

(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10月3日(03.10.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/188740 A1

(51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/54 (2006.01)
C21D 8/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/011962

(22) 国際出願日: 2019年3月22日(22.03.2019)

(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 2018-058443 2018年3月26日(26.03.2018) JP

(71) 出願人: 日本製鉄株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 吉田 晋士 (YOSHIDA, Shinji); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 荒井 勇

次(ARAI, Yuji); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 相馬 貴志(SOMA, Atsushi); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 神谷 裕紀(KAMITANI, Hiroki); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP).

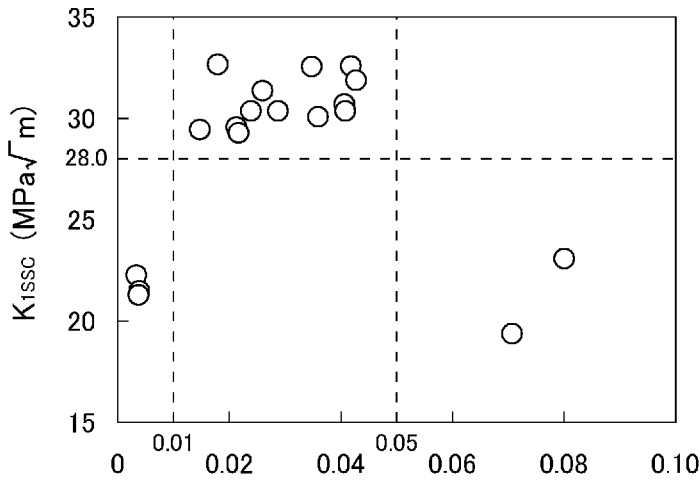
(74) 代理人: アセンド特許業務法人 (ASCEND IP LAW FIRM); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島一丁目5番17号 Osaka (JP).

(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, 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,

(54) Title: STEEL MATERIAL SUITABLE FOR USE IN ACIDIC ENVIRONMENTS

(54) 発明の名称: サワー環境での使用に適した鋼材

FIG. 1



AA Amount of solid solution C (mass%)

AA 固溶C量 (質量%)

(57) Abstract: Provided is a steel material which has excellent SSC resistance and a yield strength of 965-1,069 MPa (140 ksi class). A steel material according to the present disclosure has a chemical composition that contains, in mass%, 0.20-0.50% of C, 0.05-1.00% of Si, 0.05-1.00% of Mn, 0.025% or less of P, 0.0100% or less of S, 0.005-0.100% of Al, 0.20-1.50% of Cr, 0.25-1.50% of Mo, 0.002-0.050% of Ti, 0.0001-0.0050% of B, 0.0100% or less of N and 0.0100% or less of O, with the balance being made up of Fe and impurities. This steel material according to the present disclosure contains solid solution C in an amount of 0.010-0.050% by mass. This steel material according to the present disclosure has a yield strength of 965-1,069 MPa and a yield ratio of 90% or more.



WO 2019/188740 A1

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))

(57) 要約：965～1069MPa (140ksi級)の降伏強度と、優れた耐SSC性とを有する鋼材を提供する。本開示による鋼材は、質量%で、C：0.20～0.50%、Si：0.05～1.00%、Mn：0.05～1.00%、P：0.025%以下、S：0.0100%以下、Al：0.005～0.100%、Cr：0.20～1.50%、Mo：0.25～1.50%、Ti：0.002～0.050%、B：0.0001～0.0050%、N：0.0100%以下、及び、O：0.0100%以下を含有し、残部がFe及び不純物からなる化学組成を有する。本開示による鋼材は、固溶Cを0.010～0.050質量%含有する。本開示による鋼材は、降伏強度が965～1069MPaであり、降伏比が90%以上である。

明 細 書

発明の名称： サワー環境での使用に適した鋼材

技術分野

[0001] 本発明は、鋼材に関し、さらに詳しくは、サワー環境での使用に適した鋼材に関する。

背景技術

[0002] 油井及びガス井（以下、油井及びガス井を総称して、単に「油井」という）の深井戸化により、油井用鋼管に代表される油井用の鋼材の高強度化が要求されている。具体的には、80ksi級（降伏強度が80～95ksi未満、つまり、552～655MPa未満）や、95ksi級（降伏強度が95～110ksi未満、つまり、655～758MPa未満）の油井用鋼管が広く利用されており、最近ではさらに、110ksi級（降伏強度が110～125ksi未満、つまり、758～862MPa未満）、125ksi級（降伏強度が125～140ksi未満、つまり862～965MPa未満）、及び、140ksi級（降伏強度が140～155ksi未満、つまり965～1069MPa未満）の油井用鋼管が求められ始めている。

[0003] 深井戸の多くは、腐食性を有する硫化水素を含有するサワー環境である。本明細書において、サワー環境とは、硫化水素を含み、酸性化した環境を意味する。なお、サワー環境では、二酸化炭素を含む場合もある。このようなサワー環境で使用される油井用鋼管は、高強度だけでなく、耐硫化物応力割れ性（耐Sulfide Stress Cracking性：以下、耐SSC性という）も要求される。

[0004] 油井用鋼管に代表される鋼材の耐SSC性を高める技術が、特開昭62-253720号公報（特許文献1）、特開昭59-232220号公報（特許文献2）、特開平6-322478号公報（特許文献3）、特開平8-311551号公報（特許文献4）、特開2000-256783号公報（特許文献5）、特開2000-297344号公報（特許文献6）、特開20

05-350754号公報（特許文献7）、特表2012-519238号公報（特許文献8）及び特開2012-26030号公報（特許文献9）に開示されている。

[0005] 特許文献1は、Mn、P等の不純物を低減して、油井用鋼の耐SSC性を高める方法を提案する。特許文献2は、焼入れを2回実施して結晶粒を微細化し、鋼の耐SSC性を高める方法を提案する。

[0006] 特許文献3は、誘導加熱熱処理により鋼組織を微細化して、125ksi級の鋼材の耐SSC性を高める方法を提案する。特許文献4は、直接焼入れ法を利用して鋼の焼入れ性を高め、さらに、焼戻し温度を高めることにより、110~140ksi級の鋼管の耐SSC性を高める方法を提案する。

[0007] 特許文献5及び特許文献6は、炭化物の形態を制御して110~140ksi級の低合金油井管用鋼の耐SSC性を高める方法を提案する。特許文献7は、転位密度と水素拡散係数とを所望の値に制御して、125ksi級以上の鋼材の耐SSC性を高める方法を提案する。特許文献8は、0.3~0.5%のCを含有する低合金鋼に対して、複数回の焼入れを実施することにより、125ksi級の鋼の耐SSC性を高める方法を提案する。特許文献9は、2段熱処理の焼戻し工程を採用して、炭化物の形態や個数を制御する方法を提案する。より具体的には、特許文献9では、大型のM₃C及びM₂Cの個数密度を抑制して、125ksi級の鋼の耐SSC性を高める。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開昭62-253720号公報
特許文献2：特開昭59-232220号公報
特許文献3：特開平6-322478号公報
特許文献4：特開平8-311551号公報
特許文献5：特開2000-256783号公報
特許文献6：特開2000-297344号公報
特許文献7：特開2005-350754号公報

特許文献8：特表2012-519238号公報

特許文献9：特開2012-26030号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 上述のとおり、近年、油井環境の過酷化に伴い、油井用鋼管は従来よりも優れた耐SSC性を要求されつつある。そのため、上記特許文献1～9に開示された技術以外の技術によって、140ksi級（965～1069MPa）の降伏強度と、優れた耐SSC性とを有する鋼材（たとえば油井用鋼管）が得られてもよい。

[0010] 本開示の目的は、965～1069MPa（140～155ksi、140ksi級）の降伏強度を有し、かつ、優れた耐SSC性を有する鋼材を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本開示による鋼材は、質量%で、C：0.20～0.50%、Si：0.05～1.00%、Mn：0.05～1.00%、P：0.025%以下、S：0.0100%以下、Al：0.005～0.100%、Cr：0.20～1.50%、Mo：0.25～1.50%、Ti：0.002～0.050%、B：0.0001～0.0050%、N：0.0100%以下、O：0.0100%以下、V：0～0.60%、Nb：0～0.030%、Ca：0～0.0100%、Mg：0～0.0100%、Zr：0～0.0100%、Co：0～0.50%、W：0～0.50%、Ni：0～0.50%、Cu：0～0.50%、希土類元素：0～0.0100%、及び、残部がFe及び不純物からなる化学組成を有する。本開示による鋼材は、固溶Cを0.010～0.050質量%含有する。本開示による鋼材は、降伏強度が965～1069MPaであり、降伏比が90%以上である。

発明の効果

[0012] 本開示による鋼材は、965～1069MPa（140ksi級）の降伏

強度を有し、かつ、優れた耐SSC性を有する。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、実施例の各試験番号の固溶C量と破壊靱性値 K_{1SSC} との関係を示す図である。

[図2A]図2Aは、実施形態のDCB試験で用いるDCB試験片の側面図及び断面図である。

[図2B]図2Bは、実施形態のDCB試験で用いるクサビの斜視図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明者らは、サワー環境での使用が想定された鋼材において、965～1069MPa（140ksi級）の降伏強度（Yield Strength）と、優れた耐SSC性とを両立させる方法について調査検討し、次の知見を得た。

[0015] 鋼材中の転位密度を高めれば、鋼材の降伏強度が高まる。一方、転位は水素を吸蔵する可能性がある。そのため、鋼材の転位密度が増加すれば、鋼材が吸蔵する水素量も増加する可能性がある。転位密度を高めた結果、鋼材中の水素濃度が高まれば、高強度は得られても、鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、140ksi級（965～1069MPa）の降伏強度と耐SSC性とを両立するためには、転位密度を利用した高強度化は、一見すると好ましくないように思える。

[0016] しかしながら、本発明者らは、鋼材中の固溶C量を調整することにより、転位密度を利用して降伏強度を140ksi級に高めつつ、優れた耐SSC性も得られることを見出した。この理由については定かではないが、次の理由が考えられる。

[0017] 転位には、可動転位と不動転位とが存在するが、鋼材中の固溶Cは、可動転位を固定して不動転位にすると考えられる。可動転位が固溶Cによって不動化されれば、転位の消滅を抑制し、転位密度の低下を抑制することができる。この場合、鋼材の降伏強度を維持することができる。

[0018] さらに、固溶Cにより形成された不動転位は、可動転位よりも鋼材中に吸

蔵される水素量を低減すると考えられる。したがって、固溶Cにより形成された不動転位密度を高めることにより、鋼材中に吸蔵される水素量が低減されると考えられる。その結果、鋼材の耐SSC性を高めることができる。この機構により、140ksi級の降伏強度を有していても、優れた耐SSC性が得られると考えられる。

[0019] 以上のとおり、本発明者らは、鋼材中の固溶C量を適切に調整すれば、140ksi級の降伏強度を維持しつつ、鋼材の耐SSC性を高めることができると考えた。そこで、本発明者らは、質量%で、C：0.20～0.50%、Si：0.05～1.00%、Mn：0.05～1.00%、P：0.025%以下、S：0.0100%以下、Al：0.005～0.100%、Cr：0.20～1.50%、Mo：0.25～1.50%、Ti：0.002～0.050%、B：0.0001～0.0050%、N：0.0100%以下、O：0.0100%以下、V：0～0.60%、Nb：0～0.030%、Ca：0～0.0100%、Mg：0～0.0100%、Zr：0～0.0100%、Co：0～0.50%、W：0～0.50%、Ni：0～0.50%、Cu：0～0.50%、希土類元素：0～0.0100%、及び、残部がFe及び不純物からなる化学組成を有する鋼材を用いて、固溶C量と、降伏強度と、耐SSC性の指標である破壊靱性値 K_{1SSC} との関係を調査した。

[0020] [固溶C量と耐SSC性との関係]

図1は、実施例の各試験番号の固溶C量と破壊靱性値 K_{1SSC} との関係を示す図である。図1は次の方法で得られた。後述する実施例のうち、固溶C量以外の条件が本実施形態の範囲を満たす鋼材について、得られた固溶C量（質量%）及び破壊靱性値 K_{1SSC} （ $MPa\sqrt{m}$ ）を用いて、図1を作成した。

[0021] 図1に示す鋼材の降伏強度は、いずれも965～1069MPa（140ksi級）であった。降伏強度の調整は、焼戻し温度を調整することにより行った。また、耐SSC性について、後述するDCB試験で得られた破壊靱性値 K_{1SSC} が28.0 $MPa\sqrt{m}$ 以上である場合、耐SSC性が良好であると

