

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7207557号  
(P7207557)

(45)発行日 令和5年1月18日(2023.1.18)

(24)登録日 令和5年1月10日(2023.1.10)

(51)国際特許分類	F I
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00 3 0 2 Z
C 2 1 D 9/08 (2006.01)	C 2 1 D 9/08 E
C 2 1 D 8/10 (2006.01)	C 2 1 D 8/10 C
C 2 2 C 38/52 (2006.01)	C 2 2 C 38/52
C 2 2 C 38/60 (2006.01)	C 2 2 C 38/60

請求項の数 4 (全13頁)

(21)出願番号	特願2021-544278(P2021-544278)	(73)特許権者	000001258 J F E スチール株式会社 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号
(86)(22)出願日	令和3年3月25日(2021.3.25)	(74)代理人	100184859 弁理士 磯村 哲朗
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/012700	(74)代理人	100123386 弁理士 熊坂 晃
(87)国際公開番号	WO2021/235087	(74)代理人	100196667 弁理士 坂井 哲也
(87)国際公開日	令和3年11月25日(2021.11.25)	(74)代理人	100130834 弁理士 森 和弘
審査請求日	令和3年7月28日(2021.7.28)	(72)発明者	遠藤 まみ 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2020-86402(P2020-86402)	(72)発明者	江口 健一郎
(32)優先日	令和2年5月18日(2020.5.18)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 油井管用ステンレス継目無鋼管およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量%で、

- C : 0 . 1 0 % 以下、
- S i : 0 . 5 % 以下、
- M n : 0 . 0 5 ~ 0 . 5 0 %、
- P : 0 . 0 3 0 % 以下、
- S : 0 . 0 0 5 % 以下、
- O : 0 . 0 0 4 0 % 以下、
- N i : 3 . 0 ~ 8 . 0 %、
- C r : 1 0 . 0 ~ 1 4 . 0 %、
- M o : 0 . 5 ~ 2 . 8 %、
- A l : 0 . 1 % 以下、
- V : 0 . 0 0 5 ~ 0 . 2 %、
- N : 0 . 1 0 % 以下、
- C u : 0 . 0 1 ~ 1 . 0 %、
- C o : 0 . 0 1 ~ 1 . 0 %、
- C a : 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 0 0 3 0 % を含有し、残部が F e および不可避免的不純物からなる成分組成と、
- C a 酸化物である C a O と A l 酸化物である A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> を含む酸化物系の鋼中非金属介在

物であって、組成比が下記(1)式を満足し、かつ、長径が5 $\mu$ m以上である前記鋼中非金属介在物の個数が100mm<sup>2</sup>当り20個以下である組織を有し、降伏応力が655MPa以上である、油井管用ステンレス継目無鋼管。

$$(CaO) / (Al_2O_3) \leq 4.0 \quad \dots (1)$$

ただし、(1)式中の(CaO)、(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は、それぞれ上記鋼中非金属介在物中のCaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の質量%である。

【請求項2】

前記成分組成が、さらに、質量%で、

Nb : 0.50%以下、

W : 1.0%以下、

Ta : 0.1%以下、

Zr : 0.20%以下のうちから選ばれた1種または2種以上を含有する、請求項1に記載の油井管用ステンレス継目無鋼管。

【請求項3】

前記成分組成が、さらに、質量%で、

REM : 0.010%以下、

Mg : 0.010%以下、

B : 0.010%以下、

Sb : 0.20%以下、

Sn : 0.20%以下のうちから選ばれた1種または2種以上を含有する、請求項1または2に記載の油井管用ステンレス継目無鋼管。

【請求項4】

請求項1～3のいずれかに記載の油井管用ステンレス継目無鋼管の製造方法であって、

前記成分組成を有する鋼管素材を造管し鋼管としたのち、該鋼管をAc<sub>3</sub>変態点以上に加熱し、続いて100以下の冷却停止温度まで冷却する焼入れ処理と、ついでAc<sub>1</sub>変態点以下の温度で焼き戻しをする焼戻処理とを施す、油井管用ステンレス継目無鋼管の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、原油あるいは天然ガスの油井、ガス井(以下、単に油井と称する)に使用される油井管用ステンレス継目無鋼管およびその製造方法に関するものであり、とくに、降伏応力YSが655MPa以上で、硫化水素(H<sub>2</sub>S)を含む環境における耐硫化物応力腐食割れ性(耐SSC性)に優れた油井管用ステンレス継目無鋼管およびその製造方法に関する。

【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、炭酸ガス、塩素イオンや硫化水素を含む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管用鋼管には、高強度で、かつ優れた耐食性を兼ね備えることが要求される。

【0003】

従来、炭酸ガス、塩素イオン等を含む環境の油田、ガス田では、採掘に使用する油井管として13%Crマルテンサイト系ステンレス鋼管が多く使用されている。最近では、硫化水素を含む極めて厳しい腐食環境での油田等の開発が世界規模で行われているため、耐SSC性を備える油井管の要求が高まりつつある。

【0004】

特許文献1には、質量%で、0.015%以下の極低C量、および0.03%以上のTiを含有する成分系の13%Cr系マルテンサイト系ステンレス鋼管が記載されており、当該鋼管は、降伏応力95ksi級の高強度と、HRCで27未満という低硬さを兼備し

