

(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1月9日(09.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/007406 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 41/89 (2006.01) C22C 19/05 (2006.01)
C04B 41/90 (2006.01) C22C 27/06 (2006.01)
C21D 1/00 (2006.01) C22C 29/02 (2006.01)
C23C 4/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/069079
- (22) 国際出願日: 2013年7月8日(08.07.2013)
- (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 2012-152980 2012年7月6日(06.07.2012) JP
- (71) 出願人: トーカロ株式会社(TOCALO CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒6580013 兵庫県神戸市東灘区深江北町
4丁目13番4号 Hyogo (JP). 東洋炭素株式会社
(TOYO TANSO CO., LTD) [JP/JP]; 〒5550011 大阪府
大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号 Osaka
(JP).
- (72) 発明者: 高島 剛(TAKABATAKE, Takeshi); 〒
6740093 兵庫県明石市二見町南二見14番地の
1 トーカロ株式会社内 Hyogo (JP). 大井出 雄
平(OHIDE, Yuhiei); 〒6740093 兵庫県明石市二見町
南二見14番地の1 トーカロ株式会社内 Hy-

ogo (JP). 折島 毅(ORISHIMA, Tsuyoshi); 〒5300001
大阪府大阪市北区梅田3-3-10 梅田ダイ
ビル10F 東洋炭素株式会社内 Osaka (JP). 泉
谷 正樹(IZUMIYA, Masaki); 〒7691102 香川県三
豊市詫間町松崎2791 東洋炭素株式会社内
Kagawa (JP). 多田 良臣(TADA, Yoshitomi); 〒
5300001 大阪府大阪市北区梅田3-3-10
梅田ダイビル10F 東洋炭素株式会社内
Osaka (JP).

(74) 代理人: 来代 哲男, 外(KITADAI, Tetsuo et al.);
〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島7丁目1
2番5-605 Osaka (JP).

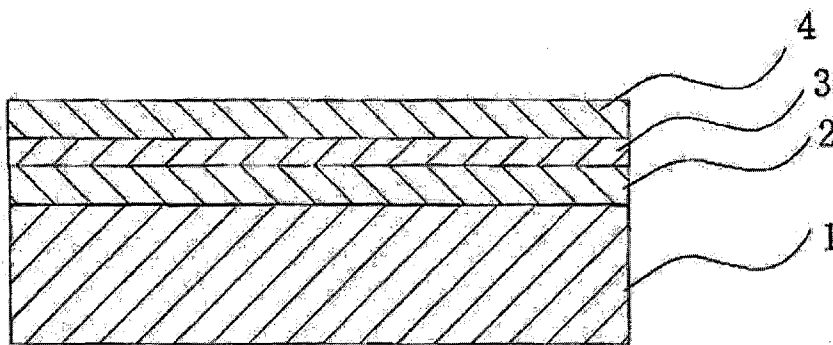
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,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

[続葉有]

(54) Title: CARBON MATERIAL HAVING THERMAL SPRAYED COATING LAYER

(54) 発明の名称: 溶射被覆層を有する炭素材料

[図2]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a carbon material which exhibits excellent oxidation wear resistance and in which there is excellent adhesion between a substrate and a coating layer. The carbon material is characterised by comprising: a carbonaceous substrate; a silicon carbide-containing carbonized layer which is formed on the surface of the carbonaceous substrate, has an arithmetic surface roughness (Ra) of at least 1µm, a Vickers hardness (HV) of at least 50, and in which the penetration depth of a portion which penetrates from the surface of the carbonaceous substrate is at least 50µm; and a thermal sprayed coating layer which is formed on the surface of the silicon carbide-containing carbonized layer. Therein, a top coat layer may be provided on the surface of the thermal sprayed coating layer.

(57) 要約: 基材と被覆層との密着性に優れ、しかも耐酸化消耗性にも優れた炭素材料を提供することを目的としている。炭素質基材と、該炭素質基材の表面に形成され、算術表面粗さRaが1µm以上、ピッカース硬さHVが50以上、及び上記炭素質基材の表面から浸透している部位における浸透深さが50µm以上である炭化ケイ素含有炭化層と、該炭化ケイ素含有炭化層の表面に形成された溶射被覆層と、を備えることを特徴とするものであり、上記溶射被覆層の表面には、トップコート層が設けられていても良い。

WO 2014/007406 A1



- (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))
 - 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正を受理した際には再公開される。(規則 48.2(h))

明細書

[発明の名称] 溶射被覆層を有する炭素材料

[技術分野]

[0001]

本発明は、表面に密着性、耐食性及び耐酸化消耗性に優れた溶射被覆層を有し、焼結炭素製の各種ロール類、金属及びガラス質溶解坩堝、反応容器、各種電池及び電解用電極、飛翔体構造部材、発熱体、などに好適に用いられる炭素材料に関する。

[背景技術]

[0002]

従来、炭素材料の耐酸化消耗性や表面硬度の低さを補う方法として、炭素材料の表面に硬度の高い被覆層を設けたり、酸素との接触を防ぐための被覆層を設けた被覆炭素材料について数多くの発明が開示されてきている。

[0003]

例えば特許文献1には、平均細孔半径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上の炭素基材を製品形状に加工した素材に、樹脂或いはその溶媒液に金属Si粉を混合懸濁したスラリーを、所定の部分にのみ塗布、乾燥、硬化し、さらに 1500°C 以上で焼成することを特徴とする炭素-炭化ケイ素複合材料の製造方法が開示されている。

[0004]

しかしながら、特許文献1に示された炭素-炭化ケイ素複合材料では、大気雰囲気中で 600°C 以上の雰囲気中に晒された場合の耐酸化消耗性が十分では無い。即ち、過酷な環境下での使用では、基材の炭素材料の酸化消耗を抑制することが困難であった。

[0005]

また、特許文献2には、金属溶射被覆層を有する炭素部材において、予めブラスト処理した炭素基材の表面に、炭素に対する線膨張係数比が 0.73

～1.44であり、界面における炭素との化学的親和力の大きいもののうち、Cr、Ti、V、W、Mo、Zr、NbおよびTaの中から選ばれるいずれか1種以上の金属もしくはその合金の溶射被覆層を形成し、密着性に優れた金属溶射被覆層を有する炭素部材が開示されている。

[先行技術文献]

[特許文献]

[0006]

[特許文献1] 特開平08-012474号公報

[特許文献2] 特開平05-070268号公報

[発明の概要]

[発明が解決しようとする課題]

[0007]

上記特許文献2に示された金属溶射被覆層を有する炭素部材では、炭素質基材の表面に金属溶射被覆層を直接形成するため、基材と金属溶射被覆層との高い密着性が得られ難かった。

[0008]

本発明は、上記の実情を鑑みて考え出されたものであり、その目的は、炭素質基材と溶射被覆層との密着性に優れた溶射被覆層を有する炭素材料を提供することである。

[課題を解決するための手段]

[0009]

上記目的を達成するため本発明に係る溶射被覆層を有する炭素材料は、炭素質基材と、該炭素質基材の表面に形成され、算術表面粗さRaが1 μ m以上、ビッカース硬さHVが50以上であって、少なくとも一部が上記炭素質基材中に浸透しており、浸透部における浸透深さが50 μ m以上である部分が存在する炭化ケイ素含有炭化層と、該炭化ケイ素含有炭化層の表面に形成

され、シリサイドを形成できる物質からなる溶射被覆層と、を備えることを特徴とする。

[発明の効果]

[0010]

本発明によれば、炭化ケイ素含有炭化層が炭素質基材と強固に密着し、且つ溶射被覆層と炭化ケイ素含有炭化層とが強固に密着するので、炭素質基材と溶射被覆層との密着性が飛躍的に向上するといった優れた効果を奏する。

[図面の簡単な説明]

[0011]

[図1] 第1実施例の実施例1に係る炭素材料の断面図である。

[図2] 第1実施例の実施例2～5に係る炭素材料の断面図である。

[図3] 炭素材料A2及び炭素材料Z10における加熱減量の推移を示すグラフである。

[図4] 炭素材料A2の耐酸化試験を行った後の断面写真である。

[図5] 炭素材料C2の断面SEM写真である。

[図6] 炭素材料C3の断面SEM写真である。

[図7] 炭素材料D1の断面SEM写真である。

[図8] 炭素材料D2の断面SEM写真である。

[図9] 炭素材料D3の断面SEM写真である。

[発明を実施するための形態]

