

(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
2012年10月4日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/132992 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/60 (2006.01)
C21D 8/02 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057001
 - (22) 国際出願日: 2012年3月19日(19.03.2012)
 - (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 2011-070045 2011年3月28日(28.03.2011) JP
 - (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友金属工業株式会社(SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).
 - (72) 発明者; および
 - (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大村 朋彦(OMURA, Tomohiko) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 中村 潤(NAKAMURA, Jun) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 岡田 浩一(OKADA, Hirokazu) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 仙波 潤之(SEMBA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 富尾 悠索(TOMIO, Yusaku) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 平田 弘征(HIRATA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 五十嵐 正晃(IGARASHI, Masaaki) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP).
 - (74) 代理人: 杉岡 幹二, 外(SUGIOKA, Kanji et al.); 〒5300057 大阪府大阪市北区曾根崎2丁目5番10号 杉岡特許事務所 Osaka (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, RW, 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, 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: HIGH-STRENGTH AUSTENITIC STAINLESS STEEL FOR HIGH-PRESSURE HYDROGEN GAS

(54) 発明の名称: 高圧水素ガス用高強度オーステナイトステンレス鋼

(57) Abstract: An austenitic stainless steel for high-pressure hydrogen gas, characterized by containing, in terms of mass%, up to 0.10% C, up to 1.0% Si, 3-7%, excluding 7%, Mn, 15-30% Cr, 10-17%, excluding 17%, Ni, up to 0.10% Al, 0.10-0.50% N, and 0.01-1.0% V and/or 0.01-0.50% Nb, with the remainder comprising Fe and impurities, the impurities including up to 0.050% P and up to 0.050% S. The stainless steel is further characterized by having a tensile strength of 800 MPa or greater, having a crystal grain size number (ASTM E 112) of 8 or larger, and containing alloy carbonitride grains having a maximum diameter of 50-1,000 nm, the number of the grains being 0.4 or greater per μm^2 in a cross-section examination.

(57) 要約: 質量%で、C: 0.10%以下、Si: 1.0%以下、Mn: 3%以上7%未満、Cr: 15~30%、Ni: 10%以上17%未満、Al: 0.10%以下、N: 0.10~0.50%、並びにV: 0.01~1.0%およびNb: 0.01~0.50%のうち少なくとも1種を含有し、残部がFeおよび不純物からなり、不純物中のPが0.050%以下、Sが0.050%以下であり、引張強さが800MPa以上、結晶粒度番号(ASTM E 112)が8番以上で、最大径が50~1000nmの合金炭窒化物を断面観察で0.4個/ μm^2 以上含有することを特徴とする高圧水素ガス用オーステナイトステンレス鋼。



WO 2012/132992 A1

明 細 書

発明の名称： 高圧水素ガス用高強度オーステナイトステンレス鋼

技術分野

[0001] 本発明は、引張強さが800MPa以上の高強度を有し、かつ高圧水素ガス環境下において優れた機械的特性を有する高圧水素ガス用のステンレス鋼に関する。

背景技術

[0002] 近年、水素を燃料として走行する燃料電池自動車の開発、ならびに燃料電池自動車に水素を供給する水素ステーションの実用化研究が進められている。ステンレス鋼はこれらの用途に用いられる候補材料のひとつであるが、高圧の水素ガス環境ではステンレス鋼といえども水素ガスによる脆化（水素環境脆化）を起こす場合がある。高圧ガス保安法に定められる自動車用圧縮水素容器例示基準では、水素脆化を起こさないステンレス鋼としてオーステナイト系のSUS316Lの使用が認められている。

[0003] しかしながら、燃料電池自動車の軽量化、ならびに水素ステーションの高圧操業の必要性を考慮した場合、容器や配管に用いられるステンレス鋼には既存のSUS316L以上の高強度、特に800MPa以上の引張強さを有し、かつ水素ガス環境で水素環境脆化を起こさないステンレス鋼が要望されている。即ち、70MPa程度の高圧水素の使用を想定した場合、SUS316Lでは、肉厚20mm以上の配管や容器が必要と想定され、車載重量の大幅な増加を招くため、高強度化が不可欠となる。

[0004] 鋼の強度を高める方法としては冷間加工が代表的な手法として挙げられる。特許文献1は、オーステナイトステンレス鋼における冷間加工と水素環境脆化特性に関する記載がある。

[0005] 冷間加工による強化を用いない、オーステナイトステンレス鋼の強化および水素脆化特性を向上する手段として、特許文献2ならびに特許文献3には、微細窒化物による析出強化を活用した高圧水素ガス用高強度ステンレス鋼

