

(43) 国際公開日
2007 年 10 月 11 日 (11.10.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/114077 A1

(51) 国際特許分類:

C21D 9/00 (2006.01) C21D 8/10 (2006.01)
B21B 23/00 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01)
C21D 1/70 (2006.01) C22C 38/58 (2006.01)
C21D 6/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/056020

(22) 国際出願日: 2007 年 3 月 23 日 (23.03.2007)

(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2006-097447 2006 年 3 月 31 日 (31.03.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友金属工業株式会社 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).

北浜 4 丁目 5 番 3 3 号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 中西 哲也 (NAKANISHI, Tetsuya) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 下田 一宗 (SHIMODA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 岡田 浩一 (OKADA, Hirokazu) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 山川 富夫 (YAMAKAWA, Tomio) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 日高 康善 (HIDAKA, Yasuyoshi) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 星野 哲郎, 外 (HOSHINO, Tetsuro et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 1 6 番 1 0 号 オークビル京橋 3 階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

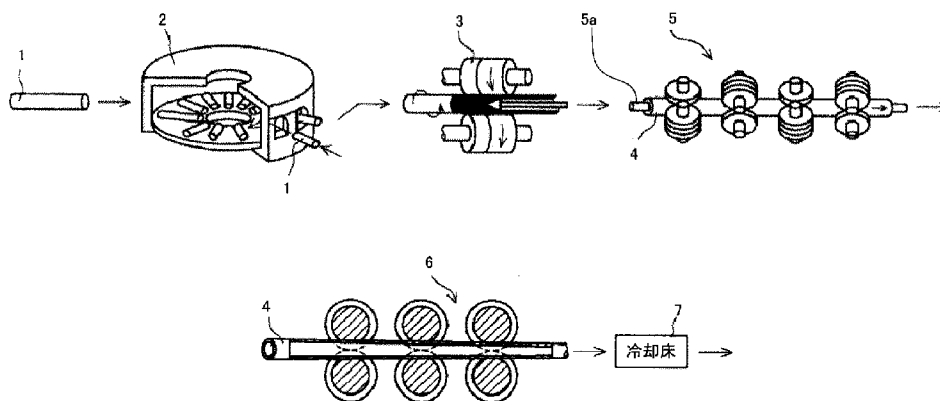
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平瀬 直也 (HIRASE, Naoya) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING SEAMLESS TWO-PHASE STAINLESS-STEEL PIPE

(54) 発明の名称: 二相ステンレス鋼継目無管の製造方法



7... COOLING BED

(57) Abstract: A process for producing a seamless two-phase stainless-steel pipe in which a two-phase stainless-steel billet is inhibited from generating an oxide scale on the surface thereof during heating and the generation of outer-surface defect is prevented. The billet is heated in a heating furnace for 1.5-4.0 hours at 1,250-1,320°C while regulating the average sulfur dioxide (SO₂) gas concentration in the atmosphere within the furnace to 0.01 vol.% or lower.

(57) 要約: 二相ステンレス鋼ビレットの表面の加熱中の酸化スケールの発生を抑制し、外面疵の発生を防止することが可能な、二相ステンレス鋼継目無管の製造方法を提供する。加熱炉内雰囲気中の平均二酸化硫黄 (SO₂) ガス濃度を 0.01 体積%以下とするとともに、ビレットの炉内加熱時間 1.5 時間以上 4.0 時間以下、及び、炉内加熱温度 1250°C 以上 1320°C 以下、として加熱する。

WO 2007/114077 A1



DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

二相ステンレス鋼継目無管の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、二相ステンレス鋼継目無管の製造方法に関し、特に熱間塑性加工工程において、表面疵が発生しにくい、ビレットの加熱方法を備えた二相ステンレス鋼継目無管の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 昨今、いわゆるBRICS諸国をはじめとする経済発展途上国の経済規模が急拡大しており、これに伴い、世界のエネルギー需要も急拡大し原油、天然ガス等の価格が高騰している。原油、天然ガス等の価格が高騰すると、これまで採算の合わなかった、高深度油井、ガス田、及び、サワー原油等品質の劣る資源の開発・採掘が始まる。このため、高深度油井、サワー原油に対応可能な、高強度かつ耐食性等化学的に安定した材質を備えた油井管やラインパイプ（以下においてこれらを総称して「継目無管」という。）の需要が高まっている。

[0003] 高強度かつ耐食性等化学的に安定した材質を備えた継目無管を製造するためには、これまで材料として使用されてきた、炭素鋼やクロムモリブデン鋼から、18－8ステンレス鋼(SUS 304)、13Cr等の高合金鋼、さらには二相ステンレス鋼(DP鋼)等が使用されるようになってきている。

[0004] DP鋼は、常温においてフェライト相と、オーステナイト相とが混在している。この構造は、高温から低温に温度が変化する際に、フェライト相の部分に対しオーステナイト相の部分の体積が増加するが、オーステナイト相は、合金成分を固溶しにくいいため、フェライト相の界面、すなわち結晶粒界に析出物を生じやすい。この粒界の析出物を起点として、分塊圧延や穿孔圧延時に割れや疵が多く発生することが知られている。この高温延性の悪化による疵発生はオーステナイト相とフェライト相の間の粒界でのミクロ的破壊から発生する。オーステナイト相とフェライト相では高温強度が異なる上に、粒界に硫化物などの熱間加工性を低下させる化合物が析出するためである。

