

(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
2010年8月26日(26.08.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/095730 A1

- (51) 国際特許分類:
C21D 8/02 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01)
B21B 1/38 (2006.01) C22C 38/14 (2006.01)
B21B 3/00 (2006.01) C22C 38/54 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/052586
- (22) 国際出願日: 2010年2月16日(16.02.2010)
- (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 2009-035659 2009年2月18日(18.02.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社(NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 朝日 均(ASAHI, Hitoshi) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP). 村木太郎(MURAKI, Taro) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP). 澤村 充(SAWAMURA, Mitsuru) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP). 原 卓也(HARA, Takuya) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門3 7森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (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, 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, IS, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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: METHOD OF MANUFACTURING SHEET STEEL FOR SOUR-RESISTANT LINE PIPE

(54) 発明の名称: 耐サワーラインパイプ用鋼板の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a method of manufacturing sheet steel for sour-resistant line pipe having excellent sour resistance that can withstand changes in heating temperature and plate thickness during hot rolling, since the temperature during hot rolling easily decreases when the billet heating temperature drops or the sheet steel is thin. The disclosed steel billets contain C, Si, Mn, Nb, and Ti, while Al, P, and N content is limited. The billets further contain Ca: 0.001-0.004%, there are limitations such that S: not more than 0.0008% and O: not more than 0.0030%, and the Ca, O, and S content meets the condition $[Ca](1 - 124[O])/1.25[S] > 3.0$. The billets are reheated to 1000-1250°C, and then rough milled, finish rolled, and subjected to accelerated cooling. The cooling start temperature (T_c) of the accelerated cooling and the ratio of C content and Mn content $[C/Mn]$ meet the condition $4 \leq T_c \times [C/Mn] \leq 32$, the cooling rate of the accelerated cooling is 10-40°C/s, and the stop temperature is 200-500°C.

(57) 要約: 鋼片の加熱温度を低下させた場合や、鋼板の板厚が薄い場合は、熱間圧延中に温度が低下し易いため、熱間圧延の加熱温度や板厚の変動に対応することが可能な、耐サワー性に優れたラインパイプ用鋼板の製造方法を提供する。C、Si、Mn、Nb、Tiを含有し、Al、P、Nを制限し、更に、Ca: 0.001~0.004%を含有し、S: 0.0008%以下、O: 0.0030%以下に制限し、Ca、O、及び、Sの含有量が、 $[Ca](1 - 124[O])/1.25[S] > 3.0$ を満足する鋼片を、1000~1250°Cに再加熱後、粗圧延、仕上げ圧延、加速冷却を行う。加速冷却の冷却開始温度 T_c と、C量とMn量との比 $[C/Mn]$ が、 $4 \leq T_c \times [C/Mn] \leq 32$ を満足し、加速冷却の冷却速度を10~40°C/s、停止温度を200~500°Cとする。

WO 2010/095730 A1

明 細 書

発明の名称 耐サワーラインパイプ用鋼板の製造方法

技術分野

【 0 0 0 1 】

本発明は、硫化水素（ H_2S ）を含んだ環境における耐水素誘起割れ性、即ち、耐サワー性に優れた鋼板の製造方法に関するものである。

背景技術

【 0 0 0 2 】

硫化水素を含むサワーオイル、サワーガスを輸送するラインパイプに使用される鋼管や、パイプラインの付属設備などに使用される鋼板には、耐サワー性が要求される。なお、耐サワー性とは、硫化水素を含む腐食環境における耐水素誘起割れ性（ HIC 性）である。

【 0 0 0 3 】

耐サワー性は、圧延方向に延伸化した MnS の生成や、クラスター状の介在物の生成によって劣化することが知られている。また、極めて厳しい腐食環境における耐サワー性を向上させるために、 P 、 S 、 O 、 N の含有量を低下させ、 Ca を添加して、 MnS の形態を制御した鋼材を制御圧延し、水冷する方法が提案されている（例えば、特許文献1）。 HIC の基点となる介在物としては、 MnS 以外に、 Nb-Ti-C-N 系介在物があり、鋼材の熱処理条件の適切化によって Nb-Ti-C-N 系介在物を完全固溶する方法が提案されている（例えば、特許文献2）

【 0 0 0 4 】

また、パイプラインの輸送効率の向上や薄肉化によるコスト低減などの観点から、ラインパイプ用鋼板の高強度化が要求されている。このような要求に対して、例えば、X 7 0 程度の強度を有し、金属組織が、板厚方向に均一で、微細なベイナイトである、耐サワー性に優れた鋼板を製造する方法が提案されている（例えば、特許文献 3）。

