

(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 6 日(06.09.2013)



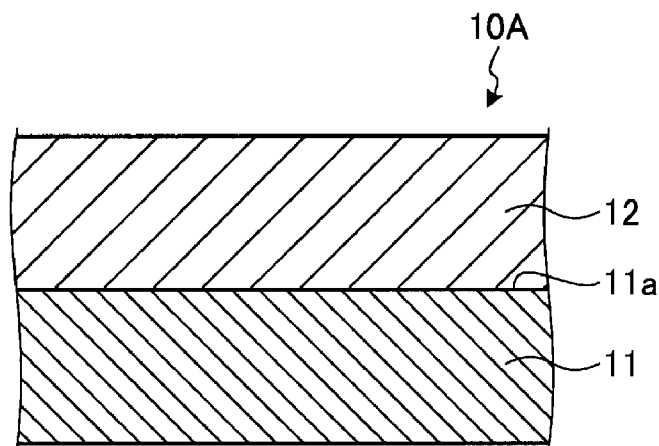
(10) 国際公開番号

WO 2013/129064 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 26/00 (2006.01) B32B 1/08 (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01) B32B 15/08 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) F28F 19/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/052881
- (22) 国際出願日: 2013 年 2 月 7 日(07.02.2013)
- (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 2012-040715 2012 年 2 月 27 日(27.02.2012) JP
- (71) 出願人: 三菱重工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 櫻井 秀明(SAKURAI, Hideaki); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 香川 晴治(KAGAWA, Seiji); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 宮地 剛之(MIYACHI, Tsuyoshi); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 岡本 卓也(OKAMOTO, Takuya); 〒1088215 東京都港区港南二丁目 1 6 番 5 号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 酒井 宏明, 外(SAKAI, Hiroaki et al.); 〒1006020 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号 霞が関ビルディング 酒井国際特許事務所 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, 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, 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))

(54) Title: STEEL MATERIAL COATING LAYER AND SURFACE PROCESSING METHOD FOR HEAT-CONDUCTIVE PIPE

(54) 発明の名称: 鋼材被覆層及び伝熱管の表面処理方法



(57) Abstract: This steel material covering layer (10A) is characterized by having a surface layer (12) formed on the surface of a heat-conductive pipe (11) and formed using a low-surface energy material.

(57) 要約: 本発明に係る鋼材被覆層 10A は、伝熱管 11 の表面に形成され、低表面エネルギー材料で形成される表面層 12 を有することを特徴とする。

WO 2013/129064 A1

明 細 書

発明の名称：鋼材被覆層及び伝熱管の表面処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、熱交換器内の配管を表面処理するために用いられる鋼材被覆層及び伝熱管の表面処理方法に関する。

背景技術

[0002] 熱交換器のシェル（胴体）に設けられる多数の熱交換用チューブ（伝熱管）には、伝熱効率、材料コストの関係から、炭素鋼が主に使用されている。また、伝熱管にはベア型とフィン型とがあるが、伝熱効率はフィン型の方が良いことから、伝熱管にはフィン型が用いられる。

[0003] 熱交換器は、連続運転に伴って伝熱管の伝熱表面に灰や煤が付着して堆積することで熱交換性能が低下する。排ガス中の灰や煤が伝熱管の表面に付着して堆積すると、伝熱管同士の隙間で灰や煤が架橋（ブリッジ）を形成し、伝熱管同士の間の排ガス流路は狭くなり、伝熱管群を排ガスがすり抜ける流れを妨げるようになり、排ガスの圧損が高くなる。また、排ガス中の水分（ミスト）が伝熱管に付着することで伝熱管が濡れた状態となり、腐食の要因の1つになっている。

[0004] 伝熱管に付着した灰や煤を除去する方法としては、鉄球を落球させ、鉄球が伝熱管と衝突することで生じた衝撃により、伝熱管に付着した灰や煤をふるい落とす方法や、伝熱管の外周面に加熱用電線を取り付け、この加熱用電線を用いて伝熱管の外周面に付着・堆積した煤を強制的に燃焼させる方法、伝熱管の表面に付着した灰や煤に蒸気あるいは空気を吹きつけるスーツブロウにより取り除く方法などがある（例えば、特許文献1～3参照）。

