

## (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  
2013年3月21日(21.03.2013)

(10) 国際公開番号

WO 2013/038503 A1

(51) 国際特許分類:  
*B22C 9/06* (2006.01)      *C23C 8/28* (2006.01)  
*C01B 31/02* (2006.01)(74) 代理人: 矢野 寿一郎(YANO Juichiro); 〒5406134  
大阪府大阪市中央区城見二丁目1番61号 ツ  
イン21 M I Dタワー34階 矢野内外国特  
許事務所 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/070859

(22) 国際出願日: 2011年9月13日(13.09.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 古川 雄一(FURUKAWA Yuichi) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 外崎 修司(SOTOZAKI Shuji) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (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, 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, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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.

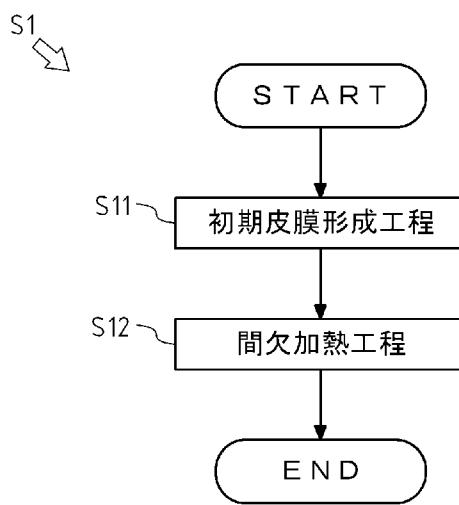
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) Title: FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 皮膜、及びその製造方法

[図1]



S11 INITIAL FILM-FORMING STEP  
 S12 INTERMITTENT HEATING STEP

(57) Abstract: Provided are a high-strength film that does not easily deteriorate, and a method for manufacturing the film. In a manufacture step (S1), a film (1) is formed on a forming surface of a molding die. The manufacture step is provided with: an initial film-forming step (S11) wherein an initial film (100) is formed on the forming surface of the molding die, said initial film having a carbon film (140), which contains nanocarbon (142), and is coated with fullerene (143), and a nitride compound layer (120) and a sulfurized layer (130), which are positioned between the carbon film (140) and the molding die; and an intermittent heating step (S12) wherein the initial film (100) formed in the initial film-forming step (S11) is intermittently heated under a non-oxidizing atmosphere.

(57) 要約: 劣化が生じ難い高強度の皮膜、及びその製造方法を提供する。金型の成形面に形成される皮膜1の製造工程S1であって、ナノカーボン142を含み、フラーレン143が塗布された炭素膜140と、炭素膜140と前記金型との間に位置する窒化化合物層120及び浸硫層130と、を有する初期皮膜100を前記金型の成形面に形成する初期皮膜形成工程S11と、初期皮膜形成工程S11にて形成された初期皮膜100を非酸化雰囲気下で間欠的に加熱する間欠加熱工程S12と、を具備する。

WO 2013/038503 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 國際調查報告（條約第 21 条(3)）  
NE, SN, TD, TG).

## 明細書

### 発明の名称：皮膜、及びその製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、鉄系材料の表面に形成される皮膜、及びその製造方法に関する。

#### 背景技術

[0002] 従来、ダイカスト鋳造等において、離型抵抗の低減等を実現するために、金型の成形面（鉄系材料の表面）に所定の皮膜を形成する技術が公知となっている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] 特許文献1には、カーボンナノチューブ等のナノカーボン類を含む炭素膜にフラーレンを塗布することによって、金型の成形面に皮膜を形成する技術が開示されている。

特許文献1に記載の技術によれば、フラーレンによって炭素膜の隙間を埋め、炭素膜の表面の凹凸を緩和することで、離型抵抗を低減している。

[0004] しかしながら、特許文献1に記載の技術では、炭素膜とフラーレンとの結合が不完全な場合に、アルカリ溶剤によりフラーレンが除去され、皮膜が劣化する。また、皮膜の強度が充分ではなく、皮膜が剥離し易い。

そのため、特許文献1に記載の技術には改善の余地があった。

#### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-36194号公報

#### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、劣化が生じ難い高強度の皮膜、及びその製造方法を提供することを課題とする。

#### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明の皮膜の製造方法は、鉄系材料の表面に形成される皮膜の製造方法

であって、ナノカーボン類を含み、フラーレンが塗布される炭素膜と、前記炭素膜と前記鉄系材料との間に位置する窒化化合物層及び浸硫層と、を有する初期皮膜を前記鉄系材料の表面に形成する初期皮膜形成工程と、前記初期皮膜形成工程にて形成された初期皮膜を非酸化雰囲気下で間欠的に加熱する間欠加熱工程と、を具備する。

- [0008] 本発明の皮膜の製造方法において、前記鉄系材料は、鋳造に用いられる金型であり、前記初期皮膜形成工程においては、前記金型の成形面に前記初期皮膜が形成され、前記間欠加熱工程においては、前記初期皮膜が形成された金型の成形面に油性離型剤が塗布された状態で、当該金型を用いて複数回の鋳造が行われることが好ましい。
- [0009] 本発明の皮膜は、ナノカーボン類を含む炭素膜を有し、鉄系材料の表面に形成される皮膜であって、硬質非晶質炭素、 $\text{Fe}_4\text{N}$ 、 $\text{Fe}_3\text{C}$ 、マルテンサイト、及び $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を含み、前記炭素膜中の硫黄拡散率が50%を超える。
- [0010] 本発明の皮膜において、X線回折法により同定されるものが、硬質非晶質炭素、 $\text{Fe}_4\text{N}$ 、 $\text{Fe}_3\text{C}$ 、マルテンサイト、及び $\text{Fe}_3\text{O}_4$ であり、前記硫黄拡散率は、EPMAによるマッピング分析によって求められることが好ましい。

## 発明の効果

- [0011] 本発明によれば、皮膜の劣化及び剥離を抑制することができる。

## 図面の簡単な説明

- [0012] [図1]本発明に係る皮膜の製造工程を示す図。
- [図2]初期皮膜を示す図。
- [図3]本発明に係る皮膜を示す図。
- [図4]EPMAによる初期皮膜のマッピング分析結果を示す図であり、(a)は、初期皮膜中の炭素を示す図、(b)は、初期皮膜中の硫黄を示す図。
- [図5]EPMAによる本発明に係る皮膜のマッピング分析結果を示す図であり、(a)は、本発明に係る皮膜中の炭素を示す図、(b)は、本発明に係る皮膜中の硫黄を示す図。

