

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年2月1日 (01.02.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/013429 A1

- (51) 国際特許分類:  
C21D 8/10 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01)  
C21D 9/08 (2006.01) C22C 38/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/314630
- (22) 国際出願日: 2006年7月25日 (25.07.2006)
- (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2005-214723 2005年7月25日 (25.07.2005) 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): 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). 中村 圭一 (NAKAMURA, Keiichi) [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: 杉岡 幹二, 外 (SUGIOKA, Kanji et al.); 〒6600892 兵庫県尼崎市東難波町五丁目17番23号 尼崎ビル 杉岡特許事務所 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, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, 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, 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, IS, IT, LT, LU, LV, 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。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING SEAMLESS STEEL PIPE

(54) 発明の名称: 継目無鋼管の製造方法

(57) Abstract: A steel ingot which contains 0.15-0.20% C, 0.01-0.15%, excluding 0.15%, Si, 0.05-1.0% Mn, 0.05-1.5% Cr, 0.05-1.0% Mo, up to 0.10% Al, 0.01-0.2% V, 0.002-0.03% Ti, 0.0003-0.005% B, and 0.002-0.01% N, optionally further contains one or more of Ca, Mg, and REM in a specific amount, and satisfies the relationships  $C+(Mn/6)+(Cr/5)+(Mo/3) \geq 0.43$  and  $Ti \times N < 0.0002-0.0006 \times Si$ , with the remainder being Fe and unavoidable impurities, and in which the contents of phosphorus, sulfur, and niobium among the impurities satisfy  $P \leq 0.025\%$ ,  $S \leq 0.010\%$ , and  $Nb < 0.005\%$  is heated to 1,000-1,250°C. The ingot heated is rolled to form a pipe at a final rolling temperature of 900-1,050°C. After completion of the rolling, the pipe is directly quenched from a temperature not lower than the Ar<sub>3</sub> point. Alternatively, the pipe after completion of the rolling is supplementally heated in the line to a temperature between the Ac<sub>3</sub> point and 1,000°C and quenched from the temperature not lower than the Ar<sub>3</sub> point. Thereafter, the pipe is tempered in a temperature range of 600°C to the Ac<sub>1</sub> point to produce a seamless steel pipe. This seamless steel pipe has high strength, excellent toughness, a high yield ratio, and excellent SSC resistance.

(57) 要約: C : 0.15~0.20%、Si : 0.01~0.15%未満、Mn : 0.05~1.0%、Cr : 0.05~1.5%、Mo : 0.05~1.0%、Al ≤ 0.10%、V : 0.01~0.2%、Ti : 0.002~0.03%、B : 0.0003~0.005%、N : 0.002~0.01%を含み、必要に応じて、更に、特定量のCa、Mg及びREMのうちの1種以上を含有し、「 $C + (Mn/6) + (Cr/5) + (Mo/3) \geq 0.43$ 」及び「 $Ti \times N < 0.0002 - 0.0006 \times Si$ 」を満たし、残部はFeと不純物からなり、不純物中の $P \leq 0.025\%$ 、 $S \leq 0.010\%$ 、 $Nb < 0.005\%$ である鋼塊を1000~1250°Cへ加熱し、最終圧延温度を900~1050°Cとして製管圧延を終了した後、Ar<sub>3</sub>点以上の温度から直接焼入れするか、前記製管圧延を終了した後、インラインでAc<sub>3</sub>点~1000°Cに補熱してAr<sub>3</sub>点以上の温度から焼入れし、その後、600°C~Ac<sub>1</sub>点の温度域で焼戻して製造した継目無鋼管は、高い強度と優れた靱性を有するとともに降伏比が高く、耐SSC性にも優れている。

WO 2007/013429 A1

## 明 細 書

### 継目無鋼管の製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、継目無鋼管の製造方法に関する。詳しくは、759MPa以上の降伏強度(YS)を有するとともに降伏比が高く、しかも、靱性と耐硫化物応力割れ性に優れた継目無鋼管をコストの低いインライン焼入れプロセスで製造する方法に関する。

#### 背景技術

[0002] 溶接管に比較して高い信頼性が得られる継目無鋼管は、過酷な油井やガス井(以下、まとめて「油井」という。)環境や高温環境で使用されることが多く、高強度化、靱性向上及び耐サワー性の向上が常に要求されている。特に、これから開発されようとしている油井は、高深度の井戸が主流となるため、従来以上の鋼管の高強度化及び高靱性化が必要であり、また使用環境が過酷な腐食環境であるため、耐硫化物応力割れ性(以下、「耐SSC性」という。)を兼ね備えた継目無鋼管が要求されるようになってきている。

[0003] 鋼材は、強度を高めるに従って硬度が高くなる。すなわち転位密度が上昇するため、鋼材に進入する水素量が増加し、応力に対して脆弱化する。したがって、硫化水素を多く含む環境下で使用される鋼材の高強度化に対し、耐SSC性が悪くなるのが一般的である。特に「降伏強度／引張強度」の比(以下、「降伏比」という。)が低い鋼材は、所望の降伏強度の部材を製造すると、引張強度及び硬度が高くなりやすく、耐SSC性が著しく低下する。そこで、鋼材の強度を上昇させるに際し、硬度を低く保つためには降伏比を高めることが肝要である。

[0004] 降伏比を高めるためには、鋼材を均一な焼戻しマルテンサイト組織とするのが好ましいが、それだけでは不十分である。焼戻しマルテンサイト組織で、より降伏比を高めるための一つの手法として、旧オーステナイト粒(以下、単に「オーステナイト粒」という。)の微細化が挙げられる。また、高強度の鋼材の高靱性化にも、オーステナイト粒の微細化が有効である。

[0005] しかしながら、オーステナイト粒の微細化には、オフラインでの焼入れが必要となり、

生産効率が低下し、使用するエネルギーも増加するため、コスト合理化、生産効率の向上及び省エネルギーが製造者にとって不可欠となっている今日においては不利である。

[0006] そこで、特許文献1～3に、生産効率が高いインライン焼入れでの製造において、Nb添加した場合のオーステナイト粒を微細化する技術が開示されている。また、特許文献4には、インライン焼入れでの製造において、NとNbの含有量を規制した場合のオーステナイト粒を微細化する技術が開示されている。

特許文献1:特開平5-271772号公報

特許文献2:特開平8-311551号公報

特許文献3:特開2000-219914号公報

特許文献4:特開2001-11568号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 前述の特許文献1及び特許文献2で開示された技術は、直接焼入れ前の熱間圧延及び再加熱によって、Nb炭窒化物を微細析出させ、そのピン止め作用による細粒化を狙ったものである。しかしながら、800～1100℃の温度域ではNbの鋼中溶解度の温度依存性が高い。このため、微妙な温度差によってNb炭窒化物の析出量にバラツキが生じる。したがって、熱間で製管中の鋼管内に温度差が生じれば、Nb炭窒化物の析出量のバラツキによってオーステナイト粒は混粒となり、また、直接焼入れ時の固溶Nb量のバラツキによって、最終熱処理である焼戻し時に新たに析出する微細なNb炭窒化物の量がばらついて析出硬化の程度が異なることとなり、鋼管内で強度バラツキが生じるので信頼性のある鋼管が得られない。したがって、インライン焼入れによって高い強度と優れた耐SSC性を有する鋼管を製造する場合には、Nbを添加することは好ましくない。

[0008] 一方、特許文献3で開示された技術は、Nb含有量を0.005～0.012%の低い範囲に制限してインライン焼入れ時にはNbを固溶させて強度バラツキを抑制しようとするものであるが、固溶したNbは焼戻し時に極めて微細なNb炭窒化物として析出し、析出強化に寄与することから、強度に及ぼすNb含有量の影響が大きくなるため、Nb

