

(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
2016年1月21日(21.01.2016)



(10) 国際公開番号

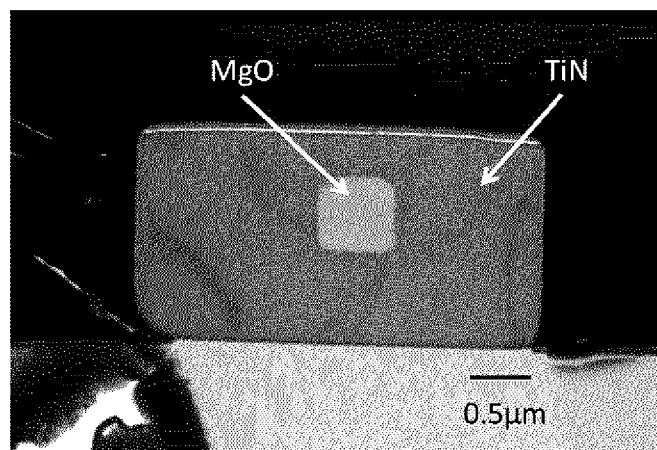
WO 2016/010071 A1

- (51) 国際特許分類:
C21C 7/00 (2006.01) C22B 9/20 (2006.01)
C21C 7/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070266
- (22) 国際出願日: 2015年7月15日(15.07.2015)
- (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 2014-145865 2014年7月16日(16.07.2014) JP
- (71) 出願人: 日立金属株式会社(HITACHI METALS, LTD.) [JP/JP]; 〒1058614 東京都港区芝浦一丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 上村 享彦(KAMIMURA Takahiko); 〒6928601 島根県安来市安来町2107番地2 日立金属株式会社 安来工場内 Shimane (JP). 羽田野 雄一(HADANO Yuuichi); 〒6928601 島根県安来市安来町2107番地2 日立金属株式会社 安来工場内 Shimane (JP). 今関 健太(IMAZEKI Kenta); 〒6928601 島根県安来市安来町2107番地2 日立金属株式会社 安来工場内 Shimane (JP). 大石 勝彦(OHISHI Katsuhiko); 〒6928601 島根県安来市安来町2107番地2 日立金属株式会社 冶金研究所内 Shimane (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人浅村特許事務所(ASAMURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1408776 東京都品川区東品川2丁目2番24号 天王洲セントラルタワー 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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).

[続葉有]

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR MARAGING STEEL AND PRODUCTION METHOD FOR MARAGING STEEL CONSUMABLE ELECTRODE

(54) 発明の名称: マルエージング鋼の製造方法およびマルエージング鋼の消耗電極の製造方法



(57) Abstract: The present invention provides a maraging steel production method in which oxygen or an oxide is added or introduced during an Mg oxide formation step, said production method including: the MG oxide formation step in which Mg is added to molten steel and MgO is caused to form in the molten steel, during primary melting; a consumable electrode production step in which, after the Mg oxide formation step, the molten steel is solidified and a consumable electrode having residual MgO is obtained; and a vacuum arc re-melting step in which the consumable electrode is used and vacuum arc re-melting is performed.

(57) 要約: 本発明は、一次溶解において、溶鋼にMgを添加して、溶鋼中にMgOを形成させるMg酸化物形成工程と、該Mg酸化物形成工程の後に、溶鋼を凝固させてMgOが残留する消耗電極を得る消耗電極製造工程と、消耗電極を用いて真空アーク再溶解を行う真空アーク再溶解工程と、を含むマルエージング鋼の製造方法において、Mg酸化物形成工程中に、酸素または酸化物を添加或いは導入するマルエージング鋼の製造方法を提供する。

WO 2016/010071 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

マルエージング鋼の製造方法およびマルエージング鋼の消耗電極の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、マルエージング鋼の製造方法およびマルエージング鋼の消耗電極の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] マルエージング鋼は、2000MPa前後の非常に高い引張強さをもつため、高強度が要求される部材、例えば、ロケット用部品、遠心分離機部品、航空機部品、自動車エンジンの無段変速機用部品、金型、等種々の用途に使用されている。

このマルエージング鋼は、通常、強化元素として、Mo、Tiを適量含んでおり、時効処理を行うことによって、Ni₃Mo、Ni₃Ti、Fe₂Mo等の金属間化合物を析出させて高強度を得ることのできる鋼である。このMoやTiを含んだマルエージング鋼の代表的な組成としては、質量%でFe-18%Ni-8%Co-5%Mo-0.45%Ti-0.1%Alが挙げられる。