[図6] E P M A による比較品のマッピング分析結果を示す図であり、(a)は、比較品中の炭素を示す図、(b)は、比較品中の硫黄を示す図。

### 発明を実施するための形態

[0013] 以下では、図1～図3を参照して、本発明に係る皮膜の製造方法の一実施形態である、皮膜1の製造工程S1について説明する。

皮膜1は、ダイカスト鋳造等に用いられる金型の成形面に形成される皮膜である。

製造工程S1は、前記金型の成形面に皮膜1を形成する工程である。

なお、本実施形態における金型は、SKD61等の合金工具鋼鋼材(JIS G4404)からなる鉄系材料である。

[0014] 図1に示すように、製造工程S1は、初期皮膜形成工程S11と、間欠加熱工程S12とを具備する。

[0015] 初期皮膜形成工程S11は、前記金型の成形面に初期皮膜100を形成する工程である。

初期皮膜形成工程S11は、公知技術であり、具体的には、特開2010-36194号公報に開示された工程である。そのため、初期皮膜形成工程S11の詳細な説明は、省略する。

[0016] 図2に、初期皮膜形成工程S11にて作製された初期皮膜100を示す。

図2に示すように、初期皮膜100は、公知技術によって作製された皮膜であり、拡散層110と、窒化化合物層120と、浸硫層130と、炭素膜140とを具備する。

[0017] 拡散層110は、前記金型に窒素が拡散した層であり、前記金型の成形面近傍に形成されている。

[0018] 窒化化合物層120は、Fe<sub>2</sub>N又はFe<sub>3</sub>N等の窒化化合物、及びFe<sub>3</sub>Cを含む層であり、拡散層110上に形成されている。

[0019] 浸硫層130は、FeS等の硫化化合物を含む層であり、窒化化合物層120上に形成されている。

[0020] 炭素膜140は、ナノカーボン類を含む層であり、初期皮膜100の最表

面（図2における最上部）に位置する。

炭素膜140は、硬質非晶質炭素141、ナノカーボン142、及びフラーレン143を含む。

[0021] 硬質非晶質炭素141は、炭素を主成分とするアモルファス状の物質である。硬質非晶質炭素141は、概ね、拡散層110及び窒化化合物層120が形成された位置に点在している。

[0022] ナノカーボン142は、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、カーボンナノコイル、及びカーボンナノフィラメント等のナノカーボン類である。ナノカーボン142は、硬質非晶質炭素141から初期皮膜100の表面側（図2における上側）に向けて延出するように多数形成されている。ナノカーボン142は、初期皮膜100の最表面となる位置まで到達するように形成されている。

[0023] フラーレン143は、C<sub>60</sub>に代表される、多数の炭素原子からなる炭素クラスタであり、所定の化学修飾が施されたフラーレン誘導体を含む。フラーレン143は、ナノカーボン142間に多数存在している。

[0024] このように、初期皮膜100は、ナノカーボン142を含み、フラーレン143が塗布された炭素膜140と、炭素膜140と前記金型との間に位置する窒化化合物層120及び浸硫層130と、を有する。

なお、本発明における初期皮膜は、少なくとも、ナノカーボン類を含み、フラーレンが塗布された炭素膜と前記金型との間に、窒化化合物層及び浸硫層が形成されていればよく、その製造方法は限定しない。

[0025] 図1に示すように、間欠加熱工程S12は、初期皮膜形成工程S11にて作製された初期皮膜100を非酸化雰囲気下で間欠的に加熱する工程である。

間欠加熱工程S12においては、初期皮膜100が形成された金型を用いて、実際にダイカスト鋳造を複数回行うことによって、初期皮膜100を間欠的に加熱する。

詳細には、まず、初期皮膜100が形成された金型の成形面に、鉛物油、

合成油、及び植物油等の油性離型剤を塗布する。この時、前記金型の成形面が完全に前記油性離型剤で覆われるよう、当該油性離型剤を塗布する。これにより、初期皮膜100を水及び空気に触れない状態、つまり非酸化雰囲気下にある状態とすることができます。

次に、高温（例えば、600°C）のアルミニウム合金等の溶湯を前記金型に充填し、所定の時間（例えば、5秒間）放置する。この時、高温の溶湯は、前記金型の成形面と接触することによって、所定の温度（例えば、300°C）まで急冷される。つまり、初期皮膜100は、前記金型に充填された直後の溶湯によって高温で加熱された後、前記金型により急冷された溶湯の温度で冷却されることとなる。

最後に、凝固した溶湯（鋳物）を前記金型から取り出す。

上記の処理を所定の回数（例えば、合計1000回）行うことで、初期皮膜100が皮膜1となる。つまり、前記金型の成形面に皮膜1が形成される。

[0026] このように、間欠加熱工程S12においては、初期皮膜100が形成された金型を用いて、非酸化雰囲気下にて複数回のダイカスト鋳造を繰り返す。これにより、初期皮膜100に対して、所定の温度変化（加熱及び冷却）が複数回付与される。つまり、初期皮膜100が間欠的に加熱されることとなり、初期皮膜100を皮膜1へと変化させるのである。

[0027] なお、本実施形態においては、金型の成形面に皮膜1を形成したが、金型の成形面に限らず、あらゆる鉄系材料の表面に対して、本発明を適用可能であると考えられる。

また、本実施形態においては、一回の鋳造ごとに油性離型剤を塗布したが、初期皮膜100が非酸化雰囲気下にある状態を維持することができれば、油性離型剤を塗布するタイミングは限定しない。

また、本実施形態においては、油性離型剤を前記金型の成形面に塗布することによって、初期皮膜100が非酸化雰囲気下にある状態を実現したが、これ以外の手法によっても、初期皮膜が非酸化雰囲気下にある状態を実現で

されば、本発明に係る皮膜を製造可能であると考えられる。

また、本実施形態においては、実際にダイカスト鋳造を複数回行うことによって、初期皮膜100を間欠的に加熱したが、レーザ又は超音波等を用いて、初期皮膜100を間欠的に加熱することも可能であると考えられる。

