

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 12 月 23 日 (23.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/111277 A1

- (51) 国際特許分類: C21C 7/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000139
- (22) 国際出願日: 2004 年 1 月 13 日 (13.01.2004)
- (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2003-167831 2003 年 6 月 12 日 (12.06.2003) JP
PCT/JP03/09274 2003 年 7 月 22 日 (22.07.2003) 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 東京都千代田区大手町二丁目 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): 溝口 利明 (MI-ZOGUCHI, Toshiaki) [JP/JP]; 〒4768686 愛知県東海市

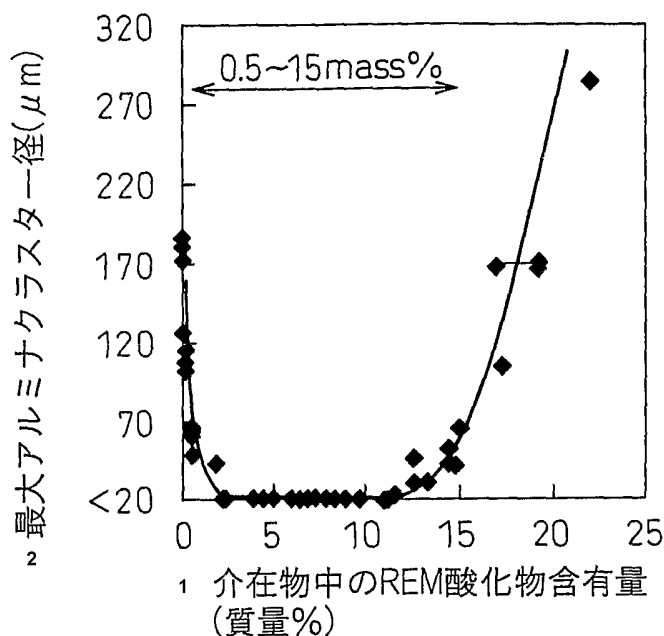
東海町 5-3 新日本製鐵株式会社 名古屋製鐵所内 Aichi (JP). 上島 良之 (UESHIMA, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒4768686 愛知県東海市東海町 5-3 新日本製鐵株式会社 名古屋製鐵所内 Aichi (JP). 山口 純 (YAMAGUCHI, Jun) [JP/JP]; 〒4768686 愛知県東海市東海町 5-3 新日本製鐵株式会社 名古屋製鐵所内 Aichi (JP). 渡辺 祐 (WATANABE, Yu) [JP/JP]; 〒4768686 愛知県東海市東海町 5-3 新日本製鐵株式会社 名古屋製鐵所内 Aichi (JP). 三笠 彰 (MIKASA, Akira) [JP/JP]; 〒4768686 愛知県東海市東海町 5-3 新日本製鐵株式会社 名古屋製鐵所内 Aichi (JP). 安井 洋二 (YASUI, Hirotsugu) [JP/JP]; 〒4768686 愛知県東海市東海町 5-3 新日本製鐵株式会社 名古屋製鐵所内 Aichi (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 3 7 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

[続有]

(54) Title: STEEL PRODUCT REDUCED IN ALUMINA CLUSTER

(54) 発明の名称: アルミナクラスターの少ない鋼材



1...CONTENT OF REM OXIDES IN INCLUSIONS (MASS %)
2...MAXIMUM DIAMETER OF ALUMINA CLUSTER (μm)

(57) Abstract: A steel product reduced in the inclusion of alumina clusters, which is produced by casting a molten steel prepared through the deoxidization using Al and then the addition of one or more of rare earth elements (REM) of Ce, La, Pr and Nd, characterized in that (a) the content of REM oxides in the oxide-based inclusions containing alumina and REM oxides as primary components is 0.5 to 15 mass % relative to said oxide-based inclusions, or (b) in addition to (a), the mass ratio of the total REM to the total oxygen (T.O), i.e., REM/T.O is 0.05 to 0.5, or (c) the total amount of REM is 0.1 ppm to less than 10 ppm, and the amount of REM forming a solid solution is less than 1 ppm.

(57) 要約: Al を用いて脱酸し、Ce、La、Pr および Nd の 1 種または 2 種以上の希土類元素 (REM) を添加した溶鋼を鑄造した鋼材であって、(a) アルミナと REM 酸化物を主成分とする酸化物系介在物中の REM 酸化物の含有量が、該酸化物介在物に対する質量%で、0.5%以上 15%以下であるか、(b) (a) とともに、鋼材中の全 REM の全酸素 (T.O) に対する質量比: REM/T.O が 0.05 以上 0.5 以下であるか、または (c) 全 REM 量が 0.1 ppm 以上 10 ppm 未満であり、かつ、固溶 REM 量が 1 ppm 未満であることを特徴とするアルミナクラスターの少ない鋼材。

10 ppm 未満であり、かつ、固溶 REM 量が 1 ppm 未満である、ことを特徴とするアルミナクラスターの少ない鋼材。



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(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, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

アルミナクラスターの少ない鋼材

〔技術分野〕

本発明は、自動車用鋼板、構造用鋼板、耐摩耗鋼用厚板、油井管用鋼管等に適したアルミナクラスターの少ない鋼材に関するものである。

〔背景技術〕

鋼板などの圧延鋼材は、一般的に転炉で溶製された未脱酸の溶鋼をA1で脱酸し、アルミキルド鋼として製造される。脱酸時に生成するアルミナは、硬質で、クラスター化しやすく、溶鋼中に、数100 μ m以上の介在物として残留する。

それ故、この介在物の溶鋼からの除去が不十分な場合、薄板でのスリバー疵（線状疵）、構造用厚板での材質不良、耐摩耗鋼用厚板での低温靱性低下、油井管用鋼管での溶接部UST欠陥（U l t r a S o n i c T e s t i n g〔超音波探傷〕で検知する欠陥）等の原因となる。さらに、アルミナは、連続鑄造時に浸漬ノズルの内壁に付着、堆積し、ノズル閉塞の原因となる。

このアルミナを溶鋼から除去する方法として、（1）脱酸後に、アルミナが凝集、合体して溶鋼から浮上、分離する時間をできるだけ長くとれるように、転炉での出鋼時に、脱酸剤のA1を投入する方法、（2）二次精錬法のひとつであるCAS（C o m p o s i t i o n A d j u s t m e n t b y S e a l e d A r g o n B u b b l i n g）やRH（R h e i n s t a h l H u t t e n w e r k e u n d H e r a u s）処理（真空脱ガス処理）で

溶鋼を強攪拌してアルミナの浮上、分離を促進する方法、(3) 溶鋼中へCaを添加して、アルミナを低融点介在物の $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ に改質し、無害化する方法等が行われていた。

ところが、前記(1)と(2)の方法によるアルミナの浮上分離策では、数 $100\mu\text{m}$ 以上の介在物を完全に除去できず、鋼板表面に生じるスリバー疵を防止できないという問題がある。

前記(3)の方法による介在物の改質策によれば、介在物を低融点化して、クラスターの生成を防止でき、かつ、微細化することができる。

しかし、城田ら(材料とプロセス、4(1991), p. 1214、参照)によれば、溶鋼中で、アルミナを液相のカルシウムアルミネートにするためには、 $[\text{Ca}]/[\text{T.O}]$ を $0.7\sim 1.2$ の範囲に制御する必要がある。

そのためには、例えば、T.O(溶鋼中の全酸素量で、溶存酸素と介在物中の酸素の合計)が 40ppm の場合、 $28\sim 48\text{ppm}$ の多量のCaを、溶鋼に添加する必要がある。

一方、タイヤ用のスチールコードや弁バネ材では、介在物を、圧延加工時に変形しやすい低融点の $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($-\text{MnO}$)系の介在物に改質し、無害化することが、一般的に知られている。

しかしながら、これらの方法においては、通常、Caを安価なCaSi合金で添加するので、Si量の上限值が厳しく管理される自動車用鋼板や缶用冷延鋼板の製造で、前記(3)の方法は実用化されていない。

Ce、La等のREMを利用する溶鋼の脱酸においては、(1) Alキルドを前提とし、Al脱酸後に、REMをアルミナの改質剤として使用する方や、(2) Alを使用しないで、REMを、単

独またはCa、Mg等と組み合わせて、脱酸剤として使用する方法が知られている。

Alキルドを前提にした方法として、特開昭52-70918号公報には、Al脱酸またはAl-Si脱酸後に、Se、Sb、LaまたはCeの一種以上を0.001~0.05%添加することにより、または、これと溶鋼攪拌と組み合わせることによって、溶鋼/アルミナクラスター間の界面張力を制御し、溶鋼中のアルミナクラスターを浮上分離させて除去する非金属介在物の少ない清浄鋼の製造法が開示されている。

また、特開2001-26842号公報には、溶鋼をAlおよびTiで脱酸した後、Caおよび/またはREMを添加することにより、酸化物系介在物の大きさを50 μ m以下とし、かつ、該介在物組成を、 Al_2O_3 : 10~30wt%、Ca酸化物および/またはREM酸化物 : 5~30wt%、Ti酸化物 : 50~90wt%とする、表面性状および内質に優れる冷延鋼板ならびにその製造方法が開示されている。

さらに、特開平11-323426号公報には、Al、REMおよびZrによる複合脱酸によって、アルミナクラスターがなく、欠陥の少ない清浄なAlキルド鋼を製造する製造方法が開示されている。

しかしながら、これらの方法では、アルミナクラスターを確実に浮上分離させることが困難で、介在物欠陥を、要求される品質レベルまで低減することができなかった。

Alを使用しない方法として、特許1150222号公報には、溶鋼をCaO含有フラックスで脱酸した後、Ca、Mg、REMの一種以上を含む合金を、例えば、100~200ppm添加し、介在物を低融点化し、かつ、軟質化するスチール用鋼の製造方法が開

