

(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9月8日(08.09.2017)



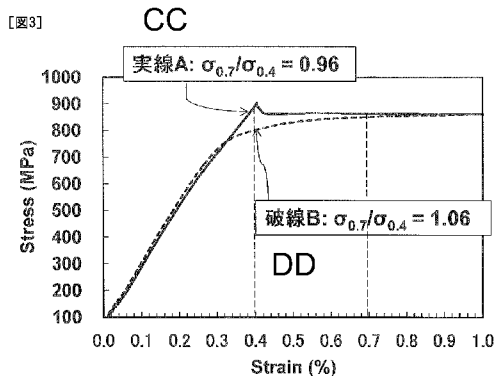
(10) 国際公開番号
WO 2017/149571 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) C21D 8/10 (2006.01)
C22C 38/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/004915
- (22) 国際出願日: 2016年11月18日(18.11.2016)
- (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 2016-036575 2016年2月29日(29.02.2016) JP
- (71) 出願人: J F E スチール株式会社 (JFE STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岡津 光浩 (OKATSU, Mitsuhiro); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 袖賀 正雄 (YUGA, Masao); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 石黒 康英 (ISHIGURO, Yasuhide); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 太田 裕樹 (OTA, Hiroki); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目
- 2番3号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP).
- (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, DJ, 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, 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),

[続葉有]

(54) Title: LOW-ALLOY, HIGH-STRENGTH SEAMLESS STEEL PIPE FOR OIL WELL

(54) 発明の名称: 油井用低合金高強度継目無鋼管



CC Solid line A
DD Dashed line B

(57) Abstract: A low-alloy, high-strength seamless steel pipe for an oil well is provided which has excellent SSC resistance. This steel pipe has a composition which contains, in mass%, C: 0.25-0.31%, Si: 0.01-0.35%, Mn: 0.45-0.70%, P: 0.010% or less, S: 0.001% or less, O: 0.0015% or less, Al: 0.015-0.080%, Cu: 0.02-0.09%, Cr: 0.8-1.5%, Mo: 1.1-1.6%, V: 0.01-0.06%, Nb: 0.005-0.015%, B: 0.0015-0.0030%, Ti: 0.005-0.020%, and N: 0.005% or less, wherein the value of the ratio (Ti/N) of the Ti content to the N content is 3.0-4.0, and the remainder is Fe and unavoidable impurities, and the value of the ratio ($\sigma_{0.7}/\sigma_{0.4}$) of the stress at 0.7% strain to the stress at 0.4% strain on the stress-strain curve is 1.02 or less, and the yield strength is 861 MPa or greater.

(57) 要約: 耐SSC性に優れた油井用低合金高強度継目無鋼管を提供する。質量%で、C: 0.25~0.31%、Si: 0.01~0.35%、Mn: 0.45~0.70%、P: 0.010%以下、S: 0.001%以下、O: 0.0015%以下、Al: 0.015~0.080%、Cu: 0.02~0.09%、Cr: 0.8~1.5%、Mo: 1.1~1.6%、V: 0.01~0.06%、Nb: 0.005~0.015%、B: 0.0015~0.0030%、Ti: 0.005~0.020%、N: 0.005%以下、を含有し、N含有量に対するTi含有量の比の値(Ti/N)が3.0~4.0であり、残部Fe

および不可避的不純物からなる組成を有し、応力-歪曲線における0.4%歪時の応力に対する0.7%歪時の応力の比の値($\sigma_{0.7}/\sigma_{0.4}$)が1.02以下であり、降伏強度が861MPa以上であるようにする。

WO 2017/149571 A1

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))

明 細 書

発明の名称：油井用低合金高強度継目無鋼管

技術分野

[0001] 本発明は、油井やガス井用の、特に硫化水素を含むサワー環境下における耐硫化物応力腐食割れ性（耐SSC性）に優れた高強度継目無鋼管に関する。なお、ここでいう「高強度」とは、降伏強度が861MPa以上（125ksi以上）の強度を有する場合をいうものとする。

背景技術

[0002] 近年、原油価格の高騰や、近い将来に予想される石油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、硫化水素等を含む、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（耐サワー性）を兼ね備えた材質を有することが要求される。

[0003] このような要求に対し、例えば、特許文献1には、重量%で、C：0.2～0.35%、Cr：0.2～0.7%、Mo：0.1～0.5%、V：0.1～0.3%を含む低合金鋼からなり、析出している炭化物の総量とその内のMC型炭化物の割合を規定した、耐硫化物応力腐食割れ性に優れる油井用鋼が開示されている。

[0004] また、特許文献2には、質量%で、C：0.15～0.30%、Si：0.05～1.0%、Mn：0.10～1.0%、P：0.025%以下、S：0.005%以下、Cr：0.1～1.5%、Mo：0.1～1.0%、Al：0.003～0.08%、N：0.008%以下、B：0.0005～0.010%、Ca+O（酸素）：0.008%以下を含み、さらにTi：0.005～0.05%、Nb：0.05%以下、Zr：0.05%以下、V：0.30%以下から選択される1種または2種以上を含有する鋼の鋼中介在物性状について、連続した非金属介在物の最大長さおよび粒径20μ

m以上の個数を規定した、耐硫化物応力腐食割れ性に優れた油井用鋼材が開示されている。

[0005] また、特許文献3に、質量%で、C：0.15～0.35%、Si：0.1～1.5%、Mn：0.1～2.5%、P：0.025%以下、S：0.004%以下、sol.Al：0.001～0.1%、Ca：0.0005～0.005%を含有する鋼のCa系非金属介在物組成、CaとAlの複合酸化物および鋼の硬さをHRCで規定した、耐硫化物応力腐食割れ性に優れた油井用鋼が開示されている。

[0006] これらの特許文献1～3に開示された技術の鋼の耐硫化物応力腐食割れ性とは、NACE (National Association of Corrosion Engineeringの略) TM0177 method Aに規定されている、丸棒引張試験片をNACE TM0177記載の試験浴中で一定応力を負荷したまま720時間浸漬した際のSSC発生の有無を意味している。一方、近年、油井用鋼管のさらなる安全確保を目的に、NACE TM0177 method Dに規定されている、DCB (Double Cantilever Beam) 試験を実施することにより得られる硫化水素腐食環境下での応力拡大係数 $K_{I,SSC}$ 値が規定値以上を満足することが求められるようになりつつある。上記先行技術にはこのような $K_{I,SSC}$ 値を向上させる具体的な対策は開示されていない。

[0007] 一方、特許文献4には、質量%で、C：0.2～0.35%、Si：0.05～0.5%、Mn：0.05～1.0%、P：0.025%以下、S：0.01%以下、Al：0.005～0.10%、Cr：0.1～1.0%、Mo：0.5～1.0%、Ti：0.002～0.05%、V：0.05～0.3%、B：0.0001～0.005%、N：0.01%以下、O：0.01%以下を含有する鋼の[211]結晶面の半価幅と水素拡散係数からなる式を所定の値に規定することで、耐硫化物応力腐食割れ性に優れた、降伏強度861MPa以上の低合金油井管用鋼が開示されている。この文献の実施例には、上述の $K_{I,SSC}$ 値も記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2000-178682号公報
特許文献2：特開2001-172739号公報
特許文献3：特開2002-60893号公報
特許文献4：特開2005-350754号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] しかしながら、特許文献4の実施例における K_{ISSC} 値は、 0.1 atm ($=0.01 \text{ MPa}$)の硫化水素ガスを飽和させた5質量%食塩+0.5質量%酢酸水溶液（「A浴」と記載）のものがほとんどで、降伏強度が 861 MPa 超えのもので 1 atm ($=0.1 \text{ MPa}$)の硫化水素ガスを飽和させた5質量%食塩+0.5質量%酢酸水溶液（「B浴」と記載）での実施例は記載されていない。一般に、耐硫化物応力腐食割れ性は硫化水素ガス飽和分圧が大きいほど感受性が高くなることが知られており、今後開発がなされる、高い硫化水素ガス飽和条件の井戸環境にて、上述の降伏強度 861 MPa 以上の油井用低合金鋼管として使用するにはまだ不安がある。
- [0010] 本発明は、このような問題点に鑑みてなされたものであり、降伏強度 861 MPa 以上の高強度を有しつつ、さらに高い硫化水素ガス飽和環境、具体的には硫化水素ガス分圧 0.02 MPa 以下のサワー環境下における優れた耐硫化物応力腐食割れ性（耐SSC性）、特に、安定して高い K_{ISSC} 値を示す油井用低合金高強度継目無鋼管を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者等は、上述の課題を解決するため、最初に種々の化学組成および鋼のミクロ組織を有する降伏強度が 861 MPa 以上の継目無鋼管から、NACE TM0177 method Dにもとづいて、厚さ 10 mm 、幅 25 mm 、長さ 100 mm のDCB試験片を各3本以上ずつ採取し、DCB