[0003] しかし、マルエージング鋼は、非常に高い引張強度が得られる一方で、TiNやTiCN等といった窒化物や炭窒化物、あるいはAl₂O₃やAl₂O₃-MgOといった酸化物の非金属介在物（以下、介在物）が鋼中に存在し、残留する粗大な介在物を起点として疲労破壊を生じることになる。

そのため、TiNやTiCNに対してはこれらを微細化して、疲労強度を高める提案がなされており、本出願人も例えば、特開2004-256909号公報（特許文献1）やWO2005/035798号パンフレット（特許文献2）として、Mgを添加した消耗電極を真空アーク再溶解（以下、VAR）にて再溶解を行ってTiNやTiCN等の窒化物系介在物を微細化す

る方法を提案している。

また、 Al_2O_3 や Al_2O_3-MgO といった酸化物に対しては、特開2004-256909号公報（特許文献1）として、酸化物形態を凝集性の低い MgO とすることで粗大化を防ぐ提案がなされている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-256909号公報

特許文献2：国際公開第2005/035798号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上述した特許文献1や特許文献2で示す TiN や $TiCN$ 介在物の微細化方法は、一次真空溶解で適量の Mg を積極的に添加し、消耗電極中に MgO を形成しておき、 MgO を核とする TiN や $TiCN$ 等の窒化物系介在物を形成した消耗電極を作製し、その後のVARにて窒化物系介在物の熱分解の促進により、 TiN や $TiCN$ 等の窒化物系介在物の微細化をはかるものである。

この特許文献1や特許文献2で示すマルエージング鋼の製造方法は、 MgO を核とする TiN や $TiCN$ を有する消耗電極の製造と、その後のVARとの組み合わせにより窒化物系介在物の微細化を行うものであり、敢えて有害な酸化物系介在物を一旦形成させて、その酸化物系介在物を利用して窒化物系介在物の微細化をはかるという技術思想に基づくものであり、新規で独創的な方法である。この方法で得られたマルエージング鋼の窒化物系介在物のサイズは飛躍的に微細化することができた。

[0006] しかしながら、前述の Mg を添加する方法においても、 MgO の核を持たない窒化物系介在物が有る程度の割合で存在する場合があります、その MgO の核を持たない窒化物系介在物は再溶解後のサイズが、 MgO の核を有するものと比較して大きく成長することが分かった。そのため、できる限り一次真

空溶解で窒化物系介在物内にMgOの核を存在させる方法があれば安定して窒化物系介在物を微細化することができる。

一方で、鋼塊重量が1トン以下の場合、再溶解工程以降における酸化物の影響を無視しえない場合がある。酸化物はVAR工程における溶鋼プール中で浮上分離して除去されるが、鋼塊サイズが小さいと溶鋼プールの凝固速度が大きいため、酸化物の浮上分離効果が弱くなる。また、VARによって得られた鋼塊は熱間加工・冷間加工によって酸化物の破碎が発生するが、加工代が小さくなる分、この効果も弱くなる。

本発明の目的は、TiNやTiCN等の窒化物系介在物の大きさをより確実に微細化するために、一次溶解で確実にMgOの核を形成させ、かつ酸化物影響を抑制することが可能なマルエージング鋼の製造方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、上述した課題に鑑みてなされたものである。

本発明の一観点によれば、一次真空溶解において、溶鋼にMgを添加して、溶鋼中にMgOを形成させるMg酸化物形成工程と、該Mg酸化物形成工程の後に、溶鋼を凝固させてMgOが残留する消耗電極を得る消耗電極製造工程と、この消耗電極を用いて真空アーク再溶解を行う真空アーク再溶解工程とを含むマルエージング鋼の製造方法において、Mg酸化物形成工程中に、酸素ガスまたは空気を真空溶解炉に導入して真空溶解炉内の酸素分圧を0.133～13.3kPaとするマルエージング鋼の製造方法が提供される。

[0008] 本発明の一具体例によれば、真空アーク再溶解工程で得られる鋼塊の直径がφ450mm以上である。

本発明の一具体例によれば、真空アーク再溶解工程後のマルエージング鋼の組成が、質量%で、C：0.1%以下、Al：0.01～1.7%、Ti：0.2～3.0%、Ni：8～22%、Co：5～20%、Mo：2～9%、Mg：0.0030%以下を含有し、残部はFe及び不純物である。

