

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7364962号
(P7364962)

(45)発行日 令和5年10月19日(2023.10.19)

(24)登録日 令和5年10月11日(2023.10.11)

(51)国際特許分類		F I	
C 2 2 C	38/00 (2006.01)	C 2 2 C	38/00 3 0 2 Z
C 2 2 C	38/54 (2006.01)	C 2 2 C	38/54
C 2 1 D	8/02 (2006.01)	C 2 1 D	8/02 D
C 2 1 D	8/06 (2006.01)	C 2 1 D	8/06 B
C 2 1 D	9/08 (2006.01)	C 2 1 D	9/08 E
請求項の数 5 (全28頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2022-511431(P2022-511431)	(73)特許権者	000006655 日本製鉄株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(86)(22)出願日	令和2年4月1日(2020.4.1)	(74)代理人	110001553 アセンド弁理士法人
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/014975	(72)発明者	松尾 大輔 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内
(87)国際公開番号	WO2021/199368	(72)発明者	富尾 悠索 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内
(87)国際公開日	令和3年10月7日(2021.10.7)	審査官	川口 由紀子
審査請求日	令和4年8月31日(2022.8.31)	最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 鋼材

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

鋼材であって、
化学組成が、質量％で、
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 . 5 0 % 、
N b : 0 ~ 0 . 5 0 % 、
B : 0 ~ 0 . 0 0 5 0 % 、
M g : 0 ~ 0 . 0 0 5 0 % 、
希土類元素 (R E M) : 0 ~ 0 . 0 2 0 % 、及び、
残部が F e 及び不純物、からなり、

前記鋼材のミクロ組織において、マルテンサイトの体積率が 8 0 % 以上であり、残留オーステナイトの体積率が 0 ~ 2 0 % であり、

前記鋼材中の介在物のうち、M n 含有量が 1 0 % 以上であり、S 含有量が 1 0 % 以上であり、円相当径が 1 . 0 μ m 以上の M n 硫化物と、C a 含有量が 2 0 % 以上であり、S 含有量が 1 0 % 以上であり、円相当径が 2 . 0 μ m 以上の C a 硫化物との合計が 0 . 5 0 個 / mm^2 以下である、

10

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、

W : 0 . 0 1 ~ 1 . 5 0 % 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、

N b : 0 . 0 1 ~ 0 . 5 0 % を含有する、
鋼材。

20

【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、

B : 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 0 0 5 0 % 、
M g : 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 0 0 5 0 % 、及び、

希土類元素 (R E M) : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 2 0 % 、からなる群から選択される 1 種以上を含有する、

30

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、
前記鋼材は、油井管用継目無鋼管である、
鋼材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は鋼材に関し、さらに詳しくは、硫化水素及び炭酸ガスを含むサワー環境での使用に適した鋼材に関する。

40

【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「油井」という）の中には、腐食性物質を多く含む環境がある。腐食性物質は例えば、硫化水素及び炭酸ガス等の腐食性ガスである。本明細書において、硫化水素及び炭酸ガスを含む環境を「サワー環境」という。サワー環境の温度は、井戸の深さにもよるが、常温 ~ 2 0 0 $^{\circ}\text{C}$ 程度である。本明細書において、常温とは、2 4 $\pm$ 3 $^{\circ}\text{C}$ を意味する。

【0003】

鋼の耐炭酸ガス腐食性の向上にはクロム (C r) が有効であることが知られている。そのため、炭酸ガスを多く含む環境の油井では、炭酸ガスの分圧や温度に応じて、A P I

50

L80 13Cr 鋼材（通常の 13Cr 鋼材）や、C 含有量を低減したスーパー 13Cr 鋼材等に代表される、13 質量%程度の Cr を含有するマルテンサイト系ステンレス鋼材が使用される。13Cr 鋼材やスーパー 13Cr 鋼材は、主として、 H_2S 分圧が 0.03 bar 以下のマイルドサワー環境の油井で使用されている。

【0004】

ところで、 H_2S 分圧が 0.03 bar よりも高く 0.1 bar 以下の高腐食サワー環境では、マイルドサワー環境よりも H_2S 分圧が高い。そのため、このようなサワー環境では、13Cr 鋼材やスーパー 13Cr 鋼材よりも Cr 含有量が高い二相ステンレス鋼材が適用されている。しかしながら、二相ステンレス鋼材は 13Cr 鋼材やスーパー 13Cr 鋼材と比較して高価である。そのため、二相ステンレス鋼材よりも Cr 含有量が低くても、0.03 bar 超～0.1 bar の H_2S 分圧を含有する高腐食サワー環境での使用が可能な鋼材が求められている。

10

【0005】

特表平 10-503809 号公報（特許文献 1）、特開 2000-192196 号公報（特許文献 2）、特開平 8-246107 号公報（特許文献 3）、及び、特開 2012-136742 号公報（特許文献 4）は、耐 SSC 性に優れた鋼材を提案する。

【0006】

特許文献 1 の鋼材は、重量%で、C: 0.005～0.05%、 $Si \leq 0.50\%$ 、 $Mn: 0.1 \sim 1.0\%$ 、 $P \leq 0.03\%$ 、 $S \leq 0.005\%$ 、 $Mo: 1.0 \sim 3.0\%$ 、 $Cu: 1.0 \sim 4.0\%$ 、 $Ni: 5 \sim 8\%$ 、 $Al \leq 0.06\%$ を含有し、残部は Fe 及び不純物からなり、 $Cr + 1.6Mo \geq 13$ 、及び、 $40C + 34N + Ni + 0.3Cu - 1.1Cr - 1.8Mo \geq -10.5$ を満足する。この文献のマルテンサイト系ステンレス鋼のミクロ組織は、焼戻しマルテンサイト組織である。Mo を 1.0～3.0% 含有することにより、耐 SSC 性を高めることができる、と特許文献 1 には記載されている。

20

【0007】

特許文献 2 の鋼材は、重量%で、C: 0.001～0.05%、 $Si: 0.05 \sim 1\%$ 、 $Mn: 0.05 \sim 2\%$ 、 $P: 0.025\%$ 以下、 $S: 0.01\%$ 以下、 $Cr: 9 \sim 14\%$ 、 $Mo: 3.1 \sim 7\%$ 、 $Ni: 1 \sim 8\%$ 、 $Co: 0.5 \sim 7\%$ 、 $sol. Al: 0.001 \sim 0.1\%$ 、 $N: 0.05\%$ 以下、O（酸素）: 0.01% 以下、 $Cu: 0 \sim 5\%$ 、 $W: 0 \sim 5\%$ を含有し、残部が Fe 及び不可避不純物からなる。Mo を含有した場合、Ms 点が低下する。そこで、Mo とともに、Co を含有することにより、Ms 点の低下を抑えてミクロ組織をマルテンサイト単相組織とする。これにより、80 ksi 以上（552 MPa 以上）の強度を維持しつつ、耐 SSC 性を高めることができる、と特許文献 2 には記載されている。

30

【0008】

特許文献 3 のマルテンサイト系ステンレス鋼の化学組成は、重量%で、C: 0.005%～0.05%、 $Si: 0.05\% \sim 0.5\%$ 、 $Mn: 0.1\% \sim 1.0\%$ 、 $P: 0.025\%$ 以下、 $S: 0.015\%$ 以下、 $Cr: 12 \sim 15\%$ 、 $Ni: 4.5\% \sim 9.0\%$ 、 $Cu: 1\% \sim 3\%$ 、 $Mo: 2\% \sim 3\%$ 、 $W: 0.1\% \sim 3\%$ 、 $Al: 0.005 \sim 0.2\%$ 、 $N: 0.005\% \sim 0.1\%$ を含有し、残部が Fe 及び不可避的不純物からなる。上記化学組成はさらに、 $40C + 34N + Ni + 0.3Cu + Co - 1.1Cr - 1.8Mo - 0.9W \geq -10$ を満足する。Cr 含有量が 12～15% である鋼材において、C 含有量を 0.05% 未満とし、Ni 含有量を 4.5% 以上とし、Cu 含有量を 1～3% とし、Mo を 2～3% とし、W を 0.1～3% 含有することにより、優れた耐 SSC 性が得られる、と特許文献 3 には記載されている。

40

【0009】

特許文献 4 のマルテンサイト系ステンレス継目無鋼管は、質量%で、C: 0.01% 以下、 $Si: 0.5\%$ 以下、 $Mn: 0.1 \sim 2.0\%$ 、 $P: 0.03\%$ 以下、 $S: 0.005\%$ 以下、 $Cr: 14.0 \sim 15.5\%$ 、 $Ni: 5.5 \sim 7.0\%$ 、 $Mo: 2.0 \sim 3.5\%$ 、 $Cu: 0.3 \sim 3.5\%$ 、 $V: 0.20\%$ 以下、 $Al: 0.05\%$ 以下、 $N: 0.$

50

0.6%以下を含み、残部Fe及び不可避免的不純物からなる。この文献のマルテンサイト系ステンレス継目無鋼管は、降伏強さ：655～862MPaの強度と降伏比：0.90以上とを有する。C含有量を0.01%以下とし、Cr、Ni及びMoを適正範囲に調整し、さらに、適性量のCu及びV又は適性量のWを含有させることにより、655MPa以上の強度を有しつつ、優れた耐SSC性が得られる、と特許文献4には記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【文献】特表平10-503809号公報

特開2000-192196号公報

特開平8-246107号公報

特開2012-136742号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

上述の特許文献1～4ではいずれも、化学組成中の元素含有量を調整することにより、0.03超～0.1barのH₂S分圧を含有するサワー環境における耐SSC性を高める手段を提案している。しかしながら、上述の特許文献に提案された手段以外の他の手段により、0.03超～0.1barのH₂S分圧を含有するサワー環境での耐SSC性を高めてもよい。

【0012】

本開示の目的は、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】

【0013】

本開示による鋼材は、

化学組成が、質量%で、

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%、

希土類元素（REM）：0～0.020%、及び、

残部がFe及び不純物、からなり、

前記鋼材中の介在物のうち、Mn含有量が10%以上であり、S含有量が10%以上であり、円相当径が1.0μm以上のMn硫化物と、Ca含有量が20%以上であり、S含

10

20

30

40

50

有量が10%以上であり、円相当径が $2.0\mu\text{m}$ 以上のCa硫化物との合計が 0.50 個/ mm^2 以下である。

【発明の効果】

【0014】

本開示による鋼材は、優れた耐SSC性を有する。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明者らは、特に、 0.03 超～ 0.1bar の H_2S 分圧を含有するサワー環境で優れた耐SSC性を有する鋼材について、検討を行った。

