

(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
2014 年 1 月 30 日(30.01.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/017057 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/58 (2006.01)
C22C 38/08 (2006.01) C21D 8/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/004399
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 18 日(18.07.2013)
- (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 2012-162335 2012 年 7 月 23 日(23.07.2012) JP
- (71) 出願人: J F E スチール株式会社(JFE STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区幸町二丁目 2 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 三浦 進一(MIURA, Shinichi); 〒1000011 東京都千代田区幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 眞保 幸雄(SHIMBO, Yukio); 〒1000011 東京都千代田区幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 石川 信行(ISHIKAWA, Nobuyuki); 〒1000011 東京都千代田区幸町二丁目 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: 杉村 憲司(SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 1 号 霞が関コモンゲート西館 3 6 階 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: THICK Ni-CONTAINING STEEL PLATE

(54) 発明の名称: Ni 含有厚鋼板

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide at a low cost a thick Ni-containing steel plate that has an excellent low temperature toughness. To achieve this purpose, a thick Ni-containing steel plate is provided, said thick Ni-containing steel plate being characterized by: having a composition consisting of, in terms of mass%, 0.01-0.15% of C, 0.02-0.20% of Si, 0.45-2.00% of Mn, not more than 0.020% of P, not more than 0.005% of S, 0.005-0.100% of Al and 5.0-8.0% of Ni with Fe and inevitable impurities as the balance; when cooled to liquid nitrogen temperature, showing an amount of retained austenite of less than 1.7 vol%; and the average crystal grain diameter, expressed in an equivalent circular diameter, of crystal grains that are surrounded by a high-angle grain boundary having an orientation difference of 15 degrees or more being not more than 5 μ m.

(57) 要約: 安価で、優れた低温靱性を有する Ni 含有厚鋼板を提供することを目的とする。上記課題を鑑みて、本発明は、質量%で、C: 0.01~0.15%、Si: 0.02~0.20%、Mn: 0.45~2.00%、P: 0.020%以下、S: 0.005%以下、Al: 0.005~0.100%、Ni: 5.0~8.0%を含有し、残部が Fe および不可避免の不純物からなる組成を有し、液体窒素温度まで冷却した際の残留オーステナイト量が体積率で 1.7%未満であり、方位差 15°以上の大傾角粒界で囲まれた結晶粒の平均結晶粒径が円相当直径で 5 μ m 以下であることを特徴とする。

WO 2014/017057 A1

明 細 書

発明の名称 : Ni含有厚鋼板

技術分野

[0001] 本発明は、低温靱性に優れたNi含有厚鋼板に関し、特に液化天然ガスの貯蔵用タンク等の部材として好適な鋼板に関する。

背景技術

[0002] 従来、液化天然ガス（以下、LNGと記す）の陸上貯蔵用タンク等には、低温での機械的特性に優れる高Ni含有鋼板が多く用いられてきた。特に、9質量%のNiを含む高Ni含有鋼（以下9%Ni鋼）からなる鋼板が多く用いられており、多くの適用実績がある。

[0003] 9%Ni鋼は、これまで、機械的特性や溶接性など種々の特性について検討されてきており、たとえば、非特許文献1には、P、Sなどの不純物元素の低減により、低温靱性が向上することが記載されている。また、非特許文献2には、残留オーステナイトを安定化することで、低温靱性が向上することが記載されている。しかし、Niは高価な金属であり、よりNi含有量を低減することが望まれている。

[0004] 9%Ni鋼よりも少ないNi含有量とすることが可能であり、かつ良好な低温靱性を有する厚鋼板を得るための技術が、例えば特許文献1～3に開示されている。特許文献1では、所定の化学成分を有し、含有されるオーステナイトの量、アスペクト比、平均円相当粒径を規定し、それらを満足する方法にて製造することで、機械的特性が向上するとしている。また、特許文献2では、所定の化学成分を有し、再現熱サイクル試験後、抽出残渣法により抽出したFe含有量が所定量以上であれば、溶接熱影響部の靱性が向上するとしている。さらに、特許文献3では、所定の化学成分を有し、特定の集合組織が発達した鋼とすることで、脆性亀裂伝播停止特性が向上するとしている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2007/034576号パンフレット

特許文献2：国際公開第2007/080645号パンフレット

特許文献3：特開2011-214099号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：古君修，鈴木重治，中野善文，鉄と鋼，69（1983）5，S492

非特許文献2：改訂4版金属便覧，日本金属学会編，丸善，p801

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら特許文献1、2および3に記載の技術には、実際にLNGタンクが使用される -165°C 程度でのオーステナイトの量が規定されておらず、実構造物へ適用した場合の低温靱性に対する配慮がなされていなかった。また、鋼板の製造方法についても詳細には開示されていなかった。

