(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
2023年9月7日(07.09.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/166935 A1

(51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) *C22C 38/14* (2006.01)
C21D 8/02 (2006.01) *C22C 38/58* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/004276

(22) 国際出願日： 2023年2月9日(09.02.2023)

(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 2022-032655 2022年3月3日(03.03.2022) JP

(71) 出願人：ＪＦＥ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：▲高▼山 直樹(**TAKAYAMA Naoki**)；〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目２番３号ＪＦＥスチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 平出 隆志(**HIRAIDE Takashi**)；〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目２番３号ＪＦＥスチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 佐藤 祐也(**SATO Yuya**)；〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目２番３号ＪＦＥスチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 橘 俊一(**TACHIBANA Shunichi**)；〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目２番３号ＪＦＥ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ＪＦＥ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, 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.

(54) **Title:** STEEL SHEET AND METHOD FOR MANUFACTURING STEEL SHEET

(54) 発明の名称： 鋼板および鋼板の製造方法

(57) **Abstract:** The present invention provides a steel sheet which exhibits excellent ammonia stress corrosion cracking properties, low-temperature toughness of a base material, toughness of HAZ, strength characteristics, and in which reductions in flatness are suppressed, and a method for manufacturing the same. This steel sheet has a predetermined component composition, and in particular, is configured such that: Ti/N is 2.00-4.00, and the equation $169 \leq 5158 \times Ti + 25563 \times N \leq 360$ is satisfied; the carbon equivalent (Ceq) of the component composition is 0.340-0.390; the volume fraction of the sum of ferrite and pearlite of a microstructure at a position at 1/4 of the sheet thickness is 90% or more; the average particle diameter of the ferrite is 5-20 μm; the yield strength of the steel sheet is 440 MPa or less, and the tensile strength is 490 MPa or more; the maximum value of the gap between the steel sheet surface and a 2 m long ruler is 14 mm or less when the long ruler is applied to the steel sheet surface along the rolling direction; and the sheet thickness is less than 13 mm.

(57) 要約：本発明は、耐アンモニア応力腐食割れ性、母材の低温靭性、ＨＡＺの靭性、強度特性に優れ、さらに平坦度の低下を抑制した鋼板およびその製造方法を提供するものである。 本発明の鋼板は、所定の成分組成を有し、特に、Ｔｉ及びＮについては、Ｔｉ／Ｎを２．００以上４．００以下とし、かつ、「１６９≦５１５８×Ｔｉ＋２５５６３×Ｎ≦３６０」とする式を満足し、また、炭素当量Ｃｅｑについては、０．３４０以上０．３９０以下とするものであり、板厚１／４の位置におけるミクロ組織を、フェライトとパーライトの合計の体積分率が９０％以上で、かつ、フェライトの平均粒径が５μｍ以上２０μｍ以下のものとし、降伏強度を４４０ＭＰａ以下、引張強度を４９０ＭＰａ以上とし、鋼板表面に圧延方向に沿って２ｍの長尺を当てた際の、鋼板表面と長尺との隙間の最大値を１４ｍｍ以下とし、板厚を１３ｍｍ未満としたものである。

WO 2023/166935 A1

［続葉有］

(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))

明　細　書

発明の名称 ： 鋼板および鋼板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、大入熱溶接に適用可能な、靭性および耐食性に優れた鋼板、特に液化石油ガス（以下、ＬＰＧと示す）および液化アンモニアを混載する多目的タンク（以下、液化ガス貯蔵用タンクと示す）に供する低温靭性および耐アンモニア応力腐食割れ性に優れた鋼板及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年のエネルギー需要の増加に伴い、エネルギー輸送船による液化ガスの輸送が盛んに行われている。エネルギー輸送船の効率的な運用のため、液化ガス貯蔵用タンクにはＬＰＧだけでなく液化アンモニアも共に運搬される場合がある。

[0003] これらの液化ガスは低温で輸送されるため、液化ガス貯蔵用タンクに使用される鋼板には、高い低温靭性が要求されている。

[0004] また、近年タンクの大型化が進んでおり、鋼板には機械的特性の一つとして４９０ＭＰａ以上の高い引張強度（ＴＳ）が要求されている。一方、液化アンモニアは鋼板の応力腐食割れを引き起こすことが知られており、ＩＭＯガスコードや船級規則にて、アンモニア応力腐食割れの危険性を最小限にするため、降伏強度（ＹＳ）が４４０ＭＰａ以下に規制されている。したがって、液化ガス貯蔵用タンクには、４９０ＭＰａ以上の高い引張強度と同時に、４４０ＭＰａ以下の低い降伏強度を備えることが要求される。

[0005] 特許文献１および２には、前述のような液化ガス貯蔵用タンクに必要な低温靭性を有し、強度範囲を満たす鋼を製造する技術が記載されている。特許文献１および２では、熱間圧延後の厚鋼板を、数回焼入れしたのちに焼き戻しするという方法で、高い低温靭性および所定の強度特性を実現している。しかし、これらの方法では鋼板の平坦度が低下することが問題となっている

。ここで問題となる平坦度とは、板厚１３ｍｍ未満の鋼板において、鋼板表面と前記長尺との隙間の最大値が１４ｍｍを超えるような平坦度のことをいう。

[0006] 一方、液化ガス貯蔵用タンクを造る際は、鋼板同士を接合させなければならないため溶接を行う。この場合、溶接の作業効率の観点から、サブマージアーク溶接、エレクトロガスアーク溶接などの大入熱溶接が採用されることが多い。しかし、これらの大入熱溶接を施す場合、鋼板母材の溶接部近傍で熱影響を受ける部分（溶接熱影響部：Ｈｅａｔ Ａｆｆｅｃｔｅｄ Ｚｏｎｅのこと、以下、略してＨＡＺと示す）に伝わる大きな熱によって、ＨＡＺの特性が損なわれてしまうおそれがある。ＨＡＺの特性が損なわれる要因の一つとして、例えば大入熱溶接時に融点直下の高温に晒されたＨＡＺでは、オーステナイト結晶粒が粗大化し易く、かかる粗大化したオーステナイト結晶粒は、その後の冷却によって靭性に劣る島状マルテンサイトを含んだ上部ベイナイト組織に変態することが挙げられる。そのため、結果としてＨＡＺの靭性が低下する。

[0007] 特許文献３には、ＴｉＮを多量に分散させることで、ＨＡＺのオーステナイト結晶粒径の粗大化を抑制する技術が開示されている。

[0008] 特許文献４には、Ｃ、Ｓｉの含有量を低減することの他に、Ｐの含有量の低減によりＨＡＺの島状マルテンサイト（ＭＡ）を低減する技術が開示されている。

[0009] 特許文献５には、結晶粒径を微細化させたフェライト主体のミクロ組織にＴｉＮなどの粒子を分散させることで脆性亀裂伝播停止性能と大入熱溶接時のＨＡＺ靭性を両立させる技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開平１０－１４０２３５公報

特許文献2：特開平１０－１６８５１６公報

特許文献3：国際公開第２０１１／１４８７５４号

特許文献4：特開２００８－１６３４４６号公報

特許文献5：特開２０１５－０９８６４２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 特許文献１および２に記載の技術では、熱間圧延後に焼入れをするため、急冷が必要であるが、特に板厚１３ｍｍ未満の薄い鋼板に適用する場合には急冷によって鋼板内部にひずみが生じ、鋼板の平坦度が低下する問題があった。

[0012] また、ＴｉＮを活用し大入熱溶接時のＨＡＺ靭性を向上させる特許文献３、５に記載の技術は、大入熱溶接を受けた際に、溶接熱影響部がＴｉＮの溶解温度域まで加熱されるため、ＴｉＮが分解してＴｉＮの分散による効果が低下する問題や、ＴｉＮの分解によって生成した固溶Ｔｉおよび固溶Ｎによって鋼の地組織が脆化し、ＨＡＺの靭性が著しく低下する問題があった。

[0013] 加えて、Ｐの含有量を低減することでＭＡ量を低減する特許文献４の技術では、Ｐは粒界などに偏析しやすいため、部分的なＰの偏析によってＭＡ量を抑制できる部分とそうではない部分のばらつきが生じ、ＨＡＺ組織内のＭＡ量を均一に減少させるには不十分であった。

[0014] そこで、本発明は、上記実情を鑑み、鋼板を適した強度範囲にしつつ、液化ガス貯蔵用タンクに必要な母材の低温靭性（－５５℃における吸収エネルギーが１００Ｊ以上）を有し、大入熱溶接後の継手のＨＡＺ部において優れた靭性（－５５℃における吸収エネルギーが１００Ｊ以上）を有する鋼板を提供することを目的とする。また、本発明は、このような鋼板を好適に製造する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