[0028] 図3に、製造工程S1を経て作製された皮膜1を示す。

図3に示すように、皮膜1は、公知技術によって作製された皮膜であり、拡散層10と、窒化化合物層20と、浸硫層30と、炭素膜40とを具備する。

[0029] 拡散層10は、間欠加熱工程S12を経た拡散層110であり、前記金型の成形面近傍に形成されている。

[0030] 窒化化合物層20は、間欠加熱工程S12を経た窒化化合物層120であり、拡散層10上に形成されている。

窒化化合物層20は、 $\text{Fe}_4\text{N}$ 等の窒化化合物、及び $\text{Fe}_3\text{C}$ を含む層である。つまり、窒化化合物層20は、 $\text{Fe}_4\text{N}$ を含む点で、初期皮膜100の窒化化合物層120と異なる。間欠加熱工程S12を経ることにより、初期皮膜100の窒化化合物層120に含まれていた $\text{Fe}_2\text{N}$ 又は $\text{Fe}_3\text{N}$ が $\text{Fe}_4\text{N}$ へと変化している。

ここで、 $\text{Fe}_4\text{N}$ は、 $\text{Fe}_2\text{N}$ 又は $\text{Fe}_3\text{N}$ と比較して、緻密な構造を有している。

そのため、 $\text{Fe}_4\text{N}$ が含まれた窒化化合物層20を有する皮膜1は、 $\text{Fe}_2\text{N}$ 又は $\text{Fe}_3\text{N}$ が含まれた窒化化合物層120を有する初期皮膜100よりも1.5倍程度の剥離強度（前記金型から剥離する際の圧力）を有することとなる。

したがって、本発明によれば、皮膜1を高強度とすることができます。

[0031] 浸硫層30は、間欠加熱工程S12を経た浸硫層130であり、窒化化合物層20上に形成されている。浸硫層30は、初期皮膜100の最表面となる位置まで到達するように形成されている。

[0032] 炭素膜40は、間欠加熱工程S12を経た炭素膜140である。

炭素膜40中には、浸硫層30が全体的に形成されている。つまり、炭素膜40には、硫黄が全体的に拡散した状態となっている。

このように、初期皮膜100においては、炭素膜140の根元（図2における下部）に硫黄が濃縮しているのに対して、皮膜1においては、炭素膜40中に硫黄が全体的に拡散している。

そのため、皮膜1は、初期皮膜100よりも小さい摩擦係数を有することとなる。

したがって、本発明によれば、皮膜1の離型抵抗を低減することができる。

[0033] 炭素膜40は、硬質非晶質炭素41、ナノカーボン42、及びフラーレン43を含む。

[0034] 硬質非晶質炭素41は、間欠加熱工程S12を経た硬質非晶質炭素141である。

硬質非晶質炭素41は、間欠加熱工程S12を経て非晶質化した一部のフラーレン143が硬質非晶質炭素141を緻密化させることによって形成されている。このように、硬質非晶質炭素41は、初期皮膜100の硬質非晶質炭素141と比較して、緻密な構造を有する。

[0035] ナノカーボン42は、間欠加熱工程S12を経たナノカーボン142である。ナノカーボン42は、硬質非晶質炭素41から皮膜1の表面側（図3における上側）に向けて延出するように多数形成されている。ナノカーボン42は、初期皮膜100の最表面となる位置まで到達するように形成されている。

[0036] フラーレン43は、間欠加熱工程S12を経たフラーレン143である。

フラーレン43は、ナノカーボン42と結合しており、炭素膜40を緻密な構造にしている。

そのため、アルカリ溶剤によってフラーレン43が除去されがない。

したがって、本発明によれば、皮膜1の劣化を防止することができる。

[0037] また、フラーレン43は、窒化化合物層20及び拡散層10にまで拡散している。

前述のように、皮膜1においては、炭素膜40中に硫黄が全体的に拡散しているが、これは、フラーレン43が拡散層10にまで浸透することに起因していると推測される。

詳細には、間欠加熱工程S12を経ることによって、炭素膜140の表面側に比較的多く存在していたフラーレン143と、炭素膜140の根元に比較的多く存在していた硫黄との相互拡散が生じ、これに伴って、炭素膜40中に硫黄が全体的に拡散すると推測される。

なお、フラーレンは、一般的に240°C以上で拡散し易くなるため、間欠加熱工程S12にて初期皮膜100が冷却される際の温度（前記金型の成形面に接触することによって急冷された溶湯の温度）の下限は、240°Cであることが好ましい。

加えて、初期皮膜100の炭素膜140は、600°Cを超えると、酸化劣化するおそれがあるため、間欠加熱工程S12にて初期皮膜100が加熱される際の温度（溶湯の初期温度）の上限は、600°Cであることが好ましい。

[0038] 以下では、実施例及び比較例に基づき、図4～図6を参照して、本発明に係る皮膜の特性を説明する。

[0039] まず、実施例及び比較例における作業を行う前に、初期皮膜100に対して、EPMA (Electron Probe MicroAnalyser : 電子線マイクロアナライザ) によるマッピング分析を行った。マッピング分析を行う断面は、初期皮膜100の表面から内部に向けた方向に沿って切断された面である。

[0040] 図4に、EPMAによる初期皮膜100のマッピング分析結果を示す。図4(a)は、EPMAによる初期皮膜100中の炭素のマッピング分析結果を示す図であり、図4(b)は、EPMAによる初期皮膜100中の硫黄のマッピング分析結果を示す図である。

当該マッピング分析結果によって、皮膜の炭素膜中の硫黄拡散率が求められる。

ここで、炭素膜中の硫黄拡散率とは、EPMAによるマッピング分析を行う断面における、炭素膜に対する硫黄の比率である。例えば、炭素膜の全域に硫黄が拡散している場合には、硫黄拡散率が100%であると判断される。

図4（a）及び図4（b）に示すように、初期皮膜100における炭素膜140においては、全体的に硫黄が分布せず、根元（図4（b）における下部）に硫黄が比較的多く存在することが確認できる。この時、初期皮膜100における炭素膜140中の硫黄拡散率は、50%であると判断できる。

[0041] また、初期皮膜100に対して、X線回折を行ったところ、初期皮膜100には、硬質非晶質炭素、 $\text{Fe}_2\text{N}$ 、 $\text{Fe}_3\text{C}$ 、マルテンサイト、及び $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が含まれることが明らかとなった。