【0016】

本発明者らは初めに、 0.03 超～ 0.1bar の H_2S 分圧を含有するサワー環境で優れた耐SSC性を有することができる鋼材の化学組成を検討した。その結果、質量%で、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： $0.005\sim0.100\%$ 、N： $0.001\sim0.020\%$ 、Ni： $5.00\sim7.00\%$ 、Cr： $10.00\sim14.00\%$ 、Cu： $1.50\sim3.50\%$ 、Mo： $1.00\sim4.00\%$ 、V： $0.01\sim1.00\%$ 、Ti： $0.02\sim0.30\%$ 、Co： $0.01\sim0.50\%$ 、O： 0.0050% 以下、W： $0\sim1.50\%$ 、Nb： $0\sim0.50\%$ 、B： $0\sim0.0050\%$ 、Mg： $0\sim0.0050\%$ 、及び、希土類元素(REM)： $0\sim0.020\%$ 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鋼材であれば、 0.03 超～ 0.1bar の H_2S 分圧を含有するサワー環境において、十分な耐SSC性が得られると考えた。

【0017】

しかしながら、化学組成の各元素含有量が上述の範囲内である鋼材であっても、例えば、 110ksi 以上(758MPa 以上)等の高い降伏強度を有する場合、十分な耐SSC性が得られない場合があった。そこで、本発明者らは、上述の化学組成を有する鋼材において、耐SSC性が低下する原因を調査した。その結果、本発明者らは次の知見を得た。

【0018】

Cr含有量が 2.00% 以下の低合金鋼材では、サワー環境において、鋼材中の介在物(酸化物、硫化物、窒化物等)が割れの起点となり、SSCが発生しやすいことが知られている。これに対して、Cr含有量が 10.00% 以上の高合金鋼材では、Cr含有量が高いため、低合金鋼材と比較して、鋼材表面に強固な不動態皮膜が形成される。そのため、従来、介在物を起点とするSSCは発生しにくいと考えられてきた。

【0019】

しかしながら、本発明者らの調査及び検討により、高合金鋼材であっても、降伏強度が 110ksi 以上(758MPa 以上)の高強度である場合、以下のメカニズムにより、 0.03 超～ 0.1bar の H_2S 分圧を含有するサワー環境においてSSCが発生することが判明した。 0.03 超～ 0.1bar の H_2S 分圧を含有するサワー環境において、鋼材の表層にMn硫化物が存在する場合、サワー環境により、表層のMn硫化物が溶解する。Mn硫化物が溶解した跡として、表面には凹みが形成される。サイズの大きいMn硫化物が溶解して形成された凹みは、SSC発生の起点となりやすい。

【0020】

低合金鋼材では、鋼材中の粗大な介在物(酸化物、硫化物、窒化物等)の全てがSSCの起点となる。一方、高合金鋼材の場合、鋼材の表層に存在する介在物のうち特定の介在物であるMn硫化物が溶解して鋼材表面に凹みが形成されることにより、SSCが発生する。以上のとおり、本発明者らは、Cr含有量が 10.00% 以上の高合金鋼材の場合、低合金鋼材の場合とは異なるメカニズムにより、SSCが発生する場合があることを突き止めた。

【0021】

上記知見に基づいて、本発明者らは、上述の化学組成を有する鋼材の場合、サイズの大きいMn硫化物の生成を抑えることで、Mn硫化物の溶解に起因した表面の凹みを抑制し

10

20

30

40

50

、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、上記化学組成にさらに、0.0003~0.0030質量%のCaを含有すれば、サイズの大きいMn硫化物の生成を抑制できると考えた。つまり、質量%で、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%、希土類元素(REM):0~0.020%、及び、残部がFe及び不純物、からなる化学組成の鋼材であれば、サイズの大きいMn硫化物の生成を抑制することができる考えた。具体的には、Caを含有することにより、CaがSと結合してCa硫化物が形成する。Ca硫化物の生成により、Mnと結合するSが減少する。そのため、サイズの大きいMn硫化物の生成が抑制される。

【0022】

そこで、Caを含有した上記化学組成の鋼材を製造して、0.03超~0.1barのH₂S分圧を含有するサワー環境での耐SSC性を調査した。その結果、サイズの大きいMn硫化物の生成を抑制できたものの、依然として、耐SSC性が低い場合があることが判明した。そこで、本発明者らは、耐SSC性が低い原因について、さらに調査及び検討を行った。その結果、上述の含有量のCaを含有した場合、次のメカニズムにより耐SSC性が低くなる場合があることを突き止めた。

【0023】

上述の含有量のCaを含有した場合、Ca硫化物が形成されて、サイズの大きいMn硫化物の生成が抑制される。しかしながら、Ca硫化物自体も、Mn硫化物と同様に、0.03超~0.1barのH₂S分圧を含有するサワー環境で溶解しやすい。そのため、鋼材の表層にサイズの大きいCa硫化物が存在する場合、Mn硫化物と同様に、溶解して鋼材表面に凹みが形成される。このCa硫化物起因の表面の凹みにより、SSCが発生する場合がある。

【0024】

以上の知見に基づいて、本発明者らは、上述の化学組成を有する鋼材において、サイズの大きいMn硫化物の生成を抑制するだけでなく、サイズの大きいCa硫化物の生成も抑制できれば、110ksi以上(758MPa以上)の高強度を有する場合であっても、0.03超~0.1barのH₂S分圧を含有するサワー環境で優れた耐SSC性が得られると考えた。そこで、本発明者らは、サイズの大きいMn硫化物、及び、サイズの大きいCa硫化物の単位面積当たりの総個数をどの程度に抑えれば、110ksi以上(758MPa以上)の降伏強度を有した場合であっても、優れた耐SSC性が得られるか、さらに検討を行った。その結果、鋼材中の介在物のうち、円相当径が1.0μm以上のMn硫化物と、円相当径が2.0μm以上のCa硫化物との合計が0.50個/mm²以下であれば、110ksi以上(758MPa以上)の降伏強度を有する場合であっても、0.03超~0.1barのH₂S分圧を含有するサワー環境で優れた耐SSC性が得られることを見出した。

【0025】

以上のとおり、本実施形態の鋼材は、Cr含有量が10.00%以上の鋼材において、介在物のうちサワー環境で溶解する介在物であるMn硫化物及びCa硫化物により形成される鋼材表面の凹みを抑制する観点から完成した。本実施形態の鋼材は、次の構成を有する。

【0026】

[1]

鋼材であって、
化学組成が、質量%で、

10

20

30

40

50

C : 0 . 0 3 5 % 以下、
 S i : 1 . 0 0 % 以下、
 M n : 1 . 0 0 % 以下、
 P : 0 . 0 3 0 % 以下、
 S : 0 . 0 0 5 0 % 以下、
 s o l . A l : 0 . 0 0 5 ~ 0 . 1 0 0 %、
 N : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 2 0 %、
 N i : 5 . 0 0 ~ 7 . 0 0 %、
 C r : 1 0 . 0 0 ~ 1 4 . 0 0 %、
 C u : 1 . 5 0 ~ 3 . 5 0 %、
 M o : 1 . 0 0 ~ 4 . 0 0 %、
 V : 0 . 0 1 ~ 1 . 0 0 %、
 T i : 0 . 0 2 ~ 0 . 3 0 %、
 C o : 0 . 0 1 ~ 0 . 5 0 %、
 C a : 0 . 0 0 0 3 ~ 0 . 0 0 3 0 %、
 O : 0 . 0 0 5 0 % 以下、
 W : 0 ~ 1 . 5 0 %、
 N b : 0 ~ 0 . 5 0 %、
 B : 0 ~ 0 . 0 0 5 0 %、
 M g : 0 ~ 0 . 0 0 5 0 %、

10

希土類元素 (R E M) : 0 ~ 0 . 0 2 0 %、及び、
 残部が F e 及び不純物、からなり、

20

前記鋼材中の介在物のうち、M n 含有量が 1 0 % 以上であり、S 含有量が 1 0 % 以上で
 あり、円相当径が 1 . 0 μ m 以上の M n 硫化物と、C a 含有量が 2 0 % 以上であり、S 含
 有量が 1 0 % 以上であり、円相当径が 2 . 0 μ m 以上の C a 硫化物との合計が 0 . 5 0 個
 / mm^2 以下である、

鋼材。

【 0 0 2 7 】

[2]

[1] に記載の鋼材であって、
 前記化学組成は、

30

W : 0 . 0 1 ~ 1 . 5 0 % を含有する、
 鋼材。

【 0 0 2 8 】

[3]

[1] 又は [2] に記載の鋼材であって、
 前記化学組成は、

N b : 0 . 0 1 ~ 0 . 5 0 % を含有する、
 鋼材。

【 0 0 2 9 】

[4]

[1] ~ [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、

40

B : 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 0 0 5 0 %、

M g : 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 0 0 5 0 %、及び、

希土類元素 (R E M) : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 2 0 %、からなる群から選択される 1 種以
 上を含有する、

鋼材。

【 0 0 3 0 】

[5]

50

〔1〕～〔4〕のいずれか1項に記載の鋼材であって、
前記鋼材は、油井管用継目無鋼管である、
鋼材。

【0031】

以下、本実施形態の鋼材について詳述する。元素に関する「%」は、特に断りがない限り、質量%を意味する。

【0032】

〔化学組成〕

本実施形態の鋼材の化学組成は、次の元素を含有する。

【0033】

C：0.035%以下

炭素（C）は不可避に含有される。つまり、C含有量は0%超である。Cは、焼入れ性を高めて鋼材の強度を高める。しかしながら、C含有量が0.035%を超えれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、鋼材の強度が高くなりすぎて鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、C含有量は0.035%以下である。C含有量はなるべく低い方が好ましい。しかしながら、C含有量を過剰に低減すれば、製造コストが高くなる。したがって、工業生産を考慮すれば、C含有量の好ましい下限は0.001%である。鋼材の強度の観点から、C含有量の好ましい下限は0.002%であり、さらに好ましくは0.005%であり、さらに好ましくは0.007%である。C含有量の好ましい上限は0.030%であり、さらに好ましくは0.025%であり、さらに好ましくは0.020%であり、さらに好ましくは0.018%であり、さらに好ましくは0.016%であり、さらに好ましくは0.015%である。

【0034】

Si：1.00%以下

シリコン（Si）は不可避に含有される。つまり、Si含有量は0%超である。Siは鋼を脱酸する。しかしながら、Si含有量が1.00%を超えれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、脱酸効果が飽和し、かつ、鋼材の熱間加工性が低下する。したがって、Si含有量は1.00%以下である。Si含有量の好ましい下限は0.01%であり、さらに好ましくは0.05%であり、さらに好ましくは0.10%であり、さらに好ましくは0.15%である。Si含有量の好ましい上限は0.70%であり、さらに好ましくは0.60%であり、さらに好ましくは0.50%であり、さらに好ましくは0.45%である。

