(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115698358 B
(45)授权公告日 2023.08.29

(21)申请号 202080101344.5
(22)申请日 2020.04.01
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115698358 A
(43)申请公布日 2023.02.03
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.11.24
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/014975 2020.04.01
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/199368 JA 2021.10.07
(73)专利权人 日本制铁株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 松尾大辅 富尾悠索
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
C22C 38/00(2006.01)
C22C 38/54(2006.01)
C21D 8/10(2006.01)
C21D 9/08(2006.01)

(56)对比文件
JP 2016094649 A,2016.05.26
JP 2015132014 A,2015.07.23
JP 2019163499 A,2019.09.26
CN 104937126 A,2015.09.23
JP 2003003243 A,2003.01.08
WO 2014112353 A1,2014.07.24
CN 109154054 A,2019.01.04
CN 104395489 A,2015.03.04

审查员 叶朋

权利要求书1页 说明书23页

(54)发明名称

钢材

(57)摘要

提供具有优异的耐SSC性的钢材。本公开的钢材的化学组成以质量%计为C:0.035%以下、Si:1.00%以下、Mn:1.00%以下、P:0.030%以下、S:0.0050%以下、sol.Al:0.005～0.100%、N:0.001～0.020%、Ni:5.00～7.00%、Cr:10.00～14.00%、Cu:1.50～3.50%、Mo:1.00～4.00%、V:0.01～1.00%、Ti:0.02～0.30%、Co:0.01～0.50%、Ca:0.0003～0.0030%、O:0.0050%以下、W:0～1.50%、Nb:0～0.50%、B:0～0.0050%、Mg:0～0.0050%、稀土元素(REM):0～0.020%、以及余量:Fe和杂质,当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物和当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总和为0.50个/mm^2以下。

CN 115698358 B

1.一种钢材,其化学组成以质量%计为C:0.035%以下、
Si:1.00%以下、
Mn:1.00%以下、
P:0.030%以下、
S:0.0050%以下、
sol.Al:0.005～0.100%、
N:0.001～0.020%、
Ni:5.00～7.00%、
Cr:10.00～14.00%、
Cu:1.50～3.50%、
Mo:1.00～4.00%、
V:0.01～1.00%、
Ti:0.02～0.30%、
Co:0.01～0.50%、
Ca:0.0003～0.0030%、
O:0.0050%以下、
W:0～1.50%、
Nb:0～0.50%、
B:0～0.0050%、
Mg:0～0.0050%、
稀土元素(REM):0～0.020%、以及
余量:Fe和杂质,
所述钢材中的夹杂物中,Mn含量为10%以上、S含量为10%以上、当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物与Ca含量为20%以上、S含量为10%以上、当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总和为0.50个/mm^2以下。

2.根据权利要求1所述的钢材,其中,所述化学组成含有W:0.01～1.50%。

3.根据权利要求1或权利要求2所述的钢材,其中,所述化学组成含有Nb:0.01～0.50%。

4.根据权利要求1～权利要求3中任一项所述的钢材,其中,所述化学组成含有选自由
B:0.0001～0.0050%、
Mg:0.0001～0.0050%、和
稀土元素(REM):0.001～0.020%组成的组中的1种以上。

5.根据权利要求1～权利要求4中任一项所述的钢材,其中,所述钢材为油井管用无缝钢管。

钢材

技术领域

[0001] 本公开涉及钢材，更具体而言，涉及适于含有硫化氢和二氧化碳的酸性环境中的使用的钢材。

背景技术

[0002] 油井、气井(以下将油井和气井总称为“油井”)中，存在含有很多腐蚀性物质的环境。腐蚀性物质例如为硫化氢和二氧化碳等腐蚀性气体。本说明书中，将含有硫化氢和二氧化碳的环境称为“酸性环境”。酸性环境的温度取决于井的深度，为常温～200℃左右。本说明书中，常温指的是24±3℃。

[0003] 已知对于钢的耐二氧化碳腐蚀性的改善而言，铬(Cr)是有效的。因此，对于含有很多二氧化碳的环境的油井，根据二氧化碳的分压、温度，使用以API L80 13Cr钢材(通常的13Cr钢材)、C含量降低了的超级13Cr钢材等为代表的含有13质量％左右的Cr的马氏体系不锈钢钢材。13Cr钢材、超级13Cr钢材主要用于H_2S分压为0.03bar以下的温和酸性环境的油井。

[0004] 然而，对于H_2S分压高于0.03bar且为0.1bar以下的高腐蚀酸性环境，与温和酸性环境相比，H_2S分压高。因此，这种酸性环境中，适用Cr含量高于13Cr钢材、超级13Cr钢材的双相不锈钢钢材。但是，双相不锈钢钢材与13Cr钢材、超级13Cr钢材相比昂贵。因此，寻求即使Cr含量低于双相不锈钢钢材、也能够在含有超过0.03bar且为0.1bar以下的H_2S分压的高腐蚀酸性环境中使用的钢材。

[0005] 日本特表平10-503809号公报(专利文献1)、日本特开2000-192196号公报(专利文献2)、日本特开平8-246107号公报(专利文献3)、和日本特开2012-136742号公报(专利文献4)提出耐SSC性优异的钢材。

[0006] 专利文献1的钢材以重量％计含有C:0.005～0.05％、Si≤0.50％、Mn:0.1～1.0％、P≤0.03％、S≤0.005％、Mo:1.0～3.0％、Cu:1.0～4.0％、Ni:5～8％、Al≤0.06％，余量为Fe和杂质，满足Cr+1.6Mo≥13、和40C+34N+Ni+0.3Cu-1.1Cr-1.8Mo≥-10.5。该文献的马氏体系不锈钢的显微组织为回火马氏体组织。专利文献1中记载了通过含有1.0～3.0％的Mo，可以提高耐SSC性。

[0007] 专利文献2的钢材以重量％计含有C:0.001～0.05％、Si:0.05～1％、Mn:0.05～2％、P:0.025％以下、S:0.01％以下、Cr:9～14％、Mo:3.1～7％、Ni:1～8％、Co:0.5～7％、sol.Al:0.001～0.1％、N:0.05％以下、O(氧):0.01％以下、Cu:0～5％、W:0～5％，余量为Fe和不可避免的杂质。含有Mo的情况下，Ms点降低。因此，通过含有Mo并且含有Co，抑制Ms点降低，使显微组织形成马氏体单相组织。专利文献2中记载了，由此可以维持80ksi以上(552MPa以上)的强度，并且提高耐SSC性。

[0008] 专利文献3的马氏体系不锈钢的化学组成以重量％计含有C:0.005％～0.05％、Si:0.05％～0.5％、Mn:0.1％～1.0％、P:0.025％以下、S:0.015％以下、Cr:12～15％、Ni:4.5％～9.0％、Cu:1％～3％、Mo:2％～3％、W:0.1％～3％、Al:0.005～0.2％、N:0.005％～

0.1%，余量为Fe和不可避免的杂质。上述化学组成还满足40C+34N+Ni+0.3Cu+Co-1.1Cr-1.8Mo-0.9W≥-10。专利文献3中记载了对于Cr含量为12～15%的钢材，将C含量设为小于0.05%、Ni含量设为4.5%以上、Cu含量设为1～3%、Mo设为2～3%、W设为0.1～3%，得到优异的耐SSC性。

[0009] 专利文献4的马氏体系不锈钢无缝钢管以质量%计含有C:0.01%以下、Si:0.5%以下、Mn:0.1～2.0%、P:0.03%以下、S:0.005%以下、Cr:14.0～15.5%、Ni:5.5～7.0%、Mo:2.0～3.5%、Cu:0.3～3.5%、V:0.20%以下、Al:0.05%以下、N:0.06%以下，余量为Fe和不可避免的杂质。该文献的马氏体系不锈钢无缝钢管具有屈服强度:655～862MPa的强度和屈服比:0.90以上。专利文献4中记载了通过将C含量设为0.01%以下，将Cr、Ni和Mo调整到适当范围，进而含有适量的Cu及V或适量的W，具有655MPa以上的强度、并且得到优异的耐SSC性。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本特表平10-503809号公报

[0013] 专利文献2:日本特开2000-192196号公报

[0014] 专利文献3:日本特开平8-246107号公报

[0015] 专利文献4:日本特开2012-136742号公报

发明内容

[0016] 发明要解决的问题

[0017] 上述专利文献1～4中，均提出了通过调整化学组成中的元素含量，提高含有超过0.03bar且为0.1bar以下的H_2S分压的酸性环境中的耐SSC性的手段。但是，通过上述专利文献中提出的手段以外的其他手段，也可以提高含有超过0.03bar且为0.1bar以下的H_2S分压的酸性环境中的耐SSC性。

[0018] 本公开的目的在于，提供具有优异的耐SSC性的钢材。

[0019] 用于解决问题的方案

[0020] 本公开的钢材的化学组成以质量%计为

[0021] C:0.035%以下、

[0022] Si:1.00%以下、

[0023] Mn:1.00%以下、

[0024] P:0.030%以下、

[0025] S:0.0050%以下、

[0026] sol.Al:0.005～0.100%、

[0027] N:0.001～0.020%、

[0028] Ni:5.00～7.00%、

[0029] Cr:10.00～14.00%、

[0030] Cu:1.50～3.50%、

[0031] Mo:1.00～4.00%、

[0032] V:0.01～1.00%、

[0033] Ti:0.02～0.30%、

[0034] Co:0.01～0.50%、

[0035] Ca:0.0003～0.0030%、

[0036] O:0.0050%以下、

[0037] W:0～1.50%、

[0038] Nb:0～0.50%、

[0039] B:0～0.0050%、

[0040] Mg:0～0.0050%、

[0041] 稀土元素(REM):0～0.020%、以及

[0042] 余量:Fe和杂质,

[0043] 前述钢材中的夹杂物中,Mn含量为10%以上、S含量为10%以上、当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物与Ca含量为20%以上、S含量为10%以上、当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总和为0.50个/mm^2以下。

