

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6872032号
(P6872032)

(45) 発行日 令和3年5月19日(2021.5.19)

(24) 登録日 令和3年4月20日(2021.4.20)

(51) Int.Cl.

F I

C 1 O M 169/06 (2006.01)

C 1 O M 169/06

F 1 6 L 15/00 (2006.01)

F 1 6 L 15/00

C 2 3 C 26/00 (2006.01)

C 2 3 C 26/00

C 2 3 C 28/00 (2006.01)

C 2 3 C 28/00

C 1 O M 115/04 (2006.01)

C 1 O M 115/04

請求項の数 11 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-548256 (P2019-548256)
 (86) (22) 出願日 平成30年10月12日(2018.10.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2018/038095
 (87) 国際公開番号 W02019/074097
 (87) 国際公開日 平成31年4月18日(2019.4.18)
 審査請求日 令和2年3月25日(2020.3.25)
 (31) 優先権主張番号 特願2017-199015 (P2017-199015)
 (32) 優先日 平成29年10月13日(2017.10.13)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73) 特許権者 000006655
 日本製鉄株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
 (73) 特許権者 595099867
 バローレック・オイル・アンド・ガス・フ
 ランス
 フランス国、オルノワ・エムリエ 596
 20、リュ・アナトル・フランス 54
 (74) 代理人 110001553
 アセンド特許業務法人
 (72) 発明者 後藤 邦夫
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日
 本製鉄株式会社内

審査官 宮地 慧

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 組成物、及び、その組成物から形成された潤滑被膜層を備えた管用ねじ継手

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

管用ねじ継手に潤滑被膜層を形成するための組成物であって、

Cr₂O₃と、

金属石鹸と、

ワックスと、

塩基性芳香族有機酸金属塩とを含有する、組成物。

【請求項2】

請求項1に記載の組成物であって、

前記組成物の不揮発性成分の合計量に基づく質量%で、

Cr₂O₃：1～20%、

金属石鹸：2～30%、

ワックス：2～30%、及び、

塩基性芳香族有機酸金属塩：20～70%、を含有する、組成物。

【請求項3】

請求項1又は請求項2に記載の組成物であってさらに、

潤滑性粉末を含有する、組成物。

【請求項4】

請求項3に記載の組成物であって、

前記組成物の不揮発性成分の合計量に基づく質量%で、

10

20

潤滑性粉末：0.5～20%、を含有する、組成物。

【請求項5】

請求項3又は請求項4に記載の組成物であって、

前記潤滑性粉末が、黒鉛及びポリテトラフルオロエチレンからなる群から選ばれる1種以上である、組成物。

【請求項6】

請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の組成物であってさらに、

揮発性有機溶剤を含有する、組成物。

【請求項7】

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の各々は、ねじ部を有する接触表面を備え、

前記管用ねじ継手は、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であって、最表層として、請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の組成物からなる潤滑被膜層を備える、管用ねじ継手。

【請求項8】

請求項7に記載の管用ねじ継手であってさらに、

前記管用ねじ継手は、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と前記潤滑被膜層との間に、金属めっき層を備える、管用ねじ継手。

【請求項9】

請求項7又は請求項8に記載の管用ねじ継手であってさらに、

前記潤滑被膜層の下に、前記潤滑被膜層と接触する表面を有する化成処理被膜を備える、管用ねじ継手。

【請求項10】

請求項7又は請求項8に記載の管用ねじ継手であって、

前記潤滑被膜層と接触する表面は、ブラスト処理されている又は酸洗されている、管用ねじ継手。

【請求項11】

請求項7～10のいずれか1項に記載の管用ねじ継手であって、

前記接触表面はさらに、ねじ無し金属接触部を有する、管用ねじ継手。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、組成物、特に油井管用ねじ継手に使用される潤滑被膜層を形成するための組成物と、その組成物から形成された潤滑被膜層を備えた管用ねじ継手とに関する。

【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、油井が完成するまでの間のトラブル時や油井完成後に、繰返し、引き上げられ、ねじ戻しされ、ねじ面などの点検を受けた後、再びねじ締めされて、降管し、再使用されることがある。

【0003】

管用ねじ継手は、ピン及びボックスを備える。ピンは、鋼管の端部の外周面に形成された雄ねじ部を含む。ボックスは、鋼管の端部の内周面に形成された雌ねじ部を含む。ピン及びボックスはさらに、ねじ無し金属接触部を含む場合がある。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返し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に使用される潤滑被膜層を形成するための組成物の開発が望まれている。

【0005】

国際公開第2009/057754号(特許文献1)及び国際公開第2014/024755号(特許文献2)は、コンパウンドグリース無しでも耐焼付き性に優れる潤滑被膜層、及び、潤滑被膜層を形成するための組成物を提案する。

10

【0006】

特許文献1に記載されている潤滑被膜層は、ロジン及びフッ化カルシウム的一方もしくは両方、金属石鹸、ワックス、及び塩基性芳香族有機酸金属塩を含む。これにより、耐焼付き性、気密性及び防錆性に優れる、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状ねじ継手への潤滑被膜層を形成するための組成物は、メラミンシアヌレートと、塩基性芳香族有機酸金属塩と、松脂系物質、ワックス、金属石鹸、および潤滑性粉末から選ばれた1種以上とを含有する。これにより、耐焼付き性、気密性及び防錆性に優れる、と特許文献2には記載されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】国際公開第2009/057754号

【特許文献2】国際公開第2014/024755号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

ところで、ピン及びボックスのねじ部及びねじ無し金属接触部は、金属シール部及びショルダー部を含む。ねじ無し金属接触部を有する管用ねじ継手をねじ締めする際、ピン及びボックスのショルダー部同士が接触する。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。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ルドトルクという。

30

【0010】

締結完了時のトルク(以下、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ルドトルクとの差(以下、トルクオンショルダー抵抗 T' という)が十分にあれば、締結トルクの範囲が広がる。その結果、締結トルクの調整が容易になる。したがって、管用ねじ継手には、上述の耐焼付き性と、高いトルクオンショルダー抵抗 T' 、つまりオーバートルク性能とを両立することが要求される。これは、ねじ無し金属接触部(特にショルダー部)を有さない管用ねじ継手においても同様である。管用ねじ継手がショルダー部を有していない場合であっても、高面圧時に高いトルクが維持されれば、締結トルクの調整は容易になる。

40

【0011】

本発明の目的は、優れた耐焼付き性及び高いオーバートルク性能を有する管用ねじ継手を得るための組成物、及び、その組成物から形成された潤滑被膜層を備えた、優れた耐焼付き性及び高いオーバートルク性能を有する管用ねじ継手を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

50

本実施形態による組成物は、管用ねじ継手に潤滑被膜層を形成するための組成物であって、 Cr_2O_3 と、金属石鹸と、ワックスと、塩基性芳香族有機酸金属塩とを含有する。

【0013】

本実施形態による管用ねじ継手は、ピン及びボックスを備える管用ねじ継手である。ピン及びボックスの各々は、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であって、最表層として、上記組成物からなる潤滑被膜層を備える。

【発明の効果】

【0014】

本実施形態による管用ねじ継手は、潤滑被膜層を備える。上記潤滑被膜層を形成するための組成物は、 Cr_2O_3 を含有する。そのため、本実施形態による管用ねじ継手は、締結を繰り返しても優れた耐焼付き性を有する。さらに、本実施形態による管用ねじ継手は、高いオーバートルク性能を有する。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】図1は、ショルダー部を有する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】図2は、潤滑被膜層を形成させるための組成物中の Cr_2O_3 含有量とオーバートルク性能との関係を示す図である。

【図3】図3は、潤滑被膜層を形成させるための組成物中の Cr_2O_3 含有量と耐焼付き性との関係を示す図である。

【図4】図4は、本実施形態の管用ねじ継手の構成を示す図である。

【図5】図5は、本実施形態による管用ねじ継手の断面図である。

【図6】図6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7】図7は、実施例における、トルクオンショルダー抵抗 T' を説明するための図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

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。

【0017】

本発明者は、管用ねじ継手用の潤滑被膜層を形成するための組成物と、管用ねじ継手と、耐焼付き性及びオーバートルク性能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。

【0018】

[オーバートルク性能]

鋼管同士をねじ締めする際、ねじ締めを終了する最適なトルクがあらかじめ決められている。図1は、ショルダー部を有する管用ねじ継手をねじ締めした際の、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1を参照して、管用ねじ継手をねじ締めすれば、初めは、回転数に比例してトルクが上昇する。この時のトルクの上昇率は低い。さらにねじ締めをすれば、ショルダー部同士が接触する。この時のトルクを、ショルダーリングトルクという。ショルダーリングトルクに達した後、さらにねじ締めをすれば、再び回転数に比例してトルクが上昇する。この時のトルクの上昇率は高い。トルクが所定の数値（締結トルク）に達した時点で、ねじ締めは完了する。ねじ締めの際のトルクが、締結トルクに達していれば、金属シール部同士が適切な面圧で干渉し合う。この場合、管用ねじ継手の気密性が高まる。