10

20

30

40

50

、優れた耐SSC性を有することが記載されている。

【0005】

特許文献2には、 $T_i/C$ が、引張応力から降伏応力を差し引いた値と相関関係を有するとの理由から $6.0 < T_i/C < 10.1$ を満たすマルテンサイト系ステンレス鋼が記載されている。特許文献2に記載された技術によって、引張応力から降伏応力を引いた値が $20.7 \text{ MPa}$ 以上であり、かつ、耐SSC性を低下させる硬度のばらつきが抑えられた鋼が得られるとしている。

【0006】

また、特許文献3には、質量%で、 $C: 0.15 \sim 0.35\%$ 、 $Si: 0.1 \sim 1.5\%$ 、 $Mn: 0.1 \sim 2.5\%$ 、 $P: 0.025\%$ 以下、 $S: 0.004\%$ 以下、 $sol. Al: 0.001 \sim 0.1\%$ 、 $Ca: 0.0005 \sim 0.005\%$ を含有し、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記載されている。

10

【0007】

特許文献4には、鋼中のMo量を $Mo = 2.3 - 0.89Si + 32.2C$ で規定し、かつ、金属組織が、主として焼戻しマルテンサイト、焼き戻し時に析出した炭化物および焼き戻し時に微細析出したラーベス相や 相等の金属間化合物から構成されるマルテンサイト系ステンレス鋼が記載されている。特許文献4に記載された技術により、前記鋼の $0.2\%$ 耐力が $860 \text{ MPa}$ 以上の高強度となり、優れた耐炭酸ガス腐食性および耐硫化物応力腐食割れ性を有することができるとされている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】特開2010-242163号公報

国際公開2008/023702号

特開2002-60893号公報

国際公開2004/057050号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

近年の油田やガス田は、 $CO_2$ 、 $Cl^-$ 、 $H_2S$ を含む厳しい腐食環境で開発されている。更に、油田やガス田の経年変化による $H_2S$ 濃度の増加が懸念されており、使用される油井用鋼管には、優れた耐硫化物応力腐食割れ性が要求されるようになっている。

30

【0010】

特許文献1では、 $5\% NaCl$ 水溶液( $H_2S: 0.10 \text{ bar}$ )を $pH 3.5$ に調整した雰囲気下において、 $655 \text{ MPa}$ の応力を負荷するという条件で耐硫化物応力腐食割れ性が保持できるとされている。特許文献2では、 $20\% NaCl$ 水溶液( $H_2S: 0.03 \text{ bar}$ 、 $CO_2 \text{ bal.}$ )を $pH: 4.5$ に調整した雰囲気下で、特許文献3では、 $5\% NaCl$ 水溶液( $H_2S: 1 \text{ bar}$ )中において、最小降伏応力の $85\%$ の応力を付加した条件で、鋼が耐硫化物応力腐食割れ性を有するとされている。また、特許文献4では、 $25\% NaCl$ 水溶液( $H_2S: 0.03 \text{ bar}$ 、 $CO_2 \text{ bal.}$ )を $pH: 4.0$ に調整した雰囲気下において、耐硫化物応力腐食割れ性を有するとされている。しかしながら、特許文献1~4では、上記以外の雰囲気下での耐硫化物応力腐食割れ性は検討されておらず、昨今のより厳しい腐食環境に耐え得る、耐硫化物応力腐食割れ性を具備するとは言い難い。

40

【0011】

本発明は、 $655 \text{ MPa}$  ( $95 \text{ ksi}$ )以上の降伏応力を有し、かつ、優れた耐硫化物応力腐食割れ性を有する油井管用ステンレス継目無鋼管およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

50

なお、ここでいう「優れた耐硫化物応力腐食割れ性」とは、0.1 barの $H_2S$  ( $CO_2$  bal.)を飽和させた25質量%  $NaCl$  + 0.5質量%  $CH_3COOH$ 水溶液に $CH_3COONa$ を加えてpH 4.0とした試験液(25 )に試験片を浸漬させ、浸漬時間を720時間として、降伏応力の90%を負荷応力として付加して試験を行い、試験後の試験片に割れが発生しない場合をいうものとする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、上記した目的を達成するために、13%Cr系ステンレス鋼管を基本組成として、 $CO_2$ 、 $Cl^-$ 、更に $H_2S$ を含む腐食環境下における耐硫化物応力腐食割れ性(耐SSC性)への影響因子について鋭意検討した。その結果、各成分を所定の含有量の範囲で含有し、かつ、SSCの起点となる介在物を規制することで、所望の強度を有しかつ $CO_2$ 、 $Cl^-$ 、更に $H_2S$ を含む腐食雰囲気下で、かつ降伏応力近傍の応力が負荷される環境下において、優れた耐SSC性を有する油井管用ステンレス継目無鋼管とすることができることを見出した。

10

【0014】

本発明は、上記した知見に基づき、更に検討を加えて完成させたものである。すなわち、本発明の要旨は次のとおりである。

【0015】

[1] 質量%で、

C : 0.10%以下、  
Si : 0.5%以下、  
Mn : 0.05 ~ 0.50%、  
P : 0.030%以下、  
S : 0.005%以下、  
O : 0.0040%以下、  
Ni : 3.0 ~ 8.0%、  
Cr : 10.0 ~ 14.0%、  
Mo : 0.5 ~ 2.8%、  
Al : 0.1%以下、  
V : 0.005 ~ 0.2%、  
N : 0.10%以下、  
Cu : 0.01 ~ 1.0%、  
Co : 0.01 ~ 1.0%、  
Ca : 0.0005 ~ 0.0030%を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなる成分組成と、

