

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年7月4日(04.07.2019)



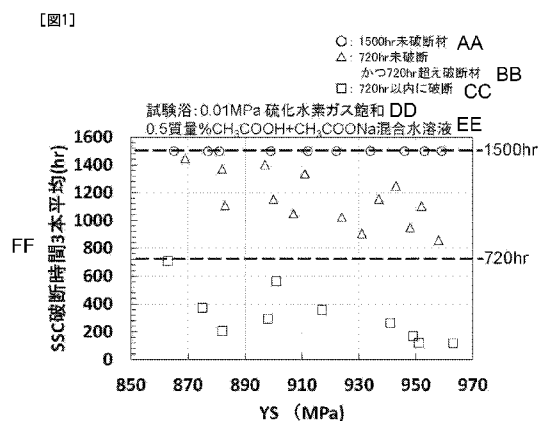
(10) 国際公開番号

WO 2019/131036 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/32 (2006.01)
C21D 8/10 (2006.01) C21C 7/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/044836
- (22) 国際出願日: 2018年12月6日(06.12.2018)
- (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 2017-248910 2017年12月26日(26.12.2017) 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). 柚賀 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). 伊藤 陽一(ITO Yoichi); 〒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 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,

(54) Title: LOW ALLOY HIGH STRENGTH SEAMLESS STEEL PIPE FOR OIL WELLS

(54) 発明の名称: 油井用低合金高強度継目無鋼管



- AA Test pieces which did not undergo rupture in 1,500 hr
- BB Test pieces which did not undergo rupture within 720 hr but underwent rupture after 720 hr
- CC Test pieces which underwent rupture within 720 hr
- DD Test bath: 0.01 MPa hydrogen sulfide gas saturation
- EE 0.5 mass% CH₃COOH and CH₃COONa mixed aqueous solution
- FF Average SSC rupture time of three test pieces (hr)

(57) Abstract: A low alloy high strength seamless steel pipe for oil wells, which has a specific alloy composition, and wherein: the number of oxide-based non-metallic inclusions containing CaO, Al₂O₃ and MgO, which are contained in the steel and have a length of 5 μm or more, while having a composition ratio that satisfies formula (1) and formula (2), is 10 or less per 100 mm²; and the number of oxide-based non-metallic inclusions containing CaO, Al₂O₃ and MgO, which are contained in the steel and have a length of 5 μm or more, while having a composition ratio that satisfies formula (3) and formula (4), is 30 or less per 100 mm². This low alloy high strength

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

seamless steel pipe for oil wells has a high strength, namely a yield strength of 862 MPa or more, while having excellent SSC resistance in a higher hydrogen sulfide gas saturated atmosphere. (1): $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 0.25$ (2): $1.0 \leq (\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{MgO}) \leq 9.0$ (3): $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 2.33$ (4): $(\text{CaO})/(\text{MgO}) \geq 1.0$ In the formulae, (CaO), (Al₂O₃) and (MgO) respectively represent the percentage by mass of CaO, Al₂O₃ and MgO in the oxide-based non-metallic inclusions contained in the steel.

(57) 要約: 特定の合金組成を有するとともに、組成比が下記(1)式および(2)式を満足する長径5μm以上のCaO、Al₂O₃、MgOを含む酸化物系の鋼中非金属介在物の個数が100mm²当たり10個以下であり、組成比が下記(3)式および(4)式を満足する長径5μm以上のCaO、Al₂O₃、MgOを含む酸化物系の鋼中非金属介在物の個数が100mm²当たり30個以下である、降伏強度862MPa以上の高強度を有しつつ、より高い硫化水素ガス飽和環境下における優れた耐SSC性を有する油井用低合金高強度継目無鋼管。 $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 0.25$ (1) $1.0 \leq (\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{MgO}) \leq 9.0$ (2) $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 2.33$ (3) $(\text{CaO})/(\text{MgO}) \geq 1.0$ (4) ここで(CaO)、(Al₂O₃)、(MgO)はそれぞれ酸化物系の鋼中非金属介在物中の、CaO、Al₂O₃、MgOの質量%である。

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（以下、単に油井とも記す。）の高強度継目無鋼管であって、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（SSC）に優れた油井用低合金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862MPa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、従来では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：0.15～0.30％、Si：0.05～0.5％、Mn：0.05～1％、Al：0.005～0.5％、Cr：0.2～1.5％、Mo：0.1～1％、V：0.05～0.3％、およびNb：0.003～0.1％を含有し、残部はFeおよび不可避不純物からなり、不純物として、Pが0.025％以下、Sが0.01％以下、Nが0.01％以下、O（酸素）が0.01％以下である低合金からなり、析出している炭化物の総量が1.5～4質量％であり、炭化物の総量に占めるMC炭化物の割合が5～45質量％、 $M_{23}C_6$ 炭化物の割合が製品の肉厚をt（mm）としたとき（200/t）質量％以下とすることで、靱性と耐硫化物応力腐食割れに優れた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：0.22～0.35％、Si：0

、0.5～0.5%、Mn：0.1～1%、P：0.025%以下、S：0.01%以下、Cr：0.1～1.08%、Mo：0.1～1%、Al：0.005～0.1%、B：0.0001～0.01%、N：0.005%以下、O（酸素）：0.01%以下、Ni：0.1%以下、Ti：0.001～0.03%、でかつ、0.00008/N%以下、V：0～0.5%、Zr：0～0.1%、Ca：0～0.01%を含み、残部はFeおよび不純物を含み、かつ直径5 μ m以上のTiNの数が断面1 mm²当たり10個以下とすることで、降伏強度が758～862 MPaでありかつ割れ発生限界応力（ σ_{th} ）が鋼材の規格最小強度（SMYS）の85%以上である耐硫化物応力腐食割れ性に優れた鋼管が開示されている。

[0005] 一方、特許文献3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〕面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861 MPa以上の低合金油井管用鋼が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2000-297344号公報
特許文献2：特開2001-131698号公報
特許文献3：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

- [0007] 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 Co

rrosion Engineeringの略) TM0177 method Aに規定されている、丸棒引張試験片を硫化水素ガス飽和した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。

[0008] ここで、特許文献1については、試験浴として、0.05気圧(=0.005MPa)の硫化水素を飽和させた25℃の0.5%酢酸+5%食塩水溶液を用いてSSC試験の評価を行っている。また、特許文献2については、試験浴を25℃の0.5%酢酸+5%食塩水溶液として、硫化水素の分圧がC110は1気圧(=0.1MPa)、C125-C140は1気圧での試験は苛酷なことから0.1気圧(=0.01MPa)でSSC試験の評価を行っている。さらに、特許文献3については、試験浴として、0.1atm(=0.01MPa)の硫化水素ガス(炭酸ガスバランス)を飽和させた常温の5質量%の食塩+0.5質量%の酢酸水溶液(以下「A浴」という。)と、1atm(=0.1MPa)の硫化水素ガス(炭酸ガスバランス)を飽和させた常温の5質量%の食塩+0.5質量%の酢酸水溶液(以下「B浴」という。)を用いてSSC試験の評価を行っている。特に、特許文献3の表4の実施例においては、降伏強度944MPa以上の鋼は全て「A浴」でのSSC試験の評価を行っている。このように、特に降伏強度が862MPa以上の鋼は、硫化水素ガスの分圧が1気圧(=0.1MPa)での試験は苛酷として、0.05気圧(=0.005MPa)あるいは0.1気圧(=0.01MPa)の硫化水素ガスを飽和させた試験浴で720時間浸漬した際のSSC試験での未破断を目標としていた。

[0009] このような、硫化水素ガスの分圧が低い場合、試験液中に存在する水素イオン(H⁺)が原子水素化して試験片中に侵入する単位時間当たりの侵入水素量が少なくなる。ただし、低い硫化水素ガス分圧の場合は、高い硫化水素ガス分圧、例えば1気圧(=0.1MPa)の場合と比べて、長時間浸漬した場合の単位時間当たり侵入水素量の減衰が少ない。その結果、長時間の浸漬で鋼中に侵入した水素が蓄積して割れ限界量に達した場合には、SSCが発

生するおそれがあることが、近年の研究により判明した。このことから、特に硫化水素ガス分圧が低い環境におけるSSC試験の720時間での浸漬評価は不十分であり、より長い浸漬時間でSSC試験を行い、それでもSSCが発生しないことが必要となる。

[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862MPa以上の高強度を有しつつ、より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0.01MPa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）を有する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する。

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、種々の化学組成を有する降伏強度が862MPa以上の継目無鋼管に対して、NACE TM0177 method Aにもとづいて、浸漬時間を1500時間としたSSC試験を行った。なお、試験浴としては0.1気圧（=0.01MPa）の硫化水素ガスを飽和させた24℃の0.5質量%CH₃COOHとCH₃COONaとの混合水溶液を用いた。なお、試験浴のpHは硫化水素ガスの飽和終了時点で3.5となるように調整した。また、SSC試験における試験応力は、それぞれの鋼管の実降伏強度の90%とした。さらに、SSC試験の試験本数は鋼管ごとに3本ずつ実施した。実施したSSC試験の各3本の破断時間の平均を、それぞれの鋼管の降伏強度で整理したグラフを図1に示す。図1において、縦軸はSSC試験の各3本の破断時間の平均（hr）であり、横軸は鋼管の降伏強度YS（MPa）である。

[0012] 図1中、○プロットで示される鋼管のSSC試験の結果は、いずれも1500時間で3本試験中3本共破断しなかった。一方、□プロットで示される鋼管のSSC試験の結果は、3本試験中3本共、あるいは3本試験中1ないし2本が破断し、その3本の破断時間の平均（未破断のものは破断時間1500時間として計算）が720時間未満であった。さらに、△プロットで示される鋼管のSSC試験の結果は、3本試験中3本共720時間時点では破

