

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-196192

(P2015-196192A)

(43) 公開日 平成27年11月9日(2015.11.9)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
<b>B 2 2 D</b>	<b>11/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 2 D	11/00	B	4 E 0 0 4		
<b>B 2 2 D</b>	<b>11/108</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 2 D	11/108	D			
<b>B 2 2 D</b>	<b>11/11</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 2 D	11/11	B			
<b>C 2 2 C</b>	<b>19/05</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 C	19/05	E			
<b>C 2 2 C</b>	<b>38/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 C	38/00	3 0 2 Z			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-76937 (P2014-76937)  
 (22) 出願日 平成26年4月3日 (2014.4.3)

(71) 出願人 000006655  
 新日鐵住金株式会社  
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号  
 (74) 代理人 100089462  
 弁理士 溝上 哲也  
 (74) 代理人 100129827  
 弁理士 山本 進  
 (72) 発明者 山下 悠衣  
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内  
 (72) 発明者 水上 英夫  
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内

最終頁に続く

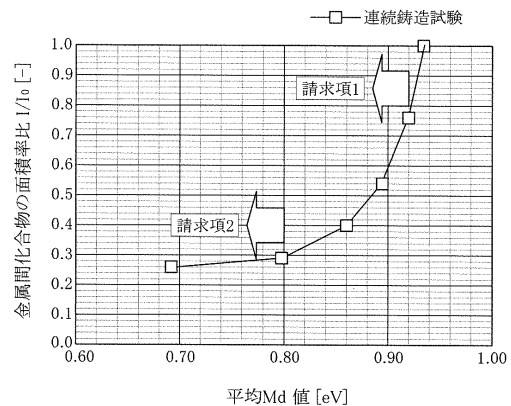
(54) 【発明の名称】 鋼管用鋳片の連続鋳造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】金属間化合物および粗大 粒を抑制し、加工性に優れた鋼管に好適な、 单相凝固の鋼管用オーステナイト系ステンレス鋼鋳片の製造方法を提供する。

【解決手段】質量%で、C、Si、Mn、P、S、およびCr：15～30%、Mo：1～10%、Ni：30～50%に、さらにBiを10質量ppm以上、500質量ppm以下含有し、残部がFeおよび不純物からなる合金を連続鋳造して鋼管製造用鋳片を製造する際、合金中にBiを含有させない場合と含有させた場合の鋳片の横断面中心における金属間化合物の析出量  $I_0$  と  $I$  との比  $I/I_0$  と  $\sum_i \cdot (Md)_i [eV]$  ( $i$ ：合金成分  $i$  の原子分率[-]、 $(Md)_i$ ：合金成分  $i$  のMd値[eV]) で定義される合金の平均Md値との関係、並びに、合金の平均Md値と含有Bi量の関係を求め、合金の平均Md値が0.92以下で、前記の比  $I/I_0$  が0.70以下となるBi含有量とする。

【選択図】 図3



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

質量%で、C : 0.01 ~ 0.05%、Si : 0.05 ~ 0.8% 以下、Mn : 0.1 ~ 1.5%、P : 0.05% 以下、S : 0.005% 以下、Cr : 15 ~ 30%、Mo : 1 ~ 10%、Ni : 30 ~ 50% に加えて、さらに Bi を 10 質量 ppm 以上、500 質量 ppm 以下含有し、残部が Fe および不純物からなる合金を連続 10

鑄造して鋼管製造用の素材となる鑄片を製造する方法において、  
前記合金中に Bi を含有させない場合の連続鑄造鑄片の横断面中心における金属間化合物の析出量  $I_0$  と、Bi を含有させた前記合金の連続鑄造鑄片の横断面中心における金属間化合物の析出量  $I$  との比  $I/I_0$  と下記式で定義される前記合金の平均 Md 値との関係、並びに、前記合金の平均 Md 値と含有 Bi 量の関係を求め、前記合金の平均 Md 値が 0.92 以下で、前記の比  $I/I_0$  が 0.70 以下となる Bi 含有量とすることを特徴とした鋼管用鑄片の連続鑄造方法。

$$\text{平均Md値} = \sum_i x_i \cdot (\text{Md})_i \quad [\text{eV}]$$

ここで、 $x_i$  : 合金成分  $i$  の原子分率 [-]

$(\text{Md})_i$  : 合金成分  $i$  の Md 値 [eV]

## 【請求項 2】

前記 Bi を 100 質量 ppm 以上含有させる場合、

前記合金の平均 Md 値が 0.80 以下で、前記の比  $I/I_0$  が 0.30 以下となる Bi 含有量とすることを特徴とする請求項 1 に記載の鋼管用鑄片の連続鑄造方法。