[0008] 本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、安価で、優れた低温靱性を有するNi含有厚鋼板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

[0009] 本発明者らは、低温靱性に優れたNi含有厚鋼板を提供すべく鋭意検討を重ねた結果、C、Si、Mn、P、S、Al、Niを必須元素とし、さらに液体窒素温度まで冷却するサブゼロ処理した後の含有される残留オーステナイトが1.7%未満であり、方位差 15° 以上の大傾角粒界で囲まれた結晶粒の平均結晶粒径が円相当直径で $5\mu\text{m}$ 以下となるようにすることで、従来の9%Ni鋼と比べて、Ni含有量を低減させた場合であっても優れた低温靱性を確保することが可能であることを見出した。

9%Ni鋼よりもNi含有量を低減させると、残留オーステナイトは常温で安定であるとしてもLNGタンクが使用される -165°C では不安定である。また、 -165°C で残留オーステナイトが存在すると、LNGタンクの破壊における鋼材の亀裂先端では残留オーステナイトが加工誘起変態によりマルテンサイト組織へ変態してしまうため、靱性が低下すると考えられる。そこで、LNGタンクが使

用される -165°C に対応するサブゼロ処理後の残留オーステナイトを少なくし、組織をこのように微細なものとすることで、従来の9%Ni鋼よりもNi含有量を低減させても、低温靱性が改善されると推定される。

[0010] 本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、以下の(1)～(4)を提供する。

(1) 質量%で、C: 0.01～0.15%、Si: 0.02～0.20%、Mn: 0.45～2.00%、P: 0.020%以下、S: 0.005%以下、Al: 0.005～0.100%、Ni: 5.0～8.0%を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる組成を有し、

液体窒素温度まで冷却した際の残留オーステナイト量が体積率で1.7%未満であり、方位差 15° 以上の大傾角粒界で囲まれた結晶粒の平均結晶粒径が円相当直径で $5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするNi含有厚鋼板。

[0011] (2) さらに質量%で、Cr: 1.00%以下およびMo: 1.000%以下のうちの1種または2種を含有することを特徴とする(1)に記載のNi含有厚鋼板。

[0012] (3) さらに質量%で、Cu: 1.00%以下、V: 0.100%以下、Nb: 0.100%以下、Ti: 0.100%以下およびB: 0.0030%以下から選ばれる1種または2種以上を含有することを特徴とする(1)または(2)に記載のNi含有厚鋼板。

[0013] (4) さらに質量%で、Ca: 0.0050%以下およびREM: 0.0050%以下のうちの1種または2種を含有することを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のNi含有厚鋼板。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、9%Ni鋼よりも低いNi含有量でありながらも、9%Ni鋼と同等の低温靱性を有するNi含有厚鋼板を容易に製造することができ、産業上格段の効果を有する。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明に係るNi含有厚鋼板について、成分組成、組織および製造方法に分けて詳細に説明する。

なお、特に断わらない限り、成分における%表示は質量%である。

[0016] (1) 成分組成

最初に成分組成について説明する。

[0017] C : 0.01~0.15%

Cは鋼の固溶強化に対して重要な元素である。C含有量が0.01%未満では十分な強度が得られず、一方、0.15%を超えてCを添加すると、溶接性、加工性を劣化させる。このため、C含有量を0.01~0.15%の範囲とする。好ましくは、0.03~0.10%の範囲である。

[0018] Si : 0.02~0.20%

Siは溶鋼中の脱酸剤として有効な元素であり、また、固溶強化に対しても有効な元素である。Si含有量が0.02%未満では脱酸効果が十分に得られず、一方、0.20%を超えてSiを添加すると、延靱性が低下する、介在物が増加するといった問題が生ずる。このため、Si含有量を0.02~0.20%の範囲とする。好ましくは、0.03~0.10%の範囲である。

[0019] Mn : 0.45~2.00%

Mnは焼入れ性確保、および強度向上の観点から有効な元素である。Mn含有量が0.45%未満ではその効果が十分に得られず、一方、2.00%を超えてMnを添加すると溶接性が劣化する。このため、Mn含有量を0.45~2.00%の範囲とする。好ましくは、0.55~1.00%の範囲である。

[0020] P : 0.020%以下

Pは鋼中に多量に含まれると低温靱性の劣化を招くが、その含有量が0.020%以下であれば許容できる。このため、P含有量の上限を0.020%とする。

[0021] S : 0.005%以下

Sは鋼中に多量に含まれるとMnSとして析出し、これが介在物として高強度鋼の破壊発生起点となり靱性の劣化を招く。しかし、その含有量が0.005%以下であれば問題にならない。このため、S含有量の上限を0.005%とする。

