

(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
2020年11月26日(26.11.2020)



(10) 国際公開番号
WO 2020/235547 A1

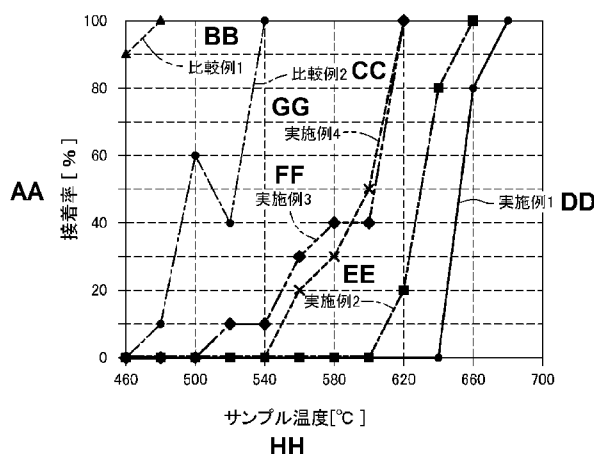
- (51) 国際特許分類:
C22C 19/03 (2006.01) *C22C 1/05* (2006.01)
C03B 7/14 (2006.01) *C22C 19/05* (2006.01)
C03B 9/30 (2006.01) *C22C 32/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/019745
- (22) 国際出願日: 2020年5月19日(19.05.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2019-096985 2019年5月23日(23.05.2019) JP
- (71) 出願人: 東洋製罐グループホールディングス株式会社(TOYO SEIKAN GROUP HOLDINGS, LTD.) [JP/JP]; 〒1418627 東京都品川区東五反田2丁目18番1号 Tokyo (JP). 東洋ガラス株式会社(TOYO GLASS CO., LTD.) [JP/

JP]; 〒1410022 東京都品川区東五反田2丁目18番1号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者: 川真田 大輔(KAWAMATA Daisuke); 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町2番地4 東洋製罐グループホールディングス株式会社総合研究所内 Kanagawa (JP). 東利房(AZUMA Toshifusa); 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町2番地4 東洋製罐グループホールディングス株式会社総合研究所内 Kanagawa (JP). 土屋 大地(TSUCHIYA Daichi); 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町2番地4 東洋製罐グループホールディングス株式会社総合研究所内 Kanagawa (JP). 浅野 穰(ASANO Yutaka); 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町2番地4 東洋製罐グループホールディングス株式会社総合研究所内 Kanagawa (JP). 佐藤 幸男(SATOH Yukio);

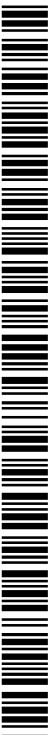
(54) Title: NI-BASED SELF-FLUXING ALLOY, GLASS PRODUCTION MEMBER USING NI-BASED SELF-FLUXING ALLOY, AND MOLD AND GLASS MASS TRANSPORT MEMBER EACH USING GLASS PRODUCTION MEMBER

(54) 発明の名称: Ni基自溶性合金、Ni基自溶性合金を用いたガラス製造用部材、ガラス製造用部材を用いた金型及びガラス塊搬送用部材



- AA Bonding ratio
- BB Comparative example 1
- CC Comparative example 2
- DD Example 1
- EE Example 2
- FF Example 3
- GG Example 4
- HH Sample temperature

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of, in a Ni-based self-fluxing alloy which can be used in a glass production member, a mold and a glass mass transport member, improving the slipperiness of the Ni-based self-fluxing alloy on a glass mass. A Ni-based self-fluxing alloy which can be used in a glass production member for transporting or molding a glass having a viscosity $\log \eta$ of 3 to 14.6 ($= 10^3$ to $10^{14.6}$ poise), the Ni-based self-fluxing alloy comprising 0 to 1.5% by mass inclusive of B, hard particles and Si. It is preferred that the content of B is 0% by mass or more and less than 1.0% by mass. It is preferred that the hard particles contain at least one component selected from a carbide, a nitride, an oxide and a cermet. It is preferred that the Ni-based self-fluxing alloy contains at least one metal selected from elements belonging to Groups 4, 5 and 6 on the periodic table in an amount of more than 0% by mass and 30% by mass or less.



WO 2020/235547 A1

〒1410022 東京都品川区東五反田 2 丁目 1 8 番
1 号 東洋ガラス株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人:特許業務法人 大島特許事務所(OSHIMA & PARTNERS); 〒1010051 東京都千代田区神田神保町 2 - 2 0 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: ガラス製造用部材、金型、及びガラス塊搬送用部材に用いる Ni 基自溶性合金においてガラス塊に対する滑り性を向上させることを課題する。粘度が $\log \eta = 3 \sim 14.6$ ($= 10^3 \sim 10^{14.6}$ poise) のガラスを搬送又は成形するためのガラス製造用部材に用いる Ni 基自溶性合金は、O 質量%以上 1.5 質量%以下の B と、硬質粒子と、Si とを含む。B が O 質量%以上 1.0 質量%未満であるとよい。硬質粒子が炭化物、窒化物、酸化物及びサーメットの少なくとも 1 つを含むとよい。Ni 基自溶性合金は、周期表第 4、5 及び 6 族元素から選択された少なくとも 1 つの金属を O 質量%より大きく 30 質量%以下含むとよい。

明 細 書

発明の名称：

N i 基自溶性合金、N i 基自溶性合金を用いたガラス製造用部材、ガラス製造用部材を用いた金型及びガラス塊搬送用部材

技術分野

[0001] 本発明は、ガラスを搬送又は成形するためのガラス製造用部材に用いるNi（ニッケル）基自溶性合金、Ni基自溶性合金を用いたガラス製造用部材、ガラス製造用部材を用いた金型及びガラス塊搬送用部材に関する。

背景技術

[0002] ガラス製品の成形工程において、ガラス製造用部材と高温状態にあるガラスとが接着しやすいと、成形時に製品形状に精度良く賦形ができない、或はガラス製品の表面に傷がつくといった成形不良が生じる。そのため、例えばガラスびんの成形においては、離型性を確保するために離型剤が頻繁に塗布されている（スワビングと呼ばれる）（例えば、特許文献1）。なお、これ以降本文中において、高温状態にあり成形加工が可能である状態のガラス、すなわち粘度が $\log \eta = 3 \sim 14.6$ （ $= 10^3 \sim 10^{14.6} \text{ poise}$ ）になっているガラス及びその塊のことを「熔融ガラス」又は「熔融ガラス塊」と定義する。ここで、 $\log \eta$ は常用対数である。

[0003] また、耐熱性及び耐摩耗性に優れたガラス製造用部材として、極微量のB（ホウ素）を含む合金が提案されている（例えば、特許文献2）。

[0004] また、ガラス成形加工以外の分野において、プランジャーやハースロール等の表面の耐摩耗性を向上させるために、溶射によって部材の表面に被膜を形成することが公知である。被膜形成に使用する合金として、急激な熱変化が加わって皮膜が剥離することがなく、かつ溶射によって部材表面に皮膜を被覆した後フュージング処理（再熔融処理）により孔のない均質な皮膜を形成することができる自溶性合金が提案されている。自溶性合金として、質量%でNi：40～70%、Cr（クロム）：5～40%、B：1～6%、S

i (ケイ素) : 1 ~ 6 %、C (炭素) : 0. 1 ~ 2. 0 %、Fe (鉄) : 1 ~ 1 0 %、W (タングステン) : 1 ~ 2 0 %、Cu (銅) : 0. 8 ~ 5 %を含むものが提案されている (例えば、特許文献 3)。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1 : 国際公開第 0 1 / 2 8 9 4 2 号

特許文献2 : 特公昭 3 3 - 4 9 5 2 号公報

特許文献3 : 特公昭 6 1 - 4 9 3 7 6 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ガラス製品の成形工程において溶融ガラス塊と接触するガラス製造用部材に求められる性質として、溶融ガラス塊と接着しにくいこと、意図して設ける場合を除き部材表面に孔等 (ピンホール等) がないこと、耐摩耗性が良く長寿命であることが求められており、従来のガラス製造用部材はこれらの性質を未だ十分に満足させるものではない。

[0007] 本発明は、以上の背景を鑑み、高い耐摩耗性を持ち且つ溶融ガラスに対する接着性が低い、ガラス製造用部材に用いる Ni 基自溶性合金、Ni 基自溶性合金を用いたガラス製造用部材、ガラス製造用部材を用いた金型及びガラス塊搬送用部材を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明によれば、O 質量%以上 1. 5 質量%以下の B と、硬質粒子と、Si とを含むことを特徴とする Ni 基合金及び該合金を用いたガラス製造用部材が提供される。本発明の他の態様は、該合金を用いて、ガラスの成形加工において溶融ガラスと接触する部位を形成したガラス製造用部材を用いた金型及びガラス塊搬送用部材を提供する。

発明の効果

[0009] 本発明の Ni 基自溶性合金は、その表面が高温領域においても溶融ガラス

と接着しにくい。従って該合金を、ガラス製造用部材の全部又は一部に適用した場合、熔融ガラスと接触した際の摩擦が抑えられ、結果としてスワビング頻度の低減や製品不良抑制による製品歩留まり向上を達成できる。

図面の簡単な説明

- [0010] [図1]熔融ガラス塊が金属材料又はガラス製造用部材と衝突したときに起こる現象の模式図
- [図2]熔融ガラス接着性評価試験装置の斜視図
- [図3]実施例4においてガラスが接着した界面の断面電子顕微鏡画像
- [図4]金型及びガラス搬送用部材を示す説明図
- [図5]実施例1～4及び比較例1、2についてサンプル表面温度に対する熔融ガラス塊の接着率を示すグラフ
- [図6]実施例1、5及び6についてサンプル表面温度に対する熔融ガラス塊の接着率を示すグラフ
- [図7]実施例4及び7～10についてサンプル表面温度に対する熔融ガラス塊の接着率を示すグラフ
- [図8]実施例1、11及び12についてサンプル表面温度に対する熔融ガラス塊の接着率を示すグラフ
- [図9]実施例1及び13についてサンプル表面温度に対する熔融ガラス塊の接着率を示すグラフ
- [図10]実施例14～16についてサンプル表面温度に対する熔融ガラス塊の接着率を示すグラフ
- [図11]実施例17についてサンプル表面温度に対する熔融ガラス塊の接着率を示すグラフ
- [図12]実施例18～20についてサンプル表面温度に対する熔融ガラス塊の接着率を示すグラフ
- [図13]実施例21～23についてサンプル表面温度に対する熔融ガラス塊の接着率を示すグラフ
- [図14]実施例24～32についてサンプル表面温度に対する熔融ガラス塊の

接着率を示すグラフ

[図15]実施例33～34についてサンプル表面温度に対する熔融ガラス塊の接着率を示すグラフ

[図16]実施例35～39についてサンプル表面温度に対する熔融ガラス塊の接着率を示すグラフ

[図17]実施例40についてサンプル表面温度に対する熔融ガラス塊の接着率を示すグラフ

[図18]実施例41～42についてサンプル表面温度に対する熔融ガラス塊の接着率を示すグラフ

[図19]実施例43～44についてサンプル表面温度に対する熔融ガラス塊の接着率を示すグラフ

[図20]実施例45についてサンプル表面温度に対する熔融ガラス塊の接着率を示すグラフ

[図21]実施例46～47についてサンプル表面温度に対する熔融ガラス塊の接着率を示すグラフ

[図22]実施例48についてサンプル表面温度に対する熔融ガラス塊の接着率を示すグラフ

[図23]比較例3～5についてサンプル表面温度に対する熔融ガラス塊の接着率を示すグラフ

発明を実施するための形態

[0011] 本発明は、所定量のBを配合する、もしくはBを配合しないことによって高温領域においても熔融ガラスと接着しない合金組成を見出したことが最大の特徴である。本発明によれば、Ni基自溶性合金表面における熔融ガラス塊の滑り性を向上させることができる。

[0012] この現象が発現する機構について以下の様に推察している。図3は、本発明のNi基自溶性合金（実施例4）と熔融ガラス塊が接着している界面の断面電子顕微鏡画像である。電子顕微鏡画像観察のための試料は、後述する熔融ガラス接着性評価試験装置（図2）を用い、750℃に加熱した各サンプ

ル20の表面に1050℃の溶融ガラスを滴下し、その後サンプル20及び溶融ガラスを冷却して、ガラスをサンプル20の表面に固着させ、サンプル20の表面及びガラスを樹脂で覆った後、サンプル、ガラス及び樹脂をサンプルの表面に直交する面で切断し、断面を露出させた。露出した断面はイオンミリング法で平滑に調整した。図3の断面画像から、Ni基自溶性合金の母材の表面に形成された酸化皮膜は母材との隙間が形成されている。このことから次のようなことが考えられる。図1に模式的に示すように、本発明のNi基自溶性合金からなる金属材料14の表面に生成する金属酸化皮膜15は溶融ガラス塊16と共に母材（金属材料14）から剥離し易いと考えられる。明確な理由は明らかではないが、本発明のNi基自溶性合金の酸化皮膜は、周期表第4、5及び6族の金属を含有することによって更に剥離し易くなると推察している。周期表第4、5及び6族の金属の酸化皮膜は、Ni基自溶性合金に対して異なる熱膨張率を有するため、温度が上昇した際にNi基自溶性合金に対して剥離し易くなると考えられる。そのため、図1（B）及び（C）に示すように、周期表第4、5及び6族の金属酸化皮膜15は、高温の溶融ガラス塊16と接触した際に溶融ガラス塊16に吸着してNi基自溶性合金からなる金属材料14（母材）から剥離する。これにより、Ni基自溶性合金のガラス塊に対する滑り性を向上させることができると考えられる。また、酸化皮膜が剥離した後、速やかに酸化皮膜が再生する、すなわち図1（C）に示す状態から図1（A）に示す状態に速やかに戻ること、Ni基自溶性合金は溶融ガラス塊に対する高い滑り性を長期的に発現するものと考えられる。

[0013] また、一般的にNiは他の金属材料に比較して、ガラスとの接着性が低いことが知られている。一方で、Bを添加したNi合金は、溶融ガラス塊との接着性が高くなる、すなわち溶融ガラス塊の金属材料表面における滑り性が悪くなることがある。この現象の理由としては、明確な理由は明らかではないが、Ni合金中のB、又は高温環境下でNi合金表面に生成する B_2O_3 が、Ni合金酸化物の母材金属との密着性を向上させる、又はBとNi合金の

混合酸化物が母材金属から剥離しにくいことで、上述の酸化皮膜の剥離現象が抑制され、結果としてNi合金表面と強固に接着し滑り性が悪くなる等が考えられる。

- [0014] 本実施形態に係る、粘度が $\log \eta = 3 \sim 14.6$ ($= 10^3 \sim 10^{14.6}$ p o i s e) のガラスを成形するためのガラス製造用部材に用いるNi基自溶性合金は、0質量%以上1.5質量%以下のBと、硬質粒子と、Siとを含む。ガラス製造用部材は、ガラス成形用部材とガラス搬送用部材とを含む。ここで、 $\log \eta$ は常用対数である。本実施形態に係るNi基自溶性合金に含まれる成分の配合量は以下の範囲が好ましい。ガラスは、例えばソーダ石灰ガラス、ホウケイ酸ガラス、鉛ガラス等であってよい。また、ガラス製造用部材は、400℃以上1400℃以下のガラスを搬送又は成形するための部材であるといえる。
- [0015] 本実施形態に係るNi基自溶性合金において、B（ホウ素）は0質量%以上1.5質量%以下である。Bは、0質量%以上1.1質量%以下、さらに好ましくは0質量%以上1.0質量%未満、さらに好ましくは0質量%以上0.75質量%未満、さらに好ましくは0質量%以上0.5質量%未満であるとよい。また、Bは、0質量%より大きく1.0質量%未満、より好ましくは0質量%より大きく0.75質量%未満、さらに好ましくは0質量%より大きく0.5質量%未満であるとよい。なお、他の実施形態ではNi基自溶性合金がBを含まなくてもよい。
- [0016] 本実施形態に係るNi基自溶性合金は、Si（ケイ素）を0質量%以上10質量%以下、より好ましくは1.0質量%以上7.5質量%未満含む。
- [0017] B及びSiは、フラックス成分であり、含有量が多いほどNi基自溶性合金の自溶性が向上する。B及びSiはNi基自溶性合金の表面に B_2O_3 及び SiO_2 酸化皮膜を形成する。上述の通り B_2O_3 は熔融ガラスとの接着性を高める要因となり得るので、本実施形態に係るNi基自溶性合金ではBの含有量が少ない方が好ましい。
- [0018] 本実施形態に係るNi基自溶性合金において、硬質粒子は耐摩耗性を向上

