

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4267459号
(P4267459)

(45) 発行日 平成21年5月27日(2009.5.27)

(24) 登録日 平成21年2月27日(2009.2.27)

(51) Int.Cl.	F 1
C 23 C 4/06	(2006.01) C 23 C 4/06
C 23 C 4/12	(2006.01) C 23 C 4/12
C 23 C 4/18	(2006.01) C 23 C 4/18
F 02 F 5/00	(2006.01) F 02 F 5/00 E
F 16 J 9/26	(2006.01) F 02 F 5/00 F

請求項の数 23 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-571523 (P2003-571523)
(86) (22) 出願日	平成14年2月28日 (2002.2.28)
(65) 公表番号	特表2005-519191 (P2005-519191A)
(43) 公表日	平成17年6月30日 (2005.6.30)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2002/002152
(87) 國際公開番号	W02003/072845
(87) 國際公開日	平成15年9月4日 (2003.9.4)
審査請求日	平成17年2月3日 (2005.2.3)

(73) 特許権者	503347286 コンセントラ マリーン アンド パワー アクツィエボラーグ スウェーデン国, エスマー-435 23 メルンライケ, ピー. オー. ボックス 138
(74) 代理人	100091096 弁理士 平木 祐輔
(74) 代理人	100105463 弁理士 関谷 三男
(74) 代理人	100099128 弁理士 早川 康
(72) 発明者	アラム, メーデイ スウェーデン国 エスマー-433 44 パ ーティル, ビシターレヴェーゲン 19 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ピストンリングの溶射

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ピストンリング(1)の表面(22)に耐磨耗被覆材料を塗布する方法であつて、以下の段階、すなわち、

溶射工程によって前記被覆材料を塗布する段階と、

前記被覆材料の融点よりも低い熱温度に前記被覆材料をさらすことにより、高温で、かつ、前記被覆材料を下方の表面に少なくとも部分的に拡散させるのに有効な時間にわたつて、前記被覆材料を熱処理する段階と、

各被覆材料層を順次熱処理して該被覆材料の複数の層(24)を前記ピストンリング表面(22)上に重ねることにより、追加の被覆材料層(24)を塗布する段階と、を含み、

結果として得られる前記ピストンリング被覆は多孔度が1v01%から15v01%の間である方法。

【請求項 2】

前記ピストンリング(1)に前記被覆材料(4)を塗布し、前記ピストンリング(1)を熱処理する間、前記ピストンリング(1)が溶射装置(3)および熱処理装置(5)に対して移動させられる、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記被覆材料(4)の塗布および熱処理を連続的に行う間、溶射装置(3)および熱処理装置(5)に対して、前記ピストンリング(1)がその軸の周りを回転させられる、請

求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ピストンリング(1)の前記熱処理は、誘導によって行われる、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

結果として得られる前記ピストンリング被覆は、均等に分散された孔を有する、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

結果として得られる前記ピストンリング被覆は開口気孔(23)を備える、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 7】

前記各被覆材料層(24)は、通常厚さが 0.005 mm から 0.4 mm の間である、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記被覆材料は、前記溶射工程に供給されるときには粉末状である、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記被覆材料は、溶射工程に供給されるときにはワイヤ状である、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

20

前記熱処理によって、少なくとも前記被覆内の粒子(21)間の接触点にネック(23)が生じる、請求項 1 から 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記被覆材料は、Cr₂O₃ および Al₂O₃ から成る群から選択される金属化合物を含む、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記被覆材料はサーメットである、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

溶射工程によって耐磨耗被覆材料で被覆されたピストンリング(1)であって、

前記耐磨耗被覆は、前記被覆材料の融点よりは下の高い熱温度で、かつ、前記被覆材料を下方の表面に少なくとも部分的に拡散させるのに有効な時間にわたって、前記被覆材料の熱処理にさらされており、

30

前記ピストンリング(1)は、各被覆材料層を順次熱処理することによって該被覆材料の複数の層(24)を前記ピストンリング表面(22)上に設けることにより、追加の被覆材料層(24)で被覆されていて、

少なくとも前記耐磨耗被覆内の粒子(21)間の接触点にネック(23)を含み、前記ピストンリング被覆は多孔度が 1 v o 1 % から 15 v o 1 % の間であるピストンリング(1)。

