

(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  
2013年10月31日(31.10.2013)



(10) 国際公開番号  
WO 2013/161089 A1

- (51) 国際特許分類:  
C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/58 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/061699
- (22) 国際出願日: 2012年4月26日(26.04.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 宮田 由紀  
夫(MIYATA, Yukio) [JP/JP]; 〒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). 木村 光男(KIMURA,  
Mitsuo) [JP/JP]; 〒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.);  
〒1030027 東京都中央区日本橋二丁目1番10  
号 柳屋ビルディング7階 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, 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,  
JP, KE, KG, KM, 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, 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, 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: Cr-CONTAINING STEEL PIPE FOR LINEPIPE EXCELLENT IN INTERGRANULAR STRESS CORROSION  
CRACKING RESISTANCE OF WELDED HEAT AFFECTED ZONE

(54) 発明の名称: 溶接熱影響部の耐粒界応力腐食割れ性に優れたラインパイプ用 Cr 含有鋼管

(57) Abstract: A Cr-containing steel pipe for a linepipe, exhibiting a high strength of X65 to X80 grade, excellent toughness and corrosion resistance and excellent resistance to sulfide stress corrosion cracking and ensuring excellent resistance of a welded heat affected zone to intergranular stress corrosion cracking. Specifically, this steel pipe has a composition which contains, in mass%, 0.001 to 0.015% of C, 0.05 to 0.50% of Si, 0.10 to 2.0% of Mn, 0.001 to 0.10% of Al, 13 to less than 15% of Cr, 2.0 to 5.0% of Ni, 1.5 to 3.5% of Mo, 0.001 to 0.20% of V, and up to 0.015% of N so as to satisfy the relationships:  $P_1 = 11.5$  to  $13.3$  and  $P_2 = (0.5Cr+5.0) - P_1 \geq 0$ . When the steel pipe is subjected to a welding process which comprises heating to a ferrite single-phase temperature region of 1300°C or higher and then cooling, the resulting welded heat affected zone has a structure such that: martensite accounts for at least 50% of the prior ferrite grain boundary in terms of the ratio to the overall length of the grain boundary; and the formation of Cr carbide depleted zones is minimized. Therefore, the welded heat affected zone exhibits remarkably improved resistance to intergranular stress corrosion cracking. The present invention can dispense with post weld heat treatment and thus has an effect of remarkably shortening the construction period of a welded steel pipe structure.

(57) 要約: X 65~80 級の高強度と、韌性、耐食性、耐硫化物応力腐食割れ性に優れ、かつ溶接熱影響部の耐粒界応力腐食割れ性に優れたラインパイプ用 Cr 含有鋼管を提供する。具体的には、mass%で、C : 0.001~0.015%、Si : 0.05~0.50%、Mn : 0.10~2.0%、Al : 0.001~0.10%、Cr : 13%以上 15%未満、Ni : 2.0~5.0%、Mo : 1.5~3.5%、V : 0.001~0.20%、N : 0.015%以下を、 $P_1 : 11.5 \sim 13.3$ かつ、 $P_2 = (0.5Cr+5.0) - P_1 : 0$ 以上を満足するように含む組成とする。これにより、溶接時に 1300°C以上のフェライト単相温度域に加熱され、冷却された溶接熱影響部が、全長に対する比率で、旧フェライト粒界の 50%以上がマルテンサイト相で占有された組織となり、Cr炭化物の欠乏層の形成が抑制されて、溶接熱影響部の耐粒界応力腐食割れ性が顕著に向上した鋼管となる。溶接後熱処理を行う必要がなくなり、溶接鋼管構造物の施工期間を大幅に短縮できるという効果を奏する。

WO 2013/161089 A1

## 明細書

## [発明の名称]

溶接熱影響部の耐粒界応力腐食割れ性に優れたラインパイプ用 Cr 含有鋼管

## [技術分野]

## [0001]

本発明は、油井(oil well)あるいはガス井(gas well)で生産された原油あるいは天然ガスを輸送するパイプライン(pipeline)に使用されるラインパイプ用鋼管(steel pipe for linepipe)として好適な、Cr 含有鋼管(Cr containing steel pipe)に係り、とくに、溶接熱影響部(welded heat affected zone)の耐粒界応力腐食割れ性(resistance to intergranular stress corrosion cracking or resistance to IGSCC)の改善に関する。

## [背景技術]

## [0002]

近年、原油価格の高騰(skyrocketing crude oil prices)や、近い将来に予想される石油資源(oil resources)の枯渇という観点から、従来、省みられなかったような深度(depth)が深い深層油田(deep layer oil well)やガス田、あるいは開発が一旦は放棄されていた、腐食性の強い油田やガス田等の開発が盛んになっている。このような油田やガス田は、一般に深度が深く、また、その雰囲気が高温で、炭酸ガス(carbon dioxide gas)CO<sub>2</sub>、塩素イオン(chloride ion)Cl<sup>-</sup>等を含み、厳しい腐食環境となっている。また、さらに海底(bottom of the ocean)といった掘削環境(drilling environment)が厳しい油田やガス田の開発も活発となっている。このような油田やガス田で生産された原油や天然ガスを輸送するパイプラインには、高強度(high-strength)で高靱性(high-toughness)、しかも耐食性に優れ、さらにはパイプラインの敷設コスト(laying cost)の低減という観点から、優れた溶接性(weldability)をも具備する鋼管を使用することが要求されている。

## [0003]

このような要望に対して、例えば特許文献1には、ラインパイプ用として好適な、溶接後熱処理(post weld heat treatment)を施すことなく溶接熱影響部に発生する粒界応力腐食割れ(intergranular stress corrosion cracking)(IGSCCと略す)を防止でき、溶接熱影響部の耐粒界応力腐食割れ性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼管(martensitic stainless steel pipe)が記載されている。特許文献1に記載されたマルテンサイト系ステンレス鋼管は、mass%で、C：0.0100%未満、N：0.0100%未満、Cr：10~14%、Ni：3~8%、Si：0.05~1.0%、Mn：0.1~2.0%、P：0.03%以下、S：0.010%以下、Al：0.001~0.10%を含み、さらにCu：4%以下、Co：4%以下、Mo：4%以下、W：4%以下のうちから選ばれた1種または2種以上、およびTi：0.15%以下、Nb：0.10%以下、V：0.10%以下、Zr：0.10%以下、Hf：0.20%以下、Ta：0.20%以下のうちから選ばれた1種または2種以上を、C<sub>sol</sub>が0.0050%未満を満足するように含有する組成を有する。特許文献1に記載された技術では、Cr炭化物(carbide)の形成に有効に作用する有効固溶C量(effective content of dissolved carbon:C<sub>sol</sub>)であるC<sub>sol</sub>を、0.0050%未満とすることによりCr炭化物の旧オーステナイト粒界(prior-austenite grain boundaries)への形成を防止し、溶接熱影響部における粒界応力腐食割れの原因であるCr欠乏層(Cr depleted zones)の形成を防止して、溶接後熱処理を施すことなく溶接熱影響部に発生する粒界応力腐食割れを抑制できるとしている。

特許文献3には、X65~X80級の高強度と、靱性、耐食性、耐硫化物応力腐食割れ性に優れ、かつ溶接熱影響部の耐粒界応力腐食割れ性に優れたラインパイプ用Cr含有鋼管が記載されている。特許文献3に記載されたラインパイプ用Cr含有鋼管は、mass%で、C：0.001~0.015%、Si：0.05~0.50%、Mn：0.10~2.0%、Al：0.001~0.10%、Cr：15.0~18.0%、Ni：2.0~6.0%、Mo：1.5~3.5%、V：0.001~0.20%、N：0.015%以下を、 $Cr+Mo+0.4W+0.3Si-43.5C-0.4Mn-Ni-0.3Cu-9N$ ：11.5~13.3を満足するように含む組成とする。これにより、溶接時に1300℃以上のフェライト単相温度域に加熱され、冷却された溶接熱影響部

