

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4305681号  
(P4305681)

(45) 発行日 平成21年7月29日(2009.7.29)

(24) 登録日 平成21年5月15日(2009.5.15)

(51) Int.Cl.		F I	
C 2 1 D 8/10	(2006.01)	C 2 1 D 8/10	C
C 2 1 D 9/08	(2006.01)	C 2 1 D 9/08	E
C 2 2 C 38/00	(2006.01)	C 2 2 C 38/00	3 O 1 Z
C 2 2 C 38/28	(2006.01)	C 2 2 C 38/28	

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2008-539962 (P2008-539962)	(73) 特許権者	000002118
(86) (22) 出願日	平成20年3月28日 (2008.3.28)		住友金属工業株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2008/056113		大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(87) 国際公開番号	W02008/123422	(74) 代理人	100093469
(87) 国際公開日	平成20年10月16日 (2008.10.16)		弁理士 杉岡 幹二
審査請求日	平成20年8月22日 (2008.8.22)	(74) 代理人	100083585
(31) 優先権主張番号	特願2007-92144 (P2007-92144)		弁理士 穂上 照忠
(32) 優先日	平成19年3月30日 (2007.3.30)	(74) 代理人	100134980
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 千原 清誠
早期審査対象出願		(72) 発明者	友松 邦彰
			日本国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
		(72) 発明者	大村 朋彦
			日本国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
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 継目無鋼管の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量%で、C : 0.10 ~ 0.20%、Si : 0.05 ~ 1.0%、Mn : 0.05 ~ 1.5%、Cr : 1.0 ~ 2.0%、Mo : 0.05 ~ 2.0%、Al : 0.10%以下およびTi : 0.002 ~ 0.05%を含有し、残部がFeおよび不純物からなり、不純物中のPが0.025%以下、Sが0.010%以下、Nが0.007%以下およびBが0.0003%未満である化学組成を有し、かつ、下記の式(1)で求められるCeqの値が0.65以上である鋼片を熱間で穿孔し、延伸圧延した後、最終圧延温度を800 ~ 1100 となるように製管し、得られた鋼管をインラインでAr<sub>3</sub>変態点から1000 までの温度域で補熱し、かつAr<sub>3</sub>変態点以上の温度から焼入れし、次いで、Ac<sub>1</sub>変態点よりも低い温度で焼戻すことを特徴とする継目無鋼管の製造方法。

$$Ceq = C + (Mn / 6) + (Cr + Mo + V) / 5 \dots (1)$$

但し、(1)式中のC、Mn、Cr、MoおよびVは、それぞれの元素の含有量(質量%)を意味する。

【請求項2】

鋼片の化学組成が、Feの一部に代えて、V : 0.03 ~ 0.2%およびNb : 0.002 ~ 0.04%の一方または両方を含有することを特徴とする請求項1に記載の継目無鋼管の製造方法。

【請求項3】

鋼片の化学組成が、Feの一部に代えて、Ca : 0.0003 ~ 0.005%、Mg :

0.0003～0.005%およびREM:0.0003～0.005%から選択される1種以上を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の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、高圧の硫化水素を含有する腐食性の高い深井戸に用いるのに適した継目無鋼管の製造方法に関する。

【0002】

過酷な油井環境、高温環境等で使用される鋼には、強度、靱性、耐サワー性等の各種性能の向上が求められている。油井の更なる深井戸化によって、油井用鋼には更に高い強度、さらに優れた耐応力腐食割れ性が要求される。

10

【0003】

鋼材は、強度を高めるにしたがって硬度が高くなり、その結果、転位密度が上昇し、鋼材に進入する水素量が増加して応力に対して脆弱化する。このため、鋼材を高強度化すると、耐硫化物応力腐食割れ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、引張強度および硬度が高くなりやすく、耐硫化物応力腐食割れ性が著しく低下する。従って、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】

