

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年8月1日(01.08.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/146504 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 30/02 (2006.01) C22F 1/16 (2006.01)
C22F 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/001361
- (22) 国際出願日: 2019年1月17日(17.01.2019)
- (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 2018-011080 2018年1月26日(26.01.2018) JP
- (71) 出願人: 日本製鉄株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 富尾 亜希子 (TOMIO, Akiko); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 上山 正樹 (UEYAMA, Masaki); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 富尾 悠素 (TOMIO, Yusaku); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: アセンド特許業務法人 (ASCEND IP LAW FIRM); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島一丁目5番17号 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: Cr-Ni ALLOY AND SEAMLESS STEEL PIPE FORMED OF Cr-Ni ALLOY

(54) 発明の名称: Cr-Ni 合金及びCr-Ni 合金からなる継目無鋼管

(57) Abstract: Provided is a Cr-Ni alloy which has high yield strength and high resistance to sulfuric acid general corrosion at the high temperature of 250 °C. This Cr-Ni alloy has a chemical composition which contains, in mass%, from 0.01% to 0.50% of Si, from 0.01% to 1.00% of Mn, from 21.0% to 27.0% of Cr, 40.0% or more but less than 50.0% of Ni, 4.5% or more but less than 9.0% of Mo, from 2.0% to 6.0% of W, more than 2.0% but 6.0% or less of Cu, from 0.01% to 2.00% of Co, from 0.001% to 0.010% in total of one or two elements selected from the group consisting of Ca and Mg, from 0.005% to 0.200% of sol. Al, and from 0.01% to 0.20% of N, with the balance made up of Fe and impurities. The dislocation density in this Cr-Ni alloy satisfies formula (1). (1): $8.00 \times 10^{14} \leq \rho \leq 2.50 \times 10^{15} + 1.40 \times 10^{14} \times [\text{Cu} + \text{Co}]$

(57) 要約: 高い降伏強度及び250℃の高温における高い耐硫酸全面腐食性を有するCr-Ni合金を提供する。Cr-Ni合金は、質量%で、Si: 0.01~0.50%、Mn: 0.01~1.00%、Cr: 21.0~27.0%、Ni: 40.0~50.0%未満、Mo: 4.5~9.0%未満、W: 2.0~6.0%、Cu: 2.0%を超えて6.0%以下、Co: 0.01~2.00%、Ca及びMgからなる群から選択される1種又は2種: 合計で0.001~0.010%、sol. Al: 0.005~0.200%、N: 0.01~0.20%、及び、残部はFe及び不純物からなる化学組成を備える。Cr-Ni合金中の転位密度は下記式(1)を満たす。 $8.00 \times 10^{14} \leq \rho \leq 2.50 \times 10^{15} + 1.40 \times 10^{14} \times [\text{Cu} + \text{Co}] \cdots (1)$

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

C r - N i 合金及びC r - N i 合金からなる継目無鋼管

技術分野

[0001] 本発明は、C r - N i 合金及びC r - N i 合金からなる継目無鋼管に関する。

背景技術

[0002] 低炭素エネルギーに対する意識の高まりを背景に、地熱発電が注目されている。地熱発電では、地中深くの地熱井から取り出した蒸気により発電する。特に近年では、従来よりも深層の地熱井（大深度地熱井）の開発が進められている。したがって、大深度地熱井で使用される合金管等には、地中の圧力に耐え得る高い降伏強度（0.2%耐力）が求められる。

[0003] 大深度地熱井はさらに、250℃以上の高温であり、かつ、腐食性物質を含有する。腐食性物質とはたとえば硫酸である。大深度地熱井は、硫酸等の還元性の酸を多量に含有する。大深度地熱井はさらに、硫化水素、炭酸ガス、及び塩化物イオンのような腐食性物質を含有する。つまり、大深度地熱性は、厳しい腐食環境である（以下、このような大深度地熱井の環境を「過酷地熱環境」と称する）。

[0004] したがって、大深度地熱井で使用される合金管等には、高い降伏強度に加え、これらの腐食性物質、特に硫酸に対する優れた耐食性が求められる。たとえば、硫酸を多量に含有する環境では硫酸による全面腐食が腐食の支配的な要因となる。したがって、過酷地熱環境で使用される合金管等には、高い降伏強度に加え、250℃の高温における高い耐硫酸全面腐食性が求められる。

[0005] 従来、油井への適用を主たる目的として、C r - N i 合金が開発されてきた。従来のC r - N i 合金としてたとえば、特開昭58-210158号公報（特許文献1）、特開昭58-9924号公報（特許文献2）、特開平1

1-302801号公報（特許文献3）、特開昭62-158844号公報（特許文献4）、特開昭62-158845号公報（特許文献5）及び特開昭62-158846号公報（特許文献6）が提案されている。しかしながら、従来のCr-Ni合金は、硫酸（ H_2SO_4 ）を多量に含有する大深度地熱井ではなく、硫化水素（ H_2S ）を多量に含有する油井を対象としている。そのため、従来のCr-Ni合金では、硫酸を多量に含有する大深度地熱井において、優れた耐硫酸全面腐食性が得られない場合があった。

[0006] 一方で、硫酸等の還元性の酸が含まれる化学プラント等の腐食環境においても優れた耐食性を有するNi基合金がたとえば、国際公開第2009/119630号（特許文献7）及び特開2011-63863号公報（特許文献8）に提案されている。

[0007] 特許文献7には、塩酸（ HCl ）や硫酸（ H_2SO_4 ）といった還元性の酸が含まれる過酷な腐食環境で優れた耐食性を有するNi基合金が提案されている。特許文献7のNi基合金は、質量%で、C：0.03%以下、Si：0.01～0.5%、Mn：0.01～1.0%、P：0.03%以下、S：0.01%以下、Cr：20%以上30%未満、Ni：40%を超えて60%以下、Cu：2.0%を超えて5.0%以下、Mo：4.0～10%、Al：0.005～0.5%及びN：0.02%を超えて0.3%以下を含有し、かつ、 $0.5\text{Cu} + \text{Mo} \geq 6.5 \cdots (1)$ の式を満足し、残部がFeおよび不純物からなることを特徴とする。これにより、塩酸及び硫酸といった還元性の酸が含まれる過酷な腐食環境において、ハステロイC22及びハステロイC276のようなMo含有量の高いNi基合金と同等の耐食性を有するとともに加工性も良好で、しかも低コストであるNi基合金が得られる、と特許文献7に記載されている。

[0008] 特許文献8には、塩酸腐食及び／又は硫酸腐食が発生する環境において優れた耐食性を有するNi基合金材が提案されている。特許文献8のNi基合金材は、質量%で、C：0.03%以下、Si：0.01～0.5%、Mn：0.01～1.0%、P：0.03%以下、S：0.01%以下、Cr：