[0022] Al : 0.005~0.100%

Alは溶鋼中の脱酸剤として有効な元素であり、また、低温靱性の向上に対しても有効な元素である。Al含有量が0.005%未満ではこれらの効果が十分に得られず、一方、その含有量が0.100%を超えると溶接性が低下する。このた

め、Al含有量を0.005～0.100%の範囲とする。好ましくは、0.020～0.050%である。

[0023] Ni : 5.0～8.0%

Niは本発明において重要な元素であり、焼入れ性を高めるとともに、フェライト地の靱性を向上させる元素である。Ni含有量が5.0%未満ではこの効果を十分に発揮することができず、一方、その含有量が8.0%を超えるとコストが上昇する。このため、Ni含有量を5.0～8.0%の範囲とする。また、よりコストを低減する観点からは、Ni含有量を5.0～7.5%の範囲とすることが望ましい。

[0024] 以上の基本的な成分組成に加えて、必要に応じて第1群の選択成分として、CrおよびMoのうちの1種または2種を以下の範囲で含有させることができる。

[0025] Cr : 1.00%以下

Crは、焼入れ性を高め、また、マルテンサイト組織を微細化することにより低温靱性を向上させる効果を有する。しかし、その含有量が1.00%を超えると、溶接性が劣化するとともに、製造コストが上昇する。このため、Crを含有させる場合には、その含有量を1.00%以下の範囲とする。上記効果を有効に発揮させるためにはCr含有量を0.05%以上とすることが好ましい。より好ましくは、0.10～0.75%の範囲である。

[0026] Mo : 1.000%以下

Moは、焼入れ性を高め、また、マルテンサイト組織を微細化することにより低温靱性を向上させる効果を有する。しかし、その含有量が1.000%を超えると、溶接性が劣化するとともに製造コストが上昇する。このため、Moを含有させる場合には、その含有量を1.000%以下の範囲とする。上記効果を有効に発揮させるためには、その含有量を0.005%以上とすることが好ましい。より好ましくは、0.010～0.500%の範囲である。

[0027] さらに本発明では、必要に応じて第2群の選択成分として、Cu、V、Nb、TiおよびBから選ばれる1種または2種以上を以下の範囲で含有させることがで

きる。

[0028] Cu : 1.00%以下

Cuは焼入れ性を高める元素である。しかし、その含有量が1.00%を超えると、熱間加工性が低下するとともにコストも上昇する。このため、Cuを含有させる場合には、その含有量を1.00%以下の範囲とする。上記効果を有効に発揮させるためには、その含有量を0.05%以上とすることが好ましい。

[0029] V : 0.100%以下

Vは炭窒化物として析出し、組織を微細化する効果を有し、靱性の向上に役立つ元素である。しかし、その含有量が0.100%を超えると溶接性が劣化する。このため、Vを含有させる場合には、その含有量を0.100%以下の範囲とする。上記効果を有効に発揮させるためには、その含有量を0.005%以上とすることが好ましい。

[0030] Nb : 0.100%以下

Nbは炭窒化物として析出し、組織を微細化する効果を有し、靱性の向上に役立つ元素である。しかし、その含有量が0.100%を超えると溶接性が劣化する。このため、Nbを含有させる場合には、その含有量を0.100%以下の範囲とする。上記効果を有効に発揮させるためには、その含有量を0.005%以上とすることが好ましい。

[0031] Ti : 0.100%以下

Tiは靱性に有害な固溶NをTiNとして固定することにより靱性を向上させる効果を有する。しかし、その含有量が0.100%を超えると粗大な炭窒化物が析出し、靱性が劣化する。このため、Tiを含有させる場合には、その含有量を0.100%以下の範囲とする。上記効果を有効に発揮させるためには、その含有量を0.005%以上とすることが好ましい。より好ましくは、0.010~0.050%以下である。

[0032] B : 0.0030%以下

Bは微量添加で焼入れ性を高める元素である。しかし、その含有量が0.0030%を超えると靱性が劣化する。このため、Bを含有させる場合には、その含有

量を0.0030%以下の範囲とする。上記効果を有効に発揮させるためには、その含有量を0.0003%以上とすることが好ましい。

[0033] さらに本発明では、必要に応じて第3群の選択成分として、CaおよびREMのうちの1種または2種を以下の範囲で含有させることができる。

[0034] Ca : 0.0050%以下

CaはSを固定し、靱性低下の原因となるMnSの生成を抑制する元素である。しかし、その含有量が0.0050%を超えると、鋼中の介在物の量が増加し、かえって靱性の劣化を招く。このため、Caを含有させる場合には、その含有量を0.0050%以下の範囲とする。上記効果を有効に発揮させるためには、その含有量を0.0005%以上とすることが好ましい。

