

(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
2011 年 12 月 15 日(15.12.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/155140 A1

(51) 国際特許分類:

C22C 38/00 (2006.01) C21C 7/04 (2006.01)
C22C 38/28 (2006.01) C21C 7/06 (2006.01)
C22C 38/32 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/002897

(22) 国際出願日: 2011 年 5 月 25 日(25.05.2011)

(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 2010-131276 2010 年 6 月 8 日(08.06.2010) 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四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 沼田 光裕 (NUMATA, Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 大村 朋彦 (OMURA, Tomohiko) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区

北浜四丁目 5 番 3 3 号住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 森本 雅之 (MORIMOTO, Masayuki) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 高山 透 (TAKAYAMA, Toru) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 相馬 貴志 (SOMA, Atsushi) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号住友金属工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 森 道雄, 外 (MORI, Michio et al.); 〒6600892 兵庫県尼崎市東難波町五丁目 1 7 番 2 3 号森道雄特許事務所 Hyogo (JP).

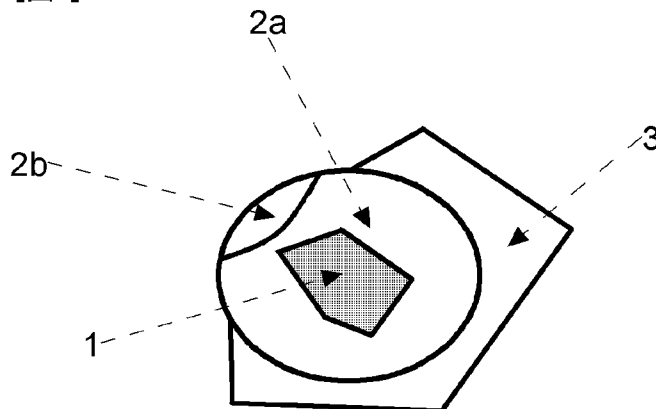
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

[続葉有]

(54) Title: STEEL FOR STEEL PIPE HAVING EXCELLENT SULFIDE STRESS CRACKING RESISTANCE

(54) 発明の名称: 耐硫化物応力割れ性に優れた鋼管用鋼

[図2]



(57) Abstract: Disclosed is steel for a steel pipe, which satisfies a plurality of characteristics at the same time. Specifically disclosed is steel for a steel pipe having excellent sulfide stress cracking resistance, which contains, in mass%, 0.2-0.7% of C, 0.01-0.8% of Si, 0.1-1.5% of Mn, 0.005% or less of S, 0.03% or less of P, 0.0005-0.1% of Al, 0.005-0.05% of Ti, 0.0004-0.005% of Ca, 0.007% or less of N, 0.1-1.5% of Cr and 0.2-1.0% of Mo, with the balance made up of Fe, Mg and impurities. The steel for a steel pipe is characterized in that the Mg content in the steel is 1.0-5.0 ppm (inclusive), and 50% or more of the number of non-metallic inclusions, which are contained in the steel, configured of two or more elements selected from among Ca, Al, Mg, Ti and Nb and two or more elements selected from among O, S and N, and have a maximum particle diameter of 1 μm or more, contains an Mg-Al-O oxide in the central portion thereof, while comprising a Ca-Al oxide and/or a Ca-Al oxysulfide so as to contain the Mg-Al-O oxide internally. The steel for a steel pipe is also characterized in that a carbonitride or carbide containing Ti is present on the entire or a part of the outer circumference of the Ca-Al oxide and/or the Ca-Al oxysulfide.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2011/155140 A1



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, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

複数の特性を同時に満足する鋼管用鋼を提供する。質量%で、C:0.2-0.7%, Si:0.01-0.8%, Mn:0.1-1.5%, S:0.005%以下, P:0.03%以下, Al:0.0005-0.1%, Ti:0.005-0.05%, Ca:0.0004-0.005%, N:0.007%以下, Cr:0.1-1.5%および Mo:0.2-1.0%を含有し、残部は Fe および Mg ならびに不純物からなる鋼であって、前記鋼中の Mg 含有率が 1.0ppm 以上 5.0ppm 以下であり、かつ、Ca, Al, Mg, Ti および Nb のうちの二種以上、ならびに O, S および N のうちの二種以上の元素から構成される最大粒径が 1 μ m 以上の鋼中非金属介在物個数のうちの 50% 以上において、当該介在物の中心部分に Mg-Al-O 系酸化物が存在し、前記 Mg-Al-O 系酸化物を内包するように Ca-Al 系酸化物および/または Ca-Al 系酸硫化物が存在し、さらに前記 Ca-Al 系酸化物および/または Ca-Al 系酸硫化物の外周部の全体または一部に、Ti を含む炭窒化物または炭化物が存在する形態であることを特徴とする耐硫化物応力割れ性に優れた鋼管用鋼。

明 細 書

発明の名称：耐硫化物応力割れ性に優れた鋼管用鋼

技術分野

[0001] 本発明は、粗大な介在物が少なく清浄性に優れ、耐硫化物応力割れ（Sulfide Stress Cracking）性（以下、「耐SSC性」ともいう。）に優れた鋼管用鋼に関し、特に、鋼管、および油井用や天然ガス井用のケーシング、チュービング、掘削用のドリルパイプ、ドリルカラー等に用いられる耐SSC性に優れた鋼管用鋼に関する。

背景技術

[0002] 鋼中の非金属介在物（以下、単に「介在物」という。）は、鋼材の疵や欠陥の原因となるほか、溶接性や強度・延性の低下、さらには耐食性の低下を招き、特にサイズが大きいほどその悪影響が大きくなる。このため、大型の介在物を中心に、その個数低減や改質方法が多数開発されてきた。

[0003] 開発の当初、スラグ等の酸素汚染源の改善や脱酸条件等の適正化、さらにはRH等の二次精錬装置での介在物の除去等の技術が盛んに開発され、これらの技術は現在も活用されている。しかし、鋼材に対する要求性能が高まるにつれて、これらの技術のみでは対応が困難となったため、Ca処理等の介在物形態制御技術が開発され、既往技術との組み合わせによって対応が図られてきた。

[0004] 近年では、鋼材に対する要求性能がさらに高まり、この要求に対応すべく、新しい技術が多数提案されている。

[0005] 例えば、特許文献1では、MgOまたはMgO含有介在物を利用して孔拡張性を向上させる技術が開示されており、特許文献2では、鋼中のMg含有率を特定範囲に制御することで、有害な酸素を微細なMgOとして分散させる技術が開示されている。

[0006] また、本出願人は、特許文献3にて、Ca-A系酸硫化物介在物を核として利用して炭窒化物を生成させることで、粗大な炭窒化物介在物を低減さ

せる技術を提案している。

[0007] このように、最近の技術は、従来技術のように介在物を単に除去したり低減したりするのではなく、逆に介在物を活用している。

[0008] 一方、介在物としては、酸化物の他、硫化物、酸硫化物、炭窒化物等がある。従来、鋼材に要求される特性を阻む介在物は、これらのうちの一種類、多くても二種類であった。例えば、冷延鋼板における表面疵の原因は主に粗大な酸化物であり、鉄骨等の構造材での溶接性低下の原因は硫化物であり、これらのようにある特定の介在物を対象にした特定の対策を講じることで所期の目的を達成することができていた。

[0009] しかし、近年では、鋼材に対する要求性能そのものが高くなったことに加え、複数の特性を同時に満足することも要求されるようになってきた。その要求は、例えば、高強度と高耐食性との組み合わせや、高強度と高加工性との組み合わせ等である。

[0010] 例えば、特性Aと特性Bの二種類の特性を同時に要求される場合、従来の考え方に則れば、特性Aを満足させるための介在物対策aと特性Bを満足させるための介在物対策bの二対策を同時に講じることになる。

