(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119256106 A
(43)申请公布日 2025.01.03

(21)申请号 202380042711.2
(22)申请日 2023.03.08
(30)优先权数据
2022-108570 2022.07.05 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.11.25
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/008928 2023.03.08
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/009564 JA 2024.01.11
(71)申请人 杰富意钢铁株式会社
地址 日本
(72)发明人 加茂祐一 井手信介 须加原光喜
(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
专利代理师 王洋
(51)Int.Cl.
C22C 38/00(2006.01)
C21D 8/10(2006.01)
C21D 9/08(2006.01)
C22C 38/60(2006.01)

权利要求书1页 说明书20页

(54)发明名称

不锈钢无缝钢管及其制造方法

(57)摘要

本发明提供一种兼具高强度与优异的低温韧性和耐腐蚀性的不锈钢无缝钢管。该不锈钢无缝钢管具有规定的成分组成,且以体积率计,马氏体相为30%以上,铁素体相为50%以下,以及残余奥氏体相为40%以下,屈服强度为758MPa以上,—10℃下的夏比吸收能量vE_{-10}为40J以上。

CN 119256106 A

1.一种不锈钢无缝钢管,具有如下成分组成:

以质量%计含有C:0.06%以下、Si:1.0%以下、Mn:0.01%～1.0%、P:0.05%以下、S:0.005%以下、Cr:15.2%～18.0%、Mo:1.5%～4.3%、Cu:1.2%～3.5%、Ni:3.5%～5.2%、V:0.5%以下、Al:0.10%以下、N:0.10%以下、O:0.010%以下、Sb:0.001%～1.000%、Co:0.01%～1.00%,以及Ca:0.001%～0.030%,剩余部分由Fe和不可避免的杂质构成;

以体积率计,马氏体相为30%以上,铁素体相为50%以下,以及残余奥氏体相为40%以下;

屈服强度为758MPa以上,－10℃下的夏比吸收能量vE_{-10}为40J以上。

2.根据权利要求1所述的不锈钢无缝钢管,其中,

所述成分组成以质量%计进一步含有选自Nb:0.07%以下、Ti:0.2%以下、W:0.9%以下、B:0.01%以下、Ta:0.3%以下、Zr:0.3%以下、REM:0.3%以下、Mg:0.01%以下以及Sn:1.0%以下中的至少一种。

3.根据权利要求1或2所述的不锈钢无缝钢管,其中,

以体积率计,马氏体相为50%以上,铁素体相为50%以下,以及残余奥氏体相为25%以下,

屈服强度为862MPa以上。

4.一种不锈钢无缝钢管的制造方法,通过如下步骤制造不锈钢无缝钢管:

由具有权利要求1或2所述的成分组成的钢坯材制造无缝钢管,

将所述无缝钢管加热到850～1150℃的淬火温度,

将所述加热后的所述无缝钢管以0.01℃/s以上的冷却速度冷却至50℃以下的冷却停止温度,

将所述冷却后的所述无缝钢管加热至500～650℃的回火温度;

所述不锈钢无缝钢管以体积率计,马氏体相为30%以上,铁素体相为50%以下,以及残余奥氏体相为40%以下,

屈服强度为758MPa以上,－10℃下的夏比吸收能量vE_{-10}为40J以上。

5.根据权利要求4所述的不锈钢无缝钢管的制造方法,其中,

以体积率计,马氏体相为50%以上,铁素体相为50%以下,以及残余奥氏体相为25%以下,

屈服强度为862MPa以上。

不锈钢无缝钢管及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种适合于油井和气井(以下简称油井)中利用的不锈钢无缝钢管(stainless steel seamless pipe)。本发明特别涉及一种提高了在包含二氧化碳(CO_2)、氯离子(Cl^-)的高温的严苛的腐蚀环境下、在包含硫化氢(H_2S)的环境下等的耐腐蚀性的不锈钢无缝钢管。

背景技术

[0002] 不锈钢无缝钢管被广泛用于油井用钢管等的用途。对油井用钢管除了要求屈服强度优异,近年来随着寒冷地区的油田开发,还要求低温韧性(low-temperature toughness)优异。

[0003] 进而,从预计在不久的将来能源枯竭的观点出发,以往未曾考虑过的那种高深度的油田、包含二氧化碳的环境下和所谓的酸性的含硫化氢的环境下等严苛的腐蚀环境的油井的开发正在盛行。因此,对油井用钢管还要求具有高耐腐蚀性。

[0004] 以往,在处于包含CO_2和Cl^-等的环境下的油田和气田中,作为开采中使用的油井用钢管,通常使用13Cr马氏体系不锈钢管。然而,最近,更高温(达到200℃的高温)的油井的开发正在进行,13Cr马氏体系不锈钢管的耐腐蚀性有时不足。因此,迫切期望一种在这样的环境下也可以使用的具有更高的耐腐蚀性的油井用钢管。

[0005] 对于这样的迫切期望,例如,在专利文献1中提出了一种油井用不锈钢,具有如下组成:以质量%计含有C:0.05%以下、Si:1.0%以下、Mn:0.01~1.0%、P:0.05%以下、S:小于0.002%、Cr:16~18%、Mo:1.8~3%、Cu:1.0~3.5%、Ni:3.0~5.5%、Co:0.01~1.0%、Al:0.001~0.1%、O:0.05%以下以及N:0.05%以下,Cr、Ni、Mo、Cu满足特定的关系。

[0006] 另外,在专利文献2中提出了一种油井用高强度不锈钢无缝钢管,具有如下组成:以质量%计含有C:0.005~0.05%、Si:0.05~0.50%、Mn:0.20~1.80%、P:0.030%以下、S:0.005%以下、Cr:12.0~17.0%、Ni:4.0~7.0%、Mo:0.5~3.0%、Al:0.005~0.10%、V:0.005~0.20%、Co:0.01~1.0%、N:0.005~0.15%、O:0.010%以下,Cr、Ni、Mo、Cu、C、Si、Mn、N满足特定的关系。

[0007] 另外,在专利文献3中提出了一种油井用高强度不锈钢无缝钢管,具有如下组成:以质量%计含有C:0.05%以下、Si:0.5%以下、Mn:0.15~1.0%、P:0.030%以下、S:0.005%以下、Cr:14.5~17.5%、Ni:3.0~6.0%、Mo:2.7~5.0%、Cu:0.3~4.0%、W:0.1~2.5%、V:0.02~0.20%、Al:0.10%以下、N:0.15%以下、B:0.0005~0.0100%,C、Si、Mn、Cr、Ni、Mo、Cu、N、W满足特定的关系,进一步具有如下组织:以体积率计,含有超过45%的马氏体相作为主相,含有10~45%的铁素体相作为第二相,含有30%以下的残余奥氏体相。由此,可以得到具备屈服强度YS:862MPa以上的强度、并且在包含CO_2、Cl^-、H_2S的高温的严苛腐蚀环境中也表现出足够的耐腐蚀性的油井用高强度不锈钢无缝钢管。

[0008] 另外,在专利文献4中提出了一种油井用高强度不锈钢无缝钢管,具有如下组成:以质量%计含有C:0.06%以下、Si:1.0%以下、P:0.05%以下、S:0.005%以下、Cr:大于

15.7%且18.0%以下、Mo:1.8%～3.5%、Cu:1.5%～3.5%、Ni:2.5%～6.0%、Al:0.10%以下、N:0.10%以下、O:0.010%以下、W:0.5%～2.0%、Co:0.01%～1.5%,C、Si、Mn、Cr、Ni、Mo、Cu、N满足特定的关系,进一步具有如下组织:以体积率计含有25%以上的马氏体相、65%以下的铁素体相、40%以下的残余奥氏体相。由此,可以得到具备屈服强度YS:758MPa以上的强度、并且在包含CO_2、Cl^-、H_2S的高温的严苛腐蚀环境中也表现出足够的耐腐蚀性的油井用高强度不锈钢无缝钢管。

[0009] 另外,在专利文献5中,提出了一种油井用高强度不锈钢无缝钢管,具有如下组成,以质量%计含有C:0.06%以下、Si:1.0%以下、Mn:0.01%～1.0%、P:0.05%以下、S:0.005%以下、Cr:15.2%～18.5%、Mo:1.5%～4.3%、Cu:1.1%～3.5%、Ni:3.0%～6.5%、Al:0.10%以下、N:0.10%以下、O:0.010%以下、Sb:0.001%～1.000%,C、Si、Mn、Cr、Ni、Mo、Cu、N满足特定的关系,进一步具有如下组织:以体积率计含有30%以上的马氏体相、65%以下的铁素体相,40%以下的残余奥氏体相。由此,可以得到具备屈服强度YS:758MPa以上的强度、并且在包含CO_2、Cl^-、H_2S的高温的严苛腐蚀环境中也表现出足够的耐腐蚀性的油井用高强度不锈钢无缝钢管。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:国际公开第2013/146046号

