

(43) 国際公開日
2006年8月3日 (03.08.2006)

PCT

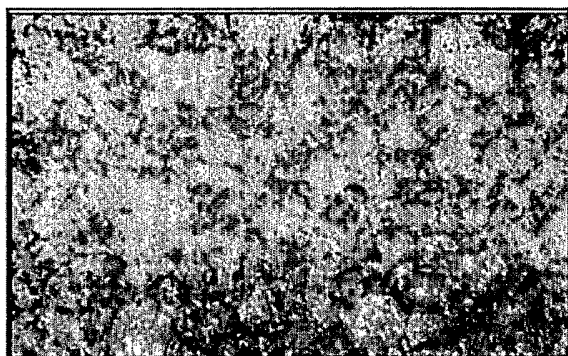
(10) 国際公開番号
WO 2006/080368 A1

- (51) 国際特許分類:
C21D 1/00 (2006.01) C04B 35/52 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/301172
- (22) 国際出願日: 2006年1月19日 (19.01.2006)
- (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2005-016409 2005年1月25日 (25.01.2005) JP
特願2005-016410 2005年1月25日 (25.01.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JFE
スチール株式会社 (JFE STEEL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番
3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山田 龍宙 (YA-
MADA, Tatsumichi) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田
区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社知
的財産部内 Tokyo (JP). 田野口 一郎 (TANOKUCHI,
Ichiro) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二
丁目2番3号 JFEスチール株式会社知的財産部内
Tokyo (JP). 内山 幸彦 (UCHIYAMA, Yukihiko) [JP/JP];
〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFE
スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 秋山 浩
一 (AKIYAMA, Kouichi) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千
代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会
社知的財産部内 Tokyo (JP). 白石 一幸 (SHIRAISHI,
Kazuyuki) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町
二丁目2番3号 JFEスチール株式会社知的財産部
内 Tokyo (JP). 井原 良雄 (IHARA, Yoshio) [JP/JP]; 〒
1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFE
スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 上石 進
(KAMIISHI, Susumu) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代
田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社知的
財産部内 Tokyo (JP). 足立 重好 (ADACHI, Shigeyoshi)
[JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番
3号 JFEスチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 落合 憲一郎 (OCHIAI, Kenichiro); 〒1000005
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 JFEテクノリ
サーチ株式会社特許出願部内 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, 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 (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

/ 続葉有 /

(54) Title: CARBON MATERIAL FOR HEARTH ROLL, HEARTH ROLL, AND METHOD FOR USING HEARTH ROLL

(54) 発明の名称: ハースロール用カーボン材料、ハースロール、及びハースロールの使用方法



0.5mm

(57) Abstract: A carbon material for a hearth roll having been subjected to casting, burning and graphitization, wherein the maximum diameter of a pore being present therein is 0.2 mm or less, wherein it has a bulk specific gravity of 1.55 to 2.00 g/cm³, a graphitization degree of 0.5 or higher and a hardness of not less than 40 and less than 70 in terms of Hs, and wherein it contains, as incidental impurities, 0.010 mass % or less of Fe and 0.010 mass % or less of an alkali metal element. The above carbon material for a hearth roll can provide a hearth roll which is markedly improved in the resistance to the formation of a pickup.

(57) 要約: 成形・焼成および黒鉛化処理が施されたカーボン材料であって、該カーボン材料中に存在する気孔の最大径を0.2mm以下、嵩比重が1.55~2.00g/cm³、黒鉛化度を0.

5以上、硬度がHs40以上、70未満とし、さらに、不可避的不純物としてのFeを0.010質量%以下、アルカリ金属元素を0.010質量%以下としたハースロール用カーボン材料により、耐ピックアップ性を飛躍的に向上させる。



添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ハースロール用カーボン材料、ハースロール、及びハースロールの使用方法

技術分野

本発明は、鋼材の熱処理炉に使用するハースロール (hearth roll) 用として適したカーボン材料 (carbon material)、該カーボン材料を用いたハースロール及び、ハースロールの使用方法に関するものである。

背景技術

鋼材の熱処理を行う熱処理炉では、これら鋼材(とくに鋼帯: steel strip)の搬送(搬入、搬出も含む)を行うためのハースロールが炉内に設置されている。該ハースロールは高温雰囲気で長時間にわたり連続使用され、その間被熱処理材である鋼材と接触している。このため、ロール表面には、鋼材表面に生じた酸化物や鉄粉等がハースロール表面と反応して凝着し、さらにこれが堆積して、いわゆるピックアップ (pickup) を形成する。このようにハースロールにピックアップが発生すると、被熱処理材である鋼板に表面疵 (surface flaw) を発生させるため、鋼材の著しい品質低下を招いていた。また、このような品質低下を回避するために、ピックアップが発生すると、操業を中止して、ハースロールを取り替えていたので生産性を損なう原因となっていた。

この問題を解決するために、炭素系の材料すなわちカーボン材料をロール表面に用いた技術が提案されている。

例えば、特開昭57-140377号公報および特開昭57-137419号公報には、黒鉛質炭素材料を用いたいわゆるカーボンロールが開示されている。

これらのカーボンロールは、鋼製のロールや、表面にセラミック層を形成させたロールに比べて耐ピックアップ性が良好とされる。すなわち、鋼板表面の酸化物と反応しにくく、また、ロール表面が鋼板との接触により磨耗す

るため、異物が付着し難いのみならず、仮に付着したとしても離脱し易いという利点がある。

一方、カーボン材料を熱処理炉のハースロールとして用いる場合には、耐酸化性 (oxidation resistance) の確保も重要な事項である。

耐酸化性を改善する手段として、特開昭 6 0 - 9 2 4 2 7 号公報等には、炭素系材料に、シリカ等で含浸処理 (impregnated treatment) を施したハースロールが開示されている。