[0044] 发明的效果

[0045] 本公开的钢材具有优异的耐SSC性。

具体实施方式

[0046] 本发明人等特别是对在含有超过0.03bar且为0.1bar以下的H_2S分压的酸性环境中具有优异的耐SSC性的钢材进行了研究。

[0047] 本发明人等首先对可以在含有超过0.03bar且为0.1bar以下的H_2S分压的酸性环境中具有优异的耐SSC性的钢材的化学组成进行了研究。其结果认为,若为具有以质量%计含有C:0.035%以下、Si:1.00%以下、Mn:1.00%以下、P:0.030%以下、S:0.0050%以下、sol.Al:0.005～0.100%、N:0.001～0.020%、Ni:5.00～7.00%、Cr:10.00～14.00%、Cu:1.50～3.50%、Mo:1.00～4.00%、V:0.01～1.00%、Ti:0.02～0.30%、Co:0.01～0.50%、O:0.0050%以下、W:0～1.50%、Nb:0～0.50%、B:0～0.0050%、Mg:0～0.0050%、和稀土元素(REM):0～0.020%,余量:Fe和杂质的化学组成的钢材,则在含有超过0.03bar且为0.1bar以下的H_2S分压的酸性环境中,得到充分的耐SSC性。

[0048] 但是,即使是化学组成的各元素含量处于上述范围内的钢材,例如具有110ksi以上(758MPa以上)等高的屈服强度的情况下,也有可能得不到充分的耐SSC性。因此,本发明人等对于具有上述化学组成的钢材,调查耐SSC性降低的原因。其结果,本发明人等得到以下的发现。

[0049] 已知对于Cr含量为2.00%以下的低合金钢材,在酸性环境中,钢材中的夹杂物(氧化物、硫化物、氮化物等)成为裂纹的起点,容易产生SSC。与此相对地,对于Cr含量为10.00%以上的高合金钢材,Cr含量高,因此与低合金钢材相比,在钢材表面形成牢固的钝态覆膜。因此以往认为不易产生以夹杂物作为起点的SSC。

[0050] 但是,通过本发明人等的调查和研究判明,即使是高合金钢材,在屈服强度为110ksi以上(758MPa以上)的高强度的情况下,由于以下的机理,在含有超过0.03bar且为0.1bar以下的H_2S分压的酸性环境中也会产生SSC。在含有超过0.03bar且为0.1bar以下的H_2S分压的酸性环境中,在钢材的表层存在Mn硫化物的情况下,由于酸性环境,而表层的Mn

硫化物溶解。作为Mn硫化物溶解的痕迹，在表面形成凹陷。尺寸大的Mn硫化物溶解而形成的凹陷容易成为SSC产生的起点。

[0051] 对于低合金钢材，钢材中的粗大的夹杂物(氧化物、硫化物、氮化物等)全部成为SSC的起点。另一方面，高合金钢材的情况下，存在于钢材表层的夹杂物中的特定的夹杂物、即Mn硫化物溶解而在钢材表面形成凹陷，由此产生SSC。如上所述，本发明人等彻底查明，Cr含量为10.00％以上的高合金钢材的情况，由于与低合金钢材的情况不同的机理，而有可能产生SSC。

[0052] 基于上述发现，本发明人等认为，具有上述化学组成的钢材的情况下，通过抑制尺寸大的Mn硫化物的生成，抑制起因于Mn硫化物溶解的表面的凹陷，可以提高钢材的耐SSC性。因此，本发明人等认为，若在上述化学组成还含有0.0003～0.0030质量％的Ca则可以抑制尺寸大的Mn硫化物的生成。也就是说认为，若为以质量％计为C:0.035％以下、Si:1.00％以下、Mn:1.00％以下、P:0.030％以下、S:0.0050％以下、sol.Al:0.005～0.100％、N:0.001～0.020％、Ni:5.00～7.00％、Cr:10.00～14.00％、Cu:1.50～3.50％、Mo:1.00～4.00％、V:0.01～1.00％、Ti:0.02～0.30％、Co:0.01～0.50％、Ca:0.0003～0.0030％、O:0.0050％以下、W:0～1.50％、Nb:0～0.50％、B:0～0.0050％、Mg:0～0.0050％、稀土元素(REM):0～0.020％、以及余量:Fe和杂质的化学组成的钢材，则可以抑制尺寸大的Mn硫化物的生成。具体而言，通过含有Ca，Ca与S结合而形成Ca硫化物。通过Ca硫化物的生成，与Mn结合的S减少。因此，尺寸大的Mn硫化物的生成得到抑制。

[0053] 因此，制造含有Ca的上述化学组成的钢材，调查含有超过0.03bar且为0.1bar以下的H_2S分压的酸性环境中的耐SSC性。其结果判明，虽然可以抑制尺寸大的Mn硫化物的生成，但是耐SSC性依然有可能降低。因此，本发明人等对耐SSC性低的原因进一步进行调查和研究。其结果彻底查明，含有上述含量的Ca的情况下，由于以下的机理而耐SSC性有可能降低。

[0054] 含有上述含量的Ca的情况下，形成Ca硫化物，而尺寸大的Mn硫化物的生成得到抑制。但是，Ca硫化物自身也与Mn硫化物同样地在含有超过0.03bar且为0.1bar以下的H_2S分压的酸性环境中容易溶解。因此，在钢材表层存在尺寸大的Ca硫化物的情况下，与Mn硫化物同样地，溶解而在钢材表面形成凹陷。由于起因于该Ca硫化物的表面的凹陷，有可能产生SSC。

[0055] 基于以上的发现，本发明人等认为，对于具有上述化学组成的钢材，若不仅抑制尺寸大的Mn硫化物的生成、而且也可以抑制尺寸大的Ca硫化物的生成，则即使具有110ksi以上(758MPa以上)的高强度的情况下，在含有超过0.03bar且为0.1bar以下的H_2S分压的酸性环境中也得到优异的耐SSC性。因此，本发明人等对若将尺寸大的Mn硫化物、和尺寸大的Ca硫化物的单位面积的总个数抑制于何种程度，则即使具有110ksi以上(758MPa以上)的屈服强度的情况下，也得到优异的耐SSC性进一步进行研究。其结果发现，若钢材中的夹杂物中，当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物与当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总和为0.50个/mm^2以下，则即使具有110ksi以上(758MPa以上)的屈服强度的情况下，在含有超过0.03bar且为0.1bar以下的H_2S分压的酸性环境中也得到优异的耐SSC性。

[0056] 如以上所述，本实施方式的钢材出于下述观点完成:对于Cr含量为10.00％以上的钢材，抑制由于夹杂物中在酸性环境溶解的夹杂物、即Mn硫化物和Ca硫化物形成的钢材表面的凹陷。本实施方式的钢材具有以下的技术特征。

[0057] [1]一种钢材,其化学组成以质量%计为

[0058] C:0.035%以下、

[0059] Si:1.00%以下、

[0060] Mn:1.00%以下、

[0061] P:0.030%以下、

[0062] S:0.0050%以下、

[0063] sol.Al:0.005～0.100%、

[0064] N:0.001～0.020%、

[0065] Ni:5.00～7.00%、

[0066] Cr:10.00～14.00%、

[0067] Cu:1.50～3.50%、

[0068] Mo:1.00～4.00%、

[0069] V:0.01～1.00%、

[0070] Ti:0.02～0.30%、

[0071] Co:0.01～0.50%、

[0072] Ca:0.0003～0.0030%、

[0073] O:0.0050%以下、

[0074] W:0～1.50%、

[0075] Nb:0～0.50%、

[0076] B:0～0.0050%、

[0077] Mg:0～0.0050%、

[0078] 稀土元素(REM):0～0.020%、以及

[0079] 余量:Fe和杂质,

[0080] 前述钢材中的夹杂物中,Mn含量为10%以上、S含量为10%以上、当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物与Ca含量为20%以上、S含量为10%以上、当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总和为0.50个/mm^2以下。

[0081] [2]根据[1]所述的钢材,其中,前述化学组成含有W:0.01～1.50%。

[0082] [3]根据[1]或[2]所述的钢材,其中,前述化学组成含有Nb:0.01～0.50%。

[0083] [4]根据[1]～[3]中任一项所述的钢材,其中,前述化学组成含有选自由

[0084] B:0.0001～0.0050%、

[0085] Mg:0.0001～0.0050%、和

[0086] 稀土元素(REM):0.001～0.020%组成的组中的1种以上。

[0087] [5]根据[1]～[4]中任一项所述的钢材,其中,前述钢材为油井管用无缝钢管。

[0088] 以下对本实施方式的钢材进行详细说明。关于元素的“%”只要没有特别说明则指的是质量%。

[0089] [化学组成]

[0090] 本实施方式的钢材的化学组成含有以下的元素。

[0091] C:0.035%以下

[0092] 碳(C)不可避免地含有。也就是说,C含量超过0%。C提高淬火性而提高钢材的强

度。但是，若C含量超过0.035％则即使其他元素含量处于本实施方式的范围内、钢材的强度也会过高而钢材的耐SSC性降低。因此，C含量为0.035％以下。C含量优选尽可能低。但是，若C含量过度降低则制造成本升高。因此，若考虑到工业生产则C含量的优选下限为0.001％。从钢材强度的观点考虑，C含量的优选下限为0.002％、进一步优选0.005％、进一步优选0.007％。C含量的优选上限为0.030％、进一步优选0.025％、进一步优选0.020％、进一步优选0.018％、进一步优选0.016％、进一步优选0.015％。

[0093] Si：1.00％以下

[0094] 硅(Si)不可避免地含有。也就是说，Si含量超过0％。Si将钢脱氧。但是，若Si含量超过1.00％则即使其他元素含量处于本实施方式的范围内，脱氧效果也会饱和、并且钢材的热加工性降低。因此，Si含量为1.00％以下。Si含量的优选下限为0.01％、进一步优选0.05％、进一步优选0.10％、进一步优选0.15％。Si含量的优选上限为0.70％、进一步优选0.60％、进一步优选0.50％、进一步优选0.45％。

