

(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
2016年6月30日(30.06.2016)



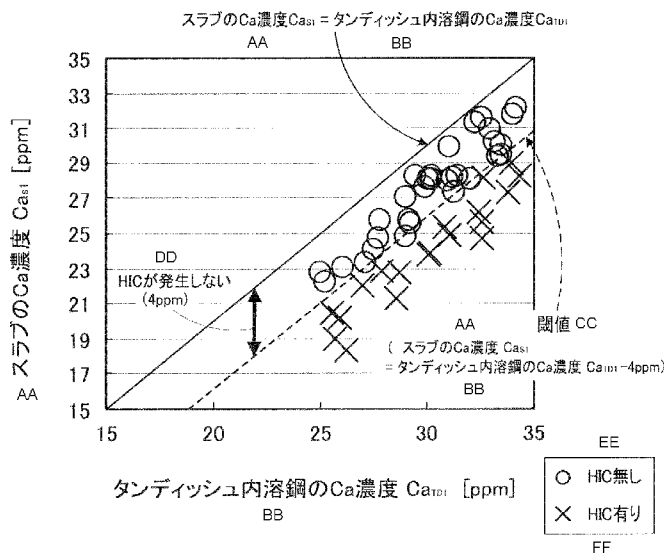
(10) 国際公開番号
WO 2016/104528 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/14 (2006.01) C21C 7/04 (2006.01)
C22C 38/58 (2006.01) C21D 8/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/085871
- (22) 国際出願日: 2015年12月22日(22.12.2015)
- (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 2014-266492 2014年12月26日(26.12.2014) JP
特願 2015-208022 2015年10月22日(22.10.2015) 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, Kiiichiro). 加藤拓(KATO, Taku). 川野 晴弥(KAWANO, Haruya). 岡 佑一(OKA, Yuichi). 佐藤 進佑(SATO, Shinsuke). 木村 世意(KIMURA, Sei). 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, 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, ST, 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).

[続葉有]

(54) Title: STEEL PLATE HAVING EXCELLENT TOUGHNESS AND RESISTANCE TO HYDROGEN-INDUCED CRACKING, AND STEEL PIPE FOR LINE PIPE

(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 Ca concentration Ca_{s1} of slab
BB Ca concentration Ca_{TD1} of molten steel in tundish
CC Threshold
DD No occurrence of HIC (4 ppm)
EE No HIC
FF HIC present

(57) Abstract: Provided are a steel plate and a steel pipe having excellent toughness and resistance to hydrogen-induced cracking. Also provided are a steel plate and a steel pipe with which it is possible to assess the resistance to hydrogen-induced cracking from the internal quality of a cast piece without performing a hydrogen-induced cracking test after rolling. This steel plate having excellent toughness and resistance to hydrogen-induced cracking satisfies a prescribed amount of C, Si, Mn, P, S, Al, Ca, N, and O, and comprises at least one type of element selected from the group consisting of prescribed REMs and Zr, with the remainder comprising iron and inevitable impurities, wherein: the ratio (Ca/S) between said Ca and S is 2.0 or greater; said Ca, S, and O satisfy $(Ca-1.25S)/O \leq 1.80$; the content of Ar gas in the steel material is $0.50 \mu L/cm^3$ or less; the Ca reduction amount found by subtracting the Ca concentration of a slab from the Ca concentration of molten steel in a tundish is equal to or below a threshold Ca_{drop0} ; and the threshold Ca_{drop0} is the maximum Ca reduction amount at which no hydrogen-induced cracking occurs in a steel plate obtained by rolling the slab.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/104528 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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。更には、圧延後に水素誘起割れ試験を行うことなく、鑄片の内部品質から耐水素誘起割れ性を評価できる鋼板や鋼管を実現する。前記耐水素誘起割れ性と靱性に優れた鋼板は、規定のC、Si、Mn、P、S、Al、Ca、N、およびOを満たし、更に、規定のREM、およびZrよりなる群から選択される1種以上の元素を含み、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、かつ前記Ca、前記Sおよび前記Oが $(Ca - 1.25S) / O \leq 1.80$ を満たし、鋼材中のArガス含有量が $0.50 \mu\text{L}/\text{cm}^3$ 以下であり、更に、タンディッシュ内溶鋼のCa濃度からスラブのCa濃度を差し引いたCa低下量が閾値 $Ca_{\text{drop}\theta}$ 以下であり、該閾値 $Ca_{\text{drop}\theta}$ は、前記スラブを圧延して得た鋼板に水素誘起割れが発生しない最大のCa低下量であることを特徴とする。

明 細 書

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

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貯蔵用タンクなどに好適な、耐水素誘起割れ性と靱性に優れた鋼板、および該鋼板を用いて得られる耐水素誘起割れ性と靱性に優れたラインパイプ用鋼管に関する。

背景技術

[0002] 主に石油・ガスなどの輸送用ラインパイプや貯蔵用タンクでは、硫化水素を含有する劣質資源の開発に伴い、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。以下では、この耐サワー性を備えた鋼板を「耐サワー鋼板」ということがある。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] HICは、鋳片の中心偏析、内部割れ等を含む偏析部、特にMnS等の介在物を起点に発生しやすいことが知られている。そこで、従来より、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HIC性を改善した鋼材が開示されている。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。

[0004] これらの方法により、多くのHICは抑制されるものの、微細なHICが局所的に多数発生する場合がある。

[0005] 一方、鋼板は、溶製、鋳造、熱間圧延を経て得られた後、製品として出荷前にHIC試験が実施される。しかし、HIC試験は、結果が判明するまで

に数週間を要する。また、上記H I C試験でH I Cが発生すると、上記鋼板を耐水素誘起割れ性に優れた製品として出荷できず、再度製造、即ち再び溶製から行って得られた製品に対し、再度のH I C試験を行う必要がある。そうすると、製造期間が長期化して納期遅れ等の原因となる。

[0006] そこで、上記熱間圧延後にH I C試験を行うのではなく、前記鑄造後の鑄片の段階で耐H I C性を評価できれば、製造期間を大幅に短縮できると考えられる。H I Cは、上述したように、偏析部（中心偏析、内部割れ）やMn S等の介在物を起点に発生するため、鑄片の段階でこれら进行评估できれば、その評価結果に基づいて耐H I C性を評価できると考えられる。

[0007] 例えば、圧延後にH I C試験を行う従来の方法では、鑄造から出荷までに下記の長い工程A - 1を経る。これに対し、鑄片の段階で耐H I C性を評価できれば、下記工程B - 1の通り、H I C試験を行う場合の「（H I C試験のための）サンプル調整→H I C試験」を省略できるため、製品を早期に出荷できる。

工程A - 1：鑄造→圧延→（H I C試験のための）サンプル調整→H I C試験→出荷

工程B - 1：鑄造→耐H I C性の評価→圧延→出荷

[0008] また、H I C試験の結果がNGであった場合、従来の方法では、鑄造から再溶製までが長い下記の工程A - 2を経る。これに対し、下記工程B - 2の通り鑄片の段階で耐H I C性を評価できれば、この評価がNGであったとしても、下記工程A - 2における「圧延→（H I C試験のための）サンプル調整→H I C試験」を省略でき、早期に再溶製を開始できる。

工程A - 2：鑄造→圧延→（H I C試験のための）サンプル調整→H I C試験→再溶製

工程B - 2：鑄造→耐H I C性の評価→再溶製

[0009] このような方法として、特許文献3には、鑄片の段階で内部割れを評価する方法が開示されている。この方法では、内部割れの評価結果からH C R（Hot Charge Rolling）操業の可否を判断している。

[0010] また、CaO介在物を評価するものではないが、特許文献4～8には圧延前に鑄片の品質を評価する方法が開示されている。例えば、特許文献4～7では、鑄片やタンディッシュ内容鋼の介在物量、元素量等から鑄片の品質を評価している。また、特許文献8では、タンディッシュ内容鋼の分析結果から鑄片の品質を評価し（一次判定）、この判定精度が所定の精度を満たさない場合は鑄片サンプルの分析結果から鑄片の品質を評価している（二次判定）。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 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
特許文献3：特開2006-198649号公報
特許文献4：特開昭62-277539号公報
特許文献5：特開2002-214222号公報
特許文献6：特開平10-122854号公報
特許文献7：特開平10-249505号公報
特許文献8：特開2000-292418号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] 特許文献3～8は、上記の通りCaO介在物を評価するものではないが、CaO介在物の評価方法として、特許文献3～8のように鑄片やタンディッシュ内容鋼の介在物量及び元素量等から評価することが考えられる。
- [0013] 鑄片の段階でCaO介在物を評価するには、CaO集積帯が発生した位置でCaO量又はCa濃度を分析する必要がある。しかし、CaO集積帯が発生する位置は、鑄片の幅方向、厚さ方向及び鑄造方向にバラつきがあるため、その位置を予測することは難しい。また、鑄片の所定の部分を分析しても、その分析結果が必ずしもCaO集積帯のCaO量とはいえない。したがっ

て、鑄片の分析結果からCaO介在物を評価することができない。

[0014] タンディッシュ内容鋼の介在物量や元素量等からCaO介在物を評価することも考えられる。しかしCaO介在物は、鑄型に注入以降も凝集・集積する。よって、タンディッシュ内容鋼のCaO量又はCa濃度からCaO集積帯が存在しないと評価しても、その後、CaO介在物が凝集することによりHICが発生するおそれがある。

[0015] 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、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、更には、HIC試験を行うことなく、鑄片の内部品質から耐HIC性を評価できる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

[0016] 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、質量%で、

C : 0.02 ~ 0.15 %、

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 : 0 %超 0.0045 %以下を満たし、更に、

REM : 0 %超 0.02 %以下、および

Zr : 0 %超 0.010 %以下

よりなる群から選択される1種以上の元素を含み、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

前記Ca、前記Sおよび前記Oが $(Ca - 1.25S) / O \leq 1.80$

を満たし、

鋼材中の A_r ガス含有量が $0.50 \mu L / cm^3$ 以下であり、

更に、タンディッシュ内容鋼の C_a 濃度からスラブの C_a 濃度を差し引いた C_a 低下量が閾値 $C_{a_{drop\theta}}$ 以下であり、該閾値 $C_{a_{drop\theta}}$ は、前記スラブを圧延して得た鋼板に水素誘起割れが発生しない最大の C_a 低下量であるところに特徴を有する。

[0017] 前記閾値 $C_{a_{drop\theta}}$ は、予め、下記 (i) ~ (iii) の方法で求められた値であってもよい。

(i) タンディッシュ内容鋼の C_a 濃度とスラブの C_a 濃度を測定し、前記タンディッシュ内容鋼の C_a 濃度から前記スラブの C_a 濃度を差し引いて C_a 低下量を算出する。

(ii) 前記スラブと同一の鑄造条件で鑄造したスラブを圧延して得られる鋼板に対して水素誘起割れ試験を行う。

(iii) 上記 (i) で測定した C_a 低下量と、上記 (ii) の水素誘起割れ試験結果とから、水素誘起割れの発生しない最大の C_a 低下量を求める。

[0018] 前記スラブと同一の鑄造条件で鑄造したスラブは、前記 C_a 低下量を測定したスラブであってもよい。

[0019] 前記スラブの C_a 濃度は、前記スラブにおいて厚さ方向に異なる2箇所以上の位置で C_a 濃度を調査し、得られた2つ以上の C_a 濃度のうちの最小の C_a 濃度であってもよい。

[0020] 前記閾値 $C_{a_{drop\theta}}$ は $4 ppm$ (質量 ppm) であってもよい。

[0021] 前記鋼板は、更に他の元素として、下記 (A) および (B) のうちのいずれか1以上を含んでいてもよい。

(A) 質量%で、 $B : 0\% \text{ 超 } 0.005\% \text{ 以下}$ 、 $V : 0\% \text{ 超 } 0.1\% \text{ 以下}$ 、 $Cu : 0\% \text{ 超 } 1.5\% \text{ 以下}$ 、 $Ni : 0\% \text{ 超 } 1.5\% \text{ 以下}$ 、 $Cr : 0\% \text{ 超 } 1.5\% \text{ 以下}$ 、 $Mo : 0\% \text{ 超 } 1.5\% \text{ 以下}$ 、および $Nb : 0\% \text{ 超 } 0.06\% \text{ 以下}$ よりなる群から選択される1種以上の元素

(B) 質量%で、 $Ti : 0\% \text{ 超 } 0.03\% \text{ 以下}$ 、および $Mg : 0\% \text{ 超 } 0.0$

1%以下よりなる群から選択される1種以上の元素

[0022] 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、上記鋼板で形成されるラインパイプ用鋼管も含まれる。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、耐水素誘起割れ性と靱性に確実に優れた鋼板や鋼管を提供できる。更には、HIC試験を行うことなく、鋳片の内部品質から耐HIC性を評価できる鋼板や鋼管を提供できる。これらは、天然ガス・原油の輸送用ラインパイプや貯蔵用タンク等の圧力容器などに好適に用いられる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]図1は、CaO介在物の流れを説明する模式図である。

[図2]図2は、種々のスラブのCa濃度分布を示す図である。

[図3]図3(a)はスラブの断面図であり、図3(b)は製品の断面図である。

[図4]図4は、スラブの断面図である。

[図5]図5は、スラブの調査面を説明する図である。

[図6]図6は、実施例における第1実施形態の閾値決定結果を示しており、タンディッシュ内容鋼のCa濃度 $C_{a_{TD1}}$ およびスラブのCa濃度 $C_{a_{S1}}$ と、HIC試験結果との関係を示す図である。