[0005] 特許文献1、及び特許文献2には、二相ステンレス鋼継目無管の内外面疵を低減

する方法として、少なくとも加熱温度をフェライト率が適正となる温度域(Wなしでは30から70%、W入りで40から80%)となるようにすることが提案されている。これらの特許文献によれば、かかる温度域において熱間加工することにより、材料の適正な熱間加工性を確保して、材料表面疵の発生を防止している。

- [0006] また、これら特許文献では、粒界でのミクロ的破壊に起因する疵発生の対策として、加熱温度域適正化以外にP、Sを低減、Ca、Mg、REMなどによる硫化物形態制御、B添加による粒界析出抑制方法も提案されている。

特許文献1:特公平6-89398号公報

特許文献2:特開平9-271811号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0007] 発明者らは研究を進めた結果、先行文献の方法を採用しても、二相ステンレス鋼のビレットを加熱炉で加熱中に表面の酸化スケールが多くなると、外面疵が予想以上に発生することを認識した。この理由はつぎのとおりと考えられる。酸化スケールは、オーステナイト相とフェライト相の粒界に進展する。すると、本来熱間加工性が良くない粒界に対して、進展した酸化スケールが、いわゆるノッチ効果により疵発生を助長する。

- [0008] そこで、本発明は、二相ステンレス鋼ビレットを加熱中に表面の酸化スケールの発生を抑制し、外面疵の発生を防止することが可能な、二相ステンレス鋼継目無管の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、この粒界酸化は温度以外にも発生の要因が存在することを見出した。すなわち、ビレットの加熱炉における加熱時間が長いと、この粒界酸化が増加する。また加熱炉内で燃焼させる燃料中の硫黄分(S量)が多いと、この粒界酸化はさらに助長されることを見出した。

- [0010] 本発明は、発明者らのかかる知見に基づき完成されたものであって、その要旨は、以下の通りである。

- [0011] 本発明は、ビレットを加熱炉内にて加熱する加熱工程と、その後に熱間塑性加工を

行う工程とを備え、加熱工程において加熱炉内雰囲気中の平均二酸化硫黄(SO_2)ガス濃度を0.01体積%以下とするとともに、ビレットを加熱炉内で加熱時間1.5時間以上4.0時間以下、及び、炉内加熱温度 1250°C 以上 1320°C 以下、として加熱することを特徴とする、二相ステンレス鋼継目無管の製造方法である。

[0012] この製造方法において、ビレット加熱工程における加熱炉で使用される燃料中の硫黄(S)分が、0.1質量%以下であることが好ましい。

[0013] またこの製造方法において、ビレットは質量%で、C:0.03%以下、Si:0.1~2%、Mn:0.1~2%、P:0.05%以下、S:0.008%以下、Al:0.1%以下、Ni:5~11%、Cr:17~30%、Mo:1~6%、N:0.1~0.4%、Ca:0~0.02%、Mg:0~0.02%、REM:0~0.2%、B:0~0.05%、Cu:0~2%、V:0~1.5%、Ti:0~0.5%、Nb:0~0.5%を含み、残部Fe及び不可避的不純物からなる二相ステンレス鋼であることが好ましい。

[0014] ここに、「REM」は、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、ランタン(La)、アクチニウム(Ac)等のスカンジウム族元素、及び、周期表においてランタンからルテチウムまでの15の元素の総称であるランタン系列元素を合わせた希土類元素をいう。

[0015] さらに、この製造方法において、上記組成の二相ステンレス鋼であるビレットが質量%で1.5%を超え、5%以下のWを含有することが好ましい。

[0016] また、この製造方法において、加熱工程に先立ち、ビレット表面に、第一成分として無機成分、第二成分として水酸化ナトリウム、第三成分として、水溶性樹脂類及び／又は水溶性界面活性剤、及び水を有するとともに、第一成分、第二成分及び第三成分の合計の質量を100質量%として、第一成分を96.5質量%以上99.98質量%以下、第二成分を0.01質量%以上0.5質量%以下、第三成分を0.01質量%以上1.5質量%以下の割合で含有し、無機成分が、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 B_2O_3 、 K_2O 及び Na_2O からなる群から選ばれる1種又は2種以上である、鋼の熱間塑性加工用表面塗布剤組成物を塗布する工程を設けることも好ましい。

発明の効果

[0017] 以下に説明するように、本発明の二相ステンレス鋼継目無管の製造方法によれば、継目無管表面の粒界でのミクロ的破壊に起因する疵発生が防止される。これにより

製品の品質が向上する。また、従来必要であった外面研削が不要となるため、製品歩留まりが向上し、生産効率を高めることが可能となる。

[0018] 本発明のこのような作用及び利得は、次に説明する発明を実施するための最良の形態から明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]継目無管の製造工程を示す図である。

符号の説明

- [0020]
- 1 ビレット
 - 2 加熱炉
 - 3 穿孔圧延機
 - 4 ホローシェル
 - 5 マンドレルミル
 - 5a マンドレルバー
 - 6 定径圧延機

