(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
2014 年 2 月 13 日(13.02.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/024899 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 24/06 (2006.01) *B23K 20/12* (2006.01)
B22F 5/00 (2006.01) *C23C 26/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/071294

(22) 国際出願日: 2013 年 7 月 31 日(31.07.2013)

(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 2012-174839 2012 年 8 月 7 日(07.08.2012) JP

(71) 出願人: 国立大学法人東京海洋大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION TOKYO UNIVERSITY OF MARINE SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1088477 東京都港区港南四丁目５番７号 Tokyo (JP). 日立建機株式会社(HITACHI CONSTRUCTION MACHINERY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1128563 東京都文京区後楽二丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 志摩 政幸(SHIMA, Masayuki); 〒1358533 東京都江東区越中島二丁目１－６ 国立大学法人東京海洋大学内 Tokyo (JP). 菅原 隆志(SUGAWARA, Takashi); 〒1358533 東京都江東区越中島二丁目１－６ 国立大学法人東京海洋大学内 Tokyo (JP). 秋田 秀樹(AKITA, Hideki); 〒3000013 茨城県土浦市神立町６５０番地 日立建機株式会社 土浦工場内 Ibaraki (JP). 鈴木 基司(SUZUKI, Motoshi); 〒3000013 茨城県土浦市神立町６５０番地 日立建機株式会社 土浦工場内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 渡邉 勇, 外(WATANABE, Isamu et al.); 〒1600023 東京都新宿区西新宿７丁目５番８号 ＧＯＷＡ西新宿４階 Tokyo (JP).

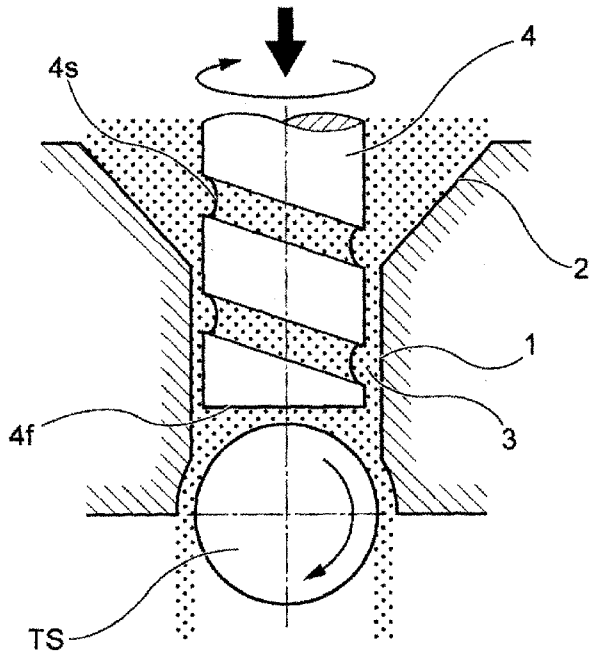
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

[続葉有]

(54) **Title**: SURFACE MODIFICATION METHOD FOR CARBON STEEL

(54) 発明の名称 : 炭素鋼の表面改質方法

FIG. 1



(57) **Abstract**: The present invention relates to a surface modification method for carbon steel, by which surface modified steel having both corrosion resistance and abrasion resistance in seawater is obtained. A surface modification method for carbon steel, wherein processing for embedding hard powder harder than a round shaft of the carbon steel in the surface of the round shaft of the carbon steel is performed by rotating the round shaft, bringing the tip of a tool into contact with the outer peripheral surface of the round shaft, relatively moving the round shaft and the tool in the axial direction of the round shaft while rotating the tool, and supplying the hard powder into a contact portion between the round shaft and the tool, processing for embedding metal in the surface of the round shaft is performed by rotating the round shaft in which the hard powder is embedded, bringing the tip of a pin containing metal having a higher ionization tendency than the carbon steel into contact with the outer peripheral surface of the round shaft, and relatively moving the round shaft and the pin in the axial direction of the round shaft while rotating the pin, and thereby a hard film and a metal film coexist on the surface of the round shaft.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/024899 A1

MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

本発明は、海水中における耐食性と耐摩耗性を併せ持つ表面改質鋼とする炭素鋼の表面改質方法に関する。炭素鋼の表面改質方法は、炭素鋼の丸軸を回転させ、工具の先端を丸軸の外周面に接触させ、工具を回転させながら丸軸と工具とを丸軸の軸方向に相対移動させ、丸軸よりも硬い硬質粉末を丸軸と工具との接触部分に供給することにより、丸軸の表面に硬質粉末の埋め込み処理をし、硬質粉末が埋め込まれた丸軸を回転させ、炭素鋼よりもイオン化傾向の高い金属を含有したピンの先端を丸軸の外周面に接触させ、ピンを回転させながら丸軸とピンとを丸軸の軸方向に相対移動させることにより、丸軸の表面に金属の埋め込み処理をし、丸軸の表面に硬質膜と金属膜とを共存させる。

明細書

【発明の名称】炭素鋼の表面改質方法

【技術分野】

【０００１】

本発明は、炭素鋼に表面改質を施すことにより耐食性および耐摩耗性を付与することができる炭素鋼の表面改質方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

近年、海洋資源の利活用が注目されている。そのために使われる機器には、海水と直接接触するしゅう動部が存在するため、海水中で耐久性をもつ摩擦材が必要とされる。

海水中で用いられる摩擦材では、耐食性と耐摩耗性および低摩擦が要求されるが、これらを共に満足する材料はほとんどないのが現状である。テフロン（登録商標）（ＰＴＦＥ）等の高分子材料は耐食性と低摩擦を有するものの、強度が比較的低いため、高面圧下での使用には難がある。

一方、ステンレス鋼やチタン合金などは、耐食性と強度の面で優れているが、焼付きを生じ易いため、しゅう動材としての使用にはやはり難がある。

【０００３】

このような状況を踏まえ、鉄鋼材やアルミニウム合金等の基材の表面に硬質薄膜を形成して耐摩耗性を高めることが一般的に行われている。

基材の表面に硬質薄膜を形成する方法として、機能材料を摩擦発熱により加熱軟化させて基材の表面に機能材料よりなる薄膜を形成する方法（特許文献１）やアーク式イオンプレーティング法により薄膜を形成する方法（特許文献２および３）が知られていた。

しかしながら、機能材料を高い摩擦熱によって加熱軟化させて薄膜を形成する方法では基材自体が熱の影響で変形する恐れがある等の問題点があった。また、アーク式イオンプレーティング法により薄膜を形成する方法では真空発生装置や複数の処理室を備えた大掛かりな装置が必要でコストが高くつく等の問題点があった。

【０００４】

そこで、本発明者らは、特許文献４において、丸軸を回転させ、外周面に螺旋溝を形成した工具の平坦な又は円錐状をした先端面を、前記丸軸の外周面に線又は点接触させ、該工具の回転に伴って、前記丸軸よりも硬い微細な硬質粉末を前記丸軸と工具との接触部分へ送り込むことにより、前記丸軸の表面に前記硬質粉末を埋め込むことを特徴とする丸軸表面の改質方法（請求項１）を提案した。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特開２００６－１０２８０３号公報

【特許文献２】特開平７－１１８８３２号公報

【特許文献３】特開２００４－１３８１２８号公報

【特許文献４】特開２０１０－１７２９９５号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明者らが特許文献４において提案した改質方法によれば、丸軸の表面に硬質粉末が埋め込まれて方向性のない硬質膜が島状に創成されるので、耐摩耗性が向上し、また、工具と丸軸とが丸軸の軸方向に相対的に移動しながら線接触又は点接触して回転するので、高い熱が発生せず、このため、丸軸の歪みや変形が抑制される等の効果が得られた。

しかしながら、上記改質方法では、基材の耐摩耗性は向上させることができるが、耐食性を向上させることができず、特に基材が一般的な機械材料である炭素鋼の場合には耐食性が不足しているため､海水中で摩擦材として使用することができないという問題がある。

本発明は、上述の事情に鑑みなされたもので、工業的に広く用いられている機械材料である炭素鋼に表面改質を施すことにより、海水中における耐食性と耐摩耗性を併せ持つ表面改質鋼とすることができる炭素鋼の表面改質方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

上述の目的を達成するため、本発明の炭素鋼の表面改質方法は、炭素鋼の丸軸を回転させ、工具の先端を前記丸軸の外周面に接触させ、前記工具を回転させながら前記丸軸と工具とを丸軸の軸方向に相対移動させ、前記丸軸よりも硬い硬質粉末を前記丸軸と工具との接触部分に供給することにより、前記丸軸の表面に前記硬質粉末の埋め込み処理をし、前記硬質粉末が埋め込まれた前記丸軸を回転させ、炭素鋼よりもイオン化傾向の高い金属を含有したピンの先端を前記丸軸の外周面に接触させ、前記ピンを回転させながら前記丸軸とピンとを丸軸の軸方向に相対移動させることにより、前記丸軸の表面に炭素鋼よりもイオン化傾向の高い金属の埋め込み処理をし、前記丸軸の表面に、前記硬質粉末の埋め込み処理により形成された硬質膜と前記炭素鋼よりもイオン化傾向の高い金属の埋め込み処理により形成された金属膜とを共存させることを特徴とする。

【０００８】

本発明によれば、炭素鋼の丸軸の表面に硬質粉末（例えば、Ｓｉ粉末）が埋め込まれ、

炭素鋼の丸軸の表面に方向性のない島状の硬質膜が形成されて耐摩耗性が向上する。そして、粉末改質処理後に炭素鋼よりもイオン化傾向の高い金属、例えばＺｎを含有したピンによる丸軸の表面への摩擦コート過程で激しいせん断とそれに伴う温度上昇により硬質膜の炭素鋼への密着性が向上するため、耐摩耗性が更に向上する。また、Ｚｎを含有したピンによる摩擦コート処理により、炭素鋼の丸軸の表面にＺｎが埋め込まれ、炭素鋼の丸軸の表面に方向性のない島状のＺｎ膜が形成されるため、Ｚｎによる犠牲防食作用が得られ、炭素鋼の表面の腐食を防止することができ、海水中において優れた耐食性を発揮する。

【０００９】

本発明の好ましい態様によれば、前記硬質粉末はＳｉ粉末からなることを特徴とする。

本発明の好ましい態様によれば、前記硬質粉末は、金属粉末、セラミックス粉末、ダイアモンド粉末、カーボンナノチューブの少なくとも１種類よりなることを特徴とする。

本発明によれば、硬質粉末は、丸軸の材質よりも硬い、金属粉末、セラミックス粉末（例えば、窒化チタン粉末、窒化アルミ粉末、窒化クロム粉末、タングステンカーバイト粉末、炭化ケイ素粉末）、ダイアモンド粉末、カーボンナノチューブなどの一種類、又は、複数種類を混合したものである。

