## (19)**日本国特許庁(JP)**

# (12)特許公報(B1)

(11)特許番号 **特許第7406177号** 

(P7406177)

(45) 発行日	令和5年12月27日(2023.12.27)	
( <del>4</del> 3) <del>11.</del> 1   L	マガいサ   Z/J Z / ロ(ZUZ3,   Z,Z / )	,

(24)登録日 令和5年12月19日(2023.12.19)

(51)国際特許分類			FΙ							
C 2 2 C 3	8/00	(2006.01)	C 2 2 C	38/00	3 0 1 F					
C 2 2 C 3	8/54	(2006.01)	C 2 2 C	38/54						
C 2 1 D	8/10	(2006.01)	C 2 2 C	38/00	3 0 1 Z					
C 2 1 D	8/02	(2006.01)	C 2 1 D	8/10	C					
C 2 1 C	7/10	(2006.01)	C 2 1 D	8/02	C					
				請求	:項の数 3	(全29頁)	最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2	2023-532799(P	2023-532799)	(73)特許権者	000006655					
(86)(22)出願日	令和5	5年2月16日(202	23.2.16)		日本製鉄株式	会社				
(86)国際出願番号	PCT/	JP2023/00535	9		東京都千代田	区丸の内二	「目6番1号			
審査請求日	令和5	5年5月30日(202	23.5.30)	(74)代理人	110001553	110001553				
(31)優先権主張番号	特願2	2022-22696(P2	022-22696)		アセンド弁理士法人					
(32)優先日	令和4	I年2月17日(202	22.2.17)	(72)発明者	神谷 裕紀					
(33)優先権主張国・	地域又同	は機関			東京都千代田	区丸の内二	「目6番1号			
	日本国	国(JP)			日本製鉄株式	会社内				
(31)優先権主張番号	特願2	2022-168936(P	2022-168936)	(72)発明者	荒井 勇次					
(32)優先日	令和4	年10月21日(20	)22.10.21)		東京都千代田	区丸の内二	「目6番1号			
(33)優先権主張国・	地域又同	は機関			日本製鉄株式	会社内				
	日本国	国(JP)		(72)発明者	川崎陣					
早期審査対象出願					東京都千代田	区丸の内二	「目6番1号			
					日本製鉄株式	会社内				
				(72)発明者	近藤 桂一					
							最終頁に続く			

### (54)【発明の名称】 サワー環境での使用に適した鋼材

### (57)【特許請求の範囲】

### 【請求項1】

鋼材であって、

質量%で、

C: 0.15~0.45%, Si: 0.05~1.00%,

Mn:0.05~0.30%

P:0.030%以下、

S:0.0050%以下、

A 1:0.005~0.100%、

Cr:0.30~1.10%、

M o : 0 . 4 0  $\sim$  2 . 0 0 %,

Ti:0.002~0.020%、

Nb:0.002~0.100%、

B: 0.0005~0.0040%

N:0.0100%以下、

O:0.0040%未満、

 $V : 0 \sim 0 . 30\%$ 

Cu: 0~0.50%

Ni:0~0.50%

 $W: 0 \sim 1.50\%$ 

Ca: 0 ~ 0.0100%

 $Mg: 0 \sim 0.0100\%$ 

 $Zr: 0 \sim 0.0100\%$ 

希土類元素:0~0.0100%、及び、

残部がFe及び不純物からなり、

降伏強度が862MPa以上であり、

<u> ミクロ組織が、焼戻しマルテンサイト及び焼戻しベイナイトの体積率の合計が90%以</u> 上であり、

前記鋼材中において、

質量%で、Si含有量が20%以上であり、O含有量が10%以上であり、長径が5. 0 μ m 以上の S i 酸化物の個数密度が、 5 個 / 1 0 0 m m <sup>2</sup> 以下であり、

前記降伏強度が931MPa以上の場合、前記Si酸化物の個数密度が、5個/200 m m<sup>2</sup> 以下である、

鋼材。

### 【請求項2】

請求項1に記載の鋼材であって、

 $V : 0 . 0 1 \sim 0 . 3 0 \%$ 

Cu: 0.01~0.50%

Ni:0.01~0.50%

 $W: 0.01 \sim 1.50\%$ 

Ca: 0.0001~0.0100%、

 $Mg: 0.0001 \sim 0.0100\%$ 

Zr:0.0001~0.0100%、及び、

希土類元素: 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 0 1 0 0 % からなる群から選択される 1 元素以上を含 有する、

鋼材。

#### 【請求項3】

請求項1又は請求項2に記載の鋼材であって、

前記鋼材は油井用鋼管である、

鋼材。

### 【発明の詳細な説明】

### 【技術分野】

### [00001]

本開示は、鋼材に関し、さらに詳しくは、サワー環境での使用に適した鋼材に関する。

### 【背景技術】

### [0002]

油井及びガス井(以下、油井及びガス井を総称して、単に「油井」という)の深井戸化 により、油井用鋼管に代表される油井用の鋼材の高強度化が要求されている。具体的には 、 8 0 k s i 級 ( 降伏強度が 8 0 ~ 9 5 k s i 未満、つまり、 5 5 2 ~ 6 5 5 M P a 未満 ) や、 9 5 k s i 級 ( 降伏強度が 9 5 ~ 1 1 0 k s i 未満、つまり、 6 5 5 ~ 7 5 8 M P a未満)の油井用鋼管が広く利用されており、最近ではさらに、110ksi以上(降伏 強度が758MPa以上)の油井用鋼管が求められ始めている。

#### [0003]

さらに、深井戸の多くは、腐食性を有する硫化水素を含有するサワー環境である。本明 細書において、サワー環境とは、硫化水素を含み、酸性化した環境を意味する。なお、サ ワー環境では、二酸化炭素を含む場合もある。このようなサワー環境で使用される油井用 鋼管は、高強度だけでなく、耐硫化物応力割れ性(耐Sulfide Stress Cr acking性:以下、耐SSC性という)も要求される。このように、高強度であり、 優れた耐SSC性を有する、鋼材が求められ始めている。

10

20

30

### [0004]

油井用鋼管に代表される鋼材の耐SSC性を高める技術が、特開2000-297344号公報(特許文献1)、特開2001-271134号公報(特許文献2)、及び、国際公開第2008/12342号(特許文献3)に提案されている。

#### [0005]

[0006]

特許文献 2 に開示されている低合金鋼材は、質量%で、C:0.2~0.35%、Si:0.05~0.5%、Mn:0.1~1%、P:0.025%以下、S:0.01%以下、Cr:0.1~1.2%、Mo:0.1~1%、B:0.0001~0.005%、Al:0.005~0.1%、N:0.01%以下、V:0.05~0.5%、Ni:0.1%以下、W:1.0%以下、O:0.01%以下、V:0.05~0.5%、Ni:0.1%以下、W:1.0%以下、O:0.01%以下を含有し、残部Fe及び不純物からなり、式(0.03 Mo×V 0.3)、及び、式(0.5×Mo·V+GS/101)を満たし、降伏強度が1060MPa以上である。なお、式中のGSとは、旧オーステナイト粒のASTM粒度番号を意味する。この低合金鋼材は耐SSC性に優れる、と特許文献2には記載されている。

[0007]

特許文献 3 に開示されている低合金鋼は、質量%で、C:0.10~0.20%、Si:0.05~1.0%、Mn:0.05~1.5%、Cr:1.0~2.0%、Mo:0.05~2.0%、Mn:0.05~1.5%、Cr:1.0~0.2~0.05% Mo:0.05~2.0%、Al:0.10%以下、Bi:0.002~0.05% Bi:0.002~0.05% Bi:0.002~0.05% Bi:0.0025% Bi:0.0035% Bi:0.00025% Bi:0.00025%

【先行技術文献】

【特許文献】

[0008]

【文献】特開2000-297344号公報

【文献】特開2001-271134号公報

【文献】国際公開第2008/123422号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

[0009]

上述のとおり、近年、油井環境の過酷化に伴い、優れた耐SSC性を有する鋼材が要求されつつある。具体的に、高強度と、優れた耐SSC性とを両立する鋼材が要求されつつある。そのため、上記特許文献1~3に開示された技術以外の他の技術によって、高強度と優れた耐SSC性とを両立する鋼材(たとえば油井用鋼材)が得られてもよい。

[0010]

本開示の目的は、高強度と、サワー環境における優れた耐SSC性とを有する、鋼材を提供することである。

【課題を解決するための手段】

[0011]

本開示による鋼材は、

質量%で、

10

20

30

 $C: 0.15 \sim 0.45\%$ 

Si: 0.05~1.00%

 $Mn: 0.05 \sim 0.30\%$ 

P:0.030%以下、

S:0.0050%以下、

A1:0.005~0.100%

Cr: 0.30~1.10%

 $Mo: 0.40 \sim 2.00\%$ 

Ti:0.002~0.020%、

Nb:0.002~0.100%、

B: 0.0005~0.0040%

N:0.0100%以下、

O:0.0040%未満、

 $V : 0 \sim 0 . 30\%$ 

Cu: 0~0.50%

Ni:0~0.50%

 $W: 0 \sim 1.50\%$ 

Ca: 0~0.0100%、

 $Mg: 0 \sim 0.0100\%$ 

Zr:0~0.0100%、

希土類元素:0~0.0100%、及び、

残部がFe及び不純物からなり、

降伏強度が862MPa以上であり、

前記鋼材中において、

質量%で、Si含有量が20%以上であり、O含有量が10%以上であり、長径が5. 0μm以上のSi酸化物の個数密度が、5個/100mm<sup>2</sup>以下であり、

前記降伏強度が931MPa以上の場合、前記Si酸化物の個数密度が、5個/200mm<sup>2</sup>以下である。

## 【発明の効果】

### [0012]

本開示による鋼材は、高強度と、サワー環境における優れた耐SSC性とを有する。

## 【図面の簡単な説明】

### [0013]

【図1】図1は、本実施例のうち、降伏強度が862~931MPa未満の鋼材における、長径が5.0μm以上の粗大Si酸化物の個数密度(個/100mm²)と、耐SSC性試験におけるSSC発生本数(本)との関係を示す図である。

【図2】図2は、本実施例のうち、降伏強度が931MPa以上の鋼材における、長径が5.0µm以上の粗大Si酸化物の個数密度(個/200mm²)と、耐SSC性試験におけるSSC発生本数(本)との関係を示す図である。