さらに、特開 2 0 0 0 - 4 5 0 3 7 号公報には、炭素基材上にスラリー塗布および熱処理を施すことにより炭化ケイ素-炭素複合層を形成したロール胴部 (roll shell) を有する熱処理用ハースロールが開示されている。

このカーボンロールは、炭素材料特有の上記特性や潤滑性を維持しつつ、炭化ケイ素のもつ耐酸化性、耐磨耗性をも兼備している。

発明の開示

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記のカーボンロールにおいても、長時間使用するとピックアップ疵 (pickup flaw) が発生するので、ロール寿命を向上させるには改良の余地が残されている。にもかかわらず、カーボンロールが開発されて以降、耐ピックアップ性を著しく改善させる改良は成功していない。

また、特開 2 0 0 0 - 4 5 0 3 7 号公報や特開昭 6 0 - 9 2 4 2 7 号に開示されているカーボンロールの耐酸化性、耐磨耗性改善効果も持続性が限られていた。

本発明は、上述した問題点に鑑みて、耐ピックアップ性を飛躍的に向上させて、従来のカーボンロールに比較してロール寿命を向上させることが可能なハースロール用カーボン材料、および該カーボン材料を用いたハースロールを提供することを目的とする。さらには、ピックアップを長時間発生させない熱処理を行うハースロールの使用手法を提供することをも目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、カーボンロールにピックアップが発生する現象について鋭意調査した結果、以下の機構を解明した。

従来のカーボン材料には大径の気孔（stomateまたはpore）が多いため、熱処理中に鋼板表面に形成された酸化物やカーボンロール表面から脱落したカーボン粒子が、当該気孔に異物として侵入する。この異物は熱処理中の鋼板と接触して、鋼板表面の酸化物を巻き込んで、異物はさらに成長していく。

さらに、従来のカーボンロールは軟質であるため、ロールのカーボン層が摩耗しても、ロール表面に侵入した酸化物等の異物はカーボンロール中に埋没し続ける。その結果として、異物がカーボンロールに埋没したまま成長を続けるのである。

以上の知見に基づき、本発明者らは、ハースロール用材料として用いられるカーボン材料中の気孔の最大径を小さくし、さらにカーボン材料の硬度を適正な範囲に設定することによって、ピックアップの発生を防止できることを発見した。

一方、耐酸化性を確保するには、特開昭60-92427号に開示された技術のように、カーボンロールの表面から気孔中に耐酸化性を有する物質を含浸処理させる方法が考えられるが、気孔の最大径を小さくすると、カーボン材料が緻密となるために、ハースロールの表層部の浅い領域にしか含浸層が形成されないことがわかった。従って、ロール寿命の長期化を目的として、表層から十分深い位置まで含浸処理したハースロールを製造することは困難である。また、特開2000-45037号公報に開示された技術は通常の含浸に比べれば耐酸化物層の増深が得られるが、今だ不十分である。

そこで、更に検討を進めた結果、カーボンの出発原料中にSi炭化物、B炭化物、B窒化物、Si窒化物、Ti硼化物、Zr硼化物、Al酸化物、Si酸化物およびTi酸化物の一種または二種以上を含有させて、順次成形（cast）、焼成（burning）および黒鉛化処理（graphitization）を施されたカーボン材料は、耐ピックアップ性が飛躍的に向上すると共に、優れた耐酸

化性を有することを知見した。

本発明は上述した知見に基づき完成されたものであり、その要旨は以下のとおりである。

(1) 焼成および黒鉛化処理を施してなる(すなわち原料を成形した後、少なくとも焼成および黒鉛化処理を施して製造された)カーボン材料であって、該カーボン材料中に存在する気孔の最大径を 0.2 mm 以下、嵩比重を $1.55 \sim 2.00\text{ g/cm}^3$ 、黒鉛化度を 0.5 以上、ショア硬度を 40 以上、 70 未満とし、さらに、不可避的不純物(incidental impurity)としての Fe を 0.010 質量%以下、アルカリ金属元素を 0.010 質量%以下とした、ハースロール用カーボン材料。

(2) さらに、 Si 炭化物、 B 炭化物、 B 窒化物、 Si 窒化物、 Ti 硼化物、 Zr 硼化物、 Al 酸化物、 Si 酸化物および Ti 酸化物の一種または二種以上を合計で $3 \sim 50$ 質量%含有する、上記(1)に記載のハースロール用カーボン材料。

(3) 上記(1)または(2)に記載のカーボン材料からなる胴部を有する熱処理炉用のハースロール。

なお、ロールの胴部が全て当該カーボン材料である必要は無く、当該カーボン材料を少なくとも表面に有すれば足りる。

(4) 上記(3)に記載のハースロールで、 700°C 以上の高温で鋼板を搬送することを特徴とする、ハースロールの使用方法。

図面の簡単な説明

図1は、本発明のカーボンロールのSEM観察による組織写真である。

図2は、従来のカーボンロールのSEM観察による組織写真である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を具体的に説明する。

<カーボン材料>

本発明のカーボン材料は、通常、以下の手順で製造される。

炭素系原料、例えば天然黒鉛、カーボンプラック、無煙炭、コークス等を粉砕して、これを出発原料とする。

この出発原料を、結合材であるタール、ピッチあるいは樹脂等と混合して、型込め圧密や押出し等の方法で成形する。その後、焼成工程、黒鉛化処理工程、あるいは場合によってはさらに、高純度化工程を経てカーボン材料（焼成・黒鉛化カーボン材料）となる。

焼成は公知の温度範囲、例えば約700～1300℃で行えばよい。黒鉛化処理も公知の温度範囲、例えば約2500～3000℃で行えばよい。

なお、成形に先立ち、さらにSi炭化物、B炭化物、B窒化物、Si窒化物、Ti硼化物、Zr硼化物、Al酸化物、Si酸化物およびTi酸化物の一種または二種以上を合計で3～50質量%添加し混合してもよい。