20

鋼の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。また、旧オーステナイト粒の微細化も有効である。

【0005】

例えば、特許文献1および2には、V、Nb、Ti、CrおよびMoといった炭化物形成元素の含有量のバランスを調整することにより、結晶粒界での $M_{23}C_6$ 型の炭化物の析出を抑制して耐硫化物応力腐食割れ性を向上させた継目無鋼管に関する発明が開示されている。また、特許文献3には結晶粒微細化による耐硫化物応力腐食割れ性の改善が開示されている。更に、特許文献4には、所定の化学組成を有し、0.0003～0.005%のBを含有させ、靱性を向上させた油井用継目無鋼管に関する発明が開示されている。

【0006】

30

【特許文献1】

特許第3449311号公報

【特許文献2】

特開平2000-17389号公報

【特許文献3】

特開平9-111343号公報

【特許文献4】

WO 2005/073421 A1

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0007】

上記文献は、いずれも1atm程度の硫化水素環境で使用される低合金鋼についての耐サワー性能を詳細に検討したものである。しかし、本発明者らの研究により、1atm程度の低圧硫化水素環境における低合金鋼の耐サワー性能の挙動は、より高圧の硫化水素環境とは異なることが判明した。

【0008】

本発明者らが、各種の低合金鋼に4点曲げにより硫化物応力腐食割れ試験を実施した結果等に基づき、本発明者らは下記の知見を得た。この実験で用いた低合金鋼は、質量%で、0.5～1.3%のMn、0.2～1.1%のCrおよび0～0.7%のMoを含有するものである。

50

## 【0009】

(1) 腐食速度は、2 atm以上、特に、5～10 atm硫化水素で特に高くなるが、15 atm硫化水素では、低くなる。

(2) 硫化物応力腐食割れは、従来、環境中の硫化水素の分圧が1 atm付近のところでは生じやすいとされてきた。しかしながら、本実験で、むしろ硫化水素の分圧が2 atm以上、特に、5～10 atmで生じ易いことが初めて明らかになった。また、硫化水素の分圧が15 atmまで高くなると、硫化物応力腐食割れは逆に生じにくくなった。

## 【0010】

以上の知見に基づき、本発明者らは、まず、2 atm以上、特に、5～10 atm硫化水素環境で用いられる可能性がある低合金鋼については、Cr含有量を1.0%以上に高めることで、高圧硫化水素環境における腐食速度を低減することとした。

10

## 【0011】

ここで、前掲の特許文献4に記載される油井用継目無鋼管などにおいては、焼入性を向上させて耐硫化物応力腐食割れ性を向上させることを目的としてBが添加されている。しかし、特許文献4に記載の発明のようにインラインで焼入れを実施して油井用継目無鋼管を製造する場合、オーステナイト粒が細粒化しにくい。この場合、Cr含有量が高い合金中にBが存在すると、合金中の $M_{23}C_6$ 型の炭化物が、焼入れ後の熱処理工程において旧オーステナイト粒界に析出粗大化し、引いては、耐硫化物応力腐食割れ性が低下する。従って、本発明においては、Bを添加しないこととし、焼入性および靱性を確保することとした。

20

## 【0012】

なお、インラインで焼入れを実施するとは、マンネスマン製管法などにより得た継目無鋼管をインラインで補熱後、急冷することを意味する(以下、「インライン焼入れ」と呼ぶ)。但し、焼入れ後に必要に応じて実施される焼戻し、焼なまし、焼き均しといった熱処理は、オフラインで行っても良い。

## 【0013】

インライン焼入れでは、別工程で再加熱してから焼入れ等を実施するよりも、製造コストを低く抑えることができ、また、製管後、そのまま焼入れする、いわゆる直接焼入れに比べて、焼入れ温度を確保できる点において優れている。しかし、インライン焼入れでは、上述のように、低合金中の $M_{23}C_6$ 型の粒界炭化物が粗大化する傾向がある。そのような製造方法で製造される鋼中にBが含まれると、粒界炭化物の粗大化がより顕著となる。

