

(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 9 月 12 日(12.09.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/132838 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/44 (2006.01)
B32B 15/01 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/001372
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 5 日(05.03.2013)
- (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 2012-051091 2012 年 3 月 8 日(08.03.2012) JP
- (71) 出願人: J F E 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: 矢沢 好弘 (YAZAWA, Yoshihiro); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 橋 俊一 (TACHIBANA, Shunichi); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 岸 慶一郎 (KISHI, Keiichi); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 黒沼 洋太 (KUR-

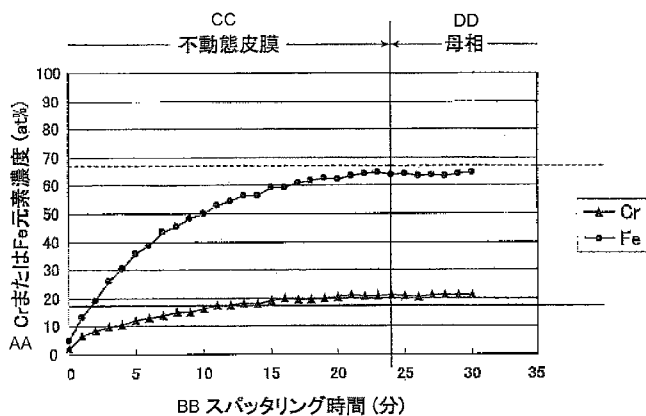
ONUMA, Yota); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 星野 俊幸 (HOSHINO, Toshiyuki); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 熊坂 晃, 外 (KUMASAKA, Akira et al.); 〒1030027 東京都中央区日本橋二丁目 1 番 1 0 号柳屋ビルディング7階 J F E テクノリサーチ株式会社知的財産事業部内 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, 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, 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, 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,

[続葉有]

(54) Title: STAINLESS CLAD STEEL

(54) 発明の名称: ステンレスクラッド鋼



EE 不動態皮膜とステンレス母相のCr/Fe比測定例

AA Cr or Fe concentration (at%)
BB Sputtering time (min)
CC Passivation film
DD Parent phase
EE Measurement example of Cr/Fe ratio of stainless parent phase to passivation film

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a stainless clad steel which exhibits excellent corrosion resistance, particularly excellent anti-rust properties, and an improvement in appearance due to changes in the color of the surface thereof, and with which the occurrence of outflow rust can be prevented. A stainless clad steel according to the present invention has, as a cladding material, stainless steel having a pitting index represented by formula (1) of at least 35, and is characterized in that: the ratio of Cr concentration (at%)/Fe concentration (at%) in the parent phase portion of the cladding material to Cr concentration (at%)/Fe concentration (at%) in the passivation film portion of the cladding material is at least 1.20; and the σ (sigma) phase deposition amount of the surface of the cladding material, expressed as an area ratio, is not more than 2.0%. Formula (1): pitting index = $(Cr+3.3Mo+16N)$ (in formula (1), Cr, Mo, and N each represent the content (mass%) of the respective element, and if the element is not present, the corresponding number is 0).

(57) 要約: 本発明は、耐食性、特に耐錆性や表面の変色による美観向上に優れ、流れ錆の発生を防止することができるステンレスクラッド鋼を提供することを目的とする。本発明に係るステンレスクラッド鋼は、下記(1)式

で表される孔食指数が3.5以上であるステンレス鋼を合わせ材とするステンレスクラッド鋼において、前記合わせ材の不動態皮膜部におけるCr濃度(at%) / Fe濃度(at%)と、前記合わせ材の母相部のCr濃度(at%) / Fe濃度(at%)の比が1.20以上であり、さらに、前記合わせ材の表面の σ (シグマ) 相析出量が面積率で2.0%以下であることを特徴とする。孔食指数 = $(Cr+3.3Mo+16N) \cdot \dots \cdot (1)$ 式 ここで、Cr、Mo、Nはそれぞれの元素の含有量(質量%)であり、含有しない場合には0とする。



WO 2013/132838 A1



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, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： ステンレスクラッド鋼

技術分野

[0001] 本発明は、海洋構造物、熱交換器、ケミカルタンカー、化学プラント、圧力容器に代表される各種用途で使用するステンレスクラッド鋼(stainless clad steel)に関する。

背景技術

[0002] 近年、高効率化の観点からプラント操業が高温・高圧化する傾向にある。化学プラントの設計においては、強度を確保するため、より板厚が厚い鋼板を使用する割合が増加している。さらに、産業設備と構造物のニーズとしては、耐久性と長寿命化およびメンテナンスフリーが指向されており、ステンレス鋼(stainless steel)はこれらニーズに適合した材料として注目を集めている。一方で、ステンレス鋼の主原料であるNiやMo、Crに代表される合金元素は、価格の高騰や価格の上下動がある。そのため、ステンレス鋼に代わり、ステンレス鋼の優れた防錆性能(rust resistance)をより経済的に利用でき、価格が安定しかつ安価な鋼材としてステンレスクラッド鋼(stainless clad steel)が、最近、注目されている。

[0003] ステンレスクラッド鋼とは合わせ材(clad material)にステンレス鋼、母材(base metal)に普通鋼材(low-alloy steel)と、二種類の性質の異なる金属を張り合わせた鋼材である。クラッド鋼は、異種金属(dissimilar metal)を金属学的に接合したものである。ステンレスクラッド鋼は、めっきとは異なり、剥離する心配がない。また、ステンレスクラッド鋼には、一金属(single-metal)および合金では得ることができない新たな特性を持たせることができる。

[0004] ステンレスクラッド鋼は、使用環境毎の目的に合った機能である防錆性能を確保するため、使用環境毎に合わせ材であるステンレス鋼の種類を選択し、全厚をステンレス鋼とした場合（以下、「無垢材(solid metal)」と称する

場合がある。)と同等の耐食性能(corrosion resistance)を確保している。

[0005] このように、ステンレスクラッド鋼は、ステンレス鋼材の使用量が少なくすみ、かつ、無垢材と同等の防錆性能を確保できるため、経済性と機能性が両立できる利点を有する。

