

(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
2022年9月22日(22.09.2022)



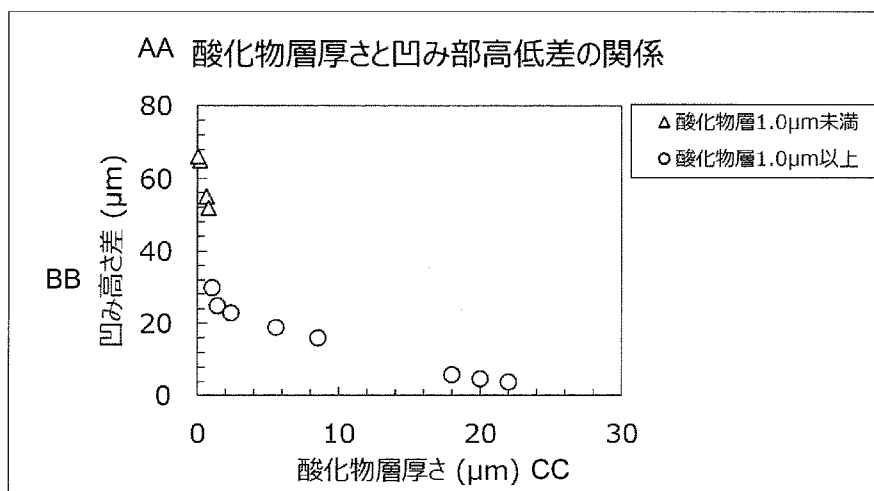
(10) 国際公開番号

WO 2022/196196 A1

- (51) 国際特許分類:
C21D 7/10 (2006.01) C22C 38/58 (2006.01)
C21D 9/08 (2006.01) C22C 38/60 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/005176
- (22) 国際出願日: 2022年2月9日(09.02.2022)
- (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 2021-043498 2021年3月17日(17.03.2021) 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: 佐々木 俊輔(SASAKI Shunsuke); 〒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). 後藤 城吾(GOTO Seigo); 〒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). 柚賀 正雄(YUGA Masao); 〒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). 勝村 龍郎(KATSUMURA Tatsuro); 〒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). 木

(54) Title: DUPLEX STAINLESS STEEL PIPE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 二相ステンレス鋼管およびその製造方法



AA Relationship between oxide layer thickness and height difference of recess part
BB Recess height difference
CC Oxide layer thickness
DD Oxide layer below 1 μm
EE Oxide layer of 1 μm and above

(57) Abstract: Provided are a high-strength duplex stainless steel pipe having an excellent wear resistance or dent resistance on the inner and outer surfaces of a steel pipe, and a method for manufacturing the same. The present invention has a component composition containing, by mass, 0.005 to 0.150% of C, 1.0% or less of Si, 10.0% or less of Mn, 11.5 to 35.0% of Cr, 0.5 to 15.0% of Ni, 0.5 to 6.0% of Mo, and less than 0.400% of N, with the remainder made up by Fe and unavoidable impurities, and has a steel structure having a ferrite phase and an austenite phase. The pipe axial direction

WO 2022/196196 A1

島 秀夫(KIJIMA Hideo); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号JFEスチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP).

(74) 代理人:熊坂 晃, 外(KUMASAKA Akira et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目7番1号JFEテクノロジー株式会社知的財産事業部内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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))

tensile yield strength is 689 MPa or above, and the present invention has, on the steel pipe outer surface and the steel pipe inner surface, an oxide layer having a thickness of 1.0 μm or above.

(57) 要約: 高強度を有するとともに、鋼管内外表面の耐摩耗性や耐凹み性に優れる二相ステンレス鋼管およびその製造方法を提供する。質量%で、C: 0.005~0.150%、Si: 1.0%以下、Mn: 10.0%以下、Cr: 11.5~35.0%、Ni: 0.5~15.0%、Mo: 0.5~6.0%、N: 0.400%未満を含有し、残部がFeおよび不可避的不純物からなる成分組成を有し、フェライト相とオーステナイト相を有する鋼組織を有し、管軸方向引張降伏強度が689MPa以上であり、かつ鋼管外表面及び鋼管内表面に平均厚みが1.0μm以上である酸化物層を有するようにする。

明 細 書

発明の名称：二相ステンレス鋼管およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、管軸方向の引張降伏強度に優れるとともに、耐摩耗性や耐凹みに優れたステンレス鋼管およびその製造方法に関する。なお、管軸方向の引張降伏強度に優れるとは降伏強度で689MPa以上であることをいう。

背景技術

[0002] 油井・ガス井採掘用（以下、単に油井用とも記す。）あるいは地熱井用の鋼管は、高温且つ高圧下で高い腐食環境に耐える耐食性能と、高深度まで連結した際の自重による引張応力や高温にともなう熱応力や高圧に耐える高い強度特性を有することが必要である。このうち、優れた耐食性能を有するためには、鋼にCr、Mo、W、N等の耐食性向上元素の添加量の調整が必要となる。例えば、Crを22質量%含んだSUS329J3Lや25質量%含んだSUS329J4L、また、Moを多く添加したISO S32750、S32760等の二相ステンレス鋼が利用される。

[0003] 一方、高い強度特性を確保するためには、管軸方向引張降伏強度を調整することが必要であり、この値が製品強度仕様の代表値となる。この理由としては、高深度まで管を連結した際に、管自身の自重による引張応力に耐えられることが重要であることが挙げられる。自重による引張応力に対し、十分に大きな管軸方向引張降伏強度を備えることで、塑性変形を抑制し、管表面の耐食性の維持に重要な不動態被膜の損傷を防ぐことができる。

[0004] この点、上記の二相ステンレス鋼は、組織中にフェライト相と結晶構造的に降伏強度の低いオーステナイト相との二相で構成されており、熱間成形や熱処理を行っただけでは油井管用あるいは地熱井用に必要な引張強度を確保できない。

そこで、油井用あるいは地熱井用に用いられる二相ステンレス鋼管では、各種冷間圧延による転位強化を利用して管軸方向引張降伏強度を高めている。

油井用あるいは地熱井用に用いられる管の冷間圧延方法には、冷間引抜圧延と冷間ピルガー圧延の2種類があり、油井管の利用に関する国際規格であるNACE (National Association of Corrosion Engineers) では、Cold drawing (冷間引抜圧延) とCold pilgering (冷間ピルガー圧延) が定義されている。いずれの冷間圧延も、減肉、縮管により管長手方向へ延ばす加工である。これらの冷間圧延を行う際、製品の疵抑制や工具保護のため、冷間圧延前の鋼管に対して、酸による洗浄や、化学処理による潤滑被膜の形成が必要になる。このうち、潤滑被膜を形成させた場合には、冷間圧延後に酸による洗浄が必要となる。

[0005] ところで、油井用あるいは地熱井用に用いられる鋼管は、屋外で利用され、整地されていない場所での利用も多く、採掘時や鋼管の内部に油や熱水を通水する場合は石等の硬質なものとの衝突が頻繁に発生する。さらに、鋼管の中に鋼管を通す場合や鋼管の搬送中は、鋼管同士の擦れや衝突が頻繁に発生する。また、鋼管の連結時には締結治具によるクランプで鋼管表面に高い接触圧力が発生する。このような硬質な物体との衝突や鋼管同士の衝突、擦れ、締結治具による接触圧力は、鋼管内外表面にひっかき疵や凹みを生じさせる。

これらのひっかき疵や凹みは腐食の起点になる。さらには、過大な凹みは製品寸法に影響を及ぼし、例えば、ひっかき疵や凹みの深さの分だけ肉厚が減少し、鋼管に重要な管軸方向引張強度特性の低下を招く。

このように、油井用あるいは地熱井用に用いられる二相ステンレス鋼管としては、高強度および高耐食性を有するのみならず、鋼管内外表面のひっかき疵や凹みを抑制できること、すなわち、鋼管内外表面における耐摩耗性および耐凹み性に優れていることが求められる。

[0006] この点、二相ステンレス鋼管は、先述したように、高い管軸方向引張降伏強度を得るために、冷間圧延による転位強化工程を経て得られる。そして、冷間圧延前には、冷間圧延時の圧延工具の損傷抑制等を目的として、鋼管表

面への酸による洗浄が行われ、表面の酸化物層が除去される。あるいは、冷間圧延時の焼き付きを防止するために高潤滑性を有する化学処理被膜が形成された場合は、冷間圧延後に、化学処理被膜とともに表面の酸化物層が除去される。さらに、冷間圧延による、減肉と管軸方向の延伸により、鋼管は表面積が増大する。このようにして、冷間圧延後の鋼管表面は、酸化物層が除去され、且つ表面積が増加することで、金属光沢をもつ金属肌むき出しの状態になる。

しかしながら、このような金属肌むき出しの状態では、先述したようなひっかき疵や凹みが生じやすくなる。すなわち、従来の冷間圧延で製造される二相ステンレス鋼管は、高強度を得るために金属肌むき出しの状態になるため、容易にひっかき疵や凹みが発生しやすくなる。

[0007] 従来の鋼管に関する技術としては、例えば、特許文献1、2では、鋼管内面の硬度や耐摩耗性を向上させた鋼管が開示されている。また、特許文献3では高い硬度と耐摩耗性を有する別の材料を母材と接合するクラッド鋼管が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開昭57-194213号公報

特許文献2：特開平1-15323号公報

特許文献3：特開昭63-290616号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、上記の特許文献1～3に記載の技術では、先述したような油井用あるいは地熱井用として求められる、強度特性、耐摩耗性および耐凹み性の全てを向上させることまでは考慮しておらず、さらなる改良が希求されていた。

[0010] 本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、高強度を有するととも

に、鋼管内外表面の耐摩耗性や耐凹み性に優れる二相ステンレス鋼管およびその製造方法を提供することを目的とする。

[0011] なお、本発明において、「高強度」とは、JIS Z 2241に従い、管軸方向に平行に管の肉厚中心部から平行部径5.0mmの丸棒引張試験片を切り出し、常温(25℃)で、クロスヘッド速度1.0mm/minで破断まで引張試験を実施して得られる管軸方向引張降伏強度が689MPa以上であることを指す。

また、優れた「耐摩耗性および耐凹み性」とは、圧子を超硬チップ(円錐状(円錐底面に垂直な断面となる三角形の先端(鋼管との接触部)の角度:60°))とし、管軸方向平行に管表面を3mm/sで掃引して30mmのスクラッチ試験を荷重:59Nとして行い、スクラッチにより形成された凹み部の長さ方向中央部から凸部の凹凸差を測定し、凹み高さ差が50μm以下であることを指す。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記した目的を達成するため、二相ステンレス鋼管について鋭意検討した。

まず、二相ステンレス鋼管の耐食性を高めるには、耐食性元素であるCr、Moを添加し、耐食性の低下を引き起こすCを低減させる必要がある。CrやMoの添加やCの低減は製品組織中のフェライト相を増加させるが、フェライト相が増加しすぎると二相組織による優れた耐食性能が得られず、さらには低温靱性が低下する。そのため、オーステナイト相を増加させるNiやN、Mnなどの元素をバランスよく添加し、製品組織をフェライト相とオーステナイト相の適切な二相状態にすることが様々な腐食形態から二相ステンレス鋼管を保護するために重要である。