[0035] REM : 0.0050%

REM（レアアースメタル）はSを固定し、靱性低下の原因となるMnSの生成を抑制する元素である。しかし、その含有量が0.0050%を超えると鋼中の介在物の量が増加し、かえって靱性の劣化を招く。このため、REMを含有させる場合には添加する場合には、その含有量を0.0050%以下の範囲とする。上記効果を有効に発揮させるためには、その含有量を0.0005%以上とすることが好ましい。

[0036] なお、上記成分の残部は、Feおよび不可避免の不純物である。

[0037] （2）組織

次に、組織について説明する。

本発明のNi含有厚鋼板は、上記の成分組成を有した上で、液体窒素温度にまで冷却した際の残留オーステナイトが1.7%未満で、かつ方位差15°以上の大傾角粒界で囲まれる結晶粒の平均結晶粒径が円相当直径で5 μ m以下の組織を有する。

[0038] 本発明の鋼板は、主にLNGの貯蔵タンクに用いるものであるため、LNGタンクが使用される−165℃での組織が重要であり、このため、液体窒素温度に保持するサブゼロ処理を行った後の組織を規定する。サブゼロ処理した後の残留オーステナイトが、体積率で1.7%以上であると、十分な低温靱性が得られ

ない。残留オーステナイトは低温靱性を向上させるとの報告もあるが、本発明のNi含有厚鋼板においては靱性に悪影響を及ぼす。これは本発明のNi含有厚鋼板では従来の9%Ni鋼よりもNi含有量が少ないため、たとえ、残留オーステナイトが -165°C で存在していたとしても、不安定であり、亀裂先端で鋼組織が塑性変形を受けると塑性誘起マルテンサイト変態により残留オーステナイトがマルテンサイトに変化するためと考えられる。このため、液体窒素温度にまで冷却した後の残留オーステナイトが、体積率で1.7%未満とする。好ましくは、1.0%以下、さらに好ましくは0.5%以下とする。

[0039] また、方位差 15° 以上の大傾角粒界で囲まれた結晶粒の平均結晶粒径が、円相当直径で $5\mu\text{m}$ を超えても、十分な低温靱性が得られない。したがって、方位差 15° 以上の大傾角粒界で囲まれる結晶粒の平均結晶粒径を、円相当直径で $5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下とする。

[0040] (3) 製造条件

次に、上記成分組成および上記組織を有する本発明の鋼板を製造するための好ましい製造条件について説明する。なお、下記の製造条件は、本発明のNi含有厚鋼板を製造するための例に過ぎず、本発明のNi含有厚鋼板が得られる製造条件であれば、この製造条件に限定されるものではない。

[0041] 本発明では、上記成分組成を有する鋳片または鋼片を、 $900\sim 1100^{\circ}\text{C}$ で10時間以下の加熱を行った後、 870°C 以下の温度域で累積圧下率40%以上70%以下、仕上げ温度が $700\sim 820^{\circ}\text{C}$ となるよう熱間圧延を施した後、得られた熱延鋼板に対して、直ちに $5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上の冷却速度で 200°C 以下まで焼入れする直接焼入れ処理を行い、次いで、昇温速度 $0.05\sim 1.0^{\circ}\text{C}/\text{s}$ で $500\sim 650^{\circ}\text{C}$ の温度範囲に加熱し、同温度範囲にて10分以上60分以下保持して焼戻すことが好ましい。

[0042] 加熱温度： $900\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 、加熱時間：10時間以下

加熱温度が 900°C 未満の場合、鋼片の鋳造段階で析出している粗大なAlNが固溶せず、靱性が低下する。また、下記に示す圧延条件を実質的に満足できない。また、加熱温度が 1100°C を超えると、オーステナイトが粗大粒となり

、靱性が低下する。また、加熱時間が10時間を超えると、オーステナイト粒が粗大となり、靱性が低下する。このため、加熱温度を900～1100℃、加熱時間を10時間以下とする。

[0043] 圧下率：870℃以下で累積圧下率40%以上70%以下

累積圧下率が870℃以下のオーステナイト未再結晶域において40%未満であると、マルテンサイト組織の微細化が十分に起こらず、靱性が低下する。一方、累積圧下率が70%を超える場合、下記に示す仕上げ温度にて実質的に圧延することが難しい。このため、圧下率は、870℃以下で40%以上70%以下とする。