【0019】

締結トルクに達した後さらにねじ締めを実施すれば、トルクが高くなり過ぎる。トルクが高くなり過ぎれば、ピン及びボックスの一部が塑性変形を起こす。この時のトルクをイールドトルクという。ショルダーリングトルクとイールドトルクとの差であるトルクオンシ

10

20

30

40

50

ョルダー抵抗 T' が大きければ、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、トルクオンショルダー抵抗 T' は高い方が好ましい。本明細書において、オーバートルク性能が高いとは、トルクオンショルダー抵抗 T' が高いことを意味する。

【0020】

トルクオンショルダー抵抗 T' を高めるためには、ショルダリングトルクを低下させる、若しくは、イールドトルクを高めることが有効である。そこで、硬質粒子を潤滑被膜層を形成するための組成物（以下、単に組成物ともいう）中に含有させることにより、高面圧時にイールドトルクが高まると考えられる。その結果、トルクオンショルダー抵抗 T' が高まると考えられる。

10

【0021】

しかしながら、本発明者らが調査検討した結果、単純に硬質粒子を組成物に含有させても、高いトルクオンショルダー抵抗 T' は得られなかった。たとえば CaF_2 は硬質粒子であるが、後述の実施例でも示すとおり、 CaF_2 では高いトルクオンショルダー抵抗 T' は得られなかった。

【0022】

そこで、本発明者らはさらに種々検討を行い、組成物中に Cr_2O_3 を含有させることにより高いトルクオンショルダー抵抗 T' が得られることを見出した。

【0023】

図2は、組成物中の Cr_2O_3 含有量とオーバートルク性能との関係を示す図である。図2は後述の実施例により得られた。なお、オーバートルク性能は、後述の実施例中の試験番号8において、潤滑被膜層の代わりにAPI規格ドーブを使用した際のトルクオンショルダー抵抗 T' の数値を基準（100）として、相対値として求めた。図2中の は、潤滑被膜層を形成した実施例のオーバートルク性能を示す。図2中の は、潤滑被膜層の代わりにAPI規格ドーブを使用した際のオーバートルク性能を示す。

20

【0024】

図2より、 Cr_2O_3 を含有すれば、オーバートルク性能が100を超える。つまり、 Cr_2O_3 を含有すれば、高いオーバートルク性能が得られる。

【0025】

〔耐焼付き性〕

本発明者らはさらに、組成物に Cr_2O_3 を適量含有させれば、オーバートルク性能が高まるだけでなく、耐焼付き性も高まることを見出した。

30

【0026】

図3は、組成物中の Cr_2O_3 含有量と耐焼付き性との関係を示す図である。図3は後述の実施例により得られた。図3において、縦軸は、ねじ部で回復不可能な焼付き、及び、金属シール部で焼付きのいずれも発生しないで締結できた回数（回）を示す。

【0027】

図3より、組成物に Cr_2O_3 を適量含有させれば、締結できた回数が10回を超える。つまり、組成物に Cr_2O_3 を適量含有させれば、高い耐焼付き性が得られる。

【0028】

以上の知見に基づいて完成した、本実施形態による組成物は、管用ねじ継手に潤滑被膜層を形成するための組成物であって、 Cr_2O_3 と、金属石鹸と、ワックスと、塩基性芳香族有機酸金属塩とを含有する。

40

【0029】

本実施形態による組成物において、不揮発性成分の合計量に基づく質量%で、 Cr_2O_3 含有量は1～20%、金属石鹸含有量は2～30%、ワックス含有量は2～30%、及び、塩基性芳香族含有量は20～70%であることが好ましい。

【0030】

この場合、オーバートルク性能及び耐焼付き性がさらに高まる。

【0031】

50

本実施形態による組成物は、さらに、潤滑性粉末を含有してもよい。

【0032】

本実施形態による組成物は、潤滑性粉末を含有する場合、不揮発性成分の合計量に基づく質量％で、潤滑性粉末含有量は0.5～20％であることが好ましい。

【0033】

上述の潤滑性粉末は、黒鉛及びポリテトラフルオロエチレンからなる群から選ばれる1種以上であることが好ましい。

【0034】

本実施形態による組成物は、さらに、揮発性有機溶剤を含有してもよい。

【0035】

本実施形態による管用ねじ継手は、ピン及びボックスを備える管用ねじ継手である。ピン及びボックスの各々は、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であって、最表層として、上記の組成物からなる潤滑被膜層を備える。

【0036】

本実施形態による管用ねじ継手は、ピン及びボックスの少なくとも一方の接触表面と潤滑被膜層との間に、金属めっき層を備えてもよい。

【0037】

本実施形態による管用ねじ継手は、潤滑被膜層の下に、潤滑被膜層と接触する表面を有する化成処理被膜を備えてもよい。

【0038】

本実施形態による管用ねじ継手においてさらに、潤滑被膜層と接触する表面は、プラスト処理されていてもよい。本実施形態による管用ねじ継手においてさらに、潤滑被膜層と接触する表面は、酸洗されていてもよい。

【0039】

本実施形態による管用ねじ継手において、接触表面はさらに、ねじ無し金属接触部を有してもよい。

【0040】

以下、本実施形態による組成物、及び、その組成物から形成された潤滑被膜層を備えた管用ねじ継手について詳述する。

【0041】

[管用ねじ継手1]

管用ねじ継手1は、ピン5及びボックス8を備える。図4は、本実施形態の管用ねじ継手の構成を示す図である。管用ねじ継手1は、鋼管2と、カップリング3とを備える。鋼管2の両端には外面に雄ねじ部4を有するピン5が形成される。カップリング3の両側には、内面に雌ねじ部7を有するボックス8が形成される。ピン5とボックス8とをねじ締めすることによって、鋼管2の端に、カップリング3が取り付けられる。図示していないが、相手部材が装着されていない鋼管2のピン5及びカップリング3のボックス8には、それぞれのねじ部を保護するため、プロテクター(図示せず)が装着される場合がある。

【0042】

典型的な管用ねじ継手1は、図4に示すとおり、鋼管2とカップリング3とを備える、カップリング方式である。一方、カップリングを使用せず、鋼管2の一端をピン形状とし、他端をボックス形状としたインテグラル方式の管用ねじ継手1もある。本実施形態の管用ねじ継手1は、カップリング方式及びインテグラル方式のいずれにも適用可能である。

【0043】

ピン5及びボックス8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5は、本実施形態による管用ねじ継手1の断面図である。ピン5は、雄ねじ部4とねじ無し金属接触部とを備える。ピン5のねじ無し金属接触部は、ピン5の先端に形成され、金属シール部10及びショルダー部11を備える。ボックス8は、雌ねじ部7とねじ無し金属接触部とを備える。ボックス8のねじ無し金属接触部は、ボックス8の先端に形成さ

10

20

30

40

50

れ、金属シール部 13 及びショルダー部 12 を備える。ピン 5 とボックス 8 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 5 とボックス 8 とをねじ締めすると、ショルダー部同士（ショルダー部 11 及び 12）、金属シール部同士（金属シール部 10 及び 13）、及び、ねじ部同士（雄ねじ部 4 及び雌ねじ部 7）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。

【0044】

図示していないが、管用ねじ継手 1 の接触表面は、ねじ無し金属接触部を有さない場合がある。この場合、管用ねじ継手 1 の接触表面は、ねじ部を含む。具体的には、ピン 5 は、雄ねじ部 4 を含む。ボックス 8 は、雌ねじ部 7 を含む。

【0045】

10

[潤滑被膜層 21]

管用ねじ継手 1 は、ピン 5 及びボックス 8 の少なくとも一方の接触表面上に、潤滑被膜層 21 を備える。図 6 は、本実施形態による管用ねじ継手 1 の接触表面の断面図である。潤滑被膜層 21 は、後述の製造方法のとおり、潤滑被膜層 21 を形成するための組成物を、ピン 5 及びボックス 8 の少なくとも一方の接触表面上に塗布し、乾燥することで形成される。

【0046】

[潤滑被膜層 21 を形成するための組成物]

潤滑被膜層 21 を形成するための組成物は、 Cr_2O_3 と、金属石鹸と、ワックスと、塩基性芳香族有機酸金属塩とを含有する。したがって、潤滑被膜層 21 も、 Cr_2O_3 と、金属石鹸と、ワックスと、塩基性芳香族有機酸金属塩とを含有する。組成物は、無溶剤型の組成物（つまり、上述の成分のみ含有）であっても、溶剤に溶解させた溶剤型の組成物であってもよい。溶剤型の組成物の場合、各成分の質量％とは、組成物の不揮発性成分の合計量（組成物に含まれる溶剤以外の全成分を合計した質量）を 100％とした場合の質量％をいう。つまり、組成物中の各成分の含有量と、潤滑被膜層 21 中の各成分の含有量とは、同じである。

