



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101815802 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 30

(21) 申请号 200880110184. X

(22) 申请日 2008. 10. 01

(30) 优先权数据

2007-259339 2007. 10. 03 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 04. 02

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/067791 2008. 10. 01

(87) PCT申请的公布数据

W02009/044758 JA 2009. 04. 09

(73) 专利权人 住友金属工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 乙咩阳平 五十岚正晃 天谷尚

冈田浩一

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C22C 38/00(2006. 01)

C22C 38/58(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1977060 A, 2007. 06. 06, 全文.

JP 57203738 A, 1982. 12. 14, 全文.

US 4400210, 1983. 08. 23, 全文.

JP 57207148 A, 1982. 12. 18, 全文.

US 4400349, 1983. 08. 23, 全文.

审查员 吕家欣

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 1 页

### (54) 发明名称

高强度 Cr-Ni 合金材料以及使用其的油井用  
无缝管

### (57) 摘要

本发明提供一种高强度 Cr-Ni 合金材料以及使用其的油井用无缝管,所述合金材料的热加工性和耐应力腐蚀裂纹性优异。一种高强度 Cr-Ni 合金材料和油井用无缝管,其特征在于,其含有以质量%计的如下成分:C:0.05%以下、Si:0.05~1.0%、Mn:0.01%以上且不足3.0%、P:0.05%以下、S:0.005%以下、Cu:0.01~4%、Ni:25%以上且不足35%、Cr:20~30%、Mo:0.01%以上且不足4.0%、N:0.10~0.30%、Al:0.03~0.30%、O(氧):0.01%以下、REM(稀土元素):0.01~0.20%,剩余部分由Fe和杂质组成,并且满足下述(1)式的条件。还可以代替一部分Fe,含有W、Ti、Nb、Zr、V、Ca、Mg中的1种以上。 $N \times P / REM \leq 0.40$  (1)式,其中,(1)式中的P、N、REM各自表示P、N、REM的含量(质量%)。

1. 一种高强度 Cr-Ni 合金材料,其特征在于,其含有以质量%计的如下成分 :C :0.05% 以下、Si :0.05 ~ 1.0%、Mn :0.01%以上且不足 3.0%、P :0.05%以下、S :0.005%以下、Cu :0.01 ~ 4%、Ni :25%以上且不足 35%、Cr :20 ~ 30%、Mo :0.01%以上且不足 4.0%、N :0.10 ~ 0.30%、Al :0.03 ~ 0.30%、O(氧) :0.01%以下、REM(稀土元素) :0.01 ~ 0.20%, 剩余部分由 Fe 和杂质组成,并且满足下述 (1) 式的条件,

$$N \times P / \text{REM} \leq 0.40 \cdots \cdots (1) \text{ 式}$$

其中,(1) 式中的 P、N、REM 各自表示 P、N、REM 的含量(质量%)。

2. 根据权利要求 1 所述的高强度 Cr-Ni 合金材料,其特征在于,代替一部分 Fe,含有以质量%计不足 8.0%的 W。

3. 根据权利要求 1 所述的高强度 Cr-Ni 合金材料,其特征在于,代替一部分 Fe,含有以质量%计总计 0.5%以下的 Ti、Nb、Zr、V 中的 1 种或 2 种以上。

4. 根据权利要求 2 所述的高强度 Cr-Ni 合金材料,其特征在于,代替一部分 Fe,含有以质量%计总计 0.5%以下的 Ti、Nb、Zr、V 中的 1 种或 2 种以上。

5. 根据权利要求 1 所述的高强度 Cr-Ni 合金材料,其特征在于,代替一部分 Fe,含有以质量%计总计 0.01%以下的 Ca、Mg 中的 1 种或 2 种。

6. 根据权利要求 2 所述的高强度 Cr-Ni 合金材料,其特征在于,代替一部分 Fe,含有以质量%计总计 0.01%以下的 Ca、Mg 中的 1 种或 2 种。

7. 根据权利要求 3 所述的高强度 Cr-Ni 合金材料,其特征在于,代替一部分 Fe,含有以质量%计总计 0.01%以下的 Ca、Mg 中的 1 种或 2 种。

8. 根据权利要求 4 所述的高强度 Cr-Ni 合金材料,其特征在于,代替一部分 Fe,含有以质量%计总计 0.01%以下的 Ca、Mg 中的 1 种或 2 种。