得られたカーボン材料において、残部はCおよび不可避免的不純物である。重要な不純物については後述する。

本発明のカーボン材料の特徴は、最終工程（黒鉛化処理工程あるいは高純度化工程）を経た後に、該カーボン材料中に存在する気孔の最大径が0.2 mm以下、嵩比重が1.55～2.00 g/cm³、黒鉛化度が0.5以上、ショア硬度Hsが40以上、70未満とし、さらに不可避免的不純物としてのFeが0.010質量%以下、アルカリ金属元素が0.010質量%以下であることである。

以下に各要件の限定理由について説明する。

- ・気孔の最大径：0.2 mm以下

カーボン材料中の気孔の最大径は、本発明において重要な要件である。気

孔の最大径が0.2 mmを超えとなると、気孔がピックアップの起点となる確率が非常に高くなる。よって、気孔の最大径は0.2 mm以下とするが、0.1 mm以下がより好ましく、更には、0.05 mm以下とするのがより好ましい。

ここで、気孔の径は、カーボン材料の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察できる気孔について、その最も長い差し渡し径を意味するものとする。そして、本発明では、気孔の径を以下の方法で測定するものとする。SEMを用いて、2.5 mm×3 mmの視野を5視野以上観察し、観察される全ての気孔についてそれぞれ最も長い差し渡し径を測定する。その気孔の径の分布を求め、平均値より標準偏差の3倍（ 3σ ）だけ高い値を最大径とする。

図1は、本発明のカーボンロールに用いたカーボン材料のSEM観察による組織写真を、図2は従来のハースロールに用いられていたカーボン材料のSEM観察による組織写真を示す。従来のカーボン材料では、大きな気孔（写真中の黒い部分）が存在しているのに対し、本発明のカーボン材料では、気孔が微細となっていることがわかる。なお、図1における気孔の最大径は0.19 mmで、図2においては0.46 mmであった。

なお、気孔の最大径を0.2 mm以下とするには、上述した出発原料の最大粒子径を0.50 mm以下とすれば良い。出発原料の最大粒子径の調整は、粉碎その後の篩い分けにより行うことができる。

さらに、後述するSi炭化物等の添加物の粒子径についても同様に、0.5 mm以下とすることが良い。

また、気孔の最大径を0.1 mm以下とするためには、出発原料の最大粒子径は0.10 mm以下と、また気孔の最大径を0.05 mm以下とするためには、出発原料の最大粒子径は0.05 mm以下とすることが好ましい。

他方、出発原料の最大粒子径を0.02 mm未満（気孔の最大径で0.01 mm程度に対応）とすることは原料の準備、製造工程の管理コストが増大することから好ましくない。コストをさらに重視するのであれば、出発原料の最大粒子径を0.05 mm以上としてもよい。

- ・ 嵩比重：1.55～2.00 g/cm³

本発明において、嵩比重を1.55 g/cm³以上としたのは、カーボンを緻密化してピックアップの起点となる気孔の数を減少させるためである。嵩比重が1.55 g/cm³未満では、多孔質となり、ピックアップの起点となる気孔の数が増大する。又、嵩比重が2.00 g/cm³超になると、衝撃値が低下し、カーボン材料をハースロールとして用いたときに、割損することがある。そのため、カーボン材料の嵩比重は1.55～2.00 g/cm³とする。

嵩比重は、例えば出発原料の粒子径、焼成条件等に応じて成形の際の成形圧を制御することにより、所定の値に制御することができる。

- ・ 黒鉛化度：0.5以上

本発明のカーボン材料は、黒鉛質炭素材料であり、黒鉛化処理後の黒鉛化度が0.5以上である必要がある。好ましくは0.7以上とする。黒鉛化度が0.5未満では、材料が軟化してカーボン材料の耐摩耗性が劣化し、ハースロールとしての寿命を十分確保できない。それだけでなく、気孔にピックアップの起点が生じると、その周辺のカーボン材料が摩耗して、ピックアップの成長速度が大きくなり、耐ピックアップ性が劣化する。さらには黒鉛化度が十分大きくないと酸化摩耗が生じ易くなるという問題もある。

なお、カーボン材料は、炭素質と黒鉛質に分類されるが、本発明でいう黒鉛化度とは、カーボン材料中の黒鉛質の占める比率のことを意味する。本発明では、X線回析によって(002)面の層間隔 $d(002)$ を測定し、 $d(002) = 3.354g + 3.44(1 - g)$ となる g の値を黒鉛化度とする。

黒鉛化度は、主に黒鉛化処理工程の条件（処理温度、処理時間）で所定の値に制御することができる。

- ・ ショア硬度：40以上、70未満

黒鉛化処理後のショア硬度 H_s が40以上であれば、仮に気孔に酸化物、

カーボン粒子等の異物が侵入して、ピックアップの起点が生じたとしても、その周囲のカーボンが十分な硬度を有しているためにカーボン材料の摩耗が進まず、またカーボン中に異物が埋没して行かないため、異物の成長を抑制できる。

他方、ショア硬度Hsが70以上と硬すぎる場合には、一度、気孔中に異物が侵入してカーボン材料中に異物が食い込んでしまうと、この異物がカーボン材料から脱落することなく、カーボン材料中に存在しつづけることになり、かえって耐ピックアップ性が劣化する。従って、ショア硬度Hsは40以上、70未満とする。

カーボン材料の硬度は、例えば出発原料の粒子径等に応じて焼成条件（温度、時間等）を制御することにより、所定の値に制御することができる。なお、成形条件（成形方法や圧力等）をさらに調整してもよい。

