



(51) 国際特許分類:

C23C 8/26 (2006.01) C21D 9/32 (2006.01)
C21D 1/06 (2006.01) F16C 3/06 (2006.01)
C21D 1/76 (2006.01) F16H 55/06 (2006.01)
C21D 9/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/007395

(22) 国際出願日: 2020年2月25日(25.02.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-032684 2019年2月26日(26.02.2019) JP

(71) 出願人: パーカーク熱処理工業株式会社 (PARKER NETSUSHORI KOGYO CO.,

LTD.) [JP/JP]; 〒1030027 東京都中央区日本橋2-16-8 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 平岡 泰(HIRAOKA Yasushi); 〒1030027 東京都中央区日本橋2-16-8 パーカーク熱処理工業株式会社内 Tokyo (JP).

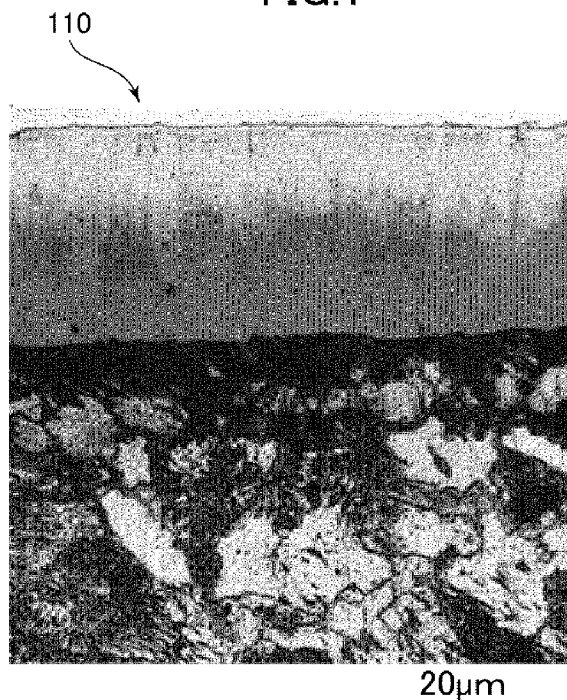
(74) 代理人: 田中 伸一郎, 外(TANAKA Shinichiro et al.); 〒1008355 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号 新東京ビル 中村合同特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: NITRIDING STEEL MEMBER, AND METHOD AND DEVICE FOR MANUFACTURING NITRIDING STEEL MEMBER

(54) 発明の名称: 窒化鋼部材並びに窒化鋼部材の製造方法及び製造装置

FIG.1



(57) Abstract: The present invention is a nitriding steel member in which a matrix phase is composed of a carbon steel or a low-alloy steel, the nitriding steel member being characterized in that a nitride compound layer is provided on the surface, a hardened layer having an austenite structure is provided below the nitride compound layer, and a diffused layer in which nitrogen is diffused in the matrix phase is provided below the hardened layer, wherein the nitride compound layer has a phase distribution in which an ϵ phase, a γ' phase and an ϵ phase are arranged in this order, the volume ratio of the γ' phase in the nitride compound layer is 20% or more, and the nitride compound layer has a thickness of 5 to 50 μm from the surface of the nitriding steel member.

(57) 要約: 本発明は、炭素鋼または低合金鋼を母相とする窒化鋼部材であって、表面に、窒化化合物層を備え、前記窒化化合物層の下部に、オーステナイト組織を有する硬化層を備え、前記硬化層の下部に、前記母相内に窒素が拡散されている拡散層を備え、前記窒化化合物層は、 ϵ 相、 γ' 相、 ϵ 相の順番の相分布を有しており、前記窒化化合物層中の γ' 相の体積比率は、20%以上であり、前記窒化化合物層は、当該窒化鋼部材の表面から5 μm ~50 μm の厚さを有していることを特徴とする窒化鋼部材である。

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

窒化鋼部材並びに窒化鋼部材の製造方法及び製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、窒化鋼部材並びに窒化鋼部材の製造方法及び製造装置に関する。さらに詳しくは、自動車用の変速機用の歯車やクランクシャフト等に有用な耐摩耗性に優れる窒化鋼部材並びに当該窒化鋼部材の製造方法及び製造装置に関する。

背景技術

[0002] 鋼材の表面硬化処理の中でも、低熱処理ひずみ処理である窒化処理のニーズは高く、最近では特に、ガス窒化処理の雰囲気制御技術への関心が高まっている。

[0003] ガス窒化処理により得られる基本的な組織構成では、表面において鉄窒化物である化合物層が形成され、内部において拡散層と呼ばれる硬化層が形成される。当該硬化層は、通常、母材成分のS iやC rなどの合金窒化物からなる。

[0004] これらの2層の各々の厚さ（深さ）及び／または表面の鉄窒化物のタイプ等を制御するために、ガス窒化処理の温度と時間とに加えて、ガス窒化処理炉内の雰囲気も適宜に制御されている。具体的には、ガス窒化炉内の窒化ポテンシャル（ K_N ）が適宜に制御されている。

[0005] そして、当該制御を介して、鋼材の表面に生成される化合物層中の γ' 相（ Fe_4N ）と ϵ 相（ $Fe_{2-3}N$ ）の体積分率（鉄窒化物のタイプ）が制御されている。

[0006] 例えば、 ϵ 相よりも γ' 相を形成することにより、耐疲労性が改善されることが知られている（非特許文献1）。

[0007] 更に、 γ' 相の形成により曲げ疲労強度や面疲労を改善した窒化鋼部材も提供されている（特許文献1）。

- [0008] あるいは、本発明が着目する耐摩耗性については、 ϵ 相を多くすることで改善されることが報告されている（非特許文献2）。そして、 ϵ 相を多く含む化合物層を表面に形成させる窒化法として、少量の浸炭性ガスをアンモニア雰囲気中に混合させて実施される軟窒化処理が知られている。
- [0009] 一方、Fe-N二元合金の共析変態点（約590℃）以上の温度で窒化処理を行うと、表面には化合物層が形成され、その後急冷すればその下部には窒素含有マルテンサイト組織を含む硬化層が形成される。当該温度域での窒化処理は、従来の窒化処理（Nitriding）と区別して、浸窒処理（Austenitic Nitriding）と呼ばれている。
- [0010] しかし、当該浸窒処理では、表面近傍の組織（表面の化合物層は除く）のオーステナイトが安定化され、その後に急冷されても大部分のオーステナイトが残留する。このため、熱処理後のひずみは、窒化処理と同程度である。加えて、この安定化されたオーステナイトは、250～300℃の温度にまで再加熱されることで、硬質なマルテンサイト組織へと変態される。
- [0011] 例えば、STKM-13C（JIS G 3445に規程される機械構造炭素鋼鋼管）を640℃で90min浸窒処理し、更に660℃で40min浸窒処理してから急冷し、その後280℃で90min再加熱処理することにより、表面近傍のオーステナイトは800～900HVまで硬化される。
- [0012] 更に、700℃でJIS-SPCC（冷間圧延鋼板の一種）を浸窒処理しても、表面に化合物層が形成され、その後の急冷でその下部に窒素マルテンサイト組織の硬化層が形成される（非特許文献3）。この時の表面の化合物層は、 ϵ 相であると報告されている。

先行技術文献

特許文献

- [0013] 特許文献1：特開2013-221203号公報
特許文献2：特開2014-25161号公報
非特許文献1：平岡泰、渡邊陽一、石田暁丈：熱処理、55巻、1号、1-2

ページ

非特許文献2：ディータリートケほか：鉄の窒化と軟窒化、アグネ技術センター、2013年、84ページ

非特許文献3：河田一喜、木立徹：日本熱処理技術協会、第81回春季講演大会概要集、29－30ページ

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0014] 機械部品、例えば自動車用のエンジン内部のカムシャフト、ピストンリング、クランクシャフト等、における摩擦損失は、10%以上にもなる。一部の機械部品には、既に窒化处理等の表面処理が適用されているが、さらなる摩擦損失の低減が望まれている。
- [0015] 鋼部品の摩耗損失を低減するための一つの方策として、鋼部品の「硬さ」を増加させることが考えられる。前述のように、浸窒処理及び急冷後に再加熱処理を行うことによって、表面化合物層の硬さを高められることが知られている。
- [0016] しかしながら、非特許文献3に開示された処理では、窒化温度が700℃であって比較的高いため、母材や拡散層の硬度が低下してしまう懸念がある。
- [0017] 更に、特許文献2に開示された処理について再現実験を試みたが、当該文献に記載されているような硬化組織（具体的には γ' 相内に α'' 相が析出した混相）を再現することはできなかった（当該文献の記述内容に何らかの誤りがあると推測される）。
- [0018] 一方、軟窒化处理によって形成される化合物層は、表面硬度が不十分であり（後述の図11の比較例参照）、耐摩耗性も不十分である（後述の表1の比較例参照）。
- [0019] 本件発明者は、鋭意の検討及び種々の実験を繰り返し、処理炉の構成を限定した上で窒化处理の温度及び窒化ポテンシャルを高精度に制御することによって、十分な硬度を維持しつつ耐摩耗性が改善された窒化鋼部材を製造で

きることを知見した。

[0020] 本発明は、以上の知見に基づいて創案されたものである。本発明の目的は、表層領域の耐摩耗性が改善された窒化鋼部材、及び、そのような窒化鋼部材を製造するための製造方法及び製造装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0021] 本発明は、炭素鋼または低合金鋼を母相とする窒化鋼部材であって、表面に、窒化化合物層を備え、前記窒化化合物層の下部に、オーステナイト組織を有する硬化層を備え、前記硬化層の下部に、前記母相内に窒素が拡散されている拡散層を備え、前記窒化化合物層は、 ε 相、 γ' 相、 ε 相の順番の相分布を有しており、前記窒化化合物層中の γ' 相の体積比率は、20%以上であり、前記窒化化合物層は、当該窒化鋼部材の表面から $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の厚さを有していることを特徴とする窒化鋼部材である。

[0022] 本発明によれば、表面の窒化化合物層が ε 相、 γ' 相、 ε 相の順番の相分布を有し、且つ、 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の厚さを有し、窒化化合物層中の γ' 相の体積比率が20%以上であることにより（このような構成は、後述される窒化方法によって初めて実現されたものである）、窒化鋼部材として十分な硬度を提供しつつ、耐摩耗性を改善することができる。

[0023] なお、窒化化合物層の厚さについて $50\mu\text{m}$ を上限値としたのは、その値が本願出願時までに本件発明者によって確認された最大厚さであるからである（後述の循環型処理炉を用いて、S50C鋼を母相として、処理温度：640℃、窒化ポテンシャル：0.6、処理時間：2時間、という浸窒処理条件を採用することによって得られることが確認されている）。

[0024] 更に、窒化化合物層の厚さについて、窒化化合物層が窒化鋼部材の表面全体に形成される（窒化化合物層が局所的に形成されない場合がない）ための条件として、 $5\mu\text{m}$ を下限值としている。

[0025] また、本発明は、炭素鋼または低合金鋼を母相とする窒化鋼部材であって、表面に、窒化化合物層を備え、前記窒化化合物層の下部に、オーステナイト組織を有する硬化層を備え、前記硬化層の下部に、前記母相内に窒素が拡

散されている拡散層を備え、前記窒化化合物層は、 γ' 相、 ε 相の順番の相分布を有しており、前記窒化化合物層中の γ' 相の体積比率は、30%以上であり、前記窒化化合物層は、当該窒化鋼部材の表面から5 μm ～30 μm の厚さを有していることを特徴とする窒化鋼部材である。

[0026] 本発明によれば、表面の窒化化合物層が γ' 相、 ε 相の順番の相分布を有し、且つ、5 μm ～30 μm の厚さを有し、窒化化合物層中の γ' 相の体積比率が30%以上であることにより（このような構成は、後述される窒化方法によって初めて実現されたものである）、窒化鋼部材として十分な硬度を提供しつつ、耐摩耗性を改善することができる。

[0027] 本発明においても、窒化化合物層の厚さについて30 μm を上限値としているが、これは、その値が本願出願時までには本件発明者によって確認された最大厚さであるからである（後述の循環型処理炉を用いて、S15Cを母相として、処理温度：650℃、窒化ポテンシャル：0.2、処理時間：2時間、という浸窒処理条件を採用することによって得られることが確認されている）。

[0028] 更に、本発明においても、窒化化合物層の厚さについて、窒化化合物層が窒化鋼部材の表面全体に形成される（窒化化合物層が局所的に形成されない場合がない）ための条件として、5 μm を下限值としている。

[0029] 以上の各発明において、例えば、炭素含有量が質量%で0.1%以上である炭素鋼を母相とすることができる。

[0030] また、本発明は、窒化鋼部材の製造方法として認識することも可能である。すなわち、本発明は、案内筒と攪拌ファンとを備えた循環型処理炉を用いて、炭素鋼または低合金鋼を母相とする窒化鋼部材を製造する方法であって、窒化処理時において、前記循環型処理炉内の温度範囲が、610℃～660℃に制御され、前記窒化処理時において、前記循環型処理炉内の窒化ポテンシャルが、0.15～0.6の範囲に制御され、前記窒化処理後、急冷され、更に再加熱処理がなされることを特徴とする窒化鋼部材の製造方法である。

