

(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9月7日(07.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/118093 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/06 (2006.01)
C21C 7/04 (2006.01) C22C 38/54 (2006.01)
C21C 7/06 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054971
 - (22) 国際出願日: 2012年2月28日(28.02.2012)
 - (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 2011-043811 2011年3月1日(01.03.2011) 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 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者; および
 - (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 長谷川 一 (HASEGAWA, Hajime) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP). 山田 亘(YAMADA, Wataru) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP). 清瀬 明人(KIYOSE, Akihito) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP). 工藤 紘一(KUDOU, Kouichi) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP). 山崎 真吾(YAMASAKI, Shingo) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP).
 - (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
 - (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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-CARBON STEEL WIRE HAVING EXCELLENT DRAWABILITY AND FATIGUE PROPERTIES AFTER DRAWING

(54) 発明の名称: 伸線性及び伸線後の疲労特性に優れた高炭素鋼線材

(57) Abstract: Provided is high-performance, high-carbon steel wire having a very low breakage rate during drawing, even under harsh conditions, and excellent fatigue properties after drawing, wherein the inclusions after wire rolling are finely ground. The steel is characterized in that the steel has a specific composition and that the percentage of the number of individual inclusions satisfying (%SiO₂)=40 to 95%, (%CaO) = 0.5 to 30%, (%Al₂O₃) = 0.5 to 30%, (%MgO) = 0.5 to 20%, (%MnO) = 0.5 to 10%, and further, satisfying (%Na) = 0.2 to 7%, and (%F) = 0.17 to 8% ("composition-targeted inclusions" hereafter) among the oxide non-metal inclusions having a minor axis of 0.5 μm, major axis of 1.0 μm or greater, and an equivalent circle diameter of 1 μm or greater in terms of the wire cross section in the direction L ("size-targeted inclusions" hereafter), or the number of individual composition-targeted inclusions/the number of individual size-targeted inclusions × 100, is 80%.

(57) 要約: 線材圧延後の介在物を微細化した、厳格用途でも伸線時の断線率が極めて低く、伸線後の疲労特性にも優れる高機能の高炭素線材であって、所定の成分組成を有し、線材L方向断面に見られる短径0.5 μm以上、長径1.0 μm以上、円相当径が1 μm以上の酸化物系非金属介在物(以下「サイズ対象介在物」という)のうち、(%SiO₂) = 40~95%、(%CaO) = 0.5~30%、(%Al₂O₃) = 0.5~30%、(%MgO) = 0.5~20%、(%MnO) = 0.5~10%を満たし、さらに(%Na) = 0.2~7%、(%F) = 0.17~8%を満たす介在物(以下「組成対象介在物」という)の個数比率、組成対象介在物個数/サイズ対象介在物個数×100が80%以上であることを特徴とする。

WO 2012/118093 A1

明 細 書

発明の名称：伸線性及び伸線後の疲労特性に優れた高炭素鋼線材 技術分野

[0001] 本発明は、伸線を行う線材において、伸線性及び伸線後の耐疲労性に優れた高炭素鋼線材や弁ばね用線材に関する。

[0002] 本発明の線材は、伸線後、たとえば、自動車タイヤ用スチールコード、太陽電池や半導体用シリコン切断用ソーワイヤ、自動車エンジン弁ばね、長尺ゴムベルト、航空機用各種ワイヤ、橋梁用ロープ等に使用される。

背景技術

[0003] 一般に、伸線用に供される高炭素鋼線材は、高速伸線が可能であり、かつ、伸線後の耐疲労性に優れている必要がある。これらの特性に悪影響を及ぼす因子のひとつとして、硬質の酸化物系非金属介在物が挙げられる。

[0004] 酸化物系介在物の中でも、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 TiO_2 、 MgO 等の単組成の介在物、又は二元系の $MgO \cdot Al_2O_3$ や $2MgO \cdot SiO_2$ は、硬度が高く、非粘性である。したがって、伸線性に優れた高炭素鋼線材を製造するためには、溶鋼の清浄度を高めるとともに、酸化物系介在物を軟質化する必要がある。

[0005] このように、鋼の清浄度を上げ、非金属介在物の軟質化を図る方法として、特許文献1には伸線性の良好な高炭素鋼用鋼の製造方法が示されている。特許文献2には、極細線の製造方法が開示されている。これらの技術の基本思想は、 $Al_2O_3 - SiO_2 - MnO$ の三元系の酸化物系非金属介在物に限定されている。

[0006] 特許文献3では、非金属介在物を Al_2O_3 、 SiO_2 、 MnO の三元系状態図におけるスペサタイト領域にすることによって、製品の伸線性を改善することが提案されている。特許文献4では、溶鋼中に添加するAl量を規制することによって、有害な介在物を減少させ、伸線性を改善する方法が開示されている。

- [0007] 特許文献5では、非粘性介在物指数20以下のスチールコード製造に関し、Al完全規制の下で、取鍋溶鋼内に、キャリアガス（不活性ガス）とともに、CaO含有フラックスを吹込んで予備脱酸した後、Ca、Mg、REMの1種、又は2種以上を含む合金を吹込み、介在物を軟質化することが提案されている。
- [0008] 上記の方法のうち、三元系非金属介在物を改質する方法は、安定した組成制御が困難である。一方、多元系非金属介在物を制御する方法は、介在物の大きさや個数の低減、及び延性の確保が達成されにくい。したがって、伸線性、及び伸線後の耐疲労性の向上は困難である。
- [0009] そこで、特許文献6では、全酸素含有量の範囲を一定範囲に規定して、非粘性介在物の量及び組成を制御し、非粘性介在物の大きさや個数を低減し、かつ延性を確保することによって、非粘性介在物の量、及び大きさの分布を好ましい状態とし、また、介在物組成をSiO₂、MnOに加え、Al₂O₃、MgO、CaO、TiO₂を選択的に含有する多元系の酸化物系介在物に改質して介在物を軟質化し、伸線性及び伸線後の耐疲労性に著しく優れた高炭素鋼線材を実現している。
- [0010] さらに、特許文献7には、硬質の高SiO₂介在物のサイズを規定し、高価な脱酸用合金の使用量を低減する方法が開示されている。
- [0011] また、非金属介在物をより低融点で延伸しやすいものに制御するため、アルカリ金属化合物を活用する方法がいくつか提案されている。特許文献8では、Si系脱酸剤とアルカリ金属化合物の混合物を使用することによって非金属介在物中のアルカリ金属化合物量を4～24%に制御し、延伸性を向上する方法が提案されている。
- [0012] さらに、特許文献9では、Al₂O₃-CaO-SiO₂-MgO-MnO系低融点介在物にアルカリ金属の酸化物を0.5～10%含有することを特徴とする疲労強度に優れたSi脱酸鋼が提案されている。
- [0013] さらに、特許文献10、11では、低融点介在物にLiO₂、Na₂O、K₂Oの1種以上を、これらLiO₂、Na₂O、K₂Oの合計量で0.5～20%