### 【発明を実施するための形態】

## [0014]

まず本発明者らは、高強度として125ksi(862MPa)以上の降伏強度を有する鋼材を得ることを検討した。つまり本発明者らは、サワー環境での使用が想定された鋼材において、125ksi以上の降伏強度と、サワー環境において優れた耐SSC性とを得る方法について、調査及び検討を行った。その結果、本発明者らは、次の知見を得た。

### [0015]

初めに本発明者らは、化学組成に着目して、125ksi以上の降伏強度と、サワー環境において優れた耐SSC性とを有する鋼材を得ることを検討した。その結果、マンガン(Mn)含有量を0.30%以下にまで低減することで、鋼材の強度を維持しつつ、鋼材の耐SSC性を高められる可能性があると考えた。Mnは、鋼材中の硫黄(S)と結合し

10

20

30

10

20

30

40

50

て、Mn硫化物を形成する。Mn硫化物は圧延により延伸しやすく、長径が長い介在物になりやすい。さらに、長径の長いMn硫化物は、サワー環境において破壊の起点となりやすい。そのため、Mn含有量を0.30%以下にまで低減することで、Mn硫化物の形成を抑制し、鋼材の耐SSC性を高められる可能性がある。

#### [0016]

つまり、本発明者らは、質量%で、C:0.15~0.45%、Si:0.05~1.00%、Mn:0.05~0.30%、P:0.030%以下、S:0.0050%以下、A1:0.005~0.100%、Cr:0.30~1.10%、Mo:0.40~2.00%、Ti:0.002~0.020%、Nb:0.002~0.100%、B:0.005~0.0040%、N:0.0100%以下、O:0.0040%未満、V:0~0.30%、Cu:0~0.50%、Ni:0~0.50%、W:0~1.50%、Ca:0~0.0100%、Mg:0~0.0100%、Zr:0~0.0100%、希土類元素:0~0.0100%、及び、残部がFe及び不純物からなる鋼材であれば、125ksi以上の降伏強度を有し、さらにサワー環境において優れた耐SSC性を得られる可能性があると考えた。

#### [0017]

一方、上述の化学組成を有する鋼材であっても、125ksi以上の降伏強度を有する場合、サワー環境において優れた耐SSC性を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し、125ksi以上の降伏強度を有する鋼材について、耐SSC性が低下する要因について、詳細に検討した。その結果、上述の化学組成を有する鋼材では、鋼材中に粗大なSi酸化物が含まれる懸念があることが明らかになった。鋼材中に粗大なSi酸化物が含まれれば、鋼材の耐SSC性が低下する可能性がある。

### [0018]

本明細書において、質量%で、Si含有量が20%以上であり、O含有量が10%以上であり、長径が5.0µm以上のSi酸化物を、「粗大Si酸化物」ともいう。本発明者らはさらに、上述の化学組成を有する鋼材について、降伏強度ごとに、耐SSC性が低下する要因について、詳細に検討した。その結果、本発明者らは次の知見を得た。

#### [0019]

具体的に、上述の化学組成を有する鋼材では、降伏強度が135ksi未満(931M Pa未満)の場合、粗大Si酸化物の個数密度を $5個/100mm^2$ 以下とすることで、125ksi以上の高い降伏強度と、優れた耐SSC性とを両立できることが明らかになった。この点について、図面を用いて具体的に説明する。

### [0020]

図1は、本実施例のうち、降伏強度が125~135ksi未満の鋼材における、粗大Si酸化物(長径が5.0  $\mu$  m以上のSi酸化物)の個数密度(個 / 100 m m  $^2$ )と、耐SSC性試験におけるSSC発生本数(本)との関係を示す図である。図1は、後述する実施例のうち、上述の化学組成と、125~135ksi未満の降伏強度とを有する鋼材について、後述する方法で求めた粗大Si酸化物の個数密度と、後述する方法で実施した耐SSC性試験の結果、SSCが発生した本数とを用いて作成した。

### [0021]

図1を参照して、上述の化学組成と、125~135ksi未満の降伏強度とを有する鋼材では、粗大Si酸化物の個数密度が5個/100mm<sup>2</sup>以下であれば、耐SSC性試験においてSSCが発生せず、優れた耐SSC性が得られることが確認できる。したがって、本実施形態では、上述の化学組成と、125~135ksi未満の降伏強度とを有し、さらに、粗大Si酸化物の個数密度を5個/100mm<sup>2</sup>以下とする。その結果、125ksi以上の降伏強度と、優れた耐SSC性とを両立することができる。

### [0022]

一方、降伏強度が  $1\ 2\ 5\ k\ s$  i 以上の鋼材のうち、  $1\ 3\ 5\ k\ s$  i 以上(  $9\ 3\ 1$  M P a 以上)の鋼材では、粗大 S i 酸化物の個数密度が 5 個  $/\ 1\ 0\ 0$  m m  $^2$ 以下であっても、サワー環境において優れた耐 S S C 性を得られない場合があった。本発明者らのさらなる詳細な

検討の結果、降伏強度が 135ksi以上の鋼材では、粗大Si酸化物の個数密度をさらに低減し、 $5個/200mm^2$ 以下とすることで、高い降伏強度と、優れた耐SSC性とを両立できることが明らかになった。この点について、図面を用いて具体的に説明する。

#### [0023]

図2は、本実施例のうち、降伏強度が135ksi以上の鋼材における、粗大Si酸化物(長径が5.0μm以上のSi酸化物)の個数密度(個/200mm²)と、耐SSC性試験におけるSSC発生本数(本)との関係を示す図である。図2は、後述する実施例のうち、上述の化学組成と、135ksi以上の降伏強度とを有する鋼材について、後述する方法で求めた粗大Si酸化物の個数密度と、後述する方法で実施した耐SSC性試験の結果、SSCが発生した本数とを用いて作成した。

### [0024]

図 2 を参照して、上述の化学組成と、 1 3 5 k s i 以上の降伏強度とを有する鋼材では、粗大 S i 酸化物の個数密度が 5 個 / 2 0 0 m m  $^2$ 以下であれば、耐 S S C 性試験において S S C が発生せず、優れた耐 S S C 性が得られることが確認できる。したがって、本実施 形態では、上述の化学組成と、 1 3 5 k s i 以上の降伏強度とを有し、さらに、粗大 S i 酸化物の個数密度を 5 個 / 2 0 0 m m  $^2$ 以下とする。その結果、 1 3 5 k s i 以上の降伏強度と、優れた耐 S S C 性とを両立することができる。

#### [0025]

粗大Si酸化物の個数密度を低減することによって、鋼材の耐SSC性が高められる理由について、詳細は明らかになっていない。しかしながら、本発明者らは次のように推察している。上述の化学組成を有する鋼材を製造する場合、製鋼工程において、主としてアルミニウム(Al)による脱酸が実施される。そのため、上述の化学組成を有する鋼材では、Al $_2$ O $_3$ に代表されるAl酸化物について検討されてきたものの、Si酸化物には着目されてこなかった。しかしながら、数の少ないSi酸化物、特に長径が5.0μm以上の粗大Si酸化物は、Al酸化物よりも鋼材の耐SSC性を低下させやすい可能性がある。そのため、粗大Si酸化物の個数密度を5個/100mm $^2$ 以下、さらには5個/200mm $^2$ 以下にまで低下することで、鋼材の耐SSC性を高められるのではないか、と本発明者らは推察している。

### [0026]

なお、本発明者らの推察とは異なるメカニズムによって、鋼材の耐SSC性が高まっている可能性はあり得る。上述の化学組成を有し、粗大Si酸化物の個数密度が5個/100mm²以下である結果、125~135ksi未満の降伏強度と、優れた耐SSC性とを両立できる点は、後述する実施例によって証明されている。さらに、上述の化学組成を有し、粗大Si酸化物の個数密度が5個/200mm²以下である結果、135ksi以上の降伏強度と、優れた耐SSC性とを両立できる点は、後述する実施例によって証明されている。したがって、本実施形態による鋼材は、上述の化学組成と、862MPa以上の降伏強度とを有し、鋼材中の粗大Si酸化物の個数密度が5個/100mm²以下であり、降伏強度が931MPa以上の場合、鋼材中の粗大Si酸化物の個数密度が5個/200mm²以下である。その結果、本実施形態による鋼材は、125ksi以上の降伏強度と、優れた耐SSC性とを両立することができる。

#### [0027]

以上の知見に基づいて完成した本実施形態による鋼材の要旨は、次のとおりである。

### [0028]

### [ 1 ]

鋼材であって、

### 質量%で、

P:0.030%以下、

10

20

30

```
S:0.0050%以下、
 A1:0.005~0.100%
 Cr: 0.30~1.10%、
 Mo: 0.40 \sim 2.00\%
 Ti:0.002~0.020%
 Nb:0.002~0.100%
 B: 0.0005~0.0040%
 N:0.0100%以下、
 O:0.0040%未満、
                                                     10
 V : 0 \sim 0 . 3 0 \%
 Cu: 0 ~ 0.50%
 Ni:0~0.50%
 W: 0 \sim 1.50\%
 Ca: 0 ~ 0.0100%
 Mg: 0 \sim 0.0100\%
 Zr: 0 \sim 0.0100\%
 希土類元素:0~0.0100%、及び、
 残部がFe及び不純物からなり、
 降伏強度が862MPa以上であり、
 前記鋼材中において、
                                                     20
 質量%で、Si含有量が20%以上であり、O含有量が10%以上であり、長径が5.
0 μ m 以上の S i 酸化物の個数密度が、 5 個 / 1 0 0 m m<sup>2</sup>以下であり、
 前記降伏強度が931MPa以上の場合、前記Si酸化物の個数密度が、5個/200
m m<sup>2</sup>以下である、
 鋼材。
[0029]
 [2]
 [1]に記載の鋼材であって、
 V: 0.01~0.30%
 Cu: 0.01~0.50%
                                                     30
 Ni: 0.01~0.50%
 W: 0.01 \sim 1.50\%
 Ca: 0.0001~0.0100%
 Mg: 0.0001 \sim 0.0100\%
 Zr:0.0001~0.0100%、及び、
 希土類元素:0.0001~0.0100%からなる群から選択される1元素以上を含
有する、
 鋼材。
[0030]
 [ 3 ]
                                                     40
 [1]又は[2]に記載の鋼材であって、
 前記鋼材は油井用鋼管である、
 鋼材。
[0031]
 本明細書において、油井用鋼管は、油井管であってもよい。油井用鋼管は、継目無鋼管
であってもよく、溶接鋼管であってもよい。油井管は、たとえば、ケーシングやチュービ
```