20

【0047】

以下、組成物中の各成分について詳述する。各成分に関する「％」は、特に断りがない限り、組成物の不揮発性成分の合計量に基づく質量％を意味する。本実施形態において不揮発性成分とは、組成物に含まれる溶剤以外の全成分を意味する。不揮発性成分とはたとえば、 Cr_2O_3 と、金属石鹸と、ワックスと、塩基性芳香族有機酸金属塩とである。各成分はそれぞれ独立に選択することができ、選択された組み合わせは新たな効果を生じない。

30

【0048】

[Cr_2O_3]

Cr_2O_3 は、酸化クロム（III）ともいう。 Cr_2O_3 は、無機化合物である。 Cr_2O_3 の式量は 151.99 である。 Cr_2O_3 は、二クロム酸アンモニウム（重クロム酸アンモニウム）の熱分解により得られる。 Cr_2O_3 は、昇華精製により、暗緑色金属光沢の結晶となる。 Cr_2O_3 はきわめて安定で、石英より硬い。 Cr_2O_3 には、毒性や危険性はない。

40

【0049】

上述のとおり、 Cr_2O_3 を含有すれば、オーバートルク性能が高まる。 Cr_2O_3 を含有すればさらに、耐焼付き性も高まる。

【0050】

潤滑被膜層 21 中の Cr_2O_3 含有量は、組成物の不揮発性成分の合計量に基づく質量％で 1～20％であることが好ましい。 Cr_2O_3 含有量が 1％以上であれば、十分なオーバートルク性能が得られる。 Cr_2O_3 含有量が 20％以下であれば、被膜の強度の低下を抑制できる。 Cr_2O_3 含有量が 20％以下であればさらに、摩擦の増加を抑制して、高い耐焼付き性が維持できる。 Cr_2O_3 含有量のより好ましい下限は 5％であり、さらに好ましくは 7％であり、さらに好ましくは 10％である。 Cr_2O_3 含有量のより好

50

ましい上限は 18% であり、さらに好ましくは 15% である。

【0051】

Cr_2O_3 はたとえば、暗緑色の粒子である。 Cr_2O_3 の好ましい粒子径は $45\ \mu\text{m}$ 以下である。均一分散性の観点からより好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下である。粒子径は、レーザー回折・散乱法による粒度分布測定（たとえば、SHIMADZU 製 SALLD シリーズ）で得られる有効径分布の算術平均値である。

【0052】

Cr_2O_3 はたとえば、和光純薬工業株式会社の酸化クロム（III）である。

【0053】

〔金属石鹸〕

金属石鹸は、脂肪酸のアルカリ金属以外の金属との塩である。金属石鹸を含有すれば、潤滑被膜層 21 の耐焼付き性と防錆性とが高まる。

【0054】

金属石鹸の脂肪酸は、炭素数 12 ~ 30 のものが、潤滑性や防錆性の観点から好ましい。脂肪酸は飽和と不飽和とのいずれでもよい。脂肪酸は混合脂肪酸又は単一化合物である。混合脂肪酸はたとえば、牛脂、ラード、羊毛脂、パーム油、菜種油及び椰子油などの天然油脂由来のものである。単一化合物の脂肪酸はたとえば、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ラノパルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、アラキン酸、ベヘン酸、エルカ酸、リグノセリン酸、ラノセリン酸、スルホン酸、サリチル酸及びカルボン酸である。

【0055】

金属石鹸の金属はたとえば、カルシウム、アルカリ土類金属及び亜鉛である。金属塩の形としては、好ましくはカルシウム塩である。塩は、中性塩と塩基性塩とのいずれでもよい。

【0056】

つまり、金属石鹸はたとえば、牛脂、ラード、羊毛脂、パーム油、菜種油、椰子油、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ラノパルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、アラキン酸、ベヘン酸、エルカ酸、リグノセリン酸、ラノセリン酸、スルホン酸、サリチル酸及びカルボン酸からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上の脂肪酸と、カルシウム、アルカリ土類金属及び亜鉛からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上の金属との塩である。

【0057】

組成物中の金属石鹸の含有量は、組成物の不揮発性成分の合計量に基づく質量%で 2 ~ 30% であることが好ましい。金属石鹸の含有量が 2% 以上であれば、潤滑被膜層 21 の耐焼付き性と防錆性とを十分に高めることができる。含有量が 30% 以下であれば、必要な潤滑被膜層 21 の密着性や強度が十分に得られる。金属石鹸の含有量のさらに好ましい下限は 4% であり、さらに好ましくは 10% である。金属石鹸の含有量のさらに好ましい上限は 19% であり、さらに好ましくは 17% である。

【0058】

〔ワックス〕

ワックスとは、常温で固体、加熱すると液体となる有機物である。ワックスは、動物性、植物性、鉱物性及び合成ワックスからなる群から選択される 1 種又は 2 種以上である。動物性のワックスはたとえば、蜜蝋及び鯨蝋である。植物性のワックスはたとえば、木蝋、カルナバワックス、キャンデリラワックス及びライスワックスである。鉱物性のワックスはたとえば、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム、モンタンワックス、オゾケライト及びセレシンである。合成ワックスはたとえば、酸化ワックス、ポリエチレンワックス、フィッシャー・トロプッシュワックス、アミドワックス及び硬化ひまし油（カスターワックス）である。好ましくは、ワックスは、分子量 150 ~ 500 のパラフィンワックスである。

【0059】

つまり、ワックスはたとえば、蜜蝋、鯨蝋、木蝋、カルナバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、酸化ワックス、ポリエチレンワックス、フィッシャー・トロプッシュワックス、アミドワックス及び硬化ひまし油（カスターワックス）からなる群から選択される１種又は２種以上である。

【００６０】

好ましくは、ワックスは、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス及び酸化ワックスからなる群から選択される１種又は２種以上である。

【００６１】

ワックスは、潤滑被膜層２１の摩擦を低減して、耐焼付き性を高める。ワックスはさらに、潤滑被膜層２１の流動性を低減して、潤滑被膜層２１の強度を高める。

【００６２】

組成物中のワックスの含有量は、組成物の不揮発性成分の合計量に基づく質量％で２～３０％であることが好ましい。ワックスの含有量が２％以上であれば、上記の効果を十分に得ることができる。含有量が３０％以下であれば、必要な潤滑被膜層２１の密着性や強度が十分に得られる。ワックスの含有量のさらに好ましい下限は５％であり、さらに好ましくは１０％である。ワックスの含有量のさらに好ましい上限は２０％であり、さらに好ましくは１５％である。

【００６３】

〔塩基性芳香族有機酸金属塩〕

塩基性芳香族有機酸金属塩は、芳香族有機酸と過剰のアルカリ（アルカリ金属又はアルカリ土類金属）とから構成される塩である。塩基性芳香族有機酸金属塩は、たとえば、常温でグリース状ないし半固体の物質である。塩基性芳香族有機酸金属塩では、アルカリの過剰分が、コロイド状微粒子の金属塩として油中に分散している。

【００６４】

組成物中に塩基性芳香族有機酸金属塩が含有されれば、防食性が顕著に高まる。塩基性芳香族有機酸金属塩が含有されればさらに、潤滑被膜層２１の耐焼付き性も高まる。この効果は、塩基性芳香族有機酸金属塩がコロイド状微粒子状態で存在することにより、過剰な金属塩が物理的吸着されたり、有機酸基により化学吸着されるためである。

【００６５】

芳香族有機酸金属塩はたとえば、塩基性スルホネート、塩基性サリシレート、塩基性フェネート及び塩基性カルボキシレートである。

【００６６】

塩基性芳香族有機酸金属塩のカチオン部分を構成するアルカリは、たとえば、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群から選択される１種又は２種以上である。アルカリは、好ましくはアルカリ土類金属であり、さらに好ましくは、カルシウム、バリウム及びマグネシウムからなる群から選択される１種又は２種以上である。

【００６７】

つまり、塩基性芳香族有機酸金属塩はたとえば、塩基性ナトリウムスルホネート、塩基性カリウムスルホネート、塩基性マグネシウムスルホネート、塩基性カルシウムスルホネート、塩基性バリウムスルホネート、塩基性ナトリウムサリシレート、塩基性カリウムサリシレート、塩基性マグネシウムサリシレート、塩基性カルシウムサリシレート、塩基性バリウムサリシレート、塩基性ナトリウムフェネート、塩基性カリウムフェネート、塩基性マグネシウムフェネート、塩基性カルシウムフェネート、塩基性バリウムフェネート、塩基性ナトリウムカルボキシレート、塩基性カリウムカルボキシレート、塩基性マグネシウムカルボキシレート、塩基性カルシウムカルボキシレート、塩基性バリウムカルボキシレートからなる群から選択される１種又は２種以上である。