【請求項 14】

前記ピストンリング(1)に前記被覆材料(4)を塗布し、前記ピストンリング(1)を熱処理する間、前記ピストンリング(1)が溶射装置(3)および熱処理装置(5)に対して移動させられる、請求項 13 に記載のピストンリング。

40

【請求項 15】

前記被覆材料(4)の塗布および熱処理を連続的に行う間、前記ピストンリング(1)がその軸の周りを回転させられる、請求項 13 または 14 のいずれか一項に記載のピストンリング。

【請求項 16】

前記ピストンリング(1)の前記熱処理は、誘導によって行われる、請求項 13 から 15 のいずれか一項に記載のピストンリング。

【請求項 17】

50

前記ピストンリング被覆は、均等に分散された孔を有する、請求項 13 から 16 のいずれか一項に記載のピストンリング。

【請求項 18】

前記ピストンリング被覆は開口気孔（23）を備える、請求項 13 から 17 のいずれか一項に記載のピストンリング。

【請求項 19】

前記各被覆材料層（24）は、通常厚さが 0.005 mm から 0.4 mm の間である、請求項 13 から 18 のいずれか一項に記載のピストンリング。

【請求項 20】

前記被覆材料は、前記溶射工程に供給されるときには粉末状である、請求項 13 から 19 のいずれか一項に記載のピストンリング。 10

【請求項 21】

前記被覆材料は、溶射工程に供給されるときにはワイヤ状である、請求項 13 から 19 のいずれか一項に記載のピストンリング。

【請求項 22】

前記被覆材料は、Cr₂O₃ および Al₂O₃ から成る群から選択される金属化合物を含む、請求項 13 から 21 のいずれか一項に記載のピストンリング。

【請求項 23】

前記被覆材料はサーメットである、請求項 13 から 22 のいずれか一項に記載のピストンリング。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ピストンリングに関すると共に、以下の段階、すなわち、溶射工程によって被覆材料を塗布する段階と、ピストンリングの被覆材料を熱処理する段階とを含む、ピストンリング表面に被覆材料を塗布する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

たとえば、船舶用ディーゼル・エンジンに用いられるピストンリングなどの高温用途では、特に強度、耐腐食性、耐磨耗性、延性、および材料弾性エネルギーに関して非常に特定的な要求を満たす必要がある。 30

【0003】

ピストンリングは、ディーゼル・エンジンに用いられる際、一方では、関連するピストン溝に当たり、他方ではエンジン・シリンダ内径に当たるように配置される。したがって、リングは、特に、エンジンの動作時に激しい摩擦が発生するシリンダ内径に向かう界面において、耐磨耗性を有するべきである。

【0004】

したがって、ピストンリングは、ピストンリングが絶えず外側に押され、シリンダ内径に当たるように、固有の張力または弾性エネルギーも有するべきである。さらに、エンジンの各爆発行程で、ピストンリングはかなりの力で半径方向外側に付勢され、シリンダ内径に当たり、したがって、応力が増大する。エンジンの使用温度が高いことと、特にプロセス中にピストンリングとシリンダ・ライナとの接触によって発生する熱の影響のために、多くの材料はその降伏強度をいくらか失い、軟化を示す。 40

【0005】

現在、ピストンリングは一般に、強度および弾性エネルギーに関して材料に課される要件を実質的に満たすが、一般に、特に加熱時に、シリンダ内径に向かい合う表面上の耐磨耗性に課される要件を満たさなくなる鋳鉄ブランクから製造されている。鋳鉄は、高温では必要な熱安定性を有さない。したがって、鋳鉄ピストンリング・ブランクは通常、最も磨耗にさらされる表面上に耐磨耗性層を備えている。

【0006】

しかし、プランクの材料と磨耗層の材料との間に十分な強度を有する結合部を形成するうえで難点があり、磨耗層の材料がプランクの材料から引き裂かれる恐れがあるため問題が生じる。これが起こると、プランク材料表面の比較的柔らかい表面が、シリンド内径との接触領域において磨耗にさらされ、その結果、ピストンリングの寿命がかなり短くなる。

【0007】

他の問題は、表面同士の間の結合部が比較的強力である場合でも、被覆が徐々に磨耗することである。ピストンリング上の磨耗は、磨耗層がそのままあるかぎり徐々に進行するが、一旦この層が損傷を受けると非常に急速に進行する。その結果、ピストンリングをいつ交換すべきかを判定するのが困難になる。