[0005] 伝熱管の腐食対策としては、樹脂チューブを用いて伝熱管を被覆する方法や、伝熱管の伝熱表面に塗装を施す方法などがある（例えば、特許文献4参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平5－133695号公報
特許文献2：特開平7－63495号公報
特許文献3：特開2010－117067号公報
特許文献4：特開2005－98666号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、伝熱管に付着した灰や煤を除去する方法として、鉄球を落球させることで生じる衝撃を利用する方法では伝熱管同士の上に鉄球が詰まってしまう場合がある。また、加熱用電線やスリーブブロワを用いる方法では加熱用電線やスリーブブロワを設置するための設備を別途設ける必要があり、費用が増大する。また、灰や煤は伝熱管に固着しているため、スリーブブロワだけでは伝熱管に固着した灰や煤を十分除去できない。
- [0008] 伝熱管の腐食対策として、樹脂チューブは伝熱管を覆うようにして用いられるため、伝熱効率の良いフィン型の伝熱管には適用できない。また、伝熱管の伝熱表面に塗装を施すと、塗装の膜厚が厚くなるため、伝熱効率が低下する。
- [0009] 本発明は、前記問題に鑑みてなされたものであって、排ガス中に含まれる灰や煤等が伝熱管の伝熱表面に付着するのを抑制することが可能な鋼材被覆層及び伝熱管の表面処理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

- [0010] 上述した課題を解決するための本発明の第1の発明は、伝熱管の表面に形成され、低表面エネルギー材料で形成される表面層を有することを特徴とする鋼材被覆層である。
- [0011] 第2の発明は、第1の発明において、前記伝熱管と前記表面層との間に形成され、無機ガラス系材料で形成されるバインダー層を有することを特徴とする鋼材被覆層である。

- [0012] 第3の発明は、第2の発明において、前記バインダー層の膜厚が、 $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする鋼材被覆層である。
- [0013] 第4の発明は、第1乃至第3の何れか1つの発明において、前記低表面エネルギー材料は、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ 構造、 F_3C 構造、又はシランカップリング反応基の少なくとも何れか1つを有することを特徴とする鋼材被覆層である。
- [0014] 第5の発明は、第1乃至第4の何れか1つの発明において、前記表面層の膜厚が、 $1\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする鋼材被覆層である。
- [0015] 第6の発明は、伝熱管の表面に、低表面エネルギー材料を含む溶液を塗布して熱処理し、硬化することにより表面層を形成することを特徴とする伝熱管の表面処理方法である。
- [0016] 第7の発明は、第6の発明において、前記伝熱管と前記表面層との間に、無機ガラス系材料で形成されるバインダー層を形成することを特徴とする伝熱管の表面処理方法である。
- [0017] 第8の発明は、第7の発明において、前記バインダー層の膜厚を、 $10\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする伝熱管の表面処理方法である。
- [0018] 第9の発明は、第6乃至第8の何れか1つの発明において、前記低表面エネルギー材料は、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ 構造、 F_3C 構造、又はシランカップリング反応基の少なくとも何れか1つを有することを特徴とする伝熱管の表面処理方法である。
- [0019] 第10の発明は、第6乃至第9の何れか1つの発明において、前記表面層の膜厚を、 $1\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする伝熱管の表面処理方法である。

発明の効果

- [0020] 本発明によれば、排ガス中に含まれる灰や煤等が伝熱管の伝熱表面に付着するのを抑制することができる。

図面の簡単な説明

- [0021] [図1]図1は、本発明による実施例1に係る鋼材被覆層を示す概略図である。

[図2]図2は、シランカップリング反応基と伝熱管の伝熱表面との結合状態を示す説明図である。

[図3]図3は、鋼材被覆層の他の構成を示す概略図である。

[図4]図4は、伝熱管に排ガス中の灰や煤が付着する状態の一例を示す説明図である。

[図5]図5は、本発明による実施例2に係る鋼材被覆層を示す概略図である。

[図6]図6は、バインダー層と伝熱管の伝熱表面との結合状態を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明につき図面を参照しつつ詳細に説明する。なお、下記の実施例により本発明が限定されるものではない。また、下記実施例における構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、実質的に同一のもの、いわゆる均等の範囲のものが含まれる。さらに、下記実施例で開示した構成要素は適宜組み合わせることが可能である。

実施例 1

[0023] 本発明による実施例1に係る鋼材被覆層を熱交換器のシェル（胴体）に設けられる多数の熱交換用チューブ（伝熱管）に適用した場合について、図面を参照して説明する。図1は、本発明による実施例1に係る鋼材被覆層を示す概略図である。図1に示すように、本実施例に係る鋼材被覆層10Aは、伝熱管11の表面11aに表面層12で形成されている。