本発明の一具体例によれば、酸素ガスまたは空気の真空溶解炉への導入を、Mgの添加の直前または、Mgの添加の後に行う。

好ましくは、消耗電極製造工程が、溶鋼を鋳造する工程を含み、酸素ガスまたは空気の真空溶解炉への導入を、Mgの添加後かつ鋳造前、または鋳造中に行う。

本発明の他の観点によれば、真空溶解によるマルエージング鋼の消耗電極の製造方法において、真空溶解時、溶鋼にMgを添加して、溶鋼中にMgOを形成させるMg酸化物形成工程と、Mg酸化物形成工程の後に、溶鋼を凝固させてMgOが残留する消耗電極を得る消耗電極製造工程とを含み、Mg酸化物形成工程中に、酸素ガスまたは空気を真空溶解炉に導入して真空溶解炉内の酸素分圧を0.133～13.3kPaとするマルエージング鋼の消耗電極の製造方法が提供される。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、TiNやTiCN等の窒化物系介在物の大きさをより確実に、かつ安定的に微細なものとすることができ、かつ酸化物の影響を抑制することができる。そのため、本発明の製造方法で得られたマルエージング鋼は特に疲労強度に優れるものとなるため、疲労強度が求められる重要部品に好適となる。

[0010] 以下の非限定的な具体例の説明および添付の図面を参照することにより、本発明の他の利点、特徴及び詳細が明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]MgOを核にもつ窒化物系介在物の断面電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0012] 先ず、本発明のマルエージング鋼を得るには、VARに用いる消耗電極中に特定量のMgを添加することが必要である。消耗電極製造時にMgを積極的に添加すると、溶解中に存在する酸素は、親和力の高いMgと結びついてMgOを生成し、このMgOを核として持つTi系介在物が消耗電極中に形成される。このMgOの凝集性は弱く、微細に分散するため、MgOを核に

持つ窒化物系介在物も微細に分散することになる。

上述したように、この一次真空溶解時の問題として、 MgO の核を保有しない窒化物系介在物の存在がある。 Mg を添加する本発明の Mg 酸化物形成工程では、酸素あるいは酸化物の量が少なければ窒化物系介在物は核を保有しない確率が高まると考えられる。

窒化物系介在物は核を保有しないと粗大し易くなり、一次真空溶解後に粗大となった窒化物系介在物は、再溶解時に更に成長してしまうことになる。なお、核を保有しない窒化物系介在物が最も溶融しにくい理由は、核を保有した窒化物系介在物は核の分解反応と関係して溶融し易くなると推定されるためである。この理由は明確でないが、1つの推論は、後に行うVAR中に MgO は溶鋼表面からの Mg 蒸発に影響されて、 $MgO \rightarrow Mg + O$ の分解反応が起きうるとするものである。もう1つの推論は、 TiN が MgO 核を保有することにより格子不整合が生じ、 TiN そのものの融点に変化しているとするものである。いずれにしても、この核介在物の分解反応が真空アーク再溶解における窒化物系介在物の溶融を促進させると考えた場合、核を保有しない窒化物系介在物は溶融に対して最も不利となる。これが核を保有しない窒化物系介在物が、真空溶解・真空アーク再溶解のプロセスにおいて最も成長し易い理由であると言える。

[0013] 上述のことから、一次真空溶解時には MgO を確実に形成できるように、適量の酸素または空気を真空溶解炉に適当なガス配管等を利用して導入することにより、 MgO を形成可能な酸素量とする。

具体的には、一次真空溶解時の Mg 酸化物形成工程において、酸素ガスまたは空気を真空溶解炉に導入して真空溶解炉内の酸素分圧を $0.133 \sim 13.3 \text{ kPa}$ ($1 \sim 100 \text{ Torr}$)とする。このとき、空気を利用する場合は窒素を含有しているため、酸素ガスを用いるのが好ましい。なお、「酸素ガス」には、例えば、99%以上が O_2 の純酸素ガスの他、 O_2 を主成分として含む酸素混合ガスも含むものとする。酸素混合ガスには、酸素と不活性ガスとの混合ガス、空気、窒素などが含まれ、このうち、窒素が含まれる場

合、窒素の含有量を5%以下としたものを用いるのが好ましい。また、酸素ガスまたは空気の導入は開閉操作を通じて必要な量を導入することが好ましく、流量の制御が可能であれば、さらに好ましい。

