

(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

2018年3月8日(08.03.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/043570 A1

(51) 国際特許分類:

C22C 38/00 (2006.01) C21D 8/10 (2006.01)
C22C 38/54 (2006.01) C21D 9/08 (2006.01)JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二
丁目6番1号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号 :

PCT/JP2017/031180

(72) 発明者: 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). 畑 順吾(HATA, Kengo);
〒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).

(22) 国際出願日 :

2017年8月30日(30.08.2017)

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

(25) 国際出願の言語 :

日本語

(71) 出願人: 新日鐵住金株式会社(NIPPON STEEL
& SUMITOMO METAL CORPORATION) [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,

(26) 国際公開の言語 :

日本語

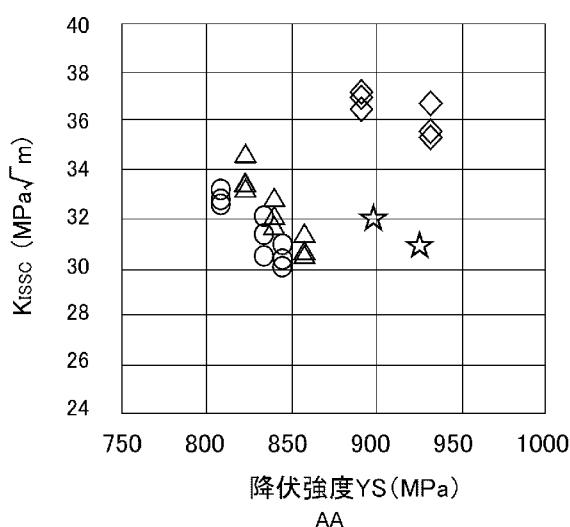
(30) 優先権データ :

特願 2016-170506 2016年9月1日(01.09.2016) JP

(54) Title: STEEL AND OIL WELL STEEL PIPE

(54) 発明の名称 : 鋼材及び油井用鋼管

FIG. 1



AA Yield strength

(57) **Abstract:** Provided are a steel and an oil well steel pipe which have excellent SSC resistance, even in a high pressure H₂S environment. This steel contains 0.15-0.45% of C, 0.10-1.0% of Si, 0.10-0.8% of Mn, at most 0.050 of P, at most 0.010% of S, 0.01-0.1% of Al, at most 0.010% of N, 0.1-2.5% of Cr, 0.35-3.0% of Mo, 0.05-2.0% of Co, 0.003-0.040% of Ti, 0.003-0.050% of Nb, 0.01-0.50% of Cu, and 0.01-0.50% of Ni, and satisfies the equation below. In the microstructure, the grain size of prior-austenite is less than 5 μm, and the block size is less than 2



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, 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 :

- 国際調査報告（条約第21条(3)）

μm. The steel contains at least 90 vol% total of tempered martensite and tempered bainite. $C + Mn / 6 + (Cr + Mo + V) / 5 + (Cu + Ni) / 15 - Co / 6 + \alpha \geq 0.70$ (1), $(3C + Mo + 3Co) / (3Mn + Cr) \geq 1.0$ (2).

- (57) 要約 : 高圧 H_2S 環境下においても優れた耐 SSC 性を有する鋼材及び油井用鋼管を提供する。本発明による鋼材は、質量%で、C : 0.15 ~ 0.45%, Si : 0.10 ~ 1.0%, Mn : 0.10 ~ 0.8%, P : 0.050%以下、S : 0.010%以下、Al : 0.01 ~ 0.1%、N : 0.010%以下、Cr : 0.1 ~ 2.5%、Mo : 0.35 ~ 3.0%、Co : 0.05 ~ 2.0%、Ti : 0.003 ~ 0.040%、Nb : 0.003 ~ 0.050%、Cu : 0.01 ~ 0.50%及びNi : 0.01 ~ 0.50%を含有し、下記式を満たす。ミクロ組織の旧オーステナイト粒径は 5 μm 未満であり、ブロック径は 2 μm 未満である。合計で 90 体積%以上の焼戻しマルテンサイト及び焼戻しベイナイトを含有する。 $C + Mn / 6 + (Cr + Mo + V) / 5 + (Cu + Ni) / 15 - Co / 6 + \alpha \geq 0.70$ (1) $(3C + Mo + 3Co) / (3Mn + Cr) \geq 1.0$ (2)

明 細 書

発明の名称：鋼材及び油井用鋼管

技術分野

[0001] 本発明は、鋼材及び油井用鋼管に関し、さらに詳しくは、サワー環境での使用に適した鋼材及び油井用鋼管に関する。

背景技術

[0002] 油井やガス井（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、油井用鋼管の高強度化が要求されている。具体的には、80 ksi級（降伏応力が80～95 ksi、つまり、551～655 MPa）や、95 ksi級（降伏応力が95～110 ksi、つまり、655～758 MPa）の油井用鋼管が広く利用されており、最近ではさらに、110 ksi級（降伏応力が110～125 ksi、つまり、758～862 MPa）、及び125 ksi級（降伏強度が125～140 ksi、すなわち862～965 MPa）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。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）及び耐遅れ破壊性（合わせて耐水素脆化特性ともいう）も要求される。

[0004] 耐水素脆化特性を高めた鋼が、特開昭56-5949号公報（特許文献1）及び特開昭57-35622号公報（特許文献2）に提案されている。これらの文献に開示された鋼は、Coを含有することにより、耐水素脆化特性（耐SSC性、耐遅れ破壊性）を高める。

[0005] 具体的には、特許文献1に開示された高張力鋼は、C:0.05～0.50%、Si:0.10～0.28%、Mn:0.10～2.0%、Co:0.05～1.50%、Al:0.01～0.10%を含み、残部がFe及び不可避的不純物からなる化学組成を有する鋼を焼入れ焼戻ししてなり、60

kg/mm^2 以上の耐力を有する。

- [0006] 特許文献2に開示された高強度油井用鋼は、C : 0. 27~0. 50%、Si : 0. 08~0. 30%、Mn : 0. 90~1. 30%、Cr : 0. 5~0. 9%、Ni : 0. 03%以下、V : 0. 04~0. 11%、Nb : 0. 01~0. 10%、Mo : 0. 60~0. 80%、Al : 0. 1%以下、及びCo : 3%以下を含み、残部がFe及び不可避的不純物からなり、不純物中のP : 0. 005%以下、S : 0. 003%以下の化学組成を有する鋼を880~980°Cで焼入れし、次いで650~700°Cで焼戻してなる。
- [0007] しかしながら、特許文献1及び特許文献2のCo含有鋼において、C含有量が低い場合、強度が不十分である場合がある。したがって、実用の油井用鋼管において、NACE (National Association of Corrosion Engineers) TM0177 Method Aの定荷重試験の標準条件 (1 atmのH₂S環境) に耐久できる耐SSC性を有する125ksi級 (降伏強度が862MPa以上) の油井管の安定した製造は未だ実現されていない。
- [0008] 特開2006-265657号公報 (特許文献3) は、高強度を得るためにC含有量を高めた油井用鋼管を提案する。
- [0009] 特許文献3に開示された油井用鋼管は、質量%で、C : 0. 30~0. 60%、Si : 0. 05~0. 5%、Mn : 0. 05~1. 0%、Al : 0. 005~0. 10%、Cr+Mo : 1. 5~3. 0%、ただし、Moは0. 5%以上、V : 0. 05~0. 3%、残部がFe及び不純物からなり、不純物中のPは0. 025%以下、Sは0. 01%以下、Bは0. 0010%以下、O (酸素) は0. 01%以下を含有する化学組成を有し、ベイナイト単相の金属組織を有する低合金鋼を油冷焼入れ又はオーステンパーを実施後に焼戻しを実施して製造される。特許文献3には、上記製造方法により、高C低合金鋼の焼入れ時に発生しやすい焼割れを抑制でき、優れた耐SSC性を有する油井用鋼又は油井用鋼管が得られる、と記載されている。
- [0010] ところで、従来の鋼材の耐SSC性の評価は、たとえば、NACE TM

0177に規定されるMethod A試験又はMethod B試験等の引張試験又は曲げ試験に基づくものであった。これらの試験は平滑試験片を用いるため、SSCの伝播停止特性については考慮されていない。そのため、これらの試験で耐SSC性が優れていると評価された鋼材であっても、鋼中の潜在き裂が伝播することによりSSCが生じる場合がある。

- [0011] 近年の油井等の深井戸化により、油井管鋼材は従来よりも優れた耐SSC性を要求される。そのため、耐SSC性をさらに向上させるため、SSCの発生を防止するだけでなく、SSCの伝播を抑制するのが好ましい。鋼のSSCの伝播を抑制するためには、鋼の韌性を向上させる必要がある。この観点から、NACE TM0177に規定されるMethod DのDCB (Double Cantilever Beam) 試験が課されるようになった。高腐食環境下で用いられる油井管鋼材には、DCB試験において、高い破壊韌性値（以下、 K_{issc} という）が求められる。
- [0012] しかしながら、特許文献1～特許文献3では、DCB試験における破壊韌性値は検討されていない。

先行技術文献

特許文献

- [0013] 特許文献1：特開昭56-5949号公報
特許文献2：特開昭57-35622号公報
特許文献3：特開2006-265657号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0014] 本発明の目的は、862MPa以上の高強度及び優れた耐SSC性を有する鋼材及び油井用鋼管を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0015] 本発明による鋼材は、質量%で、C:0.15～0.45%、Si:0.10～1.0%、Mn:0.10～0.8%、P:0.050%以下、S:

0.010%以下、Al:0.01~0.1%、N:0.010%以下、Cr:0.1~2.5%、Mo:0.35~3.0%、Co:0.05~2.0%、Ti:0.003~0.040%、Nb:0.003~0.050%、Cu:0.01~0.50%、Ni:0.01~0.50%、V:0~0.5%、B:0~0.003%、W:0~1.0%、Ca:0~0.004%、Mg:0~0.004%、及び、希土類元素:0~0.004%を含有し、残部がFe及び不純物からなり、式(1)及び(2)を満たす化学組成を有する。ミクロ組織の旧オーステナイト粒径は5μm未満である。ミクロ組織のブロック径は2μm未満である。ミクロ組織は合計で90体積%以上の焼戻しマルテンサイト及び焼戻しふェイナイトを含有する。

$$\text{C} + \text{Mn} / 6 + (\text{Cr} + \text{Mo} + \text{V}) / 5 + (\text{Cu} + \text{Ni}) / 15 - \text{Co} / 6 + \alpha \geq 0.70 \quad (1)$$

$$(3\text{C} + \text{Mo} + 3\text{Co}) / (3\text{Mn} + \text{Cr}) \geq 1.0 \quad (2)$$

$$\text{有効B} = \text{B} - 1.1 (\text{N} - \text{Ti} / 3.4) / 1.4 \quad (3)$$

ここで、式(1)の α は、式(3)で定義される有効B(質量%)が0.0003%以上の場合に0.250であり、有効Bが0.0003%未満の場合は0である。式(1)～式(3)中の各元素記号には、対応する元素の含有量(質量%)が代入される。

