

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年10月2日(02.10.2014)

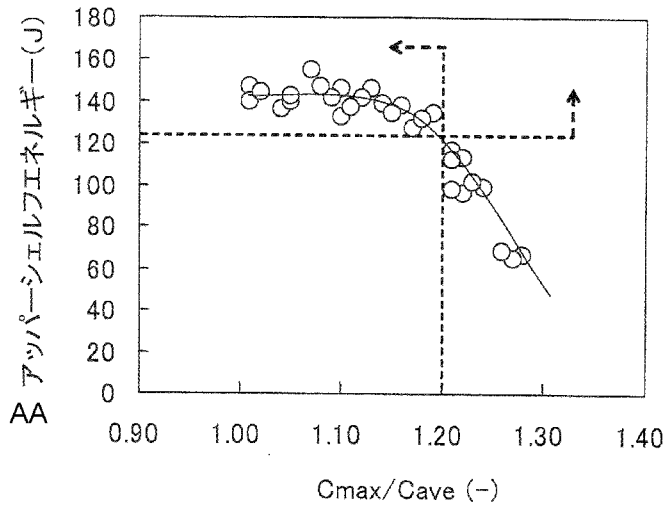


(10) 国際公開番号
WO 2014/157165 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/58 (2006.01)
C22C 38/06 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058222
 - (22) 国際出願日: 2014年3月25日(25.03.2014)
 - (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 2013-073310 2013年3月29日(29.03.2013) JP
 - (71) 出願人: 株式会社神戸製鋼所(KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO(KOBE STEEL, LTD.)) [JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番4号 Hyogo (JP).
 - (72) 発明者: 田代 喜一郎(TASHIRO, KIICHIROU). 加藤 拓(KATO, Taku). 佐藤 進佑(SATO, Shinsuke). 川野 晴弥(KAWANO, Haruya). 三宅 孝司(MIYAKE, Takashi).
 - (74) 代理人: 植木 久一, 外(UEKI, Kyuichi et al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番16号 フジタ東洋紡ビル9階 Osaka (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: STEEL PLATE WITH EXCELLENT HYDROGEN-INDUCED CRACKING RESISTANCE AND TOUGHNESS, AND LINE PIPE STEEL TUBE

(54) 発明の名称: 耐水素誘起割れ性と靱性に優れた鋼板およびラインパイプ用鋼管



AA Upper shelf energy (J)

(57) Abstract: Provided is a steel plate which has excellent resistance against hydrogen-induced cracking and excellent toughness and which sufficiently suppresses minute HIC on the order of several μm 's especially in the steel plate surface layer portion, which will be in a harsh environment with a high hydrogen concentration. This steel plate with excellent hydrogen-induced cracking resistance and toughness is characterized by comprising prescribed elements with the remainder being iron and unavoidable impurities, wherein the ratio (Ca/S) of Ca content to S content is 2.0 or greater, and the ratio (Cmax/Cave) of the greatest Ca concentration (Cmax) in the region from the surface to 5mm deep in the thickness direction to the average Ca concentration (Cave) of said region is 1.20 or less.

(57) 要約: 特に水素濃度が高く厳しい環境下となる鋼板表層部において、数 μm 程度の微細なHICも十分に抑制されて、耐水素誘起割れ性と靱性に優れた鋼板を実現する。本発明の耐水素誘起割れ性と靱性に優れた鋼板は、規定の元素を有し、残部が鉄および不可

避不純物からなり、Ca量とS量の比(Ca/S)が2.0以上であり、かつ板厚方向に表面から深さ5mmまでの領域の最大Ca濃度(Cmax)と該領域の平均Ca濃度(Cave)との比(Cmax/Cave)が1.20以下であるところに特徴を有する。

WO 2014/157165 A1

明 細 書

発明の名称：

耐水素誘起割れ性と韌性に優れた鋼板およびラインパイプ用鋼管

技術分野

[0001] 本発明は、天然ガス・原油輸送用ラインパイプや圧力容器、貯蔵用タンクなどに好適な、耐水素誘起割れ性と韌性に優れた鋼板と、該鋼板を用いて得られる耐水素誘起割れ性と韌性に優れたラインパイプ用鋼管に関する。

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、これらの輸送や精製、貯蔵に用いられるラインパイプや圧力容器、貯蔵タンクには、耐水素誘起割れ性や耐応力腐食割れ性などのいわゆる耐サワー性が必要とされる。水素誘起割れ（Hydrogen-Induced Cracking、以下「HIC」ということがある）は、上記硫化水素等による腐食反応に伴って鋼材内部に水素が侵入し、この侵入した水素が、MnSやNb（C，N）をはじめとする非金属介在物などに集積し、ガス化により生じる割れであることが知られている。

[0003] 特にサワー環境下では、板厚方向に表面から深さ5mmまでの領域（以下、この領域を「鋼板表層部」ということがある）の水素濃度が鋼板中央部に比べて高くなることが知られており、鋼板表層部でCa系酸化物やAl系酸化物などを起点に割れが生じやすいことが知られている。

[0004] 従来より、耐水素誘起割れ性（以下「耐HIC性」ということがある）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には、板厚中心部のMn、Nb、Tiの偏析度を抑制することにより耐水素誘起割れ性を改善した鋼材が開示されている。この方法では、中心偏析部のHIC特性の改善は可能であるが、中心偏析部以外の部位の介在物は十分に制御されていないため、中心偏析部以外の部位の割れを抑制することは困難であると思われる。また特許文献2には、CaとOとSの含有量からなるパラメータ式に

より、MnSやCa系酸硫化物を起点としたHICを抑制する方法が開示されている。このような方法により耐HIC性は確保できるが、水素濃度が特
に高くなる鋼板表層部では、後述する通り、微細なHICが生じ易く表層部
の高靱性も併せて確保することは困難であると思われる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-209461号公報