[0095] Mn：1.00％以下

[0096] 锰(Mn)不可避免地含有。也就是说，Mn含量超过0％。Mn提高钢的淬火性而提高钢材的强度。但是，若Mn含量过高则Mn形成很多粗大的Mn硫化物。在酸性环境中，存在于钢材的表层附近的粗大的MnS有可能溶解。此时，形成溶解了的MnS的痕迹、即凹陷。该凹陷成为SSC的起点，有可能产生SSC。若Mn含量超过1.00％则即使其他元素含量处于本实施方式的范围内，也会生成溶解了的MnS的痕迹、即凹陷，耐SSC性降低。因此，Mn含量为1.00％以下。Mn含量的优选下限为0.01％、进一步优选0.05％、进一步优选0.10％、进一步优选0.15％。Mn含量的优选上限为0.80％、进一步优选0.70％、进一步优选0.60％、进一步优选0.50％。

[0097] P：0.030％以下

[0098] 磷(P)为不可避免地含有的杂质。也就是说，P含量超过0％。P在晶界偏析，容易产生SSC。若P含量超过0.030％则即使其他元素含量处于本实施方式的范围内、钢材的耐SSC性也会显著降低。因此，P含量为0.030％以下。P含量的优选上限为0.025％、进一步优选0.020％、进一步优选0.018％。P含量优选尽可能低。但是，若P含量过度降低则制造成本升高。因此，若考虑到工业生产则P含量的优选下限为0.001％、进一步优选0.002％、进一步优选0.003％。

[0099] S：0.0050％以下

[0100] 硫(S)为不可避免地含有的杂质。也就是说，S含量超过0％。S也与P同样地在晶界偏析，容易产生SSC。若S含量超过0.0050％则即使其他元素含量处于本实施方式的范围内，钢材的耐SSC性也显著降低。因此，S含量为0.0050％以下。S含量的优选上限为0.0040％、进一步优选0.0030％、进一步优选0.0025％、进一步优选0.0020％、进一步优选0.0015％。S含量优选尽可能低。但是，若S含量过度降低则制造成本升高。因此，若考虑到工业生产则S含量的优选下限为0.0001％、进一步优选0.0002％、进一步优选0.0003％。

[0101] sol.Al：0.005～0.100％

[0102] 铝(Al)将钢脱氧。若sol.Al含量小于0.005％则即使其他元素含量处于本实施方式的范围内，也不能充分得到上述效果。另一方面，若sol.Al含量超过0.100％则即使其他元素含量处于本实施方式的范围内，也会生成粗大的氧化物而钢材的韧性降低。因此，sol.Al含量为0.005～0.100％。sol.Al含量的优选下限为0.010％、进一步优选0.013％、进

一步优选0.015％、进一步优选0.018％。sol.Al含量的优选上限为0.080％、进一步优选0.060％、进一步优选0.055％、进一步优选0.050％。本说明书中所称的sol.Al含量指的是酸可溶Al的含量。

[0103] N:0.001～0.020％

[0104] 氮(N)与Ti结合而形成微细的Ti氮化物。微细的TiN通过钉扎效应而抑制晶粒的粗化。其结果，钢材的强度提高。若N含量小于0.001％则即使其他元素含量处于本实施方式的范围内，也充分得到上述效果。另一方面，若N含量超过0.020％则即使其他元素含量处于本实施方式的范围内，也会形成粗大的氮化物而钢材的耐SSC性降低。因此，N含量为0.001～0.020％。N含量的优选下限为0.002％、进一步优选0.003％、进一步优选0.004％、进一步优选0.005％。N含量的优选上限为0.018％、进一步优选0.016％、进一步优选0.014％、进一步优选0.012％。

[0105] Ni:5.00～7.00％

[0106] 镍(Ni)为奥氏体形成元素，将淬火后的组织进行马氏体化。由此，钢材的强度提高。Ni进而在酸性环境中在钝态覆膜上形成硫化物。Ni硫化物抑制氯化物离子(Cl^-)、硫化氢离子(HS^-)与钝态覆膜接触，抑制钝态覆膜被氯化物离子、硫化氢离子破坏。因此，钢材的耐SSC性提高。若Ni含量小于5.00％则即使其他元素含量处于本实施方式的范围内，也充分得到上述效果。另一方面，若Ni含量超过7.00％则即使其他元素含量处于本实施方式的范围内，钢材中的氢扩散系数也会降低。若钢材中的氢扩散系数降低则钢材的耐SSC性降低。因此，Ni含量为5.00～7.00％。Ni含量的优选下限为5.10％、进一步优选5.20％、进一步优选5.30％。Ni含量的优选上限为6.80％、进一步优选6.60％、进一步优选6.50％、进一步优选6.40％。

[0107] Cr:10.00～14.00％

[0108] 铬(Cr)在钢材表面形成钝态覆膜而提高钢材的耐SSC性。若Cr含量小于10.00％则即使其他元素含量处于本实施方式的范围内，也不能充分得到上述效果。另一方面，若Cr含量超过14.00％则即使其他元素含量处于本实施方式的范围内，也会容易在钢材中生成δ(delta)铁素体，钢材的韧性降低。因此，Cr含量为10.00～14.00％。Cr含量的优选下限为10.50％、进一步优选11.00％、进一步优选11.50％、进一步优选12.00％、进一步优选12.20％。Cr含量的优选上限为13.80％、进一步优选13.60％、进一步优选13.50％、进一步优选13.45％、进一步优选13.40％。

[0109] Cu:1.50～3.50％

[0110] 铜(Cu)固溶于钢材中而提高钢材的耐SSC性。Cu进而在酸性环境中在钝态覆膜上形成硫化物。Cu硫化物抑制氯化物离子(Cl^-)、硫化氢离子(HS^-)与钝态覆膜接触，抑制钝态覆膜被氯化物离子、硫化氢离子破坏。因此，钢材的耐SSC性提高。若Cu含量小于1.50％则即使其他元素含量处于本实施方式的范围内，也不能充分得到上述效果。另一方面，若Cu含量超过3.50％则即使其他元素含量处于本实施方式的范围内，钢材的热加工性也降低。因此，Cu含量为1.50～3.50％。Cu含量的优选下限为1.60％、进一步优选1.70％、进一步优选1.75％。Cu含量的优选上限为3.40％、进一步优选3.30％、进一步优选3.20％、进一步优选3.10％。

[0111] Mo:1.00～4.00％

[0112] 钼(Mo)在酸性环境中在钝态覆膜上形成硫化物。Mo硫化物抑制氯化物离子(Cl^-)、硫化氢离子(HS^-)与钝态覆膜接触,抑制钝态覆膜被氯化物离子、硫化氢离子破坏。因此,钢材的耐SSC性提高。Mo进而固溶于钢材中而提高钢材的强度。若Mo含量小于1.00%则即使其他元素含量处于本实施方式的范围内,也不能充分得到上述效果。另一方面,若Mo含量超过4.00%则即使其他元素含量处于本实施方式的范围内,奥氏体也不易稳定化。其结果,不易稳定地得到以马氏体作为主体的显微组织。因此,Mo含量为1.00～4.00%。Mo含量的优选下限为1.20%、进一步优选1.50%、进一步优选1.80%、进一步优选2.10%、进一步优选2.30%。Mo含量的优选上限为3.80%、进一步优选3.60%、进一步优选3.40%、进一步优选3.30%、进一步优选3.20%。

[0113] V:0.01～1.00%

[0114] 钒(V)提高钢材的淬火性、提高钢材的强度。若V含量小于0.01%则即使其他元素含量处于本实施方式的范围内,也不能充分得到上述效果。另一方面,若V含量超过1.00%则即使其他元素含量处于本实施方式的范围内,钢材的淬火性也会过高,钢材的耐SSC性降低。因此,V含量为0.01～1.00%。V含量的优选下限为0.02%、进一步优选0.03%。V含量的优选上限为0.70%、进一步优选0.50%、进一步优选0.30%、进一步优选0.20%、进一步优选0.15%、进一步优选0.10%。

[0115] Ti:0.02～0.30%

[0116] 钛(Ti)与C和/或N结合而形成碳化物或氮化物。此时,通过钉扎效应而晶粒的粗化得到抑制,钢材的强度提高。若Ti含量小于0.02%则即使其他元素含量处于本实施方式的范围内,也不能充分得到上述效果。另一方面,若Ti含量超过0.30%则即使其他元素含量处于本实施方式的范围内,也容易生成δ铁素体,钢材的韧性降低。因此,Ti含量为0.02～0.30%。Ti含量的优选下限为0.05%、进一步优选0.07%。Ti含量的优选上限为0.25%、进一步优选0.20%、进一步优选0.18%、进一步优选0.16%。

[0117] Co:0.01～0.50%

[0118] 钴(Co)在酸性环境中在钝态覆膜上形成硫化物。Co硫化物抑制氯化物离子(Cl^-)、硫化氢离子(HS^-)与钝态覆膜接触,抑制钝态覆膜被氯化物离子、硫化氢离子破坏。因此,钢材的耐SSC性提高。Co进而提高钢材的淬火性,特别是在工业生产时,确保钢材的稳定的高强度。具体而言,Co抑制残留奥氏体的生成、抑制钢材的强度偏差。若Co含量小于0.01%则即使其他元素含量处于本实施方式的范围内,也不能充分得到上述效果。另一方面,若Co含量超过0.50%则即使其他元素含量处于本实施方式的范围内,钢材的韧性也降低。因此,Co含量为0.01～0.50%。Co含量的优选下限为0.02%、进一步优选0.04%、进一步优选0.08%、进一步优选0.10%。Co含量的优选上限为0.48%、进一步优选0.45%、进一步优选0.40%、进一步优选0.35%。