[0024] 表面層12は、低表面エネルギー材料で形成されてなるものである。低表面エネルギー材料としては、例えば、シリコン系樹脂組成物、フッ素系樹脂組成物などが挙げられる。シリコン系樹脂組成物としては、撥水性又は撥水撥油性（以下、「撥水・撥油性」とする。）を有する $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$ 構造を持つことが好ましい。また、フッ素系樹脂組成物としては、末端置換基として、 $\text{F}_3\text{C}-$ 構造を持つことが好ましい。具体的には、例えば、シリコンレジン（信越シリコン社製）、ユニダイン（ダイキン工業社製）、フロロサーフ（フロロテクノロジー社製）、ルミフロン（旭硝子社製）等が挙げ

られる。表面層 1 2 は、1 種類単独、又はこれら複数で形成されていてもよい。

[0025] 表面層 1 2 として、上記シリコン系樹脂組成物、フッ素系樹脂組成物を用いて形成することで、界面の表面エネルギーを低くすることができるため、灰、煤などが付着するのを低下することができ、表面層 1 2 の表面が汚染されるのを抑制することができる。また、表面層 1 2 の表面に灰、煤などが付着しても灰、煤などが表面層 1 2 から剥離する効果を高めることができる。

[0026] 表面層 1 2 は、基材と共有結合で結合する為のシランカップリング反応基 $\{(RO)_nSi-\}$ を分子内に持つことが好ましい。図 2 は、表面層 1 2 がシランカップリング反応基を備えている場合の伝熱管 1 1 の表面との結合状態を示す説明図である。図 2 に示すように、シランカップリング反応基 $\{(RO)_nSi-\}$ を分子内に持つことで、伝熱管 1 1 の表面の OH 基との脱水反応により、共有結合 $(-O-Si-O-)$ を形成する。これにより、表面層 1 2 と伝熱管 1 1 の表面とは、架橋層を形成し、伝熱管 1 1 の表面と表面層 1 2 は強固に結合することができる。

[0027] 低表面エネルギー材料は、スプレー塗布、刷毛塗り、ディッピング等によりコーティング施工可能な液体状であることが好ましい。低表面エネルギー材料は、低表面エネルギー材料を含む溶液を塗布して熱処理し、乾燥させることにより表面層 1 2 が得られる。

[0028] 表面層 1 2 は上記のようにシリコン系樹脂組成物、フッ素系樹脂組成物などのような有機材料を原料として用いることから、伝熱管 1 1 などの被着体に容易に塗布し、薄膜を形成することができる。また、伝熱管 1 1 の伝熱表面に表面層 1 2 を再度形成する場合でも、シリコン系樹脂組成物、フッ素系樹脂組成物などのような有機材料を塗布するだけで済むため、表面層 1 2 が劣化した場合でも表面層 1 2 を形成するための原料を伝熱管 1 1 に塗布して表面層 1 2 を容易に再形成することができる。

[0029] 表面層 1 2 は、膜厚が 10 nm 以上 1 μ m 以下の単分子膜であることが好

ましい。単分子膜としては、具体的には、例えば、フロロテクノロジー社製のフロロサーフなどが挙げられる。なお、単分子膜とは、分子内の一端に反応基、他端に撥水・撥油基を持つ分子構造であり、伝熱管の伝熱表面に一分子の膜を形成することができる。表面層 12 を単分子膜とすることにより、伝熱管 11 の熱伝導率を損なわないコーティングが可能となる。

[0030] また、本実施例に係る鋼材被覆層 10A は、表面層 12 のみとして、伝熱管 11 の表面に表面層 12 を形成するようにしているが、これに限定されるものでなく、図 3 に示すように、本実施例に係る鋼材被覆層 10A はプライマー層 13 を表面層 12 の伝熱管 11 側に設けるようにしてもよい。表面層 12 の伝熱管 11 側にプライマー層 13 を設けることで、伝熱管 11 と表面層 12 との密着性を向上させることができ、表面層 12 の伝熱管 11 との接着性を向上させることができる。

[0031] よって、本実施例に係る鋼材被覆層 10A は、表面層 12 で形成されているため、本実施例に係る鋼材被覆層 10A の表面に灰、煤などが付着するのを抑制することができる。また、プライマー層 13 を表面層 12 の伝熱管 11 側に設けることで、伝熱管 11 の表面との接着性を更に高めることができる。