特許文献2：特開平06-136440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、
サワー環境において特に水素濃度が高く過酷な状況にある鋼板表層部にて、
数 μ m程度の微細なHICも十分に抑制された、耐水素誘起割れ性と靱性に
優れた鋼板や鋼管を実現することにある。

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と靱性に優れた鋼板は、
C：0.02～0.15%（%は質量%の意味。以下同じ）、
Si：0.02～0.50%、
Mn：0.6～2.0%、
P：0%超0.030%以下、
S：0%超0.003%以下、
Al：0.010～0.08%、
Ca：0.0003～0.0060%、
N：0.001～0.01%、および
O（酸素）：0%超0.0045%以下を満たし、残部が鉄および不可避不
純物からなり、

前記Caと前記Sの比（Ca/S）が2.0以上であり、かつ

板厚方向に表面から深さ 5 mm までの領域の最大 C a 濃度 (C_{max}) と該領域の平均 C a 濃度 (C_{ave}) との比 (C_{max}/C_{ave}) が 1.20 以下であるところに特徴を有する。

[0008] 前記鋼板は、更に他の元素として、以下の (a)、(b) の少なくともいずれかの群から選択される 1 種以上の元素を含有してもよい。

(a) B : 0%超 0.005%以下、

V : 0%超 0.1%以下、

Cu : 0%超 1.5%以下、

Ni : 0%超 1.5%以下、

Cr : 0%超 1.5%以下、

Mo : 0%超 1.5%以下、および

Nb : 0%超 0.06%以下よりなる群

(b) Ti : 0%超 0.03%以下、

Mg : 0%超 0.01%以下、

REM : 0%超 0.02%以下、および

Zr : 0%超 0.010%以下よりなる群

[0009] 上記鋼板は、ラインパイプ用や圧力容器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。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、鋼板の板厚方向における C a 濃度の分布を均質化しているため、水素濃度が特に高くなる鋼板表層部において、数 μm 程度の微細な HIC までも十分に抑制され、その結果、耐水素誘起割れ性と靱性に優れた鋼板や鋼管を提供できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図 1 は、HIC の起点となった介在物の C a 濃度別の HIC 発生率を示す図である。

[図2]図 2 は、C_{max}/C_{ave} と アップパーシェルフエネルギーの関係を示す図である。

発明を実施するための形態

- [0012] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。まず本発明者らは、サワー環境において最も過酷な状況にある鋼板表層部のHIC発生について、あらためて原因をつきとめるべく、種々の鋼板を用いて、NACE (National Association of Corrosion and Engineer) TM0284に規定のHIC試験 (NACE試験) を実施した。このNACE試験は、1 atmの硫化水素ガスを飽和させた5% NaCl溶液と0.5%酢酸のpH2.7の混合水溶液に、試験片、つまり鋼板を96時間浸漬させた後のHICの発生を評価する試験である。
- [0013] 次に本発明者らは、HIC試験後の鋼板表面部分について、ASTM A370に従いシャルピー試験を実施した。その結果、前記NACE試験で規定の「倍率100倍での顕微鏡観察」で割れが観察されない場合であっても、HIC試験後のシャルピー試験結果が悪い、つまり韌性に劣る場合があった。
- [0014] その原因について調査するため、上記顕微鏡観察を倍率を高めて行ったところ、微細な割れが介在物を起点に多数生じていることが判明した。即ち、前記NACE試験で規定の100倍での顕微鏡観察では観察されない観察限界以下の微細なHICが、介在物を起点に多数生成しており、これらがHIC試験後の韌性を劣化させる要因であることをまずつきとめた。
- [0015] 更に、上記微細なHICを含めたHIC発生起点となっている介在物組成について調査した。詳細には、後述する実施例に記載のHIC試験 (NACE試験) を行った鋼板について組織観察を行った。また観察される介在物のCa濃度を求めた。この介在物中Ca濃度は、介在物を構成するOやNを除いた成分組成に占めるCaの割合 (質量%、以下、単に%と示す) である。この介在物中Ca濃度が50%以上の介在物のうち、HIC発生起点となっていた介在物の割合 (%) と、上記介在物中Ca濃度が20%以下の介在物のうち、HIC発生起点となっていた介在物の割合 (%) のそれぞれを求め

た。その結果を図1に示す。この図1では、上記HIC発生起点となっていた介在物の割合を、縦軸の「HIC発生率(%)」で示す。この図1に示す通り、特にCa濃度が50%以上と高い介在物(以下、該Ca濃度が50%以上の介在物を「Ca系介在物」という)が、上記微細なHICを含めたHIC発生の起点となりやすいことを見出した。

[0016] 前記Ca系介在物は、鑄造中に凝集体化し局所的に集積する傾向があり、このCa系介在物が鋼板表層領域に多く存在することによって、このCa系介在物を起点とした、従来の方法では確認し難い微細なHICが局所的に多数発生し、これが靱性の低下を引き起こしているものとする。

[0017] そして本発明では、板厚方向に表面から深さ5mmまでの領域、つまり鋼板表層部のCa系介在物を制御するにあたり、鋼板表層部にCa系介在物が多く存在する場合には、該鋼板表層部にCa濃度の高い箇所が存在すると考えた。そこで、後述する実施例に示す通り、板厚方向に表面から深さ5mmまでを等間隔にCa濃度を複数箇所測定したときの、最大Ca濃度(C_{max})と、該複数箇所の平均Ca濃度(板厚方向に表面から深さ5mmまでの領域の平均Ca濃度、C_{ave})との比(C_{max}/C_{ave})を、鋼板表層部のCa系介在物量の制御因子として用いることとした。

[0018] 次に、このC_{max}/C_{ave}と、HIC試験後の鋼板表層部の靱性、具体的にはシャルピー吸収エネルギー、特にアッパーシェルフエネルギーとの関係について調査した。その結果、両者には、後述する実施例に示す通り明確な相関関係が認められた。つまり本発明者らは、上記(C_{max}/C_{ave})をコントロールすることによって、HIC試験後の鋼板表層部の靱性向上を図ることができることをまず見出した。更に、後述する実施例で評価の通り、優れた靱性としてアッパーシェルフエネルギー:125J以上を達成するには、C_{max}/C_{ave}を1.20以下とすればよいことを見出した。該C_{max}/C_{ave}は、好ましくは1.19以下、より好ましくは1.18以下、更に好ましくは1.15以下である。靱性向上の観点からは、上記C_{max}/C_{ave}は極力小さい方が好ましいが、下限は、鋼板表層部と鋼中のCa量が同じとなる1.