【００６８】

塩基性芳香族有機酸金属塩は、その塩基価が高いほど、固形潤滑剤として機能する微粒子金属塩の量が高まる。その結果、潤滑被膜層２１の耐焼付き性が高まる。また、塩基価

10

20

30

40

50

がある程度以上に高いと、酸成分を中和する作用がある。その結果、潤滑被膜の防錆力も高まる。したがって、塩基性芳香族有機酸金属塩は、塩基価（J I S K 2 5 0 1）（2種以上使用する場合は、量を加味した塩基価の加重平均値）が、50～500mg KOH/gであるのが好ましい。塩基価が50mg KOH/g以上であれば、上記の効果を十分に得られる。塩基価が500mg KOH/g以下であれば、親水性を低下でき、十分な防錆性が得られる。塩基性芳香族有機酸金属塩の塩基価のさらに好ましい下限は100mg KOH/gであり、さらに好ましくは200mg KOH/gであり、さらに好ましくは250mg KOH/gである。塩基性芳香族有機酸金属塩の塩基価のさらに好ましい上限は450mg KOH/gである。

【0069】

10

上述のとおり、塩基性芳香族有機酸金属塩はグリース状又は半固体の物質であり、潤滑被膜層21の基剤の役割も果たすことができる。そのため、組成物の不揮発性成分の合計量に基づく質量%で70%までと多量に含有させることができる。塩基性芳香族有機酸金属塩の含有量の下限は、組成物の不揮発性成分の合計量に基づく質量%で、好ましくは20%であり、より好ましくは40%である。塩基性芳香族有機酸金属塩の含有量の上限は好ましくは70%である。

【0070】

[潤滑性粉末]

組成物は、潤滑被膜層21の潤滑性をさらに高めるために、潤滑性粉末を含有してもよい。潤滑性粉末とは、潤滑性を有する添加剤の総称である。潤滑性粉末は、公知のものを使用できる。

20

【0071】

潤滑性粉末はたとえば、以下の5種類に大別される。潤滑性粉末は、以下の(1)～(4)からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する。

(1) 滑り易い特定の結晶構造、たとえば、六方晶層状結晶構造を有することにより潤滑性を示すもの（例えば、黒鉛、酸化亜鉛、窒化硼素）、

(2) 結晶構造に加えて反応性元素を有することにより潤滑性を示すもの（例えば、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、フッ化黒鉛、硫化スズ、硫化ビスマス）、

(3) 化学反応性により潤滑性を示すもの（例えば、チオ硫酸塩化合物）、及び、

(4) 摩擦応力下での塑性又は粘塑性挙動により潤滑性を示すもの（例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）及びポリアミド）。

30

【0072】

上記(1)～(4)のいずれの潤滑性粉末も使用できる。したがって、潤滑性粉末はたとえば、黒鉛、酸化亜鉛、窒化ホウ素、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、フッ化黒鉛、硫化スズ、硫化ビスマス、チオ硫酸塩化合物、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）及びポリアミドからなる群から選択される1種又は2種以上である。

【0073】

潤滑性粉末は、上記(1)～(4)のいずれかを単独で使用してもよい。たとえば、(1)の潤滑性粉末を単独で使用してもよい。潤滑性粉末は、上記(1)～(4)の複数を組み合わせて使用してもよい。たとえば、上記(1)に加え、(4)を組み合わせて使用してもよい。

40

【0074】

好ましくは、潤滑性粉末は上記(1)及び(4)からなる群から選ばれる1種以上を含有する。潤滑性粉末(1)としては、潤滑被膜層21の密着性及び防錆性の観点から黒鉛が好ましく、成膜性の観点からは土状黒鉛が好ましい。潤滑添加剤(4)としてはポリテトラフルオロエチレン（PTFE）が好ましい。

【0075】

さらに好ましくは、潤滑性粉末はポリテトラフルオロエチレン（PTFE）である。

【0076】

組成物中の潤滑性粉末の含有量は、組成物の不揮発性成分の合計量に基づく質量%で、

50

0.5～20%であることが好ましい。潤滑性粉末の含有量が0.5%以上であれば、耐焼付き性がさらに高まる。このため、焼付きを生じないでねじ締め及びねじ戻しができる回数が増加する。一方、潤滑添加剤の含有量が20%以下であれば、潤滑被膜層21の強度がさらに高まる。このため、潤滑被膜層21の損耗が抑制される。潤滑性粉末の含有量のさらに好ましい上限は15%であり、さらに好ましくは10%である。

【0077】

[揮発性有機溶剤]

組成物は、揮発性有機溶剤を含有してもよい。常温で塗布を行う場合には、潤滑被膜層21の組成物成分の混合物に揮発性有機溶剤を添加し、組成物を調製する。揮発性有機溶剤は、潤滑油の基油とは異なり、潤滑被膜層形成工程で蒸発する。そのため、揮発性有機溶剤は、潤滑被膜中には実質的に残存しない。「揮発性」とは、被膜形態で室温～150

10

までの温度で蒸発傾向を示すことを意味する。しかしながら、本実施形態の潤滑被膜層21は粘稠液体又は半固体であってもよいので、若干の溶剤の残存は許容される。

【0078】

揮発性有機溶剤の種類は特に制限されない。揮発性有機溶剤はたとえば、石油系溶剤である。石油系溶剤とはたとえば、JIS K2201に規定されている工業用ガソリンに相当するソルベント、ミネラルスピリット、芳香族石油ナフタ、キシレン及びセロソルブからなる群から選ばれる1種又は2種以上である。

【0079】

揮発性有機溶剤は、引火点が30℃以上で、初留温度が150℃以上、終点が210℃以下であるものが、取り扱いが比較的容易で、しかも蒸発が速く、乾燥時間が短くてすむ点で好ましい。

20

【0080】

揮発性有機溶剤の割合は、塗布方法に応じて適正な粘性に調整すればよい。揮発性有機溶剤の含有量はたとえば、不揮発性成分の合計量を100部とした場合、20～50部である。

【0081】

[その他の成分]

組成物は、その他、公知の防錆添加剤、防腐剤、着色顔料等を含有してもよい。

【0082】

[防錆添加剤]

潤滑被膜層21は、実際に使用されるまでの長期間に渡る防錆性を有する必要がある。そのため、組成物は、防錆添加剤を含有してもよい。防錆添加剤とは、耐食性を有する添加剤の総称である。防錆添加剤はたとえば、トリポリリン酸アルミニウム、亜リン酸アルミニウム及びカルシウムイオン交換シリカからなる群から選ばれる1種又は2種以上を含有する。好ましくは、防錆添加剤は、カルシウムイオン交換シリカ及び亜リン酸アルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する。防錆添加剤として、他に市販の反応撥水剤なども使用できる。

30

【0083】

組成物中の防錆添加剤の含有量は、組成物の不揮発性成分の合計量に基づく質量%で2～10%であることが好ましい。防錆添加剤の含有量が2%以上であれば、潤滑被膜層21の防錆性がさらに安定的に高まる。一方、防錆添加剤の含有量が10%以下であれば、潤滑被膜層21の潤滑性が安定的に高まる。防錆添加剤の含有量が、10%を超えれば、防錆効果は飽和する。

40

【0084】

[防腐剤]

組成物はさらに、防腐剤を含有してもよい。防腐剤も、耐食性を有する添加剤の総称である。

【0085】

上述の Cr_2O_3 、金属石鹸、ワックス、塩基性芳香族有機酸金属塩及びその他の成分

50

を混合することにより、潤滑被膜層 21 を有する、本実施形態の管用ねじ継手 1 を製造できる。

【0086】

〔金属めっき層〕

本実施形態の管用ねじ継手 1 はさらに、ピン 5 及びボックス 8 の少なくとも一方の接触表面と潤滑被膜層 21 との間に、金属めっき層を備えてもよい。金属めっき層はたとえば、Cu、Sn もしくは Ni 金属による単層めっき層、又は Cu-Sn 合金の単層めっき層、Cu 層と Sn 層との 2 層めっき層、及び、Ni 層、Cu 層及び Sn 層による 3 層めっき層である。

【0087】

金属めっき層の硬度は、マイクロビッカースで 300 以上であることが好ましい。金属めっき層の硬度が 300 以上であれば、管用ねじ継手 1 の耐食性がさらに安定して高まる。

【0088】

金属めっき層の硬度は、次のとおり測定できる。得られた管用ねじ継手 1 の金属めっき層において、任意の領域を 5 箇所選択する。選択された各領域において、JIS Z 2244 (2009) に準拠してビッカース硬さ (HV) を測定する。試験条件はたとえば、試験温度を常温 (25) とし、試験力を 2.94 N (300 gf) とする。得られた値 (合計 5 個) の平均を、Zn 合金めっき層の硬度と定義する。

【0089】

多層めっき処理の場合、最下層のめっき層は、膜厚 1 μ m 未満とすることが好ましい。めっき層の膜厚 (多層めっきの場合は合計膜厚) は 5 ~ 15 μ m とすることが好ましい。

【0090】

金属めっき層の厚さは、次のとおり測定する。金属めっき層を形成した接触表面上に、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金属めっき層上の過電流との位相差を測定する。この位相差を金属めっき層の厚さに変換する。

