



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115443344 B

(45) 授权公告日 2023.06.23

(21) 申请号 202180030846.8

今城大贵

(22) 申请日 2021.09.09

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

(65) 同一申请的已公布的文献号

务所(普通合伙) 11277

申请公布号 CN 115443344 A

专利代理师 刘新宇 李茂家

(43) 申请公布日 2022.12.06

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

G22C 38/00 (2006.01)

2020-152068 2020.09.10 JP

G22C 38/60 (2006.01)

G21D 8/02 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.10.25

(56) 对比文件

CN 107709598 A, 2018.02.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/033129 2021.09.09

CN 108118249 A, 2018.06.05

CN 110494582 A, 2019.11.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/054866 JA 2022.03.17

JP 2012149296 A, 2012.08.09

JP 2015113506 A, 2015.06.22

WO 2015087532 A1, 2015.06.18

(73) 专利权人 日本制铁株式会社

地址 日本东京都

审查员 霍亮琴

(72) 发明人 米泽隆行 伊藤实 金子道郎

权利要求书3页 说明书19页 附图1页

(54) 发明名称

钢板及其制造方法

(57) 摘要

一种钢板,其化学组成以质量%计为C: 0.050~0.200%、Si:0.10~1.00%、Mn:0.50~2.00%、P:0.030%以下、S:0.010%以下、Al: 0.002~0.050%、N:0.0010~0.0060%、O: 0.0005~0.0060%、Ti:0.003~0.020%、Cu: 0.01~1.50%、Ca:0~0.0080%、Mg:0~0.0080%、REM:0~0.0080%、Mo:0~0.200%、W: 0~0.500%、Nb:0~0.030%、V:0~0.050%、Ni: 0~1.00%、Cr:0~0.10%、B:0~0.0030%、Sb:0~0.30%、Sn:0~0.30%、Pb:0~0.30%、As:0~0.30%、Bi:0~0.30%、Ta:0~0.50%、Zr:0~0.50%、余量:Fe和杂质,满足[0.01≤Mo+W≤0.70],钢板表层部中的固溶Mo和固溶W的总含量以质量%计为0.005%以上,钢板的表面与距离钢板的表面的距离为1.0mm的位置之间的残余应力小于0MPa。

CN 115443344 B

1. 一种钢板,其化学组成以质量%计为

C:0.050~0.200%、

Si:0.10~1.00%、

Mn:0.50~2.00%、

P:0.030%以下、

S:0.010%以下、

Al:0.002~0.050%、

N:0.0010~0.0060%、

O:0.0005~0.0060%、

Ti:0.003~0.020%、

Cu:0.01~1.50%、

Ca:0~0.0080%、

Mg:0~0.0080%、

REM:0~0.0080%、

Mo:0~0.200%、

W:0~0.500%、

Nb:0~0.030%、

V:0~0.050%、

Ni:0~1.00%、

Cr:0~0.10%、

B:0~0.0030%、

Sb:0~0.30%、

Sn:0~0.30%、

Pb:0~0.30%、

As:0~0.30%、

Bi:0~0.30%、

Ta:0~0.50%、

Zr:0~0.50%、

余量:Fe和杂质,

满足下述(i)式,

作为所述钢板的表面与距离所述钢板的表面的距离为1.0mm的位置之间的区域的、钢板表层部中的固溶Mo和固溶W的总含量以质量%计为0.005%以上,

在沿深度方向距离所述钢板的表面的距离为0.5mm的位置和1.0mm的位置处,轧制方向和轧制正交方向的残余应力小于0MPa,

$$0.010 \leq Mo+W \leq 0.700 \quad (i)$$

其中,上述式中的元素符号表示各元素的质量%含量,不含有的情况下设为零。

2. 根据权利要求1所述的钢板,其中,在钢板的轧制方向截面中,将所述钢板的厚度设为t时,距离所述钢板的表面的距离为1/4t的位置处的铁素体的平均晶粒直径为60 μ m以下。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的钢板,其中,所述化学组成以质量%计为P:

0.015%以下、

S:0.005%以下、

满足下述(ii)式和(iii)式、

在钢板的轧制方向截面中,距离所述钢板的表面的距离为 $1/4t$ 的位置处的金相组织以面积%计为

贝氏体:5~30%、

贝氏体和珠光体的总面积率:50%以下、

余量:铁素体、

$0.0005 \leq \text{Ca} + \text{Mg} + \text{REM} \leq 0.0080$ (ii)

$0.5 \leq \text{Ti}/\text{N} \leq 4.0$ (iii)

其中,上述式中的元素符号表示各元素的质量%含量,不含有情况下设为零。

4.根据权利要求3所述的钢板,其中,通过下述(iv)式求出的铁素体相变起始温度 Ar_3 为 $760 \sim 820^\circ\text{C}$,

$\text{Ar}_3 = 910 - 310 \times \text{C} + 65 \times \text{Si} - 80 \times \text{Mn} - 20 \times \text{Cu} - 55 \times \text{Ni} - 15 \times \text{Cr} - 80 \times \text{Mo}$ (iv)

其中,上述式中的元素符号表示各元素的质量%含量,不含有情况下设为零。

5.一种钢板的制造方法,其具备:

利用加热炉对具有权利要求1~权利要求4中任一项所述的化学组成的钢坯进行加热的加热工序;

对加热后的钢坯实施去氧化皮的去氧化皮工序;

对去氧化皮后的钢坯实施包括精轧的热轧而形成钢板的热轧工序;和

将热轧后的所述钢板冷却的冷却工序,

在所述加热工序中,对于所述钢坯,在 O_2 浓度为1.0体积%以上的气氛、 $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$ 的加热温度下,以保持时间成为60分钟以上的方式保持,将所述钢坯从所述加热炉取出时的所述钢坯的表面温度设为 1300°C 以下,

所述冷却工序包括水冷工序和空气冷却工序,

在所述水冷工序中,直至所述钢板的表面温度为 $200 \sim 650^\circ\text{C}$ 的温度为止,在超过 $4^\circ\text{C}/\text{s}$ 且为 $50^\circ\text{C}/\text{s}$ 以下的平均冷却速度、并且开始温度与停止温度之差成为 $150 \sim 600^\circ\text{C}$ 的条件下进行水冷,

在所述空气冷却工序中,将水冷后的回热温度设为 700°C 以下,进行空气冷却直至 100°C 以下。

6.根据权利要求5所述的钢板的制造方法,其中,在所述加热工序中,将所述保持时间设为120分钟以下。

7.根据权利要求5或权利要求6所述的钢板的制造方法,其中,在所述热轧工序中,在所述钢坯的表面温度为 $(\text{Ar}_3 - 30)^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 的温度范围内的累积压下率成为 $50 \sim 75\%$ 的条件下进行所述精轧,

其中, Ar_3 通过下述(iv)式求出,需要说明的是,下述式中的元素符号表示各元素的质量%含量,

$\text{Ar}_3 = 910 - 310 \times \text{C} + 65 \times \text{Si} - 80 \times \text{Mn} - 20 \times \text{Cu} - 55 \times \text{Ni} - 15 \times \text{Cr} - 80 \times \text{Mo}$ (iv)。

8.根据权利要求5~权利要求7中任一项所述的钢板的制造方法,其在所述冷却工序后

还具备:将所述钢板再加热到650℃以下的温度的回火工序。

9.根据权利要求5~权利要求8中任一项所述的钢板的制造方法,其在所述冷却工序后还具备:在通过下述(v)式定义的对所述钢板赋予的加工度K成为4.0以下的条件下,利用矫直机矫正所述钢板的弯曲的矫直工序,

$$K=Et/(2\rho\times(1.15\times YS)) \quad (v)$$

其中,上述式中的各记号的含义如以下所述,

E:纵向弹性模量,单位为MPa,

t:板厚,单位为mm,

ρ :钢板的曲率半径,单位为mm

YS:屈服应力,单位为MPa。

钢板及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及钢板及其制造方法。

背景技术

[0002] 原油船、或者地上或地下原油罐等输送或贮藏原油的钢制油槽(以下将它们总称为“原油油槽”)使用强度和焊接性优异的焊接结构用钢。另外,对于作为原油油槽使用的钢要求对于原油中含有的腐蚀性气体成分、盐分等的优异的耐蚀性(例如参照专利文献1~4)。

[0003] 专利文献1~4中公开了,对于原油油槽中产生的原油腐蚀示出优异的耐全面腐蚀性和耐局部腐蚀性、进而可以抑制含有固体S的腐蚀产物(淤渣)的生成的焊接结构用的原油油槽用钢、原油油槽钢的制造方法、原油油槽、和原油油槽的防蚀方法。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2004-190123号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2004-204344号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2005-021981号公报

[0009] 专利文献4:日本特开2005-023421号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 然而,利用以往的试验方法时,测定无负荷状态下的腐蚀速度、没有考虑到作用于实际船舶的原油油槽底板的反复负荷的影响。

[0012] 本发明的目的在于,提供在考虑了反复负荷的影响的评价试验中、具有优异的耐蚀性的钢板及其制造方法。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 本发明人等对于上述问题进行详细研究,结果得到以下的发现。