含有することを特徴とする疲労特性に優れた高清浄ばね用鋼線が開示されている。このなかで、 LiO_2 、 Na_2O 、 K_2O は等価ではなく、特に脱酸力の強いLiを酸化物系介在物生成起源として積極添加することにより、酸化物系介在物中に適量の LiO_2 を含有させると効果が高められることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0014] 特許文献1：特公昭57-22969号公報
- 特許文献2：特開昭55-24961号公報
- 特許文献3：特公昭54-7252号公報
- 特許文献4：特開昭50-81907号公報
- 特許文献5：特公昭57-35243号公報
- 特許文献6：特公平4-8499号公報
- 特許文献7：特許第3294245号公報
- 特許文献8：特許第2654099号公報
- 特許文献9：特許第3719131号公報
- 特許文献10：特開2005-29888号公報
- 特許文献11：特許第4315825号公報

非特許文献

- [0015] 非特許文献1：日本鉄鋼協会編「第3版鉄鋼便覧II製鉄・製鋼」第690頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0016] 前述のように、溶鋼の清浄度確保、非金属介在物の軟質化、Al混入防止等により、高い伸線性能を有する高炭素鋼線材が供給されてきた。
- [0017] ところが、近年では、線材の伸線工程において1次伸線後のパテンティング省略による生産性向上が指向されたこと、及び、自動車タイヤ用のスチールコードより細線のソーワイヤの市場が拡大されたことにより、断線原因と

なる線材中の介在物サイズが従来（ $20\mu\text{m}$ 以上）よりも一段と小さくなり、従来の介在物軟質化技術のみでは介在物が十分に延伸せず、対応が困難となっている。

[0018] 本発明は、上記の事情に鑑みなされたものであって、酸化物系非金属介在物の多元系制御技術をベースに、酸化物以外の化合物をも活用することにより、非金属介在物の融点及び粘性の特段の低下をもたらし、線材圧延後の介在物を微細化することで、厳格用途にも対応可能な、伸線時の断線率が極めて低く、伸線後の疲労特性にも優れる、高機能の高炭素線材の供給を課題とする。

課題を解決するための手段

[0019] 本発明者らは、非金属介在物の組成と融点や粘性の関係について詳細な調査を行った。その結果、多元系介在物にNa等のアルカリ金属と微量のフッ素を共存させることで、さらに介在物の融点及び粘性を低下することができ、また、結晶相の生成を抑制することができ、その結果、線材圧延後の介在物を微細化できることを見出した。

[0020] さらに、本発明者らは、NaF分子には非金属介在物の結晶相の生成を遅らせる効果もあることを見出した。

[0021] 本発明は上記の知見に基づきなされたものであって、その要旨は以下のとおりである。

[0022] (1) 質量%で、C：0.5～1.2%、Si：0.15～2.5%、Mn：0.20～0.9%、 $P\leq 0.025\%$ 、S：0.004～0.025%、Al：0.000005～0.002%、Ca：0.00001～0.002%、Mg：0.00001～0.001%、Na：0.000005～0.001%、F：0.000003～0.001%を含有し、全酸素量が16～30ppmであり、残部がFe及び不可避的不純物からなる高炭素鋼線材であって、線材L方向断面に見られる短径 $0.5\mu\text{m}$ 以上、長径 $1.0\mu\text{m}$ 以上、円相当径（面換算径）が $1\mu\text{m}$ 以上の酸化物系非金属介在物（以下「サイズ対象介在物」という）のうち、 $(\%SiO_2) = 40\sim 95\%$ 、

(%CaO) = 0.5 ~ 30%、(%Al₂O₃) = 0.5 ~ 30%、(%MgO) = 0.5 ~ 20%、(%MnO) = 0.5 ~ 10%を満たし、さらに(%Na) = 0.2 ~ 7%、(%F) = 0.17 ~ 8%を満たす介在物（以下「組成対象介在物」という）の個数比率、組成対象介在物個数／サイズ対象介在物個数×100が80%以上であることを特徴とする伸線性及び伸線後の疲労特性に優れた高炭素鋼線材。

[0023] ここで、(%SiO₂)、(%CaO)、(%Al₂O₃)、(%MgO)、(%MnO)、(%Na)、(%F)は、それぞれ、介在物中のSiO₂、CaO、Al₂O₃、MgO、MnO、Na、Fの含有量（質量%）である。（以降において同じ）

[0024] （2）さらにREM : 0.000005 ~ 0.001%を含有し、前記組成対象介在物が、平均濃度で、さらに、(%T.REM) = 0.3 ~ 1.0%、(%S) = 0.05 ~ 0.2%を満たすことを特徴とする前記（1）の伸線性及び伸線後の疲労特性に優れた高炭素鋼線材。

[0025] ここで、(%T.REM)、(%S)は、それぞれ、介在物中の希土類元素の合計、Sの含有量（質量%）である。（以降において同じ）

[0026] （3）さらにB : 0.0005 ~ 0.002%を含むことを特徴とする前記（1）又は（2）の伸線性及び伸線後の疲労特性に優れた高炭素鋼線材。

[0027] （4）さらにCr : 0.05 ~ 1.0%、Ni : 0.05 ~ 1.0%、Cu : 0.05 ~ 1.0%、Ti : 0.001 ~ 0.25%、Nb : 0.001 ~ 0.25%、V : 0.001 ~ 0.25%、Mo : 0.05 ~ 1.0%、Co : 0.1 ~ 2%の1種又は2種以上を含むことを特徴とする前記（1）～（3）のいずれかの伸線性及び伸線後の疲労特性に優れた高炭素鋼線材。

発明の効果

[0028] 本発明によれば、線材圧延後の介在物を微細化することができ、ソーワイヤ等の厳格用途にも対応可能な、伸線時の断線率が極めて低く、伸線後の疲労特性にも優れる高機能の高炭素線材を得ることができる。

発明を実施するための形態

- [0029] 以下、本発明を詳細に説明する。はじめに、本発明の機構の詳細を説明する。なお、特に断らない限り、以降、「%」は、「質量%」を意味するものとする。
- [0030] 従来の非金属介在物の多元系制御技術は、シリケート介在物の融点及び粘性を低下させる技術である。このシリケート介在物中では、NaとFは極めて親和力が強い。ミクロ的な視点で見ると、NaイオンとFイオンは隣接して位置しており、NaF分子としてシリケート介在物の融点や粘性に影響を与える。
- [0031] NaF含有酸化物が1200℃以下の温度で溶融開始するのに対し、Na₂O単独添加酸化物やF（たとえばCaF₂）単独添加酸化物は1200℃を超える高温でないと溶融開始しない。すなわち、NaとFを共存させることにより、極めて低い融点を実現できる。
- [0032] この1200℃以下という融点は、連続鑄造された鑄片のブレークダウン工程の分塊圧延（1150～1300℃）だけでなく、線材圧延温度（1000～1200℃）にも近い温度である。従来、介在物の圧延時の延伸は、おもに分塊圧延工程で起きると考えられてきた。しかし、介在物中にNaとFが共存する場合には分塊圧延工程だけでなく、線材圧延工程においても介在物は延伸する。したがって、NaとFを共存させることにより、介在物を格段に微細化することが可能である。
- [0033] 非金属介在物内では、その組成に応じて様々な結晶相が生成するポテンシャルがあるが、実際に結晶相が生成し、それが大きく成長した場合には断線等の起点になる。これに対し、NaF分子を添加すると、融点低下、粘性低下の効果に加え、結晶相の生成を顕著に遅らせる効果がある。その結果、断線等の起点が減少するので、伸線時の断線率が極めて低くなる。
- [0034] なお、Na及びFの介在物延伸性に対する効果は、介在物中の計算NaF量に依存し、計算NaF量が増大すると延伸性は向上する。ここで、計算NaF量とは、NaとFがモル比で1：1で結合しているとしたときの、介在