[0013] 专利文献2:国际公开第2017/168874号

[0014] 专利文献3:国际公开第2018/155041号

[0015] 专利文献4:国际公开第2021/065263号

[0016] 专利文献5:国际公开第2021/187331号

发明内容

[0017] 根据专利文献1～5中提出的现有技术,可以提高不锈钢的耐腐蚀性。然而,其性能仍然不充分。

[0018] 即,如上所述,对油井用钢管除了要求屈服强度和低温韧性优异,还要求具有能够承受在严苛的腐蚀环境下使用的高耐腐蚀性。

[0019] 例如,对油井用钢管要求二氧化碳环境下的耐腐蚀(耐二氧化碳腐蚀性,CO_2 corrosion resistance)优异,特别是要求在高温环境下的耐二氧化碳腐蚀性优异。

[0020] 另外,对油井用钢管要求在硫化氢环境下不产生硫化物应力开裂(Sulfide stress cracking:SSC)的特性(耐SSC性,SSC resistance)。特别是在海底油田的情况下,由于冷的海水的比重大而滞留在海底附近,因此油井管暴露在比该地域的大气温度低的温度下。因此,对油井用钢管要求在低温环境下耐SSC性优异。

[0021] 进而,在开采石油时,存在储存石油的层(存积层)的性状(主要是浸透率)差而得不到足够的生产量的情况,以及由于存积层内的堵塞等而得不到预期的生产量的情况。因此,作为实现提高生产率的方法之一,有时进行向存积层注入盐酸等酸的酸处理(acidizing)。因此,对油井用钢管还要求酸环境下的耐腐蚀性优异。

[0022] 然而,在现有技术中,实际情况是还没有得到以足够的水准兼具屈服强度、低温韧性、高温下的耐二氧化碳腐蚀性、低温下的耐SSC性和酸环境下的耐腐蚀性的钢管。

[0023] 特别是专利文献5记载的技术虽然得到了高强度与高温下的耐腐蚀性和酸环境下的耐腐蚀性,但对于耐硫化物应力开裂性未必充分。认为其主要因素如下。即,在钢管制造时的相分率不合适的情况下,热加工性不充分,在钢管内外表面产生开裂、裂纹。当这样的钢管被用于油井时,腐蚀性离子滞留在缺陷内部,进而随着腐蚀的进行而浓缩,结果无法发挥足够的耐SSC性。

[0024] 本发明的目的在于解决这样的以往技术的问题,提供一种兼具屈服强度:758MPa(110ksi)以上的高强度与优异的低温韧性和耐腐蚀性的不锈钢无缝钢管。

[0025] 应予说明,在本发明中,“优异的耐腐蚀性”是指“高温下的耐二氧化碳腐蚀性”、“低温下的耐SSC性”以及“酸环境下的耐腐蚀性”均优异。

[0026] 这里,“高温下的耐二氧化碳腐蚀性”优异是指将试验片浸渍到高压釜中保持的试验溶液:20质量%NaCl水溶液(溶液温度:200℃,30气压的CO_2气体气氛)中,将浸渍时间设为336小时实施时的腐蚀速度为0.127mm/y以下。

[0027] 另外,“低温下的耐SSC性”优异是指在0.165质量%NaCl水溶液(溶液温度:7℃,0.995气压的CO_2气体,0.005气压的H_2S气氛)中加入醋酸+醋酸钠并将pH调整为3.0的水溶液中,浸渍依据NACE TM0177Method C的成为C形的试验片,将浸渍时间设为720小时,以屈服应力的100%作为负荷应力进行加载,试验后的试验片不产生裂纹。

[0028] “酸环境下的耐腐蚀性”优异是指将试验片浸渍在加热到80℃的15质量%盐酸溶液中,将浸渍时间设为40分钟实施时的腐蚀速度为600mm/y以下。

[0029] “低温韧性”优异是指—10℃下的夏比吸收能量vE_{-10}为40J以上。上述夏比吸收能量vE_{-10}通过以下步骤进行测定。首先,依据ASTM E23的规定对一个不锈钢无缝钢管裁取三根V缺口试验片(10mm厚),该V缺口试验片的试验片长边方向为垂直于管轴的方向,并且缺口位于垂直于管轴的面上。接着,使用这些试验片,在试验温度:—10℃下进行夏比冲击试验,将三根试验片的吸收能量的最低值作为—10℃下的夏比吸收能量vE_{-10}。

[0030] 为了实现上述目的,本发明人等对影响到不锈钢的耐腐蚀性、特别是耐SSC性和酸环境下的耐腐蚀性的各种重要因素进行了深入研究。其结果发现,通过含有规定量以上的Cr、Mo、Sb、Co、Ca,并且将影响钢的相分率的Ni量限制在规定的范围,可以得到优异的耐腐蚀性。

[0031] 本发明是基于该见解进一步进行研究而完成的。即,本发明的要旨如下。

[0032] 1.一种不锈钢无缝钢管,具有如下成分组成:

[0033] 以质量%计含有C:0.06%以下、Si:1.0%以下、Mn:0.01%~1.0%、P:0.05%以下、S:0.005%以下、Cr:15.2%~18.0%、Mo:1.5%~4.3%、Cu:1.2%~3.5%、Ni:3.5%~5.2%、V:0.5%以下、Al:0.10%以下、N:0.10%以下、O:0.010%以下、Sb:0.001%~1.000%、Co:0.01%~1.00%,以及Ca:0.001%~0.030%,剩余部分由Fe和不可避免的杂质构成;

[0034] 以体积率计,马氏体相为30%以上,铁素体相为50%以下,以及残余奥氏体相为40%以下;

[0035] 屈服强度为758MPa以上,—10℃下的夏比吸收能量vE_{-10}为40J以上。

[0036] 2.根据上述1所述的不锈钢无缝钢管,其中,

[0037] 上述成分组成以质量%计进一步含有选自Nb:0.07%以下、Ti:0.2%以下、W:

0.9%以下、B:0.01%以下、Ta:0.3%以下、Zr:0.3%以下、REM:0.3%以下、Mg:0.01%以下和Sn:1.0%以下中的至少一种。

[0038] 3.根据上述1或2所述的不锈钢无缝钢管,其中,

[0039] 以体积率计,马氏体相为50%以上,铁素体相为50%以下,以及残余奥氏体相为25%以下,

[0040] 屈服强度为862MPa以上。

[0041] 4.一种不锈钢无缝钢管的制造方法,通过如下步骤制造不锈钢无缝钢管:

[0042] 由具有上述1或2所述的成分组成的钢坯材制造无缝钢管,

[0043] 将上述无缝钢管加热到850~1150℃的淬火温度,

[0044] 将上述加热后的上述无缝钢管以0.01℃/s以上的冷却速度冷却至50℃以下的冷却停止温度,

[0045] 将上述冷却后的上述无缝钢管加热至500~650℃的回火温度;

[0046] 所述不锈钢无缝钢管以体积率计马氏体相为30%以上,铁素体相为50%以下,以及残余奥氏体相为40%以下,

[0047] 屈服强度为758MPa以上,-10℃下的夏比吸收能量vE_{-10}为40J以上。

[0048] 5.根据上述4所述的不锈钢无缝钢管的制造方法,其中,

[0049] 以体积率计,马氏体相为50%以上,铁素体相为50%以下,以及残余奥氏体相为25%以下,

[0050] 屈服强度为862MPa以上。

[0051] 根据本发明,能够提供一种兼具屈服强度:758MPa(110ksi)以上的高强度与优异的低温韧性和耐腐蚀性的不锈钢无缝钢管。

具体实施方式

[0052] 以下,对本发明进行详细说明。

[0053] [成分组成]

[0054] 本发明的不锈钢无缝钢管具有上述成分组成。首先,对上述成分组成的限定理由进行说明。以下,除另有说明外,“质量%”简记为“%”。

[0055] C:0.06%以下

[0056] C是在制钢过程中不可避免地含有的元素。如果含有C超过0.06%,则耐腐蚀性降低。因此,将C含量设为0.06%以下。C含量优选为0.05%以下,更优选为0.04%以下,进一步优选为0.03%以下。另一方面,从耐腐蚀性的观点出发,C含量越低越优选,因此C含量的下限没有特别限定。然而,从脱碳成本的观点出发,C含量优选为0.002%以上,更优选为0.003%以上,进一步优选为0.005%以上。

[0057] Si:1.0%以下

[0058] Si是作为脱氧剂发挥作用的元素。然而,如果含有Si超过1.0%,则热加工性和耐腐蚀性降低。因此,将Si含量设为1.0%以下,优选为0.7%以下,更优选为0.5%以下,进一步优选为0.4%以下。另一方面,Si含量的下限没有特别限定,从提高脱氧效果的观点出发,Si含量优选为0.03%以上,更优选为0.05%以上,进一步优选为0.1%以上。

[0059] Mn:0.01~1.0%

[0060] Mn是作为脱氧材料和脱硫材料发挥作用而提高热加工性的元素。为了在得到作为脱氧和脱硫材料的效果的同时提高强度,将Mn含量设为0.01%以上,优选为0.03%以上,更优选为0.05%以上,进一步优选为0.1%以上。另一方面,即使含有Mn超过1.0%,效果也饱和。因此,将Mn含量设为1.0%以下,优选为0.8%以下,更优选为0.6%以下,进一步优选为0.4%以下。