【 0 0 0 5 】

更に、寒冷地にパイプラインを敷設する際には、ラインパイプ用鋼板の低温靱性を向上させることが必要になる。このような問題に対して、低温靱性と耐サワー性を向上させた高強度鋼板の製造方法が提案されている（例えば、特許文献 4 ～ 6）。これらは、C 量の低減によって硬度の上昇を抑制し、S 量の低減と C a の添加によって M n S の形態を制御し、A l 量の低減によって酸化物の形態を制御し、耐サワー性と低温靱性との両立を図ったものである。一方、一定の炭素量を含むもので、C r の添加により、靱性を低下させずに高強度化を図り、かつ製造条件を特定することによって結晶粒の微細化を図って低温靱性を改善している（特許文献 7）。

先行技術文献

特許文献

【 0 0 0 6 】

特許文献 1 特開昭 6 2 - 1 1 2 7 2 2 号公報

特許文献 2 特開 2 0 0 6 - 6 3 3 5 1 号公報

特許文献 3 特開昭 6 1 - 1 6 5 2 0 7 号公報

特許文献 4 特開平 0 3 - 2 3 6 4 2 0 号公報

特許文献 5 特開平 0 5 - 2 9 5 4 3 4 号公報

特許文献 6 特開平 0 7 - 2 4 2 9 4 4 号公報

特許文献 7 特開平 0 6 - 1 3 6 4 4 0 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

【 0 0 0 7 】

耐サワー性を向上させるためには、ポリゴナルフェライトの生成を抑制することが必要である。そのためには、金属組織がオーステナイト単相である温度（ A_{r3} 点以上）で、熱間圧延後の加速冷却を開始することが望ましい。しかし、鋼片の加熱温度を低下させた場合や、鋼板の板厚が薄い場合は、熱間圧延中に温度が低下して、水冷開始温度が A_{r3} 点未満になり、ポリゴナルフェライトが生成して耐サワー性を損なうことがある。

【 0 0 0 8 】

本発明は、このような問題を解決するものであって、熱間圧延の加熱温度や板厚が変動に対応することが可能な、耐サワー性に優れたラインパイプ用鋼板の製造方法の提供を課題とするものである。

課題を解決するための手段

【 0 0 0 9 】

本発明は、S 及び O の含有量を厳格に制限し、C a を添加して、

$$[C a] (1 - 124 [O]) / 1.25 [S]$$

で表される E S S P 値を高く制御して、硫化物の形態を制御し、熱間圧延後の加速冷却を開始する前の結晶粒径が微細になるように、熱間圧延の温度と圧下比とを制御し、更に、C 量を低く制限し、M n 量を増加するとともに、C 量と M n 量の比 $[C / M n]$ と、加速冷却の開始温度 T_c の関係を規定することにより、冷却開始温度 T_c

が低下しても、ポリゴナルフェライトの生成が抑制され、耐サワー性の劣化が防止され得るという知見に基づいてなされたものであり、その要旨は以下のとおりである。

【0 0 1 0】

(1) 質量%で、

C : 0.01 ~ 0.06、

Si : 0.1 ~ 0.5%、

Mn : 1.0 ~ 1.5%、

Nb : 0.010 ~ 0.040%、

Ca : 0.001 ~ 0.004%、

Ti : 0.005 ~ 0.030%

を含有し、

Al : 0.08%以下、

P : 0.015%以下、

S : 0.0008%以下、

O : 0.0030%以下、

N : 0.0050%以下

に制限し、Ca、O、及び、Sの含有量が、

$$[Ca] (1 - 124 [O]) / 1.25 [S] > 3.0$$

を満足する鋼片を、1000 ~ 1250℃に再加熱後、粗圧延を行い、更に、仕上げ圧延を行い、C量とMn量の比[C/Mn]と、冷却開始温度Tcが、

$$4 \leq Tc \times [C/Mn] \leq 32$$

を満足するように、冷却速度が10 ~ 40℃/sの加速冷却を、前記冷却開始温度Tcから開始し、200 ~ 500℃で該加速冷却を停止することを特徴とする耐サワーラインパイプ用鋼板の製造方法

。

【 0 0 1 1 】

(2) 仕上げ温度を 8 0 0 ℃ 以上とし、9 5 0 ℃ 以下の圧下比 R を 3 . 1 2 5 超として、前記仕上げ圧延を行い、該仕上げ圧延の圧下比 R と冷却開始温度 T c が、

$$20 / (R - 3) + 640 \leq T_c \leq 800$$

を満足することを特徴とする上記 (1) に記載の耐サワーラインパイプ用鋼板の製造方法。

【 0 0 1 2 】

(3) 前記冷却開始温度 T c が、6 5 0 ~ 8 0 0 ℃ の範囲内であることを特徴とする上記 (1) 又は (2) に記載の耐サワーラインパイプ用鋼板の製造方法。

【 0 0 1 3 】

(4) 前記鋼片が、更に、質量%で、
N i : 0 . 5 % 以下、
C u : 0 . 5 % 以下、
C r : 0 . 5 % 以下、
M o : 0 . 3 % 以下、
の 1 種又は 2 種以上を含有することを特徴とする上記 (1) 又は (2) に記載の耐サワーラインパイプ用鋼板の製造方法。