[0015] 本发明人等着眼于原油油槽底板的腐蚀环境和反复负荷进行研究。其结果发现,若反复负荷作用于产生了凹坑(半球状的局部腐蚀)的原油油槽,则凹坑成为应力集中部,自凹坑底部产生疲劳龟裂。并且发现,若以该疲劳龟裂作为起点产生局部腐蚀,则与没有疲劳龟裂的情况相比,由于铁的水解和盐水(原油中含有的盐分浓度高的水)中的 Cl^- 离子所导致的pH的降低得到促进。即发现,腐蚀速度进一步增加而产生更深的凹坑。

[0016] 进一步反复研究,结果发现,通过在钢板表层部导入压缩残余应力,抑制源自凹坑的疲劳龟裂产生、使反复负荷作用的原油油槽底板附近的腐蚀环境中的耐蚀性显著改善。

[0017] 本发明是基于上述发现而提出的,其主旨在于下述的钢板及其制造方法。

[0018] (1)一种钢板,其化学组成以质量%计为

[0019] C:0.050~0.200%、

- [0020] Si:0.10~1.00%、
- [0021] Mn:0.50~2.00%、
- [0022] P:0.030%以下、
- [0023] S:0.010%以下、
- [0024] Al:0.002~0.050%、
- [0025] N:0.0010~0.0060%、
- [0026] O:0.0005~0.0060%、
- [0027] Ti:0.003~0.020%、
- [0028] Cu:0.01~1.50%、
- [0029] Ca:0~0.0080%、
- [0030] Mg:0~0.0080%、
- [0031] REM:0~0.0080%、
- [0032] Mo:0~0.200%、
- [0033] W:0~0.500%、
- [0034] Nb:0~0.030%、
- [0035] V:0~0.050%、
- [0036] Ni:0~1.00%、
- [0037] Cr:0~0.10%、
- [0038] B:0~0.0030%、
- [0039] Sb:0~0.30%、
- [0040] Sn:0~0.30%、
- [0041] Pb:0~0.30%、
- [0042] As:0~0.30%、
- [0043] Bi:0~0.30%、
- [0044] Ta:0~0.50%、
- [0045] Zr:0~0.50%、
- [0046] 余量:Fe和杂质,
- [0047] 满足下述(i)式,
- [0048] 作为前述钢板的表面与距离前述钢板的表面的距离为1.0mm的位置之间的区域的、钢板表层部中的固溶Mo和固溶W的总含量以质量%计为0.005%以上,
- [0049] 在沿深度方向距离前述钢板的表面的距离为0.5mm的位置和1.0mm的位置处,轧制方向和轧制正交方向的残余应力小于0MPa。
- [0050] $0.010 \leq Mo+W \leq 0.700$ (i)
- [0051] 其中,上述式中的元素符号表示各元素的含量(质量%),不含有的情况下设为零。
- [0052] (2)根据上述(1)所述的钢板,其中,在钢板的轧制方向截面中,将前述钢板的厚度设为t时,距离前述钢板的表面的距离为 $1/4t$ 的位置处的铁素体的平均晶粒直径为 $60\mu\text{m}$ 以下。
- [0053] (3)根据上述(1)或(2)所述的钢板,其中,前述化学组成以质量%计为
- [0054] P:0.015%以下、

- [0055] S:0.005%以下,
- [0056] 满足下述(ii)式和(iii)式,
- [0057] 在钢板的轧制方向截面中,距离前述钢板的表面的距离为 $1/4t$ 的位置处的金相组织以面积%计为
- [0058] 贝氏体:5~30%、
- [0059] 贝氏体和珠光体的总面积率:50%以下、
- [0060] 余量:铁素体。
- [0061] $0.0005 \leq \text{Ca} + \text{Mg} + \text{REM} \leq 0.0080$ (ii)
- [0062] $0.5 \leq \text{Ti}/\text{N} \leq 4.0$ (iii)
- [0063] 其中,上述式中的元素符号表示各元素的含量(质量%),不含有的情况下设为零。
- [0064] (4)根据上述(3)所述的钢板,其中,通过下述(iv)式求出的铁素体相变起始温度 Ar_3 为760~820℃。
- [0065] $Ar_3 = 910 - 310 \times C + 65 \times Si - 80 \times Mn - 20 \times Cu - 55 \times Ni - 15 \times Cr - 80 \times Mo$ (iv)
- [0066] 其中,上述式中的元素符号表示各元素的含量(质量%),不含有的情况下设为零。
- [0067] (5)一种钢板的制造方法,其具备:
- [0068] 利用加热炉对具有上述(1)~(4)中任一项所述的化学组成的钢坯进行加热的加热工序;
- [0069] 对加热后的钢坯实施去氧化皮的去氧化皮工序;
- [0070] 对去氧化皮后的钢坯实施包括精轧的热轧而形成钢板的热轧工序;和
- [0071] 将热轧后的前述钢板冷却的冷却工序,
- [0072] 在前述加热工序中,对于前述钢坯,在 O_2 浓度为1.0体积%以上的气氛、1000~1300℃的加热温度下,以保持时间成为60分钟以上的方式保持,将前述钢坯从前述加热炉取出时的前述钢坯的表面温度设为1300℃以下,
- [0073] 前述冷却工序包括水冷工序和空气冷却工序,
- [0074] 在前述水冷工序中,直至前述钢板的表面温度为200~650℃的温度为止,在超过4℃/s且为50℃/s以下的平均冷却速度、并且开始温度与停止温度之差成为150~600℃的条件下进行水冷,
- [0075] 在前述空气冷却工序中,将水冷后的回热温度设为700℃以下,进行空气冷却直至100℃以下。
- [0076] (6)根据上述(5)所述的钢板的制造方法,其中,在前述加热工序中,将前述保持时间设为120分钟以下。
- [0077] (7)根据上述(5)或(6)所述的钢板的制造方法,其中,在前述热轧工序中,在前述钢坯的表面温度为 $(Ar_3 - 30)^\circ\text{C}$ ~900℃的温度范围内的累积压下率成为50~75%的条件下进行前述精轧。
- [0078] 其中, Ar_3 通过下述(iv)式求出,需要说明的是,下述式中的元素符号表示各元素的含量(质量%)。
- [0079] $Ar_3 = 910 - 310 \times C + 65 \times Si - 80 \times Mn - 20 \times Cu - 55 \times Ni - 15 \times Cr - 80 \times Mo$ (iv)
- [0080] (8)根据上述(5)~(7)中任一项所述的钢板的制造方法,其在前述冷却工序后还具备:将前述钢板再加热到650℃以下的温度的回火工序。

[0081] (9) 根据上述 (5) ~ (8) 中任一项所述的钢板的制造方法, 其在前述冷却工序后还具备: 在通过下述 (v) 式定义的对前述钢板赋予的加工度K成为4.0以下的条件下, 利用矫直机矫正前述钢板的弯曲的矫直工序。

[0082] $K = Et / (2\rho \times (1.15 \times YS))$ (v)

[0083] 其中, 上述式中的各记号的含义如以下所述。

[0084] E: 纵向弹性模量(MPa)

[0085] t: 板厚(mm)

[0086] ρ : 钢板的曲率半径(mm)

[0087] YS: 屈服应力(MPa)

[0088] 发明的效果

[0089] 根据本发明, 通过对钢板表面导入压缩残余应力, 能够得到在考虑了反复负荷的影响的评价试验中、具有优异的耐蚀性的钢板。

附图说明

[0090] 图1为腐蚀-反复负荷循环试验中使用的试验片的示意图。

[0091] 图2为示出在腐蚀-反复负荷循环试验中、将试验片浸渍于人造海水的腐蚀液中的方法的图。

具体实施方式

[0092] 以下对本发明的各必要条件进行详细说明。需要说明的是, 在本申请说明书中, “X ~ Y” 指的是“X以上且Y以下”。

[0093] (A) 化学组成

[0094] 各元素的限定理由如下所述。需要说明的是, 在以下的说明中, 对于含量的“%”指的是“质量%”。

[0095] C: 0.050 ~ 0.200%

[0096] C为对于形成珠光体而提高强度而言有效的元素。另一方面, 若C含量过量则难以确保焊接性和接头韧性。因此, C含量设为0.050 ~ 0.200%。C含量优选为0.070%以上或0.100%以上、优选为0.180%以下或0.160%以下。

[0097] Si: 0.10 ~ 1.00%

[0098] Si为廉价的脱氧元素, 对于固溶强化而言是有效的, 并且在耐全面腐蚀性改善方面具有效果, 另外, 为在耐局部腐蚀性改善方面也稍微具有效果的元素。另一方面, 若Si含量过量则使焊接性和接头韧性劣化。因此, Si含量设为0.10 ~ 1.00%。Si含量优选为0.20%以上、更优选0.30%以上。另外, 对耐蚀性、并且对焊接性以及母材和接头韧性的要求严格的钢的情况下, Si含量优选为0.80%以下、也可以为0.60%以下、0.50%。

[0099] Mn: 0.50 ~ 2.00%

[0100] Mn作为改善母材的强度和韧性的元素是有效的。另一方面, 若Mn含量过量则使焊接性和接头韧性劣化。因此, Mn含量设为0.50 ~ 2.00%。Mn含量优选为0.80%以上、更优选0.90%以上。另外, Mn含量优选为1.60%以下、更优选1.50%以下、也可以为1.40%以下。

