

(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
2012年9月27日(27.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/128357 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) B24C 1/10 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) B24C 11/00 (2006.01)
B22F 9/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057546
- (22) 国際出願日: 2012年3月23日(23.03.2012)
- (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 2011-065130 2011年3月24日(24.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 山陽特殊製鋼株式会社(SANYO SPECIAL STEEL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6728677 兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字3007番地 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 澤田 俊之(SAWADA Toshiyuki) [JP/JP]; 〒6728677 兵庫県姫路市飾磨区中島字一文字3007番地 山陽特殊製鋼株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 勝沼 宏仁, 外(KATSUNUMA Hirohito et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, 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.
- (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, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: HIGH-HARDNESS ATOMIZED POWDER, POWDER FOR PROJECTING MATERIAL FOR SHOT PEENING, AND SHOT PEENING METHOD USING SAME

(54) 発明の名称: 高硬度アトマイズ粉末およびショットピーニング投射材用粉末並びにそのショットピーニング方法

[図1]

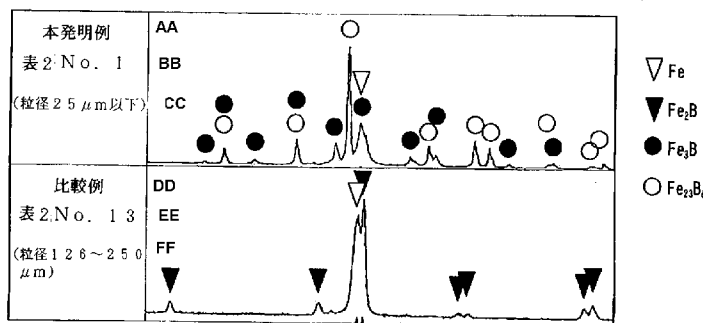


FIG. 1:
AA Example of invention
BB Table 2: No. 1
CC Particle diameter: 25 μm or less
DD Comparative example
EE Table 2: No. 13
FF Particle diameter: 126-250 μm

(57) Abstract: Disclosed is a high-hardness atomized powder containing, in mass%, 2-8% of B, at least one element selected from Ti, Cr, Mo, W, Ni, Al and C in the amount fulfilling the formula $0 \leq (\text{Ti}\%/10) + (\text{Cr}\%/25) + (\text{Mo}\%/10) + (\text{W}\%/6) + (\text{Ni}\%/10) + (\text{Al}\%/10) + (\text{C}\%/1) \leq 1.00$, and a remainder made up by Fe and unavoidable impurities, and having a particle diameter of 75 μm or less. The powder has high hardness, is inexpensive, and is suitable particularly as a powder for a projecting material for shot peening.

(57) 要約: 質量%で、Bを2～8%、下記式を満たす量のTi、Cr、Mo、W、Ni、Al及びCの1種または2種以上: $0 \leq (\text{Ti}\%/10) + (\text{Cr}\%/25) + (\text{Mo}\%/10) + (\text{W}\%/6) + (\text{Ni}\%/10) + (\text{Al}\%/10) + (\text{C}\%/1) \leq 1.00$ を含み、残部Feおよび不可避免的不純物からなり、75 μm以下の粒径を有する、高硬度アトマイズ粉末が開示される。この粉末は高硬度で安価なものであり、ショットピーニング

投射材用粉末として特に適する。

WO 2012/128357 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

高硬度アトマイズ粉末およびショットピーニング投射材用粉末並びにその
ショットピーニング方法

関連出願の相互参照

[0001] この出願は、2011年3月24日に出願された日本国特許出願2011-65130号に基づく優先権を主張するものであり、その全体の開示内容が参照により本明細書に組み込まれる。

