

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5824401号
(P5824401)

(45) 発行日 平成27年11月25日(2015.11.25)

(24) 登録日 平成27年10月16日(2015.10.16)

(51) Int.Cl.	F I	
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00	3 O 1 F
C 2 2 C 38/14 (2006.01)	C 2 2 C 38/14	
C 2 2 C 38/58 (2006.01)	C 2 2 C 38/58	
C 2 1 C 7/00 (2006.01)	C 2 1 C 7/00	A
C 2 1 C 7/064 (2006.01)	C 2 1 C 7/064	Z
請求項の数 5 (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2012-83077 (P2012-83077)	(73) 特許権者	000001199
(22) 出願日	平成24年3月30日(2012.3.30)		株式会社神戸製鋼所
(65) 公開番号	特開2013-213242 (P2013-213242A)		兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番4号
(43) 公開日	平成25年10月17日(2013.10.17)	(74) 代理人	100075409
審査請求日	平成26年9月1日(2014.9.1)		弁理士 植木 久一
		(74) 代理人	100129757
			弁理士 植木 久彦
		(74) 代理人	100115082
			弁理士 菅河 忠志
		(74) 代理人	100125243
			弁理士 伊藤 浩彰
		(72) 発明者	加藤 拓
			兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社神戸製鋼所 加古川製鉄所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐水素誘起割れ性に優れた鋼板およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

C : 0 . 0 2 ~ 0 . 2 0 % (質量 % の意味。化学成分について以下同じ)、
 S i : 0 . 0 2 ~ 0 . 5 0 %、
 M n : 0 . 6 ~ 2 . 0 %、
 P : 0 . 0 3 0 % 以下 (0 % を含まない)、
 S : 0 . 0 0 4 % 以下 (0 % を含まない)、
 A l : 0 . 0 1 0 ~ 0 . 0 8 %、
 N : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 1 %、
 N b : 0 . 0 0 2 ~ 0 . 0 6 %、
 C a : 0 . 0 0 0 3 ~ 0 . 0 0 6 0 %、
 O : 0 . 0 0 4 0 % 以下 (0 % を含まない)、
 R E M : 0 . 0 0 0 2 ~ 0 . 0 5 %、および
 Z r : 0 . 0 0 0 3 ~ 0 . 0 2 0 % を満たし、残部が鉄および不可避不純物であり、
 鋼中に含有される最大投影長さ(長径)に対し垂直な方向における最大長さが 1 μ m 以上の介在物の組成において、R E M 硫化物 (R E S) と C a 硫化物 (C a S) の質量比 (R E S / C a S) が 0 . 0 5 以上であると共に、
 介在物中の Z r 量が 5 ~ 6 0 % であり、更に、
 介在物中の N b 量が 5 % 以下 (0 % を含む) であることを特徴とする耐水素誘起割れ性に優れた鋼板。

【請求項 2】

更に他の元素として、

Ti : 0.003 ~ 0.03 %、

B : 0.0002 ~ 0.005 %、

V : 0.003 ~ 0.1 %、

Cu : 0.01 ~ 1.5 %、

Ni : 0.01 ~ 3.5 %、

Cr : 0.01 ~ 1.5 %、

Mo : 0.01 ~ 1.5 %、および

Mg : 0.0003 ~ 0.005 %よりなる群から選択される 1 種類以上の元素を含む請求項 1 に記載の鋼板。 10

【請求項 3】

ラインパイプ用である請求項 1 または 2 に記載の鋼板。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の鋼板を用いて製造されるラインパイプ用鋼管。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の鋼板を製造する方法であって、溶鋼処理工程において、

S を 0.004 % 以下にする、Fe 濃度が 0.1 ~ 10 % のスラグを用いた脱硫工程、溶鋼の溶存酸素濃度 O_f を、溶鋼の S 濃度との比 (O_f / S) で 10 以下にする脱酸工程 20

、Zr、REM および Ca を、Zr、REM、Ca の順に添加するか、または Zr と REM を同時とし次いで Ca の順に添加する工程 (但し、REM 添加から Ca 添加までの時間を 4 分以上とする)

をこの順で含み、かつ、Ca 添加から凝固完了までの時間を 200 分以内とすることを特徴とする耐水素誘起割れ性に優れた鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐水素誘起割れ性に優れた鋼板およびその製造方法に関するものである。 30

【背景技術】

【0002】

硫化水素を含有する原油、ガスなど劣質資源の開発に伴い、これらの輸送や貯蔵に用いられるラインパイプ及び貯蔵タンクには、耐水素誘起割れ性 (耐 HIC 性) や耐応力腐食割れ性 (耐 SSCC 性) などのいわゆる耐サワー性に優れていることが必要とされる。特に、水素誘起割れ (HIC) は、腐食反応に伴い鋼材内部に侵入した水素が、圧延方向に延伸し応力集中を生じる MnS や、スラブの加熱時に溶け残った比較的粗大な Nb (C, N) をはじめとした非金属介在物などに集積し、ガス化することで割れが生じることが知られている。

【0003】

従来より、上記耐 HIC 性を高める技術について幾つか提案されている。例えば特許文献 1 では、板厚中心部の平均 Mn 濃度と最大 Mn 濃度を制御することにより水素誘起割れ性を改善した鋼材が開示されている。このような方法により HIC 特性の改善は可能であるが、中心偏析部での介在物の制御がなされていないため、微細な割れを防止することは難しいと思われる。 40

【0004】

また特許文献 2 には、S 量に対して REM, Ca 添加量を適切に調整することにより MnS を抑制し、優れた靱性を発揮する鋼板が得られる旨開示されている。この様に REM、Ca を添加することにより MnS の生成は抑制できるものの、耐 HIC 性を確実に高めるには、更に他の硫化物 (REM と Ca の硫化物) も適切に制御する必要があると考える 50

。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第3846233号公報

【特許文献2】特開2011-68949号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、鋼中に存在する介在物の組成を制御することによって、耐水素誘起割れ性の十分に優れた鋼板を実現すること、また上記鋼板を得るための有用な製造方法を確立することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決し得た本発明の耐水素誘起割れ性に優れた鋼板は、

C : 0.02 ~ 0.20 % (質量%の意味。化学成分について以下同じ)、

Si : 0.02 ~ 0.50 %、

Mn : 0.6 ~ 2.0 %、

P : 0.030 %以下 (0 %を含まない)、

S : 0.004 %以下 (0 %を含まない)、

20

Al : 0.010 ~ 0.08 %、

N : 0.001 ~ 0.01 %、

Nb : 0.002 ~ 0.06 %、

Ca : 0.0003 ~ 0.0060 %、

O : 0.0040 %以下 (0 %を含まない)、

REM : 0.0002 ~ 0.05 %、および

Zr : 0.0003 ~ 0.020 %を満たし、残部が鉄および不可避不純物であり、

鋼中に含有される幅が1 μm以上の介在物の組成において、REM硫化物 (RES) と

Ca硫化物 (CaS) の質量比 (RES / CaS) が0.05以上であると共に、

介在物中のZr量が5 ~ 60 %であり、更に、

30

介在物中のNb量が5 %以下 (0 %を含む) であるところに特徴を有する。

【0008】

上記鋼板は、更に他の元素として、

Ti : 0.003 ~ 0.03 %、

B : 0.0002 ~ 0.005 %、

V : 0.003 ~ 0.1 %、

Cu : 0.01 ~ 1.5 %、

Ni : 0.01 ~ 3.5 %、

Cr : 0.01 ~ 1.5 %、

Mo : 0.01 ~ 1.5 %、および

40

Mg : 0.0003 ~ 0.005 %よりなる群から選択される1種類以上の元素を含んでいてもよい。

【0009】

上記鋼板は、ラインパイプ用として好適である。また本発明には、上記鋼板を用いて製造されるラインパイプ用鋼管も含まれる。

【0010】

本発明には、上記鋼板を製造する方法であって、

溶鋼処理工程において、

Sを0.004 %以下にする、Fe濃度が0.1 ~ 10 %のスラグを用いた脱硫工程、溶鋼の溶存酸素濃度Ofを、溶鋼のS濃度との比 (Of / S) で10以下にする脱酸工程、

50

Zr、REMおよびCaを、Zr、REM、Caの順に添加するか、またはZrとREMを同時とし次いでCaの順に添加する工程（但し、REM添加からCa添加までの時間を4分以上とする）をこの順で含み、かつ、Ca添加から凝固完了までの時間を200分以内とするところに特徴を有する耐水素誘起割れ性に優れた鋼板の製造方法も含まれる。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば耐水素誘起割れ性に優れた鋼板や鋼管を提供できる。これらは、天然ガス・原油輸送用ラインパイプおよび貯蔵用タンクなどに好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