[0119] Ca:0.0003～0.0030%

[0120] 钙(Ca)与钢材中的S结合而生成Ca硫化物,抑制Mn硫化物的生成。在钢材的表层存在当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物的情况下,在含有超过0.03bar且为0.1bar以下的H_2S分压的酸性环境中,表层的Mn硫化物有可能溶解。此时,在溶解了的Mn硫化物的痕迹形成凹陷。形成于钢材表面的该凹陷容易成为SSC的产生的起点。Ca抑制Mn硫化物的生成,使当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物的个数密度降低。其结果,钢材的耐SSC性提高。若Ca含

量小于0.0003％则即使其他元素含量处于本实施方式的范围内，也不能充分得到上述效果。另一方面，若Ca含量超过0.0030％则即使其他元素含量处于本实施方式的范围内，也会过量生成当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物。当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物存在于钢材表层的情况下，与上述Mn硫化物同样地在含有超过0.03bar且为0.1bar以下的H_2S分压的酸性环境中溶解，而有可能在钢材表面形成凹陷。此时，钢材的耐SSC性降低。因此，Ca含量为0.0003～0.0030％。Ca含量的优选下限为0.0005％、进一步优选0.0007％、进一步优选0.0009％。Ca含量的优选上限为0.0029％、进一步优选0.0028％、进一步优选0.0027％、进一步优选0.0026％。

[0121] O:0.0050％以下

[0122] 氧(O)为不可避免地含有的杂质。也就是说，O含量超过0％。O形成氧化物而降低钢材的韧性。若O含量超过0.0050％则即使其他元素含量处于本实施方式的范围内，钢材的韧性也显著降低。因此，O含量为0.0050％以下。O含量的优选上限为0.0045％、进一步优选0.0040％、进一步优选0.0035％、进一步优选0.0030％。O含量优选尽可能低。但是，若O含量过度降低则制造成本升高。因此，若考虑到工业生产则O含量的优选下限为0.0001％、进一步优选0.0002％。

[0123] 本实施方式的钢材的化学组成的余量为Fe和杂质。在此，杂质指的是工业上制造钢材时从作为原料的矿石、废料或制造环境等混入的，并非有意含有，而是在不对本实施方式的钢材造成不良影响的范围内容许的物质。

[0124] [对于任意元素(Optional Elements)]

[0125] 本实施方式的钢材的化学组成可以还含有W来替代Fe的一部分。

[0126] W:0～1.50％

[0127] 钨(W)为任意元素，可以不含有。也就是说、W含量可以为0％。含有的情况下，W在酸性环境中将钝态覆膜稳定化，而抑制钝态覆膜被氯化物离子、硫化氢离子破坏。因此，钢材的耐SSC性提高。若W即使少也含有，则得到某种程度的上述效果。但是，若W含量超过1.50％则W与C结合而生成粗大的碳化物。此时，即使其他元素含量处于本实施方式的范围内，钢材的韧性也降低。因此，W含量为0～1.50％。W含量的优选下限为0.01％、进一步优选0.05％、进一步优选0.10％、进一步优选0.30％、进一步优选0.50％。W含量的优选上限为1.45％、进一步优选1.40％、进一步优选1.37％。

[0128] 本实施方式的钢材的化学组成可以还含有Nb来替代Fe的一部分。

[0129] Nb:0～0.50％

[0130] 铌(Nb)为任意元素，可以不含有。也就是说，Nb含量可以为0％。含有的情况下，Nb与C和/或N结合而形成Nb碳化物、Nb碳氮化物。此时，通过钉扎效应，晶粒的粗化得到抑制，钢材的强度提高。若Nb即使少也含有则得到某种程度的上述效果。但是，若Nb含量超过0.50％则即使其他元素含量处于本实施方式的范围内，也会过量生成Nb碳化物和/或Nb碳氮化物而钢材的韧性降低。因此，Nb含量为0～0.50％。Nb含量的优选下限为0.01％、进一步优选0.05％、进一步优选0.10％、进一步优选0.15％。Nb含量的优选上限为0.45％、进一步优选0.40％、进一步优选0.35％。

[0131] 本实施方式的钢材的化学组成可以还含有B、Mg、和稀土元素(REM)来替代Fe的一部分。

[0132] B:0～0.0050%

[0133] 硼(B)为任意元素,可以不含有。也就是说,B含量可以为0%。含有B的情况下,B固溶于钢材中而提高钢材的热加工性。若B即使少也含有则得到某种程度的上述效果。但是,若B含量超过0.0050%则即使其他元素含量处于本实施方式的范围内,也会生成粗大的B氮化物而钢材的韧性降低。因此,B含量为0～0.0050%。B含量的优选下限为0.0001%、进一步优选0.0002%、进一步优选0.0003%、进一步优选0.0004%。B含量的优选上限为0.0040%、进一步优选0.0030%、进一步优选0.0020%。

[0134] Mg:0～0.0050%

[0135] 镁(Mg)为任意元素,可以不含有。也就是说,Mg含量可以为0%。含有的情况下,Mg控制夹杂物的形态而提高钢材的热加工性。若Mg即使少也含有则得到某种程度的上述效果。但是,若Mg含量超过0.0050%则生成粗大的氧化物。此时,即使其他元素含量处于本实施方式的范围内,钢材的韧性也降低。因此,Mg含量为0～0.0050%。Mg含量的优选下限为0.0001%、进一步优选0.0002%、进一步优选0.0003%。Mg含量的优选上限为0.0040%、进一步优选0.0035%、进一步优选0.0030%、进一步优选0.0025%。

[0136] 稀土元素(REM):0～0.020%

[0137] 稀土元素(REM)为任意元素,可以不含有。也就是说,REM含量可以为0%。含有的情况下,REM与Mg同样地控制夹杂物的形态而提高钢材的热加工性。若REM即使少也含有则得到某种程度的上述效果。但是,若REM含量超过0.020%则生成粗大的氧化物。此时,即使其他元素含量处于本实施方式的范围内,钢材的韧性也降低。因此,REM含量为0～0.020%。REM含量的优选下限为0.001%、进一步优选0.003%、进一步优选0.005%。REM含量的优选上限为0.019%、进一步优选0.018%、进一步优选0.017%。

[0138] 需要说明的是,本说明书中的REM指的是选自由原子序数21号的钪(Sc)、原子序数39号的钇(Y)、和作为镧系元素的原子序数57号的镧(La)～原子序数71号的镥(Lu)组成的组中的1种以上元素。另外,本说明书中的REM含量指的是这些元素的总含量。

[0139] [对于钢材中的Mn硫化物和Ca硫化物]

[0140] 本实施方式的钢材中,钢材中的夹杂物中,Mn硫化物和Ca硫化物如下所述定义。

[0141] Mn硫化物:将夹杂物的质量%设为100%的情况下,以质量%计Mn含量为10%以上、S含量为10%以上的夹杂物

[0142] Ca硫化物:将夹杂物的质量%设为100%的情况下,以质量%计Ca含量为20%以上、S含量为10%以上的夹杂物

[0143] 本实施方式的钢材中,钢材中的夹杂物中,容易在酸性环境中溶解而在表层形成凹陷的尺寸的Mn硫化物和Ca硫化物的总个数密度(个/mm^2)降低。钢材内的Mn硫化物在钢材的长度方向(轧制方向)延伸而存在。另一方面,钢材内的Ca硫化物以球状存在。因此,对于Mn硫化物和Ca硫化物而言,容易形成成为SSC的起点的凹陷的尺寸不同。将Mn硫化物和Ca硫化物的面积换算为圆时的直径定义为当量圆直径。化学组成中的各元素含量处于本实施方式的范围内的钢材的情况下,当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物、和当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的单位面积的个数与含有超过0.03bar且为0.1bar以下的H_2S分压的酸性环境中的耐SSC性相关。

[0144] 本说明书中,将单位面积(1mm^2)的Mn硫化物和Ca硫化物的总个数定义为总个数密

度(个/mm^2)。并且,将当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物和当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总个数密度定义为总个数密度ND(Number Density)。此时,本实施方式的钢材中,当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物和当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总个数密度ND为0.50个/mm^2以下。也就是说,当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物和当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总和为0.50个/mm^2以下。

[0145] 若当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物和当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总个数密度ND超过0.50个/mm^2,则即使钢材的化学组成中的各元素含量处于本实施方式的范围内,在含有超过0.03bar且为0.1bar以下的H_2S分压的酸性环境中,钢材表层的Mn硫化物和Ca硫化物也容易溶解,容易在钢材表面生成成为SSC的产生起点的凹陷。因此,钢材的耐SSC性降低。

[0146] 另一方面,若当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物和当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总个数密度ND为0.50个/mm^2以下,则以钢材的化学组成中的各元素含量处于本实施方式的范围内作为前提,在含有超过0.03bar且为0.1bar以下的H_2S分压的酸性环境中,容易溶解的尺寸的Mn硫化物和Ca硫化物的个数密度充分低。因此,即使为酸性环境,也不易在钢材表层生成凹陷。其结果,钢材的耐SSC性充分提高。

[0147] 当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物和当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总个数密度ND的优选上限为0.48个/mm^2、进一步优选0.47个/mm^2、进一步优选0.46个/mm^2、进一步优选0.45个/mm^2、进一步优选0.44个/mm^2、进一步优选0.43个/mm^2、进一步优选0.42个/mm^2。

[0148] [总个数密度ND的测定方法]

[0149] 当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物和当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总个数密度ND可以利用以下的方法测定。具体而言,从钢材的任意位置采集试验片。钢材为钢管的情况下,从壁厚中央位置采集试验片。钢材为棒钢的情况下,从R/2位置采集试验片。在此,R/2位置指的是在垂直于棒钢长度方向的截面中、半径R的中心位置。钢材为钢板的情况下,从板厚中央位置采集试验片。