30

## 【0014】

本発明は、このような知見に基づいてなされたものであり、Cr量を増加させると共に、通常添加されるBを非添加とすることで、焼入れ性および靱性を確保して、耐硫化物応力腐食割れ性を向上させた継目無鋼管の製造方法を提供することを目的とする。本発明によって得られる継目無鋼管では、その降伏強度(YS)を654～793MPa(95～115ksi)とすることを目標とするが、必ずしも満足しなくてもよい。

## 【0015】

なお、本発明によって得られる継目無鋼管は、既に述べたように、2 atm以上、特に、5～10 atm硫化水素という最も硫化物応力腐食割れが生じやすい環境で用いることができるが、これよりも低圧の硫化水素環境でも、これよりも高圧の硫化水素環境でも用いることができるのはいうまでもない。

40

## 【0016】

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであり、下記の(A)～(C)に示す継目無鋼管の製造方法を要旨とする。

## 【0017】

(A) 質量%で、C:0.10～0.20%、Si:0.05～1.0%、Mn:0.05～1.5%、Cr:1.0～2.0%、Mo:0.05～2.0%、Al:0.10%以下およびTi:0.002～0.05%を含有し、残部がFeおよび不純物からなり、不純物中のPが0.025%以下、Sが0.010%以下、Nが0.007%以下およ

50

びBが0.0003%未満である化学組成を有し、かつ、下記の式(1)で求められるCeqの値が0.65以上である鋼片を熱間で穿孔し、延伸圧延した後、最終圧延温度を800~1100となるように製管し、得られた鋼管をインラインでAr<sub>3</sub>変態点から1000までの温度域で補熱し、かつAr<sub>3</sub>変態点以上の温度から焼入れし、次いで、Ac<sub>1</sub>変態点よりも低い温度で焼戻すことを特徴とする継目無鋼管の製造方法。

$$Ceq = C + (Mn / 6) + (Cr + Mo + V) / 5 \cdots (1)$$

但し、(1)式中のC、Mn、Cr、MoおよびVは、それぞれの元素の含有量(質量%)を意味する。

【0018】

(B)鋼片の化学組成が、Feの一部に代えて、V:0.03~0.2%およびNb:0.002~0.04%の一方または両方を含有することを特徴とする上記(A)に記載の継目無鋼管の製造方法。

10

【0019】

(C)鋼片の化学組成が、Feの一部に代えて、Ca:0.0003~0.005%、Mg:0.0003~0.005%およびREM:0.0003~0.005%から選択される1種以上を含有することを特徴とする上記(A)または(B)に記載の継目無鋼管の製造方法。

【0022】

本発明によれば、継目無鋼管の焼入れ性および靱性を確保して耐硫化物応力腐食割れ性を向上させることができる。本発明によって得られる継目無鋼管は、2atm以上、特に、5~10atm硫化水素という最も硫化物応力腐食割れが生じやすい環境で用いられる場合に有用である。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

本発明によって得られる継目無鋼管は、既に述べたとおり、Cr含有量を高めることで高圧硫化水素環境における腐食速度を低減するとともに、Bを非添加として焼入れ性および靱性を確保して、耐硫化物応力腐食割れ性を向上させたものである。以下、各成分の限定理由を説明する。

【0024】

C:0.10~0.20%

30

Cは、鋼の強度を高める効果を有する元素である。Cの含有量が0.1%未満の場合、所望の強度を得るためには低温の焼戻しが必要となる。その結果、耐硫化物応力腐食割れ性が低下する。焼戻し軟化抵抗を向上させる成分を添加して焼戻し温度を向上させることによりこれを補おうとすると、高価な元素を多量に添加することが必要となる。一方、Cの含有量が0.20%を超えると降伏比が低下する。この過剰のC含有量のままで所望の強度を得ようとする、硬度が上昇し、耐硫化物応力腐食割れ性が低下する。従って、C含有量は0.10~0.20%とした。C含有量の好ましい下限値は0.14%である。また、C含有量の好ましい上限値は0.18%である。