試験に供した。DCB試験の試験浴は、0.2気圧(0.02MPa)の硫化水素ガスを飽和させた24℃の0.5質量%CH₃COOH+CH₃COONa混合水溶液とした。この試験浴に所定条件で楔を導入したDCB試験片を336時間浸漬した後、浸漬中にDCB試験片に発生した亀裂の長さaと、楔開放応力Pを測定し、下記式(2)によってK_{ISSC}(MPa√m)を算出した。

[0012] [数1]

$$K_{ISSC} = \frac{Pa(2\sqrt{3} + 2.38h/a) \left(\frac{B}{B_n} \right)^{1/\sqrt{3}}}{Bh^{3/2}}$$

・・・式(2)

[0013] ここで、図1は、DCB試験片の模式図である。図1に示すように、hはDCB試験片の各アーム高さ(height of each arm)、BはDCB試験片の厚さ、B_nはDCB試験片のウェブ厚さ(web thickness)である。これらは、NACE TM0177 method Dに規定された数値を用いた。なお、K_{ISSC}値の目標は、油井管の想定最大欠陥と負荷加重条件から26.4MPa√m以上(24ksi√inch以上)とした。得られたK_{ISSC}値を、試験片を供した継目無鋼管の平均硬さ(ロックウェルCスケール硬さ)で整理したグラフを図2に示す。DCB試験で得られたK_{ISSC}値は、継目無鋼管の硬さの増加に伴い低下する傾向にあるが、同じ硬さでも数値が大きくばらつくことがわかった。

[0014] さらに、鋼の化学組成に着目すると、同じ硬さでもMo含有量が1.1%以上の鋼種は、K_{ISSC}値が高めの値を示していることがわかった。しかしながら、Mo含有量が1.1%以上のものであっても、まだばらつきの最小値は目標とする26.4MPa√m以上を満足しないものがあった。

[0015] このばらつきの原因を鋭意調査した結果、そのばらつき具合が、鋼管の降伏強度を測定した際に得られた応力-歪曲線によって異なることをつきとめ

た。図3に応力-歪曲線の例を示す。図3に示す2つの鋼管の応力-歪曲線（実線Aと破線B）は、降伏応力に相当する0.5~0.7%歪の応力値は変わらないが、片方（破線B）は連続降伏をしており、もう片方（実線A）は上降伏点が出ている。そして、連続降伏型の応力-歪曲線（破線B）を呈した鋼の方が K_{ISSC} 値のばらつきが大きいことを見出した。本発明者らは、さらに鋭意研究を行い、 K_{ISSC} 値のばらつきの大小を、この応力-歪曲線の0.4%歪時の応力（ $\sigma_{0.4}$ ）に対する0.7%歪時の応力（ $\sigma_{0.7}$ ）の比の値（ $\sigma_{0.7}/\sigma_{0.4}$ ）によって整理を行い、図4に示すように、継目無鋼管の $\sigma_{0.7}/\sigma_{0.4}$ を1.02以下とすることで、1.02超えの場合にくらべて K_{ISSC} 値のばらつきを約半分にできしうることを見出した。

[0016] ここで、 K_{ISSC} 値のばらつきを約半分にすることは、硬さ- K_{ISSC} 値相関において K_{ISSC} 値のばらつきの下限となる鋼の硬さが高硬度側まで広がることを意味する。具体的には、図4において、鋼管の $\sigma_{0.7}/\sigma_{0.4}$ が1.02を超える場合（図中、白丸参照）は、ロックウェルCスケール硬さが30.2という低い値であっても、 K_{ISSC} 値の目標とした $26.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ を下回る値が発生するのに対し、鋼管の $\sigma_{0.7}/\sigma_{0.4}$ が1.02以下の場合（図中、黒丸参照）は、ロックウェルCスケール硬さが31.2という高い値であっても、 $26.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 以上を満足しうる。すなわち、高強度化しても安定して高い K_{ISSC} 値を得ることができる。

[0017] 以上より、硫化水素を含むサワー環境下で使用する継目無鋼管を高強度化しつつ、安定して高い K_{ISSC} 値を得ることができるという知見が得られた。なお、継目無鋼管の応力-歪曲線における0.4%歪時の応力（ $\sigma_{0.4}$ ）に対する0.7%歪時の応力（ $\sigma_{0.7}$ ）の比の値が低いことによって安定して高い K_{ISSC} 値を得ることができる理由として、以下の理由が考えられる。DCB試験のような初期切欠が存在する状態で応力が付与された際、その切欠先端で塑性変形が起こる可能性があり、塑性変形が起こった場合は硫化物応力腐食割れ感受性が増大する。一方で、図2に示すような、 $\sigma_{0.7}/\sigma_{0.4}$ が高い、すなわち0.4~0.7%歪領域ではまだ連続降伏をしない引張特性を有

する鋼の場合は、切欠先端の塑性変形が抑制できるため、硫化物応力腐食割れ感受性が変化せず、安定して高い K_{ISSC} 値が得られる。

[0018] 継目無鋼管の $\sigma_{0.7}/\sigma_{0.4}$ を安定して1.02以下にするためには、後述する鋼の化学組成の限定に加え、応力-歪曲線を連続降伏型にしないように鋼のミクロ組織をマルテンサイトとし、かつマルテンサイト以外のミクロ組織の生成を極力抑制し、さらにMnの2次析出量を増加させるために、焼入れ時に焼入れ温度を高めてMnを極力固溶させる必要がある。なお、上記の2次析出量について、焼入れ前に析出していた析出Mnを1次析出物とし、焼入れ時には固溶していて、焼戻し後に析出したMnを2次析出物とする。

[0019] 一方、 $\sigma_{0.4}$ 値を高くするには結晶粒の細粒化が必要で、逆に焼入れ温度が低い方が好ましい。これらを両立するために、継目無鋼管の製造において、まず鋼管成形のための熱間圧延時の圧延終了温度を高くし、圧延終了後、直接焼入（DQとも記す。DQとは、熱間圧延終了段階において、まだ鋼管温度が高い状態からただちに焼入れを行うことを指す。）を施す。すなわち、圧延終了温度を高くして、一旦Mnを極力固溶させ、その後鋼管の焼入および焼戻し熱処理時の焼入れ温度を低くすることで、上述したMnの2次析出量の増加とミクロ組織の細粒化が両立し、 $\sigma_{0.7}/\sigma_{0.4}$ を安定して1.02以下にすることができる。また、鋼管の熱間圧延後にDQを適用できない場合は、焼入および焼戻し熱処理を複数回行い、特に初回の焼入れ温度を1000℃以上に高温化することでDQの効果を代替することができる。

[0020] 本発明は、これらの知見に基づいて完成されたものであり、下記の要旨からなる。

[1] 質量%で、

C : 0.25~0.31%、

Si : 0.01~0.35%、

Mn : 0.45~0.70%、

P : 0.010%以下、

S : 0.001%以下、

O : 0.0015%以下、
Al : 0.015~0.080%、
Cu : 0.02~0.09%、
Cr : 0.8~1.5%、
Mo : 1.1~1.6%、
V : 0.01~0.06%、
Nb : 0.005~0.015%、
B : 0.0015~0.0030%、
Ti : 0.005~0.020%、
N : 0.005%以下、

を含有し、

N含有量に対するTi含有量の比の値(Ti/N)が3.0~4.0であり、
残部Feおよび不可避免的不純物からなる組成を有し、

応力-歪曲線における0.4%歪時の応力に対する0.7%歪時の応力の比
の値($\sigma_{0.7}/\sigma_{0.4}$)が1.02以下である降伏強度が861MPa以上で
ある油井用低合金高強度継目無鋼管。

[2] 前記組成に加えてさらに、質量%で、

W : 0.1~0.2%、
Zr : 0.005~0.03%

のうちから選ばれた1種または2種を含有する[1]に記載の油井用低合金
高強度継目無鋼管。

[3] 前記組成に加えてさらに、質量%で、

Ca : 0.0005~0.0030%

を含有し、さらに、質量%で、組成比が下記(1)式を満足する長径5 μ m
以上のCaとAlとからなる酸化物系の鋼中非金属介在物の個数が100m
m²当り20個以下である[1]または[2]に記載の油井用低合金高強度継
目無鋼管。

$$(CaO) / (Al_2O_3) \geq 4.0 \quad (1)$$

[0021] なお、ここでいう「高強度」とは、降伏強度が861MPa以上（125ksi以上）の強度を有することを指す。なお、降伏強度の上限値は、特に限定されないが、960MPaであることが好ましい。

[0022] また、本発明の油井用低合金高強度継目無鋼管は、耐硫化物応力腐食割れ性（耐SSC性）に優れており、耐硫化物応力腐食割れ性に優れるとは、NACE TM0177 method DにもとづくDCB試験であって、0.2気圧（0.02MPa）の硫化水素ガスを飽和させた24℃の0.5質量%CH₃COOHとCH₃COONaとの混合水溶液を試験浴としたDCB試験を3回行った場合に3回全てにおいて、上記の式（2）から得られる $K_{I,SSC}$ が安定して26.4MPa√m以上であることを指す。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、降伏強度861MPa以上の高強度を有しつつ、さらに高い硫化水素ガス飽和環境、具体的には硫化水素ガス分圧0.02MPa以上のサワー環境下における優れた耐硫化物応力腐食割れ性（耐SSC性）、特に、安定して高い $K_{I,SSC}$ 値を示す低合金高強度継目無鋼管を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]DCB試験片の模式図である。

