

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年12月9日 (09.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/106572 A1

- (51) 国際特許分類: C22C 38/00, 38/06, 38/58
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007174
 - (22) 国際出願日: 2004年5月26日 (26.05.2004)
 - (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2003-151269 2003年5月28日 (28.05.2003) 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33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): 天谷 尚 (AMAYA, Hisashi) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 荒井 勇次 (ARAI, Yuji) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP).
 - (74) 代理人: 穂上 照忠, 外 (HONOUE, Terutada et al.); 〒6600892 兵庫県尼崎市東難波町五丁目17番23号 穂上特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



WO 2004/106572 A1

(54) Title: OIL WELL STEEL PIPE TO BE PLACED UNDER GROUND AND BE EXPANDED

(54) 発明の名称: 埋設掘管用油井鋼管

(57) Abstract: An oil well steel pipe to be placed under the ground and be expanded, which comprises a steel having a chemical composition in mass % that C: 0.05 to 0.45 %, Si: 0.1 to 1.5 %, Mn: 0.1 to 3.0 %, P: 0.03 % or less, S: 0.01 % or less, sol Al: 0.05 % or less, and the balance: Fe and impurities, with the proviso that the amount of N forming a solid solution in the steel is 40 ppm or less. The steel may also contain one or more of specific amounts of V, Ti, Nb, B, Cr, Mo, Ni, Cu and Ca in addition to the above composition. The oil well steel pipe is excellent in the resistance to the sulfide stress cracking after being expanded.

(57) 要約: 掘管後の耐硫化物応力割れ性に優れた埋設掘管用の油井鋼管である。この鋼管は、C : 0.05~0.45%、Si : 0.1~1.5%、Mn : 0.1~3.0%、P : 0.03%以下、S : 0.01%以下、sol.Al : 0.05%以下を含有し、残部はFeおよび不純物で、鋼中の固溶N量が40ppm以下の鋼からなる。この鋼は、上記の成分に加えて、V、Ti、Nb、B、Cr、Mo、Ni、CuおよびCaの中から選んだ1種以上を含むことができる。

明 細 書

埋設拡管用油井鋼管

技術分野

[0001] 本発明は、主として油井またはガス井(以下、これらを「油井」と総称する)に用いられる鋼管であって、油井中において拡管加工され、そのまま使用されるチュービング、ケーシングおよびライナー等の油井用鋼管に関する。本発明は、特に、拡管後の耐食性に優れた埋設拡管用油井鋼管に関する。

技術背景

[0002] 油井の掘削においては、多数のケーシングと呼ばれるパイプを坑井中に埋設して、坑井の壁の崩落を防止する。坑井の掘削では、ある深さに達するまでドリリングによって穴が掘られた後、掘削された坑井の中に、壁の崩落を防止する目的でケーシングが挿入される。このようにして、井戸は、順次ドリリング作業を続けて掘り進められるが、次の段階の深さまで掘り進めた時に埋設されるケーシングは、先に埋設されたケーシングの中を通して降下されるために、後から深い部分に埋設されるケーシングの直径は、先に埋設されたケーシングの直径よりも小さくする必要がある。

[0003] このようにして掘削された油井では、坑井上部のケーシングの径は大きく、深度が大きくなるにしたがって、小さい直径のケーシングとなり、その中に、最終的に油およびガスの生産のために用いる鋼管(チュービング)が通されることになる。このため、所定の深度にまで掘り進めた時に確保すべきチュービングの直径から逆算して、坑井上部のケーシングの直径が設計されることになる。

[0004] このようなことから、深い井戸を掘削する場合には、坑井上部のケーシングのサイズも大きくなり、掘削に要する費用も増加する。

[0005] 特許文献1に記載されているように、坑井内においてケーシングを半径方向に膨張させることで、多段構造になったケーシング毎の直径の差を小さくし、結果として坑井上部のケーシングのサイズを小さくする工夫がなされている。この方法は、必要としている鋼管の外径よりも外径が小さい鋼管を油井内に挿入し、油井内において拡管加工を施し、必要な鋼管の外径にまで加工するものである。この方法を採用することに

より、前記したように坑井上部でのケーシングの直径を小さく抑えることができ、井戸の掘削にかかるコストを削減することができる。

[0006] 油井内で鋼管を拡管する場合には、鋼管は、拡管による加工を受けた状態のまま油やガスなどの生産流体の環境に曝される。従って、鋼管は、拡管加工を受けたまま所定の性能を持たなければならない。これは、拡管後の鋼管の全長に特性改善のための熱処理を施すことは不可能だからである。

[0007] 油井用の鋼管は、熱処理を施した状態で出荷される。そして、その鋼管は、優れた耐食性、就中、湿潤硫化水素環境における硫化物応力割れ(以下「SSC」ともいう)に対する優れた抵抗性、すなわち優れた耐硫化物応力割れ性(以下「耐SSC性」ともいう)を備えるように配慮されている。しかし、拡管工法が適用される鋼管については、拡管による加工硬化に起因する耐SSC性の劣化に対する配慮が特に重要となる。

[0008] 特許文献2には、拡管加工が施された後の耐SSC性を確保するようにした鋼管が提案されている。しかし、この文献に示される鋼管は、拡管加工後の耐SSC性が加工前の鋼管の結晶粒と強度の影響を受けるので、強度と関連付けて結晶粒の大きさを一定以下に小さくした鋼管である。そして、その鋼管では拡管加工後の耐SSC性が確保されるというのである。

[0009] 上記の文献で提案されている鋼管の製造には、細粒化のための適正な熱処理が必須である。しかし、その熱処理条件の管理が容易でない。また、この文献には、鋼中のN、中でも固溶N(固溶窒素)とSSC発生に大きな影響を及ぼす拡散性水素との関係については一切記載されていない。