[0061] P:0.05%以下

[0062] P是使耐二氧化碳腐蚀性和耐SSC性降低的元素。为了得到所希望的耐腐蚀性,将P含量设为0.05%以下,优选为0.04%以下,更优选为0.03%以下。另一方面,P含量优选尽可能减少,因此P含量的下限没有特别限定,可以为0%。然而,过度的减少导致成本升高,因此从成本的观点出发,P含量优选为0.005%以上,更优选为0.010%以上。

[0063] S:0.005%以下

[0064] S是使热加工性显著降低并阻碍热制管工序的稳定操作的元素。另外,S在钢中作为硫化物系夹杂物存在,使耐腐蚀性降低。因此,将S含量设为0.005%以下,优选为0.004%以下,更优选为0.003%以下,进一步优选为0.002%以下。另一方面,S含量优选尽可能地减少,因此S含量的下限没有特别限定,可以为0%。然而,过度的减少导致成本升高,因此从成本的观点出发,S含量优选为0.0003%以上,更优选为0.0005%以上。

[0065] Cr:15.2~18.0%

[0066] Cr是形成钢管表面的保护被膜而有助于耐腐蚀性提高的元素。在Cr含量小于15.2%时,无法确保所希望的耐二氧化碳腐蚀性和耐硫化物应力开裂性。因此,将Cr含量设为15.2%以上,优选为15.5%以上,更优选为16.0%以上,进一步优选为16.30%以上。另一方面,如果Cr含量超过18.0%,则铁素体分率过高,无法确保所希望的强度。因此,将Cr含量设为18.0%以下,优选为17.5%以下,更优选为17.2%以下,进一步优选为17.0%以下。

[0067] Mo:1.5~4.3%

[0068] Mo使钢管表面的保护被膜稳定化,增加对Cl^-、低pH引起的点蚀的抵抗性,由此提高耐腐蚀性。为了得到所希望的耐腐蚀性,将Mo含量设为1.5%以上,优选为1.8%以上,更优选为2.0%以上,进一步优选为2.3%以上。另一方面,当Mo含量超过4.3%时,铁素体分率过高,无法确保所希望的强度。因此,将Mo含量设为4.3%以下,优选为4.0%以下,更优选为3.5%以下,进一步优选为3.0%以下。

[0069] Cu:1.2~3.5%

[0070] Cu具有稳固钢管表面的保护被膜、提高耐二氧化碳腐蚀性和耐硫化物应力开裂性的效果。为了得到所希望的强度和耐腐蚀性、特别是耐二氧化碳腐蚀性,将Cu含量设为1.2%以上,优选为1.8%以上,更优选为2.0%以上,进一步优选为2.3%以上。另一方面,如果Cu含量过多,钢的热加工性降低,制管时产生外表面缺陷,得不到所希望的耐硫化物应力开裂性。因此,将Cu含量设为3.5%以下,优选为3.2%以下,更优选为3.0%以下,进一步优选为2.7%以下。

[0071] Ni:3.5~5.2%

[0072] Ni使钢的低温韧性提高。另外,Ni有助于奥氏体分率的增加,因此影响热轧时的热加工性。为了得到所希望的韧性,将Ni含量设为3.5%以上,优选为3.8%以上,更优选为4.0%以上,进一步优选为4.3%以上。另一方面,当Ni含量超过5.2%时,奥氏体分率过高,

钢的热加工性降低。进而,其结果在热轧时容易产生缺陷,有时得不到所希望的耐硫化物应力开裂性。因此,将Ni含量设为5.2%以下,优选为5.0%以下。

[0073] V:0.5%以下

[0074] V是通过形成碳氮化物而在不损害韧性的情况下增加强度的元素。另外,V还具有提高耐腐蚀性的作用。这是因为V优先地形成碳氮化物,从而防止Cr等耐腐蚀性元素形成碳氮化物而对耐腐蚀性有效的有效量减少。然而,即使含有V超过0.5%,其效果也饱和。因此,将V含量设为0.5%以下,优选为0.2%以下,进一步优选为0.1%以下。另一方面,V含量的下限没有特别限定,优选为0.01%以上,更优选为0.03%以上。

[0075] Al:0.10%以下

[0076] Al是作为脱氧剂发挥作用的元素。然而,如果含有Al超过0.10%,则耐腐蚀性降低。因此,将Al含量设为0.10%以下,优选为0.07%以下,更优选为0.05%以下。另一方面,Al含量的下限没有特别限定,但从提高脱氧效果的观点出发,Al含量优选为0.005%以上,更优选为0.01%以上,进一步优选为0.015%以上。

[0077] N:0.10%以下

[0078] N是在制钢过程中不可避免地含有的元素,但也是提高钢的强度的元素。然而,如果含有N超过0.10%,则氮化物的形成量过剩,耐腐蚀性降低。因此,将N含量设为0.10%以下,优选为0.07%以下,更优选为0.05%以下,进一步优选为0.03%以下。另一方面,N含量的下限没有特别限定,但极度减少N含量会导致制钢成本增大。因此,N含量优选为0.002%以上,更优选为0.003%以上,进一步优选为0.005%以上。

[0079] O:0.010%以下

[0080] 由于O(氧)在钢中作为氧化物存在,对各种特性产生不良影响。因此,在本发明中,优选尽可能地减少O含量。特别地,如果O含量超过0.010%,则热加工性和耐腐蚀性降低。因此,将O含量设为0.010%以下。然而,由于过度的减少会导致成本升高,因此从成本的观点出发,O含量优选为0.00005%以上,更优选为0.001%以上。

[0081] Sb:0.001~1.000%

[0082] Sb是为了提高酸环境下的耐腐蚀性所需的元素。为了得到所希望的耐腐蚀性,将Sb含量设为0.001%以上,优选为0.003%以上,更优选为0.005%以上,进一步优选为0.010%以上。另一方面,即使含有Sb超过1.000%,效果也饱和。因此,将Sb含量设为1.000%以下,优选为0.500%以下,更优选为0.100%以下,进一步优选为0.050%以下。

[0083] Co:0.01~1.00%

[0084] Co是提高耐腐蚀性的元素。为了得到所希望的耐腐蚀性,将Co含量设为0.01%以上,优选为0.03%以上,更优选为0.05%以上。另一方面,即使含有Co超过1.00%,效果也饱和。因此,将Co含量设为1.00%以下,优选为0.50%以下,更优选为0.30%以下,进一步优选为0.10%以下。

[0085] Ca:0.001~0.030%

[0086] Ca是通过控制硫化物的形态来提高热加工性的元素,通过抑制在制管时产生缺陷,从而有助于改善钢管的耐SSC性。为了得到上述效果,将Ca含量设为0.001%以上,优选为0.003%以上,更优选为0.005%以上,更优选大于0.010%,进一步优选为0.012%以上,最优选为0.014%以上。另一方面,即使含有Ca超过0.030%,效果也饱和,无法期待与含量

相符的效果。因此,将Ca含量设为0.030％以下,优选为0.025％以下,更优选为0.020％以下。

[0087] 本发明的一个实施方式中的不锈钢无缝钢管具有含有以上的成分且剩余部分由Fe和不可避免的杂质构成的成分组成。

[0088] 在本发明的其他实施方式中,上述成分组成可以进一步任意地含有选自Nb、Ti、W、B、Ta、Zr、REM、Mg和Sn中的至少一种。Nb、Ti、W、B、Ta、Zr、REM、Mg和Sn是可以任意选择性地含有的钢成分,这些成分的含量也可以为0％。

[0089] Nb:0.07％以下

[0090] Nb是形成碳氮化物、进一步提高强度和耐腐蚀性的元素,可以根据需要而含有。然而,Nb的碳氮化物容易使低温韧性降低,因此在添加Nb的情况下,将Nb含量设为0.07％以下,优选为0.03％以下,更优选为0.01％以下。另一方面,Nb含量的下限可以为0％,但从提高Nb的添加效果的观点出发,将Nb含量设为0.001％以上。

[0091] Ti:0.2％以下

[0092] Ti是使强度和耐腐蚀性进一步提高的元素,可以根据需要而含有。然而,如果含有Ti超过0.2％,则低温韧性降低。因此,在添加Ti的情况下,将Ti含量设为0.2％以下,优选为0.05％以下,更优选为0.01％以下。另一方面,Ti含量的下限可以为0％,但从提高Ti的添加效果的观点出发,Ti含量优选为0.001％以上。

[0093] W:0.9％以下

[0094] W是有助于进一步提高钢的强度并使钢管表面的保护被膜稳定而进一步提高耐腐蚀性的元素。然而,如果含有W超过0.9％,则低温韧性降低。因此,在添加W的情况下,将W含量设为0.9％以下,优选为0.5％以下,更优选为0.3％以下。另一方面,W含量的下限没有特别限定,可以为0％,优选为0.05％以上,更优选为0.1％以上。