・Fe：0.010質量%以下、アルカリ金属元素：0.010質量%以下

カーボン材料中にFeや、アルカリ金属元素（Na等）が不純物として存在していると、これらが触媒となり酸化が促進されるので耐酸化性が低下する。したがって、各々の許容値を0.010質量%以下に低減するものとする。これらの元素の含有量を低減するには、純度の高い出発原料を用いればよい。なお、後述するSi炭化物等の添加物についても純度を管理することが好ましい。

この他、カーボン材料中のアルカリ土類金属（Ca、Mg等）も0.010質量%以下とすることが好ましい。

本発明のカーボン材料は耐酸化性も良好であるが、これをさらに改善するために下記の添加物を含有させてもよい。

・Si炭化物、B炭化物、B窒化物、Si窒化物、Ti硼化物、Zr硼化物、Al酸化物、Si酸化物およびTi酸化物の一種または二種以上の合計添加量：3～50質量%（オプション）

Si炭化物、B炭化物、B窒化物、Si窒化物、Ti硼化物、Zr硼化物、Al酸化物、Si酸化物およびTi酸化物は、いずれも耐酸化性を有する物質であり、カ

ーボン材料中に含有されることで、カーボン材料を高温雰囲気下で使用したときの酸化消耗を抑制する。さらに、これらの物質は、硬質であるため、カーボン材料の硬質化にも寄与する。これらの含有量の合計が3質量%未満では、耐酸化性向上効果が不十分となる。一方、これらの含有量の合計が50質量%超えでは、著しく脆化してカーボンロールとしての靱性が確保できなくなる。従って、Si炭化物、B炭化物、B窒化物、Si窒化物、Ti硼化物、Zr硼化物、Al酸化物、Si酸化物およびTi酸化物の一種または二種以上の合計添加量を3～50質量%とする。

なお、上記の中でもB窒化物、B炭化物、Si炭化物およびSi窒化物はとくに、ガラス質の耐酸化被膜を表面及び気孔によく形成するので、効果が高く好ましい。

各添加物の含有量は、出発原料に配合する量で調整できる。含有量の確認は、ICP (inductively coupled plasma) 質量分析、ICP発光分析、EPMA (electron probe micro-analysis)、EDX (energy dispersive X-ray analysis) などの方法に依ればよい。

なお、従来の含浸技術等においては、耐酸化性物質を有する領域が表面付近に限定されるており、高温の炉内での使用で耐酸化性物質が昇華してしまうとその効果が失われるために、耐酸化性の持続性に問題があった。本発明においてはそのような問題が無く、極めて長時間、耐酸化性を維持することができる。

<ハースロール>

上述したカーボン材料を、熱処理炉のハースロールとして用いた場合には、ピックアップの発生が極端に減少し、ハースロールの寿命が延長する。

本発明のハースロールは、上述したカーボン材料からなる胴部を有する熱処理炉のハースロールである。ここで、胴部の軸まで当該カーボンロールとする必要は無く、ある程度の厚みで胴部の表面を覆っていれば充分である。厚みとしては用途にもよるが20mm以上とする事が好ましい。

作業性の観点から好適なハースロールの製造方法としては、上述したカーボン材料をスリーブ形状 (sleeve shape) に削りだし、ロール軸となる鉄芯にはめ込むことで、上述のカーボン材料からなる胴部を有するハースロールとすることができる。あるいは、カーボン材料を加工することにより、軸付ロール形状としたハースロールとしてもよい。製造方法はこれらに限定されない。

<ハースロールの使用方法>

上述した本発明のハースロールは、鋼板の熱処理炉のハースロールとして用いるのに好適である。すなわち、鋼板の表面に付着した酸化物がハースロールに付着してピックアップとなることを長時間に渡り抑制できるため、ハースロールの寿命が飛躍的に向上する。

なお、ハースロールの使用温度としては、950℃以上の高温でも十分に耐ピックアップ性は向上する。寿命が十分に向上して、本発明の効果が特に発現するのは、700～1100℃の温度範囲である。ここで、ハースロールの使用温度とは、ハースロール表面の温度を意味するが、通常は、ハースロールを適用する熱処理炉内の温度 (炉内温度) あるいは雰囲気温度と実質的に同一である。

本発明は使用雰囲気 (炉内雰囲気) に関わり無く効果を発揮する。したがって、鋼板の熱処理に通常用いられる雰囲気、例えば H_2 及び/または N_2 を主成分とし (あるいは含み)、これに H_2O を含む雰囲気等においても、良好な効果が得られる。

〔実施例〕

(実施例1)

カーボン原料として最大粒子径が0.30mmのコークスを出発原料とし、CIP (Cold Isostatic Press) 成形を行い、焼成および黒鉛化処理を施して黒鉛化度0.72、ショア硬度Hs40、気孔の最大径0.20mm、嵩比重1.78 g/cm³のカーボン材料を得た。尚、不可避免的な不純物として

のFeの含有量は15 ppm、アルカリ金属元素の含有量は19 ppm（主にNaおよびK、以下同様）であった。そして、このカーボン材料をロール胴部に用いたカーボンロールを制作し、該カーボンロールを薄鋼板の焼鈍炉のハースロールとして使用した。焼鈍炉の炉内温度は1000℃とし、炉内雰囲気はN₂とした。そして、この焼鈍炉で365日使用したが、ピックアップの発生は皆無であり、また、異常な酸化消耗、割損も発生しなかった。

なお、ショア硬度はJIS B 7727（1993年版）に準拠したD形試験機で測定し、測定方法はJIS Z 2246（1992年版）に従った。以下の実施例においても同様である。