00程度である。

[0019] 優れた耐HIC性を確保するには、上記鋼板表層部の制御と共に、鋼板や該鋼板を用いて得られる鋼管等の鋼材の成分組成を制御する必要がある。更には例えばラインパイプ用鋼板や圧力容器用鋼板として求められる、優れたHAZ靱性や溶接性等の上記耐HIC性以外の特性を確保するにも、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。

[0020] [成分組成]

[C : 0.02~0.15%]

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。C量は、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。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、HICの起点や破壊進展経路となるNbCや島状マルテンサイトが生成しやすくなる。よってC量は0.15%以下とする必要がある。C量は、好ましくは0.12%以下、より好ましくは0.10%以下である。

[0021] [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な元素である。これらの効果を得るため、Si量を0.02%以上とする。Si量は、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。

[0022] [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が生成

されて耐水素誘起割れ性が劣化するだけでなくH A Z韌性や溶接性も劣化する。よってM n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. 5%以下、さらに好ましくは1. 2%以下である。

[0023] [P : 0%超0. 030%以下]

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%を超えると母材やH A Z部の韌性劣化が著しく、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。P量は、好ましくは0. 020%以下、より好ましくは0. 010%以下である。

[0024] [S : 0%超0. 003%以下]

Sは、多すぎるとM n Sを多量に生成し耐水素誘起割れ性を著しく劣化させる元素であるため、本発明ではS量の上限を0. 003%とする。S量は、好ましくは0. 002%以下であり、より好ましくは0. 0015%以下、更に好ましくは0. 0010%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。

[0025] [A l : 0. 010~0. 08%]

A lは強脱酸元素であり、A l量が少ないと、酸化物中のC a濃度が上昇、即ち、C a系介在物が鋼板表層部に形成されやすくなり微細なH l Cが発生する。よって本発明では、A lを0. 010%以上とする必要がある。A l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。一方、A l含有量が多すぎると、A l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A l量は0. 08%以下とする必要がある。A l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。

[0026] [C a : 0. 0003~0. 0060%]

C aは、硫化物の形態を制御する作用があり、C a Sを形成することによってM n Sの形成を抑制する効果がある。この効果を得るには、C a量を0. 0003%以上とする必要がある。C a量は、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、Ca系介在物を起点にHICが多く発生する。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0.0045%以下であり、より好ましくは0.0035%以下、さらに好ましくは0.0025%以下である。

[0027] [N : 0.001~0.01%]

Nは、鋼組織中にTiNとして析出し、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Nを0.001%以上含有させる必要がある。N量は、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、0.01%以下とする必要がある。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。

[0028] [O : 0%超0.0045%以下]

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、靱性が劣化することに加え、酸化物を起点にHICが発生し、耐水素誘起割れ性が劣化する。この観点から、O量は0.0045%以下とする必要があり、好ましくは0.0030%以下、より好ましくは0.0020%以下である。

[0029] [Ca/S(質量比) : 2.0以上]

Caに対してSが過剰となる場合、板厚中央部を中心にMnSが生成し、MnSを起点にHICが発生する。これを抑制するためにはCa/Sを2.0以上とする必要があり、好ましくは2.5以上、より好ましくは3.0以上である。尚、本発明で規定するCa量とS量からCa/Sの上限は15程度となる。

[0030] 本発明の鋼材(鋼板、鋼管)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からなる。また、上記元素に加えて更に、

(a) 下記量のB、V、Cu、Ni、Cr、Mo、およびNb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て、強度や靱性をより高めることや、

(b) 下記量のTi、Mg、REM、およびZr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て、HAZ靱性をより高めるとともに、脱硫を促進させ耐HIC性をより改善することができる。以下、これらの元素について詳述する。

[0031] [B：0%超0.005%以下]

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HAZ部が冷却する過程でNと結合してBN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、HAZ靱性を向上させる。この効果を得るためには、B量を0.0002%以上含有させることが好ましい。より好ましくは0.0005%以上であり、更に好ましくは0.0010%以上である。しかし、B含有量が過多になると、母材と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。

[0032] [V：0%超0.1%以下]

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。

[0033] [Cu：0%超1.5%以下]

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。Cu量は、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。Cu量は、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。

[0034] [Ni : 0%超1.5%以下]

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。Ni量は、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1.5%以下とすることが好ましい。Ni量は、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。

[0035] [Cr : 0%超1.5%以下]

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。Cr量は、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。Cr量は、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。

[0036] [Mo : 0%超1.5%以下]

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。Mo量は、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。

[0037] [Nb : 0%超0.06%以下]

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%以上とすることが好ましい。Nb量は、より好ましくは0.010%以上、更に好ましくは0.020%以上である。しかし、Nb量が0.06%を超えると母材とHA

Zの靱性が劣化する。よって、本発明ではNb量の上限を0.06%とすることが好ましい。Nb量は、より好ましくは0.050%以下、更に好ましくは0.040%以下、より更に好ましくは0.030%以下である。

[0038] [Ti : 0%超0.03%以下]