含有量のバラツキによって強度が変化してしまい、鋼のNb含有量ごとに焼戻し温度を変更する必要があり、不経済である。

[0009] 特許文献4で開示された技術によれば、インライン焼入れを実施することで、強度バラツキが少なく、耐SSC性が良好な鋼管を製造できるものの、実施例に示されているようにC、Cr、Mn及びMoの含有量限定が不十分であるため、得られる鋼管の降伏比は低い。したがって、良好な耐SSC性が得られるのは降伏強度が759MPa未満(110ksi未満)の鋼管まででしかない。

[0010] そこで、本発明の目的は、高い強度と優れた靱性を有し、かつ、降伏比が高く、耐SSC性にも優れた継目無鋼管を、省エネルギーを実現できる効率的な手段で製造する方法を提供することである。

#### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明の要旨は、下記(1)及び(2)に示す継目無鋼管の製造方法にある。

[0012] (1)質量%で、C:0.15~0.20%、Si:0.01%以上0.15%未満、Mn:0.05~1.0%、Cr:0.05~1.5%、Mo:0.05~1.0%、Al:0.10%以下、V:0.01~0.2%、Ti:0.002~0.03%、B:0.0003~0.005%及びN:0.002~0.01%を含有し、かつ、下記の式(1)及び式(2)を満たし、残部がFe及び不純物からなり、不純物中のPが0.025%以下、Sが0.010%以下、Nbが0.005%未満である鋼塊を1000~1250°Cの温度へ加熱し、最終圧延温度を900~1050°Cとして製管圧延を終了した後、 $Ar_3$ 変態点以上の温度から直接焼入れするか、或いは、前記製管圧延を終了した後、インラインで $Ac_3$ 変態点~1000°Cに補熱して $Ar_3$ 変態点以上の温度から焼入れし、その後、600°C~ $Ac_1$ 変態点の温度域で焼戻しすることを特徴とする継目無鋼管の製造方法。

$$C + (Mn/6) + (Cr/5) + (Mo/3) \geq 0.43 \cdots (1)、$$

$$Ti \times N < 0.0002 - 0.0006 \times Si \cdots (2)、$$

但し、式(1)及び式(2)中のC、Mn、Cr、Mo、Ti、N及びSiは、それぞれの元素の質量%を示す。

[0013] (2)質量%で、C:0.15~0.20%、Si:0.01%以上0.15%未満、Mn:0.05~1.0%、Cr:0.05~1.5%、Mo:0.05~1.0%、Al:0.10%以下、V:0.01~0

. 2%、Ti:0.002~0.03%、B:0.0003~0.005%及びN:0.002~0.01%を含有するとともに、Ca:0.0003~0.01%、Mg:0.0003~0.01%及びREM:0.0003~0.01%から選択される1種以上を含有し、かつ、下記の式(1)及び式(2)を満たし、残部がFe及び不純物からなり、不純物中のPが0.025%以下、Sが0.010%以下、Nbが0.005%未満である鋼塊を1000~1250°Cの温度へ加熱し、最終圧延温度を900~1050°Cとして製管圧延を終了した後、 $Ar_3$ 変態点以上の温度から直接焼入れするか、或いは、前記製管圧延を終了した後、インラインで $Ac_3$ 変態点~1000°Cに補熱して $Ar_3$ 変態点以上の温度から焼入れし、その後、600°C~ $Ac_1$ 変態点の温度域で焼戻しすることを特徴とする継目無鋼管の製造方法。

$$C + (Mn/6) + (Cr/5) + (Mo/3) \geq 0.43 \cdots (1)、$$

$$Ti \times N < 0.0002 - 0.0006 \times Si \cdots (2)、$$

但し、式(1)及び式(2)中のC、Mn、Cr、Mo、Ti、N及びSiは、それぞれの元素の質量%を示す。

[0014] 以下、上記(1)及び(2)の継目無鋼管の製造方法に係る発明を、それぞれ、「本発明(1)」及び「本発明(2)」という。また、総称して「本発明」ということがある。

[0015] なお、本発明でいう「REM」は、Sc、Y及びランタノイドの合計17元素の総称であり、REMの含有量は上記元素の合計含有量を指す。

### 発明の効果

[0016] 本発明によれば、オーステナイト粒が粒度番号で7番以上の細粒である均一微細な焼戻しマルテンサイト組織であって、高い強度と優れた靱性を有し、かつ、降伏比が高く、耐SSC性にも優れた継目無鋼管を、省エネルギーを実現できる効率的な手段で製造することができる。

### 発明を実施するための最良の形態

[0017] 耐SSC性を高めるためには降伏比を高める必要がある。そこで、本発明者らは、先ず、成分元素が焼入れ焼戻しを行った鋼材の降伏比に及ぼす影響を調査した。その結果、下記(a)~(e)の知見を得た。

[0018] (a) 焼入れ焼戻しを行った鋼材の降伏比には、C含有量の影響が最も大きく、C含有量を下げることにより、一般に降伏比が高くなる。

- [0019] (b)単にC量を低下させただけでは焼入れ性が低下し、均一な焼入れ組織が得られず、降伏比は十分に高くない。
- [0020] (c)C量を下げたことで低下した焼入れ性は、Bを添加してBを粒界偏析させ、粒界からのフェライト変態を押さえることで向上させればよい。しかし、それだけでは不十分で、適正量のMn、Cr及びMoを複合添加することが肝要である。
- [0021] (d)「 $C + (Mn/6) + (Cr/5) + (Mo/3)$ 」で表される式の値を0.43以上とすれば、通常の鋼管の焼入れ設備で均一な焼入れ組織が得られる。なお、上記の式におけるC、Mn、Cr及びMoは、それぞれの元素の質量%を示す。
- [0022] (e)前記の式の値が0.43以上であれば、ジョミニー試験での焼入れ端から10mmの位置での硬度が、マルテンサイト率90%に対応する硬度を上回り、良好な焼入れ性を確保できる。なお、その値は0.45以上であればより好ましく、0.47以上であればより一層好ましい。
- [0023] 上記の調査から、降伏強度が759MPa(110ksi)を超えるような高強度であっても、降伏比を高くすれば硬度を低く押さえることができ、それによって良好な耐SSC性を確保できることが判明した。
- [0024] そこで、生産効率を高めるために、鋼材を加熱後穿孔し、熱間延伸圧延して $Ar_3$ 変態点以上の温度で仕上げ製管した後、 $Ar_3$ 変態点以上の温度からインライン焼入れし、更に、焼戻しして鋼管の特性を調査した。
- [0025] その結果、降伏強度で759MPa(110ksi)を超えるような鋼管を、 $Ar_3$ 変態点以上の温度で仕上げ製管した後、温度が $Ar_3$ 変態点を下回らないうちに直接焼入れ処理するか、或いは、 $Ar_3$ 変態点以上に設定された補熱炉で補熱してから焼入れる処理する、インライン焼入れの場合には、オフライン焼入れのような変態と逆変態の繰り返しによる結晶粒微細化プロセスが存在しないので、オーステナイト粒が大きくなって靱性が低くなる場合のあることが判明した。
- [0026] このため、本発明者らは、インラインでの製管－焼入れのプロセスによって、降伏強度が759MPa(110ksi)を超えるような高強度で靱性にも優れた鋼管を得るためには、仕上げ製管した時点でのオーステナイト粒を微細化する必要があるとの結論に達した。