示されている。

また、特許 1 2 6 6 8 3 4 号公報には、M n、S i 等の A l 以外の脱酸剤で T . O (全酸素量) を 1 0 0 p p m 以下に調整した後、空気による酸化を防止することを目的に R E M を 5 0 ~ 5 0 0 p p m 添加する、極細伸線性の良好な線材の製造方法が示されている。

しかしながら、これらの方法では、脱酸剤として安価な A l を使用しないので、脱酸剤のコストアップという問題が生じる。また、これらの方法において S i で脱酸する場合、S i 量の上限值が厳しく管理される薄板材用の溶鋼の脱酸に適用することは困難である。

一方、アルミナ粒子のクラスター化については、いくつかの生成機構が提案されている。

例えば、特開平 9 - 1 9 2 7 9 9 号公報には、溶鋼中の P_2O_5 が Al_2O_3 粒子の凝集、合体を促進していると考え、溶鋼に C a を添加して、 $nCaO \cdot mP_2O_5$ を生成せしめ、 Al_2O_3 のバインダーである P_2O_5 の結合力を低下させることにより、浸漬ノズルへの Al_2O_3 の付着を防止できることが開示されている。

また、安中ら (鉄と鋼、(1995), p. 17) は、連続 casting において、浸漬ノズルの閉塞防止のために用いる A r ガスの気泡に捕捉されたアルミナ粒子が、冷延鋼板に発生するスリバー疵の原因であると推察している。

さらに、H. Y i n e t a l . (I S I J I n t . , 3 7 (1997), p. 936) は、気泡に捕捉されたアルミナ粒子が、キャピラリー効果により、気泡表面で凝集、合体するという観察結果を開示している。

このように、アルミナクラスターの生成機構が解明されつつあるが、クラスター化を防止するための具体的な方法は明らかでなく、アルミナクラスターによる介在物欠陥を、要求される品質レベルま

で低減することは困難である。

〔発明の開示〕

本発明は、上記のような従来の問題点を有利に解決するためになされたものであり、薄板、厚板、鋼管、形鋼、棒鋼等の鋼材の製造において、製品欠陥の原因となる粗大なアルミナクラスターの生成を、溶鋼中およびA r 気泡表面で防止することにより、自動車、家電用の薄板でのスリバー疵、構造用厚板での材質不良、耐摩耗用厚板での低温靱性低下、油井管用鋼管での溶接部U S T 欠陥等の表面疵や内部欠陥が少ない鋼材を提供することを目的として完成されたものである。

本発明者は上記課題を解決するため、実験および検討を重ね、その成果として、(i) クラスターのアルミナ粒子間には、F e O およびF e O · A l₂O₃の低融点酸化物がバインダーとして存在すること、(ii) このバインダーを適当な量のR E Mで還元することにより、溶鋼中およびA r 気泡表面でのアルミナ粒子の凝集、合体を抑制できること、および、(iii) 固溶R E Mを必要量以上に鋼中に残存させると、溶鋼段階で、溶鋼とスラグとの反応によって、R E M酸化物とアルミナからなる複合酸化物が多量に生成し、溶鋼の清浄性が悪化すること、が分かった。

本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、その要旨は以下のとおりである。

(1) A l を用いて脱酸し、C e 、L a 、P r およびN d の1種または2種以上の希土類元素(R E M) を添加した溶鋼を鑄造した鋼材であって、

アルミナとR E M酸化物を主成分とする酸化物系介在物中のR E M酸化物の含有量が、該酸化物介在物に対する質量%で、0 . 5 %

以上 15% 以下である

ことを特徴とするアルミナクラスターの少ない鋼材。

(2) Al を用いて脱酸し、Ce、La、Pr および Nd の 1 種または 2 種以上の希土類元素 (REM) を添加した溶鋼を鑄造した鋼材であって、

鋼材中の全 REM の全酸素 (T.O) に対する質量比: REM/T.O が 0.05 以上 0.5 以下であり、かつ、

アルミナと REM 酸化物を主成分とする酸化物系介在物中の REM 酸化物の含有量が、該酸化物介在物に対する質量%で、0.5% 以上 15% 以下である

ことを特徴とするアルミナクラスターの少ない鋼材。

(3) Al を用いて脱酸し、Ce、La、Pr および Nd の 1 種または 2 種以上の希土類元素 (REM) を添加した溶鋼を鑄造した鋼材であって、

全 REM 量が 0.1 ppm 以上 10 ppm 未満であり、かつ、

固溶 REM 量が 1 ppm 未満である

ことを特徴とするアルミナクラスターの少ない鋼材。

(4) 前記鋼材が、質量%で、C: 0.0005~1.5%、Si: 0.005~1.2%、Mn: 0.05~3.0%、P: 0.001~0.1%、S: 0.0001~0.05%、Al: 0.005~1.5%、T.O: 80 ppm 以下を含有し、残部が Fe および不可避免的不純物からなることを特徴とする前記 (1)~(3) のいずれかに記載のアルミナクラスターの少ない鋼材。

(5) 前記鋼材が、さらに、質量%で、Cu: 0.1~1.5%、Ni: 0.1~10.0%、Cr: 0.1~10.0%、Mo: 0.05~1.5% の 1 種または 2 種以上を含有することを特徴とする前記 (4) に記載のアルミナクラスターの少ない鋼材。

(6) 前記鋼材が、さらに、質量%で、Nb : 0.005 ~ 0.1%、V : 0.005 ~ 0.3%、Ti : 0.001 ~ 0.25%の1種または2種以上を含有することを特徴とする前記(4)または(5)に記載のアルミナクラスターの少ない鋼材。

(7) 前記鋼材が、さらに、質量%で、B : 0.0005 ~ 0.005%を含有することを特徴とする前記(4) ~ (6)のいずれかに記載のアルミナクラスターの少ない鋼材。

(8) 前記鋼材をスライム抽出して得られるアルミナクラスターの最大径が100 μ m以下であることを特徴とする前記(1) ~ (3)のいずれかに記載のアルミナクラスターの少ない鋼材。

(9) 前記アルミナクラスターにおいて、20 μ m以上のアルミナクラスターの個数が2個/kg以下であることを特徴とする前記(8)に記載のアルミナクラスターの少ない鋼材。

[図面の簡単な説明]

図1は、酸化物系介在物中のREM酸化物の含有量と、最大アルミナクラスターの径との関係を示す図である。

図2は、REM/T.Oと、最大アルミナクラスターの径との関係を示す図である。

図3は、鋼中の全REM量と、最大アルミナクラスターの径との関係を示す図である。

図4は、鋼中の固溶REM量と、鍋ノズルの閉塞状況との関係を示す図である。

[発明を実施するための最良の形態]

以下に、本発明の好ましい実施の形態について説明する。

前記(1)の本発明(本発明(1))では、Al脱酸またはAl

— S i 脱酸のような、A l を用いて脱酸した溶鋼中に、C e、L a、P r および N d 等から選択した 1 種類以上の希土類元素 (R E M) を添加して、アルミナと R E M 酸化物が主成分の酸化物系介在物中の、R E M 酸化物の含有量を、質量 % で 0.5 ~ 15 % とする。

この R E M 酸化物の組成範囲において、アルミナ粒子同士の凝集、合体を抑制でき、粗大なアルミナクラスターの生成を防止することができる。酸化物系介在物中の R E M 酸化物の含有量は、質量 % で 2 ~ 12 % とするのが好ましい。

なお、本発明において、希土類元素は原子番号 57 の L a から原子番号 71 の L u までをさす。

酸化物系介在物中の R E M 酸化物の含有量の上限を 15 % とするのは、図 1 に示すように、R E M 酸化物の含有量が 15 % を超えて多くなると、介在物が凝集、合体しやすくなり、粗大クラスターが生成するからである。

一方、上記含有量の下限を 0.5 % としたのは、同じく、図 1 に示すように、R E M 酸化物の含有量が 0.5 % 未満では R E M 添加の効果がなく、アルミナ粒子のクラスター化を防止できないからである。

前記 (2) の本発明 (本発明 (2)) では、A l 脱酸または A l — S i 脱酸のような、A l を用いて脱酸した溶鋼中に、C e、L a、P r および N d 等から選択した 1 種類以上の希土類元素 (R E M) を添加して、アルミナのクラスター化を確実に防止するため、酸化物系介在物中の R E M 酸化物の含有量を 0.5 ~ 1.5 質量 % とするとともに、鋼中の全 R E M の全酸素 (T. O) に対する質量比 : R E M / T. O を 0.05 ~ 0.5 とする。

さらに、アルミナのクラスター化をより確実にするためには、R E M / T. O = 0.15 ~ 0.4 とすることが好ましい。

REM/T.Oの上限を0.5とする理由は、図2に示すように、REMを0.5を超えるように添加すると、通常のAl脱酸において生成するクラスターと同程度の大きさの粗大なREM酸化物主体のクラスターが生成するからである。

一方、REM/T.Oの下限を0.05とする理由は、0.05未満となるREMの添加では、同じく図2に示すように、アルミナ粒子のクラスター化を防止する効果が十分に得られないからである。

なお、T.Oは、前述したように、鋼中の全酸素量で溶存酸素と介在物中酸素の合計を示す。

前記(3)の本発明(本発明(3))では、Al脱酸またはAl-Si脱酸のような、Alを用いて脱酸した溶鋼中に、Ce、La、PrおよびNd等から選択した1種類以上の希土類金属(REM)を添加して、全REMを0.1ppm以上10ppm未満とし、かつ、固溶REMを1ppm未満とする。