[図7]図7は、実施例における第2実施形態の閾値決定結果を示しており、タンディッシュ内容鋼のCa濃度 $C_{a_{TD1}}$ およびスラブのCa濃度の最小値 $C_{a_{min1}}$ と、HIC試験結果との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0025] 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、種々の鋼板について、NACE (National Association of Corrosion and Engineer) TM0284に規定されたHIC試験を実施し、耐HIC性を評価した。上記NACE試験は、5%NaCl溶液+0.5%酢酸、pH2.7の溶液中に硫化水素ガスを飽和させて、96時間後にHICの発生を評価する試験である。

[0026] 次に本発明者らは、H I C試験中に特に水素濃度が高くなることが知られている鋼板表層部（例えばCAMP—ISIJ Vol. 24（2011）—P 671を参照）について、H I C試験後のシャルピー衝撃特性をASTM A 370に従い実施した。その結果、シャルピー衝撃吸収エネルギーの値にばらつきがあることが分かった。

[0027] その原因について調査、特には、シャルピー衝撃吸収エネルギーの値にばらつきがあり、低い値を示す試料について調べたところ、前記NACE試験で規定される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H I Cが発生していることがわかった。更に上記微細なH I Cの発生原因について検討した結果、鋼材中のArガスが原因であることをまず見出した。

[0028] そこで、鋼材中のArガスの含有量と、H I C試験後の鋼板表層部の靱性のばらつきの関係について調査したところ、両者には、明確な相関関係が見出された。さらに詳細に調査した結果、上記Arガス含有量が多い場合には、スラブ中に残存したAr気泡が熱間圧延時に完全に圧着されず微細な欠陥として鋼板中に残存していること；および、これを起点として微細なH I Cが発生し、シャルピー試験により鋼板表面に平行な割れとなるセパレーションを発生させるため、シャルピー衝撃吸収エネルギーが低下していること；が分かった。

[0029] 次いで、後述する実施例で評価の通り、H I C試験後の鋼板表層部の高位安定した靱性を得るには、上記鋼材中のArガス含有量をどの程度抑制すればよいかについて検討した。その結果、上記鋼材中のAr含有量を0.50 μL （マイクロリットル）／ cm^3 以下とすればよいことを見出した。上記Ar含有量は、好ましくは0.30 μL ／ cm^3 以下、より好ましくは0.25 μL ／ cm^3 以下である。但し、製造工程における例えば注入ノズルの閉塞の抑制、脱ガスのためのRHでの還流や、介在物浮上分離のためのタンディッシュ（TD）内での攪拌等でArを溶鋼中に吹き込む必要があることから、鋼材中のAr含有量をゼロに抑制することは困難である。

[0030] 尚、上記「鋼材中のA r ガス含有量」は、後述する実施例に記載の方法で求められる。

[0031] 次に、本発明者らは、H I CがM n S介在物を起点に発生しやすいことに着目した。その結果、脱硫作用を有する元素である希土類元素あるいはZ rを鋼材に含有させることにより、M n Sの生成を抑制し耐水素誘起割れ性を高めることが可能であることに想到し、更に、その脱硫作用を効果的に発揮させるために、後述する適切な含有量を見出すに至った。

[0032] 更に本発明者らは、H I Cが、鋳片製造時に生じるC a O集積部を起点に発生しやすいことに着目した。その結果、C a O集積部の有無を評価できる「タンディッシュ内容鋼のC a濃度からスラブのC a濃度を差し引いたC a低下量」に注目し、スラブの段階で、このC a低下量を所定の閾値以下に収めれば、耐水素誘起割れ性の高い鋼板が得られ、更には製品を早期に出荷できることを見出した。この点については後に詳述する。

[0033] まずは成分組成について説明する。尚、以下、成分について「%」は「質量%」、「p p m」は「質量p p m」を意味する。

[0034] 優れた耐H I C性と靱性を確保するには、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材として求められるその他の特性として、高強度や優れた溶接性等を確保するにも、鋼板の成分組成を下記の通りとする必要がある。以下、前述したR E MおよびZ rをはじめ、各成分の規定理由について説明する。

[0035] 〔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H A Z靱性と溶接性が劣化する。またC量が過剰であると、H I Cの起点や破壊進展経路となるN b C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。好ましくは0.12 %以下、よ

り好ましくは0.10%以下である。

[0036] [Si : 0.02~0.50%]

Siは、脱酸作用を有すると共に、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。

[0037] [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HAZ靱性や溶接性も劣化する。よってMn量の上限を2.0%とする。Mn量は、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。

[0038] [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HAZ部の靱性劣化が著しく、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。

[0039] [S : 0%超0.003%以下]

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。

[0040] [Al : 0.010~0.08%]

Alは強脱酸元素であり、Al量が少ないと、酸化物中のCa濃度が上昇、即ち、Ca系介在物が鋼板表層部に形成されやすくなり微細なHICが発生する。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。一方、Al含有量が多すぎると、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。

[0041] [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。Ca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。

[0042] [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。

[0043] [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。

[0044] [Ca/S（質量比）：2.0以上]

前述の通り、Sは硫化物系介在物としてMnSを形成し、該MnSを起点にH I Cが発生する。このため、Caを添加して鋼中の硫化物系介在物をCaSとして形態を制御し、耐H I C性に対するSの無害化を図る。この作用効果を十分に発揮させるには、Ca/Sを2.0以上とする必要がある。Ca/Sは、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17程度となる。

[0045] [(Ca - 1.25S)/O ≤ 1.80]

Ca系酸硫化物によるH I Cの発生を抑制するには、Ca系介在物の中でも特に凝集体を形成しやすいCaOを抑制することが有効である。そしてそのためには、鋼中全Ca量から硫化物（CaS）として存在するCa分を差し引いたCa量（Ca - 1.25S）が、O量に対して過剰とならないようにしなければならない。O量に対してCa量（Ca - 1.25S）が過剰であると、酸化物系介在物としてCaOが形成され易くなり、該CaOの凝集体（粗大なCa系介在物）が鋼板表層部に大量に形成されやすくなる。これらの粗大なCa系介在物はH I Cの起点となるため、優れた耐H I C性を得るには（Ca - 1.25S）/Oを1.80以下とする必要がある。（Ca - 1.25S）/Oは、好ましくは1.40以下、より好ましくは1.30以下、更に好ましくは1.20以下、特に好ましくは1.00以下である。尚、CaOと同様に凝集体を形成しやすいAl₂O₃を抑制する観点から、（Ca - 1.25S）/Oの下限值は0.1程度となる。

[0046] [REM：0%超0.02%以下]

REM（Rare Earth Metal、希土類元素）は、前述の通

り、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%とすることが必要である。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%以下とすることが好ましく、より好ましくは0.010%以下、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。

[0047] [Zr: 0%超0.010%以下]

Zrは、脱硫作用により耐HIC性を向上させるとともに、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%以下とすることが必要である。Zr量は、好ましくは0.0070%以下、より好ましくは0.0050%以下、更に好ましくは0.0030%以下である。

[0048] 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種以上の元素を含有させることによって、強度や靱性をより高めたり、

(b) 下記量のTiおよびMgよりなる群から選択される1種以上の元素を含有させることによって、HAZ靱性の向上や、脱硫が促進されて耐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。

[0049] [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。この効果を得るには、B量を0.0002%以上含有させることが好ましい。B量は、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量は0.005%以下とすることが好ましい。B量は、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。

[0050] [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。

[0051] [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。

[0052] [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。

[0053] [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。

[0054] [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。

[0055] [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。

[0056] [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有効な元素である。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、固溶Tiの増加やTiC析出の増加により母材と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。

[0057] [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。これらの効果を得るには、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。

[0058] 本発明の鋼板は、タンディッシュ内容鋼のCa濃度からスラブのCa濃度を差し引いたCa低下量が閾値 $Ca_{drop\theta}$ 以下であって、耐水素誘起割れ性の高い鋼板である。ここで閾値 $Ca_{drop\theta}$ とは、予め求められた、前記スラブを圧延して得た鋼板に水素誘起割れが発生しない最大のCa低下量を意味する。

[0059] [Ca低下量]

上記の通り、タンディッシュ内容鋼のCa濃度からスラブのCa濃度を差し引いたCa低下量を所定の閾値以下とすることによって、耐水素誘起割れ性の高い鋼板が得られること、また製品を早期に出荷できることについて説明する。以下では、まず、上記Ca低下量を評価指標とした理由から説明する。

[0060] 本発明者らは、MnS介在物に着目した上で、MnSの生成を抑制するために、Caを二次精錬で溶鋼に添加することに関して研究を進めた。

[0061] 溶鋼へのCa添加量が適正な場合、溶鋼中にCaO-A₂O₃介在物が生成する。CaO-A₂O₃は溶鋼との濡れ性が良好であるため、溶鋼中で凝集せず、微細なままであり、耐HIC性に悪影響を及ぼさない。

- [0062] しかし、溶鋼へのCa添加量が適正でない場合、例えば、MnS生成の抑制及び Al_2O_3 の改質に必要な所要量を超える過剰な添加を行った場合、溶鋼中には、 $CaO-Al_2O_3$ 介在物に加えて純粋なCaO介在物も生成する。純粋なCaO介在物は、溶鋼との濡れ性が悪いため溶鋼中で凝集しやすい。凝集体したCaOは、粗大な介在物となってHICを誘発する。
- [0063] 粗大化したCaO介在物は、溶鋼よりも密度が小さいため、大半は浮上分離する。しかし、図1に示すように、一部は鋳型内の溶鋼の流れに乗って鋳片の奥深くまで潜り込みながら浮力を受け、凝固殻に捕捉されてCaO集積帯を形成する。CaO集積帯は、HICの起点となる。
- [0064] そこで、溶鋼への適正なCa添加量を予め決定できれば、CaO介在物によるHIC発生を抑制できる。そのためには、Ca添加前の溶鋼中の介在物量及びその組成並びに硫黄濃度を正確に把握する必要がある。しかしながら実操業では、これらを事前に把握することが不可能であるため、Ca添加量をMnS生成抑制に十分な量としている。その結果、Ca添加量が過剰となりやすく、CaO集積帯が形成されやすい。
- [0065] 上記CaO集積帯が常に同じ位置に発生すれば、その位置のCa濃度を分析することでCaO介在物の集積度を把握することができる。また、CaO集積度から鋳片にCaO集積帯が発生しているかを推測できる。
- [0066] しかしCaO集積帯が発生する位置は、前述の通り、鋳造条件（鋳造速度及び浸漬ノズルの吐出孔の角度等）によって鋳片の厚さ方向に異なる。例えば、図2に示すように、鋳造条件（鋳造速度及び浸漬ノズルの吐出孔の角度）が異なる3つのスラブ（A～C）では、集積帯が発生した高Ca濃度の位置（a～c）がそれぞれ異なる。このようにCaO集積帯の位置を予測することはできないため、集積度（Ca濃度）からCaO集積帯が発生しているかを評価することは困難である。
- [0067] そこで本発明者らは、Ca濃度の調査位置について観点を換え、低Ca濃度となる位置に着目した。CaO集積帯が発生した場合、CaO集積帯ではCa濃度が高くなる一方で、CaO集積帯が発生していない位置ではCa濃

度が比較的低くなると考えられる。これを考慮しつつ、CaO集積帯が発生した場合の「スラブの任意の厚さ方向位置のCa濃度」と「タンディッシュ内容鋼のCa濃度」との関係を調べた。その結果、CaO集積帯が発生していない位置では「スラブのCa濃度」が比較的低いため、『「タンディッシュ内容鋼のCa濃度」から「スラブのCa濃度」を差し引いた値』、即ち、『タンディッシュからスラブへのCa濃度低下量』が大きくなることがわかった。

[0068] そうすると、前記『タンディッシュからスラブへのCa濃度低下量』が大きい場合、その位置には集積帯が発生していないが別の位置にCaO集積帯が発生していると考えられるため、HICが発生すると評価できる。一方、前記『タンディッシュからスラブへのCa濃度低下量』が小さい場合、タンディッシュのCa濃度とスラブのCa濃度とには殆ど差がない、つまり、スラブに高Ca濃度の位置がないと推測できる。この場合、スラブにCaO集積帯が発生していないと考えられるため、HICが発生しないと評価できる。

[0069] 本発明では、この様にCaO集積帯の有無と関連する「タンディッシュ内容鋼のCa濃度」から「スラブのCa濃度」を差し引いた値（以下「Ca低下量」と称する）を用いて、耐HIC性を評価することとした。

[0070] [Ca低下量の閾値の決定]

次に、得られる鋼板が優れた耐HIC性を発揮するかを判断するための、前記Ca低下量の閾値 $C_{a\ drop\ \theta}$ 、即ち、スラブを圧延して得た鋼板にHICが発生しない最大のCa低下量の求め方について説明する。

[0071] 上記閾値 $C_{a\ drop\ \theta}$ は、予め求めておくが、その方法は特に制限されない。閾値 $C_{a\ drop\ \theta}$ を求める方法として、予め、下記(i)～(iii)の方法で求めることが挙げられる。