断しなかったものの、それ以降に3本試験中3本共、あるいは3本試験中1ないし2本が破断し、その3本の破断時間の平均が720時間超え1500時間未満であった。

[0013] これらの結果を受けて、発明者らは、このように従来技術における浸漬時間720時間では見つけることができないSSCについて、従来通りに720時間以内に破断が生じるもの、720時間を超えて1500時間でも破断しないものとの違いを鋭意研究した。その結果、鋼中の介在物分布の違いによって、これらのSSC発生挙動が変わることを見出した。具体的には、SSC試験片を採取したパイプの近傍より、SSC試験片を採取した肉厚位置において鋼管長手方向断面で15mm×15mmの検鏡面の観察サンプルを採取し、鏡面研磨を実施した。その後、走査型電子顕微鏡（SEM）にて10mm×10mmの領域について介在物のSEM観察、およびSEMに付随する特性X線分析装置にて介在物の化学組成を分析し、その質量%を算出した。その結果、長径が5μm以上の介在物のほとんどが Al_2O_3 、CaO、MgOを含む酸化物であり、かつ Al_2O_3 、CaO、MgOの3元組成図にそれぞれの質量比をプロットすると、上述のSSC発生挙動の違いによって酸化物組成が異なることを見出した。

[0014] 図2には、図1において破断時間平均が720時間超1500時間未満であった鋼管における長径が5μm以上の介在物の Al_2O_3 、CaO、MgOの3元組成図の一例を示す。図2に示すように、CaO比が比較的小さい Al_2O_3 -MgO複合介在物の数が非常に多い。一方、図3には、図1において破断時間平均が720時間以下であった鋼管における長径が5μm以上の介在物の Al_2O_3 、CaO、MgOの3元組成図の一例を示す。図3に示すように、図2とは対照的に、CaO比が大きいCaO- Al_2O_3 -MgO複合介在物の数が非常に多い。さらに、図4には、図1において1500時間で3本試験中3本共破断しなかった鋼管における長径が5μm以上の介在物の Al_2O_3 、CaO、MgOの3元組成図の一例を示す。図4に示すように、図2、図3と比較してCaO比が小さい介在物、およびCaO比が大きい

介在物の両方の数が少なくなっていることがわかる。

[0015] 以上のことから、破断時間平均が720時間超1500時間未満で、試験片の表面からSSCが発生した鋼管に多く存在した介在物組成、および破断時間平均が720時間以下で、試験片の内部からSSCが発生した鋼管に多く存在した介在物組成の範囲を導出し、SSCが1500時間で発生しなかった鋼管におけるそれらの介在物組成となっている介在物の個数との対比から、問題となる介在物の個数上限を明らかにした。

[0016] 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:0.25~0.50%、Si:0.01~0.40%、Mn:0.3~1.5%、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:0.5~0.8%、Mo:0.5~1.3%、Nb:0.005~0.05%、B:0.0005~0.0040%、Ca:0.0010~0.0020%、Mg:0.001%以下、N:0.005%以下を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物からなる組成を有し、組織は、組成比が下記(1)式および(2)式を満足する長径5 μ m以上のCaO、Al₂O₃、MgOを含む酸化物系の鋼中非金属介在物の個数が100mm²当たり10個以下、組成比が下記(3)式および(4)式を満足する長径5 μ m以上のCaO、Al₂O₃、MgOを含む酸化物系の鋼中非金属介在物の個数が100mm²当たり30個以下であり、降伏強度が862MPa以上である油井用低合金高強度継目無鋼管。

$$(CaO) / (Al_2O_3) \leq 0.25 \quad (1)$$

$$1.0 \leq (Al_2O_3) / (MgO) \leq 9.0 \quad (2)$$

$$(CaO) / (Al_2O_3) \geq 2.33 \quad (3)$$

$$(CaO) / (MgO) \geq 1.0 \quad (4)$$

ここで(CaO)、(Al₂O₃)、(MgO)はそれぞれ酸化物系の鋼中非金属介在物中の、CaO、Al₂O₃、MgOの質量%である。

[2] 前記組成に加えてさらに、質量%で、V : 0.02~0.3%、W : 0.03~0.2%、Ta : 0.03~0.3%のうちから選ばれた1種または2種以上を含有する上記[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、Ti : 0.003~0.10%、Zr : 0.003~0.10%のうちから選ばれた1種または2種を含有する上記[1]または[2]に記載の油井用低合金高強度継目無鋼管。

[0017] なお、ここでいう「高強度」とは、降伏強度が862MPa以上（125ksi以上）の強度を有することを指す。

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）に優れている。耐硫化物応力腐食割れ性に優れるとは、NACE TM0177 method AにもとづくSSC試験であって、特に0.1気圧（0.01MPa）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SSC試験を各3本ずつ試験し、そのいずれもが破断時間が1500時間以上（好適には3000時間以上）であることを指す。

また、本発明において、CaO、Al₂O₃、MgOを含む酸化物系とは、鋼中のMnS等の形態制御等の目的で添加されるCaと溶鋼中に含まれるOとの反応で生成されるCaO、および、転炉法等で精錬された溶鋼を取鍋に出鋼する際、あるいは出鋼後に添加される脱酸材のAlと溶鋼中に含まれるOとの反応で生成されるAl₂O₃、さらには、溶鋼の脱硫処理中に、取鍋のMgO-C組成の耐火物と、脱硫のために用いられるCaO-Al₂O₃-SiO₂系スラグとの反応で、溶鋼中に溶出したMgO、といった酸化物が連続铸造法あるいは造塊法などの铸造時に凝集・複合したまま凝固後の鋼中に残存したものを意味する。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、降伏強度862MPa以上の高強度を有しつつ、より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0.01MPa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）を示す油井用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

[0019] [図1]図1は、鋼管の降伏強度とSSC試験3本分の平均破断時間のグラフである。

[図2]図2は、SSC試験において破断時間平均が720時間超1500時間未満であった鋼管における長径が5 μ m以上の介在物のAl₂O₃、CaO、MgOの3元組成図の一例である。

[図3]図3は、SSC試験において破断時間平均が720時間以下であった鋼管における長径が5 μ m以上の介在物のAl₂O₃、CaO、MgOの3元組成図の一例である。

[図4]図4は、SSC試験において1500時間で3本試験中3本共破断しなかった鋼管における長径が5 μ m以上の介在物のAl₂O₃、CaO、MgOの3元組成図の一例である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0021] 本発明の油井用低合金高強度継目無鋼管は、質量%で、C：0.25～0.50%、Si：0.01～0.40%、Mn：0.3～1.5%、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：0.5～0.8%、Mo：0.5～1.3%、Nb：0.005～0.05%、B：0.0005～0.0040%、Ca：0.0010～0.0020%、Mg：0.001%以下、N：0.005%以下を含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなる組成を有し、組織は、組成比が下記（1）式および（2）式を満足する長径5 μ m以上のCaO、Al₂O₃、MgOを含む酸化物系の鋼中非金属介在物の個数が100mm²当り10個以下、組成比が下記（3）式および（4）式を満足する長径5 μ m以上のCaO、Al₂O₃、MgOを含む酸化物系の鋼中非金属介在物の個数が100mm²当り30個以下で

あり、降伏強度が862MPa以上である。また、上記組成に加えて、さらに、質量%で、V：0.02～0.3%、W：0.03～0.2%、Ta：0.03～0.3%のうちから選ばれた1種または2種以上を含有することができる。さらに、質量%で、Ti：0.003～0.10%、Zr：0.003～0.10%のうちから選ばれた1種または2種を含有することができる。

$$(CaO) / (Al_2O_3) \leq 0.25 \quad (1)$$

$$1.0 \leq (Al_2O_3) / (MgO) \leq 9.0 \quad (2)$$

$$(CaO) / (Al_2O_3) \geq 2.33 \quad (3)$$

$$(CaO) / (MgO) \geq 1.0 \quad (4)$$

ここで(CaO)、(Al₂O₃)、(MgO)はそれぞれ酸化物系の鋼中非金属介在物中の、CaO、Al₂O₃、MgOの質量%である。

[0022] 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。

[0023] C：0.25～0.50%

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る。本発明で目的とする降伏強度が862MPa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、0.50%を超えるCの含有は、高温焼戻しを実施してもなお硬さが低下せずに耐硫化物応力腐食割れ感受性を著しく阻害する。このためCは、0.25～0.50%とする。Cは、好ましくは0.26%以上であり、より好ましくは0.27%以上である。Cは、好ましくは0.40%以下であり、より好ましくは0.30%以下である。

[0024] Si：0.01～0.40%

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、0.40%を超えるSiの含有は、粗大な酸化物系介在物を形成し、SSCの

起点となる。このため、S i は、0.01～0.40%とする。S i は、好ましくは0.02%以上である。S i は、好ましくは0.15%以下であり、より好ましくは0.04%以下である。

[0025] Mn : 0.3～1.5%

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る。本発明では0.3%以上のMnの含有を必要とする。一方、1.5%を超えるMnの含有は、鋼の硬さを著しく上昇させ、高温焼戻しを実施してもなお硬さが低下せずに耐硫化物応力腐食割れ感受性を著しく阻害する。このためMnは、0.3～1.5%とする。Mnは、好ましくは0.90%以上であり、より好ましくは1.20%以上である。Mnは、好ましくは1.45%以下であり、より好ましくは1.40%以下である。

[0026] 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す。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。Pは、好ましくは0.009%以下であり、より好ましくは0.008%以下である。

[0027] 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。

[0028] O (酸素) : 0.0015%以下

O (酸素) は不可避的不純物として、Al、Si、Mg、Ca等の酸化物として鋼中に存在する。後述するように、SSC試験において、特に、(C

$\text{aO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 0.25$ 、かつ $1.0 \leq (\text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{MgO}) \leq 9.0$ を満たす組成比の、長径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の酸化物数が 100 mm^2 当り 10 個を超える場合、これらの酸化物が起点となって、試験片の表面から長時間で破断する SSC が発生する。また、SSC 試験において、 $(\text{CaO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 2.33$ 、かつ $(\text{CaO}) / (\text{MgO}) \geq 1.0$ を満たす組成比の、長径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の酸化物数が 100 mm^2 当り 30 個を超える場合、これらの酸化物が起点となって、試験片内部から短時間で破断する SSC が発生する。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。O（酸素）は、好ましくは 0.0012% 以下であり、より好ましくは 0.0010% 以下である。

[0029] Al : $0.015 \sim 0.080\%$

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、鋼中の清浄度が低下し、後述するように、SSC 試験において、特に、 $(\text{CaO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 0.25$ 、かつ $1.0 \leq (\text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{MgO}) \leq 9.0$ を満たす組成比の、長径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の酸化物数が 100 mm^2 当り 10 個を超える場合、これらの酸化物が起点となって、試験片の表面から長時間で破断する SSC が発生する。このため、Al は、その悪影響が許容できる $0.015 \sim 0.080\%$ とする。Al は、好ましくは 0.025% 以上であり、より好ましくは 0.050% 以上である。Al は、好ましくは 0.075% 以下であり、より好ましくは 0.070% 以下である。