物中のNaFの質量%のことをいう。

[0035] NaとFのバランスが悪く、過剰のNaやFが存在する場合、介在物延伸性に対する効果はほとんどない。このため、(%Na)と(%F)が、モル比で1:1、すなわち質量比で1:0.83になるように添加することが好ましい。

[0036] 特許文献8~11には、Naに代表されるアルカリ金属酸化物を活用する方法が開示されている。しかしながら、いずれの文献においても、シリケート系の多元系介在物をベースとした上で、Na及びFを共存させることの必要性には言及していない。すなわち、これらの文献の発明と本発明とは、技術思想が異なる。

[0037] 次に、本発明において、酸化物系介在物を構成する各酸化物の含有率を定めた理由等を説明する。

[0038] まず、鋼中の全酸素量の限定理由について述べる。全酸素量が30ppmを超える線材では非金属介在物の量が多くなり、厳格用途に用いられる加工材では断線回避が十分ではないことから上限を30ppmとした。一方、AlやMg等の強力な脱酸材を多量に使用すれば、16ppm未満の全酸素量とすることは容易であるが、本発明の線材における非金属介在物の組成制御を行うためには、16ppm以上の全酸素が必要である。全酸素量が16ppm未満、又は30ppm超となると、ダイス寿命が極端に悪くなる。全酸素量のより好ましい範囲は17~25ppmである。

[0039] 次に、本発明における非金属介在物の組成と形態の制御について説明する。

[0040] 本発明の鋼線材は、線材L方向（長さ方向）断面に見られる短径0.5μm以上、長径1.0μm以上、円相当径（面換算径）が1μm以上の酸化物系非金属介在物（サイズ対象介在物）のうち、(%SiO₂)=40~95%、(%CaO)=0.5~30%、(%Al₂O₃)=0.5~30%、(%MgO)=0.5~20%、(%MnO)=0.5~10%を満たし、さらに(%Na)=0.2~7%、(%F)=0.17~8%を満たす介在物（

組成対象介在物)が、個数比率(組成対象介在物個数/サイズ対象介在物個数×100)で80%以上であることを特徴とする。

[0041] 線材L断面において、短径が0.5 μm未満の介在物は、もともとのサイズが小さいか、又は圧延中に変形しやすい介在物である。長径が1.0 μm未満、円相当径が1.0 μm未満の介在物は、もともとのサイズが小さい介在物である。これらの介在物は、伸線性や疲労特性の悪化原因になりにくい。

[0042] そこで本発明においては、線材L方向断面に見られる短径0.5 μm以上、長径1.0 μm以上、円相当径が1 μm以上の酸化物系非金属介在物を評価対象の介在物とし、「サイズ対象介在物」と称することとした。

[0043] 次に、組成対象介在物についてその組成範囲の限定理由について述べる。

[0044] 本発明の目的とする非金属介在物の軟質化と微細化のためには、まずは多元系での酸化物組成の組み合わせが必要となる。酸化物組成の基本は、SiO₂-CaO-Al₂O₃-MgO-MnOの5元系であり、それにNaとFを同時に含有することではじめて、非金属介在物の軟質化と微細化の効果が発揮される。

[0045] SiO₂は、シリケート介在物の基幹をなす重要な酸化物である。(SiO₂)が40%未満ではベースの多元系介在物そのものがシリケート介在物にはならず、本発明の効果を発揮できない。(SiO₂)が95%を超えると、もはや多元系介在物ではなくなり、大型SiO₂による品質の劣化が生じる。

[0046] (CaO)は、多元系介在物化による融点及び粘性の低下の効果を得るためには、0.5%以上とする必要がある。(CaO)が30%を超えると、CaOリッチな硬質介在物が生成し、品質の劣化が生じる。

[0047] Al₂O₃は、適量であれば介在物軟質化に寄与するが、(Al₂O₃)で30%を超えると硬質のAl₂O₃介在物が生成し、品質が大幅に悪化する。(Al₂O₃)が0.5%未満では、多元系介在物の効果が得られない。

[0048] (MgO)は、多元系介在物による融点及び粘性の低下の効果を得るた

めには、0.5%以上とする必要がある。(MgO)が20%を超えると、オリビン又はフォルステナイト($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)等の有害な介在物が生成する。

[0049] (MnO)は、多元系介在物による融点及び粘性の低下の効果を得るためには、0.5%以上とする必要がある。(MnO)が10%を超えると、シリケート介在物ではなく、スペサタイト($\text{SiO}_2 - \text{MnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$)介在物となり、Na及びF添加の効果が発揮されなくなる。

[0050] Na及びFは本発明において極めて重要な成分である。(Na)が0.2%未満であると介在物延伸性の向上効果はない。一方、(Na)が7%を超えるとその効果が飽和するとともに、Na添加時の発塵量が急増する等の問題が発生する。好ましくは4%未満がよい。

[0051] また、(F)が0.17%未満の場合には介在物延伸性の向上効果はない。(F)が8%を超えると、その効果が飽和するとともに、耐火物溶損量が急増する等の弊害が大きくなる。なお、上述のとおり、Na及びFは、介在物中でNaF分子となってその効果を発揮するので、非金属介在物中のNaとFのモル比が1:1、すなわち質量比で、(Na):(F)が1:0.83に近くなるように添加することが好ましい。

[0052] なお、線材断面に見られる、短径 $0.5\mu\text{m}$ 以上、長径 $1.0\mu\text{m}$ 以上、円相当径が $1\mu\text{m}$ 以上の酸化物系非金属介在物(サイズ対象介在物)をカウントしたときに、サイズ対象介在物のうち上記の組成を満足する介在物(組成対象介在物)の個数比率(組成対象介在物個数/サイズ対象介在物個数 $\times 100$)が80%以上であることが必要である。

[0053] 個数比率が80%を下回ることは、Na+Fによる介在物延伸化の効果を享受していないことを意味する。また、80%を下回ることは、たとえば、MgO系や Al_2O_3 系の硬質介在物などの多元系介在物に属さない組成の介在物が一定量存在することを意味するものであり、その結果、伸線性、及び伸線後の疲労特性が損なわれる。