この全REM量および固溶REM量の組成範囲において、アルミナ粒子同士の凝集、合体を抑制して、粗大アルミナクラスターの生成を防止することができるとともに、固溶REMとスラグとの反応による溶鋼の清浄性の悪化を防止することができる。

全REMを5ppm未満にすると、より確実に、粗大アルミナクラスターの生成を防止することが可能となる。

全REMの上限を10ppm未満としたのは、図3に示すように、10ppm以上では、酸化物系介在物中のREM酸化物の濃度が増加し、アルミナ粒子が凝集、合体しやすくなり、粗大クラスターが生成するからである。一方、全REMの下限を0.1ppmとしたのは、同じく図3に示すように、0.1ppm未満ではREM添加の効果がなく、アルミナ粒子がクラスター化するのを防止できな

いからである。

粗大アルミナクラスターの生成をより確実に防止するためには、全REMを5ppm未満にするとよい。

固溶REMを1ppm未満とするのは、1ppm以上では、溶鋼段階において、スラグと鋼中固溶REMが反応して、REM酸化物とアルミナからなる複合酸化物が多量に生成し、その結果、粗大クラスターが生成して、溶鋼の清浄性が悪化するからである。また、固溶REMが1ppm以上では、図4に示すとおり、鍋ノズルが閉塞する。

ここで、本発明において、Alを用いて脱酸する鋼材は、質量%で、C：0.0005～1.5%、Si：0.005～1.2%、Mn：0.05～3.0%、P：0.001～0.1%、S：0.0001～0.05%、Al：0.005～1.5%、T.O：80ppm以下を含有し、さらに、必要に応じ、(a) Cu：0.1～1.5%、Ni：0.1～10.0%、Cr：0.1～10.0%、Mo：0.05～1.5%の1種または2種以上、(b) Nb：0.005～0.1%、V：0.005～0.3%、Ti：0.001～0.25%の1種または2種以上、及び、(c) B：0.0005～0.005%の3つの元素群から選択される一つまたは二つ以上の元素群を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる溶鋼を鑄造したものであり、かつ、必要な圧延を施すことにより、薄板、厚板、鋼管、形鋼、棒鋼等へ加工できるものである。

上記組成範囲が好ましい理由は、以下のとおりである。

Cは、鋼の強度を向上させる基本的な元素であるので、所望の強度に応じて、含有量を0.0005～1.5%の範囲で調整する。所望の強度または硬度を確保するためには、0.0005%以上含有させることが望ましいが、1.5%より多いと靱性が損なわれる

ので、1.5%以下がよい。

Siを0.005～1.2%としたのは、0.005%未満では、Si量の低減に大きなコスト負担が生じ、経済性が損なわれ、一方、1.2%より多いと、メッキを施す際に、メッキ不良が発生し、鋼材の表面性状や耐食性が劣化するからである。

Mnを0.05～3.0%としたのは、0.05%未満では精錬時間が長くなって、経済性が損なわれ、一方、3.0%より多いと、鋼材の加工性が大きく劣化するからである。

Pを0.001～0.1%としたのは、0.001%未満では、溶銑の予備処理に時間とコストがかかり、経済性が損なわれ、一方、0.1%より多いと、鋼材の加工性が大きく劣化するからである。

Sを0.0001～0.05%としたのは、0.0001%未満では、溶銑の予備処理に時間とコストがかかり経済性が損なわれ、一方、0.05%より多いと、鋼材の加工性と耐食性が大きく劣化するからである。

Alを0.005～1.5%としたのは、0.005%未満では、NをAlNとしてトラップし、固溶Nを減少させることができず、一方、1.5%より多いと、鋼材の表面性状と加工性が劣化するからである。

T.Oを80ppm以下としたのは、80ppmより多いと、アルミナ粒子の衝突頻度が増加して、クラスターが粗大化するからである。また、T.Oが80ppmより多いと、アルミナの改質に必要なREMの添加量が増大して、経済性が損なわれることになる。

本発明は、以上の成分を基本成分とするが、この基本成分の他に、それぞれの用途に応じて、(a)Cu、Ni、Cr、Moの1種または2種以上、(b)Nb、V、Tiの1種または2種以上、お

よび、(c) Bの3つの元素群から、いずれか一つまたは二つ以上の元素群を選択して含有させることができる。

Cu、Ni、Cr、Moは、いずれも、鋼の焼入れ性を向上させる元素であって、Cu、NiおよびCrは0.1%以上、また、Moは0.05%以上含有させることにより、鋼材の強度を高めることができる。

しかし、CuおよびMoは1.5%を超えて、また、NiおよびCrは10%を超えて添加すると、靱性および加工性を損なうおそれがあるので、Cuは0.1~1.5%、NiおよびCrはともに0.1~10%、Moは0.05~1.5%とする。

Nb、V、Tiは、いずれも、析出強化により鋼の強度を向上させる元素であって、NbおよびVは0.005%以上、また、Tiは0.001%以上含有させることによって、鋼の強度を高めることができる。

しかし、Nbは0.1%を超えて、Vは0.3%を超えて、また、Tiは0.25%を超えて添加すると、靱性を損なうおそれがあるので、Nbは0.005~0.1%、Vは0.005~0.3%、Tiは0.001~0.25%とする。

Bは鋼の焼入れ性を向上させ、強度を高める元素であって、0.0005%以上含有させることによって、鋼の強度を高めることができる。

しかし、0.005%を超えて添加すると、Bの析出物が増加し、靱性を損なうおそれがあるので、Bは、0.0005~0.005%とする。

さらに、本発明においては、鋳片のスライム抽出で得られるアルミナクラスターの最大径は100 μ m以下が好ましい。これは、アルミナクラスターの最大径が100 μ mより大きいと、鋼材を鋼製

品に加工した後、表面欠陥や内部欠陥を形成する原因となるからである。

また、本発明においては、鋳片のスライム抽出で得られる $20\ \mu\text{m}$ 以上のアルミナクラスターの個数は $2\ \text{個}/\text{kg}$ 以下が好ましい。これは、上記個数が $2\ \text{個}/\text{kg}$ より多いと、圧延後に、表面欠陥や内部欠陥が生じることがあるからである。

溶鋼中への REM の添加は、例えば、二次精錬装置の CAS 式精錬装置や RH 式精錬装置を使って溶鋼を脱酸した後に行う。REM は、Ce、La 等の純金属、REM 金属の合金または他金属との合金のいずれでもよく、形状は、塊状、粒状、または、ワイヤー等であってもよい。

REM の添加量は極微量なので、溶鋼中の REM 濃度を均一にするため、RH 式精錬槽内での還流溶鋼中へ添加したり、または、取鍋で添加した後、Ar ガス等で攪拌することが望ましい。また、タンディッシュ内または鋳型内の溶鋼へ REM を添加することもできる。

〔実施例〕

（実施例 1）

溶鋼を $270\ \text{t}$ の転炉において吹錬し、その後、所定の炭素濃度に調整して出鋼した。2 次精錬で目標の溶鋼成分に調整し、Al で脱酸した後、REM を、Ce、La、ミッシュメタル（例えば、質量%で Ce : 45% 、La : 35% 、Pr : 6% 、Nd : 9% 、不可避不純物からなる合金）、または、ミッシュメタル、Si および Fe の合金 (Fe-Si- 30% REM) の形態で添加した。その結果の溶鋼の成分組成を表 1 に示す。

表 1 に示す成分組成の溶鋼を、垂直曲げ型連続鋳造機により、鋳

造速度 $1.0 \sim 1.8 \text{ m/min}$ 、タンディッシュ内容鋼温度 $1520 \sim 1580^\circ\text{C}$ の条件で鑄造し、 245 mm 厚 $\times 1200 \sim 2200 \text{ mm}$ 幅の鑄片を製造した。

その後、この鑄片に、熱間圧延、酸洗、さらに、必要に応じて、冷間圧延を施し、品質調査を行った。熱間圧延後の板厚は $2 \sim 10 \text{ mm}$ であり、冷間圧延後の板厚は 0.2 mm である。

鑄片から採取したサンプルにつき、最大クラスター径、クラスター個数、平均介在物組成および欠陥発生率等を調査した。その結果は、表 2 に示すとおりである。

表 2 から、本発明が、アルミナクラスターに起因する製品欠陥を大幅に低減するものであることを確認できる。

なお、表 1 と表 2 における *1 ~ *7 の意味は、以下のとおりである。

*1 : REM は、Ce、La、Pr、Nd の合計である。

*2 : MM : ミッシュメタル。質量%で、Ce : 45%、La : 35%、Pr : 6%、Nd : 9%、および、不可避不純物からなる合金。MMSi : REM-Si-Fe 合金。組成は REM : 30%、Si : 30%、残部 Fe。

*3 : 鑄片断面から任意抽出した 10 個の介在物の組成の平均値。組成は、EDX 付き SEM (Scanning Electron Microscope) で同定した。

*4 : 最大クラスター径の測定方法は、 $(1 \pm 0.1) \text{ kg}$ の鑄片からスライム電解法で抽出 (最小メッシュ $20 \mu\text{m}$ を使用) した介在物を実体顕微鏡で写真撮影 (40 倍) し、写真撮影した介在物の長径と短径の平均値を全ての介在物で求めて、その平均値の最大値を最大クラスター径とした。

クラスター個数は、 $(1 \pm 0.1) \text{ kg}$ の鑄片からスライム電解

法で抽出（最小メッシュ $20\ \mu\text{m}$ を使用）した介在物の個数であり、光学顕微鏡（ 100 倍）で観察した $20\ \mu\text{m}$ 以上の全ての介在物の個数を、 $1\ \text{kg}$ 当たりの個数に換算したものである。

