

(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10月4日(04.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/181404 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) *C21D 6/00* (2006.01)
B21B 23/00 (2006.01) *C21D 8/00* (2006.01)
C22C 38/52 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/012601
- (22) 国際出願日: 2018年3月27日(27.03.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2017-062539 2017年3月28日(28.03.2017) JP
- (71) 出願人: 新日鐵住金株式会社(NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松尾 大輔 (MATSUO, Daisuke); 〒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). 富尾 悠索(TOMIO, Yusaku); 〒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). 高部 秀樹(TAKABE, Hideki); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: アセンド特許業務法人(ASCEND IP LAW FIRM); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島一丁目5番17号 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: MARTENSITIC STAINLESS STEEL MATERIAL

(54) 発明の名称: マルテンサイトステンレス鋼材

FIG. 1

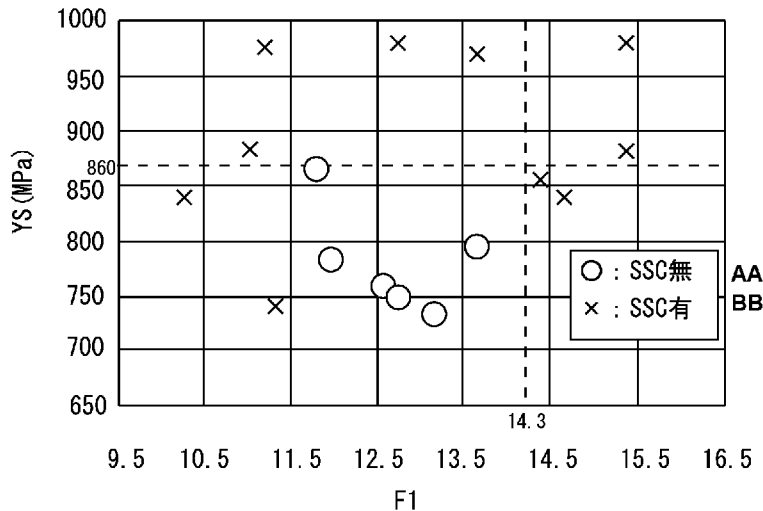


FIG. 1:
AA SSC did not occur
BB SSC occurred

(57) Abstract: This martensitic stainless steel material has a chemical composition which contains, in mass%, 0.030% or less of C, 1.00% or less of Si, 1.00% or less of Mn, 0.030% or less of P, 0.005% or less of S, 0.0010-0.0100% of Al, 0.0500% or less of N, 5.00-6.50% of Ni, 10.00-13.40% of Cr, 1.80-3.50% of Cu, 1.00-4.00% of Mo, 0.01-1.00% of V, 0.050-0.300% of Ti and 0.300% or less of Co, with the balance being made up of Fe and impurities, and which satisfies formula (1) and formula (2). In addition, this martensitic stainless steel material has a structure that contains 80% by volume or more of martensite, while having a yield strength of 724-860 MPa. The size of each intermetallic compound and each Cr oxide in the structure is 5.0 μm² or less; and the total area ratio of the intermetallic compounds and the Cr oxides is 3.0% or less. 11.5 ≤ Cr + 2Mo + 2Cu - 1.5Ni ≤ 14.3 (1) Ti/C ≥ 7.5 (2)



WO 2018/181404 A1

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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: マルテンサイトステンレス鋼材は、質量%で、C: 0.030%以下、Si: 1.00%以下、Mn: 1.00%以下、P: 0.030%以下、S: 0.005%以下、Al: 0.0010~0.0100%、N: 0.0500%以下、Ni: 5.00~6.50%、Cr: 10.00~13.40%、Cu: 1.80~3.50%、Mo: 1.00~4.00%、V: 0.01~1.00%、Ti: 0.050~0.300%、Co: 0.300%以下、を含有し、残部はFe及び不純物からなり、式(1)及び式(2)を満たす化学組成と、724~860MPaの降伏強度と、体積率で80%以上のマルテンサイトを有する組織とを備える。組織中の各金属間化合物及び各Cr酸化物の大きさは $5.0\mu\text{m}^2$ 以下であり、かつ、金属間化合物及びCr酸化物の総面積率は3.0%以下である。 $11.5 \leq \text{Cr} + 2\text{Mo} + 2\text{Cu} - 1.5\text{Ni} \leq 14.3$ (1) $\text{Ti}/\text{C} \geq 7.5$ (2)

明 細 書

発明の名称： マルテンサイトステンレス鋼材

技術分野

[0001] 本発明は鋼材に関し、さらに詳しくは、マルテンサイト組織を主体とするマルテンサイトステンレス鋼材に関する。

背景技術

[0002] 腐食性の低い井戸（油井及びガス井）の枯渇に伴い、腐食性の高い井戸の開発が進められている。腐食性の高い井戸は腐食性物質を多く含有する環境であり、腐食性の高い井戸の温度は井戸の深さにもよるが常温から200℃程度である。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等である。本明細書において、炭酸ガスを含有し、かつ、硫化水素分圧が0.1気圧以上の腐食性の高い井戸の環境を、「高腐食性環境」という。

[0003] 鋼の耐炭酸ガス腐食性の向上にはクロム（Cr）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では、炭酸ガスの分圧や温度に応じて、API L80 13Cr鋼（通常の13Cr鋼）やスーパー13Cr鋼等に代表される、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（以下、13Cr鋼という）、又は、さらにCrの添加量を高めた二相ステンレス鋼等が使用される。

[0004] しかしながら、硫化水素は、たとえば724MPa以上の高強度の13Cr鋼の油井用鋼管において、硫化物応力割れ（Sulfide Stress Cracking、以下「SSC」という。）を引き起こす。724MPa以上の高強度の13Cr鋼では、低合金鋼に比べてSSCに対する感受性が高く、比較的低い硫化水素分圧（例えば0.1気圧未満）でも、SSCが発生する。そのため、13Cr鋼は、炭酸ガス及び硫化水素を含有する上述の高腐食性環境での使用には適さない。一方、二相ステンレス鋼は13Cr鋼と比較して高価である。そのため、高腐食性環境に用いることのできる、724MPa以上の高い降伏強度及び高い耐SSC性を有する油井用鋼管

が求められている。

[0005] 特開平10-001755号公報(特許文献1)、特表平10-503809号公報(特許文献2)、特開2003-003243号公報(特許文献3)、国際公開第2004/057050号(特許文献4)、特開2000-192196号公報(特許文献5)、特開平11-310855号公報(特許文献6)、特開平08-246107号公報(特許文献7)及び特開2012-136742号公報(特許文献8)は、耐SSC性に優れた鋼を提案する。

[0006] 特許文献1のマルテンサイトステンレス鋼は、質量%で、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:10~15%、Ni:4.0~9.0%、Cu:0.5~3%、Mo:1.0~3%、Al:0.005~0.2%、N:0.005%~0.1%を含有し、残部がFe及び不可避免的不純物からなる。 $40C+34N+Ni+0.3Cu-1.1Cr-1.8Mo \geq -10$ を満足するとともに焼戻しマルテンサイト相、マルテンサイト相、残留オーステナイト相からなる。焼戻しマルテンサイト相とマルテンサイト相の合計の分率は60%以上90%以下、残りが残留オーステナイト相である。

[0007] 特許文献2のマルテンサイト系ステンレス鋼は、重量%で、C:0.005~0.05%、 $Si \leq 0.50\%$ 、Mn:0.1~1.0%、 $P \leq 0.03\%$ 、 $S \leq 0.005\%$ 、Mo:1.0~3.0%、Cu:1.0~4.0%、Ni:5~8%、 $Al \leq 0.06\%$ を含有する。 $Cr+1.6Mo \geq 13$ 及び $40C+34N+Ni+0.3Cu-1.1Cr-1.8Mo \geq -10.5$ を満足する。残部は実質的にFeからなる焼戻しマルテンサイト組織である。

[0008] 特許文献3のマルテンサイトステンレス鋼は、質量%で、C:0.001~0.04%、Si:0.5%以下、Mn:0.1~3.0%、P:0.04%以下、S:0.01%以下、Cr:10~15%、Ni:0.7~8%

、Mo : 1.5 ~ 5.0%、Al : 0.001 ~ 0.10%及びN : 0.07%以下を含有し、残部はFe及び不純物からなる。さらに、 $Mo \geq 1.5 - 0.89Si + 32.2C$ を満足する。金属組織は主として焼戻しマルテンサイト、焼戻し時に析出した炭化物及び焼戻し時に微細析出したラーベス相主体の金属間化合物からなる。特許文献3のマルテンサイトステンレス鋼は、耐力860MPa以上の高強度を有する。

[0009] 特許文献4のマルテンサイトステンレス鋼は、質量%で、C : 0.005 ~ 0.04%、Si : 0.5%以下、Mn : 0.1 ~ 3.0%、P : 0.04%以下、S : 0.01%以下、Cr : 10 ~ 15%、Ni : 4.0 ~ 8%、Mo : 2.8 ~ 5.0%、Al : 0.001 ~ 0.10%及びN : 0.07%以下を含有し、残部はFe及び不純物からなる。さらに、 $Mo \geq 2.3 - 0.89Si + 32.2C$ を満足する。金属組織は主として焼戻しマルテンサイト、焼戻し時に析出した炭化物及び焼戻し時に微細析出したラーベス相や σ 相等の金属間化合物からなる。特許文献4のマルテンサイトステンレス鋼は、耐力860MPa以上の高強度を有する。