[0150] 将所采集的试验片进行树脂填埋。钢材为钢管的情况下,将试验片的表面中、包含管轴方向和壁厚方向的面作为观察面。钢材为棒钢的情况下,将试验片的表面中、包含轴方向(长度方向)和径方向的面作为观察面。钢材为钢板的情况下,将包含长度方向(轧制方向)和板厚方向的面作为观察面。将被树脂填埋的钢材的观察面研磨。研磨后的观察面中,观察任意的10个视野。各视野中,求出夹杂物的个数。各视野的面积设为36mm^2(6mm×6mm)。

[0151] 具体而言,对于视野中的各夹杂物,实施元素浓度分析(EDS分析),特定夹杂物的种类。EDS分析中,将加速电压设为20kV,将分析对象的元素设为N、O、Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Cu、Zr、Nb。

[0152] 基于各夹杂物的EDS分析结果,特定该夹杂物是否为Mn硫化物或Ca硫化物。以质量%计Mn含量为10%以上、并且S含量为10%以上的情况下,将该夹杂物特定为“Mn硫化物”。以质量%计Ca含量为20%以上、并且S含量为10%以上的情况下,将该夹杂物特定为“Ca硫化物”。

[0153] 求出10个视野中特定的Mn硫化物中、当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物的总个数。进而,求出10个视野中测定的Ca硫化物中、当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总个

数。基于当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物的总个数、当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总个数、和10个视野的总面积，求出当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物和当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总个数密度ND(个/mm^2)。

[0154] 总个数密度ND的测定可以使用对扫描电子显微镜赋予了组成分析功能的装置(SEM-EDS装置)进行。作为SEM-EDS装置，例如可以使用FEI(ASPEX)公司制的作为夹杂物自动分析装置的商品名:Metals Quality Analyzer。

[0155] [显微组织(Microstructure)]

[0156] 本实施方式的钢材的显微组织以马氏体作为主体。本说明书中，马氏体不仅包含初生马氏体、还包含回火马氏体。另外，本说明书中，马氏体为主体指的是在显微组织中、马氏体的体积率为80％以上。显微组织的余量为残留奥氏体。也就是说，本实施方式的钢材中，残留奥氏体的体积率为0～20％。残留奥氏体的体积率优选尽可能低。本实施方式的钢材的显微组织中的马氏体的体积率的优选下限为85％、进一步优选90％。进一步优选钢材的显微组织为马氏体单相。

[0157] 显微组织中，少量的残留奥氏体不会导致显著的强度降低、并且显著提高钢材的韧性。但是，若残留奥氏体的体积率过高则钢材的强度显著降低。因此，如上所述，本实施方式的钢材的显微组织中，残留奥氏体的体积率为0～20％。从强度确保的观点考虑，残留奥氏体的体积率的优选上限为15％、进一步优选10％。如上所述，本实施方式的钢材的显微组织也可以为马氏体单相。因此，残留奥氏体的体积率可以为0％。另一方面，即使少也存在残留奥氏体的情况下，残留奥氏体的体积率超过0且为20％以下、进一步优选超过0且为15％以下、进一步优选超过0且为10％以下。

[0158] [马氏体的体积率的测定方法]

[0159] 本实施方式的钢材的显微组织中的马氏体的体积率(vol.％)可以由100％减去利用以下所示的方法求出的残留奥氏体的体积率(vol.％)来求出。

[0160] 残留奥氏体的体积率通过X射线衍射法求出。具体而言，从钢材的任意位置采集试验片。钢材为钢管的情况下，从壁厚中央位置采集试验片。钢材为棒钢的情况下，从R/2位置采集试验片。钢材为钢板的情况下，从板厚中央位置采集试验片。对试验片的尺寸没有特别限定。试验片例如为15mm×15mm×厚度2mm。此时，钢材为钢管的情况下，试验片的厚度方向为管径方向。钢材为棒钢的情况下，试验片的厚度方向为径方向。钢材为钢板的情况下，试验片的厚度方向为板厚方向。使用所得到的试验片，测定α相的(200)面、α相的(211)面、γ相的(200)面、γ相的(220)面、γ相的(311)面的各X射线衍射强度，算出各面的积分强度。在X射线衍射强度的测定中，将X射线衍射装置的靶设为Mo(MoKα射线)、输出功率设为50kV-40mA。算出后，对于α相的各面和γ相的各面的各组合(2×3＝6组)使用式(I)算出残留奥氏体的体积率Vγ(％)。接着将6组的残留奥氏体的体积率Vγ的平均值定义为残留奥氏体的体积率(％)。

[0161] $V\gamma = 100/\{1+(I\alpha \times R\gamma)/(I\gamma \times R\alpha)\}$ (I)

[0162] 在此，Iα为α相的积分强度。Rα为α相的结晶学的理论计算值。Iγ为γ相的积分强度。Rγ为γ相的结晶学的理论计算值。需要说明的是，本说明书中，将α相的(200)面的Rα设为15.9、α相的(211)面的Rα设为29.2、γ相的(200)面的Rγ设为35.5、γ相的(220)面的Rγ设为20.8、γ相的(311)面的Rγ设为21.8。需要说明的是，残留奥氏体的体积率将所得到的

数值的小数第一位四舍五入。

[0163] 使用通过上述X射线衍射法得到的残留奥氏体的体积率(%),利用下式求出钢材的显微组织的马氏体的体积率(vol.%)。

[0164] 马氏体的体积率＝100-残留奥氏体的体积率(%)

[0165] [屈服强度]

[0166] 对本实施方式的钢材的屈服强度没有特别限定。钢材的优选屈服强度为758MPa以上(110ksi以上)、进一步优选862MPa以上(125ksi以上)。对屈服强度的上限没有特别限定,本实施方式的钢材的屈服强度的上限例如小于1069MPa(155ksi)。钢材的进一步优选的屈服强度的上限为1000MPa、进一步优选小于965MPa(小于140ksi)。

[0167] 本说明书中,屈服强度指的是通过依据ASTM E8/E8M(2013)的常温(24±3℃)下的拉伸试验得到的0.2%条件屈服强度(MPa)。具体而言,屈服强度利用以下的方法求出。从钢材的任意位置采集拉伸试验片。钢材为钢管的情况下,从壁厚中央位置采集拉伸试验片。钢材为棒钢的情况下,从R/2位置采集拉伸试验片。钢材为钢板的情况下,从板厚中央位置采集拉伸试验片。对拉伸试验片的尺寸没有特别限定。拉伸试验片例如设为平行部直径8.9mm、平行部长度35.6mm的圆棒拉伸试验片。拉伸试验片的平行部的长度方向与钢材的长度方向(轧制方向)平行。使用拉伸试验片,依据ASTM E8/E8M(2013)在常温(24±3℃)下进行拉伸试验,求出0.2%条件屈服强度(MPa)。将所求出的0.2%条件屈服强度定义为屈服强度(MPa)。

[0168] [钢材的耐SSC性]

[0169] 本实施方式的钢材根据想要得到的屈服强度,具有优异的耐SSC性。本实施方式的钢材的耐SSC性对于任意一屈服强度,均可以利用常温的耐SSC性评价试验评价。耐SSC性评价试验通过依据NACE TM0177-2005 Method A的方法实施。

[0170] [屈服强度为110ksi级时的耐SSC性]

[0171] 本实施方式的钢材的屈服强度为110ksi级(758MPa以上且小于862MPa)的情况下,钢材的耐SSC性可以利用以下的方法评价。

[0172] 从本实施方式的钢材采集圆棒试验片。钢材为钢管的情况下,从壁厚中央位置采集圆棒试验片。钢材为棒钢的情况下,从R/2部采集圆棒试验片。钢材为钢板的情况下,从板厚中央位置采集圆棒试验片。对圆棒试验片的尺寸没有特别限定。圆棒试验片例如平行部的直径为6.35mm、平行部的长度为25.4mm。需要说明的是,圆棒试验片的轴方向与钢材的长度方向(轧制方向)平行。

[0173] 试验溶液设为pH为3.5的5质量%氯化钠水溶液。对于试验溶液,在含有5质量%的氯化钠和0.41g/L的乙酸钠的水溶液添加乙酸将pH调整到3.5。对于圆棒试验片负荷相当于实际屈服应力的90%的应力。向试验容器以浸渍负荷了应力的圆棒试验片的方式注入24℃的试验溶液,作为试验浴。将试验浴脱气后,将0.10bar的H_2S气体和0.90bar的CO_2气体吹入到试验浴,使H_2S气体在试验浴中饱和。将H_2S气体饱和的试验浴在24℃下保持720小时。对于保持720小时后的试验片,利用放大率为10倍的放大镜观察试验片的平行部的表面,确认裂纹的有无。存在通过放大镜观察而怀疑裂纹的部位的情况下,利用100倍的光学显微镜观察怀疑裂纹的部位的截面,确认裂纹的有无。

[0174] 本实施方式的钢材在依据上述的Method A的耐SSC性评价试验中、经过720小时后

没有确认到裂纹。本说明书中，“没有确认到裂纹”指的是对试验后的试验片利用10倍的放大镜和100倍的光学显微镜进行观察的情况下，没有确认到裂纹。

[0175] [屈服强度为125ksi以上时的耐SSC性]

[0176] 钢材的屈服强度为125ksi以上(862MPa以上)的情况下，钢材的耐SSC性可以通过以下的方法评价。试验溶液设为pH为4.3的20质量％氯化钠水溶液。对于试验溶液，在含有20质量％的氯化钠和0.41g/L的乙酸钠的水溶液添加乙酸将pH调整到4.3。对于圆棒试验片负荷相当于实际屈服应力的90％的应力。向试验容器以浸渍负荷了应力的圆棒试验片的方式注入24℃的试验溶液，作为试验浴。将试验浴脱气后，将0.07bar的H_2S气体和0.93bar的CO_2气体吹入到试验浴，使H_2S气体在试验浴中饱和。将H_2S气体饱和的试验浴在24℃下保持720小时。其他条件与110ksi级时的耐SSC性评价试验相同。

[0177] [钢材的形状和用途]