【0025】

Si:0.05~1.0%

40

Siは、脱酸作用を有する元素である。また、この元素は、鋼の焼入れ性を高めて、強度を向上させる元素である。この効果を得るためにはSiが0.05%以上含まれていることが必要である。しかし、その含有量が1.0%を超えると、耐硫化物応力腐食割れ性が低下する。従って、Siの含有量は、0.05~1.0%とした。Si含有量の好ましい下限値は0.1%である。また、好ましい上限値は0.6%である。

【0026】

Mn:0.05~1.5%

Mnは、脱酸作用を有する元素である。また、この元素は、鋼の焼入れ性を高めて強度を向上させる元素である。この効果を得るためにはMnを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、耐硫化物応力腐食割れ性が低下する

50

。従って、Mnの含有量を0.05～1.5%とした。

【0027】

Cr: 1.0～2.0%

Crは、鋼の焼入れ性を高めて耐硫化物応力腐食割れ性を向上させるのに有効な元素である。その効果を発揮させるためには1.0%以上含有させる必要がある。しかし、その含有量が2.0%を超えると、かえって耐硫化物応力腐食割れ性の低下を招く。従って、Crの含有量は1.0～2.0%とした。Cr含有量の好ましい下限値は1.1%であり、より好ましいのは1.2%である。また、Cr含有量の好ましい上限値は1.8%である。

【0028】

Mo: 0.05～2.0%

Moは、鋼の焼入れ性を高めて高強度を確保するのに有効な元素である。また、この元素は、耐硫化物応力腐食割れ性を高める効果も有する。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2.0%を超えると、旧オーステナイト粒界に粗大な炭化物を形成し、耐硫化物応力腐食割れ性が低下する。従って、Moの含有量は0.05～2.0%とするのがよい。Mo含有量の好ましい範囲は、0.1～0.8%である。

【0029】

Al: 0.10%以下

Alは、脱酸作用を有する元素である。この元素は、鋼の靱性および加工性を高めるのにも有効である。しかし、その含有量が0.10%を超えると、地疵の発生が著しくなる。従って、Alの含有量を0.10%以下とした。Al含有量は不純物レベルであってもよいが、0.005%以上とすることが好ましい。Al含有量の好ましい上限値は、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。

【0030】

Ti: 0.002～0.05%

Tiは、鋼中のNを窒化物として固定して焼入れ性向上させるのに有効な元素である。この効果を得るには0.002%以上のTiを含有させる必要がある。しかし、Tiの含有量が0.05%を超えると、粗大な窒化物が生成し、硫化物応力割れが生じやすくなる。従って、Tiの含有量は0.002～0.05%とした。好ましい下限値は0.005%であり、好ましい上限値は0.025%である。

【0031】

本発明によって得られる継目無鋼管の一つは、上記の各元素を含み、残部はFeおよび不純物からなる化学組成を有するものである。また、本発明によって得られる継目無鋼管には、炭化物等の微細析出のために、上記の各元素に加え、さらに、V: 0.03～0.2%およびNb: 0.002～0.04%の一方または両方を含有させてもよい。

【0032】

V: 0.03～0.2%

Vは、焼戻し時に微細な炭化物として析出し、継目無鋼管の強度を高める効果を有する元素である。この効果を得るためには、Vを0.03%以上含有させるのが好ましい。しかし、Vの含有量が0.2%を超えると靱性が低下するおそれがある。従って、Vを添加する場合には、その含有量を0.03～0.2%とするのが好ましい。

【0033】

Nb: 0.002～0.04%

Nbは、高温域で炭窒化物を形成して、結晶粒の粗大化を抑制し、耐硫化物応力腐食割れ性を向上させるのに有効な元素である。その効果を得るためにはNbを0.002%以上含有させるのが好ましい。しかし、その含有量が0.04%を超えると、炭窒化物が粗大になりすぎて、かえって硫化物応力割れを生じさせやすくなる。従って、Nbを添加する場合には、その含有量を0.002～0.04%とするのが好ましい。好ましい上限値