[0010] 特許文献5のマルテンサイト系ステンレス鋼は、重量%で、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 (酸素) : 0.01%以下、Cu : 0 ~ 5%、W : 0 ~ 5%を含有し、残部がFe及び不可避不純物からなる。

[0011] 特許文献6のマルテンサイト系ステンレス鋼は、C : 0.05%以下、Cr : 7 ~ 15%を含有する。さらに、固溶状態のCu含有量が0.25 ~ 5%である。

[0012] 特許文献7のマルテンサイトステンレス鋼は、重量%で、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%を含有し、残部がFe及び不可避免的不純物からなる。 $40C+34N+Ni+0.3Cu+Co-1.1Cr-1.8Mo-0.9W \geq -10$ を満足する。

- [0013] 特許文献8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:0.1~2.0%、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%以下を含み、残部Fe及び不可避免的不純物からなる。特許文献8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以上を有する。

先行技術文献

特許文献

- [0014] 特許文献1:特開平10-001755号公報
特許文献2:特表平10-503809号公報
特許文献3:特開2003-003243号公報
特許文献4:国際公開第2004/057050号
特許文献5:特開2000-192196号公報
特許文献6:特開平11-310855号公報
特許文献7:特開平08-246107号公報
特許文献8: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

- [0015] しかしながら、特許文献1及び特許文献2に記載のマルテンサイト系ステンレス鋼は、降伏強度が高くなりすぎる場合がある。この場合、耐SSC性は低くなる。

- [0016] 特許文献3及び特許文献4に記載のマルテンサイトステンレス鋼は13Cr鋼であって、鋼中に微細な炭化物及び金属間化合物を析出させている。また、観察される金属間化合物等は微細なものだけでなく、ある程度粗大なものも存在している。そのため、マルテンサイトステンレス鋼の降伏強度が125ksi級（860MPa以上）と高い。そのため、耐SSC性が低い場合がある。
- [0017] 特許文献5に記載のマルテンサイト系ステンレス鋼では、Mo含有量及びCo含有量が高い。そのため、強度が高くなりすぎ、耐SSC性が低下する場合がある。さらに、Mo含有量が高すぎれば、マルテンサイト組織の安定性が低下する場合がある。
- [0018] 特許文献6のマルテンサイト系ステンレス鋼は、焼戻しを行わない焼入れマルテンサイト鋼である。そのため、強度が高すぎて耐SSC性が低い場合がある。
- [0019] 特許文献7のマルテンサイトステンレス鋼は、Cu及びWを含有し、Tiを含有しない。そのため、マルテンサイトステンレス鋼の降伏強度が高すぎる場合がある。この場合、耐SSC性は低くなる。
- [0020] 特許文献8のマルテンサイト系ステンレス継目無鋼管は、Crを14.0～15.5質量%含有する。そのため、フェライト相を有する場合がある。この場合、強度が不足する場合がある。
- [0021] 本開示の目的は、724MPa以上の降伏強度を有し、優れた耐SSC性を有するマルテンサイトステンレス鋼材を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0022] 本開示によるマルテンサイトステンレス鋼材は、質量%で、C：0.030%以下、Si：1.00%以下、Mn：1.00%以下、P：0.030%以下、S：0.005%以下、Al：0.0010～0.0100%、N：0.0500%以下、Ni：5.00～6.50%、Cr：10.00～13.40%、Cu：1.80～3.50%、Mo：1.00～4.00%、V：0.01～1.00%、Ti：0.050～0.300%、Co：0

、300%以下、及び、 $W : 0 \sim 1.50\%$ を含有し、残部はFe及び不純物からなり、式(1)及び式(2)を満たす化学組成と、724~860MPaの降伏強度と、体積率で80%以上のマルテンサイトを有する組織とを備える。組織中の各金属間化合物及び各Cr酸化物の大きさは $5.0 \mu m^2$ 以下であり、かつ、金属間化合物及びCr酸化物の総面積率は3.0%以下である。

$$11.5 \leq Cr + 2Mo + 2Cu - 1.5Ni \leq 14.3 \quad (1)$$

$$Ti/C \geq 7.5 \quad (2)$$

ここで、式(1)及び式(2)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

[0023] 本実施形態によるマルテンサイトステンレス鋼材は、724MPa以上の降伏強度を有し、優れた耐SSC性を有する。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]図1は、 $F1 = Cr + 2Mo + 2Cu - 1.5Ni$ と降伏強度YS(MPa)と耐SSC性との関係を示す図である。

[図2]図2は、本実施形態による実施例中の試験番号3の鋼の金属組織を観察したTEM(透過型電子顕微鏡)画像である。

[図3]図3は、実施例中の試験番号9の鋼の金属組織を観察したSEM(走査型電子顕微鏡)画像である。

発明を実施するための形態

[0025] 本発明者らは、マルテンサイトステンレス鋼材の耐SSC性について調査及び検討を行い、次の知見を得た。

[0026] [化学組成について]

鋼の耐SSC性を高めるには、Cr、Mo、Cu及びNiが有効であることが一般的に知られている。具体的には、Cr、Mo及びCuは固溶して鋼の耐SSC性を高めると考えられている。一方、Niは鋼材の表面の皮膜を強化して、鋼材に侵入する水素量(水素透過量)を低減することにより、耐

SSC性を高めると考えられている。

[0027] しかしながら、本発明者らの検討の結果、上記のような高腐食性環境において、Niによる皮膜強化は、鋼中の水素拡散係数を低減させることを初めて知見した。鋼中の水素拡散係数が低減すれば、鋼材中に水素がとどまりやすくなる。その結果、鋼材の耐SSC性が低下する。

[0028] そこで、耐SSC性に影響を及ぼすCr、Mo、Cu及びNiにおいて、本発明者らはさらに検討を行った。その結果、質量%で、C：0.030%以下、Si：1.00%以下、Mn：1.00%以下、P：0.030%以下、S：0.005%以下、Al：0.0010~0.0100%、N：0.0500%以下、Ni：5.00~6.50%、Cr：10.00~13.40%、Cu：1.80~3.50%、Mo：1.00~4.00%、V：0.01~1.00%、Ti：0.050~0.300%、Co：0.300%以下、W：0~1.50%、及び残部：Fe及び不純物からなる化学組成を有する鋼材において、Cr含有量、Mo含有量、Cu含有量及びNi含有量が次の式(1)を満たせば、優れた耐SSC性が得られることを見出した。

$$11.5 \leq Cr + 2Mo + 2Cu - 1.5Ni \leq 14.3 \quad (1)$$

ここで、式(1)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。

[0029] $F1 = Cr + 2Mo + 2Cu - 1.5Ni$ と定義する。図1は、 $F1 = Cr + 2Mo + 2Cu - 1.5Ni$ と降伏強度YS(MPa)と耐SSC性との関係を示す図である。図1は後述の実施例により得られた。図1中の「○」は、後述の実施例での耐SSC性評価試験において、SSCが発生しなかったことを示す。図1中の「×」は、後述の実施例での耐SSC性評価試験において、SSCが発生したことを示す。F1が11.5未満の場合、又は、F1が14.3を超える場合、耐SSC性が低下する。したがってF1は、11.5~14.3である。

[0030] 耐SSC性はさらに、鋼材の強度にも依存する。具体的には、鋼材の強度

が高ければ、耐SSC性が低下する。そこで、本発明者らはさらに、質量%で、C：0.030%以下、Si：1.00%以下、Mn：1.00%以下、P：0.030%以下、S：0.005%以下、Al：0.0010~0.0100%、N：0.0500%以下、Ni：5.00~6.50%、Cr：10.00~13.40%、Cu：1.80~3.50%、Mo：1.00~4.00%、V：0.01~1.00%、Ti：0.050~0.300%、Co：0.300%以下、W：0~1.50%、及び残部：Fe及び不純物からなり、式(1)を満たす化学組成を有する鋼材において、鋼材の強度と耐SSC性との関係について検討を行った。その結果、式(1)を満たす上記化学組成を有する鋼材において、必要な強度を得つつ、優れた耐SSC性を有するために、最適な鋼材の降伏強度が存在することを見出した。具体的には、式(1)を満たす上記化学組成を有する鋼材の降伏強度が724~860MPaであれば、必要な強度を得ることができ、かつ耐SSC性が高まる。

[0031] 図1を参照して、F1が11.5~14.3であり、さらにYSが860MPa以下であれば、優れた耐SSC性が得られる。したがって、本実施形態では、鋼材の降伏強度が724~860MPaである。

[0032] 上述のとおり、本実施形態の鋼材の化学組成では、質量%で、Moを1.00~4.00%、Cuを1.80~3.50%、Vを0.01~1.00%含有する。これらの元素は、固溶して耐SSC性を高める。しかしながら、Mo、Cu及びVは鋼材の強度も高める。上記のとおり、式(1)を満たす上記化学組成の鋼材の強度が高すぎれば、耐SSCは低下する。

[0033] そこで、鋼材の強度を調節する方法について、本発明者らはさらに検討を行った。その結果、Tiを含有し、C含有量に対するTi含有量を調整することにより、過剰な高強度化を抑制できることを見出した。

[0034] この理由は次のとおりである。上述の鋼材の強度を高めるMo、Cu及びVのうち、Vは炭化物(VC)を形成して鋼材の強度を高める。TiもVと同様に、鋼中のCと結合して炭化物を形成する。そのため、TiがCと結合