が提案されている。

- [0006] 特許文献2には7～30%のMn、15～22%のCr、5～20%のNiを主成分とする高強度オーステナイトステンレス鋼が、そして、特許文献3には3～30%のMn、22%超30%以下のCr、17～20%のNiを主成分とする高強度オーステナイトステンレス鋼が提案されている。これらの文献では、固溶化熱処理のままで800MPa以上の引張強度を実現できることが示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：国際公開WO2004/111285号
特許文献2：国際公開WO2004/083477号
特許文献3：国際公開WO2004/083476号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 特許文献1では、SUS316Lにおいても冷間加工が水素環境脆化に及ぼす影響が検討され、断面減少率が30%以下の範囲の冷間加工であれば水素環境脆化特性に大きな影響は無いことが確認されており、20～30%の断面減少率の冷間加工で800MPa程度の引張強度が実現できる可能性が示されている。しかし、冷間加工により伸びや水素環境脆化特性が低下する問題がある。特許文献1に記載の発明は、この対策として、冷間加工を2段階以上とし、異なる加工方向に冷間加工することで水素環境脆化特性の低下および伸びの低下を抑制する技術を開示するが、かなり複雑な冷間加工を余儀なくされる。
- [0009] さらに、冷間加工材は溶接を行う場合には溶接熱影響による局部軟化の懸念があるため、溶接継手で接合することは難しく、機械的継手に限定されるが、燃料電池自動車の軽量化や水素ステーション用配管システムのスリム化のためには、高強度かつ溶接しても問題無いステンレス鋼が強く要望されて

いる。この場合冷間加工で強化を図る手段は採用が難しい面がある。

[0010] 上記特許文献2および3に記載されたオーステナイトステンレス鋼は、固溶化熱処理後の状態で800MPa以上の高強度を実現している。ただし、特許文献2においては、Mnが7%未満の場合、十分な水素環境脆化特性が得られないし、固溶化熱処理ままでは十分な強度が実現できていない。また、特許文献3に係る鋼はCr濃度、Ni濃度ともかなり高く、合金コストがかなり嵩む点が難点である。

[0011] 特許文献2に記載されたオーステナイトステンレス鋼は、特許文献3の鋼に比較すると幾分安価な合金コストで製造することが可能である。したがって、特許文献2に比べて、7%Mn未満の低Mnでも高圧水素用途に使用することができれば、その範囲の鋼は従来から原子力分野等の用途に使用されているため、共通の鋼塊を使用することが可能となり、工業生産上の利点が生まれる。

[0012] 本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであって、特許文献2において、実現できなかった、Mnが7%未満の組成領域で、引張強度800MPa以上の高強度でかつ水素環境脆化特性に優れた、オーステナイトステンレス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

[0013] 本発明者らは、かかる課題を解決すべく、種々検討の結果、次の(a)~(d)に示す知見を得た。

[0014] (a) 窒素を固溶元素として活用することで、ステンレス鋼の高強度化は可能であるが、大量の窒素の添加は積層欠陥エネルギーを低くすることになるので、変形時のひずみを局在化させ、水素環境脆化に対する耐久性を低くしてしまう悪影響がある。

[0015] (b) 結晶粒を微細化することで高窒素鋼の水素環境脆化に対する抵抗性を高めることができる。結晶粒微細化の手法としては、最終の固溶化熱処理時に微細な合金炭窒化物を析出させることで、ピンング効果により結晶粒の成長を抑制する方法がある。微細炭窒化物を生成し高窒素鋼の結晶粒を微細化

するには、VもしくはNbの添加が最も効果的である。ただし、従来の方法ではVおよびNbは窒化物として析出するものの、析出核が少ないことから凝集粗大化し、ピーニング効果を十分に発揮することができない。

[0016] (c) これを解決する方法として、固溶化熱処理・冷間加工・二次熱処理を行う製造プロセスが有効である。最初の固溶化熱処理で、合金元素を十分に固溶させる。次の冷間加工工程でひずみを付与することにより、次の二次熱処理時に析出する炭窒化物の析出核を増し、炭窒化物を微細に析出させ、結晶粒を微細化させる。

[0017] (d) 即ち、特許文献2よりも低Mnの合金系において、2回の熱処理の中間段階で冷間加工を施すことで、炭窒化物の析出を促し、その結果によるオーステナイト結晶粒の微細化効果と、炭窒化物の析出自体による析出強化作用により、高強度化を達成するとともに、水素環境脆化に対する抵抗性を高めることができる。

[0018] 本発明は、上記の知見に基づいて完成したものであって、その要旨は下記の(1)~(3)に示す高圧水素ガス用オーステナイトステンレス鋼にある。

[0019] (1) 質量%で、C：0.10%以下、Si：1.0%以下、Mn：3%以上7%未満、Cr：15~30%、Ni：10%以上17%未満、Al：0.10%以下、N：0.10~0.50%、並びにV：0.01~1.0%およびNb：0.01~0.50%のうちの少なくとも1種を含有し、残部がFeおよび不純物からなり、不純物中のPが0.050%以下、Sが0.050%以下であり、引張強さが800MPa以上、結晶粒度番号（ASTM E 112）が8番以上で、最大径が50~1000nmの合金炭窒化物を断面観察で0.4個/ μm^2 以上含有することを特徴とする高圧水素ガス用オーステナイトステンレス鋼。

[0020] (2) 質量%で、C：0.10%以下、Si：1.0%以下、Mn：3%以上7%未満、Cr：15~30%、Ni：10%以上17%未満、Al：0.10%以下、N：0.10~0.50%、並びにV：0.010~1.0%およびNb：0.01~0.50%のうちの少なくとも1種を含有し、さ

らに、下記の第1群～第4群の元素群から選択された少なくとも1群の元素のうち1種以上を含有し、残部がFeおよび不純物からなり、不純物中のPが0.050%以下、Sが0.050%以下であり、引張強さが800MPa以上、結晶粒度番号(ASTM E 112)が8番以上で、最大径が50～1000nmの合金炭窒化物を断面観察で0.4個/ μm^2 以上含有することを特徴とする高圧水素ガス用オーステナイトステンレス鋼。