[0101] P: 0.030%以下

[0102] P为作为杂质而含有于钢中的元素。为了将局部腐蚀进展速度减速、并且确保焊接性,P含量设为0.030%以下。另外,为了确保延展性和韧性,P含量越少越优选、优选为0.015%以下。但是,降低P在熔炼上导致极大的成本上升、损害实用性,因此P含量也可以为0.001%以上。

[0103] S:0.010%以下

[0104] S为作为杂质而含有于钢中的元素。为了将局部腐蚀进展速度减速、并且减少淤渣的生成量,以及为了确保机械特性、特别是延展性,S含量设为0.010%以下。另外,为了确保延展性和韧性,S含量越少越优选,S含量优选为0.005%以下。但是,降低S导致成本上升,因此S含量也可以为0.001%以上。

[0105] Al:0.002~0.050%

[0106] Al为脱氧元素,并且为若与Cu、以及Mo和/或W一起添加、则抑制局部腐蚀进展的元素。另外,为形成AlN、对于母材的奥氏体晶粒直径的微细化有效的元素。进而,也具有含有固体S的腐蚀产物的生成抑制效果、是有益的。另一方面,若Al含量过量则损害钢坯的表面品质、形成对于韧性有害的夹杂物。因此,Al含量设为0.002~0.050%。Al含量优选为0.010%以上、优选为0.040%以下。

[0107] N:0.0010~0.0060%

[0108] N与Al一起形成氮化物、使接头韧性改善。另一方面,若N含量过量则产生由于固溶N所导致的脆化和伸长率特性降低。因此,N含量设为0.0010~0.0060%。N含量优选为0.0020%以上、优选为0.0050%以下、更优选0.0040%以下。

[0109] O:0.0005~0.0060%

[0110] 含有后述的Ca、Mg、REM的情况下,O与这些元素一起形成氧化物。若O含量过量则氧化物粗化而延展性和韧性降低。另一方面,O含量越少越良好,但是为了过度降低,例如RH真空脱气装置中的回流作业时间变长,不现实。因此,O含量设为0.0005~0.0060%。

[0111] Ti:0.003~0.020%

[0112] Ti通过微量的含有而利用母材和焊接部的组织微细化、有助于韧性改善。另一方面,若Ti含量过量则使焊接部硬化、使韧性显著劣化。因此,Ti含量设为0.003~0.020%。Ti含量优选为0.006%以上、优选为0.013%以下。

[0113] 另外,通过将Ti含量相对于N含量的比率设为0.5以上,不仅降低固溶N、改善伸长率特性,而且能够防止板坯的表面缺陷的产生。进而,通过将Ti含量相对于N含量的比率设为4.0以下,抑制TiC的生成、可以改善伸长率特性。因此想要得到优异的延展性的情况下,Ti含量在与N含量的关系中、优选满足下述(iii)式。

[0114] $0.5 \leq \text{Ti}/\text{N} \leq 4.0$ (iii)

[0115] 其中,上述式中的元素符号表示各元素的含量(质量%)。

[0116] Cu:0.01~1.50%

[0117] Cu为若与Mo、W一起含有则不仅对于耐全面腐蚀性的改善、而且对于耐局部腐蚀性的改善有效的元素。进而,对于固体S的生成抑制也具有效果。另一方面,若Cu含量过量则钢坯的表面裂纹的助长、接头韧性的劣化等不良影响也明显化。因此,Cu含量设为0.01~1.50%。Cu含量优选为0.03%以上、优选为0.70%以下、更优选0.50%以下。

[0118] 在本发明的钢板的化学组成中,除了上述元素之外,可以在以下所示的范围内还

含有选自Ca、Mg、REM、Mo、W、Nb、V、Ni、Cr、B、Sb、Sn、Pb、As、Bi、Ta和Zr中的至少一种。这些元素的含有不是必须的,因此这些元素含量的下限值为0%。

[0119] Ca:0~0.0080%

[0120] Mg:0~0.0080%

[0121] REM:0~0.0080%

[0122] Ca、Mg和REM均通过形成硫化物而抑制粗大的夹杂物(延伸MnS等)的生成,因此可以根据需要含有。另一方面,若任意一种的含量过量,则上述效果饱和,并且形成粗大的氧化物或硫化物而使韧性和伸长率劣化。因此,Ca、Mg和REM的含量均为0.0080%以下。

[0123] 对于这些元素无需设置下限,但是通过微量含有,热加工性的改善值得期待。想要得到这种效果的情况下,优选单独含有选自Ca:0.0003%以上、Mg:0.0003%以上和REM:0.0003%以上中的1种,或含有选自Ca、Mg和REM中的2种以上总计0.0003%以上。

[0124] 在此,REM指的是原子编号第21号的Sc、原子编号第39号的Y、和作为镧系元素的原子编号第57号的La~原子编号第71号的Lu这17种元素的总称,REM的含量为这些元素的总含量。

[0125] 进而,想要得到优异的延展性的情况下,优选将这些元素的总含量设为0.0005%以上。另外,从更进一步抑制由于粗大的氧化物或硫化物所导致的韧性和伸长率特性的劣化的观点考虑,优选将这些元素的总含量设为0.0080%以下。

[0126] 即,优选满足下述(ii)式。上述总含量更优选为0.0010%以上、进一步优选0.0015%以上。另外,上述总含量更优选为0.0060%以下、进一步优选0.0040%以下。

[0127] $0.0005 \leq \text{Ca} + \text{Mg} + \text{REM} \leq 0.0080$ (ii)

[0128] 其中,上述式中的元素符号表示各元素的含量(质量%),不含有的情况下设为零。

[0129] Mo:0~0.200%

[0130] Mo为对于耐局部腐蚀性的改善有效的元素,并且为有助于强度增加的元素,因此可以根据需要含有。Mo含量优选为0.010%以上、更优选0.030%以上。但是,若Mo含量过量则耐局部腐蚀性反而降低、并且使焊接性和韧性劣化。因此,Mo含量设为0.200%以下。Mo含量优选为0.080%以下、更优选0.070%以下。

[0131] W:0~0.500%

[0132] W与Mo同样地为对于耐局部腐蚀性的改善有效的元素,可以根据需要含有。W含量优选为0.010%以上。但是,若W含量过量则耐局部腐蚀性反而降低,并且使焊接性和韧性劣化。因此,W含量设为0.500%以下。W含量优选为0.050%以下。

[0133] Mo和W为对于耐局部腐蚀性的改善有效的元素。因此,需要含有Mo和W中的至少任意一种、并且将总含量设为0.010%以上。另一方面,若Mo含量超过0.200%、W含量超过0.500%,则耐局部腐蚀性反而降低、并且使焊接性和韧性劣化。因此,Mo含量设为0.200%以下、W含量设为0.500%以下、将总含量设为0.700%以下。即,需要满足下述(i)式。

[0134] $0.010 \leq \text{Mo} + \text{W} \leq 0.700$ (i)

[0135] 其中,上述式中的元素符号表示各元素的含量(质量%),不含有的情况下设为零。需要说明的是,Mo和W的总含量可以为0.500%以下。

[0136] Nb:0~0.030%

[0137] Nb为通过微量的添加而有助于组织微细化、对于母材强度确保有效的元素,因此

可以根据需要含有。想要得到这种效果的情况下,Nb含量优选为0.003%以上。另一方面,若Nb含量过量则使焊接部硬化而使韧性显著劣化。因此,Nb含量设为0.030%以下。

[0138] V:0~0.050%

[0139] V通过析出强化而有助于强度升高,因此可以根据需要含有。想要得到这种效果的情况下,V含量优选为0.010%以上。另一方面,若V含量过量则有可能损害接头韧性。因此,V含量设为0.050%以下。

[0140] Ni:0~1.00%

[0141] Ni对于强度确保和韧性改善有效,因此可以根据需要含有。想要得到这种效果的情况下,Ni含量优选为0.05%以上。另一方面,若Ni含量过量则成本升高。因此,Ni含量设为1.00%以下。

[0142] Cr:0~0.10%

[0143] Cr使淬硬性改善、对于高强度化有效,因此可以根据需要含有。想要得到这种效果的情况下,Cr含量优选为0.01%以上、更优选0.02%以上。另一方面,若Cr含量过量则使原油环境中的耐局部腐蚀性劣化。因此,Cr含量设为0.10%以下。

[0144] B:0~0.0030%

[0145] B通过微量添加而提高淬硬性、有助于母材强度改善,因此可以根据需要含有。想要得到这种效果的情况下,B含量优选为0.0003%以上。另一方面,若B含量过量则使伸长率和接头韧性劣化。因此,B含量设为0.0030%以下。

[0146] Sb:0~0.30%

[0147] Sn:0~0.30%

[0148] Pb:0~0.30%

[0149] As:0~0.30%

[0150] Bi:0~0.30%

[0151] Sb、Sn、Pb、As和Bi具有进一步抑制局部腐蚀的进展的效果,因此可以根据需要含有。想要得到这种效果的情况下,优选含有选自Sb:0.01%以上、Sn:0.01%以上、Pb:0.01%以上、As:0.01%以上和Bi:0.01%以上中的1种以上。另一方面,若任意一种的含量过量则上述效果饱和、并且有可能对其他特性造成不良影响。因此,也考虑到经济性,Sb、Sn、Pb、As和Bi的含量均设为0.30%以下。另外,优选任意一种元素的含量均为0.15%以下。