[0032] 伝熱管 11 はその表面に灰、煤などが付着するのが抑制されるため、安定して伝熱効率を維持することができる。従来のように、熱交換器のシェルに設けられる多数の伝熱管をそのまま用いた場合、図 4 に示すように、灰や煤を含む排ガス 15 が 1 段目の伝熱管 11 を通過する際、排ガス 15 中の灰や煤が 1 段目の伝熱管 11 に付着して固着し付着物 16 を形成し、1 段目の伝熱管 11 同士の間流路が狭くなり、2 段目の伝熱管 11 のガス流れ方向の正面側に灰や煤を含む排ガス 15 の流路が集中し易くなる。このように、前段側の伝熱管 11 のガス流れ方向の正面側に排ガス 15 中の灰や煤が多量に付着することで、その後段側以降に設けられる伝熱管 11 のガス流れ方向の正面側に灰や煤を含む排ガス 15 の流路が集中し易くなるため、後段側に設けられる伝熱管 11 にも準じ、排ガス 15 中の灰や煤が付着し、後段側に設けられる伝熱管 11 でも伝熱効率が低下するため、熱交換器全体での熱交換

効率が低下する。

- [0033] これに対し、本実施例に係る鋼材被覆層 10A を伝熱管 11 の表面に設けているため、本実施例に係る鋼材被覆層 10A はその表面に灰、煤などが付着するのを抑制するができ、伝熱管 11 の伝熱効率が低下することを抑制することができる。これにより、熱交換器全体での熱交換効率の低下を抑制でき、熱交換器の安定した運転を行うことが可能となる。

実施例 2

- [0034] 本発明による実施例 2 に係る鋼材被覆層について、図面を参照して説明する。図 5 は、本発明による実施例 2 に係る鋼材被覆層を示す概略図である。図 5 に示すように、本実施例に係る鋼材被覆層 10B は、表面層 12 とバインダー層 21 とを有するものであり、バインダー層 21 と表面層 12 とがこの順に伝熱管 11 の表面 11a に形成されている。

- [0035] バインダー層 21 は、伝熱管 11 と表面層 12 との間に形成されており、緻密な膜を形成し、且つ表面層 12 との反応性が高い無機系材料で形成されてなる層である。無機系材料としては、シランカップリング剤、 Si-O 構造からなるガラスコーティング剤などが挙げられる。シランカップリング剤としては、具体的には、信越シリコン社製のものなどが挙げられる。ガラスコーティング剤は、 Si-O 構造を有するため、図 6 に示すように、基材である伝熱管 11 の表面の OH 基との脱水反応により、共有結合 ($-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$) を形成する。また、ガラスコーティング剤としては、具体的には、日興社製のクリスタルコーティング、エスマック社製のクリスタル X、AZ エレクトロニックマテリアルズ社製のパーヒドロキシポリシラザンを主成分とするアクアミカ、アポロリンク社製の TGA 等が挙げられる。

- [0036] バインダー層 21 が緻密であり、且つ表面層 12 との反応性が高い無機系材料で形成される膜で形成されることで、伝熱管 11 に水分が接触するのを抑制することができ、腐食の抑制が可能となる。

- [0037] バインダー層 21 は、膜厚が $5\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $7\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは 10

μm 以上 $30\mu\text{m}$ 以下である。

[0038] 無機系材料は、表面層12と同様、スプレー塗布、刷毛塗り、ディッピング等によりコーティング施工可能な液体状であることが好ましい。無機系材料は、加熱、吸湿、触媒の作用により硬化してバインダー層21が得られる。

[0039] バインダー層21は上記のような無機系材料を含む有機材料を原料として用いることから、表面層12と同様、伝熱管11などの被着体に容易に塗布し、薄膜を形成することができる。また、伝熱管11の表面にバインダー層21を再度形成する場合でも、上記のような有機材料を塗布するだけで済むため、バインダー層21が劣化した場合でもバインダー層21を形成するための原料を伝熱管11に塗布して、バインダー層21を容易に再形成することができる。