[0095] B:0.01％以下

[0096] B是有助于改善热加工性并且具有在制管过程中抑制开裂、裂纹的产生的效果的元素。然而,如果含有B超过0.01％,则低温韧性降低。因此,在添加B的情况下,将B含量设为0.01％以下,优选为0.007％以下,更优选为0.005％以下。另一方面,B含量的下限没有特别限定,可以为0％,优选为0.0005％以上,更优选为0.001％以上。

[0097] Ta:0.3％以下

[0098] Ta是进一步提高强度并且具有进一步提高耐腐蚀性的效果的元素,可以根据需要而含有。然而,即使含有超过0.3％,效果也饱和。因此,在添加Ta的情况下,将Ta含量设为0.3％以下。另一方面,Ta含量的下限没有特别限定,可以为0％,优选为0.001％以上。

[0099] Zr:0.3％以下

[0100] Zr是进一步提高强度的元素,可以根据需要而含有。另外,Zr还具有进一步改善耐SSC性的效果。然而,即使含有Zr超过0.3％,效果也饱和。因此,在添加Zr的情况下,将Zr含量设为0.3％以下。另一方面,Zr含量的下限没有特别限定,可以为0％,优选为0.0005％以上。

[0101] REM:0.3％以下

[0102] REM(稀土金属)是通过控制硫化物的形态而有助于进一步改善耐硫化物应力开裂性的元素,可以根据需要而含有。然而,即使含有超过0.3％,效果也饱和,无法期待与含量

相符的效果。因此,在添加REM的情况下,将REM含量设为0.3%以下。另一方面,REM含量的下限没有特别限定,可以为0%,但优选为0.0005%以上。应予说明,本发明所说的REM是指原子序数第21号的钪(Sc)、原子序数第39号钇(Y)以及从原子序数第57号的镧(La)到第71号的镥(Lu)的镧系元素。本发明的不锈钢无缝钢管的成分组成可以任意地含有上述REM中的至少一种。本发明中的REM含量是指上述元素的总含量。

[0103] Mg:0.01%以下

[0104] Mg是进一步提高耐腐蚀性的元素,可以根据需要而含有。然而,即使含有超过0.01%,效果也饱和,无法期待与含量相符的效果。因此,在添加Mg的情况下,将Mg含量设为0.01%以下。另一方面,Mg含量的下限没有特别限定,可以为0%,优选为0.0005%以上。

[0105] Sn:1.0%以下

[0106] Sn是进一步提高耐腐蚀性的元素,可以根据需要而含有。然而,即使含有超过1.0%,效果也饱和,无法期待与含量相符的效果。因此,在含有Sn的情况下,将Sn含量设为1.0%以下。另一方面,Sn含量的下限没有特别限定,可以为0%,优选为0.001%以上。

[0107] [组织]

[0108] 接着,对本发明的不锈钢无缝钢管的组织的限定理由进行说明。

[0109] 本发明的一个实施方式的不锈钢无缝钢管中,以体积率计,马氏体相为30%以上,铁素体相为50%以下,以及残余奥氏体相为40%以下。

[0110] 马氏体相:30%以上

[0111] 如果马氏体相的体积率小于30%,则无法确保所希望的强度。因此,马氏体相的体积率为30%以上,优选为40%以上,更优选为45%以上,进一步优选为50%以上。另一方面,马氏体相的体积率的上限没有特别限定,优选为90%以下,更优选为85%以下。

[0112] 铁素体相:50%以下

[0113] 通过含有铁素体相,能够抑制硫化物应力腐蚀开裂和硫化物应力开裂的进展,得到优异的耐腐蚀性。然而,如果铁素体相的体积率超过50%,则无法确保所希望的强度。因此,将铁素体相的体积率设为50%以下,优选为40%以下,更优选为35%以下。另一方面,铁素体相的体积率的下限没有特别限定,优选为10%以上,更优选为15%以上,进一步优选为20%以上。

[0114] 残余奥氏体相:40%以下

[0115] 由于残余奥氏体相的存在,延展性和低温韧性提高。然而,如果析出以体积率计大于40%的大量的奥氏体相,则无法确保所希望的强度。因此,残余奥氏体相以体积率计为40%以下,优选为30%以下,更优选为25%以下。另一方面,残余奥氏体相的体积率的下限没有特别限定,优选为3%以上,更优选为5%以上。

[0116] 这里,上述各相的体积率的测定通过以下方法进行。首先,用维列尔试剂(苦味酸、盐酸和乙醇以分别2g、10ml和100ml的比例混合而成的试剂)腐蚀从不锈钢无缝钢管中裁取的组织观察用试验片。接着,使用扫描型电子显微镜(SEM)以倍率1000倍拍摄上述组织观察用试验片的组织,得到SEM图像。使用图像分析软件(ImageJ 1.52p,National Institute of Health)对得到的SEM图像进行分析,算出铁素体相的组织分率(面积率(%))。在上述分析中,对SEM图像进行二值化,将亮度小的区域视为铁素体相。将通过以上步骤得到的面积率定义为铁素体相的体积率(%)。

[0117] 接着,对从不锈钢无缝钢管裁取的X射线衍射用试验片以与管轴方向正交的截面(C截面)为测定面的方式进行磨削和研磨,使用X射线衍射法测定残余奥氏体(γ)相的组织分率。具体而言,残余奥氏体相的体积率根据奥氏体的(220)面和铁素体的(211)面的积分强度,使用下式进行计算。

[0118] $V\gamma\ (\%)=100/(1+(I\alpha R\gamma/I\gamma R\alpha))$

[0119] 其中,

[0120] Vγ:残余奥氏体相的体积率,

[0121] Iα:铁素体的(211)面的积分强度,

[0122] Iγ:奥氏体的(220)面的积分强度,

[0123] Rα:α的晶体学理论计算值(34.15),

[0124] Rγ:γ的晶体学理论计算值(22.33)。

[0125] 另外,将通过上述测定方法求出的铁素体相和残余γ相以外的剩余部分作为马氏体相的分率。应予说明,上述各组织的观察方法也在后述的实施例中详细叙述。

[0126] 应予说明,本发明的不锈钢无缝钢管的组织实质上由马氏体相、铁素体相和残余奥氏体相构成。即,上述组织在不损害本发明的作用效果的范围内还可以含有其他组织。作为上述其他组织,例如可以举出金属间化合物和夹杂物。

[0127] 换言之,本发明的一个实施方式的不锈钢无缝钢管还可以具备如下组织:以体积率计,

[0128] 含有50%以下的铁素体相和40%以下的残余奥氏体相,剩余部分实质上由马氏体相构成,并且,

[0129] 上述马氏体相的体积率为30%以上。

[0130] 另外,本发明的其他实施方式的不锈钢无缝钢管还可以具备如下组织:以体积率计,

[0131] 由30%以上的马氏体相、50%以下的铁素体相和40%以下的残余奥氏体相构成。

[0132] 其中,在任一种情况下,允许上述组织中包含不可避免地存在的杂质相。

[0133] 屈服强度:758MPa以上

[0134] 本发明的不锈钢无缝钢管具有758MPa以上的屈服强度。上述屈服强度的上限没有特别限定,优选为1034MPa以下。上述屈服强度可以通过拉伸试验进行测定。更具体而言,可以通过实施例中记载的方法进行测定。

[0135] vE_{-10}:40J以上

[0136] 本发明的不锈钢无缝钢管在−10℃下的夏比吸收能量vE_{-10}为40J以上。由于上述夏比吸收能量vE_{-10}越高越好,因此上限没有特别限定,例如可以为300J以下,也可以为250J以下。上述夏比吸收能量可以通过夏比冲击试验进行测定。更具体而言,可以通过实施例中记载的方法进行测定。

[0137] 本发明的不锈钢无缝钢管没有特别限定,可以在任意的用途中使用,其中特别适合用于油井用。即,本发明的一个实施方式的不锈钢无缝钢管是油井用不锈钢无缝钢管(油井用高强度不锈钢无缝钢管)。

[0138] [制造方法]

[0139] 接着,对本发明的不锈钢无缝钢管的合适的制造方法进行说明。

[0140] 本发明的不锈钢无缝钢管可以通过从钢坯材制造无缝钢管并在特定的条件下对上述无缝钢管实施淬火－回火处理来制造。

[0141] 作为上述钢坯材,没有特别限定,可以使用任意的坯材。作为上述钢坯材,典型地可以使用钢坯。作为上述钢坯材,可以使用具有上述成分组成的坯材。

[0142] 上述钢坯材的制造方法没有特别限定,可以通过任意的方法制造。例如,将具有上述的成分组成的钢水通过使用转炉等常用的熔炼方法进行熔炼,接下来,通过连续铸造法、铸锭－开坯轧制法等方法制成钢坯等钢坯材。

[0143] [制管]

[0144] 对上述钢坯材进行制管,制成无缝钢管。上述制管的方法没有特别限定,可以通过任意的方法进行。上述制管优选通过热加工进行。在通过热加工进行制管的情况下,可以在加热钢坯材后,通过热加工制成无缝钢管。上述加热中的加热温度没有特别限定,从以高水准兼顾制管时的热加工性与最终产品的低温韧性的观点出发,优选为1100～1350℃。