（実施例2）

カーボン原料として最大粒子径が0.10 mmのコークスを出発原料として用いて、CIP成形を行い、焼成および黒鉛化処理を施して黒鉛化度0.76、硬度Hs 55、気孔の最大径0.10 mm、嵩比重1.80 g/cm³のカーボン材料を得た。また、不可避的不純物としてのFeの含有量は5 ppm、アルカリ金属元素の含有量は16 ppmであった。そして、このカーボン材料をロール胴部に用いたカーボンロールを制作し、該カーボンロールを薄鋼板の焼鈍炉のハースロールとして使用した。焼鈍炉は実施例1と同様、炉内温度は1000℃とし、炉内雰囲気はN₂とした。そして、この焼鈍炉で365日使用したが、ピックアップの発生は皆無であり、また、異常な酸化消耗、割損も発生しなかった。

（実施例3）

カーボン原料として最大粒子径が0.05 mmのコークスを出発原料として用い、CIP成形を行い、焼成および黒鉛化処理を施して黒鉛化度0.80、硬度Hs 55、気孔の最大径0.05 mm、嵩比重1.85 g/cm³のカーボン材料を得た。不可避的不純物としてのFeの含有量は10 ppm、アルカリ金属の含有量は15 ppmであった。そして、このカーボン材料をロール胴部に用いたカーボンロールを制作し、該カーボンロールを薄鋼板の焼鈍炉のハースロールとして使用した。焼鈍炉の炉内温度は1000℃とし、

炉内雰囲気は N_2 とした。そして、この焼鈍炉で365日使用したが、ピックアップの発生は皆無であり、また、異常な酸化消耗、割損も発生しなかった。

(実施例4)

カーボン原料として最大粒子径が0.30mmのコークスを出発原料とし、これに B_4C (最大粒子径0.15mm)、 SiC (最大粒子径0.26mm)を添加して、CIP成形を行い、焼成および黒鉛化処理を施して黒鉛化度0.73、硬度 H_s 40、気孔の最大径0.20mm、嵩比重 1.82 g/cm^3 のカーボン材料を得た。ここでいう黒鉛化度とは添加物(B_4C , SiC)を除くカーボン中の黒鉛質の比率である。黒鉛化処理後の B_4C の含有量は、10質量%、 SiC の含有量は8質量%とした。また、不可避的不純物としての Fe の含有量は16ppm、アルカリ金属元素の含有量は13ppmであった。そして、このカーボン材料をロール胴部に用いたカーボンロールを制作した。このカーボンロールを薄鋼板の焼鈍炉のハースロールとして用いた。焼鈍炉の炉内温度は1000℃とし、炉内雰囲気は N_2 とした。そして、この焼鈍炉で730日使用したが、ピックアップの発生は皆無であり、また、異常な酸化消耗、割損も発生しなかった。

(実施例5)

カーボン原料として最大粒子径が0.10mmのコークスを出発原料とし、これに ZrB_2 (最大粒子径0.30mm)、 SiC (最大粒子径0.15mm)を添加して、CIP成形を行い、焼成および黒鉛化処理を施して黒鉛化度0.70、硬度 H_s 55、気孔の最大径0.10mm、嵩比重 1.86 g/cm^3 のカーボン材料を得た。ここでいう黒鉛化度とは添加物(ZrB_2 , SiC)を除くカーボン中の黒鉛質の比率である。黒鉛化処理後の ZrB_2 の含有量は、10質量%、 SiC の含有量は30質量%とした。また、不可避的不純物としての Fe の含有量は30ppm、アルカリ金属元素の含有量は26ppmであった。そして、このカーボン材料をロール胴部に用いたカーボンロールを制作した。このカーボンロールを薄鋼板の焼鈍炉のハー

スロールとして用いた。焼鈍炉は実施例1と同様、炉内温度は1000℃とし、炉内雰囲気はN₂とした。そして、この焼鈍炉で730日使用したが、ピックアップの発生は皆無であり、また、異常な酸化消耗、割損も発生しなかった。

(実施例6)

カーボン原料として最大粒子径が0.30mmのコークスを出発原料とし、これにTiB₂（最大粒子径0.30mm）を添加したものをを用いて、CIP成形を行い、焼成および黒鉛化処理を施して黒鉛化度0.76、硬度Hs40、気孔の最大径0.20mm、嵩比重1.78g/cm³のカーボン材料を得た。黒鉛化処理後のTiB₂の含有量は、15質量%とした。また、不可避的不純物としてのFeの含有量は60ppm、アルカリ金属元素の含有量は30ppmであった。そして、このカーボン材料をロール胴部に用いたカーボンロールを制作した。このカーボンロールを薄鋼板の焼鈍炉のハースロールとして用いた。焼鈍炉の炉内温度は1000℃とし、炉内雰囲気はN₂とした。そして、この焼鈍炉で730日使用したが、ピックアップの発生は皆無であり、また、異常な酸化消耗、割損も発生しなかった。

(実施例7)

カーボン原料として最大粒子径が0.30mmのコークスを出発原料とし、これにZrB₂（最大粒子径0.18mm）を添加したものをを用いて、CIP成形を行い、焼成および黒鉛化処理を施して黒鉛化度0.74、硬度Hs40、気孔の最大径0.20mm、嵩比重1.80g/cm³のカーボン材料を得た。黒鉛化処理後のZrB₂の含有量は、20質量%とした。また、不可避的不純物としてのFeの含有量は45ppm、アルカリ金属元素の含有量は16ppmであった。そして、このカーボン材料をロール胴部に用いたカーボンロールを制作した。このカーボンロールを薄鋼板の焼鈍炉のハースロールとして用いた。焼鈍炉の炉内温度は1000℃とし、炉内雰囲気はN₂とした。そして、この焼鈍炉で730日使用したが、ピックアップの発生は皆無であり、また、異常な酸化消耗、割損も発生しなかった。

(実施例 8)