(i) タンディッシュ内容鋼のCa濃度とスラブのCa濃度を測定し、前記タンディッシュ内容鋼のCa濃度から前記スラブのCa濃度を差し引いてCa低下量を算出する。

(i i) 前記スラブと同一の鑄造条件で鑄造したスラブを圧延して得られる鋼板に対して水素誘起割れ試験を行う。

(i i i) 上記(i)で測定したCa低下量と、上記(i i)の水素誘起割れ試験結果とから、水素誘起割れの発生しない最大のCa低下量を求める。

[0072] 上記閾値 $C a_{drop\theta}$ を求める方法として具体的に、下記第1実施形態と第2実施形態を例に、以下詳述する。

〔第1実施形態〕

(タンディッシュ内容鋼のCa濃度の調査)

タンディッシュ内容鋼を採取し、そのCa濃度($C a_{TD1}$)を分析する。タンディッシュ内容鋼は取鍋から常時供給されるため、Ca濃度($C a_{TD1}$)は採取時にかかわらず一定である。

[0073] (スラブのCa濃度の調査)

次に、スラブのCa濃度($C a_{s1}$)を調査する。図3(a)に示す通り、スラブの基準側表面から厚さ方向に $D/2$ の範囲の領域R4(以下、「基準側領域R4」と称する)からサンプルを採取し、Ca濃度 $C a_{s1}$ を分析する。「基準側領域R4」は、図3(a)に示すように、反基準側表面からスラブの厚さ方向に $D/2$ 以上 D 以下の範囲である。

[0074] 前述の通り、CaO介在物の密度は溶鋼の密度より小さいため、溶鋼中のCaO介在物は溶鋼との密度差に起因した浮力を受けて浮上する。曲げ部や水平部が形成された連続鑄造機では、図1に示す通り、CaO介在物が浮上すると反基準側の凝固シェルに捕捉されるため、CaO集積帯はスラブの反基準側に発生し、基準側に発生しない。

[0075] そこで本発明では、上記図3(a)の通り、CaO集積帯が発生しない「基準側表面から厚さ方向に $D/2$ の範囲(基準側領域R4)」、即ち後述する実施例では、スラブ厚 D の中心から基準側表面に向かって $-0.50D$ までの範囲で、Ca濃度 $C a_{s1}$ を調査する。この基準側領域R4のCa濃度 $C a_{s1}$ により、CaO集積帯が発生していない位置の「Ca低下量」を算出できるため、CaO集積帯の有無を正確に評価できる。

[0076] そして、『タンディッシュ内のC a濃度C a_{TD1}』から『スラブのC a濃度C a_{S1}』を差し引き、「C a低下量C a_{drop1}」を算出する。C a_{drop1}は、以下の式で表される。

$$C a_{drop1} = C a_{TD1} - C a_{S1}$$

[0077] (圧延)

上記C a濃度C a_{S1}を測定したスラブと同一の casting 条件で casting したスラブを熱間圧延し、閾値測定用の鋼板を製造する。例えば次の条件で圧延を行うことが挙げられる。即ち、上記スラブを、1050～1250℃となるよう加熱した後、鋼板の表面温度で900℃以上、下記の通り計算により求められる鋼板平均温度が1000℃以上の累積圧下率が40%以上でかつ1パス当りの圧下率が10%以上であるパスが2パス以上になるよう熱間圧延を行い、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℃未満となるようする。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、更にその後、室温まで空冷する。上記鋼板平均温度は、次の様にして求められる。即ち、圧延中の圧延パススケジュールやパス間の冷却方法（水冷あるいは空冷）などのデータに基づいて、板厚方向の任意の位置における温度を差分法など計算に適した方法を用いて計算し、求められた鋼片の表面から裏面までの温度の平均値を鋼板平均温度とする。

[0078] (H I C 試験)

そして鋼板に対してH I C 試験を行い、H I C 発生の有無を調べる。H I C 試験は、後述する実施例に示す通り、N A C E s t a n d a r d T M 0 2 8 4 - 2 0 0 3 に規定された方法で行うことが挙げられる。

[0079] 前記H I C 試験の対象領域は、図3(b)に示すように、反基準側領域に対応する製品領域R 4 0のうち厚み中心部近傍を除く領域R 4 1とする。前記図1に示す通り、粗大化したC a O 集積帯はスラブの反基準側に形成されやすく、C a O 起因のH I C は、反基準側面近傍に対応する領域に発生しやすいからである。なお、厚み中心部では偏析起因のH I C が発生しやすいため

、CaO起因のHICと評価できない。そこで、厚み中心部近傍を除く領域R41でHICが発生しているかを調べる。

[0080] (閾値の決定)

続いて、前記「Ca低下量 $C a_{drop1}$ 」と「HIC試験結果」とから、HICが発生しないCa低下量の閾値 $C a_{drop\theta}$ を決定する。複数のCa低下量 $C a_{drop1}$ とHIC試験結果とを対比して、HICが全く発生しないときの最大Ca低下量を「閾値 $C a_{drop\theta}$ 」とする。特に、複数のスラブの測定結果及び試験結果を用いることによって、より正確な閾値を得ることができ、HIC発生有無の誤判定を減らすことができる。

[0081] [第2実施形態]

次に、Ca低下量の算出方法が前記第1実施形態と異なる第2実施形態について、図4を参照しつつ説明する。上述した第1実施形態と同一の構成については説明を簡略化する。また前記図4においても、上述した第1実施形態と同一の構成については同一の符号を用い、その説明を適宜省略する。

[0082] (タンディッシュ内容鋼のCa濃度の調査)

タンディッシュ内容鋼のCa濃度($C a_{TD1}$)を調査する。

[0083] (スラブのCa濃度の調査)

次に、同一チャージで鋳造したスラブにおいて、図4に示す通り、厚さ方向に異なる2箇所以上の調査位置でサンプルを採取し、各サンプルのCa濃度を分析する。得られた2つ以上のCa濃度($C a_{s1}$ 、 $C a_{s2}$ ・・・)から最小のCa濃度($C a_{min1}$)を選択する。

[0084] そして、「タンディッシュ内のCa濃度 $C a_{TD1}$ 」から「スラブの最小Ca濃度 $C a_{min1}$ 」を差し引いた値を用いて、「Ca低下量 $C a_{drop11}$ 」を算出する。 $C a_{drop11}$ は、以下の式で表される。

$$C a_{drop11} = C a_{TD1} - C a_{min1}$$

[0085] スラブの厚さ方向の全範囲でCa濃度の調査位置を1箇所とした場合、その位置が集積帯であると著しく高いCa濃度が検出される。高Ca濃度から算出したCa低下量は小さいため、CaO集積帯が発生していないと判断し

、H I Cが発生しないと評価してしまう。しかし、実際は集積帯が発生し、これが原因でH I Cが発生しうることも考えられる。

[0086] そこで、本実施形態では、スラブの厚さ方向に異なる2箇所以上の位置でC a濃度を調査する。C a O集積帯は鑄造条件によって決まる特定の厚さ方向位置に存在するため、調査位置を厚さ方向に変えることにより、C a O集積帯が発生していない位置を調査対象に含めることができる。

[0087] また、2つ以上のC a濃度 ($C a_{s1}$ 、 $C a_{s2}$ ・・・) には、集積帯のC a濃度や集積帯が発生していない位置のC a濃度が含まれるが、これらのうち最小のC a濃度 ($C a_{min1}$) を選択することにより、集積帯が発生していない位置のC a濃度を選択できる。この濃度から集積帯が発生していない位置でのC a低下量を算出できるため、C a O集積帯の有無を正確に評価できる。

[0088] ここで、C a O集積帯の生成メカニズムは、C a O介在物と Al_2O_3 介在物とで同一であり、 Al_2O_3 介在物の集積帯の厚さは10 mmと報告されている (文献: I S I J International, Vol. 43 (2003), No. 10, p. 1548-1555)。この報告からC a O介在物の集積帯の厚さも10 mmと推測できる。そうすると、図4に示すように、C a濃度の各調査位置を厚さ方向に10 mmより長く離すと、調査位置の1つが集積帯であっても、その他の調査位置は集積帯が発生していない位置となる。このような理由から、2箇所以上の調査位置は、それぞれ、厚さ方向に10 mmを超えて離間していることが好ましい。なお、図4では、調査位置を2箇所とし、2つの調査位置の厚さ方向距離 l が10 mmを超える場合を示している (2つの調査位置の厚さ方向距離 $l > 10 \text{ mm}$)。

[0089] また図1に示す通り、鑄造経路の曲げ部近傍では、C a O介在物が広範囲で捕捉されるため、図4に示すスラブの幅方向両端から $D/2$ の領域R1、R2では、C a O集積帯が厚さ方向に広範囲に発生する。したがって、領域R1、R2ではC a濃度の調査位置を厚さ方向に変えても、集積帯が発生していない位置を調査できない可能性がある。そこで、C a濃度調査位置を、主に広面側だけから冷却される、幅方向両端から $D/2$ を除いた幅 $W-D$ の

領域 R 3 とすることが好ましい。

[0090] (圧延)

上記 C a 濃度 $C a_{s1}$ 等を測定したスラブと同一の casting 条件で casting したスラブを熱間圧延し、閾値測定用の鋼板を製造する。

[0091] (H I C 試験)

そして鋼板に対して H I C 試験を行い、「反基準側面近傍に対応する領域 R 4 1」での H I C 発生有無を調べる。H I C 試験は、後述する実施例に示す通り、N A C E s t a n d a r d T M 0 2 8 4 - 2 0 0 3 に規定された方法で行うことが挙げられる。

[0092] (閾値の決定)

続いて、「C a 低下量 $C a_{drop11}$ 」と「H I C 試験結果」とから、H I C が発生しない C a 低下量の閾値 $C a_{drop\theta}$ を決定する。本実施形態では、H I C が全く発生しないときの最大 C a 低下量を「閾値 $C a_{drop\theta}$ 」とする。

[0093] [判定対象チャージの C a 低下量の測定]

判定対象チャージのタンディッシュ内容鋼の C a 濃度 $C a_{TD11}$ を調査する。例えば前記第 2 実施形態と同様に、同一チャージで casting したスラブにおいて厚さ方向に異なる 2 箇所以上で C a 濃度を調査し、2 つ以上の C a 濃度 ($C a_{s11}$ 、 $C a_{s12}$ ・・・) から最小の C a 濃度 ($C a_{min11}$) を選択する。2 箇所以上の調査位置は、それぞれ、厚さ方向に 10 mm より長く離間していることが好ましい。

[0094] そして、「タンディッシュ内の C a 濃度 $C a_{TD11}$ 」から「スラブの最小 C a 濃度 $C a_{min11}$ 」を差し引き、判定対象の「C a 低下量 $C a_{drop}$ 」を算出する。 $C a_{drop}$ は、以下の式で表される。

$$C a_{drop} = C a_{TD11} - C a_{min11}$$

[0095] [判定対象チャージの C a 低下量の評価]

上記判定対象の $C a_{drop}$ と、閾値 $C a_{drop\theta}$ とを対比し、 $C a_{drop}$ が閾値 $C a_{drop\theta}$ 以下の場合、得られる鋼板は耐 H I C 性に優れていると判断し、 $C a_{drop}$ が閾値 $C a_{drop\theta}$ を超えている場合、得られる鋼板は耐 H I C 性に劣ると判断する。

[0096] スラブの調査位置（調査面）は定常部が好ましいが、非定常部でもよい。

「非定常部」とは、鑄造条件の変化時に鑄造された部分であり、鑄造速度の上昇時といった鑄造初期や、鑄造速度の下降時といった鑄造末期に鑄造された部分等が挙げられる。非定常部で調査する場合、図5に示すように、H I C試験を実施する部位に隣接する部分を調査することが好ましい。このような部分はH I C試験結果と同様な耐H I C性を示すため、より正確な評価を行うことができる。

[0097] 本発明の鋼板は、その圧延前の状態であるスラブの段階において、タンディッシュ内のC a濃度からスラブのC a濃度を差し引いて「C a低下量C a_{drop}」を算出し、その「C a低下量C a_{drop}」が、 $C a_{drop} \leq \text{閾値 } C a_{drop\theta}$ を満たす鋼板である。本発明の鋼板は、上記 $C a_{drop} \leq \text{閾値 } C a_{drop\theta}$ を満たしており、スラブにC a O集積帯が発生していないと考えられるため、H I Cが発生しない。

[0098] このように、本実施形態では、耐H I C性の評価に「タンディッシュからスラブでのC a濃度低下量」を用いている。これから鑄片の内部品質（C a O介在物の集積度）を正確に評価できるため、この評価結果を基に鑄片の段階で耐H I C性を評価できる。これにより、数週間を要するH I C試験を省略できるため、製造から出荷までの期間を大幅に短縮することができる。

[0099] 本発明の鋼板を製造する方法は、鋼材中のA rガス含有量が上記規定を満たす鋼板が得られる方法であれば特に限定されない。上記規定の鋼板を容易に得る方法として、下記の方法が推奨される。

[0100] 〔製造方法〕

上記A rガス含有量を達成するには、連続鑄造工程において、鑄型内に、融点が1 5 5 0℃以上である長径が3 μm以上の介在物の個数密度を、好ましくは3個／c m²以上存在させることが推奨される。