[0031] 本発明の窒化鋼部材の製造方法によれば、

炭素鋼または低合金鋼を母相とする窒化鋼部材であって、表面に、窒化化合物層を備え、前記窒化化合物層の下部に、オーステナイト組織を有する硬化層を備え、前記硬化層の下部に、前記母相内に窒素が拡散されている拡散層を備え、前記窒化化合物層は、 ε 相、 γ' 相、 ε 相の順番の相分布を有しており、前記窒化化合物層中の γ' 相の体積比率は、20%以上であり、前記窒化化合物層は、当該窒化鋼部材の表面から5 μm ～50 μm の厚さを有していることを特徴とする窒化鋼部材を製造することができる。

[0032] あるいは、本発明の窒化鋼部材の製造方法によれば、

炭素鋼または低合金鋼を母相とする窒化鋼部材であって、表面に、窒化化合物層を備え、前記窒化化合物層の下部に、オーステナイト組織を有する硬化層を備え、前記硬化層の下部に、前記母相内に窒素が拡散されている拡散層を備え、前記窒化化合物層は、 γ' 相、 ε 相の順番の相分布を有しており、前記窒化化合物層中の γ' 相の体積比率は、30%以上であり、前記窒化化合物層は、当該窒化鋼部材の表面から5 μm ～30 μm の厚さを有していることを特徴とする窒化鋼部材を製造することができる。

[0033] また、本発明は、窒化鋼部材の製造装置として認識することも可能である。すなわち、本発明は、案内筒と攪拌ファンとを有する循環型処理炉を備え、窒化処理時において、前記循環型処理炉内の温度範囲が、610℃～660℃に制御され、前記窒化処理時において、前記循環型処理炉内の窒化ポテンシャルを制御するために、アンモニアガスとアンモニア分解ガスとが前記循環型処理炉内に導入されるようになっている窒化鋼部材の製造装置であって、前記循環型処理炉内の窒化ポテンシャルは、前記アンモニア分解ガスの炉内導入量を一定とし且つ前記アンモニアガスの炉内導入量を変化させることで、0.15～0.6の範囲の目標の窒化ポテンシャルに制御されるようになっていることを特徴とする窒化鋼部材の製造装置である。

[0034] 本発明の窒化鋼部材の製造装置によれば、

炭素鋼または低合金鋼を母相とする窒化鋼部材であって、表面に、窒化化合物層を備え、前記窒化化合物層の下部に、オーステナイト組織を有する硬化層を備え、前記硬化層の下部に、前記母相内に窒素が拡散されている拡散層を備え、前記窒化化合物層は、 ϵ 相、 γ' 相、 ϵ 相の順番の相分布を有しており、前記窒化化合物層中の γ' 相の体積比率は、20%以上であり、前記窒化化合物層は、当該窒化鋼部材の表面から5 μ m～50 μ mの厚さを有していることを特徴とする窒化鋼部材を製造することができる。

[0035] あるいは、本発明の窒化鋼部材の製造装置によれば、

炭素鋼または低合金鋼を母相とする窒化鋼部材であって、表面に、窒化化合物層を備え、前記窒化化合物層の下部に、オーステナイト組織を有する硬化層を備え、前記硬化層の下部に、前記母相内に窒素が拡散されている拡散層を備え、前記窒化化合物層は、 γ' 相、 ϵ 相の順番の相分布を有しており、前記窒化化合物層中の γ' 相の体積比率は、30%以上であり、前記窒化化合物層は、当該窒化鋼部材の表面から5 μ m～30 μ mの厚さを有していることを特徴とする窒化鋼部材を製造することができる。

発明の効果

[0036] 本発明の窒化鋼部材によれば、窒化鋼部材として十分な硬度を提供しつつ、耐摩耗性を改善することができる。

[0037] また、本発明の窒化鋼部材の製造方法によれば、十分な硬度及び耐摩耗性を有する窒化鋼部材を製造することができる。

[0038] また、本発明の窒化鋼部材の製造装置によれば、十分な硬度及び耐摩耗性を有する窒化鋼部材を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0039] [図1]本発明の第1実施形態による窒化鋼部材の断面顕微鏡写真である。

[図2]図1の窒化鋼部材のEBSD法による解析結果を示す図である。

[図3]本発明の第1実施形態の窒化鋼部材の再加熱処理前の状態の断面顕微鏡写真である。

[図4]図3の窒化鋼部材のEBSD法による解析結果を示す図である。

[図5]本発明の第2実施形態による窒化鋼部材の断面顕微鏡写真である。

[図6]図5の窒化鋼部材のEBSD法による解析結果を示す図である。

[図7]本発明の第2実施形態の窒化鋼部材の再加熱処理前の状態の断面顕微鏡写真である。

[図8]図7の窒化鋼部材のEBSD法による解析結果を示す図である。

[図9]比較例としての窒化鋼部材の断面顕微鏡写真である。

[図10]図9の窒化鋼部材のEBSD法による解析結果を示す図である。

[図11]硬さの測定結果を示すグラフである。

[図12]本発明の一実施形態による窒化鋼部材の製造装置の概略図である。

[図13]循環型処理炉（横型ガス窒化炉）の概略断面図である。

[図14A]ガス導入制御の一例を示すグラフである。

[図14B]ガス導入制御の一例を示すグラフである。

[図15]摩擦摩耗試験に用いた試験片の斜視図である。

[図16]摩擦摩耗試験に用いたSRV試験機の斜視図である。

発明を実施するための形態

[0040] 以下、本発明の好ましい実施形態について説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0041] （窒化鋼部材の第1実施形態の構成、製法及び効果）

図1は、本発明の第1実施形態の窒化鋼部材110の断面顕微鏡写真である。図1に示すように、本実施形態の窒化鋼部材110は、表面に、窒化化合物層111が形成されており、当該窒化化合物層111の下方に、後述するようなオーステナイト組織を有する硬化層112を備え、当該硬化層112の下方に、母相内に窒素が拡散されている拡散層113を備えている。本実施形態の母相（母材）は、炭素含有量が質量%で0.45%である炭素鋼である。

- [0042] 図1において、窒化化合物層111の下部や硬化層112が黒く見えているのは、組織観察用の腐食液によって強く腐食されたためである。また、表面の更に上方に見えているのは、研磨用の板であり、窒化鋼部材の構成要素ではない。
- [0043] 窒化鋼部材110の相分布は、EBSD法とX線回折とを併用することによって解析され得る。具体的には、図2に示すように、EBSD法によって、表面側から ϵ 相、 γ' 相（fcc結晶相）、 ϵ 相の順番の相分布が分かる。そして、X線回折が併用されることで、硬化層112のfcc結晶相がオーステナイト相（ γ 相）であることが確認される。
- [0044] 窒化化合物層111は、窒化鋼部材110の表面から約30 μm の厚さを有しており、これは5 μm ～50 μm の範囲内の厚さである。表面の ϵ 相は、数 μm の厚さである。
- [0045] また、窒化化合物層111中の γ' 相の体積比率は、SEM/EBSD法による分析範囲（窒化化合物層111の幅約120 μm ）中に占める γ' 相と ϵ 相のカウント数に基づいて測定され得る。あるいは、得られた図2の画像から、画像解析によって計算してもよい。本実施形態の窒化化合物層111の場合、41%である。
- [0046] 硬化層112は、再加熱処理によってマルテンサイト組織に変態していると予想されたが、本件発明者が前述のようなX線回折法による結晶構造解析を適用したところ、硬化層112の大部分がオーステナイト相（ γ 相）であるとの結果であった。従って、本件発明者は、硬化層112について、厳密にはオーステナイトとマルテンサイトとの混合組織ではないか、と考えている。もっとも、浸窒処理後の鋼材サイズや冷却条件や再加熱条件により、ベイナイト組織やブラウナイト組織等、更に複数種類の微細組織を含む可能性も排除されない。
- [0047] 本実施形態の窒化鋼部材110は、後述の循環型処理炉を用いて、処理温度：640℃、窒化ポテンシャル：0.4、処理時間：2時間、という処理条件で浸窒処理された後、急冷され、更に処理温度：250℃、処理時間：

2時間、という処理条件で再加熱されることで、製造され得る。

[0048] 以上のような窒化鋼部材 110 は、窒化化合物層 111 中の γ' 相の体積比率が 41% (20%以上) であることにより、実用に足る十分な硬度を提供できると共に (後述の図 11 の実施例 1-30 参照)、耐摩耗性も改善されている (後述の表 1 の実施例 1-30 参照)。

[0049] 参考のため、窒化鋼部材 110 の再加熱処理前の状態の断面顕微鏡写真を図 3 に示す。

また、図 4 は、図 3 の窒化鋼部材 160 の EBSD 法による解析結果を示す図である。

[0050] 図 3 及び図 4 に示すように、再加熱処理前の状態では、窒化化合物層 111 に相当する領域 161 の大部分が ϵ 相である。このため、十分な硬さが得られない (後述の図 11 の参考例 1 参照)。

[0051] (窒化鋼部材の第 2 実施形態の構成、製法及び効果)

図 5 は、本発明の第 2 実施形態の窒化鋼部材 120 の断面顕微鏡写真である。図 5 に示すように、本実施形態の窒化鋼部材 120 は、表面に、窒化化合物層 121 が形成されており、当該窒化化合物層 121 の下方に、後述するようなオーステナイト組織を有する硬化層 122 を備え、当該硬化層 122 の下方に、母相内に窒素が拡散されている拡散層 123 を備えている。本実施形態の母相 (母材) は、炭素含有量が質量%で 0.45% である炭素鋼である。

[0052] 図 5 においても、窒化化合物層 121 の下部や硬化層 122 が黒く見えているのは、組織観察用の腐食液によって強く腐食されたためである。また、表面の更に上方に見えているのは、研磨用の板であり、窒化鋼部材の構成要素ではない。

[0053] 窒化鋼部材 120 の相分布は、EBSD 法と X 線回折とを併用することによって解析され得る。具体的には、図 6 に示すように、EBSD 法によって、表面側から γ' 相 (fcc 結晶相)、 ϵ 相の順番の相分布が分かる。そして、X 線回折が併用されることで、硬化層 122 の fcc 結晶相がオーステ

ナイト相（ γ 相）であることが確認される。

[0054] 窒化化合物層 121 は、窒化鋼部材 120 の表面から約 $12\ \mu\text{m}$ の厚さを有しており、これは $5\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ の範囲内の厚さである。表面の γ' 相は、数 μm の厚さである。

[0055] また、窒化化合物層 121 中の γ' 相の体積比率は、SEM/EBSD 法による分析範囲（窒化化合物層 121 の幅約 $120\ \mu\text{m}$ ）中に占める γ' 相と ε 相のカウント数に基づいて測定され得る。あるいは、得られた図 2 の画像から、画像解析によって計算してもよい。本実施形態の窒化化合物層 121 の場合、52% である。

[0056] 硬化層 122 は、再加熱処理によってマルテンサイト組織に変態していると予想されたが、図 6 に示す EBSD の結果と前述のような X 線回折法による結晶構造解析とにより、硬化層 122 においては、部分的に多くのオーステナイトが残っていることが確認された。もっとも、浸窒処理後の鋼材サイズや冷却条件や再加熱条件により、ベイナイト組織やブラウナイト組織等、更に複数種類の微細組織を含む可能性も排除されない。

[0057] 本実施形態の窒化鋼部材 120 は、後述の循環型処理炉を用いて、処理温度： 640°C 、窒化ポテンシャル：0.2、処理時間：2 時間、という処理条件で浸窒処理された後、急冷され、更に処理温度： 250°C 、処理時間：2 時間、という処理条件で再加熱されることで、製造され得る。

[0058] 以上のような窒化鋼部材 120 は、窒化化合物層 121 中の γ' 相の体積比率が 52%（30% 以上）であることにより、実用に足る十分な硬度を提供できると共に（後述の図 11 の実施例 2-12 参照）、耐摩耗性も改善されている（後述の表 1 の実施例 2-12 参照）。

[0059] 参考のため、窒化鋼部材 120 の再加熱処理前の状態の断面顕微鏡写真を図 7 に示す。

また、図 8 は、図 7 の窒化鋼部材 170 の EBSD 法による解析結果を示す図である。

[0060] 図 7 及び図 8 に示すように、再加熱処理前の状態では、窒化化合物層 12

1に相当する領域171の大部分が ϵ 相である。このため、十分な硬さが得られない。

[0061] (窒化鋼部材の比較例)

図9は、比較例の窒化鋼部材300の断面顕微鏡写真である。図9に示すように、比較例の窒化鋼部材300は、表面に、窒化化合物層301が形成されており、当該窒化化合物層301の下方に、母相内に窒素が拡散されている拡散層303を備えている。比較例の母相（母材）も、炭素含有量が質量%で0.45%である炭素鋼である。

[0062] 従来一般的な窒化処理で得られる化合物層の表面側は多孔質である。図9において、窒化化合物層301の上部が黒く見えているのは、この領域に多数の微細なボイドが存在しているからである。また、表面の更に上方に見えているのは、研磨用の板であり、窒化鋼部材の構成要素ではない。

[0063] 窒化鋼部材300の相分布も、EBSD法とX線回折とを併用することによって解析され得る。具体的には、図10に示すように、EBSD法によって、窒化化合物層301の大部分が ϵ 相であることが分かる。

[0064] 窒化化合物層301は、窒化鋼部材300の表面から約17 μ mの厚さを有している。

[0065] 当該比較例の窒化鋼部材300は、後述の循環型処理炉を用いて、処理温度：580℃、窒化ポテンシャル2.5、処理時間：2時間、という処理条件で軟窒化処理された後（雰囲気ガスは、アンモニア、窒素ガス及び炭酸ガス）、急冷されることで、製造され得る。なお、当該比較例の窒化化合物層301は、再加熱処理を施しても硬化しないことが確認されている（軟窒化処理時の温度が比較的低いためであると考えられる）。