9. 根据权利要求 1 ~ 8 任一项所述的高强度 Cr-Ni 合金材料,其特征在于,冷加工后的屈服强度以 0.2%条件屈服极限计为 900MPa 以上。

10. 一种油井用无缝管,其特征在于,其由权利要求 1 ~ 8 任一项所述的 Cr-Ni 合金材料形成。

11. 一种油井用无缝管,其特征在于,其由权利要求 9 所述的 Cr-Ni 合金材料形成。

## 高强度 Cr-Ni 合金材料以及使用其的油井用无缝管

### 技术领域

[0001] 本发明涉及热加工性和耐应力腐蚀裂纹性优异的高强度 Cr-Ni 合金材料以及使用其的油井用无缝管。

### 背景技术

[0002] 伴随着近年来原油价格的高涨,进行了更高深度的严苛的腐蚀环境下的油井、天然气井的开发。伴随这种严苛环境下的石油、天然气的采掘,用于该采掘的油井管也要求高强度且具有优异的耐腐蚀性和耐应力腐蚀裂纹性。

[0003] 在石油、天然气中包含二氧化碳、硫化氢、氯离子等腐蚀性物质,用于石油、天然气的采掘的材料要求对这些气体具有优异的耐腐蚀性。其中在 150℃以上的高温且含有 1atm 以上这样多的硫化氢的环境中,其主要的腐蚀原因是应力腐蚀裂纹。因此,在包含硫化氢的环境中使用的材料要求高的耐应力腐蚀裂纹性。

[0004] 由于近年来石油、天然气的需求提高,因而用于采掘它们的油井、气井存在高深度化的倾向。伴随着井的高深度化,要求在这样的井中使用的材料维持对二氧化碳、硫化氢、氯离子的耐腐蚀性的同时,还要求更高的强度化。作为在腐蚀环境中显示出优异的耐腐蚀性的材料,有专利文献 1、专利文献 2 和专利文献 3 中公开的 Cr-Ni 合金材料。另外,这里虽然公开了为了提高 Cr-Ni 合金材料的强度而增加 N 含量是有效的,但通过该方法强化的合金存在热加工性不充分的问题,为了改善热加工性而使其含有 Ca、Mg、Si 等元素、REM(稀土元素)。

[0005] 接着,在专利文献 4 所公开的 Cr-Ni 合金材料中,通过减少 Mo 含量而改善了热加工性,但 N 含量低、且在要求更高的强度时需要进行高加工度的冷加工,此时存在伴随有延展性、韧性降低的问题。

[0006] 另外,专利文献 5 中,作为在酸性环境、海水环境中具有优异的耐腐蚀性、且热加工性也优异的材料,公开了增加了 Mn 和 Mo 的含量并添加了 Ce、Ca 等而成的超级奥氏体不锈钢。但是,在要求更高的热加工性时并不充分,在进一步为了高强度化而进行加工度高的冷加工时,存在伴随有延展性、韧性降低的问题。

[0007] 专利文献 1:日本特开昭 57-203735 号公报

[0008] 专利文献 2:日本特开昭 57-207149 号公报

[0009] 专利文献 3:日本特开昭 58-210155 号公报

[0010] 专利文献 4:日本特开平 11-302801 号公报

[0011] 专利文献 5:日本特表 2005-509751 号公报

### 发明内容

[0012] 发明所要解决的问题

[0013] 如上所述,以往并未能提供兼具高强度、优异的热加工性、耐应力腐蚀裂纹性的材料。

[0014] 本发明用于解决该问题,其目的在于,提供防止了伴随高强度化而热加工性和耐应力腐蚀裂纹性降低的 Cr-Ni 合金材料。

[0015] 用于解决问题的方法

[0016] 本发明人等为了解决上述问题,尝试了通过增加 N 的含量而制作比以往更高强度的材料。然而,仅仅单纯地增加 N 的含量会降低热加工性、耐应力腐蚀裂纹性,因而不能制造油井用无缝管。因此,作为防止伴随高 N 化而热加工性和耐应力腐蚀裂纹性降低的方法,着眼于 REM(稀土元素)。已知,REM 通过固定合金中的 O、S、P 等元素,从而能够改善热加工性。然而,REM 对耐应力腐蚀裂纹性的影响尚未被注意。

