

(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
2017年6月29日(29.06.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/110685 A1

- (51) 国際特許分類:
F16L 15/04 (2006.01) *C25D 5/26* (2006.01)
C23C 22/18 (2006.01) *C25D 7/00* (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/087610
- (22) 国際出願日: 2016年12月16日(16.12.2016)
- (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 2015-254026 2015年12月25日(25.12.2015) JP
- (71) 出願人: 新日鐵住金株式会社(NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP). バローレック・オイル・アンド・ガス・フランス (VALLOUREC OIL AND GAS FRANCE) [FR/FR]; 59620 オルノワーエムリエ、リュ・アナトル・フランス 54 AUL-NOYE-AYMERIES (FR).
- (72) 発明者: 後藤 邦夫(GOTO, Kunio); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 木本 雅也(KIMOTO,

Masanari); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: アセンド特許業務法人(ASCEND IP LAW FIRM); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島一丁目5番17号 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

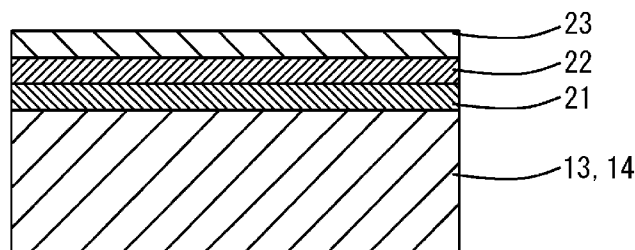
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: THREADED JOINT FOR PIPE, AND MANUFACTURING METHOD OF THREADED JOINT FOR PIPE

(54) 発明の名称: 管用ねじ継手及び管用ねじ継手の製造方法

【図5】
FIG. 5



(57) Abstract: A threaded joint for a pipe is provided which has excellent misalignment resistance and suitable shoulder ring torque, and which further has excellent corrosion resistance and excellent adhesion to a solid lubricant film; also provided is a manufacturing method of said threaded joint for a pipe. This threaded joint for a pipe is provided with a pin (13) and a box (14). The pin (13) and the box (14) have a contact surface that includes a thread portion (15) and (20) and an unthreaded metal contact portion. Disposed on the contact surface of the pin (13) and/or of the box (14), the threaded joint for a pipe comprises an alloy plating layer (21) of a Zn-Ni alloy, a phosphate film (22), and a solid lubricant film (23). The alloy plating layer (21), the phosphate film (22) and the solid lubricant film (23) are laminated in that order from the contact surface side.

(57) 要約: 優れた耐ミスアライメント性及び適切なショルダリングトルクを有しさらに、優れた耐食性及び優れた固体潤滑被膜の密着性を有する管用ねじ継手及びその製造方法を提供する。本実施形態の管用ねじ継手は、ピン(13)及びボックス(14)を備える。ピン(13)及びボックス(14)は、ねじ部(15)及び(20)及びねじ無し金属接触部を有する接触表面を備える。管用ねじ継手は、ピン(13)及びボックス(14)の少なくとも一方の接触表面上に、Zn-Ni合金からなる合金めっき層(21)と、燐酸塩被膜(22)と、固体潤滑被膜(23)とを備える。これらは、接触表面側から、合金めっき層(21)、燐酸塩被膜(22)及び固体潤滑被膜(23)の順で積層する。



WO 2017/110685 A1

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))

明 細 書

発明の名称：管用ねじ継手及び管用ねじ継手の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、管用ねじ継手及び管用ねじ継手の製造方法に関し、さらに詳しくは、油井管用ねじ継手及び油井管用ねじ継手の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 油田や天然ガス田の採掘のために、油井管が使用される。油井管は、井戸の深さに応じて、複数の鋼管を連結して形成される。鋼管の連結は、鋼管の端部に形成された管用ねじ継手同士をねじ締めすることによって行われる。油井管は、検査等のために引き上げられ、ねじ戻しされ、検査された後、再びねじ締めされて、再度使用される。

[0003] 管用ねじ継手は、ピン及びボックスを備える。ピンは、鋼管の先端部の外周面に形成された雄ねじ部及びねじ無し金属接触部を含む。ボックスは、鋼管の先端部の内周面に形成された雌ねじ部及びねじ無し金属接触部を含む。ピン及びボックスのねじ部及びねじ無し金属接触部は、鋼管のねじ締め及びねじ戻し時に強い摩擦を繰り返し受ける。これらの部位に、摩擦に対する十分な耐久性がなければ、ねじ締め及びねじ戻しを繰り返した時にゴーリング（修復不可能な焼付き）が発生する。したがって、管用ねじ継手には、摩擦に対する十分な耐久性、すなわち、優れた耐焼付き性が要求される。

[0004] 従来、耐焼き付き性を向上するために、ドープと呼ばれる重金属入りのコンパウンドグリースが使用されてきた。管用ねじ継手の表面にコンパウンドグリースを塗布することで、管用ねじ継手の耐焼き付き性を改善できる。しかしながら、コンパウンドグリースに含まれるPb、Zn及びCu等の重金属は環境に影響を与える可能性がある。このため、コンパウンドグリースを使用しない管用ねじ継手の開発が望まれている。

[0005] 特開平8-105582号公報（特許文献1）、国際公開第1996/10710号（特許文献2）及び特開2008-215473号公報（特許文

献3)は、コンパウンドグリース無しでも耐焼付き性に優れる管用ねじ継手を提案する。

[0006] 特許文献1に記載されている管用ねじ継手は10%以上のCr含有量を有し、ボックス又はピンの接触表面には、厚さ1～20 μ mの窒化処理層、厚さ0.5～15 μ mの鉄めっき層の下地処理層と厚さ5～25 μ mの燐酸マンガン系化成処理皮膜層、あるいは厚さ5～25 μ mの燐酸マンガン系化成処理皮膜層、さらに厚さ10～45 μ mの固体潤滑皮膜層から成る三層皮膜層が形成される。これにより、鋼管の繰返し使用回数が増大しても、ねじ継手の焼付きの発生を長期にわたって防止することができる、と特許文献1には記載されている。

[0007] 特許文献2に記載されている管用ねじ継手のボックス又はピンの接触表面には、燐酸系化成処理被膜層あるいは窒化処理層と燐酸系化成処理被膜層が設けられると共に、二硫化モリブデン又は二硫化タングステン粉末を樹脂に分散混合した樹脂被膜層が燐酸系化成処理被膜層上に形成される。さらに、樹脂被膜の膜厚が燐酸系化成処理被膜層の膜厚以上である。これにより、鋼管の繰返し使用回数が増大しても、ねじ継手の焼付きの発生を長期にわたって防止することができる、と特許文献2には記載されている。

[0008] 特許文献3に記載されている管用ねじ継手は、ピン及びボックスの少なくとも一方の接触表面が、Cu-Zn合金からなる第一のめっき層を有することを特徴とする。これにより、ねじ継手は、優れた耐漏れ性と耐焼付き性を有しさらに、めっき層の上に潤滑被膜を形成した場合の隙間腐食が改善される、と特許文献3には記載されている。

[0009] 管用ねじ継手の焼付きを抑制するには、硬度及び融点が高い金属を含むめっき層を形成することが有効である。そのため、従来、銅(Cu)めっき又はCu合金めっきが用いられてきた。Cuの硬度及び融点は高い。そのため、Cuがめっき層に含まれることによって、めっき層全体の硬度及び融点が高まる。したがって、管用ねじ継手の耐焼付き性が高まる。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開平8－105582号公報

特許文献2：国際公開第1996／10710号

特許文献3：特開2008－215473号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] ところで、耐焼付き性の評価は、通常、ねじ締めする鋼管同士の芯を一致させた状態で実施される。しかしながら、実際に管用ねじ継手をねじ締める場合、ねじ締めする鋼管同士（又は鋼管及びカップリング）の芯がずれることがある。これをミスアライメントという。ミスアライメントが生じた場合、ピン及びボックスのねじ部及びねじ無し金属接触部は、強い摩擦に加え強いせん断応力を受ける。このせん断応力は、ミスアライメントなしの場合と比較して、顕著に大きい。そのため、ミスアライメントが生じると、焼付きがより生じやすい。したがって、管用ねじ継手には、ミスアライメントが生じた場合でも焼付きを抑制する性能、つまり、耐ミスアライメント性が要求される。

[0012] 一方で、上述のねじ無し金属接触部は、金属シール部及びショルダ一部を含む。管用ねじ継手をねじ締める際、ピン及びボックスのショルダ一部同士が接触する。このときに生じるトルクをショルダリングトルクという。管用ねじ継手をねじ締める際には、ショルダリングトルクに到達した後、締結が完了するまでさらにねじ締めを行う。これにより、管用ねじ継手の気密性が高まる。さらにねじ締めを行うと、ピン及びボックスの少なくとも一方を構成する金属が塑性変形を起こし始める。このときに生じるトルクをイーールドトルクという。

[0013] 締結完了時のトルク（締結トルクという）は、ねじ干渉量の大小に関わらず、十分なシール面圧が得られるように設定されている。ショルダリングトルクとイーールドトルクとの差が十分にあれば、締結トルクの範囲に余裕ができる。その結果、締結トルクの調整が容易になる。したがって、ショルダリ

ングトルクは、過度に高くないことが好ましい。管用ねじ継手には、上述の耐ミスアライメント性に加え、適切なトルク特性（ショルダリングトルク、イールドトルク）を有することが要求される。

[0014] また一方で、油井管は、製造された後、船舶等により輸送され、使用されるまで一定期間保管される。油井管の輸送及び保管は、長期間に渡る場合がある。さらに、油井管の保管は屋外で行われる場合がある。屋外で長期に保管された場合、油井管用ねじ継手に錆が発生し、油井管用ねじ継手の気密性や耐焼付き性が低下する場合がある。したがって、油井管用ねじ継手には、上述の耐ミスアライメント性及び適切なトルク特性（ショルダリングトルク、イールドトルク）に加え、優れた耐食性が要求される。

