(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101570817 B
(45)授权公告日 2011.08.17

(21)申请号 200910134765.3
(22)申请日 2009.04.22
(30)优先权数据
2008-117331 2008.04.28 JP
(73)专利权人 株式会社神户制钢所
地址 日本兵库县
(72)发明人 武田实佳子 中久保昌平 大西隆 西村益美 酒井英典 丸尾知忠
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
代理人 李贵亮
(51)Int.Cl.
C21D 8/06(2006.01)
C22C 38/04(2006.01)
C22C 38/14(2006.01)
C22C 38/16(2006.01)
C22C 38/18(2006.01)
C22C 38/20(2006.01)
C22C 38/28(2006.01)
C22C 38/32(2006.01)
C22C 38/40(2006.01)
C22C 38/42(2006.01)
C22C 38/50(2006.01)
C22C 38/54(2006.01)
B32B 9/04(2006.01)
B32B 15/04(2006.01)

审查员 唐志勇

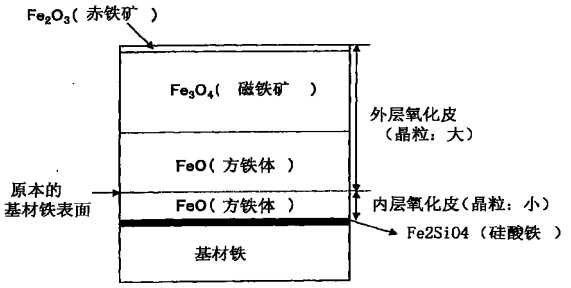
权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 1 页

(54)发明名称

钢线材

(57)摘要

提供一种在热轧后的冷却中和保管、搬送时氧化皮难以剥离，在机械除鳞时氧化皮剥离性优异的钢线材。(1)是如下这种钢线材，在含有C：0.05～1.2质量%（以下，记为%）、Si：0.01～0.50%、Mn：0.1%～1.5%、P：0.02%以下、S：0.02%以下、N：0.005%以下、余量由铁和不可避免的杂质构成的钢表面，作为内层氧化皮形成有由具有无规则的方位的微细晶粒构成的FeO层，在所述内层氧化皮的FeO层与钢的界面形成有厚度：0.01～1.0μm的Fe_2SiO_4层，所述内层氧化皮的厚度是氧化皮总体厚度的1～40%，(2)在所述钢线材中，内层氧化皮的晶粒的最大粒径为5.0μm以下，平均粒径为2.0μm以下。



CN 101570817 B

1. 一种钢线材，其特征在于，是在如下的钢的表面上形成有内层氧化皮和外层氧化皮的钢线材，其中，所述内层氧化皮形成有由 FeO 层构成，所述 FeO 层由具有无规则的方位的微细晶粒构成，在所述内层氧化皮的 FeO 层与钢的界面形成有厚度为 0.01 ～ 1.0μm 的 Fe_2SiO_4 层，所述内层氧化皮的厚度是氧化皮总体厚度的 1 ～ 40%，在所述外层氧化皮的内层氧化皮侧形成有 FeO 层，构成所述内层氧化皮的 FeO 晶粒总体中所占的 {100} 方位的比例为 10% 以下，构成所述外层氧化皮的全部晶粒中所占的具有 {100} 方位的 FeO 晶粒的比例为 20% 以上，所述钢含有 C :0.05 ～ 1.2 质量%、Si :0.01 ～ 0.50 质量%、Mn :0.1 ～ 1.5 质量%、P :0.02 质量% 以下且含 0 质量%、S :0.02 质量% 以下且含 0 质量%、N :0.005 质量% 以下且含 0 质量%，余量为铁和不可避免的杂质。

2. 根据权利要求 1 所述的钢线材，其特征在于，所述内层氧化皮的晶粒的最大粒径为 5.0μm 以下，平均粒径为 2.0μm 以下。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的钢线材，其特征在于，所述钢含有以下的 (a) ～ (f) 中的一种以上，

(a) Cr :0.3 质量% 以下但不含 0 质量% 和 / 或 Ni :0.3 质量% 以下但不含 0 质量% ；

(b) Cu :0.2 质量% 以下但不含 0 质量% ；

(c) 4B 族元素的 1 种以上 :合计为 0.1 质量% 以下但不含 0 质量% ；

(d) B :0.0001 ～ 0.005 质量% ；

(e) Al :0.1 质量% 以下但不含 0 质量% ；

(f) Ca :0.01 质量% 以下但不含 0 质量% 和 / 或 Mg :0.01 质量% 以下但不含 0 质量%。

钢线材

技术领域

[0001] 本发明属于涉及钢线材的技术领域，特别是属于涉及到在热轧后的冷却中和保管、搬送时（保管时、搬送时）氧化皮紧密性良好（氧化皮难以剥离），在机械除鳞时氧化皮剥离性良好的钢线材的技术领域。

背景技术

[0002] 在通过热轧制造的钢线材（以后也称为线材）的表面会形成有氧化皮，在线材的二次加工的拉丝等之前需要先除去所形成的氧化皮。近年来，在线材的拉丝加工中，从公害问题和成本降低的观点出发，作为氧化皮除去法，正在从分批酸洗法变为机械除鳞法。因此，作为线材就期望开发出通过机械除鳞（以下称为 MD）氧化皮容易剥离的线材，即，具有 MD 性良好的氧化皮特性的线材。

[0003] 从这一观点出发，作为具有 MD 性良好的氧化皮性状的线材的制造方法，公开有下述技术。

[0004] (1) 提高氧化皮的 FeO 比率，或者降低 Fe_3O_4 比率而增厚氧化皮厚度，降低线材的残留氧化皮量的方法（特开平 4-293721 号公报，特开平 11-172332 号公报）。

[0005] (2) 为了防止因氧化皮的侵蚀造成的固着效果，而降低界面粗糙度的方法（特开平 8-295992 号公报）。

[0006] (3) 使氧化皮内含有气孔，使氧化皮的强度降低，从而改善氧化皮的剥离性的方法（特开平 10-324923 号公报、特开 2006-28619 号公报）。