[0178] 本实施方式的钢材为钢管、圆棒(实心材料)、或钢板。钢管可以为无缝钢管或焊接钢管。钢管例如为油井管用钢管。油井管用钢管指的是油井管用途的钢管。油井管例如为油井或气井的挖掘、原油或天然气的采集等中使用的套管、管道、钻杆等。优选本实施方式的钢材为油井管用无缝钢管。

[0179] 如以上说明那样，对于本实施方式的钢材而言，化学组成中的各元素处于本实施方式的范围内，并且当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物和当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总和为0.50个/mm^2以下。因此，本实施方式的钢材具有优异的耐SSC性。

[0180] [制造方法]

[0181] 对本实施方式的钢材的制造方法的一例进行说明。需要说明的是，以下说明的制造方法为一例，本实施方式的钢材的制造方法不限于此。也就是说，若可以制造具有上述技术特征的本实施方式的钢材，则不限于以下说明的制造方法。其中，以下说明的制造方法为制造本实施方式的钢材的合适的制造方法。

[0182] 本实施方式的钢材的制造方法的一例包括制造原材料的工序(炼钢工序)；对原材料进行热加工而制造中间钢材的工序(热加工工序)；和对中间钢材实施淬火及回火的工序(热处理工序)。以下对各工序进行说明。

[0183] [炼钢工序]

[0184] 炼钢工序中，包括制造钢水的工序(精炼工序)；和使用钢水利用铸造法制造原材料的工序(原材料制造工序)。

[0185] [精炼工序]

[0186] 精炼工序中，首先将含有Cr的钢水收纳于浇包，对浇包内的钢水在大气压下实施脱碳处理(粗脱碳精炼工序)。通过粗脱碳精炼工序中的脱碳处理，生成熔渣。在粗脱碳精炼工序后的钢水的液面漂浮有通过脱碳处理而生成的熔渣。在粗脱碳精炼工序中，钢水中的Cr氧化而生成Cr_2O_3。Cr_2O_3被吸收到熔渣中。因此，向浇包添加脱氧剂，而将熔渣中的Cr_2O_3还原，将Cr回收到钢水中(Cr还原处理工序)。粗脱碳精炼工序和Cr还原处理工序例如利用电炉法、转炉法、或氩氧脱碳(AOD、Argon Oxygen Decarburization)法实施。Cr还原处理工序后，从钢水将熔渣除渣(除渣处理工序)。

[0187] 含Cr的钢的情况下，由于Cr而C活度降低，因此脱碳反应被抑制。因此，对除渣处理工序后的钢水进一步实施精加工的脱碳处理(精加工脱碳精炼工序)。精加工脱碳精炼工序

中，在减压下实施脱碳处理。若在减压下实施脱碳处理则气氛中的CO气体分压(P_{CO})降低，钢水中的Cr的氧化被抑制。因此，若在减压下实施脱碳处理则可以抑制Cr的氧化、并且进一步降低钢水中的C浓度。精加工脱碳精炼工序后，向钢水添加脱氧剂，再次实施将熔渣中的Cr_2O_3还原的Cr还原处理(Cr还原处理工序)。精加工脱碳精炼工序和精加工脱碳精炼工序后的Cr还原处理例如通过真空氧脱碳(VOD、Vacuum Oxygen Decarburization)法实施。

[0188] Cr还原处理工序后，对浇包中的钢水实施最终的成分调整和原材料制造工序前的钢水的温度调整(成分调整工序)。成分调整工序例如通过包内处理(LT、Ladle Treatment)实施。在成分调整工序的后半，向钢水中添加Ca。在此，将从添加Ca起直至在钢水内均匀分散Ca为止的时间定义为“均匀混合时间”τ。均匀混合时间τ可以利用下式(A)求出。

[0189] $\tau = 800 \times \varepsilon^{-0.4}$ (A)

[0190] 在此，ε为LT中的钢水的搅拌动力密度，通过式(B)定义。

[0191] $\varepsilon = 28.5(Q/W) \times T \times \log(1+H/1.48)$ (B)

[0192] 在此，Q为顶吹气体流量(Nm^3/分钟)。W为钢水质量(t)。T为钢水温度(K)。H为浇包内的钢水的深度(钢浴深度)(m)。

[0193] 成分调整工序中，将浇包中的钢水温度保持于1500～1700℃。进而将Ca投入到钢水内，经过均匀混合时间后的保持时间定义为“保持时间t”(秒)。此时，本实施方式中，将经过均匀混合时间后的保持时间t设为60秒以上。

[0194] 保持时间t小于60秒的情况下，添加到钢水中的Ca不能将钢水中的Mn硫化物充分改质。此时，尺寸大的Mn硫化物残留于钢材中。因此，钢材中，当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物的单位面积的个数过度增多。其结果，当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物和当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总个数密度ND(个/mm^2)超过0.50个/mm^2。或者Mn硫化物与Ca反应而改质进展，当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物的单位面积的个数减少，但是与S结合而生成的Ca硫化物没有被熔渣充分吸收而残留于钢水中。其结果，当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物和当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总个数密度ND(个/mm^2)超过0.50个/mm^2。

[0195] 另一方面，保持时间t为60秒以上的情况下，添加到钢水中的Ca将钢水中的Mn硫化物充分改质，尺寸大的Mn硫化物降低。因此，当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物的单位面积的个数充分减少。进而，可以充分确保与S结合而生成的尺寸大的Ca硫化物在钢水中漂浮而被熔渣吸收的时间。因此，当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的单位面积的个数也充分减少。其结果，当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物和当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总个数密度ND(个/mm^2)为0.50个/mm^2以下。

[0196] [原材料制造工序]

[0197] 使用通过上述精炼工序制造的钢水，制造原材料(铸坯或钢锭)。具体而言，使用钢水通过连续铸造法制造铸坯。铸坯可以为板坯、大方坯或小方坯。或者也可以使用钢水通过铸锭法形成钢锭。也可以对铸坯或钢锭进一步实施开坯等而制造钢坯。通过以上的工序制造原材料。

[0198] [热加工工序]

[0199] 热加工工序中，对原材料进行热加工而制造中间钢材。钢材为钢管的情况下，中间钢材相当于管坯。首先对原材料利用加热炉进行加热。加热温度没有特别限定，例如为1100

～1300℃。对从加热炉抽出的钢坯实施热加工，而制造作为中间钢材的管坯(无缝钢管)。对热加工的方法没有特别限定，可以为周知的方法。例如，作为热加工，实施曼内斯曼法，制造管坯。此时，通过穿孔机对圆钢坯进行穿轧。穿轧的情况下，对穿孔比没有特别限定，例如为1.0～4.0。对经过穿轧的圆钢坯进一步利用芯棒式无缝管轧机、减径机、定径机等进行热轧，形成管坯。热加工工序中的累积的截面收缩率例如为20～70％。

[0200] 通过其他的热加工方法，也可以由钢坯制造管坯。例如如管接头那样短的厚壁钢材的情况下，可以通过埃尔哈特法等锻造来制造管坯。通过以上工序制造管坯。

[0201] 钢材为棒钢的情况下，首先对原材料利用加热炉进行加热。对加热温度没有特别限定，例如为1100～1300℃。对从加热炉抽出的原材料实施热加工，而制造作为中间钢材的棒钢。热加工例如为利用开坯机进行的开坯、或利用连续轧钢机进行的热轧。连续轧钢机交替地排列有具有在上下方向排列配置的一对孔型辊的水平轧机、和具有在水平方向排列配置的一对孔型辊的垂直轧机。

[0202] 钢材为钢板的情况下，首先对原材料利用加热炉进行加热。对加热温度没有特别限定，例如为1100～1300℃。对从加热炉抽出的原材料，使用开坯机和连续轧钢机实施热轧，而制造作为中间钢材的钢板。

[0203] 可以对通过热加工制造的中间钢材进行空气冷却(As-Rolled)。另外，对于通过热加工制造的中间钢材，也可以不冷却至常温，而在热加工后直接实施淬火，也可以在热加工后补热(再加热)后、实施淬火。

[0204] 热加工后直接实施淬火、或热加工后补热后实施淬火的情况下，为了去除残余应力，可以在下一工序的热处理工序(淬火及回火)之前，实施应力去除退火(SR处理)。

[0205] [热处理工序]

[0206] 热处理工序包括淬火工序和回火工序。

[0207] [淬火工序]

[0208] 热处理工序中，首先对于通过热加工工序制造的中间钢材实施淬火(淬火工序)。淬火利用周知方法实施。具体而言，将热加工工序后的钢材装入到热处理炉，在淬火温度下保持。淬火温度为A_{C3}相变点以上，例如900～1000℃。将钢材在淬火温度下保持后，骤冷(淬火)。淬火温度下的保持时间没有特别限定，例如为10～60分钟。淬火方法例如为水冷。淬火方法没有特别限制。中间钢材为管坯的情况下，例如可以浸渍于水槽或油槽而将管坯骤冷，也可以通过喷淋冷却或喷雾冷却，对管坯的外表面和/或内表面注入或喷射冷却水，将管坯骤冷。

[0209] 需要说明的是，如上所述，也可以在热加工工序后，不将中间钢材冷却至常温，而在刚热加工之后实施淬火(直接淬火)，也可以在热加工后的管坯的温度降低之前装入到补热炉而保持于淬火温度后，实施淬火。

[0210] [回火工序]

[0211] 对淬火后的中间钢材进一步实施回火工序。回火工序中，调整钢材的屈服强度。本实施方式中，将回火温度设为540～620℃。回火温度下的保持时间没有特别限定，例如为10～180分钟。通过根据化学组成适当调整回火温度，可以调整钢材的屈服强度对于本领域技术人员而言是周知的。优选以钢材的屈服强度成为758MPa以上(110ksi以上)的方式调整回火条件。

[0212] 通过以上的工序,可以制造本实施方式的钢材。本实施方式的钢材不被上述制造方法限定。若可以制造化学组成中的各元素含量处于本实施方式的范围内,钢材中,当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物和当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总个数密度ND(个/mm^2)为0.50个/mm^2以下的钢材,则本实施方式的钢材的制造方法不限于上述制造方法。