[0014] 本発明において、真空溶解炉内の酸素分圧を0.133~13.3 kPa (1~100 Torr) とするのは、MgO形成に必要な酸素量を確保するためである。真空溶解炉内の酸素分圧が0.133 kPa未満ではMgOの形成が不十分となる。一方、13.3 kPa (100 Torr) を超えると過剰な酸化物が消耗電極中に形成され、VAR工程以降も酸化物残存の問題を生じる。あるいは、過剰な酸素によってVIM中に添加したMgが過剰に消費され、消耗電極中の酸化物形態がMgOからAl₂O₃あるいはAl₂O₃-MgOへと変化し、TiNの核酸化物の種類が変わる場合がある。なお、この雰囲気が必要となるのは、Mgを添加する直前あるいは後であって、Mgを添加する前の雰囲気は、Mg添加後の雰囲気よりも減圧雰囲気として、窒素や酸素などのガス成分を低減させておくのが好ましい。これはMgの添加前に真空溶解炉内に酸素ガスを導入しても、溶鋼中のAlによって消費されてしまうためである。例えば、Mg添加前の雰囲気の圧力をMg添加後の雰囲気よりも0.133 kPa以上減圧とし、その範囲は0 kPa~1 kPaとしておけばよい。

[0015] また、酸素ガスによる溶鋼への酸素添加は、上述のように一次真空溶解中に行っても良いし、鑄造中に行っても良い。ただし一次真空溶解中に行う場合、溶解チャンバー内に酸素ガスを封入する必要があるが、酸素は溶解炉内の溶鋼表面からしか添加することができず、酸素を添加しても速やかにスラグ化して表面に浮いてしまうことから、溶解チャンバー内に多くの酸素ガスを入れる必要があり、効率が悪い。そのため、鑄造前にチャンバー内に酸素ガスを導入し、鑄造中にノズルから鑄型へ吐出される溶鋼に対して酸素を添加することが効率的である。なお、本発明で言う「Mg酸化物形成工程」とは、Mgを添加する前後の真空溶解炉内の酸素分圧が0.133~13.3 kPaの範囲にあるときを言う。

[0016] 上記のMg酸化物形成工程後には、真空溶解炉内はArガス等の不活性ガスで復圧されていることが望ましい。例えば、Mg添加後の雰囲気圧力を1kPa～60kPaとしておけば良い。Mgは添加後、速やかに溶鋼表面から蒸発しようとするが、真空溶解炉内の圧力が低いと、Mgは溶鋼表面からのみならず、気泡となってボイルしながら、溶鋼内部からも蒸発する。このボイル現象が発生すると、溶鋼の表面積が拡大して、Mgの蒸発速度が著しく速くなる。したがって、ボイル現象が発生しない程度に真空溶解炉内は復圧されていることが望ましい。

上記の条件で一次真空溶解を行って得られた電極の酸素量を3～15ppmとなるのが好ましい。電極の酸素量が3ppm未満であると、酸化物の生成が不十分であるおそれがあり、15ppmを超えると酸化物系介在物が大きく成長するおそれがある。

[0017] 本発明では前述のMg酸化物形成工程でMgOを生成させた溶鋼を鑄造して消耗電極とする消耗電極製造工程を行って、更に前記消耗電極を用いてVARを行う。

前述の本発明の消耗電極に対してVARを適用すると、高温で揮発性元素であるMgの蒸発が起こり、MgOをはじめとする酸化物系介在物が分解され、酸素の気相および液相への拡散が起こる。つまり、MgOの分解により、酸化物の低減が促進される。TiNやTiCN等の窒化物系介在物もMgOを核として消耗電極中に存在するため、再溶解中にTi系の窒化物系介在物の熱分解が促進され、結果としてTi系介在物の微細化が達成されることになる。

この場合、本発明の製造方法で製造された消耗電極中には、MgOの核を有する窒化物系介在物の量が多くなっているため、より確実に熱分解が促進されて窒化物系介在物の微細化がはかれることになる。このVAR時の雰囲気は、0.6kPaよりも減圧とすることが好ましい。より好ましくは0.06kPa以下とするのが良い。0.6kPaを超えるような圧力では、MgOの分解反応の進行が遅くなるためである。

また、前記のVARで製造する鋼塊径は $\phi 450\text{ mm}$ 以上であることが好ましい。これは、2トン以上の大型鋼塊とするのに好適なサイズであり、2トン以上の鋼塊においては酸化物の浮上分離効果が大きくなるためである。