[0007] 【专利文献 1】特开平 4-293721 号公报

[0008] 【专利文献 2】特开平 11-172332 号公报

[0009] 【专利文献 3】特开平 8-295992 号公报

[0010] 【专利文献 4】特开平 10-324923 号公报

[0011] 【专利文献 5】特开 2006-28619 号公报）

[0012] 然而，在这样的现有技术中存在以下的课题，而不能说有充分的方法。

[0013] 特开平 4-293721 号公报和特开平 11-172332 号公报所述的方法，为了使氧化皮形成得厚而引起成品率的降低。另外，即使通过 MD 法对于线材施加弯曲应变，再进行表面的刷光，也难以完全地除去氧化皮，与分批的酸洗不同，难以均一且稳定地对表面整体进行氧化皮的除去处理，存在线材的表面微细地散布有粉碎的氧化皮粉的情况。若该局部性剩余的残留氧化皮多，则在拉丝工序中由于润滑不良导致瑕疵发生，引起拉模寿命劣化等问题，也未必是充分的方法。

[0014] 对于降低界面粗糙度而使 MD 性提高的方法（特开平 8-295992 号公报记载的技术）来说，在目标以下稳定获得界面粗糙度困难，稳定地进行氧化皮的除去处理困难。

[0015] 关于使氧化皮中含有气孔的方法（特开平 10-324923 号公报和特开 2006-28619 号公报记载的技术），稳定地将气孔导入氧化皮中也很困难，难以稳定地进行氧化皮的除去处理。

[0016] 另外，这些现有技述完全没有考虑因冷却中发生的压缩应力造成的氧化皮剥离，因而存在在热轧后的冷却中和保管、搬送时（保管时、搬送时）氧化皮剥离，在 MD 前线材生锈这样的问题。

[0017] 发明内容

[0018] 本发明着眼于这种情况而做，其目的在于，提供一种在热轧后的冷却中和保管、搬送时氧化皮难以剥离，机械除鳞时氧化皮剥离性良好，机械除鳞性优异的钢线材。

[0019] 本发明者们为了达成上述目的而进行锐意研究的结果直至完成本发明。根据本发明能够达成上述目的。

[0020] 如此完成而能够达成上述目的的本发明涉及钢线材，是申请范围 1 ～ 8 所述的钢线材（第 1 ～ 8 发明的钢线材），其为如下这样的构成。

[0021] 即，第一发明所述的钢线材是如下的钢线材，在含有 C :0.05 ～ 1.2 质量％、Si :0.01 ～ 0.50 质量％、Mn :0.1％～ 1.5 质量％、P :0.02 质量％以下（含 0％）、S :0.02 质量％以下（含 0％）、N :0.005 质量％以下（含 0％）、余量由铁和不可避免的杂质构成的钢表面，作为内层氧化皮形成有 由具有无规则的方位的微细晶粒构成的 FeO 层，在所述内层氧化皮的 FeO 层与钢的界面形成有厚度 :0.01 ～ 1.0μm 的 Fe_2SiO_4 层，所述内层氧化皮的厚度是氧化皮总体厚度的 1 ～ 40％（第一发明）。

[0022] 根据第一发明的钢线材，第二发明所述的钢线材，其所述内层氧化皮的晶粒的最大粒径为 5.0μm 以下，平均粒径为 2.0μm 以下（第二发明）。

[0023] 根据第一或第二发明的钢线材，第三发明的钢线材，所述钢还含有 Cr :0.3 质量％以下（不含 0％）和 / 或 Ni :0.3 质量％以下（不含 0％）（第三发明）。根据第一～三发明中任一项所述的钢线材，第四发明所述的钢线材，所述钢还含有 Cu :0.2 质量％以下（不含 0％）（第四发明）。根据第一～四发明中任一项所述的钢线材，第五发明所述的钢线材，所述钢还含有 4B 族元素的 1 种以上 :合计 0.1 质量％以下（不含 0％）（第五发明）。根据第一～五发明中任一项所述的钢线材，第六发明所述的钢线材，所述钢还含有 B :0.0001 ～ 0.005 质量％（第六发明）。根据第一～六发明中任一项所述的钢线材，第七发明所述的钢线材，所述钢还含有 Al :0.1 质量％以下（不含 0％）（第七发明）。根据第一～七发明中任一项所述的钢线材，第八发明所述的钢线材，所述钢还含有 Ca :0.01 质量％以下（不含 0％）和 / 或 Mg :0.01 质量％以下（不含 0％）（第八发明）。

[0024] 本发明的钢线材，在热轧后的冷却中和保管、搬送时氧化皮难以剥离，在机械除鳞时氧化皮剥离性良好，机械除鳞性优异。因此如果采用本发明的钢线材，在热轧后的冷却中和保管、搬送时的氧化皮剥离（基材铁表面的露出）造成的生锈将得到抑制，锈难以发生，并且通过机械除鳞能够良好地进行氧化皮除去。

[0025] 附图说明

[0026] 图 1 是表示基材铁和氧化皮的构造的模式图。

[0027] 图 2 是表示基材铁和氧化皮的界面构造的模式图。

[0028] 具体实施方式

[0029] 在钢线材的制造工序中的热轧后的冷却过程中，基于基材铁与氧化皮的热膨胀量的差而产生的压缩应力在氧化皮内发生，冷却途中和线材卷保 管、搬送时氧化皮自然剥离，成为生锈的原因。另外，在实施拉丝前虽然会以 MD（机械除鳞）法除去氧化皮，但若氧

化皮残存，则使拉模寿命劣化，因此期望一种具有如下氧化皮性状的钢线材，即在工序途中和保管、搬送时不会使之剥离，而在 MD 时稳定剥离。

[0030] MD 法是对线材施加应变而在氧化皮内或线材与氧化皮的界面形成龟裂以使氧化皮剥离的方法，作为现有的氧化皮的物性值，作为氧化皮组成 FeO 比率受到管理。这是由于 FeO 的强度比 Fe_2O_3、Fe_3O_4 低，因此认为具有更高的 FeO 的氧化皮组成较有利。但是，为了提高 FeO 比率，一般需要以高温形成二次氧化皮，氧化皮变厚，氧化皮损失变多。因此，使之与薄且高 FeO 比率的氧化皮性状这样相反的特性并立极其困难。

[0031] 然而，本发明者们就氧化皮性状与氧化皮的紧密性和基于 MD 进行的氧化皮剥离性的关系进行了锐意详细的研究，其结果发现，作为内层氧化皮，若使具有无规则的结晶方位，由微细晶粒构成的 FeO（方铁体 wustite）层生成，则氧化皮的剥离力高，若在 MD 时施加应变则容易剥离，此外若在内层氧化皮和钢材的界面部使 Fe_2SiO_4（硅酸铁 fayalite）层形成，则热轧后的冷却中和保管、搬送时氧化皮不会剥离。