20%以上30%未満、Ni:40%を超えて50%以下、Cu:2.0%を超えて5.0%以下、Mo:4.0~10%、Al:0.005~0.5%、W:0.1~10%及びN:0.10%を超えて0.35%以下を含有し、かつ、 $0.5Cu + Mo \geq 6.5$ ・・・(1)の式を満足し、残部がFe及び不純物からなることを特徴とし、表面の500℃におけるビッカース硬度が350以上である。これにより、温度が100~500℃で、エロージョン並びに、塩酸腐食及び／又は硫酸腐食が発生する過酷な環境において、ハステロイC22及びハステロイC276のようなMo含有量の高いNi基合金と同等の耐食性を確保でき、しかも、表面硬度が高いためにエロージョンの発生も防止できるNi基合金材が得られる、と特許文献8に記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1: 特開昭58-210158号公報
特許文献2: 特開昭58-9924号公報
特許文献3: 特開平11-302801号公報
特許文献4: 特開昭62-158844号公報
特許文献5: 特開昭62-158845号公報
特許文献6: 特開昭62-158846号公報
特許文献7: 国際公開第2009/119630号
特許文献8: 特開2011-63863号公報

非特許文献

- [0010] 非特許文献1: 中島孝一ら, 「X線回折を利用した転位密度の評価法」, 材料とプロセス(CAMP-ISIJ), 日本鉄鋼協会, 2004年, 第17巻, 第3号, p. 396
非特許文献2: G. K. Williamson and W. H. Hall, 「X-RAY LINE BROADENING FROM FILED ALUMINIUM AND WOLFRAM」, Acta Metall

ugica, 1953年, 第1巻, 第1号, p. 22-31

非特許文献3: H. M. Rietveld, 「A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures」, Journal of Applied Crystallography, 1969年, 第2巻, p. 65-71

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] しかしながら、上述の特許文献7及び特許文献8に開示された技術を用いても、高い降伏強度及び250℃の高温における高い耐硫酸全面腐食性が得られない場合があった。

[0012] 本発明の目的は、高い降伏強度及び250℃の高温における高い耐硫酸全面腐食性を有するCr-Ni合金、及びそのCr-Ni合金からなる継目無鋼管を提供することである。

課題を解決するための手段

[0013] 本実施形態のCr-Ni合金は、質量%で、Si: 0.01~0.50%、Mn: 0.01~1.00%、Cr: 21.0~27.0%、Ni: 40.0~50.0%未満、Mo: 4.5~9.0%未満、W: 2.0~6.0%、Cu: 2.0%を超えて6.0%以下、Co: 0.01~2.00%、Ca及びMgからなる群から選択される1種又は2種: 合計で0.001~0.010%、sol. Al: 0.005~0.200%、N: 0.01~0.20%、Ti、Nb、Zr及びVからなる群から選択される1種又は2種以上: 合計で0~0.50%、REM: 0~0.050%、C: 0.030%以下、P: 0.030%以下、S: 0.0010%以下、O: 0.010%以下、及び、残部はFe及び不純物からなる化学組成を備える。Cr-Ni合金中の転位密度は下記式(1)を満たす。

$$8.00 \times 10^{14} \leq \rho \leq 2.50 \times 10^{15} + 1.40 \times 10^{14} \times [\text{Cu} + \text{Co}] \cdots (1)$$

ここで、上記式（１）中、 ρ は転位密度（ m^{-2} ）、 C_u 及び C_o はそれぞれ $Cr-Ni$ 合金中の Cu 含有量（質量％）及び Co 含有量（質量％）を示す。

[0014] 本実施形態の継目無鋼管は、上記 $Cr-Ni$ 合金からなる。

発明の効果

[0015] 本実施形態の $Cr-Ni$ 合金は、高い降伏強度及び $250^{\circ}C$ の高温における高い耐硫酸全面腐食性を有する。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明者らは、 $Cr-Ni$ 合金の降伏強度及び $250^{\circ}C$ における耐硫酸全面腐食性について検討を行った。その結果、以下の知見を得た。

[0017] 大深度地熱井で求められる降伏強度を得るためには、冷間加工等の手段を用いて $Cr-Ni$ 合金に転位を導入することが有効である。具体的には、 Cr 及び Ni の含有量を適切に調整し、かつ、転位密度を $8.00 \times 10^{14} m^{-2}$ 以上にすれば、十分な降伏強度を得ることができる。

[0018] しかしながら、転位密度を高めれば、過酷地熱環境のような、 $250^{\circ}C$ の高温であり、かつ、硫酸を多量に含有する強酸性環境においては、 $Cr-Ni$ 合金の耐食性が低下することが分かった。本発明者らはその原因を詳細に調査した。その結果、転位密度が高すぎる場合、 $250^{\circ}C$ の過酷地熱環境においては、硫酸による全面腐食に対する耐性（耐硫酸全面腐食性）が低下するため、 $Cr-Ni$ 合金の耐食性が低下することが分かった。これは、 $Cr-Ni$ 合金に導入された転位が強酸性環境下における $Cr-Ni$ 合金の溶解反応を加速し、 $250^{\circ}C$ の高温環境においては溶解反応がさらに加速するためと推測される。

[0019] そこで、本発明者らは、 $Cr-Ni$ 合金に種々の合金元素を添加し、冷間加工後の転位密度と $250^{\circ}C$ の高温における耐硫酸全面腐食性との関係を調査した。

[0020] その結果、本発明者らは、 Cu が、 $Cr-Ni$ 合金中に転位を入りにくくする「軟化効果」を有することを見出した。つまり、 Cu 含有量が高ければ

、C r - N i 合金に過剰に転位が入ることが抑制される。C u はさらに、C r - N i 合金の硫酸に対する耐食性を高める。これにより、C r - N i 合金の耐硫酸全面腐食性が高まる。本発明者らはさらに、C o が硫酸による全面腐食に対する耐性を高めることを見出した。

[0021] 以上より、本発明者らは、C r - N i 合金にC u 及びC o を適正量含有させれば、転位密度を高めた場合であっても、高い耐硫酸全面腐食性が得られることを初めて見出した。具体的には、C r - N i 合金中の転位密度が、 $2.50 \times 10^{15} + 1.40 \times 10^{14} \times [C u + C o] \text{ m}^{-2}$ 以下であれば、250℃における高い耐硫酸全面腐食性が得られる。ここで、上記[C u + C o]で表されるC u 及びC o は、それぞれC r - N i 合金中のC u 含有量（質量%）及びC o 含有量（質量%）を示す。

[0022] 従来は、転位密度は強度との関係から検討がされていた。そのため、転位密度と耐硫酸全面腐食性との関係、及び、転位密度とC u 含有量及びC o 含有量との関係は明らかになっていなかった。

[0023] 一方で本実施形態では、C r - N i 合金中の転位密度の上限を、C u 含有量及びC o 含有量との関係によって制限する。これによって初めて、大深度地熱井に求められる高い降伏強度と、250℃における耐硫酸全面腐食性とを両立することが可能となる。したがって、本実施形態のC u - N i 合金は、従来とは異なる技術思想に基づいて完成したものである。

[0024] 以上の知見に基づいて完成した本実施形態のC r - N i 合金は、質量%で、S i : 0.01~0.50%、M n : 0.01~1.00%、C r : 21.0~27.0%、N i : 40.0~50.0%未満、M o : 4.5~9.0%未満、W : 2.0~6.0%、C u : 2.0%を超えて6.0%以下、C o : 0.01~2.00%、C a 及びM g からなる群から選択される1種又は2種：合計で0.001~0.010%、s o l . A l : 0.005~0.200%、N : 0.01~0.20%、T i 、N b 、Z r 及びVからなる群から選択される1種又は2種以上：合計で0~0.50%、R E M : 0~0.050%、C : 0.030%以下、P : 0.030%以下、S : 0.