[0017] 本发明人等尝试制作了具有各种化学组成的高 N 合金,评价了其性能。其结果发现,通过含有 REM 而改善耐应力腐蚀裂纹性。对于 REM 改善耐应力腐蚀裂纹性的原因,推测是因为 REM 固定了对耐应力腐蚀裂纹性有害的 P。

[0018] 其中,判明:在含有 REM 的高 N 合金中,即使含有 Ca、Mg、Si 等的以往就被认为对热加工性有效的元素,热加工性也会降低。为此进行了更深入的研究,结果发现:通过含有 Al,即使是含有 REM 的高 N 合金也能够获得良好的热加工性。因此,可知,为了在含有 REM 的高 N 合金中获得良好的热加工性,需要同时含有 Al。

[0019] 本发明人等在上述新发现下进一步反复试验研究,结果获得下面 (a) ~ (f) 所示的见解。

[0020] (a) Cr-Ni 合金材料中,为了确保强度,需要使 N 含量高至 0.10 ~ 0.30%,并且为了确保热加工性,需要使 Al 含量为 0.03 ~ 0.3%。

[0021] (b) 当使 Cr-Ni 合金材料中的 N 含量高至 0.10 ~ 0.30% 时,热加工性、耐应力腐蚀裂纹性降低。

[0022] (c) 但是,通过含有 REM,将合金中的 P 固定为 P 化物,不仅能够改善热加工性,而且能够改善耐应力腐蚀裂纹性。

[0023] (d) 因此,REM 的含量可以从用于将 P 固定为 P 化物的必须量的观点来确定。即,P 的含量相对于 REM 的含量之比  $[P/REM]$  是重要的。

[0024] (e) 进而, $[P/REM]$  越小则越能够抑制 P 对热加工性的不良影响,因而即使 N 含量高,也能够抑制热加工性的降低。

[0025] (f) 其结果是,通过使 N 的含量、P 的含量和 REM 的含量的关系规定在满足下述 (1) 式的范围,从而获得了耐应力腐蚀裂纹性良好的 Cr-Ni 合金材料。

[0026]  $N \times P/REM \leq 0.40 \cdots \cdots (1) \text{ 式}$

[0027] 其中,(1) 式中的 P、N、REM 各自表示 P、N、REM 的含量(质量%)。

[0028] 图 1 是将后述实施例中所使用的具有各种化学组成的 Cr-Ni 合金材料(本发明例 1 ~ 30 与比较例 L ~ S) 的 N 的含量绘成 X 轴、并将 P 的含量相对于 REM 的含量之比  $[P/REM]$  绘成 Y 轴的图。

[0029] 在为确保强度而必须的 N 含量为 0.10 ~ 0.30% 的范围中,以  $N \times P/REM = 0.40$  的曲线为界,来区分本发明例与比较例。即,如后述实施例所示,可知,N 含量为 0.10 ~ 0.30%,并且 N、P 和 REM 的含量的关系满足上述 (1) 式的本发明例中,除了高强度以外,热加工性和耐应力腐蚀裂纹性良好,是同时兼具高强度、优异的热加工性、耐应力腐蚀裂纹性的 Cr-Ni 合金材料。

[0030] 本发明是基于上述见解完成的,其主旨在于以下(1)~(5)的Cr-Ni合金材料和以下(6)的油井用无缝管。以下,分别称为本发明(1)~本发明(6)。有时总称本发明(1)~本发明(6),称为本发明。

[0031] (1) 一种高强度Cr-Ni合金材料,其特征在于,其含有以质量%计的如下成分:C:0.05%以下、Si:0.05~1.0%、Mn:0.01%以上且不足3.0%、P:0.05%以下、S:0.005%以下、Cu:0.01~4%、Ni:25%以上且不足35%、Cr:20~30%、Mo:0.01%以上且不足4.0%、N:0.10~0.30%、Al:0.03~0.30%、O(氧):0.01%以下、REM(稀土元素):0.01~0.20%,剩余部分由Fe和杂质组成,并且满足下述(1)式的条件。

[0032]  $N \times P / REM \leq 0.40 \cdots \cdots (1) \text{ 式}$

[0033] 其中,(1)式中的P、N、REM各自表示P、N、REM的含量(质量%)。

[0034] (2) 根据上述(1)所述的高强度Cr-Ni合金材料,其特征在于,代替一部分Fe,含有以质量%计不足8.0%的W。

[0035] (3) 根据上述(1)或(2)所述的高强度Cr-Ni合金材料,其特征在于,代替一部分Fe,含有以质量%计总计0.5%以下的Ti、Nb、Zr、V中的1种或2种以上。

