

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006 年 9 月 8 日 (08.09.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/093282 A1

(51) 国際特許分類:

C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/12 (2006.01)
C21D 8/02 (2006.01) C22C 38/58 (2006.01)代田区大手町二丁目 6 番 3 号 新日本製鐵株式会社
内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2006/304127

(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒
1048453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo
(JP).

(22) 国際出願日:

2006 年 3 月 3 日 (03.03.2006)

(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.

(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 2005-060601 2005 年 3 月 4 日 (04.03.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日
本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区大手町二丁目 6 番
3 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 渡部 義之
(WATANABE, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒2991141 千葉県
君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所
内 Chiba (JP). 植森 龍治 (UEMORI, Ryuji) [JP/JP]; 〒
2991141 千葉県君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式會
社 君津製鐵所内 Chiba (JP). 石橋 清司 (ISHIBASHI,
Kiyoshi) [JP/JP]; 〒2991141 千葉県君津市君津 1 番地
新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (JP). 吉井
健一 (YOSHII, Kenichi) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千(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).

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。(54) Title: HIGH TENSILE AND FIRE-RESISTANT STEEL EXCELLENT IN WELDABILITY AND GAS CUTTING PROP-
ERTY AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 溶接性およびガス切断性に優れた高張力耐火鋼およびその製造方法

(57) Abstract: A high tensile and fire-resistant steel which has a chemical composition, in mass %, that C: 0.04 to 0.14 %, Si: 0.50
% or less, Mn: 0.50 to 2.00 %, P: 0.020 % or less, S: 0.010 % or less, Nb: 0.01 to 0.05 %, Mo: not less than 0.30 % and less than
0.70 %, Al: 0.060 % or less, N: 0.0010 to 0.0060 %, with the proviso that a weld cracking sensitive composition: $P_{CM} = C + Si/30 +$
 $Mn/20 + Cu/20 + Ni/60 + Cr/20 + Mo/15 + V/10 + 5B$ takes a value of 0.25 % or less, and the balance: iron and inevitable impurities,
and has a structure wherein a finally rolled steel plate has an area percentage of polygonal ferrite or pseudo polygonal ferrite at the
1/4 position in the plate thickness direction thereof of 10 % or less.(57) 要約: 本発明の高張力耐火鋼は、質量%で、C: 0.04~0.14%、Si: 0.50%以下、Mn: 0.50~2.00%、P: 0.020%以下、S: 0.010%以下、Nb: 0.01~0.05%、Mo: 0.30%以上0.70%未満、Al: 0.060%以下、N: 0.0010~0.0060%を含有し、溶接割れ感
受性組成: $P_{CM} = C + Si/30 + Mn/20 + Cu/20 + Ni/60 + Cr/20 + Mo/15 + V/10 + 5B$ が 0.25%以下であり、残部が鉄および不可避不純物からなり、最終圧延の鋼板の板厚方向の 1/4 厚位置
におけるポリゴナルフェライトまたは擬ポリゴナルフェライトの面積分率が 10%以下である。

WO 2006/093282 A1

明 細 書

溶接性およびガス切断性に優れた高張力耐火鋼およびその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、溶接性およびガス切断性に優れた高張力耐火鋼およびその製造方法に関するものである。

本願は、2005年3月4日に、日本に出願された特願2005-060601号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 火災時等における高温強度の確保を目的とした建築構造物用の耐火鋼としては、鋼片または鋳片を熱間圧延して得られる耐火鋼が既に提案されている（例えば、特開平2-77523号公報）。

この耐火鋼は、いわゆる400MPa級鋼や490MPa級鋼が主であり、降伏強さ440MPa (45kgf/mm²) 以上のいわゆる590MPa級鋼も数例含まれている。

一方、590MPa級鋼を対象とした耐火鋼としては、Moを0.7%以上含むものが提案されている（例えば、特開2002-12939号公報）。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0003] 建築用鋼としては、例えば、日本工業規格JIS G 3136「建築構造用圧延鋼材」、国土交通大臣認定品「建築構造用高性能590N/mm²鋼材(SA440B、C)」では、板厚が100mmまで規定されている。しかし従来の400MPa級鋼や490MPa級鋼が主たる耐火鋼では、590MPa級鋼の板厚は高々40mmにすぎず、それ以上の厚手のものに対しては、対応できなかった。

[0004] 特に、近年要求が高まっている降伏強さ440MPa以上の、いわゆる590MPa級鋼以上の鋼材は、一般に調質処理されることが多く、熱間圧延を施したままでは強度の低いポリゴナルフェライトまたは擬ポリゴナルフェライトが主体の金属組織となる。したがって、熱間圧延により100mm程度の厚手の鋼板を作製しても、強度を工業的に安定して確保することができない。

一方、590MPa級鋼を対象とした耐火鋼は、その鋼成分にMoを0.7%以上含むため、ガス切断性が劣り、材料コストも高価になる。また、この耐火鋼では、溶接割れ感受性組成(P_{CM})を規制しているものの、Moが鋼の焼入れ性を顕著に高めることから、溶接性の観点からもMoの含有量は少ない方がよい。

[0005] 本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであって、溶接性およびガス切断性に優れるとともに、火災時等の高温にさらされる環境においても十分な高温強度を有する降伏強さ440MPa以上の高張力鋼を大量かつ安価に供給可能な溶接性およびガス切断性に優れた高張力耐火鋼およびその製造方法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

