

(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
2017年1月19日(19.01.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/010036 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/50 (2006.01)
C21D 9/08 (2006.01) C22C 38/54 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/002845
- (22) 国際出願日: 2016年6月13日(13.06.2016)
- (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 2015-138635 2015年7月10日(10.07.2015) JP
- (71) 出願人: J F E スチール株式会社(JFE STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区幸町二丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 江口 健一郎(EGUCHI, Kenichiro); 〒1000011 東京都千代田区幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 石黒 康英(ISHIGURO, Yasuhide); 〒1000011 東京都千代田区幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 鈴木 健史(SUZUKI, Takeshi); 〒1000011 東京都千代田区幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 藤村 和樹(FUJIMURA, Kazuki); 〒1000011 東京都千代田区幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 太田 裕樹(OTA, Hiroki); 〒1000011 東京都千代田区幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP).
- (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 J F E 商事ビル6階 J F E テクノリサーチ株式会社知的財産事業部内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: HIGH STRENGTH SEAMLESS STAINLESS STEEL PIPE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 高強度ステンレス継目無鋼管およびその製造方法

(57) Abstract: A steel pipe material, which has a composition containing, in mass%, C: not more than 0.05%, Si: not more than 1.0%, Mn: 0.1-0.5%, P: not more than 0.05%, S: not more than 0.005%, Cr: greater than 16.0% to 18.0%, Mo: greater than 2.0% to 3.0%, Cu: 0.5-3.5%, Ni: 3.0% to less than 5.0%, W: 0.01-3.0%, Nb: 0.01-0.5%, Ti: 0.001-0.3%, Al: 0.001-0.1%, N: less than 0.07%, and O: not more than 0.01%, is heated at a heating temperature in a range of 1210-1350°C at which the mean particle diameter A (μm) of Ti and Nb deposits at said heating temperature and the total amount B (mass%) of the deposited Ti and Nb satisfy $A/B^{2/3} \leq 14.0$. Hot pipe-making is performed on the heated steel pipe material to form a seamless steel pipe. After cooling, said seamless steel pipe is then quenched at a heating temperature of 850-1050°C, followed by tempering. As a result, it is possible to make the steel pipe material into a high strength seamless stainless steel pipe with a high strength of at least YS: 758 MPa, a high toughness of at least vE_{10} : 40 J, and excellent corrosion resistance.

(57) 要約: 質量%で、C: 0.05%以下、Si: 1.0%以下、Mn: 0.1~0.5%、P: 0.05%以下、S: 0.005%以下、Cr: 16.0%超え18.0%以下、Mo: 2.0%超え3.0%以下、Cu: 0.5~3.5%、Ni: 3.0%以上5.0%未満、W: 0.01~3.0%、Nb: 0.01~0.5%、Ti: 0.001~0.3%、Al: 0.001~0.1%、N: 0.07%未満、O: 0.01%以下を含有する組成を有する鋼管素材を、1210~1350°Cの範囲の加熱温度で、かつ該加熱温度でのTiおよびNbの析出物の平均粒径A (μm)と析出したTiおよびNbの合計量B (質量%)とが、 $A/B^{2/3} \leq 14.0$ を満足する加熱温度で加熱し、加熱された鋼管素材に熱間造管を施し継目無鋼管とし、前記継目無鋼管を冷却した後、さらに850~1050°Cの加熱温度で焼入れ処理し、次いで、焼戻処理する。これにより、YS: 758MPa以上の高強度と、 vE_{10} : 40 J以上の高靱性と、優れた耐食性を有する高強度継目無ステンレス鋼管とすることができる。

WO 2017/010036 A1

明 細 書

発明の名称：高強度ステンレス継目無鋼管およびその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、高強度ステンレス継目無鋼管およびその製造方法に関する。

本発明は、原油の油井あるいは天然ガスのガス井（以下、単に油井と称する）等において好適に用いられる17Cr系高強度ステンレス継目無鋼管に関する。本発明は、とくに炭酸ガス（CO₂）、塩素イオン（Cl⁻）を含み高温の厳しい腐食環境下や、硫化水素（H₂S）を含む環境下等における耐食性が向上され、さらには表面疵の発生防止と低温靱性が向上された高強度ステンレス継目無鋼管に関する。

背景技術

[0002] 近年、近い将来に予想されるエネルギー資源の枯渇という観点から、従来省みられなかったような高深度の油田や、硫化物等を含む環境下、いわゆるサワー環境下にある厳しい腐食環境の油田やガス田等の開発が盛んに行われている。このような油田、ガス田は、一般に深度が極めて深く、またその雰囲気も高温でかつCO₂、Cl⁻、さらにはH₂Sを含む厳しい腐食環境となっている。このような環境下で使用される油井用鋼管には、高強度でかつ優れた耐食性を有することが要求される。

[0003] 従来から、CO₂、Cl⁻等を含む環境下にある油田、ガス田では、採掘に使用する油井管として13Crマルテンサイト系ステンレス鋼管が一般的に使用されてきた。しかし、最近では、更なる高温（200℃までの高温）の腐食環境下にある油井の開発が進められ、このような環境下では、13Crマルテンサイト系ステンレス鋼では耐食性が不足するという場合があった。このため、このような環境下でも使用できる、優れた耐食性を有する油井用鋼管が要望されていた。

[0004] このような要望に対し、例えば、特許文献1には、質量％で、C：0.005～0.05％、Si：0.05～0.5％、Mn：0.2～1.8％、Cr：15.5～18％、Ni：1.5～5％

、Mo : 1~3.5%、V : 0.02~0.2%、N : 0.01~0.15%、O : 0.006%以下を含有し、Cr、Ni、Mo、Cu、Cが特定の関係式を満足し、さらにCr、Mo、Si、C、Mn、Ni、Cu、Nが特定の関係式を満足するように含有する組成を有し、さらにマルテンサイト相をベース相とし、フェライト相を体積率で10~60%、あるいはさらにオーステナイト相を体積率で30%以下含有する組織を有する、耐食性に優れた油井用高強度ステンレス鋼管が記載されている。これにより、CO₂、Cl⁻を含む200℃以上の高温の厳しい腐食環境においても十分な耐食性を示し、降伏強さ : 654MPa (95ksi) を超える高強度とさらには高靱性を有する油井用高強度ステンレス鋼管を安定して製造できるとしている。

[0005] また、特許文献2には、高靱性でかつ耐食性に優れた油井用高強度ステンレス鋼管が記載されている。特許文献2に記載された技術では、mass%で、C : 0.04%以下、Si : 0.50%以下、Mn : 0.20~1.80%、Cr : 15.5~17.5%、Ni : 2.5~5.5%、V : 0.20%以下、Mo : 1.5~3.5%、W : 0.50~3.0%、Al : 0.05%以下、N : 0.15%以下、O : 0.006%以下を含み、かつCr、Mo、W、Cが特定の関係を、また、Cr、Mo、W、Si、C、Mn、Cu、Ni、Nが特定の関係を、さらにMo、Wが特定の関係を、それぞれ満足するように含有する組成と、マルテンサイト相をベース相とし、フェライト相を体積率で10~50%含有する組織とを有する鋼管とする。これにより、降伏強さ : 654MPa (95ksi) を超える高強度を有し、CO₂、Cl⁻、さらにH₂Sを含む高温の厳しい腐食環境においても十分な耐食性を示す油井用高強度ステンレス鋼管を安定して製造できるとしている。