20

Ca酸化物であるCaOとAl酸化物である $Al_2O_3$ を含む酸化物系の鋼中非金属介在物であって、組成比が下記(1)式を満足し、かつ、長径が5 $\mu m$ 以上である前記鋼中非金属介在物の個数が100 $mm^2$ 当り20個以下である組織を有し、降伏応力が655MPa以上である、油井管用ステンレス継目無鋼管。

$(CaO) / (Al_2O_3) \leq 4.0 \dots (1)$

30

40

ただし、(1)式中の(CaO)、( $Al_2O_3$ )は、それぞれ上記鋼中非金属介在物中のCaO、 $Al_2O_3$ の質量%である。

[2] 前記成分組成が、さらに、質量%で、

Ti : 0.50%以下、  
Nb : 0.50%以下、  
W : 1.0%以下、  
Ta : 0.1%以下、  
Zr : 0.20%以下のうちから選ばれた1種または2種以上を含有する、[1]に記載の油井管用ステンレス継目無鋼管。

[3] 前記成分組成が、さらに、質量%で、

50

REM : 0 . 0 1 0 % 以下、

Mg : 0 . 0 1 0 % 以下、

B : 0 . 0 1 0 % 以下、

Sb : 0 . 2 0 % 以下、

Sn : 0 . 2 0 % 以下のうちから選ばれた 1 種または 2 種以上を含有する、 [ 1 ] または [ 2 ] に記載の油井管用ステンレス継目無鋼管。

[ 4 ] 前記 [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれかに記載の油井管用ステンレス継目無鋼管の製造方法であって、

前記成分組成を有する鋼管素材を造管し鋼管としたのち、該鋼管を  $A_{c3}$  変態点以上に加熱し、続いて 100 以下の冷却停止温度まで冷却する焼入れ処理と、ついで  $A_{c1}$  変態点以下の温度で焼き戻しをする焼戻処理とを施す、油井管用ステンレス継目無鋼管の製造方法。

10

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、 $CO_2$ 、 $Cl^-$ 、更に  $H_2S$  を含む腐食環境下において、優れた耐硫化物応力腐食割れ性 (耐SSC性) を有し、かつ降伏応力 (YS) : 655 MPa (95 ksi) 以上の高強度を有する油井管用ステンレス継目無鋼管を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0017】

まず、本発明の油井管用ステンレス継目無鋼管 (以下、単に「本発明の鋼管」ともいう) の成分組成の限定理由について説明する。以下、とくに断らない限り、質量% は単に% と記す。

20

【0018】

C : 0 . 1 0 % 以下

C は、ステンレス鋼の強度に関係する重要な元素であり、強度向上に有効であるが、0 . 1 0 % を超える含有量では、硬度が高くなりすぎるため、硫化物応力腐食割れ感受性が増大する。よって、C 含有量は 0 . 1 0 % 以下に限定した。C 含有量は、好ましくは 0 . 0 8 % 以下である。一方、所望の強度を確保するために 0 . 0 0 3 % 以上 C を含有することが望ましい。

【0019】

30

Si : 0 . 5 % 以下

Si は、脱酸剤として作用するため、0 . 0 5 % 以上含有することが望ましい。一方で、0 . 5 % を超える Si の含有は、耐炭酸ガス腐食性および熱間加工性を低下させる。よって、Si 含有量は 0 . 5 % 以下に限定した。所望の強度をより安定して確保する点からは、Si 含有量は、より好ましくは 0 . 1 0 % 以上である。また、Si 含有量は、好ましくは 0 . 3 0 % 以下である。

【0020】

Mn : 0 . 0 5 ~ 0 . 5 0 %

Mn は、強度を向上させる元素であり、所望の強度を得るためには 0 . 0 5 % 以上の Mn の含有を必要とする。一方、0 . 5 0 % を超えて Mn を含有しても、その効果が飽和し、かえってコストの高騰を招く。よって、Mn 含有量は 0 . 0 5 ~ 0 . 5 0 % に限定した。Mn 含有量は、好ましくは 0 . 4 0 % 以下である。

40

【0021】

P : 0 . 0 3 0 % 以下

P は、耐炭酸ガス腐食性、耐孔食性、耐硫化物応力腐食割れ性をともに低下させる元素であり、本発明ではできるだけ低減させることが望ましい。しかしながら、極端な低減は製造コストを高騰させる。よって、特性の極端な低下を招かない範囲で、かつ工業的に安価に実施可能な範囲として、P 含有量は 0 . 0 3 0 % 以下に限定した。なお、P 含有量は、好ましくは 0 . 0 2 0 % 以下である。P 含有量の下限は、特に限定されないが、過度の脱 P は製造コストの増加を招くため、P 含有量の下限は 0 . 0 1 0 % 程度とすることが好

50

ましい。

【0022】

S : 0.005%以下

Sは、熱間加工性を著しく低下させる元素であるため、できるだけ低減させることが望ましい。0.005%以下に低減することで、通常工程でのパイプ製造が可能となるため、本発明におけるS含有量は0.005%以下に限定した。なお、S含有量は、好ましくは0.002%以下である。S含有量の下限は、特に限定されないが、過度の脱Sは製造コストの増加を招くため、S含有量の下限は0.001%程度とすることが好ましい。