#### [0042] [実施例]

まず、初期皮膜100が形成された金型の成形面に、前記油性離型剤を塗布し、初期皮膜100を非酸化雰囲気下にある状態とした。

次に、600°Cのアルミニウム合金の溶湯を前記金型に充填し、熱伝達係数6000W/m²K (600°C 50MPa) の伝熱界面（前記金型の成形面）において、4000kcal/m²で5秒間、初期皮膜100に対して入熱を行った。

最後に、凝固した溶湯（鋳物）を前記金型から取り出した。

上記の処理を合計1000回行い、皮膜1を作製した。

[0043] 皮膜1に対して、初期皮膜100と同様に、EPMAによるマッピング分析を行った。

図5に、EPMAによる皮膜1のマッピング分析結果を示す。図5（a）は、EPMAによる皮膜1中の炭素のマッピング分析結果を示す図であり、図5（b）は、EPMAによる皮膜1中の硫黄のマッピング分析結果を示す図である。

図5（a）及び図5（b）に示すように、皮膜1における炭素膜40にお

いては、全体的に硫黄が分布し、皮膜1の表面近傍（図5（b）における上部）においても硫黄が概ね均等に存在することが確認できる。この時、皮膜1における炭素膜40中の硫黄拡散率は、100%であると判断できる。

[0044] このように、皮膜1は、初期皮膜100よりも炭素膜中の硫黄拡散率が大きい。そのため、前述のように、皮膜1は、初期皮膜100よりも小さい摩擦係数を有することとなり、初期皮膜100よりも離型抵抗が小さくなる。

なお、皮膜1における炭素膜40中の硫黄拡散率は、100%であるが、少なくとも、本発明に係る皮膜の摩擦係数が初期皮膜の摩擦係数よりも小さくなつていればよい。つまり、本発明に係る皮膜における炭素膜中の硫黄拡散率は、50%を超えていればよい。

[0045] また、皮膜1に対して、X線回折を行ったところ、皮膜1には、硬質非晶質炭素、 $\text{Fe}_4\text{N}$ 、 $\text{Fe}_3\text{C}$ 、マルテンサイト、及び $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が含まれることが明らかとなった。

前述のように、皮膜1には、 $\text{Fe}_2\text{N}$ よりも緻密な構造を有する $\text{Fe}_4\text{N}$ が含まれているため、皮膜1は、初期皮膜100よりも高強度となっている。

[0046] [比較例]

前記油性離型剤の代わりに水溶性離型剤を使用する以外は上記の実施例と同様の作業を行い、皮膜（以下、「比較品」と記す）を作製した。

ここで、水溶性離型剤は、油性離型剤と異なり、初期皮膜100が水及び空気に触れることを防止することができない。

つまり、比較品は、初期皮膜100を酸化雰囲気下で間欠的に加熱することによって作製されている。

[0047] 比較品に対して、皮膜1と同様に、EPMAによるマッピング分析を行った。

図6に、EPMAによる比較品のマッピング分析結果を示す。図6（a）は、EPMAによる比較品中の炭素のマッピング分析結果を示す図であり、図6（b）は、EPMAによる比較品中の硫黄のマッピング分析結果を示す図である。

図6（a）及び図6（b）に示すように、比較品における炭素膜においては、ごく一部にしか硫黄が分布していないことが確認できる。この時、比較品における炭素膜中の硫黄拡散率は、5%であると判断できる。

このように、比較品は、初期皮膜100よりも炭素膜中の硫黄拡散率が小さくなっている、初期皮膜100よりも大きい摩擦係数を有している。つまり、比較品は、初期皮膜100よりも離型抵抗が高くなっている。

[0048] 以上のように、本発明に係る皮膜は、初期皮膜を非酸化雰囲気下で間欠的に加熱することによって作製されることが明らかとなった。

更に、本発明に係る皮膜は、硬質非晶質炭素、 $\text{Fe}_4\text{N}$ 、 $\text{Fe}_3\text{C}$ 、マルテンサイト、及び $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を含み、前記炭素膜中の硫黄拡散率が50%を超えることが明らかとなった。

なお、皮膜の炭素膜中の硫黄拡散率を求める際には、EPMAによるマッピング分析を行ったが、皮膜の炭素膜中の硫黄拡散率を求めることができれば、その方法は問わない。

また、皮膜に含まれる物質を同定する際には、X線回折法を用いたが、皮膜に含まれる物質を同定することができれば、その方法は問わない。

## 産業上の利用可能性

[0049] 本発明は、鉄系材料の表面に形成される皮膜、及びその製造方法に利用できる。

## 符号の説明

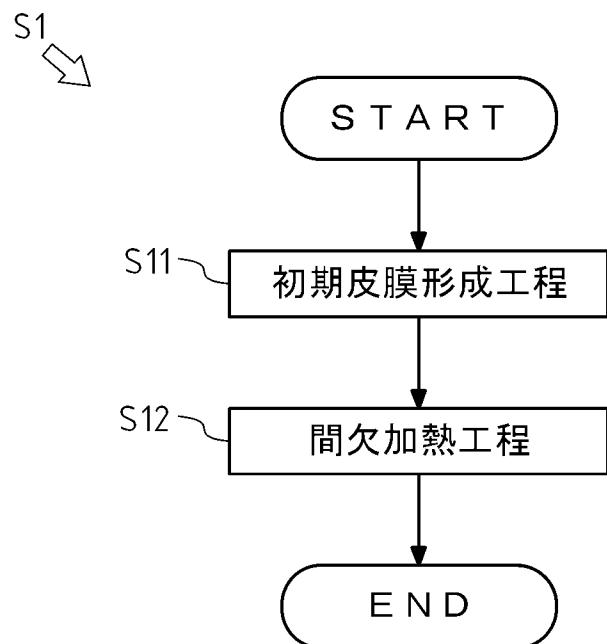
- [0050]
- |    |         |
|----|---------|
| 1  | 皮膜      |
| 10 | 拡散層     |
| 20 | 窒化化合物層  |
| 30 | 浸硫層     |
| 40 | 炭素膜     |
| 41 | 硬質非晶質炭素 |
| 42 | ナノカーボン  |
| 43 | フラーレン   |

- 100 初期皮膜
- 110 拡散層
- 120 窒化化合物層
- 130 浸硫層
- 140 炭素膜
- 141 硬質非晶質炭素
- 142 ナノカーボン
- 143 フラーレン