発明の効果

[0016] 本発明による鋼材及び油井用鋼管は、高強度及び優れた耐SSC性を有する。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、各試験番号の鋼の降伏強度と破壊靱性値K_{ISSC}との関係を示す図である。

[図2A]図2Aは、実施例のDCB試験で用いるDCB試験片の側面図及び断面図である。図2A中の数値は、対応する部位の寸法(単位はmm)を示す。

[図2B]図2Bは、実施例のDCB試験で用いるクサビの斜視図である。図2

B中の数値は、対応する部位の寸法（単位はmm）を示す。

発明を実施するための形態

[0018] 一般的に、鋼の強度が高まれば耐SSC性は低下する。そこで、本発明者は、鋼材及び油井用鋼管において、862 MPa以上の高強度と耐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。

[0019] [Coによる耐SSC性]

(1) Coは耐SSC性を高める。特に、質量%で、C:0.15~0.45%、Si:0.10~1.0%、Mn:0.10~0.8%、P:0.050%以下、S:0.010%以下、Al:0.01~0.1%、N:0.010%以下、Cr:0.1~2.5%、Mo:0.35~3.0%、Co:0.05~2.0%、Ti:0.003~0.040%、Nb:0.03~0.050%、Cu:0.01~0.50%、Ni:0.01~0.50%、V:0~0.5%、B:0~0.003%、W:0~1.0%、Ca:0~0.004%、Mg:0~0.004%、及び、希土類元素:0~0.004%を含有する化学組成を有する鋼材においては、Coを0.05~2.0%含有すれば、優れた耐SSC性が得られる。その理由は定かではないが、次の理由が考えられる。サワー環境下での使用中において、Coは鋼材の表層に濃化する。表層に濃化したCoにより、鋼中への水素の侵入が抑制される。これにより、耐SSC性が高まると考えられる。

[0020] (2) 上述のとおり、Coを特定量含有すれば、表層へのCo濃化に起因して優れた耐SSC性が得られる。しかしながら、Coを含有すれば、耐SSC性が低下する場合があることが分かった。

[0021] Coは、他の合金元素(C、Mn、Cr、V、Cu、Ni等)と異なり、Ms点を高めて、鋼の焼入れ性を低下する。したがって、Co含有量がC、Mn、Cr、V、Cu及びNi含有量と比較して高ければ、焼入れ性が低下する。この場合、Coを含有しない鋼と同様の製造方法を用いれば、ミクロ組織が焼戻しマルテンサイト及び焼戻しへイナイトだけでなく、残留オーステナイトを含有する不均一組織となる。そのため、ミクロ組織に起因して耐

SSC性が低下する。そこで、本発明者らが耐SSC性におけるCoと他の合金元素との関係を検討した結果、次の知見を得た。

[0022] 化学組成がさらに式(1)及び式(2)を満たせば、焼入れ性を維持しつつ、優れた耐SSC性が得られる。

$$\text{C} + \text{Mn} / 6 + (\text{Cr} + \text{Mo} + \text{V}) / 5 + (\text{Cu} + \text{Ni}) / 15 - \text{Co} / 6 + \alpha \geq 0.70 \quad (1)$$

$$(3\text{C} + \text{Mo} + 3\text{Co}) / (3\text{Mn} + \text{Cr}) \geq 1.0 \quad (2)$$

$$\text{有効B} = \text{B} - 1.1 (\text{N} - \text{Ti} / 3.4) / 1.4 \quad (3)$$

ここで、式(1)の α は、式(3)で定義される有効B(質量%)が0.0003%以上の場合は0.250であり、有効Bが0.0003%未満の場合は0である。式(1)～式(3)中の各元素記号には、対応する元素の含有量(質量%)が代入される。

[0023] [式(1)について]

$F_1 = \text{C} + \text{Mn} / 6 + (\text{Cr} + \text{Mo} + \text{V}) / 5 + (\text{Cu} + \text{Ni}) / 15 - \text{Co} / 6 + \alpha$ と定義する。 F_1 は焼入れ性の指標である。C、Mn、Cr、Mo、V、Cu、及び、所定量の有効B(固溶しているB)は、鋼の焼入れ性を高める。一方、上述のとおり、Coは、鋼の焼入れ性を低くする。 F_1 が0.70以上であれば、Coを含有していても、優れた焼入れ性が得られ、ミクロ組織中の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高めることができる。

[0024] ミクロ組織が実質的に焼戻しマルテンサイト及び焼戻しベイナイトからなる場合、優れた耐SSC性が得られる。一方、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と他の相(残留オーステナイト等)からなる不均一な組織である場合、耐SSC性が低下する。 F_1 が式(1)を満たす場合、ミクロ組織中の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合計で90%以上となり、優れた耐SSC性が得られる。

[0025] [式(2)について]

F_1 が式(1)を満たせば、ミクロ組織が実質的に焼戻しマルテンサイト

及び焼戻しベイナイトとなる。しかしながら、合金元素が過剰に含有されれば、鋼材中に水素をトラップする（溜め込む）ため、耐SSC性がかえって低下する。焼入れ性を高める元素のうち、特にMn及びCrは、焼入れ性を高めるものの、耐SSC性を低下しうる。一方、上述のCoとともに、C及びMoは、鋼の耐SSC性を高める元素である。

[0026] $F_2 = (3C + Mo + 3Co) / (3Mn + Cr)$ と定義する。F₂は、耐SSC性の指標である。F₂が1.0以上である場合、つまり、耐SSC性向上元素（C、Mo及びCo）の含有量の、Mn及びCr含有量に対する比が大きい場合、優れた耐SSC性が得られる。

[0027] 本発明者らは、Coを含有させることに加えて、さらに耐SSC性を高める方法について検討した。そこで本発明者らは、金属組織に着目し、旧γ粒径及びブロック径を微細化すれば、境界が増えて、破壊の抵抗が高まるため、耐SSC性が高まると考えた。本発明者らは、旧γ粒径及びブロック径と強度及び耐SSC性との関係について、さらに調査検討を行った。

[0028] [旧γ粒径及びブロック径と強度及び耐SSC性との関係]

表1に示す化学組成を有する鋼に対し、表2に示す条件で圧延及び焼入れ工程を施した。

[0029]

[表1]

化学組成(単位は質量%、残部はFe及び不純物)															
C	Si	Mn	P	S	Al	N	Cr	Mo	Co	Ti	Nb	Cu	Ni	V	Ca
0.27	0.24	0.41	0.007	0.001	0.039	0.0018	0.49	0.69	0.25	0.010	0.017	0.02	0.02	0.100	0.0015

[0030] [表2]

TABLE 2

圧延・ 焼入れ工程 試験条件	熱間圧延条件	焼入れ条件
I	1250°C加熱後に熱間圧延 (70mm→15mm厚) →1000°C仕上げ後、放冷して室温に冷却	通常炉（ガス焚き炉）で0.5°C/sの加熱速度で 加熱 →920°Cで20分均熱後、焼入れ →500~200°Cの間を4°C/sの冷却速度で冷却
II	1250°C加熱後に熱間圧延 (70mm→15mm厚) →1000°C仕上げ後、放冷して室温に冷却	通常炉（ガス焚き炉）で0.5°C/sの加熱速度で 加熱 →920°Cで20分均熱後、一回目焼入れ →再度加熱 →900°Cで20分均熱後、二回目焼入れ →500~200°Cの間を4°C/sの冷却速度で冷却
III	1250°C加熱後に熱間圧延 (70mm→35mm厚) →1000°C仕上げ後、直接水冷 →650°Cに再加熱し、温間圧延 (35mm→15mm 厚) →放冷して室温に冷却	高周波誘導加熱炉で、15°C/sの加熱速度で 900°Cまで加熱 →5秒均熱後、焼入れ →500~200°Cの間を7°C/sの冷却速度で水冷
IV	1250°C加熱後に熱間圧延 (70mm→35mm厚) →1000°C仕上げ後、直接水冷 →650°Cに再加熱し、温間圧延 (35mm→15mm 厚) →放冷して室温に冷却	高周波誘導加熱炉で、15°C/sの加熱速度で 900°Cまで加熱 →5秒均熱後、焼入れ →500~200°Cの間を2°C/sの冷却速度で水冷

[0031] 焼入れ後の段階で、後述する試験方法に基づいて、各鋼に対して、旧オーステナイト粒径（以降、旧 γ 粒径ともいう）を測定した。旧 γ 粒径はそれぞれ、試験条件Iで16 μm 、試験条件IIで9.8 μm 、試験条件IIIで2.6 μm 、及び、試験条件IVで4.1又は4.2 μm であった。各鋼に対して、表3に示す条件で焼戻し工程を施した。焼戻し後の各鋼に対して、後述する試験方法に基づいて、ブロック径を測定した。各鋼から、試験片を作製し、後述する試験方法に基づいて、降伏強度試験及びDCB試験を実施し、各鋼の降伏強度及び破壊靭性値 $K_{I,\text{SSC}}$ を求めた。図1は、各試験番号の鋼の降伏強度と破壊靭性値 $K_{I,\text{SSC}}$ との関係を示す図である。図1中、○、△、◇及び☆は、それぞれ表2の試験条件I、試験条件II、試験条件III及び試験条件IVの結果を示す。

[0032]

[表3]