[0015] 本発明者らは、上記目的を達成するために、鋼板の母材部における低温靭性、強度特性、および、大入熱溶接をした際のＨＡＺにおける靭性（以下、大入熱溶接によるＨＡＺ靭性ともいう）を向上すべく鋭意検討を行い、以下の（１）～（３）に記載の新たな知見を得た。なお、本明細書において、「

大入熱溶接」とは入熱量が１０ｋＪ／ｃｍ以上２０ｋＪ／ｃｍ以下の溶接を指す。

[0016] （１）大入熱溶接後のＨＡＺ靭性を向上させるためには、ＨＡＺのオーステナイト結晶粒径の粗大化を抑制することが重要である。ＨＡＺのオーステナイト結晶粒径の粗大化を抑制するためには、ＴｉＮを多量に分散させることが重要である。一方、鋼板が大きな入熱熱量を受けた際に、ＨＡＺがＴｉＮの溶解温度域まで加熱されることによってＴｉＮが鋼中に溶解して上記分散効果が消失するおそれがあった。このＨＡＺのＴｉＮの分解を抑制するために、鋼板のＴｉとＮの量をＴｉとＮの質量％比（Ｔｉ／Ｎ）が２．００以上４．００以下でありかつ後述する（１）式の条件を満足する成分組成にすることによって、大入熱溶接時のＴｉＮの分散状態が維持されることを見出した。

[0017] （２）大入熱溶接によるＨＡＺ靭性を向上させるためには、ＨＡＺの島状マルテンサイト（以下、ＭＡと示す）を低減することが重要である。そして、ＨＡＺにおいてＭＡをほとんど生成させないためには、後述する（２）式で示される炭素当量（Ｃｅｑ）を０．３９０以下に制御し、鋼板が含有するＣの含有量を０．０９０％以下、Ｓｉ含有量を０．１０％以下とすることが重要である。さらに、Ｍｎの含有量を１．８００％以下、ＡｌのＣ含有量を０．１００％以下とすることもＨＡＺ靭性を低下させないために必要である。なお、本発明における「ＭＡをほとんど生成させない」とは、ＨＡＺのミクロ組織においてＭＡが占める体積分率が１０％以下であることをいう。

[0018] （３）上述したＨＡＺの優れた特性を発揮させつつ、鋼板の強度特性をさらに両立させるためには、Ｃ、Ｓｉ、Ｍｎ、ＡｌＩを所定量以上添加し、上記Ｃｅｑを０．３４０以上に制御し、所定の熱間圧延方法で圧延することが重要である。これにより、鋼板の、板厚１／４の位置におけるフェライトおよびパーライトの体積分率が９０％以上であり、残部組織はその種類は特に限定されず、前記フェライトの粒径が５μｍ以上２０μｍ以下とすることができ、さらに板厚１３ｍｍ未満の鋼板においても鋼板の平坦度の低下を抑制で

き、矯正工程を省略すことが可能になることを知見した。

[0019] 本発明は、これらの知見に基づき、さらに検討を加えて完成されたものである。すなわち、本発明の要旨は次の通りである。

［１］質量％で、

Ｃ：０．０６０％以上０．０９０％以下、

Ｓｉ：０．０２％以上０．１０％以下、

Ｍｎ：１．２００％以上１．８００％以下、

Ｐ：０．０１０％以下、

Ｓ：０．０１０％以下、

Ａｌ：０．０２０％以上０．１００％以下、

Ｏ：０．０１００％以下、

Ｔｉ：０．０１０％以上０．０３１％以下、

Ｎ：０．００３８％以上０．０１００％以下

を含有し、

さらに、ＴｉおよびＮを、ＴｉとＮの比であるＴｉ／Ｎが２．００以上４．００以下、かつ以下の（１）式満足する範囲で含有し、

さらに、以下の（２）式で定義される炭素当量Ｃｅｑが０．３４０以上０．３９０以下であり、

残部がＦｅおよび不可避的不純物からなる成分組成を有し、

鋼板表面から板厚方向に１／４の位置におけるフェライトとパーライトの体積分率の合計が９０％以上であり、前記フェライトの平均粒径が５μｍ以上２０μｍ以下である、ミクロ組織を有し、

降伏強度が４４０ＭＰａ以下かつ引張強度が４９０ＭＰａ以上であり、

鋼板表面に圧延方向に沿って２ｍの長尺を当てた際の、前記鋼板表面と前記長尺との隙間の最大値が１４ｍｍ以下であり、

板厚１３ｍｍ未満である鋼板。

１６９≦５１５８×Ｔｉ＋２５５６３×Ｎ≦３６０・・・（１）

Ｃｅｑ＝Ｃ＋Ｍｎ／６＋（Ｃｕ＋Ｎｉ）／１５＋（Ｃｒ＋Ｍｏ＋Ｖ）／５

・・・（２）

ただし、各元素記号は各成分の含有量（質量％）を表し、含有しない場合は０とする。

［２］前記成分組成はさらに、質量％で、

Ｃｕ：０．０１０％以上１．０００％以下、

Ｎｉ：０．０１０％以上１．０００％以下、

Ｃｒ：０．０１０％以上０．５００％以下、

Ｍｏ：０．０１０％以上０．５００％以下、

Ｖ：０．０１０％以上０．５００％以下、

Ｗ：０．０１％以上０．５０％以下、

Ｃｏ：０．０１％以上０．５０％以下、

Ｎｂ：０．００５％以上０．０５０％以下、

Ｂ：０．０００１％以上０．０１００％以下、のうちから選ばれる１種または２種以上を含有する、［１］に記載の鋼板。

［３］前記成分組成はさらに、質量％で、

Ｃａ：０．０００５％以上０．０１００％以下、

Ｍｇ：０．０００５％以上０．０１００％以下および

ＲＥＭ：０．０００５％以上０．０２００％以下

のうちから選ばれる１種または２種以上を含有する、［１］または［２］に記載の鋼板。

［４］［１］～［３］のいずれかに記載の鋼板の製造方法であって、

鋼素材を、９５０℃以上１２５０℃以下の温度に加熱し、更に、圧延開始温度を$Ａｒ_3$変態点＋２００℃以上とし、未再結晶温度領域における１パスあたりの圧下率を１０％以上かつ累計圧下率６５％以上とし、圧延終了温度を$Ａｒ_3$変態点以上とした熱間圧延を施した後、空冷する鋼板の製造方法。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、４９０ＭＰａ以上の引張強度を有し、かつ４４０ＭＰａ以下の降伏強度を有することで耐アンモニア応力腐食割れ性に優れ、－５５

℃における吸収エネルギーが１００Ｊ以上の母材の低温靭性を有し、大入熱溶接後の継手のＨＡＺが優れた靭性を有し、板厚が１３ｍｍ未満であっても優れた平坦度を有する鋼板およびその製造方法を提供することができ、産業上格段の効果を奏する。

発明を実施するための形態

[0021] まず、本発明の鋼板について具体的に説明する。本発明において、鋼板およびその製造に供する鋼素材は、上記強度を有することが重要である。なお、成分組成に関する「％」は、特に断らない限り「質量％」を意味するものとする。また、本発明によって製造される鋼板の板厚は１３ｍｍ未満である。

[0022] ［強度］

本発明における強度特性は、降伏強度（ＹＳ（降伏点があるときは降伏点ＹＰ、ないときは０．２％耐力$\sigma_{0.2}$））：４４０ＭＰａ以下および引張強度（ＴＳ）：４９０ＭＰａ以上である。このうち、降伏強度（ＹＳ）は、アンモニア応力腐食割れ性と密接に関係し、液化ガスばら積み船の構造部材として、国際海事機関によるＩＭＯガスコードや船級規則にて、アンモニア応力腐食割れの危険性を最小限にするため降伏点を４４０ＭＰａ以下と規定されている。したがって、ＹＳが４４０ＭＰａ以下であれば、優れた耐アンモニア応力腐食割れ性を有すると経験則上いえる。

[0023] 鋼板の引張強度（ＴＳ）は基本的に高いほど大きな構造部材として適しているが、６２０ＭＰａ超では加工性に問題が生じる可能性が高くなる。あるいは、合金元素を多量に添加することになり、コストが高くなる可能性が高い。また、引張強度（ＴＳ）：６２０ＭＰａ超では、耐アンモニア応力腐食割れ性を確保するための降伏強度ＹＳ（降伏点があるときは降伏点ＹＰ、ないときは０．２％耐力$\sigma_{0.2}$）：４４０ＭＰａ以下を両立できなくなるため、鋼板の引張強度（ＴＳ）は６２０ＭＰａ以下とすることが望ましい。なお、本発明で得られる鋼板の引張強度（ＴＳ）は実質的に６２０ＭＰａ以下である。