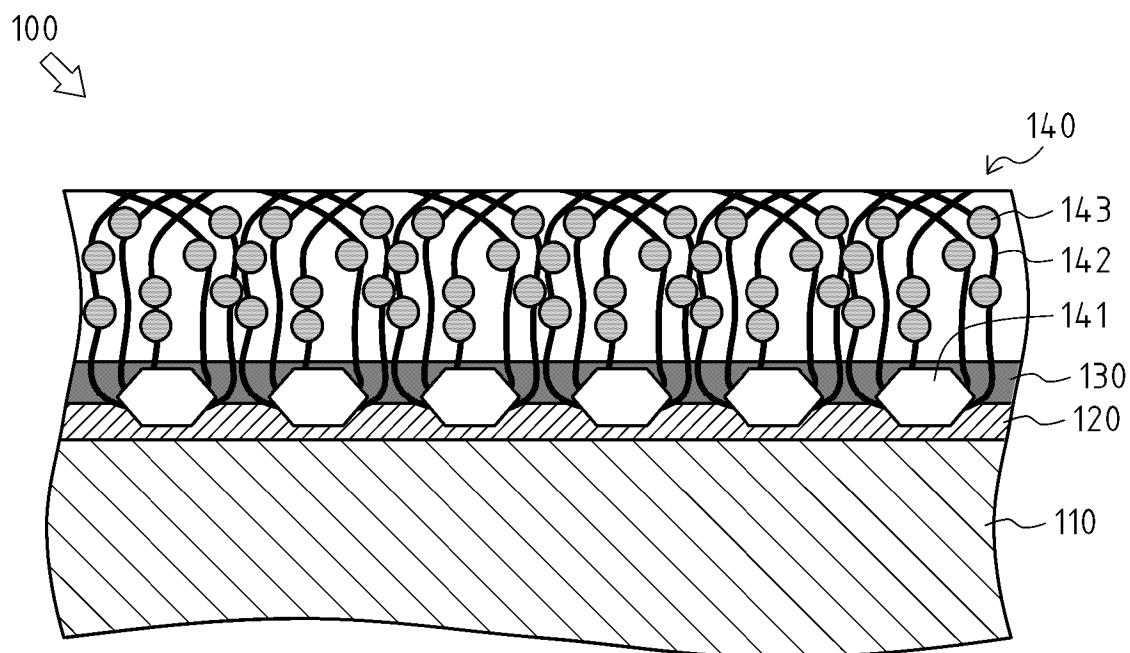
## 請求の範囲

- [請求項1] 鉄系材料の表面に形成される皮膜の製造方法であって、  
ナノカーボン類を含み、フラーレンが塗布される炭素膜と、前記炭  
素膜と前記鉄系材料との間に位置する窒化化合物層及び浸硫層と、を  
有する初期皮膜を前記鉄系材料の表面に形成する初期皮膜形成工程と  
、  
前記初期皮膜形成工程にて形成された初期皮膜を非酸化雰囲気下で  
間欠的に加熱する間欠加熱工程と、を具備する、  
ことを特徴とする、皮膜の製造方法。
- [請求項2] 前記鉄系材料は、鋳造に用いられる金型であり、  
前記初期皮膜形成工程においては、前記金型の成形面に前記初期皮  
膜が形成され、  
前記間欠加熱工程においては、前記初期皮膜が形成された金型の成  
形面に油性離型剤が塗布された状態で、当該金型を用いて複数回の鋳  
造が行われる、  
ことを特徴とする、請求項1に記載の皮膜の製造方法。
- [請求項3] ナノカーボン類を含む炭素膜を有し、鉄系材料の表面に形成される  
皮膜であって、  
硬質非晶質炭素、Fe<sub>4</sub>N、Fe<sub>3</sub>C、マルテンサイト、及びFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を含み、  
前記炭素膜中の硫黄拡散率が50%を超える、  
ことを特徴とする皮膜。
- [請求項4] X線回折法により同定されるものが、硬質非晶質炭素、Fe<sub>4</sub>N、  
Fe<sub>3</sub>C、マルテンサイト、及びFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>であり、  
前記硫黄拡散率は、EPMAによるマッピング分析によって求めら  
れる、  
ことを特徴とする請求項3に記載の皮膜。

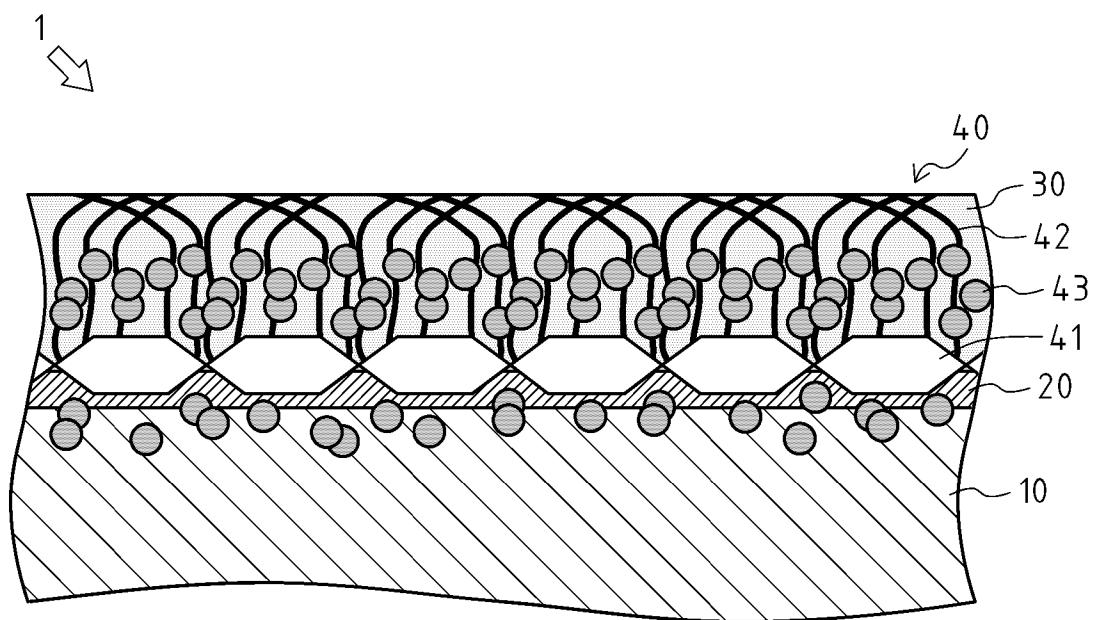
[図1]