【0035】

Mn：1.00%以下

マンガン（Mn）は不可避に含有される。つまり、Mn含有量は0%超である。Mnは鋼の焼入れ性を高めて鋼材の強度を高める。しかしながら、Mn含有量が高すぎれば、Mnは、粗大なMn硫化物を多数形成する。サワー環境において、鋼材の表層近傍に存在する粗大なMnSは溶解する場合がある。このとき、溶解したMnSの跡である凹みが形成される。この凹みがSSCの起点となり、SSCが発生する場合がある。Mn含有量が1.00%を超えれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、溶解したMnSの跡である凹みが生成し、耐SSC性が低下する。したがって、Mn含有量は1.00%以下である。Mn含有量の好ましい下限は0.01%であり、さらに好ましくは0.05%であり、さらに好ましくは0.10%であり、さらに好ましくは0.15%である。Mn含有量の好ましい上限は0.80%であり、さらに好ましくは0.70%であり、さらに好ましくは0.60%であり、さらに好ましくは0.50%である。

【0036】

P：0.030%以下

燐（P）は、不可避に含有される不純物である。つまり、P含有量は0%超である。Pは、結晶粒界に偏析し、SSCを発生しやすくする。P含有量が0.030%を超えれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、鋼材の耐SSC性が顕著に低下する

10

20

30

40

50

。したがって、P含有量は0.030%以下である。P含有量の好ましい上限は0.025%であり、さらに好ましくは0.020%であり、さらに好ましくは0.018%である。P含有量はなるべく低い方が好ましい。しかしながら、P含有量を過剰に低減すれば、製造コストが高くなる。したがって、工業生産を考慮すれば、P含有量の好ましい下限は0.001%であり、さらに好ましくは0.002%であり、さらに好ましくは0.003%である。

【0037】

S：0.0050%以下

硫黄（S）は、不可避に含有される不純物である。つまり、S含有量は0%超である。SもPと同様に結晶粒界に偏析し、SSCを発生しやすくする。S含有量が0.0050%を超えれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、鋼材の耐SSC性が顕著に低下する。したがって、S含有量は0.0050%以下である。S含有量の好ましい上限は0.0040%であり、さらに好ましくは0.0030%であり、さらに好ましくは0.0025%であり、さらに好ましくは0.0020%であり、さらに好ましくは0.0015%である。S含有量はなるべく低い方が好ましい。しかしながら、S含有量を過剰に低減すれば、製造コストが高くなる。したがって、工業生産を考慮すれば、S含有量の好ましい下限は0.0001%であり、さらに好ましくは0.0002%であり、さらに好ましくは0.0003%である。

【0038】

sol. Al：0.005～0.100%

アルミニウム（Al）は鋼を脱酸する。sol. Al含有量が0.005%未満であれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、上記効果が十分に得られない。一方、sol. Al含有量が0.100%を超えれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、粗大な酸化物が生成して、鋼材の靱性が低下する。したがって、sol. Al含有量は0.005～0.100%である。sol. Al含有量の好ましい下限は0.010%であり、さらに好ましくは0.013%であり、さらに好ましくは0.015%であり、さらに好ましくは0.018%である。sol. Al含有量の好ましい上限は0.080%であり、さらに好ましくは0.060%であり、さらに好ましくは0.055%であり、さらに好ましくは0.050%である。本明細書でいうsol. Al含有量は、酸可溶Alの含有量を意味する。

【0039】

N：0.001～0.020%

窒素（N）は、Tiと結合して微細なTi窒化物を形成する。微細なTiNはピンニング効果により結晶粒の粗大化を抑制する。その結果、鋼材の強度が高まる。N含有量が0.001%未満であれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、上記効果が十分に得られない。一方、N含有量が0.020%を超えれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、粗大な窒化物が形成して鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、N含有量は0.001～0.020%である。N含有量の好ましい下限は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0.004%であり、さらに好ましくは0.005%である。N含有量の好ましい上限は0.018%であり、さらに好ましくは0.016%であり、さらに好ましくは0.014%であり、さらに好ましくは0.012%である。

【0040】

Ni：5.00～7.00%

ニッケル（Ni）は、オーステナイト形成元素であり、焼入れ後の組織をマルテンサイト化する。これにより、鋼材の強度が高まる。Niはさらに、サワー環境において不働態皮膜上に硫化物を形成する。Ni硫化物は、塩化物イオン（Cl⁻）や硫化水素イオン（HS⁻）が不働態皮膜に接触するのを抑制し、不働態皮膜が塩化物イオンや硫化水素イオンにより破壊されるのを抑制する。そのため、鋼材の耐SSC性が高まる。Ni含有量が5.00%未満であれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、上記効果が

10

20

30

40

50

十分に得られない。一方、Ni含有量が7.00%を超えれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、鋼材中の水素拡散係数が低下する。鋼材中の水素拡散係数が低下すれば、鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、Ni含有量は5.00～7.00%である。Ni含有量の好ましい下限は5.10%であり、さらに好ましくは5.20%であり、さらに好ましくは5.30%である。Ni含有量の好ましい上限は6.80%であり、さらに好ましくは6.60%であり、さらに好ましくは6.50%であり、さらに好ましくは6.40%である。

【0041】

Cr:10.00～14.00%

クロム(Cr)は、鋼材の表面に不働態皮膜を形成して、鋼材の耐SSC性を高める。Cr含有量が10.00%未満であれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、上記効果が十分に得られない。一方、Cr含有量が14.00%を超えれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、鋼材中にδ(デルタ)フェライトが生成しやすくなり、鋼材の靱性が低下する。したがって、Cr含有量は10.00～14.00%である。Cr含有量の好ましい下限は10.50%であり、さらに好ましくは11.00%であり、さらに好ましくは11.50%であり、さらに好ましくは12.00%であり、さらに好ましくは12.20%である。Cr含有量の好ましい上限は13.80%であり、さらに好ましくは13.60%であり、さらに好ましくは13.50%であり、さらに好ましくは13.45%であり、さらに好ましくは13.40%である。

【0042】

Cu:1.50～3.50%

銅(Cu)は鋼材に固溶して鋼材の耐SSC性を高める。Cuはさらに、サワー環境において不働態皮膜上に硫化物を形成する。Cu硫化物は、塩化物イオン(Cl⁻)や硫化水素イオン(HS⁻)が不働態皮膜に接触するのを抑制し、不働態皮膜が塩化物イオンや硫化水素イオンにより破壊されるのを抑制する。そのため、鋼材の耐SSC性が高まる。Cu含有量が1.50%未満であれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、上記効果が十分に得られない。一方、Cu含有量が3.50%を超えれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、鋼材の熱間加工性が低下する。したがって、Cu含有量は1.50～3.50%である。Cu含有量の好ましい下限は1.60%であり、さらに好ましくは1.70%であり、さらに好ましくは1.75%である。Cu含有量の好ましい上限は3.40%であり、さらに好ましくは3.30%であり、さらに好ましくは3.20%であり、さらに好ましくは3.10%である。

【0043】

Mo:1.00～4.00%

モリブデン(Mo)は、サワー環境において不働態皮膜上に硫化物を形成する。Mo硫化物は、塩化物イオン(Cl⁻)や硫化水素イオン(HS⁻)が不働態皮膜に接触するのを抑制し、不働態皮膜が塩化物イオンや硫化水素イオンにより破壊されるのを抑制する。そのため、鋼材の耐SSC性が高まる。Moはさらに、鋼材中に固溶して鋼材の強度を高める。Mo含有量が1.00%未満であれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、上記効果は十分に得られない。一方、Mo含有量が4.00%を超えれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、オーステナイトが安定化しにくくなる。その結果、マルテンサイトを主体とするミクロ組織が安定的に得られにくくなる。したがって、Mo含有量は1.00～4.00%である。Mo含有量の好ましい下限は1.20%であり、さらに好ましくは1.50%であり、さらに好ましくは1.80%であり、さらに好ましくは2.10%であり、さらに好ましくは2.30%である。Mo含有量の好ましい上限は3.80%であり、さらに好ましくは3.60%であり、さらに好ましくは3.40%であり、さらに好ましくは3.30%であり、さらに好ましくは3.20%である。

【0044】

V:0.01～1.00%

バナジウム（V）は、鋼材の焼入れ性を高め、鋼材の強度を高める。V含有量が0.01%未満であれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、上記効果が十分に得られない。一方、V含有量が1.00%を超えれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、鋼材の焼入れ性が過剰に高くなり、鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、V含有量は0.01～1.00%である。V含有量の好ましい下限は0.02%であり、さらに好ましくは0.03%である。V含有量の好ましい上限は0.70%であり、さらに好ましくは0.50%であり、さらに好ましくは0.30%であり、さらに好ましくは0.20%であり、さらに好ましくは0.15%であり、さらに好ましくは0.10%である。

【0045】

Ti：0.02～0.30%

チタン（Ti）は、C及び／又はNと結合して炭化物又は窒化物を形成する。この場合、ピンニング効果により結晶粒の粗大化が抑制され、鋼材の強度が高まる。Ti含有量が0.02%未満であれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、上記効果が十分に得られない。一方、Ti含有量が0.30%を超えれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、δフェライトが生成しやすくなり、鋼材の靱性が低下する。したがって、Ti含有量は0.02～0.30%である。Ti含有量の好ましい下限は0.05%であり、さらに好ましくは0.07%である。Ti含有量の好ましい上限は0.25%であり、さらに好ましくは0.20%であり、さらに好ましくは0.18%であり、さらに好ましくは0.16%である。

【0046】

Co：0.01～0.50%

コバルト（Co）は、サワー環境において不動態皮膜上に硫化物を形成する。Co硫化物は、塩化物イオン（Cl⁻）や硫化水素イオン（HS⁻）が不動態皮膜に接触するのを抑制し、不動態皮膜が塩化物イオンや硫化水素イオンにより破壊されるのを抑制する。そのため、鋼材の耐SSC性が高まる。Coはさらに、鋼材の焼入れ性を高め、特に工業生産時において、鋼材の安定した高強度を確保する。具体的には、Coは残留オーステナイトの生成を抑制し、鋼材の強度のばらつきを抑制する。Co含有量が0.01%未満であれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、上記効果が十分に得られない。一方、Co含有量が0.50%を超えれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、鋼材の靱性が低下する。したがって、Co含有量は0.01～0.50%である。Co含有量の好ましい下限は0.02%であり、さらに好ましくは0.04%であり、さらに好ましくは0.08%であり、さらに好ましくは0.10%である。Co含有量の好ましい上限は0.48%であり、さらに好ましくは0.45%であり、さらに好ましくは0.40%であり、さらに好ましくは0.35%である。