第1群元素…Mo : 0.3～3.0%、W : 0.3～6.0%、

第2群元素…Ti : 0.001～0.5%、Zr : 0.001～0.5%、
Hf : 0.001～0.3%およびTa : 0.001～0.6%、

第3群元素…B : 0.0001～0.020%、Cu : 0.3～5.0%
およびCo : 0.3～10.0%、

第4群元素…Mg : 0.0001～0.0050%、Ca : 0.0001
～0.0050%、La : 0.0001～0.20%、Ce : 0.0001
～0.20%、Y : 0.0001～0.40%、Sm : 0.0001～0.
40%、Pr : 0.0001～0.40%およびNd : 0.0001～0.
50%。

[0021] (3) 1100～1200℃で固溶化熱処理を施し、次に断面減少率20%以上の冷間加工を施した後、900℃以上かつ前記固溶化処理温度未満の温度範囲で再度熱処理を施したことを特徴とする、上記(1)または(2)の高圧水素ガス用オーステナイトステンレス鋼。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、Mnが7%未満の組成領域で、引張強度800MPa以上の高強度でかつ水素環境脆化特性に優れた、オーステナイトステンレス鋼を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0023] 本発明において、鋼板の化学組成および金属組織を限定する理由は次のとおりである。

[0024] (A) 鋼の化学組成

鋼の各成分の作用効果および各成分の好ましい含有量は下記のとおりである。なお、含有量に関する「%」は「質量%」を意味する。

[0025] C : 0.10%以下

本発明においては、Cは、積極的に添加される元素ではない。Cが0.10%を超えると炭化物が粒界に析出し靱性等への悪影響を及ぼすため、Cは0.10%以下に抑制する。好ましいC含有量は0.04%以下であり、より好ましいのは0.02%以下である。C含有量はできるだけ少ない方がよいが、極端なC含有量の低減は精錬コストの上昇を招くので、実用上0.001%以上とするのが望ましい。

[0026] Si : 1.0%以下

Siは多量に含有されると、Ni、Cr等と金属間化合物を形成したり、シグマ相などの金属間化合物の生成を助長して、熱間加工性を著しく低下させる場合がある。そのため、Siの含有量を1.0%以下とした。好ましくは0.5%以下である。なお、Siの含有量は少ないほどよいが、精錬コストを考慮すれば、0.01%以上とするのが望ましい。

[0027] Mn : 3%以上7%未満

Mnは、安価なオーステナイト安定化元素である。本発明鋼においては、Cr、Ni、Nなどとの適正な組み合わせによって、高強度化と延性および靱性の向上に寄与する。また、本発明は、炭窒化物を微細析出させて結晶粒を細粒化する狙いを有するが、Nの溶解量が少ない場合、後述する固溶化熱処理、冷間加工、二次熱処理からなる工程を経ても十分な数密度の炭窒化物を析出させることができず、オーステナイト結晶粒の微細化による高強度化が困難になる。そのため、Mnは3%以上含有させる必要がある。Mn含有量が7%以上では、特許文献2に記載された技術が適用できるので、本発明では、Mnの含有量の上限を7%未満とした。したがって、Mnの含有量は3%以上7%未満と規定する。なお、Mnの望ましい下限含有量は4%である。また、Mnの含有量は6.5%以下で有効であり、特に6.2%以下で有効である。

[0028] Cr : 15 ~ 30 %

Crは、ステンレス鋼としての耐食性を確保する元素として、必須の成分である。その含有量は15%以上であることが必要であるが、含有量が過多になると延性および靱性を低下させる粗大な $M_{23}C_6$ などの炭化物が多量に生成し易くなる。従って、Crの適正含有量は、15~30%である。好ましくは18~24%であり、より好ましくは20~23.5%である。

[0029] Ni : 10%以上17%未満

Niは、オーステナイト安定化元素として添加されるが、本発明鋼においては、Cr、Mn、Nなどとの適正な組み合わせによって、高強度化と延性および靱性の向上に寄与する。そのため、Ni含有量は10%以上とするが、17%以上では効果は飽和し、材料コストの上昇を招くので、10%以上17%未満が適正含有量である。好ましくは、11~15%であり、より好ましくは11.5~13.5%である。

[0030] Al : 0.10%以下

Alは、脱酸剤として重要な元素であるが、0.10%を超えて多量に残留すると、シグマ相等の金属間化合物生成を助長する。従って、本発明の意図する強度と靱性の両立に対しては、Alの含有量を0.10%以下に限定する必要がある。なお、脱酸の効果を実証するには0.001%以上の含有が望ましい。好ましいAlの含有量は0.05%以下、さらに好ましくは0.03%以下である。なお、本明細書のAlとはいわゆる「sol. Al (酸可溶Al)」を指す。

[0031] N : 0.10~0.50%

Nは、最も重要な固溶強化元素であると同時に、本発明においては微細な合金炭窒化物を形成することで結晶粒を微細化し、高強度化に寄与する。高強度化に活用するには0.10%以上のNの含有が必要である。しかし、0.50%を超えると、粗大な窒化物を形成し靱性等の機械的特性が低下する。したがって、Nの含有量を0.10~0.50%とする。好ましい下限は0.20%であり、より好ましい下限は0.30%である。