[0006] また、特許文献3には、耐硫化物応力割れ性と耐高温炭酸ガス腐食性に優れた高強度ステンレス鋼管が記載されている。特許文献3に記載された技術では、質量%で、C : 0.05%以下、Si : 1%以下、Cr : 16%超18%以下、Mo : 2%超3%以下、Cu : 1~3.5%、Ni : 3%以上5%未満、Al : 0.001~0.1%を含み、かつMn : 1%以下、N : 0.05%以下の領域で、MnとNが特定の関係を満足するように含有する組成と、マルテンサイト相を主体として、体積率で10~40%のフェライト相と、体積率で10%以下の残留オーステナイト (γ) 相を含む組織とを有する鋼管とする。これにより、降伏強さ : 758MPa (110ksi) 以上

の高強度で、さらに200℃という高温の炭酸ガス環境下でも十分な耐食性を有し、環境ガス温度が低下したときでも、十分な耐硫化物応力割れ性を有する耐食性に優れた高強度ステンレス鋼管が得られるとしている。

[0007] また、特許文献4には、油井用ステンレス鋼管が記載されている。特許文献4に記載された技術では、質量%で、C：0.05%以下、Si：0.5%以下、Mn：0.01～0.5%、Cr：16.0超～18.0%、Ni：4.0超～5.6%、Mo：1.6～4.0%、Cu：1.5～3.0%、Al：0.001～0.10%、N：0.050%以下を含有し、Cr、Cu、Ni、Moが特定の関係を満足し、さらに、(C+N)、Mn、Ni、Cu、(Cr+Mo)が特定の関係を満足する組成と、マルテンサイト相と体積率で10～40%のフェライト相とを含み、表面から厚さ方向に50μmの長さを有し、10μmピッチで200μmの範囲に1列に配列された複数の仮想線分と、フェライト相が交差する割合が85%より多い組織とを有し、0.2%耐力：758MPa以上の高強度を有する油井用ステンレス鋼管とする。これにより、150～250℃の高温環境で優れた耐食性を有し、常温での耐硫化物応力腐食割れ性に優れた油井用ステンレス鋼管となるとしている。

[0008] また、特許文献5には、高靱性で耐食性に優れた油井用高強度ステンレス鋼管が記載されている。特許文献5に記載された技術では、質量%で、C：0.04%以下、Si：0.50%以下、Mn：0.20～1.80%、Cr：15.5～17.5%、Ni：2.5～5.5%、V：0.20%以下、Mo：1.5～3.5%、W：0.50～3.0%、Al：0.05%以下、N：0.15%以下、O：0.006%以下を含有し、Cr、Mo、W、Cが特定の関係を満足し、Cr、Mo、W、Si、C、Mn、Cu、Ni、Nが、また、Mo、Wが、それぞれ特定の関係を満足するように含有する組成を有し、最も大きい結晶粒において、粒内の任意の2点間の距離が200μm以下である組織を有する鋼管とする。前記鋼管は、降伏強さ：654MPa (95ksi) を超える高強度で、優れた靱性を有し、CO₂、Cl⁻、さらにH₂Sを含む170℃以上の高温腐食環境下において、十分な耐食性を示すとしている。

[0009] また、特許文献6には、油井用高強度マルテンサイト系ステンレス継目無鋼管が記載されている。特許文献6に記載された技術では、質量%で、C：0.

01%以下、Si : 0.5%以下、Mn : 0.1~2.0%、Cr : 15.5超17.5%以下、Ni : 2.5~5.5%、Mo : 1.8~3.5%、Cu : 0.3~3.5%、V : 0.20%以下、Al : 0.05%以下、N : 0.06%以下を含む組成を有し、好ましくは体積率で15%以上のフェライト相あるいはさらに25%以下の残留オーステナイト相を含み、残部が焼戻マルテンサイト相からなる組織を有する継目無鋼管としている。なお、特許文献6では、前記組成に加えて、W : 0.25~2.0%、および／または、Nb : 0.20%以下を含有する組成としてもよいとしている。これにより、降伏強さ : 655MPa以上862MPa以下の高強度と降伏比 : 0.90以上の引張特性を有し、CO₂、Cl⁻等、さらにはH₂Sを含む、170℃以上の高温の厳しい腐食環境においても十分な耐食性（耐炭酸ガス腐食性、耐硫化物応力腐食割れ性）を有する油井用高強度マルテンサイト系ステンレス継目無鋼管を、安定して製造できるとしている。

[0010] また、特許文献7には、油井用ステンレス鋼管が記載されている。特許文献7に記載された技術では、質量%で、C : 0.05%以下、Si : 1.0%以下、Mn : 0.01~1.0%、Cr : 16~18%、Mo : 1.8~3%、Cu : 1.0~3.5%、Ni : 3.0~5.5%、Co : 0.01~1.0%、Al : 0.001~0.1%、O : 0.05%以下、N : 0.05%以下を含有し、Cr、Ni、Mo、Cuが特定の関係を、またCr、Ni、Mo、Cu/3が特定の関係を満足する組成とし、好ましくは、体積率で10%以上60%未満のフェライト相と、10%以下の残留オーステナイト相と、40%以上のマルテンサイト相を含有する組織を有する鋼管とする。これにより、降伏強さ : 758MPa以上の高強度と、優れた高温耐食性を安定して得られる油井用ステンレス鋼管が得られるとしている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1 : 特開2005-336595号公報

特許文献2 : 特開2008-81793号公報

特許文献3 : 国際公開第2010/050519号

特許文献4 : 国際公開第2010/134498号

特許文献5：特開2010－209402号公報

特許文献6：特開2012－149317号公報

特許文献7：国際公開第2013/146046号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] 最近、厳しい腐食環境の油田、ガス田等の開発に伴い、油井用鋼管に対しては、降伏強さ：758MPa（110ksi）以上という高強度を有し、さらに200℃以上という高温で、かつCO₂、Cl⁻、さらにはH₂Sを含む厳しい腐食環境下においても、優れた耐炭酸ガス腐食性、優れた耐硫化物応力腐食割れ性および優れた耐硫化物応力割れ性とを兼ね備えた、優れた耐食性を保持することが要望されるようになっている。
- [0013] 特許文献1～7に記載された技術では、耐食性向上のために、17%Crをベースとして合金元素を多量に含有させている。しかし、このような組成では、熱間圧延時に（フェライト＋オーステナイト）の二相域となり、そのため、熱間圧延に際し、軟質相であるフェライトに歪が集中し、疵（圧延疵）が多発するという問題がある。
- [0014] このような問題に対し、17%Cr系ステンレス鋼では、熱間圧延に際し、鋼素材の加熱温度を高温にして、圧延疵の低減を図っている。しかし、17%Cr系ステンレス鋼では、高温加熱すると、組織がフェライト単相となるため、結晶粒が粗大化しやすく、熱間圧延後においても粗大なフェライト粒が残存し、低温靱性が低下するという問題があった。
- [0015] 本発明は、このような従来技術の問題を解決し、圧延疵の多発もなく製造でき、降伏強さ：758MPa以上の高強度と、優れた低温靱性とを、優れた耐食性ととともに、兼備する高強度ステンレス継目無鋼管およびその製造方法を提供することを目的とする。
- [0016] ここでいう「優れた低温靱性」とは、試験温度：－10℃におけるシャルピー衝撃試験吸収エネルギー νE_{-10} が40（J）以上である場合をいうものとする。

[0017] また、ここでいう「優れた耐食性」とは、「優れた耐炭酸ガス腐食性」、「優れた耐硫化物応力腐食割れ性」および「優れた耐硫化物応力割れ性」を有する場合をいうものとする。

[0018] そして、ここでいう「優れた耐炭酸ガス腐食性」とは、オートクレーブ中に保持された試験液：20%NaCl水溶液（液温：200℃、30気圧のCO₂ガス雰囲気）中に、試験片を浸漬し、浸漬時間を336時間として実施した場合の腐食速度が0.125mm/y以下の場合をいうものとする。