カーボン原料として最大粒子径が 0.30 mm のコークスを出発原料とし、これに Al_2O_3 (最大粒子径 0.20 mm) を添加したものをを用いて、CIP 成形を行い、焼成および黒鉛化処理を施して黒鉛化度 0.72、硬度 H_s 40、気孔の最大径 0.20 mm、嵩比重 1.82 g/cm^3 のカーボン材料を得た。黒鉛化処理後の Al_2O_3 の含有量は、35 質量%とした。また、不可避的不純物としての Fe の含有量は 35 ppm、アルカリ金属元素の含有量は 60 ppm であった。そして、このカーボン材料をロール胴部に用いたカーボンロールを制作した。このカーボンロールを薄鋼板の焼鈍炉のハースロールとして用いた。焼鈍炉の炉内温度は 1000°C とし、炉内雰囲気は N_2 とした。そして、この焼鈍炉で 730 日使用したが、ピックアップの発生は皆無であり、また、異常な酸化消耗、割損も発生しなかった。

(実施例 9)

カーボン原料として最大粒子径が 0.30 mm のコークスを出発原料とし、これに SiO_2 (最大粒子径 0.10 mm) を添加したものをを用いて、型込め成形を行い、焼成および黒鉛化処理を施して黒鉛化度 0.81、硬度 H_s 40、気孔の最大径 0.20 mm、嵩比重 1.86 g/cm^3 のカーボン材料を得た。黒鉛化処理後の SiO_2 の含有量は、40 質量%とした。また、不可避的不純物としての Fe の含有量は 50 ppm、アルカリ金属元素の含有量は 15 ppm であった。そして、このカーボン材料をロール胴部に用いたカーボンロールを制作した。このカーボンロールを薄鋼板の焼鈍炉のハースロールとして用いた。焼鈍炉の炉内温度は 1000°C とし、炉内雰囲気は N_2 とした。そして、この焼鈍炉で 730 日使用したが、ピックアップの発生は皆無であり、また、異常な酸化消耗、割損も発生しなかった。

(比較例 1)

出発原料として最大粒子径が 0.6 mm のコークスを用いて、CIP 成形を行い、焼成および黒鉛化処理を施して黒鉛化度 0.7、硬度 H_s 55、気

孔の最大径 0.25 mm、嵩比重 1.70 g/cm³ のカーボン材料を得た。不可避的不純物としての Fe の含有量は 13 ppm、アルカリ金属の含有量は 13 ppm であった。そして、このカーボン材料をロール胴部に用いたカーボンロールを制作し、該カーボンロールを薄鋼板の焼鈍炉のハースロールとして用いた。焼鈍炉は実施例 1 と同様、炉内温度は 1000℃ とし、炉内雰囲気は N₂ とした。そして、この焼鈍炉で 90 日使用したところ、ピックアップの発生により、これ以上の連続使用が困難な状態となった。

(比較例 2)

出発原料として最大粒子径が 0.13 mm のコークスを用いて、CIP 成形を行い、焼成および黒鉛化処理を施して黒鉛化度 0.78、硬度 Hs 75、気孔の最大径 0.10 mm、嵩比重 1.79 g/cm³ のカーボン材料を得た。不可避的不純物としての Fe の含有量は 14 ppm、アルカリ金属の含有量は 18 ppm であった。そして、このカーボン材料をロール胴部に用いたカーボンロールを制作し、該カーボンロールを薄鋼板の焼鈍炉のハースロールとして用いた。焼鈍炉は実施例 1 と同様、炉内温度は 1000℃ とし、炉内雰囲気は N₂ とした。そして、この焼鈍炉で 90 日使用したところ、ピックアップの発生により、これ以上の連続使用が困難な状態となった。

(比較例 3)

出発原料として最大粒子径が 1.0 mm のコークスを用いて、押出成形を行い、焼成および黒鉛化処理を施して黒鉛化度 0.68、硬度 Hs 20、気孔の最大径 0.50 mm、嵩比重 1.62 g/cm³ のカーボン材料を得た。不可避的不純物としての Fe の含有量は 13 ppm、アルカリ金属の含有量は 18 ppm であった。そして、このカーボン材料をロール胴部に用いたカーボンロールを制作し、該カーボンロールを薄鋼板の焼鈍炉のハースロールとして用いた。焼鈍炉は実施例 1 と同様、炉内温度は 1000℃ とし、炉内雰囲気は N₂ とした。そして、この焼鈍炉で 30 日使用したところ、ピックアップの発生により、これ以上の連続使用が困難な状態となった。

(比較例 4)

出発原料として最大粒子径 1.0 mm のコークスを用いて、押出成形を行い、焼成および黒鉛化処理を施して黒鉛化度 0.73、硬度 Hs 20、気孔の最大径 0.50 mm、嵩比重 1.68 g/cm³ のカーボン材料を得た。不可避的不純物としての Fe の含有量は 52 ppm、アルカリ金属元素の含有量は 30 ppm であった。そして、このカーボン材料をロール胴部に用いたカーボンロールを制作した。このカーボンロールを薄鋼板の焼鈍炉のハースロールとして用いた。焼鈍炉は実施例 1 と同様、炉内温度は 1000℃ とし、炉内雰囲気は N₂ とした。そして、この焼鈍炉で使用したところ、30 日目にはピックアップが発生し、580 日目には酸化消耗による減肉およびピックアップ発生が激しく、これ以上の連続使用が困難な状態となった。

(比較例 5)

出発原料として最大粒子径 0.10 mm のコークスを用いて、型込め成形を行い、焼成および黒鉛化処理を施して黒鉛化度 0.76、硬度 Hs 55、気孔の最大径 0.10 mm、嵩比重 1.78 g/cm³ のカーボン材料を得た。不可避的不純物としての Fe の含有量は 51 ppm、アルカリ金属元素の含有量は 31 ppm であった。そして、このカーボン材料をロール胴部に用いたカーボンロールを制作した。このカーボンロールを薄鋼板の焼鈍炉のハースロールとして用いた。焼鈍炉は実施例 1 と同様、炉内温度は 1000℃ とし、炉内雰囲気は N₂ とした。そして、この焼鈍炉で 580 日使用したところ、酸化消耗による減肉が激しく、これ以上の連続使用が困難な状態となった。

