

(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
2019年3月28日(28.03.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/059095 A1

(51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/38 (2006.01)
C21D 8/02 (2006.01) C22C 38/60 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/034011

(22) 国際出願日: 2018年9月13日(13.09.2018)

(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 2017-180589 2017年9月20日(20.09.2017) 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: 木津谷 茂樹 (KITSUYA Shigeki); 〒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). 池田 博司(IKEDA 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). 植田 圭治(UEDA Keiji); 〒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: 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36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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, 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, 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: STEEL PLATE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 鋼板およびその製造方法

(57) Abstract: Provided is a high Mn steel that has excellent corrosion resistance, in particular corrosion resistance in a salt corrosive environment. The present invention has composition components of C: 0.20 to 0.70%, Si: 0.05 to 1.00%, Mn: 15.0 to 35.0%, P: 0.030% or less, S: 0.0200% or less, Al: 0.010 to 0.100%, Cr: 0.5 to 8.0%, and N: 0.0010 to 0.0300%. The balance is Fe and unavoidable impurities. At least 60% of the Cr contained is solid solution Cr.

(57) 要約: 耐食性、特に塩分腐食環境における耐食性に優れた高Mn鋼を提供する。C: 0.20%以上0.70%以下、Si: 0.05%以上1.00%以下、Mn: 15.0%以上35.0%以下、P: 0.030%以下、S: 0.0200%以下、Al: 0.010%以上0.100%以下、Cr: 0.5%以上8.0%以下およびN: 0.0010%以上0.0300%以下を含有し、残部Feおよび不可避的不純物の成分組成を有し、前記含有Crの60%以上が固溶Crであるものとする。

WO 2019/059095 A1

明 細 書

発明の名称： 鋼板およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、液化ガス貯槽用タンク等、極低温環境で使用される構造用鋼に供して好適な、特に、塩水腐食環境での耐食性に優れる鋼板およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 液化ガス貯槽用構造物に熱間圧延鋼板を供する際、使用環境が極低温となるため、熱間圧延鋼板には強度のみならず極低温での靱性が要求される。例えば、液化天然ガスの貯槽に使用される熱間圧延鋼板には、液化天然ガスの沸点である -164°C 以下で優れた靱性を確保する必要がある。鋼材の低温靱性が劣ると、極低温貯槽用構造物としての安全性を維持できなくなる危険性があるため、適用される鋼材に対する低温靱性向上に対する要求は強い。この要求に対して、従来は、極低温で脆性を示さないオーステナイト組織を有するオーステナイト系ステンレス鋼や9%Ni鋼、もしくは5000系アルミニウム合金が使用されてきた。しかしながら、これらの金属材料は合金コストや製造コストが高いことから、安価で極低温靱性に優れる鋼板への需要がある。そこで、従来の極低温用鋼に代わる新たな鋼板として、比較的安価なオーステナイト安定化元素であるMnを多量に添加しオーステナイト組織とした、高Mn鋼を極低温環境の構造用鋼板として適用することが検討されている。

[0003] しかし、オーステナイト組織を有する鋼板が腐食環境に置かれる場合、オーステナイト結晶粒界が腐食により侵食され、引張応力が付加された際に、応力腐食割れが発生しやすいことが、高Mn鋼の課題になっていた。液化ガス貯槽用構造物などの製作段階には、鋼板の地鉄が表面に露出する場合があります。鋼材表面が塩分など腐食性の物質を含む水蒸気や、水分や油分などと接触すると、鋼材に腐食が発生する。この鋼板表面での腐食反応において、鉄

がアノード反応により酸化物（さび）を生成する一方で、水分のカソード反応により水素が発生して、鋼中に水素が侵入することによる水素脆化が生じる。そこに、製作時の曲げ加工や溶接などでの残留応力、あるいは使用環境での負荷応力が作用すると、応力腐食割れが発生し、構造物が破壊に至る危険性がある。従来検討されている高Mn鋼では、オーステナイト系ステンレス鋼は勿論のこと、9%Ni鋼や通常の低合金鋼と比較しても、耐食性に劣る場合がある。そのため、安全性の観点から、使用される鋼材が高強度かつ極低温での靱性を有するのは勿論のこと、耐食性に優れることが重要になる。

[0004] 例えば、特許文献1には、Mnを15～35%、Cuを5%以下、さらにCとCrを適量添加することにより、被削性および溶熱影響部の-196℃でのシャルピー衝撃特性を改善した鋼材が開示されている。