させるために添加される。硬質粒子としては、炭化物・窒化物・酸化物及びそれらと金属材料を複合した、所謂サーメット材料が含まれる。本実施形態に係るNi基自溶性合金は、硬質粒子として炭化物、窒化物、酸化物及びサーメットの少なくとも1つを含む。硬質粒子の含有量は、0質量%より大きく50質量%以下、好ましくは5質量%以上50質量%以下、更に好ましくは5質量%以上30質量%以下を含む。硬質粒子の含有量が少なすぎると耐摩耗性が得られず早期に使用不能となり、多すぎると部材を製作するときの切削加工等が難しくなる。

- [0019] 硬質粒子としての炭化物は、周期表第4、5及び6族元素のいずれか1つの炭化物を含み、例えば、TiC（炭化チタン）、ZrC（炭化ジルコニウム）、HfC（炭化ハフニウム）、VC又はV₂C（炭化バナジウム）、NbC（炭化ニオブ）、TaC（炭化タンタル）、Cr₃C₂、Cr₇C₃又はCr₂₃C₆（炭化クロム）、Mo₂C（炭化モリブデン）、WC又はW₂C（炭化タングステン）等を含む。
- [0020] また、硬質粒子としての炭化物は、炭化ケイ素であってもよい。
- [0021] 硬質粒子としての酸化物は、ランタノイドから選択された少なくとも1つの金属の酸化物を含むとよい。ランタノイドから選択された少なくとも1つの金属の酸化物は酸化セリウムであるとよい。
- [0022] サーメットは、周期表第4、5及び6族元素のいずれか1つの炭化物を含むとよい。上記炭化物と金属材料を複合したサーメット粒子としては、バインダーとして12質量%のCo（コバルト）を含むWC（WC-12%Co）であることが好ましいが、これに限定されるものではない。
- [0023] 以上の硬質粒子は、母材のNi基自溶性合金中に分散し、該合金の耐摩耗性を向上させ、ガラス製造用部材として使用した場合に長期耐久性を発現する。
- [0024] Ni基自溶性合金は、周期表第15族元素から選択された少なくとも1つの元素を含むとよい。前記周期表第15族元素から選択された少なくとも1つの元素を0質量%以上15質量%以下含むとよい。周期表第15族元素か

ら選択された少なくとも1つの元素は、Pを含むとよい。

- [0025] 本実施形態に係るNi基自溶性合金は、P（リン）を含むとよい。Pは、0質量%以上5質量%以下、より好ましくは0.5質量%以上4質量%以下である。
- [0026] 本実施形態に係るNi基自溶性合金は、周期表第4、5及び6族元素から選択された少なくとも1つの金属を含むとよい。金属は、0質量%以上30質量%以下であり、2.5質量%以上30質量%以下であることが好ましい。また、金属はCr（クロム）であることが好ましく、Crは2.5質量%以上30質量%以下であることが好ましい。
- [0027] Ni基自溶性合金は、第3族元素から選択された少なくとも1つの金属を含んでもよい。Ni基自溶性合金は、第3族元素から選択された少なくとも1つの金属を0質量%以上10質量%以下含むとよい。第3族元素から選択された少なくとも1つの金属はYであるとよい。
- [0028] Ni基自溶性合金は、第7族元素から選択された少なくとも1つの金属を含んでもよい。Ni基自溶性合金は、第7族元素から選択された少なくとも1つの金属を0質量%以上10質量%以下含むとよい。第7族元素から選択された少なくとも1つの金属は、Mn又はReであるとよい。
- [0029] Ni基自溶性合金は、第8族元素から選択された少なくとも1つの金属を含んでもよい。Ni基自溶性合金は、第8族元素から選択された少なくとも1つの前記金属を0質量%以上30質量%以下含むとよい。第8族元素から選択された少なくとも1つの金属は、Feであるとよい。
- [0030] Ni基自溶性合金は、第11族元素から選択された少なくとも1つの金属を含んでもよい。Ni基自溶性合金は、第11族元素から選択された少なくとも1つの金属を0質量%以上10質量%以下含むとよい。第11族元素から選択された少なくとも1つの金属は、Cu又はAgであるとよい。
- [0031] 本実施形態に係るNi基自溶性合金は、上記成分の残渣として3.5質量%以上97.5質量%以下のNiを含み、製造工程において不可避な不純物を微量含んでもよい。

- [0032] 本実施形態に係るNi基自溶性合金中の硬質粒子を除いた金属成分は、所定の組成を持つならばどのように用意しても良い。Ni基自溶性合金は、例えば構成元素を含む金属及び無機化合物を溶融混合した後に凝固させて合金化させても良いし、構成元素を含む金属及び無機化合物の微粒子同士を混合させるだけでも良い。
- [0033] 本発明のNi基自溶性合金を用いたガラス製造用部材の作製方法として、焼結又は鋳造が考えられるがこれに限定されるものではない。
- [0034] 溶融ガラスと接触する部位のみに該合金を適用する方法として、鉄等の金属によって形成された金型及び溶融ガラス塊搬送用部材の溶融ガラス塊との接触面に、溶射、鍍金、クラッド、積層造形、溶接等でNi基自溶性合金から成る皮膜を被覆して形成してもよい。また、皮膜を形成した後に、フュージング処理（再溶融処理）を行うことによって、皮膜に生じた孔を閉じることができると共に、母材と皮膜との密着性を向上させることができる。
- [0035] ガラス製造用部材の一例を示す。図4に示すようにガラス製造用部材は、溶融ガラスからガラスびんを成形するためのガラスびん成形用の金型42や、溶融ガラス槽43から供給される溶融ガラス塊（ゴブ）を金型42に搬送するためのガラス塊搬送用部材44を含む。金型42は、溶融ガラス塊からパリソンを成形するための粗型、バッフル、口型、プランジャー及びパリソンからガラスびんを成形するための仕上型を含む。ガラス塊搬送用部材44は、ゴブを粗型に搬送するためのシューターや樋等を含む。ガラス塊搬送用部材44は、スクープ44A、トラフ44B、デフレクタ44Cを含む。金型42及びガラス塊搬送用部材44は、その全体がNi基自溶性合金によって形成されてもよく、ガラス塊と接触する表面のみが皮膜としてNi基自溶性合金によって形成されてもよい。
- [0036] 上記の態様において、480℃に加熱され、水平面に対して70度傾斜した板状の前記Ni基自溶性合金に、1000℃に加熱された溶融ガラス0.3gを滴下したときに、溶融ガラスがNi基自溶性合金に接着せずに滑落する特性を有する。

[0037] これらの態様によれば、溶融ガラス塊に対して高温領域においても接着しないNi基自溶性合金を提供することができ、さらには該合金を各種ガラス成形部材に適用することにより、溶融ガラス塊や板ガラスと接着せず良好な滑り性を有する各種ガラス製造用部材を提供することができる。ガラス製造用部材は、例えばプレス成形金型、成形ロール、搬送ロール、及び搬送モールドやガラスと接触する治具等を含む。

実施例

[0038] (溶融ガラス接着性評価試験装置)

溶融ガラスと金属との接着性を評価するための試験装置21(図2)について説明する。試験装置21はガラス棒22を支持するガラス棒ホルダ23と、ガラス棒22の下端を加熱するガラス棒加熱装置24と、ガラス棒加熱装置24の下方においてサンプル20を所定の角度で支持するサンプルホルダ26と、サンプル20を加熱するサンプル加熱装置27とを有する。

[0039] サンプル20は、水平面に対して70度に傾斜し、その中央部がフレーム28の中心点Aの下方に100mm離れて配置されている。また、サンプル加熱装置27は、温度調節器32に繋がれたヒータ30及び熱電対31を備えた金属板である。

[0040] ガラス棒加熱装置24は、四角形枠形のフレーム28と、フレーム28に支持された4本のバーナ29とを有する。各バーナ29は、噴射孔がフレーム28の内側を向き、かつそれぞれの噴射軸線がフレーム28の中心点Aで交わるようにフレーム28に支持されている。各バーナ29は、それぞれから噴射される火炎の先端がフレーム28の中心点Aで交わるように調節されている。

[0041] (ガラス棒)

ガラス棒22の組成は、SiO₂が69質量%、Al₂O₃が1.7質量%、Fe₂O₃が0.06質量%、Na₂Oが8.5質量%、K₂Oが4.9質量%、MgOが2.2質量%、CaOが4.0質量%、SrOが6.0質量%、BaOが3.2質量%、Sb₂O₃が0.3質量%、P₂O₅が0.2質量%、

TiO₂が0.03質量%、Clが0.03質量%、SO₃が0.03質量%、ZrO₂が0.1質量%である。ガラス棒の直径は4 mmである。

[0042] (実験方法)

サンプル20の表面温度を温度センサ（安立計器株式会社製静止表面用温度センサ A形シリーズ）で測定することにより所定の温度であることを確認した後、ガラス棒22の下端をフレーム28の中心点Aに配置し、各バーナ29から噴射される火炎によって加熱した。加熱されたガラス棒下端は球状となり、自然に落下してサンプル20と衝突する。衝突した瞬間のガラス塊温度をサーモグラフィ（シナノケンシ製プレクスロガーPL3）により測定する。

[0043] (接着率測定方法)

サンプル20と衝突したガラス塊はサンプル20に接着（付着）するか或は接着せずに下方に落下する。サンプル20と衝突した瞬間のガラス塊の温度が1000（±20）℃の範囲内であった時、サンプル20表面に接着して留まったものを「接着有り」、サンプル20表面に接着せず下方に落下したものを「接着なし」と判定した。この試験を、あるサンプル20表面温度において10回実施し、10回中の「接着有り」の割合を接着率（%）とした。なお、熔融ガラスの温度範囲が上述の範囲から外れた時は評価の対象としなかった。

[0044] 実施例1～48及び比較例1～5に係るサンプルを以下に示す方法によって作製し、評価を行った。表1～15は、実施例1～48、及び比較例1～5の混合割合、作製方法、評価結果を示す。

[0045]

[表1]

表1:実施例及び比較例に係る自溶性合金の混合割合、作成方法、評価結果

サンプル	混合割合(質量%)										作製方法	溶融ガラス接着性試験 評価結果 サンプル表面温度(°C)		
	B	Si	P	Cr	Co	Ni(残渣)	Mo	V	WC-12%Co サーメット	WC微粒子		480	500	520
実施例1	0	5	1.6	4.5	0	71.2	2	0	15.7	0	焼結	○	○	○
実施例2	0.1	5	1.6	4.5	0	71.1	2	0	15.7	0	焼結	○	○	○
実施例3	0.5	5	1.6	4.5	0	70.7	2	0	15.7	0	焼結	○	○	○
実施例4	1.1	2.5	1.6	4.5	0	72.6	2	0	15.7	0	焼結	○	○	○
実施例5	0	1	1.6	4.5	0	75.2	2	0	15.7	0	焼結	○	○	○
実施例6	0	2.5	1.6	4.5	0	73.7	2	0	15.7	0	焼結	○	○	○
実施例7	1.1	2.5	1.6	0	0	77.1	2	0	15.7	0	焼結	○	×	×
実施例8	1.1	2.5	1.6	20	0	57.1	2	0	15.7	0	焼結	○	○	○
実施例9	1.1	2.5	1.6	4.5	0	74.6	0	0	15.7	0	焼結	○	○	○
実施例10	1.1	2.5	1.6	4.5	0	74.2	0	0.4	15.7	0	焼結	○	○	○
実施例11	0	5	1.6	4.5	1.88	71.2	2	0	0	13.82	焼結	○	○	○
実施例12	0	5	1.6	4.5	0	73.08	2	0	0	13.82	焼結	○	○	○
実施例13	0	5	1.6	4.5	0	71.2	2	0	15.7	0	鑄造	○	○	○
比較例1	5	5	1.6	4.5	0	66.2	2	0	15.7	0	焼結	×	×	×
比較例2	5	0	1.6	4.5	0	71.2	2	0	15.7	0	焼結	×	×	×

[0046] [表2]

表2:実施例に係る自溶性合金の混合割合、作成方法、評価結果

サンプル	混合割合(質量%)									作製方法	溶融ガラス接着性試験 評価結果 サンプル表面温度(°C)		
	B	Si	P	Cr	Ni(残渣)	Mo	CrC	VC	ZrC		480	500	520
実施例14	0	5	1.6	4.5	71.2	2	15.7	0	0	焼結	○	○	○
実施例15	0	5	1.6	4.5	71.2	2	0	15.7	0	焼結	○	○	○
実施例16	1.1	2.5	1.6	4.5	72.6	2	0	0	15.7	焼結	○	○	×

[0047] [表3]

表3:実施例に係る自溶性合金の混合割合、作成方法、評価結果

サンプル	混合割合(質量%)							作製方法	溶融ガラス接着性試験 評価結果 サンプル表面温度(°C)		
	B	Si	P	Cr	Ni(残渣)	Mo	SiC		480	500	520
実施例17	0	5	1.6	4.5	71.2	2	5	焼結	○	○	○

[0048]

[表4]

表4:実施例に係る自溶性合金の混合割合、作成方法、評価結果

サンプル	混合割合(質量%)									作製方法	溶融ガラス接着性試験 評価結果 サンプル表面温度(°C)		
	B	Si	P	Cr	Ni(残渣)	Mo	WC-10%Ni サーメット	WC-Co,Cr サーメット	WC-Cr,Ni サーメット		480	500	520
実施例18	1.1	2.5	1.6	4.5	72.6	2	15.7	0	0	焼結	○	○	○
実施例19	1.1	2.5	1.6	4.5	72.6	2	0	15.7	0	焼結	○	○	×
実施例20	1.1	2.5	1.6	4.5	72.6	2	0	0	15.7	焼結	○	○	×

[0049] [表5]

表5:実施例に係る自溶性合金の混合割合、作成方法、評価結果

サンプル	混合割合(質量%)							作製方法	溶融ガラス接着性試験 評価結果 サンプル表面温度(°C)		
	B	Si	P	Cr	Ni(残渣)	Mo	CrC-25%NiCr サーメット		480	500	520
実施例21	0	5	1.6	4.5	80.2	2	6.7	焼結	○	○	○
実施例22	0	5	1.6	4.5	71.2	2	15.7	焼結	○	○	○
実施例23	1.1	2.5	1.6	4.5	72.6	2	15.7	焼結	○	○	○

[0050] [表6]

表6:実施例に係る自溶性合金の混合割合、作成方法、評価結果

サンプル	混合割合(質量%)											作製方法	溶融ガラス接着性試験 評価結果 サンプル表面温度(°C)			
	B	Si	P	Cr	Ni(残渣)	Mo	WC-12%Co サーメット	Ti	V	Zr	Ta		W	480	500	520
実施例24	1.1	2.5	1.6	0	74.1	0	15.7	5	0	0	0	0	焼結	○	×	×
実施例25	1.1	2.5	1.6	0	69.1	0	15.7	0	0	10	0	0	焼結	○	○	○
実施例26	1.1	2.5	1.6	0	74.1	5	15.7	0	0	0	0	0	焼結	○	○	×
実施例27	1.1	2.5	1.6	0	69.1	10	15.7	0	0	0	0	0	焼結	○	×	×
実施例28	1.1	2.5	1.6	0	69.1	0	15.7	0	0	0	10	0	焼結	○	○	○
実施例29	0	5	1.6	4.5	66.2	2	15.7	0	5	0	0	0	焼結	○	○	○
実施例30	1.1	2.5	1.6	4.5	67.6	2	15.7	0	5	0	0	0	焼結	○	○	○
実施例31	0	5	1.6	4.5	58.2	2	15.7	0	3	10	0	0	焼結	○	○	○
実施例32	1.1	2.5	1.6	4.5	62.2	2	15.7	0	0	0	0	10	焼結	○	○	○