【0047】

Ca：0.0003～0.0030%

カルシウム（Ca）は、鋼材中のSと結合してCa硫化物を生成し、Mn硫化物の生成を抑制する。鋼材の表層に、円相当径が1.0μm以上のMn硫化物が存在する場合、0.03超～0.1barのH₂S分圧を含有するサワー環境において表層のMn硫化物が溶解する場合がある。この場合、溶解したMn硫化物の跡には凹みが形成される。鋼材表面に形成されるこの凹みがSSCの発生の起点となりやすい。CaはMn硫化物の生成を抑制し、円相当径が1.0μm以上のMn硫化物の個数密度を低下させる。その結果、鋼材の耐SSC性が高まる。Ca含有量が0.0003%未満であれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、上記効果が十分に得られない。一方、Ca含有量が0.0030%を超えれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、円相当径が2.0μm以上のCa硫化物が過剰に生成する。円相当径が2.0μm以上のCa硫化物が鋼材の表層に存在する場合、上述のMn硫化物と同様に、0.03超～0.1barのH₂S分圧を含有するサワー環境において溶解して、鋼材の表面に凹みを形成する場合がある。この場合、鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、Ca含有量は0.0003～

10

20

30

40

50

0.0030%である。Ca含有量の好ましい下限は0.0005%であり、さらに好ましくは0.0007%であり、さらに好ましくは0.0009%である。Ca含有量の好ましい上限は0.0029%であり、さらに好ましくは0.0028%であり、さらに好ましくは0.0027%であり、さらに好ましくは0.0026%である。

【0048】

O: 0.0050%以下

酸素(O)は不可避に含有される不純物である。つまり、O含有量は0%超である。Oは、酸化物を形成して、鋼材の靱性を低下する。O含有量が0.0050%を超えれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、鋼材の靱性が顕著に低下する。したがって、O含有量は0.0050%以下である。O含有量の好ましい上限は0.0045%であり、さらに好ましくは0.0040%であり、さらに好ましくは0.0035%であり、さらに好ましくは0.0030%である。O含有量はなるべく低い方が好ましい。しかしながら、O含有量を過剰に低減すれば、製造コストが高くなる。したがって、工業生産を考慮すれば、O含有量の好ましい下限は0.0001%であり、さらに好ましくは0.0002%である。

【0049】

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、意図的に含有させるものではなく、本実施形態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。

【0050】

[任意元素(Optional Elements)について]

本実施形態による鋼材の化学組成はさらに、Feの一部に代えて、Wを含有してもよい。

【0051】

W: 0~1.50%

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。つまり、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不働態皮膜を安定化して、不働態皮膜が塩化物イオンや硫化水素イオンにより破壊されるのを抑制する。そのため、鋼材の耐SSC性が高まる。Wが少しでも含有されれば、上記効果がある程度得られる。しかしながら、W含有量が1.50%を超えれば、WはCと結合して、粗大な炭化物を生成する。この場合、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、鋼材の靱性が低下する。したがって、W含有量は0~1.50%である。W含有量の好ましい下限は0.01%であり、さらに好ましくは0.05%であり、さらに好ましくは0.10%であり、さらに好ましくは0.30%であり、さらに好ましくは0.50%である。W含有量の好ましい上限は1.45%であり、さらに好ましくは1.40%であり、さらに好ましくは1.37%である。

【0052】

本実施形態による鋼材の化学組成はさらに、Feの一部に代えて、Nbを含有してもよい。

【0053】

Nb: 0~0.50%

ニオブ(Nb)は任意元素であり、含有されなくてもよい。つまり、Nb含有量は0%であってもよい。含有される場合、NbはC及び/又はNと結合してNb炭化物、Nb炭窒化物を形成する。この場合、ピンニング効果により結晶粒の粗大化が抑制され、鋼材の強度が高まる。Nbが少しでも含有されれば、上記効果がある程度得られる。しかしながら、Nb含有量が0.50%を超えれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、Nb炭化物及び/又はNb炭窒化物が過剰に生成して鋼材の靱性が低下する。したがって、Nb含有量は0~0.50%である。Nb含有量の好ましい下限は0.01%であり、さらに好ましくは0.05%であり、さらに好ましくは0.10%であり、さらに好ましくは0.15%である。Nb含有量の好ましい上限は0.45%であり、さらに好ま

しくは0.40%であり、さらに好ましくは0.35%である。

【0054】

本実施形態による鋼材の化学組成はさらに、Feの一部に代えて、B、Mg、及び希土類元素(REM)を含有してもよい。

【0055】

B: 0~0.0050%

ボロン(B)は任意元素であり、含有されなくてもよい。つまり、B含有量は0%であってもよい。Bが含有される場合、Bは鋼材に固溶して鋼材の熱間加工性を高める。Bが少しでも含有されれば、上記効果がある程度得られる。しかしながら、B含有量が0.0050%を超えれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、粗大なB窒化物が生成して、鋼材の靱性が低下する。したがって、B含有量は0~0.0050%である。B含有量の好ましい下限は0.0001%であり、さらに好ましくは0.0002%であり、さらに好ましくは0.0003%であり、さらに好ましくは0.0004%である。B含有量の好ましい上限は0.0040%であり、さらに好ましくは0.0030%であり、さらに好ましくは0.0020%である。

【0056】

Mg: 0~0.0050%

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。つまり、Mg含有量は0%であってもよい。含有される場合、Mgは、介在物の形態を制御して、鋼材の熱間加工性を高める。Mgが少しでも含有されれば、上記効果がある程度得られる。しかしながら、Mg含有量が0.0050%を超えれば、粗大な酸化物が生成する。この場合、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、鋼材の靱性が低下する。したがって、Mg含有量は0~0.0050%である。Mg含有量の好ましい下限は0.0001%であり、さらに好ましくは0.0002%であり、さらに好ましくは0.0003%である。Mg含有量の好ましい上限は0.0040%であり、さらに好ましくは0.0035%であり、さらに好ましくは0.0030%であり、さらに好ましくは0.0025%である。

【0057】

希土類元素(REM): 0~0.020%

希土類元素(REM)は任意元素であり、含有されなくてもよい。つまり、REM含有量は0%であってもよい。含有される場合、REMはMgと同様に、介在物の形態を制御して、鋼材の熱間加工性を高める。REMが少しでも含有されれば、上記効果がある程度得られる。しかしながら、REM含有量が0.020%を超えれば、粗大な酸化物が生成する。この場合、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、鋼材の靱性が低下する。したがって、REM含有量は0~0.020%である。REM含有量の好ましい下限は0.001%であり、さらに好ましくは0.003%であり、さらに好ましくは0.005%である。REM含有量の好ましい上限は0.019%であり、さらに好ましくは0.018%であり、さらに好ましくは0.017%である。

【0058】

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。

【0059】

[鋼材中のMn硫化物及びCa硫化物について]

本実施形態の鋼材において、鋼材中の介在物のうち、Mn硫化物、及びCa硫化物を次のとおり定義する。

Mn硫化物: 介在物の質量%を100%とした場合に、質量%でMn含有量が10%以上であり、S含有量が10%以上である介在物

Ca硫化物: 介在物の質量%を100%とした場合に、質量%でCa含有量が20%以上であり、S含有量が10%以上である介在物

10

20

30

40

50

【0060】

本実施形態の鋼材では、鋼材中の介在物のうち、サワー環境で溶解して表層に凹みを形成しやすいサイズのMn硫化物及びCa硫化物の総個数密度（個/mm²）を低くする。鋼材内のMn硫化物は、鋼材の長手方向（圧延方向）に延びて存在している。一方、鋼材内のCa硫化物は球状で存在している。そのため、Mn硫化物とCa硫化物とでは、SSCの起点となる凹みを形成しやすいサイズが異なる。Mn硫化物及びCa硫化物の面積を円に換算したときの直径を円相当径と定義する。化学組成中の各元素含有量が本実施形態の範囲内の鋼材である場合、円相当径が1.0 μm以上のMn硫化物と、円相当径が2.0 μm以上のCa硫化物との単位面積当たりの個数が、0.03超～0.1 barのH₂S分圧を含有するサワー環境での耐SSC性と相関する。

10

【0061】

本明細書において、単位面積（1 mm²）当たりのMn硫化物及びCa硫化物の総個数を、総個数密度（個/mm²）と定義する。そして、円相当径が1.0 μm以上のMn硫化物及び円相当径が2.0 μm以上のCa硫化物の総個数密度を総個数密度ND（Number Density）と定義する。この場合、本実施形態の鋼材では、円相当径が1.0 μm以上のMn硫化物及び円相当径が2.0 μm以上のCa硫化物の総個数密度NDが0.50個/mm²以下である。つまり、円相当径が1.0 μm以上のMn硫化物及び円相当径が2.0 μm以上のCa硫化物の合計が0.50個/mm²以下である。

【0062】

円相当径が1.0 μm以上のMn硫化物及び円相当径が2.0 μm以上のCa硫化物の総個数密度NDが0.50個/mm²を超えれば、鋼材の化学組成中の各元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、0.03超～0.1 barのH₂S分圧を含有するサワー環境において、鋼材表層のMn硫化物及びCa硫化物が溶解しやすく、鋼材の表面に、SSCの発生の規定となる凹みが生成しやすい。そのため、鋼材の耐SSC性が低下する。

20

【0063】

一方、円相当径が1.0 μm以上のMn硫化物及び円相当径が2.0 μm以上のCa硫化物の総個数密度NDが0.50個/mm²以下であれば、鋼材の化学組成中の各元素含有量が本実施形態の範囲内であることを前提として、0.03超～0.1 barのH₂S分圧を含有するサワー環境において、溶解しやすいサイズのMn硫化物及びCa硫化物の個数密度が十分に低い。そのため、サワー環境であっても、鋼材の表層に凹みが生成しにくい。その結果、鋼材の耐SSC性が十分に高まる。

30

【0064】

円相当径が1.0 μm以上のMn硫化物及び円相当径が2.0 μm以上のCa硫化物の総個数密度NDの好ましい上限は0.48個/mm²であり、さらに好ましくは0.47個/mm²であり、さらに好ましくは0.46個/mm²であり、さらに好ましくは0.45個/mm²であり、さらに好ましくは0.44個/mm²であり、さらに好ましくは0.43個/mm²であり、さらに好ましくは0.42個/mm²である。