【 0 0 1 4 】

(5) 前記鋼片が、更に、質量%で、
V : 0 . 1 0 % 以下
を含有することを特徴とする上記 (1) 又は (2) に記載の耐サワーラインパイプ用鋼板の製造方法。

【 0 0 1 5 】

(6) 前記鋼片が、更に、質量%で、
B : 0 . 0 0 2 0 % 以下

を含有することを特徴とする上記（１）又は（２）に記載の耐サワーラインパイプ用鋼板の製造方法。

【００１６】

（７）前記鋼片が、更に、質量％で、
Mg：０．０１％以下、
の一方又は双方を含有することを特徴とする上記（１）又は（２）
に記載の耐サワーラインパイプ用鋼板の製造方法。

発明の効果

【００１７】

本発明によれば、熱間圧延の加熱温度、板厚が変動した場合であっても、耐サワー性に優れたラインパイプ用鋼板を提供することが可能になる。

発明を実施するための形態

【００１８】

本発明者らは、Ca、S、及び、Oの含有量から、

$$[Ca] (1 - 124 [O]) / 1.25 [S]$$

によって求められるESSP値を制御した鋼板を製造し、耐サワー性を評価した。

【００１９】

耐サワー性は、NACE（National Association of Corrosion and Engineer）のTM0284に準拠した試験を行い、HIC（水素誘起割れ）の発生の有無によって評価した。HIC破面率が５％程度以下であれば、耐サワー特性が良好であるとされる。

【００２０】

NACE試験は、５％NaCl溶液＋０．５％酢酸、pH 2.7

の溶液中に硫化水素ガスを飽和させて、96時間後に割れが生成するかどうかを調査する試験方法である。HICが発生した試料の組織を調査した結果、耐サワー性が劣化した鋼板には、ポリゴナルフェライトが生成していることが解った。

【0021】

更に、鋼板の組織と、製造条件との関係を整理した結果、加速冷却の開始温度を低下させても、ポリゴナルフェライトが生成しない鋼板は、定性的には、C量が多く、Mn量が少ないものであることが解った。

【0022】

そこで、本発明者らは、C量とMn量の比 $[C/Mn]$ を低下させると、加速冷却の冷却開始温度 T_c を低下させることができると考え、試験データを整理した。その結果、 T_c と $[C/Mn]$ が、

$$4 \leq T_c \times [C/Mn] \leq 32$$

との関係を満足すれば、ポリゴナルフェライトを生成させることなく、冷却開始温度 T_c を低下させることが可能であるという知見を得るに至った。

【0023】

更に、本発明者らは、950℃以下、仕上げ圧延までの圧下比を3.125超として鋼板を製造し、圧下比と冷却開始温度 T_c の関係について調査した。その結果、圧下比を高くすると、結晶粒径が微細化し、冷却開始温度 T_c を低下させても、金属組織が層状組織にはならず、耐サワー性が向上することが解った。

【0024】

そこで、本発明者らは、仕上げ圧延の条件及び加速冷却の冷却開始温度 T_c と、耐サワー性の関係について、試験データを整理した。その結果、

$$20 / (R - 3) + 640 \leq Tc \leq 800$$

との関係を満足すれば、金属組織が層状組織にならず、良好な耐サワー性を得られるという知見を得るに至った。

【0025】

以下、本発明について、詳細に説明する。なお、以下、％は、質量％を意味する。

【0026】

C : 0.01 ~ 0.06 %

C : Cは鋼の強度を向上させる元素であり、その有効な下限として0.01%以上の添加が必要である。一方、C量を増やすと、炭化物の生成が促進されて、耐HIC性が損なわれるので、本発明では、低炭素化を図っている。HIC性、溶接性、靱性等の低下を抑制するには、C量を0.06%以下、好ましくは0.05%以下、より好ましくは0.038%以下とするとよい。

【0027】

Si : 0.1 ~ 0.5 %

Si : Siは脱酸元素であり、0.1%以上の添加が必要である。一方、Si量が0.5%を超えると、溶接熱影響部（HAZ）の靱性が低下するので、上限を0.5%とする。好ましい範囲は、0.15 ~ 0.35%である。

【0028】

Mn : 1.0 ~ 1.5 %

Mn : Mnは、強度及び靱性を向上させる元素であり、1.0%以上の添加が必要である。一方、Mnは、MnSを生成して、耐サワー性を劣化させる元素であるため、HICを抑制するには、Mn量の上限を1.5%とすることが必要である。好ましい範囲は、1.1 ~ 1.4%である。

【 0 0 2 9 】

N b : 0 . 0 1 0 ~ 0 . 0 4 0 %

N b : N b は、未再結晶温度域を拡大して結晶粒径を微細化し、炭化物、窒化物を形成し、強度の向上に寄与する元素であり、0 . 0 1 0 % 以上の添加が必要である。一方、本発明では、粗大な炭化物の生成を防止することが極めて重要であり、上限を0 . 0 4 0 % 以下にすることが必要である。N b の好ましい範囲は、0 . 0 1 1 ~ 0 . 0 2 5 % であり、更に好ましい範囲は、0 . 0 1 2 ~ 0 . 0 2 0 % である。