[0032] V : 0.01 ~ 1.0% および / または Nb : 0.01 ~ 0.50%

V および Nb は本発明鋼にあっては重要な元素であり、合金炭窒化物の生成を促進し細粒化に寄与するため、どちらか一方、もしくは両方を含有させる必要がある。そのためには、いずれも 0.01% 以上の含有が必要である。一方、V については 1.0%、Nb については 0.50% を超えて含有させても効果は飽和し、材料コストを上昇させるので、それぞれ、V の上限は 1.0%、Nb の上限は 0.50% とする。V の望ましい含有量は 0.10 ~ 0.30%、そして、Nb の望ましい含有量は 0.15 ~ 0.28% であり、V と Nb の両方を含有させると、より効果的である。

[0033] P : 0.050% 以下

P は不純物であって、鋼の靱性等に悪影響を及ぼす元素であり、0.050% 以下で、できるだけ少ない方がよい。好ましくは 0.025% 以下、より好ましくは 0.018% 以下である。

[0034] S : 0.050% 以下

S は不純物であって、P と同様に鋼の靱性等に悪影響を及ぼす元素であり、0.050% 以下で、できるだけ少ない方がよい。好ましくは 0.010% 以下、より好ましくは 0.005% 以下である。

[0035] 本発明に係る鋼は、上記の化学組成を有し、残部が Fe および不純物からなる。ここで、不純物とは、鋼を工業的に製造する際に鉱石やスクラップ等のような原料をはじめとして製造工程の種々の要因によって混入する成分であって、本発明に悪影響を与えない範囲で許容されるものを意味する。

[0036] 本発明に係る鋼は、上記の成分のほか、必要に応じて、次の第 1 群から第 4 群までの少なくとも 1 群から選んだ 1 種以上の成分を含有させることができる。以下、これらの群に属する成分について述べる。

[0037] 第 1 群に属する元素は、Mo および W である。これらは炭窒化物の生成と安定化を促し、かつ固溶強化にも寄与するという共通の作用効果を有する。それぞれの含有量の限定理由は以下のとおりである。

[0038] Mo : 0.3 ~ 3.0%、W : 0.3 ~ 6.0%

これらの元素は炭窒化物を形成し結晶粒を微細化する効果を有し、また固溶強化にも寄与する。いずれも、0.3%以上でその効果があるので、必要に応じて含有させることができる。しかし、過剰に含有させてもその効果は飽和するため、これらを含ませる場合には含有量を、Moについては0.3~3.0%、そして、Wについては0.3~6.0%とするのがよい。

[0039] 第2群に属する元素は、Ti、Zr、Hf、Taである。これらは炭窒化物の生成を促進する共通の作用効果を有する。

[0040] Ti: 0.001~0.5%、Zr: 0.001~0.5%、Hf: 0.001~0.3%、Ta: 0.001~0.6%

Ti、Zr、HfおよびTaは、VやNbと同様に合金炭窒化物を形成し、結晶粒を微細化する効果を有するので、必要に応じて含有させることができる。この効果は、それぞれの元素を0.001%以上含有させることで得られる。一方、過剰に含有させてもその効果は飽和するため、これらの元素の含有量の上限は、それぞれ、Tiは0.5%、Zrは0.5%、Hfは0.3%、そして、Taは0.6%である。TiおよびZrの好ましい上限は0.1%であり、さらに好ましい上限は0.03%である。Hfの好ましい上限は0.08%であり、さらに好ましい上限は0.02%である。Taの好ましい上限は0.4%であり、さらに好ましい上限は0.3%である。

[0041] 第3群に属する元素は、B、CuおよびCoである。これらは鋼の高強度化に寄与する。それぞれの含有量の限定理由は次のとおりである。

[0042] B: 0.0001~0.020%

Bは、析出物を微細化しオーステナイト結晶粒径の微細化して、強度を上げるので、必要に応じて含有させることができる。その効果は0.0001%以上で発揮される。一方、含有量が過多になると低融点の化合物を形成して熱間加工性を低下させる場合があるので、その上限を0.020%とする。

[0043] Cu: 0.3~5.0%、Co: 0.3~10.0%

CuおよびCoは、オーステナイト安定化元素であり、固溶強化により高

強度化に寄与するため、一方または両方を必要に応じてそれぞれ0.3%以上含有させることができる。しかし、効果と材料コストとの兼ね合いから含有量の上限は、それぞれ5.0%および10.0%とする。

[0044] 第4群に属するのは、Mg、Ca、La、Ce、Y、Sm、PrおよびNdである。これらは鑄造時の凝固割れを防止する共通の作用を有する。

[0045] Mg : 0.0001~0.0050%、Ca : 0.0001~0.0050%、La : 0.0001~0.20%、Ce : 0.0001~0.20%、Y : 0.0001~0.40%、Sm : 0.0001~0.40%、Pr : 0.0001~0.40%およびNd : 0.0001~0.50%

MgとCaおよび遷移金属の中でLa、Ce、Y、Sm、PrおよびNdは、鑄造時の凝固割れを防止する作用を有するので、必要に応じて1種または2種以上を含有させても良い。それぞれ、0.0001%以上で効果が発現する。一方、過剰に含有させた場合には熱間加工性の低下を招くため、上限はMgとCaについては0.0050%、LaとCeについては0.20%、Y、SmおよびPrについては0.40%、Ndについては0.50%とする。