[0012]

本発明の溶射被覆層を有する炭素材料は、炭素質基材と、該炭素質基材の表面に形成され、算術表面粗さRaが1 μ m以上、ビッカース硬さHVが50以上であって、少なくとも一部が上記炭素質基材中に浸透しており、浸透部における浸透深さが50 μ m以上である部分が存在する炭化ケイ素含有炭化層と、該炭化ケイ素含有炭化層の表面に形成され、シリサイドを形成できる物質からなる溶射被覆層と、を備えることを特徴とする。

[0013]

上記構成であれば、元来密着性の高い炭化ケイ素含有炭化層と炭素質基材との密着性が極めて強固なものとなり、且つ溶射被覆層と炭化ケイ素含有炭化層とが強固に密着するので、炭素質基材と溶射被覆層との密着性が飛躍的に向上する。

[0014]

また、炭化ケイ素含有炭化層の算術表面粗さ R_a を $1\mu\text{m}$ 以上に規制しているので、溶射被覆層を形成したときに、溶射被覆層が炭化ケイ素含有炭化層に確実に付着する。尚、算術表面粗さ R_a は、 $1\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、特に $3\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ （その中でも、 $5\sim 15\mu\text{m}$ ）であることがより一層好ましい。算術表面粗さ R_a の上限を規制するのは、算術表面粗さ R_a が大きくなり過ぎると、溶射被覆層の膜厚が不均一となって、薄い部分での機能低下を招く可能性が有るからである。また、ここにいう算術表面粗さ R_a は、JIS-B0601-2001（ISO4287-1997準拠）に基づく方法により測定された値をいう。

[0015]

またビッカース硬さ HV を50以上に規制しているので、溶射被覆層が形成された後の残留応力や熱応力による炭化ケイ素含有炭化層の表面の崩壊を防ぐことができる。このため、両層間の高い密着性が保持される。このようなことを考慮すれば、ビッカース硬さ HV は、200以上であることがより好ましく、特に1000以上であることがより一層好ましい。尚、ここにいうビッカース硬さは、JIS-Z2244に基づき、荷重500gで、10点測定の平均値を求める方法により測定された値をいう。

[0016]

更に、炭化ケイ素含有炭化層の少なくとも一部が上記炭素質基材中に浸透しており、浸透部における浸透深さが $50\mu\text{m}$ 以上である部分が存在しているので、炭化ケイ素含有炭化層と炭素質基材との密着性が十分に確保される。

尚、炭素質基材表面からの最小浸透深さは、 $50\ \mu\text{m}$ ～ $10\ \text{mm}$ であることがより好ましく、更に好ましくは $100\ \mu\text{m}$ ～ $6\ \text{mm}$ であり、特に $1.0\ \text{mm}$ ～ $3\ \text{mm}$ であることがより一層好ましい。ここで、炭素質基材への炭化ケイ素含有炭化層の浸透は、炭素質基材表面の気孔から行われるものである。また、炭素質基材表面からの最小浸透深さは、断面観察により測定された値である。

[0017]

ここで、上記炭素質基材は、表面に炭化ケイ素含有炭化層を形成可能なものであれば特に限定されるものではなく、押出炭素材を含む一般炭素材、一般黒鉛材、等方性黒鉛材、炭素質繊維を含む炭素材等を用いることができる。

[0018]

上記炭化ケイ素含有炭化層は、ポリイミド等の樹脂と金属ケイ素粉末とを溶媒中でスラリーにしたものを塗布した後、熱処理する方法（以下、TS法と称することがある）のみならず、CVD法、CVI法やコンバージョン法等の適宜の方法で形成することができる。

[0019]

上記溶射被覆層を形成する際の原料としては、シリサイドを形成できる金属材料、例えば、Cr、Ni、Si、Ti、Zr、Ta、Nb、W、Mo、Alを用いることができ、またこれらの金属元素のうち少なくとも一つ以上の元素を含む合金材料、或いは、上記金属元素の炭化物、ホウ化物を一つ以上含む化合物を用いることができる。また、溶射被覆層は、電気溶線式溶射法（アーク溶射法）、酸素・アセチレン燃焼炎を熱源とする粉末式溶射法（フレイム溶射法）、アルゴンガスまたは窒素ガスを主成分とする大気プラズマ溶射（大気プラズマ溶射法）、空気を除いた後アルゴンガスまたは窒素ガスで $100\sim 200\ \text{mbar}$ に減圧調整した雰囲気中でプラズマを熱源とする溶射法（減圧プラズマ溶射法）等により形成することができる。また、上記材料のうち、 $80\ \text{重量}\% \text{Cr} - 20\ \text{重量}\% \text{Ni}$ 、 $50\ \text{重量}\% \text{Cr} - 50\ \text{重量}$

%Ni、20重量%Cr-80重量%Ni、Cr₃C₂-25重量%NiCr、47重量%Co-29重量%Mo-18重量%Cr、38重量%Co-32重量%Ni-21重量%Cr-8重量%Al-0.5重量%Y等クロムを含有する材料が更に好適である。尚、溶射被覆層の膜厚は、小さ過ぎると耐酸化消耗性が十分でなくなり、大き過ぎると内部応力等により割れが生じやすくなることから、好適な膜厚は10~300 μ m程度で、より好ましくは30~100 μ m程度である。尚、ここにいう溶射被覆層の膜厚は、JIS-H8401に基づく方法により測定された値をいう。またシリサイドを形成しない溶射被覆層を設けるのであれば、後述のトップコート層の形成に用いる材質、方法等、溶射が可能な材質を用いて適宜溶射被覆層を設けることも可能である。

[0020]

上記溶射被覆層は、上記炭化ケイ素含有炭化層とシリサイドを形成できる物質からなることが望ましく、当該シリサイドは溶射時（溶射被覆層形成時）に形成されることが望ましい。

上記構成であれば、炭化ケイ素含有炭化層に含まれるケイ素と、溶射被覆層に含まれるシリサイドを形成できる物質とにより、溶射被覆層と炭化ケイ素含有炭化層との界面及びその近傍にシリサイドが形成される。このため、溶射被覆層と炭化ケイ素含有炭化層との間では、アンカー効果等の物理的な密着力が発揮されるのみならず、化学的な結合力も発揮される。したがって、両層間の密着性が飛躍的に向上する。また、上記シリサイドは、稠密な層状構造を成し、酸素の透過を抑制することができるので、炭素質基材への酸素の透過を抑えることも可能となる。したがって、炭素材料の耐酸化消耗性も向上させることができる。

尚、シリサイドは溶射時（溶射被覆層形成時）に形成されることが望ましいのは、当該溶射時に形成されれば、シリサイド形成において、別途の工程を経る必要が無くなる。したがって、溶射被覆層を有する炭素材料の製造コ

ストを低減できる。

[0021]

また本発明において、溶射被覆層の表面に、更に溶射によりトップコート層を設けても良い。トップコート層は、溶射被覆層と密着するものであれば、用いられる用途に応じて適宜のものを選択すればよく、上記溶射被覆層に用いる材料に加え、 $ZrSiO_4$ 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 MgO 、 CaO 又はこれらを含む複酸化物等を用いることができる。尚、トップコート層は、上記フレイム溶射法、上記大気プラズマ溶射法、又は、上記減圧プラズマ溶射法等により形成することができる。また、トップコート層の好適な膜厚は $50\sim 1000\mu m$ 程度で、より好ましくは $100\sim 500\mu m$ 程度であるが、用途に応じて適宜の膜厚を設定してもよい。ここにいうトップコート層の膜厚は、上記溶射被覆層と同様、JIS-H8401に基づく方法により測定された値をいう。

[0022]