【００１０】

本発明の好ましい態様によれば、前記硬質粉末に加えて高速度鋼粒子を供給し、前記丸軸の表面に前記硬質膜と前記金属膜と高速度鋼膜とを共存させることを特徴とする。

本発明によれば、炭素鋼の丸軸の表面に硬質膜と炭素鋼よりもイオン化傾向の高い金属膜（例えばＺｎ膜）と高速度鋼膜とを共存させることができる。高速度鋼膜（ＨＳＳ膜）はＨｖ１０００を超す硬さを有しているため、丸軸表面の耐摩耗性が向上する。

【００１１】

本発明の好ましい態様によれば、前記硬質粉末を、該硬質粉末よりも大きな外径の高速度鋼粒子と共に供給することを特徴とする。

本発明によれば、硬質粉末を高速度鋼粒子（ＨＳＳ粒子）と共に丸軸と工具との接触部分に供給することにより、流動性が良い球状のＨＳＳ粒子の周囲に硬質粉末が付着して運搬されるので、硬質粉末を工具と丸軸との接触部分へ効率よく供給することができる。また、ＨＳＳ粒子は、硬質粉末どうしを適度に分散させて、過度な凝集を防ぎ、ＨＳＳ粒子が転がることにより、大規模な焼き付きを防ぐ作用もある。

【００１２】

本発明の好ましい態様によれば、前記炭素鋼よりもイオン化傾向の高い金属を含有したピンは、Ｚｎピン又はＺｎ合金ピンからなることを特徴とする。

本発明の好ましい態様によれば、前記ピンは中空ピンからなることを特徴とする。

本発明によれば、炭素鋼よりもイオン化傾向の高い金属を含有したピンによる摩擦コート処理の際に、中空ピンを用いることにより中実ピンより低い荷重で所期の摩擦熱を発生させることができ、改質層の減耗低下に中空ピンの方が有利である。

【００１３】

本発明の好ましい態様によれば、前記炭素鋼よりもイオン化傾向の高い金属の埋め込み処理の後に、前記丸軸を回転させ、仕上げ用工具の先端を前記丸軸の外周面に接触させ、前記仕上げ用工具を回転させながら前記丸軸と仕上げ用工具とを丸軸の軸方向に相対移動させ、仕上げ処理を行うことを特徴とする。

本発明によれば、改質処理によって丸軸の表面粗さは粗くなるが、仕上げ処理によって丸軸の表面粗さを改善することができ、丸軸の表面を平滑にすることができる。

【００１４】

本発明の好ましい態様によれば、前記丸軸の改質面における炭素鋼よりもイオン化傾向の高い金属膜の被覆率は、少なくとも２０％であることを特徴とする。

本発明によれば、丸軸の改質面における炭素鋼よりもイオン化傾向の高い金属膜、例えばＺｎ膜の被覆率を少なくとも２０％とすることにより、Ｚｎが被覆されている領域ではＺｎ自体による防食効果が得られ、Ｚｎが被覆されていない領域である暴露域ではＺｎによる犠牲防食作用が得られる。

【発明の効果】

【００１５】

本発明によれば、炭素鋼に硬質粉末による改質処理を施し、この改質処理により形成された改質面に炭素鋼よりもイオン化傾向の高い金属、例えばＺｎを含有したピンによる摩擦コート処理を施すことにより、海水中における耐食性と耐摩耗性を併せ持つ表面改質鋼とすることができる。この表面改質鋼は無潤滑および油潤滑中においても高周波焼入材よりも高い耐摩耗性を発揮する。

本発明によれば、炭素鋼の丸軸と工具又はピンとが丸軸の軸方向に相対的に移動しながら線接触又は点接触して回転するので、高い熱が発生せず、このため、丸軸の歪みや変形が抑制され、しかも、丸軸の摩耗は極めて少なく、高熱・高荷重に耐えられる特殊な工具や装置も必要としない。

【図面の簡単な説明】

【００１６】

【図１】図１は、本発明に係る炭素鋼の表面改質方法の第一改質処理工程を示す模式的断面図である。

【図２】図２は、第一改質処理工程における試験片と工具との関係を示す模式的斜視

図である。

【図３】図３は、第二改質処理工程における試験片とＺｎピンとの関係を示す模式的斜視図である。

【図４Ａ】図４Ａは、仕上げ処理工程における試験片と円錐状工具との関係を示す図であり、図４Ａは側面図である。

【図４Ｂ】図４Ｂは、仕上げ処理工程における試験片と円錐状工具との関係を示す図であり、図４Ｂは正面図である。

【図５】図５は、表面改質処理工程と改質面の様子を示す図である。

【図６】図６は、後処理を施した面に対してＥＤＸ（エネルギー分散形Ｘ線分光器）による元素分析を行った結果を示す図である。

【図７】図７は、改質面をラッピングした後にピクリン酸溶液でエッチング処理を行った後に得られた組織の光学顕微鏡観察結果を示す図である。

【図８】図８は、改質面をラッピングして測定したマイクロビッカース硬さを示す図である。

【図９】図９は、人工海水浸漬による腐食の進行状況を示す図である。

【図１０】図１０は、２週間の浸漬試験後に超音波洗浄を行ってから測定した表面の粗さを、浸漬試験前の表面の粗さを基準にして表面の粗さの比として表示した図である。

【図１１】図１１は、交叉円筒形式の点接触往復摩擦の試験形態を示す図である。

【図１２Ａ】図１２Ａは、改質処理材と基準となる材料の大気中無潤滑における摩擦係数の経時変化を示す図である。

【図１２Ｂ】図１２Ｂは、改質処理材と基準となる材料の潤滑油中における摩擦係数の経時変化を示す図である。

【図１２Ｃ】図１２Ｃは、改質処理材と基準となる材料の人工海水中における摩擦係数の経時変化を示す図である。

【図１３】図１３は、改質処理材の耐摩耗性を基準となる材料（基材）と比較した結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【００１７】

以下、本発明に係る炭素鋼の表面改質方法の実施形態を図１乃至図１３を参照して説明する。図１乃至図１３において、同一または相当する構成要素には、同一の符号を付して重複した説明を省略する。以下に述べる実施形態において、炭素鋼よりもイオン化傾向の高い金属としてＺｎを用いている。

【００１８】

図１は、本発明に係る炭素鋼の表面改質方法の第一改質処理工程を示す模式的断面図である。図１に示すように、炭素鋼の表面改質方法を実施する装置は、下端が開口した筒状部１と、筒状部１の上端部に接続されている漏斗状部２とを備えている。試験片（ｔｅｓｔ　ｓｐｅｃｉｍｅｎ）ＴＳは、筒状部１の下端開口部に設置されている。本実施形態では、試験片ＴＳとして、直径１０mm，長さ１２０mmの炭素鋼（Ｓ４５Ｃ）の丸棒（丸軸）を用いている。筒状部１内には工具挿入孔３が形成されており、工具挿入孔３に円柱状の工具４が挿入されている。工具挿入孔３の内径は工具４の外径よりやや大きく設定されている。漏斗状部２には、ホッパー（図示せず）等から硬質粉末としてのＳｉ粉末（ケイ素粉末）が連続的に供給されるようになっている。本実施形態では、Ｓｉ粉末として、＃３００メッシュのものを用い、またＳｉ粉末の流動性を高めるために平均粒径５０μｍのハイス球状粒子（高速度鋼（ＨＳＳ）粒子）をかさ比で１：９の割合（Ｓｉ粉末１に対してハイス粒子９の割合）で混合している。工具４は、炭化タングステン（ＷＣ）など、硬くて耐摩耗性のある材料を素材とした円柱体よりなる。工具４には、工具挿入孔３に挿入されている部分の外周面に螺旋溝４ｓが形成されている。工具４は平坦な或いは円錐状の先端面４ｆを有している。工具４の基端部はボール盤等の工作機械に取り付けられており、工具４を回転させながら、先端面４ｆを介して丸棒（丸軸）からなる試験片ＴＳに対し荷重を加えられるようになっている。

【００１９】

図１に示すように構成された装置を用いて丸棒からなる試験片ＴＳの表面を改質するには、工具４の先端面４ｆを試験片ＴＳの外周面に線接触又は点接触させ、漏斗状部２にＳｉ粉末とハイス粒子を連続的に供給する。そして、工具４を回転させるとともに試験片ＴＳを回転させる。工具４の回転に伴い、螺旋溝４ｓによってＳｉ粉末とハイス粒子が工具４と試験片ＴＳとの接触部へ送り込まれる。工具４は、回転させながら試験片ＴＳの表面に沿って試験片ＴＳの軸方向に移動させる。工具４は試験片ＴＳの軸方向に複数回往復移動させると良い。なお、工具４を移動させる代わりに試験片ＴＳを試験片ＴＳの軸方向に移動させてもよい。

【００２０】

図２は、第一改質処理工程における試験片ＴＳと工具４との関係を示す模式的斜視図である。図２に示すように、試験片ＴＳを回転させ、かつ工具４を回転させるとともに試験片ＴＳの表面に沿って試験片ＴＳの軸方向に移動させて改質処理を行う。このときの処理条件を表１に示す。

【表１】

工具	外径８mmのエンドミル（WC製）
押付荷重（W）	９８N
工具回転速度（N_T）	５７０ｒｐｍ
工具移動速度（V_T）	０．１mm／ｓ
試験片回転速度（N_R）	６０ｒｐｍ

【００２１】

改質処理工程中、工具４の先端面４ｆと試験片ＴＳの外周面とは線接触又は点接触して回転及び摺動しているため、大きな荷重を加えなくても、接触部に送り込まれたＳｉ粉末と試験片ＴＳとの間には高面圧が作用して、冷間溶着、即ち、高い接触圧力又はせん断力による低温下での溶着が生ずる。この結果、試験片ＴＳの外周面にＳｉ粉末が埋め込まれ、試験片ＴＳの表面に方向性のない島状の硬質膜が形成されて、耐摩耗性が大幅に向上する。

また、試験片ＴＳの表面は高面圧とせん断力を受けて摩耗するが、その摩耗粉のほとんどはＳｉ粉末と混じり合って再移着が生じるため、結果的に、試験片ＴＳの摩耗はきわめて少なく、しかも、高温が発生しないため、試験片ＴＳの歪みや変形を抑制できる。

【００２２】

次に、図１に示す同一の装置を用い、Ｓｉ粉末およびハイス粒子は除去し、かつ工具４をＺｎピン（亜鉛ピン）に換えてセットし、Ｚｎピンの端面を試験片ＴＳの外周面に接触させて摩擦することにより第二改質処理工程を行う。