が、全長に対する比率で、旧フェライト粒界の 50%以上がマルテンサイト相および/またはオーステナイト相で占有された組織となり、Cr 炭化物の欠乏層の形成が抑制されて、溶接熱影響部の耐粒界応力腐食割れ性が顕著に向上した鋼管となる。溶接後熱処理を行う必要がなくなり、溶接鋼管構造物の施工期間を大幅に短縮できるという効果を奏するとしている。

[0004]

また、特許文献 2 には、耐食性に優れたラインパイプ用高強度ステンレス鋼管が記載されている。特許文献 2 に記載された高強度ステンレス鋼管は、mass%で、C : 0.001~0.015%、N : 0.001~0.015%、Cr : 15~18%、Ni : 0.5%以上 5.5%未満、Mo : 0.5~3.5%、V : 0.02~0.2%と、Si : 0.01~0.5%、Mn : 0.1~1.8%、P : 0.03%以下、S : 0.005%以下、N : 0.001~0.015%、O : 0.006%以下を、 $Cr+0.65Ni+0.6Mo+0.55Cu-20C \geq 18.5$ 、及び、 $Cr+Mo+0.3Si-43.5C-0.4Mn-Ni-0.3Cu-9N \geq 11.5$ 、及び  $C+N \leq 0.025$  を同時に満足するように含む組成を有する。特許文献 2 に記載された技術では、適正量のフェライト相を含み、フェライト-マルテンサイト二相組織(dual phase structure)を維持しながら、Cr 含有量を 15~18%と高めに調整して含むことにより、熱間加工性(hot workability)、低温靱性(low temperature toughness)に優れ、ラインパイプ用として十分な強度を有すると共に、炭酸ガス、塩素イオンを含む 200°Cの高温の腐食環境下でも、優れた耐食性を有する鋼管となるとしている。

[先行技術文献]

[特許文献]

[0005]

[特許文献 1]特開 2005-336601 号公報(WO2005/073419 A1)

[特許文献 2]特開 2005-336599 号公報

[特許文献 3]特開 2011-241477 号公報(WO2011/132765 A1)

[発明の概要]

[発明が解決しようとする課題]

[0006]

しかしながら、厳しい腐食性環境下では、特許文献1に記載された技術によってもなお、溶接熱影響部に発生する粒界応力腐食割れを完全には抑制できないという問題があり、溶接後熱処理を行なって、溶接熱影響部に発生する粒界応力腐食割れを防止しているのが現状であった。なお、特許文献1に記載された技術は、本願発明者らが先の開発したものであるが、特許文献1の鋼管の組織は、その組織にフェライト相を含まないマルテンサイト系ステンレス鋼管である。

また、特許文献2に記載された技術によって製造された鋼管は、耐粒界応力腐食割れ性に関して全く考慮されておらず、Cr含有量を高めたにもかかわらず、耐粒界応力腐食割れ性という観点からは、Cr含有量の低い特許文献1に記載された鋼管よりも、むしろ低下して、溶接熱影響部に発生する粒界応力腐食割れを完全には抑制できていないという問題があった。

また、特許文献3に記載された技術によって製造された鋼管は、合金添加量が比較的多く、材料コストが高くなるという課題があった。

[0007]

本発明は、かかる従来技術の問題を解決し、所望の高強度と、靱性、耐食性、耐硫化物応力腐食割れ性 (resistance to sulfide stress cracking) に優れ、かつ溶接熱影響部の耐粒界応力腐食割れ性に優れたラインパイプ用Cr含有鋼管を提供することを目的とする。本発明が目的とする鋼管は、X65～X80級鋼管(降伏強度(YS)が、448～651MPaの鋼管)である。またここで、「靱性に優れた」とは、シャルピー衝撃試験(Charpy impact test)における、 $-40^{\circ}\text{C}$ での吸収エネルギー(absorbed energy)  $E_{-40}$  (J) が、50 J以上である場合をいうものとする。また、ここでいう「耐食性に優れた」とは、3.0MPaの炭酸ガスを飽和させた $150^{\circ}\text{C}$ の200 g/liter NaCl水溶液中での腐食速度(mm/y)が0.10 mm/y以下である場合をいうものとする。なお、ここでいう「鋼管」には、継目無鋼管(seamless steel pipe)や溶接鋼管(welded steel pipe)をも含むものとする。

[課題を解決するための手段]

[0008]

本発明者らは、上記した目的を達成するために、フェライト-マルテンサイト系ステンレス鋼管について、炭酸ガス、塩素イオンを含む高温の腐食環境下での、溶接熱影響部の耐粒界応力腐食割れ性に影響する各種要因について鋭意考究した。

その結果、このようなフェライト-マルテンサイト系ステンレス鋼においては、粒界応力腐食割れは、溶接時の加熱サイクル(heating cycle)中に粗大なフェライト粒が形成され、その後の冷却サイクル(cooling cycle)中にその粗大なフェライト粒の粒界にCr炭化物が析出し、それにともなってその粒界にCr欠乏層が形成されることに起因することを見出した。そして、本発明者らは、この種の鋼においては、粗大なフェライト粒の粒界にCr炭化物が析出する前に、少なくとも粒界からフェライト(ferrite) ( $\alpha$ )  $\rightarrow$  オーステナイト(austenite) ( $\gamma$ ) 変態を生じさせ、ほとんどの粒界をオーステナイトで占有することができれば、粒界へのCr炭化物の析出を阻止でき、Cr欠乏層の形成を抑制して、粒界応力腐食割れの発生を防止できることに想到した。

[0009]

そして、更なる研究の結果、粒界にCr炭化物が析出する前に、粒界から $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態を生じさせ、ひいては粒界応力腐食割れの発生を防止するには、組成範囲を、次(1)式

$$P_1 = Cr + Mo + 0.4W + 0.3Si - 43.5C - 0.4Mn - Ni - 0.3Cu - 9N \dots (1)$$

で定義される $P_1$ が11.5以上13.3以下を満足するように、かつ、次(2)式

$$P_2 = (0.5Cr + 5.0) - P_1 \dots (2)$$

で定義される $P_2$ が0以上を満足するように組成範囲を適正化する必要があることを見出した。

[0010]

本発明者らの検討によれば、 $P_1$ が13.3以下となり、かつ、 $P_2$ が0以上となるような組成とすることにより、粒界に炭化物(Cr炭化物)が析出しにくく、し

たがってCr欠乏層の形成も生じにくく、粒界応力腐食割れを防止可能となることを、新規に見出した。

というのは、上記した $P_1$ が13.3以下と、フェライト形成元素の割合が低い組成となる場合には、パイプラインの敷設時のような円周溶接(girth welding)に際して、加熱時に、融点(melting point)近傍の1200°Cを超えるような高温に晒される領域で粗大なフェライト相単相の組織が形成されるが、冷却時に、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態を生じ、粒界あるいは粒内から $\gamma$ 相が生じる。このような場合には、 $\gamma$ 相が $\alpha$ 相に比べ炭化物の溶解度積(solubility product)が大きいため、粒界に炭化物(Cr炭化物)は析出しにくく、したがってCr欠乏層の形成も生じにくく、粒界応力腐食割れを防止可能となる。なお、 $\gamma$ 相の大半、あるいは全ては、その後の冷却で、マルテンサイト相に変態することはいうまでもない。

[0011]

一方、 $P_1$ が13.3を超えるような、フェライト形成元素の割合が高い組成となる場合には、形成された粗大なフェライト相単相の組織は、その後の冷却時に、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態を生じないで、そのまま室温に至るため、粒界にCr炭化物が析出し、Cr欠乏層が形成され、粒界応力腐食割れが発生しやすくなることになる。

そして更なる検討により、Cr、さらにはNiを低減しても、 $P_1$ が13.3以下となるように、かつ、 $P_2$ が0以上となるように組成を調整することができれば、上記した組織変化を確保でき、溶接熱影響部の粒界応力腐食割れを防止することが可能であるという知見を得た。

[0012]