[0019] また、ここでいう「優れた耐硫化物応力腐食割れ性」とは、オートクレーブ中に保持された試験液：20%NaCl水溶液（液温：100℃、30気圧のCO₂ガス、0.1気圧のH₂S雰囲気）に、酢酸＋酢酸Naを加えてpH：3.3に調整した水溶液中に、試験片を浸漬し、浸漬時間を720時間とし、降伏応力の100%を負荷応力として負荷し、試験後の試験片に割れが発生しない場合をいうものとする。

[0020] また、ここでいう「優れた耐硫化物応力割れ性」とは、オートクレーブ中に保持された試験液：20%NaCl水溶液（液温：25℃、0.9気圧のCO₂ガス、0.1気圧のH₂S雰囲気）に、酢酸＋酢酸Naを加えてpH：3.5に調整した水溶液中に、試験片を浸漬し、浸漬時間を720時間とし、降伏応力の90%を負荷応力として負荷し、試験後の試験片に割れが発生しない場合をいうものとする。

課題を解決するための手段

[0021] 本発明者らは、上記した目的を達成するために、17%Crステンレス鋼組成におけるフェライト粒の微細化に及ぼす各種要因について鋭意検討した。その結果、フェライト粒（結晶粒）の粗大化を防止するために、Nb析出物（Nb炭窒化物）およびTi析出物（Ti炭窒化物）による結晶粒のピン止め効果を利用することに想到した。そして、熱間造管工程に先立って行われる加熱工程において加熱温度T（℃）における、Nb析出物およびTi析出物（Nb炭窒化物およびTi炭窒化物）の平均粒径A（μm）と析出したNbおよびTiの合計量B（質量%）とが、次（1）式

$$A/B^{2/3} \leq 14.0 \quad \cdots \cdots (1)$$

を満足するように、C、N、Nb、Ti含有量を調整することにより、圧延疵低減のために加熱温度Tを高めても、フェライト粒の粗大化が防止でき、しかも最終製品におけるフェライト粒が微細化され、最終製品における低温靱性を所望の範囲とすることができるとを見出した。これは、母相粒界が微細析出物粒子にピン止めされている状態では、母相の平均粒径は、微細析出物粒子の平均粒径に比例し、かつ微細析出物粒子の体積率の2/3乗に反比例すると考えられることによる。

[0022] 本発明は、かかる知見に基づき、さらに検討を加えて完成されたものである。すなわち、本発明の要旨はつぎのとおりである。

[1] 質量%で、C：0.05%以下、Si：1.0%以下、Mn：0.1～0.5%、P：0.05%以下、S：0.005%以下、Cr：16.0%超え18.0%以下、Mo：2.0%超え3.0%以下、Cu：0.5～3.5%、Ni：3.0%以上5.0%未満、W：0.01～3.0%、Nb：0.01～0.5%、Ti：0.001～0.3%、Al：0.001～0.1%、N：0.07%未満、O：0.01%以下を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物からなる組成と、焼戻マルテンサイト相を主相とし、体積率で20～40%のフェライト相と、25%以下の残留オーステナイト相からなり、前記フェライト相の平均粒径が40 μ m以下で、かつ、粒径2 μ m以下の析出物として析出したTiおよびNbが合計で0.06質量%以上である組織と、を有し、降伏強さYS：758MPa以上の高強度と、試験温度：-10℃におけるシャルピー衝撃試験の吸収エネルギー vE_{-10} が40J以上である高靱性とを有する高強度ステンレス継目無鋼管。

[2] 前記組成に加えてさらに、質量%で、V：0.5%以下、Zr：0.2%以下、Co：1.4%以下、Ta：0.1%以下、B：0.0050%以下のうちから選ばれた1種または2種以上を含有する組成を有する[1]に記載の高強度ステンレス継目無鋼管。

[3] 前記組成に加えてさらに、質量%で、Ca：0.0005～0.0050%、REM：0.001～0.01%のうちから選ばれた1種または2種を含有する組成を有する[1]または[2]に記載の高強度ステンレス継目無鋼管。

[4] 前記[1]～[3]のいずれかに記載の高強度ステンレス継目無鋼管

の製造方法であって、前記組成を有する鋼管素材を加熱する加熱工程と、前記加熱工程で加熱された前記鋼管素材に熱間造管を施し継目無鋼管とする熱間造管工程と、前記熱間造管工程で得られた前記継目無鋼管を冷却する冷却工程と、前記冷却工程で冷却された前記継目無鋼管を、850～1050℃の加熱温度で焼入れ処理し、次いで、焼戻処理する熱処理工程と、を有し、前記加熱工程において、前記鋼管素材を、1210～1350℃の範囲の加熱温度 T (℃) で、かつ、前記加熱温度 T でのTiおよびNbの析出物の平均粒径 A (μm) と析出したTiおよびNbの合計量 B (質量%) とが下記 (1) 式を満足する加熱温度 T で加熱する、高強度ステンレス継目無鋼管の製造方法。

$$A/B^{2/3} \leq 14.0 \quad \dots\dots (1)$$

ここで、 A : 加熱温度 T でのTiおよびNbの析出物の平均粒径 (μm)、

B : 加熱温度 T での析出したTiおよびNbの合計量 (質量%)

発明の効果

[0023] 本発明によれば、油井用鋼管として、降伏強さ YS : 758MPa以上の高強度と、優れた低温靱性とを兼備するとともに、200℃以上という高温で、かつ CO_2 、 Cl^- 、さらには H_2S を含む厳しい腐食環境下においても、優れた耐炭酸ガス腐食性、優れた耐硫化物応力腐食割れ性および優れた耐硫化物応力割れ性とを兼ね備えた耐食性に優れた高強度ステンレス継目無鋼管を、容易にしかも安定して製造でき、産業上格段の効果を奏する。

発明を実施するための形態

[0024] まず、本発明の高強度ステンレス継目無鋼管の組成限定理由について説明する。以下、とくに断らない限り、質量%は単に%で記す。

[0025] C : 0.05%以下

C は、マルテンサイト系ステンレス鋼の強度を増加させる重要な元素である。本発明では、所望の強度を確保するために、0.012%以上含有することが望ましいが、0.05%を超える含有は、耐食性が低下する。このため、 C の含有量は0.05%以下に限定した。なお、 C の含有量は、好ましくは0.04%以下である。また、 C の含有量は、特に限定されないが、0.012%以上が好ましく、0.015

%以上がより好ましく、0.02%以上がさらに好ましい。

[0026] Si : 1.0%以下

Siは、脱酸剤として作用する元素であり、このような効果を得るためには0.005%以上含有することが望ましい。一方、1.0%を超える多量の含有は、熱間加工性が低下する。このため、Siの含有量は1.0%以下に限定した。なお、Siの含有量は、好ましくは0.8%以下であり、より好ましくは0.6%以下であり、さらに好ましくは0.4%以下である。また、Siの含有量は、特に限定されないが、0.005%以上が好ましく、0.01%以上がより好ましく、0.1%以上がさらに好ましい。

[0027] Mn : 0.1~0.5%

Mnは、マルテンサイト系ステンレス鋼の強度を増加させる元素であり、所望の強度を確保するために0.1%以上の含有を必要とする。一方、0.5%を超えて含有すると、靱性が低下する。このため、Mnの含有量は0.1~0.5%の範囲に限定した。Mnの含有量は、好ましくは0.4%以下である。さらに好ましくは0.3%以下である。また、Mnの含有量は、0.10%以上が好ましく、0.15%以上がより好ましい。

[0028] P : 0.05%以下

Pは、耐炭酸ガス腐食性、耐硫化物応力割れ性等の耐食性を低下させる元素であり、本発明ではできるだけ低減することが好ましいが、0.05%以下の含有であれば許容できる。このようなことから、Pの含有量は0.05%以下に限定した。なお、Pの含有量は、好ましくは0.04%以下であり、より好ましくは0.03%以下であり、さらに好ましくは0.02%以下である。