* 5 : 欠陥発生率は、以下の式による。

薄板：板表面でのスリバー疵発生率 $[\text{= (スリバー疵の総長 / コイル長)} \times 100 (\%)]$ 。

厚板：製品板での U S T 欠陥発生率またはセパレーション発生率 $[\text{= (欠陥が発生した板の数 / 検査した板の総数)} \times 100 (\%)]$ 。

なお、シャルピー試験後の破面観察で、セパレーション発生の有無を確認した。

厚板の欠陥発生率の欄において、欠陥が U S T 欠陥の場合は（U S T）、セパレーション欠陥の場合は（S P R）と記載した。

鋼管：油井管溶接部での U S T 欠陥発生率 $[\text{= (欠陥が発生した管の数 / 検査した管の総数)} \times 100 (\%)]$ 。

* 6 : $-20\ ^\circ\text{C}$ での圧延方向における V ノッチシャルピー衝撃試験値。試験片 5 本の平均値。

* 7 : 室温における製品板の板厚方向の絞り値 $[\text{= (引張り試験後の破断部分の断面積 / 試験前の試験片の断面積)} \times 100 (\%)]$ 。

表 1

	No.	製品 形状	鋼の成分(質量%, 但しREM、T.Oはppm、残部は鉄及び不可避不純物)								REM添加 金属*2	
			C	Si	Mn	P	S	T.Al	特殊元素	REM*1		T.O
発明例	A1	薄板	0.0005	0.035	0.55	0.017	0.0057	0.050	Ti:0.006	3	27	MMSi合金
発明例	A2	薄板	0.002	0.005	0.76	0.027	0.0114	0.020	Ti:0.01	5	20	MMSi合金
発明例	A3	薄板	0.004	0.011	0.14	0.040	0.0171	0.070	Ti:0.012	11	35	MMSi合金
発明例	A4	薄板	0.007	0.019	0.33	0.007	0.0219	0.034	Ti:0.01	9	21	MMSi合金
発明例	A5	薄板	0.002	0.013	0.36	0.019	0.0133	0.066	Ti:0.03	12	25	MM
発明例	A6	薄板	0.004	0.018	0.53	0.032	0.0190	0.035	Ti:0.045	20	33	MMSi合金
発明例	A7	薄板	0.006	0.032	0.81	0.042	0.0238	0.015	Ti:0.003	17	24	MMSi合金
発明例	A8	薄板	0.001	0.006	0.11	0.005	0.0048	0.055	Ti:0.01	37	42	Ce
発明例	A9	薄板	0.019	0.077	0.65	0.015	0.0038	0.055		3	25	MMSi合金
発明例	A10	薄板	0.038	0.006	0.91	0.024	0.0105	0.030		8	18	MMSi合金
発明例	A11	薄板	0.067	0.030	0.15	0.038	0.0276	0.090		2	17	MMSi合金
発明例	A12	薄板	0.095	0.053	0.40	0.005	0.0238	0.032		5	22	MMSi合金
発明例	A13	薄板	0.029	0.005	0.13	0.017	0.0152	0.045		5	15	MMSi合金
発明例	A14	薄板	0.048	0.038	0.43	0.033	0.0181	0.066		8	18	MMSi合金
発明例	A15	薄板	0.124	0.057	0.69	0.044	0.0219	0.058		6	14	MM
発明例	A16	薄板	0.010	0.084	0.88	0.006	0.0057	0.066		10	19	MMSi合金
発明例	A17	薄板	0.007	0.013	0.16	0.033	0.0143	0.087		9	16	MMSi合金
発明例	A18	薄板	0.029	0.038	0.39	0.042	0.0067	0.075		14	21	MMSi合金
発明例	A19	薄板	0.019	0.075	0.58	0.013	0.0060	0.034		18	23	MMSi合金
発明例	A20	薄板	0.037	0.007	0.88	0.026	0.0110	0.056		29	33	La
発明例	A21	厚板	0.280	0.290	1.08	0.011	0.0030	0.005	Cr:0.5	2	19	MMSi合金
発明例	A22	厚板	0.270	0.300	1.10	0.010	0.0040	0.013	Cr:0.48	5	20	MMSi合金
発明例	A23	厚板	0.300	0.680	2.53	0.009	0.0050	1.200	Cr:0.46	6	15	MMSi合金
発明例	A24	厚板	0.110	0.250	0.90	0.010	0.0050	0.065	Cu:0.2,Ni:0.85,Cr:0.45 Mo:0.35,V:0.04,B:0.001	4	9	MMSi合金
発明例	A25	厚板	0.060	0.250	0.61	0.012	0.0040	0.040	Ni:9.25	9	12	MM
発明例	A26	厚板	0.070	0.050	1.20	0.008	0.0005	0.030	Mo:0.25,Nb:0.015,V:0.025	11	13	La
発明例	A27	鋼管	0.513	0.360	1.18	0.008	0.0238	0.008	Ti:0.015	4	35	MMSi合金
発明例	A28	鋼管	0.551	0.019	1.69	0.010	0.0460	0.009	Ti:0.045	10	28	MMSi合金
発明例	A29	鋼管	0.589	0.135	0.13	0.014	0.0460	0.006	Ti:0.25	22	42	MMSi合金
発明例	A30	鋼管	0.618	0.252	0.66	0.004	0.0300	0.006	Ti:0.16	43	56	MM
発明例	A31	鋼管	0.561	0.153	0.67	0.005	0.0504	0.008	Ti:0.07	34	42	MMSi合金
発明例	A32	鋼管	0.580	0.243	1.24	0.011	0.0390	0.005	Ti:0.038	32	36	Ce
比較例	B1	薄板	0.0005	0.011	0.14	0.027	0.0219	0.050	Ti:0.012	0	35	-
比較例	B2	薄板	0.002	0.013	0.36	0.019	0.0133	0.030	Ti:0.03	2	28	MMSi合金
比較例	B3	薄板	0.031	0.022	0.21	0.010	0.0114	0.020	Ti:0.03	22	22	La
比較例	B4	薄板	0.038	0.053	0.40	0.038	0.0124	0.080	Ti:0.045	16	13	MMSi合金
比較例	B5	薄板	0.002	0.025	0.60	0.020	0.0238	0.032	Ti:0.03	69	81	MMSi合金
比較例	B6	厚板	0.270	0.280	1.11	0.008	0.0050	0.028	Cr:0.51	0	12	-
比較例	B7	厚板	0.290	0.310	1.06	0.012	0.0040	0.015	Cr:0.48	1	9	MMSi合金
比較例	B8	厚板	0.310	0.270	1.07	0.010	0.0030	0.022	Cr:0.49	15	14	MM
比較例	B9	厚板	0.100	0.230	0.88	0.008	0.0050	0.062	Cu:0.18,Ni:0.83,Cr:0.44 Mo:0.32,V:0.03,B:0.0015	0	12	-
比較例	B10	厚板	0.055	0.590	0.27	0.012	0.0040	0.035	Ni:9.33	1	9	MMSi合金
比較例	B11	厚板	0.072	0.052	1.26	0.010	0.0030	0.022	Mo:0.35,Nb:0.023,V:0.022	15	14	MM
比較例	B12	鋼管	0.562	0.145	0.11	0.012	0.0340	0.006	Ti:0.12	0	38	-
比較例	B13	鋼管	0.480	0.370	0.19	0.009	0.0238	0.080	Ti:0.018	3	35	MMSi合金
比較例	B14	鋼管	0.637	0.144	1.35	0.002	0.0220	0.005	Ti:0.045	41	42	Ce

表 2

	No.	介在物組成*3、mass%		最大クラスター径 *4、 μm	クラスター個数 *4、個/kg	欠陥発生率 *5、%	衝撃吸収 エネルギー*6、J	板厚方向 絞り値*7、%
		Al_2O_3	REM酸化物					
発明例	A1	96.3	0.5	62	1.2	0.20	-	-
発明例	A2	96.6	2.4	≤ 20	0.0	0.11	-	-
発明例	A3	94.3	3.9	≤ 20	0.0	0.08	-	-
発明例	A4	84.8	6.4	≤ 20	0.0	0.26	-	-
発明例	A5	90.3	7.3	≤ 20	0.0	0.18	-	-
発明例	A6	87.1	9.8	≤ 20	0.0	0.22	-	-
発明例	A7	87.8	11.3	≤ 20	0.0	0.25	-	-
発明例	A8	83.8	14.4	52	0.7	0.10	-	-
発明例	A9	90.7	0.5	65	2.0	0.23	-	-
発明例	A10	91.0	6.6	≤ 20	0.0	0.26	-	-
発明例	A11	96.2	0.6	48	1.1	0.21	-	-
発明例	A12	96.8	2.3	≤ 20	0.0	0.20	-	-
発明例	A13	94.3	3.9	≤ 20	0.0	0.09	-	-
発明例	A14	84.8	6.4	≤ 20	0.0	0.15	-	-
発明例	A15	91.6	6.0	≤ 20	0.0	0.11	-	-
発明例	A16	88.4	8.4	≤ 20	0.0	0.12	-	-
発明例	A17	90.0	9.0	≤ 20	0.0	0.16	-	-
発明例	A18	87.1	11.1	≤ 20	0.0	0.08	-	-
発明例	A19	78.6	12.6	31	0.1	0.11	-	-
発明例	A20	82.8	14.8	42	0.8	0.12	-	-
発明例	A21	94.9	1.9	43	1.0	-	39.8	-
発明例	A22	96.6	2.4	≤ 20	0.0	-	40.2	-
発明例	A23	93.1	5.1	≤ 20	0.0	-	36.5	-
発明例	A24	84.3	6.9	≤ 20	0.0	9.1(UST)	-	-
発明例	A25	86.0	11.6	23	0.1	4.8(SPR)	-	-
発明例	A26	82.4	14.4	43	0.6	-	-	58.5
発明例	A27	98.5	0.5	59	1.0	0	-	-
発明例	A28	93.7	4.5	≤ 20	0.0	0.0	-	-
発明例	A29	83.3	7.9	≤ 20	0.0	0.2	-	-
発明例	A30	85.0	12.6	46	0.2	0.1	-	-
発明例	A31	83.5	13.3	31	0.2	0.2	-	-
発明例	A32	84.0	15.0	65	1.2	0.2	-	-
比較例	B1	98.2	0.0	172	5.6	0.8	-	-
比較例	B2	91.0	0.2	115	3.1	0.6	-	-
比較例	B3	80.4	17.3	105	3.5	1.2	-	-
比較例	B4	74.9	22.0	284	7.5	1.4	-	-
比較例	B5	83.7	13.1	152	3.3	0.7	-	-
比較例	B6	99.0	0.0	181	6.8	-	21.6	-
比較例	B7	98.0	0.2	103	2.5	-	26.5	-
比較例	B8	72.1	19.2	172	4.8	-	22.3	-
比較例	B9	99.0	0.0	186	7.3	21.5(UST)	-	-
比較例	B10	98.0	0.2	108	3.0	13.6(SPR)	-	-
比較例	B11	72.1	19.2	167	4.3	-	-	31.0
比較例	B12	97.6	0.0	126	5.7	1.2	-	-
比較例	B13	91.1	0.2	101	2.9	1.4	-	-
比較例	B14	80.7	16.9	168	3.7	1.1	-	-