[0066] 以上のような窒化鋼部材300は、窒化化合物層301の大部分が ϵ 相であり、従来はこの硬い ϵ 相を利用して耐摩耗性を向上させていた。しかし、本発明の浸窒処理による ϵ 化合物層と比べると表面硬度が不十分であり（後述の図11の比較例参照）、そのことが耐摩耗性にも不利に影響して、耐摩耗性も不十分である（後述の表1の比較例参照）。

[0067] 更に、比較例の窒化鋼部材 300 については、窒化化合物層 301 の表面側に多くのボイド（図 9 において黒く見えている）が形成されてしまうという欠点も指摘される。当該ボイド（ポーラス）は、亀裂発生の起点となり得るため、その存在は好ましくない。

[0068] （硬度の評価）

図 11 は、硬さの測定結果を示すグラフである。第 1 実施形態の窒化鋼部材 110（実施例 1-30）、第 2 実施形態の窒化鋼部材 120（実施例 2-12）、参考例の窒化鋼部材 160（参考例 1-30）、及び、比較例の窒化鋼部材 300 の各々について、表面から所定深さでの硬さを測定した結果がプロットされている。

[0069] 第 1 実施形態の窒化鋼部材 110（実施例 1-30）では、窒化化合物層 111 の厚さ全体（30 μm ）に亘って、1000HV 以上という高い硬さが得られている。特に、心部側の ε 相に対応する部分の硬さが大きくなっている。

[0070] これに対して、参考例の窒化鋼部材 160（参考例 1-30）では、表面付近での硬さが 800HV を少し下回っており、十分ではない。

[0071] 第 2 実施形態の窒化鋼部材 120（実施例 2-12）では、内部に向かって硬さは低下しているが、表面付近での硬さは十分に高い。

[0072] その他、比較例の窒化鋼部材 300 では、表面付近での硬さが 600HV 程度となっており、十分ではない。

[0073] （第 1 実施形態の窒化鋼部材 110 の窒化化合物層 111 の厚さ）

第 1 実施形態の窒化鋼部材 110 の窒化化合物層 111 の厚さは、一般的には、より厚い方が摩耗許容量が大きくなるため好ましいと言える。

[0074] 本件発明者は、一般的にシャフト類に使われる炭素鋼で炭素量の多い（具体的には例えば S50C 鋼）場合に、窒化化合物層 111 が厚くなり易いという傾向を確認した。そして、具体的に、S50C 鋼を、処理温度：640℃、窒化ポテンシャル：0.6、処理時間：2 時間で浸窒処理し、急冷して、処理温度：250℃、処理時間：2 時間で再加熱した時、窒化化合物層 1

11の厚みは50 μ mであった（後述の表1の実施例1－50参照）。従って、当業者が本発明の課題を解決できると認識し得る窒化化合物層111の厚さの最大値を、50 μ mとした。

[0075] その他、本件発明者は、窒化化合物層111の厚さについて、浸窒処理時の窒化ポテンシャルが高い場合に厚くなるという傾向を確認している。

[0076] （第2実施形態の窒化鋼部材120の窒化化合物層121の厚さ）

第2実施形態の窒化鋼部材120の窒化化合物層121の厚さも、一般的には、より厚い方が摩耗許容量が大きくなるため好ましいと言える。

[0077] 本件発明者は、一般的に歯車に使われる炭素鋼で炭素量が低い（具体的には例えばS15C鋼）場合に、窒化化合物層121が厚くなり易いという傾向を確認した。そして、具体的に、S15C鋼を、処理温度：650℃、窒化ポテンシャル：0.2、処理時間：2時間で浸窒処理し、急冷して、処理温度：250℃、処理時間：2時間で再加熱した時、窒化化合物層121の厚みは30 μ mであった（後述の表1の実施例2－30参照）。従って、当業者が本発明の課題を解決できると認識し得る窒化化合物層111の厚さの最大値を、30 μ mとした。

[0078] その他、本件発明者は、窒化化合物層121の厚さについても、浸窒処理時の窒化ポテンシャルが高い場合に厚くなるという傾向を確認している。

[0079] （第1実施形態の窒化鋼部材110の窒化化合物層111中の γ' 相の体積比率）

本件発明者は、窒化化合物層111中の γ' 相の体積比率について、より大きい方が硬さを高めるためには好ましいことを確認している。最小値については、具体的に、S50C鋼を、処理温度：640℃、窒化ポテンシャル：0.6、処理時間：2時間で浸窒処理し、急冷して、処理温度：250℃、処理時間：2時間で再加熱した時、窒化化合物層111中の γ' 相の体積比率は20%であった（後述の表1の実施例1－50参照）。従って、当業者が本発明の課題を解決できると認識し得る窒化化合物層111中の γ' 相の体積比率の最小値を、20%とした。

[0080] (第2実施形態の窒化鋼部材120の窒化化合物層121中の γ' 相の体積比率)

本件発明者は、窒化化合物層121中の γ' 相の体積比率についても、より大きい方が硬さを高めるためには好ましいことを確認している。最小値については、具体的に、S15C鋼を、処理温度：650℃、窒化ポテンシャル：0.2、処理時間：2時間で浸窒処理し、急冷して、処理温度：250℃、処理時間：2時間で再加熱した時、窒化化合物層121中の γ' 相の体積比率は30%であった(後述の表1の実施例2-30参照)。従って、当業者が本発明の課題を解決できると認識し得る窒化化合物層121中の γ' 相の体積比率の最小値を、30%とした。

[0081] (窒化鋼部材の製造装置の構成)

続いて、窒化鋼部材の製造装置について説明する。まず、ガス窒化処理の基本的事項について化学的に説明すれば、ガス窒化処理では、被処理品が配置される処理炉(ガス窒化炉)内において、以下の式(1)で表される窒化反応が発生する。

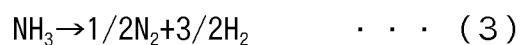


[0082] このとき、窒化ポテンシャル K_N は、以下の式(2)で定義される。

$$K_N = P_{\text{NH}_3} / P_{\text{H}_2}^{3/2} \quad \dots (2)$$

ここで、 P_{NH_3} は炉内アンモニア分圧であり、 P_{H_2} は炉内水素分圧である。窒化ポテンシャル K_N は、ガス窒化炉内の雰囲気有する窒化能力を表す指標として周知である。

[0083] 一方、ガス窒化処理中の炉内では、当該炉内へ導入されたアンモニアガスの一部が、式(3)の反応にしたがって水素ガスと窒素ガスとに熱分解する。



[0084] 炉内では、主に式(3)の反応が生じており、式(1)の窒化反応は量的にはほとんど無視できる。したがって、式(3)の反応で消費された炉内アンモニア濃度または式(3)の反応で発生された水素ガス濃度が分かれば、

窒化ポテンシャルを演算することができる。すなわち、発生される水素及び窒素は、アンモニア 1 モルから、それぞれ 1.5 モルと 0.5 モルであるから、炉内アンモニア濃度を測定すれば炉内水素濃度も分かり、窒化ポテンシャルを演算することができる。あるいは、炉内水素濃度を測定すれば、炉内アンモニア濃度が分かり、やはり窒化ポテンシャルを演算することができる。

[0085] なお、ガス窒化炉内に流されたアンモニアガスは、炉内を循環した後、炉外へ排出される。すなわち、ガス窒化処理では、炉内の既存ガスに対して、フレッシュ（新た）なアンモニアガスを炉内へ絶えず流入させることにより、当該既存ガスが炉外へ排出され続ける（供給圧で押し出される）。

[0086] ここで、炉内へ導入されるアンモニアガスの流量が少なければ、炉内でのガス滞留時間が長くなるため、分解されるアンモニアガスの量が増加して、当該分解反応によって発生される窒素ガス＋水素ガスの量は増加する。一方、炉内へ導入されるアンモニアガスの流量が多ければ、分解されずに炉外へ排出されるアンモニアガスの量が増加して、炉内で発生される窒素ガス＋水素ガスの量は減少する。

[0087] さて、図 12 は、本発明の一実施形態による窒化鋼部材を製造するための製造装置を示す概略図である。図 12 に示すように、本実施形態の製造装置 1 は、循環型処理炉 2 を備えており、当該循環型処理炉 2 内へ導入するガスとして、アンモニアとアンモニア分解ガスの 2 種類のみを用いている。アンモニア分解ガスとは、A X ガスとも呼ばれるガスで、1 : 3 の比率の窒素と水素とからなる混合ガスである。もっとも、導入ガスとしては、（1）アンモニアガスのみ、（2）アンモニアとアンモニア分解ガスの 2 種類のみ、（3）アンモニアと窒素ガスの 2 種類のみ、または、（4）アンモニアとアンモニア分解ガスと窒素ガスの 3 種類のみ、から選択され得る。

[0088] 循環型処理炉 2 の断面構造例を、図 13 に示す。図 13 において、炉壁（ベルとも呼ばれる）201 の中に、レトルトと呼ばれる円筒 202 が配置され、更にその内側に内部レトルトと呼ばれる円筒 204 が配置されている。

ガス導入管 205 から供給される導入ガスは、図中の矢印に示されるように、被処理品の周囲を通過した後、攪拌扇 203 の作用によって 2 つの円筒 202、204 間の空間を通過して循環する。206 は、フレア付きのガスフードであり、207 は、熱電対であり、208 は冷却作業用の蓋であり、209 は、冷却作業用のファンである。当該循環型処理炉 2 は、横型ガス窒化炉とも呼ばれており、その構造自体は公知のものである。

[0089] 被処理品 S は、炭素鋼または低合金鋼であって、例えば自動車部品であるクランクシャフトやギア等である。

[0090] また、図 12 に示すように、本実施形態の表面硬化処理装置 1 の処理炉 2 には、炉開閉蓋 7 と、攪拌ファン 8 と、攪拌ファン駆動モータ 9 と、雰囲気ガス濃度検出装置 3 と、窒化ポテンシャル調節計 4 と、プログラマブルロジックコントローラ 31 と、炉内導入ガス供給部 20 と、が設けられている。

[0091] 攪拌ファン 8 は、処理炉 2 内に配置されており、処理炉 2 内で回転して、処理炉 2 内の雰囲気ガスを攪拌するようになっている。攪拌ファン駆動モータ 9 は、攪拌ファン 8 に連結されており、攪拌ファン 8 を任意の回転速度で回転させるようになっている。

[0092] 雰囲気ガス濃度検出装置 3 は、処理炉 2 内の水素濃度またはアンモニア濃度を炉内雰囲気ガス濃度として検出可能なセンサにより構成されている。当該センサの検出本体部は、雰囲気ガス配管 12 を介して処理炉 2 の内部と連通している。雰囲気ガス配管 12 は、本実施形態においては、雰囲気ガス濃度検出装置 3 のセンサ本体部と処理炉 2 とを直接連通させる経路で形成され、途中で排ガス燃焼分解装置 41 へ繋がる炉内ガス廃棄配管 40 が接続されている。これにより、雰囲気ガスは、廃棄されるガスと雰囲気ガス濃度検出装置 3 に供給されるガスとに分配される。

[0093] また、雰囲気ガス濃度検出装置 3 は、炉内雰囲気ガス濃度を検出した後、当該検出濃度を含む情報信号を、窒化ポテンシャル調節計 4 へ出力するようになっている。

[0094] 窒化ポテンシャル調節計 4 は、炉内窒化ポテンシャル演算装置 13 と、ガ

ス流量出力調整装置 30 と、を有している。また、プログラマブルロジックコントローラ 31 は、ガス導入量制御装置 14 と、パラメータ設定装置 15 と、を有している。

[0095] 炉内窒化ポテンシャル演算装置 13 は、炉内雰囲気ガス濃度検出装置 3 によって検出される水素濃度またはアンモニア濃度に基づいて、処理炉 2 内の窒化ポテンシャルを演算するようになっている。具体的には、実際の炉内導入ガスに応じてプログラムされた窒化ポテンシャルの演算式が組み込まれており、炉内雰囲気ガス濃度の値から窒化ポテンシャルを演算するようになっている。

[0096] パラメータ設定装置 15 は、例えばタッチパネルからなり、炉内導入ガスの総流量、ガス種、処理温度、目標窒化ポテンシャル、等をそれぞれ設定入力できるようになっている。設定入力された各設定パラメータ値は、ガス流量出力調整装置 30 へ伝送されるようになっている。

[0097] そして、ガス流量出力調整装置 30 が、炉内窒化ポテンシャル演算装置 13 によって演算された窒化ポテンシャルを出力値とし、目標窒化ポテンシャル（設定された窒化ポテンシャル）を目標値とし、アンモニアガスとアンモニア分解ガスの各々の導入量を入力値とした制御を実施するようになっている。より具体的には、アンモニア分解ガスの炉内導入量を一定とし且つアンモニアガスの炉内導入量を変化させる制御を実施できるようになっている。ガス流量出力調整装置 30 の出力値は、ガス導入量制御装置 14 へ伝達されるようになっている。

[0098] ガス導入量制御装置 14 は、各ガスの導入量を実現するべく、アンモニアガス用の第 1 供給量制御装置 22 とアンモニア分解ガス用の第 2 供給量制御装置 26 とにそれぞれ制御信号を送るようになっている。

[0099] 本実施形態の炉内導入ガス供給部 20 は、アンモニアガス用の第 1 炉内導入ガス供給部 21 と、第 1 供給量制御装置 22 と、第 1 供給弁 23 と、第 1 流量計と、を有している。また、本実施形態の炉内導入ガス供給部 20 は、アンモニア分解ガス（A X ガス）用の第 2 炉内導入ガス供給部 25 と、第 2