[0044] 仕上げ温度：700～820℃

仕上げ温度が700℃未満であると、 α - γ 二相域圧延となり、ベイナイト相が生成するため、所望の強度を満足できない。一方、仕上げ温度が820℃を超えると、オーステナイト未再結晶域における十分な圧下が実質的に困難となり、微細な組織が得られず、靱性が低下する。このため、仕上げ温度は700～820℃とする。

[0045] 冷却（直接焼入れ）：圧延終了後直ちに開始

冷却（直接焼入れ）は、圧延終了後直ちに開始する。直ちに開始しない場合、ベイナイト相が生成するため、所望の強度を満足できない。このため、冷却は、圧延終了後直ちに開始することとする。ここで、直ちにとは、圧延終了後120秒以内程度をいう。

[0046] 冷却速度：5℃／s以上

冷却速度が5℃／s未満の場合、マルテンサイト組織への変態が起こらず、所望の強度、靱性が得られない。このため、冷却速度は5℃／s以上とする。好ましくは、10℃／s以上である。

[0047] 冷却停止温度：200℃以下

冷却停止温度が200℃を超える場合、鋼板内で均一なマルテンサイト組織への変態が起こらず、所望の強度、靱性が得られない。このため、冷却停止温度は200℃以下とする。

[0048] 焼戻し昇温速度：0.05～1.0℃/s

焼戻し昇温速度が0.05℃/s未満であった場合、析出する炭化物が粗大化し、靱性が低下する。一方、焼戻し昇温速度が1.0℃/sを超えるような急速短時間加熱を実施する場合、誘導加熱設備等が必要となり、コストが増大する。このため、焼戻し昇温速度は、0.05～1.0℃/sとする。

[0049] 焼戻し温度：500～650℃

焼戻し温度が500℃未満の場合、セメントナイトなどの微細な炭化物の析出による靱性向上効果が十分に得られない。一方、焼戻し温度が650℃を超える場合、粗大な炭化物が析出し、靱性が低下する。このため、焼戻し温度は500～650℃とする。

[0050] 焼戻し保持時間：10分以上60分以下

焼戻し保持時間が10分未満の場合、セメントナイトなどの微細な炭化物の析出による靱性向上効果が十分に得られない。一方、焼戻し保持時間が60分を超える場合、粗大な炭化物の析出などにより、靱性が低下する。また、製造コストが増大する。このため、焼戻し保持時間は、10分以上60分以下とする。焼き戻し後の冷却は水冷、空冷のいずれでも良いが、冷却速度が大きすぎると鋼板の表面と内部の温度差が大きくなり、鋼板内部に歪が生じて低温靱性が低下するため、5℃/s以下とすることが好ましい。

[0051] 前記製造条件においては、直接焼入れ後、昇温速度0.1～1.5℃/sで650℃～800℃の温度範囲に加熱し、同温度範囲にて10分以上60分以下保持し、5℃/s以上の冷却速度で200℃以下まで焼入れする二相域熱処理を行ってもよい。

[0052] 二相域熱処理昇温速度：0.1～1.5℃/s

二相域熱処理を行うことにより、一部がオーステナイトに変態し、結晶粒が微細になるとともに焼き戻しが進行するため、靱性が向上するが、二相域熱処理昇温速度が0.1℃/s未満の場合、オーステナイト粒が粗大化し、靱性が低下する。また、冷却後に生成する組織も粗大化するため、靱性が低下する。一方、1.5℃/sを超える場合、誘導加熱設備等が必要となり、コストが

増大する。このため、二相域熱処理昇温速度は、 $0.1 \sim 1.5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ とする。

[0053] 二相域熱処理温度： $650 \sim 800^{\circ}\text{C}$

二相域熱処理温度が 650°C 未満の場合、十分なオーステナイト逆変態が起こらず、組織の微細化効果が得られないため、靱性向上効果が得られない。また、オーステナイト逆変態量が少ないため、オーステナイト中にCが濃化しやすく、残留オーステナイトが増加する。一方、二相域熱処理温度が 800°C を越えると、逆変態オーステナイトが粗大化し、靱性が低下する。また、冷却後の組織も粗大化するため、靱性が低下する。また、製造コストが増大する。このため、二相域熱処理温度は $650 \sim 800^{\circ}\text{C}$ とする。二相域熱処理温度が高い場合、二相域熱処理温度が低い場合に比べ逆変態オーステナイト量が増加し逆変態オーステナイト中のCの濃化量が減少するため、二相域熱処理後の冷却によるマルテンサイト変態量が増加し、残留オーステナイト量が減少する。そのため、二相域熱処理温度は、好ましくは $720 \sim 780^{\circ}\text{C}$ である。