【0023】

O : 0.0040%以下

Oは、不可避的不純物として、AlやCa等の酸化物として鋼中に存在する。これらの粗大酸化物が多数存在すると、孔食の起点となり、耐硫化物応力腐食割れ性が悪化する。このため、O含有量は、その悪影響が許容できる0.0040%以下に限定した。なお、O含有量は、好ましくは0.0025%以下である。O含有量の下限は、特に限定されないが、過度の脱Oは製造コストの増加を招くため、O含有量の下限は0.0005%程度とすることが好ましい。

【0024】

Ni : 3.0 ~ 8.0%

Niは、保護被膜を強固にして耐食性を向上させ、さらに鋼の強度を増加させる元素である。このような効果を得るためには、3.0%以上のNiの含有を必要とする。一方、Ni含有量が8.0%を超えると、マルテンサイト相の安定性が低下して、強度が低下する。よって、Ni含有量は3.0 ~ 8.0%に限定した。Ni含有量は、好ましくは3.5%以上である。また、Ni含有量は、好ましくは7.5%以下である。

【0025】

Cr : 10.0 ~ 14.0%

Crは、保護被膜を形成して耐食性を向上させる元素であり、10.0%以上のCrの含有で油井管用として必要な耐食性を確保できる。一方、Cr含有量が14.0%を超えるとフェライトの生成が容易となるため、マルテンサイト相の安定確保ができなくなる。よって、Cr含有量は10.0 ~ 14.0%に限定した。なお、Cr含有量は、好ましくは11.0%以上である。また、Cr含有量は、好ましくは13.5%以下である。

【0026】

Mo : 0.5 ~ 2.8%

Moは、Cl<sup>-</sup>による孔食に対する抵抗性を向上させる元素であり、厳しい腐食環境に必要な耐食性を得るためには、0.5%以上のMoの含有が必要である。一方、Moは高価な元素であるため、2.8%を超えるMoの含有は製造コストの高騰を招く。よって、Mo含有量は0.5 ~ 2.8%に限定した。なお、Mo含有量は、好ましくは1.0%以上である。また、Mo含有量は、好ましくは2.5%以下である。

【0027】

Al : 0.1%以下

Alは、脱酸剤として作用するため、このような効果を得るためには、Alを0.01%以上含有することが好ましい。しかしながら、0.1%を超えるAlの含有は、韌性に悪影響を及ぼすため、本発明におけるAl含有量は0.1%以下に限定した。なお、Al含有量は、好ましくは0.01%以上である。また、Al含有量は、好ましくは0.05%以下である。

【0028】

V : 0.005 ~ 0.2%

Vは、析出強化によって鋼の強度を向上させ、更に耐硫化物応力腐食割れ性も向上させるため、0.005%以上の含有が必要である。一方、0.2%を超えるVの含有は、韌性が低下するため、本発明におけるV含有量は0.005 ~ 0.2%に限定した。V含有量は、好ましくは0.008%以上である。また、V含有量は、好ましくは0.1%以下

10

20

30

40

50

である。

【0029】

N：0.10%以下

Nは、耐孔食性を向上させると共に、鋼中に固溶し強度を増加させる作用を有する。しかしながら、Nの含有量が0.10%を超えると、種々の窒化物系介在物が多く生成し、耐孔食性が低下する。よって、N含有量は0.10%以下に限定した。なお、N含有量は、好ましくは0.070%以下である。下限については特に限定されるものではないが、過度の脱Nは製造コストの増加を招くので、N含有量の下限は0.0030%程度とすることが好ましい。

【0030】

Cu：0.01～1.0%

Cuは、保護被膜を強固にして耐硫化物応力腐食割れ性を向上させるため、0.01%以上含有させる。しかしながら、1.0%を超えるCuの含有は、CuSが析出して熱間加工性を低下させる。よって、Cu含有量は0.01～1.0%に限定した。Cu含有量は、好ましくは0.03%以上である。また、Cu含有量は、好ましくは0.6%以下である。

【0031】

Co：0.01～1.0%

Coは、Ms点を上昇させ変態を促進することで、硬さを低減すると共に、耐孔食性を向上させる元素である。このような効果を得るためには、0.01%以上のCoの含有を必要とする。一方、過剰なCoの含有は韌性を低下させる場合があり、更に材料コストを高騰させる。よって、Co含有量は0.01～1.0%に限定した。なお、Co含有量は、好ましくは0.60%以下である。

【0032】

Ca：0.0005～0.0030%

Caは、連続鋳造時のノズル詰まり防止に有効であり、このような効果を得るためには、0.0005%以上のCaの含有が必要である。一方、0.0030%を超えるCaの含有は、粗大な酸化物を形成し、耐硫化物応力腐食割れ性を低下させる。よって、Ca含有量は0.0005～0.0030%に限定した。なお、Ca含有量は、好ましくは0.0020%以下である。

【0033】

本発明の鋼管は、上記成分を含有し、残部がFeおよび不可避的不純物からなる組成を有することが好ましい。

【0034】

また、本発明の鋼管は、上記成分組成に加えて、さらに下記のA群、B群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。