【0065】

〔総個数密度NDの測定方法〕

円相当径が1.0 μm以上のMn硫化物及び円相当径が2.0 μm以上のCa硫化物の総個数密度NDは次の方法により測定できる。具体的には、鋼材の任意の位置から試験片を採取する。鋼材が鋼管である場合、肉厚中央位置から試験片を採取する。鋼材が棒鋼である場合、R/2位置から試験片を採取する。ここで、R/2位置とは、棒鋼の長手方向に垂直な断面において、半径Rの中心位置を意味する。鋼材が鋼板である場合、板厚中央位置から試験片を採取する。

40

【0066】

採取した試験片を樹脂埋めする。鋼材が鋼管である場合、試験片の表面のうち、管軸方向及び肉厚方向を含む面を観察面とする。鋼材が棒鋼である場合、試験片の表面のうち、軸方向（長手方向）及び径方向を含む面を観察面とする。鋼材が鋼板である場合、長手方向（圧延方向）及び板厚方向を含む面を観察面とする。樹脂埋めされた鋼材の観察面を研

50

磨する。研磨後の観察面のうち、任意の10視野を観察する。各視野において、介在物の個数を求める。各視野の面積は 36 mm^2 ($6\text{ mm} \times 6\text{ mm}$)とする。

【0067】

具体的には、視野中の各介在物について、元素濃度分析(EDS分析)を実施して、介在物の種類を特定する。EDS分析では、加速電圧を 20 kV とし、分析対象の元素をN、O、Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Cu、Zr、Nbとする。

【0068】

各介在物のEDS分析結果に基づいて、その介在物がMn硫化物であるか、Ca硫化物であるかを特定する。質量%でMn含有量が10%以上であり、かつ、S含有量が10%以上である場合、その介在物を「Mn硫化物」と特定する。質量%でCa含有量が20%以上であり、かつ、S含有量が10%以上である場合、その介在物を「Ca硫化物」と特定する。

【0069】

10視野で特定されたMn硫化物のうち、円相当径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上のMn硫化物の総個数を求める。さらに、10視野で測定されたCa硫化物のうち、円相当径が $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上のCa硫化物の総個数を求める。円相当径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上のMn硫化物の総個数と、円相当径が $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上のCa硫化物の総個数と、10視野の総面積とに基づいて、円相当径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上のMn硫化物及び円相当径が $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上のCa硫化物の総個数密度ND(個/ mm^2)を求める。

【0070】

総個数密度NDの測定は、走査電子顕微鏡に組成分析機能を付与された装置(SEM-EDS装置)を用いて行うことができる。SEM-EDS装置として例えば、FEI(ASPEX)社製の介在物自動分析装置である商品名:Metals Quality Analyzerを用いることができる。

【0071】

[ミクロ組織(Microstructure)]

本実施形態による鋼材のミクロ組織は、マルテンサイトを主体とする。本明細書において、マルテンサイトとは、フレッシュマルテンサイトだけでなく、焼戻しマルテンサイトも含む。また、本明細書において、マルテンサイトが主体とは、ミクロ組織において、マルテンサイトの体積率が80%以上であることを意味する。ミクロ組織の残部は、残留オーステナイトである。つまり、本実施形態の鋼材において、残留オーステナイトの体積率は0~20%である。残留オーステナイトの体積率はなるべく低い方が好ましい。本実施形態の鋼材のミクロ組織中のマルテンサイトの体積率の好ましい下限は85%であり、さらに好ましくは90%である。さらに好ましくは、鋼材のミクロ組織は、マルテンサイト単相である。

【0072】

ミクロ組織において、少量の残留オーステナイトは、著しい強度の低下を招かず、かつ、鋼材の靱性を顕著に高める。しかしながら、残留オーステナイトの体積率が高すぎれば、鋼材の強度が顕著に低下する。したがって、上述のとおり、本実施形態の鋼材のミクロ組織において、残留オーステナイトの体積率は0~20%である。強度確保の観点から、残留オーステナイトの体積率の好ましい上限は15%であり、さらに好ましくは、10%である。上述のとおり、本実施形態の鋼材のミクロ組織は、マルテンサイト単相でもよい。したがって、残留オーステナイトの体積率は0%であってもよい。一方、少しでも残留オーステナイトが存在する場合、残留オーステナイトの体積率は0超~20%であり、さらに好ましくは0超~15%であり、さらに好ましくは、0超~10%である。

【0073】

[マルテンサイトの体積率の測定方法]

本実施形態の鋼材のミクロ組織におけるマルテンサイトの体積率(vol.%)は、以下に示す方法で求めた残留オーステナイトの体積率(vol.%)を、100%から差し

10

20

30

40

50

引いて求める。

【0074】

残留オーステナイトの体積率は、X線回折法により求める。具体的には、鋼材の任意の位置から試験片を採取する。鋼材が鋼管である場合、肉厚中央位置から試験片を採取する。鋼材が棒鋼である場合、R/2位置から試験片を採取する。鋼材が鋼板である場合、板厚中央位置から試験片を採取する。試験片の大きさは特に限定されない。試験片は例えば、15mm×15mm×厚さ2mmである。この場合、鋼材が鋼管である場合、試験片の厚さ方向は、管径方向である。鋼材が棒鋼である場合、試験片の厚さ方向は、径方向である。鋼材が鋼板である場合、試験片の厚さ方向は、板厚方向である。得られた試験片を用いて、α相の(200)面、α相の(211)面、γ相の(200)面、γ相の(220)面、γ相の(311)面の各々のX線回折強度を測定し、各面の積分強度を算出する。X線回折強度の測定において、X線回折装置のターゲットをMoとし(MoKα線)、出力を50kV-40mAとする。算出後、α相の各面と、γ相の各面との組合せ(2×3=6組)ごとに式(I)を用いて残留オーステナイトの体積率V_γ(%)を算出する。そして、6組の残留オーステナイトの体積率V_γの平均値を、残留オーステナイトの体積率(%)と定義する。

$$V_{\gamma} = 100 / \{1 + (I_{\alpha} \times R_{\gamma}) / (I_{\gamma} \times R_{\alpha})\} \quad (I)$$

ここで、I_αはα相の積分強度である。R_αはα相の結晶学的理論計算値である。I_γはγ相の積分強度である。R_γはγ相の結晶学的理論計算値である。なお、本明細書において、α相の(200)面でのR_αを15.9、α相の(211)面でのR_αを29.2、γ相の(200)面でのR_γを35.5、γ相の(220)面でのR_γを20.8、γ相の(311)面でのR_γを21.8とする。なお、残留オーステナイトの体積率は、得られた数値の小数第一位を四捨五入する。

【0075】

上述のX線回折法で得られた残留オーステナイトの体積率(%)を用いて、鋼材のミクロ組織のマルテンサイトの体積率(vol.%)を次の式により求める。

$$\text{マルテンサイトの体積率} = 100 - \text{残留オーステナイトの体積率}(\%)$$

【0076】

〔降伏強度〕

本実施形態の鋼材の降伏強度は、特に限定されない。鋼材の好ましい降伏強度は758MPa以上(110ksi以上)であり、さらに好ましくは862MPa以上(125ksi以上)である。降伏強度の上限は特に限定されないが、本実施形態の鋼材の降伏強度の上限は、例えば、1069MPa未満(155ksi未満)である。鋼材のさらに好ましい降伏強度の上限は1000MPaであり、さらに好ましくは965MPa未満(140ksi未満)である。

【0077】

本明細書において、降伏強度は、ASTM E8/E8M(2013)に準拠した常温(24±3℃)での引張試験により得られた、0.2%オフセット耐力(MPa)を意味する。具体的には、降伏強度は次の方法で求める。鋼材の任意の位置から引張試験片を採取する。鋼材が鋼管である場合、肉厚中央位置から引張試験片を採取する。鋼材が棒鋼である場合、R/2位置から引張試験片を採取する。鋼材が鋼板である場合、板厚中央位置から引張試験片を採取する。引張試験片のサイズは特に限定されない。引張試験片は例えば、平行部径が8.9mm、平行部長さが35.6mmの丸棒引張試験片とする。引張試験片の平行部の長手方向は鋼材の長手方向(圧延方向)と平行とする。引張試験片を用いて、ASTM E8/E8M(2013)に準拠して、常温(24±3℃)で引張試験を行い、0.2%オフセット耐力(MPa)を求める。求めた0.2%オフセット耐力を降伏強度(MPa)と定義する。

【0078】

〔鋼材の耐SSC性〕

本実施形態の鋼材は、得ようとする降伏強度に応じて、優れた耐SSC性を有する。本

実施形態による鋼材の耐SSC性は、いずれの降伏強度においても、常温の耐SSC性評価試験により評価できる。耐SSC性評価試験は、NACE TM0177-2005 Method Aに準拠した方法で実施する。

【0079】

〔降伏強度が110ksi級の場合の耐SSC性〕

本実施形態の鋼材の降伏強度が110ksi級（758～862MPa未満）である場合、鋼材の耐SSC性は次の方法で評価できる。

【0080】

本実施形態による鋼材から、丸棒試験片を採取する。鋼材が鋼管である場合、肉厚中央位置から丸棒試験片を採取する。鋼材が棒鋼である場合、R/2部から丸棒試験片を採取する。鋼材が鋼板である場合、板厚中央位置から丸棒試験片を採取する。丸棒試験片の大きさは特に限定されない。丸棒試験片は、例えば、平行部の直径が6.35mmであり、平行部の長さが25.4mmである。なお、丸棒試験片の軸方向は、鋼材の長手方向（圧延方向）と平行とする。

【0081】

試験溶液は、pHが3.5である5質量%塩化ナトリウム水溶液とする。試験溶液は、5質量%の塩化ナトリウムと0.41g/Lの酢酸ナトリウムとを含有する水溶液に酢酸を添加してpHを3.5に調整する。丸棒試験片に対して、実降伏応力の90%に相当する応力を負荷する。試験容器に24℃の試験溶液を、応力を負荷された丸棒試験片が浸漬するように注入し、試験浴とする。試験浴を脱気した後、0.10barのH₂Sガス及び0.90barのCO₂ガスを試験浴に吹き込み、試験浴にH₂Sガスを飽和させる。H₂Sガスが飽和した試験浴を、24℃で720時間保持する。720時間保持後の試験片に対して、拡大率が10倍のルーペで試験片の平行部の表面を観察して、割れの有無を確認する。ルーペ観察で割れが疑われる箇所がある場合、割れが疑われる箇所の断面を100倍の光学顕微鏡で観察して、割れの有無を確認する。

【0082】

本実施形態による鋼材は、上述のMethod Aに準拠した耐SSC性評価試験において、720時間経過後に、割れが確認されない。本明細書において、「割れが確認されない」とは、試験後の試験片を10倍のルーペ及び100倍の光学顕微鏡で観察した場合に、割れが確認されないことを意味する。