[0030] Cu : $0.02 \sim 0.09\%$

Cu は、耐食性を向上させる作用を有する元素である。Cu を微量に含有した場合、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および成長が抑制されて、耐硫化物応力腐食割れ性が顕著に向上する。このため、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。Cuは、好ましくは0.07%以下であり、より好ましくは0.04%以下である。

[0031] Cr : 0.5～0.8%

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する。特に 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。本発明で目的とする862MPa以上の降伏強度の達成には、0.5%以上のCrの含有を必要とする。一方、0.8%を超えて多量に含有しても、上記効果が飽和するため、経済的に不利となる。このため、Crは、0.5～0.8%とする。Crは、好ましくは0.6%以上である。

[0032] Mo : 0.5～1.3%

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。特に、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する。このような効果を得るためには、0.5%以上のMoの含有を必要とする。一方、1.3%を超えて多量に含有しても、上記効果が飽和するため、経済的に不利となる。このため、Moは、0.5～1.3%とする。Moは、好ましくは0.85%以上であり、より好ましくは1.05%以上である。Moは、好ましくは1.28%以下であり、より好ましくは1.25%以下である。

[0033] Nb : 0.005～0.05%

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、0.05%を超えるNbの含有は、鋼の硬さを著しく上昇させ、高温焼戻しを実施してもなお硬さが低下せずに耐硫化物応力腐食割れ感受性を著しく阻害する。このこと

からNbは、0.005～0.05%とする。Nbは、好ましくは0.006%以上であり、より好ましくは0.007%以上である。Nbは、好ましくは0.030%以下であり、より好ましくは0.010%以下である。

[0034] B : 0.0005～0.0040%

Bは、微量の含有で焼入れ性向上に寄与する元素である。本発明では0.0005%以上のBの含有を必要とする。一方、0.0040%を超えてBを含有しても、上記効果が飽和するか、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0.0005～0.0040%とする。Bは、好ましくは0.0010%以上であり、より好ましくは0.0015%以上である。Bは、好ましくは0.0030%以下であり、より好ましくは0.0025%以下である。

[0035] Ca : 0.0010～0.0020%

Caは、鋼中の酸化物系介在物の形態制御のため、積極的に添加する。上述したように、SSC試験において、特に、 $(Al_2O_3)/(MgO)$ 比が1.0～9.0となる、 Al_2O_3 -MgO主体の複合酸化物数が100mm²当たり10個を超えて存在すると、これらの酸化物が起点となって、試験片の表面から長時間で破断するSSCが発生する。このような、 Al_2O_3 -MgO主体の複合酸化物生成抑制のため、本発明では0.0010%以上のCaの含有を必要とする。一方、SSC試験において、0.0020%を超えるCaの含有は、 $(CaO)/(Al_2O_3) \geq 2.33$ 、かつ $(CaO)/(MgO) \geq 1.0$ を満たす組成比の、長径5μm以上の酸化物数の増加を引き起こし、これらの酸化物が起点となって、試験片内部から短時間で破断するSSCが発生する。このため、Caは、0.0010～0.0020%とする。Caは、好ましくは0.0012%以上である。Caは、好ましくは0.0017%以下である。

[0036] Mg : 0.001%以下

Mgは、積極的に添加はしないが、低Sのために行われるレードルファー

ネス（L F）のような脱硫処理中に、取鍋のMgO - C組成の耐火物と、脱硫のために用いられるCaO - Al₂O₃ - SiO₂系スラグとの反応で、溶鋼中にMg成分として侵入する。上述したように、SSC試験において、特に、(Al₂O₃) / (MgO) 比が1.0～9.0となる、Al₂O₃ - MgO主体の複合酸化物数が100mm²当たり10個を超えて存在すると、これらの酸化物が起点となって、試験片の表面から長時間で破断するSSCが発生する。このため、Mgは、その悪影響が許容できる0.001%以下とする。Mgは、好ましくは0.0008%以下であり、より好ましくは0.0005%以下である。

[0037] N : 0.005%以下

Nは、鋼中不可避免の不純物であり、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望ましい。このため、Nは0.005%以下とする。Nは、好ましくは0.004%以下である。

[0038] 上記した成分以外の残部は、Feおよび不可避免の不純物である。

[0039] 本発明では、下記を目的として、上記の基本の組成に加えて、さらに、V : 0.02～0.3%、W : 0.03～0.2%、Ta : 0.03～0.3%のうちから選ばれた1種または2種以上を含有することができる。さらに、質量%で、Ti : 0.003～0.10%、Zr : 0.003～0.10%のうちから選ばれた1種または2種を含有することができる。

[0040] V : 0.02～0.3%

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、0.02%以上のVの含有とすることが好ましい。一方、0.3%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、SSCが発生するおそれがある。このため、Vを含有する場合には、Vは0.02～0.3%とすることが好ましい。

。Vは、より好ましくは0.03%以上である。さらに好ましくは0.04%以上である。Vは、より好ましくは0.09%以下である。さらに好ましくは0.06%以下である。

[0041] W : 0.03~0.2%

Wもまた、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、0.03%以上のWの含有とすることが好ましい。一方、0.2%を超えてWを含有すると、W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、SSCが発生するおそれがある。このため、Wを含有する場合には、Wは0.03~0.2%とすることが好ましい。Wは、より好ましくは0.07%以上であり、より好ましくは0.1%以下である。

[0042] Ta : 0.03~0.3%

Taもまた、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、0.03%以上のTaの含有とすることが好ましい。一方、0.3%を超えてTaを含有すると、Ta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、SSCが発生するおそれがある。このため、Taを含有する場合には、Taは0.03~0.3%とすることが好ましい。Taは、より好ましくは0.08%以上であり、より好ましくは0.2%以下である。

[0043] Ti : 0.003~0.10%

Tiは、窒化物を形成し、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。さらに、オーステナイト粒を細粒化することで、耐硫化水素割れ感受性が改善される。特に、後述する焼き入れ(Q)、焼き戻し(T)を2回ないし3回と繰り返すことなく、必要とするオーステナイト粒の細粒化を達成することができる。このような効果を得るためには、0.003%以上のTiの含有とすることが好ましい。一方、0.10%を超えてTiを含有すると、粗大化したTi系窒化物が硫化物応力腐食割れの起点となり、SSCが発生するおそれがある。この

ため、Tiを含有する場合には、Tiは0.003～0.10%とすることが好ましいTiは、より好ましくは0.005%以上である。さらに好ましくは0.008%以上である。Tiは、より好ましくは0.050%以下である。さらに好ましくは0.030%以下である。

[0044] Zr: 0.003～0.10%

Zrもまた、Tiと同様に窒化物を形成し、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を防止し、耐硫化水素割れ感受性を改善する。特に、Tiとの複合添加によってその効果は著しくなる。このような効果を得るためには、0.003%以上のZrの含有とすることが好ましい。一方、0.10%を超えてZrを含有すると、粗大化したZr系窒化物あるいはTi-Zr複合窒化物が硫化物応力腐食割れの起点となり、SSCが発生するおそれがある。このため、Zrを含有する場合には、Zrは0.003～0.10%とすることが好ましい。Zrは、より好ましくは0.005%以上であり、より好ましくは0.050%以下である。

[0045] 次に、本発明の鋼管の組織として、鋼中介在物の規定について説明する。

[0046] 組成比が下記(1)式および(2)式を満足する長径5 μ m以上のCaO、Al₂O₃、MgOを含む酸化物系の鋼中非金属介在物の個数が100mm²当たり10個以下

$$(CaO) / (Al_2O_3) \leq 0.25 \quad (1)$$

$$1.0 \leq (Al_2O_3) / (MgO) \leq 9.0 \quad (2)$$

ここで(CaO)、(Al₂O₃)、(MgO)はそれぞれ酸化物系の鋼中非金属介在物中の、CaO、Al₂O₃、MgOの質量%である。

[0047] 上述のように、0.01MPaの硫化水素ガスを飽和させた24℃の0.5質量%CH₃COOHとCH₃COONaとの混合水溶液で、そのpHが硫化水素ガスの飽和終了時点で3.5となるように調整した試験浴中で、試験応力を鋼管の実降伏強度の90%とし、1鋼管ごとに3本ずつSSC試験を実施した。SSC試験において、破断時間平均が720時間超であった鋼管における長径が5 μ m以上の介在物のAl₂O₃、CaO、MgOの3元組成

は、図2に示したように、 $(CaO) / (Al_2O_3)$ 比においては Al_2O_3 が占める割合が大きく、かつ $(Al_2O_3) / (MgO)$ 比においても Al_2O_3 が占める割合が大きいものが多数存在した。この範囲を定量的に示すのが(1)式と(2)式である。さらに、SSC試験において、全試験片が1500時間で破断していなかった鋼管の同介在物組成における $5\mu m$ 以上の介在物個数との比較により、その個数が、 $100mm^2$ 当り10個以下であれば1500時間で破断しないことがわかった。このため、(1)式および(2)式を満足する長径 $5\mu m$ 以上の CaO 、 Al_2O_3 、 MgO を含む酸化物系の鋼中非金属介在物の個数が $100mm^2$ 当り10個以下とする。好ましくは、5個以下である。なお、このような(1)式および(2)式を満足する長径 $5\mu m$ 以上の介在物が耐硫化物応力腐食割れ性に悪影響する理由として、これらの組成の介在物が試験片表面に露出した場合、まず、介在物自身が試験浴中で溶解し、その後ゆるやかに孔食が進行し、およそ720時間を超えた段階でその孔食部から侵入した水素量の蓄積がSSCを発生させるのに十分な水素量を超えた結果、破断が生じたと考えられる。

[0048] 組成比が下記(3)式および(4)式を満足する長径 $5\mu m$ 以上の CaO 、 Al_2O_3 、 MgO を含む酸化物系の鋼中非金属介在物の個数が $100mm^2$ 当り30個以下

$$(CaO) / (Al_2O_3) \geq 2.33 \quad (3)$$

$$(CaO) / (MgO) \geq 1.0 \quad (4)$$

ここで (CaO) 、 (Al_2O_3) 、 (MgO) はそれぞれ酸化物系の鋼中非金属介在物中の、 CaO 、 Al_2O_3 、 MgO の質量%である。

[0049] 上述のように、0.01MPaの硫化水素ガスを飽和させた24℃の0.5質量% CH_3COOH と CH_3COONa との混合水溶液で、そのpHが硫化水素ガスの飽和終了時点で3.5となるように調整した試験浴中で、試験応力を鋼管の実降伏強度の90%とし、1鋼管ごとに3本ずつSSC試験を実施した。このSSC試験において、破断時間平均が720時間以下であった鋼管の長径が $5\mu m$ 以上の介在物の Al_2O_3 、 CaO 、 MgO の3元組成