すれば、TiがCを消費することによりVCを形成するためのCが不足する。その結果、VCの形成を抑制できる。

[0035] 一般的に、鋼中におけるTiのCとの親和力は、VのCとの親和力と同等である。そのため、V及びTi含有材では、VCとTiCとが同時に析出する。そこで、C含有量（質量％）に対するTi含有量（質量％）の比を高くして、TiCがVCよりも優先的に析出するよう調整する。つまり、Ti含有量（質量％）及びC含有量（質量％）が式（2）を満たす。

$$Ti/C \geq 7.5 \quad (2)$$

[0036] $F2 = Ti/C$ と定義する。F2が7.5未満の場合、TiがTiN等の窒化物を形成するために消費されてしまい、十分にTiCを形成できない。そのため、鋼中のCがVCの形成に使われ、鋼材の強度が高くなりすぎる。F2が7.5以上であれば、C含有量に対してTi含有量が十分に高い。そのため、TiCがVCよりも優先的に析出する。そのため、VCの形成が抑制される。その結果、式（1）を満たす化学組成の鋼材の降伏強度を860MPa以下に抑えることができ、優れた耐SSC性が得られる。

[0037] [組織について]

組織に粗大な金属間化合物や、粗大なCr酸化物が存在すれば、SSCの起点となり、耐SSC性が低下することが知られている。そのため、従来は、Cr酸化物の粗大化を抑制し、かつ、金属間化合物を微細に析出させて、耐SSC性を高めていた。つまり、微細なCr酸化物や微細な金属間化合物は、耐SSC性に影響を与えないと考えられてきた。しかしながら、式（1）及び式（2）を満たす上記化学組成の鋼材においては、微細なCr酸化物や微細な金属間化合物も耐SSC性を低下させることを本発明者らは新たに知見した。さらなる検討の結果、式（1）及び式（2）を満たす上記化学組成の鋼材において、組織中の各金属間化合物及び各Cr酸化物の大きさが $5.0 \mu m^2$ 以下であり、かつ、金属間化合物及びCr酸化物の総面積率が3.0%以下であれば、式（1）及び式（2）を満たす上記化学組成の鋼材において、耐SSC性がさらに高まることを見出した。

- [0038] ここで、本明細書における金属間化合物とは、焼戻し後に析出する、合金元素の析出物である。金属間化合物とはたとえば、 Fe_2Mo 等のラーベス相、シグマ相 (σ 相)、カイ相 (χ 相) である。 σ 相は $FeCr$ であり、 χ 相は $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ である。本明細書におけるCr酸化物とは、クロミア (Cr_2O_3) である。
- [0039] 金属間化合物及びCr酸化物は、抽出レプリカ法を用いて組織観察することにより特定できる。特定された金属間化合物及び特定されたCr酸化物の面積の合計を、金属間化合物及びCr酸化物の総面積 (μm^2) とする。金属間化合物及びCr酸化物の総面積の、全観察領域の面積に対する割合を、金属間化合物及びCr酸化物の総面積率 (%) とする。
- [0040] 金属組織において、 $5.0 \mu m^2$ を超える面積を有する金属間化合物、又は、 $5.0 \mu m^2$ を超えるCr酸化物が存在すれば、その粗大な金属間化合物又は粗大なCr酸化物がSSCの起点となり、耐SSC性が低下する。したがって、組織中において、各金属間化合物の大きさは $5.0 \mu m^2$ 以下であり、各Cr酸化物の大きさは $5.0 \mu m^2$ 以下である。つまり、本実施形態において、後述のミクロ組織観察において、大きさ (面積) が $5.0 \mu m^2$ を超える金属間化合物、及び、大きさ (面積) が $5.0 \mu m^2$ を超えるCr酸化物は観察されない。
- [0041] 金属組織においてさらに、金属間化合物及びCr酸化物の総面積率が3.0%を超えれば、たとえ、各金属間化合物及び各Cr酸化物の大きさが $5.0 \mu m^2$ 以下であっても、微細な金属間化合物及び微細なCr酸化物が過剰に存在する。この場合も、耐SSC性が低下する。したがって、組織中の金属間化合物の総面積率は3.0%以下とする。
- [0042] 式 (1) 及び式 (2) を満たし、組織において、体積率で80%以上のマルテンサイトを含有し、組織中の各金属間化合物及び各Cr酸化物の大きさが $5.0 \mu m^2$ 以下であり、組織中の金属間化合物及びCr酸化物の総面積率が3.0%以下であれば、鋼材の強度を724~860MPaに調整可能である。

[0043] 以上の知見に基づいて完成した本実施形態によるマルテンサイトステンレス鋼材は、質量%で、C : 0.030%以下、Si : 1.00%以下、Mn : 1.00%以下、P : 0.030%以下、S : 0.005%以下、Al : 0.0010~0.0100%、N : 0.0500%以下、Ni : 5.00~6.50%、Cr : 10.00~13.40%、Cu : 1.80~3.50%、Mo : 1.00~4.00%、V : 0.01~1.00%、Ti : 0.050~0.300%、Co : 0.300%以下、W : 0~1.50%、及び、残部 : Fe 及び不純物からなり、式 (1) 及び式 (2) を満たす化学組成を備える。上記マルテンサイトステンレス鋼材の降伏強度は724~860MPaである。上記マルテンサイトステンレス鋼材の組織は、体積率で80%以上のマルテンサイトを有する。上記組織中の各金属間化合物及び各Cr酸化物の大きさは $5.0\mu\text{m}^2$ 以下であり、金属間化合物及びCr酸化物の総面積率は3.0%以下である。

$$11.5 \leq \text{Cr} + 2\text{Mo} + 2\text{Cu} - 1.5\text{Ni} \leq 14.3 \quad (1)$$

$$\text{Ti} / \text{C} \geq 7.5 \quad (2)$$

ここで、式 (1) 及び式 (2) 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] 上記マルテンサイトステンレス鋼材の化学組成は、W : 0.10~1.50%を含有してもよい。

[0045] 上記マルテンサイトステンレス鋼材はたとえば、油井用継目無鋼管である。

[0046] 本明細書において、「油井用鋼管」は、例えば、JIS G 0203 (2009) の番号3514の定義欄に記載されている油井用鋼管を意味する。具体的には、「油井用鋼管」は、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、ドリルパイプの総称を意味する。「油井用継目無鋼管」は、油井用鋼管が継目無鋼管であることを意味する。

[0047] 以下、本実施形態のマルテンサイトステンレス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。

[0048] [化学組成]

本実施形態のマルテンサイトステンレス鋼材の化学組成は、次の元素を含有する。

[0049] C : 0.030%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含有量が高すぎれば、鋼材の強度が高くなりすぎて耐SSC性が低下する。したがって、C含有量は0.030%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0.0001%であり、さらに好ましくは0.0005%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%である。C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。

[0050] 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含有量が高すぎれば、この効果が飽和する。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0.05%であり、さらに好ましくは0.10%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0.50%である。

[0051] 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る。しかしながら、Mn含有量が高すぎれば、Mnは、P及びS等の不純物元素と共に、粒界に偏析する。この場合、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0.15%であり、さらに好ましくは0.2

0%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0.50%である。

[0052] 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、鋼の耐SSC性を低下する。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0.0001%であり、さらに好ましくは0.0005%である。

[0053] S : 0.005%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、鋼の耐SSC性を低下する。したがって、S含有量は0.005%以下である。S含有量の好ましい上限は0.003%であり、さらに好ましくは0.001%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0.0005%である。

[0054] Al : 0.0010~0.0100%

アルミニウム(Al)は鋼を脱酸する。Al含有量が低ければ、この効果が得られない。一方、Al含有量が高すぎれば、この効果が飽和する。したがって、Al含有量は0.0010~0.0100%である。Al含有量の好ましい下限は0.0020%であり、さらに好ましくは0.0030%である。Al含有量の好ましい上限は0.0070%であり、さらに好ましくは0.0050%である。本明細書でいうAl含有量は、sol. Al(酸可溶Al)の含有量を意味する。

[0055] N : 0.0500%以下

窒素（N）は不可避に含有される不純物である。つまり、N含有量は0%超である。Nは窒化物を形成し、耐SSC性を低下する。したがって、N含有量は0.0500%以下である。N含有量の好ましい上限は0.0300%以下であり、さらに好ましくは0.0200%以下である。N含有量はなるべく低い方が好ましい。しかしながら、N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、N含有量の好ましい下限は0.0001%であり、さらに好ましくは0.0005%である。

[0056] Ni : 5.00~6.50%

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。Ni含有量が低すぎる場合、焼戻し後の組織はフェライトを多く含む。一方、Ni含有量が多すぎる場合、高腐食性井戸においては、Niは皮膜強化により、鋼中の水素拡散係数を低減させる。鋼中の水素拡散係数が低減すれば、耐SSC性が低下する。そのため、Ni含有量は5.00~6.50%である。Ni含有量の好ましい下限は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6.30%であり、さらに好ましくは6.20%である。

[0057] Cr : 10.00~13.40%

クロム（Cr）は、鋼の高温での耐炭酸ガス腐食性を高める。Cr含有量が低すぎれば、この効果が得られない。Cr含有量が10.00%以上であれば、優れた高温での耐炭酸ガス腐食性を示す。一方、Cr含有量が高すぎれば、金属化合物及びCr酸化物が過剰に生成したり、粗大な金属化合物及び／又は粗大なCr酸化物が生成したりして、耐SSC性が低下する。したがって、Cr含有量は10.00~13.40%である。Cr含有量の好ましい下限は11.00%であり、さらに好ましくは11.50%である。Cr含有量の好ましい上限は13.30%であり、さらに好ましくは13.00%である。