[0054] 二相域熱処理保持時間：10分以上60分以下

二相域熱処理保持時間が10分未満の場合、十分なオーステナイト逆変態が起こらず、組織の微細化による靱性向上効果が得られない。一方、二相域熱処理保持時間が60分を超える場合、オーステナイト粒が粗大化し靱性が低下する。また、冷却後に生成する組織も粗大化するため、靱性が低下する。また、オーステナイトにCが濃化するため残留オーステナイトが増加する。また、製造コストが増大する。このため、二相域熱処理保持時間は、10分以上60分以下とする。

[0055] 二相域熱処理後の冷却速度： $5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上

冷却速度が $5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 未満の場合、オーステナイトがマルテンサイト組織に変態せず、所望の強度、靱性が得られない。また、冷却速度が遅いと、フェライト中のCの固溶量が温度の低下とともに減少するため、逆変態したオーステナイトの周囲のフェライトからオーステナイトにCが移動し、オーステナイト中にCが濃化して残留オーステナイトとなりやすくなる。このため、冷却速度は $5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上とする。好ましくは $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上である。

[0056] 二相域熱処理後の冷却停止温度：200℃以下

冷却停止温度が200℃を超える場合、鋼板内で均一なマルテンサイト組織への変態が起こらず、所望の強度、靱性が得られない。また、オーステナイト中にCが濃化して残留オーステナイトとなりやすくなる。このため、冷却停止温度は200℃以下とする。

[0057] 前記二相域熱処理を行い、200℃以下まで冷却した後、前記と同様に焼戻しを行なう。すなわち、昇温速度0.05℃/s～1.0℃/sで500℃～650℃の温度範囲に加熱し、同温度範囲にて10分以上60分以下保持して焼戻す。

実施例

[0058] 以下、本発明の実施例について説明する。

表1に示す組成の溶鋼を、真空溶解炉で溶製し、小型鋼塊（150kg）とした。これらの鋼を、表2に示す条件にて加熱したのち、熱間圧延を施して板厚7～50mmとし、圧延直後に焼入れし、一部の鋼板については、その後焼戻し処理を行った。残りの鋼板は、焼入れ後、二相域熱処理を行い、その後焼戻し処理を行った。得られた鋼板について、引張試験、シャルピー衝撃試験、オーステナイト体積分率測定、方位差15°以上の大傾角粒界で囲まれる結晶粒の粒径測定を下記の要領で実施した。

[0059]

[表1]

表1

鋼 No.	化学成分 (mass%)															備考	
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ni	Cr	Mo	Cu	V	Nb	Ti	B	Ca		REM
A	0.06	0.06	1.21	0.005	0.0011	0.035	5.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	本発明例
B	0.07	0.09	0.95	0.010	0.0009	0.033	7.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	本発明例
C	0.05	0.04	0.67	0.003	0.0012	0.029	7.8	—	—	0.12	—	—	—	—	—	—	本発明例
D	0.09	0.03	1.06	0.009	0.0010	0.028	6.9	0.12	—	—	0.043	—	—	—	0.0023	—	本発明例
E	0.03	0.05	0.88	0.004	0.0012	0.033	7.4	0.72	—	—	—	—	—	—	—	—	本発明例
F	0.02	0.06	1.36	0.008	0.0011	0.036	7.6	—	0.03	—	—	—	—	—	—	—	本発明例
G	0.05	0.08	0.63	0.006	0.0008	0.024	6.8	—	0.41	—	—	0.014	—	—	—	—	本発明例
H	0.04	0.07	0.97	0.011	0.0008	0.031	7.3	—	—	0.23	—	—	0.015	0.0012	—	0.0018	本発明例
I	0.06	0.05	1.02	0.005	0.0009	0.030	<u>4.9</u>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	比較例

下線は本発明の範囲外を示す

[0060] [引張試験]

各鋼板の板厚1/2位置の圧延方向から、平行部長さ30mm、GL24mm、平行部径6φの引張試験片を採取し、常温にて引張試験を実施した。得られた応力-ひずみ曲線から、引張強さ（TS）、降伏強さ（YS）を算出した。TSが690MPa以上、YSが590MPa以上を、TS、YSに優れるものとした。

[0061] [シャルピー衝撃試験]

各鋼板の板厚1/2位置の圧延方向と垂直な方向から、JIS規格Z2202（1998）の規定に準拠してVノッチ試験片を採取し、JIS規格Z2242（1998）の規定に準拠して各鋼板について各温度3本のシャルピー衝撃試験を実施し、-196℃での吸収エネルギーを求め、母材靱性を評価した。3本の吸収エネルギー（ vE_{-196} ）の平均値が150J以上を母材靱性に優れるものとした。

