

(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  
2019年9月26日(26.09.2019)

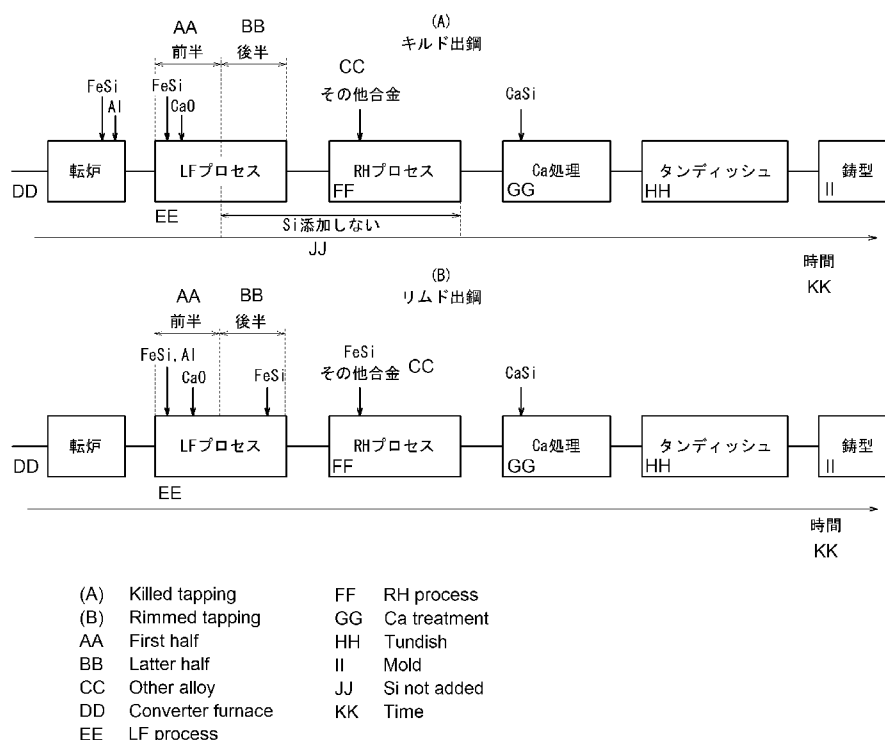


(10) 国際公開番号  
**WO 2019/182056 A1**

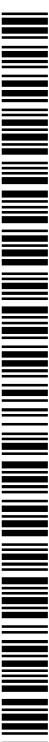
- (51) 国際特許分類:  
C21C 7/06 (2006.01) C21C 7/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/011852
- (22) 国際出願日: 2019年3月20日(20.03.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2018-057080 2018年3月23日(23.03.2018) JP
- (71) 出願人: J F E スチール株式会社(JFE STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 伊藤 陽一(ITO Yoichi); 〒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). 深見 真行(FUKAMI Masayuki); 〒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). 岡津 光浩(OKATSU Mitsuhiro); 〒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). 白▲崎▼ 公人(SHIRASAKI Kimihito); 〒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). 田中 全人(TANAKA Masahito); 〒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). 荒牧 則

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING HIGH-PURITY STEEL

(54) 発明の名称: 高純度鋼の製造方法



(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing high-purity steel wherein clogging of an immersion nozzle in continuous casting equipment can be prevented and more excellent sulfide stress cracking resistance (SSC resistance) can be achieved. This method for manufacturing high-purity steel is characterized by having a deoxidation processing step in which Al is added to molten steel in a converter furnace after Si has been added, a ladle refining step performed by means of a ladle furnace, a vacuum degassing processing step, a step in which a Ca-containing metal is added to the molten steel,



WO 2019/182056 A1

親(ARAMAKI Norichika); 〒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: 杉村 憲司 (SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

and a step in which the molten steel is continuously cast, and is characterized in that the Si is not added to the molten steel in the ladle refining step; or, when additional Si is added to adjust the components in the molten steel, it is added in the first half of the processing period of the ladle refining step, and is not added in the latter half of the processing period of the ladle refining step nor is added during the vacuum degassing processing period.

(57) 要約: 連続铸造設備の浸漬ノズルの閉塞防止とより優れた耐硫化物応力腐食割れ性(耐SSC性)の両立を可能とする高纯净度鋼の製造方法を提供する。本発明の高纯净度鋼の製造方法は、転炉内で溶鋼にSiを添加した後にAlを添加する脱酸処理工程と、レードルファーンネスによる取鋼精錬工程と、真空脱ガス処理工程と、前記溶鋼にCa含有金属を添加する工程と、前記溶鋼を連続铸造する工程と、を有し、前記取鋼精錬工程では前記溶鋼にSiを添加しないか、前記溶鋼の成分を調整するための追加Siを添加する場合には、前記取鋼精錬工程の処理期間中の前半に添加し、前記取鋼精錬工程の処理期間中の後半と前記真空脱ガス処理の期間中には添加しないことを特徴とする。

## 明 細 書

発明の名称： 高纯净度鋼の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、酸化物系非金属介在物量が少ない鋼、すなわち高纯净度鋼の製造方法に関するものであり、特にカルシウム添加鋼の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 製品特性の厳格化やより高機能な材料の要求から、鋼材中の酸化物系非金属介在物量をより低下させた高纯净度鋼に対する要請が高まっている。また、油井管などの用途で使用される高強度鋼管は、腐食性ガスの硫化水素を含む酸性化した厳しい環境（サワー環境）下で使用されることから、耐水素誘起割れ性（耐HIC性）、及び耐硫化物応力腐食割れ性（耐SSC性）に優れることが求められる。

[0003] 耐HIC性及び耐SSC性の改善に対しては、溶鋼段階で酸化物系非金属介在物量を低減することだけでなく、溶鋼の凝固時に析出、晶出してくるMnSに代表される硫化物を低減及び無害化することが必要となる。特にMnSは伸延性が高く、その後の鋼を圧延する際に伸延し、水素吸蔵サイトになることから、耐HIC性及び耐SSC性に対しては有害であることが知られている。

[0004] この対策としては、溶鋼段階でCa含有金属を添加することでMnSをCaSにすることが有効であることが一般的に知られている。このCa含有金属の添加方法および添加量について、以下の技術が知られている。

[0005] 特許文献1には、転炉出鋼後から、鋳造までの間に溶鋼にCaまたはCa含有物質を添加し、溶鋼中にCaを0.0005～0.005質量%以上を含有させるとともに、鋼中S、Al、CaおよびT.[O]（トータル酸素）が下記式を満足するように制御することを特徴とする、耐硫化物応力腐食割れ性に優れた油井用鋼の製造方法が記載されている。

$$-0.005 \leq (Ca/40 - S/32) \times sol. Al \times T. [O] \times 1000000 \leq 0.0042$$

[0006] 特許文献2には、二次精錬終了後に溶鋼のT、[O]を測定し、該溶鋼を連続鑄造機のタンディッシュへと注入を開始する前に、その測定値に基づいて計算した添加量のCaを添加して介在物の制御を行う高強度・高耐食性油井管用鋼材の溶製方法が記載されている。

[0007] 特許文献3には、転炉から取鍋への出鋼時または出鋼後に溶鋼にAlを添加して溶鋼を脱酸し、先ず、この取鍋内の溶鋼にCaOを含有するフラックスを添加して脱硫処理を施すとともに、この脱硫処理時にCa含有金属を添加し、次いで、取鍋内の溶鋼に真空脱ガス処理を施し、更に、真空脱ガス処理後の取鍋内の溶鋼にCa含有金属を添加し、その後、該溶鋼を鑄造するプロセスにおいて、前記脱硫処理時におけるCa含有金属のCa純分の添加量を、溶鋼中のAl濃度及びトータル酸素濃度に応じて調整することを特徴とする、耐硫化物腐食割れ性に優れた清浄鋼の製造方法が記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0008] 特許文献1：特開2002-60893号公報