また、本発明において、炭化ケイ素含有炭化層は金属ケイ素を含むものであってもよい。溶射被覆層を形成する際には、炭化ケイ素よりも金属ケイ素の方がシリサイドを形成し易い。したがって、炭化ケイ素含有炭化層に金属ケイ素が含まれていれば、より円滑にシリサイドが形成される。ここで、シリサイドは溶射被覆層と炭化ケイ素含有炭化層との界面及びその近傍に形成されるので、金属ケイ素は炭化ケイ素含有炭化層の表面及びその近傍に多く存在することが好ましい。具体的には、炭化ケイ素含有炭化層の表面及びその近傍で 0.01 atom\% 以上金属ケイ素が含有されることが好ましく、より好ましくは $0.1\sim 15\text{ atom\%}$ である。尚、上記TS法で金属ケイ素を含ませる場合には、スラリー塗布、熱処理という工程を経ているので、炭化ケイ素含有炭化層の表面及びその近傍に金属ケイ素が残存し易くなって、シリサイドが形成され易くなるという利点が発揮される。

[0023]

更に、上記TS法を用いた場合には、炭化ケイ素含有炭化層自体が酸化消耗性を備え、且つ高い耐熱性を有するので、この点からもTS法は好適である。加えて、上記TS法を用いた場合には、炭化ケイ素含有炭化層の表面硬度が高くなるので、溶射被覆層を形成した場合であっても、炭化ケイ素含有炭化層が破壊されるのを抑制できるという利点も発揮される。更にまた、TS法はスラリー中に樹脂が含まれ、この樹脂と金属ケイ素とが反応して炭化ケイ素を生成する。スラリーは炭素質基材の開気孔中に浸透して、炭素質基材の炭素表面を炭化ケイ素化すると共に、上記樹脂由来の炭化ケイ素も生成する。このため、開気孔中に炭化ケイ素が充填され、その炭化ケイ素が炭化ケイ素含有炭化層の一部を構成することで、炭素質基材と炭化ケイ素含有炭化層との密着性が極めて高くなる。この結果、溶射被覆層を形成する際に生じる熱衝撃や、溶射後の冷却時に、炭化ケイ素含有炭化層に強いストレスが加わっても、炭素質基材と炭化ケイ素含有炭化層との間で層間剥離が生じるのを著しく低減できる。

[0024]

また、本発明に係るハースロールは、酸化雰囲気中で熱せられた金属が走行する熱処理炉用ハースロールにおいて、ロール胴部が上述した溶射被覆層を有する炭素材料であることを特徴とするものである。ハースロールの使用条件は高温、酸素の存在及び外力といった極めて過酷なもので、とりわけ密着性及び耐酸化消耗性が要求される用途であるが、本発明に係る溶射被覆層を有する炭素材料を用いれば、これらの特性を十分に満たすことが可能である。

[0025]

また、本発明は、炭素質基材と、炭素質基材上に設けられた炭化ケイ素含有炭化層と、金属又は金属酸化物からなる被覆層とを備え、前記炭化ケイ素含有炭化層と被覆層との間に、金属シリサイド層が形成されていることを特徴とする。

[実施例]

[0 0 2 6]

以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明の溶射被覆層を有する炭素材料は下記実施例の内容によって制限されるものではない。

〔第 1 実施例〕

[0 0 2 7]

(実施例 1)

高密度が 1.91、平均細孔半径が 0.6 μm の等方性黒鉛材料（東洋炭素(株)製グレード名「HPG-59」）を 50×50×5 mm に加工し、炭素質基材とした。次に、ポリアミドイミド樹脂〔「AI-10」、小原化工(株)製〕を N-メチル-2ピロリドンに溶解して、20% 溶液とした。この溶液にケイ素粉末〔和光純薬工業(株)製：粒度 30～50 μm 〕を混合してスラリーを調製した。この際、ポリアミドイミド樹脂 100 重量部に対して、ケイ素粉末が 60 重量部となるように、ケイ素粉末の量を規定した。次いで、上記スラリーを上記炭素質基材の外面部分に厚さが約 3 mm となるように塗布した後、乾燥機中において 300℃ で硬化させた。更に、真空炉にて 1600℃ まで昇温して 30 分保持した後、冷却し取り出して、炭素質基材の表面に炭化ケイ素含有炭化層を形成した。尚、この炭化ケイ素含有炭化層において、算術表面粗さ Ra は 10 μm 、ビッカース硬さ HV は 2395、浸透部における浸透深さは 0.5 mm 以上であった。

[0 0 2 8]

次に、上記炭化ケイ素含有炭化層の表面に、大気プラズマ溶射法により、金属クロムを溶射して溶射被覆層を形成することにより、炭素材料を作製した。金属クロムの溶射条件は、プラズマガスが流量 63 L/min のアルゴンガスと水素ガスの混合ガス、電源出力が 38 kW、材料粒度が 5～45 μm とした。ここで、上記金属クロムからなる溶射被覆層の厚みを測定したところ、約 50 μm であった。

尚、上記炭素材料の構造は、図 1 に示すように、炭素質基材 1 の表面に、

炭化ケイ素含有炭化層 2 と、溶射被覆層 3 とが順に形成されている構造となっている。

このようにして作製した炭素材料を、以下、炭素材料 A 1 と称する。

[0 0 2 9]

(実施例 2 ~ 5)

図 2 に示すように、上記溶射被覆層 3 の表面に、それぞれ、ジルコン (3 5 0 μ m)、イットリア安定化ジルコニア (2 0 0 μ m)、ムライト (3 5 0 μ m)、又は、イットリア (3 5 0 μ m) から成るトップコート層 4 を形成したこと以外は、上記実施例 1 と同様にして炭素材料を作製した。尚、上記トップコート層 4 は、大気プラズマ溶射法により各材料を溶射して形成した。ジルコン、ムライト、イットリアの溶射条件は、プラズマガスが流量 5 3 L / m i n のアルゴンガスと水素ガスの混合ガス、電源出力が 4 0 k W、材料粒度が 1 0 ~ 4 5 μ m とした。イットリア安定化ジルコニアの溶射条件は、プラズマガスが流量 5 0 L / m i n のアルゴンガスと水素ガスの混合ガス、電源出力を 4 4 k W、材料粒度は 1 0 ~ 4 5 μ m とした。

このようにして作製した炭素材料を、以下それぞれ、炭素材料 A 2 ~ A 5 と称する。

[0 0 3 0]

(比較例 1 ~ 5)

炭化ケイ素含有炭化層を形成しなかった (炭素質基材の表面に直接、溶射被覆層を形成した) こと以外は、それぞれ、上記実施例 1 ~ 実施例 5 と同様にして炭素材料を作製した。

このようにして作製した炭素材料を、以下それぞれ、炭素材料 Z 1 ~ Z 5 と称する。

[0 0 3 1]

(比較例 6 ~ 9)

炭化ケイ素含有炭化層と溶射被覆層とを形成しなかった (炭素質基材の表

面に直接、トップコート層を形成した) こと以外は、それぞれ、上記実施例 2～実施例 5 と同様にして炭素材料を作製した。

このようにして作製した炭素材料を、以下それぞれ、炭素材料 Z 6～Z 9 と称する。

[0032]

(比較例 10)

溶射被覆層も、トップコート層も形成しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして炭素材料を作製した。

このようにして作製した炭素材料を、炭素材料 Z 10 と称する。

[0033]

(実験)

上記炭素材料 A 1～A 5 及び上記炭素材料 Z 1～Z 10 と同様の方法で、板状 (50 mm×50 mm×5 mm) の炭素質基材の一方の面 (50 mm×50 mm の片面) に溶射施工した試験片を作製した。これら試験片の 1000℃熱サイクル (室温から 30 分で 1000℃に昇温した後、1000℃で 1 時間保持し、更に室温に下がるまで放冷するというサイクル) を 5 回行い、溶射被覆層又はトップコート層の剥離状態を観察した。酸化減量は、熱サイクルで剥離が認められなかった皮膜仕様について、円柱状 (直径 10 mm×長さ 100 mm) の炭素質基材の外面全体に溶射施工した試験片を作製し、重量変化を電子天秤により 0.1 mg の精度で測定した。その結果を表 1 に示す。尚、溶射被覆層又はトップコート層の剥離は目視により観察した。また、酸化減量については、下記 (1) 式を用いて算出した。

$$\left[\frac{\text{実験後の炭素材料の重量} - \text{実験前の炭素材料の重量}}{\text{実験前の炭素材料の重量}} \right] \times 100 (\%) \cdots (1)$$

[0034]