[0152] Ta:0~0.50%

[0153] Zr:0~0.50%

[0154] Ta和Zr为微量且对于提高钢的强度有效的元素,主要是为了调整强度,可以根据需要含有。想要得到这种效果的情况下,优选含有选自Ta:0.005%以上和Zr:0.005%以上中的1种或2种。另一方面,若任意一种的含量过量则韧性劣化变得显著。因此,Ta和Zr的含量均设为0.50%以下。

[0155] 在本发明的钢板的化学组成中,余量为Fe和杂质。

[0156] 在此“杂质”指的是在工业上制造钢板时由于矿石、废料等原料、制造工序的各种主要原因而混入的,在对本发明不会造成不良影响的范围内容许的成分。

[0157] 钢板表层部中的固溶Mo和固溶W的总含量:0.005%以上

[0158] 在本发明的钢板中,如上所述,为了改善耐蚀性,使Mo和W在钢板表层部富集,由此

将进行固溶的Mo和W的量确保规定值以上。具体而言,将钢板表层部中的固溶Mo和固溶W的总含量以质量%计设为0.005%以上。钢板表层部中的固溶Mo和固溶W的总含量优选为0.010%以上、更优选0.020%以上。另外,从容易抑制由于钢板表层部的硬度过度升高所导致的加工性的降低、韧性的劣化的观点考虑,固溶Mo和固溶W的总含量优选为0.300%以下、更优选0.200%以下。

[0159] 需要说明的是,本发明中,钢板表层部指的是从钢板的表面起在厚度方向直至1.0mm位置为止的区域。另外,固溶Mo和固溶W的总含量(质量%)通过以下的步骤测定。首先从钢板的表面切出2个厚度1.0mm的试验片。接着对于其中一个的试验片,通过使用公知的化学分析方法(例如ICP发射光谱法)测定试验片中的W和Mo的含量。

[0160] 另外,对于另一个试验片,利用10%乙酰丙酮-1%四甲基氯化铵/甲醇以20mA/cm²的电流密度电解约0.4g。将该电解中使用的溶液利用孔径0.2μm的过滤器过滤,对于捕集于过滤器上的提取残渣,通过使用公知的化学分析方法(例如ICP发射光谱法)测定提取残渣中的W和Mo的含量。

[0161] 试验片中的W和Mo认为是W析出物及Mo析出物和固溶W及固溶Mo,提取残渣中的W和Mo认为是W析出物和Mo析出物。接着通过由试验片中的W和Mo的含量求出提取残渣中的W和Mo的含量的差分,求出固溶W和固溶Mo的含量。

[0162] (B) 钢板的金相组织

[0163] 对于本发明的钢板的金相组织,没有特别限定,但是从确保规定的伸长率特性的观点考虑,铁素体的平均晶粒直径优选为60μm以下、更优选50μm以下。需要说明的是,本发明中,金相组织指的是,在钢板的轧制方向截面、将钢板的厚度设为t时,距离该钢板的表面的距离为1/4t的位置处的组织。此时,在除了从钢板的端面起直至2t为止的区域之外的位置进行组织观察。以下的金相组织的说明中,“%”指的是“面积%”。

[0164] 并且,想要得到优异的延展性的情况下,优选具有以下所示的金相组织。

[0165] 贝氏体:5~30%

[0166] 作为强度特性的屈服应力及拉伸强度与伸长率特性为相反的性质,通常难以同时改善两者。为了确保伸长率特性、并且确保强度特性,贝氏体的面积率优选为5~30%。贝氏体的面积率更优选为10~30%。

[0167] 贝氏体和珠光体的总面积率:50%以下

[0168] 本发明中,金相组织优选铁素体为主体、含有规定量的贝氏体或珠光体,贝氏体和珠光体的总面积率优选为50%以下、更优选40%以下。也可以不含有珠光体、即、珠光体的面积率可以为0%。

[0169] 余量:铁素体

[0170] 铁素体为延展性优异的组织。铁素体的面积率越高则越能够改善伸长率特性。因此,珠光体和贝氏体以外的组织优选为铁素体。

[0171] 在此,本发明中,金相组织的面积率如以下那样求出。如上所述,首先从距离钢板的表面的距离为1/4t的位置采集试样。接着观察该试样的轧制方向截面(所谓的L方向截面)。

[0172] 具体而言,将试样的观察面研磨为镜面,通过电解研磨而去除应变影响层后,利用1个以上的视野,对总计 $2.0 \times 10^{-8} \text{m}^2$ 以上的面积,使用场发射型扫描电子显微镜(FE-SEM:

Field Emission Scanning Electron Microscope),进行电子背散射衍射(EBSD:Electron Back Scattering Diffraction),利用KAM将各测定点周围的局域取向差映像化。

[0173] KAM法指的是,将测定数据之中的、某正六边形的像素的邻接的6个(第一近似)、进而其外侧的12个(第二近似)、或进而其外侧的18个(第三近似)的像素之间的取向差平均,将该值作为该中心的像素的局域取向差(KAM值),对各像素进行这种计算的方法。

[0174] 本发明中,将测定步长设为 $0.2\mu\text{m}$,将第三近似的KAM值为 1° 以上的区域定义为贝氏体、将小于 1° 的区域且块状的组织定义为铁素体、将板状铁素体和Fe系碳化物以层状重叠而成的组织定义为珠光体。需要说明的是,本发明的钢板中,不会包含马氏体或回火马氏体,但是微量混入的情况下,它们的面积率也包含于贝氏体的面积率。另外,本发明中的珠光体中也包含渗碳体以粒状分散而成的退化珠光体。

[0175] (C)钢板的机械特性

[0176] 钢板表层部的残余应力:小于 0MPa

[0177] 在钢板的冷却时,通过使表面附近的冷却速度快,起因于内部的温度差,在钢板的表层部和内部赋予的塑性应变产生差异,作为其结果,能够在钢板表面附近产生压缩残余应力。在此,压缩残余应力指的是残余应力小于 0MPa 。

[0178] 源自钢板表面的疲劳龟裂可以通过钢板表面为压缩残余应力来抑制,但是若由于原油油槽的腐蚀环境中的全面腐蚀,而钢板表面溶出,则压缩残余应力减小、疲劳龟裂的抑制效果减小或消失。因此,为了长期维持疲劳龟裂的抑制效果,形成在从钢板表面起直至 1.0mm 的位置为止的区域赋予了压缩残余应力的状态。

[0179] 其中,在最表面,残余应力有可能被释放。因此,本发明中,在沿深度方向距离钢板的表面的距离为 0.5mm 的位置和 1.0mm 的位置测定得到的残余应力小于 0MPa 的情况下,判定为钢板表层部的残余应力小于 0MPa 。需要说明的是,残余应力测定中,使用基于ASTM E837-13a的穿孔法,使用由钢板采集的轧制方向长度 200mm 、宽度方向长度 200mm 、总厚度的试验片,测定该试验片中心部的残余应力。

[0180] 需要说明的是,若压缩残余应力过量则钢板容易产生面外变形,钢板的平坦度有可能降低。因此,钢板表层部的残余应力例如设为 -1000MPa 以上。

[0181] 对其他机械特性没有特别限制,但是本发明的钢板例如优选具有作为原油油槽使用所需要的强度。具体而言,优选屈服应力(YS)为 235MPa 以上、且拉伸强度(TS)为 400MPa 以上。

[0182] 在此,上述的“规定的伸长率特性”指的是在钢板板厚超过 4.5mm 且为 5mm 以下时总伸长率(t-EL)为 10% 以上、在钢板板厚超过 5mm 且为 10mm 以下时总伸长率(t-EL)为 11% 以上、在钢板板厚超过 10mm 且为 15mm 以下时总伸长率(t-EL)为 12% 以上、在钢板板厚超过 15mm 且为 20mm 以下时总伸长率(t-EL)为 13% 以上、在钢板板厚超过 20mm 且为 25mm 以下时总伸长率(t-EL)为 14% 以上、在钢板板厚超过 25mm 且为 30mm 以下时总伸长率(t-EL)为 15% 以上、在钢板板厚超过 30mm 且为 40mm 以下时总伸长率(t-EL)为 16% 以上、在钢板板厚超过 40mm 且为 50mm 以下时总伸长率(t-EL)为 17% 以上的特性。

[0183] 另外,想要得到优异的延展性的情况下,优选在钢板板厚超过 4.5mm 且为 5mm 以下时总伸长率(t-EL)具有 14% 以上、在钢板板厚超过 5mm 且为 10mm 以下时总伸长率(t-EL)具有 16% 以上、在钢板板厚超过 10mm 且为 15mm 以下时总伸长率(t-EL)具有 17% 以上、在钢板

板厚超过15mm且为20mm以下时总伸长率(t-EL)具有18%以上、在钢板板厚超过20mm且为25mm以下时总伸长率(t-EL)具有19%以上、在钢板板厚超过25mm且为30mm以下时总伸长率(t-EL)具有20%以上、在钢板板厚超过30mm且为40mm以下时总伸长率(t-EL)具有21%以上、在钢板板厚超过40mm且为50mm以下时总伸长率(t-EL)具有22%以上。