は、図3に示したように、 $(CaO) / (Al_2O_3)$ 比においては CaO が占める割合が大きく、かつ $(CaO) / (MgO)$ 比においても CaO が占める割合が大きいものが多数存在した。この範囲を定量的に示すのが(3)式と(4)式である。さらに、SSC試験において、全試験片が1500時間で破断していなかった鋼管の同介在物組成における $5\mu m$ 以上の介在物個数との比較により、その個数が、 $100mm^2$ 当り30個以下であれば1500時間で破断しないことがわかった。このため、(3)式および(4)式を満足する長径 $5\mu m$ 以上の CaO 、 Al_2O_3 、 MgO を含む酸化物系の鋼中非金属介在物の個数が $100mm^2$ 当り30個以下とする。好ましくは、20個以下である。このような(3)式および(4)式を満足する長径 $5\mu m$ 以上の介在物が耐硫化物応力腐食割れ性に悪影響する理由として、 $(CaO) / (Al_2O_3)$ 比においては CaO が占める割合が大きいほど介在物の溶鋼中での晶出温度が高くなり、その結果介在物サイズが非常に粗大化する。そして、SSC試験時にはこれら粗大な介在物と地鉄界面の隙間が起点となって、試験片内部から迅速にSSCが発生し、破断に至ると考えられる。

[0050] 次に、耐硫化物応力腐食割れ性（耐SSC性）に優れた油井用低合金高強度継目無鋼管の製造方法について、説明する。

[0051] 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。例えば、上記した組成を有する溶鋼を、転炉、電気炉、真空溶解炉等の通常公知の溶製方法で溶製し、連続鋳造法、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。

[0052] 特に、上述した2種類の介在物組成を有する長径 $5\mu m$ 以上の CaO 、 Al_2O_3 、 MgO を含む酸化物系の鋼中非金属介在物の個数を規定値以下とするために、転炉、電気炉、真空溶解炉等の通常公知の溶製方法で溶製した後、ただちに Al による脱酸処理を行うことが好ましい。さらに、溶鋼中の S （硫黄）を低減するためレードルファーネス（LF）などの脱硫処理を引き続き実施してから、脱ガス装置により溶鋼中の N 、 O （酸素）を低減し、その後 Ca 添加処理を実施し、最後に鋳造することが好ましい。さらに、脱

ガス処理終了後、C a 添加処理を実施する前の溶鋼中のC a 濃度が0.0004質量%以下となるよう、L F や脱ガス処理時に使用する合金原料中不純物C a 濃度を極力低減する管理を実施することが好ましい。

C a 添加処理を実施する前の溶鋼中のC a 濃度が0.0004質量%を超える場合、後述するC a 添加処理をする際の適正なC a 添加量[%C a*]で添加した場合にかえって溶鋼中C a 濃度が増加する結果、C a O 比が高く、かつ (C a O) / (M g O) 比が1.0以上となる、C a O - A l₂O₃ - M g O 複合酸化物数が増加する。その結果、S S C 試験において、これらの酸化物が起点となって、試験片内部から短時間で破断するS S C が発生する。脱ガス処理終了後、C a 添加処理をする際は、溶鋼中酸素[%T. O]値に応じて適正なC a 濃度 (C a 添加量の溶鋼重量に対する比、[%C a*]) となるよう添加することが好ましい。例えば、下記の(5)式に従い、脱ガス処理終了時に迅速に分析して得られた溶鋼中酸素[%T. O]値に応じて、適正C a 濃度[%C a*]を決めることができる。

$$0.63 \leq [\%C a*] / [\%T. O] \leq 0.91 \quad (5)$$

ここで、[%C a*]/[%T. O]が0.63未満の場合、C a 添加が不足する結果、鋼管のC a 値が本願の範囲内であってもC a O 比が低く、かつ (A l₂O₃) / (M g O) 比が1.0~9.0となる、A l₂O₃-M g O 主体の複合酸化物数が増加する。その結果、S S C 試験において、これらの酸化物が起点となって、試験片の表面から長時間で破断するS S C が発生する。一方、[%C a*]/[%T. O]が0.91を超える場合、C a O 比が高く、かつ (C a O) / (M g O) 比が1.0以上となる、C a O - A l₂O₃ - M g O 複合酸化物数が増加する。その結果、S S C 試験において、これらの酸化物が起点となって、試験片内部から短時間で破断するS S C が発生する。

[0053] 得られた鋼管素材は、熱間成形により継目無鋼管に成形される。熱間成形方法は通常公知の方法で行うことができる。例えば、熱間成形方法として、鋼管素材を加熱し、ピアサー穿孔の後、マンドレルミル圧延、あるいはプラグミル圧延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。ここでは、鋼管素材の加熱温度は、 $1150 \sim 1280^{\circ}\text{C}$ の範囲とすることが好ましい。加熱温度が 1150°C 未満では、加熱時の鋼管素材の変形抵抗が大きくピアサー穿孔不良となる。一方、加熱温度が 1280°C を超えでは、ミクロ組織の粗大化が著しく、後述する焼入れ時の細粒化が困難となる。加熱温度は、好ましくは 1150°C 以上であり、好ましくは 1280°C 以下である。加熱温度は、より好ましくは 1200°C 以上である。

また、圧延終了温度は、 $750 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ の範囲とすることが好ましい。圧延終了温度が 750°C 未満では、縮径圧延時の荷重負荷が大きく成形不良となる。一方、圧延終了温度が 1100°C を超えでは、圧延再結晶による細粒化が不十分で、後述する焼入れ時の細粒化が困難となる。圧延終了温度は、好ましくは 900°C 以上であり、好ましくは 1080°C 以下である。

なお、本発明では、細粒化の観点から、熱間圧延後に直接焼入れ（DQ）を実施することが好ましい。

[0054] 継目無鋼管成形後、本発明で目標とする降伏強度 862MPa 以上を達成するために、鋼管の焼入れ（Q）、鋼管の焼戻し（T）を実施する。このときの焼入れ温度は細粒化の観点から 930°C 以下とすることが好ましい。一方、焼入れ温度が 860°C 未満の場合は、MoあるいはV、W、Taといった2次析出強化元素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 $860 \sim 930^{\circ}\text{C}$ 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°C 未満だとMoあるいはV、W、Taの炭化物の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°C 以上とすることが好ましい。特に最終の焼戻し温度は、好ましくは 620°C 以上であり、より好ましくは 640°C 以上である。さらに、細粒化による耐硫化水素割れ感受性の改善のため、少なくとも2回以上、焼入れ（Q）および焼戻し（T）を繰り返すことが好ましい。TiやZrが無添加の場合、3回以上繰り返すことが好ましい。

なお、熱間圧延後にDQを適用できない場合は、TiとZrの複合添加を行うか、あるいは少なくとも3回以上、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。

実施例

[0055] 以下、実施例に基づいてさらに本発明を詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されない。

[0056] [実施例1]

表1に示す組成の鋼を転炉法で溶製し、ただちにAl脱酸を行った後、LF-脱ガス処理の順で2次精錬を行い、引き続きCa添加処理を行って、最後に連続鋳造を実施し、鋼管素材を作製した。ここで、一部を除いてAl脱酸、LFおよび脱ガス処理時に使用する合金原料にはCa不純物を含まない高純度なものを使用した。そして、脱ガス処理後に溶鋼サンプルを採取し、溶鋼中Ca分析を行った。分析結果は表2-1および表2-2に示す。また、上述のCa添加処理に当り、溶鋼中酸素[%T.O]分析値とCa添加量の溶鋼重量に対する比である[%Ca*]について、[%Ca*]/[%T.O]値を算出し、表2-1および表2-2に記載した。

[0057] 連続鋳造については、鋳片断面形状が円形である丸ビレット連鋳と、同形状が矩形であるブルーム連鋳の2種類について行った。さらにブルーム連鋳鋳片についてはおよそ1200℃の加熱保持後、鋼片圧延を行い丸ビレットに成形した。なお、表2-1および表2-2には、丸ビレット連鋳を「直鋳ビレット」と記載し、鋼片圧延を行い丸ビレットに成形したものを「鋼片圧延ビレット」と記載した。次に、これらの丸ビレット素材を用い、表2-1および表2-2に示すビレット加熱温度、圧延終了温度で継目無鋼管の熱間圧延を実施した。次に、これらの継目無鋼管について、表2-1および表2-2に記載した焼入れ(Q)温度、焼戻し(T)温度にて熱処理を行った。なお、一部の継目無鋼管については直接焼入れ(DQ)を実施し、それ以外の継目無鋼管については空冷後に熱処理を行った。

[0058] 最終焼戻し終了段階で、管端の周方向の任意の1箇所の肉厚中央より15

mm×15mmの検鏡面の介在物調査サンプル、引張試験片、SSC試験片をそれぞれ採取した。特にSSC試験片については各3本ずつ採取した。そして、以下の方法で評価した。

[0059] 介在物調査サンプルは、鏡面研磨実施後、走査型電子顕微鏡（SEM）にて10mm×10mmの領域について介在物のSEM観察、およびSEMに付随する特性X線分析装置にて介在物の化学組成を分析し、その質量%を算出した。そして（1）式と（2）式、および（3）式と（4）式の組成比を満足する長径5μm以上の介在物個数をそれぞれ数え、表2-1および表2-2に記載した。

[0060] 次に、採取した引張試験片を用いて、JIS Z2241の引張試験を行い、降伏強度を測定した。試験で得られた鋼管の降伏強度を表2-1および表2-2に示す。ここでは、降伏強度が862MPa以上を合格とした。

