

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7673820号
(P7673820)

(45)発行日 令和7年5月9日(2025.5.9)

(24)登録日 令和7年4月28日(2025.4.28)

(51)国際特許分類	F I
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00 3 0 1 F
C 2 2 C 38/16 (2006.01)	C 2 2 C 38/16
C 2 2 C 38/60 (2006.01)	C 2 2 C 38/60
C 2 1 D 8/02 (2006.01)	C 2 1 D 8/02 C

請求項の数 2 (全16頁)

(21)出願番号	特願2023-553947(P2023-553947)	(73)特許権者	000001258 J F E スチール株式会社 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号
(86)(22)出願日	令和5年5月23日(2023.5.23)	(74)代理人	110001542 弁理士法人銀座マロニエ特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2023/019060	(72)発明者	寒澤 至 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号
(87)国際公開番号	WO2024/024236	(72)発明者	嶋村 純二 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号
(87)国際公開日	令和6年2月1日(2024.2.1)	審査官	川口 由紀子
審査請求日	令和5年9月5日(2023.9.5)		
(31)優先権主張番号	特願2022-121200(P2022-121200)		
(32)優先日	令和4年7月29日(2022.7.29)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐微生物応力腐食割れ低合金鋼材

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

質量%で、

C : 0 . 3 0 % 以下、

M n : 0 . 1 0 ~ 3 . 0 0 %、

P : 0 . 0 3 0 % 以下、

N : 0 . 0 1 0 0 % 以下、

S i : 0 . 0 2 ~ 1 . 0 0 %、

S : 0 . 0 0 0 2 ~ 0 . 0 1 0 0 %、

A l : 0 . 0 0 3 ~ 0 . 5 0 0 %、

O : 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 0 0 5 0 %、および

A g : 0 . 0 5 ~ 0 . 5 0 %

を含有し、

任意選択的に、

C u : 0 . 0 2 ~ 3 . 0 0 %

を含有し、

残部は F e および不可避の不純物からなる成分組成を有し、S i と S との含有量の比 S i (%) / S (%) が 8 以上 1 2 0 0 以下、A l と O との含有量の比 A l (%) / O (%) が 3 以上である耐微生物応力腐食割れ低合金鋼材。

【請求項 2】

前記成分組成は、さらに、質量%で、下記のA群～E群のうちの1群以上を含有する請求項1に記載の耐微生物応力腐食割れ低合金鋼材。

A群；

Ni：0.01～4.00%、

B群；

Cr：0.01～4.00%、

Sb：0.01～0.50%、

Sn：0.01～0.50%、

Mo：0.01～2.00%および

W：0.01～2.00%

10

のうちから選ばれる1種以上、

C群；

Ca：0.0001～0.0100%、

Mg：0.0001～0.0200%および

REM：0.001～0.200%

のうちから選ばれる1種以上、

D群；

Ti：0.005～0.100%、

Zr：0.005～0.100%、

Nb：0.005～0.100%および

20

V：0.005～0.100%

のうちから選ばれる1種以上、

E群；

B：0.0001～0.0300%。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、自動車用部材、発電設備部材、化学プラント部材、建築用部材、機械部材、船舶部材、油田付帯設備用部材などの構造用部材に好適な、耐微生物応力腐食割れ鋼材に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

従前、大腸菌、サルモネラ菌に代表される病原性細菌、および硫酸塩還元菌、硫黄酸化細菌に代表される腐食性細菌などのような、我々の社会生活の中で、衛生的および工業的側面から、その増殖を忌避すべき細菌が知られている。特に近年では、分析および生物学分野の著しい進歩に伴い、細菌による社会生活への負の影響が広く認知されてきている。その一つが微生物腐食現象である。微生物腐食は非常に局部腐食性が高い腐食現象であり、構造物に生じた微生物腐食部が貫通孔や応力腐食割れの起点となり、深刻な事故を招く危険性がある。特に、後者は、MAC(Microbiologically Assisted Cracking)「微生物腐食により支援された応力腐食割れ」として、微生物が存在する実環境で懸念される応力腐食割れ現象の一つとして、広く認知されてきている。微生物腐食に対する対策は、殺菌剤により環境中に存在する微生物を低減すること、材料に付着した微生物を物理的に除去する(ブラシ等による清掃)ことが一般的である。しかしながら、これら手段による微生物腐食の低減には限界がある。例えば、土壌に埋設されたパイプラインの外面对して、物理的な清掃は困難であり、また土壌環境に対する影響から、殺菌剤を積極的に使用することも難しい。従って、材料側の微生物腐食耐性を高めるアプローチにも関心が高まっている。このような流れから、鋼材分野においても、微生物腐食に対する抵抗性を付与する試みが行われている。

40

【0003】

例えば、特許文献1では、鉄鋼材料とエポキシ樹脂塗膜の間に亜鉛を含む層を設け、前

50

記亜鉛を含む層が、亜鉛のみからなる層、若しくは、亜鉛を85質量%以上含み、他の構成元素としてニッケル、アルミニウム、マグネシウム、鉄のいずれかを含む合金からなる層であることを特徴とする鉄鋼材料の腐食及び塗膜剥離の防止方法が報告されている。

【0004】

また、特許文献2では、表面に、Cr(III)-Fe(III)系の水酸化物からなる外層とCr(III)系の酸化物および/または水酸化物を主体とする皮膜の内層の2層の皮膜を有することを特徴とする耐微生物腐食性に優れたステンレス鋼が報告されている。

