として使用可能である。

10

20

30

【0026】

予め焼結された粉末金属組成物18の重量%単位の組成は、溶融および噴霧の前には、上記の鉄ベースの合金の組成と同じである。粉末金属組成物18は、典型的には、10.0~25.0重量%のクロム、好ましくは11.0~15.0重量%のクロム、最も好ましくは13.0重量%のクロムと、1.0~5.0重量%のタンゲステン、好ましくは1.5~3.5重量%のタンゲステン、最も好ましくは2.5重量%のタンゲステンと、3.5~7.0重量%のバナジウム、好ましくは4.0~6.5重量%のバナジウム、最も好ましくは6.0重量%のバナジウムと、1.0~5.0重量%のモリブデン、好ましくは1.0~3.0重量%のモリブデン、最も好ましくは1.5重量%のモリブデンとを含んでいる。

【0027】

また、粉末金属組成物18は、少なくとも3.0重量%の炭素、または3.0~7.0重量%の炭素、または3.5~4.0重量%の炭素、好ましくは約3.8重量%の炭素を含んでいる。炭素は、粉末金属組成物18の総体積に基づいて少なくとも15体積%の量の金属炭化物を提供するのに十分な量存在している。

【0028】

粉末金属組成物18における炭素の量が増加するにつれて、粉末金属組成物18の硬度も上昇する。これは、より多くの量の炭素が噴霧ステップ中により多くの量の炭化物を形成し、その結果、硬度を上昇させるからである。粉末金属組成物18における炭素の量は、総炭素(C_{total})と称される。

40

【0029】

また、粉末金属組成物18は、化学量論的量の炭素($C_{stoichi}$)を含んでおり、化学量論的量の炭素とは、平衡状態で合金炭化物において結合される炭素総量を表わす。炭化物のタイプおよび組成は、炭素含有率および合金元素含有率に応じてさまざまである。

【0030】

噴霧中に所望の量の金属炭化物を形成するために必要な $C_{stoichi}$ は、粉末金属組成物18に存在する炭化物形成元素の量に左右される。特定の組成についての $C_{stoichi}$

50

_{c_h} は、各々の炭化物形成元素の量に、各元素に特有の倍率を乗算することによって得られる。特定の炭化物形成元素では、倍率は、1重量%の当該特定の炭化物形成元素を析出させるために必要な炭素の量に等しい。倍率は、形成される析出物のタイプ、炭素の量、および各々の合金元素の量に基づいてさまざまである。また、特定の炭化物の倍率は、炭素の量および合金元素の量によってさまざまである。

【0031】

例えば、 M_8C_7 とも称される($Cr_{23.5}Fe_{7.3}V_{6.3}Mo_{3.2}W_2$)₈ C_7 の析出物を粉末金属組成物18に形成するために、炭化物形成元素の倍率は以下のように計算される。まず、 M_8C_7 炭化物の原子比が求められ、Crが1.88原子、Feが0.58原子、Vが5.05原子、Moが0.26原子、Wが0.23原子、およびCが7原子である。次に、 M_8C_7 炭化物の1モル当たりの各元素の質量が求められ、V=257.15グラム、Cr=97.76グラム、Fe=32.62グラム、Mo=24.56グラム、W=42.65グラム、およびC=84.07グラムである。次いで、各々の炭化物形成元素の重量比が求められ、V=47.73重量%、Cr=18.14重量%、Fe=6.05重量%、Mo=4.56重量%、W=7.92重量%、およびC=15.60重量%である。重量比は、47.73グラムのVが15.60グラムのCと反応することを示し、これは、1グラムのVが0.33グラムのCと反応することを意味している。 M_8C_7 炭化物において1.0重量%のVを析出するためには、0.33重量%の炭素が必要であり、したがって、Vの倍率は0.33である。同様の計算が倍率を求めるためになされ、Cr=0.29、Mo=0.06、およびW=0.03である。

10

20

20

【0032】

次に、各々の炭化物形成元素の量に関連の倍率を乗算し、次いでそれらの値の各々を加算することによって、粉末金属組成物18における $C_{stoichi}$ が求められる。例えば、粉末金属組成物18が4.0重量%のVと、13.0重量%のCrと、1.5重量%のMoと、2.5重量%のWとを含んでいる場合、 $C_{stoichi} = (4.0 \times 0.33) + (13.0 \times 0.29) + (1.5 \times 0.06) + (2.5 \times 0.03) = 5.26$ 重量%である。