[図2]

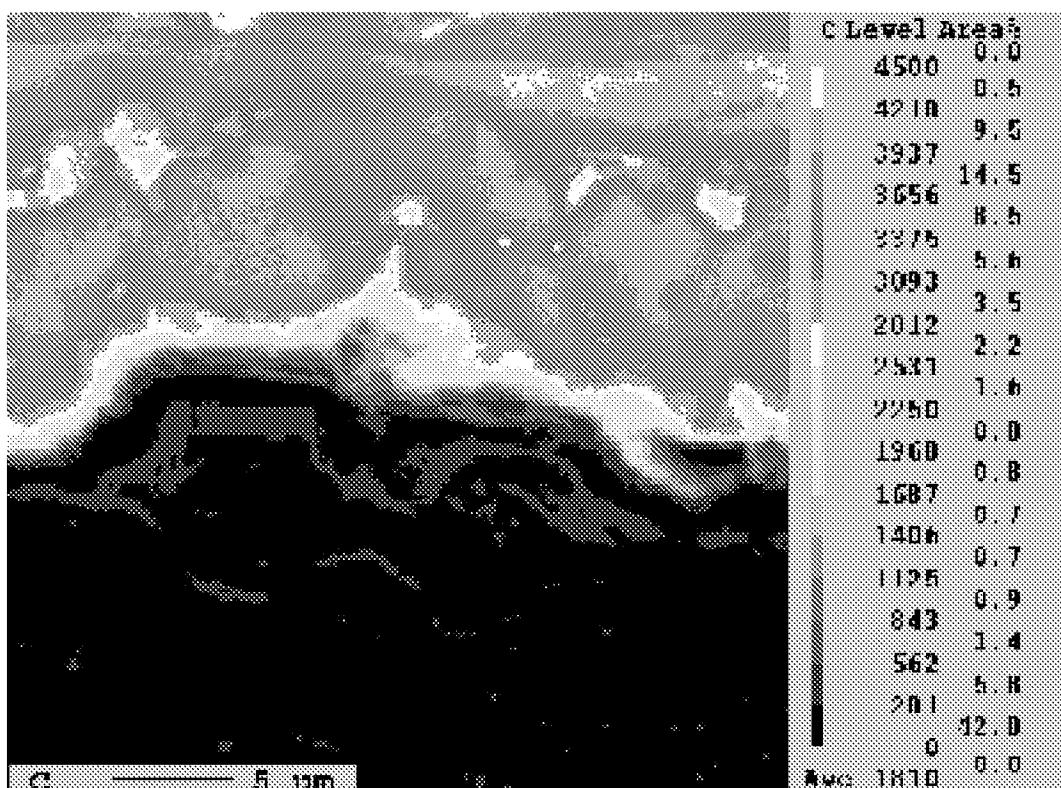


[図3]

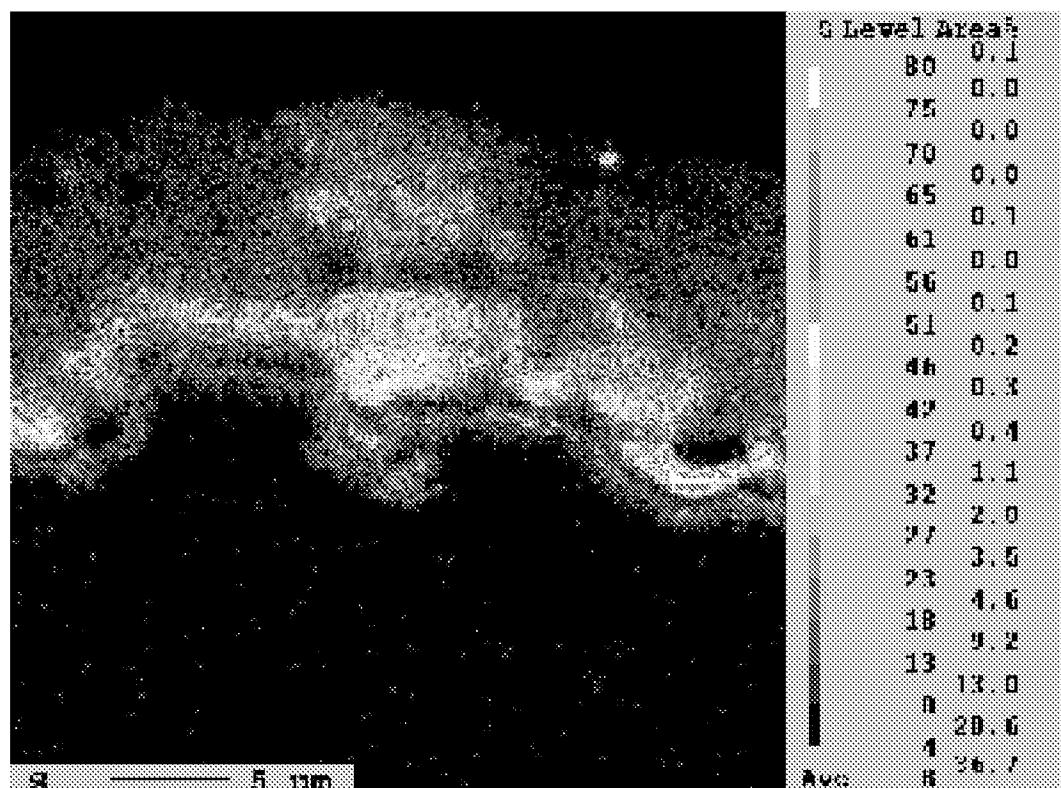


[図4]

(a)