Tiは、鋼中にTiNとして析出することで、溶接時のHAZ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、HAZ部の靱性を向上させるのに必要な元素である。さらにTiは、脱硫作用を示すため耐HIC性の向上にも有効な元素である。これらの効果を得るには、Tiを0.003%以上含有させることが好ましい。Ti量は、より好ましくは0.005%以上、更に好ましくは0.010%以上である。一方、Ti含有量が過多になると、Tiの固溶やTiCの析出により母材とHAZ部の靱性が劣化するため、0.03%以下とすることが好ましい。Ti量は、より好ましくは0.02%以下である。

[0039] [Mg : 0%超0.01%以下]

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、また脱硫作用を示すため耐HIC性の向上にも有効な元素である。この効果を得るためには、Mgを0.0003%以上含有させることが好ましい。Mg量は、より好ましくは0.001%以上である。一方、Mgを、過剰に含有させても効果が飽和するため、Mg量の上限は0.01%とすることが好ましい。Mg量は、より好ましくは0.005%以下である。

[0040] [REM : 0%超0.02%以下]

REM（希土類元素）は、脱硫作用によりMnSの生成を抑制し耐水素誘起割れ性を高めるのに有効な元素である。このような効果を発揮させるには、REMを0.0002%以上含有させることが好ましい。REM量は、より好ましくは0.0005%以上、更に好ましくは0.0010%以上である。一方、REMを多量に含有させても効果が飽和する。よってREM量の上限は0.02%とすることが好ましい。鑄造時の浸漬ノズルの閉塞を抑えて生産性を高める観点からは、REM量を0.015%以下とすることがよ

り好ましく、更に好ましくは0.010%以下、より更に好ましくは0.0050%以下である。尚、本発明において、上記REMとは、ランタノイド元素（LaからLuまでの15元素）とSc（スカンジウム）およびYを意味する。

[0041] [Zr：0%超0.010%以下]

Zrは、脱硫作用により耐HIC性の向上に寄与するとともに、酸化物を形成し微細に分散することでHAZ靱性の向上にも寄与する元素である。これらの効果を発揮させるには、Zr量を0.0003%以上とすることが好ましい。Zr量は、より好ましくは0.0005%以上、更に好ましくは0.0010%以上、より更に好ましくは0.0015%以上である。一方、Zrを過剰に添加すると粗大な介在物を形成して耐水素誘起割れ性および母材靱性を劣化させる。よってZr量は0.010%以下とすることが好ましい。Zr量は、より好ましくは0.0070%以下、更に好ましくは0.0050%以下、より更に好ましくは0.0030%以下である。

[0042] 以上、本発明で規定する鋼板について説明した。本発明の鋼板を製造する方法は上記規定の鋼板表層部が得られる方法であれば特に限定されない。上記規定の鋼板表層部を有する鋼板を容易に得る方法として下記の方法が挙げられる。

[0043] [製造方法]

上記成分組成となるように溶製した後、溶鋼は、取鍋、タンディッシュを経て鋳型に注入されるが、本発明で規定の鋼板表層部を有する鋼板を得るには、上記タンディッシュに溶鋼を注入し連続鋳造を行う工程において、下記（1）～（3）の全てを満たすことが推奨される。

（1）タンディッシュにおいて、取鍋からの溶鋼注入位置での流路断面積よりも、鋳型への溶鋼注入位置における流路断面積が大きくなるようにする。具体的には、各流路断面積がこの様に設計されたタンディッシュを用いる。

（2）注入ノズルの吐出孔上部から50mm以上の位置からArを0.04～9.7L（リットル）／t（ton）の流量で吹き込みつつ、鋳造する。

(3) 鑄型内容鋼のメニスカス位置から引き抜き方向に向かって1～3 mの位置の凝固速度を0.26 mm/s以下とする。

[0044] 上記(1)～(3)の各条件について以下、順に説明する。

(1) 流路断面積

Ca系介在物は高融点であり、溶鋼との接触角が大きいため凝集体を形成しやすく粗大な介在物となりやすい。よってこのCa系介在物をタンディッシュ内部で十分に浮上分離させる必要がある。この浮上分離が不十分な場合には、例えば連続鑄造時の湾曲部で上記粗大なCa系介在物が浮上し、表層に集積しやすくなる。タンディッシュ内で上記介在物を十分に浮上分離させるには、タンディッシュ内での溶鋼平均流速を小さくするのがよい。溶鋼平均流速を小さくすることによって、浮上時間を長時間化でき、また取鍋注入時の乱流により浮上分離を促進させることができる。タンディッシュ内での溶鋼平均流速を小さくするには、タンディッシュにおける鑄型への溶鋼注入位置における流路断面積が、取鍋からの溶鋼注入位置での流路断面積よりも大きいタンディッシュを用いる。(鑄型への溶鋼注入位置における流路断面積) / (取鍋からの溶鋼注入位置での流路断面積) で表される比が1.00超であればよいが、上記比は好ましくは1.50以上である。尚、上記比の上限は5.0程度である。

[0045] (2) Ar吹込み

ノズル内の溶鋼が非充満となる吐出孔上部から50 mm以上の位置でArを吹込みつつ鑄造を行うことで、ノズルおよび鑄型内でCa系介在物とAr気泡を合体させ浮上分離を促進させることができる。この効果を得るには、Ar流量を0.04 L/t以上とするのが好ましい。前記Ar流量は、より好ましくは0.10 L/t以上、更に好ましくは0.20 L/t以上である。一方、Ar流量が9.7 L/tを上回る場合、鋼片表層にAr気泡が残存し、鋼板に欠陥として残存しやすくなる。よってAr流量は、9.7 L/t以下とすることが好ましく、より好ましくは9.0 L/t以下、更に好ましくは8.0 L/t以下である。