(実施例 2)

溶鋼を 270 t の転炉において吹錬し、その後、所定の炭素濃度に調整して出鋼した。2 次精錬で目標の溶鋼成分に調整し、Al で脱酸した後、REM を、Ce、La、ミッシュメタル（例えば、質量% で Ce : 45 %、La : 35 %、Pr : 6 %、Nd : 9 %、不可避不純物からなる合金）、または、ミッシュメタル、Si および Fe の合金 (Fe-Si-30 % REM) の形態で添加した。その結果の溶鋼の成分組成を表 3 に示す。

表 3 に示す成分組成の溶鋼を、垂直曲げ型連続铸造機により、铸造速度 1.0 ~ 1.8 m/min、タンディッシュ内溶鋼温度 1520 ~ 1580 °C の条件で铸造し、245 mm 厚 × 1200 ~ 2200 mm 幅の铸片を製造した。

铸片から採取したサンプルにつき、最大クラスター径、クラスター個数、铸造後の浸漬ノズルの閉塞状況等を調査した。その結果は、表 4 に示すとおりである。

表 4 から、本発明が、アルミナクラスターに起因する製品欠陥を大幅に低減するものであることを確認できる。

なお、表 3 と表 4 における *1 ~ *4 の意味は、以下のとおりである。

*1 : REM (全 REM) は、Ce、La、Pr、Nd の合計である。REM と T.O は、REM 添加から 1 分までの間に採取した溶鋼サンプルの分析値。

*2 : MM : ミッシュメタル。質量% で、Ce : 45 %、La : 35 %、Pr : 6 %、Nd : 9 %、および、不可避不純物からなる合金。MMSi : REM-Si-Fe 合金。組成は REM : 30 %、Si : 30 %、残部 Fe。

*3 : 最大クラスター径の測定方法は、(1 ± 0.1) kg の铸

片からスライム電解法で抽出（最小メッシュ $20\ \mu\text{m}$ を使用）した介在物を実体顕微鏡で写真撮影（40倍）し、写真撮影した介在物の長径と短径の平均値を全ての介在物で求めて、その平均値の最大値を最大クラスター径とした。

クラスター個数は、 $(1 \pm 0.1)\ \text{kg}$ の鋳片からスライム電解法で抽出（最小メッシュ $20\ \mu\text{m}$ を使用）した介在物の個数であり、光学顕微鏡（100倍）で観察した $20\ \mu\text{m}$ 以上の全ての介在物の個数を、 $1\ \text{kg}$ 当たりの個数に換算したものである。

* 4：鋳造後に、浸漬ノズルの内壁に付着して介在物の厚みを測定した。円周方向における10点の厚みの平均値から、ノズル閉塞状況を以下のように、レベル分けした。

○：付着厚さ $1\ \text{mm}$ 未満

△：付着厚さ $1 \sim 5\ \text{mm}$

×：付着厚さ $5\ \text{mm}$ 超

表 3

	No.	製品 形状	鋼の成分(質量%,但しREM、T.Oはppm、残部は鉄及び不可避不純物)							REM/T.O*1			REM添加 金属*2
			C	Si	Mn	P	S	T.Al	特殊元素	REM	T.O		
発明例	A1	薄板	0.0005	0.035	0.55	0.017	0.0057	0.050	Ti:0.006	3	27	0.10	MMSi合金
発明例	A2	薄板	0.002	0.005	0.76	0.027	0.0114	0.020	Ti:0.01	2	20	0.12	MMSi合金
発明例	A3	薄板	0.004	0.011	0.14	0.040	0.0171	0.070	Ti:0.012	5	35	0.16	MMSi合金
発明例	A4	薄板	0.007	0.019	0.33	0.007	0.0219	0.034	Ti:0.01	5	21	0.22	MMSi合金
発明例	A5	薄板	0.002	0.013	0.36	0.019	0.0133	0.066	Ti:0.03	6	25	0.25	MM
発明例	A6	薄板	0.004	0.018	0.53	0.032	0.0190	0.035	Ti:0.045	10	33	0.31	MMSi合金
発明例	A7	薄板	0.006	0.032	0.81	0.042	0.0238	0.015	Ti:0.003	8	24	0.35	MMSi合金
発明例	A8	薄板	0.001	0.006	0.11	0.005	0.0048	0.055	Ti:0.01	21	42	0.49	Ce
発明例	A9	薄板	0.019	0.077	0.65	0.015	0.0038	0.055		3	25	0.10	MMSi合金
発明例	A10	薄板	0.038	0.006	0.91	0.024	0.0105	0.030		4	18	0.23	MMSi合金
発明例	A11	薄板	0.067	0.030	0.15	0.038	0.0276	0.090		2	17	0.10	MMSi合金
発明例	A12	薄板	0.095	0.053	0.40	0.005	0.0238	0.032		2	22	0.11	MMSi合金
発明例	A13	薄板	0.029	0.005	0.13	0.017	0.0152	0.045		2	15	0.16	MMSi合金
発明例	A14	薄板	0.048	0.038	0.43	0.033	0.0181	0.066		4	18	0.22	MMSi合金
発明例	A15	薄板	0.124	0.057	0.69	0.044	0.0219	0.058		3	14	0.21	MM
発明例	A16	薄板	0.010	0.084	0.88	0.006	0.0057	0.066		5	19	0.28	MMSi合金
発明例	A17	薄板	0.007	0.013	0.16	0.033	0.0143	0.087		5	16	0.29	MMSi合金
発明例	A18	薄板	0.029	0.038	0.39	0.042	0.0067	0.075		7	21	0.35	MMSi合金
発明例	A19	薄板	0.019	0.075	0.58	0.013	0.0060	0.034		9	23	0.39	MMSi合金
発明例	A20	薄板	0.037	0.007	0.88	0.026	0.0110	0.056		16	33	0.48	La
発明例	A21	厚板	0.280	0.290	1.08	0.011	0.0030	0.005	Cr:0.5	2	19	0.10	MMSi合金
発明例	A22	厚板	0.270	0.300	1.10	0.010	0.0040	0.013	Cr:0.48	2	20	0.12	MMSi合金
発明例	A23	厚板	0.300	0.680	2.53	0.009	0.0050	1.200	Cr:0.46	3	15	0.19	MMSi合金
発明例	A24	厚板	0.110	0.250	0.90	0.010	0.0050	0.065	Cu:0.2,Ni:0.85,Cr:0.45 Mo:0.35,V:0.04,B:0.001	2	9	0.24	MMSi合金
発明例	A25	厚板	0.060	0.250	0.61	0.012	0.0040	0.040	Ni:9.25	4	12	0.36	MM
発明例	A26	厚板	0.070	0.050	1.20	0.008	0.0005	0.030	Mo:0.25,Nb:0.015,V:0.02	7	13	0.50	La
発明例	A27	鋼管	0.513	0.360	1.18	0.008	0.0238	0.008	Ti:0.015	4	35	0.10	MMSi合金
発明例	A28	鋼管	0.551	0.019	1.69	0.010	0.0460	0.009	Ti:0.045	5	28	0.17	MMSi合金
発明例	A29	鋼管	0.589	0.135	0.13	0.014	0.0460	0.006	Ti:0.25	11	42	0.26	MMSi合金
発明例	A30	鋼管	0.618	0.252	0.66	0.004	0.0300	0.006	Ti:0.16	27	56	0.49	MM
発明例	A31	鋼管	0.561	0.153	0.67	0.005	0.0504	0.008	Ti:0.07	17	42	0.41	MMSi合金
発明例	A32	鋼管	0.580	0.243	1.24	0.011	0.0390	0.005	Ti:0.038	16	36	0.45	Ce
比較例	B1	薄板	0.0005	0.011	0.14	0.027	0.0219	0.050	Ti:0.012	0	35	0.00	-
比較例	B2	薄板	0.002	0.013	0.36	0.019	0.0133	0.030	Ti:0.03	1	28	0.04	MMSi合金
比較例	B3	薄板	0.031	0.022	0.21	0.010	0.0114	0.020	Ti:0.03	11	22	0.52	La
比較例	B4	薄板	0.038	0.053	0.40	0.038	0.0124	0.080	Ti:0.045	8	13	0.63	MMSi合金
比較例	B5	厚板	0.270	0.280	1.11	0.008	0.0050	0.028	Cr:0.51	0	12	0.00	-
比較例	B6	厚板	0.290	0.310	1.06	0.012	0.0040	0.015	Cr:0.48	0	9	0.05	MMSi合金
比較例	B7	厚板	0.310	0.270	1.07	0.010	0.0030	0.022	Cr:0.49	8	14	0.55	MM
比較例	B8	厚板	0.100	0.230	0.88	0.008	0.0050	0.062	Cu:0.18,Ni:0.83,Cr:0.44 Mo:0.32,V:0.03,B:0.0015	0	12	0.00	-
比較例	B9	厚板	0.055	0.590	0.27	0.012	0.0040	0.035	Ni:9.33	0	9	0.05	MMSi合金
比較例	B10	厚板	0.072	0.052	1.26	0.010	0.0030	0.022	Mo:0.35,Nb:0.023,V:0.02	8	14	0.55	MM
比較例	B11	鋼管	0.562	0.145	0.11	0.012	0.0340	0.006	Ti:0.12	0	38	0.00	-
比較例	B12	鋼管	0.480	0.370	0.19	0.009	0.0238	0.080	Ti:0.018	1	35	0.04	MMSi合金
比較例	B13	鋼管	0.637	0.144	1.35	0.002	0.0220	0.005	Ti:0.045	22	42	0.52	Ce