[0051] [表7]

表7:実施例に係る自溶性合金の混合割合、作成方法、評価結果

サンプル	混合割合(質量%)								作製方法	溶融ガラス接着性試験 評価結果 サンプル表面温度(°C)		
	B	Si	P	Cr	Co	Ni(残渣)	Mo	WC-12%Co サーメット		480	500	520
実施例33	1.1	2.5	1.6	4.5	0	83.4	2	5	焼結	○	○	○
実施例34	1.1	2.5	1.6	4.5	0	68.4	2	20	焼結	○	○	○

[0052]

[表8]

表8: 実施例に係る自溶性合金の混合割合、作成方法、評価結果

サンプル	混合割合(質量%)									作製方法	熔融ガラス接着性試験 評価結果 サンプル表面温度(°C)		
	B	Si	P	Cr	Ni(残渣)	Mo	WC- 12%Co	Sb	Bi		480	500	520
実施例35	0	5	0	4.5	72.8	2	15.7	0	0	焼結	○	○	○
実施例36	0	5	3	4.5	69.8	2	15.7	0	0	焼結	○	○	○
実施例37	0	5	5	4.5	67.8	2	15.7	0	0	焼結	○	○	○
実施例38	1.1	2.5	1.6	4.5	62.6	2	15.7	10	0	焼結	○	○	○
実施例39	1.1	2.5	0	4.5	69.3	2	15.7	0	5	焼結	○	○	○

[0053] [表9]

表9: 実施例に係る自溶性合金の混合割合、作成方法、評価結果

サンプル	混合割合(質量%)								作製方法	熔融ガラス接着性試験 評価結果 サンプル表面温度(°C)		
	B	Si	P	Cr	Ni(残渣)	Mo	WC-12%Co サーメット	CeO ₂ 微粒子		480	500	520
実施例40	1.1	2.5	1.6	4.5	62.6	2	15.7	10	焼結	○	○	○

[0054] [表10]

表10: 実施例に係る自溶性合金の混合割合、作成方法、評価結果

サンプル	混合割合(質量%)								作製方法	熔融ガラス接着性試験 評価結果 サンプル表面温度(°C)		
	B	Si	P	Cr	Ni(残渣)	Mo	WC-12%Co サーメット	Y		480	500	520
実施例41	1.1	2.5	1.6	4.5	71.5	2	15.7	1.11	焼結	○	○	○
実施例42	1.1	2.5	1.6	4.5	62.7	2	15.7	10	焼結	○	×	×

[0055] [表11]

表11: 実施例に係る自溶性合金の混合割合、作成方法、評価結果

サンプル	混合割合(質量%)									作製方法	熔融ガラス接着性試験 評価結果 サンプル表面温度(°C)		
	B	Si	P	Cr	Ni(残渣)	Mo	WC-12%Co サーメット	Mn	Re		480	500	520
実施例43	1.1	2.5	1.6	0	72.1	2	15.7	5	0	焼結	○	○	○
実施例44	1.1	2.5	1.6	0	67.1	2	15.7	0	10	焼結	○	○	×

[0056]

[表12]

表12:実施例に係る自溶性合金の混合割合、作成方法、評価結果

サンプル	混合割合(質量%)								作製方法	溶融ガラス接着性試験 評価結果 サンプル表面温度(°C)		
	B	Si	P	Cr	Ni(残渣)	Mo	WC-12%Co サーメット	Fe		480	500	520
実施例45	0	4	1.28	3.6	57.0	2	15.7	20	鑄造	○	○	○

[0057] [表13]

表13:実施例に係る自溶性合金の混合割合、作成方法、評価結果

サンプル	混合割合(質量%)									作製方法	溶融ガラス接着性試験 評価結果 サンプル表面温度(°C)		
	B	Si	P	Cr	Ni(残渣)	Mo	WC-12%Co サーメット	Cu	Ag		480	500	520
実施例46	1.1	2.5	1.6	4.5	71.5	2	15.7	5	0	焼結	○	○	○
実施例47	1.1	2.5	1.6	4.5	62.7	2	15.7	0	1.34	焼結	○	○	○

[0058] [表14]

表14:実施例に係る自溶性合金の混合割合、作成方法、評価結果

サンプル	混合割合(質量%)						作製方法	溶融ガラス接着性試験 評価結果 サンプル表面温度(°C)		
	表16に記載の溶射粉末			WC-12%Coサーメット				480	500	520
実施例48	84.3			15.7			溶射	○	○	○

[0059] [表15]

表15:比較例に係る自溶性合金の混合割合、作成方法、評価結果

サンプル	混合割合(質量%)										作製方法	溶融ガラス接着性試験 評価結果 サンプル表面温度(°C)		
	B	Si	P	Cr	Co	Ni(残渣)	Mo	V	WC-12%Co サーメット	WC微粒子		480	500	520
比較例3	0	0	0	4.5	0	77.8	2	0	15.7	0	焼結	×	×	×
比較例4	5	0	0	4.5	0	72.8	2	0	15.7	0	焼結	×	×	×
比較例5	5	0	3	4.5	0	69.8	2	0	15.7	0	焼結	×	×	×

[0060] (実施例1)

合金原料として、Niを残渣成分として、粒径105μm以下のSi、粒径150μm以下のNi₂P、粒径63μm以下のCr、粒径2~3μmのNi及び粒径約1.5μm以下のMo粉末(いずれも株式会社高純度化学研究所)と、硬質粒子として粒径15-45μmのWC-12%Co(ユテグジャパン株式会社)を表1に示す割合で混合し、パルス通電焼結法により金属

板を作製した後、追加工により幅3 cm奥行4 cm厚さ3 mmで、表面粗さ（算術平均粗さRa）が約1 μm以下の板を作製した。この板をサンプル20として用い熔融ガラス接着性評価試験を行った。

[0061] （実施例2）

合金原料として、さらに粒径45 μm以下のBを0.1質量%混合すること以外は実施例1と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0062] （実施例3）

合金原料として、混合するBを0.5質量%にすること以外は実施例2と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0063] （実施例4）

合金原料として、混合するBを1.1質量%とし、Siを2.5質量%としたこと以外は実施例2と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0064] （実施例5）

合金原料として、混合するSiを1.0質量%混合すること以外は実施例1と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0065] （実施例6）

合金原料として、混合するSiを2.5質量%混合すること以外は実施例1と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0066] （実施例7）

合金原料として、Crを含まないこと以外は実施例4と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0067] （実施例8）

合金原料として、混合するCrを20質量%混合すること以外は実施例4と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0068] （実施例9）

合金原料として、Moを含まないこと以外は実施例4と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0069] （実施例10）

合金原料として、粒径 $150\mu\text{m}$ 以下のV（バナジウム）（株式会社高純度化学研究所）を0.4質量%混合すること以外は実施例9と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0070] （実施例11）

合金原料として、WC-12%Coを含まず、粒径約 $5\mu\text{m}$ のWCと粒径約 $5\mu\text{m}$ のCo（いずれも株式会社高純度化学研究所）を表1の割合で混合すること以外は実施例1と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0071] （実施例12）

合金原料として、Co含まないこと以外は実施例11と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0072] （実施例13）

合金原料として実施例1と同じ割合で材料を混合し、鑄造により金属板を作製した後、追加工により幅3cm奥行4cm厚さ3mmで、表面粗さ（算術平均粗さRa）が約 $1\mu\text{m}$ 以下の板を作製し、評価試験を行った。

[0073] （実施例14）

合金原料として、WC微粒子を含まず、粒径 $45\mu\text{m}$ 以下のCrC（炭化クロム）（株式会社高純度化学研究所）を15.7質量%混合すること以外は実施例12と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0074] （実施例15）

合金原料として、WC微粒子を含まず、平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下のVC（炭化バナジウム）（株式会社高純度化学研究所）を15.7質量%混合すること以外は実施例12と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0075] （実施例16）

合金原料として、WC-12%Coを含まず、平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下のZrC（炭化ジルコニウム）（株式会社高純度化学研究所）を15.7質量%混合すること以外は実施例12と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0076] （実施例17）

合金原料として、WC-12%Coを含まず、平均粒径10 μ m以下のSiC（炭化ケイ素）（株式会社高純度化学研究所）を5質量%混合すること以外は実施例12と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0077] （実施例18）

合金原料として、WC-12%Coを含まず、粒径45 μ m以下のWC-10%Ni（ユテクジャパン株式会社）を15.7質量%混合すること以外は実施例4と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0078] （実施例19）

合金原料として、WC-12%Coを含まず、粒径45 μ m以下のWC-10%Co4%Cr（ユテクジャパン株式会社）を15.7質量%混合すること以外は実施例4と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0079] （実施例20）

合金原料として、WC-12%Coを含まず、粒径45 μ m以下のWC-20%Cr7%Ni（ユテクジャパン株式会社）を15.7質量%混合すること以外は実施例4と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0080] （実施例21）

合金原料として、WC-12%Coを含まず、粒径45 μ m以下のCrC-20%Ni5%Cr（ユテクジャパン株式会社）を6.7質量%混合すること以外は実施例1と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0081] （実施例22）

合金原料として、混合するCrC-20%Ni5%Crを15.7質量%にすること以外は実施例21と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0082] （実施例23）

合金原料として、WC-12%Coを含まず、粒径45 μ m以下のCrC-20%Ni5%Crを15.7質量%混合すること以外は実施例4と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0083] （実施例24）

合金原料として、Cr及びMoを含まず、粒径45 μ m以下のTi（チタン）（株式会社高純度化学研究所）を5質量%混合すること以外は実施例4と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0084] （実施例25）

合金原料として、Cr及びMoを含まず、粒径45 μ m以下のZr（ジルコニウム）（株式会社高純度化学研究所）を10質量%混合すること以外は実施例4と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0085] （実施例26）

合金原料として、混合するMoを5質量%にすること以外は実施例7と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0086] （実施例27）

合金原料として、混合するMoを10質量%にすること以外は実施例7と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0087] （実施例28）

合金原料として、Cr及びMoを含まず、粒径45 μ m以下のTa（タンタル）（株式会社高純度化学研究所）を10質量%混合すること以外は実施例4と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0088] （実施例29）

合金原料として、Vを5質量%混合すること以外は実施例1と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0089] （実施例30）

合金原料として、混合するVを5質量%にすること以外は実施例10と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0090] （実施例31）

合金原料として、Vを3質量%、Zrを10質量%混合すること以外は実施例1と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0091] （実施例32）

合金原料として、Cr及びMoを含まず、平均粒径10 μ m以下のW（タ

ングステン) (株式会社高純度化学研究所) を10質量%混合すること以外は実施例4と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0092] (実施例33)

合金原料として、混合するWC-12%Coを5質量%にすること以外は実施例4と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0093] (実施例34)

合金原料として、混合するWC-12%Coを20質量%にすること以外は実施例4と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0094] (実施例35)

合金原料として、Pを含まないこと以外は実施例1と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0095] (実施例36)

合金原料として、混合するPを3質量%にすること以外は実施例1と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0096] (実施例37)

合金原料として、混合するPを5質量%にすること以外は実施例1と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0097] (実施例38)

合金原料として、粒径150 μ m以下のSb(アンチモン)(株式会社高純度化学研究所)を10質量%混合すること以外は実施例4と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0098] (実施例39)

合金原料として、Pを含まず、粒径150 μ m以下のBi(ビスマス)(株式会社高純度化学研究所)を5質量%混合すること以外は実施例4と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0099] (実施例40)

合金原料として、酸化セリウムを10質量%混合すること以外は実施例4と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0100] (実施例 4 1)

合金原料として、粒径 150 μm 以下の Y (イットリウム) (株式会社高純度化学研究所) を 1.11 質量%混合すること以外は実施例 4 と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0101] (実施例 4 2)

合金原料として、Y を 10 質量%混合すること以外は実施例 4 と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0102] (実施例 4 3)

合金原料として、平均粒径 50 μm 以下の Mn (マンガン) (株式会社高純度化学研究所) を 5 質量%混合すること以外は実施例 4 と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0103] (実施例 4 4)

合金原料として、粒径 45 μm 以下の Re (レニウム) (株式会社高純度化学研究所) を 10 質量%混合すること以外は実施例 4 と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0104] (実施例 4 5)

合金原料として、Ni を残渣成分として、Si、Ni₂P、Cr、Ni、Mo 及び Fe (鉄) 粉末 (いずれも株式会社高純度化学研究所) と、硬質粒子として粒径 15 - 45 μm の WC - 12%Co (ユテクジャパン株式会社) を表 11 に示す割合で混合すること以外は実施例 13 と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0105] (実施例 4 6)

合金原料として、平均粒径 50 μm 以下の Cu (銅) (株式会社高純度化学研究所) を 5 質量%混合すること以外は実施例 4 と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0106] (実施例 4 7)

合金原料として、平均粒径 50 μm 以下の Ag (銀) (株式会社高純度化学研究所) を 1.34 質量%混合すること以外は実施例 4 と同様にサンプル

を作製及び評価試験を行った。

[0107] (実施例48)

合金原料として、ガスアトマイズ法によりICP発光分光分析法による組成及びレーザ回折・散乱法による粒径（メジアン径）が表16に記載された組成及び粒径である金属粉末を作製した。該金属粉末とWC-12%Coを混合した後、該混合粉末を高速フレーム溶射法（HVOF（High Velocity Oxygen Fuel）法）によりねずみ鑄鉄表面に溶射し厚み約0.8mmのNi基合金皮膜を形成し試験片とした。溶射皮膜の組成を蛍光X線分析装置で測定したところ表14となっていた。該試験片を追加加工により幅3cm奥行4cm厚さ3mmで、該合金皮膜の表面粗さ（算術平均粗さRa）が約1μm以下の板を作製した。この板を実施例48として用い該合金皮膜を評価面として溶融ガラス接着性評価試験を行った。

[0108] [表16]

表16:実施例48に使用する溶射粉末

組成(質量%)						メジアン径	作製方法
Si	P	Cr	Ni(残渣)	Mo	不純物		
5.7	1.9	5.3	84.56	2.4	0.142	30.8 μm	ガスアトマイズ法

[0109] (比較例1)

合金原料として、混合するBを5.0質量%にすること以外は実施例2と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0110] (比較例2)

合金原料として、Siを含まないこと以外は比較例1と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0111] (比較例3)

合金原料として、B及びPを含まないこと以外は比較例2と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0112] (比較例4)

合金原料として、Pを含まないこと以外は比較例2と同様にサンプルを作

製及び評価試験を行った。

[0113] (比較例5)

合金原料として、混合するPを3質量%にすること以外は比較例2と同様にサンプルを作製及び評価試験を行った。

[0114] (B、Siの影響)

図5は、実施例1～4と比較例1及び2の溶融ガラス塊に対する接着性評価試験の結果である。各サンプル表面温度において、接着率が低いほど溶融ガラス塊に対する滑り性が高いことを示している。評価の判定基準として、サンプル表面温度が480℃、500℃及び520℃のときの接着率が10%未満のときを○(マル)、10%以上のときを×(バツ)とした。図5からわかるように、Bの含有量が低下するほど接着率は低下することがわかる。Bの含有量が1.1質量%である実施例4は判定基準を満たすが、Bの含有量が5.0質量%である比較例1及び2は判定基準を満たさない。すなわち、判定基準を満たすBの閾値は、1.1質量%より大きく5.0質量%より小さい範囲にあることがわかる。Ni基自溶性合金におけるBの含有量は少ないほど好ましく、例えば0質量%より大きく1.0質量%未満であるとよい。Bの含有量を低減させることによって、Ni基自溶性合金のガラス塊に対する滑り性を向上させることができる。また、図6は実施例1、5及び6、すなわちNi基自溶性合金中にBを含まないときの溶融ガラス塊に対する接着性評価試験の結果である。図5と同様に、図6よりSiが1.0～5.0質量%の範囲においては溶融ガラス塊に対する滑り性が良好であることが分かる。

