

(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
2024年9月12日(12.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/185593 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) C21D 9/08 (2006.01)
C21D 8/02 (2006.01) C22C 38/32 (2006.01)
C21D 8/10 (2006.01) C22C 38/54 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/007115
- (22) 国際出願日: 2024年2月27日(27.02.2024)
- (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 2023-034158 2023年3月7日(07.03.2023) JP
- (71) 出願人: J F E スチール株式会社(JFE STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 井上 奈穂(INOUE Naho); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). ユッサラ ヴァナディア イリスカ(YUSSALLA Vanadia Irisca); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 岡野 拓史(OKANO Hiroshi); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 江口 健一郎(EGUCHI Kenichiro); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 熊坂 晃, 外(KUMASAKA Akira et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目6番1号 J F E テクノリサーチ株式会社知的財産事業部内 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: HIGH-STRENGTH SEAMLESS STEEL PIPE FOR HIGH-PRESSURE HYDROGEN VESSEL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 高圧水素容器用高強度継目無鋼管およびその製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a high-strength seamless steel pipe which is for a high-pressure hydrogen vessel and has excellent hydrogen embrittlement resistance; and a manufacturing method therefor. This high-strength seamless steel pipe for a high-pressure hydrogen vessel has a specific composition and has a structure in which the area ratio of tempered martensite is at least 95%, wherein at least 50 mass% of Mo contained in the steel is contained in precipitates, at least 50 mass% of Mo contained in the precipitates is contained in precipitates having a diameter of at most 50 nm, and the tensile strength TS is at least 850 MPa.

(57) 要約: 本発明は、耐水素脆化特性に優れた高圧水素容器用高強度継目無鋼管およびその製造方法を提供することを目的とする。特定の組成を有し、焼戻マルテンサイトを面積率で95%以上である組織を有し、鋼中に含まれるMoのうち、質量%で50%以上が析出物中に含まれ、さらに、前記析出物中に含まれるMoのうち、質量%で50%以上が直径50nm以下の析出物中に含まれ、引張強さTSが850MPa以上である高圧水素容器用高強度継目無鋼管。



WO 2024/185593 A1

明 細 書

発明の名称：

高圧水素容器用高強度継目無鋼管およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、高圧水素容器用高強度継目無鋼管およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 水素を燃料として用いる燃料電池自動車は、二酸化炭素（ CO_2 ）を排出せず、エネルギー効率にも優れることから、 CO_2 排出問題とエネルギー問題を解決し得る自動車として期待されている。この燃料電池自動車を普及させるためには、燃料電池自動車に水素を供給するための水素ステーション用や水素を燃料電池自動車に積載する車載用として、35 MPa以上、特に70 MPa程度以上の高圧の水素を安全に貯蔵することができる強度と耐久性に優れた容器が必要であり、その開発が進められている。

[0003] 軽量化が求められる車載用の蓄圧器としては、アルミニウムや樹脂などの軽量な材料からなるライナーを、炭素繊維強化樹脂（CFRP）で被覆したものが提案されている。例えば、特許文献1には、疲労特性に優れたAl-Mg-Si系合金からなるライナーが記載されている。

[0004] 一方、水素ステーションで使用する蓄圧器の場合、車載用蓄圧器の場合ほど軽量化を行う必要がないため、全体が鋼材で形成された蓄圧器（例えば、特許文献2）や、Cr-Mo鋼製のライナーを炭素繊維またはガラス繊維で被覆した蓄圧器（例えば、特許文献3）が提案されている。

[0005] 一方で、Cr-Mo鋼をはじめとする低合金鋼は水素による脆化が知られている。そのため、35 MPa以上の高圧水素蓄圧器用の材料は水素による材質劣化の少ないアルミ合金やSUS316限定されている。

[0006] しかし、SUS316等のステンレス鋼は強度が低いため、例えば水素圧を70 MPaまで高める場合、貯蔵容器の肉厚が極めて厚くなり、容器重量

が増大する。そのため、貯蔵容器の大きさが制限され、容器内に貯蔵する水素量が少なくなるだけでなく、素材コストが大きくなり過ぎて経済性に劣るという問題がある。

[0007] 高圧水素貯蔵容器用材料として、オーステナイト系ステンレス鋼の代わりに、素材コストのより低い低合金鋼を適用するために多くの研究がなされている。特許文献4では、鋼中水素のトラップサイトとして、微細なV-Mo系析出物を活用して非拡散性水素とし、拡散性水素による脆化を抑制する高圧水素環境用鋼が提案されている。

[0008] 特許文献5では、Cr-Mo鋼の調質処理において比較的高い温度で焼戻し処理をすることで引張強度を900~950MPaの極めて狭い範囲に制御した、耐高圧水素環境脆化特性に優れた低合金高強度鋼が提案されている。

[0009] これら先行技術が示すように低コスト化を達成するために、耐水素脆化特性を高めた低合金鋼を高圧水素ガス環境のインフラ材料で用いることが広く検討されている。なお、ここで言う高圧水素ガス環境とは、総圧1MPa以上かつ水素の分圧において1MPa以上の環境である。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開2009-024225号公報
- 特許文献2：特開2010-037655号公報
- 特許文献3：特開2009-293799号公報
- 特許文献4：特開2009-074122号公報
- 特許文献5：特開2009-046737号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 水素用の圧力容器等に低合金鋼を用いる場合、水素脆化によって材料の引張強度が低下したり、疲労き裂伝播速度が著しく加速したりすることが知ら

れている。高圧水素用の蓄圧器等の圧力容器は、材料を高強度化することで容器の肉厚を薄く設計することが可能となるため、貯槽容量の拡大や製品重量の削減を目的に高強度鋼材のニーズが高まっている。一方で、鋼材強度が850MPa以上になると水素脆化現象は顕著となり、大気中で試験した際の最大引張強度よりも低い値で破壊が生じることがある。

[0012] 本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、耐水素脆化特性に優れた高圧水素容器用高強度継目無鋼管およびその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、上記した目的を達成した高圧水素容器用高強度継目無鋼管（以下、単に高強度継目無鋼管ともいう）とするためには、所望の高強度と耐水素脆化特性とを両立させることが必要であることから、強度と耐水素脆化特性に及ぼす各種要因について鋭意研究した。その結果、引張強さTS：850MPa以上の高強度鋼管では、粒界破壊の発生の有無が、耐水素脆化特性に大きな影響を与えることを見出した。そこで、微細なMo析出物を鋼組織中に分散析出させることで、Mo析出物が強力な水素捕捉サイトとなり、粒界への水素集積を低減し、粒界破壊の発生を抑制できることを見出した。さらに、Mo析出物の大きさが50nm以下で、かつ量が多いほど、耐水素脆化特性を向上することを見出した。

[0014] このような知見から、本発明者らは、高強度継目無鋼管において、耐水素脆化特性の更なる向上のためには、析出物に含まれるMoの量を増加させ、特に50nm以下の析出物に含まれるMoの量を適正な量以上に調整する必要があることに思い至った。

[1] 質量%で、

C：0.20～0.50%、

Si：0.05～2.00%、

Mn：0.30～1.50%、

P：0.015%以下、

S : 0.005%以下、
Al : 0.005~0.150%、
N : 0.006%以下、
Cr : 0.2%超1.7%以下、
Mo : 1.0%超3.0%以下、
Nb : 0.001~0.020%、
B : 0.0003~0.0030%、
O : 0.0030%以下、
Ti : 0.003~0.025%を含み、
かつ前記Cの含有量に対する前記Moの含有量の比である Mo/C が2.0
超~12.0の範囲となるように含有し、
残部がFeおよび不可避免的不純物からなる組成を有し、
焼戻マルテンサイトを面積率で95%以上である組織を有し、
鋼中に含まれる前記Moのうち、質量%で50%以上が析出物中に含まれ、
さらに、前記析出物中に含まれるMoのうち、質量%で50%以上が直径5
0nm以下の析出物中に含まれ、
引張強さTSが850MPa以上である高圧水素容器用高強度継目無鋼管。