以上から、ステンレスクラッド鋼は非常に有益な機能性鋼材であると考えられており、近年そのニーズが各種産業分野で益々高まっている。

[0006] 特に、ステンレスクラッド鋼は耐食性能を必要とする用途に使用される場合が多いため、いかに表面を高機能化するかが重要な技術課題となる。これに対して、従来の技術では、用途（例えば、海洋構造物、熱交換器、化学プラント、ケミカルタンカー、圧力容器等）毎に求められるステンレスクラッド鋼板の耐食性能を確保するため、合わせ材として使用するステンレス鋼を選択することで要求にあった耐食性能を確保する手法が一般的であった。しかし、ステンレスクラッド鋼の場合、接合界面(metallurgical-bonded boundary face)の健全性と信頼性向上や母材と合わせ材の性能を両立させるのは、すべての高級鋼材や多様な品種に対して難しい。

[0007] このように同一成分系で表面の性状を適切に制御することで、耐食性を改善することは、十分に研究されていない。

[0008] ステンレスクラッド鋼板の耐食性を改善する技術としては、例えば、特許文献1～4などが挙げられる。

[0009] 特許文献1には、耐海水性(corrosion resistance in seawater)に優れたステンレス鋼を合わせ材とし、炭素鋼を母材としたステンレスクラッド鋼管の製造方法が開示されている。この方法では、シーム溶接部(seam weld portion)の耐食性能の劣化を回復するために、固溶加熱処理条件(solid solution-treating condition)と母材炭素鋼の成分を適性成分範囲に規定している。しかし、この方法は耐食性能を低下させる第二相の析出を抑止する技術であり、ステンレス鋼表面の性状(surface characteristic)についての検討はされていない。すなわち、表面の性状、例えば不動態皮膜(passivation film)中のC r濃縮割合(condensation)や表面の光沢度などを検討していない。そ

のため、飛躍的な耐食性能の改善は期待できない。

[0010] 特許文献2には、深絞り(deep drawing)や張り出し(bulging)或いは曲げ(bending)等の加工に供される素材として好適な薄板ステンレスクラッド鋼板において、合わせ材がオーステナイト系ステンレス鋼(austenitic stainless steel)、母材が低炭素鋼(low carbon steel)とする薄板ステンレスクラッド鋼板が開示されている。特許文献2では、母材の低炭素鋼がC : 0.015 ~ 0.06重量%、N : 0.010重量%以下、Ti : 0.10 ~ 0.40重量%、B : 0.0005 ~ 0.0050重量%を含有し、且つ、 $(Ti - 3.4N) / 4C \geq 0.6$ 、 $Ti \times C = 2.8 \times (1 / 103) \sim 13.5 \times (1 / 103)$ (但し Ti : Ti含有量(重量%)、N : N含有量(重量%)、C : C含有量(重量%))を満足する成分組成とすることが開示されている。このような成分組成を有することで、強加工に供するために高温焼鈍(high-temperature annealing)を行った場合でも母材の結晶粒粗大化(gain coarsening)を生じることがなく、オレンジピール(orange peel)等の肌荒れ(rough surface)がなく、優れた表面性状を有するとされている。しかし、特許文献2には加工時における鋼板表面の凹凸形状を低減する技術が開示されているが、耐食性を改善する技術は開示されていない。

[0011] 特許文献3には、サワーガス(sour gas)環境で使用されるラインパイプ、ケミカルタンカーのタンク、排煙脱硫装置用吸収容器等のように高い耐食性が要求される分野で使用されるオーステナイト系ステンレスクラッド鋼板およびその熱処理条件等の製造方法が開示されている。

[0012] しかし、特許文献3では、基本的に合金成分の種類の特定と含有量の調整で鋼板耐食性を確保している技術のみが開示され、表面の性状についての技術との関連については検討されていない。

[0013] 特許文献4には、耐食性および加工性に優れた複合金属板からなるスーパーステンレス(super stainless steel)／ステンレスクラッド鋼板が開示されている。このクラッド鋼板は、ステンレス鋼の両面もしくは片面に、Ni, Cr, Mo, Nを含有し、 $(Cr + 2 \times Mo + 9 \times N) \geq 27\% (wt\%)$

、 $16 \leq \text{Ni} \leq 30\%$ 、 $18 \leq \text{Cr} \leq 30\%$ 、 $7 < \text{Mo} \leq 8\%$ 、 $0.10\% \leq \text{N}$ の条件を満足する組成を有するスーパーステンレス鋼を合わせ材とし、そのスーパーステンレス鋼とステンレス鋼との界面が金属学的に接合している。しかし、特許文献4においても合金元素により耐食性を高めているため、合金元素の添加量を増大することなしに特性を改善することが難しい。

[0014] 以上のように、ステンレスクラッド鋼に関して、熱処理方法や合金元素の調整により耐食性改善を図る技術がほとんどで、最終製品の表面特性を制御することで耐食性を改善する技術については、十分に検討されていない。

先行技術文献

特許文献

[0015] 特許文献1：特許第4 1 7 9 1 3 3号公報

特許文献2：特許第3 4 0 9 6 6 0号公報

特許文献3：特許第3 5 1 4 8 8 9号公報

特許文献4：特許第3 4 0 1 5 3 8号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0016] 本発明は、かかる事情に鑑み、耐食性、特に耐錆性や表面の変色による美観向上に優れ、流れ錆(outflow rust)の発生を防止することができるステンレスクラッド鋼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

[0017] 本発明は、上記課題を解決するために、同一成分（鋼組成）および同一の履歴(manufacturing history)で圧延から熱処理まで完了した孔食指数(pitting index)が3.5以上のステンレス鋼を用いたステレスクラッド鋼板に対して種々な鏡面仕上げ処理(mirror finish process)を施し、表面性状の詳細な検討を行った。孔食指数とは、 $(\text{Cr} + 3.3\text{Mo} + 16\text{N})$ で表され、各元素記号は質量%でのそれぞれの含有量である。本発明ではステンレス鋼とは、耐海水用途で適用が可能な耐食性を有するFe-CrまたはFe-Cr-

