



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

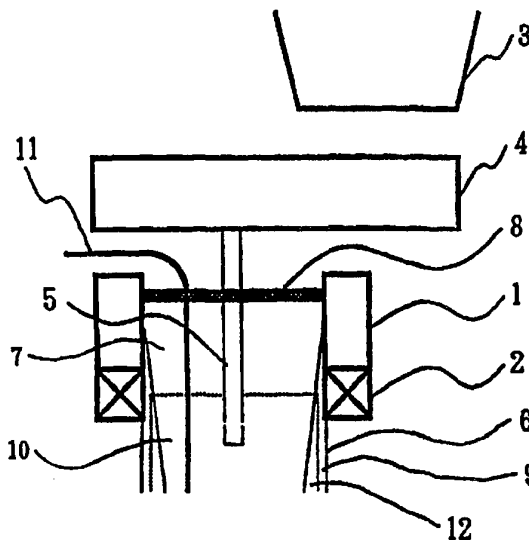
(51) 国際特許分類 6 C22C 38/14, B22D 11/00	AI	(11) 国際公開番号 WO 95/14794 (43) 国際公開日 1995年6月1日 (01.06.95)		
<table border="0"> <tr> <td data-bbox="161 436 810 1234"> (21) 出願出願番号 PCT/JP94/01964 (22) 国際出願日 1994年11月21日 (21. 11. 94) (30) 優先権データ 特願平5/314005 1993年11月22日 (22. 11. 93) JP 特願平5/325396 1993年12月22日 (22. 12. 93) JP 特願平6/277228 1994年10月18日 (18. 10. 94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区大手町2丁目6番3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) 小山一夫 (KOYAMA, Kazuo) [JP/JP] 竹内栄一 (TAKEUCHI, Eiichi) [JP/JP] 末広正芳 (SUEHIRO, Masayoshi) [JP/JP] 〒299-12 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 秋沢政光 (AKIZAWA, Masamitsu) 〒103 東京都中央区日本橋兜町12番1号 太洋ビル 秋沢内外国特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). </td> <td data-bbox="810 436 1469 1234"> 添付公開書類 国際調査報告書 </td> </tr> </table>			(21) 出願出願番号 PCT/JP94/01964 (22) 国際出願日 1994年11月21日 (21. 11. 94) (30) 優先権データ 特願平5/314005 1993年11月22日 (22. 11. 93) JP 特願平5/325396 1993年12月22日 (22. 12. 93) JP 特願平6/277228 1994年10月18日 (18. 10. 94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区大手町2丁目6番3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) 小山一夫 (KOYAMA, Kazuo) [JP/JP] 竹内栄一 (TAKEUCHI, Eiichi) [JP/JP] 末広正芳 (SUEHIRO, Masayoshi) [JP/JP] 〒299-12 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 秋沢政光 (AKIZAWA, Masamitsu) 〒103 東京都中央区日本橋兜町12番1号 太洋ビル 秋沢内外国特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	添付公開書類 国際調査報告書
(21) 出願出願番号 PCT/JP94/01964 (22) 国際出願日 1994年11月21日 (21. 11. 94) (30) 優先権データ 特願平5/314005 1993年11月22日 (22. 11. 93) JP 特願平5/325396 1993年12月22日 (22. 12. 93) JP 特願平6/277228 1994年10月18日 (18. 10. 94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区大手町2丁目6番3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) 小山一夫 (KOYAMA, Kazuo) [JP/JP] 竹内栄一 (TAKEUCHI, Eiichi) [JP/JP] 末広正芳 (SUEHIRO, Masayoshi) [JP/JP] 〒299-12 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba, (JP) (74) 代理人 弁理士 秋沢政光 (AKIZAWA, Masamitsu) 〒103 東京都中央区日本橋兜町12番1号 太洋ビル 秋沢内外国特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	添付公開書類 国際調査報告書			

(54) Title : CONTINUOUSLY CAST SLAB OF EXTREMELY LOW CARBON STEEL AND THIN EXTREMELY LOW CARBON STEEL SHEET IN WHICH SURFACE DEFECT RARELY OCCURS DURING STEEL SHEET MANUFACTURING STEP, AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME SLAB AND STEEL SHEET

(54) 発明の名称 鋼板製造工程における表面欠陥の少ない極低炭素鋼連続鋳造スラブおよび極低炭素薄鋼板ならびにそれらの製造方法

(57) Abstract

To provide a continuously cast IF slab and a thin IF steel sheet in which drawbacks encountered in a thin IF steel sheet, such as surface defect, manufacturing difficulty and a low strength are fundamentally eliminated, and a method of manufacturing the same slab and steel sheet. A continuously cast slab of extremely low carbon steel containing Si $\leq 1.5\%$, Mn $\leq 2.0\%$, P $\leq 0.15\%$, Al = 0.01 - 0.15 % and N $\leq 0.0050\%$ in mass ratio, a superficial layer containing 0.01 - 0.08 % of C as cementite, an inner layer containing C $\leq 0.0050\%$ and one or not less than two kinds of elements out of Ti = 0.02 - 0.10 %, Nb = 0.01 - 0.10 %, V = 0.02 - 0.10 % and Zr = 0.03 - 0.10 %, the carbon existing substantially in the form of carbides of these elements, the superficial layer preferably further containing B = 0.0001 - 0.0015 %, the rest comprising Fe and unavoidable impurities, and a thin steel sheet produced from the same slab; and a method of manufacturing the same slab and thin steel sheet combined with continuous casting powder, an electromagnetic brake or an alloy-adding wire. The IF steel and high-strength IF steel, which have been unable to be mass-produced, and unable to attain a high yield and perfect performance, have been improved and recognized as reliable basic metal materials.



(57) 要約

I F系薄鋼板の持つ表面欠陥、製造の困難さ、製品の低強度等の欠点を根本的に解決したI F系連続鑄造スラブと薄鋼板およびその製造方法を提供する。

質量割合で、 $Si \leq 1.5\%$ 、 $Mn \leq 2.0\%$ 、 $P \leq 0.15\%$ 、 $Al = 0.01 \sim 0.15\%$ 、 $N \leq 0.0050\%$ を含有し、さらに、表層は、セメントナイトとして存在するCを $0.01 \sim 0.08\%$ 含有し、内層は、 $C \leq 0.0050\%$ で、さらに $Ti = 0.02 \sim 0.10\%$ 、 $Nb = 0.01 \sim 0.10\%$ 、 $V = 0.02 \sim 0.10\%$ および $Zr = 0.03 \sim 0.10\%$ の1種または2種以上を含有し、炭素は実質的にこれら元素の炭化物として存在し、好ましくは表内層にさらに $B = 0.0001 \sim 0.0015\%$ を含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなる極低炭素鋼連続鑄造スラブ、およびそれから製造される薄鋼板ならびに連続鑄造パウダー、電磁ブレーキ、合金添加用ワイヤーを組み合わせた該スラブおよび該薄鋼板の製造方法。

(効果) 大量生産を阻害し、生産歩留を低下させ、さらに製品性能としても不完全であったI F鋼およびその高強度鋼を確固たる基礎金属材料に高めた。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
AT	オーストリア	ES	スペイン	LR	リベリア	SD	スーダン
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BF	ブルキナ・ファソ	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャード
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MW	マラウイ	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	US	米国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
CZ	チェッコ共和国	KR	大韓民国	PL	ポーランド	VN	ヴェトナム
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア		

明 細 書

発明の名称

鋼板製造工程における表面欠陥の少ない極低炭素鋼連続铸造スラブおよび極低炭素薄鋼板ならびにそれらの製造方法

技術分野

本発明は、鋼板製造工程における表面欠陥の少ない極低炭素鋼連続铸造スラブおよび極低炭素薄鋼板ならびにそれらの製造方法に関し、更に詳細には成形加工性に優れ、現在極めて多量に使用されている極低炭素薄鋼板に係わる。

したがって、この鋼板を製造する製鉄技術のみならず、これを使用する自動車、家電、建材等広い産業分野に関連する。

背景技術

(従来の技術)

製鋼で精錬後RH等の真空脱ガス装置で炭素を数10ppmまで減少させ、さらに残った炭素をTiやNb等の炭窒化物形成元素を添加して固定する極低炭素鋼、いわゆるIF鋼(インタースチシャルフリー鋼: Interstitial Free Steel)は深絞り性等の加工性に極めて優れており、自動車用を中心に現在では大量に使用されている。このIF鋼にPやMn等の固溶体強化元素を添加して強化したIF系高強度薄鋼板もまた、いまや、高強度薄鋼板の主力鋼種として確固たる地歩を占めている。しかしながら、このIF鋼はいくつかの製造上および製品としての欠点をもっている。

製造上の欠点に関しては表面疵が第1にあげられる。IF鋼は製鋼で真空脱ガスを行うが、C-O平衡上Oが高くなり、そのため脱酸を行う。この脱酸生成物を完全に取り去ることは難しく介在物となって残り易い。また、連続铸造での凝固が炭素をほとんど含まないため、固液共存域がほとんどなく温度変動等の不安定さが鋼スラブ品質の不安定さに直接結びつき、表面性状を劣化させる。さらに、IF鋼は純鉄成分に近く、 A_r 変態点が高くなり熱延仕上温度を高くせざるを

得ない。そのため、表面疵がどうしても発生する。このような深刻な状況は、日本鉄鋼協会の第126回秋季講演大会で「熱延及び厚板圧延における表面疵防止技術」の討論会が開かれ、その中でやはりIF鋼が中心課題として取り上げられていることから理解できる（例えば、日本鉄鋼協会講演概要集CAMP-ISI J, vol. 6, p. 1328-1331および同p. 1332-1335）。この討論会にもかかわらず、対策は現場的、対症療法的なもので抜本的解決には至っていない。

さらなる欠点として薄鋼板には、冷延鋼板、電気めっき鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板と表面処理の違いによりいくつかの種類があるが、その表面処理性にIF鋼は一般に敏感で、特に合金化溶融亜鉛めっきでは鋼中成分に強く影響される。そのため通常は、冷延鋼板と合金化溶融亜鉛めっき鋼板とではIF鋼の種類を分けているのが一般的である。例えば、合金化溶融亜鉛めっき鋼板には比較的亜鉛めっき特性の良好なNb添加IF鋼を、冷延鋼板では材質、特に深絞り性の指標であるランクフォード（以下r値と記す）が高いTi添加IF鋼を用いるといった使い分けが行われる。IF系高強度鋼板においても同様である。しかしながらこのような鋼種の細分化は鉄鋼業の基本である大量生産に反し、経済性を大幅に損なうことになった。

さらにまた、IF鋼は極低炭素鋼ゆえに溶接継手の熱影響部では健全な金属組織が再現されず、したがって、点溶接のように熱影響を受ける部位の強度あるいは疲労特性が劣化するという欠点も合わせ有する。この解決のために、例えば成分系を工夫するといった例（特公平4-2661号公報）があげられる。しかし成分系をそのために限定すると用途が限られるとか、加工性その他の観点からの成分系が生かせない等の欠点を持つ上、合金添加による経済性の損失もある。

なお、本発明のような複層を有する鋼板に関しては多くの特許が出願されている。例えば特開平4-191330号公報、特開平4-191331号公報には、少なくとも一層成分がC、Mn、Si、P等を多量に含む合金鋼で、耐デント性等高強度を有するものが示されている。

しかしながらこれらの発明は、表内層の実質的な機械的性質の変化をもたらすことで、強度・加工性等において新機能を引き出そうとするものである。したが

って一般的に表層厚みの割合が大きい。また、表層部が高強度になるように規定している。また、特公平6-47706号公報には、IF鋼において表面浸炭を行う技術が述べられているが、成品での浸炭層厚みが大きく、また、目的も本発明のような工程欠陥の解消を狙ったものではない。

なお、本発明のような複層を有する鋼板の製造方法に関しては、例えば、特開昭63-108947号公報は鑄型内に注入された異種の溶鋼金属を仕切る手段として静磁界を利用した方法を開示している。この方法においては、鑄造方向に直角な方向に鑄片全幅にわたって一様な密度の磁力線が延在するような静磁場を形成させ、この静磁場帯を境界としてその上下に異種の溶融金属を供給している。この静磁場によって上下溶鋼プール相互の混合が抑制される結果、上部の溶鋼プールの金属が表層に、下部の溶鋼プールの金属が内層に分離、凝固した複層鑄片を得ることができるようになった。

(解決しようとする課題)

