

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7087724号

(P7087724)

(45)発行日 令和4年6月21日(2022.6.21)

(24)登録日 令和4年6月13日(2022.6.13)

(51)国際特許分類

F I

C 2 1 C 7/06 (2006.01)

C 2 1 C 7/06

C 2 2 C 38/00 (2006.01)

C 2 2 C 38/00 3 0 1 Z

C 2 2 C 38/60 (2006.01)

C 2 2 C 38/00 3 0 2 Z

C 2 1 C 7/04 (2006.01)

C 2 2 C 38/60

B 2 2 D 1/00 (2006.01)

C 2 1 C 7/04 B

請求項の数 8 (全23頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-121389(P2018-121389)

(22)出願日 平成30年6月26日(2018.6.26)

(65)公開番号 特開2020-2409(P2020-2409A)

(43)公開日 令和2年1月9日(2020.1.9)

審査請求日 令和3年2月3日(2021.2.3)

(73)特許権者 000006655

日本製鉄株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号

(74)代理人 110002044弁理士法人プライタス

(72)発明者 溝口 利明

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号

新日鐵住金株式会社内

(72)発明者 武川 隼

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号

新日鐵住金株式会社内

(72)発明者 大賀 信太郎

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号

新日鐵住金株式会社内

(72)発明者 栗本 英典

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 鋼の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

転炉で溶製された未脱酸の溶鋼を取鍋に出鋼した後、出鋼された溶鋼を、AlまたはAl-Siにより脱酸し、Alキルド鋼またはAl-Siキルド鋼を製造する方法であって、酸素を含有する成分調整用合金を、前記取鍋への出鋼中または出鋼後であって、前記Alまたは前記Al-Siによる脱酸の前の溶存酸素量が50ppm以上の溶鋼に投入するとともに前記Alまたは前記Al-Siによる脱酸の後の溶鋼に投入し、前記Alまたは前記Al-Siによる脱酸の前に投入される成分調整用合金から溶鋼に持ち込まれる脱酸前持込み酸素量(ppm)と、前記Alまたは前記Al-Siによる脱酸の後に投入される成分調整用合金から溶鋼に持ち込まれる脱酸後持込み酸素量(ppm)との比率(脱酸前持込み酸素量/脱酸後持込み酸素量)を2以上とし、前記脱酸後持込み酸素量を10ppm以下とし、脱酸前持込み酸素量と脱酸後持込み酸素量の合計を15ppm以上とするとともに、前記Alまたは前記Al-Siにより脱酸され、その後に前記成分調整用合金を投入された溶鋼に、REM含有量が1~50質量%であるREM合金を添加する、鋼の製造方法。

【請求項2】

前記成分調整用合金は、MeMn、MeTi、MeCu、MeNi、FeMn、FeP、FeTi、FeS、FeSi、FeCr、FeMo、FeB、およびFeNbから選択された1種以上である、請求項1に記載の鋼の製造方法。

【請求項3】

前記 A 1 キルド鋼または前記 A 1 - S i キルド鋼の化学組成が、質量 % で、

C : 0 . 0 0 0 5 ~ 1 . 5 %、

S i : 0 . 0 0 5 ~ 1 . 2 %、

M n : 0 . 0 5 ~ 3 . 0 %、

P : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 2 %、

S : 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 0 5 %、

T . A l : 0 . 0 0 5 ~ 1 . 5 %、

C u : 0 ~ 1 . 5 %、

N i : 0 ~ 1 0 . 0 %、

C r : 0 ~ 1 0 . 0 %、

M o : 0 ~ 1 . 5 %、

N b : 0 ~ 0 . 1 %、

V : 0 ~ 0 . 3 %、

T i : 0 ~ 0 . 2 5 %、

B : 0 ~ 0 . 0 0 5 %、

R E M : 0 . 1 ~ 1 0 p p m、

T . O : 5 ~ 5 0 p p m、

残部が F e および不純物である、請求項 1 または 2 に記載の鋼の製造方法。

【請求項 4】

前記 A 1 キルド鋼または前記 A 1 - S i キルド鋼の前記化学組成が、質量 % で、

C u : 0 . 1 ~ 1 . 5 %、

N i : 0 . 1 ~ 1 0 . 0 %、

C r : 0 . 1 ~ 1 0 . 0 %、および

M o : 0 . 0 5 ~ 1 . 5 %、

から選択される 1 種以上を含有する、請求項 3 に記載の鋼の製造方法。

【請求項 5】

前記 A 1 キルド鋼または前記 A 1 - S i キルド鋼の前記化学組成が、質量 % で、

N b : 0 . 0 0 5 ~ 0 . 1 %、

V : 0 . 0 0 5 ~ 0 . 3 %、および

T i : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 2 5 %、

から選択される 1 種以上を含有する、請求項 3 または 4 に記載の鋼の製造方法。

【請求項 6】

前記 A 1 キルド鋼または前記 A 1 - S i キルド鋼の前記化学組成が、質量 % で、

B : 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 0 0 5 %、

を含有する、請求項 3 ~ 5 のいずれかに記載の鋼の製造方法。

【請求項 7】

前記鋼は、鋳片のスライム抽出で得られるアルミナクラスターの最大径が 1 0 0 μ m 以下である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の鋼の製造方法。

【請求項 8】

前記鋼は、鋳片のスライム抽出で得られる 2 0 μ m 以上のアルミナクラスターの個数が 2 個 / k g 以下である、請求項 7 に記載の鋼の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、鋼の製造方法に関し、具体的には、例えば、自動車用鋼板、構造用・耐摩耗用厚板や油井管用鋼管等の素材に好適なアルミナクラスターの少ない鋼の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

鋼板等の鋼材は、通常、転炉等の一次精錬炉により大気圧下で脱炭精錬を行われた未脱酸の溶鋼を取鋼に出鋼した後、脱炭精錬により増加した溶鋼中の酸素を、例えば R H 真空脱

10

20

30

40

50

ガス装置で Al または Al - Si により脱酸する Al キルド鋼または Al - Si キルド鋼として、製造されている。

【 0 0 0 3 】

脱酸時に不可避免的に生成するアルミナは、硬質であり、凝集してクラスター化し易く、数 100 μm 以上の大きさの介在物として鋼中に残留する。このため、溶鋼からのアルミナの除去が不十分であると、連続 casting 時にタンディッシュの浸漬ノズルでノズル孔内付着によるノズル詰まりを生じる。

【 0 0 0 4 】

また、アルミナが最終製品である鋼材に残存すると、例えば、薄板では熱間圧延または冷間圧延でのスリバー疵（線状疵）、構造用厚板では材質不良、耐摩耗用厚板では低温靱性の低下、油井用鋼管では溶接部の U S T 欠陥といった、アルミナクラスターに起因した介在物欠陥が発生する。

【 0 0 0 5 】

アルミナを溶鋼から除去する方法として、

（ a ）脱酸後に、アルミナの凝集、合体による溶鋼からの浮上、分離時間をできるだけ長く確保するため、脱酸剤の Al を転炉での出鋼時に投入する方法、

（ b ）二次精錬法の一つである C A S 法や R H 真空脱ガス法処理で溶鋼の強攪拌を行い、アルミナの浮上、分離を促進する方法、

（ c ）溶鋼中への Ca の添加によってアルミナを低融点介在物である Ca O - Al₂O₃ に形態制御して無害化する方法、等が行われてきた。

【 0 0 0 6 】

ところが、（ a ）、（ b ）の方法によるアルミナの浮上分離対策には限界があり、数 100 μm 以上の大きさの介在物を完全に除去できないため、スリバー疵を防止できないという問題があった。

【 0 0 0 7 】

（ c ）の Ca による酸化物系介在物の改質は、介在物の低融点化によってアルミナクラスターの生成を防止でき、微細化する。しかし、非特許文献 1 によれば、アルミナを溶鋼中で液相のカルシウムアルミネートにするためには、[Ca] / [T . O] を 0 . 7 ~ 1 . 2 の範囲に制御する必要がある。このためには、例えば T . O が 40 ppm で 28 ~ 48 ppm という多量の Ca を添加する必要がある。

【 0 0 0 8 】

一方、タイヤ用のスチールコードや弁パネ材では、介在物を圧延加工時に変形し易い低融点の Ca O - Si O₂ - Al₂O₃ (- Mn O) 系に制御し、無害化することが一般的に広く知られている。

【 0 0 0 9 】

しかし、これらの方法では、通常、Ca を安価な Ca Si 合金により添加するため、Si 含有量の上限の管理が厳しい自動車用鋼板や缶用冷延鋼板では実用化されていないのが現状である。

【 0 0 1 0 】

Ce や La 等の REM（希土類元素）を利用した溶鋼の脱酸では、（ i ）Al キルド鋼または Al - Si キルド鋼を前提とし、Al または Al - Si 脱酸後に REM をアルミナの改質剤として使用する方法や（ ii ）Al を使用せずに REM を単独で、または Ca、Mg 等と組み合わせて脱酸する方法が知られている。

【 0 0 1 1 】

特許文献 1 には、Al キルド鋼または Al - Si キルド鋼を前提にした方法として、Al 脱酸または Al - Si 脱酸後に Se、Sb、La および Ce の 1 種以上を 0 . 001 ~ 0 . 05 質量% 添加することにより、またはこれと溶鋼攪拌と組み合わせることにより、溶鋼 / アルミナクラスター間の界面張力を制御して溶鋼中のアルミナクラスターを浮上分離させて除去することによって、非金属介在物が少ない清浄鋼を製造する方法が開示されている。