Ni合金鋼であり、耐食性を確保するために高Cr（例えば20%以上）でさらにMoを含有（例えば2%以上）含有し、製造の過程でσ相（金属間化合物(intermetallic compound)）を析出(precipitate)することを特徴とする鋼材を総称する。

[0018] 本発明者等は、表面光沢やその異方性、ステンレス鋼の耐食性、特に耐孔食性、を左右する不動態皮膜の強さCr／Fe比などに着目して検討を行ったところ、不動態皮膜部におけるCr濃度(at%)／Fe濃度(at%)と母相部であるステンレス鋼のCr濃度(at%)／Fe濃度(at%)の比を1.20以上、かつ、前記ステンレスクラッド鋼表面のJIS Z 8741「鏡面光沢度－測定方法」により測定される圧延方向(L)、垂直方向(C)および圧延45度方向(D)の各々の60度鏡面光沢度(specular glossiness)；Gs(60°)の平均光沢度指標(average glossiness index)を60以上と規定することで、耐錆性が著しく改善することを見出した。

[0019] 本発明は、以上の知見に基づいてなされたものであり、その要旨は以下のとおりである。

[1] 下記(1)式で表される孔食指数が35以上であるステンレス鋼を合わせ材とするステンレスクラッド鋼において、前記合わせ材の不動態皮膜部におけるCr濃度(at%)／Fe濃度(at%)と、前記合わせ材の母相部のCr濃度(at%)／Fe濃度(at%)の比が1.20以上であり、さらに、表面のσ(シグマ)相析出量が面積率で2.0%以下であるステンレスクラッド鋼。

孔食指数＝(Cr＋3.3Mo＋16N)・・・(1)式

ここで、Cr、Mo、Nは質量%であり、含有しない場合には0とする。

[2] 前記合わせ材が、JIS Z 8741「鏡面光沢度－測定方法」に規定する測定角度60°の鏡面光沢度を圧延方向(Gs(60)_L)、圧延方向と垂直方向(Gs(60)_C)および圧延方向と45度方向(Gs(60)_D)において測定し、下記式(2)で算出される平均光沢度指標Gs(60)が60以上である[1]に記載のステンレスクラッド鋼。

$$G_s(60) = (G_s(60)_L + 2 \times G_s(60)_D + G_s(60)_C) / 4 \cdots \text{式}(2)$$

[3] 前記合わせ材が、JIS Z 8741「鏡面光沢度－測定方法」により測定される圧延方向($G_s(60)_L$)、圧延方向と垂直方向($G_s(60)_C$)および圧延方向と45度方向($G_s(60)_D$)の各々の60度鏡面光沢度(specular glossiness); $G_s(60^\circ)$ の平均光沢度指標(average glossiness index)をいずれも60以上である[1]又は[2]に記載のステンレスクラッド鋼。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、耐食性、特に耐錆性が向上し、表面の変色防止による美観向上、流れ錆を改善することが可能なステンレスクラッド鋼が得られる。

[0021] 特に海洋構造物、熱交換器、ケミカルタンカー、化学プラント、圧力容器に代表される各種用途で、耐錆性、特に流れ錆の抑止による美観に優れたステンレスクラッド鋼として、好適に用いられる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]図1は、不動態皮膜とステンレス母相部のCr濃度(at%)、Fe濃度(at%)の測定例を示す図である。

[図2]図2は、表面光沢度の測定条件を示す図である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下本発明の構成を説明する。

[0024] (1) 本発明のステンレスクラッド鋼は、合わせ材として下記(1)式で表される孔食指数が35以上のステンレス鋼を用いたステンレスクラッド鋼である。

$$\text{孔食指数} = (Cr + 3.3Mo + 16N) \cdots (1) \text{式}$$

ここで、(1)式中、Cr、Mo、Nはそれぞれの元素の含有量(質量%)であり、含有しない場合には0とする。

[0025] なお、合わせ材のステンレス鋼が、孔食指数(pitting index: $Cr + 3.3Mo + 16N$) ≥ 35 であれば、海洋構造物、熱交換器、ケミカルタンカ

一、化学プラント、圧力容器に代表される各種用途において耐食用途（特に耐隙間腐食性）を考慮した場合、孔食の発生と成長抑止に有効なCr、Moを十分に含有するためである。なお、孔食指数とCPT(Critical Pitting Temperature)（臨界孔食腐食発生温度）、CCT(Critical Crevice Temperature)（臨界隙間腐食発生温度）の関係には正の相間関係がある。

[0026] (2) 合わせ材の表面の σ （シグマ）相析出量は、面積率で2.0%以下である。

[0027] 前述のように表面性状を制御することに加え鋼中の σ 相析出を2.0%以下に限定することにより、耐食性、特に耐錆性や表面の変色防止による美観向上、流れ錆を改善することが可能な高合金ステンレスクラッド鋼が得られることになる。

[0028] Moを含有した本発明鋼中に（表1）に析出する σ 相は、Fe、Cr、Moを含有した金属間化合物であることを10% acetylacetone-1% tetramethylammonium混合電解溶液中で電解抽出（以下Speed法：selective potentiostatic etching by electrolytic dissolution method（非水溶媒系電解液による定電位電解腐食法）と略す）することにより採取した残渣をX線回折で同定することで確認している。 σ 相が析出すると鋼中Cr、Moが減少するとともに、析出相近傍に脱Cr相が形成され、鋭敏化により耐食性が低下する。鋭敏化抑止および鋼中Cr、Mo量低減を抑止するために、 σ 相の析出量は少ないほど好ましい。

[0029] 一方、クラッド鋼の製造工程、母材の強度－靱性も考慮し、熱処理（Q-T処理：Quenching and Tempering）。その場合、熱処理及び冷却条件によっては、熱処理及びその冷却過程で σ 相の析出が避けられない。合わせて熱間圧延およびその冷却過程においても、 σ 相の析出が起こり著しい耐食性の低下を招くことがある。