特許文献1:特表平7-507610号公報

特許文献2:特開2002-266055号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の目的は、拡管加工後の耐食性、具体的には耐SSC性が良好な埋設拡管用油井鋼管を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記の課題を達成するために、油井管として用いられている炭素鋼および低合金鋼からなる鋼管を用いて、これを半径方向に膨張させる拡管加工を加えた後の耐SSC性を調べた。そのとき、特に湿潤硫化水素環境下で鋼中に侵入してくる吸蔵水素に注目し、そのトラップサイトと成分元素との関係を詳細に検討した。その結果、下記の(a)および(b)の知見を得て、その知見を基礎として本発明を完成させた。

[0012] (a)鋼中に固溶Nが多い場合とそうでない場合とでは、拡管加工後の水素のトラップサイトの挙動が大きく異なる。

[0013] (b)固溶N量が多い鋼では、拡管加工の加工率の増加とともに、耐SSC性の劣化をもたらす拡散性水素の鋼中に吸蔵される量が多くなる。これに対して、固溶Nが含まれていないか、含まれていてもその量が少ない鋼、特に固溶N量が40ppm以下の鋼では、拡管加工を受けた後でも拡散性水素は拡管加工前と比較してほとんど増えない。

[0014] 上記の知見に基づいて完成された本発明の要旨は、下記の埋設拡管用油井鋼管にある。

質量%で、C:0.05～0.45%、Si:0.1～1.5%、Mn:0.1～3.0%、P:0.03%以下、S:0.01%以下、sol.Al:0.05%以下を含有し、残部はFeおよび不純物で、鋼中の固溶N量が40ppm以下の鋼からなる埋設拡管用油井鋼管。

[0015] 上記の埋設拡管用油井鋼管は、Feの一部に代えて、下記のA群からC群までのうちの少なくとも1群のうちから選ばれた少なくとも1種以上の成分を含む鋼からなるものであってもよい。

[0016] A群…V:0.005～0.2%、Ti:0.005～0.1%、Nb:0.005～0.1%およびB:0.0005～0.005%

B群…Cr:0.1～1.5%、Mo:0.1～1.0%、Ni:0.05～1.5%およびCu:0.05～0.5%

C群…Ca:0.001～0.005%

発明を実施するための最良の形態

[0017] 以下、本発明の埋設拡管用油井鋼管を構成する鋼の組成を上記のように定めた理由について詳細に説明する。なお、以下において、「%」は、特に断らない限り「質量

％」を意味する。

[0018] 1. 固溶Nについて

まず、水素のトラップサイトについて説明する。鋼中の吸蔵水素量を定量する方法としては昇温水素分析法がある。昇温水素分析法では、対象とする鋼の温度を上げながら各温度において脱離する水素原子を四重極質量分析計などにより測定する。この方法によれば、トラップされている状態での水素の活性化エネルギーの高低により、水素が離脱する温度が異なるので、各温度で測定される水素の量(離脱水素量)は水素のトラップされている状態の活性化エネルギーの状態を示す尺度となる。

[0019] 従来から、SSCなどの水素の関与した脆化現象(水素脆化と呼ばれる)には、いわゆる拡散性水素が影響しているものと考えられており、一般的には上記の昇温水素分析法で測定した場合に200°Cまでに放出される活性化エネルギーのレベルにある水素が拡散性であるといわれている。200°Cよりも高温で放出される水素は、水素トラップの活性化エネルギー値が高く、室温では拡散しにくい不可逆トラップ水素であり、水素脆化に及ぼす影響は少ないと考えられている。

[0020] そこで、水素のトラップサイトに及ぼす成分元素および拡管加工の影響について、次の手順により詳しく調査した。

[0021] 表1に示す化学組成を有する4種類の鋼を溶製した。これらの鋼を用いて熱間鍛造により、直径80mm、長さ300mmのバー材を作製した。このバー材から、外削およびくり貫き加工により、外径75mm、肉厚10mm、長さ300mmの継目無鋼管を作製した。この鋼管の降伏強さ[YS(MPa)]およびロックウエルCスケール硬さ(HRC)は表2に示す値であった。

[0022] なお、固溶N量は、化学分析によって測定される鋼中の全N量から抽出残渣法によって求められるTi、Nb、Al、V、B等との各窒化物中のN量を差し引いて算出される値とした。

[0023] [表1]

表 1

符号	化学組成 (単位: 質量%、残部: Feおよび不純物)										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	B	sol. Al	全N	固溶N
A	0.25	0.29	1.26	0.009	0.003	0.2	0.031	—	0.037	0.0085	0.0004
B	0.25	0.29	1.31	0.010	0.003	0.2	0.011	—	0.036	0.0006	0.0000
C	0.25	0.29	1.28	0.010	0.003	0.2	0.011	0.0013	0.038	0.0058	0.0021
D	0.26	0.28	1.26	0.009	0.002	0.2	0.007	—	0.023	0.0062	0.0045

[0024] [表2]

表 2

符号	降伏強さ (YS) (MPa)	硬さ (HRC)
A	630	22.0
B	642	23.3
C	618	19.5
D	625	19.7

[0025] この熱処理後の鋼管に、拡管用のプラグを押し込んで半径方向に拡管を行った。拡管率は、プラグのサイズを変えることにより変化させ、半径拡大率で10%および20%の二とおりとした。そして、拡管前と拡管後の鋼管から、図1に示す形状および寸法の4点曲げ試験片を採取し、これを図2に示す曲げ付与治具1にセットして、NACE TM-0177に規定されるSolution A (5質量%NaCl+0.5質量%酢酸の水溶液で、1 atmのH₂Sを飽和させた試験液) 中に720hr浸漬することにより、耐SSC性を調べた。その際、負荷応力は規格最小降伏強さ552MPa (80ksiに相当) の85%とした。

[0026] 一方、上記の耐SSC性調査試験後の4点曲げ試験片のうち、符号AおよびDの鋼の試験片を対象に、鋼中吸蔵水素を前記の昇温水素分析法により調べた。その際、昇温速度は10°C/minとした。