10

【図1】図1は、介在物の幅を示す概略説明図である。

【図2】図2は、RES/CaSとMnS指数の関係を示したグラフである。

【図3】図3は、RES/CaSと200 μ m以上のHICの割れ個数の関係を示したグラフである。

【図4】図4は、本発明鋼（発明例）と比較鋼の介在物の組成分析結果を示す顕微鏡写真である。

【図5】図5は、実施例における耐HIC性の評価に用いた試験片の形状と該試験片の切断位置を示す概略斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

20

本発明者らは、従来技術の通りMnSの生成を抑制しても、HICが生じる場合があることに鑑みて、その原因について調べた。その結果、鋼中に侵入した水素は、鋼材（母材）と非金属介在物の間にできる空隙（微細な空間）に集積しやすく、サワー環境でこの空隙に集積した水素がHICの発生原因になり易いことを突き止め、上記空隙の形成に着目して耐HIC性向上の検討を行った。

【0014】

その結果、上記空隙は、鋼板製造工程における熱間圧延後の冷却過程で形成されるものであり、母相（主に鉄）の熱膨張係数に対して介在物の熱膨張係数が大きいと、上記冷却過程において母相よりも介在物が大きく収縮する結果生じること、言い換えれば、母相（主に鉄）の熱膨張係数に対して介在物の熱膨張係数が小さければ空隙の生成を抑制できる

30

【0015】

まず、鋼中に存在する種々の介在物の熱膨張係数について比較すると、表1の通りである。表1のデータは（社）日本鉄鋼協会 基礎研究会 鋼中介在物利用による組織と材質の制御研究部会著「鋼中介在物による組織と材質制御の現状と制御メカニズムの検討」（平成7年9月15日出版）および平川ら著「資源と素材Vol.119 p755-758（2003）」からの出展である。

【0016】

【表 1】

介在物の種類	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	CeO ₂	La ₂ S ₃	TiO ₂	LaS	鉄	CeS	MgO	CaO	MnS	CaS
熱膨張係数(10 ⁻⁶ /K)	7.0	8.0	8.5	9.9	10.2	11.62	11.7	12.37	13	13.6	17.4	19.1

10

20

30

40

【0017】

この表 1 に示される通り、硫化物の熱膨張係数は、CaS ($19.1 \times 10^{-6} / K$) > MnS ($17.4 \times 10^{-6} / K$) > RES (REMの硫化物をいう。例えばCeSは $12.37 \times 10^{-6} / K$ であり、LaSは $11.62 \times 10^{-6} / K$ である) の順となっている。

【0018】

50

また酸化物の熱膨張係数は、 $\text{CaO} (13.6 \times 10^{-6} / \text{K}) > \text{REM}_2\text{O}_3$ (例えば $\text{CeO}_2 (8.5 \times 10^{-6} / \text{K}) > \text{Al}_2\text{O}_3 (8.0 \times 10^{-6} / \text{K}) > \text{ZrO}_2 (7.0 \times 10^{-6} / \text{K})$ の順となっている。

【0019】

上記熱膨張係数の大小から、母相と介在物の間の空隙を低減するには、硫化物として、母相(鉄)よりも熱膨張係数が同等以下であるRESを存在させ、かつ酸化物として、母相(鉄)よりも熱膨張係数の十分小さい ZrO_2 を多く含む介在物とすることが望ましい。

【0020】

上記観点から、本発明では、鋼中に含有される幅が $1 \mu\text{m}$ 以上の介在物を対象に、該介在物の組成を規定した。

10

【0021】

尚、上記介在物の「幅」とは、図1(a)(b)に模式的に示す通り、最大投影長さ(長径)に対し垂直な方向における最大長さをいう。また、現状HICが発生した鋼材には μm オーダーの介在物が観察されていることから、上述の通り、本発明では鋼中に含有される幅が $1 \mu\text{m}$ 以上の介在物を対象とする。

【0022】

以下では、介在物の組成において、まず、REM硫化物(RE_S)とCa硫化物(CaS)の質量比(RE_S/CaS)を規定した理由について、詳述する。

【0023】

20

本発明は、上記の通り硫化物としてRESを積極的に形成するものであるが、溶鋼処理工程では硫化物としてRESよりもCaSが形成されやすい。また硫化物としてMnSも形成されやすいが、MnSは、圧延方向に延伸し応力集中を起こすため、MnSの形成を抑制する必要がある。

【0024】

このような観点から、本発明では、CaSを形成させることによりMnSの形成を抑制し、更にこのCaSに対して一定以上のRESを確保すべく、REM硫化物(RE_S)とCa硫化物(CaS)の質量比(RE_S/CaS)を用いて、介在物中の硫化物を制御することとした。

【0025】

30

図2は、RES/CaSとMnS指数の関係を示したグラフであり、後述する実施例の結果を整理したものである。上記MnS指数は、介在物中のMnが全てMnSとして存在するとし、介在物中のMn濃度に対し(MnSの分子量)/(Mnの原子量)をかけたものである。

【0026】

この図2に示す通り、RES/CaSを0.05以上とすることによって、MnS指数が急激に減少、即ち、MnSの形成が急激に減少していることがわかる。

【0027】

尚、上記図2は、Mn量とS量が規定範囲内にあることを前提に、RES/CaSとMnS指数の関係を調べたものであり、Mn量とS量の少なくともいずれかが過剰の場合は、上記RES/CaSを制御しても、過剰のMnSが形成されて、HICが発生する。本発明では、介在物中のMnS量そのものを規定していないが、後述する鋼中Mn量と鋼中S量を規定範囲内とすると共に、RES/CaSを0.05以上とすることによって、介在物中のMnS量が十分に抑制されている。

40

【0028】

また、RES/CaSと耐HIC性についても確認した。図3は、RES/CaSと $200 \mu\text{m}$ 以上のHICの割れ個数との関係を示したグラフである。この図3から、RES/CaSを0.05以上とすることによって、 $200 \mu\text{m}$ 以上のHICの割れ個数は急激に減少しており、優れた耐HIC性が得られることがわかる。

【0029】

50

またこの図2と図3を照らし合わせると、RES/CaSを0.05以上とすることによって、MnSの形成が低減され、かつCaSに対しRESの割合が多くなる結果、耐水素誘起割れ性が向上している。これは、介在物中の硫化物の熱膨張係数が小さくなる結果、耐水素誘起割れ性が向上していると考えられる。

【0030】

上記RES/CaSは、好ましくは0.10以上、より好ましくは0.50以上、更に好ましくは1.0以上である。

【0031】

RES/CaSが大きくなるほど耐HIC性は向上するため、RES/CaSの上限は、耐HIC性向上の観点からは特に設定しない。しかし、RES/CaSが大きくなると、上述した図2および図3に示す通り効果は飽和する。また、鑄造中の浸漬ノズルの閉塞が生じやすくなる。よって、このノズルの閉塞を抑制して生産性を高める観点からは、RES/CaSを2.0以下とすることが好ましく、より好ましくは1.5以下である。

10

【0032】

次に、介在物中のZr量を規定した理由を説明する。

【0033】

本発明の規定範囲内（後述する介在物中のZr量が60%以下）において、Zrは炭化物や窒化物、硫化物をほとんど形成せず、介在物中のZr濃度が増加するに従い介在物中のZrO₂濃度が増加し、その結果、介在物の熱膨張係数が小さくなり耐水素誘起割れ性が改善する。よって、本発明では、介在物中のZr量を規定することとし、この介在物中のZr量が5%以上であれば、優れた耐水素誘起割れ性が得られることを見出した。介在物中のZr量は、好ましくは7%以上、より好ましくは10%以上である。

20

【0034】

一方、介在物中のZr量が過剰になると、下記に説明する通り、熱膨張係数の大きいNb(C, N)が形成されやすく、耐水素誘起割れ性が劣化する。

【0035】

即ち、上記表1には、炭化物や窒化物の熱膨張係数を示していないが、NbCの熱膨張係数は $51.82 \times 10^{-6} / K$ であり、例えばTiC ($7.4 \times 10^{-6} / K$)やTiN ($7.75 \times 10^{-6} / K$)と比較して非常に大きく、NbCを含むNb(C, N)も、熱膨張係数が大きくHICの起点になると考えられる。

30

【0036】

上記Nb(C, N)は、このNb(C, N)と親和性の良い介在物を生成核として形成しやすく、その生成核としてZr(C, N)が挙げられる。介在物中のZr量が過剰になると、スラグ組成を制御しても、所望のZrO₂以外に上記Zr(C, N)が多量に生成するため、結果としてNb(C, N)が形成されやすくなる。

【0037】

介在物中にNbが存在する形態として、上記Nb(C, N)以外に、酸・硫化物を取り巻くようにNbがZrと共に炭化物等として晶出する場合（複合介在物）がある。例えば図4に示す比較鋼がこれに相当する。