10

20

30

40

50

は 0.02% である。

【0034】

本発明によって得られる継目無鋼管には、鋼の耐硫化物応力腐食割れ性の向上のために、上記の各元素に加え、さらに、Ca: 0.0003 ~ 0.005%、Mg: 0.0003 ~ 0.005% および REM: 0.0003 ~ 0.005% から選択される 1 種以上を含有させてもよい。

【0035】

Ca: 0.0003 ~ 0.005%

Mg: 0.0003 ~ 0.005%

REM: 0.0003 ~ 0.005%

10

Ca、Mg および REM は、いずれも鋼中の S と反応して硫化物を形成することにより介在物の形態を改善し、鋼の耐硫化物応力腐食割れ性を向上させる効果を有する。このような効果を得るためには、Ca、Mg および REM (希土類元素、即ち、Ce、La、Y など) のうちから選ばれた 1 種以上を添加することができる。しかし、上記の効果は、これらの元素の含有量がそれぞれ 0.0003% 以上の場合に顕著となる。一方、いずれの元素もその含有量が 0.005% を超えると、鋼中の介在物量が増大、鋼の清浄度が低下するので、硫化物応力割れが生じやすくなるおそれがある。従って、これらの元素を添加する場合には、それぞれの含有量を 0.0003 ~ 0.005% とするのが好ましい。

【0036】

本発明によって得られる継目無鋼管においては、不純物中の P、S、N および B は、下記の範囲に制限しなければならない。

20

【0037】

P: 0.025% 以下

P は、不純物として鋼中に存在する元素である。この元素は、靱性を低下させ、特に、その含有量が 0.025% を超えると、耐硫化物応力腐食割れ性の低下が著しくなる。したがって、P の含有量は 0.025% 以下に抑えることとした。好ましい P の含有量は 0.020% 以下であり、より好ましいのは 0.015% 以下である。

【0038】

S: 0.010% 以下

S も不純物として鋼中に存在する元素である。その含有量が 0.010% を超えると、耐硫化物応力腐食割れ性の劣化が大きくなる。したがって、S の含有量は 0.010% 以下に制限することとした。S の含有量は 0.005% 以下とするのが好ましい。

30

【0039】

N: 0.007% 以下

N も不純物として鋼中に存在する元素である。Al、Ti または Nb と結合して窒化物を形成する。N が多量に存在すると、AlN、TiN の粗大化を招く。従って、N の含有量は 0.007% 以下に制限することとした。

【0040】

B: 0.0003% 未満

B も不純物として鋼中に存在する元素である。B は、合金中の Cr 含有量を高めた場合に、合金中の  $M_{23}C_6$  型の粒界炭化物を粗大化させ、靱性の低下、引いては、耐硫化物応力腐食割れ性の低下を招く。従って、B の含有量は 0.0003% 未満に制限することとした。

40

【0041】

Ceq: 0.65 以上

上記の化学組成を有する場合であっても、焼入性に劣る場合があるため、本発明によって得られる継目無鋼管においては、下記の (1) 式で表される Ceq を 0.65 以上となるように、化学組成を調整しなければならない。

$$Ceq = C + (Mn / 6) + (Cr + Mo + V) / 5 \cdots (1)$$

但し、(1) 式中の C、Mn、Cr、Mo および V は、それぞれの元素の含有量 (質量

50

%)を意味する。

【0042】

ここで、Cは、焼入れ性の向上に有効な元素であるが、C含有量を増加させると、硬度が上昇し、YRを低下させてしまう。このため、本発明においては、C以外の焼入れ性の向上に寄与する元素(Mn、Cr、MoおよびV)の関係式(1)から得られるCeqを焼入れ性確保のための指標として用いる。ここで、上記(1)式から求められるCeqが0.65未満の場合、焼入れ性が不十分となり、特に厚肉製品において、耐硫化物応力腐食割れ性能が低下する。このため、本発明では、Ceqを0.65以上に調製することとした。