[0032] 即，使具有无规则的结晶方位，由微细晶粒构成的 FeO 层在内层（基材铁内）形成时，若在 MD 时施加应变，则龟裂便会从基材铁 / 氧化皮界面的脆的硅酸铁发生，因为 FeO 层自身强度也弱，所以氧化皮层容易被破坏，剥离成为箔状氧化皮。因此，在线材的表面不会微细地残留有粉碎的氧化皮粉，所以在拉丝工序中也不会引起因润滑不良导致瑕疵发生，拉模寿命劣化等问题。另外，因为硅酸铁会提高氧化皮的紧密性，所以还有在热轧后的冷却中和保管、搬送时氧化皮不会剥离这样的优点。本发明者们锐意研究的结果是得到了以上这样的结论。

[0033] 本发明基于以上这样的结论而完成，涉及钢线材。如此完成的本发明的钢线材，如前述是如下这种钢线材，其中，在含有 C :0.05 ～ 1.2 质量％、Si :0.01 ～ 0.50 质量％、Mn :0.1％～ 1.5 质量％、P :0.02 质量％以下（含 0％）、S :0.02 质量％以下（含 0％）、N :0.005 质量％以下（含 0％）、余量由铁和不可避免的杂质构成的钢的表面，作为内层氧化皮形成有由具有无规则的方位的微细晶粒构成的 FeO 层，在所述内层氧化皮的 FeO 层 与钢的界面形成有厚度 :0.01 ～ 1.0μm 的 Fe_2SiO_4 层，所述内层氧化皮的厚度是氧化皮总体厚度的 1 ～ 40％（第一发明）。

[0034] 本发明的钢线材，如以上的发现等表明的，在热轧后的冷却中和保管、搬送时氧化皮难以剥离，在 MD（机械除鳞）时氧化皮剥离性良好，MD 性优异。因此，根据本发明的钢线材，在热轧后的冷却中和保管、搬送时的氧化皮剥离（基材铁表面的露出）造成的生锈得到抑制，锈难以发生，并且能够通过 MD 良好地进行氧化皮除去。

[0035] 即，本发明的钢线材，硅酸铁层会提高氧化皮层整体的紧密性，并且在 MD 时从强度弱的内层氧化皮优先被破坏，因此氧化皮能够有效率地被除去，能够使耐锈性和 MD 性并立。如此因此氧化皮层整体的紧密性好，所以在热轧后的冷却中和保管、搬送时的氧化皮的自然剥离得到抑制。另外，因为 MD 性优异，所以在 MD 时氧化皮容易剥离，另外，即使氧化皮很薄也能够使剥离性良好，氧化皮损失少，因此能够维持高成品率。此外，因为 MD 时的氧化皮剥离容易，所以简便的除鳞装置就能够确保充分的剥离性，难以发生因氧化皮的剩余造成的线材表面瑕疵和润滑不良，在线材二次制造中能够取得稳定的拉丝状态，可以制造品质高的钢线。

[0036] 以下，对于本发明的钢线材的成分上的数值限定理由（各成分的含量限定的理

由）和优选的含量等进行说明。

[0037] （C :0.05 ～ 1.2% ）

[0038] C 是决定钢的机械的性质的主要元素。为了确保钢线材的必要强度，C 量至少需要含有 0.05 质量%（重量%）。另一方面，若 C 量过多，则线材制造时的热加工性劣化，因此考虑到热加工性而使上限为 1.2%。因此，C :0.05 ～ 1.2 质量%（以下也记为%）。

[0039] （Si :0.01 ～ 0.50% ）

[0040] Si 是用于钢的脱氧所需要的元素，Si 含量过少时，$FexSiO_4$（硅酸铁）的生成不充分，因此下限为 0.01%。另一方面，若 Si 过剩地添加，则 Fe_2SiO_4（硅酸铁）过剩生成，Fe_2SiO_4 层的厚度超过 1.0μm，除了机械除鳞性显著劣化以外，还会产生表面脱碳层的生成等问题，因此使上限为 0.5%。因此 Si :0.01 ～ 0.5%。

[0041] （Mn :01% ～ 15% ）

[0042] Mn 确保钢的淬火性，对提高强度是有用的元素。为了有效地发挥这一作用而需要添加 0.1% 以上。但是，若过剩地添加，则在热轧后的冷却过程中发生偏析，容易发生对拉丝加工性有害的马氏体等过冷组织，因此需要使之在 1.5% 以下。因此 Mn :0.1% ～ 1.5%。

[0043] （P :0 ～ 0.02% ）

[0044] P 是使钢的韧性、延性劣化的元素，为了防止拉丝工序等之中的断线，需要使 P 量的上限为 0.02%。因此，P 含量为 0.02% 以下（不含 0%）。优选 P 含量为 0.01% 以下，更优选 P 含量为 0.005% 以下。

[0045] （S :0 ～ 0.02% ）

[0046] S 与 P 一样，也是使钢的韧性、延性劣化的元素，为了防止在拉丝和其后的捻线工序中的断线，需要使 S 量的上限为 0.02%。因此，S 含量为 0.02% 以下（不含 0%）。优选 S 含量为 0.01% 以下，更优选 S 含量为 0.005% 以下。

[0047] （N :0 ～ 0.005% ）

[0048] 因为 N 使线材的韧性、延性劣化，所以 N 含量为 0.005% 以下（含 0%）。

[0049] 还有，为了进一步提高 MD 性和强度等特性，推荐添加下述元素，另外，推荐如下述这样抑制 Al、Mg、N 等的含量。

[0050] （Cr :超过 0% 但在 0.3% 以下和 / 或 Ni :超过 0% 但在 0.3% 以下）

[0051] Cr、Ni 均是提高淬火性而有助于强度提高的元素。为了发挥这一作用，优选添加 Cr 和 Ni。但是，若过剩地添加，则除了马氏体容易发生以外，氧化皮的紧密性过剩地提高，难以通过机械除鳞处理氧化皮，因此优选 Cr :超过 0% 但在 0.3% 以下和 / 或 Ni :超过 0% 但在 0.3% 以下（第三发明）。这些元素可以单独添加，也可以并用。

[0052] （Cu :超过 0% 但在 0.2% 以下）

[0053] Cu 具有促进氧化皮剥离而使 MD 性提高的效果。为了发挥这一作用而推荐添加 Cu。但是，若过剩地添加，则氧化皮剥离过度促进，从而在轧制中剥离，除了使其剥离面发生薄的紧贴氧化皮以外，在线材卷保管中还会生锈，因此优选使 Cu 含量的上限为 0.2%（第四发明）。