- [0027] そこで次に、高温で製管及び焼入れ処理が完結するインライン焼入れにおけるオーステナイト粒の微細化方法について鋭意検討を行った。その結果、先ず、下記(f)及び(g)の知見を得た。
- [0028] (f) インライン焼入れにおけるオーステナイト粒の微細化には、高温でも結晶粒界を安定してピン止めできる粒子を微細分散させる必要がある。
- [0029] (g) 前記のピン止め粒子として、高温でも固溶し難く、しかも、粗大化し難いTiNを用いることができる。すなわち、鋼塊の製管前加熱においてTiNを微細に分散させれば、インラインで焼入れする鋼管のオーステナイト粒を微細化することができる。
- [0030] そこで更に、TiNの分散方法について検討するために、種々の成分を有する鋼塊を用いてTiNの析出量について調査した。すなわち、円形断面の鑄型を用いて連続鑄造機によって鑄込んだ鋼塊である所謂「ラウンドCC鑄片」の中心部から抽出残査分析用の試験片及び抽出レプリカを採取し、抽出残査分析及び電子顕微鏡観察によりTiNの析出量と分散状態を調査した。その結果、下記(h)及び(i)の知見を得た。
- [0031] (h) 鋼塊の製管前加熱におけるTiNの微細分散のためには、TiとNを多量に含んだ鋼組成とすることが重要である。しかしながら、単にTiとNを多量に含ませるだけでは、凝固時の高温状態でTiNが核生成して粗大化してしまう。
- [0032] (i) TiNの析出量に対してTiとNの含有量だけではなく、Siの含有量が大きな影響を及ぼし、Siの含有量を制限することで、TiとNを多量に含有させつつ、凝固時のTiNの生成と粗大化を抑制することができる。すなわち、Ti及びNの含有量が同じ鋼であっても、Siの含有量が低い場合、鋼塊中のTiNの析出量が少なく、Tiは鋼塊に過飽和に固溶した状態で存在する。これは、凝固時に生じるTiNの生成と成長がSiの含有量を低下することにより抑制されたためと考えられる。
- [0033] 次いで、本発明者らは、TiNの析出量が異なる鋼塊(ラウンドCC鑄片)を用いて加熱後穿孔し、更に、製管圧延とインライン焼入れを行って、インライン焼入れ後のオーステナイト粒径を調査した。その結果、下記(j)の重要な知見が得られた。
- [0034] (j) 鋼塊中のTiNの析出量が少ない方が、インライン焼入れ後のオーステナイト粒は微細になる。これは、TiとNが固溶した状態の鋼塊が製管前の加熱によって室温から高温へ昇温されることにより、低温側からTiNが析出し始め、しかも、微細分散し

てピン止め粒子として有効に働いたためである。なお、TiNはオーステナイト中でも安定で、高温においてもマトリックスに固溶することがないので、安定かつ確実にピン止め粒子としての効果を発揮する。

[0035] これにより、本発明者らは、インライン焼入れのプロセスにおいてオーステナイト粒を微細化するためにはTiNの析出量が少ない鋼塊、すなわち、TiとNが過飽和に固溶した鋼塊を用いることが重要であるとの結論に達した。

[0036] そこで更に、Ti、N及びSiの含有量と鋼塊中のTi及びNの固溶量の関係について詳細な調査を行った。その結果、下記(k)の知見を得た。

[0037] (k) インライン焼入れによってオーステナイト粒を十分に微細化するためには、Ti、N及びSiを、それぞれの元素の質量%として、鋼塊が下記の式(2)を満たす必要がある。

$$\text{Ti} \times \text{N} < 0.0002 - 0.0006 \times \text{Si} \cdots (2)。$$

[0038] 更に、本発明者らは、インライン焼入れを行った後焼戻した鋼材の靱性及び耐SC性に及ぼす合金元素及び圧延前の鋼塊加熱温度の影響について調査した。その結果の一例は次のとおりである。

[0039] 先ず、表1に示す化学成分を有する鋼A～Cを、それぞれ150kgの真空溶解炉を用いて溶製し、一辺が200mmの角柱状の金型の鋳型を用いて鋳込み、鋼塊とした。

[0040] [表1]

表 1

鋼	化学組成 (質量%) 残余: Feおよび不純物											Ti固 溶量	変態点 (°C)			JHRC <sub>1.0</sub> (%×58)+27					
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Nb	Ti	B		Ca	Al	N		A値	式(2)	Ac <sub>1</sub>	Ac <sub>3</sub>	Ar <sub>3</sub>
A	0.16	0.11	0.81	0.010	0.002	0.35	0.51	0.08	-	0.015	0.0010	0.0025	0.042	0.0040	0.535	○	746	869	762	41.4	36.3
B	0.16	0.12	0.80	0.010	0.002	0.36	0.44	0.07	-	0.025	0.0015	0.0025	0.033	0.0077	0.512	×	744	855	754	41.8	36.3
C	0.16	0.13	0.67	0.010	0.003	0.33	0.16	0.09	-	0.017	0.0010	0.0022	0.035	0.0044	0.391	○	740	859	750	31.6	36.3

「A値」欄は、式(1)の左辺、すなわち  $C + (Mn/6) + (Cr/5) + (Mo/3)$  の値を指す。  
 式(2)欄において  $Ti \times N < 0.0002 - 0.0006 \times Si$  を満たす場合に「○」、満たさない場合に「×

「Ti固溶量」は、Tiの含有量から残渣中のTi量を差し引いた質量%での値を指す。  
 JHRC<sub>1.0</sub>はジョミニ試験における焼入れ端から10mmの位置でのロックウェルC硬度を示す。  
 (%×58)+27は、そのC量におけるマルテンサイト率90%でのロックウェルC硬度の予測値を示す。

[0041] 得られた鋼塊の上部の中心部から、天地方向に沿って抽出残渣分析用として、直

径が10mmで長さが100mmの小型円柱試験片を切り出し、抽出残渣の分析を実施し、残渣中のTi量を調査した。また、鋼塊の一部からジョミニー試験片を切り出し、950°Cでオーステナイト化後、ジョミニー試験を実施して各鋼の焼入れ性を調査した。

[0042] 表1に、鋼塊中のTiの含有量から残渣中のTi量を差し引いた値を「Ti固溶量」として示す。なお、表1に、各鋼のTi、N及びSiの含有量について、前記式(2)を満たしているものを「○」満足していないものを「×」として、また、「 $C + (Mn/6) + (Cr/5) + (Mo/3)$ 」で表される式の値(表1では「A値」と表記した。)並びに、 $Ac_1$ 、 $Ac_3$ 及び $Ar_3$ の各変態点を併せて示す。

[0043] 更に、表1には、鋼A～Cのジョミニー試験での焼入れ端から10mmの位置でのロックウェルC硬度(JHRC<sub>10</sub>)及び各鋼のC量に対応するマルテンサイト率90%でのロックウェルC硬度予測値を併せて示す。なお、ジョミニー試験における焼入れ端から10mm位置は冷却速度約20°C/秒に相当する。また、C量とマルテンサイト率90%でのロックウェルC硬度の予測値は、下記の文献に示されるとおり「 $(C\% \times 58) + 27$ 」で与えられる。

J. M. Hodge and M. A. Orehoski : 「Relationship between hardenability and percentage martensite in some low-alloy steels」、Trans. AIME、167(1946)、pp. 627-642。

[0044] 次に、各鋼塊の残りを5分割した後、表2に示す1000～1300°Cの種々の温度で2時間均熱する加熱処理を施し、直ちに熱間圧延機に搬送して仕上げ圧延温度950°C以上で厚さ16mmの鋼板に熱間圧延し、各熱間圧延鋼板の表面温度が $Ar_3$ 変態点を下回らないうちに加熱炉に搬送し、950°Cで10分間在炉させて補熱した後、930°Cから攪拌水槽に挿入して水焼入れを行った。

[0045] このようにして得た水焼入れままの各鋼板からマイクロ組織観察用の試験片を切り出し、ASTM E 112法に準拠してオーステナイト粒度を測定した。残りの各鋼板には、表2に示す690°C又は700°Cの温度で均熱30分間の焼戻し処理を実施した。

[0046] [表2]