本発明は、かかる知見に基づき、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とおりである。

(1) mass%で、C : 0.001~0.015%、Si : 0.05~0.50%、Mn : 0.10~2.0%、P : 0.020%以下、S : 0.010%以下、Al : 0.001~0.10%、Cr : 13%以上15%未満、Ni : 2.0~5.0%、Mo : 1.5~3.5%、V : 0.001~0.20%、N : 0.015%以下を、次(1)式、

$$P_1 = \text{Cr} + \text{Mo} + 0.4\text{W} + 0.3\text{Si} - 43.5\text{C} - 0.4\text{Mn} - \text{Ni} - 0.3\text{Cu} - 9\text{N} \cdots (1)$$

(ここで、Cr、Mo、W、Si、C、Mn、Ni、Cu、N：各元素の含有量 (mass%) )  
 で定義される  $P_1$  が 11.5 以上 13.3 以下、かつ次 (2) 式、

$$P_2 = (0.5\text{Cr} + 5.0) - P_1 \cdots (2)$$

(ここで、Cr：Cr の含有量 (質量%) )  
 で定義される  $P_2$  が 0 以上を満足するように含み、残部 Fe および不可避免的不純物  
 からなる組成を有し、溶接時に 1300°C 以上のフェライト単相温度域に加熱され、  
 冷却された溶接熱影響部が、旧フェライト粒界の全長に対する比率で、旧フェラ  
 イト粒界の 50% 以上がマルテンサイト相で占有された組織となることを特徴とす  
 る溶接熱影響部の耐粒界応力腐食割れ性に優れたラインパイプ用 Cr 含有鋼管。

[0013]

(2) (1) において、前記組成に加えてさらに、mass% で、Cu：0.01～3.5%、  
 W：0.01～3.5% のうちから選ばれた 1 種または 2 種を含有する組成とすることを  
 特徴とするラインパイプ用 Cr 含有鋼管。

(3) (1) または (2) において、前記組成に加えてさらに、mass% で、T  
 i：0.01～0.20%、Nb：0.01～0.20%、Zr：0.01～0.20% のうちから選ばれた 1 種  
 または 2 種以上を含有する組成とすることを特徴とするラインパイプ用 Cr 含有鋼  
 管。

[0014]

(4) (1) ないし (3) のいずれかにおいて、前記組成に加えてさらに、mas  
 s% で、Ca：0.0005～0.0100%、REM：0.0005～0.0100% のうちから選ばれた 1 種  
 または 2 種を含有する組成とすることを特徴とするラインパイプ用 Cr 含有鋼管。

[発明の効果]

[0015]

本発明によれば、溶接後熱処理を行なうことなく、溶接熱影響部の耐粒界応力  
 腐食割れ性に優れたラインパイプ用 Cr 含有鋼管を、安価に製造でき、産業上格段  
 の効果を奏する。また、本発明によれば、パイプライン等の鋼管構造物を、溶接

後熱処理を行なうことなく施工でき、施工期間の短縮等、施工コストを著しく低減できるという効果もある。

[図面の簡単な説明]

[0016]

[図1]実施例で用いた溶接再現熱サイクル(simulated welding thermal cycle)を模式的に示す説明図である。

[図2]実施例で用いたU曲げ応力腐食割れ試験用試験片(test specimen for U-bend test)の曲げ状況を模式的に示す説明図である。

[発明を実施するための形態]

[0017]

まず、本発明鋼管の組成限定理由について説明する。以下、とくに断わらないかぎり mass%は、単に%で記す。

C : 0.001~0.015%

Cは、強度増加に寄与する元素であり、本発明では0.001%以上の含有を必要とする。

一方、0.015%を超えて多量に含有すると、溶接熱影響部の靱性を劣化させる。多量に含有すると、とくに溶接熱影響部の粒界応力腐食割れを防止することが困難となる。このため、Cは0.001~0.015%の範囲に限定した。なお、好ましくは0.002~0.010%である。

[0018]

Si : 0.05~0.50%

Siは、脱酸剤(deoxidizing agent)として作用するとともに、固溶して強度を増加させる元素であり、本発明では0.05%以上の含有を必要とする。しかし、0.50%を超える多量の含有は、母材、溶接熱影響部の靱性を低下させる。このため、Siは0.05~0.50%の範囲に限定した。なお、好ましくは0.10~0.40%である。

[0019]

Mn : 0.10~2.0%

Mn は、固溶して鋼の強度増加に寄与するとともに、オーステナイト生成元素で有り、フェライト生成を抑制して、母材、溶接熱影響部の靱性を向上させる。このような効果は 0.10%以上の含有を必要とするが、2.0%を超えて含有しても効果が飽和し、含有量に見合う効果が期待できなくなる。このため、Mn は 0.10~2.0%の範囲に限定した。なお、好ましくは 0.20~1.5%である。

[0020]

P : 0.020%以下

P は、耐炭酸ガス腐食性(CO<sub>2</sub> corrosion resistance)、耐硫化物応力腐食割れ性等の耐食性を劣化させる元素であり、本発明では可及的に低減することが望ましいが、極端な低減は製造コストの上昇を招く。工業的に比較的安価に実施可能でかつ耐食性を劣化させない範囲として、P は 0.020%以下に限定した。なお、好ましくは 0.015%以下である。

[0021]

S : 0.010%以下

S は、パイプ製造過程において熱間加工性を著しく劣化させる元素であり、可及的に少ないことが望ましいが、0.010%以下に低減すれば通常工程でのパイプ製造が可能となることから、S は 0.010%以下に限定した。なお、好ましくは 0.004%以下である。

Al : 0.001~0.10%

Al は、強力な脱酸作用を有する元素であり、このような効果を得るためには、0.001%以上の含有を必要とするが、0.10%を超える含有は、靱性に悪影響を及ぼす。このため、Al は 0.10%以下に限定した。なお、好ましくは 0.05%以下である。

[0022]

Cr : 13%以上 15%未満

Cr は、保護被膜 (protective surface film) を形成して、耐炭酸ガス腐食性、耐硫化物応力腐食割れ性等の耐食性を向上させる元素である。本発明では苛酷な

腐食環境下における耐食性を向上させる目的で、13%以上の含有を必要とする。一方、15%以上の過剰な含有は $P_1$ 値を所定の範囲に調整するために、Niなどの他の合金元素を多量に含有させる必要があり、材料コストの高騰を招く。このため、Crは13%以上15%未満の範囲に限定した。より好ましくは、14%超え15%未満である。

[0023]

Ni : 2.0~5.0%

Niは、保護被膜を強固にする作用を有し、耐炭酸ガス腐食性、耐硫化物応力腐食割れ性等の耐食性を高めるとともに、強度の増加にも寄与する元素である。このような効果を得るためには、2.0%以上の含有を必要とするが、5.0%を超える含有は、熱間加工性が低下する傾向を示すとともに、材料コストの高騰を招く。このため、Niは2.0~5.0%の範囲に限定した。なお、好ましくは2.5~5.0%である。

[0024]

Mo : 1.5~3.5%

Moは、 $Cl^-$ （塩素イオン）による孔食(pitting corrosion)に対する抵抗性を増加させる作用を有し、耐食性向上に有効に作用する元素である。このような効果を得るためには、1.5%以上含有する必要がある。一方、3.5%を超えて含有すると、熱間加工性が低下するとともに、製造コストを高騰させる。このため、Moは1.5~3.5%の範囲に限定した。なお、好ましくは1.8~3.0%である。

[0025]

V : 0.001~0.20%

Vは、強度の増加に寄与するとともに、耐応力腐食割れ性を向上させる作用を有する元素である。このような効果は0.001%以上の含有で顕著となるが、0.20%を超える含有は、靱性を低下させる。このため、Vは0.001~0.20%の範囲に限定した。なお、好ましくは0.010~0.10%である。

[0026]

N : 0.015%以下

Nは、耐孔食性(pitting corrosion resistance)を向上させる作用を有するが、溶接性を著しく低下させる作用を有する元素であり、本発明では可及的に低減することが望ましいが、極端な低減は製造コストの上昇を招く。工業的に比較的安価に実施可能でかつ溶接性を劣化させない範囲として、0.015%を上限とした。

[0027]