耐SSC性の調査結果を表3に、昇温水素分析法による調査結果を図3と図4に示す。

[0027] [表3]

表 3

符 号	固 溶 N 量 (ppm)	4 点曲げ試験の結果		
		半径拡大率(%)		
		0%	10%	20%
A	4	○	○	○
B	0	○	○	○
C	21	○	○	×
D	45	○	×	×

注) ○はSSC発生なし、×はSSC発生ありを意味する。

図3は、固溶N量が45ppmと高い符号D鋼の昇温温度(°C)と水素放出速度(ppm/sec)との関係を示す図である。図示のとおり、拡管加工率の増加とともに、100～150°Cの範囲にある第1ピークが高くなっている。これは、200°C以下で放出される拡散性水素の量が、加工率の増大に伴って増大することを示している。

[0028] 図4は、Ti添加によってNをTiNとして固定することにより、固溶N量を4ppmと低くした符号A鋼の昇温温度(°C)と水素放出速度(ppm/sec)との関係を示す図である。このA鋼の場合、拡管加工を受けると200～400°Cでの第2ピークは高くなるが、200°Cまでにおける第1ピークは、拡管前とほとんど変わっていない。

[0029] 一般に、拡管加工を受けると加工硬化により鋼の硬度は上昇する。硬度が高いというのは転位が多いということであり、このような転位の多い鋼にトラップされる拡散性水素濃度は高くなる。しかし、図3と図4に示したように、固溶N量の高低によって、拡管加工後の鋼中に吸蔵されている拡散性水素の活性化エネルギーレベルが大きく異なる。即ち、固溶N量が少ない鋼の方が200°Cまでに放出される拡散性水素濃度が低い。これは、固溶N量が少ない鋼では、拡管加工を受けた場合の水素脆性感受性、言い換えれば、SSC感受性の増大が低く抑えられることを意味する。

[0030] そこで、このような水素のトラップサイトに及ぼす固溶N量の影響を符号BおよびCの鋼からなる鋼管をも対象にさらに詳細に調査した。その結果、固溶N量が低い符号BおよびCの鋼では、図4の場合と同様に、拡管加工を加えても第1ピークはほとんど変化せず、新たに200～400°Cでの第2ピークが出現することが判明した。

- [0031] 固溶N量が少ない鋼では、拡管加工率の増大とともに第2ピークが高くなる。しかし、この第2ピークは、活性化エネルギー値の高い水素の放出ピークであり、この水素の水素脆化に対する影響は小さい。固溶N量の少ないA-C鋼は、拡管加工を受けてもこの第2ピークが高くなるだけで、第1ピークの拡散性水素はD鋼に比べて低い。第1ピークで放出される拡散性水素が多いと耐SSC性が悪くなるが、その拡散性水素の低い鋼は、たとえ第2ピークで放出される水素が多くても、耐SSC性は良好なのである。要するに、拡管加工を受けた後の鋼管において優れた耐SSC性を確保するには、固溶N量を少なくすることが有効であることが判明した。
- [0032] なお、拡管加工を加えなければ、固溶Nの多い鋼と少ない鋼で第1ピークはほとんど同じであり、吸蔵される拡散性水素量はほぼ同等である。
- [0033] 図5は、200℃までの温度域において鋼中から放出された符号A-Dの鋼の拡散性水素量(ppm)とロックウェルCスケール硬度(HRC)との関係を示す図である。この図から明らかなように、拡管加工を受けると加工硬化により硬度は上昇する。一般的に硬度が高いほど転位が多くなり、トラップされる拡散性水素は多くなる。従来、硬度と鋼中に吸蔵される拡散性水素濃度は一義的に比例する関係にあるものと考えられていた。しかし、図5に示すように、鋼中の固溶N量の高低によって、拡管加工によって変化させた場合の硬度に対する拡散性水素濃度のレベルが異なり、固溶N量が低い鋼の方が同一硬度で見た場合、拡散性水素濃度が低い。つまり、固溶N量が少ない分だけ拡管加工による加工硬化に対する水素脆性感受性、すなわちSSC感受性の増大が低く抑えられるのである。
- [0034] 実際、表3に示したSSCの発生挙動をみても、拡管加工を施すと、40ppmを超える固溶Nを含むD鋼のみにSSCが発生している。固溶N量が低いA-Cの鋼は、拡管加工を受けても優れた耐SSC性を保持する。特に、固溶N量がそれぞれ4ppmおよび0ppmである符号AおよびBの鋼は、半径拡管率で20%という厳しい拡管加工を加えても優れた耐SSC性を発揮している。
- [0035] 以上の理由から、本発明では、素材の鋼の固溶N量を40ppm以下と規定した。
- なお、鋼中の固溶N量を40ppm以下にするには、鋼中の全N量を減らすか、または窒化物形成元素であるTi、Nb、V、BおよびAl等を積極的に添加してNを固定すれ

ばよく、その手段には制約はない。

- [0036] 鋼中の固溶Nを窒化物として十分固定するためには、目標とする固溶N量以下となるように全N量とのバランスを考慮し、窒化物を形成した場合の等量関係から推定される必要な量のTi、Nb、V、BおよびAl等の窒化物形成元素を添加する必要がある。しかし、これだけでは不十分であり、以下のことを考慮してその添加量を決めることが肝要である。
- [0037] すなわち、鋼中の固溶N量は、溶製条件のみによって決まるのではない。その後の製造条件、例えば、製管時のビレット加熱の条件および製管終了時の温度、焼入れのための加熱および冷却過程での温度と時間、焼戻しのための加熱および冷却過程での温度と時間等の因子が複雑に影響して、固溶N量が変化する。従って、これらのことを総合的に考慮し、Ti、Nb、V、BおよびAl等の窒化物形成元素の添加量を決めることが肝要である。
- [0038] 基本的には、窒化物の成長が速い高温での反応を極力活用するために、なるべく高めの温度での保持時間を長くして、窒化物形成元素の添加量に見合うだけの十分な窒化物形成反応を起こさせることが望ましい。
- [0039] また、加熱温度が異なると生成する窒化物が異なるので、上記TiやNbなどの窒化物形成元素の種類に応じて加熱の温度と時間を最適化することも望ましい。例えば、窒化物形成元素として必要量のTiが添加されている鋼においてTiによってNを固定する場合は、製管時のビレット加熱は1250°C以上で20分以上均熱することが望ましい。また、AlやNbの添加によりNを固定する場合は、製管後の焼入れ時には900°C以上で15分以上の均熱加熱とすることが望ましい。
- [0040] さらに、製造する鋼管の肉厚も窒化物の生成に影響する。例えば、厚肉材では冷却速度が遅いので、焼入れの際に加熱炉から出してから水冷開始までの間にも窒化物形成が進むことが期待できる。従って、その時間分だけ均熱時間を短くすることは可能であるが、薄肉材では冷却速度が大きいため炉内での時間管理が重要になる。
- [0041] 2. 固溶N以外の成分について
- C:0.05〜0.45%
- Cは、鋼の強度を確保し、また十分な焼入れ性を得るために必要な元素である。こ