[0029] S : 0.005%以下

Sは、熱間加工性を著しく低下させ、熱間造管工程の安定操業を阻害する元素であり、できるだけ低減することが好ましいが、0.005%以下の含有であれば、通常の工程でパイプ製造が可能となる。このようなことから、Sの含有量は0.005%以下に限定した。なお、Sの含有量は、好ましくは0.003%以下であり、より好ましくは0.002%以下である。

[0030] Cr : 16.0%超え18.0%以下

Crは、保護皮膜を形成して耐食性向上に寄与する元素であり、16.0%以下の含有では所望の耐食性を確保することができないため16.0%超の含有を必要とする。一方、18.0%を超える含有は、フェライト分率が高くなりすぎて、所望の高強度を確保できなくなる。このため、Crの含有量は16.0%超え18.0%以下の範囲に限定した。なお、Crの含有量は、好ましくは16.1~17.5%である。より好ましくは16.2~17.0%である。

[0031] Mo : 2.0%超え3.0%以下

Moは、保護皮膜を安定化させて、Cl⁻や低pHによる孔食に対する抵抗性を増加させ、耐硫化物応力割れ性および耐硫化物応力腐食割れ性を高める元素である。このような効果を得るためには、2.0%超の含有を必要とする。一方、Moは高価な元素であり、3.0%を超える含有は、材料コストの高騰を招くとともに、靱性、耐硫化物応力腐食割れ性の低下を招く。このため、Moの含有量は2.0%超え3.0%以下に限定した。Moの含有量は、好ましくは2.2~2.8%である。

[0032] Cu : 0.5~3.5%

Cuは、保護皮膜を強固にして鋼中への水素侵入を抑制し、耐硫化物応力割れ性および耐硫化物応力腐食割れ性を高める元素である。このような効果を得るためには、0.5%以上の含有を必要とする。一方、3.5%を超える含有は、CuSの粒界析出を招き、熱間加工性を低下させる。このため、Cuの含有量は0.5~3.5%の範囲に限定した。なお、Cuの含有量は、好ましくは0.5~3.0%である。Cuの含有量は、より好ましくは0.8%以上2.8%未満である。

[0033] Ni : 3.0%以上5.0%未満

Niは、保護皮膜を強固にして耐食性向上に寄与する元素である。また、Niは、固溶強化により鋼の強度を増加させる。このような効果は3.0%以上の含有で顕著になる。一方、5.0%以上の含有は、マルテンサイト相の安定性が低下し、強度が低下する。このため、Niの含有量は3.0%以上5.0%未満に限定した。なお、Niの含有量は、好ましくは3.5~4.5%である。

[0034] W : 0.01~3.0%

Wは、鋼の強度向上に寄与するとともに、保護皮膜を安定化させて、耐硫化物応力割れ性および耐硫化物応力腐食割れ性を高める、本発明では重要な元素である。Wは、Moと複合して含有することにより、とくに耐硫化物応力割れ性を顕著に向上させる。このような効果を得るためには、0.01%以上の含有を必要とする。一方、3.0%を超える多量の含有は、靱性を低下させる。このため、Wの含有量は0.01~3.0%の範囲に限定した。なお、Wの含有量は、好ましくは0.5~2.0%である。Wの含有量は、より好ましくは0.8~1.3%である。

[0035] Nb : 0.01~0.5%

Nbは、C、Nと結合しNb炭窒化物（Nb析出物）として析出し、結晶粒界をピン止めし、とくに熱間圧延の加熱時における、結晶粒の粗大化を防止する元素で、本発明ではC、N、Tiとの関係で結晶粒の微細化に寄与する重要な元素である。このような効果を得るためには0.01%以上の含有を必要とする。一方、0.5%を超える多量の含有は、靱性および耐硫化物応力割れ性の低下を招く。このため、Nbの含有量は0.01~0.5%の範囲に限定した。なお、Nbの含有量は、好ましくは0.02%以上である。より好ましくは0.06%以上である。また、Nbの含有量は、好ましくは0.3%以下であり、より好ましくは0.1%以下である。

[0036] Ti : 0.001~0.3%

Tiは、C、Nと結合しTi炭窒化物（Ti析出物）として析出し、結晶粒界をピン止めし、とくに熱間圧延の加熱時における、結晶粒の粗大化を防止する元素で、本発明ではC、N、Nbとの関係で結晶粒の微細化に寄与する重要な元素である。このような効果を得るためには0.001%以上の含有を必要とする。一方、0.3%を超える多量の含有は、靱性および耐硫化物応力割れ性の低下を招く。このため、Tiの含有量は0.001~0.3%の範囲に限定した。なお、Tiの含有量は、好ましくは0.001~0.1%であり、より好ましくは0.001~0.01%である。

本発明においては、NbとともにTiを含有する組成とすることで、Nb析出物及

びTi析出物の析出温度が高温化するとともに析出量が増大し、結晶粒界のピン止め効果がより高められる。

[0037] Al : 0.001~0.1%

Alは、脱酸剤として作用する元素である。このような効果を得るためには、0.001%以上の含有を必要とする。一方、0.1%を超えて多量に含有すると、酸化物量が増加し清浄度が低下し、靱性が低下する。このため、Alの含有量は0.001~0.1%の範囲に限定した。なお、Alの含有量は、好ましくは0.01~0.07%である。より好ましくは0.02~0.04%である。

[0038] N : 0.07%未満

Nは、耐孔食性を向上させる元素である。このような効果を得るためには、0.012%以上含有することが望ましいが、0.07%以上含有すると、窒化物を形成して靱性を低下させる。このため、Nの含有量は0.07%未満に限定した。なお、Nの含有量は、好ましくは0.02~0.06%である。

[0039] O : 0.01%以下

O(酸素)は、鋼中では酸化物として存在するため、各種特性に悪影響を及ぼす。このため、本発明では、できるだけ低減することが望ましい。とくに、Oの含有量が0.01%を超えると、熱間加工性、耐食性、靱性が低下する。このため、Oの含有量は0.01%以下に限定した。なお、Oの含有量は、好ましくは0.006%以下であり、より好ましくは0.003%以下である。

[0040] 本発明では、上記した成分が基本の成分であるが、基本の組成に加えてさらに、選択元素として、V : 0.5%以下、Zr : 0.2%以下、Co : 1.4%以下、Ta : 0.1%以下、B : 0.0050%以下のうちから選ばれた1種または2種以上、および／または、Ca : 0.0005~0.0050%、REM : 0.001~0.01%のうちから選ばれた1種または2種、を選択して含有する組成にできる。

[0041] V : 0.5%以下、Zr : 0.2%以下、Co : 1.4%以下、Ta : 0.1%以下、B : 0.0050%以下のうちから選ばれた1種または2種以上

V、Zr、Co、Ta、Bはいずれも、強度を増加させる元素であり、必要に応じて選択して1種以上、含有することができる。V、Zr、Co、Ta、Bは、上記し

た効果に加えて、耐硫化物応力割れ性を改善する効果も有する。このような効果を得るためには、V : 0.01%以上、Zr : 0.01%以上、Co : 0.01%以上、Ta : 0.01%以上、B : 0.0003%以上のうちから選ばれた1種または2種以上を含有することが望ましい。一方、V : 0.5%、Zr : 0.2%、Co : 1.4%、Ta : 0.1%、B : 0.0050%を、それぞれ超えて含有すると、靱性が低下する。このため、V、Zr、Co、Ta、Bを含有する場合には、V、Zr、Co、Ta、Bの含有量をそれぞれV : 0.5%以下、Zr : 0.2%以下、Co : 1.4%以下、Ta : 0.1%以下、B : 0.0050%以下に限定することが好ましい。より好ましくは、V : 0.1%以下、Zr : 0.1%以下、Co : 0.1%以下、Ta : 0.05%以下、B : 0.0030%以下である。