技術分野

[0002] 本発明は、高硬度で安価な高硬度アトマイズ粉末およびショットピーニング投射材用粉末並びにそのショットピーニング方法に関するものである。

背景技術

[0003] 一般にショットピーニングは被処理材の表面に投射材（または、「ショット」、「ショット材」、「メディア」、「研磨材」などとも呼ばれる）と呼ばれる粒子を投射し、圧縮残留応力を付与し、疲労強度を改善できる有効な表面処理方法であり、ばねやギヤ等の自動車部品、あるいは金型材などにも適用されている。浸炭焼入れ処理を行なったギヤなど、被処理材の高硬度化が進んでおり、これら部材への投射材にも高硬度化が求められている。すなわち、表面硬度の高い被処理材に対し、低硬度な投射材を用いたショットピーニングでは高い圧縮残留応力が得られない。また、自動車部品等の更なる軽量化要求に伴い、ますます高硬度な被処理材をショットピーニングする必要があるため、さらに高硬度を有する投射材が求められている。

[0004] 一方、通常のショットピーニングに用いる500～1000 μ m程度の平均粒径を持つ投射材だけでなく、100 μ m程度の平均粒径を持つ投射材が、微粒子ショットピーニングに用いられている。この微粒子ショットピーニングは、被投射材の表面を過度に粗くすることがなく、より処理表面に近い部分に大きな圧縮残留応力を付与できることにより、通常のショットピーニ

ング以上に疲労強度の改善が見込まれる。また、近年では、これらの微粒子ショットピーニングの特徴をより活かすために、更に粒径の小さい投射材を用いる検討も行なわれている。

- [0005] 高硬度で安価な投射材として、本発明者らは特開 2007-84858 号公報（特許文献 1）において、 Fe_2B 系硼化物と BCC および／または FCC の鉄基固溶体よりなる、B を 5～8% 含む投射材を提案してきた。この投射材の特徴の 1 つは、5% 以上の B を添加することにより、高硬度な Fe_2B を多量に生成し、粒子全体の硬度を高くすることにある。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献 1：特開 2007-84858 号公報

発明の概要

- [0007] 本発明者らは、今般、所定の組成を有する Fe-B 合金系の投射材において、粒径が小さくなるにつれて硬度が上昇するという現象を知見した。

- [0008] したがって、本発明の目的は、高硬度で安価な高硬度アトマイズ粉末およびショットピーニング投射材用粉末並びにそのショットピーニング方法を提供することにある。

- [0009] 本発明の一態様によれば、質量%で、

B を 2～8%、

下記式を満たす量の Ti、Cr、Mo、W、Ni、Al 及び C の 1 種または 2 種以上：

$$0 \leq (\text{Ti}\% / 10) + (\text{Cr}\% / 25) + (\text{Mo}\% / 10) + (\text{W}\% / 6) + (\text{Ni}\% / 10) + (\text{Al}\% / 10) + (\text{C}\% / 1) \leq 1.00$$

を含み、残部 Fe および不可避免的不純物からなり、75 μm 以下の粒径を有する、高硬度アトマイズ粉末が提供される。

- [0010] 本発明の別の一態様によれば、上記 75 μm 以下の粒径を有する高硬度アトマイズ粉末を、30 質量%以上含んでなる、ショットピーニング投射材用粉末が提供される。

[0011] 本発明の別の一態様によれば、上記高硬度アトマイズ粉末を被処理材の表面に投射材として投射する工程を含む、ショットピーニング方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]投射材のX線回折パターンを示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に本発明を具体的に説明する。特段の明示が無いかぎり、本明細書において「%」は質量%を意味するものとする。

[0014] 本発明による高硬度アトマイズ粉末は、質量%で、Bを2～8%、下記式を満たす量のTi、Cr、Mo、W、Ni、Al及びCの1種または2種以上：

$$0 \leq (Ti\% / 10) + (Cr\% / 25) + (Mo\% / 10) + (W\% / 6) + (Ni\% / 10) + (Al\% / 10) + (C\% / 1) \leq 1.00$$

を含み (comprising)、残部Feおよび不可避免的不純物からなり、好ましくはこれらの元素および不可避免的不純物から実質的になり (consisting essentially of)、より好ましくはこれらの元素および不可避免的不純物のみからなる (consisting of)。その上、この高硬度アトマイズ粉末は75 μm以下の粒径を有する。