0.010%以下、0.010%以下、及び、残部はFe及び不純物からなる化学組成を備える。Cr-Ni合金中の転位密度は下記式(1)を満たす。

$$8.00 \times 10^{14} \leq \rho \leq 2.50 \times 10^{15} + 1.40 \times 10^{14} \times [Cu + Co] \cdots (1)$$

ここで、上記式(1)中、 ρ は転位密度(m^{-2})、Cu及びCoはそれぞれCr-Ni合金中のCu含有量(質量%)及びCo含有量(質量%)を示す。

[0025] 本実施形態のCr-Ni合金は、適切な化学組成を備え、転位密度が式(1)を満たす。そのため、Cr-Ni合金は、高い降伏強度及び250℃の高温における高い耐硫酸全面腐食性を有する。

[0026] 好ましくは、上記化学組成のTi、Nb、Zr及びVからなる群から選択される1種又は2種以上の含有量は、合計で0.01~0.50%である。

[0027] この場合、Cr-Ni合金の強度及び延性がさらに高まる。

[0028] 好ましくは、上記化学組成のREM含有量は、0.005~0.050%である。

[0029] この場合、Cr-Ni合金の熱間加工性が高まる。

[0030] 好ましくは、Cr-Ni合金の降伏強度(0.2%耐力)は758MPa以上である。

[0031] 好ましくは、Cr-Ni合金の降伏強度(0.2%耐力)は861MPa以上である。

[0032] 好ましくは、Cr-Ni合金の降伏強度(0.2%耐力)は965MPa以上である。

[0033] 本実施形態の継目無鋼管は、上記Cr-Ni合金からなる。

[0034] 以下、本実施形態のCr-Ni合金について詳述する。

[0035] [化学組成]

本実施形態のCr-Ni合金の化学組成は、次の元素を含有する。特に断りが無い限り、元素に関する%は質量%を意味する。

[0036] Si : 0.01~0.50%

シリコン (Si) は、Cr-Ni 合金を脱酸するために必要な元素である。Si 含有量が 0.01% 未満ではこの効果が得られない。一方、Si 含有量が 0.50% を超えると、熱間加工性が低下する場合がある。したがって、Si 含有量を 0.01~0.50% とする。Si 含有量の下限は好ましくは 0.05% であり、より好ましくは 0.10% である。Si 含有量の上限は好ましくは 0.45% であり、より好ましくは 0.40% である。

[0037] Mn : 0.01~1.00%

マンガン (Mn) は、Cr-Ni 合金の脱酸及び／又は脱硫剤として必要な元素である。Mn 含有量が 0.01% 未満ではこの効果が得られない。一方、Mn 含有量が 1.00% を超えると Cr-Ni 合金の熱間加工性が低下する。したがって、Mn 含有量は 0.01~1.00% である。Mn 含有量の下限は好ましくは 0.05% であり、より好ましくは 0.10% である。Mn 含有量の上限は好ましくは 0.80% であり、より好ましくは 0.70% である。

[0038] Cr : 21.0~27.0%

クロム (Cr) は耐硫酸全面腐食性及び耐応力腐食割れ性を高める元素である。Cr 含有量が 21.0% 未満ではこの効果が十分に得られない。一方、Cr 含有量が 27.0% を超えれば、Cr-Ni 合金の熱間加工性が低下する。Cr 含有量が 27.0% を超えればさらに、シグマ相に代表される TCP 相が生じやすくなり、かえって耐硫酸全面腐食性及び耐応力腐食割れ性が低下する。したがって、Cr 含有量は 21.0~27.0% である。Cr 含有量の下限は好ましくは 21.2% であり、より好ましくは 21.4% であり、さらに好ましくは 21.6% である。Cr 含有量の上限は好ましくは 26.8% であり、より好ましくは 26.5% であり、さらに好ましくは 26.0% である。

[0039] Ni : 40.0~50.0% 未満

ニッケル (Ni) はオーステナイト安定化元素である。Ni 含有量が 40

． 0 %未満ではC r－N i 合金の耐食性が低下する。一方、N i 含有量が50． 0 %以上であれば、コストの増加を招く。したがって、N i 含有量は40． 0～50． 0 %未満である。N i 含有量の下限は好ましくは41． 5 %であり、より好ましくは43． 5 %であり、さらに好ましくは44． 0 %である。N i 含有量の上限は好ましくは49． 7 %であり、より好ましくは49． 3 %であり、さらに好ましくは49． 0 %である。

[0040] Mo : 4． 5～9． 0 %未満

モリブデン (Mo) は硫化水素と塩化物イオンが存在する環境においてC r－N i 合金の耐孔食性を高める。Mo 含有量が4． 5 %未満ではこの効果が得られない。一方、Mo 含有量が9． 0 %以上であれば、C r－N i 合金の熱間加工性が著しく低下する。Mo 含有量が9． 0 %以上であればさらに、コストの増加を招く。したがって、Mo 含有量は4． 5～9． 0 %未満である。Mo 含有量の下限は好ましくは4． 7 %であり、より好ましくは4． 8 %であり、さらに好ましくは5． 0 %である。Mo 含有量の上限は好ましくは8． 5 %であり、より好ましくは8． 3 %未満であり、さらに好ましくは8． 2 %であり、最も好ましくは8． 0 %である。

[0041] W : 2． 0～6． 0 %

タングステン (W) はMoと同様に硫化水素と塩化物イオンが存在する環境においてC r－N i 合金の耐孔食性を高める。W 含有量が2． 0 %未満ではこの効果が十分に得られない。一方、W 含有量が6． 0 %を越えれば、C r－N i 合金の熱間加工性が著しく低下する。W 含有量が6． 0 %を越えればさらに、コストの増加を招く。したがって、W 含有量は2． 0～6． 0 %である。W 含有量の下限は好ましくは2． 5 %であり、より好ましくは2． 7 %であり、さらに好ましくは3． 0 %である。W 含有量の上限は好ましくは5． 5 %であり、より好ましくは5． 0 %であり、さらに好ましくは4． 5 %である。

[0042] Cu : 2． 0 %を超えて6． 0 %以下

銅 (Cu) は過酷地熱環境における耐硫酸全面腐食性を確保する上で重要

な元素である。Cuは、Cr-Ni合金の耐硫酸全面腐食性及び耐応力腐食割れ性を著しく改善する。Cu含有量が2.0%以下では、耐硫酸全面腐食性を確保する上で不十分である。一方、Cu含有量が6.0%を越えれば、Cr-Ni合金の熱間加工性が低下する。したがって、Cu含有量は2.0%を超えて6.0%以下である。Cu含有量の下限は好ましくは2.1%であり、より好ましくは2.3%であり、さらに好ましくは2.5%である。Cu含有量の上限は好ましくは4.6%であり、より好ましくは4.3%であり、さらに好ましくは4.0%である。

[0043] Co: 0.01~2.00%

コバルト (Co) はCuと同様に、過酷地熱環境における耐硫酸全面腐食性を確保する元素である。Co含有量が0.01%未満ではこの効果が十分に得られない。一方、Co含有量が2.00%を超えれば、経済性が悪化する。したがって、Co含有量は0.01~2.00%である。Co含有量の下限は好ましくは0.02%であり、より好ましくは0.04%であり、さらに好ましくは0.05%である。Co含有量の上限は好ましくは1.80%であり、より好ましくは1.60%である。