【0038】

図4は、本発明鋼（発明例）と比較鋼の介在物の組成分析結果（EPMAで測定）を対比したものである。それぞれの鋼について、写真の左側から順に、EPMAでのCOMP像、Zr、Nb、Nの分布を示している。この図4において、本発明鋼（発明例）の介在物は、Zrが介在物内部に存在しており、かつNbはほとんど検出されないのに対し、比較鋼の介在物（複合介在物）は、Zrを含まない介在物の表面に、Zrが存在し、かつNbも該介在物の表面に薄く存在している（Zr・Nb晶出層が形成されている）ことがわかる。

40

【0039】

この複合介在物も下記に示す通り、耐HIC性の劣化を招く。

【0040】

50

複合介在物における $Zr \cdot Nb$ 晶出層の熱膨張係数は、熱膨張係数の大きい NbC を含んでいるため、複合介在物の核を構成する酸・硫化物よりも大きいと考えられ、かつ、酸・硫化物よりも $Zr \cdot Nb$ 晶出層の方が塑性変形能が小さいため、複合介在物の熱膨張係数は、上記 $Zr \cdot Nb$ 晶出層の熱膨張係数に支配されると考えられる。その結果、複合介在物は、熱膨張係数の大きい介在物として振る舞い、耐 HIC 性の劣化を招くと考えられる。

【0041】

本発明では、この様に耐 HIC 性の劣化を招く、 $Nb(C, N)$ や上記複合介在物を排除する観点から、介在物中の Zr 量を 60% 以下とする。好ましくは 50% 以下、より好ましくは 35% 以下である。また、介在物中の Nb 量を 5% 以下 (0% を含む) とする。介在物中の Nb 量は、好ましくは 3% 以下であり、より好ましくは 2% 以下である。

10

【0042】

上記介在物の組成として介在物の熱膨張係数を母相とほぼ同等以下とすることによって、たとえ母相と介在物の界面に空隙が形成されたとしても、介在物周辺の母相に引張の残留応力がほとんど生じないため、引張応力により発生する水素誘起割れを抑制する効果も得られる。

【0043】

尚、上記介在物の組成は、後述する実施例に記載の方法で求められるものである。

【0044】

介在物の組成を上記範囲とすると共に、優れた HIC 性、更にはその他の特性として優れた HAZ 靱性や溶接性等を確保するには、鋼板の成分組成を下記の通りとする必要がある。以下、各成分の規定理由について説明する。

20

【0045】

〔成分組成〕

[C : 0.02 ~ 0.20%]

C は、母材および溶接部の強度を確保するために必要不可欠な元素であり、0.02% 以上含有させる必要がある。好ましくは 0.03% 以上であり、より好ましくは 0.05% 以上である。

【0046】

一方、 C 量が多すぎると HAZ 靱性と溶接性が劣化する。また C 量が過剰であると、 NbC が生成しやすいことに加え、島状マルテンサイトが生成しやすくなり、これらが HIC の起点および破壊進展経路となる。よって C 量は 0.20% 以下とする必要がある。好ましくは 0.15% 以下、より好ましくは 0.12% 以下である。

30

【0047】

[Si : 0.02 ~ 0.50%]

Si は脱酸作用を有する上に、母材および溶接部の強度向上に有効である。これらの効果を得るため、 Si 量を 0.02% 以上とする。好ましくは 0.05% 以上であり、より好ましくは 0.15% 以上である。しかし、 Si 量が多すぎると溶接性や靱性が劣化する。また Si 量が過剰であると、島状マルテンサイトが生じて HIC が発生・進展する。よって Si 量は、0.50% 以下に抑える必要がある。 Si 量は、好ましくは 0.45% 以下、より好ましくは 0.35% 以下である。

40

【0048】

[Mn : 0.6 ~ 2.0%]

Mn は、母材および溶接部の強度向上に有効な元素であり、本発明では 0.6% 以上含有させる。 Mn 量は、好ましくは 0.8% 以上であり、より好ましくは 1.0% 以上である。しかし、 Mn 量が多すぎると、 MnS を生成し耐水素誘起割れ性が劣化するだけでなく HAZ 靱性や溶接性も劣化するため、 Mn 量の上限を 2.0% 以下とする。好ましくは 1.8% 以下であり、より好ましくは 1.6% 以下である。

【0049】

[P : 0.030% 以下 (0% を含まない)]

50

Pは、鋼材中に不可避免的に含まれる元素であり、P量が0.030%を超えると母材、HAZ靱性の劣化が著しく、耐水素誘起割れ性も劣化する。よって本発明ではP量を0.030%以下に抑える。好ましくは0.020%以下、より好ましくは0.010%以下である。

【0050】

[S: 0.004%以下(0%を含まない)]

Sは、多すぎるとMnSを多量に生成し耐水素誘起割れ性を著しく劣化させるため、本発明ではS量の上限を0.004%とする。S量は、好ましくは0.003%以下であり、より好ましくは0.0025%以下、更に好ましくは0.0020%以下である。この様に耐水素誘起割れ性向上の観点からは少ない方が望ましいものの、工業的に0.0001%未満とすることは困難であることから、S量の下限はおおよそ0.0001%である。

10

【0051】

[Al: 0.010~0.08%]

Alは強脱酸元素であり、Al量が少ないとREMがAlよりも優先的に酸化物となってしまう、所望量のRESを得ることが難しくなる。その結果、RES/CaSを一定以上とすることが困難となる。よって本発明では、Alを0.010%以上とする必要がある。Al量は、好ましくは0.020%以上、より好ましくは0.030%以上である。

【0052】

一方、Al含有量が多すぎると、Alの酸化物がZrの酸化物よりも優先的に形成されて介在物中のZr濃度が低下し、またAlの酸化物がクラスター状に生成し水素誘起割れの起点となる。よってAl量は0.08%以下とする必要がある。Al量は、好ましくは0.06%以下であり、より好ましくは0.05%以下である。

20

【0053】

[N: 0.001~0.01%]

Nは、TiNを形成し、このTiNが鋼組織中に析出することで、HAZ部のオーステナイト粒の粗大化を抑制し、さらにフェライト変態を促進させて、HAZ部の靱性を向上させる元素である。この効果を得るには0.001%以上含有させる必要がある。好ましくは0.003%以上であり、より好ましくは0.0040%以上である。しかし、N量が多すぎると、固溶Nの存在によりHAZ靱性がかえって劣化するため、N量は、0.001%以下にする必要がある。好ましくは0.008%以下であり、より好ましくは0.0060%以下である。

30

【0054】

[Nb: 0.002~0.06%]

Nbは、溶接性を劣化させることなく強度と母材靱性を高めるのに有効な元素である。この効果を得るには、Nb量を0.002%以上とする必要がある。Nb量は、好ましくは0.010%以上、より好ましくは0.020%以上である。しかし、0.06%を超えると、介在物中のNb濃度が高くなる他、母材とHAZの靱性が劣化する。よって本発明ではNb量の上限を0.06%とする。Nb量は、好ましくは0.050%以下、より好ましくは0.040%以下、更に好ましくは0.030%以下である。

40

【0055】

[Ca: 0.0003~0.0060%]

Caは、硫化物の形態を制御する作用があり、CaSを形成することによってMnSの形成を抑制する効果がある。この効果を得るには、Ca量を0.0003%以上とする必要がある。好ましくは0.0005%以上であり、より好ましくは0.0010%以上である。一方、Ca量が0.0060%を超えると、形成される硫化物に占めるCaSの割合が増加し、所望のRESが得られ難くなるため、HIC特性が劣化する。よって本発明では、Ca量の上限を0.0060%とする。Ca量は、好ましくは0.005%以下であり、より好ましくは0.0040%以下である。

【0056】

50

[O : 0 . 0 0 4 0 % 以下 (0 % を含まない)]

O (酸素) は、清浄度向上の観点から低いほうが望ましく、O が多量に含まれる場合、韌性が劣化することに加え、酸化物を起点に H I C が発生し、耐水素誘起割れ性が劣化する。この観点から、O は 0 . 0 0 4 0 % 以下とする必要があり、好ましくは 0 . 0 0 3 0 % 以下、より好ましくは 0 . 0 0 2 0 % 以下である。

【 0 0 5 7 】

[R E M : 0 . 0 0 0 2 ~ 0 . 0 5 %]