## 【請求項 3】

前記 Bi は、鑄造時に、Bi を合金化させたワイヤーをタンディッシュ内の溶鋼に挿入することで添加することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の鋼管用鑄片の連続鑄造方法。 20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、単相凝固の、Ni 含有量の多いオーステナイト系ステンレス鋼を連続鑄造する方法であり、詳しくは凝固過程で組織を微細化させることにより、鋼管の製造に好適な、靱性および加工性に優れた鋼管用鑄片を連続鑄造する方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、石油や天然ガスの需要は年々増大し、その重要性は益々高まってきている。一方で新たに開発する対象となる石油や天然ガスの貯留層はより深い位置になってきており、より過酷な環境に耐えることができる高強度、高耐食性を有する油井管が開発されてきている。特に、このような過酷な環境では  $\text{CO}_2$  或いは  $\text{H}_2\text{S}$  などの腐食性ガスを含んでいることが多く、高耐食性を有する材料の開発が進められている。 30

## 【0003】

油井管には様々な鋼種が存在するが、その選定条件は、主に  $\text{CO}_2$  や  $\text{H}_2\text{S}$  の分圧、および温度によるのが一般的である。

## 【0004】

例えば、 $\text{CO}_2$  腐食を防止するには Cr の添加が有効である。これは、Cr の添加によって熱に強いクロム酸化物の保護膜が鋼表面に形成され、 $\text{FeCO}_3$  を含むスケールが鋼表面を平滑に覆いやすくなるためである。そのため、 $\text{CO}_2$  分圧の高い環境下では、13 質量% クロム鋼や、22 質量% クロム・25 質量% クロムを含む二相ステンレス鋼が用いられている。 40

## 【0005】

しかしながら、13 質量% クロム鋼や二相ステンレス鋼は、高ニッケル合金鋼に比べて  $\text{H}_2\text{S}$  に弱いため、 $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2\text{S}$  が共存する最も厳しい環境下ではオーステナイト系高ニッケル合金鋼が適している。

## 【0006】

しかしながら、オーステナイト系高ニッケル合金鋼は、特有の応力腐食割れ現象を起こすことが知られているので、これを改善する目的で、Mo を添加した Mo 含有高 Cr - 高 Ni 合金 (以下、単に「高合金」と言う。) が開発され、原子力発電設備や化学プラントで採用さ 50

れている。

【0007】

ところで、油井管の製造方法には、溶接部のない継目無鋼管が多く用いられている。その理由は、溶接部がないことで鋼管の周方向に均質性があり、鋼管の全ての部分において同一の健全性が得られることで、内圧やねじれに強くなるためである。

【0008】

この油井管の製造に使用する継目無鋼管は、横断面円形の丸鋼片（以下、「丸ビレット」と言う。）を、マンネスマン穿孔または押し穿孔等により中空素管とした後、圧延機により延伸、定径化することによって製造している。

【0009】

この継目無鋼管の製造に使用する丸ビレットは、連続鋳造した鋳片を分塊圧延したものと、連続鋳造しただけの分塊圧延をしないものがあるが、プロセスやコスト低減の観点から分塊圧延工程を経ない連続鋳造しただけのものが望まれている。

【0010】

しかしながら、前記高合金の継目無鋼管の製造に使用する丸ビレットとして、連続鋳造しただけで、分塊圧延を行わない丸ビレットを使用する場合は、以下の二つの問題がある。

【0011】

第一の問題は、単相凝固する前記高合金を連続鋳造した丸ビレットはCrやMo等の合金元素を多量に含有するため、金属間化合物である相や相が発生しやすく、また粗大な柱状晶組織が形成されることである。金属間化合物は脆化相として靱性、延性を低下させるだけでなく、局所的なCr, Moの欠乏により耐食性を劣化させることが知られている。

【0012】

ここで、相とはFeとCr、相とはFe, CrおよびMoで構成される金属間化合物で、その中にMo, W, Si, Nb, Ti等の元素が固溶したものである。

【0013】

第二の問題は、前記粗大な柱状晶組織が形成されることによって製管後の鋼管の表面肌が劣化することである。これはNi含有量の多いステンレス鋼、或いは合金元素含有量の多い高合金鋼は単相凝固組織であるため、凝固組織のままであると結晶粒径が大きく、加工時、加工応力が粒界近傍に集中しやすくなって、割れが発生するためである。

【0014】

上記二つの問題はいずれも加工性の低下を招くことから、連続鋳造しただけで、分塊圧延を行わない高合金丸ビレットを使用して、例えば継目無鋼管を製造することは困難である。

【0015】

そこで、上述の問題を解決する手段として、例えば特許文献1および特許文献2が提案されている。

【0016】

特許文献1では、成分元素の含有量を規定した鋳片または粗熱間加工後の鋼片に対して所定の均熱化熱処理を加えることで鋼材中の金属間化合物を低減させ、耐食性、強靱性および熱間加工性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼を製造する方法が提案されている。