[0005] また、特許文献2には、C：0.25～0.75%、Si：0.05～1.0%、Mn：20%超35%以下、Ni：0.1%以上7.0%未満、Cr：0.1%以上8.0%未満を添加して低温靱性を改善した、高Mn鋼材が開示されている。

[0006] さらに、特許文献3には、Cを0.001～0.80%、Mnを15～35%含有し、Cr、Ti、Si、Al、Mg、Ca、REMといった元素を添加することにより、母材および溶接部の極低温靱性を改善した、高Mn鋼材が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特表2015-508452号公報
特許文献2：特開2016-84529号公報
特許文献3：特開2016-196703号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1、2および3に記載の鋼材については、強度と低温靱性を達成するための製造コストの観点並びに、上述したオーステナイト鋼材が塩分腐食環境におかれる場合の耐食性の観点からは、未だ検討の余地があった。

[0009] 本発明は係る問題に鑑み、耐食性、特に塩分腐食環境における耐食性に優れた高Mn鋼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

[0010] 本発明者らは、上記課題を達成するために、高Mn鋼を対象にして、その成分組成や製造条件を決定する各種要因に関して鋭意研究を行ったところ、以下の知見を得るに到った。

[0011] a. 高Mn鋼をベースにして、ここにCrを添加する際に、その添加量および固溶量を適正に制御することにより、塩水腐食環境における鋼板表面での初期の腐食反応を遅延させることができる。これにより、鋼中に侵入する水素量を低減することができ、上述したオーステナイト鋼の応力腐食割れを抑制することができる。

[0012] b. さらに、オーステナイトの結晶粒界からの破壊を効果的に抑制するためには、結晶粒界強度を高める対策が有効である。特にPは、鋼片の凝固過程において、Mnとともに偏析しやすい元素であり、このような偏析部と交わる部分の結晶粒界強度を低下させる。そのため、Pなどの不純物元素を低減する必要がある。

[0013] 本発明は、以上の知見にさらに検討を加えてなされたものであり、その要旨は以下のとおりである。

1. 質量%で、

C : 0.20%以上0.70%以下、

Si : 0.05%以上1.00%以下、

Mn : 15.0%以上35.0%以下、

P : 0.030%以下、

S : 0.0200%以下、

Al : 0.010%以上0.100%以下、
Cr : 0.5%以上8.0%以下および
N : 0.0010%以上0.0300%以下

を含有し、残部Feおよび不可避免的不純物の成分組成を有し、前記含有Crの60%以上が固溶Crである鋼板。

[0014] 2. 前記成分組成は、さらに、質量%で、

Nb : 0.003%以上0.030%以下、
V : 0.01%以上0.10%以下および
Ti : 0.003%以上0.040%以下

から選択される1種または2種以上を含有する前記1に記載の鋼板。

[0015] 3. 前記成分組成は、さらに、質量%で、

Cu : 0.01%以上0.50%以下、
Ni : 0.01%以上0.50%以下、
Sn : 0.01%以上0.30%以下、
Sb : 0.01%以上0.30%以下、
Mo : 0.01%以上2.0%以下および
W : 0.01%以上2.0%以下

から選択される1種または2種以上を含有する前記1または2に記載の鋼板。

[0016] 4. 前記成分組成は、さらに、質量%で、

Ca : 0.0005%以上0.0050%以下、
Mg : 0.0005%以上0.0100%以下および
REM : 0.0010%以上0.0200%以下

から選択される1種または2種以上を含有する前記1、2または3に記載の鋼板。

[0017] 5. 前記1から4のいずれかに記載の成分組成を有する鋼素材を、1000℃以上1300℃以下に加熱後、圧下比：3以上30以下かつ圧延仕上げ温度：750℃以上の熱間圧延を、被圧延材の950℃以下600℃以上の温