R E M (希土類元素) は、本発明の最も重要な元素であり、上述の通り、介在物中の組成において R E S / C a S 0 . 0 5 を達成させることによって耐水素誘起割れ性向上に大変有効な元素である。このような効果を発揮させるには、R E M を 0 . 0 0 0 2 % 以上含有させる必要がある。R E M 量は、好ましくは 0 . 0 0 0 5 % 以上、より好ましくは 0 . 0 0 1 0 % 以上である。一方、R E M を多量に含有させても効果が飽和する。よって R E M 量の上限を 0 . 0 5 % とする。鑄造時の浸漬ノズルの閉塞をおさえ生産性を高める観点からは、0 . 0 3 % 以下とすることが好ましく、より好ましくは 0 . 0 1 0 % 以下、更に好ましくは 0 . 0 0 5 0 % 以下である。

10

【 0 0 5 8 】

尚、本発明において、上記 R E M とは、ランタノイド元素 (L a から L u までの 1 5 元素) と S c (スカンジウム) および Y を意味する。

【 0 0 5 9 】

[Z r : 0 . 0 0 0 3 ~ 0 . 0 2 0 %]

Z r は、上述の通り、酸化物として Z r O₂ を形成し、酸化物の熱膨張係数を小さくすることができる。耐水素誘起割れ性を著しく改善させるため介在物中の Z r 濃度を 5 % 以上とするには、Z r 量を 0 . 0 0 0 3 % 以上とする必要がある。Z r 量は、好ましくは 0 . 0 0 0 5 % 以上、より好ましくは 0 . 0 0 1 0 % 以上、更に好ましくは 0 . 0 0 1 5 % 以上である。一方、Z r を過剰に添加すると、固溶 Z r が増加して鑄造中に、上述した図 4 の比較鋼の複合介在物の様に、N b とともに酸・硫化物を取り巻くように晶出し、耐水素誘起割れ性を劣化させる。よって Z r 量は 0 . 0 2 0 % 以下とする必要がある。Z r 量は、好ましくは 0 . 0 1 0 % 以下、より好ましくは 0 . 0 0 7 0 % 以下、更に好ましくは 0 . 0 0 5 0 % 以下である。

20

【 0 0 6 0 】

本発明の鋼材の成分は、上記の通りであり、残部は鉄および不可避不純物である。また、上記元素に加えて更に、下記量の T i、B、V、C u、N i、C r、M o、および M g よりなる群から選択される 1 種類以上の元素を含有させることにより、H A Z 韌性の向上や強度の向上等を図ることができる。以下、これらの元素について詳述する。

30

【 0 0 6 1 】

[T i : 0 . 0 0 3 ~ 0 . 0 3 %]

T i は、鋼中に T i N として析出することで、溶接時の H A Z 部でのオーステナイト粒の粗大化を防止しかつフェライト変態を促進するため、H A Z 部の韌性を向上させるのに必要な元素である。このような効果を得るには、T i を 0 . 0 0 3 % 以上含有させることが好ましい。より好ましくは 0 . 0 0 5 % 以上、更に好ましくは 0 . 0 1 0 % 以上である。一方、T i 含有量が過多になると、固溶 T i や T i C が析出して母材と H A Z 部の韌性が劣化するため、0 . 0 3 % 以下とすることが好ましい。より好ましくは 0 . 0 2 % 以下である。

40

【 0 0 6 2 】

[B : 0 . 0 0 0 2 ~ 0 . 0 0 5 %]

B は、焼入れ性を高め、母材および溶接部の強度を高めるとともに、溶接時に、加熱された H A Z 部が冷却する過程で N と結合して B N を析出し、オーステナイト粒内からのフェライト変態を促進するため、H A Z 韌性を向上させる。この効果を得るためには、B 量を 0 . 0 0 0 2 % 以上含有させることが好ましい。より好ましくは 0 . 0 0 0 5 % 以上であり、更に好ましくは 0 . 0 0 1 0 % 以上である。しかし、B 含有量が過多になると、母

50

材とHAZ部の靱性が劣化したり、溶接性の劣化を招くため、B含有量は0.005%以下とするのが好ましい。より好ましくは0.004%以下、更に好ましくは0.0030%以下である。

【0063】

[V: 0.003 ~ 0.1%]

Vは、強度の向上に有効な元素であり、この効果を得るには0.003%以上含有させることが好ましい。より好ましくは0.010%以上である。一方、V含有量が0.1%を超えると溶接性と母材靱性が劣化する。よってV量は0.1%以下とすることが好ましく、より好ましくは0.08%以下である。

【0064】

[Cu: 0.01 ~ 1.5%]

Cuは、焼入れ性を向上させて強度を高めるのに有効な元素である。この効果を得るにはCuを0.01%以上含有させることが好ましい。より好ましくは0.05%以上、更に好ましくは0.10%以上である。しかし、Cu含有量が1.5%を超えると靱性が劣化するため、1.5%以下とすることが好ましい。より好ましくは1.0%以下、更に好ましくは0.50%以下である。

【0065】

[Ni: 0.01 ~ 3.5%]

Niは、母材および溶接部の強度と靱性の向上に有効な元素である。この効果を得るためには、Ni量を0.01%以上とすることが好ましい。より好ましくは0.05%以上、更に好ましくは0.10%以上である。しかしNiが多量に含まれると、構造用鋼材として極めて高価となるため、経済的な観点からNi量は、3.5%以下とすることが好ましい。より好ましくは1.5%以下、更に好ましくは1.0%以下、より更に好ましくは0.50%以下である。

【0066】

[Cr: 0.01 ~ 1.5%]

Crは、強度の向上に有効な元素であり、この効果を得るには0.01%以上含有させることが好ましい。より好ましくは0.05%以上、更に好ましくは0.10%以上である。一方、Cr量が1.5%を超えるとHAZ靱性が劣化する。よってCr量は1.5%以下とすることが好ましい。より好ましくは1.0%以下、更に好ましくは0.50%以下である。

【0067】

[Mo: 0.01 ~ 1.5%]

Moは、母材の強度と靱性の向上に有効な元素である。この効果を得るには、Mo量を0.01%以上とすることが好ましい。より好ましくは0.05%以上、更に好ましくは0.10%以上である。しかし、Mo量が1.5%を超えるとHAZ靱性および溶接性が劣化する。よってMo量は1.5%以下とすることが好ましく、より好ましくは1.0%以下、更に好ましくは0.50%以下である。

【0068】

[Mg: 0.0003 ~ 0.005%]

Mgは、結晶粒の微細化を通じて靱性の向上に有効な元素であり、この効果を得るためには0.0003%以上含有させることが好ましい。より好ましくは0.001%以上である。一方、Mgを、0.005%を超えて含有しても効果が飽和するため、Mg量の上限は0.005%とすることが好ましい。より好ましくは0.0030%以下である。

【0069】

〔製造方法〕

上記組織の本発明鋼板を得るにあたっては、溶鋼処理工程において、

(A) Sを0.004%以下にする、Fe: 0.1 ~ 1.0%を満たすスラグを用いた脱硫工程、

(B) 溶鋼の溶存酸素濃度Ofを、溶鋼のS濃度との比(Of/S)で10以下にする脱

10

20

30

40

50

酸工程、

(C) Zr、REMおよびCaを、Zr、REM、Caの順に添加するか、またはZrとREMを同時とし次いでCaの順に添加する工程(但し、REM添加からCa添加までの時間を4分以上とする)

をこの順で含み、かつ、Ca添加から凝固完了までの時間を200分以内とする必要がある。

【0070】

上記各工程について、以下、順に説明する。

【0071】

(A) 脱硫工程

転炉または電気炉にて、溶鋼温度が1550以上となるよう溶製した溶鋼に対し、Fe: 0.1~10%を満たすスラグを用い、Sを0.004%以下にする。

【0072】

スラグ中のFe濃度を高めることによって、脱硫・脱酸後に添加するZrが、溶鋼に固溶することなく優先的に酸化物を形成することができる。その結果、鑄造中にZrと共に介在物を覆うように生成するNb含有層(前述の図4の比較鋼の複合介在物を参照)を低減し、介在物中のNb濃度を低減することができる。

【0073】

この効果を得るため、上記スラグ中のFe濃度を0.1%以上とする。スラグ中のFe濃度は、好ましくは0.5%以上、より好ましくは1.0%以上である。

【0074】

一方、スラグ中のFe濃度が10%を超えると、酸化物が多量に生成し、酸化物が水素誘起割れの起点となるだけでなく、母材と溶接熱影響部の靱性を劣化させる。よって、スラグ中のFe濃度は10%以下とする。好ましくは8%以下、より好ましくは5%以下である。

【0075】

また、脱硫を十分に行ってSを0.004%以下に抑えることによって、REM添加後にCaを添加した際にCaSが多量に形成されることを防止でき、RES/CaSを適正に制御することができる。