[0030] σ 相析出量とステンレス鋼（合わせ材）表面の耐食性の関係を調査したところ、 σ 相の析出量が2.0%を超えると耐食性の低下が著しくしかも表面の発錆が目立つことを知見とした。これは σ 相の析出量が2.0%を超える

と粒界に析出した σ 相がつながり、粒界を覆うため、腐食が目立つからと考えている。

[0031] (3) 合わせ材の不動態皮膜部におけるC r濃度 (a t %) / F e濃度 (a t %) と、
前記合わせ材の母相部のC r濃度 (a t %) / F e濃度 (a t %) の比が1 . 2 0 以上である。

[0032] 合わせ材の不動態皮膜部におけるC r濃度 (a t %) / F e濃度 (a t %) は、耐孔食性改善に非常に重要な要因となる。合わせ材であるステンレス鋼の不動態皮膜部におけるC r濃度 (a t %) / F e濃度 (a t %) ; I_1 と母相部であるC r濃度 (a t %) / F e濃度 (a t %) ; I_2 の比 (I_1/I_2 、以下、C r / F e濃度比と略す。) が高いほど表層に耐孔食性に優れた安定な不動態皮膜が形成されていることになり、耐食性の観点からC r / F e濃度比は高いほうが良い。検討したところ、研磨材に比べ、大気暴露試験(atmospheric corrosion testing)や促進腐食試験によって耐食性(耐孔食性)の向上効果が明瞭に現れるにはC r / F e濃度比が1 . 2 0 以上必要であることがわかった。この知見を基に、C r / F e濃度比は1 . 2 0 以上とする。好ましくは1 . 5 0 以上である。

[0033] なお、一方で、C r / F e濃度比を大きく上げようとするすると酸浸漬や酸洗、電解処理が必要となる。ステンレスクラッド鋼板は普通鋼とステンレス鋼の合わせ鋼板であるため、所定の溶液中に浸漬し処理する場合に普通鋼が溶解しないように配慮する必要がある、無垢材(ステンレス鋼)以上に表層のC r濃縮割合を改善するには負荷がかかる。このように、過度なC r / F e濃度比の向上には設備的な負荷がかかるため、C r / F e濃度比は、上限は5 . 0が好ましい。

[0034] なお、メカニカルな研磨のみではC r / F e濃度比向上は期待できないので、何らかの化学的な表面制御手法との組み合わせることが重要となる。例えば、表面制御手法としては、通常のベルト研磨、グラインダー研磨、砥石研磨、電解研磨、酸洗処理などの既存の各種表面研磨手法を組み合わせる

うことができる。これらを組み合わせることで表面の粗さとその異方性を低く抑え、それに加えて不動態皮膜を強化することで目的特性が得られる。表面の不動態皮膜を強化する方法としては、硝酸やふっ硝酸における酸洗処理または電解研磨による手法があげられ、これらの方法に中性塩溶液における中性塩電解処理（例えばルスナー法：20%硫酸ナトリウム溶液や硝酸ナトリウム）を組み合わせることも可能である。

[0035] また、本発明において、Cr／Fe濃度比は、例えば、深さ方向に鋼表面をスパッタしながら元素の濃度プロファイル（at%）を測定し、各元素（Fe、Crなど）濃度プロファイルからFeとCrの原子比を求め、Cr／Fe濃度比を求めることができる。この場合、図1に示すように、Cr、Feの（at%）値がほぼ一定値になった領域を母相部と仮定し、それよりスパッタ時間の短い領域を不動態皮膜部と定義した。不動態皮膜部では最もCr／Feが高い値を示した部位での値を不動態皮膜部におけるCr濃度（at%）／Fe濃度（at%）とした。

[0036] （4）JIS Z 8741（鏡面光沢度－測定方法）に規定する測定角度60°の鏡面光沢度を圧延方向（Gs（60）_L）、圧延方向と垂直方向（Gs（60）_C）および圧延方向と45度方向（Gs（60）_D）において測定する。このとき、下記（2）式で算出される平均光沢度指標Gs（60）が60以上であることが好ましい。

$$Gs(60) = (Gs(60)_L + 2 \times Gs(60)_D + Gs(60)_C) / 4 \dots (2) \text{式}$$

さらに好ましくはJIS Z 8741「鏡面光沢度－測定方法」により測定される圧延方向（Gs（60）_L）、圧延方向と垂直方向（Gs（60）_C）および圧延方向と45度方向（Gs（60）_D）の各々の60度鏡面光沢度（specular glossiness）；Gs（60°）の平均光沢度指標（average glossiness index）をいずれも60以上である。

[0037] 表面の光沢度は、表面の微細な凹凸を示す指標であり表面の性状の評価指標である。表面光沢で評価されるような微細な表面粗さはステンレスクラッ

ド鋼の美観の指標のみならず耐孔食性低下、流れ錆の形態に大きく左右する。

[0038] そこで、本発明では、金属光沢が、表面粗さ、すなわち、表面のミクロな凹凸の特性をより反映していると考え、表面の光沢に注目した。光沢が高くしかも異方性の少ない表面材は、汚れがつきにくく隙間腐食の発生を抑止するとともに異方性が少ないため錆の形態が流れ錆よりむしろ点状錆となりやすい。また、一度錆が生じても雨水で洗い流される可能性が高い。さらに、微細な凹凸が少なく表面が滑らかであるため、メンテナンスが容易であるとの利点を有する。

[0039] このように、表面の微細な凹凸は、ステンレスクラッド鋼の耐錆性に大きな影響を及ぼすものと考えられる。例えば海水中で使用した場合、凹凸が大きいほど、海水や海洋微生物、海洋中の汚染物質が表面に付着しやすくなる。その結果、それらに起因してミクロな隙間を形成し、隙間腐食が生じやすくなる。

[0040] さらに、光沢に異方性がある場合、特定な方向に溶液成分が残存しやすくなり、特に気液界面においては変色や発錆を誘発する。また色調も異なるため、クラッド鋼を使用する時に板の採取方向などを気にして適用しなくてはいけないという実使用上の制約がある。