[2] 前記組成に加えてさらに、質量%で、

V : 0.30%以下、

Cu : 1.00%以下、

Ni : 2.0%以下、

W : 3.0%以下

のうちから選ばれた1種または2種以上を含有する [1] に記載の高圧水素
容器用高強度継目無鋼管。

[3] 前記組成に加えてさらに、質量%で、

H : 0.0010%以下

を含有する [1] または [2] に記載の高圧水素容器用高強度継目無鋼管。

[4] 前記組成に加えてさらに、質量%で、

Ca : 0.0005 ~ 0.005%

を含有する [1] ~ [3] のいずれかに記載の高圧水素容器用高強度継目無鋼管。

[5] [1] ~ [4] のいずれかに記載の高圧水素容器用高強度継目無鋼管の製造方法であって、

前記組成を有する鋼管素材を鋳造して鋳片とし、前記鋳片を 1050 ~ 1350℃ の範囲の温度で加熱し、

前記鋳片に熱間圧延を施して所定形状の継目無鋼管とし、

前記熱間圧延後に、前記継目無鋼管に空冷以上の平均冷却速度で表面温度が 200℃ 以下となる温度まで冷却を施し、

前記冷却後、 A_{c_3} 変態点以上 1000℃ 以下の範囲の温度に再加熱し、

表面温度で 200℃ 以下となる温度まで急冷する焼入れ処理を 1 回以上施し、

前記焼入れ処理後 600 ~ 740℃ の焼戻温度に加熱する焼戻処理を施し、

前記焼戻温度に到達するまでの平均昇温速度が 0.5℃/分以上かつ、前記

焼戻温度での保持時間を 10 分以上 60 分未満とする高圧水素容器用高強度継目無鋼管の製造方法。

[6] 前記鋳造において、1.8m/分以下の鋳造速度とする、[5] に記載の高圧水素容器用高強度継目無鋼管の製造方法。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、引張強さ $TS : 850MPa$ 以上の高強度を有し、耐水素脆化特性にすぐれた高圧水素容器用高強度継目無鋼管を、容易にしかも安価に製造でき、産業上格段の効果を奏する。また、適正な合金元素を適正量含有させるとともに Mo 析出物の生成を促進する製造方法を用いることにより、圧力容器用として所望の高強度とともに優れた耐水素脆化特性を有する高強度継目無鋼管を安定して製造できる。

発明を実施するための形態

[0016] [成分組成]

まず、本発明の高圧水素容器用高強度継目無鋼管（以下、単に高強度継目無鋼管ともいう）の組成限定理由について説明する。以下、組成における質量％は、単に％で記す。

[0017] C : 0.20~0.50%

Cは、固溶して鋼の強度増加に寄与するとともに、鋼の焼入性を向上させ、焼入れ時にマルテンサイト相を主相とする組織の形成に寄与する。このような効果を得るためには、C含有量は0.20%以上とする必要がある。C含有量は好ましくは0.22%以上であり、より好ましくは0.25%以上であり、さらに好ましくは0.28%以上である。一方、Cの含有量を0.50%超とする場合、焼入れ時に割れが発生し、製造性が著しく低下する。このため、C含有量を0.50%以下とする。なお、C含有量は、好ましくは0.45%以下であり、より好ましくは0.40%以下である。C含有量は、さらに好ましくは、0.35%以下である。

[0018] Si : 0.05~2.00%

Siは、脱酸のため添加するが、含有量が0.05%未満では脱酸効果が十分でない。このため、Si含有量を0.05%以上とする。Si含有量は0.10%以上であることが好ましい。0.20%以上であることがより好ましく、0.30%以上であることがさらに好ましい。一方、Si含有量が2.00%超の場合、その効果は飽和するため、Si含有量を2.00%以下とする。Si含有量は、1.00%以下であることが好ましく、0.80%以下であることがより好ましい。さらに0.50%を超えると韌性や溶接性を劣化させるため、Si含有量は0.50%以下であることがさらに好ましい。

[0019] Mn : 0.30~1.50%

Mnは、Cと同様に、鋼の焼入性を向上させ、鋼の強度増加に寄与する元素である。このような効果を得るためには、Mnの含有量0.30%以上とする。Mn含有量は、0.40%以上が好ましく、0.45%以上がより好ましく、0.50%以上がさらに好ましい。一方、Mnは、鋼中で偏析して局部

的に鋼を硬化させる元素であり、多量のMnを含有する場合、局部的硬化領域を形成し、耐水素脆化特性を低下させるという悪影響をおよぼす。このため、本発明では、Mn含有量を1.50%以下とする。なお、Mn含有量は、好ましくは1.20%以下であり、より好ましくは、1.00%以下である。さらに好ましくは、0.80%以下である。

[0020] P : 0.015%以下

Pは、鋼組織中で粒界に偏析して粒界脆化を引き起こすだけでなく、偏析して局部的に鋼を硬化させる元素であり、本発明では、Pは不可避免の不純物として、できるだけ低減することが好ましいが、0.015%までは許容できる。このため、Pの含有量を0.015%以下とする。なお、Pの含有量は、好ましくは、0.008%以下である。P含有量は、より好ましくは0.005%以下であり、さらに好ましくは0.003%以下である。含有量は低いほどよいが、精錬コストの観点からP含有量は0.0001%以上であることが好ましく、0.001%以上であることがより好ましい。

[0021] S : 0.005%以下

Sは、不可避免の不純物として、鋼中ではそのほとんどが硫化物系介在物として存在し、延性、靱性、さらには耐SSC性を低下させるため、できるだけ低減することが好ましいが、0.005%までは許容できる。このため、Sの含有量を0.005%以下とする。なお、S含有量は、好ましくは、0.003%以下である。より好ましくは0.002%以下である。含有量は低いほどよいが、精錬コストの観点からS含有量は0.0002%以上であることが好ましい。S含有量は0.001%以上であることがより好ましい。

[0022] Al : 0.005~0.150%

Alは、脱酸剤として添加するが、0.005%未満では添加効果がない。このため、Alの含有量を0.005%以上とする。Al含有量は、0.010%以上とすることが好ましく、0.020%以上とすることがより好ましい。一方、0.150%を超えると鋼の清浄度が低下し、靱性が劣化する。

るため、Alの含有量を0.150%以下とする。Al含有量は、0.130%以下とすることが好ましく、0.100%以下とすることがより好ましく、0.080%以下とすることがもっとも好ましい。

[0023] N : 0.006%以下

Nは、不可避的不純物として鋼中に存在するが、Alと結合してAlNを形成し、また、Tiを含有する場合はTiNを形成して、結晶粒を微細化し、靱性を向上させる作用を有する。このため、N含有量は0.0005%以上とすることが好ましい。より好ましくは0.001%以上である。しかし、N含有量が0.006%を超える場合、形成される窒化物が粗大化し、靱性を著しく低下させる。このため、Nの含有量を0.006%以下とする。N含有量は0.005%以下とすることが好ましく、0.004%以下とすることがより好ましく、0.003%以下とすることがさらに好ましい。

[0024] Cr : 0.2%超1.7%以下

Crは、焼入性の向上を介して鋼の強度を増加させるとともに、耐食性を向上させる元素である。また、Crは、焼戻処理時にCと結合し、 M_3C 、 M_7C_3 、 $M_{23}C_6$ (Mは金属元素)などの析出物を形成し、焼戻軟化抵抗を向上させる元素であり、とくに鋼管の高強度化に際しては必要な元素である。特に M_3C 型析出物は、焼戻軟化抵抗を向上させる作用が強い。このような効果を得るために、Cr含有量は0.2%超とする。Cr含有量は好ましくは、0.3%以上であり、より好ましくは0.5%以上である。一方、Crの含有量を1.7%超にすると、多量の M_7C_3 、 $M_{23}C_6$ を形成し、水素のトラップサイトとして作用して耐水素侵食を低下させる。また、Crを多く含有させるとMo析出物の粗大化が生じる。微細なMo析出物が凝集・合体によって粗大化することから、微細なMo析出物の個数密度が低下することで耐水素脆化特性が低下する。このようなことから、Crの含有量は、1.7%以下とする。Cr含有量は、好ましくは、1.5%以下であり、より好ましくは1.0%以下である。さらに好ましくは、0.8%以下である。

[0025] Mo : 1.0%超3.0%以下

Mnは、析出物を形成し、析出強化により鋼の強化に寄与する元素であり、焼戻により転位密度を低減させたうえで所望の高強度を確保するのに有効に寄与する。また、Mnは、鋼中に固溶して、旧オーステナイト粒界に偏析して、耐水素脆化特性の向上に寄与する。さらに、Mnは、腐食生成物を緻密化し、さらに割れの起点となるピットの生成・成長を抑制する作用を有する。このような効果を得るために、Mn含有量は1.0%超とする。Mn含有量は、好ましくは1.1%超であり、より好ましくは1.2%超であり、さらに好ましくは1.3%以上であり、もっとも好ましくは1.4%以上である。一方、Mn含有量が3.0%を超える場合、針状の M_2C 析出物や、場合によってはLaves相(Fe_2Mn)の形成を促進して、耐水素脆化特性を低下させる。このため、Mn含有量を3.0%以下とする。なお、Mn含有量は、好ましくは、2.8%以下、より好ましくは、2.5%以下である。さらに好ましくは、1.8%以下である。もっとも好ましくは、1.5%以下である。