[0036] (4) 根据上述(1)~(3)任一项所述的高强度Cr-Ni合金材料,代替一部分Fe,含有以质量%计总计0.01%以下的Ca、Mg中的1种或2种。

[0037] (5) 根据上述(1)~(4)任一项所述的高强度Cr-Ni合金材料,其特征在于,冷加工后的屈服强度以0.2%条件屈服极限计为900MPa以上。

[0038] (6) 一种油井用无缝管,其特征在于,其由上述(1)~(5)任一项所述的Cr-Ni合金材料形成。

[0039] 发明效果

[0040] 根据本发明,可以提供一种油井用无缝管,其通过Cr-Ni合金材料的高N化,即使高强度也能够防止热加工性和耐应力腐蚀裂纹性的降低,因而在高强度下热加工性、耐腐蚀性优异。

## 附图说明

[0041] 图1是将实施例中使用的具有各种化学组成的Cr-Ni合金材料的N的含量绘成X轴、并将P的含量相对于REM的含量之比[P/REM]绘成Y轴的图。

## 具体实施方式

[0042] 接着,对于本发明的Cr-Ni合金材料的化学组成的限定理由进行评述。另外,各元素的含量的“%”表示“质量%”。

[0043] C:0.05%以下

[0044] C是作为杂质而被含有的。其含量超过0.05%时,伴随着 $M_{23}C_6$ 型碳化物(M:Cr、Mo、Fe等的元素)的析出导致的晶界断裂变得容易产生应力腐蚀裂纹,因而将C的上限值设为0.05%。优选上限值为0.03%。

[0045] Si:0.05~1.0%

[0046] Si是用于脱氧所必须的成分,其含量不足0.05%时,脱氧的效果不能充分发挥,另一方面,超过1%时,热加工性降低。因此,将Si的含量设为0.05~1.0%。优选为0.05~

0.5%。

[0047] Mn :0.01 以上且不足 3.0%

[0048] Mn 是作为脱氧、脱硫剂必需的成分,其含量不足 0.01%时,效果不能充分发挥,另一方面,含量为 3.0%以上时,热加工性降低。因此,将 Mn 的范围设为 0.01%以上且不足 3.0%。优选 0.1%以上且不足 2.0%、进一步优选 0.2%~1.0%。

[0049] P :0.05%以下

[0050] P 为合金中所含的杂质,其使热加工性和耐应力腐蚀裂纹性显著降低。因此,将 P 的上限值设为 0.05%。优选上限值为 0.03%。

[0051] S :0.005%以下

[0052] S 与 P 同样是使热加工性显著降低的杂质。从防止热加工性降低的观点出发,期望含量尽量低,可允许的 S 的上限值为 0.005%。优选 0.002%、进一步优选 0.001%。

[0053] Cu :0.01 ~ 4.0%

[0054] Cu 具有使形成在合金表面的钝化皮膜稳定化的效果,是为了提高耐点蚀性、耐全面腐蚀性而必须的成分。其中,其含量不足 0.01%时没有效果,超过 4.0%时热加工性降低,因而将 Cu 的含量设为 0.01 ~ 4.0%。优选 0.1 ~ 2.0%、进一步优选 0.6 ~ 1.4%。

[0055] Ni :25%以上且不足 35%

[0056] Ni 是作为奥氏体稳定化元素而含有的。从耐腐蚀性的观点出发,含有 25%以上,但含有 35%以上时,导致成本增加,因而将 Ni 的含量设为 25%以上且不足 35%。优选 28%以上且不足 33%。

[0057] Cr :20 ~ 30%

[0058] Cr 是显著改善耐应力腐蚀裂纹性的成分,其含量不足 20%时不能充分发挥其效果,另一方面,含有超过 30%时,容易产生对伴随着晶界断裂的应力腐蚀裂纹有害的 CrN、Cr<sub>2</sub>N 等的氮化物、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 型碳化物。因此,将 Cr 的含量设为 20 ~ 30%。优选 23 ~ 28%。