[図2]鋼管の硬さと $K_{I,SSC}$ 値の関係を示す図である。

[図3] $K_{I,SSC}$ 値のばらつき方が異なる鋼管の応力-歪曲線を示す図である。

[図4]鋼管の応力-歪曲線図から得られる $\sigma_{0.7}/\sigma_{0.4}$ を1.02以下とすることで $K_{I,SSC}$ 値のばらつきが低減することを示す図である。

発明を実施するための形態

[0025] 本発明の鋼管は、質量%で、C：0.25～0.31%、Si：0.01～0.35%、Mn：0.45～0.70%、P：0.010%以下、S：0.001%以下、O：0.0015%以下、Al：0.015～0.080%、Cu：0.02～0.09%、Cr：0.8～1.5%、Mo：1.1～1.6%、V：0.01～0.06%、Nb：0.005～0.015

%、B：0.0015～0.0030%、Ti：0.005～0.020%、N：0.005%以下、を含有し、N含有量に対するTi含有量の比の値（Ti/N）が3.0～4.0であり、残部Feおよび不可避免的不純物からなる組成を有し、応力-歪曲線における0.4%歪時の応力に対する0.7%歪時の応力の比の値（ $\sigma_{0.7}/\sigma_{0.4}$ ）が1.02以下であり、降伏強度が861MPa以上である油井用低合金高強度継目無鋼管である。

[0026] まず、本発明の鋼管の化学組成の限定理由について説明する。以下、特に断わらないかぎり質量%は単に%で記す。

[0027] C：0.25～0.31%

Cは、鋼の強度を増加させる作用を有し所望の高強度を確保するために重要な元素であり、降伏強度が861MPa以上の高強度化を実現するためには、0.25%以上のCの含有を必要とする。一方、0.31%を超えるCの含有は、 $\sigma_{0.7}/\sigma_{0.4}$ の著しい上昇を引き起こし、 K_{ISSC} 値のばらつきを大きくする。このため、Cは0.25～0.31%とする。好ましくは、Cは0.27%以上である。好ましくは、Cは0.30%以下である。

[0028] Si：0.01～0.35%

Siは、脱酸剤として作用するとともに、鋼中に固溶して鋼の強度を増加させ、焼戻時の急激な軟化を抑制する作用を有する元素である。このような効果を得るためには、0.01%以上のSiの含有を必要とする。一方、0.35%を超えるSiの含有は、粗大な酸化物系介在物を形成し、 K_{ISSC} 値のばらつきを大きくする。このため、Siは0.01～0.35%とする。好ましくは、Siは0.01～0.04%である。

[0029] Mn：0.45～0.70%

Mnは、焼入れ性の向上を介して、鋼の強度を増加させるとともに、Sと結合しMnSとしてSを固定して、Sによる粒界脆化を防止する作用を有する元素であり、本発明では0.45%以上のMnの含有を必要とする。一方、0.70%を超えるMnの含有は、 $\sigma_{0.7}/\sigma_{0.4}$ の著しい上昇を引き起こし、 K_{ISSC} 値のばらつきを大きくする。このため、Mnは0.45～0.7

0%とする。好ましくは、Mnは0.50%以上である。好ましくは、Mnは0.65%以下である。

[0030] P : 0.010%以下

Pは、固溶状態では粒界等に偏析し、粒界脆化割れ等を引き起こす傾向を示し、本発明ではできるだけ低減することが望ましいが、0.010%までは許容できる。このようなことから、Pは0.010%以下とする。

[0031] S : 0.001%以下

Sは、鋼中ではほとんどが硫化物系介在物として存在し、延性、靱性や、耐硫化物応力腐食割れ性等の耐食性を低下させる。Sの一部は固溶状態で存在する場合があるが、その場合には粒界等に偏析し、粒界脆化割れ等を引き起こす傾向を示す。このため、Sは、本発明ではできるだけ低減することが望ましいが、過剰な低減は精錬コストを高騰させる。このようなことから、本発明では、Sは、その悪影響が許容できる0.001%以下とする。

[0032] O (酸素) : 0.0015%以下

O (酸素) は不可避的不純物として、AlやSi等の酸化物として鋼中に存在する。特に、その粗大な酸化物の数が多いと、 K_{ISSC} 値のばらつきを大きくする要因となる。このため、O (酸素) は、その悪影響が許容できる0.0015%以下とする。好ましくは、O (酸素) は0.0010%以下である。

[0033] Al : 0.015~0.080%

Alは、脱酸剤として作用するとともに、Nと結合しAlNを形成して固溶Nの低減に寄与する。このような効果を得るために、Alは0.015%以上の含有を必要とする。一方、0.080%を超えてAlを含有すると、酸化物系介在物が増加し K_{ISSC} 値のばらつきを大きくする。このため、Alは0.015~0.080%とする。好ましくは、Alは0.05%以上である。好ましくは、Alは0.07%以下である。

[0034] Cu : 0.02~0.09%

Cuは、耐食性を向上させる作用を有する元素であり、微量添加した場合

、緻密な腐食生成物が形成され、SSCの起点となるピットの生成・成長が抑制されて、耐硫化物応力腐食割れ性が顕著に向上するため、本発明では、0.02%以上のCuの含有を必要とする。一方、0.09%を超えてCuを含有すると、継目無鋼管の製造プロセス時の熱間加工性が低下する。このため、Cuは0.02~0.09%とする。好ましくは、Cuは0.03%以上である。好ましくは、Cuは0.05%以下である。

[0035] Cr : 0.8~1.5%

Crは、焼入れ性の増加を介して、鋼の強度の増加に寄与するとともに、耐食性を向上させる元素である。また、Crは、焼戻時にCと結合し、 M_3C 系、 M_7C_3 系、 $M_{23}C_6$ 系等の炭化物を形成し、とくに M_3C 系炭化物は焼戻軟化抵抗を向上させ、焼戻しによる強度変化を少なくして、降伏強度の向上に寄与する。861MPa以上の降伏強度の達成には、0.8%以上のCrの含有を必要とする。一方、1.5%を超えてCrを含有しても、効果が飽和するため、経済的に不利となる。このため、Crは0.8~1.5%とする。好ましくは、Crは0.9%以上である。好ましくは、Crは1.1%以下である。

[0036] Mo : 1.1~1.6%

Moは、焼入れ性の増加を介して、鋼の強度の増加に寄与するとともに、耐食性を向上させる元素である。このMoについては、本発明者らは特に、 M_2C 系の炭化物を形成する点に着目した。そして、焼戻し後に2次析出する Mo_2C 炭化物は焼戻軟化抵抗を向上させ、焼戻による強度変化を少なくして、降伏強度の向上に寄与し、鋼の応力-歪曲線を連続降伏型から降伏型の形状にさせることを、本発明者らは知見した。特に、本発明では、特定量のMoが、上述のように硫化水素ガス分圧0.2気圧(0.02MPa)以上のサワー環境で、高い降伏強度と K_{1SSC} 値の両立に有効であることが、本発明者らの鋭意研究の成果としてわかった。このような効果を得るためには、1.1%以上のMoの含有を必要とする。一方、1.6%を超えてMoを含有すると、 Mo_2C 炭化物が粗大化し、硫化物応力腐食割れの起点となってしまう

る K_{ISSC} 値が低下する原因となる。このため、Moは1.1~1.6%とする。好ましくは、Moは1.2%以上である。好ましくは、Moは1.5%以下である。

[0037] V : 0.01~0.06%

Vは、炭化物あるいは窒化物を形成し、鋼の強化に寄与する元素である。このような効果を得るためには、0.01%以上のVの含有を必要とする。一方、0.06%を超えてVを含有すると、V系炭化物が粗大化して硫化物応力腐食割れの起点となり、むしろ K_{ISSC} 値が低下する。このため、Vは0.01~0.06%とする。好ましくは、Vは0.03%以上である。好ましくは、Vは0.05%以下である。

[0038] Nb : 0.005~0.015%

Nbは、オーステナイト(γ)温度域での再結晶を遅延させ、 γ 粒の微細化に寄与し、焼入直後の鋼の下部組織(例えばパケット、ブロック、ラス)の微細化に極めて有効に作用する元素である。このような効果を得るためには、0.005%以上のNbの含有を必要とする。一方、0.015%を超えてNbを含有しても効果が飽和する。このため、Nbは0.005~0.015%とする。ここで、パケットとは、平行に並んだ同じ晶癖面を持つラスの集団から成る領域と定義され、ブロックは、平行でかつ同じ方位のラスの集団から成る。好ましくは、Nbは0.009%以上である。

[0039] B : 0.0015~0.0030%

Bは、微量の含有で焼入れ性向上に寄与する元素であり、本発明では0.0015%以上のBの含有を必要とする。一方、0.0030%を超えてBを含有しても、効果が飽和するかあるいはFe硼化物(Fe-B)の形成により、逆に所望の効果が期待できなくなり、経済的に不利となる。このため、Bは0.0015~0.0030%とする。好ましくは、Bは0.0020~0.0030%である。