TABLE 3

試験番号	圧延・焼入れ工程試験条件	旧γ粒径(μm)	焼戻し条件		ブロック径(μm)	YS(MPa)	TS(MPa)	K_{ISSC} (MPa \sqrt{m})
			温度(°C)	均熱時間(分)				
1	I	16	695	60	2.7	847	897	30.5
2	I	16	695	60	2.7	847	897	30.1
3	I	16	695	60	2.7	847	897	30.9
4	I	16	700	60	2.7	833	891	32.0
5	I	16	700	60	2.7	833	891	30.5
6	I	16	700	60	2.7	833	891	31.3
7	I	16	705	60	2.7	809	870	33.0
8	I	16	705	60	2.7	809	870	32.9
9	I	16	705	60	2.7	809	870	33.2
10	II	9.8	695	60	2.4	859	897	30.5
11	II	9.8	695	60	2.4	859	897	31.4
12	II	9.8	695	60	2.4	859	897	30.8
13	II	9.8	700	60	2.4	839	878	32.7
14	II	9.8	700	60	2.4	839	878	31.9
15	II	9.8	700	60	2.4	839	878	32.5
16	II	9.8	705	60	2.4	824	862	34.6
17	II	9.8	705	60	2.4	824	862	33.2
18	II	9.8	705	60	2.4	824	862	33.5
19	III	2.6	690	120	1.4	930	954	35.5
20	III	2.6	690	120	1.4	930	954	35.2
21	III	2.6	690	120	1.4	930	954	36.6
22	III	2.6	700	120	1.4	890	937	37.2
23	III	2.6	700	120	1.4	890	937	36.7
24	III	2.6	700	120	1.4	890	937	37.0
25	IV	4.1	700	60	2.1	900	957	32.1
26	IV	4.2	690	120	2.2	925	980	31.1

[0033] 表3を参照して、試験番号1～試験番号24では、旧γ粒を微細化すれば、焼入れ焼戻し後の組織が微細化する。つまり、ブロックが微細化する。この場合、耐SSC性が高まる。

[0034] 具体的には、焼入れ時に鋼はオーステナイトからマルテンサイト及びベイナイトへ変態する。このとき、オーステナイト粒が微細であれば、そこから変態するマルテンサイトブロック及びベイナイトブロックも微細化する。マルテンサイトブロックとは、マルテンサイトのサブ組織である。ベイナイトブロックとは、ベイナイトのサブ組織である。後述の高分解能結晶方位解析

(F E S E M-E B S P) 法による結晶方位マップにおいて、15°以上の方位差を有するマルテンサイト粒及びベイナイト粒同士の境界をブロック境界と定義する。ブロック境界で囲まれた領域をひとつのブロックと定義する。

[0035] しかしながら、表3の試験番号25及び試験番号26を参照して、旧 γ 粒が微細であっても、耐SSC性が低い場合がある。より具体的には、旧 γ 粒が5 μm 未満と微細であっても、ブロック径が2 μm 以上である場合、耐SSC性が低い。

[0036] 表3及び図1を参照して、ミクロ組織の旧 γ 粒が微細であり、さらにブロック径も微細であれば、鋼の強度が高まっても高い耐SSC性が得られる。具体的には、ミクロ組織の旧 γ 粒の平均結晶粒径が5 μm 未満であり、かつ、ブロックの平均ブロック径が2 μm 未満であれば、鋼の強度と耐SSC性を両立させることができる。

[0037] [C_oとブロック径との関係]

本願発明者らはさらに、上記の表3において、旧 γ 粒が微細であっても、耐SSC性が低い場合がある点について、C_oとブロック径との関係に着目して、検討した。その結果、以下の知見を得た。

[0038] C_oは、ブロック径を粗大化する。そのため、C_oを含有すれば、旧 γ 粒が微細であっても、ブロック径が粗大化する場合がある。この理由は定かではないが、C_oはMs点を高めて焼入れ性を低下するため、ブロック径を粗大化すると考えられる。

[0039] そこで、本発明者らは、上記の化学組成にC_oを特定量含有した場合でも、ブロック径の粗大化を抑制できる方法について、さらに検討した。その結果、次の知見を得た。

[0040] たとえば、焼入れ時の加熱速度を10°C/s以上とすれば、ミクロ組織の旧 γ 粒の平均結晶粒径を5 μm 未満とすることができます。C_oを含有しない場合、ミクロ組織の旧 γ 粒の平均結晶粒径が5 μm 未満であれば、ブロック径も2 μm 未満と微細になる。

- [0041] しかしながら、Coを含有する場合、上記のとおり、Coはブロック径を粗大化する。そのため、ミクロ組織の旧γ粒の平均結晶粒径が5 μm未満であっても、ブロック径が2 μm以上となる場合がある。この場合、耐SSC性が低い。
- [0042] そこで、たとえば、焼入れ工程において、焼入れ時の加熱速度を10°C/s以上とすることに加えて、Ms点までの冷却を急速冷却とする。より具体的には、500～200°Cの冷却速度を5°C/s以上とすれば、焼入れ工程における結晶粒の粗大化を十分に抑制し、ブロック径を2 μm未満とすることができるなどを、本発明者らは見出した。
- [0043] 以上の知見に基づいて完成した本発明による鋼材は、質量%で、C:0.15～0.45%、Si:0.10～1.0%、Mn:0.10～0.8%、P:0.050%以下、S:0.010%以下、Al:0.01～0.1%、N:0.010%以下、Cr:0.1～2.5%、Mo:0.35～3.0%、Co:0.05～2.0%、Ti:0.003～0.040%、Nb:0.003～0.050%、Cu:0.01～0.50%、Ni:0.01～0.50%、V:0～0.5%、B:0～0.003%、W:0～1.0%、Ca:0～0.004%、Mg:0～0.004%、及び、希土類元素:0～0.004%を含有し、残部がFe及び不純物からなり、式(1)及び(2)を満たす化学組成を有する。ミクロ組織の旧オーステナイト粒径は5 μm未満である。ミクロ組織のブロック径は2 μm未満である。ミクロ組織は合計で90体積%以上の焼戻しマルテンサイト及び焼戻しそうなトを含有する。

$$\frac{C + Mn}{6} + \frac{(Cr + Mo + V)}{5} + \frac{(Cu + Ni)}{15} - Co / 6 + \alpha \geq 0.70 \quad (1)$$

$$(3C + Mo + 3Co) / (3Mn + Cr) \geq 1.0 \quad (2)$$

$$\text{有効B} = B - 11(N - Ti / 3.4) / 14 \quad (3)$$

ここで、式(1)のαは、式(3)で定義される有効B(質量%)が0.0003%以上の場合は0.250であり、有効Bが0.0003%未満の

場合は0である。式(1)～式(3)中の各元素記号には、対応する元素の含有量(質量%)が代入される。

- [0044] 上記化学組成は、V:0.015～0.5%を含有してもよい。
- [0045] 上記化学組成は、B:0.0003～0.003%及びW:0.05～1.0%からなる群から選択される1種以上を含有してもよい。
- [0046] 上記化学組成は、Ca:0.0003～0.004%、Mg:0.0003～0.004%及び、希土類元素:0.0003～0.004%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。
- [0047] 本発明による油井用鋼管は、上記化学組成及びミクロ組織を有すれば、肉厚が15mm以上であっても、優れた強度及び耐SSC性を示す。
- [0048] 以下、本発明の鋼材及び油井用鋼管について詳述する。元素に関する「%」は、特に断りがない限り、質量%を意味する。
- [0049] [化学組成]
本発明による鋼材の化学組成は、次の元素を含有する。
 - [0050] C:0.15～0.45%
炭素(C)は、焼入れ性を高め、鋼の強度を高める。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、耐SSC性を高める。Cはさらに、Mo又はVと結合して炭化物を形成し、焼戻し軟化抵抗を高める。炭化物が分散されればさらに、鋼の強度が高まる。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、鋼の韌性が低下し、焼割れが発生しやすくなる。したがって、C含有量は0.15～0.45%である。C含有量の好ましい下限は0.20%であり、さらに好ましくは0.25%である。C含有量の好ましい上限は0.35%であり、さらに好ましくは0.30%である。
- [0051] Si:0.10～1.0%
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、残留オーステナイトが過剰に生成して耐SSC性が低下する。したがって、Si含有量は、0.10～

1. 0%である。好ましいS i含有量の下限は、0. 15%であり、さらに好ましくは0. 20%である。好ましいS i含有量の上限は、0. 85%であり、さらに好ましくは0. 50%である。

[0052] Mn : 0. 10~0. 8%

マンガン (Mn) は、鋼を脱酸する。Mnはさらに、焼入れ性を高め、鋼の強度を高める。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、鋼の耐SSC性が低下する。したがって、Mn含有量は、0. 10~0. 8%である。好ましいMn含有量の下限は、0. 25%であり、さらに好ましくは0. 28%である。好ましいMn含有量の上限は、0. 65%である。

[0053] P : 0. 050%以下

燐 (P) は不純物である。Pは、粒界に偏析して鋼の耐SSC性を低下する。したがって、P含有量は、0. 050%以下である。好ましいP含有量は0. 020%以下である。P含有量はなるべく低い方が好ましい。

[0054] S : 0. 010%以下

硫黄 (S) は不純物である。Sは、粒界に偏析して鋼の耐SSC性を低下する。したがって、S含有量は0. 010%以下である。好ましいS含有量は0. 005%以下であり、さらに好ましくは0. 003%以下である。S含有量はなるべく低い方が好ましい。

[0055] Al : 0. 01~0. 1%

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の耐SSC性が低下する。したがって、Al含有量は0. 01~0. 1%である。Al含有量の好ましい下限は0. 015%であり、さらに好ましくは0. 020%である。Al含有量の好ましい上限は0. 08%であり、さらに好ましくは0. 05%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。

[0056] N : 0. 010%以下

窒素 (N) は不可避に含有される。Nは粗大な窒化物を形成して、鋼の耐SSC性を低下する。したがって、N含有量は、0. 010%以下である。好ましいN含有量は0. 005%以下であり、さらに好ましくは0. 004%以下である。N含有量はなるべく低い方が好ましい。ただし、若干量のTiを含有させて、微細窒化物の析出による結晶粒の微細化を狙う場合は、Nを0. 002%以上含有させることが好ましい。

[0057] Cr : 0. 1~2. 5%

クロム (Cr) は、鋼の焼入れ性を高め、鋼の強度を高める。Cr含有量が低すぎれば、上記効果が得られない。一方、Cr含有量が高すぎれば、鋼の耐SSC性が低下する。したがって、Cr含有量は0. 1~2. 5%である。Cr含有量の好ましい下限は0. 25%であり、さらに好ましくは0. 30%である。Cr含有量の好ましい上限は1. 5%であり、さらに好ましくは1. 3%である。

[0058] Mo : 0. 35~3. 0%

モリブデン (Mo) は、鋼の焼入れ性を高める。Moはさらに、微細な炭化物を生成し、鋼の焼戻し軟化抵抗を高め、高圧H₂S環境における耐SSC性を高める。Mo含有量が低すぎれば、こ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. 35~3. 0%である。Mo含有量の好ましい下限は0. 40%であり、さらに好ましくは0. 50%である。Mo含有量の好ましい上限は2. 0%であり、さらに好ましくは1. 75%である。