### [0032]

ング用途で用いられる鋼管である。

本実施形態による油井用鋼管は、好ましくは継目無鋼管である。本実施形態による油井 用鋼管が継目無鋼管であれば、肉厚が15mm以上であっても、125ksi以上の降伏

強度と、サワー環境における優れた耐SSC性とを有する。

#### [0033]

本実施形態による鋼材の形状は特に限定されない。すなわち、本実施形態による鋼材は鋼管であってもよく、丸鋼(中実材)であってもよく、鋼板であってもよい。なお、丸鋼とは、軸方向に垂直な断面が円形状の棒鋼を意味する。また、鋼管は継目無鋼管であってもよく、溶接鋼管であってもよい。

### [0034]

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

#### [0035]

[化学組成]

本実施形態による鋼材の化学組成は、次の元素を含有する。

#### [0036]

C: 0.15~0.45%

炭素(C)は鋼材の焼入れ性を高め、鋼材の強度を高める。Cはさらに、製造工程中の焼戻しにおいて、炭化物の球状化を促進し、鋼材の耐SSC性を高める。炭化物が分散されればさらに、鋼材の強度が高まる。C含有量が低すぎれば、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、C含有量が高すぎれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、炭化物が多くなりすぎ、鋼材の靭性が低下する。C含有量が高すぎればさらに、製造工程中の焼入れにおいて、焼割れが発生しやすくなる場合がある。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0.18%であり、さらに好ましくは0.20%であり、さらに好ましくは0.25%である。C含有量の好ましい上限は0.40%であり、さらに好ましくは0.35%である。

### [0037]

Si:0.05~1.00%

ケイ素(Si)は、鋼を脱酸する。Si含有量が低すぎれば、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、Si含有量が高すぎれば、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性が低下する。したがって、Si含有量は0.05~1.00%である。好ましいSi含有量の下限は0.10%であり、さらに好ましくは0.10%であり、さらに好ましくは0.20%である。Si含有量の好ましい上限は0.85%であり、さらに好ましくは0.75%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0.40%である。

### [0038]

 $Mn: 0.05 \sim 0.30\%$ 

マンガン(Mn)は鋼を脱酸する。Mnはさらに、鋼材の焼入れ性を高める。Mn含有量が低すぎれば、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、Mn含有量が高すぎれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、粗大な硫化物系介在物が生成して、鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、Mn含有量は0.05~0.30%である。Mn含有量の好ましい下限は0.06%であり、さらに好ましくは0.10%である。Mn含有量の好ましい上限は0.28%であり、さらに好ましくは0.25%であり、さらに好ましくは0.25%であり、さらに好ましくは0.25%であり、さらに好ましくは0.25%である。

## [0039]

P:0.030%以下

燐(P)は不純物である。すなわち、P含有量の下限は0%超である。P含有量が高すぎれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、Pが粒界に偏析し、鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、P含有量は0.030%以下である。P含有量の好ま

10

20

30

40

しい上限は 0 . 0 2 5 % であり、さらに好ましくは 0 . 0 2 0 % であり、さらに好ましくは 0 . 0 1 5 % である。 P 含有量はなるべく低い方が好ましい。ただし、 P 含有量の極端な低減は、製造コストを大幅に高める。したがって、工業生産を考慮した場合、 P 含有量の好ましい下限は 0 . 0 0 1 % であり、さらに好ましくは 0 . 0 0 2 % であり、さらに好ましくは 0 . 0 0 3 % である。

[0040]

S:0.0050%以下

硫黄(S)は不純物である。すなわち、S含有量の下限は0%超である。S含有量が高すぎれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、Sが粒界に偏析し、鋼材の耐SSC性が低下する。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0.001%であり、さらに好ましくは0.0001%であり、ころ有量の極端な低減は、製造コストを大幅に高める。したがって、工業生産を考慮した場合、S含有量の好ましい下限は0.0001%であり、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。

[0041]

A 1:0.005~0.100%

アルミニウム(A 1 )は鋼を脱酸する。A 1 含有量が低すぎれば、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ず、鋼材の耐 S S C 性が低下する。一方、A 1 含有量が高すぎれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、粗大な酸化物系介在物が生成して、鋼材の耐 S S C 性が低下する。したがって、A 1 含有量は 0 . 0 0 5 ~ 0 . 1 0 0 %である。A 1 含有量の好ましい下限は 0 . 0 1 0 %であり、さらに好ましくは 0 . 0 2 0 %である。A 1 含有量の好ましい上限は 0 . 0 8 0 %であり、さらに好ましくは 0 . 0 6 0 %であり、こうに好ましくは 0 . 0 4 0 %である。本明細書にいう「A 1 」含有量は「酸可溶 A 1 」、つまり、「s o 1 . A 1 」の含有量を意味する。

[0042]

Cr: 0.30~1.10%

クロム(Cr)は鋼材の焼入れ性を高める。Crはさらに、鋼材の焼戻し軟化抵抗を高め、高温焼戻しを可能にする。その結果、鋼材の耐SSC性が高まる。Cr含有量が低すぎれば、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含有量が高すぎれば、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性が低下する。したがって、Cr含有量は0.30~1.10%である。Cr含有量の好ましい下限は0.35%であり、さらに好ましくは0.40%であり、さらに好ましくは0.50%であり、さらに好ましくは0.80%である。

[0043]

Mo: 0.40~2.00%

モリブデン(Mo)は鋼材の焼入れ性を高める。Moはさらに、鋼材の焼戻し軟化抵抗を高め、高温焼戻しを可能にする。その結果、鋼材の耐SSC性が高まる。Mo含有量が低すぎれば、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、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0.40~2.00%である。Mo含有量の好ましい下限は0.45%であり、さらに好ましくは0.60%である。Mo含有量の好ましい上限は1.80%であり、さらに好ましくは1.60%であり、さらに好ましくは1.40%である。

[0044]

Ti:0.002~0.020%

チタン(Ti)はNと結合して窒化物を形成し、ピンニング効果により、鋼材の結晶粒を微細化する。その結果、鋼材の強度が高まる。Ti含有量が低すぎれば、他の元素含有

10

20

30

40

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含有量が高すぎれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、Ti窒化物が粗大化して、鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、Ti含有量は0.002~0.020%である。Ti含有量の好ましい下限は0.003%であり、さらに好ましくは0.004%である。Ti含有量の好ましい上限は0.018%であり、さらに好ましくは0.015%であり、さらに好ましくは0.015%であり、さらに好ましくは0.010%である。

[0045]

Nb:0.002~0.100%

[0046]

B: 0.0005~0.0040%

ホウ素(B)は鋼に固溶して鋼材の焼入れ性を高め、鋼材の強度を高める。B含有量が低すぎれば、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、B含有量が高すぎれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、粗大な窒化物が生成して、鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、B含有量は0.0005~0.0040%である。B含有量の好ましい下限は0.0006%であり、さらに好ましくは0.0008%である。B含有量の好ましい上限は0.0035%であり、さらに好ましくは0.0020%である。

[0047]

N:0.0100%以下

窒素(N)は不可避に含有される。すなわち、N含有量の下限は0%超である。NはTiと結合して窒化物を形成し、ピンニング効果により、鋼材の結晶粒を微細化する。その結果、鋼材の強度が高まる。しかしながら、N含有量が高すぎれば、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され、鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、N含有量は0.010%以下である。N含有量の好ましい上限は0.0080%であり、さらに好ましくは0.0040%である。上記効果をより有効に得るためのN含有量の好ましい下限は0.0005%であり、さらに好ましくは0.0015%であり、さらに好ましくは0.0015%であり、さらに好ましくは0.0020%である。

[0048]

O:0.0040%未満

酸素(〇)は不純物である。すなわち、〇含有量の下限は0%超である。〇含有量が高すぎれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、粗大な酸化物が形成し、鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、〇含有量は0.0040%未満である。〇含有量の好ましい上限は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0.0020%である。〇含有量はなるべく低い方が好ましい。ただし、〇含有量の極端な低減は、製造コストを大幅に高める。したがって、工業生産を考慮した場合、〇含有量の好ましい下限は0.0001%であり、さらに好ましくは0.0003%で

10

20

30

40

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、本実施形態による鋼材に悪影響を与えない範囲で許容されるものを意味する。

### [0050]

[任意元素]

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。

#### [0051]

 $V : 0 \sim 0 . 30\%$ 

バナジウム(V)は任意元素であり、含有されなくてもよい。すなわち、V含有量は0%であってもよい。含有される場合、Vは炭窒化物等を形成する。炭窒化物等はピンニング効果により、鋼材の結晶粒を微細化し、鋼材の耐SSC性を高める。Vはさらに、焼戻し時に微細な炭化物を形成して鋼材の焼戻し軟化抵抗を高め、鋼材の強度を高める。V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、V含有量が高すぎれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、炭窒化物等が過剰に生成して、鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、V含有量は0~0.30%である。V含有量の好ましい下限は0%超であり、さらに好ましくは0.01%であり、さらに好ましくは0.07%である。V含有量の好ましい上限は0.25%であり、さらに好ましくは0.15%である。

### [0052]

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

## [0053]

Cu: 0 ~ 0.50%

銅(Cu)は任意元素であり、含有されなくてもよい。すなわち、Cu含有量は0%であってもよい。含有される場合、Cuは鋼材の焼入れ性を高め、鋼材の強度を高める。Cuが少しでも含有されれば、上記効果がある程度得られる。しかしながら、Cu含有量が高すぎれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、鋼材の焼入れ性が高くなりすぎ、鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、Cu含有量は0~0.50%である。Cu含有量の好ましい下限は0%超であり、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%であり、さらに好ましくは0.15%であり、さらに好ましくは0.15%であり、さらに好ましくは0.15%であり、さらに好ましくは0.10%である。

### [0054]

Ni:0~0.50%

ニッケル(Ni)は任意元素であり、含有されなくてもよい。すなわち、Ni含有量は0%であってもよい。含有される場合、Niは鋼材の焼入れ性を高め、鋼材の強度を高める。Niはさらに、鋼に固溶して、鋼材の低温靭性を高める。Niが少しでも含有されれば、これらの効果がある程度得られる。しかしながら、Ni含有量が高すぎれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、局部的な腐食が促進され、鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、Ni含有量は0~0.50%である。Ni含有量の好ましい下限は0%超であり、さらに好ましくは0.01%であり、さらに好ましくは0.02%である。Ni含有量の好ましい上限は0.30%であり、さらに好ましくは0.10%であり、さらに好ましくは0.10%である。