[0011] しかし、同時に複数の対策を講じる場合、コストや生産性以外に、性能面で課題が生じることがある。

[0012] 例えば、硫化物を低減したい場合は鋼中のS含有率を低減すればよいが、S含有率の軽減に伴って溶鉄－介在物間の界面張力が低下し、介在物の浮上分離性が低下するため、酸化物介在物が増加することがある。また、鋼中のS含有率を低減すると、溶鉄の脱窒または吸窒の速度が増加することで鋼中のN含有率が変化し、その結果、窒化物の個数が変動しやすくなることがある。

[0013] すなわち、ある種類の介在物を低減させると、別種の介在物が増加したり、介在物の制御性が低下したりするという課題が生じる。

[0014] さらに、複数の特性を、特に高い性能で同時に要求される場合、それぞれの特性に影響する酸化物または硫化物といった特定種類の介在物の個数では

なく、酸化物、硫化物、酸硫化物および炭窒化物といった複数種類の介在物の合計個数が問題となることがある。例えば、鋼材の耐食性向上を目的としてMnSをCa等で無害化に改質しても、改質後のCa系介在物が鋼材の表面品質を低下させる場合がある。このような場合、MnSの無害化と同時に改質後の介在物の合計個数を低減することが必要であり、対策はさらに複雑化する。

[0015] このように、異なる複数の特性を高い次元で満足しようとする、介在物に対する対策が複雑化して、製品の生産性、コストを悪化させると同時に、品質の安定性を低下させるという課題がある。この安定性の低下は、製品歩留まりの低下の原因となるため、製品の供給は可能であるものの、工業生産的には課題が残る。

先行技術文献

特許文献

[0016] 特許文献1：特開2001-342543号公報

特許文献2：特開平5-302112号公報

特許文献3：WO03/083152号公報

特許文献4：特開2003-160838号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0017] 以上のように、既往技術では、同時に複数の性能や特性を安定して満足させることが困難である。本発明は、この問題に鑑みてなされたものであり、その目的は、複数の特性を同時に満足し得る耐SSC性に優れた鋼管用鋼を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0018] 上述した通り、複数の特性を同時に確保するには、鋼材の組成を所定範囲とした上で、それぞれの特性に影響する特定種類の介在物を制御すると同時に、粗大介在物の個数を低減する必要がある。本発明者らは、鋼管用鋼に関

し、このような観点で鋼の組成および介在物の組成について検討した結果、後述するように、鋼材の組成を所定範囲とした上でMgの含有率を特定の範囲とし、その鋼材に含まれる介在物の形態を制御することによって、粗大介在物の個数を低減し、所定の強度および靱性を有すると共に耐SSC性に優れた鋼管用鋼を得ることができることを知見した。本発明は、この知見に基づいてなされたものであり、その要旨は下記の（１）および（２）に記載の耐SSC性に優れた鋼管用鋼にある。

[0019] （１）質量％で、C：0.2～0.7％、Si：0.01～0.8％、Mn：0.1～1.5％、S：0.005％以下、P：0.03％以下、Al：0.0005～0.1％、Ti：0.005～0.05％、Ca：0.0004～0.005％、N：0.007％以下、Cr：0.1～1.5％およびMo：0.2～1.0％を含有し、残部はFeおよびMgならびに不純物からなる鋼であって、前記鋼中のMg含有率が1.0ppm以上5.0ppm以下であり、かつ、Ca、Al、Mg、TiおよびNbのうちの二種以上、ならびにO、SおよびNのうちの二種以上の元素から構成される最大粒径が1μm以上の鋼中非金属介在物個数のうちの50％以上において、当該介在物の中心部分にMg-Al-O系酸化物が存在し、前記Mg-Al-O系酸化物を内包するようにCa-Al系酸化物および／またはCa-Al系酸硫化物が存在し、さらに前記Ca-Al系酸化物および／またはCa-Al系酸硫化物の外周部の全体または一部に、Tiを含む炭窒化物または炭化物が存在する形態であることを特徴とする耐SSC性に優れた鋼管用鋼（以下、「第1発明の鋼」という）。

[0020] （２）質量％で、C：0.2～0.7％、Si：0.01～0.8％、Mn：0.1～1.5％、S：0.005％以下、P：0.03％以下、Al：0.0005～0.1％、Ti：0.005～0.05％、Ca：0.0004～0.005％、N：0.007％以下、Cr：0.1～1.5％およびMo：0.2～1.0％を含有し、さらにNb：0.005～0.1％、Zr：0.005～0.1％、V：0.005～0.5％およびB：0.0

0.03～0.005%のうちの一種以上を含有し、残部はFeおよびMgならびに不純物からなる鋼であって、前記鋼中のMg含有率が1.0ppm以上5.0ppm以下であり、かつ、Ca、Al、Mg、TiおよびNbのうちの二種以上、ならびにO、SおよびNのうちの二種以上の元素から構成される最大粒径が1μm以上の鋼中非金属介在物個数のうちの50%以上において、当該介在物の中心部分にMg-Al-O系酸化物が存在し、前記Mg-Al-O系酸化物を内包するようにCa-Al系酸化物および／またはCa-Al系酸硫化物が存在し、さらに前記Ca-Al系酸化物および／またはCa-Al系酸硫化物の外周部の全体または一部に、Tiを含む炭窒化物または炭化物が存在する形態であることを特徴とする耐SSC性に優れた鋼管用鋼（以下、「第2発明の鋼」という）。

[0021] 以下の説明では、鋼およびスラグの成分組成について、「質量%」および「質量ppm」を、単に「%」および「ppm」と表記する。

[0022] なお、本願明細書および請求の範囲の記載において、鋼の組成に関しては、特に断らない限り、「鋼管製品における含有率」の意味で用いる。

[0023] また、本発明の請求の範囲に記載された各種介在物に関しては、次の様に定義する。「Ca、Al、Mg、TiおよびNbのうちの二種以上、ならびにO、SおよびNのうちの二種以上の元素から構成される鋼中非金属介在物」：鋼管製品における最大粒径が1μm以上の粗大介在物のうち、Ca、Al、Mg、TiおよびNb、ならびにO、SおよびNの合計含有率が80%以上のもの。

「Ca、Al、Mg、TiおよびNbのうちの二種以上、ならびにO、SおよびNのうちの二種以上の元素から構成される鋼中非金属介在物」：鋼管製品における最大粒径が1μm以上の粗大介在物のうち、Ca、Al、Mg、TiおよびNbのうち少なくとも2種以上の元素を各5%以上含有し、ならびにO、SおよびNのうちの少なくとも2種以上の元素を各5%以上含有し、かつ、Ca、Al、Mg、Ti、Nb、O、SおよびNの合計含有率が80%以上のもの。なお、ここで定義される非金属介在物は、以下の「Mg-Al

「A l－O系酸化物」、「C a－A l系酸化物」および／または「C a－A l系酸硫化物」並びに「T iを含む炭窒化物または炭化物」の複数の介在物要素（介在物相）が「凝集体」を形成したものを言う。

「M g－A l－O系酸化物」：上記「凝集体」を構成する非金属介在物相であって、M g、A lおよびOを各2.5%以上含有し、かつ、これらの合計が8%以上のもの。

「C a－A l系酸化物」：上記「凝集体」を構成する非金属介在物相であってC a、A lおよびOを各3%以上含有され、かつ、これらの合計が15%以上のもの。

「C a－A l系酸硫化物」：上記「凝集体」を構成する非金属介在物相であってC a、A l、OおよびSを各2%以上含有し、かつ、これらの合計が15%以上のもの。

「T iを含む炭窒化物または炭化物」：上記「凝集体」を構成する非金属介在物相であってT i、NおよびCを各1.2%以上含有し、かつ、これらの合計が5%以上のもの。