[0040] Ti : 0.005~0.020%

Tiは、窒化物を形成し、鋼中の余剰Nを低減させて上述のBの効果を有

効にする。また、Tiは、鋼の焼入れ時においてオーステナイト粒のピン止め効果による粗大化の防止に寄与する元素である。このような効果を得るためには、0.005%以上のTiを含有することを必要とする。一方、0.020%を超えるTiの含有は、鑄造時に粗大なMC型窒化物(TiN)の形成が促進され、かえって焼入れ時のオーステナイト粒の粗大化を招く。このため、Tiは0.005~0.020%とする。好ましくは、Tiは0.008%以上である。好ましくは、Tiは0.015%以下である。

[0041] N : 0.005%以下

Nは、鋼中不可避的不純物であり、Ti、Nb、Al等の窒化物形成元素と結合しMN型の析出物を形成する。さらに、これらの窒化物を形成した残りの余剰Nは、Bと結合してBN析出物も形成する。この際、B添加による焼入れ性向上効果が失われるため、余剰Nはできるだけ低減することが好ましく、Nは0.005%以下とする。

[0042] N含有量に対するTi含有量の比の値(Ti/N) : 3.0~4.0

Ti含有によるTiN窒化物形成でのオーステナイト粒ピン止め効果、および余剰N抑制によるBN形成防止を通じたB含有による焼入れ性向上効果を両立させるために、Ti/Nを規定する。Ti/Nが3.0を下回る場合、余剰Nが発生し、BN形成することで焼入れ時の固溶Bが不足する結果、焼入れ終了時のミクロ組織がマルテンサイトとベイナイト、あるいはマルテンサイトとフェライトの複合組織となり、このような複合組織を焼戻した後の応力-歪曲線が連続降伏型となって、 $\sigma_{0.7}/\sigma_{0.4}$ の値が上昇する。一方、Ti/Nが4.0を超える場合、TiNの粗大化によってオーステナイト粒ピン止め効果が低減し、必要とする細粒組織が得られない。このため、Ti/Nは3.0~4.0とする。

[0043] 上記した成分以外の残部は、Feおよび不可避的不純物であるが、上記の基本の組成に加えてさらに、必要に応じて、W : 0.1~0.2%、Zr : 0.005~0.03%のうちから選ばれた1種または2種を選択して含有してもよい。加えて、Caを0.0005~0.0030%含有し、質量%

で、組成比が $(CaO) / (Al_2O_3) \geq 4.0$ であり、長径が $5 \mu m$ 以上の Ca と Al とからなる酸化物系の鋼中非金属介在物の個数が $100 mm^2$ 当たり 20 個以下であってもよい。

[0044] $W : 0.1 \sim 0.2\%$

W は、 Mo と同様に、炭化物を形成し析出硬化により強度の増加に寄与するとともに、固溶して、旧オーステナイト粒界に偏析して耐硫化物応力腐食割れ性の向上に寄与する。このような効果を得るためには、 0.1% 以上の W を含有することが望ましいが、 0.2% を超える W の含有は、耐硫化物応力腐食割れ性を低下させる。このため、 W を含有する場合、 W は $0.1 \sim 0.2\%$ とする。

[0045] $Zr : 0.005 \sim 0.03\%$

Zr は Ti と同様に、窒化物を形成しピン止め効果によって、焼入れ時のオーステナイト粒成長抑制に有効である。必要な効果を得るためには、 0.005% 以上の Zr を含有することが望ましい。一方、 0.03% を超えて Zr を含有しても効果が飽和する。このため、 Zr を含有する場合、 Zr は $0.005 \sim 0.03\%$ とする。

[0046] $Ca : 0.0005 \sim 0.0030\%$

Ca は、連続鋳造時のノズル詰まり防止に有効で、必要な効果を得るためには 0.0005% 以上の Ca を含有することが望ましい。一方、 Ca は、 Al と複合した酸化物系非金属介在物を形成し、特に 0.0030% を超えて Ca を含有した場合、粗大なものが多数存在し、耐硫化物応力腐食割れ性を低下させる。具体的には、 Ca 酸化物 (CaO) と Al 酸化物 (Al_2O_3) との組成比が、質量%で (1) 式を満たす介在物が特に悪影響を及ぼすことから、長径が $5 \mu m$ 以上かつ (1) 式を満たす介在物の個数を $100 mm^2$ 当たり 20 個以下とすることが望ましい。なお、この介在物の個数は、鋼管管端の周方向任意 1 箇所より管長手直交断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 用試料を採取し、該試料について、少なくとも管外面、肉厚中央、管内面の 3 か所について介在物の SEM 観察、および SEM に付随する特性 X 線分析装

置での化学組成の分析結果によって算出することができる。このため、Caを含有する場合、Caは0.0005～0.0030%とする。また、この場合、質量%で、組成比が下記(1)式を満足する長径5 μ m以上のCaとAlとからなる酸化物系の鋼中非金属介在物の個数が100mm²当り20個以下であるようにする。好ましくは、Caは0.0010%以上である。好ましくは、Caは0.0016%以下である。

$$(CaO) / (Al_2O_3) \geq 4.0 \quad (1)$$

上記の介在物の個数は、脱炭精錬終了後に行うAl脱酸処理時のAl投入量の管理、およびCa添加前の溶鋼中Al、O、Ca分析値に応じた量のCaを添加することにより制御することができる。

[0047] 本発明では、上記した組成を有する鋼管素材の製造方法はとくに限定する必要はないが、上記した組成を有する溶鋼を、転炉、電気炉または真空溶解炉等の通常公知の溶製方法で溶製し、連続鑄造法または造塊一分塊圧延法等、通常の方法でピレット等の鋼管素材とすることが好ましい。鋼管素材は、熱間成形により継目無鋼管に成形される。熱間成形方法はピアサー穿孔の後、マンドレルミル圧延、プラグミル圧延のいずれかの方法を用いて所定の肉厚に成形後、適切な縮径圧延までを熱間で行われる。 $\sigma_{0.7} / \sigma_{0.4}$ を安定して1.02以下とするために、熱間圧延後に直接焼入れ(DQ)を実施することが望ましい。さらに、このDQ終了時点のマイクロ組織がマルテンサイトとベイナイト、あるいはマルテンサイトとフェライトといった複合組織になることで、その後焼入および焼戻熱処理を行った後の鋼の結晶粒径やMo等の2次析出量が不均質となって $\sigma_{0.7} / \sigma_{0.4}$ の値が1.02を超えることを防ぐ必要がある。そのために、DQ開始をオーステナイト単相域から行えるように、熱間圧延の終了は950℃以上であることが好ましい。一方、DQ終了時点の鋼管の温度は200℃以下であることが好ましい。継目無鋼管成形後、目標とする降伏強度861MPa以上を達成するために、鋼管の、焼入れ(Q)および焼戻し(T)を実施する。このときの焼入れ温度は結晶粒の細粒化の観点から930℃以下とすることが好ましい。一方、焼入れ温度

が860℃未満の場合は、Mn等の固溶が不十分でその後の焼戻し終了時の2次析出量が確保できない。このため、焼入れ温度は860～930℃とすることが好ましい。焼戻し温度は、オーステナイト再変態を避けるため、 A_{c1} 温度以下とする必要があるが、600℃未満だとMn等の2次析出量が確保できない。このため、焼戻し温度は、少なくとも600℃以上とすることが好ましい。

[0048] 熱間圧延後にDQを適用できない場合は、複数回焼入れおよび焼戻しを行い、特に初回の焼入れ温度を950℃以上としてDQの効果を代替することができる。

[0049] 次に、本発明鋼管の機械的性質の限定理由について説明する。

[0050] 応力-歪曲線における0.4%歪時の応力($\sigma_{0.4}$)に対する0.7%歪時の応力($\sigma_{0.7}$)の比の値($\sigma_{0.7}/\sigma_{0.4}$)が1.02以下

前述したように、 K_{ISSC} 値のばらつきは鋼の応力-歪曲線の形状によって大きく異なる。この点について、本発明者等が鋭意研究した結果、0.4%歪時の応力($\sigma_{0.4}$)に対する0.7%歪時の応力($\sigma_{0.7}$)の比の値($\sigma_{0.7}/\sigma_{0.4}$)が1.02以下の場合に、 K_{ISSC} 値のばらつきがほぼ半減することを知見した。このため、本発明では、 $\sigma_{0.7}/\sigma_{0.4}$ は1.02以下とする。

[0051] なお、本発明では、JIS Z2241に基づく引張試験により、降伏強度、0.4%歪時の応力($\sigma_{0.4}$)、および0.7%歪時の応力($\sigma_{0.7}$)を測定することができる。

[0052] また、本発明のミクロ組織は、特に限定されないが、主相をマルテンサイトとし、その他の残部の組織としては、フェライト、残留オーステナイト、パーライト、ベイナイト等の1種、2種以上の組織が面積率で、5%以下であれば、本願発明の目的を達成できる。