【0005】

さらに、特許文献3では、質量%で、Cu:0.010%以上2.000%未満、Ni:0.010%以上2.000%以下、Mo:0.010%以上1.000%以下、W:0.010%以上1.000%以下およびSn:0.010%以上0.500%以下のうちから選ばれる1種または2種以上を含有させることで抗菌性と耐微生物腐食特性を高めた鋼材が提案されている。

10

【0006】

一方、微生物腐食の主な原因菌として知られている硫酸塩還元菌(SRB: Sulfate-reducing bacteria)に関して、その鋼材腐食促進メカニズムについても、近年新たな知見が得られている。

【0007】

例えば、非特許文献1において、SRBによる腐食促進がSRBによる鋼材からの電子の直接的な引き抜き作用に基づくことが報告されている。すなわち、SRBの代謝活動において、鋼材表面に存在するSRBがFeを直接酸化することで、鋼材の溶解が促進される。この代謝活動の結果として生成される S^{2-} イオンは、鋼材腐食の結果生じる Fe^{2+} イオンと結びつき、難溶性FeS被膜が鋼材表面に形成される。このFeS被膜は腐食抵抗被膜として作用するため、一般的に鋼材腐食の低減に寄与するとされている。

20

しかしながら、SRBによる微生物腐食現象においては、FeSが比較的高い導電性を有しているために、FeSの表面に付着した硫酸塩還元菌は、FeSを介しても母材(鋼材)の電子引き抜き(直接酸化)が可能となる。そのため、FeS被膜の形成が不十分な箇所では、局部腐食が促進することとなる。すなわち、例えば、塑性応力により、物理的に鋼材表面に新生面が生じた箇所では、FeSによる表面保護が作用しないばかりか、FeSが存在した箇所とのガルバニック効果により、孔食が生じ、応力腐食割れが顕在化する。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】特開2010-222606号公報

【文献】特開平7-26395号公報

【文献】特開2017-190522号公報

【非特許文献】

【0009】

【文献】X. Deng et al, Angew. Chem. 132, (2020), p6051

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上記の従来技術には以下のような問題がある。

【0011】

特許文献1に記載された鋼材の防食方法は、抗菌性は十分に有していると考えられるが、塗装および合金被膜形成が必要であり、非常に高価となるため、特別に高い耐食性が要求されるような過酷な用途以外では過剰性能となる。すなわち、本来低合金鋼材が適用されているような部材に対しては、コスト上、使用が現実的ではない。また、衝撃や切創等

50

により、表面に傷がついてしまった場合には、傷がついた部分の耐性は期待できず、長期的な効果を得ることは難しい。

【0012】

また、特許文献2に記載の技術についても、ステンレス鋼材の微生物腐食抵抗性の向上策として有効と考えられるが、安価な低合金鋼材の適用が想定されている部材に対しては、コスト上適用が困難である。また、特許文献1と同様に表面に傷がつき、耐微生物腐食に有効な被膜構造が失われた箇所に対しては、微生物腐食に対する抵抗が担保できない。

【0013】

さらに、特許文献3に記載の鋼材については、腐食性細菌である硫酸塩還元菌を含む実海水環境での局部腐食に基づき、微生物腐食耐性を評価している。実環境での微生物腐食は、局所的に腐食性細菌が活性となり菌濃度が高い場所において顕在化するが、特許文献3に開示されている鋼材は、この微生物腐食の実態が反映された環境を想定していない。

10

すなわち、特許文献3に記載の技術は、単に海水腐食環境中での局部腐食性を評価した結果に過ぎず、特に、微生物腐食により誘起された応力腐食割れに対する低減技術としては、不確実である。

【0014】

このように、低合金鋼材分野において、安価に且つ、長期的な耐微生物腐食特性を担保する観点から、好適な技術は確立されておらず、材料そのものの耐微生物腐食性を向上させる技術が望まれるものの、技術的に確立されていない。特に、応力が作用した箇所において微生物腐食が進行することで生じる応力腐食割れ現象に関して、その低減技術は検討されていない。

20

【0015】

本発明は、かかる従来技術の問題を解決し、製造上実用的な、耐微生物応力腐食割れ低合金鋼材を提供することを目的とする。なお、本発明における応力腐食割れは、静的な応力環境のみならず、動的に変動する応力環境、すなわち低サイクルの腐食疲労相当の応力環境をも包含した、広義の意味でのMAC現象をいう。

【課題を解決するための手段】

【0016】

発明者らは、上記の課題を解決すべく、鋭意検討を重ねた。まず、発明者らは、非特許文献1を参考に微生物腐食の代表的な原因菌である硫酸塩還元菌(SRB)のより誘起される応力腐食割れ現象と、その機構を詳細に検討したところ、以下の知見を得た。

30

すなわち、SRBが存在する微生物腐食環境では、SRBの代謝反応と鋼材の腐食反応の結果、鋼材表面に腐食生成物であるFeSの被膜が形成される。このFeS被膜は導電性を有することからカソード反応を促進する性質を有する一方、物理的な保護被膜として作用することから、アノード溶解反応を抑制する。このFeS被膜が完全に均一な性状で形成させることは困難であるため、本質的に微生物腐食環境は高い局部腐食性を有した環境である。さらに、このFeS被膜が外部応力の存在により機械的に破壊された場合、FeS被膜破壊部をアノードサイト、FeS被膜残存部をカソードサイトとしたガルバニック腐食が発現し、著しい局部腐食現象が生じる。この局部腐食部は、酸素が欠乏した環境となることで、嫌気性細菌であるSRBの活性が高まり、SRBの代謝による直接的な酸化(鉄溶解)反応も加速度的に進行することとなる。このガルバニックカップリングと、SRBの代謝活性化を駆動力とした選択的な局部腐食の進行の結果、応力腐食割れに到る。