【0076】

上記Sを0.004%以下にする手段としては、以下の(a)(b)が挙げられる。

【0077】

(a) 上記スラグ中のCaO濃度を10%以上とする。

スラグ中のCaOが溶鋼中の溶存Sと反応し、CaSに変化することによって溶鋼中のSの低減、即ち、脱硫を十分に行うことができる。よって、スラグ中のCaO濃度を10%以上とすることが、Sを0.004%以下にするための手段として挙げられる。スラグ中のCaO濃度は、好ましくは15%以上、より好ましくは20%以上である。一方、スラグ中のCaOが多過ぎても脱硫が困難となるため、上限は80%程度である。

【0078】

(b) 例えば取鍋脱硫設備(例えばLF)を用い、流量5Nm/h以上(好ましくは10Nm/h以上、流量の上限はおおよそ300Nm/h)の不活性ガス(Arなど)を吹き込んで3分以上(好ましくは10分以上、より好ましくは20分以上、攪拌時間の上限は生産性の観点から200分程度)攪拌することが挙げられる。

【0079】

(B) 脱酸工程

この工程では、後述するREM添加の前に、溶鋼の溶存酸素濃度Ofを、溶鋼のS濃度との比(Of/S)で10以下にする。

【0080】

REMは、溶鋼中に添加された際に、硫化物を形成すると同時に酸化物も形成する。上記Of/Sが10を超える場合、添加されたREMの多くが酸化物を形成し、RESの形

10

20

30

40

50

成量が不十分となる。その結果、CaSが多量に生成してRES/CaSが適正範囲とならず、耐水素誘起割れ性が劣化する。よって本発明では、上記の通りOf/Sを10以下とする。Of/Sは、好ましくは5以下、より好ましくは3.5以下、更に好ましくは2.0以下である。尚、Of/Sの下限値はおおよそ0.1程度である。

【0081】

上記Of/Sを10以下にするには、例えばAl, Mn, Si, Ti等の脱酸元素を投入し、さらに/または例えばRH脱ガス装置により脱酸することで達成できる。

【0082】

(C)Zr、REMおよびCaの添加工程

REMとCaの脱硫能を比較すると、REMの脱硫力はCaよりも弱いため、REM添加前にCaを添加すると、CaSに優先してRESを生成させることが困難となる。よって、Ca添加前にREMを添加する必要があり、またRESを十分に生成させるためにはREM添加からCa添加までの時間を4分以上空ける必要がある。REM添加からCa添加までの時間は、好ましくは5分以上、より好ましくは8分以上である。尚、生産性の観点から、REM添加からCa添加までの時間の上限は、おおよそ60分程度となる。

【0083】

同様にZr, REM, Caの脱酸能を比較すると、一般的に脱酸力はCaが最も強く、Ca > REM > Zrの順と考えられ、Zrが最も弱い。従って、介在物中にZrを含有させる(即ち、酸化物系介在物としてZrO₂を形成する)には、Zrよりも脱酸力の強いCaやREMの添加に先立ち、Zrを添加しなければならない。但し、REMはCaと比較して脱酸能が小さいため、Zrと同時に添加しても介在物中にZrを含有させることが可能である。

【0084】

上記Zr, REMおよびCaの脱硫力および脱酸力を考慮して、Zr, REMおよびCaを、Zr, REM, Caの順に添加するか、またはZrとREMを同時とし次いでCaの順に添加する(但し、REM添加からCa添加までの時間を4分以上とする)。

【0085】

上記各元素の添加量については、各元素が所望量の鋼板が得られればよく、例えば、Zrを溶鋼中の濃度で3~200ppm(0.0003~0.020%)になるよう添加し、その後もしくは同時に、REMを溶鋼中の濃度で2~500ppm(0.0002~0.05%)になるよう添加してから4分以上経過した後、Caを溶鋼中の濃度で3~60ppm(0.0003~0.0060%)になるよう添加することが挙げられる。

【0086】

上記Ca添加後は、速やかに(例えば80分以内に)鑄造を開始し、Ca添加から凝固が完了するまでの時間が200分以下となるよう鑄造する。その理由は次の通りである。

【0087】

即ち、Caは、脱硫能、脱酸能ともに高い元素であるため、Ca添加後の時間経過に伴いRESやZrO₂が安定的なCaSやCaOとなりやすく、RES/CaSおよび介在物中のZr濃度を所定範囲とすることができなくなる。よって本発明では、Ca添加から凝固完了までの時間を200分以内とする。好ましくは180分以内であり、より好ましくは160分以内である。尚、上記時間の下限は、Caを均質化する観点から、4分程度となる。

【0088】

上記凝固後は、常法に従って熱間圧延を行い、鋼板を製造することができる。また、該鋼板を用い、一般的に行われている方法でラインパイプ用鋼管を製造することができる。

【実施例】**【0089】**

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される

10

20

30

40

50

。

【0090】

転炉で1550～1700の温度範囲となるよう溶製した溶鋼に、表4に示すCaO濃度とFe濃度のスラグを投入した後、LFにて、表4に示す流量のArガスを吹き込み表4に示す時間攪拌することにより、鋼中S量を表2または表3の通り制御した。そしてその後、Al目標組成(表2または表3に示す値)となるよう添加するとともにRH脱ガス装置にて3分以上還流し、O_f/Sを表4に示す値に調整した。

【0091】

次いで、REMを目標組成(表2または表3に示す値)となるよう添加(Zrの添加は、このREMの添加に先立って行うか、REMと同時に添加)した後、さらにRH脱ガス装置で3～40分還流し、それからCaを目標の組成(表2または表3に示す値)となるよう添加し、このCa添加後30～80分以内に鑄造を開始して厚さ280mmのスラブを作製した。Ca添加から凝固が完了するまでの時間は表4に示す通りである。

10

【0092】

尚、比較例であるNo.43では、REM、Zr、Caを上記順序で添加せず、Ca添加後にZrとREMを添加した。

【0093】

その後、1050～1250となるよう上記スラブを再加熱した後、鋼板の表面温度で900以上の累積圧下率が30%以上になるよう熱間圧延し、その後さらに、700以上900未満の累積圧下率が20%以上となるよう熱間圧延を行い、圧延終了温度が700以上900未満となるようにし、その後、650以上の温度から水冷を開始し、350～600の温度で停止し、その後、室温まで空冷して、種々の成分組成・介在物組成の鋼板(表5または表6に示す板厚×2000～3500mm幅×12000～35000mm長さ)を得た。

20

【0094】

尚、本実施例では、REMとして、La、Ce、Nd、DyおよびYのうちの1種以上を用いた。

【0095】

【 表 2 】

化学成分組成(質量%) 残部は鉄および不可避不純物

No.	C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Nb	Ti	B	Ca	N	O	Zr	REM	Mg
1	0.12	0.35	1.50	0.007	0.0010	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0012	0	0	0
2	0.12	0.35	1.50	0.007	0.0010	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0012	0.0015	0.0001	0
3	0.12	0.05	1.50	0.007	0.0002	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0010	0.0015	0.0005	0
4	0.12	0.35	1.50	0.007	0.0005	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0016	0.0015	0.0040	0
5	0.12	0.35	1.50	0.007	0.0010	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0004	0.0045	0.0010	0.0015	0.0080	0
6	0.12	0.35	1.50	0.007	0.0010	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0018	0.0015	0.0310	0
7	0.07	0.20	1.00	0.007	0.0030	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0012	0.0015	0	0
8	0.07	0.45	1.00	0.007	0.0005	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0010	0.0015	0.0010	0
9	0.07	0.20	1.00	0.007	0.0040	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0016	0.0015	0.0040	0
10	0.07	0.20	1.00	0.007	0.0030	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0010	0.0015	0.0170	0
11	0.07	0.20	1.00	0.007	0.0030	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0018	0.0015	0.0310	0
12	0.12	0.35	1.50	0.007	0.0020	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0011	0.0015	0.0015	0
13	0.12	0.35	1.50	0.007	0.0020	0.060	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0012	0.0035	0.0015	0
14	0.12	0.35	1.50	0.007	0.0020	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0013	0.0070	0.0020	0
15	0.12	0.35	1.50	0.007	0.0005	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0013	0.0015	0.0040	0
16	0.12	0.35	1.50	0.007	0.0020	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0013	0.0220	0.0020	0
17	0.07	0.20	1.00	0.007	0.0020	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0005	0.0045	0.0011	0.0015	0.0015	0
18	0.04	0.20	0.65	0.007	0.0020	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0012	0.0035	0.0015	0
19	0.07	0.20	1.00	0.025	0.0005	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0041	0.0045	0.0013	0.0070	0.0020	0
20	0.15	0.20	1.00	0.007	0.0020	0.030	0	0	0	0	0	0.005	0	0	0.0015	0.0045	0.0013	0.0015	0.0040	0
21	0.07	0.20	1.00	0.007	0.0020	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0013	0.0250	0.0020	0
22	0.07	0.20	1.00	0.007	0.0002	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0013	0.0020	0.0100	0
23	0.23	0.20	1.00	0.007	0.0020	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0016	0.0020	0.0040	0
24	0.07	0.20	2.20	0.007	0.0020	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0016	0.0020	0.0040	0
25	0.07	0.20	1.50	0.007	0.0050	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0016	0.0020	0.0040	0