[0058] Cu : 1.80~3.50%

銅 (Cu) はNiと同様に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。Cuはさらに、鋼中に固溶して耐SSC性を高める。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、熱間加工性が低下する。そのため、Cu含有量は1.80~3.50%である。Cu含有量の好ましい下限は1.90%であり、さらに好ましくは1.95%である。Cu含有量の好ましい上限は3.30%であり、さらに好ましくは3.10%である。

[0059] Mo : 1.00~4.00%

モリブデン (Mo) は、鋼の耐SSC性及び強度を高める。Mo含有量が低すぎれば、これらの効果が得られない。一方、Moはフェライト形成元素である。そのため、Mo含有量が高すぎれば、オーステナイトが安定化しにくく、マルテンサイト組織が安定的に得られにくい。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%である。Mo含有量の好ましい上限は3.50%であり、さらに好ましくは3.00%であり、さらに好ましくは2.70%である。

[0060] V : 0.01~1.00%

バナジウム (V) は、鋼中に固溶して、高腐食性環境における鋼の粒界割れを抑制する。V含有量が低すぎれば、この効果が得られない。一方、Vは、鋼の焼入れ性を高め、かつ、炭化物を形成しやすい。そのため、V含有量が高すぎれば、鋼材の強度が高まり、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0.80%であり、さらに好ましくは0.70%である。

[0061] Ti : 0.050~0.300%

チタン (Ti) は、Cと結合して炭化物を形成する。これにより、VCを形成するためのCがTiに消費され、VCの形成が抑制できる。そのため、鋼の耐SSC性が高まる。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、上記効果が飽和し、さらに、フェライトの生成を促進する。したがって、Ti含有量は0.050~0.300%である。Ti含有量の好ましい下限は0.060%であり、さらに好ましくは0.070%であり、さらに好ましくは0.080%である。Ti含有量の好ましい上限は0.250%であり、さらに好ましくは0.200%であり、さらに好ましくは0.150%である。

[0062] Co : 0.300%以下

コバルト (Co) は、不可避に含有される不純物である。つまり、Co含有量は0%超である。Co含有量が高すぎれば、延性及び靱性が低下する。したがって、Co含有量は0.300%以下である。好ましいCo含有量の上限は0.270%であり、さらに好ましくは0.250%である。Co含有量はなるべく低い方が好ましい。しかしながら、Co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、Co含有量の好ましい下限は0.0001%であり、さらに好ましくは0.0005%である。

[0063] 本実施形態によるマルテンサイトステンレス鋼材の残部は、Fe及び不純物からなる。ここで、不純物とは、鋼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る。

[0064] 本実施形態によるマルテンサイトステンレス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。

[0065] 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は不動態皮膜を安定化して、耐食性を高める。しかしながら、W含有量が高すぎれば、WはCと結合して、微細な炭化物を形成する。この微細な炭化物は、微細析出硬化により鋼材の強度を高め、その結果、耐SSC性を低下する。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0.10%であり、さらに好ましくは0.20%である。W含有量の好ましい上限は1.00

%であり、さらに好ましくは0.50%である。

[0066] [式(1)について]

上記化学組成はさらに、式(1)を満たす。

$$11.5 \leq Cr + 2Mo + 2Cu - 1.5Ni \leq 14.3 \quad (1)$$

ここで、式(1)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。

[0067] $F1 = Cr + 2Mo + 2Cu - 1.5Ni$ と定義する。F1は、上記化学組成を有する鋼材における、耐SSC性の指標である。図1を参照して、F1が11.5未満であれば、耐SSC性が低下する。固溶して耐SSC性を高めるCr、Mo及びCuの含有量に対して、鋼中の水素の拡散係数を低下するNi含有量が高すぎるため、耐SSC性が低下すると考えられる。一方、F1が14.3を超えても、耐SSC性が低下する。耐SSC性を高めるCr、Mo及びCuの含有量に対して、表面に皮膜を形成して水素の侵入を抑制するNi含有量が低すぎるため、水素の侵入量が多くなり、その結果、耐SSC性が低下すると考えられる。したがって、F1は11.5~14.3である。F1の好ましい下限は11.7である。F1の好ましい上限は14.0である。

[0068] なお、F1の値は、少数点第2位を四捨五入して得られた値である。

[0069] [式(2)について]

上記化学組成は式(1)を満たし、さらに、式(2)を満たす。

$$Ti/C \geq 7.5 \quad (2)$$

ここで、式(2)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。

[0070] $F2 = Ti/C$ と定義する。F2はTiによるVC析出抑制の指標、つまり、鋼材の強度の指標である。上述のとおり、一般的に、V及びTi含有材では、VCとTiCとが同時に析出する。そこで、式(1)を満たす上記化学組成において、さらに、C含有量(質量%)に対するTi含有量(質量%)の比を高くして、TiCがVCよりも優先的に析出するよう調整する。こ

れにより、CをTiに消費させ、CがVと結合してVCが形成するのを抑制する。

[0071] F2が7.5未満の場合、C含有量に対するTi含有量が低すぎる。この場合、TiがTiN等の窒化物を形成するために消費されてしまい、十分にTiCを形成できない。そのため、CがVCの形成に使われ、鋼材の強度が高くなりすぎる。F2が7.5以上であれば、C含有量に対するTi含有量が十分に高い。その結果、TiがCを消費して、VCよりも優先的にTiCを形成する。これにより、VCの形成を抑制できる。そのため、鋼材の強度が高くなりすぎることを抑制できる。その結果、優れた耐SSC性を有することができる。

[0072] なお、F2の値は、少数点第2位を四捨五入して得られた値である。

[0073] [組織]

[マルテンサイトの体積率：80%以上]

上述のマルテンサイトステンレス鋼材の組織は、マルテンサイトが主体である。ここで、マルテンサイトとは、焼戻しマルテンサイトも含む。マルテンサイトが主体とは、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。組織の残部は、残留オーステナイトである。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。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、金属組織は、マルテンサイト単相である。

[0074] 上述の組織において、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、鋼の強度が顕著に低下する。したがって、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、より好ましい残留オーステナイトの体積率は0~10%である。上述のとおり、本実施形態のマルテンサイトステンレス鋼材の組織は、マルテンサイト単相でもよい。したがって、この場合、残留オーステナイトの体積率は0%になる。

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%以下であり、さらに好ましくは0超～10%である。

[0075] [組織中のマルテンサイトの体積率の測定方法]

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%から差し引いて求める。

[0076] 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、マルテンサイトステンレス鋼材の任意の位置からサンプルを採取する。サンプルの大きさは15mm×15mm×厚さ2mmとする。サンプルを用いて、フェライト (α 相) の(200)面及び(211)面と、残留オーステナイト (γ 相) の(200)面、(220)面及び(311)面の各々のX線強度を測定する。そして、各面の積分強度を算出する。算出後、 α 相の各面と、 γ 相の各面との組合せ(合計6組)ごとに、式(A)を用いて体積率 V_{γ} (%)を算出する。そして、6組の体積率 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。

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

ここで、「 I_{α} 」は α 相(フェライト)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(オーステナイト)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。

[0077] 上記方法により得られた残留オーステナイトの体積率を、100%から差し引いた値を、組織におけるマルテンサイトの体積率 (vol. %) とする。なお、ここでいう組織中の体積率の「100%」には、介在物や下記金属間化合物等の析出物の体積率は除かれる。

[0078] [降伏強度]

本実施形態のマルテンサイトステンレス鋼の降伏強度は724～860MPaである。降伏強度が724MPa未満であれば、高腐食性環境に適用可能な強度を満たさない。一方、降伏強度が860MPaを超えれば、図1に示すとおり、上記化学組成の鋼材において、耐SSC性が低下する。したが

って、本実施形態のマルテンサイトステンレス鋼の降伏強度は724～860MPaである。降伏強度の好ましい上限は850MPaであり、さらに好ましくは840MPaである。降伏強度の好ましい下限は730MPaであり、さらに好ましくは740MPaである。本明細書において、降伏強度とは、0.2%耐力(MPa)を意味する。

[0079] [組織中の金属間化合物及びCr酸化物]

本実施形態のマルテンサイトステンレス鋼材ではさらに、組織中において、各金属間化合物及び各Cr酸化物の大きさが $5.0\mu\text{m}^2$ 以下であり、かつ、組織中の金属間化合物及びCr酸化物の総面積率が3.0%以下である。つまり、本実施形態において、大きさが $5.0\mu\text{m}^2$ を超える金属間化合物及びCr酸化物は観察されない。

[0080] ここで、金属間化合物とは、焼戻し後に析出する合金元素の析出物である。金属間化合物とはたとえば、 Fe_2Mo 等のラーベス相、シグマ相(σ 相)、カイ相(χ 相)である。また、金属間化合物の大きさとは、後述の測定において観察される金属間化合物の面積(μm^2)を意味する。上述の本実施形態の化学組成の場合、ラーベス相、 σ 相、及び χ 相以外の金属間化合物は極めて少ないため、無視して問題ない。また、Cr酸化物とは、クロミア(Cr_2O_3)である。Cr酸化物の大きさとは、後述の測定において観察されるCr酸化物の面積(μm^2)を意味する。

[0081] 式(1)及び式(2)を満たす化学組成を有し、マルテンサイトの体積率が80%以上であり、降伏強度が724～860MPaの鋼材であっても、組織中の金属間化合物及びCr酸化物のうち、 $5.0\mu\text{m}^2$ を超える大きさの金属間化合物又はCr酸化物が存在する、又は、金属間化合物及びCr酸化物の総面積率が3.0%を超える場合、金属間化合物及びCr酸化物に起因したSSCが発生し、耐SSC性が低下する。上述のとおり、式(1)及び式(2)を満たす化学組成を有し、マルテンサイトの体積率が80%以上であり、降伏強度が724～860MPaである鋼材においては、各金属間化合物及び各Cr酸化物の大きさが $5.0\mu\text{m}^2$ 以下であり、かつ、金属間化合