[0040] 本実施例に係る鋼材被覆層10Bは、表面層12とバインダー層21との2層構造としているが、表面層12とバインダー層21との組み合わせとしては、例えば、表面層12を形成する材料としてTGAを用い、バインダー層21を形成する材料としてフロロサーフを用いることが好ましい。表面層12を形成する材料としてTGAを用い、バインダー層21を形成する材料としてフロロサーフを用いることで、いずれの層も薄膜での形成が可能であるため、表面層12とバインダー層21とで膜厚を $10\mu\text{m}$ 以下とすることができる。

[0041] (試験例)

次に、本実施例に係る鋼材被覆層10Bの灰、煤などの付着低減効果、耐腐食性について検討した結果を示す。試験例1は、素地（金属板）に対して、本実施例に係る鋼材被覆層10Bの表面層12としてフッ素系樹脂組成物（フロロサーフ、フロロテクノロジー社製）を用い、バインダー層21としてフッ素系樹脂組成物（TGA、アポロリンク社製）を用いた試験片の場合における灰、煤の付着性、素地の腐食性を求めた試験結果であり、比較例1は、素地のみを試験片に用いた場合における灰、煤などの付着性、素地の腐

食性を求めた試験結果である。

灰、煤などの付着性は、試験片に付着させたフライアッシュ塊の剥離力として求めた。また、素地の腐食性は、pH 2の硫酸水溶液中に浸漬し、腐食が発生するまでの時間として求めた。

試験例 1、比較例 1 の試験結果を表 1 に示す。なお、本試験例では、灰、煤の付着性は、比較例 1 において素地に付着した灰、煤の付着量を 1 とした場合の相対比として表し、耐腐食性は、比較例 1 における素地の腐食具合を 1 とした場合の相対比として表した。

[0042] [表1]

(表1)

	比較例1	試験例1
灰、煤の付着性	1	0.1
耐腐食性	1	6

[0043] 表 1 に示すように、素地に付着した灰、煤などの付着性は、試験例 1 では比較例 1 の $1/10$ 程度であり、試験例 1 では比較例 1 よりも 90% 程度低減された。また、素地の腐食性は、試験例 1 では比較例 1 の $1/6$ 程度であった。

[0044] よって、試験例 1 のように、本実施例に係る鋼材被覆層 10B を素地に設けることで、灰、煤などの付着低減効果を素地のみの場合の 10 倍程度向上させることができると共に、耐腐食性を素地のみの場合の 6 倍程度向上させることができるといえる。

[0045] したがって、本実施例に係る鋼材被覆層 10B は、伝熱管 11 と表面層 12 との間にバインダー層 21 が形成された 2 層構造で形成されているため、本実施例に係る鋼材被覆層 10B の表面に灰、煤などが付着するのを抑制することができると共に伝熱管 11 が腐食するのを抑制することができる。

[0046] 従来のように、熱交換器のシェルに設けられる多数の伝熱管をそのまま用いた場合、上述の図 4 に示すように、前段側の伝熱管 11 のガス流れ方向の正面側に排ガス 15 中の灰や煤が多量に付着することで、その後段以降に設

けられる伝熱管 11 にも排ガス 15 中の灰や煤が付着し、伝熱管 11 全体での伝熱効率が低下するため、熱交換器全体での熱交換効率が低下する。

[0047] これに対し、本実施例に係る鋼材被覆層 10B を伝熱管 11 の表面に設けているため、本実施例に係る鋼材被覆層 10B はその表面に灰、煤などが付着するのを抑制すると共に、伝熱管 11 の腐食も抑制できるため、伝熱管 11 の伝熱効率が低下することを抑制すると共に伝熱管 11 の劣化も抑制できる。これにより、伝熱管 11 全体での熱交換効率の低下を抑制し、安定した伝熱効率を維持しつつ、熱交換器の安定した運転を行うことが可能となる。

[0048] なお、上記各実施例では、フィンチューブ熱交換器に設けられる伝熱管 11 に適用した場合について説明したが、これに限定されるものではなく、気-液接触させる空冷式熱交換器、直接接触式熱交換器などの熱交換器でもよい。また、本実施例に係る鋼材被覆層 10A、10B は、気-液接触させる熱交換器に限定されるものではなく、液-液接触させる熱交換器、気-気接触させる熱交換器でもよい。液-液接触させる熱交換器としては、例えば、スパイラル式熱交換器、プレート式熱交換器、二重管式熱交換器、シェルアンドチューブタイプ熱交換器（多管円筒式熱交換器）、渦巻管式熱交換器、渦巻板式熱交換器、タンクコイル式熱交換器、タンクジャケット式熱交換器、直接接触液液式熱交換器などがある。気-気接触させる熱交換器としては、例えば、静止型熱交換器、回転再生式熱交換器、周期流蓄熱式熱交換器、ボルテックスチューブなどがある。