特許文献2：特開2011-89180号公報

特許文献3：特開2010-209372号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0009] 溶鋼にCa含有金属を添加することにより、前述したようにMnSの生成を抑制できるだけでなく、 $Al_2O_3$ 系介在物をCaO- $Al_2O_3$ 系介在物に変化させることが可能となる。特許文献1～3の技術は、この観点で耐HIC性及び耐SSC性を改善することを目的に、Ca含有金属の添加量を規定するものである。すなわち、特許文献1～3の技術は、Ca添加前には $Al_2O_3$ 系介在物のみが存在するとみなして、この $Al_2O_3$ 系介在物にCaが反応することで、適正なCaO- $Al_2O_3$ 系介在物に変化するという考え方に基づいて、添加方法や添加量を規定する技術である。

[0010] しかしながら、本発明者らの検討によると、このような考え方に基づくCa添加では、特に連続鋳造設備における内径の小さな浸漬ノズルでノズル閉塞が問題となったり、110psi (760MPa) 以上の高強度で厳格な耐SSC性が必要となる鋼種では200 $\mu$ mを超過するような大型介在物を完全に生成抑止できず、このような厳格な耐SSC性の要求に応えられないことが判明した。

[0011] そこで本発明は、上記課題に鑑み、連続鋳造設備の浸漬ノズルの閉塞防止と、より優れた耐硫化物応力腐食割れ性（耐SSC性）の両立を可能とする高纯净度鋼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

[0012] 本発明者らは、サワー環境で使用される高強度シームレスパイプ用鋼などの介在物組成を詳細に調査した。この鋼には一般的に極低S、P成分、低O成分が要求されるため、以下のプロセスで製造されるのが一般的である。まず、転炉又はその後の取鍋内の溶鋼にSi及びAlを添加して、脱酸処理を行う。次に、取鍋内の溶鋼にCaOを含有するフラックスを添加して、レドルファーネス（LF）による取鍋精錬工程（脱硫処理）を行う。次に、RH真空脱ガス装置による真空脱ガス処理を行う。次に、溶鋼にCa含有金属を添加するCa処理を実施する（本明細書において、単に「Ca添加」とも称する。）。その後、溶鋼を取鍋からタンディッシュに移し、連続鋳造を行って鑄片とする。

[0013] 溶鋼中の介在物に関して、脱酸処理の直後はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系介在物が主体である。ここで、サワー環境で使用される高強度シームレスパイプ用鋼やラインパイプなどは高強度が要求されるため、Si含有量が0.1%以上の組成であることが一般的である。このような鋼を製造する場合、Si成分については、脱酸剤のAlと同時期に大量にFeSi合金を添加した後、転炉から出鋼した溶鋼を受ける取鍋内において、あるいはその後のLF工程及び真空脱ガス工程において、目標Si含有量となるように数回に分けて溶鋼にFeSi合金を添加することが一般的である。FeSi合金中には1%程度のCa

成分が不可避に混入している。また、取鍋精錬工程では、脱硫を目的に添加する  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系フラックスと  $\text{MgO}-\text{C}$  組成の耐火物との反応により、溶鋼中に  $\text{Mg}$  が侵入する。このため、取鍋精錬終了時の介在物組成は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  系介在物単体でなく  $\text{CaO}$  及び  $\text{MgO}$  を含有した  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  系介在物に変化していることが多いことを確認した。

[0014] そして、本発明者らの検討によると、1チャージ内で  $\text{Ca}$  添加前の溶鋼中の複数の介在物間で  $\text{CaO}$  濃度がばらついている場合には、その後の  $\text{Ca}$  処理時に所定量の  $\text{Ca}$  含有金属を添加しても、タンディッシュ段階の溶鋼中の酸化物介在物の組成にもばらつきが生じることが判明した。そして、上述した介在物の組成のばらつきが生じた場合には、ノズル閉塞が発生したり、より厳格な耐  $\text{SSC}$  性の要求には応えられないことが判明した。

[0015] 本発明者らが詳細に調査したところ、真空脱ガス処理後  $\text{Ca}$  処理実施前の溶鋼中  $\text{Ca}$  濃度が高位であるほど、その後の  $\text{Ca}$  処理時の  $\text{Ca}$  添加量を調整しても、最終的な介在物組成のばらつきが生じやすく、 $200\mu\text{m}$  以上の巨大介在物が鋳片に観察される確率が高くなることが確認された。

[0016] また、製造プロセスに関しては、転炉内で  $\text{Si}$ 、 $\text{Al}$  等の脱酸剤を添加するキルド出鋼プロセスに対して、転炉後の取鍋に  $\text{Si}$ 、 $\text{Al}$  等の脱酸剤を添加するリムド出鋼プロセスの場合の方が上記の問題が発生しやすくなること、さらには取鍋精錬 ( $\text{LF}$ ) の後半や真空脱ガス処理に  $\text{Si}$  成分調整のため  $\text{FeSi}$  合金を添加した場合に顕著に上記の問題が発生することが確認できた。これらの場合には、真空脱ガス処理後  $\text{Ca}$  処理実施前の溶鋼中  $\text{Ca}$  濃度が  $5\sim 10\text{ppm}$  程度まで上昇している分析結果が得られた。

[0017] これに対して、本発明者らは、(1) 脱酸処理をリムド出鋼ではなくキルド出鋼で行うこと、(2) その際、脱酸剤の添加を、 $\text{Si}$  の添加後  $\text{Al}$  を添加する順番で行うこと、(3) 成分調整のために追加で  $\text{Si}$  を添加する場合には、取鍋精錬の前半までに行い、取鍋精錬の後半と真空脱ガス工程では行わないこと、の全てを満たすことによって、(A) 転炉から真空脱ガス工程までの溶鋼中  $\text{Ca}$  濃度を継続的に  $4\text{ppm}$  以下という低濃度に維持でき、(

B) Ca添加後の介在物組成のばらつきを抑え、当該介在物組成を1600℃液相組成範囲に制御でき、(C) Ca添加後の溶鋼中に直径5 μm以上の大きな介在物が少ない、という作用を得ることができ、その結果、連続 casting 設備の浸漬ノズルの閉塞を防止し、より優れた耐SSC性を有する高纯净度鋼を製造することが可能となることを見出した。

[0018] 本発明は、上記の知見に基づき完成されたものであり、その要旨構成は、以下のとおりである。

[1] 転炉内で溶鋼にSiを添加した後にAlを添加して、前記溶鋼に脱酸処理を施す工程と、

前記溶鋼にCaOを含有するフラックスを添加して、レードルファーンネスを用いて前記溶鋼に脱硫処理を施す取鋼精錬工程と、

その後、真空脱ガス装置により前記溶鋼に真空脱ガス処理を施す工程と、

その後、前記溶鋼にCa含有金属を添加する工程と、

その後、前記溶鋼を連続 casting する工程と、

を有し、

前記取鋼精錬工程では前記溶鋼にSiを添加しないか、

前記溶鋼の成分を調整するための追加Siを添加する場合には、前記取鋼精錬工程の処理期間中の前半に添加し、前記取鋼精錬工程の処理期間中の後半と前記真空脱ガス処理の期間中には添加しないことを特徴とする高纯净度鋼の製造方法。

[0019] [2] 前記追加Siの添加は、前記取鋼精錬工程の処理開始から10分以内に行う、上記[1]に記載の高纯净度鋼の製造方法。

[0020] [3] 前記脱酸処理におけるSi添加とAl添加との間隔は、1分以上10分以下とする、上記[1]又は[2]に記載の高纯净度鋼の製造方法。

[0021] [4] 前記真空脱ガス処理後かつ前記Ca含有金属添加前の前記溶鋼中のCa濃度が0.0004質量%以下であり、

下記の(1)式を満たすように前記Ca含有金属の添加量を設定する、請求項1～3のいずれか一項に記載の高纯净度鋼の製造方法。

## 記

$$1.00 \leq \{ [\%Ca] - (0.18 + 130 \times [\%Ca]) \times [\%O] \} / 1.25 / [\%S] \leq 2.00 \quad \dots (1)$$