[0054] 介在物のサイズを規定した理由は、伸線性や疲労特性を悪化させるサイズ

の介在物のみをカウントするためである。

- [0055] 本発明においては、鋼中にNa及びFをともに添加し、シリケート系の多元系酸化物系介在物にNa及びFをともに含有させ、介在物の組成を制御することによって、優れた伸線性、及び伸線後の疲労特性を確保することができる。最近では、鋼線材をより細径に伸線する用途が増加しており、このような用途において、本発明の高炭素鋼線材は、特に優れた性能を発揮する。
- [0056] Na及びFの添加方法は、NaF化合物として添加してもよいし、Na、Fを別々に（たとえば、 Na_2CO_3 と CaF_2 等）添加することも可能である。
- [0057] なお、Fを添加する際、金属Siと同時に添加すると、 SiF_4 が生成してガス化し、Fの歩留りが悪化するので避けるべきである。
- [0058] 非金属介在物中の(%T, REM) (La、Ce、Nd等の希土類元素の合計の含有量)、及び(%S)を制御することで、伸線性をさらに向上できる。この理由は、以下のとおりである。
- [0059] REM (La、Ce、Nd等)はSとの親和力が強く、REMオキシサルファイド($\text{REM}_2\text{O}_2\text{S}$)の形でSを固定しつつ、多元系介在物中に取り込まれる。これにより、鋼中の固溶S量を低減でき、MnSの析出を抑制する。鋼中に析出したMnSは、伸線加工中の断線の起点になる場合があり、この析出を抑制することで、伸線性、及び伸線後の疲労特性が向上する。
- [0060] 組成対象介在物の(%T, REM)は0.3~1.0%、(%S)は0.05~0.2%の範囲で制御するのがよい。(T, REM)が0.3%未満ではS固定能力が不十分であり、1.0%を超えると非金属介在物中のREM酸化物濃度が増加して、延伸性が十分に改善しない場合がある。また、(%S)が0.05%未満ではS固定量が少なすぎてその効果がなく、0.2%を超えると非金属介在物中にCaS等が生成し、延伸性が十分に改善しない場合がある。
- [0061] なお、MnSを起点とする断線は、酸化物系非金属介在物を起点とする断線に比べれば、その頻度は少ない。したがって、まずは鋼中酸化物系非金属

介在物組成を適正に制御することが必要である。

[0062] 次に、本発明の鋼の成分組成の規定について述べる。高炭素鋼線材として使用されているJISG3502のピアノ線材、JISG3506の硬鋼線材、JISG3561の弁ばね用オイルテンパー線には、いわゆるキルド鋼が使用されておる。このJIS規格、製造の容易さ、及び実用面を考慮して、本発明では次のとおり成分範囲を規定する。

[0063] すなわち、質量%で、C：0.5～1.2%、Si：0.15～2.5%、Mn：0.20～0.9%、 $P \leq 0.025\%$ 、S：0.004～0.025%、Al：0.000005～0.002%、Ca：0.00001～0.002%、Mg：0.00001～0.001%、Na：0.000005～0.001%、F：0.000003～0.001%を含み、必要に応じて、Cr：0.05～1.0%、Ni：0.05～1.0%、Cu：0.05～1.0%、Ti：0.001～0.25%、V：0.001～0.25%、Nb：0.001～0.25%、Mo：0.05～1.0%、Co：0.1～2%の1種又は2種以上を含む鋼である。

[0064] また、REM：0.000005～0.001%を含有すると、本発明の効果は大きくなる。さらに、B：0.0005～0.002%添加すると一段と、伸線性、及び伸線後の疲労特性に優れた鋼が得られる。

[0065] Cは、鋼を強化するのに経済的、かつ有効な元素である。硬鋼線として必要な強度を得るためには、0.5%以上が必要である。しかし、1.2%を超えると鋼の延性が低下し脆化し、二次加工が困難となるため1.2%以下とする。より好ましいCの濃度は、0.51～1.1%である。

[0066] SiとMnは、脱酸と介在物組成制御のために必要であり、Si：0.15%未満、Mn：0.20%未満では効果がない。また、鋼の強化元素としても有効であるが、Siが2.5%、Mnが0.9%を超えると鋼が脆化する。Si、Mnのより好ましい範囲は、それぞれ、0.16～2.3%、0.25～0.85%である。

[0067] Pは、高炭素鋼において、伸線加工性を劣化させ、さらに伸線加工後の延

性を劣化させる。よって、Pの含有量は0.025%以下とする必要があり、0.020%以下がより好ましい。

[0068] Sも、伸線加工性を劣化させ、さらに伸線加工後の延性を劣化させる。一方、鋼材のデスクーリング性を確保するためには、S濃度をある程度以上確保する必要がある。よってSの濃度は、0.004~0.025%、好ましくは0.005~0.020%とする。

[0069] Alは、本発明の介在物組成に影響を与える元素であり、多すぎても少なすぎても所定の介在物組成は得られない。よって、Alの濃度は、0.000005~0.002%、好ましくは0.0002~0.001%とする。

[0070] Caも本発明の介在物組成に影響を与える元素であり、多すぎても少なすぎても所定の介在物組成を得られない。よって、Caの濃度は、0.00001~0.002%、好ましくは0.000013~0.0015%とする。

[0071] Mgも本発明の介在物組成に影響を与える元素であり、多すぎても少なすぎても所定の介在物組成を得られない。よって、Mgの濃度は、0.00001~0.001%、好ましくは0.000011~0.00008%とする。

[0072] また、Na及びFは本発明の介在物組成において極めて重要な成分であり、鋼中のNa及びF濃度は介在物組成に影響を与える。

[0073] Naは、本発明の介在物組成に影響を与える元素であり、多すぎても少なすぎても所定の介在物組成を得られない。よって、Naの濃度は、0.000005~0.001%、好ましくは0.000007~0.0005%とする。

[0074] Fも本発明の介在物組成に影響を与える元素であり、多すぎても少なすぎても所定の介在物組成を得られない。よって、Fの濃度は、0.000003~0.001%、好ましくは0.000005~0.0005%とする。

[0075] 本発明の鋼は、さらに以下の成分を含有すると好ましい。

[0076] Crは、パーライトラメラを微細にし、鋼の強度を上げる効果がある。この効果を得るために必要な量は0.05%であり、それ以上の添加が好まし

い。しかし、1.0%を超えて添加した場合、延性を阻害するので、上限は1.0%とする。

[0077] NiもCrと同様の効果によって鋼を強化する。その効果を得るためには、0.05%以上の添加が好ましい。1.0%を超えて添加した場合、延性が低下するので、上限は1.0%以下とする。

[0078] Cuは、ワイヤのスケール特性、及び腐蝕疲労特性を向上させる効果がある。その効果を得るためには0.05%以上の添加が好ましい。1.0%を超えて添加した場合、延性が低下するので、上限は1.0%以下とする。

[0079] Ti、Nb、Vは、析出強化により線材の強度を高める効果がある。いずれも0.001%未満では効果がなく、0.25%を超えると析出脆化を引き起こす。よって、その含有量は、0.001~0.25%とする。また、これらの元素は、パテンティングの際の γ 粒サイズを小さくするためにも添加することが有効である。

[0080] Moは、鋼の焼入れ性を向上させる元素である。本発明の場合、その添加により鋼の強度を高めることができるが、過度の量の添加は鋼を過剰に硬化させ、加工を困難とする。よって、Mo添加範囲は0.05~1.0%とする。