30

【0033】

また、粉末金属組成物18は、1.1未満の $C_{tot}/C_{stoichi}$ 量を含んでいる。したがって、粉末金属組成物18が上限の7.0重量%の炭素を含んでいる場合、 $C_{stoichi}$ は、6.36重量%の炭素に等しいか、または6.36重量%の炭素未満になるであろう。 $C_{tot}/C_{stoichi}$ 比率は、固定された炭素含有率での合金元素の量に応じてさまざまであるが、 $C_{tot}/C_{stoichi}$ 比率は、1.1未満のままである。

30

【0034】

以下の表1は、粉末金属組成物18に見られる他の炭化物タイプ、ならびに一般的な炭化物化学量論についてのCr、V、MoおよびWの倍率の例を示す。しかし、当該表に記載されている各々の炭化物における金属原子は、倍率に影響を及ぼすであろう他の原子に部分的に置き換えられてもよい。

40

【0035】

【表1】

表1

元素	炭化物タイプ	化学量論の例	倍率 $f_M (w\% / w\%)$
Cr	M_7C_3	$Cr_{3.5}Fe_{3.5}C_3$	0.20
		$Cr_4Fe_3C_3$	0.17
		$(Cr_{34}Fe_{66})_7C_3$	0.29
V	M_8C_7	$(V_{63}Fe_{37})_8C_7$	0.33
Mo	M_6C	Mo_3Fe_3C	0.04
		Mo_2Fe_4C	0.06
W	M_6C	W_3Fe_3C	0.02
		W_2Fe_4C	0.03

10

20

30

40

【0036】

金属炭化物は、噴霧プロセス中に形成され、少なくとも15.0体積%の量であるが、好ましくは40.0~60.0体積%、または47.0~52.0体積%、典型的には約50.0体積%の量で存在する。一実施の形態では、粉末金属組成物18は、約50.0体積%の総量で、クロムを多く含む炭化物、モリブデンを多く含む炭化物、タンゲステンを多く含む炭化物、およびバナジウムを多く含む炭化物を含んでいる。

【0037】

金属炭化物は、ナノスケールの微細構造を有している。一実施の形態では、金属炭化物は、1~400ナノメートルの直径を有している。上記で示唆したように、炭化物は、 M_8C_7 、 M_7C_3 、 MC 、 M_6C 、 $M_{2.3}C_6$ および M_3C を含むさまざまなタイプであり得て、Mは、Fe、Cr、V、Moおよび/またはWなどの少なくとも1つの金属原子であり、Cは、炭素である。一実施の形態では、金属炭化物は、 M_8C_7 、 M_7C_3 、 M_6C からなる群から選択され、 M_8C_7 は、 $(V_{63}Fe_{37})_8C_7$ であり、 M_7C_3 は、 $(Cr_{34}Fe_{66})_7C_3$ 、 $Cr_{3.5}Fe_3C_3$ および $Cr_4Fe_3C_3$ からなる群から選択され、 M_6C は、 Mo_3Fe_3C 、 Mo_2Fe_4C 、 W_3Fe_3C および W_2Fe_4C からなる群から選択される。また、粉末金属組成物18の微細構造は、ナノスケールのオーステナイトを含み、ナノスケールの炭化物とともにナノスケールのマルテンサイトを含んでいてよい。

【0038】

一実施の形態では、粉末金属組成物18は、本質的には、3.0~7.0重量%の炭素、10.0~25.0重量%のクロム、1.0~5.0重量%のタンゲステン、3.5~7.0重量%のバナジウム、1.0~5.0重量%のモリブデン、0.5重量%以下の酸素から成っており、残部は鉄から成っており、5.0重量%以下、好ましくは2.0重量%以下の量の付随的な不純物から成っている。しかし、粉末金属組成物18は、材料特性を向上させることができる他の元素を任意に含んでいてよい。一実施の形態では、粉末

50

金属組成物は、コバルト、ニオブ、チタン、マンガン、硫黄、シリコン、リン、ジルコニウムおよびタンタルのうちの少なくとも1つを含んでいる。例えば、鉄ベースの合金は、4.0～15.0重量%のコバルト、7.0重量%までのニオブ、7.0重量%までのチタン、2.0重量%までのマンガン、1.15重量%までの硫黄、2.0重量%までのシリコン、2.0重量%までのリン、2.0重量%までのジルコニウム、および2.0重量%までのタンタルのうちの少なくとも1つを含んでいてもよい。一実施の形態では、粉末金属組成物18は、粉末内で硫化物または硫黄を含む化合物を形成するために、予め合金化された硫黄を含んでいる。硫化物、例えばMnSおよびCrSは、機械加工性を向上させることが知られており、耐摩耗性に有益であり得る。