第二改質処理工程を行う前に、改質に用いる摩擦ピン形状（中実と中空）による影響を、予め丸軸を（Ｓｉ＋ＨＳＳ）粉末により処理した面に対して調べた。その方法は、先ずＺｎピン（中実と中空）で処理、その上にリン青銅ピン（中実と中空）で処理し、処理時の摩擦温度，処理後の面の観察，寸法変化，及びピンの状態観察を実施した。同一荷重，同一回転速度において、Ｚｎピン処理時では中実ピン処理では最高で１２１℃、中空ピン処理では最高で２４９℃の温度が生じ、リン青銅ピン処理時にはそれぞれ８７℃及び３０５℃の温度が生じた。これらの結果は、中実ピンに比べ中空ピンの方が高温状態が生じやすいことを示している。

処理後の寸法変化（直径の変化）を測定すると、Ｚｎピン処理後には初期（改質前）の寸法に対して、中実ピンでは２１μｍの減少、中空ピンでは５μｍの増加となり、リン青銅ピン処理後には初期（改質前）の寸法に対して、中実ピンでは２２μｍの減少、中空ピンでは４μｍの増加となった。これらの結果は、発生する摩擦温度と附合しており、中空

ピンに比べて中実ピンでは（Ｓｉ＋ＨＳＳ）粉末による改質層を磨滅させてしまいやすいこと、またピン材料の移着層も生じにくいことを示している。以上の予備実験から、摩擦ピンとしてのＺｎピンは中空ピンが好ましいことが分かったので、第二改質処理工程には中空ピン（外径１０ｍｍ，内径６ｍｍ，長さ３０ｍｍ）を用いた。

【００２３】

図３は、第二改質処理工程における試験片ＴＳとＺｎピン５との関係を示す模式的斜視図である。図３に示すように、試験片ＴＳを回転させ、かつＺｎピン５を回転させるとともに試験片ＴＳの表面に沿って試験片ＴＳの軸方向に移動させて改質処理を行う。このときの押付荷重（Ｗ）は約１５Ｎ、Ｚｎピン５の回転速度（N_T）は２０００ｒｐｍとし、その他の処理条件は粉末による処理条件と同じである（表１参照）。なお、Ｚｎピン５を移動させる代わりに試験片ＴＳを試験片ＴＳの軸方向に移動させてもよい。

改質処理工程中、Ｚｎピン５の円筒端面５ｆと試験片ＴＳの外周面とは線接触又は点接触して回転及び摺動しているため、大きな荷重を加えなくても、Ｚｎピン５と試験片ＴＳとの間には高面圧が作用して、冷間溶着、即ち、高い接触圧力又はせん断力による溶着が生ずる。なお、第１改質処理における粉末を介しての摩擦では高温は発生しないが、Ｚｎピン摩擦は固体同士の直接接触であるため、１００～１５０℃の高温が発生する。この結果、試験片ＴＳの外周面にＺｎが埋め込まれ、試験片ＴＳの表面に方向性のない島状のＺｎ膜が形成されて、耐食性が大幅に向上する。

【００２４】

次に、試験片ＴＳの改質面の表面粗さの改善を目的に円錐状工具を用いて後処理（潤滑油中でのバニシ仕上）を行う。

図４Ａ，４Ｂは、仕上げ処理工程における試験片ＴＳと円錐状工具６との関係を示す斜視図であり、図４Ａは側面図、図４Ｂは正面図である。円錐状工具６にはＤＬＣ膜付超硬工具を用いている。図４Ａ，４Ｂに示すように、円錐状工具６の円錐面６ｃを潤滑下で試験片ＴＳの外周面に押し付けた状態で試験片ＴＳを回転させ、かつ円錐状工具６を回転させるとともに試験片ＴＳの表面に沿って試験片ＴＳの軸方向に移動させてバニシ仕上げ処理を行う。これにより、試験片ＴＳの表面粗さを改善して平滑にする。

【００２５】

図５に、表面改質処理工程と改質面の様子を示す。ハイス（ＨＳＳ）粒子をキャリアとするＳｉ粉末による処理では、炭素鋼の表面は黒みを帯びたざらつきのある面となっている（上段の図）。このＳｉ粉末処理した面をＺｎピンで摩擦すると、黒みは点在するものの全体的に白っぽい面となる（中央の図）。引き続いて後処理（バニシ仕上）を行うと、光沢をもつ面が一様に創成される（下段の図）。これらの処理による丸棒の直径増Δｄは、５３

μｍ程度である。

後処理を施した面に対してＥＤＸ（エネルギー分散形Ｘ線分光器）による元素分析を行った結果を、図６に示す。右上及び左下の画像から明らかなように、Ｆｅがリッチな領域はＳｉもリッチとなっており、これより基材表面にＳｉ粉末が埋入あるいは凝着していることがわかる。また、右下の画像から明らかなように、Ｆｅ及びＳｉがリッチな領域の間及びその領域の上にＺｎが埋入あるいは凝着している。改質面におけるＺｎの被覆率は少なくとも２０％であった。

【００２６】

改質面の内部（表層）の状況を調べるために、厚さ約１０μｍほどラッピング（lapping）し、ＥＤＸおよび光学顕微鏡で観察した。ピクリン酸溶液で軽くエッチングしたときの光学顕微鏡観察結果の一例を、図７に示す。図７において下方の画像は、上方の画像のほぼ左中央部の部分を縦横約２倍に拡大した画像である。薄くエッチングされた基材とＳｉからなる領域（画像中、広範囲に亘る“基材＋Ｓｉ”で示す領域）に加え、ほとんどエッチングされないハイス（ＨＳＳ）粒子（画像中、最も淡色で示される“ＨＳＳ”で示す部分）が多数存在することがわかる。また、ラッピングで除去されずに残存しているＺｎも部分的に認められる（画像中、中央部のやや濃い色の部分）。なお、図中に見られる黒色部（Ｚｎ部分よりも濃色の部分）は、欠陥部（凹部）である。

【００２７】

図７と同様のラッピングを施した面に対し、マイクロビッカース硬さ試験（押込荷重２０ｇｆ）を行った。その結果を、図８に示す。図８において未処理材の硬さを点線で示している。Ｓｉ粉末が埋入あるいは凝着した基材表面は、未処理のＳ４５Ｃに比べてはるかに硬化している。また、ハイス粒子の硬さはＨｖ１０００を超しており、これらの存在は耐摩耗性を向上させる要因となる。一方、Ｚｎ部はその素材（Ｚｎ）と同程度の硬さを示している。Ｚｎの分散した組織は、海水中のような電解質溶液中においてカソード防食効果をもつ。

【００２８】

試験片の海水中における耐食性を、人工海水に浸漬して調べた。人工海水成分を表２に示す。

【表２】

成分	含有量（ｍｇ）	成分	含有量（ｍｇ）
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	9,474	ＬｉＣｌ	1
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	1,326	ＫＩ	0.07
Na_2SO_4	3,505	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	0.0002
ＫＣｌ	597	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	0.008
$NaHCO_3$	171	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0.005
ＫＢｒ	85	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	0.0002
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	34	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	0.02
$SrCl_2$	12	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	0.0008
ＮａＦ	3	ＮａＣｌ	20,747
含有量計			35,955.1042

試験片は長さ１０ｍｍに切断し、両切断面には防食塗料を施した。その後、試験片をアクリル性の箱（４５ｍｍ×５８ｍｍ，高さ１８ｍｍ）に箱ごとに各１個入れた後、人工海水を約１６ｍｍの高さまで注いだ。人工海水の蒸発を抑えるために、アクリル製の箱はすべて密閉容器に保管した。腐食試験は、人工海水の蒸発による減量を考慮して２週間とした。なお、その時の雰囲気温度は約２３℃で一定である。比較のために、未処理基材も同様にして腐食試験を行った。

図９に、人工海水浸漬による腐食の進行状況を示す。未処理基材（Ｓ４５Ｃ基材）では、浸漬後１日程度で赤さびが生じ、１週間程度で赤さびが全面を覆い、２週間後には赤さびの量が増えている。図９の未処理基材の画像に示すように、試験片の全面が赤さびで覆われた状態は、開始直後の未処理基材に見られる光沢が１日経過後で無くなり１週間経過後には全然見られなくなっていることから明らかである。これに対して、改質処理の施された試験片では、２週間経過後も赤さびは生じていない。図９の最上段に示す開始直後の未処理基材と改質処理の施された基材との２枚の画像を比較してみると、処理が施された試験片の画像には改質処理された表面状態が表れており、未処理の試験片に見られるような光沢を示す縦線は表れていない。改質処理が施された試験片の場合には、２週間経過後の画像においても改質処理された表面状態は開始直後と同様であり赤さびは生じていないことがわかる。なお、改質処理された試験片の周囲には浸漬後数時間で気泡が生じる。この気泡は、Ｚｎが犠牲陽極となってイオン化した際に生じた水素ガスと考えられる。

【００２９】

２週間の浸漬試験後、試験片をアセトン中にて超音波洗浄し、腐食に伴う表面粗さの変化を測定した。図１０に、表面粗さの変化の様子を腐食試験前の表面粗さと比較した結果（腐食前後の表面粗さの比）を示す。未処理基材の表面粗さは、最大高さＲｙ，算術平均

粗さＲａ，自乗平均平方根粗さＲｑともに、腐食試験前のそれらに比べて３倍以上になっている。それに対して、改質処理を施した改質処理材ではそれらの比は１．１～１．３であり、防食効果が認められる。

【００３０】

次に、表面改質処理による耐摩耗性の改善効果を調べるために、交叉円筒形式で点接触形態の往復動試験を実施した。試験形態は、図１１に示すように、固定側に試験片（耐摩耗性を調べようとする材料）を、駆動側に以下に述べる硬質材料を配置し、点接触往復摩擦とした。摩耗試験は、人工海水中に加え、無潤滑および潤滑油中でも実施した。駆動側の硬質材料として、人工海水中では耐食性を考慮してマルテンサイト系ステンレス鋼（ＳＵＳ４４０Ｃ，Ｈｖ６６０）を用い、無潤滑および潤滑油中では軸受鋼（ＳＵＪ２，Ｈｖ７６０）を用いた。試験条件等を表３に示す。

【表３】

試験条件等			
	固定側試験片	駆動側試験片	荷重
無潤滑中試験	改質試験片 S45C 焼入試験片	SUJ2	4.9N
潤滑油中試験	改質試験片 S45C 焼入試験片	SUJ2	49N
人工海水中試験	改質試験片 SUS304	SUS440C	4.9N

なお、全実験を通してストロークは２０ｍｍ、また繰返し数は２１６００回（繰返し速度１Ｈｚ，６時間）一定である。

改質処理材の耐摩耗性を検討するために、基準となる材料との比較試験を行った。基準となる材料として、人工海水中での比較試験にはオーステナイト系ステンレス鋼（ＳＵＳ３０４）を用い、無潤滑および潤滑油中での比較試験には高周波焼入を行った炭素鋼（Ｓ４５Ｃ，Ｈｖ６５０～７５０）を用いた。これらの試験中、摩擦係数を常時モニターした。