[0042] Ca : 0.0005~0.0050%、REM : 0.001~0.01%のうちから選ばれた1種または2種

Ca、REM（希土類金属）はいずれも、硫化物の形態制御を介して耐硫化物応力腐食割れ性の改善に寄与する元素であり、必要に応じて1種または2種含有できる。このような効果を得るためには、Ca : 0.0005%以上、REM : 0.001%以上のうちから選ばれた1種または2種を含有することが望ましい。一方、Ca : 0.0050%、REM : 0.01%を、それぞれ超えて含有しても、効果が飽和し、含有量に見合う効果が期待できなくなる。このため、Ca、REMを含有する場合には、Ca : 0.0005~0.0050%、REM : 0.001~0.01%にそれぞれ、限定することが好ましい。

[0043] 上記した成分以外の残部は、Feおよび不可避免の不純物からなる。

[0044] 次に、本発明の高強度ステンレス継目無鋼管の組織限定理由について説明する。

[0045] 本発明の高強度ステンレス継目無鋼管は、上記した組成を有し、焼戻マルテンサイト相を主相とし、体積率で20~40%のフェライト相と、体積率で25%以下の残留オーステナイト相とからなる組織を有する。なお、ここで、「主相」とは、体積率で40%を超えて占有する相をいう。

[0046] 本発明の高強度ステンレス継目無鋼管では、所望の高強度を確保するため、焼戻マルテンサイト相を主相とする。そして、本発明では、少なくとも第

二相としてフェライト相を体積率で20%以上析出させる。これにより、腐食割れの進展を抑制でき、所望の耐食性を確保することができる。一方、40%を超えて多量のフェライト相が析出すると、強度が低下し、所望の高強度を確保できなくなるとともに、耐硫化物応力腐食割れ性、耐硫化物応力割れ性が低下する。このため、フェライト相は体積率で20~40%の範囲に限定した。

[0047] なお、フェライト相は、平均粒径：40 μm 以下に限定する。フェライト相の平均粒径が40 μm を超えて大きくなると、靱性が低下する。

[0048] さらに、本発明では、第二相としてフェライト相に加えてオーステナイト相（残留オーステナイト相）を体積率で25%以下析出させる。残留オーステナイト相の存在により、延性、靱性が向上する。このような効果を得るためには、残留オーステナイト相を体積率で5%以上析出させることが望ましい。一方、体積率で25%を超える残留オーステナイト相の多量析出は、所望の高強度を確保できなくなる。このため、残留オーステナイト相は体積率で25%以下に限定した。なお、好ましくは体積率で5~15%である。

[0049] また、本発明の高強度ステンレス継目無鋼管は、上記した各相に加えて、粒径2 μm 以下のTiおよびNbの析出物が析出した組織を有する。前記析出物として析出したTiおよびNbは合計で0.06質量%以上である。組織中に、粒径2 μm 以下のTiおよびNbの析出物を析出させることにより、所望の高強度と高靱性とを兼備させることができる。このような効果を得るためには、粒径2 μm 以下のTiおよびNbの析出物を、析出したTi、Nb量の合計で、組織全量に対する質量%で、0.06%以上とする必要がある。なお、粒径2 μm 超えのTiおよびNbの析出物は強度向上への寄与が少ないため、とくに限定しない。

[0050] 次に、上記した組成、組織を有する本発明の高強度ステンレス継目無鋼管の好ましい製造方法について説明する。

[0051] 本発明の高強度ステンレス継目無鋼管の製造方法は、鋼管素材（出発素材）を加熱する加熱工程と、前記加熱工程で加熱された前記鋼管素材に熱間造管を施し継目無鋼管とする熱間造管工程と、前記熱間造管工程で得られた前

記継目無鋼管を冷却する冷却工程と、前記冷却工程で冷却された前記継目無鋼管を、焼入れ処理し、次いで、焼戻処理する熱処理工程と、を有する。

[0052] 本発明では、上記した組成を有する鋼管素材を出発素材とする。

[0053] 出発素材の製造方法は、とくに限定する必要はなく、通常公知の鋼管素材の製造方法がいずれも適用できる。出発素材の製造方法としては、例えば、上記した組成の溶鋼を、転炉等の常用の溶製方法で溶製し、連続鑄造法等の通常の鑄造方法等でビレット等の鑄片（鋼管素材）とする方法が好ましい。なお、出発素材の製造方法は、これに限定されない。また、鑄片にさらに熱間圧延を施し、所望の寸法形状とした鋼片を鋼管素材としてもなんら問題はない。

[0054] ついで、これら鋼管素材を加熱し、マンネスマンロープラグミル方式、あるいはマンネスマンローマンドレルミル方式等の熱間造管を施し、上記した組成で所望の寸法を有する継目無鋼管とする。なお、熱間造管は、プレス方式による熱間押出で行われてもよい。

[0055] 加熱工程における加熱温度（ T （ $^{\circ}\text{C}$ ））は、 $1210\sim 1350^{\circ}\text{C}$ の範囲とする。前記加熱温度 T が、 1210°C 未満では、熱間加工性が低下し、造管時に疵が発生する。一方、前記加熱温度 T が 1350°C を超えて高温となると、フェライト単相となるうえ、 Ti 、 Nb の析出物量が減少し、所望のピンニング効果（ピン止め効果）を確保できず、結晶粒が粗大化し低温靱性が低下する。このため、加熱温度 T は $1210\sim 1350^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度とする。

[0056] 加熱温度 T は、上記した範囲内の温度で、かつ、前記加熱温度 T での Ti および Nb の析出物の平均粒径 A （ μm ）と析出した Ti および Nb の合計量 B （質量％）とが、次（１）式

$$A/B^{2/3} \leq 14.0 \quad \dots\dots (1)$$

ここで、 A ：加熱温度 T での Ti および Nb の析出物の平均粒径（ μm ）、

B ：加熱温度 T での析出した Ti および Nb の合計量（質量％）

を満足する温度とする。

[0057] すなわち、加熱工程における加熱温度 T は、熱間加工性を高め、造管時の

疵を抑制する点からは、より高い方が好ましい。しかし、加熱工程での加熱温度 T が高くなると、Ti および Nb の析出物の合計の析出量が減少し（すなわち、上記（１）式の左辺が大きくなり）、所望のフェライト粒のピンニング効果が期待できず、フェライト粒が粗大化する。本発明では、加熱工程での加熱温度 T を、 $1210 \sim 1350^{\circ}\text{C}$ の範囲内で、かつ、上記（１）式を満たす温度とする。これにより、造管時の疵を抑制し、かつ、フェライト粒の粗大化が抑制され、最終製品の低温靱性の低下も抑制できることになる。なお、上記（１）式の左辺の値が小さくなればなるほどフェライト粒は微細化する。 $A/B^{2/3}$ は、 10.0 以下が好ましく、 8.0 以下がより好ましい。

[0058] なお、上記（１）式における $A/B^{2/3}$ の値は、鋼管素材を加熱温度 T で加熱した後、水冷等して冷却し、冷却後の鋼管素材中に存在する Ti および Nb の析出物の平均粒径（ μm ）及び析出物として析出した Ti および Nb の合計量（質量％）を測定することで求められる。前記 Ti および Nb の析出物の平均粒径（ μm ）及び析出した Ti および Nb の合計量（質量％）の測定方法は、実施例において詳述する。

[0059] 加熱工程での加熱時間は、特に限定されないが、例えば、 $15\text{分} \sim 2\text{時間}$ とされる。前記加熱時間は、 $30\text{分} \sim 1\text{時間}$ がより好ましい。