【 0 0 9 6 】

10

20

30

40

50

【表 3】

化学成分組成(質量%) 残部は鉄および不可避不純物

No.	C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Nb	Ti	B	Ca	N	O	Zr	REM	Mg
26	0.07	0.20	1.50	0.037	0.0020	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0016	0.0020	0.0040	0
27	0.07	0.65	1.50	0.007	0.0020	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0016	0.0020	0.0040	0
28	0.07	0.20	1.50	0.007	0.0020	0.005	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0016	0.0020	0.0040	0
29	0.07	0.20	1.50	0.007	0.0020	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0055	0.0020	0.0040	0
30	0.07	0.20	1.50	0.007	0.0020	0.030	0	0	0	0	0	0.072	0	0	0.0015	0.0045	0.0016	0.0020	0.0040	0
31	0.07	0.20	1.50	0.007	0.0020	0.100	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0016	0.0020	0.0040	0
32	0.07	0.20	1.50	0.007	0.0020	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0001	0.0045	0.0016	0.0020	0.0040	0
33	0.07	0.20	1.00	0.007	0.0005	0.030	0.20	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0016	0.0020	0.0040	0
34	0.07	0.20	1.00	0.007	0.0005	0.030	0	0.20	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0016	0.0020	0.0040	0
35	0.07	0.20	1.00	0.007	0.0005	0.030	0	0	0.15	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0016	0.0020	0.0040	0
36	0.07	0.20	1.00	0.007	0.0005	0.030	0	0	0	0.25	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0016	0.0020	0.0040	0
37	0.07	0.20	1.00	0.007	0.0005	0.030	0	0	0	0	0.05	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0016	0.0020	0.0040	0
38	0.07	0.20	1.00	0.007	0.0005	0.030	0	0	0	0	0	0.050	0	0	0.0015	0.0045	0.0016	0.0020	0.0040	0
39	0.07	0.20	1.00	0.007	0.0005	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0.015	0	0.0015	0.0045	0.0016	0.0020	0.0040	0
40	0.07	0.20	1.00	0.007	0.0005	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0.0015	0.0015	0.0045	0.0016	0.0020	0.0040	0
41	0.07	0.20	1.80	0.007	0.0005	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0016	0.0020	0.0040	0.0012
42	0.07	0.20	1.00	0.007	0.0005	0.030	0	0	0	0	0	0.030	0	0	0.0015	0.0045	0.0016	0.0035	0.0040	0
43	0.07	0.20	1.00	0.007	0.0005	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0015	0.0015	0.0010	0
44	0.07	0.20	1.00	0.007	0.0001	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0014	0.0015	0.0010	0
45	0.07	0.20	1.00	0.007	0.0005	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0014	0.0015	0.0010	0
46	0.07	0.20	1.00	0.007	0.0005	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0016	0.0015	0.0010	0
47	0.07	0.20	1.00	0.007	0.0045	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0032	0.0015	0.0010	0
48	0.07	0.20	1.00	0.007	0.0050	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0010	0.0015	0.0010	0
49	0.07	0.20	1.00	0.007	0.0005	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0010	0.0015	0.0010	0
50	0.07	0.20	1.00	0.007	0.0045	0.030	0	0	0	0	0	0.025	0	0	0.0015	0.0045	0.0009	0.0015	0.0010	0

【表 4】

No.	スラグ中 CaO濃度 (質量%)	スラグ中 Fe濃度 (質量%)	LF流量 (Nm/h)	LF 攪拌時間 (分)	Of/S	REM,Zr,Caの 添加順	REM添加から Ca添加まで の時間(分)	Ca添加から 凝固完了まで の時間(分)
1	40	1.5	15	30	0.8	REM,Zr→Ca	10	140
2	40	1.5	15	30	0.4	REM,Zr→Ca	10	140
3	40	1.5	15	30	3.5	REM,Zr→Ca	10	180
4	40	1.5	15	30	1.2	REM,Zr→Ca	5	140
5	40	1.5	15	30	0.8	REM,Zr→Ca	10	140
6	40	1.5	15	30	0.7	REM,Zr→Ca	10	140
7	40	1.5	15	30	0.3	REM,Zr→Ca	10	140
8	40	1.5	15	30	1.9	Zr→REM→Ca	10	180
9	15	1.5	15	30	0.2	REM,Zr→Ca	10	140
10	40	1.5	15	30	0.2	REM,Zr→Ca	10	140
11	40	1.5	15	30	0.3	REM,Zr→Ca	10	140
12	40	1.5	15	30	0.3	REM,Zr→Ca	10	140
13	40	1.5	15	30	0.4	REM,Zr→Ca	10	140
14	40	1.5	15	30	0.4	REM,Zr→Ca	10	140
15	40	1.5	15	30	2.0	REM,Zr→Ca	10	140
16	40	1.5	15	30	0.4	REM,Zr→Ca	10	180
17	40	1.5	15	30	0.2	REM,Zr→Ca	10	140
18	40	8	15	30	0.3	REM,Zr→Ca	5	140
19	40	1.5	15	30	0.4	REM,Zr→Ca	10	140
20	40	1.5	15	30	0.4	Zr→REM→Ca	10	140
21	40	1.5	15	30	4.2	REM,Zr→Ca	10	180
22	40	1.5	15	30	0.4	REM,Zr→Ca	10	140
23	40	1.5	15	30	0.2	REM,Zr→Ca	10	140
24	40	1.5	15	30	0.1	REM,Zr→Ca	10	140
25	20	1.5	15	30	0.1	REM,Zr→Ca	5	140
26	40	1.5	15	30	0.2	REM,Zr→Ca	10	140
27	40	1.5	15	30	0.5	Zr→REM→Ca	10	140
28	40	1.5	15	30	0.6	REM,Zr→Ca	10	140
29	40	1.5	15	30	0.1	REM,Zr→Ca	10	140
30	40	1.5	15	30	0.2	REM,Zr→Ca	10	140
31	40	1.5	15	30	0.2	REM,Zr→Ca	10	140
32	40	1.5	15	30	0.2	REM,Zr→Ca	10	140
33	40	1.5	15	30	1.8	REM,Zr→Ca	10	180
34	40	1.5	15	30	1.4	Zr→REM→Ca	10	140
35	40	1.5	15	30	2.2	REM,Zr→Ca	10	140
36	40	1.5	15	30	0.9	REM,Zr→Ca	5	140
37	40	1.5	15	30	0.7	REM,Zr→Ca	10	140
38	40	1.5	15	30	1.7	REM,Zr→Ca	10	140
39	40	1.5	15	30	2.1	REM,Zr→Ca	10	140
40	40	1.5	15	30	0.9	REM,Zr→Ca	5	180
41	40	1.5	15	30	1.3	REM,Zr→Ca	10	140
42	40	1.5	15	30	2.0	REM,Zr→Ca	10	140
43	40	1.5	15	30	0.9	Ca→Zr,REM	10	180
44	40	1.5	15	30	12.0	Zr→REM→Ca	10	180
45	40	1.5	15	30	0.8	Zr→REM→Ca	10	260
46	40	1.5	15	30	1.9	Zr→REM→Ca	3	180
47	40	1.5	15	2	0.9	Zr→REM→Ca	10	180
48	40	1.5	3	30	2.1	Zr→REM→Ca	10	180
49	40	0.05	15	30	1.8	Zr→REM→Ca	10	180
50	8	1.5	15	30	2.0	Zr→REM→Ca	10	180

【 0 0 9 8 】

得られた鋼板を用いて、下記の通り、介在物の組成の分析と耐HIC性の評価を行った。

【 0 0 9 9 】

〔介在物の組成の分析〕

介在物の組成の分析は次のようにして行った。即ち、圧延材の板厚方向断面（板厚×板幅の断面）において、板厚中央部を中心に、島津製作所製E P M A - 8 7 0 5で観察した。詳細には、観察倍率400倍、観察視野約50mm²（板厚中心部が観察視野の中央となるように、板厚方向に7mm、板幅方向に7mm）で3断面観察し、幅が1μm以上の

10

20

30

40

50

介在物を対象に、特性X線の波長分散分光により介在物中央部での成分組成を定量分析した。

【0100】

分析対象元素は、Al, Mn, Si, Mg, Ca, Ti, Zr, S, REM (La, Ce, Nd, Dy, Y), Nbとした。既知物質を用いて各元素のX線強度と元素濃度の関係を予め検量線として求めておき、次いで、前記介在物から得られたX線強度と前記検量線からその介在物の元素濃度を定量した。

