

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6323852号
(P6323852)

(45) 発行日 平成30年5月16日(2018.5.16)

(24) 登録日 平成30年4月20日(2018.4.20)

(51) Int. Cl.		F I			
B 2 2 F	7/04	(2006.01)	B 2 2 F	7/04	D
B 0 5 D	7/24	(2006.01)	B 0 5 D	7/24	3 0 3 C
B 0 5 D	3/02	(2006.01)	B 0 5 D	3/02	Z

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2014-32072 (P2014-32072)	(73) 特許権者	000208695
(22) 出願日	平成26年2月21日(2014.2.21)		第一高周波工業株式会社
(65) 公開番号	特開2015-157971 (P2015-157971A)		東京都中央区日本橋馬喰町1丁目6番2号
(43) 公開日	平成27年9月3日(2015.9.3)	(73) 特許権者	592254526
審査請求日	平成29年1月5日(2017.1.5)		学校法人五島育英会
			東京都渋谷区道玄坂1丁目10番7号
		(74) 代理人	100100066
			弁理士 愛智 宏
		(74) 代理人	100100365
			弁理士 増子 尚道
		(72) 発明者	藤間 卓也
			東京都世田谷区玉堤1-28-1 東京都 市大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自溶合金被覆層の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

自溶合金粉末と結着樹脂と溶剤とを含有するスラリー状組成物を基材の表面に塗布する塗布工程と、

前記基材の表面に形成された塗膜を乾燥する乾燥工程と、

大気中において、前記基材の表面に形成された乾燥塗膜を高周波誘導加熱手段で加熱することによって前記乾燥塗膜を所定の焼結温度に昇温させ、当該焼結温度で前記自溶合金粉末を焼結させることにより、前記基材の表面に焼結体からなる自溶合金被覆層を形成する焼結工程とを含み、

前記焼結工程の昇温段階において、前記乾燥塗膜の温度が500 に到達してから60分以内に前記焼結温度に至るように当該乾燥塗膜を昇温させることを特徴とする自溶合金被覆層の形成方法。

【請求項 2】

前記スラリー状組成物が、自溶合金粉末60～95質量%と、結着樹脂0.1～1.0質量%と、可塑剤0.2～5.6質量%と、溶剤2～40質量%とを含有することを特徴とする請求項1に記載の自溶合金被覆層の形成方法。

【請求項 3】

前記結着樹脂がPVAまたはPVBであり、前記可塑剤がDBPであり、前記溶剤の80質量%以上がエタノールであることを特徴とする請求項2に記載の自溶合金被覆層の形成方法。

10

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、鋼材などの基材の表面に自溶合金被覆層を形成する方法に関し、更に詳しくは、自溶合金の溶射工程を実施することなく、自溶合金粉末を含有するスラリー状組成物を基材表面に塗布する工程を含む自溶合金被覆層の形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

苛酷な環境で使用される鋼材の表面を自溶合金で被覆して良好な耐熱性、耐腐食性および耐摩耗性を付与することが一般的に行われている。

10

【0003】

鋼材などの基材の表面に自溶合金被覆層を形成する方法として、当該基材の表面に自溶合金粉末を溶射し、この溶射皮膜を加熱して再溶融して自溶合金粉末を焼結させる方法、自溶合金粉末と結着樹脂と溶剤とを含有するスラリー状組成物を基材表面に塗布し、塗膜を乾燥して溶剤を除去し、溶剤が除去された乾燥塗膜を結着樹脂の熱分解温度以上に加熱（以下「1次加熱」という）して当該結着樹脂を除去した後、自溶合金の融点以上に加熱（以下「2次加熱」という）して、自溶合金粉末を焼結させる方法が知られている。

後者の方法は、煩雑で長い作業時間を要する溶射工程を行わないこと、溶射では対応できない複雑な形状の基材の表面にも対応できる（自溶合金被覆層を形成できる）こと、溶射により生じる熱歪みが回避できることなどから有利な方法である。