40

このように、SRBを含む微生物腐食環境下における応力腐食割れを低減するためには、導電性FeS被膜の存在によるガルバニック腐食と、SRBの代謝による鉄の直接酸化(溶解)の両面から、対策を講じる必要がある。

そこで、発明者らは、上記の知見に基づき、微生物応力腐食割れに耐性を示す鋼材の開発に向けて鋭意研究を重ねた。

その結果、導電性FeS被膜の存在によるガルバニック腐食を抑制するためには、Si、S、AlおよびOの含有量と割合を適正量に制御することが有効であることを知見した。

また、SRBの代謝による鉄の直接酸化(溶解)を抑制するためには、CuやAgの添加

50

が有効であるとわかった。

本発明は、上記の新規な知見に基づき、さらに検討を重ねた末に完成されたもので、その要旨構成は、以下の通りである。

【0017】

[1]質量%で、C：0.30%以下、Mn：0.10～3.00%、P：0.030%以下、N：0.0100%以下、Si：0.02～1.00%、S：0.0002～0.0100%、Al：0.003～0.500%、O：0.0005～0.0050%を含有すると共に、Cu：0.02～3.00%、Ag：0.01～0.50%のうちから選ばれる1種又は2種を含有し、残部はFeおよび不可避免的不純物からなる成分組成を有し、SiとSとの含有量の比 $Si(\%) / S(\%)$ が8以上1200以下、AlとOとの含有量の比 $Al(\%) / O(\%)$ が3以上の耐微生物応力腐食割れ低合金鋼材である。

10

【0018】

[2]上記の[1]において、前記成分組成は、さらに、質量%で、下記のA群～E群のうち1群以上を含有する耐微生物応力腐食割れ低合金鋼材である。

A群；Ni：0.01～4.00%、

B群；Cr：0.01～4.00%、Sb：0.01～0.50%、Sn：0.01～0.50%、Mo：0.01～2.00%およびW：0.01～2.00%のうちから選ばれる1種以上、

C群；Ca：0.0001～0.0100%、Mg：0.0001～0.0200%およびREM：0.001～0.200%のうちから選ばれる1種以上、

20

D群；Ti：0.005～0.100%、Zr：0.005～0.100%、Nb：0.005～0.100%およびV：0.005～0.100%のうちから選ばれる1種以上、

E群；B：0.0001～0.0300%。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、自動車用部材、発電設備部材、化学プラント部材、建築用部材、機械部材、船舶部材、油田付帯設備用部材などの構造用部材に使用した場合に、従来と比較してより安価な耐微生物応力腐食割れ低合金鋼材を得ることが可能である。また、本発明は産業上も極めて有用である。

【発明を実施するための形態】

30

【0020】

以下、本発明の一実施形態に係る低合金鋼材について説明する。まず、低合金鋼材の成分組成の限定理由について述べる。なお、本明細書において、各成分元素の含有量を表す「%」は、特に断らない限り「質量%」を意味する。

【0021】

C：0.30%以下

Cは、鋼の強度確保に必要な元素であり、0.30%を超える含有では加工性、溶接性が著しく劣化するため、0.30%以下に制限する。好ましくは0.25%以下であり、より好ましくは0.20%以下である。なお、下限については特に限定しないが、好ましくは0.02%以上である。

40

【0022】

Mn：0.10～3.00%

Mnは、強度、靱性を改善するために添加するが、0.10%未満ではその効果が十分でなく、3.00%を超えると溶接性が劣化するため、Mn含有量は0.10%以上3.00%以下である。好ましくは0.20%以上2.50%以下であり、より好ましくは0.30%以上2.00%以下である。

【0023】

P：0.030%以下

Pは、含有量が多くなると、靱性及び溶接性を劣化させるため、Pの含有量は0.030%以下に抑制するものとした。好ましくは0.025%以下である。0.002%未満

50

とするのは工業的規模の製造では難しいため、0.002%以上の含有は許容される。

【0024】

N: 0.0100%以下

Nは、韌性を低下させる有害な元素であるので、極力低減させることが望ましい。特に、N量が0.0100%を超えると、韌性の低下が大きくなる。従って、N含有量は0.0100%以下とする。好ましくは0.0080%以下である。より好ましくは0.0070%以下である。なお、下限については特に限定しないが、過剰なN含有量の低減はコストの増加を招くため、0.0005%以上とすることが好ましい。

【0025】

Si: 0.02~1.00%

Siは、耐微生物応力腐食割れ性の向上の観点から、非常に重要な元素である。すなわち、Siは、SRBが存在する環境での鋼材の腐食に伴って鋼材表面に、 Si^{2+} イオンとして溶出する。SRBの代謝反応に伴って生じる S^{2-} イオンと Fe^{2+} イオンとの反応により、腐食環境中ではFeSの形成反応が生じる。この遊離した Si^{2+} イオンはFeSの結晶構造に取り込まれて、巨視的なFeS構造中であって、局所的なSiS構造を形成する。このSi置換型FeSは、不均一な結晶構造のために、導電性が著しく低下する。導電性が低下したFeS被膜は、外部応力の作用により、FeS被膜破壊部が形成されたとしても、その被膜破壊部と被膜健全部との間に強いカップリングをもたらさず、ガルバニック腐食の進行が停滞する。そのため、応力腐食割れ(SCC)の起点である局部腐食の形成が著しく抑制され、鋼材の耐応力腐食割れ性が向上する。