[0054] （4B 族元素的 1 种以上 :合计超过 0% 但在 0.1% 以下）

[0055] 4B 族元素（Nb、V、Ti、Hf、Zr）析出微细的碳氮化物，是有助于高 强度化的元素。为了有效地发挥这样的作用效果，优选添加 4B 族元素的 1 种以上，特别是优选添加合计

0.003％以上。但是，若过剩地添加，则延性劣化，因此优选 4B 族元素的 1 种以上合计为 0.1％以下（第五发明）。这些元素可以单独添加，也可以并用。

[0056] （B：0.0001 ～ 0.005％）

[0057] 已知 B 作为固溶在钢中的游离 B 存在，由此抑制第 2 层铁素体的生成，特别是为了制造需要抑制纵裂纹的高强度线材，B 的添加有效。为了得到这样的作用效果，优选添加 B：0.001％以上。但是，若添加超过 0.005％则使延性劣化，因此优选 B：0.005％以下（第六发明）。

[0058] （Al：超过 0％但在 0.1％以下）

[0059] Al 作为脱氧剂有效，但若过剩添加，则 Al_2O_3 等氧化物系夹杂物大量发生，断线多发。从这一点出发，优选 Al：0.1％以下（第七发明）。

[0060] （Mg：超过 0％但在 0.01％以下）

[0061] Mg 作为脱氧剂有效，但若过剩添加，则 $MgO-Al_2O_3$ 等氧化物系夹杂物大量发生，断线多发。从这一点出发，优选 Mg 含量的上限为 0.01％（第八发明）。

[0062] （Ca：超过 0％但在 0.01％以下）

[0063] Ca 是对提高钢材的耐腐蚀性有效的元素。但是，若过剩含有，则加工性劣化，因此优选 Ca 含量的上限为 0.01％（第八发明）。

[0064] 以下说明本发明的钢线材的钢表面的氧化皮构造和数值限定理由（氧化皮厚度等的限定的理由）等。

[0065] 图 1 ～ 2 中显示氧化皮的构造的模式图。为了成为本发明的耐锈性（热轧后的冷却中和保管、搬送时的氧化皮的剥离难度，即紧密性）和 MD 性（MD 时的氧化皮剥离性）优异的钢线材，需要使由具有无规则的结晶方位的微细粒构成的 FeO 层作为内层氧化皮（形成于基材铁内的氧化皮）生成，使薄的 Fe_2SiO_4 层在内层氧化皮与钢（基材铁）的界面生成。

[0066] 通常占氧化皮的大部分的是 FeO（方铁体），FeO（方铁体）作为外层氧化皮（在基材铁表面生成的氧化皮）成长时，FeO 的成长的主方位为 {100}。外层氧化皮中的 FeO（方铁体）主方位 {100} 的比例（构成外层氧化皮的全部晶粒中所占的具有 {100} 方位的晶粒的比例）大体为 20％以上。 另一方面，构成内层氧化皮的 FeO（方铁体）晶粒总体中所占的 {100} 方位的比例为 10％以下。因此，根据 EBSP(Electron Back Scattering Pattern) 分析结晶的方位，由此可以区别外层氧化皮和内层氧化皮。

[0067] 氧化皮的集合组织对氧化皮的剥离性大有影响。在作为氧化皮的成长方位的 {100} 面的结晶中，若成长速度不同的 {111}、{110} 面的晶粒增加，则成为方位无规则的微细结晶组织，氧化皮内的压缩应力增加，氧化皮的剥离力高，MD 性提高。

[0068] 发明者们对于既使通过 MD 进行的氧化皮的剥离性提高，在热轧后的冷却中和保管、搬送时氧化皮又不会剥离的氧化皮的构造进行了研究。其结果可知，若在水蒸气等的高露点气氛中生成氧化皮，则由成长方位不同的具有无规则的方位的微细晶粒构成的 FeO 层作为内层在基材铁内生成，并且通过基材铁内的 SiO_2 与水蒸气的反应（2〔Fe〕+〔SiO_2〕+2〔H_2O〕=〔Fe_2SiO_4〕+2〔H_2〕）而在内层氧化皮（FeO）与基材铁的界面生成 Fe_2SiO_4 层。此外还发现，借助内层氧化皮（FeO）的效果，MD 性提高，并且 Fe_2SiO_4 使氧化皮的紧密性增加，在热轧后的冷却中和保管、搬送时氧化皮不会脱落。

[0069] 内层氧化皮的厚度相对于氧化皮整体厚度（外层氧化皮＋内层氧化皮）的比例优

选为 1 ～ 40％。低于 1％时，内层氧化皮的生成不充分，MD 性得不到改善。另一方面，若超过 40％，则内层氧化皮过多生成，整体的氧化皮厚度过度增加，因此除了氧化皮损失增加以外，氧化皮无法充分处理，反而使 MD 性恶化。因此，内层氧化皮的厚度为氧化皮整体厚度的 1 ～ 40％。

[0070] 构成上述构成内层氧化皮的晶粒的最大粒径 (Dmax) 和平均粒径 (Dave) 越微细，成长方位不同的晶粒的比例越增加，氧化皮的剥离性 (MD 性) 也提高。平均粒径 (Dave) 优选为 2.0μm 以下，最大粒径 (Dmax) 优选为 5.0μm 以下 (第二发明)。还有，外层氧化皮为 5 ～ 15μm 左右的大粒相对于基材铁表面垂直成长。

[0071] 为了提高热轧后的冷却中和保管、搬送时的氧化皮的紧密性，需要很薄地生成 Fe_2SiO_4 层。为了发挥该紧密性提高效果，而在内层氧化皮与钢的界面使厚度 :0.01 ～ 1.0μm 的 Fe_2SiO_4 层形成。紧密性提高效果在 Fe_2SiO_4 层的厚度低于 0.01μm 时无法发挥，若超过 1.0μm 则与钢的紧密性 过高，不能通过 MD 除去。因此，Fe_2SiO_4 层的厚度 :0.01 ～ 1.0μm。

[0072] 如前述，若在水蒸气等高露点气氛中生成氧化皮，则由具有无规则方位的微细晶粒构成的 FeO 层作为内层氧化皮在基材铁内生成，该内层氧化皮 (FeO) 与基材铁的界面有 Fe_2SiO_4 层生成。这时，为了充分得到内层氧化皮所需要的气氛的露点为 30 ～ 80℃。时间为 2 秒以内即可，若超过 2 秒则四氧化三铁 (magnetite) 化推进，内层氧化皮 (FeO) 减少，MD 性恶化。