[表 1]

| 炭素材料 | 炭化ケイ素含有炭化層の有無 | 溶射被覆層の有無 | トップコート層 | | 実験結果 | |
|------|---------------|----------|----------------------------|----------------------------|------|--------------|
| | | | 有無 | 種類 (膜厚) | | |
| A 1 | 有 | 有 | 無 | — | ◎ | |
| A 2 | | | 有 | シリコン (350 μ m) | ◎ | |
| A 3 | | | | イットリア安定化シリコニア (200 μ m) | ◎ | |
| A 4 | | | | ムライト (350 μ m) | ◎ | |
| A 5 | | | | イットリア (350 μ m) | ◎ | |
| Z 1 | 無 | | 有 | 無 | — | △ |
| Z 2 | | | | シリコン (350 μ m) | △ | |
| Z 3 | | | | イットリア安定化シリコニア (200 μ m) | × | |
| Z 4 | | | | ムライト (350 μ m) | △ | |
| Z 5 | | | | イットリア (350 μ m) | △ | |
| Z 6 | | 無 | シリコン (350 μ m) | × | | |
| Z 7 | | | イットリア安定化シリコニア (200 μ m) | × | | |
| Z 8 | | | ムライト (350 μ m) | × | | |
| Z 9 | | | イットリア (350 μ m) | △ | | |
| Z 10 | | | 有 | 無 | — | (酸化減量 0.24%) |

表 1 において、

×：溶射中に剥離

△：1000℃熱サイクルが 5 回以内で剥離

◎：1000℃×合計 39 時間加熱で酸化減量 0.2% 以下

[0 0 3 5]

表 1 から明らかなように、実施例の炭素材料 A 1 ～ A 5 は、比較例の炭素材料 Z 1 ～ Z 9 に比べて、密着性と耐酸化消耗性とに優れていることが分かる。したがって、トップコート層の形成の有無に関わらず、炭素質基材の表面に炭化ケイ素含有炭化層を形成することが必要であることが理解できる。

[0 0 3 6]

(実験 2)

炭素材料 A 2 及び炭素材料 Z 1 0 を、空气中で 1 0 0 0 °C に加熱して、重量変化による酸化消耗率の推移を調べたので、その結果を図 3 に示す。

[0 0 3 7]

図 3 から明らかなように、炭素材料 Z 1 0 では酸化消耗率が高く、質量が大きく減少しているのに対して、炭素材料 A 2 では質量減少は見られず、質量が若干増大していることが認められた。尚、炭素材料 A 2 における若干の増量は、トップコート層の酸化によるものであって、炭素材料の酸化は殆ど生じていないと推定される。

[0 0 3 8]

(実験 3)

炭素材料 A 2 を 1 0 0 0 °C 1 0 0 時間加熱後、即時水中に投入して冷却し、冷却後、空气中 1 0 0 0 °C で 2 0 0 時間の耐酸化試験を行ったので、当該試験後の断面写真を図 4 に、当該試験後の元素分析結果を表 2 に示す。

[0 0 3 9]

[表 2]

| 部分 | 元素割合 (%) | | | | | 合計 |
|------|----------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | C | O | Si | Cr | Zr | |
| 分析 1 | 34.73 | 0.00 | 65.27 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |
| 分析 2 | 11.65 | 0.00 | 22.24 | 66.11 | 0.00 | 100.00 |
| 分析 3 | 4.54 | 29.46 | 0.00 | 65.99 | 0.00 | 100.00 |
| 分析 4 | 0.00 | 7.29 | 0.00 | 92.71 | 0.00 | 100.00 |
| 分析 5 | 10.03 | 30.92 | 12.62 | 0.00 | 46.44 | 100.00 |
| 分析 6 | 92.35 | 7.65 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 100.00 |

[0040]

図 4 及び表 2 から明らかなように、炭素質基材上に形成された炭化ケイ素含有層上に、Cr シリサイド層が形成されている（分析 2 部分）が、極めて過酷な試験のため、Cr シリサイド層と溶射被覆層（分析 4 部分）とは剥離が生じている。しかしながら、Cr シリサイド層と炭化ケイ素含有層（分析 1 部分）とは強固に密着した状態となっている。他に、金属クロム層では、耐酸化性試験のため一部に酸化が生じている（分析 3 部分）が、炭化ケイ素含有層には酸化消耗が生じておらず、酸素も検出されていない（分析 1 部分）。この Cr シリサイド層と炭化ケイ素含有層との密着性により、優れた耐酸化消耗性と密着性が発現されることが推測される。

[0041]

[第 2 実施例]

（実施例 1～7）

溶射被覆層の種類を、それぞれ、80 重量% Cr - 20 重量% Ni、50 重量% Cr - 50 重量% Ni、20 重量% Cr - 80 重量% Ni、Cr₃C₂ - 25 重量% NiCr、47 重量% Co - 29 重量% Mo - 18 重量% Cr、38 重量% Co - 32 重量% Ni - 21 重量% Cr - 8 重量% Al - 0.5 重量% Y、95 重量% Ni - 5 重量% Al の比率としたこと以外は、それぞれ、上記第 1 実施例の実施例 2 と同様にして炭素材料を作製した。尚、溶射被覆層の厚みは、約 50 μm であった。

このようにして作製した炭素材料を、以下それぞれ、炭素材料B 1～B 7と称する。

[0 0 4 2]

(比較例)

溶射被覆層を形成しなかった（炭化ケイ素含有炭化層の表面に直接、トップコート層を形成した）こと以外は、上記第1実施例の実施例2と同様にして炭素材料を作製した。

このようにして作製した炭素材料を、以下、炭素材料Yと称する。

[0 0 4 3]

(実験)

上記第1実施例の実験と同様にして、炭素材料B 1～B 7及び炭素材料Yの1000℃熱サイクルを5回行い、溶射被覆層又はトップコート層の剥離状態を観察した。酸化減量は、1000℃で39時間暴露後の重量変化を測定した。その結果を表3に示す。

[0 0 4 4]

[表 3]

| 炭素材料 | 炭化ケイ素 含有炭化層 の有無 | 溶射被覆層 | | トップコート層 | | 実験結果 |
|------|-----------------------|-------|---|---------|-------------------|------|
| | | 有無 | 種類 | 有無 | 種類 (膜厚) | |
| B 1 | 有 | 有 | 80Cr-20Ni | 有 | ジルコン (350 μ m) | ◎ |
| B 2 | | | 50Cr-50Ni | | | ◎ |
| B 3 | | | 20Cr-80Ni | | | ◎ |
| B 4 | | | Cr ₃ C ₂ -25NiCr | | | ◎ |
| B 5 | | | Co-Mo-Cr | | | ◎ |
| B 6 | | | CoNiCrAlY | | | ◎ |
| B 7 | | | Ni-Al | | | ◎ |
| Y | | | 無 | | | — |

表 3 において、

×：溶射中に剥離

○：1000℃熱サイクルで剥離無し、1000℃×合計 3 9 時間加熱で酸化減量 0.2% 以上。

◎：1000℃×合計 3 9 時間加熱で酸化減量 0.2% 以下。

[0045]

表 3 から明らかなように、実施例の炭素材料 B 1 ~ B 7 は、比較例の炭素材料 Y に比べて、密着性と耐酸化消耗性に優れていることが分かる。したがって、シリサイドを形成する材料(炭素材料 B 1 ~ B 7 に用いた 80 重量% Cr - 20 重量% Ni 等) を用いて溶射被覆層を形成することで、金属クロム以外でも良好な密着性及び耐酸化消耗性が得られることが理解できる。

[0046]

[第 3 実施例]

(実施例 1)

高密度が 1.91、平均細孔半径が 0.6 μ m の等方性黒鉛材料(東洋炭素(株)製グレード名「HPG-59」)を 35 × 35 × 20 mm に加工し、炭

素質基材とした。次に、ポリアミドイミド樹脂〔「A I - 1 0」、小原化工(株)製〕をN-メチル-2ピロリドンに溶解して、20%溶液とした。この溶液にケイ素粉末〔和光純薬工業(株)製：粒度30~50 μm 〕を混合してスラリーを調製した。この際、ポリアミドイミド樹脂100重量部に対して、ケイ素粉末が60重量部となるように、ケイ素粉末の量を規定した。次いで、上記スラリーを上記炭素質基材の35×35mmの面に厚さが約1.5mm、塗布量が約4.0gとなるように塗布した後、乾燥機中において300℃で硬化させた。更に、真空炉にて1600℃まで昇温して30分保持した後、冷却し取り出して、炭素質基材の表面に炭化ケイ素含有炭化層を形成した。尚、この炭化ケイ素含有炭化層において、算術表面粗さRaは10 μm 、ビッカース硬さHVは1905、浸透部における浸透深さは0.5mm以上であった。