[0015] このような本発明の特徴は、Bを2～8%含む本合金系投射材において、微粒子になると硬度が上昇するとの知見に基づくものである。すなわち、この投射材を一定割合以上含む投射材をショットピーニングに用いることにより、被処理材表面に大きな圧縮残留応力を付与することができる。特に、本発明の合金系の投射材にあっては、粒径が小さくなるにしたがい、Fe-B系状態図には存在しないFe₃BやFe₂₃B₆などの非平衡硼化物が多量に生成し、その結果、大幅な硬度の上昇をもたらす。このように本発明のアトマイズ粉末は、単なる組織の微細化ではなく、構成相が非平衡相へ変化することにより、大幅に硬度が上昇するという現象を知見したことに基づくものである。

[0016] 本発明によるアトマイズ粉末は、Bを2～8%、好ましくは2～7%、より好ましくは3～5%含む。本発明合金においてBは、平衡相である Fe_2B を生成するとともに、粒径が小さくなるにしたがい Fe_3B や Fe_{23}B_6 といった非平衡相を生成し、高硬度化を図るための必須元素である。B含有量が2%未満では粒径が小さくなるとともに硬度が上昇する効果が小さくなる一方、8%を超えると粒子が著しく脆化する。また、Bは添加量の増加に従い、同一粒度における、硬度上昇と脆化を同時に進めるため、上記範囲とした。

[0017] 本発明によるアトマイズ粉末は、粒径が $75\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $45\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $25\mu\text{m}$ 以下である。本合金系投射材は粒径が小さくなるにしたがい硬度が上昇するが、 $75\mu\text{m}$ を超える粒度では大きな硬度上昇が見られない。

[0018] 本発明によるアトマイズ粉末は、所望により、下記式を満たす量のTi、Cr、Mo、W、Ni、Al及びCの1種または2種以上：

$$0 < (\text{Ti}\% / 10) + (\text{Cr}\% / 25) + (\text{Mo}\% / 10) + (\text{W}\% / 6) + (\text{Ni}\% / 10) + (\text{Al}\% / 10) + (\text{C}\% / 1) \leq 1.00$$

を任意元素として含むことができる。本合金系投射材において、Ti、Mo、W、Cは硬度上昇に効果のある添加元素であり、Cr、Ni、Alは耐食性を改善する効果のある添加元素であり、いずれの元素も必要に応じて添加することができる。しかしながら、 $(\text{Ti}\% / 10) + (\text{Cr}\% / 25) + (\text{Mo}\% / 10) + (\text{W}\% / 6) + (\text{Ni}\% / 10) + (\text{Al}\% / 10) + (\text{C}\% / 1)$ が1.00を超える範囲で添加してしまうと、粒子が著しく脆化する。

[0019] なお、これらの添加元素は硬度上昇や耐食性改善の効果があるが、いずれも過剰添加すると脆化する。著しく脆化する添加量の限度は元素の種類によって異なり、Tiが10%、Crが25%、Moが10%、Wが6%、Niが10%、Alが10%、Cが1%である。したがって、複合添加する場合は、各元素の添加量をその限度の濃度で規格化し、合計した値が1を超えな

い範囲で添加できる。

[0020] もっとも、これらの添加元素は任意元素であるので、本発明によるアトマイズ粉末は、Ti、Cr、Mo、W、Ni、Al及びCを実質的に含まないものであってよい。

[0021] 本発明によるショットピーニング投射材用粉末は、上述した75 μm 以下の高硬度アトマイズ粉末を30質量%以上、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上含んでなる。すなわち、75 μm 以下の粒子は硬度上昇効果が大きく、この粒子を30質量%以上、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上含む粒子を投射材として用いる（すなわち被処理材の表面に投射材として投射する）ことにより、大きな圧縮残留応力が得られる。