判断した。

- [0022] 図1を参照して、上記化学組成を満たす鋼材において、固溶C量が0.010質量%以上であれば、破壊靱性値 K_{1SSC} が28.0MPa \sqrt{m} 以上となり、鋼材は優れた耐SSC性を示した。一方、上記化学組成を満たす鋼材において、固溶C量が0.050質量%を超えれば、破壊靱性値 K_{1SSC} が28.0MPa \sqrt{m} 未満となった。すなわち、固溶C量が高すぎる場合、かえって、耐SSC性が低下することが明らかになった。
- [0023] この理由については明らかになっていない。しかしながら、本実施形態の化学組成、及び、降伏強度（140ksi級）の範囲では、固溶C量を0.050質量%以下とすれば、優れた耐SSC性を得ることができる。
- [0024] 以上より、化学組成、及び、焼戻し条件を調整して、降伏強度を965～1069MPa（140ksi級）とし、さらに、固溶C量を0.010～0.050質量%とすることにより、破壊靱性値 K_{1SSC} が28.0MPa \sqrt{m} 以上となり、優れた耐SSC性を得ることができる。したがって、本実施形態において、鋼材の固溶C量は0.010～0.050質量%とする。
- [0025] なお、本実施形態による鋼材のマイクロ組織は、焼戻しマルテンサイト及び焼戻しベイナイト主体の組織である。焼戻しマルテンサイト及び焼戻しベイナイト主体とは、焼戻しマルテンサイト及び焼戻しベイナイトの体積率が90%以上であることを意味する。鋼材のマイクロ組織が焼戻しマルテンサイト及び焼戻しベイナイト主体であれば、本実施形態による鋼材において、降伏強度は965～1069MPa（140ksi級）、降伏比（引張強度（Tensile Strength）に対する降伏強度の比、すなわち、降伏比（YR）＝降伏強度（YS）／引張強度（TS））は90%以上となる。
- [0026] 以上の知見に基づいて完成した本実施形態による鋼材は、質量%で、C：0.20～0.50%、Si：0.05～1.00%、Mn：0.05～1.00%、P：0.025%以下、S：0.0100%以下、Al：0.005～0.100%、Cr：0.20～1.50%、Mo：0.25～1.50%、Ti：0.002～0.050%、B：0.0001～0.005

0%、N：0.0100%以下、O：0.0100%以下、V：0~0.60%、Nb：0~0.030%、Ca：0~0.0100%、Mg：0~0.0100%、Zr：0~0.0100%、Co：0~0.50%、W：0~0.50%、Ni：0~0.50%、Cu：0~0.50%、希土類元素：0~0.0100%、及び、残部がFe及び不純物からなる化学組成を有する。本実施形態による鋼材は、固溶Cを0.010~0.050質量%含有する。本実施形態による鋼材は、降伏強度が965~1069MPaであり、降伏比が90%以上である。

[0027] 本明細書において、鋼材とは、特に限定されないが、たとえば、鋼管、鋼板である。好ましくは、鋼材は油井に用いられる油井用鋼材であり、さらに好ましくは油井用鋼管である。本明細書において、油井は、上述のとおり、油井及びガス井を含む総称である。

[0028] 上記化学組成は、V：0.01~0.60%、及び、Nb：0.002~0.030%からなる群から選択される1種以上を含有してもよい。

[0029] 上記化学組成は、Ca：0.0001~0.0100%、Mg：0.0001~0.0100%、及び、Zr：0.0001~0.0100%からなる群から選択される1種又は2種以上を含有してもよい。

[0030] 上記化学組成は、Co：0.02~0.50%、及び、W：0.02~0.50%からなる群から選択される1種以上を含有してもよい。

[0031] 上記化学組成は、Ni：0.01~0.50%、及び、Cu：0.01~0.50%からなる群から選択される1種以上を含有してもよい。

[0032] 上記化学組成は、希土類元素：0.0001~0.0100%を含有してもよい。

[0033] 上記鋼材は、油井用鋼管であってもよい。

[0034] 本明細書において、油井用鋼管はラインパイプ用鋼管であってもよく、油井管であってもよい。油井用鋼管は、継目無鋼管であってもよく、溶接鋼管であってもよい。油井管は、たとえば、ケーシングやチュービング用途で用いられる鋼管である。

- [0035] 本実施形態による油井用鋼管は、好ましくは継目無鋼管である。本実施形態による油井用鋼管が継目無鋼管であれば、肉厚が15mm以上であっても、965~1069MPa(140ksi級)の降伏強度を有し、かつ、優れた耐SSC性を有する。
- [0036] 上記優れた耐SSC性とは、NACE TM0177-2005 Method Dに準拠したDCB試験によって評価できる。具体的には、酢酸でpH3.5に調整した、5.0質量%塩化ナトリウムと0.4質量%酢酸ナトリウムとの混合水溶液(NACE solution B)を、試験溶液とする。鋼材から採取した試験片に対して、鋼材から採取したクサビを打ち込み、試験片をクサビごと試験容器に封入する。試験片を封入した試験容器に、気相部を残して試験溶液を注入し、試験浴とする。
- [0037] 試験浴を脱気した後、0.1atmの H_2S と0.9atmの CO_2 との混合ガスを吹き込み、試験浴を腐食環境とする。試験片が浸漬された試験浴を24°Cで3週間(504時間)攪拌しながら保持した後、取り出した試験片から破壊靱性値 K_{1SSC} を求める。本実施形態による鋼材は、上記DCB試験で求めた破壊靱性値 K_{1SSC} が28.0MPa \sqrt{m} 以上である。
- [0038] 上記固溶C量は、鋼材中の炭化物中のC量(質量%)の、鋼材の化学組成のC含有量からの差分を意味する。鋼材中の炭化物中のC量は、鋼材に対して抽出残渣分析を実施して残渣として得られた炭化物(セメンタイト及びMC型炭化物)中のFe濃度 $\langle Fe \rangle_a$ 、Cr濃度 $\langle Cr \rangle_a$ 、Mn濃度 $\langle Mn \rangle_a$ 、Mo濃度 $\langle Mo \rangle_a$ 、V濃度 $\langle V \rangle_a$ 、Nb濃度 $\langle Nb \rangle_a$ と、抽出レプリカ法により得られたレプリカ膜を透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope:以下、「TEM」ともいう。)観察することにより特定されたセメンタイトに対してエネルギー分散型X線分析法(Energy Dispersive X-ray Spectrometry:以下、「EDS」ともいう。)による点分析を実施して得られたセメンタイト中のFe濃度 $\langle Fe \rangle_b$ 、Cr濃度 $\langle Cr \rangle_b$ 、Mn濃度 $\langle Mn \rangle_b$ 、Mo濃度 $\langle Mo \rangle_b$ とを用いて、式(1)~式(

5) により求める。

$$\langle \text{Mo} \rangle_c = (\langle \text{Fe} \rangle_a + \langle \text{Cr} \rangle_a + \langle \text{Mn} \rangle_a) \times \langle \text{Mo} \rangle_b / (\langle \text{Fe} \rangle_b + \langle \text{Cr} \rangle_b + \langle \text{Mn} \rangle_b) \quad (1)$$

$$\langle \text{Mo} \rangle_d = \langle \text{Mo} \rangle_a - \langle \text{Mo} \rangle_c \quad (2)$$

$$\langle \text{C} \rangle_a = (\langle \text{Fe} \rangle_a / 55.85 + \langle \text{Cr} \rangle_a / 52 + \langle \text{Mn} \rangle_a / 53.94 + \langle \text{Mo} \rangle_c / 95.9) / 3 \times 12 \quad (3)$$

$$\langle \text{C} \rangle_b = (\langle \text{V} \rangle_a / 50.94 + \langle \text{Mo} \rangle_d / 95.9 + \langle \text{Nb} \rangle_a / 92.9) \times 12 \quad (4)$$

$$(\text{固溶C量}) = \langle \text{C} \rangle - (\langle \text{C} \rangle_a + \langle \text{C} \rangle_b) \quad (5)$$

なお、本明細書において、セメンタイトとは、Fe含有量が50質量%以上の炭化物を意味する。

[0039] 以下、本実施形態による鋼材について詳述する。元素に関する「%」は、特に断りが無い限り、質量%を意味する。

[0040] [化学組成]

本実施形態による鋼材は、サワー環境での使用に適する。本実施形態による鋼材の化学組成は、次の元素を含有する。

[0041] C : 0.20~0.50%

炭素(C)は、鋼材の焼入れ性を高め、鋼材の強度を高める。Cはさらに、製造工程中の焼戻し時において、炭化物の球状化を促進し、鋼材の耐SSC性を高める。炭化物が分散されればさらに、鋼材の強度が高まる。C含有量が低すぎれば、これらの効果が得られない。一方、C含有量が高すぎれば、鋼材の靱性が低下し、焼割れが発生しやすくなる。したがって、C含有量は0.20~0.50%である。C含有量の好ましい下限は0.24%であり、より好ましくは0.25%である。C含有量の好ましい上限は0.48%である。

[0042] Si : 0.05~1.00%

シリコン(Si)は、鋼を脱酸する。Si含有量が低すぎれば、この効果が得られない。一方、Si含有量が高すぎれば、鋼材の耐SSC性が低下す

る。したがって、Si含有量は、0.05～1.00%である。Si含有量の好ましい下限は0.15%であり、より好ましくは0.20%である。Si含有量の好ましい上限は0.80%であり、より好ましくは0.50%である。

[0043] Mn : 0.05～1.00%

マンガン (Mn) は、鋼を脱酸する。Mnはさらに、鋼材の焼入れ性を高める。Mn含有量が低すぎれば、これらの効果が得られない。一方、Mn含有量が高すぎれば、Mnは、P及びS等の不純物とともに、粒界に偏析する。この場合、鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、Mn含有量は0.05～1.00%である。Mn含有量の好ましい下限は0.25%であり、より好ましくは0.30%である。Mn含有量の好ましい上限は0.90%であり、より好ましくは0.80%である。

[0044] P : 0.025%以下

燐 (P) は不純物である。すなわち、P含有量は0%超である。Pは、粒界に偏析して鋼材の耐SSC性を低下する。したがって、P含有量は0.025%以下である。P含有量の好ましい上限は0.020%であり、より好ましくは0.015%である。P含有量はなるべく低い方が好ましい。ただし、P含有量の極端な低減は、製造コストを大幅に高める。したがって、工業生産を考慮した場合、P含有量の好ましい下限は0.0001%であり、より好ましくは0.0003%であり、さらに好ましくは0.001%である。

[0045] S : 0.0100%以下

硫黄 (S) は不純物である。すなわち、S含有量は0%超である。Sは、粒界に偏析して鋼材の耐SSC性を低下する。したがって、S含有量は0.0100%以下である。S含有量の好ましい上限は0.0050%であり、より好ましくは0.0030%である。S含有量はなるべく低い方が好ましい。ただし、S含有量の極端な低減は、製造コストを大幅に高める。したがって、工業生産を考慮した場合、S含有量の好ましい下限は0.0001%

であり、より好ましくは0.0002%であり、さらに好ましくは0.0003%である。

[0046] Al : 0.005~0.100%

アルミニウム (Al) は、鋼を脱酸する。Al含有量が低すぎれば、この効果が得られず、鋼材の耐SSC性が低下する。一方、Al含有量が高すぎれば、粗大な酸化物系介在物が生成して、鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、Al含有量は0.005~0.100%である。Al含有量の好ましい下限は0.015%であり、より好ましくは0.020%である。Al含有量の好ましい上限は0.080%であり、より好ましくは0.060%である。本明細書にいう「Al」含有量は「酸可溶Al」、つまり、「sol. Al」の含有量を意味する。

[0047] Cr : 0.20~1.50%

クロム (Cr) は、鋼材の焼入れ性を高める。Crはさらに、鋼材の焼戻し軟化抵抗を高め、高温焼戻しを可能にする。その結果、鋼材の耐SSC性を高める。Cr含有量が低すぎれば、これらの効果が得られない。一方、Cr含有量が高すぎれば、鋼材の靱性及び耐SSC性が低下する。したがって、Cr含有量は0.20~1.50%である。Cr含有量の好ましい下限は0.25%であり、より好ましくは0.30%である。Cr含有量の好ましい上限は1.30%である。

[0048] Mo : 0.25~1.50%

モリブデン (Mo) は、鋼材の焼入れ性を高める。Moはさらに、微細な炭化物を生成し、鋼材の焼戻し軟化抵抗を高める。その結果、Moは、高温焼戻しにより鋼材の耐SSC性を高める。Mo含有量が低すぎれば、これらの効果が得られない。一方、Mo含有量が高すぎれば、上記効果が飽和する。したがって、Mo含有量は0.25~1.50%である。Mo含有量の好ましい下限は0.50%であり、より好ましくは0.60%である。Mo含有量の好ましい上限は1.30%であり、より好ましくは1.20%であり、さらに好ましくは1.15%である。