【 0 0 3 0 】

C a : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 0 4 %

C a : C a は硫化物 C a S を生成し、圧延方向に伸長する M n S の生成を抑制し、耐 H I C 性の改善に顕著に寄与する元素である。C a の添加量が0 . 0 0 1 % 未満では、効果が得られないため、下限を0 . 0 0 1 % とする。一方、C a の添加量が0 . 0 0 4 % を超えると、酸化物が集積し、耐 H I C 性を損なうので、上限を0 . 0 0 4 % とする。好ましい範囲は、0 . 0 0 2 5 ~ 0 . 0 0 3 5 % である。

【 0 0 3 1 】

T i : 0 . 0 0 5 ~ 0 . 0 3 0 %

T i : T i は、脱酸剤や窒化物形成元素として結晶粒の細粒化に利用される元素であり、0 . 0 0 5 % 以上を添加する必要がある。一方、T i を過剰に添加すると、粗大な窒化物の形成によって、靱性が低下するので、上限を0 . 0 3 0 % とする。好ましい範囲は、0 . 0 1 0 ~ 0 . 0 2 0 % である。

【 0 0 3 2 】

A l : 0 . 0 8 % 以下

A 1 : A 1 は脱酸元素であるが、添加量が 0.08% を超えると、A 1 酸化物の集積クラスターが生成し、耐サワー性を損なうため、0.08% 以下に制限する。また、靱性が要求される場合には、A 1 量を 0.03% 以下にすることが好ましい。更に好ましい A 1 量の上限は 0.01% である。A 1 量の下限は特に限定しないが、溶鋼中の酸素量を低減させるためには、0.0005% 以上添加することが好ましい。

【0033】

P : 0.015% 以下

P : P は不純物であり、含有量が 0.015% を超えると、耐 H I C 性を損なうことになる。したがって、P の含有量の上限を 0.015% とする。

【0034】

S : 0.0008% 以下

S : S は、熱間圧延時に圧延方向に延伸する M n S を生成して、耐 H I C 性を低下させる元素である。したがって、本発明では、S 量を低減することが必要であり、上限を 0.0008% とする。S 量は、少ないほど好ましいが、0.0001% 未満にすることは困難である。また、製造コストの観点からも、0.0001% 以上にすることが好ましい。

【0035】

O : 0.0030% 以下

O : O は不純物であり、酸化物の集積を抑制して耐 H I C 性を向上させるためには、上限を 0.0030% とすることが必要である。酸化物の生成を抑制して、靱性を向上させるためには、O 量を 0.0020% 以下とすることが好ましい。

【0036】

N : 0 . 0 0 5 0 % 以下

N : N は、不純物であり、N の含有量が 0 . 0 0 5 0 % を超えると、T i と N b の炭窒化物が集積し易くなり、耐 H I C 性を損なう。したがって、N 量の上限を 0 . 0 0 5 0 % とする。なお、靱性などが要求される場合には、T i N の粗大化を抑制するため、N 量を 0 . 0 0 3 5 % 以下にすることが好ましい。また、T i N、N b N などの窒化物を利用し、加熱時のオーステナイト粒径の微細化を図る場合は、0 . 0 0 1 0 % 以上の N を含有させることが好ましい。

【0037】

$[Ca] (1 - 124 [O]) / 1.25 [S] > 3.0$

本発明では、 $[Ca] (1 - 124 [O]) / 1.25 [S]$ 、即ち、ESSP 値を大きくすることが必要である。ESSP 値は、Ca が酸化物を形成することを考慮し、Ca S を生成させるために必要な、S 量に対する Ca 量の比である。Ca を添加して、Ca S を形成させて、S を固定するためには、ESSP 値を 3.0 超とすることが必要である。

【0038】

なお、S 量が 0 になると、ESSP 値は無限大になるが、この場合、Mn S の生成は有り得ない。したがって、Ca 量が上述の範囲内にあれば、ESSP 値の上限を規定する必要はない。

【0039】

本発明においては、強度及び靱性を改善する元素として、Ni、Cu、Cr、Mo、V、B のうち、1 種又は 2 種以上の元素を添加することが好ましい。

【0040】

Ni : 0 . 5 % 以下

Ni : Ni は、靱性及び強度の改善に有効な元素であり、耐食性

の向上にも寄与するため、0.01%以上の添加が好ましい。一方、Niは高価な元素であり、製造コストを削減するためには、上限を、0.5%に制限することが好ましい。

【0041】

Cu : 0.5%以下

Cu : Cuは、強度の上昇に有効な元素であり、耐食性の向上にも寄与するので、0.01%以上の添加が好ましい。一方、Cuも高価な元素であり、製造コストを削減するためには、上限を、0.5%に制限することが好ましい。