実施例 1

[0053] 以下、実施例に基づいてさらに本発明を詳細に説明する。

[0054] 表1に示す組成の鋼を転炉法で溶製後、連続鋳造法でブルーム鑄片とした

。このブルーム鑄片を熱間圧延にて丸断面のビレットに成形した。さらに、このビレットを素材として、表2に示すビレット加熱温度に加熱後、熱間でマンネスマン穿孔－プラグミル圧延－縮径圧延を実施し、表2および表3に示す圧延終了温度で圧延を終了して継目無鋼管に成形した。鋼管は直接焼入れ（DQ）、あるいは空冷（ $0.2 \sim 0.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$ ）で室温度（ $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下）まで冷却し、その後、表2および表3に示す鋼管の熱処理条件（Q1温度：1回目の焼入れ温度、T1温度：1回目の焼戻し温度、Q2温度：2回目の焼入れ温度、T2温度：2回目の焼戻し温度）で熱処理を実施した。最終焼戻し終了段階で管端の周方向任意1箇所より引張試験片および、DCB試験片をそれぞれ採取した。なお、DCB試験片は各鋼管より3本以上ずつ採取した。

[0055] 採取した引張試験片を用いて、JIS Z2241の引張試験を行い、降伏強度、 0.4% 歪時の応力（ $\sigma_{0.4}$ ）、および 0.7% 歪時の応力（ $\sigma_{0.7}$ ）を測定した。

[0056] また、採取したDCB試験片を用いて、NACE TM0177 method Dにもとづき、DCB試験を実施した。DCB試験の試験浴は、 0.2 気圧（ 0.02 MPa ）の硫化水素ガスを飽和させた $24 \text{ }^\circ\text{C}$ の 0.5 質量% $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ 混合水溶液とした。この試験浴に所定条件で楔を導入したDCB試験片を 336 時間浸漬した後、浸漬中にDCB試験片に発生した亀裂の長さ a と、楔開放応力 P を測定し、以下の式（2）によって $K_{I,SSC}$ （ $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ）を算出した。

[0057] 降伏強度については、 861 MPa 以上であるものを合格とした。また、 $K_{I,SSC}$ 値については、3本全てで $26.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 以上のものを合格とした。

[0058]

[数2]

$$K_{ISSC} = \frac{Pa \left(2\sqrt{3} + 2.38 \frac{h}{a} \left(\frac{B}{B_n} \right)^{\frac{1}{\sqrt{3}}} \right)}{Bh^{\frac{3}{2}}}$$

・・・式(2)

[0059] ここで、hはDCB試験片の各アーム高さ (height of each arm)、BはDCB試験片の厚さ、B_nはDCB試験片のウェブ厚さ (web thickness) である。これらは、NACE TM0177 method Dに規定された数値を用いた (図1参照)。

[0060]

[表1]

鋼No.	化学組成(質量%)																	区分		
	C	Si	Mn	P	S	O	Al	Cu	Cr	Mo	V	Nb	B	Ti	N	W	Zr		Ti/N	
A	0.29	0.03	0.60	0.010	0.0005	0.0009	0.053	0.03	0.88	1.21	0.027	0.015	0.0030	0.010	0.0027	—	—	—	3.7	適合例
B	0.30	0.01	0.59	0.009	0.0010	0.0010	0.050	0.04	1.13	1.47	0.051	0.009	0.0029	0.012	0.0032	—	—	—	3.8	適合例
C	0.26	0.04	0.64	0.010	0.0010	0.0010	0.064	0.03	1.44	1.53	0.039	0.010	0.0022	0.012	0.0031	—	—	—	3.9	適合例
D	0.31	0.02	0.58	0.009	0.0008	0.0010	0.059	0.02	0.81	1.18	0.012	0.014	0.0028	0.012	0.0032	0.15	—	—	3.8	適合例
E	0.27	0.03	0.61	0.008	0.0007	0.0007	0.056	0.04	0.94	1.27	0.033	0.013	0.0025	0.012	0.0030	—	0.019	—	4.0	適合例
F	0.25	0.04	0.66	0.007	0.0005	0.0009	0.061	0.03	1.17	1.39	0.020	0.012	0.0026	0.011	0.0029	0.13	0.027	—	3.8	適合例
G	0.24	0.29	0.59	0.010	0.0008	0.0011	0.029	0.06	1.06	1.60	0.058	0.013	0.0028	0.012	0.0030	—	—	—	4.0	比較例
H	0.29	0.35	0.44	0.009	0.0010	0.0009	0.031	0.09	0.92	1.33	0.033	0.015	0.0027	0.012	0.0032	—	—	—	3.8	比較例
I	0.30	0.24	0.58	0.008	0.0009	0.0012	0.029	0.05	0.58	1.54	0.041	0.011	0.0021	0.011	0.0031	—	—	—	3.5	比較例
J	0.28	0.03	0.61	0.008	0.0010	0.0010	0.051	0.08	1.27	0.89	0.030	0.015	0.0029	0.012	0.0033	—	—	—	3.6	比較例
K	0.28	0.02	0.58	0.009	0.0008	0.0011	0.053	0.04	0.92	1.72	0.049	0.013	0.0026	0.009	0.0026	—	—	—	3.5	比較例
L	0.31	0.04	0.59	0.010	0.0009	0.0009	0.058	0.02	0.84	1.20	0.032	0.004	0.0024	0.013	0.0038	—	—	—	3.4	比較例
M	0.29	0.03	0.60	0.009	0.0008	0.0009	0.047	0.03	0.98	1.26	0.028	0.014	0.0013	0.012	0.0031	—	—	—	3.9	比較例
N	0.28	0.04	0.61	0.010	0.0007	0.0010	0.050	0.02	1.11	1.11	0.016	0.009	0.0028	0.011	0.0040	—	—	—	2.8	比較例
O	0.30	0.03	0.54	0.007	0.0010	0.0009	0.051	0.04	0.85	1.15	0.044	0.013	0.0022	0.014	0.0030	—	—	—	4.7	比較例

・下線部が本発明の範囲外

・上記成分以外の残部はFeおよび不可避免的不純物

[0061] [表2]

鋼管 No.	鋼No.	Ti/N	管厚 (mm)	外径 (mm)	鋼管圧延条件			鋼管熱処理条件				降伏強度 (MPa)	$\sigma_{0.4}$	$\sigma_{0.7}$	$\sigma_{0.7} / \sigma_{0.4}$	K_{HSC} (MPa \sqrt{m})	備考	
					ヒレット加熱 (°C)	圧延終了 (°C)	圧延後冷却	Q1温度 (°C)	T1温度 (°C)	Q2温度 (°C)	T2温度 (°C)							
1	A	3.7	13.8	244.5	1259	1028	DQ	880	658	-	-	-	900	908	899	0.99	26.7 27.9 30.1	発明例
2	B	3.8	24.0	177.8	1258	1101	DQ	889	649	-	-	-	877	876	876	1.00	27.1 27.9 30.5	発明例
3	C	3.9	24.0	177.8	1260	1099	DQ	890	660	-	-	-	881	871	880	1.01	27.0 27.9 30.1	発明例
4	A	3.9	13.8	244.5	1259	1031	空冷	1010	700	890	647	-	869	853	870	1.02	26.5 28.3 30.0	発明例
5	D	3.8	13.8	244.5	1261	1022	DQ	900	658	-	-	-	902	909	900	0.99	27.0 28.4 30.4	発明例
6	E	4.0	13.8	244.5	1260	1021	DQ	902	668	-	-	-	899	915	897	0.98	26.8 28.3 30.0	発明例
7	F	3.8	24.0	177.8	1266	1024	DQ	908	672	-	-	-	873	893	875	0.98	27.4 29.5 30.9	発明例

下線部が本発明の範囲外

表2

[0062] [表3]

鋼管 No.	鋼管 No.	Ti/N	管厚 (mm)	外径 (mm)	鋼管圧延条件				鋼管熱処理条件				降伏強度 (MPa)	$\sigma_{0.4}$	$\sigma_{0.7}$	$\sigma_{0.7} / \sigma_{0.4}$	K_{HSSC} (MPa \sqrt{m})	備考
					ヒレット加熱 (°C)	圧延終了 (°C)	圧延後冷却	Q1温度 (°C)	T1温度 (°C)	Q2温度 (°C)	T2温度 (°C)							
8	G	4.0	13.8	244.5	1261	1022	DQ	911	658	-	-	833	823	831	1.01	28.3 29.3 31.5	比較例	
9	H	3.8	13.8	244.5	1262	1023	DQ	911	659	-	-	855	845	853	1.01	27.7 29.4 30.9	比較例	
10	I	3.5	13.8	244.5	1261	1028	DQ	910	665	-	-	857	847	855	1.01	27.4 29.5 30.9	比較例	
11	J	3.6	13.8	244.5	1264	1022	DQ	909	662	-	-	871	870	870	1.00	23.8 24.9 26.2	比較例	
12	K	3.5	13.8	244.5	1263	1039	DQ	899	688	-	-	916	922	915	0.99	23.4 24.3 25.9	比較例	
13	L	3.4	13.8	244.5	1259	1031	DQ	910	663	-	-	886	847	889	1.05	23.7 26.1 30.0	比較例	
14	M	3.9	13.8	244.5	1261	1027	DQ	1011	657	-	-	862	816	865	1.06	24.4 25.7 30.3	比較例	
15	N	2.8	13.8	244.5	1265	1033	DQ	912	661	-	-	869	837	870	1.04	24.6 26.0 30.5	比較例	
16	Q	4.7	13.8	244.5	1264	1029	DQ	910	664	-	-	893	861	895	1.04	24.1 26.6 29.9	比較例	
17	A	3.7	13.8	244.5	1257	1014	DQ	886	596	-	-	922	849	925	1.09	21.7 22.8 25.5	比較例	
18	A	3.7	13.8	244.5	1262	1033	DQ	848	653	-	-	872	817	874	1.07	24.0 25.8 31.1	比較例	
19	A	3.7	13.8	244.5	1253	1026	空冷	896	666	-	-	888	863	889	1.03	25.4 27.1 29.6	比較例	