これらの効果を得るためには、少なくとも0.05%の含有量が必要である。一方、0.45%を超えると、焼入れ時の焼き割れ感受性が増大する。このため、C含有量は0.05～0.45%とした。下限として好ましいのは0.1%である。また、上限として好ましいのは0.35%である。

[0042] Si:0.1～1.5%

Siは脱酸剤としての効果、および焼戻し軟化抵抗を高めて強度を上昇させる効果を有する元素である。しかし、0.1%未満の含有量ではこれらの効果が十分に得られない。一方、1.5%を超えると、鋼の熱間加工性が著しく劣化する。このため、Si含有量は0.1～1.5%とした。下限として好ましいのは0.2%である。また、上限として好ましいのは1.0%である。

[0043] Mn:0.1～3.0%

Mnは鋼の焼入れ性を増し、鋼管の強度確保のために有効な元素である。その含有量が0.1%未満ではこれらの効果が得られない。一方、3.0%を超えるとMnの偏析が大きくなって靱性が低下する。よって、Mn含有量は0.1～3.0%とした。下限として好ましいのは0.3%である。また、上限として好ましいのは1.5%である。

[0044] P:0.03%以下

Pは鋼中に不純物として含まれる元素であり、その含有量が0.03%を超えると粒界に偏析して靱性を劣化させるので、0.03%以下とした。好ましいのは0.015%以下である。なお、P含有量は少ないほどよい。

[0045] S:0.01%以下

Sは、上記のPと同様に、鋼中に不純物として含まれる元素で、MnやCa等と硫化物系の介在物を形成して靱性を劣化させ、その含有量が0.01%を超えると、靱性劣化が著しくなる。このため、S含有量は0.01%以下とした。好ましいのは0.005%以下である。なお、S含有量も少ないほどよい。

[0046] sol.Al:0.05%以下

Alは脱酸剤として鋼に添加するが、その含有量が、sol.Alとしての含有量で0.05%を超えると靱性低下を招くだけでなく、脱酸効果も飽和する。従って、Alの含有量は、sol.Al含有量で0.05%以下とした。好ましいのは0.03%以下である。脱酸効果だけを

得る場合には、下限は不純物レベルでもよい。しかし、AlはAINを形成してNを固定する作用を有し、この効果は0.001%以上のsol.Al含有量の場合に得られるので、その効果を得たい場合にはsol.Al含有量で0.001%以上とするのがよい。

[0047] 本発明の埋設掘管用油井鋼管の一つは、上記の化学組成を有し、残部がFeおよび不純物からなる鋼よりなるものである。

[0048] 本発明の埋設掘管用油井鋼管のもう一つは、上記の成分に加えて更に、Feの一部に代えて、下記のA群からC群までのうちの少なくとも1群の中から選ばれた少なくとも1種の成分を含む鋼からなるものである。

A群…V:0.005～0.2%、Ti:0.005～0.1%、Nb:0.005～0.1%およびB:0.0005～0.005%

B群…Cr:0.1～1.5%、Mo:0.1～1.0%、Ni:0.05～1.5%およびCu:0.05～0.5%

C群…Ca:0.001～0.005%。

以下、これらの成分について説明する。

[0049] V、Ti、Nb、B:

これらの元素は、いずれも、窒化物を形成して鋼中のNを固定する作用を有する。即ち、固溶Nを減少させる元素である。従って、その効果を得たい場合には、いずれか1種または2種以上を添加してもよく、その効果は、V、TiおよびNbでは0.005%以上、Bでは0.0005%以上の含有量で得られる。しかし、その含有量が、Vでは0.2%、TiおよびNbではそれぞれ0.1%、Bでは0.005%を超えると、いずれも鋼の靱性劣化を招く。このため、添加する場合のこれら元素の含有量は、Vは0.005～0.2%、TiおよびNbはそれぞれ0.005～0.1%、Bは0.0005～0.005%とするのがよい。

[0050] なお、Vには焼戻し時にVCを形成して軟化抵抗を高めて鋼の強度を向上させる作用があり、TiとNbには高温で微細な炭窒化物を形成して高温域での結晶粒の粗大化を防止する作用もある。

[0051] Cr、Mo、Ni、Cu:

これらの元素は、いずれも焼入れ性を向上させ、強度を向上させるのに有効な元素である。その効果を得たい場合には、いずれか1種以上を添加してもよい。その効果は、CrとMoではそれぞれ0.1%以上、NiとCuではそれぞれ0.05%以上で得られる。し

かし、CrおよびNiはそれぞれ1.5%、Moは1.0%、Cuは0.5%を超えると、靱性や耐食性の劣化を招く。このため、添加する場合のこれら元素の含有量は、Crは0.1～1.5%、Moは0.1～1.0%、Niは0.05～1.5%、Cuは0.05～0.5%とするのがよい。

[0052] Ca:

Caは硫化物の形態制御に寄与し、鋼の靱性改善などに有効な元素である。従って、その効果を得たい場合には添加してもよく、その効果は0.001%以上で得られる。しかし、0.005%を超えると、介在物が多量に生成し、孔食の起点となるなど耐食性の面で悪影響が現れる。このため、添加する場合のCa含有量は0.001～0.005%とするのがよい。

実施例

[0053] 表4に示す化学組成を有する22種類の鋼を溶製し、次の工程による試験を行った。

それぞれの鋼の鋼塊を1250℃で30分間均熱した後、断面減少率30%の熱間鍛造にて直径80mm、長さ300mmのバー材とした。このバー材から、外削、およびくり貫き加工にて、外径75mm、肉厚10mm、長さ300mmの継目無鋼管を作製した。この継目無鋼管に、1050℃で10分間均熱した後に水で急冷する焼入れと、650℃で30分間均熱する焼戻しの熱処理を施し、固溶N量が種々異なる拡管用鋼管を得た。

[0054] 得られた拡管用鋼管は、室温下においてその一方の管端から他方の管端に向けて拡管用プラグを押し込んで、半径方向に拡管を行った。拡管は、プラグのサイズを変えることにより、半径拡大率で10%と20%の二とおりとした。この二とおりの拡管後の鋼管と拡管していない鋼管から、図1に示す形状および寸法の4点曲げ試験片を採取し、これを図2に示す曲げ付与治具1にセットして硫化物応力腐食割れ試験を行った。

[0055] 硫化物応力腐食割れ試験は、NACE TM-0177に規定される溶液A(5質量%NaCl + 0.5質量%酢酸の水溶液で、1atmの H_2S を飽和させた試験液)中に720hr浸漬することにより行い、SSCの発生が認められなかったものを耐SSC性が良好「○」、SSCの発生が認められたものを不良「×」とした。なお、負荷応力は規格最小降伏強さ552MPa(80ksiに相当)の85%とした。

[0056] 結果を表5に示す。なお、表5には拡管前の拡管用鋼管から採取したJIS Z 2241に

規定される12B号試験片による室温下での引張試験による降伏強度YS (MPa)も示す

。

[0057] [表4]

表 4
化学組成 (単位: 質量%、残部: Feおよび不純物)

区分	化学組成																
	C	Si	Mn	P	S	Ti	B	sol.Al	全N	固溶N	Nb	V	Mo	Cr	Ni	Cu	Ca
1	0.20	0.35	1.12	0.010	0.002	-	-	0.012	0.0032	0.0030	-	-	-	-	-	-	-
2	0.31	0.52	1.88	0.010	0.003	-	-	0.041*	0.0018	0.0014	-	-	-	-	-	-	-
3	0.25	0.29	1.28	0.010	0.003	0.011*	-	0.011	0.0048	0.0019	-	-	-	-	-	-	-
4	0.22	0.21	1.56	0.009	0.002	-	0.0015*	0.011	0.0025	0.0012	-	-	-	-	-	-	-
5	0.12	0.25	1.74	0.010	0.002	-	-	0.009	0.0041	0.0022	0.018	-	-	-	-	-	-
6	0.20	0.35	2.20	0.015	0.001	-	-	0.001	0.0036	0.0023	-	0.13	-	-	-	-	-
7	0.21	0.44	1.01	0.012	0.001	0.012*	-	0.012	0.0049	0.0007	0.008	0.005	-	-	-	-	-
8	0.18	0.32	1.55	0.011	0.001	-	-	0.011	0.0015	0.0012	-	-	-	0.2	-	-	-
9	0.25	0.58	1.58	0.010	0.002	-	-	0.015	0.0018	0.0013	-	-	0.8	-	-	-	-
10	0.24	0.18	1.80	0.050	0.001	-	-	0.010	0.0019	0.0018	-	-	0.1	0.4	-	-	-
11	0.15	0.35	1.35	0.011	0.001	-	-	0.031	0.0018	0.0011	-	-	-	-	0.26	-	-
12	0.24	0.22	1.18	0.015	0.001	-	-	0.022	0.0021	0.0018	-	-	-	-	-	0.06	-
13	0.12	0.33	1.39	0.011	0.002	-	-	0.028	0.0048	0.0029	0.017	-	-	0.2	0.38	0.22	-
14	0.10	0.25	1.94	0.009	0.001	-	-	0.009	0.0035	0.0031	-	0.011	-	0.2	-	-	-
15	0.10	0.25	2.10	0.016	0.002	-	-	0.008	0.0015	0.0010	-	-	-	-	-	-	0.001
16	0.23	0.24	1.11	0.010	0.002	0.052*	-	0.008	0.0059	0.0000	-	-	-	-	-	-	0.002
17	0.19	0.27	1.36	0.009	0.001	-	-	0.022	0.0018	0.0015	-	-	-	1.5	-	-	0.004
18	0.21	0.28	1.26	0.015	0.002	0.018*	-	0.026*	0.0063	0.0000	0.021	-	0.3	0.5	-	-	0.003
19	0.26	0.32	1.09	0.012	0.001	0.012*	-	0.012	0.0069	0.0041*	-	-	-	-	-	-	-
20	0.23	0.25	1.29	0.011	0.002	-	-	0.009	0.0062	0.0059*	-	-	-	-	-	-	-
21	0.15	0.23	2.10	0.010	0.001	0.007*	-	0.023	0.0058	0.0037	-	-	1.2*	1.7	-	-	-
22	0.22	0.28	1.35	0.013	0.002	0.010*	-	0.023	0.0062	0.0035	-	-	-	-	-	-	0.007*