[0046] (B) 鋼の組織

本発明で用いる窒素は固溶強化には有効だが、積層欠陥エネルギーを低くすることにより変形時のひずみを局在化させ、水素環境脆化に対する耐久性を低くする作用を有する。ただし、結晶粒径を微細化することで、800MPa以上の高強度化と水素環境脆化の防止の両立が可能となる。水素環境脆化を防止するには、結晶粒度番号(ASTM E 112)を8番以上、好ましくは9番以上、より好ましくは10番以上とする。

[0047] 結晶粒を微細化するためには、合金炭窒化物を活用したピンングが有効である。この効果を得るには、大きさ50~1000nmの合金炭窒化物を断面観察で0.4個/ μm^2 以上含有させる必要がある。これらの合金炭窒化物は、Cr、V、Nb、Mo、W、Ta等を主成分として含有し、Z相、即ちCr(Nb, V)(C, N)、もしくはMX型(M:Cr、V、Nb、Mo、

W、T a等、X : C、N) の結晶構造を有する物を指す。本発明における合金炭窒化物は、Feをほとんど含有しない炭窒化物を指し、Feを含むとしても1 atom%以下である。また、本発明における炭窒化物は、C (炭素) の含有量が究極的に少ない場合、即ち、窒化物である場合を包含する。

[0048] (C) 製造方法

(B) で述べるように結晶粒を微細化し、かつ所望の数密度の微細な合金炭窒化物を析出させるためには、通常の方法では不可能であるが、下記に述べる固溶化熱処理、冷間加工、二次熱処理を順次行うことにより製造することが可能である。

[0049] 最初の固溶化熱処理は、合金元素を十分に固溶させるため、1000℃以上、望ましくは1100℃以上で行う必要があるが、1200℃を超えると結晶粒が極端に粗大化するため上限を1200℃とする。以下、便宜のため、固溶化熱処理における熱処理温度を「T1温度」と言う。

[0050] なお、本発明に係る固溶化熱処理は、後の二次熱処理で炭窒化物を析出させるために必要な限度の固溶化が行われれば良いのであって、必ずしも炭窒化物形成元素の全てが固溶化されることを必要としない。固溶化熱処理された鋼材は、固溶化熱処理温度から急冷されることが望ましく、水冷（シャワー水冷やどぶ漬け）が望ましい。

[0051] また、固溶化熱処理に関しては、独立した固溶化熱処理工程を必ずしも設ける必要は無く、熱間押し出し等の熱間加工の工程後に急冷を行うことで、同等の効果を得ることができる。例えば、1150℃前後で熱間押し出し後、急冷を行えばよい。

[0052] 次に、炭窒化物の析出核を増すため、断面減少率20%以上の冷間加工度で冷間加工を施す。冷間加工度の上限は特に無いが、通常の部材に施される加工度を勘案すると、90%以下が望ましい。最後に、冷間によるひずみを除去しかつ微細な炭窒化物を析出させ結晶粒を微細化させるため、二次熱処理を、T1温度よりは低い温度で行う。以下、便宜のため、二次熱処理における熱処理温度を「T2温度」と言う。

[0053] T 2 温度は、T 1 温度未満とする。結晶粒をより微細化するためには、T 2 温度は [T 1 処理温度 - 20℃] 以下が好ましく、[T 1 処理温度 - 50℃] 以下がより好ましい。具体的には、T 2 温度を 1150℃以下とするのが好ましく、1080℃以下がより好ましい。一方、T 2 温度が900℃を下回ると粗大なCr炭化物が生成し組織が不均一となることからその下限を900℃とする。

実施例

[0054] 以下、実施例に基づき、本発明の効果を説明する。

[0055] 表1に示す化学組成を有するステンレス鋼を50kg真空溶解し、熱間鍛造により40~60mmの厚さのブロックとした。

[0056] [表1]