[0024] ［成分組成］

次に、本発明において、鋼板およびその製造に供する鋼素材は、上記成分組成を有することが重要である。そこで、まず本発明において鋼の成分組成を上記のとおりに限定する理由を説明する。なお、成分組成に関する「％」は、特に断らない限り「質量％」を意味するものとする。

[0025] Ｃ：０．０６０％以上０．０９０％以下

Ｃは、鋼の強度を増加させる効果を有する元素であり、高強度を達成するためには添加が必要である。前記効果を得るために、Ｃ含有量を０．０６０％以上とする。さらに、他の合金元素の含有量を少なくし、より低コストで製造するためには、Ｃ含有量は０．０６５％以上とすることが好ましく、０．０７０％以上とすることがより好ましい。一方、Ｃ含有量が多いと、母材の強度が高くなるばかりか、大入熱溶接に起因してＭＡが生成することにより、ＨＡＺ靭性が大幅に低下する。これらの観点から、Ｃ含有量は０．０９０％以下とする。また、ＨＡＺ靭性の低下をさらに抑制し、溶接性の低下を抑制するためには、Ｃ含有量を０．０８５％以下とすることが好ましく、０．０８０％以下とすることがより好ましい。

[0026] Ｓｉ：０．０２％以上０．１０％以下、

Ｓｉは、脱酸などに必要な成分であり、フェライト中に固溶することで鋼の強度を増加させる効果を有する元素である。Ｓｉは母材において所望の強度を達成するために必要であるため、Ｓｉ含有量は０．０２％以上とする。他の合金元素の含有量を少なくして、より低コストで鋼板を製造するため、Ｓｉ含有量は０．０３％以上とすることが好ましく、０．０４％以上とすることがより好ましい。一方で、Ｓｉ含有量が多いと母材の靭性を劣化させる。また、Ｓｉ含有量が多い場合は、大入熱溶接に起因してＭＡが生成することにより、ＨＡＺ靭性が大幅に低下する。そのため、高いＨＡＺ溶接性を確保するために、Ｓｉ含有量は０．１０％以下とする。ＨＡＺ靭性をより良好にするため、Ｓｉ含有量を０．０９％以下とすることが好ましく、０．０８％以下とすることがより好ましい。

[0027] Ｍｎ：１．２００％以上１．８００％以下、

Ｍｎは、鋼の焼入れ性を増加させる効果を有する元素であり、高強度を満足するためには添加が必要である。前記効果を得るために、Ｍｎ含有量を１．２００％以上とする。さらに、他の合金元素の含有量を少なくし、より低コストで製造するためには、Ｍｎ含有量は１．３００％以上とすることが好ましく、１．４００％以上とすることがより好ましい。一方、Ｍｎ含有量が１．８００％を超えると、強度が過剰に高くなり、靭性や溶接性が低下することに加えて、合金コストが過度に高くなってしまう。そのため、Ｍｎ含有量は１．８００％以下とする。さらに、靭性および溶接性の低下を抑制するためには、Ｍｎ含有量を１．７００％以下とすることが好ましく、１．６００％以下とすることがより好ましい。

[0028] Ｐ：０．０１０％以下

Ｐは、不可避的不純物として鋼の成分中に含有される元素であり、粒界に偏析することによって靭性や溶接性を低下させるなどの悪影響を及ぼす。そのため、できる限りＰ含有量を低くすることが望ましいが、０．０１０％以下であれば許容できる。なお、Ｐ含有量の下限は特に限定されず、０％であってよいが、通常、Ｐは不純物として鋼中に不可避的に含有される元素であるため、工業的には０％超であってよい。また、過剰の低減は精錬コストの高騰を招くため、Ｐ含有量は０．０００５％以上とすることが好ましい。

[0029] Ｓ：０．０１０％以下

Ｓは、不可避的不純物として鋼の成分中に含有される元素であり、ＭｎＳ等の硫化物系介在物として鋼中に存在し、破壊の発生起点となるなど、母材やＨＡＺの靭性に悪影響を及ぼす元素である。そのため、できる限りＳ含有量を低くすることが望ましいが、０．０１０％以下であれば許容できる。なお、Ｓ含有量の下限は特に限定されず、０％であってよいが、通常、Ｓは不純物として鋼中に不可避的に含有される元素であるため、工業的には０％超であってもよい。すなわち、過剰の低減は精錬コストの高騰を招くため、Ｓ含有量を０．０００５％以上とすることが好ましい。

[0030] ＡＩ：０．０２０％以上０．１００％以下

ＡＩは、脱酸剤として機能するとともに、結晶粒を微細化し母材の靭性を向上させる効果を有する元素である。これらの機能および効果を得るためには、ＡＩ含有量を０．０２０％以上とする。一方、ＡＩ含有量が０．１００％を超えると、酸化物系介在物が増加して清浄度が低下し母材やＨＡＺの靭性に悪影響を及ぼす。そのため、ＡＩ含有量は０．１００％以下とする。なお、ＡＩ含有量は０．０８０％以下とすることが好ましく、０．０６０％以下とすることがより好ましい。

[0031] Ｏ：０．０１００％以下

Ｏは、不可避的不純物として鋼の成分中に含有される元素であり、酸化物を形成し、破壊の発生起点となるなど、母材やＨＡＺの靭性に悪影響を及ぼす元素である。したがって、Ｏ含有量は０．０１００％以下に制限する。Ｏ含有量は、０．００５０％以下とすることが好ましく、０．００３０％以下とすることがより好ましい。一方、Ｏ含有量の下限は特に限定されず、０％であってよいが、通常、Ｏは不純物として鋼中に不可避的に含有される元素であるため、工業的には０％超であってよい。すなわち、過剰の低減は精錬コストの高騰を招くため、コストの観点からはＯ含有量を０．００２０％以上とすることが好ましい。

[0032] ＴｉおよびＮは、鋼の凝固時にＴｉＮとなって析出及び分散し、ＨＡＺでのオーステナイトの粗粒化抑制や、フェライト変態核となって高靭性化に寄与する本発明で重要な働きをする元素であり、以下の範囲で含有させる。

[0033] Ｔｉ／Ｎ：２．００以上４．００以下

Ｔｉ／Ｎが２．００未満では生成するＴｉＮ量が減少し、ＴｉＮとならない固溶ＮがＨＡＺ靭性を低下させる。そのため、Ｔｉ／Ｎは２．００以上とする。なお、Ｔｉ／Ｎは２．１０以上とすることが好ましく、２．２０以上とすることがより好ましい。また、Ｔｉ／Ｎが４．００を超えると、ＴｉＮが粗大化し、ＨＡＺ靭性を低下させる。そのため、Ｔｉ／Ｎの上限は、４．００とする。また、ＨＡＺ靭性向上の観点から、３．９０以下とすることが

好ましく、３．８０以下とすることがより好ましい。また、Ｔｉ／Ｎにおいて各元素は鋼中の含有量（質量％）とする。

[0034] １６９≦５１５８×Ｔｉ＋２５５６３×Ｎ≦３６０・・・（１）

従来のＴｉＮを活用した大入熱溶接時の靭性向上技術では、ＨＡＺが大入熱溶接に影響され加熱された際に、ＴｉＮが分解して前述の分散効果が減少または消失したり、ＴｉＮの分解によって生成した固溶Ｔｉおよび固溶Ｎによって鋼の地組織が脆化するため、ＨＡＺ靭性が著しく低下するという問題を抱えていた。この問題を解決するためには、このＴｉＮの分解を抑制するために、５１５８×Ｔｉ＋２５５６３×Ｎの計算値、すなわち式（１）の中辺の計算値を１６９以上とすることが肝要である。よりＨＡＺ靭性を向上させる観点からは、１６９超であることが好ましく、１７５以上であることがより好ましく、１８０以上とすることがさらに好ましい。

一方、上記式（１）の中辺の計算値が３６０超となるとＴｉＮが多量に生成し、却ってＨＡＺ靭性を低下させる。したがって、上記式（１）の中辺の計算値は３６０以下とする。よりＨＡＺ靭性を向上させるためには、３６０未満とすることが好ましく、３３０以下とすることがより好ましく、３００以下とすることがさらに好ましい。なお、（１）式においては、各元素記号は各成分の含有量（質量％）を表し、含有しない場合は０とする。

