

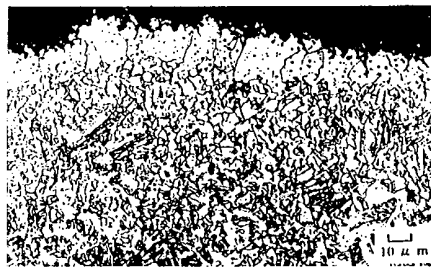
<p>(51) 国際特許分類6 C22C 38/00, 38/16, 38/58, C21D 8/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/08221</p> <p>(43) 国際公開日 2000年2月17日(17.02.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04239</p> <p>(22) 国際出願日 1999年8月5日(05.08.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/232385 1998年8月5日(05.08.98) JP 特願平10/232386 1998年8月5日(05.08.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION)[JP/JP] 〒100-8071 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 山本広一(YAMAMOTO, Kouichi)[JP/JP] 佐藤寛哲(SATO, Hironori)[JP/JP] 〒293-0011 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba, (JP)</p> <p>(74) 代理人 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.) 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 CA, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54) Title: **ROLLED STEEL PRODUCT EXCELLENT IN WEATHERABILITY AND FATIGUE RESISTING CHARACTERISTIC AND METHOD OF PRODUCTION THEREOF**

(54) 発明の名称 耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材およびその製造方法

(57) Abstract

A simple method of producing at a low cost a rolled steel product which is used for a steel structure member such as a bridge and a steel tower to be installed on a seashore where there is a possibility of a corroded steel product and a fatigued joint due to scattered sea salt particles and in an area where snow melting salt is used, which is excellent in weatherability and fatigue resisting characteristic, which is a building construction steel product containing 0.02 to 0.20 wt.% of C and trace amounts of Ni, Cu and Mo as added essential elements, and which has a Ni/Cu concentration ratio of not less than 0.8, not larger than 2 μm of inner oxidation layer in the steel product surface and concentrated layers of Ni, Cu and Mo not smaller than 2 μm deep on the inner oxidation layer.



INNER OXIDATION LAYER  
内部酸化層

PARENT PHASE  
母相

(a)



INNER OXIDATION LAYER  
内部酸化層

PARENT PHASE  
母相

(b)

(57)要約

海塩粒子の飛散による鋼の腐食および継手部疲労が懸念される海浜および融雪塩使用地区に施設される橋梁、鉄塔などの鋼構造物部材として使用される耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材を低コストで、しかも簡易な製造方法で提供するもので、この圧延鋼材は、重量%で、C : 0.02~0.20%を含有し、更に微量Ni, CuおよびMoを必須元素として添加した建築用鋼材であって、Ni/Cuの濃度比が0.8以上、鋼材表面の内部酸化層が2 μm以下、前記内部酸化層上に厚さ2 μm以上のNi, Cu, Moの濃化層を有する耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LJ	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサオ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア 共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UA	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノールウェー	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュー・ジーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

## 耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材およびその製造方法

### 技術分野

本発明は、海塩粒子の飛散による鋼の腐食および継手部疲労が懸念される海浜および融雪塩使用地区に施設される橋梁、鉄塔などの鋼構造物部材として使用される耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材およびその製造方法に関するものである。

### 背景技術

橋梁、鉄塔などの鋼構造物の耐用年数は、鋼の腐食と疲労によって決定されるが、防食と疲労により著しい長寿命化が可能となる。しかし、現状の耐候性鋼と言えども、塩素濃度の高い海浜近接地域や融雪塩使用地区では無被服での防食は困難であり、定期的な塗装、メッキなどの防食処理を施すことが必須となっている。また、溶接継手部などの接合部には長期間の車走行時の振動により金属疲労が発生し、大規模な補修作業は必要になってくるという問題がある。

図1に日本における炭素鋼および耐候性鋼の大気暴露試験の結果を示す。このデータは、特に腐食の大きい臨海工業地帯における前記大気暴露試験結果であり、10年間の長期にわたる試験期間において、大気中の $SO_x$ 濃度の上昇に伴い、その腐食量としての目安となる板厚減少量が、炭素鋼の場合には片面当たりの板厚減少量が0.5mmにまで達しているのに対し、耐候性鋼においては、0.2mm以下という優れた結果を示しており、この種の鋼材のニーズが益々増加しており、更なる改善が求められている。

代表的な例として、特開平 8 - 134587号公報および特開平 9 - 165647号公報には、C : 0.15%以下を含有し、更にMn、Ni、Mo等の強化元素を添加し $Ni + 3 Mo \geq 1.2 \%$ 、或いは $Ni + Cu + 3 Mo \geq 1.2 \%$ 、 $C_{eq} : 0.5$ 以下に調整した耐候性に優れた溶接構造用鋼が開示されている。また、特開平 8 - 277439号公報には、ラス状フェライトとセメントイトからなる鋼で、面積率 0.5%以上 5%以下の変態ままのマルテンサイトを含む金属組織とすることで高疲労強度を有する溶接熱影響部が開示されている。更に、特開平 9 - 249915号公報には、Mn、TiおよびBを適量添加することによって組織を冷却速度に依存することなく、ベイナイト単相とし、またこの組織によって組織の強化を図ると共に、Cuの析出および固溶強化に利用することで、引っ張り強さを高めて耐疲労性を向上させ、更に、未再結晶の低温域或いは2相域の温度範囲で圧下率30%以上の圧延を施すことで疲労限を上昇させることが開示されている。

しかしながら、これら先行例のいずれの技術においても塩素濃度の高い海浜近接地域や融雪塩使用地区では無被服での使用に耐えることができず、依然として溶接継手部などの接合部には長期間の車走行時の振動により金属疲労が発生し、定期的な大規模な補修作業が必要とされていた。

#### 発明の開示

本発明は、上記問題を解決すべくなされたもので、海塩粒子の飛散による鋼の腐食および継手部疲労が懸念される海浜および融雪塩使用地区に施設される橋梁、鉄塔などの鋼構造物部材として使用される鋼材において、耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

劣が懸念される海浜および融雪塩使用地区に施設される橋梁、鉄塔などの鋼構造物部材として使用される鋼材において、腐食の起点として作用する内部酸化物の生成を抑制し、鋼種によっては粒界酸化を防止するために、Crを添加し、更にNi/Cuの濃度比を調整して、Ni, Cu, Moを添加し、鋼材表面の内部酸化層の厚み、内部酸化層上に形成されるNi, Cu, Moの濃化層の厚み、これらの元素濃度の総量を制御することにより耐候性と耐疲労特性に優れた圧延鋼材を開発することに成功したものである。すなわち、本発明は、1) Si, Mn, Crの添加量を低減することにより内部酸化物の生成を抑制、すなわち、腐食や疲労の起点となる内部酸化物を低減する、2) Ni, Cu, Moの添加により表層部に合金濃化層を形成し、腐食や疲労を抑制する、3) Cr添加、Si低減により粒界酸化を抑制し、応力集中部の低減、腐食の起点の低減、内部酸化層拡大の抑制を図る、ことを主眼とするものである。その要旨は次の通りである。

(1) 重量%で、C : 0.02 ~ 0.20%を含有し、更に微量Ni, CuおよびMoを必須元素として添加した圧延鋼材であって、Ni/Cuの濃度比が0.8以上、鋼材表面の内部酸化層が2  $\mu$ m以下、前記内部酸化層上に厚さ2  $\mu$ m以上のNi, Cu, Moの濃化層を有することを特徴とする耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材。

(2) 重量%で、C : 0.02 ~ 0.20%, Cr : 0.1 ~ 0.5%を含有し、更に微量Ni, CuおよびMoを必須元素として添加した建築用鋼材であって、Ni/Cuの濃度比が0.8以上、鋼材表面の内部酸化層が2  $\mu$ m以下、前記内部酸化層上に厚さ2  $\mu$ m以上のNi, Cu, Moの濃化層を有することを特徴とする耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材。