[0044] Ca及びMgからなる群から選択される1種又は2種: 合計で0.001~0.010%

カルシウム (Ca) 及びマグネシウム (Mg) は、Cr-Ni合金の熱間加工性を改善し、Cr-Ni合金の製造性を高める。Ca及びMgからなる群から選択される1種又は2種の合計含有量が0.001%未満であれば、この効果が得られない。一方、Ca及びMgからなる群から選択される1種又は2種の合計含有量が0.010%を超えれば、かえってCr-Ni合金の熱間加工性が低下する。Ca及びMgからなる群から選択される1種又は2種の合計含有量が0.010%を超えればさらに、粗大な介在物が生成し、Cr-Ni合金の耐硫酸全面腐食性が低下する。したがって、Ca及びMgからなる群から選択される1種又は2種の含有量は、合計で0.001~0.010%である。Ca及びMgからなる群から選択される1種又は2種

の合計の含有量の上限は好ましくは0.007%である。

[0045] Ca及びMgは、必ずしも両方含有させる必要はない。Cr-Ni合金の化学組成は、Caを単独で含有し、Mgを含有しなくても良い。Caを単独で含有する場合には、Caの含有量が0.001~0.010%である。Caを単独で含有する場合には、Ca含有量の上限は好ましくは0.007%である。Cr-Ni合金の化学組成は、Mgを単独で含有し、Caを含有しなくても良い。Mgを単独で含有する場合には、Mg含有量が0.001~0.010%である。Mgを単独で含有する場合には、Mg含有量の上限は好ましくは0.007%である。

[0046] sol. Al: 0.005~0.200%

アルミニウム(Al)は、合金中のO(酸素)を固定しCr-Ni合金の熱間加工性を高める。一方、sol. Al含有量が0.200%を超えれば、Cr-Ni合金の熱間加工性が低下する。したがって、Al含有量はsol. Alで0.005~0.200%である。sol. AlでのAl含有量の下限は好ましくは0.008%である。sol. AlでのAl含有量の上限は好ましくは0.160%であり、より好ましくは0.150%である。なお、「sol. Al」とはいわゆる「酸可溶性Al」を意味する。

[0047] N: 0.01~0.20%

窒素(N)はCr-Ni合金の降伏強度(0.2%耐力)を高める。N含有量が0.01%未満ではこの効果が得られない。一方、N含有量が0.20%を超えれば、窒化物の増加によりCr-Ni合金の熱間加工性が低下する。したがって、N含有量は0.01~0.20%である。N含有量の下限は好ましくは0.02%であり、より好ましくは0.04%である。N含有量の上限は好ましくは0.18%であり、より好ましくは0.15%である。

[0048] 本実施形態によるCr-Ni合金の化学組成の残部は、Fe及び不純物からなる。つまり、本実施形態によるCr-Ni合金の化学組成は、Feを必須で含有する。ここで、化学組成における不純物とは、ステンレス鋼材を工

業的に製造する際に、原料としての鉱石、スクラップ、又は製造環境などから混入されるものであって、本実施形態のC r - N i 合金に悪影響を与えない範囲で許容されるものを意味する。

[0049] [任意元素について]

本実施形態のC r - N i 合金の化学組成はさらに、以下の任意元素を含有してもよい。

[0050] T i、N b、Z r及びVからなる群から選択される1種又は2種以上：合計で0～0.50%

チタン(T i)、ニオブ(N b)、ジルコニウム(Z r)及びバナジウム(V)はいずれも任意元素であり、含有させなくてもよい。すなわち、T i、N b、Z r及びVからなる群から選択される1種又は2種以上の合計含有量は0%であってもよい。T i、N b、Z r及びVはいずれも、結晶粒を微細化してC r - N i 合金の強度及び延性を高める。このため、必要に応じて、T i、N b、Z r及びVからなる群から選択される1種又は2種以上を含有させてもよい。しかしながら、T i、N b、Z r及びVからなる群から選択される1種又は2種以上の合計含有量が0.50%を超えれば、介在物が多量に生じてかえって延性が低下し、さらに、熱間加工性が低下する。したがって、T i、N b、Z r及びVからなる群から選択される1種又は2種以上の含有量は、合計で0～0.50%である。T i、N b、Z r及びVからなる群から選択される1種又は2種以上の合計の含有量の下限は、好ましくは0.01%であり、より好ましくは0.02%であり、さらに好ましくは0.04%である。T i、N b、Z r及びVからなる群から選択される1種又は2種以上の合計の含有量の上限は、好ましくは0.30%である。

[0051] T i、N b、Z r及びVからなる群から選択される1種又は2種以上を含有させる場合には、T i、N b、Z r又はVを単独で含有させてもよい。T iを単独で含有する場合には、T i含有量が0～0.50%である。N bを単独で含有する場合には、N b含有量が0～0.50%である。Z rを単独で含有する場合には、Z r含有量が0～0.50%である。Vを単独で含有

する場合には、V含有量が0～0.50%である。

[0052] REM : 0～0.050%

希土類元素 (REM) は、任意元素であり、含有させなくてもよい。すなわち、REM含有量は0%であってもよい。REMはCr-Ni合金の熱間加工性を高める。このため、必要に応じて含有させてもよい。一方、REM含有量が0.050%を超えれば、Cr-Ni合金の耐硫酸全面腐食性が低下する。したがって、REM含有量は0～0.050%である。REM含有量の下限は好ましくは0.005%であり、より好ましくは0.008%であり、さらに好ましくは0.010%である。REM含有量の上限は好ましくは0.030%である。ここで、REMとは、周期表において元素番号57のランタン (La) から元素番号71のルテチウム (Lu) までの元素に、イットリウム (Y) 及びスカンジウム (Sc) を加えた17元素を意味する。REM含有量とは、これらの元素の合計含有量を意味する。REMは、工業的には、ミッシュメタルとして添加してもよい。

[0053] [不純物元素について]

本実施形態のCr-Ni合金の化学組成には、以下の元素が不純物として含有される。これらの元素は、次の理由によりその含有量が制限される。

[0054] C : 0.030%以下

炭素 (C) は、Cr-Ni合金中に不可避免的に含有される不純物である。したがって、C含有量の下限は0%超である。C含有量が0.030%を超えれば、 $M_{23}C_6$ 型炭化物 (「M」は、Cr、Mo及び/又はFeなどの合金元素を指す。) の析出による粒界破壊を伴う応力腐食割れが生じやすくなる。したがって、C含有量は0.030%以下である。C含有量の上限は好ましくは0.025%であり、より好ましくは0.020%である。一方、C含有量を極限まで低減すれば、脱炭による製造コストが高くなる。そのため、C含有量の下限は好ましくは0.0001%である。

[0055] P : 0.030%以下

リン (P) は、Cr-Ni合金中に不可避免的に含有される不純物である。

したがって、P含有量の下限は0%超である。PはCr-Ni合金の熱間加工性及び耐応力腐食割れ性を著しく低下させる。したがって、P含有量は0.030%以下である。P含有量の上限は好ましくは0.025%であり、より好ましくは0.020%である。一方、P含有量を極限まで低減すれば、脱リンによる製造コストが高くなる。そのため、P含有量の下限は好ましくは0.0001%である。