[0022] 本発明者らの知見によれば、同じ組成の投射材においても粒径に応じて硬度が変化する。その理由は、例えば、図1に示す投射材のX線回折パターンから理解することができる。すなわち、図1において、本発明例である表2のNo. 1（粒径25 μm 以下）と比較例である表2のNo. 13（粒径126～250 μm ）の投射材のX線回折パターンは、粒径の違いによって構成相が変化することを示している。このように本合金系の投射材は、同じ組成であっても、その構成相は粒径によって全く異なる。このような構成相の変化が、粒径による硬度変化の原因になっていると推測される。

実施例

[0023] 以下、本発明について実施例によって具体的に説明する。

[0024] 表1～4に示す供試粉末として、所定の組成に秤量した原料を耐火物製坩堝（crucible）でアルゴン雰囲気中にて誘導溶解し、坩堝底部の出湯ノズルより出湯し、ガスアトマイズにて粉末を製造した。得られた粉末を25 μm 以下、26～45 μm 、46～75 μm 、76～125 μm 、および126～250 μm に分級し、樹脂埋め、研磨した試料を用い、マイクロビッカース硬度計により荷重25 gで硬さを測定した。この時、各組成の粉末ごとに、126～250 μm の粒子の硬さを100とし、各粒径の硬さを相対硬さで

評価し、粒径が小さくなることに伴う硬度上昇を評価した。

[0025] 上記のように成分別に評価するのは、成分によって硬度が変化することから成分の影響と粉末の構成相に相関のある粒径の影響とが混在し、粉末の構成相に相関のある粒径の影響が純粹に評価できず、このため本発明の効果を明確に示すことが出来なくなるためである。本発明では相対硬さが110以上になる粒度については、粒度を小さくする効果があると認め、本発明例とした。

[0026] 脆さについては、前述の樹脂埋め試料を用い、マイクロビッカース硬度計にて300gの荷重で5点圧痕を打ち、5点中1点もクラックが発生しなかった場合を「○」と評価し、1点でもクラックが発生した場合は脆いと判断し「×」と評価した。また、耐食性については、ガラス板に貼った両面テープ上に、46～75 μm に分級した表3に示す組成の粉末を敷詰め、これを温度70℃、湿度95%、96時間の条件で、湿潤試験し、耐食性に及ぼす添加元素の影響を評価した。全面に発錆したものを「△」と評価し、一部の発錆に留まったものを「○」と評価した。

[0027] ショットピーニング評価としては、SCM420母材を直径12mmに熱間鍛造し、長さ100mmに切断した試験片を、旋盤加工により直径10mmに切削した。これをガス浸炭および焼入焼戻処理したものをショットピーニングの被処理材とした。この被処理材の表面硬さは700～800HVで、有効硬化層深さは約1mmである。ショットピーニング装置はエア式のものを用い、投射圧0.3MPaで30秒間、被処理材に投射した。処理後の試験片について、処理表面を5 μm ずつ40 μm 深さまで電解研磨し、その都度X線回折法により圧縮残留応力を測定した。この方法で、最も大きい圧縮残留応力値を最大圧縮残留応力とした。全ての試験片において、最大圧縮残留応力値は表面から40 μm 以下の部位に見られた。

[0028] 投射材は25 μm 以下、26～45 μm 、46～75 μm 、76～125 μm 、および126～250 μm の粒度のものを、表4に示す割合で混合して用いた。なお、評価は、各組成の投射材について76～125 μm の投射

材を100%用いた時の最大圧縮残留応力値を100とし、他の粒径を所定の割合で混合したものの最大圧縮残留応力値の相対値で評価した。成分別に評価する理由は、成分によって最大圧縮残留応力値が変化するためである。すなわち、成分の影響と粉末の構成相に相関のある粒径の影響とが混在すると、粉末の構成相に相関のある粒径の影響が純粹に評価できず、このため本発明の効果が明確に示すことが出来なくなるためである。本発明では最大圧縮残留応力値の相対値が107以上になる粒度については粒度を小さくする効果があると認め本発明例とした。

[0029]

[表1]