[0026] Nb : 0.001~0.020%

Nbは、析出物やあるいは炭窒化物を形成し、析出強化により鋼の強度増加に寄与するとともに、オーステナイト粒の微細化にも寄与する。このような効果を得るために、Nbの含有量は0.001%以上とする。Nb含有量は、好ましくは0.005%以上であり、より好ましくは0.006%以上、さらに好ましくは0.007%以上である。一方、粗大なNb析出物は、水素誘起割れのき裂発生点となりやすいため、0.020%を超える多量のNb含有に基づく多量のNb析出物の存在は、高強度鋼材において、耐水素脆化特性の顕著な低下に繋がる。このため、所望の高強度と優れた耐水素脆化特性の両立の観点から、本発明では、Nbの含有量を0.020%以下とする。なお、Nb含有量は、好ましくは0.015%以下であり、より好ましくは0.010%未満である。

[0027] B : 0.0003~0.0030%

Bは、オーステナイト粒界に偏析し、粒界からのフェライト変態を抑制す

ることにより、微量の含有でも、鋼の焼入性を高める作用を有する。このような効果を得るためには、B含有量は0.0003%以上とする。B含有量は、好ましくは0.0007%以上であり、より好ましくは0.0010%以上である。一方、0.0030%を超えてBを含有すると、炭窒化物等として析出し、焼入性が低下し、したがって靱性が低下する。このため、B含有量を0.0030%以下とする。なお、B含有量は、好ましくは、0.0025%以下である。B含有量は、より好ましくは0.0020%以下であり、さらに好ましくは0.0015%以下である。

[0028] O（酸素）：0.0030%以下

O（酸素）は、不可避的不純物として、鋼中では酸化物系介在物として存在している。これら介在物は、水素ガス環境中の発生起点となり、耐水素脆化特性を低下させるため、本発明においてO（酸素）は、できるだけ低減することが好ましい。しかし、過剰な低減は精錬コストの高騰を招くため、O（酸素）の含有量を0.0030%までは許容できる。このため、O（酸素）の含有量を0.0030%以下に限定した。なお、Oの含有量は、好ましくは、0.0025%以下であり、より好ましくは、O含有量は0.0020%以下である。O含有量は、さらに好ましくは、0.0015%以下である。下限は特に限定されるものではないが、O含有量は0.0010%以上とすることが好ましい。

[0029] Ti：0.003～0.025%

Tiは、溶鋼の凝固時にNと結合し微細なTiNとして析出して、そのピンニング効果により、オーステナイト粒の微細化に寄与する。このような効果を得るためには、Tiを0.003%以上含有させる必要がある。Tiの含有量が0.003%未満の場合ではその効果が小さい。このため、Ti含有量は0.003%以上とする。Ti含有量は、0.005%以上とすることが好ましく、0.010%以上とすることがより好ましい。一方、Tiの含有量が0.025%を超える場合、TiNが粗大化し、上記したピンニング効果が発揮できず、かえって靱性が低下する。また、さらに粗大なTiN

が起因となり、耐水素脆化特性が低下する。このようなことから、Tiの含有量を0.025%以下とする。Ti含有量は、0.020%以下とすることが好ましく、0.015%以下とすることがより好ましい。

[0030] Mo/C : 2.0超~12.0

Cの含有量に対するMoの含有量の比であるMo/Cが2.0未満の場合、Moが不足しMo析出物の形成量が少なくなるため、耐水素脆化特性を向上させるのに十分なMo析出物が形成しない。このため、Mo/Cが2.0超とする。Mo/Cが2.5以上とすることが好ましく、3.0以上とすることがより好ましく、3.5以上とすることがさらに好ましい。一方、Mo/Cが12.0を超えて大きい場合には、Mo析出物が粗大化する傾向が顕著になり、靱性や耐水素脆化特性が低下する。さらに、Mo析出物の粗大化が微細なMo析出物が凝集・合体によっても起こることから、微細なMo析出物の個数密度も低減する。このようなことから、Mo/Cを12.0以下とする。なお、Mo/Cは、好ましくは10.0以下であり、より好ましくは8.0以下であり、さらに好ましくは6.0以下である。もっとも好ましくは5.0以下である。

[0031] 上記した成分が基本の成分であるが、基本の組成に加えてさらに、選択元素として、V : 0.30%以下、Cu : 1.00%以下、Ni : 2.0%以下、W : 3.0%以下のうちから選ばれた1種または2種以上、H : 0.0010%以下、または、Ca : 0.0005~0.005%、およびこれらを任意に組み合わせて含有できる。

[0032] V : 0.30%以下、Cu : 1.00%以下、Ni : 2.0%以下、W : 3.0%以下のうちから選ばれた1種または2種以上

V、Cu、Ni、Wはいずれも、鋼の強度増加に寄与する元素であり、必要に応じて1種または2種以上を選択して含有できる。

[0033] V : 0.30%以下

Vは、析出物や炭窒化物を形成し、鋼の強化に寄与する元素である。Vの含有量は0%以上であってよいが、上記このような効果を得るためには、V

の含有量は0.02%以上であることが好ましく、0.03%以上であることがさらに好ましい。一方、0.30%を超えてVを含有しても、効果が飽和し、含有量に見合う効果を期待できなくなり、経済的に不利となる。このため、Vを含有する場合は、V含有量を0.30%以下とする。なお、V含有量は、好ましくは、0.20%以下であり、より好ましくは、0.15%以下である。

[0034] Cu : 1.00%以下

Cuは、靱性の改善と強度の上昇に有効な元素であるが、含有量が多すぎると溶接性が劣化する。このため、Cuを含有する場合は、Cu含有量を1.00%以下に限定する。Cu含有量は、好ましくは0.75%以下であり、より好ましくは0.50%以下であり、さらに好ましくは0.25%以下である。Cu含有量は0%以上であってよいが、上記効果を得るには0.01%以上を含有することが好ましい。

[0035] Ni : 2.0%以下

Niは、鋼の強度増加に寄与するとともに、靱性および耐食性を向上させる元素である。このような効果を得るためには、Ni含有量は0.03%以上であることが望ましい。Ni含有量は、より好ましくは0.1%以上である。一方、Niは2.0%を超えて含有しても、効果が飽和し、含有量に見合う効果が期待できず経済性に不利となる。このため、Niを含有する場合は、Ni含有量を2.0%以下に限定する。Ni含有量は、好ましくは1.5%以下であり、より好ましくは1.0%以下であり、さらに好ましくは0.5%以下である。

[0036] W : 3.0%以下

Wは、析出物を形成し、析出強化により鋼の強度増加に寄与するとともに、固溶し、旧オーステナイト粒界に偏析し耐水素脆化特性の向上に寄与する元素である。このような効果を得るためにはWの含有量を0.03%以上とすることが望ましい。W含有量は、0.1%以上であることが好ましい。一方、Wの含有量が3.0%を超えた場合、効果が飽和し、含有量に見合う効

果が期待できず経済性に不利となる。このため、Wを含有する場合は、Wの含有量を3.0%以下に限定する。W含有量は、好ましくは2.5%以下である。W含有量は、より好ましくは2.0%以下であり、さらに好ましくは1.5%以下であり、もっとも好ましくは1.0%以下である。

[0037] H : 0.0010%以下

Hは、製造中の種々の工程で鋼材中に導入される場合があり、導入量が多いと凝固後の割れ発生リスクが高まるとともに、耐水素脆化特性を劣化させるため、鋼材中の水素量を低下させることが重要である。これらの影響はH含有量が0.0010%以下であれば問題とならないため、Hを含有する場合は、H含有量を0.0010%以下とする。H含有量は、好ましくは、0.0008%以下であり、より好ましくは0.0005%以下であり、さらに好ましくは、0.0001%以下である。H含有量を0.00001%未満とするコスト増の要因となるため、H含有量は0.00001%以上とすることが好ましい。H含有量は、より好ましくは、0.00005%以上である。なお、水素量は板、鋼管等の成形後の残存水素量である。

[0038] Ca : 0.0005~0.005%

Caは、Sと結合しCaSを形成して、硫化物系介在物の形態制御に有効に作用する元素であり、硫化物系介在物の形態制御を介して、靱性、耐水素脆化特性の向上に寄与する。このような効果を得るためには、Caを含有する場合には、Ca含有量を0.0005%以上とする必要がある。好ましくは、Ca含有量は、0.001%以上である。一方、Caの含有量が0.005%を超えている場合、その効果が飽和し、含有量に見合う効果が期待できなくなり、経済性に不利となる。このため、Caを含有する場合は、Ca含有量を0.005%以下に限定する。Ca含有量は、好ましくは、0.004%以下であり、より好ましくは0.003%以下であり、さらに好ましくは0.002%以下である。