本発明は、上記したIF系薄鋼板の各種欠陥、すなわち

1. IF鋼薄鋼板が炭素の少ない純鉄に近い成分であることに起因する表面疵、
 2. 表面処理の有無や差異による冷延鋼板、電気めっき鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板別の鋼種の細分化、そして
 3. 溶接部の疲労特性劣化等、製品強度の不足、
- を根本的に解消し、性能、経済性いずれから見ても名実ともに確固たる基礎材料に昇華することを目的とする。

発明の開示

上記問題点を解決するため、本発明は以下の(1)～(38)項記載のスラブおよび鋼板ならびにそれらの製造方法を採用する。

(1) 質量割合(以下成分含有量に対しては同じ)で、

$\text{Si} \leq 1.5\%$ 、

$\text{Mn} \leq 2.0\%$ 、

$$P \leq 0.15\%,$$

$$Al = 0.01 \sim 0.15\%,$$

$$N \leq 0.0050\%$$

を含有し、さらに、表層は、セメンタイトとして存在するCを0.01～0.08%含有し、内層は、 $C \leq 0.0050\%$ で、さらに

$$Ti = 0.02 \sim 0.10\%,$$

$$Nb = 0.01 \sim 0.10\%,$$

$$V = 0.02 \sim 0.10\%, \text{ および}$$

$$Zr = 0.03 \sim 0.10\%$$

の1種または2種以上を含有し、炭素は実質的にこれら元素の炭化物として存在し、残部Feおよび不可避免の不純物からなる熱延、冷延、焼鈍あるいは表面処理工程における表面欠陥の少ない極低炭素鋼連続鑄造スラブ。

(2) 表内層にさらに $B = 0.0001 \sim 0.0015\%$ を含有する(1)項記載の熱延、冷延、焼鈍あるいは表面処理工程における表面欠陥の少ない極低炭素鋼連続鑄造スラブ。

(3) 質量割合で、表層がセメンタイトとして存在する

$$C = 0.01 \sim 0.08\%,$$

$$Mn = 0.1 \sim 0.4\%,$$

$$P \leq 0.08\%,$$

$$Al = 0.01 \sim 0.10\%$$

を含有し、さらに必要に応じて

$$Ti = 0.01 \sim 0.08\% \text{ および}$$

$$Nb = 0.01 \sim 0.08\%$$

の1種または2種を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物からなり、そして内層が

$$C \leq 0.0050\%,$$

$$Mn = 0.1 \sim 0.4\%,$$

$$P \leq 0.08\%,$$

$$Al = 0.01 \sim 0.10\%$$

を含有し、さらに

$$Ti = 0.02 \sim 0.08\% \text{ および}$$

$$Nb = 0.01 \sim 0.08\%$$

の1種または2種を含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする請求項(1)記載の極低炭素鋼連続铸造スラブ。

(4) 表内層がさらに、 $B : 0.0001 \sim 0.0010\%$ を含有する(3)項記載極低炭素鋼連続铸造スラブ。

(5) スラブにおける表層部の厚みは両面併せて内層部の5～15%である(1)～(4)項の何れか一項記載の極低炭素鋼連続铸造スラブ。

(6) スラブにおける表層部の厚みは両面併せて内層部の5.0～9.0%である(5)項記載の極低炭素鋼連続铸造スラブ。

(7) 質量割合で、

$$Si \leq 1.5\%,$$

$$Mn \leq 2.0\%,$$

$$P \leq 0.15\%,$$

$$Al = 0.01 \sim 0.15\%,$$

$$N \leq 0.0050\%$$

を含有し、さらに、表層は、セメンタイトとして存在するCを0.01～0.08%含有し、内層は、 $C \leq 0.0050\%$ で、さらに

$$Ti = 0.02 \sim 0.10\%,$$

$$Nb = 0.01 \sim 0.10\%,$$

$$V = 0.02 \sim 0.10\%, \text{ および}$$

$$Zr = 0.03 \sim 0.10\%$$

の1種または2種以上を含有し、炭素は実質的にこれら元素の炭化物として存在し、残部Feおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする鋼板製造工程における表面欠陥の少ない極低炭素薄鋼板。

(8) 表内層に $B = 0.0001 \sim 0.0015\%$ を含有する(7)項記載の極低炭素薄鋼板。

(9) 質量割合で、表層が

$C = 0.01 \sim 0.08\%$ 、

$Mn = 0.05 \sim 0.40\%$ 、

$Al = 0.01 \sim 0.10\%$ 、

$N \leq 0.0050\%$

を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物元素からなり、内層が

$C \leq 0.0050\%$ 、

$Mn = 0.05 \sim 0.40\%$ 、

$Al = 0.01 \sim 0.10\%$ 、

$N \leq 0.0050\%$ 、

$Ti = 0.02 \sim 0.08\%$

を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物元素からなる (7)項記載の極低炭素薄鋼板。

(10) 質量割合で、表層が

$C = 0.01 \sim 0.08\%$ 、

$Mn = 0.05 \sim 0.40\%$ 、

$Al = 0.01 \sim 0.10\%$ 、

$N \leq 0.0050\%$ 、

$B = 0.0001 \sim 0.0010\%$

を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物元素からなり、内層が

$C \leq 0.0050\%$ 、

$Mn = 0.05 \sim 0.40\%$ 、

$Al = 0.01 \sim 0.10\%$ 、

$N \leq 0.0050\%$ 、

$Ti = 0.02 \sim 0.08\%$ 、

$B = 0.0001 \sim 0.0010\%$

を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物元素からなる (9)項記載の極低炭素薄鋼板。

(11) 質量割合で、表層が

$C = 0.01 \sim 0.08\%$ 、

$Mn = 0.1 \sim 0.4\%$ 、

$P \leq 0.08\%$ 、

$Al = 0.01 \sim 0.10\%$

を含有し、さらに必要に応じて

$Ti = 0.01 \sim 0.08\%$ および

$Nb = 0.01 \sim 0.08\%$

の1種または2種を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物からなり、そして内層が

$C \leq 0.0050\%$ 、

$Mn = 0.1 \sim 0.4\%$ 、

$P \leq 0.08\%$ 、

$Al = 0.01 \sim 0.10\%$

を含有し、さらに

$Ti = 0.02 \sim 0.08\%$ および

$Nb = 0.01 \sim 0.08\%$

の1種または2種を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物からなることを特徴とする(7)項記載の極低炭素薄鋼板。

(12) 表内層がさらに、 $B : 0.0001 \sim 0.0010\%$ を含有する(11)項記載の極低炭素薄鋼板。

(13) 薄鋼板における表層部の厚みは両面併せて内層部の8%以下である(7)～(12)項の何れか一項記載の極低炭素薄鋼板。

(14) 薄鋼板における表層部の厚みは両面併せて内層部の2～8%である(13)項記載の極低炭素薄鋼板。

(15) 連続铸造铸型内に注入された溶鋼に対し、そのメニスカスよりも铸造方向下方の位置に、铸片の厚みを横切る直流磁場を印加して直流磁場帯を形成し、その直流磁場帯で上部の溶鋼プールと下部の溶鋼プールに区分して铸造を行い、表層と内層が組成の異なる鋼により複層铸片を形成する連続铸造方法において、質量割合で、

$C \leq 0.0050\%$ 、

$$\text{Si} \leq 1.5\%,$$
$$\text{Mn} \leq 2.0\%,$$
$$\text{P} \leq 0.15\%,$$
$$\text{Al} = 0.01 \sim 0.15\%,$$
$$\text{N} \leq 0.0050\%$$

を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物からなる溶鋼を連続铸造铸型内に注入し、形成された直流磁場帯で区分された上部の溶鋼プールの上面に炭素を含むパウダーを供給し、表層にCを0.01~0.08%含有させ、さらに下部の溶鋼プールにFeで被覆されたワイヤー状のTi, Nb, V, Zrの1種または2種以上を含む合金を挿入して内層に

$$\text{Ti} = 0.02 \sim 0.10\%,$$
$$\text{Nb} = 0.01 \sim 0.10\%,$$
$$\text{V} = 0.02 \sim 0.10\%, \text{ および}$$
$$\text{Zr} = 0.03 \sim 0.10\%$$

の1種または2種以上を含有させることを特徴とする熱延、冷延、焼鈍あるいは表面処理工程における表面欠陥の少ない極低炭素鋼連続铸造スラブの製造方法。

(16) 表内層にさらに $\text{B} = 0.0001 \sim 0.0015\%$ を含有する(15)項記載の熱延、冷延、焼鈍あるいは表面処理工程における表面欠陥の少ない極低炭素鋼連続铸造スラブの製造方法。

(17) 連続铸造铸型内に注入する溶鋼の炭素を0.0025%以下とし、内層に $\text{Ti} = 0.025 \sim 0.040\%$ を含有せしめ、さらに熱延加熱温度を 1100°C 以下とする(15)または(16)項記載の極低炭素鋼連続铸造スラブの製造方法。

(18) 内層にさらに $\text{Nb} = 0.01 \sim 0.02\%$ を含有する(17)項記載の極低炭素鋼連続铸造スラブの製造方法。

(19) パウダーに $\text{C} = 0.5 \sim 10\%$ を含有する(15)~(17)項の何れか一項記載の極低炭素鋼連続铸造スラブの製造方法。

(20) 連続铸造铸型内に注入された溶鋼に対し、そのメニスカスよりも铸造方向下方に位置し、铸片の厚みを横切る直流磁場を印加して直流磁場帯を形成し、

その直流磁場帯で上部の溶鋼プールと下部の溶鋼プールに区分して casting を行い、表層と内層が組成の異なる鋼により複層 casting 片を形成する連続 casting 方法において、質量割合で、

$$C \leq 0.0050\%,$$

$$Mn = 0.1 \sim 0.4\%,$$

$$P = 0.08\%$$

$$Al = 0.01 \sim 0.10\%,$$

を含有し、さらに必要に応じて、

$$Ti = 0.01 \sim 0.08\% \text{ および}$$

$$Nb = 0.01 \sim 0.08\%$$

の1種または2種を含有し、残部 Fe および不可避免の不純物からなる溶鋼を連続 casting casting 型内に注入し、形成された直流磁場帯で区分された上部の溶鋼プールの上面に炭素を含むパウダーを供給し、スラブ表層に C を $0.01 \sim 0.08\%$ 含有させることを特徴とする (15) 項記載の熱延、冷延、焼鈍あるいは表面処理工程における表面欠陥の少ない極低炭素鋼連続 casting casting スラブの製造方法。

(21) 表内層がさらに、 $B = 0.0001 \sim 0.0010\%$ を含有する (20) 項記載の極低炭素鋼連続 casting casting スラブの製造方法。

(22) パウダーに $C = 0.5 \sim 5\%$ を含有する (21) または (22) 項記載の極低炭素鋼連続 casting casting スラブの製造方法。

(23) 連続 casting casting 型内に注入された溶鋼に対し、そのメニスカスよりも casting casting 方向下方の位置に、 casting 片の厚みを横切る直流磁場を印加して直流磁場帯を形成し、その直流磁場帯で上部の溶鋼プールと下部の溶鋼プールに区分して casting を行い、表層と内層が組成の異なる鋼により複層 casting 片を形成する連続 casting casting 方法において、質量割合で、

$$C \leq 0.0050\%,$$

$$Si \leq 1.5\%,$$

$$Mn \leq 2.0\%,$$

$$P \leq 0.15\%,$$

$$Al = 0.01 \sim 0.15\%,$$

$$N \leq 0.0050\%,$$

を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物からなる溶鋼を連続铸造铸型内に注入し、形成された直流磁场帯で区分された上部の溶鋼プールの上面に炭素を含むパウダーを供給し、表層にCを0.01~0.08%含有させ、さらに下部の溶鋼プールにFeで被覆されたワイヤー状のTi, Nb, V, Zrの1種または2種以上を含む合金を挿入して内層に

$$Ti = 0.02 \sim 0.10\%,$$

$$Nb = 0.01 \sim 0.10\%,$$

$$V = 0.02 \sim 0.10\%, \text{ および}$$

$$Zr = 0.03 \sim 0.10\%$$

の1種または2種以上を含有させて、極低碳素鋼連続铸造スラブを製造し、その後、該連続铸造スラブをさらに常法で熱延または熱延・酸洗・冷延・再結晶焼鈍または熱延・酸洗・冷延・表面処理することを特徴とする鋼板製造工程における表面欠陥の少ない極低碳素薄鋼板の製造方法。