【0083】

〔降伏強度が125ksi以上の場合の耐SSC性〕

鋼材の降伏強度が125ksi以上（862MPa以上）の場合、鋼材の耐SSC性は、次の方法で評価できる。試験溶液は、pHが4.3である20質量%塩化ナトリウム水溶液とする。試験溶液は、20質量%の塩化ナトリウムと0.41g/Lの酢酸ナトリウムとを含有する水溶液に酢酸を添加してpHを4.3に調整する。丸棒試験片に対して、実降伏応力の90%に相当する応力を負荷する。試験容器に24℃の試験溶液を、応力を負荷された丸棒試験片が浸漬するように注入し、試験浴とする。試験浴を脱気した後、0.07barのH₂Sガス及び0.93barのCO₂ガスを試験浴に吹き込み、試験浴にH₂Sガスを飽和させる。H₂Sガスが飽和した試験浴を、24℃で720時間保持する。その他の条件は、110ksi級の場合の耐SSC性評価試験と同じである。

【0084】

〔鋼材の形状及び用途〕

本実施形態による鋼材は、鋼管、丸棒（中実材）、又は鋼板である。鋼管は継目無鋼管であってもよいし、溶接鋼管であってもよい。鋼管は、例えば、油井管用鋼管である。油井管用鋼管は、油井管用途の鋼管を意味する。油井管は例えば、油井又はガス井の掘削、原油又は天然ガスの採取等に用いられるケーシング、チュービング、ドリルパイプ等である。好ましくは、本実施形態の鋼材は、油井管用継目無鋼管である。

【0085】

以上の説明のとおり、本実施形態の鋼材では、化学組成中の各元素が本実施形態の範囲

10

20

30

40

50

内であり、かつ、円相当径が $1.0 \mu\text{m}$ 以上の Mn 硫化物と、円相当径が $2.0 \mu\text{m}$ 以上の Ca 硫化物との合計が $0.50 \text{ 個}/\text{mm}^2$ 以下である。そのため、本実施形態の鋼材は、優れた耐 SSC 性を有する。

【0086】

〔製造方法〕

本実施形態の鋼材の製造方法の一例を説明する。なお、以下に説明する製造方法は一例であって、本実施形態の鋼材の製造方法はこれに限定されない。つまり、上述の構成を有する本実施形態の鋼材が製造できれば、以下に説明する製造方法に限定されない。ただし、以下に説明する製造方法は、本実施形態の鋼材を製造する好適な製造方法である。

【0087】

本実施形態の鋼材の製造方法の一例は、素材を製造する工程（製鋼工程）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、中間鋼材に対して焼入れ及び焼戻しを実施する工程（熱処理工程）とを含む。以下、各工程について説明する。

【0088】

〔製鋼工程〕

製鋼工程では、溶鋼を製造する工程（精錬工程）と、溶鋼を用いて鑄造法により素材を製造する工程（素材製造工程）とを含む。

【0089】

〔精錬工程〕

精錬工程では初めに、 Cr を含有する溶鋼を取鍋に収納して、取鍋内の溶鋼に対して、大気圧下で脱炭処理を実施する（粗脱炭精錬工程）。粗脱炭精錬工程での脱炭処理により、スラグが生成する。粗脱炭精錬工程後の溶鋼の液面には、脱炭処理により生成したスラグが浮上している。粗脱炭精錬工程において、溶鋼中の Cr が酸化して Cr_2O_3 が生成する。 Cr_2O_3 はスラグ中に吸収される。そこで、取鍋に脱酸剤を添加して、スラグ中の Cr_2O_3 を還元し、 Cr を溶鋼中に回収する（ Cr 還元処理工程）。粗脱炭精錬工程及び Cr 還元処理工程は例えば、電気炉法、転炉法、又は、 AOD （ $\text{Argon Oxygen Decarburization}$ ）法により実施する。 Cr 還元処理工程後、溶鋼からスラグを除滓する（除滓処理工程）。

【0090】

Cr 含有鋼の場合、 Cr により C 活量が低下するため、脱炭反応が抑制されてしまう。そこで、除滓処理工程後の溶鋼に対してさらに、仕上げの脱炭処理を実施する（仕上げ脱炭精錬工程）。仕上げ脱炭精錬工程では、減圧下において脱炭処理を実施する。減圧下で脱炭処理を実施すれば、雰囲気中の CO ガス分圧（ P_{CO} ）が低くなり、溶鋼中の Cr の酸化が抑制される。そのため、減圧下で脱炭処理を実施すれば、 Cr の酸化を抑制しつつ、溶鋼中の C 濃度をさらに下げることができる。仕上げ脱炭精錬工程後、溶鋼に脱酸剤を添加して、スラグ中の Cr_2O_3 を還元する Cr 還元処理を再び実施する（ Cr 還元処理工程）。仕上げ脱炭精錬工程、及び、仕上げ脱炭精錬工程後の Cr 還元処理工程は例えば、 VOD （ $\text{Vacuum Oxygen Decarburization}$ ）法により実施する。

【0091】

Cr 還元処理工程後、取鍋中の溶鋼に対して最終の成分調整と素材製造工程前の溶鋼の温度調整とを実施する（成分調整工程）。成分調整工程は例えば、 LT （ Ladle Treatment ）により実施する。成分調整工程の後半で、溶鋼中に Ca を添加する。ここで、 Ca を添加してから溶鋼内に Ca が均一に分散するまでの時間を「均一混合時間」 τ と定義する。均一混合時間 τ は次の式（A）により求めることができる。

$$\tau = 800 \times \varepsilon^{-0.4} \quad (\text{A})$$

ここで、 ε は LT における溶鋼の攪拌動力密度であり、式（B）により定義される。

$$\varepsilon = 28.5 (Q/W) \times T \times \log(1 + H/1.48) \quad (\text{B})$$

ここで、 Q は上吹きガス流量（ Nm^3/min ）である。 W は溶鋼質量（ t ）である。 T は溶鋼温度（ K ）である。 H は取鍋内の溶鋼の深さ（鋼浴深さ）（ m ）である。

【0092】

成分調整工程において、取鍋中の溶鋼温度を $1500\sim1700^{\circ}\text{C}$ に保持する。さらに、Caを溶鋼内に投入し、均一混合時間が経過してからの保持時間を「保持時間 t 」（秒）と定義する。この場合、本実施形態では、均一混合時間が経過してからの保持時間 t を60秒以上とする。

【0093】

保持時間 t が60秒未満である場合、溶鋼に添加したCaが、溶鋼中のMn硫化物を十分に改質できない。この場合、サイズの大きいMn硫化物が鋼材中に残存してしまう。そのため、鋼材中において、円相当径が $1.0\mu\text{m}$ 以上のMn硫化物の単位面積当たりの個数が過剰に多くなる。その結果、円相当径が $1.0\mu\text{m}$ 以上のMn硫化物及び円相当径が $2.0\mu\text{m}$ 以上のCa硫化物の総個数密度ND（個/ mm^2 ）が $0.50\text{個}/\text{mm}^2$ を超えてしまう。又は、Mn硫化物がCaと反応して改質が進み、円相当径が $1.0\mu\text{m}$ 以上のMn硫化物の単位面積当たりの個数は少なくなるものの、Sと結合して生成したCa硫化物がスラグに十分に吸収されずに溶鋼中に残存してしまう。その結果、円相当径が $1.0\mu\text{m}$ 以上のMn硫化物及び円相当径が $2.0\mu\text{m}$ 以上のCa硫化物の総個数密度ND（個/ mm^2 ）が $0.50\text{個}/\text{mm}^2$ を超えてしまう。

10

【0094】

一方、保持時間 t が60秒以上である場合、溶鋼に添加したCaが、溶鋼中のMn硫化物を十分に改質し、サイズの大きいMn硫化物を低減する。そのため、円相当径が $1.0\mu\text{m}$ 以上のMn硫化物の単位面積当たりの個数が十分に少なくなる。さらに、Sと結合して生成したサイズの大きいCa硫化物が、溶鋼中を浮上してスラグに吸収される時間を十分に確保できる。そのため、円相当径が $2.0\mu\text{m}$ 以上のCa硫化物の単位面積当たりの個数も十分に少なくなる。その結果、円相当径が $1.0\mu\text{m}$ 以上のMn硫化物及び円相当径が $2.0\mu\text{m}$ 以上のCa硫化物の総個数密度ND（個/ mm^2 ）が $0.50\text{個}/\text{mm}^2$ 以下となる。

20

【0095】

[素材製造工程]

上述の精錬工程により製造された溶鋼を用いて、素材（鋳片又はインゴット）を製造する。具体的には、溶鋼を用いて連続铸造法により鋳片を製造する。鋳片はスラブでもよいし、ブルームでもよいし、ビレットでもよい。又は、溶鋼を用いて造塊法によりインゴットとしてもよい。鋳片又はインゴットに対してさらに、分塊圧延等を実施して、ビレットを製造してもよい。以上の工程により、素材を製造する。

30

【0096】

[熱間加工工程]

熱間加工工程では、素材を熱間加工して中間鋼材を製造する。鋼材が鋼管である場合、中間鋼材は素管に相当する。初めに、素材を加熱炉で加熱する。加熱温度は特に限定されないが、例えば、 $1100\sim1300^{\circ}\text{C}$ 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、中間鋼材である素管（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。例えば、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。穿孔圧延する場合、穿孔比は特に限定されないが、例えば、 $1.0\sim4.0$ 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、レデュース、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例えば、 $20\sim70\%$ である。

40

【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。例えば、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。

【0098】

鋼材が棒鋼である場合、初めに、素材を加熱炉で加熱する。加熱温度は特に限定されないが、例えば、 $1100\sim1300^{\circ}\text{C}$ である。加熱炉から抽出された素材に対して熱間加

50

工を実施して、中間鋼材である棒鋼を製造する。熱間加工はたとえば、分塊圧延機による分塊圧延、又は、連続圧延機による熱間圧延である。連続圧延機は、上下方向に並んで配置された一対の孔型ロールを有する水平スタンドと、水平方向に並んで配置された一対の孔型ロールを有する垂直スタンドとが交互に配列されている。

【0099】

鋼材が鋼板である場合、初めに、素材を加熱炉で加熱する。加熱温度は特に限定されないが、例えば、 $1100 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ である。加熱炉から抽出された素材に対して、分塊圧延機、及び、連続圧延機を用いて熱間圧延を実施して、中間鋼材である鋼板を製造する。

【0100】

熱間加工により製造された中間鋼材は空冷されてもよい (As-rolled)。熱間加工により製造された中間鋼材はまた、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。

【0101】

熱間加工後に直接焼入れ、又は、熱間加工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、次工程の熱処理工程 (焼入れ及び焼戻し) 前に、応力除去焼鈍 (SR処理) を実施してもよい。