供給量制御装置 26 と、第 2 供給弁 27 と、第 2 流量計と、を有している。

[0100] 本実施形態では、アンモニアガスとアンモニア分解ガスとは、処理炉 2 内に入る前の炉内導入ガス導入配管 29 内で混合されるようになっている。

[0101] 第 1 炉内導入ガス供給部 21 は、例えば、第 1 炉内導入ガス（本例ではアンモニアガス）を充填したタンクにより形成されている。

[0102] 第 1 供給量制御装置 22 は、マスフローコントローラにより形成されており、第 1 炉内導入ガス供給部 21 と第 1 供給弁 23 との間に介装されている。第 1 供給量制御装置 22 の開度が、ガス導入量制御装置 14 から出力される制御信号に応じて変化する。また、第 1 供給量制御装置 22 は、第 1 炉内導入ガス供給部 21 から第 1 供給弁 23 への供給量を検出し、この検出した供給量を含む情報信号をガス導入量制御装置 14 へ出力するようになっている。当該制御信号は、ガス導入量制御装置 14 による制御の補正等に用いられ得る。

[0103] 第 1 供給弁 23 は、ガス導入量制御装置 14 が出力する制御信号に応じて開閉状態を切り換える電磁弁により形成されており、第 1 供給量制御装置 22 と第 1 流量計との間に介装されている。

[0104] 第 2 炉内導入ガス供給部 25 は、例えば、第 2 炉内導入ガス（本例ではアンモニア分解ガス）を充填したタンクにより形成されている。

[0105] 第 2 供給量制御装置 26 は、マスフローコントローラにより形成されており、第 2 炉内導入ガス供給部 25 と第 2 供給弁 27 との間に介装されている。第 2 供給量制御装置 26 の開度が、ガス導入量制御装置 14 から出力される制御信号に応じて変化する。また、第 2 供給量制御装置 26 は、第 2 炉内導入ガス供給部 25 から第 2 供給弁 27 への供給量を検出し、この検出した供給量を含む情報信号をガス導入量制御装置 14 へ出力するようになっている。当該制御信号は、ガス導入量制御装置 14 による制御の補正等に用いられ得る。

[0106] 第 2 供給弁 27 は、ガス導入量制御装置 14 が出力する制御信号に応じて開閉状態を切り換える電磁弁により形成されており、第 2 供給量制御装置 2

6と第2流量計との間に介装されている。

[0107] (窒化鋼部材の製造装置の作用(製造方法))

次に、本実施形態の製造装置1の作用について説明する。まず、循環型処理炉2内に被処理品Sが投入され、循環型処理炉2が所望の処理温度に加熱される。その後、炉内導入ガス供給部20からアンモニアガスとアンモニア分解ガスとの混合ガス、あるいはアンモニアガスのみ、が設定初期流量で処理炉2内へ導入される。この設定初期流量も、パラメータ設定装置15において設定入力可能であり、第1供給量制御装置22及び第2供給量制御装置26(共にマスフローコントローラ)によって制御される。また、攪拌ファン駆動モータ9が駆動されて攪拌ファン8が回転し、処理炉2内の雰囲気攪拌する。

[0108] 窒化ポテンシャル調節計4の炉内窒化ポテンシャル演算装置13は、炉内の窒化ポテンシャルを演算し(最初は極めて高い値である(炉内に水素が存在しないため)がアンモニアガスの分解(水素発生)が進行するにつれて低下してくる)、目標窒化ポテンシャルと基準偏差値との和を下回ったか否かを判定する。この基準偏差値も、パラメータ設定装置15において設定入力可能である。

[0109] 炉内窒化ポテンシャルの演算値が目標窒化ポテンシャルと基準偏差値との和を下回ったと判定されると、窒化ポテンシャル調節計4は、ガス導入量制御装置14を介して、炉内導入ガスの導入量の制御を開始する。

[0110] 窒化ポテンシャル調節計4の炉内窒化ポテンシャル演算装置13は、入力される水素濃度信号またはアンモニア濃度信号に基づいて炉内窒化ポテンシャルを演算する。そして、ガス流量出力調整装置30は、炉内窒化ポテンシャル演算装置13によって演算された窒化ポテンシャルを出力値とし、目標窒化ポテンシャル(設定された窒化ポテンシャル)を目標値とし、炉内導入ガスの導入量を入力値としたPID制御を実施する。具体的には、当該PID制御において、アンモニア分解ガスの炉内導入量を一定とし且つアンモニアガスの炉内導入量を変化させる制御を実施するようになっている。当該P

I D制御においては、パラメータ設定装置15にて設定入力された各設定パラメータ値が用いられる。この設定パラメータ値は、例えば、目標窒化ポテンシャルの値に応じて異なる値が用意されている。

[0111] そして、ガス流量出力調整装置30が、P I D制御の結果として、炉内導入ガスの各々の導入量を制御する。具体的には、ガス流量出力調整装置30が、各ガスの流量を決定し、当該出力値がガス導入量制御装置14へ伝達される。

[0112] ガス導入量制御装置14は、各ガスの導入量を実現するべく、アンモニアガス用の第1供給量制御装置22とアンモニア分解ガス用の第2供給量制御装置26とにそれぞれ制御信号を送る。

[0113] 以上のような制御により、炉内窒化ポテンシャルを目標窒化ポテンシャルの近傍に安定的に制御することができる。これにより、被処理品Sの浸窒処理を極めて高品質に行うことができる。

[0114] 以上のような制御の一例を、図14A及び図14Bに示す。アンモニア分解ガスの炉内導入量が一定であり、アンモニアガスの炉内導入量が40 (l/min) の近傍で小刻みにフィードバック制御されている。この結果、窒化ポテンシャルが0.17に高精度に制御されている。

[0115] 更に、被処理品Sの材料種類や形状によっては、当該製造装置1において浸窒処理後の冷却工程をも実施することが可能である。しかし、当該製造装置1の冷却速度では処理後に十分な硬さが得られない場合は、当該製造装置1での浸窒処理後、加熱温度を保持した状態で、被処理品Sを炉外の急冷装置（例えば油槽）へ搬送し、その後に急冷することが必要である。あるいは、製造装置1において冷却した後の被処理品Sを製造装置1から取り出して、急冷装置を備えた別の加熱炉において加熱温度まで再度昇温し、その後に急冷することが必要である。

[0116] 本件発明者の検討によれば、1.0%以上の窒素で安定化したオーステナイト組織は、冷却速度が遅いとブラウナイト（フェライト相と γ' 相の層状組織）となり、硬さや疲労強度の低下を招く懸念がある。従って、ガス冷却

や空冷を採用する場合には、部品毎にその冷却速度を最適化することが重要である。一方、油冷を採用する場合には、一般的な部品であればオーステナイト組織を保持することが十分に可能である。

[0117] (案内筒 (内部レトルト) の重要性について)

また、本件発明者の実験によれば、製造装置 1 から案内筒 5 (内部レトルト) を取り除いて窒化処理を実施した場合には、窒化ポテンシャルの炉内均一性が低下して、処理の均一性が低下することが確認された。

[0118] (硬度及び疲労強度の検証)

図 15 に示すような形状 ($\phi 25 \times 8$ mm サイズ) の S45C 鋼 (試験片) を対象にして、後記する表 1 に示す各条件で処理を行って、図 16 に示すような摩擦摩耗試験機 (ドイツのオプチモール社製: 振動摩擦摩耗試験機 SRV4) を用いて耐摩耗性を評価した。

[0119] 摺動子として、 $\phi 10$ の窒化珪素 (硬さ: 約 1600 HV) のボールが用いられ、乾式 (室温 25℃、湿度 30%、潤滑油なし) の条件下で、10N の負荷荷重を与えながら、往復摺動が繰り返され (振幅 1 mm、50 Hz、10 分)、最大摩耗量 (摺動方向に垂直な断面で測定) が測定された。

[0120] 図 16 において、401 は、オシレーションブロックヘッドプレートであり、402a は、ねじれセンサであり、402b は、試験片固定具であり、403a は、上部試験片ホルダであり、404 は、垂直荷重軸である。

[0121] [表1]

	窒化処理条件			再加熱	化合物層			適用鋼材	摩耗試験 最大摩耗量	硬度
	温度	時間	雰囲気		層厚さ	相分布	γ' 比率			
実施例 1-15	620℃	2h	KN-0.4	有	15 μ m	$\varepsilon + \gamma' + \varepsilon$	37%	S45C	4.2 μ m	○
実施例 1-30	640℃	2h	KN-0.4	有	30 μ m	$\varepsilon + \gamma' + \varepsilon$	41%	S45C	4.6 μ m	○
実施例 1-36	640℃	2h	KN-0.5	有	36 μ m	$\varepsilon + \gamma' + \varepsilon$	33%	S45C	4.4 μ m	○
実施例 1-40	640℃	2h	KN-0.6	有	40 μ m	$\varepsilon + \gamma' + \varepsilon$	24%	S45C	4.4 μ m	○
実施例 1-50	640℃	2h	KN-0.6	有	50 μ m	$\varepsilon + \gamma' + \varepsilon$	20%	S50C	4.2 μ m	○
実施例 2-7	640℃	2h	KN-0.18	有	7 μ m	$\gamma' + \varepsilon$	60%	S45C	3.9 μ m	○
実施例 2-12	640℃	2h	KN-0.2	有	12 μ m	$\gamma' + \varepsilon$	52%	S45C	3.1 μ m	○
実施例 2-16	630℃	2h	KN-0.25	有	16 μ m	$\gamma' + \varepsilon$	45%	S45C	2.7 μ m	○
実施例 2-30	650℃	2h	KN-0.2	有	30 μ m	$\gamma' + \varepsilon$	30%	S15C	3.5 μ m	○
参考例 1-30	640℃	2h	KN-0.4	無	30 μ m	ε	-	S45C	6.3 μ m	×
参考例 1-36	640℃	2h	KN-0.5	無	36 μ m	ε	-	S45C	6.2 μ m	×
参考例 1-40	640℃	2h	KN-0.6	無	40 μ m	ε	-	S45C	6.0 μ m	×
参考例 2-7	640℃	2h	KN-0.18	無	8 μ m	ε	-	S45C	8.5 μ m	×
参考例 2-12	640℃	2h	KN-0.2	無	13 μ m	ε	-	S45C	7.1 μ m	×
参考例 2-16	630℃	2h	KN-0.25	無	17 μ m	ε	-	S45C	7.6 μ m	×
比較例	580℃	2h	軟窒化	無	17 μ m	ε	-	S45C	12.5 μ m	○

[0122] (実施例 1-30)

表 1 における実施例 1-30 が、図 1 及び図 2 を用いて説明した第 1 実施形態の窒化鋼部材 110 に相当している。当該実施例 1-30 は、前述の循環型処理炉 2 を用いて、処理温度：640℃、窒化ポテンシャル：0.4、処理時間：2 時間、という処理条件で浸窒処理された後、急冷され、更に処理温度：250℃、処理時間：2 時間、という処理条件で再加熱されることで、製造された（母相は S45C 鋼）。

[0123] 窒化化合物層の相分布は、 ϵ 相、 γ' 相、 ϵ 相の順番であり、窒化化合物層の厚さは、窒化鋼部材の表面から約 30 μm であり、窒化化合物層中の γ' 相の体積比率は、41%であった。

[0124] このような実施例 1-30 の窒化鋼部材は、図 11 に黒三角点で示されたような十分な硬度分布を提供し、且つ、表 1 に示されたような低い最大摩耗量（十分な摩擦摩耗特性）を提供することが確認された。

[0125] （実施例 1-36）

実施例 1-36 は、実施例 1-30 に対して浸窒処理時の窒化ポテンシャルを 0.5 に変更することによって製造された窒化鋼部材である。

[0126] 窒化化合物層の相分布は、 ϵ 相、 γ' 相、 ϵ 相の順番であり、窒化化合物層の厚さは、窒化鋼部材の表面から約 36 μm であり、窒化化合物層中の γ' 相の体積比率は、33%であった。

[0127] このような実施例 1-36 の窒化鋼部材も、概ね図 11 に黒三角点で示されたような十分な硬度分布を提供し、且つ、表 1 に示されたような低い最大摩耗量（十分な摩擦摩耗特性）を提供することが確認された。

[0128] （実施例 1-40）

実施例 1-40 は、実施例 1-30 に対して浸窒処理時の窒化ポテンシャルを 0.6 に変更することによって製造された窒化鋼部材である。

[0129] 窒化化合物層の相分布は、 ϵ 相、 γ' 相、 ϵ 相の順番であり、窒化化合物層の厚さは、窒化鋼部材の表面から約 40 μm であり、窒化化合物層中の γ' 相の体積比率は、24%であった。

[0130] このような実施例 1-40 の窒化鋼部材も、概ね図 11 に黒三角点で示さ

れたような十分な硬度分布を提供し、且つ、表 1 に示されたような低い最大摩耗量（十分な摩擦摩耗特性）を提供することが確認された。

[0131] （実施例 1－50）

実施例 1－50 は、実施例 1－30 に対して、母相を S50C 鋼に変更し、更に浸窒処理時の窒化ポテンシャルを 0.6 に変更することによって製造された窒化鋼部材である。

[0132] 窒化化合物層の相分布は、 ϵ 相、 γ' 相、 ϵ 相の順番であり、窒化化合物層の厚さは、窒化鋼部材の表面から約 50 μm であり、窒化化合物層中の γ' 相の体積比率は、20%であった。