10

20

30

40

50

【0012】

特許文献2には、溶鋼をAlおよびTiにより脱酸した後、Caおよび/またはREMを添加することにより、酸化物系介在物の大きさを50μm以下とし、組成をAl₂O₃: 10~30質量%、Caおよび/またはREM酸化物: 5~30質量%、Ti酸化物: 50~90質量%とすることにより、表面性状および内質に優れる冷延鋼板を製造する方法が開示されている。

【0013】

さらに、特許文献3には、Al、REMおよびZrの複合脱酸によってアルミナクラスターがなく、欠陥が少ない清浄なAlキルド鋼を製造する方法が開示されている。

【0014】

しかし、特許文献1~3により開示された方法では、アルミナクラスターを確実に浮上分離させることが困難であり、介在物欠陥を要求される品質レベルまで低減することができなかった。

【0015】

特許文献4には、Alを使用しない方法として、溶鋼をCaO含有フラックスにより脱酸した後、Ca、MgおよびREMの一種以上を含む合金を例えば100~200ppm添加し、介在物を低融点化および軟質化することにより、スチールコード用鋼を製造する方法が開示されている。

【0016】

特許文献5には、Mn、Si等のAl以外の脱酸剤によりT.O. 100ppmに調整した後、空気酸化防止を目的にREMを50~500ppm添加することにより極細伸線性が良好な線材を製造する方法が開示されている。

【0017】

しかし、特許文献4, 5により開示された方法では、安価なAlを脱酸に使用しないため、脱酸剤のコストが上昇するという問題があった。また、Siで脱酸する場合には、Si含有量の上限値の管理が厳しい薄板材への適用は困難であった。

【0018】

一方、アルミナ粒子のクラスター化に関して幾つかの生成機構が開示されている。例えば、特許文献6には、溶鋼中のP₂O₅がAl₂O₃粒子の凝集体を促進しているとし、Caを添加してP₂O₅をnCaO・mP₂O₅とし、Al₂O₃のバインダーであるP₂O₅の結合力を低下させることにより、浸漬ノズルへのAl₂O₃の付着を防止できることが開示されている。

【0019】

非特許文献2には、連続 casting でタンディッシュの浸漬ノズルの閉塞防止のために用いているArガスに捕捉されたアルミナ粒子が、冷延鋼板に発生するスリバー疵の原因であると推察されることが開示されている。

【0020】

さらに、非特許文献3には、気泡に捕捉されたアルミナ粒子がキャピラリー効果により気泡表面で凝集体するという観察結果が開示されている。このように、アルミナクラスターの微視的な生成機構についても解明されつつあるが、クラスター化の防止のための具体的方法は明らかではなかった。このため、アルミナクラスターによる介在物欠陥を、要求される品質レベルまで低減することは困難であった。

【0021】

本発明者らは、特許文献7により、REMを微量添加することによりアルミナ中の介在物の組成を0.5~1.5質量%とすることにより、自動車用や家電用の薄板のスリバー疵、構造用厚板の材質不良、耐摩耗用厚板の低温靱性の低下、油井管用鋼管の溶接部UST欠陥等の表面疵や内部欠陥の原因になる粗大なアルミナクラスターの少ない鋼材を開示した。

【0022】

また、本発明者らは、特許文献8により、溶鋼中のREM/T.O.を0.05~0.5の範囲とし、アルミナクラスターの生成を抑制することにより、製品での表面疵や内部欠陥

10

20

30

40

50

を低減し、連続鋳造時にタンディッシュの浸漬ノズルの閉塞を防止する方法を開示した。

【0023】

しかし、低T・Oで、かつREM添加量が微量の場合、アルミナクラスターの生成は平均的に抑制され、製品欠陥とノズル閉塞は改善されるものの、アルミナ中のREM酸化物の含有量のばらつきが大きくなり、粗大なアルミナクラスターの生成を安定して抑制できないために上記改善効果を得られない場合があった。

【0024】

さらに、本発明者らは、実験および検討を重ねた結果、合金中のREM濃度を調整することによって、得られる鋼材のアルミナ中のREM酸化物の含有量のばらつきを小さくできることを突き止めた。

10

【0025】

そこで、本発明者らは、特許文献9により、質量%で、Ce、La、PrおよびNd等の1種類以上の希土類金属(REM)を0.00001~0.0010%を含有するAlキルド鋼またはAl-Siキルド鋼を製造するにあたり、AlまたはAl-Si脱酸後に、REM含有量が1~50%のFe-Si-REM合金を添加することを開示した。特許文献9により開示された発明における希土類元素とは、原子番号57のLaから原子番号71のLuを意味する。

【0026】

特許文献9により開示された発明によれば、鋼材において製品欠陥の原因となる粗大なアルミナクラスターの生成を溶鋼中およびAr気泡表面で防止することにより、アルミナクラスターが少なく、表面疵や内部欠陥が少ない鋼材を製造できる。

20

【0027】

また、特許文献9により開示された発明によれば、連続鋳造時の浸漬ノズルの閉塞による操業トラブルを防止でき、耐火物コストの低減や浸漬ノズルの交換に伴う生産性の低下を防止することもできる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0028】

【文献】特開昭52-70918号公報

特開2001-26842号公報

30

特開平11-323426号公報

特開昭56-5915号公報

特開昭56-47510号公報

特開平9-192799号公報

特開2004-52076号公報

特開2004-52077号公報

特開2005-2422号公報

【非特許文献】

【0029】

【文献】材料とプロセス, 4(1991), p.1214(城田ら)

40

鉄と鋼, (1995), p.17(安中ら)

ISI J Int., 37(1997), p.936(H. Yin et al.)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0030】

特許文献9により開示された発明によれば、確かに、アルミナクラスターが少ない鋼材を提供できる。

【0031】

近年、アルミナクラスターによる介在物欠陥を低減することへの要請は、鋼材の需要家の生産性向上のための無欠陥指向や加工特性の向上の要求の高まりにより、従来に増して一

50

段と高まっており、アルミナクラスターによる介在物欠陥をより一層低減することが強く求められている。

【 0 0 3 2 】

このため、製鋼工程での溶鋼の徹底的な清浄化や、鑄片の重手入れ化といった様々な対策が行われてはいるものの、アルミナクラスターによる介在物欠陥を、現在要求される程度まで十分に低減することは、実現できていない。

【 0 0 3 3 】

本発明は、従来の技術が有するこの課題に鑑みてなされたものであり、アルミナクラスターに起因する介在物欠陥を、現在要求される程度まで十分に低減しながら、鋼を製造する方法を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 3 4 】

本発明者らが特許文献 8 により開示したように、低融点酸化物である FeO は、 Al により脱酸された平衡状態の溶鋼中には本来存在しない。しかし、1600 程度の溶鋼 (O 濃度: 6 ~ 8 ppm 程度) の一部に、 O 濃度が 0.2 質量%程度の溶鋼が非平衡に存在すると、 Al_2O_3 と液体の FeO とが同時に生成し、液体の FeO が Al_2O_3 同士の間にはバインダーとして介在することにより、アルミナクラスターが発生する。

【 0 0 3 5 】

本発明者らは、アルミナクラスターのこの発生機構に基づき、アルミナクラスターの発生防止手段を鋭意検討した結果、以下に列記の知見 (A) ~ (F) が得られた。

20

【 0 0 3 6 】

(A) 製鋼工程で Mn 濃度の調整のために Al または Al-Si 脱酸後に投入される MeMn (「金属 Mn 」を意味する。なお、本明細書では、以下成分濃度の調整用合金における「金属」を同様に「 Me 」と表現する。) は、例えば 0.5 質量%程度と極微量ではあるものの、 O を含有する。 O を含有する MeMn が溶鋼に持ち込む全 O 量は例えば 15 ppm 以上になる。

【 0 0 3 7 】

このため、従来のように、 Al または Al-Si 脱酸後に MeMn を投入すると、 MeMn からの持込み O により、溶鋼は局所的に酸素汚染され、これにより、液体状態の FeO が Al_2O_3 と同時に生成し、生成した FeO が Al_2O_3 同士のバインダーになってアルミナクラスターが発生する。

30

【 0 0 3 8 】

(B) MeMn の投入量が多い鋼種、すなわち持込み酸素量が 15 ppm 以上と多い鋼種では、 MeMn を、従来のように Al または Al-Si 脱酸後の溶鋼に投入するのではなくて、 Al または Al-Si 脱酸前の溶存酸素量が 50 ppm 以上である溶鋼に投入するとともに Al または Al-Si 脱酸後の溶鋼に投入することにより、液体状態の FeO が Al_2O_3 と同時に生成することを阻止してアルミナクラスターの生成を抑制できるため、アルミナクラスターによる介在物欠陥を低減できる。

【 0 0 3 9 】

(C) 脱酸後持込み酸素量を 10 ppm 以下にすることにより、アルミナクラスターによる介在物欠陥を低減できる。

40

【 0 0 4 0 】

(D) Al または Al-Si による脱酸前に投入される MeMn から溶鋼に持ち込まれる脱酸前持込み酸素量と、 Al または Al-Si による脱酸後に投入される MeMn から溶鋼に持ち込まれる脱酸後持込み酸素量との比率 (脱酸前持込み酸素量 / 脱酸後持込み酸素量) を 2 以上に高めることにより、アルミナクラスターによる介在物欠陥を低減できる。