Mn :  $\leq 0.1\%$ 、  
Si :  $\leq 0.1\%$ 、  
Cr :  $\leq 0.1\%$ 、  
Al :  $\leq 0.1\%$ 、  
Ti :  $\leq 0.1\%$ 、  
Ni :  $0.8 \sim 3.0\%$ 、  
Cu :  $0.8 \sim 2.0\%$ 、  
Mo :  $0.4 \sim 0.7\%$ 、  
N :  $0.001 \sim 0.01\%$ 、  
P :  $\leq 0.1\%$ 、  
S :  $\leq 0.006\%$ 、

を含有し、かつNi/Cuの濃度比が0.8以上であり、残部がFeおよび不可避的不純物からなり、更に、鋼材表面の内部酸化層が $2\mu\text{m}$ 以下で、前記内部酸化層上に厚さ $2\mu\text{m}$ 以上のNi, Cu, Moの濃化層を有し、これらの元素濃度の総量が7.0重量%以上であることを特徴とする耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材。

(4) 重量%で、C :  $0.02 \sim 0.20\%$ 、  
Mn :  $0.4 \sim 2.0\%$ 、  
Si :  $\leq 0.1\%$ 、  
Cr :  $0.1 \sim 0.5\%$ 、  
Al :  $0.001 \sim 0.10\%$ 、  
Ti :  $\leq 0.1\%$ 、  
Ni :  $0.3 \sim 3.0\%$ 、  
Cu :  $0.3 \sim 1.5\%$ 、  
Mo :  $0.1 \sim 0.7\%$ 、

P :  $\leq 0.1\%$ 、

S :  $\leq 0.006\%$ 、

を含有し、かつNi/Cuの濃度比が0.8以上であり、残部がFeおよび不可避免的不純物からなり、更に、鋼材表面の内部酸化層上に厚さ2 $\mu$ m以上のNi、Cu、Moの濃化層を有し、これらの元素濃度の総量が4.0重量%以上であることを特徴とする耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材。

(5) 重量%で、更に、Nb : 0.005~0.10%、V : 0.01~0.20%、B : 0.0003~0.0030%のいずれか1種または2種以上を含有することを特徴とする上記(1)~(4)のいずれかの項に記載の耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材。

(6) 重量%で、更に、Ca : 0.0005~0.0050%、Mg : 0.0005~0.010%、REM : 0.0005~0.010%のいずれか1種または2種以上を含有することを特徴とする上記(1)~(4)のいずれかの項に記載の耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材。

(7) 重量%で、更に、Nb : 0.005~0.10%、V : 0.01~0.20%、B : 0.0003~0.0030%のいずれか1種または2種以上を含有し、更に、Ca : 0.0005~0.0050%、Mg : 0.0005~0.010%、REM : 0.0005~0.010%のいずれか1種または2種以上を含有することを特徴とする上記(1)~(4)のいずれかの項に記載の耐候性および耐疲労特性に優れた鋼材。

(8) 重量%で、C : 0.02~0.20%、

Mn :  $\leq 0.1\%$ 、

Cr :  $\leq 0.1\%$ 、  
Al :  $\leq 0.1\%$ 、  
Ti :  $\leq 0.1\%$ 、  
Ni :  $0.8 \sim 3.0\%$ 、  
Cu :  $0.8 \sim 2.0\%$ 、  
Mo :  $0.4 \sim 0.7\%$ 、  
N :  $0.001 \sim 0.01\%$ 、  
P :  $\leq 0.1\%$ 、  
S :  $\leq 0.006\%$ 、

を含有し、かつNi/Cuの濃度比が0.8以上であり、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる鋳片を1100～1300℃の温度域に再加熱した後に熱延を開始し、950℃以下の累積圧下率が40%以上となる圧延を行い、900℃以上で熱延を終了し、熱延ままで鋼材表面の内部酸化層が2μm以下で、前記内部酸化層上に厚さ2μm以上のNi, Cu, Moの濃化層を有し、これらの元素濃度の総量が7.0重量%以上であることを特徴とする耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材の製造方法。

(9) 重量%で、C :  $0.02 \sim 0.20\%$ 、  
Mn :  $0.4 \sim 2.0\%$ 、  
Si :  $\leq 0.1\%$ 、  
Cr :  $0.1 \sim 0.5\%$ 、  
Al :  $0.001 \sim 0.10\%$ 、  
Ti :  $\leq 0.1\%$ 、  
Ni :  $0.3 \sim 3.0\%$ 、  
Cu :  $0.3 \sim 1.5\%$ 、  
Mo :  $0.1 \sim 0.7\%$ 、

P :  $\leq 0.1\%$ 、

S :  $\leq 0.006\%$ 、

を含有し、かつNi/Cuの濃度比が0.8以上であり、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる鋳片を1100~1300℃の温度域に再加熱した後に圧延を開始し、950℃以下での累積圧下率が40%以上となる熱延を行い、鋼材表面の内部酸化層上に厚さ2 $\mu\text{m}$ 以上のNi、Cu、Moの濃化層を有し、これらの元素濃度の総量が4.0重量%以上であることを特徴とする耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材の製造方法。

(10) 重量%で、更に、Nb : 0.005~0.10%、V : 0.01~0.20%、B : 0.0003~0.0030%のいずれか1種または2種以上を含有することを特徴とする上記(8)~(9)のいずれかの項に記載の耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材の製造方法。

(11) 重量%で、更に、Ca : 0.0005~0.0050%、Mg : 0.0005~0.010%、REM : 0.0005~0.010%のいずれか1種または2種以上を含有することを特徴とする上記(8)~(9)のいずれかの項に記載の耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材の製造方法。

(12) 重量%で、更にNb : 0.005~0.10%、V : 0.01~0.20%、B : 0.0003~0.0030%のいずれか1種または2種以上を含有し、更に、Ca : 0.0005~0.0050%、Mg : 0.0005~0.010%、REM : 0.0005~0.010%のいずれか1種または2種以上を含有することを特徴とする上記(8)~(9)のいずれかの項に記載の耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材の製造方法。

図 1 は、日本における炭素鋼および耐候性鋼の大気暴露試験の結果を示す図。

図 2 (a) は、従来の形鋼における内部酸化層の生成状態を示す図。

図 2 (b) は本発明による内部酸化層の生成状態を示す図。

図 3 (a)、図 3 (b) および図 3 (c) は本発明による Ni, Cu, Mo の濃化層の生成状態を示す図。

図 4 は、粒界酸化に及ぼす Mo, Cr の影響を示す図。

図 5 (a) は、従来の Cr フリー鋼の断面組織図。

図 5 (b) は、本発明による Cr : 0.20% 添加鋼の断面組織図。

図 6 は、本発明において使用されるユニバーサル圧延装置列を示す図。

図 7 は、引張強さと疲労限の関係を示す図。

図 8 は、H 形鋼の断面形状および機械試験片の採取位置を示す図。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明者らは、400~700MPa 級の H 形鋼の粒界酸化のメカニズムを鋭意研究を重ねた結果、内部酸化層と強化元素として添加される Ni, Cu, Mo 等の微量元素が大きく影響していることが判明した。すなわち、地鉄表層部に形成される内部酸化層は、Si, Mn, Cr, Fe の単独および複合した酸化物、すなわち、Fe と MnO, SiO 等の粒子とが混合した脱合金層で形成されていることが分かり、これらの元素が空気中の酸素と結合してファイヤライト ( $2\text{SiO}_2\text{FeO}$ ) を生成し、これが腐食の起点となって粒界酸化が発生すること、また、Mn の存在により MnS が生成して孔食の起点となって耐候性を著しく阻害する

そこで、耐候性を向上させるための種々の要因を検討し、前述の内部酸化層の生成を抑制するためには、鉄(FeO)より酸化し易いSi, Mn, Crのそれぞれの量を低減させることによって腐食に起点として作用する内部酸化層の生成を著しく抑制することができる。図2(a)に通常の高張力H形鋼に含有されるSi, Mn, Crの量(Si: 0.35%、Mn: 1.3%、Cr: 0.3%)を低減させない場合の内部酸化層の生成状態を示した。一方、図2(b)には本発明によるSi, Mn, Crの量(Si: 0.05%、Mn: 0.04%、Cr: 0.01%)を低減した場合の内部酸化層の生成状態を示した。図2(b)から明らかなように、Si, Mn, Crの量を低減した本発明鋼においては内部酸化層が2 μm以下と厚みが極端に薄くなっていることがわかる。更に、本発明においては前述したように、Mnの量も低減しているために、孔食の起点となり耐候性を著しく阻害するMnSの生成が少ないために、耐孔食性および耐候性に優れた高張力H形鋼が得られる。