(24) 表層内にさらに $B = 0.0001 \sim 0.0015\%$ を含有する(23)項記載の極低碳素薄鋼板の製造方法。

(25) 質量割合で、

$$C \leq 0.0050\%,$$

$$Mn = 0.05 \sim 0.40\%,$$

$$Al = 0.01 \sim 0.10\%,$$

$$N \leq 0.0050\%$$

を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物元素からなる鋼を出鋼し、次いで連続铸造するにあたり、モールド部に電磁ブレーキを設け、モールド上面にCを含むパウダーを用いることで表層にCを0.01~0.08%含有させ、さらにFeで被覆されたワイヤー状のTi合金を挿入することで内層にTi: 0.02~0.08%を含有させ铸造してスラブとし、ついで通常の熱延を行う(23)項記載の極低碳素薄鋼板の製造方法。

(26) 質量割合で、

$$C \leq 0.0050\%,$$

$Mn = 0.05 \sim 0.40\%$ 、

$Al = 0.01 \sim 0.10\%$ 、

$N \leq 0.0050\%$ 、

$B = 0.0001 \sim 0.0010\%$

を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物元素からなる鋼を出鋼し、次いで連続
 鑄造するにあたり、モールド部に電磁ブレーキを設け、モールド上面にCを含む
 パウダーを用いることで表層にCを0.01～0.08%含有させ、さらにFe
 で被覆されたワイヤー状のTi合金を挿入することで内層にTi: 0.02～0.
 08%を含有させ鑄造してスラブとし、ついで通常の熱延を行う(25)項記載の
 極低炭素薄鋼板の製造方法。

(27) 連続鑄造鑄型内に注入された溶鋼に対し、そのメニスカスよりも鑄造方
 向下方に位置し、鑄片の厚みを横切る直流磁場を印加して直流磁場帯を形成し、
 その直流磁場帯で上部の溶鋼プールと下部の溶鋼プールに区分して鑄造を行い、
 表層と内層が組成の異なる鋼により複層鑄片を形成する連続鑄造方法において、
 質量割合で、

$C \leq 0.0050\%$ 、

$Mn = 0.1 \sim 0.4\%$ 、

$P = 0.08\%$

$Al = 0.01 \sim 0.10\%$ 、

を含有し、さらに必要に応じて、

$Ti = 0.01 \sim 0.08\%$ および

$Nb = 0.01 \sim 0.08\%$

の1種または2種を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物からなる溶鋼を連続
 鑄造鑄型内に注入し、形成された直流磁場帯で区分された上部の溶鋼プールの上
 面に炭素を含むパウダーを供給し、スラブ表層にCを0.01～0.08%含有
 させて極低炭素鋼連続鑄造スラブを製造し、その後該連続鑄造スラブをさらに常
 法で熱延または熱延・酸洗・冷延・再結晶焼鈍または熱延・酸洗・冷延・表面処
 理することを特徴とする(23)項記載の鋼板製造工程における表面欠陥の少ない
 極低炭素薄鋼板の製造方法。

(28) 表内層がさらに、 $B = 0.0001 \sim 0.0010\%$ を含有する(27)項記載の極低炭素薄鋼板の製造方法。

(29) 常法で熱延、酸洗、冷延し、再結晶焼鈍および亜鉛めっきを連続溶融亜鉛めっきラインにて施す(23)～(28)項の何れか一項記載の極低炭素薄鋼板の製造方法。

(30) 連続溶融亜鉛めっきラインにおける処理において、亜鉛めっきを施した後、常法で亜鉛相の合金化処理を施す(23)～(29)項の何れか一項記載の極低炭素薄鋼板の製造方法。

(31) 前記熱延は、前記連続鑄造スラブを常法で行うことからなる、即ち、 $1050 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ で直接熱延するかまたは加熱して粗圧延、仕上圧延し、ただし仕上終了温度は A_r 、変態点以上またはリジング状肌荒れがでない範囲で A_r 。変態点以下でもよく、冷却をし、そして $550 \sim 690^{\circ}\text{C}$ 程度でコイル状に巻取り、そして冷却し、場合によっては酸洗し、適当な精整処理を経て熱延鋼板あるいは熱延コイルとすることからなる(23)～(30)項の何れか一項記載の極低炭素薄鋼板の製造方法。

(32) 前記仕上終了温度が $[A_r, \text{変態点} - 20] \sim 950^{\circ}\text{C}$ である(31)項記載の極低炭素薄鋼板の製造方法。

(33) 前記熱延・酸洗・冷延・再結晶焼鈍において、冷延は常法で行うことからなる、即ち、前記酸洗された熱延コイルを冷延率 $60 \sim 85\%$ で行いそして再結晶焼鈍は $650 \sim 750^{\circ}\text{C}$ 、 $1 \sim 20\text{ h}$ の焼鈍条件で箱焼鈍するかまたは $700 \sim 900^{\circ}\text{C}$ 、 $10\text{ s} \sim 10\text{ min}$ の焼鈍条件で連続焼鈍し、冷延鋼板あるいは冷延コイルとすることからなる(23)～(32)項の何れか一項記載の極低炭素薄鋼板の製造方法。

(34) 前記熱延・酸洗・冷延・表面処理において、表面処理は常法で前記冷延コイルを電気亜鉛めっきラインまたは電気合金亜鉛めっきラインを通板して電気亜鉛めっき鋼板または電気合金亜鉛めっき鋼板とする(23)～(33)項の何れか一項記載の極低炭素薄鋼板の製造方法。

(35) 前記電気亜鉛めっきが通常の純亜鉛めっきである(34)項記載の極低炭素薄鋼板の製造方法。

(36) 前記電気合金亜鉛めっきが亜鉛を主とするZn-Ni合金亜鉛めっきである(34)項記載の極低炭素薄鋼板の製造方法。

(37) 前記熱延・酸洗・冷延・表面処理において、表面処理は常法で前記冷延ままコイルを700～900℃、10s～10minの条件で連続熔融亜鉛めっきラインを通板して熔融亜鉛めっき鋼板とする(23)～(33)項の何れか一項記載の極低炭素薄鋼板の製造方法。

(38) 前記熱延・酸洗・冷延・表面処理において、表面処理は常法で前記冷延ままコイルを700～900℃、10s～10minの条件で連続熔融亜鉛めっきラインを通板して熔融亜鉛めっき鋼板とし、その後ポットへの侵入温度420～480℃、合金化条件480～600℃、1～60秒、調質圧延0.2～2%、亜鉛目付け量20～120g/m²の条件で合金化熔融亜鉛めっき鋼板とすることからなる(23)～(33)および(37)項の何れか一項記載の極低炭素薄鋼板の製造方法。

(作用)

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明では連続鑄造作業において湯上面の保温等に用いる炭素を含むパウダーを巧みに有効利用しようとするものである。連続鑄造モールド下部に電磁ブレーキを設け、電磁ブレーキの効果によって表内層が分離され、その作用によりパウダーから混入する炭素をスラブ表層のみに侵入させるようにし、この炭素の効果により熱延・冷延・焼鈍時に生じる表面疵あるいはその他表面欠陥を抜本的に解決しようとするものである。この表面欠陥には種々あるが、通常のスケール性欠陥や液膜脆化欠陥に加え、熱延加熱時の表層の極く微小な割れや、微小なスケール性疵、あるいは微小なスケールの取り残し等が原因となり、後工程で疵あるいは表面欠陥となって顕在化するもの等広範囲な表面欠陥に有効である。

さらにまた、凝固状態の改善に基づく表面欠陥解消も期待できる。すなわち、従来のIF鋼では、成分的に固液共存域が極端に少なく、小さい温度の変動が凝固シェル厚の変動となって現れ、固液界面の偏析等に影響を及ぼし、パウダー巻き込み・スラブ縦割れ等の欠陥が生じ易かった。しかし、本発明のように表面層

に炭素を添加させてモールドで凝固させるということは、Fe-C合金の凝固であるから、固液共存域が十分に確保され、このような不均一は生じにくく、それに基づく表面欠陥は大幅に低減される。

すなわち、本発明では、まず表層部のCを0.01~0.08%とし、実質的にセメンタイトとする。これにより連続铸造モールド内での凝固時に表層部が低炭素アルミキルド鋼相当の成分になって凝固シェルの形状を健全化し、連続铸造スラブの表層部の微小割れや偏析を極小化し、表面欠陥の源を減少させる。次いで、熱延時には、純鉄に近い通常のIF鋼では、ロール等に焼き付き易いが、本鋼ではスラブでセメンタイトであった炭化物が溶解し、固溶炭素として存在するため、固溶炭素が少ないことによる熱延疵は発生しない。また、この固溶炭素および低温ではセメンタイトが存在するため、ある程度的高温~中温~常温の強度を有し、各下工程での取扱い疵の発生も通常の低炭素アルミキルド鋼並に減少する。

また、表層を低炭素アルミキルド鋼相当成分にすることで製品としての特性も大幅に改善される。表層純鉄に近い従来のIF鋼成分では疲労強度がどうしても低くなる。また、溶接等の熱影響を受けたところでは、この劣化がさらに酷くなる。しかし、本発明鋼では疲労や曲げ成形を支配する表層部が通常の低炭素アルミキルド鋼相当となるので、このような問題は大幅に改善される。

内層の成分および炭素を除く表層の成分は、IF鋼としての強度および加工性確保のために決められる。

すなわち、Cは0.0050%以下、好ましくは0.0030%以下、としなければならない。0.0050%を越えると十分な加工性、特にr値、伸び値が得にくい。

Siは、固溶体強化元素であり、高強度鋼板の場合には1.5%以下で適宜使用する。ただ、Siは低温で安定な酸化皮膜を生じ、焼鈍での還元を行う溶融亜鉛めっきでは不めっきを生じ易い。この意味からは極力避ける方が望ましい。その場合は、軟鋼板並みの0.03%以下の不純物のレベルにとどめるべきである。しかしながら、還元に工夫をした場合は、添加してもなんら差し支えない。

Mnは、2.0%以下、あるいは軟鋼板の場合には0.05~0.4%添加す

る。Mnもまた固溶体強化元素であり、強化の割に延性および r 値の劣化が少ない。この観点から高強度鋼板の場合には0.20%以上2.0%以下添加する。Mnによる強化は0.20%未満では実質効果がない。0.05%未満では不純物であるSをMnSとして固定することが不十分になり、表層が脆化し、熱延時の表面欠陥の原因になる。軟鋼板の場合には添加量は0.05~0.25%である。

Mnの下限は不純物であるSをMnSとして固定するために決められる。より安定のためには不可避的不純物であるSは0.011%以下、望ましくは0.010%以下とし、かつMn/Sを10以上とすることが好ましい。

Pも固溶体強化元素であり、鋼の強化のため高強度鋼板の場合に用いる。しかし、Pは粒界脆化を引き起こし、後述の二次加工性劣化を助長するので、添加量は0.15%以下、望ましくは0.080%以下とする。軟鋼板の場合にはPは不要であり望ましくは0.02%以下とする。

Alは脱酸剤として用いられ、その残渣として鋼中に含まれる。0.01%未満では十分な脱酸が行われず、鋼の介在物が増し、表面欠陥となって現れたり、あるいは材質劣化をもたらす。逆に、0.10%超のAlはかえって鋼の清浄度を悪くし、やはり表面欠陥、内部欠陥となって現れる。

Nは0.0050%以下とする。これを越えて含有すると、微細なAlN等の窒化物が鋼の再結晶挙動に影響し、材質を劣化させる。

内層には、固溶炭素の固定にTi=0.02~0.10%、望ましくは0.02~0.08%、Nb=0.01~0.10%、望ましくは0.01~0.08%、V=0.02~0.10%およびZr=0.03~0.10%の1種または2種以上を含有させる。それぞれの下限值未満では炭素固定が十分でなく、内層のIF鋼としての性能がでない。この場合、Ti、Nb等の添加量は、炭素との原子量論的等価量があればよいのではなく、炭化物析出の速度論、すなわちキネティックスを考慮して、炭素の当量より多めに添加する必要がある。また、それぞれの上限值で効果はほぼ飽和し、それを越えると経済性を損なう。これらの値は炭素含有量と後工程での条件に左右されるが、炭素を0.0025%以下とし、炭化物形成元素としてTiを選び、Tiを0.025~0.040%とし、

さらに熱延加熱温度を 1100°C 以下とする組み合わせが材質上好ましい。この条件に、場合によってはNbを $0.01\sim 0.02\%$ 添加すると、さらに一層の材質向上が期待できる。

薄鋼板においては、深絞り加工の後、口広げ等の2次加工を行った際、成形した壁部が脆性的に破壊する2次加工脆性あるいは縦割れと呼ばれる特有の欠陥が発生することがある。これは、IF鋼の粒界強度が劣化することが原因と考えられ、その対策として必要に応じてBを $0.0001\sim 0.0015\%$ 、望ましくは $0.0001\sim 0.0010\%$ 、添加する。Bは材質劣化を最小にして粒界の強度を上げると考えられる。下限値未満では2次加工性改善効果がない。上限値を越えると材質劣化が大きくなる。好ましくは 0.0008% 以下とすべきである。