発明を実施するための最良の形態

[0021] 図1には、継目無管の代表的な製造工程の一例が概略的に示されている。図1において、ビレット1は、回転炉床式加熱炉2に装入されて加熱される。回転炉床式加熱炉2にて加熱されたビレット1は、炉内から抽出された後、穿孔圧延機3で穿孔圧延されてホローシェル4となる。次いで、ホローシェル4は、その内部にマンドレルバー5aが挿入され、マンドレルミル5によって所定の寸法に延伸圧延され、素管となる。さらにその後、素管は、サイザー又はストレッチレデューサ等の定径圧延機6で所定の外径になるよう定径圧延され、継目無管となる。そして、継目無管は、冷却床7で冷却されて所定の長さに切断され、曲がりを矯正される。さらに、試験検査を受けて、マーキング等が施され、製品となり出荷される。

本発明は、ビレットを加熱炉内にて加熱する加熱工程と、その後に熱間塑性加工を行う工程とを備え、加熱工程において加熱炉内雰囲気中の平均二酸化硫黄(SO_2)ガス濃度を0.01体積%以下とするとともに、ビレットを加熱炉内で加熱時間1.5時間以上4.0時間以下、及び、炉内加熱温度1250℃以上1320℃以下、として加熱

することを特徴とする、二相ステンレス鋼継目無管の製造方法である。

[0022] 以下、本発明を構成する、各発明特定事項について、項を分けて説明する。

[0023] (1) 炉内平均二酸化硫黄ガス濃度

本発明の二相ステンレス鋼継目無管の製造方法は、加熱工程における加熱炉内雰囲気中の平均二酸化硫黄(SO_2)ガス濃度を0.01体積%以下と規定する。加熱炉内雰囲気中の平均二酸化硫黄(SO_2)ガス濃度を0.01体積%以下と規定するのは、炉内の SO_2 ガス濃度がこれ以上になると、ビレット表面の酸化が助長されるからである。

[0024] この酸化助長のメカニズムについて、本発明者らは以下のように推定している。すなわち、燃料中の硫黄分(S分)が高く、加熱炉内雰囲気中の平均二酸化硫黄(SO_2)ガス濃度が0.01%以上となると、ビレット表面酸化部に入った SO_2 が鋼中のNiなどの成分と低融点硫化物を形成する。ちなみに、Niの硫化物たるNiSの融点は996℃、Moの硫化物たる MoS_3 の融点は1185℃、Feの硫化物たるFeSの融点は1195℃であり、加熱炉中では溶融状態にあるものと考えられる。そこで、酸化スケール中に酸素の拡散が固相に比べて極めて速い液相が形成され、二相ステンレスのオーステナイト相とフェライト相に沿った粒界で酸化が促進される。これにより、もともとオーステナイトとフェライト相の粒界を起点として発生していた外面疵がさらに助長され大きな疵になると考えられる。

[0025] かかる加熱炉内雰囲気中の平均二酸化硫黄(SO_2)ガス濃度を0.01体積%以下とするため、加熱炉において燃焼に供する燃料のS分を吟味して使用する必要がある。

[0026] 加熱炉用燃料として使用できるものとして、重油、軽油、灯油、ナフサ、ブタンガス／プロパンガスなどのLPG等、原油を分留して得た燃料油、原油そのもの、天然ガス、都市ガス、及び製鉄所内で発生するCガス(コークス炉ガス)等が挙げられる。これらのもののうち、ナフサ、ブタンガス／プロパンガスなどのLPG、天然ガス、都市ガス、及び製鉄所内で発生するCガス等は、S分含有量が少なく、本発明の二相ステンレス鋼製継目無管の製造方法において、加熱炉用燃料として好適に使用され、炉内雰囲気中の平均二酸化硫黄(SO_2)ガス濃度を0.01体積%以下とすることが容易で

ある。

[0027] 原油を分留して得た燃料油のうち、灯油、軽油、重油は一般にS分を0.01～3.0質量%程度含有しており、これらの燃料油を使用する場合には、特にS分を吟味して使用する必要がある。本発明者らの経験によれば、燃料油中のS分が0.1質量%であれば、加熱雰囲気中 SO_2 濃度を0.01体積%程度とすることができる。したがって、これら灯油、軽油、重油のいずれかを使用する場合、S分が0.1質量%以下のものを選択して使用する。なお、ミナス、大慶などの低硫黄原油のいわゆる生炊きも可能であるが、この場合にも、原油中のS分が0.1質量%以下であることが必要である。

[0028] なお、本発明者らは、加熱炉の燃料として、

(a) 硫黄分1.2質量%のC重油を使用した場合(炉内平均 SO_2 濃度の測定値は0.08体積%)

(b) 硫黄分0.02質量%の超低硫黄C重油を使用した場合(炉内平均 SO_2 濃度の測定値は0.003体積%以下)

(c) 硫黄分を実質的に含まないCガスを使用した場合(炉内平均 SO_2 濃度の測定値は実質0.0体積%)

の各場合について、炉内の温度を1300℃とし、炉内保持時間3時間後の二相ステンレス鋼の各サンプル表面酸化層深さ方向断面の顕微鏡観察を行った。この結果、加熱炉に使用する燃料中に含まれる硫黄分(S分)を低く抑えることにより、二相ステンレス鋼表面に発生するウロコ状の疵を抑制することができることが確認された。

[0029] (2) 炉内加熱時間及び加熱時間

本発明者らはこの材料全表面に発生する疵(以下において「ウロコ疵」ということがある。)を助長させる原因を明らかにすべく、炉内の温度、保持時間を変化させた二相ステンレス鋼試料の、表層からの深さ方向に、N(窒素)、及びB(ホウ素)の含有量を調査した。