[0061] さらに、採取したSSC試験片を用いて、NACE TM0177 method Aにもとづいて、SSC試験を行った。試験浴としては0.1気圧（=0.01MPa）の硫化水素ガスを飽和させた24℃の0.5質量%CH₃COOHとCH₃COONaとの混合水溶液を用いた。なお、試験浴のpHは、それぞれの硫化水素ガスの飽和終了時点で3.5となるように調整した。また、SSC試験における試験応力は、それぞれの鋼管の実降伏強度の90%とした。試験時間は1500時間としたが、1500時間経過時点で未破断であったものは、破断するか、3000時間に到達するまで試験を継続した。試験で得られた各3本のSSC試験片の破断時間を、それぞれ表2-1および表2-2に示す。ここでは、SSC試験については、3本の試験片が3本とも破断時間が1500時間以上であるものを合格とした。

[0062]

[表1]

鋼No.	化学組成(質量%)																区分	
	C	Si	Mn	P	S	O	Al	Cu	Cr	Mo	Nb	B	Ca	Mg	N	V*	W*	Ta*
A	0.30	0.04	1.39	0.008	0.0009	0.0009	0.061	0.03	0.62	1.23	0.009	0.0017	0.0016	0.0004	0.0037	—	—	—
B	0.29	0.03	1.38	0.009	0.0010	0.0010	0.066	0.02	0.61	1.21	0.011	0.0014	0.0022	0.0005	0.0042	—	—	—
C	0.31	0.04	1.41	0.009	0.0008	0.0012	0.062	0.04	0.61	1.22	0.012	0.0018	0.0019	0.0003	0.0039	—	—	—
D	0.32	0.02	1.44	0.008	0.0010	0.0011	0.063	0.03	0.59	1.19	0.008	0.0016	0.0012	0.0008	0.0033	—	—	—
E	0.29	0.03	1.37	0.009	0.0009	0.0013	0.068	0.03	0.66	1.18	0.011	0.0021	0.0005	0.0007	0.0035	—	—	—
F	0.27	0.03	1.21	0.009	0.0009	0.0009	0.058	0.02	0.79	1.07	0.007	0.0023	0.0015	0.0003	0.0031	—	—	—
G	0.28	0.04	1.33	0.007	0.0010	0.0007	0.068	0.04	0.70	1.12	0.008	0.0019	0.0013	0.0004	0.0029	—	—	—
H	0.26	0.02	0.35	0.009	0.0007	0.0014	0.049	0.07	0.52	1.28	0.048	0.0011	0.0011	0.0008	0.0037	0.04	—	—
I	0.35	0.03	0.61	0.007	0.0005	0.0011	0.016	0.08	0.80	1.09	0.033	0.0038	0.0010	0.0002	0.0045	—	0.09	—
J	0.25	0.31	0.93	0.010	0.0009	0.0013	0.078	0.09	0.79	0.95	0.028	0.0021	0.0012	0.0007	0.0033	—	—	0.13
K	0.30	0.02	1.36	0.008	0.0007	0.0009	0.067	0.03	0.68	1.22	0.008	0.0019	0.0016	0.0003	0.0024	—	0.07	0.09
L	0.47	0.02	1.49	0.009	0.0006	0.0012	0.022	0.07	0.51	0.66	0.006	0.0025	0.0012	0.0006	0.0042	0.06	0.11	—
M	0.28	0.03	1.21	0.008	0.0007	0.0009	0.055	0.04	0.77	1.08	0.009	0.0021	0.0015	0.0004	0.0037	0.03	—	0.08
N	0.57	0.03	1.36	0.008	0.0009	0.0014	0.049	0.05	0.59	1.22	0.011	0.0022	0.0017	0.0008	0.0027	—	—	—
O	0.22	0.02	1.44	0.009	0.0008	0.0011	0.055	0.08	0.60	1.18	0.010	0.0015	0.0013	0.0006	0.0031	—	—	—
P	0.27	0.02	1.56	0.010	0.0009	0.0012	0.062	0.07	0.60	1.20	0.010	0.0018	0.0014	0.0007	0.0030	—	—	—
Q	0.31	0.04	0.18	0.010	0.0009	0.0014	0.053	0.07	0.58	1.19	0.008	0.0016	0.0015	0.0008	0.0029	—	—	—
R	0.30	0.03	1.37	0.015	0.0007	0.0013	0.059	0.04	0.61	1.21	0.012	0.0019	0.0014	0.0005	0.0032	—	—	—
S	0.28	0.02	1.40	0.007	0.0021	0.0013	0.048	0.06	0.63	1.21	0.010	0.0014	0.0018	0.0006	0.0033	—	—	—
T	0.27	0.03	1.38	0.008	0.0009	0.0019	0.056	0.08	0.59	1.18	0.010	0.0020	0.0013	0.0008	0.0031	—	—	—
U	0.29	0.04	1.39	0.009	0.0010	0.0010	0.084	0.04	0.58	1.22	0.009	0.0021	0.0017	0.0007	0.0027	—	—	—
V	0.34	0.02	1.41	0.010	0.0010	0.0011	0.052	0.09	0.39	1.19	0.008	0.0018	0.0016	0.0005	0.0032	—	—	—
W	0.33	0.03	1.37	0.010	0.0009	0.0012	0.058	0.06	0.60	0.28	0.011	0.0019	0.0019	0.0006	0.0033	—	—	—
X	0.26	0.03	1.35	0.009	0.0008	0.0009	0.050	0.04	0.61	1.20	0.063	0.0017	0.0018	0.0003	0.0028	—	—	—
Y	0.34	0.04	1.41	0.010	0.0008	0.0010	0.057	0.05	0.58	1.19	0.007	0.0002	0.0014	0.0008	0.0030	—	—	—
Z	0.29	0.26	1.41	0.010	0.0010	0.0009	0.060	0.08	0.61	1.22	0.009	0.0016	0.0015	0.0026	0.0034	—	—	—
AA	0.30	0.04	1.38	0.009	0.0007	0.0013	0.055	0.07	0.57	1.21	0.010	0.0018	0.0017	0.0009	0.0061	—	—	—

※1: 下線部が本発明範囲外

※2: *は選択元素

[0063] [表2-1]

鋼管No.	型鋼中Ca添加条件	ビレット成形 直鋸ビレット/ 銅片圧延ビレット	管厚 (mm)	外径 (mm)	銅管圧延条件			銅管熱処理条件					(1)Y2式組成満足 ≧5μm ² 在物価数 (個/100mm ²)	(3)4式組成満足 ≧5μm ² 在物価数 (個/100mm ²)	降伏 強度 (MPa)	0.01MPa H ₂ S飽和 pH3.5液中 SSC試験破断時間(N=3) (hr)	備考		
					ビレット加熱 (°C)	圧延終了温度 (°C)	圧延後 冷却	Q1温度 (°C)	T1温度 (°C)	Q2温度 (°C)	T2温度 (°C)	O3温度 (°C)						T3温度 (°C)	
1-1	A	0.0003	0.71	15.2	197	1274	977	DQ	895	611	889	608	884	644	4	11	899	3000	発明例
																	3000		
1-2	B	0.0004	1.65	15.2	197	1275	698	DQ	897	604	888	609	885	649	0	41	898	244	
																	297		
1-3	C	0.0022	1.04	15.2	197	1269	973	DQ	898	607	887	608	886	647	1	33	901	333	比較例
																	279		
																	315		
1-4	D	0.0002	0.49	15.2	197	1271	971	DQ	897	608	888	609	884	646	12	7	897	1291	比較例
																	1413		
1-5	E	0.0003	0.17	15.2	197	1273	975	DQ	895	610	886	611	883	648	26	4	900	2477	
																	773		
1-6	F	0.0001	0.73	17.8	357	1267	987	DQ	891	603	872	656	-	-	3	8	865	942	発明例
																	1241		
																	3000		
1-7	G	0.0002	0.68	23.5	159	1266	991	DQ	893	601	894	604	881	652	2	9	877	3000	発明例
																	3000		
1-8	H	0.0003	0.79	27.8	269	1233	996	空冷	954	601	887	602	876	668	8	10	959	2663	
																	2817		
1-9	I	0.0002	0.82	27.8	269	1241	998	DQ	903	611	869	664	-	-	9	11	922	3000	発明例
																	2798		
																	3000		
1-10	J	0.0001	0.78	35.9	277	1224	1011	DQ	894	603	884	603	881	662	6	9	946	2614	発明例
																	2887		
1-11	K	0.0002	0.72	17.8	357	1277	974	DQ	894	612	879	601	884	656	2	6	953	3000	
																	3000		
1-12	L	0.0001	0.86	35.9	277	1219	1008	空冷	957	604	891	621	887	659	9	8	934	3000	発明例
																	2468		
1-13	M	0.0003	0.77	35.9	277	1222	1009	DQ	886	612	872	608	874	653	3	7	912	2824	
																	2935		
1-14	N	0.0002	0.85	15.2	197	1270	976	DQ	894	612	893	609	885	696	4	9	983	3000	比較例
																	73		
																	112		
																	186		

※1: 下線が本発明範囲外
 ※2: (1)式: (CaO)/(Al₂O₃) ≤ 0.25 (2)式: 1.0 ≤ (Al₂O₃)/(MgO) ≤ 9.0 (3)式: (CaO)/(Al₂O₃) ≥ 2.33 (4)式: (CaO)/(MgO) ≥ 1.0
 ここで(CaO)、(Al₂O₃)、(MgO)はそれぞれ酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムの質量%である。

[0064]

[表2-2]