[0060] 上記加熱工程で加熱された鋼管素材は、熱間造管工程において、常用の、マンネスマンープラグミル方式あるいはマンネスマンーマンドレルミル方式等の熱間造管が施され、所望の寸法を有する継目無鋼管とされる。熱間造管は、所望の寸法の継目無鋼管が製造できればよく、とくにその条件を規定する必要はなく、常用の製造条件がいずれも適用可能である。

[0061] 前記熱間造管工程で得られた継目無鋼管は、冷却工程において冷却される。

冷却工程における冷却条件は、とくに限定する必要はない。本発明の組成範囲であれば熱間造管後、空冷程度の冷却速度で室温まで冷却することにより、前記継目無鋼管の組織をマルテンサイト相を主相とする組織とすることができる。

[0062] 本発明では、前記冷却工程に続き、熱処理工程において、さらに焼入れ処理と焼戻処理からなる熱処理を施す。

[0063] 焼入れ処理は、前記冷却工程で冷却された継目無鋼管を、加熱温度：850℃以上に加熱したのち、空冷以上の冷却速度で50℃以下の冷却停止温度まで冷却する処理とすることが好ましい。ここで、焼き入れ処理の加熱温度が850℃未満であると、マルテンサイトのオーステナイトへの逆変態が起こりにくくなり、また前記冷却停止温度までの冷却時にオーステナイトからマルテンサイトへの変態が起こりにくくなり、所望の高強度を確保できなくなる。一方、加熱温度が1050℃を超えて高温となると、最終製品の組織中に析出する粒径2 μ m以下のTiおよびNbの析出物の析出量を十分に確保できなくなる。このため、焼入れ処理の加熱温度は850～1050℃とする。より好ましくは900～1000℃である。また、焼入れ処理の加熱温度を上記した範囲内とすることにより、フェライト相の体積率を適正範囲内に調整しやすくなる。なお、焼入れ時の冷却停止温度を低くしすぎると、残留オーステナイト相量を適正範囲内に調整することが難しくなる。

[0064] 焼戻処理は、焼入れ処理が施された継目無鋼管に、焼戻温度：500～650℃に加熱し、放冷する処理とすることが好ましい。焼戻温度が500℃未満では、低温すぎて所望の焼戻効果が期待できなくなるおそれがある。一方、650℃を超える高温では、焼入れままのマルテンサイト相が生成し、所望の高強度、高靱性、優れた耐食性を兼備させることができなくなるおそれがある。なお、焼戻温度は550～630℃とすることがより好ましい。

上記した熱処理を施すことにより、継目無鋼管の組織は、焼戻マルテンサイト相を主相とし、フェライト相、残留オーステナイト相からなる組織となる。これにより、所望の高強度と、さらには高靱性、優れた耐食性を有する高強度ステンレス継目無鋼管とすることができる。

[0065] 以下、実施例に基づき、さらに本発明について説明する。

実施例

[0066] 表1に示す組成の溶鋼を転炉で溶製し、連続鋳造法でビレット（鋳片：鋼管

素材)に鋳造した。得られた鋼管素材(鋳片)に、表2に示す加熱温度Tに加熱する加熱工程を施した。加熱温度Tでの加熱時間は30分間とした。

[0067] 上記加熱工程で加熱された鋼管素材は、ついでモデルシームレス圧延機を用いて造管(熱間造管)し、継目無鋼管(外径83.8mm ϕ ×肉厚12.7mm)とした。なお、造管後、前記継目無鋼管を空冷した。得られた継目無鋼管について、ISO 13680の規定に準拠して圧延疵の有無を調査した。具体的には、前記継目無鋼管の外表面を目視で観察して圧延疵の有無を確認し、圧延疵が観察されたものについては、その断面を切り出して光学顕微鏡により前記断面における圧延疵の深さを測定した。そして、継目無鋼管の外表面に深さ0.635mm以上の圧延疵が発生していた場合を「×」、それ以外の場合を「○」と評価した。

[0068] なお、加熱工程を施す前の前記各鋼管素材から試験片(大きさ:50mm×50mm×15mm)を採取し、加熱温度Tで30分間加熱し、水冷する実験を行った。この冷却後の試験片から、走査型電子顕微鏡用の薄膜を採取し、走査型電子顕微鏡(倍率:5000倍)で観察し、TiおよびNbの析出物について、粒径0.01 μ m以上のものについてその粒径を測定し、算術平均してTiおよびNbの析出物の平均粒径A(μ m)を算出した。測定したTiおよびNbの析出物は各試料で30個以上とした。また、前記冷却後の試験片から、電解抽出用試験片を採取し、電解液(10vol%アセチルアセトン-1mass%塩化テトラメチルアンモニウム-メタノール液(以下、「10%AA液」ともいう))中で電解抽出し、0.2 μ mのフィルターメッシュを透過させて残った残渣を、ICP(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy)分析により、残渣中のTiおよびNb量を分析し、電解抽出用試験片の質量に対する比率に換算して、試験片中に析出したTiおよびNbの析出量とした。得られた値から、(1)式左辺を算出し、(1)式の適否を判定した。判定結果を表2に示す。なお、Ti析出物及びNb析出物の析出がない場合、又は、析出したTi及びNbの析出量が検出限界未満の場合については、表2中、Ti、Nb析出物の平均粒径A及び析出量Bを「-」で示した。また、表2中、(1)式の適合の有無における「適」は、(

1) 式を満足することを意味し、「不適」は、(1) 式を満足しないか、又は、Ti析出物及びNb析出物の析出がないか若しくは析出したTi及びNbの析出量が検出限界未満であり、(1) 式の適用が実質的に困難であった場合を意味する。

[0069] ついで、得られた継目無鋼管から、試験片素材を切り出し、表2に示す加熱温度に加熱し、加熱後水冷する焼入れ処理、および表2に示す加熱温度に加熱し、加熱後空冷（放冷）する焼戻処理を施した。すなわち、この試験片素材は、前記継目無鋼管に対して前記焼入れ処理および前記焼き戻し処理を施したものに相当する。

[0070] そして、この試験片素材から、試験片を採取し、組織観察、引張試験、衝撃試験、析出物測定、耐食性試験を実施した。試験方法はつぎの通りとした。

[0071] (1) 組織観察

得られた試験片素材から、管軸方向断面が観察面となるように組織観察用試験片を採取した。得られた組織観察用試験片をビレラ試薬（エタノール100 mL、塩酸10mL、ピクリン酸2gの混合液）で腐食して走査型電子顕微鏡（倍率：1000倍）で組織を撮像し、画像解析装置を用いて、フェライト相の体積率（体積％）を算出した。また、フェライト相の平均粒径をJIS G 0551の規定に準拠して切断法により測定した。

また、得られた試験片素材から、管軸方向に直交する断面（C断面）が測定面となるようにX線回折用試験片を採取し、残留オーステナイト相の体積率をX線回折法を用いて測定した。X線回折により γ の(220)面、 α の(211)面の回折X線積分強度を測定し、次式

$$\gamma \text{ (体積率)} = 100 / (1 + (I_{\alpha} R_{\gamma} / I_{\gamma} R_{\alpha}))$$

（ここで、 I_{α} ： α の積分強度、 R_{α} ： α の結晶学的理論計算値、 I_{γ} ： γ の積分強度、 R_{γ} ： γ の結晶学的理論計算値）

を用いて換算した。なお、マルテンサイト相の体積率はこれらの相以外の残部として算出した。

[0072] (2) 引張試験

得られた試験片素材から、管軸方向が引張方向となるように、API5CT弧状引張試験片を採取し、API5CTの規定に準拠して引張試験を実施し引張特性（降伏強さYS、引張強さTS）を求めた。なお、「API」はAmerican Petroleum Instituteの略である。