【0043】

粒径が1 $\mu$ m以上のM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>系析出物は、靱性および耐サワー性を低下させるため、本発明によって得られる継目無鋼管においては、その単位面積あたりの個数が0.1個/mm<sup>2</sup>以下とする必要がある。

【0044】

本発明によって得られる継目無鋼管は、主な組織が焼戻しマルテンサイトで、旧オーステナイト結晶粒度がJIS G 0551に規定される粒度番号で7番以下であるような粗粒組織であっても、降伏比が高く耐硫化物応力腐食割れ性に優れるものである。従って、上記の化学組成を有する鋼の鋼塊を素材とすれば、継目無鋼管の製造方法の選択の自由度が高い。以下、本発明に係る継目無鋼管の製造方法を説明する。

【0045】

例えば、マンネスマン-マンドレルミル製管法によって穿孔し、延伸圧延されて成形された鋼管を、冷却することなく、仕上げ圧延機の後段に設けられた熱処理設備に供給してAr<sub>3</sub>変態点以上の温度に保持して、焼入れ処理し、その後、例えば600~750で焼戻し処理することによって製造する、省エネルギー型のインライン製管-熱処理プロセスを選択したとしても降伏比の高い鋼管が製造でき、所望の高強度で高耐硫化物応力腐食割れ性の鋼管が得られる。

【0046】

また、熱間仕上げ成形された鋼管を、一旦室温まで冷却した後、焼入れ炉で再加熱して900~1000の温度範囲で均熱して水焼入れし、その後600~750で焼戻し処理することによって製造する、オフライン製管-熱処理プロセスを選択すれば、旧オーステナイト粒径の細粒効果と相まってより高い降伏比を有する鋼管を製造でき、より高強度で高耐硫化物応力腐食割れ性の鋼管が得られる。

【0047】

しかしながら、以下に述べる製造方法が最も望ましい。その理由は、製管から焼入れまでの間で管が高温に保たれるので、VやMoのような元素を固溶状態のままに保つことが容易であり、耐硫化物応力腐食割れ性の向上に有利な高温焼戻しにおいて、これらの元素が微細炭化物として析出し、鋼管の高強度化に寄与するからである。

【0048】

本発明の継目無鋼管の製造方法は、延伸圧延の最終圧延温度、およ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。

【0049】

(1) 延伸圧延の最終圧延温度

この温度は、800~1100とする。800よりも低いと鋼管の変形抵抗が大きくなりすぎて、工具摩耗の問題が生じる。一方、1100よりも高いと結晶粒が粗大になりすぎて、耐硫化物応力腐食割れ性が劣化する。なお、延伸圧延よりも前の穿孔工程は、通常の方法、例えばマンネスマン穿孔法でよい。

【0050】

(2) 補熱処理

延伸圧延を終えた鋼管は、インラインで、即ち、一連の鋼管製造ライン内に設けられた補熱炉に装入して、Ar<sub>3</sub>点から1000までの温度域で補熱する。この補熱の目的は

10

20

30

40

50

、鋼管の長手方向の温度のバラツキをなくし、組織を均一化することにある。

【 0 0 5 1 】

補熱の温度が  $A r_3$  点よりも低いとフェライトが生成しはじめて均一な焼入れ組織が得られない。一方、 $1000$  よりも高いと結晶粒成長が促進されて、粗粒化による耐硫化物応力腐食割れ性の劣化がおきる。補熱の時間は、管の肉厚全体が均一な温度になるのに必要な時間とする。およそ  $5 \sim 10$  分程度でよい。なお、延伸圧延の最終圧延温度が  $A r_3$  点から  $1000$  までの温度域にある場合には、補熱工程は省略してもよいが、管の長手方向と肉厚方向の温度バラツキを小さくするために、補熱を行うのが望ましい。