【 0 0 4 1 】

(E) Al または Al-Si 脱酸前に MeMn を投入することにより、 Mn の投入歩留まりは若干低下するものの、アルミナクラスターによる介在物欠陥を、現在要求される品質レベルまで十分に低減できる。このため、最終製品である鋼材の生産性や品質を顕著に向

50

上でき、鋼材の製造コストを大幅に抑制することが可能になる。

【0042】

(F) 溶鋼の成分調整用合金としては、MeMn以外に、MeTi、MeCu、MeNi、FeMn、FeP、FeTi、FeS、FeSi、FeCr、FeMo、FeBおよびFeNb等があり、これらの成分調整用合金もOを含有する。このため、これらの成分調整用合金を、上記B項に記載したようにAlまたはAl-Si脱酸の前後に投入することにより、アルミナクラスターの発生を防ぐことができる。

【0043】

本発明は、これらの知見(A)～(F)に基づくものであり、以下に列記の通りである。

【0044】

(1) 転炉で溶製された未脱酸の溶鋼を取鍋に出鋼した後、出鋼された溶鋼を、AlまたはAl-Siにより脱酸し、Alキルド鋼またはAl-Siキルド鋼を製造する方法であって、

酸素を含有する成分調整用合金を、前記取鍋への出鋼中または出鋼後であって、前記Alまたは前記Al-Siによる脱酸の前の溶存酸素量が50ppm以上の溶鋼に投入するとともに前記Alまたは前記Al-Siによる脱酸の後の溶鋼に投入し、

前記Alまたは前記Al-Siによる脱酸の前に投入される成分調整用合金から溶鋼に持ち込まれる脱酸前持込み酸素量(ppm)と、前記Alまたは前記Al-Siによる脱酸の後に投入される成分調整用合金から溶鋼に持ち込まれる脱酸後持込み酸素量(ppm)との比率(脱酸前持込み酸素量/脱酸後持込み酸素量)を2以上とし、

前記脱酸後持込み酸素量を10ppm以下とし、

脱酸前持込み酸素量と脱酸後持込み酸素量の合計を15ppm以上とするとともに、

前記Alまたは前記Al-Siにより脱酸され、その後に前記成分調整用合金を投入された溶鋼に、REM含有量が1～50質量%であるREM合金を添加する、鋼の製造方法。

【0045】

(2) 前記成分調整用合金は、MeMn、MeTi、MeCu、MeNi、FeMn、FeP、FeTi、FeS、FeSi、FeCr、FeMo、FeB、およびFeNbから選択された1種以上である、上記(1)に記載の鋼の製造方法。

【0046】

(3) 前記Alキルド鋼または前記Al-Siキルド鋼の化学組成が、質量%で、

C: 0.0005～1.5%、

Si: 0.005～1.2%、

Mn: 0.05～3.0%、

P: 0.001～0.2%、

S: 0.0001～0.05%、

Ti: 0.005～1.5%、

Cu: 0～1.5%、

Ni: 0～10.0%、

Cr: 0～10.0%、

Mo: 0～1.5%、

Nb: 0～0.1%、

V: 0～0.3%、

Ti: 0～0.25%、

B: 0～0.005%、

REM: 0.1～10ppm、

Ti: 5～50ppm、

残部がFeおよび不純物である、上記(1)または(2)に記載の鋼の製造方法。

【0047】

(4) 前記Alキルド鋼または前記Al-Siキルド鋼の前記化学組成が、質量%で、

Cu: 0.1～1.5%、

10

20

30

40

50

N i : 0 . 1 ~ 1 0 . 0 %、

C r : 0 . 1 ~ 1 0 . 0 %、および

M o : 0 . 0 5 ~ 1 . 5 %、

から選択される１種以上を含有する、上記（３）に記載の鋼の製造方法。

【 0 0 4 8 】

（５）前記 A l キルド鋼または前記 A l - S i キルド鋼の前記化学組成が、質量％で、

N b : 0 . 0 0 5 ~ 0 . 1 %、

V : 0 . 0 0 5 ~ 0 . 3 %、および

T i : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 2 5 %、

から選択される１種以上を含有する、上記（３）または（４）に記載の鋼の製造方法。

10

【 0 0 4 9 】

（６）前記 A l キルド鋼または前記 A l - S i キルド鋼の前記化学組成が、質量％で、

B : 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 0 0 5 %、

を含有する、上記（３）～（５）のいずれかに記載の鋼の製造方法。

【 0 0 5 0 】

（７）前記鋼は、鑄片のスライム抽出で得られるアルミナクラスターの最大径が 1 0 0 μ m 以下である、上記（１）～（６）のいずれかに記載の鋼の製造方法。

【 0 0 5 1 】

（８）前記鋼は、鑄片のスライム抽出で得られる 2 0 μ m 以上のアルミナクラスターの個数が 2 個 / k g 以下である、上記（７）に記載の鋼の製造方法。

20

【発明の効果】

【 0 0 5 2 】

本発明によれば、酸素を含有する成分調整用合金を A l または A l - S i 脱酸後の溶鋼に投入することに起因した、A l ₂ O ₃ および液体の F e O の同時発生、およびアルミナクラスターの発生を防ぐことができる。

【 0 0 5 3 】

このため、本発明によれば、A l キルド鋼または A l - S i キルド鋼からなる最終製品における表面疵や内部欠陥の原因となる粗大なアルミナクラスターの発生を、現在要求される程度まで十分に低減しながら、溶鋼を製造できるようになる。

【 0 0 5 4 】

30

本発明によれば、A l キルド鋼または A l - S i キルド鋼を製造するにあたり、A l または A l - S i 脱酸後に、R E M 含有量が 1 ~ 5 0 質量％の R E M 合金を添加することで、最終製品における表面疵や内部欠陥の原因となる粗大なアルミナクラスターの生成を確実に防止できる。

【 0 0 5 5 】

したがって、本発明は、従来の A l キルド鋼または A l - S i キルド鋼における課題を一掃し、アルミナクラスターが少ない鋼材を確実に製造でき、産業の発展に寄与するところは極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 6 】

40

【図 1】図 1 は、実施例における脱酸前持込み酸素量と脱酸後持込み酸素量との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 5 7 】

本発明を説明する。以降の説明において化学組成は特段の断りがない限り、質量％を用いる。

【 0 0 5 8 】

１．本発明の概要

本発明では、基本的に、転炉で溶製された未脱酸の溶鋼を取鋼に出鋼した後、出鋼された溶鋼を、例えば R H 真空脱ガス装置において、A l または A l - S i により脱酸すること

50

によって、A l キルド鋼またはA l - S i キルド鋼を溶製する。

【 0 0 5 9 】

この際、酸素を含有する成分調整用合金を、取鍋への出鋼中または出鋼後であって、A l またはA l - S i による脱酸の前の溶存酸素量が5 0 p p m以上の溶鋼に投入するとともに、A l またはA l - S i による脱酸の後の溶鋼に投入する。なお、溶鋼の溶存酸素量は、5 0 0 p p m以下であることが好ましい。

【 0 0 6 0 】

さらに、本発明では、A l またはA l - S i により脱酸し、その後に成分調整用合金を投入した後に、R E M含有量が1 ~ 5 0 質量%のR E M合金を添加する。このようにR E M含有量が5 0 %以下のR E M合金を用いることにより溶鋼中のR E M酸化物の濃度のばらつきが小さくなり、粗大なアルミナクラスターの生成を安定して抑制することができる。

10

【 0 0 6 1 】

ここで、R E Mとは、ランタノイドの1 5 元素にYおよびS cを合わせた1 7 元素の総称である。これらの1 7 元素のうちの1 種以上を鋼材に含有することができ、R E M含有量は、これらの元素の合計含有量を意味する。

【 0 0 6 2 】

本発明では、成分調整用合金とR E M合金は、例えば、以下に示す投入順序で溶鋼に投入される。

(i) 転炉 未脱酸溶鋼 (成分調整用合金、R E Mのいずれも未投入)

(ii) 転炉またはR H真空脱ガス装置 (脱酸前成分調整用合金投入)

20

(iii) R H真空脱ガス装置 (A l またはA l - S i 脱酸 → 脱酸後成分調整用合金投入 → R E M合金投入)

【 0 0 6 3 】

本発明では、このようにして、A l ₂ O ₃ および液体のF e Oの同時発生、およびアルミナクラスターの発生を防ぎながら、アルミナクラスターに起因した介在物欠陥の発生を、現在要求される程度まで十分に低減して溶鋼を製造する。

【 0 0 6 4 】

2 . 成分調整用合金

本発明では、取鍋への出鋼中または出鋼後であって、かつA l またはA l - S i による脱酸前および脱酸後に、酸素を含有する成分調整用合金を溶鋼に投入する。すなわち、酸素を含有する成分調整用合金の溶鋼への投入タイミングを、従来のA l またはA l - S i による脱酸後だけではなく、取鍋への出鋼中または出鋼後であってA l またはA l - S i による脱酸前および脱酸後に変更する。