[0049] Ti : 0.002~0.050%

チタン (Ti) は窒化物を形成し、ピンニング効果により、結晶粒を微細化する。その結果、鋼材の強度が高まる。Ti含有量が低すぎれば、この効果が得られない。一方、Ti含有量が高すぎれば、Ti窒化物が粗大化して、鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、Ti含有量は0.002~0.050%である。Ti含有量の好ましい下限は0.003%であり、より好ましくは0.005%である。Ti含有量の好ましい上限は0.030%であり、より好ましくは0.020%である。

[0050] B : 0.0001~0.0050%

ホウ素 (B) は鋼に固溶して鋼材の焼入れ性を高め、鋼材の強度を高める。B含有量が低すぎれば、この効果が得られない。一方、B含有量が高すぎれば、粗大な窒化物が生成して、鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、B含有量は0.0001~0.0050%である。B含有量の好ましい下限は0.0003%であり、より好ましくは0.0007%である。B含有量の好ましい上限は0.0030%であり、より好ましくは0.0015%である。

[0051] N : 0.0100%以下

窒素 (N) は不可避に含有される。すなわち、N含有量は0%超である。NはTiと結合して窒化物を形成し、ピンニング効果により、鋼材の結晶粒を微細化する。しかしながら、N含有量が高すぎれば、Nは粗大な窒化物を形成して、鋼材の耐SSC性を低下する。したがって、N含有量は0.0100%以下である。N含有量の好ましい上限は0.0055%であり、より好ましくは0.0050%である。上記効果をより有効に得るためのN含有量の好ましい下限は0.0005%であり、より好ましくは0.0010%であり、さらに好ましくは0.0015%であり、さらに好ましくは0.0020%である。

[0052] O : 0.0100%以下

酸素 (O) は不純物である。すなわち、O含有量は0%超である。Oは粗

大な酸化物を形成し、鋼材の耐食性を低下する。したがって、O含有量は0.0100%以下である。O含有量の好ましい上限は0.0050%であり、より好ましくは0.0020%である。O含有量はなるべく低い方が好ましい。ただし、O含有量の極端な低減は、製造コストを大幅に高める。したがって、工業生産を考慮した場合、O含有量の好ましい下限は0.0001%であり、より好ましくは0.0002%であり、さらに好ましくは0.0003%である。

[0053] 本実施形態による鋼材の化学組成の残部は、Fe及び不純物からなる。ここで、不純物とは、鋼材を工業的に製造する際に、原料としての鉱石、スクラップ、又は製造環境などから混入されるものであって、本実施形態による鋼材に悪影響を与えない範囲で許容されるものを意味する。

[0054] [任意元素について]

上述の鋼材の化学組成はさらに、Feの一部に代えて、V及びNbからなる群から選択される1種以上を含有してもよい。これらの元素はいずれも任意元素であり、鋼材の耐SSC性を高める。

[0055] V : 0~0.60%

バナジウム(V)は任意元素であり、含有されなくてもよい。すなわち、V含有量は0%であってもよい。含有される場合、VはC又はNと結合して炭化物、窒化物、又は、炭窒化物(以下、「炭窒化物等」という)を形成する。炭窒化物等は、ピンニング効果により鋼材のサブ組織を微細化し、鋼材の耐SSC性を高める。Vはさらに、焼戻し時に微細な炭化物を形成する。微細な炭化物は鋼材の焼戻し軟化抵抗を高め、鋼材の強度を高める。Vはさらに、球状のMC型炭化物となるため、針状のM₂C型炭化物の生成を抑制して、鋼材の耐SSC性を高める。Vが少しでも含有されれば、これらの効果がある程度得られる。しかしながら、V含有量が高すぎれば、鋼材の靱性が低下する。したがって、V含有量は0~0.60%である。V含有量の好ましい下限は0%超であり、より好ましくは0.01%であり、さらに好ましくは0.02%である。V含有量の好ましい上限は0.40%であり、より

好ましくは0.20%である。

[0056] Nb : 0~0.030%

ニオブ (Nb) は任意元素であり、含有されなくてもよい。すなわち、Nb含有量は0%であってもよい。含有される場合、Nbは炭窒化物等を形成する。炭窒化物等はピンニング効果により鋼材のサブ組織を微細化し、鋼材の耐SSC性を高める。Nbはさらに、球状のMC型炭化物となるため、針状のM₂C型炭化物の生成を抑制して、鋼材の耐SSC性を高める。Nbが少しでも含有されれば、これらの効果がある程度得られる。しかしながら、Nb含有量が高すぎれば、炭窒化物等が過剰に生成して、鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、Nb含有量は0~0.030%である。Nb含有量の好ましい下限は0%超であり、より好ましくは0.002%であり、さらに好ましくは0.003%であり、さらに好ましくは0.007%である。Nb含有量の好ましい上限は0.025%であり、より好ましくは0.020%である。

[0057] 上述の鋼材の化学組成はさらに、Feの一部に代えて、Ca、Mg、及び、Zrからなる群から選択される1種又は2種以上を含有してもよい。これらの元素はいずれも任意元素であり、鋼材の耐SSC性を高める。

[0058] Ca : 0~0.0100%

カルシウム (Ca) は任意元素であり、含有されなくてもよい。すなわち、Ca含有量は0%であってもよい。含有される場合、Caは鋼材中のSを硫化物として無害化し、鋼材の耐SSC性を高める。Caが少しでも含有されれば、この効果がある程度得られる。しかしながら、Ca含有量が高すぎれば、鋼材中の酸化物が粗大化して、鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、Ca含有量は0~0.0100%である。Ca含有量の好ましい下限は0%超であり、より好ましくは0.0001%であり、さらに好ましくは0.0003%であり、さらに好ましくは0.0006%であり、さらに好ましくは0.0010%である。Ca含有量の好ましい上限は0.0040%であり、より好ましくは0.0025%である。

[0059] Mg : 0~0.0100%

マグネシウム (Mg) は任意元素であり、含有されなくてもよい。すなわち、Mg含有量は0%であってもよい。含有される場合、Mgは鋼材中のSを硫化物として無害化し、鋼材の耐SSC性を高める。Mgが少しでも含有されれば、この効果がある程度得られる。しかしながら、Mg含有量が高すぎれば、鋼材中の酸化物が粗大化して、鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、Mg含有量は0~0.0100%である。Mg含有量の好ましい下限は0%超であり、より好ましくは0.0001%であり、さらに好ましくは0.0003%であり、さらに好ましくは0.0006%であり、さらに好ましくは0.0010%である。Mg含有量の好ましい上限は0.0040%であり、より好ましくは0.0025%である。

[0060] Zr : 0~0.0100%

ジルコニウム (Zr) は任意元素であり、含有されなくてもよい。すなわち、Zr含有量は0%であってもよい。含有される場合、Zrは鋼材中のSを硫化物として無害化し、鋼材の耐SSC性を高める。Zrが少しでも含有されれば、この効果がある程度得られる。しかしながら、Zr含有量が高すぎれば、鋼材中の酸化物が粗大化して、鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、Zr含有量は0~0.0100%である。Zr含有量の好ましい下限は0%超であり、より好ましくは0.0001%であり、さらに好ましくは0.0003%であり、さらに好ましくは0.0006%であり、さらに好ましくは0.0010%である。Zr含有量の好ましい上限は0.0025%であり、より好ましくは0.0020%である。

[0061] 上記のCa、Mg、及び、Zrからなる群から選択される2種以上を複合して含有する場合の含有量の合計は、0.0100%以下であることが好ましく、0.0050%以下であることがさらに好ましい。

[0062] 上述の鋼材の化学組成はさらに、Feの一部に代えて、Co及びWからなる群から選択される1種以上を含有してもよい。これらの元素はいずれも任意元素であり、サワー環境において保護性の腐食被膜を形成し、鋼材への水

素の侵入を抑制する。これにより、これらの元素は鋼材の耐SSC性を高める。

[0063] Co : 0 ~ 0.50%

コバルト (Co) は任意元素であり、含有されなくてもよい。すなわち、Co含有量は0%であってもよい。含有される場合、Coはサワー環境において、保護性の腐食被膜を形成し、鋼材への水素の侵入を抑制する。これにより、鋼材の耐SSC性を高める。Coが少しでも含有されれば、この効果がある程度得られる。しかしながら、Co含有量が高すぎれば、鋼材の焼入れ性が低下して、鋼材の強度が低下する。したがって、Co含有量は0 ~ 0.50%である。Co含有量の好ましい下限は0%超であり、より好ましくは0.02%であり、さらに好ましくは0.05%である。Co含有量の好ましい上限は0.45%であり、より好ましくは0.40%である。

[0064] W : 0 ~ 0.50%

タングステン (W) は任意元素であり、含有されなくてもよい。すなわち、W含有量は0%であってもよい。含有される場合、Wはサワー環境において、保護性の腐食被膜を形成し、鋼材への水素の侵入を抑制する。これにより、鋼材の耐SSC性を高める。Wが少しでも含有されれば、この効果がある程度得られる。しかしながら、W含有量が高すぎれば、鋼材中に粗大な炭化物が生成して、鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、W含有量は0 ~ 0.50%である。W含有量の好ましい下限は0%超であり、より好ましくは0.02%であり、さらに好ましくは0.03%であり、さらに好ましくは0.05%である。W含有量の好ましい上限は0.45%であり、より好ましくは0.40%である。

[0065] 上述の鋼材の化学組成はさらに、Feの一部に代えて、Ni及びCuからなる群から選択される1種以上を含有してもよい。これらの元素はいずれも任意元素であり、鋼材の焼入れ性を高める。

[0066] Ni : 0 ~ 0.50%

ニッケル (Ni) は任意元素であり、含有されなくてもよい。すなわち、

Ni含有量は0%であってもよい。含有される場合、Niは鋼材の焼入れ性を高め、鋼材の強度を高める。Niが少しでも含有されれば、この効果がある程度得られる。しかしながら、Ni含有量が高すぎれば、局部的な腐食を促進させ、鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、Ni含有量は0~0.50%である。Ni含有量の好ましい下限は0%超であり、より好ましくは0.01%であり、さらに好ましくは0.02%である。Ni含有量の好ましい上限は0.20%であり、より好ましくは0.10%であり、さらに好ましくは0.09%である。

[0067] Cu : 0~0.50%

銅(Cu)は任意元素であり、含有されなくてもよい。すなわち、Cu含有量は0%であってもよい。含有される場合、Cuは鋼材の焼入れ性を高め、鋼材の強度を高める。Cuが少しでも含有されれば、この効果がある程度得られる。しかしながら、Cu含有量が高すぎれば、鋼材の焼入れ性が高くなりすぎ、鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、Cu含有量は0~0.50%である。Cu含有量の好ましい下限は0%超であり、より好ましくは0.01%であり、さらに好ましくは0.02%であり、さらに好ましくは0.05%である。Cu含有量の好ましい上限は0.35%であり、より好ましくは0.25%である。

[0068] 上述の鋼材の化学組成はさらに、Feの一部に代えて、希土類元素(REM)を含有してもよい。

[0069] 希土類元素(REM) : 0~0.0100%

希土類元素(REM)は任意元素であり、含有されなくてもよい。すなわち、REM含有量は0%であってもよい。含有される場合、REMは鋼材中のSを硫化物として無害化し、鋼材の耐SSC性を高める。REMはさらに、鋼材中のPと結合して、結晶粒界におけるPの偏析を抑制する。そのため、Pの偏析に起因した鋼材の耐SSC性の低下が抑制される。REMが少しでも含有されれば、これらの効果がある程度得られる。しかしながら、REM含有量が高すぎれば、鋼材中の酸化物が粗大化して、鋼材の耐SSC性が

低下する。したがって、REM含有量は0～0.0100%である。REM含有量の好ましい下限は0%超であり、より好ましくは0.0001%であり、さらに好ましくは0.0003%であり、さらに好ましくは0.0006%である。REM含有量の好ましい上限は0.0040%であり、より好ましくは0.0025%である。

[0070] なお、本明細書におけるREMとは、原子番号21番のスキャンジウム（Sc）、原子番号39番のイットリウム（Y）、及び、ランタノイドである原子番号57番のランタン（La）～原子番号71番のルテチウム（Lu）からなる群から選択される1種以上の元素である。また、本明細書におけるREM含有量とは、これら元素の合計含有量である。