【0017】

また、特許文献2では、連続鋳造後の冷却速度の増大および冷延工程を経ることで、結晶粒の微細化を可能とするCr-Ni系ステンレス鋼薄板の製造方法が提案されている。

【0018】

このように、上述の二つの問題に対しては、連続鋳造以降の工程において、金属間化合物を拡散によって解消する目的で均質化熱処理する方法や（特許文献1）、組織を微細化するために圧延等によって鋳片を加工し、組織を再結晶させる方法（特許文献2）が一般的である。しかしながら、これらの方法は当然のことながら生産工期の長期化、および口

10

20

30

40

50

スコスト増を招来するので、好ましくない。

【0019】

そこで、出願人は、金属間化合物および凝固 粒が形成される凝固過程に着目した制御技術を、例えば特許文献3～特許文献6で提案した。

【0020】

このうち、特許文献3では、Nの添加により 相の生成が著しく抑制されて 相域が拡大し、金属間化合物の析出を回避できる技術を提案している。また、特許文献4では、MgとTiを複合添加してフェライト相の凝固核を増加させることで凝固組織を微細化する手法を提案している。

【0021】

しかしながら、N含有量を多くすると熱間での変形抵抗が上昇し、製管圧延が困難になる可能性があることから、特許文献3で提案した技術は、本発明で対象としている鋼管用鋳片の鋳造には適していない。

【0022】

また、特許文献4で提案した技術は、初晶がフェライト相の時にのみ有効な手段であり、本発明で対象としている 単相凝固であるオーステナイト系ステンレス鋼の鋳造に適用することはできない。

【0023】

さらに、特許文献5では、連続鋳造時に丸ビレットの表層部に加工ひずみを加え、結晶粒径組織を再結晶させることで結晶粒の微細化を図り、鋼管の外面表層部に発生しやすい割れの低減を可能とする方法を提案している。

【0024】

特許文献5で提案した技術は、結晶粒微細化の観点からは非常に有効な手段であると考えられるが、加工ひずみを加える際の圧下量によっては真円度を矯正する工程が必要となっていて、工程数およびロスコスト増の懸念がある。

【0025】

一方で、特許文献6では、凝固組織であるデンドライトと、凝固二次組織である結晶粒の関係に着目し、界面活性元素であるBi、SnまたはTe、および結晶粒界を固定する、いわゆるピン止め効果を有する元素を溶鋼中に添加し、さらに鋳片の厚さ方向中心部を凝固直後に圧下する、機械的特性が良好な極厚鋼板の製造方法を提案している。

【0026】

特許文献6で提案した方法は、凝固過程における結晶粒の微細化手法であるため、非常に有効な手段であると考えられるが、凝固直後に圧下するので特許文献5と同様に真円度が問題となる。また、当該技術は低炭素鋼を対象としており、本発明の対象鋼種で問題となる金属間化合物の析出がないので、金属間化合物の抑制に対する検討はなされていない。

【0027】

金属間化合物は母相とは全く異なる結晶構造を持ち、特異な性質を示すことが知られており、その析出は化学量論比や相安定性に大きく左右されることから、単純な拡散による溶質元素だけでは整理することができず、従来技術によって容易に推定できるものではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0028】

【特許文献1】特開2006-213950号公報

【特許文献2】特開平2-19426号公報

【特許文献3】特開平5-51700号公報

【特許文献4】特開2001-323335号公報

【特許文献5】特開2013-43217号公報

【特許文献6】特開2012-200783号公報

10

20

30

40

50

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0029】

本発明が解決しようとする問題点は、特許文献1, 2で提案された技術は、連続鑄造以降の工程における金属間化合物の抑制技術であり、熱処理や工程数の増加など、生産工期の長期化、およびロスコスト増を招くという点である。また、特許文献5で提案した技術は、加工ひずみを加えるための圧下量によっては真円度を矯正する工程が必要となって、工程数およびロスコスト増の懸念があるという点である。

## 【0030】

また、特許文献3で提案した技術は、本発明で対象としている鋼管用鑄片を鑄造する際には適さない、また、特許文献4で提案した技術は、本発明で対象とする単相凝固であるオーステナイト系ステンレス鋼の鑄造には適用することができないという点である。

## 【0031】

また、特許文献6で提案した技術は、凝固直後に圧下するので特許文献5と同様に真円度が問題となる。また、当該技術は低炭素鋼を対象としており、本発明の対象鋼種で問題となる金属間化合物の析出はなく、その抑制に対する検討はなされていないという点である。

## 【0032】

つまり、金属間化合物の抑制を連続鑄造以降の工程で行う従来技術の場合は、熱処理や工程数の増加など、生産工期の長期化、およびロスコスト増を招く。加えて、加工性低下の原因である金属間化合物および粗大粒の双方を同時に抑制可能な手法の知見がなく、生産性を高くするため、鑄造後に直接製管圧延することは現状では不可能であり、製管工程前に連続鑄造した鑄片の熱処理や分塊ピレットへの加工工程が必要であるという課題があった。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0033】