【0102】

〔熱処理工程〕

熱処理工程は、焼入れ工程及び焼戻し工程を含む。

【0103】

〔焼入れ工程〕

熱処理工程では、初めに、熱間加工工程で製造された中間鋼材に対して、焼入れを実施する (焼入れ工程)。焼入れは周知の方法で実施する。具体的には、熱間加工工程後の鋼材を熱処理炉に装入し、焼入れ温度で保持する。焼入れ温度は A_{c3} 変態点以上であり、たとえば、 $900 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ である。鋼材を焼入れ温度で保持した後、急冷 (焼入れ) する。焼入れ温度での保持時間は特に限定されないが、たとえば、 $10 \sim 60$ 分である。焼入れ方法はたとえば、水冷である。焼入れ方法は特に制限されない。中間鋼材が素管である場合、例えば、水槽又は油槽に浸漬して素管を急冷してもよいし、シャワー冷却又はミスト冷却により、素管の外周及び／又は内面に対して冷却水を注いだり、噴射したりして、素管を急冷してもよい。

【0104】

なお、上述のとおり、熱間加工工程後、中間鋼材を常温まで冷却することなく、熱間加工直後に焼入れ (直接焼入れ) を実施してもよいし、熱間加工後の素管の温度が低下する前に補熱炉に装入して焼入れ温度に保持した後、焼入れを実施してもよい。

【0105】

〔焼戻し工程〕

焼入れ後の中間鋼材に対してさらに、焼戻し工程を実施する。焼戻し工程では、鋼材の降伏強度を調整する。本実施形態では、焼戻し温度を $540 \sim 620^{\circ}\text{C}$ とする。焼戻し温度での保持時間は特に限定されないが、たとえば、 $10 \sim 180$ 分である。化学組成に応じて焼戻し温度を適宜調整することにより、鋼材の降伏強度を調整することができることは当業者に周知である。好ましくは、鋼材の降伏強度が 758MPa 以上 (110ksi 以上) となるように焼戻し条件を調整する。

【0106】

以上の工程により、本実施形態の鋼材を製造することができる。本実施形態の鋼材は、上述の製造方法に限定されない。化学組成中の各元素含有量が本実施形態の範囲内であり、鋼材中において、円相当径が $1.0\mu\text{m}$ 以上のMn硫化物及び円相当径が $2.0\mu\text{m}$ 以上のCa硫化物の総個数密度ND (個/ mm^2) が 0.50 個/ mm^2 以下である鋼材を製造できれば、本実施形態の鋼材の製造方法は上述の製造方法に限定されない。

【実施例1】

【0107】

実施例 1 では、1 2 5 k s i 以上（降伏強度が 8 6 2 M P a 以上）の降伏強度を有する鋼材における耐 S S C 性について調査した。具体的には、表 1 に示す化学組成を有する溶鋼を製造した。

【0 1 0 8】

【表 1】

鋼 番号		化学組成(単位は質量%, 残部はFe及び不純物)																		
C	Si	Mn	P	S	solAl	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	—	—	—	—	—

【0 1 0 9】

表 1 中の「—」は、対応する元素の含有量が、検出限界未満であったことを意味する。たとえば、鋼番号 A の W 含有量は、小数第三位で四捨五入して 0 % であったことを意味する。鋼番号 A の Nb 含有量は、小数第三位で四捨五入して 0 % であったことを意味する。鋼番号 A の B 含有量は、小数第五位で四捨五入して 0 % であったことを意味する。鋼番号

AのMg含有量は、小数第五位で四捨五入して0%であったことを意味する。鋼番号AのREM含有量は、小数第四位で四捨五入して0%であったことを意味する。

【0110】

各鋼番号の溶鋼は次のとおり製造した。Crを含有する溶鋼を取鍋に収納して、AOD法により周知の粗脱炭精錬工程及びCr還元工程を実施した。Cr還元処理工程後、溶鋼からスラグを除滓する除滓処理工程を実施した。さらに、VOD法により、周知の方法により仕上げ脱炭精錬工程及びCr還元処理工程を実施した。

【0111】

VOD法によるCr還元処理工程後、LTにより、取鍋中の溶鋼に対して最終の成分調整と素材製造工程前の溶鋼の温度調整とを実施した。溶鋼温度はいずれも1500～1700℃であった。さらに、溶鋼中にCaを添加した。Caを添加した後均一混合時間経過後の保持時間t(秒)を表2に示すとおり調整した。以上の工程により、表1に示す化学組成の溶鋼を製造した。

【0112】

【表2】

TABLE2

試験番号	鋼番号	LT工程	マルテンサイト 体積率 (%)	総個数 密度 ND (個/mm ²)	YS (MPa)	耐 SSC 性
		保持時間 t (秒)				
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

【0113】

上記溶鋼を用いて外径310mmのビレットを製造した。製造したビレットを1250℃に加熱した後、マンネスマン法により熱間圧延し、外径244.48mm、肉厚13.84mmの素管（継目無鋼管）を製造した。

【0114】

各試験番号の素管に対して、焼入れ及び焼戻しを実施した。いずれの試験番号においても、焼入れ温度を920℃として、焼入れ温度での保持時間を10分とした。焼入れ後の素管に対して、焼戻しを実施した。焼戻し温度は、焼戻し後の鋼材（継目無鋼管）の降伏

強度が 862 MPa 以上となるように、各試験番号で $540 \sim 580^\circ\text{C}$ の範囲で調整した。焼戻し温度での保持時間は、いずれの試験番号でも 30 分とした。

【0115】

以上の製造工程により、各試験番号の鋼材（継目無鋼管）を製造した。

【0116】

〔評価試験〕

上記の焼戻し後の各試験番号の鋼材に対して、ミクロ組織観察試験、総個数密度 ND 測定試験、引張試験、及び、耐 SSC 性評価試験を実施した。

【0117】

〔ミクロ組織中のマルテンサイト体積率の測定試験〕

鋼材のミクロ組織におけるマルテンサイト体積率を、次の方法により求めた。初めに、各試験番号の鋼材のミクロ組織中の残留オーステナイトの体積率を、 X 線回折法により求めた。具体的には、各試験番号の鋼材（継目無鋼管）の肉厚中央位置から試験片を採取した。試験片の大きさは、 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times$ 厚さ 2 mm であった。試験片の厚さ方向を、管径方向とした。得られた試験片を用いて、 α 相の (200) 面、 α 相の (211) 面、 γ 相の (200) 面、 γ 相の (220) 面、 γ 相の (311) 面の各々の X 線回折強度を測定し、各面の積分強度を算出した。 X 線回折強度の測定において、 X 線回折装置のターゲットを Mo とし ($\text{MoK}\alpha$ 線)、出力を $50 \text{ kV} - 40 \text{ mA}$ とした。算出後、 α 相の各面と、 γ 相の各面との組合せ ($2 \times 3 = 6$ 組) ごとに式 (I) を用いて残留オーステナイトの体積率 $V_\gamma (\%)$ を算出した。そして、6 組の残留オーステナイトの体積率 V_γ の平均値を、残留オーステナイトの体積率 (%) と定義した。

$$V_\gamma = 100 / \{ 1 + (I_\alpha \times R_\gamma) / (I_\gamma \times R_\alpha) \} \quad (\text{I})$$

ここで、 I_α は α 相の積分強度である。 R_α は α 相の結晶学的理論計算値である。 I_γ は γ 相の積分強度である。 R_γ は γ 相の結晶学的理論計算値である。なお、本明細書において、 α 相の (200) 面での R_α を 15.9 、 α 相の (211) 面での R_α を 29.2 、 γ 相の (200) 面での R_γ を 35.5 、 γ 相の (220) 面での R_γ を 20.8 、 γ 相の (311) 面での R_γ を 21.8 とした。なお、残留オーステナイトの体積率は、得られた数値の小数第一位を四捨五入した。

【0118】

上述の X 線回折法で得られた残留オーステナイトの体積率 (%) を用いて、鋼材のミクロ組織のマルテンサイトの体積率 ($v_{\text{ol}} (\%)$) を次の式により求めた。

$$\text{マルテンサイトの体積率} = 100 - \text{残留オーステナイトの体積率} (\%)$$

得られたマルテンサイトの体積率を、表 2 の「マルテンサイト体積率 (%)」欄に示す。

【0119】

〔総個数密度 ND の測定試験〕

鋼材中における、円相当径が $1.0 \mu\text{m}$ 以上の Mn 硫化物及び円相当径が $2.0 \mu\text{m}$ 以上の Ca 硫化物の総個数密度 ND は次の方法により測定した。各試験番号の鋼材（継目無鋼管）の肉厚中央位置から試験片を採取した。採取した試験片を樹脂埋めした。試験片の表面のうち、管軸方向及び肉厚方向を含む面を観察面とした。樹脂埋めされた鋼材の観察面を研磨した。研磨後の観察面のうち、任意の 10 視野を観察した。各視野において、介在物の個数を求めた。各視野の面積は 36 mm^2 ($6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$) とした。

【0120】

視野中の各介在物について、元素濃度分析 (EDS 分析) を実施して、介在物の種類を特定した。 EDS 分析では、加速電圧を 20 kV とし、分析対象の元素を N 、 O 、 Na 、 Mg 、 Al 、 Si 、 P 、 S 、 Cl 、 K 、 Ca 、 Ti 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Cu 、 Zr 、 Nb とした。

【0121】

特定された介在物の元素分析結果に基づいて、介在物が Mn 硫化物であるか、 Ca 硫化物であるかを特定した。具体的には、質量%で Mn 含有量が 10% 以上であり、かつ、 S 含有量が 10% 以上である場合、その介在物を「 Mn 硫化物」と特定した。質量%で Ca

10

20

30

40

50

含有量が20%以上であり、かつ、S含有量が10%以上である場合、その介在物を「Ca硫化物」と特定した。

【0122】

各視野で特定されたMn硫化物のうち、円相当径が1.0 μm 以上のMn硫化物の総個数を求めた。さらに、各視野で測定されたCa硫化物のうち、円相当径が2.0 μm 以上のCa硫化物の総個数を求めた。円相当径が1.0 μm 以上のMn硫化物の総個数と、円相当径が2.0 μm 以上のCa硫化物の総個数と、10視野の総面積とに基づいて、円相当径が1.0 μm 以上のMn硫化物及び円相当径が2.0 μm 以上のCa硫化物の総個数密度ND（個/ mm^2 ）を求めた。なお、測定には、FEI（ASPEX）社製の介在物自動分析装置である商品名：Metals Quality Analyzerを用いた。求めた総個数密度NDを表2の「総個数密度ND（個/ mm^2 ）」欄に示す。