[0030] Nに関する調査結果によれば、炉内温度が高く、かつ炉内保持時間の長かった試料は、表層近くのN分がレードル値より高くなっていることが認められた。また、Bに関する調査結果によれば、各試料とも、レードル値より表層近くのB分低下が認められる。特に炉内温度が高く、かつ炉内保持時間の長かった試料は、表層から1.5mm

程度の深さ近傍までB分低下が認められた。これらの結果から、ウロコ疵の発生原因は、ビレット加熱による外面近傍の窒化と、脱Bによるものと考えられる。すなわちBの酸化物である B_2O_3 は、Crの酸化物である Cr_2O_3 より安定で、Siの酸化物である SiO_2 と同程度の安定性を有しているため、高温加熱と同時に優先的に酸化し、Bの欠乏層が生じる。Bは拡散が早いいため、この欠乏層はmmオーダーまでに拡大してしまう。もともと粒界に偏析していたBが消失することで、Sの粒界偏析が可能となり、粒界脆化が生じる。一方、加熱初期には Cr_2O_3 の被膜が形成され、バリアとなるため、大気中のNは容易には鋼中に侵入できないが、1200℃を超える加熱により被膜が破壊されると、窒化が可能となり、オーステナイト中に固溶しフェライトとの強度差が拡大し、脱Bによる粒界脆化の効果と重畳して加工性が劣化し、ウロコ疵発生を助長するものである。

[0031] 2-1. 炉内加熱時間

本発明の二相ステンレス鋼継目無管の製造方法は、ビレットの炉内加熱時間を1.5時間以上4.0時間以下と規定する。加熱時間の上限は好ましくは3.0時間である。

[0032] 加熱時間が1.5時間未満であると、ビレットが十分に加熱されず、変形抵抗が高く、加熱工程の後の熱間塑性加工工程において、例えば圧延不良が発生する。またビレットに偏熱を生じる場合もあり、内部に温度差を保持したままでの圧延となり、加熱工程の後の熱間塑性加工工程において、例えば素管に偏肉不良が発生する。

[0033] 一方、加熱時間が4.0時間を超えると、粒界酸化が促進されて、外面疵の発生が促進される。

[0034] 2-2 炉内加熱温度

本発明の二相ステンレス鋼継目無管の製造方法は、ビレットの炉内加熱温度1250℃以上1320℃以下、と規定する。加熱温度の上限は好ましくは1290℃である。

[0035] 加熱温度が1250℃未満であると、前述した特許文献1及び特許文献2にあるとおり、フェライト含有量40～80体積%とならず、ビレットの相バランスの不適合のため熱間加工性が悪く、ウロコ疵が発生する。

[0036] 一方、加熱温度が1320℃を超えると、フェライト相が多くなり材料の固相線温度以

上となって、粒界溶融による疵、外面しわ疵が発生する。さらに、粒界酸化も促進され外面疵の発生が促進される。

[0037] なお、加熱温度、及び加熱時間が上限を超えると、熱間加工性の低下を抑制していたビレット表面付近の鋼中のBが減少しやすくなり、Sの粒界偏析が助長されて、熱間加工性が悪化する。また加熱雰囲気中のNがビレット表面付近の鋼に侵入し、オーステナイト相の強度が上昇し、オーステナイト相とフェライト相の粒界強度差が大きくなり、粒界を起点として発生している疵を助長する。

[0038] (3)ビレット

本発明の二相ステンレス鋼継目無管の製造方法に使用されるビレットの材質は、通常「二相ステンレス鋼」と呼ばれるものであれば特に限定されない。本発明に使用されるビレットとしては、質量%で、C:0.03%以下、Si:0.1~2%、Mn:0.1~2%、P:0.05%以下、S:0.008%以下、Al:0.1%以下、Ni:5~11%、Cr:17~30%、Mo:1~6%、N:0.1~0.4%、Ca:0~0.02%、Mg:0~0.02%、REM:0~0.2%、B:0~0.05%、Cu:0~2%、V:0~1.5%、Ti:0~0.5%、Nb:0~0.5%を含み、残部Fe及び不可避免的不純物からなる二相ステンレス鋼であることが好ましい。

[0039] さらに、上記二相ステンレス鋼は、質量%で1.5%超、5%以下のWを含有することも好ましい。

[0040] ここで、二相ステンレス鋼が上記各成分と含有量を有するものであるのが好ましい理由は、以下のとおりである。

[0041] C:Cは、後述のNと同様、オーステナイト相を安定化するのに有効である。しかし、その含有量が0.03%を超えると炭化物が析出しやすくなって耐食性が劣化する。

[0042] Si:Siは、脱酸剤として有効であるが、その含有量が0.1%未満で効果が得られない。一方、その含有量が2%を超えると脆い σ 相が析出しやすくなって靱性が劣化する。

[0043] Mn:Mnは、脱酸及び脱硫剤として有効であり、さらにオーステナイト相の安定化及び熱間加工性の向上にも寄与するが、その含有量が0.1%未満ではこれらの効果が得られない。一方、その含有量が2%を超えると耐食性を劣化させる。