[0015] ねじ部及びねじ無し金属接触部には、耐焼付き性を向上する目的で固体潤滑被膜が形成される。上述のように油井管が屋外で保管される場合は、油井管は高温及び低温に繰り返し曝される場合がある。高温及び低温に繰り返し曝された場合、固体潤滑被膜の密着性が低下する場合がある。固体潤滑被膜の密着性が低下すれば、ねじ締めを実施した際に、固体潤滑被膜が剥離する。固体潤滑被膜が剥離すれば、管用ねじ継手の耐ミスアライメント性が低下しさらに、ショルダリングトルクが高くなる。したがって、管用ねじ継手には、繰り返しの温度変化を受けた場合でも、固体潤滑被膜の密着性が高いことが要求される。

[0016] 上述の特許文献1～特許文献3に開示された管用ねじ継手は、耐焼付き性について検討されているものの、耐ミスアライメント性については検討されていない。そのため、耐焼付き性は十分であっても、耐ミスアライメント性が低い場合がある。さらに、ショルダリングトルクが高すぎたり、耐食性及び固体潤滑被膜の密着性が低い場合がある。

[0017] 本発明の目的は、優れた耐ミスアライメント性及び適切なショルダリングトルクを有しさらに、優れた耐食性及び優れた固体潤滑被膜の密着性を有する管用ねじ継手及びその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0018] 本実施形態の管用ねじ継手は、ピン及びボックスを備える。ピン及びボックスは、ねじ部及びねじ無し金属接触部を有する接触表面を備える。管用ねじ継手は、ピン及びボックスの少なくとも一方の接触表面上に、Zn-Ni合金からなる合金めっき層と、磷酸塩被膜と、固体潤滑被膜とを備える。これらは、接触表面側から、合金めっき層、磷酸塩被膜及び固体潤滑被膜の順で積層する。

[0019] 本実施形態の管用ねじ継手の製造方法は、ピン及びボックスを備える管用ねじ継手の製造方法である。ピン及びボックスはねじ部及びねじ無し金属接触部を有する接触表面を備える。本実施形態の製造方法は、合金めっき層形成工程と、磷酸塩被膜形成工程と、固体潤滑被膜形成工程とを備える。合金めっき層形成工程では、ピン及びボックスの少なくとも一方の接触表面上に、Zn-Ni合金からなる合金めっき層を形成する。磷酸塩被膜形成工程では、合金めっき層を形成した後に、化成処理を実施して磷酸塩被膜を形成する。固体潤滑被膜形成工程では、磷酸塩被膜を形成した後に、固体潤滑被膜を形成する。

発明の効果

[0020] 本実施形態の管用ねじ継手は、優れた耐ミスアライメント性及び適切なショルダリングトルクを有しさらに、優れた耐食性及び優れた固体潤滑被膜の密着性を有する。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は、ミスアライメントが生じた場合の、管用ねじ継手のねじ締めモード図である。

[図2]図2は、油井管用ねじ継手の回転数とトルクとの関係を示す図である。

[図3]図3は、本実施形態による管用ねじ継手の構成を示す図である。

[図4]図4は、本実施形態による管用ねじ継手の断面図である。

[図5]図5は、本実施形態による管用ねじ継手の接触表面の断面図である。

[図6]図6は、試験番号8及び試験番号9のショルダリングトルク測定試験の結果をプロットした図である。

発明を実施するための形態

- [0022] 以下、図面を参照して、本実施形態を詳しく説明する。図中同一又は相当部分には同一符号を付してその説明は繰り返さない。
- [0023] 本発明者らは、管用ねじ継手と、耐ミスアライメント性、ショルダリングトルク、耐食性及び固体潤滑被膜の密着性との関係について種々検討を行った。その結果、以下の知見を得た。
- [0024] 従来の管用ねじ継手では、耐焼付き性は十分であっても、耐ミスアライメント性が不十分である場合がある。ミスアライメントとは、図1に示す状況を指す。図1を参照して、鋼管1の先端にはカップリング2が取り付けられる。鋼管1の他方の先端には、ピン3が形成される。別の鋼管4の先端には、カップリング5が取り付けられる。カップリング5の内周面にはボックスが形成される。鋼管1のピン3がカップリング5に挿入され、ねじ締めされる。これにより、鋼管1は、鋼管4と連結する。ねじ締めの際、鋼管1の長手方向の中心軸と鋼管4の長手方向の中心軸とが揃わず、交叉することがある。これをミスアライメントという。ミスアライメントが生じた状態でねじ締めを実施すれば、ミスアライメント無しの場合と比較して、より焼付きを生じやすい。
- [0025] 管用ねじ継手の耐ミスアライメント性を高めるには、高硬度及び高融点を有するめっき層をねじ部及びねじ無し金属接触部（以下、接触表面という。）に形成することが有効である。めっき層の硬度が高ければ、管用ねじ継手のねじ締め及びねじ戻しの際にめっき層が損傷を受けにくい。さらに、めっき層の融点が高ければ、管用ねじ継手のねじ締め及びねじ戻しの際、局所的に高温になった場合でもめっき層が溶け出しにくい。
- [0026] Zn-Ni合金からなる合金めっき層を接触表面上に形成する。Zn-Ni合金の硬度及び融点は高い。したがって、管用ねじ継手の耐ミスアライメント性を高めることができる。純金属の場合、亜鉛（Zn）は、従来めっきに用いられてきた銅（Cu）と比較して硬度及び融点が高い。しかしながら、Zn-Ni合金であれば、めっき層は十分な高硬度及び高融点を有し、耐

ミスアライメント性を高めることができる。

[0027] Zn-Ni合金を用いればさらに、管用ねじ継手の耐食性を高めることができる。亜鉛（Zn）は鉄（Fe）、ニッケル（Ni）及びクロム（Cr）と比較して卑な金属である。したがって、亜鉛（Zn）を含むめっき層を接触表面に形成すれば、鋼材よりも優先的にめっき層が腐食される（犠牲防食）。これにより、管用ねじ継手の耐食性が高まる。

[0028] 一方で、潤滑性を高めるため、通常、管用ねじ継手の接触表面上に固体潤滑被膜が形成される。固体潤滑被膜は、高温及び低温に繰り返し曝されることで、密着性が低下する場合がある。密着性が低下した固体潤滑被膜は、管用ねじ継手をねじ締め及びねじ戻しする際に剥離する。特に、ミスアライメントが生じた状況でねじ締めが実施された場合は、固体潤滑被膜が剥離し易い。固体潤滑被膜が剥離すれば、管用ねじ継手の潤滑性が低下する。

[0029] めっき層は一般的に平坦な表面を有する。したがって、めっき層上に固体潤滑被膜が形成された場合は、固体潤滑被膜の密着性が低下しやすい。

[0030] そこで、Zn-Ni合金めっき層の上に燐酸塩被膜を形成し、その上に固体潤滑被膜を形成する。これにより、固体潤滑被膜の密着性が高まる。燐酸塩被膜は、表面に凹凸を有する。凹凸を有する表面に固体潤滑被膜が形成されれば、いわゆるアンカー効果により、密着性が高まる。固体潤滑被膜の密着性が高ければ、高温及び低温に繰り返し曝された場合でも、剥離が抑制される。

[0031] 従来用いられてきたCuめっき及びCu-Sn-Zn合金等のCu合金めっきは、Cuが主成分である。この場合、これらのめっき上には、燐酸塩被膜が形成できない。そのため、Cuめっき又はCu-Sn-Zn合金めっきを用いた場合には、めっき層上に直接固体潤滑被膜を形成する必要がある。この場合、固体潤滑被膜の密着性が低い。

[0032] Zn-Ni合金からなる合金めっき及び燐酸塩被膜を形成することで、固体潤滑被膜の密着性が高まる。固体潤滑被膜の密着性が高まれば、剥離が抑制される。固体潤滑被膜の剥離が抑制されれば、ねじ締め及びねじ戻しの際

に高い潤滑性が維持される。そのため、管用ねじ継手の耐ミスアライメント性が高まる。

[0033] 管用ねじ継手の高い潤滑性が維持されればさらに、ねじ締めの際のショルダリングトルクが低下する。図2は、油井管用ねじ継手の回転数とトルクとの関係を示す図である。図2を参照して、ピン及びボックスをねじ締めすると、ピン及びボックスのショルダ一部同士が接触する。このときに生じるトルクをショルダリングトルクという。管用ねじ継手をねじ締めする際には、ショルダリングトルクに到達した後、締結が完了するまでさらにねじ締めを行う。これにより、管用ねじ継手の気密性が高まる。

[0034] 締結完了時のトルク（締結トルク）は、ねじ干渉量の大小に関わらず、十分なシール面圧が得られるように設定されている。ショルダリングトルクとイールドトルクとの差が十分にあれば、締結トルクの範囲に余裕ができる。その結果、締結トルクの調整が容易になる。したがって、ショルダリングトルクは、過度に高くなることが好ましい。固体潤滑被膜の密着性が十分に高ければ、ねじ締め及びねじ戻しを繰り返しても、ショルダリングトルクは低いまま維持される。すなわち、繰り返し使用後も、締結トルクの調節が容易である。

[0035] 以上の知見に基づいて完成した、本実施形態の管用ねじ継手は、ピン及びボックスを備える。ピン及びボックスは、ねじ部及びねじ無し金属接触部を有する接触表面を備える。管用ねじ継手は、ピン及びボックスの少なくとも一方の接触表面上に、Zn-Ni合金からなる合金めっき層と、燐酸塩被膜と、固体潤滑被膜とを備える。これらは、接触表面側から、合金めっき層、燐酸塩被膜及び固体潤滑被膜の順で積層する。