ここで

[%Ca]、[%O]、[%S]：タンディッシュ内での溶鋼中の各元素の濃度（質量％）

である。

### 発明の効果

[0022] 本発明によれば、連続鑄造設備の浸漬ノズルの閉塞を防止し、より優れた耐硫化物応力腐食割れ性（耐SSC性）を有する高纯净度鋼を製造することが可能となる。

### 図面の簡単な説明

[0023] [図1] (A) は、本発明の一実施形態による高纯净度鋼の製造方法の製造プロセスフロー図であり、(B) は、比較例による高纯净度鋼の製造方法の製造プロセスフロー図である。

[図2]比較法1，2及び本発明法の製造プロセスにおける溶鋼中のCa濃度推移の例である。

[図3] (A) は、比較法1，2及び本発明法において、RH処理後かつCa添加前に採取した溶鋼サンプルにおけるCaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系介在物の平均組成を複数のチャージで調査した結果であり、(B) は、(A) の各チャージにおいて、Ca添加後に採取した溶鋼サンプルにおけるCaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系介在物の平均組成を調査した結果である。

[図4]比較法1，2及び本発明法において、Ca添加後に採取した溶鋼サンプルにおける直径5μm以上のCaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系介在物の個数を調査した結果である。

[図5]原子濃度比(ACR)指標と応力腐食割れ(SSC)試験不合格率との関係の示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0024] 本発明の一実施形態による高纯净度鋼の製造方法は、転炉内で溶鋼に脱酸剤を添加して、前記溶鋼に脱酸処理を施す工程と、前記溶鋼にCaOを含有するフラックスを添加して、レードルファーネスを用いて前記溶鋼に脱硫処理を施す取鍋精錬工程と、その後、真空脱ガス装置により前記溶鋼に真空脱ガス処理を施す工程と、その後、前記溶鋼にCa含有金属を添加する工程と、その後、前記溶鋼を連続鋳造する工程と、を有する。

[0025] 脱酸処理としては、例えば図1(A)に示すような、転炉内でSi、Al等の脱酸剤を添加するキルド出鋼処理と、例えば図1(B)に示すような、転炉精錬後の取鍋精錬時や真空脱ガス処理時にSi、Al等の脱酸剤を投入するリムド出鋼処理がある。本実施形態においては、脱酸処理としてキルド出鋼処理を採用する。リムド出鋼処理の場合、後述のとおり、転炉～真空脱ガス処理の間に溶鋼中のCa濃度を0.0004%以下にすることができず、また、Ca添加後の介在物組成を1600℃液相組成範囲に制御することができず、また、直径5μm以上の大きな介在物が多く発生してしまう。このことから、ノズル閉塞の問題や、十分な耐SSC性を得られない問題が生じる。脱酸処理は、溶鋼にSi、Al等の脱酸剤を添加する一般的な方法により行うことができる。脱酸処理によって形成される脱酸生成物はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(アルミナ)である。

[0026] 本実施形態においては、脱酸処理の際の脱酸剤の添加順序として、Siの添加後にAlを添加することが重要である。Alの添加後にSiの添加する場合や、AlとSiを同時に添加する場合には、転炉～真空脱ガス処理の間に溶鋼中のCa濃度を0.0004%以下にすることができず、また、Ca添加後の介在物組成を安定的に1600℃液相組成範囲に制御することができず、また、直径5μm以上の大きな介在物が多く発生してしまう。このことから、ノズル閉塞の問題や、十分な耐SSC性を得られない問題が生じる。

[0027] 脱酸処理におけるSi添加とAl添加との間隔は特に限定されないが、1分以上10分以下とすることが好ましい。間隔が1分未満の場合、本発明の

効果を十分に得ることができないおそれがあり、間隔が10分を超えると、巨大な $\text{SiO}_2\text{-MnO}(-\text{CaO})$  酸化物に成長してしまうおそれがあるからである。

[0028] 取鍋精錬工程は、レードルファーネス(LF)を用いて、溶鋼をアーク放電で加熱しつつ、溶鋼内にガスを導入する加熱攪拌処理を含む。溶鋼にはCaOを含有するフラックスを添加して、脱硫処理を行う。フラックスとしては、生石灰(CaO)単独、或いは、生石灰と、CaOの滓化促進剤である $\text{Al}_2\text{O}_3$ 又は $\text{SiO}_2$ との混合物などを用いることができる。真空脱ガス処理は、例えば、RH真空脱ガス装置などの一般的な装置を用いて行うことができる。取鍋精錬工程および真空脱ガス処理の処理時間は特に限定されず、目標とするO、S含有量に対する処理前のO、S含有量に応じて適宜決定すればよいが、一般的に、取鍋精錬工程の処理時間は30~60分程度とし、真空脱ガス処理の処理時間は10~40分程度とする。

[0029] 溶鋼の組成は、最終的には真空脱ガス処理での合金添加により目標成分組成になるように調整されるが、Mn、Si成分については、脱酸剤のAlと同時期に大量に添加した後、取鍋精錬又は真空脱ガス処理までに目標成分になるように数回に分けて添加されるのが一般的である。これに対して、本実施形態では、成分調整のために追加でSiを添加する場合には、取鍋精錬工程の前半までに行い、取鍋精錬の後半と真空脱ガス工程では行わないことが重要である。転炉内でAl添加の前に行うSi添加のみで目標のSi含有量を満たすようにして、取鍋精錬工程以降では追加のSiを添加しないことも好ましい。これにより、転炉から真空脱ガス工程までの溶鋼中Ca濃度を継続的に4ppm以下という低濃度にでき、より優れた耐SSC性を有する高清浄度鋼を製造することが可能となる。

[0030] 本発明の効果をより確実に得る観点から、追加Siの添加を行う場合には、前記取鍋精錬工程の処理開始から10分以内に行うことが好ましい。

[0031] 真空脱ガス処理後、溶鋼にCa含有金属を添加する。Ca添加方法は特に規定しないが、含有量がCa:70質量%、Si:30質量%の塊状合金や

、それをFeフープでくるんだワイヤーを溶鋼中に添加する方法が一般的に用いられている。Ca合金は溶鋼と激しく反応するため、添加時に溶鋼再酸化物を生成しやすく、添加時のアルゴンシールを完全にすることが好ましい。

[0032] なお、真空脱ガス処理後のCa添加は、RH真空脱ガス装置の取鍋内で、真空脱ガス処理に引き続き行ってもよいが、別途Ca処理専用の取鍋に溶鋼を移した後、当該取鍋内で溶鋼にしてCa添加を行うことが好ましい。

[0033] 以下、本発明を完成するに至った実験例について説明する。

(本発明法)

図1(A)に示すプロセスで、タンディッシュでの溶鋼の化学組成C:0.2-0.3%、Si:0.22-0.27%、Mn:0.4-0.6%、P:0.005-0.009%、S:0.0005-0.002%、sol、Al:0.03-0.1%、Ca:0-0.003%、O:0.0010-0.0020%、残部:Fe及び不可避免的不純物の鋼を溶製した。転炉処理時間は60分間とし、50分経過時に2.2kg/ton-steelのFeSi合金を添加し、その5分後に3.5kg/ton-steelのAlを添加した。LFプロセスの処理時間は30分間とし、10分経過後に、成分調整用の追加Siとして1.8kg/ton-steelのFeSi合金を添加した。LFプロセスの後半とRHプロセスではSiは添加しなかった。RHプロセス後、溶鋼にCa添加を行った。