[0006] 本発明者等は、上記課題について鋭意検討した結果、以下の点を知見し、本願発明を完成した。Moの含有量を抑えながらNbを複合添加することで、降伏強さ440MPa以上の高張力鋼における高温強度を安定して確保できる。鋼中のMoの含有量を抑えることで溶接性やガス切断性の劣化を最小限にとどめることができる。同時にC、Si、Mnをはじめとする個々の合金元素量および P_{CM} を限定し、さらに鋼のマイクロ組織およびそのための製造条件を限定することにより、優れた高温強度と溶接性、ガス切断性などの複合特性を両立することができる。このような本発明の要旨は以下の通りである。

[0007] (1) 質量%で、C:0.04~0.14%、Si:0.50%以下、Mn:0.50~2.00%、P:0.020%以下、S:0.010%以下、Nb:0.01~0.05%、Mo:0.30%以上0.70%未満、Al:0.060%以下、N:0.0010~0.0060%を含有し、

かつ

$$P_{CM} = C + Si/30 + Mn/20 + Cu/20 + Ni/60 + Cr/20 + Mo/15 + V/10 + 5B$$
で表される溶接割れ感受性組成 P_{CM} が0.25%以下であり、

残部が鉄および不可避不純物からなり、

さらに、最終圧延の鋼板の板厚方向の1/4厚位置におけるポリゴナルフェライトまたは擬ポリゴナルフェライトの面積分率が10%以下である溶接性およびガス切断性に優れた高張力耐火鋼。

- [0008] (2) さらに、質量%で、Ni:0.05～1.0%、Cu:0.05～1.0%を含有し、
かつ、Niの含有量はCuの含有量の1/2以上であり、
さらに、Cr:0.05～1.0%、V:0.01～0.06%、B:0.0002～0.0030%、Ti:
0.005～0.025%、Mg:0.0002～0.0050%の群から選択された1種または2種
以上を含有する(1)に記載の溶接性およびガス切断性に優れた高張力耐火鋼。
- [0009] (3) さらに、質量%で、Ca:0.0005～0.0040%、REM:0.0005～0.0100%
のいずれか1種または2種を含有する(1)または(2)に記載の溶接性およびガス切断
性に優れた高張力耐火鋼。
- [0010] (4) 前記鋼の降伏強さは、440MPa以上である(1)、(2)または(3)に記載の溶接
性およびガス切断性に優れた高張力耐火鋼。
- [0011] (5) (1)ないし(4)のいずれかに記載の鋼組成を有する鋼片または鋳片を、1100
～1300℃の温度に加熱し、次いで、800～950℃の温度にて圧延を行った後、この
圧延終了時の温度より150℃低い温度または750℃のいずれか高い温度以上の温
度にて直接焼入れし、次いで、 Ac_1 (加熱時にオーステナイトが生成しはじめる温度)
以下の温度にて焼き戻し処理を行う溶接性およびガス切断性に優れた高張力耐火
鋼の製造方法。
- [0012] (6) (1)ないし(4)のいずれかに記載の鋼組成を有する鋼片または鋳片を、熱間圧
延後、放冷し、次いで、900～950℃の温度に再加熱して焼入れし、次いで、 Ac_1 以
下の温度にて焼き戻し処理を行う溶接性およびガス切断性に優れた高張力耐火鋼
の製造方法。

発明の効果

- [0013] 本発明の溶接性およびガス切断性に優れた高張力耐火鋼においては、 $P_{CM} = C + Si/30 + Mn/20 + Cu/20 + Ni/60 + Cr/20 + Mo/15 + V/10 + 5B$ で表
される溶接割れ感受性組成 P_{CM} を0.25%以下とし、残部を鉄および不可避不純物
とし、さらに、最終圧延の鋼板の板厚方向の1/4厚位置におけるポリゴナルフェライ
トまたは擬ポリゴナルフェライトの面積分率を10%以下とする。このような高張力耐火
鋼によれば、溶接性およびガス切断性に優れるとともに、火災時等の高温にさらされ
る環境においても十分な高温強度を有する降伏強さ440MPa以上の高張力鋼を、

大量かつ安価に供給することができる。

[0014] 本発明の高張力耐火鋼は、建築構造物のみならず、土木、海洋構造物、船舶、各種の貯蔵タンク、厚板ミル等の工業用設備等の一般的な溶接構造用鋼として、広範な用途に適用することができる。本発明の高張力耐火鋼は、火災時等の高温に曝される様な過酷な環境下においても十分な高温強度を有するため、溶接構造物の安全性をさらに向上させることが可能となった。

[0015] 本発明の溶接性およびガス切断性に優れた高張力耐火鋼の製造方法によれば、本発明の鋼組成を有する鋼片または鋳片を、1100～1300℃の温度に加熱し、次いで、800～950℃の温度にて圧延を行った後、この圧延終了時の温度より150℃低い温度または750℃のいずれか高い温度以上の温度にて直接焼入れし、次いで、 Ac_1 以下の温度にて焼き戻し処理を行うので、溶接性およびガス切断性に優れるとともに、火災時等の高温にさらされる環境においても十分な高温強度を有する降伏強さ440MPa以上の高張力鋼を、大量かつ安価に製造することができる。