表 1

No	成分組成 (質量%)			粒 径 (μm)	相対硬さ	脆 さ	備 考
	B	Fe	式の値				
1	2	残部	0	25 以下	128	○	本 発 明 例
2	2	残部	0	26 ~45	119	○	
3	2	残部	0	46 ~75	115	○	
4	4	残部	0	25 以下	121	○	
5	4	残部	0	26 ~45	112	○	
6	4	残部	0	46 ~75	110	○	
7	6	残部	0	25 以下	118	○	
8	6	残部	0	26 ~45	115	○	
9	6	残部	0	46 ~75	111	○	
10	8	残部	0	25 以下	116	○	
11	8	残部	0	26 ~45	113	○	
12	8	残部	0	46 ~75	110	○	
13	<u>1</u>	残部	0	25 以下	105	○	比 較 例
14	<u>1</u>	残部	0	26 ~45	104	○	
15	<u>1</u>	残部	0	46 ~75	102	○	
16	<u>1</u>	残部	0	<u>76 ~125</u>	104	○	
17	<u>1</u>	残部	0	<u>126 ~250</u>	100	○	
18	2	残部	0	<u>76 ~125</u>	104	○	
19	2	残部	0	<u>126 ~250</u>	100	○	
20	4	残部	0	<u>76 ~125</u>	103	○	
21	4	残部	0	<u>126 ~250</u>	100	○	
22	6	残部	0	<u>76 ~125</u>	101	○	
23	6	残部	0	<u>126 ~250</u>	100	○	
24	8	残部	0	<u>76 ~125</u>	100	○	
25	8	残部	0	<u>126 ~250</u>	100	○	
26	<u>10</u>	残部	0	25 以下	115	×	
27	<u>10</u>	残部	0	26 ~45	113	×	
28	<u>10</u>	残部	0	46 ~75	110	×	
29	<u>10</u>	残部	0	<u>76 ~125</u>	103	×	
30	<u>10</u>	残部	0	<u>126~250</u>	100	×	

注) アンダーラインは本発明条件外

注2) 式: $(\text{Ti}\% / 10) + (\text{Cr}\% / 25) + (\text{Mo}\% / 10) + (\text{W}\% / 6) + (\text{Ni} / 10) + (\text{Al}\% / 10) + (\text{C}\% / 1)$

[0030] 表1は、Fe-B系投射材の硬さに及ぼす粒径の影響を示すもので、No. 1～12は本発明例であり、No. 13～30は比較例である。

[0031] 表1に示す比較例No. 13～17は、Bが1%と低く、また、No. 16～17は粒径が76 μ m以上と大きく、粒径の減少にともなう硬度上昇効果が十分得られていない。比較例No. 18～25は、それぞれ粒径が76 μ m以上であるため、粒径の減少にともなう硬度上昇効果が十分得られていない。比較例No. 26～30は、Bが10%と高いため、著しく脆化している。これに対し、本発明例No. 1～12は、いずれも本発明の条件である成分組成のB、粒径を満足していることから、硬さ、脆さに対する性能も十分得ることが出来ることが分かる。

[0032]

[表2]