表1

鋼種	化学組成 (質量%、残部:Fe)											備考
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	V	Nb	sol.Al	N	
A	0.020	0.40	4.55	0.010	0.001	12.25	22.50	0.20	0.20	0.020	0.32	
B	0.010	0.42	5.50	0.015	0.001	13.45	20.58	0.28	0.15	0.015	0.35	
C	0.008	0.43	4.60	0.009	<0.001	12.55	22.10	0.12	0.28	0.017	0.30	
D	0.005	0.48	4.12	0.015	0.001	12.19	18.31	0.08	0.05	0.016	0.20	
E	0.015	0.45	5.80	0.018	<0.001	11.22	18.53	-	0.21	0.018	0.25	
F	0.005	0.40	5.10	0.008	0.002	14.85	23.75	0.48	-	0.025	0.45	
G	0.050	0.35	6.85	0.020	<0.001	10.25	15.15	-	0.23	0.018	0.10	
H	0.055	0.36	4.51	0.009	0.001	10.85	17.85	0.05	0.22	0.022	0.12	
I	0.033	0.65	3.10	0.015	0.003	16.82	28.85	0.65	-	0.045	0.42	
J	0.025	0.45	4.75	0.008	0.001	12.20	22.10	0.21	0.10	0.018	0.31	Mo:2.10
K	0.021	0.43	4.55	0.010	0.001	12.55	22.95	0.18	0.20	0.020	0.30	Ti:0.022
L	0.009	0.43	5.10	0.012	<0.001	11.80	20.22	0.10	0.15	0.028	0.31	B:0.0030
M	0.019	0.46	5.01	0.009	0.001	12.05	23.15	0.19	0.21	0.019	0.32	Cu:3.5
N	0.021	0.48	4.85	0.008	0.001	13.20	21.84	0.28	0.09	0.021	0.30	Ca:0.0015
O	0.015	0.36	4.95	0.014	<0.001	12.96	22.01	0.22	0.20	0.020	0.30	Nd:0.32
P	0.019	0.44	5.05	0.015	0.001	11.85	22.55	0.18	0.19	0.022	0.31	Mo:1.95, Zr:0.025
Q	0.035	0.49	5.52	0.008	0.002	13.20	23.01	0.12	0.20	0.028	0.30	W:4.01, B:0.0055
R	0.022	0.44	4.88	0.009	0.001	12.05	22.20	0.20	0.15	0.017	0.33	Mo:2.05, Mg:0.0025
S	0.021	0.43	4.55	0.010	0.001	12.55	22.95	0.18	0.10	0.020	0.30	Ta:0.20, Cu:4.5
T	0.015	0.45	4.89	0.009	0.002	12.09	21.06	0.19	0.20	0.025	0.30	Ti:0.015, Ca:0.0025
U	0.011	0.44	4.86	0.010	0.001	12.08	20.85	0.15	0.19	0.020	0.38	B:0.0015, Mg:0.0041
V	0.015	0.45	5.09	0.012	0.001	12.04	21.06	0.19	0.20	0.021	0.39	Cu:4.8, Ca:0.0035
W	0.009	0.48	4.86	0.008	<0.001	12.07	20.96	0.26	0.09	0.019	0.36	Mo:2.15, Ti:0.010, B:0.0025
X	0.010	0.47	4.99	0.011	0.001	12.51	21.48	0.21	0.15	0.015	0.32	Mo:1.95, Ti:0.015, Cu:3.7
Y	0.016	0.47	5.21	0.011	0.001	12.25	21.59	0.24	0.18	0.018	0.30	Mo:2.15, Zr:0.045, Ca:0.0020
Z	0.020	0.49	5.56	0.012	0.002	13.16	23.08	0.27	0.20	0.018	0.33	Ta:0.21, Cu:4.2, Mg:0.0035
1	0.015	0.46	4.95	0.015	<0.001	12.95	22.98	0.23	0.14	0.016	0.30	Mo:2.85, Ti:0.010, Cu:3.5, La:0.10
2	0.010	0.41	5.25	0.009	0.001	13.01	21.91	0.21	0.15	0.021	0.31	Mo:3.01, Ti:0.009, Cu:3.0, Y:0.11
3	0.011	0.45	4.91	0.008	<0.001	13.25	22.05	0.20	0.13	0.020	0.30	Mo:2.95, Ti:0.012, Cu:3.4, Pr:0.11
4	0.035	0.44	2.05*	0.008	0.001	12.51	21.95	0.23		0.019	0.06*	
5	0.009	0.46	5.01	0.007	0.001	9.02*	22.10	0.25		0.018	0.31	
6	0.012	0.49	5.22	0.012	0.001	12.35	30.55*	0.23		0.019	0.30	
7	0.009	0.42	5.01	0.009	0.002	12.14	21.96	0.16		0.023	0.05*	

* 本発明で規定する範囲外であることを示す。

[0057] その後、所定の厚さまで熱間圧延を行い、1時間の固溶化熱処理、冷間圧延、1時間の二次熱処理を行い、最終的に8mmの厚さの板材とした。各試験No.における固溶化熱処理温度(T1温度)をT1(℃)、二次熱処理温

度（T2温度）をT2(°C)として表2に記載する。各試験No.の冷間加工度も表2に記載する。

[0058] [表2]

表2

試験番号	鋼種	T1 (°C)	冷間加工度(%)	T2 (°C)	結晶粒度番号	炭窒化物数 (x10個/25 μ m ²)	TS (MPa)	相対破伸び(%)	区分
1	A	1100	25	900	10.2	35	826	96	本発明例
2	A	1100	40	1000	10.6	42	814	98	
3	A	1100	50	950	11.0	49	822	103	
4	A	1150	50	1050	10.5	55	828	101	
5	A	1150	25	1050	9.1	33	819	92	
6	A	1100	40	1050	9.6	41	821	93	
7	A	1200	25	1150	8.2	28	815	82	
8	B	1100	25	1000	10.3	29	808	96	
9	C	1100	25	1000	10.5	27	805	98	
10	D	1100	25	1000	10.3	20	812	92	
11	E	1100	25	1000	10.4	23	809	93	
12	F	1100	25	1000	10.3	82	865	92	
13	G	1100	25	1000	10.1	12	805	85	
14	H	1100	25	1000	10.5	15	812	86	
15	I	1100	25	1000	10.3	65	854	89	
16	J	1100	25	1000	10.2	31	812	100	
17	K	1100	25	1000	10.3	25	811	101	
18	L	1100	25	1000	10.3	29	808	98	
19	M	1100	25	1000	10.2	27	809	99	
20	N	1100	25	1000	10.2	28	814	100	
21	O	1100	25	1000	10.3	28	830	99	
22	P	1100	25	1000	10.3	25	815	104	
23	Q	1100	25	1000	10.2	24	806	99	
24	R	1100	25	1000	10.4	27	803	99	
25	S	1100	25	1000	10.3	34	830	98	
26	T	1100	25	1000	10.2	31	809	96	
27	U	1100	25	1000	10.2	58	825	95	
28	V	1100	25	1000	10.2	65	842	95	
29	W	1100	25	1000	10.3	52	815	96	
30	X	1100	25	1000	10.4	25	805	105	
31	Y	1100	25	1000	10.4	24	808	101	
32	Z	1100	25	1000	10.3	31	831	98	
33	1	1100	25	1000	10.3	33	812	99	
34	2	1000	25	950	10.9	25	813	101	
35	3	1000	25	950	10.9	24	822	102	
36	A	1250**	40	1000	7.5*	38	802	65	比較例
37	A	950**	40	1000	7.2*	0.3*	666*	63	
38	A	1100	0**	1000	6.7*	0.2*	654*	53	
39	A	1100	15**	1000	7.2*	0.5*	704*	58	
40	A	1100	25	1100**	7.8*	31	805	75	
41	A	1100	40	850	7.5*	0.3*	688*	73	
42	4	1100	25	1000	7.3*	0.1*	581*	74	
43	5	1100	25	1000	10.5	22	813	55	
44	6	1100	25	1000	10.6	28	802	45	
45	7	1100	25	1000	7.7*	0.2*	560*	73	