上記した成分が基本の成分であるが、基本の組成に加えてさらに選択元素として、Cu : 0.01~3.5%、W : 0.01~3.5%のうちから選ばれた1種または2種、および/または、Ti : 0.01~0.20%、Nb : 0.01~0.20%、Zr : 0.01~0.20%のうちから選ばれた1種または2種以上、および/または、Ca : 0.0005~0.0100%、REM : 0.0005~0.0100%のうちから選ばれた1種または2種を必要に応じて選択して含有できる。

[0028]

Cu : 0.01~3.5%、W : 0.01~3.5%のうちから選ばれた1種または2種

Cu、Wはいずれも、耐炭酸ガス腐食性を向上させる元素であり、必要に応じて、選択して含有できる。

Cuは、さらに、強度増加にも寄与する元素である。このような効果を得るためには、0.01%以上含有することが望ましいが、3.5%を超えて含有しても、効果が飽和し、含有量に見合う効果が期待できなくなり経済的に不利となる。このため、含有する場合、Cuは0.01~3.5%の範囲に限定することが好ましい。なお、より好ましくは0.30~2.0%である。

[0029]

Wは、さらに、耐応力腐食割れ性、さらには耐硫化物応力腐食割れ性、耐孔食性を向上させる元素である。このような効果を得るためには、0.01%以上含有することが望ましいが、3.5%を超えて含有しても、効果が飽和し、含有量に見合う効果が期待できなくなり経済的に不利となる。このため、含有する場合、Wは0.

0.1～3.5%の範囲に限定することが好ましい。なお、より好ましくは0.30～2.0%である。

[0030]

Ti : 0.01～0.20%、Nb : 0.01～0.20%、Zr : 0.01～0.20%のうちから選ばれた1種または2種以上

Ti、Nb、Zrはいずれも、Crに比べ炭化物形成傾向が強い元素であり、冷却時に粒界にCr炭化物が析出することを抑制する作用を有し、必要に応じて選択して1種または2種以上を含有できる。このような効果を得るためには、Ti : 0.01%以上、Nb : 0.01%以上、Zr : 0.01%以上、をそれぞれ含有することが望ましいが、Ti : 0.20%、Nb : 0.20%、Zr : 0.20%、をそれぞれ超えて含有すると、溶接性、靱性が低下する。このため、含有する場合には、それぞれ、Ti : 0.01～0.20%、Nb : 0.01～0.20%、Zr : 0.01～0.20%の範囲に限定することが好ましい。なお、より好ましくはTi : 0.020～0.10%、Nb : 0.020～0.10%、Zr : 0.020～0.10%である。

[0031]

Ca : 0.0005～0.0100%、REM : 0.0005～0.0100%のうちから選ばれた1種または2種

Ca、REMはいずれも、介在物の形態制御を介して、熱間加工性、連続鋳造時の製造安定性を向上させる元素であり、必要に応じて選択して含有できる。このような効果を得るためには、それぞれCa : 0.0005%以上、REM : 0.0005%以上含有することが望ましいが、それぞれ、Ca : 0.0100%、REM : 0.0100%を超える含有は、介在物量の増加を招き、鋼の清浄度を低下させる。このため、含有する場合には、Ca : 0.0005～0.0100%、REM : 0.0005～0.0100%の範囲にそれぞれ限定することが好ましい。なお、より好ましくはCa : 0.0010～0.0050%、REM : 0.0010～0.0050%である。

[0032]

本発明では、上記した成分の範囲で、かつ次(1)式

$$P_1 = \text{Cr} + \text{Mo} + 0.4\text{W} + 0.3\text{Si} - 43.5\text{C} - 0.4\text{Mn} - \text{Ni} - 0.3\text{Cu} - 9\text{N} \cdots (1)$$

(ここで、Cr、Mo、W、Si、C、Mn、Ni、Cu、N：各元素の含有量 (mass%) )

で定義される  $P_1$  が 11.5 以上 13.3 以下、かつ次 (2) 式

$$P_2 = (0.5\text{Cr} + 5.0) - P_1 \cdots (2)$$

(ここで、Cr：Cr の含有量 (質量%) )

で定義される  $P_2$  が 0 以上を満足するように、各成分の含有量を調整する。

[0033]

$P_1$  は、熱間加工性、さらには耐粒界応力腐食割れ性を評価する指数であり、本発明では、 $P_1$  が 11.5~13.3 の範囲を満足するように、各元素の含有量を上記した範囲内で調整する。 $P_1$  が、11.5 未満では、熱間加工性が不足し、継目無鋼管の製造に必要な熱間加工性を確保できず、継目無鋼管の製造が困難となる。一方、 $P_1$  が、13.3 を超えて大きくなると、上記したように、耐粒界応力腐食割れ性が低下する。同様に、 $P_2$  が 0 を下回ると耐粒界応力腐食割れ性が低下する。このようなことから、各元素の含有量を上記した範囲内で、かつ  $P_1$  : 11.5~13.3、 $P_2$  : 0 以上を満足するように、調整することとした。

[0034]

上記した成分以外の残部は、Fe および不可避的不純物からなる。不可避的不純物としては、O : 0.010% 以下が許容できる。

本発明鋼管は、上記した組成を有し、さらにマルテンサイト相をベース相 (base phase) として、体積率で 10~35% のフェライト相と、体積率で 30% 以下のオーステナイト相からなる組織を有する。なお、マルテンサイト相には、焼戻マルテンサイト相 (tempered martensite phase) も含まれるものとする。マルテンサイト相は、所望の強度を確保するために、体積率で 40% 以上含有することが好ましい。また、フェライト相は、軟質で加工性 (workability) を向上させる組織であり、加工性を向上させるという観点からは、体積率で 10% 以上含有することが好ましい。一方、35% を超えて含有すると、所望の高強度 (X65) が確保できなくなる。また、オーステナイト相は、靱性を向上させる組織である。靱性を確保する観点

から15%以上が、好ましい。しかし、オーステナイト相が、30%を超えて多くなると強度確保が難しくなる。

[0035]

なお、オーステナイト相は、焼入れ処理時に全てがマルテンサイト相に変態せず、一部残存する場合と、焼戻処理時にマルテンサイト相やフェライト相の一部が逆変態(reverse transformation)して安定化し、冷却後もオーステナイト相として残る場合がある。

なお、上記した組成と、上記した組織を有する本発明鋼管では、溶接部が形成された場合に、溶接時に1300℃以上のフェライト単相温度域に加熱され、冷却された溶接熱影響部が、旧フェライト粒界(prior-ferrite grain boundaries)の全長に対する比率で、旧フェライト粒界の50%以上がマルテンサイト相で占有された組織となる。これにより、粗大な旧フェライト粒の粒界にCr炭化物の析出を回避でき、粒界応力腐食割れの発生が抑制され、溶接熱影響部の耐粒界応力腐食割れ性が改善される。

[0036]

つぎに、本発明鋼管の好ましい製造方法について継目無鋼管を例として説明する。

まず、上記した組成を有する溶鋼(molten steel)を、転炉(converter)、電気炉(electric furnace)、真空溶解炉(vacuum melting furnace)等の常用の溶製方法で溶製し、連続鑄造法(continuous casting method)、造塊一分塊圧延方法(slabbing mill method for rolling an ingot)等の常用の方法でビレット(billet)等の鋼素材とすることが好ましい。ついで、これら鋼素材を加熱し、通常のマンネスマン-プラグミル方式(Mannesmann-plug mill method)、あるいはマンネスマン-マンドレルミル方式(Mannesmann-mandrel mill method)の製造工程を用いて熱間圧延(hot rolling)し、造管して所望の寸法の継目無鋼管とする。造管後の継目無鋼管は、空冷(air-cooling rate)以上、好ましくは800~500℃での平均で0.5℃/s以上の冷却速度で室温まで冷却する加速冷却(accelerated

cooling)を施すことが好ましい。これにより、本発明の組成範囲内の組成を有する鋼管であれば、上記したようなマルテンサイト相をベースとする組織とすることができる。冷却速度が $0.5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 未満では、上記したようなマルテンサイト相をベースとする組織とすることができなくなる。ここで、マルテンサイト相をベースとする組織とは、マルテンサイト相が、最も体積率が大きい組織であるか、あるいは、最も体積率の大きい別の組織の体積率とほぼ同等の体積率を有していることを意味する。