[0035] なお、本発明おいて、ＴｉおよびＮの含有量の範囲に関しては、上記の規定とおりであるが、上記の規定に従った場合の、ＴｉおよびＮの含有量の好適な範囲は具体的に以下のとおりである。

[0036] Ｔｉ：０．０１０％以上０．０３１％以下

Ｔｉは、鋼の凝固時にＴｉＮとなって析出し、ＨＡＺでのオーステナイトの粗粒化抑制や、フェライト変態核となって高靭性化に寄与する本発明で重要な元素のひとつである。ＴｉＮを必要量確保するには、Ｔｉ含有量は０．０１０％以上とする。なお、Ｔｉ含有量は０．０１２％以上とすることが好ましく、０．０１４％以上とすることがより好ましい。一方、０．０３１％を超えて添加すると、ＴｉＮが多量に生成するまたはＴｉＮ粒子の粗大化が

起こり期待する効果が得られなくなり、却って母材靭性及び溶接部の靭性を低下させる。そのため、Ｔｉ含有量は、０．０３１％以下とする。また、靭性向上のためには、０．０２８％以下とすることが好ましく、０．０２５％以下とすることがより好ましく、０．００２２％以下とすることがさらに好ましい。

[0037] Ｎ：０．００３８％以上０．０１００％以下

Ｎは、上述したＴｉＮの生成に必要な元素であり、ＴｉＮを必要量確保するには、Ｎ含有量は０．００３８％以上とする。なお、Ｎ含有量は０．００４０％以上とすることが好ましく、０．００４２％以上とすることがより好ましい。一方、０．０１００％を超えて添加すると、ＴｉＮが多量に生成し、却って母材靭性および溶接部の靭性を低下させる。そのため、Ｎ含有量は、０．０１００％以下とする。靭性向上のためには、０．００９０％以下とすることが好ましく、０．００８０％以下とすることがより好ましく、０．００７０％以下とすることがさらに好ましい。

[0038] Ｃｅｑ：０．３４０以上０．３９０以下

鋼板における所定の強度特性および溶接部のＨＡＺ靭性を両立するために、

Ｃｅｑ＝Ｃ＋Ｍｎ／６＋（Ｃｕ＋Ｎｉ）／１５＋（Ｃｒ＋Ｍｏ＋Ｖ）／５・・・（２）

で定義される炭素当量を０．３４０以上０．３９０以下とすることが肝要である。

炭素当量を０．３４０未満では、液化ガス貯蔵用タンクの大型化に必要な４９０ＭＰａ以上の高い引張強度（ＴＳ）を達成することができない。より高い引張強度（ＴＳ）を達成するためには、Ｃｅｑを０．３５０以上とすることが好ましく、０．３６０以上とすることがより好ましい。一方、０．３９０を超えるとアンモニアによる応力腐食割れを回避するために必要な、降伏強度（ＹＳ）４４０ＭＰａ以下を満足することができないばかりか、大入熱溶接時に生じるＨＡＺにＭＡ生成が生じ、ＨＡＺ靭性が低下する。そのため

、Ｃｅｑは０．３９０以下とする。好ましくは、Ｃｅｑは、０．３８０以下である。また、コストの観点からは、Ｃｅｑを０．３７０以下とすることがより好ましく、０．３６０以下とすることがさらに好ましい。なお、（２）式においては、各元素記号は各成分の含有量（質量％）を表し、含有しない場合は０とする。

[0039] 本発明の鋼板における基本的な成分組成は、以上に説明した含有量の各元素を含み、残部がＦｅおよび不可避的不純物である。この基本的な成分組成は、更なる特性の向上、特には強度または母材靭性およびＨＡＺ靭性の向上を目的として、任意に、Ｃｕ：１．００％以下、Ｎｉ：１．００％以下、Ｃｒ：１．００％以下、Ｍｏ：０．５０％以下、Ｖ：０．５０％以下、Ｗ：０．５０％以下、Ｃｏ：０．５０％以下、Ｂ：０．０１００％以下のうちから選ばれる１種または２種以上をさらに含有することができる。

[0040] Ｃｕ：０．０１０％以上１．０００％以下

Ｃｕは、鋼の焼入れ性を増加させて鋼板の母材の強度を向上させる効果を有する元素であり、任意に添加することができる。Ｃｕを添加する場合、前記効果を得るためにＣｕ含有量を０．０１０％以上とすることが好ましい。一方、Ｃｕ含有量が１．０００％を超えると、靭性の劣化や合金コストの上昇を招く。そのため、Ｃｕを添加する場合、Ｃｕ含有量を１．０００％以下とする。なお、Ｃｕ含有量は、０．７５０％以下がより好ましく、０．５００％以下がさらに好ましい。

[0041] Ｎｉ：０．０１０％以上１．０００％以下

Ｎｉは、Ｃｕと同様に鋼板の母材の強度を向上させる効果を有する元素であり、任意に添加することができる。Ｎｉを添加する場合、前記効果を得るためにＮｉ含有量を０．０１０％以上とすることが好ましい。一方、Ｎｉ含有量が１．０００％を超えると、溶接性の劣化や合金コストの上昇を招く。そのため、Ｎｉを添加する場合、Ｎｉ含有量を１．００％以下とする。なお、Ｎｉ含有量は、０．７５０％以下がより好ましく、０．５００％以下がさらに好ましい。

[0042] Ｃｒ：０．０１０％以上０．５００％以下

Ｃｒは、Ｃｕと同様に鋼板の母材の強度を向上させる効果を有する元素であり、任意に添加することができる。前記効果を得るためにＣｒ含有量を０．０１０％以上とすることが好ましい。一方、Ｃｒ含有量が０．５００％を超えると、溶接性の劣化や合金コストの上昇を招く。そのため、Ｃｒを添加する場合、Ｃｒ含有量を０．５００％以下とする。なお、Ｃｒ含有量は、０．０５０％以上がより好ましく、０．２５０％以下がより好ましい。

[0043] Ｍｏ：０．０１０％以上０．５００％以下

Ｍｏは、Ｃｕと同様に鋼板の母材の強度を向上させる効果を有する元素であり、任意に添加することができる。前記効果を得るためにＭｏ含有量を０．０１０％以上とすることが好ましい。一方、Ｍｏ含有量が０．５００％を超えると、溶接性の劣化や合金コストの上昇を招く。そのため、Ｍｏを添加する場合、Ｍｏ含有量を０．５００％以下とする。なお、Ｍｏ含有量は、０．０５０％以上がより好ましく、０．２５０％以下がより好ましい。

[0044] Ｖ：０．０１０％以上０．５００％以下

Ｖは、Ｃｕと同様に鋼板の母材の強度を向上させる効果を有する元素であり、任意に添加することができる。前記効果を得るためにＶ含有量を０．０１０％以上とすることが好ましい。一方、Ｖ含有量が０．５００％を超えると、溶接性の劣化や合金コストの上昇を招く。そのため、Ｖを添加する場合、Ｖ含有量を０．５００％以下とする。なお、Ｖ含有量は、０．０５０％以上がより好ましく、０．２５０％以下がより好ましい。

[0045] Ｗ：０．０１％以上０．５０％以下

Ｗは、Ｃｕと同様に鋼板の母材の強度を向上させる効果を有する元素であり、任意に添加することができる。前記効果を得るためにＷ含有量を０．０１％以上とすることが好ましい。一方、Ｗ含有量が０．５０％を超えると、溶接性の劣化や合金コストの上昇を招く。そのため、Ｗを添加する場合、Ｗ含有量を０．５０％以下とする。なお、Ｗ含有量は、０．０５％以上がより好ましく、０．２５％以下がより好ましい。

[0046] Ｃｏ：０．０１％以上０．５０％以下

Ｃｏは、Ｃｕと同様に鋼板の強度を向上させる効果を有する元素であり、任意に添加することができる。前記効果を得るためにＣｏ含有量を０．０１％以上とすることが好ましい。一方、Ｃｏ含有量が０．５０％を超えると、溶接性の劣化や合金コストの上昇を招く。そのため、Ｃｏを添加する場合、Ｃｏ含有量を０．５０％以下とする。なお、Ｃｏ含有量は、０．０５％以上がより好ましく、０．２５％以下がより好ましい。