[0046] (3) 凝固速度

一般に、凝固速度が大きい場合は、凝固界面近傍に存在する介在物が界面に取り込まれやすく、凝固速度が小さい場合は、介在物の一部が凝固界面から未凝固の中央部に押し出される。本発明では凝固速度を小さくすることによって、鋼板表層部に介在物が集積しないようにする。具体的には、本発明で対象とする「表面から深さ5mmまでの領域」が凝固する、鋳型内容鋼のメナスカス位置から引き抜き方向に向かって1~3mの位置の、凝固速度を0.26mm/s以下とする。凝固速度は好ましくは0.22mm/s以下、より好ましくは0.18mm/s以下である。尚、凝固速度の下限值は、生産性等の観点からおおよそ0.05mm/sとなる。上記凝固速度は、冷却水の水量密度や鋳造速度の制御によって調整することができる。

[0047] 本発明では、上記の様にして鋳造した後の工程については特に問わず、常法に従って熱間圧延を行うか、または前記熱間圧延後、更に再加熱して熱処理を行うことにより、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。本発明の鋼板を用いて得られるラインパイプ用鋼管もまた耐HIC性および靱性に優れている。

[0048] 本願は、2013年3月29日に出願された日本国特許出願第2013-073310号に基づく優先権の利益を主張するものである。2013年3月29日に出願された日本国特許出願第2013-073310号の明細書の全内容が、本願の参考ため援用される。

実施例

[0049] 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。

[0050] 表1に示す成分組成の鋼を溶製し、連続鋳造により、厚みが280mmである鋼片（スラブ）を得た。製造工程における連続鋳造の条件は、表2に示

す通りである。表2の「(1) 流路断面積」の欄において、鋳型への溶鋼注入位置における流路断面積が、取鍋からの溶鋼注入位置での流路断面積よりも大きいタンディッシュを用いた場合には「○」とし、そうでない場合を「×」とした。尚、本実施例において前記「○」の場合は、(取鍋からの溶鋼注入位置での流路断面積) / (鋳型への溶鋼注入位置における流路断面積) の比が1.05以上であるタンディッシュを用いた。また、表2の「(2) Ar吹込み」の欄において、注入ノズルの吐出孔上部から50mm以上の位置からArを0.04~9.7L/tの流量で吹き込みつつ、鋳造した場合を「○」とし、そうでない場合を「×」とした。更に表2の「(3) 凝固速度」の欄において、鋳型内容鋼のメニスカス位置から引き抜き方向に向かって1~3mの位置の凝固速度を0.26mm/s以下とした場合を「○」とし、該凝固速度で行わなかった場合を「×」とした。

[0051] その後、連続鋳造により製造した鋼片を、1050~1250℃となるよう加熱してから、表2の「熱間圧延・冷却方法」の欄に「TMCP」(Thermo Mechanical Control Process)または「QT」(Quenching and Tempering)と示す通り、2パターンの熱間圧延・冷却方法により、成分組成が種々の鋼板(板厚:12~90mm)を得た。前記「TMCP」では、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、更に、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た。その後、650℃以上の温度から水冷を開始し、350~600℃の温度で水冷を停止し、更にその後、室温まで空冷した。また前記「QT」では、熱間圧延した後室温まで空冷し、850℃以上950℃以下の温度に再加熱して焼入れた後、600~700℃で焼き戻し処理を行った。

[0052] そして各鋼板を用いて、下記に示す通り C_{max}/C_{ave} の測定を行った。また、HIC試験を行って耐HIC性の評価を行い、シャルピー衝撃試験を行って靱性を評価した。

[0053] [C_{max}/C_{ave}の測定]

鋼板の板厚方向に表面から深さ5mmまでの領域のCa濃度の分布を蛍光分光分析により測定した。具体的には、最初に鋼板のスケール層を剥離するため鋼板表面から0.5mmまでを研削し、鋼板の表面に相当する該研削面のCa濃度を測定した。次いで、板厚方向に0.5mm研削してから該研削面のCa濃度測定を行った。これを板厚方向に0.5mmピッチで繰り返し行い、表面から板厚方向に深さ5mmまでの計10断面のCa濃度を測定した。そして10断面におけるCa濃度の最大値をC_{max}、10断面のCa濃度の平均値をC_{ave}とし、C_{max}/C_{ave}を求めた。

[0054] [HIC試験 (NACE試験)]

HIC試験は、NACE standard TM0284-2003に従って実施・評価した。詳細には、各鋼板の幅方向における1/4W位置と1/2W位置から、それぞれ3本、計6本の試験片(サイズ:板厚×(幅)100mm×(圧延方向)20mm)を採取した。そして該試験片を、1atmの硫化水素を飽和させた25℃の0.5%NaClと0.5%酢酸を含む混合水溶液中に96時間浸漬し、断面評価をNACE standard TM0284-2003 FIGURE 3に従って行い、CLR (Crack Length Ratio、試験片幅に対する割れ長さ合計の割合(%))、割れ長さ率)を測定した。そして、前記CLRが3%以下の場合を耐HIC性に優れる(O)と評価し、CLRが3%超の場合を耐HIC性に劣る(X)と評価した。

[0055] [シャルピー衝撃試験]

NACE試験後、試験片の表面直下よりASTM A370に従い、板厚方向5mm×圧延方向10mmのシャルピー試験片を圧延方向に垂直な方向で3本採取し、鋼板の板厚方向にノッチを施した。シャルピー衝撃試験はASTM A370に従い実施し、試験温度は0℃~80℃まで種々変化させ、脆性破面率が0%でのシャルピー吸収エネルギー、つまりアッパーシェルフエネルギーを求めた。そして、このアッパーシェルフエネルギーが125J以

上の場合を韌性に優れると評価した。

[0056] これらの結果を表2に示す。

[0057]

[表1]