[0101] 上記融点が1 5 5 0℃以上の介在物は、鑄型内で固体として存在するため溶鋼との濡れ性が悪く、介在物同士が凝集するとともに、介在物中にA rガスを巻き込むことで体積膨張するため浮上が容易となる。また長径が3 μm

以上の比較的粗大な介在物は、鋳型内で相互に接触してより粗大化するとともにA r 気泡を巻き込むため、鋳型内でのA r 気泡の浮上分離を促進させることができる。その結果、鋼材中のA r ガス含有量を低減できる。特に、鋳型内に溶鋼を注入する以前の工程でA r ガスを使用した場合、鋼材中にA r ガスが残存しやすいため、上記介在物による浮上分離が有効である。

[0102] 上記融点が1550℃以上の介在物として、例えば Al_2O_3 やCaOおよびこれらの複合介在物が挙げられる。複合介在物等で融点が不明な場合は、エネルギー分散型X線分光法（EDX）等により介在物の定量分析を実施し、その組成を模擬した人工介在物を作成し、レーザー顕微鏡等により該人工介在物の溶解が開始する温度を測定することで融点を把握することができる。また、より簡易的には、鋳型内での液体介在物は凝固後に球形で観察されることを利用して、アスペクト比が1.3以上の介在物を1550℃以上の介在物として取り扱ってもよい。

[0103] 上記介在物の個数密度は、より好ましくは5個/cm²以上、更に好ましくは10個/cm²以上であるが、上記介在物の個数密度が過剰となっても母材とHAZ部の靱性が劣化するため、上記介在物の個数密度の上限は、おおよそ100個/cm²である。

[0104] 上記介在物の個数密度を達成する具体的な手段としては、例えば、精錬工程におけるRHでの環流時間を45分以下とし、上記RHでCaを添加してから15分以上経過した後に、

（a）熱間再使用タンディッシュを用いた連続鋳造機において、前チャージ鋳造終了後30分以上経過したタンディッシュを用いて鋳造する；さらに／または、

（b）熱間再使用タンディッシュ内の溶鋼に金属Alを、例えば0.04kg/ton以上（例えば0.2kg/ton程度とすることができる。上限はおおよそ0.50kg/ton以下、好ましくは0.40kg/ton以下）添加した後に鋳造する；等の方法が挙げられる。

[0105] 鋼材中のA r ガス含有量を減らす別の手段として、注入ノズル、RH、タ

ンディッシュでのA rの使用を抑制・停止することも挙げられる。しかし上記注入ノズルの閉塞を抑制して歩留まりの低下を防ぐには、注入ノズルの吐出孔上部から50mm以上の位置からA rを吹き込むことが有効であるため、注入ノズルでのA rの使用の停止は推奨されない。尚、規定のA rガス含有量を達成するには、上記注入ノズルにおけるA r吹込み量（流量）を、好ましくは9.0L（リットル）／t（トン）以下（より好ましくは6.0L／t以下）とすることが推奨される。尚、上記注入ノズルでの吹き込みに用いるガスをA rガスから窒素ガスに変えることも考えられるが、窒素ガスの場合、鋼板のN量の制御ができず靱性が劣化しやすくなるため、好ましくない。

[0106] 本発明では、上記の様にして鑄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。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。

[0107] 本願は、2014年12月26日に出願された日本国特許出願第2014-266492号および2015年10月22日に出願された日本国特許出願第2015-208022号に基づく優先権の利益を主張するものである。2014年12月26日に出願された日本国特許出願第2014-266492号の明細書の全内容および2015年10月22日に出願された日本国特許出願第2015-208022号の明細書の全内容が、本願の参考のため援用される。

実施例

[0108] 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。

[0109] （1）鑄造

表 1-1～表 4 および図 6、7 には、閾値を決定するための実験条件および実験結果を示す。連続鋳造により、スラブ厚 D が 280 mm であってスラブ幅 W が 2100 mm であるスラブを得た。第 1 実施形態の鋳造条件を表 1-1 および表 1-2 に、第 2 実施形態の鋳造条件を表 2-1 および表 2-2 にそれぞれ示す。本実施例では、API (The American Petroleum Institute) X65 グレードの鋼板と、API X70 グレードの鋼板を得るべく、それぞれ 25 チャージの製造を行った。

[0110] ここで、表 1-1、表 1-2、表 2-1 および表 2-2 に示す条件を説明する。

<タンディッシュ内容鋼の成分>

C、Mn、Nb、P、Ca の濃度を発光分光分析法によって測定した。S 濃度は低いため、発光分光分析法による測定が困難であった。そこで、S 濃度の測定に燃焼-赤外線吸収法を用いた。

<鋳造条件>

・比水量

比水量 = (鋳型直下から連鋳機最終ロールまでの単位時間当たりの全二次冷却水量 [L/min.]) / (単位時間当たりの鋳造鋳片質量 [kg/min.])

・鋳造速度

鋳片の引き抜き速度 [m/min.] であり、鋳片に接触するロール (メジャーロール) の直径 (周長) と回転速度 (単位時間当たりの回転数) から算出した。

[0111] (2) Ca 低下量の調査

スラブの全長が 10 m となった時点でタンディッシュ内の溶鋼を採取し、タンディッシュ内容鋼の Ca 濃度 Ca_{TD1} を調査した。鋳造後、スラブの Ca 濃度 Ca_{S1} または Ca_{min1} を調査した。表 1-1 および表 1-2 には、スラブの基準側領域 R4 で Ca 濃度を調査したときの調査位置と Ca 濃度 Ca_{S1} を示している。表 3-1、表 3-2 および表 4 には、スラブの厚さ方向に異なる 2～

10箇所（表3-1、表3-2および表4に示す合計N数=2~10）でCa濃度を調査したときの調査位置と各箇所でのCa濃度を示している。表3-1、表3-2および表4のうち、試験No.51~57、69~100は、2箇所で測定した。試験No.58~64はそれぞれ3~8箇所、試験No.65~68は10箇所を調査した。そして複数のCa濃度のうちの最小Ca濃度（Ca最低値）を示している。前記2~10箇所は、それぞれ厚さ方向に10mmを超えて離間した位置である。

[0112]

[表1-1]

試験 No.	タンデム内溶鋼の成分						鑄造条件		製品 グレード	スラブCa濃度の調査 位置		スラブの Ca濃度 Ca _{s1} [ppm]
	C (質量%)	Mn (質量%)	Nb (質量%)	S (質量 ppm)	P (質量ppm)	Ca Ca _{TD1} (質量 ppm)	比水量 [L/kg- steel]	鑄造速度 V _c [m/min.]		厚み中心からの距離* D換算 (厚さD)	[mm]	
1	0.06	1.32	0.036	6	58	33	0.4	1.0	X70	-0.49D	-69	32
2	0.05	1.28	0.037	6	60	27	0.4	1.1		-0.47D	-66	22
3	0.05	1.30	0.037	6	41	30	0.4	1.3		-0.21D	-29	28
4	0.06	1.27	0.037	5	68	28	0.6	1.0		-0.03D	-4	23
5	0.06	1.32	0.038	4	47	30	0.6	1.1		-0.48D	-67	28
6	0.06	1.33	0.036	5	57	31	0.6	1.2		-0.16D	-22	23
7	0.05	1.31	0.036	4	54	31	0.8	1.0		-0.32D	-45	25
8	0.06	1.33	0.037	7	65	33	0.8	1.1		-0.37D	-52	30
9	0.05	1.28	0.040	3	70	34	0.8	1.3		-0.20D	-28	28
10	0.05	1.33	0.038	4	65	34	1.0	1.0		-0.36D	-50	32
11	0.06	1.31	0.035	3	52	33	1.0	1.1		-0.26D	-36	25
12	0.06	1.31	0.036	7	42	32	1.0	1.3		-0.13D	-18	31
13	0.06	1.29	0.037	6	63	28	1.2	1.2		-0.00D	0	26
14	0.06	1.30	0.039	7	61	30	1.2	1.1		-0.21D	-29	28
15	0.06	1.27	0.037	3	57	30	1.2	1.3		-0.32D	-45	24
16	0.05	1.29	0.036	6	48	31	1.4	1.0		-0.31D	-43	28
17	0.05	1.30	0.038	5	46	26	1.4	1.1		-0.22D	-31	18
18	0.05	1.32	0.037	7	49	26	1.4	1.2		-0.03D	-4	20
19	0.05	1.31	0.037	7	42	34	1.4	1.3		-0.21D	-29	27
20	0.06	1.34	0.038	3	59	28	1.4	1.0		-0.29D	-41	25
21	0.05	1.27	0.036	6	66	32	1.4	1.1		-0.19D	-27	26
22	0.06	1.29	0.036	5	44	34	1.4	1.2		-0.47D	-66	29
23	0.05	1.27	0.035	3	67	31	1.4	1.3		-0.30D	-42	30
24	0.05	1.29	0.037	3	63	31	1.4	1.0		-0.46D	-64	28
25	0.05	1.28	0.035	5	46	29	1.4	1.1		-0.37D	-52	28

*: 厚み中心から反基準側表面に向かって正(+)、基準側表面に向かって正(-)とする

[表1-2]

試験 No.	タンディッシュ内溶鋼の成分					鑄造条件		製品 グレード	スラブCa濃度の調査 位置		スラブの Ca濃度 Ca _{s1} [ppm]
	C (質量%)	Mn (質量%)	Nb (質量%)	S (質量 ppm)	P (質量ppm)	Ca Ca _{TD1} (質量 ppm)	比水量 [L/kg- steel]		厚み中心からの距離* D換算 (厚さD)	[mm]	
26	0.06	1.28	0.033	5	52	29	0.4	X65	-0.37D	52	23
27	0.06	1.25	0.033	4	61	26	0.4		-0.35D	49	23
28	0.06	1.27	0.034	7	45	31	0.4		-0.23D	32	27
29	0.06	1.23	0.035	7	51	31	0.6		-0.01D	1	25
30	0.06	1.27	0.031	7	66	29	0.6		-0.40D	56	25
31	0.05	1.26	0.031	4	56	27	0.6		-0.49D	69	24
32	0.05	1.24	0.035	5	43	30	0.8		-0.17D	24	24
33	0.06	1.25	0.030	4	70	29	0.8		-0.15D	21	26
34	0.06	1.26	0.034	6	64	33	0.8		-0.36D	50	31
35	0.05	1.27	0.035	6	48	33	1.0		-0.37D	52	29
36	0.06	1.20	0.034	5	50	31	1.0		-0.40D	56	28
37	0.06	1.27	0.032	3	63	32	1.0		-0.10D	14	28
38	0.05	1.22	0.035	7	44	33	1.2		-0.24D	34	28
39	0.06	1.25	0.034	3	50	27	1.2		-0.37D	52	23
40	0.05	1.26	0.031	4	42	25	1.2		-0.26D	36	22
41	0.05	1.25	0.034	7	50	33	1.4		-0.39D	55	30
42	0.06	1.23	0.034	4	68	29	1.4		-0.41D	57	21
43	0.06	1.23	0.033	4	50	33	1.4		-0.25D	35	29
44	0.05	1.20	0.034	6	58	34	1.4		-0.25D	35	32
45	0.06	1.23	0.033	5	43	29	1.4		-0.13D	18	27
46	0.06	1.28	0.034	3	64	33	1.4		-0.49D	69	26
47	0.05	1.26	0.034	7	46	26	1.4		-0.49D	69	20
48	0.06	1.28	0.032	5	54	29	1.4		-0.17D	24	26
49	0.06	1.23	0.034	5	52	30	1.4		-0.10D	14	28
50	0.05	1.28	0.035	5	44	26	1.4		-0.27D	38	19

*: 厚み中心から反基準側表面に向かって正(+)、基準側表面に向かって正(-)とする

[表2-1]

試験 No.	タンデムシユ内溶鋼の成分						鑄造条件		製品 グレード
	C (質量%)	Mn (質量%)	Nb (質量%)	S (質量 ppm)	P (質量 ppm)	Ca Ca _{TD1} (質量 ppm)	比水量 [L/kg- steel]	鑄造 速度 V _c [m/min.]	
51	0.06	1.32	0.036	6	58	33	0.4	1.0	X70
52	0.05	1.28	0.037	6	60	27	0.4	1.1	
53	0.05	1.30	0.037	6	41	30	0.4	1.3	
54	0.06	1.27	0.037	5	68	28	0.6	1.0	
55	0.06	1.32	0.038	4	47	30	0.6	1.1	
56	0.06	1.33	0.036	5	57	31	0.6	1.2	
57	0.05	1.31	0.036	4	54	31	0.8	1.0	
58	0.06	1.33	0.037	7	65	33	0.8	1.1	
59	0.05	1.28	0.040	3	70	34	0.8	1.3	
60	0.05	1.33	0.038	4	65	34	1.0	1.0	
61	0.06	1.31	0.035	3	52	33	1.0	1.1	
62	0.06	1.31	0.036	7	42	32	1.0	1.3	
63	0.06	1.29	0.037	6	63	28	1.2	1.2	
64	0.06	1.30	0.039	7	61	30	1.2	1.1	
65	0.06	1.27	0.037	3	57	30	1.2	1.3	
66	0.05	1.29	0.036	6	48	31	1.4	1.0	
67	0.05	1.30	0.038	5	46	26	1.4	1.1	
68	0.05	1.32	0.037	7	49	26	1.4	1.2	
69	0.05	1.31	0.037	7	42	34	1.4	1.3	
70	0.06	1.34	0.038	3	59	28	1.4	1.0	
71	0.05	1.27	0.036	6	66	32	1.4	1.1	
72	0.06	1.29	0.036	5	44	34	1.4	1.2	
73	0.05	1.27	0.035	3	67	31	1.4	1.3	
74	0.05	1.29	0.037	3	63	31	1.4	1.0	
75	0.05	1.28	0.035	5	46	29	1.4	1.1	