【 0 0 5 2 】

( 3 ) 焼入れ焼戻し

上記の工程を経て  $A r_3$  点から  $1000$  までの温度域にある鋼管を焼入れする。焼入れは、管の肉厚全体がマルテンサイト組織になるのに十分な冷却速度で行う。通常は水冷でよい。焼戻しは、 $A c_1$  点よりも低い温度で行う。望ましいのは、 $600 \sim 700$  である。焼戻し時間は、管の肉厚にもよるが、概ね  $20 \sim 60$  分でよい。

【 0 0 5 3 】

以上により焼戻しマルテンサイトからなる、優れた性質の継目無鋼管が得られる。

【 0 0 5 4 】

表 1 に示す化学組成を有する低合金鋼からなるピレットを製造し、これをマンネスマン - マンドレル製管法によって外径  $273.1 \text{ mm}$ 、肉厚  $16.5 \text{ mm}$  の継目無鋼管に成形し、この鋼管の温度が  $A r_3$  点を下回らないうちに、直ちに補熱炉に装入し、 $950$  で  $10$  分間均熱した後、水焼き入れを施し、さらに、焼戻し熱処理を施し、鋼管の長手方向の降伏強度 (  $Y S$  ) が、 $A P I$  で規定される弧状引張試験において、 $110 \text{ ksi}$  付近になるように調整した。

【 0 0 5 5 】

$10 \text{ atm}$  の高圧硫化水素環境における腐食試験については、以下の方法で実施した。上記のように成形および熱処理した鋼管の長手方向から、各供試材から厚さ  $2 \text{ mm}$ 、幅  $10 \text{ mm}$ 、長さ  $75 \text{ mm}$  の応力腐食試験片を採取した。試験片には、 $A S T M \text{ G} 39$  に規定される方法に従って 4 点曲げにより所定量のひずみを付与することにより、上記降伏応力の  $90\%$  の応力を負荷した。この状態の試験片を試験治具ごとオートクレーブ中に封入した後、オートクレーブ中に脱気した  $5\%$  の食塩水を、気相部を残して注入した。その後、オートクレーブ内に  $10 \text{ atm}$  の硫化水素ガスを加圧封入し、液相の攪拌によりこの高圧の硫化水素ガスを液相に飽和させた。オートクレーブを封じた後、液を攪拌しつつ、 $25$  で  $720$  時間保持し、その後減圧して試験片を取り出した。

【 0 0 5 6 】

試験後、試験片の硫化物応力腐食割れ (  $S S C$  ) の有無を目視で観察した。表 1 中の「耐  $S S C$ 」の「 $\times$ 」は、 $S S C$  が発生したことを示し、「 $\square$ 」は  $S S C$  が発生しなかったことを示す。

【 0 0 5 7 】

粒径が  $1 \mu \text{ m}$  以上の  $M_{23} C_6$  系析出物 (  $M$  は金属元素 ) の単位面積あたりの個数は、次のように測定した。上記のように製管・焼入れ・焼戻して製造された鋼管の任意の位置から、炭化物観察用の抽出レプリカ試料 ( 一枚のレプリカ試料の視野面積は  $3 \text{ mm}^2$  ) を  $10$  枚採りだし、 $T E M$  にて各旧 粒界について観察し、粒界炭化物の大きさが径で  $1 \mu \text{ m}$  あれば、その炭化物の回折パターンから  $M_{23} C_6$  型なのか否かを判定し、 $M_{23} C_6$  型であればその個数をカウントして、観察視野の合計面積で除して単位面積あたりの個数とした。

【 0 0 5 8 】

表 1 中の「 $M_{23} C_6$  の個数」の「 $\square$ 」は、粒径が  $1 \mu \text{ m}$  以上の  $M_{23} C_6$  系析出物 (  $M$  は金属元素 ) の単位面積あたりの個数が  $0.1 \text{ 個} / \text{mm}^2$  以下であったことを意味し、「 $\times$ 」は、 $0.1 \text{ 個} / \text{mm}^2$  を超えたことを意味する。