度範囲における滞在時間：30分以下にて施し、次いで700℃以下600℃以上の温度範囲における平均冷却速度が3℃/s以上の冷却を行う鋼板の製造方法。

[0018] なお、本発明において、「耐食性に優れる」とは、NACE Standard TM0111-2011基準のSlow Strain Rate Test Methodに準拠した試験であって、温度23℃で人工海水（塩化物イオン濃度18000ppm）に浸漬し、ひずみ速度：4×10⁻⁷inch/sで等速引張試験を行った場合に、破断応力が400MPa以上であることをいう。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、耐食性、特に塩分腐食環境における耐食性に優れた鋼板を提供することができる。従って、本発明の鋼板を、例えば液化ガス貯槽用タンク等の、極低温環境で使用される鋼構造物に用いることによって、該鋼構造物の安全性や寿命が大きく向上する結果、産業上格段の効果をもたらすことになる。また、本発明の鋼板は、既存の材料に比べて安価であるため、経済性に優れる利点も有する。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の鋼板について詳しく説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されない。

[0021] [成分組成]

まず、本発明の鋼板の成分組成と、その限定理由について説明する。本発明では、優れた耐食性を確保するため、以下のように鋼板の成分組成を規定する。なお、成分組成を表す「%」は、特に断らない限り「質量%」を意味するものとする。

[0022] C：0.20%以上0.70%以下

Cは、高強度化に有効であり、さらに、安価なオーステナイト安定化元素でありオーステナイトを得るために重要な元素である。その効果を得るためには、Cは0.20%以上の含有を必要とする。一方、0.70%を超えて

含有すると、Cr炭化物およびNb、V、Ti系炭化物の過度な析出を促すため、低温靱性が低下するとともに、腐食の発生起点となる。このため、Cは0.20%以上0.70%以下とする。好ましくは、0.25%以上0.60%以下とする。

[0023] Si : 0.05%以上1.00%以下

Siは、脱酸材として作用し、製鋼上、必要であるだけでなく、鋼に固溶して固溶強化により鋼板を高強度化する効果を有する。このような効果を得るためには、Siは0.05%以上の含有を必要とする。一方、1.00%を超えて含有すると、溶接性および表面性状が劣化し耐応力腐食割れ性が低下する場合がある。このため、Siは0.05%以上1.00%以下とする。好ましくは、0.07%以上0.50%以下とする。

[0024] Mn : 15.0%以上35.0%以下

Mnは、比較的安価なオーステナイト安定化元素である。本発明では、強度と極低温靱性を両立するために重要な元素である。その効果を得るためには、Mnは15.0%以上の含有を必要とする。一方、35.0%を超えて含有する場合、極低温靱性を改善する効果が飽和し、合金コストの上昇を招く。また、溶接性、切断性が劣化する。さらに、偏析を助長し、応力腐食割れの発生を助長する。このため、Mnは15.0%以上35.0%以下とする。好ましくは、18.0%以上28.0%の範囲とする。

[0025] P : 0.030%以下

Pは、0.030%を超えて含有すると、粒界に偏析し粒界強度を低下させ、応力腐食割れの発生起点となる。このため、0.030%を上限とし、可能なかぎり低減することが望ましい。Pは含有量が低いほど特性が向上するため、好ましくは0.024%以下とし、より好ましくは0.020%以下とする。一方、0.001%未満とするには製鋼に多大なコストを要し経済性が損なわれるため、0.001%以上の含有は許容される。

[0026] S : 0.0200%以下

Sは、母材の低温靱性や延性を劣化させるため、0.0200%を上限と

し、可能なかぎり低減することが望ましい。したがって、Sは0.0200%以下、好ましくは0.0180%以下とする。一方、0.0001%未満とするには製鋼に多大なコストを要し経済性が損なわれるため、0.0001%以上の含有は許容される。

[0027] Al : 0.010%以上0.100%以下

Alは、脱酸剤として作用し、鋼板の溶鋼脱酸プロセスに於いて、もっとも汎用的に使われる。また、鋼中の固溶Nを固定してAlNを形成することにより、結晶粒の粗大化を抑制する効果を有する。これとともに、固溶N低減による靱性劣化を抑制する効果を有する。このような効果を得るためには、Alは0.010%以上の含有を必要とする。一方、0.100%を超えて含有すると、粗大な窒化物を形成し腐食や破壊の起点となって耐応力腐食割れ性が低下する場合がある。また、溶接時に溶接金属部に拡散して、溶接金属の靱性を劣化させるため、0.100%以下とする。好ましくは、0.020%以上0.070%以下とする。