[0047]

次に、上記炭化ケイ素含有炭化層の表面に、大気プラズマ溶射法により、金属クロムを溶射して溶射被覆層を形成することにより、炭素材料を作製した。金属クロムの溶射条件は、プラズマガスが流量63L/minのアルゴンガスと水素ガスの混合ガス、電源出力が38kW、材料粒度が5~45 μm とした。ここで、上記金属クロムからなる溶射被覆層の厚みを測定したところ、約50 μm であった。

[0048]

更に上記溶射被覆層の表面に、プラズマガスが流量53L/minのアルゴンガスと水素ガスの混合ガス、電源出力が40kW、材料粒度が10~45 μm として、ジルコンを溶射してトップコート層を形成した。このトップコート層の厚みを測定したところ、約250 μm であった。

このようにして作製した炭素材料を、炭素材料C1と称する。

[0049]

(実施例2)

スラリーの塗布を、厚さが約0.2 mm、塗布量が約0.5 gとなるようにして、炭化ケイ素含有炭化層の算術表面粗さR_aを10 μm、ビッカース硬さHVを1850とした以外は、上記第3実施例の実施例1と同様にして炭素材料を得た。

このようにして作製した炭素材料を、炭素材料C2と称する。

[0050]

(実施例3)

スラリーの塗布を、厚さが約3.5 mm、塗布量が約8.0 gとなるようにして、炭化ケイ素含有炭化層の算術表面粗さR_aを10 μm、ビッカース硬さHVを2125とした以外は、上記第3実施例の実施例1と同様にして炭素材料を得た。

このようにして作製した炭素材料を、炭素材料C3と称する。

[0051]

(実験1)

上記炭素材料C1～C3について、炭素材料C1については断面の目視により、炭素材料C2及びC3について、図5及び図6に示す断面SEM写真により、炭化ケイ素含有炭化層の浸透深さを確認した。図5は炭素材料C2、図6は炭素材料C3の断面SEM写真である。

[0052]

図5、図6について、上方の白い層から、トップコート層、溶射被覆層であり、溶射被覆層の下の灰色の部分が炭化ケイ素含有炭化層である。炭化ケイ素含有炭化層の下方の黒い部分が炭素質基材である。炭化ケイ素含有炭化層は、炭素質基材の表面に灰色に層状部分が形成されると共に、炭素質基材の気孔中にも灰色の部分が浸透しているのが確認できる。

[0053]

ここで、炭化ケイ素含有炭化層の一部は、炭素質基材の表面から内部に浸透して形成されて、炭素質基材中に存在する開気孔中に浸入するが、図5、

図6の断面写真では、灰色の部分(炭化ケイ素部分)が閉気孔の様に見える。しかしながら、実際には、炭素質基材中に孤立しているように見える灰色の部分(炭化ケイ素部分)は、表面の炭化ケイ素含有炭化層とつながっている。尚、このように見えるのは、炭素質基材の気孔は屈曲した形状(不定形状)であるのに対して、写真では一平面しか表せないことに起因している。

各々の炭化ケイ素含有炭化層の浸透部における浸透深さを読み取ると、図5から炭素材料C2は90 μ m以上、図6から炭素材料C3は3mm以上であった。また断面の目視から、炭素材料C1は1.8mm以上であった。

[0054]

また炭素材料C1~C3について、溶射被覆層及びトップコート層の密着性を確認するため、室温から500 $^{\circ}$ Cに加熱して放冷するサイクルを2回繰り返す試験と、室温から1000 $^{\circ}$ Cに加熱して放冷するサイクルを2回繰り返す試験とを行った。その結果を表4に示す。

[0055]

[表 4]

| 炭素材料 | 炭化ケイ素含有炭化層 | | 溶射被覆層 | | トップコート層 | | 実験結果 |
|------|------------|------------------|-------|----|---------|---------------|------|
| | 有無 | 浸透部における浸透深さ (μm) | 有無 | 種類 | 有無 | 種類 (膜厚) | |
| C 1 | 有 | 1 8 0 0 以上 | 有 | Cr | 有 | ジルコン (250 μm) | ◎ |
| C 2 | | 9 0 以上 | | | | | ◎ |
| C 3 | | 3 0 0 0 以上 | | | | | ◎ |

◎ : 5 0 0 °C 及び 1 0 0 0 °C での試験で、いずれも溶射被覆層及びトップコート層に剥離無し

[0 0 5 6]

表 4 の試験結果から、炭化ケイ素含有炭化層における浸透部の浸透深さが 5 0 μm 以上であれば、溶射被覆層及びトップコート層について良好な密着性が得られることが明らかである。

[0 0 5 7]

[第 4 実施例]

(実施例 1)

炭素質基材として、平板状の C / C コンポジット材 (東洋炭素 (株) 製グレード名「CX-761」) を 3 5 × 3 5 × 2 0 mm に加工したものをを用いた。次に、ポリアミドイミド樹脂 [「AI-10」、小原化工 (株) 製] を N-メチル-2ピロリドンに溶解して、20% 溶液とした。この溶液にケイ素粉末 [和光純薬工業 (株) 製 : 粒度 3 0 ~ 5 0 μm] を混合してスラリーを調製した。この際、ポリアミドイミド樹脂 1 0 0 重量部に対して、ケイ素粉末が 6 0 重量部となるように、ケイ素粉末の量を規定した。次いで、上記スラリーを上記炭素質基材の 3 5 × 3 5 の面に、厚さが約 1 . 5 mm、塗布量が約 4 . 0 g となるように塗布した後、乾燥機中において 3 0 0 °C で硬化させた。更に、真空炉にて 1 6 0 0 °C まで昇温して 3 0 分保持した後、冷却し取り出し

て、炭素質基材の表面に炭化ケイ素含有炭化層を形成した。尚、この炭化ケイ素含有炭化層において、算術表面粗さ R_a は $10 \mu\text{m}$ 、ビッカース硬さ HV は 2395 、浸透部の浸透深さは約 7mm 以上であった。

[0058]

次に、上記炭化ケイ素含有炭化層の表面に、大気プラズマ溶射法により、アルミナを溶射して溶射被覆層を形成することにより、炭素材料を作製した。アルミナの溶射条件は、プラズマガスが流量 $53 \text{L}/\text{min}$ のアルゴンガスと水素ガスの混合ガス、電源出力が 40kW 、材料粒度が $10 \sim 45 \mu\text{m}$ とした。イットリア安定化ジルコニアの溶射条件は、プラズマガスが流量 $50 \text{L}/\text{min}$ のアルゴンガスと水素ガスの混合ガス、電源出力を 44kW 、材料粒度は $10 \sim 45 \mu\text{m}$ とした。ここで、上記アルミナからなる溶射被覆層の厚みを測定したところ、約 $50 \mu\text{m}$ であった。

[0059]

尚、上記炭素材料の構造は、第一実施例で挙げた図2に示したものと同様に、炭素質基材1の表面に、炭化ケイ素含有炭化層2と、溶射被覆層3、トップコート層4とが順に形成されている構造となっている。

このようにして作製した炭素材料を、以下、炭素材料D1と称する。

[0060]

(実施例2)

スラリーの塗布を、厚さが約 0.2mm 、塗布量が約 0.5g となるようにして、炭化ケイ素含有炭化層の算術表面粗さ R_a を $10 \mu\text{m}$ 、ビッカース硬さ HV を 1850 とした以外は、第4実施例の実施例1と同様にして炭素材料を得た。

このようにして作製した炭素材料を、炭素材料D2と称する。

[0061]

(実施例3)

スラリーの塗布を、厚さが約 3.5mm 、塗布量が約 8.0g となるよう

にして、炭化ケイ素含有炭化層の算術表面粗さ R_a を $10\ \mu\text{m}$ 、ビッカース硬さ HV を 2125 とした以外は、第4実施例の実施例1と同様にして炭素材料を得た。