[0049] また、本実施例においては、熱交換器に適用する場合について説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば、大気汚染、腐食等の厳しい環境下に用いられる鋼材、鋼構造物においても同様に適用することができる。

符号の説明

- [0050] 10A、10B 鋼材被覆層
11 伝熱管
12 表面層

1 3 プライマー層

1 5 排ガス

1 6 付着物

2 1 バインダー層

請求の範囲

- [請求項1] 伝熱管の表面に形成され、低表面エネルギー材料で形成される表面層を有することを特徴とする鋼材被覆層。
- [請求項2] 請求項1において、
前記伝熱管と前記表面層との間に形成され、無機ガラス系材料で形成されるバインダー層を有することを特徴とする鋼材被覆層。
- [請求項3] 請求項2において、
前記バインダー層の膜厚が、 $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする鋼材被覆層。
- [請求項4] 請求項1乃至3の何れか1つにおいて、
前記低表面エネルギー材料は、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ —構造、 F_3C —構造、又はシランカップリング反応基の少なくとも何れか1つを有することを特徴とする鋼材被覆層。
- [請求項5] 請求項1乃至4の何れか1つにおいて、
前記表面層の膜厚が、 $1\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする鋼材被覆層。
- [請求項6] 伝熱管の表面に、低表面エネルギー材料を含む溶液を塗布して熱処理し、硬化することにより表面層を形成することを特徴とする伝熱管の表面処理方法。
- [請求項7] 請求項6において、
前記伝熱管と前記表面層との間に、無機ガラス系材料で形成されるバインダー層を形成することを特徴とする伝熱管の表面処理方法。
- [請求項8] 請求項7において、
前記バインダー層の膜厚を、 $10\mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする伝熱管の表面処理方法。
- [請求項9] 請求項6乃至8の何れか1つにおいて、
前記低表面エネルギー材料は、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ —構造、 F_3C —構造、又はシランカップリング反応基の少なくとも何れか1つを有する

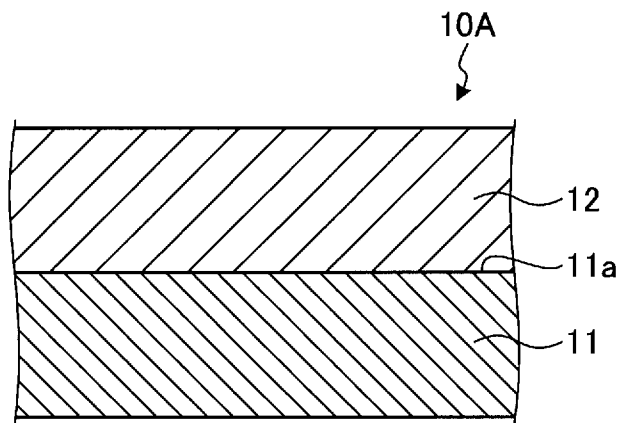
ことを特徴とする伝熱管の表面処理方法。

[請求項10]