[0115] 図23は比較例3～5、すなわちSiを含まないNi基自溶性合金の溶融ガラス塊に対する接着性評価試験の結果である。図1及び図23よりSiを含まない場合はB及びPの含有量に依らず溶融ガラス塊に対する滑り性が悪いことが分かる。

[0116] 以上の実施形態に係るNi基自溶性合金によれば、溶融ガラス塊に対する滑り性を向上させることができる。また、該合金は、B及びSiの少なくとも

も一方のフラックス成分を含むことによって、フュージング処理を可能にしている。

[0117] (Crの影響)

図7は、実施例4、7～10の溶融ガラス塊に対する接着性評価試験の結果である。図7から、Crの含有量が増加するほど接着率が低下することがわかるが、Crが含まれていない実施例7でも判定基準を満たす。

[0118] (炭化物の種類の影響)

図10は、実施例14～16の溶融ガラス塊に対する接着性評価試験の結果である。図10から、硬質粒子としての炭化物が周期表第4, 5, 6族元素の炭化物であれば判定基準を概ね満たす。また、図11は、実施例17の溶融ガラス塊に対する接着性評価試験の結果である。図11から、硬質粒子としての炭化物が炭化ケイ素であっても判定基準を満たす。

[0119] (サーメットの種類の影響)

図12は、実施例18～20の溶融ガラス塊に対する接着性評価試験の結果である。図12から、WCサーメットのバインダー金属及び含有量が12%のCo以外であっても判定基準を概ね満たす。また、図13は、実施例21～23の溶融ガラス塊に対する接着性評価試験の結果である。図13から、硬質粒子としてのサーメット中の炭化物がCrCであっても判定基準を満たす。

[0120] (周期表4, 5, 6族元素の影響)

図14は、実施例24～32の溶融ガラス塊に対する接着性評価試験の結果である。図14から、周期表第4, 5, 6族元素を合金中に含有させる際、多様な組み合わせかつ含有量において判定基準を満たす。

[0121] (硬質粒子の含有量の影響)

図15は、実施例33及び34の溶融ガラス塊に対する接着性評価試験の結果である。図15から、WC-12%Coの含有量が広い範囲で判定基準を満たす。

[0122] (周期表第15族元素の影響)

図16は、実施例35～39の溶融ガラス塊に対する接着性評価試験の結果である。実施例35～37から、周期表第15族元素の一つであるPの含有量によらず判定基準を満たす。また、実施例38から、2種類以上の第15族元素を含んでも判定基準を満たす。さらに、実施例39から、選択される第15族元素は必ずしもPでなくても判定基準を満たす。

[0123] (硬質粒子の種類の影響)

図17は、実施例40の溶融ガラス塊に対する接着性評価試験の結果である。図17から、硬質粒子の種類が金属炭化物でなくても判定基準を満たす。

[0124] (周期表第3族元素の影響)

図18は、実施例41～42の溶融ガラス塊に対する接着性評価試験の結果である。図18から、第3族元素が含有されていても判定基準を満たす。

[0125] (周期表第7族元素の影響)

図19は、実施例43及び44の溶融ガラス塊に対する接着性評価試験の結果である。図19から、第7族元素が含有されていても判定基準を満たす。

[0126] (周期表第8族元素の影響)

図20は、実施例45の溶融ガラス塊に対する接着性評価試験の結果である。図20から、第8族元素が含有されていても判定基準を満たす。

[0127] (周期表第11族元素の影響)

図21は、実施例46及び47の溶融ガラス塊に対する接着性評価試験の結果である。図21から、第11族元素が含有されていても判定基準を満たす。

[0128] (硬質粒子の分散状態の影響)

図8は、実施例1、11及び12の溶融ガラス塊に対する接着性評価試験の結果である。図8から、Ni基自溶性合金中に硬質粒子を分散させる方法として、サーメット粒子を用いても、微粒子状の炭化物を用いても溶融ガラス塊の滑り性能には影響しないことが分かる。

[0129] (サンプル作製方法の影響)

図9は、実施例1及び13の溶融ガラス塊に対する接着性評価試験の結果である。図9から、Ni基自溶性合金の作製方法として、原料粉末から直接合金を作製しても良いし、一度金属成分を完全に溶解させて凝固させることで作製しても溶融ガラス塊の滑り性能には影響しないことが分かる。従って、例えば該合金の溶射粉末を作製する際は、溶湯噴霧法（アトマイズ法）、溶融粉碎法、焼結粉碎法、造粒法、造粒焼結法、被覆法、混合法など、一般的に知られている様々な方法を用いることができる。

[0130] さらに、図22は、実施例48の溶融ガラス塊に対する接着性評価試験の結果を示している。図22より、Ni基自溶性合金の作製方法として、何らかの基材の表面に膜状に形成することによって作製しても溶融ガラス塊の滑り性能には影響しないことが分かる。従って、例えば該合金を膜状に形成する際は、溶射、鍍金、クラッド、積層造形、溶接など、一般的に知られている様々な方法を用いることができる。

[0131] 本発明のNi基自溶性合金は、その表面が480℃に加熱され、水平面に対して70度傾斜した板状の該合金に、1000（±20℃）℃に加熱された溶融ガラス0.3gを滴下したときに、溶融ガラスが該合金に接着せずに滑落する特性を有しており、この特性より該合金を実際のガラス成形加工に適用した際は溶融ガラス塊に対する摩擦が小さく良好な成形性を示す。

[0132] 以上で具体的実施形態の説明を終えるが、本発明は上記実施形態に限定されることなく幅広く変形実施することができる。

産業上の利用可能性

[0133] 本発明のNi基自溶性合金を用いたガラス製造用部材としては、金型、プランジャー、ローラー等の金属部材の他、溶融ガラス塊を搬送するために製びん工程において使用されるシューター等の搬送部材にも適用することができる。

符号の説明

[0134] 14 : 金属材料

- 15 : 金属酸化皮膜
- 16 : 熔融ガラス塊
- 20 : サンプル
- 21 : 熔融ガラス接着性評価試験装置
- 22 : ガラス棒
- 23 : ガラス棒ホルダ
- 24 : ガラス棒加熱装置
- 26 : サンプルホルダ
- 27 : サンプル加熱装置
- 28 : バーナ支持フレーム
- 29 : バーナ
- 30 : ヒータ
- 31 : 熱電対
- 32 : 温度調節器
- 42 : 金型
- 43 : 熔融ガラス槽
- 44 : 熔融ガラス搬送部材

請求の範囲

- [請求項1] 粘度が $\log \eta = 3 \sim 14.6$ のガラスを搬送又は成形するためのガラス製造用部材に用いる Ni 基自溶性合金であって、
0 質量%以上 1.5 質量%以下の B と、硬質粒子と、Si とを含む Ni 基自溶性合金。
- [請求項2] 前記 B が 0 質量%以上 1.0 質量%未満である請求項 1 に記載の Ni 基自溶性合金。
- [請求項3] 前記 B が 0 質量%より大きく 1.0 質量%未満である請求項 1 に記載の Ni 基自溶性合金。
- [請求項4] 周期表第 15 族元素から選択された少なくとも 1 つの元素を含む請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 つの項に記載の Ni 基自溶性合金。
- [請求項5] 周期表第 15 族元素から選択された少なくとも 1 つの元素は、P を含む請求項 4 に記載の Ni 基自溶性合金。
- [請求項6] 前記周期表第 15 族元素から選択された少なくとも 1 つの元素を 0 質量%以上 1.5 質量%以下含む請求項 4 又は請求項 5 に記載の Ni 基自溶性合金。
- [請求項7] 前記硬質粒子が炭化物、窒化物、酸化物及びサーメットの少なくとも 1 つを含む請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 つに記載の Ni 基自溶性合金。
- [請求項8] 前記炭化物が周期表第 4、5 及び 6 族元素のいずれか 1 つの炭化物を含む請求項 7 に記載の Ni 基自溶性合金。
- [請求項9] 前記炭化物が炭化ケイ素である請求項 7 に記載の Ni 基自溶性合金。
- [請求項10] 前記サーメットが周期表第 4、5 及び 6 族元素のいずれか 1 つの炭化物を含む請求項 7 に記載の Ni 基自溶性合金。
- [請求項11] 前記酸化物がランタノイドから選択された少なくとも 1 つの金属の酸化物を含む請求項 7 に記載の Ni 基自溶性合金。
- [請求項12] 前記ランタノイドから選択された少なくとも 1 つの金属の酸化物が

酸化セリウムである請求項10に記載のNi基自溶性合金。

- [請求項13] 周期表第4、5及び6族元素から選択された少なくとも1つの金属を0質量%より大きく30質量%以下含む請求項1～請求項12のいずれか1つの項に記載のNi基自溶性合金。
- [請求項14] 周期表第4、5及び6族元素から選択された少なくとも1つの前記金属はCrを含む請求項13に記載のNi基自溶性合金。
- [請求項15] 前記Siが1質量%以上7.5質量%以下、前記硬質粒子が5質量%以上50質量%以下、前記金属が2.5質量%以上30質量%以下のCrである請求項13又は請求項14に記載のNi基自溶性合金。
- [請求項16] 第3族元素から選択された少なくとも1つの金属を含む請求項1～請求項15のいずれか1つの項に記載のNi基自溶性合金。
- [請求項17] 前記第3族元素から選択された少なくとも1つの前記金属を0質量%以上10質量%以下含む請求項16に記載のNi基自溶性合金。
- [請求項18] 前記第3族元素から選択された少なくとも1つの前記金属がYである請求項17に記載のNi基自溶性合金。
- [請求項19] 第7族元素から選択された少なくとも1つの金属を含む請求項1～請求項15のいずれか1つの項に記載のNi基自溶性合金。
- [請求項20] 前記第7族元素から選択された少なくとも1つの前記金属を0質量%以上10質量%以下含む請求項19に記載のNi基自溶性合金。
- [請求項21] 前記第7族元素から選択された少なくとも1つの前記金属がMn又はReである請求項20に記載のNi基自溶性合金。
- [請求項22] 第8族元素から選択された少なくとも1つの金属を含む請求項1～請求項15のいずれか1つの項に記載のNi基自溶性合金。
- [請求項23] 前記第8族元素から選択された少なくとも1つの前記金属を0質量%以上30質量%以下含む請求項22に記載のNi基自溶性合金。
- [請求項24] 前記第8族元素から選択された少なくとも1つの前記金属がFeである請求項23に記載のNi基自溶性合金。
- [請求項25] 第11族元素から選択された少なくとも1つの金属を含む請求項1

～請求項15のいずれか1つの項に記載のNi基自溶性合金。

[請求項26] 前記第11族元素から選択された少なくとも1つの前記金属を0質量%以上10質量%以下含む請求項25に記載のNi基自溶性合金。

[請求項27] 前記第11族元素から選択された少なくとも1つの前記金属がCu又はAgである請求項26に記載のNi基自溶性合金。

[請求項28] 表面の温度が480℃に加熱され、水平面に対して70度傾斜した板状の前記Ni基自溶性合金に、1000℃に加熱された溶融ガラス0.3gを滴下したときに、溶融ガラスが前記Ni基自溶性合金に接着せずに滑り落ちる請求項1～請求項27のいずれか1つの項に記載のNi基自溶性合金。

[請求項29] 前記ガラス製造用部材は、400℃以上1400℃以下のガラスを搬送又は成形するための部材である請求項1～請求項28のいずれか1つの項に記載のNi基自溶性合金。

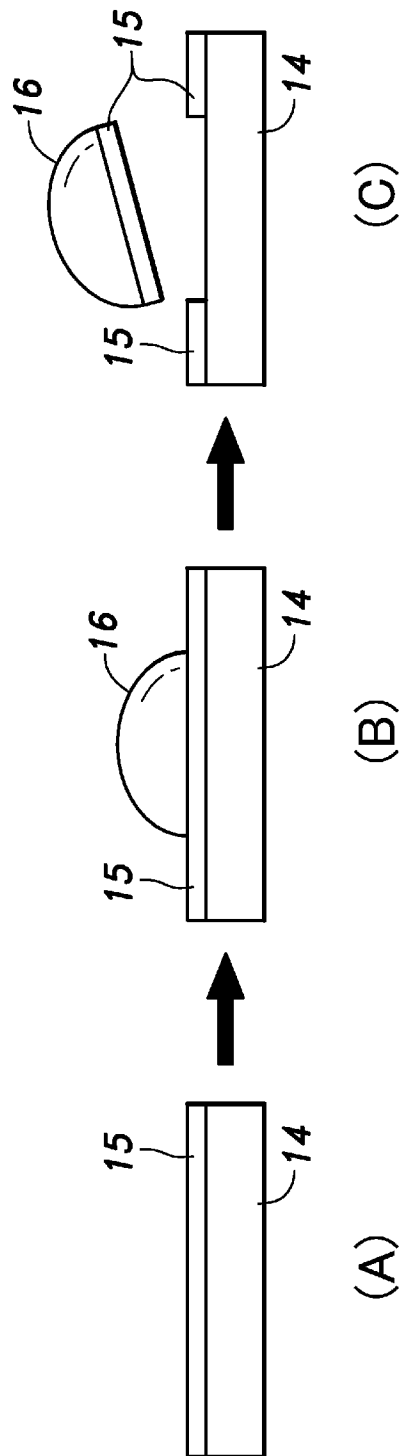
[請求項30] 請求項1～請求項29のいずれか1つの項に記載の前記Ni基自溶性合金を用いて、ガラスの成形加工において溶融ガラスと接触する部位を形成したガラス製造用部材。

[請求項31] 前記溶融ガラスと接触する前記部位に前記Ni基自溶性合金が溶射されている請求項30に記載のガラス製造用部材。

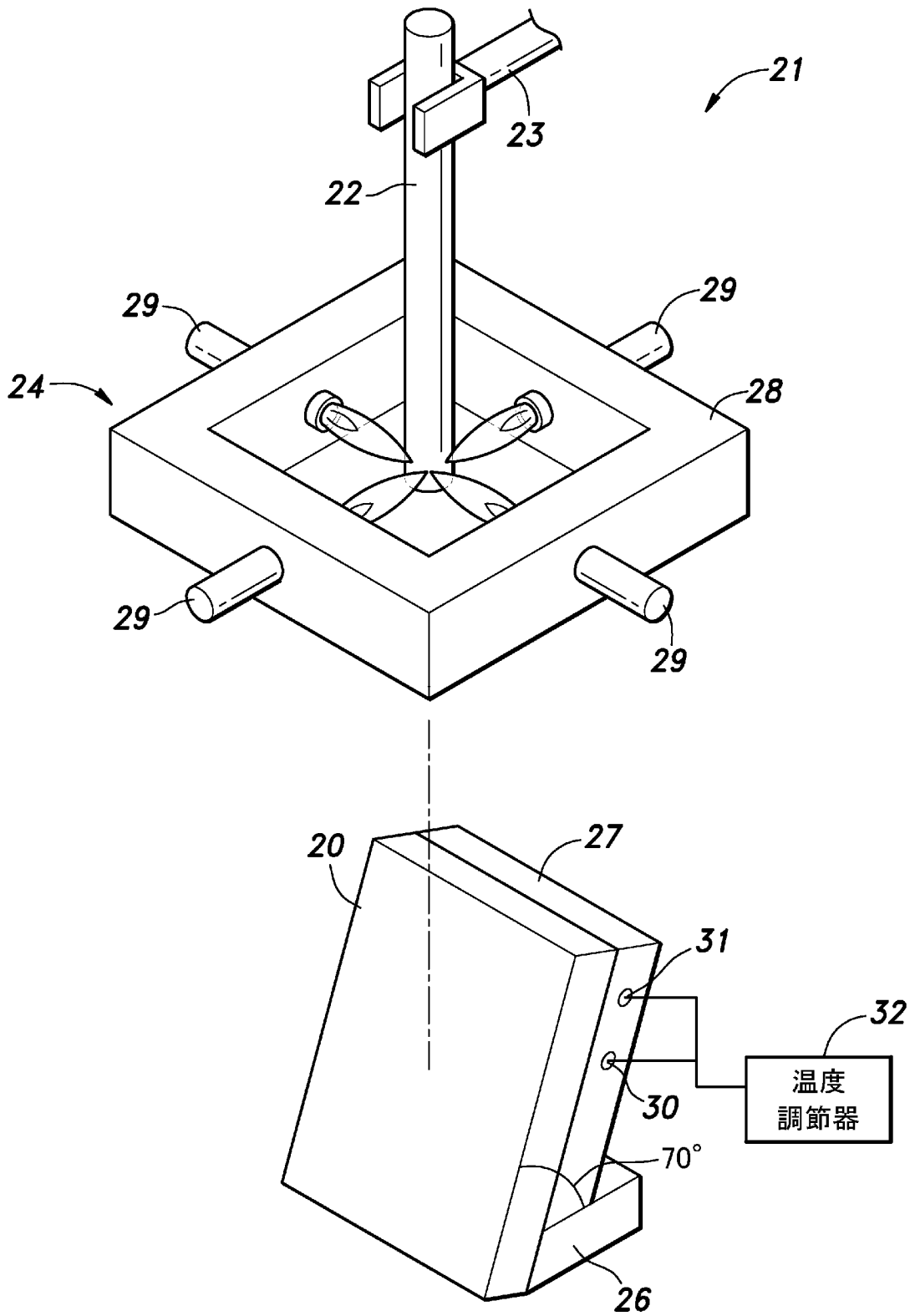
[請求項32] 請求項30又は請求項31に記載のガラス製造用部材によって形成したガラスびん成形用の金型。