このようにして作製した炭素材料を、炭素材料D3と称する。

[0062]

(比較例)

炭化ケイ素含有炭化層を形成せず、上記炭素質材料に直接同条件にてアルミナを溶射した以外は、第4実施例の実施例1と同様にして炭素材料を得た。

このようにして作製した炭素材料を、炭素材料Xと称する。

[0063]

(実験1)

上記炭素材料D1～D3について、断面SEM写真により、炭化ケイ素含有炭化層の浸透深さを確認した。図7は炭素材料D1、図8は炭素材料D2、図9は炭素材料D3の断面SEM写真である。

[0064]

図7～図9について、上方の白い層から、トップコート層、溶射被覆層であり、溶射被覆層の下の灰色の部分が炭化ケイ素含有炭化層である。炭化ケイ素含有炭化層の下方の黒い部分が炭素質基材である。炭化ケイ素含有炭化層は、炭素質基材の表面に灰色に層状部分が形成されると共に、炭素質基材の気孔中にも灰色の部分が浸透しているのが確認できる。尚、図7～図9の断面写真では、灰色の部分（炭化ケイ素部分）が閉気孔の様に見えるが、前記第3実施例と同様に、灰色の部分は、表面の炭化ケイ素含有炭化層とつながっている。

[0065]

各々の炭化ケイ素含有炭化層の浸透部の浸透深さを図7～図9から読み取ると、図7から炭素材料D1は約7mm以上、図8から炭素材料D2は約2mm以上、図9から炭素材料D3は約10mm以上（SEM写真には収まり

きっていないため、実物の断面を目視で確認)である。

[0066]

(実験2)

上記炭素材料D1～D3及び炭素材料Xを600℃まで加熱し、常温の水中に投下する熱衝撃試験を行った所、炭素材料Xは溶射被覆層が剥離した。これに対して、炭素材料D1～D3は溶射被覆層に剥離は見られず、極めて強固に密着していることが確認された。

[0067]

(実験3)

炭素材料D1のアルミナの溶射被覆層上に、SUS304のブロックを載置し、真空中(0.05～0.10 Torr)で1300℃、3時間保持した。その結果、炭素材料D1とSUS304とは反応が生じておらず、溶射被覆層が有効に機能していることが裏付けられた。

[0068]

[第5実施例]

(実施例1)

嵩密度が1.91、平均細孔半径が0.6 μ mの等方性黒鉛材料(東洋炭素(株)製グレード名「HPG-59」)を50×50×5mmに加工し、炭素質基材とした。次に、ポリアミドイミド樹脂[「AI-10」、小原化工(株)製]をN-メチル-2ピロリドンに溶解して、20%溶液とした。この溶液にケイ素粉末[和光純薬工業(株)製:粒度30～50 μ m]を混合してスラリーを調製した。この際、ポリアミドイミド樹脂100重量部に対して、ケイ素粉末が60重量部となるように、ケイ素粉末の量を規定した。次いで、上記スラリーを上記炭素質基材の外面部分に厚さが約3mmとなるように塗布した後、乾燥機中において300℃で硬化させた。更に、真空炉にて1600℃まで昇温して30分保持した後、冷却し取り出して、炭素質基材の表面に炭化ケイ素含有炭化層を形成した。この炭化ケイ素含有炭化層表面を研

磨して、算術表面粗さ R_a を $3 \mu\text{m}$ に調整した。またこの炭化ケイ素含有炭化層のビッカース硬さ HV は 2395 、浸透部の浸透深さは 0.5mm 以上であった。

[0069]

次に、上記炭化ケイ素含有炭化層の表面に、大気プラズマ溶射法により、金属クロムを溶射して溶射被覆層を形成することにより、炭素材料を作製した。金属クロムの溶射条件は、プラズマガスが流量 $63\text{L}/\text{min}$ のアルゴンガスと水素ガスの混合ガス、電源出力が 38kW 、材料粒度が $5\sim 45\mu\text{m}$ とした。ここで、上記金属クロムからなる溶射被覆層の厚みを測定したところ、約 $50\mu\text{m}$ であった。更に上記溶射被覆層の表面に、プラズマガスが流量 $53\text{L}/\text{min}$ のアルゴンガスと水素ガスの混合ガス、電源出力が 40kW 、材料粒度が $10\sim 45\mu\text{m}$ として、ジルコンを溶射してトップコート層を形成した。このトップコート層の厚みを測定したところ、約 $250\mu\text{m}$ であった。

このようにして作製した炭素材料を、炭素材料 E1 と称する。

[0070]

(実施例 2)

炭化ケイ素含有炭化層表面の算術表面粗さ R_a を $9\mu\text{m}$ に調整した以外は実施例 1 と同様にして、炭化ケイ素含有炭化層上に溶射被覆層及びトップコート層を形成した。このようにして作製した炭素材料を、炭素材料 E2 と称する。

[0071]

(実施例 3)

炭化ケイ素含有炭化層表面の算術表面粗さ R_a を $25\mu\text{m}$ に調整した以外は実施例 1 と同様にして、炭化ケイ素含有炭化層上に溶射被覆層及びトップコート層を形成した。このようにして作製した炭素材料を、炭素材料 E3 と称する。

[0072]

(実験)

炭素材料 E 1 ~ E 3 について、溶射被覆層及びトップコート層の密着性を確認するため、室温から 500℃ に加熱して放冷するサイクルを 2 回繰り返す試験と、室温から 1000℃ に加熱して放冷するサイクルを 2 回繰り返す試験とを行った。その結果を表 5 に示す。

[0073]

[表 5]

| 炭素材料 | 炭化ケイ素含有炭化層 | | 溶射被覆層 | | トップコート層 | | 実験結果 |
|------|------------|---------|-------|----|---------|-------------------|------|
| | 有無 | 表面粗さ Ra | 有無 | 種類 | 有無 | 種類 (膜厚) | |
| E 1 | 有 | 3 | 有 | Cr | 有 | ジルコン (250 μ m) | ◎ |
| E 2 | | 9 | | | | | ◎ |
| E 3 | | 25 | | | | | ◎ |

◎ : 500℃ 及び 1000℃ での試験で、いずれも溶射被覆層及びトップコート層に剥離無し

[0074]

表 5 の試験結果から、表面粗さ Ra が 3 μ m 以上であれば、溶射被覆層及びトップコート層について良好な密着性が得られることが分かる。

[産業上の利用可能性]

[0075]

本発明は、焼結炭素製の各種ロール類、金属及びガラス質溶解坩堝、各種電池及び電解用電極、飛翔体構造部材、発熱体などに好適に用いられる。

[符号の説明]

[0076]

1 : 炭素質基材

2 : 炭化ケイ素含有炭化層

3 : 溶射被覆層

4 : トップコート層

請求の範囲

[請求項 1]

炭素質基材と、

該炭素質基材の表面に形成され、算術表面粗さ R_a が $1 \mu m$ 以上、ビッカース硬さ HV が 50 以上であって、少なくとも一部が上記炭素質基材中に浸透しており、浸透部における浸透深さが $50 \mu m$ 以上である部分が存在する炭化ケイ素含有炭化層と、

該炭化ケイ素含有炭化層の表面に形成された溶射被覆層と、
を備えることを特徴とする溶射被覆層を有する炭素材料。

[請求項 2]

上記溶射被覆層は、上記炭化ケイ素含有炭化層とシリサイドを形成できる物質からなる、請求項 1 に記載の溶射被覆層を有する炭素材料。

[請求項 3]

上記シリサイドは溶射時に形成される、請求項 2 に記載の溶射被覆層を有する炭素材料。

[請求項 4]

上記溶射被覆層の表面には、溶射により形成されたトップコート層が設けられている、請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の溶射被覆層を有する炭素材料。

[請求項 5]

上記炭化ケイ素含有炭化層には金属ケイ素が含まれている、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の溶射被覆層を有する炭素材料。

[請求項 6]

酸化雰囲気中で熱せられた金属材が走行する熱処理炉用ハースロールにおいて、ロール胴部が請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の溶射被覆層を有する炭素材料であることを特徴とするハースロール。

[請求項 7]

炭素質基材と、炭素質基材上に設けられた炭化ケイ素含有炭化層と、金属又は金属酸化物からなる被覆層とを備え、

前記炭化ケイ素含有炭化層と被覆層との間に、金属シリサイド層が形成されていることを特徴とする炭素材料。

[請求項 8]