[0056] S : 0.0010%以下

硫黄(S)は、Cr-Ni合金中に不可避免的に含有される不純物である。したがって、S含有量の下限は0%超である。SもPと同様、Cr-Ni合金の熱間加工性を著しく低下させる。熱間加工性の低下を抑制する観点からS含有量はできる限り低いことが望ましい。そのため、S含有量は0.0010%以下である。S含有量の上限は好ましくは0.0008%である。一方、S含有量を極限まで低減すれば、脱硫による製造コストが高くなる。そのため、S含有量の下限は好ましくは0.0001%である。

[0057] O : 0.010%以下

酸素(O)は、Cr-Ni合金中に不可避免的に含有される不純物である。したがって、O含有量の下限は0%超である。OはCr-Ni合金の熱間加工性を著しく低下させる。したがって、O含有量は0.010%以下である。O含有量はできるだけ低いことが望ましい。一方、O含有量を極限まで低減すれば、脱酸による製造コストが高くなる。そのため、O含有量の下限は好ましくは0.0001%である。

[0058] [ミクロ組織について]

本実施形態のCr-Ni合金のミクロ組織は、オーステナイト単相である。

[0059] [転位密度について]

Cr-Ni合金中の転位密度は、式(1)を満たす。

$$8.00 \times 10^{14} \leq \rho \leq 2.50 \times 10^{15} + 1.40 \times 10^{14} \times [C_u + C_o] \cdots (1)$$

ここで、上記式（１）中、 ρ は転位密度（ m^{-2} ）、 Cu 及び Co はそれぞれ $\text{Cr}-\text{Ni}$ 合金中の Cu 含有量（質量％）及び Co 含有量（質量％）を示す。

[0060] 上述の化学組成を有する $\text{Cr}-\text{Ni}$ 合金において、転位密度 ρ が $8.00 \times 10^{14} \text{m}^{-2}$ 未満の場合には、大深度地熱井での使用に適する十分な降伏強度（０．２％耐力）を得ることができない。一方、転位は、 250°C の強酸性環境下における $\text{Cr}-\text{Ni}$ 合金の溶解反応を加速させる。そのため、転位密度 ρ が高すぎれば $\text{Cr}-\text{Ni}$ 合金の耐硫酸全面腐食性が低下する。具体的には、転位密度 ρ が $\{2.50 \times 10^{15} + 1.40 \times 10^{14} \times [\text{Cu} + \text{Co}]\}$ m^{-2} を超えれば、過酷地熱環境のような、 250°C 以上であり、かつ、硫酸を多量に含有する強酸性環境下における耐硫酸全面腐食性が低下する。したがって、 $\text{Cr}-\text{Ni}$ 合金中の転位密度が上記式（１）を満たせば、十分に高い降伏強度と、 250°C の高温における高い耐硫酸全面腐食性とが両立できる。

[0061] 転位密度 ρ の下限は、好ましくは 1.60×10^{15} 、より好ましくは 1.70×10^{15} 、さらに好ましくは 1.80×10^{15} である。転位密度 ρ の上限は、好ましくは $2.40 \times 10^{15} + 1.40 \times 10^{14} \times [\text{Cu} + \text{Co}]$ 、より好ましくは $2.25 \times 10^{15} + 1.40 \times 10^{14} \times [\text{Cu} + \text{Co}]$ 、さらに好ましくは $2.15 \times 10^{15} + 1.40 \times 10^{14} \times [\text{Cu} + \text{Co}]$ である。

[0062] [転位密度の測定法]

$\text{Cr}-\text{Ni}$ 合金中の転位密度は次の方法で測定する。初めに、 $\text{Cr}-\text{Ni}$ 合金の厚さ方向における中央部（板材であれば、板の厚みの中央部、管材であれば、管の肉厚の中央部）から、縦横それぞれ 20mm 、厚み 2mm の試験片を切り出す。そして、 10% 過塩素酸－酢酸溶液を電解液とし、 10°C にて試験片表面を電解研磨する。電解研磨後の試験片を用いて転位密度を測定する。転位密度の測定は、非特許文献１で中島らが提案する非特許文献２に記載されたWilliamson-Hall法に基づいた評価法を用いて行う。具体的には、測定装置：株式会社リガク製Rint-2500、陰極

管：C o 管球、プロファイル： $\theta - 2\theta$ 回折法、スキャンレンジ： 2θ で 40° から 130° で X 線回折プロファイルを測定する。そして、FCC 結晶構造の $\{111\}$ 面、 $\{220\}$ 面、及び $\{311\}$ 面の各回折について、非特許文献 3 に記載された Rietveld 法を用いてフィッティングする。得られた半価幅を用いて、ひずみ ε を求める。さらに、ひずみ ε とバーガースペクトル b とで表される下記式 (2) を計算して、転位密度 ρ (m^{-2}) を求める。

$$\rho = 14.4 \varepsilon^2 / b^2 \cdots (2)$$

[0063] なお、測定装置由来のプロファイル計測には、転位密度が非常に少ないと考えられる 1100°C 溶体化水冷材を用いる。また、上記のバーガースペクトル b の値には $0.2545 \times 10^{-9} m$ を用いる。

[0064] [降伏強度について]

大深度地熱井で求められる降伏強度とはたとえば $758 MPa$ 以上である。したがって、本実施形態の Cr-Ni 合金の降伏強度は $758 MPa$ 以上であることが好ましい。この場合、大深度地熱井における高い地中圧にもより安定して耐えることができる。Cr-Ni 合金の降伏強度は、好ましくは $861 MPa$ 以上であり、より好ましくは $965 MPa$ 以上である。降伏強度の上限は好ましくは $1175 MPa$ であり、より好ましくは $1103 MPa$ であり、さらに好ましくは $1000 MPa$ である。

[0065] [降伏強度の測定方法]

降伏強度は JIS Z2241 (2011) に準拠した方法で求めた 0.2% 耐力とする。平行部の直径が $6 mm$ で標点間距離が $40 mm$ の丸棒引張試験片を 2 本ずつ採取する。丸棒引張試験片の採取方向は、圧延方向とする。採取された丸棒引張試験片に対して、室温で JIS Z2241 (2011) に準拠した方法で引張試験を実施し、降伏強度 (0.2% 耐力) を求める。

[0066] [Cr-Ni 合金の形状]

本実施形態の Cr-Ni 合金の形状は、特に限定されない。Cr-Ni 合

金はたとえば、合金管であってもよいし、合金板であってもよいし、棒合金であってもよいし、線材であってもよい。本実施形態のC r - N i 合金は、継目無鋼管として好適に使用できる。

[0067] 本実施形態のC r - N i 合金は、耐硫酸全面腐食性に優れる。そのため、大深度地熱井に好適に使用できる。なお、本実施形態のC r - N i 合金は、耐応力腐食割れ性（耐S C C性）にも優れる。そのため、油井に使用してもよい。

[0068] [製造方法]

本実施形態のC r - N i 合金は、たとえば次の方法で製造することができる。以下、一例として継目無鋼管を製造する場合の製造方法について説明する。しかしながら、本実施形態の製造方法は継目無鋼管を製造する場合に限定されない。