[0028] Cr : 0.5%以上8.0%以下かつ含有Crの60%以上が固溶Cr

Crは、適量の含有によって塩水腐食環境における鋼板表面での初期の腐食反応を遅延させる効果を有し、この効果により鋼板中への水素侵入量を低下させ、耐応力腐食割れ性を向上する重要な元素である。Cr量を増大させることで耐食性の向上を図ることが出来るが、一方でCrは圧延中に窒化物、炭化物、炭窒化物等の形態で析出することが避けられず、このような析出物は腐食や破壊の起点となって耐応力腐食割れ性が低下する場合がある。このため、Cr量は0.5%以上8.0%以下とする。

[0029] ここで、塩水腐食環境における鋼板表面での初期の腐食反応を遅延させる、Crの効果について詳細に検討したところ、この効果を確実に得るためにはCrの固溶量が重要であり、Crが固溶状態で0.3%以上存在しているときに確実に発揮されることが判明した。一方、Crを固溶状態にするためには製造条件を工夫する必要がある、製造条件の小変更によって安定的に確保可能なCrの固溶率の下限は60%であるから、固溶Cr量を0.3%以

上にするには、最低0.5%のCr含有が必要となる。固溶Crの量としては、好ましくは1.0%以上6.0%以下、より好ましくは1.2%以上5.5%以下である。なお、固溶状態とは、溶質原子が析出物等を形成せずに原子として存在している状態のことである。

[0030] N : 0.0010%以上0.0300%以下

Nは、オーステナイト安定化元素であり、極低温靱性向上に有効な元素である。また、Nb、V、Tiと結合し、窒化物または炭窒化物として微細に析出して、拡散性水素のトラップサイトとして応力腐食割れを抑制する効果を有する。このような効果を得るためには、Nは0.0010%以上の含有を必要とする。一方、0.0300%を超えて含有すると、過剰な窒化物または炭窒化物の生成を促し、固溶元素量が低下し耐食性が低下するだけでなく、靱性も低下する。このため、Nは0.0010%以上0.0300%以下とする。好ましくは0.0020%以上0.0150%以下とする。

[0031] 本発明では、耐食性をさらに向上させることを目的として、上記の必須元素に加えて、必要に応じて、

Nb : 0.003%以上0.030%以下、V : 0.01%以上0.10%以下およびTi : 0.003%以上0.040%以下

を含有することができる。

[0032] Nb : 0.003%以上0.030%以下

Nbは、炭窒化物として析出し、生成した炭窒化物が拡散性水素のトラップサイトとして機能するため、応力腐食割れ抑制の効果を有する元素である。このような効果を得るためには、Nbは0.003%以上で含有することが好ましい。一方、0.030%を超えて含有すると、粗大な炭窒化物が析出し、破壊の起点となることがある。また、析出物が粗大化し、母材靱性を劣化させることがある。このため、Nbを含有する場合は、0.003%以上0.030%以下とすることが好ましい。より好ましくは0.005%以上0.025%以下、さらには0.007%以上0.022%以下である。

[0033] V : 0.01%以上0.10%以下

Vは、炭窒化物として析出し、生成した炭窒化物が拡散性水素のトラップサイトとして機能するため、応力腐食割れ抑制の効果を有する元素である。このような効果を得るためには、Vは0.01%以上で含有することが好ましい。一方、0.10%を超えて含有すると、粗大な炭窒化物が析出し、破壊の起点となることがある。また、析出物が粗大化し、母材靱性を劣化させることがある。このため、Vを含有する場合は、0.01%以上0.10%以下とすることが好ましい。より好ましくは0.02%以上0.09%以下、さらには0.03%以上0.08%以下である。

[0034] Ti : 0.003%以上0.040%以下

Tiは、窒化物もしくは炭窒化物として析出し、生成した窒化物もしくは炭窒化物が拡散性水素のトラップサイトとして機能するため、応力腐食割れ抑制の効果を有する元素である。このような効果を得るためには、Tiは0.003%以上で含有することが好ましい。一方、0.040%を超えて含有すると、析出物が粗大化し、母材靱性を劣化させることがある。また、粗大な炭窒化物が析出し、破壊の起点となることがある。このため、Tiを含有する場合は、0.003%以上0.040%以下とすることが好ましい。より好ましくは0.005%以上0.035%以下、さらには0.007%以上0.032%以下である。

[0035] さらに、本発明では、耐食性を一層向上させることを目的として、必要に応じて、

Cu : 0.01%以上0.50%以下、Ni : 0.01%以上0.50%以下、Sn : 0.01%以上0.30%以下、Sb : 0.01%以上0.30%以下、Mo : 0.01%以上2.0%以下、W : 0.01%以上2.0%以下の1種または2種以上