[0016] 本発明の他の溶接性およびガス切断性に優れた高張力耐火鋼の製造方法によれば、本発明の鋼組成を有する鋼片または鋳片を、熱間圧延後、放冷し、次いで、900～950℃の温度に再加熱して焼入れし、次いで、 Ac_1 以下の温度にて焼き戻し処理を行うので、溶接性およびガス切断性に優れるとともに、火災時等の高温にさらされる環境においても十分な高温強度を有する降伏強さ440MPa以上の高張力鋼を、大量かつ安価に製造することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 本発明の溶接性およびガス切断性に優れた高張力耐火鋼およびその製造方法の一実施形態について説明する。

この実施形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために詳細に説明するものであるから、特に指定の無い限り、本発明を限定するものではない。

[0018] 本発明の高張力耐火鋼は、

質量%で、C:0.04～0.14%、Si:0.50%以下、Mn:0.50～2.00%、P:0.020%以下、S:0.010%以下、Nb:0.01～0.05%、Mo:0.30%以上0.70%未満、Al:0.060%以下、N:0.0010～0.0060%を含有し、

かつ

$$P_{CM} = C + Si/30 + Mn/20 + Cu/20 + Ni/60 + Cr/20 + Mo/15 + V/10 + 5B$$
で表される溶接割れ感受性組成 P_{CM} が0.25%以下であり、

残部が鉄および不可避不純物からなり、

さらに、最終圧延の鋼板の板厚方向の1/4厚位置におけるポリゴナルフェライトまたは擬ポリゴナルフェライトの面積分率が10%以下のものである。

[0019] ここで、高張力耐火鋼の組成を上記の様に限定した理由について説明する。

Cは、鋼材の特性に最も顕著に関与する。下限値0.04%は、強度確保のため、また溶接部などの熱影響部が必要以上に軟化することのないようにするための最小量である。しかし、Cの含有量が多すぎると焼入れ性が必要以上に上がり、鋼材が本来有すべき強度、靱性バランス、溶接性などに悪影響を及ぼす。そのため、C含有量の上限を0.14%とした。

[0020] Siは、鋼の清浄性、溶接性、溶接部靱性に影響を与えるため、上限値を規制することが重要である。そこでSi含有量は0.50%以下とした。Siは鋼の脱酸にも効果がある。しかし鋼の脱酸はTiやAlでも十分可能であるから、特に、溶接性、溶接部靱性が強く要求される場合には、必ずしもSiを添加する必要はない。

[0021] Mnは、強度、靱性を確保する上で不可欠な元素であり、その下限は0.50%である。しかし、Mnの含有量が多すぎると、鋼の焼入性が上昇して溶接性、溶接熱影響部靱性を劣化させるだけでなく、連続鋳造スラブの中心偏析を助長するので、上限を2.00%とした。

[0022] Pは、本発明鋼においては不純物であり、Pの含有量を低減させると溶接熱影響部における粒界破壊が減少するので、含有量は少ないほど好ましい。そこで、母材、溶接熱影響部の低温靱性を劣化させないために上限を0.020%とした。

[0023] Sは、Pと同様、本発明鋼においては不純物であり、鋼材の低温靱性を確保するためには、含有量は少ないほど好ましい。そこで、母材、溶接熱影響部の低温靱性を劣化させないために上限を0.010%とした。

[0024] Nbは、Moを極力抑制する本発明においては、重要な役割をもつ元素である。まず、一般的な効果として、Nbはオーステナイトの再結晶温度を上昇させ、熱間圧延

時の制御圧延の効果を発揮する上での必須元素である。これらの効果を発現させるためには、鋼中にNbを最低0.01%含むことが必要である。

Nbは、圧延に先立つ再加熱時の加熱オーステナイトの細粒化にも寄与し、さらに、析出硬化として強度向上効果を有し、Moとの複合添加により高温強度にも寄与する。しかし、Nbを過剰に含む場合には、溶接部の靱性劣化を招く。そこで、溶接部の靱性劣化を生じさせないために、Nb含有量の上限は0.05%とした。

[0025] Moは、鋼の高温強度を確保する上で必要不可欠の元素で、本発明においては最も重要な元素の一つである。

火災時等の高温にさらされる環境においても鋼が十分な高温強度を有するためには、Moを0.30%以上含有することが必要である。一方、Mo含有量が多すぎると、溶接性やガス切断性を劣化させるので、その上限を0.70%未満に限定した。

[0026] Alは、脱酸元素であるが、鋼の脱酸はSiまたはTiだけでも十分であり、本発明鋼においては、その下限は限定しない。しかし、Alの含有量が多くなると、鋼の清浄性を損ね、母材の靱性を劣化させるだけでなく、溶接熱影響部の靱性も劣化するので、上限を0.060%とした。

[0027] Nは、不可避不純物として鋼中に含まれるものであるが、上記のNbと結合して炭窒化物を形成し、鋼の強度を高める。また、後述するTiを添加した場合、TiNを形成し、鋼の強度を高める。このような効果を得るための、Nの含有量としては、最低0.0010%必要である。

一方、Nの含有量の増加は、溶接熱影響部靱性、溶接性に有害であるので、その上限を0.0060%とした。

[0028] 本発明の高張力耐火鋼は、上記の組成に加えて、さらに、質量%で、Ni:0.05~1.0%、Cu:0.05~1.0%を含有し、かつ、Niの含有量をCuの含有量の1/2以上とし、さらに、Cr:0.05~1.0%、V:0.01~0.06%、B:0.0002~0.0030%、Ti:0.005~0.025%、Mg:0.0002~0.0050%の群から選択された1種または2種以上を含有することが好ましい。