[0073] (3) 衝撃試験

得られた試験片素材から、JIS Z 2242の規定に準拠して、試験片長手方向が管軸方向となるように、Vノッチ試験片（10mm厚）を採取し、シャルピー衝撃試験を実施した。試験温度は、 -10°C とし、 -10°C における吸収エネルギー vE_{-10} を求め、靱性を評価した。なお、前記試験片は各3本とし、得られた値の算術平均を高強度ステンレス継目無鋼管の吸収エネルギー（J）とした。

[0074] (4) 析出物測定

得られた試験片素材から、電解抽出用試験片を採取し、電解液（10%AA液）中で電解抽出し、 $0.2\mu\text{m}$ のフィルターメッシュを透過させて残った残渣を得た。得られた残渣について、ICP分析により、残渣中のTiおよびNb量を分析し、電解抽出用試験片質量に対する比率に換算して、試験片中にTiおよびNbの析出物として析出したTiおよびNb全量 α （質量%）とした。また、得られた試験片素材から同様に電解抽出用試験片を採取し、電解液（10%AA液）中で電解抽出し、 $2\mu\text{m}$ のフィルターメッシュを透過させて残った残渣について同様にICP分析により、残渣中のTiおよびNb量を分析し、電解抽出用試験片質量に対する比率に換算し、試験片中に粒径 $2\mu\text{m}$ 超のTiおよびNbの析出物として析出したTiおよびNb量 β （質量%）とした。そして、前記 α と β の差を求め、これを粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の析出物として析出したTiおよびNbの析出量（質量%）とした。

[0075] (5) 耐食性試験

得られた試験片素材から、厚さ3mm×幅30mm×長さ40mmの腐食試験片を機械加工によって作製し、腐食試験を実施し、耐炭酸ガス腐食性を評価した。

[0076] 腐食試験は、オートクレーブ中に保持された試験液：20%NaCl水溶液（液温：200℃、30気圧のCO₂ガス雰囲気）中に、前記腐食試験片を浸漬し、浸漬期間を14日間（336時間）として実施した。試験前後の腐食試験片の質量を測定し、その差から腐食速度を算出した。また、腐食試験後の腐食試験片について倍率：10倍のルーペを用いて腐食試験片表面の孔食発生の有無を観察した。なお、孔食有りは、直径：0.2mm以上の孔食が観察された場合をいい、孔食無しはそれ以外をいう。

[0077] さらに、得られた試験片素材から、NACE TM0177 Method Aに準拠して、丸棒状の試験片（直径：6.4mmφ）を機械加工によって作製し、耐硫化物応力割れ試験（耐SSC試験）を実施した。ここで「NACE」は、National Association of Corrosion Engineeringの略である。

[0078] また、得られた試験片素材から、機械加工により、厚さ3mm×幅15mm×長さ115mmの4点曲げ試験片を採取し、EFC17に準拠して、耐硫化物応力腐食割れ試験（耐SCC試験）を実施した。ここで「EFC」は、European Federal of Corrosionの略である。

[0079] 耐SCC試験は、オートクレーブ中に保持された試験液：20%NaCl水溶液（液温：100℃、H₂S：0.1気圧、CO₂：30気圧の雰囲気）に酢酸+酢酸Naを加えて、pH：3.3に調整した水溶液中に、試験片を浸漬し、浸漬期間を720時間として、降伏応力の100%を負荷応力として負荷して、実施した。試験後の試験片について、割れの有無を観察した。

[0080] 耐SSC試験は、オートクレーブ中に保持された試験液：20%NaCl水溶液（液温：25℃、H₂S：0.1気圧、CO₂：0.9気圧の雰囲気）に酢酸+酢酸Naを加えてpH：3.5に調整した水溶液中に、試験片を浸漬し、浸漬期間を720時間として、降伏応力の90%を負荷応力として負荷して、実施した。試験後の試験片について割れの有無を観察した。

[0081] 得られた結果を表3に示す。

[0082]

[表1]

鋼 No.	化 学 成 分 (質量%)															備 考		
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Cu	Ni	W	Nb	Ti	Al	N	O		V,B,Zr,Co,Ta	Ca,REM
A	0.027	0.24	0.21	0.017	0.0007	16.3	2.54	0.96	4.2	1.03	0.089	0.002	0.037	0.037	0.0017	V:0.04	—	適合例
B	0.033	0.21	0.26	0.017	0.0007	16.6	2.64	0.94	3.7	1.09	0.088	0.003	0.034	0.053	0.0021	V:0.04	—	適合例
C	0.034	0.23	0.23	0.017	0.0007	16.7	2.58	0.92	4.1	1.02	0.091	0.004	0.033	0.048	0.0022	V:0.04,B:0.002,Zr:0.032,Co:0.07,Ta:0.025	Ca:0.0029,REM:0.008	適合例
D	0.020	0.26	0.07	0.011	0.0011	16.1	2.15	2.82	4.1	0.46	—	—	0.039	0.009	0.0017	Zr:0.18,Co:0.34	—	比較例
E	0.023	0.22	0.25	0.015	0.0007	16.2	2.48	0.98	4.2	0.97	0.087	—	0.038	0.038	0.0018	V:0.05	—	比較例
F	0.023	0.27	0.23	0.018	0.0007	17.2	2.55	0.88	3.7	0.87	0.093	0.002	0.033	0.048	0.0013	—	—	適合例
G	0.031	0.26	0.19	0.018	0.0007	16.1	2.57	0.90	4.4	1.10	0.050	0.002	0.033	0.041	0.0018	V:0.05	—	適合例
H	0.026	0.25	0.21	0.015	0.0008	16.2	2.76	0.90	4.1	0.93	0.070	0.002	0.039	0.020	0.0020	V:0.03	—	適合例
I	0.024	0.24	0.08	0.011	0.0010	16.9	2.55	2.70	4.4	0.50	0.020	—	0.038	0.010	0.0018	—	—	比較例
J	0.021	0.25	0.22	0.014	0.0007	16.8	2.31	0.89	3.7	1.02	0.072	0.002	0.038	0.046	0.0018	—	Ca:0.0025	適合例

下線は本発明の範囲外

[0083] [表2]

鋼管 No.	鋼 No.	加熱工程			(1)式の 適合の有無			焼入れ処理			焼戻処理			備 考
		加熱温度 T(℃)	Ti,Nb析出物 平均粒径A (μm)	Ti,Nb析出物 析出量B (質量%)	(1)式* 左辺値	(1)式の 適合の有無	加熱温度 (℃)	保持時間 (min)	冷却	加熱温度 (℃)	保持時間 (min)	冷却		
1	A	1250	0.23	0.008	5.8	適	960	20	水冷**	630	30	空冷	適合例	
2	B	1250	0.18	0.019	2.5	適	960	20	水冷	600	30	空冷	適合例	
3	C	1250	0.17	0.017	2.6	適	960	20	水冷	600	30	空冷	適合例	
4	D	1250	—	—	—	不適	980	20	水冷	550	30	空冷	比較例	
5	E	1250	—	—	—	不適	960	20	水冷	630	30	空冷	比較例	
6	F	1250	0.16	0.017	2.4	適	960	20	水冷	630	30	空冷	適合例	
7	G	1250	0.22	0.004	8.7	適	1070	20	水冷	630	30	空冷	比較例	
8	H	1300	0.30	0.002	18.9	不適	960	20	水冷	630	30	空冷	比較例	
9	I	1250	—	—	—	不適	980	20	水冷	550	30	空冷	比較例	
10	J	1250	0.19	0.008	4.8	適	960	20	水冷	630	30	空冷	適合例	

下線は本発明の範囲外

*) $A/B^{2/3} \leq 14.0$ (1)

**) 水冷の冷却停止温度は100°C以下

[0084] [表3]