(実施例 10)

表 1 に記載の出発原料(最大粒子径は 0.025~0.70 mm の間で適宜調整した)に、必要に応じて耐酸化性添加物(最大粒子径は 0.050~0.50 mm の間で適宜調整した)を添付し、CIP 成形を行った後、焼成および黒鉛化処理を施してカーボン材料を得た。得られたカーボン材料の気孔の最大径、ショア硬度 Hs、黒鉛化度、嵩比重、Fe・アルカリ金属元素(主に Na および K)お

よび耐酸化性添加物の含有量をそれぞれ表 1 に示す。なお、試料No. 20については成形を押出し成形で行った。

各カーボン材料をロール胴部に用いたカーボンロールを制作し、該カーボンロールを薄鋼板の焼鈍炉のハースロールとして使用した。なお、カーボンロールの制作にあたっては、厚み 2 5 m m のスリーブを作成して耐熱鋼製のロール軸にはめ込んだが、No. 18についてはカーボン材料そのものをロール型に加工した。

焼鈍炉では通常の雰囲気を用い、炉内温度は 1 0 0 0 °C とした。

各ハースロールの耐ピックアップ性および耐酸化性は、下記のように評価した。

耐ピックアップ性の指標：

- 1 = 使用日数 9 0 日未満にてピックアップ発生、
- 2 = 同 9 0 日以上 1 8 0 日未満にてピックアップ発生、
- 3 = 同 1 8 0 日以上 3 8 0 日未満にてピックアップ発生、
- 4 = 同 3 8 0 日以上にてピックアップ発生。

耐酸化性の指標：380日使用後重量／使用前重量で下記のように評価
(途中でピックアップが発生しても評価のため380日まで継続使用)

- 1 = 8 0 % 未満、
- 2 = 8 0 % 以上 9 0 % 未満、
- 3 = 9 0 % 以上 9 5 % 未満、
- 4 = 9 5 % 以上。

各ハースロールにおける評価結果を表 1 に合わせて示す。本発明の要件を満たすハースロールは、極めて優れた耐ピックアップ性および耐酸化性を示す。

表 1

No.	出発原料	気孔の最大径 (mm)	Hs	黒鉛化度	嵩比重 (g/cm ³)	含有物			耐ピックアップ性 指標***	耐酸化性 指標****
						Fe (mass%)	アルカリ金属 元素(合計) (mass%)	耐酸化性 添加物 (mass%)		
1	コークス	0.30	55	0.60	1.75	0.004	0.004	—	1	3
2	"	0.25	55	0.60	1.75	0.004	0.004	—	1	3
3	"	0.20	55	0.60	1.75	0.004	0.004	—	3	3
4	"	0.15	55	0.60	1.75	0.004	0.004	—	3	3
5	"	0.10	55	0.60	1.75	0.004	0.004	—	4	3
6	"	0.05	55	0.60	1.75	0.004	0.004	—	4	3
7	"	0.02	55	0.60	1.75	0.004	0.004	—	4	3
8	"	0.10	30	0.60	1.75	0.004	0.004	—	2	3
9	"	0.10	40	0.60	1.75	0.004	0.004	—	4	3
10	"	0.10	70	0.60	1.75	0.004	0.004	—	4	3
11	"	0.10	80	0.60	1.75	0.004	0.004	—	2	3
12	"	0.10	55	0.60	1.75	0.004	0.008	—	4	3
13	"	0.10	55	0.60	1.75	0.004	0.011	—	4	1
14	"	0.10	55	0.60	1.60	0.004	0.004	—	4	3
15	"	0.10	55	0.60	1.95	0.004	0.004	—	4	3
16	"	0.10	55	0.60	1.75	0.008	0.004	—	4	3
17	"	0.10	55	0.55	1.75	0.004	0.004	—	4	3
18	混合**	0.10	55	0.60	1.75	0.004	0.004	Si ₃ N ₄ :5%	4	4
19	コークス	0.10	55	0.60	1.75	0.004	0.004	BN:10%, BC:10%	4	4
20*	"	0.20	45	0.60	1.75	0.004	0.004	—	3	3

*) 成形手段：押し出し成形

**) 混合原料：カーボンラック:30mass%+天然黒鉛:70mass%

***) 耐ピックアップ性指標：ピックアップ発生までの使用日数が、1=90日未満、
2=90日以上180日未満、3=180日以上380日未満、4=380日以上****) 耐酸化性指標：使用後重量/使用前重量が、1=80%未満、2=80%以上90%未満、
3=90%以上95%未満、4=95%以上

本発明のハースロール用カーボン材料あるいは本発明のハースロールによれば、脱落したカーボン粒子および鋼板からの酸化物がカーボン材料中に侵入することを防止し、ピックアップの起点の形成を抑制する。さらに、カーボン材料の高硬度化により、ピックアップの起点が形成したとしても、カーボン材料自体が摩耗しないので、ピックアップ起点が成長して、カーボン材料中に埋没することを防止できる。したがって、耐ピックアップ性が飛躍的に向上する。

さらには、耐酸化性添加物をカーボン材料中に含有させることにより、耐酸化性も十分に確保することが可能となる。

また、本発明のハースロールの使用方法によれば、長時間に渡りピックアップ疵が発生することがなく、また、必要に応じて酸化によるロールの消耗も抑制できるので、ハースロールの寿命を格段に向上させることが可能となる。

産業上の利用の可能性

本発明のハースロールは、長時間に渡りピックアップ疵が発生することがなく、また、酸化によるロールの消耗も抑制できるので、ハースロールの寿命を格段に向上させることが可能となる。