[0069] 初めに、上記化学組成を備える素材を準備する。具体的には、電気炉、A O D 炉又はV O D 炉などを用いて溶湯を製造し、化学組成を調整する。R E M と、C a 及び／又はM g との複合による脱硫処理をする場合、予めA l 等で十分脱酸した後、R E M と、C a 及び／又はM g とを添加することが望ましい。

[0070] 次に、化学組成を調整した溶湯から素材を製造する。素材は、連続鑄造法（ラウンドC C を含む）により製造されたスラブ、ブルーム、ビレットであってもよい。また、造塊法により製造されたインゴットを熱間加工して製造されたビレットであってもよい。素材は、スラブ又はブルームから熱間加工により製造されたビレットであってもよい。

[0071] 続いて、素材を加熱炉又は均熱炉に装入し、加熱する。加熱温度はたとえば、850～1300℃である。加熱された素材を熱間加工する。たとえば、熱間加工としてマンネスマン法を実施する。具体的には、素材を穿孔機により穿孔圧延して素管にする。続いて、マンドレルミル、サイジングミルにより素管を延伸圧延、定径圧延して継目無鋼管を製造する。熱間加工として熱間押出を実施してもよいし、熱間鍛造を実施してもよい。熱間加工の温度

はたとえば、 $800 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ である。なお、板材に加工する場合は、熱間圧延によってプレート又はコイル状に加工すればよい。

[0072] 続いて、熱間加工後の素管に対して、溶体化熱処理をする。溶体化熱処理の温度はたとえば、 $1000 \sim 1250^{\circ}\text{C}$ である。溶体化処理の時間はたとえば、45分間～2時間である。

[0073] さらに、転位密度 ρ が前記の式(1)を満たすように、素管に冷間加工を施す。冷間加工はたとえば、冷間引抜又はピルガー圧延等である。冷間加工は1回実施してもよいし、複数回実施してもよい。

[0074] 冷間加工を複数回実施する場合には、冷間加工と冷間加工との間に中間熱処理を実施してもよい。たとえば、冷間加工後に中間熱処理を行い、その後さらに1回又は複数回の冷間加工を実施してもよい。本実施形態のC_r-N_i合金は、Cu含有量及びCo含有量に依存して転位密度 ρ の上限が制限される。Cu含有量及びCo含有量が高い場合、転位密度 ρ を高くしても、優れた耐硫酸全面腐食性が得られる。一方、Cu含有量及びCo含有量が低い場合、転位密度 ρ を一定の値に制限しなければ、耐硫酸全面腐食性が低下する。転位密度 ρ を、式(1)で規定される上限以下とするためには、冷間加工時の断面減少率(%)をたとえば、式(3)から得られる値(%)以下にする。式(3)は $8.8 \times [\text{Cu} + \text{Co}] + 12.5 \cdots (3)$ である。これにより、本願の化学組成を有する条件下において転位密度 ρ の上限を式(1)の範囲内に制御することができる。冷間加工時の断面減少率の下限はたとえば30%である。冷間加工後に中間熱処理を行い、その後さらに1回又は複数回の冷間加工を実施する場合は、中間熱処理後の断面減少率が、たとえば30%以上、かつ、 $\{8.8 \times [\text{Cu} + \text{Co}] + 12.5\}$ %以下である。断面減少率の好ましい下限は35%である。この場合、転位密度がさらに高まる。

[0075] 素材の組織を制御するため、冷間加工を実施した後に、 600°C 以下で熱処理を実施してもよい。これにより、素材中のC及びNが拡散し、転位が移動しにくくなる。その結果、降伏強度の異方性を低減できる。熱処理の温度

が600℃を超えれば、降伏強度が低下する。温度が高すぎるため、転位同士が合体し転位が消滅するためと推定される。本開示のCr-Ni合金の製造方法においては、最終の冷間加工の後に固溶化熱処理は実施しない。熱処理後には、脱スケール（表面に形成した酸化スケールをショットブラスト、酸洗等によって除去）してもよい。最後に洗浄して表面の異物を除去してもよい。以上の工程により継目無鋼管が製造できる。

実施例

[0076] 表1に示す化学組成を有する合金を真空高周波溶解炉にて溶解し、30kgのインゴットを鑄造した。

[0077]

[表1]

合金	化学組成(質量%) (残部はFe及び不純物)																
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	W	Cu	Co	Ca, Mg	sol Al	N	O	Ti, Nb, Zr, V	REM
A	0.011	0.19	0.33	0.012	0.0004	23.5	46.3	6.8	3.9	2.9	0.58	0.002Ca	0.090	0.11	0.005	—	—
B	0.012	0.12	0.17	0.015	0.0007	21.1	45.7	5.9	4.1	3.4	0.07	0.004Mg	0.030	0.09	0.008	—	—
C	0.016	0.16	0.67	0.009	0.0005	25.7	48.8	7.7	3.2	2.4	1.48	0.005Ca	0.010	0.12	0.004	—	—
D	0.011	0.32	0.26	0.011	0.0006	21.8	42.7	5.1	4.4	3.8	0.15	0.003Mg	0.140	0.05	0.007	—	—
E	0.009	0.37	0.55	0.013	0.0008	24.3	49.4	5.6	3.6	2.7	1.57	0.001Ca0.003Mg	0.110	0.14	0.009	—	—
F	0.013	0.13	0.18	0.021	0.0009	22.2	45.1	7.8	4.7	3.6	0.34	0.002Ca0.004Mg	0.040	0.07	0.006	—	—
G	0.015	0.22	0.51	0.011	0.0003	21.5	49.8	8.6	5.1	4.2	0.08	0.004Ca	0.180	0.03	0.009	—	—
H	0.016	0.33	0.43	0.013	0.0004	22.4	48.8	8.3	5.6	4.7	1.05	0.002Ca0.004Mg	0.110	0.16	0.004	—	—
I	0.007	0.15	0.37	0.014	0.0005	25.8	46.2	7.8	3.4	3.8	0.56	0.005Ca	0.050	0.09	0.007	0.02Ti, 0.04Nb	—
J	0.010	0.18	0.27	0.011	0.0006	22.3	48.5	5.3	3.8	2.9	0.24	0.003Ca	0.130	0.11	0.008	0.02Zr, 0.10V	—
K	0.017	0.23	0.36	0.018	0.0004	26.3	47.6	6.2	4.1	2.2	1.39	0.004Ca0.001Mg	0.070	0.07	0.009	0.08V	—
L	0.008	0.24	0.45	0.016	0.0008	23.7	45.9	5.9	4.3	3.5	0.87	0.006Ca	0.120	0.09	0.007	—	0.017Nd
M	0.012	0.16	0.28	0.008	0.0006	23.1	49.4	8.1	4.8	4.1	0.38	0.003Mg	0.007	0.14	0.006	—	0.013Ce
N	0.009	0.19	0.32	0.009	0.0009	26.6	48.5	6.8	4.2	3.3	0.76	0.002Mg	0.009	0.12	0.006	0.12V	0.014La
O	0.012	0.17	0.28	0.012	0.0004	24.9	40.8	5.9	3.2	2.8	0.28	0.003Ca0.002Mg	0.030	0.08	0.004	0.06Zr	0.015Ce
P	0.014	0.25	0.51	0.016	0.0007	26.9	47.3	7.1	3.5	3.9	0.57	0.003Ca	0.020	0.07	0.009	0.03Nb	0.027Y
Q	0.015	0.26	0.62	0.017	0.0006	22.7	43.8	6.2	3.4	2.4	1.01	0.004Mg	0.060	0.09	0.008	0.08Ti	0.011Nd
R	0.007	0.23	0.68	0.015	0.0005	21.3	48.6	8.8	4.6	4.4	1.27	0.003Ca	0.170	0.07	0.005	0.15V	0.016Y
S	0.009	0.18	0.37	0.015	0.0005	21.8	45.3	5.7	2.9	1.5	0.11	0.002Ca	0.050	0.11	0.005	—	—
T	0.014	0.22	0.45	0.018	0.0007	22.3	47.2	5.1	3.8	2.3	<0.001	0.004Mg	0.090	0.07	0.006	—	—