(A群) Ti：0.50%以下、Nb：0.50%以下、W：1.0%以下、Ta：0.1%以下、Zr：0.20%以下のうちから選ばれた1種または2種以上

(B群) REM：0.010%以下、Mg：0.010%以下、B：0.010%以下、Sb：0.20%以下、Sn：0.20%以下のうちから選ばれた1種または2種以上

【0035】

Ti：0.50%以下、Nb：0.50%以下、W：1.0%以下、Ta：0.1%以下、Zr：0.20%以下のうちから選ばれた1種または2種以上

TiおよびNbは、炭化物を形成することで、固溶炭素を減少させて、硬度を低減できる。一方、Tiの過剰な含有では、TiNが生成することで、耐硫化物応力腐食割れ性が悪化する。よって、Tiを含有する場合には、Ti含有量を0.50%以下とする。Tiを含有する場合、Ti含有量は、0.001%以上が好ましく、0.010%以上がより好ましい。また、Nbの過剰な含有は、韌性を低下させる場合がある。よって、Nbを含有する場合には、Nb含有量を0.50%以下とする。Nbを含有する場合、Nb含有量は0.002%以上が好ましい。Wは、耐孔食性を向上させる元素であるが、過剰な含有

10

20

30

40

50

は韌性を低下させる場合があり、更に材料コストを高騰させる。よって、Wを含有する場合には、W含有量を1.0%以下とする。Wを含有する場合、W含有量は0.050%以上が好ましい。Taは、強度を増加させる元素であり、耐硫化物応力割れ性を改善する効果も有する。また、TaはNbと同様の効果をもたらす元素であり、Nbの一部をTaに置き換えることができる。一方、0.1%を超えてTaを含有すると、韌性が低下する。このため、Taを含有する場合には、Ta含有量は0.1%以下とする。Taを含有する場合、Ta含有量は0.01%以上が好ましい。Zrは、強度増加に寄与する元素であり、必要に応じて含有できるが、0.20%を超えてZrを含有しても、効果は飽和する。このため、Zrを含有する場合には、Zr含有量は0.20%以下とする。Zrを含有する場合、Zr含有量は0.01%以上が好ましい。

10

## 【0036】

REM: 0.010%以下、Mg: 0.010%以下、B: 0.010%以下、Sb: 0.20%以下、Sn: 0.20%以下のうちから選ばれた1種または2種以上

REM (Rare Earth Metals: 希土類金属)、Mg、Bは、いずれも介在物の形態制御を介し、耐食性を向上させる元素である。このような効果を得るためには、REM、Mg、Bをそれぞれ、REM: 0.0005%以上、Mg: 0.0005%以上、B: 0.0005%以上含有することが好ましい。一方、REM、Mg、Bをそれぞれ、REM: 0.010%、Mg: 0.010%、B: 0.010%を超えて含有すると、韌性および耐炭酸ガス腐食性を低下させる。よって、REM、Mg、Bを含有する場合には、REM、Mg、Bの含有量をそれぞれ、REM: 0.010%以下、Mg: 0.010%以下、B: 0.010%以下に限定した。Sbは、耐食性改善に寄与する元素であり、必要に応じて含有できるが、0.20%を超えてSbを含有しても、効果が飽和し、含有量に見合う効果が期待できなくなり、経済的に不利となる。このため、Sbを含有する場合には、Sb含有量は0.20%以下とする。Sbを含有する場合、Sb含有量は0.01%以上が好ましい。Snは、耐食性改善に寄与する元素であり、必要に応じて含有できるが、0.20%を超えてSnを含有しても、効果が飽和し、含有量に見合う効果が期待できなくなり、経済的に不利となる。このため、Snを含有する場合には、Sn含有量は0.20%以下とする。Snを含有する場合、Sn含有量は0.01%以上が好ましい。

20

## 【0037】

Ca酸化物であるCaOとAl酸化物であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む酸化物系の鋼中非金属介在物であって、組成比が下記(1)式を満足し、かつ、長径が5 μm以上である鋼中非金属介在物の個数が100 mm<sup>2</sup>当り20個以下

Ca酸化物(CaO)とAl酸化物(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)との組成比が、下記(1)式を満足する介在物は特に孔食の起点になり易く、耐硫化物応力腐食割れ性を悪化させる。さらに前記介在物のうち、長径(最大径)が5 μm以上の粗大介在物は微細な介在物と比較して、硫化物応力腐食割れの起点になり易い。よって、Ca酸化物であるCaOとAl酸化物であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む酸化物系の鋼中非金属介在物であって、組成比が下記(1)式を満足し、かつ、長径が5 μm以上である前記鋼中非金属介在物の個数を100 mm<sup>2</sup>当り20個以下に限定した。好ましくは、100 mm<sup>2</sup>当り15個以下である。なお、前記鋼中非金属介在物の個数は、実施例に記載の方法により求める。

40

$$(CaO) / (Al_2O_3) \leq 4.0 \quad \dots (1)$$

ただし、(1)式中の(CaO)、(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は、それぞれ上記鋼中非金属介在物中のCaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の質量%である。

## 【0038】

本発明の鋼管は、マルテンサイト系のステンレス鋼管であり、焼戻マルテンサイト相を主相とする組織を有する。なお、ここでいう「主相」とは、体積率で70%以上を占める相をいうものとする。また、本発明の鋼管の組織は、焼戻マルテンサイト相以外に、体積率で、30%以下の残留オーステナイト相、5%以下のデルタフェライト相の1種または2種を含んでもよい。ただし、デルタフェライト相は、造管時の割れや傷の原因となり、