[0133] このような実施例 1－50 の窒化鋼部材も、概ね図 11 に黒三角点で示されたような十分な硬度分布を提供し、且つ、表 1 に示されたような低い最大摩耗量（十分な摩擦摩耗特性）を提供することが確認された。

[0134] （実施例 1－15）

実施例 1－15 は、実施例 1－30 に対して、浸窒処理時の窒化温度を 620℃に変更することによって製造された窒化鋼部材である。

[0135] 窒化化合物層の相分布は、 γ' 相、 ϵ 相の順番であり、窒化化合物層の厚さは、窒化鋼部材の表面から約 15 μm であり、窒化化合物層中の γ' 相の体積比率は、37%であった。

[0136] このような実施例 1－15 の窒化鋼部材も、概ね図 11 に白丸点で示されたような十分な硬度分布を提供し、且つ、表 1 に示されたような低い最大摩耗量（十分な摩擦摩耗特性）を提供することが確認された。

[0137] （参考例 1－30、参考例 1－36、参考例 1－40）

実施例 1－30、実施例 1－36、実施例 1－40 について、それぞれ、再加熱処理前の状態を参考例 1－30、参考例 1－36、参考例 1－40 として、硬度及び最大摩耗量が評価された。

[0138] その結果、硬度については、図 11 に白三角点で示されたような不十分な硬度分布であることが分かり、摩擦摩耗特性についても、表 1 に示されたような比較的高い最大摩耗量であった。

[0139] (実施例 2-12)

表 1 における実施例 2-12 が、図 5 及び図 6 を用いて説明した第 2 実施形態の窒化鋼部材 120 に相当している。当該実施例 2-12 は、前述の循環型処理炉 2 を用いて、処理温度：640℃、窒化ポテンシャル：0.2、処理時間：2 時間、という処理条件で浸窒処理された後、急冷され、更に処理温度：250℃、処理時間：2 時間、という処理条件で再加熱されることで、製造された（母相は S45C 鋼）。

[0140] 窒化化合物層の相分布は、 γ' 相、 ε 相の順番であり、窒化化合物層の厚さは、窒化鋼部材の表面から約 12 μm であり、窒化化合物層中の γ' 相の体積比率は、52%であった。

[0141] このような実施例 2-12 の窒化鋼部材は、図 11 に白丸点で示されたような十分な硬度分布を提供し、且つ、表 1 に示されたような低い最大摩耗量（十分な摩擦摩耗特性）を提供することが確認された。

[0142] (実施例 2-7)

実施例 2-7 は、実施例 2-12 に対して浸窒処理時の窒化ポテンシャルを 0.18 に変更することによって製造された窒化鋼部材である。

[0143] 窒化化合物層の相分布は、 γ' 相、 ε 相の順番であり、窒化化合物層の厚さは、窒化鋼部材の表面から約 7 μm であり、窒化化合物層中の γ' 相の体積比率は、60%であった。

[0144] このような実施例 2-7 の窒化鋼部材も、概ね図 11 に白丸点で示されたような十分な硬度分布を提供し、且つ、表 1 に示されたような低い最大摩耗量（十分な摩擦摩耗特性）を提供することが確認された。

[0145] (実施例 2-16)

実施例 2-16 は、実施例 2-12 に対して浸窒処理時の窒化温度を 630℃、窒化ポテンシャルを 0.25 に変更することによって製造された窒化鋼部材である。

[0146] 窒化化合物層の相分布は、 γ' 相、 ε 相の順番であり、窒化化合物層の厚さは、窒化鋼部材の表面から約 16 μm であり、窒化化合物層中の γ' 相の

体積比率は、45%であった。

[0147] このような実施例2-16の窒化鋼部材も、概ね図11に白丸点で示されたような十分な硬度分布を提供し、且つ、表1に示されたような低い最大摩耗量（十分な摩擦摩耗特性）を提供することが確認された。

[0148] （実施例2-30）

実施例2-30は、実施例2-12に対して、母相をS15C鋼に変更し、更に浸窒処理時の窒化温度を650℃、窒化ポテンシャルを0.2に変更することによって製造された窒化鋼部材である。

[0149] 窒化化合物層の相分布は、 γ' 相、 ϵ 相の順番であり、窒化化合物層の厚さは、窒化鋼部材の表面から約30 μm であり、窒化化合物層中の γ' 相の体積比率は、30%であった。

[0150] このような実施例2-30の窒化鋼部材も、概ね図11に白丸点で示されたような十分な硬度分布を提供し、且つ、表1に示されたような低い最大摩耗量（十分な摩擦摩耗特性）を提供することが確認された。

符号の説明

- [0151] 1 窒化鋼部材の製造装置（表面硬化装置）
2 循環型処理炉
3 雰囲気ガス濃度検出装置
4 窒化ポテンシャル調節計
5 内部レトルト
6 レトルト
7 炉開閉蓋
8 攪拌ファン
9 攪拌ファン駆動モータ
12 雰囲気ガス配管
13 炉内窒化ポテンシャル演算装置
14 ガス導入量制御装置
15 パラメータ設定装置（タッチパネル）

- 2 0 炉内導入ガス供給部
- 2 1 第 1 炉内導入ガス供給部
- 2 2 第 1 供給量制御装置
- 2 3 第 1 供給弁
- 2 5 第 2 炉内導入ガス供給部
- 2 6 第 2 供給量制御装置
- 2 7 第 2 供給弁
- 2 9 炉内導入ガス導入配管
- 3 0 ガス流量出力調整装置
- 3 1 プログラマブルロジックコントローラ
- 4 0 炉内ガス廃棄配管
- 4 1 排ガス燃焼分解装置
- 1 1 0 窒化鋼部材（第 1 実施形態）
- 1 1 1 窒化化合物層
- 1 1 2 硬化層
- 1 1 3 拡散層
- 1 2 0 窒化鋼部材（第 2 実施形態）
- 1 2 1 窒化化合物層
- 1 2 2 硬化層
- 1 2 3 拡散層
- 1 6 0 窒化鋼部材（参考例 1）
- 1 6 1 窒化化合物層に対応する領域
- 1 7 0 窒化鋼部材（参考例 2）
- 1 7 1 窒化化合物層に対応する領域
- 3 0 0 窒化鋼部材（比較例）
- 3 0 1 窒化化合物層
- 3 0 3 拡散層
- 2 0 1 炉壁またはベル

- 202 レトルト
- 203 攪拌扇
- 204 案内筒（内部レトルト）
- 205 ガス導入管
- 206 フレア付きのガスフード
- 207 熱電対
- 208 冷却作業用の蓋
- 209 冷却作業用の送風機

請求の範囲

- [請求項1] 炭素鋼または低合金鋼を母相とする窒化鋼部材であって、
表面に、窒化化合物層を備え、
前記窒化化合物層の下部に、オーステナイト組織を有する硬化層を備え、
前記硬化層の下部に、前記母相内に窒素が拡散されている拡散層を備え、
前記窒化化合物層は、 ε 相、 γ' 相、 ε 相の順番の相分布を有しており、
前記窒化化合物層中の γ' 相の体積比率は、20%以上であり、
前記窒化化合物層は、当該窒化鋼部材の表面から5 μm ～50 μm の厚さを有していることを特徴とする窒化鋼部材。
- [請求項2] 炭素鋼または低合金鋼を母相とする窒化鋼部材であって、
表面に、窒化化合物層を備え、
前記窒化化合物層の下部に、オーステナイト組織を有する硬化層を備え、
前記硬化層の下部に、前記母相内に窒素が拡散されている拡散層を備え、
前記窒化化合物層は、 γ' 相、 ε 相の順番の相分布を有しており、
前記窒化化合物層中の γ' 相の体積比率は、30%以上あり、
前記窒化化合物層は、当該窒化鋼部材の表面から5 μm ～30 μm の厚さを有していることを特徴とする窒化鋼部材。
- [請求項3] 炭素含有量が質量%で0.1%以上である炭素鋼を母相としていることを特徴とする請求項1または2に記載の窒化鋼部材。
- [請求項4] 案内筒と攪拌ファンとを備えた循環型処理炉を用いて、炭素鋼または低合金鋼を母相とする窒化鋼部材を製造する方法であって、
窒化处理時において、前記循環型処理炉内の温度範囲が、610℃～660℃に制御され、

前記窒化処理時において、前記循環型処理炉内の窒化ポテンシャルが、 $0.15 \sim 0.6$ の範囲に制御され、

前記窒化処理後、急冷され、更に再加熱処理がなされることを特徴とする窒化鋼部材の製造方法。

[請求項5]

案内筒と攪拌ファンとを有する循環型処理炉を備え、

窒化処理時において、前記循環型処理炉内の温度範囲が、 $610^{\circ}\text{C} \sim 660^{\circ}\text{C}$ に制御され、

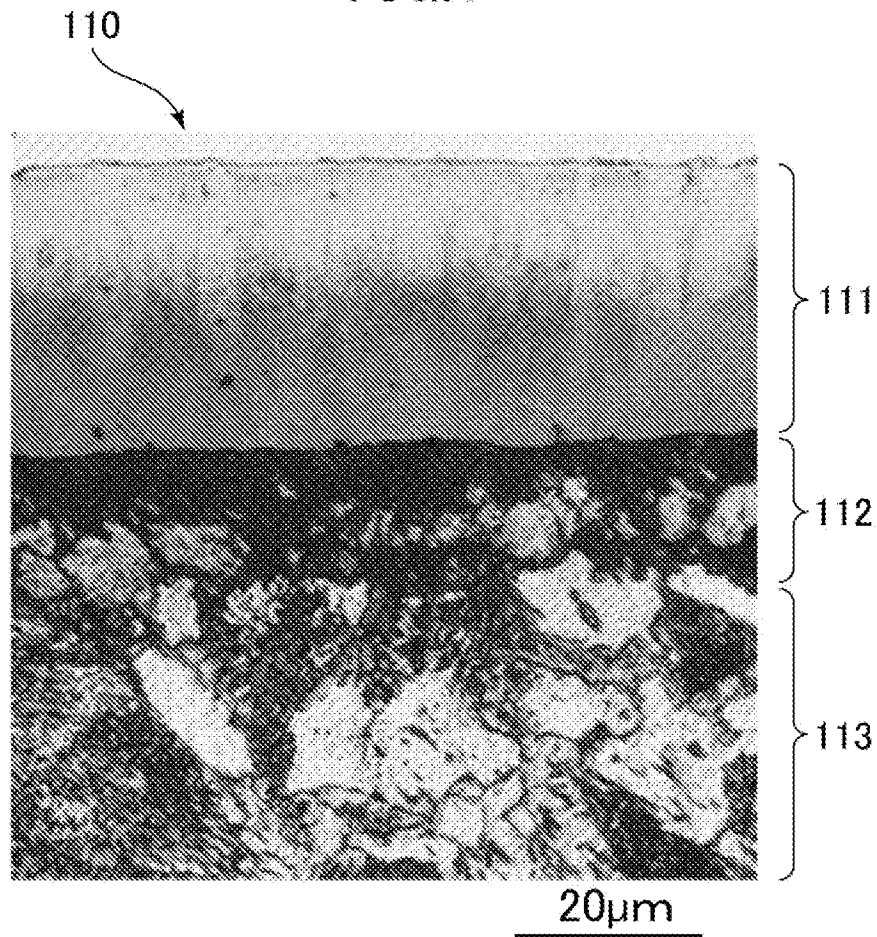
前記窒化処理時において、前記循環型処理炉内の窒化ポテンシャルを制御するために、アンモニアガスとアンモニア分解ガスとが前記循環型処理炉内に導入されるようになっている窒化鋼部材の製造装置であって、

前記循環型処理炉内の窒化ポテンシャルは、前記アンモニア分解ガスの炉内導入量を一定とし且つ前記アンモニアガスの炉内導入量を変化させることで、 $0.15 \sim 0.6$ の範囲の目標の窒化ポテンシャルに制御されるようになっている

ことを特徴とする窒化鋼部材の製造装置。

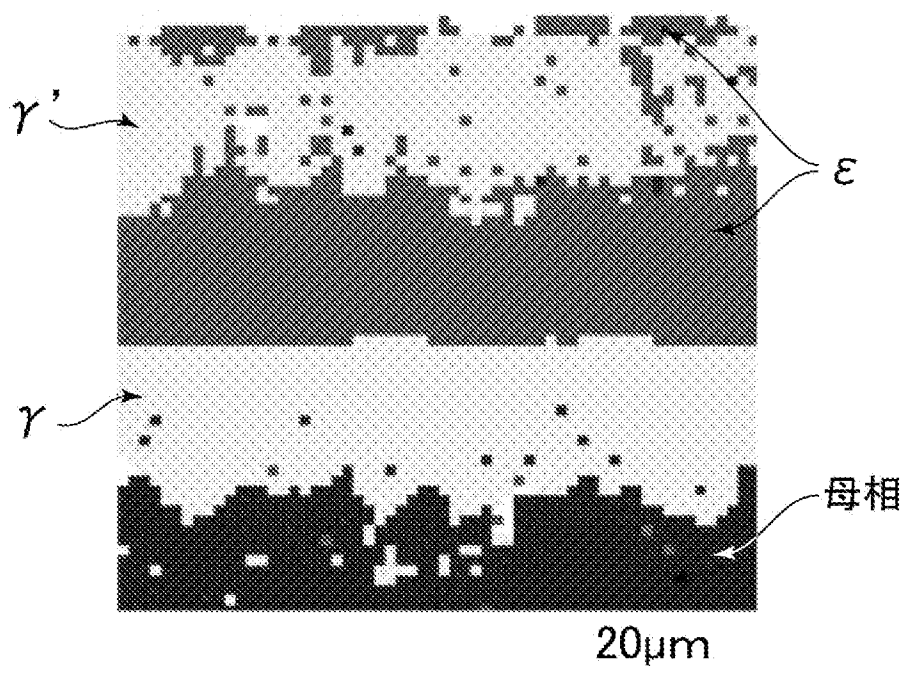
[図1]