[0047] Ｎｂ：０．００５％以上０．０５０％以下

Ｎｂは、炭窒化物として析出することで旧オーステナイト粒径を小さくし、鋼の靭性を向上させる効果を有する元素である。Ｎｂを添加する場合、前記効果を得るためにＮｂ含有量を０．００５％以上とする。さらに、Ｎｂ含有量は０．００７％以上とすることがより好ましい。一方、Ｎｂ含有量が０．０５０％を超えるとＮｂＣが多量に析出し、靭性が低下する。そのため、Ｎｂを添加する場合、Ｎｂ含有量を０．０５０％以下とする。Ｎｂ含有量は、０．０４０％以下とすることがより好ましく、０．０３０％以下とすることがさらにより好ましく、０．０２０％以下とすることが一層に好ましい。

[0048] Ｂ：０．０００１％以上、０．０１００％以下

Ｂは、微量の添加でも鋼の焼入れ性を著しく向上させる効果を有する元素である。したがって、鋼板の母材の強度を向上させることができる。前記効果を得るために、Ｂを添加する場合、Ｂ含有量を０．０００１％以上とすることが好ましい。一方、Ｂ含有量が０．０１００％を超えると、粗大なＦｅ－Ｂ系の炭化物が生成してしまう。かかる粗大なＦｅ－Ｂ系の炭化物は、破壊の起点となって母材およびＨＡＺの靭性が著しく低下する。そのため、Ｂを添加する場合、Ｂ含有量を０．０１００％以下とする。また、Ｂ含有量は、０．００５０％以下とすることがより好ましく、０．００３０％以下とすることがさらに好ましい。さらに、高合金化を回避してコストを抑制するためにも、Ｂを添加する場合、Ｂ含有量の上限を上記のとおりとすることが好ましい。

[0049] なお、鋼板において良好な強度を確保するためには、Ｂを必須成分とすることが通常であるが、本発明では、Ｂを含有せずとも、ＨＡＺにおいて良好な強度を有することができる。

[0050] さらに、硫化物系介在物が球状を呈するように形態制御し、ＨＡＺ靭性を向上させることを目的として、任意に、Ｃａ：０．０１００％以下、Ｍｇ：０．０１００％以下、ＲＥＭ：０．０２００％以下のうちから選ばれる１種または２種以上をさらに含有することができる。

[0051] Ｃａ：０．０００５％以上０．０１００％以下

Ｃａは、Ｓと結合し、鋼板の圧延方向に長く伸びるＭｎＳ等の形成を抑制する効果を有する元素である。したがって、Ｃａを添加することにより、硫化物系介在物が球状を呈するように形態制御し、溶接継手等の靭性を向上させることができる。前記効果を得るために、Ｃａを添加する場合、Ｃａ含有量を０．０００５％以上とすることが好ましく、０．００２０％以上とすることがより好ましい。一方、Ｃａ含有量が０．０１００％を超えると、鋼の清浄度が低下し、ＨＡＺ靭性が低下する。そのため、Ｃａを添加する場合、Ｃａ含有量を０．０１００％以下とする。また、Ｃａ含有量は、０．００７５％以下とすることがより好ましく、０．００５０％以下とすることがさらに好ましい。

[0052] Ｍｇ：０．０００５％以上０．０１００％以下

Ｍｇは、Ｃａと同様、Ｓと結合し、鋼板の圧延方向に長く伸びるＭｎＳ等の形成を抑制する効果を有する元素である。したがって、Ｍｇを添加することにより、硫化物系介在物が球状を呈するように形態制御し、溶接継手等の靭性を向上させることができる。前記効果を得るために、Ｍｇを添加する場合、Ｍｇ含有量を０．０００５％以上とすることが好ましく、０．００２０％以上とすることがより好ましい。一方、Ｍｇ含有量が０．０１００％を超えると、鋼の清浄度が低下し、ＨＡＺ靭性が低下する。そのため、Ｍｇを添加する場合、Ｍｇ含有量を０．０１００％以下とする。また、Ｍｇ含有量は、０．００７５％以下とすることがより好ましく、０．００５０％以下とす

ることがさらに好ましい。

[0053] ＲＥＭ：０．０００５％以上０．０２００％以下

ＲＥＭ（希土類金属）は、ＣａやＭｇと同様、Ｓと結合し、鋼板の圧延方向に長く伸びるＭｎＳ等の形成を抑制する効果を有する元素である。したがって、ＲＥＭを添加することにより、硫化物系介在物が球状を呈するように形態制御し、溶接継手等の靭性を向上させることができる。前記効果を得るために、ＲＥＭを添加する場合、ＲＥＭ含有量を０．０００５％以上とすることが好ましく、０．００１５％以上とすることがより好ましい。一方、ＲＥＭ含有量が０．０２００％を超えると、鋼の清浄度が低下し、ＨＡＺ靭性が低下する。そのため、ＲＥＭを添加する場合、ＲＥＭ含有量を０．０２００％以下とする。また、ＲＥＭ含有量は、０．０１００％以下とすることがより好ましく、０．００８０％以下とすることがさらに好ましく、０．００５０％以下とすることが一層好ましい。ここで、ＲＥＭとは、原子番号２１番のスカンジウム（Ｓｃ）と原子番号３９番のイットリウム（Ｙ）及び、原子番号５７番のランタン（Ｌａ）から７１番のルテチウム（Ｌｕ）までのランタノイドの元素のことを指す。ＲＥＭ含有量とは、上述のＲＥＭから選択された１種または２種以上の元素の総含有量である。

[0054] ［ミクロ組織］

本発明の鋼板のミクロ組織について説明する。

[0055] 本発明の鋼板は、上記成分組成を有することに加えて、板厚方向の１／４の位置におけるフェライトとパーライトの合計の体積分率が９０％以上であり、前記フェライトの粒径が５μｍ以上２０μｍ以下である、ミクロ組織を有する。鋼のミクロ組織を上記のように限定する理由を、以下に説明する。

[0056] ［鋼板表面から板厚の１／４の位置におけるフェライトとパーライトの合計の体積分率が９０％以上］

通常、板厚１３ｍｍ未満の薄い鋼板において、熱間圧延後に引き続き冷却を行った場合、鋼板の組織を代表する板厚の1／４の位置における組織はベイナイトやマルテンサイト等の降伏強度（ＹＳ）が高い組織となる。本発明で

は、後述する鋼板の製造方法のように、熱間圧延を制御し、熱間圧延後の冷却を行わず空冷（放冷）する。これにより、鋼板は所定の強度特性を満足し、かつ低温靭性が向上する。このとき、板厚の１／４の位置における組織は、フェライトとパーライトの合計の体積分率が９０％以上である。なお、Ａｒ$_3$変態点以下のフェライトが生成する温度で熱間圧延を実施するとフェライトに加工が入り、降伏強度（ＹＳ）が上昇するため、加工を受けたフェライト（以下、加工フェライト）と加工を受けていないフェライト（以下、フェライト）を、本発明では明確に区別する。すなわち、本発明でいうフェライトは、加工フェライトを除く。

[0057] ［鋼板表面から板厚１／４の位置のミクロ組織分率の測定］

得られた各鋼板から、該鋼板の板厚１／４の位置の深さの位置が観察面となるように、サンプルを採取する。前記サンプルの表面を鏡面研磨し、さらにナイタール腐食した後、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて１０ｍｍ×１０ｍｍの範囲を撮影する。撮影された像について画像解析装置を用いて解析することによってミクロ組織の面積分率を求める。ミクロ組織の異方性が小さい場合、面積分率は体積分率に相当するため、本発明では面積分率を体積分率とした。

いずれの場合も、ミクロ組織の分率を求める際の、各組織の判別は、次のとおりに行った。鋼材を鏡面研磨し、ナイタールエッチングして組織を現出させ、５００～３０００倍に拡大してＳＥＭで観察した。フェライトは等方的に成長した炭化物を含まない組織で粒内が黒く見える組織、パーライトはフェライト（白）と炭化物(黒)が縞模様（ストライプ状）に見える組織として観察される。ベイナイトは細長く成長したラス状のフェライト組織を有し、円相当径で０．０５μｍ以上の炭化物を含む組織と定義した。マルテンサイトはベイナイトと同様の細長く成長したラス状の組織を有し、円相当径で０．０５μｍ以下の炭化物を含む組織と定義した。なお、炭化物は黒い点状に見える。また、オーステナイトは、ベイナイトあるいはマルテンサイト組織の間に存在する、円相当径で０．５０μｍ以上の炭化物ではない組織と定