[0073] 【实施例】

[0074] 以下说明本发明的实施例和比较例。还有，本发明并不受该实施例限定，在能够符合本发明的宗旨的范围也可以适当加以变更实施，这些均包含在本发明的技术的范围内。

[0075] 采用表 1 ～ 2 所示的组成的板坯，以如下方式制造钢线材。首先，加热板坯并轧制。即，为了抑制加热炉内的硅酸铁的生成，以 800 ～ 900℃的低温加热 30 分钟以内，其后以 5℃ /min 以上进行急速加热至 1100 ～ 1200℃并从加热炉内取出，之后立刻进行 3MPa 以上的高压水除鳞，进行通常的热轧 (粗轧～精轧)。

[0076] 为了充分地使内层氧化皮生成，在上述热轧的精轧后，在上述热轧中的精轧后立刻以 3MPa 以上的高压水进行除鳞，充分地除去氧化皮后，在高露点气氛中进行 2 秒以内的氧化而使内层氧化皮生成。其后，冷却至 750 ～ 1000℃卷取线材。在将卷取的线材分开依次落到传输带上时，再度在高露气氛中使线材表面氧化，并立即以 1℃ /sec 以上、优选为 5℃ / sec 以上的速度冷却到 600℃左右，由此在保持了高的 FeO 比率的状态下 (表面被氧化而不会变化为 Fe_3O_4，因此内层氧化皮不会减少)，能够得到期望的厚度的内层氧化皮和 Fe_3O_4 层。

[0077] 表 3 中表示上述钢线材的制造条件。即，上述板坯的加热的温度 (均热温度) 和时间、此加热后的急速加热时的升温速度及从加热炉的取出温度显示在表 3 的加热炉条件一栏中。上述精轧后的高压水除鳞后的高露点气氛下的氧化 (以下也称为精轧后的高露点气氛下的氧化) 时的气氛的露点和氧化的时间显示在表 3 的高露点氧化条件 / 精轧后一栏中。线材的卷取温度、卷取的线材在高露气氛下的氧化 (以下也称为卷取后的高露点气氛下的氧化) 时的气氛的露点及此氧化后的冷却速度显示在表 3 的高露点氧化条件、卷取后的一栏中。还有，表 3 的 (e)、(h) 的情况为精轧后和卷取后的高露点气氛下的氧化时的气氛的露点过高，不适合，(f)、(g) 的情况是该氧化时的气氛的露点过低，不适合。(d) 的情况

是粗轧后的高露点气氛下的氧化时的氧化时间过长，不适合，表面氧化进行，四氧化三铁化推进，内层氧化皮 (FeO) 减少，MD 性恶化。

[0078] 以下述方式调查上述钢线材的性状。内层、外层氧化皮的区别使用EBSP(Electron Back Scattering Pattern) 进行方位的分析调查。具体来说，以 {100} 方位的比例为 20％以上的层作为外层氧化皮，10％以下的层作为内层氧化皮。在此使用的装置是日立制作所制 SU-70 场放射型扫描电子显微镜 (FE-SEM)，以测定阶跃 (step) 为 0.05μm，加速电压：15kV 进行测定。从上述钢线材各三个中各提取 1 个，在 10000 倍的视野中进行 EBSP 测定，分别求得内层氧化皮的最大粒径、平均粒径，求得其平均值。

[0079] Fe_2SiO_4 层的生成状态，是从线材卷的前端、中央、后端各 1 处提取剖面观察用试料，由各试料用电子显微镜 (FE-SEM) 在 20000 倍的视野中各拍摄 4 处，测定 Fe_3O_4 层的厚度，求得平均值。

[0080] 热轧刚结束的线材的氧化皮的剥离状态（氧化皮的紧密性），是从线材卷的前端、中央部、后端分别提取 250mm 长的线材各 3 个，数码照相机拍摄内周面的表面外观，通过图像分析处理软件计算氧化皮剥离的部分的面积率（％）并求得平均值。如果氧化皮的剥离率为 3％以下为合格。

[0081] 以下述方式调查上述钢线材的 MD 性。将上述钢线材切割成 250mm 的长度后，夹盘间距离为 200mm 十字头的位移至 12mm 施加拉伸载荷（施加 4％的拉伸应变），其后从夹盘中取出。从该夹盘取出后鼓风以吹飞线材表面的氧化皮，其后，切割成 200mm 长进行重量测定并求得重量 (W1)，将该试样浸渍到盐酸中，使附着到线材表面的氧化皮完全剥离，再度测定重量，求得重量 (W2)。根据下式 (1) 由该重量测定的值求得残留氧化皮量（氧化皮残留量）。该氧化皮残留量越多 MD 性越差，该氧化皮残留量为 0.05 质量％（重量％ (wt％)）以下的判定为 MD 性良好。

[0082] 残留氧化量（重量％）＝ 100×(W1-W2)/W1……式 (1)

[0083] 上述测定的结果显示在表 4 ～ 6。由表 4 ～ 6 可知，No. 1、No. 2、4 ～ 28、30 ～ 32、34、35、37 ～ 39、41、42、44、45、48、51 的情况，因为加热炉条件（即，板坯的加热温度和加热时间）、精轧后的高露点气氛下的氧化的条件及卷取后的高露点气氛下的氧化的条件适当，所以满足作为本发明的钢线材的要件的内层氧化皮厚度（氧化皮的整体厚度的 1 ～ 40％）的内层氧化皮形成，并且在内层氧化皮与钢材的界面，满足作为本发明的钢线材的要件的 Fe_2SiO_4 层厚度 (0.01 ～ 1.0μm) 的 Fe_2SiO_4 层生成，在热轧后的冷却中和保管、搬送时具有紧密性良好的氧化皮，氧化皮难以剥离，在 MD 时氧化皮剥离性良好，MD 性优异（均为本发明的实施例）。即，这些情况下，热轧刚结束的线材的氧化皮的剥离率（轧制材的氧化皮剥离率）在 3％以下为合格，MD 性调查试验中的氧化皮残留量为 0.05wt％以下，MD 性良好。

[0084] No. 29 的情况是，精轧后的高露点气氛下的氧化时氧化时间过长，FeO 向 Fe_3O_4 的氧化进行，内层氧化皮 (FeO) 减少，因此 MD 性恶化。即，内层氧化皮厚度小，因为不满足作为本发明的钢线材的要件的内层氧化皮厚度（氧化皮的整体厚度的 1 ～ 40％），所以 MD 性调查试验中的氧化皮残留量超过 0.05wt％，MD 性不良。