* 本発明鋼で規定する範囲外であることを示す。

** 本発明方法で規定する範囲外であることを示す。

[0059] 板材の圧延方向の垂直断面が観察対象となるように、試料採取して樹脂埋めし、電解エッチング後、結晶粒度番号（ASTM E 112準拠）を測定した。また、同じく断面方向の樹脂埋め込み材を用いて、抽出レプリカ法

による電子顕微鏡観察により、析出物数の計測を行った。10000倍の倍率で $25\ \mu\text{m}^2$ の領域を10視野観察し、大きさ50~1000nmの析出物を計測した。ここで計測した析出物は、Cr、V、Nb、C、N等を含む斜方晶構造のZ相、またはCr、Nb、V、C、N等を含む正方晶構造のMX型炭窒化物である。

[0060] 板材の長手方向に平行部直径が3mmの丸棒引張試験片を採取し、常温大気中または常温の85MPaの高圧水素ガス中でひずみ速度 $3 \times 10^{-6}/\text{s}$ で引張試験を行い、引張強さ(TS)、破断伸びを測定した。水素の影響は延性の低下に顕著に現れることから、大気中破断伸びと水素中破断伸びの比を相対破断伸びとし、この相対破断伸びが80%以上、望ましくは90%以上であれば水素による延性低下は軽微であり、耐水素環境脆化特性に優れると解釈した。

[0061] なお、上記引張試験のひずみ速度 $3 \times 10^{-6}/\text{s}$ は、従来の文献で用いられている高圧水素ガス環境中の引張試験でのひずみ速度 $10^{-4}/\text{s}$ よりもかなり小さい。これは、水素環境脆化に対する耐久性評価における近年の評価基準では、オーステナイト系ステンレス鋼の水素環境脆化感受性がより高くなる、極低ひずみ速度における評価試験が推奨されているためである。

[0062] 表2に供試鋼の結晶粒度番号、炭窒化物個数、引張強さ(TS)、相対破断伸びを整理した。試験番号1~35は本発明例であり、結晶粒度番号が8番以上で、十分な個数の炭窒化物が析出しており、TSが800MPa以上で、かつ相対破断伸びも80以上で十分な耐水素環境脆化特性を有していた。

[0063] 試験番号36~41は比較例である。試験番号36は固溶化熱処理温度T1が高すぎ、結晶粒が粗大化し耐水素環境脆化特性に劣っていた。試験番号37は固溶化熱処理温度T1が低すぎ、炭窒化物の数密度が少なく、結晶粒が粗大化で、耐水素環境脆化特性に劣っていた試験番号38および39は冷間加工度が小さく、炭窒化物の析出数が不十分であり、結晶粒が粗大化し、耐水素環境脆化特性に劣っていた。試験番号40は二次熱処理温度T2が高すぎ、結晶粒が粗大化し耐水素環境脆化特性に劣っていた。試験番号41は

最後の固溶化熱処理温度 T 2 が低すぎ、高すぎ、炭窒化物の数密度が少なく、結晶粒が粗大化し耐水素環境脆化特性に劣っていた。

[0064] 試験番号 4 2 ~ 4 5 は比較例であって、鋼材の化学組成が本発明範囲外である。試験番号 4 2 は Mn 含有量が低すぎ、その結果、N（窒素）を充分含有させることができず、結晶粒は粗大化し、低強度で、耐水素環境脆化特性に劣っていた。試験番号 4 3 は Ni 含有量が低く、 δ フェライトが生成し耐水素環境脆化特性に劣っていた。試験番号 4 4 は Cr 含有量が高く、粗大な Cr 炭化物が生成し耐水素環境脆化特性に劣っていた。試験番号 4 5 は N（窒素）含有量が低く、結晶粒が粗大化し、低強度で、耐水素環境脆化特性に劣っていた。