また、内部酸化層の生成は、高張力H形鋼のフランジ内面に発生するシーム疵と密接な関係があり、このシーム疵が腐食、孔食の起点として作用し、耐候性を著しく阻害するものである。そして、このシーム疵が、スラブエッジングによるフランジ内面歪集中部での皺の形成と、この折れ込みにより発生することも解明できた。本発明者らは、このシーム疵発生防止対策として、皺の形成抑制に寄与するCrの微量元素添加によるスラブ表面での粒界酸化層の生成とその影響、そして粒界酸化層の生成抑制について研究を重ねた。

そして、前記粒界酸化層の生成がCrを添加することによって、これを抑制することが可能になり、腐食および孔食深さ拡大抑制が可能になり、更に、Si量を低減することによって粒界酸化ファイヤライトの生成抑制により腐食および孔食深さ拡大抑制も可能となった

また、本発明においては含有S量の低減に加え、Ca, Mg, REMを添加することで硫化物生成により固溶S量も併せて低減可能になるものである。

更に、本発明においては、前述の耐候性向上の要因を製造プロセスの観点から探索し、Ni, Cu, Moが添加された高張力H形鋼の場合には、内部酸化層上にNi, Cu, Moの濃化層が形成され、その濃化層形成量がスラブ加熱温度の高低に非常に左右されることを知見し、特に、スラブ加熱が1100℃～1300℃、好ましくは1300℃で4.5時間、という高温で行われる場合には図3(a), (b), (c)に示すように、前述のNi, Cu, Moの濃化層が2 μm以上の厚みで形成されていることも知見した。一方、従来のような1100℃以下という低温スラブ加熱の場合では、前記濃化層は、生成されないか、生成しても極めて薄い濃化層であることが分かり、このために、腐食および孔食深さも抑制され、安定錆の生成速度上昇効果による耐候性向上が図れるものである。

一方、耐疲労強度という観点からみると、前述したように、鉄(Fe)より酸化し易いSi, Mn, Crのそれぞれの量を低減させることによって腐食を起点として作用する内部酸化層の生成を著しく抑制することにより、内部酸化層の生成に伴う軟化層・粒界酸化層による疲労強度低下を防止することができる。なお、前記粒界酸化層はノッチ効果による応力集中を生じ、同様に疲労強度低下させる原因ともなっている。また、Si量を低減させることによって、粒界酸化ファイヤライト層の生成抑制作用から疲労強度を上昇させることができる。更に、前述したような1100℃～1300℃、好ましくは1300℃で4.5時間、という高温スラブ加熱により、酸化による内部酸化層上へのNi, Cu, Moの濃化層が2 μm以上の厚みで形成されるため、表

、この疲労強度は、降伏強度および引張強度とほぼ直線的な関係にあるため、降伏強度および引張強度の上昇に伴い疲労強度も上昇することになる。

本発明者らは、粒界酸化の顕著なNi, Cu添加鋼について様々な鋼種を用いて実験を行った。590MPa級の形鋼に、表1に示すように微量Mo, Crを添加し、真空溶製したインゴットを半分に切断し、再加熱炉で1300℃内の温度で約4.5時間加熱し、組織観察およびCMA、SEM解析によって、これらの添加元素による粒界酸化挙動に及ぼす影響を調査した。

表 1

本発明鋼の化学分析値 (重量%)

発明鋼	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Ti	Al	Mo	B	Ca	Mg	REM	Nb	V	N	O	P	S	Ni/Cu
A	0.02	0.03	1.94	0.41	0.34	0.11	0.013	0.003	0.14	-	0.0016	0.0031	-	-	-	0.004	0.003	0.008	0.0042	0.8
B	0.17	0.02	0.45	0.86	0.71	0.21	-	0.002	0.38	-	0.0018	-	0.0019	-	-	0.004	0.003	0.008	0.0021	0.8
C	0.05	0.02	0.81	1.10	1.80	0.18	-	0.003	0.53	-	-	0.0029	-	0.023	-	0.003	0.003	0.009	0.0018	2.2
D	0.04	0.03	0.42	1.48	2.95	0.22	0.012	0.002	0.66	0.0006	-	0.0026	-	0.011	0.03	0.003	0.002	0.007	0.0002	2.6
比較鋼																				
E	0.11	0.31	0.73	-	-	-	-	0.029	-	-	-	-	-	-	-	0.005	0.002	0.008	0.0048	-
F	0.15	0.34	1.36	-	-	-	-	0.033	-	-	-	-	-	0.019	0.03	0.005	0.002	0.009	0.0076	-
G	0.08	0.25	1.44	0.37	0.31	0.37	0.014	0.051	0.30	-	-	-	-	0.023	0.05	0.004	0.001	0.009	0.0043	0.8

々の合金添加量と粒界酸化の粒界総長との関係を示す。（試料表面での断面長さ60mm中に存在する粒界酸化部の長さの合計。）また、図5（a）にCrフリー（Cr無添加）鋼の断面組織写真を、また、図5（b）にCr：0.20%添加鋼の断面組織写真をそれぞれ示した。この両者の断面組織写真から分かるように、Cr：0.1~0.5%添加によって粒界酸化が顕著に抑制されていることが明らかである。一方、Moは、図4からも分かるように粒界酸化を促進する傾向がある。

更に、本発明者らは、Mo：0.20%、Cr：0.2%、Mo：0.1%+Cr：0.1%をそれぞれ添加した鋼についてCMA解析を行ったところ、Moはスケール中に酸化物として分散しているのに対し、Crは内部酸化層内にCr酸化物として分散していることが判明した。この傾向は、MoとCrを複合添加した場合においては極めて顕著になり、Moはスケール中と内部酸化層の表面とに、Crは内部酸化層中にのみ存在することも分かった。更に、Cr：0.20%添加鋼のCMA解析した同一部位についての、Crと〔O〕の複合濃度分布を調査した結果、〔O〕の閾値レベルを下げていくと、Cr酸化物の分布領域がスケール／内部酸化層界面付近から内部の方に広がっており、Cr酸化物中のO／Cr比が低減する傾向が認められることも分かった。更に、上記の鋼と同一試料の内部酸化層の深さ方向中央部についてSEM解析を行ったところ、Mo：0.20%鋼の粒界酸化層の先端部では、ファイヤライト（ $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ）と推定されるSiとOが検出され、内部酸化層中の酸化物粒子からはSiとOに加え、Mnが検出された。一方、Cr：0.20%添加鋼では、内部酸化層中の酸化物粒子にはSiとOに加えてCrも検出された。

そこで、耐候性を向上させるための種々の要因を検討し、前述のCr添加による粒界酸化層の生成を抑制する機構が以下の要因に起因

① 酸素は、表面から $\gamma$ 粒界をパスに内方拡散するが、CrはFeより酸化し易いために直ちにCr酸化物を生成するため、粒界酸化層を形成しない。

②  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ と、 $\text{FeO}$ とは容易に $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ スピネルを生成し、このスピネルには、多量の陽イオン空孔を要すると考えられ、この陽イオン空孔を介して拡散するCrおよびFeイオンと $\gamma$ 粒界を経て内方拡散してくる酸素とが化合し、酸化物を形成するために、酸素の粒界拡散が阻害される。

③  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ スピネルを生成することにより、低融点のファイヤライトの生成が抑制され、粒界酸化層を形成しない。

このように、本発明においては、上述のファイヤライト生成の原因となるSiを極力低減させ、内部酸化層を極端に薄くし、更に、Mn量の低減により、孔食の起点となり耐候性を著しく阻害するMnSの生成を少なくすることで、耐孔食性および耐候性に優れた高張力H形鋼が得られる。