義した。

[0058] なお、フェライトと加工フェライトは、ＳＥＭでの区別が困難である。そこで、電子線反射回折（Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｂａｃｋｓｃａｔｔｅｒ Ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ Ｐａｔｔｅｒｎｓ：ＥＢＳＤ）法を用いた。より詳細には、まず、鋼板から試験片を採取し、研磨し、圧延方向に平行な面（板厚１／４位置の面）が観察面となるように、コロイダルシリカ溶液を用いて、試験片を再度研磨した。その後、ＥＢＳＤ法（電子線の加速電圧：２０ｋｅＶ、測定間隔：０．１μｍステップ）によって、試験片の観察面における５００μｍ×５００μｍの領域を、５箇所測定した。フェライトの面積分率は、局所方位差平均(Ｇｒａｉｎ Ａｖｅｒａｇｅ Ｍｉｓｏｒｉｅｎｔａｔｉｏｎ：ＧＡＭ)が１．０未満の領域として算出した。

[0059] ［フェライトの平均粒径が５μｍ以上２０μｍ以下］

本発明におけるフェライトは、低温での靭性を向上させるため、平均粒径を２０μｍ以下とする。一方で、フェライト粒径が著しく細かい場合、降伏強度（ＹＳ）がかえって上昇するため、フェライトの平均粒径を５μｍ以上とする。低温靭性の向上のためには、フェライトの平均粒径を１５μｍ以下とすることが好ましく、１０μｍ以下とすることがさらに好ましい。

[0060] 一方、残部組織としては、その種類は特に限定されないが、加工フェライト、オーステナイト、ベイナイト、マルテンサイトなどの組織が混在してよいが、それらの合計体積分率は１０％未満とする。残部組織における各組織の分率はとくに限定する必要はないが、靭性の観点からはフェライトやパーライトと硬度差が大きいミクロ組織であるマルテンサイトは避けた方が好ましいため、残部組織は加工フェライトもしくはベイナイトであることが好ましい。

[0061] ［フェライトの平均粒径の測定方法］

フェライトの粒径の測定には、結晶粒界として一般に認識されている大傾角粒界の閾値である１５°を用い、結晶方位差が１５°以上の粒界に固囲まれた領域を可視化することにより、フェライトの面積平均（Ａｒｅａ ｆｒ

ａｃｔｉｏｎ　ａｖｅｒａｇｅ）を算出した。算出には、ＴＳＬ社製のＯＩＭ　Ａｎａｌｙｓｉｓソフトウェアを使用した。求めたフェライトの面積平均粒径を、フェライトの平均粒径とした。

[0062] 次に、本発明の鋼板の製造方法について説明する。

[0063] 上記した成分組成を有する鋼素材を加熱し、熱間圧延を施して熱延鋼板とし、開始温度がAr_3変態点以上である冷却を行って鋼板とする。以下、製造条件を詳しく説明する。

[0064] まず、鋼素材の製造条件は、とくに限定する必要はないが、上記した成分組成を有する溶鋼を、転炉等の公知の溶製方法で溶製し、連続鋳造法等の公知の鋳造方法にて、所定寸法のスラブ等の鋼素材とすることが好ましい。なお、造塊－分解圧延法により、所定寸法のスラブ等の鋼素材としても何ら問題はない。

[0065] 得られた鋼素材は、冷却することなく直接熱間圧延するか、あるいは一旦加熱してから熱間圧延する。熱間圧延は、Ar_3変態点以上の温度で行い、その後Ar_3変態点以上の温度から空冷（放冷）を開始する。

[0066] （ａ）鋼素材の加熱温度：９５０℃以上１２５０℃以下

鋼素材の加熱温度は特に限定されないが、加熱温度が９５０℃未満では、加熱温度が低すぎて変形抵抗が高くなり、熱間圧延機への負荷が増大し、熱間圧延が困難になる。一方、１２５０℃を超える高温になると、酸化が著しくなり、酸化ロスが増大し歩留りが低下する。このようなことから、加熱温度は９５０℃以上１２５０℃以下にすることが好ましい。なお、より好ましくは１０００℃以上１１５０℃以下である。

[0067] （ｂ）熱間圧延開始温度：Ar_3変態点＋２００℃以上

上記温度に加熱後、熱間圧延を実施する。

圧延を開始する温度がAr_3変態点＋２００℃未満では、最終製品の板厚１３ｍｍ未満の鋼板において後述する熱間圧延終了温度：Ar_3変態点以上を達成することが困難になる。所望の強度特性を得られない。そのため、圧延開始温度はAr_3変態点＋２００℃以上とする。後述の未再結晶温度領域において

圧延を行う時間を確保する観点からは、圧延開始温度はAr_3変態点＋２５０℃以上とするのが好ましい。また、圧延開始温度の上限は、通常、上述した鋼素材の加熱温度に従えばよい。

ここで、Ar_3変態点は、例えば、次式で求めることが可能である。

Ar_3（℃）＝９１０－２７３×Ｃ－７４×Ｍｎ－５７×Ｎｉ－１６×Ｃｒ－９×Ｍｏ

－５×Ｃｕ

ただし、各元素記号は各成分の含有量（質量％）を表し、含有しない場合は０とする。

[0068] （ｃ）未再結晶温度領域における１パスあたりの圧下率：１０％以上かつ累計圧下率：６５％以上

未再結晶温度領域（本発明では、鋼素材の板厚１／４の位置における温度がAr_3変態点＋１５０℃未満の温度の領域を意味する）において、１パスあたりの圧下率（以下、圧下率／パスとも記載する）が１０％未満、または、累積圧下率が６５％未満であると、オーステナイトに対する十分な加工の効果が得られない。オーステナイトが十分に加工されないと、後述する空冷（放冷）でフェライトが十分に細粒化せず、所望の低温での靭性が得られない。そのため、未再結晶温度領域において、１パスあたりの圧下率を１０％以上かつ累計圧下率を６５％以上に規定する。ここで、１パスあたりの圧下率とは、累積圧下率を全パス数で除した値と定義する。フェライトをさらに微細化させ、低温での靭性をさらに向上させるためには、未再結晶温度領域での累積圧下率／パスを１５％以上とすることが好ましい。

[0069] 一方、圧延機への負荷が大きくなりすぎることを防止するためには、未再結晶領域での累積圧下率／パスを２０％以下とするのが好ましい。

[0070] また、未再結晶領域での累積圧下率は、低温での靭性をさらに向上させるために、７０％以上とするのが好ましく、７５％以上とするのがより好ましい。一方、未再結晶領域での累積圧下率が８０％を超えると、圧延機への負荷が大きくなりすぎるため、未再結晶領域での累積圧下率は８０％以下とす

るのが好ましい。

[0071] （ｄ）圧延終了温度：Ａｒ$_3$変態点以上

熱間圧延工程は、Ａｒ$_3$変態点（℃）以上の温度で終了する必要がある。熱間圧延に際して温度がＡｒ$_3$変態点（℃）未満となると、鋼中に多量のフェライトが生成し、加工フェライトが生成するため、その結果、降伏強度（ＹＳ）が上昇する。さらに、低温ほど変形抵抗が増加するため、熱間圧延機への負荷が大きくなるといった問題が生じる。

[0072] （ｅ）冷却開始温度：Ａｒ$_3$変態点以上

次に、熱間圧延後の鋼板に、Ａｒ$_3$変態点以上から冷却を行う。冷却開始温度がＡｒ$_3$変態点以下の場合、鋼板表層部にフェライトが生成し、強度差が大きいマルテンサイト組織あるいはベイナイト組織と共存することになり、その結果、靭性が低下する。そのため、冷却開始温度はＡｒ$_3$変態点以上とする。

[0073] （ｆ）冷却方法：空冷

熱間圧延後、室温まで空冷（放冷）する。これによって、所定のミクロ組織を生成させる。この時、水冷などの冷却を行うと、所定のミクロ組織が得られず、目的とした強度特性を満足できないばかりか、鋼板にひずみが生じ、鋼板表面に圧延方向に沿って２ｍの長尺を当てた際の、鋼板表面と前記長尺との隙間の最大値が１４ｍｍ以下である平坦度の良い鋼板を得ることができない。

[0074] 空冷（放冷）した場合、冷却速度は、板厚１／４の位置において１．０℃／ｓ～５．０℃／ｓとなる。なお、水冷を行った場合は、５０℃／ｓ以上となる。

上記した成分組成を有する鋼素材を、上記した製造方法に従って製造することによって、上記した組織を有する鋼板を得ることができる。かくして得られる鋼板は優れた強度特性と靭性と平坦度をそなえ、大入熱溶接に好適である。冷却速度は、（７００（℃）－５００（℃））／７００℃から５００℃までの冷却時間（ｓ）により算出できる。なお、冷却終了温度は室温（特に