特に、鋼板の熱処理で H_2 および N_2 を主成分とし微量の H_2O を含む700℃以上（とりわけ950℃以上）の高温雰囲気中における焼鈍条件に好適に使用できる。

請求の範囲

1. 焼成および黒鉛化処理を施してなるカーボン材料であって、
該カーボン材料中に存在する気孔の最大径を0.2 mm以下、
嵩比重を1.55～2.00 g/cm³、
黒鉛化度を0.5以上、
ショア硬度を40以上、70未満とし、さらに、
不可避免的不純物としてのFeを0.010質量%以下、アルカリ金属元素を0.010質量%以下とした、
ハースロール用カーボン材料。
2. さらに、Si炭化物、B炭化物、B窒化物、Si窒化物、Ti硼化物、Zr硼化物、Al酸化物、Si酸化物およびTi酸化物の一種または二種以上を合計で3～50質量%含有する、
請求項1に記載のハースロール用カーボン材料。
3. 請求項1または2に記載のカーボン材料を少なくとも表面に有する胴部を有するハースロール。
4. 請求項3に記載のハースロールで、
700℃以上の高温で鋼板を搬送する、ハースロールの使用方法。

1/1

図 1

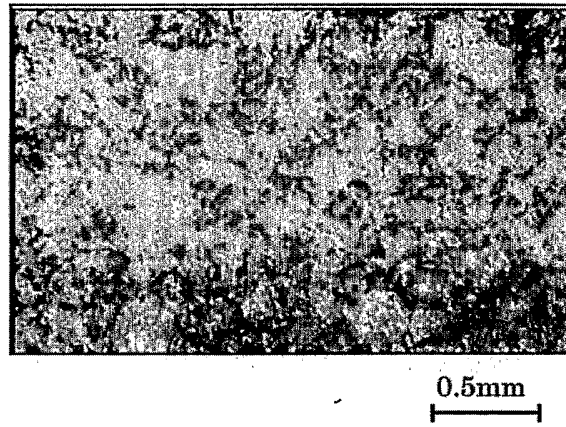
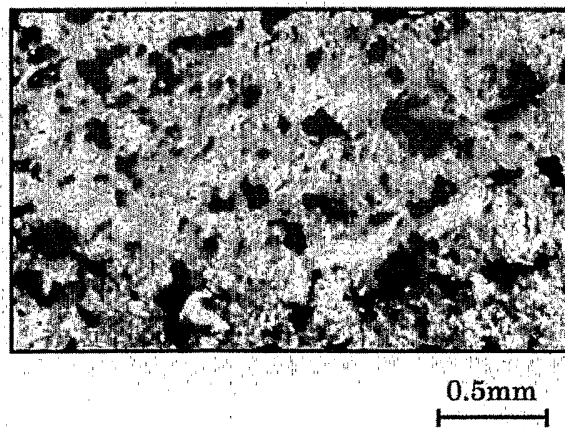


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/301172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C21D1/00 (2006.01), **C04B35/52** (2006.01)

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)

C21D1/00-9/56 (2006.01), **C04B35/52-35/54** (2006.01)

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 57-137419 A (Kawasaki Steel Corp.), 25 August, 1982 (25.08.82), Claims; page 4, upper left column, lines 5 to 10 (Family: none)	1-4
Y	JP 51-121416 A (Toshiba Ceramics Co., Ltd.), 23 October, 1976 (23.10.76), Page 1, lower right column, lines 4 to 17; page 2, upper left column, line 3 to upper right column, line 14; Figs. 1, 2 (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
19 April, 2006 (19.04.06)

Date of mailing of the international search report
02 May, 2006 (02.05.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/301172

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 57-140377 A (Kawasaki Steel Corp.), 30 August, 1982 (30.08.82), Claims; page 2, upper right column, line 17 to lower left column, line 2 (Family: none)	1-4
Y	JP 2002-523689 A (SINTEC KERAMIK GMBH & CO. KG), 30 July, 2002 (30.07.02), Claims & WO 2000/010937 A1 & EP 001115675 A & DE 019838021 A1 & AT 000231829 T & AU 005737999 A & CN 001320107 A & ES 002190248 T & US 006604501 B1	1-4
Y	JP 8-188820 A (Akechi Ceramics Co., Ltd.), 23 July, 1996 (23.07.96), Claims; Par. Nos. [0008], [0009], [0012], [0013] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C21D1/00 (2006. 01), C04B35/52 (2006. 01)

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 (I P C))

Int.Cl. C21D1/00-9/56 (2006. 01), C04B35/52-35/54 (2006. 01)

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	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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)

WPI

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 請求の範囲の番号
Y	JP 57-137419 A (川崎製鉄株式会社) 1982. 08. 25, 特許請求の範囲, 第4頁左上欄第5-10行 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 51-121416 A (東芝セラミックス株式会社) 1976. 10. 23, 第1頁右下欄第4-17行, 第2頁左上欄第3行-右上欄第14行, 第1図, 第2図 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 57-140377 A (川崎製鉄株式会社) 1982. 08. 30, 特許請求の範囲, 第2頁右上欄第17行-左下欄第2行 (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

19. 04. 2006

国際調査報告の発送日

02. 05. 2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 猛

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

4K

3557

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 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-523689 A (ズインテック・ケラーミク・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング・ウント・コンパニー・コマ ンディートゲゼルシャフト) 2002. 07. 30, 特許請求の範囲 & WO 2000/010937 A1 & EP 001115675 A & DE 019838021 A1 & AT 000231829 T & AU 005737999 A & CN 001320107 A & ES 002190248 T & US 006604501 B1	1-4
Y	JP 8-188820 A (明智セラミックス株式会社) 1996. 07. 23, 特許請求 の範囲, 0008, 0009, 0012, 0013 (ファミリーなし)	1-4