[0039] 上記した成分以外の残部は、Feおよび不可避免的不純物からなる。不可避免的不純物としては、例えば、Mg : 0.0008%以下、Co : 0.000

8%以下が許容できる。

[0040] [鋼組織]

本発明の高強度継目無鋼管は、上記した組成を有し、さらに、焼戻マルテンサイトを主相とする組織を有し、組織中には析出物が存在し、さらに直径が50nm以下の析出物が存在する。

[0041] 主相：焼戻マルテンサイト相

本発明の高強度継目無鋼管では、引張強さTSが850MPa以上の高強度を確保するために、マルテンサイト相主体の組織とするが、構造物として必要な延性や靱性を保持するために、マルテンサイト相を焼戻した焼戻マルテンサイト相を主相とする。ここでいう「主相」とは、焼戻マルテンサイト相が面積率で100%である単相である場合、あるいは第二相を特性に影響しない程度である面積率で5%以下含む、焼戻マルテンサイト相が95%以上である場合をいう。焼戻マルテンサイト相は、97%以上とすることが好ましく、98%以上とすることがより好ましい。上述しているとおり、焼戻マルテンサイト相は、100%であってよい。なお、本発明における第二相は、ベイナイト相、残留オーステナイト相、パーライトあるいはそれらの混合相が例示できる。

[0042] 本発明の高圧水素容器用高強度継目無鋼管における上記の組織については、鋼の成分に応じた焼入れ処理の際の加熱温度、冷却時の冷却速度を適正に選択することにより調整することができる。

[0043] 旧オーステナイト粒の粒度番号が8.5未満では、生成するマルテンサイト相の下部組織が粗大化し、靱性が低下する。このため、旧オーステナイト粒の粒度番号を8.5以上とすることが好ましい。旧オーステナイト粒の粒度番号は、9.0以上とすることが好ましく、9.6以上とすることがより好ましく、10.0以上とすることがさらに好ましい。旧オーステナイト粒の粒度番号は、12.0以上とすることがもっとも好ましい。上限は特に限定されるものではなく、小さいほうがよいが、観察が困難で適切な評価が難しい等の理由から、18.0以下が好ましい。なお、粒度番号は、JIS

G 0 5 5 1 の規定に準拠して測定した値を用いるものとする。

[0044] 本発明において、旧オーステナイト粒の粒度番号については、焼入れ処理の際の加熱速度と加熱温度と保持温度、さらに焼入れ処理の実施回数を変えることにより調整することができる。

[0045] さらに、本発明における高圧水素容器用高強度継目無鋼管では、耐水素脆化特性の向上のために、Mn析出物の濃度を、大きさに応じて、適正範囲内に調整する。なお、Mn析出物の同定は、フィルターろ過による特許文献6および参考文献1に記載の抽出法によって実施した。析出物のMn濃度を測定するため、鋼管の圧延方向に垂直な断面（管軸方向に垂直な断面：C断面）において採取した10mm角のサンプルを電解液にて電解したのち、鋼片表面に付着した状態の析出物を、分散性を有する液体中に入れて超音波を照射し、水溶液中に析出物を抽出した。析出物を抽出した水溶液をフィルターろ過し、析出物をサイズごとに分け、サイズ別に分類した析出物をそれぞれ溶解液に溶解させ、Mn濃度をICPにて濃度分析することで各サイズにおける析出物のうちのMn含有量を算出した。ICPによる濃度分析では、前記溶解液をプラズマに導入することで元素固有のスペクトルを発光させ、光の発光強度から溶解液中の元素の濃度を求めることができるため、析出物中のMnの濃度（質量%）を算出できる。この手法によって析出物全体におけるMnの含有量を算出でき、この値と鋼中のMnの含有量から鋼中に含まれるMnのうち析出物中に含まれるMnの割合（質量%）を求めることができる。また、特許文献7に準じて前述した電解後の溶液をICPにて濃度分析することで鋼中のMnの固溶濃度を得た。さらに、フィルター上に残った析出物中に含まれるMnの含有量をICPで分析し、50nmを超える析出物中に含まれるMnの含有量を分析する。全析出物中に含まれるMnの含有量から50nmを超える析出物中に含まれるMnの含有量を引くことにより析出物中に含まれるMnのうち直径50nm以下の析出物中に含まれるMnの割合（質量%）を求めることができる。

[特許文献6] 特開2010-127791号公報

[特許文献7] 特開2009-031269号公報

[参考文献1] 石田ら, 鋼中微細析出物生成状態の解析, 鉄と鋼 Vol. 1
07 No. 08

[0046] 鋼中に含まれるMnのうち、質量%で50%以上が析出物中に含まれる鋼の組成中のMnが析出物として含まれていることが水素環境の特性を向上させる。鋼中に含有するMnの量を増加させても固溶している場合はその効果は見込めない。一方、Mn析出物の量が多いほど、水素トラップ能力は向上し、鋼中に含まれるMnのうち50%以上が析出物中に含まれることで優位に向上した。このため、鋼中に含まれるMnのうち、質量%で50%以上が析出物中に含まれる必要がある。なお、鋼中に含まれるMnのうち質量%で60%以上が析出物中に存在することが好ましい。より好ましくは質量%で65%以上であり、さらに好ましくは質量%で70%以上である。上限は特に限定されるものではないが、鋼中に含まれるMnのうち質量%で95%以下が析出物中に存在することが好ましい。より好ましくは、質量%で90%以下である。

[0047] 前記析出物中に含まれるMnのうち、質量%で50%以上が直径50nm以下の析出物中に含まれる

Mn析出物は、鋼中の水素をトラップすることで粒界への水素蓄積を阻害し、水素環境中での粒界強度を向上させる。しかし、その大きさが50nmよりも大きくなると、水素トラップ能力が低下し、粒界強度の向上への影響が小さくなる。そのため、50nm以下の析出物中にMnが多く含まれることが必要である。ここで、析出物中のMnの量が多いほど、水素トラップ能力は向上し、直径50nm以下の微細な析出物中に含まれるMnが析出物中のMnのうち、質量%で50%以上を占めることで優位に向上した。このため、本発明では直径50nm以下の微細な析出物中に含まれるMnが、析出物中に含まれるMnのうち、質量%で50%以上である場合に限定した。なお、直径50nm以下の微細な析出物中に含まれるMnが、析出物中に含まれるMnのうち、質量%で60%以上であることが好ましい。質量%で65

%以上とすることがより好ましく、70%以上とすることがさらに好ましい。上限は特に限定されるものではないが、直径50nm以下の微細な析出物中に含まれるMnが、析出物中に含まれるMnのうち、質量%で95%以下であることが好ましく、質量%で90以下であることがより好ましい。なお、Mn析出物の大きさは小さい方が水素トラップ能力に優れるため、析出物の直径20nm以下であることがより好ましい。なお、前述の通り、Mn析出物の粗大化は微細なMn析出物が凝集・合体によっておこることから、粗大化することは微細なMn析出物の数量の減少につながる。対象とする析出物の直径の下限は特に限定されるものではないが、1nm以上を対象とすることが好ましい。

[0048] 本発明においては、Mn析出物の析出以外にも、破壊の起点と成り得る窒化物系介在物や酸化物系介在物を削減することも耐水素脆化特性の向上のために重要である。とくに溶鋼の精錬工程における管理が重要であり、溶銑予備処理で、脱硫および脱燐を行ない、転炉で、脱炭および脱燐を行った後、取鍋で、加熱攪拌精錬処理(LF)、RH真空脱ガス処理を行う。そして、加熱攪拌精錬処理(LF)の処理時間を十分に確保し、また、RH真空脱ガス処理の処理時間を確保、RH還流量を管理する。また、連続鑄造法で鑄片(鋼管素材)とするに際しては、窒化物系介在物および酸化物系介在物を削減するために、取鍋からタンディッシュへの注入に際し、不活性ガスによるシールを施し、また、鑄型内での電磁攪拌を施し、介在物の浮上分離を図る。なお、精錬工程は上記に限定しないが、その場合においても精錬工程の管理は重要である。

[0049] [製造方法]