このような効果を発現させるため、Si含有量は0.02%以上であり、好ましくは0.03%以上、より好ましくは0.05%以上である。

しかしながら、このSi置換型FeSの形成反応は、鋼材中のS量、O量、Al量の影響を強く受ける。Siによるガルバニック腐食抑制効果を安定的に得るために、後述する鋼材中のS量との含有量の比を適切に管理するとともに、Al量とO量の比を適切に管理する必要がある。

なお、Siは過剰な添加により、韌性や溶接性の劣化を招くため、含有量を1.00%以下とし、好ましくは0.80%以下であり、より好ましくは0.70%以下である。

【0026】

S: 0.0002~0.0100%

8 $Si(\%) / S(\%) \quad 1200$

Sは、SiのFeS被膜への取り込み挙動に影響し、Siによるガルバニック腐食抑制効果を得るために重要な元素である。すなわち、鋼材中のSはSi同様に、腐食に伴って鋼材表面に、溶出する。溶出した Si^{2+} イオンのままでは、FeSとの十分な親和性を有していないために、FeS構造中にSiの取り込みが十分に進まない。

ここで、鋼材から溶出したSは、速やかに Si^{2+} イオンと反応して、SiSの核構造を形成する働きをする。SiS核構造は、FeS構造と高い親和性を有し、FeS構造へSiの取り込みを促進する。その結果、Si置換型FeS形成によるガルバニック腐食抑制効果に起因した耐応力腐食割れ性が向上する効果が顕在化する。

この効果を得るために必要なS含有量は0.0002%以上である。好ましくは、0.0003%以上である。一方、Sは、鋼の韌性および溶接性を劣化させる有害元素であり、特に、Sの含有量が0.0100%を超えると、母材韌性および溶接部韌性の劣化が大きくなる。よって、S含有量は0.0100%以下であり、好ましくは0.008%以下、さらに好ましくは0.007%以下である。

【0027】

併せて、上記の耐応力腐食割れ性に対するSの効果が発現するためには、さらにSiとSの含有量の比を適切に管理する必要がある。

$Si(\%)$ に対する $S(\%)$ の比率が高い場合、鋼材から溶出したSiとSによるSiSの形成が継続的に進行し、SiSがFeS構造に取り込まれることなく、単独の化合物として析出し、Si置換型FeSが十分に形成されなくなる。この現象は、 $Si(\%) /$

10

20

30

40

50

S (%) が 8 未満の場合に顕在化することから、 $Si (%) / S (%)$ は 8 以上であり、好ましくは 10 以上であり、より好ましくは 12 以上である。

一方、 $Si (%)$ に対する $S (%)$ の比率が小さい場合、過剰な Si の存在により、エレメンタル Si の形成が熱力学的に安定となり、 SiS 核が十分に形成されず、 Si 置換型 FeS によるガルバニック腐食抑制作用が発現しなくなる。この現象は、 $Si (%) / S (%)$ が 1200 を超えた場合に顕在化することから、 $Si (%) / S (%)$ は 1200 以下であり、好ましくは 1100 以下、より好ましくは 1000 以下である。

【0028】

Al : 0.003 ~ 0.500 %

Al は、脱酸剤として添加される元素であり、Al 含有量は 0.003 % 以上とする。しかし、Al 含有量が 0.500 % を超えると、鋼の靱性が低下する。このため、Al 含有量は 0.003 ~ 0.500 % であり、好ましくは 0.003 ~ 0.300 % である。

また、Al は、前述の Si による耐微生物応力腐食割れ性が向上する効果の発現に影響する元素である。そのために、後述のように Al 量と O 量の比を適切に管理する必要がある。

【0029】

O : 0.0005 ~ 0.0050 %

3 Al (%) / O (%)

O は、 Si によるガルバニック腐食抑制効果を得るために管理すべき重要な元素である。すなわち、鋼材中の O は、 Si 同様に腐食に伴って鋼材表面に溶出する。この溶出した O が過剰に存在する場合、 Si と結びつくことで、 SiO_2 が形成される。その結果、 SiS 核の形成が阻害され、 Si 置換型 FeS の形成が進行しなくなる。

この SiO_2 形成は、O 含有量が 0.0050 % を超えると顕在化するため、O 含有量は 0.0050 % 以下とする。好ましくは 0.0045 % 以下であり、より好ましくは 0.0040 % 以下である。一方、下限については、鋼材の特性上は特に制限されるものではないが、過剰な O 量の低減は製鋼工程における製造コストの増加を招くため、0.0005 % 以上である。好ましくは 0.0006 % 以上、より好ましくは 0.0008 % 以上である。