[0013] 二相ステンレス鋼管を適切な二相状態にするにはフェライト相、オーステナイト相を形成する化学成分の適切な添加に加え、固溶体化熱処理が必要となる。

固溶体化熱処理により適切な二相分率を得ることに加え、凝固後の冷却から

熱間成形中に生成する耐食性に有害な析出物や脆化相を鋼中に溶かし込み、耐食性元素を鋼中に均一に分散させて耐食性能の安定化が可能になる。

[0014] 化学成分の調整と固溶体化熱処理により高い耐食性能を有する二相ステンレス鋼管が得られる一方で、オーステナイト相は二相ステンレス鋼管の降伏強度を低下させる。そのため、化学成分の調整や固溶体化熱処理を行うのみでは油井用や地熱井用の鋼管に必要な689MPa以上の管軸方向引張降伏強度が得られない。そのため、二相ステンレス鋼管の製造では、固溶体化熱処理に引き続き、冷間圧延による転位強化により、所望の強度を得るようにしている。

[0015] 鋼管の高強度化を目的とした冷間圧延方法としては、従来、冷間引抜圧延または冷間ピルガー圧延が行われている。いずれの圧延も鋼管肉厚を減少、または管軸方向に引き伸ばす圧延である。

先述した固溶体化熱処理は、これら冷間圧延の前に行わなければならない。冷間圧延後に固溶体化熱処理のような高温にさらされると、冷間圧延で与えた転位が消滅し、冷間圧延による降伏強度向上効果が失われるためである。冷間圧延前に行う固溶体化熱処理の後には、鋼管内外表面に酸化物層が形成される。

冷間圧延前に鋼管内外表面に形成された酸化物層は、冷間圧延用の工具を損傷するおそれがあるため、一般的な冷間引抜圧延やピルガー圧延を行う前に酸による除去が行われる。さらに、工具を保護する目的で、化学処理により鋼管表面に潤滑性を有する潤滑被膜を形成させ、冷間圧延後に洗浄により酸化物層とともに除去する場合もある。冷間圧延前後の酸化物層の除去により、鋼管内外表面では金属肌がむき出しの状態になる。

[0016] また、冷間圧延の処理によっても、金属肌を鋼管表面に露出させる。すなわち、冷間引抜圧延や冷間ピルガー圧延は、鋼管の減肉や延伸をともなう圧延方法であるため、母材である金属部分は表面積が増加する。そして、酸化物層は母材と異なり延性が無いため、変形に追従できず、冷間圧延後の鋼管表面は圧延後の新生面により金属肌がよりむき出しの状態になる。

[0017] 以上の理由から、二相ステンレス鋼について、高い耐食性と管軸方向引張降伏強度を得るには、製品表面は金属肌がむき出しになった状態でしか得ることができない。そして、これが、油井用あるいは地熱井用として用いるときの硬質な物体や鋼管同士の擦れ、衝突や、接続用治具の接触圧力で疵や凹みを発生させ、製品肌が劣化し、鋼管の損傷や腐食をもたらし、寸法精度の低下による管軸方向圧縮降伏強度や管周方向引張降伏強度を低下させる原因であることに着目した。

[0018] これらの問題点に対して、本発明者らは、表面上の酸化物層を除去せずに鋼管を製造する技術について検討した。その結果、特定条件の固溶体化熱処理を行い、形成された酸化物層を除去せずに、管周方向の曲げ曲げ戻し冷間加工を行うことで、高強度および高耐食性を確保しつつ、優れた耐摩耗性および耐凹み性を得られることを知見した。

[0019] 本発明は、以上の知見に基づきなされたものであり、その要旨は次のとおりである。

[1] 質量%で、

C : 0.005~0.150%

Si : 1.0%以下、

Mn : 10.0%以下、

Cr : 11.5~35.0%、

Ni : 0.5~15.0%、

Mo : 0.5~6.0%、

N : 0.400%未満を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる成分組成を有し、

フェライト相とオーステナイト相を有する鋼組織を有し、

管軸方向引張降伏強度が689MPa以上であり、

かつ鋼管外表面および鋼管内表面それぞれに平均厚みが1.0 μ m以上である酸化物層を有する、二相ステンレス鋼管。

[2] 前記酸化物層が、面積率で鋼管外表面および鋼管内表面のそれぞれの

50%以上被覆している、前記〔1〕に記載の二相ステンレス鋼管。

〔3〕管軸方向圧縮降伏強度／管軸方向引張降伏強度が0.85～1.15である、前記〔1〕または〔2〕に記載の二相ステンレス鋼管。

〔4〕前記成分組成として、さらに質量%で、

W：6.0%以下、

Cu：4.0%以下、

V：1.0%以下、

Nb：1.0%以下のうちから選ばれた1種または2種以上を含有する、前記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の二相ステンレス鋼管。

〔5〕前記成分組成として、さらに質量%で、

Ti：0.30%以下、

Al：0.30%以下のうちから選ばれた1種または2種を含有する、前記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の二相ステンレス鋼管。

〔6〕前記成分組成として、さらに質量%で、

B：0.010%以下、

Zr：0.010%以下、

Ca：0.010%以下、

Ta：0.30%以下、

Sb：0.30%以下、

Sn：0.30%以下、

REM：0.010%以下のうちから選ばれた1種または2種以上を含有する、前記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の二相ステンレス鋼管。

〔7〕前記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の二相ステンレス鋼管の製造方法であって、

熱間圧延を鋼管素材に施すことで鋼管形状とし、

前記熱間圧延後、以下の式（1）を満たす固溶体化熱処理を前記鋼管素材に施し、

前記固溶体化熱処理後に生成する前記鋼管素材上の酸化物層を除去しないま

ま、冷間で管周方向の曲げ曲げ戻し冷間加工を行う、二相ステンレス鋼管の製造方法。

$$T_{max} \times t / [Cr]^4 > 1000 \dots \text{式(1)}$$

式(1)中、

T_{max} : 固溶体化熱処理時の最高加熱温度(°C)、

t : 固溶体化熱処理時の最高加熱温度での保持時間(s)、

$[Cr]$: 鋼管中のCrの含有量(質量%)、である。

[8] 前記熱間圧延における最高加熱温度が1150°C以上である、前記[7]に記載の二相ステンレス鋼管の製造方法。

[9] 前記曲げ曲げ戻し冷間加工を行うことで、前記鋼管素材を縮径し、前記鋼管素材の加工前外径 D_o に対する加工後外径 D_i の割合(%)である(D_i / D_o) × 100が99%以下である、前記[7]または[8]に記載の二相ステンレス鋼管の製造方法。

[10] 前記曲げ曲げ戻し冷間加工を行うことで、前記鋼管素材の加工前軸方向長さ L_o に対する加工後軸方向長さ L_i の割合(%)である(L_i / L_o) × 100が125%以下である、前記[7]～[9]のいずれかに記載の二相ステンレス鋼管の製造方法。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、管軸方向引張降伏強度に優れるとともに、高い耐摩耗性と耐凹み性を有する。そのため、高温下および高圧下で、かつ、厳しい腐食環境である油井用や地熱井用として使用する場合でも、衝突や擦れによるひっかき傷、凹みを安定して抑制できる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は、酸化スケール層の厚みと表面疵抑制効果を説明するためのグラフである。

[図2]図2は、管周方向の曲げ曲げ戻し加工を説明するための模式図である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下に、本発明について説明する。

[0023] 本発明の二相ステンレス鋼管は、質量%で、C：0.005～0.150%、Si：1.0%以下、Mn：10.0%以下、Cr：11.5～35.0%、Ni：0.5～15.0%、Mo：0.5～6.0%、N：0.400%未満を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる成分組成を有し、フェライト相とオーステナイト相を有する鋼組織を有する。また、本発明の二相ステンレス鋼管は、管軸方向引張降伏強度が689MPa以上であり、鋼管外表面および鋼管内表面それぞれに平均厚みが1.0μm以上である酸化物層を有する。

[0024] まず、本発明の二相ステンレス鋼管が有する成分組成の限定理由を説明する。なお、成分含有量に関する%は「質量%」である。

[0025] C：0.005～0.150%

Cは耐食性を劣化させる。また、C含有量が多いとオーステナイト相がマルテンサイト相へ変態し、冷間圧延や冷間加工が困難になる。そのため、適切な耐食性能と二相組織を得るために、C含有量は0.150%以下とする。C含有量が少なすぎると溶解時の脱炭コストが上昇するため、0.005%以上とする。C含有量は好ましくは0.080%以下である。

[0026] Si：1.0%以下

多量のSi含有に伴う鋼中でのSiの残存は、加工性と低温靱性を損なう懸念がある。そのため、Si含有量は1.0%以下とする。Si含有量は、0.8%以下とすることが好ましい。また、Siは鋼の脱酸作用があるため、溶鋼中への適量の含有が有効であることから、Si含有量は0.01%以上とすることが好ましい。なお、十分に脱酸作用を得つつ、過剰に鋼中に残存することによる副作用抑制を両立させる観点から、Si含有量は、0.2%以上とすることがより好ましい。

[0027] Mn：10.0%以下

Mnの過剰な含有は低温靱性を低下させる。そのため、Mn含有量は、10.0%以下とする。より高い低温靱性が求められる場合は、Mn含有量は1.0%未満とすることが好ましい。また、Mnは強力なオーステナイト相

形成元素であり、かつその他のオーステナイト相形成元素に比べ安価である。さらに、溶鋼中に混入する不純物元素であるSの無害化にはMnが有効であり、微量添加で鋼の耐食性、靱性を大きく劣化させるSをMnSとして固定する効果があるため、Mnは0.01%以上含有することが好ましい。一方で、低温靱性を確保しつつ、コスト低減を両立させる観点でMnをオーステナイト相形成元素として活用する場合は、Mn含有量は2.0%以上とすることがより好ましい。また、Mn含有量は8.0%以下とすることがより好ましい。

[0028] Cr : 11.5 ~ 35.0%

Crは、鋼の不働態被膜を強固にし、耐食性を高める元素である。また、フェライト相を安定化させ適切な二相組織を得るために必要な元素である。本発明において、二相組織と高耐食性を得るには11.5%以上のCr含有量が必要となる。Crは不働態被膜を安定化させる基本的な元素であり、Cr含有量が増加すると不働態被膜はより強固になる。このため、Cr含有量が増加するほど耐食性向上に寄与するが、35.0%超えのCrの含有は、溶解から凝固する過程で脆化相が析出し、全体に割れが発生して、その後の成形加工が困難になる。そのため、Cr含有量の上限は35.0%とする。以上より、本発明では、Cr含有量は11.5~35.0%とする。また、耐食性の確保と製造性の両立の観点から、好ましくは、Cr含有量は20%以上である。好ましくは、Cr含有量は28%以下である。

[0029] Ni : 0.5 ~ 15.0%

Niはその他オーステナイト相形成元素中でも高価な元素であり、含有量の増加は製造コスト上昇につながる。そのため、Ni含有量は15.0%以下とする。また、Niは強力なオーステナイト相形成元素であり、かつ鋼の低温靱性を向上させる。そのため、安価なオーステナイト相形成元素であるMnの利用では低温靱性が問題になる場合に積極的に含有すべきであり、Ni含有量は0.5%以上とする。なお、低温靱性が問題にならない用途の場合は、Ni含有量は0.5~5.0%とし、その他元素と複合添加すること

が好ましい。一方で、高い低温靱性が必要な場合は、Niの積極的な添加が有効であり、Ni含有量は5.0%以上とすることが好ましい。また、Ni含有量は13.0%以下とすることが好ましい。