30

【 0 0 6 5 】

本発明では、A l またはA l - S i による脱酸前に投入される成分調整用合金から、溶存酸素量が5 0 p p m以上の溶鋼に持ち込まれる脱酸前持込み酸素量 (p p m) と、A l またはA l - S i による脱酸後に投入される成分調整用合金から溶鋼に持ち込まれる脱酸後持込み酸素量 (p p m) との比率 (脱酸前持込み酸素量 / 脱酸後持込み酸素量) を2 以上にする。また、前記比率は、好ましくは、2 . 5 以上、1 3 0 以下である。

【 0 0 6 6 】

40

なお、持込み酸素量 (脱酸前持込み酸素量、脱酸後持込み酸素量) は、各成分調整用合金からの持込み酸素量 (質量 p p m) を、成分調整用合金投入量 (k g) × 当該成分調整用合金中酸素濃度 (%) / 1 0 0 / 溶鋼量 (k g) × 1 0 ⁶ により求め、全ての成分調整用合金からの持込み酸素量を合計して求めることができる。さらに、本発明では、脱酸後持込み酸素量を1 0 p p m以下にし、好ましくは、0 . 2 p p m以上、5 p p m以下である。

【 0 0 6 7 】

これらにより、A l ₂ O ₃ および液体のF e Oが溶鋼中で同時に発生することを防止でき、アルミナクラスターの発生を防ぐことができる。このため、アルミナクラスターによる介在物欠陥を、現在要求される品質レベルまで十分に低減しながら、溶鋼を製造することができる。

50

【0068】

本発明では、脱酸前持込み酸素量と脱酸後持込み酸素量との合計が15ppm以上である。脱酸前持込み酸素量と脱酸後持込み酸素量との合計の持込み酸素量が15ppm未満であると、 Al_2O_3 および液体のFeOが少量しか発生せず、酸素を含有する成分調整用合金を溶鋼に投入することの弊害が発生しないからである。なお、合計の持込み酸素量は、好ましくは、170ppm以下である。

【0069】

成分調整用合金の溶鋼への投入タイミングは、取鍋への出鋼中または出鋼後であって、かつAlまたはAl-Siによる脱酸前および脱酸後であれば、特に制限されない。しかし、AlまたはAl-Siによる脱酸よりできるだけ前のタイミング、例えば取鍋への出鋼直後に投入すれば、AlまたはAl-Siによる脱酸前に一旦生成した液体FeOが確実に溶鋼中に溶解することになるために、好ましい。

10

【0070】

酸素を含有する成分調整用合金としては、MeMn、MeTi、MeCu、MeNi、FeMn、FeP、FeTi、FeS、FeSi、FeCr、FeMo、FeB、およびFeNbから選択される1種以上が例示される。

【0071】

各成分調整用合金の酸素濃度としては、MeMn：0.5%程度、MeTi：0.2%程度、MeCu：0.04%程度、MeNi：0.002%程度、FeMn：0.4%程度、FeP：1.5%程度、FeTi：1.3%程度、FeS：6.5%程度、FeSi：0.4%程度、FeCr：0.1%程度、FeMo：0.01%程度、FeB：0.4%程度、FeNb：0.03%程度が例示される。

20

【0072】

3. REM

本発明では、AlまたはAl-Si脱酸後であって成分調整用合金を投入した後に、REM含有量が1～50%のREM合金を添加する。REM含有量が50%以下のREM合金を用いることにより、溶鋼中のREM酸化物の濃度のばらつきが小さくなり、粗大なアルミナクラスターの生成を安定して抑制することができる。

【0073】

本発明においては、後述するように、Alキルド鋼またはAl-Siキルド鋼のREM含有量を0.1～10ppmとする。この理由は、REM含有量が0.1ppm未満ではアルミナクラスターの生成抑制効果がなく、一方、10ppm超ではどのようなREM合金を使用してもアルミナ中REM酸化物の含有量のばらつきが小さいためである。

30

【0074】

また、溶鋼に添加する合金中のREM含有量が1%未満では所定のREM濃度にするために大量の合金が必要なため溶鋼の温度降下が大きくなり過ぎ、一方、溶鋼に添加する合金中のREM含有量が50%超では従来と同様にアルミナ中のREM酸化物の含有量のばらつきが大きくなる。このため、上記合金中のREM含有量は1～50%とする。

【0075】

溶鋼中へのREMの添加は、例えば二次精錬装置のCASやRH真空脱ガス装置を使って、溶鋼のAl脱酸またはAl-Si脱酸し、その後にかつ成分調整用合金を投入した後に、行う。REMの形状は、塊状、粒状、またはワイヤー等であってもよい。REM添加量は極微量であるので、溶鋼中REM濃度を均一にするため、RH真空脱ガス槽内での還流溶鋼中への添加や取鍋添加後のArガス等での攪拌が望ましい。また、タンディッシュ、鋳型内溶鋼へREMを添加することもできる。

40

【0076】

4. 本発明により製造されるAlキルド鋼またはAl-Siキルド鋼の化学組成

本発明により製造されるAlキルド鋼またはAl-Siキルド鋼の化学組成は、質量%で、C：0.0005～1.5%、Si：0.005～1.2%、Mn：0.05～3.0%、P：0.001～0.2%、S：0.0001～0.05%、T.Al：0.005

50

～ 1.5%、Cu：0～1.5%、Ni：0～10.0%、Cr：0～10.0%、Mo：0～1.5%、Nb：0～0.1%、V：0～0.3%、Ti：0～0.25%、B：0～0.005%、REM：0.1～10ppm、T.O：5～50ppm、残部Feおよび不純物である化学組成を有する炭素鋼または合金鋼であることが好ましい。鋼材に必要な加工を加えることにより、薄板、厚板、鋼管、形鋼、棒鋼等へ適用できる。この範囲が好ましい理由は以下の通りである。

【0077】

C：0.0005～1.5%

Cは、鋼材の強度を最も安定して向上させる基本的な元素である。C含有量は、鋼材の強度あるいは硬度の確保のためには好ましくは0.0005%以上である。しかし、C含有量が1.5%を超えると鋼材の靱性および加工性が損なわれる。このため、C含有量は、所望する鋼材の強度に応じて好ましくは0.0005～1.5%の範囲で調整する。

10

【0078】

Si：0.005～1.2%

Si含有量が0.005%未満であると溶銑予備処理を行う必要が生じ、精錬に大きな負担をかけ経済性が損なわれる。一方、Si含有量が1.2%を超えるとメッキ不良が発生し、鋼材の表面性状や耐食性が劣化する。このため、Si含有量は好ましくは0.005～1.2%である。

【0079】

Mn：0.05～3.0%

Mn含有量が0.05%未満であると、精錬時間が長くなって経済性が損なわれる。一方、Mn含有量が3.0%を超えると鋼材の加工性が大きく劣化する。このため、Mn含有量は、好ましくは0.05～3.0%である。

20

【0080】

P：0.001～0.2%

P含有量が0.001%未満であると溶銑予備処理の時間およびコストが増加し経済性が損なわれる。一方、P含有量が0.2%を超えると鋼材の加工性が大きく劣化する。このため、P含有量は好ましくは0.001～0.2%である。

【0081】

S：0.0001～0.05%

S含有量が0.0001%未満であると、溶銑予備処理の時間およびコストがかかり経済性が損なわれる。一方、S含有量が0.05%を超えると、鋼材の加工性および耐食性が大きく劣化する。このため、S含有量は好ましくは0.0001～0.05%である。

30

【0082】

T.Al：0.005～1.5%

本発明では、Al含有量について材質に影響する固溶Al(sol.Al)量と、介在物であるAl₂O₃に由来するAl(insol.Al)量の合計量である、Al量をT.Al(Total.Al)として規定する。換言すれば、T.Al=sol.Al+insol.Alを意味する。

【0083】

T.Al含有量が0.005%未満であるとAlNとしてNをトラップし、固溶Nを減少させることができない。一方、T.Al含有量が1.5%を超えると鋼材の表面性状と加工性が劣化する。このため、T.Al含有量は好ましくは0.005～1.5%である。

40

【0084】

以上が必須元素であるが、本発明では、これらの他にそれぞれの用途に応じて、任意元素として、(i)Cu、Ni、CrおよびMoから選択される1種以上、(ii)Nb、VおよびTiから選択される1種以上、および(iii)B、を含有してもよい。

【0085】

Cu：0～1.5%、Ni：0～10.0%、Cr：0～10.0%およびMo：0～1.5%から選択される1種以上

50

Cu、Ni、Cr、Moは、いずれも、鋼の焼入れ性を向上させる元素であり、前記元素から選択される1種以上を必要に応じて含有させてもよい。

【0086】

しかし、CuおよびMoは1.5%を超えて、NiおよびCrは10.0%を超えて、それぞれ含有すると、鋼材の靱性および加工性が損なわれる。このため、好ましくはCu：1.5%以下、Ni：10.0%以下、Cr：10.0%以下、Mo：1.5%以下とする。鋼材の焼入れ性の向上効果を確実に得るためには、Cu含有量、Ni含有量およびCr含有量はそれぞれ好ましくは0.1%以上であり、また、Mo含有量は好ましくは0.05%以上である。