[0115]

[表2-2]

試験 No.	タンディッシュ内溶鋼の成分					鑄造条件		製品 グレード
	C (質量%)	Mn (質量%)	Nb (質量%)	S (質量 ppm)	P (質量 ppm)	Ca Ca _{TD1} (質量 ppm)	比水量 [L/kg- steel]	鑄造 速度 V _c [m/min.]
76	0.06	1.28	0.033	5	52	29	0.4	1.0
77	0.06	1.25	0.033	4	61	26	0.4	1.1
78	0.06	1.27	0.034	7	45	31	0.4	1.3
79	0.06	1.23	0.035	7	51	31	0.6	1.0
80	0.06	1.27	0.031	7	66	29	0.6	1.1
81	0.05	1.26	0.031	4	56	27	0.6	1.2
82	0.05	1.24	0.035	5	43	30	0.8	1.0
83	0.06	1.25	0.030	4	70	29	0.8	1.1
84	0.06	1.26	0.034	6	64	33	0.8	1.3
85	0.05	1.27	0.035	6	48	33	1.0	1.0
86	0.06	1.20	0.034	5	50	31	1.0	1.1
87	0.06	1.27	0.032	3	63	32	1.0	1.3
88	0.05	1.22	0.035	7	44	33	1.2	1.2
89	0.06	1.25	0.034	3	50	27	1.2	1.1
90	0.05	1.26	0.031	4	42	25	1.2	1.3
91	0.05	1.25	0.034	7	50	33	1.4	1.0
92	0.06	1.23	0.034	4	68	29	1.4	1.1
93	0.06	1.23	0.033	4	50	33	1.4	1.2
94	0.05	1.20	0.034	6	58	34	1.4	1.3
95	0.06	1.23	0.033	5	43	29	1.4	1.0
96	0.06	1.28	0.034	3	64	33	1.4	1.1
97	0.05	1.26	0.034	7	46	26	1.4	1.2
98	0.06	1.28	0.032	5	54	29	1.4	1.3
99	0.06	1.23	0.034	5	52	30	1.4	1.0
100	0.05	1.28	0.035	5	44	26	1.4	1.1

X65

[0116]

[表3-1]

試験 No.	合計 N数	スラブ調査内容												
		最小Ca濃度 Ca _{min1} [ppm]	Ca濃度の調査位置及びCa濃度				Ca濃度の調査位置及びCa濃度				Ca濃度の調査位置及びCa濃度			
			N=1		N=2		N=3		N=4		N=5			
		厚み中心 からの 距離* [mm]	Ca 濃度 [ppm]	厚み中心 からの 距離* [mm]	Ca 濃度 [ppm]	厚み中心 からの 距離* [mm]	Ca 濃度 [ppm]	厚み中心 からの 距離* [mm]	Ca 濃度 [ppm]	厚み中心 からの 距離* [mm]	Ca 濃度 [ppm]	厚み中心 からの 距離* [mm]	Ca 濃度 [ppm]	
51	2	30	30	10	20	37	—	—	—	—	—	—	—	
52	2	25	25	10	40	30	—	—	—	—	—	—	—	
53	2	27	27	-10	60	31	—	—	—	—	—	—	—	
54	2	26	26	-10	80	33	—	—	—	—	—	—	—	
55	2	25	25	130	100	26	—	—	—	—	—	—	—	
56	2	30	30	-130	-120	30	—	—	—	—	—	—	—	
57	2	26	26	-130	-110	27	—	—	—	—	—	—	—	
58	3	31	31	10	30	31	50	30	—	—	—	—	—	
59	4	32	32	-10	-30	31	-50	32	-70	33	—	—	—	
60	5	30	30	-50	-10	30	10	30	50	30	90	31	31	
61	6	30	30	-100	-80	30	-40	31	-20	31	20	29	29	
62	7	28	28	10	30	28	50	28	70	28	90	27	27	
63	7	25	25	10	20	25	30	26	40	25	50	25	25	
64	8	28	28	10	20	28	30	27	40	28	50	33	33	
65	10	29	29	10	20	29	30	29	40	35	50	29	29	
66	10	30	30	10	-130	29	-110	30	-70	30	-50	30	30	
67	10	25	25	10	20	25	30	25	40	24	50	26	26	
68	10	23	23	10	20	23	-130	23	-120	23	-80	23	23	
69	2	31	31	20	50	31	—	—	—	—	—	—	—	
70	2	20	20	40	80	21	—	—	—	—	—	—	—	
71	2	29	29	60	100	29	—	—	—	—	—	—	—	
72	2	32	32	80	120	33	—	—	—	—	—	—	—	
73	2	30	30	-20	-50	30	—	—	—	—	—	—	—	
74	2	27	27	-40	-80	28	—	—	—	—	—	—	—	
75	2	27	27	-60	-130	28	—	—	—	—	—	—	—	

*: 厚み中心から反基準側表面に向かって正(+)、基準側表面に向かって正(-)とする

[表3-2]

試験 No.	合計 N数	スラブ調査内容									
		最小Ca濃度 Ca _{min1} [ppm]		Ca濃度の調査位置及びCa濃度							
		N=6		N=7		N=8		N=9		N=10	
		厚み中心 からの 距離* [mm]	Ca 濃度 [ppm]	厚み中心 からの 距離* [mm]	Ca 濃度 [ppm]	厚み中心 からの 距離* [mm]	Ca 濃度 [ppm]	厚み中心 からの 距離* [mm]	Ca 濃度 [ppm]	厚み中心 からの 距離* [mm]	Ca 濃度 [ppm]
51	2	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—
52	2	—	25	—	—	—	—	—	—	—	—
53	2	—	27	—	—	—	—	—	—	—	—
54	2	—	26	—	—	—	—	—	—	—	—
55	2	—	25	—	—	—	—	—	—	—	—
56	2	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—
57	2	—	26	—	—	—	—	—	—	—	—
58	3	—	31	—	—	—	—	—	—	—	—
59	4	—	32	—	—	—	—	—	—	—	—
60	5	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—
61	6	50	30	—	—	—	—	—	—	—	—
62	7	110	28	130	28	—	—	—	—	—	—
63	7	60	31	70	25	—	—	—	—	—	—
64	8	60	28	70	27	80	28	—	—	—	—
65	10	60	30	70	30	80	29	90	29	110	28
66	10	0	30	40	38	60	31	90	31	110	30
67	10	60	25	70	32	80	25	90	26	110	26
68	10	-50	22	-20	29	0	24	10	23	30	23
69	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
70	2	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—
71	2	—	29	—	—	—	—	—	—	—	—
72	2	—	32	—	—	—	—	—	—	—	—
73	2	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—
74	2	—	27	—	—	—	—	—	—	—	—
75	2	—	27	—	—	—	—	—	—	—	—

*: 厚み中心から反基準側表面に向かって正(+)、基準側表面に向かって正(-)とする

[表4]

試験 No.	スラブ調査内容				
	最小Ca濃度 Ca_{min1} [ppm]	Ca濃度の調査位置及びCa濃度			
		N=1		N=2	
		厚み中心 からの 距離* [mm]	Ca 濃度 [ppm]	厚み中心 からの 距離* [mm]	Ca 濃度 [ppm]
76	26	10	26	20	37
77	22	10	22	40	30
78	25	10	25	60	29
79	30	10	30	80	38
80	27	10	27	100	28
81	25	10	25	120	25
82	26	10	26	140	27
83	28	20	28	50	29
84	30	40	38	80	30
85	29	60	34	100	29
86	29	80	29	120	29
87	30	20	30	50	37
88	30	40	30	50	38
89	24	50	24	60	30
90	20	-70	20	-80	20
91	32	-90	32	-100	33
92	27	-110	27	-120	27
93	28	-130	28	-140	28
94	32	-20	32	-30	32
95	26	-10	26	-20	26
96	30	-10	30	-40	31
97	22	-10	22	-60	23
98	25	-10	25	-80	26
99	29	-10	29	-100	29
100	24	-10	24	-120	24

*: 厚み中心から反基準側表面に向かって正(+)、基準側表面に向かって正(-)とする

[0119] (3) 圧延

その後、上記スラブを、1050～1250℃となるよう加熱した後、鋼板の表面温度で900℃以上、計算により求められる鋼板平均温度が1000℃以上の累積圧下率が40%以上でかつ1パス当りの圧下率が10%以上であるパスが2パス以上になるよう熱間圧延を行い、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、圧延終了表面温度が850℃となるようにした。その後、冷却開始表面温度：950℃から平均冷却速度：10℃/sで冷却を開始し、350～600℃の温度で停止し、更にその後、室温まで空冷して、種々の成分組成であつ

て、サイズが9～50mm板厚×2000～3500mm幅×12000～35000mm長さの鋼板を得た。

[0120] (4) HIC試験

閾値 t_{θ} 決定のために、本実施例では圧延後にHIC試験を行った。

(a) 圧延後の各鋼板からサンプルを切り出し、HIC試験を実施した。HIC試験はNACE standard TM0284-2003に規定された方法に従って実施した。

(b) HIC試験後、サンプルを3箇所で切断し、各断面(3断面)を顕微鏡で観察し、HICの有無を確認した。観察領域は、図3(b)に示した「反基準側領域に対応する製品領域R40」における、製品の厚み中心から板厚 $\pm 5.3\%$ の範囲を除く領域R41とした。

[0121] (5) Ca低下量の閾値の決定

図6は、第1実施形態の閾値決定結果を示しており、前記(2)で調査した「タンディッシュ内容鋼のCa濃度 Ca_{TD1} 」ならびに表1-1および表1-2の「スラブのCa濃度 Ca_{S1} 」と、HIC試験結果との関係を示す。また図7は、第2実施形態の閾値決定結果を示しており、前記(2)で調査した「タンディッシュ内容鋼のCa濃度 Ca_{TD1} 」ならびに表3-1、表3-2および表4のスラブの最小Ca濃度 Ca_{min1} と、HIC試験結果との関係を示す。

[0122] 前記図6から、第1実施形態の判定方法ではCa低下量が4ppm以下のとき、HICが発生しなかった。一方、Ca低下量が4ppmを超えたとき、HICが発生した場合と発生しなかった場合とが混在した。この結果から、HICの発生を確実に抑制できるのは、Ca低下量 ≤ 4 ppmのときであることがわかった。そこで、第1実施形態の実施例では、Ca低下量の閾値を4ppm、即ち $Ca_{drop\theta} = 4$ ppmとした。

[0123] また、図7から、第2実施形態の判定方法でも、Ca低下量が4ppm以下のとき、HICが発生しなかった。一方、Ca低下量が4ppmを超えたとき、HICが発生した場合と発生しなかった場合とが混在した。この結果から、HICの発生を確実に抑制できるのは、Ca低下量 ≤ 4 ppmのとき

であることがわかった。そこで、第2実施形態の実施例でも、Ca低下量の閾値を4 ppm、即ち $Ca_{drop\theta} = 4 \text{ ppm}$ とした。

[0124] なお、「Ca低下量の閾値」は強度グレードに関係なく全ての製品から決定している。粗大なCaOによるHICの発生のしやすさは、製品の強度グレードに関係しないためである。

[0125] (6) 判定対象スラブの評価

上記閾値を用いて、表5に示す成分組成の判定対象スラブの耐HIC性を評価した。

[0126] 表5に示す成分組成の鋼を溶製し、連続鑄造により、スラブ厚Dが280 mmであってスラブ幅Wが2100 mmであるスラブを得た。

[0127] 判定対象チャージのタンディッシュ内容鋼のCa濃度 Ca_{TD11} を調査すると共に、判定対象のスラブの最小のCa濃度(Ca_{min11})を求め、判定対象のスラブのCa低下量 Ca_{drop} を上述の通り算出した。そして、上記(5)の第1、2実施形態から求めた閾値 $Ca_{drop\theta} = 4 \text{ ppm}$ を用いて、判定対象のスラブのCa低下量 Ca_{drop} が4 ppm以下のときCaO起因のHICが発生しない、即ち、耐HIC性評価がOKと判断し、Ca低下量 Ca_{drop} が4 ppm超のときCaO起因のHICが発生する、即ち、耐HIC性評価がNGと判断した。この結果を表6に示す。

[0128] 上述の通り、表5に示す成分組成の鋼を溶製し、連続鑄造により鋼片(スラブ)を得た。尚、鑄型内において長径 $3 \mu\text{m}$ 以上の介在物個数が3個/ cm^2 以上になるよう鑄造した。具体的には、該介在物の個数制御は、本実施例では、RHでの環流時間を5分以上45分以下とし、RH環流後Caを添加し、その後15分以上45分以下経過させた。その後、熱間再使用タンディッシュを用いた連続鑄造機において、前チャージの鑄造終了後30分以上60分以下を経過したタンディッシュに溶鋼を満たし、その後にタンディッシュ内の溶鋼に 0.04 kg/ton 以上(上限は 0.50 kg/ton 程度)の金属Alを添加して鑄造を行った。尚、介在物個数密度の測定は、鑄造後10分後における鑄型内から採取したサンプルを用いた。