[0030] Mo : 0.5~6.0%

Moは、含有量に応じて鋼の耐孔食性を高める。そのため、腐食環境に曝される鋼材表面に均一に存在させる必要がある。一方で、過剰なMoの含有は溶鋼からの凝固時に脆化相を析出させ、凝固組織中に多量の割れを発生させ、その後の成形安定性が大きく損なわれる。そのため、Mo含有量は6.0%以下とする。また、Moの含有は含有量に応じて耐孔食性を向上させるが、硫化物環境で安定した耐食性を維持するためには0.5%以上の含有が必要である。以上より、本発明では、Mo含有量は0.5~6.0%とする。また、二相ステンレス鋼管で必要とされる耐食性と製造安定性の両立の観点から、好ましくは、Mo含有量は1.0%以上である。好ましくは、Mo含有量は5.0%以下である。

[0031] N : 0.400%未満

N自体は安価であるが、過大なN添加は特殊な設備と添加時間が必要となり、製造コストの増加につながる。そのため、N含有量は0.400%未満とする。また、Nは強力なオーステナイト相形成元素であり、かつ安価である。また、鋼中に固溶していれば耐食性能と強度向上に有用な元素である。一方で、Nは、その他オーステナイト相形成元素と合わせて、製品の組織を適切な二相分率とすることができれば、特に範囲を制限する必要はないものの、あまりにも少ないN含有量は溶解や精錬時に高い真空度が必要であったり、利用できる原材料に制限が発生したりする。そのため、N含有量は0.010%以上とすることが好ましい。

[0032] 上記成分組成以外の残部はFeおよび不可避免的不純物である。

[0033] また、本発明では、さらに必要に応じて、以下に述べる元素を適宜含有してもよい。

[0034] W : 6.0%以下、Cu : 4.0%以下、V : 1.0%以下、Nb : 1.0%

以下のうちから選ばれた1種または2種以上

W : 6.0%以下

Wは、Moと同様に含有量に応じて耐孔食性を高めるが、過剰に含有すると熱間加工時の加工性を損ない製造安定性を損なう。そのため、Wを含有する場合は、W含有量は6.0%以下とする。Wの含有は含有量に応じて耐孔食性を向上させるため、特に下限を設ける必要はないが、二相ステンレス鋼管の耐食性能を安定させる理由で、0.1%以上の含有が好適である。また、二相ステンレス鋼管に必要とされる耐食性と製造安定性の観点から、W含有量は1.0%以上であることがより好ましい。W含有量は5.0%以下であることがより好ましい。

[0035] Cu : 4.0%以下

Cuは強力なオーステナイト相形成元素であり、かつ鋼の耐食性を向上させる。したがって、その他オーステナイト相形成元素であるMnやNiでは耐食性が不足する場合に積極的に含有すべきである。一方で、Cuは含有量が多くなりすぎると熱間加工性の低下を招き、成形が困難になる。そのため、Cuを含有する場合、Cu含有量は4.0%以下とする。含有量の下限は特に規定する必要はないが、0.1%以上のCuの含有で耐食性効果が得られる。なお、耐食性の向上と熱間加工性の両立の観点からCu含有量は1.0%以上であることがより好ましい。Cu含有量は、3.0%以下であることがより好ましい。

[0036] V : 1.0%以下

Vの過度な含有は低温靱性を損なうため、Vを含有する場合、V含有量は1.0%以下とすることが好ましい。また、Vの含有は強度向上に有効である。そのため、より高い強度が必要な時に含有できる。強度向上効果はV含有量を0.01%以上とすることで得られる。そのため、Vを含有する場合、V含有量は0.01%以上とすることが好ましい。Vは高価な元素であるため、添加で得られる強度向上効果とコストの観点から、V含有量は0.40%以下とすることがより好ましい。V含有量は、0.10%以下とするこ

とがさらに好ましく、0.06%以下とすることがよりさらに好ましい。V含有量は、0.05%以上とすることがより好ましい。

[0037] Nb : 1.0%以下

過度な添加は低温靱性を損なうので、Nb含有量は1.0%以下とすることが好ましい。また、Nbの添加は強度向上に有効である。そのため、より高い強度が必要な時に含有することができる。強度向上効果はNb含有量を0.01%以上とすることで得られる。そのため、Nbを含有する場合、Nb含有量は0.01%以上とすることが好ましい。Vと同様に、Nbも高価な元素であるため、添加で得られる強度向上効果とコストの観点から、Nb含有量は0.40%以下とすることがより好ましい。Nb含有量は、0.10%以下とすることがさらに好ましく、0.06%以下とすることがよりさらに好ましい。Nb含有量は0.05%以上とすることがより好ましい。

[0038] また、本発明では、さらに必要に応じて、以下に述べる元素を適宜含有してもよい。

[0039] Ti : 0.30%以下、Al : 0.30%以下のうちから選ばれた1種または2種

Ti : 0.30%以下

Ti含有量が増えると鋼管の低温靱性が低下するため、Ti含有量は0.30%以下とすることが好ましい。また、Tiは凝固組織の微細化や、余剰なCやNを固定することが可能であるため、組織制御や化学成分の調整が必要な時に適宜含有することができる。したがって、Tiを含有する場合、Ti含有量を0.0001%以上とすることにより、このような効果を得られる。Ti含有量は0.001%以上とすることがより好ましい。Ti含有量は0.10%以下とすることがより好ましい。

[0040] Al : 0.30%以下

Alが多量に鋼管に残存すると靱性を損ねる。そのため、Alを含有する場合、Al含有量を0.30%以下とすることが好ましい。Al含有量は、0.10%以下とすることがより好ましく、0.02%以下とすることがさ

らに好ましい。

また、Alの添加は精錬時の脱酸材として有効である。この効果を得るために、Al含有量は0.01%以上とすることが好ましい。

[0041] また、本発明では、さらに必要に応じて、以下に述べる元素を適宜含有してもよい。

[0042] B: 0.010%以下、Zr: 0.010%以下、Ca: 0.010%以下、Ta: 0.30%以下、Sb: 0.30%以下、Sn: 0.30%以下、REM: 0.010%以下のうちから選ばれた1種または2種以上

B、Zr、Ca、REMの含有量が多くなりすぎると逆に熱間加工性を悪化させることに加え、希少元素のため合金コストが増大する。そのため、B、Zr、Ca、REMの含有量は、それぞれ0.010%以下とすることが好ましい。また、Ca、REMの含有量は、それぞれ0.0015%以下とすることがより好ましい。

また、B、Zr、Ca、REMは、ごく微量を添加すると粒界の結合力向上や、表面の酸化物の形態を変化させ熱間の加工性、成形性を向上させる。二相ステンレス鋼管は、一般的に難加工材料であるため、加工量や加工形態に起因した圧延疵や形状不良が発生しやすいが、そのような問題が発生するような成形条件の場合にこれらの元素は有効である。それぞれの含有量は下限を特に設ける必要はないが、含有する場合はそれぞれを0.0001%以上とすることにより、加工性や成形性向上の効果が得られる。

また、Taの含有量が多くなりすぎると合金コストが増大するため、Taを含有する場合、Ta含有量を0.30%以下とすることが好ましい。また、Taは少量添加すると脆化相への変態を抑制し、熱間加工性と耐食性を同時に向上する。また、熱間加工やその後の冷却で脆化相が安定な温度域で長時間滞留する場合にTaは有効である。したがって、Taを含有する場合、Ta含有量を0.0001%以上とすることが好ましい。

また、Sb、Snの含有量が多くなりすぎると成形性が低下する。そのため、Sb、Snを含有する場合、Sb、Snのそれぞれの含有量は0.30%

以下とすることが好ましい。また、S b、S nは少量添加すると耐食性を向上する。したがって、S b、S nを含有する場合、S b、S nのそれぞれの含有量は0.0003%以上とすることが好ましい。

[0043] フェライト相とオーステナイト相の二相

次に、耐食性に影響するフェライト相、オーステナイト相について説明する。二相ステンレス鋼管のフェライト相とオーステナイト相は、耐腐食性に関して異なる作用を有しており、それらが二相で鋼中に存在することで高い耐食性を発揮する。そのため、二相ステンレス鋼中にはオーステナイト相とフェライト相の両方が存在しているようにする。本発明の二相ステンレス鋼管は、耐食性が必要な用途で使用されるため、耐食性の観点から二相分率状態を制御することも好ましい。本発明では、二相ステンレス鋼管組織中フェライト相分率（体積分率）を20%以上80%以下とすることが好ましく、また、より耐食性が厳しく求められる環境で利用される際はISO15156-3に準拠し、フェライト相を35%以上65%以下とすることが好ましい。残部組織はオーステナイト相とすることが好ましい。

[0044] 組織がマルテンサイト相や脆化相を含むと熱間加工性や冷間加工性が低下して製品形状への成形ができないため、これらの組織は利用できない。また、組織が二相ではなくフェライトまたはオーステナイト相の単相の場合は、耐食性能が得られないことに加え、冷間加工後に高い管軸方向引張強度が得られない。本発明では、組織にはフェライト相とオーステナイト相の二相を含む必要がある。

すなわち、本発明の鋼組織は、フェライト相とオーステナイト相とを有し、フェライト相とオーステナイト相とからなる鋼組織とすることが好ましい。

[0045] 上記の組織の観察では、まず、管軸方向断面が観察面となるように組織観察用の試験片を採取する。フェライト相およびオーステナイト相の体積率は、観察面を走査型電子顕微鏡で観察することにより求める。具体的には、上述の組織観察用の試験片をピレラ試薬（ピクリン酸、塩酸およびエタノールをそれぞれ2g、10ml、および100mlの割合で混合した試薬）で腐

食して走査型電子顕微鏡（SEM）（1000倍）で組織を撮像する。得られた組織写真から、画像解析装置を用いて、フェライト相およびオーステナイト相の面積率の平均値を算出し、これをそれぞれの体積率（体積％）とする。

撮像した画像において、腐食されにくいために二値化により白色となる相をフェライト相とし、腐食されやすいために二値化により黒色となる相をオーステナイト相とする。上記二値化は、撮像した画像を256階調のグレースケール画像にした後、測定領域（600 μ m \times 800 μ m（1920画素 \times 2560画素））の範囲に対して行う。二値化の設定について、横軸を輝度（256階調）とするヒストグラムの中に見られる2つのピークの間で、最小となる輝度を閾値とする。

[0046] 管軸方向引張降伏強度：689MPa以上

油井や熱水の採掘では、鋼管を地表から連結するため、高い管軸方向引張応力が発生する。そのため、各種強度のうち、管軸方向引張降伏強度の調整が重要となる。通常の間相ステンレス鋼管では、優れた耐食性能を得るために行う固溶体化熱処理後の管軸方向引張降伏強度が689MPa以上にはならない。そのため、冷間圧延による転位強化により高降伏強度化を行う。管軸方向引張降伏強度は757.9MPa以上とすれば、強度向上分の管厚みを減じ、材料を節約できるため好ましい。さらに好ましくは、861.25MPa以上である。上限に制限はないが、1033.5MPaを超えとすると鋼管肉厚低減効果が失われるので、1033.5MPa以下とすることが好ましい。

[0047] 管軸方向圧縮降伏強度／管軸方向引張降伏強度：0.85～1.15

鋼管の強度特性については管軸方向引張降伏強度の調整が重要であるが、鋼管には僅かな軸方向曲げ変形やネジなどによる締結時に管軸方向圧縮応力も発生するため、管軸方向引張降伏強度に対する管軸方向圧縮降伏強度は0.85以上1.15以下とすることが好ましい。より好ましくは0.90以上である。また、より好ましくは1.10以下である。0.90～1.10