表 2

鋼	符号	圧延前塊加熟温度 (°C)	圧延後の補熱温度 (°C)	焼入れ温度 (°C)	焼戻し温度 (°C)	オーステナイト粒度番号	引張特性			韌性 V T E (°C)	耐 S S C 性 限界応力
							Y S (MPa)	T S (MPa)	Y R (%)		
A	1	1 0 0 0				10.0	841	862	97.6	-70	95%YS
	2	1 1 0 0				9.5	841	869	96.8	-65	95%YS
	3	1 2 0 0	9 5 0	9 3 0	7 0 0	8.5	869	897	96.9	-58	90%YS
	4	1 2 5 0				7.5	862	903	95.4	-50	90%YS
	5	1 3 0 0				4.0	876	924	94.8	-8	90%YS
B	1	1 0 0 0				6.8	854	917	93.1	8	90%YS
	2	1 1 0 0				6.3	821	883	93.0	6	90%YS
	3	1 2 0 0	9 5 0	9 3 0	6 9 0	5.7	848	924	91.8	7	90%YS
	4	1 2 5 0				5.4	862	952	90.6	12	90%YS
	5	1 3 0 0				3.5	869	966	90.0	10	90%YS
C	1	1 0 0 0				9.6	800	903	88.5	-60	85%YS
	2	1 1 0 0				8.9	828	940	88.0	-57	80%YS
	3	1 2 0 0	9 5 0	9 3 0	6 9 0	8.0	841	952	88.4	-48	80%YS
	4	1 2 5 0				7.0	848	966	87.9	-43	80%YS
	5	1 3 0 0				3.2	869	1007	86.3	5	75%YS

[0047] 次いで、焼戻し後の鋼板の板厚中心部から圧延方向に平行に、JIS Z 2201 (1998) に規定される4号引張試験片と JIS Z 2202 (1998) に規定される10mm幅の

Vノッチ試験片を採取し、引張特性及び靱性を調査した。すなわち、室温で引張試験して、降伏強度(YS)、引張強度(TS)及び降伏比(YR)を測定した。また、シャルピー衝撃試験を行って、エネルギー遷移温度( $vTE$ )を求めた。

[0048] 更に、焼戻し後の鋼板の板厚中心部から圧延方向に平行に直径が6.35mmで長さが25.4mmの丸棒引張試験片を採取し、NACE-TM-0177-A-96法に準拠した方法で耐SSC性の試験を行った。すなわち、硫化水素の分圧を101325Pa(1atm)として硫化水素で飽和した25°Cの0.5%酢酸+5%食塩水環境中で、限界応力(試験時間が720時間で破断しない最大の負荷応力。各鋼板の実際の降伏強度との比で表す。)を測定した。

[0049] 表2に、水焼入れままの鋼板のオーステナイト粒度番号、並びに、焼戻し後の鋼板の引張特性、靱性及び耐SSC性を併せて示す。

[0050] 鋼Aは、表1に示すように、前記の式(2)を満足しており鋼塊中のTi固容量が多い。このため、圧延前の加熱によってTiNを十分に微細析出させることが可能であり、表2の符号1~4として示すとおり、圧延前の加熱温度を1000~1250°Cとすることにより、オーステナイト粒が微細化し、良好な靱性が得られている。更に、鋼Aは、表1に示すように、前記式(1)を満たすため、950°Cでオーステナイト化して焼入れた場合にも90%以上のマルテンサイト組織が確保でき、降伏比も高いので耐SSCが良好である。

[0051] 鋼Bは、表1に示すように、前記の式(2)を満足しておらず鋼塊中のTi固容量が少ない。このため、圧延前の加熱によってTiNを十分に析出させることができず、表2に示すように、オーステナイト粒が大きくなるので、エネルギー遷移温度( $vTE$ )が高く靱性が低い。

[0052] 鋼Cは、表1に示すように、前記の式(2)を満足しており鋼塊中のTi固容量が多い。このため、圧延前の加熱によってTiNを十分に析出させることが可能であり、表2に符号1~4として示すとおり、圧延前の加熱温度を1000~1250°Cとすることにより、オーステナイト粒は微細化する。しかしながら、表1に示すように、A値、つまり、「 $C + (Mn/6) + (Cr/5) + (Mo/3)$ 」で表される式の値は0.391であって、前記式(1)を満たさないため、焼入れ性が不足している。このため、表2に示すように耐SSC性

に劣っている。

[0053] なお、微細に分散したTiNは1300°Cにおいては凝集粗大化しやすい。このため、鋼A～Cのすべてにおいて、圧延前加熱温度が1300°Cの場合は粗粒化している。

[0054] 次に本発明において、継目無鋼管の素材になる鋼塊の化学組成を前記のように特定した理由を説明する。

[0055] C:0.15～0.20%

Cは、安価に鋼の強度を高めるのに有効な元素である。しかし、その含有量が0.15%未満では、所望の強度を得るために低温の焼戻しを余儀なくされ、耐SSC性が低下し、或いは焼入れ性を確保するために高価な元素を多量添加する必要が生じる。一方、0.20%を超えると、降伏比が低下してしまい、所望の降伏強度を得ようとすると硬度の上昇をきたして耐SSC性が低下し、更に、炭化物も多量に存在することになるので靱性も低下する。したがって、Cの含有量を0.15～0.20%とした。なお、C含有量の好ましい範囲は、0.15～0.18%で、より好ましい範囲は0.16～0.18%である。

[0056] Si:0.01%以上0.15%未満

Siは、脱酸作用を有するほか、鋼の焼入れ性を高めて強度を向上させる元素であり、0.01%以上の含有量が必要である。しかし、その含有量が0.15%以上になると、TiNが粗大析出し始め、靱性に悪影響を及ぼす。したがって、Siの含有量を0.01%以上0.15%未満とした。なお、Siの含有量の好ましい範囲は、0.03～0.13%であり、更に好ましい範囲は0.07～0.12%である。

[0057] Mn:0.05～1.0%

Mnは、脱酸作用を有するほか、鋼の焼入れ性を高めて強度を向上させる元素であり、0.05%以上の含有量が必要である。しかし、その含有量が1.0%を超えると耐SSC性が低下する。したがって、Mnの含有量を0.05～1.0%とした。

[0058] Cr:0.05～1.5%

Crは、鋼の焼入れ性を高めるのに有効な元素であり、その効果を発揮させるには0.05%以上含有させる必要がある。しかし、その含有量が1.5%を超えると耐SSC性の低下を招く。このため、Crの含有量を0.05～1.5%とした。Cr含有量の好ましい

範囲は0.2～1.0%、より好ましい範囲は0.4～0.8%である。

[0059] Mo:0.05～1.0%

Moは、鋼の焼入れ性を高めて高強度を確保するとともに、耐SSC性を高めるのに有効な元素である。これらの効果を得るには、Moは0.05%以上の含有量とする必要がある。しかし、Moの含有量が1.0%を超えると、オーステナイト粒界に粗大な炭化物を形成し、耐SSC性が低下する。したがって、Moの含有量は0.05～1.0%の範囲とする必要がある。なお、Mo含有量の好ましい範囲は0.1～0.8%である。

[0060] Al:0.10%以下

Alは、脱酸作用を有し、靱性及び加工性を高めるのに有効な元素である。しかし、0.10%を超えて含有させると、地疵の発生が著しくなる。したがって、Alの含有量を0.10%以下とした。なお、Al含有量は不純物レベルであってもよいので、その下限は特に定めないが、0.005%以上とすることが好ましい。Al含有量の好ましい範囲は0.005～0.05%である。なお、本発明にいうAl含有量とは、酸可溶Al(いわゆる「sol. Al」)の含有量を指す。