10

【0123】

〔引張試験〕

ASTM E8（2013）に準拠して、引張試験を実施した。具体的には、各試験番号の鋼材（継目無鋼管）の肉厚中央位置から、丸棒引張試験片を採取した。丸棒引張試験片の平行部の直径は8.9 mmであり、平行部の長さは35.6 mmであった。丸棒引張試験片の長手方向は、鋼材の長手方向（圧延方向）と平行であった。各試験番号の丸棒引張試験片を用いて、常温（25℃）、大気中にて引張試験を実施して、0.2%オフセット耐力（MPa）を求めた。求めた0.2%オフセット耐力を降伏強度（MPa）と定義した。得られた降伏強度を、表2の「YS（MPa）」欄に示す。

20

【0124】

〔耐SSC性評価試験〕

鋼材の耐SSC性評価試験を次の方法で実施した。各試験番号の鋼材の肉厚中央位置から、丸棒試験片を採取した。丸棒試験片の平行部の直径は6.35 mmであり、平行部の長さは25.4 mmであった。丸棒試験片の長手方向は、鋼材の長手方向（管軸方向）と平行であった。

【0125】

試験溶液は、pHが4.3である20質量%塩化ナトリウム水溶液とした。試験溶液は、20質量%の塩化ナトリウムと0.41 g/Lの酢酸ナトリウムとを含有する水溶液に酢酸を添加してpHを4.3に調整した。丸棒試験片に対して、実降伏応力の90%に相当する応力を負荷した。試験容器に24℃の試験溶液を、応力を負荷された丸棒試験片が浸漬するように注入し、試験浴とした。試験浴を脱気した後、0.07 barのH₂Sガス及び0.93 barのCO₂ガスを試験浴に吹き込み、試験浴にH₂Sガスを飽和させた。H₂Sガスが飽和した試験浴を、24℃で720時間保持した。720時間保持後の丸棒試験片の平行部の表面を、拡大率が10倍のルーペで観察して、割れの有無を確認した。ルーペ観察で割れが疑われる箇所がある場合、割れが疑われる箇所の断面を100倍の光学顕微鏡で観察して、割れの有無を確認した。

30

【0126】

丸棒試験片の表面を10倍のルーペ及び100倍の光学顕微鏡で観察しても割れが確認されなかった場合、耐SSC性に優れると判断した（表2中の「耐SSC性」欄に「E（Excellent）」と表記）。割れが確認された場合、耐SSC性が低いと判断した（表2中の「耐SSC性」欄に「B（Bad）」と表記）。

40

【0127】

〔評価結果〕

表2を参照して、試験番号1～14の化学組成は適切であった。さらに、ミクロ組織中のマルテンサイト体積率は80%以上であり、降伏強度は862 MPa以上（125 ksi以上）であった。さらに、円相当径が1.0 μm 以上のMn硫化物及び円相当径が2.0 μm 以上のCa硫化物の総個数密度NDが0.50 個/ mm^2 以下であった。そのため、優れた耐SSC性が得られた。

【0128】

50

一方、試験番号 15 及び 16 では、S 含有量が高すぎた。そのため、円相当径が $1.0 \mu\text{m}$ 以上の Mn 硫化物及び円相当径が $2.0 \mu\text{m}$ 以上の Ca 硫化物の総個数密度 ND が $0.50 \text{ 個}/\text{mm}^2$ を超えた。その結果、耐 SSC 性が低かった。

【0129】

試験番号 17 では、Ca 含有量が低すぎた。そのため、円相当径が $1.0 \mu\text{m}$ 以上の Mn 硫化物及び円相当径が $2.0 \mu\text{m}$ 以上の Ca 硫化物の総個数密度 ND が $0.50 \text{ 個}/\text{mm}^2$ を超えた。その結果、耐 SSC 性が低かった。

【0130】

試験番号 18 では、Ca 含有量が高すぎた。そのため、円相当径が $1.0 \mu\text{m}$ 以上の Mn 硫化物及び円相当径が $2.0 \mu\text{m}$ 以上の Ca 硫化物の総個数密度 ND が $0.50 \text{ 個}/\text{mm}^2$ を超えた。その結果、耐 SSC 性が低かった。

【0131】

試験番号 19 及び 20 では、均一混合時間経過後の保持時間 t が短すぎた。そのため、円相当径が $1.0 \mu\text{m}$ 以上の Mn 硫化物及び円相当径が $2.0 \mu\text{m}$ 以上の Ca 硫化物の総個数密度 ND が $0.50 \text{ 個}/\text{mm}^2$ を超えた。その結果、耐 SSC 性が低かった。

【実施例 2】

【0132】

実施例 2 では、110ksi 級（降伏強度が $758 \text{ MPa} \sim 862 \text{ MPa}$ 未満）の降伏強度を有する鋼材における耐 SSC 性について調査した。具体的には、表 1 に示す鋼番号 G～R、U 及び V の溶鋼を実施例 1 と同じ方法により製造した。各試験番号での精錬工程の LT での均一混合時間経過後の保持時間 t は表 3 に示すとおりであった。

【0133】

【表 3】

TABLE3

試験番号	鋼番号	LT工程	マルテンサイト体積率 (%)	総個数密度 ND ($\text{個}/\text{mm}^2$)	YS (MPa)	耐SSC性 for 110ksiGr.
		保持時間 t (秒)				
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

【0134】

上記溶鋼を用いて外径 310 mm のピレットを製造した。製造したピレットを 1250°C に加熱した後、マンネスマン法により熱間圧延し、外径 244.48 mm 、肉厚 13.84 mm の素管（継目無鋼管）を製造した。

【0135】

各試験番号の素管に対して、焼入れ及び焼戻しを実施した。いずれの試験番号において

も、焼入れ温度を920℃として、焼入れ温度での保持時間を10分とした。焼入れ後の素管に対して、焼戻しを実施した。焼戻し温度は、焼戻し後の鋼材（継目無鋼管）の降伏強度が758MPa～862MPa未満（110ksi級）となるように、各試験番号で580～620℃の範囲で調整した。焼戻し温度での保持時間は、いずれの試験番号でも30分とした。

【0136】

以上の製造工程により、各試験番号の鋼材（継目無鋼管）を製造した。

【0137】

〔評価試験〕

上記の焼戻し後の各試験番号の鋼材に対して、実施例1と同じ方法により、ミクロ組織観察試験、総個数密度ND測定試験、及び、引張試験を実施した。さらに、次の耐SSC性評価試験を実施した。

【0138】

〔耐SSC性評価試験〕

鋼材の耐SSC性評価試験を次の方法で実施した。各試験番号の鋼材の肉厚中央位置から、丸棒試験片を採取した。丸棒試験片の平行部の直径は6.35mmであり、平行部の長さは25.4mmであった。丸棒試験片の長手方向は、鋼材の長手方向（管軸方向）と平行であった。

【0139】

試験溶液は、pHが3.5である5質量%塩化ナトリウム水溶液とした。試験溶液は、5質量%の塩化ナトリウムと0.41g/Lの酢酸ナトリウムとを含有する水溶液に酢酸を添加してpHを3.5に調整した。丸棒試験片に対して、実降伏応力の90%に相当する応力を負荷した。試験容器に24℃の試験溶液を、応力を負荷された丸棒試験片が浸漬するように注入し、試験浴とした。試験浴を脱気した後、0.10barのH₂Sガス及び0.90barのCO₂ガスを試験浴に吹き込み、試験浴にH₂Sガスを飽和させた。H₂Sガスが飽和した試験浴を、24℃で720時間保持した。720時間保持後の丸棒試験片の平行部の表面を、拡大率が10倍のルーペで観察して、割れの有無を確認した。ルーペ観察で割れが疑われる箇所がある場合、割れが疑われる箇所の断面を100倍の光学顕微鏡で観察して、割れの有無を確認した。

【0140】

丸棒試験片の表面を10倍のルーペ及び100倍の光学顕微鏡で観察しても割れが確認されなかった場合、耐SSC性に優れると判断した（表3中の「耐SSC性」欄の「E（Excellent）」と表記）。割れが確認された場合、耐SSC性が低いと判断した（表3中の「耐SSC性」欄の「B（Bad）」と表記）。

【0141】

〔評価結果〕

表3を参照して、試験番号21～28の化学組成は適切であった。さらに、ミクロ組織中のマルテンサイト体積率は80%以上であり、降伏強度は758～862MPa未満（110ksi級）であった。さらに、円相当径が1.0μm以上のMn硫化物及び円相当径が2.0μm以上のCa硫化物の総個数密度NDが0.50個/mm²以下であった。そのため、優れた耐SSC性が得られた。

【0142】

一方、試験番号29及び30では、S含有量が高すぎた。そのため、円相当径が1.0μm以上のMn硫化物及び円相当径が2.0μm以上のCa硫化物の総個数密度NDが0.50個/mm²を超えた。その結果、耐SSC性が低かった。

【0143】

試験番号31では、Ca含有量が低すぎた。そのため、円相当径が1.0μm以上のMn硫化物及び円相当径が2.0μm以上のCa硫化物の総個数密度NDが0.50個/mm²を超えた。その結果、耐SSC性が低かった。

【0144】

10

20

30

40

50

試験番号 32 では、Ca 含有量が高すぎた。そのため、円相当径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以上の Mn 硫化物及び円相当径が $2.0\ \mu\text{m}$ 以上の Ca 硫化物の総個数密度 ND が $0.50\ \text{個}/\text{mm}^2$ を超えた。その結果、耐 SSC 性が低かった。

【0145】

試験番号 33 及び 34 では、均一混合時間経過後の保持時間 t が短すぎた。そのため、円相当径が $1.0\ \mu\text{m}$ 以上の Mn 硫化物及び円相当径が $2.0\ \mu\text{m}$ 以上の Ca 硫化物の総個数密度 ND が $0.50\ \text{個}/\text{mm}^2$ を超えた。その結果、耐 SSC 性が低かった。

【0146】

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。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 2 1 D 8/10 (2006.01)

C 2 1 D 8/10

D

C 2 1 C 7/04 (2006.01)

C 2 1 C 7/04

C

(56)参考文献

特開 2 0 0 2 - 1 6 1 3 1 2 (J P, A)

国際公開第 2 0 1 9 / 2 2 5 2 8 1 (W O, A 1)

特開 2 0 1 6 - 0 9 4 6 4 9 (J P, A)

特開 2 0 1 7 - 0 0 2 3 6 9 (J P, A)

特開 2 0 1 5 - 1 3 2 0 1 4 (J P, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

C 2 2 C 3 8 / 0 0 - 3 8 / 6 0

C 2 1 D 8 / 0 2

C 2 1 D 8 / 0 6

C 2 1 D 9 / 0 8

C 2 1 D 8 / 1 0

C 2 1 C 7 / 0 4