[0018] ここでVAR鋼塊サイズにおける、浮上分離効果によって除去可能な介在物（酸化物）の最小サイズ（これ以上のサイズのものが除去可能となる）の直径を表1に示す。この除去可能介在物（酸化物）の最小サイズは、VAR溶鋼プール深さと各鋼塊径における介在物浮上分離時間を用いて、ストークスの式より求めたものである。VAR溶鋼プール深さは、凝固解析を用いて、実溶解において安定したVAR溶解のできる溶解速度・条件として、VARが定常状態となった際の値を使用した。介在物浮上分離時間は、上記条件におけるVAR溶鋼プール深さを鋼塊の成長速度で割って求めたものである。表1に示されるように、鋼塊径が小さいと除去可能な介在物（酸化物）の最小サイズが大きくなる。また、実際にはVAR溶解以降における熱間加工、冷間加工工程による酸化物の破碎効果も、鋼塊径が大きい方が有利となる。鋼塊径は、窒化物・炭窒化物のサイズが許容できる範囲で大きいことが望ましく、本発明における $\phi 450\text{ mm}$ 以上の鋼塊径では確実に酸化物サイズが $15\text{ }\mu\text{ m}$ 以下となることがわかる。そのため、酸化物系介在物の除去は、鋼塊径が大きい方が有利である。

[0019] [表1]

鋼塊径 D (mm)	除去可能介在物の最小サイズ($\mu\text{ m}$)		
	鋼塊径 D/2 位置	鋼塊径 3D/8 位置	鋼塊径 D/4 位置
$\phi 350$	12.6	13.9	13.4
$\phi 500$	10.6	10.6	10.6
$\phi 600$	8.8	8.8	8.8
$\phi 700$	8.1	8.1	8.1
$\phi 800$	7.2	7.2	7.2

[0020] 上述のMgOを形成するためには、消耗電極中にMgを2ppm以上含有させるのが良い。これは、Mgが2ppm未満ではMg添加による介在物の低減と微細化の効果が顕著に現れないためである。望ましくは5ppm以上

含有させるのが良い。

なお、消耗電極でのMg濃度の上限は、再溶解後の鋼塊または製品の靱性を考慮すると300ppm以下であり、5～250ppmであれば上記の効果がより確実に得られるので上限は250ppmとするのが好ましい。

但し、揮発性の強いMgの添加は歩留が低く経済的でなく、またMgは真空再溶解で激しく蒸発し、操業を害するだけでなく鋼塊肌を悪くする場合があることからMg濃度の好ましい上限は200ppmとすると良い。より好ましい範囲は10～150ppmの範囲である。なお、Mgは真空アーク再溶解工程中にMgOは酸素とMgガスとに解離して、Mgの含有量が低下し、真空アーク再溶解工程後には30ppm以下となる。

また、MgO形成に必要なMg添加は、Ni-Mg、Fe-MgをはじめとするMg合金や金属Mgを溶鋼へ直接添加する方法があるが、中でも取り扱いが容易で成分調整しやすいNi-Mg合金を用いるのが好ましい。

[0021] 本発明のマルエージング鋼の製造方法は、前述のようにTiNやTiCN等の窒化物系介在物の微細化に効果を発揮するものである。そのため、本発明が対象とするマルエージング鋼は、Tiを積極添加するマルエージング鋼に対して特に有効である。好ましい具体的な組成は以下の通りである。なお、含有量は質量%として記す。

Tiは、時効処理により微細な金属間化合物を形成し、析出することによって強化に寄与する必要不可欠な元素であり、望ましくは0.2%以上を含有させるとよい。しかし、その含有量が3.0%を超えて含有させると延性、靱性が劣化するため、Tiの含有量を3.0%以下にするとよい。

[0022] Niは、靱性の高い母相組織を形成させるためには不可欠な元素である。しかし、8%未満では靱性が劣化する。一方、22%を超えるとオーステナイトが安定し、マルテンサイト組織を形成し難くなることから、Niは8～22%とするとよい。

Coは、マトリックスであるマルテンサイト組織を安定性に大きく影響することなく、Moの固溶度を低下させることによってMoが微細な金属間化

合物を形成して析出するのを促進することによって析出強化に寄与する元素である。しかし、その含有量が5%未満では必ずしも十分効果が得られず、また20%を越えると脆化する傾向がみられることから、Coの含有量は5~20%にするとよい。

Moは、時効処理により、微細な金属間化合物を形成し、マトリックスに析出することによって強化に寄与する元素である。しかし、その含有量が2%未満の場合その効果が少なく、また9%を越えて含有すると延性、靱性を劣化させる粗大析出物を形成しやすくなるため、Moの含有量を2~9%にするとよい。

[0023] Alは、時効析出した強化に寄与するだけでなく、脱酸作用を持っているため、0.01%以上を含有する。しかし、Alを1.7%を越えて含有させると靱性が劣化することから、その含有量を1.7%以下とするとよい。