[0037]

なお、上記した圧延後の加速冷却に代えて、再加熱し、焼入れ処理(quenching)と焼戻処理(tempering)を行ってもよい。焼入れ処理としては、 $800^{\circ}\text{C}$ 以上に再加熱し、その温度に10min以上保持したのち、空冷以上または $800\sim 500^{\circ}\text{C}$ での平均で $0.5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上の冷却速度で $100^{\circ}\text{C}$ 以下まで冷却する処理とすることが好ましい。再加熱温度が $800^{\circ}\text{C}$ 未満では、所望のマルテンサイト相をベースとする組織を確保できなくなる。

[0038]

焼戻処理としては、焼入れ処理後に、 $500^{\circ}\text{C}$ 以上、 $700^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは $500^{\circ}\text{C}$ 以上 $680^{\circ}\text{C}$ 以下の温度に加熱し、所定時間保持後、空冷する処理とすることが好ましい。これにより、所望の高強度と、所望の高靱性、所望の優れた耐食性を兼備させることができる。

ここまでは、継目無鋼管を例として、説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。上記した組成を有する鋼管素材(鋼板)をもちいて、通常の工程で、電縫鋼管、UOE鋼管を製造し、ラインパイプ用鋼管とすることもできる。なお、電縫鋼管、UOE鋼管についても、上記した焼入れ-焼戻処理を施し、上記した組織を有する鋼管とすることが好ましい。

[0039]

また、上記した本発明鋼管を溶接接合して、溶接構造物(鋼管構造物)とすることができる。なお、本発明鋼管の溶接接合は、本発明鋼管と他種の鋼管との溶

接合する場合をも含むものとする。本発明鋼管を溶接接合してなる、これら溶接構造物では、溶接時に好ましくは、1300℃以上のフェライト単相温度域に加熱され、冷却された溶接熱影響部が、旧フェライト粒界の全長に対する比率で、旧フェライト粒界の50%以上がマルテンサイト相および/またはオーステナイト相で占有された組織となる溶接部を有することになる。これにより、粒界応力腐食割れが抑制されて、溶接後熱処理を行なうことなく、溶接熱影響部の耐粒界応力腐食割れ性が改善される。

[0040]

以下、さらに実施例に基づいて、本発明を説明する。

[実施例]

[0041]

表1に示す組成の溶鋼を真空溶解炉(vacuum melting furnace)で溶製し脱ガス後、100kgf 鋼塊に铸造し、熱間鍛造(hot forging)により、所定寸法の鋼管素材とした。これら鋼管素材を加熱し、モデルシームレス圧延機(model seamless mill) (小型の実験用シームレス圧延機)を用いた熱間加工により造管して、継目無鋼管(外径72mmφ×肉厚5.5mm)とした。

得られた継目無鋼管について、造管後の冷却のままで、内外表面の割れ発生の有無を目視で調査し、熱間加工性を評価した。なお、管長手方向端面に、長さ5m以上の割れが認められる場合には「割れ有り：×」とし、それ以外を「割れ無し：○」とした。

[0042]

ついで、得られた継目無鋼管から、試験材(鋼管)を採取し、該試験材(鋼管)に表2に示す条件で焼入れ処理、焼戻処理を施した。

焼入れ処理および焼戻処理を施された試験材(鋼管)から、試験片を採取し、組織観察(microstructure observation)、引張試験(tensile test)、衝撃試験(impact test)、腐食試験(corrosion test)、硫化物応力腐食割れ試験、U曲げ応力腐食割れ試験を実施した。試験方法は次のとおりとした。

### (1) 組織観察

得られた試験材（鋼管）から、組織観察用試験片を採取した。組織観察用試験片を研磨、腐食後、光学顕微鏡（optical microscope）（倍率（magnification ratio）：1000倍）を用いて観察し、撮像して、組織を同定し、画像解析装置（image analyzer）を利用して、母材（base metal）における各相の組織分率を求めた。なお、 $\gamma$ 量は、X線回折法（X-ray diffraction method）を用いて測定した。

### (2) 引張試験

得られた試験材（鋼管）から、管軸方向が引張方向となるように、API 弧状引張試験片（Arc-shaped pieces for a tensile test specified in the API standards）を採取し、引張試験を実施して、引張特性（降伏強さYS、引張強さTS）を求め、母材強度を評価した。

### (3) 衝撃試験

得られた試験材（鋼管）から、JIS Z 2242の規定に準拠して、Vノッチ試験片（5.0mm厚）を採取し、シャルピー衝撃試験（Charpy impact test）を実施し、 $-40^{\circ}\text{C}$ における吸収エネルギー $vE_{-40}$ （ $\text{J}/\text{cm}^2$ ）を求め、母材靱性を評価した。

### (4) 腐食試験

得られた試験材（鋼管）から、機械加工により、厚さ3mm×幅25mm×長さ50mmの腐食試験片を採取して、腐食試験を実施し、耐食性（耐炭酸ガス腐食性、耐孔食性）を評価した。腐食試験は、3.0MPaの炭酸ガスを飽和させた $150^{\circ}\text{C}$ の200 g/liter NaCl水溶液をオートクレーブ（autoclave）中に保持し、該水溶液中に腐食試験片を浸漬し、30日間保持した。腐食試験終了後、試験片の重量を測定し、腐食試験前後の重量変化（重量減）から腐食速度を算出し、耐 $\text{CO}_2$ 腐食性を評価した。また、腐食試験後に、腐食試験片を10倍のルーペ（loupe）を利用して、試験片表面の孔食発生の有無を観察した。孔食が発生している場合には×、発生していない場合には○として評価した。

### (5) 硫化物応力腐食割れ（SSC）試験

得られた試験材（鋼管）から、4点曲げ試験片(four-point bending test)（大きさ：厚さ4mm×幅15mm×長さ115mm）を採取し、EFC（European Federation of Corrosion）No.17に準拠した4点曲げ試験を実施し、耐硫化物応力腐食割れ性（耐SSC性）を評価した。使用した試験液は、50 g/literNaCl+NaHCO<sub>3</sub>液（pH：4.5）とし、1vol% H<sub>2</sub>S+99vol% CO<sub>2</sub>混合液を流しながら試験を行い、破断の有無を調査した。なお、付加応力は母材のYS（降伏強さ）とし、試験期間は720hour（以降、hと略す）とした。破断したものを×、破断しなかったものを○として評価した。

#### （6）U曲げ応力腐食割れ試験

得られた試験材（鋼管）から、大きさ：厚さ4mm×幅15mm×長さ115mmの試験片素材を採取し、素材中央部に、図1に示す条件の溶接熱サイクルを付与した。なお、図1に示す条件の溶接熱サイクル付与後の試験片から組織観察用試験片を採取し、研磨し、腐食して溶接熱サイクル付与後の組織を観察した。旧 $\alpha$ 粒界からの変態生成物（マルテンサイト相および／またはオーステナイト相）の有無を調査し、旧 $\alpha$ 粒界が変態生成物（マルテンサイト相および／またはオーステナイト相）に占有された旧 $\alpha$ 粒界の長さを測定し、旧 $\alpha$ 粒界全長に対する占有率を算出した。

[0043]

さらに、得られた溶接熱サイクル付与済みの試験片素材の中央部から、厚さ2mm×幅15mm×長さ75mmの試験片を切り出し、図2に示す治具を用いて、U曲げ応力腐食割れ試験を実施した。U曲げ応力腐食割れ試験は、図2に示す治具を用いて、試験片を、内半径：8.0mmでU字型に曲げ、腐食液に浸漬する試験とした。使用した腐食液は、以下の2種類を用いた。

①液温：100°C、CO<sub>2</sub>圧：0.1MPa、pH：2.0の50 g/literNaCl液。

②液温：150°C、CO<sub>2</sub>圧：0.1MPa、pH：2.0の200 g/liter NaCl液。

なお、試験期間は168hとした。

[0044]