【0039】

10

粉末金属組成物18の残部は、鉄である。一実施の形態では、粉末金属組成物は、少なくとも40.0重量%の鉄、または50.0～81.5重量%の鉄、好ましくは70.0～80.0重量%の鉄を含んでいる。粉末金属組成物は、約1235(2255°F)の融点を有している。粉末金属組成物は、約1235(2255°F)で完全に溶融されるが、1150と同じぐらい低い温度ではわずかの液相を含み得る。粉末金属組成物18の融点は、炭素含有率および合金元素含有率に応じてさまざまである。

【0040】

20

粉末金属組成物18は、典型的には、800～1500HV50の微小硬度を有している。図2は、炭素含有率と比較した、アニーリングなしの粉末金属組成物の硬度を示し、炭素の量が増加するにつれて硬度が上昇することを示している。以下の表2も、粉末金属組成物が、13.0重量%のクロムと、2.5重量%のタンゲステンと、6.0重量%のバナジウムと、1.5重量%のモリブデンと、0.2重量%の酸素と、70.0～80.0重量%の鉄と、2.0重量%以下の量の不純物とを含む場合の、アニーリング前および後の、さまざまな量の炭素に対する硬度値を示している。データは、アニーリングなしであってもアニーリング後であっても、炭素含有量が増加するにつれて粉末金属組成物の硬度が上昇することを示している。なお、炭素含有量とは、アニーリング前の量である。炭素含有率は、アニーリング中にわずかに減少し得て、例えば0.15重量%まで減少し得る。しかし、依然として、炭素の量が増加するにつれて硬度値は上昇する。

【0041】

30

【表2】

炭素含有率 (重量%)	アニーリング前の硬度	アニーリング後の硬度
3.66%	975 HV0.025	450 HV0.025
3.03%	900 HV0.025	407 HV0.025
2.70%	810 HV0.025	382 HV0.025

【0042】

40

硬度は、本質的には焼結および焼き戻しを経ても維持されることができるが、炭化物を成長させるのに必要な量を上回って粉末金属組成物に含まれる過剰な炭素のうちのいくつかは、炭素含有率がより低い別の鉄粉末組成物と混合されると、硬質の粉末金属組成物から拡散し得る。この過剰な炭素の拡散は、微細構造の制御および特性の向上のために圧縮および焼結中に時として添加される炭素を多く含む粉末（例えば粉末グラファイト）の添加物の必要性を無くすまたは少なくとも減少させるという追加的なメリットを有する。ま

50

た、予め合金化された炭素は、別のグラファイト添加物により生じ得るグラファイト分離の傾向を減少させるであろう。

【0043】

粉末金属組成物18は、典型的には、さまざまな用途、特に自動車部品で使用可能な物品を形成するために圧縮および焼結される。焼結の前に、粉末金属組成物18は、好ましくは別の粉末金属または他の粉末金属の混合物と混合される。他の粉末金属は、合金化されていない鋼粉末、低合金化された鋼粉末、または合金化された鋼粉末、および非鉄粉末を含み得る。また、少量の他の金属または成分が混合物に存在していてもよい。

【0044】

一実施の形態では、混合物は、10.0～40.0重量%の粉末金属組成物18、好ましくは少なくとも20.0重量%の粉末金属組成物18を含んでいる。また、混合物は、30.0～90.0重量%の他の粉末金属を含むが、典型的には約60.0～80.0重量%の他の粉末金属を含んでいる。次に、混合物は圧縮され、次いで焼結される。

【0045】

焼結の前に、高炭素粉末金属組成物は、アニーリングされ得る。アニーリングは、粉末金属組成物18の圧縮率を上昇させ、それによって、より多くの粉末金属組成物18を混合物において使用することが可能になり、またはより高い圧粉密度に加圧することが可能になる。粉末金属組成物18がアニーリングされると、混合物における粉末金属組成物18の量は、40.0重量%を超える量、例えば60.0重量%までの量に増加させることができる。しかし、酸素を減少させて適切な微細構造を生成するために低炭素レベルを有する他の粉末金属組成物が必要であるような、粉末金属材料の長時間アニーリングまたは酸化物還元などの熱処理は、焼結の前には不要である。