### [0055]

上述の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。

10

20

30

40

[0056]

 $W: 0 \sim 1.50\%$ 

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。すなわち、W含有量は0%であってもよい。含有される場合、Wはサワー環境において、保護性の腐食被膜を形成し、鋼材への水素の侵入を抑制する。これにより、鋼材の耐SSC性を高める。Wが少しでも含有されれば、上記効果がある程度得られる。しかしながら、W含有量が高すぎれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、鋼材中に粗大な炭化物が生成して、鋼材の低温靭性及び耐SSC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%超であり、さらに好ましくは0.05%である。W含有量の好ましい上限は1.30%であり、さらに好ましくは1.10%である。

[0057]

上述の鋼材の化学組成はさらに、Feの一部に代えて、Ca、Mg、Zr、及び、希土類元素からなる群から選択される1元素以上を含有してもよい。これらの元素はいずれも任意元素であり、鋼材中のSを硫化物として無害化する。その結果、これらの元素は鋼材の耐SSC性を高める。

[0058]

Ca: 0 ~ 0.0100%

カルシウム(Ca)は任意元素であり、含有されなくてもよい。すなわち、Ca含有量は0%であってもよい。含有される場合、Caは鋼材中のSを硫化物として無害化し、鋼材の耐SSC性を高める。Caが少しでも含有されれば、上記効果がある程度得られる。しかしながら、Ca含有量が高すぎれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、鋼材中の酸化物が粗大化して、鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、Ca含有量は0~0.010%である。Ca含有量の好ましい下限は0%超であり、さらに好ましくは0.0003%であり、さらに好ましくは0.0003%であり、さらに好ましくは0.00040%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0.0040%であり、さらに好ましくは0.0020%である。

[0059]

 $Mg: 0 \sim 0.0100\%$ 

マグネシウム(Mg)は任意元素であり、含有されなくてもよい。すなわち、Mg含有量は0%であってもよい。含有される場合、Mgは鋼材中のSを硫化物として無害化し、鋼材の耐SSC性を高める。Mgが少しでも含有されれば、上記効果がある程度得られる。しかしながら、Mg含有量が高すぎれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、鋼材中の酸化物が粗大化して、鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、Mg含有量は0~0.0100%である。Mg含有量の好ましい下限は0%超であり、さらに好ましくは0.0003%であり、さらに好ましくは0.0003%であり、さらに好ましくは0.00040%であり、さらに好ましくは0.0020%である。

[0060]

Zr:0~0.0100%

ジルコニウム(Zr)は任意元素であり、含有されなくてもよい。すなわち、Zr含有量は0%であってもよい。含有される場合、Zrは鋼材中のSを硫化物として無害化し、鋼材の耐SSC性を高める。Zrが少しでも含有されれば、上記効果がある程度得られる。しかしながら、Zr含有量が高すぎれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、鋼材中の酸化物が粗大化して、鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、Zr含有量は0~0.0100%である。Zr含有量の好ましい下限は0%超であり、さらに好ましくは0.0003%であり、さらに好ましくは0.0008%である。Zr含有量の好ましい上限は0.0040%であり、さらに好ましくは0.0008%である。

[0061]

10

20

30

40

希土類元素(REM):0~0.0100%

希土類元素(REM)は任意元素であり、含有されなくてもよい。すなわち、REM含有量は0%であってもよい。含有される場合、REMは鋼材中のSを硫化物として無害化し、鋼材の耐SSC性を高める。REMはさらに、鋼材中のPと結合して、結晶粒界におけるPの偏析を抑制する。そのため、Pの偏析に起因した鋼材の耐SSC性の低下が抑制される。REMが少しでも含有されれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、上記効果がある程度得られる。しかしながら、REM含有量が高すぎれば、他の元素含有量が本実施形態の範囲内であっても、鋼材中の酸化物が粗大化して、鋼材の耐SSC性が低下する。したがって、REM含有量は0~0.0100%である。REM含有量の好ましい下限は0%超であり、さらに好ましくは0.001%であり、さらに好ましくは0.001%であり、さらに好ましくは0.0025%であり、さらに好ましくは0.0025%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%である。

#### [0062]

なお、本明細書におけるREMとは、原子番号21番のスカンジウム(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種以上の元素を意味する。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を意味する。

#### [0063]

#### 「降伏強度]

本実施形態による鋼材の降伏強度は862MPa以上である。本明細書でいう降伏強度は、引張試験で得られた0.65%伸び時の応力(0.65%耐力)を意味する。本実施形態による鋼材は、上述の化学組成を有し、後述する粗大Si酸化物の個数密度を満たすことで、降伏強度が862MPa以上であっても、サワー環境における優れた耐SSC性を有する。なお、本実施形態において、鋼材の降伏強度の上限は特に限定されないが、たとえば、1069MPa(155ksi)であり、好ましくは1034MPa(150ksi)である。

### [0064]

本実施形態による鋼材の降伏強度は、次の方法で求めることができる。具体的に、ASTM E8/E8M(2021)に準拠した方法で、引張試験を行う。本実施形態による鋼材から、丸棒試験片を作製する。鋼材が鋼板の場合、板厚中央部から丸棒試験片を作製する。この場合、丸棒試験片の軸方向は、鋼板の圧延方向に平行な方向とする。鋼材が鋼管の場合、肉厚中央部から丸棒試験片を作製する。この場合、丸棒試験片の軸方向は、鋼管の管軸方向に平行な方向とする。鋼材が丸鋼である場合、R/2位置から丸棒試験片を作製する。本明細書において、R/2位置とは、丸鋼の軸方向に垂直な断面における半径Rの中心位置を意味する。この場合、丸棒試験片の軸方向は、丸鋼の軸方向に平行な方向とする。丸棒試験片の大きさは、たとえば、平行部直径8.9mm、標点距離35.6mmである。丸棒試験片を用いて、常温(25)、大気中で引張試験を実施して、得られたり、65%伸び時の応力(0.65%耐力)を降伏強度(MPa)と定義する。なお、本実施形態において降伏強度(MPa)は、得られた数値の小数第一位を四捨五入して求める。

### [0065]

### [粗大Si酸化物の個数密度]

上述のとおり、本明細書において、質量%で、Si含有量が20%以上であり、O含有量が10%以上であり、長径が5.0μm以上のSi酸化物を、「粗大Si酸化物」ともいう。本実施形態による鋼材は、上述の化学組成と上述の降伏強度とを有し、さらに、鋼材中において、質量%で、Si含有量が20%以上であり、O含有量が10%以上であり、長径が5.0μm以上のSi酸化物(粗大Si酸化物)の個数密度が、5個/100mm²以下である。本実施形態による鋼材はさらに、降伏強度が931MPa以上の場合、粗

10

20

30

40

大 S i 酸化物の個数密度が、 5 個 / 2 0 0 m m <sup>2</sup>以下である。

### [0066]

すなわち、本実施形態による鋼材では、降伏強度が862~931 M P a 未満の場合、粗大Si酸化物の個数密度が、5個/100 m m  $^2$ 以下(つまり、10個/200 m m  $^2$ 以下)であり、降伏強度が931 M P a 以上の場合、粗大Si酸化物の個数密度が、5個/200 m m  $^2$ 以下である。その結果、本実施形態による鋼材は、125 k s i 以上の降伏強度と、優れた耐SSC性とを両立することができる。本実施形態による鋼材において、降伏強度が862~931 M P a 未満の場合、粗大Si酸化物の個数密度の好ましい上限は、4個/100 m m  $^2$ であり、さらに好ましくは3個/100 m m  $^2$ である。本実施形態による鋼材において、降伏強度が931 M P a 以上の場合、粗大Si酸化物の個数密度の好ましい上限は、4個/200 m m  $^2$ であり、さらに好ましくは3個/200 m m  $^2$ である。なお、本実施形態による鋼材において、粗大Si酸化物の個数密度の下限は特に限定されず、0個/100 m m  $^2$ 、すなわち、0個/200 m m  $^2$ であってもよい。

### [0067]

本実施形態において、鋼材中の粗大Si酸化物の個数密度は、次の方法で求めることができる。まず、本実施形態による鋼材から、圧延方向及び圧下方向を含む面を観察面とする試験片を作製する。具体的に、鋼材が鋼板の場合、板厚中央部から、圧延方向と板厚方向とを含む面を観察面とする試験片を作製する。鋼材が鋼管の場合、肉厚中央部から、管軸方向と管径方向とを含む面を観察面とする試験片を作製する。鋼材が丸鋼である場合、R/2位置を中央に含み、軸方向と径方向とを含む面を観察面とする試験片を作製する。

### [0068]

作製した試験片の観察面を鏡面に研磨した後、測定を行う。観察面の面積は限定されないが、たとえば、 $300mm^2$ ( $20mm \times 15mm$ )とする。観察面において、長径が $5.0\mu$  m以上のS i 酸化物の個数を求める。具体的には、まず観察面における粒子をコントラストから特定する。特定した各粒子について、元素濃度分析(EDS 分析)を実施する。EDS 分析では、加速電圧を20kV とし、対象元素をN、O、Mg、Al、Si、P、S、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Cu、Zr 、Nb として定量する。各粒子のEDS 分析結果に基づいて、質量%でSi 含有量が20% 以上である場合、その粒子を「Si 酸化物」と特定する。

#### [0069]

観察面において特定されたSi酸化物のうち、長径が5.0μm以上のSi酸化物(粗大Si酸化物)を特定し、粗大Si酸化物の総個数を求める。なお、Si酸化物の長径は、周知の方法で求めることができる。なお、本明細書において、Si酸化物の長径とは、観察面において、Si酸化物の外周の任意の2点を結ぶ線分のうち、最大の線分(μm)を意味する。粗大Si酸化物の総個数と、観察面の総面積とに基づいて、粗大Si酸化物の個数密度(個/100mm²、又は、個/200mm²)を求める。なお、本実施形態において粗大Si酸化物の個数密度(個/100mm²、又は、個/200mm²)は、得られた数値の小数第一位を四捨五入して求める。また、粗大Si酸化物の個数密度の測定は、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装置としてたとえば、FEI(ASPEX)社製の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。

### [0070]

#### 「耐SSC性1

本実施形態による鋼材の耐SSC性は、NACE TM0177-2016 Method Aに準拠した方法で実施する耐SSC性試験によって評価できる。具体的に、次の方法で評価することができる。