限定されないが、例えば、－５～５０℃）である。

実施例

[0075] 表１に示す成分組成の溶鋼を溶製し、鋼素材（スラブ）とした。これら鋼素材（スラブ）に対し、表２に示す条件の熱間圧延を施した。なお、表１の（１）式の列の値は、式（１）の中辺にＴｉとＮの含有量の値を代入して計算した値である。

[0076]

[表1]

| 鋼種 | (質量%) | | |

[0077] 得られた鋼板について、化学成分、強度特性、ミクロ組織、母材の靭性および平坦度の評価を実施した。さらに、得られた鋼板に対して下記サブマージアーク溶接を行い、ＨＡＺ靭性の評価を実施した。

[0078] ［強度特性］

各鋼板の全厚から、圧延方向に直角の方向にＪＩＳ　Ｚ　２２０１の１Ｂ号試験片を採取して、ＪＩＳ　Ｚ　２２４１の要領で引張試験を行い、降伏強度ＹＳ（降伏点があるときは降伏点ＹＰ、ないときは０．２％耐力$\sigma_{0.2}$）および引張強度（ＴＳ）を測定した。

[0079] そして、降伏強度：４４０ＭＰａ以下のものを、耐アンモニア応力腐食割れ性に優れた鋼板とし、引張強度が４９０ＭＰa以上のものを引張強度に優れた鋼板と評価した。なお、降伏強度ＹＳは、耐アンモニア応力腐食割れ性と密接に関係し、液化ガスばら積み船の構造部材として、ＩＭＯガスコードや船級規則にて、耐アンモニア応力腐食割れの危険性を最小限にするため降伏点を４４０ＭＰa以下と規定されており、ＹＳ４４０ＭＰａ以下のものを耐アンモニア応力腐食割れ性に優れた鋼板と判定した。

[0080] ［靭性］

また鋼板母材の低温靭性について、各鋼板の表面側から１ｍｍ削った部位から、圧延方向にＪＩＳ　Ｚ　２２０２のＶノッチ試験片を採取して、ＪＩＳ　Ｚ　２２４２の要領でシャルピー衝撃試験を行い、－５５℃における吸収エネルギーを測定した。

[0081] ［平坦度］

各鋼板の表面に圧延方向に沿って２ｍ（２０００ｍｍ）の長尺を当てた際の、鋼板表面と長尺との隙間をスキミゲージで測定し、最大値を求めた。当該測定は、鋼板の幅方向中央部と両端の計３箇所において行い、３つの最大値の平均値（各箇所の最大値の和／３）を評価した。上記の評価において、長尺はステンレス製の長尺定規とし、スキマゲージ（スキミゲージ）は炭素工具鋼（ＳＫ５）製のものを用いた、対象とする鋼板は長手方向で３ｍ以上の長さとした。

[0082] ［サブマージアーク溶接］

さらに、当該鋼板それぞれから採取した継手用試験板に、角度５０°のＶ開先加工を施し、市販の低温用鋼用溶接用ワイヤを使用して溶接入熱６０ｋＪ／ｃｍのサブマージアーク溶接を行い、大入熱溶接による継手を作製した。溶接時の電流は９００Ａ、電圧は２８Ｖ、溶接速度は２５ｃｍ/ｍｉｎで実施した。得られた継手を用いて、降伏強度および靭性を測定した。

[0083] ［ＨＡＺ靭性］

大入熱溶接により得られた継手の表面から深さ１ｍｍを試験片表層とし、溶接金属とＨＡＺの境界であるＦＬ（溶融線、Ｆｕｓｉｏｎ　Ｌｉｎｅ）が切欠位置に含まれるようにＮＫ　Ｕ４号衝撃試験片を採取した。採取した試験片について、試験温度－５５℃でシャルピー衝撃試験を実施し、同一条件で実施した試験片３本の吸収エネルギーの平均値ｖＥ－５５℃（単位：Ｊ）を、ＨＡＺ靭性として求めた。

かくして得られた評価結果を表２に併記する。

[0084]

[表2]

鋼板No	鋼種	鋼素材厚(mm)	加熱		熱間圧延				冷却			板厚(mm)	1/4位置におけるミクロ組織			母材特性			HAZ特性	平坦度	区分
			加熱温度(℃)	圧延開始温度(℃)	未再結晶領域累計圧下率(%)	未再結晶領域圧下率/パス(%)	圧延終了温度(℃)	冷却開始温度(℃)	冷却方法	冷却速度(℃/s)		フェライト+パーライト体積分率(%)	アエライト平均粒径(μm)	YS(MPa)	TS(MPa)	vE-55℃(J)	vE-55℃(J)	/2000mm(mm)	
1	A	200	1090	1010	70	15	830	830	空冷	1.1	12	95	14	385	505	125	111	8	発明例
2	A	200	1060	980	65	18	790	790	空冷	1.1	12	90	17	400	515	211	212	8	発明例
3	A	200	1090	1040	55	19	830	830	空冷	1.1	12	97	23	387	506	19	135	6	比較例
4	A	200	1020	980	65	4	780	780	空冷	1.4	12	95	29	406	519	21	117	6	比較例
5	A	200	1070	1060	70	17	730	730	空冷	1.3	12	9	5	463	542	285	223	9	比較例
6	A	200	1080	1060	65	15	830	810	水冷	52.9	12	3	6	479	690	103	116	22	比較例
7	A	200	1020	990	75	19	850	850	空冷	0.9	15	98	17	388	488	256	217	9	比較例
8	B	200	1100	1010	70	17	790	790	空冷	1.2	12	95	16	378	492	274	146	7	発明例
9	C	200	1030	1010	70	12	860	860	空冷	1.3	12	93	17	380	496	224	103	3	発明例
10	D	200	1230	1060	70	12	790	790	空冷	1.1	12	94	10	402	520	276	198	4	発明例
11	E	200	1180	990	70	12	840	840	空冷	1.2	12	99	14	428	549	201	154	8	発明例
12	F	200	1090	1050	75	15	800	800	空冷	1.4	12	96	11	421	525	199	226	5	発明例
13	G	200	1030	1020	65	12	860	860	空冷	1.3	12	98	12	423	545	170	280	9	発明例
14	H	200	1020	990	70	12	800	800	空冷	1.1	12	92	15	391	507	192	200	4	発明例
15	I	200	1070	1030	75	14	820	820	空冷	1.3	12	94	14	387	507	203	278	4	発明例
16	J	200	1050	1000	75	13	850	850	空冷	1.2	12	95	10	388	515	210	273	9	発明例
17	K	200	1040	1020	65	14	810	810	空冷	1.2	12	91	12	405	520	212	294	7	発明例
18	L	200	1120	1050	70	19	800	800	空冷	1.3	12	99	6	408	519	154	116	8	発明例
19	M	200	1170	1040	75	18	870	870	空冷	1.2	12	96	16	360	472	192	217	8	比較例
20	N	200	1240	1030	75	13	790	790	空冷	1.1	12	91	10	456	574	193	17	5	比較例
21	O	200	1240	990	70	16	830	830	空冷	1.1	12	99	14	356	477	284	287	6	比較例
22	P	200	1020	980	75	11	780	780	空冷	1.1	12	96	9	375	490	20	20	7	比較例
23	Q	200	1000	950	70	14	840	840	空冷	1.3	12	97	16	366	488	296	178	9	比較例
24	R	200	1080	1040	75	11	760	760	空冷	1.1	12	94	17	445	542	238	26	7	比較例
25	S	200	1100	980	70	15	810	810	空冷	1.2	12	96	7	428	546	27	26	8	比較例
26	T	200	1050	1040	75	19	830	830	空冷	1.4	12	96	12	359	478	22	24	6	比較例
27	U	200	1010	990	70	19	840	840	空冷	1.4	12	97	5	362	481	23	141	7	比較例
28	V	200	1160	1050	65	17	840	840	空冷	1.3	12	94	8	382	494	16	20	5	比較例
29	Y	200	1220	1070	75	12	810	810	空冷	1.3	12	100	14	394	514	203	21	4	比較例
30	Z	200	1220	1030	65	19	840	840	空冷	1.2	12	95	16	430	546	26	25	9	比較例
31	AA	200	1210	1080	70	18	800	800	空冷	1.1	12	96	8	374	492	273	21	8	比較例
32	AB	200	1040	1010	70	15	790	790	空冷	1.2	12	100	15	450	565	17	16	5	比較例
33	AC	200	1040	1020	75	15	840	840	空冷	1.3	12	93	13	369	495	18	15	9	比較例
34	AD	200	1160	1070	65	11	860	860	空冷	1.1	12	95	6	336	460	244	107	5	比較例
35	AE	200	1020	990	70	14	780	780	空冷	1.3	12	93	17	472	567	215	20	6	比較例
36	AF	200	1100	1050	70	16	810	810	空冷	1.3	12	96	15	383	497	270	21	9	比較例
37	AG	200	1210	990	65	15	870	870	空冷	1.2	12	96	8	383	501	133	26	9	比較例
38	AH	200	1080	990	70	15	840	830	空冷	1.4	12	95	6	432	536	131	124	5	発明例