C（炭素）は、炭化物や炭窒化物を形成し、金属間化合物の析出量を減少させて疲労強度を低下させるためCの上限を0.1%以下にするとよい。

上記の元素以外は実質的にFeでよいが、例えばBは、結晶粒を微細化するのに有効な元素であるため、靱性が劣化させない程度の0.01%以下の範囲で含有させてもよい。

[0024] また、不可避免的に含有する不純物元素は許容されるものである。

O（酸素）は、酸化物を形成し、製品の疲労強度を低下させる元素である一方で、上述のように、電極時点における窒化物・炭窒化物の核となるMgOの不足分を補う元素である。MgOを形成させるMg酸化物形成工程中には、十分な酸素が必要となるため、電極中の酸素量はやや高めの3~15ppm程度となる。また、VAR後に過度に酸素が残留するようでは、疲労強度を低下させる酸化物の形成が心配されることからVAR後の鋼塊の酸素量は5ppm以下とするのが良い。

N（窒素）は、窒化物や炭窒化物を形成し、疲労強度を低下させるため、極力低いことが好ましく、Nの上限は20ppm以下にすると良い。

[0025] 以上、説明するマルエージング鋼は、例えば、約0.2mm以下の薄帯と

して、自動車の動力伝達用ベルトに好適である。このようにマルエージング鋼の厚さが最終的に0.5 mm以下となるような用途においては、例えば15 μ mを超えるような大きさの酸化物は高サイクル疲労破壊の起点となる危険性が高く、素材中の酸化物は概ね15 μ m以下とするのが好ましいからである。

また、Tiを含むマルエージング鋼の内部には、一般的にTiNが存在する。このTiNは形状が矩形であり、応力集中が生じやすいことや、ダークエリアと呼ばれる水素脆化領域を形成することなどから、酸化物よりも高サイクル疲労破壊に対する感受性が高く、素材中のTiNは概ね10 μ m以下とする必要があるとされている。そのため、本発明の製造方法に適するのに好適な用途の一つである。

実施例

[0026] 一次真空溶解により消耗電極を製造し、その消耗電極を用いてVARを行い、マルエージング鋼の2トン鋼塊を製造した。No. 1～No. 3が本発明の実施例であり、一次真空溶解時にNi-Mg合金を用いてMgを添加した後、鑄造前に溶解炉および鑄型を内部に保有したチャンバー内に酸素ガスを導入し、その後Arガスを導入して鑄造を行ったものである。なお、真空溶解炉内の酸素分圧はNo. 1において0.665 kPa、No. 2において1.33 kPa、No. 3において3.99 kPaである。なお、Mg添加前の真空度は0.01 kPaである。比較例No. 11、No. 12は酸素ガスの導入を行わず、鑄造時の酸素分圧は<0.01 kPaとなるものである。

前記の消耗電極を用いて、VARを行った。VARの鑄型はそれぞれ同一のものを用い、真空度は1.3 Pa、投入電流は鋼塊の定常部で6.5 kAで溶解した。VARで得られた鋼塊は ϕ 500 mmであり、粗大な酸化物系介在物の除去効率を高めた。化学組成を表2に示す。

[0027]

[表2]

No.	状態	成分 (mass%, []:ppm)										
		C	Al	Si	Mn	Ti	Ni	Co	Mo	[Mg]	[O]	[N]
No. 1	電極	0.0047	0.10	0.010	0.01	0.49	18.69	9.27	5.04	20	3.5	6.7
	鋼塊	0.0044	0.09	0.009	0.01	0.49	18.67	9.31	5.04	2	1.9	5.1
No. 2	電極	0.0040	0.12	0.010	0.02	0.47	18.54	9.21	4.99	8	4.6	11.9
	鋼塊	0.0044	0.08	0.009	0.02	0.40	18.60	9.23	5.04	1	1.5	6.7
No. 3	電極	0.0040	0.14	0.010	0.02	0.47	18.52	9.25	4.99	8	6.8	11.6
	鋼塊	0.0047	0.11	0.007	0.02	0.47	18.61	9.28	5.04	1	2.1	6.5
No. 11	電極	0.0048	0.10	0.010	0.02	0.49	18.66	9.27	5.05	86	2.0	7.9
	鋼塊	0.0049	0.10	0.001	0.01	0.49	18.65	9.28	5.05	1	1.6	5.6
No. 12	電極	0.0050	0.11	0.011	0.01	0.49	18.60	9.26	5.07	24	2.2	7.6
	鋼塊	0.0051	0.11	0.007	0.01	0.49	18.59	9.24	5.07	1	2.2	5.3