[0062] [オーステナイト体積分率]

各鋼板の板厚1/2位置の圧延方向と垂直な方向より採取したサンプルを、液体窒素中で10分間サブゼロ処理を実施し、X線回折により、オーステナイト体積分率を測定した。

[0063] [結晶粒の粒径測定]

各鋼板の板厚1/2位置の圧延方向と垂直な方向より採取したサンプルを研磨して鏡面仕上げとし、EBSP解析を実施した。得られたデータの内、粒界を挟む2つの結晶粒の方位差が15°以上の大傾角粒界を抽出し、それらの大傾角粒界で囲まれる領域の円相当平均粒径を求めた。

[0064] 得られた結果を表2に示す。

表2に示すように、本発明例では優れた低温靱性を有しているのに対し、本発明範囲を外れる比較例では低温靱性が低下していることが確認された。

[0065]

[表2]

表2

鋼板 No.	鋼 No.	板厚 (mm)	加熱 温度 (°C)	圧下率 *	仕上げ 温度 (°C)	冷却 開始** (s)	冷却 開始 温度 (°C)	冷却 速度 (°C/s)	冷却 停止 温度 (°C)	二相域 熱処理 昇温速度 (°C/s)	二相域 熱処理 温度 (°C)	二相域 熱処理 保持時間 (min)	二相域後 冷却 速度 (°C/s)	二相域後 冷却 停止 温度 (°C)	焼戻し 昇温速度 (°C)	焼戻し 温度 (°C)	焼戻し 保持 時間 (min)	焼戻し後 冷却 速度 (°C/s)	TS (MPa)	YS (MPa)	vE ₁₀₀ (J)	オーステ ナイト 体積分率 (%)	円相当 平均粒径 (μm)	備考
1	A	25	1050	50	780	34	760	25	150	0.34	750	20	22	100	0.18	570	20	0.4	698	642	225	0.2	2.3	本発明例
2	A	25	1050	60	750	35	730	25	150	0.37	640	20	22	150	0.19	580	20	0.4	711	682	121	2.0	5.0	比較例
3	A	25	1050	55	730	38	710	25	150	—	—	—	—	—	0.17	560	15	0.4	701	650	156	0.3	3.9	本発明例
4	B	25	1050	0	900	30	880	25	150	0.33	740	30	22	75	0.18	570	15	0.4	722	699	120	0.2	5.0	比較例
5	B	25	1050	55	800	34	780	25	150	0.33	740	20	22	125	0.19	580	20	0.4	740	715	235	0.2	1.9	本発明例
6	B	25	1050	55	800	34	780	25	150	0.33	630	30	22	125	0.19	580	20	0.4	810	785	56	2.6	3.6	比較例
7	B	25	1050	55	800	34	780	25	150	0.33	740	120	22	125	0.19	580	20	0.4	822	765	98	1.0	5.1	比較例
8	B	25	1050	55	800	34	780	25	150	0.33	740	30	2	100	0.19	580	20	0.4	752	722	110	1.0	3.2	比較例
9	B	25	1050	55	800	34	780	25	150	0.33	700	30	20	350	0.19	580	20	0.4	720	735	103	1.0	2.5	比較例
10	B	25	1000	60	750	36	730	25	150	0.31	730	20	22	100	0.19	580	25	0.4	731	685	220	0.3	1.4	本発明例
11	B	25	1000	55	740	37	720	25	150	0.29	720	15	22	150	0.19	580	20	0.4	705	615	245	0.3	1.1	本発明例
12	B	25	1000	50	800	33	780	25	100	—	—	—	—	—	0.18	570	40	0.4	715	682	160	0.1	4.3	本発明例
13	B	25	1050	60	740	37	720	25	150	—	—	—	—	—	0.20	590	15	0.4	735	719	152	0.1	4.0	本発明例
14	B	25	1000	55	910	39	870	25	100	—	—	—	—	100	0.19	580	20	0.4	730	705	116	0.3	7.3	比較例
15	B	7	1000	65	800	18	780	40	100	0.64	740	10	37	150	0.53	590	20	1.2	745	719	225	0.2	1.3	本発明例
16	B	50	1000	50	780	60	760	12	150	0.19	720	20	9	100	0.13	600	15	0.2	721	674	167	1.4	2.5	本発明例
17	C	25	1050	60	780	34	760	25	150	0.31	730	20	22	100	0.19	580	20	0.4	749	713	234	0.2	1.4	本発明例
18	C	25	1050	55	800	33	780	25	150	—	—	—	—	—	0.2	590	30	0.4	720	687	174	0.3	4.1	本発明例
19	C	25	1050	55	810	32	790	25	150	—	—	—	—	—	0.14	520	20	0.4	736	701	151	0.1	4.6	本発明例
20	C	50	1050	60	800	32	780	12	100	0.20	720	20	9	100	0.11	560	15	0.2	732	699	173	1.1	2.0	本発明例
21	D	25	1050	65	750	36	730	25	150	0.35	780	50	22	150	0.19	580	20	0.4	726	694	219	0.1	2.0	本発明例
22	E	25	1200	50	800	33	780	25	100	0.34	750	20	22	75	0.17	580	15	0.4	713	689	88	0.5	6.7	比較例
23	E	25	950	55	790	33	770	25	150	0.33	740	20	22	100	0.18	570	20	0.4	720	692	239	0.2	1.2	本発明例
24	F	25	1050	60	770	35	750	25	150	0.31	730	30	22	100	0.2	590	20	0.4	721	675	215	0.1	1.5	本発明例
25	F	25	1050	30	800	33	780	25	150	0.19	720	20	22	100	0.19	580	30	0.4	712	653	102	0.3	5.7	比較例
26	G	25	1050	65	730	37	710	25	100	0.18	730	20	22	150	0.13	600	25	0.4	716	665	258	0.2	1.0	本発明例
27	H	25	1050	55	750	36	730	25	100	0.29	700	20	22	150	0.19	580	20	0.4	721	653	182	1.2	1.4	本発明例
28	H	25	1050	60	780	34	760	25	150	—	—	—	—	—	0.23	630	20	0.4	702	643	176	0.2	4.1	本発明例
29	I	25	1050	60	800	33	780	25	150	0.34	760	20	22	100	0.16	540	20	0.4	675	621	76	0.1	1.9	比較例