下線部が本発明の範囲外

- [0063] 化学組成と $\sigma_{0.7}/\sigma_{0.4}$ が本発明範囲内であった鋼管1~7は、いずれも降伏強度861MPa以上で、DCB試験浴が0.2気圧(0.02MPa)の硫化水素ガスを飽和させた24℃の0.5質量% $\text{CH}_3\text{COOH}+\text{CH}_3\text{COONa}$ 混合水溶液であれば、各3本のDCB試験で得られた K_{ISSC} 値はいずれも大きくばらつくことなく目標とする26.4MPa $\sqrt{\text{m}}$ 以上を全て満足した。
- [0064] 一方、化学組成のCが本発明範囲の下限を下回った比較例8(鋼No. G)、Mnが本発明範囲の下限を下回った比較例9(鋼No. H)、Crが本発明範囲の下限を下回った比較例10(鋼No. I)は、目標とする降伏強度861MPa以上を達成できなかった。
- [0065] 化学組成のMoが本発明範囲の下限を下回った比較例11(鋼No. J)、および逆に上限を上回った比較例12(鋼No. K)は、いずれも3本のDCB試験中3本とも目標とする26.4MPa $\sqrt{\text{m}}$ 以上を満足しなかった。
- [0066] また、化学組成のNbが本発明範囲の下限を下回った比較例13(鋼No. L)、Bが本発明範囲の下限を下回った比較例14(鋼No. M)は、 $\sigma_{0.7}/\sigma_{0.4}$ が本発明範囲外となった結果、 K_{ISSC} 値が大きくばらついて、3本のDCB試験中2本が目標とする26.4MPa $\sqrt{\text{m}}$ 以上を満足しなかった。
- [0067] Ti/N比が本発明範囲の下限を下回った比較例15(鋼No. N)は、 $\sigma_{0.7}/\sigma_{0.4}$ が本発明範囲外となった結果、 K_{ISSC} 値が大きくばらついて、3本のDCB試験中2本が目標とする26.4MPa $\sqrt{\text{m}}$ 以上を満足しなかった。
- [0068] 一方、Ti/N比が本発明範囲の上限を超えた比較例16(鋼No. O)も、 $\sigma_{0.7}/\sigma_{0.4}$ が本発明範囲外となった結果、 K_{ISSC} 値が大きくばらついて、3本のDCB試験中1本が目標とする26.4MPa $\sqrt{\text{m}}$ 以上を満足しなかった。

[0069] 化学組成は本発明範囲に適合したものの、最終焼戻し温度が低かった比較例 17 は、 $\sigma_{0.7} / \sigma_{0.4}$ が本発明範囲外となった結果、3本の DCB 試験中 3本とも目標とする $26.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 以上を満足しなかった。また、同様に最終焼戻し前の焼入れ温度が低かった比較例 18 は、 $\sigma_{0.7} / \sigma_{0.4}$ が本発明範囲外となった結果、 K_{ISSC} 値が大きくばらついて、3本の DCB 試験中各 2本が目標とする $26.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 以上を満足しなかった。直接焼入れ (DQ) を行わず、かつ、鋼管の焼入および焼戻し熱処理を 1 回しか行わなかった比較例 19 は、 $\sigma_{0.7} / \sigma_{0.4}$ が本発明範囲外となった結果、 K_{ISSC} 値が大きくばらついて、3本の DCB 試験中 1本が目標とする $26.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 以上を満足しなかった。

実施例 2

[0070] 表 4 に示す組成の鋼を転炉法で溶製後、連続鋳造法でブルーム鑄片とした。このブルーム鑄片を熱間圧延にて丸断面のビレットに成形した。さらに、このビレットを素材として、表 5 に示すビレット加熱温度に加熱後、熱間でマンネスマン穿孔—プラグミル圧延—縮径圧延を実施し、表 5 に示す圧延終了温度で圧延を終了して継目無鋼管に成形した。鋼管は直接焼入れ (DQ)、あるいは空冷 ($0.2 \sim 0.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$) で室温度 ($35 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下) まで冷却し、その後、表 5 に示す鋼管の熱処理条件 (Q1 温度: 1 回目の焼入れ温度、T1 温度: 1 回目の焼戻し温度、Q2 温度: 2 回目の焼入れ温度、T2 温度: 2 回目の焼戻し温度) で熱処理を実施した。最終焼戻し終了段階で管端の周方向任意 1 箇所より管長手直交断面の SEM 用試料、引張試験片、および DCB 試験片をそれぞれ採取した。なお、DCB 試験片は各鋼管より 3 本以上ずつ採取した。

[0071] 採取した SEM 用試料の管外面、肉厚中央および管内面の 3 か所について介在物の SEM 観察と SEM に付随する特性 X 線分析装置での化学組成の分析を行い、長径が $5 \mu\text{m}$ 以上かつ (1) 式を満たす Ca と Al からなる酸化物系の鋼中の非金属介在物の個数 (個/ mm^2) を算出した。

$$(\text{CaO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 4.0 \quad (1)$$

また、採取した引張試験片を用いて、JIS Z2241にて引張試験を行い、降伏強度、0.4%歪時の応力 ($\sigma_{0.4}$)、および0.7%歪時の応力 ($\sigma_{0.7}$) を測定した。

[0072] また、採取したDCB試験片を用いて、NACE TM0177 method Dにもとづき、DCB試験を実施した。DCB試験の試験浴は、0.2気圧 (0.02MPa) の硫化水素ガスを飽和させた24℃の0.5質量%CH₃COOH+CH₃COONa混合水溶液とした。この試験浴に所定条件で楔を導入したDCB試験片を336時間浸漬した後、浸漬中にDCB試験片に発生した亀裂の長さaと、楔開放応力Pを測定し、式(2)によって $K_{I,SSC}$ (MPa \sqrt{m}) を算出した。

[0073] 降伏強度については、861MPa以上であるものを合格とした。また、 $K_{I,SSC}$ 値については、3本全てで26.4MPa \sqrt{m} 以上のものを合格とした。

[0074]

[表4]

鋼No.	化学組成(質量%)																	区分		
	C	Si	Mn	P	S	O	Al	Cu	Cr	Mo	V	Nb	B	Ti	N	W	Zr		Ca	Ti/N
P	0.31	0.02	0.52	0.009	0.0007	0.0008	0.055	0.04	0.91	1.24	0.031	0.012	0.0024	0.008	0.0027	-	-	0.0014	3.0	適合例
Q	0.27	0.03	0.62	0.009	0.0010	0.0010	0.047	0.02	1.41	1.44	0.036	0.010	0.0023	0.011	0.0031	0.14	-	0.0016	3.5	適合例
R	0.26	0.11	0.56	0.008	0.0008	0.0009	0.074	0.05	0.81	1.55	0.015	0.007	0.0020	0.009	0.0029	-	0.022	0.0019	3.1	適合例
S	0.29	0.04	0.63	0.009	0.0008	0.0010	0.029	0.04	0.91	1.25	0.028	0.011	0.0021	0.010	0.0032	0.19	0.009	0.0015	3.1	適合例
T	0.28	0.03	0.57	0.010	0.0010	0.0009	0.052	0.03	0.93	1.22	0.029	0.012	0.0023	0.009	0.0026	-	-	0.0037	3.5	比較例
U	0.30	0.02	0.54	0.009	0.0008	0.0009	0.056	0.04	0.92	1.23	0.030	0.013	0.0022	0.008	0.0025	-	-	0.0029	3.2	適合例

・下線部が本発明の範囲外

・上記成分以外の残部はFeおよび不可避的不純物

[0075] [表5]