[0041] そこで、上記に基づき表面光沢と耐食性の関係を鋭意研究したところ、JIS Z 8741「鏡面光沢度—測定方法」により測定される圧延方向（L）と垂直方向（C）と圧延45度方向（D）における光沢度（Gs（60））を測定し、上記（2）式で算出される平均の光沢度指標（Gs（60））が60以上であれば耐食性が向上することを見出した。

[0042] 光沢度（Gs（60））は高いほうが好ましいが、光沢度を上げるためのステンレス鋼の研磨には非常に負荷がかかるため、製造負荷を考慮して、圧延方向（L）と垂直方向（C）と圧延45度方向（D）各々の方向に対して測定したGs（60）の上限値は300、好ましくは150以下が好ましい。

[0043] なお、本発明において、各光沢度および平均光沢度指標は、表面光沢はJ

I S Z 8 7 4 1 「鏡面光沢度－測定方法」に基づいて多角度光沢計を用いて、図2に示すような条件にて測定することができる。測定条件は、Gs (60) の5点平均とすることができる。

[0044] (5) 本発明のステンレスクラッド鋼としては、熱延鋼板、熱延処理後に焼きならし熱処理を施した鋼板、いずれも含まれ、同様な効果が得られる。

[0045] また、機械的な研磨に加え化学的な処理を組み合わせることで表面性状を制御し表面の特性を所定の範囲にすることができる。すなわち、表面制御手法としては、通常のベルト研磨、グライNDER研磨、砥石研磨、電解研磨、酸洗処理などの既存の各種表面研磨手法を組み合わせることができる。これらを組み合わせることで表面の粗さとその異方性を低く抑え、それに加えて不動態皮膜を強化することで目的特性が得られる。表面の不動態皮膜を強化する方法としては、硝酸やふっ硝酸における酸洗処理または電解研磨による手法があげられ、これらの方法に中性塩溶液における中性塩電解処理（例えばルスナー法：20%硫酸ナトリウム溶液や硝酸ナトリウム）を組み合わせることも可能である。

[0046] (6) なお、本発明のステンレスクラッド鋼の母材としては、炭素鋼や低合金鋼を用いることができる。そして、本発明のステンレスクラッド鋼は、この母材の片面または両面に合わせ材としてステンレス鋼がクラッドされたものであり、母材と合わせ材とをクラッドにする製造方法については特に限定しない。熱間圧延法、爆着圧延法、拡散接合法、鋳込み法などを用いることができる。

[0047] (7) また、700℃～1000℃の温度で、1分から2時間保持の焼きなまし処理を行うこともできる。ステンレスクラッド鋼の合わせ材に使用するステンレス鋼に含有されるCrやMo含有量が多い場合、例えばCr含有量20%以上でMoを2%以上含有するような高合金鋼の場合、 σ （シグマ）相やX（カイ）相、さらに $M_{23}C_6$ 、 M_6C （MはFe、Crが主成分）などが生成し、有効なCrが低下し鋭敏化により著しい耐食性低下を引き起こすことがある。このような場合に、本発明の表面が制御されたステンレスクラ

ッド鋼は有効であり、脱C r層の除去、鋭敏化部の健全化に寄与することができる。

実施例

[0048] 以下に、本発明を詳細に説明する。

表1に化学組成を示す孔食指数($C r + 3 \cdot 3 M o + 16 N$) ≥ 35 の高合金ステンレス鋼2種類と一般構造用鋼(EH36相当)の溶鋼を、転炉、電気炉、真空溶解炉等の公知の方法で溶製し、連続鑄造法(continuous casting process)あるいは造塊一分塊法(ingot casting slabbing process)により鋼素材(slab)とした。次いで、得られた鋼素材を、熱間圧延、熱延板焼鈍(例えば箱焼鈍(box annealing))、酸洗(acid picking)と順次処理して熱延板とし、さらに、冷延、仕上げ焼鈍(例えば連続焼鈍(continuous annealing))し、冷延焼鈍板とした。得られた冷延焼鈍板をクラッドの合わせ材(オーステナイト系ステンレス鋼)および母材として、表2に示す製造条件でステンレスクラッド鋼を製造した。

[0049] すなわち、表1に示す合わせ材(オーステナイト系ステンレス鋼、板厚20mm)と母材(一般構造用鋼：EH36相当鋼)を、幅1890mm、長さ2060mmに組み立てスラブ寸法とし、スラブ加熱温度(℃)：1150℃～1250℃、圧延終了温度(℃)：1000℃ $\pm$ 50℃、水冷開始温度(℃)：950℃ $\pm$ 50℃、水冷終了温度(℃)：650℃ $\pm$ 50℃、冷却速度(℃/s)：0.2～7.0℃/sの条件で、ステンレスクラッド鋼(合わせ材：板厚4.0mm、母材：板厚14.0mm、幅2500mm、長さ8000mm)を製造した。さらに、ステンレスクラッド鋼の一部に対して、表3に示すように、910℃ $\pm$ 20℃で、10分または2時間の焼ならし熱処理(normalizing annealing)を行った。

[0050]

[表1]

表 1

クラッド材	(質量%)											備考
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N	孔食指数	
合わせ材1	0.016	0.23	0.53	0.026	0.002	24.1	23.1	4.22	0.05	0.18	40.90	オーステナイト系 ステンレス鋼
合わせ材2	0.015	0.41	0.61	0.021	0.004	20.3	18.5	6.62	0.75	0.20	45.35	オーステナイト系 ステンレス鋼
母材	0.12	0.35	1.55	0.013	0.003	0.02	0.37	0.001	0.31	0.09	—	炭素鋼

[0051] [表2]

表 2

組み立てスラブ 寸法(mm)	スラブ加熱温度 (°C)	圧延終了温度 (°C)	水冷開始温度 (°C)	水冷終了温度 (°C)	冷却速度 (°C/s)	製品寸法 (mm)
ステンレス鋼(合わせ材) 厚さ:20 鋼(母材) 厚さ:73 幅:1890 長さ:2060	1150~1250°C	1000±50	950±50	650±50	0.2~7.0	ステンレス鋼(合わせ材) 厚さ:4.0 鋼(母材) 厚さ:15.0 幅2500mm、 長さ8000