発明の効果

- [0024] 本発明の鋼管用鋼は、粗大な介在物が少なく清浄性に優れており、鋼管、および油井用や天然ガス井用のケーシング、チュービング、掘削用のドリルパイプ、ドリルカラー等に用いられる鋼材として用いることができ、所定の強度および靱性を有すると共に、特に耐SSC性に優れ、製造および管理も容易である。

図面の簡単な説明

- [0025] [図1]鋼中のM g含有率と介在物総個数指数との関係を示す図である。
[図2]鋼中のM g含有率が1.0ppm以上5.0ppm以下の場合に鋼中に存在する1μm以上の介在物の形態を示す模式図である。

発明を実施するための形態

- [0026] 以下に、本発明の鋼管用鋼を、上記の通りに規定した理由、および本発明の鋼を製造するのに好適な態様について詳述する。

[0027] 1. 本発明の鋼の化学成分の範囲および限定理由

1-1. 基本元素

C : 0.2 ~ 0.7 %

Cは、鋼管の強度を確保するために重要な元素であり、0.2 %以上を含有させる必要がある。ただし、C含有率が高くなりすぎると、効果が飽和するばかりでなく非金属介在物の生成形態が変化して鋼の靱性を劣化させ、また焼割れ感受性を高めることになるのでC含有率の上限は0.7 %とする。好ましいC含有率は0.22 ~ 0.65 %であり、より好ましくは0.24 ~ 0.40 %である。

[0028] Si : 0.01 ~ 0.8 %

Siは、鋼の脱酸または強度向上の目的で含有させる。Si含有率が0.01 %未満では鋼の脱酸または強度向上の効果がない。一方、Si含有率が0.8 %を超えると、CaやSの活量を低下させ、介在物の形態に影響を及ぼす。そのため、Si含有率は、0.01 ~ 0.8 %とする。Si含有率は、好ましくは0.10 ~ 0.85 %である。

[0029] Mn : 0.1 ~ 1.5 %

Mnは、鋼の焼入れ性を向上させ、鋼の強度を増すために0.1 %以上含有させる。しかし、含有率が高すぎると靱性を悪化させることがあるため、Mn含有率の上限は1.5 %とする。Mn含有率は、好ましくは0.20 ~ 1.40 %であり、より好ましくは0.25 ~ 0.80 %である。

[0030] S : 0.005 %以下

Sは、硫化物系介在物を形成する不純物であり、S含有率が増すと鋼の靱性や耐食性の劣化が著しくなる。そのため、S含有率は0.005 %以下とする。S含有率は低ければ低いほどよい。

[0031] P : 0.03 %以下

Pは、不純物として鋼中に混入する元素であり、鋼の靱性を低下させたり耐食性を悪化させたりする。そのため、P含有率の上限は0.03 %とする。Pの好ましい含有率は0.02 %以下であり、更に好ましくは0.012

%以下である。P含有率はできるだけ低いことが望ましい。

[0032] Al : 0.0005 ~ 0.1%

Alは、溶鋼の脱酸のために添加する元素である。Al含有率が0.0005%未満では脱酸が不十分になり、Al-Si系、Al-Ti系、Al-Ti-Si系等の粗大な複合酸化物が生成することがある。一方、Al含有率を過剰に増しても効果が飽和し、無駄な固溶Alを増すだけなので、Al含有率の上限は0.1%とする。

[0033] 1-2. 耐SSC性を向上させる添加元素

さらに、Ti、Ca、N、CrおよびMoの含有率を下記範囲とすることで、鋼の耐SSC性を向上させることができる。

[0034] Ti : 0.005 ~ 0.05%

Tiは、結晶粒の微細化や析出硬化の作用により、鋼の強度を向上させる効果を有する。またTiは、Bを含有させて鋼の焼入れ性の向上をはかる場合、Bの窒化を抑制して焼入れ性向上の作用を発揮させることができる。これらの効果を得るには、0.005%以上のTi含有率が必要である。しかし、Tiを多く含有させすぎると、炭化物系の析出物が増加して鋼の靱性を劣化させるので、Ti含有率の上限は0.05%とする。好ましいTi含有率は0.008 ~ 0.035%である。

[0035] Ca : 0.0004 ~ 0.005%

Caは、硫化物と酸化物を同時に改質し、鋼の耐SSC性を向上させる重要な元素である。この効果を得るには、0.0004%以上のCa含有率が必要である。しかし、Ca含有率が高すぎると介在物が粗大化したり、鋼の耐食性を劣化させたりするので、Ca含有率の上限は0.005%とする。

[0036] N : 0.007%以下

Nは、原料中に混入したり溶製時に混入したりする不純物元素である。N含有率が増すと、鋼の靱性の劣化、耐食性の劣化、耐SSC性の劣化、またはB添加による焼入れ性向上効果の阻害等を来す。そのため、N含有率は低ければ低いほどよい。この窒素の害を抑制するため窒化物を形成するTi等

の元素を添加するが、その結果として窒化物系の介在物を生じる。したがって、N含有率が高すぎると、介在物の制御が不能となるので、N含有率の上限は0.007%とする。

[0037] Cr : 0.1 ~ 1.5 %

Crは、鋼の耐食性を改善する効果を有し、焼入れ性を向上させて鋼の強度を向上させるとともに焼戻し軟化抵抗を高くして高温焼き戻しを可能にするので、鋼の耐SSC性の改善効果も有する。このような効果を得るには、0.1%以上のCr含有率が必要である。しかし、Crを多く含有させても焼戻し軟化抵抗向上効果は飽和し、鋼の靱性の低下を招くこともあるので、Cr含有率の上限は1.5%とする。好ましいCr含有率は0.5 ~ 1.2%である。

[0038] Mo : 0.2 ~ 1.0 %

Moは、焼入れ性を向上させ鋼の強度を向上させるとともに、焼戻し軟化抵抗を高くして高温焼き戻しを可能にするので、鋼の耐SSC性を改善する。このような効果を得るには、0.2%以上のMo含有率が必要である。しかし、Moを過剰に含有させても焼戻し軟化抵抗向上効果は飽和し、鋼の靱性の低下を招くこともあるので、Mo含有率の上限は1.0%とする。好ましいMo含有率は0.25 ~ 0.85%である。

[0039] 1-3. 耐SSC性をさらに向上させる添加元素

上記に加え、Nb、Zr、VおよびBの含有率を下記範囲に制御することで、鋼の耐SSC性をさらに向上させることができる。

[0040] Nb : 0.005 ~ 0.1 %、Zr : 0.005 ~ 0.1 %

NbおよびZrは含有させなくてもよい。しかし、含有させれば結晶粒の微細化や析出硬化作用を発揮し、鋼の強度向上の効果を発揮する。それぞれの含有率が、0.005%未満ではこのような効果は得られず、0.1%を超えると鋼の靱性が劣化する。そのため、含有させる場合には、いずれも含有率を0.005 ~ 0.1%とするのがよい。より好ましくは、いずれも含有率を0.008 ~ 0.05%とする。

[0041] V : 0.005 ~ 0.5%

Vは含有させなくてもよい。しかし、Vは、析出硬化、焼入れ性向上、焼戻し軟化抵抗上昇等の作用を有し、含有させれば強度向上および耐SSC性の改善の効果が期待できる。この効果を得るには、0.005%以上のV含有率が好ましい。しかし、Vを多く含有させすぎると、鋼の靱性の劣化や耐食性の劣化を生じるので、V含有率の上限は0.5%とするのがよい。より好ましくはV含有率を0.01~0.25%とする。

[0042] B : 0.0003 ~ 0.005%

Bは含有させなくてもよい。しかし、Bは、微量で鋼の焼入れ性を向上させる効果を有する。B含有率が、0.0003%未満ではこのような効果は得られず、0.005%を超えると鋼の靱性を低下させる。そのため、Bを含有させる場合は含有率を0.0003~0.005%とするのが好ましい。