次に、本発明による耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材の合金成分範囲とその製造方法について詳細に説明する。

炭素(C)は、40～70kgf級のH形鋼の母材の降伏強度および引張強度を確保するために、0.02～0.20%の範囲で添加する。

珪素(Si)は、母材の強度確保、溶鋼の予備脱酸などに必要であるが、0.1%以上の添加は、 $\text{MnSi} \cdot \text{O}$ を形成し、内部酸化層増加、および粒界酸化を促す $2\text{SiO}_2\text{FeO}$ を形成する傾向を強めることになるので少ない程好ましく、上限を0.1%とする。

マンガン(Mn)は、母材の強度確保に必要な元素であるが、母材および溶接部の靱性および割れ性に対する許容濃度、およびMnSを生成し、孔食の起点となり耐候性を著しく阻害するため、その上限

クロム (Cr) は、本発明においては重要な元素であり、内部酸化層を低減させることのみを目的とすれば、その含有量は低い方が望ましいが、一方、Crの微量添加により粒界酸化層が抑制できる事実が明らかとなり、その効果を期待する場合にはCr添加が必須となる。Crは、 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ スピネルを生成することにより、低融点のファイヤライトの生成を抑制して粒界酸化層を形成しないために、少なくとも 0.1%以上は必要であるが 0.5%を超える過剰な添加は、 $\text{Cr} \cdot \text{O}$ となって内部酸化層を形成して腐食の起点となるため、その上限を 0.5%とする。また、粒界酸化抑制効果を期待しない場合は、内部酸化層生成抑制の観点から上限を 0.1%とする。

アルミニウム (Al) は、強力な脱酸元素であり、脱酸と鋼の清浄化および  $\text{AlN}$ を析出させ固溶Nを固定し、靱性を向上させるために 0.1%を上限として添加される。しかし、Ca, Mg, REM等を添加し、これらの微細酸化物を積極的に利用する場合には、多量のAl量添加ではCa, Mg, REM等の微細酸化物形成を阻害するために、できるだけ少ない方が好ましい。

チタン (Ti) は、 $\text{TiN}$ を析出し、固溶Nを低減することにより島状マルテンサイトの生成を抑制し、微細析出した  $\text{TiN}$ は $\gamma$ 相の微細化に寄与する。これらのTiの作用により組織を微細化し強度・靱性を向上させる。しかし、0.1%以上の過剰な添加は、 $\text{TiC}$ を析出し、その析出効果により母材および溶接熱影響部の靱性を劣化させるので上限を 0.1%とした。

次に、本発明ではNi, Cu, Moの添加が必須となる。これらの元素は共に高強度化元素として、いずれも母材の強度、靱性を高め、しかも内部酸化層上に  $2 \mu\text{m}$ 以上のNi, Cu, Moを濃化層を形成する重要な元素である。それぞれの添加量は他の高強度化元素により変わ

3.0 %， Cu： 0.8～2.0 %， Mo： 0.4～0.7 %の範囲で添加する必要がある。また、 Mn： 0.4～2.0 %， Cr： 0.1～0.5 %の場合には、 Ni： 0.3～3.0 %， Cu： 0.3～1.5 %， Mo： 0.4～0.7 %の範囲で添加する必要がある。

ニオブ (Nb) およびバナジウム (V) は、焼き入性を上昇させ、強度を増加させる目的から、 Nb： 0.005 ～0.10%、 V： 0.01～0.20%がそれぞれ添加される。しかし、 Nbの場合には0.005 %、 Vの場合には0.20%を超えると Nb炭窒化物或いは V炭窒化物の析出量が増加し、固溶 Nb或いは固溶 Vとしての効果が飽和するため Nb： 0.10%、 V： 0.20%を上限とし、また、焼き入れ性、母材の強度確保の点からは下限を Nb： 0.005%、 V： 0.01%とした。

ボロン (B) は、鋼材の焼き入れ性に重要な元素であり、 0.0003～0.0030%添加される。

窒素 (N) は、窒化物を形成し、 $\gamma$ 粒の結晶化に寄与するが、過剰な固溶 Nは靱性を劣化させるので Nの含有量は 0.001～0.010 %添加される。

マグネシウム、Ca、REMは孔食の起点となり耐候性を低下させる MnSの生成を防止する目的で、より高温安定性の高い Mg, Ca, REMの硫化物を形成させイオウを固定するために添加するものである。マグネシウム (Mg) は、合金化により Mg含有濃度を低減し、溶鋼への添加時の脱酸反応を抑制し、添加時の安全確保と Mgの歩留まりを向上させ、更に MgOの微細酸化物を生成させ、これらを微細分散させることにより鋼の強度および靱性向上に寄与させる目的で0.0005～0.010 %添加する。また、Ca、REMは、いずれもスラブ割れ防止の目的からそれぞれ0.0005～0.005 %、0.0005～0.010 %の範囲で添加される。

よる表面割れを防止するためである。この割れは、1100℃以上の高温加熱により内部酸化層上にCuが濃縮し、溶融Cuが $\gamma$ 粒界に侵入しCu溶融割れを生じる。この防止には、1100℃以下の低温加熱をするか、 $Ni/Cu \geq 0.8$ のNi添加し高融点化することにより防止できる。

鋼材表面の内部酸化層の厚さを2  $\mu$ m以下とする理由は、実際に、20  $\mu$ m厚さの内部酸化層存在はおよそ20倍の200  $\mu$ m深さまで表面軟化層を形成させる。内部酸化層厚さ2  $\mu$ mでは表面軟化層深さ20  $\mu$ mとなり疲労および腐食の防止には限界の厚さであることから内部酸化層2  $\mu$ m以下とした。

Ni, Cu, Moの濃化層の厚さを2  $\mu$ m以上とする理由は、EPMAでの測定結果から、Ni, Cu, Mo濃化層厚さが2  $\mu$ m以下では耐候性効果が小さいことが塩水噴霧試験により確認されたためである。

また、Ni, Cu, Moの元素濃度の総量を7.0重量%以上、また、Crを添加した場合のNi, Cu, Moの元素濃度の総量を4.0重量%以上とする理由は、1250℃の加熱実験によると、内部酸化層上へのCu, Niの濃化度は、およそ5~10倍であり、Moは2~5倍であったからであり、この程度の濃度以下では目標の耐候性・疲労特性が達成できないためである。

次に、本発明における製造方法について説明する。

本発明において重要なプロセスは、スラブ加熱温度を1100~1300℃の高温スラブ加熱を行う必要がある。これは、前述の高温スラブ加熱において、高温加熱酸化により内部酸化層上へのNi, Cu, Moの濃化層を2  $\mu$ m以上の厚さで形成させるものである。

高温加熱酸化において、内部酸化層上へNi, Cu, Moが2  $\mu$ m以上濃化する理由は、これら金属の酸化物の生成エネルギーは鉄

に取り残され濃化するためである。

1250℃加熱結果では、Ni, Cu, Moの濃化層が、およそ30μm厚さほど形成される。これが圧延により延伸され、延伸比に対応しほぼ比例して薄くなる。すなわち、厚さが1/10になった場合は、ほぼその厚さは3μmとなる。

更に、前述のように、高温で加熱されたスラブは熱間圧延に付されるが、この熱間圧延においては、950℃以下での累積圧下率が40%以上となる圧延を行う必要がある。

950℃以下での累積圧下率が40%以上で熱延するのは、圧延温度と圧下条件を制御する制御圧延により組織微細化を達成するには、オーステナイトの再結晶・未再結晶温度域において、40%以上の圧下を加える必要があるためである。

#### <実施例1>

試作H形鋼として、表2に示す本発明鋼と比較鋼についての化学成分値を有する鋼を転炉溶製し、合金を添加後、予備脱酸処理を行い、溶鋼の酸素濃度を調整後、次いでCa, Mg合金、REMを添加し、連続 castingにより250~300mm厚鋳片に鋳造した。