[0036] 本実施形態の管用ねじ継手は、Zn-Ni合金からなる合金めっき層を備える。そのため、耐ミスアライメント性及び耐食性に優れる。本実施形態の管用ねじ継手はさらに、固体潤滑被膜の下に燐酸塩被膜を備えるため、管用ねじ継手に対する固体潤滑被膜の密着性が高い。そのため、耐ミスアライメント性が高く、適切なショルダリングトルクを有する。

[0037] 燐酸塩被膜は、燐酸マンガン被膜であることが好ましい。この場合、固体潤滑被膜の密着性がさらに高まる。

[0038] 合金めっき層の厚さは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、燐酸塩被膜の厚さは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、固体潤滑被膜の厚さは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0039] 本実施形態の管用ねじ継手の製造方法は、ピン及びボックスを備える管用ねじ継手の製造方法である。ピン及びボックスはねじ部及びねじ無し金属接触部を有する接触表面を備える。本実施形態の製造方法は、合金めっき層形成工程と、燐酸塩被膜形成工程と、固体潤滑被膜形成工程とを備える。合金めっき層形成工程では、ピン及びボックスの少なくとも一方の接触表面上に、 $\text{Zn}-\text{Ni}$ 合金からなる合金めっき層を形成する。燐酸塩被膜形成工程では、合金めっき層を形成した後に、化成処理を実施して燐酸塩被膜を形成する。固体潤滑被膜形成工程では、燐酸塩被膜を形成した後に、固体潤滑被膜を形成する。

[0040] 以下、本実施形態による管用ねじ継手及びその製造方法について詳述する。

[0041] [管用ねじ継手]

管用ねじ継手は、ピン及びボックスを備える。図3は、本実施形態による管用ねじ継手の構成を示す図である。図3を参照して、管用ねじ継手は、鋼管11とカップリング12とを備える。鋼管11の両端には、外面に雄ねじ部を有するピン13が形成される。カップリング12の両端には、内面に雌ねじ部を有するボックス14が形成される。ピン13とボックス14とをねじ締めすることによって、鋼管11の端に、カップリング12が取り付けられる。一方で、カップリング12を使用せず、鋼管11の一方の端をピン13とし、他方の端をボックス14とした、インテグラル形式の油井管用ねじ継手もある。本実施形態の管用ねじ継手は、カップリング方式及びインテグラル形式の両方の管用ねじ継手に使用できる。

[0042] ピン及びボックスは、ねじ部及びねじ無し金属接触部を有する接触表面を有する。図4は、本実施形態による管用ねじ継手の断面図である。図4を参照して、ピン13は、雄ねじ部15とねじ無し金属接触部とを備える。ねじ

無し金属接触部は、ピン 13 の先端に形成され、金属シール部 16 及びショルダー部 17 とを備える。ピン 13 とボックス 14 とをねじ締めしたときに接触する部分を、接触表面という。具体的には、ピン 13 とボックス 14 とをねじ締めすると、ショルダー部同士（ショルダー部 17 及び 18）、金属シール部同士（金属シール部 16 及び 19）、及び、ねじ部同士（雄ねじ部 15 及び雌ねじ部 20）が互いに接触する。つまり、接触表面は、ショルダー部、金属シール部、及び、ねじ部を含む。

[0043] 図 5 は、本実施形態による管用ねじ継手の接触表面の断面図である。図 5 を参照して、管用ねじ継手は、ピン 13 及びボックス 14 の少なくとも一方の接触表面上に合金めっき層 21、磷酸塩被膜 22 及び固体潤滑被膜 23 を備える。これらは、接触表面側から、合金めっき層 21、磷酸塩被膜 22 及び固体潤滑被膜 23 の順で積層する。

[0044] [合金めっき層 21]

ピン及びボックスの少なくとも一方の接触表面上に、Zn-Ni 合金からなる合金めっき層 21 が形成される。合金めっき層 21 の硬度及び融点は高い。したがって、管用ねじ継手の耐ミスアライメント性が高まる。合金めっき層 21 に含まれる Zn は、卑な金属である。したがって、管用ねじ継手の耐食性が高まる。

[0045] Zn-Ni 合金は、Zn 及び Ni を含有し、残部は不純物からなる。不純物はたとえば、Fe、S、O、C 等である。Zn-Ni 合金の好ましい Zn 含有量は、85 質量%であり、さらに好ましくは 90 質量%である。Zn-Ni 合金の好ましい Ni 含有量は、10～15 質量%である。合金めっき層 21 は、Zn の含有量が大きい。そのため、犠牲防食の効果が大きい。

[0046] Zn-Ni 合金中の Zn 及び Ni 含有量は次の方法で測定する。Zn 及び Ni 含有量の測定は、たとえば、ハンドヘルド蛍光 X 線分析装置（オリンパス製 DP2000（商品名 DELTA Premium））を用いて行う。Zn-Ni 合金めっきを施した金属シール部表面の任意の 4 箇所（管周方向の任意の 0°、90°、180°、270° 箇所）を組成分析する。合金の

測定モードによりZn及びNiの測定含有量を求める。

[0047] 合金めっき層21の厚さは、1～20 μ mであることが好ましい。合金めっき層21の厚さが1 μ m以上であれば、管用ねじ継手の耐ミスアライメント性及び耐食性を安定して高めることができる。Zn-Ni合金めっき層21の厚さが20 μ m以下であれば、めっきの密着性が安定する。したがって、合金めっき層の厚さは1～20 μ mであることが好ましい。

[0048] 合金めっき層21の厚さは、次の方法で測定する。合金めっき層21を形成した接触表面に、ISO (International Organization for Standardization) 21968 (2005) に準拠する過電流位相式の膜厚測定器のプローブを接触させる。プローブの入力側の高周波磁界と、それにより励起された合金めっき層21上の過電流との位相差を測定する。この位相差を合金めっき層21の厚さに変換する。ねじ継手での膜厚測定では、金属シール部の任意の4箇所（管周方向の任意の0°、90°、180°、270°箇所）を測定する。

[0049] [磷酸塩被膜22]

合金めっき層21上に、磷酸塩被膜22が形成される。磷酸塩被膜22は、表面に凹凸を有する。この凹凸に固体潤滑被膜23が入り込んで硬化するため、固体潤滑被膜23の密着性が高まる。固体潤滑被膜23の密着性が高いため、固体潤滑被膜の耐久性が改善される。したがって、管用ねじ継手を繰り返し使用した場合でも、固体潤滑被膜23の剥離が抑制される。さらに、磷酸塩被膜22は多孔質である。そのため、管用ねじ継手を繰り返し使用して固体潤滑被膜が損耗した場合でも、磷酸塩被膜22の孔に固体潤滑被膜23の一部もしくは摩耗粉が残存する。そのため、繰り返し使用した場合でも、管用ねじ継手は高い潤滑性を維持する。

[0050] 磷酸塩被膜22は、金属磷酸塩の結晶を含有し、残部は不純物である。金属磷酸塩の種類は特に限定されない。金属磷酸塩はたとえば、磷酸亜鉛、磷酸鉄、磷酸マンガン及び磷酸カルシウムである。これら金属磷酸塩の結晶が被膜となって、磷酸塩被膜22が形成される。磷酸塩被膜22は、好ましく

は、燐酸マンガン被膜、燐酸亜鉛被膜である。特に好ましいのは、多孔質性の観点から燐酸マンガン被膜である。燐酸塩被膜 22 に燐酸マンガンを用いた場合、他の金属燐酸塩を用いた場合と比較して、固体潤滑被膜 23 の密着性が高まる。

[0051] 燐酸塩被膜 22 の厚さは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。燐酸塩被膜 22 の厚さが $5 \mu\text{m}$ 以上であれば、固体潤滑被膜 23 の密着性及び適切なシヨルダリングトルクを安定して得ることができる。一方、燐酸塩被膜 22 の厚さが $20 \mu\text{m}$ を超えると上記効果が飽和する。さらに、燐酸塩被膜 22 の厚さが $20 \mu\text{m}$ 以下であれば、燐酸塩の結晶が粗くなることを抑制でき、Zn-Ni 合金からなる合金めっき層 21 を十分に被覆できる。したがって、燐酸塩被膜 22 の厚さは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。燐酸塩被膜 22 の厚さは、上述の合金めっき層 21 と同様の方法で測定する。

[0052] [固体潤滑被膜 23]

燐酸塩被膜 22 上に、固体潤滑被膜 23 が形成される。固体潤滑被膜 23 により、管用ねじ継手の潤滑性が高まる。固体潤滑被膜 23 は周知のものを使用できる。固体潤滑被膜 23 はたとえば、潤滑性粒子及び結合剤を含む。固体潤滑被膜 23 は、必要に応じて、溶媒及び他の成分を含有してもよい。

[0053] 潤滑性粒子は、固体潤滑被膜 23 の表面の摩擦係数を低下させる。潤滑性粒子は、潤滑性を有する粒子であれば特に限定されない。潤滑性粒子はたとえば、黒鉛、 MoS_2 （二硫化モリブデン）、 WS_2 （二硫化タングステン）、BN（窒化ホウ素）、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、 CF_x （フッ化黒鉛）、 CaCO_3 （炭酸カルシウム）もしくはそれらを組み合わせることもできる。好ましくは、黒鉛、フッ化黒鉛、 MoS_2 及び PTFE が用いられる。固体潤滑被膜 23 を 100 質量%とした場合、潤滑性粒子の好ましい含有量は $5 \sim 40$ 質量%である。