## [0071]

酢酸でpH3.5に調整した、5.0質量%塩化ナトリウムと0.4質量%酢酸ナトリウムとの混合水溶液(NACE solution B)を、試験溶液とする。本実施形態

10

20

30

による鋼材から、丸棒試験片を作製する。鋼材が鋼板の場合、板厚中央部から丸棒試験片を作製する。この場合、丸棒試験片の軸方向は、鋼板の圧延方向に平行な方向とする。鋼材が鋼管の場合、肉厚中央部から丸棒試験片を作製する。この場合、丸棒試験片の軸方向は、鋼管の管軸方向に平行な方向とする。鋼材が丸鋼である場合、R/2位置から丸棒試験片を作製する。この場合、丸棒試験片の軸方向は、丸鋼の軸方向に平行な方向とする。丸棒試験片の大きさは、たとえば、径6.35mm、平行部の長さ25.4mmである。なお、丸棒試験片の軸方向は、鋼材の圧延方向と平行である。

#### [0072]

### 「降伏強度が931MPa未満の場合]

鋼材の降伏強度が931MPa未満の場合、作製した丸棒試験片に対し、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、応力を付加し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、0.1atmのH2Sガスと0.9atmのCO2ガスとの混合ガスを試験浴に吹き込み、試験浴に飽和させる。混合ガスを飽和させた試験浴を、24 で1440時間、保持する。本実施形態による鋼材は、降伏強度が931MPa未満の場合、上記条件で実施した耐SSC性試験において、1440時間経過後に、割れが確認されない。

### [0073]

#### 「降伏強度が931MPa以上の場合]

鋼材の降伏強度が931MPa以上の場合、作製した丸棒試験片に対し、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、応力を付加し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、0.01atmの $H_2S$  ガスと0.99atmの $CO_2$  ガスとの混合ガスを試験浴に吹き込み、試験浴に飽和させる。混合ガスを飽和させた試験浴を、24 で1440時間、保持する。本実施形態による鋼材は、降伏強度が931MPa以上の場合、上記条件で実施した耐SSC性試験において、1440時間経過後に、割れが確認されない。

### [0074]

## 「ミクロ組織 1

本実施形態による鋼材のミクロ組織は、焼戻しマルテンサイト及び焼戻しベイナイトの体積率の合計が90%以上である。ミクロ組織の残部はたとえば、フェライト、又は、パーライトである。上述の化学組成を有する鋼材のミクロ組織が、焼戻しマルテンサイト及び焼戻しベイナイトの体積率の合計が90%以上を含有すれば、本実施形態の他の構成を満たすことを条件に、サワー環境において優れた耐SSC性を示す。すなわち、本実施形態では、鋼材が優れた耐SSC性を有していれば、ミクロ組織は焼戻しマルテンサイト及び焼戻しベイナイトの体積率の合計が90%以上であると判断する。

### [0075]

なお、焼戻しマルテンサイト及び焼戻しベイナイトの体積率を観察により求める場合、以下の方法で求めることができる。まず、本実施形態による鋼材から、観察面を有する試験片を作製する。鋼材が鋼板の場合、板厚中央部から、圧延方向と板厚方向とを含む面を観察面とする試験片を作製する。鋼材が鋼管の場合、肉厚中央部から、管軸方向と管径方向とを含む面を観察面とする試験片を作製する。鋼材が丸鋼である場合、R/2位置を中央に含み、軸方向と径方向とを含む面を観察面とする試験片を作製する。

#### [0076]

試験片の観察面を鏡面に研磨した後、ナイタール腐食液に10秒程度浸漬して、エッチングによる組織現出を行う。エッチングした観察面を、走査電子顕微鏡(SEM:Scanning Electron Microscope)を用いて、二次電子像にて10視野観察する。視野面積は、たとえば、0.01mm²(倍率1000倍)である。各視野において、コントラストから焼戻しマルテンサイト及び焼戻しベイナイトを特定する。特定した焼戻しマルテンサイト及び焼戻しベイナイトの面積率を求める。面積率を求める方法は特に限定されず、周知の方法でよい。たとえば、画像解析によって、焼戻しマルテンサイト及び焼戻しベイナイトの面積率を求めることができる。本実施形態では、全ての視野

10

20

30

- -

40

で求めた、焼戻しマルテンサイト及び焼戻しベイナイトの面積率の算術平均値を、焼戻しマルテンサイト及び焼戻しベイナイトの体積率と定義する。

### [0077]

#### 「鋼材の形状)

上述のとおり、本実施形態による鋼材の形状は特に限定されない。鋼材は、たとえば、鋼管、鋼板、及び、丸鋼である。鋼材が油井用鋼管である場合、好ましい肉厚は9~60mmである。より好ましくは、本実施形態による鋼材は、継目無鋼管である。本実施形態による鋼材が継目無鋼管である場合、肉厚が15mm以上の厚肉の継目無鋼管であっても、125ksi以上の降伏強度と、サワー環境における優れた耐SSC性を有する。

#### [0078]

### [製造方法]

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

### [0079]

#### 「製鋼工程 ]

製鋼工程では、初めに、周知の方法で製造された溶銑に対して、転炉での精錬(一次精錬)を実施する。一次精錬された溶鋼に対して、二次精錬を実施する。二次精錬において、成分調整の合金元素の添加を実施して、上述の化学組成を満たす溶鋼を製造する。

### [0800]

二次精錬は、たとえば、RH(Ruhrstahl-Hausen)真空脱ガス処理を実施する。その後、合金成分の最終調整を行う。二次精錬では、複合精錬を実施してもよい。この場合、RH真空脱ガス処理の前にたとえば、LF(Ladle Furnace)、又は、VAD(Vacuum Arc Degassing)を用いた精錬処理を実施する。

## [0081]

二次精錬が実施された溶鋼を用いて、素材を製造する。具体的には、二次精錬が実施された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。連続鋳造法では、まず、取鍋からタンディッシュへ溶鋼を注湯する。このとき、取鍋のノズルを封止するため、ノズルには通常、詰め砂が封入されている。そのため、取鍋からタンディッシュへ、溶鋼と一緒に詰め砂が混入する場合がある。また、上述の化学組成を有する素材を製造する際、詰め砂としてSi酸化物が用いられる場合がある。この場合、製造された素材には、Si酸化物が導入される懸念がある。

#### [0082]

そこで、本実施形態では、取鍋のノズルに封入されるSi酸化物がタンディッシュ内に導入されるのを防止するため、溶鋼と、Si酸化物とを分離する。Si酸化物を分離する。Si酸化物を分離する。Si酸化物を分離する。T方法は特に限定されないが、たとえば、次の方法を用いることができる。取鍋のノズルの下方であって、タンディッシュの開口部の上方に、傾斜をつけた金属板を配置する。取鍋のノズルから排出され、続いて溶鋼が排出される。ここで、Si酸化物は溶鋼と比較して軽い。そのため、ノズルから排出されるSi酸化物は、金属板の傾斜に沿って、タンディッシュの開口部の外へと誘導される。金属板の傾斜は、たとえば、底面の無い錐体状に加工した金属板を、取鍋のノズルの直下に頂点が来るように配置することによって設けられてもよく、他の方法によって設けられてもよい。また、金属板は1枚で用いてもよく、複数の金属板を重ねて用いてもよい。さらに、金属板の厚さは特に限定されないが、たとえば、1~10mm程度である。

### [0083]

ノズルからSi酸化物が排出された後、溶鋼が排出される。このとき、ノズルから排出

10

20

30

40

される溶鋼は、金属板とともに開口部を通ってタンディッシュへ導入される。すなわち、本実施形態において、金属板の一部又は全部はタンディッシュへ導入され、溶鋼に混入してもよい。そのため、本実施形態における金属板は、溶鋼に含まれる合金元素からなる金属板とするのが好ましい。溶鋼に含まれる合金元素からなる金属板として、たとえば、アルミニウム板を用いることができる。なお、本明細書において、アルミニウム板とは、アルミニウム及び残部不純物からなる金属板を意味する。

### [0084]

好ましくは、ノズルからSi酸化物が排出された後、溶鋼が排出される前に、ノズルの下方から金属板を除去する。この場合、金属板に付着したSi酸化物が溶鋼に混入するのを防ぐことができる。その結果、製造された鋼材において、粗大Si酸化物の個数密度を5個/200mm²以下にまで低減できる場合がある。したがって、本実施形態では、ノズルからSi酸化物が排出された後、溶鋼が排出される前に、ノズルの下方から金属板を除去するのが好ましい。

### [0085]

金属板をノズルの下方から除去する方法は特に限定されないが、たとえば、金属板の一部に孔を形成しておき、先端にフックが形成された棒を用いて除去してもよい。この場合、棒の先端のフックを金属板の孔に引っ掛け、棒を引っ張ることによって金属板を除去することができる。以上の方法により、Si酸化物を溶鋼から分離して、溶鋼をタンディッシュへ導入することができる。なお、Si酸化物を溶鋼から分離する方法は、上述の方法に限定されない。

### [0086]

以上の方法により、溶鋼を鋳造して、素材を製造する。素材は、断面円形状のビレット (丸ビレット)が好ましい。素材を製造する方法は、特に限定されない。たとえば、連続 鋳造法により、溶鋼を丸ビレットに鋳造してもよい。又は、溶鋼を鋳造して、断面矩形状 のビレットを製造してもよく、ブルームを製造してもよい。これらの場合、分塊圧延を実 施して、断面矩形状のビレット、又は、ブルームから、丸ビレットを製造するのが好まし い。

### [0087]

### [熱間加工工程]

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

### [0088]

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

### [0089]

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

## [0090]

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

### [0091]

10

20

30

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

### [0092]

鋼材が丸鋼の場合、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、たとえば、1100~1300 である。加熱炉から抽出された素材に対して熱間加工を実施して、軸方向に垂直な断面が円形の中間鋼材を製造する。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。

### [0093]

鋼材が鋼板の場合、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、たとえば、1100~1300 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、鋼板形状の中間鋼材を製造する。

#### [0094]

以上のとおり、熱間加工工程では、準備された素材を熱間加工して、中間鋼材を製造する。以下、焼入れ工程について詳述する。

### [0095]

### 「焼入れ工程 ]

焼入れ工程では、準備された中間鋼材(素管)に対して、焼入れを実施する。本明細書において、「焼入れ」とは、 $A_3$ 点以上の中間鋼材を急冷することを意味する。好ましい焼入れ温度は800~100である。焼入れ温度が高すぎれば、旧 粒の結晶粒が粗大になり、鋼材の耐SSC性が低下する場合がある。したがって、焼入れ温度は800~100000であるのが好ましい。