本発明は、上記の従来技術にあった問題に鑑みてなされたものであり、金属間化合物および粗大粒を抑制し、加工性に優れた鋼管に好適な、単相凝固の鋼管用オーステナイト系ステンレス鋼鑄片の製造方法を提供することを目的としている。

## 【0034】

すなわち、本発明は、

質量%で、C : 0.01 ~ 0.05%、Si : 0.05 ~ 0.8%以下、Mn : 0.1 ~ 1.5%、P : 0.05%以下、S : 0.005%以下、Cr : 15 ~ 30%、Mo : 1 ~ 10%、Ni : 30 ~ 50%に加えて、さらにBiを10質量ppm以上、500質量ppm以下含有し、残部がFeおよび不純物からなる合金を連続鑄造して鋼管製造用の素材となる鑄片を製造する方法において、

前記合金中にBiを含有させない場合の連続鑄造鑄片の横断面中心における金属間化合物の析出量 $I_0$ と、Biを含有させた前記合金の連続鑄造鑄片の横断面中心における金属間化合物の析出量 $I$ との比 $I/I_0$ と下記式で定義される前記合金の平均Md値との関係、並びに、前記合金の平均Md値と含有Bi量の関係を求め、前記合金の平均Md値が0.92以下で、前記の比 $I/I_0$ が0.70以下となるBi含有量とすることを最も主要な特徴としている。

$$\text{平均Md値} = \sum_i x_i \cdot (\text{Md})_i \quad [\text{eV}]$$

ここで、 $x_i$  : 合金成分iの原子分率 [-]

$(\text{Md})_i$  : 合金成分iのMd値 [eV]

## 【0035】

本発明において、Bi含有量を所定の含有量だけ添加するには、鑄造時に、Biを合金化させたワイヤーをタンディッシュ内の溶鋼に挿入することで添加すればよい。

## 【0036】

上記本発明方法によって鑄造された鑄片は、デンドライト組織が微細化しているため、脆化相である金属間化合物の析出が抑制されており、さらに初期凝固粒も従来の鑄片に比べて微細化している。

10

20

30

40

50

## 【発明の効果】

## 【0037】

本発明では、脆化相である金属間化合物（相および相）の析出が抑制されており、さらに初期凝固粒も従来に比べて微細化しているので、分塊圧延工程を経なくても、製管時に再加熱した場合にもオーステナイト粒の成長が抑制される。従って、加工性に優れた性質を有する鋼管用の鍍片を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0038】

【図1】Bi濃度と、一次デンドライトアーム間隔比 $d/d_0$ 、および金属間化合物の発生指標である平均Md値との関係を示す図である。

10

【図2】Bi濃度に対する平均Md値を示す図である。

【図3】平均Md値と金属間化合物の面積率比 $I/I_0$ との関係を示す図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0039】

発明者らは、上述の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、連続鋳造の過程で鋼に界面活性元素であるBiを所定量含有させれば、Biを含有しない場合に比べ、金属間化合物の析出、および粗大な粒組織の形成が抑制された、加工性に優れた鋼管に好適な単相凝固の鋼管用オーステナイト系ステンレス鋼の鍍片を得られることを知見し、本発明を完成させた。

## 【0040】

20

以下、本知見について詳細に説明する。

## A) 金属間化合物への影響について

通常、連続鋳造鍍片の凝固組織はデンドライト形態を呈している。このデンドライトは、凝固過程における溶質元素の拡散に起因して形成され、溶質元素はその平衡分配係数に依存して、デンドライトの樹間部において濃化する。高合金鋼に含有されるCrやMoの平衡分配係数は1.0より小さいことから樹間部において濃化し、樹間部にこれらの元素によって構成される金属間化合物（相、相）が発生しやすいという特徴を有している。

## 【0041】

金属間化合物は、上述した通り母相とは全く異なる結晶構造を持ち、その析出は化学量論比に大きく左右される。例えば相は $Fe_{18}Cr_6Mo_5$ といった複雑な構造を有している。このような構造を有する金属間化合物の析出は樹間部への溶質元素の濃化に起因するため、発明者らは後述の一方凝固試験を実施し、凝固組織を観察することで界面活性元素であるBiを微量に添加した場合の影響を調査した。

30

## 【0042】

顕微鏡およびSEM-EDX（走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope；以下、SEMと略す。)と、それに付属するエネルギー分散型X線分析装置(Energy Dispersive X-ray Detector；以下、EDXと略す。)）による観察の結果、発明者らは、Bi添加によりデンドライト樹間が低減し、相や相の金属間化合物の析出が抑制されることを確認した。