成分組成(質量%) 炭素は数および本可避不純物

No.	成分組成(質量%)																Ca/S			
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ca	N	O	Ti	B	V	Cu	Ni	Cr	Mg		REM	Zr	
1	0.08	0.30	0.99	0.006	0.0010	0.040	0.0028	0.0048	0.0018	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.60	
2	0.08	0.25	1.02	0.006	0.0002	0.028	0.0009	0.0047	0.0014	0.012	0	0	0.16	0.22	0.2	0	0	0	4.50	
3	0.09	0.35	1.08	0.005	0.0007	0.024	0.0031	0.0047	0.0015	0.009	0	0	0.14	0	0	0	0.0027	0	4.43	
4	0.07	0.35	1.04	0.005	0.0003	0.036	0.0037	0.0039	0.0023	0.017	0	0	0	0.28	0	0	0	0	12.33	
5	0.04	0.40	1.07	0.005	0.0006	0.033	0.0036	0.0037	0.0027	0.022	0	0	0	0	0.40	0	0.0008	0.0072	8.00	
6	0.09	0.15	1.25	0.012	0.0014	0.022	0.0042	0.0043	0.0016	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.00	
7	0.06	0.30	1.03	0.007	0.0020	0.035	0.0040	0.0045	0.0020	0.012	0	0	0.15	0.22	0.11	0	0.011	0.0006	2.00	
8	0.03	0.12	1.86	0.005	0.0001	0.012	0.0037	0.0035	0.0041	0	0	0	0.75	0.35	0	0.000	0.0025	0	37.00	
9	0.15	0.25	1.15	0.007	0.0003	0.055	0.0020	0.0026	0.0017	0.005	0	0.025	0.3	0.2	0	0.05	0	0	6.67	
10	0.07	0.32	1.57	0.011	0.0011	0.024	0.0022	0.0061	0.0020	0.016	0	0.072	0	0.27	0	0.0015	0.0015	0	2.00	
11	0.11	0.22	1.30	0.005	0.0008	0.041	0.0015	0.0051	0.0027	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.50	
12	0.06	0.33	1.15	0.005	0.0003	0.032	0.0012	0.0041	0.0015	0.012	0	0	0.17	0.24	0.09	0.12	0.0012	0.0005	4.00	
13	0.03	0.45	0.85	0.011	0.0013	0.065	0.0027	0.0061	0.0019	0	0.0027	0	0	0.92	0.01	0.55	0	0	2.08	
14	0.13	0.35	1.01	0.005	0.0012	0.025	0.0022	0.0028	0.0015	0	0.065	0	0	0	0	0	0	0.0032	1.53	
15	0.08	0.29	1.07	0.006	0.0005	0.029	0.0032	0.0038	0.0014	0.011	0	0	0.02	0.28	0.14	0	0.0016	0.0009	6.40	
16	0.07	0.25	1.19	0.008	0.0012	0.032	0.0041	0.0051	0.0020	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.42	
17	0.15	0.15	0.87	0.008	0.0007	0.066	0.0022	0.0032	0.0017	0.017	0	0	0	0	0	0	0	0	3.14	
18	0.03	0.42	1.07	0.015	0.0003	0.017	0.0017	0.0045	0.0013	0	0	0	0	0	0	0	0.0023	0	5.67	
19	0.07	0.33	1.01	0.007	0.0008	0.025	0.0035	0.0051	0.0041	0.009	0	0	0	0	0	0	0	0.0019	4.38	
20	0.05	0.05	0.95	0.005	0.0005	0.043	0.0032	0.0037	0.0011	0.013	0	0	0	0	0	0	0	0	6.40	
21	0.09	0.22	1.22	0.006	0.0010	0.027	0.0027	0.0042	0.0021	0.005	0	0	0	0	0	0	0	0	2.70	
22	0.05	0.50	1.17	0.005	0.0005	0.031	0.0016	0.0036	0.0017	0.014	0	0.16	0.23	0.21	0.09	0	0.0017	0.0009	3.20	
23	0.13	0.26	1.13	0.006	0.0005	0.045	0.0028	0.0045	0.0028	0.006	0	0.026	0.30	0.16	0	0.04	0.017	0	5.60	
24	0.07	0.32	1.44	0.008	0.0008	0.025	0.0036	0.0047	0.0021	0.011	0	0.15	0.23	0.26	0.09	0.010	0	0.0021	0.0011	4.00
25	0.12	0.23	1.17	0.004	0.0005	0.035	0.0019	0.0032	0.0015	0	0	0.025	0.20	0.15	0	0.07	0.013	0	3.80	
26	0.09	0.25	1.41	0.009	0.0008	0.042	0.0032	0.0042	0.0019	0.012	0	0	0	0	0	0	0	0	4.00	
27	0.06	0.31	1.14	0.005	0.0008	0.034	0.0015	0.0040	0.0015	0.013	0	0.16	0.23	0.20	0.08	0	0.0013	0.0009	1.67	
28	0.08	0.25	1.41	0.009	0.0008	0.042	0.0032	0.0042	0.0018	0.012	0	0	0	0	0	0	0	0	4.00	
29	0.12	0.19	1.36	0.006	0.0007	0.039	0.0019	0.0035	0.0032	0	0	0	0	0	0.25	0	0	0	2.71	
30	0.06	0.30	1.55	0.012	0.0012	0.026	0.0026	0.0035	0.0023	0.014	0	0.088	0	0.25	0	0.0013	0.0011	0	2.17	
31	0.04	0.42	0.96	0.006	0.0005	0.029	0.0035	0.0035	0.0023	0.015	0	0	0	0	0.37	0	0	0	7.00	

[0058] [表2]