FIG.1



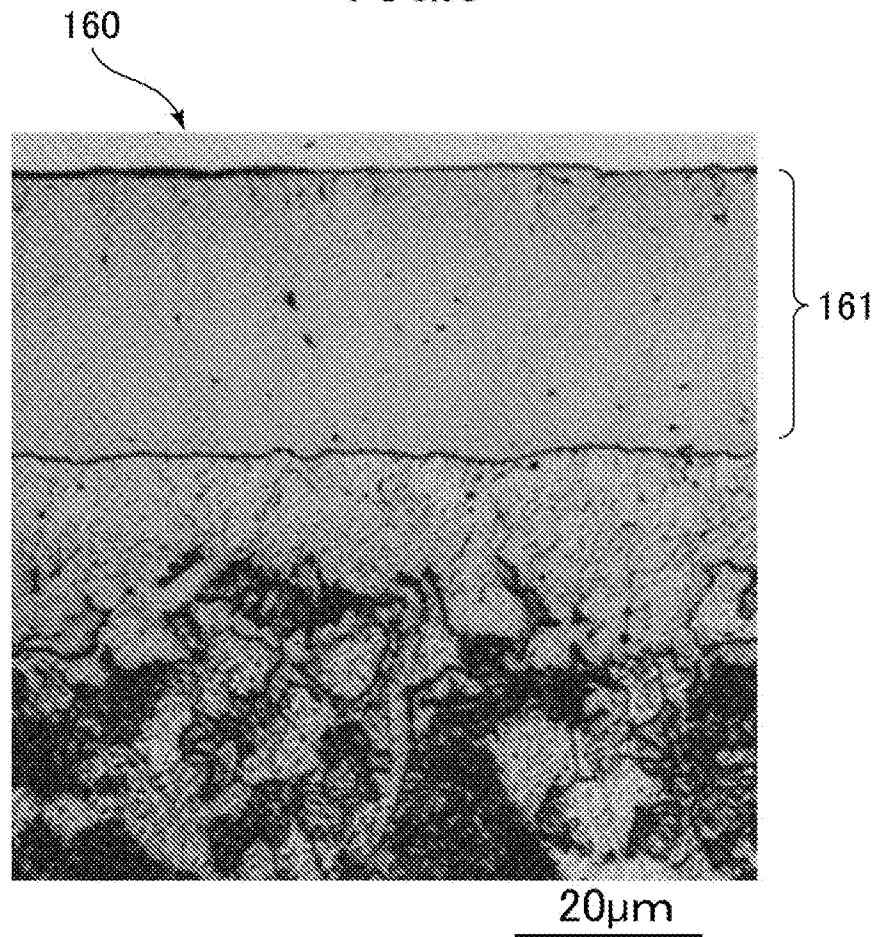
[図2]

FIG.2



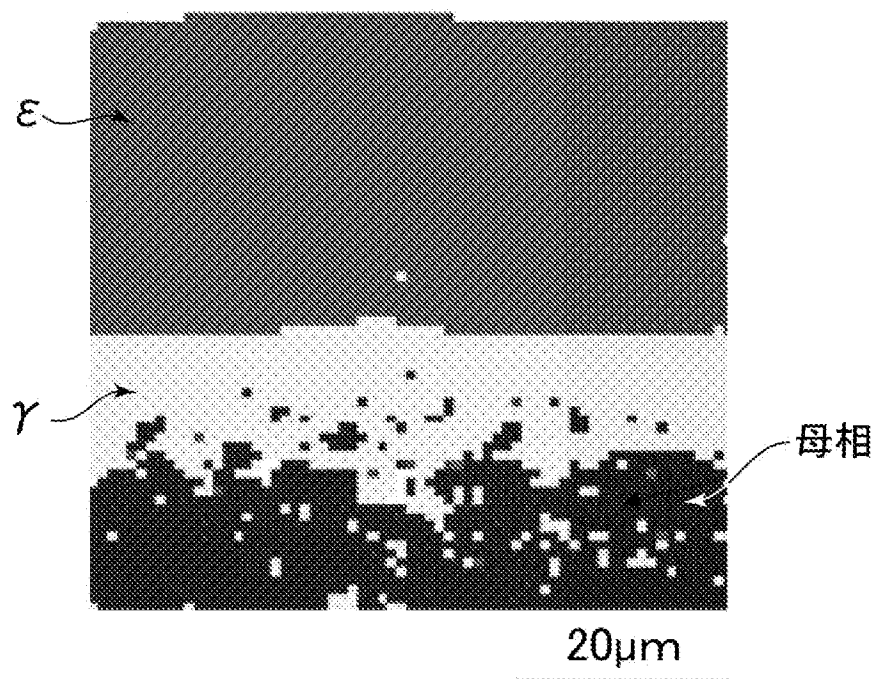
[図3]

FIG.3



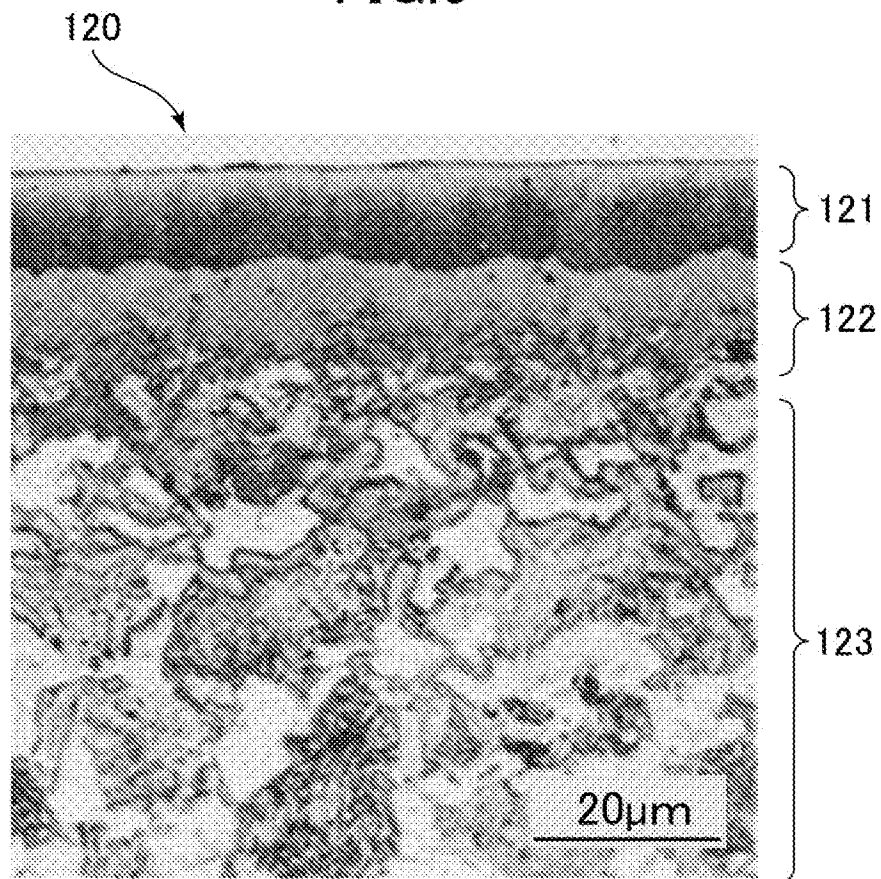
[図4]

FIG.4



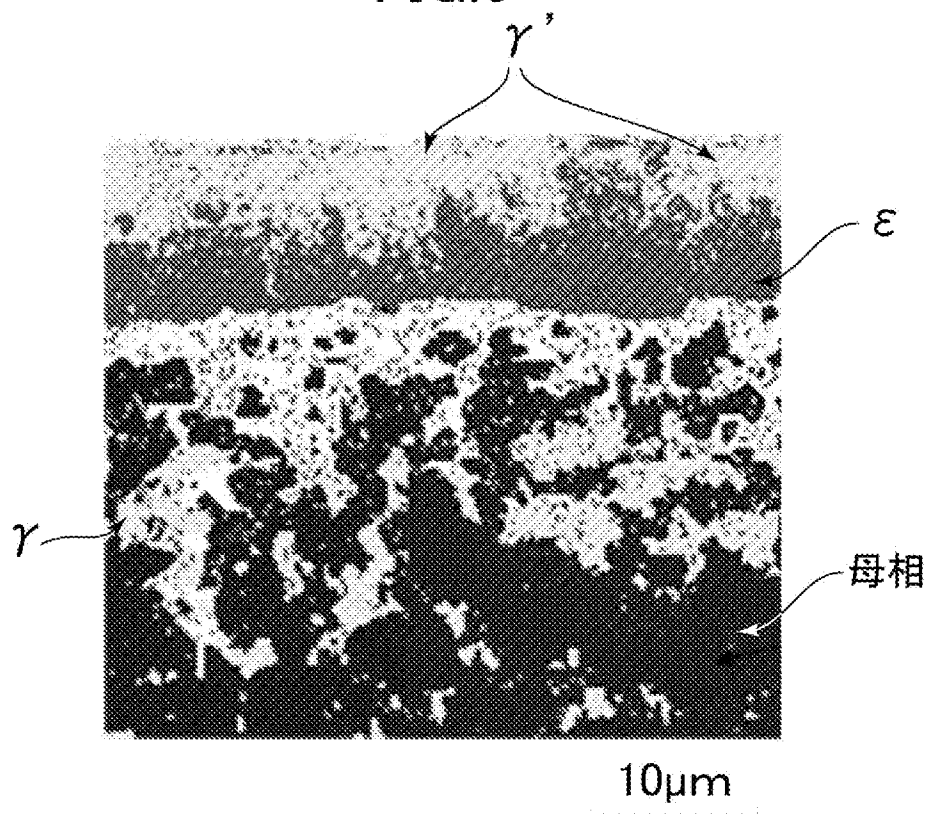
[図5]

FIG.5



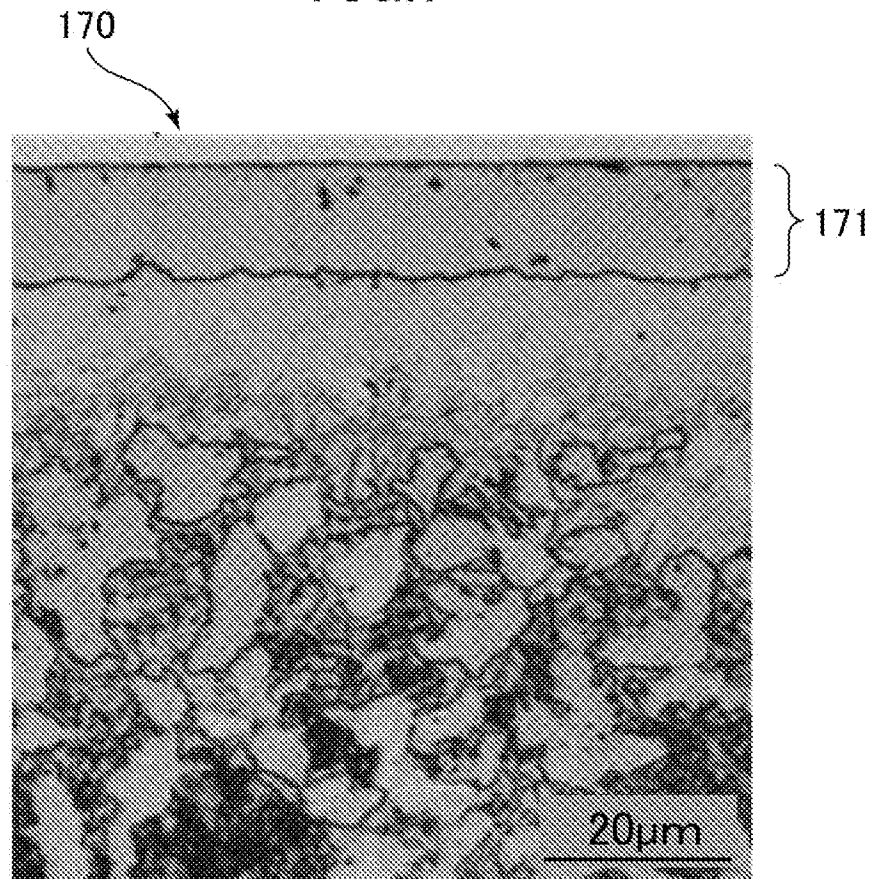
[図6]