下線は本発明の範囲外を示す

*:870°C以下累積圧下率

**:仕上げ圧延完了から冷却開始までの時間

請求の範囲

- [請求項1] 質量%で、C : 0.01~0.15%、Si : 0.02~0.20%、Mn : 0.45~2.00%、P : 0.020%以下、S : 0.005%以下、Al : 0.005~0.100%、Ni : 5.0~8.0%を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる組成を有し、
- 液体窒素温度まで冷却した際の残留オーステナイト量が体積率で1.7%未満であり、方位差15° 以上の大傾角粒界で囲まれた結晶粒の平均結晶粒径が円相当直径で5 μ m以下であることを特徴とするNi含有厚鋼板。
- [請求項2] さらに質量%で、Cr : 1.00%以下およびMo : 1.000%以下のうちの1種または2種を含有することを特徴とする請求項1に記載のNi含有厚鋼板。
- [請求項3] さらに質量%で、Cu : 1.00%以下、V : 0.100%以下、Nb : 0.100%以下、Ti : 0.100%以下およびB : 0.0030%以下から選ばれる1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項1または請求項2に記載のNi含有厚鋼板。
- [請求項4] さらに質量%で、Ca : 0.0050%以下およびREM : 0.0050%以下のうちの1種または2種を含有することを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか1項に記載のNi含有厚鋼板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/004399

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C38/00(2006.01)i, C22C38/08(2006.01)i, C22C38/58(2006.01)i, C21D8/02(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C38/00-38/60, C21D8/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/005330 A1 (Nippon Steel Corp.), 12 January 2012 (12.01.2012), claims & JP 4975888 B2 & US 2013/0098514 A1 & EP 2592166 A1 & CN 102985576 A & KR 10-2013-0014069 A	1-4
A	JP 6-184630 A (Nippon Steel Corp.), 05 July 1994 (05.07.1994), claims (Family: none)	1-4
P, A	JP 2013-14811 A (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corp.), 24 January 2013 (24.01.2013), claims (Family: none)	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
09 October, 2013 (09.10.13)

Date of mailing of the international search report
22 October, 2013 (22.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, C22C38/08(2006.01)i, C22C38/58(2006.01)i, C21D8/02(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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	WO 2012/005330 A1（新日本製鐵株式会社）2012.01.12, 特許請求の範囲 & JP 4975888 B2 & US 2013/0098514 A1 & EP 2592166 A1 & CN 102985576 A & KR 10-2013-0014069 A	1-4
A	JP 6-184630 A（新日本製鐵株式会社）1994.07.05, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-4
P, A	JP 2013-14811 A（新日鐵住金株式会社）2013.01.24, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 9 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 2 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐藤 陽一

4 K

9 7 3 1

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