[0071] [固溶C量]

本実施形態による鋼材は、固溶Cを0.010～0.050質量%含有する。固溶C量が0.010質量%未満であれば、鋼材中の転位の固定が十分でなく、優れた耐SSC性が得られない。一方、固溶C量が0.050質量%を超えれば、かえって鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、固溶C量は0.010～0.050質量%である。固溶C量の好ましい下限は0.015質量%であり、より好ましくは0.020質量%である。

[0072] この範囲の固溶C量は、たとえば、焼戻し工程の保持時間を制御すること、及び、焼戻し工程の冷却速度を制御することで得られる。この理由は次のとおりである。

[0073] 固溶C量は焼入れ直後が最も高い。焼入れ直後において、Cは、焼入れ中に炭化物として析出した少量以外が固溶している。その後焼戻し工程において、均熱保持によりCは一部が炭化物として析出する。その結果、固溶C量は焼戻し温度における熱平衡濃度に向かって低下する。焼戻しの保持時間が短すぎる場合、この効果が得られず、固溶C量が高くなりすぎる。一方、焼戻しの保持時間が長すぎる場合、固溶C量は上記熱平衡濃度に近づき、ほとんど変化しなくなる。したがって、本実施形態においては、焼戻しの保持時間を10～180分とする。

[0074] 焼戻し工程の焼戻し後の冷却において、冷却速度が遅い場合、固溶したCが温度低下中に再析出する。従来の鋼材の製造方法では、焼戻し後の冷却は放冷で行っていたため、冷却速度が遅かった。そのため、固溶C量はほぼ0質量%であった。そこで、本実施形態においては、焼戻し後の冷却速度を高めて、0.010~0.050質量%の固溶C量を得る。

[0075] 冷却方法としてたとえば、焼戻し温度から鋼材を連続的に強制冷却し、鋼材の表面温度を連続的に低下する。このような連続冷却処理としてはたとえば、水槽に鋼材を浸漬して冷却する方法や、シャワー水冷、ミスト冷却あるいは強制風冷により鋼材を加速冷却する方法がある。

[0076] 焼戻し後の冷却速度は、焼戻しされた鋼材の断面内で最も遅く冷却される部位（たとえば両表面を強制冷却する場合は、鋼材厚さの中央部）において測定する。具体的に、鋼材が鋼板である場合、鋼板の板厚中央部に装入したシース型の熱電対で測定した温度から、焼戻し後の冷却速度を決定できる。鋼材が鋼管である場合、鋼管の肉厚中央部に装入したシース型の熱電対で測定した温度から、焼戻し後の冷却速度を決定できる。また、鋼材の片側表面のみを強制冷却する場合、非接触型の赤外線型温度計で測定した、鋼材の非強制冷却側の表面温度から、焼戻し後の冷却速度を決定できる。

[0077] 600℃から200℃の間は、Cの拡散が比較的早い温度域である。一方、焼戻し後の冷却速度が速すぎると、焼戻しの均熱保持後に固溶していたCがほとんど析出しない。その結果、固溶C量が過剰となる場合がある。したがって、本実施形態においては、600℃から200℃の間の平均冷却速度を4~100℃/秒とする。

[0078] 本実施形態による鋼材は、この方法によれば、鋼材中の固溶C量を0.010~0.050質量%とすることができる。しかしながら、他の方法によって鋼材中の固溶C量を0.010~0.050質量%に調整してもよい。

[0079] [固溶C量の算出方法]

固溶C量は、鋼材中の炭化物中のC量（質量%）の、鋼材の化学組成のC含有量からの差分を意味する。鋼材中の炭化物中のC量は、鋼材に対して抽

出残渣分析を実施して残渣として得られた炭化物（セメンタイト及びMC型炭化物）中のFe濃度 $\langle Fe \rangle_a$ 、Cr濃度 $\langle Cr \rangle_a$ 、Mn濃度 $\langle Mn \rangle_a$ 、Mo濃度 $\langle Mo \rangle_a$ 、V濃度 $\langle V \rangle_a$ 、Nb濃度 $\langle Nb \rangle_a$ と、抽出レプリカ法により得られたレプリカ膜をTEM観察することにより特定されたセメンタイトに対してEDSによる点分析を実施して得られたセメンタイト中のFe濃度 $\langle Fe \rangle_b$ 、Cr濃度 $\langle Cr \rangle_b$ 、Mn濃度 $\langle Mn \rangle_b$ 、Mo濃度 $\langle Mo \rangle_b$ とを用いて、式（1）～式（5）により求める。

$$\langle Mo \rangle_c = (\langle Fe \rangle_a + \langle Cr \rangle_a + \langle Mn \rangle_a) \times \langle Mo \rangle_b / (\langle Fe \rangle_b + \langle Cr \rangle_b + \langle Mn \rangle_b) \quad (1)$$

$$\langle Mo \rangle_d = \langle Mo \rangle_a - \langle Mo \rangle_c \quad (2)$$

$$\langle C \rangle_a = (\langle Fe \rangle_a / 55.85 + \langle Cr \rangle_a / 52 + \langle Mn \rangle_a / 53.94 + \langle Mo \rangle_c / 95.9) / 3 \times 12 \quad (3)$$

$$\langle C \rangle_b = (\langle V \rangle_a / 50.94 + \langle Mo \rangle_d / 95.9 + \langle Nb \rangle_a / 92.9) \times 12 \quad (4)$$

$$(\text{固溶C量}) = \langle C \rangle - (\langle C \rangle_a + \langle C \rangle_b) \quad (5)$$

なお、本明細書において、セメンタイトとは、Fe含有量が50質量%以上の炭化物を意味する。以下、固溶C量の算出方法を詳しく示す。

[0080] [鋼材のC含有量の定量]

鋼材から切粉状の分析サンプルを採取する。鋼材が鋼板である場合、板厚中央部から分析サンプルを採取する。鋼材が鋼管である場合、肉厚中央部から分析サンプルを採取する。酸素気流中燃焼－赤外線吸収法により、C含有量（質量%）を分析する。これを鋼材のC含有量（ $\langle C \rangle$ ）とする。

[0081] [炭化物として析出するC量（析出C量）の計算]

析出C量は、次の手順1～手順4により算出する。具体的には、手順1で抽出残渣分析を実施する。手順2でTEMを用いた抽出レプリカ法、及び、EDSによりセメンタイト中の元素濃度分析（以下「EDS分析」という）を実施する。手順3でMo含有量を調整する。手順4で析出C量を算出する。

[0082] [手順1. 抽出残渣分析による、Fe、Cr、Mn、Mo、V、及び、Nb残渣量の定量]

手順1では、鋼材中の炭化物を残渣として捕捉し、残渣中のFe、Cr、Mn、Mo、V、及び、Nb含有量を決定する。ここで、「炭化物」とは、セメンタイト (M_3C 型炭化物) 及びMC型炭化物の総称である。具体的な手順は以下のとおりである。鋼材から6mm径で長さ50mmの円柱状試験片を採取する。鋼材が鋼板である場合板厚中央部から、板厚中心が横断面の中心になるように円柱状試験片を採取する。鋼材が鋼管である場合肉厚中央部から、肉厚中心が横断面の中心になるように円柱状試験片を採取する。採取した円柱状試験片の表面を、予備の電解研磨にて50 μ m程度研磨して新生面を得る。電解研磨した試験片を、電解液(10%アセチルアセトン+1%テトラアンモニウム+メタノール)で電解する。電解後の電解液を0.2 μ mのフィルターを通して残渣を捕捉する。得られた残渣を酸分解し、ICP(誘導結合プラズマ)発光分析にてFe、Cr、Mn、Mo、V、及び、Nb濃度を質量%単位で定量する。この濃度をそれぞれ $\langle Fe \rangle_a$ 、 $\langle Cr \rangle_a$ 、 $\langle Mn \rangle_a$ 、 $\langle Mo \rangle_a$ 、 $\langle V \rangle_a$ 、及び、 $\langle Nb \rangle_a$ と定義する。

[0083] [手順2. 抽出レプリカ法及びEDSによる、セメンタイト中のFe、Cr、Mn、及び、Mo含有量の定量]

手順2では、セメンタイト中のFe、Cr、Mn、及び、Mo含有量を決定する。具体的な手順は以下のとおりである。鋼材からマイクロ試験片を切り出す。鋼材が鋼板である場合、板厚中央部からマイクロ試験片を切り出す。鋼材が鋼管である場合、肉厚中央部からマイクロ試験片を切り出す。切り出したマイクロ試験片に対して鏡面研磨を行い、表面を仕上げる。試験片を3%ニタール腐食液に10分浸漬し、表面を腐食する。腐食した表面をカーボン蒸着膜で覆う。蒸着膜で表面を覆った試験片を5%ニタール腐食液に浸漬し、20分保持し、蒸着膜を剥離させる。剥離した蒸着膜をエタノールで洗浄した後、シートメッシュですくい取り、乾燥させる。この蒸着膜(レプリカ膜)を、TEMで観察し、20個のセメンタイトについてEDSによる点分

析を行う。セメンタイト中の炭素を除く合金元素の合計を100%とした場合の、Fe、Cr、Mn、及び、Mo濃度を質量%単位で定量する。20個のセメンタイトについて濃度を定量し、それぞれの元素の算術平均値を $\langle Fe \rangle_b$ 、 $\langle Cr \rangle_b$ 、 $\langle Mn \rangle_b$ 、及び、 $\langle Mo \rangle_b$ と定義する。

[0084] [手順3. Mo量の調整]

続いて、炭化物中のMo濃度を求める。ここで、Fe、Cr、Mn、及び、Moはセメンタイトに濃化する。一方、V、Nb、及び、MoはMC型炭化物に濃化する。すなわち、Moは、焼戻しによりセメンタイト及びMC型炭化物の両方に濃化する。したがって、Mo量については、セメンタイト及びMC型炭化物について個別に算出する。なお、Vはセメンタイトにもその一部が濃化する場合がある。しかしながら、Vのセメンタイトへの濃化量は、MC型炭化物への濃化量と比較して無視できるほど小さい。したがって、固溶C量を求める上で、VはMC型炭化物のみに濃化するとみなす。

[0085] 具体的に、セメンタイトとして析出するMoの量($\langle Mo \rangle_c$)は、式(1)により算出する。

$$\langle Mo \rangle_c = (\langle Fe \rangle_a + \langle Cr \rangle_a + \langle Mn \rangle_a) \times \langle Mo \rangle_b / (\langle Fe \rangle_b + \langle Cr \rangle_b + \langle Mn \rangle_b) \quad (1)$$

[0086] 一方、MC型炭化物として析出するMoの量($\langle Mo \rangle_d$)は、式(2)により質量%単位で算出する。

$$\langle Mo \rangle_d = \langle Mo \rangle_a - \langle Mo \rangle_c \quad (2)$$

[0087] [手順4. 析出C量の算出]

析出C量は、セメンタイトとして析出するC量($\langle C \rangle_a$)とMC型炭化物として析出するC量($\langle C \rangle_b$)の合計として、算出される。 $\langle C \rangle_a$ 及び $\langle C \rangle_b$ はそれぞれ、式(3)及び式(4)により、質量%単位で算出される。なお、式(3)は、セメンタイトの構造が M_3C 型(MはFe、Cr、Mn、及び、Moを含む)であることから導かれた式である。

$$\langle C \rangle_a = (\langle Fe \rangle_a / 55.85 + \langle Cr \rangle_a / 52 + \langle Mn \rangle_a / 53.94 + \langle Mo \rangle_c / 95.9) / 3 \times 12 \quad (3)$$

$$\langle C \rangle_b = (\langle V \rangle_a / 50.94 + \langle Mo \rangle_d / 95.9 + \langle Nb \rangle_a / 92.9) \times 12 \quad (4)$$

[0088] 以上より、析出C量は、 $\langle C \rangle_a + \langle C \rangle_b$ である。

[0089] [固溶C量の計算]

固溶C量（以下、 $\langle C \rangle_c$ ともいう）は、鋼材のC含有量（ $\langle C \rangle$ ）と、析出C量との差として、式（5）により質量%単位で算出する。

$$\langle C \rangle_c = \langle C \rangle - (\langle C \rangle_a + \langle C \rangle_b) \quad (5)$$

[0090] [ミクロ組織]