物及びC r酸化物の総面積率が3.0%以下であれば、これらの金属間化合物及びC r酸化物は耐SSC性に影響を与えないため、優れた耐SSC性が維持される。

[0082] 組織中の金属間化合物及びC r酸化物の総面積率は小さい方が好ましい。金属間化合物及びC r酸化物の総面積率の好ましい下限は2.5%であり、さらに好ましくは2.0%であり、さらに好ましくは1.5%である。さらに好ましくは、金属間化合物及びC r酸化物の総面積率は0%である。

[0083] なお、各金属間化合物及び各C r酸化物の大きさが $5.0\mu\text{m}^2$ 以下であれば、耐SSC性への影響は小さい。各金属間化合物及び各C r酸化物の大きさが $1.0\mu\text{m}^2$ であっても、 $2.0\mu\text{m}^2$ であっても、 $5.0\mu\text{m}^2$ であっても、耐SSC性への影響は小さい。しかしながら、各金属間化合物及び各C r酸化物の大きさが $5.0\mu\text{m}^2$ 以下であっても、総面積率が3.0%を超えれば、耐SSC性に顕著に影響する。

[0084] [各金属間化合物及び各C r酸化物の大きさ、金属間化合物及びC r酸化物の総面積率の測定方法]

各金属間化合物の大きさ、各C r酸化物の大きさ、金属間化合物及びC r酸化物の総面積率は、抽出レプリカ法を用いて組織観察することにより測定する。具体的には、次の方法で測定する。

[0085] マルテンサイトステンレス鋼材の厚さ方向中央位置から、 $15\text{mm}\times 15\text{mm}\times 15\text{mm}$ の試験片を採取する。厚さ方向中央位置とは、マルテンサイトステンレス鋼材が鋼板の場合、板厚中央位置であり、マルテンサイトステンレス鋼材が鋼管である場合、肉厚中央位置である。試験片は、鋼材の長手方向の先端部(TOP部)から1つ採取して、かつ、後端部(BOTTOM部)から1つ採取する。先端部とは、鋼材を長手方向に10等分した場合の、先端の区域を意味し、後端部とは、後端の区域を意味する。

[0086] 採取された試験片の表面から、抽出レプリカ法に基づいて、抽出レプリカ膜を作成する。具体的には、試験片の表面を電解研磨する。電解研磨後の試験片の表面を、ピレラ試薬(塩酸1~5g、ピクリン酸1~5gを含有した

エタノール溶液)を用いて腐食する。これにより、析出物及び介在物が表面から露出する。腐食後の表面を、カーボン蒸着膜(以下、抽出レプリカ膜という)で覆う。抽出レプリカ膜で表面を覆った試験片を臭素メタノール溶液(ブロムメタノール)に浸漬して試験片を溶解し、抽出レプリカ膜を試験片から剥離する。剥離した抽出レプリカ膜は、直径が3mmの円板状である。TEM(透過型電子顕微鏡)を用いて、各抽出レプリカ膜において、20000倍の倍率で、任意の $10\mu\text{m}^2$ の領域を4箇所(4視野)観察する。つまり、1つの鋼材において、8箇所の領域を観察する。

[0087] 各観察領域の反射電子像によって確認される析出物又は介在物に対して、エネルギー分散型X線分析法(Energy Dispersive X-ray Spectrometry:以下、EDSという)を用いた元素濃度分析(EDS点分析)を実施する。EDS点分析により各析出物又は介在物から得られた元素濃度に基づいて、金属間化合物及びCr酸化物を特定する。特定した金属間化合物及びCr酸化物の個々の面積(μm^2)を求める。金属間化合物及びCr酸化物の個々の面積(μm^2)を、各金属間化合物及び各Cr酸化物の大きさとする。金属間化合物の面積及びCr酸化物の面積の合計を、金属間化合物及びCr酸化物の総面積(μm^2)とする。金属間化合物及びCr酸化物の総面積の、全観察領域の総面積($80\mu\text{m}^2$)に対する割合を、金属間化合物及びCr酸化物の総面積率(%)と定義する。

[0088] なお、上述の方法で観察可能な金属間化合物及びCr酸化物の大きさは、 $0.05\mu\text{m}^2$ 以上である。したがって、本実施形態において、測定対象とする金属間化合物及びCr酸化物の大きさ(面積)の下限を $0.05\mu\text{m}^2$ とする。なお、 $0.05\mu\text{m}^2$ 以下の金属間化合物の総面積は、 $0.05\sim 5.0\mu\text{m}^2$ の大きさ(面積)の金属間化合物の総面積と比較すると、無視できるほど少ない。 $0.05\mu\text{m}^2$ 以下のCr酸化物の総面積は、 $0.05\sim 5.0\mu\text{m}^2$ の大きさ(面積)のCr酸化物の総面積と比較すると、無視できるほど少ない。

[0089] また、光学顕微鏡やSEM(走査型電子顕微鏡)の観察で、明らかに5.

0 μm^2 以上の大きな金属間化合物又は5.0 μm^2 以上のCr酸化物が1つでも観察される場合は、それをもって判断すればよい。

[0090] 図2は、後述の実施例中の試験番号3の鋼の金属組織を観察したTEM（透過型電子顕微鏡）画像である。図2の本実施形態によるマルテンサイトステンレス鋼材では、5.0 μm^2 以上の大きさを有する金属間化合物及びCr酸化物は存在しておらず、金属間化合物及びCr酸化物の総面積率は3.0%以下である。

[0091] 図3は、後述の実施例中の比較例である試験番号9の鋼の金属組織を観察したSEM画像である。図3において、白色の領域（母相）中の黒色又は灰色の領域が金属間化合物であり、金属間化合物の総面積率は4.0%であった。

[0092] [製造方法]

上述のマルテンサイトステンレス鋼材の製造方法の一例を説明する。マルテンサイトステンレス鋼材の製造方法は、素材を準備する工程（準備工程）と、素材を熱間加工して鋼材を製造する工程（熱間加工工程）と、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）とを備える。以下、各工程について詳述する。

[0093] [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、溶鋼を用いて連続鑄造法により鑄片（スラブ、ブルーム、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、又は熱間鍛造して、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。

[0094] [熱間加工工程]

準備された素材を加熱する。好ましい加熱温度は1000～1300℃である。加熱温度の好ましい下限は1150℃である。

[0095] 加熱された素材を熱間加工してマルテンサイトステンレス鋼材を製造する

。マルテンサイトステンレス鋼材が鋼板である場合、例えば、一對のロール群を含む1又は複数の圧延機を用いて、素材に対して熱間圧延を実施して、鋼板を製造する。マルテンサイトステンレス鋼材が油井用鋼管である場合、例えば、周知のマンネスマン-マンドレルミル法により素材を穿孔圧延及び延伸圧延、定径圧延して、継目無鋼管を製造する。

[0096] [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。熱処理工程でははじめに、熱間加工工程で製造された鋼材に対して、焼入れ工程を実施する。焼入れは周知の方法で実施する。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。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。

[0097] 焼入れ後の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、鋼材の強度を調整し、 $724\sim 860\text{MPa}$ とする。焼戻し工程ではさらに、金属間化合物の析出を抑制する。そのため、焼戻し温度を 570°C 超～ A_{C1} 変態点とする。焼戻し温度の好ましい下限は 580°C であり、さらに好ましくは 585°C である。焼戻し温度の好ましい上限は 630°C であり、さらに好ましくは 620°C である。

[0098] 焼戻し工程ではさらに、焼戻し温度 T ($^{\circ}\text{C}$)、及び、焼戻し温度での保持時間 t (分) が式 (3) を満たす。

$$10000 \leq (T + 273) \times (20 + \log(t/60)) \times (t/60 \times (0.5Cr + 2Mo) / (Cu + Ni)) \leq 40000 \quad (3)$$

ここで、式 (3) 中の T には焼戻し温度 ($^{\circ}\text{C}$) が代入され、 t には焼戻し温度での保持時間 (分) が代入される。式 (3) 中の各元素記号には、鋼材中の対応する元素の含有量 (質量%) が代入される。

[0099] 式 (1) 及び式 (2) を満たす上記化学組成の場合、金属間化合物の析出は、焼戻し時に鋼材に与えられる熱量が影響する。さらに、式 (1) 及び式 (2) を満たす化学組成において、 Cr 及び Mo は金属間化合物を構成する

合金元素である。そのため、Cr及びMoは、ラーベス相、 σ 相、 χ 相、Cr酸化物等金属間化合物の生成を促進する。一方、式(1)及び式(2)を満たす化学組成において、Cu及びNiは上述のラーベス相、 σ 相、 χ 相、Cr酸化物等の金属間化合物の生成を抑制する。したがって、Cr含有量、Mo含有量、Cu含有量及びNi含有量は、金属間化合物の生成を抑制するための焼戻し条件に影響する。

[0100] そこで、本実施形態においては、式(3)を満たす焼戻し温度T(°C)及び保持時間t(分)により、焼戻しを実施する。この場合、式(1)及び式(2)を満たす化学組成であって、マルテンサイト体積率が80%以上である鋼材において、金属間化合物の大きさが $5.0\mu\text{m}^2$ 以下であり、かつ、金属間化合物及びCr酸化物の総面積率が3.0%以下とすることができる。