次に、本発明における高圧水素容器用高強度継目無鋼管の製造方法について説明する。

[0050] 本発明では、上記した組成の鋼管素材を加熱し、熱間圧延を施して所定形状の継目無鋼管とする。なお、高圧水素容器用継目無鋼管は水素圧が1MPa以上の水素容器に適用することが好ましく、20MPa以上がさらに好ま

しい。水素圧の上限は特に限定されるものではないが、120MPa以下までを対象とする。

[0051] 本発明で使用する鋼管素材（以下、単に鋼素材ともいう）は、上記した組成を有する溶鋼を、転炉等の常用の溶製方法で溶製し、連続鑄造法等の常用の鑄造方法で、鑄片（丸鑄片）とすることが好ましい。鑄片をさらに熱間圧延し所定形状の丸鋼片としても、あるいは造塊一分塊圧延を経た丸鋼片としてもよい。

[0052] 以下の説明においては、前記鋼管が継目無鋼管である場合を例として製造方法を説明するが、同様の熱履歴となるように処理を行うことにより、電縫管やUOE鋼管を製造可能であることはいうまでもない。例えば、電縫管の場合には、 A_{c3} 変態点以上1000℃以下の範囲の温度の条件で鋼板を熱間圧延し、引き続き、表面温度で200℃以下となる温度まで急冷する焼入れ処理を1回以上施し、前記焼入れ処理後600～740℃の範囲の温度に加熱する焼戻処理を施し、前記焼戻処理温度に到達するまでの平均昇温速度が0.5℃/分以上かつ、焼戻到達温度での保持時間を10分以上60分未満とする焼戻しを行った後に溶接を行って電縫管を製造することで同様の特性を得ることができる。

[0053] 本発明の鋼管は、次の（1）～（3）の工程を順次行うことによって製造することができる。

（1）鋼管素材を成分調整後鑄造する工程

（2）鑄片（鑄造材）を加熱し、圧延して鋼管を得る圧延工程、および

（3）圧延工程で得られた鋼管を冷却・焼き戻しする工程

以下、各工程について説明する。なお、以下の説明における温度は、特に断らない限り、鑄片または鋼管の表面における温度を意味する。

[0054] [鑄造工程]

鑄造速度：1.8m/分以下

鑄造速度が速すぎると介在物が増加し耐水素脆化性が悪化するため、鑄造速度は1.8m/分以下とすることが好ましい。なお、鑄造速度が遅いほど

、鋼中の水素濃度および介在物を低減でき、その効果は1.0 m/分以下でより顕著となるため、鑄造速度は1.0 m/分以下とすることがより好ましい。さらに好ましくは0.5 m/分以下、もっとも好ましくは0.1 m/分以下である。下限は特に限定されるものではないが、装置制御が難しい理由から0.01 m/分以上とすることが好ましい。

[0055] [加熱工程]

熱間圧延を行うために、上記した成分組成を有する鑄片を加熱する。前記鑄片としては、特に限定されないが、例えば、通常の連続鑄造法で得られるビレット等を使用することができる。

[0056] 加熱温度：1050～1350℃

加熱温度が1050℃未満では、鋼管素材中の析出物の溶解が不十分となる。このため、加熱温度は1050℃以上とする。加熱温度は、好ましくは1100℃以上であり、より好ましくは1150℃以上である。一方、1350℃を超えて加熱すると、結晶粒が粗大化するとともに、凝固時に析出したTiNなどの析出物が粗大化し、また、セメントイトが粗大化するため、鋼管靱性が低下する。また、1350℃を超える高温に加熱すると、鋼管素材表面にスケール層が厚く生成し、圧延時に表面疵等の発生原因になるとともに、エネルギーロスが増大し省エネルギーの観点から好ましくない。このようなことから、加熱温度は1350℃以下の温度に限定した。なお、加熱温度は、好ましくは1300℃以下である。加熱温度は、より好ましくは1250℃以下である。

[0057] [熱間圧延工程]

次に、上記加熱工程で加熱された鑄片を圧延して所定形状の鋼管とする。前記圧延には、通常のマンネスマンープラグミル方式またはマンネスマンーマンドレルミル方式の、穿孔圧延を含む熱間圧延を用いることができる。前記所定形状とは、例えば、鋼管のように筒状の形状のことを指し、鋼管の末端径が中央径より小さくすぼんでいる鋼管や圧力容器に代表されるボンベの形状が挙げられる。例えば、前記筒状の形状を有する鋼管は、外径が200

～600mm、管軸方向の鋼管長さが500～12000mmであることが好ましい。また、鋼管の末端径が中央径より小さくすぼんでいる鋼管は、中央部分の外径が200～600mm、末端の直径が50～550mm、管軸方向の鋼管長さが500～12000mmであることが好ましい。また、前記ポンベは、外径が200～600mm、管軸方向のポンベ長さが500～12000mmであることが好ましい。

また、前記熱間圧延には、ビレットを圧延して鋼管形状とする工程（熱間加工工程）と拡管工程を同時に行う方法も含まれている。

また、必要に応じて、後述する再加熱工程後、板厚調整のためのサイジング工程を実施することもある。

[0058] 得られた継目無鋼管には、熱間圧延を終了した後、表面温度が200℃以下となるまで空冷以上の冷却速度で冷却する冷却処理を施す。

[0059] 熱間圧延終了後の冷却処理：平均冷却速度：空冷以上、冷却停止温度：200℃以下

本発明の成分組成の範囲では、熱間圧延後に空冷以上の平均冷却速度で冷却すれば、マルテンサイト相を主相とする組織を得ることができる。表面温度が200℃超えで空冷（冷却）を停止すると、変態が完全に完了していない場合がある。そのため、熱間圧延後の冷却処理は、表面温度が200℃以下となるまで、空冷以上の平均冷却速度で冷却することとした。また、本発明において、「空冷以上の冷却速度」とは、 $0.1\text{℃}/\text{s}$ 以上のことを指す。 $0.1\text{℃}/\text{s}$ 未満の平均冷却速度であると、冷却後の金属組織が不均一になり、その後の熱処理後の金属組織が不均一となる。平均冷却速度は、 $1.0\text{℃}/\text{s}$ 以上が好ましく、より好ましくは $10.0\text{℃}/\text{s}$ 以上である。上限は特に限定されるものではないが、平均冷却速度は $1000.0\text{℃}/\text{s}$ 以下であることが好ましい。なお、上述の平均冷却速度とは、 A_{c3} 変態点～200℃までの冷却速度の平均値である。

[0060] [熱処理工程]

焼入れ処理のための再加熱温度： A_{c3} 変態点以上1000℃以下

焼入れ処理を行う場合には、再加熱温度が $A c_3$ 変態点未満では、オーステナイト単相域に加熱されないため、マルテンサイト相を主相とする組織が得られない。このため、再加熱温度は $A c_3$ 変態点以上とする。再加熱温度は、好ましくは $A c_3 + 30^\circ\text{C}$ 以上であり、より好ましくは $A c_3 + 50^\circ\text{C}$ 以上である。ただし、 $A c_3$ 点 $+ 30^\circ\text{C}$ 、 $A c_3$ 点 $+ 50^\circ\text{C}$ が 1000°C を超える成分系については、上記の $A c_3$ 点 $+ 30^\circ\text{C}$ 以上、 $A c_3$ 点 $+ 50^\circ\text{C}$ 以上は適用されない。一方、 1000°C を超えると、結晶粒が粗大化し靱性が低下することに加え、表面の酸化スケールが厚くなり、剥離しやすくなり鋼板表面の疵発生の原因となる、などの悪影響がある。さらに、熱処理炉への負荷が過大となり、省エネルギーの観点からも問題となる。このようなことから、また、省エネルギーの観点から、焼入れ処理のための再加熱温度は、 1000°C 以下に限定した。なお、好ましくは 980°C 以下であり、より好ましくは 950°C 以下である。

[0061] また、再加熱した後に、焼入れ処理を施す、焼入れ処理の冷却は、焼入れ処理の冷却によって、表面温度は 200°C 以下となるまで急冷する。前記急冷とは、 $A c_3$ 変態点 $\sim 200^\circ\text{C}$ までを $2.0^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上の平均冷却速度で冷却することである。前記平均冷却速度は、 $5.0^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上とすることが好ましく、 $10.0^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上とすることがより好ましい。上限は特に限定されるものではないが、前記平均冷却速度は $1000.0^\circ\text{C}/\text{s}$ 以下とすることが好ましい。また、上記を満足したうえで、板厚中心位置の温度で $A c_3$ 変態点 $\sim 400^\circ\text{C}$ 以下の温度まで、 $2.0^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上の平均冷却速度で水冷することが好ましい。上限は特に限定されるものではないが、前記平均冷却速度は $1000.0^\circ\text{C}/\text{s}$ 以下とすることが好ましい。また、表面温度は 100°C 以下の温度まで冷却することが好ましい。冷却後の表面温度は低い方が好ましく、室温まで冷却することが好ましい。なお、焼入れ処理は、2回以上繰り返しても良い。