であることで、鋼管をネジで連結した時のより高い圧縮降伏応力に耐えることができる。

[0048] 管軸方向圧縮降伏強度、管軸方向引張降伏強度は、耐圧試験に用いる管の端部の肉厚中心部より外径（直径）5.0 mmの丸棒引張試験片と円柱圧縮試験片を切り出し、それぞれ圧縮、引張速度を1.0 mm/minとして試験を行い、常温引張、圧縮試験で応力ひずみ曲線を測定する。この応力ひずみ曲線から管軸方向引張降伏強度、管軸方向圧縮降伏強度を算出する。

[0049] 具体的には、まず管軸方向圧縮降伏強度の測定は、円柱圧縮試験により測定する。圧縮を行う円柱試験片は管軸方向に平行に肉厚中心部より採取する。試験片は、管の肉厚中心部から円柱外径 $d = 5.0 \text{ mm}$ 、円柱高さ $h = 8.0 \text{ mm}$ として切り出す。圧縮試験は、常温（25℃）で、平板間に試験片を挟んで荷重を与える形式を採用し、圧縮した際に得られる応力ひずみ曲線を利用して圧縮降伏強度を算出する。応力ひずみ曲線は、圧縮試験機でクロスヘッド速度1.0 mm/minで30%圧縮を行うことで得る。

[0050] また、管軸方向引張降伏強度は、JIS Z2241に従い、まず、試験片としては、管軸方向に平行に管の肉厚中心部から平行部径5.0 mmの丸棒引張試験片を切り出す。そして、常温（25℃）で、クロスヘッド速度1.0 mm/minで破断まで引張試験を実施する。これにより得られる応力ひずみ曲線を利用して、引張降伏強度を算出する。

[0051] なお、管軸方向引張降伏強度に対する管軸方向圧縮降伏強度について、安定して0.85～1.15を得るために、管軸方向肉厚断面の結晶方位角度差15°以上で区切られたオーステナイト粒の平均アスペクト比が9以下であることが好ましい。

また、アスペクト比が9以下であるオーステナイト粒が、面積分率で50%以上であることが好ましい。

具体的には、真円と仮定した際（面積を変更せずに真円を作成した際）の粒径（直径）が10 μm以上であるオーステナイト粒を対象とし、オーステナイト粒の平均アスペクト比が9以下であることが好ましい。

また、上記の粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以上であるオーステナイト粒を対象とし、アスペクト比が9以下であるオーステナイト粒が、面積分率で50%以上であることが好ましい。すなわち、(1) 粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以上であるオーステナイト粒の全面積、(2) 粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以上でかつ、アスペクト比が9以下であるオーステナイト粒の面積について、 $((2) / (1)) \times 100 (\%)$ を50%以上とすることが好ましい。

[0052] 本発明の二相ステンレス鋼管は、固溶体化熱処理を行うことにより、適切な二相分率に調整される。

このとき、オーステナイト相は、再結晶により方位角 15° 以上で区切られた結晶粒を複数有する組織となる。その結果、オーステナイト粒のアスペクト比は小さい状態となる。この状態の二相ステンレス鋼管は、油井用あるいは地熱井用に必要な管軸方向引張降伏強度を有していない一方で、管軸方向圧縮降伏強度／管軸方向引張降伏強度は理想的な1に近い状態である。その後、油井管用あるいは地熱井用に必要な管軸方向引張降伏強度を得るために、冷間加工されるが、二相ステンレス鋼をはじめとする金属は、冷間加工で延伸された方向と逆方向の降伏強度がバウシinger効果で低下する特徴を持つ。すなわち、冷間圧延により組織が延伸し、アスペクト比が増大すると、管軸方向降伏強度に対する管軸方向圧縮強度の関係が安定して得られ難い。

[0053] 以上の理由から本発明において、粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以上であるオーステナイト粒に関し、オーステナイト粒の平均アスペクト比は9以下であれば管軸方向引張降伏強度に対する管軸方向圧縮降伏強度が0.85～1.15である二相ステンレス鋼管が得られやすい。また、アスペクト比が9以下のオーステナイト粒が、面積分率で50%以上であれば、安定した強度異方性の少ない鋼管を得られる。平均のアスペクト比は5以下とすることで、より安定して管軸方向引張降伏強度に対する管軸方向圧縮降伏強度の関係が良好な二相ステンレス鋼管を得ることができる。アスペクト比は小さくなれば、より強度異方性を減らせるため、特に下限は限定せず、1に近いほどよい。

[0054] また、オーステナイト粒のアスペクト比は、例えば、管軸方向肉厚断面の

結晶方位解析によりオーステナイト相の結晶方位角度 15° 以上の粒を観察し、その粒を長方形の枠内に収めた際の長辺と短辺の比で求められる。具体的には、上記のアスペクト比の測定方法としては、得られた鋼管軸方向断面の肉厚中心部についてEBSDによる結晶方位解析を行い、結晶方位角度 15° で区切られるオーステナイト粒のアスペクト比を測定する。測定面積は $1.2\text{ mm} \times 1.2\text{ mm}$ とし、真円と仮定した際（面積を変更せずに真円を作成した際）の粒径（直径）が $10\ \mu\text{m}$ 以上であるオーステナイト粒についてアスペクト比を測定する。

[0055] なお、粒径が小さいオーステナイト粒は測定誤差が大きくなるため、粒径が小さいオーステナイト粒が含まれるとアスペクト比にも誤差が出る可能性がある。そのため、アスペクト比を測定するオーステナイト粒は、上記の真円と仮定した際の粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以上であるオーステナイト粒とすることが好ましい。

[0056] また、フェライト相のアスペクト比については特段限定されない。その理由は、オーステナイト相の方が低い降伏強度を有し、オーステナイト粒のアスペクト比は加工後のバウシinger効果へ影響を与えやすいが、フェライト粒のアスペクト比は、バウシinger効果への影響はないためである。

[0057] 鋼管外表面および鋼管内表面の酸化物層（表面酸化被膜）の平均厚み： $1.0\ \mu\text{m}$ 以上

ステンレス鋼の表面には、耐食性を向上させる不働態皮膜が存在する。この不働態皮膜は、本発明の表面の酸化物層とは異なる。また、不働態皮膜は $0.01\ \mu\text{m}$ 以下と薄い。これに対し、本発明の酸化物層は、 600°C 以上の加熱で生成するCr、Fe、O（酸素）を主体とする層であり、O、Crを含有する鉄酸化物を含有する層である。

酸化物層を形成する酸化物は二相ステンレス鋼の場合はFe、O、Cr、Siを多く含むスピネル型（ $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Si})_3\text{O}_4$ 、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ 、 Fe_3O_4 ）の形態が多い。

酸化物層以外の母材により近い領域では、酸化物層はSiを多く含む場合も

ある。また、酸化物層の外表面層ではCrが少なく、FeとO(OH)からなるヘマタイトが存在する場合もある。いずれの酸化物層にしても加熱によるOの拡散で組成内にOを含み、また、これらOを含む酸化物であれば、いずれの組成でも母材より硬度が高いため所望の効果が得られる。本発明では、母材との密着性が良好なスピネル型の酸化物層が1.0μm以上の厚み(平均厚み)で形成されるとより好ましい。

[0058] 本発明では、酸化物層の組成は、上記のように特に限定されず、その厚みの調整が必要となる。本発明者らは、鋼中の化学成分と熱処理条件(最高加熱温度と最高加熱温度での保持時間)が酸化物層の厚みに与える影響と、酸化物層の厚みと表面の耐摩耗性と耐凹み性の関係を明らかにし、以下に説明する。

[0059] まず、本発明者らは、Crを22.0~28.0質量%含有する二相ステンレス鋼管を各5本ずつ準備し、最高加熱温度と最高加熱温度での保持時間を変化させた固溶体化熱処理を行い、鋼管表面の酸化物層の厚みを調査した。さらに、その他の検討も行うことで、以下の式(1)を満たせば安定して酸化物層の厚み(平均厚み)を1.0μm以上とすることができることを確認した。

$$T_{max}^2 \times t / [Cr]^4 > 1000 \dots \text{式(1)}$$

式(1)中、 T_{max} : 固溶体化熱処理時の最高加熱温度(°C)、 t : 固溶体化熱処理時の最高加熱温度での保持時間(s)、 $[Cr]$: 鋼管中のCrの含有量(質量%)、である。

[0060] 次に、式(1)で計算される値を満たす条件で種々の固溶体化熱処理を行い、表面の酸化物層の厚みが1.0~45.0μmである鋼管(鋼管素材)が得られた。得られた鋼管の同一成分の内の各1つは酸による洗浄や研磨による表面の酸化物層の除去処理を行って、酸化物層の厚みを1.0μm未満とした。なお、このとき得られている鋼管素材の管軸方向引張降伏強度は689MPa以下である。

酸化物層が形成されている鋼管素材、酸による洗浄や研磨により酸化物層の

厚みが $1.0\mu\text{m}$ 未満である鋼管素材すべてに対して、外径縮径率：10%、管軸方向伸び量：8%で曲げ曲げ戻し冷間加工を行い、鋼管の管軸方向引張降伏強度を 861MPa から 931MPa に高強度化した。なお、冷間加工後の酸化物層の厚みを確認した結果、曲げ曲げ戻し冷間加工前後で差はなかった。

得られた高強度鋼管に対して、圧子（超硬チップを有する針）への荷重 59N とし、鋼管表面を管軸方向平行に 30mm ひっかくスクラッチ試験を行い、酸化物層の厚みとスクラッチ試験後の高低差（スクラッチ後の凹み部と凹みにより生じた凸部の高さ差）を測定して、鋼管表面の酸化物層の耐摩耗性、耐凹み性を評価した。

[0061] 図1にその結果を示す。厚みが $1.0\mu\text{m}$ 以上である酸化物層を有する鋼管では有意に表面高低差を抑制でき、耐摩耗、耐凹み特性の向上が確認された。一方で、酸による洗浄で酸化物層を有さない鋼管は、スクラッチ試験後の高低差が大きく、疵や凹凸が発生し、寸法精度が低下することを確認した。また、スクラッチにより発生する凹み部が応力集中部になるため、応力腐食割れなどの耐食性能に悪影響がある可能性も確認した。

[0062] 以上より、酸化物層の平均厚みを $1.0\mu\text{m}$ 以上とすることで、優れた耐摩耗性と耐凹み性を得られることがわかった。また、図1より、酸化物層がより厚くなるとさらなる高低差の減少が確認される。そのため、酸化物層を付与する固溶体化熱処理温度や保持時間に問題がない範囲であれば酸化物層の平均厚みは、 $3.0\mu\text{m}$ 以上とすることがより好ましく、さらに好ましくは $5.0\mu\text{m}$ 以上である。酸化物層の厚みに上限はないが、あまりに厚いと、酸化物層の剥離を招く可能性がある。そのため、酸化物層の上限は $200.0\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

[0063] 本発明において、酸化物層は、鋼管を輪切り切断し、断面を鏡面研磨後にエネルギー分散型X線分析を用いて内外表面からの酸素濃度を測定し、酸素濃度が地金より2倍以上となる領域を酸化物層とする。また、酸化物層の厚み（平均厚み）は任意に5点（好ましくは、管周方向に等間隔に5点）測定

し、それらの平均値（5点の厚み合計値／5）とする。

なお、固溶体化熱処理および冷間加工の前に酸洗を行わないことで、すなわち、熱間圧延時の酸化物層を鋼管表面に残留させることで、耐摩耗性、耐凹み性に有効な厚みを有する酸化物層を形成させることができるため好ましい。