[0054] 結合剤は、潤滑性粒子を固体潤滑被膜 23 中に結合させる。結合剤は、有機系樹脂、無機系樹脂又はこれらの混合物を用いることができる。有機系樹脂を用いる場合は、熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂を用いることができる。

熱硬化性樹脂はたとえば、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカルボジイミド樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂、ウレア樹脂、アクリル樹脂である。熱可塑性樹脂はたとえば、ポリアミドイミド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂及びエチレン酢酸ビニル樹脂である。固体潤滑被膜23を100質量%とした場合、結合材の好ましい含有量は60～95質量%である。

[0055] 無機系樹脂を用いる場合は、ポリメタロキサンを用いることができる。ポリメタロキサンとは、金属－酸素結合の繰り返し主鎖骨格である高分子化合物のことをいう。好ましくは、ポリチタノキサン（Ti－O）及びポリシロキサン（Si－O）が用いられる。これらの無機系樹脂は、金属アルコキシドを加水分解及び縮合させることで得られる。金属アルコキシドのアルコキシ基はたとえば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、ブトキシ基及びtert-ブトキシ基等の低級アルコキシ基である。

[0056] 潤滑性粒子及び結合剤を溶解又は分散させる必要がある場合は、溶媒を用いる。溶媒は、固体潤滑被膜23に含まれる成分を分散又は溶解できるものであれば、特に限定されない。溶媒は、有機溶媒又は水を用いることができる。有機溶媒はたとえば、トルエン及びイソプロピルアルコールである。

[0057] 固体潤滑被膜23は、必要に応じて、他の成分を含有できる。他の成分はたとえば、防錆剤、腐食抑制剤、界面活性剤、ワックス、摩擦調整剤及び顔料等である。潤滑性粒子、結合剤、溶媒及びその他の成分のそれぞれの含有量は、適宜設定される。

[0058] 固体潤滑被膜23の厚さは5～50 μm であることが好ましい。固体潤滑被膜23の厚さが5 μm 以上であれば、高い潤滑性を安定して得ることができる。一方、固体潤滑被膜23の厚さが50 μm 以下であれば、固体潤滑被膜23の密着性が安定する。さらに、固体潤滑被膜23の厚さが50 μm 以下であれば、摺動面のねじ公差（クリアランス）が広くなるため、摺動時の

面圧が低くなる。そのため、締結トルクが過剰に高くなることを抑制できる。したがって、固体潤滑被膜 23 の厚さは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0059] 固体潤滑被膜層 23 の厚さは、次の方法で測定する。管用ねじ継手に固体潤滑被膜層 23 を塗布する場合と同条件で、平板上に固体潤滑被膜を塗布する。管用ねじ継手及び平板の塗布条件のうち、塗布対象物とノズル先端との距離、噴射圧力、組成物の粘度及び塗布対象物の回転速度等の条件を一致させる。組成物の粘度を一致させるには、タンク、配管及びノズル吹き出し口の温度を、管用ねじ継手及び平板とで一致させる。組成物を塗布する前の平板の重量と、組成物を塗布した後の平板の重量との差から、単位時間当たりの組成物の塗布量を算出する。平板上で組成物を固化させ、固体潤滑被膜層 23 を形成する。固体潤滑被膜層 23 の膜厚を膜厚計を用いて測定する。組成物を塗布する前の平板の重量と、固体潤滑被膜層 23 を形成した後の平板の重量との差から、固体潤滑被膜層 23 の重量を算出する。固体潤滑被膜層 23 の膜厚と重量とから、固体潤滑被膜層 23 の密度を算出する。次に、ねじ形状及び大きさ（内径及び肉厚等）から、管用ねじ継手の塗布対象面積を算出する。塗布対象面積とは、凹凸のあるねじ形成面を平面に展開した時の面積に相当する。管用ねじ継手への組成物の塗布時間、塗布対象面積及び固体潤滑被膜層 23 の密度から、管用ねじ継手に対する、固体潤滑被膜層 23 の平均膜厚を算出する。

[0060] [管用ねじ継手の母材]

管用ねじ継手の母材の組成は、特に限定されない。母材はたとえば、炭素鋼、ステンレス鋼及び合金鋼等である。合金鋼の中でも、Cr、Ni 及び Mo 等の合金元素を含んだ二相ステンレス鋼及び Ni 合金等の高合金鋼は耐食性が高い。そのため、これらの高合金鋼を母材に使用すれば、硫化水素や二酸化炭素等を含有する腐食環境において、優れた耐食性が得られる。

[0061] [製造方法]

本実施形態による管用ねじ継手の製造方法は、合金めっき層形成工程と、

燐酸塩被膜形成工程と、固体潤滑被膜形成工程とを備える。各工程は、合金めっき層形成工程、燐酸塩被膜形成工程、及び、固体潤滑被膜形成工程の順に実施される。製造方法は、必要に応じて、合金めっき層形成工程の前に前処理工程を含む。

[0062] [合金めっき層形成工程]

合金めっき層形成工程では、ピン13及びボックス14の少なくとも一方の接触表面上に、Zn-Ni合金からなる合金めっき層21を形成する。合金めっき層21は、電気めっきにより形成される。電気めっきは、亜鉛イオン及びニッケルイオンを含有するめっき浴に、ピン13及びボックス14の少なくとも一方の接触表面を浸漬し、通電することによって行う。めっき浴は市販のものを使用できる。めっき浴には、好ましくは、亜鉛イオン：1～100g/L及びニッケルイオン：1～50g/Lが含有される。電気めっきの条件は適宜設定できる。電気めっきの条件はたとえば、めっき浴pH：1～10、めっき浴温度：10～60℃、電流密度：1～100A/dm²、及び、処理時間：0.1～30分である。

[0063] [燐酸塩被膜形成工程]

合金めっき層形成工程の後に、燐酸塩被膜形成工程を実施する。燐酸塩被膜形成工程は、周知の燐酸塩化成処理により実施できる。たとえば、上述の金属燐酸塩を水中に溶解させた浴を準備する。準備した浴を加熱し、そこに合金めっき層21を形成したピン13又はボックス14を一定時間浸漬する。これにより、合金めっき層21上に燐酸塩被膜22が形成される。燐酸塩被膜形成工程に用いられる浴には、好ましくは、50～200g/Lの金属燐酸塩が含有される。燐酸塩化成処理の条件は適宜設定できる。燐酸塩化成処理の条件はたとえば、浴温度：45～90℃及び処理時間：2～10分である。

[0064] [固体潤滑被膜形成工程]

燐酸塩被膜形成工程の後に、固体潤滑被膜形成工程を実施する。固体潤滑被膜形成工程では、はじめに、固体潤滑被膜用組成物（以下、組成物とも称

する。)を準備する。組成物は、上述の潤滑性粒子及び結合剤を混合することで形成される。組成物はさらに、上述の溶媒及び他の成分を含有してもよい。

[0065] 得られた組成物を磷酸塩被膜 2 2 上に塗布する。塗布の方法は特に限定されない。たとえば、溶媒を用いた組成物は、スプレーガンを用いて、磷酸塩被膜 2 2 上に噴霧される。これにより、組成物が磷酸塩被膜 2 2 上に均一に塗布される。組成物が塗布されたピン 1 3 又はボックス 1 4 を、加熱乾燥させる。加熱乾燥は市販の熱風乾燥装置等を用いて実施できる。これにより、組成物が硬化し、磷酸塩被膜 2 2 上に固体潤滑被膜 2 3 が形成される。加熱乾燥の条件は、組成物に含まれる各成分の沸点及び融点等を考慮して、適宜設定できる。

[0066] 溶媒を用いない組成物に対しては、ホットメルト法を用いることができる。ホットメルト法では、組成物を加熱して流動状態にする。流動状態になった組成物をたとえば、温度保持機能を有するスプレーガンを用いて噴霧する。これにより、磷酸塩被膜 2 2 上に組成物を均一に塗布する。組成物の加熱温度は、上述の結合剤及びその他の成分の融点及び軟化温度を考慮して適宜設定できる。組成物を塗布したピン 1 3 又はボックス 1 4 を、空冷等により冷却する。これにより、組成物が硬化し、磷酸塩被膜 2 2 上に固体潤滑被膜 2 3 が形成される。

[0067] [前処理工程]

上述の製造工程は、必要に応じて、合金めっき層形成工程の前に前処理工程を備えてもよい。前処理工程はたとえば、酸洗及びアルカリ脱脂である。前処理工程では、接触表面上に付着した油分等を洗浄する。前処理工程はさらに、機械研削仕上げ等の研削加工を備えてもよい。

実施例

[0068] 以下、実施例を説明する。実施例において、ピンの接触表面をピン表面、ボックスの接触表面をボックス表面という。また、実施例中の％は、質量％を意味する。

[0069] 本実施例において、新日鐵住金株式会社製のVAM21（登録商標）と呼ばれる、ねじが切られた鋼管を用いた。VAM21（登録商標）は外径：24.448cm（9-5/8インチ）、肉厚1.199cm（0.472インチ）の管用ねじ継手である。鋼種は、炭素鋼又は高Cr鋼であった。炭素鋼の組成は、C：0.21%、Si：0.25%、Mn：1.1%、P：0.02%、S：0.01%、Cu：0.04%、Ni：0.06%、Cr：0.17%、Mo：0.04%、残部：Fe及び不純物であった。高Cr鋼の組成は、C：0.18%、Si：0.23%、Mn：0.8%、P：0.02%、S：0.01%、Cu：0.04%、Ni：0.1%、Cr：13%、Mo：0.04%、残部：Fe及び不純物であった。