[0081] Coは、0.1~2%含有することにより、過共析鋼の初析セメントタイトの生成を抑制する効果により、延性が向上する。

[0082] Bは、鋼の焼入れ性を向上させるとともに、固溶状態でオーステナイト中に存在する場合、粒界に濃化してフェライト、擬似パーライト、ベイナイト等の非パーライト析出の生成を抑制し、伸線性を向上させる。添加量が少なすぎるとこの効果が得られないので、下限を0.0005%とする。一方、添加しすぎるとオーステナイト中において粗大な $Fe_3(CB)$ 炭化物の析出を促進し、伸線性に悪影響を及ぼす。したがって上限を0.002%とする。

[0083] REMは、本発明の介在物組成に影響を与える元素である。REMが多すぎても少なすぎても、伸線性をさらに向上させるための所定の介在物組成を

得られないため、0.000005～0.001%とする。

[0084] 次に、本発明の高炭素鋼線材の製造方法について説明する。

[0085] 本発明の鋼は、転炉又は電炉での精錬を完了した溶鋼を取鍋に出鋼した後、簡易取鍋精錬によって溶製することができる。簡易取鍋精錬としては、非特許文献1に記載されているCAB（キャップド・アルゴン・バブリング）、SAB（シールド・アルゴン・バブリング）、CAS（SABによる成分調整）を用いることができる。

[0086] 鋼中の全酸素量を30ppm以下とするためには、出鋼時に転炉から取鍋に流出する転炉スラグの混入を極力抑制した上で、簡易取鍋精錬の鎮静時間（取鍋精錬後、連続鑄造開始までの時間）を20～40分程度確保し、酸化物の浮上分離を促進することが有効である。また、取鍋とタンディッシュの間、タンディッシュと連続鑄造鑄型の間における溶鋼の空気酸化を防止することも有効である。

[0087] 一方、鋼中の全酸素量を16ppm以上とするためには、強脱酸元素であるAlやMgを極力鋼中に添加せず、Tiについても必要最小限の添加に留めるとともに、簡易取鍋精錬の処理を長時間行わないことによって実現することができる。

[0088] 具体的には、合成スラグの溶解と溶鋼との攪拌、2次脱酸と成分微調整及び溶鋼温度調整、鍋内アルゴン・バブリングで、25～40分程度とする。そして、鍋内アルゴン・バブリングにより、成分、冷却材の均一混合、及び介在物の浮上分離を図る。

[0089] 真空脱ガスなどの本格的な取鍋精錬を行うと、鋼中の全酸素量が16ppm未満となる可能性が高くなるので好ましくない。

[0090] 鋼中のサイズ対象介在物のうち、($\%Al_2O_3$)が30%以下のものを個数比率で80%以上とするためには、鋼へのAl混入防止を図る必要がある。脱酸剤としてAlを用いないことはもちろん、出鋼時に添加する合金鉄としてのFe-Si、Si-MnについてもAl含有量が低い合金鉄を用いると好ましい。

- [0091] たとえば、通常のFe-Siは、1.5%程度のAlを含有しているが、Al含有量が0.01~0.10%程度である低Al-Fe-Siを好適に用いることができる。また、取鍋耐火物としてアルミナ含有量の少ない耐火物を用いることも、($\%Al_2O_3$)が30%以下の介在物を個数比率で80%以上とする上で有効である。
- [0092] なお、鋼に添加する合金鉄中のAlあるいは取鍋やタンディッシュ耐火物中のアルミナを源として若干のAl混入は必ずあるので、($\%Al_2O_3$)が0.5%以上の介在物を、個数比率で80%以上とすることができる。
- [0093] 介在物中の($\%CaO$)、($\%SiO_2$)は、簡易取鍋精錬における鍋上のスラグ成分のCaO、 SiO_2 含有量を調整するとともに、上述の鋼中の全酸素量を30ppm以下とするための製造条件を採用することにより、本発明の範囲内とすることができる。
- [0094] 具体的には、取鍋に添加する SiO_2 -CaO系の合成スラグの成分と量を調整することにより、鍋上スラグの塩基度(CaO/SiO₂質量比)を調整する。鍋上スラグの塩基度が、0.9~1.3であると好ましい。また、鋼中の全酸素量が30ppm以下となる製造条件を採用することにより、鋼中のSi成分が酸化することに起因する介在物の($\%SiO_2$)が増加するのを防止することができる。
- [0095] なお、介在物の($\%MgO$)を0.5~20%、($\%MnO$)を0.5~10%とする点については、耐火物中のMgO源からの混入、鋼中のMnの酸化などに基づき、通常の鋼の溶製によって、本発明の範囲内とすることができる。
- [0096] 介在物の($\%Na$)=0.2~7%、($\%F$)=0.17~8%とする点については、上述のとおり、鋼中にNa及びFをともに添加することによって、介在物にNa及びFをともに本発明の範囲内で含有させることができる。
- [0097] このとき、Na及びFの添加方法は、NaF化合物として添加してもよいし、Na、Fを別々に(たとえば、 Na_2CO_3 と CaF_2 等)添加することも

可能である。なお、Fを添加する際、金属Siと同時に添加すると、 SiF_4 が生成してガス化し、Fの歩留りが悪化するので避けるべきである。

- [0098] 介在物中の(%T. REM)を0.3~1.0%、(%S)を0.05~0.2%とするためには、鋼中にREMを数ppm相当分だけ添加するとよい。鋼中に添加したREMは、鋼中のSと反応してREMオキシサルファイドを形成し、シリケート系介在物と合体する。その結果、組成対象介在物中に、平均濃度で(%T. REM)=0.3~1.0%、(%S)=0.05~0.2%を含有させることができる。

実施例

- [0099] 本実施例の溶製はLD転炉により行った。LD転炉より取鍋に出鋼するに際し、いわゆるダーツ型の転炉スラグ閉止治具を使用し微量(50mm厚み以下)のLDスラグ流出にとどめた。
- [0100] また、出鋼時に、C、Si、Mnの成分調整のための加炭材、Fe-Si、Fe-Mn、Si-Mn等の脱酸合金鉄を添加した。脱酸合金鉄には、AlやMg等の強力な脱酸元素をなるべく含まないものを使用した。また、出鋼中又は出鋼後に、取鍋底よりアルゴン吹込みを行った。
- [0101] 受鋼後の取鍋内容鋼は、Si、Mn等により脱酸された、いわゆるキルド鋼である。この取鍋を溶鋼精錬実施位置に移動した後、 SiO_2-CaO 系の合成スラグを鍋内に添加後に、取鍋底よりアルゴン吹込みを行って鍋内容鋼を攪拌し、CAB簡易取鍋精錬を行った。
- [0102] 次に、第2次脱酸材を合金鉄として溶鋼中に添加した。第2次脱酸材は、金属Ca、Al、Mg、Si等を含むものである。必要に応じて、Na、F、REMを鍋内容鋼中に添加した。NaとFをともに添加する場合はNaFを、Naを単独で添加する場合は Na_2CO_3 を、Fを単独で添加する場合は CaF_2 を添加した。Fを添加する際には、Siを含む合金や、第2次脱酸材の添加とは別のタイミングで添加した。
- [0103] 第2次脱酸材を添加後、さらに成分微調整を行い、取鍋溶鋼精錬を終了した。取鍋溶鋼精錬を終了後、鋼中の全酸素量が16~30ppmとなるよう