[0145] 作为加工钢坯材而制成无缝钢管的方法,没有特别限定,可以使用任意的方法。例如,可以通过曼内斯曼自动轧管机法或曼内斯曼芯棒式无缝管轧机法中的任一种方法得到无缝钢管。

[0146] 在通过热加工进行制管的情况下,可以在制管后进行冷却处理。上述冷却处理没有特别限定,可以在任意的条件下进行。例如,优选在热加工后冷却至室温。上述冷却中的冷却速度没有特别限定,可以以任意的速度进行冷却。例如,可以以空冷程度的冷却速度进行冷却。

[0147] [淬火－回火处理]

[0148] 接下来,对得到的无缝钢管以特定的条件实施由淬火处理和回火处理构成的热处理(淬火－回火处理)。以下,对淬火－回火处理的条件进行说明。

[0149] • 淬火处理

[0150] 首先,将无缝钢管加热到850～1150℃的淬火温度,将经过加热的上述无缝钢管以0.01℃/s以上的冷却速度冷却至50℃以下的冷却停止温度。

[0151] 淬火温度:850～1150℃

[0152] 在淬火处理中的加热温度(淬火温度)小于850℃时,不发生从马氏体向奥氏体的逆相变,另外在冷却时也不发生从奥氏体向马氏体的相变,无法确保所希望的强度。因此,将淬火温度设为850℃以上,优选为900℃以上。另一方面,如果淬火温度高于1150℃,则晶粒粗大化,其结果,低温韧性劣化。因此,将淬火温度设为1150℃以下,优选为1100℃以下。

[0153] 在上述淬火处理中,将无缝钢管加热到上述淬火温度后,可以进行保持在该淬火温度的均热处理。通过进行均热处理,使无缝钢管的壁厚方向的温度均匀化,能够减少材质的偏差。在淬火温度下保持的时间(均热时间)没有特别限定,优选为5～30分钟。

[0154] 冷却速度:0.01℃/s以上

[0155] 如果淬火处理中的冷却速度小于0.01℃/s,则无法得到所希望的组织。因此,将冷却速度设为0.01℃/s以上,优选为1.0℃/s以上,更优选为5.0℃/s以上,进一步优选为10.0℃/s以上。另一方面,对上述冷却速度的上限没有特别限定,优选为100℃/s以下,更优选为50℃/s以下,进一步优选为30℃/s以下。

[0156] 上述冷却没有特别限定,可以通过任意的方法进行。例如,上述冷却优选通过空冷

和水冷中的至少一种方法进行,更优选通过水冷进行。

[0157] 冷却停止温度:50℃以下

[0158] 如果冷却停止温度高于50℃,则无法得到所希望的组织。即,如果冷却停止温度高,则不会充分发生从奥氏体向马氏体的相变,残余奥氏体分率过剩。因此,将上述淬火处理中的冷却停止温度设为50℃以下。另一方面,上述冷却停止温度的下限没有特别限定,例如,可以为0℃以上。应予说明,这里,上述冷却停止温度为无缝钢管的表面温度。

[0159] •回火处理

[0160] 接下来,进行将上述淬火处理后的无缝钢管加热到500~650℃的回火温度的回火处理。

[0161] 回火温度:500~650℃

[0162] 如果回火温度小于500℃,则无法得到足够的回火效果,其结果,低温韧性劣化。因此,回火温度为500℃以上,优选为520℃以上。另一方面,如果回火温度高于650℃,则析出许多金属间化合物,得不到优异的低温韧性。因此,回火温度为650℃,优选为630℃以下。

[0163] 在上述回火处理中,可以将无缝钢管加热到上述回火温度后,保持在该回火温度。保持在上述回火温度的时间(保持时间)没有特别限定,从使壁厚方向的温度均匀化,防止材质的变动的观点出发,优选为5分钟以上。另一方面,上述保持时间的上限也没有特别限定,优选为90分钟以下。

[0164] 在进行上述回火处理后,可以进行放冷。

[0165] 通过实施上述淬火—回火处理,能够得到在具有所希望的强度的同时兼具优异的低温韧性和耐腐蚀性的不锈钢无缝钢管。

[0166] 实施例

[0167] 以下,根据实施例进一步对本发明进行说明。应予说明,本发明不限于以下的实施例。

[0168] 首先,按照以下步骤由具有表1~3所示的成分组成的钢坯材制造无缝钢管。

[0169] 使用具有表1~3所示的成分组成的钢水来铸造钢坯材。然后,加热上述钢坯材,使用模型无缝轧机通过热加工进行制管,制成外径177.8㎜×壁厚16.0㎜的无缝钢管,进行空冷。此时,将热加工前的钢坯材的加热温度设为1250℃。

[0170] 接下来,对得到的无缝钢管在以下条件下实施淬火—回火处理,得到不锈钢无缝钢管。

[0171] •淬火

[0172] 对得到的无缝钢管在表4~6所示的条件下实施淬火处理。即,将上述无缝钢管加热到表4~6所示的淬火温度,在表4~6示出的均热时间期间保持在该淬火温度。接下来,以表4~6示出的冷却速度冷却至5℃的冷却停止温度。上述冷却以水冷进行。

[0173] •回火

[0174] 然后,将上述冷却后的无缝钢管加热至表4~6示出的回火温度,在表4~6示出的保持时间期间保持在该回火温度。然后,将上述无缝钢管空冷(放冷)。上述空冷中的冷却速度为0.04℃/s。

[0175] 从得到的不锈钢无缝钢管中裁取试验片,实施组织观察、拉伸试验、夏比冲击试验和耐腐蚀性试验。试验方法如下。

[0176] (1)组织观察

[0177] 从得到的不锈钢无缝钢管中,以包含管轴方向和壁厚方向的截面为观察面的方式裁取组织观察用试验片。用维列尔试剂(苦味酸、盐酸和乙醇以分别2g、10ml和100ml的比例混合而成的试剂)腐蚀得到的组织观察用试验片,通过扫描型电子显微镜(SEM)在倍率1000倍下拍摄组织,得到SEM图像。使用图像分析软件(ImageJ 1.52p,National Institute of Health)对得到的SEM图像进行分析,算出铁素体相的组织分率(面积率(%))。在上述分析中,对SEM图像进行二值化,将亮度小的区域视为铁素体相。将通过以上步骤得到的面积率作为铁素体相的体积率(%)。

[0178] 另外,从得到的不锈钢无缝钢管中裁取X射线衍射用试验片,以与管轴方向正交的截面(C截面)为测定面的方式进行磨削和研磨,使用X射线衍射法测定残余奥氏体(γ)相的组织分率。具体而言,残余奥氏体相的体积率根据奥氏体的(220)面和铁素体的(211)面的积分强度,使用下式进行计算。

[0179] $V\gamma\ (\%)=100/(1+(I\alpha R\gamma/I\gamma R\alpha))$

[0180] 其中,

[0181] $V\gamma$:残余奥氏体相的体积率,

[0182] $I\alpha$:铁素体的(211)面的积分强度,

[0183] $I\gamma$:奥氏体的(220)面的积分强度,

[0184] $R\alpha$:α的晶体学理论计算值(34.15),

[0185] $R\gamma$:γ的晶体学理论计算值(22.33)。

[0186] 将通过以上步骤得到的各相的体积率示于表4~6。应予说明,表4~6中记载的组织的符号M、F和γ分别表示以下的相。

[0187] M:马氏体相

[0188] F:铁素体相

[0189] γ:残余奥氏体相

[0190] (2)拉伸试验

[0191] 从得到的不锈钢无缝钢管中以管轴方向为拉伸方向的方式,依据API(American Petroleum Institute)—5CT的规定裁取弧形拉伸试验片,实施拉伸试验,求出屈服强度(YS)。这里,屈服强度YS为758MPa以上的情况为高强度,设为合格,将小于758MPa的情况设为不合格。

[0192] (3)夏比冲击试验

[0193] 为了评价低温韧性,通过以下步骤实施夏比冲击试验。

[0194] 首先,从得到的不锈钢无缝钢管中,依据ASTM E23的规定,裁取试验片长边方向为垂直于管轴的方向,且缺口位于垂直于管轴的面的V缺口试验片(10mm厚)。使用上述试验片,在试验温度:—10℃下实施夏比冲击试验。在上述试验中,对一个不锈钢无缝钢管裁取三根试验片,对各试验片测定吸收能量。将三根试验片的吸收能量的最低值作为—10℃下的夏比吸收能量vE_{-10}。将vE_{-10}为40J以上的情况设为合格。