【 0 0 5 9 】

均一なマルテンサイト組織が得られているかどうかは、次の方法で判定した。表 1 に示

10

20

30

40

50



す化学組成を有する低合金鋼からなるピレットを製造し、これをマンネスマン - マンドレル製管法によって外径 273.1 mm、肉厚 16.5 mm の継目無鋼管に成形し、この鋼管の温度が  $A_{r3}$  点を下回らないうちに、直ちに補熱炉に装入し、950 で 10 分間均熱した後、水焼き入れを施して、焼入れままの鋼管を作製した。なお、水焼き入れにおける 800 ~ 500 における平均冷却速度は、鋼管長手方向中央の肉厚中央部において 10 / 秒程度であった。この焼入れままの鋼管の肉厚中央部の硬度をロックウェル硬度試験で測定し、その値が各鋼の 90 % マルテンサイト率に対応する硬度のロックウェル C 硬度の予測値である「 $(C\% \times 58) + 27$ 」の値より高い場合を焼き入れ組織が良好、低い場合を焼き入れ組織が不良とした。

【0060】

【表1】

表 1

No.	化学組成(質量%、残部:Feおよび不純物)													Ceq	Y.S. (MPa)	焼入れ組織	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> の個数	耐SSC	
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Co-Al	Ti	V	Ca	B	P	S	N						Nb
1	0.16	0.28	1.09	1.19	0.50	0.035	0.008	0.04	0.0013	-	0.012	0.0018	0.0053	-	0.69	771	良好	○	○
2	0.16	0.28	1.12	1.42	0.31	0.033	0.008	0.06	0.0025	-	0.013	0.0021	0.0062	-	0.70	754	良好	○	○
3	0.17	0.28	1.11	1.40	0.30	0.036	0.011	0.04	0.0017	0.0002	0.012	0.0016	0.0050	-	0.70	753	良好	○	○
4	0.17	0.27	1.11	1.47	1.50	0.038	0.011	0.01	0.0016	0.0001	0.014	0.0018	0.0063	-	0.95	715	良好	○	○
5	0.17	0.29	0.60	1.41	0.69	0.037	0.004	-	0.0018	-	0.017	0.0016	0.0064	0.03	0.69	775	良好	○	○
6	0.17	0.29	0.61	1.44	0.70	0.037	0.004	0.05	0.0018	-	0.017	0.0015	0.0069	0.05	0.71	790	良好	○	×
7	0.16	0.28	1.18	1.01	0.30	0.033	0.008	0.06	0.0022	-	0.012	0.0021	0.0055	-	0.63*	761	不良	○	×
8	0.16	0.28	1.12	1.01*	0.70	0.036	0.015	0.02	0.0014	-	0.012	0.0019	0.0050	-	0.49*	761	不良	○	×
9	0.16	0.29	1.21	0.30*	0.51	0.035	0.015	0.04	0.0014	0.0014	0.012	0.0018	0.0054	-	0.53*	757	良好	×	×
10	0.36*	0.19	0.62	0.99	0.70	0.037	0.011	0.02	0.0016	-	0.011	0.0020	0.0054	-	0.80	762	良好	○	×

\*は、本発明で規定される範囲を外れることを意味する。

【0061】

表 1 に示すように、本発明で規定される条件を満足した No. 1 ~ 6 では、硫化物応力腐食割れ (SSC) が発生しなかった。本発明で規定される条件を満足しなかった No. 7 ~ 10 では、硫化物応力腐食割れ (SSC) が発生した。

【0062】

本発明によれば、継目無鋼管の焼入れ性および靱性を確保して耐硫化物応力腐食割れ性を向上させることができる。本発明によって得られる継目無鋼管は、2 atm 以上、特に、5 ~ 10 atm 硫化水素という最も硫化物応力腐食割れが生じやすい環境で用いられる

10

20

30

40

50

場合に有用である。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 荒井 勇次  
日本国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
- (72)発明者 阿部 俊治  
日本国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

審査官 本多 仁

- (56)参考文献 特開昭54-119324(JP,A)  
特開2000-017389(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C21D 8/10  
C21D 9/08-9/14  
C22C 38/00-38/60