注：下線は本発明範囲外

[0085] 表１および表２から分かるように、発明例はいずれも、４４０ＭＰａ以下の降伏強度ＹＳと４９０ＭＰａ以上の引張強度ＴＳをもち、鋼板母材およびＨＡＺの－５５℃における吸収エネルギーが１００Ｊ以上、かつ平坦度が１４ｍｍ／２０００ｍｍ以下である、低温靭性および耐アンモニア応力腐食割れ性に優れた平坦度の高い鋼板が得られた。

[0086] 一方、比較例に相当する鋼板Ｎｏ．３、４、５、６、７は、板厚１／４の

ミクロ組織あるいは板厚が発明例と異なっており、降伏強度ＹＳ、引張強度ＴＳ、低温での母材の靭性、あるいは平坦度が発明例に比較して劣っている。また、比較例に相当する鋼板Ｎｏ．１９では、炭素量が低く引張強度ＴＳが発明例と比較して劣っている。鋼板Ｎｏ．２０では、炭素量が高く、降伏強度ＹＳが発明例と比較して高く、耐アンモニア応力腐食割れ性に劣っており、ＨＡＺ靭性も劣っている。鋼板Ｎｏ．２１～３７は、種々の元素の添加量およびＴｉとＮにかかる規定並びにＣｅｑのいずれかが本発明で規定する上限または下限を外れており、母材の強度特性、母材の靭性またはＨＡＺの靭性のいずれかに劣っている。

請求の範囲

[請求項1] 質量％で、

Ｃ：０．０６０％以上０．０９０％以下、

Ｓｉ：０．０２％以上０．１０％以下、

Ｍｎ：１．２００％以上１．８００％以下、

Ｐ：０．０１０％以下、

Ｓ：０．０１０％以下、

Ａｌ：０．０２０％以上０．１００％以下、

Ｏ：０．０１００％以下、

Ｔｉ：０．０１０％以上０．０３１％以下、

Ｎ：０．００３８％以上０．０１００％以下

を含有し、

さらに、ＴｉおよびＮを、ＴｉとＮの比であるＴｉ／Ｎが２．００以上４．００以下、かつ以下の（１）式を満足する範囲で含有し、

さらに、以下の（２）式で定義される炭素当量Ｃｅｑが０．３４０以上０．３９０以下であり、

残部がＦｅおよび不可避的不純物からなる成分組成を有し、

鋼板表面から板厚方向に１／４の位置におけるフェライトとパーライトの体積分率の合計が９０％以上であり、前記フェライトの平均粒径が５μｍ以上２０μｍ以下である、ミクロ組織を有し、

降伏強度が４４０ＭＰａ以下かつ引張強度が４９０ＭＰａ以上であり、

鋼板表面に圧延方向に沿って２ｍの長尺を当てた際の、前記鋼板表面と前記長尺との隙間の最大値が１４ｍｍ以下であり、

板厚１３ｍｍ未満である鋼板。

$$169 \leqq 5158 \times Ti + 25563 \times N \leqq 360 \quad \cdots (1)$$

$$Ceq = C + Mn/6 + (Cu + Ni)/15 + (Cr + Mo + V)/5 \quad \cdots (2)$$

ただし、各元素記号は各成分の含有量（質量%）を表し、含有しない場合は０とする。

[請求項2] 前記成分組成はさらに、質量%で、

Ｃｕ：０．０１０%以上１．０００%以下、

Ｎｉ：０．０１０%以上１．０００%以下、

Ｃｒ：０．０１０%以上０．５００%以下、

Ｍｏ：０．０１０%以上０．５００%以下、

Ｖ：０．０１０%以上０．５００%以下、

Ｗ：０．０１%以上０．５０%以下、

Ｃｏ：０．０１%以上０．５０%以下、

Ｎｂ：０．００５%以上０．０５０%以下、

Ｂ：０．０００１%以上０．０１００%以下、のうちから選ばれる１種または２種以上を含有する、請求項１に記載の鋼板。

[請求項3] 前記成分組成はさらに、質量%で、

Ｃａ：０．０００５%以上０．０１００%以下、

Ｍｇ：０．０００５%以上０．０１００%以下および

ＲＥＭ：０．０００５%以上０．０２００%以下

のうちから選ばれる１種または２種以上を含有する、請求項１または２に記載の鋼板。

[請求項4] 請求項１～３のいずれかに記載の鋼板の製造方法であって、

鋼素材を、９５０℃以上１２５０℃以下の温度に加熱し、更に、圧延開始温度を$Ａｒ_3$変態点＋２００℃以上とし、未再結晶温度領域における１パスあたりの圧下率を１０%以上かつ累計圧下率６５%以上とし、圧延終了温度を$Ａｒ_3$変態点以上とした熱間圧延を施した後、空冷する鋼板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/004276

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 38/00(2006.01)i; ***C21D 8/02***(2006.01)i; ***C22C 38/14***(2006.01)i; ***C22C 38/58***(2006.01)i
FI: C22C38/00 301B; C22C38/14; C22C38/58; C21D8/02 B

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C38/00-38/60; C21D8/02

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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 11-131178 A (KOBE STEEL LTD) 18 May 1999 (1999-05-18) claims, paragraph [0025], tables 3-5	1-4
A	JP 2011-105963 A (NIPPON STEEL CORP) 02 June 2011 (2011-06-02) claims, paragraphs [0001]-[0004], [0039], [0045]-[0046]	1-4
A	JP 2020-509174 A (POSCO) 26 March 2020 (2020-03-26) claims, paragraph [0010], tables 1-3	1-4
A	JP 2019-214752 A (NIPPON STEEL CORP) 19 December 2019 (2019-12-19) claims, paragraphs [0006]-[0008], [0041]	1-4
A	WO 2020/184683 A1 (NIPPON STEEL CORP) 17 September 2020 (2020-09-17) claims, tables 1-6	1-4

☐ 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	Date of mailing of the international search report
30 March 2023	**11 April 2023**
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/JP2023/004276

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 11-131178 A	18 May 1999	KR 1999-0037236 A	
JP 2011-105963 A	02 June 2011	(Family: none)	
JP 2020-509174 A	26 March 2020	EP 3561108 A1 claims, paragraphs [0015]-[0017], tables 1-3 US 2020/0017931 A1 CN 110100029 A WO 2018/117700 A1	
JP 2019-214752 A	19 December 2019	(Family: none)	
WO 2020/184683 A1	17 September 2020	CN 113574197 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/004276

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; C22C 38/14(2006.01)i; C22C 38/58(2006.01)i
FI: C22C38/00 301B; C22C38/14; C22C38/58; C21D8/02 B

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

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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 11-131178 A (株式会社神戸製鋼所) 18.05.1999 (1999-05-18) 特許請求の範囲，［００２５］，表３－表５	1-4
A	JP 2011-105963 A (新日本製鐵株式会社) 02.06.2011 (2011-06-02) 特許請求の範囲，［０００１］－［０００４］，［００３９］，［００４５］－［００４６］	1-4
A	JP 2020-509174 A (ポスコ) 26.03.2020 (2020-03-26) 特許請求の範囲，［００１０］，表１－表３	1-4
A	JP 2019-214752 A (日本製鉄株式会社) 19.12.2019 (2019-12-19) 特許請求の範囲，［０００６］－［０００８］，［００４１］	1-4
A	WO 2020/184683 A1 (日本製鉄株式会社) 17.09.2020 (2020-09-17) 請求の範囲，表１－表６	1-4

☐ 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	国際調査報告の発送日
30.03.2023	11.04.2023

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）
鈴木　毅 4K 9154

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/JP2023/004276

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 11-131178 A	18.05.1999	KR 1999-0037236 A	
JP 2011-105963 A	02.06.2011	（ファミリーなし）	
JP 2020-509174 A	26.03.2020	EP 3561108 A1 Claims, [0015]-[0017], Table1-Table3 US 2020/0017931 A1 CN 110100029 A WO 2018/117700 A1	
JP 2019-214752 A	19.12.2019	（ファミリーなし）	
WO 2020/184683 A1	17.09.2020	CN 113574197 A	