鋼管No.	鋼No.	鋼中Ca添加条件 RH後溶鋼中%Ca [Ca]/[T.O] (質量%)	ピレット成形 直鑄ピレット/ 銅片圧延ピレット 直鑄ピレット	管厚 (mm)	外径 (mm)	鋼管圧延条件					鋼管熱処理条件				(1)(2)式組成満足 ≧5 μ m ² 介在物個数 (個/100mm ²)	(3)(4)式組成満足 ≧5 μ m ² 介在物個数 (個/100mm ²)	降伏 強度 (MPa)	0.01MPa H ₂ S飽和 pH5.5液中 SSC試験破断時間(N=3) (hr)	備考
						ピレット加熱 (°C)	圧延終了温度 (°C)	圧延後 冷却	Q1温度 (°C)	T1温度 (°C)	Q2温度 (°C)	T2温度 (°C)	G3温度 (°C)	T3温度 (°C)					
1-15	Q	0.0002	0.82	15.2	197	1269	974	DQ	899	804	898	608	899	554	3	8	814	3000	比較例
1-16	P	0.0004	0.79	15.2	197	1266	975	DQ	891	619	894	617	883	897	0	13	971	156 192 233	比較例
1-17	Q	0.0002	0.73	15.2	197	1268	975	DQ	902	606	899	605	891	588	2	8	839	3000	比較例
1-18	R	0.0003	0.82	15.2	197	1271	973	DQ	895	609	898	611	886	648	4	12	901	223 281	比較例
1-19	S	0.0003	0.64	15.2	197	1271	976	DQ	894	610	893	609	884	649	8	7	897	241 259 283	比較例
1-20	T	0.0002	0.56	15.2	197	1270	971	DQ	893	607	896	608	887	647	14	36	902	287 336	比較例
1-21	U	0.0001	0.39	15.2	197	1269	972	DQ	896	603	891	612	883	646	11	3	898	819 1053 1941	比較例
1-22	V	0.0002	0.80	15.2	197	1267	974	DQ	899	601	898	604	893	607	5	10	922	3000	比較例
1-23	W	0.0001	0.78	15.2	197	1268	975	DQ	901	602	902	603	892	612	4	8	841	2774 3000 3000	比較例
1-24	X	0.0003	0.75	15.2	197	1272	974	DQ	883	612	886	608	887	615	5	7	965	1396 1412 1784	比較例
1-25	Y	0.0002	0.74	15.2	197	1271	976	DQ	903	604	901	601	892	599	2	10	811	1612 1987	比較例
1-26	Z	0.0003	0.60	15.2	197	1269	977	DQ	885	609	886	606	882	646	33	4	896	989 1007 1194	比較例
1-27	AA	0.0001	0.77	15.2	197	1273	973	DQ	902	603	899	604	887	602	4	7	804	2689 2862	比較例
																		2977	

※1: 下線が本発明範囲外
 ※2: (1)式: $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 0.25$ (2)式: $1.0 \leq (\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{MgO}) \leq 9.0$ (3)式: $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 2.33$ (4)式: $(\text{CaO})/(\text{MgO}) \geq 1.0$
 ここで(CaO)、(Al₂O₃)、(MgO)はそれぞれ酸化物質の鋼中非金属成分中の、CaO、Al₂O₃、MgOの質量%である。

[0065] 化学組成、(1)式と(2)式を満たす組成の長径5 μ m以上の介在物個

数、および（３）式と（４）式を満たす組成の長径 $5\mu\text{m}$ 以上の介在物個数の全てが、本発明範囲であった発明例（鋼管No. 1-1および鋼管No. 1-6～1-13）は、いずれも降伏強度が 862MPa 以上であり、３本実施したSSC試験の破断時間が３本とも 1500 時間以上であった。

[0066] 一方、化学組成のC_aが本発明範囲を上回った比較例（鋼管No. 1-2）、および、脱ガス処理後の溶鋼中C_a濃度が高く、かつC_a添加時の $[\%C_a^*]/[\%T.O]$ 値が 0.91 を超えていた結果、（３）式と（４）式を満たす組成比の長径 $5\mu\text{m}$ 以上の介在物個数が本発明範囲外であった比較例（鋼管No. 1-3）は、SSC試験３本中２本以上が 1500 時間以内に破断した。

[0067] また、C_a添加時の $[\%C_a^*]/[\%T.O]$ 値が 0.63 を下回った結果、（１）式と（２）式を満たす組成比の長径 $5\mu\text{m}$ 以上の介在物個数が本発明範囲外であった比較例（鋼管No. 1-4）、および、C_aが本発明範囲を下回り、かつC_a添加時の $[\%C_a^*]/[\%T.O]$ 値が 0.63 を下回った結果、（１）式と（２）式を満たす組成比の長径 $5\mu\text{m}$ 以上の介在物個数が本発明範囲外であった比較例（鋼管No. 1-5）は、SSC試験３本中２本以上が 1500 時間以内に破断した。

[0068] 化学組成のC、Mn、Nbが本発明範囲を上回った比較例（鋼管No. 1-14、1-16、1-24）は、高温焼き戻しを実施してもなお強度が高かったため、SSC試験３本中２本以上が 1500 時間以内に破断した。

[0069] 逆に、化学組成のC、Mn、Cr、Mo、Bが本発明範囲を下回った比較例（鋼管No. 1-15、1-17、1-22、1-23、1-25）は、目標とする降伏強度を達成しなかった。

[0070] 化学組成のP、Sが本発明範囲を上回った比較例（鋼管No. 1-18、1-19）は、SSC試験３本共が 1500 時間以内に破断した。

[0071] 化学組成のO（酸素）が本発明範囲を上回り、かつ、（１）式と（２）式を満たす組成比の長径 $5\mu\text{m}$ 以上の介在物個数、および（３）式と（４）式を満たす組成比の長径 $5\mu\text{m}$ 以上の介在物個数が本発明範囲外であった比較

例（鋼管 N o. 1 - 2 0）は、S S C 試験 3 本共 1 5 0 0 時間以内に破断した。

[0072] 化学組成の A l が本発明範囲を上回った比較例（鋼管 N o. 1 - 2 1）は、（１）式と（２）式を満たす組成比の長径 5 μ m 以上の介在物個数も本発明範囲外となり、S S C 試験 3 本中 2 本以上が 1 5 0 0 時間以内に破断した。

[0073] 化学組成の M g が本発明範囲を上回り、かつ、（１）式と（２）式を満たす組成の長径 5 μ m 以上の介在物個数が本発明範囲外であった比較例（鋼管 N o. 1 - 2 6）は、S S C 試験 3 本共 1 5 0 0 時間以内に破断した。

[0074] 化学組成の N が本発明範囲を上回った比較例（鋼管 N o. 1 - 2 7）は、余剰 N が B と結合し B N を形成したことで固溶 B が不足となり、焼き入れ性が低下したため、目標とする降伏強度を達成しなかった。

[0075] [実施例 2]

表 3 に示す組成の鋼を転炉法で溶製し、ただちに A l 脱酸を行った後、L F-脱ガス処理の順で 2 次精錬を行い、引き続き C a 添加処理を行って、最後に連続鋳造を実施し、鋼管素材を作製した。ここで、一部を除いて A l 脱酸、L F、および脱ガス処理時に使用する合金原料には C a 不純物を含まない高純度なものを使用した。そして、脱ガス処理後に溶鋼サンプルを採取し、溶鋼中 C a 分析を行った。分析結果は表 4 - 1 および表 4 - 2 に示す。また、上述の C a 添加処理に当り、溶鋼中酸素[% T. O]分析値と C a 添加量の溶鋼重量に対する比である[% C a*]について、[% C a*]/[% T. O]値を算出し、表 4 - 1 および表 4 - 2 に記載した。

[0076] 連続鋳造については、鋳片断面形状が円形である丸ビレット連鋳で行った。次に、これらの丸ビレット素材を用い、表 4 - 1 および表 4 - 2 に示すビレット加熱温度、圧延終了温度で継目無鋼管の熱間圧延を実施した。次に、これらの継目無鋼管について、表 4 - 1 および表 4 - 2 に記載した焼入れ（Q）温度、焼戻し（T）温度にて熱処理を行った。なお、一部の継目無鋼管については直接焼入れ（D Q）を実施し、それ以外の継目無鋼管については

空冷後に熱処理を行った。

[0077] 最終焼戻し終了段階で、管端の周方向の任意の1箇所の肉厚中央より15 mm×15 mmの検鏡面の介在物調査サンプル、引張試験片、SSC試験片をそれぞれ採取した。特にSSC試験片については各3本ずつ採取した。そして、以下の方法で評価した。

[0078] 介在物調査サンプルは、鏡面研磨実施後、走査型電子顕微鏡（SEM）にて10 mm×10 mmの領域について介在物のSEM観察、およびSEMに付随する特性X線分析装置にて介在物の化学組成を分析し、その質量%を算出した。そして（1）式と（2）式、および（3）式と（4）式の組成比を満足する長径5 μm以上の介在物個数をそれぞれ数え、表4-1および表4-2に記載した。

[0079] 次に、採取した引張試験片を用いて、JIS Z2241の引張試験を行い、降伏強度を測定した。試験で得られた鋼管の降伏強度を表4-1および表4-2に示す。ここでは、降伏強度が862 MPa以上を合格とした。

[0080] さらに、採取したSSC試験片を用いて、NACE TM0177 method Aにもとづいて、SSC試験を行った。試験浴としては0.1気圧（=0.01 MPa）の硫化水素ガスを飽和させた24℃の0.5質量% CH₃COOHとCH₃COONaとの混合水溶液を用いた。なお、試験浴のpHは、それぞれの硫化水素ガスの飽和終了時点で3.5となるように調整した。また、SSC試験における試験応力は、それぞれの鋼管の実降伏強度の90%とした。試験時間は1500時間としたが、1500時間経過時点で未破断であったものは、破断するか、3000時間に到達するまで試験を継続した。試験で得られた各3本のSSC試験片の破断時間を、それぞれ表4-1および表4-2に示す。ここでは、SSC試験については、3本の試験片が3本とも破断時間が1500時間以上であるものを合格とした。なお、3000時間に到達しても破断しなかったものは3000と記載した。

[0081]

[表3]