鋳片の冷却はモールド下方の二次冷却帯の水量と鋳片の引き抜き速度の選択により制御した。このようにして得た鋳片を1280℃の高温で加熱し、粗圧延工程を経て図6に示すユニバーサル圧延装置列でH形鋼に圧延した。圧延パス間水冷は中間ユニバーサル圧延機4の前後に水冷装置5aを設け、フランジ外側面のスプレー冷却とリバース圧延の繰り返しにより行い、圧延後の加速冷却は仕上げユニバーサル圧延機6で圧延し、水冷により冷却した。また、必要により鋼種によっては、圧延終了後にその後面に設置した冷却装置5bでフランジ外側面をスプレー冷却した。この時の圧延・加速冷却条

この圧延で得られたH形鋼の機械的特性を表4に示した。特に疲労特性については図7に引張強さと疲労限の関係として示したとおりである。図8にH形鋼の断面形状および機械試験片の採取位置を示した。図8において、フランジ2、ウェブ3を有するH形鋼1のフランジ2の板厚 $t_2$ の中心部( $1/2 t_2$ )でフランジ幅全長( $B$ )の $1/4$ ( $1/4 B$ )から採取した試験片を用い前述の機械的特性を求めた。これらの部位について機械的特性を求めた理由は、フランジ $1/4 F$ 部はH形鋼の平均的な機械的特性を示し、H形鋼の機械的特性を代表できると判断したものである。

このように、本発明による鋼組成と製造方法の両者の条件が全て満足された時に表4および図7に示されるH形鋼、すなわち、本発明鋼A～Dのように、耐候性、耐疲労性能にすぐれた、高い耐久性を有する圧延形鋼の生産が可能になる。

表 2

本発明鋼の化学分析値 (重量%)

発明鋼	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Ti	Al	Mo	B	Ca	Mg	REM	Nb	V	N	O	P	S	Ni/Cu
A	0.03	0.03	0.04	1.01	0.84	0.04	0.012	0.002	0.68	-	-	-	-	-	-	0.004	0.003	0.007	0.0015	0.83
B	0.06	0.06	0.03	1.97	1.89	0.02	-	0.003	0.58	-	-	0.0031	-	0.021	-	0.002	0.002	0.009	0.0023	0.96
C	0.08	0.03	0.03	1.72	2.63	0.01	-	0.003	0.61	-	0.0021	-	0.0023	-	-	0.003	0.003	0.009	0.0025	1.53
D	0.19	0.03	0.07	1.45	2.95	0.01	0.014	0.002	0.65	0.0009	-	0.0024	-	0.011	0.03	0.004	0.002	0.008	0.0007	2.03
比較鋼	0.12	0.31	0.57	0.40	0.30	0.32	-	0.031	-	-	-	-	-	-	-	0.005	0.002	0.008	0.0061	0.75
E	0.14	0.32	1.22	0.38	0.31	0.31	-	0.032	-	-	-	-	-	0.014	-	0.004	0.002	0.007	0.0080	0.82
F	0.08	0.28	1.45	0.37	0.33	0.35	0.014	0.045	0.30	-	-	-	-	0.023	0.05	0.004	0.001	0.009	0.0032	0.89
G																				

## H形鋼の寸法および圧延条件

発明鋼	H形鋼寸法	圧延仕上げ温度 (°C)	950以下での累積圧下率 (%)	圧延後冷却速度 (°C/s)
A	900x300x18x34	905	43	空冷
B	900x300x18x34	900	44	4
C	900x300x18x34	870	49	5
D	900x300x18x34	855	51	5
<u>比較鋼</u>				
E	900x300x18x34	935	35	空冷
F	900x300x18x34	905	43	空冷
G	900x300x18x34	905	42	5

表 4

本発明鋼の機械試験特性、耐候性および表面性状

発明鋼	YS (MPa)	TS (MPa)	E (%)	vE0 (J)	疲労限 MPa	板厚減少量 片面 (mm)	内部酸化層 厚さ (μm)	Ni + Cu + Mo 表面濃度 (%)	Ni + Cu + Mo ≥ 7 重量% の表面厚さ (μm)
A	285	438	42	299	307	0.10	1.8	12	6.1
B	344	562	38	287	365	0.06	1.9	20	8.4
C	452	613	35	292	411	0.04	1.4	24	9.3
D	572	719	33	198	481	0.05	1.2	21	8.9
比較鋼									
E	241	423	33	186	195	0.21	21.4	3	1.1
F	341	521	32	210	250	0.15	18.2	3	1.3
G	449	608	30	97	312	0.12	18.9	4	1.9

\* JIS Z 0304 に定められた大気暴露試験方法に準じ求めた。試験は千葉県君津市の海浜地区で実施した。

試験片は地上1mの位置で水平から45°傾け、南に面し設置し、5年間暴露試験した。

試作H形鋼として、表5に示す本発明鋼と比較鋼についての化学成分値を有する鋼を転炉溶製し、合金を添加後、予備脱酸処理を行い、溶鋼の酸素濃度を調整後、Ca, Mg合金、REMを添加し、連続 castingにより 250~300 mm厚 鋳片に castingした。

鋳片の冷却はモールド下方の二次冷却帯の水量と鋳片の引き抜き速度の選択により制御した。このようにして得た鋳片を1280℃の高温で加熱し、粗圧延工程を経て図6に示すユニバーサル圧延装置列でH形鋼に圧延した。この時の圧延・加速冷却条件を表6に示した。

この圧延で得られたH形鋼の機械的特性を表7に示した。

また、疲労特性を図7に示した。図8にH形鋼の断面形状および機械試験片の採取位置を示した。図8において、フランジ2の板厚  $t_2$  の中心部 ( $1/2 t_2$ ) でフランジ幅全長 (B) の  $1/4$  幅 ( $1/4 B$ ) から採取した試験片を用い前述の機械的特性を求めた。これらの部位について機械的特性を求めた理由は、フランジ  $1/4 F$  部はH形鋼の平均的な機械的特性を示し、H形鋼の機械的特性を代表できると判断したものである。

表 5

本発明鋼の化学分析値 (重量%)

発明鋼	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Ti	Al	Mo	B	Ca	Mg	REM	Nb	V	N	O	P	S	Ni/Cu
A	0.02	0.03	1.94	0.41	0.34	0.11	0.013	0.003	0.14	-	0.0016	0.0031	-	-	-	0.004	0.003	0.008	0.0042	0.8
B	0.17	0.02	0.45	0.86	0.71	0.21	-	0.002	0.38	-	0.0018	-	0.0019	-	-	0.004	0.003	0.008	0.0021	0.8
C	0.05	0.02	0.81	1.10	1.80	0.18	-	0.003	0.53	-	-	0.0029	-	0.023	-	0.003	0.003	0.009	0.0018	2.2
D	0.04	0.03	0.42	1.48	2.95	0.22	0.012	0.002	0.66	0.0006	-	0.0026	-	0.011	0.03	0.003	0.002	0.007	0.0002	2.6
比較鋼																				
E	0.11	0.31	0.73	-	-	-	-	0.029	-	-	-	-	-	-	-	0.005	0.002	0.008	0.0048	-
F	0.15	0.34	1.36	-	-	-	-	0.033	-	-	-	-	-	0.019	0.03	0.005	0.002	0.009	0.0076	-
G	0.08	0.25	1.44	0.37	0.31	0.37	0.014	0.051	0.30	-	-	-	-	0.023	0.05	0.004	0.001	0.009	0.0043	0.8

## H形鋼の寸法および圧延条件

発明鋼	H形鋼寸法	圧延仕上げ 温度 (°C)	950以下での 累積圧下率(%)	圧延後冷却 速度 (°C/s)
A	900x300x18x34	915	41	空冷
B	900x300x18x34	905	43	空冷
C	900x300x18x34	875	48	4
D	900x300x18x34	860	50	6
比較鋼				
E	900x300x18x34	935	36	空冷
F	900x300x18x34	910	41	空冷
G	900x300x18x34	905	43	5