[0184] 需要说明的是,拉伸强度(TS)、屈服应力(YS)、总伸长率(t-EL)基于JIS Z2241:2011使用在与轧制方向形成直角的方向采集的总厚度的1B号拉伸试验片测定。具体而言,屈服应力(YS)为永久伸长率0.2%时的永久伸长率法的耐力、总伸长率(t-EL)为断裂时总伸长率。

[0185] (D) 钢板的制造方法

[0186] 本发明中,以下说明对于主要是用于确保Mo、W的固容量并且在钢板表层部导入压缩残余应力的制造方法的必要条件。但是,与本发明钢有关的必要条件,其达成手段不限。即,不被本发明的制造方法限定。对于本发明的钢板的制造条件,没有特别限制,可以通过依次进行后述的加热工序、去氧化皮工序、热轧工序、和冷却工序来制造。对各工序进行说明。

[0187] (a) 加热工序

[0188] 为了对钢坯实施热轧,利用加热炉将钢坯加热。需要说明的是,对于制造钢坯的方法,没有特别限制。例如通过利用转炉、电炉、真空熔化炉等公知的方法将钢液熔炼、进行连续铸造,可以制造具有上述化学组成的钢坯。

[0189] 加热工序中,对于具有上述化学组成的钢坯,在O₂浓度为1.0体积%以上的气氛、1000~1300℃的加热温度下以保持时间成为60分钟以上的方式保持。另外,将由加热炉取出钢坯时的钢坯的表面温度设为1300℃以下。

[0190] 通过在上述条件下进行加热,在钢板的表面形成将Fe作为主体的氧化皮。此时,作为比Fe贵重的元素的Mo和W没有含有于氧化皮中、而在氧化皮正下方的钢板表层部富集,从而可以含有固溶Mo和固溶W。

[0191] 特别是O₂浓度小于1.0体积%时,所形成的氧化皮薄,在钢板表层部,Mo和W的富集变得不充分,固溶Mo和固溶W的总含量有可能不充分。

[0192] 另外,加热温度低于1000℃时,在钢的原材料熔炼时析出的Mo、W的析出物不会再固溶,因此不能充分确保固溶Mo、W含量,与确保固溶Mo、W为本发明中规定的量的情况相比,耐蚀性有可能少许受损,因此不优选。另一方面,若加热温度超过1300℃则由于加热时的氧化皮而容易产生表面缺陷、轧制后的修整负荷增大。因此加热温度设为1000~1300℃的范围。

[0193] 另外,保持时间小于60分钟时,所形成的氧化皮薄,在钢板表层部,Mo和W的富集变得不充分,固溶Mo和固溶W的总含量有可能不充分。因此保持时间设为60分钟以上。

[0194] 另一方面,若保持时间过量则铁素体晶粒有可能粗化。将钢坯加热时的保持时间对铁素体晶粒的微细化造成影响。例如想要使铁素体的平均晶粒直径为60μm以下的情况下,优选保持时间设为120分钟以下,想要使铁素体的平均晶粒直径为50μm以下的情况下,优选保持时间设为90分钟以下。

[0195] (b) 去氧化皮工序

[0196] 对于经过加热的钢坯进行去氧化皮后,实施后述的热轧。通过进行去氧化皮,将钢

坯的表面的Fe作为主体的氧化皮去除,在氧化皮正下方的Mo和W在钢坯表层部富集的状态下实施热轧,由此可以使固溶Mo和固溶W在钢板表层部富集。对于去氧化皮方法,只要能够去除上述的氧化皮则没有特别限制,使用公知的方法即可。

[0197] (c) 热轧工序

[0198] 在热轧工序中,对于钢坯实施热轧而形成钢板。热轧工序包括粗轧和精轧。想要得到优异的延展性的情况下,优选除了上述那样的加热条件的适当化之外、还将精轧条件适当化。具体而言,实施热轧时,优选在粗轧之后,在钢坯的表面温度处于 $(Ar_3-30)^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ 的温度范围内的累积压下率成为50~75%的条件下进行精轧。

[0199] Ar_3 为将钢冷却时的铁素体相变起始温度、通过下述(iv)式求出。在此,作为钢组成的 Ar_3 的值越大则越在高温下进行铁素体相变,因此铁素体晶粒内的位错密度降低、伸长率特性改善。即,若 Ar_3 的值过小则形成贝氏体、伸长率特性劣化。另一方面,若 Ar_3 的值过大则铁素体粗化、强度和延展性降低。因此, Ar_3 优选为760~820 $^\circ\text{C}$ 。

[0200] $Ar_3 = 910 - 310 \times C + 65 \times Si - 80 \times Mn - 20 \times Cu - 55 \times Ni - 15 \times Cr - 80 \times Mo$ (iv)

[0201] 其中,上述式中的元素符号表示各元素的含量(质量%)。

[0202] 精轧中的温度低于 $(Ar_3-30)^\circ\text{C}$ 时,成为两相区轧制,形成拉伸了的铁素体、伸长率劣化。另外,超过900 $^\circ\text{C}$ 时成为再结晶区轧制,铁素体粗化而使强度和延展性劣化。

[0203] 另外,若累积压下率为50%以上则奥氏体中的铁素体成核位置增加,可以将铁素体进行晶粒细化并且升高 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变温度。另一方面,若累积压下率超过75%则生产率劣化。因此,优选将累积压下率设为50~75%、更优选设为55~65%。

[0204] (d) 冷却工序

[0205] 将热轧后的钢板冷却。如上所述,通过控制冷却工序,起因于内部的温度差,能够在钢板表面附近产生压缩残余应力。冷却工序中包括水冷工序和空气冷却工序。需要说明的是,以下的说明中,温度设为钢材表面温度,冷却速度使用钢材的厚度方向的平均值。另外,板厚内部的冷却速度由钢材表面温度通过传热解析求出。

[0206] (d-1) 水冷工序

[0207] 在水冷工序中,直至热轧后的钢板的表面温度为200~650 $^\circ\text{C}$ 的温度为止,以超过4 $^\circ\text{C}/\text{s}$ 且为50 $^\circ\text{C}/\text{s}$ 以下的平均冷却速度、并且开始温度与停止温度之差成为150~600 $^\circ\text{C}$ 的条件下进行水冷。

[0208] 平均冷却速度:超过4 $^\circ\text{C}/\text{s}$ 且为50 $^\circ\text{C}/\text{s}$ 以下

[0209] 冷却速度平均为4 $^\circ\text{C}/\text{s}$ 以下时,钢板表层部与内部的温度差减小,因此不能在钢板表层部确保所希望的压缩残余应力。另一方面,若超过50 $^\circ\text{C}/\text{s}$ 则容易进行马氏体相变、使延展性劣化。由此,平均冷却速度设为超过4 $^\circ\text{C}/\text{s}$ 且为50 $^\circ\text{C}/\text{s}$ 以下、优选设为10~30 $^\circ\text{C}/\text{s}$ 。

[0210] 停止温度:200~650 $^\circ\text{C}$

[0211] 在水冷的停止温度超过650 $^\circ\text{C}$ 的温度范围,产生位错的恢复所伴随的残余应力的释放,因此在钢板表层部不能确保所希望的压缩残余应力。由此,将水冷的停止温度设为650 $^\circ\text{C}$ 以下、优选设为600 $^\circ\text{C}$ 以下。另一方面,若水冷的停止温度低于200 $^\circ\text{C}$ 则导致延展性的劣化并且使生产率降低。由此,优选水冷的停止温度设为200 $^\circ\text{C}$ 以上。

[0212] 开始温度与停止温度之差:150~600 $^\circ\text{C}$

[0213] 为了通过水冷而在钢板表层部产生所希望的压缩残余应力,将水冷的开始温度与

停止温度之差设为150℃以上。另一方面,若超过600℃则导致延展性降低、并且使冷却后的平坦度变差、使生产率降低。由此,水冷的开始温度与停止温度之差设为150~600℃。

[0214] (d-2) 空气冷却工序

[0215] 在空气冷却工序中,将水冷后的回热温度设为700℃以下,进行空气冷却直至100℃以下为止。

[0216] 水冷后的回热温度:700℃以下

[0217] 在空气冷却工序中,若水冷后的回热温度超过700℃则产生位错的恢复所伴随的残余应力的释放,因此不能在钢板表层部确保所希望的压缩残余应力。由此,水冷后的回热温度设为700℃以下、优选设为650℃以下。

[0218] 从水冷后的回热温度直至100℃以下的温度范围为止进行空气冷却。对空气冷却速度没有特别限定,例如可以为0.1~4℃/s。

[0219] (e) 回火工序

[0220] 在冷却工序之后,可以对钢板进行回火工序。具体而言,在回火工序中,将钢板再加热到650℃以下的温度。通过进行回火工序,可以进行强度、延展性、和韧性的调整。但是若回火温度超过650℃则产生残余应力的释放,因此不能在钢板表层部确保所希望的压缩残余应力。因此,进行回火工序的情况下的回火温度设为650℃以下。