銅No.	化学組成(質量%)																			区分	
	C	Si	Mn	P	S	O	Al	Cu	Cr	Mo	Nb	B	Ca	Mg	N	V*	W*	Ta*	Ti*	Zr*	
AB	0.29	0.03	1.38	0.007	0.0010	0.0009	0.059	0.02	0.63	1.24	0.008	0.0022	0.0013	0.0003	0.0026	-	-	-	0.008	-	
AC	0.27	0.04	1.22	0.008	0.0009	0.0008	0.068	0.03	0.74	1.12	0.006	0.0016	0.0014	0.0002	0.0034	-	-	-	-	0.011	
AD	0.28	0.02	1.29	0.005	0.0008	0.0010	0.061	0.02	0.78	1.06	0.009	0.0019	0.0015	0.0004	0.0039	-	-	-	0.012	0.022	
AE	0.29	0.04	1.31	0.006	0.0010	0.0007	0.055	0.04	0.66	1.23	0.007	0.0024	0.0013	0.0005	0.0029	0.05	-	-	0.021	-	
AF	0.30	0.02	1.32	0.007	0.0007	0.0010	0.056	0.03	0.67	1.22	0.008	0.0021	0.0014	0.0004	0.0033	-	0.09	-	0.019	-	
AG	0.27	0.02	1.21	0.008	0.0010	0.0006	0.057	0.04	0.78	1.07	0.007	0.0015	0.0012	0.0004	0.0037	0.04	0.07	0.19	0.033	-	
AH	0.29	0.03	1.29	0.008	0.0006	0.0007	0.066	0.03	0.64	1.20	0.008	0.0018	0.0013	0.0003	0.0024	-	-	0.11	-	0.041	
AI	0.28	0.03	1.23	0.007	0.0009	0.0008	0.052	0.02	0.75	1.05	0.009	0.0023	0.0012	0.0005	0.0034	0.06	0.08	-	-	0.035	
AJ	0.27	0.02	1.26	0.006	0.0006	0.0010	0.062	0.03	0.77	1.06	0.009	0.0019	0.0014	0.0003	0.0038	-	0.10	0.09	0.016	0.009	
AK	0.28	0.15	1.31	0.007	0.0009	0.0009	0.066	0.04	0.69	1.11	0.008	0.0025	0.0013	0.0005	0.0023	-	-	-	-	-	
AL	0.29	0.02	1.39	0.008	0.0010	0.0010	0.052	0.03	0.64	1.22	0.009	0.0020	0.0014	0.0003	0.0036	-	-	-	0.004	-	
AM	0.27	0.04	1.39	0.008	0.0010	0.0010	0.072	0.03	0.72	1.14	0.007	0.0023	0.0012	0.0004	0.0025	-	-	-	-	-	
AN	0.28	0.03	1.35	0.007	0.0009	0.0008	0.054	0.02	0.68	1.23	0.009	0.0017	0.0013	0.0005	0.0035	-	-	-	0.061	-	
AO	0.28	0.03	1.32	0.008	0.0009	0.0009	0.063	0.04	0.71	1.13	0.009	0.0030	0.0013	0.0003	0.0026	-	-	-	-	-	
AP	0.29	0.04	1.37	0.008	0.0008	0.0010	0.053	0.02	0.65	1.22	0.007	0.0016	0.0012	0.0005	0.0027	-	-	-	0.007	-	
AQ	0.29	0.03	1.36	0.007	0.0009	0.0008	0.058	0.03	0.64	1.21	0.010	0.0019	0.0013	0.0004	0.0031	-	-	-	0.044	-	
AR	0.27	0.03	1.22	0.007	0.0008	0.0008	0.052	0.03	0.61	1.24	0.010	0.0017	0.0014	0.0005	0.0033	0.09	-	-	-	-	

※1: 下線部が本発明範囲外

※2: *は選択元素

[0082]

[表4-1]

鋼管No.	鋼No.	製鋼中C ₂ 添加条件		管厚	外径	鋼管圧延条件				鋼管熱処理条件					降伏強度 (MPa)	0.01MPa H ₂ S飽和 pH3.5液中 SSC試験破断時間 (hr)	備考
		鋼No. RH後溶鋼中%Ca (質量%)	[%C*]/[%T-O]	管厚 (mm)	外径 (mm)	ビレット加熱 (°C)	圧延終了温度 (°C)	圧延後冷却	Q1温度 (°C)	T1温度 (°C)	Q2温度 (°C)	T2温度 (°C)	O3温度 (°C)	T3温度 (°C)			
2-1	AB	0.0004	0.74	15.2	197	1268	966	DQ	907	614	879	643	-	-	901	3000	発明例
																3000	
																3000	
2-2	AC	0.0004	0.83	15.2	197	1267	974	DQ	901	608	881	655	-	-	873	3000	発明例
																3000	
																3000	
2-3	AD	0.0003	0.89	15.2	197	1263	982	空冷	903	611	878	649	-	-	884	3000	発明例
																3000	
																2883	
2-4	AE	0.0004	0.68	23.5	159	1266	989	DQ	884	607	877	653	-	-	913	3000	発明例
																3000	
																3000	
2-5	AF	0.0002	0.79	23.5	159	1266	992	DQ	897	604	880	656	-	-	904	3000	発明例
																3000	
																3000	
2-6	AG	0.0003	0.67	35.9	277	1234	1012	DQ	881	612	872	654	-	-	912	3000	発明例
																3000	
																3000	
2-7	AH	0.0004	0.71	23.5	159	1264	988	DQ	896	605	881	651	-	-	909	3000	発明例
																3000	
																3000	
2-8	AI	0.0003	0.69	35.9	277	1228	1004	DQ	884	606	873	649	-	-	898	3000	発明例
																3000	
																3000	
2-9	AJ	0.0002	0.81	35.9	277	1231	1008	DQ	885	661	-	-	-	-	923	3000	発明例
																2947	
																2813	
2-10	AK	0.0004	0.72	23.5	159	1259	988	DQ	889	602	888	602	878	649	881	1984	発明例
																2446	
																3000	
2-11	AL	0.0004	0.70	15.2	197	1265	959	DQ	902	606	883	644	-	-	899	2633	発明例
																2836	
																3000	
2-12	AM	0.0003	0.68	23.5	159	1262	989	DQ	890	605	891	601	882	655	879	2714	発明例
																3000	

※1: 下線が本発明範囲外

※2: (1)式: $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3) \leq 0.25$ (2)式: $1.0 \leq (\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{MgO}) \leq 9.0$ (3)式: $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 2.33$ (4)式: $(\text{CaO})/(\text{MgO}) \geq 1.0$ ここで(CaO)、(Al₂O₃)、(MgO)はそれぞれ酸化物系の鋼中非金属夹杂物中のCaO、Al₂O₃、MgOの質量%である。

[0083] [表4-2]

銅管No.	銅No.	製銅中Ca添加条件		ビレット成形 直铸ビレット/ 銅片圧延ビレット 直铸ビレット	管厚 (mm)	外径 (mm)	銅管圧延条件				銅管熱処理条件					(1)(2)式組成満足 ≥5μm ² 在物個数 (個/100mm ²)	(3)(4)式組成満足 ≥5μm ² 在物個数 (個/100mm ²)	降伏 強度 (MPa)	0.01MPa H ₂ S飽和 pH3.5液中 SSC試験破断時間(N=3) (hr)	備考
		RH後溶銅中%Ca (質量%)	[Cu ₂ S]/ [NiO]				ビレット加熱 (°C)	圧延終了温度 (°C)	圧延後 冷却	Q1温度 (°C)	T1温度 (°C)	Q2温度 (°C)	T2温度 (°C)	Q3温度 (°C)	T3温度 (°C)					
2-13	AN	0.0004	0.69	直铸ビレット	15.2	197	1261	944	DQ	903	603	888	646	-	2	6	903	2052 2413 2752	発明例	
2-14	AO	0.0002	0.71	直铸ビレット	23.5	159	1263	997	DQ	895	604	889	601	878	650	5	882	2238 3000 3000	発明例	
2-15	AP	0.0003	0.73	直铸ビレット	15.2	197	1264	946	DQ	901	602	893	647	-	4	3	898	2597 3000 3000	発明例	
2-16	AQ	0.0003	0.68	直铸ビレット	15.2	197	1265	947	DQ	902	601	889	641	-	2	5	902	1983 2647 2891	発明例	
2-17	AR	0.0004	0.72	直铸ビレット	27.8	269	1231	999	DQ	891	602	890	600	877	664	7	948	2518 2731 2794	発明例	

※1: 下線が本発明範囲外れ
※2: (1)式: (CaO)/(Al₂O₃) ≤ 0.25 (2)式: 1.0 ≤ (Al₂O₃)/(MgO) ≤ 9.0 (3)式: (CaO)/(Al₂O₃) ≥ 2.33 (4)式: (CaO)/(MgO) ≥ 1.0
ここで(CaO)、(Al₂O₃)、(MgO)はそれぞれ酸化物系の銅中非金属成分中の、CaO、Al₂O₃、MgOの質量%である。

[0084] 化学組成、(1)式と(2)式を満たす組成の長径 $5\mu\text{m}$ 以上の介在物個数、および(3)式と(4)式を満たす組成の長径 $5\mu\text{m}$ 以上の介在物個数の全てが、本発明範囲であった発明例(鋼管No. 2-1~2-17)は、いずれも降伏強度が 862MPa 以上であり、3本実施したSSC試験の破断時間が3本とも1500時間以上であった。

請求の範囲

[請求項1]

質量%で、

C : 0.25 ~ 0.50 %、

Si : 0.01 ~ 0.40 %、

Mn : 0.3 ~ 1.5 %、

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 : 0.5 ~ 0.8 %、

Mo : 0.5 ~ 1.3 %、

Nb : 0.005 ~ 0.05 %、

B : 0.0005 ~ 0.0040 %、

Ca : 0.0010 ~ 0.0020 %、

Mg : 0.001 %以下、

N : 0.005 %以下

を含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなる組成を有し、

組織は、

組成比が下記（１）式および（２）式を満足する長径5 μ m以上のCaO、Al₂O₃、MgOを含む酸化物系の鋼中非金属介在物の個数が100mm²当たり10個以下、

組成比が下記（３）式および（４）式を満足する長径5 μ m以上のCaO、Al₂O₃、MgOを含む酸化物系の鋼中非金属介在物の個数が100mm²当たり30個以下であり、