[0059] Mo :0.01%以上且不足 4.0%

[0060] Mo 与 Cu 同样具有使形成在合金表面的钝化皮膜稳定化的效果,并具有改善耐应力腐蚀裂纹性的效果,当 Mo 不足 0.01%时没有效果,另一方面,含有 4%以上时,使其热加工性、经济性恶化,因而将 Mo 的含量设为 0.01%以上且不足 4%。优选 0.1%以上且不足 3.5%。

[0061] N :0.10 ~ 0.30%

[0062] N 是本发明中重要的元素。N 具有提高合金的强度的作用,其含量不足 0.10%时不能确保期望的高强度,另一方面含有超过 0.30%时,会导致热加工性、耐应力腐蚀裂纹性的劣化,因而将 N 的含量设为 0.10 ~ 0.30%。N 含量优选的范围问为 0.16 ~ 0.25%。另外,关于 N 的含量,进一步还需要 P 与 REM 的含量关系满足上述 (1) 式。

[0063] Al :0.03 ~ 0.30%

[0064] Al 是本发明中重要的元素。另外,其固定合金中的 O(氧),不仅改善了热加工性、而且还具有防止 REM 的氧化的效果。含有 REM、不含 Al 的合金产生大量夹杂物,因而热加工性大大降低。因此,在含有 REM 的情况下,需要同时含有 Al。其中,Al 的含量不足 0.03%时,其效果不充分,另一方面,含有超过 0.30%的 Al 时,反而使热加工性降低,因而将 Al 的含量设为 0.03 ~ 0.30%。优选超过 0.05%且在 0.30%以下,进一步优选超过 0.10 且在

0.20%以下。

[0065] O(氧):0.01%以下

[0066] O(氧)为合金中所含的杂质,使热加工性显著降低。因此,将O(氧)的上限值设为0.01%。优选上限值为0.005%。

[0067] REM:0.01~0.20%

[0068] REM为本发明中重要的元素。这些成分具有改善热加工性、耐应力腐蚀裂纹性的效果,因而含有这些成分。其中,REM容易氧化,因而必须同时含有Al。并且,REM的总含量不足0.01%时,其没有充分的效果,另一方面,即使含有超过0.20%,未发现对热加工性、耐应力腐蚀裂纹性的改善效果,反而出现降低的现象。因此,将其含量设为0.01~0.20%。优选0.02~0.10%。

[0069] 另外,本发明中,REM是指Sc、Y和镧系元素的总计17种元素。添加方法可以添加1种或2种以上的REM,或者在工业上也可以以混合稀土金属的形态添加。

[0070]  $N \times P / REM \leq 0.40 \cdots \cdots (1) \text{式}$

[0071] 这里,P、N、REM各自表示P、N、REM的含量(质量%)。

[0072] N含量为0.10~0.30%、并且N、P和REM的含量的关系满足上述(1)式的情况下,除了高强度以外,热加工性和耐应力腐蚀裂纹性良好。在要求更优异的耐应力腐蚀裂纹性的情况下,优选 $N \times P / REM \leq 0.30$ 。进一步优选 $N \times P / REM \leq 0.20$ 。

[0073] 本发明的Cr-Ni合金材料除了含有上述的合金元素以外,还可以含有选自下述第1组~第3组中的至少1个组中的元素的1种或2种以上。

[0074] 第1组:W:不足8.0%

[0075] 第2组:Ti、Nb、V、Zr:0.5%以下

[0076] 第3组:Ca、Mg:0.01%以下

[0077] 以下,详细评述这些任意元素。

[0078] 第1组:W:不足8.0%

[0079] 可以根据需要含有W。若含有,则具有提高耐应力腐蚀裂纹性的效果。然而,含有8.0%以上时,热加工性、经济性不良,因而含有W时的含量的上限为8.0%。另外,为了确实地体现提高该耐应力腐蚀裂纹性的效果,优选含有0.01%以上W。W的含量进一步优选为0.1%以上且不足7.0%。

[0080] 第2组:单独或总计0.5%以下的选自Ti:0.5%以下、Nb:0.5%以下、V:0.5%以下、Zr:0.5%以下中的1种以上

[0081] 可以根据需要含有Ti、Nb、V或Zr。若含有这些中的1种以上,则具有使晶粒细化且提高延展性的效果,因而在进一步要求延展性的情况下可以含有。然而,超过0.5%时,大量产生夹杂物且出现延展性的降低现象,因而在含有这些元素时的含量的上限以这些元素的总计为0.5%。另外,为了确实地体现提高该延展性的效果,优选含有单独或总计0.005%以上的这些元素。这些元素的含量更优选为0.01~0.5%、进一步优选为0.05~0.3%。