20

【0004】

下記の特許文献1には、基材の表面（シリンダの内面）に、自溶合金とセラミックスとが焼結してなる均一な複合層を形成する方法として、当該基材の表面に、セラミックス粉末と結着樹脂と溶剤とを含有するスラリー状の組成物（セラミックススラリー）を塗布し、この塗膜を乾燥して溶剤を揮発除去し、この乾燥塗膜（セラミックス層）の表面に、自溶合金粉末と結着樹脂と溶剤とを含有するスラリー状組成物（自溶合金スラリー）を塗布し、この塗膜を乾燥して溶剤を揮発除去することにより乾燥塗膜（自溶合金層）を形成し、その後、大気中において加熱（1次加熱）することにより、セラミックス層と自溶合金層との積層体から結着樹脂を燃焼除去し、次いで、結着樹脂が除去されたセラミックス層と自溶合金層との積層体を、真空中または無酸化雰囲気中で加熱（2次加熱）する方法が記載されている。

30

【0005】

ここに、大気中における1次加熱（結着樹脂を熱分解除去するための加熱）の加熱温度は、結着樹脂の熱分解温度以上であって粉末の融点よりも低く、同文献の実施例における加熱条件は400 × 60分間とされる。

大気中における1次加熱を実施しない（あるいは加熱時間を十分に確保できない）と、結着樹脂が残留した状態で、真空中または無酸化雰囲気中における2次加熱（焼結工程）が実施されることになり、この結果、最終的に形成される自溶合金被覆層の気孔率が高くなり、緻密性が損なわれる。

【0006】

40

他方、真空中または無酸化雰囲気中における2次加熱（粉末を焼結させるための加熱）の加熱温度は、粉末の融点以上であり、同文献の実施例における加熱条件は1100 × 60分間とされる。

粉末を焼結させるための2次加熱は、焼結を阻害する粉末表面の酸化、乾燥皮膜（自溶合金粉末）と基材との相互拡散を阻害する界面の酸化を防止する観点から、真空中または無酸化雰囲気中において実施される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特公平2 - 21361号公報

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

自溶合金粉末と結着樹脂と溶剤とを含むスラリー状組成物の塗膜から自溶合金被覆層を形成する従来の方法においては、乾燥塗膜から結着樹脂を熱分解除去するための1次加熱と、自溶合金粉末を焼結させるための2次加熱との2段階の加熱操作が必要となり、効率ではない。特に、1次加熱と2次加熱を異なる雰囲気下で行うことは煩雑である。

【0009】

また、自溶合金粉末を焼結させるための2次加熱を行う際の「真空または無酸化雰囲気」を形成するための設備（真空加熱炉、炉内雰囲気の制御装置など）は高価であり、更に、そのような雰囲気を形成・維持するためのコストも多大なものである。

また、「真空または無酸化雰囲気」にある加熱炉内の温度を、目的とする焼結温度まで昇温させるのには長時間（例えば5時間以上）を要する。

【0010】

本発明は以上のような事情に基いてなされたものである。

本発明の第1の目的は、自溶合金粉末と結着樹脂と溶剤とを含むスラリー状組成物の塗膜から自溶合金被覆層を形成する方法において、自溶合金粉末の焼結を大気中で実施しているにも関わらず、基材表面に対する密着性に優れた強固な焼結体からなる自溶合金被覆層を形成することができる方法を提供することにある。

【0011】

本発明の第2の目的は、自溶合金粉末と結着樹脂と溶剤とを含むスラリー状組成物の塗膜から自溶合金被覆層を形成する方法において、従来の形成方法で行われていた1次加熱を行わなくても、乾燥塗膜中の結着樹脂を十分に熱分解除去することができ、気孔の少ない緻密な焼結体からなる自溶合金被覆層を基材表面に形成することができる方法を提供することにある。

【0012】

本発明の第3の目的は、従来の方法で使用されていたものよりも簡単な設備によって、緻密で強固な焼結体からなる自溶合金被覆層を基材表面に効率的に形成することができる方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記の目的を達成するために本発明者が鋭意検討を重ねた結果、自溶合金粉末の焼結を大気中で行っても、この焼結工程の昇温段階における乾燥塗膜の昇温速度を高めて、焼結温度に至るまでの昇温時間を一定時間以内とすることにより、基材表面に対する密着性に優れた強固な焼結体からなる自溶合金被覆層を形成できること、更に、焼結工程を大気中で行うことにより、従来の形成方法で行われていた1次加熱を行わなくとも、塗膜中の結着樹脂を確実に熱分解除去することができることを見出し、かかる知見に基いて本発明を完成するに至った。