降伏強度が862MPa以上である油井用低合金高強度継目無鋼管。

$$(CaO) / (Al_2O_3) \leq 0.25 \quad (1)$$

$$1.0 \leq (Al_2O_3) / (MgO) \leq 9.0 \quad (2)$$

$$(\text{CaO}) / (\text{Al}_2\text{O}_3) \geq 2.33 \quad (3)$$

$$(\text{CaO}) / (\text{MgO}) \geq 1.0 \quad (4)$$

ここで (CaO)、(Al₂O₃)、(MgO) はそれぞれ酸化物系の鋼中非金属介在物中の、CaO、Al₂O₃、MgOの質量%である。

[請求項2] 前記組成に加えてさらに、質量%で、

V : 0.02 ~ 0.3 %、

W : 0.03 ~ 0.2 %、

Ta : 0.03 ~ 0.3 %

のうちから選ばれた1種または2種以上を含有する

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、

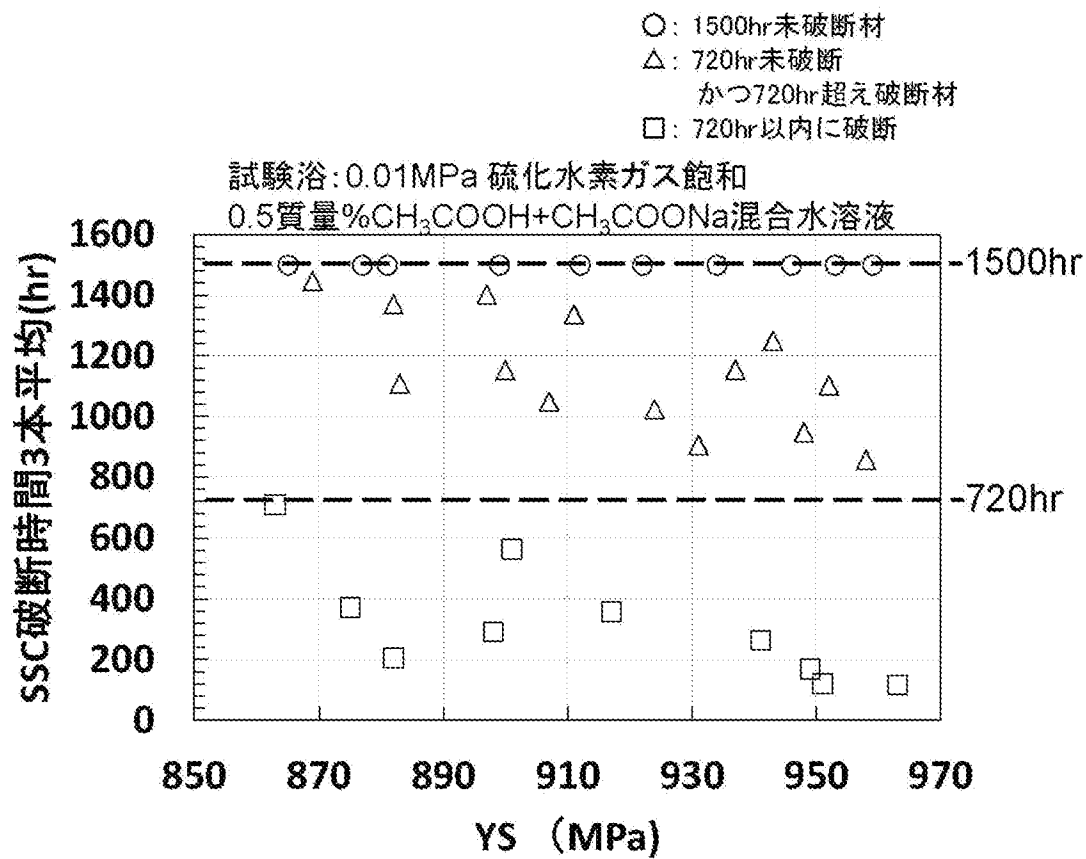
Ti : 0.003 ~ 0.10 %、

Zr : 0.003 ~ 0.10 %

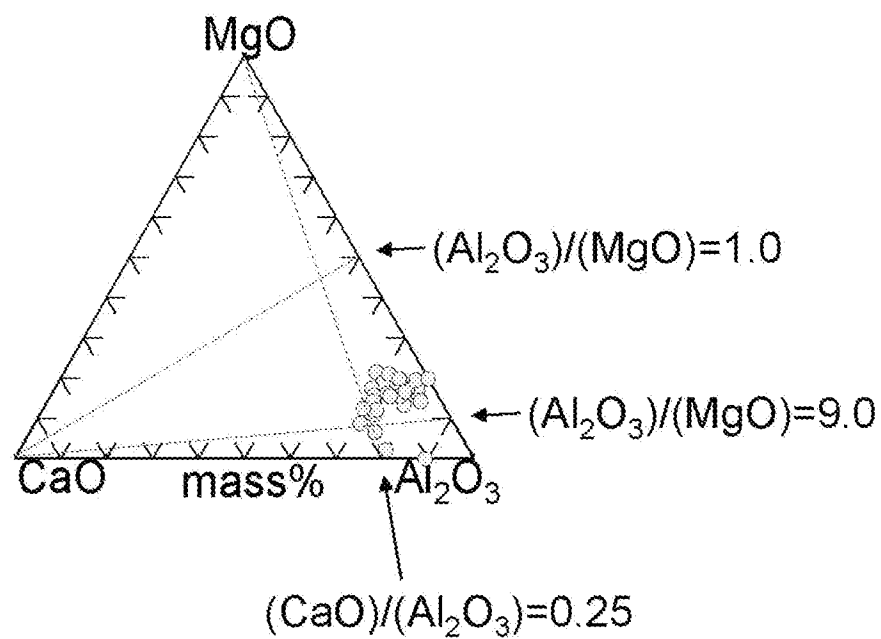
のうちから選ばれた1種または2種を含有する

請求項1または請求項2に記載の油井用低合金高強度継目無鋼管。

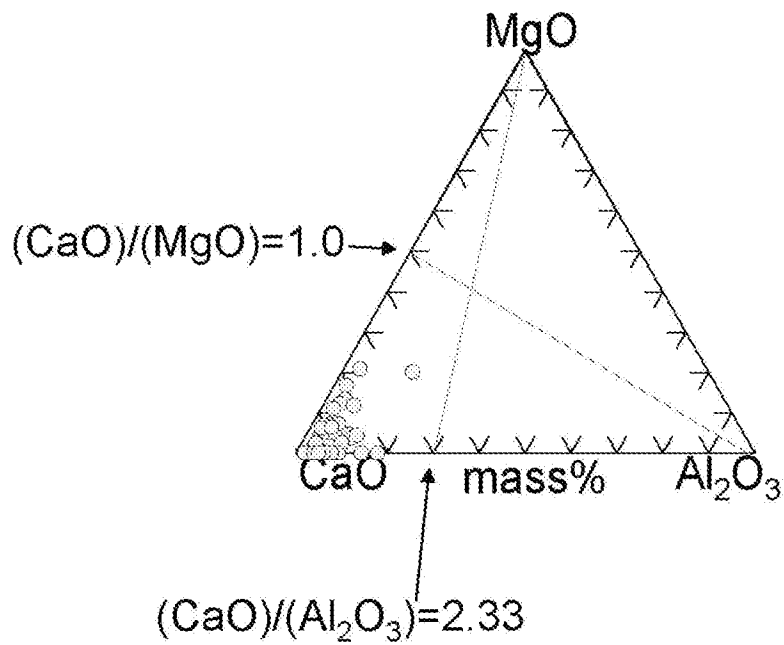
[図1]



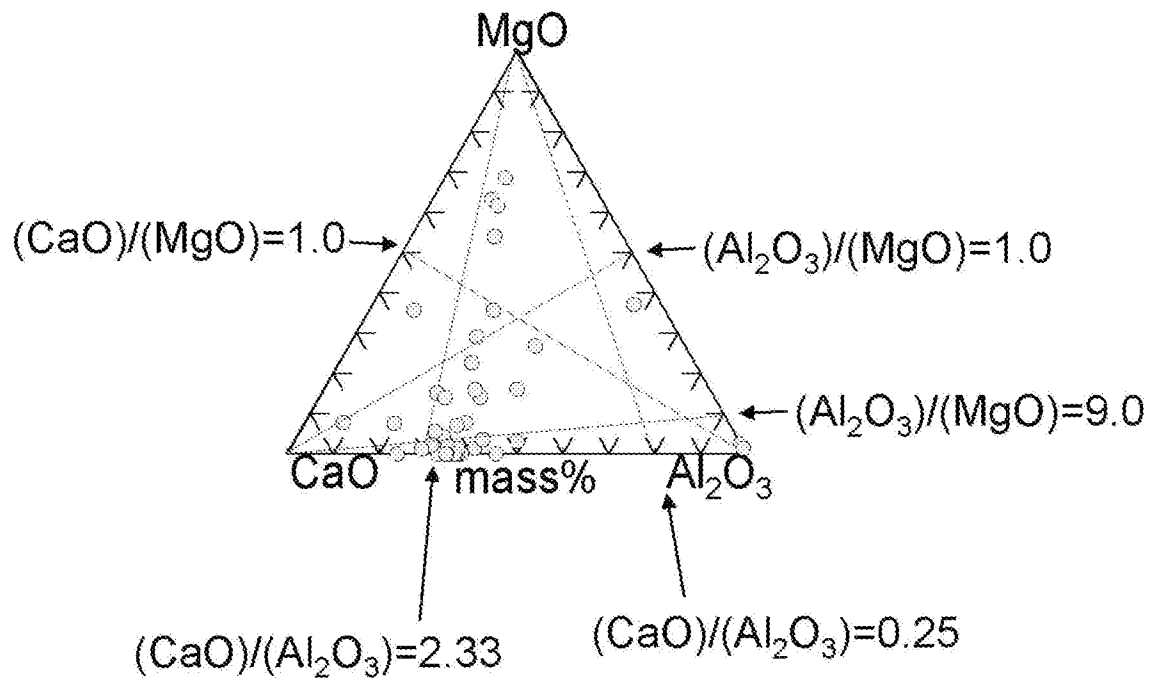
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/044836

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C22C38/00 (2006.01) i, C21D8/10 (2006.01) i, C22C38/32 (2006.01) i,
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)

Int.Cl. C22C38/00-38/60, C21D8/10, C21C7/06

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/155140 A1 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) 15 December 2011 & US 2013/0084205 A1 & EP 2581463 A1 & CN 102985575 A	1-3
A	JP 2016-094649 A (JFE STEEL CORPORATION) 26 May 2016 (Family: none)	1-3
P, A	WO 2018/043570 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 08 March 2018 (Family: none)	1-3
P, A	WO 2018/066689 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 12 April 2018 (Family: none)	1-3

☐ 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
19 February 2019 (19.02.2019)

Date of mailing of the international search report
26 February 2019 (26.02.2019)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, C21D8/10(2006.01)i, C22C38/32(2006.01)i, 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（IPC））

Int.Cl. C22C38/00-38/60, C21D8/10, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2011/155140 A1（住友金属工業株式会社）2011.12.15, & US 2013/0084205 A1 & EP 2581463 A1 & CN 102985575 A	1-3
A	JP 2016-094649 A（JFEスチール株式会社）2016.05.26,（ファミリーなし）	1-3
P, A	WO 2018/043570 A1（新日鐵住金株式会社）2018.03.08,（ファミリーなし）	1-3

☑ 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

19.02.2019

国際調査報告の発送日

26.02.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

河野 一夫

4 K

9833

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	W0 2018/066689 A1 (新日鐵住金株式会社) 2018. 04. 12, (ファミリーなし)	1 - 3