本実施形態による鋼材のミクロ組織は、主として焼戻しマルテンサイト及び焼戻しベイナイトからなる。より具体的には、ミクロ組織は体積率で90%以上の焼戻しマルテンサイト及び／又は焼戻しベイナイトからなる。すなわち、ミクロ組織は、焼戻しマルテンサイト及び焼戻しベイナイトの体積率が90%以上である。ミクロ組織の残部はたとえば、フェライト、又は、パーライトである。上述の化学組成を有する鋼材のミクロ組織が、焼戻しマルテンサイト及び焼戻しベイナイトの体積率が90%以上であれば、降伏強度が965~1069MPa（140ksi級）、及び、降伏比が90%以上となる。

[0091] 本実施形態においては、降伏強度が965~1069MPa（140ksi級）、及び、降伏比が90%以上であれば、ミクロ組織は、焼戻しマルテンサイト及び焼戻しベイナイトの体積率が90%以上であるものとする。好ましくは、ミクロ組織は焼戻しマルテンサイト及び／又は焼戻しベイナイトのみからなる。すなわち、ミクロ組織は焼戻しマルテンサイト及び焼戻しベイナイトの体積率が100%であってもよい。

[0092] なお、焼戻しマルテンサイト及び焼戻しベイナイトの体積率を観察により求める場合、以下の方法で求めることができる。鋼材が鋼板である場合、板厚中央部から圧延方向10mm、板厚方向10mmの観察面を有する試験片を切り出す。鋼材が鋼管である場合、肉厚中央部から管軸方向10mm、肉厚方向8mmの観察面を有する試験片を切り出す。

[0093] 試験片の観察面を鏡面に研磨した後、ナイトール腐食液に10秒程度浸漬して、エッチングによる組織現出を行う。エッチングした観察面を、走査電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope）を用いて、二次電子像にて10視野観察する。視野面積は、たとえば、 $400\mu\text{m}^2$ （倍率5000倍）である。

[0094] 各視野において、コントラストから焼戻しマルテンサイト及び焼戻しベイナイトを特定する。特定した焼戻しマルテンサイト及び焼戻しベイナイトの面積分率を求める。本実施形態において、全ての視野で求めた、焼戻しマルテンサイト及び焼戻しベイナイトの面積分率の算術平均値を、焼戻しマルテンサイト及び焼戻しベイナイトの体積率と定義する。

[0095] [鋼材の形状]

本実施形態による鋼材の形状は、特に限定されない。鋼材はたとえば鋼管、鋼板である。鋼材が油井用鋼管である場合、好ましくは、鋼材は継目無鋼管である。本実施形態による鋼材が継目無鋼管である場合、肉厚は特に限定されず、たとえば、9～60mmである。本実施形態による鋼材は特に、厚肉の継目無鋼管としての使用に適する。より具体的には、本実施形態による鋼材が15mm以上、さらに、20mm以上の厚肉の継目無鋼管であっても、優れた強度及び耐SSC性を示す。

[0096] [鋼材の降伏強度及び降伏比]

本実施形態による鋼材の降伏強度は965～1069MPa（140ksi級）であり、降伏比は90%以上である。本明細書でいう降伏強度は、引張試験で得られた0.65%伸び時の応力を意味する。要するに、本実施形態による鋼材の降伏強度は140ksi級である。本実施形態による鋼材は、965～1069MPa（140ksi級）の降伏強度であっても、上述の化学組成、固溶C量、及びミクロ組織を満たすことで優れた耐SSC性を有する。

[0097] 本実施形態による鋼材の降伏強度及び降伏比は、次の方法で求めることができる。具体的に、ASTM E8（2013）に準拠した方法で、引張試

験を行う。本実施形態による鋼材から、丸棒試験片を採取する。鋼材が鋼板である場合、板厚中央部から丸棒試験片を採取する。鋼材が鋼管である場合、肉厚中央部から丸棒試験片を採取する。丸棒試験片の大きさは、たとえば、平行部直径4 mm、平行部長さ35 mmである。なお、丸棒試験片の軸方向は、鋼材の圧延方向と平行である。

[0098] 丸棒試験片を用いて、常温（25℃）、大気中で引張試験を実施して、得られた0.65%伸び時の応力（0.65%耐力）を、降伏強度（MPa）と定義する。また、一様伸び中の最大応力を引張強度（MPa）と定義する。降伏比（YR）（%）は、引張強度（TS）に対する降伏強度（YS）の比（ $YR = YS / TS$ ）として求めることができる。

[0099] 本実施形態による鋼材は、上述の化学組成を有し、固溶Cを0.010～0.050質量%含有し、965～1069 MPaの降伏強度と、90%以上の降伏比とを有する。ここで、化学組成が本実施形態の範囲内であり、ミクロ組織（相）も同様である場合、降伏強度を定める要因として、転位密度が支配的であると考えられている。具体的に、上述の化学組成を有し、固溶Cを0.010～0.050質量%含有し、965～1069 MPa（140 ksi級）の降伏強度と、90%以上の降伏比とを有する鋼材の転位密度は、 $9.2 \times 10^{14} \sim 20.0 \times 10^{14} \text{ (m}^{-2}\text{)}$ となる。

[0100] 一方、上述の化学組成を有し、固溶Cを0.010～0.050質量%含有し、862～965 MPa未満（125 ksi級）の降伏強度と、90%以上の降伏比とを有する鋼材の転位密度は、 $6.5 \times 10^{14} \sim 9.2 \times 10^{14}$ 未満（ m^{-2} ）となる。このように、本実施形態による鋼材は、上述の化学組成と、上述の固溶C量と、上述の降伏強度と、上述の降伏比とを備える。その結果、上述の化学組成と、上述の固溶C量と、上述の降伏比とを備え、降伏強度が異なる鋼材とは、転位密度が異なる。

[0101] 鋼材の転位密度を求める場合、次の方法で求めることができる。本実施形態による鋼材から、転位密度測定用の試験片を採取する。試験片は、鋼材が鋼板である場合、板厚中央部から試験片を採取する。鋼材が鋼管である場合

、肉厚中央部から試験片を採取する。試験片の大きさは、たとえば、幅20 mm×長さ20 mm×厚さ2 mmである。試験片の厚さ方向は、鋼材の厚さ方向（板厚方向又は肉厚方向）である。この場合、試験片の観察面は、幅20 mm×長さ20 mmの面である。

[0102] 試験片の観察面を鏡面研磨し、さらに、10体積%の過塩素酸（酢酸溶媒）を用いて電解研磨を行い、表層の歪みを除去する。処理後の観察面に対し、X線回折法（XRD：X-Ray Diffraction）により、体心立方構造（鉄）の（110）、（211）、（220）面のピークの半値幅 ΔK を求める。

[0103] XRDにおいては、線源を $\text{Co K}\alpha$ 線、管電圧を30 kV、管電流を100 mAとして半値幅 ΔK を測定する。さらに、X線回折装置由来の半値幅を測定するため、 La B_6 （六ホウ化ランタン）の粉末を用いる。

[0104] 上述の方法で求めた半値幅 ΔK と、Williamson-Hallの式（式（6））から、試験片の不均一歪 ε を求める。

$$\Delta K \times \cos \theta / \lambda = 0.9 / D + 2\varepsilon \times \sin \theta / \lambda \quad (6)$$

ここで、式（6）中において、 θ ：回折角度、 λ ：X線の波長、 D ：結晶子径、を意味する。

[0105] さらに、求めた不均一歪 ε と、式（7）とを用いて、転位密度 ρ (m^{-2}) を求めることができる。

$$\rho = 14.4 \times \varepsilon^2 / b^2 \quad (7)$$

ここで、式（7）中において、 b は体心立方構造（鉄）のバーガスベクトル（ $b = 0.248$ (nm)）である。

[0106] [鋼材の耐SSC性]

本実施形態による鋼材の耐SSC性は、NACE TM0177-2005 Method Dに準拠したDCB試験によって評価できる。具体的には、酢酸でpH3.5に調整した、5.0質量%塩化ナトリウムと0.4質量%酢酸ナトリウムとの混合水溶液（NACE solution B）を、試験溶液とする。本実施形態による鋼材から、図2Aに示すDCB試験片

を採取する。鋼材が鋼板である場合、板厚中央部から試験片を採取する。鋼材が鋼管である場合、肉厚中央部から試験片を採取する。DCB試験片の長手方向は、鋼材の圧延方向と平行である。本実施形態による鋼材からさらに、図2Bに示すクサビを採取する。クサビの厚さ t は、3.10 (mm) とする。

[0107] 図2Aを参照して、DCB試験片のアームの間に、上記クサビを打ち込む。クサビが打ち込まれたDCB試験片を、試験容器に封入する。その後、試験容器に上記試験溶液を、気相部を残して注入して、試験浴とする。試験浴を脱気した後、0.1 atmの H_2S と0.9 atmの CO_2 との混合ガスを吹き込み、試験浴を腐食環境とする。試験浴を攪拌しながら、試験容器内を24°Cで3週間(504時間)保持する。保持後の試験容器からDCB試験片を取り出す。

[0108] 取り出したDCB試験片のアーム先端に形成された孔にピンを差し込み、引張試験機で切欠部を開口して、クサビ解放応力 P を測定する。さらに、DCB試験片の切欠きを液体窒素中で解放させて、試験浴に浸漬中のDCB試験片の割れ進展長さ a を測定する。割れ進展長さ a は、ノギスを用いて目視で測定できる。測定したクサビ解放応力 P と、割れ進展長さ a とに基づいて、式(8)を用いて破壊靱性値 K_{1SSC} ($MPa\sqrt{m}$) を求める。

[0109] [数1]

$$K_{1SSC} = \frac{Pa \left(2\sqrt{3} + 2.38 \frac{h}{a} \right) \left(\frac{B}{B_n} \right)^{1/3}}{Bh^{3/2}} \quad (8)$$

[0110] なお、式(8)において、 h (mm) はDCB試験片の各アームの高さであり、 B (mm) はDCB試験片の厚さであり、 B_n (mm) はDCB試験片のウェブ厚さである。これらは、NACE TM0177-2005 Method Dに規定されている。本実施形態による鋼材は、DCB試験で求めた破壊靱性値 K_{1SSC} が28.0 $MPa\sqrt{m}$ 以上である。

[0111] [製造方法]

本実施形態による鋼材の製造方法を説明する。以下、本実施形態による鋼材の一例として、継目無鋼管の製造方法を説明する。継目無鋼管の製造方法は、素管を準備する工程（準備工程）と、素管に対して焼入れ及び焼戻しを実施して、継目無鋼管とする工程（焼入れ工程及び焼戻し工程）とを備える。なお、本実施形態による製造方法は、以下に説明する製造方法に限定されない。以下、各工程について詳述する。

[0112] [準備工程]

準備工程では、上述の化学組成を有する中間鋼材を準備する。中間鋼材が上記化学組成を有していれば、中間鋼材の製造方法は特に限定されない。ここでいう中間鋼材は、最終製品が鋼板の場合は、板状の鋼材であり、最終製品が鋼管の場合は素管である。

[0113] 準備工程は、素材を準備する工程（素材準備工程）と、素材を熱間加工して中間鋼材を製造する工程（熱間加工工程）とを含んでもよい。以下、素材準備工程と、熱間加工工程を含む場合について、詳述する。

[0114] [素材準備工程]

素材準備工程では、上述の化学組成を有する溶鋼を用いて素材を製造する。素材の製造方法は特に限定されず、周知の方法でよい。具体的には、溶鋼を用いて連続鋳造法により鋳片（スラブ、ブルーム、又は、ビレット）を製造してもよい。溶鋼を用いて造塊法によりインゴットを製造してもよい。必要に応じて、スラブ、ブルーム又はインゴットを分塊圧延して、ビレットを製造してもよい。以上の工程により素材（スラブ、ブルーム、又は、ビレット）を製造する。

[0115] [熱間加工工程]

熱間加工工程では、準備された素材を熱間加工して中間鋼材を製造する。鋼材が継目無鋼管である場合、中間鋼材は素管に相当する。始めに、ビレットを加熱炉で加熱する。加熱温度は特に限定されないが、たとえば、1100～1300℃である。加熱炉から抽出されたビレットに対して熱間加工を

実施して、素管（継目無鋼管）を製造する。熱間加工の方法は、特に限定されず、周知の方法でよい。

[0116] たとえば、熱間加工としてマンネスマン法を実施して、素管を製造してもよい。この場合、穿孔機により丸ビレットを穿孔圧延する。穿孔圧延する場合、穿孔比は特に限定されないが、たとえば、1.0～4.0である。穿孔圧延された丸ビレットをさらに、マンドレルミル、レデューサー、サイジングミル等により熱間圧延して素管にする。熱間加工工程での累積の減面率はたとえば、20～70%である。