[請求項33] 請求項30又は請求項31に記載のガラス製造用部材によって形成したガラス塊搬送用部材。

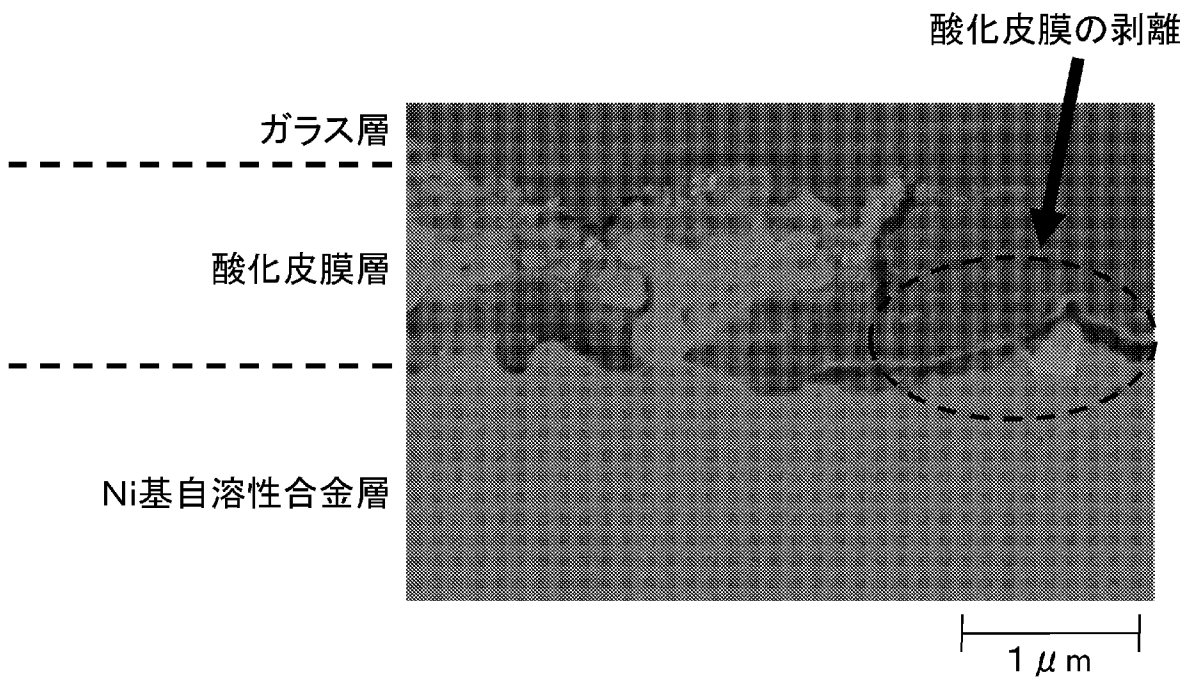
[図1]



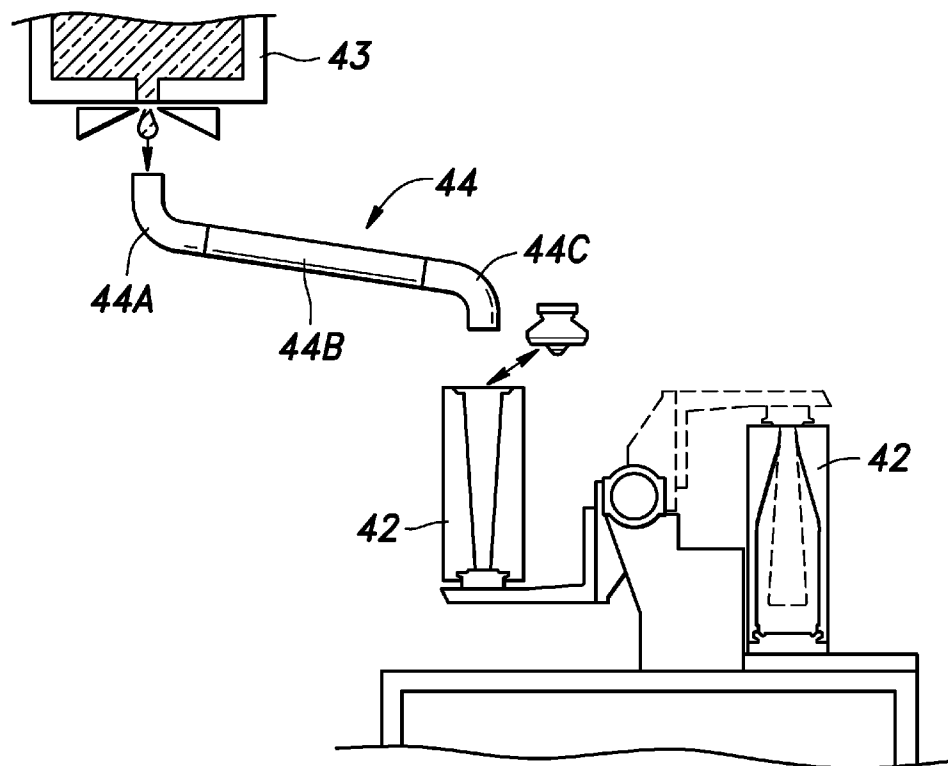
[図2]



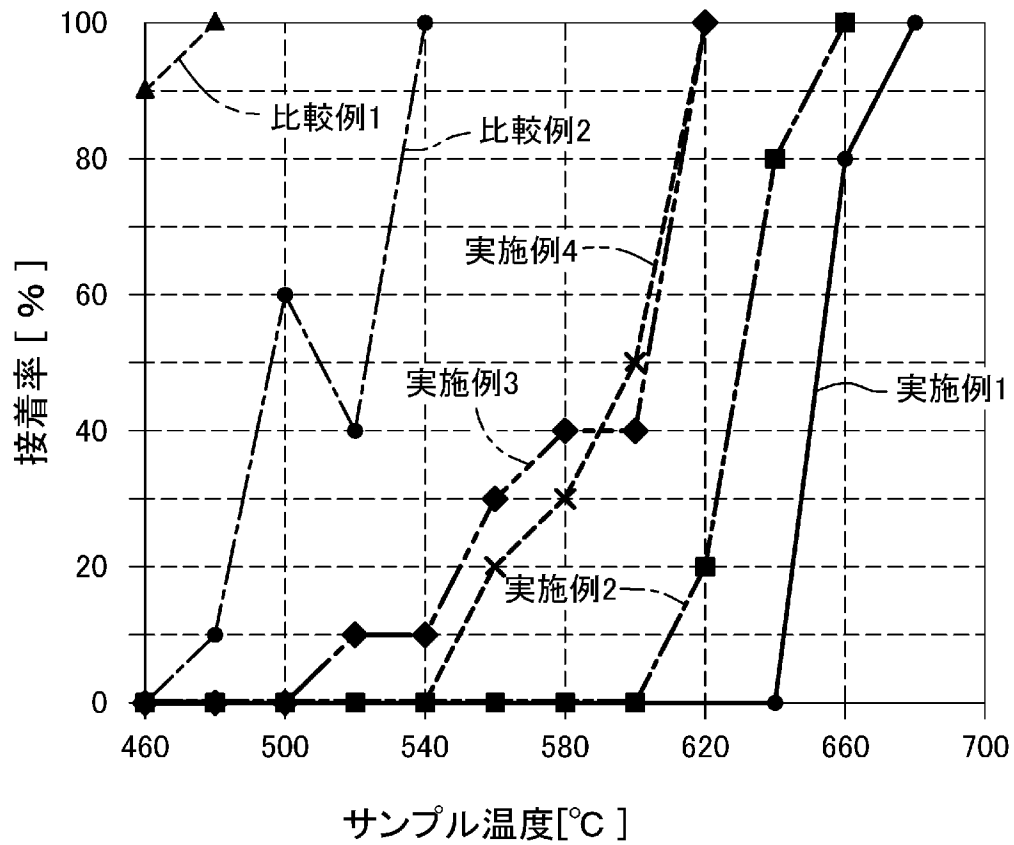
[図3]



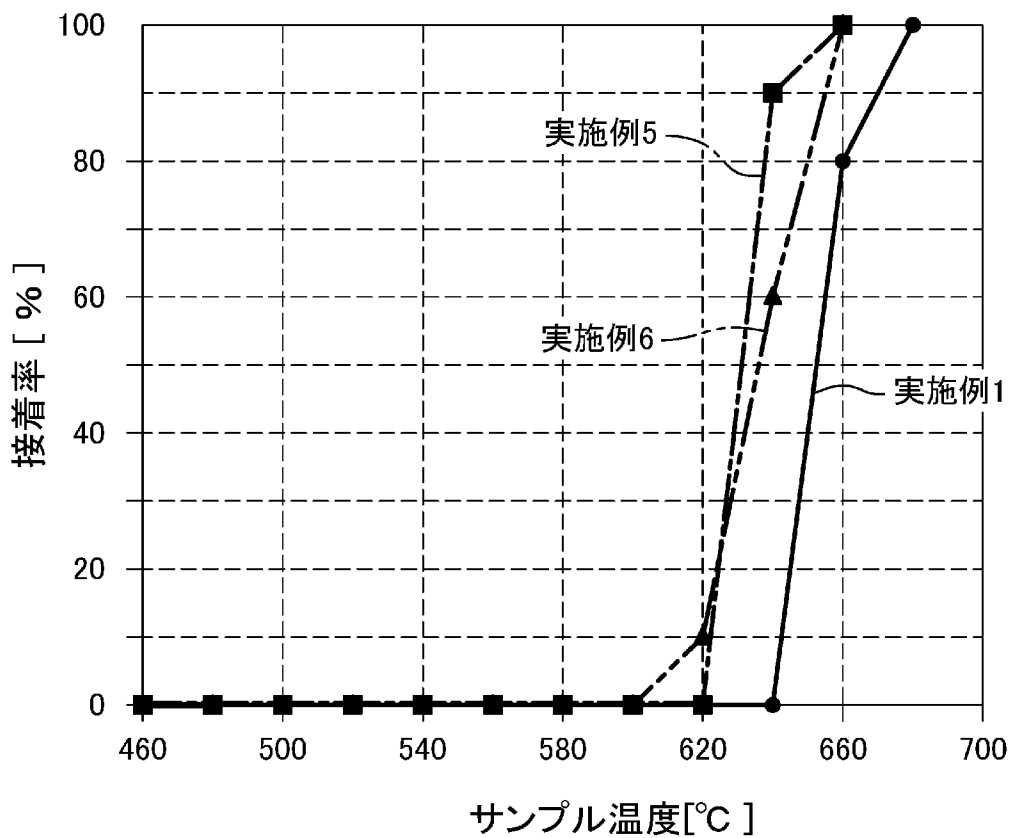
[図4]



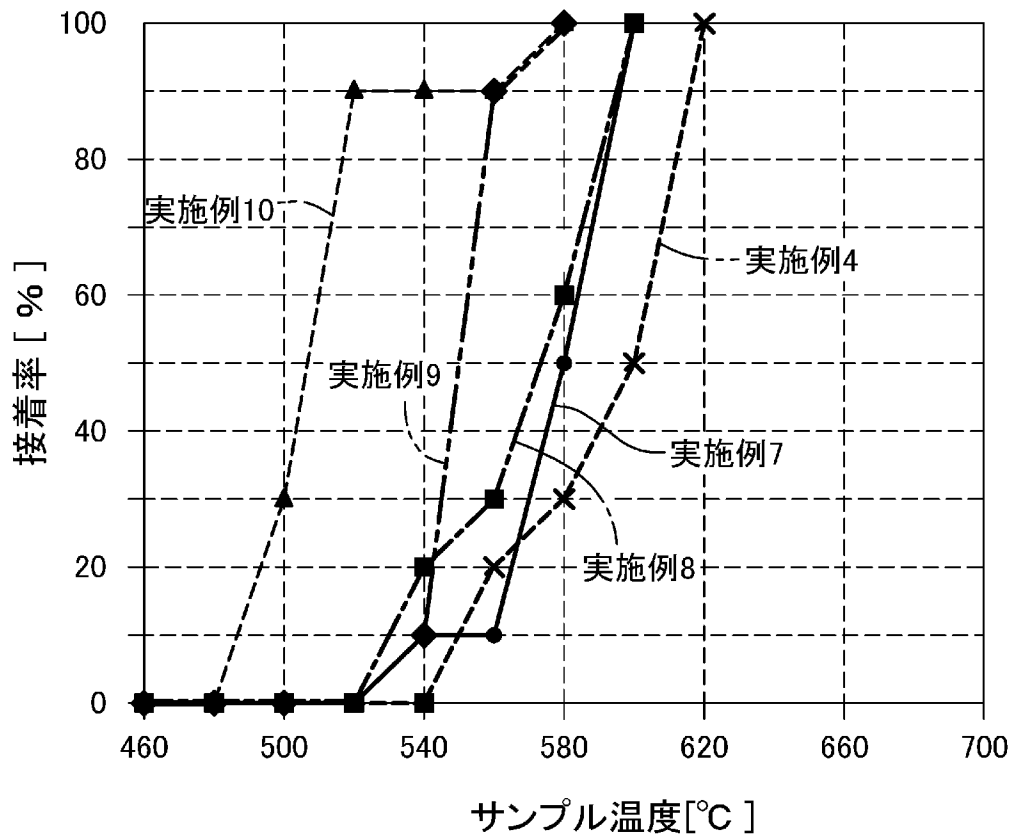
[図5]