表 2

No	成分組成 (質量%)				粒 径 (μm)	相対硬さ	脆 さ	備 考
	B	他元素	F e	式の値				
1	4	8Cr	残部	0.32	25 以下	135	○	本 発 明 例
2	4	8Cr	残部	0.32	26 ~45	123	○	
3	4	8Cr	残部	0.32	46 ~75	118	○	
4	2	1C	残部	1.00	46 ~75	117	○	
5	4	5Ti	残部	0.50	46 ~75	111	○	
6	6	4W	残部	0.67	46 ~75	112	○	
7	8	10Ni	残部	1.00	46 ~75	113	○	
8	6	5Al	残部	0.50	46 ~75	110	○	
9	4	3Mo	残部	0.30	46 ~75	119	○	
10	4	5Cr2Ni0.5C	残部	0.90	46 ~75	120	○	
11	6	1Ti2Cr1Mo1W4Ni1Al	残部	0.95	46 ~75	110	○	
12	4	8Cr	残部	0.32	<u>76 ~115</u>	105	○	比 較 例
13	4	8Cr	残部	0.32	<u>126~250</u>	100	○	
14	4	1C	残部	1.00	<u>126~250</u>	100	○	
15	4	5Ti	残部	0.50	<u>126~250</u>	100	○	
16	6	4W	残部	0.67	<u>126~250</u>	100	○	
17	8	10Ni	残部	1.00	<u>126~250</u>	100	○	
18	6	5Al	残部	0.50	<u>126~250</u>	100	○	
19	4	3Mo	残部	0.30	<u>126~250</u>	100	○	
20	4	5Cr2Ni0.5C	残部	0.90	<u>126~250</u>	100	○	
21	6	1Ti2Cr1Mo1W4Ni1Al	残部	0.95	<u>126~250</u>	100	○	
22	4	26Cr	残部	<u>1.04</u>	46 ~75	112	×	
23	2	1.5C	残部	<u>1.50</u>	46 ~75	121	×	
24	4	12Ti	残部	<u>1.20</u>	46 ~75	118	×	
25	6	12W	残部	<u>2.00</u>	46 ~75	113	×	
26	8	15Ni	残部	<u>1.50</u>	46 ~75	113	×	
27	6	12Al	残部	<u>1.20</u>	46 ~75	113	×	
28	4	18Mo	残部	<u>1.80</u>	46 ~75	116	×	
29	4	6Cr3Ni0.6C	残部	<u>1.14</u>	46 ~75	111	×	
30	6	2Ti3Cr2Mo2W5Ni2Al	残部	<u>1.55</u>	46 ~75	112	×	

注1) アンダーラインは本発明条件外

注2) 式: $(\text{Ti}\% / 10) + (\text{Cr}\% / 25) + (\text{Mo}\% / 10) + (\text{W}\% / 6) + (\text{Ni} / 10) + (\text{Al}\% / 10) + (\text{C}\% / 1)$

[0033] 表2は、Fe-B系に他の元素を添加した投射材の硬さ、脆さに及ぼす粒径の影響を示すもので、No. 1～11は本発明例であり、No. 12～30は比較例である。

[0034] 比較例No. 12～13は、粒径が76 μ m以上であるため、粒径の減少にともなう硬度上昇効果が十分得られていない。比較例No. 14～21も同様に粒径が76 μ m以上であるため、粒径の減少にともなう硬度上昇効果が十分得られていない。比較例No. 22～30はいずれも式の値が1を超えているため著しく脆化している。

[0035] [表3]

表 3

No	成分組成 (質量%)				粒 径 (μ m)	耐食性	備 考
	B	他元素	Fe	式の値			
1	4	—	残部	0	46～75	△	本 発 明 例
2	4	8Cr	残部	0.32	46～75	○	
3	8	—	残部	0	46～75	△	
4	8	10Ni	残部	1.00	46～75	○	
5	6	—	残部	0	46～75	△	
6	6	5Al	残部	0.50	46～75	○	

[0036] 表3は、耐食性に及ぼす添加元素の影響を示している。

[0037] この表3に示すように、Fe-Bの2元系からなるNo. 1、3および5は耐食試験により全面に発錆が見られるのに対し、Cr、Ni、Alをそれぞれ添加したNo. 2、4および6は一部の発錆に留まっており、耐食性の改善が見られる。すなわち、Fe-B系にCr、Ni、Alを添加した場合には耐食性が改善されていることが分かる。

[0038]

[表4]

表 4

No	投射材成分 (%)			投 射 材 の 混 合 比 (%)					最大圧縮残留応力 (相対値)	備 考
	B	Fe	他元素	25 μ m 以下	26~45 μ m	46~75 μ m	76~125 μ m	126 ~250 μ m		
1	4	残部	—	0	0	100	0	0	117	本 発 明 例
2	4	残部	—	0	100	0	0	0	117	
3	4	残部	—	100	0	0	0	0	115	
4	4	残部	—	0	0	70	30	0	115	
5	4	残部	—	0	50	0	50	0	112	
6	4	残部	—	30	0	0	70	0	109	
7	4	残部	—	0	40	30	30	0	116	
8	4	残部	—	10	40	40	10	0	119	
9	8	残部		0	0	30	70	0	107	
10	6	残部	4 W	0	0	30	70	0	110	
11	4	残部	5Cr2Ni0.5C	0	50	0	50	0	114	
12	4	残部	—	0	0	0	0	100	102	比 較 例
13	4	残部	—	0	0	0	100	0	100	
14	4	残部	—	0	0	10	90	0	103	
15	4	残部	—	10	0	0	90	0	100	
16	8	残部	—	0	0	0	100	0	100	
17	6	残部	4 W	0	0	0	100	0	100	
18	4	残部	5Cr2Ni0.5C	0	0	0	100	0	100	