産業上の利用可能性

[0065] 以上説明したように、本発明によれば、Mn が 7 % 未満のオーステナイトステンレス鋼であっても、2 回の熱処理の中間に冷間加工の工程を組合せることにより、水素環境脆化特性に優れた高強度鋼とすることが可能となり、高圧水素ガス用の配管や容器に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] 質量%で、C：0.10%以下、Si：1.0%以下、Mn：3%以上7%未満、Cr：15～30%、Ni：10%以上17%未満、Al：0.10%以下、N：0.10～0.50%、並びにV：0.01～1.0%およびNb：0.01～0.50%のうちの少なくとも1種を含有し、残部がFeおよび不純物からなり、不純物中のPが0.050%以下、Sが0.050%以下であり、引張強さが800MPa以上、結晶粒度番号（ASTM E 112）が8番以上で、最大径が50～1000nmの合金炭窒化物を断面観察で0.4個/ μm^2 以上含有することを特徴とする高圧水素ガス用オーステナイトステンレス鋼。

[請求項2] 質量%で、C：0.10%以下、Si：1.0%以下、Mn：3%以上7%未満、Cr：15～30%、Ni：10%以上17%未満、Al：0.10%以下、N：0.10～0.50%、並びにV：0.010～1.0%およびNb：0.01～0.50%のうちの少なくとも1種を含有し、さらに、下記の第1群～第4群の元素群から選択された少なくとも1群の元素のうちの1種以上を含有し、残部がFeおよび不純物からなり、不純物中のPが0.050%以下、Sが0.050%以下であり、引張強さが800MPa以上、結晶粒度番号（ASTM E 112）が8番以上で、最大径が50～1000nmの合金炭窒化物を断面観察で0.4個/ μm^2 以上含有することを特徴とする高圧水素ガス用オーステナイトステンレス鋼。

第1群元素…Mo：0.3～3.0%、W：0.3～6.0%、

第2群元素…Ti：0.001～0.5%、Zr：0.001～0.5%、Hf：0.001～0.3%およびTa：0.001～0.6%、

第3群元素…B：0.0001～0.020%、Cu：0.3～5.0%およびCo：0.3～10.0%、

第4群元素…Mg : 0.0001~0.0050%、Ca : 0.0001~0.0050%、La : 0.0001~0.20%、Ce : 0.0001~0.20%、Y : 0.0001~0.40%、Sm : 0.0001~0.40%、Pr : 0.0001~0.40%およびNd : 0.0001~0.50%。

[請求項3]

1000~1200℃で固溶化熱処理を施し、次に断面減少率20%以上の冷間加工を施した後、900℃以上かつ前記固溶化処理温度未満の温度範囲で再度熱処理を施したことを特徴とする、請求項1または2に記載の高圧水素ガス用オーステナイトステンレス鋼。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057001

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C22C38/00(2006.01) i, C21D8/02(2006.01) i, C22C38/60(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) C22C38/00, C21D8/02, C22C38/60		
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 1996-2012 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/083476 A1 (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 30 September 2004 (30.09.2004), page 18, line 24 to page 25, line 2 & US 2005/0178478 A1 & EP 1605072 A1 & CA 2502206 A1 & CN 1697891 A	1-3
A	JP 2009-299174 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 24 December 2009 (24.12.2009), paragraphs [0001], [0038] to [0048] (Family: none)	1-3
A	JP 2006-233281 A (JFE Steel Corp.), 07 September 2006 (07.09.2006), claims 3, 4; paragraphs [0054] to [0061] (Family: none)	1-3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 05 June, 2012 (05.06.12)		Date of mailing of the international search report 12 June, 2012 (12.06.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057001

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 2006-70314 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 16 March 2006 (16.03.2006), claims 1, 2 (Family: none)	1-3
A	JP 60-194016 A (Mannesmann AG.), 02 October 1985 (02.10.1985), claims; page 4, lower left column, line 1 to page 5, upper right column, line 5; table 1 & US 4559090 A & EP 0154600 A2 & DE 3407307 A1 & CA 1232515 A1	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, C21D8/02(2006.01)i, C22C38/60(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. C22C38/00, C21D8/02, C22C38/60										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2012年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2012年	日本国実用新案登録公報	1996-2012年	日本国登録実用新案公報	1994-2012年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2012年									
日本国実用新案登録公報	1996-2012年									
日本国登録実用新案公報	1994-2012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								
A	WO 2004/083476 A1 (住友金属工業株式会社) 2004.09.30, 第18頁 第24行 - 第25頁第2行 & US 2005/0178478 A1 & EP 1605072 A1 & CA 2502206 A1 & CN 1697891 A	1 - 3								
A	JP 2009-299174 A (日新製鋼株式会社) 2009.12.24, 【0001】, 【0038】 - 【0048】 (ファミリーなし)	1 - 3								
A	JP 2006-233281 A (JFE スチール株式会社) 2006.09.07, 【請求項3】, 【請求項4】, 【0054】 - 【0061】 (ファミリーなし)	1 - 3								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 05.06.2012	国際調査報告の発送日 12.06.2012									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/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) 伊藤 真明 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4K 3640								

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 2006-70314 A (日新製鋼株式会社) 2006.03.16, 【請求項1】, 【請求項2】 (ファミリーなし)	1 - 3
A	JP 60-194016 A (マンネスマン・アクチエンゲゼルシヤフト) 1985.10.02, 特許請求の範囲, 第4頁左下欄第1行 - 第5頁右上欄 第5行, 表-1 & US 4559090 A & EP 0154600 A2 & DE 3407307 A1 & CA 1232515 A1	1 - 3