[0061] V:0.01～0.2%

Vは、焼戻し時に微細な炭化物として析出して、強度を高める作用を有する。このような効果を得るためには、Vは0.01%以上含有させる必要がある。しかし、その含有量が0.2%を超えるとV炭化物が過剰に発生して靱性の低下をきたす。したがって、Vの含有量を0.01～0.2%とした。なお、V含有量の好ましい範囲は、0.05～0.15%である。

[0062] Ti:0.002～0.03%

Tiは、鋼中のNを窒化物として固定して、焼入れ時にBを固溶状態で存在させ、焼入れ性向上効果を発揮させる。また、インラインでの製管—焼入れのプロセスにおいて、製管前の加熱時に微細なTiNとして多数析出し、オーステナイト粒を微細化する作用を有する。このようなTiの効果を得るには、その含有量を0.002%以上とする必要がある。しかし、Tiの含有量が0.03%以上になると、粗大な窒化物として存在することになり、耐SSC性を低下させる。したがって、Tiの含有量を0.002～0.03%とした。なお、Tiの好ましい含有量は0.005～0.025%である。

[0063] B:0.0003~0.005%

Bは、焼入れ性を高める作用を有する。Bの焼入れ性向上作用は不純物レベルの含有量であっても得られるが、より顕著にその効果を得るには、0.0003%以上の含有量とする必要がある。しかし、Bの含有量が0.005%を超えると靱性が低下する。このため、Bの含有量を0.0003~0.005%とした。B含有量の好ましい範囲は0.0003~0.003%である。

[0064] N:0.002~0.01%

Nは、インラインでの製管—焼入れのプロセスにおいて、製管前の加熱時に微細なTiNとして多数析出し、オーステナイト粒を微細化する作用を有する。このようなNの作用を得るには、その含有量を0.002%以上とする必要がある。しかし、Nの含有量が多くなり、特に、その含有量が0.01%を超えると、AlNやTiNの粗大化を招くことに加えて、BとともにBNを形成して固溶B量の低下を招き、焼入れ性の著しい低下をきたす。したがって、Nの含有量を0.002~0.01%とした。

[0065] 「 $C + (Mn/6) + (Cr/5) + (Mo/3)$ 」で表される式の値:0.43以上

本発明では、Cを限定することにより降伏比を高め、耐SSC性を向上させることを狙いとしている。したがって、C含有量の調整に伴って、Mn、Cr及びMoの含有量を調整しなければ、焼入れ性を損なうことになり、却って耐SSC性が低下する。そこで、焼入れ性を確保する意味でC、Mn、Cr及びMoの含有量は、特に、「 $C + (Mn/6) + (Cr/5) + (Mo/3)$ 」で表される式の値が0.43以上となるよう、つまり、式(1)を満たすように定めなければならない。なお、前記「 $C + (Mn/6) + (Cr/5) + (Mo/3)$ 」で表される式の値は0.45以上であればより好ましく、0.47以上であれば一層好ましい。

[0066] 「 $Ti \times N$ 」で表される式の値:「 $0.002 - 0.0006 \times Si$ 」で表される式の値未満

インラインでの製管—焼入れのプロセスにおいては、オーステナイト粒の微細化のためにTiNを微細分散させる必要があり、TiNを微細分散させるためには、TiとNを多量に含有させつつ、溶鋼中でのTiNの発生を抑制して、凝固時のTiNの生成と粗大化を抑制する必要がある。溶鋼中のTiNは極めて速く成長して粗大化するが、Siは溶鋼中でTiと反発作用を有するので、Siの含有量が高い場合には、Tiの活量が

高くなり、TiNの発生が容易になってしまう。言い換えれば、Siの含有量を低く抑えることにより、TiとNの含有量が多くても溶鋼中でのTiNの発生を抑制することができる。そして、「 $Ti \times N$ 」で表される式の値が「 $0.002 - 0.0006 \times Si$ 」で表される式の値未満の場合、つまり、式(2)を満たす場合に、TiNを微細で多数分散させることができる。

[0067] 本発明においては、不純物中のP、S及びNbの含有量を次のとおり規定する。

[0068] P:0.025%以下

Pは、鋼の不純物であり、粒界偏析に起因する靱性低下をもたらす、特に、その含有量が0.025%を超えると靱性の低下が著しくなり、また、耐SSC性も著しく低下する。したがって、Pの含有量は0.025%以下に抑える必要がある。なお、Pの含有量は0.020%以下とするのが好ましく、0.015%以下であれば一層好ましい。

[0069] S:0.010%以下

Sも鋼の不純物であり、その含有量が0.010%を超えると耐SSC性の低下が大きくなる。したがって、Sの含有量を0.010%以下とした。なお、Sの含有量は0.005%以下とすることが好ましい。

[0070] Nb:0.005%未満

Nbは、800~1100℃の温度域では鋼中溶解度の温度依存性が高いため、オーステナイト粒が混粒になったりインラインでの製管—焼入れのプロセスにおいては、温度の微変動による析出物の不均一化に伴う強度バラツキを生じさせ、特に、その含有量が0.005%以上になると、強度バラツキが著しくなる。したがって、Nbの含有量を0.005%未満とした。なお、Nbの含有量は可及的に少なくすることが好ましい。

[0071] 上記の理由から、本発明(1)に係る継目無鋼管の製造方法において、継目無鋼管の素材になる鋼塊の化学組成を、上述した範囲のCからNまでの元素を含有し、かつ、前記の式(1)及び式(2)を満たし、残部はFe及び不純物からなり、不純物中のPが0.025%以下、Sが0.010%以下、Nbが0.005%未満であることと規定した。

[0072] なお、本発明に係る継目無鋼管の製造方法において、継目無鋼管の素材になる鋼塊の化学組成には、必要に応じて、Ca:0.0003~0.01%、Mg:0.0003~0.01%及びREM:0.0003~0.01%から選択される1種以上を選択的に含有させる

ことができる。すなわち、前記Ca、Mg及びREMの1種以上を、任意添加元素として添加し、含有させてもよい。

[0073] 以下、上記の任意添加元素に関して説明する。

[0074] Ca:0.0003~0.01%、Mg:0.0003~0.01%、REM:0.0003~0.01%

Ca、Mg及びREMは、いずれも、添加すれば鋼中のSと反応して硫化物を形成して介在物の形態を改善することによって耐SSC性を高める作用を有する。しかしながら、いずれもその含有量が0.0003%未満では上記の効果が得られない。一方、いずれも0.01%を超えて含有させると鋼中の介在物量が増えて、鋼の清浄度が低下し、却って耐SSC性が低下する。したがって、添加する場合のCa、Mg及びREMの含有量は、いずれも、0.0003~0.01%とするのがよい。Ca、Mg及びREMはいずれか1種のみ、又は2種以上の複合で添加することができる。

[0075] なお、既に述べたように、「REM」は、Sc、Y及びランタノイドの合計17元素の総称であり、REMの含有量は上記元素の合計含有量を指す。

[0076] 上記の理由から、本発明(2)に係る継目無鋼管の製造方法において、継目無鋼管の素材になる鋼塊の化学組成を、上述した範囲のCからNまでの元素を含有するとともに、上述した範囲のCa、Mg及びREMから選択される1種以上を含有し、かつ、前記の式(1)及び式(2)を満たし、残部はFe及び不純物からなり、不純物中のPが0.025%以下、Sが0.010%以下、Nbが0.005%未満であることと規定した。

[0077] 本発明の継目無鋼管の製造方法は、鋼塊の加熱温度、最終圧延温度及び圧延終了後の熱処理に特徴がある。以下、それぞれについて説明する。

[0078] (A)鋼塊の加熱温度

製管圧延する前の鋼塊の加熱温度は低いほど好ましいが1000℃を下回ると、穿孔プラグの損傷が激しく工業的な規模での大量生産を行うことができない。一方、1250℃を超えるとせっかく低温域で微細に分散したTiNが、オストワルト成長して凝集粗大化するので結晶粒をピン止めする効果が低下する。したがって、製管圧延する前の鋼塊の加熱温度を1000~1250℃とした。鋼塊の加熱温度は1050~1200℃とすることが好ましく、1050~1150℃とすれば一層好ましい。