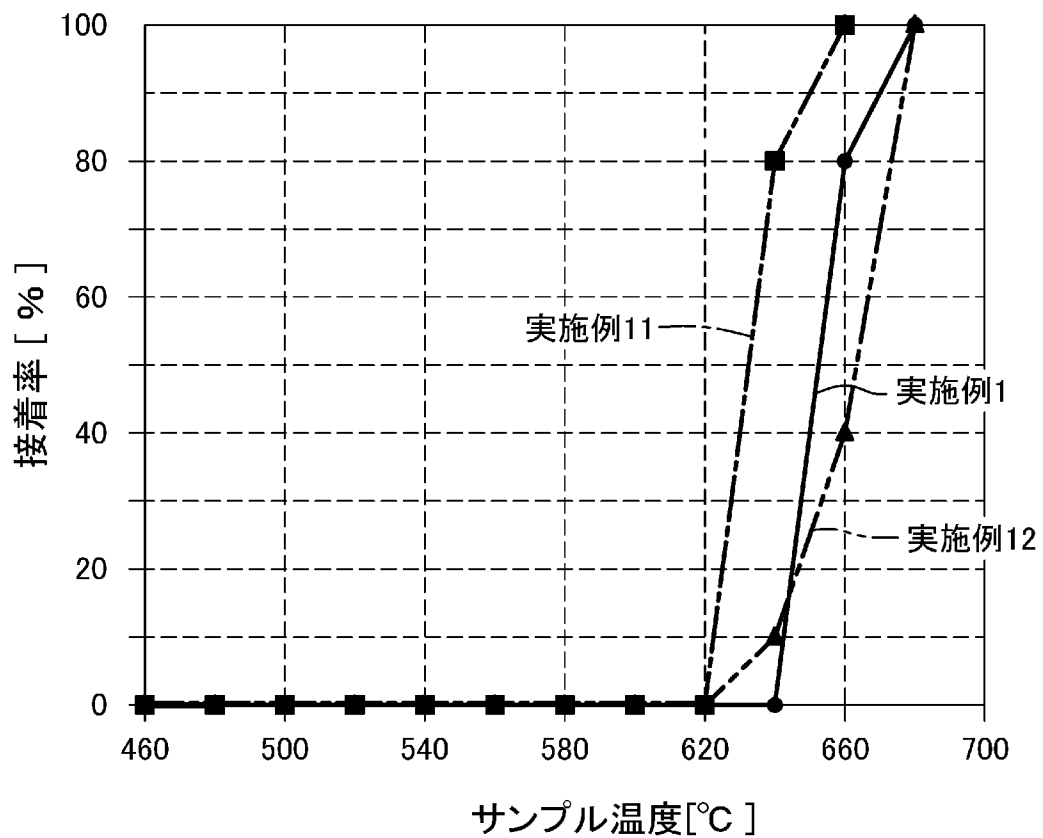
[図6]



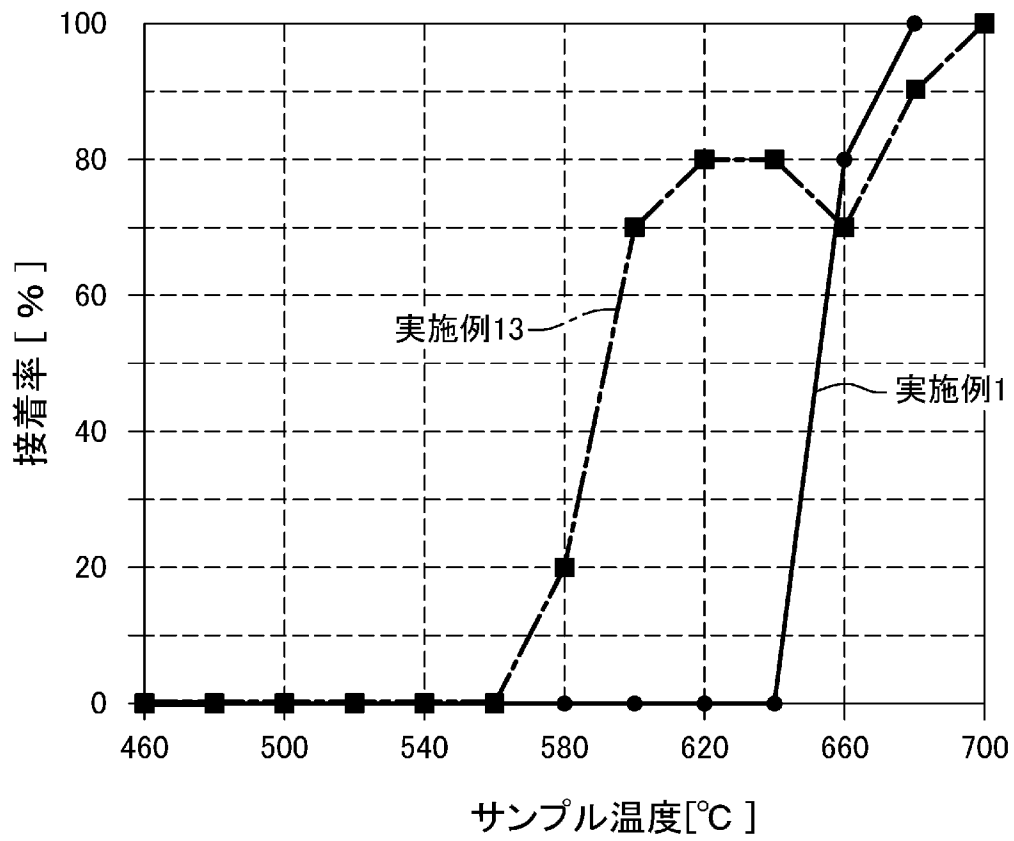
[図7]



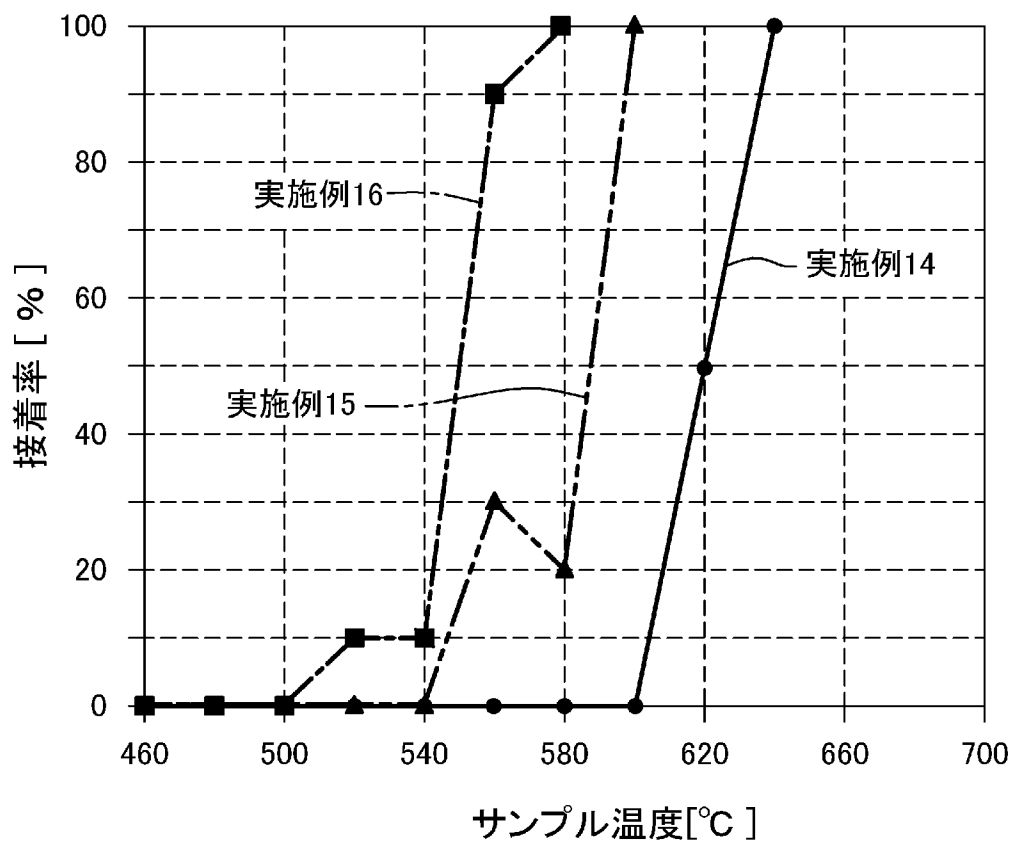
[図8]



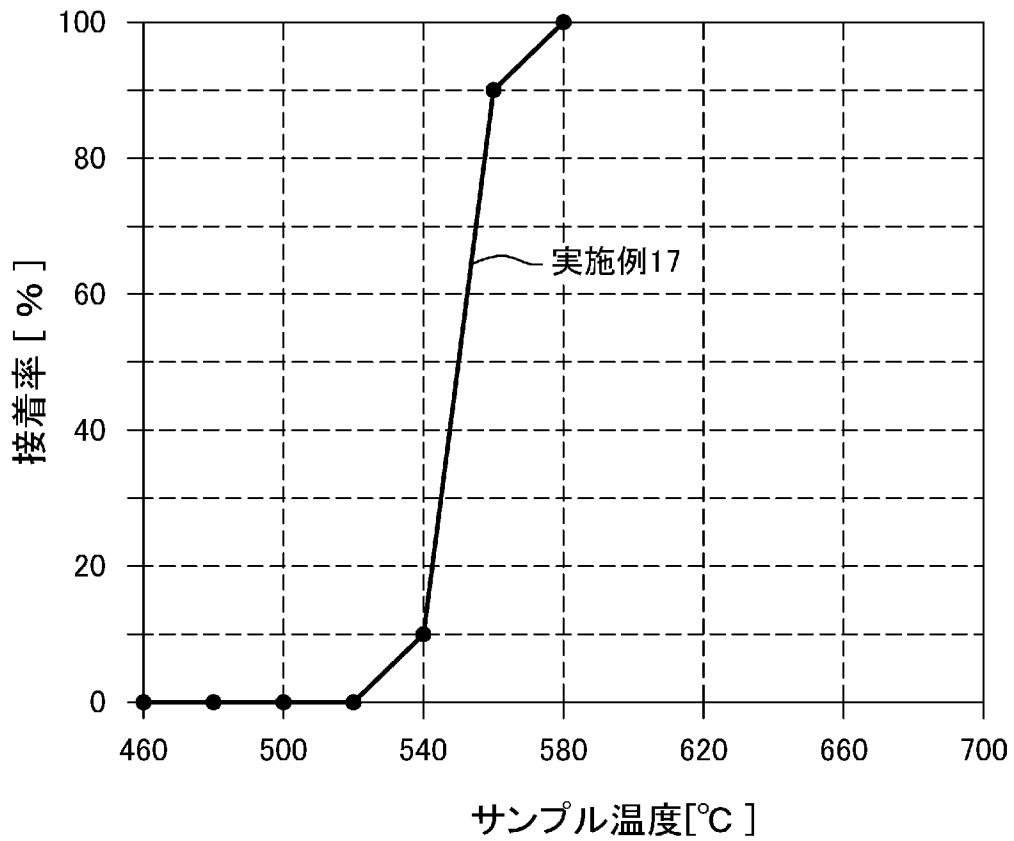
[図9]



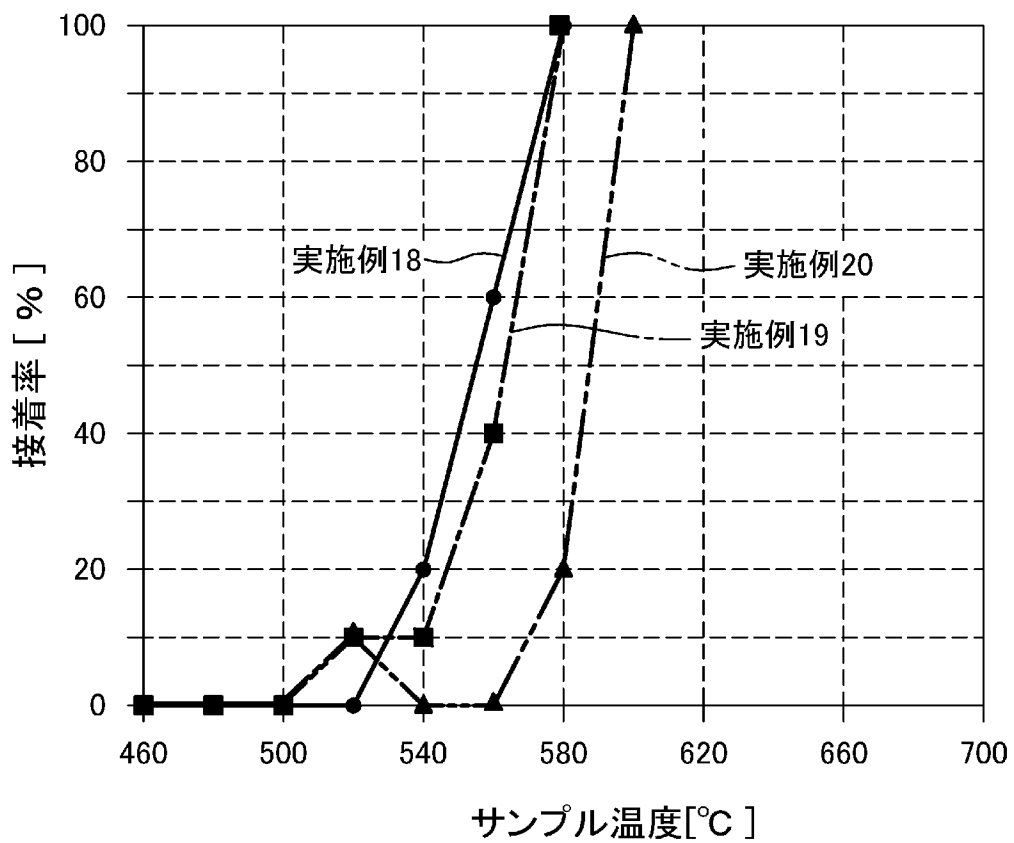
[図10]



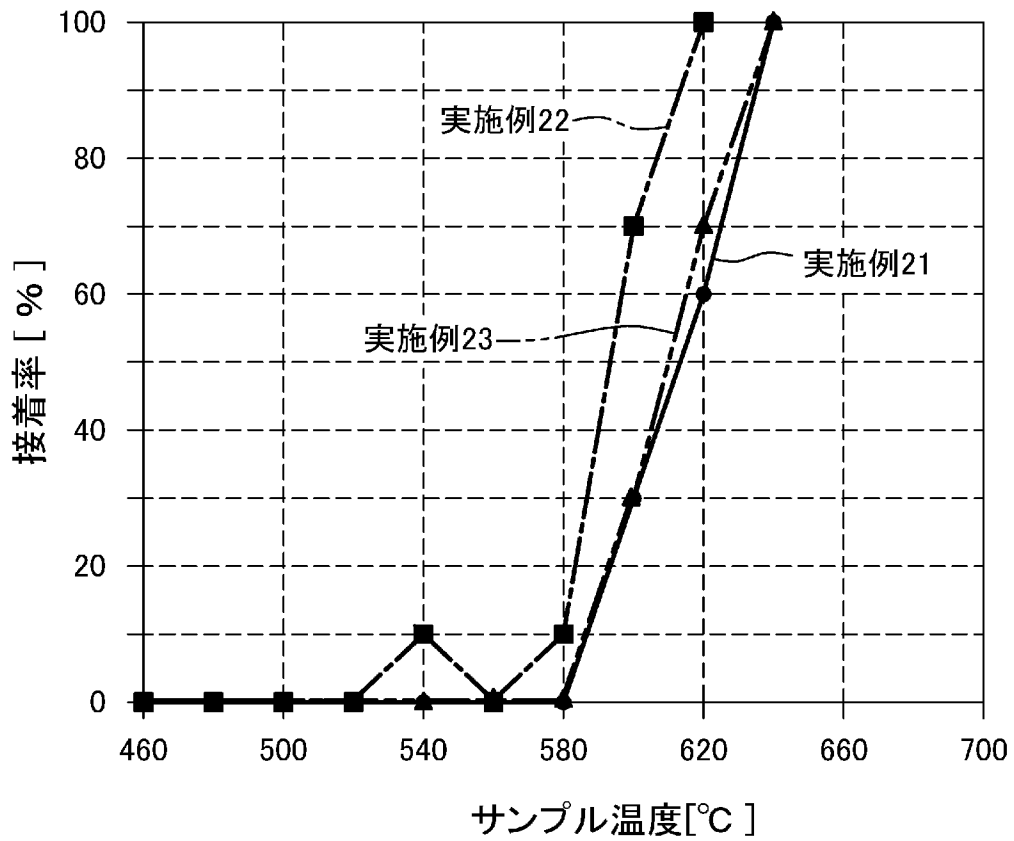
[図11]