[0195] (4)耐二氧化碳腐蚀性试验

[0196] 为了评价高温下的耐二氧化碳腐蚀性,进行以下试验。

[0197] 从得到的不锈钢无缝钢管中,通过机械加工制作厚度3mm×宽度30mm×长度40mm

的腐蚀试验片。使用上述腐蚀试验片实施腐蚀试验,测定作为耐二氧化碳腐蚀性的指标的腐蚀速度。上述腐蚀试验如下实施:将试验片浸渍到保持于上述高压釜中的试验液:20质量%NaCl水溶液(溶液温度:200℃,30气压的CO_2气体气氛)中,将浸渍期间设为14天(336小时)。测定上述腐蚀试验后的腐蚀试验片的重量,并减去预先测定的腐蚀试验前的上述试验片的重量,由此求出腐蚀试验导致的重量减少量。接着,通过将上述重量减少量除以使用的试验片的表面积和上述浸渍期间,由此得到每单位时间·单位面积的重量减少量。进而,将上述每单位时间·单位面积的重量减少量除以钢的密度,由此换算成每单位时间·单位面积的腐蚀厚度。将由此得到的每单位时间·单位面积的腐蚀厚度(mm/y)作为二氧化碳中的腐蚀速度。这里,将上述腐蚀速度为0.127mm/y以下的情况设为合格,将超过0.127mm/y的情况设为不合格。

[0198] (5)耐SSC试验

[0199] 为了评价低温下的耐SSC性,进行了以下试验。

[0200] 从得到的不锈钢无缝钢管中,依据NACE TM0177 Method C,通过机械加工制作成为C形的试验片,实施耐SSC试验。应予说明,对相当于钢管内外表面的曲面不进行磨削、研磨。

[0201] 所述耐SSC试验如下实施:在0.165质量%NaCl水溶液(溶液温度:7℃,0.995气压的CO_2气体,0.005气压的H_2S气氛)中加入醋酸+醋酸钠并将pH调整为3.0的水溶液中,浸渍依据NACE TM0177 Method C的成为C形的试验片,将浸渍时间设为720小时,以屈服应力的100%作为负荷应力进行加载。这里,将裂纹的情况设为合格,有裂纹的情况设为不合格,在表4~6中,合格表示为“1”,不合格表示为“2”。

[0202] (6)酸环境下的腐蚀试验

[0203] 为了评价酸环境下的耐腐蚀性,进行了以下试验。

[0204] 首先,从得到的不锈钢无缝钢管中,通过机械加工制作长方体形状的试验片。上述试验片的尺寸设为钢管的长边方向长度为50mm,钢管的壁厚方向的厚度为3mm,宽度为25mm。测定上述试验片的重量后,将上述试验片浸渍到加热至80℃的15质量%盐酸溶液中40分钟,实施腐蚀试验。测定上述腐蚀试验后的试验片的重量,并减去腐蚀试验前的上述试验片的重量,由此求出腐蚀试验导致的重量减少量。接着,通过将上述重量减少量除以使用的试验片的表面积和上述腐蚀试验中的浸渍时间,得到每单位时间·单位面积的重量减少量。然后,将上述每单位时间·单位面积的重量减少量除以钢的密度,由此换算成每单位时间·单位面积的腐蚀厚度。将由此得到的每单位时间·单位面积的腐蚀厚度(mm/y)作为酸环境中的腐蚀速度。这里,将上述腐蚀速度为600mm/y以下的情况设为合格,超过600mm/y的情况设为不合格。

[0205] (7)热加工性

[0206] 进一步,为了评价得到的不锈钢无缝钢管的热加工性,进行了以下评价。通过超声波探伤测定位于上述耐SSC试验的试验片的钢管外表面侧的表面的缺陷深度。基于测得的缺陷深度的最大值,按照以下三个水准评价热加工性。

[0207] 1:最大缺陷深度为0.1mm以下

[0208] 2:最大缺陷深度超过0.1mm且为0.2mm以下

[0209] 3:最大缺陷深度超过0.2mm

[0210] 将得到的结果示于表4～6。由表4～6示出的结果可知,满足本发明的条件的不锈钢无缝钢管均兼具屈服强度:758MPa(110ksi)以上的高强度与优异的低温韧性和耐腐蚀性。特别是关于耐腐蚀性,“高温下的耐二氧化碳腐蚀性”、“低温下的耐SSC性”和“酸环境下的耐腐蚀性”均优异。因此,本发明的不锈钢无缝钢管可以特别适合地用于以油井用钢管为代表的各种用途。

[0211] 进而,在Ca含量大于0.010％的发明例中,缺陷深度的最大值为0.1mm以下。该结果表示特别是在Ca含量大于0.010％的情况下,热加工性显著优异。因此,如果Ca含量大于0.010％,则可以说低温下的耐SSC性更加优异。

[0212]

[表1]

表1

钢种	成分组成（质量%）*																备注
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Cu	Ni	V	Al	N	O	Sb	Co	Ca	其他	
A	0.013	0.28	0.28	0.015	0.0010	16.57	2.56	2.46	4.79	0.050	0.022	0.016	0.002	0.017	0.08	0.0076	–	适合钢
B	0.013	0.32	0.31	0.017	0.0018	16.71	2.52	2.60	4.66	0.048	0.022	0.016	0.002	0.015	0.08	0.0163	–	适合钢
C	0.009	0.28	0.31	0.016	0.0020	16.62	2.56	2.52	4.57	0.049	0.027	0.013	0.002	0.018	0.08	0.0172	–	适合钢
D	0.052	0.32	0.30	0.016	0.0007	16.60	2.45	2.47	4.67	0.048	0.024	0.013	0.003	0.015	0.10	0.0107	–	适合钢
E	0.010	0.45	0.31	0.016	0.0009	16.75	2.50	2.41	4.41	0.051	0.021	0.012	0.002	0.015	0.11	0.0118	–	适合钢
F	0.010	0.81	0.33	0.015	0.0007	16.50	2.31	2.35	4.75	0.038	0.029	0.010	0.002	0.012	0.08	0.0102	–	适合钢
G	0.007	0.29	0.53	0.015	0.0008	16.68	2.51	2.40	4.48	0.050	0.026	0.012	0.002	0.017	0.10	0.0117	–	适合钢
H	0.008	0.28	0.83	0.014	0.0010	16.57	2.42	2.40	4.58	0.058	0.029	0.011	0.002	0.010	0.09	0.0087	–	适合钢
I	0.007	0.31	0.04	0.015	0.0007	16.64	2.54	2.56	4.41	0.052	0.030	0.014	0.002	0.017	0.11	0.0077	–	适合钢
J	0.012	0.30	0.27	0.014	0.0009	17.53	2.41	2.54	4.63	0.053	0.023	0.013	0.002	0.016	0.08	0.0127	–	适合钢
K	0.007	0.27	0.31	0.014	0.0012	15.56	2.45	2.41	4.65	0.049	0.025	0.011	0.002	0.018	0.11	0.0109	–	适合钢
L	0.007	0.31	0.33	0.015	0.0013	16.63	2.80	2.54	4.63	0.050	0.023	0.012	0.003	0.018	0.12	0.0098	–	适合钢
M	0.011	0.32	0.31	0.015	0.0013	16.73	1.78	2.40	4.59	0.048	0.024	0.012	0.002	0.012	0.11	0.0111	–	适合钢
N	0.012	0.30	0.33	0.014	0.0008	16.61	2.56	2.95	4.63	0.050	0.022	0.011	0.003	0.014	0.12	0.0078	–	适合钢
O	0.008	0.32	0.28	0.013	0.0010	16.70	2.51	1.64	4.46	0.050	0.020	0.012	0.002	0.016	0.12	0.0090	–	适合钢
P	0.011	0.28	0.27	0.016	0.0009	16.61	2.40	2.49	4.96	0.049	0.028	0.012	0.003	0.018	0.11	0.0092	–	适合钢
Q	0.010	0.31	0.28	0.016	0.0009	16.67	2.40	2.57	3.87	0.048	0.024	0.015	0.002	0.017	0.08	0.0079	–	适合钢
R	0.012	0.15	0.17	0.013	0.0010	16.58	2.29	2.31	4.58	0.360	0.025	0.013	0.003	0.009	0.10	0.0066	–	适合钢
S	0.011	0.28	0.31	0.014	0.0008	16.57	2.47	2.58	4.50	0.048	0.026	0.048	0.002	0.016	0.09	0.0124	–	适合钢
T	0.010	0.29	0.28	0.016	0.0009	16.60	2.46	2.44	4.60	0.051	0.026	0.011	0.002	0.052	0.12	0.0084	–	适合钢

*剩余部分为Fe和不可避免的杂质

[0213]