50

残留オーステナイト相は、硬度の上昇を招くため、可能な限り低減することが好ましい。

【0039】

本発明の鋼管は、655MPa以上の降伏応力を有する。降伏応力は、好ましくは665MPa以上である。また、降伏応力の上限は特に限定されないが、耐硫化物応力腐食割れ性の担保の点からは、896MPa以下であることが好ましい。なお、降伏応力は、実施例に記載の方法により求める。

【0040】

つぎに、本発明の油井管用ステンレス継目無鋼管の好ましい製造方法について説明する。

【0041】

本発明では、上記の組成を有する鋼管素材を造管した鋼管（継目無鋼管）を用いるが、前記継目無鋼管の製造方法は特に限定する必要はなく、公知の継目無鋼管の製造方法がいずれも適用できる。

【0042】

上記成分組成の溶鋼を、転炉等の溶製方法で溶製し、連続鋳造法、造塊 - 分塊圧延法等の方法でピレット等の鋼管素材とすることが好ましい。続いて、これらの鋼管素材を加熱し、公知の造管方法である、マンネスマン - プラグミル方式、またはマンネスマン - マンドレルミル方式の造管工程にて、熱間加工および造管し、上記成分組成を有する継目無鋼管とする。

【0043】

このように鋼管素材を造管し継目無鋼管としたのちの処理も、特に限定されないが、好ましくは、継目無鋼管を $A_{c3}$ 変態点以上に加熱し、続いて100 以下の冷却停止温度まで冷却する焼入れ処理と、ついで $A_{c1}$ 変態点以下の温度で焼き戻しをする焼戻処理とを施す。

【0044】

焼入れ処理

焼入れ処理では、継目無鋼管を $A_{c3}$ 変態点以上の温度に加熱（再加熱）し、好ましくは前記温度（加熱温度）で5min以上保持し、続いて100 以下の冷却停止温度まで冷却する処理を施す。これによって、マルテンサイト相の微細化と高靱化が得られる。焼入れ処理における加熱温度が $A_{c3}$ 変態点未満では、組織がオーステナイト単相域とならないため、その後の冷却で十分なマルテンサイト組織が得られず、所望の高強度を達成できない。よって、焼入れ処理における加熱温度は $A_{c3}$ 変態点以上とする。前記加熱温度の上限は、特に限定されないが、一例として、前記加熱温度は1000 以下である。また、前記加熱温度での保持時間も特に限定されないが、一例として、前記保持時間は30min以下である。また、前記冷却停止温度の下限も特に限定されないが、一例として、前記冷却停止温度は5 以上である。なお、冷却方法、冷却速度は限定されないが、例えば空冷（冷却速度0.05 /s以上20 /s以下）または水冷（冷却速度5 /s以上100 /s以下）により冷却することができる。

【0045】

焼戻処理

続いて、焼入れ処理を施した継目無鋼管に、焼戻処理を施す。焼戻処理は、継目無鋼管を $A_{c1}$ 変態点以下に加熱し、好ましくは前記温度（加熱温度）で10min以上保持し、空冷する処理である。焼戻処理における加熱温度が $A_{c1}$ 変態点より高温になると、オーステナイト相が生成し、所望の高靱性および優れた耐食性を確保できない。よって、焼戻処理における加熱温度は $A_{c1}$ 変態点以下とする。なお、焼戻処理における加熱温度は550 以上が好ましい。前記加熱温度での保持時間は、特に限定されないが、一例として、200min以下である。また、上記の $A_{c3}$ 変態点（ ）、 $A_{c1}$ 変態点（ ）については、測定対象の試験片に加熱および冷却の温度履歴を与え、膨張および収縮の微小変位から変態点を検出するフォーマスター試験により測定することができる。

【実施例】

【0046】

10

20

30

40

50

以下、実施例に基づき、さらに本発明について説明する。

【0047】

表1に示す成分組成の溶鋼を転炉にて溶製した後、連続鋳造法でピレット（鋼管素材）に鋳造する。更にこのピレットをモデルシームレス圧延機を用いる熱間加工で造管した後、空冷または水冷による冷却を行い、外径104mm×肉厚17.6mmの継目無鋼管とした。

【0048】

得られた継目無鋼管から試験材を切り出し、この試験材に表2に示す条件で焼入れ及び焼戻処理を施した。焼入れ及び焼戻処理を施した試験材の周方向の任意1箇所より、管長手直交断面のSEM用試料を採取した。

【0049】

採取したSEM用試料の管外面、肉厚中央および管内面の3箇所について、介在物のSEM観察とSEM（Scanning Electron Microscope）に付随する特性X線分析装置での化学組成分析を行い、Ca酸化物であるCaOとAl酸化物であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含む酸化物系の鋼中非金属介在物であって、下記(1)式を満足し、かつ、長径（SEM観察面における最大径）が5μm以上である前記鋼中非金属介在物の個数（個/100mm<sup>2</sup>）を算出した。

$$(CaO) / (Al_2O_3) \leq 4.0 \quad \dots (1)$$

ただし、(1)式中の(CaO)、(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は、それぞれ上記鋼中非金属介在物中のCaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の質量%である。