に好適な鎮静時間（20～40分程度）を確保したのち、連続鋳造を行った。溶鋼は、取鍋よりタンディッシュを經由して連続鋳造されるが、その際、取鍋～タンディッシュ間、及びタンディッシュ内での空気酸化を極力抑制するため、不活性ガスによるシールを実施した。得られた鋳片に、鋳片加熱炉經由分塊、鋼片圧延、鋼片精整を施した後、加熱炉を經由して線材圧延により5.5mmφ線材を製造した。

[0104] 非金属介在物の個数及び組成の調査は、5.5mmφの線材の1コイルから0.5mの長さのサンプルを切り出し、L方向（長さ方向）の任意の10ヵ所から長さ11mmの小サンプルを切り出し、それぞれ、長さ方向の中心線を通る縦断面を全面調査することによって行った。非金属介在物の個数及び組成は短径0.5μm以上、長径1.0μm以上、円相当径が1μm以上の酸化物系非金属介在物をサイズ対象介在物とし、個々の介在物の組成をX線分光法によって分析した。

[0105] サイズ対象介在物のうち、本発明の組成範囲に入るものを組成対象介在物とし、個数比率（組成対象介在物個数／サイズ対象介在物個数×100）を評価した。また、サイズ対象介在物すべての平均組成も算出した。ただしREMとSについては、組成対象介在物の平均組成を算出した。

[0106] その後、5.5mmφ線材を0.175mmφ以下に伸線し、伸線特性、及びダイス寿命の調査を行った。伸線特性は、一定伸線量に対する断線頻度を断線指数とし、断線指数5以下を良好とした。ダイス寿命は、現行工程材の許容できる最低寿命を100とし、寿命が長くなるほど大きくなる指数として評価した。ダイス寿命指数100以上が良好である。

[0107] さらに、疲労特性を評価するため、0.175mmφに伸線した線材について、回転疲労試験を行った。回転疲労試験では、応力を様々に変化させ、破断するまでの繰り返し回数を調査した。繰り返し回数100000回で切断する応力を機械試験の張力の係数で補正し、応力指数として評価し、応力指数15以上を良好とした。

[0108] 表1～4に、本発明例と比較例の結果を示す。本発明範囲から外れる数値

にアンダーラインを付している。

[0109]

[表1]

化学成分 (wt%)														DPM 全 酸素 量								
No	C	Si	Mn	P	S	Al	Ca	Mg	Na	F	REM	Cr	Ni		Cu	Ti	V	Nb	Mo	Co	B	
1	0.72	0.18	0.51	0.018	0.022	0.000450	0.000250	0.000150	0.000006	0.000005	0.000001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	24	
2	0.82	0.18	0.51	0.010	0.021	0.000400	0.000300	0.000420	0.000250	0.000200	0.000002	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22	
3	0.92	0.20	0.30	0.012	0.019	0.000300	0.001000	0.000230	0.000300	0.000300	0.000000	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-	23	
4	0.96	0.20	0.30	0.011	0.015	0.000400	0.000410	0.000180	0.000100	0.000080	0.000001	0.20	-	-	-	-	-	-	-	-	21	
5	0.81	2.10	0.31	0.015	0.021	0.000010	0.000300	0.000040	0.000100	0.000080	0.000000	0.24	-	-	-	-	-	-	-	-	15	
6	0.52	0.25	0.31	0.021	0.015	0.000330	0.000560	0.000200	0.000800	0.000800	0.000001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	28	
7	0.72	1.75	0.33	0.024	0.018	0.000006	0.000200	0.000020	0.000440	0.000500	0.000000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17	
8	1.18	0.20	0.70	0.012	0.025	0.000350	0.000230	0.000090	0.000180	0.000150	0.000080	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16	
9	0.75	1.50	0.75	0.013	0.023	0.000060	0.000100	0.000100	0.000130	0.000120	0.000210	-	-	-	-	-	-	-	-	-	26	
10	0.82	0.25	0.88	0.018	0.019	0.000900	0.000160	0.000120	0.000190	0.000160	0.000140	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22	
11	0.62	1.90	0.49	0.022	0.024	0.000020	0.000050	0.000030	0.000270	0.000200	0.000008	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	
12	0.77	0.18	0.53	0.010	0.018	0.000350	0.000180	0.000900	0.000090	0.000080	0.000060	-	-	-	-	-	-	-	-	-	29	
13	0.82	0.18	0.53	0.015	0.022	0.000400	0.000190	0.000150	0.000330	0.000300	0.000070	-	-	-	-	-	-	-	0.50	-	22	
14	0.73	0.22	0.70	0.016	0.021	0.000180	0.000700	0.000550	0.000009	0.000006	0.000900	0.18	-	0.24	-	-	-	-	-	-	28	
15	0.83	0.19	0.50	0.022	0.018	0.000300	0.000760	0.000170	0.000060	0.000030	0.000600	0.24	-	-	0.009	0.008	-	-	-	-	28	
16	0.71	0.30	0.49	0.010	0.025	0.000400	0.000200	0.000070	0.000090	0.000090	0.000220	-	-	-	-	0.003	0.007	-	-	-	25	
17	0.81	0.22	0.51	0.009	0.023	0.000270	0.000280	0.000330	0.000510	0.000440	0.000160	-	0.92	0.22	-	-	-	-	-	-	29	
18	0.95	0.15	0.50	0.016	0.018	0.000250	0.000220	0.000630	0.000140	0.000150	0.000090	-	-	-	-	-	0.009	0.08	-	-	21	
19	0.72	0.20	0.50	0.015	0.018	0.000380	0.000800	0.000050	0.000210	0.000160	0.000290	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0007	20	
20	0.82	0.19	0.49	0.012	0.020	0.000400	0.000340	0.000510	0.000170	0.000140	0.000170	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0015	21	
21	0.71	0.18	0.50	0.011	0.021	0.000200	0.001200	0.000600	0.000050	0.000040	0.000100	0.25	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0009	25
22	0.72	0.20	0.50	0.010	0.018	0.000390	0.000200	0.000060	0.000310	0.000260	0.000450	0.20	-	0.20	-	-	-	-	-	-	0.0018	19
23	0.72	0.21	0.51	0.013	0.019	0.000340	0.000800	0.000080	0.000220	0.000220	0.000350	0.20	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0010	20
24	0.71	0.20	0.50	0.015	0.015	0.000260	0.000440	0.000660	0.000140	0.000100	0.000120	0.25	-	-	0.010	0.008	-	-	-	-	0.0008	24

本 発 明 例

[0110] [表2]

(表1のつづき)