[0029] 上記の基本となる組成に、さらに、これらの元素を添加する主たる目的は、本発明

鋼の優れた特徴を損なうことなく、強度、靱性などの特性を向上させるためである。したがって、その添加量は制限される。

- [0030] Niは、過剰に添加しなければ、溶接性、溶接熱影響部靱性に悪影響を及ぼすことなく母材の強度、靱性を向上させる。これらの効果を発揮させるためには、少なくとも0.05%以上含有することが必要である。一方、過剰な添加は、鋼の価格を上昇させるだけでなく、溶接性にも好ましくない。そのため、上限を1.0%とした。

なお、Cuを添加する場合、熱間圧延時のCuークラックを防止するため、Niの含有量を、上記の含有量の範囲内とすると同時に、Cuの含有量の1/2以上とする必要がある。

- [0031] Cuは、Niとほぼ同様の作用、効果を示すものであるが、溶接性劣化に加え、過剰な添加により熱間圧延時にCuークラックが発生し製造困難となる。そのため、Cuの含有量は1.0%を上限とする。一方、実質的な効果を得るためには最小量含有する必要がある。そこで、下限を0.05%とした。

- [0032] Crは、母材の強度、靱性ともに向上させる。しかし、Cr含有量が多すぎると母材、溶接部の靱性および溶接性を劣化させるため、上限を1.0%とした。一方、実質的な効果を得るためには最小量含有する必要がある。そこで、下限を0.05%とした。

- [0033] 上記のNi、Cu、Crは、母材の強度、靱性のみならず、耐候性の向上にも有効である。そのような目的においては、溶接性を損ねない範囲で添加することが好ましい。

- [0034] Vは、Nbとほぼ同様の作用を有するものであるが、Nbに比べてその効果は小さい。Vは焼入性にも影響を及ぼし、高温強度向上にも寄与する。

Nbと同様の効果を発現させるためには鋼がVを最低0.01%含むことが必要である。一方、鋼がVを過剰に含む場合には、溶接部の靱性が劣化する。そこで、溶接部の靱性劣化を生じさせないために上限を0.06%とした。

- [0035] Bは、オーステナイト粒界に偏析し、フェライトの生成を抑制することにより鋼の焼入性を向上させ、強度を向上させる。この効果を発現するためには、最低0.0002%含有することが必要である。しかし、含有量が多すぎると、焼入性向上効果が飽和するだけでなく、靱性上有害となるB析出物を形成する可能性もある。そのため、上限を0.003%とした。

なお、タンク用鋼などとして、応力腐食割れが懸念される場合には、母材および溶接熱影響部の硬さの低減が重要となることが多い。例えば、硫化物応力腐食割れ(SC:sulfide stress corrosion cracking)防止のためには、 $HRC \leq 22$ ($HV \leq 248$)の硬さが必須である。この様な場合、焼入性を増大させるBの添加は好ましくない。

- [0036] Tiは、母材および溶接部に高い靱性が要求される場合には、添加することが好ましい。その理由は、Tiは、Alの含有量が少ない場合、例えばAlの含有量が0.003%以下の場合、Oと結合して Ti_2O_3 を主成分とする析出物を形成し、粒内変態フェライト生成の核となり溶接部靱性を向上させるからである。また、TiはNと結合してTiNとしてスラブ中に微細な析出物を形成することにより、加熱時のオーステナイト粒の粗大化を抑え、圧延組織を細粒化するために有効である。また鋼板中に存在する微細TiNは、溶接時に溶接熱影響部組織を細粒化する。

これらの効果を得るためには、Tiは最低0.005%必要である。しかし、過剰のTiはTiCを形成し、低温靱性や溶接性を劣化させるので、Ti含有量の上限は0.025%とする。

- [0037] Mgは、溶接熱影響部においてオーステナイト粒の成長を抑制し、細粒化する。その結果、溶接部の強靱化を図ることができる。このような効果を発現させるためには、Mgは0.0002%以上必要である。一方、含有量を多くした場合、含有量の増加に比べて効果の上昇率が小さくなり、コスト上得策ではない。したがって、その上限を0.0050%とした。

- [0038] 本発明の高張力耐火鋼は、上記の組成に加えて、さらに、質量%で、Ca:0.0005~0.0040%、REM(Rare Earth Metal):0.0005~0.0100%のいずれか1種または2種を含有することが好ましい。

REMとしては、Ce、La、Nd等の希土類金属の1種以上を用いることができる。

CaおよびREMは、MnSの形態を制御し、母材の低温靱性を向上させるほか、湿潤硫化水素環境下でのHIC(hydrogen induced cracking)、SSC、SOHIC(stress oriented HIC)等の水素脆化割れ感受性を低減させる効果がある。これらの効果を発現させるためには、最低0.0005%含有することが必要である。

- [0039] しかし、含有量が多すぎると、鋼の清浄度を逆に悪化させ、母材靱性や湿潤硫化

水素環境下での水素脆化割れ(HIC、SSC、SOHIC)感受性を高めるので、Caの含有量の上限を0.0040%、REMの含有量の上限を0.0100%とした。CaとREMは、ほぼ同等の効果を呈するので、いずれか1種を上記範囲で添加してもよく、上記範囲内でCaとREMを混ぜて添加してもよい。

- [0040] 本発明の高張力耐火鋼では、Mo量が0.70%未満で、降伏強さ440MPa以上を確保し、かつ、600℃での降伏強さが常温のその2/3以上、すなわち294MPa以上を確保するためには、鋼成分のみならずマイクロ組織をも同時に限定する必要がある。