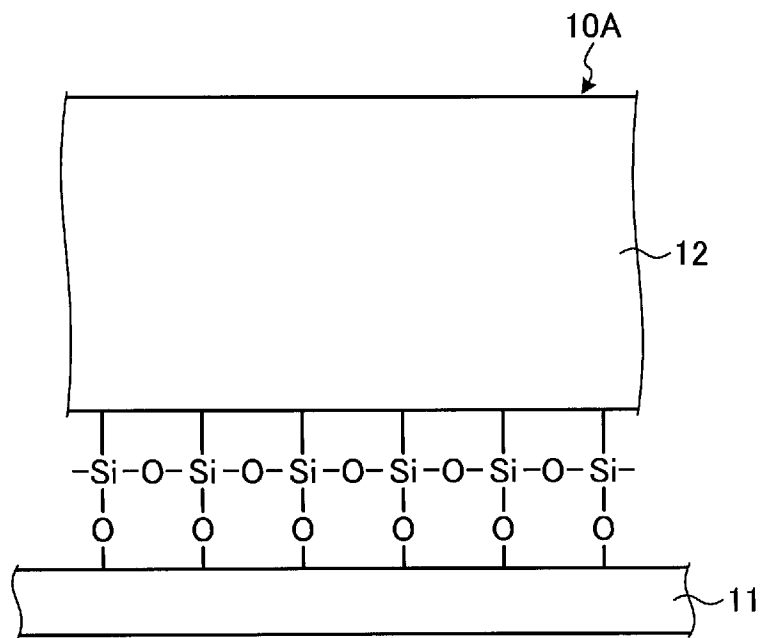
請求項6乃至9の何れか1つにおいて、

前記表面層の膜厚を、 $1\ \mu\text{m}$ 以下とすることを特徴とする伝熱管の表面処理方法。

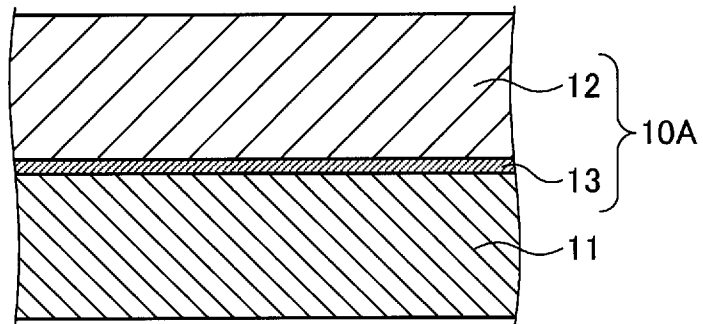
[図1]



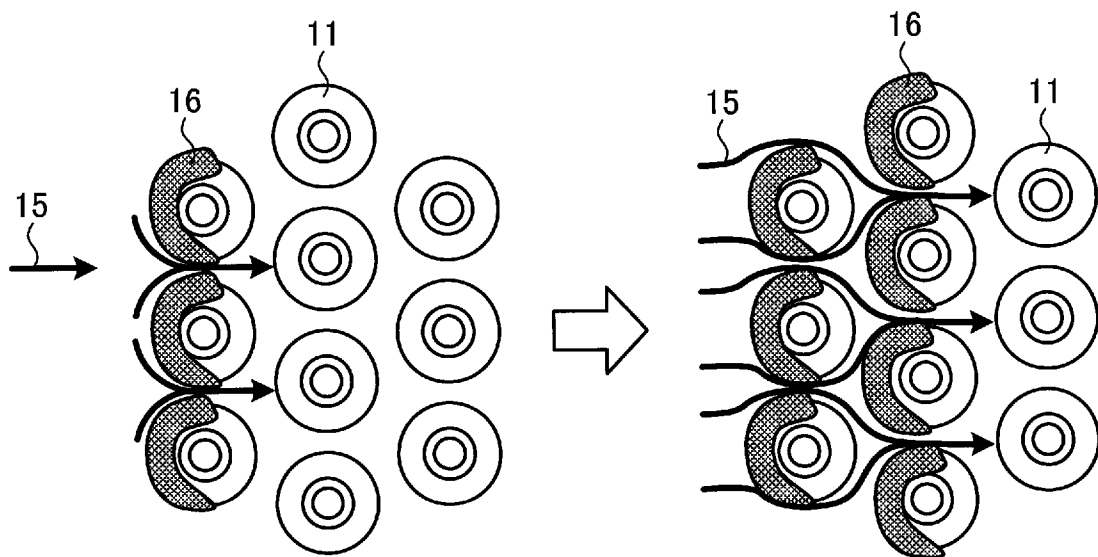
[図2]



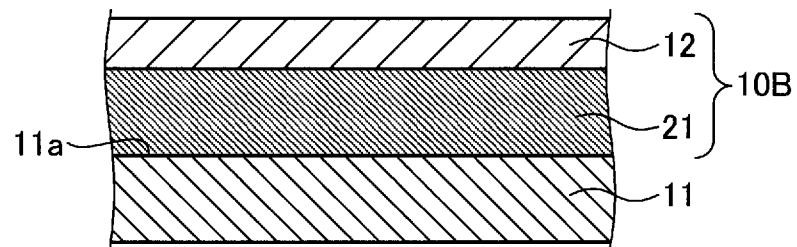
[図3]