No	介在物 比率 (%) *1	断線率 指標	ダイス 寿命 指標	回転 疲労 応力 指数	非金属介在物組成 (wt%) *2								
					SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na	F	T. REM	S
1	99	0	150	16	44.1	9.3	16.5	5.9	23.2	0.5	0.4	0.0	0.0
2	96	0	140	15	43.8	5.9	13.6	8.6	22.9	2.5	2.2	0.0	0.0
3	95	0	150	15	45.0	6.5	11.0	4.0	27.1	3.3	2.4	0.0	0.1
4	99	0	130	16	49.1	8.2	14.1	3.1	22.8	1.2	1.0	0.0	0.1
5	81	0	120	15	93.2	0.6	1.0	1.1	2.3	0.8	0.5	0.0	0.1
6	94	0	160	17	49.8	2.3	11.1	3.9	20.2	6.5	4.4	0.0	0.0
7	88	0	130	15	80.6	9.5	0.8	0.7	0.5	4.1	2.9	0.0	0.0
8	96	0	200	16	51.0	5.3	11.7	4.2	23.9	1.6	1.6	0.4	0.1
9	91	0	170	17	71.5	2.8	5.8	4.3	11.0	1.8	1.2	0.6	0.1
10	99	0	170	18	43.7	3.7	24.7	5.5	16.4	2.7	2.0	0.5	0.2
11	87	0	180	16	86.5	0.6	1.9	1.8	3.8	2.5	2.2	0.3	0.2
12	96	0	210	18	45.6	3.8	12.4	17.1	17.5	1.4	1.4	0.5	0.1
13	95	0	190	17	49.0	3.7	14.2	3.1	22.1	3.8	3.3	0.4	0.1
14	96	0	180	16	44.8	6.4	8.3	9.2	28.1	0.9	0.9	0.9	0.2
15	96	0	180	16	44.9	4.5	10.0	4.3	23.8	3.9	7.5	0.7	0.1
16	99	0	230	18	50.3	7.1	14.5	2.4	20.0	2.6	2.2	0.5	0.2
17	98	0	190	17	46.0	5.1	9.0	5.5	24.5	4.9	4.0	0.5	0.1
18	94	0	210	19	57.0	3.4	8.5	7.9	15.0	3.9	2.7	0.5	0.1
19	95	0	270	20	45.7	6.3	12.1	4.5	25.2	3.0	2.5	0.4	0.1
20	96	0	290	19	43.7	4.0	13.4	8.4	24.1	2.8	2.7	0.5	0.2
21	98	0	260	21	46.7	4.5	9.7	10.0	26.3	1.0	0.9	0.5	0.1
22	99	0	270	20	53.1	3.2	13.3	3.5	21.0	2.5	2.4	0.6	0.1
23	95	0	240	20	49.7	4.0	12.1	4.5	25.3	1.5	1.6	0.9	0.1
24	94	0	280	21	47.3	6.6	10.8	7.4	23.1	1.8	2.0	0.5	0.1

*1: 非金属介在物のうち、請求項1記載の組成を満足するものの比率

*2: 観察視野内の全非金属介在物の平均組成

[0111]

[表3]

No	化学成分 (wt%)														ppm 全 酸 量							
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ca	Mg	Na	F	REM	Cr	Ni	Cu		Ti	V	Nb	Mo	Co	B	
25	0.81	0.25	0.55	0.010	0.015	0.000410	0.000300	0.000100	0.000001	0.000001	0.000001	0.000001	0.000001	-	-	-	-	-	-	-	-	16
26	0.72	0.20	0.50	0.025	0.023	0.001500	0.000140	0.000120	0.000190	0.000002	0.000000	0.000000	0.000000	-	-	-	-	-	-	-	-	25
27	0.82	0.22	0.50	0.013	0.021	0.000400	0.000900	0.000090	0.000003	0.000500	0.000000	0.000000	0.000000	-	-	-	-	-	-	-	-	18
28	0.62	0.19	0.30	0.012	0.016	0.000180	0.000120	0.000450	0.000360	0.000330	0.000001	0.000001	0.000001	-	-	-	-	-	-	-	-	38
29	0.75	0.21	0.80	0.009	0.018	0.001900	0.000180	0.000950	0.000230	0.002000	0.000270	0.000270	0.000270	-	-	-	-	-	-	-	-	19
30	0.82	0.19	0.90	0.011	0.023	0.000510	0.000700	0.000550	0.000190	0.000160	0.000000	0.000000	0.000000	-	-	-	-	-	-	-	-	29
31	0.73	1.52	0.49	0.022	0.024	0.000010	0.000040	0.000100	0.000500	0.000400	0.000001	0.000001	0.000001	-	-	-	-	-	-	-	-	28
32	0.75	0.19	0.48	0.009	0.024	0.003000	0.000200	0.000070	0.000170	0.000130	0.000220	0.000220	0.000220	-	-	-	-	-	-	-	-	25
33	0.70	0.20	0.49	0.014	0.030	0.000330	0.000280	0.000330	0.000510	0.000400	0.000700	0.000700	0.000700	-	-	-	-	-	-	-	-	21
34	0.80	0.19	0.50	0.020	0.020	0.000430	0.000290	0.000410	0.000250	0.000200	0.001200	0.001200	0.001200	-	-	-	-	-	-	-	-	22

比較例

[0112] [表4]

(表3のつづき)

No	介在物 比率 (%) #1	断線率 指標	ダイス 寿命 指標	回転 疲労 応力 指数	非金属属介在物組成 (wt%) #2									
					SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na	F	T.REM	S	
25	0	8	80	13	45.5	6.1	12.8	7.4	28.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
26	0	6	90	13	46.0	2.2	15.2	10.1	23.1	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0
27	0	7	90	14	44.8	4.6	12.7	7.0	27.9	0.1	2.5	0.0	0.0	0.0
28	98	4	30	8	52.1	9.9	7.8	5.8	19.7	2.4	2.0	0.0	0.0	0.0
29	70	20	20	7	48.5	1.6	10.5	18.2	13.9	3.6	2.7	0.4	0.1	0.1
30	40	8	80	12	37.2	8.5	13.3	11.6	24.6	2.2	2.2	0.0	0.0	0.0
31	4	33	20	6	96.7	0.5	0.6	0.6	0.7	0.3	0.2	0.0	0.0	0.0
32	77	60	10	5	42.7	3.1	32.4	1.1	16.9	1.7	1.5	0.3	0.2	0.2
33	92	10	60	10	44.9	4.4	11.3	6.3	25.7	3.1	2.9	0.7	0.5	0.5
34	94	18	20	7	46.1	4.2	11.7	4.9	25.4	2.9	3.0	1.5	0.2	0.2

比較例

[0113] 本発明例No. 1~24においては、いずれも良好な結果を得ることができた。No. 8~18は、Na、Fのほかに、REMを添加した水準である

が、この場合はダイス寿命、疲労特性が向上している。さらに、No. 19～24は、鋼にBを添加した水準であり、さらなるダイス寿命、疲労特性の向上を確認した。

[0114] 次に、比較例の結果について説明する。No. 25はNa及びFを添加しなかった場合、No. 26はNaのみを単独添加した場合、No. 27はFのみを単独添加した場合である。いずれも、介在物の個数比率（組成対象介在物個数／サイズ対象介在物個数×100、以下「介在物個数比率」という）はゼロであり、断線指数、ダイス寿命、疲労特性ともに本発明例に比べて悪化している。