[0213] 实施例1

[0214] 实施例1中,对具有125ksi以上(屈服强度为862MPa以上)的屈服强度的钢材的耐SSC性进行调查。具体而言,制造具有表1所示的化学组成的钢水。

[0215] [表1]

[0216]

表1

钢编号	化学组成(单位为质量%、余量为Fe和杂质)																						
	C	Si	Mn	P	S	sol.Al	N	Ni	Cr	Cu	Mo	V	Ti	Co	Ca	O	W	Nb	B	Mg	REM
A	0.007	0.25	0.26	0.010	0.0005	0.041	0.009	6.48	13.43	1.83	3.09	0.03	0.09	0.30	0.0022	0.0031	—	—	—	—	—
B	0.012	0.31	0.39	0.014	0.0004	0.028	0.006	6.25	13.33	3.06	2.84	0.05	0.13	0.29	0.0023	0.0006	—	—	—	—	—
C	0.008	0.23	0.30	0.012	0.0004	0.024	0.010	5.66	12.80	2.89	2.81	0.05	0.10	0.02	0.0024	0.0012	—	—	—	—	—
D	0.007	0.31	0.29	0.011	0.0005	0.030	0.008	5.96	12.64	2.08	2.96	0.04	0.13	0.16	0.0025	0.0040	—	—	—	—	—
E	0.010	0.44	0.33	0.015	0.0008	0.038	0.007	6.24	12.55	3.01	3.29	0.04	0.13	0.50	0.0019	0.0048	—	—	—	—	—
F	0.008	0.22	0.26	0.014	0.0007	0.024	0.008	6.05	12.53	1.81	3.08	0.03	0.14	0.01	0.0010	0.0002	—	—	—	—	—
G	0.009	0.32	0.34	0.012	0.0008	0.025	0.009	5.91	12.81	1.86	3.20	0.04	0.10	0.02	0.0022	0.0026	—	—	—	—	—
H	0.007	0.26	0.45	0.016	0.0007	0.027	0.009	6.13	13.06	2.37	3.27	0.06	0.09	0.21	0.0007	0.0012	0.83	—	—	—	—
I	0.012	0.39	0.31	0.005	0.0003	0.042	0.009	5.28	12.52	1.99	2.61	0.05	0.14	0.20	0.0012	0.0030	—	0.43	—	—	—
J	0.009	0.31	0.23	0.006	0.0007	0.031	0.008	5.51	12.59	2.57	2.69	0.03	0.09	0.36	0.0021	0.0015	—	—	0.0012	—	—
K	0.012	0.40	0.35	0.005	0.0003	0.030	0.008	6.27	13.40	1.89	2.70	0.03	0.09	0.12	0.0013	0.0011	—	—	—	0.0021	—
L	0.009	0.39	0.37	0.006	0.0004	0.027	0.006	6.46	13.25	2.96	2.62	0.04	0.08	0.29	0.0012	0.0043	—	—	—	—	0.017
M	0.009	0.42	0.28	0.007	0.0007	0.040	0.009	5.94	12.55	2.04	2.62	0.06	0.14	0.26	0.0007	0.0010	1.35	—	—	0.0008	—
N	0.010	0.32	0.23	0.014	0.0010	0.032	0.011	5.65	12.50	1.82	3.03	0.04	0.10	0.22	0.0012	0.0002	—	0.15	0.0006	—	0.010
O	0.008	0.33	0.25	0.008	0.0056	0.019	0.005	5.84	13.29	2.63	3.13	0.03	0.08	0.04	0.0027	0.0019	—	—	—	—	—
P	0.012	0.31	0.28	0.013	0.0061	0.028	0.007	6.19	13.26	2.02	2.58	0.03	0.08	0.17	0.0017	0.0031	—	—	—	—	—
Q	0.009	0.42	0.24	0.008	0.0006	0.023	0.007	6.39	12.49	2.13	3.23	0.04	0.10	0.47	0.0002	0.0038	—	—	—	—	—
R	0.011	0.22	0.44	0.010	0.0005	0.020	0.008	6.24	13.45	2.01	2.97	0.03	0.14	0.06	0.0044	0.0002	—	—	—	—	—
U	0.008	0.43	0.44	0.015	0.0009	0.027	0.011	6.45	13.30	2.30	3.03	0.06	0.09	0.45	0.0005	0.0003	—	—	—	—	—
V	0.009	0.42	0.39	0.014	0.0003	0.038	0.007	6.11	13.25	2.89	3.27	0.04	0.13	0.11	0.0009	0.0032	—	—	—	—	—

[0217] 表1中的“-”指的是所对应的元素的含量小于检测限。例如钢编号A的W含量指的是在小数第三位四舍五入而为0%。钢编号A的Nb含量指的是在小数第三位四舍五入而为0%。钢编号A的B含量指的是在小数第五位四舍五入而为0%。钢编号A的Mg含量指的是在小数第五位四舍五入而为0%。钢编号A的REM含量指的是在小数第四位四舍五入而为0%。

[0218] 各钢编号的钢水如下所述制造。将含有Cr的钢水收纳于浇包，通过AOD法实施周知的粗脱碳精炼工序和Cr还原工序。Cr还原处理工序后，实施从钢水将熔渣除渣的除渣处理

工序。进而，通过VOD法，利用周知的方法实施精加工脱碳精炼工序和Cr还原处理工序。

[0219] 利用VOD法进行Cr还原处理工序后，通过LT，对浇包中的钢水实施最终的成分调整和原材料制造工序前的钢水的温度调整。钢水温度均为1500～1700℃。进而向钢水中添加Ca。添加Ca后经过均匀混合时间后的保持时间t(秒)如表2所示那样调整。通过以上的工序制造表1所示的化学组成的钢水。

[0220] [表2]

[0221] 表2

[0222]

试验编号	钢编号	LT工序 保持时间t（秒）	马氏体体积率（%）	总个数密度ND（个/mm^2）	YS (MPa)	耐SSC性
1	A	192	100	0.44	974	E
2	B	203	97	0.50	961	E
3	C	131	96	0.39	907	E
4	D	153	98	0.47	976	E
5	E	111	99	0.39	979	E
6	F	223	98	0.11	978	E
7	G	62	97	0.34	910	E
8	H	123	99	0.41	980	E
9	I	126	95	0.50	928	E
10	J	172	94	0.44	868	E
11	K	106	95	0.17	919	E
12	L	131	96	0.36	928	E
13	M	155	100	0.17	962	E
14	N	143	100	0.34	986	E
15	O	189	98	1.86	929	B
16	P	229	96	1.25	912	B
17	Q	137	99	0.69	948	B
18	R	112	96	0.66	873	B
19	U	32	95	0.69	866	B
20	V	49	96	0.61	906	B

[0223] 使用上述钢水制造外径310mm的钢坯。将所制造的钢坯加热到1250℃后，通过曼内斯曼法热轧，制造外径244.48mm、壁厚13.84mm的管坯(无缝钢管)。

[0224] 对于各试验编号的管坯，实施淬火及回火。对于任意一试验编号，均将淬火温度设为920℃、将淬火温度下的保持时间设为10分钟。对于淬火后的管坯实施回火。回火温度以回火后的钢材(无缝钢管)的屈服强度成为862MPa以上的方式对于各试验编号在540～580℃的范围调整。回火温度下的保持时间对于任意一试验编号均设为30分钟。

[0225] 通过以上的制造工序制造各试验编号的钢材(无缝钢管)。

[0226] [评价试验]

[0227] 对于上述的回火后的各试验编号的钢材，实施显微组织观察试验、总个数密度ND

测定试验、拉伸试验、和耐SSC性评价试验。

[0228] [显微组织中的马氏体体积率的测定试验]

[0229] 钢材的显微组织中的马氏体体积率利用以下的求出。首先，各试验编号的钢材的显微组织中的残留奥氏体的体积率通过X射线衍射法求出。具体而言，从各试验编号的钢材(无缝钢管)的壁厚中央位置采集试验片。试验片的尺寸为15mm×15mm×厚度2mm。将试验片的厚度方向设为管径方向。使用所得到的试验片，测定α相的(200)面、α相的(211)面、γ相的(200)面、γ相的(220)面、γ相的(311)面的各X射线衍射强度，算出各面的积分强度。在X射线衍射强度的测定中，将X射线衍射装置的靶设为Mo(MoKα射线)、输出功率设为50kV-40mA。算出后，对于α相的各面和γ相的各面的各组合(2×3＝6组)使用式(I)算出残留奥氏体的体积率Vγ(%)。接着将6组的残留奥氏体的体积率Vγ的平均值定义为残留奥氏体的体积率(%)。

[0230] $V\gamma = 100/\{1+(I\alpha \times R\gamma)/(I\gamma \times R\alpha)\}$ (I)

[0231] 在此，Iα为α相的积分强度。Rα为α相的结晶学的理论计算值。Iγ为γ相的积分强度。Rγ为γ相的结晶学的理论计算值。需要说明的是，本说明书中，将α相的(200)面的Rα设为15.9、α相的(211)面的Rα设为29.2、γ相的(200)面的Rγ设为35.5、γ相的(220)面的Rγ设为20.8、γ相的(311)面的Rγ设为21.8。需要说明的是，残留奥氏体的体积率将所得到的数值的小数第一位四舍五入。

[0232] 使用通过上述的X射线衍射法得到的残留奥氏体的体积率(%)，通过下式求出钢材的显微组织的马氏体的体积率(vol.%)。

[0233] 马氏体的体积率＝100-残留奥氏体的体积率(%)

[0234] 所得到的马氏体的体积率如表2的“马氏体体积率(%)”栏所示。

[0235] [总个数密度ND的测定试验]