[0117] 他の熱間加工方法を実施して、ビレットから素管を製造してもよい。たとえば、カップリングのように短尺の厚肉鋼材である場合、エルハルト法等の鍛造により素管を製造してもよい。以上の工程により素管が製造される。素管の肉厚は特に限定されないが、たとえば、9～60mmである。

[0118] 熱間加工により製造された素管は空冷されてもよい（As-Rolled）。熱間加工により製造された素管は、常温まで冷却せずに、熱間加工後に直接焼入れを実施してもよく、熱間加工後に補熱（再加熱）した後、焼入れを実施してもよい。

[0119] 熱間加工後に直接焼入れ、又は、補熱した後焼入れを実施する場合、焼入れ途中に冷却の停止、又は、緩冷却を実施してもよい。この場合、素管に焼割れが発生するのを抑制できる。熱間加工後に直接焼入れ、又は、補熱した後焼入れを実施する場合さらに、焼入れ後であって次工程の熱処理前に、応力除去焼鈍処理（SR処理）を実施してもよい。この場合、素管の残留応力が除去される。

[0120] 以上のとおり、準備工程では中間鋼材を準備する。中間鋼材は、上述の好ましい工程により製造されてもよいし、第三者により製造された中間鋼材、又は、後述の焼入れ工程及び焼戻し工程が実施される工場以外の他の工場、他の事業所にて製造された中間鋼材を準備してもよい。以下、焼入れ工程について詳述する。

[0121] [焼入れ工程]

焼入れ工程では、準備された中間鋼材（素管）に対して、焼入れを実施する。本明細書において、「焼入れ」とは、 A_3 点以上の中間鋼材を急冷することを意味する。好ましい焼入れ温度は $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ である。焼入れ温度とは、熱間加工後に直接焼入れを実施する場合、最終の熱間加工を実施する装置の出側に設置された温度計で測定された、中間鋼材の表面温度に相当する。焼入れ温度とはさらに、熱間加工後に補熱した後、焼入れを実施する場合、補熱を実施する炉の温度に相当する。

[0122] 焼入れ温度が高すぎれば、旧 γ 粒の結晶粒が粗大になり、鋼材の耐SSC性が低下する場合がある。したがって、焼入れ温度は $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ であるのが好ましい。

[0123] 焼入れ方法はたとえば、焼入れ開始温度から中間鋼材（素管）を連続的に冷却し、素管の表面温度を連続的に低下させる。連続冷却処理の方法は特に限定されず、周知の方法でよい。連続冷却処理の方法はたとえば、水槽に素管を浸漬して冷却する方法や、シャワー水冷又はミスト冷却により素管を加速冷却する方法である。

[0124] 焼入れ時の冷却速度が遅すぎれば、マルテンサイト及びベイナイト主体のミクロ組織とならず、本実施形態で規定する機械的特性（すなわち、 140ksi 級の降伏強度、及び、 90% 以上の降伏比）が得られない。

[0125] したがって、上述のとおり、本実施形態による鋼材の製造方法では、焼入れ時に中間鋼材を急冷する。具体的には、焼入れ工程において、焼入れ時の中間鋼材（素管）の表面温度が $800\sim 500^{\circ}\text{C}$ の範囲における平均冷却速度を、焼入れ時冷却速度 $CR_{800-500}$ と定義する。より具体的には、焼入れ時冷却速度 $CR_{800-500}$ は、焼入れされる中間鋼材の断面内で最も遅く冷却される部位（たとえば、両表面を強制冷却する場合、中間鋼材厚さの中心部）において測定された温度から決定される。

[0126] 好ましい焼入れ時冷却速度 $CR_{800-500}$ は $300^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上である。より好ましい焼入れ時冷却速度 $CR_{800-500}$ の下限は $450^{\circ}\text{C}/\text{分}$ であり、さらに好ましくは $600^{\circ}\text{C}/\text{分}$ である。焼入れ時冷却速度 $CR_{800-500}$ の上限は特に規定しな

いが、たとえば、60000℃/分である。

[0127] 好ましくは、素管に対してオーステナイト域での加熱を複数回実施した後、焼入れを実施する。この場合、焼入れ前のオーステナイト粒が微細化されるため、鋼材の耐SSC性が高まる。複数回焼入れを実施することにより、オーステナイト域での加熱を複数回繰り返してもよいし、焼準及び焼入れを実施することにより、オーステナイト域での加熱を複数回繰り返してもよい。また、焼入れと後述する焼戻しとを組合せて、複数回実施してもよい。すなわち、複数回の焼入れ焼戻しを実施してもよい。この場合、鋼材の耐SSC性がさらに高まる。以下、焼戻し工程について詳述する。

[0128] [焼戻し工程]

焼戻し工程では、上述の焼入れを実施した後、焼戻しを実施する。本明細書において、「焼戻し」とは、焼入れ後の中間鋼材を A_{c1} 点未満の温度で再加熱して、保持することを意味する。焼戻し温度は、鋼材の化学組成、及び、得ようとする降伏強度に応じて適宜調整する。つまり、本実施形態の化学組成を有する中間鋼材（素管）に対して、焼戻し温度を調整して、鋼材の降伏強度を965～1069MPa（140ksi級）に調整する。ここで、焼戻し温度とは、焼入れ後の中間鋼材を加熱して、保持する際の炉の温度に相当する。

[0129] 好ましい焼戻し温度は620～720℃である。焼戻し温度が620℃以上であれば、炭化物が十分に球状化され、耐SSC性がさらに高まる。焼戻し温度のより好ましい下限は640℃であり、さらに好ましくは650℃である。焼戻し温度のより好ましい上限は700℃であり、さらに好ましくは690℃である。

[0130] 焼戻しの保持時間（焼戻し時間）が短すぎれば、炭化物の析出が進まないため、固溶C量が過剰となる。焼戻し時間が長すぎても、固溶C量はほとんど変化しなくなる。したがって、固溶C量を適切な範囲に制御するための、好ましい焼戻し時間は10～180分である。焼戻し時間のより好ましい下限は15分である。焼戻し時間のより好ましい上限は120分であり、さら

に好ましくは90分である。ここで、焼戻し時間とは、中間鋼材を熱処理炉へ装入してから、抽出するまでの時間を意味する。

[0131] なお、鋼材が鋼管である場合、他の形状と比較して、焼戻しの均熱保持中に鋼管の温度ばらつきが発生しやすい。したがって、鋼材が鋼管である場合、焼戻し時間は15～90分とするのが好ましい。本実施形態の化学組成の中間鋼材（素管）に対して、上記焼戻し温度と上記保持時間とを適宜調整した焼戻しを実施することにより、降伏強度を965～1069MPaの範囲内にすることは、当業者であれば十分に可能である。

[0132] [焼戻し後急冷について]

焼戻し後の冷却は、従来は制御されていなかった。しかしながら、600℃から200℃の間は、炭素（C）の拡散が比較的早い温度域である。そのため、焼戻し後（つまり、上記焼戻し温度で上記保持時間保持した後）の鋼材の冷却速度が遅ければ、固溶していたCのほとんどが、温度低下中に再析出してくる。つまり固溶C量が、ほぼ0質量%になる。そこで本実施形態においては、焼戻し後の中間鋼材（素管）を急冷する。

[0133] 具体的には、焼戻し工程において、焼戻し後の中間鋼材（素管）の温度が600～200℃の範囲における平均冷却速度を、焼戻し後冷却速度 $CR_{600-200}$ と定義する。本実施形態による鋼材の製造方法では、焼戻し後冷却速度 $CR_{600-200}$ は4℃/秒以上とするのが好ましい。一方、焼戻し後冷却速度が速すぎると、固溶していたCがほとんど析出せず、固溶C量が過剰となる場合がある。この場合、鋼材の耐SSC性が低下する。

[0134] したがって、本実施形態においては、好ましい焼戻し後冷却速度 $CR_{600-200}$ は4～100℃/秒である。焼戻し後冷却速度 $CR_{600-200}$ のより好ましい下限は5℃/秒であり、さらに好ましくは10℃/秒であり、さらに好ましくは15℃/秒である。焼戻し後冷却速度 $CR_{600-200}$ のより好ましい上限は50℃/秒であり、さらに好ましくは40℃/秒である。なお、焼戻しを複数回実施する場合、最終の焼戻し後の冷却を制御すればよい。すなわち、最終の焼戻し以外の焼戻しにおける、焼戻し後の冷却は従来と同様に実施してもよい。

- 。
- [0135] 焼戻し後冷却速度 $CR_{600-200}$ を $4 \sim 100^\circ\text{C}/\text{秒}$ とする冷却方法は、特に限定されず、周知の方法でよい。冷却方法は、たとえば、焼戻し温度から素管を連続的に強制冷却し、素管の表面温度を連続的に低下する。このような連続冷却処理としてたとえば、水槽に素管を浸漬して冷却する方法や、シャワー水冷、ミスト冷却あるいは強制風冷により素管を加速冷却する方法がある。なお、焼戻し後冷却速度 $CR_{600-200}$ は、焼戻しされた中間鋼材の断面内で最も遅く冷却される部位（たとえば両表面を強制冷却する場合は、中間鋼材厚さの中心部）において測定する。
- [0136] 以上の製造方法によれば、本実施形態による鋼材を製造することができる。上述の製造方法では、一例として継目無鋼管の製造方法を説明した。しかしながら、本実施形態による鋼材は、鋼板や他の形状であってもよい。鋼板や他の形状の製造方法も、上述の製造方法と同様に、たとえば、準備工程と、焼入れ工程と、焼戻し工程とを備える。しかしながら、上述の製造方法は一例であり、他の製造方法によって製造されてもよい。

実施例

- [0137] 表1に示す化学組成を有する、180kgの溶鋼を製造した。
- [0138]

- [0139] 上記溶鋼を用いてインゴットを製造した。インゴットを熱間圧延して、板厚 15 mm の鋼板を製造した。
- [0140] 熱間圧延後の各試験番号の鋼板を放冷して、鋼板温度を常温 (25℃) とした。
- [0141] 放冷後、試験番号 23 以外の各試験番号の鋼板を再加熱して鋼板温度を焼入れ温度 (オーステナイト単相域となる 920℃) とし、20 分均熱した。均熱後、鋼板を水槽に浸漬して焼入れした。このとき、焼入れ時冷却速度 ($CR_{800-500}$) は 800℃/分であった。試験番号 23 の鋼板については、上記焼入れ温度にて 20 分均熱後、油槽浸漬にて冷却した。このとき、焼入れ時冷却速度 ($CR_{800-500}$) は 80℃/分であった。なお、焼入れ温度は、加熱を実施した炉の温度とした。焼入れ時冷却速度 ($CR_{800-500}$) は、あらかじめ鋼板の板厚中央部に装入したシース型の K 熱電対により測定した温度から決定した。
- [0142] 焼入れ後、各試験番号の鋼板に対して焼戻しを実施した。焼戻しでは、降伏強度が 140 ksi 級 (965~1069 MPa) となるように、焼戻し温度を調整した。各焼戻し温度で熱処理を実施した後、冷却した。冷却は、鋼板の両面からミスト水冷の制御冷却を実施した。なお、焼戻し温度は、焼戻しを実施した炉の温度とした。焼戻し後冷却速度 ($CR_{600-200}$) は、あらかじめ鋼板の板厚中央部に装入したシース型の K 熱電対により測定した温度から決定した。焼戻し温度 (℃)、焼戻し時間 (分)、及び、焼戻し後冷却速度 ($CR_{600-200}$) (℃/秒) を表 2 に示す。なお、試験番号 1~25 の鋼材の A_{c1} 点はいずれも 750℃であった。

[0143]

[表2]