[0039] 表4は、ショットピーニングにより付与される最大圧縮残留応力値に及ぼす投射材粒度の影響を示す。

[0040] この表4に示すように、最大圧縮残留応力値に及ぼす投射材の混合比の影響を示したものである。本発明例であるNo. 1~11は、粒径が75 μ m以下の投射材の混合比が30%以上である。比較例No. 12~18の場合は、粒径が76 μ m以上のものがほぼ100%近く含まれており、その結果、最大圧縮残留応力値が十分に得られていない。

[0041] また、単純に粒径の影響を検討した本発明例であるNo. 1~3と比較例

12および13のショットピーニング後の試験片表面の粗さ（算術平均粗さ R_a ）を測定したところ、 $No. 3 < No. 2 < No. 1 < No. 13 < No. 12$ の順であり、背景の部分で記述したとおり、投射材の粒径を小さくすることにより、被処理材の表面粗度の上昇が抑制されていることが分かる。

[0042] 以上のように、本合金系投射材は、粒度が小さくなるにつれ、単なるミクロ組織の微細化ではなく、状態図には見られない非平衡硼化物が著しく生成されることを見出し、この構成相変化により、粒度の低下に伴う硬度上昇で、優れた投射材が得られた極めて優れた効果を奏するものである。

請求の範囲

[請求項1]

質量%で、

Bを2～8%、

下記式を満たす量のTi、Cr、Mo、W、Ni、Al及びCの1種または2種以上：

$$0 \leq (Ti\% / 10) + (Cr\% / 25) + (Mo\% / 10) + (W\% / 6) + (Ni\% / 10) + (Al\% / 10) + (C\% / 1) \leq 1.00$$

を含み、残部Feおよび不可避免的不純物からなり、75 μm以下の粒径を有する、高硬度アトマイズ粉末。

[請求項2]

Bを2～8%、

下記式を満たす量のTi、Cr、Mo、W、Ni、Al及びCの1種または2種以上：

$$0 \leq (Ti\% / 10) + (Cr\% / 25) + (Mo\% / 10) + (W\% / 6) + (Ni\% / 10) + (Al\% / 10) + (C\% / 1) \leq 1.00$$

残部Feおよび不可避免的不純物

のみからなる、請求項1に記載の高硬度アトマイズ粉末。

[請求項3]

Ti、Cr、Mo、W、Ni、Al及びCを実質的に含まない、請求項1に記載の高硬度アトマイズ粉末。

[請求項4]

Ti、Cr、Mo、W、Ni、Al及びCを実質的に含まない、請求項2に記載の高硬度アトマイズ粉末。

[請求項5]

Ti、Cr、Mo、W、Ni、Al及びCの1種または2種以上を下記式：

$$0 < (Ti\% / 10) + (Cr\% / 25) + (Mo\% / 10) + (W\% / 6) + (Ni\% / 10) + (Al\% / 10) + (C\% / 1) \leq 1.00$$

を満たす量で含む、請求項1に記載の高硬度アトマイズ粉末。

[請求項6] Ti、Cr、Mo、W、Ni、Al及びCの1種または2種以上を下記式：

$$0 < (Ti\% / 10) + (Cr\% / 25) + (Mo\% / 10) + (W\% / 6) + (Ni\% / 10) + (Al\% / 10) + (C\% / 1) \leq 1.00$$