【0014】

(1)すなわち、本発明の自溶合金被覆層の形成方法は、自溶合金粉末と結着樹脂と溶剤とを含有するスラリー状組成物を基材の表面に塗布する塗布工程と、

前記基材の表面に形成された塗膜を乾燥する乾燥工程と、

大気中において、前記基材の表面に形成された乾燥塗膜を高周波誘導加熱手段で加熱することによって前記乾燥塗膜を所定の焼結温度に昇温させ、当該焼結温度で前記自溶合金粉末を焼結させることにより、前記基材の表面に焼結体からなる自溶合金被覆層を形成する焼結工程とを含み、

前記焼結工程の昇温段階において、前記乾燥塗膜の温度が500 に到達してから60分以内に前記焼結温度に至るように当該乾燥塗膜を昇温させることを特徴とする。

【0015】

乾燥塗膜の温度が500 に到達してから60分以内に所定の焼結温度に至るよう当該

乾燥塗膜を昇温させることにより、乾燥塗膜の温度が所定の焼結温度に達した時点において、乾燥塗膜を構成する自溶合金粉末の表面に酸化膜が形成されたとしても、当該酸化膜が焼結を阻害する程度に成長してはいないので、自溶合金粉末の焼結が確実に行われ、強固な焼結体からなる被覆層を形成することができる。

【0016】

また、乾燥塗膜の温度が所定の焼結温度に達した時点において、乾燥塗膜と基材表面との界面に酸化膜が形成されたとしても、当該酸化膜が、乾燥塗膜（自溶合金粉末）と基材との相互拡散を阻害する程度に成長してはいないので、乾燥塗膜と基材との相互拡散（冶金的結合）が確実に行われ、基材表面に対する密着性に優れた被覆層を形成することができる。

10

【0017】

また、焼結工程が大気中で行われることにより、この焼結工程の昇温段階において、乾燥塗膜中の結着樹脂を十分に熱分解除去することができ、これにより、気孔の少ない緻密な焼結体からなる被覆層を形成することができる。

【0020】

(2) 本発明の自溶合金被覆層の形成方法において使用する前記スラリー状組成物が、自溶合金粉末60～95質量%と、結着樹脂0.1～1.0質量%と、可塑剤0.2～5.6質量%と、溶剤2～40質量%とを含有することが好ましい。

【0021】

(3) また、前記結着樹脂がPVAまたはPVBであり、前記可塑剤がDBPであり、前記溶剤の80質量%以上がエタノールであることが好ましい。

20

【発明の効果】

【0022】

本発明の自溶合金被覆層の形成方法によれば、自溶合金粉末の焼結を大気中で実施しているにも関わらず、基材表面に対する密着性に優れた強固な焼結体からなる自溶合金被覆層を確実に形成することができる。

また、従来の形成方法で行われていた1次加熱を行わなくても、乾燥塗膜中の結着樹脂を十分に熱分解除去することができ、気孔の少ない緻密な焼結体からなる自溶合金被覆層を効率的に形成することができる。

また、焼結工程を大気中で行うことにより、真空または無酸化雰囲気を形成するための高価な設備（真空加熱炉、炉内雰囲気制御装置など）を必要とせず、また、結着樹脂を熱分解除去するために従来の形成方法で行われていた1次加熱を行う必要もない。従って、簡単（安価）な設備によって、緻密で強固な焼結体からなる自溶合金被覆層を短時間で効率的に形成することができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、本発明の自溶合金被覆層の形成方法について詳細に説明する。

本発明の形成方法は、自溶合金粉末を含むスラリー状組成物の塗布工程と、塗膜の乾燥工程と、乾燥塗膜（自溶合金粉末）の焼結工程とを含む。

【0024】

本発明の形成方法における塗布工程は、自溶合金粉末と結着樹脂と溶剤とを含有するスラリー状組成物を基材の表面に塗布する工程である。

40

本発明において使用される基材（自溶合金被覆層が形成される被処理物）は、通常、鋼材などの金属からなる。なお、鋼材上に形成された既存の被覆層、例えば、自溶合金以外の被覆層、溶射工程を経て形成された自溶合金被覆層などの表面に塗布すること（本発明による自溶合金被覆層を積層形成すること）も可能である。