- [0044] P:Pは、鋼中に不可避免的に混入する不純物元素であり、その含有量が0.05%を超えると耐食性及び靱性が著しく劣化する。
- [0045] S:Sは、上記Pと同様、鋼中に不可避免的に混入する不純物元素であり、熱間加工性を著しく劣化させる。また、その硫化物は孔食の起点となって耐食性をも劣化させる。このため、その含有量は可能な限り少ない方がよく、0.008%以下であれば実用上特に問題とはならないが、望ましくは0.0005%以下とするのがよい。
- [0046] Al:Alは、鋼の脱酸剤として有効である。しかし、後述するように、耐食性を向上させるべくNを多く添加含有させた高Nかつ高Wの二相ステンレス鋼では、Alを多量に添加含有させるとAlNが多量に析出し、靱性及び耐食性が劣化する。このため、その含有量はできるだけ少ない方がよく、Al含有量で0.1%以下であれば実用上特に問題とはならない。
- [0047] Ni:Niは、オーステナイト相生成元素であり、かつ δ -フェライト相の析出抑制に寄与する。しかし、その含有量が5%未満ではフェライト量が多くなりすぎて二相ステンレス鋼の特徴が消失する。また、フェライト中のN固溶度は小さく、窒化物が析出しやすくなって耐食性が劣化する。一方、その含有量が11%を超えるとフェライト量が多くなりすぎて二相ステンレス鋼の特徴が消失するほか、脆い σ 相が析出しやすくなって靱性が劣化する。
- [0048] Cr:Crは、耐食性を確保するための必須成分であるが、その含有量が17%未満では必要な耐食性を確保することができない。一方、その含有量が30%を超えると脆い σ 相が析出しやすくなり、耐食性のみならず熱間加工性及び溶接性が劣化する。
- [0049] Mo:Moは、Crと同様、耐食性、特に耐孔食性及び耐隙間腐食性を向上させるのに有効である。しかし、その含有量が1%未満ではその効果が得られない。一方、その含有量が6%を超えると脆い σ 相が析出しやすくなり、熱間加工性が低下する。
- [0050] W:Wは、任意添加元素である。Wは、Moとは異なり、 σ 相などの金属間化合物を生成促進させることなく耐食性、特に耐孔食性及び耐隙間腐食性を向上させるのに有効であり、上記のCrやMoさらには後述するNの含有量を増やさずに高い耐食性を確保することができる元素である。この効果を得るためには、その含有量を1.5%超にすることが好ましい。一方、Wは高価であるため過剰に含有させると鋼のコスト上

昇を招いて経済性を損なうほか、鋼の融点(固相線温度)が低くなって高温延性を低下させるのみならず、5%を超えて含有させても耐食性の向上効果は飽和するので、その上限は5%とすることが好ましい。

[0051] N:Nは、オーステナイト生成元素であり、Cr、Mo、Wなどのフェライト相生成元素を比較的多く含有する鋼の熱的安定と耐食性を向上させるのに有効な元素である。しかし、その含有量が0.1%未満ではこれらの効果が得られない。一方、その含有量が0.4%を超えると鋼の融点(固相線温度)が低くなって高温側での高温延性が低下するのみならず、製品管同士を突き合わせ接合する溶接時において溶接部にブローホールが発生するほか窒化物が多量に生成し、溶接部の靱性低下及び耐食性低下を招く。

[0052] Ca、Mg、REM(La、Ce、Yなど)及びB:これらの元素は、いずれも、鋼中に不純物として不可避免的に含まれるSが結晶粒界に偏析するのを抑制して熱間加工性を向上させる元素であり、特に塑性加工中に温度低下して熱間加工性が悪くなるビレットの外面層部分の熱間加工性が低下するのを防止する観点から有効な元素である。すなわち、Ca、Mg、REMについては、鋼中に固溶されたS及びO(酸素)をその硫化物及び酸化物として固定し、S及びOが結晶粒界に偏析析出するのを抑制して熱間加工性を向上させる。また、Bについては、その原子の大きさがS及びOに比べて大きいことから結晶粒界に優先的に偏析析出し、S及びOが結晶粒界に偏析析出するのを抑制して熱間加工性を向上させる。このため、熱間加工性をさらに向上させたい場合には、これら元素のうちから選んだ1種又は2種以上を添加含有させることも好ましい。

[0053] しかし、その含有量が、Ca、Mg、REMについてはいずれも0.0005%未満、Bについては0.0001%未満では、上記の効果が得られない。一方、その含有量が、Ca、Mgについては0.02%超、REMについては0.2%超、Bについては0.05%超になると、耐食性が劣化する。

[0054] すなわち、Ca、Mg、REMを、上記上限値を超えて多量に含有させると、鋼中に孔食の起点となる硫化物や酸化物が多く生成し、耐食性が劣化する。またBを、上記上限値を超えて多量に含有させると、鋼中にBの窒化物や炭化物が多く生成し、靱性

が劣化する。

[0055] 従って、これらの元素を添加含有させる場合の含有量は、Ca及びMgについてはいずれも0.0005～0.02%、REMについては0.0005～0.2%、Bについては0.0001～0.05%とするのが、より望ましい。

[0056] Cu、V、Ti及びNb:これらの元素は、いずれも、鋼の耐食性を向上させる作用を有している。このうち、特に、Cuは、還元性の低pH環境、すなわち硫酸や硫化水素を多く含む環境下での耐食性をより一段と向上させる作用を有している。また、Vは、Wとの複合添加によった場合、耐隙間腐食性をより一段と向上させる作用を有している。よって、これらの効果を得たい場合には、上記各元素のうちから選択した1種又は2種以上を添加含有させることができる。