[0034] (比較法1)

転炉でのAl添加とSi添加の順序を逆にした以外は、本発明法と同様にして、鋼を溶製した。すなわち、比較法1では、転炉処理時間を60分間とし、50分経過後に3.7kg/ton-steelのAlを添加し、その3分後に2.2kg/ton-steelのFeSi合金を添加した。

[0035] (比較法2)

図1(B)に例示するようなリムド出鋼のプロセスで、タンディッシュでの溶鋼の化学組成C:0.2-0.3%、Si:0.22-0.27%、M

n : 0.4 - 0.6%、P : 0.005 - 0.009%、S : 0.0005 - 0.002%、sol. Al : 0.03 - 0.1%、Ca : 0 - 0.003%、O : 0.0010 - 0.0020%、残部 : Fe 及び不可避免的不純物の鋼を溶製した。すなわち、転炉では脱酸剤として Si 及び Al を添加しなかった。その後、LF プロセスの処理時間は 45 分間とし、5 分経過後に脱酸剤 Si として 2.2 kg / ton-steel の Fe Si 合金を、3.5 kg / ton-steel の Al と同時に投入した。また、RH 処理の開始から 2 分のタイミングで、追加の Fe Si 合金を成分調整のために添加した。RH プロセス後、溶鋼に Ca 添加を行った。

[0036] 本発明者らは、このような製造プロセスに対して溶鋼サンプルを各プロセスで採取し、溶鋼成分、介在物量及び介在物組成の調査を実施した。溶鋼の成分分析はカントバック迅速分析により実施した。介在物調査は、ASPEX 社製の PSEM 装置を用いて実施した。具体的には、まず、溶鋼サンプルを浴面から 2 m 以上の深さ位置から採取し、樹脂埋め込み・研磨を実施して、SEM 観察用試料を作製した。その試料を SEM 観察に供し、15 × 15 mm の視野中の介在物径が 5 μm 以上の全ての介在物について、EDX で組成を求め、その平均を算出した。なお、介在物断面形状が異方性を持つ場合には、その断面を囲む楕円の長径と短径の積の平方根を介在物径とした。

[0037] 介在物組成については、脱酸剤 (Al, Si, Mn など) による酸化物とスラグから侵入する元素との反応や、合金中に含有される強脱酸元素 (Ca, Mg, Ti など) の影響を受けて変化する。また、最終的には凝固時に生成する Mn S 介在物を抑制する目的で Ca 処理が実施され、Ca O 含有率の高い酸化物又は Ca S 系硫化物を形成することとなる。

[0038] 本発明者らの調査した知見では、介在物組成は大きく下記のように変化する事が確認されている。

(1) Al 添加前 :  $Fe_2O_3 (+MnO + SiO_2 + CaO \dots)$

(2) Al 添加後 :  $Al_2O_3$  介在物

(3) Ca O フラックス添加による脱硫処理中 :  $MgO - Al_2O_3$  系介在物

(4) Si 添加 :  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系介在物が増加

(5) 取鍋精錬 (LF) 後、真空脱ガス (RH) 後 :  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系介在物

(6) Ca 処理後 :  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系介在物 + CaS

[0039] 上記の介在物組成について、(3) CaO系フラックス添加による脱硫処理中には耐火物等からスラグ中に溶融したMgが介在物と反応することで $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 介在物を形成することが知られている。

[0040] (4) Si 添加は、Si 成分調整のために一般的にはFeSi合金を添加することで実施される。一般的なFeSi合金には0.3~1.5%程度のCa成分が不可避免的に含有されており、Si添加により微量のCa成分が溶鋼中に添加されることとなり $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系介在物が生成されることとなる。また、その他のSi添加方法として、Mnを始めとする他の成分の許容量を超えない範囲で、SiMn合金やSi屑等の合金を投入することも可能である。

[0041] なお、Ca添加プロセスを必要としないものの、低S化のためにLFプロセスを実施する高張力鋼 (ハイテン) の製造においては、例えば、転炉→LFプロセス→RHプロセス→タンディッシュ→鑄型のような精錬プロセスを経る。このため、FeSi合金の添加時期を本発明と同様に制御することにより、連続鑄造後の鋼に巨大な $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 系介在物が生成することを抑制することができる。

[0042] (5) 取鍋精錬 (LF) 後、真空脱ガス (RH) 後の介在物は、上述した $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 介在物と $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 介在物が入り交じり $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系介在物として存在することとなり、後述するようにその組成はかなりバラツキを持つことが確認された。

[0043] (6) Ca 処理は、真空脱ガス後の取鍋中に主にCaSi合金を投入することで実施され、Caが溶鋼中に10ppm以上となるように投入されることが一般的である。上述した $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系介在物はMgO含有量のわずかな $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系介在物又はCaS硫化物となる。

- [0044] 尚、上述したFeSi合金添加時のCa混入を避けるため、高純度FeSiと呼ばれるCa含有量が0.1~0.2%と低位の合金を使用することも有効であるが、非常に高価であり、製造上で使用できる合金種が制約されることとなる。本発明では、高純度FeSiを使用しなくても効果の大きい方法を提供しうるものである。
- [0045] 図2は、比較法1, 2及び本発明法における溶鋼中のCa濃度の推移を示す。比較法1については22チャージの平均値をプロットし、本発明法及び比較法2については5チャージの平均値をプロットした。図2から明らかのように、本発明法では、Ca添加前までのCa分析値が4ppm以下と低位であるのに対して、比較法1, 2では、Ca分析値が5~15ppmと大きくバラツキがみられることが確認できた。
- [0046] キルド出鋼でSi, Alの順に脱酸剤を添加した場合にCa濃度が低位となる理由は明確ではないが、ほとんど脱酸されていない高酸素濃度の状態にFeSiが添加された場合、酸化性が強く蒸発しやすいCaは、添加時に溶鋼表面において一瞬で酸化し、溶鋼表面に留まるか蒸発して系外に排出されるためと考えられる。これに対して、Al添加後又はAlと同時にFeSiが添加された場合には、Al脱酸により急速に鋼中酸素が低減し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系介在物が生成された状態にCaがAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系介在物と反応してCaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系介在物として安定して存在するためと考えられる。また、リムド出鋼時には成分調整用にFeSiを取鋼精錬(LF)、真空脱ガス(RH)時に数回添加されることが多く、その度に溶鋼中に微量のCa成分が混入することによるものとみられる。
- [0047] さらに本発明者らは、直径5μm以上の全介在物の平均組成に関して、RH処理後かつCa添加前の溶鋼と、Ca添加後の溶鋼との比較を行った。図3(A)は、RH処理後かつCa添加前に採取した溶鋼サンプルにおけるCaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系介在物の平均組成を複数チャージで調査した結果であり、図3(B)は、図3(A)の各チャージにおいて、Ca添加後にタンディッシュにて採取した溶鋼サンプルにおけるCaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

系介在物の平均組成を調査した結果である。

[0048] いずれのチャージでも、Ca添加後の介在物組成をタンディッシュ段階で1600℃液相範囲になるようにCa添加量を決めてCa添加を実施した。しかし、図3(A)，(B)に示すように、リムド出鋼(比較法1)の場合には、FeSi合金に起因するものとみられるCaにより、介在物の平均組成がCa処理前において既にCaO-AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を多数含む介在物組成となっていることがわかる。また、キルド出鋼でAl添加後にSiを添加した場合(比較法2)においても、Ca処理前においてCaO-AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>介在物への変化が進み、介在物組成が大きくバラツキを持つことが確認できた。