【0091】

〔化成処理被膜〕

本実施形態の管用ねじ継手 1 はさらに、潤滑被膜層 21 の下に、潤滑被膜層 21 と接触する表面を有する化成処理被膜を備えてもよい。化成処理被膜はたとえば、磷酸塩化成処理被膜及び硼酸塩化成処理被膜である。

【0092】

化成処理被膜は多孔質である。そのため、化成処理被膜上に潤滑被膜層 21 を形成すれば、いわゆる「アンカー効果」により、潤滑被膜層 21 の密着性がさらに高まる。化成処理被膜の好ましい厚さは、5 ~ 40 μ m である。化成処理被膜の厚さが 5 μ m 以上であれば、十分な耐食性が確保できる。化成処理被膜の厚さが 40 μ m 以下であれば、潤滑被膜層 21 の密着性が安定的に高まる。

【0093】

〔ブラスト処理されている表面、又は、酸洗されている表面〕

本実施形態の管用ねじ継手 1 はさらに、潤滑被膜層 21 と接触する表面が、ブラスト処理されている又は酸洗された表面であってもよい。

【0094】

ブラスト処理されている表面、又は、酸洗されている表面は、表面粗さを有する。表面粗さは、算術平均粗さ Ra が 1 ~ 8 μ m、基準長さ 2.5 mm であるのが好ましい。算術平均粗さ Ra が 1 μ m 以上であれば、潤滑被膜層 21 の密着性がさらに高まる。算術平均粗さ Ra が 8 μ m 以下であれば、摩擦が抑制され、潤滑被膜層 21 の損傷及び剥離が抑制される。

【0095】

本明細書でいう算術平均粗さ R_a は、JIS B0601(2001)に基づいて、測定される。たとえば、エスアイアイ・ナノテクノロジー社製 走査型プローブ顕微鏡 SPI3800Nを用いて測定することができる。測定条件はたとえば、取得データ数の単位としてサンプルの $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ の領域で、取得データ数 1024×1024 である。基準長さは 2.5mm とする。算術平均粗さ R_a が大きいほど、潤滑被膜層 21 との接触面積が高まる。このため、アンカー効果により潤滑被膜層との密着性が高まる。潤滑被膜層 21 の密着性が高まれば、管用ねじ継手 1 の耐焼付き性がさらに高まる。

【0096】

[管用ねじ継手 1 の母材]

管用ねじ継手 1 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。

【0097】

[製造方法]

以下、本実施形態による管用ねじ継手 1 の製造方法を説明する。

【0098】

本実施形態による管用ねじ継手 1 の製造方法は、ピン 5 及びボックス 8 の少なくとも一方の接触表面上に、本実施形態の組成物を用いて潤滑被膜層 21 を形成する、潤滑被膜層形成工程を備える。

【0099】

[潤滑被膜層形成工程]

潤滑被膜層形成工程では、上述の組成物の構成成分の混合物を溶剤添加及び/又は加熱により液状化し、ピン 5 及びボックス 8 の少なくとも一方の接触表面上に塗布する。必要に応じて、接触表面上に塗布された組成物を乾燥して、潤滑被膜層 21 を形成する。潤滑被膜層 21 の性状は問わない。潤滑被膜層 21 の性状はたとえば、固体、粘稠液体、又は半固体である。

【0100】

初めに、組成物を製造する。無溶剤型の組成物はたとえば、上述の組成物の構成成分の混合物を加熱して熔融状態として混練することにより製造できる。全ての成分を粉末状として混合した粉末混合物を組成物としてもよい。

【0101】

溶剤型の組成物はたとえば、揮発性有機溶剤中に、 Cr_2O_3 と、金属石鹸と、ワックスと、塩基性芳香族有機酸金属塩とを溶解又は分散させて混合することにより製造できる。

【0102】

無溶剤型の組成物の場合、ホットメルト法を用いて組成物を塗布できる。ホットメルト法では、組成物を加熱して熔融させ、低粘度の流動状態にする。流動状態の組成物を、温度保持機能を有するスプレーガンから噴霧することにより行われる。組成物は、適当な攪拌装置を備えたタンク内で加熱して熔融され、コンプレッサにより計量ポンプを経てスプレーガンの噴霧ヘッド(所定温度に保持)に供給されて、噴霧される。加熱温度はたとえば、 $90 \sim 130$ である。タンク内と噴霧ヘッドの保持温度は組成物中の融点に応じて調整される。塗布方法は、スプレー塗布に替えて、刷毛塗り及び浸漬等でもよい。組成物の加熱温度は、組成物の融点より $10 \sim 50$ 高い温度とすることが好ましい。組成物を塗布する際、組成物が塗布されるピン 5 及びボックス 8 の少なくとも一方の接触表面は、基剤の融点より高い温度に加熱しておくことが好ましい。それにより良好な被覆性を得ることができる。

【0103】

溶剤型の組成物の場合、溶液状態となった組成物をスプレー塗布等で接触表面上に塗布

10

20

30

40

50

する。この場合、組成物を、常温及び常圧の環境下で、スプレー塗布できるよう粘度を調整する。

【0104】

無溶剤型の組成物の場合、接触表面に塗布された組成物を冷却することにより、熔融状態の組成物が乾燥して潤滑被膜層21が形成される。冷却方法は周知の方法で実施できる。冷却方法はたとえば、大気放冷及び空冷である。

【0105】

溶剤型の組成物の場合、接触表面に塗布された組成物を乾燥させることにより、潤滑被膜層21が形成される。乾燥方法は周知の方法で実施できる。乾燥方法はたとえば、自然乾燥、低温送風乾燥及び真空乾燥である。

10

【0106】

冷却は、窒素ガス及び炭酸ガス冷却システム等の急速冷却によって実施してもよい。急速冷却を実施する場合、接触表面の反対面（ボックス8の場合は鋼管2又はカップリング3の外表面、ピン5の場合は鋼管2の内表面）から間接的に冷却する。これにより、潤滑被膜層21の急速冷却による劣化を抑制できる。

【0107】

潤滑被膜層21はピン5及びボックス8の少なくとも一方の接触表面の全てを被覆するのが好ましい。潤滑被膜層21は、接触表面の一部のみ（例えば、金属シール部10及び13のみ）を被覆してもよい。

【0108】

20

潤滑被膜層21は、単層でもよいし、複層でもよい。複層とは、潤滑被膜層21が接触表面側から2層以上積層している状態をいう。組成物の塗布と乾燥とを繰り返すことにより、潤滑被膜層21を2層以上形成できる。潤滑被膜層21は、接触表面上に直接形成してもよいし、後述する下地処理をした後に形成してもよい。

【0109】

潤滑被膜層21の厚さは10～40μmであることが好ましい。潤滑被膜層21の厚さが10μm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、潤滑被膜層21の厚さが40μm以下であれば、潤滑被膜層21の密着性が安定する。さらに、潤滑被膜層21の厚さが40μm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、潤滑被膜層21の厚さは10～40μmであることが好ましい。

30

【0110】

潤滑被膜層21の厚さは、次の方法で測定する。管用ねじ継手1に潤滑被膜層21を塗布する場合と同条件で、平板上に潤滑被膜層を塗布する。管用ねじ継手1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1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。平板上で組成物を乾燥させ、潤滑被膜層21を形成する。潤滑被膜層21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、潤滑被膜層21を形成した後の平板の重量との差から、潤滑被膜層21の重量を算出する。潤滑被膜層21の膜厚と重量とから、潤滑被膜層21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1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1への組成物の塗布時間、塗布対象面積及び潤滑被膜層21の密度から、管用ねじ継手1に対する、潤滑被膜層21の平均膜厚を算出する。

40

【0111】

〔金属めっき層形成工程〕

本実施形態による管用ねじ継手1の製造方法は、潤滑被膜層形成工程の前に、金属めっき層形成工程を備えてもよい。金属めっき層はたとえば、電気めっき処理、又は、衝撃め

50

っき処理により形成できる。

【0112】

〔電気めっき処理〕

電気めっき処理はたとえば、電気めっきにより、金属めっき層を形成する処理である。金属めっき層はたとえば、Zn合金めっき層である。Zn合金めっき層を形成する場合、電気めっき処理では、ピン5とボックス8の少なくとも一方の接触表面上に、電気めっき処理によりZn合金めっき層を形成してもよい。

【0113】

又は、電気めっき処理では、ピン5とボックス8の少なくとも一方の接触表面上に形成された表面粗さの上に、電気めっき処理によりZn合金めっき層を形成してもよい。

10

【0114】

電気めっき処理を実施すれば、管用ねじ継手1の耐焼付き性及び耐食性が高まる。Zn合金めっき層を形成する場合、電気めっき処理工程はたとえば、Cu、SnもしくはNi金属による単層めっき処理、又はCu-Sn合金による単層めっき処理、Cu層とSn層との2層めっき処理、及び、Ni層、Cu層及びSn層による3層めっき処理である。Cr含有量が5%以上の鋼からなる鋼管2に対しては、Cu-Sn合金めっき処理、Cuめっき-Snめっきの2層めっき処理、及び、Niめっき-Cuめっき-Snめっきの3層めっき処理が好ましい。より好ましいのは、Cuめっき-Snめっきの2層めっき処理、Zn-Co合金めっき処理、Cu-Sn-Zn合金めっき処理、及び、Zn-Ni合金めっき処理である。