表 4

	No.	最大クラスター径 *3、 μm	クラスター個数 *3、個/kg	浸漬/スル 閉塞状況*4
発明例	A1	62	1.2	○
発明例	A2	≤ 20	0.0	○
発明例	A3	≤ 20	0.0	○
発明例	A4	≤ 20	0.0	○
発明例	A5	≤ 20	0.0	○
発明例	A6	≤ 20	0.0	○
発明例	A7	≤ 20	0.0	○
発明例	A8	52	0.7	○
発明例	A9	65	0.9	○
発明例	A10	≤ 20	0.0	○
発明例	A11	48	1.1	○
発明例	A12	≤ 20	0.0	○
発明例	A13	≤ 20	0.0	○
発明例	A14	≤ 20	0.0	○
発明例	A15	≤ 20	0.0	○
発明例	A16	≤ 20	0.0	○
発明例	A17	≤ 20	0.0	○
発明例	A18	≤ 20	0.0	○
発明例	A19	31	0.1	○
発明例	A20	42	0.8	○
発明例	A21	43	1.0	○
発明例	A22	≤ 20	0.0	○
発明例	A23	≤ 20	0.0	○
発明例	A24	≤ 20	0.0	○
発明例	A25	23	0.1	○
発明例	A26	43	0.6	○
発明例	A27	59	1.0	○
発明例	A28	≤ 20	0.0	○
発明例	A29	≤ 20	0.0	○
発明例	A30	46	0.2	○
発明例	A31	31	0.2	○
発明例	A32	65	1.2	○
比較例	B1	172	5.6	×
比較例	B2	115	3.1	△
比較例	B3	105	3.5	△
比較例	B4	284	7.5	×
比較例	B5	181	6.8	×
比較例	B6	103	2.5	△
比較例	B7	172	4.8	×
比較例	B8	176	6.3	×
比較例	B9	98	2.0	△
比較例	B10	177	5.3	×
比較例	B11	126	5.7	×
比較例	B12	101	2.9	△
比較例	B13	168	3.7	×

(実施例 3)

溶鋼を 270 t の転炉において吹錬し、その後、所定の炭素濃度に調整して出鋼した。2 次精錬で目標の溶鋼成分に調整し、Al で脱酸した後、REM を、Ce、La、ミッシュメタル（例えば、質量% で Ce : 45 %、La : 35 %、Pr : 6 %、Nd : 9 %、不可避不純物からなる合金）、または、ミッシュメタル、Si および Fe の合金 (Fe - Si - 30 % REM) の形態で添加した。その結果の溶鋼の成分組成を表 5 に示す。

表 5 に示す成分組成の溶鋼を、垂直曲げ型連続鑄造機により、鑄造速度 1.0 ~ 1.8 m/min、タンディッシュ内容鋼温度 1520 ~ 1580 °C の条件で鑄造し、245 mm 厚 × 1200 ~ 2200 mm 幅の鑄片を製造した。

その後、この鑄片に、熱間圧延、酸洗、さらに、必要に応じて、冷間圧延を施し、品質調査を行った。熱間圧延後の板厚は 2 ~ 100 mm であり、冷間圧延後の板厚は 0.2 ~ 1.8 mm である。

鑄片から採取したサンプルにつき、最大クラスター径、クラスター個数、欠陥発生率、鍋ノズル閉塞状況等を調査した。その結果は、表 6 に示すとおりである。

表 6 から、本発明が、アルミナクラスターに起因する製品欠陥を大幅に低減するものであることを確認できる。

なお、表 5 と表 6 における *1 ~ *7 の意味は、以下のとおりである。

*1 : 全 REM は、介在物中に存在する REM と、鋼中に固溶する REM の合計である。タンディッシュで採取した直径 30 mm × 高さ 60 mm の溶鋼サンプル中央部から、試料 1 g をドリルで切り出し、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS : Inductively Coupled Plasma Mass Sp

ectrometry)で、REM (Ce、La、Pr、Ndの合計)を分析し、これを全REMとした。

なお、質量分析装置の分析下限は各元素0.1 ppmである。

*2: 固溶REMは以下の通り分析した。すなわち、コールドクルーシブル溶解で鋼中介在物をサンプル表面に排出した後、介在物のないサンプル中央部から、試料1gをドリルで切り出し、ICP-MSでREM (Ce、La、Pr、Ndの合計)を分析し、これを固溶REMとした。

タンディッシュで採取した直径30mm×高さ60mmの溶鋼サンプル中央部から、90gの鋼片を切出し、これをコールドクルーシブルで溶解した。溶解はAr-2% H₂ガス中で実施した。分析下限未満でもREM元素が定性的に検出される場合を<0.1 ppmと表中に示した。

なお、コールドクルーシブル溶解の詳細は、例えば、CAMP-ISI J, 14 (2001), p. 817で報告されている。

*3: 最大クラスター径の測定方法は、(1±0.1) kgの鋳片からスライム電解法で抽出(最小メッシュ20 μmを使用)した介在物を実体顕微鏡で写真撮影(40倍)し、写真撮影した介在物の長径と短径の平均値を全ての介在物で求めて、その平均値の最大値を最大クラスター径とした。

クラスター個数は、(1±0.1) kgの鋳片からスライム電解法で抽出(最小メッシュ20 μmを使用)した介在物の個数であり、光学顕微鏡(100倍)で観察した20 μm以上の全ての介在物の個数を、1 kg当たりの個数に換算したものである。

*4: 欠陥発生率は、以下の式による。

薄板: 板表面でのスリバー疵発生率 [= (スリバー疵の総長/コイル長) × 100 (%)]。

厚板：製品板でのU S T欠陥発生率またはセパレーション発生率
〔＝（欠陥が発生した板の数／検査した板の総数）×100（％）
〕。

なお、シャルピー試験後の破面観察で、セパレーション発生の有無を確認した。

厚板の欠陥発生率の欄において、欠陥がU S T欠陥の場合は（U S T）、セパレーション欠陥の場合は（S P R）と記載した。

鋼管：油井管溶接部でのU S T欠陥発生率〔＝（欠陥が発生した管の数／検査した管の総数）×100（％）〕。

* 5：－20℃での圧延方向におけるVノッチシャルピー衝撃試験値。試験片5本の平均値。

* 6：室温における製品板の板厚方向の絞り値〔＝（引張り試験後の破断部分の断面積／試験前の試験片の断面積）×100（％）〕。

* 7：鍋ノズル閉塞状況は、○が閉塞なし、△が閉塞はあったが casting speed の低下には至らなかった、×が閉塞によって casting speed を低下させた、である。