【0101】

そして、上記3断面における幅が1 μm以上の介在物の上記各元素の含有量の平均値(介在物の組成)を求めた。

10

【0102】

(CaS量およびRES量の求め方)

上記EPMaで検出されたSは全て硫化物として存在するものとし、鋼中で硫化物を形成するMn、Mg、Ca、REMへのSの分配割合を以下の仮定から導出して、CaS量とRES量を求めた。

【0103】

まずMnは、本発明で対象とするAlを0.010%以上含む鋼中では、酸化物として存在できないため、介在物中のMnは全てMnS(原子量比でMn:S=1:1として計算)として存在すると考えられる。そのため、(介在物中の全S量)-(上記MnSとして存在するS量)を引いた残りのS濃度[S1]が、Mg、CaまたはREMの硫化物として存在することとなる。

20

【0104】

次に、Mg、Ca、REMについて、その脱硫能を比較するとCa>Mg>REMとなるため、残りのSはCaS、MgS、RESの順に硫化物として存在すると考えられる。したがって、Ca濃度と[S1]濃度からCaS量を設定する(原子量比でCa:S=1:1として計算)。

【0105】

そして例えば、介在物中のCaが全てCaSとして存在すると仮定しても尚Sが残る場合には、残ったS濃度を[S2]としてMg、REMに分配されることになる。この場合、MgSへの分配(原子量比でMg:S=1:1として計算)を考え、MgS(量)をMnS指数として計算後も更に残ったSは、RESを形成する。

30

【0106】

尚、REMには様々な元素(例えばLa、Ce、Ndなど)が存在するが、各REM元素に分配されるS量は、REMの各元素の添加量に比例して分配されるものとし、RESにおけるREMとSは、原子量比で1:1の割合で結合していると仮定した。

【0107】

尚、表5には、前述の図3のために、上述した方法によって求めたMnS量を示している。

【0108】

[耐HIC性の評価]

NACE standard TM0284-2003に規定される方法に従って評価した。詳細には、試験片を、1 atmの硫化水素を飽和させた25(0.5%NaCl+0.5%酢酸)水溶液中に96時間浸漬した。

40

【0109】

HIC試験の評価は、図5に示すように各試験片の長手方向を10mmピッチで切断し、その切断面について研磨後、光学顕微鏡を用い100倍の倍率で全断面を観察し、HICの割れ長さが200 μm以上の割れの個数および1mm以上の割れの個数をそれぞれ測定した。そして本発明では、上記HICの割れ長さが1mm以上の割れがないものを耐HIC性に優れていると評価し、1個以上存在する場合をHICが発生した(耐HIC性に劣る)と評価した。

50

【 0 1 1 0 】

これらの結果を、板厚と共に表 5 および表 6 に示す。

【 0 1 1 1 】

【表 5】

No.	板厚 (mm)	MnS指数	RES/CaS	介在物中 Zr量 (質量%)	介在物中 Nb量 (質量%)	割れ個数 ($\geq 200 \mu\text{m}$) (個)	割れ個数 ($\geq 1\text{mm}$) (個)
1	25	14	0.01	0	4	15	12
2	25	12	0.04	17	2	16	3
3	25	9	0.07	13	3	7	0
4	50	3	0.76	8	2	1	0
5	25	3	2.23	19	1	0	0
6	25	5	3.29	9	2	0	0
7	25	12	0.00	21	4	17	5
8	13	5	0.43	13	3	7	0
9	25	4	0.72	7	1	2	0
10	25	3	1.33	14	1	0	0
11	25	2	2.13	22	1	0	0
12	25	4	0.38	19	1	4	0
13	25	4	0.41	30	3	3	0
14	25	4	0.40	43	3	2	0
15	12	2	0.53	17	1	3	0
16	25	2	0.26	58	13	17	2
17	25	5	1.17	13	2	2	0
18	25	4	0.26	26	2	5	0
19	32	3	0.19	32	4	3	0
20	9	3	0.76	10	1	1	0
21	25	4	0.46	69	16	21	3
22	25	2	1.47	32	2	0	0

10

20

30

【 0 1 1 2 】

【表 6】

No.	板厚 (mm)	RES/CaS	介在物中 Zr量 (質量%)	介在物中 Nb量 (質量%)	割れ個数 ($\geq 200 \mu\text{m}$) (個)	割れ個数 ($\geq 1\text{mm}$) (個)
23	25	0.71	17	1	13	4
24	25	0.82	26	2	12	3
25	25	0.65	21	2	22	10
26	25	0.77	23	2	19	3
27	25	1.38	14	1	14	7
28	25	0.04	8	1	13	4
29	25	0.02	7	1	13	9
30	25	0.41	24	21	19	7
31	25	0.35	4	3	19	1
32	25	5.21	41	1	19	9
33	25	1.06	26	1	0	0
34	25	0.68	24	1	2	0
35	25	0.64	18	2	3	0
36	25	1.14	15	4	1	0
37	25	0.77	31	2	4	0
38	25	0.92	23	2	2	0
39	25	0.73	17	1	2	0
40	25	0.80	13	1	1	0
41	25	0.54	22	1	3	0
42	25	0.90	26	3	0	0
43	25	0.02	13	4	18	2
44	25	0.04	17	3	6	3
45	25	0.04	14	2	19	2
46	25	0.03	23	2	7	5
47	25	0.53	12	1	13	2
48	25	0.78	21	4	11	1
49	25	0.63	10	8	10	3
50	25	0.03	15	3	7	2

10

20

30

【0113】

表 2 ~ 6 から次の様に考察することができる。即ち、No. 3、4、8 ~ 10、12 ~ 15、17 ~ 20、22、33 ~ 42 は、本発明で規定の成分組成・製造条件を満たし、かつ規定の介在物を形成しているため、耐 H I C 性に優れている。

【0114】

これに対し、上記 No. 以外の例は、成分組成、製造条件、介在物の規定の少なくともいずれかを満たしていないため、耐 H I C 性に劣る結果となっている。

40

【0115】

詳細には、No. 1 は、REM と Zr が添加されておらず、RES / CaS が小さすぎるものであり、また介在物中の Zr も確保できていないため、H I C が発生した。

【0116】

No. 2 は、REM が不足しており、RES / CaS が小さすぎるため、H I C が発生した。

【0117】

No. 7 は、REM を添加していないため、RES / CaS も規定範囲を満たさず、H I C が発生した。

50

【 0 1 1 8 】

No. 16および21は、鋼中Zr量が上限を超えて過剰に含まれているため、介在物中のNb量が上昇し（No. 21は、介在物中のZr量も過剰となり）、その結果、HICが発生した。

【 0 1 1 9 】

No. 23は、Cが上限を外れて過剰に含まれているため、NbCや島状マルテンサイトが生じてHICが発生した。

【 0 1 2 0 】

No. 24は、Mnが過剰に含まれており、MnSが多く形成されたため、HICが発生したと思われる。またNo. 25は、Sが過剰に含まれており、この場合もMnSが多く形成されたため、HICが発生したと思われる。

10

【 0 1 2 1 】

No. 26は、P量が多過ぎるため、HICが発生した。

【 0 1 2 2 】

No. 27は、Siが過剰に含まれているため、島状マルテンサイトが生じてHICが発生した。

【 0 1 2 3 】

No. 28は、Al量が不足しているため、RESを十分確保できず、RES/CaSが下限値を外れ、HICが発生した。

【 0 1 2 4 】

No. 29は、O量が過剰であるため、RESを十分確保できず、RES/CaSが下限値を外れ、HICが発生した。

20

【 0 1 2 5 】

No. 30は、Nb量が過剰であるため、介在物中のNb量が上限を超え、その結果、HICが発生した。

【 0 1 2 6 】

No. 31は、Al量が過剰であり、溶鋼処理時にAlの酸化物がZrの酸化物よりも優先的に形成されて介在物中のZr濃度が低下したため、HICが発生した。

【 0 1 2 7 】

No. 32は、Ca量が不足しているため、MnSが形成されてHICが発生した。

30

【 0 1 2 8 】

No. 43は、溶鋼処理工程において、REMとZrの添加前にCaを添加したため、RES/CaSを一定以上とすることができず、HICが発生した。

【 0 1 2 9 】

No. 44は、溶鋼処理工程において、Of/Sが高すぎるため、RESを十分確保できず、その結果RES/CaSを一定以上とすることができず、HICが発生した。

【 0 1 3 0 】

No. 45は、溶鋼処理工程において、Ca添加から凝固完了までの時間が長すぎるため、一定以上のRES/CaSが得られず、HICが発生した。

【 0 1 3 1 】

No. 46は、溶鋼処理工程において、REM, Zr添加からCa添加までの時間が短すぎるため、RESを十分確保できず、その結果RES/CaSを一定以上とすることができず、HICが発生した。