本発明の高張力耐火鋼のマイクロ組織としては、最終圧延の鋼板の板厚方向の1/4厚位置におけるポリゴナルフェライトまたは擬ポリゴナルフェライトの面積分率を10%以下とする。

- [0041] Moの含有量を0.70%未満に抑えた本発明の鋼成分では、ポリゴナルフェライトまたは擬ポリゴナルフェライトの面積分率が10%を超えると、特に40mm超の厚手の鋼板においては、常温強度はもとより、高温強度も安定して確保することが困難になるからである。

本発明では、マイクロ組織は、鋼板の最終圧延方向の板厚断面方向1/4厚位置でのものを指すものとする。

- [0042] 鋼の個々の成分を限定しても、成分系全体が適切でないと優れた特性は得られない。

そこで、 $P_{CM} = C + Si/30 + Mn/20 + Cu/20 + Ni/60 + Cr/20 + Mo/15 + V/10 + 5B$ で表される溶接割れ感受性組成 P_{CM} の値を0.25%以下に限定した。

溶接割れ感受性組成 P_{CM} は溶接性を表す指標で、低いほど良好である。本発明鋼においては、溶接割れ感受性組成 P_{CM} の値が0.25%以下であれば、優れた高温強度と同時に優れた溶接性を確保することが可能である。

- [0043] 次に、本発明の高張力耐火鋼の製造方法について説明する。

本発明の高張力耐火鋼は、次の第一、第二のいずれかの製造方法により作製される。

第一の製造方法は、本発明の鋼組成を有する鋼片または鋳片を、1100～1300℃の温度に加熱し、次いで、800～950℃の温度にて圧延を行った後、この圧延終了時の温度より150℃低い温度または750℃のいずれか高い温度以上の温度にて直接焼入れし、次いで、 Ac_1 以下の温度にて焼き戻し処理を行う方法である。

第二の製造方法は、本発明の鋼組成を有する鋼片または鋳片を、熱間圧延後、放冷し、次いで、900～950℃の温度に再加熱して焼入れし、次いで、 Ac_1 以下の温度にて焼き戻し処理を行う方法である。

[0044] まず、第一の製造方法について説明する。

本発明の鋼組成を有する鋼片または鋳片を、1100～1300℃の温度に加熱する。

ここで、圧延に先立つ加熱温度を1100～1300℃に限定した理由は、加熱時のオーステナイト粒を必要以上に大きくさせず、しかも、圧延組織の微細化を図るためである。1300℃は加熱時のオーステナイトが極端に粗大化しない上限温度であり、加熱温度がこの上限温度を超えると、オーステナイト粒が粗大混粒化し、圧延オーステナイト粒も相対的に粗大となり、その結果、相変態後の金属組織も相対的に粗大となるばかりでなく、粗粒なオーステナイトからの相変態はマイクロ組織もベイニティックなものになり易く、鋼の靱性が著しく劣化するからである。一方、加熱温度の下限は、熱間圧延時の制御圧延の効果や析出硬化を発現させるためのNbの溶体化を考慮し、1100℃とした。

[0045] この様にして加熱した鋼片または鋳片に、800～950℃の温度にて圧延を行う。

ここで、圧延温度を800～950℃に限定した理由は、950℃を超える温度で圧延を行うと、MoとNbを複合添加しているにもかかわらず、圧延オーステナイトの細粒化が不十分となり、その後、直接焼入れ－焼き戻し処理をおこなっても低温靱性の安定確保が困難となるからであり、一方、800℃を下回ると、板厚にもよるが直接焼入れまでにフェライトが析出し、マイクロ組織の確保が困難となったり、圧延中にNbが析出し、高温強度に寄与しなくなるからである。

[0046] 圧延終了後、この圧延終了時の温度より150℃低い温度(圧延終了温度－150℃)または750℃のいずれか高い温度以上の温度にて直接焼入れを行う。

ここで、直接焼入れ温度を上記の様に限定した理由は、第一に、マイクロ組織の確保

を目的としてマイクロ組織の制御を行うためである。そのためには、少なくとも750℃以上でなければならない。しかし、750℃以上であっても、圧延終了温度から150℃を超える温度降下があると、圧延後の回復・再結晶、あるいはNbの析出が起こる可能性が高まり、靱性劣化や高温時を含む強度低下を引き起こす可能性がある。

よって、直接焼入れの開始温度を圧延終了温度－150℃または750℃のいずれか高い温度以上に限定した。

[0047] 直接焼入れの後、 Ac_1 以下の温度にて焼き戻し処理を行う。

本発明の鋼組成を有する鋼片または鋳片では、概ね700℃以下であれば Ac_1 以下であり、実際の処理温度は、強度などの目的に応じて設定される。

工業生産における熱処理炉の生産性や制御性を考慮すると、焼き戻し処理の温度は450～650℃程度が好ましい。

なお、これらの圧延温度などは、いずれもモニタリング可能な鋼板表面温度である。

以上により、本発明の高張力耐火鋼を製造することができる。

[0048] 次いで、第二の製造方法について説明する。

本発明の鋼組成を有する鋼片または鋳片を、熱間圧延後、放冷する。

ここでは、熱間圧延、放冷の各条件については特に限定しない。その理由は、鋼片または鋳片の金属組織および材質が、その後の再加熱焼入れ－焼き戻し処理により決定されるからである。