【0087】

Nb：0～0.1%、V：0～0.3%およびTi：0～0.25%から選択される1種以上

Nb、V、Tiは、いずれも、析出強化により鋼の強度を向上させる元素であり、必要に応じて1種以上を含有させてもよい。

【0088】

しかし、Nbは0.1%を超えて、Vは0.3%を超えて、Tiは0.25%を超えて、それぞれ含有すると、鋼材の靱性が損なわれる。このため、Nb：0.1%以下、V：0.3%以下、Ti：0.25%以下であることが好ましい。鋼材の強度を向上する効果を確実に得るためには、Nb含有量およびV含有量はそれぞれ好ましくは0.005%以上であり、Ti含有量は好ましくは0.001%以上である。

【0089】

B：0～0.005%

Bは、鋼材の焼入れ性を向上させ、強度を高める元素である。このため、必要に応じて含有させてもよい。しかし、0.005%を超えて含有させると、Bの析出物を増加させ、鋼材の靱性を損なうおそれがある。このため、B含有量は好ましくは0.005%以下とする。鋼材の焼入れ性の向上効果を確実に得るためには、B含有量はより好ましくは0.0005%以上である。

【0090】

REM：0.1～10ppm

Alキルド鋼またはAl-Siキルド鋼のREM含有量が0.1ppm未満であると、アルミナ粒子のクラスター化の防止効果が得られない。一方、REM含有量が10ppm超であると、REM酸化物とAl₂O₃の複合酸化物からなる粗大クラスターが生成する恐れがある。また、スラグとの反応によって複合酸化物が多量に生成するため、溶鋼清浄性が悪化し、タンディッシュの浸漬ノズルを閉塞させる可能性がある。このため、REM含有量は好ましくは0.1～10ppmとする。REM含有量は8ppm以下であるのがより好ましい。

【0091】

T.O：5～50ppm

本発明では、O含有量について材質に影響する固溶O(sol.O)量と、介在物に存在するO(insol.O)量の合計量である、O量をT.O(Total.O)として規定する。Alキルド鋼またはAl-Siキルド鋼のT.Oが5ppm未満では二次精錬、例えば真空脱ガス装置での処理時間が大幅に増大するため、コストがかかり経済性も損ねる。一方、T.Oが50ppm超であるとアルミナ粒子の衝突頻度が増加して、クラスターが粗大化する場合があるためである。また、アルミナの改質に必要なREMおよびMgの添加量を増大するため、コストがかかり経済性も損ねる。このため、T.Oは好ましくは5～50ppmとする。

【0092】

5. アルミナクラスターの最大径および個数

5-1. 最大径

鋳片のスライム抽出で得られるアルミナクラスターの最大径は100μm以下であるのが

10

20

30

40

50

好ましい。上記アルミナクラスターの最大径が $100\mu\text{m}$ より大きいと、鋼の表面欠陥や内部欠陥に繋がるためである。

【0093】

5 - 2 . 個数

鋳片のスライム抽出で得られる $20\mu\text{m}$ 以上のアルミナクラスターの個数が2個/kg以下であるのが好ましい。上記 $20\mu\text{m}$ 以上のアルミナクラスターの個数が2個/kgより多いと加工後に鋼の表面欠陥や内部欠陥に繋がるためである。

【0094】

以下、実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【実施例】

【0095】

270トンの転炉で溶製された未脱酸の溶鋼を、取鍋に出鋼した後、出鋼された溶鋼を、RH真空脱ガス装置においてAlまたはAl-Siにより脱酸することによってAlまたはAl-Siキルド鋼を溶製した。

【0096】

この際、取鍋への出鋼中または出鋼後であって、かつAlまたはAl-Siによる脱酸前の溶鋼、および脱酸後の溶鋼に、酸素を含有する成分調整用合金を投入し、その後にREMを添加した。表1に投入した成分調整用合金の合金濃度および酸素濃度を示す。

【0097】

【表1】

表1 合金組成(質量%)													
区分	FeSi	MeMn	FeMn	FeP	FeS	MeTi	FeTi	FeB	FeCr	FeMo	MeCu	MeNi	FeNb
合金濃度	75	100	75	19	50	100	70	19	64	63	100	100	64
酸素濃度	0.36	0.49	0.35	1.51	6.54	0.2	1.3	0.37	0.13	0.01	0.0372	0.0017	0.031

【0098】

表2～4に、合金投入条件(溶存酸素量、投入タイミング(未脱酸時の出鋼開始からの経過時間))、投入合金種(脱酸前、脱酸後)、持込み酸素量(脱酸前持込み酸素量、脱酸後持込み酸素量)、比率(脱酸前持込み酸素量/脱酸後持込み酸素量)、脱酸前持込み酸素量と脱酸後持込み酸素量との合計)を示す。また、図1に、脱酸前持込み酸素量と脱酸後持込み酸素量との関係をグラフで示す。

【0099】

10

20

30

40

50

【表 2】

表2

区分	鋼材 種類	合金*1投入条件		成分調整用合金種類		持込み酸素量 (ppm)			
		溶存 酸素量 (ppm)	投入タイミング (未脱酸時の 出鋼開始からの 時間)(分)	脱酸前	脱酸後	脱酸前 持込み 酸素量 O _b , (ppm)	脱酸後 持込み 酸素量 O _a , (ppm)	脱酸前後 持込み酸素 比率 (O _b /O _a)	脱酸前持込み 酸素量と脱酸後 持込み酸素量 との合計 (ppm)
本発明例	A1 薄板	451	2	FeMn, FeP	FeTi	22.1	1.1	19.9	23.2
本発明例	A2 薄板	371	21	FeMn, FeP	FeTi	39.9	1.9	21.5	41.7
本発明例	A3 薄板	358	10	FeMn, FeP	FeTi	21.3	2.2	9.5	23.5
本発明例	A4 薄板	324	2	MeMn, FeS	FeTi	13.3	1.9	7.1	15.1
本発明例	A5 薄板	343	21	MeMn, FeP, FeTi	FeTi	18.2	3.7	4.9	21.9
本発明例	A6 薄板	388	2	MeMn, FeP	MeTi	34.1	0.9	37.9	35.0
本発明例	A7 薄板	343	21	MeMn, FeP, FeS	FeTi	60.7	0.6	109.0	61.3
本発明例	A8 薄板	344	4	MeMn, FeP	MeMn	22.5	3.9	5.8	26.5
本発明例	A9 薄板	355	4	MeMn, FeP	MeMn	41.5	4.9	8.5	46.4
本発明例	A10 薄板	298	22	MeMn, FeP, FeS	MeMn	27.7	2.5	11.3	30.2
本発明例	A11 薄板	307	7	MeMn, FeS	MeMn	23.0	0.2	93.7	23.2
本発明例	A12 薄板	298	26	FeMn, FeP	FeMn	27.8	1.4	19.9	29.2
本発明例	A13 薄板	292	10	FeMn, FeP, FeS	FeMn	47.9	4.7	10.3	52.6
本発明例	A14 薄板	267	2	FeMn	FeMn	32.2	3.7	8.6	35.9
本発明例	A15 薄板	251	21	FeMn, FeP	FeMn	12.0	4.7	2.6	16.6
本発明例	A16 薄板	246	4	MeMn, FeP	MeMn	32.7	2.5	13.4	35.2
本発明例	A17 薄板	291	25	MeMn	MeMn	19.6	3.4	5.7	23.0
本発明例	A18 薄板	215	5	FeSi, MeMn	FeSi, MeMn, MeTi	132.4	4.6	29.0	137.0
本発明例	A19 厚板	207	26	FeSi, FeMn, FeCr	FeSi	64.2	2.4	26.7	66.6
本発明例	A20 厚板	270	4	FeSi, FeMn, FeCr	FeSi, FeMn	60.8	4.7	12.8	65.6
本発明例	A21 厚板	243	22	FeSi, FeMn, FeCr	FeSi, FeMn	145.9	4.3	34.2	150.1
本発明例	A22 厚板	173	7	FeSi, FeMn, MeCu, MeNi, FeCr, FeMo, FeB	FeSi, FeMn	49.0	4.9	10.0	53.8
本発明例	A23 厚板	145	2	FeSi, MeMn, MeNi	FeSi, MeMn	27.8	3.9	7.2	31.7
本発明例	A24 厚板	197	21	FeMn	FeMo, FeNb	48.9	0.4	125.2	49.3
本発明例	A25 厚板	167	4	FeSi, FeMn, FeP, MeCu, MeNi, FeCr	FeSi	159.2	4.8	33.2	164.0
本発明例	A26 鋼管	123	25	FeSi, MeMn, FeS	FeSi, MeMn, MeTi	66.5	3.7	18.0	70.2
本発明例	A27 鋼管	78	10	MeMn, FeS	MeMn, MeTi	110.0	2.4	46.4	112.3
本発明例	A28 鋼管	63	25	FeSi, MeMn, FeS, MeTi	FeSi, MeMn, MeTi	36.8	4.9	7.5	41.7
本発明例	A29 鋼管	108	5	FeSi, MeMn, FeS	FeSi, MeTi	45.9	4.6	9.9	50.5
本発明例	A30 鋼管	103	26	FeSi, MeMn, FeS	FeSi, MeTi	68.3	2.8	24.1	71.1
本発明例	A31 鋼管	54	4	FeSi, MeMn, FeS	FeSi, MeMn, MeTi	84.2	3.7	23.0	87.8