[0070] 各試験番号のピン表面及びボックス表面に対し、機械研削仕上げ（表面粗さ3 μ m）を実施した。その後、表1に示すめっき層又は被膜を形成して、各試験番号のピン及びボックスを準備した。

[0071]

[表1]

TABLE1

試験番号	鋼種		めっき層 (厚さ(μm))	磷酸塩被膜 (厚さ(μm))	固体潤滑被膜 (厚さ(μm))	その他
1	炭素鋼	ピン表面	-	磷酸亜鉛被膜 (8μm)	-	紫外線硬化型樹脂被膜 (25μm)
		ボックス表面	Zn-Ni合金めっき層 (8μm)	磷酸マンガン被膜 (12μm)	固体潤滑被膜 (30μm)	-
2	高Cr鋼	ピン表面	Zn-Ni合金めっき層 (8μm)	磷酸マンガン被膜 (12μm)	固体潤滑被膜 (30μm)	-
		ボックス表面	Zn-Ni合金めっき層 (8μm)	磷酸マンガン被膜 (12μm)	固体潤滑被膜 (30μm)	-
3	炭素鋼	ピン表面	-	磷酸亜鉛被膜 (8μm)	-	紫外線硬化型樹脂被膜 (25μm)
		ボックス表面	-	磷酸マンガン被膜 (12μm)	固体潤滑被膜 (30μm)	-
4	炭素鋼	ピン表面	-	磷酸亜鉛被膜 (8μm)	-	紫外線硬化型樹脂被膜 (25μm)
		ボックス表面	Cu-Sn-Zn合金めっき層 (8μm)	-	固体潤滑被膜 (30μm)	-
5	炭素鋼	ピン表面	-	磷酸亜鉛被膜 (8μm)	-	紫外線硬化型樹脂被膜 (25μm)
		ボックス表面	Zn-Ni合金めっき層 (8μm)	-	固体潤滑被膜 (30μm)	-
6	高Cr鋼	ピン表面	Zn-Ni合金めっき層 (8μm)	-	固体潤滑被膜 (30μm)	-
		ボックス表面	窒化層 (2μm)	磷酸マンガン被膜 (12μm)	固体潤滑被膜 (30μm)	-
7	炭素鋼	ピン表面	-	磷酸亜鉛被膜 (8μm)	-	紫外線硬化型樹脂被膜 (25μm)
		ボックス表面	Feめっき層 (1.5μm)	磷酸マンガン被膜 (12μm)	固体潤滑被膜 (30μm)	-

[0072] 各めっき層又は被膜の形成方法は以下の通りである。

[0073] [試験番号1]

試験番号1では、炭素鋼を用いて以下の処理を実施した。ボックス表面に対し、電気めっきにより大和化成株式会社製Zn-Ni合金めっきを施して、厚さ8μmの合金めっき層を形成した。電気めっきの条件は、めっき浴pH:6.5、めっき浴温度:25℃、電流密度:2A/dm²、及び、処理時間:18分であった。合金めっき層の組成は、Zn:85%及びNi:15%であった。合金めっき層を形成したボックス表面を、80~95℃の磷酸マンガン化成処理液中に10分間浸漬して、厚さ12μmの磷酸マンガン被膜(表面粗さ10μm)を形成した。磷酸マンガン被膜を形成したボックス

表面に、固体潤滑被膜形成用組成物を塗布した。固体潤滑被膜形成用組成物は、ポリアミドイミド樹脂、純水、ジメチルスルホキシド（DMSO）及びPTFE粒子を含有した。固体潤滑被膜形成用組成物をボックス表面にスプレー塗布した後、加熱乾燥を行い固体潤滑被膜を形成した。加熱乾燥として、予備乾燥（85℃で10分間）及び乾燥（280℃で30分間）とを実施した。得られた固体潤滑被膜の平均膜厚は30μmであった。

[0074] ピン表面に対し、75～85℃の燐酸亜鉛化成処理浴中に10分間浸漬して、厚さ8μmの燐酸亜鉛被膜（表面粗さ5μm）を形成した。さらに、得られた燐酸亜鉛被膜上に、紫外線硬化型樹脂被膜形成用組成物を塗布した。紫外線硬化型樹脂被膜形成用組成物は、アクリル樹脂系紫外線硬化型樹脂、亜燐酸アルミニウム及びポリエチレンワックスを、1：0.05：0.01の比で含有した。亜燐酸アルミニウムは防錆剤であり、ポリエチレンワックスは滑剤である。塗布した紫外線硬化型樹脂被膜形成用組成物に紫外線を照射して、厚さ25μmの紫外線硬化型樹脂被膜を形成した。得られた紫外線硬化型樹脂被膜は無色透明であった。紫外線照射の条件は、以下の通りであった。

UVランプ：空冷水銀ランプ

UVランプ出力：4kW

紫外線波長：260nm

[0075] [試験番号2]

試験番号2では、高Cr鋼を用いて以下の処理を実施した。ピン表面及びボックス表面に対し、試験番号1のボックス表面と同様に、合金めっき層、燐酸マンガン被膜及び固体潤滑被膜を形成した。得られた合金めっき層及び各被膜の厚さは、試験番号1のボックス表面と同じであった。得られた合金めっき層の組成は、試験番号1のボックス表面と同じであった。

[0076] [試験番号3]

試験番号3では、炭素鋼を用いて以下の処理を実施した。ピン表面に対して、試験番号1のピン表面と同様に、燐酸亜鉛被膜及び紫外線硬化型樹脂被

膜を形成した。形成した各被膜の厚さは、試験番号 1 と同様であった。ボックス表面に対して、試験番号 1 と同様に燐酸マンガン被膜及び固体潤滑被膜を形成した。得られた各被膜の厚さは、試験番号 1 のボックス表面と同じであった。ただし、試験番号 3 のボックス表面には、合金めっき層を形成しなかった。

[0077] [試験番号 4]

試験番号 4 では、炭素鋼を用いて以下の処理を実施した。ピン表面に対して、試験番号 1 のピン表面と同様に、燐酸亜鉛被膜及び紫外線硬化型樹脂被膜を形成した。形成した各被膜の厚さは、試験番号 1 と同様であった。ボックス表面に対して、Cu-Sn-Zn 合金めっき層を形成した。めっき浴は、日本化学産業株式会社製のめっき浴を用いた。Cu-Sn-Zn 合金めっき層は電気めっきにより形成された。電気めっきの条件は、めっき浴 pH : 14、めっき浴温度 : 45℃、電流密度 : 2 A / dm²及び、処理時間 : 40 分であった。Cu-Sn-Zn 合金めっき層の厚さは 8 μm であった。Cu-Sn-Zn 合金めっき層の組成は、Cu : 約 63%、Sn : 約 30%、Zn : 約 7% であった。続いて、試験番号 1 と同様に固体潤滑被膜を形成した。得られた固体潤滑被膜の厚さは、試験番号 1 と同様であった。ただし、試験番号 4 のボックス表面には、燐酸塩被膜が形成できなかったため、燐酸塩被膜は形成しなかった。

[0078] [試験番号 5]

試験番号 5 では、炭素鋼を用いて以下の処理を実施した。ピン表面に対して、試験番号 1 のピン表面と同様に、燐酸亜鉛被膜及び紫外線硬化型樹脂被膜を形成した。形成した各被膜の厚さは、試験番号 1 と同様であった。ボックス表面に対し、試験番号 1 のボックス表面と同様に合金めっき層を形成した後、燐酸マンガン被膜を形成せずに、試験番号 1 のボックス表面と同じ固体潤滑被膜を形成した。得られた合金めっき層及び固体潤滑被膜の厚さは、試験番号 1 のボックス表面と同じであった。得られた合金めっき層の組成は、試験番号 1 のボックス表面と同じであった。

[0079] [試験番号 6]

試験番号 6 では高 C r 鋼を用いて以下の処理を実施した。ピン表面に対して、試験番号 1 のボックス表面と同様に合金めっき層を形成した後、燐酸マンガン被膜を形成せずに、試験番号 1 のボックス表面と同様に固体潤滑被膜を形成した。得られた合金めっき層及び固体潤滑被膜の厚さは、試験番号 1 のボックス表面と同じであった。得られた合金めっき層の組成は、試験番号 1 のボックス表面と同じであった。ボックス表面に対して、試験番号 1 のボックス表面の合金めっき層の代わりに窒化処理（低温塩浴窒化法）により窒化層を形成した後、試験番号 1 のボックス表面と同様に燐酸マンガン被膜及び固体潤滑被膜を形成した。得られた窒化層の厚さは $2\text{ }\mu\text{m}$ であり、各被膜の厚さは試験番号 1 のボックス表面と同じであった。

[0080] [試験番号 7]

試験番号 7 では、炭素鋼を用いて以下の処理を実施した。ピン表面に対して、試験番号 1 のピン表面と同様に、燐酸亜鉛被膜及び紫外線硬化型樹脂被膜を形成した。形成した各被膜の厚さは、試験番号 1 と同様であった。ボックス表面に対して、電気めっきにより Fe めっきを施して、厚さ $1.5\text{ }\mu\text{m}$ の Fe めっき層を形成した。Fe めっき浴の組成は、 $250\text{ g/l FeSO}_4 \cdot 7\text{ H}_2\text{O}$ 、 $42\text{ g/l FeCl}_2 \cdot 4\text{ H}_2\text{O}$ 、 $20\text{ g/l NH}_4\text{Cl}$ であった。電気めっきの条件は、電流密度： 10 A/dm^2 、及び、処理時間：60 秒であった。Fe めっき層の上に、試験番号 1 のボックス表面と同様に、燐酸マンガン被膜及び固体潤滑被膜を形成した。得られた各被膜の組成は、試験番号 1 のボックス表面と同じであった。