以上が本発明鋼スラブの内容である。

以上の成分の鋼スラブを得るには、まず、転炉で鋼にしたあと、 $\text{C} \leq 0.0050\%$ 、 $\text{Si} : 1.5\%$ 以下、 $\text{Mn} : 2.0\%$ 以下、 $\text{P} : 0.15\%$ 以下、 $\text{Al} : 0.01\sim 0.15\%$ 、 $\text{N} : 0.0050\%$ 以下を含有し、残部Feおよび不可避的不純物からなる鋼を、真空脱ガス装置等で得て、ついでこれを連続铸造する。表層は、低C-Al-K鋼であり、機械的性質も良好であり、ある程度の厚みが最終製品に残ってもよい。

一方、表層にもTiおよび/またはNbをさらに添加する場合には、表層は、TiCのような析出物となり鋼を硬質化するので、機械的性質を高め工程欠陥保護のためのみに表層を利用する。この場合は最終製品には表層は残らない方がよい。逆に残る割合に応じて機械的性質が劣化する。表層の厚みは、最終製品では残らない程度（スケールオフされる程度）の薄い表層にする。

表層のC添加及び内層のTi、Nb、VおよびZrの1種または2種以上の添加法としては、連続铸造において、図1に示すように、連続铸造装置のモールド1部に電磁ブレーキ2を設け、取鍋3からタンデッシュ4を経由して浸漬ノズル5から連続铸造铸型1内に注入された溶鋼に対し、そのメニスカスよりも铸造方向下方の位置に、铸片6の厚みを横切る直流磁場を印加して直流磁場帯を形成し、その直流磁場帯で区分された上部の溶鋼プール7の上面にはCを含むパウダー8

を供給し、鑄片6の表層9にCを含有させる。さらに下部の溶鋼プール10にはワイヤー供給装置11によりFeで被覆されたワイヤー状のTi、Nb、VおよびZrの1種または2種以上を含有する合金を挿入することで、鑄片6の内層12にTi、Nb、VおよびZrの1種以上を含有せしめる。このようにして連続鑄造を行うと、電磁ブレーキの効果によって表内層が分離され、所定の成分のスラブを得ることができる。ワイヤーより供給される合金は、モールドの下プールに入るように、ワイヤーの鉄被覆厚み、供給速度等を調整する。ワイヤーは、1本または、複数本のいずれでもよい。また、ワイヤーはTi、Nb、VおよびZrの単独でも混合でもよい。

また、パウダー成分としてはCを0.5～10%または0.5～5%程度含むものであればよい。パウダー成分の一例をあげると、SiO₂ : 29%、Al₂O₃ : 7%、CaO : 30%、Na₂O : 13%、F⁻ : 7% : C : 2.5%である。

スラブにおける表層の厚みは両面併せて内層の5～15%とする。5%未満では表層の効果が現れ難く、また、15%を越えると内層の高加工性が全体として発揮されない。好ましくは5～10%または5～9.0%とする。また、このような内外層の厚みの制御は、既述の方法により十分に得られる。

スラブの連続鑄造法は、垂直曲げ、水平曲げ等タイプを問わない。また、50mm程度の薄肉連続鑄造でも差し支えない。

なお、スラブとした後、ホットスカーフあるいはコールドスカーフを施す場合はそのスカーフ代を考慮して炭素の高い表層厚みを制御すべきである。

本発明ではこのようにして炭素濃度を高めた表層を得て表面欠陥の源を減少させる。

次いで熱延時には、極低炭素鋼のように軟らかくまたロール等に焼き付き易い成分とは異なり、通常の炭素を含有する成分であるので、熱延疵は発生しにくい。また、極低炭素鋼と異なりそこその高温～中温～常温の強度を有するので各下工程での取扱い疵の発生も大幅に低下することが期待される。

この鋼スラブはその後熱延される。熱延としては加熱、粗圧延、仕上圧延、ランアウトテーブルでの冷却等を経てコイル状に巻き取る。熱延にあたり加熱炉を

通らない直接熱延(DR)や温片を加熱炉に挿入する温片挿入法(HCR)をとってもなんら差し支えない。加熱炉を経る場合、加熱温度は通常でよく1050～1200℃程度である。

表層の炭素添加域はかなりの部分この加熱の過程でスケールオフされる。したがって最終工程までもとの厚み割合をそのまま保って材質に悪影響を与えることはない。しかしあまりスケールオフされすぎると表面欠陥防止効果が減少するので熱延の加熱は、1150℃以下、在炉120min以下とすることが好ましい。さらに1100℃以下の低温加熱を行うとさらなる材質上の向上が得られるので好ましい。

熱延は全連続式、半連続式あるいはその中間のタイプであろうがいずれでもよい。仕上げ終了温度は、通常Ar₃変態点以上であるが、リジング状肌荒れがない範囲内でAr₃変態点以下の圧延であってもよい。巻取温度は材質上大きな要因であり、高温ほど向上する。その意味では巻取温度は680℃以上とすることが望ましい。

しかし、高温巻取りでは酸洗性の不良が生じ易く、また、コイル端部が急冷されこの部位の材質が劣化し材質不均一の原因となる。そのため巻取温度は550～690℃程度とすることが好ましい。巻取後コイルは冷却され、場合によって酸洗されて、適当な精整処理を経て、熱延鋼板あるいは、熱延コイルとされ、出荷される。

酸洗された熱延コイルを冷延後再結晶焼鈍を施し冷延コイルとする。冷延率は通常通り60～85℃の範囲でよい。再結晶焼鈍は箱焼鈍または連続焼鈍にて行われる。箱焼鈍では650～750℃、1～20h、連続焼鈍では700～900℃、10s～10minの焼鈍条件となる。箱焼鈍および連続焼鈍のタイプは問わない。冷延コイルはそのまま冷延鋼板として製品となるかあるいは電気亜鉛めっきラインを通板して電気亜鉛めっき鋼板となる。電気亜鉛めっきとしては、通常の純亜鉛めっきの他に亜鉛を主とするZn-Ni等の合金亜鉛めっきを施してもよい。

冷延ままコイルを連続溶融亜鉛めっきラインを通板して溶融亜鉛めっき鋼板としてもよい。その場合の加熱条件は連続焼鈍における条件と同様である。

熔融亜鉛めっきにおいて亜鉛ポットに浸漬後、500℃に再加熱しめっき層をFeとの合金相に換えるいわゆる合金化熔融亜鉛めっきとしてもよい。この場合は、鋼中成分との関係で亜鉛の密着性や、合金化の状況（合金化熔融亜鉛めっきの場合）が影響を受け、本発明の表層改質効果はこの亜鉛めっき性（密着性や合金化状況）にも良好な影響を与える。

すなわち、熔融亜鉛めっき鋼板の場合は、鋼中成分との関係で亜鉛の密着性や合金化熔融亜鉛めっきの場合には合金化の状況が影響を受け、従来のIF鋼、特にIF系高強度鋼板では特別の成分系を選ぶなど処置が必要であった。しかしながら本発明ではなんら特別処置は必要としない。それどころか、鋼種は、熱延鋼板、冷延鋼板、電気亜鉛めっき鋼板と敢えて区別する必要はなく、これが本発明の大きな効果の一つである。熔融亜鉛めっき鋼板あるいは合金化熔融亜鉛めっき鋼板として、敢えて特別に処置を施さなくても亜鉛の密着性およびZn、Feの合金化挙動は極めて優れたものになっている。なお、成品における表層厚みは熱延中におけるスケール生成および剥離により減少し、表裏合わせて内層の2～8%となる。

表層にさらにTiおよびNbの1種または2種を含有する場合には、最終製品に表層が残る割合に応じて機械的性質が劣化するので、表層は最終製品には残らない方がよいので、8%以下とする。

図面の簡単な説明

図1は、実施例に用いた電磁ブレーキとワイヤー供給装置を有する連続铸造機の概略図を示す。

図2は、本発明によるスラブの概略断面図

図3は、実施例のスラブの1/4幅部の厚み方向C成分分布を示す図である。

図4は、点溶接部の疲労試験結果を示すS-N線図である。

発明を実施するための形態

以下に実施例を示す。

実施例1

0.0025% C - 1.21% Mn - 0.044% P - 0.033% Al - 0.0016% N - 0.0006% B を有する鋼を転炉 - RH 真空脱ガスの工程で溶製し、続いて連続鋳造を行った。連続鋳造機には図 1 に示すようにモールド 1 部に電磁ブレーキ 2 と、合金添加用のワイヤー供給装置 11 が設けられている。ワイヤーは鉄で被覆されており、その厚みと供給速度により下部の溶鋼プール 10 に合金が添加されるようにした。合金は Ti、Nb の混合物からなる。パウダー 8 は SiO_2 : 30%、 Al_2O_3 : 7.5%、 CaO : 30%、 Na_2O : 12%、 F^- : 6.5%、C : 2.5% を主成分とするものを用いた。電磁ブレーキの電磁力は 0.5 T とした。また、スラブの引き抜き速度は 1.5 / 秒であった。

このようにして表層 9 の C 量を 0.022%、内層 12 の Ti 量を 0.041%、内層 Nb 量を 0.018% とした。なお成分分析は、表層はスラブ表層部のスケール層を除いた深さ 3 mm の部位から、内層は 1 / 4 厚み部付近から採取した試料の化学分析によっている。サイズ 280 × 1600 mm × 11500 mm のスラブを得た。

図 2 に示すように、スラブの一部を採取し、断面観察を行った結果、全厚み 280 mm 中、表層（上部）が 8.9 ~ 10.1 mm、表層（下部）が 9.5 ~ 10.8 mm であった。全厚みに占める表層部の厚みは 6.7 ~ 7.4 % であった。即ち、表層の厚みは両面併せて内層の 7.2 ~ 8.0 % であった。

このようにして得られた成分差を有するスラブの一部を採取し、断面の成分分布等の調査を行った。図 3 に示すように、スラブ表層部では C が 0.02 ~ 0.024%、内層部では 0.0023 ~ 0.0028% 分布していた。一方、Ti および Nb は表層部では検出されず、内層部ではそれぞれ 0.041%、0.018% を平均値として安定的に分布していた。表層部の炭化物は、光学顕微鏡の観察結果と走査型電子顕微鏡の元素分析とからセメントイトと判断された。また、内層部については、析出物の抽出物を走査型電子顕微鏡で元素分析をした結果、Ti、Nb が検出され、Fe、Mn、S 等が検出されない微細なものが多数観察され、このことから Ti、Nb 炭化物と判断された。光学顕微鏡観察からは、内層部にはセメントイトは認められなかった。

残ったスラブを続いて加熱温度 $1080\sim1150^{\circ}\text{C}$ 、仕上げ終了温度 $880\sim915^{\circ}\text{C}$ 、巻取温度 $670\sim690^{\circ}\text{C}$ で熱延を行った。熱延板厚は 4.0mm とした。酸洗後、1コイルを選び、1%の調質圧延を行った後サンプリングし、材質、品質調査を行った。また、このコイルの表面品位を調べるため検査ラインで低速通板巻きもどしを行った。検査は表裏面に行った。

残った酸洗熱延コイルは 0.8mm まで冷延を行った（冷延率80%）。冷延コイル中5本は連続焼鈍し、6本は連続溶融亜鉛めっきラインを通板し、それぞれ冷延鋼板および溶融亜鉛めっき鋼板とした。連続焼鈍条件は、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 、均熱 850°C 、50秒、調質圧延1.0%とした。また、連続溶融亜鉛めっきラインは、無酸化加熱炉－還元炉－Znポット－合金化炉－調質圧延機からなっており、昇温速度 $25^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 、最高到達温度 860°C 、ポットへの侵入温度 460°C 、合金化条件は 500°C 、10秒、調質圧延1.0%、亜鉛目付け量 $45\text{g}/\text{m}^2$ （片側当たり）とした。

全コイルを検査ラインで低速通板して詳細に表裏面を検査した。

表面疵検査結果および材質試験結果を表1に示す。ここで表面品位が1級というのは、一番厳しい用途である自動車外板用の基準である。

なお、比較として用いた鋼は標準的に製造されているIF系高強度鋼であり、成分は、 $\text{C}=0.0017\sim0.0033\%$ 、 $\text{Si}=0.01\sim0.03\%$ 、 $\text{Mn}=1.1\sim1.3\%$ 、 $\text{P}=0.35\sim0.048\%$ 、 $\text{Ti}=0.015\sim0.025\%$ 、 $\text{Nb}=0.025\sim0.035\%$ 、 $\text{Al}=0.031\sim0.040\%$ 、 $\text{N}=0.0016\sim0.0029\%$ 、 $\text{B}=0.0002\sim0.0006\%$ で、熱延、冷延、焼鈍条件およびサイズは実施例の鋼とできるだけ近い条件のものを選り、少なくとも50コイル以上のデータの平均値である。