[0101] なお、 $F3 = (T + 273) \times (20 + \log(t/60)) \times (t/60 \times (0.5Cr + 2Mo) / (Cu + Ni))$ とした場合、F3が10000未満、又は、F3が40000を超えれば、焼戻し後の鋼材において、降伏強度が724~860MPaであっても、金属間化合物の大きさが $5.0\mu\text{m}^2$ を超えたものが存在するか、金属間化合物及びCr酸化物の総面積率が3.0%を超えてしまう。したがって、F3は10000~40000である。

[0102] F3の好ましい下限は10300であり、さらに好ましくは10500であり、さらに好ましくは10700である。F3の好ましい上限は38000であり、さらに好ましくは37000であり、さらに好ましくは36000であり、さらに好ましくは35500である。

[0103] 焼戻し温度T(°C)は、焼戻しを実施する熱処理炉の炉温(°C)とする。保持時間t(分)は、焼戻し温度Tで保持した時間を意味する。以上の製造工程により、本実施形態のマルテンサイトステンレス鋼材が製造できる。なお、Cr酸化物については、上述の式(1)及び式(2)を満たす化学組成の鋼材を製造すれば、各Cr酸化物の大きさは $5.0\mu\text{m}^2$ 以下とすることができる。そして、上述の焼戻し条件を満たすことにより、金属間化合物とC

r酸化物の総面積率を3.0%以下にすることができる。

[0104] なお、本実施形態のマルテンサイトステンレス鋼材は、上述の製造方法に限定されない。式(1)及び式(2)を満たす化学組成を有し、降伏強度が724~860MPaとなり、組織中のマルテンサイトの体積率が80%以上であり、組織中の各金属間化合物及び各Cr酸化物の大きさが $5.0\mu\text{m}^2$ 以下であり、かつ、金属間化合物及びCr酸化物の総面積率が3.0%以下であれば、本実施形態のマルテンサイトステンレス鋼材の製造方法は特に限定されない。

実施例

[0105] 表1に示す化学組成を有する溶鋼を製造した。

[0106]

[表1]

TABLE1

試験番号	化学組成(質量%, 残部はFe及び不純物)																	F1	F2
	C	Si	Mh	P	S	Al	N	Ni	Cr	Cu	Mo	V	Ti	Co	W				
1	0.011	0.25	0.40	0.017	<0.001	0.0047	0.0090	6.43	13.31	1.97	2.53	0.05	0.094	0.222	0.05	12.7	8.5		
2	0.011	0.25	0.40	0.015	<0.001	0.0039	0.0094	5.42	11.91	1.97	2.01	0.05	0.096	0.187	-	11.7	8.7		
3	0.012	0.25	0.40	0.017	<0.001	0.0043	0.0100	5.94	11.90	1.97	2.49	0.05	0.094	0.212	-	11.9	7.8		
4	0.012	0.25	0.40	0.017	<0.001	0.0040	0.0087	5.44	11.92	2.94	2.01	0.05	0.097	0.175	0.02	13.7	8.1		
5	0.012	0.25	0.40	0.017	<0.001	0.0044	0.0092	6.38	11.84	2.92	2.48	0.05	0.094	0.220	0.04	13.1	7.8		
6	0.011	0.24	0.41	0.015	<0.001	0.0043	0.0094	5.46	12.05	2.01	2.48	0.05	0.082	0.195	-	12.8	7.5		
7	0.011	0.25	0.40	0.015	<0.001	0.0045	0.0098	5.67	12.01	2.10	2.51	0.05	0.086	0.208	-	12.7	7.8		
8	0.010	0.25	0.40	0.017	<0.001	0.0047	0.0087	5.49	12.03	2.00	2.50	0.05	0.083	0.212	-	12.8	8.3		
9	0.011	0.24	0.40	0.017	<0.001	0.0047	0.0090	6.41	13.29	1.98	2.53	0.05	0.063	0.210	0.05	12.7	5.7		
10	0.012	0.24	0.40	0.017	<0.001	0.0047	0.0098	6.36	13.29	2.34	2.55	0.05	0.051	0.210	0.05	13.5	4.3		
11	0.011	0.24	0.40	0.016	0.0007	0.0021	0.0071	6.52	13.35	1.95	2.52	0.04	-	0.225	-	12.5	0.0		
12	0.012	0.25	0.40	0.017	<0.001	0.0090	0.0040	5.46	12.00	2.94	2.48	0.05	0.095	0.188	-	14.7	7.9		
13	0.011	0.25	0.40	0.017	<0.001	0.0090	0.0099	5.96	13.34	2.97	2.54	0.05	0.095	0.188	-	15.4	8.6		
14	0.010	0.25	0.40	0.017	<0.001	0.0063	0.0089	5.97	13.33	2.47	2.55	0.05	0.096	0.198	-	14.4	9.6		
15	0.011	0.25	0.40	0.017	<0.001	0.0042	0.0099	5.95	13.31	2.98	2.53	0.05	0.043	0.222	0.05	15.4	3.9		
16	0.011	0.26	0.40	0.017	<0.001	0.0041	0.0084	6.45	11.92	1.96	2.03	0.05	0.098	0.222	0.02	10.2	8.9		
17	0.011	0.25	0.40	0.015	<0.001	0.0039	0.0099	5.96	11.94	1.97	2.02	0.05	0.096	0.206	0.02	11.0	8.7		
18	0.011	0.25	0.41	0.017	<0.001	0.0045	0.0098	6.44	11.94	1.97	2.53	0.05	0.098	0.195	0.01	11.3	8.9		
19	0.011	0.24	0.41	0.017	<0.001	0.0045	0.0098	6.48	11.96	1.98	2.52	0.05	0.051	0.195	-	11.2	4.6		
20	0.011	0.24	0.41	0.014	0.0005	0.0040	0.0074	5.44	12.01	0.21	1.94	0.05	0.100	0.188	0.01	8.2	9.1		
21	0.010	0.22	0.42	0.015	0.0005	0.0031	0.0063	5.41	12.08	0.17	1.93	0.06	0.096	0.200	-	8.2	9.6		
22	0.007	0.22	0.44	0.018	0.0005	0.0032	0.0092	5.89	12.05	0.06	1.91	0.06	0.104	0.203	-	7.2	14.9		
23	0.008	0.27	0.46	0.015	0.0006	0.0034	0.0075	6.59	12.07	0.05	2.45	0.05	0.104	0.244	-	7.2	13.0		
24	0.007	0.23	0.40	0.013	0.0006	0.0026	0.0090	6.90	11.80	0.02	2.99	0.04	0.092	0.238	-	7.5	13.1		
25	0.011	0.24	0.40	0.015	0.0007	0.0031	0.0074	6.48	13.37	0.20	2.00	0.04	-	0.223	-	8.1	0.0		
26	0.011	0.24	0.40	0.015	0.0008	0.0029	0.0083	6.51	13.35	0.99	2.00	0.04	-	0.224	-	9.6	0.0		
27	0.011	0.24	0.40	0.015	0.0008	0.0026	0.0086	6.50	13.32	0.22	2.51	0.04	-	0.224	-	9.0	0.0		
28	0.012	0.24	0.40	0.015	0.0008	0.0020	0.0082	6.53	13.34	0.99	2.52	0.04	-	0.251	-	10.6	0.0		
29	0.008	0.19	0.40	0.011	0.0005	0.0025	0.0069	7.06	12.02	0.04	3.00	0.03	0.093	0.243	-	7.5	11.6		
30	0.011	0.24	0.40	0.016	0.0007	0.0021	0.0071	6.52	13.35	1.95	2.52	0.04	-	0.226	-	12.5	0.0		
31	0.012	0.33	0.42	0.017	0.0005	0.0035	0.0071	6.21	11.92	2.10	2.07	0.04	0.098	0.227	-	10.9	8.2		
32	0.016	0.25	0.42	0.013	0.0005	0.0031	0.0087	6.48	12.80	1.98	2.52	0.05	0.103	0.251	-	12.1	6.4		
33	0.013	0.20	0.41	0.017	<0.001	0.0031	0.0072	5.46	12.69	2.13	2.51	0.05	0.113	0.247	-	13.8	8.7		

[0107] 上記溶鋼を50kg真空炉で溶製し、造塊法によりインゴットを製造した。インゴットを1250℃で3時間加熱した。加熱後のインゴットに対して熱間鍛造を実施してブロックを製造した。熱間鍛造後のブロックを1230℃で15分均熱し、熱間圧延を実施して13mmの厚さを有する板材を製造した。

[0108] 板材に対して焼入れを実施した。焼入れでの焼入れ温度(℃)、及び、焼入れ温度での保持時間(分)は、表2に記載のとおりとした。保持時間経過後の急冷方法(焼入れ方法)はいずれの試験番号においても、水冷とした。焼入れ後の板材に対して、焼戻しを実施した。焼戻しでの焼戻し温度(℃)、焼戻し温度での保持時間(分)、及び、F3値は、表2に示すとおりであった。

[0109]

[表2]