【0030】

一方、O による SiO_2 形成を抑制し、 Si 置換型 FeS の形成によるガルバニック腐食抑制効果を安定的に得るためには、上記に加えて、さらに Al (%) に対する O (%) の含有比を適切に管理する必要がある。すなわち、Al は、O と結びつくことで、 Al_2O_3 が速やかに形成する。母材溶解に伴って遊離した O が、このように遊離した Al により速やかに消費されることで、 SiO_2 の形成反応が抑制されて、 Si 置換型 FeS の形成反応が進行する。この Al と O の速やかな Al_2O_3 の形成による Si 置換型 FeS の形成は、 $Al (%) / O (%)$ が 3 以上の場合に顕在化することから、 $Al (%) / O (%)$ は 3 以上とする。なお、上限については、特に定めるものではないが、上述のとおり、 $Al (%) / O (%)$ を高くすることは、O 量を過剰に低減することになり、それは製鋼工程における製造コストの増加につながるため、150 以下とすることが好ましい。

【0031】

Cu : 0.02 ~ 3.00 %、Ag : 0.01 ~ 0.50 % のうちから選ばれる 1 種または 2 種

Cu と Ag の少なくとも 1 種は、本実施形態の低合金鋼材において、耐微生物応力腐食割れ性を得るために必須の元素である。Cu と Ag は、鋼材の溶出に伴って、鋼中からそれぞれ Cu^{2+} イオン、 Ag^+ イオンとして遊離する。この遊離イオンが鋼材表面の微生物に取り込まれ、微生物の酵素系に存在する -SH 基を有するアミノ酸、タンパク質と強く結合し、微生物の代謝活動を阻害する。

環境中に酸素が多く存在する場合に、 Cu^{2+} イオンと Ag^+ イオンは、酸化物 (CuO 、 Ag_2O) に速やかに変化してしまうため、この微生物の代謝活動を阻害する効果の発現可能性が低くなる。一方、応力腐食割れ過程において局部腐食部では、酸素が欠乏した

10

20

30

40

50

環境になるため、このCuおよびAgによる微生物の代謝活動を阻害する効果は、十分に発現する。この結果、鋼材局部腐食部でのSRBに代表される腐食性微生物の代謝に基づいた局部腐食の進行が抑制される。

【0032】

この微生物の代謝阻害作用に基づいた、微生物応力腐食割れとしての局部腐食の抑制効果を、Cuを0.02%以上含有することにより、若しくはAgを0.01%以上含有することにより、又はCuを0.02%以上及びAgを0.01%以上含有することにより得ることができる。

しかし、CuとAgを過剰に含有すると、溶接性や鋼板製造性が劣化する。よって、Cuの含有量は、0.02~3.00%である。好ましくは0.05~2.00%、より好ましくは0.10~1.50%である。

また、Agの含有量は、0.01~0.50%である。好ましくは0.01~0.30%、より好ましくは0.02~0.20%である。

【0033】

以上、本実施形態の基本成分について説明した。上記成分以外の残部はFeおよび不可避免的不純物である。

なお、Ni含有量が0.01%未満、Cr含有量が0.01%未満、Sb含有量が0.01%未満、Sn含有量が0.01%未満、Mo含有量が0.01%未満、W含有量が0.01%未満、Ca含有量が0.0001%未満、Mg含有量が0.0001%未満、REM含有量が0.001%未満、Ti含有量が0.005%未満、Zr含有量が0.005%未満、Nb含有量が0.005%未満、V含有量が0.005%未満、B含有量が0.0001%未満の範囲を不可避免的不純物として扱う。

その他にも必要に応じて、以下の元素を適宜含有することができる。

【0034】

Ni: 0.01~4.00%

Niは、鋼板の製造性を改善するために添加することができる。この効果を得るためには、Ni含有量は0.01%以上である。一方、Niを過剰に含有すると、溶接性の劣化や、製造コスト上昇を招く。このため、Ni含有量は4.00%以下である。好ましくは3.00%以下、より好ましくは2.00%以下である。さらに好ましくは1.5%以下である。

【0035】

Cr: 0.01~4.00%、Sb: 0.01~0.50%、Sn: 0.01~0.50%、Mo: 0.01~2.00%およびW: 0.01~2.00%のうちから選ばれる1種以上

Cr、Sb、Sn、Mo、Wは微生物腐食が生じる湿潤環境のうち、特に海水環境における耐食性を高める元素である。従って、微生物腐食とは別に、海水耐食性を向上させる目的に1種以上を含有することができる。しかしながら、添加量が多い場合には、溶接部の韌性劣化や製造コストの増加を招くため、Cr: 0.01~4.00%、Sb: 0.01~0.50%、Sn: 0.01~0.50%、Mo: 0.01~2.00%およびW: 0.01~2.00%である。より好ましくは、Cr: 0.02~3.00%、Sb: 0.02~0.30%、Sn: 0.02~0.30%、Mo: 0.02~1.50%およびW: 0.02~1.50%である。さらに好ましくは、Cr: 0.03~2.00%、Sb: 0.03~0.20%、Sn: 0.03~0.20%、Mo: 0.03~1.00%およびW: 0.03~1.00%の範囲である。

【0036】

Ca: 0.0001~0.0100%、Mg: 0.0001~0.0200%およびREM: 0.001~0.200%のうちから選ばれる1種以上

Ca、Mg、REMは、溶接部の韌性を確保する目的で、1種以上含有することができる。しかしながら、添加量が多い場合には、溶接部の韌性劣化や製造コストの増加を招くため、Ca含有量は0.0001%以上0.0100%以下、Mg含有量は0.0001