表1に示すように機械試験値は本発明鋼と比較鋼の間にはなんら差異はなく、本発明鋼もIF系高強度鋼の持つ極めて良好な材質を受け継いでいることがわかる。

次に、表面疵であるが本発明鋼が、熱延鋼板、冷延鋼板および合金化溶融亜鉛めっき鋼板のいずれにおいても顕著な改善が見られたことが明らかである。比較のIF系高強度鋼では熱延鋼板で数%、冷延鋼板および溶融亜鉛めっき鋼板では

実に 10 % を越える不良率であったのに対し、本発明鋼では高々 3 % にとどまっている。これらの不良品の中には、めっきにより浮かび出るような極めて軽微な欠陥起因のものも含まれており、従来の IF 系高強度鋼では根本的解決は不可能に近いものであった。また、めっき鋼板のめっき特性も表 1 に見られるように大幅に改善されている。しかもこれら熱延鋼板、冷延鋼板、熔融亜鉛めっき鋼板が同じ鋼種から製造されているにもかかわらずに改善されていることは鋼種集約等が果たされたわけで極めて大きな特徴・効果と言える。

表 1

品 種	No	機 械 試 験 値 * 1				表 面 品 位 (1 級) * 2		め っ き 特 性	
		降伏点強度 N/mm ²	引張強度 N/mm ²	伸び %	r 値	熱延時の表面	熱延時の裏面	パウダリング評価点 * 3	平均評価点
熱延鋼板	1	2 5 4	3 7 0	42.1	—	0.0	0.0	—	—
	比較鋼	2 4 6	3 7 4	41.9	—	4.1	2.3	—	—
冷延鋼板	1	2 2 5	3 7 2	42.3	2.05	0.2	1.2	—	—
	2	2 2 8	3 6 9	43.3	1.97	0.7	1.5	—	—
	3	2 2 3	3 7 3	41.8	2.16	2.2	0.0	—	—
	4	2 2 8	3 6 7	42.5	1.94	3.0	0.9	—	—
	5	2 2 3	3 7 5	43.5	2.15	0.0	0.0	—	—
合金鉛めっき鋼板	比較鋼	2 2 9	3 7 4	43.8	2.14	1 0.5	7.6	—	—
	1	2 2 4	3 6 8	38.6	1.75	1.9	0.6	2.4	0.0
合金鉛めっき鋼板	2	2 2 1	3 7 3	38.6	1.80	0.0	0.0	2.3	0.9
	3	2 2 1	3 7 3	38.9	1.71	1.7	1.6	2.7	0.3
	4	2 2 2	3 7 3	40.7	1.81	2.1	1.8	2.6	0.0
	5	2 2 3	3 7 2	39.1	1.84	2.8	0.1	2.6	0.5
	6	2 2 2	3 6 9	39.0	1.70	0.7	0.3	1.0	0.8
合金鉛めっき鋼板	比較鋼	2 3 0	3 7 5	39.8	1.62	2 1.6	1 1.0	3.9	3 3.2

* 1 J I S Z 2 2 0 1 5 号試験片を用い、J I S Z 2 2 4 1 に従い実施した。
 * 2 リンゲは、コイル長を5割りしたところで行った。デプでめっき層を取り、
 * 3 サの長を求め、全セで10点評価した。点5は用途を振り替えた。
 * 4 不良部の重量基準を、重量基準を振り替えた。
 * 5 重量基準を、重量基準を振り替えた。

実施例 2

表 2 に示す表層、内層成分差を有する鋼スラブを実施例 1 と同様に製造した。いずれも本発明例スラブである。スラブ厚みは 280 mm、表層厚みは片側で 6 ～ 8 mm であった。上部表層厚みと下部表層厚みの合計では 13.5 ～ 15.5 mm であった。各チャージ毎に適当に数スラブを選び、それぞれ熱延鋼板、冷延鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板とした。それぞれの工程条件およびその鋼板の機械試験値および表面品位を表 3 および表 4 に示す。表 3 および表 4 より明らかなように各鋼板とも軟鋼は軟鋼なりに、高強度鋼板は高強度鋼板並みに極低炭素 I F 鋼の持つ良好な加工性を保っている。一方、表面品位については極めて良好なことがわかる（比較の通常材については実施例 1 の表 1 を参照のこと）。

表 2

mass %													
鋼符号	表／内	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ti	Nb	V	Zr	B
2-1	表層	0.025	0.010	0.18	0.011	0.005	0.031	0.0018	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	<0.0001
	内層	0.0020	0.009	0.17	0.013	0.005	0.030	0.0016	0.038	<0.002	<0.005	<0.005	<0.0001
2-2	表層	0.030	0.018	0.86	0.033	0.002	0.025	0.0014	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	<0.0001
	内層	0.0021	0.020	0.86	0.035	0.002	0.022	0.0016	0.031	0.015	<0.005	<0.005	<0.0001
2-3	表層	0.017	0.021	0.31	0.073	0.002	0.036	0.0022	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	0.0008
	内層	0.0019	0.019	0.25	0.070	0.003	0.039	0.0023	<0.002	0.046	<0.005	<0.005	0.0007
2-4	表層	0.028	0.46	0.73	0.059	0.006	0.029	0.0018	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	0.0003
	内層	0.0021	0.46	0.75	0.061	0.007	0.025	0.0019	0.044	<0.002	0.035	<0.005	0.0002
2-5	表層	0.020	0.80	1.57	0.092	0.011	0.025	0.0029	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	0.0011
	内層	0.0025	0.78	1.50	0.091	0.010	0.030	0.0029	0.028	0.031	<0.005	0.020	0.0010
2-6	表層	0.026	0.010	0.15	0.009	0.001	0.041	0.0011	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	0.0003
	内層	0.0022	0.010	0.14	0.009	0.002	0.038	0.0010	<0.002	0.045	0.030	<0.005	0.0004
2-7	表層	0.030	0.37	1.54	0.020	0.002	0.040	0.0015	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	<0.0001
	内層	0.0020	0.38	1.56	0.021	0.003	0.042	0.0015	0.046	<0.002	<0.005	<0.005	<0.0001
2-8	表層	0.032	0.025	0.69	0.047	0.002	0.033	0.0025	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	0.0006
	内層	0.0018	0.023	0.69	0.045	0.002	0.033	0.0022	0.035	0.020	<0.005	<0.005	0.0006
2-9	表層	0.016	0.023	1.35	0.069	0.008	0.035	0.0018	<0.002	<0.002	<0.005	<0.005	0.0008
	内層	0.0019	0.023	1.34	0.070	0.008	0.032	0.0019	<0.002	<0.002	0.046	0.041	0.0008

表 3

最終 の 鋼板	使用鋼 スラブ の符号	熱延条件 (平均値)				冷延条件		焼鈍条件 *1	
		加熱温度 ℃	仕上終了温度 ℃	巻取温度 ℃	熱延板厚 mm	冷延板厚 mm	冷延率 %	焼鈍温度 ℃	時間 *2 s
熱 延 鋼 板	2-1	1090	915	660	4.0	—	—	—	—
	2-2	1090	910	670	4.0	—	—	—	—
	2-3	1090	930	650	3.2	—	—	—	—
	2-4	1130	930	660	3.5	—	—	—	—
	2-6	1050	910	660	5.0	—	—	—	—
	2-8	1130	915	630	4.0	—	—	—	—
冷 延 鋼 板	2-2	1090	910	670	4.0	0.8	80.0	850	60
	2-3	1090	930	650	3.2	0.8	75.0	820	50
	2-5	1150	890	660	4.0	0.9	74.3	850	60
	2-6	1050	910	660	5.0	1.2	76.0	850	60
	2-7	1100	880	670	4.0	0.8	80.0	850	60
	2-8	1130	915	630	4.0	0.8	80.0	800	60
	2-9	1100	920	685	4.0	0.8	80.0	850	60
合 金 亜 鉛 溶 め 融 き 鋼 板	2-1	1090	915	660	4.0	0.8	75.0	850	60
	2-2	1090	910	670	4.0	0.8	80.0	800	50
	2-3	1090	930	650	3.2	0.8	84.0	820	50
	2-4	1130	930	660	3.5	0.8	80.0	850	60
	2-5	1150	890	660	4.0	0.9	77.5	870	60
	2-6	1050	910	660	5.0	1.2	70.0	830	50
	2-7	1100	880	670	4.0	0.8	80.0	860	60
	2-8	1130	915	630	4.0	0.8	75.0	830	50

表 4

最終 の 鋼板	使用鋼 スラブ の符号	機械的性質 (平均) * 3				表面品質 (1級) * 2		めっき特性
		降伏点 強 度 N/mm ²	引 張 強 度 N/mm ²	伸 び %	r 値	(1級) * 4 熱延板 製 品 評 点		
熱 延 鋼 板	2-1	197	325	51.5	—	0.7	—	—
	2-2	240	379	41.0	—	0.0	—	—
	2-3	220	345	44.2	—	0.0	—	—
	2-4	242	373	42.1	—	0.0	—	—
	2-6	184	319	51.6	—	0.8	—	—
	2-8	205	350	43.2	—	0.5	—	—
冷 延 鋼 板	2-2	235	372	41.3	2.05	0.1	1.8	—
	2-3	198	344	42.8	2.15	0.4	1.2	—
	2-5	248	408	38.1	1.79	0.7	1.0	—
	2-6	155	292	56.2	2.52	0.0	0.0	—
	2-7	237	373	43.6	1.98	1.2	1.3	—
	2-8	208	355	41.9	2.00	0.5	0.4	—
	2-9	257	396	40.0	1.96	0.1	0.3	—
合 金亜 化鉛 溶め 融っ き 鋼 板	2-1	164	301	48.6	1.89	2.3	0.7	2.0
	2-2	235	372	38.0	1.76	1.9	1.6	1.6
	2-3	201	349	39.5	1.88	2.3	1.6	2.1
	2-4	240	370	38.2	1.77	1.7	2.2	1.2
	2-5	250	413	34.8	1.51	1.4	0.1	1.2
	2-6	160	292	53.5	2.25	0.4	1.4	1.8
	2-7	240	375	40.7	1.67	1.4	0.7	2.3
	2-8	210	355	38.7	1.72	0.3	2.8	2.2

表 3 および表 4 において、* 1 ~ * 5 は下記の意味を有する。

- * 1 冷延鋼板の場合は連続焼鈍の均熱条件、溶融亜鉛めっき鋼板の場合は還元炉での条件。
- * 2 冷延鋼板の場合は均熱保持時間、溶融亜鉛めっき鋼板の場合は還元炉の滞在時間。
- * 3 J I S Z 2 2 0 1 5 号試験片を用い、J I S Z 2 2 4 1 に従い実施した。
- * 4 不良部の長さを求め、全長で除して割合とした (%)。表裏平均。
- * 5 パウダリングの評価はエリクセン張り出しを行い、スコッチテープでめっき層をはぎ取り、重量減を求めそれを 1 0 点評価した (← 1 [良好] 10 [不良] →)。

出荷基準は評点 4 以下である (評点 5 ~ 7 は用途を振替えて出荷)。

サンプリングはコイル長手 5 箇所より行い、その平均値で示した。

実施例 3

次に、この鋼の製品としての性能として I F 系高強度鋼で問題となっている点溶接部の疲労強度を調査した。試料は本発明実施例 1 の表 1 中の NO. 2 の冷延鋼板を用いた。比較例として、表層までこの鋼の内層成分にほぼ等しい一般 I F 系高強度冷延鋼板と P 添加低炭素アルミキルド冷延鋼板を用いた。溶接条件は標準的なものに従い、ナゲット径は 3. 6 mm で散り発生しない最大の電流条件で溶接した。疲労試験は油圧サーボ式の単軸モードである。図 4 に振幅最大荷重 (板厚で除してある) と繰返し数との関係で、その結果を示す。図から明らかなように、本発明鋼板ではほとんど P 添加低炭素アルミキルド冷延鋼板並みの高い疲労限強度、および時間強度を有するのに対し比較の I F 系高強度冷延鋼板はやはり 1 0 ~ 2 0 % 低い値となっている。