[0059] Co : 0. 05~2. 0%

コバルト (Co) は、高H₂S環境において、鋼の耐SSC性を高める。その理由は定かではないが、次の理由が考えられる。Coはサワー環境において、鋼の表面に濃化して、鋼中への水素の侵入を抑制する。これにより、鋼の耐SSC性が高まる。Co含有量が低すぎれば、この効果が得られない。

一方、Co含有量が高すぎれば、鋼の焼入れ性が低下して、鋼の強度が低くなる。Co含有量が高すぎればさらに、ブロック径が粗大化して、耐SSC性が低くなる。したがって、Co含有量は0.05～2.0%である。Co含有量の好ましい下限は0.05%超であり、さらに好ましくは0.10%であり、さらに好ましくは0.25%である。Co含有量の好ましい上限は1.5%であり、さらに好ましくは1.25%である。

[0060] Ti : 0.003～0.040%

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。これにより、鋼の強度が高まる。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の耐SSC性が低下する。したがって、Ti含有量は0.003～0.040%である。Ti含有量の好ましい下限は0.005%である。Ti含有量の好ましい上限は0.020%であり、さらに好ましくは0.015%である。

[0061] Nb : 0.003～0.050%

ニオブ(Nb)は、C及び／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。これらの炭窒化物等は結晶粒を微細化して鋼の強度を高める。Nb含有量が低すぎれば、この効果が得られない。一方、Nb含有量が高すぎれば、粗大な析出物が生成して鋼の耐SSC性が低下する。したがって、Nb含有量は0.003～0.050%である。Nb含有量の好ましい下限は0.007%であり、さらに好ましくは0.010%である。Nb含有量の好ましい上限は0.025%である。

[0062] Cu : 0.01～0.50%

銅(Cu)は、鋼の焼入れ性を高め、鋼の強度を高める。Cu含有量が低すぎれば、これらの効果が得られない。一方、Cu含有量が高すぎれば、水素をトラップするようになり、耐SSC性が低下する。したがって、Cu含有量は0.01～0.50%である。Cu含有量の好ましい下限は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、さらに好ましくは0.25%である。

[0063] Ni : 0.01~0.50%

ニッケル（Ni）は、鋼の焼入れ性を高め、鋼の強度を高める。Ni含有量が低すぎれば、これらの効果が得られない。一方、Ni含有量が高すぎれば、局部的な腐食を促進させ、耐SSC性が低下する。したがって、Ni含有量は0.01~0.50%である。Ni含有量の好ましい下限は0.02%であり、さらに好ましくは0.05%である。Ni含有量の好ましい上限は0.45%であり、さらに好ましくは0.25%である。

[0064] 本発明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、本発明の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。

[0065] [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を含有してもよい。

[0066] V : 0~0.5%

バナジウム（V）は任意元素であり、含有されなくてもよい。含有される場合、Vは炭窒化物等を形成し、結晶粒を微細化して鋼の強度を高める。しかしながら、V含有量が高すぎれば、鋼の韌性が低下する。したがって、V含有量は0~0.5%である。V含有量の好ましい下限は0.015%であり、さらに好ましくは0.030%である。V含有量の好ましい上限は0.30%であり、さらに好ましくは0.20%である。

[0067] 上述の鋼材の化学組成はさらに、Feの一部に代えて、B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。

[0068] B : 0~0.003%

ボロン（B）は任意元素であり、含有されなくてもよい。含有される場合、Bは鋼に固溶して鋼の焼入れ性を高め、強度を高める。しかしながら、B含有量が高すぎれば、粗大な窒化物が生成して鋼の耐SSC性が低下する。

したがって、B含有量は0～0.003%である。B含有量の好ましい下限は0.0003%であり、さらに好ましくは0.0007%である。B含有量の好ましい上限は0.0015%であり、さらに好ましくは0.0012%である。

[0069] W : 0～1.0%

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。含有される場合、Wは鋼に固溶して鋼の焼入れ性を高め、強度を高める。しかしながら、W含有量が高すぎれば、粗大な炭化物が生成して鋼の耐SSC性が低下する。したがって、W含有量は0～1.0%である。W含有量の好ましい下限は0.05%であり、さらに好ましくは0.10%である。W含有量の好ましい上限は0.75%であり、さらに好ましくは0.5%である。

[0070] 上述の鋼材の化学組成はさらに、Feの一部に代えて、Ca、Mg、及び希土類元素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、硫化物の形状を改善して鋼の耐SSC性を高める。

[0071] Ca : 0～0.004%

カルシウム(Ca)は任意元素であり、含有されなくてもよい。含有される場合、Caは、鋼中のSと結合する。これにより、鋼中のSを硫化物として無害化し、鋼の耐SSC性を高める。しかしながら、Ca含有量が高すぎれば、鋼中の酸化物が粗大化して、鋼の耐SSC性が低下する。したがって、Ca含有量は0～0.004%である。Ca含有量の好ましい下限は0.0003%であり、さらに好ましくは0.0006%である。Ca含有量の好ましい上限は0.0025%であり、さらに好ましくは0.0020%である。

[0072] Mg : 0～0.004%

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。含有される場合、Mgは、鋼中のSを硫化物として無害化し、鋼の耐SSC性を高める。しかしながら、Mg含有量が高すぎれば、鋼中の酸化物が粗大化して

鋼の耐SSC性が低下する。したがって、Mg含有量は0～0.004%である。Mg含有量の好ましい下限は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0.0025%であり、さらに好ましくは0.0020%である。

[0073] 希土類元素：0～0.004%

希土類元素（REM）は任意元素であり、含有されなくてもよい。含有される場合、REMは、鋼中の硫化物を微細化して鋼の耐SSC性を高める。REMはさらに、鋼中の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の耐SSC性の低下が抑制される。しかしながら、REM含有量が高すぎれば、酸化物が粗大化して鋼の耐SSC性が低下する。したがって、REM含有量は0～0.004%である。REM含有量の好ましい下限は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。REM含有量の好ましい上限は0.0025%であり、さらに好ましくは0.0020%である。

[0074] 本明細書におけるREMとは、原子番号39番のイットリウム(Y)、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)及び、アクチノイドである原子番号89番のアクチニウム(Act)～103番のローレンシウム(Lr)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。

[0075] [式(1)及び式(2)について]

上記化学組成はさらに、式(1)及び式(2)を満たす。

$$C + Mn / 6 + (Cr + Mo + V) / 5 + (Cu + Ni) / 15 - Co / 6 + \alpha \geq 0.70 \quad (1)$$

$$(3C + Mo + 3Co) / (3Mn + Cr) \geq 1.0 \quad (2)$$

$$\text{有効B} = B - 11(N - Ti / 3.4) / 14 \quad (3)$$

ここで、式（1）の α は、式（3）で定義される有効B（質量%）が0.0003%以上の場合0.250であり、有効Bが0.0003%未満の場合は0である。式（1）～式（3）中の各元素記号には、対応する元素の含有量（質量%）が代入される。

[0076] [式（1）について]

$F_1 = C + Mn / 6 + (Cr + Mo + V) / 5 + (Cu + Ni) / 15 - Co / 6 + \alpha$ と定義する。 F_1 は焼入れ性の指標である。 F_1 が0.70以上であれば、Coを含有していても、優れた焼入れ性が得られ、ミクロ組織中の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合計で90%以上となる。その結果、優れた耐SSC性が得られる。 F_1 の好ましい下限は0.75であり、さらに好ましくは0.85であり、さらに好ましくは1.0である。 F_1 の好ましい上限は1.5である。

[0077] F_1 中の α は、式（3）で定義される有効B量（固溶B量）で決まる。具体的には、式（3）で定義される有効Bが0.0003%以上の場合0.250、有効Bが0.0003%未満の場合は0である。式（3）の有効B値がB含有量を超える場合は、有効B=B含有量とする。

[0078] [式（2）について]

$F_2 = (3C + Mo + 3Co) / (3Mn + Cr)$ と定義する。 F_2 は、耐SSC性の指標である。 F_2 が1.0以上である場合、耐SSC性向上元素（C、Mo及びCo）の含有量の、Mn及びCr含有量（焼入れ性に寄与するものの、過剰な含有が耐SSC性を低下し得る元素）に対する比が大きくなる。その結果、高圧H₂S環境での優れた耐SSC性が得られる。 F_2 の好ましい上限は3.0である。

[0079] [ミクロ組織]

[旧 γ 粒径及びブロック径]

本発明の鋼材のミクロ組織の旧 γ 粒径は5μm未満である。さらに、ミクロ組織のブロック径は2μm未満である。その結果、降伏強度が862MPa以上の高強度と耐SSC性とを両立させることができる。

- [0080] マルテンサイトのサブ組織で、ほぼ同一方位のラス集団は、マルテンサイトブロックと呼ばれている。ベイナイトのサブ組織で、ほぼ同一方位のベイナイトラス集団は、ベイナイトブロックと呼ばれている。本実施形態において、マルテンサイトブロック及びベイナイトブロックを合わせて、ブロックという。本実施形態において、後述の高分解能結晶方位解析（F E S E M – E B S P）法による結晶方位マップにおいて、 15° 以上の方位差を有するマルテンサイト粒及びベイナイト粒同士の境界をブロック境界と定義する。ブロック境界で囲まれた領域をひとつのブロックと定義する。
- [0081] ブロックを微細化すれば、マルテンサイト及びベイナイトの硬度を高めることができる。マルテンサイト及びベイナイトの硬度を高めれば、マルテンサイト及びベイナイトの強度を高めることができる。ブロックを微細化すればさらに、耐S S C性を高めることができる。その結果、降伏強度が862 MPa以上の高強度と耐S S C性とを両立させることができる。ブロック径の好ましい下限は0.2 μmである。
- [0082] ブロックを微細化するには、まず旧γ粒を微細化する。そこで、たとえば、焼入れ時の加熱速度を $10^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上とする。しかしながら、本実施形態のようにCoを含有する場合、CoはMs点を高める。そのため、Coを含有すれば、旧γ粒が微細であっても、ブロック径が粗大化する場合がある。
- [0083] この理由は定かではないが、CoはMs点を高めて焼入れ性を低下するため、ブロック径を粗大化すると考えられる。
- [0084] そこで、本実施形態においてさらに、焼入れ工程において、500~2000°Cの冷却速度を $5^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上とする。この場合、焼入れ時における結晶粒の粗大化を十分に抑制し、ブロック径を $2\ \mu\text{m}$ 未満とすることができます。
- [0085] [旧γ粒径の測定方法]
- 旧γ粒径は、次の方法で求められる。焼入れままの鋼材から試験片を採取する。钢管の場合、横断面は軸に対して垂直な面とし、肉厚中央部から試験片を採取する。試験片を鏡面研磨した後、ピクリン酸飽和水溶液を用いて旧γ粒界を現出させる。試験片において、任意の10視野で旧γ粒径（旧γ粒