【0046】

焼結された粉末金属組成物は、好ましくは、粉末金属組成物全体に微細にかつ均一に分散された金属炭化物を含んでいる。焼結された組成物のうちの100%が粉末金属組成物18で形成される場合、金属炭化物は、少なくとも15体積%、好ましくは40.0～60.0体積%、または47.0～52.0体積%、典型的には約50.0体積%の量で焼結された粉末金属組成物に存在している。一実施の形態では、焼結された粉末金属組成物は、約50.0体積%の総量で、クロムを多く含む炭化物、モリブデンを多く含む炭化物、タングステンを多く含む炭化物、およびバナジウムを多く含む炭化物を含んでいる。別の実施の形態では、焼結された粉末金属組成物は、焼結された粉末金属組成物の総体積に基づいて、約5.0～10.0体積%の量のバナジウムを多く含む炭化物、および約40.0～45.0体積%の量のクロムを多く含む炭化物を含んでいる。

【0047】

焼結された粉末金属組成物の金属炭化物は、マイクロスケールの微細構造を有している。一実施の形態では、バナジウムを多く含むMC炭化物は、約 $1\text{ }\mu\text{m}$ の直径を有し、クロムを多く含むM₇C₃炭化物は、約1～2 μm の直径を有している。また、微細な炭化物構造は、より均一な微細構造を示し得る。炭化物は、M₇C₃、M₈C₇、MC、M₄C₃、M₆C、M₂₃C₆、M₆C₅およびM₃Cを含むさまざまなタイプであり得て、Mは、金属原子であり、Cは、炭素である。例えば、炭化物は、M₈C₇、M₄C₃、M₆C₅などのVを多く含む炭化物、MC_x(xは、0.75から0.97までさまざまである)などのNbを多く含む炭化物、またはMCなどのTiおよびTaを多く含む炭化物を含み得る。また、焼結された粉末金属組成物の微細構造は、マイクロスケールのオーステナイトを含み、マイクロスケールの炭化物とともにマイクロスケールのマルテンサイトを含んでいてもよい。

【0048】

表3は、本発明の方法に従って調製された粉末金属組成物の例および比較のための商用グレードのM2工具鋼を含む。

【0049】

10

20

30

40

【表3】

表3. 組成(単位:重量%)

	Cr	V	Mo	W	C	Fe
本発明の実施例	13	6	1.5	2.5	3.8	残部
M2	4	2	5	6	0.85	残部

10

【0050】

粉末金属組成物18を別の粉末金属と混合し、焼結した。混合物の総重量に基づいて、粉末金属組成物は、20.0重量%の量で存在し、他の粉末金属は、80.0重量%の量で存在していた。焼結された混合物の粉末金属組成物18は、粉末金属組成物18の総体積に基づいて、約40～45体積%の量のクロムを多く含む炭化物、および約7体積%の量のバナジウムを多く含む炭化物を含んでいた。クロムを多く含む炭化物は、約1～2μmのサイズを有し、Vを多く含む炭化物は、約1μmのサイズを有していた。炭化物が析出された粒子の周囲のマトリックスは、本質的にはオーステナイト系であり、マルテンサイトおよびフェライトのいくつかの領域を有していた。

20

【0051】

焼結後の混合物の微小硬度は、約800～1500HV₅₀の範囲であった。本発明の粉末金属組成物を、15および30体積%で、一次低炭素低合金粉末組成物と混合した。高炭素粒子の硬度は、圧縮、焼結および焼き戻し後、1000HV₅₀を上回る値にとどまった。本発明の組成物からの炭素のうちのいくらかは、混合物の隣接する低炭素含有率一次粉末マトリックス材料に拡散した。

20

【0052】

焼結および焼き戻しサイクルを制御することにより、さまざまな量のフェライト、パラライト、ベイナイトおよび/またはマルテンサイトを含む一次マトリックスの特性を制御することができる。混合物の特性を変化させるため、例えば機械加工性を向上させるために、MnSおよび/または他の化合物などの添加物が混合物に添加されてもよい。本発明の粉末金属組成物は、本質的には安定したままであり、特性は、本質的には、一次マトリックス材料の特性を向上させるために利用されるその後の熱処理によって制約されなかつた。

30

【0053】

現状の好ましい実施の形態と関連付けて本発明を説明してきたため、説明は、本質的に限定的なものではなく例示的なものである。開示されている実施の形態に対する変更例および変形例が、当業者に明らかになり、本発明の範囲の範囲内であり得る。したがって、本発明の範囲は、これらの特定の実施例に限定されるべきではない。