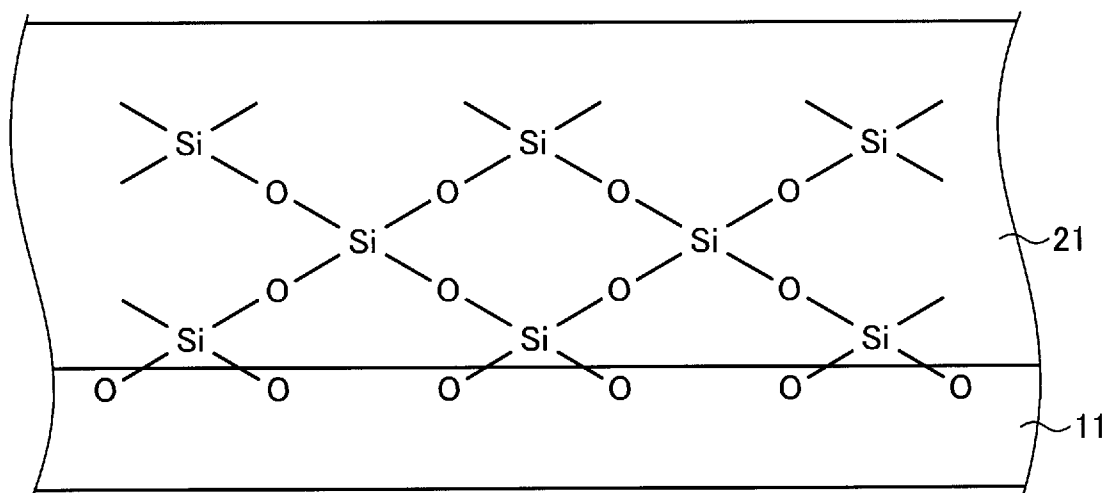
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/052881

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C26/00(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B32B1/08(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, F28F19/04(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)

C23C26/00, B05D7/14, B05D7/24, B32B1/08, B32B15/08, F28F19/04

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.
<u>X</u> Y	JP 2007-163115 A (Taizo NAGAOKA), 28 June 2007 (28.06.2007), paragraphs [0004] to [0012] (Family: none)	<u>1, 4, 6, 9,</u> 2-5, 7-10
<u>X</u> Y	JP 2003-184659 A (Usui Kokusai Sangyo Kaisha, Ltd.), 03 July 2003 (03.07.2003), paragraphs [0016] to [0033] (Family: none)	<u>1, 4, 6, 9,</u> 2-5, 7-10

☒ 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 March, 2013 (19.03.13)

Date of mailing of the international search report
02 April, 2013 (02.04.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/052881

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-541702 A (Exxonmobil Research and Engineering Co.), 26 November 2009 (26.11.2009), claims; paragraphs [0012] to [0036] & US 2008/0073063 A1 & EP 2038599 A & WO 2008/002423 A2 & CA 2655295 A & KR 10-2009-0025350 A & CN 101501437 A & AU 2007265589 A	<u>1, 4-6, 9-10</u> 2-5, 7-10
Y	JP 2005-090833 A (Komatsu Ltd.), 07 April 2005 (07.04.2005), claims; paragraphs [0019] to [0026] (Family: none)	2-5, 7-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C26/00(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B32B1/08(2006.01)i,
B32B15/08(2006.01)i, F28F19/04(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 (I P C))

Int.Cl. C23C26/00, B05D7/14, B05D7/24, B32B1/08, B32B15/08, F28F19/04

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
<u>X</u> Y	JP 2007-163115 A (長岡 泰三) 2007. 06. 28, 段落【0004】 - 【0012】 (ファミリーなし)	<u>1, 4, 6, 9,</u> 2-5, 7-10
<u>X</u> Y	JP 2003-184659 A (臼井国際産業株式会社) 2003. 07. 03, 段落【0016】 - 【0033】 (ファミリーなし)	<u>1, 4, 6, 9,</u> 2-5, 7-10

☒ 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 9 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 4 . 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)

市枝 信之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

4 E

3 5 4 8

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
X Y	JP 2009-541702 A (エクソンモービル リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー) 2009. 11. 26, 特許請求の範囲、段落【0012】－【0036】 & US 2008/0073063 A1 & EP 2038599 A & WO 2008/002423 A2 & CA 2655295 A & KR 10-2009-0025350 A & CN 101501437 A & AU 2007265589 A	<u>1, 4-6, 9-10</u> 2-5, 7-10
Y	JP 2005-090833 A (株式会社小松製作所) 2005. 04. 07, 特許請求の範囲、段落【0019】－【0026】 (ファミリーなし)	2-5, 7-10