## 【0043】

前記高合金に界面活性元素であるBiを微量に添加することで、金属間化合物の析出が抑制される理由として以下の2点の効果が考えられる。

40

## 【0044】

第一の点は、デンドライト樹間における溶質元素の濃化低減である。

溶質元素の濃化はデンドライト樹間に依存することが知られており、これが低減したことにより溶質元素の濃化自体が抑制され、金属間化合物の析出が抑制される。

## 【0045】

第二の点は、金属間化合物の相安定性の変化である。

金属間化合物の析出は局所的な相安定性に大きく影響を受けることが報告されており、多元系の相安定性の指標の一つとして合金の各成分のd軌道にある電子軌道エネルギーを意味するMd値[eV]を用いて析出傾向を予測するPHACOMP(Phase Computation)法が確立さ

50

れている。

【0046】

発明者らは、前記Md値を使用してBi添加による金属間化合物の析出の抑制状況を整理し、評価することを想到した。なお、合金のMd値は下記(1)式の平均Md値で定義されている(森永ら、鉄と鋼、71(1985)、p.1441~1451。以下、非特許文献1という。)

$$\text{平均Md値} = \sum_i x_i \cdot (\text{Md})_i \quad [\text{eV}] \quad \dots (1)$$

ここで、 $x_i$  : 合金成分iの原子分率 [-]

$(\text{Md})_i$  : 合金成分iのMd値[eV]

【0047】

前記合金成分iのMd値は、クラスター計算(数個~数十個からなる原紙の集合体(クラスター)模型を用いて行う分子軌道計算法)により求めることができる(M.Morinaga et al., J. Phys. Soc. Jpn., 53(1984), p.653)。

10

【0048】

合金の平均Md値は、初期組成と偏析比より求められるデンドライト樹間の組成を原子分率に換算して $x_i$ を算出することで、金属間化合物の析出を整理可能である。

【0049】

発明者らは、前記非特許文献1で、Biを所定量含有する合金鋼では、金属間化合物が析出すると報告されている臨界値を超えないことを、後述する一方向凝固試験により知見した。

【0050】

これはデンドライト樹間における溶質元素の濃化バランスが変化したことを示しており、その理由としてデンドライト樹間を変化させたことにより、デンドライト軸芯からの溶質の拡散量、およびデンドライト樹間からデンドライト軸芯への逆拡散量が変化したことが推測される。

20

【0051】

これにより最終的にデンドライト樹間の溶質元素の濃化バランスが変化し、金属間化合物の析出が抑制されたと考えられる。

【0052】

B) 結晶粒への影響について

結晶粒の成長は初期粒径に大きく依存することから、初期粒径の微細化は再加熱による結晶粒粗大化を抑制する効果がある。

30

【0053】

本発明は、前述の知見に基づいて完成されたものであり、下記の単相凝固の、高合金の鋼管用鋳片を連続鋳造する方法である。なお、以下の説明では、鋼の成分組成については、特に断らない限り、「%」は「質量%」を意味し、「ppm」は「質量ppm」を意味する。

【0054】

本発明において、「単相凝固」とは、初晶凝固、かつ単相で凝固が完了し、その後変態を起こさず、ほぼ凝固組織のまま室温に至ることを意味し、デンドライト樹間に相や相といった金属間化合物の晶出又は析出が生じる凝固を含む相変化の形態を意味する。

40

【0055】

すなわち、本発明は、

C : 0.01~0.05%、Si : 0.05~0.8%以下、Mn : 0.1~1.5%、P : 0.05%以下、S : 0.005%以下、Cr : 15~30%、Mo : 1~10%、Ni : 30~50%に加えて、さらにBiを10ppm以上、500ppm以下含有し、残部がFeおよび不純物からなる合金を連続鋳造して鋼管製造用の素材となる鋳片を製造する方法において、

前記合金中にBiを含有させない場合の連続鋳造鋳片の横断面中心における金属間化合物の析出量 $I_0$ ( $= I_{01} + I_{02}$ )と、Biを含有させた前記合金の連続鋳造鋳片の横断面中心における金属間化合物の析出量 $I$ ( $= I_1 + I_2$ )との比 $I/I_0$ と上記(1)式で定義される前記合金

50

の平均Md値との関係、並びに、前記合金の平均Md値と含有Bi量の関係を求め、前記合金の平均Md値が0.92以下で、前記の比 $I/I_0$ が0.70以下となるBi含有量とするものである。

【0056】

本発明における高合金の成分組成及びその限定理由を以下に説明する。

【0057】

C : 0.01 ~ 0.05 %

Cは炭化物を形成して高Cr、高Ni合金として必要な高温引張強さ、高温クリープ強度は確保する上で必要な成分であり、0.01%以上含有させることが必要である。しかしながら、その含有量が0.05%を超えると、Crの炭化物が増えて高Cr、高Ni合金の韌性に悪い影響を及ぼすおそれがあるので、上限を0.05%とした。

10

【0058】

Si : 0.05 ~ 0.8 % 以下

Siは製錬時の溶鋼の脱酸に必要な元素であり、最低でも0.05%含有させることが必要である。しかしながら、含有量が過剰になると当該合金の加工性が低下するので、上限を0.8%とした。