[0043] 1-4. Mgの添加

1-4-1. 鋼中のMg含有率と介在物総個数との関係

本発明においては、鋼中のMgの含有率を1.0~5.0ppmとする。Mg含有率は好ましくは1.2~4.8ppmであり、更に好ましくは1.4~4.6ppmである。次に、Mgについて詳細に説明する。先に述べたように、複数の特性を同時に確保するには、複数の元素を制御するべく複数種類の介在物を同時に制御し、かつ、合計個数を増加させないようにすればよい。さらに、制御または管理する因子は可能な限り少ない方が望ましい。

[0044] このような観点から、介在物形態、介在物個数および鋼成分の関係を詳細に調査した。鋼成分を上記範囲内で種々変更した溶鋼300kgを鋳型内で凝固させ、得られた鋼塊から試験片を切り出し、10mm×10mmの視野を走査型電子顕微鏡を用いて倍率1000倍にて観察し、1μm以上の大きさの介在物の個数を計測した。そして、酸化物、酸硫化合物および炭窒化合物の個数の合計を「介在物総個数」と定義した。なお、鋼中のMg含有率が1.5ppmとなったサンプルの介在物総個数を1とした介在物総個数指数を用

いて評価した。また、鋼中のMg含有率は、鋼塊から採取した切粉を硝酸で溶解し、得られた溶液を1/10の濃度に希釈してICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) にて定量した。

[0045] 図1は、鋼中のMg含有率と介在物総個数指数との関係を示す図である。上記調査の結果、S含有率が低いほど硫化物介在物が少なく、またO含有率が高いほど酸化物介在物が多い等の一般的傾向が得られ、これと合わせて図1に示す結果が得られた。

[0046] 図1から、一見すると、本発明において対象としている介在物の総個数は鋼中のMg含有率のみで整理することは困難であり、前述したようにOやSといった元素の含有率もその介在物の総個数に関与していることが解る。しかし、図1において、低Mg含有率側の結果に着目すると、鋼中のMg含有率が1.0ppm (0.00010%) 以上5.0ppm (0.00050%) 以下の場合、その介在物総個数が安定的に低減していることが解る。一方、鋼中のMg含有率が1.0ppm未満の場合および5.0ppmを超えて高い場合では、その介在物総個数が少ない結果も多数あるものの、介在物総個数が多い結果も得られている。

[0047] すなわち、鋼中のMg含有率が1.0ppm以上5.0ppm以下の場合にはMg含有率を制御すれば対象としている1 μ m以上の介在物の総個数を低減できる場合があるものの、鋼中のMg含有率が1.0ppm未満または5.0ppmを超えて高い場合は、同じ条件でもMg含有率に加えて他の元素の管理をも要することが解る。

[0048] 1-4-2. 介在物の形態

さらに、図1で鋼中のMg含有率が1.0ppm以上5.0ppm以下で介在物総個数が少ない場合の介在物形態を詳細に観察した結果、対象とした1 μ m以上の介在物の形態はその個数の平均78.3% (67.3~95.3%) 以上が下記図2に示す構造となっていた。なお、21.7%の介在物は、炭窒化物を伴わない酸化物や酸硫化物または炭窒化物のみからなる介在

物等であった。

[0049] 図2は、鋼中のMg含有率が1.0ppm以上5.0ppm以下の場合に鋼中に存在する1 μ m以上の介在物の形態を示す模式図である。

図2に示すように、この介在物は、Ca-Al系酸化物2aおよびCa-Al系酸硫化物2bの外周部の一部にTiを含む炭窒化物または炭化物3が存在する形態であった。この介在物は、単一でO、S、CおよびNの制御を可能としているため、不純物元素毎に介在物を制御する処理を必要としない。この介在物形態に関しては、既に本出願人が上述の特許文献3にて明らかにしている。

[0050] しかし、今回、介在物の中心部にMg-Al-O系酸化物1が、Ca-Al系酸化物2aおよびCa-Al系酸硫化物2bに内包されるように存在することが明らかになった。そして、図2に示す介在物形態が出現すると、介在物総個数が減少することを究明した。この介在物は、Tiを含む炭窒化物または炭化物3がCa-Al系酸化物2aおよびCa-Al系酸硫化物2bの外周部の全体に存在している形態であってもよい。また、Ca-Al系酸化物2aおよびCa-Al系酸硫化物2bはいずれか一方だけでもよい。

[0051] 1-4-3. 介在物の形成機構および介在物総個数の減少機構

以上の介在物形態に関する機構は以下のように説明される。

[0052] 鋼中にMgが存在する場合、Mgは強い脱酸元素であるため、Al、Caに先だって脱酸反応を開始する。これにより、Mg-Al-O系酸化物1がCa-Al系酸化物2aおよびCa-Al系酸硫化物2bよりも先に生成する。また、Mgはその脱酸力により、他の元素よりも低い過飽和度でも脱酸反応が開始されるため、介在物が微細化する。すなわち、Mg含有率が所定の範囲内にあると、微細なMg-Al-O系酸化物1が優先的に生成する。その後、この微細なMg-Al-O系酸化物1を生成核として、その表面にCa-Al系酸化物2aおよびCa-Al系酸硫化物2bが生成し、次いでこれを生成核として凝固過程でさらにその表面にTiを含む炭窒化物または炭化物3が生成する。この結果、前記図2に示すような介在物の形態が完成

される。このとき、介在物の形成が微細なMg—Al—O系酸化物1を起点とするため、最終的な介在物も微細となり、その結果、粗大な介在物が減少する。

[0053] ところが、鋼中のMg含有率が1.0ppmより低い場合には、起点となる微細なMg—Al—O系酸化物1が生成しないために、最終的な介在物が大きくなることがある。また、鋼中のMg含有率が5.0ppmを超えて高い場合には、Mg脱酸反応が過度に進行してしまうため、Mg—Al—O系酸化物1が成長して大きくなり、最終的な介在物が大きくなることがある。

[0054] すなわち、鋼中のMg含有率の制御によって、介在物の生成過程が変化する結果、介在物形態が変化し、粗大介在物を低減させることができる場合があることが解る。

[0055] 2. 鋼中のMg含有率および介在物の制御方法

2-1. 鋼中のMg含有率の制御方法

次に、鋼中のMg含有率と介在物の制御方法について説明する。はじめに鋼中のMg含有率の制御方法について説明する。

[0056] 第一の方法は、溶鋼に直接Mgを添加する方法である。この方法は、金属MgもしくはMg合金を単体で、またはこれらとCaOやMgOといった化合物を混合したものを、溶鋼に添加する方法である。

[0057] この添加方法としては、後述するCaと同じく溶鋼への吹き込みや鉄被覆ワイヤによる方法がある。添加量（溶鋼1tonあたり）はMg純分で0.05～0.2kg/tonが望ましい。0.05kg/ton未満では鋼中のMg含有率を増加させることができず、0.2kg/tonを超えて高いと鋼中のMg含有率が5.0ppmを超えて高くなる場合があるからである。

[0058] Mgの添加は、二次精錬の末期が望ましく、鋳込み直前がさらに望ましい。これは、Mgが溶鋼から蒸発することから、鋼中のMg含有率の変化を小さくするためである。鋳込み直前の添加方法としては、例えば、連続鋳造機のタンディッシュ内容鋼への添加方法がある。