[0081] [耐ミスアライメント性評価試験]

試験番号 1 ～試験番号 7 のピン及びボックスを用いて、ミスアライメントを伴うねじ締め及びねじ戻しを繰り返し、耐ミスアライメント性を評価した。ミスアライメントの交叉角 θ は 5° であった。ねじ締め及びねじ戻しは最大 10 回繰り返された。ねじ締め及びねじ戻しの締付け速度は 10 rpm 、締付けトルクは $42.8\text{ kN}\cdot\text{m}$ であった。ねじ締め及びねじ戻しを 1 回行

うごとに、ピン表面及びボックス表面を目視により観察した。目視観察により、焼付きの発生状況を確認した。焼付きが軽微であり、回復可能な場合には、焼付き疵を補修して試験を続行した。回復不能な焼き付きを生ずることなく、ねじ締め及びねじ戻しができた回数を測定した。結果を表2に示す。

[0082] [塩水噴霧試験]

試験番号1～試験番号7のボックス表面に対して、塩水噴霧試験を実施した。塩水噴霧試験はJIS Z 2371 (2000)に記載された方法に基づいて実施した。試験片の大きさは70mm×150mmであり、厚さは1mmであった。目視観察により各試験番号の試験片表面に赤錆が発生した時間を計測した。結果を表2に示す。

[0083] [プロテクター着脱試験]

試験番号1～試験番号7のボックスを用いて、固体潤滑被膜の密着性を評価した。具体的には、各試験番号のボックスにプロテクターを装着し、-40℃で24時間、続いて70℃で24時間保管した。さらに、室温(20℃)でプロテクターの脱着を3回繰り返した。その後、目視観察により、固体潤滑被膜の剥離の有無を確認した。さらに、固体潤滑被膜の剥離面積を画像処理によって求めた。具体的には、試験終了後のボックス表面を写真撮影し、画像を二値化処理した。剥離箇所に対応する部分の面積を合計して、剥離面積とした。結果を表2に示す。

[0084]

[表2]

TABLE2

試験 番号	焼付き発生状況 1)										(数値:締付け回数)				塩水噴霧試験 (JIS Z2371:2000)に準拠 (2000時間) 2)	プロテクター着脱試験 3)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10						
1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	錆び無し		被膜剥離無し			
2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	錆び無し		被膜剥離無し			
3	○	×	-	-	-	-	-	-	-	-	100時間後に発錆		被膜剥離小			
4	○	○	○	○	○	△	×	-	-	-	750時間後に発錆		被膜剥離大			
5	○	○	○	○	○	△	×	-	-	-	錆び無し		被膜剥離大			
6	○	○	○	×	-	-	-	-	-	-	500時間後に発錆(ヒッチング)		被膜剥離無し			
7	○	○	×	-	-	-	-	-	-	-	150時間後に発錆		被膜剥離小			

(注) 1) ○: 焼付き発生なし、
△: 発生軽微(焼付き疵を補修して再度ねじ締め可能)、
×: 発生大(手入れ不可)、 -: 試験終了

2) 1500時間以上錆び無しで長期
保管時の防錆性問題なしと判断

3) 被膜剥離小: 剥離面積率5-10%、
被膜剥離大: 剥離面積率>10%

[0085] [評価結果]

表1及び表2を参照して、試験番号1及び試験番号2の管用ねじ継手は、ピン及びボックスの少なくとも一方の接触表面上に、合金めっき層、燐酸塩被膜、及び、固体潤滑被膜を有した。そのため、ミスアライメントを伴うねじ締め及びねじ戻しを10回繰り返しても、焼付きが発生せず、優れた耐ミスアライメント性を示した。試験番号1及び試験番号2の管用ねじ継手は、Zn-Ni合金からなる合金めっき層を有した。そのため、塩水噴霧試験において、2000時間試験を続けても錆が発生せず、優れた耐食性を示した。試験番号1及び試験番号2の管用ねじ継手は、燐酸塩被膜を有した。そのため、プロテクター着脱試験後においても、固体潤滑被膜が剥離せず、優れた固体潤滑被膜の密着性を示した。

[0086] 一方、試験番号3のボックス表面は、合金めっき層を形成しなかった。そのため、ミスアライメントを伴うねじ締め及びねじ戻しを行うと、2回目で焼付きが発生し、耐ミスアライメント性が低かった。さらに、塩水噴霧試験では、100時間後に錆が発生し、耐食性が低かった。プロテクター着脱試験後には、固体潤滑被膜の剥離が確認され、固体潤滑被膜の密着性が低かった。

[0087] 試験番号4のボックス表面に形成された合金めっき層には、Zn-Ni合金の代わりにCu-Sn-Zn合金が用いられた。さらに、試験番号4では、燐酸塩被膜が形成できなかった。そのため、ミスアライメントを伴うねじ締め及びねじ戻しを行うと、6回目で軽微な焼付きが発生し、7回目では修復不能な焼き付きが発生した。したがって、耐ミスアライメント性が低かった。さらに、塩水噴霧試験では、750時間後に錆が発生し、耐食性が低かった。プロテクター着脱試験後には、固体潤滑被膜が10%を超える面積率で剥離した。したがって、固体潤滑被膜の密着性が低かった。

[0088] 試験番号5のボックス表面は、燐酸塩被膜を形成しなかった。そのため、ミスアライメントを伴うねじ締め及びねじ戻しを行うと、6回目で軽微な焼付きが発生し、7回目では修復不能な焼き付きが発生した。したがって、耐

ミスアライメント性が低かった。さらに、プロテクター着脱試験後には、固体潤滑被膜が10%を超える面積率で剥離した。したがって、固体潤滑被膜の密着性が低かった。

[0089] 試験番号6のボックス表面は、Zn-Ni合金めっき層の代わりに窒化層を形成した。そのため、ミスアライメントを伴うねじ締め及びねじ戻しを行うと、4回目で焼付きが発生し、耐ミスアライメント性が低かった。さらに、塩水噴霧試験では、500時間後に錆が発生し（ピッチング）、耐食性が低かった。

[0090] 試験番号7のボックス表面は、Zn-Ni合金めっき層の代わりにFe層を形成した。そのため、ミスアライメントを伴うねじ締め及びねじ戻しを行うと、3回目で焼付きが発生し、耐ミスアライメント性が低かった。さらに、塩水噴霧試験では、150時間後に錆が発生し、耐食性が低かった。

[0091] [ショルダリングトルク測定試験]

磷酸塩被膜の有無に対するショルダリングトルクの変化を測定した。はじめに、高Cr鋼のVAM21（登録商標）のピン及びボックスを準備した。使用した高Cr鋼は、高Cr鋼の中でも特に焼き付きが生じやすい鋼種（SM13CrS-110）であった。使用したVAM21（登録商標）のサイズは、外径：17.78cm（7インチ）、肉厚1.151cm（0.453インチ）であった。このVAM21（登録商標）を用いて、表3に示すとおり、ピン及びボックスに対して以下の処理を施した。

[0092] 試験番号8及び試験番号9のピン表面に対して、試験番号1と同様に、合金めっき層を形成した。得られた合金めっき層の厚さは、試験番号1と同じであった。続いて、3価クロメートによるクロメート処理を実施した。

[0093] 試験番号8のボックス表面に対しては、試験番号1と同様に合金めっき層を形成した。得られた合金めっき層の厚さは、試験番号1と同様であった。続いて、75～85℃の磷酸亜鉛化成処理浴中に10分間浸漬して、厚さ8μmの磷酸亜鉛被膜（表面粗さ8μm）を形成した。さらに、磷酸亜鉛被膜を形成したボックス表面に、固体潤滑被膜形成用組成物を塗布した。固体潤

滑被膜形成用組成物は、エポキシ系樹脂（22質量%）、PTFE粒子（9質量%）、溶剤（合計18質量%）、水（40質量%）及びその他添加物（顔料を含む）（11質量%）を含有した。固体潤滑被膜形成用組成物をスプレー塗布した後、加熱乾燥を行い固体潤滑被膜を形成した。得られた固体潤滑被膜の平均膜厚は30 μ mであった。

[0094] 試験番号9のボックス表面に対しては、試験番号8と同様に合金めっき層及び固体潤滑被膜を形成した。得られた合金めっき層及び固体潤滑被膜の厚さは、試験番号8と同様であった。ただし、試験番号9では、燐酸塩被膜を形成しなかった。

[0095] 試験番号8及び試験番号9のピン及びボックスを用いて、ねじ締めを行い、ターン数とトルクとを測定した。測定したターン数とトルクとをプロットしてショルダリングトルクを求めた。ねじ締め及びねじ戻しを7回繰り返し、毎回ショルダリングトルクを求めた。得られたショルダリングトルクから、目標とする締結トルクに対するショルダリングトルクの割合（S h T%）を算出した。目標とする締結トルクは、一定の値に設定した。結果を表4に示す。試験番号9では、5回目のねじ締め及びねじ戻し時に修復不能な焼付きが発生したため、以降の試験を実施しなかった。

[0096] [表3]

TABLE3

試験番号	鋼種		めっき層 (厚さ(μ m))	燐酸塩被膜 (厚さ(μ m))	固体潤滑被膜 (厚さ(μ m))	その他
8	高Cr鋼	ピン表面	Zn-Ni合金めっき層 (8 μ m)	-	-	クロメート処理
		ボックス表面	Zn-Ni合金めっき層 (8 μ m)	燐酸亜鉛被膜 (8 μ m)	固体潤滑被膜 (30 μ m)	-
9	高Cr鋼	ピン表面	Zn-Ni合金めっき層 (8 μ m)	-	-	クロメート処理
		ボックス表面	Zn-Ni合金めっき層 (8 μ m)	-	固体潤滑被膜 (30 μ m)	-