【００３１】

図１２Ａ，１２Ｂ，１２Ｃに、摩擦係数の経時変化の様子を示す。図１２Ａに示す大気中無潤滑における挙動をみると、Ｓ４５Ｃ基材の摩擦係数は、基準材料であるＳ４５Ｃ高周波焼入れ材とほぼ同程度の０．９～１．０であるが、改質処理材は１．１前後の値をとる。図１２Ｂに示す潤滑油中での結果をみると、改質処理材はＳ４５Ｃ高周波焼入れ材と

ほぼ同様な挙動をとり、Ｓ４５Ｃ基材より摩擦初期に若干小さい値をとるが、摩擦の繰り返しにより約０．１１前後の低い値となる。一方、人工海水中では、図１２Ｃに示すように、改質処理の摩擦係数は、摩擦初期には０．３以下であるが、摩擦の繰り返しにより少しずつ増加し始め、次第にＳ４５Ｃ基材の摩擦係数に近づく。なお、人工海水における実験の基準材料であるＳＵＳ３０４の摩擦係数は、不安定かつはるかに高い摩擦係数をとる。

【００３２】

次に、改質処理材の耐摩耗性を、基準となる材料の摩耗と比較することにより調べた。その結果を、図１３に示す。図１３において縦軸の「摩耗体積比」は、対象とする材料の摩耗体積Ｖを次式（摩耗痕の形状を２次曲面と仮定して算出した体積）より求め、その比摩耗量を基準となる材料の比摩耗量で除した値である。

$$V = 0.5\pi abh$$

ａ：摩耗痕長径，ｂ：摩耗痕短径，ｈ：摩耗痕最大深さ

この結果から、Ｓ４５Ｃ基材では、雰囲気条件によらず摩耗体積比は１より大きく、基準となる材料より耐摩耗性に劣ることがわかる。これに対して、改質処理材では摩耗体積比はいずれの雰囲気条件においても１より小さく、無潤滑と潤滑油中では焼入硬化された基準となるＳ４５Ｃより改質処理材の方が耐摩耗性に優れていること、また人工海水中では代表的耐食鋼であるＳＵＳ３０４よりはるかに改質処理材の方が耐摩耗性に優れていることを示している。なお、無潤滑における基準材料（Ｓ４５Ｃ焼入れ材）の比摩耗量は１．７５９×１０$^{-9}$ｍ^{3}／（Ｎ・ｍ）、潤滑油中における基準材料（Ｓ４５Ｃ焼入れ材）の比摩耗量は３７．８２８×１０$^{-12}$ｍ^{3}／（Ｎ・ｍ）、人工海水中における基準材料（ＳＵＳ３０４）の比摩耗量は３８５．４４×１０$^{-12}$ｍ^{3}／（Ｎ・ｍ）である。

【００３３】

以上のように、炭素鋼（Ｓ４５Ｃ）に、Ｓｉとハイス粒子からなる混合粉末による処理、及びその上にＺｎピン摩擦処理を行うことにより、人工海水中における耐食性と耐摩耗性が向上することが確認された。次に、その機構（メカニズム）を中心に考察する。

【００３４】

（１）耐食性について

改質処理が施された表面には、図６および図７に示したようにＺｎが凝着している。電解溶液中にイオン化傾向の異なる異種金属が存在するとき、イオン化傾向の高い金属（本実施形態ではＺｎ）は陽イオンとなって溶出し、もう一方の金属（本実施形態では炭素鋼）の溶出を防止する。Ｚｎは船体等の腐食防止にしばしば用いられる材料であるが、炭素鋼表面に存在するＺｎも同様な作用をすることにより、炭素鋼表面の腐食を防止するものと考えられる。このような犠牲防食作用は、Ｚｎが一様に被覆されていなくとも、すなわち

Ｚｎの存在しない領域（以下暴露域という）に対しても一定の作用をもつものと考えられるが、暴露域の大きさと腐食性によりＺｎの溶出速度が異なるものと考えられる。この点を確かめるために、ＣｒとＨＳＳの混合粉末処理面にＺｎコートを施した材料でも腐食試験を行ったが、ＣｒとＨＳＳの混合粉末処理面の場合には、水素ガスと考えられる気泡の発生がＳｉとＨＳＳの混合粉末処理面へのＺｎコート面の場合より激しく、１週間ほどを過ぎると試験片側面の数か所に赤さびが生じはじめ、その後はそこを中心に赤さびが全面に拡大する。この事実は、Ｚｎコートを施す表面の腐食性も重要な因子であることを示しており、Ｓｉが埋入／凝着した炭素鋼表面がＺｎコートを施す面としては適していることを示している。

炭素鋼よりもイオン化傾向の高い金属でＺｎと同様の作用効果をもたらすものとしてはＡｌなどが挙げられる。

本実施形態では人工海水を用いて腐食試験を行ったが、人工海水は実海水に近い成分をもっていることから、実海水中においてもＺｎコートによる同様な防食効果が期待される。また、電解溶液ではない超純水などは別として、清水（水道水等）中でもＺｎコートによる防食効果があることを確認している。図９および図１０に示したように、Ｚｎコートされた試験片では赤さびは生じないものの、浸漬試験後の表面粗さはわずかに増加する。これは、Ｚｎコート領域の腐食によるものと考えられる。

【００３５】

（２）耐摩耗性について

図１３に示したように、改質処理を施すことによりＳ４５Ｃ鋼の耐摩耗性は著しく向上する。これは基材の表面／表層に硬いハイス粒子が埋め込まれていること、またそれを支える基材＋Ｓｉ部の硬さも高くなっていることが挙げられる。Ｓｉ粉末やハイス粒子が基材と十分な強度をもって密着していないと耐摩耗性効果は期待できないが、粉末改質処理後に行ったＺｎピンによる摩擦コート過程で、激しいせん断とそれに伴う温度上昇により密着性の向上がなされたものと考えられる。なお、このような摩擦コート処理は、摩擦を受ける材料（本実施形態ではＳ４５Ｃ）が摩擦ピン（本実施形態ではＺｎピン）に比べて十分に高い硬さをもつ場合にのみ可能である。

Ｚｎコートは、無潤滑では摩擦低減作用はなく、むしろ未処理基材よりも高い摩擦係数を示すが、人工海水中では未処理材よりも低い摩擦係数となり、摩擦低減作用がある。これは、人工海水中においてＺｎが徐々に溶けることにより生じる摩擦低減効果と考えられる。

【００３６】

以上説明したように、本発明によれば、炭素鋼（Ｓ４５Ｃ）に、Ｓｉとハイス粒子から

なる混合粉末による処理、またその上にＺｎピンによる摩擦コートを行うことにより、以下に列挙する効果を奏する。

１）改質処理されたＳ４５Ｃは、人工海水に対して耐食性をもつ。

２）改質処理されたＳ４５Ｃは、人工海水中において顕著な耐摩耗性を示す。また、無潤滑および潤滑油中においても高周波焼入材よりも高い耐摩耗性を示す。

【００３７】

これまで本発明の実施形態について説明したが、本発明は上述の実施形態に限定されず、その技術思想の範囲内において、種々の異なる形態で実施されてよいことは勿論である。

【産業上の利用可能性】

【００３８】

本発明は、炭素鋼に表面改質を施すことにより耐食性および耐摩耗性を付与することができる炭素鋼の表面改質方法に利用可能である。

【符号の説明】

【００３９】

１　筒状部
２　漏斗状部
３　工具挿入孔
４　工具
４ｆ　先端面
４ｓ　螺旋溝
５　Ｚｎピン
６　円錐状工具
６ｃ　円錐面
ＴＳ　試験片

請求の範囲

【請求項１】

炭素鋼の丸軸を回転させ、工具の先端を前記丸軸の外周面に接触させ、前記工具を回転させながら前記丸軸と工具とを丸軸の軸方向に相対移動させ、前記丸軸よりも硬い硬質粉末を前記丸軸と工具との接触部分に供給することにより、前記丸軸の表面に前記硬質粉末の埋め込み処理をし、

前記硬質粉末が埋め込まれた前記丸軸を回転させ、炭素鋼よりもイオン化傾向の高い金属を含有したピンの先端を前記丸軸の外周面に接触させ、前記ピンを回転させながら前記丸軸とピンとを丸軸の軸方向に相対移動させることにより、前記丸軸の表面に炭素鋼よりもイオン化傾向の高い金属の埋め込み処理をし、

前記丸軸の表面に、前記硬質粉末の埋め込み処理により形成された硬質膜と前記炭素鋼よりもイオン化傾向の高い金属の埋め込み処理により形成された金属膜とを共存させることを特徴とする炭素鋼の表面改質方法。

【請求項２】

前記硬質粉末はＳｉ粉末からなることを特徴とする請求項１に記載の炭素鋼の表面改質方法。

【請求項３】

前記硬質粉末は、金属粉末、セラミックス粉末、ダイアモンド粉末、カーボンナノチューブの少なくとも１種類よりなることを特徴とする請求項１に記載の炭素鋼の表面改質方法。

【請求項４】

前記硬質粉末に加えて高速度鋼粒子を供給し、前記丸軸の表面に前記硬質膜と前記金属膜と高速度鋼膜とを共存させることを特徴とする請求項１に記載の炭素鋼の表面改質方法。

【請求項５】

前記硬質粉末を、該硬質粉末よりも大きな外径の高速度鋼粒子と共に供給することを特徴とする請求項１に記載の炭素鋼の表面改質方法。

【請求項６】

前記炭素鋼よりもイオン化傾向の高い金属を含有したピンは、Ｚｎピン又はＺｎ合金ピンからなることを特徴とする請求項１に記載の炭素鋼の表面改質方法。

【請求項７】

前記ピンは中空ピンからなることを特徴とする請求項１に記載の炭素鋼の表面改質方法。

【請求項８】

前記炭素鋼よりもイオン化傾向の高い金属の埋め込み処理の後に、前記丸軸を回転させ、仕上げ用工具の先端を前記丸軸の外周面に接触させ、前記仕上げ用工具を回転させながら前記丸軸と仕上げ用工具とを丸軸の軸方向に相対移動させ、仕上げ処理を行うことを特徴とする請求項１に記載の炭素鋼の表面改質方法。