- [0059] 第二の方法は、スラグと耐火物を用いて間接的に溶鋼にMgを供給する方法である。通常、耐火物またはスラグにはMgOが含有されているため、このMgOを溶鋼へのMg源として活用する。ただし、耐火物にMgOが含まれない場合にはスラグのみをMg源として用いる。
- [0060] 耐火物またはスラグに含まれるMgOを溶鋼中のAlおよびCa等が還元することを原理として、溶鋼中へ還元されたMgが供給される。また、Mgの脱酸力が強く、MgOが安定であることから、この還元反応は非常に緩やかに進行する。そのため第二の方法は、微量の溶鋼中のMg含有率を制御するのに適している。具体的には、第二の方法として以下の方法がある。
- [0061] 通常、耐火物組成は一定であるので、スラグ中のMgO含有率が5%以上となるように耐火物組成を制御する。スラグ中のMgOは、スラグと耐火物との反応でも増加するが、不足する場合にはスラグにMgOを添加してもよい。このMgO添加処理は、転炉から取鍋への出鋼中または二次精錬開始前等の、製鋼工程における早い時期が望ましい。これは、前述したようにMgOと溶鋼との反応が遅いためである。
- [0062] 次に、溶鋼にAl等の脱酸元素を投入すると、MgOと溶鋼との反応が開始し、徐々に溶鋼中のMg含有率が増加する。この時のMg含有率の増加速度は、溶鋼中のAl、Ca等の脱酸元素の含有率やスラグ成分系に依存するが、脱酸元素の含有率やスラグ成分系が一定であれば、Mg含有率の増加速度も一定となるため、最終的な溶鋼中のMg含有率は処理時間のみに依存する。よって、製鋼工程における溶鋼中のMg含有率変化の実績から、脱酸元素添加量と処理時間との関係を得ることで、得られた関係に基づいて溶鋼中のMg含有率を制御することが可能となる。この方法は、Mg添加処理を施す必要が無く、処理時間と脱酸元素添加とスラグ組成とを厳格に管理すればよいだけなので、時間的にもコスト的にも優れている。
- [0063] 鋼中のMg含有率の制御方法は、以上の二つの方法があるが、鋼中のMg含有率と介在物の制御を同時に行う場合には、第二の方法が好ましい。
- [0064] 本発明の鋼は、Mg系介在物を介在物の核として利用するため、核となる

介在物は鋼中で均一かつ均質であることが重要である。介在物が鋼中で均一かつ均質であるためには、溶鋼－介在物間の反応が平衡となっていることが必要である。この反応を平衡とするには処理時間を長くすることでも対応できるが、工業的には困難である。また、第一の方法を採用して、溶鋼に金属Mg等の脱酸元素を添加すると、添加されたMgが溶鋼中に均一混合されるまでに生じる濃度分布により様々な介在物を形成するため、介在物の均一化、均質化を損なってしまう場合がある。

[0065] 一方、第二の方法は、溶鋼－スラグ間反応を利用するため、Mgの均一な混合が遅れることによる濃度分布が生じない。また、スラグは核となるMg－Al－O系酸化物と同じ酸化物であることから、溶鋼－スラグ－介在物間反応平衡を用いることで、介在物の不均質化を抑制できる。

[0066] 2－2. 第二の方法の具体的要件

第二の方法の具体的要件は以下の通り、スラグ要件および脱酸要件からなる。

[0067] 2－2－1. スラグ要件

初めに第二の方法でのスラグ要件を述べる。用いるスラグは、スラグ中で、CaO含有率が40%以上、MgO含有率が5%以上であり、Fe酸化物とMn酸化物の含有率の合計が3%以下であることが必要である。さらに、スラグ中のMgO含有率を15%以下、スラグ中のCaO含有率を70%以下に制御することで、鋼中のMg含有率制御の精度が向上する。

[0068] スラグ中のMgO含有率が5%未満では溶鋼中のMg含有率を増加させることができず、15%を超えて高くなるとスラグの流動性が低下して、溶鋼－スラグ間反応の反応速度が低下するため、鋼中のMg含有率の制御性が低下する。

[0069] スラグ中のCaO含有率が40%未満ではスラゲーメタル界面の酸素活量を十分低減できないため、スラグ中のMgOを還元して溶鋼に供給することができない。スラグ中のCaO含有率が70%を超えて高くなると、スラグの流動性が低下し、鋼中のMg含有率制御性が低下する。

[0070] また、スラグ中のFe酸化物とMn酸化物の含有率の合計が3%を超えて高いと、スラグーメタル界面の酸素活量を十分に低減できないため、スラグ中のMgOを還元して溶鋼に供給することができない。

[0071] さらに、用いるスラグ量（溶鋼1tonあたり）は10kg/ton以上、20kg/ton以下が望ましい。スラグ量が10kg/ton未満ではMgO絶対量が不足し、20kg/tonを超えて多いとスラグ組成均一化に要する時間が長くなる。

[0072] 2-2-2. 脱酸要件

次に第二の方法での脱酸要件を述べる。上記スラグ要件を満足した上で、溶鋼の脱酸要件を満足させることで溶鋼中のMg含有率に加え、介在物もより高精度に制御できる。ここで制御に用いる脱酸元素はAlとCaである。

[0073] 2-2-2-1. Alの要件

初めにAlについて説明する。通常、Alはその溶鋼中における含有率が0.01%以上あれば十分に脱酸が行われるため、溶鋼中のAl含有率が0.01~0.05%程度の範囲で精錬されるのが一般的である。この含有率の範囲でも狭い範囲に溶鋼中のAl含有率を制御し続ければMgの制御が可能であるが、精錬時間の長時間化や介在物形態制御精度の低下が起こる。そこで、これらを回避する方法として、RH等の二次精錬において1分間以上で溶鋼中のAl含有率を0.05%以上に高める方法を採用することができる。

[0074] 1分間という短い時間でも溶鋼中のAl含有率を高めることは、スラグ中のMgOの還元、およびスラグ中のFe酸化物とMn酸化物の低減に極めて有効であり、結果的に鋼中のMgや介在物の制御精度が向上する。

[0075] 2-2-2-2. Caの要件

最後にCaについて説明する。CaはMgとともに介在物を形成する重要な元素であるが、Mg系介在物を内核とさせるためには以下の方法を用いると効果的である。

[0076] Mg系介在物を内核とさせるには、Caの添加を溶鋼中のMg含有率が十

分に安定した後に行う必要があることは言うまでもない。しかし、それ以上に、Caがスラグと反応してCaがスラグ中のMgOを還元する反応が進行することを抑制し、加えて介在物内核までCaにより還元されないように、CaとMg系介在物との反応の過剰な進行を抑制することが必要である。

[0077] この条件を満足するには、Caをスラグが存在しない状態で添加すること、およびCa添加後速やかに鑄造凝固させ反応を停止させることが必要である。これらを満足させるために、連続鑄造機のタンディッシュ内でCa添加を行うことが最も望ましい。

[0078] Ca添加量（溶鋼1 t o nあたり）は、0.02 k g / t o n以上0.05 k g / t o n以下が必要である。このCa添加量は、通常のCa添加量と比較して非常に少ない。これは、Ca添加量が0.05 k g / t o nを超えて多いとCaが内核を還元してしまう場合があるからである。一方、Ca添加量が0.02 k g / t o n未満では内核を内包するのに十分なCa系介在物が生成しない。

[0079] 以上のように、本発明が意図する、鋼中のMg含有率が1.0 p p m以上5.0 p p m以下であり、かつ、Ca、Al、Mg、TiおよびNbのうちの二種以上、ならびにO、SおよびNのうちの二種以上の元素から構成される鋼中非金属介在物が、当該介在物の中心部分にMg-Al-O系酸化物が存在し、そのMg-Al-O系酸化物を内包するようにCa-Al系酸化物またはCa-Al系酸硫化合物が存在し、さらにそのCa-Al系酸化物またはCa-Al系酸硫化合物の外周部の全体または一部に、Tiを含む炭窒化物または炭化物が存在する形態に制御するには、スラグ組成を適正範囲に制御した後に、溶鋼中のAl含有率を一時的に0.05%以上に高め、さらに連続鑄造機タンディッシュ内で0.02 k g / t o n以上0.05 k g / t o n以下のCaを添加することが重要である。