10

20

30

40

50

%以上0.0200%以下、REMの含有量は0.001%以上0.200%以下である。

【0037】

Ti: 0.005~0.100%、Zr: 0.005~0.100%、Nb: 0.005~0.100%およびV: 0.005~0.100%のうちから選ばれる1種以上

Ti、Zr、Nb、Vは、目的とする強度を確保するために、1種以上を含有することができる。しかし、いずれも多く含有すると、靱性と溶接性が劣化することから、0.005%以上0.100%以下である。好ましくは0.005%以上0.05%以下である。

【0038】

B: 0.0001~0.0300%

Bは鋼材の焼入性を向上させる元素である。また、鋼材の強度を確保する目的でBを含有することができる。しかしながら、過剰に含有する場合、靱性の大幅な劣化を招く。強度の向上効果は、Bの含有量が0.0001%未満では乏しく、靱性の劣化は、0.0300%を超えた場合に顕著となるため、Bの含有量は0.0001%以上0.0300%以下である。

10

【0039】

なお、本発明の効果を損なわない範囲内であれば、上記以外の成分の含有を拒むものではない。

【0040】

次に、本実施形態に係る低合金鋼材の製造条件について説明する。

上記した成分組成を有する溶鋼を、転炉や電気炉等の公知の炉で溶製し、連続鋳造法や造塊法等の公知の方法でスラブやピレット等の鋼素材とする。なお、溶製に際して、真空脱ガス精錬等を実施しても良い。溶鋼の成分調整方法は、公知の鋼製錬方法に従えばよい。

20

【0041】

次に、上記の鋼素材を所望の寸法形状に熱間圧延する際には、1030~1350の温度に加熱する。加熱温度が1030未満では変形抵抗が大きく、熱間圧延が難しくなるため加熱温度は1030以上が好ましい。一方、1350を超える加熱は、表面痕の発生原因となることや、スケールロスや燃料原単位が増加するため1350以下が好ましい。より好ましくは1050~1300である。なお、鋼素材の温度が、もともと1030~1350の範囲の場合には、加熱せずに、そのまま熱間圧延に供してもよい。なお、熱間圧延後、再加熱処理、酸洗、冷間圧延を施し、所定板厚の冷延板としてもよい。

30

【0042】

熱間圧延では、仕上圧延終了温度を600以上とすることが好ましい。仕上圧延終了温度が600未満では、変形抵抗の増大により圧延荷重が増加し、圧延の実施が困難となる。熱間圧延における仕上圧延終了後の冷却は、空冷または冷却速度: 150/s以下の加速冷却とすることが好ましいが、後工程において熱処理を施す場合はこの限りではない。

【0043】

その他の製造条件は、低合金鋼材の一般的な製造方法に従えばよい。

【実施例】

40

【0044】

次に、本発明の実施例について説明する。なお、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

表1-1~1-3に示す成分組成の溶鋼を、溶製、鋳造してスラブ(鋼素材)とした。ついで、スラブを1200に加熱後、熱間圧延により板厚20mmの熱延板とした。表1-1~1-3の成分組成の欄で「-」は元素を添加していないことを表す。

【0045】

50

【 表 1 - 1 】

鋼種	成分組成(質量%)														Si/S	A/O	備考
	C	Mn	P	N	Si	S	Al	O	Cu	Ag	Ni	その他の元素					
1	0.04	1.22	0.015	0.0021	0.31	0.0012	0.031	0.0013	0.07	—	—		258	24	参考例		
2	0.06	1.05	0.021	0.0034	0.25	0.0021	0.028	0.0005	1.08	—	0.55		119	56	参考例		
3	0.05	1.81	0.008	0.0033	0.65	0.0010	0.024	0.0039	2.92	—	—		650	6	参考例		
4	0.08	1.62	0.014	0.0033	0.09	0.0011	0.024	0.0006	—	0.02	—		82	40	参考例		
5	0.07	1.39	0.010	0.0025	0.03	0.0015	0.029	0.0012	—	0.15	0.04		20	24	発明例		
6	0.09	1.45	0.011	0.0028	0.92	0.0017	0.011	0.0019	—	0.45	—		541	6	発明例		
7	0.05	1.60	0.012	0.0023	0.15	0.0021	0.036	0.0018	0.28	0.01	—		71	20	参考例		
8	0.05	1.74	0.007	0.0033	0.05	0.0011	0.051	0.0005	0.35	0.30	0.19	Cr:2.8	45	102	発明例		
9	0.27	1.65	0.021	0.0024	0.35	0.0010	0.021	0.0020	1.94	0.12	0.41	Sb:0.19	350	11	発明例		
10	0.16	1.49	0.011	0.0014	0.28	0.0032	0.017	0.0018	0.52	0.05	0.30	Sn:0.18	88	9	発明例		
11	0.04	1.31	0.010	0.0035	0.23	0.0011	0.022	0.0014	0.03	—	2.94	Mo:0.79	209	16	参考例		
12	0.03	1.19	0.011	0.0028	0.21	0.0028	0.024	0.0016	0.11	—	0.20	W:0.83	75	15	参考例		
13	0.18	1.21	0.009	0.0042	0.36	0.0022	0.036	0.0007	0.41	—	0.31	Ca:0.0024	164	51	参考例		
14	0.08	0.89	0.010	0.0053	0.41	0.0004	0.031	0.0014	0.63	—	0.35	Cr:0.02, Sb:0.02, Sn:0.01, Mo:0.02, W:0.01, Mg:0.0011	1025	22	参考例		
15	0.05	0.75	0.011	0.0038	0.06	0.0055	0.025	0.0031	—	0.04	—	REM:0.019	11	8	参考例		
16	0.07	1.25	0.009	0.0043	0.08	0.0023	0.017	0.0008	—	0.10	—	Nb:0.038	35	21	発明例		
17	0.08	1.67	0.020	0.0036	0.24	0.0024	0.016	0.0046	0.18	0.15	0.12	Zr:0.012	100	3	発明例		