注1) * 印は、本発明で規定する範囲外であることを意味する。
注2) - 印は、不純物レベルであることを意味する。

表 5

区分	鋼 No.	降強度 YS(MPa)	耐SSC性			備考
			半径拡大率 10%	半径拡大率 20%	総合 評価	
本発明例	1	611	○	×	○	
	2	595	○	○	◎	
	3	622	○	○	◎	
	4	612	○	○	◎	
	5	595	○	×	○	
	6	635	○	×	○	
	7	626	○	○	◎	
	8	680	○	○	◎	
	9	687	○	○	◎	
	10	706	○	○	◎	
	11	689	○	○	◎	
	12	701	○	○	◎	
	13	705	○	×	○	
	14	668	○	×	○	
	15	631	○	○	◎	
	16	593	○	○	◎	
	17	673	○	○	◎	
	18	677	○	○	◎	
比較例	19	593	×	×	×	鍛造時の均熱時間短くN固定が不十分で固溶N量が本発明の範囲外
	20	618	×	×	×	高N、かつ窒化物形成元素が無添加で固溶N量が本発明の範囲外
	21	702	×	×	×	Cr量とMo量が過剰で粗大炭化物起因のSSCが発生
	22	636	×	×	×	Ca量が過剰で介在物起因のSSCが発生

[0059] 表5からわかるように、本発明例のNo.1～18の鋼からなる鋼管では、拡管加工後の耐SSC性が良好である。特に、No.2～4、No.7～12およびNo.15～18の鋼からなる鋼管は、固溶N量が20ppm以下と非常に低いために、半径拡管率で20%の拡管を加えても優れた耐SSC性を維持していた。

[0060] 一方、比較例のNo.19～22の鋼からなる鋼管は、いずれも、拡管加工後の耐SSC性は悪い。すなわち、No.19の鋼からなる鋼管は、鍛造時の加熱時間が短く、TiによるNの固定が不十分で、固溶N量が40ppmを超えているために拡管加工後の耐SSC性が悪い。No.20の鋼からなる鋼管は、窒化物形成元素の添加がないために固溶N量が59ppmと高く、耐SSC性が悪い。No.21の鋼からなる鋼管は、CrとMoの含有量が多すぎるために粗大な炭化物が生成し、耐SSC性が悪い。No.22の鋼からなる鋼管は、Ca量が過剰なために介在物が多量に生成して孔食起点のSSCが生じ、耐SSC性が悪い。

産業上の利用可能性

[0061] 本発明の埋設拡管用油井鋼管は、拡管後の耐SSCが良好である。従って、油井中に埋設した後には拡管する、埋設拡管施工法で使用するのに極めて有用である。

図面の簡単な説明

- [0062] [図1]4点曲げ試験片の形状と寸法を示す図である。
[図2]曲げ付与治具とこの治具への4点曲げ試験片のセット状態を示す図である。
[図3]固溶N量が多い鋼の温度と水素放出速度との関係を示す図である。
[図4]固溶N量が少ない鋼の温度と水素放出速度との関係を示す図である。
[図5]鋼中の拡散性水素量と鋼の硬度との関係を示す図である。

符号の説明

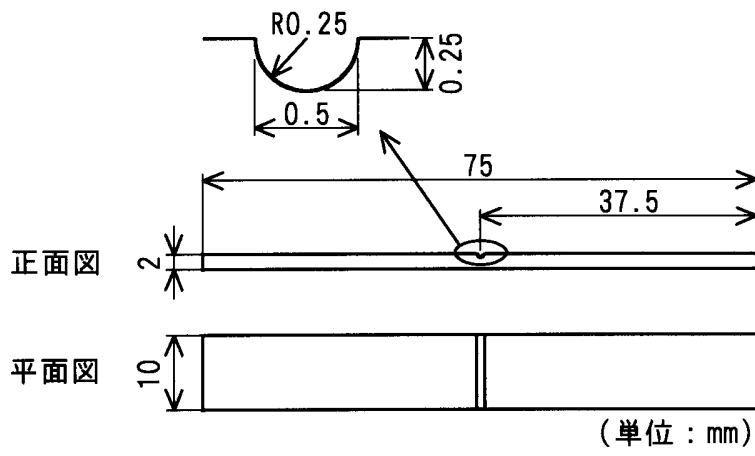
- [0063] 1 曲げ付与治具

請求の範囲

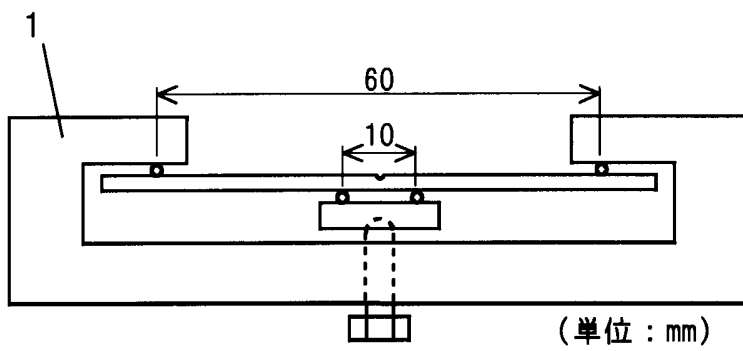
- [1] 質量%で、C:0.05～0.45%、Si:0.1～1.5%、Mn:0.1～3.0%、P:0.03%以下、S:0.01%以下、sol.Al:0.05%以下を含有し、残部はFeおよび不純物で、固溶N量が40ppm以下の鋼からなることを特徴とする埋設拡管用油井鋼管。
- [2] 質量%で、C:0.05～0.45%、Si:0.1～1.5%、Mn:0.1～3.0%、P:0.03%以下、S:0.01%以下、sol.Al:0.05%以下、ならびにV:0.005～0.2%、Ti:0.005～0.1%、Nb:0.005～0.1%およびB:0.0005～0.005%のうちの1種以上を含有し、残部はFeおよび不純物で、固溶N量が40ppm以下の鋼からなることを特徴とする埋設拡管用油井鋼管。
- [3] 質量%で、C:0.05～0.45%、Si:0.1～1.5%、Mn:0.1～3.0%、P:0.03%以下、S:0.01%以下、sol.Al:0.05%以下、ならびにCr:0.1～1.5%、Mo:0.1～1.0%、Ni:0.05～1.5%およびCu:0.05～0.5%のうちの1種以上を含有し、残部はFeおよび不純物で、固溶N量が40ppm以下の鋼からなることを特徴とする埋設拡管用油井鋼管。
- [4] 質量%で、C:0.05～0.45%、Si:0.1～1.5%、Mn:0.1～3.0%、P:0.03%以下、S:0.01%以下、sol.Al:0.05%以下、およびCa:0.001～0.005%を含有し、残部はFeおよび不純物で、固溶N量が40ppm以下の鋼からなることを特徴とする埋設拡管用油井鋼管。
- [5] 質量%で、C:0.05～0.45%、Si:0.1～1.5%、Mn:0.1～3.0%、P:0.03%以下、S:0.01%以下、sol.Al:0.05%以下、ならびにV:0.005～0.2%、Ti:0.005～0.1%、Nb:0.005～0.1%およびB:0.0005～0.005%のうちの1種以上、Cr:0.1～1.5%、Mo:0.1～1.0%、Ni:0.05～1.5%およびCu:0.05～0.5%のうちの1種以上を含有し、残部はFeおよび不純物で、固溶N量が40ppm以下の鋼からなることを特徴とする埋設拡管用油井鋼管。
- [6] 質量%で、C:0.05～0.45%、Si:0.1～1.5%、Mn:0.1～3.0%、P:0.03%以下、S:0.01%以下、sol.Al:0.05%以下、Ca:0.001～0.005%、ならびにV:0.005～0.2%、Ti:0.005～0.1%、Nb:0.005～0.1%およびB:0.0005～0.005%のうちの1種以上を含有し、残部はFeおよび不純物で、固溶N量が40ppm以下の鋼からなることを特徴とする埋設拡管用油井鋼管。