[0078] 表1における合金A～Rは、適切な化学組成を有する合金である。一方、合金S及びTは、化学組成が本発明で規定する条件から外れた合金である。

[0079] 各インゴットを1200℃で3時間の均熱処理を行った後、熱間鍛造により断面が50mm×100mmの角材に加工した。各角材を、さらに1200℃で1時間加熱した後、熱間圧延して厚さ17mmの板材を得た。その後、1100℃で1時間の溶体化熱処理を行い、引き続いて水冷処理を行って、オーステナイトの単相組織を得た。

[0080] 続いて、水冷処理を行った板材の一部を用いて冷間圧延し、各試験番号の板材を得た。合金Aについては、厚さ16.2mm（断面減少率4.7%）、11.9mm（断面減少率30%）及び8.5mm（断面減少率50%）の3種類の板材を作製した。合金Hについては、厚さ11.9mm（断面減少率30%）と10.2mm（断面減少率40%）の2種類の板材を作製した。さらに、合金B、D、E、J、Oについては、厚さ11.9mm（断面減少率30%）と11.1mm（断面減少率35%）の2種類の板材を作製した。その他の合金については、厚さ11.9mm（断面減少率30%）の板材を作製した。

[0081] [転位密度の測定]

各試験番号の板材の転位密度を、上述の方法で測定した。結果を表2に示す。

[0082] [引張試験]

各試験番号の板材に対して、引張試験を実施した。平行部の直径が6mmで標点間距離が40mmの丸棒引張試験片を2本ずつ採取した。丸棒引張試験片の採取方向は、圧延方向であった。採取された丸棒引張試験片に対して、室温で引張試験を実施し、降伏強度（0.2%耐力）を求めた。表2に記載の降伏強度は、2本の試験片の降伏強度の算術平均値である。引張特性の調査では、2本の試験片の降伏強度の平均値が758MPa以上となった場合に、降伏強度が十分に高いと判断した。

[0083] [耐硫酸全面腐食性評価試験]

各試験番号の板材から、長さ40mm、幅10mm、厚さ3mmの腐食試験片を2枚ずつ採取した。各腐食試験片は、治具に吊り下げるための直径3mmの穴を有した。試験前の腐食試験片の重量を測定した。以下の試験条件に調整したオートクレーブ内の試験溶液中に腐食試験片を浸漬した。

[0084] 試験条件

試験溶液：0.01mol/L H_2SO_4 + 1.7mass% NaCl

試験ガス：0.1bar H_2S + 5bar CO_2

試験温度：250℃

試験時間：360時間

[0085] 試験時間経過後の腐食試験片の重量を測定した。試験前後の腐食試験片の重量の変化量に基づいて、各試験片の腐食減量を求めた。得られた腐食減量から、各試験番号の板材の腐食速度 (mm/y) を計算した。この腐食速度 0.10mm/y を、耐硫酸全面腐食性の目標値とした。腐食速度が 0.10mm/y 以下であれば、耐硫酸全面腐食性が良好であると判断した。結果を表2に示す。

[0086] [耐応力腐食割れ試験]

各試験番号の板材から、NACE TM0198で規定された低ひずみ速度引張試験法に準拠して、平行部の直径が3.81mmで長さが25.4mmの低ひずみ速度引張試験片を4本採取した。具体的には、各試験番号の板材から、平行部が圧延方向に対して平行になるように試験片を採取した。そして、NACE TM0198に則った低ひずみ速度引張試験を行って、耐応力腐食割れ性を評価した。試験環境は、大気中及び油井環境を模擬した環境（後述する試験条件）の2条件とした。

[0087] 4本の試験片のうち1本の試験片については、大気中での引張試験によって破断延性及び破断絞りの値を求めた（以下、「破断延性の基準値」及び「破断絞りの基準値」という）。他の3本の試験片については、油井環境を模擬した環境での引張試験によって破断延性および破断絞りの値を求めた（以下、「破断延性の比較値」及び「破断絞りの比較値」という）。すなわち、

本実施例では、各冷間圧延材について、破断延性の基準値を1つ、破断延性の比較値を3つ、破断絞りの基準値を1つ、破断絞りの比較値を3つ求めた。

[0088] そして、各冷間圧延材について、破断延性の基準値と破断延性の3つの比較値との差をそれぞれ求めた（以下、それぞれの差を「破断延性の差」という）。同様に、破断絞りの基準値と破断絞りの3つの比較値との差をそれぞれ求めた（以下、それぞれの差を「破断絞りの差」という）。今回の評価では、「破断延性の差」のすべてを「破断延性の基準値」の20%以下とし、かつ、「破断絞りの差」のすべてを「破断絞りの基準値」の20%以下とすることを、耐応力腐食割れ性の目標とした。そして、上記目標をクリアできた場合を、耐応力腐食割れ性が良好であると判断し、表2中、耐SCC試験の欄に「○」を記載した。一方、上記目標をクリアできなかった場合は「×」と記載した。

[0089] 試験条件

試験溶液：25%NaCl + 0.5%CH₃COOH

試験ガス：6.89MPa H₂S

試験温度：204℃

ひずみ速度：4.0 × 10⁻⁶/s

[0090]

[表2]

TABLE2

試験番号	合金	式(3) (%)	断面減少率 (%)	式(1)上限値 ($\times 10^{15} \text{ m}^{-2}$)	転位密度 ($\times 10^{15} \text{ m}^{-2}$)	降伏強度 (MPa)	腐食速度 (mm/y)	耐SCC試験
1	A	43	30	2.99	2.14	882	0.031	○
2	B	43	30	2.99	1.93	841	0.044	○
3	C	47	30	3.04	2.22	899	0.025	○
4	D	47	30	3.05	1.56	762	0.042	○
5	E	50	30	3.10	1.62	774	0.057	○
6	F	47	30	3.05	2.66	978	0.006	○
7	G	50	30	3.10	2.89	1017	0.007	○
8	H	63	30	3.31	2.92	1023	0.004	○
9	I	51	30	3.11	2.32	917	0.014	○
10	J	40	30	2.94	1.64	778	0.068	○
11	K	44	30	3.00	2.05	865	0.055	○
12	L	51	30	3.11	2.04	863	0.036	○
13	M	52	30	3.13	2.72	989	0.008	○
14	N	48	30	3.07	2.36	924	0.017	○
15	O	40	30	2.93	1.82	817	0.071	○
16	P	52	30	3.13	2.42	935	0.013	○
17	Q	43	30	2.98	1.92	838	0.059	○
18	R	62	30	3.29	2.80	1002	0.003	○
19	H	63	40	3.31	3.20	1068	0.006	○
20	B	43	35	2.99	2.28	910	0.048	○
21	D	47	35	3.05	1.88	831	0.046	○
22	E	50	35	3.10	1.94	843	0.063	○
23	J	40	35	2.94	1.96	847	0.075	○
24	O	40	35	2.93	2.16	886	0.078	○
25	A	43	47	2.99	0.38	401	0.027	○
26	A	43	50	2.99	3.65	1137	0.160	×
27	S	27	30	2.73	1.60	771	0.310	×
28	T	33	30	2.82	1.55	759	0.190	×