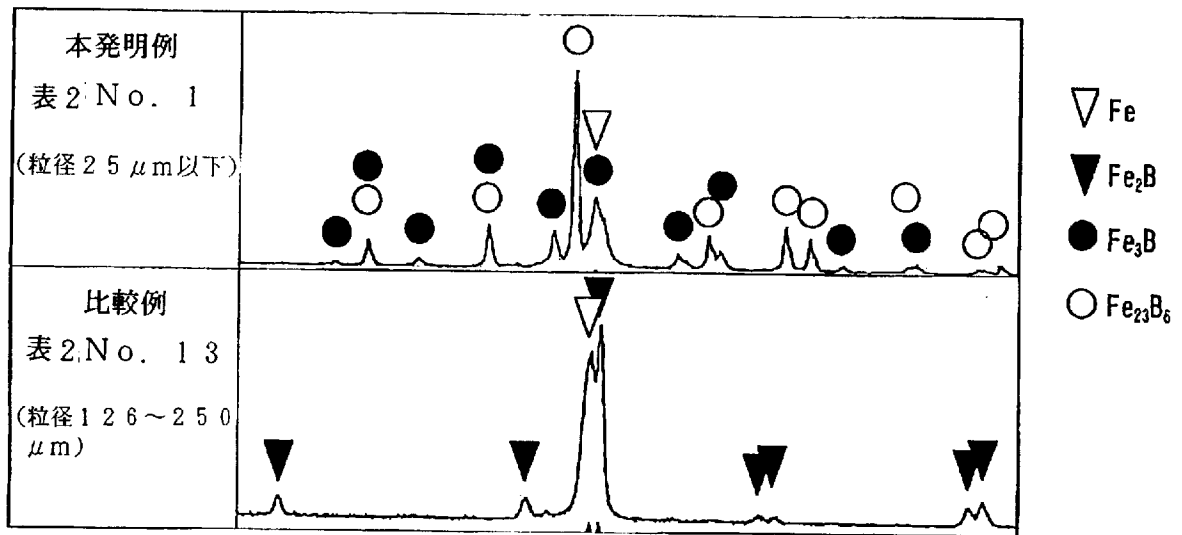
を満たす量で含む、請求項2に記載の高硬度アトマイズ粉末。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載の75 μm以下の粒径を有する高硬度アトマイズ粉末を、30質量%以上含んでなる、ショットピーニング投射材用粉末。

[請求項8] 請求項1～6のいずれか一項に記載の高硬度アトマイズ粉末を被処理材の表面に投射材として投射する工程を含む、ショットピーニング方法。

[請求項9] 請求項7に記載の粉末を被処理材の表面に投射材として投射する工程を含む、ショットピーニング方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057546

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C38/00(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F9/08(2006.01)i, B24C1/10(2006.01)i, B24C11/00(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)

C22C38/00-38/60, B22F1/00-1/02, B22F9/08-9/10, B24C1/10, B24C11/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	J.A.Jimenez et al., Characterization of rapidly solidified ultrahigh boron steels, Materials Science and Engineering, Vol.159 No.1, 1992.12.15, Page.103-109	1-4
Y		5-9
Y	JP 2007-84858 A (Sanyo Special Steel Co., Ltd.), 05 April 2007 (05.04.2007), paragraphs [0018], [0019]; examples (Family: none)	5-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 April, 2012 (24.04.12)

Date of mailing of the international search report
01 May, 2012 (01.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F9/08(2006.01)i, B24C1/10(2006.01)i, B24C11/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22C38/00-38/60, B22F1/00-1/02, B22F9/08-9/10, B24C1/10, B24C11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

JSTPlus (JDreamII)

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
X	J. A. Jimenez, 他 3 名, Characterization of rapidly solidified	1 - 4
Y	ultrahigh boron steels, Materials Science and Engineering, Vol.159 No.1, 1992.12.15, Page.103-109	5 - 9
Y	JP 2007-84858 A (山陽特殊製鋼株式会社) 2007.04.05, 【0018】欄, 【0019】欄, 実施例 (ファミリーなし)	5 - 9

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 4 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本多 仁

4 K

3 4 4 7

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