試験後、試験片断面について、100倍の光学顕微鏡で観察し、割れの有無を調査し、溶接熱影響部の耐粒界応力腐食割れ性（溶接熱影響部耐IGSCC性）を評価した。割れがある場合を×、割れない場合を○とした。

得られた結果を表3に示す。

[0045]

本発明例（管 No. 1～19）はいずれも、熱間加工性に優れ、YS：450以上の高強度と、 $vE_{40}$ ：50 J/cm<sup>2</sup>以上の高靱性と、腐食速度；0.10mm/y以下の高耐食性とを有し、硫化物応力腐食割れの発生もなく、1300℃以上に加熱される溶接熱影響部における、粒界応力腐食割れの発生もなく、溶接熱影響部の耐粒界応力腐食割れ性に優れた鋼管となっている。

本発明の範囲を外れる比較例（管 No. 20～30）は、熱間加工性が低下しているか、靱性が低下しているか、耐食性が低下しているか、耐硫化物応力割れ性が低下しているか、あるいは溶接熱影響部の耐IGSCC性が低下している。

具体的には、管 No. 20～23は、P2が本発明の範囲から外れているので、溶接熱影響部の耐粒界応力腐食割れ性が、低下している。

管 No. 24および25は、P1が本発明の範囲から外れているので、熱間加工性が低下している。

管 No. 26は、Cの範囲が、本発明の上限値を超えているので、靱性が低下している。

管 No. 28～30は、それぞれ特許文献1の実施例のF鋼、K鋼、M鋼に相当するが、Crの範囲が、本発明の下限値未満で、Niの範囲が、本発明の上限値を超え、さらに、P1が、本発明の下限値未満なので、フェライト相の組織分率は、0%であり、溶接熱影響部の耐粒界応力腐食割れ性は、より厳しい腐食液②の場合に、溶接熱影響部の耐粒界応力腐食割れ性が、低下している。

[0046]

[表 1 - 1]

表 1 - 1

| No. | 化学組成(mass%) |      |      |       |       |       |      |     |     |      |      |       |          |            |       | P <sub>1</sub> | P <sub>2</sub> | 備考   |
|-----|-------------|------|------|-------|-------|-------|------|-----|-----|------|------|-------|----------|------------|-------|----------------|----------------|------|
|     | C           | Si   | Mn   | P     | S     | Al    | Cr   | Ni  | Mo  | Cu   | W    | V     | Ti,Nb,Zr | Ca,REM     | N     |                |                |      |
| A   | 0.009       | 0.20 | 0.55 | 0.014 | 0.001 | 0.015 | 14.8 | 4.5 | 2.0 |      |      | 0.021 |          |            | 0.011 | 11.65          | 0.75           | 本発明例 |
| B   | 0.006       | 0.15 | 0.45 | 0.012 | 0.001 | 0.021 | 14.5 | 4.2 | 1.8 |      |      | 0.021 |          |            | 0.009 | 11.62          | 0.63           | 本発明例 |
| C   | 0.008       | 0.34 | 0.53 | 0.011 | 0.002 | 0.028 | 14.4 | 4.4 | 2.2 |      |      | 0.031 |          |            | 0.009 | 11.66          | 0.54           | 本発明例 |
| D   | 0.010       | 0.20 | 0.68 | 0.013 | 0.002 | 0.017 | 14.2 | 4.6 | 3.2 | 1.04 |      | 0.015 |          |            | 0.009 | 11.76          | 0.34           | 本発明例 |
| E   | 0.010       | 0.21 | 1.21 | 0.009 | 0.002 | 0.030 | 14.0 | 4.4 | 2.8 |      | 1.06 | 0.032 |          |            | 0.010 | 11.88          | 0.12           | 本発明例 |
| F   | 0.010       | 0.19 | 1.30 | 0.014 | 0.002 | 0.018 | 13.5 | 3.2 | 2.1 | 1.21 | 1.53 | 0.028 |          |            | 0.011 | 11.65          | 0.10           | 本発明例 |
| G   | 0.009       | 0.35 | 0.54 | 0.008 | 0.001 | 0.029 | 14.8 | 4.3 | 2.0 |      |      | 0.024 | Ti/0.085 |            | 0.012 | 11.89          | 0.51           | 本発明例 |
| H   | 0.009       | 0.42 | 0.19 | 0.016 | 0.002 | 0.026 | 14.0 | 4.6 | 2.6 |      |      | 0.031 | Nb/0.048 |            | 0.008 | 11.59          | 0.41           | 本発明例 |
| I   | 0.009       | 0.41 | 0.42 | 0.012 | 0.002 | 0.022 | 14.5 | 4.5 | 2.0 | 1.02 | 1.03 | 0.045 | Zr/0.045 |            | 0.011 | 11.57          | 0.68           | 本発明例 |
| J   | 0.010       | 0.16 | 0.54 | 0.012 | 0.001 | 0.015 | 14.2 | 4.2 | 2.3 |      |      | 0.020 |          | Ca/0.0023  | 0.012 | 11.59          | 0.51           | 本発明例 |
| K   | 0.009       | 0.20 | 0.49 | 0.011 | 0.001 | 0.027 | 13.5 | 3.1 | 1.9 |      |      | 0.016 |          | REM/0.0044 | 0.009 | 11.69          | 0.06           | 本発明例 |
| L   | 0.012       | 0.21 | 0.89 | 0.014 | 0.002 | 0.020 | 13.4 | 2.4 | 2.5 | 3.2  |      | 0.045 |          | Ca/0.0046  | 0.012 | 11.62          | 0.08           | 本発明例 |
| M   | 0.006       | 0.19 | 0.61 | 0.008 | 0.002 | 0.015 | 14.7 | 4.6 | 2.0 |      | 1.15 | 0.023 | Ti/0.098 | Ca/0.0034  | 0.012 | 12.00          | 0.35           | 本発明例 |
| N   | 0.010       | 0.21 | 0.53 | 0.013 | 0.001 | 0.020 | 14.8 | 3.4 | 2.1 |      |      | 0.041 |          |            | 0.011 | 12.82          | -0.42          | 比較例  |
| O   | 0.009       | 0.32 | 0.40 | 0.011 | 0.001 | 0.030 | 14.0 | 3.1 | 2.0 |      |      | 0.020 |          |            | 0.010 | 12.35          | -0.35          | 比較例  |

[0047]

[表 1 - 2]

表 1 - 2

| No. | 化学組成(mass%) |      |      |       |       |       |      |     |     |     |      |       |                                    |           | P <sub>1</sub> | P <sub>2</sub> | 備考    |                           |
|-----|-------------|------|------|-------|-------|-------|------|-----|-----|-----|------|-------|------------------------------------|-----------|----------------|----------------|-------|---------------------------|
|     | C           | Si   | Mn   | P     | S     | Al    | Cr   | Ni  | Mo  | Cu  | W    | V     | Ti,Nb,Zr                           | Ca,REM    |                |                |       | N                         |
| P   | 0.010       | 0.15 | 0.40 | 0.013 | 0.002 | 0.020 | 14.0 | 3.0 | 2.1 |     | 0.65 | 0.026 | Nb/0.035                           |           | 0.010          | 12.72          | -0.72 | 比較例                       |
| Q   | 0.012       | 0.15 | 1.23 | 0.017 | 0.002 | 0.034 | 13.6 | 2.6 | 2.1 |     |      | 0.027 |                                    |           | 0.012          | 12.02          | -0.22 | 比較例                       |
| R   | 0.010       | 0.25 | 1.27 | 0.013 | 0.002 | 0.031 | 14.2 | 4.2 | 2.0 |     |      | 0.022 |                                    |           | 0.012          | 11.02          | 1.08  | 比較例                       |
| S   | 0.010       | 0.26 | 1.23 | 0.009 | 0.001 | 0.033 | 13.6 | 3.2 | 2.1 | 1.5 |      | 0.019 |                                    |           | 0.012          | 11.09          | 0.71  | 比較例                       |
| T   | 0.025       | 0.20 | 0.58 | 0.012 | 0.001 | 0.020 | 14.8 | 3.8 | 2.2 |     |      | 0.022 |                                    |           | 0.011          | 11.84          | 0.56  | 比較例                       |
| U   | 0.009       | 0.20 | 0.45 | 0.012 | 0.001 | 0.022 | 14.8 | 3.7 | 1.2 |     |      | 0.021 |                                    |           | 0.011          | 11.69          | 0.71  | 比較例                       |
| V   | 0.0068      | 0.24 | 0.61 | 0.017 | 0.002 | 0.018 | 12.6 | 6.1 | 2.3 |     |      | 0.051 | Ti/0.072                           | Ca/0.0022 | 0.0078         | 8.26           | 3.04  | 比較例<br>(特許文<br>献1:F鋼)     |
| W   | 0.0083      | 0.49 | 1.18 | 0.019 | 0.002 | 0.029 | 12.9 | 6.5 | 2.1 |     |      | 0.051 | Ti/0.065,<br>Nb/0.031,<br>Zr/0.026 | Ca/0.0010 | 0.0082         | 7.74           | 3.71  | 比較例<br>(特許文<br>献1:K<br>鋼) |
| X   | 0.0085      | 0.13 | 0.46 | 0.015 | 0.001 | 0.031 | 12.5 | 5.6 | 2.6 |     |      | 0.064 | Ti/0.059,<br>Nb/0.021,<br>Zr/0.026 | Ca/0.0018 | 0.0062         | 8.93           | 2.32  | 比較例<br>(特許文<br>献1:M<br>鋼) |