[0064] 酸化物層の鋼管外表面および鋼管内表面のそれぞれの被覆率：面積率で50%以上

酸化物層が覆う部分については、擦れやひっかき疵、凹みから鋼管を保護する効果が得られる。酸化物層が鋼管を覆う面積は、鋼管全体の表面積の50%以上であることが好ましい。より多くの外表面を保護する目的では80%以上を覆われていることが好ましい。内表面については内部を流れる硬質物質との衝突により損傷を受けやすいため、90%以上が酸化物層で覆われていることが好ましい。

[0065] 酸化物層の鋼管表面の被覆率は、酸化物層の形成されていない領域の管表面積（非被覆面積）を、管の外径肉厚、長さから計算される管全体の表面積から除して百分率として求める。なお、酸化物層の形成されていない領域は砥粒による研磨や酸洗により生じ、金属光沢を有するため、その領域の表面積は容易に測定できる。

具体的には、非被覆面積は、目視により研磨や酸洗をされたと判断する領域を内包するように、管周方向と管軸方向のそれぞれに平行な囲い（長方形）を描く。そして、その管周方向の長さ（長方形の縦）と管軸方向の長さ（長方形の横）を用いて面積を計算する。この面積は、「管周方向の長さ（長方形の縦）×管軸方向の長さ（長方形の横）」とする。そして、この面積について、鋼管一つ分の和を求める。

次に、鋼管全体の表面積（管端切断部以外の表面積を管全体の表面積とする）について、鋼管の外径と肉厚から鋼管の外周長と内周長を求め、それぞれに管軸方向長さを掛けて足し合わせることで求める。外径、肉厚、長さはいずれも平均長さで計算する。そして、酸化物層の鋼管表面の被覆率は、上記

の非被覆面積を、鋼管全体の表面積で除して百分率（％）で求める。

[0066] また、二相ステンレス鋼管は管周方向に継目の無い継目無鋼管を使うことが、管周方向の特性の均一化の観点で好ましい。

[0067] 次に、本発明の二相ステンレス鋼管の製造方法について説明する。

[0068] まず、上記の二相ステンレス鋼組成を有する鋼素材を作製する。二相ステンレス鋼の溶製は各種溶解プロセスが適用でき、制限はない。たとえば、鉄スクラップや各元素の塊を電気溶解して製造する場合は真空溶解炉、大気溶解炉が利用できる。また、高炉法による溶銑を利用する場合はAr-O₂混合ガス底吹き脱炭炉や真空脱炭炉等が利用できる。溶解した材料は静止 casting、または連続 casting により凝固させ、インゴットやスラブとし、その後、熱間圧延で板や丸ビレット形状に成形し素材となる。

[0069] 板形状を円筒形状に成形し、端部を溶接する溶接鋼管の場合は、板を利用したUOE鋼管やロールフォーミングによる電縫管が利用できる。丸ビレットを利用して継目無鋼管とする場合は丸ビレットを加熱炉で加熱し、熱間穿孔圧延とその後の減肉定形プロセスを経て鋼管形状となる。丸ビレットを中空管にする熱間成形（穿孔プロセス）としては、マンネスマン方式、押出製管法等のいずれの手法も利用できる。また、減肉、外径定型にはエロンゲーター、アッセルミル、マンドレルミル、プラグミル、サイザー、ストレッチレデューサー等が利用できる。

[0070] 上記の熱間圧延における最高加熱温度は、1150℃以上であることが好ましい。

後述のように、固溶体化熱処理、冷間加工処理を行い、さらに、酸洗や表面研磨等の酸化物層除去処理を行わないと共に、熱間圧延における最高加熱温度を1150℃以上とすることで、より厚く形成された酸化物層を得ることができる。

[0071] 固溶体化熱処理

熱間で鋼管形状に成形後、空冷により各種炭窒化物や金属間化合物が鋼中に生成するため、固溶体化熱処理を行う。つまり、熱間圧延中の二相ステン

レス鋼は加熱時の高温状態から熱間圧延中に徐々に温度が低下する。また熱間成形後も空冷されることが多く、サイズや品種により温度履歴が異なり制御できない。そのため、耐食性元素が温度低下中の種々の温度域で熱化学的に安定な析出物となり消費され、耐食性が低下する可能性がある。また、脆化相への相変態が生じ低温靱性を著しく低下させる可能性もある。さらに二相ステンレス鋼は種々の腐食環境に耐えるため、利用時のオーステナイト相とフェライト相分率が適切な二相状態であることが重要であるが、加熱温度からの冷却速度が制御できないため、保持温度により逐次変化する二相分率の制御が困難となる。

以上の問題があることから、析出物の鋼中への固溶、脆化相の非脆化相への逆変態、相分率を適切な二相状態とする目的で、熱間成形後、急速冷却を行う固溶体化熱処理が多用される。

固溶体化熱処理は、フェライト相、オーステナイト相の二相以外の炭窒化物、脆化相を加熱（例えば、1000℃以上の加熱温度での加熱）で分解し、再析出しないように加熱後は急冷する処理である。

この処理により、析出物や脆化相を鋼中に溶かし込み、かつ、相分率を適切な二相状態へ制御する。固溶体化熱処理の温度は、析出物の溶解、脆化相の逆変態、相分率が適切な二相状態となる温度が添加元素により多少異なるが、900℃以上の高温であることが多い。したがって、本発明において、固溶体化熱処理温度は900℃以上であることがより好ましく、1000℃以上であることがより好ましい。また、固溶体化熱処理温度は1150℃以下であることが好ましい。

また、加熱後は固溶体化状態を維持するため急冷を行うが、圧縮空気による冷却やミスト、油、水など各種冷媒による冷却を行うことができる。本発明では、耐摩耗性と耐凹み性に重要な表面酸化物層は熱間圧延後、固溶体化熱処理後、いずれについても得ることができ、冷間加工前後で、これら酸化物層の除去は行わない。

固溶体化熱処理後に酸洗による酸化物層の除去を行わないことは、得られる

鋼管の酸化物層の平均厚みが1.0 μm 以上であれば特に限定されず、例えば、疵や焼き付き部における表面研磨等の酸化物層除去処理を管全体に行わずに最小範囲に留めることであってもよいし、また、酸化物層（酸化物被膜）が成長する固溶体化熱処理前に、疵や焼き付き部における表面研磨等の酸化物層除去処理を行い、固溶体化熱処理後に酸洗による酸化物層の除去を行わないことであってもよい。

[0072] $T_{\text{max}}^2 \times t / [Cr]^4 > 1000 \dots$ 式(1)

式(1)中、 T_{max} ：固溶体化熱処理時の最高加熱温度(°C)、 t ：固溶体化熱処理時の最高加熱温度保持時間(s)、

$[Cr]$ ：鋼管中のCrの含有量(質量%)、である。

T_{max} は、900~1150°Cであることが好ましい。 t は、600~3600sであることが好ましい。

固溶体化熱処理は、前述したように、上記式(1)を満たすように行う。これにより、鋼管の外表面および内表面に形成される酸化物層の平均厚みを1.0 μm 以上とすることができる。また、酸化物層の厚みをより大きくするためにも、上記式(1)において、左辺は、2000超であることが好ましく、2500以上であることがより好ましく、3000以上であることがさらに好ましい。また、酸化物層が過大になり成長しすぎると炉内で脱落する可能性があるため、8000以下であることがより好ましく、6000以下であることがさらに好ましい。

[0073] 管周方向への曲げ曲げ戻し冷間加工（以下、曲げ曲げ戻し加工とも記す。）

固溶体化熱処理後の鋼管素材は、低降伏強度であるオーステナイト相を含むため、そのままでは油井・ガス井や熱水採掘に必要な管軸方向引張降伏強度が得られない。そのため、各種冷間加工による転位強化を利用して管の高強度化を行う。

[0074] 本発明では、以下に説明するように、管周方向への曲げ曲げ戻し加工により、管の高降伏強度化を行うことで、安定した管軸方向引張降伏強度の向上

と、耐摩耗性や耐凹み性に必要な表面酸化物層を両立して得ることができる。

本発明の冷間加工方法は、管周方向への曲げ曲げ戻し加工による転位強化を利用する新しい方法である。図2に基づいて、本加工手法について説明する。この手法は、圧延による減肉と管軸方向へ延伸を利用して鋼管の引張降伏強度を向上する冷間引抜圧延や冷間ピルガー圧延加工と異なり、図2に示すように、ひずみは管の扁平による曲げ加工後（1回目の扁平加工）、再び真円に戻す際の曲げ戻し加工（2回目の扁平加工）により与えられる。この手法では、初期の鋼管形状を大きく変えることなく、曲げ曲げ戻しの繰り返しや曲げ量の変化を利用してひずみ量を調整する。つまり、本発明の冷間加工方法を用いた加工硬化による鋼管の高強度化は、従来の冷間圧延法が管軸方向への伸びひずみを利用するのに対し、管周方向への曲げひずみを利用し、曲げ曲げ戻し後の鋼管形状に大きな変化を与えない。つまり、冷間引抜圧延や冷間ピルガー圧延のように減肉延伸による新生面が原理的に発生しづらく、表面の酸化物層を維持したまま鋼管の高降伏強度化が実行できる。また、冷間引抜圧延や冷間ピルガー圧延のように減肉や延伸による変形とは異なり、せん断変形を利用した曲げ加工である。曲げ加工は同じ変形を与える場合でも小さな力で変形が可能な形態であるため、曲げ曲げ戻し冷間加工工具の損傷も少なく、曲げ曲げ戻し冷間加工前に酸化物層の酸による洗浄は不要となる。また、工具との摺動も小さいため、潤滑用の化学処理被膜処理も不要である。更に、鋼管内面には工具を配置する必要がないため、固溶体化熱処理で与えた酸化物層の維持が容易である。

[0075] なお、図2（a）、（b）は、工具接触部を2ヶ所とした場合の断面図であり、図2（c）は工具接触部を3ヶ所とした場合の断面図である。また、図2における太い矢印は、鋼管に扁平加工を行う際の力の掛かる方向である。図2に示すように、2回目の扁平加工を行う際、1回目の扁平加工を施していない箇所に工具が接触するように、鋼管を回転させるように工具を動かしたり、工具の位置をずらしたりなどの工夫をすればよい（図2中の斜線部

は1回目の扁平箇所を示す。)。

[0076] 図2に示すように、鋼管を扁平させる管周方向への曲げ曲げ戻し加工を、管の周方向全体に間欠的、または連続的に与えることで、鋼管の曲率の最大値付近で曲げによるひずみが加えられ、鋼管の曲率の最小値に向けて曲げ戻しによるひずみが加わる。その結果、鋼管の強度向上（転位強化）に必要な曲げ曲げ戻し変形によるひずみが蓄積される。また、この加工形態を用いる場合、管の肉厚や外径を圧縮して行う加工形態とは異なり、多大な動力を必要とせず、扁平による変形であるため加工前後の形状変化を最小限にとどめながら加工可能な点が特徴的である。