10

【0008】

好都合なことに、ピストンリングに被覆を塗布するのに溶射が用いられる。一般に、被覆を塗布するのに溶射を用いることに伴う1つの問題は、結果として得られる被覆が少数の粗な粒子を含むことである。これらの粗な粒子は、たとえば、被覆されたピストンリングとシリンド・ライナとの間に「三体磨耗」が起こる可能性を高める。三体磨耗は、上記に示されている漸進的な磨耗プロセスを開始させることが多い。

【0009】

動作時には、特に、ピストンリングとシリンド内径またはライナ材料との間のいくつかの接触領域が、高温、かなりの温度差、および腐食性の高い環境の影響にさらされる。したがって、ピストンリングは、これらの応力誘発原因の影響に耐えるために、前述の耐磨耗性だけでなく、かなりの延性および熱安定性も示さなければならない。延性は、本明細書では、亀裂が生じる前の材料の最大可能変形であると理解される。

20

【0010】

したがって、磨耗、熱衝撃、腐食、および酸化に耐える、ピストンリング用の被覆を行うことが望ましい。被覆と基板との間に強力な結合部を設けるために被覆が塗布された後で基板を後熱または焼結する様々な方法が既知である。米国特許第5268045号は、被覆されるワークが、電気化学的に洗浄され、オーバレイ・被覆を形成するように金属で溶射・被覆され、金属をワークの表面に拡散させるように高温で通常約2時間にわたって後熱処理される、そのような先行技術の被覆方法の一例を提供している。

30

【0011】

このようなプロセスの間、被覆はその融点に達し、下方の基板が、それに応力が発生するよう影響を受ける恐れもある。これは特に、ピストンリング・プランクの場合に問題である。先行技術に関する他の問題については、この文献で詳しく説明する。したがって、ピストンリング・プランクに応力が生じる可能性を最小限に抑えながらピストンリング上に被覆を塗布し、かつ被覆内に粗な粒子が生じる可能性を低減させる方法を見つけることが望ましい。現在の所、上記の問題を解消するようにピストンリング用の被覆を塗布する方法は知られていない。

【特許文献1】米国特許第5268045号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0012】

本発明の課題は、特にピストンリングに使用され、耐磨耗性、弾性エネルギー、耐腐食性、硬度、熱安定性、および延性に関する要件を満たす、被覆を塗布する方法を提供することである。

【0013】

他の目的は、先行技術には見られる上記の欠点を有さない被覆されたピストンリングを提供することである。本発明の他の特徴および利点は、本発明の以下の説明から明らかになろう。

【課題を解決するための手段】

【0014】

50

本発明は、ピストンリング表面に被覆材料を塗布する方法であって、以下の段階、すなわち、溶射工程によって被覆材料を塗布する段階と、被覆材料を高温で、被覆材料を下方の表面に少なくとも部分的に拡散させるのに有効な時間にわたって熱処理する段階と、同じ被覆材料の複数の層をピストンリング表面上に重ねるように各被覆材料層を連続的に熱処理する、追加の被覆材料層を塗布する段階とを含む方法を提供する。本発明の方法によれば、被覆材料とピストンリング表面との間の強力な結合部と、被覆内の内部強度の高い結合部とが得られる。

【0015】

被覆材料が、ピストンリング上に塗布されるときにさらされる加熱温度を調整することによって、被覆材料は、被覆およびピストンリング表面内の粒子間の接触点（マイクロウェルド）にネックを生じさせ、粒子間に強力な結合部を形成する。接触点ネックは、被覆およびピストンリングの材料に応じて、材料を被覆材料の融点よりも低いかまたはそれに近い加熱温度にさらすことによって生じる。ピストンリングに使用される被覆材料は通常、マトリックス材料および補強材料を含む。好都合なことに、ピストンリング上の被覆材料の高温熱処理は、被覆の補強材料の融点の60%から80%の範囲であるが、これに限るわけではない。したがって、マトリックス材料は、短期間の間その融点に近い熱にさらされ、材料中にネックを形成する。本発明の方法によって、被覆の粒子間に開口気孔を含む被覆が提供される。さらに、本発明の方法によれば、ピストンリングの被覆中の粗な粒子を少なくする目的が満たされる。