[0129] 上記鑄型内での介在物個数は、鑄型内より溶鋼サンプルを採取し、SEM (Scanning Electron Microscope、倍率：400倍、視野数：30視野)により観察し、長径が $3\mu\text{m}$ 以上であって、アスペクト比が1.3以上の介在物を融点が 1550°C 以上の介在物とみなして、その個数密度を求めた。表6には、上記方法により鑄型内に上記介在物の個数密度を3個/ cm^2 以上存在させた場合を「OK」、そうでない場合を「NG」と示している。

[0130] その後、上記スラブを、 $1050\sim 1250^{\circ}\text{C}$ となるよう加熱した後、表6の「熱間圧延・冷却方法」の欄に「TMCP」または「QT」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（9～90mm板厚×2000～3500mm幅×12000～35000mm長さ）を得た。前記「TMCP」は、鋼板の表面温度で 900°C 以上、計算により求められる鋼板平均温度が 1000°C 以上の累積圧下率が40%以上であり、かつ1パス当りの圧下率が10%以上であるパスが2パス以上になるよう熱間圧延を行う。その後さらに、 700°C 以上 900°C 未満の累積圧下率が20%以上となるよう熱間圧延を行い、圧延終了表面温度が 850°C となるようにした後、冷却開始表面温度： 950°C から平均冷却速度： $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$ で冷却を開始し、 $350\sim 600^{\circ}\text{C}$ の温度で停止し、更にその後、室温まで空冷する方法である。前記「QT」は、圧延終了表面温度が 850°C 以上となるように熱間圧延した後室温まで空冷し、 850°C 以上 950°C 以下の温度に再加熱して焼入れした後、 $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ で焼き戻し処理を行う方法である。

[0131] そして各鋼板を用いて、下記に示す通り、鋼材中のArガス含有量の測定を行った。また、HIC試験を行って耐HIC性を評価し、更にシャルピー衝撃試験を行って靱性を評価した。これらの結果を表6に示す。

[0132] [鋼材中のArガス含有量の測定]

鋼材表面より切り出した製品板厚×15mm×15mmの試験片を真空チャンバー中に装入し、真空度を $2\times 10^{-5}\text{Torr}$ 以下とした後、三菱マテリ

アル社製 Gーストレートドリル（品番GSDD3000、直径D1：3.0 mm、溝長L3：32 mm、全長：71 mm、刃径：3.0 mm）を用いて鋼板表面より表面下5 mmまで穴あけ加工することにより鋼中のガス成分を抽出し、その後、アネルバ社製 四重極質量分析計（M-101QA-TDM型）（質量数測定範囲：1～100 amu）を用いてガス成分を定量分析した。そして、前記ドリル加工により穴あけされた鋼材の体積に対するAr量の比（ $\mu\text{L}/\text{cm}^3$ ）を求めた。この測定を、鋼板の任意の位置の10箇所で行い、10箇所のうちの最大値を「鋼材中のArガス含有量」とした。

[0133] (HIC試験)

上記鋼板を用い、HIC試験を実施した。該HIC試験はNACE standard TM0284-2003に規定された方法に従って実施した。

[0134] [シャルピー衝撃試験]

鋼板表面下6 mmを中心にASTM A370に従い、板厚方向10 mm×圧延方向10 mmのシャルピー試験片を圧延方向に垂直な方向で10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20℃とし、シャルピー吸収エネルギーおよび脆性破面率を評価した。採取した計10本のシャルピー試験片について、脆性破面率が5%以下のものを抽出した上で、シャルピー吸収エネルギーの値の標準偏差 σ を求め、この標準偏差 σ が20 J以下のものを靱性に優れる、特に靱性のばらつきが小さく、高靱性を確実に達成できると評価した。

[0135]

[表5]

鋼種	成分組成(質量%) 残部は数および不可避不純物																				Ca/S	(Ca-1.25S)/O
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ca	N	O	REM	Zr	B	V	Cu	Ni	Cr	Mo	Nb	Ti	Mg		
1	0.03	0.15	1.42	0.005	0.0002	0.033	0.0015	0.0042	0.0013	0.0015	0.0012	0	0	0.33	0	0	0	0	0.011	0	7.5	0.96
2	0.11	0.45	0.81	0.011	0.0005	0.015	0.0022	0.0048	0.0018	0.0018	0.0009	0	0	0	0.29	0	0	0.027	0.015	0	4.4	0.88
3	0.06	0.35	1.05	0.005	0.0002	0.033	0.0015	0.0042	0.0013	0.0015	0.0012	0	0	0.15	0.15	0.20	0	0.032	0.011	0	7.5	0.96
4	0.06	0.35	1.15	0.004	0.0005	0.025	0.0022	0.0046	0.0018	0.0018	0.0009	0	0	0.12	0.21	0.24	0.09	0.027	0.015	0	4.4	0.88
5	0.11	0.25	1.19	0.003	0.0003	0.025	0.0017	0.0038	0.0013	0.0011	0.0012	0	0	0	0.22	0	0	0.021	0.014	0	5.7	1.02
6	0.08	0.42	0.97	0.008	0.0009	0.057	0.0024	0.0037	0.0016	0	0.0065	0	0	0	0	0	0	0.048	0.007	0	2.7	0.80
7	0.10	0.26	1.01	0.004	0.0007	0.027	0.0027	0.0048	0.0025	0.0071	0	0	0	0	0.11	0.42	0	0.007	0	0	3.9	0.73
8	0.05	0.19	1.22	0.009	0.0009	0.036	0.0017	0.0051	0.0022	0	0	0	0	0	0	0	0	0.041	0	0	1.9	0.26
9	0.09	0.33	0.92	0.011	0.0005	0.029	0.0027	0.0037	0.0011	0	0	0	0	0	0.17	0	0	0.017	0.018	0	5.4	1.89
10	0.06	0.33	1.16	0.005	0.0003	0.031	0.0014	0.0045	0.0016	0.0016	0.0008	0	0	0.15	0.25	0.20	0.09	0	0.013	0	4.7	0.64
11	0.06	0.31	1.45	0.005	0.0003	0.039	0.0018	0.0051	0.0017	0.0018	0.0006	0	0	0.15	0.23	0.23	0.08	0.010	0.013	0	6.0	0.84
12	0.06	0.31	1.13	0.006	0.0003	0.035	0.0014	0.0048	0.0016	0.0019	0.0008	0	0	0.15	0.25	0.26	0.09	0.010	0.012	0	4.7	0.64
13	0.06	0.31	1.14	0.005	0.0009	0.031	0.0015	0.0040	0.0015	0.0016	0.0009	0	0	0.15	0.23	0.20	0.09	0	0.013	0	1.7	0.25
14	0.06	0.31	1.43	0.005	0.0004	0.036	0.0037	0.0036	0.0015	0.0019	0.0009	0	0	0.14	0.24	0.24	0.09	0.011	0.011	0	9.3	2.13

[0136] [表6]

鋼種	熱間圧延・ 冷却方法	タンデマイツシュ内溶鋼のCa濃度 Ca _{TD11} (質量%)	スラブのCa濃度 Ca _{min11} (質量%)	Ca低下量 (ppm)	スラブの 耐HIC性評価	耐HIC試験での 割れの有無	鑄型中の 介在物個数密度	Arガス含有量 ($\mu\text{L}/\text{cm}^3$)	シャルピー吸収エネルギーの 標準偏差 σ (J)
1	TMCP	0.0015	0.0012	3	OK	無し	OK	0.22	17.2
2	TMCP	0.0022	0.0020	2	OK	無し	OK	0.41	11.2
3	TMCP	0.0015	0.0012	3	OK	無し	OK	0.05	8.3
4	TMCP	0.0022	0.0020	2	OK	無し	OK	0.19	6.1
5	TMCP	0.0017	0.0016	1	OK	無し	NG	0.61	76.2
6	TMCP	0.0024	0.0022	2	OK	無し	OK	0.22	16.2
7	TMCP	0.0027	0.0025	2	OK	無し	OK	0.01	6.5
8	TMCP	0.0017	0.0015	2	OK	有り	OK	0.08	8.1
9	TMCP	0.0027	0.0022	5	NG	有り	OK	0.25	24.5
10	QT	0.0014	0.0011	3	OK	無し	OK	0.13	5.5
11	QT	0.0018	0.0015	3	OK	無し	OK	0.21	8.8
12	QT	0.0014	0.0011	3	OK	無し	OK	0.17	7.8
13	QT	0.0015	0.0013	2	OK	有り	OK	0.24	6.1
14	QT	0.0037	0.0030	7	NG	有り	OK	0.09	29.3

[0137] 表5および表6より次のことがわかる。鋼種No. 1～4、6、7および10～12は、規定の成分組成を満たし、かつスラブのCa低下量が閾値以下に抑えられており、耐HIC性に優れた本発明の鋼板である。またこれらの鋼板は、鋼材中のArガス含有量が規定範囲内に抑えられているため、耐HIC性に優れ、かつ優れた靱性が安定して得られている。

[0138] これに対し、鋼種No. 9および14はスラブのCa低下量が閾値を超えているため、スラブの耐HIC性評価はNGであった。また圧延後に行うHIC試験では、鋼板に割れが生じ、耐HIC性に劣ることを確認した。また鋼種No. 9は、鋼板の化学成分組成が本発明の規定を外れた例である。即ち、鋼種No. 9の鋼板は、REMおよびZrが0%であり、かつ、 $(Ca - 1.25S) / O$ の値が規定を外れたため、耐HIC性に劣り、また、靱性のばらつきも大きくなった。鋼種No. 14は $(Ca - 1.25S) / O$ の値が規定を外れたため、耐HIC性に劣り、また、靱性のばらつきも大きくなった。鋼種No. 8および13は、スラブのCa低下量が閾値よりも小さく抑えられているものの、鋼板の化学成分組成が本発明の規定を外れた例である。即ち、No. 8は、REMおよびZrが0%であり、かつ、 (Ca / S) の値が規定を外れているため、耐HIC性に劣った。鋼種No. 13は (Ca / S) の値が規定を外れているため、耐HIC性に劣った。また、鋼種No. 5は鋼材中のArガス含有量が過剰であるため、靱性のばらつきが大きくなった。

[0139] スラブでの耐HIC性評価がOKであった例では、鑄造開始から製品である鋼板、即ち、耐サワー鋼板の出荷までの期間（鑄造→圧延→出荷）が19日であった。これに対し、圧延後に得られた鋼板を用いてHIC試験を行い、耐HIC性を評価した場合には、鑄造開始から出荷までの期間（鑄造→圧延→HIC試験→出荷）が28日と長期間を要した。本実施例では、前記圧延後のHIC試験を省略できたため、鑄造開始から出荷までの期間を28日→19日へ大幅に短縮できた。

[0140] また、スラブでの耐HIC性評価がNGであった例では、スラブの段階で

再溶製を開始したところ、鑄造開始から製品である鋼板、即ち、耐サワー鋼板の出荷までの期間（鑄造→再溶製→圧延→出荷）は54日であった。これに対し、圧延後に得られた鋼板を用いてHIC試験を行い、製品の耐HIC性を評価した結果、評価がNGであった場合は、上記HIC試験を行った後に再溶製を開始したため、鑄造開始から製品である鋼板の出荷までの期間（鑄造→圧延→HIC試験→再溶製→圧延→HIC試験→出荷）が72日と長期間を要した。本実施例では、前記圧延後のHIC試験を省略できたため、再溶製が必要な場合であっても、鑄造開始から出荷までの期間を72日→54日へ大幅に短縮できた。

[0141] 以上のように、本発明によると、圧延後のHIC試験を行うことなく、鋳片であるスラブの段階で耐HIC性を評価できたため、製造リードタイムを大幅に短縮できた。尚、本実施例では、スラブの耐HIC性評価用閾値決定のためのHIC試験と、確認用のHIC試験とが同じであったため、本発明の判定方法は精度が高いといえる。

請求の範囲

[請求項1]

質量%で、

C : 0.02 ~ 0.15 %、

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 : 0 %超 0.0045 %以下を満たし、更に、

REM : 0 %超 0.02 %以下、および

Zr : 0 %超 0.010 %以下

よりなる群から選択される1種以上の元素を含み、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

前記Ca、前記Sおよび前記Oが $(Ca - 1.25S)/O \leq 1.80$ を満たし、

鋼材中のArガス含有量が $0.50 \mu L/cm^3$ 以下であり、

更に、タンディッシュ内容鋼のCa濃度からスラブのCa濃度を差し引いたCa低下量が閾値 $Ca_{drop\theta}$ 以下であり、該閾値 $Ca_{drop\theta}$ は、前記スラブを圧延して得た鋼板に水素誘起割れが発生しない最大のCa低下量であることを特徴とする耐水素誘起割れ性と靱性に優れた鋼板。

[請求項2]