【請求項９】

前記丸軸の改質面における炭素鋼よりもイオン化傾向の高い金属膜の被覆率は、少なくとも２０％であることを特徴とする請求項１に記載の炭素鋼の表面改質方法。

FIG. 1

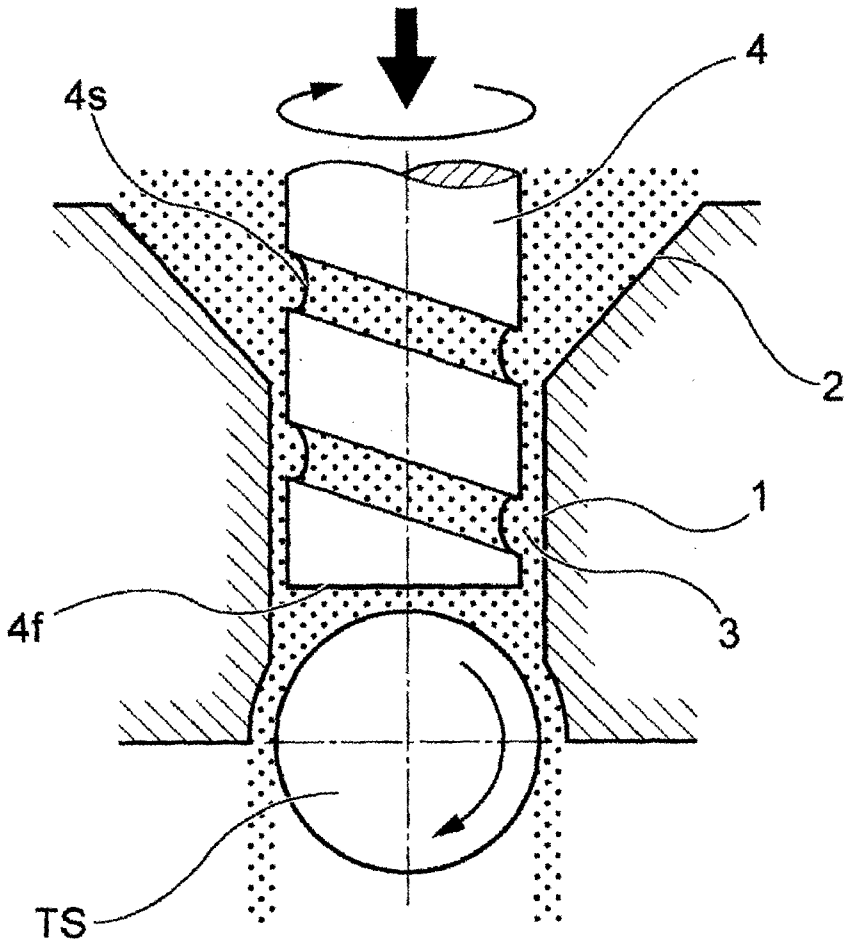


FIG. 2

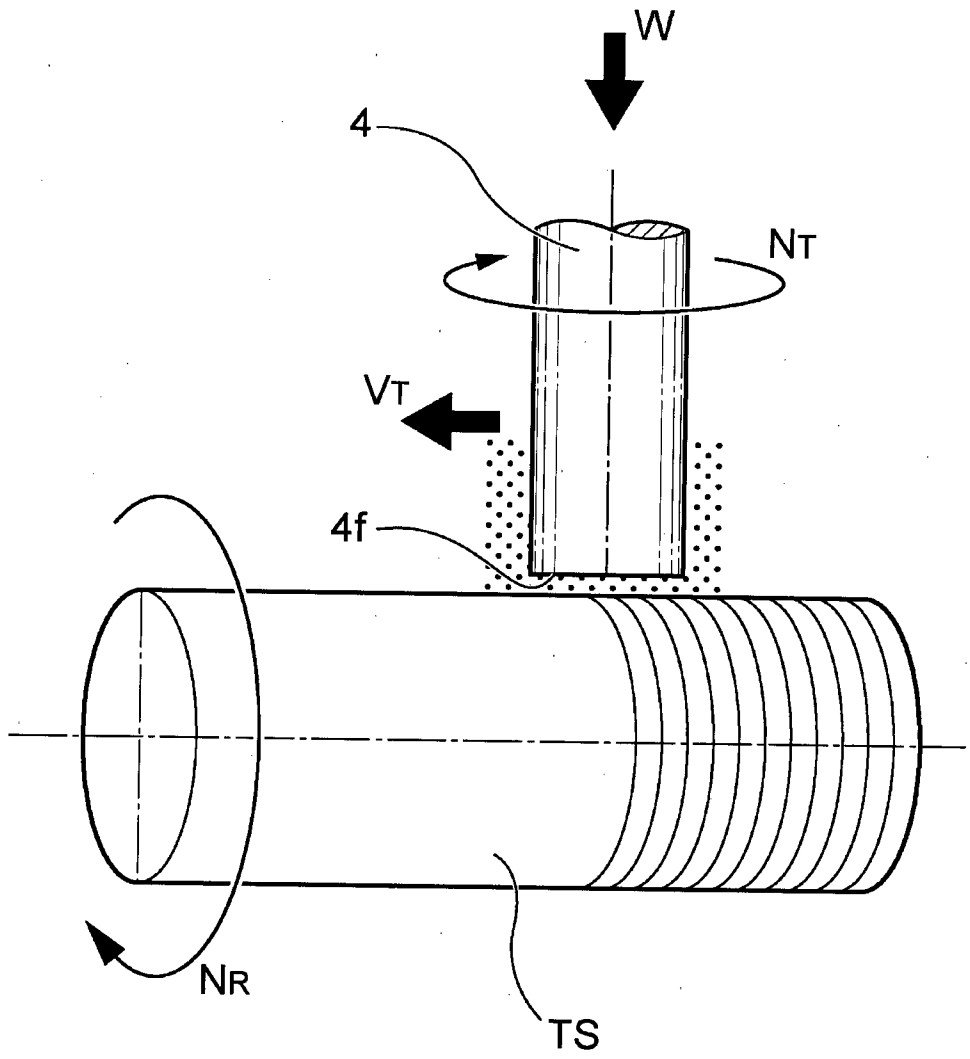


FIG. 3

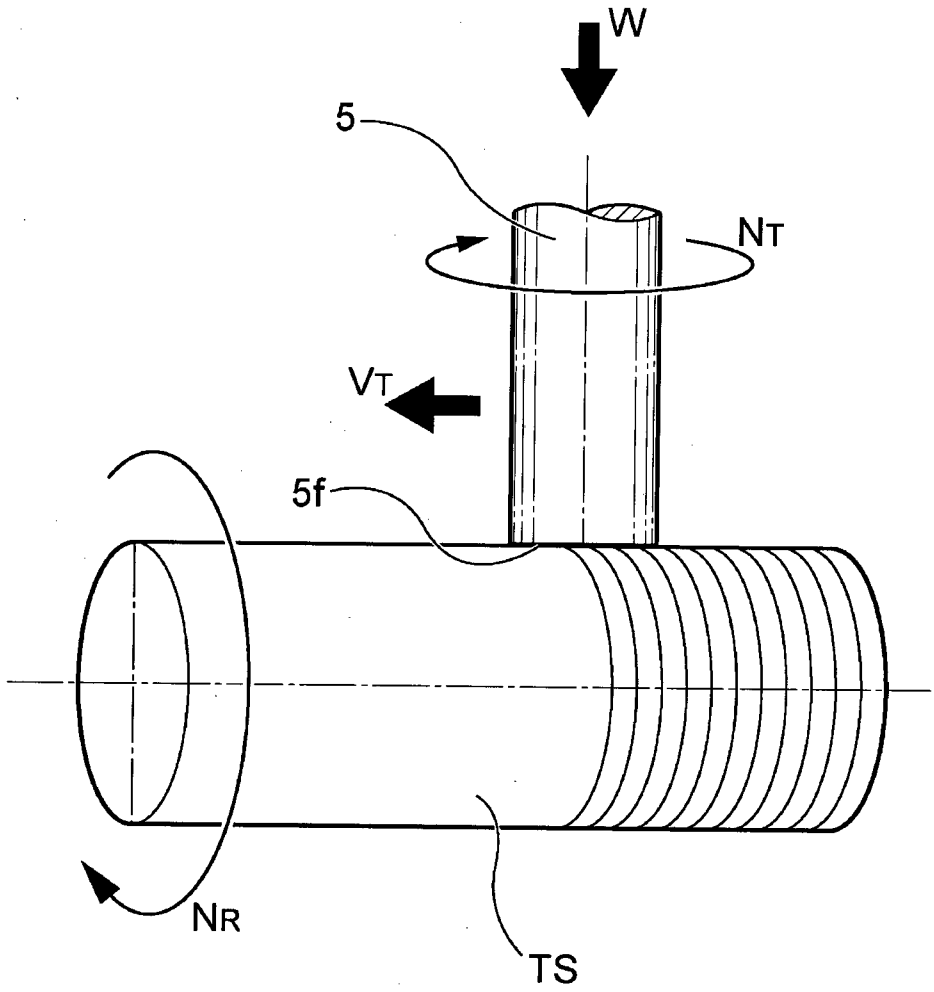


FIG. 4A