[0082] 第3组:Ca:0.01%以下、Mg:0.01%以下的1种或2种

[0083] 可以根据需要含有Ca或Mg。若含有这些中的1种或2种,则具有提高热加工性的效果。

[0084] 然而,超过 0.01%时,产生粗大夹杂物而出现热加工性降低的现象,因而,含有这些元素时的含量的上限以这些元素的总计为 0.01%。另外,为了确实体现提高该热加工性的效果,优选含有单独或总计 0.0003%以上的这些元素。这些元素的含量更优选为 0.0003 ~ 0.01%、进一步优选为 0.0005 ~ 0.005%。

[0085] 本发明的无缝管含有上述的必须元素或进一步含有上述任意元素,剩余部分由 Fe 和杂质组成。

[0086] 为了在高深度的油井、气井中使用,由 Cr-Ni 合金材料形成的无缝管的屈服强度需要为以 0.2%条件屈服极限计 900MPa 以上。更优选为 964MPa 以上。为了制造具有 900MPa 以上的屈服强度的 Cr-Ni 合金材料,优选如下制造过程:将通过热加工制造的冷加工用原材料进行固溶处理,进一步进行冷加工。

[0087] 本发明的 Cr-Ni 合金的熔炼可以利用电炉、AOD(氩氧脱碳)炉、VOD(真空脱气)炉等。熔炼而成的熔炼金属熔液在铸造成铸锭时,可以通过其后的锻造,制成板坯、方坯(bloom)、钢坯(billet)。或者,可以通过连续铸造法来制成板坯、方坯、钢坯。另外,在加工成板材的情况下,可以通过热轧加工成钢板、钢卷状,另外在加工成管材的情况下,可以通过热挤出制管法、曼内斯曼制管法热加工成管状。

[0088] 为了获得具有上述屈服强度的高强度 Cr-Ni 合金材料,在板材的情况下,优选对热加工而成的原材料进行固溶热处理后进行冷轧;或者在管材的情况下,对热加工而成的管坯进行固溶热处理后实施利用冷拔或皮尔格(pilger)轧等冷轧的冷加工。另外,冷加工可以进行 1 次或多次,或者可以根据需要在热处理后进行 1 次或多次冷加工。

[0089] 冷加工中得到的屈服强度为 900MPa 以上的高强度 Cr-Ni 合金管适用作在高深度的油井、气井中使用的油井用无缝管。并且,在通过冷拔进行固溶热处理后的最终冷加工时,其冷加工度期望为以截面减少率计为 20 ~ 35%。在冷加工度不足 20%时,有时不能得到期望的高强度,并且,在超过 35%时,虽然变为高强度,但有时延展性、韧性降低。

[0090] 实施例 1

[0091] 表 1 表示本发明例(合金 No. 1 ~ 30)的化学组成(质量%),并且表 2 表示比较例(合金 No. A ~ S)的化学组成(质量%)。本发明例的合金 No. 1 ~ 29 和比较例的合金 No. A ~ S 使用真空感应熔化炉进行熔化和铸锭,制成外径 180mm 的 50kg 铸锭。热锻造所得到的铸锭后,进行热轧,制成板厚 15mm 的板材,然后,在 1050℃下加热保持 1 小时后,在水冷条件下进行固溶处理。以截面减少率 40%将该板材进行冷轧,得到本发明例和比较例的合金材料。

[0092]