表 7

本発明鋼の機械試験特性、耐候性および表面性状

発明鋼	YS (MPa)	TS (MPa)	E (%)	vE0 (J)	疲労限 MPa	板厚減少量 片面(mm)	内部酸化層 厚さ(μm)	Ni+Cu+Mo 表面濃度(%)	Ni+Cu+Mo $\geq$ 4mass% の表面厚さ(μm)
A	298	452	39	289	271	0.11	1.9	5	2.2
B	353	551	36	287	328	0.08	1.6	9	5.2
C	466	624	34	265	400	0.06	1.8	16	7.1
D	582	726	33	269	459	0.06	1.5	23	9.4
比較鋼									
E	239	421	34	212	212	0.31	28.8	-	-
F	338	521	33	215	263	0.28	30.1	-	-
G	447	599	31	84	304	0.14	15.3	4	1.8

\* JIS Z 0304に定められた大気暴露試験方法に準じ求めた。試験は千葉県君津市の海浜地区で実施した。試験片は地上1mの位置で水平から45°傾け、南に面し設置し、5年間暴露試験した。

らず I 形鋼、山形鋼、溝形鋼、不等辺不等厚山形鋼等のフランジを有する形鋼にも適用できることは勿論である。

#### 産業上の利用可能性

以上述べたように、本発明は、海塩粒子の飛散による鋼の腐食および継手部疲労が懸念される海浜および融雪塩使用地区に施設される橋梁、鉄塔などの鋼構造物部材として使用される耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材を低コストで、しかも簡易な製造方法で提供できることが可能になる。

1. 重量%で、C : 0.02 ~ 0.20%を含有し、更に微量Ni, CuおよびMoを必須元素として添加した圧延鋼材であって、Ni / Cuの濃度比が0.8以上、鋼材表面の内部酸化層が2 μm以下、前記内部酸化層上に厚さ2 μm以上のNi, Cu, Moの濃化層を有することを特徴とする耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材。

2. 重量%で、C : 0.02 ~ 0.20%, Cr : 0.1 ~ 0.5%を含有し、更に微量Ni, CuおよびMoを必須元素として添加した建築用鋼材であって、Ni / Cuの濃度比が0.8以上、鋼材表面の内部酸化層が2 μm以下、前記内部酸化層上に厚さ2 μm以上のNi, Cu, Moの濃化層を有することを特徴とする耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材。

3. 重量%で、C : 0.02 ~ 0.20%、  
Mn : ≤ 0.1%、  
Si : ≤ 0.1%、  
Cr : ≤ 0.1%、  
Al : ≤ 0.1%、  
Ti : ≤ 0.1%、  
Ni : 0.8 ~ 3.0%、  
Cu : 0.8 ~ 2.0%、  
Mo : 0.4 ~ 0.7%、  
N : 0.001 ~ 0.01%、  
P : ≤ 0.1%、  
S : ≤ 0.006%、

を含有し、かつNi / Cuの濃度比が0.8以上であり、残部がF

2  $\mu\text{m}$ 以下で、前記内部酸化層上に厚さ2  $\mu\text{m}$ 以上のNi, Cu, Moの濃化層を有し、これらの元素濃度の総量が7.0重量%以上であることを特徴とする耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材。

4. 重量%で、C : 0.02 ~ 0.20%、  
Mn : 0.4 ~ 2.0%、  
Si :  $\leq$  0.1%、  
Cr : 0.1 ~ 0.5%、  
Al : 0.001 ~ 0.10%、  
Ti :  $\leq$  0.1%、  
Ni : 0.3 ~ 3.0%、  
Cu : 0.3 ~ 1.5%、  
Mo : 0.1 ~ 0.7%、  
N : 0.001 ~ 0.010%、  
P :  $\leq$  0.1%、  
S :  $\leq$  0.006%、

を含有し、かつNi/Cuの濃度比が0.8以上であり、残部がFeおよび不可避免的不純物からなり、更に、鋼材表面の内部酸化層上に厚さ2  $\mu\text{m}$ 以上のNi、Cu、Moの濃化層を有し、これらの元素濃度の総量が4.0重量%以上であることを特徴とする耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材。

5. 重量%で、更に、Nb : 0.005 ~ 0.10%、V : 0.01 ~ 0.20%、B : 0.0003 ~ 0.0030%のいずれか1種または2種以上を含有することを特徴とする上記(1) ~ (4)のいずれかの項に記載の耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材。

g : 0.0005 ~ 0.010%、REM : 0.0005 ~ 0.010%のいずれか1種または2種以上を含有することを特徴とする上記(1) ~ (4)のいずれかの項に記載の耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材。

7. 重量%で、更に、Nb : 0.005 ~ 0.10%、V : 0.01 ~ 0.20%、B : 0.0003 ~ 0.0030%のいずれか1種または2種以上を含有し、更に、Ca : 0.0005 ~ 0.0050%、Mg : 0.0005 ~ 0.010%、REM : 0.0005 ~ 0.010%のいずれか1種または2種以上を含有することを特徴とする上記(1) ~ (4)のいずれかの項に記載の耐候性および耐疲労特性に優れた鋼材。

8. 重量%で、C : 0.02 ~ 0.20%、  
Mn :  $\leq$  0.1%、  
Si :  $\leq$  0.1%、  
Cr :  $\leq$  0.1%、  
Al :  $\leq$  0.1%、  
Ti :  $\leq$  0.1%、  
Ni : 0.8 ~ 3.0%、  
Cu : 0.8 ~ 2.0%、  
Mo : 0.4 ~ 0.7%、  
N : 0.001 ~ 0.01%、  
P :  $\leq$  0.1%、  
S :  $\leq$  0.006%、

を含有し、かつNi/Cuの濃度比が0.8以上であり、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる鋳片を1100 ~ 1300℃の温度域に再加熱した後に熱延を開始し、950℃以下の累積圧下率が

ままで鋼材表面の内部酸化層が  $2 \mu\text{m}$  以下で、前記内部酸化層上に厚さ  $2 \mu\text{m}$  以上の Ni, Cu, Mo の濃化層を有し、これらの元素濃度の総量が 7.0 重量%以上であることを特徴とする耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材の製造方法。

9. 重量%で、C : 0.02 ~ 0.20 %、  
 Mn : 0.4 ~ 2.0 %、  
 Si :  $\leq 0.1$  %、  
 Cr : 0.1 ~ 0.5 %、  
 Al : 0.001 ~ 0.10 %、  
 Ti :  $\leq 0.1$  %、  
 Ni : 0.3 ~ 3.0 %、  
 Cu : 0.3 ~ 1.5 %、  
 Mo : 0.1 ~ 0.7 %、  
 N : 0.001 ~ 0.010 %、  
 P :  $\leq 0.1$  %、  
 S :  $\leq 0.006$  %、

を含有し、かつ Ni / Cu の濃度比が 0.8 以上であり、残部が Fe および不可避的不純物からなる鋳片を  $1100 \sim 1300$  °C の温度域に再加熱した後に圧延を開始し、 $950$  °C 以下での累積圧下率が 40 % 以上となる熱延を行い、鋼材表面の内部酸化層上に厚さ  $2 \mu\text{m}$  以上の Ni、Cu、Mo の濃化層を有し、これらの元素濃度の総量が 4.0 重量%以上であることを特徴とする耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材の製造方法。

10. 重量%で、更に、Nb : 0.005 ~ 0.10 %、V : 0.01 ~ 0.20 %、B : 0.0003 ~ 0.0030 % のいずれか 1 種または 2 種以上を含有することを特徴とする上記 (8) ~ (9)

材の製造方法。

11. 重量%で、更に、Ca : 0.0005 ~ 0.0050%、Mg : 0.0005 ~ 0.010%、REM : 0.0005 ~ 0.010%のいずれか1種または2種以上を含有することを特徴とする上記(8) ~ (9)のいずれかの項に記載の耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材の製造方法。

12. 重量%で、更にNb : 0.005 ~ 0.10%、V : 0.01 ~ 0.20%、B : 0.0003 ~ 0.0030%のいずれか1種または2種以上を含有し、更に、Ca : 0.0005 ~ 0.0050%、Mg : 0.0005 ~ 0.010%、REM : 0.0005 ~ 0.010%のいずれか1種または2種以上を含有することを特徴とする上記(8) ~ (9)のいずれかの項に記載の耐候性および耐疲労特性に優れた圧延鋼材の製造方法。