[表2]
表2

钢种	成分组成（质量%）*																备注
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Cu	Ni	V	Al	N	O	Sb	Co	Ca	其他	
U	0.007	0.11	0.13	0.015	0.0013	16.33	2.19	2.22	4.39	0.038	0.053	0.023	0.003	0.689	0.016	0.0093	-	适合钢
V	0.009	0.29	0.29	0.016	0.0013	16.58	2.44	2.52	4.63	0.048	0.023	0.014	0.002	0.005	0.11	0.0079	-	适合钢
W	0.011	0.28	0.27	0.017	0.0012	16.63	2.45	2.58	4.43	0.049	0.023	0.014	0.002	0.014	0.32	0.0114	-	适合钢
X	0.010	0.32	0.30	0.014	0.0007	16.61	2.59	2.50	4.41	0.048	0.030	0.010	0.002	0.016	0.05	0.0072	-	适合钢
Y	0.007	0.31	0.31	0.015	0.0008	16.62	2.55	2.55	4.71	0.048	0.028	0.011	0.003	0.012	0.09	0.0037	-	适合钢
Z	0.011	0.28	0.29	0.014	0.0008	16.69	2.40	2.46	4.46	0.051	0.027	0.014	0.003	0.015	0.11	0.0088	Nb:0.005, Ti:0.004	适合钢
AA	0.007	0.33	0.31	0.014	0.0009	16.72	2.40	2.52	4.69	0.050	0.028	0.010	0.003	0.015	0.12	0.0083	W:0.45, B:0.0026	适合钢
AB	0.010	0.29	0.28	0.016	0.0013	16.58	2.46	2.41	4.57	0.051	0.024	0.013	0.003	0.012	0.12	0.0087	REM:0.023	适合钢
AC	0.013	0.29	0.30	0.015	0.0007	16.60	2.54	2.54	4.62	0.049	0.022	0.013	0.002	0.013	0.11	0.0081	Nb:0.002, Sn:0.019	适合钢
AD	0.011	0.29	0.29	0.017	0.0007	16.62	2.40	2.52	4.57	0.049	0.025	0.015	0.002	0.014	0.11	0.0103	Ta:0.14, Zr:0.22 Mg:0.004	适合钢
AE	0.067	0.32	0.30	0.013	0.0013	16.64	2.58	2.44	4.57	0.047	0.025	0.014	0.003	0.016	0.11	0.0091	-	比较钢
AF	0.007	0.31	0.33	0.016	0.0007	18.41	2.51	2.53	4.66	0.047	0.021	0.015	0.002	0.012	0.11	0.0078	-	比较钢
AG	0.009	0.31	0.31	0.017	0.0010	14.89	2.43	2.43	4.64	0.048	0.025	0.013	0.003	0.014	0.08	0.0113	-	比较钢
AH	0.012	0.32	0.32	0.016	0.0012	16.64	4.61	2.49	4.42	0.047	0.024	0.012	0.002	0.016	0.11	0.0103	-	比较钢
AI	0.007	0.31	0.29	0.017	0.0011	16.62	1.32	2.42	4.61	0.047	0.025	0.015	0.002	0.014	0.09	0.0080	-	比较钢
AJ	0.009	0.32	0.29	0.017	0.0011	16.70	2.54	3.83	4.70	0.053	0.022	0.014	0.002	0.017	0.12	0.0087	-	比较钢
AK	0.010	0.27	0.32	0.016	0.0009	16.72	2.57	0.85	4.57	0.051	0.028	0.013	0.003	0.013	0.08	0.0084	-	比较钢
AL	0.013	0.30	0.33	0.013	0.0011	16.58	2.60	2.42	5.61	0.048	0.030	0.010	0.002	0.017	0.10	0.0120	-	比较钢
AM	0.007	0.29	0.29	0.014	0.0010	16.70	2.50	2.52	3.14	0.053	0.029	0.011	0.003	0.014	0.09	0.0077	-	比较钢
AN	0.012	0.27	0.32	0.015	0.0011	16.69	2.58	2.60	4.45	0.053	0.023	0.132	0.003	0.015	0.09	0.0075	-	比较钢
AO	0.011	0.29	0.33	0.017	0.0010	16.58	2.40	2.57	4.71	0.052	0.021	0.013	0.002	1.319	0.10	0.0072	-	比较钢

*剩余部分为Fe和不可避免的杂质

[0214]

[表3]
表3

钢种	成分组成（质量%）*																备注
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Cu	Ni	V	Al	N	O	Sb	Co	Ca	其他	
AP	0.013	0.28	0.28	0.015	0.0010	16.57	2.56	2.46	4.79	0.050	0.022	0.016	0.002	0.017	0.08	0.0106	-	适合钢
AQ	0.008	0.28	0.83	0.014	0.0010	16.57	2.42	2.40	4.58	0.058	0.029	0.011	0.002	0.010	0.09	0.0131	-	适合钢
AR	0.007	0.31	0.04	0.015	0.0007	16.64	2.54	2.56	4.41	0.052	0.030	0.014	0.002	0.017	0.11	0.0111	-	适合钢
AS	0.007	0.31	0.33	0.015	0.0013	16.63	2.80	2.54	4.63	0.050	0.023	0.012	0.003	0.018	0.12	0.0130	-	适合钢
AT	0.012	0.30	0.33	0.014	0.0008	16.61	2.56	2.95	4.63	0.050	0.022	0.011	0.003	0.014	0.12	0.0123	-	适合钢
AU	0.008	0.32	0.28	0.013	0.0010	16.70	2.51	1.64	4.46	0.050	0.020	0.012	0.002	0.016	0.12	0.0135	-	适合钢
AV	0.011	0.28	0.27	0.016	0.0009	16.61	2.40	2.49	4.96	0.049	0.028	0.012	0.003	0.018	0.11	0.0125	-	适合钢
AW	0.010	0.31	0.28	0.016	0.0009	16.67	2.40	2.57	3.87	0.048	0.024	0.015	0.002	0.017	0.08	0.0118	-	适合钢
AX	0.012	0.15	0.17	0.013	0.0010	16.58	2.29	2.31	4.58	0.360	0.025	0.013	0.003	0.009	0.10	0.0101	-	适合钢
AY	0.010	0.29	0.28	0.016	0.0009	16.60	2.46	2.44	4.60	0.051	0.026	0.011	0.002	0.052	0.12	0.0127	-	适合钢
AZ	0.007	0.11	0.13	0.015	0.0013	16.33	2.19	2.22	4.39	0.038	0.053	0.023	0.003	0.689	0.016	0.0127	-	适合钢
BA	0.009	0.29	0.29	0.016	0.0013	16.58	2.44	2.52	4.63	0.048	0.023	0.014	0.002	0.005	0.11	0.0120	-	适合钢
BB	0.010	0.32	0.30	0.014	0.0007	16.61	2.59	2.50	4.41	0.048	0.030	0.010	0.002	0.016	0.05	0.0103	-	适合钢
BC	0.007	0.31	0.31	0.015	0.0008	16.62	2.55	2.55	4.71	0.048	0.028	0.011	0.003	0.012	0.09	0.0073	-	适合钢
BD	0.011	0.28	0.29	0.014	0.0008	16.69	2.40	2.46	4.46	0.051	0.027	0.014	0.003	0.015	0.11	0.0133	Nb:0.005, Ti:0.004	适合钢
BE	0.007	0.33	0.31	0.014	0.0009	16.72	2.40	2.52	4.69	0.050	0.028	0.010	0.003	0.015	0.12	0.0133	W:0.45, B:0.0026	适合钢
BF	0.010	0.29	0.28	0.016	0.0013	16.58	2.46	2.41	4.57	0.051	0.024	0.013	0.003	0.012	0.12	0.0136	REM:0.023	适合钢
BG	0.013	0.29	0.30	0.015	0.0007	16.60	2.54	2.54	4.62	0.049	0.022	0.013	0.002	0.013	0.11	0.0128	Nb:0.002, Sn:0.019	适合钢
BH	0.067	0.32	0.30	0.013	0.0013	16.64	2.58	2.44	4.57	0.047	0.025	0.014	0.003	0.016	0.11	0.0122	-	比较钢
BI	0.007	0.31	0.33	0.016	0.0007	18.41	2.51	2.53	4.66	0.047	0.021	0.015	0.002	0.012	0.11	0.0110	-	比较钢
BJ	0.007	0.31	0.29	0.017	0.0011	16.62	1.32	2.42	4.61	0.047	0.025	0.015	0.002	0.014	0.09	0.0119	-	比较钢
BK	0.009	0.32	0.29	0.017	0.0011	16.70	2.54	3.83	4.70	0.053	0.022	0.014	0.002	0.017	0.12	0.0133	-	比较钢
BL	0.010	0.27	0.32	0.016	0.0009	16.72	2.57	0.85	4.57	0.051	0.028	0.013	0.003	0.013	0.08	0.0119	-	比较钢
BM	0.007	0.29	0.29	0.014	0.0010	16.70	2.50	2.52	3.14	0.053	0.029	0.011	0.003	0.014	0.09	0.0123	-	比较钢
BN	0.012	0.27	0.32	0.015	0.0011	16.69	2.58	2.60	4.45	0.053	0.023	0.132	0.003	0.015	0.09	0.0115	-	比较钢
BO	0.011	0.29	0.33	0.017	0.0010	16.58	2.40	2.57	4.71	0.052	0.021	0.013	0.002	1.319	0.10	0.0107	-	比较钢
BP	0.013	0.32	0.31	0.017	0.0018	16.71	2.52	2.60	4.66	0.048	0.022	0.016	0.002	0.015	0.08	-	-	比较钢

*剩余部分为Fe和不可避免的杂质

[0215]