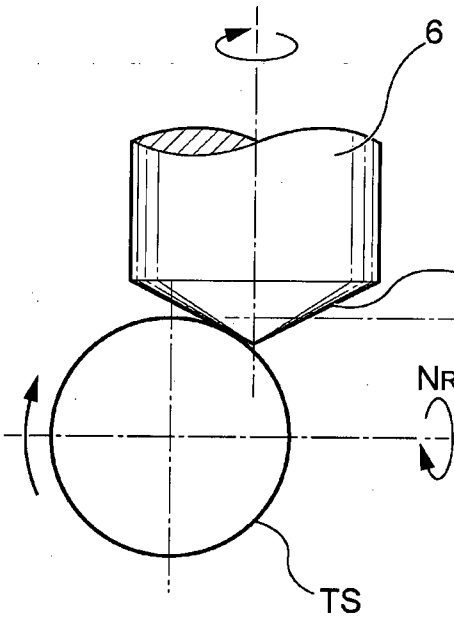


FIG. 4B

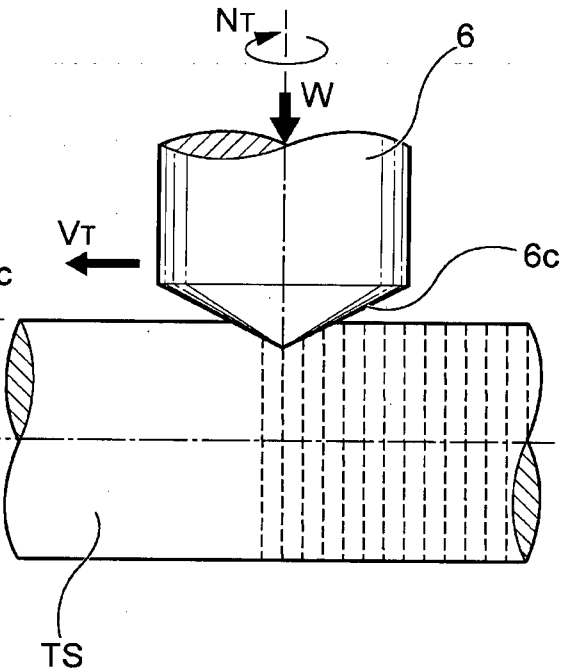


FIG. 5

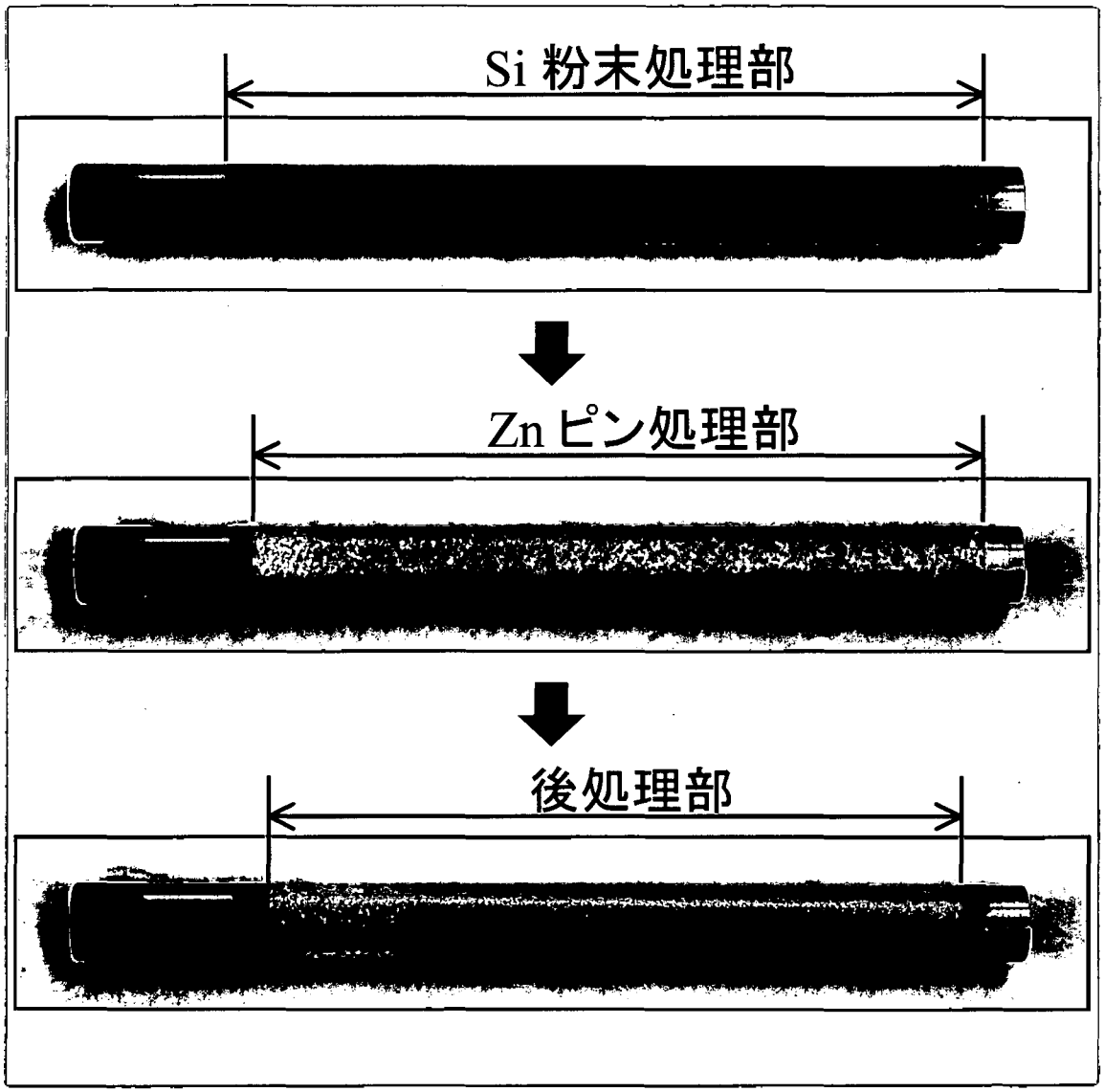


FIG. 6

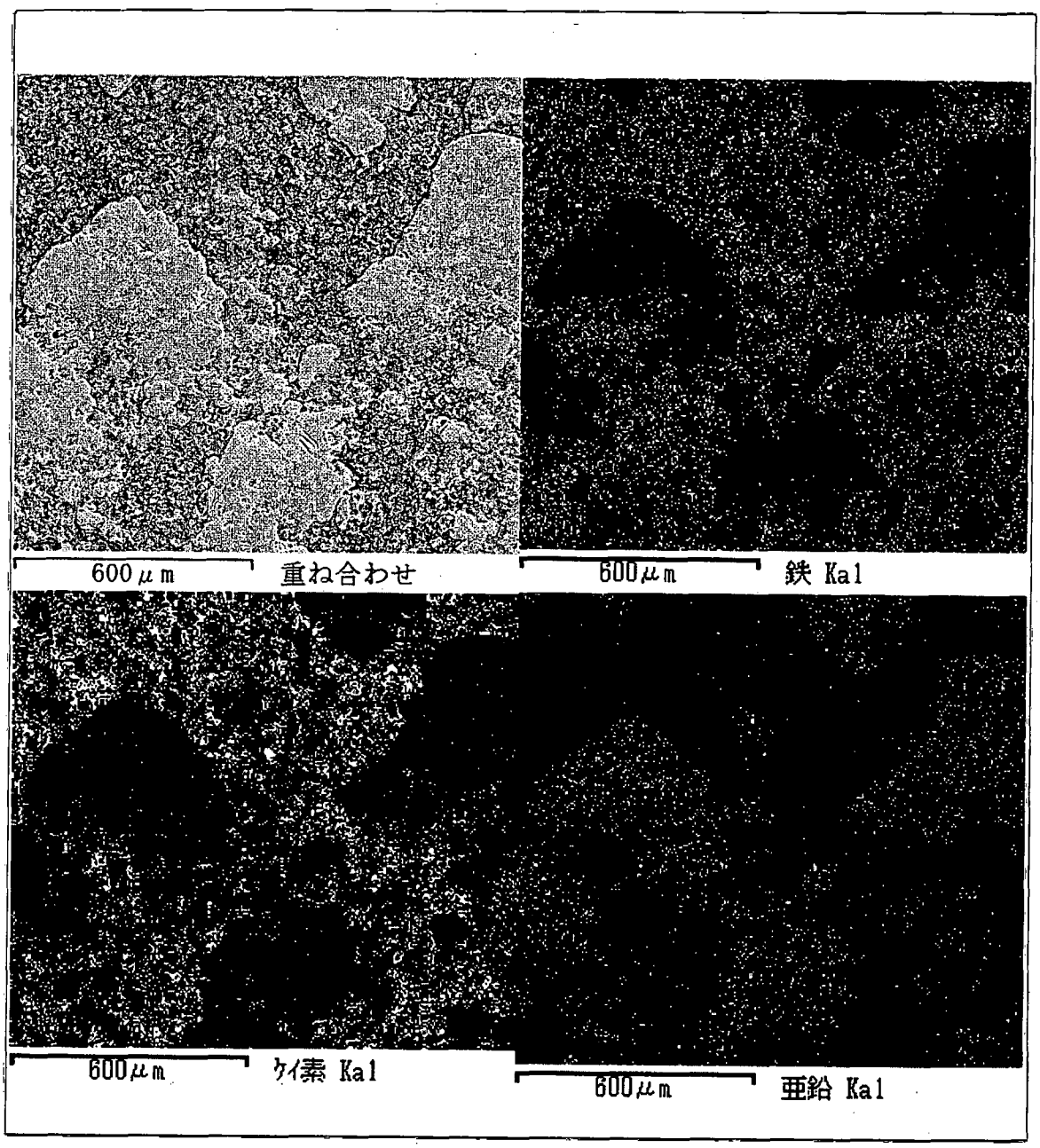


FIG. 7

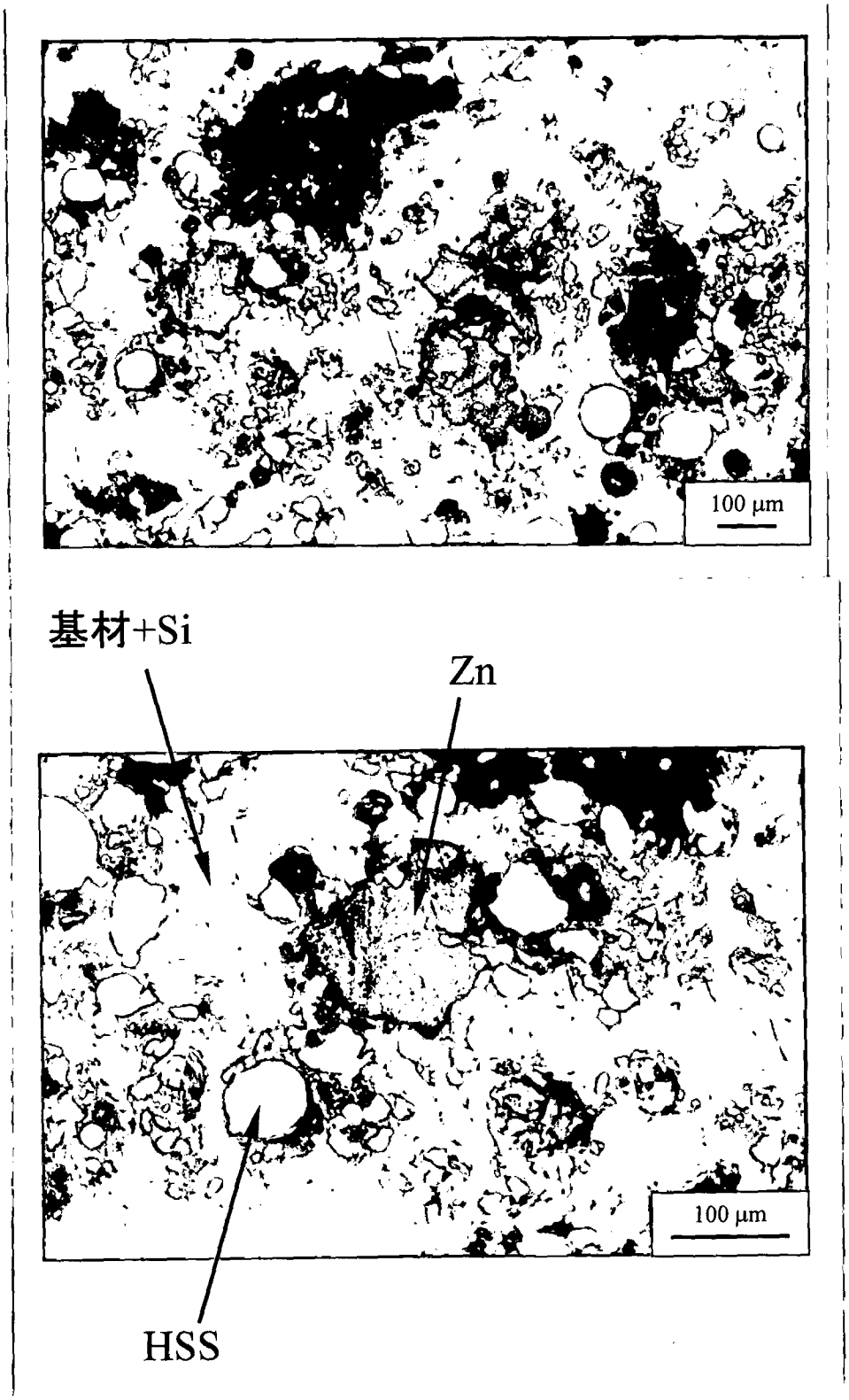


FIG. 8