[0221] (f) 矫直工序

[0222] 在冷却工序后,可以进行通过矫直将钢板的弯曲矫正的矫直工序。特别是钢板的板厚为30mm以下的情况下,容易产生弯曲,因此需要矫直工序。即使钢板的板厚为30mm以上的情况下,也可以进行矫直工序。需要说明的是,实施上述回火工序的情况下,矫直工序可以在回火工序之前进行、或之后进行。

[0223] 此时,从切实地矫正钢板的弯曲的观点考虑,通常有余地地对钢板赋予充分的加工量。但是,若对钢板赋予的加工量过量,则直至钢板的中心部附近为止塑性变形,在钢板的表层部与内部赋予的塑性应变被均匀化,在钢板表层部产生的残余应力消失。弯曲由于若仅钢板的表层部附近塑性变形则可以矫正,因此需要以在钢板表层部产生的残余应力不会消失的方式赋予必要最低限度的加工量。因此,本发明的矫直工序中,将通过下述(v)式定义的对钢板赋予的加工度K设为4.0以下。需要说明的是,加工度K为通过矫直而对被矫正材提供的曲率的绝对值除以被矫正材的弹性极限曲率而得到的值,为作为加工量的指标被广泛使用的值。

[0224] $K = Et / (2\rho \times (1.15 \times YS))$ (v)

[0225] 其中,上述式中的各记号的含义如以下所述。

[0226] E: 纵向弹性模量(MPa)

[0227] t: 板厚(mm)

[0228] ρ : 钢板的曲率半径(mm)

[0229] YS: 屈服应力(MPa)

[0230] 以下通过实施例对本发明进行更具体说明,但是本发明不被这些实施例限定。

[0231] 实施例

[0232] 使用具有表1的化学组成的钢坯,在表2所示的条件下实施加热工序、热轧工序、冷却工序,根据需要进一步实施回火工序和/或矫直工序,由此制造板厚20~50mm的钢板。需

要说明的是,在加热工序和热轧工序之间实施去氧化皮工序、将形成于钢坯的表面的Fe作为主体的氧化皮去除。表2的回火工序和矫直工序的栏中的“-”指的是没有实施各工序。

[0233] 另外,表2的冷却条件的栏的冷却速度(C/s)为由实际测定的表面温度、通过利用公知的差分法的导热解析求出的钢材的厚度方向的平均冷却速度。

[0234] [表1]

[0235]

表1

钢种 类	化学组成(质量%, 余量: Fe和杂质)																	(f)式 中间值	(g)式 中间值	(h)式 中间值	(i)式 中间值	At ₃ (°C)		
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	O	Ti	Cu	Ca	Mg	REM	Mo	W	Nb	V						Ni	Cr
A	0.135	0.21	1.30	0.010	0.005	0.031	0.0013	0.0011	0.005	0.43	-	-	-	0.078	0.050	0.012	-	0.03	0.05	-	0.128	0.0000	3.8	760
B	0.106	0.46	1.37	0.009	0.002	0.037	0.0042	0.0015	0.015	0.26	0.0003	-	-	0.054	0.140	0.002	-	0.40	0.04	-	0.194	0.0003	3.6	765
C	0.123	0.20	1.00	0.010	0.005	0.038	0.0026	0.0030	0.010	0.27	-	0.0013	-	0.044	-	0.007	-	0.22	0.02	-	0.044	0.0013	3.8	784
D	0.104	0.55	1.16	0.003	0.002	0.026	0.0040	0.0021	0.009	0.49	0.0016	-	-	0.044	-	-	-	0.12	0.03	-	0.044	0.0016	2.3	800
E	0.151	0.52	0.82	0.002	0.005	0.037	0.0035	0.0009	0.012	0.15	-	0.0025	0.0006	0.004	0.080	0.013	-	0.21	-	-	0.084	0.0031	3.4	817
F	0.112	0.31	1.30	0.007	0.005	0.018	0.0023	0.0017	0.007	0.25	0.0010	0.0003	-	0.018	0.190	0.008	-	-	-	B:0.0006	0.208	0.0013	3.0	785
G	0.110	0.40	0.80	0.009	0.002	0.008	0.0035	0.0011	0.012	0.42	0.0037	0.0013	-	0.076	-	0.013	0.02	0.16	0.01	Sn:0.01, Sb:0.02	0.076	0.0050	3.4	814
H	0.123	0.22	0.98	0.008	0.008	0.040	0.0037	0.0012	0.013	0.27	0.0015	0.0010	0.0012	0.046	-	0.008	-	0.19	0.02	-	0.046	0.0037	3.5	788
I	0.075	0.44	1.25	0.008	0.001	0.009	0.0026	0.0038	0.010	0.19	-	0.0036	-	0.030	0.110	0.013	-	0.29	-	Zr:0.05	0.140	0.0036	3.8	793
J	0.080	0.18	1.00	0.008	0.001	0.035	0.0038	0.0028	0.014	0.50	0.0038	-	0.0005	-	0.109	0.001	-	0.25	0.02	Be:0.03, Ta:0.07	0.109	0.0043	3.7	794
K	0.098	0.37	0.94	0.005	0.001	0.006	0.0032	0.0007	0.010	0.64	0.0021	0.0003	0.0013	-	0.140	0.013	-	0.20	0.02	-	0.140	0.0037	3.1	805
L	0.106	0.47	0.85	0.010	0.004	0.008	0.0028	0.0016	0.010	0.32	-	0.0031	-	-	0.170	0.010	-	0.28	0.03	As:0.02, Zr:0.05	0.170	0.0031	3.6	817
M	0.077	0.27	0.97	0.014	0.005	0.017	0.0049	0.0020	0.006	0.28	0.0010	0.0004	0.0031	-	0.070	0.007	-	0.04	0.02	-	0.070	0.0045	1.2	818
N	0.082	0.20	0.99	0.025	0.002	0.038	0.0039	0.0031	0.014	0.52	0.0019	0.0009	-	-	0.117	0.002	-	0.23	0.02	-	0.117	0.0028	3.6	795
O	0.122	0.46	1.16	0.006	0.004	0.027	0.0041	0.0008	0.009	0.35	0.0018	-	0.0007	-	-	0.002	-	0.24	0.04	-	0.000	0.0025	2.2	788
P	0.131	0.40	1.20	0.014	0.002	0.028	0.0032	0.0013	0.011	0.05	-	-	-	0.032	-	-	-	-	-	-	0.032	0.0000	3.4	796
Q	0.149	0.49	0.92	0.002	0.003	0.037	0.0040	0.0042	0.011	0.18	-	0.0025	0.0006	0.004	0.080	0.013	-	0.21	0.01	Pb:0.05	0.084	0.0031	2.8	806
R	0.135	0.38	1.22	0.009	0.004	0.034	0.0029	0.0027	0.013	0.02	0.0006	0.0011	-	0.041	0.010	0.013	-	0.21	0.01	-	0.051	0.0017	4.5	780

“-”表示没有特意含有。
 下划线表示不满足本发明的规定。
 0.010≤Mo+W≤0.700 ... (i)
 0.0005≤Ca+Mg+REM≤0.0080 ... (ii)
 0.5≤Ti/N≤4.0 ... (iii)

[0236] [表2]

[0237] 表2

试验 No.	钢种类	板坯厚度 (mm)	Ar ₃ (°C)	加工作业		热轧工序		加速冷却工序					回火工序	矫直工序	板厚 (mm)
				加热温度 (°C)	保持时间 (min)	精轧结束温度 (°C)	累积压下率 [†] (%)	冷却开始温度 (°C)	平均冷却速度 (°C/s)	冷却停止温度 (°C)	开始与停止之差 (°C)	回热后温度 (°C)	回火温度 (°C)	加工度	
1	A	250	760	1130	81	840	67	815	10	628	187	675	-	-	50
2	A	220	760	1140	87	778	63	755	13	443	312	475	-	-	38
3	B	150	765	1200	67	795	57	764	14	542	222	571	-	2.3	25
4	B	150	765	1090	87	779	61	753	12	<u>198</u>	555	233	-	-	38
5	C	220	784	1200	88	765	54	726	13	380	346	407	-	3.4	28
6	C	220	784	1210	84	<u>910</u>	<u>0</u>	836	11	367	469	399	-	2.9	30
7	D	150	800	1200	72	820	58	791	12	322	469	352	-	2.1	22
8	D	150	800	1170	78	804	50	777	16	331	446	355	-	2.6	28
9	E	250	817	1130	88	792	57	759	13	431	328	455	-	3.1	28
10	E	280	817	1120	82	821	65	805	21	641	164	<u>705</u>	-	-	50
11	F	220	785	1120	71	824	69	803	11	648	155	680	-	3.2	32
12	F	150	785	1210	61	835	59	787	17	376	411	408	-	2.7	28
13	G	250	814	1210	74	859	66	833	13	564	269	596	-	-	38
14	G	150	814	1190	79	876	56	855	15	<u>695</u>	160	<u>724</u>	-	1.9	20
15	H	150	788	1170	60	819	54	796	13	367	429	395	-	2.2	22
16	H	150	788	1150	62	822	59	755	10	511	244	539	-	2.3	20
17	I	280	793	1110	69	831	63	808	19	232	576	276	-	-	50
18	I	250	793	1190	81	782	51	744	28	398	346	435	-	2.9	25
19	J	250	794	1050	86	783	68	735	11	425	310	444	-	3.6	32
20	J	250	794	1200	82	767	65	732	15	452	280	484	-	-	38
21	K	220	805	1070	66	790	58	759	11	403	356	421	-	2.5	25
22	L	220	817	1110	88	802	59	756	14	625	<u>131</u>	645	-	2.4	22
23	L	220	817	1160	72	760	51	755	12	358	397	378	-	3.1	25
24	M	280	818	1200	69	817	70	801	12	331	470	368	-	-	44
25	M	150	818	1170	70	810	56	795	20	<u>170</u>	<u>625</u>	189	-	1.7	20
26	N	220	795	1190	74	796	60	775	12	341	434	365	500	2.1	25
27	O	250	788	1220	76	782	64	747	11	234	513	468	-	3.4	32
28	O	250	788	1170	75	793	67	780	15	<u>670</u>	<u>110</u>	692	-	-	32
29	P	220	796	1150	65	823	55	794	13	323	471	505	-	2.6	25
30	Q	220	806	1090	73	814	61	779	18	245	534	571	-	2.7	28
31	R	150	780	1100	71	831	58	799	20	401	398	429	-	2.2	20
32	Q	220	806	1240	135	830	58	788	16	318	470	564	-	3.7	32
33	K	280	805	1230	105	851	73	833	17	532	301	603	-	-	44
34	I	250	793	1190	83	785	53	750	29	371	379	420	-	<u>6.3</u>	25