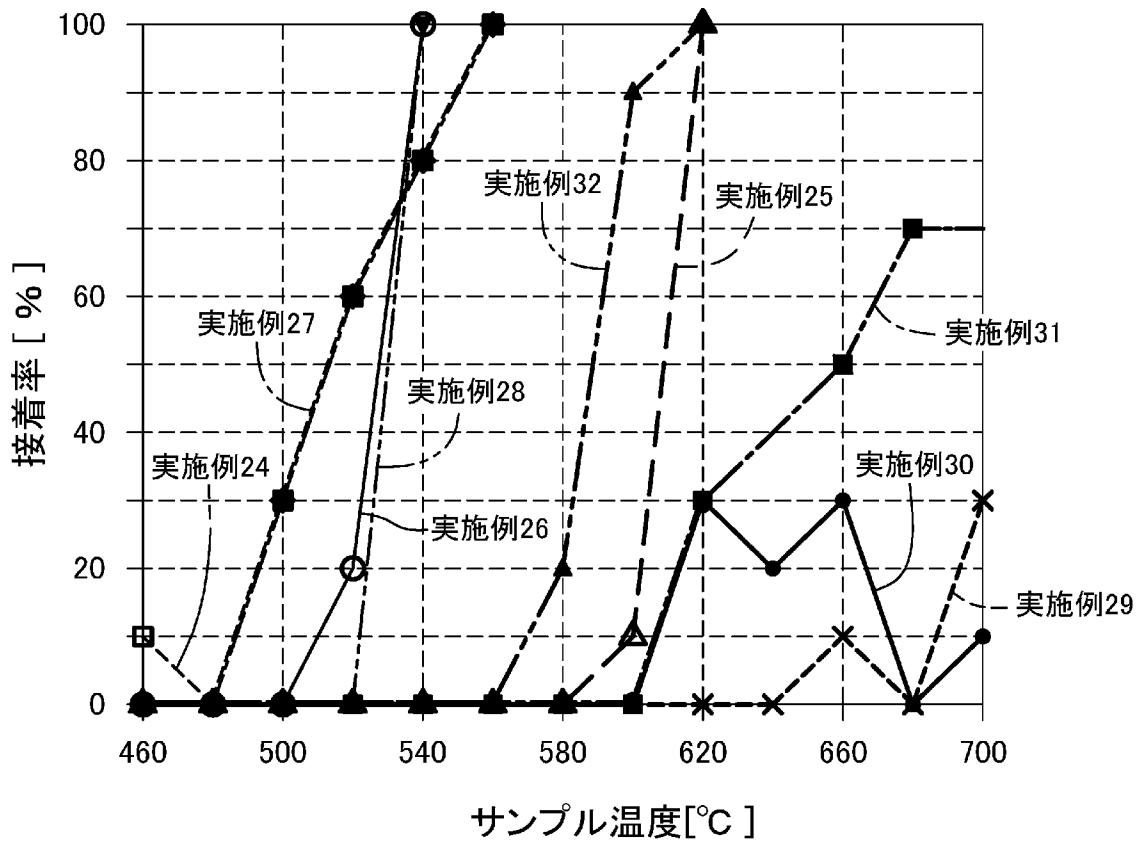
[図12]



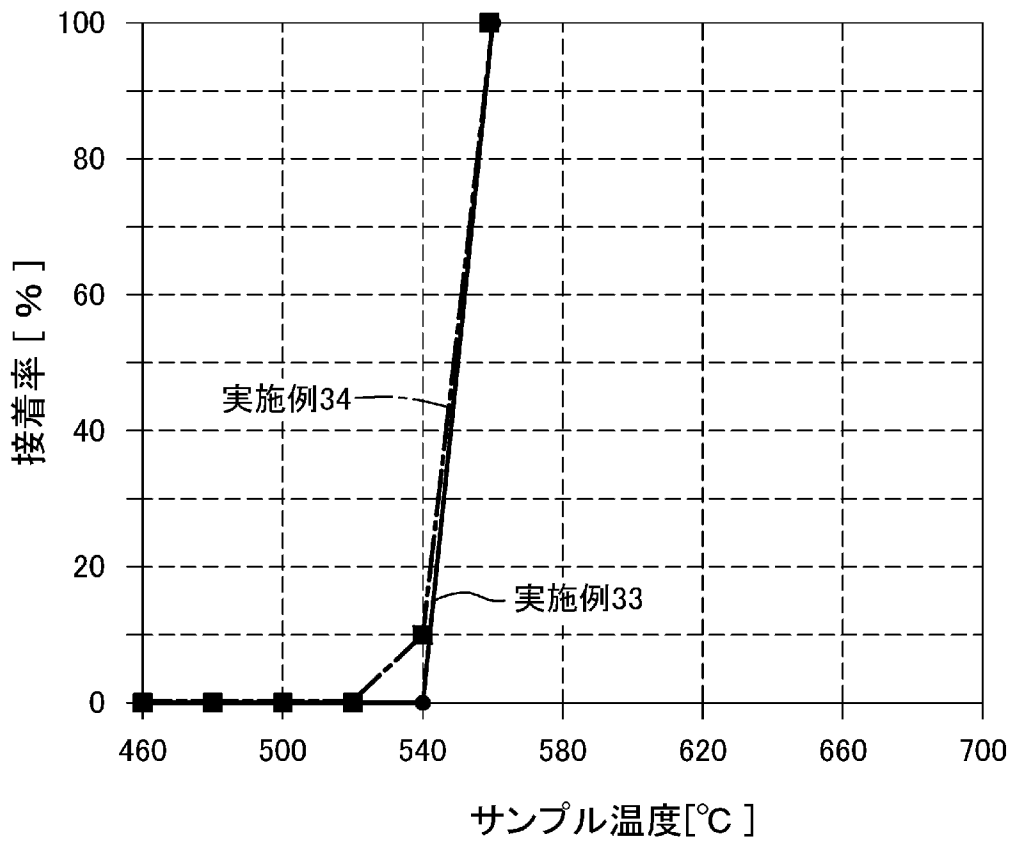
[図13]



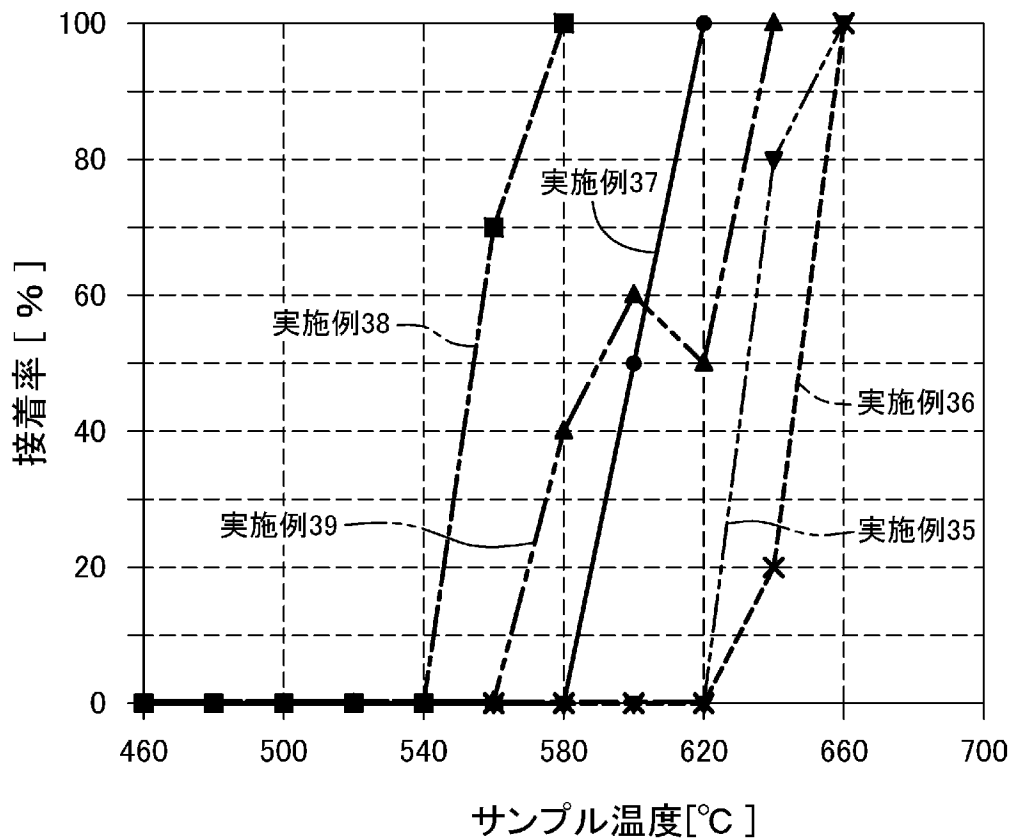
[図14]



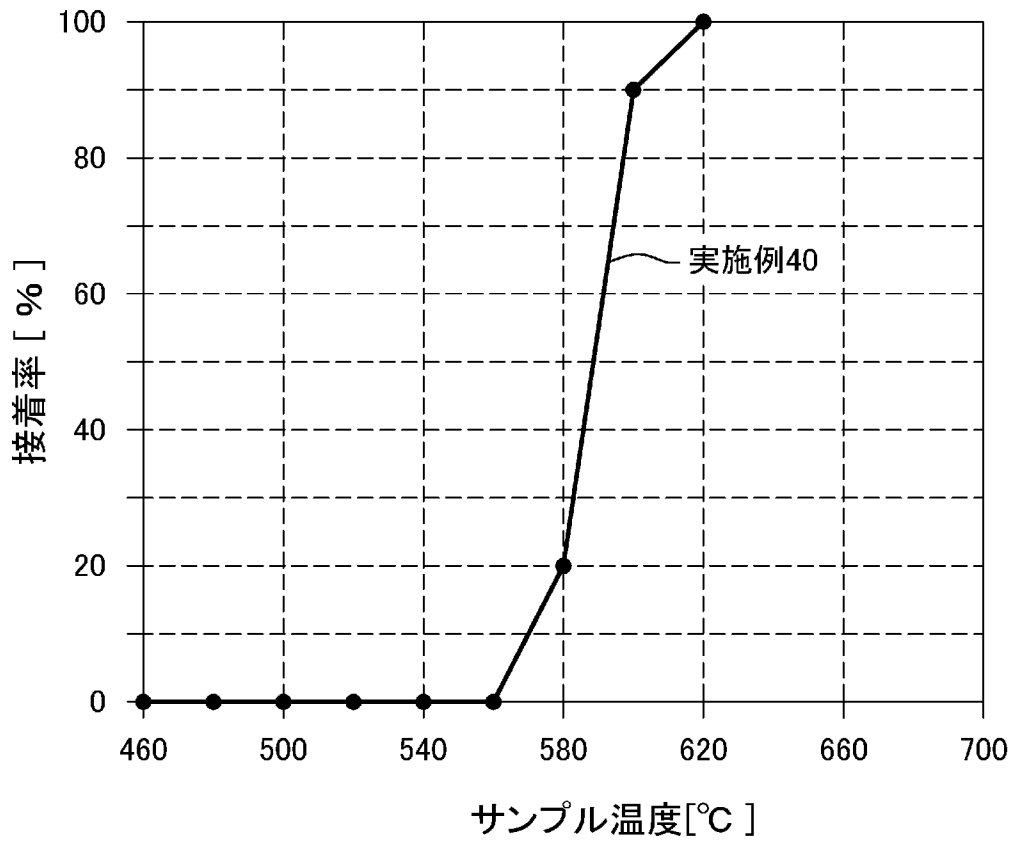
[図15]



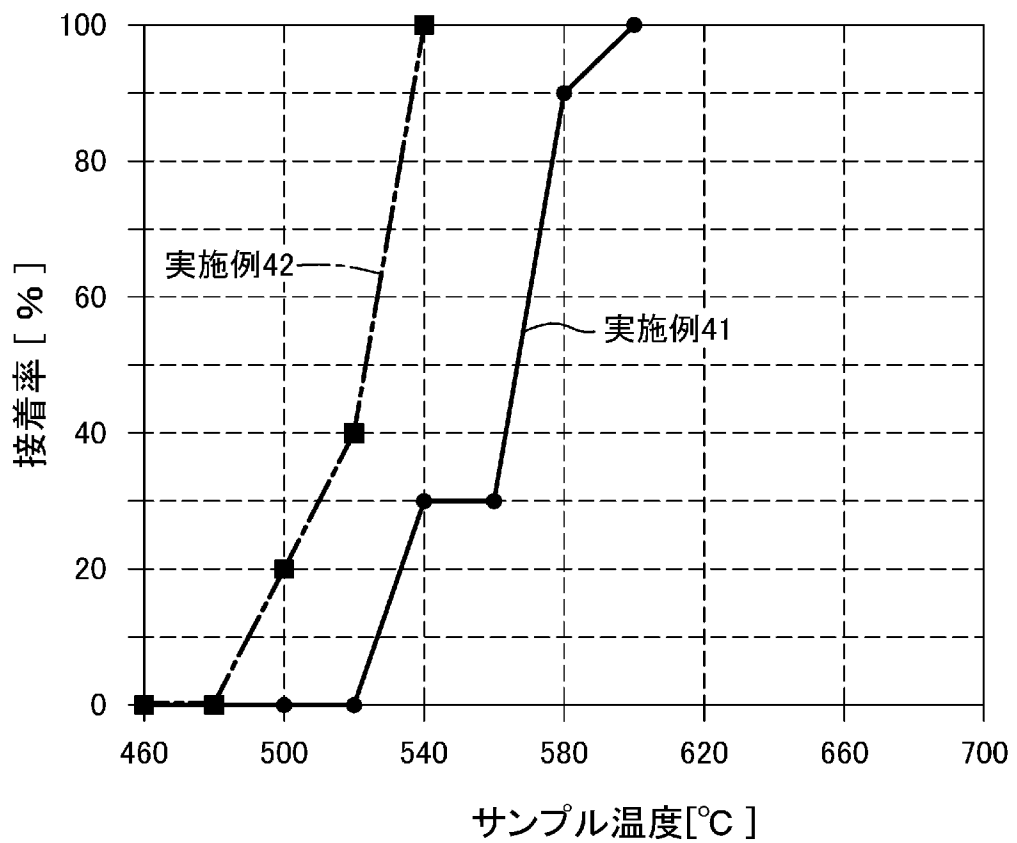
[図16]



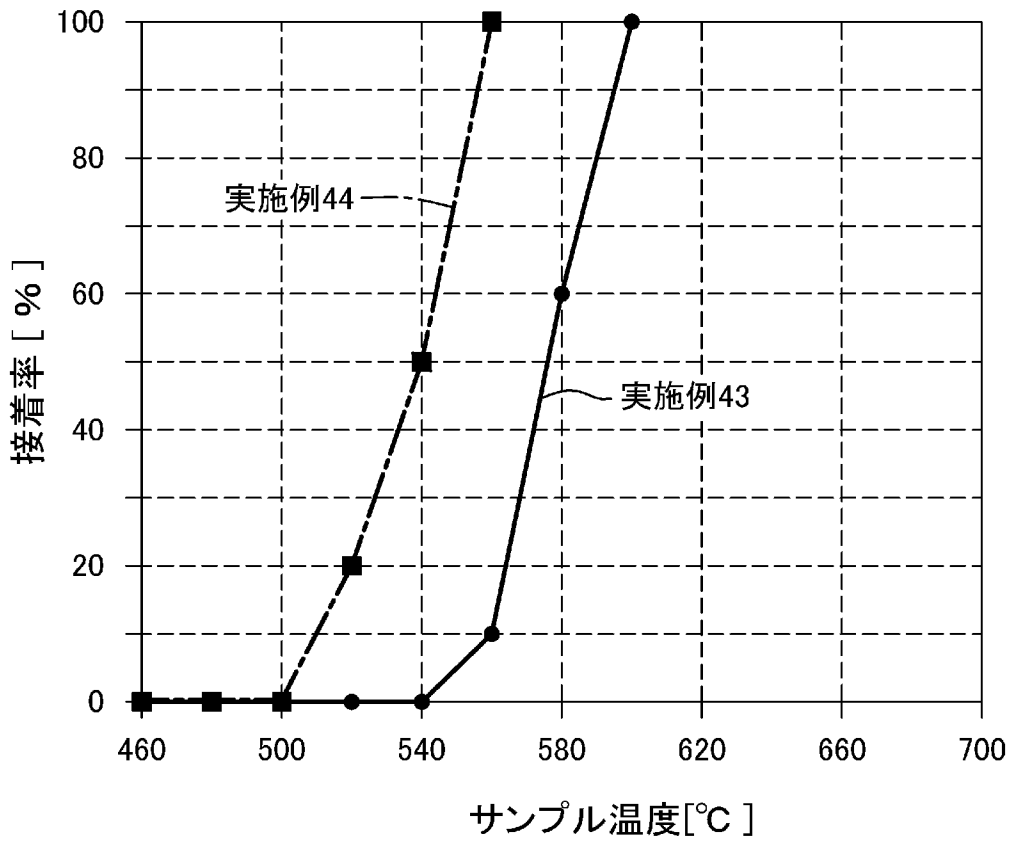
[図17]