[0049] 次いで、熱間圧延・放冷した鋼片または鋳片を、900～950℃の温度に再加熱して焼入れを行う。

この再加熱・焼入の温度は、その冶金的定義上、 Ac_3 （加熱時にフェライトがオーステナイトへの変態を完了する温度）以上の温度に加熱する必要がある。

[0050] 本発明の鋼組成を有する鋼片または鋳片では、 Ac_3 以上の温度としては、900℃以上であれば十分である。

一方、再加熱・焼入の温度が高すぎると、組織が粗大となって低温靱性が劣化する。したがって、再加熱・焼入の上限温度を950℃とした。

次いで、再加熱・焼入した鋼片または鋳片に、 Ac_1 以下の温度にて焼き戻し処理を行う。

この焼き戻し処理の条件等は、上述した第一の製造方法と全く同様である。

以上により、本発明の高張力耐火鋼を製造することができる。

- [0051] 本発明の高張力耐火鋼は、建築構造物のみならず、土木、海洋構造物、船舶、各種の貯蔵タンク等、一般的な溶接構造用鋼として、広範な用途に適用できる。

実施例

- [0052] 次に、本発明の溶接性およびガス切断性に優れた高張力耐火鋼を実施例1～15及び比較例16～22にて説明する。

まず、転炉により、表1に示す様々な組成の鋼スラブを溶製し、次いで、表2に示す条件にて各種製造プロセスを行い、表2に示す板厚(50～100mm)の鋼板を作製した。

- [0053] 次いで、実施例1～15及び比較例16～22各々の鋼板について、表2に示す母材組織、機械的性質、溶接熱影響部靱性、ガス切断面粗さの評価を行った。

ここでは、機械的性質として、降伏強さ、引張強さ、600℃における降伏強さの3点を測定し、降伏強さおよび引張強さから降伏比(降伏強さ／引張強さ(%))を求め、評価した。

- [0054] 母材組織については、鋼板の最終圧延方向の板厚断面方向1／4厚位置における倍率500倍の顕微鏡で10視野観察し、ポリゴナルフェライト(α_p)の面積分率(%)または擬ポリゴナルフェライト(α_q)の面積分率(%)を算出した。

降伏強さ及び引張強さについては、圧延方向に直角な方向の板厚中心部から日本工業規格JIS Z 2201「金属材料引張試験片」に規定される4号丸棒引張試験片を採取し、その後、日本工業規格JIS Z 2241「金属材料引張試験方法」に基づいて測定し、評価した。

- [0055] 母材靱性については、圧延方向に直角な方向の板厚中心部から日本工業規格JIS Z 2202「金属材料衝撃試験片」に規定される2mmVノッチ衝撃試験片を採取し、その後、日本工業規格JIS Z 2242「金属材料衝撃試験方法」に基づいて衝撃試験片の破面遷移温度($vTrs$ (℃))を測定し、評価した。

- [0056] 溶接熱影響部靱性については、日本工業規格JIS Z 2202「金属材料衝撃試験片」に規定される衝撃試験片として1／4板厚から採取した試験片を用い、入熱量60kJ

／mmのサブマージアーク溶接(板厚50mm)に相当する熱サイクルを与え、この試験片の0℃での吸収エネルギー(vE_0)を測定し、評価した。

[0057] ガス切断面粗さについては、鋼板の表面について、日本工業規格JIS B 0601「製品の幾何特性仕様(GPS)－表面性状:輪郭曲線方式－用語、定義及び表面性状パラメータ」に規定される表面粗さの最大高さ(Ry)を測定し、この最大高さ(Ry)が50 μ m以下の場合「○」、50 μ mを超えた場合「×」と評価した。

各特性の目標値は、降伏強さが440MPa以上、破面遷移温度($vTrs$)が−40℃以下、600℃における降伏強さが294MPa以上、0℃での吸収エネルギー(vE_0)が100J以上とした。

表1に鋼組成を示し、表2に鋼板の製造プロセス及び諸特性を示す。

[0058] [表1]

鋼区分		組成比(質量%)																	
		C	Si	Mn	P	S	Nb	Mo	Al	N	Ni	Cu	Cr	V	B	Ti	Mg	Ca	P _{CM} (注1)
実施例	1	0.04	0.36	1.98	0.009	0.005	0.04	0.68	0.031	0.0042						0.014			0.196
	2	0.04	0.45	1.80	0.012	0.004	0.05	0.64	0.035	0.0035			0.24					0.0016	0.200
	3	0.05	0.32	1.62	0.010	0.003	0.04	0.60	0.003	0.0038	0.50			0.028		0.012			0.193
	4	0.05	0.30	1.58	0.011	0.005	0.03	0.55	0.026	0.0032									0.176
	5	0.06	0.24	1.55	0.008	0.006	0.01	0.58	0.042	0.0029						0.009			0.184
	6	0.06	0.30	1.40	0.012	0.003	0.02	0.52	0.020	0.0034	0.14	0.14	0.38						0.203
	7	0.07	0.35	1.46	0.012	0.004	0.02	0.48	0.002	0.0048	0.35	0.34				0.010	0.0013		0.210
	8	0.07	0.30	1.35	0.011	0.006	0.02	0.37	0.033	0.0036			0.15		0.0008				0.184
	9	0.08	0.30	1.50	0.012	0.005	0.03	0.45	0.040	0.0035									0.195
	10	0.08	0.56	1.52	0.010	0.005	0.01	0.40	0.055	0.0055	0.25		0.19			0.015			0.215
	11	0.09	0.41	1.24	0.010	0.003	0.02	0.31	0.025	0.0038	0.20	0.25				0.010			0.202
	12	0.09	0.35	0.80	0.011	0.001	0.03	0.36	0.020	0.0064			0.12	0.039		0.018		0.0014	0.176
13	0.10	0.25	0.85	0.012	0.004	0.02	0.45	0.029	0.0040				0.044					0.185	
比較例	14	0.12	0.33	0.55	0.010	0.003	0.02	0.50	0.019	0.0048						0.005			0.192
	15	0.14	0.31	0.71	0.009	0.005	0.03	0.49	0.020	0.0078						0.010	0.0018		0.219
	16	0.03	0.35	1.48	0.012	0.005	0.04	0.50	0.025	0.0039									0.149
	17	0.04	0.36	1.39	0.012	0.005	0.00	0.51	0.024	0.0041									0.156
	18	0.04	0.08	0.45	0.014	0.004	0.03	0.60	0.026	0.0041	0.15	0.60							0.138
	19	0.05	0.35	1.41	0.011	0.003	0.07	0.50	0.026	0.0038									0.166
	20	0.15	0.43	1.18	0.010	0.006	0.02	0.49	0.030	0.0014									0.256
	21	0.06	0.35	1.30	0.013	0.008	0.02	0.25	0.029	0.0028									0.153
	22	0.06	0.35	1.31	0.013	0.007	0.02	0.75	0.028	0.0030									0.187