Fig. 1

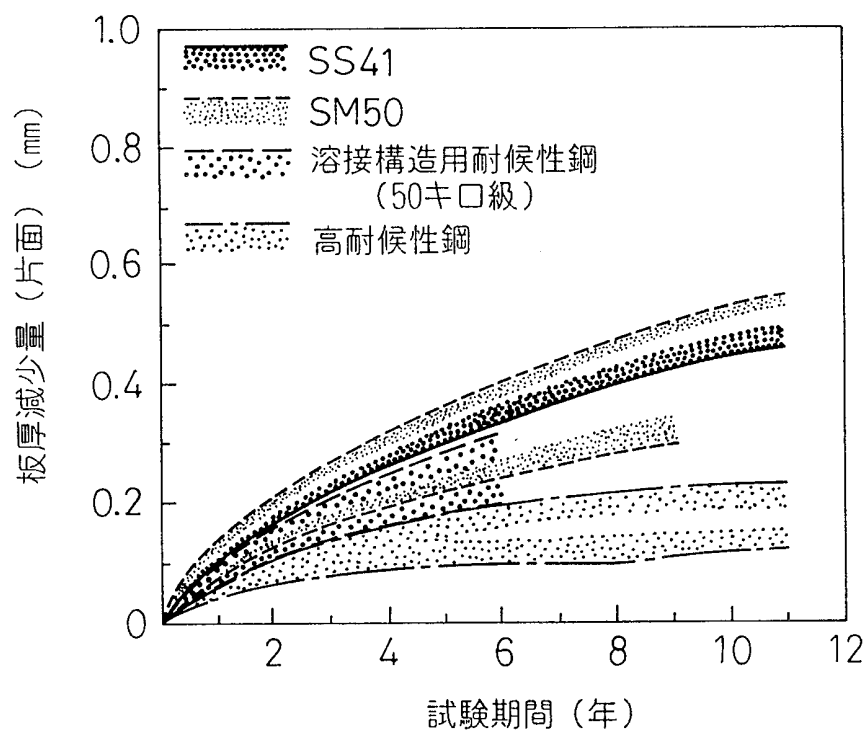
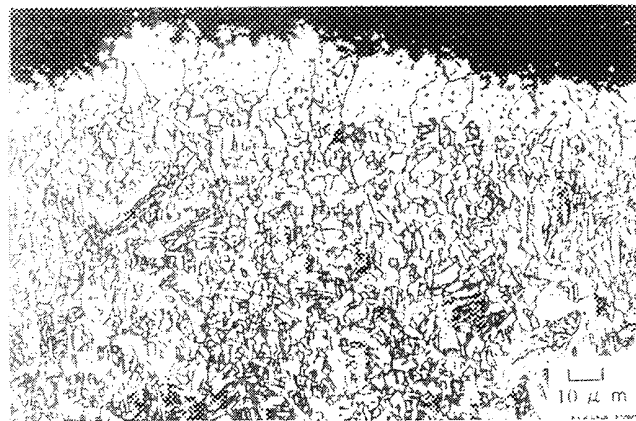


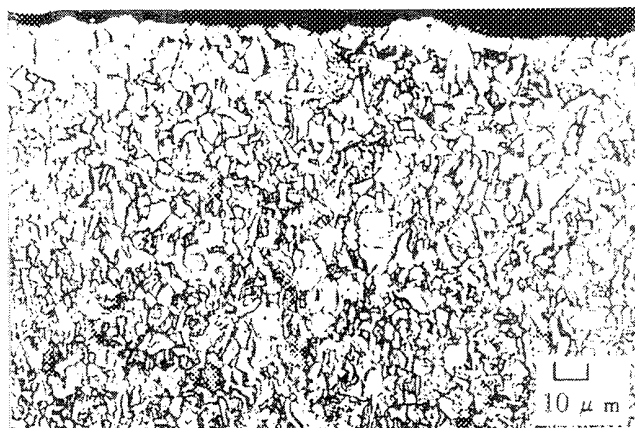
Fig.2(a)



← 内部酸化層

母相

Fig.2(b)



← 内部酸化層

母相

Fig.3(a)

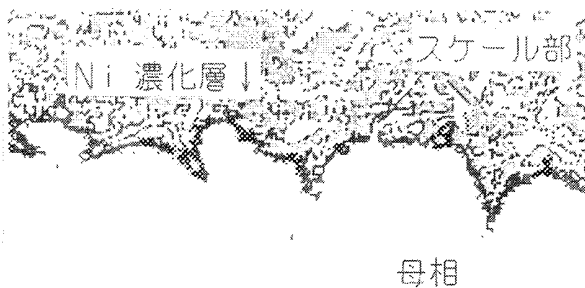


Fig.3(b)

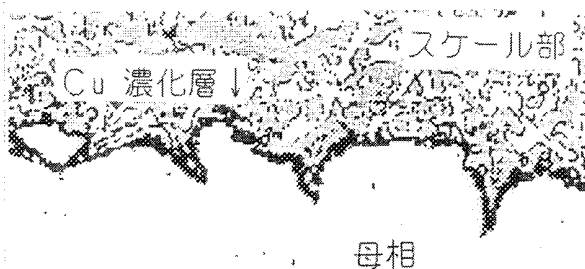


Fig.3(c)

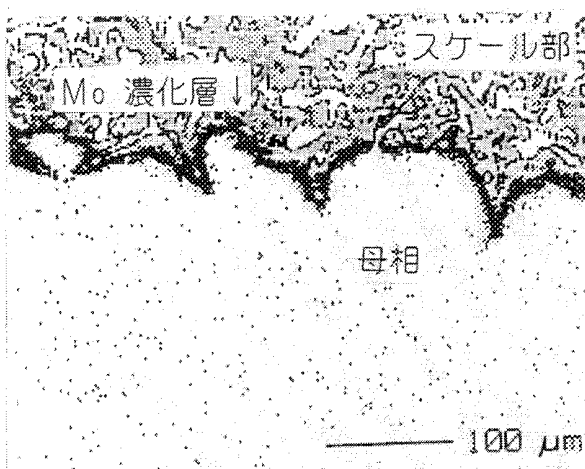


Fig. 4

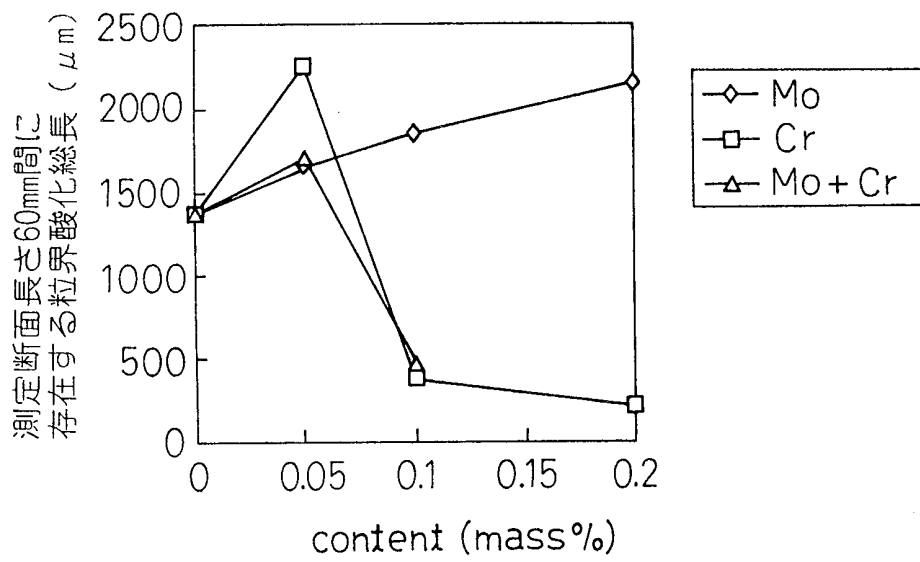


Fig. 5(a)