[0080] 3. 介在物形態を実現するための好適な製造条件

次に、このような介在物形態を実現するための鋼の好適な製造条件について、転炉、二次精錬、連続鑄造といった一般的な製造方法を例に挙げて説明

する。

[0081] 3-1. 硫化物の制御

初めに硫化物の制御について説明する。鋼中のS含有率を低くすると、硫化物または酸硫化物の生成量が少なくなるため、これらの介在物は小さくなり、また個数も少なくなる。これらの介在物を小さくし、個数を少なくするためには、鋼中のS含有率は、0.002%以下が好ましく、0.001%以下がさらに好ましい。

[0082] このような鋼中のS含有率を得るには、溶銑予備処理での脱硫処理に加え、二次精錬での脱硫処理が必要となる場合がある。二次精錬の脱硫には、脱硫能力を有したスラグを溶鋼上に生成させた後に溶鋼にガスを吹き込む方法、脱硫フラックスを溶鋼中に吹き込むか、または溶鋼表面に吹き付ける方法がある。脱硫フラックスを用いる処理では、大気圧下で行う方法とRH等を利用して減圧下で行う方法とがあり、いずれの方法を適用してもよい。

[0083] 3-2. 酸化物の制御

酸化物についても、鋼中のO含有率を低減することで、鋼中のS含有率の低減による硫化物介在物制御と同様に、個数を少なくする効果を得ることができる。この効果を得るため、鋼中のO含有率は、0.0015%以下が好ましく、0.0010%以下がさらに好ましい。

[0084] 鋼中のO含有率の低減には、脱酸の強化と溶鋼中介在物の除去の二つが有効である。

[0085] 脱酸の強化には、Al含有率を0.01%以上とすることが有効であるが、さらに、前述したスラグ中のCaO含有率を40%以上とするスラグ精錬方法、スラグ中のFe酸化物とMn酸化物の含有率の合計を3%以下とする方法等がある。

[0086] 介在物を除去する方法としては、溶鋼に不活性ガスを吹き込む方法、RH等の真空処理装置を用いて溶鋼を循環させる方法等がある。

[0087] また、Caを添加する方法としては、溶鋼に金属CaやCa合金またはこれらの含有物質を溶鋼に吹き込む方法や鉄被覆ワイヤで添加する方法があり

、これ以外のいかなる方法を適用してもよい。C a の添加時期は二次精錬で脱硫を行った後が望ましい。これは、S と C a の反応を抑制するためである。また、C a 含有率は0. 002%以下が好ましく、0. 0012%以下がさらに好ましい。これは、C a 含有率を高めると脱酸効果は高まるものの、一方でC a S等の生成が活発化するからである。

[0088] 3-3. 炭窒化物の制御

炭窒化物の生成量を低減するにはCやT iの含有率を低減すればよいが、前述したようにこれらの元素は母材の強度を向上させる作用を有するため、これらの元素の含有率は低減できない。そこで、炭窒化物の制御にはN含有率の低減が有効である。特に、N含有率は0. 004%以下であることが好ましく、0. 003%以下がさらに好ましい。

[0089] また、本出願人が既に特許文献4で提案しているC aとT iを組み合わせた制御技術を併用してもよい。

[0090] 3-4. その他の好適な条件

前述のように、鋼中のO含有率は0. 0015%以下が望ましく、0. 0010%以下がさらに望ましい。鋼中のO含有率が0. 0015%以下となると、前記図2に示す介在物形態が得やすくなり、0. 0010%以下ではほぼ全ての介在物が同図に示す形態を呈するようになるからである。

[0091] なお、本発明の鋼には、L a、C e、N d等のランタノイドを添加してもよい。これらの元素はO、Sの活量を低減させると同時に、M g含有率を安定させる効果を有する。ランタノイドの望ましい含有率は合計で0. 001%以上0. 05%以下である。0. 001%未満では効果が不十分であり、0. 05%を超えて高いと介在物がC e₂O₂S等のランタノイド系酸硫化物に変化してしまい、本発明が意図する介在物が得られない。

[0092] 本発明の鋼の製造は、転炉、R H、連続鑄造機を用いて行うことが望ましい。また、R H処理の前または後にガス吹き込み精錬を行ってもよい。これらによりスラグ組成の制御精度が向上するため、介在物形態の制御の精度をより高めることができる。

[0093] R Hにて温度調整を行う場合、溶鋼に酸素ガスまたは固体酸化物を添加して、溶鋼中のA l、S iと反応させる処理を施してもよい。ただし、この処理はR H初期に行うことが望ましい。これは、添加される酸素がスラグメタル間反応によるM g含有率制御を阻害するためである。

実施例

[0094] 本発明の鋼管用鋼の特性の効果を確認するため、以下に示す試験を実施して、その結果を評価した。

[0095] 1. 試験条件

低合金鋼を転炉にて精錬した後、R H真空処理にて成分調整および温度調整を行った。転炉からの出鋼時に取鍋内にM g Oを投入し、スラグ中のM g O含有率を5～10％に調整した。転炉出鋼後からR H処理までの時間は1時間とした。

[0096] 鋼成分は表1に示す通りとした。試験番号1～3は第1発明の鋼の規定を満足する本発明例、試験番号4～6は第2発明の鋼の規定を満足する本発明例であり、試験番号7～9は第2発明の鋼の規定を満足し、かつ製造条件を好適とした本発明例である。また、試験番号10～15は第1発明の鋼および第2発明の鋼の規定をいずれも満足しない比較例である。

[0097] [表1]

表1

試験 番号	区分	化学成分（質量％、残部はF eおよび不純物）															
		C	S i	M n	S	P	A l	T i	C a	N	C r	M o	N b	Z r	V	B	M g
1	本発明例	0.27	0.27	0.41	0.0015	0.004	0.031	0.014	0.0004	0.0049	0.51	0.71	—	—	—	—	0.00012
2	本発明例	0.34	0.11	0.42	0.0007	0.004	0.032	0.013	0.0008	0.0045	0.51	0.69	—	—	—	—	0.00035
3	本発明例	0.28	0.28	0.41	0.0013	0.003	0.035	0.014	0.0025	0.0032	1.03	0.72	—	—	—	—	0.00048
4	本発明例	0.29	0.31	0.4	0.0004	0.005	0.031	0.015	0.0015	0.0049	0.98	0.73	0.005	0.005	—	0.0015	0.00013
5	本発明例	0.31	0.28	0.41	0.0005	0.006	0.045	0.014	0.0013	0.0048	0.53	0.71	0.011	0.015	—	0.0013	0.00027
6	本発明例	0.28	0.29	0.42	0.0009	0.005	0.037	0.013	0.0009	0.0044	0.51	0.72	0.023	—	0.05	0.0009	0.0005
7	本発明例	0.26	0.31	0.41	0.0011	0.004	0.047	0.015	0.0032	0.0043	1.01	0.72	0.018	—	0.22	0.0003	0.00011
8	本発明例	0.29	0.28	0.41	0.0003	0.005	0.042	0.016	0.0011	0.0041	1.03	0.71	0.032	—	0.07	0.0018	0.00033
9	本発明例	0.3	0.25	0.42	0.0008	0.005	0.044	0.017	0.0009	0.0035	0.51	0.73	0.021	—	—	0.0012	0.00049
10	比較例	0.27	0.27	0.42	0.0013	0.004	0.035	0.013	0.0004	0.0045	0.53	0.73	—	—	—	—	0.00008
11	比較例	0.31	0.12	0.41	0.0009	0.004	0.034	0.012	0.0008	0.0043	0.51	0.71	—	—	—	—	0.00053
12	比較例	0.29	0.28	0.42	0.0012	0.003	0.041	0.014	0.0013	0.0041	0.98	0.69	—	—	—	—	0.00092
13	比較例	0.31	0.31	0.41	0.0005	0.005	0.037	0.021	0.0019	0.0031	1.04	0.71	0.0006	0.004	—	0.0016	—
14	比較例	0.28	0.14	0.4	0.0005	0.005	0.038	0.015	0.0021	0.0032	0.49	0.73	0.012	0.017	—	0.0011	0.0011
15	比較例	0.34	0.32	0.43	0.0006	0.006	0.041	0.013	0.0005	0.0042	0.52	0.74	0.025	—	0.06	0.0007	0.0008