TABLE2

試験 番号	含有量(質量%)				F1	F2	焼入れ工程		焼戻し工程		F3	組織	YS (MPa)	耐 SSC性
	Cr	Mo	Cu	Ni			焼入れ 温度 (°C)	保持 時間 (分)	焼戻し 温度 (°C)	保持 時間 (分)				
1	13.31	2.53	1.97	6.43	12.7	8.5	950	15	620	30	12267	TM	747	OK
2	11.91	2.01	1.97	5.42	11.7	8.7	950	15	610	30	11739	TM	860	OK
3	11.90	2.49	1.97	5.94	11.9	7.8	950	15	620	30	12154	TM	777	OK
4	11.92	2.01	2.94	5.44	13.7	8.1	950	15	620	30	10475	TM	789	OK
5	11.84	2.48	2.92	6.38	13.1	7.8	950	15	620	30	10290	TM	730	OK
6	12.05	2.48	2.01	5.46	12.8	7.5	950	15	580	80	33659	TM	855	OK
7	12.01	2.51	2.10	5.67	12.7	7.8	950	15	580	100	40792	TM + I	840	NG
8	12.03	2.50	2.00	5.49	12.8	8.3	950	15	560	80	32872	TM + I	853	NG
9	13.29	2.53	1.98	6.41	12.7	5.7	950	15	600	30	11996	TM	981	NG
10	13.29	2.55	2.34	6.36	13.5	4.3	950	15	600	30	11608	TM	972	NG
11	13.35	2.52	1.95	6.52	12.5	0.0	950	15	600	30	11893	TM	966	NG
12	12.00	2.48	2.94	5.46	14.7	7.9	950	15	620	30	11476	TM+I	837	NG
13	13.34	2.54	2.97	5.96	15.4	8.6	950	15	620	30	11573	TM+I	860	NG
14	13.33	2.55	2.47	5.97	14.4	9.6	950	15	620	30	12261	TM+I	857	NG
15	13.31	2.53	2.98	5.95	15.4	3.9	950	15	590	30	11151	TM+I	980	NG
16	11.92	2.03	1.96	6.45	10.2	8.9	950	15	610	30	10362	TM	839	NG
17	11.94	2.02	1.97	5.96	11.0	8.7	950	15	610	30	10978	TM	852	NG
18	11.94	2.53	1.97	6.44	11.3	8.9	950	15	620	30	11536	TM	739	NG
19	11.96	2.52	1.98	6.48	11.2	4.6	950	15	585	30	11008	TM	980	NG
20	12.01	1.94	0.21	5.44	8.2	9.1	910	18	540	30	14010	TM	829	NG
21	12.08	1.93	0.17	5.41	8.2	9.6	910	15	565	30	14644	TM	766	NG
22	12.05	1.91	0.06	5.89	7.2	14.9	910	15	570	30	13739	TM	752	NG
23	12.07	2.45	0.05	6.59	7.2	13.0	910	15	615	30	14404	TM	779	NG
24	11.80	2.99	0.02	6.90	7.5	13.1	950	30	560	40	18900	TM+I	958	NG
25	13.37	2.00	0.20	6.48	8.1	0.0	950	15	620	30	14069	TM	766	NG
26	13.35	2.00	0.99	6.51	9.6	0.0	950	15	625	30	12589	TM	724	NG
27	13.32	2.51	0.22	6.50	9.0	0.0	950	15	630	30	15459	TM	766	NG
28	13.34	2.52	0.99	6.53	10.6	0.0	950	15	630	30	13850	TM	772	NG
29	12.02	3.00	0.04	7.06	7.5	11.6	910	15	585	55	26558	TM	856	NG
30	13.35	2.52	1.95	6.52	12.5	0.0	950	15	630	30	12302	TM	965	NG
31	11.92	2.07	2.10	6.21	10.9	8.2	910	15	610	30	29838	TM	814	NG
32	11.96	2.52	1.98	6.48	11.2	6.4	910	15	610	40	34471	TM	888	NG
33	12.69	2.51	2.13	5.46	13.8	8.7	910	15	610	60	47469	TM+I	807	NG

[0110] 焼入れ及び焼戻しを実施して、降伏強度YSが724~860MPaになるように、調整を行った。以上の製造方法により、マルテンサイトステンレス鋼材を製造した。

[0111] [評価試験]

[マルテンサイトの体積率測定試験]

各板材から、15mm×15mm×厚さ2mmの試験片を採取した。上述のX線回折法により残留オーステナイトの体積率(%)を求め、100%から残留オーステナイトの体積率の差分を、マルテンサイトの体積率(%)と

定義した。

[0112] [組織中の金属間化合物、Cr酸化物の大きさ及び総面積率について]

各板材の厚さ中央位置から、15mm×15mm×15mmの試験片を採取した。上記試験片を、板材の長手方向の先端部(TOP部)から1つ採取して、かつ、後端部(BOTTOM部)から1つ採取した。先端部とは、鋼材を長手方向に10等分した場合の、先端の区域を意味し、後端部とは、後端の区域を意味する。

[0113] 採取された2つの試験片の表面から、抽出レプリカ法に基づいて、抽出レプリカ膜を作成した。抽出レプリカ膜は直径3mmの円板状であった。TEM(透過型電子顕微鏡)を用いて、各抽出レプリカ膜において、20000倍の倍率で、任意の10 μm^2 の領域を4箇所(4視野)観察した。つまり、1つの鋼材において、8箇所の領域を観察した。

[0114] 各観察領域の反射電子像によって判別されるコントラストに基づいて、金属間化合物及びCr酸化物を特定した。特定された金属間化合物及びCr酸化物の個々の面積(μm^2)を、各金属間化合物の大きさ、各Cr酸化物の大きさとした。さらに、特定した金属間化合物及びCr酸化物の面積の合計を、金属間化合物及びCr酸化物の総面積(μm^2)とした。金属間化合物及びCr酸化物の総面積の、全観察領域の総面積(80 μm^2)に対する割合を、金属間化合物及びCr酸化物の総面積率(%)と定義した。

[0115] 表2の「組織」欄において、「TM」は、組織中におけるマルテンサイトの体積率が80%以上であり、かつ、組織中の各金属間化合物の大きさが5.0 μm^2 以下であり、各Cr酸化物の大きさが5.0 μm^2 以下であり、かつ、組織中の金属間化合物及びCr酸化物の総面積率が3.0%以下であったことを示す。「TM+1」は、組織中におけるマルテンサイトの体積率が80%以上であるものの、組織中に5.0 μm^2 以上の金属間化合物又はCr酸化物が存在した、及び/又は、組織中の金属間化合物及びCr酸化物の総面積率が3.0%を超えたことを示す。

[0116] [引張試験]

各試験材から、引張試験片を採取した。引張試験片は、平行部径6 mm、平行部長さ40 mmの丸棒引張試験片とした。この試験片の平行部の長手方向は板材の圧延方向とした。この試験片を用いて、常温（25℃）で引張試験を行い、降伏強度YS（MPa）を求めた。降伏強度YSは0.2%耐力とした。得られた降伏強度YSを表2に示す。

[0117] [耐SSC性評価試験]

各試験材から平行部径6.3 mm、平行部長さ25.4 mmの丸棒試験片を採取した。丸棒試験片を用いて、硫化水素を含む試験液中でNACE TM0177 Method Aの定荷重試験を実施した。具体的には、試験液として、5 wt%のNaClと0.4 g/LのCH₃COONaを含む水溶液に1気圧のCO₂ガスを通しながらCH₃COOHを添加しpH3.5に調整した液を準備した。試験中の丸棒試験片への付加応力は、実降伏応力の90%とした。0.1気圧のH₂Sガスと0.9気圧のCO₂の混合ガスを飽和させた上記水溶液に上記付加応力を付加した試験片を720時間浸漬した。試験温度は24±3℃とした。

[0118] 試験後、平行部の表面を目視（10倍の拡大鏡を使用）で観察した。表2中の「耐SSC性」中の「NG」は、割れが観察されたことを示す。表2中の「耐SSC性」中の「OK」は割れが観察されなかったことを示す。

[0119] [試験結果]

表2を参照して、試験番号1～試験番号6の化学組成は適切であり、式（1）及び式（2）を満たした。その結果、組織において、マルテンサイトの体積率は80%以上であり、組織中の各金属間化合物及び各Cr酸化物の大きさが5.0 μm²以下であり、組織中の金属間化合物及びCr酸化物の総面積率は3.0%以下であった。その結果、H₂Sが0.1気圧の環境においても、優れた耐SSC性を示した。

[0120] 一方、試験番号7では、化学組成は適切であったものの、F3が4000を超えた。その結果、5.0 μm²を超える金属間化合物が確認され、かつ、金属間化合物及びCr酸化物の総面積率が3.0%を超えた。その結果、

耐SSC性が低かった。

- [0121] 試験番号8では、化学組成は適切であったものの、焼戻し温度が低すぎた。その結果、金属間化合物及びCr酸化物の総面積率が3.0%を超えた。その結果、耐SSC性が低かった。
- [0122] 試験番号9～試験番号10では、式(2)を満たさなかった。そのため、焼戻しにより降伏強度を860MPa以下に調整できず、降伏強度が860MPaを超えた。その結果、耐SSC性が低かった。
- [0123] 試験番号11では、Ni含有量が高すぎ、かつ、Tiが含有されなかった。そのため、焼戻しにより降伏強度を860MPa以下に調整できず、降伏強度が860MPaを超えた。その結果、耐SSC性が低かった。
- [0124] 試験番号12～試験番号14では、F1が式(1)の上限を外れた。そのため、金属間化合物及びCr酸化物の総面積率が3.0%を超えた。その結果、耐SSC性が低かった。
- [0125] 試験番号15では、Ti含有量が低く、かつ、F2が式(2)を満たさなかった。そのため、焼戻しにより降伏強度を860MPa以下に調整できず、降伏強度が860MPaを超えた。試験番号15はさらに、F1が式(1)の上限を超えた。そのため、金属間化合物及びCr酸化物の総面積率が3.0%を超えた。その結果、耐SSC性が低かった。
- [0126] 試験番号16～試験番号18では、F1が式(1)の下限未満であった。そのため、耐SSC性が低かった。Cr、Mo及びCu含有量に対するNi含有量の割合が多すぎたため、鋼中の水素の拡散係数が低くなりすぎ、その結果、耐SSC性が低下したと考えられる。
- [0127] 試験番号19では、F1が式(1)の下限未満であり、さらに、F2が式(2)を満たさなかった。そのため、焼戻しにより降伏強度を860MPa以下に調整できず、降伏強度が860MPaを超えた。さらに、耐SSC性が低かった。
- [0128] 試験番号20～試験番号22では、Cu含有量が低く、焼戻し温度が低すぎた。その結果、耐SSC性が低かった。