【0042】

Cr : 0.5%以下

Cr : Crは、強度の上昇に有効な元素であり、0.01%以上の添加が好ましい。一方、多量に添加すると、焼入れ性が高くなり、靱性が低下することがあるので、上限は、0.5%が好ましい。

【0043】

Mo : 0.3%以下

Mo : Moは、焼入れ性を向上させると同時に、炭窒化物を形成し強度を改善する元素であり、その効果を得るためには、0.01%以上の添加が好ましい。一方、Moは、高価な元素であり、製造コストを削減するために、上限を0.30%にすることが好ましい。また、鋼の強度が上昇すると、HIC性及び靱性が低下することがあるので、好ましい上限は、0.20%である。

【0044】

V : 0.10%以下

V : Vは、炭化物、窒化物を形成し、強度の向上に寄与する元素であり、添加効果を得るためには、0.01%以上の添加が好ましい。一方、0.10%を超えるVを添加すると、靱性の低下を招く

ことがあるので、上限は、0.10%が好ましい。

【0045】

B : 0.0020%以下

B : Bは、鋼の粒界に偏析して焼入れ性の向上に著しく寄与する元素である。この添加効果を得るには、0.0001%以上のBの添加が好ましい。一方、Bを過剰に添加すると、粒界への偏析が過剰になり、靱性の低下を招くことがあるので、上限は、0.0020%が好ましい。

【0046】

Mg : 0.01%以下

Mg : Mgは、脱酸剤及び脱硫剤として作用する元素であり、特に、微細な酸化物を生じて、粒径の粗大化を抑制するので、靱性の向上に有効である。この添加効果を得るには、0.0001%以上の添加が好ましい。一方、Mgを0.01%超添加すると、酸化物が凝集、粗大化し易くなり、HIC性や靱性を低下させることがあるので、上限は、0.01%が好ましい。

【0047】

上記の成分を含有する鋼は、製鋼工程で溶製後、連続鑄造により鋼片とし、鋼片を加熱し、粗圧延と仕上げ圧延からなる厚板圧延を施して、鋼板とされる。

【0048】

加熱温度 : 1000~1250℃

鋼片の加熱温度が1000℃未満であると、鋼片に析出したNbCが固溶せず、粗大なNbCが鋼板に残存し、耐サワー性が低下する。一方、鋼片の加熱温度が1250℃を超えると、鋼板の結晶粒径が粗大になり、仕上げ圧延後の金属組織が層状組織となり、耐サワー性が低下する。したがって、鋼片の加熱温度は、1000~1

250℃の範囲内とする。

【0049】

仕上げ圧延後には、加速冷却を行う。加速冷却は、仕上げ圧延後、直ちに行うことが好ましい。しかし、鋼板の板厚が薄くなると、温度が低下し易くなる。そのため、本発明では、加速冷却の条件は、ポリゴナルフェライトの生成を抑制し、フェライトと低温変態相（ベイナイトやマルテンサイト）の層状組織となることを防止するため、極めて重要である。

【0050】

加速冷却の冷却開始温度 T_c ：

加速冷却は、鋼板の組織を微細なアシキュラーフェライトやベイニティックフェライトにするために行うものである。加速冷却の冷却開始温度が低下すると、ポリゴナルフェライト変態が促進される。一方、C量の低減及びMn量の増加により、ポリゴナルフェライト変態は抑制される。

【0051】

そのため、本発明では、ポリゴナルフェライトの生成を抑制し、かつ、加速冷却の冷却開始温度を低下させるために、C量とMn量の比 $[C/Mn]$ と、冷却開始温度 T_c （℃）の積： $T_c \times [C/Mn]$ を、32以下とする。なお、加速冷却の開始温度 T_c を低下させるという観点では、 $T_c \times [C/Mn]$ の上限は、30が好ましく、27が更に好ましい。

【0052】

一方、冷却開始温度 T_c が低くなり過ぎると、本発明の成分組成の範囲内で $[C/Mn]$ を低下させても、ポリゴナルフェライトの生成を避けられないので、 $T_c \times [C/Mn]$ の下限は4とする。また、ポリゴナルフェライトの生成を抑制するためには、 $T_c \times [$

C/Mn] は、4.5以上が好ましく、更に好ましくは、10以上である。

【0053】

なお、加速冷却の冷却開始温度が650℃未満になると、ポリゴナルフェライトの生成が促進されるので、耐サワー性を確保するためには、加速冷却の冷却開始温度を650℃以上とすることが好ましい。

【0054】

一方、耐サワー性を向上させるためには、熱間圧延の仕上げ温度を、900～800℃程度に低下させ、組織を均質化することが好ましい。加速冷却の冷却開始温度は、熱間圧延の仕上げ温度以下になるので、加速冷却の冷却開始温度を、800℃以下にすることが好ましい。