(注1) P_{CM} = C+Si/30+Mn/20+Cu/20+Ni/60+Cr/20+Mo/15+V/10+5B

(注2) 下線は本発明の範囲外

鋼区分	製造 プロセス (注1)	加熱 温度 (°C)	圧延 終了温度 (°C)	冷却 開始温度 (°C)	焼入温度 (°C)	焼戻温度 (°C)	板厚 (mm)	αp または αq 分率 (%)(注2)	降伏 強さ (MPa)	引張 強さ (MPa)	降伏比 (%)	600°Cにおけ る降伏強さ (MPa)	母材靱性 $vTrs$ (°C)	溶接熱影響 部靱性 vEO (J)	ガス 切断面 粗さ
実施例															
1	DQT	1150	900	850	-	600	60	1	520	623	83	345	-68	165	○
2	DQT	1100	810	780	-	580	50	2	515	610	84	365	-72	171	○
3	QT	1200	-	-	910	550	80	0	567	663	86	381	-64	154	○
4	DQT	1150	940	870	-	620	75	0	482	581	83	344	-59	149	○
5	DQT	1150	870	800	-	600	60	0	525	619	85	372	-62	151	○
6	QT	1200	-	-	930	580	50	0	562	654	86	386	-57	160	○
7	QT	1250	-	-	900	640	55	0	543	628	86	370	-61	204	○
8	DQT	1200	920	880	-	600	75	1	538	613	88	368	-55	143	○
9	QT	1200	-	-	920	500	100	0	496	616	81	325	-51	153	○
10	DQT	1100	900	860	-	580	100	0	509	602	85	336	-54	167	○
11	DQT	1200	930	850	-	470	85	0	485	619	78	317	-59	132	○
12	QT	1250	-	-	910	520	80	0	525	622	84	322	-53	129	○
13	QT	1200	-	-	940	600	75	0	533	614	87	371	-50	152	○
14	QT	1250	-	-	900	550	100	0	468	593	79	316	-56	187	○
15	DQT	1250	900	860	-	620	75	0	531	636	83	353	-47	137	○
16	DQT	1150	930	770	-	600	50	12	433	552	78	261	-62	174	○
17	DQT	1100	850	730	-	600	50	16	404	535	76	303	-58	168	○
18	QT	1100	-	-	900	600	50	3	436	554	79	327	-51	155	○
19	AR	1200	860	-	-	-	75	79	313	468	67	235	-74	21	○
20	QT	1250	-	-	900	600	75	0	507	598	85	299	-12	17	○
21	QT	1200	-	-	900	600	75	1	472	572	83	274	-52	104	○
22	AR	1250	900	-	-	-	75	72	324	491	66	243	-32	24	x
比較例															

(注1) DQT: 直接焼入一焼戻、QT: 再加熱焼入一焼戻、AR: 圧延まま (放冷)

(注2) αp : ポリゴナルフェライト、 αq : 擬ポリゴナルフェライト

(注3) 下線は本発明の範囲外

[0060] これらの評価結果によれば、実施例1～15は、いずれも良好な特性を示している。

これに対し、本願発明の組成範囲を逸脱する比較例16～22は、実施例1～15と比べて、強度、靱性等の基本的特性や高温強度、溶接熱影響部靱性、ガス切断性などに劣っていた。

特に、比較例18では、Cuの含有量に対してNiの含有量が低いため、熱間圧延時にクラックが生じ、製造が困難となった。

また、比較例20では、Cの含有量が高いだけでなく、 P_{CM} も高いために、室温での斜めy形溶接割れ試験によりルート割れが発生した。

産業上の利用可能性

- [0061] 本発明は、Moの含有量を抑えながらNbを複合添加することで、降伏強さ440MPa以上の高張力鋼における高温強度を安定して確保し、Moの含有量を抑えることで溶接性やガス切断性の劣化を最小限にとどめ、同時にC、Si、Mnをはじめとする個々の合金元素量および P_{CM} を限定し、さらに鋼のマイクロ組織およびそのための製造条件を限定することにより、優れた高温強度と溶接性、ガス切断性などの複合特性を両立し得た溶接性およびガス切断性に優れた高張力耐火鋼であるから、建築構造物、土木、海洋構造物、船舶、各種の貯蔵タンク等、一般的な溶接構造用鋼として広く適用可能であり、その産業上の利用価値は極めて大きい。