表 5

	No.	製品 形状	鋼の成分(質量%,但しREMはppm、残部は鉄及び不可避不純物)								特殊元素	全REM*1	固溶REM*2
			C	Si	Mn	P	S	T. Al					
発明例	A1	薄板	0.0005	0.035	0.55	0.017	0.0057	0.050	Ti:0.006		0.1	<0.1	
発明例	A2	薄板	0.002	0.005	0.76	0.027	0.0114	0.020	Ti:0.01		2.6	0.3	
発明例	A3	薄板	0.004	0.011	0.14	0.040	0.0171	0.070	Ti:0.012		0.9	0.2	
発明例	A4	薄板	0.007	0.019	0.33	0.007	0.0219	0.034	Ti:0.01		6.2	0.5	
発明例	A5	薄板	0.002	0.013	0.36	0.019	0.0133	0.066	Ti:0.03		8.3	0.4	
発明例	A6	薄板	0.004	0.018	0.53	0.032	0.0190	0.035	Ti:0.045		9.5	0.7	
発明例	A7	薄板	0.006	0.032	0.81	0.042	0.0238	0.015	Ti:0.003		7.8	0.6	
発明例	A8	薄板	0.001	0.006	0.11	0.005	0.0048	0.055	Ti:0.01		5.5	0.9	
発明例	A9	薄板	0.019	0.077	0.65	0.015	0.0038	0.055			3.5	0.8	
発明例	A10	薄板	0.038	0.006	0.91	0.024	0.0105	0.030			1.1	0.7	
発明例	A11	薄板	0.067	0.030	0.15	0.038	0.0276	0.090			0.2	<0.1	
発明例	A12	薄板	0.095	0.053	0.40	0.005	0.0238	0.032			2.8	0.5	
発明例	A13	薄板	0.029	0.005	0.13	0.017	0.0152	0.045			4.7	0.2	
発明例	A14	薄板	0.048	0.038	0.43	0.033	0.0181	0.066			6.9	0.3	
発明例	A15	薄板	0.124	0.057	0.69	0.044	0.0219	0.058			8.9	0.4	
発明例	A16	薄板	0.010	0.084	0.88	0.006	0.0057	0.066			0.7	0.1	
発明例	A17	薄板	0.007	0.013	0.16	0.033	0.0143	0.087			7.3	0.6	
発明例	A18	薄板	0.029	0.038	0.39	0.042	0.0067	0.075			5.5	0.2	
発明例	A19	薄板	0.019	0.075	0.58	0.013	0.0060	0.034			3.7	0.8	
発明例	A20	薄板	0.037	0.007	0.88	0.026	0.0110	0.056			1.4	0.4	
発明例	A21	厚板	0.280	0.290	1.08	0.011	0.0030	0.005	Cr:0.5		0.9	<0.1	
発明例	A22	厚板	0.270	0.300	1.10	0.010	0.0040	0.013	Cr:0.48		2.6	0.6	
発明例	A23	厚板	0.300	0.680	2.53	0.009	0.0050	1.200	Cr:0.46		4.6	0.2	
発明例	A24	厚板	0.110	0.250	0.90	0.010	0.0050	0.065	Cu:0.2,Ni:0.85,Cr:0.45 Mo:0.35,V:0.04,B:0.001		6.2	0.8	
発明例	A25	厚板	0.060	0.250	0.61	0.012	0.0040	0.040	Ni:9.25		8.6	0.4	
発明例	A26	厚板	0.070	0.050	1.20	0.008	0.0005	0.030	Mo:0.25,Nb:0.015,V:0.025		9.8	0.9	
発明例	A27	鋼管	0.513	0.360	1.18	0.008	0.0238	0.008	Ti:0.015		7.2	0.6	
発明例	A28	鋼管	0.551	0.019	1.69	0.010	0.0460	0.009	Ti:0.045		5.5	0.6	
発明例	A29	鋼管	0.589	0.135	0.13	0.014	0.0460	0.006	Ti:0.25		3.8	0.8	
発明例	A30	鋼管	0.618	0.252	0.66	0.004	0.0300	0.006	Ti:0.16		1.1	0.4	
発明例	A31	鋼管	0.561	0.153	0.67	0.005	0.0504	0.008	Ti:0.07		2.0	<0.1	
発明例	A32	鋼管	0.580	0.243	1.24	0.011	0.0390	0.005	Ti:0.038		4.4	0.2	
比較例	B1	薄板	0.0005	0.011	0.14	0.027	0.0219	0.050	Ti:0.012		0.0	0.0	
比較例	B2	薄板	0.002	0.013	0.36	0.019	0.0133	0.030	Ti:0.03		10.2	0.5	
比較例	B3	薄板	0.031	0.022	0.21	0.010	0.0114	0.020	Ti:0.03		3.5	1.2	
比較例	B4	薄板	0.038	0.053	0.40	0.038	0.0124	0.080	Ti:0.045		9.5	1.9	
比較例	B5	薄板	0.002	0.025	0.60	0.020	0.0238	0.032	Ti:0.03		51.3	11.5	
比較例	B6	厚板	0.270	0.280	1.11	0.008	0.0050	0.028	Cr:0.51		0.0	0.0	
比較例	B7	厚板	0.290	0.310	1.06	0.012	0.0040	0.015	Cr:0.48		18.2	0.9	
比較例	B8	厚板	0.310	0.270	1.07	0.010	0.0030	0.022	Cr:0.49		9.4	1.4	
比較例	B9	厚板	0.100	0.230	0.88	0.008	0.0050	0.062	Cu:0.18,Ni:0.83,Cr:0.44 Mo:0.32,V:0.03,B:0.0015		1.8	1.1	
比較例	B10	厚板	0.055	0.590	0.27	0.012	0.0040	0.035	Ni:9.33		19.8	9.0	
比較例	B11	鋼管	0.072	0.052	1.26	0.010	0.0030	0.022	Ti:0.038		15.4	0.3	
比較例	B12	鋼管	0.562	0.145	0.11	0.012	0.0340	0.006	Ti:0.12		0.0	0.0	
比較例	B13	鋼管	0.480	0.370	0.19	0.009	0.0238	0.080	Ti:0.018		2.8	1.5	
比較例	B14	鋼管	0.589	0.135	0.13	0.014	0.0460	0.006	Ti:0.25		7.8	2.8	
比較例	B15	鋼管	0.637	0.144	1.35	0.002	0.0220	0.005	Ti:0.045		41.2	1.8	

表 6

	No.	最大クラスター径 *3、 μm	クラスター個数 *3、個/kg	欠陥発生率 *4、%	衝撃吸収 エネルギー*5、J	板厚方向 絞り値*6、%	鍋ノズル閉塞 状況*7
発明例	A1	< 20	0.0	0.20	-	-	○
発明例	A2	< 20	0.0	0.11	-	-	○
発明例	A3	< 20	0.0	0.08	-	-	○
発明例	A4	25	0.2	0.26	-	-	○
発明例	A5	46	0.7	0.18	-	-	○
発明例	A6	81	1.6	0.22	-	-	○
発明例	A7	42	0.6	0.25	-	-	○
発明例	A8	< 20	0.0	0.10	-	-	○
発明例	A9	23	0.1	0.23	-	-	○
発明例	A10	< 20	0.0	0.26	-	-	○
発明例	A11	31	0.4	0.21	-	-	○
発明例	A12	< 20	0.0	0.20	-	-	○
発明例	A13	< 20	0.0	0.09	-	-	○
発明例	A14	21	0.2	0.15	-	-	○
発明例	A15	65	1.1	0.11	-	-	○
発明例	A16	21	0.3	0.12	-	-	○
発明例	A17	48	0.5	0.16	-	-	○
発明例	A18	< 20	0.0	0.08	-	-	○
発明例	A19	< 20	0.0	0.11	-	-	○
発明例	A20	< 20	0.0	0.12	-	-	○
発明例	A21	24	0.4	-	39.8	-	○
発明例	A22	< 20	0.0	-	40.2	-	○
発明例	A23	< 20	0.0	-	36.5	-	○
発明例	A24	25	0.3	4.6(UST)	-	-	○
発明例	A25	49	0.7	9.3(SPR)	-	-	○
発明例	A26	93	1.8	-	-	58.5	○
発明例	A27	38	0.5	0.00	-	-	○
発明例	A28	< 20	0.0	0.00	-	-	○
発明例	A29	< 20	0.0	0.20	-	-	○
発明例	A30	< 20	0.0	0.10	-	-	○
発明例	A31	27	0.2	0.20	-	-	○
発明例	A32	< 20	0.0	0.20	-	-	○
比較例	B1	152	5.6	0.80	-	-	△
比較例	B2	115	3.1	0.60	-	-	△
比較例	B3	127	2.5	0.56	-	-	△
比較例	B4	158	3.9	0.60	-	-	×
比較例	B5	232	3.3	0.70	-	-	×
比較例	B6	134	6.8	-	21.6	-	△
比較例	B7	193	2.5	-	26.5	-	△
比較例	B8	155	4.8	-	22.3	-	×
比較例	B9	122	2.1	16.3(UST)	-	-	△
比較例	B10	201	3.0	23.6(SPR)	-	-	×
比較例	B11	172	4.3	-	-	31.0	△
比較例	B12	166	5.7	1.7	-	-	△
比較例	B13	120	2.9	1.4	-	-	×
比較例	B14	152	3.5	1.6	-	-	△
比較例	B15	217	3.7	1.1	-	-	×

〔産業上の利用可能性〕

本発明によれば、A 1 を用いて脱酸した鋼材であって、最終製品において、粗大なアルミナクラスターに起因する表面疵や内部欠陥が極めて少ない鋼材を得ることができる。

さらに、本発明によれば、連続鑄造において、溶鋼中のアルミナが浸漬ノズルへ付着するのを防止することができる。

よって、本発明は、A 1 を用いて脱酸した鋼における従来の問題点を一掃したアルミナクラスターの少ない鋼材を提供するものであり、産業の発展に寄与するところが極めて大である。

請 求 の 範 囲

1. Alを用いて脱酸し、Ce、La、PrおよびNdの1種または2種以上の希土類元素(REM)を添加した溶鋼を鑄造した鋼材であって、

アルミナとREM酸化物を主成分とする酸化物系介在物中のREM酸化物の含有量が、該酸化物介在物に対する質量%で、0.5%以上15%以下である

ことを特徴とするアルミナクラスターの少ない鋼材。

2. Alを用いて脱酸し、Ce、La、PrおよびNdの1種または2種以上の希土類元素(REM)を添加した溶鋼を鑄造した鋼材であって、

鋼材中の全REMの全酸素(T.O)に対する質量比：REM/T.Oが0.05以上0.5以下であり、かつ、

アルミナとREM酸化物を主成分とする酸化物系介在物中のREM酸化物の含有量が、該酸化物介在物に対する質量%で、0.5%以上15%以下である

ことを特徴とするアルミナクラスターの少ない鋼材。

3. Alを用いて脱酸し、Ce、La、PrおよびNdの1種または2種以上の希土類元素(REM)を添加した溶鋼を鑄造した鋼材であって、

全REM量が0.1ppm以上10ppm未満であり、かつ、

固溶REM量が1ppm未満である

ことを特徴とするアルミナクラスターの少ない鋼材。

4. 前記鋼材が、質量%で、C：0.0005～1.5%、Si：0.005～1.2%、Mn：0.05～3.0%、P：0.001～0.1%、S：0.0001～0.05%、Al：0.00