【0016】

好ましくは、ピストンリングは、ピストンリングに被覆材料を塗布しあつ熱処理を施す間、溶射装置および熱処理装置に対して移動させられる。この移動を制御することによって、熱にさらされる時間を必要に応じて調節することができる。好ましくは、ピストンリングは、被覆材料が塗布されかつ熱処理が施されている間、ピストンリングの軸の周りを溶射装置および熱処理装置に対して回転させられる。

【0017】

ピストンリングの所望の高温熱処理を行うには、誘導を用いるのが好ましい。誘導による熱処理は、費用効率的であるとみなされているが、当業者によって知られている他の方法を使用してもよい。

【0018】

本発明の方法による他の利点は、結果として得られるピストンリング被覆が均等に分散された孔を有することである。好ましくは、結果として得られるピストンリング被覆は、1vol%から15vol%の間の多孔度を有する。したがって、孔を備える被覆材料は、誘発された応力によって生じる変形や不完全さを吸収することができる。

【0019】

開口気孔を潤滑物質用のバッファとして用いて、使用時にピストンリングに潤滑油効果を与え、したがって、摩擦を低減させることができる。しかし、密閉気孔は、外部から供給された潤滑油を容易に受け入れることができず、したがって、このことが必要である場合にはピストンリングにおいてあまり使用されない。

【0020】

さらに、各被覆材料層は通常、厚さが0.005mmから0.10mmの間である。好ましくは、本発明の方法による層の厚さは約0.01mmである。本発明の方法による被覆層の厚さは好都合なことに、熱にさらされる間に被覆層の粒子間の接触点に所望のネックを生じせるよう0.005mmから0.10mmの間である。

【0021】

本発明による好ましい方法では、被覆材料は、溶射工程に供給されるときには粉末状である。または、被覆材料は、効率的に制御された製造プロセスを実現するように溶射工程に供給されるときにはワイヤ状である。

【0022】

本発明によれば、溶射工程によって被覆材料で被覆され、被覆材料の熱処理に高温で、

10

20

30

40

50

被覆材料を下方の表面に少なくとも部分的に拡散させるのに有効な時間にわたってさらされ、追加的に塗布される被覆材料層が、同じ被覆材料の複数の層をピストンリング表面上に設けるように各被覆材料層を連続的に熱処理することによって得られるピストンリングも提供される。

【0023】

本発明のピストンリングの好ましい実施形態によれば、被覆材料とピストンリング表面との間の強力な結合部と、被覆内の内部強度の高い結合部とが得られる。被覆材料が、ピストンリング上に塗布されるときにさらされる熱を調整することによって、被覆材料は、被覆およびピストンリング表面内の粒子間の接触点（マイクロウェルド）にネックを生じさせ、粒子間に強力な結合部を形成する。接触点ネックは、被覆およびピストンリングの材料に応じて、材料を被覆材料の融点よりも低い熱にさらすことによって生じる。好都合なことに、ピストンリング上の被覆材料の高温熱処理は、被覆の補強材料の融点の60%から80%の範囲であるが、これに限るわけではない。本発明の方法によって、被覆の粒子間に開口気孔を含む被覆が提供される。

【0024】

さらに、本発明によれば、被覆材料は、 Cr_2O_3 および Al_2O_3 から成る群から選択される金属化合物を含む。これらの化合物および合金は、高品質のピストンリング被覆をもたらすことが証明されている。好ましい実施形態による被覆は、部分的に金属の形態であり、部分的に補強物の形態である混合物を含んでいる。本発明の好ましい実施形態によれば、被覆材料はサーメットである。サーメットは、セラミックと金属または合金を組み合わせた被覆の群である。頻繁に使用される例には、ニッケル／クロム・マトリックスにおけるクロム・カーバイド（セラミック成分）がある。当業者なら、他のセラミック化合物、合金、およびサーメット（ここでは述べない）を用いて、本発明によるピストンリング上に被覆を設けることができる予想される。

【0025】

さらに、本発明によれば、各被覆層の厚さが通常、0.005mmから0.10mmであるピストンリングが提供される。好ましくは、本発明のピストンリングによる層の厚さは約0.01mmである。本発明のピストンリングによる被覆層の厚さは、製造時に被覆層の粒子間の接触点に所望のネックが生じるように0.005mmから0.10mmの間である。

【0026】

次に、添付の図面を参照して、本発明の現在好ましい実施形態について説明する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