FIG.6



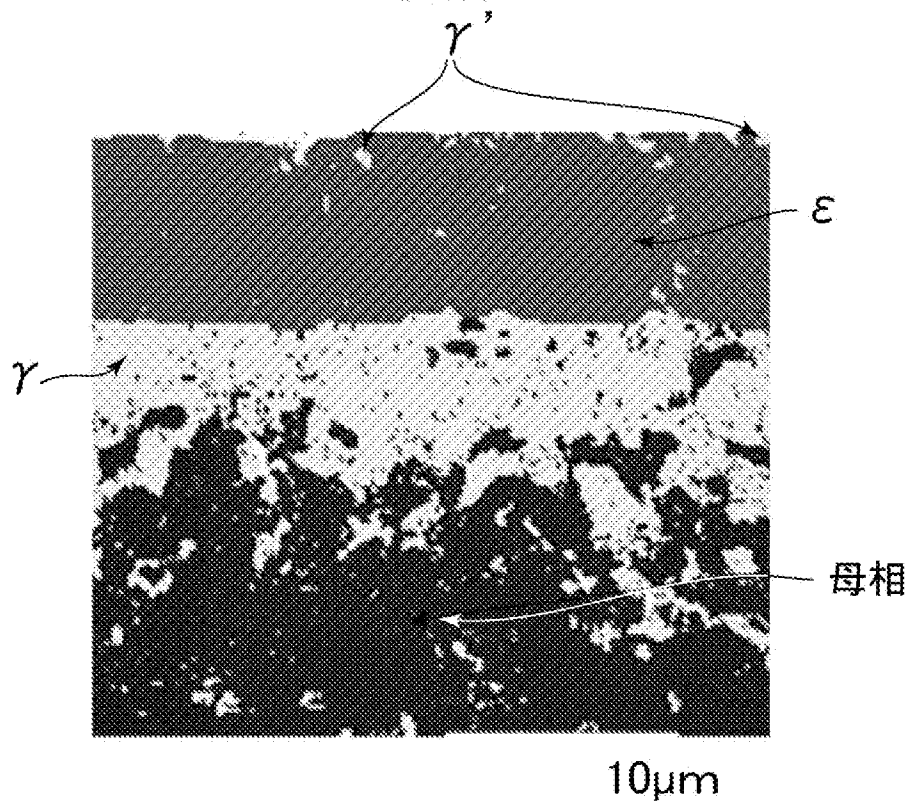
[図7]

FIG.7



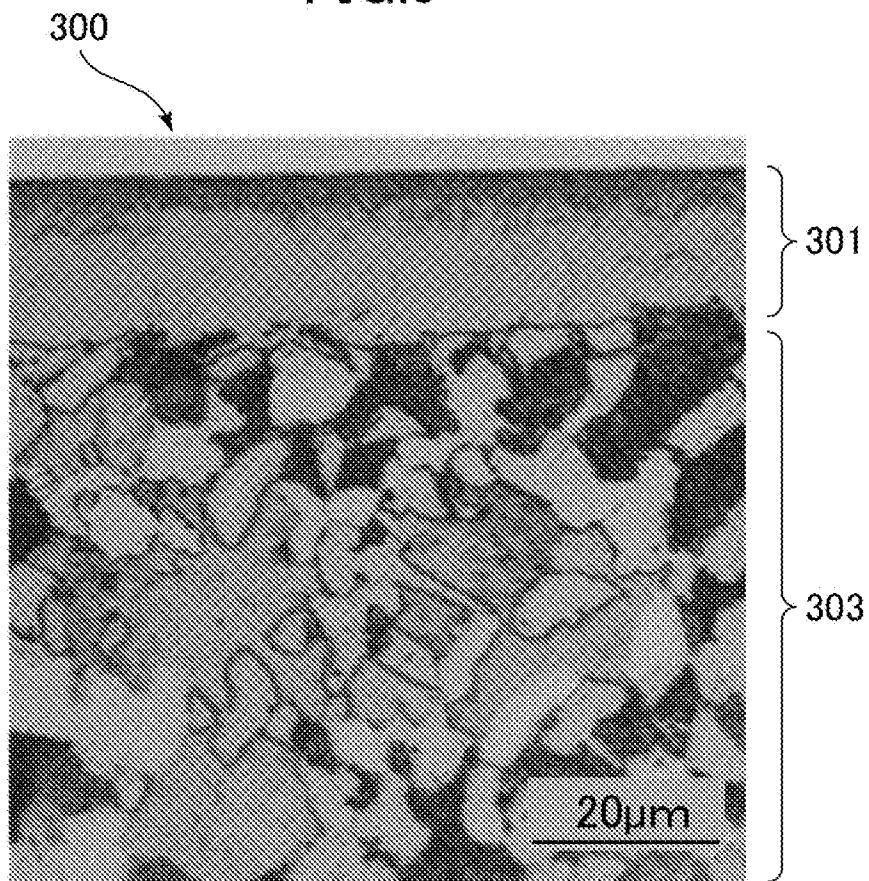
[図8]

FIG.8



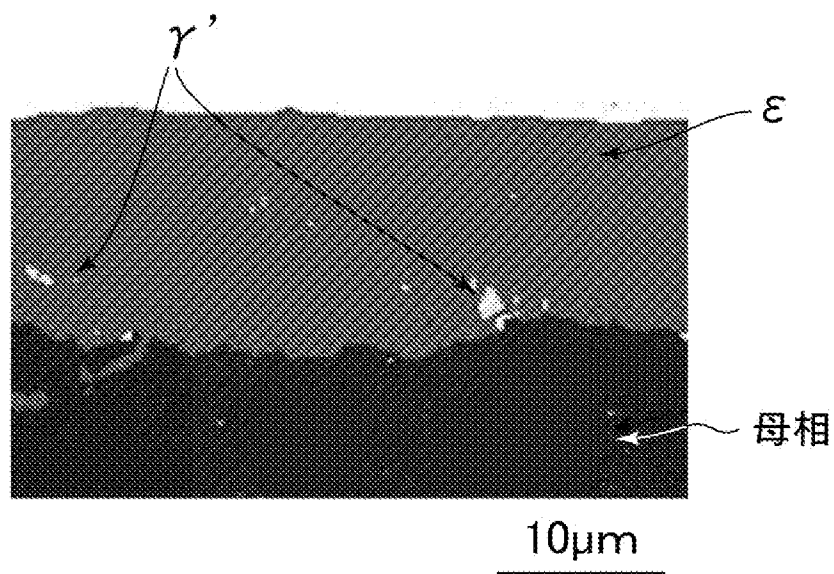
[図9]

FIG.9



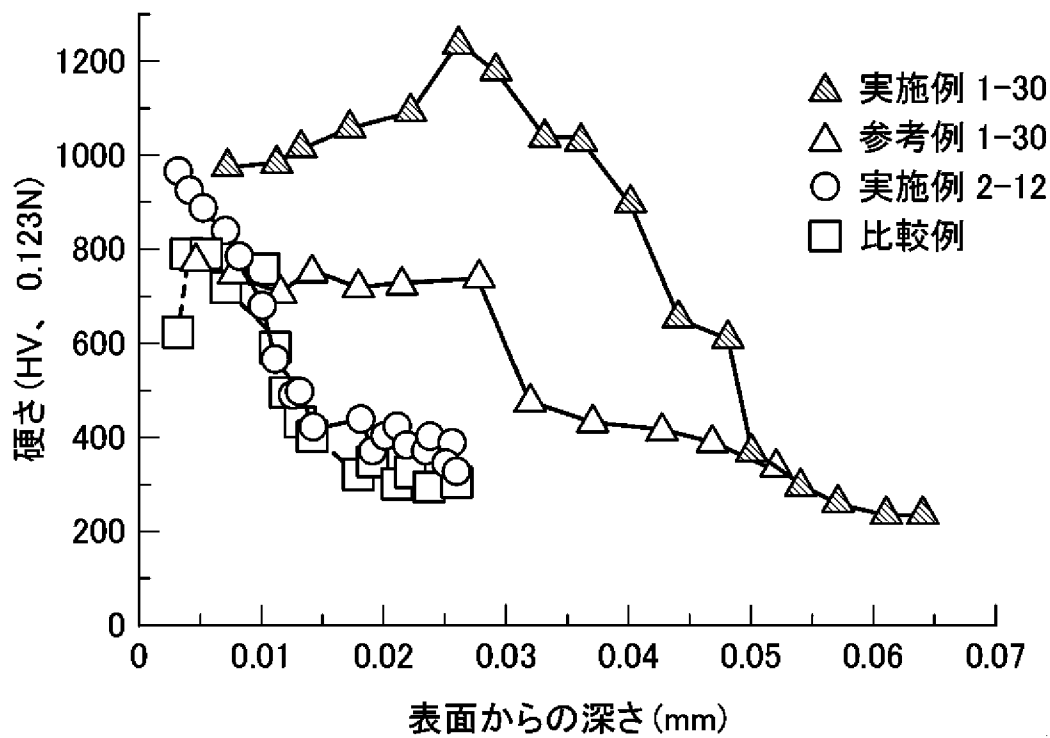
[図10]

FIG.10



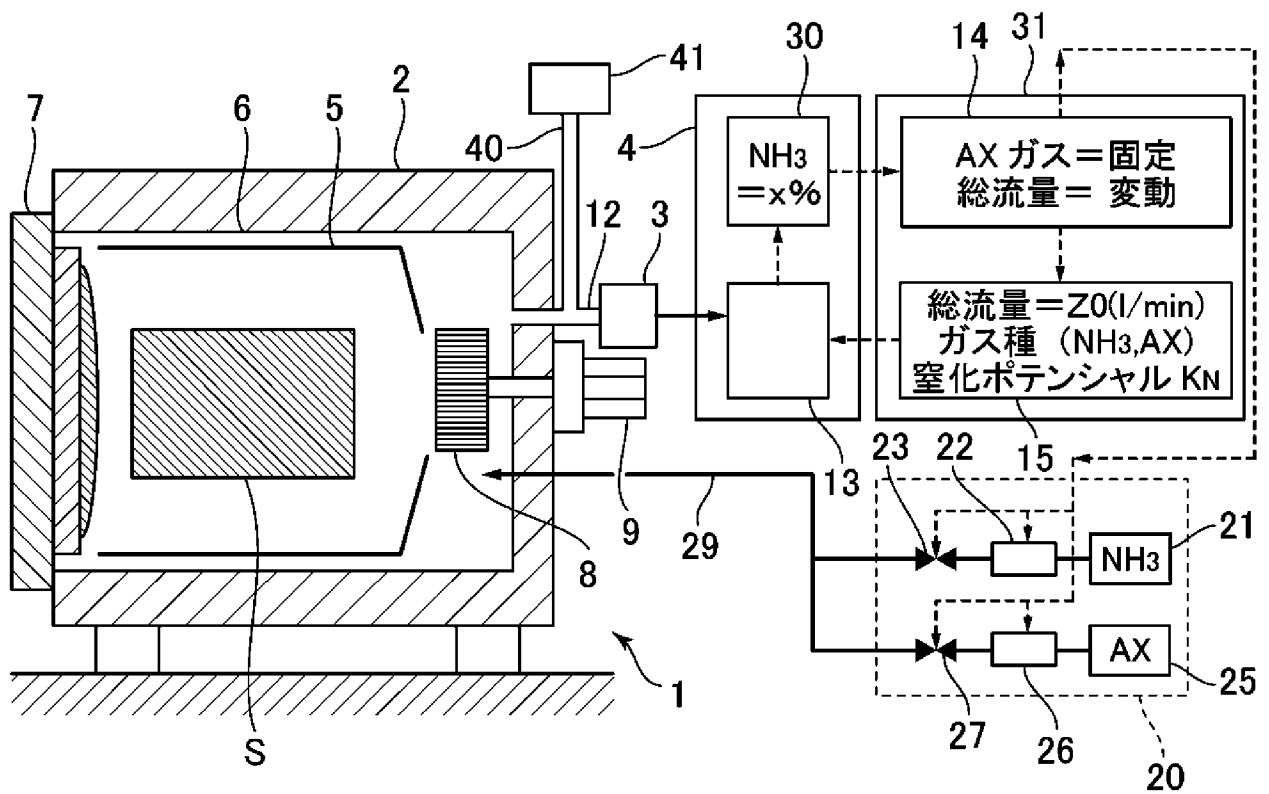
[図11]

FIG.11



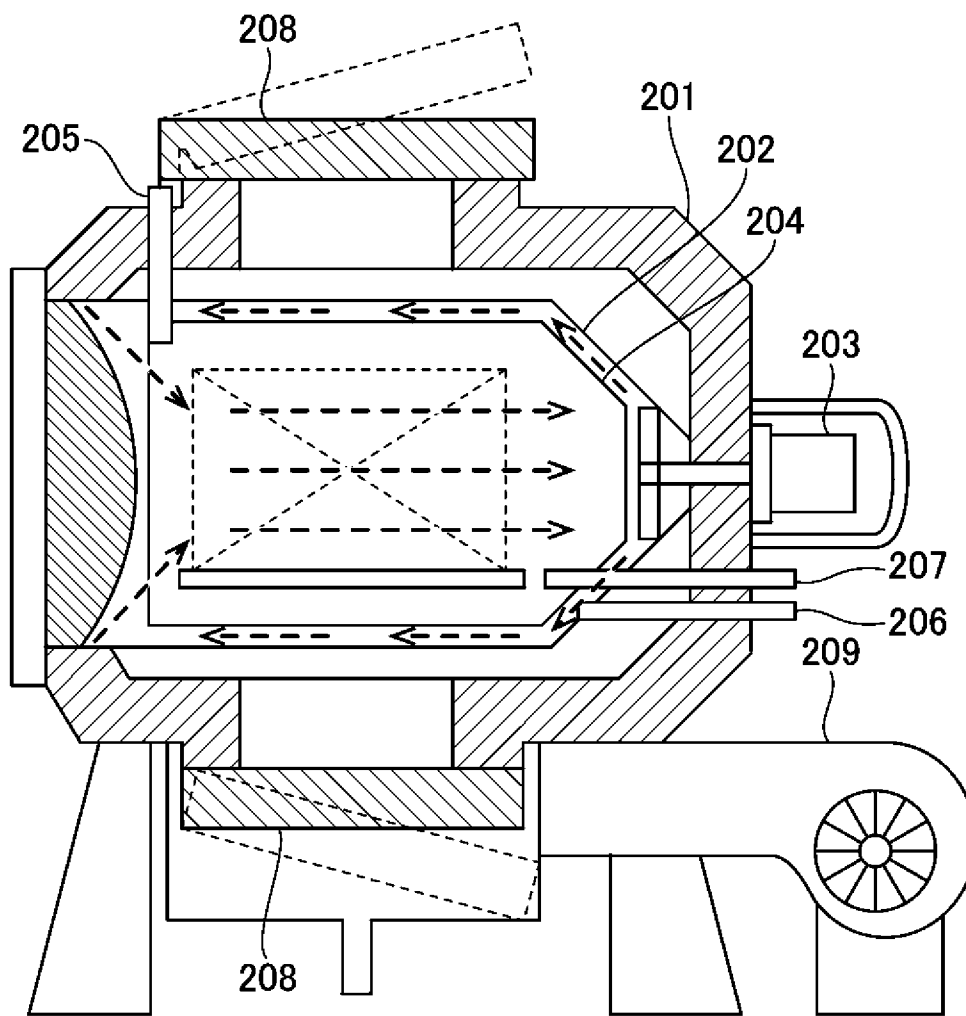
[図12]