[0085] No. 33 的情况是，因为线材的卷取温度高，所以卷取后的高露点气氛下的氧化时的温度过高，因此，外层、内层氧化皮双方过剩地生成，虽然 MD 性良好，但轧制后的氧化皮脱落剧烈，锈发生。即，内层氧化皮厚度大，因为不满足作为本发明的钢线材的要件的内层氧

化皮厚度（氧化皮的整体厚度的 1 ～ 40％），所以轧制材的氧化皮剥离率超过 3％，不合格（比较例）。

[0086] No. 36 的情况是，精轧后的高露点气氛下的氧化时的露点过高，内层氧化皮过剩生成，虽然 MD 性良好，但是轧制后的氧化皮脱落剧烈，锈发生。即，内层氧化皮厚度大，因为不满足作为本发明的钢线材的要件的内层氧化皮厚度（氧化皮的整体厚度的 1 ～ 40％），所以轧制材的氧化皮剥离率超过 3％，不合格（比较例）。

[0087] No. 40 的情况是，加热炉内的均热温度过高，在加热炉内硅酸铁过剩生成，MD 性恶化。即 Fe_2SiO_4 层厚度大，因为不满足作为本发明的钢线材的要件的 Fe_2SiO_4 层厚度 (0.01 ～ 1.0μm)，所以在 MD 调查试验中的氧 化皮残留量超过 0.05wt％，MD 性不良（比较例）。

[0088] No. 3、43 的情况是，卷取后的高露点气氛下的氧化时的露点过高，内层氧化皮过剩生成，虽然 MD 性良好，但是轧制后的氧化皮脱落剧烈，锈发生。即，内层氧化皮厚度大，因为不满足作为本发明的钢线材的要件的内层氧化皮厚度（氧化皮的整体厚度的 1 ～ 40％），所以轧制材的氧化皮剥离率超过 3％，不合格（比较例）。

[0089] No. 46 的情况是，精轧后的高露点气氛下的氧化时的露点过低，内层氧化皮的生成少，并且硅酸铁的生成少，MD 性和耐锈性都恶化。即，Fe_2SiO_4 层厚度小，因为不满足作为本发明的钢线材的要件的 Fe_2SiO_4 层厚度 (0.01 ～ 1.0μm)，所以轧制材的氧化皮剥离率超过 3％，不合格，另外，内层氧化皮厚度小，因为不满足作为本发明的钢线材的要件的内层氧化皮厚度（氧化皮的整体厚度的 1 ～ 40％），所以在 MD 调查试验中的氧化皮残留量超过 0.05wt％，MD 性不良（比较例）。

[0090] No. 47 的情况是，因为是高温卷取，所以卷取后的高露点气氛下的氧化时的温度过高，因此外层、内层氧化皮双方过剩地生成，虽然 MD 性良好，但是轧制后的氧化皮脱落剧烈，锈发生。即，内层氧化皮厚度大，因为不满足作为本发明的钢线材的要件的内层氧化皮厚度（氧化皮的整体厚度的 1 ～ 40％），所以轧制材的氧化皮剥离率超过 3％，不合格（比较例）。

[0091] No. 49 的情况是，卷取后的高露点气氛下的氧化时的露点过低，内层氧化皮的生成少且硅酸铁的生成少，MD 性和耐锈性都恶化。即，Fe_2SiO_4 层厚度小，因为不满足作为本发明的钢线材的要件的 Fe_2SiO_4 层厚度 (0.01 ～ 1.0μm)，所以轧制材的氧化皮剥离率超过 3％，不合格，另外，内层氧化皮厚度小，因为不满足作为本发明的钢线材的要件的内层氧化皮厚度（氧化皮的整体厚度的 1 ～ 40％），所以在 MD 调查试验中的氧化皮残留量超过 0.05wt％，MD 性不良（比较例）。

[0092] No. 50 的情况是，从加热炉取出温度过高，硅酸铁过剩生成，MD 性恶化。即，Fe_2SiO_4 层厚度大，因为不满足作为本发明的钢线材的要件的 Fe_2SiO_4 层厚度 (0.01 ～ 1.0μm)，所以在 MD 调查试验中的氧化皮残留量超过 0.05wt％，MD 性不良（比较例）。

[0093] 【表 1】（质量％）

[0094]

钢种	C	Si	Mn	P	S	N	Cr	Ni	Cu	Al	B	其他
A-1	0.43	0.15	0.87	0009	0.005	0.003	-	-	-	-	-	-
A-2	0.43	0.15	087	0.009	0.005	0.003	0.24	-	-	-	-	-
A-3	0.43	0.15	087	0.009	0.005	0.003	-	0.17	-	-	-	-
A-4	0.43	0.15	0.87	0.009	0.005	0.003	-	-	0.13	-	-	-
A-5	0.43	0.15	0.87	0.009	0.005	0.003	-	-	-	0.036	-	-

A-6	0.43	0.15	0.87	0.009	0.005	0.003	-	-	-	-	7E-04	-
A-7	0.43	0.15	0.87	0.009	0.005	0.003	-	-	-	-	-	Ca = 0.006
A-8	0.43	015	0.87	0.009	0.005	0.003	-	-	-	-	-	Mg = 0002
A-9	0.43	0.15	0.87	0.009	0.005	0.003	-	-	-	-	-	Nb = 0.01
A-10	043	0.15	0.87	0.009	0.005	0.003	-	-	-	-	-	V = 0.07
A-11	0.43	0.15	0.87	0.009	0.005	0.003	-	-	-	-	-	Ti = 0.05
A-12	0.43	0.15	0.87	0.009	0.005	0.003	-	-	-	-	-	Hf = 0.07
A-13	0.43	0.15	0.87	0.009	0.005	0.003	-	-	-	-	-	Zr = 0.06
A-14	0.43	0.15	0.87	0.009	0.005	0.003	0.15	0.03	-	-	-	-
A-15	0.43	0.15	0.87	0.009	0.005	0.003	0.08	0.13	0.07	-	-	-
A-16	0.43	0.15	0.87	0.009	0.005	0.003	0.11	009	-	0.011	-	-
A-17	0.43	0.15	0.87	0.009	0.005	0.003	0.08	0.25	-	-	0.001	-

[0095] 【表 2】(质量%)

[0096]