- [0098] 試験番号 1～6、10～12、14 および 15 では R H 処理後に取鍋内溶鋼に金属 M g ワイヤを添加し、さらにその後 C a S i ワイヤを添加した。
- [0099] 試験番号 7～9 は、転炉出鋼時に C a O、M g O を添加してスラグ中の C a O 含有率を 55～65%、M g O 含有率を 8～12%、スラグ中の F e 酸化物と M n 酸化物の含有率の合計を 1.5% 以下に制御した後、R H 処理開始時の溶鋼中の A l 含有率を 0.07% とした。また、試験番号 7～9 では金属 M g 添加を行わず、C a のみをタンディッシュで 0.03 k g / t o n 添加した。
- [0100] 各溶鋼は、その後、連続鑄造法にて直径 220～360 mm の丸ビレットとした。鑄造後の丸ビレットに対して、下記の圧延と熱処理を行い耐食性の評価を行った。
- [0101] 鑄造後の丸ビレットは、通常用いられる条件にて、穿孔圧延による素管成形、マンドレルミルおよびストレッチレデューサによる熱間での圧延および寸法調整を行って継目無し鋼管とした。これらの鋼管は、920℃ に加熱して焼入れした後、焼き戻し温度の調整により、110 k s i 級に相当する降伏強度 758 M P a 級以上（862 M P a 未満）、および 125 k s i 級に相当する降伏強度 862 M P a 以上に調整した。
- [0102] 2. 耐食性評価条件
- 熱処理を施して、強度および硬さを確認した鋼管について、耐 S S C 性に関する評価試験を行った。
- [0103] 110 k s i 級（降伏強度が 758～862 M P a）の評価は、供試材である鋼管から採取した厚さ 2 mm、幅 10 mm、長さ 75 mm の応力腐食試験片に対して行った。
- [0104] 試験片には、A S T M G 39 に規定される方法に従って所定量のひずみを 4 点曲げにより付与し、降伏応力の 90% の応力を負荷した。10 a t m の硫化水素にて飽和させた 25℃ の 5% の食塩水中にて、試験片を試験治具ごとオートクレーブ中に封入し、その後オートクレーブ中に 5% の食塩水を、気相部を残して注入し、液を脱気した後、所定の圧力の硫化水素ガスをオ

ートクレーブに加圧封入し、液相の攪拌によりこの高圧の硫化水素ガスを液相に飽和させた。オートクレーブを封じた後、毎分１００回転の速度で液を攪拌しつつ、２５℃で７２０時間保持し、その後減圧して試験片を取り出した。

[0105] 割れの判定は、目視観察、および目視で判定が困難である場合には試験後試験片を樹脂に埋め込み、断面を顕微鏡観察することにより行った。

[0106] １２５ksi級（降伏強度が８６２～９６５MPa）の評価は、鋼管の長さ方向に平行に採取した、直径６．３５mmの丸棒引張り試験片に対して行った。

[0107] 試験片には、NACE-TM-0177-A-2005法に準拠した方法で、０．１atmの硫化水素残部炭酸ガス気体にて飽和させた２５℃の２．５％酢酸＋０．４１％酢酸Na＋５％食塩水中にて、実降伏応力の９０％を負荷して７２０時間保持し、保持後の破断の有無を調査した。

[0108] ２．試験結果

上記条件で試験を行った試験片について、介在物形態、介在物総個数および破断率を指標として評価した。試験結果を表２に示す。

[0109] [表2]

表 2

試験番号	区分	介在物形態	個数指数	破断率(110ksi)	破断率(125ksi)
1	本発明例	○	1	1.3	1.6
2	本発明例	○	0.95	0.9	1.2
3	本発明例	○	0.97	1.2	1.1
4	本発明例	○	1.02	0.3	0.2
5	本発明例	○	0.98	0.2	0.2
6	本発明例	○	0.91	0.3	0.1
7	本発明例	○	0.85	0	0
8	本発明例	○	0.86	0	0
9	本発明例	○	0.82	0	0
10	比較例	×	3.23	10.3	15.2
11	比較例	×	1.28	13.1	11.5
12	比較例	×	8.52	14.5	13.3
13	比較例	×	9.12	18.9	17.5
14	比較例	×	9.75	11.3	12.1
15	比較例	×	5.35	15.3	13.1

[0110] 耐食性の評価指標として、破断率を適用した。破断率は、試験結果に基づいて、110ksi級、125ksi級ともに下記(1)式により算出した。

$$\text{破断率} = (\text{試験片のうち破断した試験片数}) / (\text{総試験片数}) \times 100 \dots (1)$$

[0111] 同様の試験片を、10mm×10mmの視野を走査型電子顕微鏡を用いて倍率1000倍にて観察し、1μm以上の介在物個数を計測した。そして、上述のように、酸化物、酸硫化物、炭窒化物の個数の合計を介在物総個数と定義した。さらに、表2では、試験番号1の介在物総個数を基準として介在物総個数を指数化し、個数指数として整理した。

[0112] また、SEM観察の結果、介在物形態が前記図2に示す形態である場合は、表2の介在物形態の欄に○で、同図に示す形態以外の形態である場合には×で示した。具体的には、介在物形態はSEMとEDSを用いて評価した。無作為に1μm以上の介在物を30個選択し、EDSにて介在物内元素分布を測定した。測定結果から15個以上が図2の形態を満足していたサンプルに対して介在物形態を○とし、15個未満の場合を×と評価した。

[0113] 表2に示すように、Mg含有率を含めた化学成分および介在物形態が第1発明の鋼の規定を満足する試験番号1、2および3の試験結果と、第1発明の鋼および第2発明の鋼の規定をいずれも満足しない試験番号10、11および12の試験結果とを比較すると、試験番号1、2および3では0.95～1、試験番号10、11および12では1.28～8.52と、試験番号1、2および3の方が介在物個数が少なかった。このことから、本発明の規定を満足することで、介在物総個数を低減できることが確認できた。また、破断率も、試験番号1、2および3では0.9～1.6、試験番号10、11および12では10.3～15.2と、試験番号1、2および3の方が低かった。

[0114] 次に、第2発明の鋼の規定を満足する試験番号4、5および6の試験結果と、第1発明の鋼および第2発明の鋼の規定をいずれも満足しない試験番号

13、14および15の試験結果とを比較すると、試験番号4、5および6の破断率が0.1～0.3%であるのに対し、試験番号13、14および15の破断率は11.3～18.9%と二桁高い破断率であった。

[0115] また、試験番号4、5および6は、合金成分の添加により破断率が0.1～0.3となり、合金成分が少ない試験番号1、2および3と比較して低く、耐食性に優れていることがわかった。

[0116] さらに、本発明例のうちで、溶鋼処理方法を適正とした試験番号7、8および9は、試験番号1～6と比較して、介在物個数がさらに少なく、破断率は0であった。このように、積極的に鋼成分と介在物を制御することで、本発明の鋼の効果を高位で安定化することができる。

[0117] 以上のように、第1発明の鋼の規定を満足することで介在物個数を低減することが可能であり、第2発明の鋼の規定を満足することで鋼材の耐食性を向上させることができる。

産業上の利用可能性

[0118] 本発明の鋼管用鋼は、粗大な介在物が少なく清浄性に優れており、鋼管、および油井用や天然ガス井用のケーシング、チュービング、掘削用のドリルパイプ、ドリルカラー等に用いられる鋼材として用いることができ、その諸特性を同時に改善することができる。また、製造および管理も容易である。