### [0096]

本明細書において、焼入れ温度とは、熱間加工後に直接焼入れを実施する場合、最終の熱間加工を実施する装置の出側に設置された温度計で測定された、中間鋼材の表面温度に相当する。焼入れ温度とはさらに、熱間加工後に補熱又は再加熱した後、焼入れを実施する場合、補熱又は再加熱を実施する炉の温度に相当する。

## [0097]

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

#### [0098]

焼入れ時の冷却速度が遅すぎれば、マルテンサイト及びベイナイト主体のミクロ組織とならず、本実施形態で規定する機械的特性(125ksi以上の降伏強度)が得られない。この場合さらに、優れた低温靭性及び優れた耐SSC性が得られない。

### [0099]

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

### [0100]

好ましい焼入れ時冷却速度  $CR_{800-500}$  は 300 / 分以上である。より好ましい焼入れ時冷却速度  $CR_{800-500}$  の下限は 450 / 分であり、さらに好ましくは 600 / 分

10

20

30

である。焼入れ時冷却速度  $CR_{800-500}$  の上限は特に規定しないが、たとえば、 6000 0 / 分である。

### [0101]

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

### [0102]

#### 「焼戻し工程 ]

焼戻し工程では、上述の焼入れが実施された素管に対して、焼戻しを実施する。本明細書において、「焼戻し」とは、焼入れ後の中間鋼材をAc1点未満の温度で再加熱して、保持することを意味する。ここで、焼戻し温度とは、焼入れ後の中間鋼材を加熱して、保持する際の炉の温度に相当する。焼戻し時間とは、中間鋼材の温度が所定の焼戻し温度に到達してから、熱処理炉から抽出されるまでの時間を意味する。

#### [0103]

焼戻し温度は、継目無鋼管の化学組成、及び、得ようとする降伏強度に応じて適宜調整する。つまり、本実施形態の化学組成を有する素管に対して、焼戻し温度を調整して、継目無鋼管の降伏強度を862MPa以上に調整する。なお、当業者であれば、焼戻し温度を調整して、継目無鋼管の降伏強度を862MPa以上、及び、931MPa以上に調整することは、当然に可能である。具体的に、本実施形態による焼戻し工程において、好ましい焼戻し温度は650~690 である。焼戻し温度のより好ましい下限は655 である。焼戻し温度のより好ましい上限は685 である。

### [0104]

焼戻し時間が短すぎれば、焼戻しマルテンサイト及び焼戻しベイナイト主体のミクロ組織が得られない場合がある。一方、焼戻し時間が長すぎれば、上記効果は飽和する。したがって、本実施形態の焼戻し工程において、焼戻し時間は10~90分とするのが好ましい。焼戻し時間のより好ましい下限は15分である。焼戻し時間のより好ましい上限は80分である。

### [0105]

以上の製造方法によって、本実施形態による鋼材を製造することができる。なお、上述の製造方法では、一例として継目無鋼管の製造方法を説明した。しかしながら、本実施形態による鋼材は、鋼板や他の形状であってもよい。鋼板や他の形状の製造方法も、上述の製造方法と同様に、たとえば、準備工程と、焼入れ工程と、焼戻し工程とを備える。さらに、上述の製造方法は一例であり、他の製造方法によって製造されてもよい。

#### [0106]

以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明する。

### 【実施例1】

### [0107]

実施例1では、降伏強度が862~931MPa未満の鋼材について評価した。具体的に、まず、表1-1及び表1-2に示す化学組成を有する溶鋼を製造した。なお、表1-2中の「-」は、各元素の含有量が不純物レベルであることを意味する。具体的に、鋼AのV含有量、Cu含有量、Ni含有量、及び、W含有量は、小数第三位を四捨五入して、0%であったことを意味する。さらに、鋼AのCa含有量、Mg含有量、Zr含有量、及び、希土類元素(REM)含有量は、小数第五位を四捨五入して、0%であったことを意味する。

### [0108]

10

20

30

【表1-1】

TABLE 1-1

鋼				化学組度	成 (単位は質	質量%、發	態部はFe	及び不純	も物)		
到问	С	Si	Mn	Р	S	Al	Cr	Мо	Ti	Nb	В
Α	0.26	0.29	0.13	0.006	0.0012	0.032	0.75	0.95	0.006	0.027	0.0013
В	0.27	0.28	0.12	0.007	0.0011	0.025	0.72	0.89	0.006	0.028	0.0011
С	0.25	0.25	0.10	0.005	0.0010	0.028	0.70	1.00	0.005	0.029	0.0012
D	0.27	0.28	0.29	0.006	0.0014	0.025	0.71	0.99	0.006	0.028	0.0011
Е	0.26	0.27	0.18	0.006	0.0014	0.030	0.72	0.91	0.005	0.027	0.0013
F	0.25	0.28	0.20	0.006	0.0015	0.030	0.72	0.89	0.005	0.025	0.0013
G	0.27	0.27	0.19	0.005	0.0011	0.027	0.74	0.91	0.006	0.029	0.0013
Н	0.26	0.26	0.15	0.005	0.0012	0.030	0.77	1.20	0.006	0.025	0.0013
I	0.32	0.30	0.12	0.006	0.0011	0.033	0.85	0.90	0.007	0.025	0.0011
J	0.28	0.29	0.09	0.007	0.0015	0.032	0.79	0.98	0.005	0.025	0.0013
K	0.26	0.25	0.10	0.006	0.0010	0.029	0.75	0.70	0.007	0.027	0.0013
L	0.28	0.29	0.09	0.005	0.0011	0.032	0.72	0.94	0.005	0.029	0.0011
М	0.23	0.28	0.81	0.012	0.0024	0.032	1.05	0.41	0.004	0.025	0.0013
N	0.27	0.25	0.22	0.006	0.0012	0.035	0.73	0.25	0.006	0.028	0.0011
0	0.27	0.28	0.12	0.006	0.0055	0.025	0.75	0.95	0.006	0.029	0.0013
Р	0.26	0.27	0.13	0.035	0.0011	0.028	0.75	0.95	0.006	0.028	0.0013
Q	0.27	0.30	0.10	0.005	0.0012	0.025	0.84	0.88	0.004	0.030	0.0012

【 0 1 0 9 】 【表 1 - 2】

TABLE 1-2

錙	化学組成 (単位は質量%、残部はFe及び不純物)									
到凹	N	0	V	Cu	Ni	W	Ca	Mg	Zr	REM
Α	0.0033	0.0010	=	=	=	-	=	=	=	-
В	0.0045	0.0008	-	-	-	-	-	-	-	-
С	0.0042	0.0010	-	-	-	-	-	-	-	-
D	0.0031	0.0010	0.10	-	-	-	-	1	1	-
Е	0.0039	0.0012	0.10	0.04	-	-	-	1	-	-
F	0.0040	0.0009	0.10	-	0.03	-	-	-	-	-
G	0.0038	0.0012	0.09	1	1	1.00	-	1	1	-
Н	0.0035	0.0011	0.10	-	ı	ı	0.0012	1	1	-
I	0.0044	0.0015	-	-	-	-	-	0.0015	-	-
J	0.0039	0.0015	0.10	-	-	-	-	-	0.0013	-
K	0.0042	0.0012	0.10	-	-	-	-	1	1	0.0014
L	0.0040	0.0038	-	-	-	-	-	-	-	-
М	0.0040	0.0011	-	-	-	-	-	-	-	-
N	0.0045	0.0020	-	-	-	-	_	-	-	-
0	0.0045	0.0012	0.10	-	-	-	_	-	-	-
Р	0.0034	0.0010	0.10	-	-	-	-	-	-	-
Q	0.0045	0.0045	-	=	=	-	=	-	=	-

10

20

30

### [0110]

上記溶鋼を用いて、連続鋳造法によって丸ビレットを製造した。連続鋳造法において、取鍋からタンディッシュへ溶鋼を導入する際、タンディッシュの開口部上方に、底面の無い錐体状に加工した金属板を、取鍋のノズルの直下に頂点が来るように配置した。タンディッシュの開口部上方に、上記形状の金属板を配置したか否かを、表2に示す。具体的に、タンディッシュの開口部上方に、上記形状の金属板を配置した場合、表2の「金属板」欄に「A」と示す。タンディッシュの開口部上方に、上記形状の金属板を配置しなかった場合、表2の「金属板」欄に「B」と示す。なお、タンディッシュの開口部上方に配置した、上記形状の金属板は、アルミニウム板とした。具体的に、厚さ2mmのアルミニウム板を3枚重ねて使用した。また、試験番号3、8~10、及び、12では、ノズルからSi酸化物が排出された後、溶鋼が排出される前に、先端にフックの形成された棒を用いてノズルの下方から金属板を除去した。

#### [0111]

### 【表2】

### TABLE 2

≡⊀₽全			焼り	\h	焼	更し	YS	粗大	SSC
試験 番号	鋼	金属板	焼入れ温度	焼入れ時間	焼戻し温度	焼戻し時間	(MPa)	Si酸化物	発生本数
			(℃)	(分)	(℃)	(分)	(111 4)	(個/100mm <sup>2</sup> )	(本)
1	Α	Α	920	10	650	30	929	3	0
2	В	Α	920	10	650	30	925	3	0
3	С	Α	920	10	650	30	917	2	0
4	D	Α	900	15	690	30	888	3	0
5	Е	Α	900	15	685	30	910	3	0
6	F	Α	920	10	685	30	915	3	0
7	G	Α	920	10	680	30	924	3	0
8	Н	Α	900	15	680	30	918	2	0
9	I	Α	900	10	680	30	920	2	0
10	J	Α	920	10	675	60	918	2	0
11	К	Α	920	10	675	60	924	3	0
12	L	Α	920	10	650	30	922	2	0
13	Α	В	920	10	655	30	883	7	2
14	В	В	900	10	660	30	880	6	2
15	М	Α	920	10	685	30	903	2	2
16	N	Α	920	10	680	30	921	3	2
17	0	Α	920	10	685	30	917	1	1
18	Р	Α	920	10	685	40	917	2	2
19	Q	А	920	10	650	30	930	4	3