【0059】

Mn : 0.1 ~ 1.5 %

Mnは、Siと同様に、溶鋼の脱酸に必要な元素である。脱酸効果を得るためには0.1%以上の含有量が必要である。しかしながら、Mn含有量が1.5%を超えると、熱間加工性が悪くなる。従って、本発明では、Mn含有量を0.1 ~ 1.5%とした。より好ましい範囲は0.5 ~ 1.0%である。

20

【0060】

P : 0.05% 以下

Pは不純物として不可避免的に混入する。過剰なPは加工性を害するので、本発明では、上限を0.05%とした。望ましい上限は0.025%である。

【0061】

S : 0.005% 以下

SもPと同様に不純物として不可避免的に混入する。過剰なSは加工性を害するので、本発明では、上限を0.005%とした。望ましい上限は0.001%である。

30

【0062】

Cr : 15 ~ 30 %

Crは、Niとの共存下において、耐応力腐食割れ性に代表される耐硫化水素腐食性を向上させるのに有効な元素である。しかしながら、その含有量が15%未満では、その効果が得られない。一方、その含有量が30%を超えると、上記の効果は飽和し、熱間加工性の観点からも好ましくない。そこで、本発明では、Cr含有量の適正範囲を15 ~ 30%とした。

【0063】

Mo : 1 ~ 10 %

Moは耐孔食性を改善する作用を有する元素である。しかしながら、その含有量が1%未満では、その効果が得られない。一方、10%を超えるMoを含有させてもその効果は飽和するため、本発明では、上限を10%とした。

40

【0064】

Ni : 30 ~ 50 %

Niは、耐硫化水素腐食性を向上させる作用を有する元素である。しかしながら、その含有量が30%未満では、合金の外表面にNi硫化物皮膜が十分に生成されないため、Niを含有する効果が得られない。一方、50%を超えるNiを含有させてもその効果は飽和するため、合金コストに見合った効果が得られずに経済性を損なう。そこで、本発明では、Ni含有量の適正範囲を30 ~ 50%とした。

【0065】

Bi : 10 ~ 500ppm

Biは、本発明において重要な役割を果たす。当該合金がBiを含有することによって、鋳

50

片の凝固組織が微細化し、ミクロ偏析を生じやすい当該合金においても鑄片の組織が均一となり、所望の相発生の抑制、および結晶粒微細化効果が得られる。当該効果を得るためには10 ppm以上のBi含有量が必要である。しかしながら、Bi含有量が500ppmを超えると、微量とはいえ鑄片の熱間加工での脆化が問題となるため、Bi含有量は500ppm以下とするのが望ましい。

#### 【0066】

ところで、BiはMgと同様、低融点金属として知られており、純Biの融点は274℃、沸点は1564℃であり、溶鋼の出鋼温度よりも低いので、歩留りの低下が予想される。そのため、融点および沸点を上昇させる目的でNiと合金化させたBiNiワイヤーを75%Bi-25%Niとして製造し、鑄造時にタンディッシュ内の溶鋼に挿入することで添加することが望ましい。

10

#### 【0067】

発明者らは、上記方法で連続鑄造の過程で溶鋼にBiを添加し、鋼塊に微量(10 ppm以上、500ppm以下)のBiを含有させることにより、デンドライト組織を微細化し、脆化相である金属間化合物の析出を低減可能であることを、以下の一方向凝固試験により見出した。

#### 【0068】

(一方向凝固試験の試験条件)

直径が15mm、高さが50mmの円柱形で、Bi含有量が8ppm、28ppm、35ppm、および45ppmである鑄塊と、Biを含有しない鑄塊について一方向凝固試験を行った。冷却は円柱の底面からのみ行い、冷却速度は丸ピレット連続鑄造の冷却速度に合わせて5~15℃/minとした。

20

#### 【0069】

得られた鑄塊は、下記条件によりエッチングを実施し、凝固組織の観察を行った。観察の際は、円柱の軸中心を通る縦断面において軸方向にほぼ平行に延びる約10本の一次デンドライトアーム間隔を測定し、算術平均した値を各鑄塊の一次デンドライトアーム間隔とした。

#### 【0070】

さらにエッチング後の試料の上記縦断面の表面よりデンドライト樹間部を10箇所無作為に選定し、SEM-EDAXにより原子数分率を測定してMd値を算出した。本発明で対象とする単相であるオーステナイト系ステンレス鋼における金属間化合物の析出臨界値として公知であるのは相のみであったため、本発明では相について評価を行った。

30

#### 【0071】

(エッチング条件)

エッチング液：10体積%シュウ酸水溶液

エッチング方法：電解エッチング

エッチング液の温度：室温

エッチング時間：60~180秒

#### 【0072】

図1はBi濃度と一次デンドライトアーム間隔比、および金属間化合物の発生指標である平均Md値との関係を示す図である。図1では縦軸のうち主軸に、一次デンドライトアーム間隔dを、Bi含有しない鑄塊の一次デンドライトアーム間隔 $d_0$ に対する比 $d/d_0$ を示し、第2軸に平均Md値を示した。また、図1においては、一次デンドライトアーム間隔比を黒丸で示し、平均Md値を白丸で示した。