TABLE 2

試験番号	焼戻し温度 (°C)	焼戻し時間 (分)	焼戻し後冷却速度 (°C/秒)	YS (MPa)	TS (MPa)	YR (%)	固溶C量 (質量%)	転位密度 ($\times 10^{14} \text{ m}^{-2}$)	$K_{ISSC} \text{ (MPa}\sqrt{\text{m}})$			
									1	2	3	平均値
1	670	30	40	1006	1064	95	0.041	10.8	30.2	31.8	30.1	30.7
2	670	45	40	974	1036	94	0.043	9.8	31.3	32.4	32.1	31.9
3	680	45	10	966	1031	94	0.018	9.2	32.4	32.9	32.7	32.7
4	670	50	5	1024	1087	94	0.015	13.2	28.9	29.4	30.1	29.5
5	660	50	10	1032	1099	94	0.022	16.2	29.1	29.9	29.2	29.4
6	660	50	10	1025	1094	94	0.021	14.1	29.6	29.7	29.4	29.6
7	670	60	35	971	1030	94	0.042	9.7	32.6	32.2	33.0	32.6
8	660	60	35	1019	1088	94	0.036	12.6	30.1	30.1	30.1	30.1
9	660	60	35	1012	1081	94	0.041	11.4	29.6	30.3	31.4	30.4
10	660	60	15	1010	1078	94	0.029	9.8	31.3	29.7	30.3	30.4
11	660	60	15	1017	1085	94	0.024	12.0	29.8	31.2	30.2	30.4
12	660	60	15	1001	1063	94	0.026	10.4	31.9	31.4	30.9	31.4
13	670	60	25	966	1028	94	0.035	9.5	32.7	32.4	32.6	32.6
14	660	40	2	1016	1091	93	0.004	13.4	22.7	21.5	20.3	21.5
15	670	40	2	1000	1075	93	0.003	10.2	23.5	22.7	20.7	22.3
16	660	5	10	1024	1102	93	0.071	20.2	20.7	18.2	19.4	19.4
17	670	45	600	1007	1074	94	0.080	11.1	22.6	22.5	24.3	23.1
18	660	45	10	1026	1089	94	0.018	14.3	20.2	21.6	19.4	20.4
19	660	60	10	994	1063	94	0.016	10.7	19.0	17.4	18.1	18.2
20	670	30	10	1002	1065	94	0.022	10.0	17.5	16.1	18.4	17.3
21	670	40	10	975	1037	94	0.022	9.9	18.6	17.1	17.2	17.6
22	660	30	10	1007	1082	93	0.016	10.7	23.4	20.0	21.8	21.7
23	660	60	10	969	1091	89	0.019	9.5	22.3	19.2	19.0	20.2
24	670	45	2	997	1060	94	0.004	10.6	22.1	21.1	20.6	21.3
25	600	60	15	1204	1306	92	0.028	26.0	6.6	9.3	5.8	7.2

[0144] [評価試験]

上記の焼戻し後の各試験番号の鋼板に対して、以下に説明する引張試験、ミクロ組織判定試験、固溶C量測定試験、転位密度測定試験、及び、DCB試験を実施した。

[0145] [引張試験]

引張試験はASTM E8 (2013) に準拠して行った。各試験番号の鋼板の板厚中央部から、直径6.35mm、平行部長さ35mmの丸棒試験片を採取した。丸棒試験片の軸方向は、鋼板の圧延方向と平行であった。各試験番号の丸棒試験片を用いて、常温(25°C)、大気中にて引張試験を実施して、降伏強度(MPa)及び引張強度(MPa)を得た。なお、本実施例では、引張試験で得られた0.65%伸び時の応力(0.65%耐力)を、各試験番号の降伏強度(MPa)と定義した。また一様伸び中の最大応力

を引張強度 (MPa) とした。引張強度に対する降伏強度の比 (YS/TS) を降伏比 (%) とした。求めた降伏強度 (YS)、引張強度 (TS)、及び、降伏比 (YR) を、表 2 に示す。

[0146] [ミクロ組織判定試験]

各試験番号の鋼板のミクロ組織について、試験番号 23 及び 25 以外は、降伏強度が 965~1069 MPa (140ksi 級)、及び、降伏比が 90% 以上であったため、焼戻しマルテンサイト及び焼戻しベイナイトの体積率は 90% 以上であると判断した。

[0147] [固溶 C 量測定試験]

各試験番号の鋼板について、上述の測定方法により、固溶 C 量 (質量%) を測定及び算出した。なお、TEM は日本電子 (株) 製 JEM-2010 で、加速電圧は 200 kV とした。EDS 点分析は、照射電流を 2.56 nA とし、各点で 60 秒の計測を行った。TEM による観察領域は 8 μ m \times 8 μ m とし、任意の 10 視野で観察した。固溶 C 量の計算において用いる、各元素の残渣量及びセメントイト中の濃度は表 3 のとおりであった。

[0148]

[表3]

TABLE 3

試験 番号	残渣量 (質量%)						セメント中濃度 (質量%)				固溶 C量 (質量%)
	Fe	Cr	Mn	Mo	V	Nb	Fe	Cr	Mn	Mo	
1	2.0	0.33	0.23	0.20	0.072	0.008	84.0	8.2	3.6	4.2	0.041
2	3.4	0.29	0.24	0.23	—	—	83.8	8.5	3.3	4.4	0.043
3	3.5	0.19	0.19	0.41	0.062	—	85.0	5.7	2.6	6.7	0.018
4	3.5	0.36	0.26	0.24	—	0.009	81.8	11.3	3.1	3.8	0.015
5	3.5	0.31	0.17	0.26	—	—	84.0	9.7	3.0	3.3	0.022
6	3.0	0.28	0.25	0.45	—	—	83.3	10.2	2.4	4.1	0.021
7	3.5	0.25	0.18	0.22	—	—	82.6	10.4	3.3	3.7	0.042
8	3.1	0.32	0.16	0.24	—	—	80.8	11.1	3.5	4.6	0.036
9	3.0	0.24	0.17	0.22	—	—	83.5	8.7	3.0	4.8	0.041
10	3.0	0.26	0.25	0.23	—	—	82.8	9.9	3.7	3.6	0.029
11	3.0	0.31	0.24	0.33	—	—	81.8	10.3	4.1	3.8	0.024
12	2.6	0.32	0.27	0.29	—	—	81.3	10.6	3.4	4.7	0.026
13	2.8	0.25	0.26	0.36	—	—	84.7	8.9	3.3	3.1	0.035
14	3.1	0.26	0.23	0.38	—	—	83.3	9.5	3.8	3.4	0.004
15	2.8	0.29	0.24	0.19	0.091	—	85.2	8.8	2.8	3.2	0.003
16	2.1	0.26	0.16	0.21	—	—	81.9	10.0	3.9	4.2	0.071
17	1.7	0.21	0.14	0.20	0.052	—	82.9	10.4	3.5	3.2	0.080
18	3.6	0.05	0.31	0.22	—	—	93.4	0.3	3.4	2.9	0.018
19	2.7	0.32	0.26	0.06	—	—	86.4	9.7	3.7	0.2	0.016
20	2.5	0.30	0.64	0.18	0.083	—	80.3	8.8	6.5	4.4	0.022
21	2.9	0.24	0.26	0.20	—	—	82.8	8.7	4.3	4.2	0.022
22	3.1	0.25	0.23	0.22	—	—	84.5	8.6	3.1	3.8	0.016
23	3.4	0.28	0.24	0.25	—	—	84.1	9.6	2.4	3.9	0.019
24	2.5	0.31	0.18	0.22	0.099	—	82.1	10.5	3.2	4.2	0.004
25	3.2	0.27	0.30	0.24	—	—	83.3	9.4	4.1	3.2	0.028

[0149] [転位密度測定試験]

各試験番号の鋼板から、上述の方法で転位密度測定用の試験片を採取した。採取した各試験番号の試験片を用いて、上述の方法で転位密度 (m^{-2}) を求めた。求めた転位密度 ($\times 10^{14} m^{-2}$) を表2に示す。

[0150] [DCB試験]

各試験番号の鋼板について、NACE TM0177-2005 Method Dに準拠したDCB試験を実施して、耐SSC性を評価した。具体的には、各試験番号の鋼板の板厚中央部から、図2Aに示すDCB試験片を3本ずつ採取した。DCB試験片の長手方向は、鋼板の圧延方向と平行であった。各試験番号の鋼板からさらに、図2Bに示すクサビを採取した。クサ

ビの厚さ t は 3.10 mm であった。DCB 試験片のアームの間に、上記クサビを打ち込んだ。

[0151] 試験溶液は、酢酸で pH 3.5 に調整した、5.0 質量%塩化ナトリウムと 0.4 質量%酢酸ナトリウムとの混合水溶液 (NACE solution B) を用いた。クサビが打ち込まれた DCB 試験片を封入した試験容器に、気相部を残して試験溶液を注入し、試験浴とした。試験浴を脱気した後、0.1 atm の H_2S と 0.9 atm の CO_2 との混合ガスを吹き込み、試験浴を腐食環境とした。試験浴を攪拌しながら、試験容器内を 24°C で 3 週間 (504 時間) 保持した。保持後の試験容器から DCB 試験片を取り出した。

[0152] 取り出した DCB 試験片のアーム先端に形成された孔にピンを差し込み、引張試験機で切欠部を開口して、クサビ解放応力 P を測定した。さらに、DCB 試験片の切欠きを液体窒素中で解放させて、試験浴に浸漬中の DCB 試験片の割れ進展長さ a を測定した。割れ進展長さ a は、ノギスを用いて目視で測定できる。測定したクサビ解放応力 P と、割れ進展長さ a とに基づいて、式 (8) を用いて破壊靱性値 K_{1SSC} ($MPa\sqrt{m}$) を求めた。求めた 3 つの破壊靱性値 K_{1SSC} ($MPa\sqrt{m}$) の算術平均値を求め、その試験番号の鋼板の破壊靱性値 K_{1SSC} ($MPa\sqrt{m}$) と定義した。

[0153] [数2]

$$K_{1SSC} = \frac{Pa \left(2\sqrt{3} + 2.38^{h/a} \right) \left(\frac{B}{B_n} \right)^{1/\sqrt{3}}}{Bh^{3/2}} \quad (8)$$

[0154] なお、式 (8) において、 h (mm) は DCB 試験片の各アームの高さであり、 B (mm) は DCB 試験片の厚さであり、 B_n (mm) は DCB 試験片のウェブ厚さである。これらは、NACE TM0177-2005 Method D に規定されている。

[0155] 各試験番号の鋼板について、得られた破壊靱性値 K_{1SSC} を表 2 に示す。上記

定義された破壊靱性値 K_{1SSC} が $28.0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 以上である場合、DCB試験の結果が良好であると判断した。なお、試験浴に浸漬する前にクサビを打ち込んだ際のアームの間隔は、 K_{1SSC} 値に影響を与える。したがって、アームの間隔をマイクロメーターで実測しておき、API規格の範囲内であることを確認した。

[0156] [試験結果]

表2に試験結果を示す。

[0157] 表1及び表2を参照して、試験番号1～13の鋼板の化学組成は適切であり、降伏強度が $965 \sim 1069 \text{ MPa}$ (140ksi級) であり、降伏比が90%以上であった。さらに固溶C量が $0.010 \sim 0.050$ 質量%であった。その結果、 K_{1SSC} 値が $28.0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 以上であり、優れた耐SSC性を示した。なお、試験番号1～13の鋼板の転位密度は、 $9.2 \times 10^{14} \sim 20.0 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ の範囲内であった。

[0158] 一方、試験番号14及び15の鋼板では、焼戻し後冷却速度が遅すぎた。そのため、固溶C量が 0.010 質量%未満となった。その結果、破壊靱性値 K_{1SSC} が $28.0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 未満となり、優れた耐SSC性を示さなかった。なお、試験番号14及び15の鋼板の転位密度は、 $9.2 \times 10^{14} \sim 20.0 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ の範囲内であった。

[0159] 試験番号16の鋼板では、焼戻し時間が短すぎた。そのため、固溶C量が 0.050 質量%を超えた。その結果、破壊靱性値 K_{1SSC} が $28.0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 未満となり、優れた耐SSC性を示さなかった。なお、試験番号16の鋼板の転位密度は、 $20.0 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ を超えた。

[0160] 試験番号17の鋼板では、焼戻し後冷却速度が速すぎた。そのため、固溶C量が 0.050 質量%を超えた。その結果、破壊靱性値 K_{1SSC} が $28.0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 未満となり、優れた耐SSC性を示さなかった。なお、試験番号17の鋼板の転位密度は、 $9.2 \times 10^{14} \sim 20.0 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ の範囲内であった。

[0161] 試験番号18の鋼板では、Cr含有量が低すぎた。その結果、破壊靱性値

K_{1SSC} が28.0MPa \sqrt{m} 未満となり、優れた耐SSC性を示さなかった。なお、試験番号18の鋼板の転位密度は、 $9.2 \times 10^{14} \sim 20.0 \times 10^{14} m^{-2}$ の範囲内であった。

[0162] 試験番号19の鋼板では、Mo含有量が低すぎた。その結果、破壊靱性値 K_{1SSC} が28.0MPa \sqrt{m} 未満となり、優れた耐SSC性を示さなかった。なお、試験番号19の鋼板の転位密度は、 $9.2 \times 10^{14} \sim 20.0 \times 10^{14} m^{-2}$ の範囲内であった。