前記閾値 $Ca_{drop\theta}$ は、予め、下記 (i) ~ (iii) の方法で求められた値である請求項1に記載の鋼板。

(i) タンディッシュ内容鋼のCa濃度とスラブのCa濃度を測定し、前記タンディッシュ内容鋼のCa濃度から前記スラブのCa濃度を

差し引いてC a 低下量を算出する。

(i i) 前記スラブと同一の鑄造条件で鑄造したスラブを圧延して得られる鋼板に対して水素誘起割れ試験を行う。

(i i i) 上記 (i) で測定したC a 低下量と、上記 (i i) の水素誘起割れ試験結果とから、水素誘起割れの発生しない最大のC a 低下量を求める。

[請求項3] 前記スラブと同一の鑄造条件で鑄造したスラブは、前記C a 低下量を測定したスラブである請求項2に記載の鋼板。

[請求項4] 前記スラブのC a 濃度は、前記スラブにおいて厚さ方向に異なる2箇所以上の位置でC a 濃度を調査し、得られた2つ以上のC a 濃度のうちの最小のC a 濃度である請求項1～3のいずれかに記載の鋼板。

[請求項5] 前記閾値C a_{drop 0}は4 p p mである請求項1～3のいずれかに記載の鋼板。

[請求項6] 更に他の元素として、質量%で、

B : 0 % 超 0 . 0 0 5 % 以下、

V : 0 % 超 0 . 1 % 以下、

C u : 0 % 超 1 . 5 % 以下、

N i : 0 % 超 1 . 5 % 以下、

C r : 0 % 超 1 . 5 % 以下、

M o : 0 % 超 1 . 5 % 以下、および

N b : 0 % 超 0 . 0 6 % 以下

よりなる群から選択される1種以上の元素を含む請求項1～3のいずれかに記載の鋼板。

[請求項7] 更に他の元素として、質量%で、

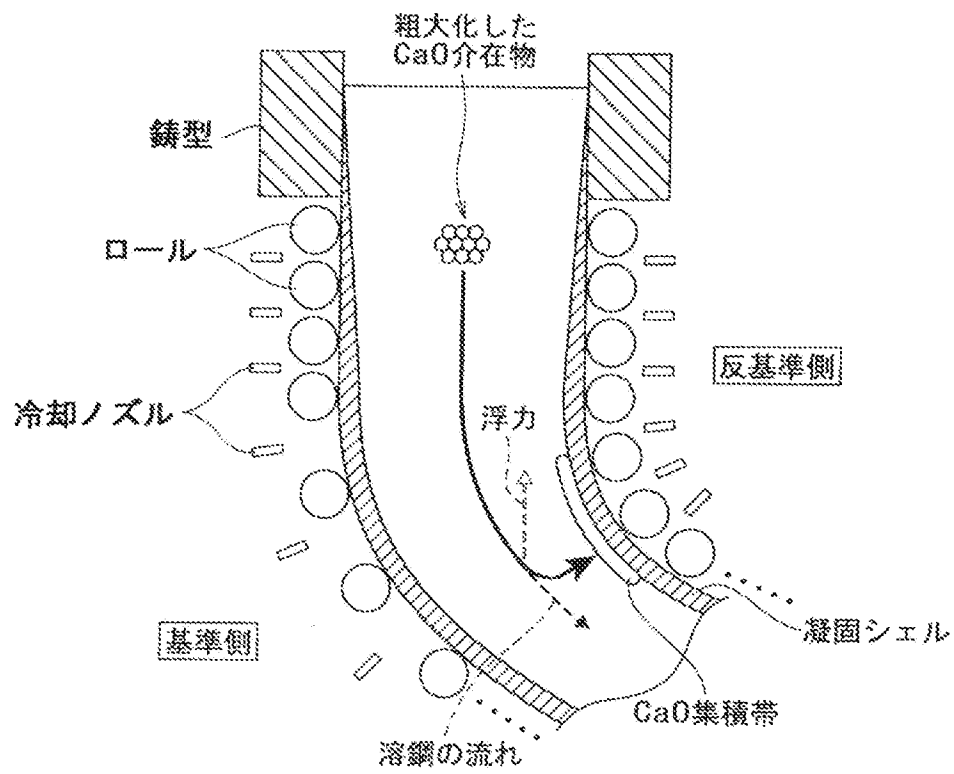
T i : 0 % 超 0 . 0 3 % 以下、および

M g : 0 % 超 0 . 0 1 % 以下

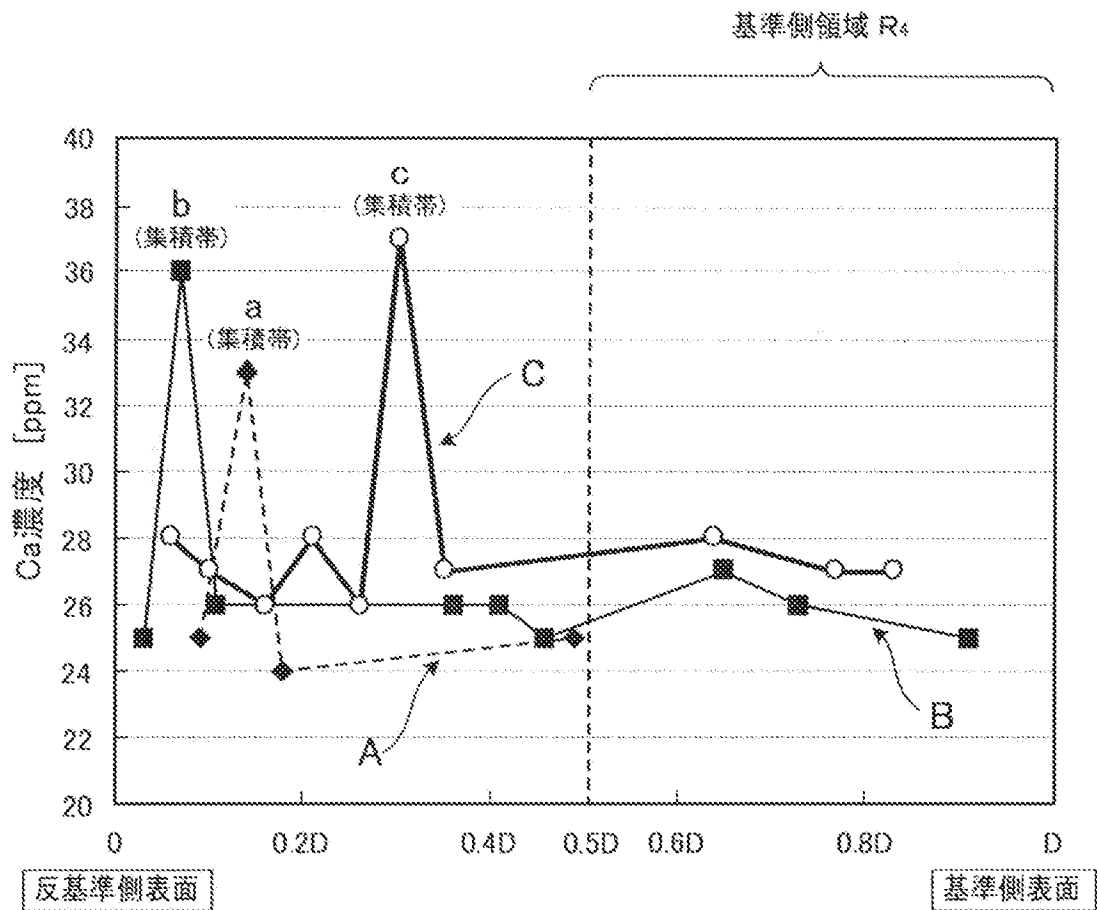
よりなる群から選択される1種以上の元素を含む請求項1～3のいずれかに記載の鋼板。

- [請求項8] ラインパイプ用である請求項1～3のいずれかに記載の鋼板。
- [請求項9] 圧力容器用である請求項1～3のいずれかに記載の鋼板。
- [請求項10] 請求項1～3のいずれかに記載の鋼板で形成されるラインパイプ用
鋼管。

[図1]



[図2]



スラブ(厚さD)の反基準側表面からの厚さ方向距離

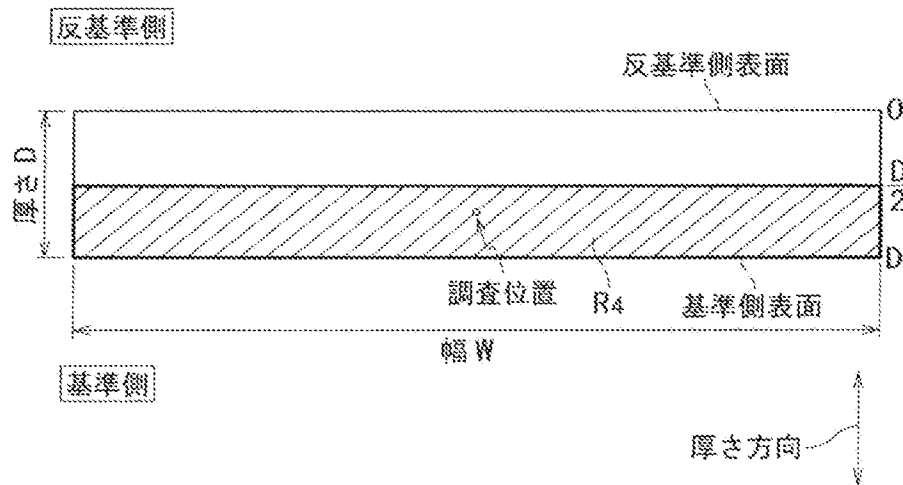
A : 鑄造速度 1.0m/min、吐出孔の角度 下向き30°

B : 鑄造速度 0.8m/min、吐出孔の角度 下向き20°

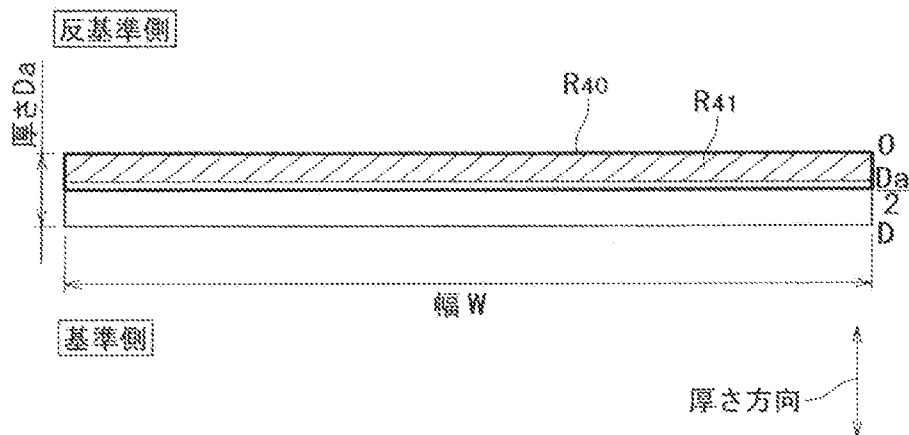
C : 鑄造速度 1.2m/min、吐出孔の角度 下向き35°

[図3]

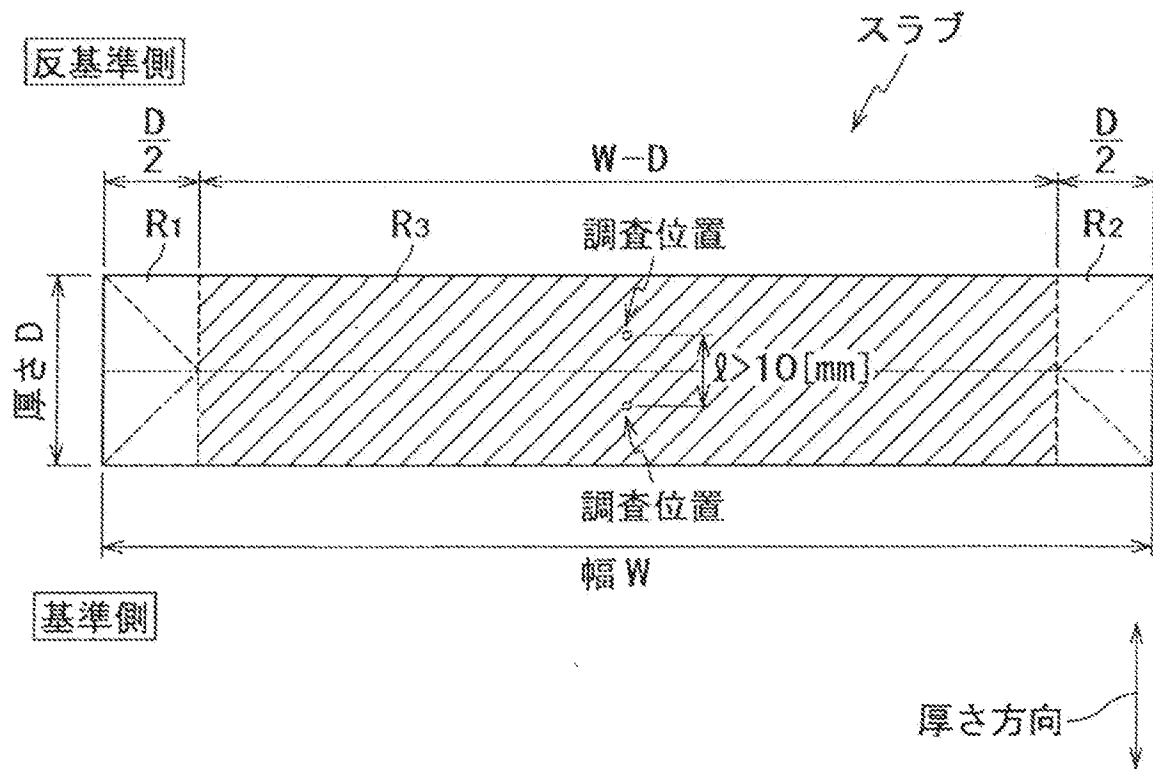
(a) スラブ (圧延前)