[0057] しかし、その含有量が、Cuについては0.1%未満、Vについては0.05%未満、Ti及びNbについてはいずれも0.01%未満では、上記の効果が得られない。一方、Cuについては、その含有量が2%を超えると熱間加工性が低下する。また、Vについては、その含有量が1.5%を超えるとフェライト量が増加し、逆に耐食性が低下するのみならず、靱性が低下する。さらに、Ti及びNbについては、いずれもその含有量が0.5%を超えると靱性が低下する。

[0058] 従って、これらの元素を添加含有させる場合の含有量は、Cuについては0.1～2%、Vについては0.05～1.5%、Ti及びNbについてはいずれも0.01～0.5%とするのが、より望ましい。

[0059] (4)鋼の熱間塑性加工用表面塗布剤組成物の使用

本発明の製造方法において、加熱工程に先立ち、ビレット表面に、第一成分として無機成分、第二成分として水酸化ナトリウム、第三成分として、水溶性樹脂類及び／又は水溶性界面活性剤、及び水を有する鋼の熱間塑性加工用表面塗布剤組成物を塗布する工程を設けることも好ましい。該組成物による粒界酸化抑制が効果的であるからである。該熱間塑性加工用表面塗布剤組成物は、第一成分、第二成分及び第三成分の合計の質量を100質量%として、第一成分を96.5質量%以上99.98質量%以下、第二成分を0.01質量%以上0.5質量%以下、第三成分を0.01質量%以上1.5質量%以下の割合で含有し、無機成分が、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 B_2O_3

K_2O 及び Na_2O からなる群から選ばれる1種又は2種以上である。以下に本熱間塑性加工用表面塗布剤組成物の概略を説明する。

- [0060] 本熱間塑性加工用表面塗布剤組成物の第一成分である、無機成分は、セラミック基材と無機バインダーを混合したものである。セラミック基材とは、酸化アルミニウム又は酸化ケイ素、あるいはこれらの混合物からなる基材である。また、セラミック基材は、乾燥後に被加工材の表面上に形成される被膜層の主成分となるものであり、被膜層の耐熱性を確保する作用を果たす。第一成分は、第一成分、第二成分及び第三成分の合計を基準(100質量%)として、96.5質量%以上99.98質量%以下であることが好ましい。
- [0061] 本熱間塑性加工用表面塗布剤組成物の第二成分は、水酸化ナトリウムである。水酸化ナトリウムは、熱間では酸化ナトリウムとして酸化ケイ素、特に、第一成分中の酸化ケイ素と高温で反応し、徐々に珪酸ナトリウムになる。したがって、高温時における挙動は、水ガラスと同様であり、熱間塑性加工前の加熱における高温での接着剤としての役割を有する。さらに、水ガラスに比べて、含有水分が容易にかつ単独で蒸発するため、発泡性が無いという利点がある。
- [0062] この第二成分は、第一成分、第二成分及び第三成分の合計を基準(100質量%)として、0.01質量%以上0.5質量%以下の割合で配合されている。ただし、水酸化ナトリウムが多すぎると、過剰量のナトリウム成分が鋼表面に対し高温アルカリ腐食を引き起こす危険性がある。また、高アルカリ性となるため、取り扱いが困難となり作業性が悪くなる。
- [0063] さらに本熱間塑性加工用表面塗布剤組成物には、第三成分として、必要に応じて水溶性樹脂類、水溶性界面活性剤を添加することもできる。水溶性樹脂類は、室温で被加工材の表面に塗布する時の接着剤及び展着剤として作用する。乾燥後は被膜層の弾力性を向上させ、被膜層の亀裂発生防止に寄与する。水溶性界面活性剤は、無機成分である第一成分に対し、濡れ性と分散安定性を付与し、かつ室温塗布時の滑り性を改善する。そして、本熱間塑性加工用表面塗布剤組成物を塗布する際の均一塗布性と表面平滑性を向上させ、さらに被膜層に亀裂が発生するのを防止する。

実施例

[0064] (ビレット)

外径225mmの二相ステンレス鋼ビレットを用いた。その合金組成は次の通りであった。

質量%で、C:0.011%、Si:0.28%、Mn:0.47%、P:0.018%、S:0.002%、Al:0.02%、Ni:7.05%、Cr:25.01%、Mo:3.48%、W:1.63%、N:0.241%、Ca:0.0042%、Mg:0.0001%、REM:0.0001、B:0%、Cu:0.02%、V:0.01%を含み、残部Fe及び不可避免の不純物からなる。

(熱間塑性加工用表面塗布剤組成物の塗布)

ビレット表面には、熱間塑性加工用表面塗布剤組成物を予め塗布した。該組成物中のNaOHとして0.2質量%のものと、2質量%のものと二種用意した。さらに比較用として、該塗布剤を塗布しないビレットも用意した。

[0065] (加熱炉条件) 下記の範囲内で条件を変化させた。

加熱温度:1240~1330℃

加熱時間:1.0~4.5時間

加熱炉使用燃料中のS分(質量%):0~1.00

加熱炉内雰囲気中の平均SO₂濃度(体積%):0~0.1

[0066] (継目無管の製造工程)

上記加熱炉から取り出したビレットを穿孔圧延機とマンドレルミル等の延伸圧延機、サイザー等の定径圧延機を使用して、製品寸法が190mm×肉厚11.5~15.0mmである継目無管を得た。なお、加熱雰囲気中のSO₂量が0の場合と0以外の場合とでは、製管ラインは異なり穿孔機の工具形状等は異なる。しかし、両者の穿孔比はいずれも2.