本発明による現在好ましい実施形態を、添付の図面を参照して、本発明によるピストンリングの好ましい実施形態とともに説明する。

【0028】

次に図1を参照すると、ピストンリング1は、被覆を与えられるように配置されている。この被覆構成は、溶射装置3および熱処理装置5をさらに備えている。好ましくは、周りの要素をたとえば噴霧から保護する保護カバー2が設けられるが必ずしも必要ではない。さらに、インダクタが熱処理装置5を構成している。インダクタ5は、ピストンリング1のサイズに応じていくつかの方法で取り付けることができる。本実施形態では、複数のインダクタ5が示されている。洗浄されたピストンリング1が被覆構成に配置されている。本発明の好ましい実施形態によれば、溶射によってピストンリング1の所望の部分に被覆材料4が塗布される。溶射装置3は好都合なことに、当業者に公知であると考えられる、たとえばプラズマ、アーク、HVOF、火炎溶射技術を用いる。

【0029】

ピストンリング1は、噴霧中に回転させられ、被覆材料は瞬間に、高温の熱処理を受けることができる。好ましい方法によれば、ピストンリング表面の周速度は、被覆材料を塗布しつつ熱処理を施すときには約20m/分である。したがって、回転速度は好ましくは、本発明のピストンリングの直径に応じて調整される。好ましい実施形態による被覆は、部

10

20

30

40

50

分的に金属の形態であり、部分的に補強物の形態である混合物を含む。被覆材料は好ましくは、短期間の間に被覆中の補強材料の融点の60%から80%の間まで加熱される。したがって、従来の寸法のピストンリングの場合、1分間の間に被覆材料4を塗布し、被覆材料4を加熱するサイクルが約20回行われる。

【0030】

各サイクルによって、図3に示されているピストンリング表面上に新しい被覆層24が形成される。図3には、原則を示すために3つの層24しか示されていないが、通常、10個よりも多く、好ましくは50個よりも多くの層が塗布される。もちろん、層24の数は、層24の厚さ、ピストンリングのサイズなどに依存する。本発明の好ましい実施形態による通常のピストンリング1の場合、各被覆層24は厚さが通常0.01mmである。ピストンリング1の塗布される被覆の総厚さは好ましくは約0.8mmである。しかし、これらの図は、使用される特性の概念を示すために一例として与えられているに過ぎず、当業者には、被覆すべき本発明のピストンリング1の特定の必要に応じて、層24の厚さ、被覆の製造時のピストンリングの回転速度、層24の数などの特性を調整するのが可能であることが理解されよう。10

【0031】

さらに、本発明によれば、被覆材料は、たとえば Cr_2O_3 および Al_2O_3 から成る群から選択される金属化合物を含む。これらの化合物および合金は、高品質のピストンリング被覆をもたらすことが証明されている。本発明の好ましい実施形態によれば、被覆材料はサーメットである。サーメットは、セラミックと少なくとも金属または合金を組み合わせた被覆の群である。頻繁に使用される例には、ニッケル／クロム・マトリックスにおけるクロム・カーバイド（セラミック成分）がある。当業者なら、他のセラミック化合物、合金、およびサーメット（ここでは詳しく述べない）を用いて、本発明によるピストンリング上に被覆を設けることができる予想される。20

【0032】

本発明のピストンリング1の好ましい実施形態によれば、被覆材料4とピストンリング表面との間の強力な結合部と、被覆内の内部強度の高い結合部とが得られる。被覆材料が、ピストンリング1上に塗布されるときにさらされる熱を調整することによって、被覆材料4は、被覆およびピストンリング表面内の粒子間の接触点（マイクロウェルド）にネックを生じさせ、粒子間に強力な結合部を形成する。好都合なことに、ピストンリング上の被覆材料の高温熱処理は、被覆の少なくとも補強材料の融点の60%から80%の範囲であるが、これに限るわけではない。30

【0033】

このことは、1つの層24内の粒子21間の結合部の概略拡大図が示されている図4に示されている。本発明の方法では、被覆の粒子21間に開口気孔を含む被覆がピストンリング上に設けられる。被覆およびピストンリング1の材料に応じて、この材料をその融点よりも低い熱にさらすことによって接触点ネック23が生じる。接触点ネック23は、被覆に追加的な強度を与える。したがって、被覆を高温にさらす段階は、通常溶射のみによって行われる機械的結合と比べて著しく強力な結合部をもたらす。