No.	連続鑄造			熱間圧延・冷却方法	Cmax/Cave	耐HIC性 CLR	線性 アッパーシェルフエネルギー(U)
	(1)流路断面積	(2)A ₁ 收込み	(3)凝固速度				
1	○	○	○	TMCP	1.01	○	147
2	○	○	○	TMCP	1.10	○	145
3	○	○	○	TMCP	1.14	○	139
4	○	○	○	TMCP	1.17	○	127
5	○	○	○	TMCP	1.09	○	142
6	○	○	○	TMCP	1.16	○	138
7	○	○	○	TMCP	1.18	○	135
8	○	○	○	TMCP	1.13	○	146
9	○	○	○	TMCP	1.04	○	136
10	○	○	○	TMCP	1.07	○	156
11	○	○	○	TMCP	1.10	○	133
12	○	○	○	TMCP	1.01	○	140
13	○	○	○	TMCP	1.05	○	140
14	○	○	○	TMCP	1.02	×	144
15	×	○	○	TMCP	1.28	○	67
16	○	×	○	TMCP	1.22	○	98
17	○	×	○	TMCP	1.24	○	99
18	○	×	○	TMCP	1.21	○	117
19	○	×	○	TMCP	1.21	○	98
20	○	×	×	TMCP	1.27	×	85
21	○	○	×	TMCP	1.21	○	117
22	○	○	○	QT	1.12	○	142
23	○	○	○	QT	1.08	○	147
24	○	○	○	QT	1.05	○	143
25	○	○	○	QT	1.15	○	135
26	○	○	○	QT	1.11	○	137
27	○	○	○	QT	1.16	×	132
28	×	○	○	QT	1.22	○	113
29	○	×	○	QT	1.23	○	102
30	○	×	×	QT	1.26	×	69
31	○	○	×	QT	1.21	○	112

[0059] 表1および表2より次のことがわかる。No. 1~13、およびNo. 22~26は、本発明で規定の成分組成を満たすと共に、鋼板表層部のCmax/Caveが本発明で規定の範囲を満たしているため、耐HIC性に優れ、かつ靱性にも優れていることがわかる。

[0060] これに対し、No. 14および27は、鋼板表層部のCmax/Caveは本発

明で規定の範囲を満たしているが、成分組成（C a / S）が本発明の規定を外れているため、耐HIC性に劣る結果となった。またNo. 15～21およびNo. 28～31は、鋼板表層部のC_{max}/C_{ave}が本発明で規定の範囲を満たしていないため、靱性が悪くなった。特にNo. 15～19、21、28、29および31は、耐HIC性は確保できているものの靱性が悪くなった。

[0061] 図2は、上記表2の結果を用いて得られた、C_{max}/C_{ave}とアップーシェルフエネルギーの関係を示す図である。この図2から、アップーシェルフエネルギーが125 J以上の優れた靱性を得るには、C_{max}/C_{ave}を1.20以下とすればよいことがわかる。

産業上の利用可能性

[0062] 本発明に係る鋼板は、耐水素誘起割れ性と靱性に優れているので、これらは、天然ガス・原油の輸送用ラインパイプや圧力容器、貯蔵用タンクなどに好適に用いられる。

請求の範囲

[請求項1] C : 0.02 ~ 0.15% (%は質量%の意味。以下同じ) 、
Si : 0.02 ~ 0.50%、
Mn : 0.6 ~ 2.0%、
P : 0%超0.030%以下、
S : 0%超0.003%以下、
Al : 0.010 ~ 0.08%、
Ca : 0.0003 ~ 0.0060%、
N : 0.001 ~ 0.01%、および
O (酸素) : 0%超0.0045%以下を満たし、残部が鉄および不可避不純物からなり、

前記Caと前記Sの比 (Ca / S) が2.0以上であり、かつ
板厚方向に表面から深さ5mmまでの領域の最大Ca濃度 (Cmax)
と該領域の平均Ca濃度 (Cave) との比 (Cmax / Cave) が1.
20以下であることを特徴とする耐水素誘起割れ性と韌性に優れた鋼板。

[請求項2] 更に他の元素として、以下の (a)、(b) の少なくともいずれかの群から選択される1種以上の元素を含有する請求項1に記載の鋼板。

(a) B : 0%超0.005%以下、
V : 0%超0.1%以下、
Cu : 0%超1.5%以下、
Ni : 0%超1.5%以下、
Cr : 0%超1.5%以下、
Mo : 0%超1.5%以下、および
Nb : 0%超0.06%以下よりなる群
(b) Ti : 0%超0.03%以下、
Mg : 0%超0.01%以下、