钢种	C	Si	Mn	P	S	N	Cr	Ni	Cu	Al	B	其他
A-18	0.43	0.15	0.87	0.009	0.005	0.003	0.17	0.08	-	-	-	Ti=0.07
A-19	0.43	0.15	0.87	0.009	0.005	0.003	0.14	-	0.05	-	-	-
A-20	0.43	0.15	0.87	0.009	0.005	0.003	0.25	-	0.14	0.028	-	-
A-21	0.43	0.15	0.87	0.009	0.005	0.003	-	0.15	0.09	-	-	-
A-22	0.43	0.15	0.87	0.009	0.005	0.003	-	0.28	0.17	0.035	-	-
A-23	0.43	0.15	0.87	0.009	0.005	0.003	-	0.12	0.06	-	0.0009	-
A-24	0.43	0.15	0.87	0.009	0.005	0.003	-	0.07	0.15	-	-	Hf=0.05
B	0.05	0.06	0.16	0.002	0.006	0.0014	-	-	-	0.014	0.0002	Mg=0.003
C	0.16	0.09	0.43	0.004	0.001	0.0027	0.13	0.01	-	0.023	-	-
D	0.33	0.31	0.78	0.002	0.003	0.0011	-	-	-	-	-	Ti=0.02
E	0.62	0.33	0.69	0.002	0.004	0.0013	-	0.03	0.03	0.001	0.0006	Ti=0.03,Nb=0.02
F	0.85	0.28	0.53	0.002	0.003	0.0020	0.03	-	0.02	0.032	-	—
G	0.91	0.25	0.64	0.002	0.003	0.0012	0.15	0.28	0.03	-	-	Ca=0.003
H	0.99	0.31	0.54	0.005	0.003	0.0011	0.26	0.02	0.16	0.002	0.0021	Ti=0.02,Hf=0.02
I	1.19	0.32	0.98	0.002	0.001	0.0020	0.03	0.14	0.12	0.001	0.0034	V=0.03
J	1.03	0.49	1.3	0.001	0.004	0.0021	0.21	0.13	0.03	0.004	0.0004	Zr=0.02,Nb=0.04

[0097] 【表 3】

[0098]

记号	加热炉条件				高露点氧化条件					参考(本发明例得到的为○，其他的为×)
					精轧后		卷取后			
	均热温度（℃）	时间(min)	急速加热时的升温速度(℃/min)	取出温度(℃)	露点（℃）	时间（sec）	温度	露点（℃）	冷却速度(℃/s)	
a	850	25	15	1120	59	0.3	765	64	1	○
b	805	18	25	1200	51	0.7	900	52	7	○
c	890	15	10	1180	40	0.9	980	38	15	○
d	825	10	6	1100	53	2.8	920	47	10	×
e	845	15	13	1145	88	0.5	910	55	15	×
f	860	22	19	1180	23	0.7	870	48	10	×
g	900	10	7	1160	55	0.6	890	19	5	×
h	875	24	20	1190	58	0.3	850	83	8	×
i	836	19	28	1186	42	0.9	1050	53	8	×
j	1050	25	7	1150	55	0.5	790	56	3	×
k	870	22	10	1300	38	0.9	865	64	10	×

[0099] 【表 4】

[0100]

No.	钢种	制造条件	氧化批全体(外层＋内层)厚度（μm）	内层氧化皮厚度（μm）	内层氧化皮的比例、晶粒直径、{1 0 0}方位的比例				Fe_2SiO_4层的厚度（μm）	氧化皮特性		
					内层氧化皮的比例（%）	Dmax（μm）	Dave (μm)	{100}的比例(%)		轧制材的氧化皮剥离率(%)	MD 产生的氧化皮的残留量(wt%)	参考
1	A-1	a	8	1.1	13	0.23	0.08	3.6	0.09	2.1	0.006	实施例
2	A-1	b	9	1.3	14	0.41	0.11	4.7	0.15	1.6	0.005	实施例
3	A-1	h	10	5.2	52	3.2	0.9	7.6	0.19	10.2	0.001	比较例
4	A-2	c	7	0.9	13	0.71	0.51	4.1	0.05	0.8	0.008	实施例

[0101]

5	A-3	a	8	0.9	11	0.54	0.25	3.8	0.03	2.4	0.009	实施例
6	A-4	c	10	1.3	13	0.82	0.39	3.1	0.07	0.5	0.011	实施例
7	A-5	a	9	1.5	17	0.46	0.26	4.4	0.08	1.5	0.014	实施例
8	A-6	b	8	0.8	10	0.23	0.14	5.6	0.11	0.8	0.008	实施例
9	A-7	b	8	1.6	20	0.96	0.68	5.9	0.07	0.6	0.002	实施例
10	A-8	c	7	1.2	17	0.55	0.31	6.4	0.05	1.1	0.015	实施例
11	A-9	a	9	0.9	10	0.33	0.12	4.8	0.08	1.7	0.021	实施例
12	A-10	b	8	0.7	9	0.26	0.09	3.5	0.16	0.8	0.013	实施例
13	A-11	c	9	1.6	18	0.78	0.45	4.9	0.11	0.9	0.004	实施例
14	A-12	b	10	1.8	18	0.99	0.57	5.2	0.08	2.8	0.007	实施例

[0102] 【表 5】

[0103]

No.	钢种	制造条件	氧化批全体（外层＋内层）厚度(μm)	内层氧化皮厚度（μm）	内层氧化皮的比例、晶粒直径、{100}方位的比例				Fe_2SiO_4层的厚度（μm）	氧化皮特性		
					内层氧化皮的比例（%）	Dmax（μm）	Dave (μm)	{100}的比例(%)		轧制材的氧化皮剥离率(%)	MD产生的氧化皮的残留量(wt%)	参考
15	A-13	c	11	2.1	19	1.4	0.66	6.7	0.03	2.1	0.015	实施例
16	A-14	a	10	1.3	13	0.72	0.34	3.8	0.08	1.8	0.013	实施例
17	A-15	b	8	0.8	10	0.21	0.09	3.2	0.1	0.8	0.024	实施例
18	A-16	b	7	0.6	9	0.15	0.08	2.8	0.07	1.4	0.018	实施例
19	A-17	c	9	0.8	9	0.43	0.28	3.6	0.04	0.6	0.009	实施例
20	A-18	a	10	1.9	19	1.1	0.63	4.8	0.15	2.3	0.016	实施例
21	A-19	b	9	1.4	16	0.88	0.42	5.3	0.12	1.3	0.023	实施例
22	A-20	c	8	1.1	14	0.53	0.35	3.7	0.07	1.9	0.016	实施例
23	A-21	c	8	1.2	15	0.46	0.19	2.9	0.04	1.6	0.006	实施例
24	A-22	a	12	1.7	14	0.75	0.58	3.4	0.08	2.6	0.005	实施例
25	A-23	b	10	1.4	14	0.64	0.47	2.5	0.06	2.4	0.004	实施例
26	A-24	c	8	0.6	8	0.38	0.16	4.6	0.13	0.8	0.007	实施例
27	B	b	13	0.3	2	0.23	0.15	5.4	0.06	2.5	0.008	实施例
28	B	a	8	0.6	7	0.35	0.21	2.2	0.12	0.7	0.012	实施例
29	B	d	11	0.03	0.3	-	-	-	0.09	1.4	0.19	比较例