基材の形状としては、特に限定されるものではなく、複雑な形状であっても適応することができる。

【0025】

塗布工程において基材表面に塗布されるスラリー状組成物は、自溶合金粉末と結着樹脂

50

と溶剤とを含有する。

【0026】

スラリー状組成物を構成する自溶合金粉末としては、JIS H 8260（溶射用粉末材料）に規定されているものを挙げることができる。

自溶合金の焼結温度としては1000～1100であることが好ましく、更に好ましくは1010～1050とされる。

自溶合金粉末の粒径としては150μm以下であることが好ましく、更に好ましくは10～45μmとされる。

【0027】

スラリー状組成物における自溶合金粉末の含有割合としては、60～95質量%であることが好ましく、更に好ましくは62.5～91.5質量%とされる。

自溶合金粉末の含有割合が過小である場合には、気孔率の低い緻密な焼結体（自溶合金被覆層）を形成することが困難となる。

他方、自溶合金粉末の含有割合が過大である場合には、得られるスラリー状組成物が塗膜形成性に劣るものとなる。

【0028】

スラリー状組成物を構成する結着樹脂としては、自溶合金粉末を結着保持することができ、基材に対する接着性が良好で、使用する溶剤に可溶である樹脂から選択することができる。

結着樹脂の熱分解温度は600以下であることが好ましく、更に好ましくは150～400とされる。

好適な結着樹脂としては、PVA（ポリビニルアルコール）およびPVB（ポリビニルブチラル）などを挙げることができる。

【0029】

スラリー状組成物における結着樹脂の含有割合としては、0.1～1.0質量%であることが好ましく、更に好ましくは0.1～0.6質量%とされる。

結着樹脂の含有割合が過小である場合には、自溶合金粉末を十分に結着させることができず、得られるスラリー状組成物は塗膜形成性に劣るものとなる。

他方、結着樹脂の含有割合が過大である場合には、気孔率が高くなり、緻密な焼結体（自溶合金被覆層）を形成することが困難となる。

【0030】

スラリー状組成物を構成する溶剤としては、結着樹脂を溶解することができ、後述する乾燥工程において完全に除去できる揮発性を有していることが必要である。

また、毒性の低い溶剤を使用することが好ましく、かかる観点からエタノールを主成分とするものであることが好ましい。

ここに、溶剤全体におけるエタノールの割合としては80質量%以上であることが好ましく、更に好ましくは86.3～86.5質量%とされる。

好適な溶剤としては、日本アルコール販売（株）より「エキネン F-3」の商品名で市販されている混合溶剤（エタノール86.4質量%、イソプロピルアルコール5.6質量%、メチルエチルケトン1.7質量%、八アセチル化しよ糖0.1質量%および水7.0質量%以下）を挙げることができる。

【0031】

スラリー状組成物における溶剤の含有割合としては、2～40質量%であることが好ましく、更に好ましくは7～37質量%とされる。

溶剤の含有割合が過小である場合には、スラリーの流動性が低くなるため平滑なスラリー被覆層の形成が困難となり、また、スラリー被覆時に空気を巻き込み易くなり、気孔率が増大し易くなる。従って、均一で緻密な自溶合金被覆層を得ることが困難となる。

他方、溶剤の含有割合が過大である場合には、スラリーの流動性が高くなり過ぎるため、十分な膜厚を得ることが困難となる。また、スラリー中の自溶合金粉末が分離し易くなり、得られる被覆層にむらができ易い。

10

20

30

40

50

【0032】

スラリー状組成物には、可塑剤が含有されていることが好ましい。

可塑剤を含有させることにより、結着樹脂の可塑性（柔軟性）が向上し、結着樹脂中における自溶合金粉末の分散性（均一混合性）が向上して、形成される自溶合金被覆層における気孔率を低くすることができる。

可塑剤としては特に限定されるものではないが、結着樹脂としてPVAおよびPVBを使用する場合において、DBP（フタル酸ジブチル）を使用することが好ましい。

【0033】

スラリー状組成物における可塑剤の含有割合としては、0.2～5.6質量%であることが好ましく、更に好ましくは0.2～2.0質量%とされる。

10

可塑剤の含有割合が過小である場合には、可塑剤の添加効果を十分に発揮することができない。

他方、可塑剤の含有割合が過大である場合には、スラリーの接着性低下、焼結性低下、及び焼結後の皮膜の気孔率の増大が生じる。

【0034】

スラリー状組成物の調製方法としては、例えば、結着樹脂と可塑剤と溶剤とを混合して有機バインダ成分を調製し、得られた有機バインダ成分と自溶合金粉末とを混合する方法を挙げることができる。