[0062] なお、 $A c_3$ 変態点は、下記式で算出された値を使用するものとする。

[0063] $A c_3$ 変態点 ($^\circ\text{C}$) = $937 - 476.5C + 56Si - 19.7Mn - 1$

$$6.3\text{Cu} - 4.9\text{Cr} - 26.6\text{Ni} + 38.1\text{Mo} + 124.8\text{V} + 136.3\text{Ti} + 198\text{Al} + 3315\text{B}$$

(ここで、C、Si、Mn、Cu、Cr、Ni、Mo、V、Ti、Al、B : 各元素の含有量 (質量%))

A_{c3} 変態点の計算にあたっては、上記した式に記載された元素を含有しない場合には、当該元素の含有量を零%として算出するものとする。

[0064] 空冷以上の冷却速度で冷却する冷却処理を行なったのち、焼戻処理を施す。焼戻処理は、600～740℃の範囲の温度に加熱する処理とする。

[0065] 焼戻温度：600～740℃

焼戻処理は、転位密度を減少させ、とMo析出物を析出させ、靱性および耐水素脆化特性を向上させる目的で行なう。焼戻温度が600℃未満では、転位の減少およびMo析出物の析出が不十分であるため、優れた耐水素脆化特性を確保できない。このため、焼戻温度は600℃以上とする。焼戻温度は620℃以上とすることが好ましく、640℃以上とすることがより好ましく、660℃以上とすることがさらに好ましい。一方、740℃を超える温度では、組織の軟化が著しく、所望の高強度を確保できない。このため、焼戻温度は740℃以下温度に限定した。なお、焼戻温度は、710℃以下であることが好ましい。焼戻温度は、700℃以下であることがより好ましく、680℃以下であることがさらに好ましい。

[0066] 焼戻温度に到達するまでの平均昇温速度が0.5℃/分以上

Mo析出物は焼き戻しの昇温過程において析出し、そのサイズが増大して行く。そのため焼戻処理におけるの所定の温度に到達するまでの昇温速度が遅い場合には、析出物のサイズが大きくなりすぎて、所望の耐水素脆化特性が得られない。そのため、焼戻温度に到達するまでの平均昇温速度を0.5℃/分以上とし、好ましくは1.0℃/分以上とし、さらに好ましくは2.0℃/分以上とする。もっとも好ましくは、5.0℃/分以上とする。上限は特に定められないが、早すぎる場合には温度分布の不均一が生じて、材料組織の不均質が生じるため、50.0℃/分以下が好ましい。

[0067] 焼戻温度での保持時間を10分以上60分未満

Mo析出物は焼き戻しの保持時に最も析出される。この時間が短い場合には、十分に析出せずに所望の耐水素脆化特性が得られない。焼戻温度での保持時間は10分以上とする。焼戻温度での保持時間は、15分以上とすることが好ましく、20分以上とすることがより好ましい。また、焼戻温度で保持する時間が長すぎる場合には、析出物のサイズが大きくなりすぎるため60分未満とする。なお、保持時間はエネルギー的にはコスト増の要因となるため、焼戻時間は、50分未満とすることが好ましく、より好ましくは40分未満とする。さらに好ましくは30分未満とする。

[0068] なお、安定して所望の特性を確保するためには、熱間圧延後、空冷以上の冷却速度で冷却する冷却処理を施したのち、さらに再加熱し、水冷などで急冷する焼入れ処理を1回以上施し、しかる後、上記した焼戻処理を施す。上記焼入れ処理の回数の上限は特に限定されるものではないが、5回以下とすることが好ましい。

[0069] なお、焼入れ処理、焼戻処理を施したのち、必要に応じて、温間または冷間で、鋼管の形状不良を矯正する矯正処理を施してもよい。

実施例

[0070] 以下、本発明の効果を検証した実施例について、説明する。以下の説明は本発明の好適な一例を示すものであり、本発明は、これらの実施例によって何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例においては、実鋼構造物用の継目無鋼管の製造方法および特性評価で検討した。表1に、No. 1～24の鋼の成分組成を示す。また、表2に、No. 1～24のそれぞれの焼戻し条件、焼戻マルテンサイトの面積率、旧オーステナイト粒度番号、鋼中に含まれるMoのうち析出物に含まれるMoの質量%での割合、析出物中に含まれるMoのうち直径50nm以下の析出物中に含まれるMoの割合、TS、および相対絞り（RRA）を示す。

[0071]

[表1]

ピレット N o.	成分組成 (質量%)														Mn/C	Ac ₃ 変態点 (°C)
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Cr	Mo	Nb	B	O	Ti	その他		
1	0.20	0.20	1.05	0.010	0.003	0.008	0.003	1.10	1.1	0.010	0.0010	0.010	0.010	-	5.5	875.0
2	0.20	0.22	0.70	0.010	0.003	0.100	0.003	0.80	2.4	0.006	0.0003	0.010	0.010	V 0.10, Cu 0.10, Ni 1.0, W 0.1	12.0	934.2
3	0.22	0.20	0.77	0.010	0.003	0.005	0.003	1.50	2.9	0.006	0.0010	0.020	0.020	-	13.2	938.4
4	0.38	0.20	0.55	0.008	0.004	0.008	0.003	1.30	1.1	0.003	0.0020	0.010	0.010	-	2.9	801.4
5	0.35	0.28	0.51	0.010	0.003	0.009	0.003	0.50	1.5	0.006	0.0010	0.010	0.010	-	4.3	837.0
6	0.34	0.20	0.62	0.010	0.003	0.005	0.004	0.44	2.2	0.006	0.0012	0.020	0.010	-	6.5	862.0
7	0.38	1.25	0.78	0.010	0.002	0.008	0.003	1.10	2.9	0.006	0.0010	0.021	0.020	-	7.6	923.3
8	0.32	0.22	0.66	0.010	0.003	0.008	0.003	1.20	1.8	0.006	0.0010	0.010	0.010	Ni 0.2, H 0.00100, Ca 0.0010	5.6	847.5
9	0.49	0.19	0.70	0.012	0.003	0.008	0.003	0.90	0.9	0.008	0.0010	0.010	0.010	-	1.8	736.5
10	0.45	0.30	1.30	0.010	0.004	0.090	0.003	1.80	1.3	0.006	0.0015	0.010	0.010	-	2.9	778.6
11	0.46	0.22	0.30	0.010	0.003	0.010	0.003	1.20	1.1	0.006	0.0010	0.025	0.025	-	2.4	769.0
12	0.49	0.26	0.88	0.015	0.003	0.008	0.003	0.30	1.8	0.015	0.0010	0.010	0.010	-	3.7	774.1
13	0.44	0.21	0.79	0.010	0.003	0.007	0.003	0.28	2.9	0.006	0.0005	0.025	0.025	Ni 0.8	6.6	817.8
14	0.49	0.20	0.71	0.010	0.005	0.008	0.003	0.70	3.1	0.006	0.0010	0.010	0.010	-	6.3	821.7
15	0.55	0.10	0.30	0.009	0.003	0.009	0.003	0.55	1.7	0.020	0.0022	0.008	0.003	-	3.1	746.2
16	0.36	0.10	1.00	0.006	0.004	0.008	0.003	1.55	3.0	0.018	0.0010	0.020	0.020	-	8.3	977.7
17	0.25	0.50	1.60	0.010	0.003	0.008	0.003	1.29	1.3	0.008	0.0005	0.013	0.005	V 0.20, Ni 0.1, H 0.00080	5.2	883.8
18	0.29	0.85	0.40	0.010	0.003	0.008	0.003	0.99	1.9	0.030	0.0008	0.022	0.015	-	6.6	912.4
19	0.34	1.05	1.40	0.010	0.002	0.120	0.003	1.37	2.3	0.011	0.0012	0.030	0.030	Cu 0.05, W 1.0, Ca 0.0020	6.8	918.1
20	0.28	0.95	0.51	0.010	0.003	0.009	0.003	0.65	1.5	0.009	0.0010	0.015	0.015	-	5.4	907.8
21	0.23	1.08	0.62	0.010	0.003	0.005	0.003	0.80	2.2	0.005	0.0012	0.020	0.010	V 0.10, Cu 0.10, Ni 0.1	9.6	970.1
22	0.29	0.55	0.55	0.013	0.005	0.023	0.005	0.99	1.1	0.015	0.0005	0.011	0.012	Ni 0.5	3.8	850.4
23	0.35	0.20	1.05	0.010	0.003	0.008	0.003	1.10	1.8	0.010	0.0010	0.010	0.010	-	5.1	830.2
24	0.26	0.20	0.62	0.010	0.003	0.005	0.004	0.44	1.7	0.006	0.0012	0.020	0.010	-	6.5	881.0