を含有することができる。

[0036] Cu、Ni、Sn、Sb、MoおよびWは、Crと複合添加することによって、高Mn鋼の塩水腐食環境における耐食性を向上させる元素である。ここで、Cu、SnおよびSbは、鋼材の水素過電圧を増大することで、カソ

ード反応である水素発生反応を抑制する効果を有する。Niは、鋼材表面に沈殿皮膜を形成し、Cl⁻等の腐食性アニオンの地鉄への透過を物理的に抑制する。また、Cu、Ni、Sn、Sb、MoおよびWは、腐食に際し、鋼材表面から金属イオンとして遊離し、腐食生成物を緻密にすることで、鋼界面（鍍層と地鉄の界面）への腐食性アニオンの透過を抑制する。MoおよびWはそれぞれMo₄²⁻およびWO₄²⁻として遊離し、腐食生成物中または鋼板表面に吸着することで、カチオン選択透過性を付与し、腐食性アニオンの地鉄への透過を電氣的に抑制する。

[0037] 以上の効果は、高Mn鋼において、Crと共存した場合において顕在化し、それぞれ上記の下限値以上で発現する。しかし、いずれの元素も多く含有させると、溶接性や靱性を劣化させ、コストの観点からも不利になる。

[0038] 従って、Cu量は0.01%以上0.50%以下の範囲、Ni量は0.01%以上0.50%以下の範囲、Sn量は0.01%以上0.30%以下の範囲、Sb量は0.01%以上0.30%以下の範囲、Mo量は0.01%以上2.0%以下の範囲、W量は0.01%以上2.0%以下の範囲とすることが好ましい。

[0039] より好ましくは、Cu量は0.02%以上0.40%以下、Ni量は0.02%以上0.40%以下、Sn量は0.02%以上0.25%以下、Sb量は0.02%以上0.25%以下、Mo量は0.02%以上1.9%以下、W量は0.02%以上1.9%以下である。

[0040] 同様に、本発明では、耐食性を一層向上させることを目的として、必要に応じて、

Ca : 0.0005%以上0.0050%以下、Mg : 0.0005%以上0.0100%以下およびREM : 0.0010%以上0.0200%以下

の1種または2種以上を含有することができる。

Ca、MgおよびREMは、介在物の形態制御に有用な元素であり、必要に応じて含有できる。ここで、介在物の形態制御とは、展伸した硫化物系介

在物を粒状の介在物とすることをいう。この介在物の形態制御を介して、延性、靱性、耐硫化物応力腐食割れ性を向上させる。このような効果を得るためには、CaおよびMgは0.0005%以上、REMは0.0010%以上で含有することが好ましい。一方、いずれの元素も多く含有させると、非金属介在物量が増加し、かえって延性、靱性、耐硫化物応力腐食割れ性が低下する場合がある。また、経済的に不利になる場合がある。

[0041] このため、Caを含有する場合には0.0005%以上0.0050%以下、Mgを含有する場合には0.0005%以上0.0100%以下、REMを含有する場合には0.0010%以上0.0200%以下とすることが好ましい。より好ましくは、Ca量は0.0010%以上0.0040%以下、Mg量は0.0010%以上0.0040%以下、REM量は0.0020%以上0.0150%以下である。

[0042] 次に、本発明の製造条件について説明する。なお、以下の説明において、温度(°C)は、鋼板の厚み中心部における温度を意味する。

[鋼素材の再加熱温度：1000°C以上1300°C以下]

鋼素材を1000°C以上に加熱するのは、組織中の炭窒化物を固溶させ、結晶粒径等を均一化するためである。すなわち、加熱温度が1000°C未満の場合、炭窒化物が十分に固溶しないため所望の特性が得られない。また、1300°Cを超えての加熱は結晶粒径の粗大化による材質劣化に加えて、過剰なエネルギーが必要となり生産性が低下するため、加熱温度の上限は1300°Cとする。好ましくは1050°C以上1250°C以下、より好ましくは1070°C以上1250°C以下の範囲である。

[0043] [圧下比：3以上30以下]