[0097]

[表4]

TABLE4

ねじ締め及び ねじ戻し回数	ShT%	
	試験番号8	試験番号9
1	73%	156%
2	60%	115%
3	66%	101%
4	67%	137%
5	61%	164%
6	61%	-
7	61%	-
8	60%	-
9	55%	-
10	55%	-

[0098] 表3及び表4を参照して、試験番号8の管用ねじ継手は、ボックス表面にZn-Ni合金めっき層、磷酸塩被膜、及び、固体潤滑被膜を有した。そのため、ねじ締め及びねじ戻しを10回繰り返しても、ShT%が概ね70%以下となり、ショルダリングトルクが安定して低かった。図6は、試験番号8及び試験番号9のショルダリングトルク測定試験の結果をプロットした図である。試験番号8では、ねじ締め及びねじ戻しを繰り返しても、安定してShT%が低かった。

[0099] 一方、試験番号9の管用ねじ継手のボックス表面は、磷酸塩被膜を形成しなかった。そのため、ねじ締め及びねじ戻しを行うと、ShT%が100%を超え、ショルダリングトルクが高かった。試験番号9ではさらに、5回目のねじ締め及びねじ戻し時に修復不能な焼付きが発生した。試験番号9では、磷酸塩被膜が形成されなかったため、固体潤滑被膜の密着性が低い。そのため、試験中に固体潤滑被膜が剥離し、接触表面の潤滑性が低下したためと推測できる。

[0100] 以上、本発明の実施の形態を説明した。しかしながら、上述した実施の形態は本発明を実施するための例示に過ぎない。したがって、本発明は上述した実施の形態に限定されることなく、その趣旨を逸脱しない範囲内で上述した実施の形態を適宜変更して実施することができる。

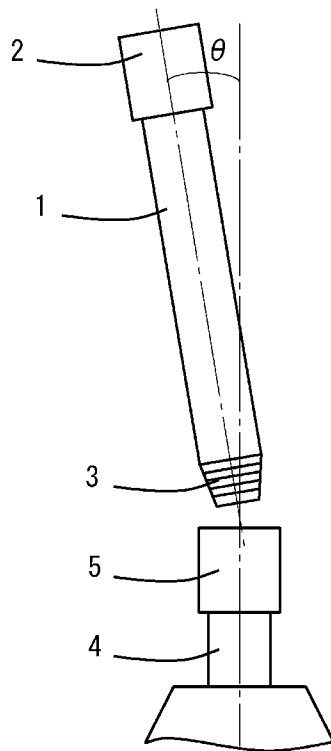
符号の説明

[0101]	3、13	ピン
	14	ボックス
	15	雄ねじ部
	16、19	金属シール部
	17、18	ショルダー部
	20	雌ねじ部
	21	合金めっき層
	22	磷酸塩被膜
	23	固体潤滑被膜

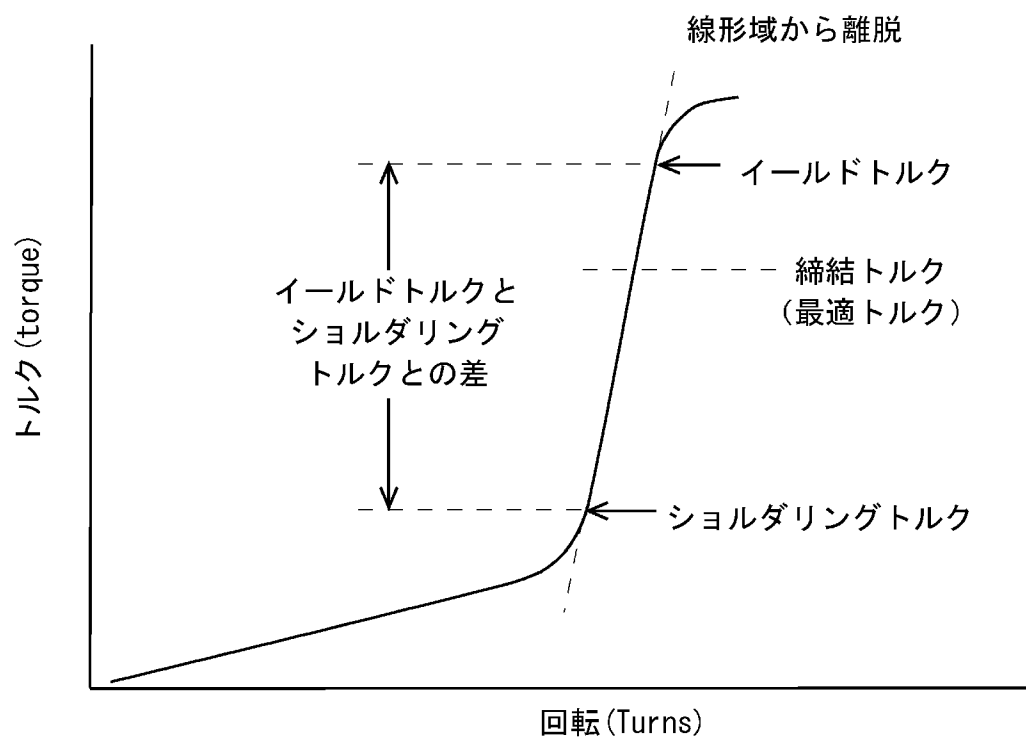
請求の範囲

- [請求項1] ピン及びボックスを備える管用ねじ継手であって、
前記ピン及び前記ボックスは、ねじ部及びねじ無し金属接触部を有する接触表面を備え、
前記ピン及び前記ボックスの少なくとも一方の前記接触表面上に、
Zn-Ni合金からなる合金めっき層と、
前記合金めっき層上に、磷酸塩被膜と、
前記磷酸塩被膜上に、固体潤滑被膜とを備える、管用ねじ継手。
- [請求項2] 請求項1に記載の管用ねじ継手であって、
前記磷酸塩被膜は、磷酸マンガン被膜である、管用ねじ継手。
- [請求項3] 請求項1又は請求項2に記載の管用ねじ継手であって、前記合金めっき層の厚さは1～20 μm 、前記磷酸塩被膜の厚さは5～20 μm 、前記固体潤滑被膜の厚さは5～50 μm である、管用ねじ継手。
- [請求項4] ピン及びボックスを備える管用ねじ継手の製造方法であって、
前記ピン及び前記ボックスは、ねじ部及びねじ無し金属接触部を有する接触表面を備え、
前記ピン及び前記ボックスの少なくとも一方の前記接触表面上に、
Zn-Ni合金からなる合金めっき層を形成する工程と、
前記合金めっき層を形成した後に、化成処理を実施して磷酸塩被膜を形成する工程と、
前記磷酸塩被膜を形成した後に、固体潤滑被膜を形成する工程とを備える、管用ねじ継手の製造方法。