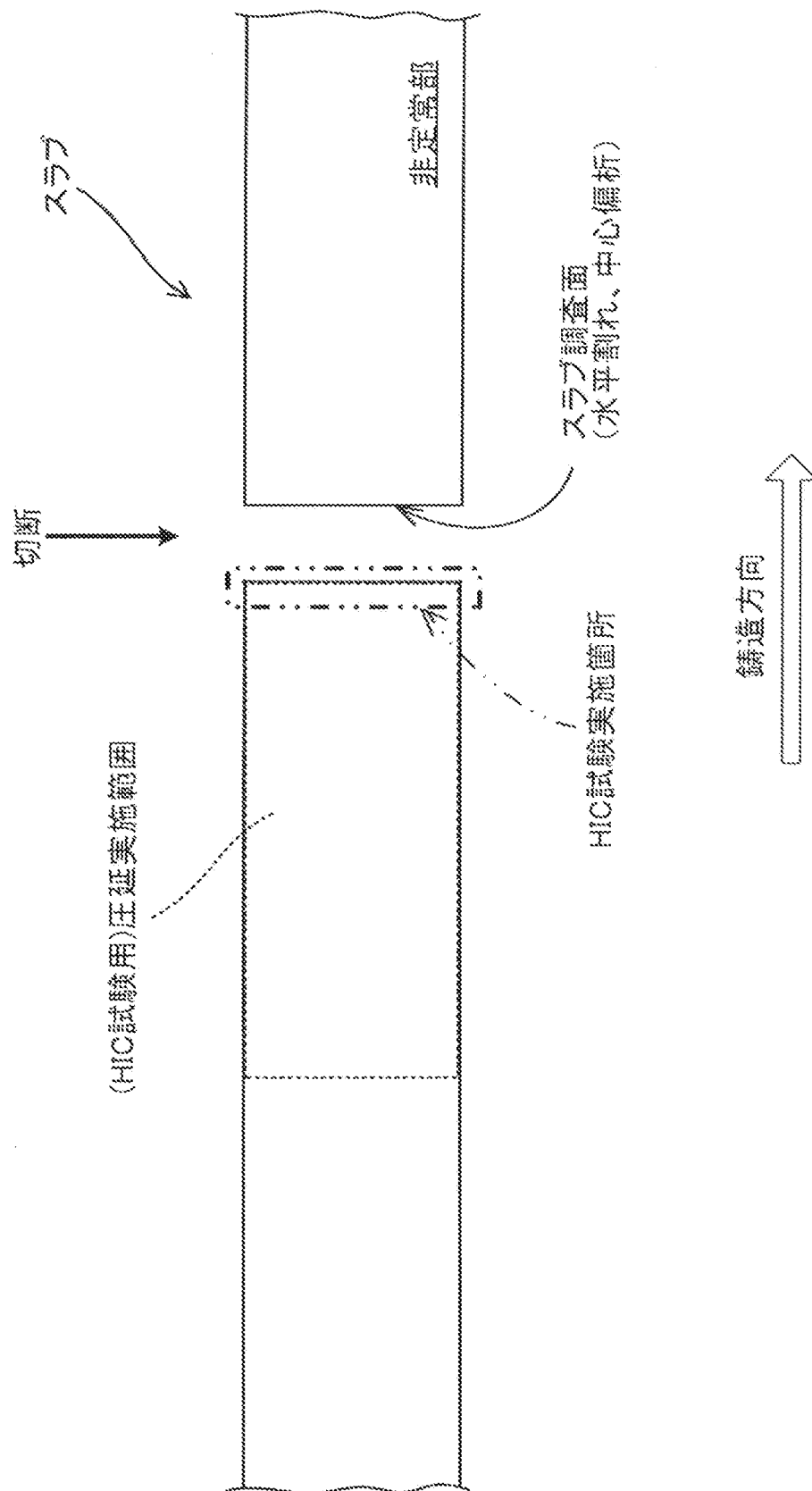
(b) 製品 (圧延後)



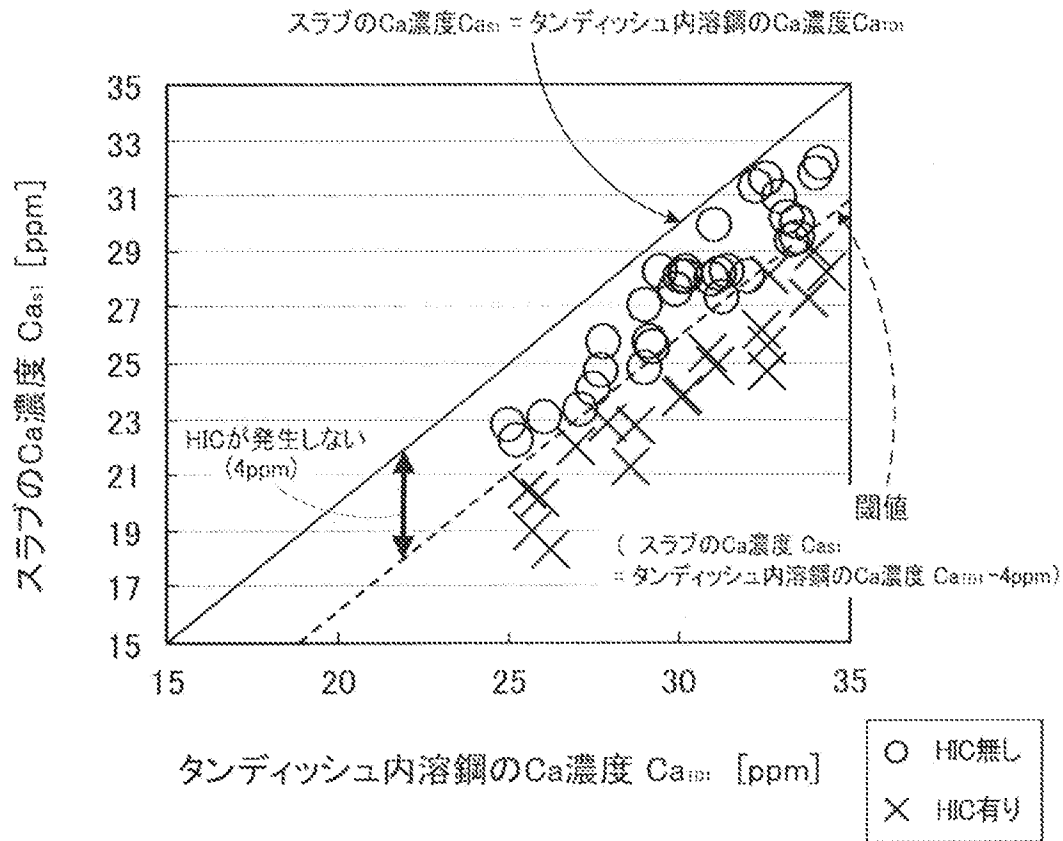
[図4]



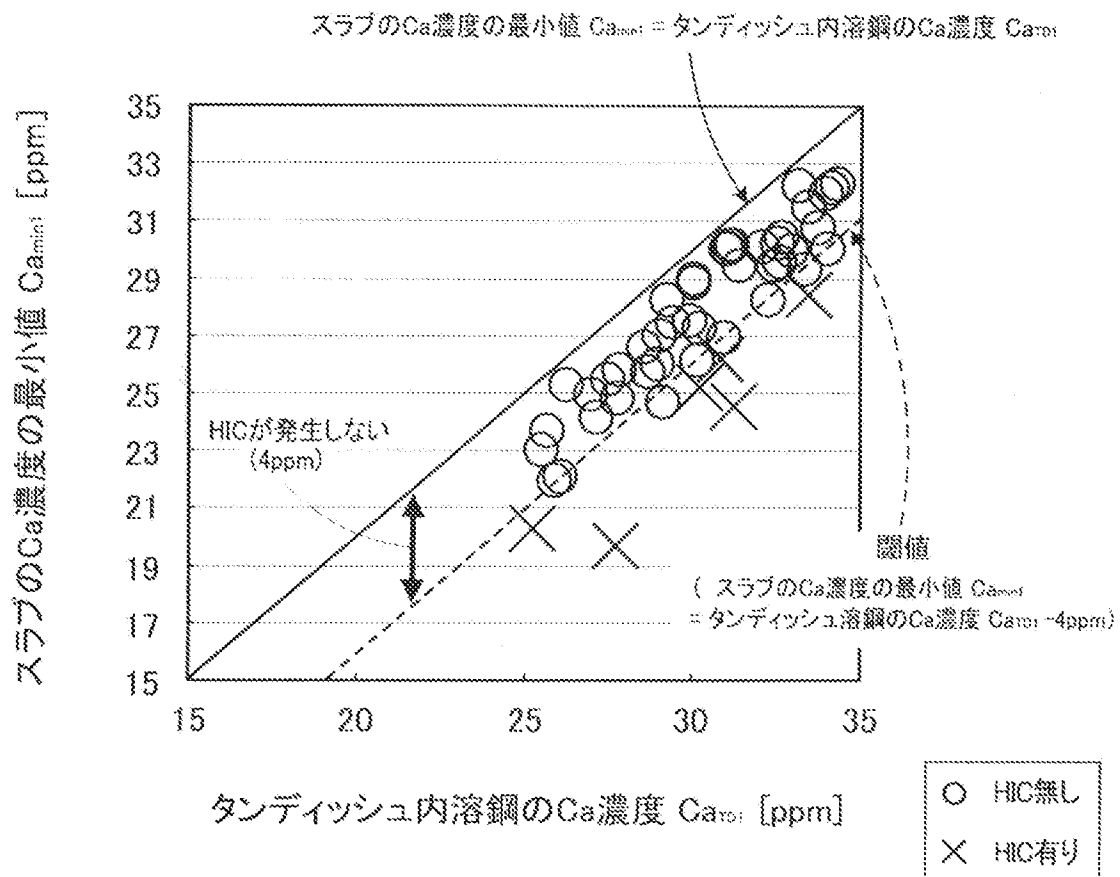
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085871

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C38/14(2006.01)i, C22C38/58(2006.01)i, C21C7/04(2006.01)n, C21D8/02(2006.01)n

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)

C22C38/00-38/60, C21C7/04, C21D8/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	WO 2014/157215 A1 (Kobe Steel, Ltd.), 02 October 2014 (02.10.2014), claims & EP 2980235 A1 claims & CN 105074036 A & JP 2014-208891 A	1-10
A	WO 2014/157165 A1 (Kobe Steel, Ltd.), 02 October 2014 (02.10.2014), claims & EP 2980238 A1 claims & CN 105102652 A & JP 2014-208892 A	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 March 2016 (31.03.16)

Date of mailing of the international search report
12 April 2016 (12.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085871

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 2012-36462 A (Nippon Steel Corp.), 23 February 2012 (23.02.2012), claims; tables 1, 2 (Family: none)	1-10
A	JP 2014-77642 A (JFE Steel Corp.), 01 May 2014 (01.05.2014), claims (Family: none)	1-10
A	JP 2013-124398 A (JFE Steel Corp.), 24 June 2013 (24.06.2013), claims (Family: none)	1-10
A	JP 2013-190319 A (JFE Steel Corp.), 26 September 2013 (26.09.2013), claims (Family: none)	1-10
P, A	WO 2015/002046 A1 (Kobe Steel, Ltd.), 08 January 2015 (08.01.2015), claims & CN 105358724 A & JP 2015-10266 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C22C38/14(2006.01)i, C22C38/58(2006.01)i, C21C7/04(2006.01)n, C21D8/02(2006.01)n

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. C22C38/00-38/60, C21C7/04, C21D8/02

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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	W0 2014/157215 A1（株式会社神戸製鋼所）2014. 10. 02, 請求の範囲 & EP 2980235 A1, Claims & CN 105074036 A & JP 2014-208891 A	1-10
A	W0 2014/157165 A1（株式会社神戸製鋼所）2014. 10. 02, 請求の範囲 & EP 2980238 A1, Claims & CN 105102652 A & JP 2014-208892 A	1-10
A	JP 2012-36462 A（新日本製鐵株式会社）2012. 02. 23, 特許請求の範囲, 表1, 表2（ファミリーなし）	1-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「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

31. 03. 2016

国際調査報告の発送日

12. 04. 2016

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 毅

4 K

9154

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 請求項の番号
A	JP 2014-77642 A (J F E スチール株式会社) 2014. 05. 01, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 1 0
A	JP 2013-124398 A (J F E スチール株式会社) 2013. 06. 24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 1 0
A	JP 2013-190319 A (J F E スチール株式会社) 2013. 09. 26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 1 0
P, A	WO 2015/002046 A1 (株式会社神戸製鋼所) 2015. 01. 08, 請求の範囲 & CN 105358724 A & JP 2015-10266 A	1 - 1 0