5 ~ 1.5 %、T. O : 80 ppm以下を含有し、残部が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の範囲1 ~ 3のいずれかに記載のアルミナクラスターの少ない鋼材。

5. 前記鋼材が、さらに、質量%で、Cu : 0.1 ~ 1.5 %、Ni : 0.1 ~ 10.0 %、Cr : 0.1 ~ 10.0 %、Mo : 0.05 ~ 1.5 %の1種または2種以上を含有することを特徴とする請求の範囲4に記載のアルミナクラスターの少ない鋼材。

6. 前記鋼材が、さらに、質量%で、Nb : 0.005 ~ 0.1 %、V : 0.005 ~ 0.3 %、Ti : 0.001 ~ 0.25 %の1種または2種以上を含有することを特徴とする請求の範囲4または5に記載のアルミナクラスターの少ない鋼材。

7. 前記鋼材が、さらに、質量%で、B : 0.0005 ~ 0.005 %を含有することを特徴とする請求の範囲4 ~ 6のいずれかに記載のアルミナクラスターの少ない鋼材。

8. 前記鋼材をスライム抽出して得られるアルミナクラスターの最大径が100 μ m以下であることを特徴とする請求の範囲1 ~ 3のいずれかに記載のアルミナクラスターの少ない鋼材。

9. 前記アルミナクラスターにおいて、20 μ m以上のアルミナクラスターの個数が2個/kg以下であることを特徴とする請求の範囲8に記載のアルミナクラスターの少ない鋼材。

Fig.1

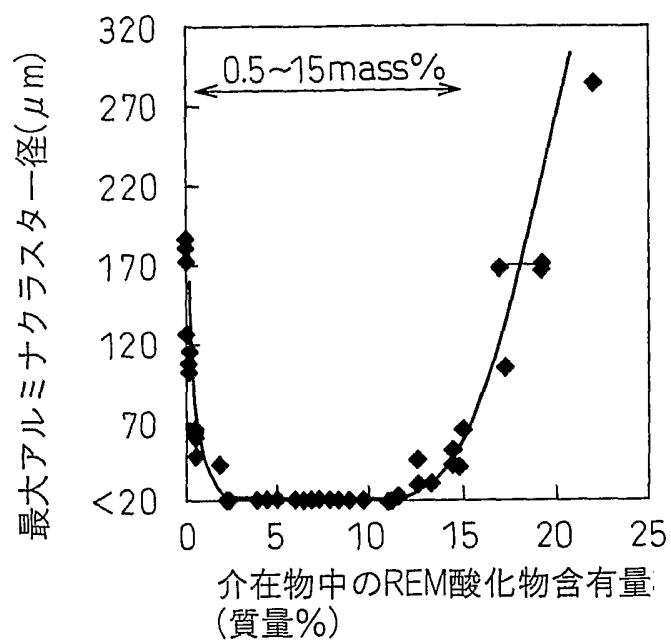


Fig.2

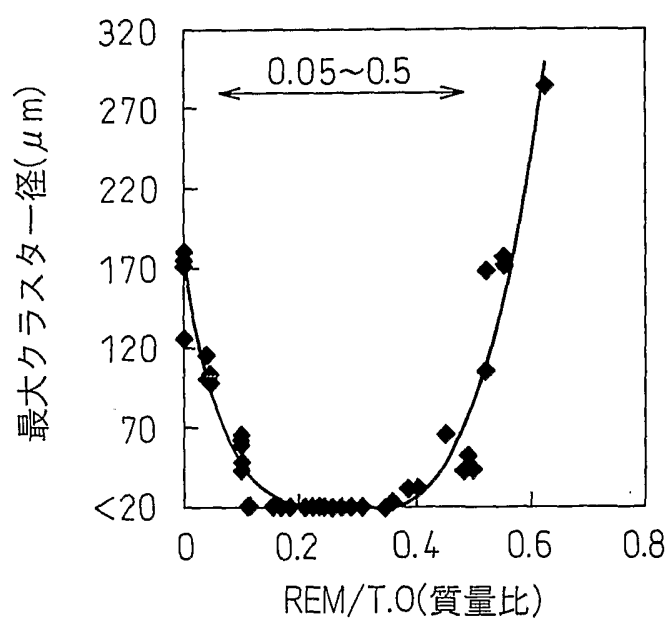


Fig.3

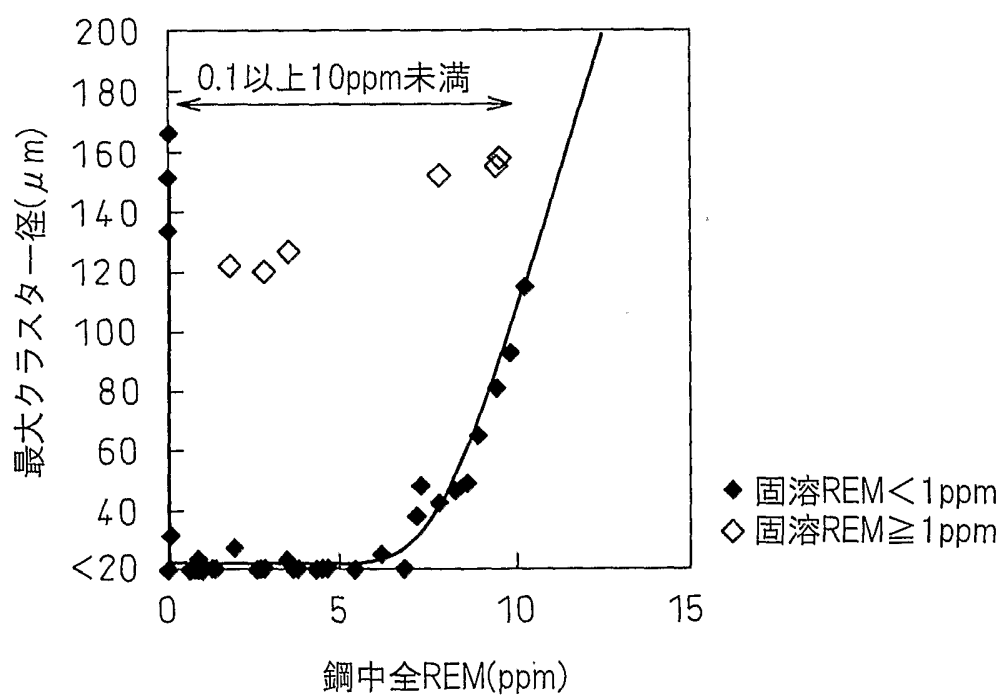
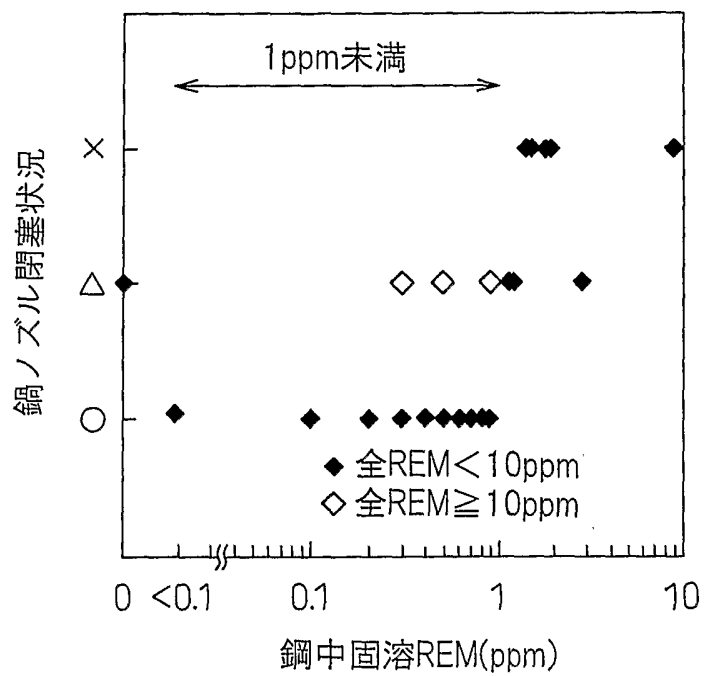


Fig. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000139

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C21C7/04

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.Cl⁷ C21C7/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

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 2001-026842 A (Kawasaki Steel Corp.), 30 January, 2001 (30.01.01), (Family: none)	1-9
Y	JP 11-323426 A (Kawasaki Steel Corp.), 26 November, 1999 (26.11.99), (Family: none)	1-9
Y	US 6117389 A (Kawasaki Steel Corp.), 12 September, 2000 (12.09.00), & JP 11-100611 A	1-9
Y	JP 10-183229 A (Kawasaki Steel Corp.), 13 April, 1998 (13.04.98), (Family: none)	1-9

☐

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
03 March, 2004 (03.03.04)

Date of mailing of the international search report
23 March, 2004 (23.03.04)

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 ⁷ C21C7/04		
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 ⁷ C21C7/04		
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 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004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 請求の範囲の番号
	次頁参照	
☒ 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	03. 03. 2004	国際調査報告の発送日
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) 山本一正 電話番号 03-3581-1101 内線 6729
		4 K 7 4 5 4

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
Y	JP 2001-026842 A (川崎製鉄 株式会社) 2001. 01. 30 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 11-323426 A (川崎製鉄 株式会社) 1999. 11. 26 (ファミリーなし)	1-9
Y	US 6117389 A (Kawasaki Steel Corporation) 2000. 09. 12 & JP 11-100611 A	1-9
Y	JP 10-183229 A (川崎製鉄 株式会社) 1998. 4. 13 (ファミリーなし)	1-9