[0163] 試験番号20の鋼板では、Mn含有量が高すぎた。その結果、破壊靱性値 K_{1SSC} が28.0MPa \sqrt{m} 未満となり、優れた耐SSC性を示さなかった。なお、試験番号20の鋼板の転位密度は、 $9.2 \times 10^{14} \sim 20.0 \times 10^{14} m^{-2}$ の範囲内であった。

[0164] 試験番号21の鋼板では、N含有量が高すぎた。その結果、破壊靱性値 K_{1SSC} が28.0MPa \sqrt{m} 未満となり、優れた耐SSC性を示さなかった。なお、試験番号21の鋼板の転位密度は、 $9.2 \times 10^{14} \sim 20.0 \times 10^{14} m^{-2}$ の範囲内であった。

[0165] 試験番号22の鋼板では、Si含有量が高すぎた。その結果、破壊靱性値 K_{1SSC} が28.0MPa \sqrt{m} 未満となり、優れた耐SSC性を示さなかった。なお、試験番号22の鋼板の転位密度は、 $9.2 \times 10^{14} \sim 20.0 \times 10^{14} m^{-2}$ の範囲内であった。

[0166] 試験番号23の鋼板では、降伏比が90%未満であった。その結果、その結果、破壊靱性値 K_{1SSC} が28.0MPa \sqrt{m} 未満となり、優れた耐SSC性を示さなかった。なお、試験番号23の鋼板の転位密度は、 $9.2 \times 10^{14} \sim 20.0 \times 10^{14} m^{-2}$ の範囲内であった。

[0167] 試験番号24の鋼板では、焼戻し後冷却速度が遅すぎた。そのため、固溶C量が0.010質量%未満となった。その結果、破壊靱性値 K_{1SSC} が28.0MPa \sqrt{m} 未満となり、優れた耐SSC性を示さなかった。なお、試験番号24の鋼板の転位密度は、 $9.2 \times 10^{14} \sim 20.0 \times 10^{14} m^{-2}$ の範囲内であった。

[0168] 試験番号25の鋼板では、焼戻し温度が低すぎた。そのため、降伏強度が1069MPaを超えた。その結果、破壊靱性値 K_{1SSC} が28.0MPa \sqrt{m} 未満となり、優れた耐SSC性を示さなかった。なお、試験番号25の鋼板の転位密度は、 $20.0 \times 10^{14} m^{-2}$ を超えた。

[0169] 以上、本発明の実施の形態を説明した。しかしながら、上述した実施の形態は本発明を実施するための例示に過ぎない。したがって、本発明は上述した実施の形態に限定されることなく、その趣旨を逸脱しない範囲内で上述した実施の形態を適宜変更して実施することができる。

産業上の利用可能性

[0170] 本発明による鋼材は、サワー環境に利用される鋼材に広く適用可能であり、好ましくは、油井環境に利用される油井用鋼材として利用可能であり、さらに好ましくは、ケーシング、チュービング、ラインパイプ等の油井用鋼管として利用可能である。

請求の範囲

[請求項1]

質量%で、

C : 0.20~0.50%、

Si : 0.05~1.00%、

Mn : 0.05~1.00%、

P : 0.025%以下、

S : 0.0100%以下、

Al : 0.005~0.100%、

Cr : 0.20~1.50%、

Mo : 0.25~1.50%、

Ti : 0.002~0.050%、

B : 0.0001~0.0050%、

N : 0.0100%以下、

O : 0.0100%以下、

V : 0~0.60%、

Nb : 0~0.030%、

Ca : 0~0.0100%、

Mg : 0~0.0100%、

Zr : 0~0.0100%、

Co : 0~0.50%、

W : 0~0.50%、

Ni : 0~0.50%、

Cu : 0~0.50%、

希土類元素 : 0~0.0100%、及び、

残部がFe及び不純物からなる化学組成と、

0.010~0.050質量%の固溶C量と、

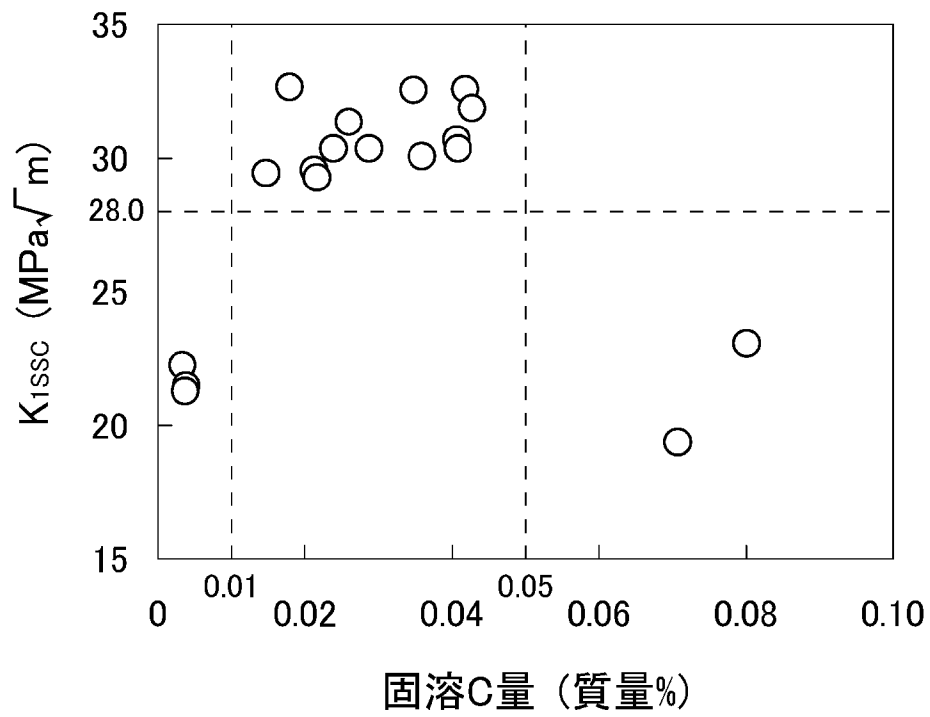
965~1069MPaの降伏強度と、90%以上の降伏比とを備

える、鋼材。

- [請求項2] 請求項1に記載の鋼材であって、
前記化学組成は、
V : 0.01~0.60%、及び、
Nb : 0.002~0.030%からなる群から選択される1種以上を含有する、鋼材。
- [請求項3] 請求項1又は請求項2に記載の鋼材であって、
前記化学組成は、
Ca : 0.0001~0.0100%、
Mg : 0.0001~0.0100%、及び、
Zr : 0.0001~0.0100%からなる群から選択される1種又は2種以上を含有する、鋼材。
- [請求項4] 請求項1~請求項3のいずれか1項に記載の鋼材であって、
前記化学組成は、
Co : 0.02~0.50%、及び、
W : 0.02~0.50%からなる群から選択される1種以上を含有する、鋼材。
- [請求項5] 請求項1~請求項4のいずれか1項に記載の鋼材であって、
前記化学組成は、
Ni : 0.01~0.50%、及び、
Cu : 0.01~0.50%からなる群から選択される1種以上を含有する、鋼材。
- [請求項6] 請求項1~請求項5のいずれか1項に記載の鋼材であって、
前記化学組成は、希土類元素 : 0.0001~0.0100%を含有する、鋼材。
- [請求項7] 請求項1~請求項6のいずれか1項に記載の鋼材であって、
前記鋼材は、油井用鋼管である、鋼材。

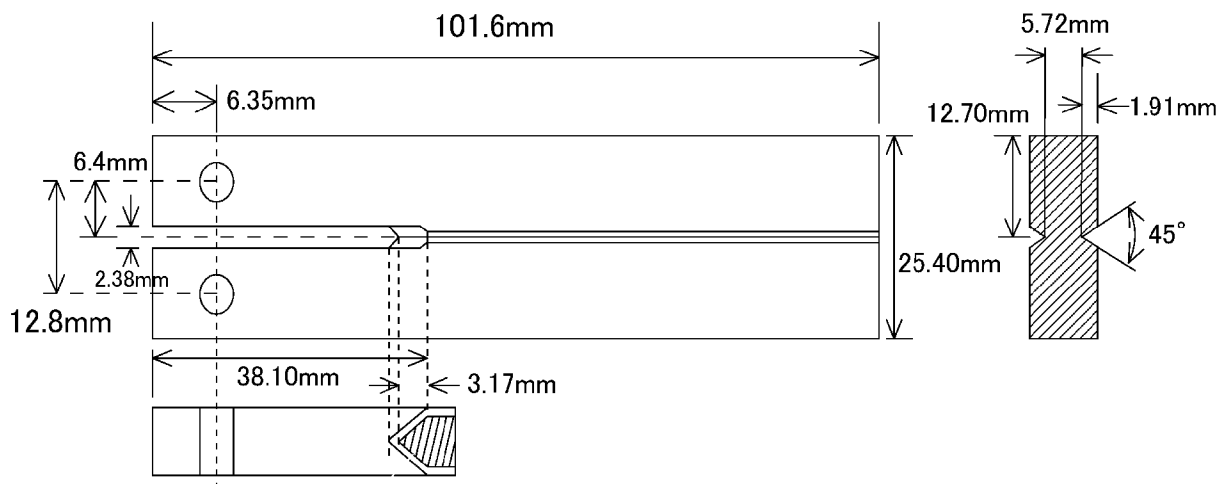
[図1]

FIG. 1



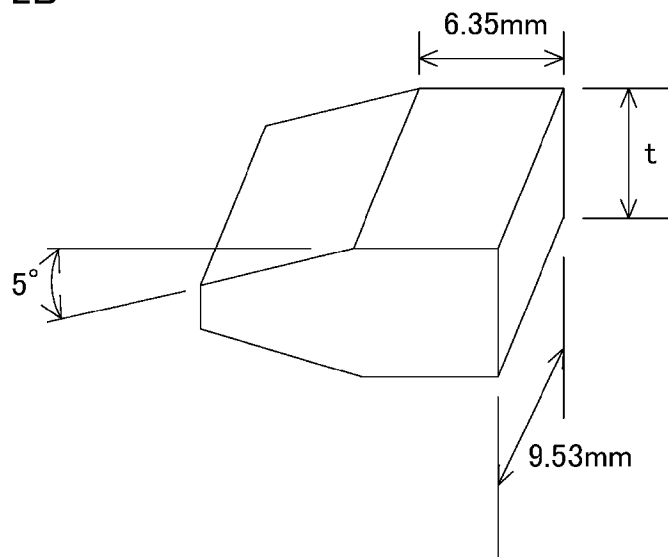
[図2A]

FIG. 2A



[図2B]

FIG. 2B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/011962

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C22C38/00 (2006.01) i, C21D8/10 (2006.01) i, C22C38/54 (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)

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

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 2017/200033 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 23 November 2017 & EP 3460086 A1 & CN 109154053 A	1-7
A	WO 2016/093161 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 16 June 2016 & US 2017/0362674 A1 & EP 3231884 A1 & CN 107002201 A	1-7
A	JP 2012-036501 A (JFE STEEL CORPORATION) 23 February 2012 (Family: none)	1-7

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
03 June 2019 (03.06.2019)

Date of mailing of the international search report
11 June 2019 (11.06.2019)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/011962

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 2010-159466 A (JFE STEEL CORPORATION) 22 July 2010 (Family: none)	1-7
A	JP 2000-256783 A (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) 19 September 2000 (Family: none)	1-7
A	JP 2000-119798 A (NIPPON STEEL CORP.) 25 April 2000 (Family: none)	1-7
A	JP 10-280037 A (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) 20 October 1998 (Family: none)	1-7
P, A	WO 2018/066689 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 12 April 2018 (Family: none)	1-7

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, C22C38/54(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. C22C38/00-38/60, C21D8/10

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 2017/200033 A1 (新日鐵住金株式会社) 2017. 11. 23, & EP 3460086 A1 & CN 109154053 A	1-7
A	WO 2016/093161 A1 (新日鐵住金株式会社) 2016. 06. 16, & US 2017/0362674 A1 & EP 3231884 A1 & CN 107002201 A	1-7
A	JP 2012-036501 A (J F E スチール株式会社) 2012. 02. 23, (ファミリーなし)	1-7

☑ 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 03.06.2019	国際調査報告の発送日 11.06.2019
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 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
A	JP 2010-159466 A (J F E スチール株式会社) 2010.07.22, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2000-256783 A (住友金属工業株式会社) 2000.09.19, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2000-119798 A (新日本製鐵株式会社) 2000.04.25, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 10-280037 A (住友金属工業株式会社) 1998.10.20, (ファミリーなし)	1-7
P, A	WO 2018/066689 A1 (新日鐵住金株式会社) 2018.04.12, (ファミリーなし)	1-7