【0055】

加速冷却の冷却速度：10～40℃/s

加速冷却は、鋼板の組織を微細なアシキュラーフェライトやベイニティックフェライトにするために行うものである。ポリゴナルフェライト変態を抑制し、パーライトの生成を防止するには、冷却速度を10℃/s以上にすることが必要である。

【0056】

一方、加速冷却の冷却速度が40℃/sを超えると、マルテンサイトが過剰に生成して、硬度が不均一になり、耐サワー性及び靱性が低下する。したがって、加速冷却の冷却速度は10～40℃/sとする。なお、冷却速度は鋼板の板厚中心での速度である。

【0057】

加速冷却の停止温度：200～500℃

加速冷却の停止温度は、マルテンサイトの生成を抑制するために

、200～500℃の範囲内とする。ポリゴナルフェライト変態を抑制し、パーライトの生成を防止するには、加速冷却の停止温度を500℃以下にすることが必要である。

【0058】

一方、加速冷却の停止速度が200℃未満になると、マルテンサイトが過剰に生成して、硬度が不均一になり、耐サワー性及び靱性が低下する。

【0059】

更に、層状組織の生成を抑制するには、仕上げ圧延の温度、圧下比、圧延後の加速冷却の冷却開始温度を制御することが好ましい。

【0060】

仕上げ温度：800℃以上

熱間圧延の仕上げ温度は、組織を均質にするために、800℃以上とすることが好ましい。これは、成分組成によっては、800℃未満でフェライトが生成して、圧延後の鋼板の組織が層状になり、耐サワー性が損なわれることがあるからである。また、仕上げ圧延の条件によっては、鋼板に加工フェライトが残存し、靱性が損なわれることがある。

【0061】

950℃以下の圧下比R：3.125超

仕上げ圧延では、結晶粒径を微細化するために、圧延温度と圧下比とを制御することが必要である。特に、低温での圧下比を大きくして、仕上げ圧延を行うことにより、鋼板の組織を微細にすることができる。圧延温度が950℃を超えている場合、再結晶が生じるので、950℃以下での圧下比Rが重要である。

【0062】

また、950℃以下での圧下比が、3.125以下であると、組

織が均質にならず、耐サワー性が低下することがある。したがって、950℃以下、仕上げ圧延が終了するまでの圧下比を3.125超とすることが好ましく、4以上が更に好ましい。950℃以下での圧下比の上限は規定しないが、スラブ厚及び仕上げ圧延後の板厚を考慮すると、20が好ましい上限である。950℃以下から仕上げ圧延が終了するまでの圧下比は、950℃における板厚に対する圧延後の板厚の比である。

【0063】

$$20 / (R - 3) + 640 \leq T_c \leq 800$$

本発明では、熱間圧延後、そのまま加速冷却を行うため、加速冷却の冷却開始温度は、熱間圧延の仕上げ温度以下になる。耐サワー性を向上させるためには、熱間圧延の仕上げ温度を900～800℃程度に低下させることが好ましい。したがって、加速冷却の冷却開始温度も、800℃以下にすることが好ましい。

【0064】

一方、仕上げ圧延の圧下比を大きくすると、板厚が薄くなるため、加速冷却の開始が遅れ、冷却開始温度が低下する。しかし、仕上げ圧延の圧下比の増大により、結晶粒径が微細化するため、冷却開始温度が低下しても、層状組織になることを防止することができる。そのため、圧下比を高め、冷却開始温度 T_c を低下させれば、耐サワー性に優れた薄手の鋼板を製造する際の製造条件の許容範囲が広がることになる。

【0065】

したがって、950℃以下、仕上げ圧延までの圧下比 R と冷却開始温度 T_c の関係が、

$$20 / (R - 3) + 640 \leq T_c \leq 800$$

との関係を満足すれば、金属組織が層状組織にならず、良好な耐サ

ワー性が得られ、しかも、製造条件の許容範囲を広げることができる。

実施例

【0066】

表1に示す化学成分を有する鋼を転炉、二次精錬で溶製し、連続鋳造で250mm厚の鋼片を製造した。得られた鋼片を表2に示す条件で熱間圧延を行い、鋼板とした。製造後の鋼板のHIC性をNACE試験によって評価した。NACE試験の条件は、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、浸漬時間を96時間とし、割れの有無を観察し、HIC破面率(CAR)を測定した。

【0067】

結果を表2に示す。No. 1～11は、鋼板の成分及び製造条件が本発明の範囲内であり、CARが5%以下となり、良好な耐サワー性を有している。一方、No. 12は、ESSP値が本発明の範囲よりも低く、耐サワー性が低下した例である。また、No. 13及び14は、C量が多く、 $T_c \times [C/Mn]$ も大きくなり、耐HIC性が低下した例である。No. 15は、冷却開始温度が低く、耐サワー性が劣化した例である。