[0052] [表3]

表 3

製造条件	冷却速度 (°C/s)	焼きなまし熱処理条件
条件1	0.3	なし
条件2	1.0	なし
条件3	7.0	なし
条件4	0.3	910±20°C—10min
条件5	0.3	910±20°C—120min

[0053] 上記により得られたステンレスクラッド鋼に対して、通常のベルト研磨、グラインダー研磨、砥石研磨、電解研磨、酸洗処理などの既存の各種表面研磨手法を組み合わせることで表面の粗さとその異方性を低く抑える。さらに、それに加えて表面の不動態皮膜を強化する目的で、硝酸やふっ硝酸、硫酸中における酸洗処理または電解研磨を行い所定の特性を得る。

[0054] 表面性状を制御した鋼板についてCr／Fe濃度比、光沢度、孔食電位を測定し、CCT試験を行い、耐食性を評価した。以上より得られた結果を表4及び表5に示す。表4及び表5の「表層σ相面積率(%)」の下線付と、不動態皮膜部と母相部におけるCr/Fe濃度比の下線付は、請求項1の比較例を示している。また、表4及び表5の「平均Gs(60)」の下線付は、請求項2の比較例を示している。表4及び表5の「表面調整処理コスト」は、No. 1の鋼を基準として、研磨コストが2倍超のものを「×」、1.5倍超であり2倍未満のものを「△」、1.5倍未満のものを「○」と評価した。

[0055]

[表4]

表4 試験結果

No	合わせ材	製造 条件	Gs(60) _L	Gs(60) ₀	Gs(60) ₀	平均 Gs(60)	不動膜皮膜部と母相部にお けるCr/Fe濃度比 (AES分析による相対値)*	表層σ相 面積率 (%)	孔食電位測定 70℃ (Vc100 mV vs SCE)	CPT試験 評価値	表面調 整処理 コスト	備考			
1	1	条件3	59.3	48.6	29.6	46.5	0.99	<1.0	100	X	○	比較例			
2	1	条件3	88.3	50.3	39.1	57.0	1.05	<1.0	109	X	○	比較例			
3	1	条件3	70.0	50.3	55.0	56.4	1.80	<1.0	305	○	○	発明例			
4	1	条件3	63.4	59.0	68.3	62.4	1.44	≤2.0	300	○	○	発明例			
5	1	条件3	19.8	16.3	28.0	20.1	0.99	<1.0	115	X	○	比較例			
6	1	条件3	88.2	96.0	88.1	92.1	0.99	<1.0	133	X	○	比較例			
7	1	条件3	169.0	128.4	133.4	139.8	1.03	<1.0	240	X	○	比較例			
8	1	条件3	150.3	100.9	88.1	110.1	2.01	<1.0	489	○	○	発明例			
9	1	条件3	166.0	184.1	122.9	161.8	6.03	<1.0	690	○	△	発明例			
10	1	条件3	220.1	155.3	180.0	177.7	1.35	<1.0	306	○	△	発明例			
11	1	条件3	251.0	200.3	221.0	218.2	1.45	<1.0	336	○	X	発明例			
12	1	条件3	251.0	200.3	221.0	218.2	0.98	<1.0	183	X	X	比較例			
13	1	条件1	120.0	55.0	111.3	85.3	1.21	0	305	○	○	発明例			
14	1	条件1	140.3	59.0	111.3	92.4	1.10	3.2	180	X	○	比較例			
15	1	条件2	111.3	153.2	96.0	128.4	1.55	<1.0	320	○	○	発明例			
16	1	条件3	180.3	140.3	100.9	140.5	1.22	<1.0	420	○	○	発明例			
17	1	条件4	180.3	112.6	100.9	126.6	0.99	8.2	112	X	○	比較例			
合否基準										60以上	60以上	1.2以上	≤2.0%	>300	≥40

[表5]

表5 試験結果

No	合わせ材	製造 条件	Qs(60) _L	Qs(60) _D	Qs(60) _G	平均 Gs(60)	不動態皮膜部と母相部に おけるCr/Fe濃度比 (AES分析による相対値)*	表層σ相 面積率 (%)	孔食電位測定 70℃ (V ₀ 100 mV vs SCE)	GPT試験 評価値	表面調 整処理 コスト	備考
16	1	条件5	154.6	100.9	1000.0	339.1	0.92	12.6	77	X	X	比較例
17	1	条件1	129.3	115.6	100.6	115.3	1.51	3.4	220	X	O	比較例
18	1	条件2	150.0	112.3	100.8	118.9	2.11	<1.0	342	O	O	発明例
19	1	条件3	135.3	136.5	150.3	139.7	1.89	<1.0	500	O	O	発明例
20	1	条件4	115.6	113.6	115.9	114.7	1.44	8.8	129	X	O	比較例
21	1	条件5	123.6	106.6	109.6	111.6	2.50	14.3	99	X	Δ	比較例
22	2	条件1	100.3	98.6	126.0	105.9	1.65	5.5	130	X	O	比較例
23	2	条件2	145.3	103.6	125.3	119.5	1.66	2.1	255	X	O	比較例
24	2	条件3	136.3	126.3	140.6	132.4	2.31	<1.0	390	O	Δ	発明例
25	2	条件4	121.3	123.6	100.9	117.4	1.89	12.6	65	X	O	比較例
26	2	条件5	116.3	123.3	115.6	119.8	1.55	19.3	28	X	O	比較例

合否基準	60以上	60以上	60以上	60以上	1.2以上	≤2.0%	>300	≥40
------	------	------	------	------	-------	-------	------	-----

[0057] なお、Cr／Fe濃度比、光沢度、孔食電位の測定方法、CCT試験方法、耐食性評価方法は下記の通りである。

[0058] Cr／Fe濃度比

AES (Auger Electron Spectroscopy) (装置名：PHISICAL ELECTRONICS社製 PHI MODEL 660 加速電圧：5 kV 試料電流量：0.2 μ A 測定領域：5 μ m×5 μ m) を用いて深さ方向にスパッタしながら測定した各元素 (Fe、Cr) プロファイルからその原子比 (at%) を求めた。表6に測定結果の数値を示す。