- [7] 質量%で、C:0.05～0.45%、Si:0.1～1.5%、Mn:0.1～3.0%、P:0.03%以下、S:0.01%以下、sol.Al:0.05%以下、Ca:0.001～0.005%、ならびにCr:0.1～1.5%、Mo:0.1～1.0%、Ni:0.05～1.5%およびCu:0.05～0.5%のうちの1種以上を含有し、残部はFeおよび不純物で、固溶N量が40ppm以下の鋼からなることを特徴とする埋設拵管用油井鋼管。
- [8] 質量%で、C:0.05～0.45%、Si:0.1～1.5%、Mn:0.1～3.0%、P:0.03%以下、S:0.01%以下、sol.Al:0.05%以下、Ca:0.001～0.005%、ならびにV:0.005～0.2%、Ti:0.005～0.1%、Nb:0.005～0.1%およびB:0.0005～0.005%のうちの1種以上、Cr:0.1～1.5%、Mo:0.1～1.0%、Ni:0.05～1.5%およびCu:0.05～0.5%のうちの1種以上を含有し、残部はFeおよび不純物で、固溶N量が40ppm以下の鋼からなることを特徴とする埋設拵管用油井鋼管。

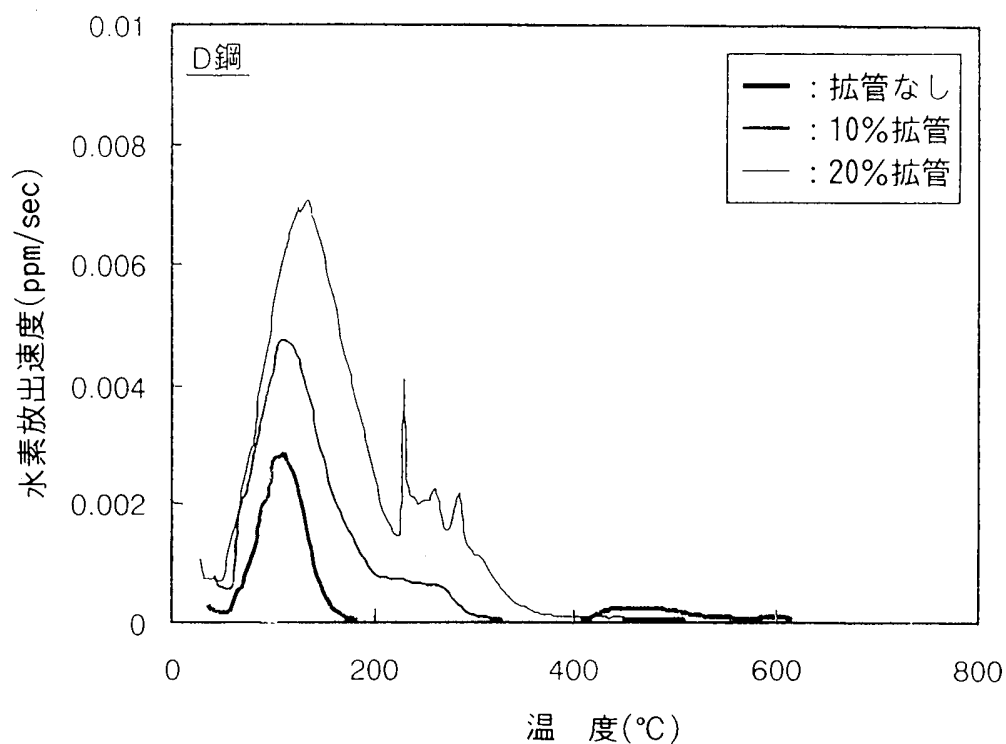
[図1]