[0048] [表 2]

表2

| 管No. | 鋼No. | 熱間圧延後冷却 |            | 焼入れ処理     |           |            | 焼戻し処理     | 備考                    |
|------|------|---------|------------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------------------|
|      |      | 冷却方法    | 冷却速度(°C/s) | 焼入れ温度(°C) | 保持時間(min) | 冷却速度(°C/s) | 焼戻し温度(°C) |                       |
| 1    | A    | 空冷      | 3.3        | 900       | 20        | 3.3        | 600       | 本発明例                  |
| 2    | A    | 空冷      | 3.3        | 900       | 20        | 3.3        | 620       | 本発明例                  |
| 3    | A    | 空冷      | 3.3        | 900       | 20        | 3.3        | 640       | 本発明例                  |
| 4    | B    | 空冷      | 3.3        | 900       | 20        | 3.3        | 600       | 本発明例                  |
| 5    | B    | 空冷      | 3.3        | 900       | 20        | 3.3        | 620       | 本発明例                  |
| 6    | B    | 空冷      | 3.3        | 900       | 20        | 3.3        | 640       | 本発明例                  |
| 7    | C    | 空冷      | 3.3        | 900       | 20        | 3.3        | 600       | 本発明例                  |
| 8    | C    | 空冷      | 3.3        | 900       | 20        | 3.3        | 620       | 本発明例                  |
| 9    | C    | 空冷      | 3.3        | 900       | 20        | 3.3        | 640       | 本発明例                  |
| 10   | D    | 空冷      | 3.3        | 900       | 20        | 3.3        | 620       | 本発明例                  |
| 11   | E    | 空冷      | 3.3        | 900       | 20        | 3.3        | 620       | 本発明例                  |
| 12   | F    | 空冷      | 3.3        | 930       | 20        | 3.3        | 620       | 本発明例                  |
| 13   | G    | 空冷      | 3.3        | 900       | 20        | 3.3        | 620       | 本発明例                  |
| 14   | H    | 空冷      | 3.3        | 900       | 20        | 3.3        | 620       | 本発明例                  |
| 15   | I    | 空冷      | 3.3        | 900       | 20        | 3.3        | 620       | 本発明例                  |
| 16   | J    | 空冷      | 3.3        | 900       | 20        | 50         | 620       | 本発明例                  |
| 17   | K    | 空冷      | 3.3        | 930       | 20        | 50         | 650       | 本発明例                  |
| 18   | L    | 空冷      | 3.3        | 930       | 20        | 3.3        | 650       | 本発明例                  |
| 19   | M    | 空冷      | 3.3        | 900       | 20        | 3.3        | 620       | 本発明例                  |
| 20   | N    | 空冷      | 3.3        | 930       | 20        | 3.3        | 650       | 比較例                   |
| 21   | O    | 空冷      | 3.3        | 930       | 20        | 3.3        | 650       | 比較例                   |
| 22   | P    | 空冷      | 3.3        | 930       | 20        | 3.3        | 650       | 比較例                   |
| 23   | Q    | 空冷      | 3.3        | 930       | 20        | 3.3        | 650       | 比較例                   |
| 24   | R    | 空冷      | 3.3        | 900       | 20        | 3.3        | 620       | 比較例                   |
| 25   | S    | 空冷      | 3.3        | 930       | 20        | 3.3        | 620       | 比較例                   |
| 26   | T    | 空冷      | 3.3        | 900       | 20        | 3.3        | 620       | 比較例                   |
| 27   | U    | 空冷      | 3.3        | 900       | 20        | 3.3        | 650       | 比較例                   |
| 28   | V    | 空冷      | 3.3        | 900       | 20        | 3.3        | 620       | 比較例<br>(特許文献<br>1:F鋼) |
| 29   | W    | 空冷      | 3.3        | 900       | 20        | 3.3        | 620       | 比較例<br>(特許文献<br>1:K鋼) |
| 30   | X    | 空冷      | 3.3        | 900       | 20        | 3.3        | 620       | 比較例(特<br>許文献1:<br>M鋼) |



[0050] [表 3-2]

表3-2

| 管 No. | 鋼 No. | P1    | P2    | 熱間加工性 | 母材組織分率 (%)*) |    |    | 引張特性     |          | 韌性<br>vE-40<br>(J/cm <sup>2</sup> ) | 耐CO <sub>2</sub> 腐食性 |       | 耐SSC性 | HAZ耐IGSCC性 |            |         | 備考                    |
|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|----|----|----------|----------|-------------------------------------|----------------------|-------|-------|------------|------------|---------|-----------------------|
|       |       |       |       |       | M            | F  | γ  | YS (MPa) | TS (MPa) |                                     | 腐食速度 (mm/y)          | 孔食の有無 |       | 割れの有無      | 粒界占有率 (**) | 割れの有無 ① |                       |
| 19    | M     | 12.00 | 0.35  | ○     | 55           | 27 | 18 | 606      | 789      | 205                                 | 0.06                 | ○     | ○     | 99         | ○          | ○       | 本発明例                  |
| 20    | N     | 12.82 | -0.42 | ○     | 65           | 20 | 15 | 561      | 739      | 131                                 | 0.07                 | ○     | ×     | 59         | ×          | ×       | 比較例                   |
| 21    | O     | 12.35 | -0.35 | ○     | 65           | 20 | 15 | 594      | 787      | 118                                 | 0.07                 | ○     | ×     | 69         | ×          | ×       | 比較例                   |
| 22    | P     | 12.72 | -0.72 | ○     | 63           | 25 | 12 | 583      | 801      | 111                                 | 0.07                 | ○     | ×     | 71         | ×          | ×       | 比較例                   |
| 23    | Q     | 12.02 | -0.22 | ○     | 77           | 16 | 7  | 590      | 800      | 75                                  | 0.09                 | ○     | ×     | 84         | ×          | ×       | 比較例                   |
| 24    | R     | 11.02 | 1.08  | ×     | 56           | 26 | 18 | 592      | 799      | 119                                 | 0.08                 | ○     | ○     | 100        | ○          | ○       | 比較例                   |
| 25    | S     | 11.09 | 0.71  | ×     | 61           | 27 | 12 | 616      | 795      | 100                                 | 0.09                 | ○     | ○     | 100        | ○          | ○       | 比較例                   |
| 26    | T     | 11.84 | 0.56  | ○     | 55           | 31 | 14 | 598      | 790      | 32                                  | 0.06                 | ○     | ○     | 87         | ○          | ○       | 比較例                   |
| 27    | U     | 11.69 | 0.71  | ○     | 56           | 27 | 17 | 580      | 774      | 117                                 | 0.07                 | ×     | ○     | 97         | ○          | ○       | 比較例                   |
| 28    | V     | 8.26  | 3.04  | ○     | 83           | 0  | 17 | 608      | 770      | 204                                 | 0.048                | ○     | ×     | -          | ○          | ×       | 比較例<br>(特許文献<br>1:F鋼) |
| 29    | W     | 7.74  | 3.71  | ○     | 86           | 0  | 14 | 619      | 814      | 219                                 | 0.060                | ○     | ×     | -          | ○          | ×       | 比較例<br>(特許文献<br>1:K鋼) |
| 30    | X     | 8.93  | 2.32  | ○     | 88           | 0  | 12 | 639      | 864      | 250                                 | 0.092                | ○     | ×     | -          | ○          | ×       | 比較例(特<br>許文献1:<br>M鋼) |