40

#### 【0073】

図1から、Bi濃度が高いほど高合金の一次デンドライトアーム間隔比が小さくなり、デンドライト組織が微細となることが分かる。これは、Biが高合金の固液界面エネルギーを下げる効果を有する元素であり、その含有量が微量でも一次デンドライトアーム間隔の微細化に効果を示すことによるものと考えられる。

#### 【0074】

さらに、図1よりBiを含有しない試料では、金属間化合物の発生臨界値として報告され

50

ている平均Md値の0.92を超えるのに対し、Biを含有した試料の平均Md値は0.92未満であり、Biの添加は金属間化合物の析出抑制に効果があるといえる。

【0075】

図1において、平均Md値とBi濃度の間には線形の関係が認められ、平均Md値とBi濃度の関係を求めると、下記(2)式を得た。

$$\text{Md値} = [\text{Bi}\%] \times (-0.0013) + 0.9359 \quad \dots (2)$$

これを後述の連続鋳造試験に利用した。

【実施例】

【0076】

本発明の鋼管用鋳片の連続鋳造方法の効果を確認するため、下記鋳造条件により 単相凝固の高合金鋼の連続鋳造試験を実施して、その結果を評価した。

【0077】

(鋳造条件)

鋳造速度：0.5 m/分

鋳型の内径： 360 mm

添加したBi合金：NiBi (75%Bi - Niの外径が 10mmのワイヤーを使用)

Bi合金の添加位置：タンディッシュ内

【0078】

下記表1に、本発明で規定する条件で連続鋳造した実施例1~5と、本発明で規定する条件を外れた比較例1の鋼の成分組成を示した。また、下記表2に連続鋳造後の鋳片中のBi濃度、デンドライトアーム間隔比、結晶粒径比、金属間化合物の面積率比、平均Md値を示す。さらに、鋳片中心部近傍より外径が8mmの引張試験片を採取し、1300 で引張試験を行った結果(絞り比)を併せて示す。

【0079】

【表1】

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	残部
実施例1	0.015	0.12	1.02	<0.01	<0.001	35.2	17.3	3.2	Fe及び不純物
実施例2	0.012	0.11	1.06	<0.01	<0.001	34.8	17.1	3.0	Fe及び不純物
実施例3	0.019	0.16	1.03	<0.01	<0.001	35.6	17.6	3.1	Fe及び不純物
実施例4	0.016	0.13	0.98	<0.01	<0.001	35.3	17.1	3.1	Fe及び不純物
実施例5	0.015	0.13	1.01	<0.01	<0.001	35.0	16.9	3.5	Fe及び不純物
比較例1	0.021	0.11	1.04	<0.01	<0.001	34.6	17.7	3.2	Fe及び不純物

(単位：質量%)

【0080】

【表2】

	デンドライトアーム間隔比 $d/d_0$	結晶粒径比 $\gamma/\gamma_0$	金属間化合物の面積率比 $I/I_0$	絞り比 $Ra/Ra_0$	鋳片中のBi濃度[ppm]	平均Md値[ev]
実施例1	0.96	0.91	0.76	1.4	11.8	0.92
実施例2	0.83	0.80	0.54	1.6	32.3	0.89
実施例3	0.71	0.69	0.40	1.8	58.0	0.86
実施例4	0.58	0.61	0.29	2.3	106.8	0.80
実施例5	0.52	0.52	0.26	2.4	188.4	0.69
比較例1	1	1	1	1	0	0.94

【0081】

表2におけるデンドライトアーム間隔比 $d/d_0$ は、鋳片の横断面中心から外径表層側に50

10

20

30

40

50

mmの位置を鋳込み方向に垂直な面より採取した試験片を用いて、以下のようにして求めた。前記試験片に上述のエッチングを行った後、一次デンドライトアーム間隔を測定する。そして、測定値を用いて算術平均した値を鋳片の一次デンドライトアーム間隔 $d$ とし、Biを添加しない鋼（比較例1）の一次デンドライトアーム間隔 $d_0$ との比 $d/d_0$ （低減率）を算出する。

【0082】

また、結晶粒径は、鋳片の横断面中心における試験片を鋳込み方向に垂直な面より採取して鏡面まで再研磨した後、塩化第二鉄および塩酸を用いてエッチングし、光学顕微鏡にて観察した。そして、Biを添加しない鋼（比較例1）の凝固後結晶粒径 $d_0$ を基準とし、Biを添加した時の鋼の凝固後結晶粒径 $d$ と前記結晶粒径 $d_0$ との比 $d/d_0$ （低減率）を算出して評価した。