本発明の油井管用ステンレス継目無鋼管は、上記3箇所のいずれの箇所においても上記鋼中非金属介在物の個数（個/100mm<sup>2</sup>）が20以下である組織を有する。なお、後掲の表2中の介在物個数は、上記3箇所算出した鋼中非金属介在物の個数のうち最大の個数を示す。

【0050】

また、焼入れ及び焼戻処理を施した試験材において、管長手方向に平行な弧状引張試験片を採取し、ASTM（American Standard Test Method）E8/E8Mの規定に準拠して引張試験を実施し、引張特性（降伏応力YS、引張応力TS）を求めた。表2中、Ac<sub>3</sub>点（ ）、Ac<sub>1</sub>点（ ）で示すAc<sub>3</sub>変態点、Ac<sub>1</sub>変態点については、焼入れ処理を施した試験材から、4mm × 10mmの試験片を採取し、フォーマスター試験により測定した。具体的には、前記試験片を5 / sで500 まで加熱し、更に0.25 / sで920 まで昇温させて10分間保持した後、2 / sで室温まで冷却した。この温度履歴に伴う試験片の膨張・収縮を検出することでAc<sub>3</sub>点（ ）、Ac<sub>1</sub>点（ ）を得た。

【0051】

SSC試験は、NACE TM0177 Method Aに準拠して実施した。0.1 barのH<sub>2</sub>S（CO<sub>2</sub> bal.）を飽和させた25質量% NaCl + 0.5質量% CH<sub>3</sub>COOH水溶液にCH<sub>3</sub>COONaを加えてpH4.0とした試験液（25 ）に試験片を浸漬させ、浸漬時間を720時間として、降伏応力の90%を負荷応力として試験を実施した。試験後の試験片に割れが発生しない場合を合格とし、割れが発生した場合を不合格とした。なお、ここでいう「CO<sub>2</sub> bal.」とは、H<sub>2</sub>S以外の残部をCO<sub>2</sub>とすることを意味する。

【0052】

得られた結果を表2に示す。なお、表2に示す発明例は、いずれもマルテンサイト（焼戻マルテンサイト）を主相とする組織を有する。

【0053】

10

20

30

40

50

【表 1】

鋼No.	成分組成(質量%)																備考			
	C	Si	Mn	P	S	O	Ni	Cr	Mo	Al	V	N	Cu	Co	Ca	Ti		Nb	W	Others
A	0.0530	0.19	0.42	0.018	0.001	0.0016	3.61	12.5	0.54	0.036	0.021	0.0220	0.02	0.03	0.0005	-	-	-	-	適合例
B	0.0240	0.20	0.38	0.017	0.001	0.0021	4.45	12.8	0.94	0.016	0.014	0.0390	0.05	0.02	0.0006	-	0.003	-	-	適合例
C	0.0200	0.18	0.37	0.016	0.001	0.0019	5.40	12.9	2.11	0.022	0.015	0.0560	0.07	0.05	0.0006	0.002	-	-	-	適合例
D	0.0110	0.14	0.35	0.015	0.001	0.0024	6.01	12.4	2.18	0.034	0.017	0.0057	0.06	0.04	0.0012	0.112	-	-	-	適合例
E	0.0038	0.12	0.15	0.021	0.001	0.0030	5.98	12.1	2.02	0.032	0.035	0.0045	0.21	0.19	0.0017	0.092	-	-	Mg: 0.0005	適合例
F	0.0760	0.21	0.26	0.012	0.001	0.0009	5.72	11.9	2.43	0.045	0.009	0.0650	0.56	0.61	0.0009	-	0.32	-	B: 0.001	適合例
G	0.0034	0.15	0.40	0.016	0.001	0.0019	7.19	11.4	1.20	0.013	0.044	0.0084	0.33	0.28	0.0015	-	0.002	-	REM: 0.0049	適合例
H	0.0073	0.20	0.19	0.015	0.001	0.0022	3.49	12.5	1.80	0.025	0.058	0.0105	0.22	0.30	0.0021	0.030	-	0.05	Mg: 0.0010	適合例
I	0.1100	0.25	0.36	0.012	0.001	0.0015	5.47	12.9	1.58	0.047	0.016	0.0165	0.05	0.16	0.0018	0.111	-	-	-	比較例
J	0.0640	0.18	0.30	0.015	0.001	0.0028	8.24	12.5	1.71	0.062	0.008	0.0064	0.24	0.07	0.0011	0.093	-	-	-	比較例
K	0.0046	0.11	0.18	0.016	0.002	0.0022	7.08	13.2	2.36	0.036	0.001	0.0076	0.32	0.53	0.0009	-	0.003	-	-	比較例
L	0.0089	0.17	0.42	0.015	0.001	0.0018	6.92	11.4	0.91	0.046	0.045	0.1200	0.66	0.44	0.0022	0.204	-	-	-	比較例
M	0.0440	0.32	0.24	0.018	0.001	0.0032	6.39	13.3	2.70	0.015	0.032	0.0113	-	0.05	0.0014	-	-	-	Mg: 0.001, B: 0.001	比較例
N	0.0150	0.21	0.22	0.017	0.001	0.0011	4.43	12.1	1.42	0.058	0.044	0.0093	0.42	-	0.0007	-	-	-	-	比較例
O	0.0056	0.20	0.41	0.019	0.002	0.0027	5.80	11.7	1.90	0.033	0.023	0.0072	0.52	0.56	0.0038	0.226	-	-	-	比較例
P	0.0084	0.20	0.04	0.020	0.001	0.0019	6.12	12.1	2.22	0.030	0.018	0.0087	0.08	0.09	0.0016	-	-	-	-	比較例
Q	0.0120	0.19	0.25	0.035	0.001	0.0020	5.65	11.8	1.28	0.021	0.024	0.0051	0.22	0.25	0.0007	0.085	-	-	-	比較例
R	0.0109	0.13	0.34	0.014	0.001	0.0035	6.00	12.2	2.18	0.036	0.016	0.0068	0.04	0.03	0.0022	0.104	-	-	Ta: 0.03	適合例
S	0.0118	0.14	0.34	0.014	0.001	0.0021	6.01	12.5	2.19	0.034	0.019	0.0041	0.05	0.02	0.0023	0.109	-	-	Zr: 0.02	適合例
T	0.0117	0.13	0.33	0.015	0.001	0.0028	6.00	12.6	2.19	0.035	0.015	0.0052	0.04	0.06	0.0012	0.096	-	-	Sb: 0.067	適合例
U	0.0116	0.14	0.33	0.015	0.001	0.0033	6.01	12.4	2.17	0.033	0.018	0.0076	0.08	0.05	0.0022	0.106	-	-	Sn: 0.069	適合例