*1 未脱酸時と脱酸時の比較で持込み酸素量が多い方(=(a)/(b)>1)とする。

【 0 1 0 0 】

10

20

30

40

50

【 表 3 】

表3

区分	No.	鋼材 種類	合金*1投入条件		成分調整用合金種類		持込み酸素量 (ppm)			
			溶存 酸素量 (ppm)	投入タイミング (未脱酸時の 出鋼開始からの 時間)(分)	脱酸前	脱酸後	脱酸前 持込み 酸素量 O_b (ppm)	脱酸後 持込み 酸素量 O_a (ppm)	脱酸前後 持込み酸素 比率 (O_b/O_a)	脱酸前持込み 酸素量と脱酸後 持込み酸素量 との合計 (ppm)
比較例	B1	薄板	11	—	FeP, FeS	MeMn, FeP, FeS, FeTi	12.0	15.7	0.8	27.7
比較例	B2	薄板	12	—	FeP	MeMn, FeP, FeTi	3.2	21.0	0.2	24.2
比較例	B3	薄板	9	—	FeP	MeMn, FeP, FeTi	18.3	38.1	0.5	56.3
比較例	B4	薄板	10	—	FeP, FeS	MeMn, FeP, FeS, FeTi	8.9	38.5	0.2	38.5
比較例	B5	薄板	10	—	FeSi, FeMn	FeSi, FeMn, FeTi	9.5	127.8	0.1	127.8
比較例	B6	厚板	13	—	—	FeSi, FeMn, FeCr	0.0	65.7	0.0	65.7
比較例	B7	厚板	17	—	—	FeSi, FeMn, FeCr	0.0	64.2	0.0	64.2
比較例	B8	厚板	15	—	—	FeSi, FeMn, FeCr	0.0	62.9	0.0	62.9
比較例	B9	厚板	8	—	MeCu, MeNi	FeSi, FeMn, FeCr, FeMo, FeB	0.8	51.8	0.0	52.6
比較例	B10	厚板	12	—	MeNi	FeSi, MeMn	1.6	31.4	0.1	32.9
比較例	B11	厚板	12	—	FeMn	FeMn, FeMo, FeNb	4.7	49.4	0.1	54.1
比較例	B12	厚板	19	—	MeCu, MeNi	FeSi, FeMn, FeP, FeCr	1.1	156.0	0.0	157.1
比較例	B13	鋼管	34	—	FeS	FeSi, FeS, MeTi	3.9	18.9	0.2	22.9
比較例	B14	鋼管	9	—	FeS	FeSi, MeMn, FeS, MeTi	2.6	19.6	0.1	22.2
比較例	B15	鋼管	31	—	FeS	FeSi, MeMn, FeS, MeTi	6.5	35.1	0.2	41.7
比較例	B16	鋼管	32	—	FeS	FeSi, MeMn, MeTi	2.6	63.8	0.0	66.4

*1 未脱酸時と脱酸時の比較で持込み酸素量が多い方(=(a)/(b)>1)とする。

【 0 1 0 1 】

10

20

30

40

50

【表 4】

表 4

区分	No.	鋼材種類	合金*1投入条件		成分調整用合金種類		持込み酸素量 (ppm)			
			溶存酸素量 (ppm)	投入タイミング (未脱酸時の出鋼開始からの時間) (分)	脱酸前	脱酸後	脱酸前持込み酸素量 O_b (ppm)	脱酸後持込み酸素量 O_a (ppm)	脱酸前後持込み酸素比率 (O_b/O_a)	脱酸前持込み酸素量と脱酸後持込み酸素量との合計 (ppm)
比較例	C1	薄板	451	2	FeMn, FeP	FeTi	22.1	1.1	19.9	23.2
比較例	C2	薄板	344	4	MeMn, FeP	MeMn	22.5	3.9	5.8	26.5
比較例	C3	薄板	355	4	MeMn, FeP	MeMn	41.5	4.9	8.5	46.4
比較例	C4	薄板	307	7	MeMn, FeS	MeMn	23.0	0.2	93.7	23.2
比較例	C5	厚板	207	26	FeSi, FeMn, FeCr	FeSi	64.2	2.4	26.7	66.6
比較例	C6	厚板	270	4	FeSi, FeMn, FeCr	FeSi, FeMn	60.8	4.7	12.8	65.6
比較例	C7	厚板	243	22	FeSi, FeMn, FeCr	FeSi, FeMn	145.9	4.3	34.2	150.1
比較例	C8	厚板	173	7	FeSi, FeMn, MeCu, MeNi, FeCr, FeMo, FeB	FeSi, FeMn	49.0	4.9	10.0	53.8
比較例	C9	厚板	145	2	FeSi, MeMn, MeNi	FeSi, MeMn	27.8	3.9	7.2	31.7
比較例	C10	厚板	197	21	FeMn	FeMo, FeNb	48.9	0.4	125.2	49.3
比較例	C11	鋼管	78	10	MeMn, FeS	MeMn, MeTi	110.0	2.4	46.4	112.3
比較例	C12	鋼管	108	5	FeSi, MeMn, FeS	FeSi, MeTi	45.9	4.6	9.9	50.5
比較例	C13	鋼管	54	4	FeSi, MeMn, FeS	FeSi, MeMn, MeTi	84.2	3.7	23.0	87.8

*1 未脱酸時と脱酸時の比較で持ち込み酸素量が多い方 (=a)/(b)>1)とする。

【0102】

表 2 ~ 4 における合金投入条件は、脱酸前後の比較で持ち込み酸素量が多い成分調整用合金の投入条件を示す。

【0103】

表 2 ~ 4 における持込み酸素量 (脱酸前持込み酸素量、脱酸後持込み酸素量) は、各合金からの持込み酸素量 (質量 ppm) を、合金投入量 (kg) $\times$ 当該合金中酸素濃度 (%) / 100 / 溶鋼量 (kg) $\times$ 10⁶ により求め、全合金からの持込み酸素量を合計して求めた。

【0104】

10

20

30

40

50

表 5 ～ 7 における R E M は、C e、L a、P r および N d のといった各 R E M 元素の合計含有量である。表 5 ～ 7 における添加金属は、M M：ミッシュメタル（C e：4 5 %、L a：3 5 %、P r：6 %、N d：9 %、他不可避不純物からなる合金）、2 R E M：F e - 4 5 % S i - 2 % R E M 合金、1 0 R E M：F e - 4 0 % S i - 1 0 % R E M 合金、3 3 R E M：F e - 3 0 % S i - 3 3 % R E M 合金、4 9 R E M：F e - 2 0 % S i - 4 9 % R E M 合金、5 9 R E M：F e - 1 0 % S i - 5 9 % R E M 合金、7 8 R E M：F e - 5 % S i - 7 8 % R E M 合金を示す。

【 0 1 0 5 】

R E M 合金の添加 1 分経過時に溶鋼を採取し、介在物中 R E M 酸化物濃度を S E M / E D S により分析した。各サンプル 1 0 個ずつ、サンプル断面からアルミナを任意抽出し、F e 分を除いた酸化物の合計が 1 0 0 % になるように換算した。最大 R E M 酸化物濃度と最小 R E M 酸化物濃度の差を介在物組成のばらつき Δ とした。なお、R E M 酸化物濃度は C e $2 O_3$ 、L a $2 O_3$ 、P r $2 O_3$ 、N d $2 O_3$ の合計濃度である。

10

【 0 1 0 6 】

溶製された A l キルド鋼または A l - S i キルド鋼の溶鋼を垂直曲げ型連続鋳造機により、鋳片寸法：2 4 5 mm 厚 $\times$ 1 2 0 0 ～ 2 2 0 0 mm 幅、鋳造速度：1 . 0 ～ 1 . 7 m / m i n、タンディッシュ内溶鋼温度：1 5 2 0 ～ 1 5 8 0 の条件で連続鋳造し、連続鋳造鋳片を製造した。

【 0 1 0 7 】

その後、連続鋳造鋳片に、（ a ）熱間圧延および酸洗を行って、表 5 ～ 7 に示す化学組成を有する厚板を製造し、（ b ）熱間圧延、酸洗および冷間圧延を行って、表 5 ～ 7 に示す化学組成を有する薄板を製造し、または（ c ）熱間圧延および酸洗を行って製造した厚板を素材として、表 5 ～ 7 に示す化学組成を有する溶接鋼管を製造した。熱間圧延後の板厚は 2 ～ 1 0 0 mm とし、冷間圧延後の板厚は 0 . 2 ～ 1 . 8 mm とした。