[0079] 製管圧延する前の前記温度域への鋼塊の加熱条件は特に規定しなくてもよい。し

かしながら、加熱速度が遅いほど低温側でTiNが微細に析出し、細粒化に対して効果が大きいので、15℃/分以下の加熱速度での加熱を行うことが好ましい。また、室温からの加熱中にAc<sub>1</sub>変態点～Ac<sub>3</sub>変態点の温度、或いはその近傍の温度で一旦保持し、TiNを極めて微細に分散させてから所望の加熱温度へ加熱するような、2段加熱パターンを採用することも好適である。更に、鋼塊を600℃～Ac<sub>3</sub>変態点の間の温度域で前熱処理し、TiNをフェライト域で微細分散させてから一旦室温まで冷却し、改めて所定の製管前加熱温度に加熱する工程も好適である。

[0080] なお、継目無鋼管の素材になる鋼塊は、Tiが多量に固溶しておればよく、その製造方法は特に規定されるものではない。しかしながら、Tiが多量に固溶した状態にするには冷却速度の速い造塊方法を採用するのがよいので、例えば、円形断面の鋳型を用いた連続鋳造設備である所謂「ラウンドCC設備」を用いて製造することが好ましい。

[0081] (B)最終圧延温度

最終圧延温度が900℃よりも低いと鋼管の変形抵抗が大きくなりすぎて工具摩耗が激しくなり、工業的な規模での大量生産を行うことができない。一方、1050℃を超えると圧延再結晶による結晶粒の粗大化が進行してしまう。したがって、最終圧延温度は900～1050℃とする必要がある。

[0082] なお、継目無鋼管の圧延方法は最終圧延温度が900～1050℃でありさえすればよく、特に規定されるものではないが、高い生産効率を確保するという観点から、例えばマンネスマンーマンドレルミル製管法によって穿孔と延伸圧延を行って最終形状に仕上げればよい。

[0083] (C)補熱処理

前記(B)の最終圧延温度で製管を終了した鋼管は、Ar<sub>3</sub>変態点以上の温度からそのまま直接焼入れしてもよいが、製管圧延終了後に鋼管の長手方向及び厚さ方向の均熱性を確保するために、インラインで補熱処理を行うことが好ましい。

[0084] 補熱の温度がAc<sub>3</sub>変態点を下回ると、フェライトの析出が生じて不均一な組織になり、一方、1000℃を超えると結晶粒の粗大化が進行する。したがって、インラインで補熱を行う場合の温度をAc<sub>3</sub>変態点～1000℃の範囲とした。好ましくはAc<sub>3</sub>変態点

～950°Cの範囲である。なお、補熱時間が1～10分程度であっても鋼管全長に亘って十分な均熱が確保できる。

[0085] (D)焼入れ焼戻し

上記の工程を経た鋼管を、 $Ar_3$  変態点以上の温度から焼入れする。なお、焼入れは、管の肉厚全体が十分なマルテンサイト組織になる冷却速度で行う。通常は水冷でよい。

[0086] 焼入れ後は、600°C～ $Ac_1$  変態点の温度域で焼戻しを行う。焼戻しの温度が600°Cを下回ると、焼戻し時に析出するセメンタイトが針状であるため耐SSC性が低下することとなり、一方、焼戻しの温度が $Ac_1$  変態点を超えると、母相の一部が逆変態を起こし、不均一な組織になるため耐SSCが低下することになるからである。なお、焼戻し時間は、管の肉厚にもよるが、概ね10～120分でよい。

[0087] 以下、実施例により本発明を更に詳しく説明する。

### 実施例

[0088] 表3に示す化学組成を有する21種類の鋼D～Xからなる外径が225mmの鋼塊(ラウンドCC鑄片)を連続鑄造法にて作製した。なお、表3には各鋼塊について、「C+(Mn/6)+(Cr/5)+(Mo/3)」で表される式の値(表3では「A値」と表記した。)並びに、 $Ac_1$ 、 $Ac_3$  及び $Ar_3$  の各変態点を併せて記載し、また、Ti、N及びSiの含有量について、前記式(2)を満たしているものを「○」満足していないものを「×」として示した。

[0089] 次いで、マンネスマン-マンドレルミル製管法によって穿孔と延伸圧延を行って最終形状に仕上げ圧延し、インラインでの焼入れとそれに続く焼戻しを行って、外径が244.5mmで肉厚が13.8mmの継目無鋼管を作製した。表4に、鋼塊の加熱温度、最終圧延温度、補熱温度及びインラインでの焼入れ温度を示す。

[0090] なお、補熱時間は10分とし、焼入れは水焼入れとした。焼戻しは、各鋼種について、降伏強度が所謂「110ksi級鋼管」の上限である862MPa付近になるように調整した。すなわち、焼入れままの鋼管を冷間で裁断して得た短尺の鋼管を試験加熱炉を用いて $Ac_1$  変態点以下の種々の温度で焼戻し処理し、焼戻し温度と降伏強度との関係を各鋼種について求め、得られた関係に基づいて、降伏強度がほぼ862MPaに

なる温度を選んで30分保持して行った。

[0091] 焼入れままの鋼管を用いてオーステナイト粒度の測定を行い、また、焼戻し後の製品鋼管から各種試験片を切り出して下記の試験を実施し、継目無鋼管の性能を調査した。更に、各鋼の焼入れ性も調査した。

[0092] [表3]

表 3

鋼	化学組成										残部：Feおよび不純物										変態点 (°C)	
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al	V	Nb	Ti	B	N	Ca	Mg	REM	A 値	式(2)	Ac <sub>1</sub>	Ac <sub>3</sub>	Ar <sub>3</sub>	
D	0.15	0.13	0.91	0.010	0.002	0.43	0.70	0.024	0.11	0.0002	0.016	0.0018	0.0048	-	-	-	0.621	○	755	879	773	
E	0.17	0.11	0.61	0.010	0.004	0.61	0.51	0.026	0.09	0.0001	0.017	0.0021	0.0038	-	-	-	0.564	○	750	865	762	
F	0.15	0.08	0.56	0.010	0.004	0.30	0.40	0.025	0.16	0.0002	0.013	0.0031	0.0068	-	-	-	0.437	○	746	873	782	
G	0.19	0.14	0.60	0.010	0.004	0.31	0.50	0.029	0.03	0.0001	0.020	0.0017	0.0050	-	-	-	0.519	○	750	860	770	
H	0.17	0.05	0.60	0.010	0.004	0.61	0.45	0.032	0.07	0.0002	0.023	0.0012	0.0036	-	-	-	0.542	○	755	862	766	
I	0.16	0.11	0.63	0.010	0.004	0.60	0.61	0.031	0.03	0.0001	0.018	0.0038	0.0065	-	-	-	0.588	○	758	875	782	
J	0.16	0.14	0.72	0.010	0.003	0.36	0.40	0.030	0.06	0.0002	0.015	0.0020	0.0070	-	-	-	0.485	○	750	868	785	
K	0.15	0.09	0.68	0.012	0.004	0.34	0.37	0.025	0.03	0.0001	0.018	0.0020	0.0070	-	-	-	0.455	○	750	870	788	
L	0.19	0.13	0.77	0.010	0.005	0.41	0.40	0.027	0.05	0.0002	0.013	0.0031	0.0080	0.0013	-	-	0.534	○	745	850	765	
M	0.18	0.12	0.81	0.008	0.004	0.36	0.35	0.022	0.08	0.0001	0.019	0.0025	0.0056	0.0020	-	-	0.504	○	740	852	766	
N	0.17	0.08	0.78	0.008	0.003	0.45	0.45	0.035	0.06	0.0002	0.021	0.0020	0.0062	0.0015	-	-	0.540	○	750	860	777	
O	0.17	0.09	0.76	0.007	0.002	0.40	0.52	0.033	0.02	0.0001	0.015	0.0025	0.0090	0.0017	-	-	0.550	○	753	865	780	
P	0.18	0.11	0.69	0.009	0.003	0.38	0.57	0.031	0.12	0.0002	0.019	0.0025	0.0058	-	0.0015	-	0.561	○	751	863	772	
Q	0.15	0.13	0.77	0.012	0.002	0.39	0.71	0.026	0.15	0.0001	0.023	0.0018	0.0044	-	0.0017	-	0.593	○	754	883	780	
R	0.16	0.12	0.75	0.011	0.002	0.56	0.65	0.022	0.08	0.0002	0.014	0.0024	0.0070	0.0016	0.0012	-	0.614	○	760	878	770	
S	0.16	0.14	0.76	0.015	0.003	0.57	0.55	0.028	0.06	0.0001	0.018	0.0023	0.0052	0.0013	0.0007	-	0.584	○	755	870	768	
T	0.18	0.14	0.77	0.008	0.003	0.70	0.60	0.033	0.08	0.0004	0.020	0.0025	0.0047	-	-	0.0005	0.648	○	760	860	765	
U	0.18	0.10	0.65	0.008	0.004	0.65	0.45	0.041	0.02	0.0003	0.022	0.0025	0.0057	0.0017	0.0010	0.0010	0.568	○	758	858	762	
V	*0.27	0.11	0.48	0.012	0.003	0.64	0.26	0.019	0.06	-	0.012	0.0010	0.0045	-	-	-	0.565	○	755	812	756	
W	0.16	0.08	0.81	0.012	0.002	0.36	0.15	0.031	0.04	-	0.014	0.0011	0.0052	-	-	-	*0.417	○	743	850	777	
X	0.17	0.10	0.61	0.008	0.003	0.75	0.43	0.025	0.05	-	0.028	0.0015	0.0081	0.0018	-	-	0.565 *	×	761	862	782	