[0028] V A R後の鋼塊を1250℃×20時間のソーキングを行なった後、これら材料に熱間圧延、820℃×1時間の溶体化処理、冷間圧延、820℃×1時間の溶体化処理と480℃×5時間の時効処理を行ない、厚み0.5mmのマルエージング鋼帯を製造した。

本発明の実施例No. 1～No. 3及び比較例のNo. 11、No. 12のマルエージング鋼帯の両端部から横断試料を5g採取し、有機溶剤洗浄にて表面の汚れを除去し、塩酸+硝酸+水を1:1:2で混合した溶液にて溶解後、ろ過径3μmのフィルターでろ過を行って、窒化物・炭窒化物の抽出を行った。このフィルターろ過面について、走査型電子顕微鏡（SEM）でランダムに20視野（1視野面積約0.04mm²）の観察を行い、各視野における最大窒化物・炭窒化物のサイズを記録した。これら最大窒化物・炭窒化物の長辺と短辺の長さより面積を求めて円相当径を算出し、これら20点の円相当径に対して極値統計処理を行い、1つのコイルにおける最大窒化物・炭窒化物サイズを決定した。前記の円相当径の算出については、画像処理にて求めても良い。この結果を表3に示す。

また、No. 1の電極から採取したTi系の窒化物系介在物の代表的な断面電子顕微鏡写真を図1に示す。図1に示すように、TiN中にMgOの核を有することがわかる。

[0029]

[表3]

No.	窒化物系介在物 最大サイズ(μm)	備考
No. 1	6.640	本発明
No. 2	7.199	本発明
No. 3	6.635	本発明
No. 11	10.625	比較例
No. 12	12.125	比較例

[0030] 表3に示されるように、本発明の製造方法を適用して得られた薄板における窒化物系介在物の最大サイズは $8\mu\text{m}$ 以下の微細なものになっていることが分かる。また、 $10\mu\text{m}$ を超える比較例のマルエージング鋼と比べても明らかに本発明で規定する製造方法を適用したものは微細となっていることが分かる。また、No. 1～No. 3までの窒化物系介在物の大きさをSEMで調査した結果、最大の大きさが $3.1\mu\text{m}$ であり、鋼塊径を大きくした効果が表れた結果となった。

[0031] また、上述の窒化物・炭窒化物の抽出方法をVAR前の電極から採取した試料に対して行い、抽出後のフィルターに対して、電子線マイクロアナライザ(EPM A)で分析を行い、フィルター上に残った窒化物・炭窒化物の内部のMg核の有無を調査した。調査は、EPM Aのエクス線分析装置を用いて、加速電圧を 15kV として窒化物・炭窒化物の分析を行った。MgO核の有無はMgピークが検出されるかどうかで評価した。窒化物・炭窒化物にMgピークが検出されたもの、あるいは窒化物・炭窒化物の表面に酸化物が剥落した穴が見えたものの個数の合計を、視野中の全窒化物・炭窒化物個数で割った値をMgO核保有率と見做した。その結果を表4に示す。本発明に規定する電極の製造方法を適用したものは、明らかにMgO核保有率が高くなっていることが判る。

[0032]

[表4]

No.	状態	MgO 核保有率 (%)	窒化物系介在物 最大サイズ(μm)	備考
No. 1	電極	57.3	6.863	本発明
No. 2	電極	58.6	6.525	本発明
No. 3	電極	78.2	6.107	本発明
No. 11	電極	34.2	7.434	比較例
No. 12	電極	34.0	7.915	比較例

[0033] 表3の結果から、本発明で規定する製造方法を適用したものは、明らかにMgO核保有率が高く、実施例1のように55%以上のMgO核を保有していることがわかる。また、その大きさも7 μm 以下の微細なものとなっている。また、表4に示すVAR前の電極における窒化物系最大サイズについて、比較例ではVAR後に窒化物最大サイズが大幅に大きくなっていることに対して、本発明ではサイズが殆ど変化していないことが判る。

[0034] 以上の結果から、本発明で規定する製造方法を適用することにより、TiNやTiCN等の窒化物系介在物の大きさをより確実に微細化でき、かつ粗大な酸化物を抑制することは明らかである。