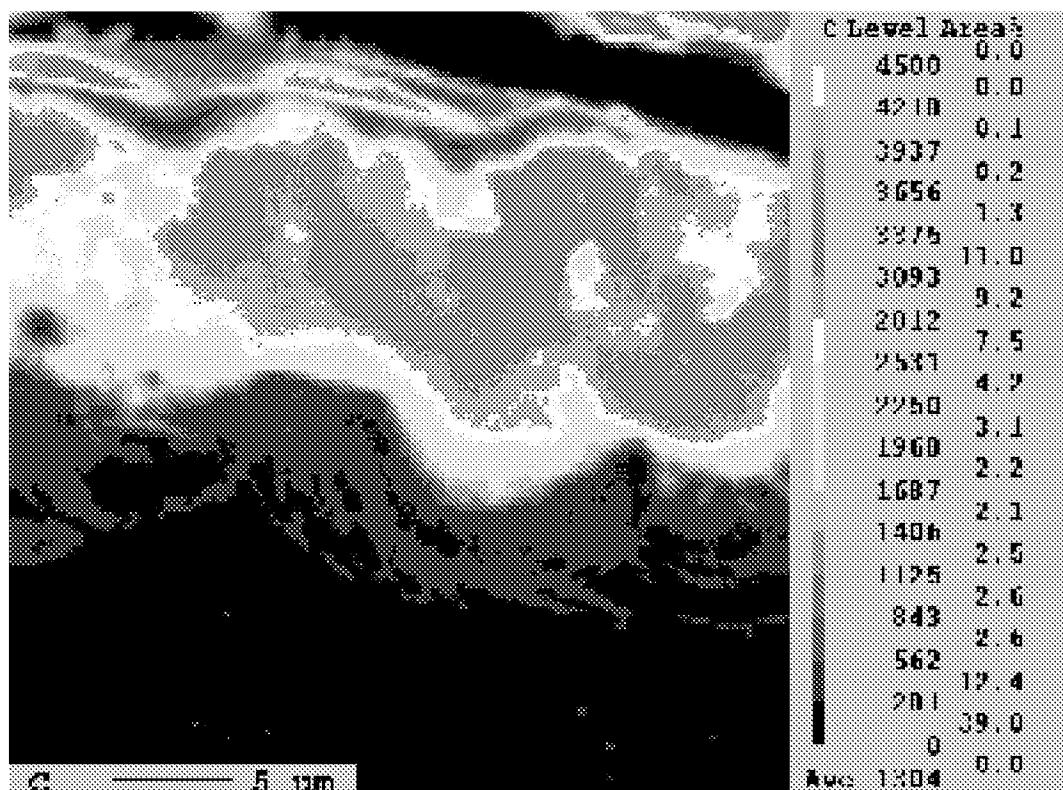


(b)

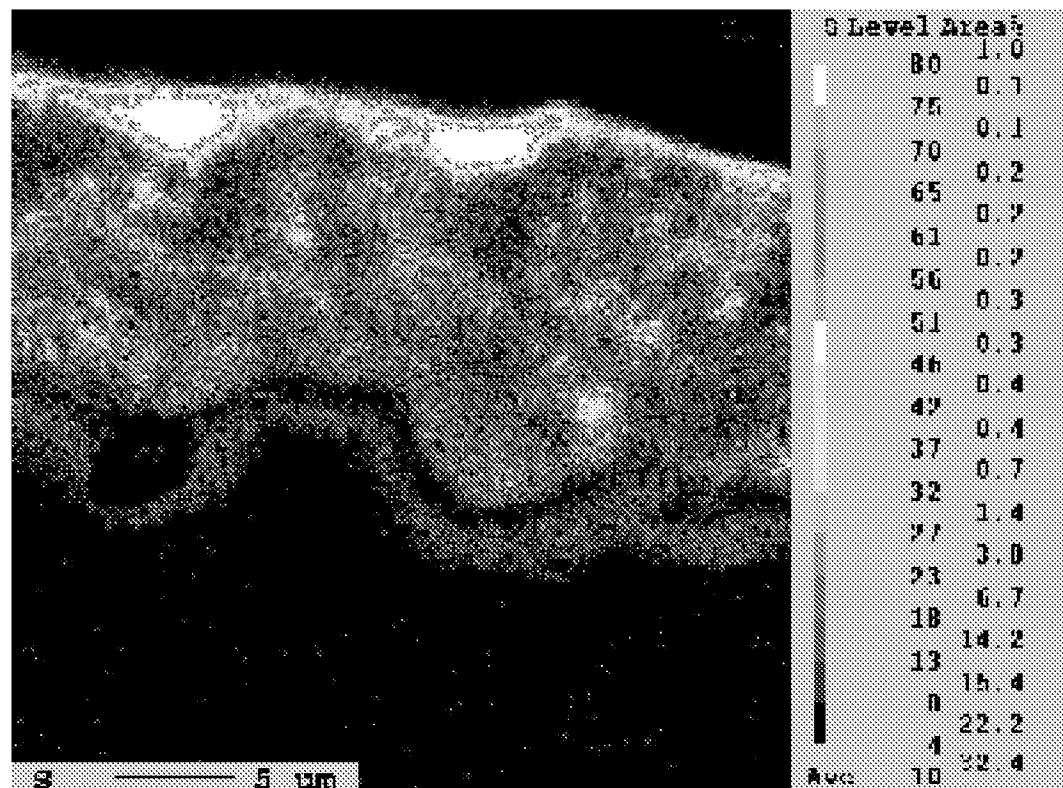


[図5]