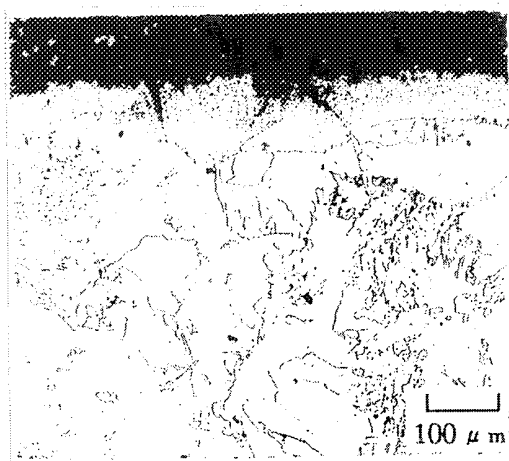


Fig. 5(b)

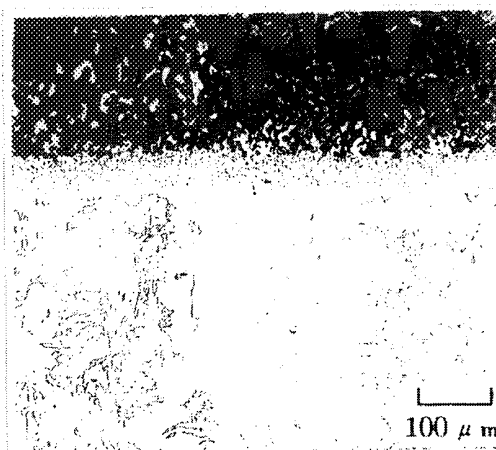


Fig.6

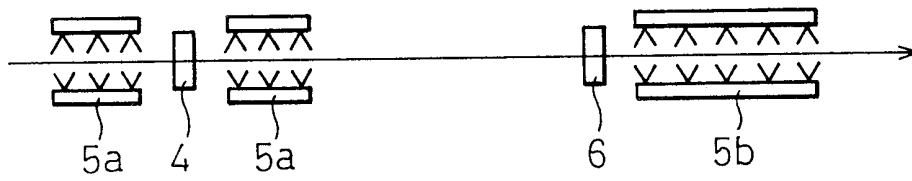


Fig.7

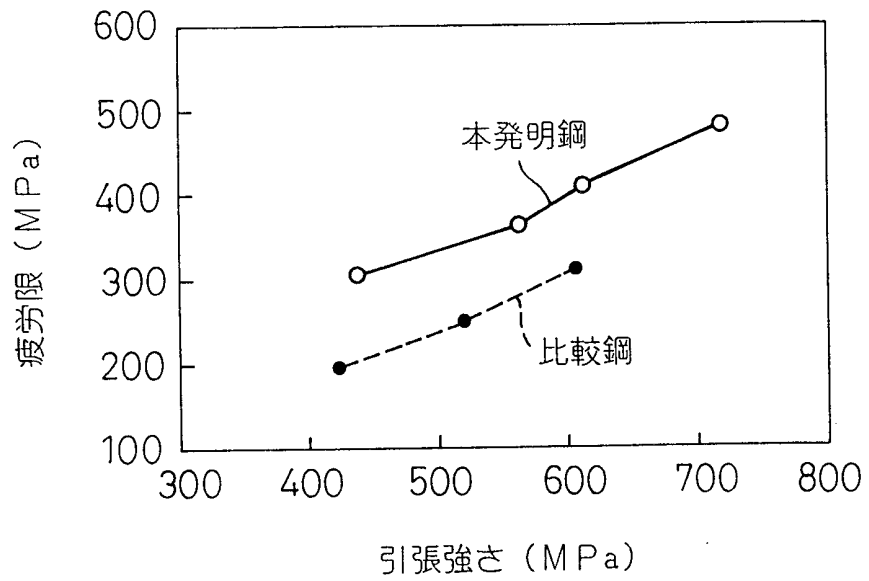
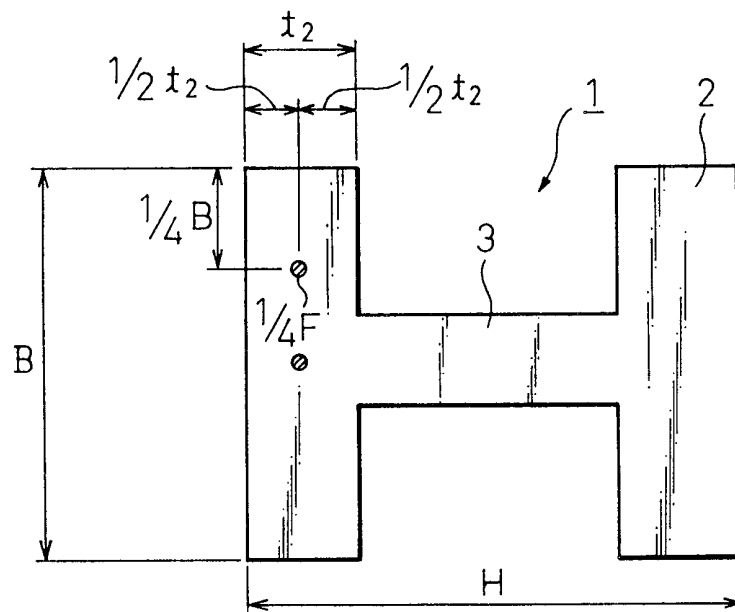


Fig.8



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP99/04239

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int. CI<sup>6</sup> C22C38/00, 38/16, 38/58, C21D8/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int. CI<sup>6</sup> C22C38/00~38/60, C21D8/00

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 1994-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

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.
X	JP, 4-333516, A (Nippon Steel Corporation), 20 November, 1992 (20.11.92), (Family: none)	1, 2, 4-7, 9-12
A		3, 8
X	JP, 6-10043, A (Nippon Steel Corporation), 18 January, 1994 (18.01.94), (Family: none)	1, 2, 4-7, 9-12
A		3, 8
X	JP, 9-95754, A (Nippon Steel Corporation), 08 April, 1997 (08.04.97), (Family: none)	1-7, 9-12
A		8
X	JP, 5-311324, A (Nippon Steel Corporation), 22 November, 1993 (22.11.93), (Family: none)	1, 2, 4, 5, 9, 10
A		3, 6-8, 11, 12

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

<p>* 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</p>	<p>"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                  "&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search 02 November, 1999 (02.11.99)	Date of mailing of the international search report 24 November, 1999 (24.11.99)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP99/04239

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-96027, A (Nippon Steel Corporation), 14 April, 1998 (14.04.98), (Family: none)	1, 2, 4, 5, 9, 10
A		3, 6-8, 11, 12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int Cl <sup>6</sup> C22C38/00, 38/16, 38/58, C21D8/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int Cl <sup>6</sup> C22C38/00~38/60, C21D8/00		
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 1971-1999年 日本国登録実用新案公報 1994-1999年 日本国実用新案登録公報 1996-1999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
X	J P, 4-333516, A (新日本製鐵株式会社), 20. 11 月. 1992 (20. 11. 92) (ファミリーなし)	1, 2 4~7 9~12
A X	J P, 6-10043, A (新日本製鐵株式会社), 18. 1月. 1994 (18. 01. 94) (ファミリーなし)	3, 8 1, 2 4~7 9~12
A X	J P, 9-95754, A (新日本製鐵株式会社), 8. 4月. 1 997 (08. 04. 97) (ファミリーなし)	3, 8 1~7 9~12
A		8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> 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	02. 11. 99	国際調査報告の発送日
		24.11.99
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4K 9731
日本国特許庁 (ISA/J P)	板谷 一弘	
郵便番号100-8915		
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101	内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP, 5-311324, A (日本鋼管株式会社) 22. 11月. 1993 (22. 11. 93) (ファミリーなし)	1, 2, 4 5, 9, 10 3, 6~8 11, 12
X A	JP, 10-96027, A (日本鋼管株式会社) 14. 4月. 1 998 (14. 04. 98) (ファミリーなし)	1, 2, 4 5, 9, 10 3, 6~8 11, 12