請求の範囲

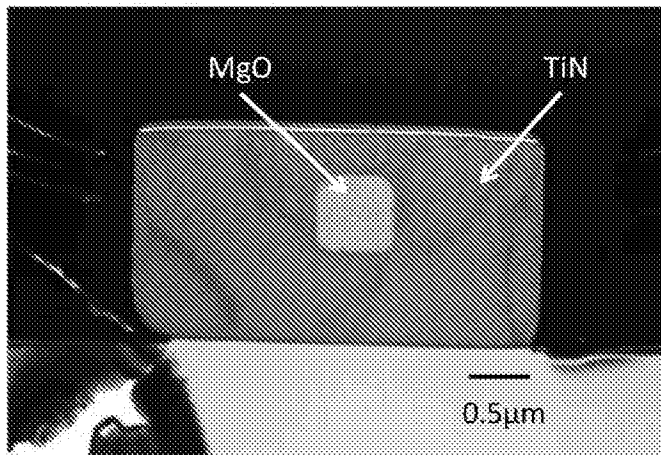
- [請求項1] 一次真空溶解において、溶鋼にMgを添加して、溶鋼中にMgOを形成させるMg酸化物形成工程と、
該Mg酸化物形成工程の後に、溶鋼を凝固させてMgOが残留する消耗電極を得る消耗電極製造工程と、
前記消耗電極を用いて真空アーク再溶解を行う真空アーク再溶解工程と
を含むマルエージング鋼の製造方法において、
前記Mg酸化物形成工程中に、酸素ガスまたは空気を真空溶解炉に導入して真空溶解炉内の酸素分圧を0.133～13.3kPaとする、マルエージング鋼の製造方法。
- [請求項2] 前記真空アーク再溶解工程で得られる鋼塊の直径がφ450mm以上である請求項1に記載のマルエージング鋼の製造方法。
- [請求項3] 前記真空アーク再溶解工程後のマルエージング鋼の組成が、質量%で、C：0.1%以下、Al：0.01～1.7%、Ti：0.2～3.0%、Ni：8～22%、Co：5～20%、Mo：2～9%、Mg：0.0030%以下を含有し、残部はFe及び不純物である請求項1または2に記載のマルエージング鋼の製造方法。
- [請求項4] 酸素ガスまたは空気の真空溶解炉への導入を、Mgの添加の直前、またはMgの添加の後に行う、請求項1から請求項3までのいずれか1項に記載のマルエージング鋼の製造方法。
- [請求項5] 前記消耗電極製造工程が、溶鋼を鑄造する工程を含み、酸素ガスまたは空気の真空溶解炉への導入を、
Mgの添加後かつ鑄造前、または
鑄造中
に行う、請求項1から請求項4までのいずれか1項に記載のマルエージング鋼の製造方法。
- [請求項6] 真空溶解によるマルエージング鋼の消耗電極の製造方法において、

真空溶解時、溶鋼にMgを添加して、溶鋼中にMgOを形成させるMg酸化物形成工程と、

該Mg酸化物形成工程の後に、溶鋼を凝固させてMgOが残留する消耗電極を得る消耗電極製造工程とを含み、

前記Mg酸化物形成工程中に、酸素ガスまたは空気を真空溶解炉に導入して真空溶解炉内の酸素分圧を0.133～13.3kPaとするマルエージング鋼の消耗電極の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070266

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C21C7/00(2006.01)i, C21C7/04(2006.01)i, C22B9/20(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)

C21C7/00-C21C7/10, C22B9/20

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/035798 A1 (Hitachi Metals, Ltd.), 21 April 2005 (21.04.2005), page 13, line 1 to page 21, the last line; fig. 1 to 8 & JP 4692282 B2 & US 2007/0039418 A1 & EP 1679384 A1 & CA 2541319 A1 & AU 2004280023 A1 & KR 10-2006-0083228 A & AT 492657 T	1-6
A	JP 2004-183097 A (Hitachi Metals, Ltd.), 02 July 2004 (02.07.2004), paragraphs [0028] to [0035] & US 2004/0093983 A1 & EP 1422301 A1 & DE 60319197 T2	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 September 2015 (10.09.15)

Date of mailing of the international search report
29 September 2015 (29.09.15)

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（I P C））

Int.Cl. C21C7/00(2006.01)i, C21C7/04(2006.01)i, C22B9/20(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（I P C））

Int.Cl. C21C7/00-C21C7/10, C22B9/20

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
X	WO 2005/035798 A1（日立金属株式会社）2005.04.21, 第13ページ第1行-第21ページ末行, 図1-8 & JP 4692282 B2 & US 2007/0039418 A1 & EP 1679384 A1 & CA 2541319 A1 & AU 2004280023 A1 & KR 10-2006-0083228 A & AT 492657 T	1-6
A	JP 2004-183097 A（日立金属株式会社）2004.07.02, [0028]-[0035] & US 2004/0093983 A1 & EP 1422301 A1 & DE 60319197 T2	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

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

国際調査を完了した日

1 0 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

酒井 英夫

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4 E

9 6 3 1