[0049] これに対して、本発明法のSi添加後Al添加を実施したキルド出鋼の場合には、Ca添加前の介在物組成はMgO-AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分を主体にCaOを10~20wt%含有した非常にバラツキの少ない均一な組成となっていることが確認された。結果として、Ca処理後のタンディッシュ採取サンプルの介在物組成は、1600℃液相範囲に制御できた。これに対して、比較法1，2では、組成のバラツキが大きく高融点である高CaO組成のCaO-AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>介在物が生成していることが判明した。

[0050] ここで、タンディッシュ段階の介在物の平均組成を1600℃液相範囲にする目的は、以下のとおりである。

(1) 溶鋼段階でCaS析出を伴う高CaO濃度のCaO-AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>介在物(3CaO·AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>~CaO+CaS)となった場合、その後のタンディッシュ~鋳型での浸漬ノズルにおいて温度低下時にCaS起因のノズル閉塞が発生しやすい。また、凝集により巨大化した介在物がノズル付着箇所より脱落して鋳片に取り込まれ、耐HIC性及び耐SSC性の劣化が顕著となる。

(2) 溶鋼段階での介在物の平均組成が液相介在物組成(1600℃液相範囲)よりも低CaO濃度のCaO-AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>介在物組成(特にCaO·6AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>~CaO·2AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)となった場合にも、ノズル閉塞が生じやすくなる。また、凝固時に有害なMnSが析出しやすくなり、耐HIC性及び耐

SSC性の劣化が顕著となる。

したがってCaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>～3CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の介在物組成、好ましくは12CaO・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>介在物組成に制御することが重要である。

[0051] また、図3（B）で使用したタンディッシュで採取したサンプルの介在物清浄性を調査した結果を図4に示す。直径が5μm以上の介在物個数は、本発明法の場合には比較法1，2に比べて大幅に改善していることが確認できた。本発明法は、Ca添加後の介在物の平均組成を1600℃液相範囲に制御できていたことから、介在物浮上除去が進んだことによるとみられる。

[0052] 次に、Ca処理時のCa添加量の適正範囲については、あらかじめCa添加条件と硫化物応力腐食割れ（SSC）試験の結果を調査することで決定した。

[0053] 本発明法において、真空脱ガス処理（RH）後にCa添加を実施した際のタンディッシュでの原子濃度比（ACR値）とSSC試験の不合格率の関係を図5に示した。SSC試験では、硬度をHRC=27にそろえた試験片に対して、1気圧の硫化水素が飽和したNACE試験液中で最小降伏応力の85%の応力を付与して単軸引張試験を720時間実施した。SSC試験において720時間満了までの途中段階で試験片が破断してしまったものを不合格とした。上記の不合格の場合には試験開始から数十時間までの比較的短時間での破断（短時間破断タイプ）が主体であり、破断面を確認すると数百μmに伸延した巨大なCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>介在物やCaS介在物が観察された。原子濃度比（ACR）は下記の式により規定した。

$$ACR = \{ [\%Ca] - (0.18 + 130 \times [\%Ca]) \times [\%O] \} \\ \quad \quad \quad / 1.25 / [\%S]$$

[%Ca]、[%O]、[%S]：タンディッシュ内での溶鋼中の各元素の濃度（質量%）

[0054] ACR値は、凝固時に晶出するMnS硫化物、Ca過剰添加時に生成するCaS硫化物、CaO酸化物、及びカルシウムアルミネート介在物（CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）組成をコントロールするのに用いられる指標である。一般的に

は、 $ACR \geq 1.0$  で  $MnS$  硫化物生成を抑制するのに有効であること、 $ACR \leq 3.0$  で  $Ca$  過剰添加に起因する  $CaO-CaS$  介在物生成を抑制できることが知られている。

[0055] しかしながら、本発明者らが、強度  $110\text{ psi}$  ( $760\text{ MPa}$ ) 以上のパイプでの詳細評価を進めたところ、図5に示すように、 $ACR > 2.00$  の範囲で急激に  $SSC$  試験不合格率が上昇することを確認した。本結果は、前述した  $1600^\circ\text{C}$  溶鋼段階で液相状態より高融点である  $CaO-Al_2O_3$  介在物や  $CaS$  に起因して応力腐食割れ ( $SSC$ ) が発生することを併せて確認しており、 $Ca$  処理条件を  $ACR = 1.00 \sim 2.00$  の範囲にすることの有効性を確認できた。

[0056] 以上説明した本発明によれば、 $Ca$  添加前の  $MgO-CaO-Al_2O_3$  系介在物の組成をよりバラツキの少ない状態に制御し、その後の酸化物組成及び硫化物組成をより精度よく制御可能となる。また、タンディッシュ浸漬ノズルの介在物に起因する閉塞を防止すること、および耐  $SSC$  性に対して有害な酸化物や硫化物などの介在物生成を十分に抑制することが可能となる。本発明の適用により、浸漬ノズルでの介在物に起因する閉塞無しに耐  $SSC$  性に優れた鋼管の製造が可能となり、製造コスト削減及び歩止り安定化を達成できる。

## 実施例

[0057] タンディッシュでの溶鋼の化学組成  $C : 0.2 - 0.3\%$ 、 $Si : 0.22 - 0.27\%$ 、 $Mn : 0.4 - 0.6\%$ 、 $P : 0.005 - 0.009\%$ 、 $S : 0.0005 - 0.002\%$ 、 $sol. Al : 0.03 - 0.1\%$ 、 $Ca : 0 - 0.003\%$ 、 $O : 0.0010 - 0.0020\%$ 、残部： $Fe$  及び不可避免の不純物の鋼を溶製し、鋳片サイズ  $210\phi$  の丸ビレット連鋳機にて鋳造を実施した。

[0058] 表1に製造における出鋼形態（キルド出鋼・リムド出鋼）、 $FeSi$  合金添加時期、 $Ca$  処理前の溶鋼中  $Ca$  濃度、 $Ca$  処理後タンディッシュでの溶鋼成分、及び  $ACR$  値を示す。転炉処理時間は  $60$  分間とした。キルド出鋼

の場合、転炉内の溶鋼にSi及びAlを添加して、脱酸処理を行った。添加の順番は表1に記載した。FeSiを添加後にAlを添加した例では、転炉処理の開始から50分経過時に2.2kg/ton-steelのFeSi合金を添加し、その5分後に3.5kg/ton-steelのAlを添加した。Al添加後にFeSiを添加した例では、転炉処理の開始から50分経過後に3.7kg/ton-steelのAlを添加し、その3分後に2.2kg/ton-steelのFeSi合金を添加した。なお、リムド出鋼の場合、転炉では脱酸剤は添加せず、LF処理開始から5分後にSi及びAlを添加して、脱酸処理を行った。

[0059] 次に、溶鋼にCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系フラックスを添加して、LFによる取鍋精錬工程（脱硫処理）を行った。LFプロセスの処理時間は45分間とした。図1中、「LF前半」でSiを添加した例は、LF処理開始から5分後にSiを添加した。また、「LF後半」でSiを添加した例は、LF処理開始から30分後にSiを添加した。

[0060] 次に、RH真空脱ガス装置による真空脱ガス処理を行った。次に、別の取鍋に溶鋼を移し、溶鋼にCa添加を行った。その後、溶鋼を取鍋からタンディッシュに移し、連続鋳造を行って鋳片とした。

[0061] <耐SSC性評価>

耐SSC試験は、1気圧の硫化水素が飽和したNACE試験液中でサンプルに最小降伏応力の85%の応力を付与して単軸引張試験を720時間実施した。なお、SSC試験に供試したサンプルは熱処理により硬度をHRC=27にそろえた。SSC試験は各条件6本のサンプルを実施し、720時間の満了時間に対して破断無で試験をクリアできた本数の比率を合格率として表1に示した。合格率100%の場合を、耐SSC性良好と判断する。