\* 下線は本発明の範囲外であることを示す。  
 \* 上記成分以外の残部はFeおよび不可避的不純物

【 0 0 5 4 】

10

20

30

40

50

【表 2】

No.	鋼No.	焼入れ処理		焼戻し処理		A <sub>c3</sub> 点 (°C)	冷却方法	冷却停止温度 (°C)	焼戻し処理		降伏応力 YS (MPa)	引張強さ TS (MPa)	介在物個数 (個/100mm <sup>2</sup> ) (*3)	SSC試験	備考
		A <sub>c3</sub> 点 (°C)	保持時間 (*1) (min)	加熱温度 (°C)	保持時間 (*2) (min)				加熱温度 (°C)	冷却停止温度 (°C)					
1	A	750	920	20	30	655	空冷	25	60	625	672	748	1	合格	発明例
2	B	755	920	20	25	640	空冷	25	60	600	806	845	0	合格	発明例
3	C	755	920	20	25	655	空冷	25	30	620	721	789	1	合格	発明例
4	D	745	810	20	25	635	水冷	25	60	595	836	875	2	合格	発明例
5	E	755	920	20	25	630	水冷	25	30	565	851	897	4	合格	発明例
6	E	760	920	20	25	640	水冷	25	30	605	778	814	4	合格	発明例
7	F	745	840	20	25	660	水冷	25	60	630	684	752	5	合格	発明例
8	G	745	840	20	20	635	空冷	20	60	580	840	888	14	合格	発明例
9	I	745	810	20	20	635	空冷	20	60	595	847	889	12	不合格	比較例
10	J	755	920	20	25	655	空冷	25	60	630	538	725	9	合格	比較例
11	K	755	920	20	25	645	空冷	25	60	625	640	736	3	合格	比較例
12	L	745	840	20	25	630	水冷	25	30	585	815	866	15	不合格	比較例
13	M	750	920	20	25	660	水冷	25	30	620	711	780	11	不合格	比較例
14	N	760	920	20	25	640	水冷	25	60	600	802	854	6	不合格	比較例
15	O	745	840	20	25	630	水冷	25	30	570	843	893	49	不合格	比較例
16	P	745	810	20	30	655	空冷	30	30	625	627	697	13	合格	比較例
17	Q	750	920	20	30	640	空冷	30	30	600	798	862	4	不合格	比較例
18	H	750	720	20	25	655	空冷	25	30	620	615	705	10	合格	比較例
19	R	750	810	20	25	640	水冷	25	60	595	833	869	2	合格	発明例
20	S	745	810	20	25	640	水冷	25	60	595	830	883	2	合格	発明例
21	T	750	810	20	25	640	水冷	25	60	595	840	884	1	合格	発明例
22	U	745	810	20	25	630	水冷	25	60	595	832	875	1	合格	発明例

\* 下線は本発明の範囲外であることを示す。  
 (\*1) 焼入れ処理における加熱温度での保持時間  
 (\*2) 焼戻し処理における加熱温度での保持時間  
 (\*3) (1)式: (GaO)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ≧ 4.0を満足し、かつ、長径≧5μmである酸化物系鋼中非金属介在物の個数(個/100mm<sup>2</sup>)

【0055】

本発明例はいずれも、降伏応力655MPa以上の高強度であり、H<sub>2</sub>Sを含む所定の環境下で所定の応力が負荷されても割れの発生が無い、優れた耐SSC性を有するステンレス継目無鋼管(マルテンサイト系ステンレス継目無鋼管)となっている。一方、本発明の範囲を外れる比較例では、所望の高強度が得られていないか、または、優れた耐SSC性を確保できていない。

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

- 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内  
(72)発明者 岡津 光浩
- 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内  
(72)発明者 柚賀 正雄
- 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内  
審査官 川口 由紀子
- (56)参考文献 国際公開第2019/065115 (WO, A1)  
国際公開第2019/065116 (WO, A1)  
国際公開第2017/200083 (WO, A1)  
国際公開第2017/149572 (WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C22C 38/00 - 38/60  
C21D 9/08  
C21D 8/10