請求の範囲

- [1] 溶接性およびガス切断性に優れた高張力耐火鋼であって、
 質量%で、C:0.04～0.14%、Si:0.50%以下、Mn:0.50～2.00%、P:0.020%以下、S:0.010%以下、Nb:0.01～0.05%、Mo:0.30%以上0.70%未満、Al:0.060%以下、N:0.0010～0.0060%を含有し、
 かつ

$$P_{CM} = C + Si/30 + Mn/20 + Cu/20 + Ni/60 + Cr/20 + Mo/15 + V/10 + 5B$$
 で表される溶接割れ感受性組成 P_{CM} が0.25%以下であり、
 残部が鉄および不可避不純物からなり、
 さらに、最終圧延の鋼板の板厚方向の1/4厚位置におけるポリゴナルフェライトまたは擬ポリゴナルフェライトの面積分率が10%以下である高張力耐火鋼。
- [2] 請求項1記載の溶接性およびガス切断性に優れた高張力耐火鋼であって、
 さらに、質量%で、Ni:0.05～1.0%、Cu:0.05～1.0%を含有し、
 かつ、Niの含有量はCuの含有量の1/2以上であり、
 さらに、Cr:0.05～1.0%、V:0.01～0.06%、B:0.0002～0.0030%、Ti:0.005～0.025%、Mg:0.0002～0.0050%の群から選択された1種または2種以上を含有する高張力耐火鋼。
- [3] 請求項1または2記載の溶接性およびガス切断性に優れた高張力耐火鋼であって、
 さらに、質量%で、Ca:0.0005～0.0040%、REM:0.0005～0.0100%のいずれか1種または2種を含有する高張力耐火鋼。
- [4] 請求項1、2または3記載の溶接性およびガス切断性に優れた高張力耐火鋼であって、前記鋼の降伏強さは、440MPa以上である高張力耐火鋼。
- [5] 溶接性およびガス切断性に優れた高張力耐火鋼の製造方法であって、請求項1ないし4のいずれか1項記載の鋼組成を有する鋼片または鋳片を、1100～1300℃の温度に加熱し、次いで、800～950℃の温度にて圧延を行った後、この圧延終了時の温度より150℃低い温度または750℃のいずれか高い温度以上の温度にて直接焼入れし、次いで、 A_{c1} 以下の温度にて焼き戻し処理を行う、高張力耐火鋼の製造方法。

- [6] 溶接性およびガス切断性に優れた高張力耐火鋼の製造方法であって、請求項1ないし4のいずれか1項記載の鋼組成を有する鋼片または鋳片を、熱間圧延後、放冷し、次いで、900～950℃の温度に再加熱して焼入れし、次いで、 Ac_1 以下の温度にて焼き戻し処理を行う、高張力耐火鋼の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/304127

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C22C38/00 (2006.01), C21D8/02 (2006.01), C22C38/12 (2006.01), C22C38/58 (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) C22C38/00-38/60, C21D8/00-8/02 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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-323966 A (Nippon Steel Corp.),	1-5
Y	18 November, 2004 (18.11.04), Full text (Family: none)	6
Y	JP 3126181 B2 (Nippon Steel Corp.), 22 January, 2001 (22.01.01), Full text (Family: none)	6
A	JP 2000-192142 A (NKK Corp.), 11 July, 2000 (11.07.00), Full text (Family: none)	1-6
☒ 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 12 May, 2006 (12.05.06)		Date of mailing of the international search report 23 May, 2006 (23.05.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/304127

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 2002-294338 A (NKK Corp.), 09 October, 2002 (09.10.02), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 2001-11567 A (Nippon Steel Corp.), 16 January, 2001 (16.01.01), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 7-37648 B2 (Nippon Steel Corp.), 26 April, 1995 (26.04.95), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 3202310 B2 (Nippon Steel Corp.), 27 August, 2001 (27.08.01), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 5-79744 B2 (Nippon Steel Corp.), 04 November, 1993 (04.11.93), Full text & EP 347156 A2 & US 4990196 A	1-6

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), C21D8/02(2006.01), C22C38/12(2006.01), C22C38/58(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. C22C38/00-38/60, C21D8/00-8/02			
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）			
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	
X Y	JP 2004-323966 A（新日本製鐵株式会社） 2004.11.18, 全文（ファミリーなし）	1-5 6	
Y	JP 3126181 B2（新日本製鐵株式会社） 2001.01.22, 全文（ファミリーなし）	6	
A	JP 2000-192142 A（日本鋼管株式会社） 2000.07.11, 全文（ファミリーなし）	1-6	
☒ 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 12.05.2006		国際調査報告の発送日 23.05.2006	
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） 蛭田 敦	4 K 3 2 3 7
		電話番号 03-3581-1101	内線 3435

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
A	JP 2002-294338 A (日本鋼管株式会社) 2002. 10. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2001-11567 A (新日本製鐵株式会社) 2001. 01. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 7-37648 B2 (新日本製鐵株式会社) 1995. 04. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 3202310 B2 (新日本製鐵株式会社) 2001. 08. 27, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 5-79744 B2 (新日本製鐵株式会社) 1993. 11. 04, 全文 & EP 347156 A2 & US 4990196 A	1-6