FIG.12



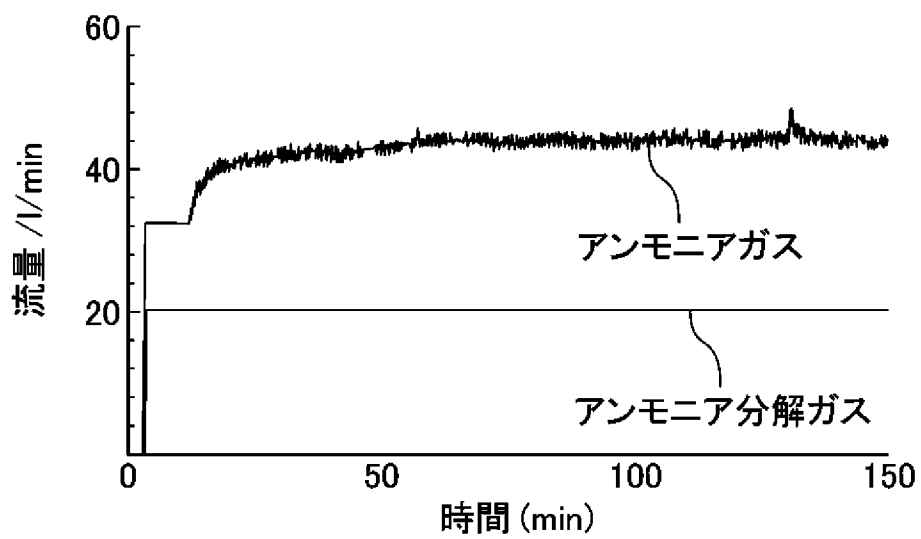
[図13]

FIG.13



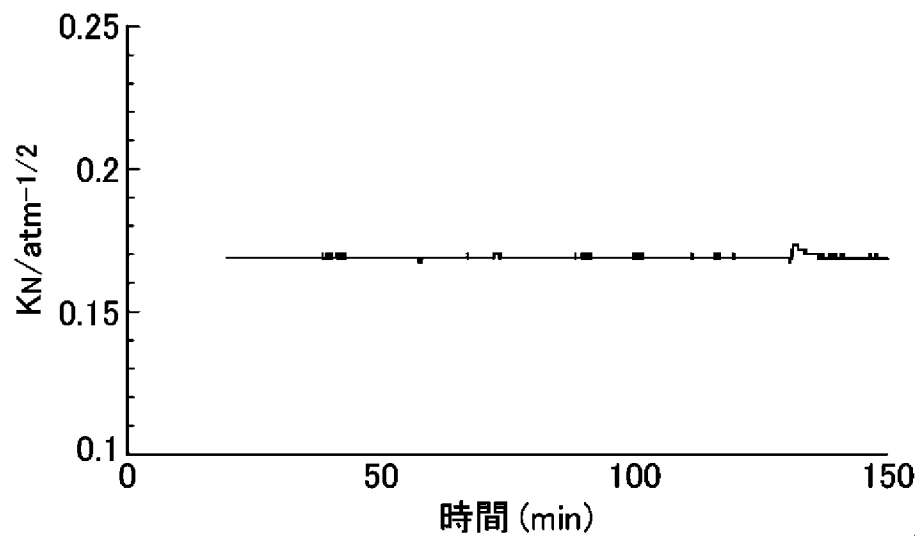
[図14A]

FIG.14A



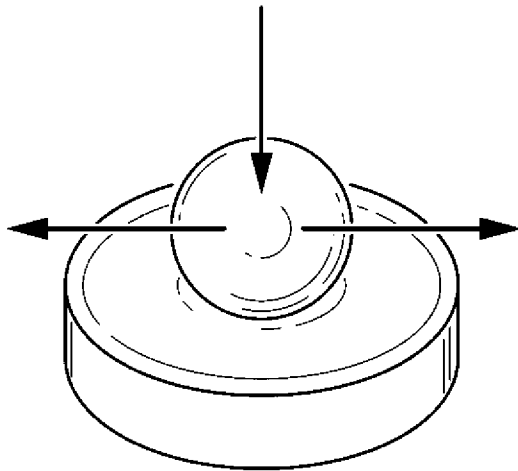
[図14B]

FIG.14B



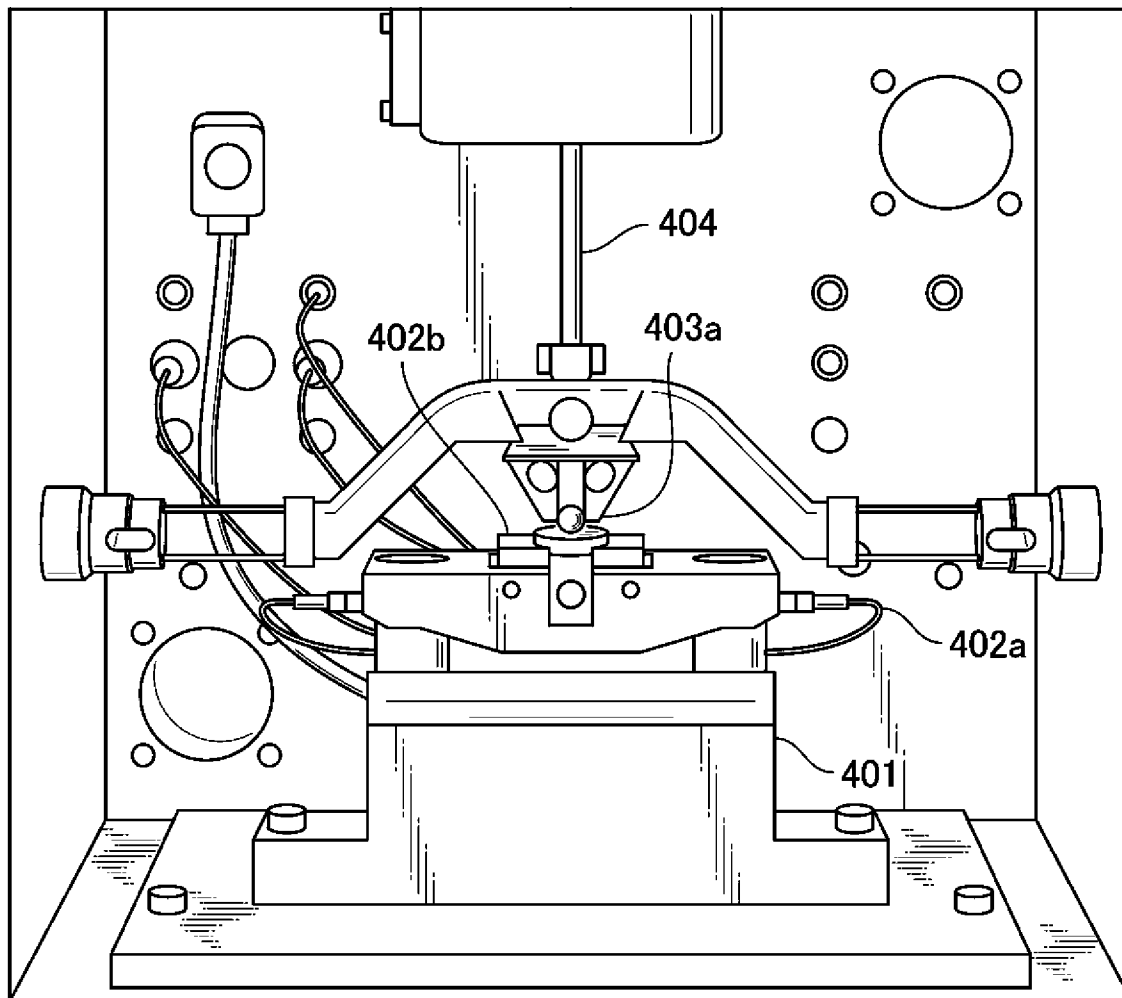
[図15]

FIG.15



[図16]

FIG.16



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/007395

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 8/26(2006.01)i; C21D 1/06(2006.01)i; C21D 1/76(2006.01)i; C21D 9/30(2006.01)i; C21D 9/32(2006.01)i; F16C 3/06(2006.01)i; F16H 55/06(2006.01)i

FI: C23C8/26; C21D9/30 A; C21D9/32 A; C21D9/30 B; C21D9/32 B; C21D1/06 A; C21D1/76 M; F16H55/06; F16C3/06

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)

C23C8/26; C21D1/06; C21D1/76; C21D9/30; C21D9/32; F16C3/06; F16H55/06

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

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-47410 A (YUKI KOUSHUHA) 17.03.2014 (2014-03-17) claims	1-5
A	WO 2015/136917 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 17.09.2015 (2015-09-17) claims	1-5
A	WO 2012/035900 A1 (NIPPON PARKERIZING CO., LTD.) 22.03.2012 (2012-03-22) claims	1-5
P, A	WO 2019/131602 A1 (PERKER NETSUSHORI KOGYO CO., LTD.) 04.07.2019 (2019-07-04) entire text	1-5



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
12 May 2020 (12.05.2020)

Date of mailing of the international search report
19 May 2020 (19.05.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/007395

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2014-47410 A	17 Mar. 2014	(Family: none)	
WO 2015/136917 A1	17 Sep. 2015	US 2017/0016107 A1	
		claims	
		EP 3118346 A1	
		CN 105874094 A	
		KR 10-2016-0098336 A	
WO 2012/035900 A1	22 Mar. 2012	JP 2012-62494 A	
WO 2019/131602 A1	04 Jul. 2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 8/26(2006.01)i; C21D 1/06(2006.01)i; C21D 1/76(2006.01)i; C21D 9/30(2006.01)i; C21D 9/32(2006.01)i; F16C 3/06(2006.01)i; F16H 55/06(2006.01)i FI: C23C8/26; C21D9/30 A; C21D9/32 A; C21D9/30 B; C21D9/32 B; C21D1/06 A; C21D1/76 M; F16H55/06; F16C3/06																	
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）） C23C8/26; C21D1/06; C21D1/76; C21D9/30; C21D9/32; F16C3/06; F16H55/06 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014-47410 A（株式会社結城高周波）17.03.2014（2014-03-17） 特許請求の範囲</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2015/136917 A1（新日鐵住金株式会社）17.09.2015（2015-09-17） 請求の範囲</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2012/035900 A1（日本パーカライジング株式会社）22.03.2012（2012-03-22） 請求の範囲</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>P, A</td> <td>WO 2019/131602 A1（パーカー熱処理工業株式会社）04.07.2019（2019-07-04） 全文</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			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 2014-47410 A（株式会社結城高周波）17.03.2014（2014-03-17） 特許請求の範囲	1-5	A	WO 2015/136917 A1（新日鐵住金株式会社）17.09.2015（2015-09-17） 請求の範囲	1-5	A	WO 2012/035900 A1（日本パーカライジング株式会社）22.03.2012（2012-03-22） 請求の範囲	1-5	P, A	WO 2019/131602 A1（パーカー熱処理工業株式会社）04.07.2019（2019-07-04） 全文	1-5
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 2014-47410 A（株式会社結城高周波）17.03.2014（2014-03-17） 特許請求の範囲	1-5															
A	WO 2015/136917 A1（新日鐵住金株式会社）17.09.2015（2015-09-17） 請求の範囲	1-5															
A	WO 2012/035900 A1（日本パーカライジング株式会社）22.03.2012（2012-03-22） 請求の範囲	1-5															
P, A	WO 2019/131602 A1（パーカー熱処理工業株式会社）04.07.2019（2019-07-04） 全文	1-5															
☐ 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																	
国際調査を完了した日 12.05.2020		国際調査報告の発送日 19.05.2020															
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 池ノ谷 秀行 4E 4142 電話番号 03-3581-1101 内線 3425															

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/007395

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2014-47410	A	17.03.2014	(ファミリーなし)	
WO	2015/136917	A1	17.09.2015	US 2017/0016107	A1
				Claims	
				EP 3118346	A1
				CN 105874094	A
				KR 10-2016-0098336	A
WO	2012/035900	A1	22.03.2012	JP 2012-62494	A
WO	2019/131602	A1	04.07.2019	(ファミリーなし)	