圧下比が3未満の熱間圧延では、再結晶を促進し整粒化が図られる効果が得られず、粗大なオーステナイト粒が残存し、その部分が優先的に酸化することで耐食性が劣化することになる。したがって、熱間圧延における圧下比を3以上に限定する。一方、上限は、後述する理由から、30とする必要がある。ここで、圧下比とは、被圧延材の板厚/圧延後の鋼板の板厚で定義さ

れるものである。

[0044] [圧延仕上げ温度：750℃以上]

圧延仕上げ温度が750℃未満の場合、圧延中の炭化物析出量が著しく増大し、600℃以上950℃以下における滞在時間が30分以下の場合でも固溶C_r量が確保できなくなる場合があり耐食性が低下する。また、750℃以下未満で圧延する場合、変形抵抗が大きくなり製造設備に過大な負荷がかかるため、圧延仕上げ温度は750℃以上とする。なお、上限は、結晶粒の著しい粗大化を抑制する観点から、1050℃以下とすることが好ましい。

[0045] [950℃以下600℃以上の温度域における滞在時間：30分以下]

熱間圧延において被圧延素材が950℃以下600℃以上の温度域に滞在する時間は、30分を超えると、圧延中から炭窒化物や炭化物が大量に析出し、必要な固溶C_r量が減少し耐食性の低下および極低温靱性の低下を引き起こすため、950℃以下600℃以上の温度域における滞在時間を30分以下に規制する。なお、滞在時間は短いほどよいため、滞在時間に下限を設ける必要はない。

[0046] ここで、950℃以下600℃以上の温度域における滞在時間を30分以下とするには、被圧延材の長さを5000mm以下にし、かつ被圧延材からの圧下比を上述のとおり30以下に限定する。被圧延材の長さが5000mmを超える場合および圧下比が30を超える場合、圧延時間が長くなり、結果として950℃以下600℃以上の範囲における滞在時間が30分を超えるためである。

[0047] [700℃以下600℃以上における平均冷却速度：3℃/s以上]

700℃以下600℃以上における平均冷却速度が3℃/s未満の場合、C_r炭化物などの析出物が大量に生成するため、平均冷却速度を3℃/s以上に限定する。なお、平均冷却速度は速いほど良いためその上限を設ける必要はない。

実施例

[0048] 表1に示したNo. 1～28の鋼を溶製し、スラブとした後、表2に示した製造条件により板厚が6mm～50mmの鋼板とし試料No. 1～34の厚鋼板を製造し、下記の試験に供した。

[0049] 耐食性試験は、NACE Standard TM0111-2011基準のSlow Strain Rate Test Method(以下、SSRT試験)に準拠して実施した。試験片形状はType A丸棒切欠き付き試験片を用い、温度23℃で人工海水(塩化物イオン濃度18000ppm)に浸漬し、ひずみ速度： 4×10^{-7} inch/sで等速引張試験を実施した。ここでは、破断応力が400MPa以上を耐応力腐食割れ性に優れるものとした。

以上により得られた結果を、表2に示す。

[0050]

[表1]