20

【 0 1 0 8 】

鋳片から採取したサンプルの最大クラスター径、クラスター個数、欠陥発生率および鍋ノズル閉塞状況等を、表 5 ～ 7 に示す。

【 0 1 0 9 】

30

40

50

【表 5】

区分	No.	鋼材種類	鋼の成分(質量%,但しREM, T.Oはppm、残部はFeおよび不純物)							添加金属	介在物組成質量%			最大クラスタ径(μm)	クラスタ個数(個/kg)	欠陥発生率(%)	衝撃吸収エネルギー(J)	板厚方向絞り値(%)	バール閉塞状況
			C	Si	Mn	P	S	T.Al	特殊元素		REM	T.O	Al ₂ O ₃	REM酸化物	ばらつきΔREM酸化物				
本発明例	A1	薄板	0.0005	0.0035	0.55	0.017	0.0057	0.050	Ti:0.006	0.2	26	2REM	96.2	0.10	0.10	45	0.7	0.12	○
本発明例	A2	薄板	0.0020	0.005	0.76	0.027	0.0114	0.020	Ti:0.01	1.3	20	10REM	96.7	1.50	0.80	< 20	0.0	0.07	○
本発明例	A3	薄板	0.0040	0.011	0.14	0.040	0.0171	0.070	Ti:0.012	2.3	35	33REM	94.2	1.50	0.80	< 20	0.0	0.05	○
本発明例	A4	薄板	0.0070	0.019	0.33	0.007	0.0219	0.034	Ti:0.01	3.6	22	49REM	85.3	1.40	0.70	< 20	0.0	0.14	○
本発明例	A5	薄板	0.0020	0.013	0.36	0.019	0.0133	0.066	Ti:0.035	6.5	23	2REM	90.3	2.90	1.40	< 20	0.0	0.11	○
本発明例	A6	薄板	0.0040	0.018	0.53	0.032	0.0190	0.035	Ti:0.045	8.1	33	10REM	87.2	5.80	2.90	< 20	0.0	0.13	○
本発明例	A7	薄板	0.0060	0.032	0.81	0.042	0.0238	0.015	Ti:0.003	9.7	21	33REM	87.6	8.80	4.40	< 20	0.0	0.15	○
本発明例	A8	薄板	0.0190	0.077	0.65	0.015	0.0038	0.055	—	0.1	44	49REM	96.6	0.20	0.10	34	0.6	0.14	○
本発明例	A9	薄板	0.0380	0.006	0.91	0.024	0.0105	0.030	—	1	25	2REM	96.4	1.40	0.70	48	1.3	0.15	○
本発明例	A10	薄板	0.0670	0.030	0.15	0.038	0.0276	0.090	—	2.5	19	10REM	94.6	1.60	0.80	< 20	0.0	0.13	○
本発明例	A11	薄板	0.0960	0.053	0.45	0.005	0.0250	0.032	—	4.1	17	33REM	84.9	1.30	0.60	35	0.9	0.12	○
本発明例	A12	薄板	0.0480	0.038	0.43	0.033	0.0181	0.066	—	5.4	22	49REM	90.4	3.00	1.50	< 20	0.0	0.09	○
本発明例	A13	薄板	0.1240	0.057	0.69	0.044	0.0219	0.058	—	7.9	14	2REM	86.7	5.70	2.90	< 20	0.0	0.07	○
本発明例	A14	薄板	0.0100	0.084	0.88	0.006	0.0057	0.066	—	9.8	18	10REM	88.0	8.90	4.50	< 20	0.0	0.07	○
本発明例	A15	薄板	0.0070	0.013	0.16	0.033	0.0143	0.087	—	0.2	12	33REM	96.5	0.10	0.10	< 20	0.0	0.10	○
本発明例	A16	薄板	0.0290	0.038	0.39	0.042	0.0067	0.075	—	1.2	20	49REM	96.9	1.50	0.80	< 20	0.0	0.05	○
本発明例	A17	薄板	0.0190	0.075	0.58	0.013	0.0060	0.034	—	1.8	14	2REM	94.1	1.50	0.80	< 20	0.0	0.07	○
本発明例	A18	薄板	0.1500	0.500	2.50	0.010	0.0030	0.035	Ti:0.035	4.4	23	10REM	85.0	1.40	0.70	< 20	0.0	0.07	○
本発明例	A19	厚板	0.2800	0.290	1.08	0.011	0.0030	0.005	Cr:0.6	0.1	17	2REM	87.5	8.80	4.40	31	0.6	47.8	○
本発明例	A20	厚板	0.2700	0.300	1.10	0.010	0.0040	0.013	Cr:0.48	0.8	22	10REM	96.6	0.20	0.10	< 20	0.0	48.2	○
本発明例	A21	厚板	0.3000	0.680	2.53	0.009	0.0050	1.200	Cr:0.46	2.2	15	33REM	96.4	1.40	0.70	< 20	0.0	43.8	○
本発明例	A22	厚板	0.1100	0.250	0.90	0.010	0.0050	0.065	Cu:0.2, Ni:0.85, Cr:0.45 Mo:0.35, V:0.04, B:0.001	5.4	13	49REM	94.3	1.60	0.80	< 20	0.0	2.6(UST)	○
本発明例	A23	厚板	0.0600	0.250	0.61	0.012	0.0040	0.040	Ni:9.25	8.4	14	2REM	90.2	3.00	1.50	< 20	0.0	5.4(SPR)	○
本発明例	A24	厚板	0.0700	0.050	1.20	0.008	0.0005	0.030	Mo:0.25, Nb:0.015, V:0.025	9.9	11	10REM	87.2	5.70	2.90	31	0.5	83.7	○
本発明例	A25	厚板	0.0800	0.450	0.45	0.170	0.0050	0.015	Cu:0.28, Ni:0.15, Cr:0.4	7.8	32	49REM	86.9	5.80	2.90	28	0.4	86.9	○
本発明例	A26	細管	0.5130	0.380	1.18	0.008	0.0238	0.008	Ti:0.015	0.5	35	2REM	87.8	8.90	4.50	40	0.6	0.03	○
本発明例	A27	細管	0.5510	0.019	1.89	0.010	0.0460	0.009	Ti:0.045	1.1	28	10REM	96.6	1.40	0.70	< 20	0.0	0.02	○
本発明例	A28	細管	0.5890	0.135	0.13	0.014	0.0460	0.006	Ti:0.25	2	45	33REM	94.4	1.30	0.70	< 20	0.0	0.12	○
本発明例	A29	鋼管	0.6180	0.252	0.66	0.004	0.0300	0.006	Ti:0.16	3.9	50	49REM	85.0	1.30	0.60	33	0.2	0.06	○
本発明例	A30	鋼管	0.5610	0.153	0.67	0.005	0.0500	0.008	Ti:0.07	5.8	40	2REM	90.2	2.70	1.40	21	0.3	0.12	○
本発明例	A31	細管	0.5800	0.243	1.24	0.011	0.0390	0.005	Ti:0.038	9.3	35	10REM	86.9	5.70	2.90	47	0.7	0.12	○

【 0 1 1 0 】

10

20

30

40

50

【表 6】

表6

区分	No.	鋼材種類	鋼の成分(質量%, 但しREM, T.Oはppm、残部はFeおよび不純物)										添加金属			介在物組成質量%			最大 クラスター径 (μm)	クラスター個数 (個/kg)	欠陥 発生率 (%)	衝撃吸収 エネルギー (J)	板厚方向 絞り値 (%)	ノズル 閉塞 状況
			C	Si	Mn	P	S	T.Al	特殊元素	REM	T.O	Al ₂ O ₃	REM 酸化物	ばらつきΔ REM酸化物										
比較例	B1	薄板	0.0005	0.011	0.14	0.027	0.0219	0.050	Ti:0.012	9.93	18	10REM	88.0	8.90	4.50	228	8.4	0.96		△				
比較例	B2	薄板	0.0020	0.013	0.36	0.019	0.0133	0.030	Ti:0.03	0.3	12	33REM	96.5	0.10	0.10	173	4.7	0.72		△				
比較例	B3	薄板	0.0380	0.053	0.40	0.038	0.0124	0.080	Ti:0.045	1.1	18	49REM	96.9	1.50	0.80	237	5.9	0.72		×				
比較例	B4	薄板	0.0020	0.025	0.60	0.020	0.0238	0.032	Ti:0.03	1.7	14	2REM	94.1	1.50	0.80	348	5.0	0.84		×				
比較例	B5	薄板	0.2700	0.500	2.50	0.010	0.0030	0.035	Ti:0.035	4.5	23	10REM	85.0	1.40	0.70	248	6.0	0.70		×				
比較例	B6	厚板	0.2700	0.280	1.11	0.008	0.0050	0.028	Cr:0.51	0.1	17	2REM	87.5	8.80	4.40	201	10.2	17.3		△				
比較例	B7	厚板	0.2900	0.310	1.06	0.012	0.0040	0.015	Cr:0.48	0.6	22	10REM	96.6	0.20	0.10	290	3.8	21.2		△				
比較例	B8	厚板	0.3100	0.270	1.07	0.010	0.0030	0.022	Cr:0.49	2.2	15	33REM	96.4	1.40	0.70	233	7.2	17.8		×				
比較例	B9	厚板	0.1000	0.230	0.88	0.008	0.0050	0.062	Cu:0.18, Ni:0.83, Cr:0.44 Mo:0.32, V:0.03, B:0.0015	5.2	13	49REM	94.8	1.60	0.80	183	3.2	19.6(UST)		△				
比較例	B10	厚板	0.0550	0.590	0.27	0.012	0.0040	0.035	Ni:9.33	8.4	14	2REM	90.2	3.00	1.50	302	4.5	28.3(SPR)		×				
比較例	B11	厚板	0.0720	0.052	1.26	0.010	0.0030	0.022	Mo:0.25, Nb:0.015, V:0.025	9.9	11	10REM	87.2	5.70	2.90	378	8.9		34.1	△				
比較例	B12	厚板	0.0800	0.450	0.45	0.160	0.0050	0.015	Cu:0.28, Ni:0.15, Cr:0.4	7.8	34	49REM	86.9	5.80	2.90	224	5.1		48.5	△				
比較例	B13	鋼管	0.5620	0.145	0.11	0.012	0.0340	0.006	Ti:0.12	0.4	35	2REM	87.8	8.90	4.50	249	8.6	2.04		△				
比較例	B14	鋼管	0.4800	0.370	0.19	0.009	0.0238	0.080	Ti:0.018	1.2	28	10REM	96.6	1.40	0.70	180	4.4	1.68		×				
比較例	B15	鋼管	0.5890	0.135	0.13	0.014	0.0460	0.006	Ti:0.25	2.1	45	33REM	94.4	1.30	0.70	228	5.3	1.92		△				
比較例	B16	鋼管	0.6370	0.144	1.35	0.002	0.0220	0.005	Ti:0.045	3.8	50	49REM	85.0	1.30	0.60	326	5.6	1.32		×				