ここに、有機バインダ成分の粘度（25℃）としては、通常20～34mPa・sとされ、好ましくは24～28mPa・sとされる。

20

【0035】

自溶合金粉末を含有するスラリー状組成物を基材表面に塗布する方法としては、スプレー法、浸漬法、刷毛やローラなどの塗布手段を使用する方法など特に限定されるものではない。

【0036】

本発明の形成方法における乾燥工程は、基材表面に形成された塗膜を乾燥して、塗膜中の溶剤を除去する工程である。

ここに、乾燥温度としては100℃以下とされ、好ましくは10～70℃とされる。

乾燥処理としては、塗膜が形成された基材を大気中に放置するだけでよいが、圧縮空気や熱風を塗膜に吹き付けてもよい。

30

乾燥時間としては、スラリー状組成物中の溶剤の含有割合や乾燥条件などにより異なるが、通常1～20時間とされる。

溶剤が除去された乾燥塗膜の膜厚としては、通常100～2000μmとされ、好ましくは500～1500μmとされる。

【0037】

本発明の形成方法における焼結工程は、大気中において、溶剤が除去された乾燥塗膜を所定の焼結温度に昇温させ、当該焼結温度で前記自溶合金粉末を焼結させることにより、基材の表面に焼結体からなる自溶合金被覆層を形成する工程である。

この焼結工程は、乾燥塗膜を加熱して所定の焼結温度まで昇温させる「昇温段階」と、この焼結温度を保持して自溶合金粉末を焼結させる「温度保持段階」とからなる。

40

【0038】

焼結工程（昇温段階・温度保持段階）が大気中で行われることにより、この焼結工程の昇温段階において、乾燥塗膜中に含まれる結着樹脂を確実に熱分解除去することができ、従来の形成方法で行われていた1次加熱を行わなくとも、気孔の少ない緻密な焼結体からなる自溶合金被覆層を形成することができる。

【0039】

焼結工程の昇温段階において乾燥塗膜に到達させ、被覆層の形成段階において乾燥塗膜に維持させる「所定の焼結温度」は、通常1000～1100℃とされ、好ましくは1010～1050℃とされる。

なお、昇温段階における乾燥塗膜の温度は、通常、0～100℃（加熱を伴う乾燥工程

50

に続いて焼結工程を実施する場合)とされる。

【0040】

焼結工程の昇温段階において、乾燥塗膜の温度が500 に到達してから、所定の焼結温度に至るまでの時間は60分以内であり、好ましくは30分以内である。

乾燥塗膜の温度をこのような短時間で上昇させることは、真空加熱炉または無酸化雰囲気加熱炉を使用する場合には困難である。

【0041】

乾燥塗膜の温度を急速に上昇させる具体的方法としては、乾燥塗膜が表面に形成された基材を、所定の焼結温度(1000~1100)に温度制御された加熱炉内に投入する方法を挙げることができる。

なお、従来の形成方法のように、焼結工程を真空中または無酸化雰囲気中において行う場合(真空加熱炉または無酸化雰囲気加熱炉を使用する場合)には、このような昇温方法を採用することは不可能である。

【0042】

乾燥塗膜の温度を500 から60分以内に所定の焼結温度まで昇温させることにより、当該焼結温度に到達した乾燥塗膜を構成する自溶合金粉末の表面には、焼結を阻害する程度に厚い酸化膜が形成されることはない。すなわち、焼結を阻害する程度に酸化膜が成長しないうちに焼結温度に到達することができるので、温度保持段階において、自溶合金粉末の焼結が確実に行われ、強固な焼結体からなる自溶合金被覆層を形成することができる。

【0043】

また、乾燥塗膜の温度を500 から60分以内に所定の焼結温度まで昇温させることにより、当該焼結温度に到達した乾燥塗膜と基材表面との界面には、乾燥塗膜(自溶合金粉末)と基材との相互拡散を阻害する程度に厚い酸化膜が形成されることはない。すなわち、相互拡散を阻害する程度に酸化膜が成長しないうちに焼結温度に到達することができるので、温度保持段階において、乾燥塗膜と基材との相互拡散(冶金的結合)が確実に行われ、この結果、基材表面に対する密着性に優れた被覆層を形成することができる。