20

【0115】

電気めっき処理は、周知の方法で実施することができる。たとえば、合金めっきに含まれる金属元素のイオンを含むめっき浴を準備する。次に、ピン5及びボックス8の接触表面の少なくとも一方をめっき浴に浸漬する。接触表面に通電することにより、接触表面上に合金めっき皮膜が形成される。めっき浴の温度及びめっき時間等の条件は、適宜設定できる。

【0116】

より詳しくは、たとえば、Cu-Sn-Zn合金めっき層を形成する場合、めっき浴は銅イオン、錫イオン及び亜鉛イオンを含有する。めっき浴の組成は好ましくは、Cu：1～50g/L、Sn：1～50g/L及びZn：1～50g/Lである。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：60、電流密度：1～100A/dm²及び、処理時間：0.1～30分である。

30

【0117】

Zn-Ni合金めっき層を形成する場合、めっき浴は亜鉛イオン及びニッケルイオンを含有する。めっき浴の組成は好ましくは、Zn：1～100g/L及びNi：1～50g/Lである。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：60、電流密度：1～100A/dm²及び、処理時間：0.1～30分である。

【0118】

〔衝撃めっき処理〕

衝撃めっき処理は、粒子と被めっき物を回転バレル内で衝突させるメカニカルプレーティングや、ブラスト装置を用いて粒子を被めっき物に衝突させる投射めっきにより実施することができる処理である。

40

【0119】

本実施形態による管用ねじ継手1の製造方法は、潤滑被膜層21と接触する表面に対して、ブラスト処理又は酸洗してもよい。ブラスト処理又は酸洗により、表面粗さが形成できる。

【0120】

〔ブラスト処理〕

ブラスト処理はたとえば、ブラスト装置を用いて粒子を被めっき物に衝突させる処理である。ブラスト処理はたとえば、サンドブラスト処理である。サンドブラスト処理は、ブ

50

ラスト材（研磨剤）と圧縮空気とを混合して接触表面に投射する処理である。ブラスト材はたとえば、球状のショット材及び角状のグリッド材である。サンドブラスト処理により、接触表面の表面粗さを大きくできる。サンドブラスト処理は、周知の方法により実施できる。たとえば、コンプレッサで空気を圧縮し、圧縮空気とブラスト材を混合する。ブラスト材の材質はたとえば、ステンレス鋼、アルミ、セラミック及びアルミナ等である。サンドブラスト処理の投射速度等の条件は、適宜設定できる。

【 0 1 2 1 】

〔 酸洗処理 〕

酸洗処理は、硫酸、塩酸、硝酸もしくはフッ酸等の強酸液に、接触表面を浸漬して接触表面を荒らす処理である。これにより、接触表面の表面粗さを大きくできる。酸洗処理はたとえば、化成処理である。

10

【 0 1 2 2 】

〔 化成処理工程 〕

本実施形態による管用ねじ継手 1 の製造方法は、潤滑被膜層形成工程の前に、化成処理工程を備えてもよい。化成処理工程では、化成処理を実施して、潤滑被膜層 2 1 の下に、潤滑被膜層 2 1 と接触する表面を有する化成処理被膜を形成する。

【 0 1 2 3 】

化成処理は、表面粗さの大きな多孔質の化成被膜を形成する処理である。化成処理はたとえば、磷酸塩化成処理、磷酸塩化成処理及び硼酸塩化成処理である。潤滑被膜層 2 1 の密着性の観点からは、磷酸塩化成処理が好ましい。磷酸塩化成処理はたとえば、磷酸マンガ

20

【 0 1 2 4 】

磷酸塩化成処理は周知の方法で実施できる。処理液としては、一般的な亜鉛めっき材用の酸性磷酸塩化成処理液が使用できる。たとえば、磷酸イオン 1 ~ 1 5 0 g / L、亜鉛イオン 3 ~ 7 0 g / L、硝酸イオン 1 ~ 1 0 0 g / L、ニッケルイオン 0 ~ 3 0 g / L を含有する磷酸亜鉛系化成処理を挙げることができる。管用ねじ継手 1 に慣用されている磷酸マンガ

30

【 0 1 2 5 】

以上の潤滑被膜層形成前の処理は 1 種類のみを実施してもよいが、複数の処理を組み合わせてもよい。

【 0 1 2 6 】

潤滑被膜層形成前の処理は、ピン 5 とボックス 8 とで同じ処理を実施してもよいし、ピン 5 とボックス 8 とで異なる処理を実施してもよい。

【 実施例 】

【 0 1 2 7 】

以下、本発明の実施例を説明する。ただし、本発明は実施例により制限されるものではない。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、特に指定しない限り、質量 % を意味する。

40

【 0 1 2 8 】

本実施例において、新日鐵住金株式会社製の V A M 2 1（登録商標）を用いた。V A M 2 1（登録商標）は外径：1 7 7 . 8 0 mm（7 インチ）、肉厚 1 1 . 5 0 6 mm（0 . 4 5 3 インチ）の管用ねじ継手である。鋼種は、炭素鋼であった。炭素鋼の組成は、C：0 . 2 4 %、S i：0 . 2 3 %、M n：0 . 7 %、P：0 . 0 2 %、S：0 . 0 1 %、C u：0 . 0 4 %、N i：0 . 0 5 %、C r：0 . 9 5 %、M o：0 . 1 5 %、残部：F e 及び不純物であった。

50

【 0 1 2 9 】

各試験番号のピン表面及びボックス表面に対し、表 1 に示すとおり、下地処理を実施した。表 1 の「下地処理」欄の数字は、下地処理を行った順番を示す。たとえば、「1. 研削仕上げ、2. 磷酸 Zn」の場合、研削仕上げを行った後で、磷酸 Zn 化成処理を実施した。サンドブラスト加工では砥粒 Mesh 100 を用いて、表面粗さを形成した。各試験番号の算術平均粗さ Ra は表 1 に示すとおりであった。算術平均粗さ Ra は、JIS B 0601 (2013) に基づいて測定した。算術平均粗さ Ra の測定には、エスアイアイ・ナノテクノロジー社製 走査型プローブ顕微鏡 SPI 3800N を用いた。測定条件は、取得データ数の単位としてサンプルの $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ の領域で、取得データ数 1024×1024 とした。Zn - Ni 合金の膜厚は上述の測定方法により測定した。

10

【 0 1 3 0 】

【表 1】

TABLE1

| 試験番号 | ピン | | ボックス | |
|------|-----------|-------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| | 下地処理 | 算術平均粗さRa (μm) | 下地処理 | 算術平均粗さRa (μm) |
| 1 | 1.研削仕上げ | 0.3 | 1.研削仕上げ | 0.3 |
| 2 | 1.研削仕上げ | 0.3 | 1.研削仕上げ | 0.3 |
| | 2.磷酸Zn | 1.0 | 2.磷酸Mn | 1.2 |
| 3 | 1.研削仕上げ | 0.3 | 1.研削仕上げ | 0.3 |
| | 2.磷酸Zn | 1.0 | 2.磷酸Mn | 1.2 |
| 4 | 1.研削仕上げ | 0.3 | 1.研削仕上げ | 0.3 |
| | 2.磷酸Zn | 1.0 | 2.磷酸Mn | 1.2 |
| 5 | 1.研削仕上げ | 0.3 | 1.研削仕上げ | 0.3 |
| | 2.磷酸Zn | 1.0 | 2.Zn-Niめっき(膜厚 $8.0\mu\text{m}$) | 0.5 |
| 6 | 1.研削仕上げ | 0.3 | 1.研削仕上げ | 0.3 |
| | 2.サンドブラスト | 1.8 | 2.サンドブラスト | 1.8 |
| 7 | 1.研削仕上げ | 0.3 | 1.研削仕上げ | 0.3 |
| | 2.サンドブラスト | 1.8 | 2.サンドブラスト | 1.8 |
| 8 | 1.研削仕上げ | 0.3 | 1.研削仕上げ | 0.3 |
| | 2.磷酸Zn | 1.0 | 2.磷酸Mn | 1.2 |
| 9 | 1.研削仕上げ | 0.3 | 1.研削仕上げ | 0.3 |
| | 2.磷酸Zn | 1.0 | 2.磷酸Mn | 1.3 |
| 10 | 1.研削仕上げ | 0.3 | 1.研削仕上げ | 0.3 |
| | 2.磷酸Zn | 1.0 | 2.磷酸Mn | 1.3 |