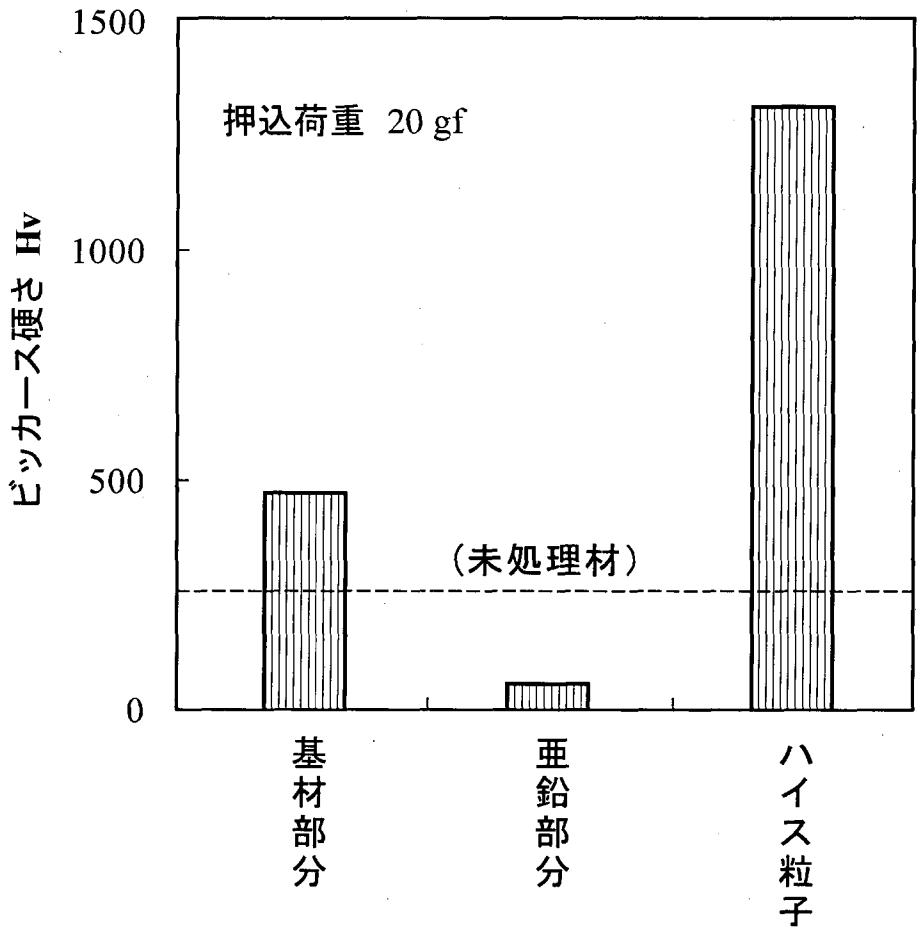


FIG. 9

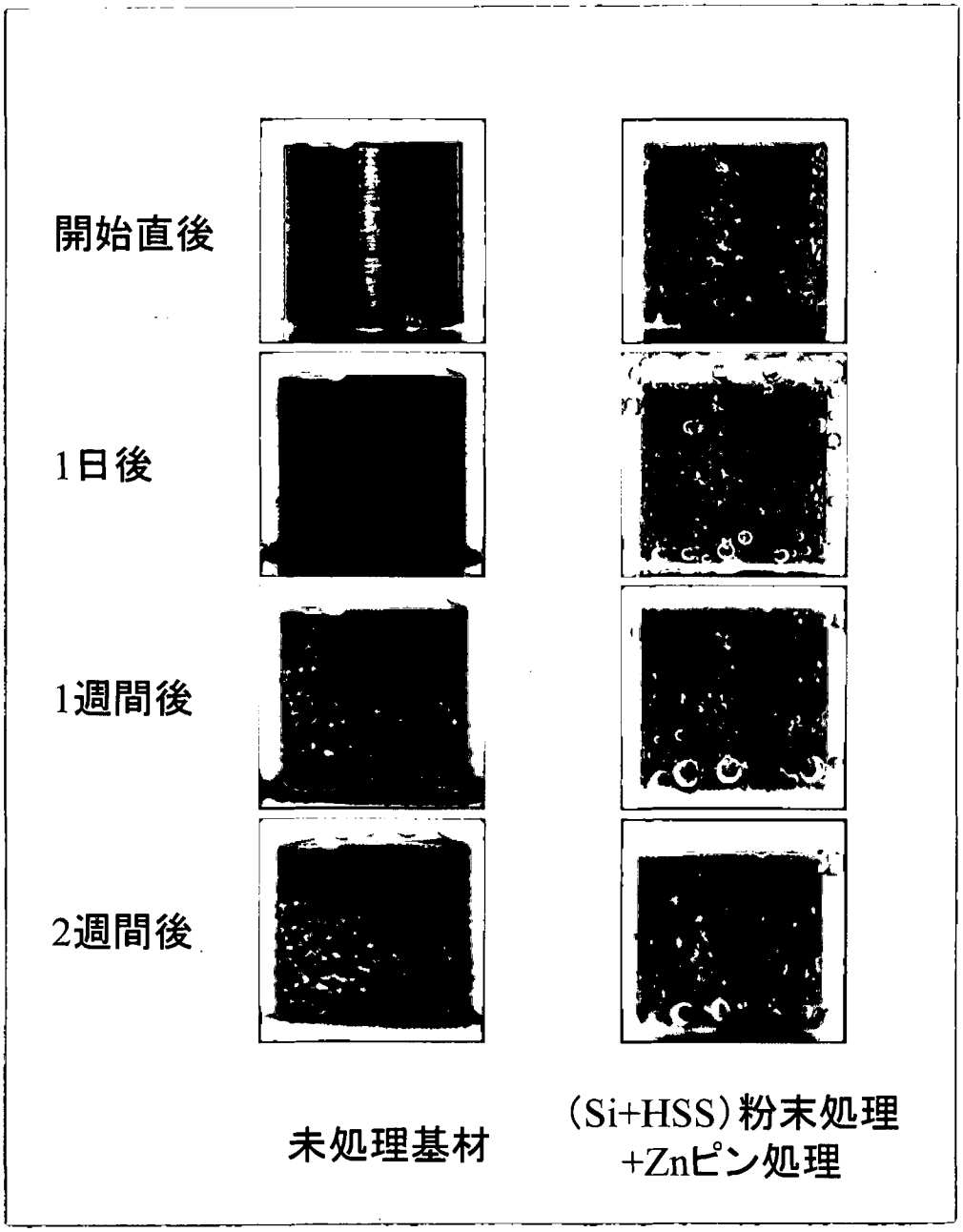


FIG. 10

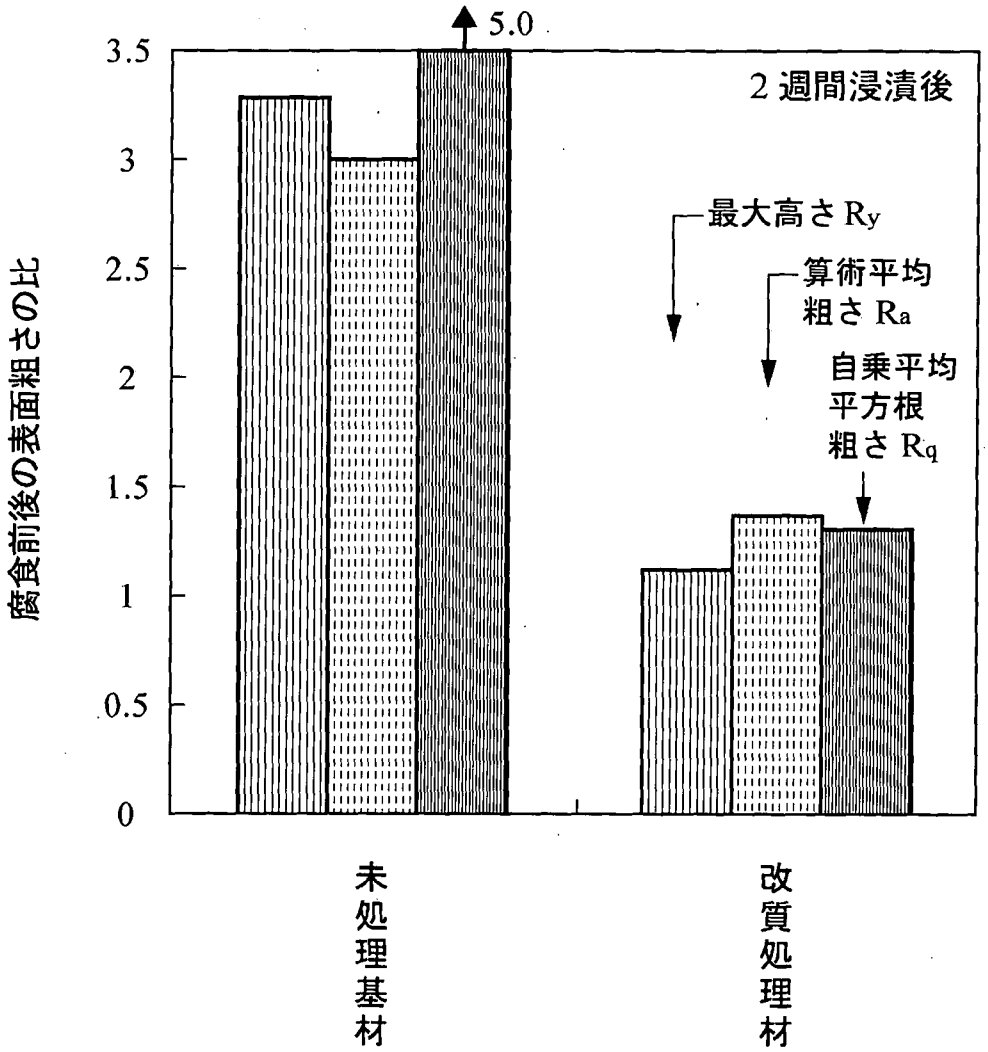

5.0
3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
腐食前後の表面粗さの比
2週間浸漬後
最大高さ Ry
算術平均
粗さ Ra
自乗平均
平方根
粗さ Rq
未処理基材
改質処理材