[0238]

[0239] 下划线表示不满足本发明的合适的制造条件。

[0240] [†] 累积压下率指的是 (Ar₃ - 30) °C ~ 900 °C 的温度范围内的累积压下率。

[0241] 进行所得到的钢板的金相组织观察, 进行各组织的面积率的测定。具体而言, 首先在钢板的轧制方向截面中, 将钢板的厚度设为 t 时, 从距离该钢板的表面的距离为 1/4t 的位置切出金相组织观察用的试验片。

[0242] 接着将上述试验片的轧制方向截面 (所谓的 L 方向截面) 研磨为镜面, 通过电解研磨而去除应变影响层后, 利用 1 个以上的视野, 对总计 $2.0 \times 10^{-8} \text{m}^2$ 以上的面积, 使用 FE-SEM, 进行 EBSD, 利用 KAM 将各测定点周围的局域取向差映像化。接着, 将测定步长设为 0.2 μm, 将第三近似的 KAM 值为 1° 以上的区域作为贝氏体、将小于 1° 的区域作为铁素体或珠光体。

[0243] 接着从钢板的表面切出 2 个厚度 1.0 mm 的试验片。接着对于其中一个的试验片, 通过使用公知的化学分析方法 (例如 ICP 发射光谱法) 测定试验片中的 W 和 Mo 的含量。另外, 对

于另一个试验片,利用10%乙酰丙酮-1%四甲基氯化铵/甲醇以 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度电解约0.4g,将该电解中使用的溶液利用孔径 $0.2\mu\text{m}$ 的过滤器过滤,对于捕集于过滤器上的提取残渣,通过使用ICP发射光谱法测定提取残渣中的W和Mo的含量。

[0244] 接着,由试验片中的W和Mo的含量求出提取残渣中的W和Mo的含量的差分,由此求出固溶W和固溶Mo的含量。

[0245] 接着从钢板采集轧制方向长度200mm、宽度方向长度200mm、总厚度的试验片,利用基于ASTM E837-13a的穿孔法,测定试验片中心且距离钢板表面的距离为0.5mm、1.0mm位置处的残余应力。残余应力的测定方向设为轧制方向和宽度方向这2个方向,将残余应力大的值作为该位置的测定值。

[0246] 进而,拉伸强度(TS)、屈服应力(YS)和总伸长率(t-EL)基于JIS Z 2241:2011测定。试验片使用将板宽设为W时、在距离板的一端在板宽方向的距离为 $1/4W$ 的位置处、将与轧制方向正交的方向(宽度方向)作为长度方向采集的总厚度的1B号拉伸试验片测定。屈服应力(YS)为永久伸长率0.2%时的永久伸长率法的耐力、总伸长率(t-EL)为断裂时总伸长率。

[0247] 并且,为了评价钢板的耐蚀性,实施以下所示的腐蚀试验和腐蚀-反复负荷循环试验。

[0248] <腐蚀试验>

[0249] 从钢板的表面采集轧制方向长度40mm、宽度方向长度40mm、厚度方向长度4mm的试验片。切断面(表面以外)用涂料覆盖,表面通过600号的湿式研磨,去除钢板表面的氧化铁(氧化皮),形成仅 $40\text{mm}\times 40\text{mm}$ 的钢板的表面露出铁素体的试验片。将该试验片浸渍于利用盐酸将pH调整到0.2的20质量%NaCl水溶液的腐蚀液中。

[0250] 对于浸渍条件,在液温 30°C 、浸渍时间24小时~4周的条件下实施,测定腐蚀减量、评价腐蚀速度。该腐蚀液组成模拟在实际的钢结构物产生局部腐蚀时的环境的条件,对应于该腐蚀试验中的腐蚀速度降低,在实际环境中,局部腐蚀的进展速度降低。

[0251] <腐蚀-反复负荷循环试验>

[0252] 切出各钢板的总厚度、或包含表面的25mm厚的钢板,采集图1所示的试验片。以表面侧曲率部作为中心,将在轧制方向30mm、在宽度方向25mm的区域作为评价部,表面剩余部分、背面和切断面用涂料覆盖,表面评价部通过600号的湿式研磨、去除钢板表面的氧化铁(氧化皮)。

[0253] 进而,在该试验片评价部 $30\text{mm}\times 25\text{mm}$ 的区域涂布沙特阿拉伯产原油(Arabian Light)、 Fe_3O_4 和 $\gamma\text{-FeOOH}$ 混合而成的人造淤渣,由此模拟原油油槽底板的油涂层(具有与涂装同等效果的原油覆膜)。此时,在评价部中心部,作为淤渣的缺陷部,人工地在直径5mm的范围露出铁素体,作为试验片。

[0254] 接着,将该试验片如图2所示那样浸渍于吹入 $13\%\text{CO}_2$ - $5\%\text{O}_2$ - $0.01\%\text{SO}_2$ - $0.2\%\text{H}_2\text{S}$ -bal. N_2 的人造海水的腐蚀液中。对于浸渍条件,在液温 40°C 、浸渍时间1周的条件下实施。

[0255] 接着从腐蚀液取出该试验片,使用电液伺服式疲劳试验机,在以下的条件下进行反复负荷试验后,再次在上述条件的腐蚀液中浸渍1周。

[0256] 试验环境:室温、大气中

[0257] 控制方法:载荷控制

[0258] 控制波形:正弦波

[0259] 应力范围:该试验片钢材的拉伸强度的60%

[0260] 应力比: $R=0.1$

[0261] 试验速度:10Hz

[0262] 负荷次数:100000次

[0263] 然后,以总浸渍时间4周、总负荷次数30万次的方式重复上述条件的反复负荷和在腐蚀液中的浸渍2次,测定凹坑的最大深度(以下称为“凹坑深度”)。需要说明的是,“凹坑深度”为利用激光位移计得到的测定值,为将表面的平均高度作为基准的凹坑的最大深度。另外,具有在宽度方向 $50\mu\text{m}$ 、在深度方向 $0.1\mu\text{m}$ 的分辨率。该腐蚀试验为考虑了在实际的钢结构物产生局部腐蚀时的环境和产生疲劳龟裂的反复负荷环境的促进试验,对应于该腐蚀试验中的凹坑深度的降低,在实际环境,局部腐蚀的进展速度降低。

[0264] 这些测定结果如表3及4所示。需要说明的是,表4中的“相对值”指的是将作为比较例的试验No.28的腐蚀速度和凹坑深度设为100时相对值。本实施例中,腐蚀速度和凹坑深度为以往钢的 $1/3$ 以下、即、上述相对值为33以下的情况下,判断为良好。

[0265] [表3]