の平均結晶粒径) を測定する。測定は、1000倍の光学顕微鏡により観察し、JIS G0551(2005)に示される切断法により行う。各視野における旧 γ 粒度番号を算出する。算出した10個の旧 γ 粒度番号の平均(平均旧 γ 粒度番号)を求める。平均旧 γ 粒度番号に基づいて各結晶粒の平均面積を算出する。平均面積から円相当径を算出し、得られた円相当径を旧 γ 粒径とする。

[0086] [ブロック径の測定方法]

本実施形態において、ブロック径(μm)は、マルテンサイトブロック及びベイナイトブロックの区別なく、FESEM-EBS法により得られる結晶方位マップから求める。具体的には、 $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ の視野を $0.1\mu\text{m}$ ピッチでEBS測定を行う。EBS測定により採取した菊池線パターンから、 αFe の方位を同定する。 αFe の方位から結晶方位図を求める。結晶方位図から、隣接する結晶との方位差が 15° 以上で囲まれる領域を識別し、結晶方位マップを得る。 15° 以上の方位差で囲まれた領域をブロックのひとつの粒と定義する。それぞれのブロックの面積から円相当径を求める。視野内の円相当径の平均値を算出して、それをブロック径とする。

[0087] [焼戻しマルテンサイト及び焼戻しへイナイト]

本発明の鋼材はC○を含有する。C○はMs点を高める。したがって、本発明の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へイナイトからなる。より具体的には、ミクロ組織は合計で90体積%以上の焼戻しマルテンサイト及び焼戻しへイナイトからなる。ミクロ組織の残部はたとえば、残留オーステナイト等である。ミクロ組織が合計で90体積%以上の焼戻しマルテンサイト及び焼戻しへイナイトを含有すれば、耐SSC性が高まる。好ましくは、ミクロ組織は焼戻しマルテンサイト単相からなる。好ましくは、焼戻しへイナイトの含有量は、2~10体積%である。

[0088] ミクロ組織中における焼戻しマルテンサイト及び焼戻しへイナイトの体積率は、焼入れ及び焼戻し後の鋼材における、ロックウェル硬さ(HRC)の最大値と最小値との差と相関する。

[0089] 焼入れ及び焼戻し後のロックウェル硬さの最大値をHRC_{max}と定義する。焼入れ及び焼戻し後のロックウェル硬さの最小値をHRC_{min}と定義する。HRC_{max}とHRC_{min}との差をΔHRCと定義する。

$$\Delta HRC = HRC_{max} - HRC_{min}$$

ΔHRCが2.0未満であれば、鋼材のミクロ組織中の焼戻しマルテンサイト及び焼戻しへイナイトの体積率が合計で90%以上であるとみなす。

[0090] たとえば、鋼材表面におけるロックウェル硬さはHRC_{max}となり、鋼材の厚さ中央部（以下、鋼材中央部という）におけるロックウェル硬さはHRC_{min}となる。この理由は次のとおりである。焼入れ冷却時の冷却速度は、鋼材表面では速く、鋼材中央部では遅くなる。したがって、焼入れままの鋼材において、鋼材表面と鋼材中央部とで、マルテンサイト及びベイナイトの体積率の差が大きくなる場合がある。ミクロ組織中におけるマルテンサイト及びベイナイトの体積率は、ロックウェル硬さと相関するため、この場合、鋼材表面と鋼材中央部とで、焼入れままのロックウェル硬さの差が大きくなる。鋼材に対して焼戻し処理を実施すると、鋼材表面及び鋼材中央部の両方において硬さが低下し、鋼材表面と鋼材中央部とのロックウェル硬さの差も小さくなるものの、鋼材表面と鋼材中央部とのロックウェル硬さの差は残存する。したがって、鋼材表面におけるロックウェル硬さはHRC_{max}となり、鋼材中央部におけるロックウェル硬さはHRC_{min}となる。ΔHRCが2.0以上であれば、鋼材中央部の硬さが低すぎる。ΔHRCが2.0未満であれば、鋼材中央部においても十分な硬さが得られており、この場合、鋼材中央部における焼戻しマルテンサイト及び焼戻しへイナイトの体積率が合計で90%以上であるとみなす。

[0091] ΔHRCは次の方法で測定される。焼入れ及び焼戻し処理後の鋼材の表面（鋼管の場合は外面）から2.0mm深さ位置、鋼材の裏面（鋼管の場合は内面）から2.0mm深さ位置、及び、鋼材の厚さ方向中央位置の各々において、任意の3箇所でJIS Z 2245(2011)に準拠したロックウェル硬さ試験（Cスケール）を実施し、ロックウェル硬さ（HRC）を求め

る。得られた硬さの最大値を H R C_{m a x}、最小値を H R C_{m i n}とし、△ H R C が 2.0 未満であれば、焼戻しマルテンサイト及び焼戻しへイナイトの体積率が合計で 90% 以上であると判断する。△ H R C が 2.0 以上であれば、H R C_{m i n} の位置で焼戻しマルテンサイト及び焼戻しへイナイトの体積率が合計で 90% 未満であると判断する。

[0092] [鋼材の形状]

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。鋼材が油井用鋼管の場合、好ましい肉厚は 9 ~ 60 mm である。本発明は特に、厚肉の油井用鋼管としての使用に適する。より具体的には、本発明による鋼材が 15 mm 以上、さらに、20 mm 以上の厚肉の油井用鋼管であっても、高い強度及び優れた耐 S S C 性を示す。

[0093] [鋼材の強度]

本実施形態の鋼材の降伏強度は 862 MPa 以上である。本明細書でいう降伏強度は、下降伏点 (MPa) を意味する。要するに、本実施形態の鋼材の降伏強度は 125 ksi 級である。本実施形態の鋼材は、このような高強度であっても、上述の化学組成及びミクロ組織とすることで優れた耐 S S C 性を有する。

[0094] [製造方法]

上述の鋼材の製造方法の一例として、油井用鋼管の製造方法を説明する。油井用鋼管の製造方法は、素材を準備する工程（準備工程）と、素材を熱間加工して素管を製造する工程（熱間加工工程）と、素管に対して焼入れ及び焼戻しを実施して、油井用鋼管とする工程（焼入れ工程及び焼戻し工程）とを備える。以下、各工程について詳述する。

[0095] [準備工程]

上述の化学組成を有し、式 (1) 及び式 (2) を満たす溶鋼を製造する。溶鋼を用いて素材を製造する。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）を製造する。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。

[0096] [熱間加工工程]

準備された素材を熱間加工して素管を製造する。始めに、ビレットを加熱炉で加熱する。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。たとえば、熱間加工としてマンネスマン法を実施し、素管を製造する。この場合、穿孔機により丸ビレットを穿孔圧延する。穿孔圧延された丸ビレットをさらに、マンドレルミル、レデューサ、サイジングミル等により熱間圧延して素管にする。

[0097] 他の熱間加工方法により、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油井用鋼管である場合、鍛造により素管を製造してもよい。以上の工程により肉厚が9～60mmの素管が製造される。

[0098] 熱間加工により製造された素管は空冷されてもよい（As-Rollled）。熱間加工により製造された鋼管はまた、常温まで冷却せずに、熱間製管後に直接焼入れを実施したり、熱間製管後に補熱（再加熱）した後、焼入れを実施してもよい。ただし、直接焼入れ、又は、補熱後に焼入れを実施する場合、焼割れの抑制を目的として、焼入れ途中に冷却を停止したり、緩冷却を実施したりする方が好ましい。

[0099] 热間製管後に直接焼入れ、又は熱間製管後に補熱した後焼入れを実施した場合、残留応力を除去することを目的として、焼入れ後であって次工程の熱処理前に、応力除去焼鈍し処理（SR処理）を実施することが好ましい。以下、焼入れ工程について詳述する。

[0100] [焼入れ工程]

熱間加工後の素管に対して、焼入れを実施する。焼入れ条件により、旧γ粒径を5μm未満、かつブロック径を2μm未満に調整する。焼入れはたとえば、高周波誘導加熱炉により行う。高周波誘導加熱炉にて行う場合、到達温度までの加熱速度及び到達温度を制御する。好ましい加熱開始温度は室温

である。この場合、さらに細粒化されやすい。好ましい加熱速度は $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上であり、好ましい到達温度は $850\sim920^{\circ}\text{C}$ である。到達温度が 1000°C 以下であれば、旧 γ 粒径の粗大化を抑制できる。到達温度では、好ましくは $5\sim180$ 秒保持する。保持時間が 180 秒以下であれば、旧 γ 粒径の粗大化を抑制できる。その他の条件を満たし、かつ、加熱速度が $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上であれば、旧 γ 粒径を $5\mu\text{m}$ 未満とすることができます。

- [0101] 好ましくは、肉厚方向の位置のうち、最も冷却速度が小さくなる位置での温度が A_{r_3} 点以下になる前に、 $5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上の冷却速度での強制冷却を開始する。この場合、降伏強度をさらに高めやすい。
- [0102] 好ましくは、 $500\sim200^{\circ}\text{C}$ の冷却速度を、 $5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上とする。これにより、ブロック径を $2\mu\text{m}$ 未満とすることができます。 Co を含有する場合、上記の焼入れ時の加熱速度が $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上であれば、旧 γ 粒径を $5\mu\text{m}$ 未満に調整できるが、 $500\sim200^{\circ}\text{C}$ の冷却速度が $5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 未満の場合、ブロック径が $2\mu\text{m}$ 以上となる。 $500\sim200^{\circ}\text{C}$ の冷却速度のさらに好ましい下限は、 $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$ である。
- [0103] $500\sim200^{\circ}\text{C}$ の冷却速度はたとえば、スプレー冷却において、スプレー水の水量密度を $0.15\text{m}^3/\text{min}\cdot\text{m}^2$ 以上とすることにより、 $5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上とできる。
- [0104] 焼入れ処理を複数回実施してもよい。複数回の焼入れ処理を実施する場合、好ましくは、焼入れ処理後、次段の焼入れ処理を実施する前に、焼入れ処理により生じた残留応力を除去することを目的として、SR処理を実施するのが好ましい。SR処理により焼入れ後の置き割れの発生を防止することができる。SR処理を実施する場合、好ましい処理温度は 600°C 以下である。この場合、オーステナイトの粗大化を抑制できる。
- [0105] 複数回の焼入れ処理を実施する場合、最後の焼入れ時のみ、 $500\sim200^{\circ}\text{C}$ の冷却速度を、 $5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上とすればよい。これにより、ブロック径を $2\mu\text{m}$ 未満とすることができます。
- [0106] 焼入れは、ガス焚き炉により行ってもよい。ガス焚き炉により焼入れを行