[0236] 钢材中的当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物和当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总个数密度ND利用以下的方法测定。从各试验编号的钢材(无缝钢管)的壁厚中央位置采集试验片。将所采集的试验片进行树脂填埋。将试验片的表面中、包含管轴方向和壁厚方向的面作为观察面。将被树脂填埋的钢材的观察面研磨。研磨后的观察面中，观察任意的10个视野。各视野中，求出夹杂物的个数。各视野的面积设为$36mm^2$(6mm×6mm)。

[0237] 对于视野中的各夹杂物，实施元素浓度分析(EDS分析)，特定夹杂物的种类。EDS分析中，将加速电压设为20kV，将分析对象的元素设为N、O、Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Cu、Zr、Nb。

[0238] 基于所特定的夹杂物的元素分析结果，特定夹杂物是否为Mn硫化物或Ca硫化物。具体而言，以质量％计Mn含量为10％以上、并且S含量为10％以上的情况下，将该夹杂物特定为“Mn硫化物”。以质量％计Ca含量为20％以上、并且S含量为10％以上的情况下，将该夹杂物特定为“Ca硫化物”。

[0239] 求出各视野中特定的Mn硫化物中、当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物的总个数。进而，求出各视野中测定的Ca硫化物中、当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总个数。基于当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物的总个数、当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总个数、和10个视野的总面积，求出当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物和当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总个数密度ND(个/mm^2)。需要说明的是，测定使用FEI(ASPEX)公司制的

作为夹杂物自动分析装置的商品名:Metals Quality Analyzer。所求出的总个数密度ND如表2的“总个数密度ND(个/mm^2)”栏所示。

[0240] [拉伸试验]

[0241] 依据ASTM E8(2013)实施拉伸试验。具体而言,从各试验编号的钢材(无缝钢管)的壁厚中央位置采集圆棒拉伸试验片。圆棒拉伸试验片的平行部的直径为8.9mm、平行部的长度为35.6mm。圆棒拉伸试验片的长度方向与钢材的长度方向(轧制方向)平行。使用各试验编号的圆棒拉伸试验片,在常温(25℃)、大气中实施拉伸试验,求出0.2%条件屈服强度(MPa)。将所求出的0.2%条件屈服强度定义为屈服强度(MPa)。所得到的屈服强度如表2的“YS(MPa)”栏所示。

[0242] [耐SSC性评价试验]

[0243] 钢材的耐SSC性评价试验利用以下的方法实施。从各试验编号的钢材的壁厚中央位置采集圆棒试验片。圆棒试验片的平行部的直径为6.35mm、平行部的长度为25.4mm。圆棒试验片的长度方向与钢材的长度方向(管轴方向)平行。

[0244] 试验溶液设为pH为4.3的20质量%氯化钠水溶液。对于试验溶液,在含有20质量%的氯化钠和0.41g/L的乙酸钠的水溶液添加乙酸将pH调整到4.3。对于圆棒试验片负荷相当于实际屈服应力的90%的应力。向试验容器以浸渍负荷了应力的圆棒试验片的方式注入24℃的试验溶液,作为试验浴。将试验浴脱气后,将0.07bar的H_2S气体和0.93bar的CO_2气体吹入到试验浴,使H_2S气体在试验浴中饱和。将H_2S气体饱和的试验浴在24℃下保持720小时。对保持720小时后的圆棒试验片的平行部的表面,利用放大率为10倍的放大镜进行观察,确认裂纹的有无。存在通过放大镜观察而怀疑裂纹的部位的情况下,利用100倍的光学显微镜观察怀疑裂纹的部位的截面,确认裂纹的有无。

[0245] 即使利用10倍的放大镜和100倍的光学显微镜观察圆棒试验片的表面,也没有确认裂纹的情况下,判断为耐SSC性优异(在表2中的“耐SSC性”栏记载为“E(Excellent)”)。确认了裂纹的情况下,判断耐SSC性低(在表2中的“耐SSC性”栏记载为“B(Bad)”)。

[0246] [评价结果]

[0247] 参照表2可知,试验编号1～14的化学组成合适。进而,显微组织中的马氏体体积率为80%以上,屈服强度为862MPa以上(125ksi以上)。进而,当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物和当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总个数密度ND为0.50个/mm^2以下。因此,得到优异的耐SSC性。

[0248] 另一方面,对于试验编号15及16而言,S含量过高。因此,当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物和当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总个数密度ND超过0.50个/mm^2。其结果,耐SSC性低。

[0249] 对于试验编号17而言,Ca含量过低。因此,当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物和当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总个数密度ND超过0.50个/mm^2。其结果,耐SSC性低。

[0250] 对于试验编号18而言,Ca含量过高。因此,当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物和当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总个数密度ND超过0.50个/mm^2。其结果,耐SSC性低。

[0251] 对于试验编号19及20而言,经过均匀混合时间后的保持时间t过短。因此,当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物和当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总个数密度ND超过0.50个/mm^2。其结果,耐SSC性低。

[0252] 实施例2

[0253] 实施例2中，对具有110ksi级(屈服强度为758MPa以上且小于862MPa)的屈服强度的钢材的耐SSC性进行调查。具体而言，通过与实施例1相同的方法制造表1所示的钢编号G～R、U及V的钢水。各试验编号中的精炼工序的LT中的经过均匀混合时间后的保持时间t如表3所示。

[0254] [表3]

[0255] 表3

[0256]

试验编号	钢编号	LT工序 保持时间 t (秒)	马氏体体积率 (%)	总个数密度 ND (个/mm^2)	YS (MPa)	110ksi级的耐SSC性
21	G	62	86	0.45	788	E
22	H	123	96	0.44	842	E
23	I	126	90	0.50	823	E
24	J	172	86	0.44	853	E
25	K	106	86	0.17	811	E
26	L	131	81	0.50	827	E
27	M	155	89	0.11	801	E
28	N	143	94	0.28	794	E
29	O	189	92	1.91	843	B
30	P	229	81	1.25	819	B
31	Q	137	92	0.75	842	B
32	R	112	91	0.56	802	B
33	U	32	90	0.64	837	B
34	V	49	88	0.55	816	B

[0257] 使用上述钢水制造外径310mm的钢坯。将所制造的钢坯加热到1250℃后，通过曼内斯曼法热轧，制造外径244.48mm、壁厚13.84mm的管坯(无缝钢管)。

[0258] 对于各试验编号的管坯，实施淬火及回火。对于任意一试验编号，均将淬火温度设为920℃、将淬火温度下的保持时间设为10分钟。对于淬火后的管坯实施回火。对于回火温度，以回火后的钢材(无缝钢管)的屈服强度成为758MPa以上且小于862MPa(110ksi级)的方式对于各试验编号在580～620℃的范围调整。回火温度下的保持时间对于任意一试验编号均设为30分钟。

[0259] 通过以上的制造工序制造各试验编号的钢材(无缝钢管)。

[0260] [评价试验]

[0261] 对于上述的回火后的各试验编号的钢材，通过与实施例1相同的方法实施显微组织观察试验、总个数密度ND测定试验、和拉伸试验。进而，实施以下的耐SSC性评价试验。

[0262] [耐SSC性评价试验]

[0263] 钢材的耐SSC性评价试验利用以下的方法实施。从各试验编号的钢材的壁厚中央位置采集圆棒试验片。圆棒试验片的平行部的直径为6.35mm、平行部的长度为25.4mm。圆棒

试验片的长度方向与钢材的长度方向(管轴方向)平行。

[0264] 试验溶液设为pH为3.5的5质量％氯化钠水溶液。对于试验溶液，在含有5质量％的氯化钠和0.41g/L的乙酸钠的水溶液添加乙酸将pH调整到3.5。对于圆棒试验片负荷相当于实际屈服应力的90％的应力。向试验容器以浸渍负荷了应力的圆棒试验片的方式注入24℃的试验溶液，作为试验浴。将试验浴脱气后，将0.10bar的H_2S气体和0.90bar的CO_2气体吹入到试验浴，使H_2S气体在试验浴中饱和。将H_2S气体饱和的试验浴在24℃下保持720小时。对保持720小时后的圆棒试验片的平行部的表面，利用放大率为10倍的放大镜进行观察，确认裂纹的有无。存在通过放大镜观察而怀疑裂纹的部位的情况下，利用100倍的光学显微镜观察怀疑裂纹的部位的截面，确认裂纹的有无。

[0265] 即使利用10倍的放大镜和100倍的光学显微镜观察圆棒试验片的表面，也没有确认裂纹的情况下，判断为耐SSC性优异(在表3中的“耐SSC性”栏记载为“E(Excellent)”)。确认了裂纹的情况下，判断耐SSC性低(在表3中的“耐SSC性”栏记载为“B(Bad)”)。

[0266] [评价结果]

[0267] 参照表3可知，试验编号21～28的化学组成合适。进而，显微组织中的马氏体体积率为80％以上，屈服强度为758MPa以上且小于862MPa(110ksi级)。进而，当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物和当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总个数密度ND为0.50个/mm^2以下。因此，得到优异的耐SSC性。

[0268] 另一方面，对于试验编号29及30而言，S含量过高。因此，当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物和当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总个数密度ND超过0.50个/mm^2。其结果，耐SSC性低。

[0269] 对于试验编号31而言，Ca含量过低。因此，当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物和当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总个数密度ND超过0.50个/mm^2。其结果，耐SSC性低。

[0270] 对于试验编号32而言，Ca含量过高。因此，当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物和当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总个数密度ND超过0.50个/mm^2。其结果，耐SSC性低。

[0271] 对于试验编号33及34而言，经过均匀混合时间后的保持时间t过短。因此，当量圆直径为1.0μm以上的Mn硫化物和当量圆直径为2.0μm以上的Ca硫化物的总个数密度ND超过0.50个/mm^2。其结果，耐SSC性低。

[0272] 以上对本发明的实施方式进行了说明。但是，上述实施方式只不过是用于实施本发明的例示。因此，本发明并不限定于上述实施方式，可以在不脱离其主旨的范围内对上述实施方式进行适当变更来实施。