#### [0112]

#### [0113]

得られた試験番号1~19の素管に対して、焼戻しを実施した。具体的には、試験番号1~19の素管を、表2の「焼戻し」欄に記載の焼戻し温度()で焼戻し時間(分)だ

10

20

30

40

け保持する焼戻しを実施した。ここで、表 2 に記載の焼戻し温度( )は、素管を加熱した焼戻し炉の温度( )とした。さらに、表 2 に記載の焼戻し時間(分)は、素管を焼戻し温度で保持した時間(分)とした。以上の製造工程により、試験番号 1 ~ 1 9 の継目無鋼管を得た。

### [0114]

### 「評価試験 ]

上記の焼戻し後の試験番号1~19の継目無鋼管に対して、以下に説明する引張試験、粗大Si酸化物の個数密度測定試験、及び、耐SSC性試験を実施した。

### [0115]

### 「引張試験 1

試験番号1~19の継目無鋼管に対して、引張試験を実施して、降伏強度を求めた。引張試験はASTM E8/E8M(2021)に準拠して行った。試験番号1~19の継目無鋼管の肉厚中央部から、平行部直径8.9mm、標点距離35.6mmの丸棒試験片を作製した。丸棒試験片の軸方向は、継目無鋼管の管軸方向と平行であった。作製した丸棒試験片を用いて、常温(25)、大気中にて引張試験を実施して、試験番号1~19の継目無鋼管の降伏強度(MPa)を得た。なお、本実施例では、引張試験で得られた0.65%伸び時の応力(0.65%耐力)を、降伏強度と定義した。試験番号1~19について、得られた降伏強度(MPa)を「YS(MPa)」として表2に示す。

#### [0116]

#### [粗大Si酸化物の個数密度測定試験]

試験番号1~19の継目無鋼管に対して、粗大Si酸化物の個数密度測定試験を実施して、長径5.0μm以上のSi酸化物(粗大Si酸化物)の個数密度を求めた。試験番号1~19の継目無鋼管の肉厚中央部から作製した試験片を用いて、上述の方法で、粗大Si酸化物の個数密度を求めた。試験番号1~19について、得られた粗大Si酸化物の個数密度(個/100mm²)」欄に示す

### [0117]

### 「耐SSC性試験]

試験番号1~19の継目無鋼管に対して、NACE TM0177-2016 Method Aに準拠した方法で耐SSC性試験を実施して、耐SSC性を評価した。具体的には、試験番号1~19の継目無鋼管の肉厚中央部から、径6.35mm、平行部の長さ25.4mmの丸棒試験片を作製した。作製した試験片のうち3本に対して、耐SSC性試験を実施した。なお、試験片の軸方向は、管軸方向に平行であった。

### [0118]

試験番号  $1\sim19$  の丸棒試験片の軸方向に引張応力を負荷した。このとき、与えられる応力が各鋼板の実降伏応力の90%になるように調整した。試験溶液は、酢酸でpH3.5 に調整した、5.0 質量%塩化ナトリウムと0.4 質量%酢酸ナトリウムとの混合水溶液 (NACE solution B)を用いた。3つの試験容器に24 の試験溶液をそれぞれ注入し、試験浴とした。応力が付加された3本の丸棒試験片を、1本ずつ異なる試験容器の試験浴に浸漬した。各試験浴を脱気した後、0.1 atmの $H_2$  Sガスと0.9 atmの $CO_2$  ガスとの混合ガスを試験浴に吹き込み、飽和させた。0.01 atmの $H_2$  Sガスと0.99 atmの $CO_2$  ガスとの混合ガスが飽和した試験浴を、24 で 1440 時間保持した。

#### [0119]

1 4 4 0 時間保持後の試験番号1 ~ 1 9 の丸棒試験片に対して、硫化物応力割れ(SSC)の発生の有無を観察した。具体的には、1 4 4 0 時間保持後の丸棒試験片を、肉眼で観察した。試験番号1 ~ 1 9 について、3 本の丸棒試験片のうちSSCが発生した本数を、表2の「SSC発生本数(本)」欄に示す。

### [0120]

### [試験結果]

10

20

30

表 1-1、表 1-2、及び、表 2 を参照して、試験番号 1-1 2 の継目無鋼管の化学組成は適切であり、製造方法も上述の好ましい条件を満たしていた。その結果、これらの継目無鋼管は、降伏強度が 8 6 2-9 3 1 M P a 未満であり、粗大 S 1 酸化物の個数密度が 1 5 個 1 0 0 m m 2 以下であった。その結果、これらの継目無鋼管は、耐 S S C 性試験において、S S C が発生しなかった。すなわち、試験番号 1-1 2 の継目無鋼管は、 1 8 6 2 1 9 3 1 M P a 未満の降伏強度と、優れた耐 S S C 性とを有していた。

### [0121]

一方、試験番号 13 及び 14 の継目無鋼管は、粗大 S i 酸化物の個数密度が 5 個 / 10 0 m m  $^2$  を超えた。その結果、耐 S S C 性試験において、試験片に S S C が発生した。すなわち、試験番号 13 及び 14 の継目無鋼管は、優れた耐 S S C 性を有していなかった。

### [0122]

試験番号15の継目無鋼管は、Mn含有量が高すぎた。その結果、耐SSC性試験において、試験片にSSCが発生した。すなわち、試験番号15の継目無鋼管は、優れた耐SSC性を有していなかった。

#### [0123]

試験番号16の継目無鋼管は、Mo含有量が低すぎた。その結果、耐SSC性試験において、試験片にSSCが発生した。すなわち、試験番号16の継目無鋼管は、優れた耐SSC性を有していなかった。

### [0124]

試験番号17の継目無鋼管は、S含有量が高すぎた。その結果、耐SSC性試験において、試験片にSSCが発生した。すなわち、試験番号17の継目無鋼管は、優れた耐SSC性を有していなかった。

### [0125]

試験番号18の継目無鋼管は、P含有量が高すぎた。その結果、耐SSC性試験において、試験片にSSCが発生した。すなわち、試験番号18の継目無鋼管は、優れた耐SSC性を有していなかった。

## [0126]

試験番号19の継目無鋼管は、O含有量が高すぎた。その結果、耐SSC性試験において、試験片にSSCが発生した。すなわち、試験番号19の継目無鋼管は、優れた耐SSC性を有していなかった。

### 【実施例2】

### [0127]

実施例2では、降伏強度が931MPa以上の鋼材について評価した。具体的に、まず、表3-1及び表3-2に示す化学組成を有する溶鋼を製造した。なお、表3-2中の「-」は、各元素の含有量が不純物レベルであることを意味する。具体的に、鋼RのCu含有量、Ni含有量、及び、W含有量は、小数第三位を四捨五入して、0%であったことを意味する。さらに、鋼RのCa含有量、Mg含有量、Zr含有量、及び、希土類元素(REM)含有量は、小数第五位を四捨五入して、0%であったことを意味する。

## [0128]

40

10

20

## 【表3-1】

**TABLE 3-1** 

鋼				化学組织	成 (単位は質	質量%、例	態部はFe	及び不紅	[物]		
和加	С	Si	Mn	Р	S	Al	Cr	Мо	Ti	Nb	В
R	0.29	0.25	0.14	0.006	0.0012	0.025	0.75	0.92	0.005	0.025	0.0013
S	0.22	0.29	0.21	0.008	0.0009	0.028	0.72	0.85	0.004	0.028	0.0012
Т	0.26	0.29	0.12	0.007	0.0013	0.035	0.70	0.93	0.006	0.026	0.0013
U	0.29	0.31	0.11	0.006	0.0009	0.032	0.85	1.05	0.006	0.027	0.0011
V	0.25	0.80	0.06	0.007	0.0011	0.031	0.92	0.93	0.004	0.025	0.0011
W	0.22	0.25	0.09	0.007	0.0008	0.033	0.51	1.18	0.006	0.032	0.0012
Х	0.24	0.32	0.09	0.008	0.0012	0.033	0.55	0.92	0.004	0.032	0.0011
Υ	0.26	0.28	0.15	0.008	0.0011	0.035	1.04	0.82	0.006	0.025	0.0011
Z	0.23	0.31	0.12	0.009	0.0013	0.029	1.09	0.91	0.005	0.032	0.0012
AA	0.27	0.32	0.13	0.009	0.0012	0.024	0.85	0.88	0.005	0.025	0.0011
AB	0.28	0.32	0.22	0.008	0.0014	0.031	0.65	0.94	0.006	0.025	0.0011
AC	0.23	0.25	0.21	0.006	0.0013	0.035	0.79	0.99	0.006	0.031	0.0011
AD	0.26	0.24	0.15	0.006	0.0012	0.025	1.02	0.33	0.006	0.015	0.0013
AE	0.28	0.22	0.11	0.008	0.0055	0.025	0.52	0.93	0.006	0.025	0.0013

【 0 1 2 9 】 【表 3 - 2】

## TABLE 3-2

鋼			化学	組成 (革	位は質量	量%、残	部はFe及び	不純物)		
理判	N	0	٧	Cu	Ni	W	Ca	Mg	Zr	REM
R	0.0033	0.0011	0.09	-	-	-	-	=	=	-
S	0.0035	0.0012	0.10	ı	-	-	-	-	-	-
Т	0.0030	0.0013	0.09	-	-	-	-	-	-	-
U	0.0033	0.0025	0.09	0.03	-	-	-	-	-	-
V	0.0032	0.0009	0.09	-	0.03	-	-	-	-	-
W	0.0042	0.0011	0.10	-	-	0.50	-	-	-	-
Х	0.0039	0.0012	0.09	-	-	-	-	-	0.0011	-
Υ	0.0032	0.0025	0.10	-	-	-	0.0012	-	-	-
Z	0.0041	0.0013	0.11	-	-	-	-	0.0015	-	-
AA	0.0042	0.0031	0.12	-	-	-	-	-	-	0.0012
AB	0.0045	0.0012	0.10	-	0.04	0.50	0.0012	=	=	-
AC	0.0031	0.0042	0.10		-		-	-	-	
AD	0.0042	0.0014	0.10	_	_	-	_	_	_	-
AE	0.0045	0.0015	0.10	_	_	-	_	_	_	-

### [0130]

上記溶鋼を用いて、連続鋳造法によって丸ビレットを製造した。連続鋳造法において、取鍋からタンディッシュへ溶鋼を導入する際、タンディッシュの開口部上方に、底面の無い錐体状に加工した金属板を、取鍋のノズルの直下に頂点が来るように配置した。タンディッシュの開口部上方に、上記形状の金属板を配置したか否かを、表4に示す。具体的に、タンディッシュの開口部上方に、上記形状の金属板を配置した場合、表4の「金属板」欄に「A」と示す。タンディッシュの開口部上方に、上記形状の金属板を配置しなかった