素材番号	化学成分(質量%)																	備考		
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Al	Ni	Ti	Cu	Mo	V	W	Nb	Sn	Sb	Mg		Ca	REM
1	0.47	0.39	27.3	0.015	0.0036	3.2	0.033	0.0026	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	0.45	0.35	26.5	0.010	0.0020	7.0	0.035	0.0028	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	0.43	0.31	24.5	0.008	0.0028	0.5	0.038	0.0034	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	0.54	0.50	22.8	0.007	0.0012	5.3	0.028	0.0031	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	0.48	0.45	25.4	0.011	0.0020	5.1	0.036	0.0125	-	0.008	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	0.37	0.39	21.1	0.015	0.0036	7.6	0.031	0.0026	-	-	-	0.012	-	-	-	-	-	-	-	-
7	0.48	0.52	24.3	0.012	0.0040	4.7	0.037	0.0090	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	0.48	0.48	24.8	0.012	0.0030	4.9	0.036	0.0105	-	0.008	-	0.04	-	-	-	-	-	-	-	-
8	0.37	0.39	33.0	0.014	0.0004	4.5	0.036	0.0031	-	-	0.21	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	0.65	0.28	26.0	0.015	0.0036	5.0	0.033	0.0026	0.22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	0.46	0.39	26.5	0.013	0.0015	2.7	0.028	0.0022	-	-	-	-	-	-	0.06	-	-	-	-	-
12	0.43	0.85	21.0	0.010	0.0014	4.0	0.031	0.0026	-	-	-	-	-	-	-	0.11	-	-	-	-
13	0.47	0.38	24.5	0.015	0.0018	4.7	0.032	0.0029	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14	0.55	0.08	26.0	0.009	0.0023	5.5	0.033	0.0026	-	-	-	-	0.05	-	-	-	-	-	-	-
15	0.54	0.15	18.2	0.011	0.0020	5.2	0.018	0.0118	-	-	-	-	-	-	-	-	0.002	-	-	-
16	0.48	0.45	24.4	0.008	0.0012	4.7	0.035	0.0048	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0021	-	-
17	0.26	0.55	26.1	0.022	0.0019	1.9	0.031	0.0031	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0015
18	0.75	0.51	24.3	0.012	0.0018	2.8	0.029	0.0039	-	-	0.05	0.10	-	0.009	-	-	-	-	-	-
19	0.15	0.65	18.0	0.011	0.0030	7.8	0.022	0.0033	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	0.50	0.68	40.1	0.014	0.0028	2.1	0.038	0.0055	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0023	-	-
21	0.22	0.72	12.0	0.011	0.0001	0.6	0.003	0.0029	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22	0.43	0.51	24.8	0.044	0.0058	5.6	0.019	0.0029	0.41	-	-	-	-	0.012	-	-	-	-	-	-
23	0.52	1.29	27.5	0.012	0.0040	4.8	0.029	0.0038	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	0.46	0.63	26.9	0.013	0.0060	3.9	0.132	0.0029	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25	0.52	0.37	27.3	0.011	0.0073	9.2	0.049	0.0031	-	-	0.08	-	-	-	-	-	-	-	0.0055	-
26	0.45	0.62	22.8	0.012	0.0013	0.3	0.030	0.0023	-	0.009	-	-	0.09	-	-	-	-	0.0018	-	-
27	0.57	0.32	21.8	0.016	0.0047	4.2	0.022	0.0392	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-
28	0.48	0.39	25.6	0.023	0.0350	6.1	0.018	0.0029	-	-	0.13	-	-	-	-	0.0019	-	-	-	-

注)下線部は本発明の範囲外であることを示す。

[0051] [表2]

試料 No.	素材 番号	素材長 (mm)	製品厚 (mm)	加熱温度 (°C)	圧下比	仕上温度 (°C)	製造条件				母材特性		破断応力 (MPa)	備考
							冷却開始 (°C)	冷却停止 (°C)	平均冷却速*1 (°C/s)	滞在時間 (min)	固溶Cr比率 (%)	応力腐食割れ性		
1	1	4500	30	1100	5	850	800	500	30	10	85	559	発明例	
2	2	5000	50	1200	3	900	850	550	15	5	95	529		
3	3	1200	6	1200	30	760	700	550	130	25	75	518		
4	4	4000	30	1150	7	850	800	500	40	15	80	573		
5	5	2000	12	1200	15	850	750	500	75	20	90	580		
6	6	4000	30	1250	6	850	800	600	30	10	75	554		
7	7	3000	12	1150	10	850	780	550	70	20	85	569		
9	9	1800	12	1200	15	900	750	550	30	30	70	502		
8	8	5000	50	1200	4	900	800	550	15	8	90	581		
10	10	5000	50	1280	3	900	750	550	10	5	75	503		
11	11	4000	30	1150	5	800	750	500	30	8	85	495		
12	12	2000	12	1050	15	750	700	500	70	15	80	481		
13	13	2500	12	1150	10	800	750	600	75	10	85	590		
14	14	1200	6	1250	25	750	700	450	140	30	65	483		
15	15	1500	6	1150	20	750	700	400	140	30	70	521		
16	16	5000	50	1200	4	950	900	550	15	5	90	546		
17	17	2500	12	1150	10	800	750	500	75	15	80	536		
18	18	1000	6	1050	30	800	700	500	70	30	60	335		
19	19	2000	12	1050	15	750	700	500	70	※	※	※		
20	20	5000	50	1280	4	850	800	600	10	15	90	380		
21	21	2000	12	1100	15	800	750	550	65	※	※	※		
22	22	3000	30	1200	5	850	800	550	30	20	85	351		
23	23	1000	6	1100	30	750	700	450	70	30	60	305		
24	24	2000	12	1050	15	800	750	500	70	20	85	378		
25	25	1200	6	1150	30	900	850	550	35	30	60	352		
26	26	1000	6	1200	30	800	700	500	130	25	65	358		
27	27	2000	12	1100	15	800	750	550	30	25	50	329		
28	28	2000	12	1150	15	750	700	500	35	20	70	345		
29	9	4000	30	975	6	850	800	600	35	10	45	303		
30	9	2000	12	1200	15	600	500	400	-	30	50	294		
31	9	2000	6	1200	30	800	放冷	放冷	2	50	40	285		
32	9	2000	6	1100	40	800	750	500	5	40	40	292		
33	9	5000	50	1200	3	850	800	600	15	45	45	292		
34	9	5500	30	1200	7	850	800	600	30	40	45	322		