鋼管 No.	鋼No.	Ti/N	介在物個数 (個/100mm ²) (*1)	管厚 (mm)	外径 (mm)	鋼管圧延条件			鋼管熱処理条件				降伏 強度 (MPa)	σ _{0.4}	σ _{0.7}	σ _{0.7} /σ _{0.4}	K _{Issc} (MPa√ m)	備考
						ヒート 加熱 (°C)	圧延 終了 (°C)	圧延後 冷却	Q1 温度 (°C)	T1 温度 (°C)	Q2 温度 (°C)	T2 温度 (°C)						
2-1	P	3.0	0	13.8	244.5	1241	1018	DQ	880	663	-	-	905	908	903	0.99	27.2 28.8 31.4	発明例
2-2	Q	3.5	1	24.0	177.8	1267	1112	DQ	889	668	-	-	885	883	883	1.00	27.7 28.4 32.1	発明例
2-3	R	3.1	6	24.0	177.8	1271	1109	DQ	890	652	-	-	879	871	880	1.01	26.8 27.3 29.4	発明例
2-4	S	3.1	1	13.8	244.5	1259	1031	空冷	1010	700	890	647	899	880	898	1.02	26.6 26.8 29.1	発明例
2-5	T	3.5	82	13.8	244.5	1239	1021	DQ	891	661	-	-	899	882	900	1.02	23.2 26.7 28.1	比較例
2-6	U	3.2	26	13.8	244.5	1238	1017	DQ	893	659	-	-	894	889	896	1.01	25.5 27.4 29.6	比較例

下線部が本発明の範囲外

*1) (CaO)/(Al₂O₃) ≧ 4. 0を満足し、長径 ≧ 5 μmである酸化物系鋼中非金属介在物個数(個/100mm²)

表5

[0076] 化学組成、介在物個数および $\sigma_{0.7}/\sigma_{0.4}$ が本発明範囲内であった鋼管2-1~2-4は、いずれも降伏強度861MPa以上で、各3本のDCB試験で得られた K_{ISSC} 値はいずれも大きくばらつくことなく目標とする26.4MPa \sqrt{m} を全て満足した。

[0077] 一方、Caの上限が本発明範囲の上限を上回った比較例2-5（鋼No. T）は、 K_{ISSC} 値が大きくばらついて、3本のDCB試験中1本が目標とする26.4MPa \sqrt{m} を満足しなかった。また、比較例2-6（鋼No. U）は、二次精錬時に添加された他元素の合金鉄に含まれる不純物CaによってCa添加前の溶鋼中Ca量が高い状態であることを考慮せずにCa添加を行ったため、Caは本発明範囲内であったが、長径が5 μm 以上かつ（1）式を満たすCaとAlからなる酸化物系の鋼中の非金属介在物の個数が本発明範囲の上限を上回り、 K_{ISSC} 値が大きくばらついて、3本のDCB試験中1本が目標とする26.4MPa \sqrt{m} を満足しなかった。

請求の範囲

[請求項1]

質量%で、

C : 0.25 ~ 0.31 %、

Si : 0.01 ~ 0.35 %、

Mn : 0.45 ~ 0.70 %、

P : 0.010 %以下、

S : 0.001 %以下、

O : 0.0015 %以下、

Al : 0.015 ~ 0.080 %、

Cu : 0.02 ~ 0.09 %、

Cr : 0.8 ~ 1.5 %、

Mo : 1.1 ~ 1.6 %、

V : 0.01 ~ 0.06 %、

Nb : 0.005 ~ 0.015 %、

B : 0.0015 ~ 0.0030 %、

Ti : 0.005 ~ 0.020 %、

N : 0.005 %以下、

を含有し、

N含有量に対するTi含有量の比の値 (Ti / N) が3.0 ~ 4.0
であり、

残部Feおよび不可避免的不純物からなる組成を有し、

応力-歪曲線における0.4%歪時の応力に対する0.7%歪時の応
力の比の値 ($\sigma_{0.7} / \sigma_{0.4}$) が1.02以下である降伏強度が86
1 MPa以上である油井用低合金高強度継目無鋼管。

[請求項2]

前記組成に加えてさらに、質量%で、

W : 0.1 ~ 0.2 %、

Zr : 0.005 ~ 0.03 %

のうちから選ばれた1種または2種を含有する請求項1に記載の油井

用低合金高強度継目無鋼管。

[請求項3]

前記組成に加えてさらに、質量%で、

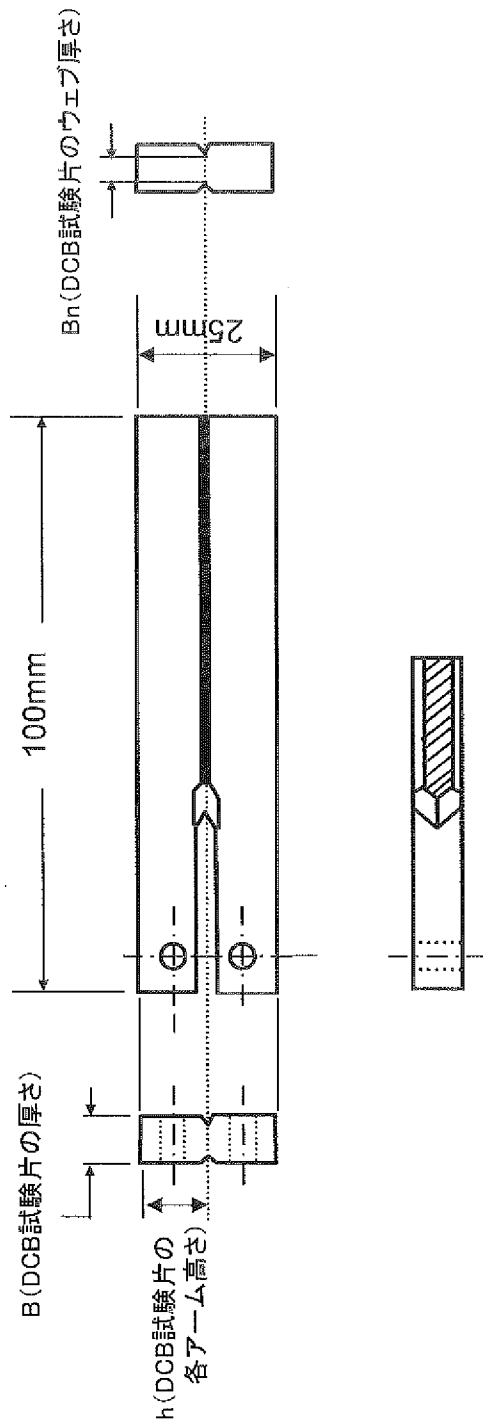
Ca : 0.0005 ~ 0.0030%

を含有し、さらに、質量%で、組成比が下記(1)式を満足する長径5 μm以上のCaとAlとからなる酸化物系の鋼中非金属介在物の個数が100 mm²当り20個以下である請求項1または2に記載の油井用低合金高強度継目無鋼管。

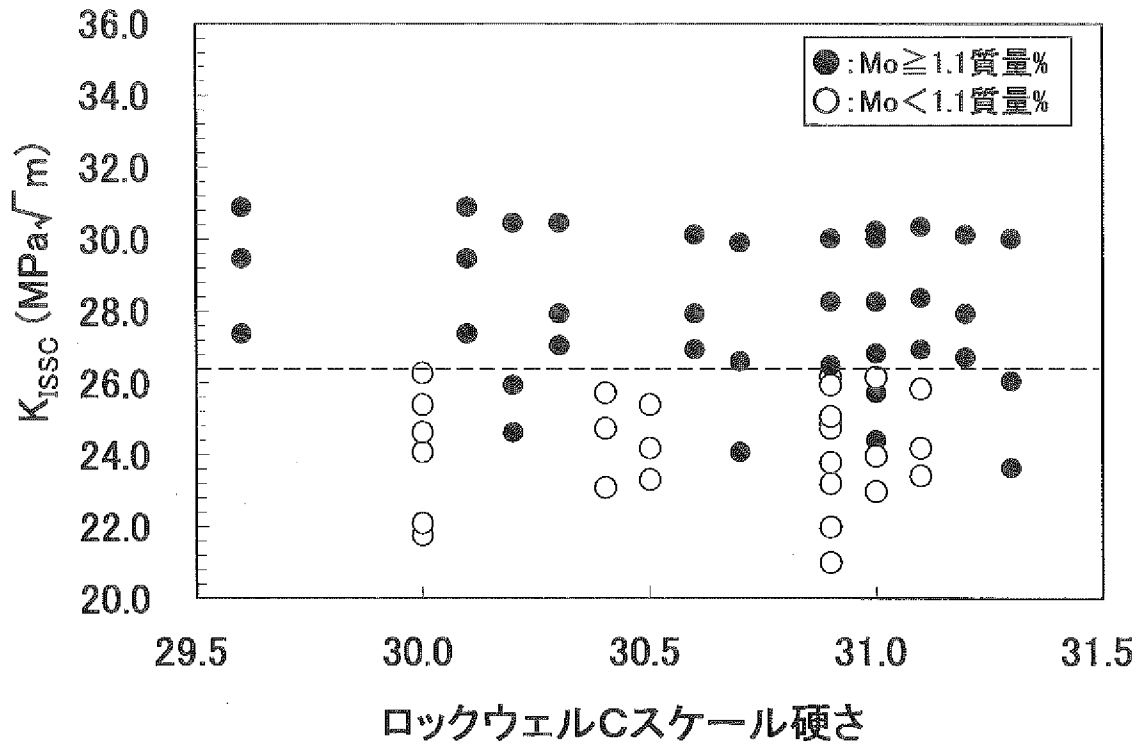
$$(CaO) / (Al_2O_3) \geq 4.0 \quad (1)$$