FIG. 11

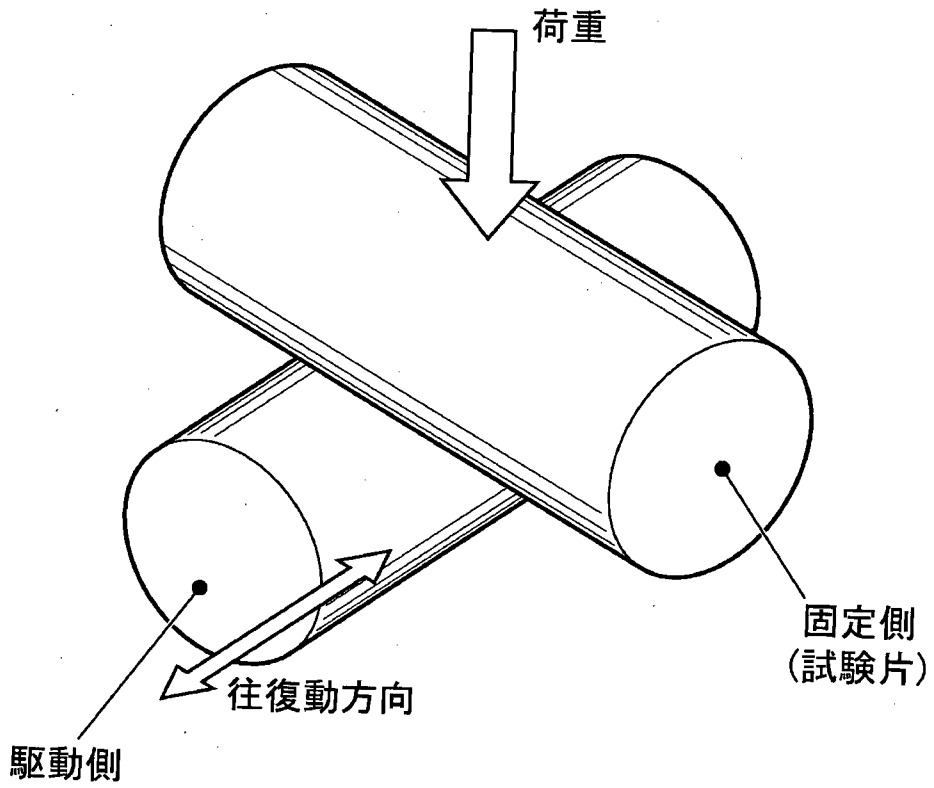
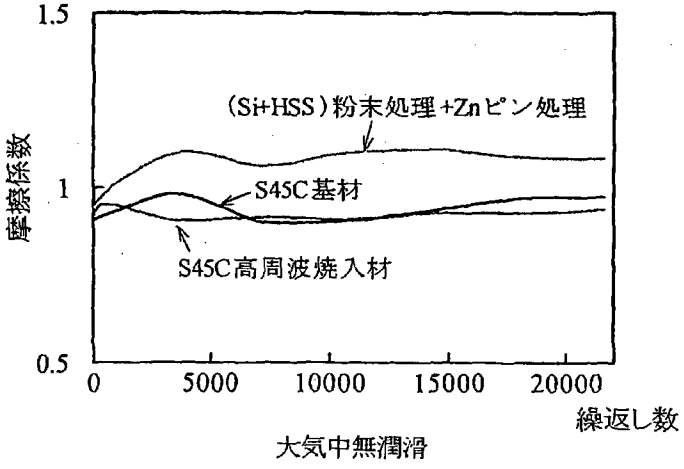
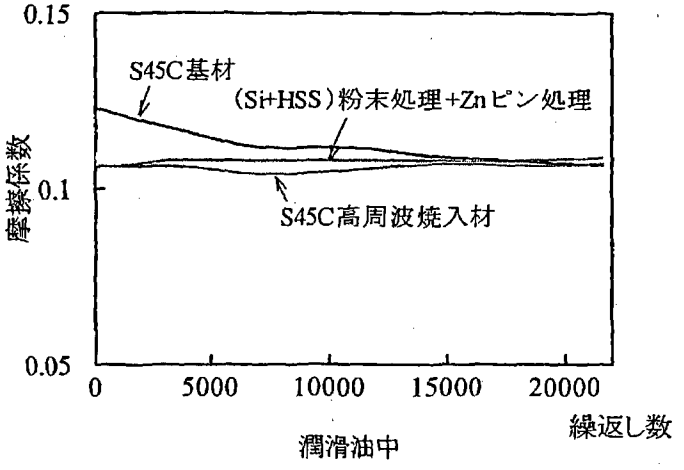


FIG. 12A



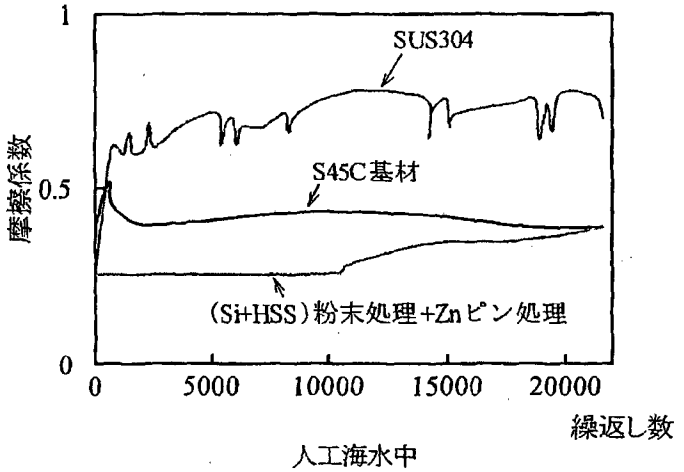
大気中無潤滑

FIG. 12B



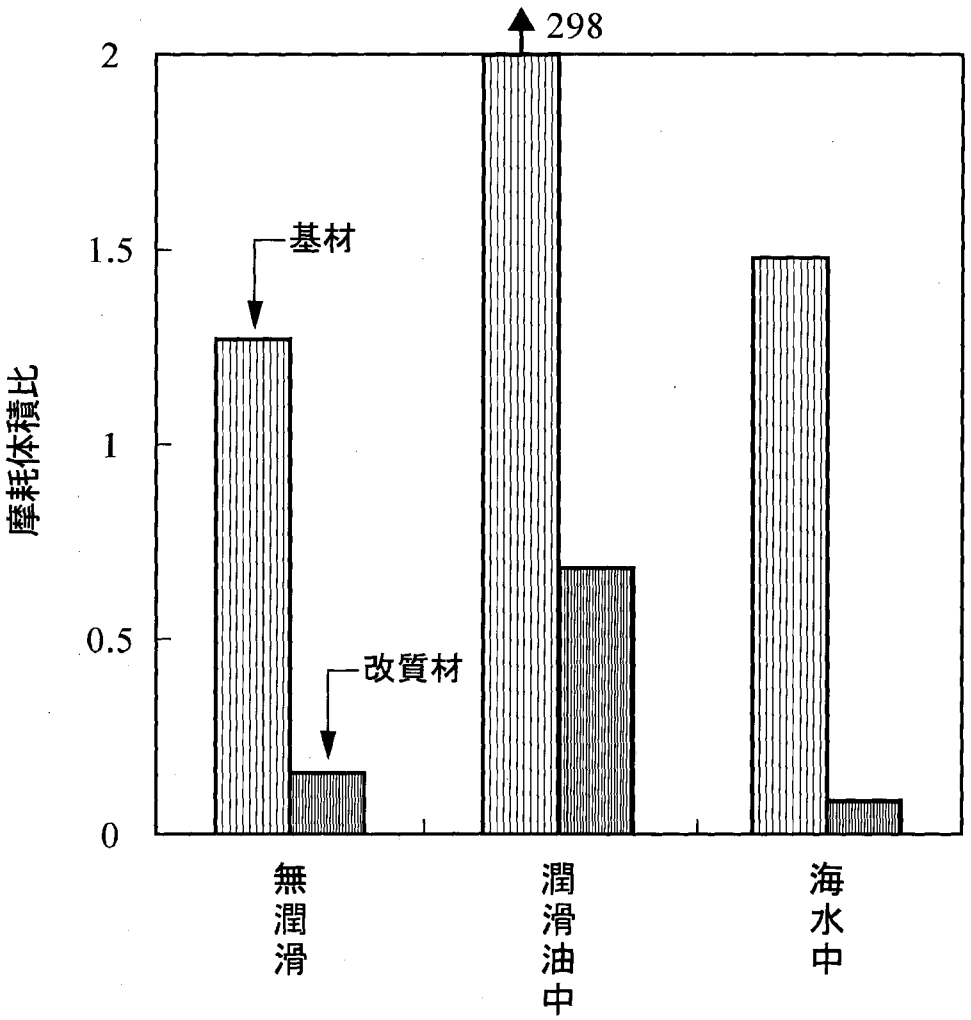
潤滑油中

FIG. 12C



人工海水中

FIG. 13



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/071294

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C24/06(2006.01)i, *B22F5/00*(2006.01)i, *B23K20/12*(2006.01)i, *C23C26/00*(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)
C23C24/06, B22F5/00, B23K20/12, C23C26/00

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2010-172995 A (Masayuki SHIMA), 12 August 2010 (12.08.2010), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 05-098459 A (Kiyoshi FUJIWARA), 20 April 1993 (20.04.1993), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2007-319907 A (Mazda Motor Corp.), 13 December 2007 (13.12.2007), entire text (Family: none)	1-9

☐ 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	Date of mailing of the international search report
28 October, 2013 (28.10.13)	05 November, 2013 (05.11.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７１２９４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C23C24/06(2006.01)i, B22F5/00(2006.01)i, B23K20/12(2006.01)i, C23C26/00(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.　C23C24/06, B22F5/00, B23K20/12, C23C26/00

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　１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１３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 2010-172995 A (志摩　政幸) 2010.08.12, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 05-098459 A (藤原潔) 1993.04.20, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2007-319907 A (マツダ株式会社) 2007.12.13, 全文 (ファミリーなし)	1-9

☐　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
「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
「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	国際調査報告の発送日
２８．１０．２０１３	０５．１１．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｅ　３５４８
市枝　信之
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５