[0062] <ノズル閉塞判定>

ノズル閉塞の判定方法としては、タンディッシュから鋳型に溶鋼を注入させる浸漬ノズルの上部のスライディングノズルの開度（以下、SN開度と記す）から閉塞状況を判定した。すなわち、浸漬ノズルの流路の断面積が閉塞

により小さくなった場合には、鋳型内湯面レベルの自動制御機能により、S N開度は100%に近づいていく。今回の鋳造条件では、S N開度は60～70%での操業が安定鋳造状態であるが、ノズル閉塞が発生するとS N開度は80～100%に急増する。そこで、S N開度が80%以上となった場合をノズル閉塞発生と判断した。

[0063]

[表1]

表1

No.	区分	出鋼区分	FeSi合金添加(添加有:○、添加無:×)				Ca処理前		Ca処理後(タンデム代表)				SSC試験結果	SN開度 (ノズル閉塞 度合い評価)
			転炉(脱酸剤順番)	LF前半	LF後半	RH	Ca量(%)	Ca(%)	O(%)	S(%)	ACR			
A	発明例	キルド	○(FeSi,Al)	×	×	×	0.0001	0.0020	0.0010	0.0008	1.82	100%	62%	
B	発明例	キルド	○(FeSi,Al)	○	×	×	0.0004	0.0021	0.0009	0.0008	1.94	100%	65%	
C	発明例	キルド	○(FeSi,Al)	○	×	×	0.0004	0.0015	0.0010	0.0009	1.17	100%	64%	
D	発明例	キルド	○(FeSi,Al)	×	×	×	0.0002	0.0012	0.0012	0.0009	0.87	84%	80%	
E	発明例	キルド	○(FeSi,Al)	○	×	×	0.0003	0.0025	0.0010	0.0008	2.32	50%	98%	
F	比較例	キルド	○(FeSi,Al)	○	○	○	0.0006	0.0015	0.0010	0.0008	1.32	33%	66%	
G	比較例	キルド	○(Al, FeSi)	○	×	○	0.0005	0.0022	0.0010	0.0009	1.80	33%	62%	
H	比較例	リムド	×	○	○	○	0.0006	0.0021	0.0010	0.0008	1.92	17%	62%	
I	比較例	リムド	×	○	○	○	0.0008	0.0020	0.0010	0.0008	1.82	17%	62%	
J	比較例	リムド	×	○	○	×	0.0005	0.0015	0.0010	0.0007	1.51	33%	63%	
K	比較例	リムド	×	○	○	×	0.0004	0.0022	0.0012	0.0008	1.98	0%	60%	
L	比較例	リムド	×	○	○	○	0.0007	0.0011	0.0010	0.0007	1.05	33%	96%	
M	比較例	キルド	○(Al, FeSi)	○	×	×	0.0006	0.0023	0.0010	0.0009	1.88	67%	65%	

[0064] 水準A、B、Cは、本発明の条件をすべて満たしており、耐SSC性も浸漬ノズルの閉塞度合いも良好であった。水準Dは、ACR値が好適範囲の下限を下回った発明例であり、CaO重量比率の低い高融点の $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \sim \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成の介在物による浸漬ノズルの閉塞が亢進し、SSC試験結果も若干悪化した。水準Eは、ACR値が好適範囲の上限を超えた発明例であり、CaO-CaS系介在物の増加によりSSC試験結果が50%（サンプル6本のうち3本が破断）と低下した。

[0065] 水準Fは、FeSi添加タイミングが本発明条件を満足しない比較例であり、Ca処理前Ca濃度も好適範囲の上限を超えていたので、SSC試験結果が33%（サンプル6本のうち4本が破断）と低下した。水準Gは、水準Fと同様の結果であった。水準H～Lは、リムド出鋼（未脱酸出鋼）であり、FeSi添加タイミングを満足しない比較例であり、Ca処理前Ca濃度も高いため、SSC試験結果は低位となった。水準Mは、FeSiとAlの投入順序が本発明条件を満足しない比較例であり、Ca処理前Ca濃度も高いことから、SSC試験の結果は水準A、B、Cのレベルに至らなかった。

### 産業上の利用可能性

[0066] 本発明によれば、連続鋳造設備の浸漬ノズルの閉塞を防止し、より優れた耐SSC性を有する高純度鋼を製造することが可能となる。

## 請求の範囲

[請求項1] 転炉内で溶鋼にS iを添加した後にA lを添加して、前記溶鋼に脱酸処理を施す工程と、

前記溶鋼にC a Oを含有するフラックスを添加して、レードルファーンネスを用いて前記溶鋼に脱硫処理を施す取鍋精錬工程と、

その後、真空脱ガス装置により前記溶鋼に真空脱ガス処理を施す工程と、

その後、前記溶鋼にC a含有金属を添加する工程と、

その後、前記溶鋼を連続铸造する工程と、

を有し、

前記取鍋精錬工程では前記溶鋼にS iを添加しないか、

前記溶鋼の成分を調整するための追加S iを添加する場合には、前記取鍋精錬工程の処理期間中の前半に添加し、前記取鍋精錬工程の処理期間中の後半と前記真空脱ガス処理の期間中には添加しないことを特徴とする高纯净度鋼の製造方法。

[請求項2] 前記追加S iの添加は、前記取鍋精錬工程の処理開始から10分以内に行う、請求項1に記載の高纯净度鋼の製造方法。

[請求項3] 前記脱酸処理におけるS i添加とA l添加との間隔は、1分以上10分以下とする、請求項1又は2に記載の高纯净度鋼の製造方法。

[請求項4] 前記真空脱ガス処理後かつ前記C a含有金属添加前の前記溶鋼中のC a濃度が0.0004質量%以下であり、

下記の(1)式を満たすように前記C a含有金属の添加量を設定する、請求項1～3のいずれか一項に記載の高纯净度鋼の製造方法。

記

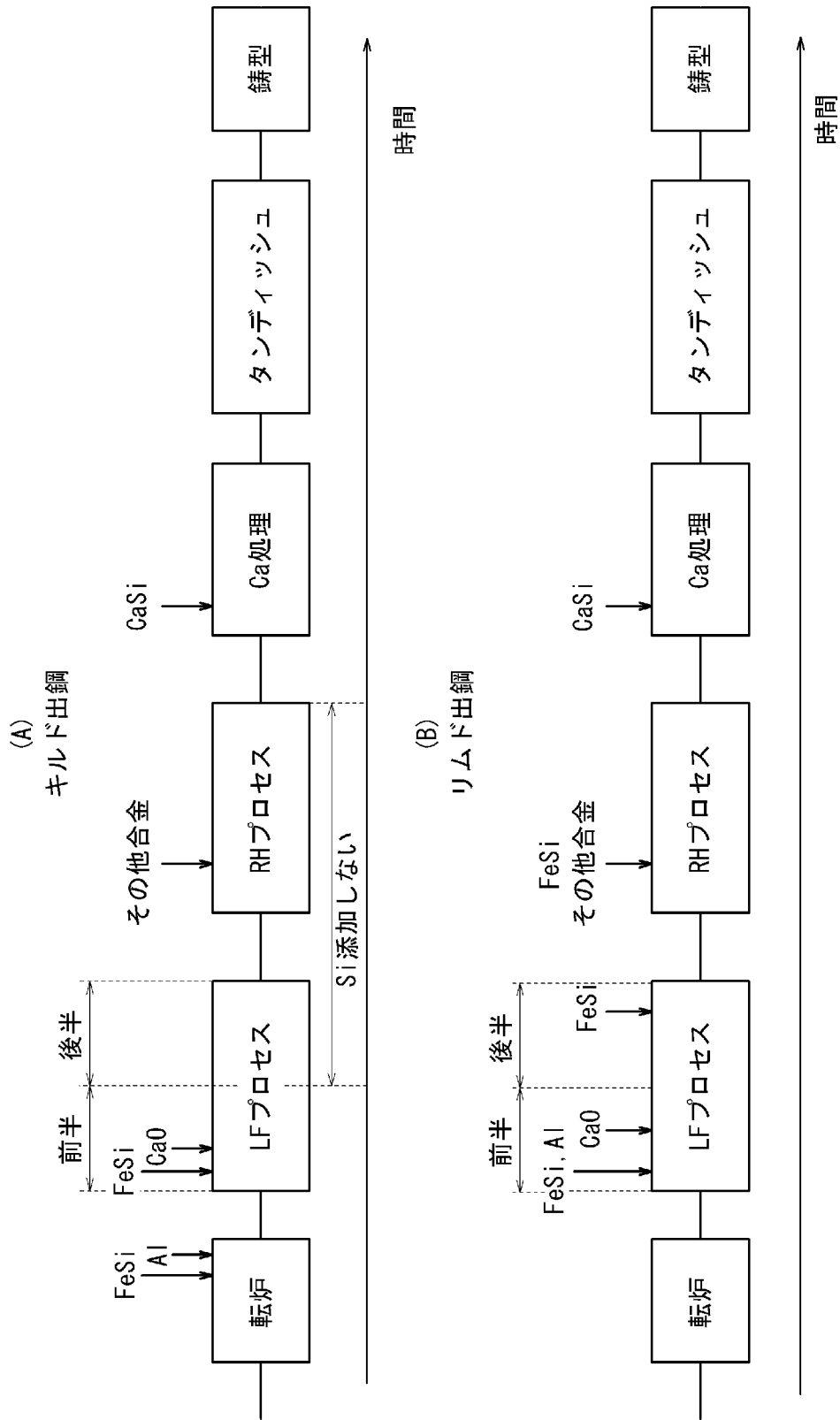
$$1.00 \leq \{ [\%C a] - (0.18 + 1.30 \times [\%C a]) \} \times [\%O] \} / 1.25 / [\%S] \leq 2.00 \quad \dots (1)$$