下線部は本発明の範囲外であることを示す。
 *1) 700~600°Cの平均冷却速度を表す。
 ※オーステナイト組織が得られないため測定は省略した

[0052] 本発明に従う発明例（試料No. 1～17）は、耐食性がSSRT試験の破断応力で400MPa以上を満足することを確認した。一方、本発明の範囲を外

れる比較例(試料No. 18～34)は、耐応力腐食割れ性が、上述の目標性能を満足できていない。

請求の範囲

[請求項1]

質量%で、

C : 0.20%以上0.70%以下、

Si : 0.05%以上1.00%以下、

Mn : 15.0%以上35.0%以下、

P : 0.030%以下、

S : 0.0200%以下、

Al : 0.010%以上0.100%以下、

Cr : 0.5%以上8.0%以下および

N : 0.0010%以上0.0300%以下

を含有し、残部Feおよび不可避免的不純物の成分組成を有し、前記含有Crの60%以上が固溶Crである鋼板。

[請求項2]

前記成分組成は、さらに、質量%で、

Nb : 0.003%以上0.030%以下、

V : 0.01%以上0.10%以下および

Ti : 0.003%以上0.040%以下

から選択される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、

Cu : 0.01%以上0.50%以下、

Ni : 0.01%以上0.50%以下、

Sn : 0.01%以上0.30%以下、

Sb : 0.01%以上0.30%以下、

Mo : 0.01%以上2.0%以下および

W : 0.01%以上2.0%以下

から選択される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]

前記成分組成は、さらに、質量%で、

Ca : 0.0005%以上0.0050%以下、

Mg : 0.0005%以上0.0100%以下および

REM : 0.0010%以上0.0200%以下

から選択される1種または2種以上を含有する請求項1、2または3に記載の鋼板。

[請求項5]

請求項1から4のいずれかに記載の成分組成を有する鋼素材を、1000℃以上1300℃以下に加熱後、圧下比：3以上30以下かつ圧延仕上げ温度：750℃以上の熱間圧延を、被圧延材の950℃以下600℃以上の温度範囲における滞在時間：30分以下にて施し、次いで700℃以下600℃以上の温度範囲における平均冷却速度が3℃/s以上の冷却を行う鋼板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/034011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C22C38/00 (2006.01) i, C21D8/02 (2006.01) i, C22C38/38 (2006.01) i,
C22C38/60 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C22C1/00-49/14, 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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2016-196703 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 24 November 2016, claims, paragraphs [0017], [0039], [0041], steel no. 38-42, 45-48, 51, 54, 56, 59-61, 63 of tables 1-2, steel no. 66-71, 78-80, 82-87 of tables 1-3 (Family: none)	4-5 1-3
A	JP 2017-071817 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 13 April 2017 (Family: none)	1-5

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
28 November 2018 (28.11.2018)

Date of mailing of the international search report
11 December 2018 (11.12.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, C21D8/02(2006.01)i, C22C38/38(2006.01)i, C22C38/60(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C22C1/00-49/14, 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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2016-196703 A（新日鐵住金株式会社）2016.11.24, 特許請求の範囲、【0017】、【0039】、【0041】、 【表1-2】の鋼No. 38-42、45-48、51、54、 56、59-61、63、【表1-3】の鋼No. 66-71、 78-80、82-87（ファミリーなし）	4-5 1-3
A	JP 2017-071817 A（新日鐵住金株式会社）2017.04.13, （ファミリーなし）	1-5

☐ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 28.11.2018	国際調査報告の発送日 11.12.2018
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 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） 河野 一夫 電話番号 03-3581-1101 内線 3435