炭素質基材に、金属ケイ素と樹脂分とを溶媒中に分散させた溶液を塗布する工程と、

前記溶液の溶媒を揮発させる工程と、

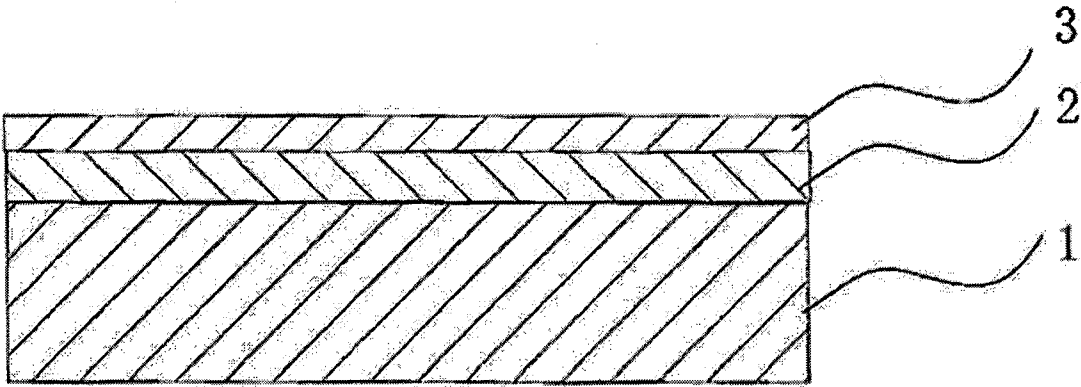
熱処理により、前記金属ケイ素と炭素質基材中の炭素及び前記樹脂分中の炭素とを反応させて、前記炭素質基材上に炭化ケイ素含有炭化層を生成させる工程と、

前記炭化ケイ素含有炭化層上に溶射により溶射被覆層を設ける工程と、

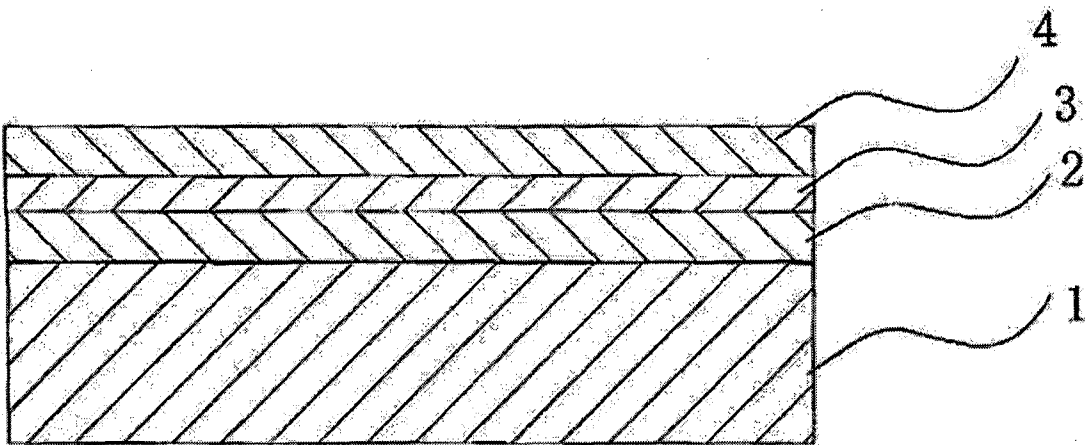
を含むことを特徴とする溶射被覆層を有する炭素材料の製造方法。

図面

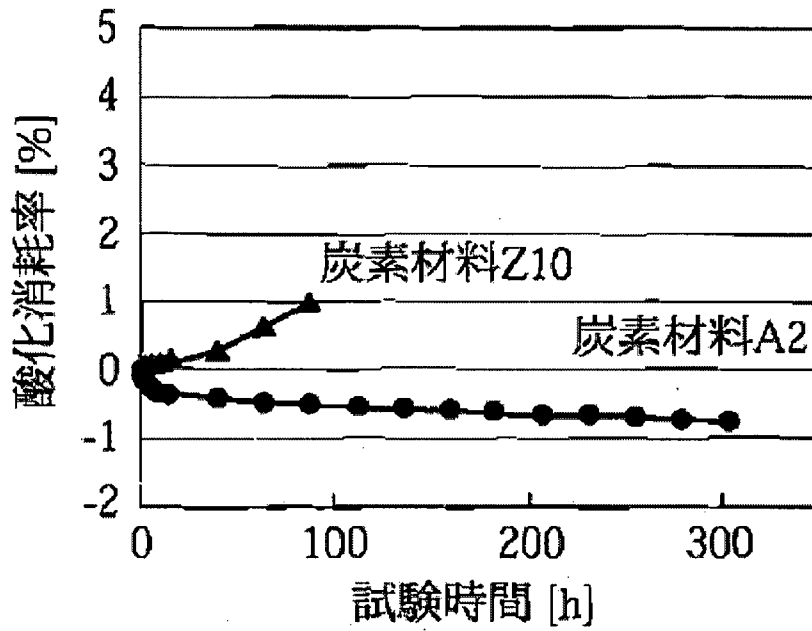
[図 1]



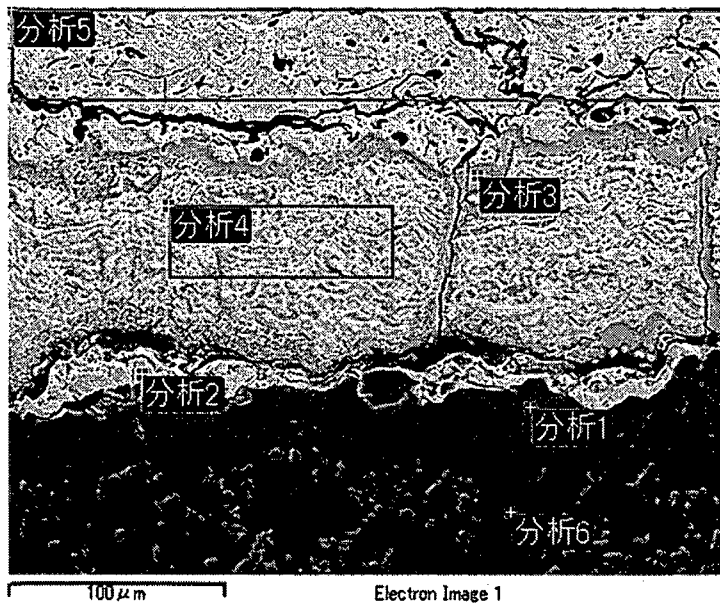
[図 2]



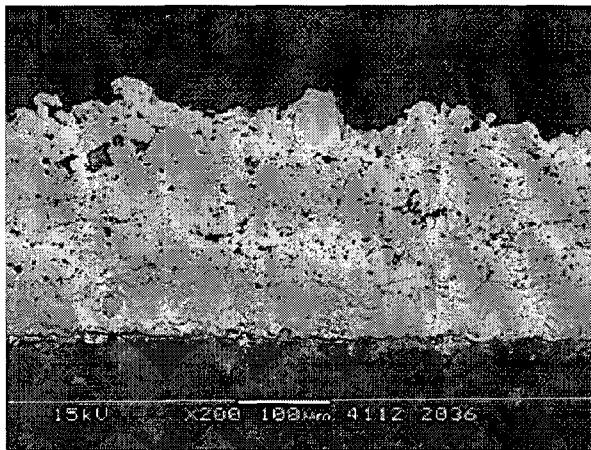
[図 3]