う場合、好ましい加熱速度は $1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上であり、好ましい到達温度は $850^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ である。到達温度では、好ましくは 10 分以上保持する。ガス焚き炉により焼入れを行う場合、旧 γ 粒径を $5 \mu\text{m}$ 未満とするために、焼入れ処理を複数回実施する必要がある。この場合も、最後の焼入れ時のみ、 $500 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の冷却速度を、 $5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上とすればよい。これにより、ブロック径を $2 \mu\text{m}$ 未満とすることができます。

[0107] [焼戻し工程]

上述の焼入れ処理を実施した後、焼戻し処理を実施する。焼戻し処理により、鋼材の降伏強度を $862 \sim 965 \text{ MPa}$ に調整する。焼戻し温度の好ましい下限は 650°C である。焼戻し温度の好ましい上限は 730°C である。焼戻し温度での好ましい保持時間は、 $5 \sim 180$ 分である。

[0108] 上述の製造方法では、一例として鋼管の製造方法を説明した。しかしながら、本発明の鋼材は、鋼板や他の形状であっても、鋼板の製造方法も同様に、準備工程、熱間加工工程、焼入れ工程及び焼戻し工程を備える。

実施例

[0109] 表 4 及び表 5 に示す化学組成を有する、 180 kg の溶鋼を製造した。

[0110]

[表4]

TABLE 4

鋼 種	化學組成(単位は質量%、残部はFe及び不純物)													
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Cr	Mo	Co	Ti	Nb	Cu	Ni
A	0.26	0.25	0.44	0.020	0.003	0.030	0.0040	1.25	0.95	0.40	0.013	0.016	0.01	0.02
B	0.31	0.31	0.55	0.009	0.002	0.033	0.0035	0.70	0.95	0.25	0.014	0.011	0.03	0.02
C	0.27	0.30	0.75	0.006	0.001	0.035	0.0032	1.45	0.95	1.10	0.014	0.011	0.02	0.01
D	0.27	0.30	0.37	0.008	0.001	0.035	0.0032	1.00	0.75	0.35	0.014	0.011	0.02	0.01
E	0.27	0.28	0.43	0.006	0.001	0.035	0.0032	0.80	0.71	0.25	0.008	0.020	0.02	0.03
F	0.27	0.30	0.36	0.005	0.001	0.035	0.0032	1.00	0.75	0.35	0.014	0.025	0.02	0.01
G	0.23	0.31	0.65	0.006	0.001	0.035	0.0032	0.63	0.87	0.35	0.014	0.022	0.35	0.45
H	0.35	0.31	0.32	0.006	0.001	0.035	0.0032	0.63	1.23	0.65	0.014	0.025	0.02	0.05
I	0.35	0.30	0.33	0.010	0.001	0.035	0.0032	0.63	0.90	0.05	0.010	0.025	0.03	0.02
J	0.35	0.30	0.33	0.010	0.001	0.035	0.0032	0.63	0.95	0.15	0.010	0.042	0.02	0.01
K	0.27	0.28	0.29	0.013	0.001	0.035	0.0032	0.95	1.33	0.35	0.010	0.023	0.03	0.05
L	0.26	0.25	0.44	0.020	0.003	0.030	0.0040	1.05	0.85	—	0.013	0.023	0.02	0.01
M	0.25	0.27	0.44	0.020	0.003	0.030	0.0030	0.95	1.50	0.03	0.009	0.023	0.02	0.01
N	0.26	0.31	0.45	0.020	0.003	0.030	0.0030	0.25	0.50	1.30	0.011	0.025	0.02	0.01
O	0.25	0.33	0.85	0.020	0.002	0.030	0.0030	1.15	0.55	0.25	0.009	0.023	0.02	0.02
P	0.14	0.32	0.44	0.007	0.001	0.030	0.0040	1.25	0.85	0.45	0.013	0.023	0.02	0.06
Q	0.27	0.34	0.45	0.009	0.001	0.033	0.0035	0.67	0.75	0.35	0.050	0.035	0.02	0.03
R	0.28	0.34	0.45	0.009	0.001	0.033	0.0035	1.00	0.68	0.25	0.012	0.002	0.02	0.03
S	0.27	0.34	0.45	0.011	0.001	0.032	0.0035	1.00	0.53	0.21	0.012	0.030	0.03	0.03

[0111]

[表5]

TABLE 5

鋼	化学組成(単位は質量%、残部はFe及び不純物)						有効B	F1	F2
	V	B	W	Ca	Mg	REM			
A	—	—	—	—	—	—	0.0000	0.71	1.14
B	0.070	—	—	—	—	—	0.0000	0.71	1.12
C	0.050	—	—	—	—	—	0.0000	0.70	1.37
D	0.050	0.0008	—	—	—	—	0.0015	0.89	1.24
E	0.110	0.0012	—	0.0015	—	—	0.0005	0.88	1.09
F	0.050	0.0010	—	0.0012	0.0010	—	0.0017	0.88	1.25
G	0.090	0.0013	—	0.0010	—	—	0.0020	0.90	1.01
H	0.090	0.0007	—	0.0010	—	—	0.0014	0.94	2.66
I	0.090	0.0012	0.25	—	—	—	0.0010	0.97	1.30
J	0.040	—	0.33	0.0013	—	—	0.0000	0.71	1.51
K	0.090	0.0012	—	—	—	0.0020	0.0010	0.99	1.75
L	0.050	—	—	—	—	—	0.0000	0.73	0.69
M	0.080	0.0012	—	—	—	—	0.0009	1.08	1.03
N	0.090	—	—	—	—	—	0.0000	0.29	3.24
O	0.080	—	—	—	—	—	0.0000	0.71	0.55
P	0.050	0.0013	—	—	—	—	0.0012	0.82	1.02
Q	0.090	0.0013	—	0.0015	—	—	0.0101	0.84	1.29
R	0.090	0.0013	—	0.0015	—	—	0.0013	0.92	0.97
S	0.090	0.0013	—	—	—	—	0.0013	0.89	0.84

[0112] 上記溶鋼を用いてインゴットを製造した。表6を参照して、試験番号1～試験番号20及び試験番号26～試験番号28では、インゴットを熱間圧延して、板厚15mmの鋼板を製造した。なお、試験番号20の焼入れ条件は、3回とも同じであった。

[0113]

[表6]

TABLE 6

試験番号	鋼	熱間圧延仕上げ温度(°C)	焼き入れ加熱手段	焼入れ加熱速度(°C/s)	焼入れ温度(°C)	500～200°Cの冷却速度(°C/s)	旧γ粒径(μm)	焼戻し温度(°C)	ブロック径(μm)
1	A	1000	誘導加熱	10	880	7	3.6	695	1.7
2	B	950	誘導加熱	15	890	8	3.3	700	1.5
3	C	950	誘導加熱	50	910	10	3.4	710	1.5
4	D	900	誘導加熱	50	900	10	3.4	710	1.3
5	E	900	誘導加熱	15	900	10	3.5	715	1.6
6	F	1000	誘導加熱	15	900	10	4.1	710	1.8
7	G	880	誘導加熱	50	900	10	3.3	700	1.6
8	H	880	誘導加熱	50	900	10	3.1	700	1.5
9	I	900	誘導加熱	50	900	10	3.5	700	1.8
10	J	900	誘導加熱	50	900	10	3.1	700	1.2
11	K	1000	誘導加熱	15	900	10	4.2	700	1.8
12	L	900	誘導加熱	50	900	10	3.6	700	1.7
13	M	900	誘導加熱	50	900	10	3.8	700	1.8
14	N	900	誘導加熱	50	900	10	3.6	680	1.6
15	O	900	誘導加熱	50	900	10	3.6	680	1.6
16	P	900	誘導加熱	50	900	10	4.2	660	1.8
17	Q	880	誘導加熱	50	900	10	3.3	700	1.6
18	R	880	誘導加熱	50	900	10	7.3	700	3.8
19	A	900	ガス焚き炉 1回焼入れ	1	880	10	10.0	700	4.2
20	A	900	ガス焚き炉 3回焼入れ	1	880	10	4.7	700	1.9
21	B	650	誘導加熱	50	900	10	2.6	700	0.9
22	C	700	誘導加熱	50	900	10	2.3	700	0.8
23	D	600	誘導加熱	50	900	10	2.4	700	0.8
24	E	600	誘導加熱	50	900	10	2.4	700	0.8
25	F	600	誘導加熱	50	900	10	2.5	700	0.8
26	S	600	誘導加熱	50	900	10	2.6	700	1.2
27	A	650	誘導加熱	10	900	2	4.1	700	2.2
28	L	650	誘導加熱	10	900	2	4.2	700	1.6

[0114] 热間圧延後の各鋼の鋼板を放冷して鋼板温度を常温とした。各鋼板に対して、表6に示す焼入れ条件で再加熱した後、500～200°Cを表6に示す冷却速度で焼入れした。

[0115] なお、高周波誘導加熱炉にて焼入れ加熱を行った場合、到達温度での保持時間は5秒であった。ガス焚き炉での雰囲気加熱にて焼入れ加熱を行った場合、到達温度での保持時間は10分であった。

[0116] 焼入れ後、各鋼板に対して、表6に示す焼戻し温度で焼戻し処理を実施した。API規格の125ksi級となるように、焼戻し温度を調整した。いずれの鋼板においても、焼戻し温度での保持時間を60分とした。以上の製造工程により、各鋼板を製造した。

[0117] 試験番号21～試験番号25では、2回焼入れ焼戻しを行った。具体的には、インゴットを1000°C仕上げで35mm厚まで圧延後、水冷して1回目の焼入れを行い、次工程の熱間圧延仕上げ温度（表6に記載）と同じ温度で焼戻しを実施した。さらに表6に記載の熱間圧延仕上げ温度で熱間圧延を実施し、板厚15mmの鋼板を製造した。これにより、組織を微細化させた。その後の工程、つまり2回目の焼入れ工程以降は、試験番号1～試験番号20及び試験番号26～試験番号28と同じであった。

[0118] [評価試験]

[旧γ粒径測定試験]

最終焼入れままの板材の肉厚中央部から試験片を採取し、上述の方法で旧γ粒の平均粒径を測定した。

[0119] [降伏強度(YS)及び引張強度(TS)試験]