40

【図 1】

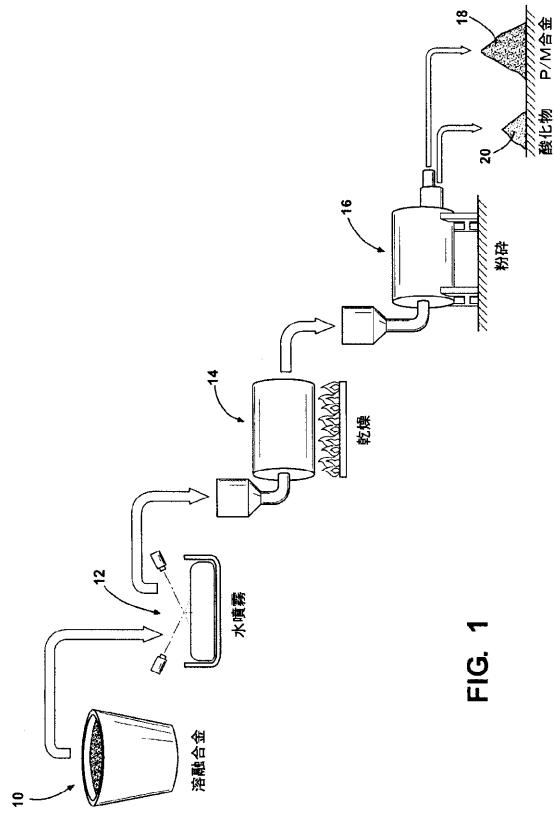


FIG. 1

【図 2】

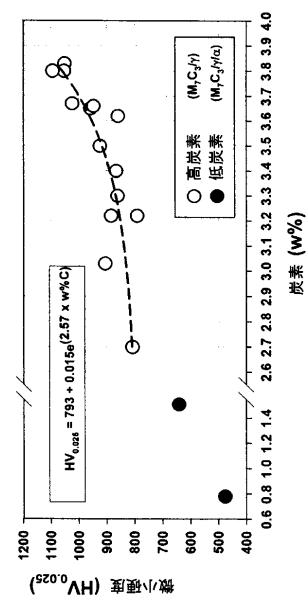


FIG. 2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2014/021569

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B22F9/08 C22C33/02 C22C37/06 ADD.
--

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) C22C B22F
--

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
--

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009/252636 A1 (CHRISTOPHERSON JR DENIS B [US] ET AL) 8 October 2009 (2009-10-08) the whole document -----	1-25
X	EP 0 266 149 A2 (HITACHI LTD [JP]; MH CENTER LTD [JP]) 4 May 1988 (1988-05-04) example P; table 2 -----	1,4-7,18
X	EP 0 130 177 A1 (VER EDELSTAHLWERKE AG [AT]) 2 January 1985 (1985-01-02) the whole document -----	1,2,4-9, 11-18, 21-24
X,P	WO 2013/134606 A2 (FEDERAL MOGUL CORP [US]) 12 September 2013 (2013-09-12) the whole document ----- -/-	1-7,18, 19

<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> 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
--

2 September 2014

10/09/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016
--

Authorized officer

Ceulemans, Judy

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2014/021569

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	US 2013/315772 A1 (CHRISTOPHERSON JR DENIS B [US] ET AL) 28 November 2013 (2013-11-28) the whole document -----	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2014/021569

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2009252636	A1	08-10-2009	CA 2721348 A1 CN 102057072 A EP 2271783 A2 KR 20110025739 A US 2009252636 A1 WO 2009126674 A2		15-10-2009 11-05-2011 12-01-2011 11-03-2011 08-10-2009 15-10-2009
EP 0266149	A2	04-05-1988	DE 3750947 D1 DE 3750947 T2 EP 0266149 A2 JP H055892 B2 JP S63109151 A US 4873150 A		16-02-1995 11-05-1995 04-05-1988 25-01-1993 13-05-1988 10-10-1989
EP 0130177	A1	02-01-1985	AT 383619 B DE 3461548 D1 EP 0130177 A1		27-07-1987 15-01-1987 02-01-1985
WO 2013134606	A2	12-09-2013	NONE		
US 2013315772	A1	28-11-2013	NONE		

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,H,R,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,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

(72)発明者 クリストファーソン , デニス・ビイ

アメリカ合衆国、53963 ウィスコンシン州、ウォーパン、ウエスト・ジェファーソン・ストリート、812

(72)発明者 ジョン・ファージング , レスリー

イギリス、ウォリックシャー州、ラグビー、モルバーン・アベニュー、32

(72)発明者 ショーエンウェッター , トッド

アメリカ合衆国、53963 ウィスコンシン州、ウォーパン、ウィルコックス・ストリート、7
43

F ターム(参考) 4K017 AA04 BA06 BB04 BB08 EA03 EA04 FA17
4K018 AA32 BA16 BC01 BC12 KA01