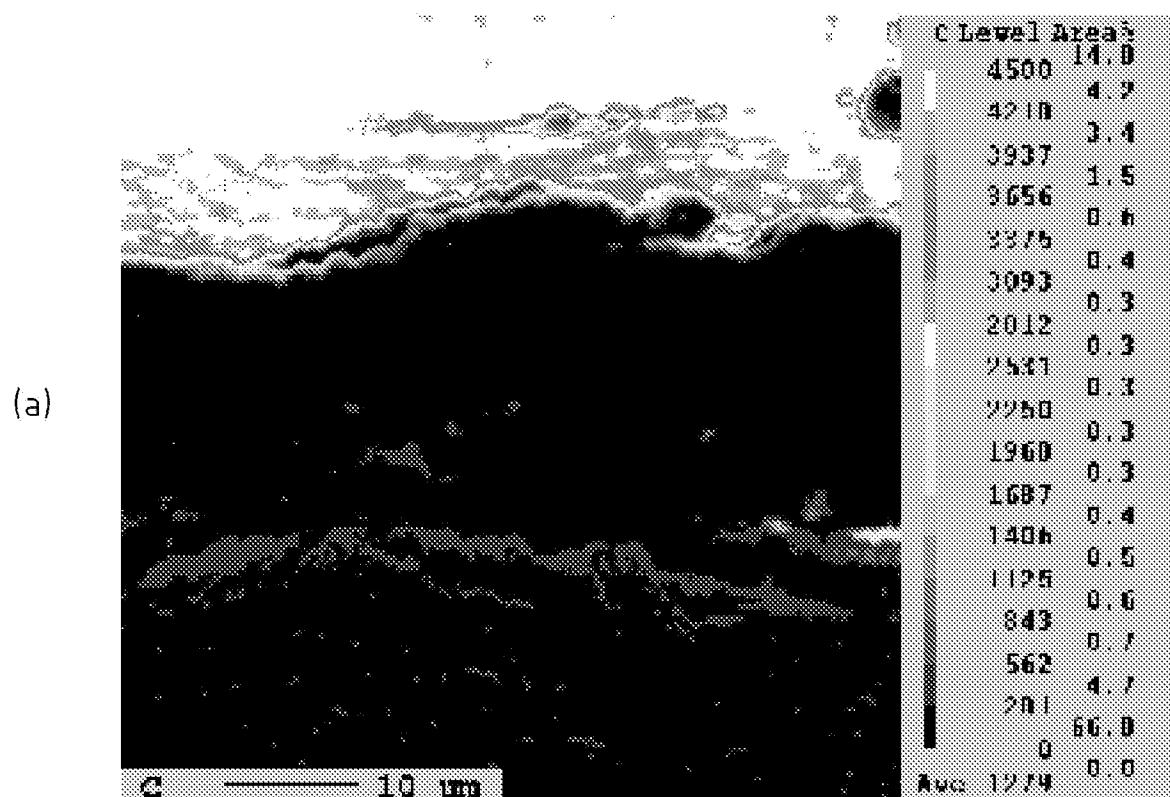
(a)



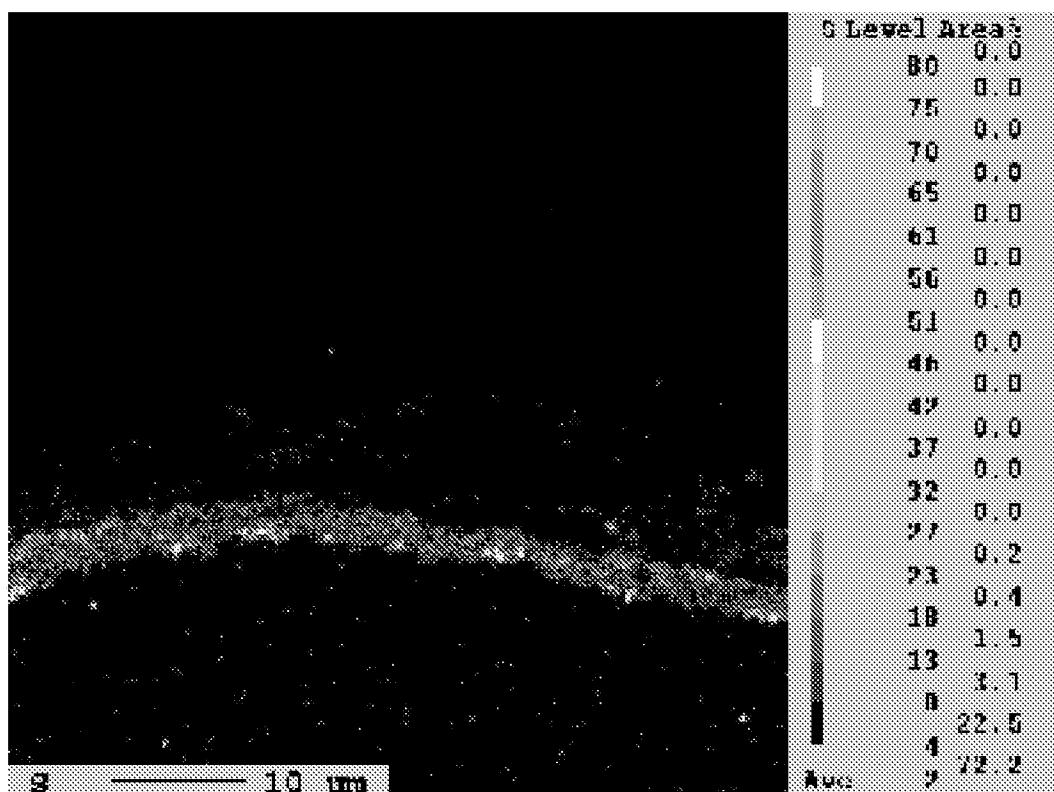
(b)



[図6]



(b)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/070859

### A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22C9/06(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, C23C8/28(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)

B22C9/06, C01B31/02, C23C8/28

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
X	JP 2010-36194 A (Toyota Motor Corp., Mec International Corp., Kabushiki Kaisha Matsuoka Tekkosho, Kabushiki Kaisha Nippon Techno), 18 February 2010 (18.02.2010), paragraphs [0016] to [0019] & EP 2314399 A1 & WO 2010/013770 A1 & CA 2730893 A & KR 10-2011-0018944 A & CN 102105243 A	1-4
A	JP 2011-98368 A (Toyota Motor Corp.), 19 May 2011 (19.05.2011), paragraphs [0022] to [0028] (Family: none)	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
11 November, 2011 (11.11.11)

Date of mailing of the international search report  
22 November, 2011 (22.11.11)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/070859

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-137246 A (Toyota Motor Corp., Mec International Corp.), 24 June 2010 (24.06.2010), entire text (Family: none)	1-4

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B22C9/06 (2006.01)i, C01B31/02 (2006.01)i, C23C8/28 (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. B22C9/06, C01B31/02, C23C8/28

## 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	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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
X	JP 2010-36194 A (トヨタ自動車株式会社、株式会社メックインター ナショナル、株式会社松岡鐵工所、株式会社日本テクノ) 2010.02.18, 段落【0016】-【0019】 & EP 2314399 A1 & WO 2010/013770 A1 & CA 2730893 A & KR 10-2011-0018944 A & CN 102105243 A	1-4
A	JP 2011-98368 A (トヨタ自動車株式会社) 2011.05.19, 段落【0022】-【0028】(ファミリーなし)	1-4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「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  11.11.2011	国際調査報告の発送日  22.11.2011
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） 池ノ谷 秀行 電話番号 03-3581-1101 内線 3425 4E 4142

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-137246 A (トヨタ自動車株式会社、株式会社メックインターナショナル) 2010.06.24, 全文 (ファミリーなし)	1-4