【0068】

表 1

	C	Si	Mn	P	S	Nb	Ti	Al	O	N	Ca	Ni	Cu	Cr	Mo	V	B	Mg	ESSP
A	0.038	0.16	1.45	0.006	0.0003	0.015	0.018	0.036	0.0008	0.0031	0.0036								6.7
B	0.043	0.31	1.29	0.007	0.0004	0.012	0.011	0.025	0.0011	0.0028	0.0033	0.19		0.033					5.4
C	0.033	0.18	1.31	0.011	0.0006	0.034	0.016	0.002	0.0017	0.0042	0.0024				0.12			0.0025	2.2
D	0.045	0.11	1.25	0.012	0.0005	0.022	0.012	0.005	0.0021	0.0021	0.0026	0.26	0.28			0.04			2.7
E	0.024	0.19	1.05	0.008	0.0005	0.017	0.019	0.045	0.0015	0.0019	0.0028						0.0012		3.3
F	0.031	0.34	1.33	0.005	0.0007	0.036	0.015	0.027	0.0024	0.0025	0.0029			0.24	0.18				3.3
X	0.035	0.17	1.28	0.004	0.0007	0.018	0.017	0.018	0.0028	0.0028	0.0016	0.21							1.8
Y	0.074	0.18	1.26	0.008	0.0005	0.011	0.016	0.034	0.0021	0.0037	0.0025					0.05			4.0

【 0 0 6 9 】

表 2

No.	鋼	スラブ厚 mm	加熱温度 ℃	移送厚 mm	板厚 mm	仕上温度 ℃	圧下比	冷却開始温度 T _c ℃	冷却速度 ℃/s	冷却停止 ℃	T _c × [C/Mn]	20/ (R-3) +640	CAR %	備考
1	A	250	1210	80	10.6	910	7.5	690	20	230	18.1	644	0%	発明例
2	A	250	1150	110	18	910	6.1	790	20	410	20.7	646	0%	
3	A	250	1210	110	12.7	890	8.7	770	30	460	20.2	644	0%	
4	B	300	1100	60	10.7	880	5.6	720	15	260	24.0	648	0%	
5	B	300	1100	60	10.7	870	5.6	720	30	450	24.0	648	0%	
6	B	300	1100	60	10.7	880	5.6	780	15	400	26.0	648	0%	
7	C	300	1150	60	14	870	4.3	780	20	320	19.6	656	2%	
8	D	250	1210	80	8.2	880	9.8	660	30	320	23.8	643	3%	
9	E	250	1210	120	11.8	860	10.2	650	30	390	14.9	643	3%	
10	F	250	1210	110	14	900	7.9	680	15	470	15.8	644	2%	
11	F	250	1150	110	19	910	5.8	720	15	440	16.8	647	3%	比較例
12	X	250	1210	110	12.7	850	8.7	750	30	340	20.5	644	11%	
13	Y	250	1210	110	12.7	850	8.7	740	30	360	43.5	644	9%	
14	Y	250	1210	110	12.7	850	8.7	660	30	340	38.8	644	10%	
15	C	300	1210	60	14	850	4.3	620	20	200	15.6	656	8%	

圧下比は950℃以下、仕上げ圧延終了までの圧下比である。

産業上の利用可能性

【 0 0 7 0 】

前述したように、本発明によれば、熱間圧延の加熱温度、板厚が変動した場合であっても、耐サワー性に優れたラインパイプ用鋼板を提供することが可能になる。したがって、本発明は、産業上の貢献が極めて顕著であり、産業上の利用可能性が大きいものである。

請 求 の 範 囲

請求項 1

質量％で、

C : 0.01 ~ 0.06、

Si : 0.1 ~ 0.5 %、

Mn : 1.0 ~ 1.5 %、

Nb : 0.010 ~ 0.040 %、

Ca : 0.001 ~ 0.004 %、

Ti : 0.005 ~ 0.030 %

を含有し、

Al : 0.08 % 以下、

P : 0.015 % 以下、

S : 0.0008 % 以下、

O : 0.0030 % 以下、

N : 0.0050 % 以下

に制限し、Ca、O、及び、Sの含有量が、

$$[Ca] (1 - 124 [O]) / 1.25 [S] > 3.0$$

を満足する鋼片を1000 ~ 1250℃に再加熱後、粗圧延を行い、更に、仕上げ圧延を行い、C量とMn量との比 $[C/Mn]$ と冷却開始温度 T_c とが、

$$4 \leq T_c \times [C/Mn] \leq 32$$

を満足するように、冷却速度が10 ~ 40℃/sの加速冷却を、前記冷却開始温度 T_c から開始し、200 ~ 500℃で該加速冷却を停止することを特徴とする耐サワーラインパイプ用鋼板の製造方法。