[0059] 表6は、深さ方向のCr/Fe分布の分析測定例を示した結果である。不動態皮膜中のCr/Fe比は、環境により変化し、皮膜中のCr濃度が高いほど耐孔食性に優れた特性を有する。ここでは、母相SUSを分析した時のCr/Fe比をAとし、鋼板表面の不動態皮膜中のCr/Fe比をBとしたときの、B/Aの値を、母相とのCr/Fe比の欄に示している。B/Aが高いほど、皮膜中のCr濃度が高く優れた耐食性が得られる。

[0060] また、図1に測定時間とCr、Feの値の関係を示す。表6で「母相とのCr／Fe比」とは、母相でのCr／Fe原子比（ここでは0.33）と表層からのスパッタ時間ごとに測定したCr／Feの比である。なお、図1に示すように、Cr、Feの値がほぼ一定値になった領域を母相部とし、それよりスパッタ時間の短い領域を不動態皮膜部と定義した。不動態皮膜部では最もCr／Feが高い値を示した部位での値をCr／Fe濃度とし、母相部のCr／Fe濃度と比較した。

[0061]

[表6]

表6

スパッタリング時間 (分)	Cr	Fe	Cr/Fe	母相とのCr/Fe比
0	2	5	0.40	1.21
1	6	13	0.48	1.44
2	8	19	0.45	1.35
3	10	26	0.38	1.14
4	11	31	0.35	1.06
5	12	36	0.35	1.05
6	13	39	0.33	1.01
7	14	44	0.32	0.97
8	15	45	0.33	1.00
9	15	48	0.31	0.94
10	16	50	0.33	0.99
11	17	53	0.33	0.99
12	17	55	0.32	0.97
13	18	57	0.32	0.97
14	18	57	0.32	0.96
15	19	59	0.32	0.98
16	20	59	0.33	1.01
17	20	61	0.32	0.97
18	20	62	0.32	0.97
19	20	63	0.32	0.97
20	21	62	0.33	1.00
21	21	63	0.34	1.02
22	21	64	0.32	0.97
23	21	65	0.32	0.98
24	21	64	0.33	1.01
25	21	64	0.32	0.98
26	20	63	0.32	0.98
27	21	64	0.33	1.01
28	21	63	0.33	1.01
29	21	64	0.33	1.00
30	21	65	0.33	1.00

[0062] 光沢度

表面光沢は J I S Z 8 7 4 1 「鏡面光沢度—測定方法」に準拠してスガ

試験機株式会社製多角度光沢計 GS シリーズ GS-1K を用い角度 60 度で測定した。圧延方向 (L)、垂直方向 (C) と圧延 45 度方向 (D) の 3 方向について測定し、下記 (1) 式により平均光沢度指標を求め、得られた平均光沢度指標を表面光沢の異方性とした。

$$\text{平均 } G_s(60) = (G_s(60)_L + 2 \times G_s(60)_D + G_s(60)_C) / 4 \cdots (1) \text{ 式}$$

なお、平均 $G_s(60)$: 平均光沢度指標、 $G_s(60)_L$: 圧延方向 (L) の光沢度、 $G_s(60)_C$: 垂直方向 (C) の光沢度、 $G_s(60)_D$: 圧延 45 度方向 (D) の光沢度を示す。

[0063] 孔食電位 ($V_{c.100}$)

塩害環境下における耐食性の指標は測定温度を 70℃ とし、その他の測定条件名は JIS G 0577 に準拠した孔食電位測定に準拠して行った。電流密度が $100 \mu A / cm^2$ に到達した電位を孔食電位とし、 $V_{c.100}$ (mV vs. SCE) で表記した。この孔食電位が 300 mV 以上であれば耐食性が良いと評価した。

[0064] CPT 試験

耐孔食性を評価するため、30 mm w × 50 mm l のサンプルに対して ASTM G48-03 Method E に準拠した CPT 試験を行い、耐食性を評価した。ここで、CPT とは、孔食発生臨界温度であり、40℃ を評価の閾値とした。