[0104]

30	C	a	9	0.3	3	0.15	0.09	2.9	0.07	2.2	0.021	实施例
31	C	b	12	0.6	5	0.54	0.33	7.2	0.02	0.5	0.014	实施例
32	D	b	9	0.7	8	0.7	0.43	6.1	0.05	1.1	0.009	实施例

[0105] 【表 6】

[0106]

No.	钢种	制造条件	氧化批全体（外层＋内层）厚度（μm）	内层氧化皮厚度（μm）	内层氧化皮的比例、晶粒直径、{1 0 0}方位的比例				Fe_2SiO_4层的厚度（μm）	氧化皮特性		
					内层氧化皮的比例（%）	Dmax（μm）	Dave（μm）	{100}的比例（%）		轧制材的氧化皮剥离率(%)	MD产生的氧化皮的残留量(wt%)	参考
33	D	i	30	16	52	6.1	2.7	3.8	0.18	9.1	0.001	比较例
34	E	a	10	0.9	9	0.82	0.46	2.6	0.23	1.8	0.013	实施例
35	E	b	7	1.1	15	0.7	0.32	4.5	0.09	0.8	0.009	实施例
36	E	e	12	5.4	45	3.8	1.9	5.8	0.02	6.2	0.001	比较例
37	F	a	10	1.6	16	1.3	0.5	4.3	0.34	2.3	0.01	实施例
38	F	b	9	1.8	20	1.5	0.5	4.9	0.42	1.9	0.008	实施例
39	F	c	14	5.4	39	4.9	1.8	6.2	0.66	1.4	0.038	实施例
40	F	j	13	3.5	26	2.7	1.1	3.4	2.5	0.3	0.3	比较例
41	G	b	8	2.2	26	2	0.56	7.6	0.03	1.6	0.014	实施例
42	G	c	7	2	30	2	0.7	3.9	0.49	0.2	0.012	实施例
43	G	h	9	4.4	49	2.5	1.4	8.4	0.59	4.9	0.001	比较例
44	H	c	7	2	29	2.1	0.5	6.5	0.68	1.4	0.008	实施例
45	H	b	8	2.8	35	1.8	0.9	7.2	0.59	0.2	0.004	实施例
46	H	f	8	0.04	0.5	-	-	-	0.005	5.6	0.055	比较例
47	H	i	9	5	56	10	5.5	7.3	0.98	6.3	0.001	比较例
48	I	b	7	1.7	24	1.4	0.35	6.2	0.12	0.7	0.018	实施例
49	I	g	8	0.01	0.1	-	-	-	0.007	4.2	0.22	比较例
50	J	k	28	10.1	36	2.2	0.8	7.8	1.2	2.2	0.11	比较例
51	J	c	9	2.3	25	1.5	0.4	8.6	0.92	0.7	0.013	实施例

[0107] 本发明的钢线材，因为在热轧后的冷却中和保管、搬送时氧化皮难以剥离，很难生锈，而在MD时氧化皮剥离性良好，MD性优异，所以能够极其适用为钢线制造用的钢线材（原材线）而非常地有用。

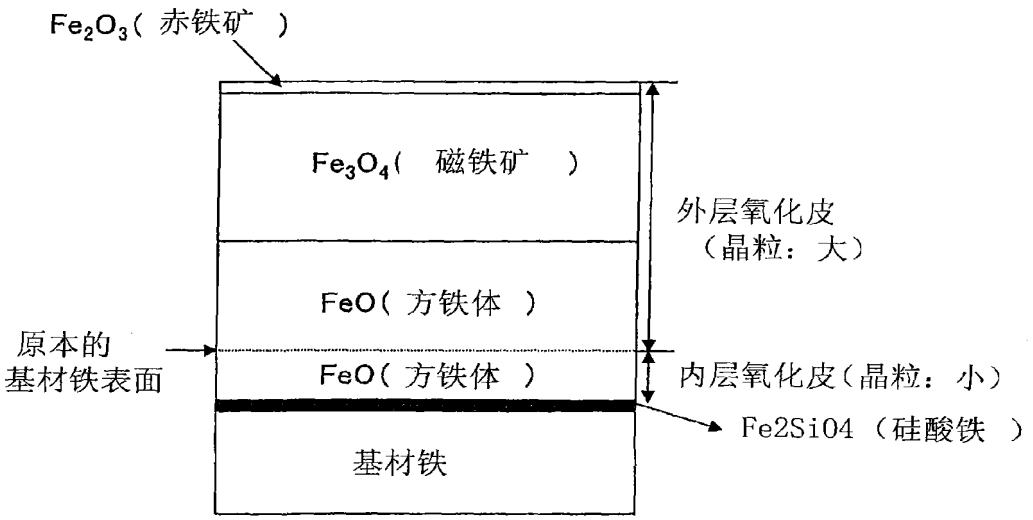
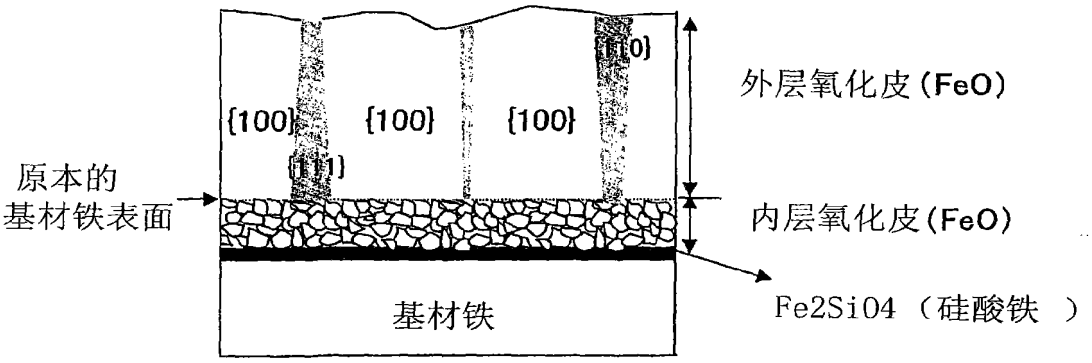


图 1



注：{110}是FeO（方铁体）的主方位

图 2