符号の説明

[0119] 1 : Mg-AI-O系酸化物、 2a : Ca-AI系酸化物、
2b : Ca-AI系酸硫化物、 3 : Tiを含む炭窒化物または炭化物

請求の範囲

[請求項1]

質量%で、C : 0.2 ~ 0.7 %、Si : 0.01 ~ 0.8 %、Mn : 0.1 ~ 1.5 %、S : 0.005 %以下、P : 0.03 %以下、Al : 0.0005 ~ 0.1 %、Ti : 0.005 ~ 0.05 %、Ca : 0.0004 ~ 0.005 %、N : 0.007 %以下、Cr : 0.1 ~ 1.5 %およびMo : 0.2 ~ 1.0 %を含有し、残部はFe およびMg ならびに不純物からなる鋼であって、

前記鋼中のMg 含有率が1.0 ppm以上5.0 ppm以下であり、かつ、

Ca、Al、Mg、Ti およびNbのうちの二種以上、ならびにO、S およびNのうちの二種以上の元素から構成される最大粒径が1 μ m以上の鋼中非金属介在物個数のうちの50 %以上において、当該介在物の中心部分にMg-Al-O系酸化物が存在し、前記Mg-Al-O系酸化物を内包するようにCa-Al系酸化物および／またはCa-Al系酸硫化物が存在し、さらに前記Ca-Al系酸化物および／またはCa-Al系酸硫化物の外周部の全体または一部に、Tiを含む炭窒化物または炭化物が存在する形態であることを特徴とする耐硫化物応力割れ性に優れた鋼管用鋼。

[請求項2]

質量%で、C : 0.2 ~ 0.7 %、Si : 0.01 ~ 0.8 %、Mn : 0.1 ~ 1.5 %、S : 0.005 %以下、P : 0.03 %以下、Al : 0.0005 ~ 0.1 %、Ti : 0.005 ~ 0.05 %、Ca : 0.0004 ~ 0.005 %、N : 0.007 %以下、Cr : 0.1 ~ 1.5 %およびMo : 0.2 ~ 1.0 %を含有し、

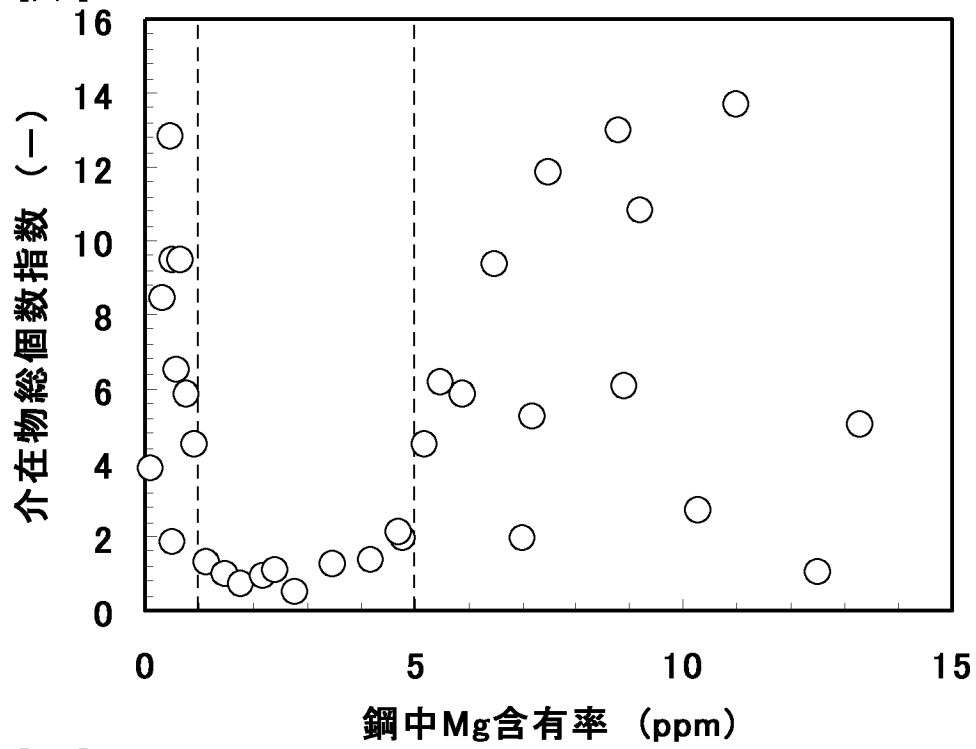
さらにNb : 0.005 ~ 0.1 %、Zr : 0.005 ~ 0.1 %、V : 0.005 ~ 0.5 %およびB : 0.0003 ~ 0.005 %のうちの一種以上を含有し、残部はFe およびMg ならびに不純物からなる鋼であって、

前記鋼中のMg 含有率が1.0 ppm以上5.0 ppm以下であり

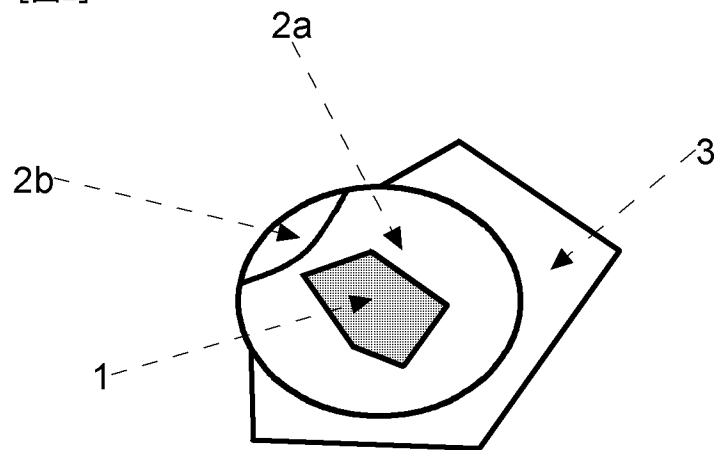
、かつ、

C a、A l、M g、T i および N b のうちの二種以上、ならびに O、S および N のうちの二種以上の元素から構成される最大粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以上の鋼中非金属介在物個数のうちの 50% 以上において、当該介在物の中心部分に M g - A l - O 系酸化物が存在し、前記 M g - A l - O 系酸化物を内包するように C a - A l 系酸化物および／または C a - A l 系酸硫化物が存在し、さらに前記 C a - A l 系酸化物および／または C a - A l 系酸硫化物の外周部の全体または一部に、T i を含む炭窒化物または炭化物が存在する形態であることを特徴とする耐硫化物応力割れ性に優れた鋼管用鋼。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/002897

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C38/00(2006.01)i, C22C38/28(2006.01)i, C22C38/32(2006.01)i, C21C7/04(2006.01)n, C21C7/06(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)

C22C38/00, C22C38/28, C22C38/32, C21C7/04, C21C7/06

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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	JP 2006-283117 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 19 October 2006 (19.10.2006), table 1 (Family: none)	1-2
A	JP 2006-265668 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 05 October 2006 (05.10.2006), tables 1 to 2 & US 2006/0231168 A1 & CN 1837394 A	1-2



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
04 August, 2011 (04.08.11)

Date of mailing of the international search report
16 August, 2011 (16.08.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, C22C38/28(2006.01)i, C22C38/32(2006.01)i, C21C7/04(2006.01)n,
C21C7/06(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. C22C38/00, C22C38/28, C22C38/32, C21C7/04, C21C7/06

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 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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	JP 2006-283117 A (住友金属工業株式会社) 2006. 10. 19, 【表 1】 (ファミリーなし)	1-2
A	JP 2006-265668 A (住友金属工業株式会社) 2006. 10. 05, 【表 1】 - 【表 2】 & US 2006/0231168 A1 & CN 1837394 A	1-2

☐ 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

0 4 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 8 . 2 0 1 1

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

小谷内 章

4 K

3 4 4 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5