【 0 1 1 1 】

10

20

30

40

50

【表 7】

表7																					
鋼の成分(質量%, 但しREM、T.Oはppm、残部はFeおよび不純物)										添加金属			介在物組成質量%			最大クラスター径(μm)	クラスター個数(個/kg)	欠陥発生率(%)	衝撃吸収エネルギー(J)	板厚方向絞り値(%)	バルブ閉塞状況
区分	No.	鋼材種類	C	Si	Mn	P	S	T.Al	特殊元素	REM	T.O	Al ₂ O ₃	REM酸化物	ばらつきΔREM酸化物							
比較例	C1	薄板	0.0005	0.035	0.55	0.017	0.0057	0.050	Ti:0.006	1	33	59REM	98.2	0.00	6.00	179	5.6	0.24		△	
比較例	C2	薄板	0.0190	0.077	0.65	0.015	0.0038	0.055	—	2	29	78REM	95.8	0.08	7.70	123	3.5	0.28		×	
比較例	C3	薄板	0.0380	0.006	0.91	0.024	0.0105	0.030	—	3.7	24	MM	80.7	16.41	5.50	112	7.5	0.31		△	
比較例	C4	薄板	0.0960	0.053	0.45	0.005	0.0250	0.032	—	6.1	13	59REM	81.9	15.60	29.00	158	8.2	0.24		△	
比較例	C5	厚板	0.2800	0.290	1.08	0.011	0.0030	0.005	Cr:0.6	0.1	11	MM	98.4	0.00	44.10	192	6.8	31.8		△	
比較例	C6	厚板	0.2700	0.300	1.10	0.010	0.0040	0.013	Cr:0.48	1.2	11	59REM	98.1	0.08	6.00	106	2.5	32.2		△	
比較例	C7	厚板	0.3000	0.680	2.53	0.009	0.0050	1.200	Cr:0.46	1.8	14	78REM	72.4	24.23	7.70	183	4.8	29.2		△	
比較例	C8	厚板	0.1100	0.250	0.90	0.010	0.0050	0.065	Cu:0.2, Ni:0.85, Cr:0.45 Mo:0.35, V:0.04, B:0.001	4.3	14	MM	98.5	0.00	5.50	193	6.3	5.5(UST)		△	
比較例	C9	厚板	0.0600	0.250	0.61	0.012	0.0040	0.040	Ni:9.25	8.1	13	78REM	98.1	0.08	27.50	115	2.1	9.9(SPR)		△	
比較例	C10	厚板	0.0700	0.050	1.20	0.008	0.0005	0.030	Mo:0.25, Nb:0.015, V:0.025	9.8	12	MM	82.4	17.90	44.10	173	5.3	64.4		△	
比較例	C11	鋼管	0.5510	0.019	1.69	0.010	0.0460	0.009	Ti:0.045	0.2	41	59REM	97.8	0.00	6.00	130	5.7	0.33		△	
比較例	C12	鋼管	0.6180	0.252	0.66	0.004	0.0300	0.006	Ti:0.16	4.2	35	78REM	96.1	0.08	14.30	104	3.7	0.17		△	
比較例	C13	鋼管	0.5800	0.243	1.24	0.011	0.0390	0.005	Ti:0.038	9.7	42	MM	76.0	19.30	43.00	178	5.3	0.24		△	

【0 1 1 2】

表 5 ～ 7 における「最大クラスター径」は、質量 1 k g のスライム電極抽出（最小メッシュ 2 0 μ m を使用）した介在物を実体顕微鏡で写真撮影（4 0 倍）し、写真撮影した介在物の長径と短径の平均値を全ての介在物で求めてその平均値の最大値を最大介在物径とすることにより、測定した。

【0 1 1 3】

表 5 ～ 7 における「クラスター個数」は、質量 1 k g のスライム電極抽出（最小メッシュ 2 0 μ m を使用）した介在物であり、光学顕微鏡（1 0 0 倍）で観察した 2 0 μ m 以上の全ての介在物個数を 1 k g 単位個数に換算することにより、測定した。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 4 】

表 5 ～ 7 における「欠陥発生率」は、薄板の場合には、板表面でのスリバー疵発生率（＝スリバー疵総長／コイル長×100，％）であり、厚板の場合には、製品板での U S T 欠陥発生率あるいはセパレーション発生率（＝欠陥発生板数／検査総板数×100，％）であり、シャルピー試験後の破面観察でセパレーションの発生の有無を確認した。

【 0 1 1 5 】

鋼管の場合には、油井管溶接部での U S T 欠陥発生率（＝欠陥発生管数／検査総管数×100，％）である。さらに、厚板の場合には、表 2 ～ 4 における厚板材の欠陥発生率では、欠陥が U S T 欠陥のときには U S T と記載し、セパレーション欠陥のときには S P R と記載した。

10

【 0 1 1 6 】

表 5 ～ 7 における「衝撃吸収エネルギー」は、- 2 0 での圧延方向における幅が 1 0 m m の V ノッチシャルピー衝撃試験値であり、試験片 5 本の平均値である。表 2 ～ 4 における「板厚方向絞り値」は、室温における製品板の板厚方向絞り値（＝引張り試験後の破断部分の断面積／試験前の試験片断面積×100，％）である。

【 0 1 1 7 】

さらに、表 5 ～ 7 における「ノズル閉塞状況」は、鑄造後に浸漬ノズル内壁の介在物付着厚みを測定し、円周方向 1 0 点の平均値からノズル閉塞状況を、○：付着厚さ 1 m m 未満、△：付着厚さ 1 ～ 3 m m、×：付着厚さ 3 m m 超とレベル分けした。

【 0 1 1 8 】

表 5 における N o . A 1 ～ A 3 1 は、本発明の範囲を全て満足する本発明例であり、表 6 における N o . B 1 ～ B 1 6 は、比率（脱酸前持込み酸素量／脱酸後持込み酸素量）が本発明の範囲を満足しない比較例であり、表 7 における N o . C 1 ～ C 1 3 は、添加した R E M 合金の R E M 含有量が 5 0 % を超える比較例である。

20

【 0 1 1 9 】

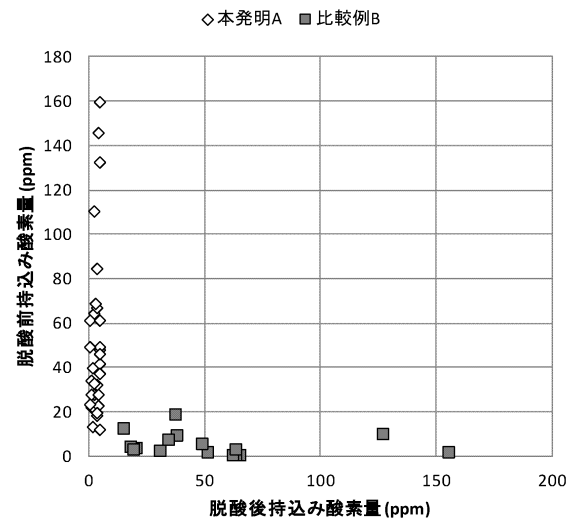
表 5 ～ 7 に示すように、本発明例によれば、酸素を含有する成分調整用合金を A 1 脱酸後の A 1 または A 1 - S i 脱酸鋼に投入することに起因した、A 1₂O₃ および液体の F e O の同時発生、およびアルミナクラスターの発生を防ぐことができ、これにより、アルミナクラスターに起因した介在物欠陥の発生を、現在要求される程度まで十分に低減しながら、溶鋼を製造でき、最終製品である鋼材における粗大アルミナクラスターに起因する表面疵や内部欠陥を低減できる。

30

40

50

【図面】
【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I		
	C 2 1 C	7/04	D
	C 2 1 C	7/04	F
	B 2 2 D	1/00	J

新日鐵住金株式会社内

審査官 池ノ谷 秀行

(56)参考文献	特開 2 0 0 5 - 0 0 2 4 2 2 (J P , A)
	特開 2 0 0 6 - 1 9 2 4 3 9 (J P , A)
	特開 2 0 1 8 - 0 3 4 1 8 9 (J P , A)
	特開 2 0 0 9 - 1 6 7 4 6 3 (J P , A)
	特開 2 0 1 4 - 1 0 9 0 5 6 (J P , A)
(58)調査した分野	(Int.Cl. , D B 名)
	C 2 1 C 7 / 0 0 - 7 / 1 0