実施例 4

表 5 に示す 4 種類の鋼を転炉 - R H 真空脱ガスの工程で溶製し、続いて連続鋳造を行った。連続鋳造機には図 1 に示すようにモールド 1 下部に電磁ブレーキ装置 2 が設けられている。パウダーは、S i O₂ : 2 9 %、A l₂ O₃ : 7 %、C

aO : 3 %、Na₂O : 13 %、F⁻ : 7 %、C : 2.5 %を主成分とするものを用いた。電磁ブレーキの電磁力は1.5であった。また、スラブの引き抜き速度は1.9min、スラブ厚みは280mmである。

このようにして表層のC量を0.026~0.030%とした。スラブの一部を採取し、断面観察を行った結果、全厚み280mm中、表層(上部)が6.3~7.7mm、表層(下部)が6.6~7.4mmであった(ただし、範囲はスラブ厚さ方向の変動)。

このようにして製造したスラブを表面層のスカーフを行わずに、加熱温度1080~1170℃、仕上終了温度890~926℃、巻取温度650~700℃で熱延を行った。熱延板厚は4.0mmとした。酸洗後、2コイルを選び1%の調質圧延を行った後サンプリングし、材質・品質調査を行った。また、このコイル表面品位を調べるため検査ラインで低速通板巻きもどしを行った。検査は表裏面を行った。

残った酸洗熱延コイルは0.8mmまで冷延を行った(冷延率80%)。冷延コイルより適当に8コイル選び、連続焼鈍にて焼鈍を行った。また、別の9コイルは連続溶融亜鉛めっきラインを通板した。連続焼鈍条件は、昇温速度10℃/sec、均熱850℃、50sec、調質圧延0.8%である。また、連続溶融亜鉛めっきラインは無酸化加熱炉-還元炉-Znポット-合金化炉-調質圧延機からなっており、昇温速度25℃/sec、最高到達温度850℃、ポットへの侵入温度460℃、合金化条件500℃、10sec、調質圧延0.8%、亜鉛目付け量45g/m²であった。

全コイルを検査ラインで低速通板して詳細に表裏面を検査した。

表面疵検査結果および材質試験結果を表6に示す。ここで1級というのは一番厳しい用途である自動車外板用の基準である。

なお、比較として用いた鋼は標準的に製造されている1F鋼であり、成分は、C : 0.0018~0.0031%、Mn : 0.12~0.18%、Al : 0.029~0.036%、N : 0.0018~0.0029%、B : 0.0002~0.0006%で熱延、冷延、焼鈍条件およびサイズは実施例の鋼とできるだけ近い条件のものを選んだ。少なくとも50コイル以上のデータの平均値である。

表 5

本発明の実施例の鋼のバルク成分

(mass %)

	C	Mn	P	Al	Ti	Nb	B
鋼A	0.0022	0.20	0.016	0.032	0.047	—	0.0003
鋼B	0.0018	0.20	0.009	0.027	0.035	0.013	—
鋼C	0.0024	0.22	0.020	0.036	—	0.051	0.0005
鋼D	0.0019	0.17	0.073	0.031	0.039	0.016	0.0007

表 6

機 械 試 験 値 お よ び 表 面 品 位

品 種		No.	機 械 試 験 値 *1				表面品位(1級)*2	
			降伏点強度 N/mm ²	引張強度 N/mm ²	伸び %	r 値	熱延時 の表面	熱延時 の裏面
熱延鋼板	本発明鋼 A	1	201	323	50.1	—	0.0	0.1
	本発明鋼 B	2	205	330	48.7	—	0.0	0.0
	比較鋼		199	312	50.2	—	2.3	1.9
冷延鋼板	本発明鋼 A	1	158	302	50.4	2.33	1.8	0.8
	本発明鋼 A	2	157	300	50.1	2.23	0.4	1.7
	本発明鋼 A	3	153	310	51.6	2.21	0.0	0.0
	本発明鋼 B	4	157	309	50.5	2.21	1.3	0.6
	本発明鋼 B	5	151	303	49.8	2.20	1.7	0.0
	本発明鋼 C	6	157	305	50.3	2.21	1.8	1.0
	本発明鋼 C	7	160	306	49.7	2.32	1.0	0.7
	本発明鋼 D	8	201	356	42.6	2.08	0.4	0.2
	比較鋼		150	295	52.5	2.36	10.5	7.6
合金亜鉛溶めつき鋼板	本発明鋼 A	1	166	312	48.4	2.02	1.8	0.4
	本発明鋼 A	2	171	316	48.9	2.09	0.1	1.6
	本発明鋼 B	3	170	311	48.6	2.09	0.5	1.8
	本発明鋼 C	4	174	325	48.4	2.04	2.2	0.9
	本発明鋼 C	5	169	317	47.9	2.14	3.7	1.3
	本発明鋼 C	6	172	315	48.7	2.05	1.4	4.0
	本発明鋼 D	7	200	348	41.8	1.90	0.2	0.2
	本発明鋼 D	8	199	349	39.9	1.86	1.5	0.2
	本発明鋼 D	9	200	346	39.6	1.95	1.1	0.4
	比較鋼		168	314	47.7	2.19	17.3	9.6

表 6 において記号* 1 および* 2 の内容は以下の通りである。

* 1 J I S Z 2201 5 号試験片を用い、J I S Z 2241 に従い実施した。

また、サンプリングはコイル長手 5 箇所より行いその平均値で示した。

* 2 不良部の長さを求め、全長で除して割合とした (%)。

表 6 に示すように、機械試験値は本発明鋼と比較鋼の間にはほとんど差異はないか、あるいは若干低下している程度であって、本発明鋼も I F 鋼の持つ極めて良好な材質を受け継いでいることがわかる。本発明のこの若干の機械試験値の低下の原因は、表層の炭素添加のためと考えられるが光学顕微鏡観察結果では表層 20 μ m 程度以下の層が、炭素添加域と認められた。

次に、表面疵であるが本発明鋼が、熱延鋼板、冷延鋼板および合金化溶融亜鉛めっき鋼板のいずれにおいても顕著な改善が見られたことが明らかである。比較の I F 鋼では熱延鋼板で数%、冷延鋼板および溶融亜鉛めっき鋼板では実に 10 %を超える不良率であったのに対し、本発明鋼では高々 2 %にとどまっている。これら不良品の中には、めっきにより浮かび出るような極めて軽微な欠陥起因のものも含まれており、従来の I F 鋼では根本的解決は不可能に近いものであった。なお、本発明の冷延鋼板および溶融亜鉛めっき鋼板の表面疵は、ほとんどが後工程での取扱い疵であって、これは操業条件の改善によってさらに大幅に低減されるものである。今までは、I F 鋼特有の表面欠陥の問題があり、操業条件をいくら改善しても特有欠陥の解消は結び付かず対策が取りにくい状況にあったが、本発明により上記欠陥が解消されたわけであるから、これら操業対策も今後はとり易くなり、さらに大幅に不良率は減少するものと期待される。

産業上の利用可能性

本発明により、I F 系薄鋼板の種々の欠陥が解決され、製造時の経済性も確立し、また、製品としての性能も、歴史を誇る箱焼鈍による低炭素アルミキルド冷延鋼板や 340 ~ 390 $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ 級低炭素アルミキルド高強度冷延鋼板に完全に遜色のないレベルを有することになって、自動車用を中心とした一大汎用材料を提供し得る。

請求の範囲

(1) 質量割合で、

$$\text{Si} \leq 1.5\%,$$

$$\text{Mn} \leq 2.0\%,$$

$$\text{P} \leq 0.15\%,$$

$$\text{Al} = 0.01 \sim 0.15\%,$$

$$\text{N} \leq 0.0050\%$$

を含有し、さらに、表層は、セメンタイトとして存在するCを0.01～0.08%含有し、内層は、 $\text{C} \leq 0.0050\%$ で、さらに

$$\text{Ti} = 0.02 \sim 0.10\%,$$

$$\text{Nb} = 0.01 \sim 0.10\%,$$

$$\text{V} = 0.02 \sim 0.10\%, \text{および}$$

$$\text{Zr} = 0.03 \sim 0.10\%$$

の1種または2種以上を含有し、炭素は実質的にこれら元素の炭化物として存在し、残部Feおよび不可避免の不純物からなる熱延、冷延、焼鈍あるいは表面処理工程における表面欠陥の少ない極低炭素鋼連続铸造スラブ。

(2) 表内層にさらに $\text{B} = 0.0001 \sim 0.0015\%$ を含有する請求項(1)記載の熱延、冷延、焼鈍あるいは表面処理工程における表面欠陥の少ない極低炭素鋼連続铸造スラブ。

(3) 質量割合で、表層がセメンタイトとして存在する

$$\text{C} = 0.01 \sim 0.08\%,$$

$$\text{Mn} = 0.1 \sim 0.4\%,$$

$$\text{P} \leq 0.08\%,$$

$$\text{Al} = 0.01 \sim 0.10\%$$

を含有し、さらに必要に応じて

$$\text{Ti} = 0.01 \sim 0.08\% \text{および}$$

$$\text{Nb} = 0.01 \sim 0.08\%$$

の1種または2種を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物からなり、そして内

層が

$$C \leq 0.0050\%,$$

$$Mn = 0.1 \sim 0.4\%,$$

$$P \leq 0.08\%,$$

$$Al = 0.01 \sim 0.10\%$$

を含有し、さらに

$$Ti = 0.02 \sim 0.08\% \text{ および}$$

$$Nb = 0.01 \sim 0.08\%$$

の1種または2種を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物からなることを特徴とする請求項(1)記載の極低炭素鋼連続铸造スラブ。

(4) 表内層がさらに、B: $0.0001 \sim 0.0010\%$ を含有する請求項(3)記載極低炭素鋼連続铸造スラブ。

(5) スラブにおける表層部の厚みは両面併せて内層部の5～15%である請求項(1)～(4)の何れか一項記載の極低炭素鋼連続铸造スラブ。

(6) スラブにおける表層部の厚みは両面併せて内層部の5.0～9.0%である請求項(5)記載の極低炭素鋼連続铸造スラブ。

(7) 質量割合で、

$$Si \leq 1.5\%,$$

$$Mn \leq 2.0\%,$$

$$P \leq 0.15\%,$$

$$Al = 0.01 \sim 0.15\%,$$

$$N \leq 0.0050\%$$

を含有し、さらに、表層は、セメンタイトとして存在するCを $0.01 \sim 0.08\%$ 含有し、内層は、 $C \leq 0.0050\%$ で、さらに

$$Ti = 0.02 \sim 0.10\%,$$

$$Nb = 0.01 \sim 0.10\%,$$

$$V = 0.02 \sim 0.10\%, \text{ および}$$

$$Zr = 0.03 \sim 0.10\%$$

の1種または2種以上を含有し、炭素は実質的にこれら元素の炭化物として存在

し、残部F eおよび不可避免の不純物からなることを特徴とする鋼板製造工程における表面欠陥の少ない極低炭素薄鋼板。

(8) 表内層に $B = 0.0001 \sim 0.0015\%$ を含有する請求項(7)記載の極低炭素薄鋼板。

(9) 質量割合で、表層が

$C = 0.01 \sim 0.08\%$ 、

$Mn = 0.05 \sim 0.40\%$ 、

$Al = 0.01 \sim 0.10\%$ 、

$N \leq 0.0050\%$

を含有し、残部F eおよび不可避免の不純物元素からなり、内層が

$C \leq 0.0050\%$ 、

$Mn = 0.05 \sim 0.40\%$ 、

$Al = 0.01 \sim 0.10\%$ 、

$N \leq 0.0050\%$ 、

$Ti = 0.02 \sim 0.08\%$

を含有し、残部F eおよび不可避免の不純物元素からなる請求項(7)記載の極低炭素薄鋼板。

(10) 質量割合で、表層が

$C = 0.01 \sim 0.08\%$ 、

$Mn = 0.05 \sim 0.40\%$ 、

$Al = 0.01 \sim 0.10\%$ 、

$N \leq 0.0050\%$ 、

$B = 0.0001 \sim 0.0010\%$

を含有し、残部F eおよび不可避免の不純物元素からなり、内層が

$C \leq 0.0050\%$ 、

$Mn = 0.05 \sim 0.40\%$ 、

$Al = 0.01 \sim 0.10\%$ 、

$N \leq 0.0050\%$ 、

$Ti = 0.02 \sim 0.08\%$ 、

$$B = 0.0001 \sim 0.0010 \%$$

を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物元素からなる請求項(9)記載の極低炭素薄鋼板。

(11) 質量割合で、表層が

$$C = 0.01 \sim 0.08 \%,$$

$$Mn = 0.1 \sim 0.4 \%,$$

$$P \leq 0.08 \%,$$

$$Al = 0.01 \sim 0.10 \%$$

を含有し、さらに必要に応じて

$$Ti = 0.01 \sim 0.08 \% \text{ および}$$

$$Nb = 0.01 \sim 0.08 \%$$

の1種または2種を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物からなり、そして内層が

$$C \leq 0.0050 \%,$$

$$Mn = 0.1 \sim 0.4 \%,$$

$$P \leq 0.08 \%,$$

$$Al = 0.01 \sim 0.10 \%$$

を含有し、さらに

$$Ti = 0.02 \sim 0.08 \% \text{ および}$$

$$Nb = 0.01 \sim 0.08 \%$$

の1種または2種を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物からなることを特徴とする請求項(7)記載の極低炭素薄鋼板。