【0044】

所定の焼結温度までの昇温時間が60分を超える場合には、自溶合金粉末の表面に厚い酸化膜が形成され、この酸化膜により焼結が阻害される。

また、乾燥塗膜と基材表面との界面に厚い酸化膜が形成され、この酸化膜によって乾燥塗膜と基材との相互拡散が阻害されて、基材表面に対する被覆層の密着性を確保することができない。

【0045】

なお、乾燥塗膜の温度が500 未満の状態では、自溶合金粉末の表面、乾燥塗膜と基材表面との界面における酸化は殆ど生じない。

従って、500 から所定の焼結温度に至るまでの時間を短く(60分以内)とすることが重要になる。

【0046】

焼結工程の温度保持段階において、所定の焼結温度に保持した状態での加熱時間としては、通常30秒間~60分間とされ、好ましくは2~30分間とされる。

この加熱時間が短すぎる場合には、粉末が十分に焼結せず、乾燥塗膜と基材との相互拡散が不十分となる。他方、この加熱時間が長すぎる場合には、皮膜が過度に酸化し、特性が損なわれ、皮膜の硬さ、耐食性、密着性などの品質が低下する。

【0047】

焼結工程(温度保持段階)完了後、基材表面には、焼結体からなる自溶合金被覆層が形成される。

ここに、自溶合金被覆層の膜厚としては、通常50~1500 μm とされ、好ましくは300~1000 μm とされる。

本発明の方法により形成された自溶合金被覆層は、強固で基材に対する密着性も良好で

10

20

30

40

50

あり、また、その気孔率も10.0%以下程度と低く、緻密性も良好である。

【実施例】

【0048】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

<実施例1>

(1)有機バインダ成分の調製：

平均重合度が約700のPVB（和光純薬工業（株）製）からなる結着樹脂1.6質量部と、DBP（昭和化学工業（株）製）からなる可塑剤2.0質量部と、「エキネン F-3」（日本アルコール販売（株）製）からなる溶剤96.4質量部とを混合して、粘度（25℃）が27mPa・sの有機バインダ成分100.0質量部を調製した。

【0049】

(2)スラリー状組成物の調製：

上記(1)で得られた有機バインダ成分100.0質量部と、JIS H 8303 SFNi4に相当する自溶合金粉末「FP-62H」（福田金属箔粉工業（株）製）167.0質量部とを混合することにより、自溶合金分を含むスラリー状組成物を調製した。このスラリー状組成物の組成は下記のとおりである。

【0050】

- ・自溶合金粉末 : 62.50質量%
- ・結着樹脂（PVB） : 0.60質量%
- ・可塑剤（DBP） : 0.75質量%
- ・溶剤（エタノール） : 31.23質量%
- ・溶剤（IPA） : 2.02質量%
- ・溶剤（MEK） : 0.61質量%
- ・溶剤（水） : 2.25質量%
- ・8アセチル化ショ糖 : 0.04質量%

【0051】

(3)塗布工程：

一般構造用圧延鋼材SS400からなる基板（20mm×20mm×6mm）の表面の中央領域に温度センサを配置した。この温度センサにより、基板表面に形成される塗膜の温度を測定することができる。

この基板の表面に、上記(2)で得られたスラリー状組成物をエアブラシにより塗布して塗膜を形成した。

【0052】

(4)乾燥工程：

上記(3)により塗膜が形成された基板を、温度20℃、相対湿度60%の環境下に6時間放置することにより、塗膜中の溶剤を完全に除去した。

このようにして形成された乾燥塗膜の厚さは1200μm程度であった。

【0053】

(5)焼結工程：

(5-1)昇温段階：

上記(4)により乾燥塗膜が形成された基板を1015℃に温度制御された大気雰囲気加熱炉の内部に投入した。

基板を投入してから3分後、温度センサにより測定される温度が500℃に到達し、500℃に到達してから10分後に、温度センサにより測定される温度が加熱炉内と同一の温度となった。