[0077] 図2に示すような鋼管の扁平に用いる工具形状について、ロールを用いてもよく、鋼管周方向に2個以上配置したロール間で鋼管を扁平させ回転させれば、容易に繰り返し曲げ曲げ戻し変形によるひずみを与えることが可能である。さらにロールの回転軸を管の回転軸に対し、90°以内で傾斜させれば、鋼管は扁平加工を受けながら管回転軸方向に進行するため、容易に加工の連続化が可能となる。また、このロールを用いて連続的に行う加工は、例えば、鋼管の進行に対して扁平量を変化させるように、適切にロールの間隔を変化させれば、容易に一回目、二回目の鋼管の曲率（扁平量）を変更できる。したがって、ロールの間隔を変化させることで中立線の移動経路を変更して、肉厚方向でのひずみの均質化が可能となる。また同様に、ロール間隔ではなく、ロール径を変更することにより扁平量を変化させることで同様の効果が得られる。また、これらを組み合わせても良い。設備的には複雑になるが、ロール数を3個以上とすれば、加工中の管の振れ回りが抑制でき、安定した加工が可能になる。

[0078] 本発明の曲げ曲げ戻し冷間加工について、いずれの加工形態を利用した場合でも、鋼管素材の加工前外径（初期鋼管直径） D_o に対する加工後外径（加工後の鋼管直径） D_i の割合（%）である $(D_i / D_o) \times 100$ は99%以下にすることが好ましい。これにより管周方向の内外表面積増加を抑制し、これにより変形による新生面の露出が抑制されて鋼管全体を安定して耐

摩耗性と耐凹み性に優れた酸化物層で覆うことができる。鋼管の強度特性と酸化物層を安定して得る観点から、 $(D_i / D_o) \times 100$ のより好ましい範囲は80～95%である。

また、本発明の曲げ曲げ戻し冷間加工について、鋼管素材の加工前軸方向長さ L_o に対する加工後軸方向長さ L_i の割合(%) (伸び変化率)である($L_i / L_o) \times 100$ が125%以下であることが好ましい。

これにより管軸方向の内外表面積増加を抑制し、変形による新生面の露出が抑制されて鋼管全体を安定して耐摩耗性と耐凹み性に優れた酸化物層で覆うことができる。鋼管の強度特性と酸化物層を安定して得る観点から、上記の伸び変化率の好ましい範囲は105～115%である。

[0079] 以上の製造方法により、本発明の二相ステンレス鋼管を得ることができる。

[0080] このように、本発明は、酸化物層の維持が可能な曲げ曲げ戻し冷間加工方法により、二相ステンレス鋼の高い降伏強度特性と酸化物層による優れた耐摩耗性と耐凹み性を得ることが可能になり、油井・ガス井や熱水採掘用途(地熱井用途)で利用する際の鋼管の疵や凹みを抑制し、耐食性や寸法精度に優れた二相ステンレス鋼管を提供できる。

実施例

[0081] 以下、実施例に基づいて本発明を説明する。

[0082] 表1に示す鋼A～Oの成分組成を有する鋼素材を真空溶解炉で溶製し、その後外径 $\phi 80$ mmの丸ピレットへ熱間圧延した。なお、鋼L、M、Nは添加元素範囲が発明の範囲外であるため、組織が適切な二相状態が得られなかった。また、CrとMoが発明の範囲を超えて添加された鋼Oは溶解からの凝固過程、または熱間圧延により割れが発生した。

[0083] 熱間圧延により継目無鋼管形状を得た後、固溶体化熱処理を行った。

固溶体化熱処理については、表2に示す最高加熱温度 T_{max} ($^{\circ}C$)、最高加熱温度保持時間 t (s)で行った。

その後、各種冷間圧延、冷間加工による転位強化により鋼管の管軸方向引張

降伏強度を高強度化した。なお、高強度化については本発明の冷間加工方法である管周方向の曲げ曲げ戻し冷間加工と、比較として、引抜圧延およびビルガー圧延を行った。なお、冷間引抜と冷間ビルガー圧延前には酸による洗浄により表面の酸化物層を除去した。酸洗は、硝酸および弗酸の混酸を使用し、浴槽へ浸漬する方法で鋼管内外面の酸化物層を除去した。浸漬時間は酸化物層が目視で完全に除去されるまでとした。

管周方向の曲げ曲げ戻し加工は、圧延ロール2個の対向配置、または管周方向に120°ピッチで圧延ロールを3個配置した形態の装置を使い分けて実施した。また、鋼管素材の加工前外径（母管の初期外径） D_o に対する加工後外径（冷間加工後の管外径） D_i の割合（%）である $(D_i/D_o) \times 100$ と、鋼管素材の加工前軸方向長さ（初期軸方向長さ） L_o 、加工後軸方向長さ（冷間加工後軸方向長さ） L_i を測定した（表2中では、それぞれ D_i/D_o 、 L_i/L_o と記す。）。なお、引抜圧延およびビルガー圧延は、肉厚減少率が15～60%の範囲で減肉延伸圧延を行った。

[0084] なお、組織の観察は以下のようにして行った。まず、管軸方向断面が観察面となるように組織観察用の試験片を採取した。フェライト相およびオーステナイト相の体積率は、観察面を走査型電子顕微鏡で観察することにより求めた。具体的には、上述の組織観察用の試験片をビレラ試薬（ピクリン酸、塩酸およびエタノールをそれぞれ2g、10ml、および100mlの割合で混合した試薬）で腐食して走査型電子顕微鏡（SEM）（1000倍）で組織を撮像した。得られた組織写真から、画像解析装置を用いて、フェライト相およびオーステナイト相の面積率の平均値を算出し、これをそれぞれの体積率（体積%）とした。

[0085] 撮像した画像において、腐食されにくいために二値化により白色となる相をフェライト相とし、腐食されやすいために二値化により黒色となる相をオーステナイト相とした。上記二値化は、撮像した画像を256階調のグレースケール画像にした後、測定領域（ $600\mu\text{m} \times 800\mu\text{m}$ （1920画素 \times 2560画素））の範囲に対して行った。二値化の設定について、横軸を

輝度(256階調)とするヒストグラムの中に見られる2つのピークの間で、最小となる輝度を閾値とした。マルテンサイト相は、二値化前に撮像された画像において腐食されやすいためにグレーになるが、同じくグレーに着色されるオーステナイト相と異なりブロック、ラスなどで構成された下部組織によるグレー色の濃淡が確認できる。そのため、マルテンサイト相は撮像された画像のグレー部で下部組織が確認される範囲の面積を測定することで求めた。また、脆化相が生成した場合はフェライト相の粒界に生成し、腐食後に黒色となる。脆化相は黒色部の面積を測定して求めた。

[0086] 得られた鋼管における組織観察による二相状態の確認と、フェライト相分率測定の結果については、表1に示す通りである。

[0087] 酸化物層は、鋼管を輪切り切断し、断面を鏡面研磨後にエネルギー分散型X線分析を用いて内外表面からの酸素濃度を測定し、酸素濃度が地金より2倍以上となる領域を酸化物層とした。また、酸化物層の厚み(平均厚み)は5点(管周方向に等間隔に5点)測定し、それらの平均値(5点の厚み合計値/5)とした。得られた各鋼管の酸化物層の厚みは表2に示す。

[0088] 酸化物層の鋼管表面の被覆率は、酸化物層の形成されていない領域の管表面積(非被覆面積)を、管の外径肉厚、長さから計算される管全体の表面積から除して百分率として求めた。なお、酸化物層の形成されていない領域は砥粒による研磨や酸洗により生じ、金属光沢を有するため、その領域の表面積は容易に測定できる。

具体的には、非被覆面積は、目視により研磨や酸洗をされたと判断する領域を内包するように、管周方向と管軸方向のそれぞれに平行な囲い(長方形)を描いた。そして、その管周方向の長さ(長方形の縦)と管軸方向の長さ(長方形の横)を用いて面積を計算した。この面積は、「管周方向の長さ(長方形の縦)×管軸方向の長さ(長方形の横)」とした。そして、この面積について、鋼管一つ分の和を求めた。

次に、鋼管全体の表面積(管端切断部以外の表面積を管全体の表面積とする)について、鋼管の外径と肉厚から鋼管の外周長と内周長を求め、それぞれ

に管軸方向長さを掛けて足し合わせることで求めた。外径、肉厚、長さはいずれも平均長さで計算した。そして、酸化物層の鋼管表面の被覆率は、上記の非被覆面積を、鋼管全体の表面積で除して百分率（％）で求めた。

得られた各鋼管の酸化物層の表面被覆率は表 2 に示す。

[0089] 管軸方向圧縮降伏強度、管軸方向引張降伏強度は、耐圧試験に用いる管の端部の肉厚中心部より外径（直径）5.0 mm の丸棒引張試験片と円柱圧縮試験片を切り出し、それぞれ圧縮、引張速度を 1.0 mm/min として試験を行い、常温引張、圧縮試験で応力ひずみ曲線を測定した。この応力ひずみ曲線から管軸方向引張降伏強度、管軸方向圧縮降伏強度を算出した。

[0090] 具体的には、まず管軸方向圧縮降伏強度の測定は、円柱圧縮試験により測定した。圧縮を行う円柱試験片は管軸方向に平行に肉厚中心部より採取した。試験片は、管の肉厚中心部から円柱外径 $d = 5.0 \text{ mm}$ 、円柱高さ $h = 8.0 \text{ mm}$ として切り出した。圧縮試験は、常温（25℃）で、平板間に試験片を挟んで荷重を与える形式を採用し、圧縮した際に得られる応力ひずみ曲線を利用して圧縮降伏強度を算出した。応力ひずみ曲線は、圧縮試験機でクロスヘッド速度 1.0 mm/min で 30% 圧縮を行うことで得た。

[0091] また、管軸方向引張降伏強度は、JIS Z2241 に従い、まず、試験片としては、管軸方向に平行に管の肉厚中心部から平行部径 5.0 mm の丸棒引張試験片を切り出した。そして、常温（25℃）で、クロスヘッド速度 1.0 mm/min で破断まで引張試験を実施した。これにより得られる応力ひずみ曲線を利用して、引張降伏強度を算出した。

また、圧子に超硬チップ（円錐状（円錐底面に垂直な断面となる三角形の先端（鋼管との接触部）の角度：60°））を用いた針を使用し、管軸方向平行に管表面を 3 mm/s で掃引して 30 mm のスクラッチ試験を 59 N の荷重で行い、スクラッチにより形成された母材金属部分の凹み部の長さ方向中央部から凸部の凹凸差（スクラッチにより形成された凸部と凹部の肉厚方向の高さ差の最大値）を測定した。凹み高さ差が 50 μm 以下である場合を耐摩耗性および耐凹み性に優れるとして合格とした。

[0092] また、得られた鋼管軸方向断面の肉厚中心部についてEBSDによる結晶方位解析を行い、結晶方位角度 15° で区切られるオーステナイト粒のアスペクト比を測定した。測定面積は $1.2\text{ mm} \times 1.2\text{ mm}$ とし、粒を同一の面積を有する真円と仮定した際、この真円の粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以上となるオーステナイト粒についてアスペクト比を測定した。また、アスペクト比が9以下であるオーステナイト粒の面積分率を計算した。面積分率は粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以上であるオーステナイト粒を対象として、オーステナイト粒のすべての面積に対する、アスペクト比が9以下であったオーステナイト粒の合計面積の割合を百分率で計算した。

[0093]

[表1]