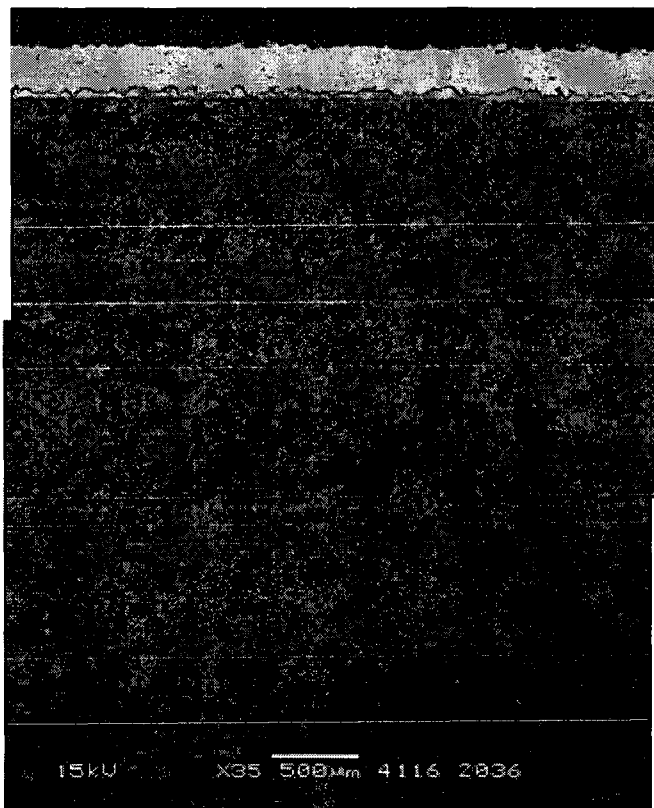
[図 4]



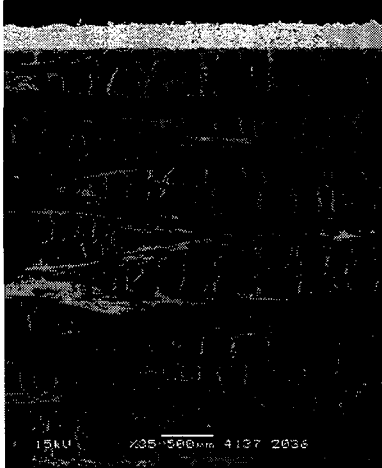
[図 5]



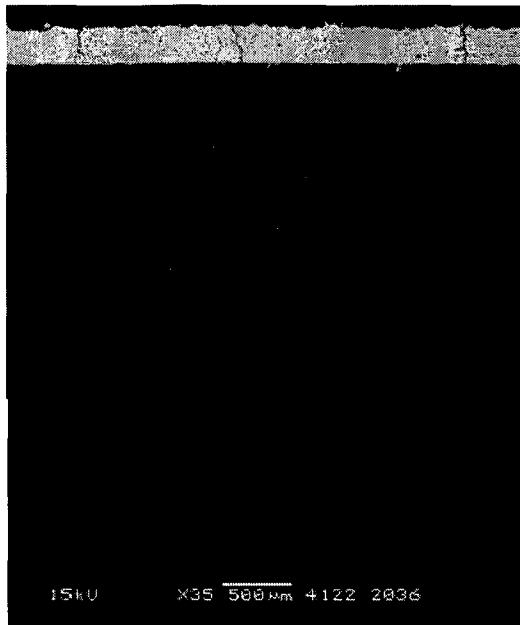
[図 6]



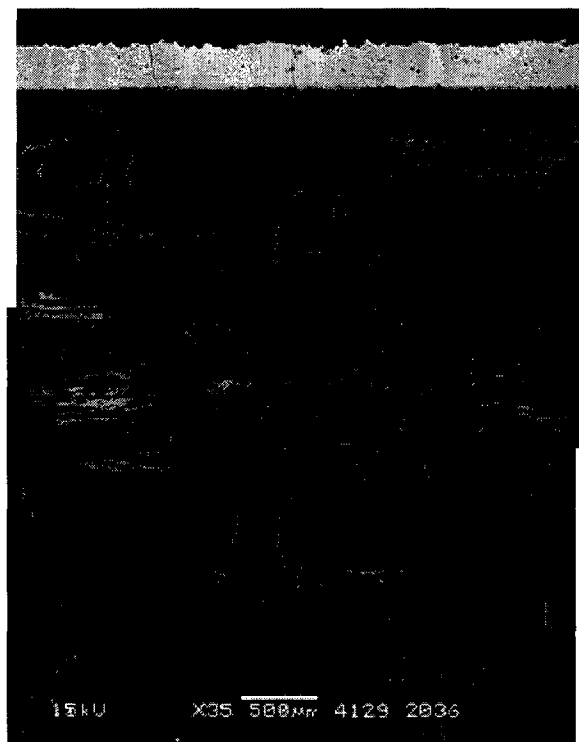
[図 7]



[図 8]



[図 9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069079

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B41/89(2006.01)i, C04B41/90(2006.01)i, C21D1/00(2006.01)i, C23C4/06(2006.01)i, C22C19/05(2006.01)n, C22C27/06(2006.01)n, C22C29/02(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B41/89, C04B41/90, C21D1/00, C23C4/06, C22C19/05, C22C27/06, C22C29/02

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. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP 2000-045037 A (Toyo Tanso Co., Ltd.), 15 February 2000 (15.02.2000), claims 1, 4; paragraphs [0005], [0014] to [0018] (Family: none) | 1-8 |
| Y | JP 08-218115 A (Nippon Steel Corp.), 27 August 1996 (27.08.1996), claim 2; paragraphs [0001], [0009], [0014] to [0017], [0020]; fig. 2 (Family: none) | 1-8 |
| A | JP 09-287614 A (Nippon Steel Corp.), 04 November 1997 (04.11.1997), claim 1; paragraphs [0001], [0015], [0016], [0020]; fig. 1 (Family: none) | 1-8 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 October, 2013 (16.10.13)

Date of mailing of the international search report
29 October, 2013 (29.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069079

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention described in claim 1 relates to a carbon material provided with a thermally sprayed coating layer, and the special technical feature of the invention resides in a matter that the physical properties of a carbonized layer containing silicon carbide are defined. Therefore, the technical meaning of the invention described in claim 1 and the technical meaning of the inventions described in claims 2-6 and 8 are common to each other.
(Continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069079

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Meanwhile, the invention described in claim 7 relates to a carbon material, and the special technical feature of the invention resides in a matter that the carbon material is provided with a carbonized layer containing silicon carbide, a coating layer and a metal silicide layer. However, the physical properties of the "carbonized layer containing silicon carbide" are not defined and it is not defined that the carbon material is provided with a "thermally sprayed coating layer", either.

Consequently, the invention of claim 1 and the invention of claim 7 have no same or corresponding special technical feature, and do not comply with the requirement of unity.

The inventions of claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1-6 and 8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B41/89(2006.01)i, C04B41/90(2006.01)i, C21D1/00(2006.01)i, C23C4/06(2006.01)i, C22C19/05(2006.01)n, C22C27/06(2006.01)n, C22C29/02(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C04B41/89, C04B41/90, C21D1/00, C23C4/06, C22C19/05, C22C27/06, C22C29/02

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 | 1971-2013年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2013年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2013年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
|-----------------|--|----------------|
| Y | JP 2000-045037 A (東洋炭素株式会社) 2000.02.15, 請求項1, 4, 【0005】, 【0014】 - 【0018】 (ファミリーなし) | 1-8 |
| Y | JP 08-218115 A (新日本製鐵株式会社) 1996.08.27, 請求項2, 【0001】, 【0009】, 【0014】 - 【0017】, 【0020】, 図2 (ファミリーなし) | 1-8 |
| A | JP 09-287614 A (新日本製鐵株式会社) 1997.11.04, 請求項1, 【0001】, 【0015】, 【0016】, 【0020】, 図1 (ファミリーなし) | 1-8 |

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

16.10.2013

国際調査報告の発送日

29.10.2013

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 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)

押見 幸雄

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4T

4139

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|-----------------------------------|----------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| | なし) | |

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、溶射被覆層を有する炭素材料に関し、炭化ケイ素含有炭化層の物性を規定したことを特別な技術的特徴とするものであり、当該請求項1に係る発明と、請求項2-6, 8に係る発明とは、発明が有する技術上の意義が共通している。

他方、請求項7に係る発明は、炭素材料に関し、炭化ケイ素含有炭化層と被覆層と金属シリサイド層を有することを特別な技術的特徴とするものであり、上記「炭化ケイ素含有炭化層」の物性が規定されておらず、また、「溶射被覆層」を有することも規定されていない。

したがって、請求項1に係る発明と、請求項7に係る発明とは、同一の又は対応する特別な技術的特徴を有しておらず、単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1-6, 8

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。