40

【 0 1 3 2 】

No. 47、48は、溶鋼処理工程において、十分脱硫を行わずSを0.004%以下にしなかった例である。この様に脱硫を十分行わなかった結果、MnSが多く形成され、HICが発生した。尚、Sを0.004%以下にするには、No. 47の結果から、脱硫工程における攪拌時間を長くするのがよいことがわかる。またNo. 48の結果からは、ガス流量をより高めるのがよいことがわかる。

【 0 1 3 3 】

50

No. 49は、溶鋼処理工程において用いたスラグ中のFe濃度が低すぎるため、介在物中のNb量が上昇し、HICが発生した。

【0134】

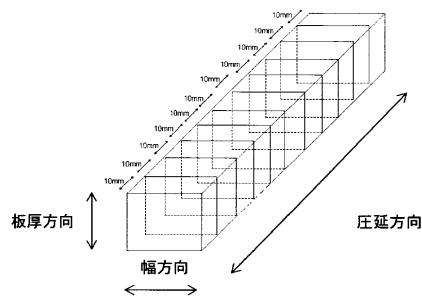
No. 50は、RES/CaSが小さすぎるため、HICが発生した。尚、No. 50の結果から、一定以上のRES/CaSを得るべく、脱硫を十分行ってSを0.004%以下に抑えるには、スラグ中のCaO濃度を高めるのがよいことがわかる。

【0135】

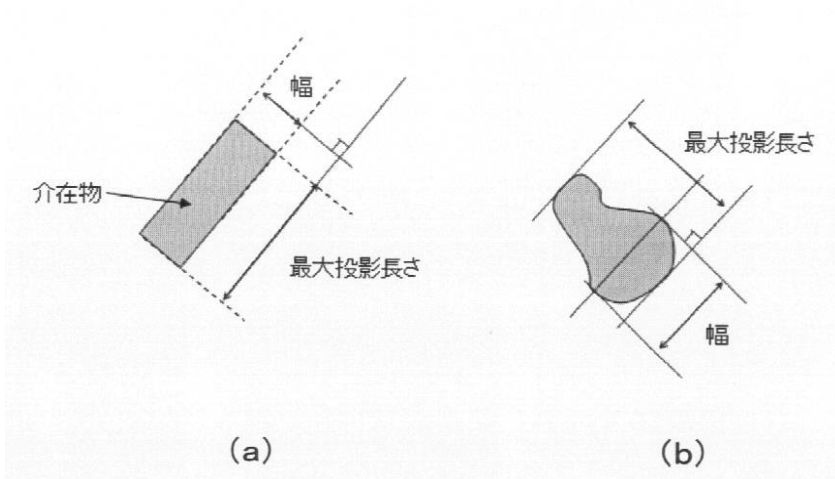
尚、No. 5、6、および11は、耐HIC性に優れた鋼板が得られているが、製造工程においてノズルが閉塞し生産性が低下した。これらの結果から、ノズルの閉塞を防止して生産性を高めるには、REM/CaSの上限を2.0とすることが好ましいことがわかる。

10

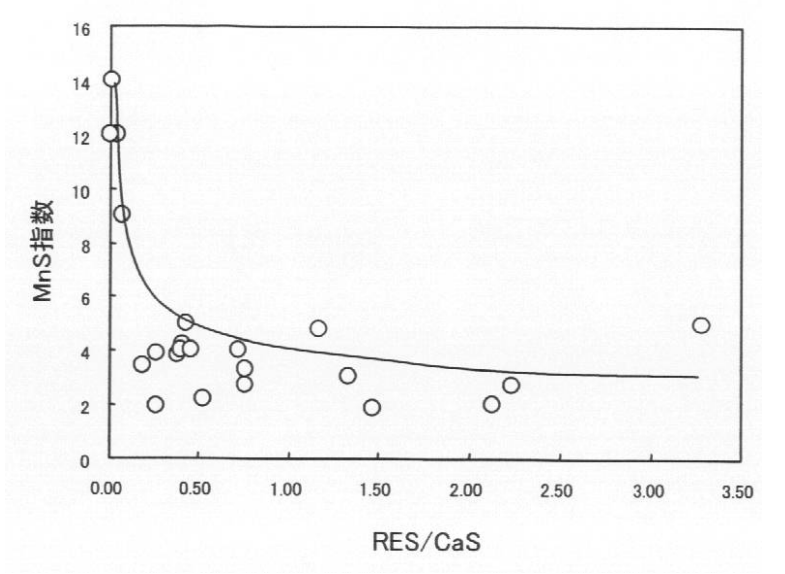
【図5】



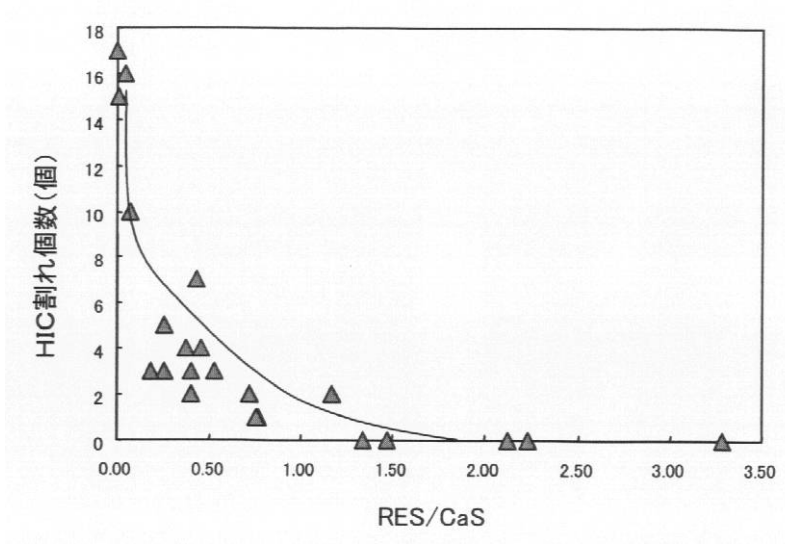
【 図 1 】



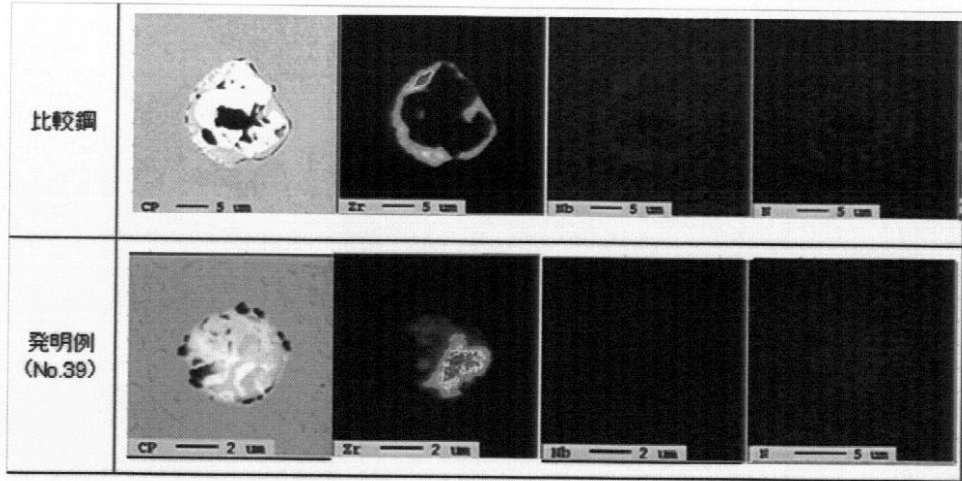
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 2 1 C	7/06	(2006.01)	C 2 1 C	7/06	
C 2 1 C	7/04	(2006.01)	C 2 1 C	7/04	C
C 2 1 D	8/02	(2006.01)	C 2 1 C	7/04	E
			C 2 1 C	7/04	D
			C 2 1 D	8/02	C

(72)発明者 今村 弘樹
 兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社神戸製鋼所 加古川製鉄所内

(72)発明者 佐藤 進佑
 兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社神戸製鋼所 加古川製鉄所内

審査官 坂巻 佳世

(56)参考文献 特開平01-294845(JP,A)
 特開平08-067946(JP,A)
 特開昭58-006961(JP,A)
 特開2010-248611(JP,A)
 特開2011-219797(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 2 C 3 8 / 0 0
 C 2 1 C 7 / 0 0
 C 2 1 C 7 / 0 4
 C 2 1 C 7 / 0 6
 C 2 1 C 7 / 0 6 4
 C 2 2 C 3 8 / 1 4
 C 2 2 C 3 8 / 5 8
 C 2 1 D 8 / 0 2