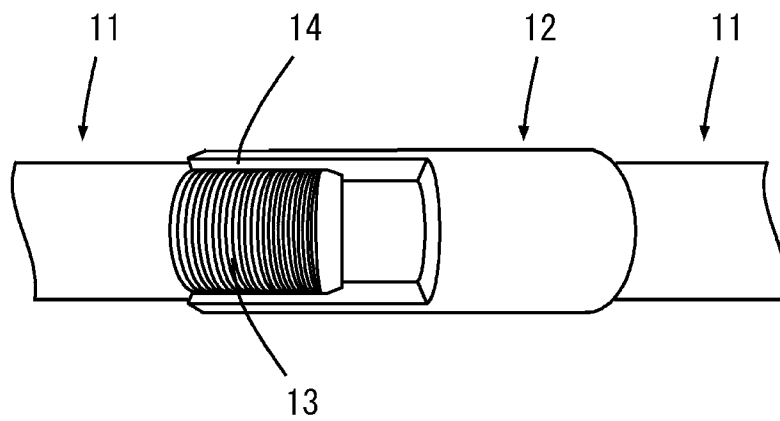
[図1]
FIG. 1



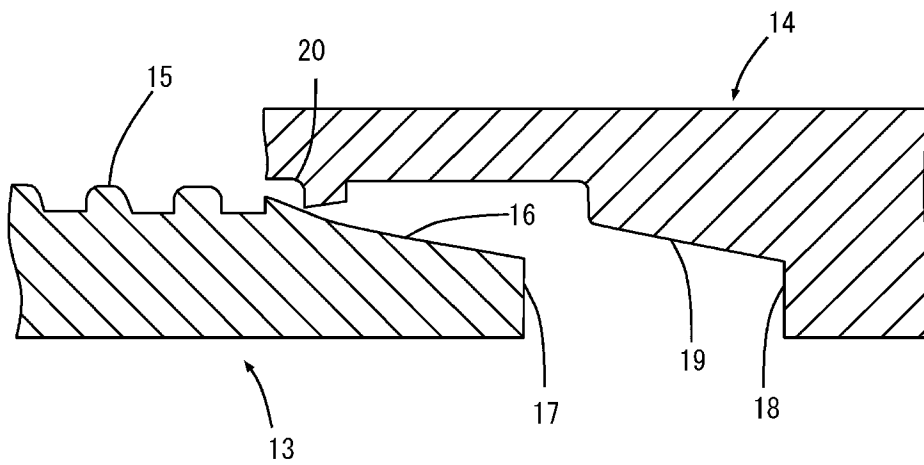
[図2]
FIG. 2



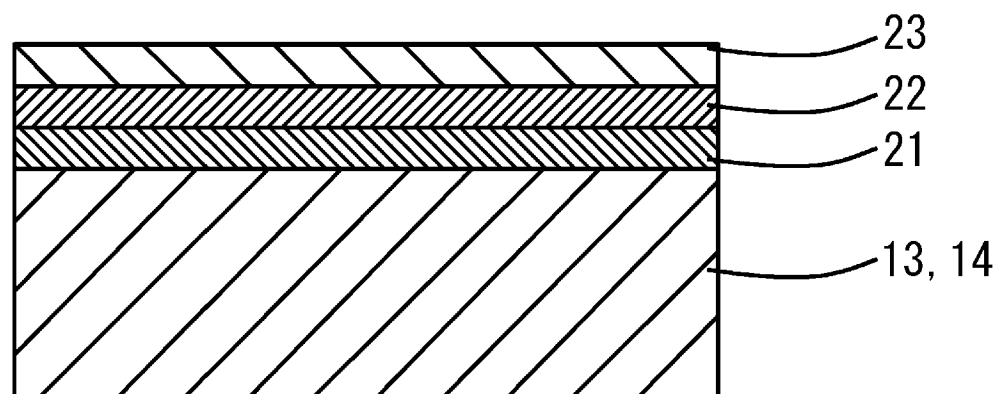
[図3]
FIG. 3



[図4]
FIG. 4

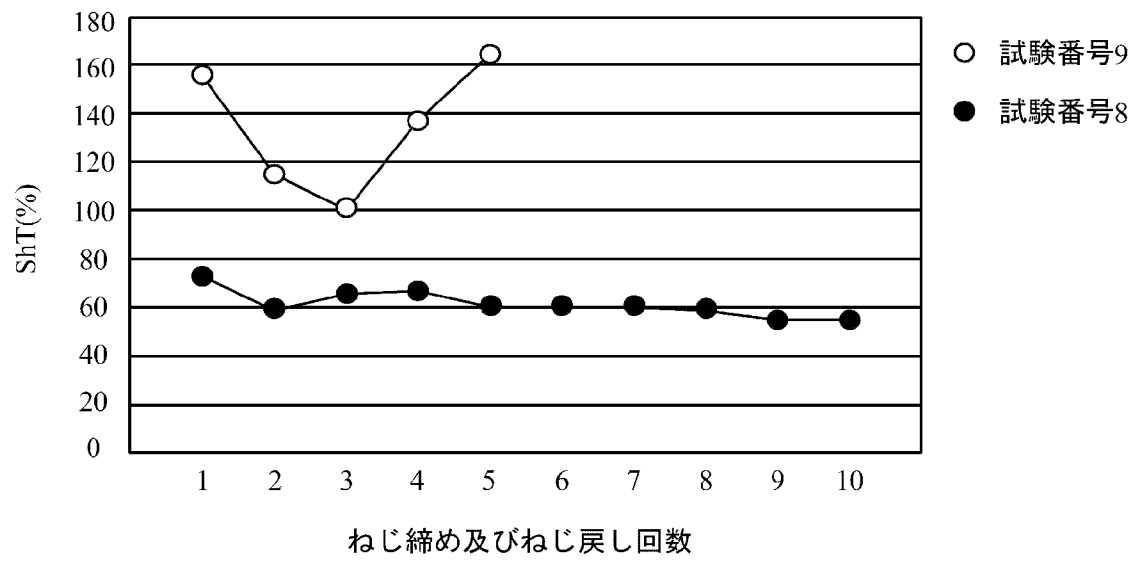


[図5]
FIG. 5



[図6]

FIG. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/087610

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F16L15/04(2006.01)i, C23C22/18(2006.01)i, C23C28/00(2006.01)i, C25D5/26(2006.01)i, C25D7/00(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)

F16L15/00-15/08, C23C22/18, C23C28/00, C25D5/26, C25D7/00

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	JP 2002-327874 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 15 November 2002 (15.11.2002), entire text; all drawings (Family: none)	1-4
A	JP 2008-527249 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 24 July 2008 (24.07.2008), entire text; all drawings & WO 2006/075774 A1 & EP 1844255 A1 & CA 2592730 A1 & NO 20073204 A & CN 101103221 A & AR 52084 A1 & RU 2349825 C1 & BR PI0606637 A2 & ES 2336596 T3	1-4

☒ 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
07 February 2017 (07.02.17)

Date of mailing of the international search report
21 February 2017 (21.02.17)

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

International application No.

PCT/JP2016/087610

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-537062 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 11 September 2008 (11.09.2008), entire text; all drawings & WO 2006/104251 A1 & EP 1864048 A1 & AR 52727 A1 & CA 2602417 A1 & NO 20074560 A & CN 101151486 A & RU 2007139783 A & BR PI0609621 A2 & NO 20111090 A & ES 2423901 T3	1-4
A	WO 2009/057754 A1 (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 07 May 2009 (07.05.2009), entire text; all drawings & US 2010/0264649 A1 & EP 2210931 A1 & AU 2008319808 A1 & CA 2703778 A1 & EA 201070552 A1 & CN 101910387 A & MX 2010004780 A & EG 26876 A & BR PI0819253 A2 & AR 70665 A1 & CA 2779534 A1 & MY 155826 A	1-4
A	JP 2004-53013 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 19 February 2004 (19.02.2004), entire text; all drawings & US 2004/0239105 A1 & WO 2003/102457 A1 & EP 1548346 A1 & CA 2487361 A1 & BR 311510 A & NO 20045097 A & PL 372766 A1 & CN 1656334 A & RU 2004139074 A & AT 449279 T & CN 101614306 A & ES 2334658 T3 & AU 2003241890 A1 & MX PA04011926 A & AR 39942 A1	1-4
A	JP 2008-215473 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 18 September 2008 (18.09.2008), entire text; all drawings & US 2010/0059986 A1 & WO 2008/108263 A1 & EP 2128506 A1 & AR 65570 A1 & CA 2675613 A1 & CN 101627246 A & EA 200970827 A1 & AU 2008222067 A1 & MX 2009009162 A & EG 25490 A & BR PI0807034 A2 & UA 96981 C2 & MY 151616 A	1-4
A	JP 8-105582 A (Nippon Steel Corp.), 23 April 1996 (23.04.1996), entire text; all drawings & US 6027145 A & WO 1996/010710 A1 & EP 786616 A1 & DE 69527635 T2 & NO 971523 A & CN 1159851 A	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/087610

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 1996/010710 A1 (Nippon Steel Corp.), 11 April 1996 (11.04.1996), entire text; all drawings & JP 8-103724 A & JP 8-105582 A & JP 8-233163 A & JP 8-233164 A & US 6027145 A & EP 786616 A1 & NO 971523 A & CN 1159851 A & DE 69527635 T2	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. F16L15/04(2006.01)i, C23C22/18(2006.01)i, C23C28/00(2006.01)i, C25D5/26(2006.01)i, C25D7/00(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 (IPC))

Int.Cl. F16L15/00-15/08, C23C22/18, C23C28/00, C25D5/26, C25D7/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	JP 2002-327874 A (住友金属工業株式会社) 2002.11.15, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2008-527249 A (住友金属工業株式会社) 2008.07.24, 全文, 全図 & WO 2006/075774 A1 & EP 1844255 A1 & CA 2592730 A1 & NO 20073204 A & CN 101103221 A & AR 52084 A1 & RU 2349825 C1 & BR PI0606637 A2 & ES 2336596 T3	1-4

☑ 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

07.02.2017

国際調査報告の発送日

21.02.2017

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)

渡邊 洋

3 L

9331

電話番号 03-3581-1101 内線 3337

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
A	JP 2008-537062 A (住友金属工業株式会社) 2008.09.11, 全文, 全図 & WO 2006/104251 A1 & EP 1864048 A1 & AR 52727 A1 & CA 2602417 A1 & NO 20074560 A & CN 101151486 A & RU 2007139783 A & BR PI0609621 A2 & NO 20111090 A & ES 2423901 T3	1 - 4
A	WO 2009/057754 A1 (住友金属工業株式会社) 2009.05.07, 全文, 全図 & US 2010/0264649 A1 & EP 2210931 A1 & AU 2008319808 A1 & CA 2703778 A1 & EA 201070552 A1 & CN 101910387 A & MX 2010004780 A & EG 26876 A & BR PI0819253 A2 & AR 70665 A1 & CA 2779534 A1 & MY 155826 A	1 - 4
A	JP 2004-53013 A (住友金属工業株式会社) 2004.02.19, 全文, 全 図 & US 2004/0239105 A1 & WO 2003/102457 A1 & EP 1548346 A1 & CA 2487361 A1 & BR 311510 A & NO 20045097 A & PL 372766 A1 & CN 1656334 A & RU 2004139074 A & AT 449279 T & CN 101614306 A & ES 2334658 T3 & AU 2003241890 A1 & MX PA04011926 A & AR 39942 A1	1 - 4
A	JP 2008-215473 A (住友金属工業株式会社) 2008.09.18, 全文, 全図 & US 2010/0059986 A1 & WO 2008/108263 A1 & EP 2128506 A1 & AR 65570 A1 & CA 2675613 A1 & CN 101627246 A & EA 200970827 A1 & AU 2008222067 A1 & MX 2009009162 A & EG 25490 A & BR PI0807034 A2 & UA 96981 C2 & MY 151616 A	1 - 4
A	JP 8-105582 A (新日本製鐵株式会社) 1996.04.23, 全文, 全図 & US 6027145 A & WO 1996/010710 A1 & EP 786616 A1 & DE 69527635 T2 & NO 971523 A & CN 1159851 A	1 - 4
A	WO 1996/010710 A1 (新日本製鐵株式会社) 1996.04.11, 全文, 全 図 & JP 8-103724 A & JP 8-105582 A & JP 8-233163 A & JP 8-233164 A & US 6027145 A & EP 786616 A1 & NO 971523 A & CN 1159851 A & DE 69527635 T2	1 - 4