すなわち、○ : CPT 40℃ 以上 (合格)、× : CPT 40℃ 未満 (不合格) とした。

[0065] 表面の σ 相析出量の面積率

鋼板表面について組織観察を行い、 σ 相面積率を画像処理により求めた。なお、組織観察には 40% NaOH 電解エッチングした試料を用いた。

[0066] 表 4 及び表 5 より、本発明例では、孔食電位が高く、CPT 評価も優れており、耐錆性に優れたステンレスクラッド鋼が得られていることがわかる。

[0067] 一方、比較例では、孔食電位が低いか、CPT 評価のいずれか一つ以上が

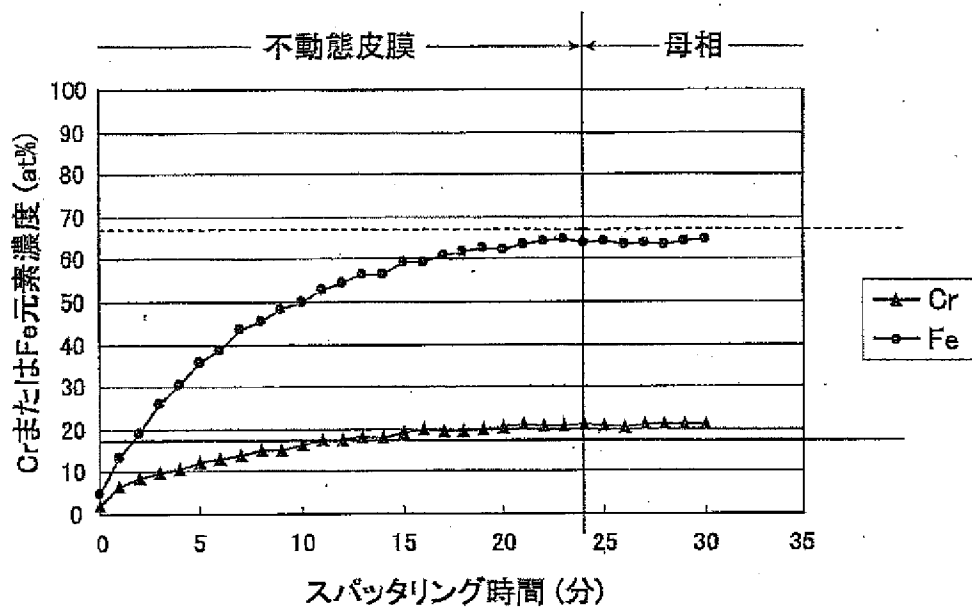
劣っている。

請求の範囲

- [請求項1] 下記（１）式で表される孔食指数が３５以上であるステンレス鋼を
 合わせ材とするステンレスクラッド鋼において、
 前記合わせ材の不動態皮膜部におけるＣｒ濃度（ａｔ％）／Ｆｅ濃度
 （ａｔ％）と、
 前記合わせ材の母相部のＣｒ濃度（ａｔ％）／Ｆｅ濃度（ａｔ％）の
 比が１．２０以上であり、さらに、表面のσ（シグマ）相析出量が面
 積率で２．０％以下であるステンレスクラッド鋼。
 孔食指数＝（Ｃｒ＋３．３Ｍｏ＋１６Ｎ）・・・（１）式
 ここで、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｎは質量％であり、含有しない場合には０とす
 る。
- [請求項2] 前記合わせ材が、ＪＩＳ Ｚ ８７４１に規定する測定角度６０°
 の鏡面光沢度を圧延方向（Ｇｓ（６０）_Ｌ）、圧延方向と垂直方向（
 Ｇｓ（６０）_Ｃ）および圧延方向と４５度方向（Ｇｓ（６０）_Ｄ）にお
 いて測定し、下記式（２）で算出される平均光沢度指標Ｇｓ（６０）
 が６０以上である請求項１に記載のステンレスクラッド鋼。

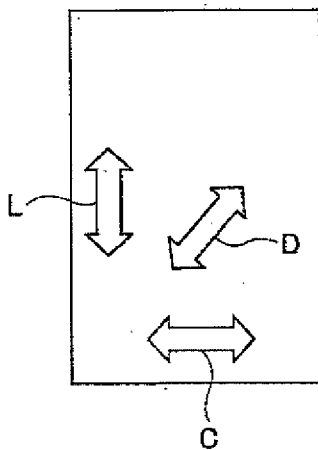
$$G_s(60) = (G_s(60)_L + 2 \times G_s(60)_D + G_s(60)_C) / 4 \cdots \text{式}(2)$$
- [請求項3] 前記合わせ材が、ＪＩＳ Ｚ ８７４１「鏡面光沢度－測定方法」
 により測定される圧延方向（Ｇｓ（６０）_Ｌ）、圧延方向と垂直方向
 （Ｇｓ（６０）_Ｃ）および圧延方向と４５度方向（Ｇｓ（６０）_Ｄ）の
 各々の６０度鏡面光沢度(specular glossiness)；Ｇｓ（６０°）の
 平均光沢度指標（average glossiness index）をいずれも６０以上で
 ある請求項１又は２に記載のステンレスクラッド鋼。

[図1]



不動態皮膜とステンレス母相のCr/Fe比測定例

[図2]



表面光沢度の測定条件

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/001372

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C38/00 (2006.01) i, B32B15/01 (2006.01) n, C22C38/44 (2006.01) n

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)

C22C38/00, B32B15/01, C22C38/44

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.
Y A	JP 2-285025 A (NKK Corp.), 22 November 1990 (22.11.1990), claims; page 3, upper right column, lines 8 to 12; page 5, upper left column, lines 4 to 5 (Family: none)	1 2-3
Y A	JP 64-18502 A (Kawasaki Steel Corp.), 23 January 1989 (23.01.1989), claims; table 2 (Family: none)	1 2-3
Y A	JP 2002-3938 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 09 January 2002 (09.01.2002), paragraphs [0003] to [0004], [0010] to [0011] (Family: none)	1 2-3

☒ 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
16 May, 2013 (16.05.13)

Date of mailing of the international search report
28 May, 2013 (28.05.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/001372

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2008-274386 A (Aichi Steel Works Ltd.), 13 November 2008 (13.11.2008), claims; paragraph [0007] (Family: none)	1 2-3
A	JP 2004-137538 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 13 May 2004 (13.05.2004), claim 3; paragraph [0017] (Family: none)	1-3
P,A	JP 2012-149308 A (JFE Steel Corp.), 09 August 2012 (09.08.2012), entire text (Family: none)	1-3
P,A	JP 2012-148502 A (JFE Steel Corp.), 09 August 2012 (09.08.2012), entire text (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, B32B15/01(2006.01)n, C22C38/44(2006.01)n

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. C22C38/00, B32B15/01, C22C38/44

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
Y A	JP 2-285025 A（日本鋼管株式会社）1990.11.22, 特許請求の範囲, 第3頁右上欄第8-12行, 第5頁左上欄第4-5行 (ファミリーなし)	1 2-3
Y A	JP 64-18502 A（川崎製鉄株式会社）1989.01.23, 特許請求の範囲, 第2表（ファミリーなし）	1 2-3
Y A	JP 2002-3938 A（日新製鋼株式会社）2002.01.09, [0003]-[0004], [0010]-[0011]（ファミリーなし）	1 2-3

☒ 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

1 6 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 5 . 2 0 1 3

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

田口 裕健

4 K

4 6 6 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

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
Y A	JP 2008-274386 A (愛知製鋼株式会社) 2008. 11. 13, 特許請求の範囲, [0007] (ファミリーなし)	1 2-3
A	JP 2004-137538 A (住友金属工業株式会社) 2004. 05. 13, 請求項 3, [0017] (ファミリーなし)	1-3
P, A	JP 2012-149308 A (J F E スチール株式会社) 2012. 08. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-3
P, A	JP 2012-148502 A (J F E スチール株式会社) 2012. 08. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-3