20

30

40

【 0 1 3 1 】

その後、表 2 に示す組成を有する組成物を用いて、潤滑被膜層を形成して、各試験番号のピン及びボックスを準備した。表 2 中、「組成物の不揮発性成分組成」の欄のカッコ内には、組成物の不揮発性成分の合計量に基づく質量%での含有量を示す。 Cr_2O_3 は、日本化学工業株式会社製の製品名グリーン F 3 を用いた。金属石鹸は、大日本インキ化学工業株式会社製 Ca - STEARATE を用いた。ワックスは、日本精蠟株式会社製のパラフィンワックスを用いた。塩基性芳香族有機酸金属塩は、塩基性 Ca スルホネートとして、CHEMTURA 社製の製品名 Calcinate (登録商標) C400CLR (

50

塩基価 400 mg KOH / g) を用いた。潤滑性粉末は、黒鉛の場合、日本黒鉛工業株式会社製の黒鉛粉末、製品名青 P (灰分 3.79 %、結晶度 96.9 %、平均粒径 7 μm) を用いた。潤滑性粉末は、PTFE の場合、ダイキン工業株式会社製の製品名ルブロン (登録商標) L - 5 F を用いた。揮発性有機溶剤は、E x x o n 社製の製品名 E x x o l (登録商標) D 4 0 を用いた。なお、試験番号 8 では、潤滑被膜層形成用組成物の代わりに、API 規格 BUL 5 A 2 に規定されたコンパウンドグリースを用いた。なお、このコンパウンドグリースは、鉛などの重金属を含有し、人体や環境に有害であるが、潤滑性は良好であるため、これを後述のオーバートルク性能評価の基準とした。

【 0 1 3 2 】

【表 2】

TABLE2

| 試験番号 | 組成物の不揮発性成分組成 (カッコ内の数値は質量%での含有量) | | | | | 有機溶剤 (不揮発性成分 合計量 100部 あたり) | 塗布 方法 |
|------|------------------------------------|----------------------|-----------------------|-------------------------|--------------|----------------------------------------|------------|
| | Cr ₂ O ₃ | 金属 石鹸 | ワックス | 塩基性芳香族 有機酸金属塩 | 潤滑性 粉末 | | |
| 1 | (1) | ステアリン 酸Ca (19) | パラフィン ワックス (20) | 塩基性Ca スルホネート (60) | 無 | 30部 | 常温 スプレー |
| 2 | (5) | ステアリン 酸Ca (10) | パラフィン ワックス (15) | 塩基性Ca スルホネート (70) | 無 | 30部 | 常温 スプレー |
| 3 | (10) | ステアリン 酸Ca (15) | パラフィン ワックス (10) | 塩基性Ca スルホネート (65) | 無 | 30部 | 常温 スプレー |
| 4 | (20) | ステアリン 酸Ca (4) | パラフィン ワックス (5) | 塩基性Ca スルホネート (71) | 無 | 30部 | 常温 スプレー |
| 5 | (15) | ステアリン 酸Ca (17) | パラフィン ワックス (15) | 塩基性Ca フェネート (48) | 黒鉛 (5) | 無 | 加熱 スプレー |
| 6 | (10) | ステアリン 酸Ca (10) | パラフィン ワックス (10) | 塩基性Ca サリシレート (60) | PTFE (10) | 30部 | 常温 スプレー |
| 7 | (25) | ステアリン 酸Ca (10) | パラフィン ワックス (10) | 塩基性Ca サリシレート (45) | PTFE (10) | 30部 | 常温 スプレー |
| 8 | API規格BUL 5A2に規定されたコンパウンドグリース | | | | | | 刷毛 |
| 9 | 無 | ステアリン 酸Ca (15) | パラフィン ワックス (10) | 塩基性Ca スルホネート(75) | 無 | 30部 | 常温 スプレー |
| 10 | CaF ₂ (10) | ステアリン 酸Ca (10) | パラフィン ワックス (10) | 塩基性Ca スルホネート(60) | PTFE (10) | 30部 | 常温 スプレー |

【 0 1 3 3 】

[試験番号 1]

試験番号 1 では、ピン表面及びボックス表面に対し、機械研削仕上げを行った。その上に、潤滑被膜層を形成するための組成物を常温 (約 20) でスプレー塗布して、潤滑被膜層を形成した。膜厚は、所定のスプレー圧力及び対象面までの距離から、単位面積及び単位時間当たりの塗布される組成物の重量とその比重を用いて、目標平均膜厚を算出し、その値が 120 ~ 150 μm の範囲になるようにした。

【 0 1 3 4 】

[試験番号 2 ~ 試験番号 4]

試験番号 2 ~ 試験番号 4 では、ピン表面及びボックス表面に対し、機械研削仕上げを行った。ピン表面に対しては、75 ~ 85 の燐酸亜鉛用化成処理液中に 10 分間浸漬して、厚さ 10 μm の燐酸亜鉛被膜を形成した。ボックス表面に対しては、80 ~ 95 の燐

10

20

30

40

50

酸マンガン用化成処理液中に10分間浸漬して、厚さ12 μm の磷酸マンガン被膜を形成した。その上に、潤滑被膜層を形成するための組成物を常温(約20)でスプレー塗布して、潤滑被膜層を形成した。膜厚は、所定のスプレー圧力及び対象面までの距離から、単位面積及び単位時間当たりの塗布される組成物の重量とその比重を用いて、目標平均膜厚を算出し、その値が120 ~ 150 μm の範囲になるようにした。

【0135】

[試験番号5]

試験番号5では、ピン表面に対し、機械研削仕上げを行った。75 ~ 85 の磷酸亜鉛用化成処理液中に10分間浸漬して、厚さ10 μm の磷酸亜鉛被膜を形成した。その上に、潤滑被膜層を形成するための組成物を常温(約20)でスプレー塗布して、潤滑被膜層を形成した。膜厚は、所定のスプレー圧力及び対象面までの距離から、単位面積及び単位時間当たりの塗布される組成物の重量とその比重を用いて、目標平均膜厚を算出し、その値が120 ~ 150 μm の範囲になるようにした。

【0136】

ボックス表面に対し、機械研削仕上げを行った。その上に、電気めっきによりZn - Ni合金めっきを実施して、Zn - Ni合金めっき層を形成した。Zn - Ni合金めっき浴は、大和化成株式会社製の商品名ダインジニアロイN - PLを使用した。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: 2 A / dm^2 、及び、処理時間: 18分であった。Zn - Ni合金めっき層の組成は、Zn: 85%及びNi: 15%であった。その上に、潤滑被膜層を形成するための組成物を加熱(約110)スプレー塗布して、徐冷し、潤滑被膜層を形成した。膜厚は、所定のスプレー圧力及び対象面までの距離から、単位面積及び単位時間当たりの塗布される組成物の重量とその比重を用いて、目標平均膜厚を算出し、その値が120 ~ 150 μm の範囲になるようにした。

【0137】

[試験番号6及び試験番号7]

試験番号6及び試験番号7では、ピン表面及びボックス表面に対し、機械研削仕上げを行った。その後、プラスト加工により表面粗さを形成した。その上に、潤滑被膜層を形成するための組成物を常温(約20)でスプレー塗布して、潤滑被膜層を形成した。膜厚は、所定のスプレー圧力及び対象面までの距離から、単位面積及び単位時間当たりの塗布される組成物の重量とその比重を用いて、目標平均膜厚を算出し、その値が120 ~ 150 μm の範囲になるようにした。

【0138】

[試験番号8]

試験番号8では、ピン表面及びボックス表面に対し、機械研削仕上げを行った。ピン表面に対しては、75 ~ 85 の磷酸亜鉛用化成処理液中に10分間浸漬して、厚さ10 μm の磷酸亜鉛被膜を形成した。ボックス表面に対しては、80 ~ 95 の磷酸マンガン用化成処理液中に10分間浸漬して、厚さ12 μm の磷酸マンガン被膜を形成した。その上に、API規格ドープを刷毛で塗布した。API規格ドープとは、API Bul 5 A 2に準拠して製造された油井管用ねじ用コンパウンドグリースである。API規格ドープの組成はグリースを基材とし、黒鉛粉: 18 \pm 1.0%、鉛粉: 30.5 \pm 0.6%、及び銅フレーク: 3.3 \pm 0.3%含有すると規定されている。なお、この成分範囲においては、油井管用ねじ用コンパウンドグリースは同等の性能を有すると理解されている。

【0139】

[試験番号9]

試験番号9では、ピン表面及びボックス表面に対し、機械研削仕上げを行った。ピン表面に対しては、75 ~ 85 の磷酸亜鉛用化成処理液中に10分間浸漬して、厚さ10 μm の磷酸亜鉛被膜を形成した。ボックス表面に対しては、80 ~ 95 の磷酸マンガン用化成処理液中に10分間浸漬して、厚さ12 μm の磷酸マンガン被膜を形成した。その上に、潤滑被膜層を形成するための組成物を常温(約20)でスプレー塗布して、潤滑被膜層を形成した。膜厚は、所定のスプレー圧力及び対象面までの距離から、単位面積及び