3~2.5であり当該製品表面疵の発生傾向はほとんど同様である。

[0067] (評価)

上記により得られた製品の外面疵を目視により評価した。以下の評価基準により結果を記録した。結果を表1に示す。

<評価基準>

◎:非常に良好

○:良好

△:平均的

×:劣る

[0068] [表1]

加熱温度 (°C)	加熱 時間 (時間)	炉内平均 SO ₂ 濃度 (体積%)	熱間塑性加工用 表面塗布剤組成物塗布	総合評価
1240	3.0	0	なし	×
1275	3.0	0	なし	△
1285	1.0	0	なし	×
"	2.0	0	なし	◎
"	3.0	0	なし	◎
"	4.0	0	なし	○
"	4.5	0	なし	×
"	4.0	0	有り(NaOH=固形0.2%)	◎
"	4.0	0	有り(NaOH=固形2%)	△
1300	2.0	0	なし	○
"	4.0	0	なし	△
1330	2.0	0	なし	×
1280	3.0	0.01	なし	△
"	3.0	0.01	有り(NaOH=0.2%)	○
"	4.0	0.001	なし	○
"	4.0	0.001	有り(NaOH=0.2%)	◎
"	4.0	0.10	なし	×
"	2.0	0.10	なし	×

[0069] (評価結果)

表1に示されるように、本発明で規定される加熱温度、加熱時間、炉内平均SO₂ 濃度の範囲を保持して製造された継目無管は、製品表面の疵の発生度合いが低かった。

[0070] 以上、現時点において、もっとも、実践的であり、かつ、好ましいと思われる実施形態に関連して本発明を説明したが、本発明は、本願明細書中に開示された実施形態に限定されるものではなく、請求の範囲及び明細書全体から読み取れる発明の要旨或いは思想に反しない範囲で適宜変更可能であり、そのような変更を伴う二相ステンレス鋼継目無管の製造方法もまた本発明の技術的範囲に包含されるものとして理解されなければならない。

請求の範囲

- [1] ビレットを加熱炉内にて加熱する加熱工程と、その後に熱間塑性加工を行う工程とを備え、
前記加熱工程において加熱炉内雰囲気中の平均二酸化硫黄(SO_2)ガス濃度を0.01体積%以下とするとともに、前記ビレットを前記加熱炉内で加熱時間1.5時間以上4.0時間以下、及び、炉内加熱温度1250℃以上1320℃以下、として加熱することを特徴とする、二相ステンレス鋼継目無管の製造方法。
- [2] 前記加熱工程における加熱炉で使用される燃料中の硫黄(S)分が、0.1質量%以下である請求の範囲第1項に記載の二相ステンレス鋼継目無管の製造方法。
- [3] 前記ビレットは質量%で、
C:0.03%以下、
Si:0.1~2%、
Mn:0.1~2%、
P:0.05%以下、
S:0.008%以下、
Al:0.1%以下、
Ni:5~11%、
Cr:17~30%、
Mo:1~6%、
N:0.1~0.4%、
Ca:0~0.02%、
Mg:0~0.02%、
REM:0~0.2%、
B:0~0.05%、
Cu:0~2%、
V:0~1.5%、
Ti:0~0.5%、
Nb:0~0.5%