鋼種	成分組成(質量%)													組織	フェライト相分率(体積%)	備考		
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	W	Cu	V	Nb	Ti	Al				B, Zr, Ca, Ta, Sb, Sn, REM	
A	0.008	0.1	0.1	22.4	5.3	3.1	0.183	-	-	-	-	-	-	-	-	フェライト+オーステナイト相	43	発明例
B	0.022	0.4	0.5	22.1	4.1	3.5	0.235	0.8	1.5	-	-	-	-	-	-	フェライト+オーステナイト相	43	発明例
C	0.025	0.5	1.2	22.4	4.8	3.8	0.185	1.2	1.2	-	0.001	0.012	-	Zr: 0.003, REM: 0.0005	フェライト+オーステナイト相	43	発明例	
D	0.028	0.1	0.2	22.3	5.1	2.7	0.192	-	-	0.031	0.033	0.002	0.015	Sn: 0.003, Sb: 0.003, Ca: 0.0008, B: 0.004	フェライト+オーステナイト相	43	発明例	
E	0.075	0.1	5.0	22.2	1.0	0.8	0.081	-	-	-	-	-	-	-	-	フェライト+オーステナイト相	43	発明例
F	0.018	0.2	0.2	25.1	7.9	3.6	0.185	-	-	-	-	-	-	-	-	フェライト+オーステナイト相	43	発明例
G	0.021	0.6	1.2	25.3	7.1	3.2	0.245	-	-	-	0.001	0.012	-	Zr: 0.002, REM: 0.0003, Ta: 0.15	フェライト+オーステナイト相	43	発明例	
H	0.028	0.1	0.8	25.4	6.8	3.6	0.305	0.8	1.2	0.033	0.025	0.002	0.011	Sn: 0.003, Sb: 0.003, Ca: 0.0006, B: 0.003	フェライト+オーステナイト相	43	発明例	
I	0.028	0.2	0.6	25.3	7.3	3.4	0.235	1.5	1.3	-	-	-	-	Sn: 0.012, Sb: 0.017, Ca: 0.0005, B: 0.003	フェライト+オーステナイト相	43	発明例	
J	0.008	0.1	0.3	29.7	9.9	4.6	0.303	-	-	-	0.001	0.010	-	Sn: 0.26, Sb: 0.26	フェライト+オーステナイト相	43	発明例	
K	0.110	0.1	0.1	12.0	6.0	3.6	0.010	-	-	-	-	-	-	-	フェライト+オーステナイト相	10	発明例	
L	0.160	0.4	0.1	11.1	0.4	2.1	0.008	-	-	-	-	-	-	-	フェライト+マルテンサイト相	5	比較例	
M	0.010	0.3	0.3	25.4	0.4	2.8	0.080	-	-	-	-	-	-	-	フェライト相	100	比較例	
N	0.030	0.3	0.3	11.1	10.0	0.4	0.220	-	0.6	-	-	-	-	-	オーステナイト相	0	比較例	
O	0.030	0.3	0.3	36.5	12.0	6.5	0.330	-	-	-	-	-	-	-	脆化相生成で割れ	-	比較例	

*下線は発明範囲外

*上記成分組成以外の残部はFeおよび不可避免的不純物

[0094] [表2]

No.	鋼種	熱間圧延時の最高加熱温度(°C)	熱間圧延後の酸洗の有無	固溶体化熱処理		固溶体化熱処理後の酸化物除去の有無	加工方法	加工回数(ハス)	ロール数(個)	Di/Do (%)	L/Lo (%)	酸化物層厚み(μm)		酸化物層表面被覆率(%)		管軸方向強度特性		オーステナイト粒の平均アスペクト比	アスペクト比: 9以下のオーステナイト粒の面積分率(%)	凹み高さ差(μm)		備考	
				式(1)左辺値(*1)	Tmax(°C)							t(s)	内表面	外表面	内表面	外表面	引張強度(MPa)			圧縮/引張強度(降伏強度)	内表面		外表面
1	A	1230	無	7585	1030	1800	有	引抜圧延	1	96	135	0.0	0.0	0	0	875	0.82	10.2	20	75.2	76.2	比較例	
2	A	1230	無	7585	1030	1800	有	ピルガ一圧延	1	85	225	0.0	0.0	0	0	880	0.84	12.5	10	74.2	74.0	比較例	
3	A	1230	有	1264	1030	300	無	曲げ曲げ戻し	1	96	104	1.4	1.6	100	100	882	1.04	4.8	80	36.0	35.0	発明例	
4	A	1230	有	965	900	300	無	曲げ曲げ戻し	1	2	96	104	0.8	0.8	85	75	881	1.03	4.8	80	55.0	52.0	比較例
5	A	1230	有	7585	1030	1800	有	曲げ曲げ戻し	1	2	96	104	0.0	0.0	0	0	883	1.04	4.7	80	63.6	64.2	比較例
6	A	1230	無	7585	1030	1800	無	曲げ曲げ戻し	1	3	96	103	28.0	27.0	100	80	887	1.02	3.3	90	9.9	10.0	発明例
7	B	1200	無	5546	1050	1200	有	引抜圧延	1	88	140	0.0	0.0	0	0	877	0.82	11.1	20	85.2	86.0	比較例	
8	B	1200	無	5546	1050	1200	無	曲げ曲げ戻し	2	3	82	113	21.0	20.0	100	100	889	1.02	3.9	85	9.9	10.0	発明例
9	O	1100	無	4214	1030	1000	無	曲げ曲げ戻し	1	3	88	110	16.0	17.0	80	100	886	1.02	3.6	90	11.9	12.2	発明例
10	D	1150	無	3432	1030	800	無	曲げ曲げ戻し	1	3	87	111	14.0	14.0	100	100	899	1.03	3.9	85	10.9	11.2	発明例
11	E	1200	無	7411	1000	1800	無	曲げ曲げ戻し	1	2	82	118	63.0	60.0	100	100	712	1.02	2.2	95	8.3	8.9	発明例
12	F	1200	無	5290	1080	1800	有	引抜圧延	1	87	145	0.0	0.0	0	0	895	0.82	11.9	15	69.5	70.3	比較例	
13	F	1200	有	5290	1080	1800	無	曲げ曲げ戻し	2	2	95	103	5.0	5.0	100	100	912	0.97	4.8	75	24.9	25.5	発明例
14	F	1200	有	1008	1000	400	無	曲げ曲げ戻し	2	2	95	103	1.3	1.4	90	90	910	0.98	4.8	75	33.0	32.0	発明例
15	F	1200	有	756	1000	300	無	曲げ曲げ戻し	2	2	95	103	0.8	0.8	70	70	908	0.98	4.9	70	51.0	53.0	比較例
16	F	1200	無	5290	1080	1800	無	曲げ曲げ戻し	1	3	87	105	22.0	22.0	100	100	912	1.02	3.2	85	9.4	9.6	発明例
17	G	1200	無	4036	1050	1500	無	曲げ曲げ戻し	1	3	87	104	17.0	17.0	100	100	922	1.02	2.8	90	10.5	10.7	発明例
18	H	1200	無	3179	1050	1200	無	曲げ曲げ戻し	2	3	82	115	14.0	13.0	55	100	932	1.04	3.9	85	11.8	12.2	発明例
19	I	1200	無	3229	1050	1200	無	曲げ曲げ戻し	1	3	85	108	12.0	12.0	100	55	933	1.02	2.8	90	11.9	12.3	発明例
20	J	1230	有	4249	1150	2500	無	曲げ曲げ戻し	1	3	92	111	4.0	2.0	100	100	936	1.09	4.6	65	27.3	28.2	発明例
21	K	1100	無	26114	950	600	無	曲げ曲げ戻し	3	3	82	124	45.0	43.0	100	100	762	0.91	2.2	90	8.4	8.8	発明例
22	L	1200	無	79048	1000	1200	無	曲げ曲げ戻し	加工不可	3	-	-	55.0	56.0	100	100	-	-	-	-	-	-	比較例
23	M	1200	無	2883	1000	1200	無	曲げ曲げ戻し	1	3	83	114	18.0	18.0	100	100	475	1.00	-	-	102.5	105.2	比較例
24	N	1200	無	79048	1000	1200	無	曲げ曲げ戻し	1	3	83	115	48.0	50.0	100	100	600	1.02	2.5	85	65.7	70.2	比較例
25	O	1200	成形不可	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例

(*1)左辺: Tmax² × t / [Cr]⁴ (Tmax: 固溶体化熱処理時の最高加熱温度(°C), t: 固溶体化熱処理時の最高加熱温度保持時間(s), [Cr]: 鋼管中のCrの含有量(質量%))

・下線は発明範囲外

[0095] 表2の結果から、本発明例はいずれも689MPa以上の高い管軸方向引張降伏強度と、酸化物層形成の両立が確認され、スクラッチ試験により優れた耐摩耗性と耐凹み性を示す結果を得た。一方、従来の冷間圧延方法である冷間引抜圧延や冷間ピルガー圧延で製造した条件では高降伏強度化と酸化物層の両立ができず、それによりスクラッチ試験の結果が劣位であり、油井用や地熱井用（熱水回収用）の鋼管として利用した場合の耐摩耗性や耐凹み性が劣位となることを示した。

請求の範囲

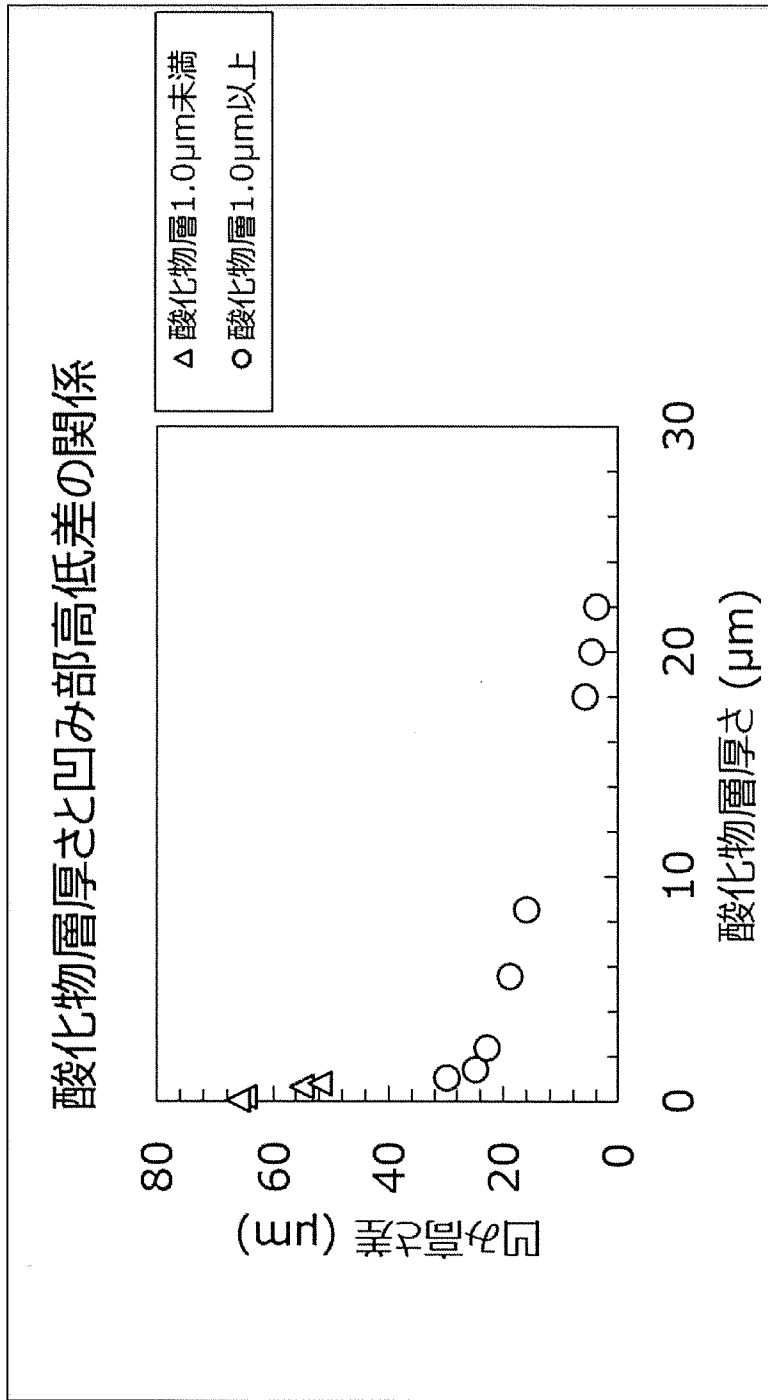
- [請求項1] 質量%で、
C : 0.005 ~ 0.150%、
Si : 1.0%以下、
Mn : 10.0%以下、
Cr : 11.5 ~ 35.0%、
Ni : 0.5 ~ 15.0%、
Mo : 0.5 ~ 6.0%、
N : 0.0040%未満を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる成分組成を有し、
フェライト相とオーステナイト相を有する鋼組織を有し、
管軸方向引張降伏強度が689MPa以上であり、
かつ鋼管外表面および鋼管内表面それぞれに平均厚みが1.0μm以上である酸化物層を有する、二相ステンレス鋼管。
- [請求項2] 前記酸化物層が、面積率で鋼管外表面および鋼管内表面のそれぞれの50%以上被覆している、請求項1に記載の二相ステンレス鋼管。
- [請求項3] 管軸方向圧縮降伏強度／管軸方向引張降伏強度が0.85 ~ 1.15である、請求項1または2に記載の二相ステンレス鋼管。
- [請求項4] 前記成分組成として、さらに質量%で、
W : 6.0%以下、
Cu : 4.0%以下、
V : 1.0%以下、
Nb : 1.0%以下のうちから選ばれた1種または2種以上を含有する、請求項1 ~ 3のいずれかに記載の二相ステンレス鋼管。
- [請求項5] 前記成分組成として、さらに質量%で、
Ti : 0.30%以下、
Al : 0.30%以下のうちから選ばれた1種または2種を含有する、請求項1 ~ 4のいずれかに記載の二相ステンレス鋼管。