【0034】

図2には、他の用途では有益であるがピストンリング被覆の場合はそうではない過度の熱を被覆層または基板の被覆全体に与える効果が示されている。基板の被覆中に過度の熱を与えると、被覆材料が融解する。図2に示されている被覆された部分のサイズと比較できるように、この部分は図4のサイズにほぼ等しいサイズを有している。図2の被覆では、多孔度が著しく低下しており、孔が均等に分散しておらず、孔が閉鎖されていることが分かる。40

【0035】

密閉気孔は一般に潤滑油効果を与えることができない。さらに、数の少ない不均等に分散された孔を有するこのような被覆によってもたらされる延性は一般に、ピストンリング被覆に用いるには十分ではない。このような被覆では結合部は強力であるが、上述のような他の特性は、ピストンリングに課される条件を満たすようには適合されない。本発明に50

による熱処理中に被覆の多層内および多層間にネックが形成されるために、優れた延性および耐磨耗性を有する強力な結合部を持つ被覆が得られることが分かっている。

【0036】

さらに、被覆を塗布する際に過度の熱を使用すると、ピストンリングの他の特性が悪影響を受ける恐れがある。したがって、本発明によれば、ピストンリング・プランクに限られた損傷しか与えず、ピストンリングに良好に付着し、開口気孔および十分な多孔度を有する被覆をピストンリングに与える方法が提供される。

【0037】

本発明をその特定の実施形態を参照して詳しく説明したが、当業者には、その要旨および範囲から逸脱せずに様々な変更および修正を加えられることが明らかになろう。したがって、プラズマ、HVOF、アーク噴霧のような様々な方法または他の関連する方法を用いて本発明の組成をピストンリングに塗布できることが理解されよう。被覆を塗布し、ピストンリング1上の被覆に熱を与える構成および方法はもちろん、現在のニーズに合わせて調整することができ、一例として与えられているに過ぎない上述の方法によって制限されない。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】本発明によるピストンリングに被覆材料を塗布する方法を用いる構成の概略図。

【図2】従来技術の方法を用いて結果として得られる被覆の例の該略図。

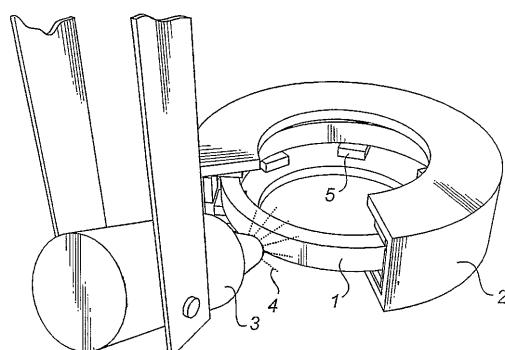
【図3】本発明による被覆を含むピストンリングの概略図。

【図4】本発明による図3の拡大部分図の概略図。

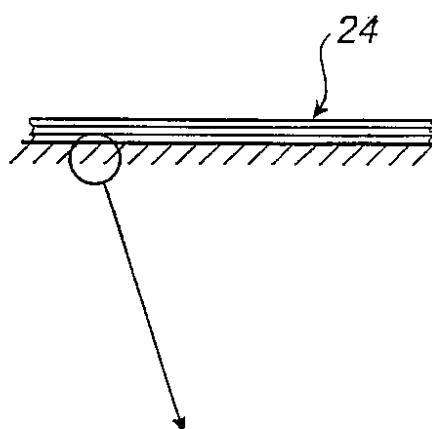
10

20

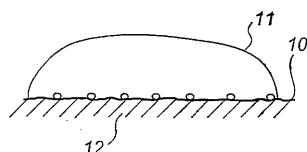
【図1】



【図3】

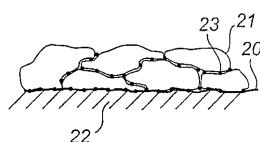


【図2】



従来技術

【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I	
F 0 2 F	5/00
F 0 2 F	5/00
F 1 6 J	9/26

G
N
D

審査官 板谷 一弘

(56)参考文献 米国特許第05989343(US,A)

特開平03-277764(JP,A)

米国特許第05268045(US,A)

特開平10-299568(JP,A)

特表昭62-501574(JP,A)

特表平09-504340(JP,A)

米国特許第03066042(US,A)

特開平08-013118(JP,A)

特開昭58-027862(JP,A)

特開平07-243528(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 4/00-6/00

F02F 5/00

F16J 9/26