10

【0083】

また、金属間化合物を着色する目的で村上試薬（10%KOH+10% $K_3[Fe(CN)_6]$ +残部 $H_2O$ ）によりエッチングを施した鋳片断面の金属組織観察を実施し、Biを添加しない鋼（比較例1）の金属間化合物（ $\alpha$ 相および $\beta$ 相）の面積率 $I_0$ を基準とし、Biを添加した鋼の金属間化合物（ $\alpha$ 相および $\beta$ 相）の面積率 $I$ の比を取った金属間化合物の発生指数を面積率比 $I/I_0$ （低減率）として評価した。この際、画像解析装置で1視野あたり $0.64 \times 0.46$ mmの被顕面積の画像を30視野観察し、金属間化合物（ $\alpha$ 相および $\beta$ 相）の平均面積率を各試験条件の代表面積率とした。

【0084】

また、熱間絞り試験では、製管温度である1300の引張試験において、試験前の外径と試験後の破断面の径から絞り値を算出し、Biを添加しない鋼（比較例1）の絞り値 $Ra_0$ を基準とし、Biを添加した鋼の絞り値 $Ra$ の比 $Ra/Ra_0$ （変化率）として評価した。

20

【0085】

また、鋳片中のBi濃度は、連続鋳造試験で得た鋳片より作成した切粉よりガス分析を実施し、鋳片に含有されるBi濃度を調査した結果得られた値である。

【0086】

また、平均Md値は、上記(2)式で連続鋳造試験のBi濃度に対するMd値を求めた値である。

【0087】

表2より、本発明の実施例1～5では、比較例1に比べて、デンドライトアーム間隔、結晶粒径、金属間化合物の面積率の低減が確認でき、熱間絞り試験の値からも加工性改善効果が得られた。

30

【0088】

さらに、表2の平均Md値と金属間化合物の面積率比 $I/I_0$ との関係をプロットした結果を図3に示す。

【0089】

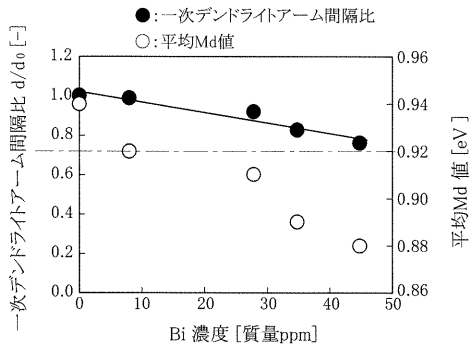
図3に示すように、金属間化合物の発生臨界値として報告されている平均Md値が0.92の場合、金属間化合物の面積率比 $I/I_0$ が0.76となって、それなりの金属間化合物の低減効果あった。

40

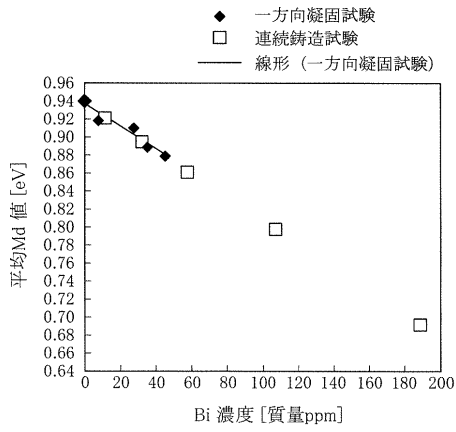
【0090】

さらに、発明者らは、金属間化合物の面積率比 $I/I_0$ が0.30以下、すなわち、金属間化合物を比較例の1/3以下に大幅に低減できる値として、平均Md値を0.80以下とするような100ppm以上のBi添加量が望ましいことを見出した（図2参照）。但し、前述したように、Bi添加量の上限は鋳片の熱間加工での脆化の問題で500ppmが望ましい。

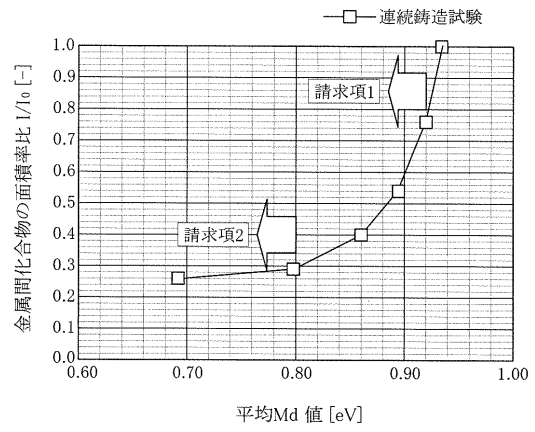
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
<b>C 2 2 C 38/44</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 C 38/44	
C 2 2 C 12/00	(2006.01)	C 2 2 C 12/00	

(72)発明者 山中 章裕  
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内

(72)発明者 中島 潤二  
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内

Fターム(参考) 4E004 MB05 MB14 NC02