【 0 0 4 6 】

10

20

30

40

50

【 表 1 - 2 】

鋼種	成分組成(質量%)														Si/S	Al/O	備考
	C	Mn	P	N	Si	S	Al	O	Cu	Ag	Ni	その他の元素					
18	0.06	1.56	0.006	0.0034	0.31	0.0006	0.024	0.0036	0.38	—	—	V:0.025	517	7	参考例		
19	0.11	1.74	0.005	0.0025	0.33	0.0008	0.026	0.0016	0.58	—	0.37	Ti:0.013	413	16	参考例		
20	0.04	1.66	0.015	0.0047	0.23	0.0002	0.014	0.0039	—	0.08	—	B:0.001	1150	4	発明例		
21	0.05	2.13	0.029	0.0026	0.36	0.0039	0.035	0.0017	0.18	0.11	0.06	Cr:0.15, Sb:0.06, W:0.12	92	21	発明例		
22	0.09	1.96	0.014	0.0018	0.32	0.0078	0.024	0.0026	0.34	—	0.21	Sb:0.05, W:0.15, Ca:0.0021, Nb:0.031, Ti:0.011	41	9	参考例		
23	0.05	1.13	0.008	0.0026	0.04	0.0048	0.022	0.0048	0.27	—	0.18	Sn:0.05, Mo:0.16, Mg:0.0012, V:0.033	8	5	参考例		
24	0.06	1.55	0.007	0.0023	0.32	0.0012	0.033	0.0013	—	—	0.08	Cr:0.1, Ti:0.01	267	25	比較例		
25	0.04	1.69	0.014	0.0041	0.33	0.0034	0.041	0.0010	0.01	—	—	—	97	41	比較例		
26	0.17	1.74	0.008	0.0040	0.28	0.0028	0.032	0.0016	—	0.004	—	Sb:0.03	100	20	比較例		
27	0.29	1.44	0.006	0.0037	0.02	0.0009	0.028	0.0006	—	—	—	W:0.06	22	47	比較例		
28	0.21	1.48	0.015	0.0036	0.05	0.0001	0.014	0.0018	—	—	—	—	500	8	比較例		
29	0.14	1.52	0.012	0.0031	0.33	0.0026	0.037	0.0053	0.19	0.08	0.25	—	127	7	比較例		
30	0.12	1.35	0.013	0.0029	0.51	0.0004	0.026	0.0032	—	0.07	0.12	Sn:0.09	1275	8	比較例		
31	0.06	1.17	0.007	0.0021	0.05	0.0068	0.028	0.0028	0.01	—	—	Mo:0.14, Mg:0.0015	7	10	比較例		
32	0.05	1.80	0.020	0.0017	0.35	0.0017	0.011	0.0045	0.25	—	—	Zr:0.011, B:0.001	206	2	比較例		
33	0.08	1.70	0.015	0.0053	0.29	0.0014	0.019	0.0055	—	—	—	Cr:0.52, Sb:0.11, REM:0.015	207	3	比較例		

【 0 0 4 7 】

10

20

30

40

50

【表 1 - 3】

鋼種	成分組成(質量%)													S/S	A/O	備考
	C	Mn	P	N	Si	S	Al	O	Cu	Ag	Ni	その他の元素				
34	0.06	1.29	0.008	0.0029	0.25	0.0007	0.450	0.0044	0.19	—	—	—	—	357	102	参考例
35	0.08	1.48	0.014	0.0038	0.32	0.0012	0.310	0.0037	—	0.06	3.8	—	—	267	84	発明例
36	0.04	0.75	0.008	0.0043	0.33	0.0010	0.034	0.0022	0.36	—	2.2	Cr:3.51	—	330	15	参考例
37	0.03	1.55	0.012	0.0040	0.28	0.0032	0.041	0.0030	0.62	—	1.3	Sb:0.34	—	88	14	参考例
38	0.06	1.04	0.007	0.0037	0.08	0.0013	0.025	0.0019	0.27	—	—	Sn:0.33	—	62	13	参考例
39	0.05	1.23	0.006	0.0024	0.14	0.0015	0.032	0.0029	0.31	0.07	—	Mo:1.64	—	93	11	発明例
40	0.07	1.37	0.010	0.0035	0.21	0.0006	0.019	0.0017	—	0.12	0.75	W:1.61	—	350	11	発明例

10

20

30

40

【0048】

上記熱延鋼板から試験片を採取し、硫酸塩還元菌培養液（SRB培養液）により試験片の腐食疲労試験を行い、微生物応力腐食割れ特性を評価した。評価手順と方法を以下に示す。

【0049】

まず、高濃度SRB培養液を調整した。微生物株には*Desulfovibrio vulgaris* subsp. *vulgaris* NBRC 104121 (= ATCC 29579) を用いた。培養用培地にはATCC Medium 1249 Modified Baar's (MB) Medium For Sulfate Reducersを用