上記の焼入れ及び焼戻し処理後の各鋼板の板厚中央から、直径6.35mm、平行部長さ35mmの丸棒引張試験片を作製した。引張試験片の軸方向は、鋼板の圧延方向と平行であった。各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、各位置における降伏強度(YS)(MPa)及び引張強度(TS)を得た。なお、本実施例では、引張試験により得られた下降伏点を、各試験番号の降伏強度(YS)と定義した。

[0120] [ミクロ組織判定試験]

上記の最終の焼入れ及び焼戻し処理後の各鋼板に対して、JIS Z2245(2011)に準拠したロックウェル硬さ(HRC)試験を実施した。具体的には、鋼板の表面から2.0mm深さ位置、鋼板の裏面から2.0mm深さ位置、及び、鋼板の厚さ方向中央位置の各々において、任意の3箇所のロックウェル硬さ(HRC)を求めた。9点のロックウェル硬さの最大値

と最小値の差 ΔHRC は、試験番号14を除き、すべて2.0未満であった。したがい、本実施形態のミクロ組織において、HRC_{min}の位置でも焼戻しマルテンサイト及び焼戻しへイナイトの体積率が合計で90%以上であるとみなした。

[0121] [ブロック径測定試験]

上記の焼入れ及び焼戻し処理後の各鋼板の板厚中央部から試験片を採取し、上述の方法でブロックの平均ブロック径を測定した。

[0122] [DCB試験]

各鋼板を用いて、NACE TM0177-96 Method Dに準拠したDCB試験を実施し、耐SSC性を評価した。具体的には、各鋼板の厚さ中央部から、図2Aに示すDCB試験片を3本ずつ採取した。DCB試験片の長手方向が圧延方向と平行となるよう採取した。鋼板からさらに、図2Bに示すクサビを作製した。クサビの厚さtは2.92mmであった。

[0123] DCB試験片のアームの間にクサビを打ち込んだ。その後、クサビが打ち込まれたDCB試験片をオートクレーブ中に封入した。脱気した5%食塩水、酢酸、及び酢酸Naを混合させてpH3.5に調整された溶液を、オートクレーブ中に気体部分が残るようにオートクレーブ中に注入した。その後、オートクレーブ内に10atmの硫化水素ガスを加圧封入して液相を攪拌し、この高圧硫化水素ガスを溶液に飽和させた。

[0124] 以上の工程を経たオートクレーブを封じた後、溶液を攪拌させながら、25°Cで336時間保持した。その後、オートクレーブを減圧して、DCB試験片を取り出した。

[0125] 取出した各DCB試験片のアーム先端に形成された孔にピンを差し込んで引張試験機で切欠部を開口し、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、浸漬中の割れ進展長さ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した。得られたクサビ解放応力Pと、割れ進展長さaとに基づいて、式(4)を用いて破壊靭性値K_{ISSC}(MPa \sqrt{m})を求めた。

[0126] [数1]

FORMULA1

$$K_{Issc} = \frac{Pa \left(2\sqrt{3} + 2.38 \frac{h}{a} \right) \left(\frac{B}{B_n} \right)^{1/\sqrt{3}}}{Bh^{3/2}} \quad (4)$$

[0127] 式（4）中の h は D C B 試験片の各アームの高さ（mm）であり、 B は D C B 試験片の厚さ（mm）であり、 B_n は D C B 試験片のウェブ厚さ（mm）である。これらは、 N A C E T M O 1 7 7 - 9 6 Method D に規定されている。

[0128] 各試験番号で 3 つの D C B 試験片の破壊靱性値 K_{Issc} ($M P a \sqrt{m}$) を求めた。各鋼板において、 3 つの D C B 試験片の破壊靱性値の平均を、 その鋼板の破壊靱性値 K_{Issc} ($M P a \sqrt{m}$) と定義した。得られた破壊靱性値 K_{Issc} を表 7 に示す。上記定義された破壊靱性値 K_{Issc} 値が $35 M P a \sqrt{m}$ 以上である場合、 耐 S S C 性が良好であると判断した。なお、 試験槽に浸漬前にクサビを打ち込んだ際のアームの間隔が、 K_{Issc} 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、 A P I 規格の範囲内であることも確認した。

[0129]

[表7]

TABLE 7

試験番号	鋼	YS (MPa)	TS (MPa)	K _{ISSC} (MPa \sqrt{m})			
				1	2	3	平均値
1	A	910	958	35.0	35.5	36.0	35.5
2	B	922	971	36.6	36.8	36.0	36.5
3	C	920	948	38.0	36.5	37.3	37.3
4	D	918	946	38.0	38.0	38.0	38.0
5	E	908	936	38.7	38.5	38.8	38.7
6	F	905	953	36.5	36.0	36.7	36.4
7	G	910	944	35.7	36.1	35.5	35.8
8	H	912	960	37.7	38.7	38.7	38.4
9	I	905	933	36.7	36.5	36.0	36.4
10	J	925	944	37.5	37.0	37.5	37.3
11	K	910	958	35.6	36.5	36.0	36.0
12	L	920	968	33.5	33.0	32.5	33.0
13	M	911	959	28.5	27.8	28.8	28.4
14	N	923	1026	27.3	28.6	27.3	27.7
15	O	908	956	29.5	30.5	29.5	29.8
16	P	915	945	27.5	27.0	26.5	27.0
17	Q	910	937	27.5	35.6	36.1	33.1
18	R	922	990	24.7	25.6	24.3	24.9
19	A	910	989	25.4	25.6	26.5	25.8
20	A	905	943	35.5	35.0	36.5	35.7
21	B	935	955	37.7	37.2	36.7	37.2
22	C	940	960	37.3	36.5	37.2	37.0
23	D	945	966	37.8	37.5	36.8	37.4
24	E	943	962	37.0	36.5	37.8	37.1
25	F	940	958	37.5	36.5	37.0	37.0
26	S	935	966	29.1	28.7	27.9	28.6
27	A	929	986	27.4	28.2	27.5	27.7
28	L	915	975	25.7	25.6	26.8	26.0

[0130] [試験結果]

表6 及び表7に試験結果を示す。

[0131] 試験番号1～試験番号11、及び試験番号20の鋼板の化学組成は適切であり、式(1)及び式(2)を満たした。さらに、△HRCは2.0未満であったためミクロ組織判定が合格となり、ミクロ組織は合計で90体積%以上が焼戻しマルテンサイト及び焼戻しふィナイトであった。さらに、旧γ粒

径は $5 \mu\text{m}$ 未満であった。さらに、焼入れ時の $500\sim200^\circ\text{C}$ の冷却速度が $5^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上であったため、ブロック径は $2 \mu\text{m}$ 未満であった。その結果、試験番号1～試験番号11、及び試験番号20の K_{issc} 値は $35 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 以上となり、優れた耐SSC性を示した。試験番号1～試験番号11、及び試験番号20の降伏強度は 900 MPa 以上であり高い降伏強度を有した。

[0132] 試験番号21～試験番号25の鋼板の化学組成は適切であり、式(1)及び式(2)を満たした。さらに、 ΔHRC は 2.0 未満であったためミクロ組織判定が合格となり、ミクロ組織は合計で 90 体積%以上が焼戻しマルテンサイト及び焼戻しへイナイトであった。試験番号21～試験番号25の鋼板では、2回の焼入れ及び焼戻しを実施し、熱間圧延時(焼入れ前)の仕上げ温度を低くして組織を微細化することにより、旧 γ 粒径を $3 \mu\text{m}$ 以下に微細化できた。さらに、焼入れ時の $500\sim200^\circ\text{C}$ の冷却速度が $10^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上であったため、ブロック径を $1 \mu\text{m}$ 以下に極微細化できた。その結果、降伏強度が 930 MPa を超えても K_{issc} 値は $35 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 以上となり、優れた耐SSC性を示した。

[0133] 一方、試験番号12の鋼板では、 Co を含有せず、 $F2$ が式(2)の下限未満であった。その結果、 K_{issc} 値が $35 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 未満となり、耐SSC性が低かった。

[0134] 試験番号13の鋼板では、 Co 含有量が低かった。その結果、 K_{issc} 値が $35 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 未満となり、耐SSC性が低かった。

[0135] 試験番号14の鋼板では、 $F1$ が式(1)の下限未満であった。そのため、焼入れ性が低下し、 ΔHRC が 2.0 以上となったためミクロ組織判定が不合格となり、ミクロ組織中の焼戻しマルテンサイト及び焼戻しへイナイトの体積率が合計で 90% 未満であった。その結果、 K_{issc} 値が $35 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 未満となり、耐SSC性が低かった。ミクロ組織が焼戻しマルテンサイト及び焼戻しへイナイトとともに、残留オーステナイトを含有する不均一な組織となつたため、破壊韌性値 K_{issc} が低かったと考えられる。

- [0136] 試験番号 15 の鋼板では、Mn が上限を超え、F2 が式（2）の下限未満であった。その結果、K_{ISSC} 値が 35 MPa \sqrt{m} 未満となり、耐SSC 性が低かった。耐SSC 性向上元素（C、Mo 及び Co）の含有量の、Mn 及び Cr 含有量に対する比が低すぎ、その結果、耐SSC 性が低かったと考えられる。
- [0137] 試験番号 16 の鋼板では、C 含有量が低すぎた。そのため所望の強度を得るために焼戻しを低温で実施した。その結果、K_{ISSC} 値が 35 MPa \sqrt{m} 未満となり、耐SSC 性が低かった。
- [0138] 試験番号 17 の鋼板では、Ti 含有量が高すぎた。そのため、K_{ISSC} 値が 35 MPa \sqrt{m} 未満となり、耐SSC 性が低かった。粗大な TiN が金属組織内に存在したためと考えられる。
- [0139] 試験番号 18 の鋼板では、Nb 含有量が低すぎ、F2 が式（2）の下限未満であった。そのため、焼入れ時に旧γ粒が 5 μm 以上となり、焼戻し後のブロック径も 2 μm 以上となった。その結果、K_{ISSC} 値が 35 MPa \sqrt{m} 未満となり、耐SSC 性が低かった。
- [0140] 試験番号 19 の鋼板では、鋼の化学組成は適切であり、式（1）及び式（2）を満たしたものの、適切な焼入れ処理が行われなかった。そのため、焼入れ時に旧γ粒径が 5 μm 以上になり、焼戻し後のブロック径も 2 μm 以上となった。その結果、K_{ISSC} 値が 35 MPa \sqrt{m} 未満となり、耐SSC 性が低かった。
- [0141] 試験番号 26 の鋼板では、適切な焼入れ処理が行われたものの、鋼の化学組成が式（2）を満たさなかった。その結果、K_{ISSC} 値が 35 MPa \sqrt{m} 未満となり、耐SSC 性が低かった。
- [0142] 試験番号 27 の鋼板では、鋼の化学組成は適切であり、式（1）及び式（2）を満たし、焼入れ時の加熱速度が 10 °C/s 以上であったものの、焼入れ時の 500 ~ 200 °C の冷却速度が 5 °C/s 未満であった。そのため、旧γ粒径が 5 μm 未満であったものの、焼戻し後のブロック径が 2 μm 以上となった。その結果、K_{ISSC} 値が 35 MPa \sqrt{m} 未満となり、耐SSC 性が低