* 残部はFeおよび不可避免的不純物である。
* 下線は発明範囲外である。

[表2]

鋼管 No.	ピレット No.	焼戻工程			焼戻マル テンサイ ト面横率 %	旧オー ス テナイト 粒度番号	鋼中に含まれる Moのうち析 出物中に含まれ るMoの割合 %	析出物中に含ま れるMoのうち 直径50nm以 下の析出物中に 含まれるMoの 割合 %	TS MPa	相対絞り (RRA) %	備考
		昇温 速度 °C/分	保持 温度 °C	保持 時間 分							
1	1	0.5	660	30	95	12.0	70	66	914	69	発明例
2	2	0.6	700	40	98	13.0	80	63	897	69	発明例
3	3	0.5	680	30	95	9.0	38	75	931	41	比較例
4	4	0.4	630	15	99	10.0	68	22	869	32	比較例
5	5	0.5	650	55	97	8.5	72	51	893	75	発明例
6	6	0.5	720	30	99	10.5	66	70	941	64	発明例
7	7	0.5	680	65	95	9.0	75	34	938	32	比較例
8	8	0.7	620	55	97	11.0	88	75	927	73	発明例
9	9	0.6	670	40	99	9.0	54	66	897	55	比較例
10	10	0.5	610	20	97	8.5	71	41	869	52	比較例
11	11	0.5	600	5	98	9.5	28	88	916	30	比較例
12	12	0.5	650	10	98	10.5	89	66	872	71	発明例
13	13	0.7	740	40	96	8.5	74	62	892	67	発明例
14	14	0.5	620	45	99	10.0	79	39	925	48	比較例
15	15	0.6	650	30	99	9.5	64	66	892	54	比較例
16	16	0.5	630	35	97	9.0	68	54	925	49	比較例
17	17	0.5	600	15	98	8.5	66	63	930	52	比較例
18	18	0.7	640	30	98	11.5	59	68	905	57	比較例
19	19	0.5	620	45	96	10.0	62	71	928	48	比較例
20	20	0.6	590	50	98	9.5	44	59	962	40	比較例
21	21	0.5	750	40	95	9.0	69	52	839	58	比較例
22	22	0.6	700	20	94	12.5	52	81	898	62	発明例
23	23	0.5	730	30	95	12.0	80	72	918	78	発明例
24	24	0.5	720	30	99	10.5	66	69	863	75	発明例

* 下線は発明範囲外または目標未達である。

[0073] 表1のNo. 1~24に示した成分組成のピレットを鑄造速度0.6m/分で作製し、前記ピレットを1250°Cに加熱し、熱間加工および拡管して継目無鋼管を得た。前記継目無鋼管の製造は、拡管を820°C以上で終了する条件で行い、熱間加工後に空冷以上の冷却速度で表面温度が200°C以下となる温度まで冷却を施した。得られた鋼管をAc₃変態点が950°C以下の鋼管については950°Cで加熱保持、Ac₃変態点が950°C超えの鋼管については1000°Cで加熱保持した後に、5.0°C/sの条件で200°C以下

まで水冷した後、焼戻しを行った。焼戻工程は表2に記載の昇温速度と保持温度と保持時間にて行った。なお、焼戻温度は、引張強度が850~950 MPaの範囲となる様に調整した。得られた鋼管について、金属組織と機械的特性を評価した。

[0074] さらに、表3の鋼管No. 25~39は、表1に示した成分組成のビレットNo. 5、8、12のいずれかを種々の鑄造速度で作製し、前記ビレットを1250℃に加熱し、拡管して継目無鋼管を得た。前記鋼管の製造は、拡管を820℃以上で終了する条件で行い、熱間加工後に空冷以上の冷却速度で表面温度が200℃以下となる温度まで冷却を施した。得られた鋼管を A_{c_3} 変態点が950℃以下の鋼管については950℃で加熱保持、 A_{c_3} 変態点が950℃超えの鋼管については1000℃で加熱保持した後に、5.0℃/sの条件で200℃以下まで水冷した後、表3に記載の条件で焼戻しを行った。得られた鋼管について、金属組織と機械的特性を評価した。

[0075] 評価方法は、以下の通りである。

[0076] マルテンサイトの面積分率測定

得られた鋼管の内面側の肉厚1/4位置における金属組織を以下のようにして評価した。鋼管の長手方向と肉厚方向に平行な断面において、内面側の肉厚1/4位置および肉厚中心位置が観察対象面となるように、それぞれサンプルを採取し、採取されたサンプルの断面に対して3vol%ナイトール溶液を用いてエッチングした。1000~5000倍間の適切な倍率で走査電子顕微鏡 (scanning electron microscope) 写真を撮影し、焼戻マルテンサイト、フェライト、ベイナイト、パーライトを観察した。焼戻マルテンサイトは、参考文献2の組織写真と比較して目視で判断し、組織分率は、上記判断を基にSEM写真を領域分けした画像を用いて、画像解析 (image analysis) により、マルテンサイトとその他の領域を二値化して、焼戻マルテンサイト分率を求め、これを焼戻マルテンサイトの面積分率とした。

[参考文献2] 日本熱処理技術協会 (著)、入門・金属材料の組織と性質一

材料を生かす熱処理と組織制御、2004

[0077] 旧オーステナイト粒度の評価

旧オーステナイト (γ) は組織観察用試験片の管長手方向に直交する断面 (C断面) を研磨し、腐食 (ピクラール液 (picral (ピクリン酸-エタノール混合液)) して旧 γ 粒界を現出させ、光学顕微鏡 (倍率: 1000倍) を用いて観察し、視野: 3箇所以上で撮像した。得られた組織写真について、JIS G 0551の規定に準拠して、切断法を用いて旧 γ 粒の粒度番号を求めた。上記で求めた平均値を各鋼管の旧 γ 粒の粒度番号とした。

[0078] 鋼材のMn析出物測定方法

また、鋼管から採取した鋼材のMn析出物測定方法は以下に記載するとおりである。Mn析出物の同定は、鋼材を電解し、得られた析出物をフィルターろ過する抽出法によって実施した。鋼管の圧延方向に垂直な断面 (管軸方向に垂直な断面: C断面) において採取した10mm角のサンプルを10% AA系電解液による定電流電解法により鋼片を溶かし、0.05wt%のヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液中に入れて超音波を照射し、析出物を取りだした。溶解液をフィルター径が50nmのフィルターによるろ過にて50nm以下の析出物を得た。フィルターを通過した50nm以下、および、フィルター上の50nmを超える析出物は、硫酸、過塩素酸、硝酸で加熱白煙処理を実施し、塩酸溶解を行った。その後、析出物溶解液および固溶分を含む電解液を各々ICPにて濃度分析することで各サイズの析出物中に含まれるMn濃度 (質量%) および固溶Mn濃度 (質量%) を算出した。上記のように求めた全ての析出物中に含まれるMn量と固溶Mn量を合算して鋼中に含まれる総Mn量を求め、全ての析出物中に含まれるMn量/総Mn量と50nm以下の析出物に含まれるMn量/全ての析出物中に含まれるMn量を求めた。

[0079] 機械特性評価

試験片は、鋼管管軸と垂直 (C方向) な断面で鋼管の内面から肉厚1/4位置を中心として、試験片の長手方向がC方向となるよう引張試験片を採取

した。JIS Z 2201「金属材料引張試験片」に規定されている棒状試験片を使用した。試験は、JIS Z 2241に規定されている方法を用い、最大荷重を鋼管のTSとした。

なお、肉厚1/4位置を中心とすることが好ましいが、肉厚が小さい鋼管（例えば肉厚45mm以下）については、肉厚1/4位置を中心とせずに採取する方法も挙げられる。

[0080] 耐水素脆化特性の評価は、ASTM G 142に準拠した水素ガス中における低ひずみ速度引張試験後の試験片の相対絞り（RRA）から評価した。大気中では鋼材が塑性変形して、破面の面積は小さくなるため絞り ϕ_{air} は大きくなる。一方、水素中では鋼材の伸びが低下するために、材料が絞れる前に破断し、破面部の面積は大きいままである。そのため、水素中試験後の破面部の絞り ϕ_H は大気中とは異なり小さくなる。この絞りの低下から耐水素脆化特性を評価した。なお、相対絞り（RRA）は

$$\text{相対絞り (RRA)} = \phi_H / \phi_{air} \times 100$$

で得られる。水素ガス105MPa、室温における低ひずみ速度引張試験（引張速度0.002mm/s）から得られた相対絞りを表2に示す。RRAが大きいほど、耐水素脆化特性は優れており、本評価では60%以上を良好と判断した。なお、 ϕ_{air} は、大気中における試験後の試験片断面積／試験前の断面積であり、 ϕ_H は水素中における試験後の試験片断面積／試験前の断面積である。