50

いた。MB培地において継代培養している *D. vulgaris* NBRC 104121 を 5 mL の MB 培地を添加したねじ口試験管に添加し、37 で 4 日間培養した。その後、嫌気グローブボックス内で培養液約 2.5 mL を新鮮な MB 培地 (1 L) 入りの滅菌遠沈管に添加した。滅菌遠沈管をガスパック 100 嫌気システムにセットして、嫌気状態とし、21 で 3 日間培養した。培養後、嫌気下で、10 倍段階希釈液 0.1 mL を計数用培地に塗布し、37 で 4 日間培養した。培養後、30 ~ 300 個程度の黒色コロニーが認められた希釈段階について計数を行い (n 数 = 3)、SRB 濃度が $2.4 \times 10^7 \sim 2.9 \times 10^7$ (細菌数/mL) であることを確認した。

【0050】

次いで、鋼板の C 方向(幅方向)が試験片の引張方向になるように平行部 6 mm × 25 mm の寸法の引張試験片を採取した。JIS Z 2241 の規定に準拠して、室温で引張試験を行い、後述の腐食疲労試験で付与する応力を算出するために、鋼板の降伏強度 (YS) を求めた。

また、鋼板を 130 mm × 6.35 mm の丸棒に加工し、両端にねじ切り加工を施した。この丸棒の中心部から両端に向けて 12.7 mm ずつを 3.81 mm に加工し、長さ 25.4 mm の平行部を設けた腐食疲労試験片を作成した。この平行部は、鋼板の C 方向(板幅方向)に相当する。

本腐食疲労試験片を、アセトン中で超音波の脱脂を 5 分間行い、腐食疲労試験機に取り付けた。この試験片を覆うセル中へ、高濃度 SRB 培養液 5 質量% と、NS4 水溶液 (0.131 g/L $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.483 g/L $NaHCO_3$, 0.122 g/L KCl および 0.181 g/L $CaCl_2 \cdot 2H_2O$) 95 質量% とを混合した溶液を充填した。嫌気ガス (95 vol. % N_2 + 5 vol. % CO_2) 雰囲気下において、試験前に測定した降伏強度 (YS) をもとに、試験片の引張軸方向に、最大応力を降伏強度 × 100%、最小応力を降伏強度 × 80% とする変動応力を、 1.1×10^{-3} Hz の周期で最長 168 時間まで加えた。

【0051】

まず、試験期間中での試験片の破断の有無を確認した。また、破断しなかった鋼材については、試験後に試験片を取り出し、顕微鏡による 500 倍視野での外観観察を実施し、クラックの有無を確認した。クラックが確認された試験片については、断面を観察し、断面における最大クラック長さを測定し、クラック進展距離を算出した。耐微生物応力腐食割れ性は、以下の基準で評価した。クラック長さ 30 μm 未満については、クラック進展が遅く、腐食破壊が生じるリスクは低いと判断した。クラックなし ()、クラック長さ 30 μm 未満 () を合格とし、クラック長さ 30 μm 以上 ()、破断 (×) を不合格とした。

: クラックなし

: クラック長さ 30 μm 未満

: クラック長さ 30 μm 以上

× : 破断

得られた結果を表 2 - 1 ~ 2 - 3 に併記する。

【0052】

表 2 - 1 ~ 2 - 3 に示したとおり、発明例は全て十分な耐微生物応力腐食割れ性を有している。これに対して、比較例はいずれも耐微生物応力腐食割れ性が不十分であり、耐微生物応力腐食割れ低合金鋼材として不適である。

【0053】

本明細書中で容積の単位「L」は $10^{-3} m^3$ を表す。

【0054】

10

20

30

40

50

【表 2 - 1】

鋼種	クラック長さ(μm)	応力腐食割れ性評価	備考
1	15	○	参考例
2	なし	◎	参考例
3	なし	◎	参考例
4	12	○	参考例
5	16	○	発明例
6	なし	◎	発明例
7	なし	◎	参考例
8	なし	◎	発明例
9	なし	◎	発明例
10	なし	◎	発明例
11	11	○	参考例
12	なし	◎	参考例
13	なし	◎	参考例
14	なし	◎	参考例
15	22	○	参考例
16	なし	◎	発明例
17	26	○	発明例

【 0 0 5 5 】

10

20

30

40

50

【表 2 - 2】

鋼種	クラック長さ (μm)	応力腐食割れ性評価	備考
18	なし	◎	参考例
19	なし	◎	参考例
20	23	○	発明例
21	なし	◎	発明例
22	なし	◎	参考例
23	27	○	参考例
24	103	△	比較例
25	55	△	比較例
26	56	△	比較例
27	破断	×	比較例
28	破断	×	比較例
29	49	△	比較例
30	51	△	比較例
31	61	△	比較例
32	46	△	比較例
33	破断	×	比較例

【 0 0 5 6 】

【表 2 - 3】

鋼種	クラック長さ (μm)	応力腐食割れ性評価	備考
34	なし	◎	参考例
35	なし	◎	発明例
36	なし	◎	参考例
37	なし	◎	参考例
38	なし	◎	参考例
39	なし	◎	発明例
40	なし	◎	発明例

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2017-190522(JP,A)
特開2005-179699(JP,A)
国際公開第2019/131035(WO,A1)
国際公開第2020/203931(WO,A1)
国際公開第2021/019909(WO,A1)
国際公開第2019/035329(WO,A1)
特開2023-140295(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C22C 38/00 - 38/60
C21D 8/02