- [0129] 試験番号23は、Ni含有量が高く、Cu含有量が低かった。その結果、耐SSC性が低かった。
- [0130] 試験番号24は、Ni含有量が高く、Cu含有量が低く、焼戻し温度が低すぎた。その結果、 $5.0\mu\text{m}^2$ を超える金属間化合物が確認され、かつ、金属間化合物及びCr酸化物の総面積率が3.0%を超えた。そのため、降伏強度が860MPaを超え、耐SSC性が低かった。
- [0131] 試験番号25～試験番号28は、Cu含有量が低く、Tiを含有しなかった。その結果、耐SSC性が低かった。
- [0132] 試験番号29は、Ni含有量が高く、Cu含有量が低かった。その結果、耐SSC性が低かった。
- [0133] 試験番号30は、Ni含有量が高すぎ、かつ、Tiを含有しなかった。その結果、降伏強度が高くなりすぎ、耐SSC性が低かった。
- [0134] 試験番号31では、F1が式(1)の下限未満であった。そのため、耐SSC性が低かった。Cr、Mo及びCu含有量に対するNi含有量の割合が多すぎたため、鋼中の水素の拡散係数が低くなりすぎ、その結果、耐SSC性が低下したと考えられる。
- [0135] 試験番号32では、式(2)を満たさなかった。そのため、焼戻しにより降伏強度を860MPa以下に調整できず、降伏強度が860MPaを超えた。その結果、耐SSC性が低かった。
- [0136] 試験番号33では、化学組成は適切であったものの、F3が40000を超えた。その結果、 $5.0\mu\text{m}^2$ を超える金属間化合物が確認され、金属間化合物及びCr酸化物の総面積率が3.0%を超えた。その結果、耐SSC性が低かった。
- [0137] 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。

請求の範囲

[請求項1]

質量%で、

C : 0.030%以下、

Si : 1.00%以下、

Mn : 1.00%以下、

P : 0.030%以下、

S : 0.005%以下、

Al : 0.0010~0.0100%、

N : 0.0500%以下、

Ni : 5.00~6.50%、

Cr : 10.00~13.40%、

Cu : 1.80~3.50%、

Mo : 1.00~4.00%、

V : 0.01~1.00%、

Ti : 0.050~0.300%、

Co : 0.300%以下、及び、

W : 0~1.50%を含有し、残部はFe及び不純物からなり、

式(1)及び式(2)を満たす化学組成と、

724~860MPaの降伏強度と、

体積率で80%以上のマルテンサイトを有する組織とを備え、

前記組織中の各金属間化合物及び各Cr酸化物の大きさが $5.0\mu\text{m}^2$ 以下であり、かつ、前記金属間化合物及び前記Cr酸化物の総面積率が3.0%以下である、マルテンサイトステンレス鋼材。

$$11.5 \leq \text{Cr} + 2\text{Mo} + 2\text{Cu} - 1.5\text{Ni} \leq 14.3 \quad (1)$$

$$\text{Ti} / \text{C} \geq 7.5 \quad (2)$$

ここで、式(1)及び式(2)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に記載のマルテンサイトステンレス鋼材であって、

前記化学組成は、

W : 0.10 ~ 1.50% を含有する、マルテンサイトステンレス鋼材。

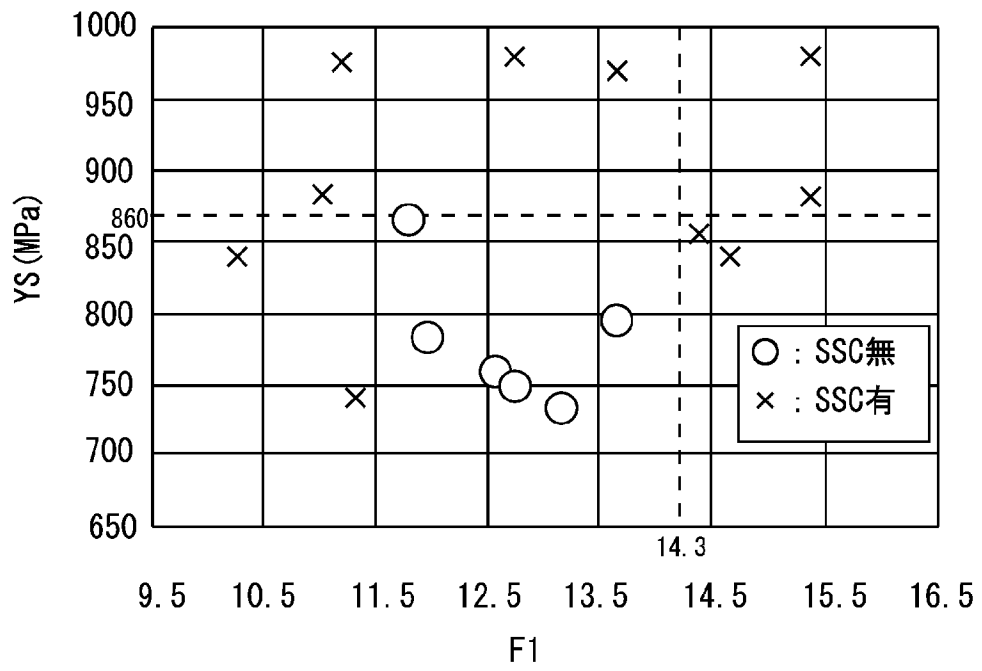
[請求項3]

請求項1 又は請求項2 に記載のマルテンサイトステンレス鋼材であって、

前記マルテンサイトステンレス鋼材は、油井用継目無鋼管である、マルテンサイトステンレス鋼材。

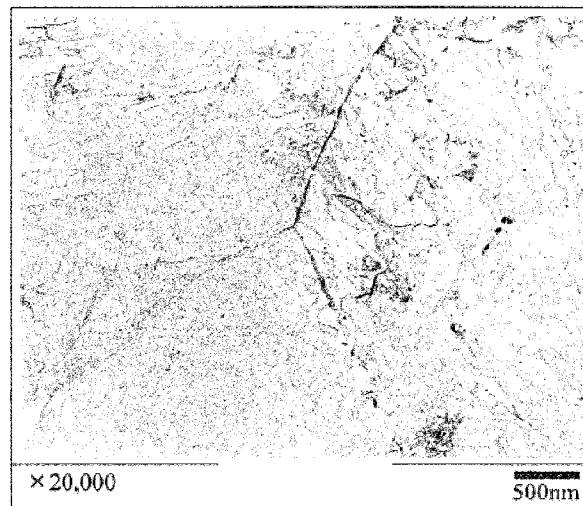
[図1]

FIG. 1



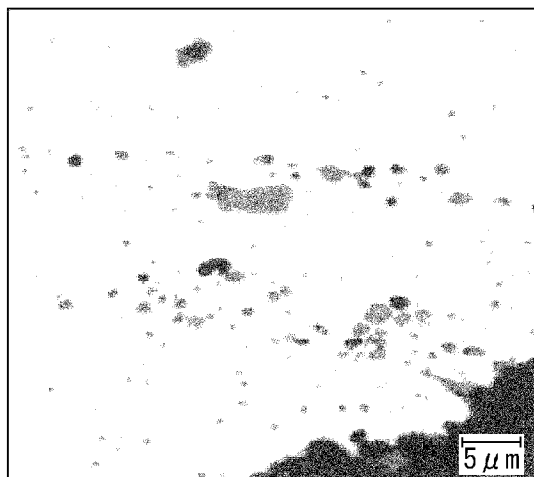
[図2]

FIG. 2



[図3]

FIG. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/012601

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C22C38/00 (2006.01) i, B21B23/00 (2006.01) i, C22C38/52 (2006.01) i, C21D6/00 (2006.01) n, C21D8/00 (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. C22C1/00-49/14, B21B23/00, C21D6/00, C21D8/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 2015-161010 A (JFE STEEL CORP.) 07 September 2015 (Family: none)	1-3
A	JP 2000-328201 A (NIPPON STEEL CORP.) 28 November 2000 (Family: none)	1-3
A	JP 09-291344 A (NIPPON STEEL CORP.) 11 November 1997 (Family: none)	1-3

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 June 2018 (20.06.2018)

Date of mailing of the international search report
 03 July 2018 (03.07.2018)

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

Authorized officer

 Telephone No.

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, B21B23/00(2006.01)i, C22C38/52(2006.01)i, C21D6/00(2006.01)n, C21D8/00(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. C22C1/00-49/14, B21B23/00, C21D6/00, C21D8/00

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-161010 A (JFEスチール株式会社) 2015.09.07, (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2000-328201 A (新日本製鐵株式会社) 2000.11.28, (ファミリーなし)	1-3
A	JP 09-291344 A (新日本製鐵株式会社) 1997.11.11, (ファミリーなし)	1-3

☐ 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

20.06.2018

国際調査報告の発送日

03.07.2018

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

河野 一夫

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

4K

9833