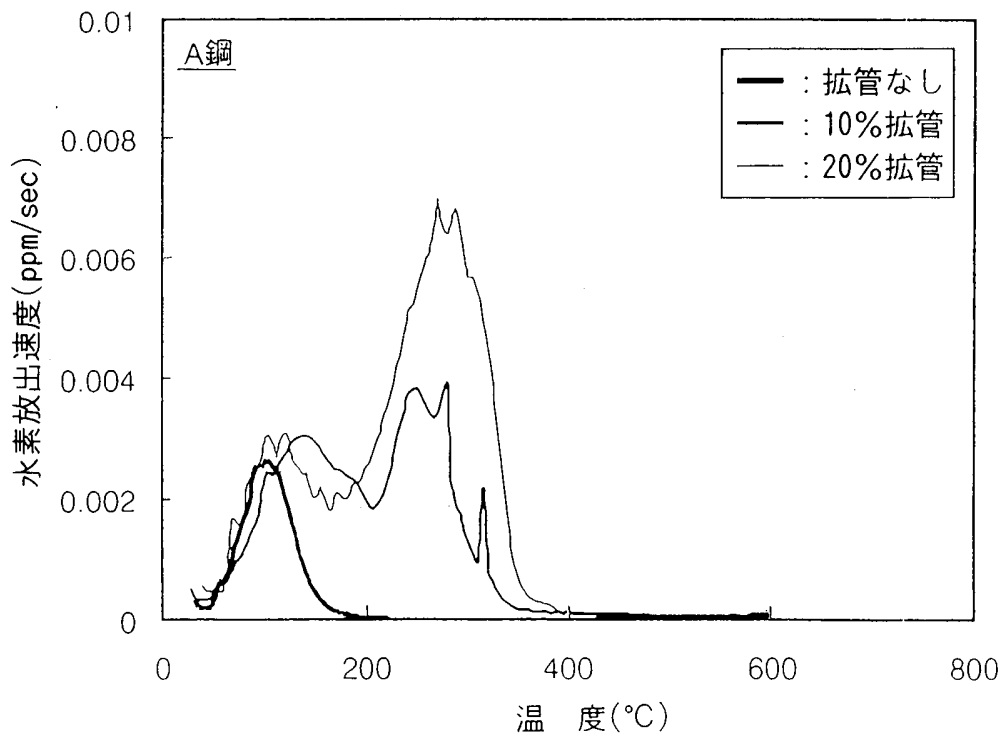
[図2]



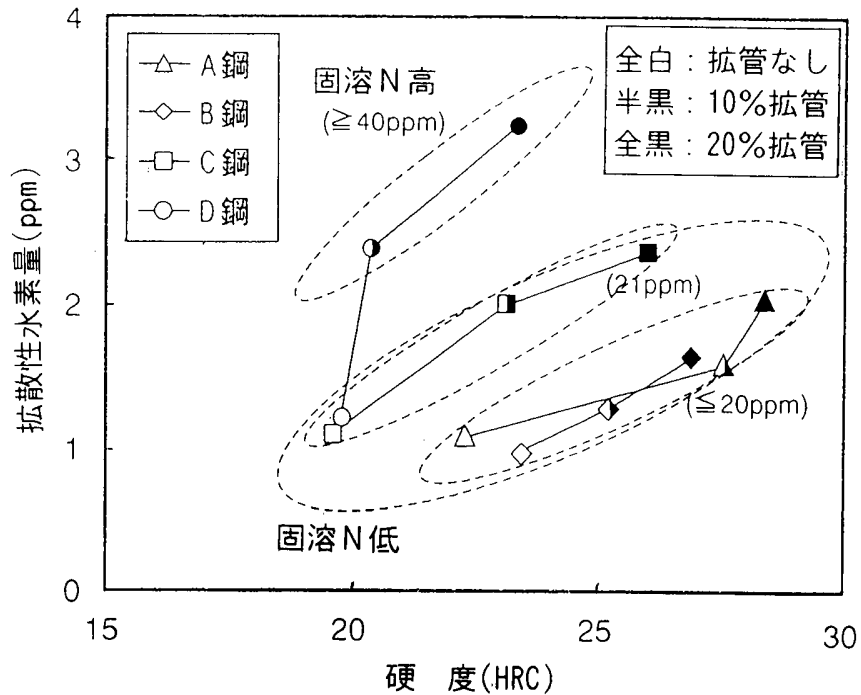
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007174

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C22C38/00, C22C38/06, C22C38/58		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C22C38/00-60		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-266055 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 18 September, 2002 (18.09.02), (Family: none)	1-8
A	JP 2000-199029 A (Nippon Steel Corp.), 18 July, 2000 (18.07.00), (Family: none)	1-8
A	JP 10-17982 A (Nippon Steel Corp.), 20 January, 1998 (20.01.98), (Family: none)	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 24 August, 2004 (24.08.04)		Date of mailing of the international search report 14 September, 2004 (14.09.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl⁷ C22C38/00, C22C38/06, C22C38/58</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl⁷ C22C38/00-60</p>														
<p>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</p> <p>日本国実用新案公報 1922-1996年</p> <p>日本国公開実用新案公報 1971-2004年</p> <p>日本国登録実用新案公報 1994-2004年</p> <p>日本国実用新案登録公報 1996-2004年</p>														
<p>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)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2002-266055 A (住友金属工業株式会社) 2002.09.18 (ファミリーなし)</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2000-199029 A (新日本製鐵株式会社) 2000.07.18 (ファミリーなし)</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 10-17982 A (新日本製鐵株式会社) 1998.01.20 (ファミリーなし)</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	A	JP 2002-266055 A (住友金属工業株式会社) 2002.09.18 (ファミリーなし)	1-8	A	JP 2000-199029 A (新日本製鐵株式会社) 2000.07.18 (ファミリーなし)	1-8	A	JP 10-17982 A (新日本製鐵株式会社) 1998.01.20 (ファミリーなし)	1-8
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号												
A	JP 2002-266055 A (住友金属工業株式会社) 2002.09.18 (ファミリーなし)	1-8												
A	JP 2000-199029 A (新日本製鐵株式会社) 2000.07.18 (ファミリーなし)	1-8												
A	JP 10-17982 A (新日本製鐵株式会社) 1998.01.20 (ファミリーなし)	1-8												
<p><input 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。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p>														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>24.08.2004</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>14.9.2004</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>佐藤 陽一</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>	<p>4K 9731</p>												