[図1]

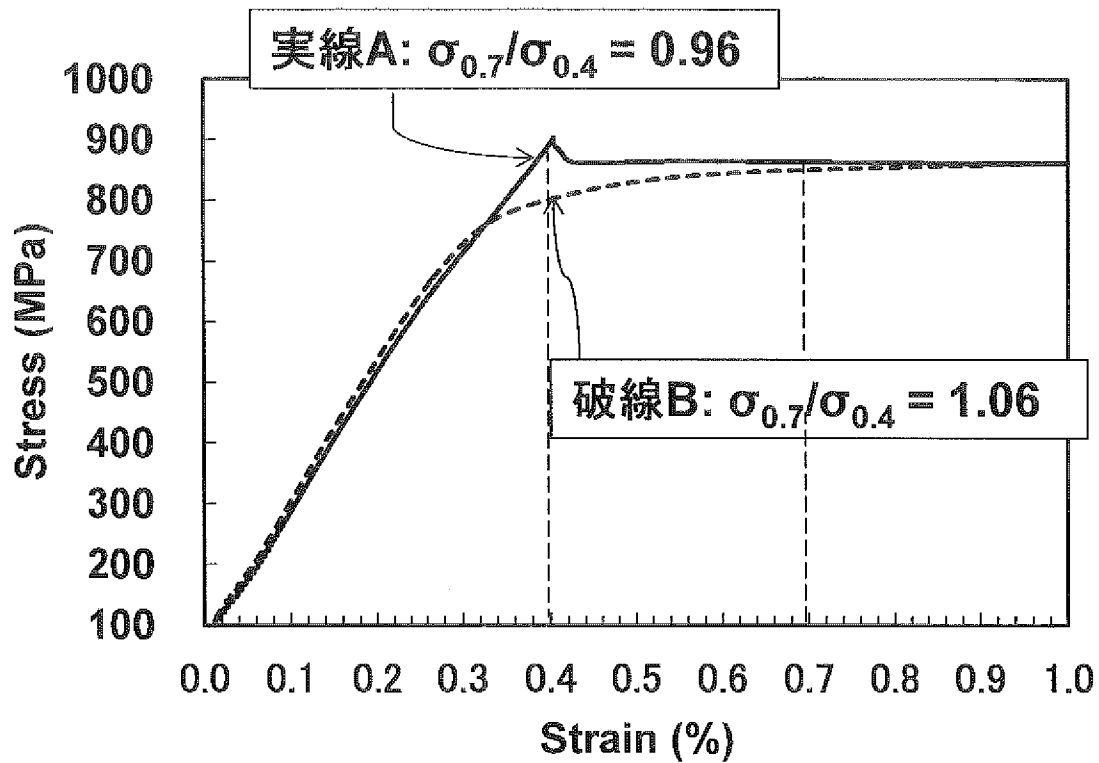
NACE TM0177 method D DCB specimen



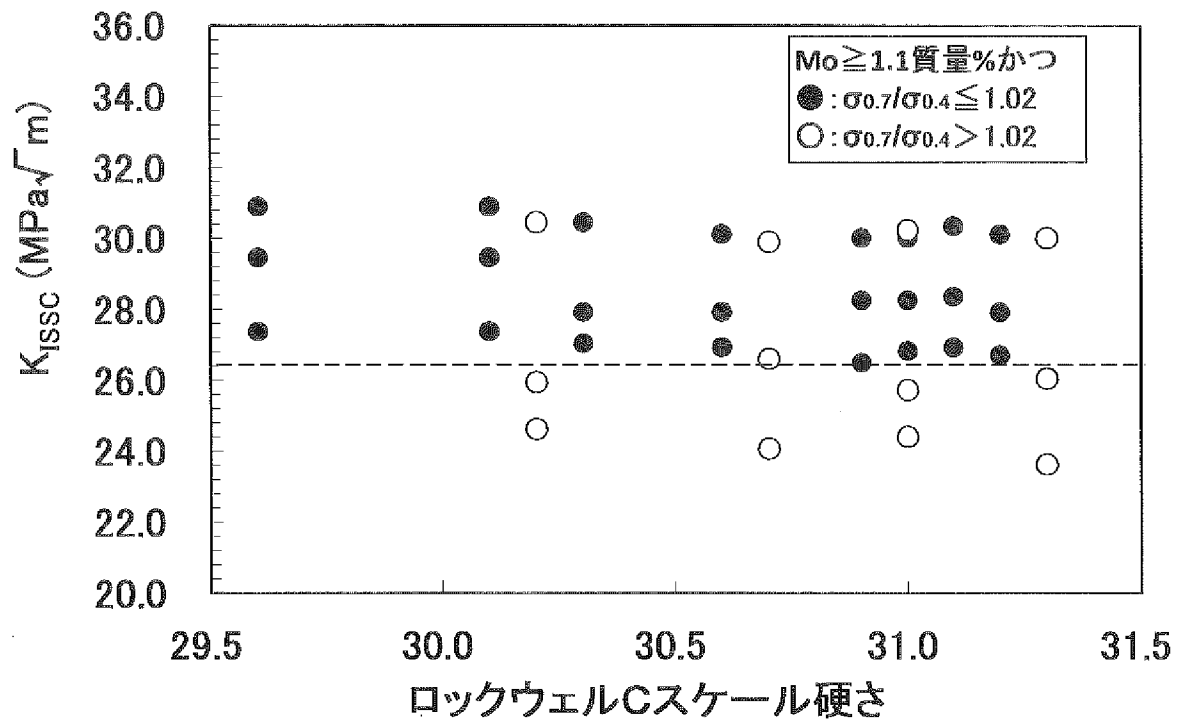
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/004915

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C22C38/00(2006.01)i, C22C38/32(2006.01)i, C21D8/10(2006.01)n</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22C38/00-38/60, C21D8/10</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:33%;">Jitsuyo Shinan Koho</td> <td style="width:33%;">1922-1996</td> <td style="width:33%;">Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td style="width:33%;">1996-2017</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2017</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2017</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017	
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017								
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017								
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">A</td> <td>WO 2008/123425 A1 (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 16 October 2008 (16.10.2008), tables 2, 4; paragraph [0046] & US 2009/0098403 A1 tables 2, 4; paragraph [0066] & EP 2133443 A1 & CA 2650212 A1 & CN 101542001 A</td> <td align="center">1-3</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>CN 101928889 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.), 29 December 2010 (29.12.2010), tables 2, 3 (Family: none)</td> <td align="center">1-3</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	WO 2008/123425 A1 (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 16 October 2008 (16.10.2008), tables 2, 4; paragraph [0046] & US 2009/0098403 A1 tables 2, 4; paragraph [0066] & EP 2133443 A1 & CA 2650212 A1 & CN 101542001 A	1-3	A	CN 101928889 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.), 29 December 2010 (29.12.2010), tables 2, 3 (Family: none)	1-3
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
A	WO 2008/123425 A1 (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 16 October 2008 (16.10.2008), tables 2, 4; paragraph [0046] & US 2009/0098403 A1 tables 2, 4; paragraph [0066] & EP 2133443 A1 & CA 2650212 A1 & CN 101542001 A	1-3									
A	CN 101928889 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.), 29 December 2010 (29.12.2010), tables 2, 3 (Family: none)	1-3									
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>											
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; border:none;"> * 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 </td> <td style="width:50%; border:none;"> "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 </td> </tr> </table>			* 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							
* 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										
<p>Date of the actual completion of the international search 09 February 2017 (09.02.17)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 21 February 2017 (21.02.17)</p>									
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/004915

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102409240 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.), 11 April 2012 (11.04.2012), tables 1, 2 (Family: none)	1-3
A	CN 102409241 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.), 11 April 2012 (11.04.2012), tables 1, 2 (Family: none)	1-3

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, C22C38/32(2006.01)i, C21D8/10(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. C22C38/00-38/60, C21D8/10		
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 1971-2017年 日本国実用新案登録公報 1996-2017年 日本国登録実用新案公報 1994-2017年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2008/123425 A1（住友金属工業株式会社）2008.10.16, 表2及び4、【0046】欄 & US 2009/0098403 A1, TABLE2 and TABLE4 [0066] & EP 2133443 A1 & CA 2650212 A1 & CN 101542001 A	1-3
A	CN 101928889 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) 2010.12.29, 表2及び3（ファミリーなし）	1-3
A	CN 102409240 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) 2012.04.11, 表1及び2（ファミリーなし）	1-3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的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 09.02.2017	国際調査報告の発送日 21.02.2017	
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） 本多 仁 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4K 3447

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	CN 102409241 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) 2012.04.11, 表1及び2 (ファミリーなし)	1-3