【0054】

(5-2)温度保持段階：

温度センサによって測定される温度が加熱炉内と同一の温度に到達した後、この温度（所定の焼結温度）に保持されるよう温度制御しながら20分間にわたり、乾燥塗膜を構成

する自溶合金粉末の焼結を行った。その後、10分間かけて室温まで冷却することにより、基板の表面に自溶合金被覆層を形成した。

【0055】

<実施例2～5および比較例1～2>

昇温段階において、高周波誘導加熱装置を用いて大気中で昇温させたことにより、乾燥皮膜の昇温速度を変更し、温度保持段階において、高周波誘導加熱装置を用いて大気中で1015（所定の焼結温度）に保持されるよう温度制御しながら20分間にわたり自溶合金粉末の焼結を行ったこと以外は実施例1と同様にして、基板の表面に自溶合金被覆層を形成した。

【0056】

実施例1～5および比較例1～2において、乾燥皮膜の昇温を開始してから（実施例1においては、乾燥塗膜が形成された基板を加熱炉の内部に投入してから）、温度センサにより測定される温度が500に到達するまでの時間（ t_1 ）、温度センサにより測定される温度が500に到達してから1015（所定の焼結温度）になるまでの時間（ t_2 ）を下記表1に示す。

【0057】

<被覆層の評価>

実施例1～5および比較例1～2によって形成された自溶合金被覆層の各々について、硬度の測定、気孔率の測定（緻密性の評価）および基板に対する密着性の評価を行った。

測定方法および評価方法（評価基準）は下記のとおりである。結果を併せて下記表1に示す。

【0058】

（1）硬度の測定方法：

形成された被覆層を基板とともに切断し、JIS Z 2244（ピッカース硬さ試験—試験方法）に準拠して、被覆層断面のピッカース硬さを測定した。

【0059】

（2）気孔率の測定（緻密性の評価）方法：

被覆層の断面を光学顕微鏡により観察し、画像解析により気孔率を測定した。

ここで、緻密性が良好であるというためには、その気孔率は10%以下であることが必要である。

【0060】

（3）密着性の評価方法：

切断調査により、皮膜と基材の界面において、相互拡散が生じたことを示す金属組織の変化、および合金層の有無を光学顕微鏡による観察によって判断した。

評価基準は、拡散層および合金層が形成された界面である場合を「○」、拡散層の形成は認められるが、合金層の形成が明瞭でない界面である場合を「△」、基板に対する結合力が全く認められない場合を「×」とした。

【0061】

10

20

30

40

【表 1】

	500℃に到達 するまでの 昇温時間 (t_1) [min]	500℃到達後 焼結温度になる までの昇温時間 (t_2) [min]	焼結温度の 保持時間 [min]	硬さ [HV]	気孔率 [%]	基板に 対する 密着性
実施例 1	3	10	20	712	1.8	○
実施例 2	1	5	同上	805	0.5	○
実施例 3	3	22	同上	731	3.2	○
実施例 4	2	41	同上	765	2.6	○
実施例 5	3	60	同上	704	5.2	△
比較例 1	5	93	同上	測定不能	測定不能	×
比較例 2	30	182	同上	測定不能	測定不能	×

フロントページの続き

- (72)発明者 高木 研一
東京都世田谷区玉堤 1 - 2 8 - 1 東京都市大学内
- (72)発明者 室井 秀作
東京都世田谷区玉堤 1 - 2 8 - 1 東京都市大学内
- (72)発明者 黒澤 衡明
東京都世田谷区玉堤 1 - 2 8 - 1 東京都市大学内
- (72)発明者 吉田 登志生
東京都中央区日本橋馬喰町 1 丁目 6 番 2 号 第一高周波工業株式会社内
- (72)発明者 竹屋 昭宏
東京都中央区日本橋馬喰町 1 丁目 6 番 2 号 第一高周波工業株式会社内
- (72)発明者 古吟 孝
東京都中央区日本橋馬喰町 1 丁目 6 番 2 号 第一高周波工業株式会社内

審査官 國方 康伸

- (56)参考文献 特開昭 5 2 - 0 4 7 5 2 6 (J P , A)
特開昭 5 1 - 0 8 3 8 3 4 (J P , A)
特開昭 6 0 - 0 8 9 3 0 7 (J P , A)
特開昭 5 2 - 1 1 6 7 3 5 (J P , A)
特開平 0 7 - 1 5 0 2 0 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 2 2 F 1 / 0 0 - 8 / 0 0
B 0 5 D 1 / 0 0 - 7 / 2 6