[0091] [評価結果]

表 1 及び表 2 を参照して、試験番号 1 ～ 2 4 の合金の化学組成は適切であり、かつ、転位密度が式 (1) を満たした。そのため、試験番号 1 ～ 2 4 の板材の降伏強度は 7 5 8 M P a 以上であり、大深度地熱井に適用するのに十分な降伏強度を有した。試験番号 1 ～ 2 4 の板材はさらに、腐食速度が 0. 1 0 0 m m / y 以下であり、2 5 0 °C における優れた耐硫酸全面腐食性を示した。さらに、試験番号 1 ～ 2 4 の板材は、耐応力腐食割れ試験においても割れが生じることが無く、地熱井だけでなく油井にも好適に適用可能であった。

[0092] 一方、試験番号 2 5 の板材は、転位密度が $0. 3 8 \times 1 0^{15} \text{m}^{-2}$ であり、式 (1) を満たさなかった。そのため、試験番号 2 5 の板材の降伏強度は 4 0 1 M P a であり、十分な降伏強度が得られなかった。

[0093] 試験番号 2 6 の板材は、転位密度が $3. 6 5 \times 1 0^{15} \text{m}^{-2}$ であり、式 (1) を満たさなかった。そのため、試験番号 2 6 の板材の腐食速度は 0. 1 6 0 m m / y であり、耐硫酸全面腐食性が劣った。

[0094] 試験番号 2 7 の板材は、使用した合金の C u 含有量が低すぎた。そのため、試験番号 2 7 の板材の腐食速度は 0. 3 1 0 m m / y であり、耐硫酸全面腐食性が劣った。

[0095] 試験番号 2 8 の板材は、使用した合金の C o 含有量が低すぎた。そのため、試験番号 2 8 の板材の腐食速度は 0. 1 9 0 m m / y であり、耐硫酸全面腐食性が劣った。

[0096] 以上、本発明の実施形態を説明した。しかしながら、上述した実施形態は本発明を実施するための例示に過ぎない。したがって、本発明は上述した実施形態に限定されることなく、その趣旨を逸脱しない範囲内で上述した実施形態を適宜変更して実施することができる。

産業上の利用可能性

[0097] 本実施形態の C r - N i 合金は、地熱井に好適に使用可能である。なお、本実施形態の C r - N i 合金は、油井に使用してもよい。

請求の範囲

[請求項1]

Cr-Ni合金であって、

質量%で、

Si: 0.01~0.50%、

Mn: 0.01~1.00%、

Cr: 21.0~27.0%、

Ni: 40.0~50.0%未満、

Mo: 4.5~9.0%未満、

W: 2.0~6.0%、

Cu: 2.0%を超えて6.0%以下、

Co: 0.01~2.00%、

Ca及びMgからなる群から選択される1種又は2種: 合計で0.001~0.010%、

sol. Al: 0.005~0.200%、

N: 0.01~0.20%、

Ti、Nb、Zr及びVからなる群から選択される1種又は2種以上: 合計で0~0.50%、

REM: 0~0.050%、

C: 0.030%以下、

P: 0.030%以下、

S: 0.0010%以下、

O: 0.010%以下、及び、

残部はFe及び不純物からなる化学組成を備え、

前記Cr-Ni合金中の転位密度が下記式(1)を満たす、Cr-Ni合金。

$$8.00 \times 10^{14} \leq \rho \leq 2.50 \times 10^{15} + 1.40 \times 10^{14} \times [Cu + Co] \cdots (1)$$

ここで、上記式(1)中、 ρ は転位密度(m^{-2})、Cu及びCoは

それぞれC r－N i 合金中のC u含有量（質量％）及びC o含有量（質量％）を示す。

- [請求項2] 請求項1に記載のC r－N i 合金であって、
前記化学組成のT i、N b、Z r及びVからなる群から選択される1種又は2種以上の含有量は、合計で0.01～0.50％である、C r－N i 合金。
- [請求項3] 請求項1又は請求項2に記載のC r－N i 合金であって、
前記化学組成のR E M含有量は、0.005～0.050％である、C r－N i 合金。
- [請求項4] 請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のC r－N i 合金であって、
降伏強度（0.2％耐力）が758MP a以上である、C r－N i 合金。
- [請求項5] 請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のC r－N i 合金であって、
降伏強度（0.2％耐力）が861MP a以上である、C r－N i 合金。
- [請求項6] 請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のC r－N i 合金であって、
降伏強度（0.2％耐力）が965MP a以上である、C r－N i 合金。
- [請求項7] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のC r－N i 合金からなる、継目無鋼管。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/001361

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C22C30/02 (2006.01) i, C22F1/00 (2006.01) n, C22F1/16 (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)

Int.Cl. C22C30/00-30/06, C22F1/00-3/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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	JP 2017-524830 A (HUNTINGTON ALLOYS CORPORATION) 31 August 2017 & US 2015/0368770 A1 & US 2015/0368775 A1 & WO 2016/032604 A2 & KR 10-2017-0020483 A & CN 106661676 A	1-7
A	JP 2004-323937 A (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) 18 November 2004 & US 2004/0234408 A1 & EP 1471158 A1 & KR 10-0596660 B1 & CN 1540026 A	1-7
A	JP 07-214374 A (NIPPON STEEL CORP.) 15 August 1995 (Family: none)	1-7
A	JP 62-013558 A (NIPPON STEEL CORP.) 22 January 1987 (Family: none)	1-7
A	JP 59-083740 A (MITSUBISHI METAL CORP.) 15 May 1984 (Family: none)	1-7

☐

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

"I" 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
06 March 2019 (06.03.2019)

Date of mailing of the international search report
19 March 2019 (19.03.2019)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C22C30/02(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n, C22F1/16(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（IPC））

Int.Cl. C22C30/00-30/06, C22F1/00-3/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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	JP 2017-524830 A（ハンチントン、アロイス、コーポレーション） 2017.08.31, & US 2015/0368770 A1 & US 2015/0368775 A1 & WO 2016/032604 A2 & KR 10-2017-0020483 A & CN 106661676 A	1-7
A	JP 2004-323937 A（住友金属工業株式会社）2004.11.18, & US 2004/0234408 A1 & EP 1471158 A1 & KR 10-0596660 B1 & CN 1540026 A	1-7
A	JP 07-214374 A（新日本製鐵株式会社）1995.08.15,（ファミリーな	1-7

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、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

06.03.2019

国際調査報告の発送日

19.03.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

河野 一夫

4 K

9833

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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 請求項の番号
	し)	
A	JP 62-013558 A (新日本製鐵株式会社) 1987.01.22, (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 59-083740 A (三菱金属株式会社) 1984.05.15, (ファミリーなし)	1 - 7