を含み、残部Fe及び不可避免的不純物からなる二相ステンレス鋼であることを特徴とする請求の範囲第1項又は、第2項に記載の二相ステンレス鋼継目無管の製造方法。

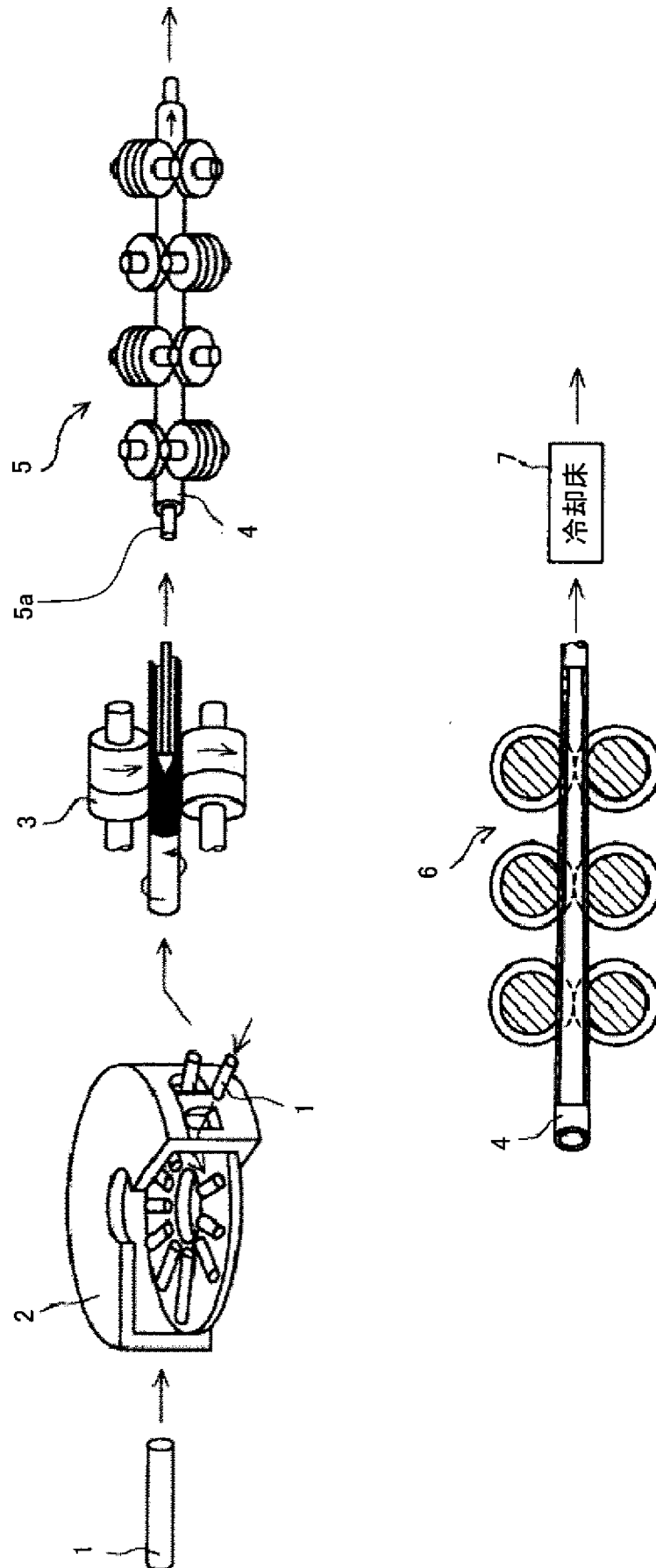
[4] 前記ビレットは、さらに質量%で1.5%を超え、5%以下のWを含有することを特徴とする請求の範囲第3項に記載の二相ステンレス鋼継目無管の製造方法。

[5] 前記加熱工程に先立ち、前記ビレット表面に、

第一成分として無機成分、第二成分として水酸化ナトリウム、第三成分として、水溶性樹脂類及び／又は水溶性界面活性剤、及び水を有するとともに、前記第一成分、前記第二成分及び前記第三成分の合計の質量を100質量%として、第一成分を96.5質量%以上99.98質量%以下、第二成分を0.01質量%以上0.5質量%以下、第三成分を0.01質量%以上1.5質量%以下の割合で含有し、前記無機成分が、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 B_2O_3 、 K_2O 及び Na_2O からなる群から選ばれる1種又は2種以上である、鋼の熱間塑性加工用表面塗布剤組成物、

を塗布する工程を含む、請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載の二相ステンレス鋼継目無管の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/056020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C21D9/00(2006.01)i, B21B23/00(2006.01)i, C21D1/70(2006.01)i, C21D6/00(2006.01)i, C21D8/10(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)n, C22C38/58(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C21D9/00, B21B23/00, C21D1/70, C21D6/00, C21D8/10, 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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

WPI, JSTPlus (JDream2), Science Direct

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2005-14032 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 20 January, 2005 (20.01.05), Claims; Par. Nos. [0032], [0033] (Family: none)	1-4 5
Y A	JP 4-36421 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 06 February, 1992 (06.02.92), Page 1, lower left column, line 17 to page 2, upper right column, line 5 (Family: none)	1-4 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 May, 2007 (10.05.07)

Date of mailing of the international search report
22 May, 2007 (22.05.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/056020

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 4-165019 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 10 June, 1992 (10.06.92), Claims; page 6, upper left column, line 10 to page 8, upper left column, line 1 (Family: none)	3 1, 2, 4, 5
A	JP 10-251744 A (Kawasaki Steel Corp.), 22 September, 1998 (22.09.98), Claims; Par. Nos. [0001], [0006] (Family: none)	5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C21D9/00(2006.01)i, B21B23/00(2006.01)i, C21D1/70(2006.01)i, C21D6/00(2006.01)i, C21D8/10(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)n, C22C38/58(2006.01)n			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C21D9/00, B21B23/00, C21D1/70, C21D6/00, C21D8/10, 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 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 0 7 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 7 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 7 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） WPI JSTPlus(JDream2) Science Direct			
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 請求の範囲の番号	
Y A	JP 2005-14032 A（住友金属工業株式会社）2005.01.20, 特許請求の範囲, 0032, 0033（ファミリーなし）	1-4 5	
Y A	JP 4-36421 A（住友金属工業株式会社）1992.02.06, 第1頁左下欄第17行-第2頁右上欄第5行（ファミリーなし）	1-4 5	
Y A	JP 4-165019 A（住友金属工業株式会社）1992.06.10, 特許請求の範囲, 第6頁左上欄第10行-第8頁左上欄第1行 （ファミリーなし）	3 1, 2, 4, 5	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの 「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日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 1 0 . 0 5 . 2 0 0 7		国際調査報告の発送日 2 2 . 0 5 . 2 0 0 7	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 鈴木 葉子 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4K 3557

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
A	JP 10-251744 A (川崎製鉄株式会社) 1998. 09. 22, 特許請求の範囲, 0001, 0006 (ファミリーなし)	5