請求項 2

仕上げ温度を 800℃以上とし、950℃以下の圧下比 R を 3.125 超として、前記仕上げ圧延を行い、該仕上げ圧延の圧下比 R と冷却開始温度 T_c とが、

$$20 / (R - 3) + 640 \leq T_c \leq 800$$

を満足することを特徴とする請求項 1 に記載の耐サワーラインパイプ用鋼板の製造方法。

請求項 3

前記冷却開始温度 T_c が、650～800℃の範囲内であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の耐サワーラインパイプ用鋼板の製造方法。

請求項 4

前記鋼片が、更に、質量％で、
Ni : 0.5% 以下、
Cu : 0.5% 以下、
Cr : 0.5% 以下、
Mo : 0.3% 以下、
の 1 種又は 2 種以上を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の耐サワーラインパイプ用鋼板の製造方法。

請求項 5

前記鋼片が、更に、質量％で、
V : 0.10% 以下
を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の耐サワーラインパイプ用鋼板の製造方法。

請求項 6

前記鋼片が、更に、質量％で、

B : 0 . 0 0 2 0 % 以下

を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の耐サワーラインパイプ用鋼板の製造方法。

請求項 7

前記鋼片が、更に、質量％で、

M g : 0 . 0 1 % 以下、

の一方又は双方を含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の耐サワーラインパイプ用鋼板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052586

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C21D8/02(2006.01)i, B21B1/38(2006.01)i, B21B3/00(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, C22C38/14(2006.01)i, C22C38/54(2006.01)i

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)

C21D8/02, B21B1/38, B21B3/00, C22C38/00-38/60

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 A	JP 7-242944 A (Nippon Steel Corp.), 19 September 1995 (19.09.1995), Steel 20 (Family: none)	1, 3-7 2
X	JP 7-173536 A (Nippon Steel Corp.), 11 July 1995 (11.07.1995), Steels 2, 3, 5, 6, 11, 12 (Family: none)	4-7
X	JP 7-109519 A (Nippon Steel Corp.), 25 April 1995 (25.04.1995), Steels 5, 8 (Family: none)	4-7

☒ 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
18 May, 2010 (18.05.10)

Date of mailing of the international search report
25 May, 2010 (25.05.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052586

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 6-136440 A (Nippon Steel Corp.), 17 May 1994 (17.05.1994), Steel 11 (Family: none)	4-7
X	JP 6-25743 A (Nippon Steel Corp.), 01 February 1994 (01.02.1994), Steels 13, 15, 17 (Family: none)	4, 6, 7
X	JP 6-25742 A (Nippon Steel Corp.), 01 February 1994 (01.02.1994), Steels 13, 15, 17 (Family: none)	5-7
X	JP 2647302 B2 (Nippon Steel Corp.), 27 August 1997 (27.08.1997), Steel 2 (Family: none)	4-7
X	JP 7-5968 B2 (Nippon Steel Corp.), 25 January 1995 (25.01.1995), Steel 14 (Family: none)	4-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C21D8/02(2006.01)i, B21B1/38(2006.01)i, B21B3/00(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i,
C22C38/14(2006.01)i, C22C38/54(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（I P C））

Int.Cl. C21D8/02, B21B1/38, B21B3/00, C22C38/00-38/60

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
X A	J P 7 - 2 4 2 9 4 4 A（新日本製鐵株式会社） 1 9 9 5 . 0 9 . 1 9, 鋼 2 0（ファミリーなし）	1, 3 - 7 2
X	J P 7 - 1 7 3 5 3 6 A（新日本製鐵株式会社） 1 9 9 5 . 0 7 . 1 1, 鋼 2, 3, 5, 6, 1 1, 1 2（ファミリーなし）	4 - 7
X	J P 7 - 1 0 9 5 1 9 A（新日本製鐵株式会社） 1 9 9 5 . 0 4 . 2 5, 鋼 5, 8（ファミリーなし）	4 - 7

☒ 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
「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

の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

1 8 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

佐藤 陽一

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

4 K

9 7 3 1

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
X	J P 6 - 1 3 6 4 4 0 A (新日本製鐵株式会社) 1 9 9 4 . 0 5 . 1 7 , 鋼 1 1 (ファミリーなし)	4 - 7
X	J P 6 - 2 5 7 4 3 A (新日本製鐵株式会社) 1 9 9 4 . 0 2 . 0 1 , 鋼 1 3 , 1 5 , 1 7 (ファミリーなし)	4 , 6 , 7
X	J P 6 - 2 5 7 4 2 A (新日本製鐵株式会社) 1 9 9 4 . 0 2 . 0 1 , 鋼 1 3 , 1 5 , 1 7 (ファミリーなし)	5 - 7
X	J P 2 6 4 7 3 0 2 B 2 (新日本製鐵株式会社) 1 9 9 7 . 0 8 . 2 7 , 鋼 2 (ファミリーなし)	4 - 7
X	J P 7 - 5 9 6 8 B 2 (新日本製鐵株式会社) 1 9 9 5 . 0 1 . 2 5 , 鋼 1 4 (ファミリーなし)	4 - 7