\*) F:フェライト、M:マルテンサイト、γ:オーステナイト  
 \*\*) 旧フェライト粒界の全長に対する、旧フェライト粒界がマルテンサイト相あるいはオーステナイト相で占有された長さの%  
 耐IGSCC性① NaCl:50g/liter、100°C、CO<sub>2</sub>圧:0.1MPa、pH:2.0  
 耐IGSCC性② NaCl:200g/liter、100°C、CO<sub>2</sub>圧:0.1MPa、pH:2.0

## 請求の範囲

## [請求項 1]

mass%で、

C : 0.001~0.015%、 Si : 0.05~0.50%、  
 Mn : 0.10~2.0%、 P : 0.020%以下、  
 S : 0.010%以下、 Al : 0.001~0.10%、  
 Cr : 13%以上 15%未満、 Ni : 2.0~5.0%、  
 Mo : 1.5~3.5%、 V : 0.001~0.20%、  
 N : 0.015%以下

を、下記(1)式で定義される $P_1$ が11.5~13.3、下記(2)式で定義される $P_2$ が0以上を満足するように含み、残部Feおよび不可避的不純物からなる組成を有し、溶接時に1300℃以上のフェライト単相温度域に加熱され、冷却された溶接熱影響部が、旧フェライト粒界の全長に対する比率で、旧フェライト粒界の50%以上がマルテンサイト相で占有された組織となるラインパイプ用Cr含有鋼管。

## 記

$$P_1 = Cr + Mo + 0.4W + 0.3Si - 43.5C - 0.4Mn - Ni - 0.3Cu - 9N \cdots (1)$$

$$P_2 = (0.5Cr + 5.0) - P_1 \cdots (2)$$

ここで、Cr、Mo、W、Si、C、Mn、Ni、Cu、N：各元素の含有量 (mass%)

## [請求項 2]

前記組成に加えてさらに、mass%で、Cu : 0.01~3.5%、W : 0.01~3.5%のうちから選ばれた1種または2種を含有する組成とする請求項1に記載のラインパイプ用Cr含有鋼管。

## [請求項 3]

前記組成に加えてさらに、mass%で、Ti : 0.01~0.20%、Nb : 0.01~0.20%、Zr : 0.01~0.20%のうちから選ばれた1種または2種以上を含有する組成とする請求項1または2に記載のラインパイプ用Cr含有鋼管。

## [請求項 4]

前記組成に加えてさらに、mass%で、Ca：0.0005～0.0100%、REM：0.0005～0.0100%のうちから選ばれた1種または2種を含有する組成とする請求項1ないし3のいずれかに記載のラインパイプ用Cr含有鋼管。

図 1

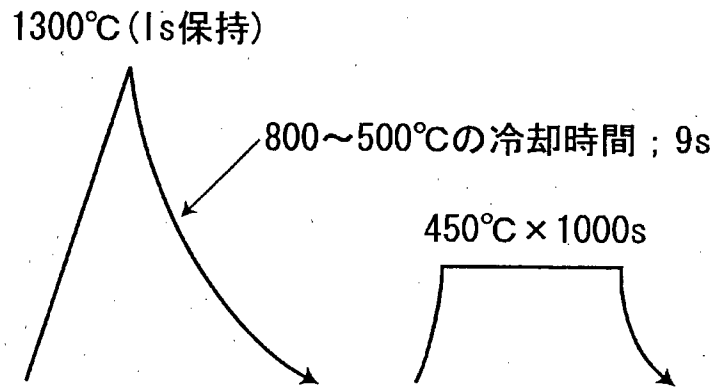
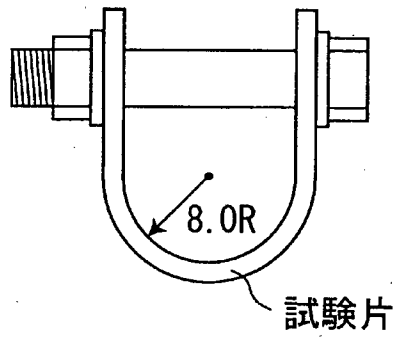


図 2



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/061699

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C22C38/00(2006.01) i, C22C38/58(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)

C22C38/00, C22C38/58

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 | 1996-2012 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2012 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2012 |

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<br>A    | JP 2011-241477 A (JFE Steel Corp.),<br>01 December 2011 (01.12.2011),<br>claims; paragraphs [0045] to [0049]<br>& WO 2011/132765 A1  | 1<br>2-4              |
| X<br>A    | JP 2005-336599 A (JFE Steel Corp.),<br>08 December 2005 (08.12.2005),<br>claims; tables 1, 5<br>& WO 2005/042793 A1 & US 2007/0074793 A1<br>& EP 1683885 A1 & CN 1875121 A | 1<br>2-4              |
| A         | JP 2002-161312 A (NKK Corp.),<br>04 June 2002 (04.06.2002),<br>claims; paragraph [0023]; tables 1, 2<br>(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  
31 July, 2012 (31.07.12)

Date of mailing of the international search report  
14 August, 2012 (14.08.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/061699

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                     | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP 2001-158945 A (NKK Corp.),<br>12 June 2001 (12.06.2001),<br>claims; paragraph [0024]; tables 1, 2<br>(Family: none) | 1-4                   |
| A         | JP 2000-226614 A (NKK Corp.),<br>15 August 2000 (15.08.2000),<br>claims; table 1<br>(Family: none)                     | 1-4                   |

|   |  |                |
|---|--|----------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))<br>Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, C22C38/58(2006.01)i   |  |                |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))<br>Int.Cl. C22C38/00, C22C38/58   |  |                |
| 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<br>日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2012年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2012年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2012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<br>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<br>請求項の番号 |
| X<br>A  | JP 2011-241477 A (J F E スチール株式会社) 2011. 12. 01,<br>【特許請求の範囲】 , 【0045】 - 【0049】<br>& WO 2011/132765 A1  | 1<br>2-4       |
| X<br>A  | JP 2005-336599 A (J F E スチール株式会社) 2005. 12. 08,<br>【特許請求の範囲】 , 【表 1】 , 【表 5】<br>& WO 2005/042793 A1 & US 2007/0074793 A1 & EP 1683885 A1<br>& CN 1875121 A | 1<br>2-4       |
| <input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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<br>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの<br>「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<br>「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)<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献<br>「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<br>「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<br>「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<br>「&」 同一パテントファミリー文献 |  |                |
| 国際調査を完了した日<br>31. 07. 2012  | 国際調査報告の発送日<br>14. 08. 2012   |                |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/J P)<br>郵便番号100-8915<br>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)<br>田口 裕健<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3435   | 4 K 4663       |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                |
|-----------------------|---|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2002-161312 A (日本鋼管株式会社) 2002. 06. 04,<br>【特許請求の範囲】 , 【0023】 , 【表 1】 , 【表 2】 (ファミリーなし) | 1-4            |
| A                     | JP 2001-158945 A (日本鋼管株式会社) 2001. 06. 12,<br>【特許請求の範囲】 , 【0024】 , 【表 1】 , 【表 2】 (ファミリーなし) | 1-4            |
| A                     | JP 2000-226614 A (日本鋼管株式会社) 2000. 08. 15,<br>【特許請求の範囲】 , 【表 1】 (ファミリーなし)                  | 1-4            |