「A 値」欄は、式(1)の左辺、すなわち「C + (Mn/6) + (Cr/5) + (Mo/3)」の値を指す。  
 式(2)欄において「Ti × N < 0.0002 - 0.0006 × Si」を満たす場合に「○」、満たさない場合に「×」と表記した。  
 \*印は本発明で規定する条件から外れていることを示す。

表 4

区分	試験番号	鋼	圧延前の鋼塊加熱温度 (°C)	最終圧延温度 (°C)	圧延後の補熱温度 (°C)	焼入れ温度 (°C)	オーステナイト粒度番号	引張特性			韌性 V T E (°C)	耐 S S C 性 限界応力	焼入れ性
								Y S (MPa)	T S (MPa)	Y R (%)			
本発明例	1	D	1250	1030	950	930	7.2	862	910	94.7	-52	90%YS	良好
	2	E	1150	980	950	940	9.1	848	883	96.1	-65	90%YS	良好
	3	F	1200	1000	補熱無し	920	8.7	862	897	96.2	-62	90%YS	良好
	4	G	1100	900	920	900	9.7	855	883	96.9	-75	90%YS	良好
	5	H	1200	980	950	920	8.3	855	897	95.4	-60	90%YS	良好
	6	I	1050	900	補熱無し	870	10.0	862	890	96.9	-75	90%YS	良好
	7	J	1230	1000	950	930	8.0	862	910	94.7	-60	90%YS	良好
	8	K	1150	1020	950	930	9.2	855	897	95.4	-65	90%YS	良好
	9	L	1230	980	補熱無し	930	7.4	862	910	94.7	-45	95%YS	良好
	10	M	1240	1030	950	930	7.3	862	917	94.0	-40	95%YS	良好
	11	N	1220	1020	950	930	7.8	862	910	94.7	-50	95%YS	良好
	12	O	1150	1000	900	870	10.0	862	890	96.9	-78	95%YS	良好
	13	P	1250	1010	950	930	7.5	862	903	95.4	-50	90%YS	良好
	14	Q	1230	980	940	920	8.2	862	897	96.2	-55	95%YS	良好
	15	R	1180	1000	950	940	9.0	862	890	96.9	-70	95%YS	良好
	16	S	1200	980	920	900	8.3	862	897	96.2	-65	95%YS	良好
	17	T	1220	1030	950	920	7.8	862	910	94.7	-58	95%YS	良好
	18	U	1050	950	900	880	10.0	862	890	96.9	-70	95%YS	良好
比較例	19	*V	1200	880	920	900	7.6	848	931	91.1	-10	85%YS	良好
	20	*W	1200	1050	950	930	8.5	848	966	87.9	-40	80%YS	不良
	21	*X	1200	1050	950	900	5.1	862	897	96.2	15	90%YS	良好
	22	D	* 1300	1050	950	920	3.5	855	966	88.6	5	90%YS	良好
23	F	1250	* 1150	950	930	5.6	862	931	92.6	10	90%YS	良好	
24	G	1250	1050	* 1050	950	5.8	862	945	91.2	20	90%YS	良好	

焼入れ性は製管圧延前の鋼塊からジョミニー試験片を切り出し、950℃でオーステナイト化後、10mmの位置でのロックウェルC硬度が「(C%×58)+27」の値より高い場合を「良好」とし、前記値以下の場合を「不良」とした。  
\*印は本発明で規定する条件から外れていることを示す。

[0094] <1>焼入れ性

製管圧延前の鋼塊からジョミニー試験片を切り出し、950℃でオーステナイト化後、

ジョミニー試験を行った。焼入れ性の評価は、焼入れ端から10mmの位置でのロックウェルC硬度(JHRC<sub>10</sub>)と、各鋼の90%マルテンサイト率に対応するロックウェルC硬度の予測値である「(C%×58)+27」の値とを比較し、JHRC<sub>10</sub>の方が高い値を示した場合を焼入れ性が「良好」とし、JHRC<sub>10</sub>の値が「(C%×58)+27」の値以下の場合を焼入れ性が「不良」とした。

[0095] 〈2〉オーステナイト粒度

焼入れままの鋼管の肉厚中央部から断面が15mm×15mmのマイクロ組織観察用の試験片を採取し、表面を鏡面研磨した後、ピクリン酸飽和水溶液で腐食し、光学顕微鏡で観察してASTM E 112法に準拠してオーステナイト粒度を測定した。

[0096] 〈3〉引張試験

鋼管の長手方向から、API規格の5CTに規定される弧状引張試験片を採取して、室温で引張試験を実施し、降伏強度(YS)、引張強度(TS)及び降伏比(YR)を測定した。

[0097] 〈4〉シャルピー衝撃試験

鋼管の長手方向から、JIS Z 2202 (1998) に規定される10mm幅のVノッチ試験片を採取し、シャルピー衝撃試験を行って、エネルギー遷移温度(vTE)を求めた。

[0098] 〈5〉耐SSC性試験

鋼管の長手方向から、直径6.35mmの丸棒引張試験片を採取し、NACE-TM-0177-A-96法に準拠した方法で耐SSC性の試験を行った。すなわち、硫化水素の分圧を101325Pa(1atm)として硫化水素で飽和した25℃の0.5%酢酸+5%食塩水環境中で、限界応力(試験時間が720時間で破断しない最大の負荷応力。各鋼管の実際の降伏強度との比で表す。)を測定した。なお、限界応力がYSの90%以上であれば、耐SSC性が良好と評価した。

[0099] 表4に、上記の調査結果を併せて示す。なお、「焼入れ性」の欄は、JHRC<sub>10</sub>と「(C%×58)+27」の値とを比較し、既に述べた基準に基づく「良好」又は「不良」で示した。