(12) 表内層がさらに、B: $0.0001 \sim 0.0010 \%$ を含有する請求項(11)記載の極低炭素薄鋼板。

(13) 薄鋼板における表層部の厚みは両面併せて内層部の8%以下である請求項(7)～(12)の何れか一項記載の極低炭素薄鋼板。

(14) 薄鋼板における表層部の厚みは両面併せて内層部の2～8%である請求項(13)記載の極低炭素薄鋼板。

(15) 連続 casting 型内に注入された溶鋼に対し、そのメニスカスよりも casting 方

向下方の位置に、鑄片の厚みを横切る直流磁場を印加して直流磁場帯を形成し、その直流磁場帯で上部の溶鋼プールと下部の溶鋼プールに区分して鑄造を行い、表層と内層が組成の異なる鋼により複層鑄片を形成する連続鑄造方法において、質量割合で、

$$C \leq 0.0050\%,$$

$$Si \leq 1.5\%,$$

$$Mn \leq 2.0\%,$$

$$P \leq 0.15\%,$$

$$Al = 0.01 \sim 0.15\%,$$

$$N \leq 0.0050\%$$

を含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなる溶鋼を連続鑄造鑄型内に注入し、形成された直流磁場帯で区分された上部の溶鋼プールの上面に炭素を含むパウダーを供給し、表層にCを0.01～0.08%含有させ、さらに下部の溶鋼プールにFeで被覆されたワイヤー状のTi, Nb, V, Zrの1種または2種以上を含む合金を挿入して内層に

$$Ti = 0.02 \sim 0.10\%,$$

$$Nb = 0.01 \sim 0.10\%,$$

$$V = 0.02 \sim 0.10\%, \text{ および}$$

$$Zr = 0.03 \sim 0.10\%$$

の1種または2種以上を含有させることを特徴とする熱延、冷延、焼鈍あるいは表面処理工程における表面欠陥の少ない極低炭素鋼連続鑄造スラブの製造方法。

(16) 表内層にさらに $B = 0.0001 \sim 0.0015\%$ を含有する請求項

(15) 記載の熱延、冷延、焼鈍あるいは表面処理工程における表面欠陥の少ない極低炭素鋼連続鑄造スラブの製造方法。

(17) 連続鑄造鑄型内に注入する溶鋼の炭素を0.0025%以下とし、内層に $Ti = 0.025 \sim 0.040\%$ を含有せしめ、さらに熱延加熱温度を1100℃以下とする請求項(15)または(16)記載の極低炭素鋼連続鑄造スラブの製造方法。

(18) 内層にさらに $Nb = 0.01 \sim 0.02\%$ を含有する請求項(17)記載

の極低炭素鋼連続铸造スラブの製造方法。

(19) パウダーに $C = 0.5 \sim 1.0\%$ を含有する請求項 (15) ~ (17) の何れか一項記載の極低炭素鋼連続铸造スラブの製造方法。

(20) 連続铸造铸型内に注入された溶鋼に対し、そのメニスカスよりも铸造方向下方に位置し、铸片の厚みを横切る直流磁場を印加して直流磁場帯を形成し、その直流磁場帯で上部の溶鋼プールと下部の溶鋼プールに区分して铸造を行い、表層と内層が組成の異なる鋼により複層铸片を形成する連続铸造方法において、質量割合で、

$$C \leq 0.0050\%,$$

$$Mn = 0.1 \sim 0.4\%,$$

$$P = 0.08\%$$

$$Al = 0.01 \sim 0.10\%,$$

を含有し、さらに必要に応じて、

$$Ti = 0.01 \sim 0.08\% \text{ および}$$

$$Nb = 0.01 \sim 0.08\%$$

の1種または2種を含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなる溶鋼を連続铸造铸型内に注入し、形成された直流磁場帯で区分された上部の溶鋼プールの上面に炭素を含むパウダーを供給し、スラブ表層にCを $0.01 \sim 0.08\%$ 含有させることを特徴とする請求項 (15) 記載の熱延、冷延、焼鈍あるいは表面処理工程における表面欠陥の少ない極低炭素鋼連続铸造スラブの製造方法。

(21) 表内層がさらに、 $B = 0.0001 \sim 0.0010\%$ を含有する請求項 (20) 記載の極低炭素鋼連続铸造スラブの製造方法。

(22) パウダーに $C = 0.5 \sim 5\%$ を含有する請求項 (21) または (22) 記載の極低炭素鋼連続铸造スラブの製造方法。

(23) 連続铸造铸型内に注入された溶鋼に対し、そのメニスカスよりも铸造方向下方の位置に、铸片の厚みを横切る直流磁場を印加して直流磁場帯を形成し、その直流磁場帯で上部の溶鋼プールと下部の溶鋼プールに区分して铸造を行い、表層と内層が組成の異なる鋼により複層铸片を形成する連続铸造方法において、質量割合で、

$$C \leq 0.0050\%,$$

$$Si \leq 1.5\%,$$

$$Mn \leq 2.0\%,$$

$$P \leq 0.15\%,$$

$$Al = 0.01 \sim 0.15\%,$$

$$N \leq 0.0050\%,$$

を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物からなる溶鋼を連続铸造铸型内に注入し、形成された直流磁场帯で区分された上部の溶鋼プールの上面に炭素を含むパウダーを供給し、表層にCを0.01~0.08%含有させ、さらに下部の溶鋼プールにFeで被覆されたワイヤー状のTi, Nb, V, Zrの1種または2種以上を含む合金を挿入して内層に

$$Ti = 0.02 \sim 0.10\%,$$

$$Nb = 0.01 \sim 0.10\%,$$

$$V = 0.02 \sim 0.10\%, \text{ および}$$

$$Zr = 0.03 \sim 0.10\%$$

の1種または2種以上を含有させて、極低炭素鋼連続铸造スラブを製造し、その後、該連続铸造スラブをさらに常法で熱延または熱延・酸洗・冷延・再結晶焼鈍または熱延・酸洗・冷延・表面処理することを特徴とする鋼板製造工程における表面欠陥の少ない極低炭素薄鋼板の製造方法。

(24) 表層内にさらに $B = 0.0001 \sim 0.0015\%$ を含有する請求項

(23) 記載の極低炭素薄鋼板の製造方法。

(25) 質量割合で、

$$C \leq 0.0050\%,$$

$$Mn = 0.05 \sim 0.40\%,$$

$$Al = 0.01 \sim 0.10\%,$$

$$N \leq 0.0050\%$$

を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物元素からなる鋼を出鋼し、次いで連続铸造するにあたり、モールド部に電磁ブレーキを設け、モールド上面にCを含むパウダーを用いることで表層にCを0.01~0.08%含有させ、さらにFe

で被覆されたワイヤー状のTi合金を挿入することで内層にTi: 0.02~0.08%を含有させ鑄造してスラブとし、ついで通常の熱延を行う請求項(23)記載の極低炭素薄鋼板の製造方法。

(26) 質量割合で、

$$C \leq 0.0050\%,$$

$$Mn = 0.05 \sim 0.40\%,$$

$$Al = 0.01 \sim 0.10\%,$$

$$N \leq 0.0050\%,$$

$$B = 0.0001 \sim 0.0010\%$$

を含有し、残部Feおよび不可避免的不純物元素からなる鋼を出鋼し、次いで連続鑄造するにあたり、モールド部に電磁ブレーキを設け、モールド上面にCを含むパウダーを用いることで表層にCを0.01~0.08%含有させ、さらにFeで被覆されたワイヤー状のTi合金を挿入することで内層にTi: 0.02~0.08%を含有させ鑄造してスラブとし、ついで通常の熱延を行う請求項(25)記載の極低炭素薄鋼板の製造方法。

(27) 連続鑄造鑄型内に注入された溶鋼に対し、そのメニスカスよりも鑄造方向下方に位置し、鑄片の厚みを横切る直流磁場を印加して直流磁場帯を形成し、その直流磁場帯で上部の溶鋼プールと下部の溶鋼プールに区分して鑄造を行い、表層と内層が組成の異なる鋼により複層鑄片を形成する連続鑄造方法において、質量割合で、

$$C \leq 0.0050\%,$$

$$Mn = 0.1 \sim 0.4\%,$$

$$P = 0.08\%$$

$$Al = 0.01 \sim 0.10\%,$$

を含有し、さらに必要に応じて、

$$Ti = 0.01 \sim 0.08\% \text{ および}$$

$$Nb = 0.01 \sim 0.08\%$$

の1種または2種を含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなる溶鋼を連続鑄造鑄型内に注入し、形成された直流磁場帯で区分された上部の溶鋼プールの上

面に炭素を含むパウダーを供給し、スラブ表層にCを0.01～0.08%含有させて極低炭素鋼連続铸造スラブを製造し、その後該連続铸造スラブをさらに常法で熱延または熱延・酸洗・冷延・再結晶焼鈍または熱延・酸洗・冷延・表面処理することを特徴とする請求項(23)記載の鋼板製造工程における表面欠陥の少ない極低炭素薄鋼板の製造方法。

(28) 表内層がさらに、B=0.0001～0.0010%を含有する請求項(27)記載の極低炭素薄鋼板の製造方法。

(29) 常法で熱延、酸洗、冷延し、再結晶焼鈍および亜鉛めっきを連続溶融亜鉛めっきラインにて施す請求項(23)～(28)の何れか一項記載の極低炭素薄鋼板の製造方法。

(30) 連続溶融亜鉛めっきラインにおける処理において、亜鉛めっきを施した後、常法で亜鉛相の合金化処理を施す請求項(23)～(29)の何れか一項記載の極低炭素薄鋼板の製造方法。

(31) 前記熱延は、前記連続铸造スラブを常法で行うことからなる、即ち、1050～1200℃で直接熱延するかまたは加熱して粗圧延、仕上圧延し、ただし仕上終了温度は A_r 、変態点以上またはリジング状肌荒れがでない範囲で A_r 。変態点以下でもよく、冷却をし、そして550～690℃程度でコイル状に巻取り、そして冷却し、場合によっては酸洗し、適当な精整処理を経て熱延鋼板あるいは熱延コイルとすることからなる請求項(23)～(30)の何れか一項記載の極低炭素薄鋼板の製造方法。

(32) 前記仕上終了温度が $[A_r, \text{変態点}-20]$ ～950℃である請求項(31)記載の極低炭素薄鋼板の製造方法。

(33) 前記熱延・酸洗・冷延・再結晶焼鈍において、冷延は常法で行うことからなる、即ち、前記酸洗された熱延コイルを冷延率60～85%で行いそして再結晶焼鈍は650～750℃、1～20hの焼鈍条件で箱焼鈍するかまたは700～900℃、10s～10minの焼鈍条件で連続焼鈍し、冷延鋼板あるいは冷延コイルとすることからなる請求項(23)～(32)の何れか一項記載の極低炭素薄鋼板の製造方法。

(34) 前記熱延・酸洗・冷延・表面処理において、表面処理は常法で前記冷延

コイルを電気亜鉛めっきラインまたは電気合金亜鉛めっきラインを通板して電気亜鉛めっき鋼板または電気合金亜鉛めっき鋼板とする請求項 (23) ~ (33) の何れか一項記載の極低炭素薄鋼板の製造方法。

(35) 前記電気亜鉛めっきが通常の純亜鉛めっきである請求項 (34) 記載の極低炭素薄鋼板の製造方法。

(36) 前記電気合金亜鉛めっきが亜鉛を主とする Zn-Ni 合金亜鉛めっきである請求項 (34) 記載の極低炭素薄鋼板の製造方法。

(37) 前記熱延・酸洗・冷延・表面处理において、表面处理は常法で前記冷延ままコイルを 700~900℃、10s~10min の条件で連続熔融亜鉛めっきラインを通板して熔融亜鉛めっき鋼板とする請求項 (23) ~ (33) の何れか一項記載の極低炭素薄鋼板の製造方法。