単位時間当たりの塗布される組成物の重量とその比重を用いて、目標平均膜厚を算出し、その値が $120 \sim 150 \mu\text{m}$ の範囲になるようにした。試験番号9では、組成物中に Cr_2O_3 が含有されなかった。

【0140】

[試験番号10]

試験番号10では、ピン表面及びボックス表面に対し、機械研削仕上げを行った。ピン表面に対しては、 $75 \sim 85$ の磷酸亜鉛用化成処理液中に10分間浸漬して、厚さ $10 \mu\text{m}$ の磷酸亜鉛被膜を形成した。ボックス表面に対しては、 $80 \sim 95$ の磷酸マンガン用化成処理液中に10分間浸漬して、厚さ $12 \mu\text{m}$ の磷酸マンガン被膜を形成した。その上に、潤滑被膜層を形成するための組成物を常温(約 20)でスプレー塗布して、潤滑被膜層を形成した。膜厚は、所定のスプレー圧力及び対象面までの距離から、単位面積及び単位時間当たりの塗布される組成物の重量とその比重を用いて、目標平均膜厚を算出し、その値が $120 \sim 150 \mu\text{m}$ の範囲になるようにした。試験番号10では、組成物の成分として Cr_2O_3 の代わりに CaF_2 を含有させた。

【0141】

[耐焼付き性評価試験]

耐焼付き性評価は、繰返し締結試験により行った。試験番号1～試験番号10のピン及びボックスを用いて、室温(20)でねじ締め及びねじ戻しを繰返し、耐焼付き性を評価した。締結トルクは $24350 \text{ N} \cdot \text{m}$ とした。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、ねじ部及び金属シール部焼付きの発生状況を確認した。金属シール部は焼付き発生で試験終了とした。ねじ部は焼付きが軽微であり、ヤスリなどの手入れによ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。最大繰返し締結回数は15回とした。耐焼付き性の評価指標は、ねじ部で回復不可能な焼付き、及び、金属シール部で焼付きのいずれも発生しない最大の締結回数とした。結果を表3の「耐焼付き性(ねじ部で回復不可能な焼付き、及び、金属シール部で焼付きのいずれも発生しないで締結できた回数(回))」欄に示す。

【0142】

【表3】

TABLE3

| 試験番号 | 耐焼付き性 (ねじ部で回復不可能な焼付き、 及び、金属シール部で焼付き のいずれも発生しないで 締結できた回数(回)) | オーバートルク性能 |
|------|-------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | 14 | 115 |
| 2 | 14 | 121 |
| 3 | 14 | 125 |
| 4 | 13 | 138 |
| 5 | 15 | 130 |
| 6 | 15 | 127 |
| 7 | 12 | 143 |
| 8 | 10 | 100 |
| 9 | 5 | 58 |
| 10 | 10 | 98 |

【0143】

[オーバートルク性能試験]

試験番号1～試験番号10のピン及びボックスを用いて、トルクオンショルダー抵抗 T' を測定した。具体的には、締付け速度 10 rpm 、締付けトルク $42.8 \text{ kN} \cdot \text{m}$ でねじ締めを行った。ねじ締めの際にトルクを測定し、図7に示す様なトルクチャートを作成した。図7中の T_s は、ショルダリングトルクを表す。図7中の MTV は、線分Lと、トルクチャートとが交わるトルク値を表す。線分Lは、ショルダリング後のトルクチャートにおける線形域の傾きと同じ傾きを持ち、同線形域と比べて回転数が 0.2% 多い直線である。通常、トルクオンショルダー抵抗 T' を測定する場合には、 T_y (イールドトルク)を使用する。しかしながら、本実施例では、イールドトルク(ショルダリング後に

におけるトルクチャートにおける、線形域と非線形域との境界)が不明瞭であった。そのため、線分Lを用いて、MTVを規定した。MTVとTsとの差分を、本実施例のトルクオンショルダー抵抗 T' とした。オーバートルク性能は、試験番号8において、潤滑被膜層の代わりにAPI規格ドープを使用した際のトルクオンショルダー抵抗 T' の数値を基準(100)として、本実施例のトルクオンショルダー抵抗 T' との相対値として求めた。結果を表3に示す。

【0144】

[評価結果]

表1～表3を参照して、試験番号1～試験番号7の管用ねじ継手の潤滑被膜層を形成する組成物は、 Cr_2O_3 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、焼付きが発生せず、優れた耐焼付き性を示した。さらに、オーバートルク性能が100を超え、優れたオーバートルク性能を示した。

10

【0145】

試験番号1～試験番号6の管用ねじ継手は、 Cr_2O_3 の含有量が1～20.0%であった。そのため、試験番号1～試験番号6の管用ねじ継手は、試験番号7の管用ねじ継手に比べて、焼付かずに締結できた回数が多く、試験番号7の管用ねじ継手よりもさらに優れた耐焼付き性を示した。

【0146】

一方、試験番号9の管用ねじ継手の潤滑被膜層を形成する組成物は Cr_2O_3 を含有しなかった。そのため、耐焼付き性及びオーバートルク性能が低かった。

20

【0147】

試験番号10の管用ねじ継手の潤滑被膜層を形成する組成物は、 Cr_2O_3 ではなく、フッ化カルシウム CaF_2 を含有した。そのため、耐焼付き性及びオーバートルク性能が低かった。

【0148】

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】

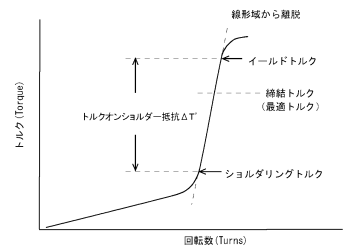
30

【0149】

- 1 管用ねじ継手
- 4 雄ねじ部
- 5 ピン
- 7 雌ねじ部
- 8 ボックス
- 10、13 金属シール部
- 11、12 ショルダー部
- 21 潤滑被膜層

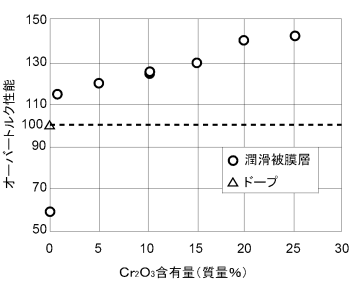
【図 1】

FIG. 1



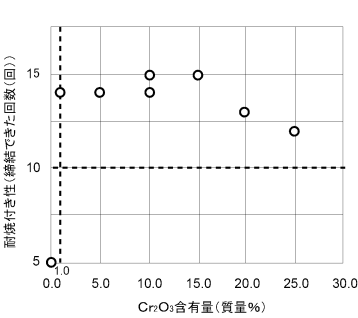
【図 2】

FIG. 2



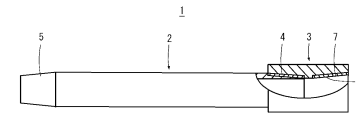
【図 3】

FIG. 3



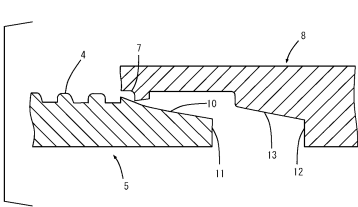
【図 4】

FIG. 4



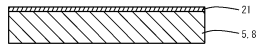
【図 5】

FIG. 5



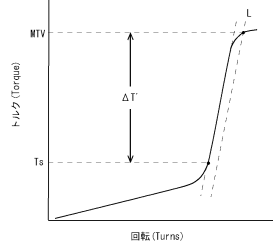
【図 6】

FIG. 6



【図 7】

FIG. 7



フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | | | F I | | |
|-------------|--------|-----------|---------|--------|---|
| C 1 0 M | 115/10 | (2006.01) | C 1 0 M | 115/10 | |
| C 1 0 M | 117/08 | (2006.01) | C 1 0 M | 117/08 | |
| C 1 0 M | 125/10 | (2006.01) | C 1 0 M | 125/10 | |
| C 1 0 M | 129/40 | (2006.01) | C 1 0 M | 129/40 | |
| C 1 0 M | 159/06 | (2006.01) | C 1 0 M | 159/06 | |
| C 1 0 N | 10/12 | (2006.01) | C 1 0 N | 10:12 | |
| C 1 0 N | 30/00 | (2006.01) | C 1 0 N | 30:00 | Z |
| C 1 0 N | 30/06 | (2006.01) | C 1 0 N | 30:06 | |
| C 1 0 N | 40/00 | (2006.01) | C 1 0 N | 40:00 | G |

(56)参考文献 国際公開第2009/057754(WO,A1)
 国際公開第2014/024755(WO,A1)
 特開2005-299693(JP,A)
 特開2017-115135(JP,A)
 実開昭53-10809(JP,U)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C 1 0 M
 C 1 0 N
 F 1 6 L
 C 2 3 C