[0100] 表4から、本発明で規定する化学組成を有する鋼D~Uは良好な焼入れ性を有すること、また、これらの鋼を用いて本発明で規定する製造条件で製造した試験番号1

～18の本発明例の鋼管は、オーステナイト粒が微細で、かつ、降伏比が高く、848 MPa以上という高い降伏強度であるにも拘わらず、靱性及び耐SSC性が良好なことが明らかである。

[0101] これに対して、比較例の試験番号19～21の鋼管は、製造条件は本発明で規定するものであるが、鋼の化学組成が本発明で規定する条件から外れる鋼V～Xを用いたものであるため、良好な耐SSC性と優れた靱性を同時に達成することができない。

[0102] すなわち、試験番号19は、用いた鋼VのC含有量が本発明の成分範囲を外れているため、降伏比が低く、耐SSC性に劣っている。

[0103] 試験番号20は、用いた鋼Wの「 $C + (Mn/6) + (Cr/5) + (Mo/3)$ 」で表される式の値(A値)が本発明の範囲を外れているため、均一な焼入れ組織が得られず、降伏比も低いので耐SSC性に劣っている。

[0104] 試験番号21は、用いた鋼Xが前記の式(2)を満たさないため、粗粒化しており靱性が低い。

[0105] 一方、比較例の試験番号22～24の鋼管は、本発明で規定する化学組成を有する鋼D、鋼F及び鋼Gを用いているものの、製造条件が本発明で規定する条件から外れたものであるため、良好な耐SSC性と優れた靱性を同時に達成することができない。

[0106] すなわち、試験番号22は、鋼塊の加熱温度が1300℃で本発明の規定上限を超えて高すぎるため、オーステナイト粒が粗大になって、靱性が低い。

[0107] また、試験番号23は、最終圧延温度が1150℃で本発明の規定上限を超えて高すぎるため、オーステナイト粒が粗大になって、靱性が低い。

[0108] 更に、試験番号24は、補熱温度が1050℃で本発明の規定上限を超えて高すぎるため、オーステナイト粒が粗大になって、靱性が低い。

[0109] 以上、実施例によって本発明を具体的に説明したが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例として開示のないものも本発明の要件を満たしさえすれば当然に本発明に含まれる。

#### 産業上の利用可能性

[0110] 本発明によれば、オーステナイト粒が粒度番号で7番以上の細粒である均一微細

な焼戻しマルテンサイト組織であって、高い強度と優れた靱性を有し、かつ、降伏比が高く、耐SSC性にも優れた継目無鋼管を、省エネルギーを実現できる効率的なプロセスを採用して低コストで製造することができる。

## 請求の範囲

- [1] 質量%で、C:0.15~0.20%、Si:0.01%以上0.15%未満、Mn:0.05~1.0%、Cr:0.05~1.5%、Mo:0.05~1.0%、Al:0.10%以下、V:0.01~0.2%、Ti:0.002~0.03%、B:0.0003~0.005%及びN:0.002~0.01%を含有し、かつ、下記の式(1)及び式(2)を満たし、残部がFe及び不純物からなり、不純物中のPが0.025%以下、Sが0.010%以下、Nbが0.005%未満である鋼塊を1000~1250°Cの温度へ加熱し、最終圧延温度を900~1050°Cとして製管圧延を終了した後、 $Ar_3$ 変態点以上の温度から直接焼入れするか、或いは、前記製管圧延を終了した後、インラインで $Ac_3$ 変態点~1000°Cに補熱して $Ar_3$ 変態点以上の温度から焼入れし、その後、600°C~ $Ac_1$ 変態点の温度域で焼戻しすることを特徴とする継目無鋼管の製造方法。

$$C + (Mn/6) + (Cr/5) + (Mo/3) \geq 0.43 \cdots (1)$$

$$Ti \times N < 0.0002 - 0.0006 \times Si \cdots (2)$$

但し、式(1)及び式(2)中のC、Mn、Cr、Mo、Ti、N及びSiは、それぞれの元素の質量%を示す。

- [2] 質量%で、C:0.15~0.20%、Si:0.01%以上0.15%未満、Mn:0.05~1.0%、Cr:0.05~1.5%、Mo:0.05~1.0%、Al:0.10%以下、V:0.01~0.2%、Ti:0.002~0.03%、B:0.0003~0.005%及びN:0.002~0.01%を含有するとともに、Ca:0.0003~0.01%、Mg:0.0003~0.01%及びREM:0.0003~0.01%から選択される1種以上を含有し、かつ、下記の式(1)及び式(2)を満たし、残部がFe及び不純物からなり、不純物中のPが0.025%以下、Sが0.010%以下、Nbが0.005%未満である鋼塊を1000~1250°Cの温度へ加熱し、最終圧延温度を900~1050°Cとして製管圧延を終了した後、 $Ar_3$ 変態点以上の温度から直接焼入れするか、或いは、前記製管圧延を終了した後、インラインで $Ac_3$ 変態点~1000°Cに補熱して $Ar_3$ 変態点以上の温度から焼入れし、その後、600°C~ $Ac_1$ 変態点の温度域で焼戻しすることを特徴とする継目無鋼管の製造方法。

$$C + (Mn/6) + (Cr/5) + (Mo/3) \geq 0.43 \cdots (1)$$

$$Ti \times N < 0.0002 - 0.0006 \times Si \cdots (2)$$

但し、式(1)及び式(2)中のC、Mn、Cr、Mo、Ti、N及びSiは、それぞれの元素の質量%を示す。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/314630

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C21D8/10(2006.01) i, C21D9/08(2006.01) i, C22C38/00(2006.01) i, C22C38/32(2006.01) i

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)

C21D8/00-C21D8/10, C21D9/08, C22C38/00-C22C38/60

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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 2001-140032 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 22 May, 2001 (22.05.01), (Family: none)	1, 2
A	JP 2001-262275 A (Nippon Steel Corp.), 26 September, 2001 (26.09.01), (Family: none)	1, 2
A	JP 11-302785 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 02 November, 1999 (02.11.99), (Family: none)	1, 2

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
21 September, 2006 (21.09.06)

Date of mailing of the international search report  
03 October, 2006 (03.10.06)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/314630

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-197125 A (NKK Corp.), 01 August, 1995 (01.08.95), (Family: none)	1,2
P,A	JP 2005-298900 A (Nippon Steel Corp.), 27 October, 2005 (27.10.05), (Family: none)	1,2
P,A	JP 2005-232539 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 02 September, 2005 (02.09.05), & US 2005183799 A1	1,2
A	JP 2004-124158 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 22 April, 2004 (22.04.04), (Family: none)	1,2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C21D8/10(2006.01)i, C21D9/08(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, C22C38/32(2006.01)i

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. C21D8/00-C21D8/10, C21D9/08, C22C38/00-C22C38/60

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 1971-2006年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2006年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2006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 請求の範囲の番号
A	JP 2001-140032 A (住友金属工業株式会社) 2001.05.22 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2001-262275 A (新日本製鐵株式会社) 2001.09.26 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 11-302785 A (住友金属工業株式会社) 1999.11.02 (ファミリーなし)	1, 2

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 21.09.2006	国際調査報告の発送日 03.10.2006
--------------------------	--------------------------

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) 諸岡 健一 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4K	9352
---	--	----	------

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 請求の範囲の番号
A	JP 7-197125 A (日本鋼管株式会社) 1995. 08. 01 (ファミリーなし)	1, 2
P, A	JP 2005-298900 A (新日本製鐵株式会社) 2005. 10. 27 (ファミリーなし)	1, 2
P, A	JP 2005-232539 A (住友金属工業株式会社) 2005. 09. 02 & US 2005183799 A1	1, 2
A	JP 2004-124158 A (住友金属工業株式会社) 2004. 04. 22 (ファミリーなし)	1, 2