鋼管 No.	鋼 No.	圧延症	組織					引張特性		靱性 vE_{-10} (J)	腐食試験		耐SSC試験	耐SSC試験	備考
			種類*	F相 体積率 (%)	残留 γ 相 体積率 (%)	F相 平均粒径 (μm)	Ti,Nb析出物 析出物量 (質量%)	降伏強さ YS (MPa)	引張強さ TS (MPa)		腐食減量 (mm/y)	孔食の 有無			
1	A	○	TM+F+ γ	30	10	22	0.07	822	993	118	0.097	無	無	無	本発明例
2	B	○	TM+F+ γ	26	8	18	0.07	896	1002	93	0.102	無	無	無	本発明例
3	C	○	TM+F+ γ	29	8	23	0.10	873	1033	109	0.103	無	無	無	本発明例
4	D	○	TM+F+ γ	32	2	54	—	855	1080	29	0.089	無	無	無	比較例
5	E	○	TM+F+ γ	28	8	51	0.05	800	942	20	0.076	無	無	無	比較例
6	F	○	TM+F+ γ	27	8	17	0.08	822	974	121	0.087	無	無	無	本発明例
7	G	○	TM+F+ γ	33	11	32	0.05	819	949	32	0.104	無	無	無	比較例
8	H	○	TM+F+ γ	29	12	46	0.07	848	934	34	0.073	無	無	無	比較例
9	I	○	TM+F+ γ	26	2	44	—	867	1086	31	0.073	無	無	無	比較例
10	J	○	TM+F+ γ	34	11	22	0.07	817	973	118	0.096	無	無	無	本発明例

下線は本発明の範囲外

*) TM: 焼戻マルテンサイト相、F: フェライト相、 γ : 残留オーステナイト相**) 粒径: 2 μm 以下の析出物

本発明例はいずれも、降伏強さYS：758MPa以上の高強度と、 -10°C におけるシャルピー衝撃試験の吸収エネルギー vE_{-10} ：40 J以上の高靱性と、 CO_2 、 Cl^- を含む 200°C という高温の腐食環境下における耐食性（耐炭酸ガス腐食性）に優れ、さらに H_2S を含む環境下で割れ（SSC、SCC）の発生もなく、優れた耐硫化物応力割れ性および耐硫化物応力腐食割れ性を兼備する高強度ステンレス継目無鋼管となっている。一方、本発明の範囲を外れる比較例は、靱性が低下している。

請求の範囲

[請求項1]

質量%で、

C : 0.05%以下、

Si : 1.0%以下、

Mn : 0.1~0.5%、

P : 0.05%以下、

S : 0.005%以下、

Cr : 16.0%超え18.0%以下、

Mo : 2.0%超え3.0%以下、

Cu : 0.5~3.5%、

Ni : 3.0%以上5.0%未満、

W : 0.01~3.0%、

Nb : 0.01~0.5%、

Ti : 0.001~0.3%、

Al : 0.001~0.1%、

N : 0.07%未満、

O : 0.01%以下

を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物からなる組成と、
焼戻マルテンサイト相を主相とし、体積率で20~40%のフェライト相
と、25%以下の残留オーステナイト相からなり、前記フェライト相の
平均粒径が40 μm 以下で、かつ、粒径2 μm 以下の析出物として析出し
たTiおよびNbが合計で0.06質量%以上である組織と、を有し、
降伏強さYS : 758MPa以上の高強度と、試験温度 : -10°C におけるシャ
ルピー衝撃試験の吸収エネルギー vE_{-10} が40 J 以上である高靱性とを
有する高強度ステンレス継目無鋼管。

[請求項2]

前記組成に加えてさらに、質量%で、V : 0.5%以下、Zr : 0.2%以
下、Co : 1.4%以下、Ta : 0.1%以下、B : 0.0050%以下のうちから選
ばれた1種または2種以上を含有する組成を有する請求項1に記載の
高強度ステンレス継目無鋼管。

[請求項3]

前記組成に加えてさらに、質量%で、Ca : 0.0005~0.0050%、REM
 : 0.001~0.01%のうちから選ばれた1種または2種を含有する組成
を有する請求項1または2に記載の高強度ステンレス継目無鋼管。

[請求項4]

請求項1~3のいずれか一項に記載の高強度ステンレス継目無鋼管
の製造方法であって、
前記組成を有する鋼管素材を加熱する加熱工程と、前記加熱工程で加

熱された前記鋼管素材に熱間造管を施し継目無鋼管とする熱間造管工程と、前記熱間造管工程で得られた前記継目無鋼管を冷却する冷却工程と、前記冷却工程で冷却された前記継目無鋼管を、850～1050℃の加熱温度で焼入れ処理し、次いで、焼戻処理する熱処理工程と、を有し、

前記加熱工程において、前記鋼管素材を、1210～1350℃の範囲の加熱温度 T (℃) で、かつ、前記加熱温度 T でのTiおよびNbの析出物の平均粒径 A (μm) と析出したTiおよびNbの合計量 B (質量%) とが下記 (1) 式を満足する加熱温度 T で加熱する、高強度ステンレス継目無鋼管の製造方法。

$$A / B^{2/3} \leq 14.0 \quad \dots\dots (1)$$

ここで、 A : 加熱温度 T でのTiおよびNbの析出物の平均粒径 (μm)

、

B : 加熱温度 T での析出したTiおよびNbの合計量 (質量%)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/002845

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C38/00(2006.01)i, C21D9/08(2006.01)i, C22C38/50(2006.01)i, C22C38/54(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C38/00, C21D9/08, C22C38/50, C22C38/54

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/097628 A1 (JFE Steel Corp.), 26 June 2014 (26.06.2014), claims; paragraphs [0026] to [0048], [0050] to [0052], [0055] to [0060]; examples; tables 1-1 to 2-2 & JP 2015-110822 A & US 2015/0315684 A1 claims; paragraphs [0039] to [0070], [0072] to [0075], [0078] to [0083]; examples; tables 1-1 to 2-2 & EP 2918697 A1 & CN 104884658 A	1-4
A	WO 2013/179667 A1 (JFE Steel Corp.), 05 December 2013 (05.12.2013), & JP 2013-249516 A & US 2015/0101711 A1 & EP 2857530 A1 & AU 2013268908 A1 & CA 2872342 A & CN 104379774 A	1-4

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 June 2016 (30.06.16)

Date of mailing of the international search report
12 July 2016 (12.07.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/002845

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-252222 A (JFE Steel Corp.), 15 December 2011 (15.12.2011), (Family: none)	1-4
A	WO 2015/033518 A1 (JFE Steel Corp.), 12 March 2015 (12.03.2015), & JP 2015-71822 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, C21D9/08(2006.01)i, C22C38/50(2006.01)i, C22C38/54(2006.01)i

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. C22C38/00, C21D9/08, C22C38/50, C22C38/54

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
X	W0 2014/097628 A1（J F E スチール株式会社）2014. 06. 26、請求の範囲、[0026]－[0048]、[0050]－[0052]、[0055]－[0060]、実施例、表 1-1～表 2-2 & JP 2015-110822 A & US 2015/0315684 A1、請求の範囲、[0039]－[0070]、[0072]－[0075]、[0078]－[0083]、実施例、表 1-1～表 2-2 & EP 2918697 A1 & CN 104884658 A	1－4
A	W0 2013/179667 A1（J F E スチール株式会社）2013. 12. 05 & JP 2013-249516 A & US 2015/0101711 A1 & EP 2857530 A1 & AU 2013268908 A1 & CA 2872342 A & CN 104379774 A	1－4

☒ 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

「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

30. 06. 2016

国際調査報告の発送日

12. 07. 2016

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）

松本 要

4 K

3 1 3 4

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
A	JP 2011-252222 A (J F E スチール株式会社) 2011. 12. 15 (ファミ リーなし)	1 - 4
A	WO 2015/033518 A1 (J F E スチール株式会社) 2015. 03. 12 & JP 2015-71822 A	1 - 4