- [請求項6] 前記成分組成として、さらに質量%で、
B : 0.010%以下、
Zr : 0.010%以下、
Ca : 0.010%以下、
Ta : 0.30%以下、
Sb : 0.30%以下、
Sn : 0.30%以下、
REM : 0.010%以下のうちから選ばれた1種または2種以上を含有する、請求項1～5のいずれかに記載の二相ステンレス鋼管。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の二相ステンレス鋼管の製造方法であって、
熱間圧延を鋼管素材に施すことで鋼管形状とし、
前記熱間圧延後、以下の式(1)を満たす固溶体化熱処理を前記鋼管素材に施し、
前記固溶体化熱処理後に生成する前記鋼管素材上の酸化物層を除去しないまま、冷間で管周方向の曲げ曲げ戻し冷間加工を行う、二相ステンレス鋼管の製造方法。
$$T_{max}^2 \times t / [Cr]^4 > 1000 \dots \text{式(1)}$$

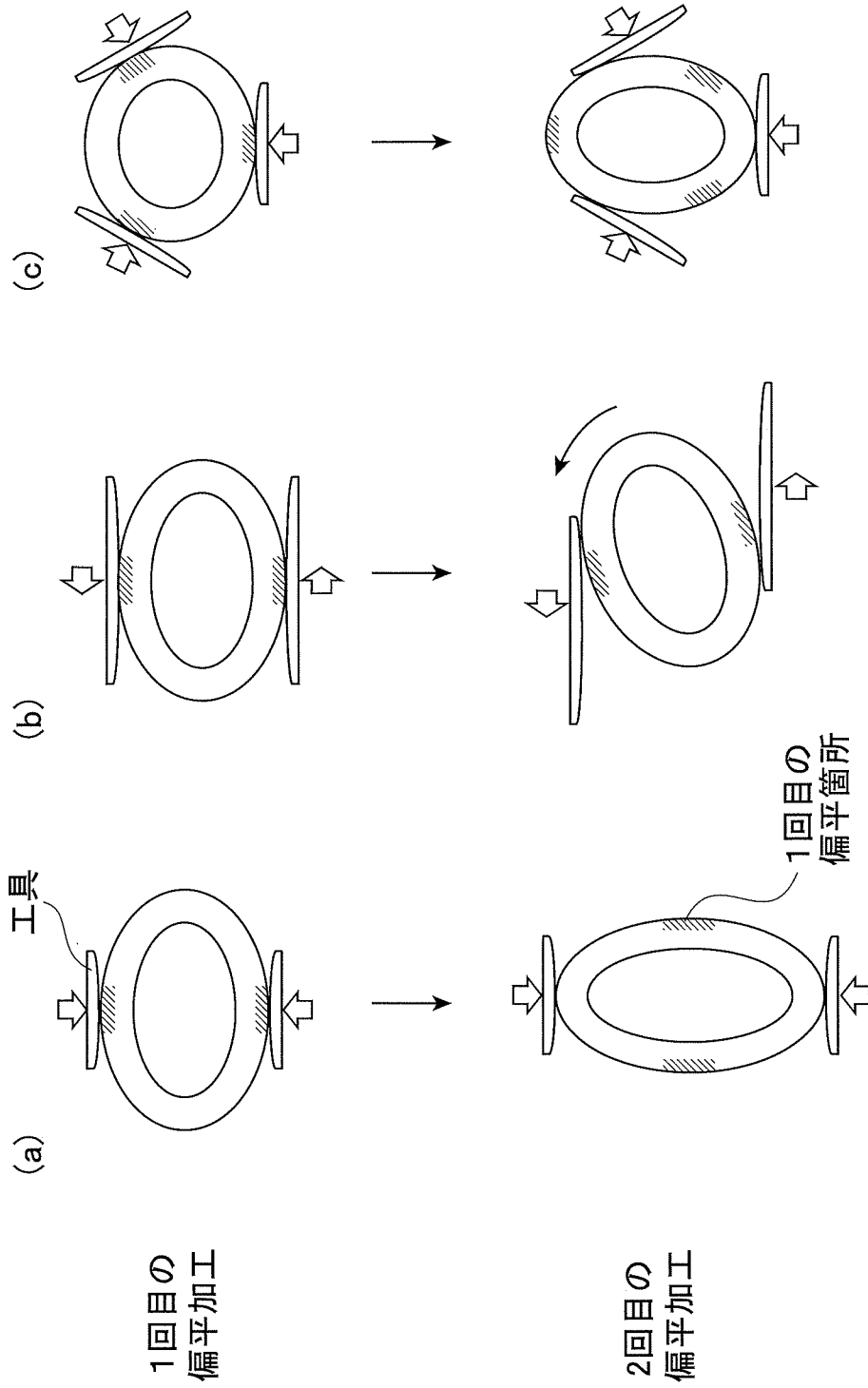
式(1)中、
T_{max} : 固溶体化熱処理時の最高加熱温度(℃)、
t : 固溶体化熱処理時の最高加熱温度での保持時間(s)、
[Cr] : 鋼管中のCrの含有量(質量%)、である。
- [請求項8] 前記熱間圧延における最高加熱温度が1150℃以上である、請求項7に記載の二相ステンレス鋼管の製造方法。
- [請求項9] 前記曲げ曲げ戻し冷間加工を行うことで、前記鋼管素材を縮径し、前記鋼管素材の加工前外径D_oに対する加工後外径D_iの割合(%)である(D_i/D_o)×100が99%以下である、請求項7または8に記載の二相ステンレス鋼管の製造方法。

[請求項10] 前記曲げ曲げ戻し冷間加工を行うことで、前記鋼管素材の加工前軸方向長さ L_0 に対する加工後軸方向長さ L_i の割合(%)である(L_i / L_0) $\times 100$ が125%以下である、請求項7～9のいずれかに記載の二相ステンレス鋼管の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/005176

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C21D 7/10</i> (2006.01)i; <i>C21D 9/08</i> (2006.01)i; <i>C22C 38/00</i> (2006.01)i; <i>C22C 38/58</i> (2006.01)i; <i>C22C 38/60</i> (2006.01)i FI: C22C38/00 302H; C21D9/08 E; C22C38/58; C22C38/60; C21D7/10 E		
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) C21D7/10; C21D9/08; C22C38/00; C22C38/58; C22C38/60		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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 2020/044988 A1 (JFE STEEL CORP.) 05 March 2020 (2020-03-05)	1-10
A	JP 11-80904 A (KAWASAKI STEEL CORP.) 26 March 1999 (1999-03-26)	1-10
A	JP 2017-20105 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORP.) 26 January 2017 (2017-01-26)	1-10
A	WO 2018/003941 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORP.) 04 January 2018 (2018-01-04)	1-10
A	JP 2016-191149 A (NIPPON STEEL & SUMIKIN STAINLESS STEEL CORP.) 10 November 2016 (2016-11-10)	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 20 April 2022		Date of mailing of the international search report 10 May 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/005176

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2020/044988	A1	05 March 2020	AU	2019329105	A1	
				CA	3108758	A1	
				BR	112021003350	A2	
				AR	116042	A1	

JP	11-80904	A	26 March 1999	(Family: none)			

JP	2017-20105	A	26 January 2017	(Family: none)			

WO	2018/003941	A1	04 January 2018	US	2019/0330724	A1	
				EP	3480331	A1	
				CA	3028947	A1	
				CN	109415787	A	
				KR	10-2019-0022779	A	

JP	2016-191149	A	10 November 2016	CN	106011689	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C21D 7/10(2006.01)i; C21D 9/08(2006.01)i; C22C 38/00(2006.01)i; C22C 38/58(2006.01)i; C22C 38/60(2006.01)i FI: C22C38/00 302H; C21D9/08 E; C22C38/58; C22C38/60; C21D7/10 E		
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）） C21D7/10; C21D9/08; C22C38/00; C22C38/58; C22C38/60 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 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022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 2020/044988 A1 (JFEスチール株式会社) 05.03.2020 (2020 - 03 - 05)	1-10
A	JP 11-80904 A (川崎製鉄株式会社) 26.03.1999 (1999 - 03 - 26)	1-10
A	JP 2017-20105 A (新日鐵住金株式会社) 26.01.2017 (2017 - 01 - 26)	1-10
A	WO 2018/003941 A1 (新日鐵住金株式会社) 04.01.2018 (2018 - 01 - 04)	1-10
A	JP 2016-191149 A (新日鐵住金ステンレス株式会社) 10.11.2016 (2016 - 11 - 10)	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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 “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 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 20.04.2022	国際調査報告の発送日 10.05.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 川口 由紀子 4K 5798 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/005176

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/044988	A1	05.03.2020	AU	2019329105	A1	
				CA	3108758	A1	
				BR	112021003350	A2	
				AR	116042	A1	
JP	11-80904	A	26.03.1999	(ファミリーなし)			
JP	2017-20105	A	26.01.2017	(ファミリーなし)			
WO	2018/003941	A1	04.01.2018	US	2019/0330724	A1	
				EP	3480331	A1	
				CA	3028947	A1	
				CN	109415787	A	
				KR	10-2019-0022779	A	
JP	2016-191149	A	10.11.2016	CN	106011689	A	