REM : 0%超0.02%以下、および

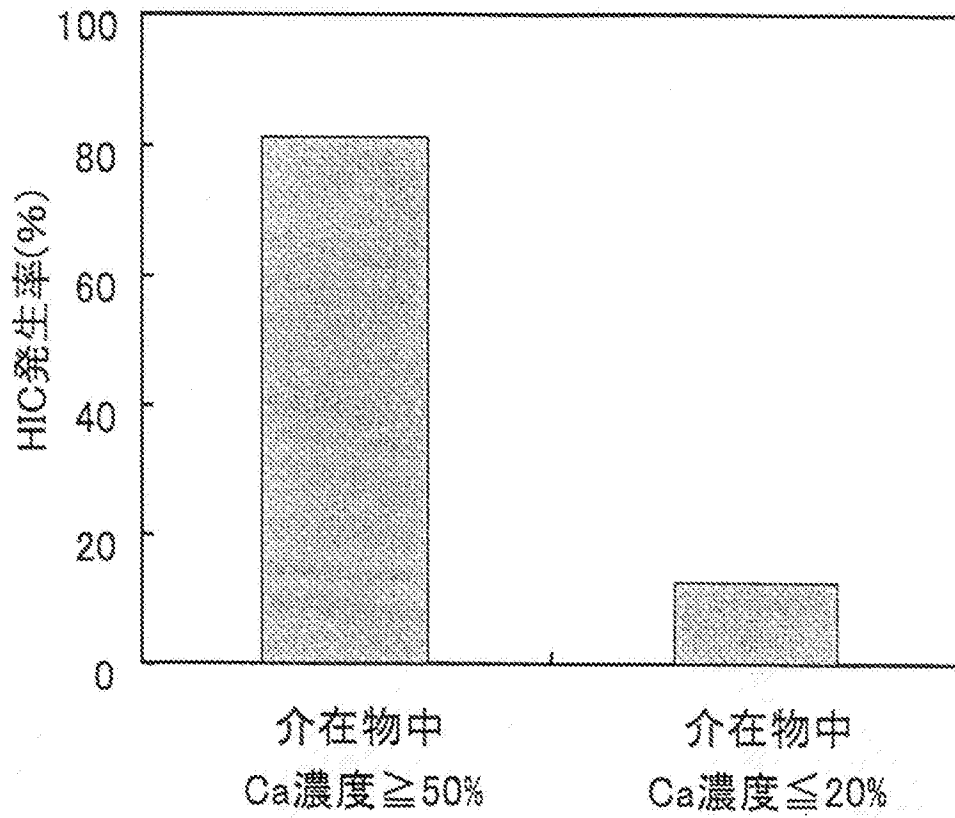
Zr : 0%超0.010%以下よりなる群

[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。

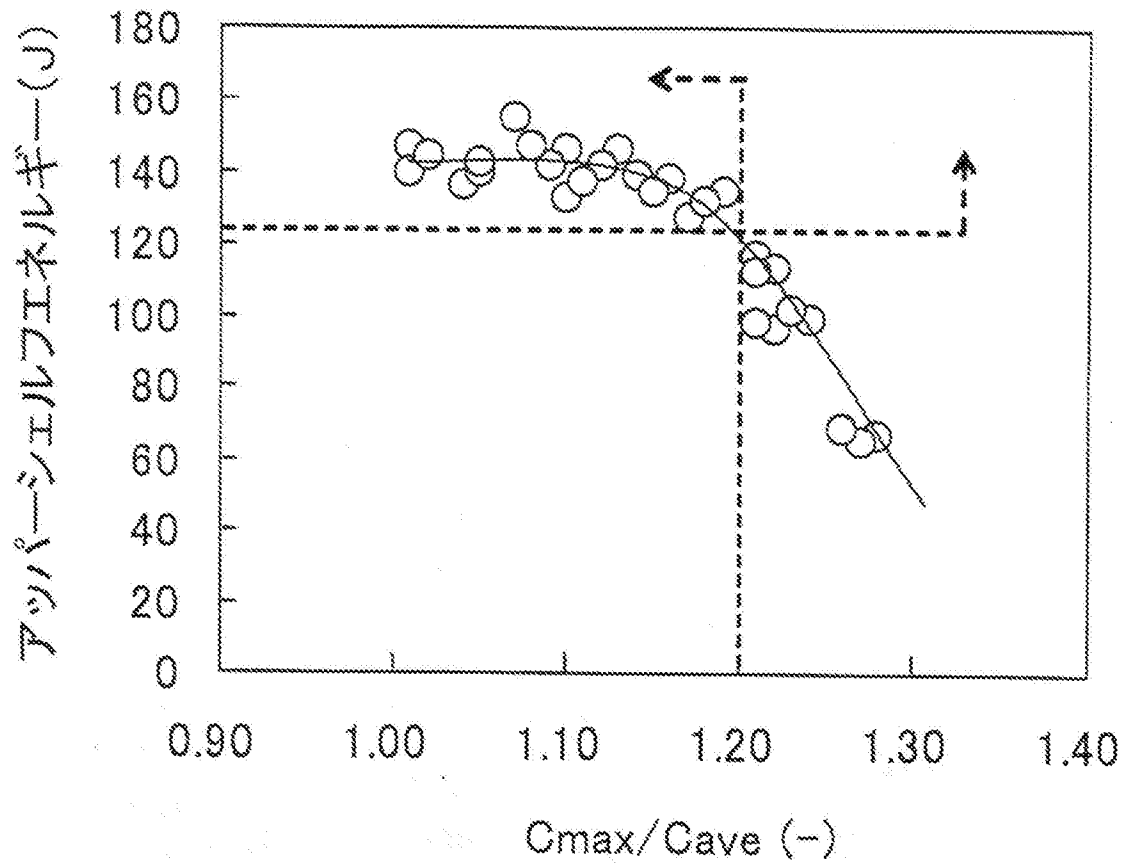
[請求項4] 圧力容器用である請求項1または2に記載の鋼板。

[請求項5] 請求項1または2に記載の鋼板を用いて製造されるラインパイプ用
鋼管。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058222

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 2000-109947 A (Nippon Steel Corp.), 18 April 2000 (18.04.2000), 0001, 0002, 0009 (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, C22C38/06(2006.01)i, C22C38/58(2006.01)i

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. C22C38/00, C22C38/06, C22C38/58

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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2014年
 日本国実用新案登録公報 1996-2014年
 日本国登録実用新案公報 1994-2014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 請求項の番号
A	JP 2002-348609 A（日本鋼管株式会社）2002. 12. 04, 全文（ファミリーなし）	1-5
A	JP 55-128536 A（住友金属工業株式会社）1980. 10. 04, 全文 & US 4325748 A & GB 2049729 A & DE 3012188 A & FR 2452526 A & IT 1128245 B & IT 8067470 D0	1-5
A	JP 2009-136909 A（JFEスチール株式会社）2009. 06. 25, 0001, 0010（ファミリーなし）	1-5

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 03. 06. 2014	国際調査報告の発送日 10. 06. 2014
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） 鈴木 葉子 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

4 K 3 5 5 7

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 請求項の番号
A	JP 2000-109947 A (新日本製鐵株式会社) 2000. 04. 18, 0001, 0002, 0009 (ファミリーなし)	1-5