ここで

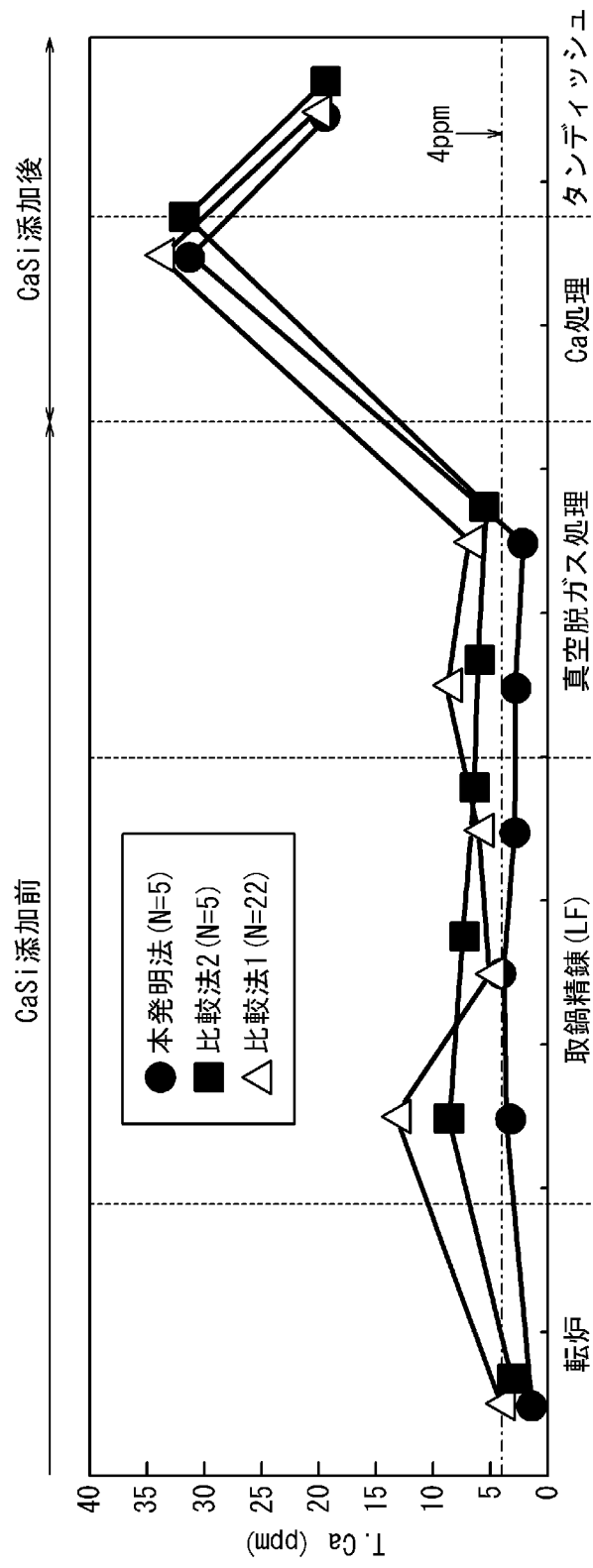
[%C a]、[%O]、[%S]：タンディッシュ内での溶鋼中の各

元素の濃度（質量％）  
である。

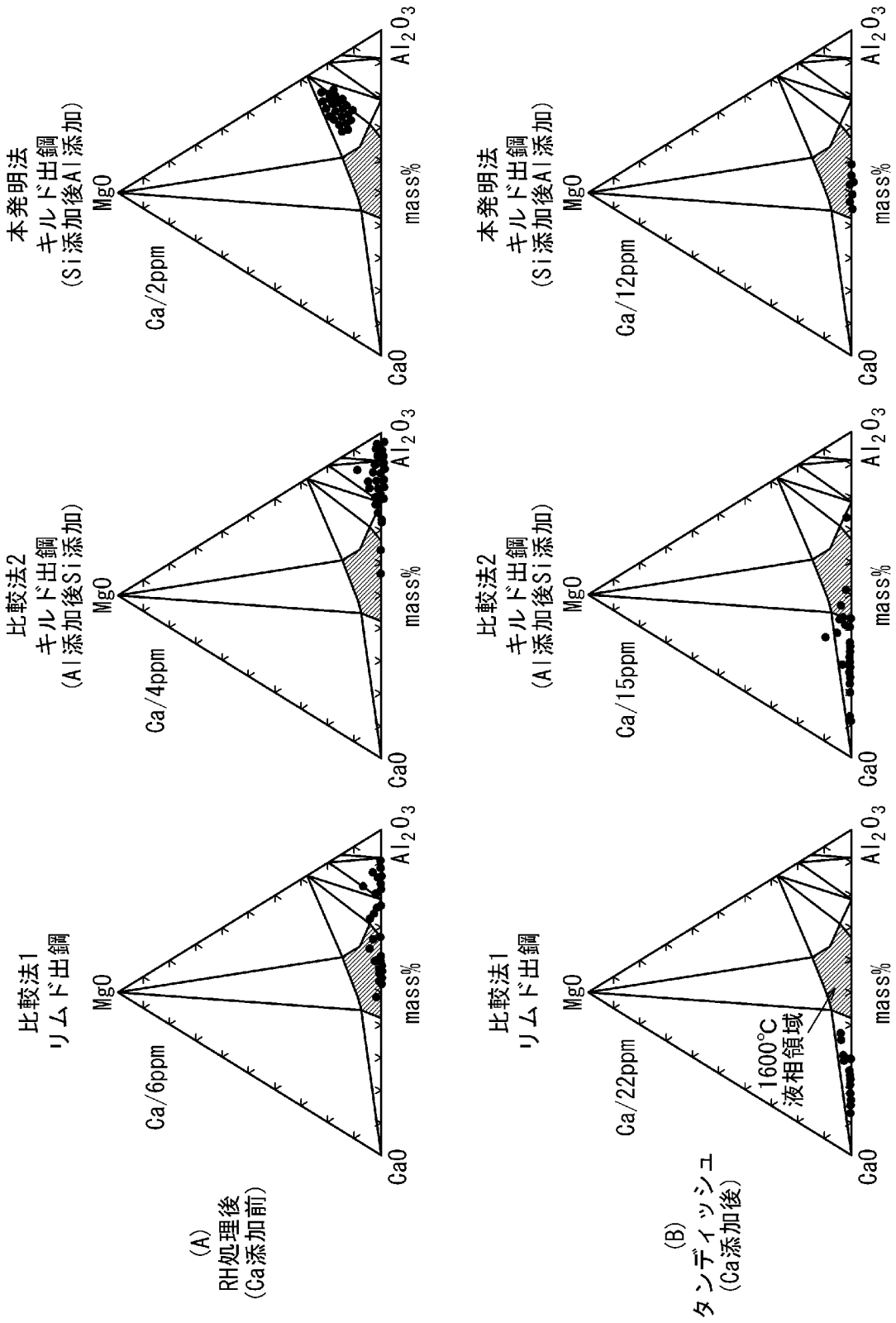
[図1]