[表4]
表4

No.	钢种	制造条件					测定结果							备注
		淬火处理			回火处理		组织（体积率）			强度	低温韧性	耐腐蚀性		热加工性	
		淬火温度（℃）	均热时间（分钟）	冷却速度（℃／s）	回火温度（℃）	保持时间（分钟）	M（%）	F（%）	γ（%）	屈服强度YS（MPa）	vE_{-10}（J）	二氧化碳中的腐蚀速度（mm/y）	耐SSC性	酸环境中的腐蚀速度（mm/y）		
1	A	930	20	11	575	30	73	22	5	974	220	0.053	1	586	2	本发明例
2	B	930	20	11	575	30	69	25	6	967	212	0.055	1	587	1	本发明例
3	C	930	20	11	575	30	72	23	5	980	208	0.057	1	587	1	本发明例
4	D	930	20	11	575	30	67	20	13	932	209	0.078	1	593	1	本发明例
5	E	930	20	11	575	30	59	27	14	934	103	0.067	1	590	1	本发明例
6	F	930	20	11	575	30	50	31	19	905	185	0.051	1	577	1	本发明例
7	G	930	20	11	575	30	67	18	15	920	209	0.043	1	583	1	本发明例
8	H	930	20	11	575	30	64	15	21	911	189	0.048	1	567	2	本发明例
9	I	930	20	11	575	30	69	27	4	979	189	0.051	1	585	2	本发明例
10	J	930	20	11	575	30	55	29	16	916	109	0.038	1	581	1	本发明例
11	K	930	20	11	575	30	73	21	6	968	217	0.080	1	594	1	本发明例
12	L	930	20	11	575	30	56	29	15	921	123	0.045	1	584	2	本发明例
13	M	930	20	11	575	30	76	20	4	977	199	0.069	1	591	1	本发明例
14	N	930	20	11	575	30	70	17	13	939	212	0.044	1	583	2	本发明例
15	O	930	20	11	575	30	69	26	5	980	187	0.077	1	593	2	本发明例
16	P	930	20	11	575	30	63	20	17	918	200	0.052	1	586	2	本发明例
17	Q	930	20	11	575	30	67	29	4	977	73	0.059	1	588	2	本发明例
18	R	930	20	11	575	30	51	31	18	970	123	0.054	1	587	2	本发明例
19	S	930	20	11	575	30	52	30	18	913	218	0.077	1	593	1	本发明例
20	T	930	20	11	575	30	71	23	6	973	200	0.050	1	585	2	本发明例
21	U	930	20	11	575	30	58	22	20	922	109	0.043	1	563	2	本发明例
22	V	930	20	11	575	30	71	24	5	976	200	0.061	1	588	2	本发明例
23	W	930	20	11	575	30	73	22	5	973	209	0.052	1	586	1	本发明例
24	X	930	20	11	575	30	72	24	4	981	215	0.067	1	590	2	本发明例
25	Y	930	20	11	575	30	70	24	6	968	103	0.055	1	587	2	本发明例
26	Z	930	20	11	575	30	72	23	5	978	219	0.050	1	585	2	本发明例

[0216]

[表5]
表5

No.	钢种	制造条件					测定结果							备注
		淬火处理			回火处理		组织（体积率）			强度	低温韧性	耐腐蚀性		热加工性	
		淬火温度（℃）	均热时间（分钟）	冷却速度（℃／s）	回火温度（℃）	保持时间（分钟）	M（%）	F（%）	γ（%）	屈服强度YS（MPa）	vE_{-10}（J）	二氧化碳中的腐蚀速度（mm/y）	耐SSC性	酸环境中的腐蚀速度（mm/y）		
27	AA	930	20	11	575	30	70	24	6	968	204	0.061	1	588	2	本发明例
28	AB	930	20	11	575	30	72	22	6	967	205	0.053	1	586	2	本发明例
29	AC	930	20	11	575	30	70	24	6	971	202	0.046	1	584	2	本发明例
30	AD	930	20	11	575	30	58	29	13	908	172	0.053	1	580	1	本发明例
31	AE	930	20	11	575	30	44	18	38	814	223	0.130	2	609	2	比较例
32	AE	930	20	11	575	30	26	33	41	735	62	0.033	1	580	2	比较例
33	AG	930	20	11	575	30	76	19	5	980	220	0.141	2	612	1	比较例
34	AH	930	20	11	575	30	26	31	43	750	65	0.035	1	581	1	比较例
35	AI	930	20	11	575	30	73	23	4	979	207	0.129	2	609	2	比较例
36	AJ	930	20	11	575	30	60	22	18	913	185	0.040	2	582	2	比较例
37	AK	930	20	11	575	30	71	24	5	976	168	0.131	2	609	2	比较例
38	AL	930	20	11	575	30	70	18	12	940	224	0.053	2	586	1	比较例
39	AM	930	20	11	575	30	61	35	4	985	31	0.055	1	587	2	比较例
40	AN	930	20	11	575	30	45	20	35	825	165	0.135	2	611	2	比较例
41	AO	930	20	11	575	30	72	24	4	979	218	0.048	1	631	2	比较例
42	A	930	20	11	620	30	47	27	26	853	227	0.051	1	585	2	本发明例
43	B	930	20	11	620	30	44	28	28	855	231	0.049	1	585	1	本发明例
44	C	930	20	11	620	30	43	27	30	856	232	0.053	1	586	1	本发明例
45	B	930	10	11	575	20	69	25	6	967	221	0.056	1	587	1	本发明例
46	B	930	50	11	575	20	69	24	7	962	215	0.053	1	586	1	本发明例
47	B	930	20	0.07	575	20	56	24	20	869	135	0.063	1	590	1	本发明例
48	B	930	20	11	575	10	70	24	6	974	210	0.058	1	587	1	本发明例
49	B	930	20	11	575	80	61	23	16	889	225	0.054	1	586	1	本发明例
50	B	800	20	11	575	30	14	35	51	514	159	0.053	1	586	1	比较例
51	B	1200	20	11	575	30	55	39	6	971	29	0.049	1	585	1	比较例
52	B	930	20	11	470	30	71	25	4	984	25	0.051	1	585	1	比较例
53	B	930	20	11	680	30	38	27	35	827	32	0.044	1	583	1	比较例

[0217]

[表6]
表6

No.	钢种	制造条件					测定结果								备注
		淬火处理			回火处理		组织（体积率）			强度	低温韧性	耐腐蚀性		热加工性	
		淬火温度（℃）	均热时间（分钟）	冷却速度（℃／s）	回火温度（℃）	保持时间（分钟）	M（%）	F（%）	γ（%）	屈服强度YS（MPa）	vE_{-10}（J）	二氧化碳中的腐蚀速度（mm/y）	耐SSC性	酸环境中的腐蚀速度（mm/y）	
54	AP	930	20	11	575	30	74	21	5	972	223	0.053	1	590	1	本发明例
55	AQ	930	20	11	575	30	63	16	21	916	192	0.049	1	568	1	本发明例
56	AR	930	20	11	575	30	71	26	3	977	189	0.046	1	582	1	本发明例
57	AS	930	20	11	575	30	55	30	15	918	123	0.042	1	588	1	本发明例
58	AT	930	20	11	575	30	69	18	13	944	217	0.044	1	580	1	本发明例
59	AU	930	20	11	575	30	68	27	5	978	189	0.072	1	598	1	本发明例
60	AV	930	20	11	575	30	63	19	18	915	202	0.049	1	586	1	本发明例
61	AW	930	20	11	575	30	67	29	4	975	71	0.06	1	587	1	本发明例
62	AX	930	20	11	575	30	51	30	19	970	124	0.051	1	590	1	本发明例
63	AY	930	20	11	575	30	71	24	5	974	204	0.052	1	587	1	本发明例
64	AZ	930	20	11	575	30	58	22	20	918	106	0.039	1	566	1	本发明例
65	BA	930	20	11	575	30	70	25	5	972	201	0.059	1	585	1	本发明例
66	BB	930	20	11	575	30	72	24	4	986	213	0.065	1	593	1	本发明例
67	BC	930	20	11	575	30	71	23	6	963	100	0.056	1	585	1	本发明例
68	BD	930	20	11	575	30	70	24	6	981	215	0.045	1	589	1	本发明例
69	BE	930	20	11	575	30	70	25	5	967	202	0.065	1	589	1	本发明例
70	BF	930	20	11	575	30	72	22	6	972	205	0.048	1	586	1	本发明例
71	BG	930	20	11	575	30	70	24	6	971	207	0.045	1	579	1	本发明例
72	BH	930	20	11	575	30	46	17	37	817	225	0.135	2	614	1	比较例
73	BI	930	20	11	575	30	27	33	40	739	64	0.031	1	585	1	比较例
74	BJ	930	20	11	575	30	75	22	3	975	209	0.132	2	610	1	比较例
75	BK	930	20	11	575	30	61	22	17	912	185	0.037	2	585	1	比较例
76	BL	930	20	11	575	30	69	25	6	972	172	0.127	2	610	1	比较例
77	BM	930	20	11	575	30	62	34	4	989	29	0.056	1	592	1	比较例
78	BN	930	20	11	575	30	43	21	36	823	168	0.133	2	606	1	比较例
79	BO	930	20	11	575	30	73	24	3	979	217	0.045	1	629	1	比较例
80	BP	930	20	11	575	30	71	25	5	968	241	0.050	2	583	3	比较例