表 1

| 化学组成 |    |       |      |      |       |        |      |       |       |      |      |       |      |        |       |                     | (质量 %、剩余部分: Fe 和杂质) |  |  |  |  |
|------|----|-------|------|------|-------|--------|------|-------|-------|------|------|-------|------|--------|-------|---------------------|---------------------|--|--|--|--|
| 合金   | No | C     | Si   | Mn   | P     | S      | Cu   | Ni    | Cr    | Mo   | W    | N     | Al   | Co     | O     | REM                 | 其他                  |  |  |  |  |
|      | 1  | 0.020 | 0.23 | 0.65 | 0.017 | 0.0008 | 0.81 | 32.75 | 25.07 | 2.99 | -    | 0.199 | 0.12 | 0.0006 | 0.003 | 0.015 Nd            |                     |  |  |  |  |
|      | 2  | 0.011 | 0.27 | 0.64 | 0.018 | 0.0005 | 0.79 | 32.16 | 25.16 | 3.03 | -    | 0.190 | 0.14 | 0.0019 | 0.002 | 0.022 Nd            |                     |  |  |  |  |
|      | 3  | 0.025 | 0.17 | 1.86 | 0.017 | 0.0010 | 0.79 | 32.09 | 24.63 | 2.95 | -    | 0.197 | 0.09 | 0.0021 | 0.002 | 0.042 Nd            | 0.002Zr             |  |  |  |  |
|      | 4  | 0.016 | 0.26 | 0.60 | 0.017 | 0.0019 | 0.80 | 32.22 | 24.85 | 2.97 | -    | 0.205 | 0.10 | 0.0009 | 0.001 | 0.130 Nd            |                     |  |  |  |  |
|      | 5  | 0.011 | 0.26 | 0.63 | 0.020 | 0.0007 | 0.79 | 32.09 | 25.15 | 3.02 | -    | 0.248 | 0.07 | 0.0016 | 0.002 | 0.015 Nd            | 0.01Nb              |  |  |  |  |
|      | 6  | 0.010 | 0.15 | 0.09 | 0.017 | 0.0006 | 1.96 | 29.40 | 25.20 | 2.85 | -    | 0.193 | 0.13 | 0.0019 | 0.002 | 0.031 Nd            |                     |  |  |  |  |
|      | 7  | 0.010 | 0.07 | 0.59 | 0.018 | 0.0003 | 3.54 | 31.30 | 24.80 | 1.21 | -    | 0.205 | 0.04 | 0.0021 | 0.001 | 0.011 Nd            |                     |  |  |  |  |
|      | 8  | 0.011 | 0.27 | 0.61 | 0.021 | 0.0006 | 3.24 | 34.20 | 24.93 | 0.26 | -    | 0.200 | 0.08 | 0.0018 | 0.003 | 0.015 Nd            |                     |  |  |  |  |
|      | 9  | 0.012 | 0.16 | 0.60 | 0.010 | 0.0005 | 0.79 | 26.50 | 24.88 | 3.08 | -    | 0.190 | 0.11 | 0.0023 | 0.001 | 0.019 Nd            | 0.03V               |  |  |  |  |
|      | 10 | 0.011 | 0.16 | 0.60 | 0.017 | 0.0004 | 0.11 | 33.50 | 24.97 | 2.93 | -    | 0.200 | 0.13 | 0.0022 | 0.002 | 0.023 Nd            |                     |  |  |  |  |
|      | 11 | 0.012 | 0.18 | 0.57 | 0.018 | 0.0009 | 0.80 | 31.88 | 21.30 | 3.03 | -    | 0.199 | 0.12 | 0.0021 | 0.003 | 0.010 La + 0.012 Ce |                     |  |  |  |  |
|      | 12 | 0.011 | 0.14 | 0.58 | 0.018 | 0.0003 | 0.79 | 32.13 | 26.50 | 2.90 | -    | 0.165 | 0.09 | 0.0019 | 0.003 | 0.010 Nd            | 0.02Ti              |  |  |  |  |
|      | 13 | 0.011 | 0.26 | 0.59 | 0.020 | 0.0004 | 0.78 | 31.92 | 25.06 | 3.52 | -    | 0.197 | 0.12 | 0.0019 | 0.004 | 0.024 Nd            |                     |  |  |  |  |
|      | 14 | 0.011 | 0.28 | 0.60 | 0.021 | 0.0004 | 0.80 | 31.93 | 25.10 | 0.40 | 6.42 | 0.201 | 0.11 | 0.0018 | 0.001 | 0.011 Nd            |                     |  |  |  |  |