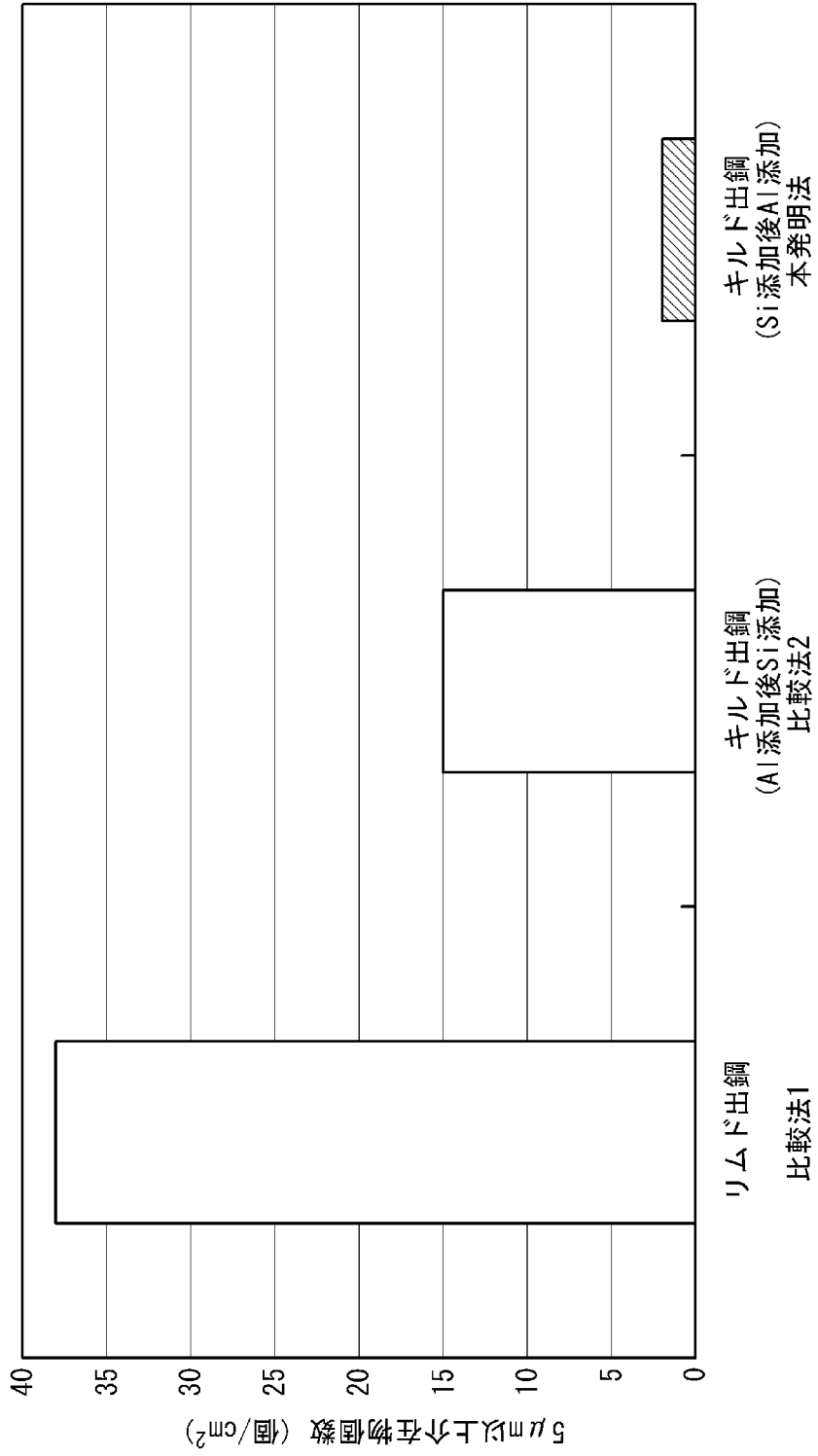
[図2]



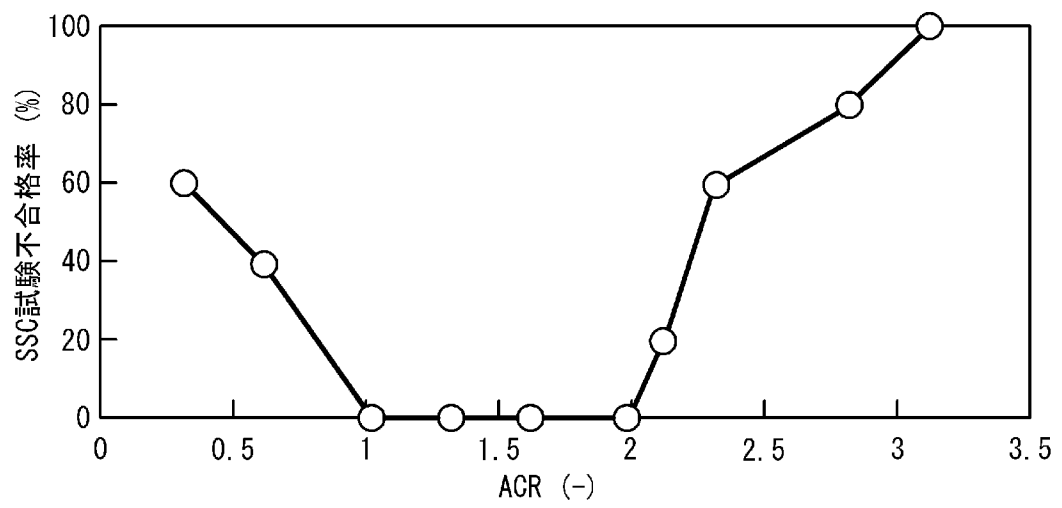
[図3]



[図4]



[図5]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/011852

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. C21C7/06(2006.01) i, C21C7/04(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)

Int.Cl. C21C7/06, C21C7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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	JP 2017-170487 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 28 September 2017, entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2010-209372 A (JFE STEEL CORPORATION) 24 September 2010, entire text (Family: none)	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
23 May 2019 (23.05.2019)

Date of mailing of the international search report  
04 June 2019 (04.06.2019)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C21C7/06(2006.01)i, C21C7/04(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 (IPC))

Int.Cl. C21C7/06, C21C7/04

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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	JP 2017-170487 A (新日鐵住金株式会社) 2017.09.28, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2010-209372 A (J F E スチール株式会社) 2010.09.24, 全文 (ファミリーなし)	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 23.05.2019	国際調査報告の発送日 04.06.2019
--------------------------	--------------------------

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) 國方 康伸	4E	9442
	電話番号 03-3581-1101 内線 3425		