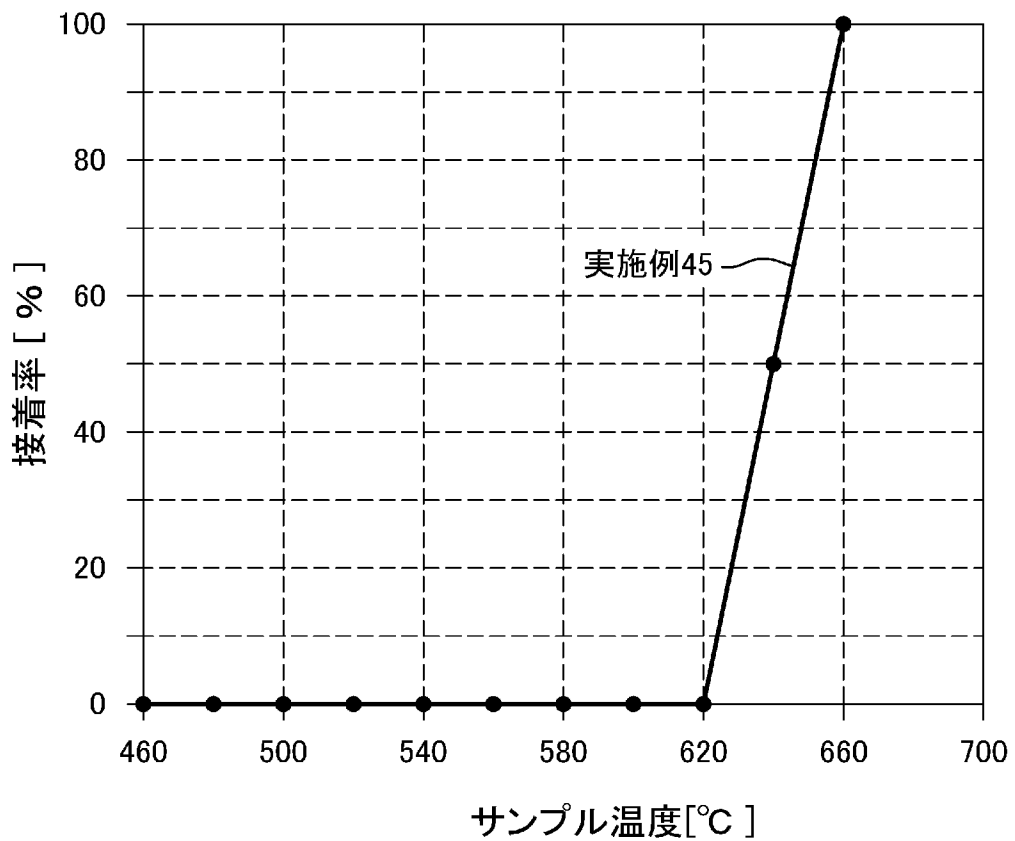
[図18]



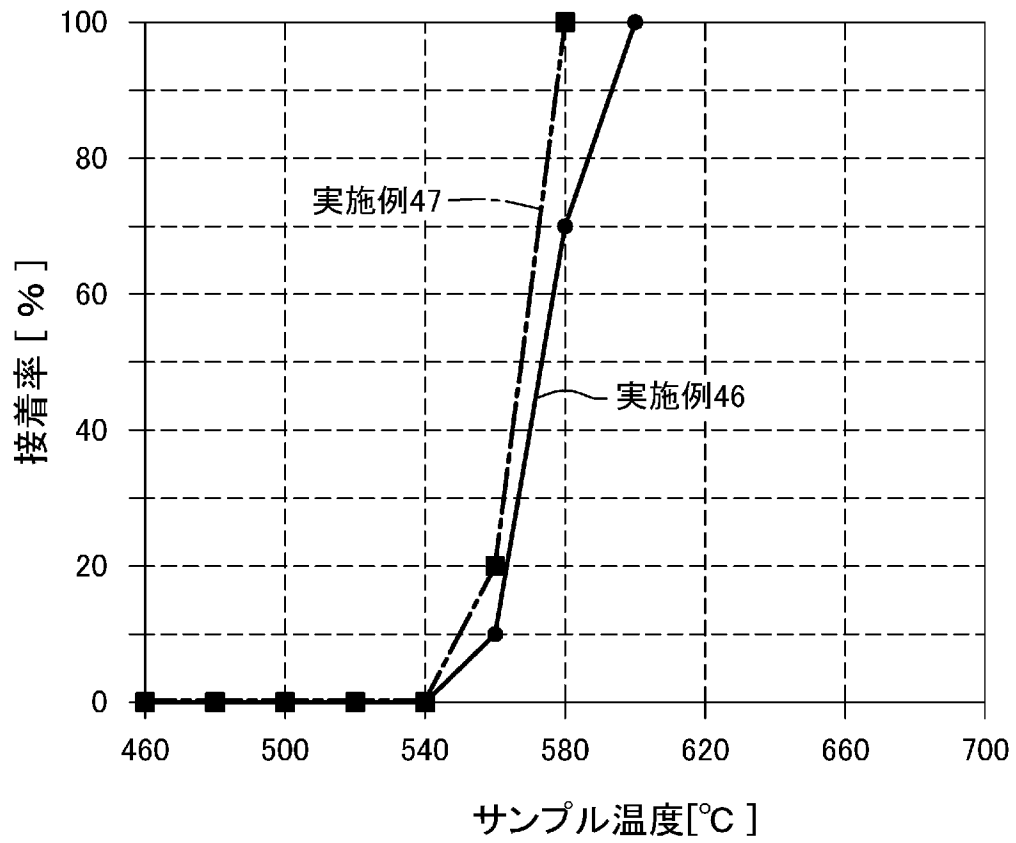
[図19]



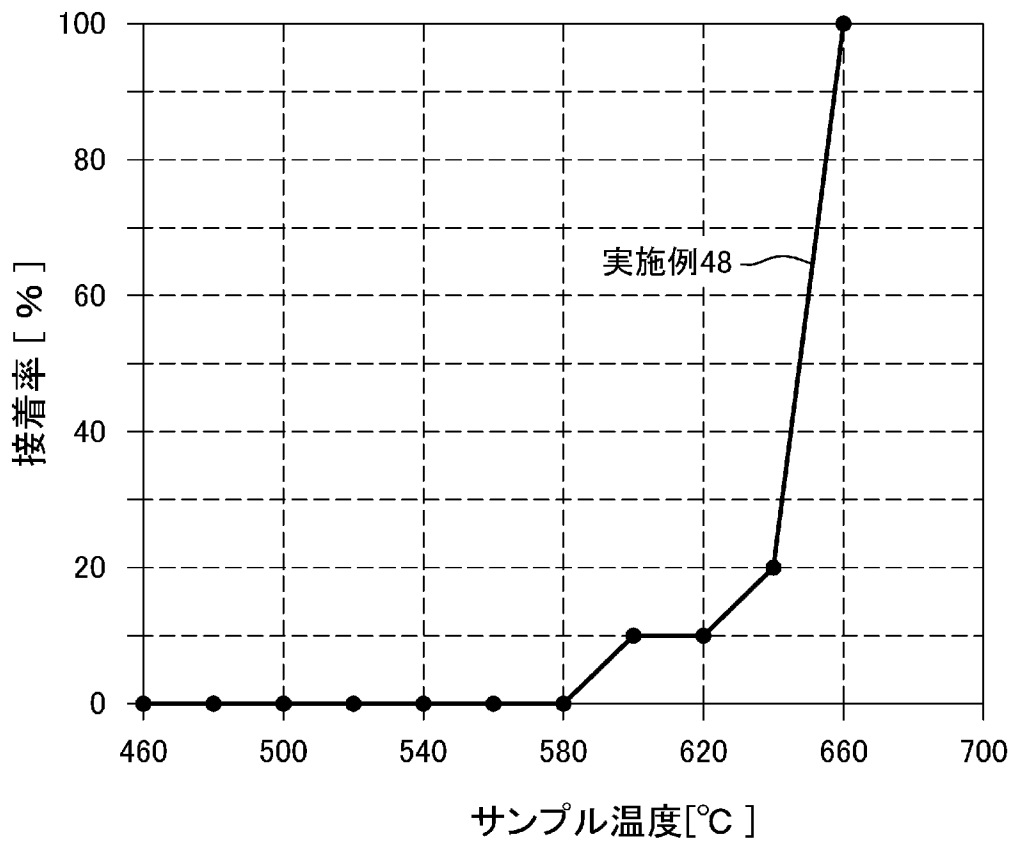
[図20]



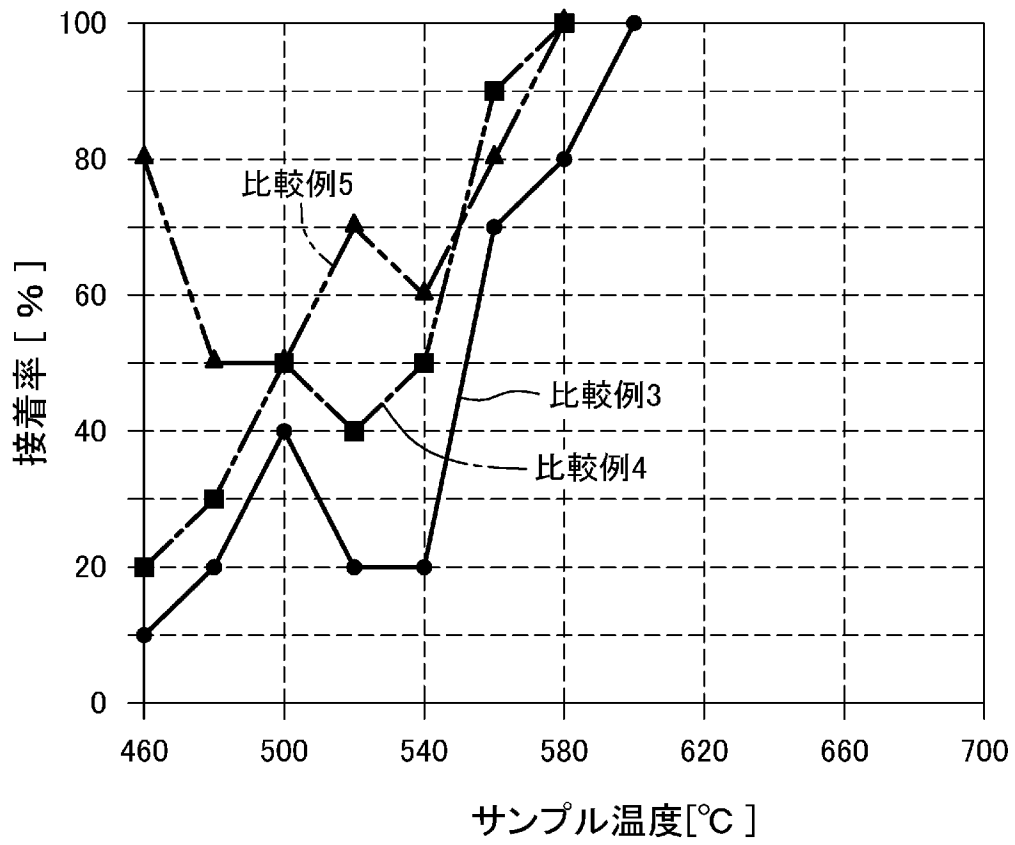
[図21]



[図22]



[図23]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/019745

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 19/03(2006.01)i; C03B 7/14(2006.01)i; C03B 9/30(2006.01)i; C22C 1/05(2006.01)i; C22C 19/05(2006.01)i; C22C 32/00(2006.01)i
 FI: C22C19/03 Z; C22C19/05 Z; C22C32/00 N; C22C1/05 D; C03B7/14; C03B9/30 Z

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)

C22C19/03; C03B7/14; C03B9/30; C22C1/05; C22C19/05; C22C32/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
A	WO 2011/118576 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 29.09.2011 (2011-09-29)	1-33
A	JP 47-39208 A (MITSUBISHI STEEL MFG. CO., LTD.) 07.12.1972 (1972-12-07)	1-33
A	JP 2008-201080 A (HITACHI METALS, LTD.) 04.09.2008 (2008-09-04)	1-33
A	JP 8-311630 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 26.11.1996 (1996-11-26)	1-33
A	JP 2005-146409 A (TOHOKU ELECTRIC POWER ENGINEERING & CONSTRUCTION CO., INC.) 09.06.2005 (2005-06-09)	1-33
A	JP 2-229728 A (THE PERKIN-ELMER CORPORATION) 12.09.1990 (1990-09-12)	1-33



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

04 August 2020 (04.08.2020)

Date of mailing of the international search report

18 August 2020 (18.08.2020)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/019745

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2011/118576 A1	29 Sep. 2011	US 2013/0014543 A1 EP 2551368 A1 CN 102844458 A KR 10-2013-0038188 A	
JP 47-39208 A	07 Dec. 1972	(Family: none)	
JP 2008-201080 A	04 Sep. 2008	(Family: none)	
JP 8-311630 A	26 Nov. 1996	(Family: none)	
JP 2005-146409 A	09 Jun. 2005	(Family: none)	
JP 2-229728 A	12 Sep. 1990	US 5006321 A EP 377452 A2 DE 69011347 T2 BR 9000032 A CA 2006993 A1 CN 1044421 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C22C 19/03(2006.01)i; C03B 7/14(2006.01)i; C03B 9/30(2006.01)i; C22C 1/05(2006.01)i; C22C 19/05(2006.01)i; C22C 32/00(2006.01)i FI: C22C19/03 Z; C22C19/05 Z; C22C32/00 N; C22C1/05 D; C03B7/14; C03B9/30 Z		
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）） C22C19/03; C03B7/14; C03B9/30; C22C1/05; C22C19/05; C22C32/00 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 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020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
A	WO 2011/118576 A1 (旭硝子株式会社) 29.09.2011 (2011 - 09 - 29)	1-33
A	JP 47-39208 A (三菱製鋼株式会社) 07.12.1972 (1972 - 12 - 07)	1-33
A	JP 2008-201080 A (日立金属株式会社) 04.09.2008 (2008 - 09 - 04)	1-33
A	JP 8-311630 A (住友金属鉱山株式会社) 26.11.1996 (1996 - 11 - 26)	1-33
A	JP 2005-146409 A (東北発電工業株式会社) 09.06.2005 (2005 - 06 - 09)	1-33
A	JP 2-229728 A (ザ・パーキン - エルマー・コーポレーション) 12.09.1990 (1990 - 09 - 12)	1-33
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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 04.08.2020	国際調査報告の発送日 18.08.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 川口 由紀子 4K 5798 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/019745

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2011/118576	A1	29.09.2011	US	2013/0014543	A1	
				EP	2551368	A1	
				CN	102844458	A	
				KR	10-2013-0038188	A	
JP	47-39208	A	07.12.1972	(ファミリーなし)			
JP	2008-201080	A	04.09.2008	(ファミリーなし)			
JP	8-311630	A	26.11.1996	(ファミリーなし)			
JP	2005-146409	A	09.06.2005	(ファミリーなし)			
JP	2-229728	A	12.09.1990	US	5006321	A	
				EP	377452	A2	
				DE	69011347	T2	
				BR	9000032	A	
				CA	2006993	A1	
				CN	1044421	A	