10

20

30

40

場合、表4の「金属板」欄に「B」と示す。なお、タンディッシュの開口部上方に配置した、上記形状の金属板は、アルミニウム板とした。具体的に、厚さ2mmのアルミニウム板を3枚重ねて使用した。また、上記形状の金属板を配置した実施例では、ノズルからSi酸化物が排出された後、溶鋼が排出される前に、先端にフックの形成された棒を用いてノズルの下方から金属板を除去した。

## [0131]

### 【表4】

### TABLE 4

     計除	試験		焼	∖n	焼	灵し	YS	粗大	SSC
番号	鋼	金属板	焼入れ温度	焼入れ時間	焼戻し温度	焼戻し時間	(MPa)	Si酸化物	発生本数
ш.,			(℃)	(分)	(℃)	(分)	(1114)	(個/200mm <sup>2</sup> )	(本)
20	R	Α	920	10	670	30	1016	5	0
21	R	Α	920	10	665	30	1015	5	0
22	R	Α	920	10	670	30	1005	5	0
23	S	Α	920	10	670	30	982	3	0
24	T	Α	920	10	680	30	931	2	0
25	U	Α	920	10	670	30	1029	4	0
26	V	Α	920	10	675	60	945	3	0
27	W	А	920	10	670	30	1004	4	0
28	Χ	А	900	10	675	30	993	4	0
29	Υ	Α	920	10	670	60	977	3	0
30	Z	Α	900	10	675	30	1027	4	0
31	AA	Α	900	10	675	30	1020	3	0
32	AB	Α	920	10	670	30	1007	2	0
33	R	В	920	10	670	30	1031	9	2
34	U	В	920	10	675	30	1031	7	1
35	٧	В	920	10	670	30	1027	8	1
36	W	В	920	10	670	30	1011	6	2
37	Υ	В	920	10	670	30	1022	9	1
38	AC	Α	920	10	670	30	991	2	2
39	AD	Α	920	10	670	30	1023	4	2
40	AE	Α	920	10	670	30	1005	2	2

### [0132]

製造した試験番号20~40の丸ビレットを1250 で1時間保持した後、マンネスマン・マンドレル方式による熱間圧延を実施して、試験番号20~40の素管(継目無鋼管)を製造した。さらに、得られた試験番号20~40の素管に対して、焼入れを実施した。具体的には、試験番号20~40の素管を、表4の「焼入れ」欄に記載の焼入れ温度()で焼入れ時間(分)だけ保持した後、シャワー水冷による焼入れを実施した。なお、試験番号20~40において、焼入れ時冷却速度CR800-500は、いずれも480~30000/分の範囲内であった。ここで、表4に記載の焼入れ温度()は、素管を加熱した熱処理炉の温度()とした。さらに、表4に記載の焼入れ時間(分)は、素管を焼入れ温度で保持した時間(分)とした。

### [0133]

### [0134]

得られた試験番号20~40の素管に対して、焼戻しを実施した。具体的には、試験番号20~40の素管を、表4の「焼戻し」欄に記載の焼戻し温度( )で焼戻し時間(分

10

20

30

)だけ保持する焼戻しを実施した。ここで、表4に記載の焼戻し温度()は、素管を加熱した焼戻し炉の温度()とした。さらに、表4に記載の焼戻し時間(分)は、素管を焼戻し温度で保持した時間(分)とした。以上の製造工程により、試験番号20~40の継目無鋼管を得た。

### [0135]

### 「評価試験 ]

上記の焼戻し後の試験番号20~40の継目無鋼管に対して、以下に説明する引張試験、粗大Si酸化物の個数密度測定試験、及び、耐SSC性試験を実施した。

### [0136]

### [引張試験]

試験番号20~40の継目無鋼管に対して、引張試験を実施して、降伏強度を求めた。引張試験はASTM E8/E8M(2021)に準拠して行った。試験番号20~40の継目無鋼管の肉厚中央部から、平行部直径8.9mm、標点距離35.6mmの丸棒試験片を作製した。丸棒試験片の軸方向は、継目無鋼管の管軸方向と平行であった。作製した丸棒試験片を用いて、常温(25)、大気中にて引張試験を実施して、試験番号20~40の継目無鋼管の降伏強度(MPa)を得た。なお、本実施例では、引張試験で得られた0.65%伸び時の応力(0.65%耐力)を、降伏強度と定義した。試験番号20~40について、得られた降伏強度(MPa)を「YS(MPa)」として表4に示す。

### [0137]

#### [粗大Si酸化物の個数密度測定試験]

試験番号 2 0 ~ 4 0 の継目無鋼管に対して、粗大 S i 酸化物の個数密度測定試験を実施して、長径 5 . 0  $\mu$  m以上の S i 酸化物(粗大 S i 酸化物)の個数密度を求めた。試験番号 2 0 ~ 4 0 の継目無鋼管の肉厚中央部から作製した試験片を用いて、上述の方法で、粗大 S i 酸化物の個数密度を求めた。試験番号 2 0 ~ 4 0 について、得られた粗大 S i 酸化物の個数密度(個 / 2 0 0 m m  $^2$ )を、表 4 の「粗大 S i 酸化物(個 / 2 0 0 m m  $^2$ )」欄に示す。

## [0138]

### 「耐SSC性試験]

試験番号20~40の継目無鋼管に対して、NACE TM0177-2016 Method Aに準拠した方法で耐SSC性試験を実施して、耐SSC性を評価した。具体的には、試験番号20~40の継目無鋼管の肉厚中央部から、径6.35mm、平行部の長さ25.4mmの丸棒試験片を作製した。作製した試験片のうち3本に対して、耐SSC性試験を実施した。なお、試験片の軸方向は、管軸方向に平行であった。

### [0139]

試験番号  $20 \sim 40$  の丸棒試験片の軸方向に引張応力を負荷した。このとき、与えられる応力が各鋼板の実降伏応力の 90%になるように調整した。試験溶液は、酢酸で pH3. 5 に調整した、 5.0 質量%塩化ナトリウムと 0.4 質量%酢酸ナトリウムとの混合水溶液(NACE solution B)を用いた。 3 つの試験容器に 24 の試験溶液をそれぞれ注入し、試験浴とした。応力が付加された 3 本の丸棒試験片を、 1 本ずつ異なる試験容器の試験浴に浸漬した。各試験浴を脱気した後、 0.01 atmの  $H_2$  S ガスと 0.9 9 atmの  $CO_2$  ガスとの混合ガスを試験浴に吹き込み、飽和させた。 0.01 atmの  $H_2$  S ガスと 0.9 9 atmの  $CO_2$  ガスとの混合ガスを試験浴に吹き込み、飽和させた。 0.01 atmの  $H_2$  S ガスと 0.9 9 atmの  $CO_2$  ガスとの混合ガスが飽和した試験浴を、 24 で 14 0 時間保持した。

#### [0140]

1 4 4 0 時間保持後の試験番号 2 0 ~ 4 0 の丸棒試験片に対して、硫化物応力割れ(SSC)の発生の有無を観察した。具体的には、1 4 4 0 時間保持後の丸棒試験片を、肉眼で観察した。試験番号 2 0 ~ 4 0 について、3 本の丸棒試験片のうち SSCが発生した本数を、表 4 の「SSC発生本数(本)」欄に示す。

### [0141]

### [試験結果]

10

20

30

表3-1、表3-2、及び、表4を参照して、試験番号20~32の継目無鋼管の化学組成は適切であり、製造方法も上述の好ましい条件を満たしていた。その結果、これらの継目無鋼管は、降伏強度が931MPa以上であり、粗大Si酸化物の個数密度が5個/200mm<sup>2</sup>以下であった。その結果、これらの継目無鋼管は、耐SSC性試験において、SSCが発生しなかった。すなわち、試験番号20~32の継目無鋼管は、931MPa以上の降伏強度と、優れた耐SSC性とを有していた。

### [0142]

### [0143]

試験番号38の継目無鋼管は、O含有量が高すぎた。その結果、耐SSC性試験において、試験片にSSCが発生した。すなわち、試験番号38の継目無鋼管は、優れた耐SSC性を有していなかった。

#### [0144]

試験番号39の継目無鋼管は、Mo含有量が低すぎた。その結果、耐SSC性試験において、試験片にSSCが発生した。すなわち、試験番号39の継目無鋼管は、優れた耐SSC性を有していなかった。

### [0145]

試験番号40の継目無鋼管は、S含有量が高すぎた。その結果、耐SSC性試験において、試験片にSSCが発生した。すなわち、試験番号40の継目無鋼管は、優れた耐SSC性を有していなかった。

## [0146]

以上、本開示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開示を 実施するための例示に過ぎない。したがって、本開示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。

30

10

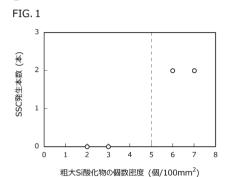
20

### 【要約】

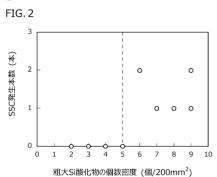
高強度と、サワー環境における優れた耐SSC性とを有する、鋼材を提供する。本開示による鋼材は、質量%で、C:0.15~0.45%、Si:0.05~1.00%、Mn:0.05~0.30%、P:0.030%以下、S:0.0050%以下、A1:0.005~0.100%、Cr:0.30~1.10%、Mo:0.40~2.00%、Ti:0.002~0.02~0.100%、B:0.0005~0.0040%、N:0.0100%以下、O:0.0040%未満、及び、残部がFe及び不純物からなり、降伏強度が862MPa以上である。鋼材中において、質量%で、Si含有量が20%以上であり、O含有量が10%以上であり、長径が5.0μm以上のSi酸化物の個数密度が、5個/100mm²以下であり、降伏強度が931MPa以上の場合、Si酸化物の個数密度が、5個/200mm²以下である。

### 【図面】

## 【図1】



### 【図2】



20

10

30

### フロントページの続き

(51)国際特許分類

FΙ

C 2 1 C 7/10 A

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

審査官 鈴木 葉子

(56)参考文献 国際公開第2021/039431(WO,A1)

国際公開第2018/074109(WO,A1)

特開2008-254051(JP,A)

中国特許出願公開第106399862(CN,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 2 2 C 3 8 / 0 0 - 3 8 / 6 0 C 2 1 C 7 / 0 0 - 7 / 1 0