[0266] 表3

试验 No.	钢种类	显微组织分数			铁素体平均 晶粒直径 (μm)	固溶Mo量+ 固溶W量 (质量%)	残余应力 (MPa)	
		贝氏体 (面积%)	贝氏体+珠 光体 (面积%)	铁素体 (面积%)			距离表面 的距离为 0.5 mm	距离表面 的距离为 1.0 mm
1	A	12	12	88	23	0.026	-129	-74
2	A	17	25	75	20	0.052	-183	-230
3	B	21	26	74	29	0.054	-76	-112
4	B	33	39	61	16	0.116	-233	-354
5	C	15	40	60	32	0.020	-194	-213
6	C	31	31	69	39	0.023	-166	-220
7	D	25	35	65	31	0.026	-223	-366
8	D	18	33	67	29	0.019	-235	-384
9	E	12	36	64	27	0.044	-108	-143
10	E	11	21	79	25	0.029	<u>42</u>	<u>40</u>
11	F	10	10	90	23	0.069	-93	-75
12	F	27	30	70	28	0.085	-176	-232
13	G	18	18	82	34	0.030	-117	-80
14	G	4	4	96	33	0.018	<u>0</u>	<u>21</u>
15	H	16	18	82	29	0.020	-111	-167
16	H	15	28	72	20	0.011	-99	-73
17	I	27	27	73	22	0.078	-190	-348
18	I	13	31	69	33	0.078	-168	-194
19	J	13	29	71	25	0.065	-125	-247
20	J	14	37	63	37	0.064	-102	-131
21	K	10	29	71	14	0.034	-103	-127
22	L	13	31	69	22	0.053	<u>24</u>	<u>8</u>
23	L	20	52	48	29	0.073	-174	-241
24	M	9	15	85	34	0.027	-203	-351
25	M	31	35	65	24	0.027	-287	-405
26	N	13	31	69	30	0.053	-105	-98
27	O	21	45	55	42	<u>0.000</u>	-242	-365
28	O	28	28	72	35	<u>0.000</u>	<u>15</u>	<u>21</u>
29	P	19	22	78	29	0.013	-89	-187
30	Q	22	35	65	15	0.034	-199	-344
31	R	18	18	82	11	0.019	-85	-155
32	Q	19	27	73	64	0.032	-105	-82
33	K	16	16	84	51	0.080	-99	-178
34	I	16	35	65	30	0.073	<u>29</u>	<u>31</u>

[0267]

[0268] 下划线表示不满足本发明的规定。

[0269] [表4]

[0270] 表4

[0271]

试验 No.	钢种 类	机械特性			腐蚀试验结果		腐蚀-反复负荷循环 试验结果		
		YS (MPa)	TS (MPa)	t-EL (%)	腐蚀速度 (mg/cm ² /h)	相对值	凹坑深度 (mm)	相对值	
1	A	444	670	21.1	4.09	28.0	0.69	30.0	本发明例
2	A	470	744	18.8	2.67	18.3	0.44	19.1	
3	B	421	677	17.8	3.18	21.8	0.44	19.0	
4	B	458	722	16.0	2.89	19.8	0.44	19.3	
5	C	378	627	24.8	4.02	27.5	0.52	22.6	
6	C	380	661	17.1	4.02	27.5	0.54	23.3	
7	D	391	729	22.1	3.58	24.5	0.42	18.2	
8	D	380	713	22.8	3.64	24.9	0.46	20.1	
9	E	412	615	26.2	4.16	28.5	0.57	24.9	
10	E	423	597	27.4	3.33	22.8	1.16	50.3	
11	F	416	581	29.1	2.89	19.8	0.51	22.0	本发明例
12	F	388	654	25.0	3.21	22.0	0.46	19.8	
13	G	418	566	30.2	2.74	18.8	0.48	20.7	
14	G	404	499	28.5	2.70	18.5	1.16	50.4	比较例
15	H	387	642	16.9	3.29	22.5	0.46	20.1	本发明例
16	H	423	599	17.0	4.20	28.8	0.67	29.3	
17	I	409	611	28.4	2.81	19.3	0.42	18.3	
18	I	410	577	26.7	3.25	22.3	0.42	18.2	
19	J	384	576	31.0	2.63	18.0	0.43	18.6	
20	J	341	562	32.4	2.82	19.3	0.45	19.5	
21	K	420	635	25.8	4.16	28.5	0.71	30.8	
22	L	428	555	29.2	2.77	19.0	1.16	50.3	比较例
23	L	412	630	19.0	2.69	18.4	0.42	18.3	本发明例
24	M	388	516	27.1	3.47	23.8	0.42	18.1	
25	M	398	574	16.7	4.05	27.8	0.48	20.8	
26	N	402	585	18.8	3.17	21.7	0.45	19.7	
27	O	450	761	21.8	14.2	97.6	1.82	79.3	比较例
28	O	432	619	24.6	14.6	100	2.30	100	
29	P	454	659	18.9	4.25	29.1	0.72	31.3	本发明例
30	Q	460	720	23.4	2.70	18.5	0.43	18.7	
31	R	474	678	20.1	4.80	32.9	0.76	32.9	
32	Q	475	706	13.4	3.27	22.4	0.46	20.2	
33	K	445	606	20.5	3.03	20.8	0.46	20.0	
34	I	399	592	21.7	3.37	23.1	1.21	52.4	

[0272] 由表3及4可知,对于满足本发明的规定的本发明例(试验No.1~9、11~13、15~21、23~26、和29~33)而言,在任意一种腐蚀试验中均表现出优异的耐蚀性。需要说明的是,本发明例指的是满足本发明的钢板的规定的例子。

[0273] 具体而言,可知对于本发明例而言,相对于作为比较例的试验No.28的相对值在腐蚀速度和凹坑深度中的任意一种中,均降低至33以下,表现出优异的耐蚀性。

[0274] 与它们相对地,对于比较例(试验No.10、14、22、27、28及34)而言,得到耐蚀性变差的结果。

[0275] 具体而言,对于试验No.10而言,加速冷却后的回热温度超过本发明范围的上限,因此钢板表层部的残余应力形成拉伸、得到反复负荷作用时的耐蚀性变差的结果。

[0276] 对于试验No.14而言,加速冷却停止温度超过本发明范围的上限,对于试验No.22而言,冷却开始温度与停止温度之差不满足本发明范围的下限,因此钢板表层部的残余应力形成拉伸、得到反复负荷作用时的耐蚀性变差的结果。

[0277] 另外,对于试验No.27而言,制造条件处于本发明范围内、钢板表层部的残余应力为压缩,但是不含有Mo和W中的任意一种,因此固溶Mo和固溶W的总含量不满足本发明范围,得到耐蚀性大幅变差的结果。

[0278] 对于试验No.28而言,不含有Mo和W中的任意一种,并且加速冷却停止温度、冷却开始温度与停止温度之差不满足本发明范围,钢板表层部的残余应力为拉伸,因此得到耐蚀性与本发明例相比显著变差的结果。

[0279] 对于试验No.34而言,矫直工序中的加工度超过本发明范围的上限,因此钢板表层部的残余应力形成拉伸、得到反复负荷作用时的耐蚀性变差的结果。

[0280] 产业上的可利用性

[0281] 根据本发明,通过在钢板表面导入压缩残余应力,能够提供在考虑了反复负荷的影响的评价试验、腐蚀速度和凹坑深度为以往钢的1/3以下的钢板。因此,本发明的钢板作为在双壳型原油船的原油油槽底板的附近的腐蚀环境中、凹坑等局部腐蚀得到抑制的原油油槽底板用耐蚀钢可以合适地使用。

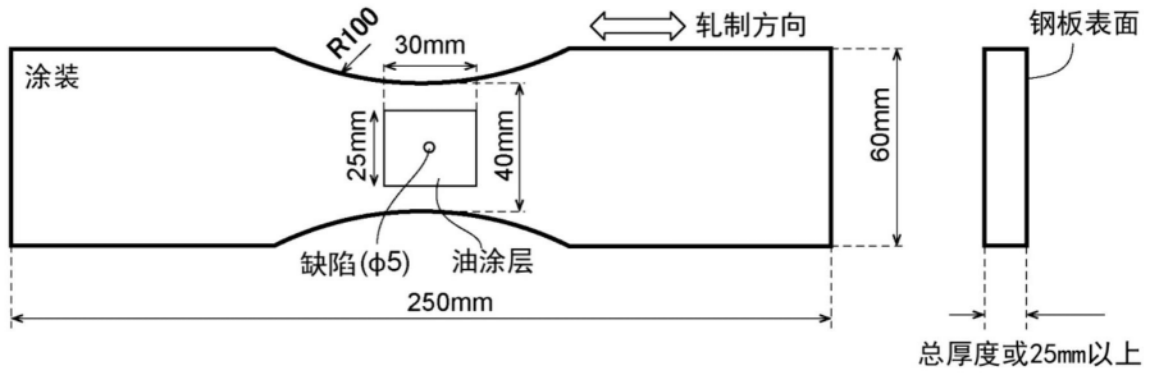


图1

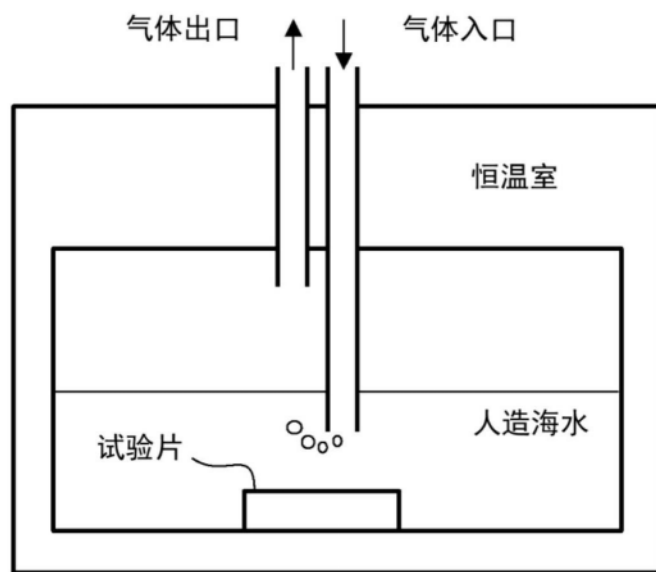


图2