[0081] 発明例は、すべて大気中の引張試験においてTSが850MPa以上、および水素ガス中の低ひずみ速度引張試験におけるRRA60%以上の条件を満足した。

[0082]

[表3]

鋼管 No.	ピレット No.	製造速度 (m/min)	焼戻工程			焼戻マルテンサイト面 積率 %	旧オーステナイト粒度 番号	鋼中に含まれるMoのうち析出物 中に含まれるMoの割合 %	析出物中に含まれるMoのうち直径 50nm以下の析出物中に含まれるMoの割合 %	TS MPa	相対絞り (RRA) %	備考
			昇温 速度 °C/分	保持 温度 °C	保持 時間 分							
25	5	0.80	0.5	650	55	97	8.5	72	59	892	75	発明例
26	5	1.20	0.5	650	55	97	8.5	73	60	893	74	発明例
27	5	1.50	0.5	650	55	97	8.5	72	58	893	72	発明例
28	5	1.80	0.5	650	55	97	8.5	71	58	892	72	発明例
29	5	2.00	0.5	650	55	97	8.5	73	59	894	68	発明例
30	8	0.80	0.7	620	55	97	11.0	88	75	926	72	発明例
31	8	1.20	0.7	620	55	97	11.0	88	74	926	71	発明例
32	8	1.50	0.7	620	55	97	11.0	86	74	928	71	発明例
33	8	1.80	0.7	620	55	97	11.0	87	75	927	70	発明例
34	8	2.00	0.7	620	55	97	11.0	86	75	926	67	発明例
35	12	0.80	0.5	650	10	98	10.5	88	66	870	70	発明例
36	12	1.20	0.5	650	10	98	10.5	89	66	873	70	発明例
37	12	1.50	0.5	650	10	98	10.5	90	67	872	69	発明例
38	12	1.80	0.5	650	10	98	10.5	88	65	871	68	発明例
39	12	2.00	0.5	650	10	98	10.5	89	65	873	66	発明例

請求の範囲

[請求項1]

質量%で、

C : 0.20 ~ 0.50%、

Si : 0.05 ~ 2.00%、

Mn : 0.30 ~ 1.50%、

P : 0.015%以下、

S : 0.005%以下、

Al : 0.005 ~ 0.150%、

N : 0.006%以下、

Cr : 0.2%超1.7%以下、

Mo : 1.0%超3.0%以下、

Nb : 0.001 ~ 0.020%、

B : 0.0003 ~ 0.0030%、

O : 0.0030%以下、

Ti : 0.003 ~ 0.025%を含み、

かつ前記Cの含有量に対する前記Moの含有量の比である Mo/C が2.0超~12.0の範囲となるように含有し、

残部がFeおよび不可避免的不純物からなる組成を有し、

焼戻マルテンサイトを面積率で95%以上である組織を有し、

鋼中に含まれる前記Moのうち、質量%で50%以上が析出物中に含まれ、

さらに、前記析出物中に含まれるMoのうち、質量%で50%以上が直径50nm以下の析出物中に含まれ、

引張強さTSが850MPa以上である高圧水素容器用高強度継目無鋼管。

[請求項2]

前記組成に加えてさらに、質量%で、

V : 0.30%以下、

Cu : 1.00%以下、

Ni : 2.0%以下、

W : 3.0%以下

のうちから選ばれた1種または2種以上を含有する請求項1に記載の高圧水素容器用高強度継目無鋼管。

[請求項3] 前記組成に加えてさらに、質量%で、

H : 0.0010%以下

を含有する請求項1または2に記載の高圧水素容器用高強度継目無鋼管。

[請求項4] 前記組成に加えてさらに、質量%で、

Ca : 0.0005~0.005%

を含有する請求項1~3のいずれかに記載の高圧水素容器用高強度継目無鋼管。

[請求項5] 請求項1~4のいずれかに記載の高圧水素容器用高強度継目無鋼管の製造方法であって、

前記組成を有する鋼管素材を鑄造して鑄片とし、前記鑄片を1050~1350℃の範囲の温度で加熱し、

前記鑄片に熱間圧延を施して所定形状の継目無鋼管とし、

前記熱間圧延後に、前記継目無鋼管に空冷以上の平均冷却速度で表面温度が200℃以下となる温度まで冷却を施し、

前記冷却後、 A_{c_3} 変態点以上1000℃以下の範囲の温度に再加熱し、

表面温度で200℃以下となる温度まで急冷する焼入れ処理を1回以上施し、

前記焼入れ処理後600~740℃の焼戻温度に加熱する焼戻処理を施し、

前記焼戻温度に到達するまでの平均昇温速度が0.5℃/分以上かつ、前記焼戻温度での保持時間を10分以上60分未満とする高圧水素容器用高強度継目無鋼管の製造方法。

[請求項6] 前記鑄造において、1.8 m／分以下の鑄造速度とする、請求項5に記載の高圧水素容器用高強度継目無鋼管の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/007115

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C22C 38/00</i>(2006.01)i; <i>C21D 8/02</i>(2006.01)i; <i>C21D 8/10</i>(2006.01)i; <i>C21D 9/08</i>(2006.01)i; <i>C22C 38/32</i>(2006.01)i; <i>C22C 38/54</i>(2006.01)i FI: C22C38/00 301Z; C22C38/32; C22C38/54; C21D8/10 C; C21D9/08 E; C21D8/02 C</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22C38/00-38/60; C21D8/02; C21D8/10; C21D9/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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	JP 2022-68942 A (JFE STEEL CORP.) 11 May 2022 (2022-05-11) entire text	1-5
A	WO 2017/047099 A1 (JFE STEEL CORP.) 23 March 2017 (2017-03-23) entire text	1-5
A	WO 2019/198468 A1 (NIPPON STEEL CORPORATION) 17 October 2019 (2019-10-17) entire text	1-5
A	WO 2016/079908 A1 (JFE STEEL CORP.) 26 May 2016 (2016-05-26) entire text	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 07 May 2024		Date of mailing of the international search report 14 May 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/007115

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2022-68942	A	11 May 2022	(Family: none)	
WO	2017/047099	A1	23 March 2017	US 2018/0312935	A1
				entire text	
				EP 3351650	A1
				KR 10-2018-0038024	A
				CN 108026619	A
WO	2019/198468	A1	17 October 2019	US 2021/0198775	A1
				entire text	
				EP 3778970	A1
WO	2016/079908	A1	26 May 2016	US 2018/0327881	A1
				entire text	
				EP 3222740	A1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C22C 38/00(2006.01)i; C21D 8/02(2006.01)i; C21D 8/10(2006.01)i; C21D 9/08(2006.01)i; C22C 38/32(2006.01)i; C22C 38/54(2006.01)i FI: C22C38/00 301Z; C22C38/32; C22C38/54; C21D8/10 C; C21D9/08 E; C21D8/02 C		
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）） C22C38/00-38/60; C21D8/02; C21D8/10; C21D9/08		
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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2022-68942 A（JFEスチール株式会社）11.05.2022（2022-05-11） 全文	1-5
A	WO 2017/047099 A1（JFEスチール株式会社）23.03.2017（2017-03-23） 全文	1-5
A	WO 2019/198468 A1（日本製鉄株式会社）17.10.2019（2019-10-17） 全文	1-5
A	WO 2016/079908 A1（JFEスチール株式会社）26.05.2016（2016-05-26） 全文	1-5
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵 触するものではなく、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 07.05.2024	国際調査報告の発送日 14.05.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 河口 展明 4K 3770 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/007115

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2022-68942 A	11.05.2022	(ファミリーなし)	
WO 2017/047099 A1	23.03.2017	US 2018/0312935 A1 全文 EP 3351650 A1 KR 10-2018-0038024 A CN 108026619 A	
WO 2019/198468 A1	17.10.2019	US 2021/0198775 A1 全文 EP 3778970 A1	
WO 2016/079908 A1	26.05.2016	US 2018/0327881 A1 全文 EP 3222740 A1	