(38) 前記熱延・酸洗・冷延・表面处理において、表面处理は常法で前記冷延ままコイルを 700~900℃、10s~10min の条件で連続熔融亜鉛めっきラインを通板して熔融亜鉛めっき鋼板とし、その後ポットへの侵入温度 420~480℃、合金化条件 480~600℃、1~60 秒、調質圧延 0.2~2%、亜鉛目付け量 20~120 g/m² の条件で合金化熔融亜鉛めっき鋼板とすることからなる請求項 (23) ~ (33) および (37) の何れか一項記載の極低炭素薄鋼板の製造方法。

図 1

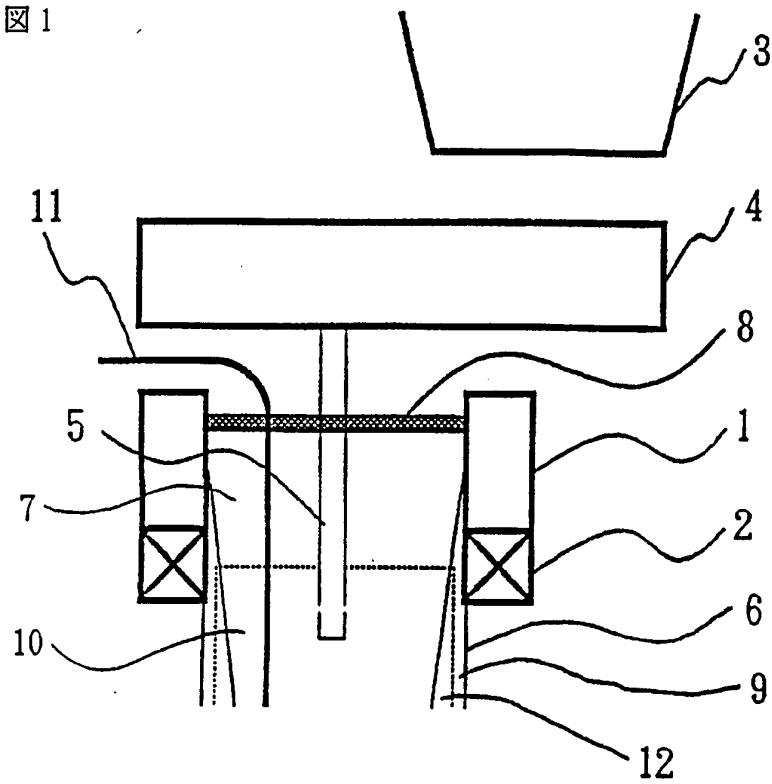


図 2

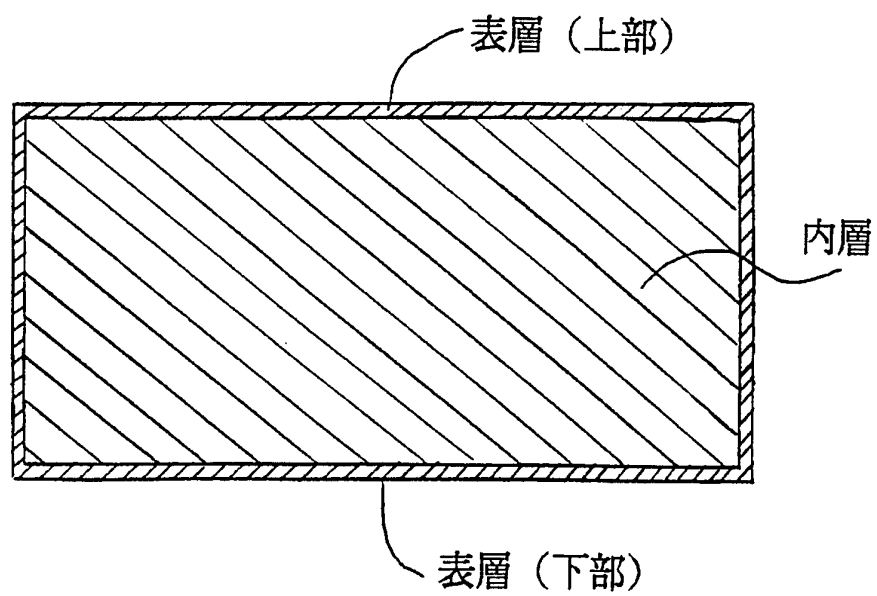


図 3

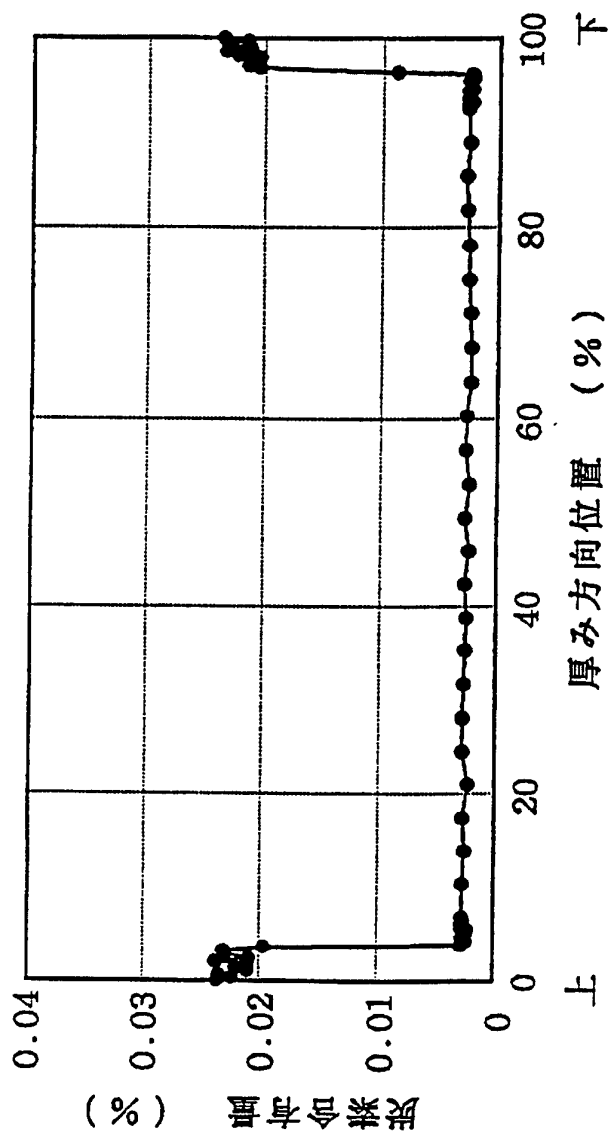
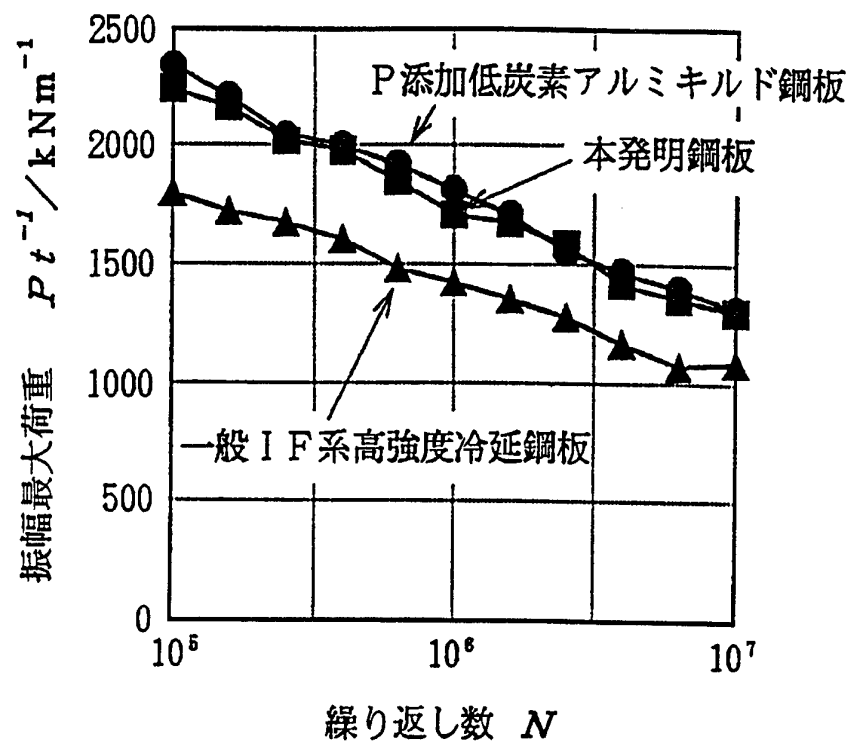


図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/01964

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C22C38/14, B22D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C22C33/00-38/14, B22D11/00-11/10

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1994

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1994

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.
Y	JP, A, 4-313447 (Nippon Steel Corp.), November 5, 1992 (05. 11. 92), (Family: none)	1, 3, 5-7 9, 11, 13, 14
Y	JP, A, 4-313448 (Nippon Steel Corp.), November 5, 1992 (05. 11. 92), (Family: none)	1, 3, 5-7 9, 11, 13, 14
Y	JP, A, 4-279249 (Nippon Steel Corp.), October 5, 1992 (05. 10. 92), (Family: none)	15-38
Y	JP, A, 4-351248 (Nippon Steel Corp.), December 7, 1992 (07. 12. 92), (Family: none)	15-38
Y	JP, A, 5-237599 (Nippon Steel Corp.), September 17, 1993 (17. 09. 93), (Family: none)	15-38
A	JP, A, 62-119035 (Mitsubishi Steel K.K.), May 30, 1987 (30. 05. 87), lines 29 to 38, colum 5	5, 6, 13, 14

☒ 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 document 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

February 3, 1995 (03. 02. 95)

Date of mailing of the international search report

February 21, 1995 (21. 02. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/01964

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 4-168246 (Nippon Steel Corp.), June 16, 1992 (16. 06. 92), lines 34 to 40, column 6, lines 1 to 10, column 7 (Family: none)	17, 20, 23, 26, 27, 29, 31-34
A	JP, A, 3-199343 (Nippon Steel Corp.), August 30, 1991 (30. 08. 91), lines 23 to 35, column 4 (Family: none)	1-38
A	JP. A, 62-40352 (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), August 14, 1985 (14. 08. 85), Lines 18 to 28, column 1 (Family: none)	34, 37, 38
A	JP, A, 1-149943 (Nippon Steel Corp.), June 13, 1989 (13. 06. 89), lines 18 to 26, column 1 (Family: none)	2, 4, 8, 10, 12

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl.⁶ C22C38/14, B22D11/00

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.⁶ C22C38/00-38/14, B22D11/00-11/10

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 1926-1994年

日本国公開実用新案公報 1971-1994年

国際調査で使用了電子データベース(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 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 4-313447(新日本製鐵株式会社), 5.11月.1992(05.11.92)(ファミリーなし)	1,3,5-7, 9,11,13, 14
Y	JP, A, 4-313448(新日本製鐵株式会社), 5.11月.1992(05.11.92)(ファミリーなし)	1,3,5-7, 9,11,13, 14
Y	JP, A, 4-279249(新日本製鐵株式会社),	15-38

☒ 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」先行文献ではあるが、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

03.02.95

国際調査報告の発送日

21.02.95

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

郵便番号100

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)

小柳 健悟 印

4 K 8 4 1 7

電話番号 03-3581-1101 内線

3435

C (続き). 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 請求の範囲の番号
	5. 10月. 1992 (05. 10. 92) (ファミリーなし)	
Y	JP, A, 4-351248 (新日本製鐵株式会社), 7. 12月. 1992 (07. 12. 92) (ファミリーなし)	15-38
Y	JP, A, 5-237599 (新日本製鐵株式会社), 17. 9月. 1993 (17. 09. 93) (ファミリーなし)	15-38
A	JP, A, 62-119035 (三菱製鋼株式会社), 30. 5月. 1987 (30. 05. 87), 第5欄, 第29-38行& US, A, 4784922	5, 6, 13, 14
A	JP, A, 4-168246 (新日本製鐵株式会社), 16. 6月. 1992 (16. 06. 92), 第6欄, 第34-40行, 第7欄, 第1-10行 (ファミリーなし)	17, 20, 23, 26, 27, 29, 31-34
A	JP, A, 3-199343 (新日本製鐵株式会社), 30. 8月. 1991 (30. 08. 91), 第4欄, 第23-35行 (ファミリーなし)	1-38
A	JP, A, 62-40352 (住友金属工業株式会社), 14. 8月. 1985 (14. 08. 85), 第1欄, 第18-28行 (ファミリーなし)	34, 37, 38
A	JP, A, 1-149943 (新日本製鐵株式会社), 13. 6月. 1989 (13. 06. 89), 第1欄, 第18-26行 (ファミリーなし)	2, 4, 8, 10, 12