かった。

[0143] 試験番号28の鋼板では、C○を含有しなかった。そのため、焼入れ時の500～200℃の冷却速度が5℃／s未満であっても、焼戻し後のプロック径が2μm未満となった。しかしながら、C○を含有しなかったため、K_{ssc}値が35MPa√m未満となり、耐SSC性が低かった。

[0144] 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

[0145] 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、チューピング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. 15～0. 45%、

Si : 0. 10～1. 0%、

Mn : 0. 10～0. 8%、

P : 0. 050%以下、

S : 0. 010%以下、

Al : 0. 01～0. 1%、

N : 0. 010%以下、

Cr : 0. 1～2. 5%、

Mo : 0. 35～3. 0%、

Co : 0. 05～2. 0%、

Ti : 0. 003～0. 040%、

Nb : 0. 003～0. 050%、

Cu : 0. 01～0. 50%、

Ni : 0. 01～0. 50%、

V : 0～0. 5%、

B : 0～0. 003%、

W : 0～1. 0%、

Ca : 0～0. 004%、

Mg : 0～0. 004%、及び、

希土類元素 : 0～0. 004%を含有し、

残部がFe及び不純物からなり、式(1)及び(2)を満たす化学組成を有し、

ミクロ組織の旧オーステナイト粒径が5μm未満であり、

前記ミクロ組織のブロック径が2μm未満であり、

前記ミクロ組織が合計で90体積%以上の焼戻しマルテンサイト及び焼戻しへイナイトを含有する、鋼材。

$$\frac{C + Mn}{6} + \frac{(Cr + Mo + V)}{5} + \frac{(Cu + Ni)}{15} - \frac{Co}{6} + \alpha \geq 0.70 \quad (1)$$

$$(3C + Mo + 3Co) / (3Mn + Cr) \geq 1.0 \quad (2)$$

$$\text{有効B} = B - 1.1(N - Ti / 3.4) / 14 \quad (3)$$

ここで、式(1)の α は、式(3)で定義される有効B(質量%)が0.0003%以上の場合は0.250であり、前記有効Bが0.0003%未満の場合は0である。式(1)～式(3)中の各元素記号には、対応する元素の含有量(質量%)が代入される。

[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 : 0.015～0.5%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、

B : 0.0003～0.003%、及び、

W : 0.05～1.0%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、

Ca : 0.0003～0.004%、

Mg : 0.0003～0.004%、及び、

希土類元素 : 0.0003～0.004%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。

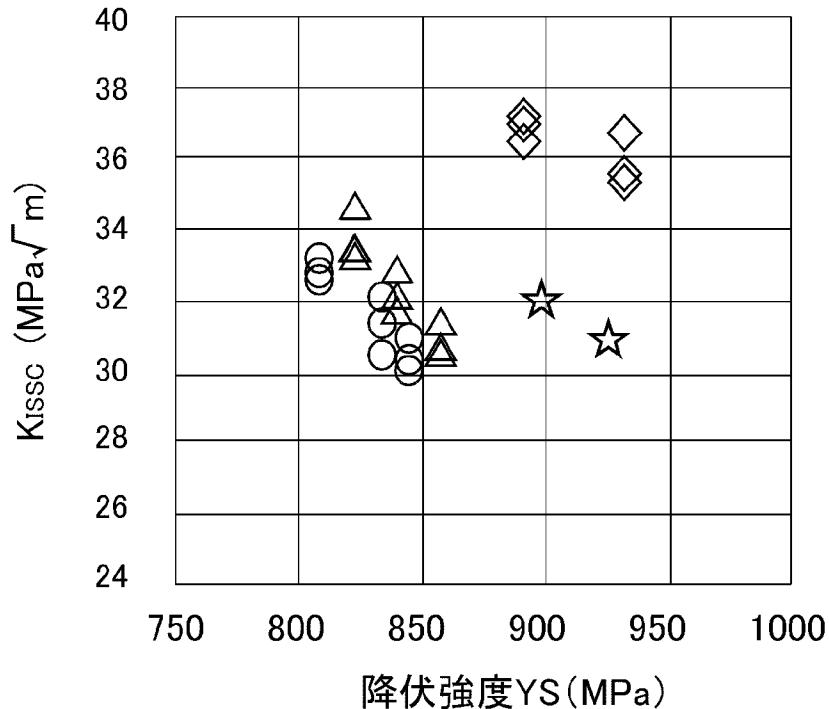
[請求項5]

請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の化学組成及びミクロ組織と、

15mm以上の肉厚とを有する、油井用鋼管。

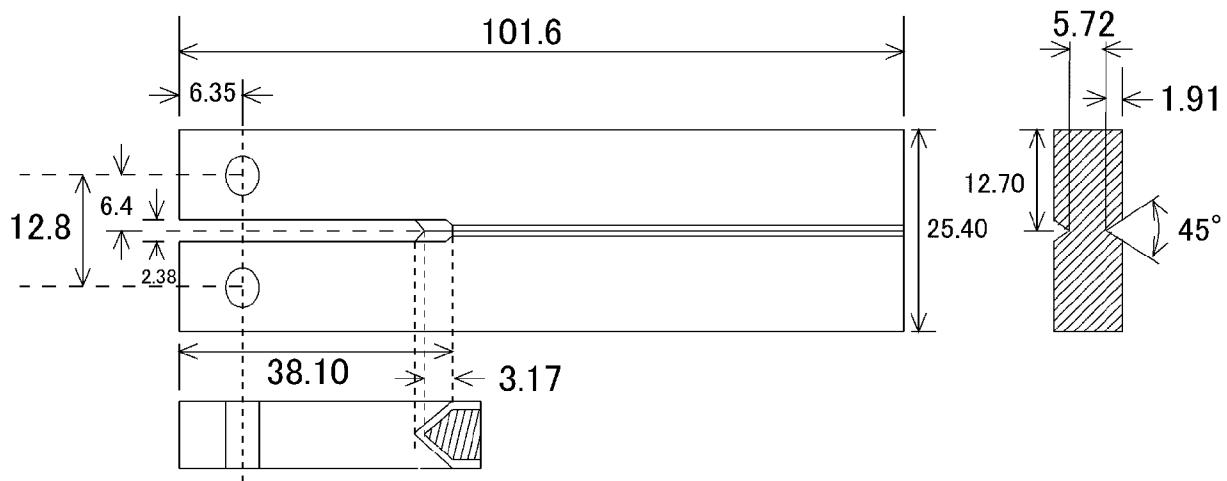
[図1]

FIG. 1



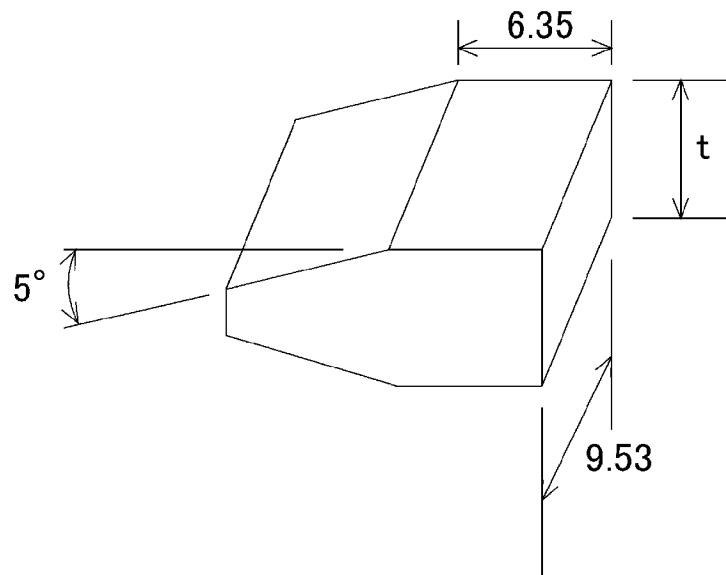
[図2A]

FIG. 2A



[図2B]

FIG. 2B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/031180

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C22C38/00 (2006. 01)i, C22C38/54 (2006. 01)i, C21D8/10 (2006. 01)n,
C21D9/08 (2006. 01)n

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, C21D9/08

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

Japanese Published Examined Utility Model Applications	1922-1996
Japanese Published Unexamined Utility Model Applications	1971-2017
Japanese Examined Utility Model Registrations	1996-2017
Japanese Registered Utility Model Specifications	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-322478 A (NIPPON STEEL CORP.) 22 November 1994, (Family: none)	1-5
A	JP 2000-119798 A (NIPPON STEEL CORP.) 25 April 2000, (Family: none)	1-5
A	JP 60-9582 B2 (NIPPON STEEL CORP.) 11 March 1985, & JP 56-5949 A & US 4407681 A & EP 0021349 A1 & CA 1169682 A	1-5



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
20 November 2017 (20.11.2017)

Date of mailing of the international search report
28 November 2017 (28.11.2017)

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/JP2017/031180

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101845939 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) 29 September 2010, (Family: none)	1-5
E, A	WO 2017/150251 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORP.) 08 September 2017, (Family: none)	1-5
E, A	WO 2017/150252 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORP.) 08 September 2017, (Family: none)	1-5

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, C22C38/54(2006.01)i, C21D8/10(2006.01)n, C21D9/08(2006.01)n

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, C21D9/08

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 カテゴリーエ	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 6-322478 A (新日本製鐵株式会社) 1994.11.22, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2000-119798 A (新日本製鐵株式会社) 2000.04.25, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 60-9582 B2 (新日本製鐵株式会社) 1985.03.11, & JP 56-5949 A & US 4407681 A & EP 0021349 A1 & CA 1169682 A	1-5

☞ 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

- 「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
 「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
 「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）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「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
 「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
 「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
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 11. 2017

国際調査報告の発送日

28. 11. 2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

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）

4K 4663

田口 裕健

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	CN 101845939 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) 2010.09.29, (ファミリーなし)	1-5
E, A	WO 2017/150251 A1 (新日鐵住金株式会社) 2017.09.08, (ファミリーなし)	1-5
E, A	WO 2017/150252 A1 (新日鐵住金株式会社) 2017.09.08, (ファミリーなし)	1-5