[0115] No. 28は、タンディッシュ内でのシールが不十分であったため、全酸素量が本発明の範囲より高くなった場合であり、介在物個数が多くダイス寿命、疲労特性が悪化した。

[0116] No. 29～32は、介在物個数比率が80%を下回った水準である。No. 29は、 Al_2O_3 やMgO含有量の高い耐火物を使用したため、介在物の中に耐火物起因と思われる Al_2O_3 系、MgO系の介在物が多数存在している。その結果、介在物個数比率が下回り、断線指数、ダイス寿命、疲労特性ともに悪化した。

[0117] No. 30は、 SiO_2-CaO 系の合成スラグの組成を変化したことにより非金属介在物中の（% SiO_2 ）が低下したために、介在物個数比率が下回り、介在物中に一部硬質なものが出現し、断線指数、ダイス寿命、疲労特性ともにやや悪化した。

[0118] No. 31は、LDスラグ流出量がやや多く、脱酸過程で粗大な SiO_2 単独の介在物が出現し、非金属介在物中の（% SiO_2 ）が増大した。その結果、介在物個数比率が下回り、断線指数、疲労特性が悪化した。

[0119] No. 32は、脱酸合金として、低Al合金鉄ではなくAl濃度の高い通常の合金鉄を用いており、非金属介在物中の（% Al_2O_3 ）が増大した。その結果、介在物個数比率が下回り、硬質の Al_2O_3 系介在物が多数生成し、断線指数、ダイス寿命、疲労特性ともに非常に悪かった。

[0120] N o . 3 3 は、鋼中 S 濃度が高く、非金属介在物中の（% S）が本発明の範囲より高い値となり、断線指数、ダイス寿命、疲労特性が悪化した。

[0121] N o . 3 4 は R E M を添加しすぎたため、非金属介在物中の（% T . R E M）が本発明の範囲より高い値となり、断線指数、ダイス寿命、疲労特性が悪化した。

請求の範囲

[請求項1]

質量%で、

C : 0.5~1.2%、

Si : 0.15~2.5%、

Mn : 0.20~0.9%、

P \leq 0.025%、

S : 0.004~0.025%、

Al : 0.000005~0.002%、

Ca : 0.00001~0.002%、

Mg : 0.00001~0.001%、

Na : 0.000005~0.001%、

F : 0.000003~0.001%

を含有し、全酸素量が16~30ppmであり、残部がFe及び不可避免的不純物からなる高炭素鋼線材であって、

線材L方向断面に見られる短径0.5 μ m以上、長径1.0 μ m以上、円相当径(面換算径)が1 μ m以上の酸化物系非金属介在物(以下「サイズ対象介在物」という)のうち、(%SiO₂)=40~95%、(%CaO)=0.5~30%、(%Al₂O₃)=0.5~30%、(%MgO)=0.5~20%、(%MnO)=0.5~10%を満たし、さらに(%Na)=0.2~7%、(%F)=0.17~8%を満たす介在物(以下「組成対象介在物」という)の個数比率、組成対象介在物個数/サイズ対象介在物個数 \times 100が80%以上であることを特徴とする伸線性及び伸線後の疲労特性に優れた高炭素鋼線材。

ここで、(%SiO₂)、(%CaO)、(%Al₂O₃)、(%MgO)、(%MnO)、(%Na)、(%F)は、それぞれ、介在物中のSiO₂、CaO、Al₂O₃、MgO、MnO、Na、Fの含有量(質量%)である。

[請求項2]

さらに

REM : 0.000005 ~ 0.001%

を含有し、前記組成対象介在物が、平均濃度で、さらに、(%T. REM) = 0.3 ~ 1.0%、(%S) = 0.05 ~ 0.2%を満たすことを特徴とする請求項1に記載の伸線性及び伸線後の疲労特性に優れた高炭素鋼線材。

ここで、(%T. REM)、(%S)は、それぞれ、介在物中の希土類元素の合計、Sの含有量(質量%)である。

[請求項3]

さらに

B : 0.0005 ~ 0.002%

を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の伸線性及び伸線後の疲労特性に優れた高炭素鋼線材。

[請求項4]

さらに

Cr : 0.05 ~ 1.0%、

Ni : 0.05 ~ 1.0%、

Cu : 0.05 ~ 1.0%、

Ti : 0.001 ~ 0.25%、

Nb : 0.001 ~ 0.25%、

V : 0.001 ~ 0.25%、

Mo : 0.05 ~ 1.0%、

Co : 0.1 ~ 2%

の1種又は2種以上を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の伸線性及び伸線後の疲労特性に優れた高炭素鋼線材。

[請求項5]

さらに

Cr : 0.05 ~ 1.0%、

Ni : 0.05 ~ 1.0%、

Cu : 0.05 ~ 1.0%、

Ti : 0.001 ~ 0.25%、

Nb : 0.001 ~ 0.25%、

V : 0.001 ~ 0.25%、

Mo : 0.05 ~ 1.0%、

Co : 0.1 ~ 2%

の1種又は2種以上を含むことを特徴とする請求項3に記載の伸線性及び伸線後の疲労特性に優れた高炭素鋼線材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054971

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C38/00(2006.01)i, C21C7/04(2006.01)i, C21C7/06(2006.01)i, C22C38/06(2006.01)i, C22C38/54(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)

C22C1/00-49/14, C21C7/04, C21C7/06

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	JP 2007-197812 A (Honda Motor Co., Ltd.), 09 August 2007 (09.08.2007), & US 2007/0144619 A1 & EP 1803831 A2 & CN 101008069 A	1-5
A	JP 2007-289965 A (Kobe Steel, Ltd.), 08 November 2007 (08.11.2007), (Family: none)	1-5
A	JP 62-33094 A (Daido Steel Co., Ltd.), 13 February 1987 (13.02.1987), (Family: none)	1-5

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
22 May, 2012 (22.05.12)

Date of mailing of the international search report
29 May, 2012 (29.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

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, C21C7/04(2006.01)i, C21C7/06(2006.01)i, C22C38/06(2006.01)i, C22C38/54(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. C22C1/00-49/14, C21C7/04, C21C7/06

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 1971-2012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	JP 2007-197812 A (本田技研工業株式会社) 2007. 08. 09, & US 2007/0144619 A1 & EP 1803831 A2 & CN 101008069 A	1-5
A	JP 2007-289965 A (株式会社神戸製鋼所) 2007. 11. 08, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 62-33094 A (大同特殊鋼株式会社) 1987. 02. 13, (ファミリーなし)	1-5

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。

<p>* 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</p>	<p>の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献</p>
---	---

国際調査を完了した日 22.05.2012	国際調査報告の発送日 29.05.2012
--------------------------	--------------------------

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) 河野 一夫	4 K	9 8 3 3
	電話番号 03-3581-1101 内線 3435		