|      | 15 | 0.012 | 0.21 | 0.61 | 0.017 | 0.0004 | 0.79 | 32.02 | 25.04 | 0.40 | 2.50 | 0.202 | 0.13 | 0.0018 | 0.002 | 0.023 Nd            |                     |  |  |  |  |
|      | 16 | 0.011 | 0.15 | 0.61 | 0.022 | 0.0006 | 0.79 | 32.08 | 25.18 | 2.50 | 1.20 | 0.205 | 0.10 | 0.0019 | 0.004 | 0.024 Nd            |                     |  |  |  |  |
|      | 17 | 0.012 | 0.12 | 2.73 | 0.021 | 0.0003 | 0.80 | 32.13 | 24.83 | 3.08 | -    | 0.282 | 0.13 | 0.0018 | 0.001 | 0.020 Nd + 0.012 Ce |                     |  |  |  |  |
|      | 18 | 0.011 | 0.48 | 0.15 | 0.021 | 0.0003 | 0.82 | 32.15 | 28.60 | 3.05 | -    | 0.191 | 0.12 | 0.0018 | 0.003 | 0.025 Nd            |                     |  |  |  |  |
|      | 19 | 0.011 | 0.30 | 0.61 | 0.018 | 0.0004 | 0.79 | 32.18 | 24.96 | 2.99 | -    | 0.200 | 0.06 | 0.0018 | 0.004 | 0.033 Nd            | 0.0025Mg            |  |  |  |  |
|      | 20 | 0.011 | 0.11 | 0.57 | 0.019 | 0.0005 | 0.79 | 31.89 | 24.89 | 2.94 | -    | 0.200 | 0.16 | 0.0021 | 0.001 | 0.029 Nd            |                     |  |  |  |  |
|      | 21 | 0.010 | 0.26 | 0.62 | 0.022 | 0.0006 | 0.81 | 32.15 | 24.91 | 2.97 | -    | 0.199 | 0.16 | -      | 0.001 | 0.035 Nd            |                     |  |  |  |  |
|      | 22 | 0.011 | 0.16 | 0.62 | 0.019 | 0.0004 | 0.80 | 32.30 | 25.15 | 3.00 | -    | 0.190 | 0.10 | 0.0017 | 0.001 | 0.016 Y             |                     |  |  |  |  |
|      | 23 | 0.011 | 0.27 | 0.62 | 0.030 | 0.0004 | 0.79 | 32.31 | 24.96 | 3.02 | -    | 0.197 | 0.10 | 0.0019 | 0.003 | 0.015 La            |                     |  |  |  |  |
|      | 24 | 0.042 | 0.27 | 0.62 | 0.018 | 0.0003 | 0.79 | 32.09 | 24.90 | 3.00 | -    | 0.201 | 0.10 | 0.0019 | 0.002 | 0.020 Ce            |                     |  |  |  |  |
|      | 25 | 0.035 | 0.27 | 0.61 | 0.018 | 0.0004 | 0.79 | 32.41 | 24.87 | 3.02 | -    | 0.203 | 0.09 | 0.0019 | 0.003 | 0.015 Sm            |                     |  |  |  |  |
|      | 26 | 0.010 | 0.17 | 0.62 | 0.018 | 0.0004 | 0.78 | 32.09 | 24.54 | 3.01 | -    | 0.192 | 0.10 | 0.0019 | 0.004 | 0.024 Pt            |                     |  |  |  |  |
|      | 27 | 0.011 | 0.10 | 0.63 | 0.019 | 0.0005 | 0.79 | 32.15 | 25.14 | 3.04 | -    | 0.115 | 0.11 | 0.0023 | 0.002 | 0.018 Nd            |                     |  |  |  |  |
|      | 28 | 0.011 | 0.10 | 0.62 | 0.030 | 0.0004 | 0.79 | 32.31 | 24.96 | 3.02 | -    | 0.142 | 0.10 | 0.0019 | 0.003 | 0.012 La            |                     |  |  |  |  |
|      | 29 | 0.010 | 0.10 | 0.62 | 0.018 | 0.0003 | 0.79 | 32.09 | 24.90 | 3.00 | -    | 0.154 | 0.10 | 0.0016 | 0.002 | 0.020 Nd            |                     |  |  |  |  |
|      | 30 | 0.014 | 0.26 | 0.57 | 0.023 | 0.0002 | 0.84 | 30.55 | 25.05 | 2.78 | 0.05 | 0.206 | 0.12 | 0.0014 | 0.002 | 0.030 Nd            |                     |  |  |  |  |

本发明例

本发 明 例

[0093]

表 2

| 合金<br>No | 化学组成  |      |      |       |        |      |       |       |      |   |       |      | (质量%、剩余部分: Fe 和杂质) |       |          |    |  |
|----------|-------|------|------|-------|--------|------|-------|-------|------|---|-------|------|--------------------|-------|----------|----|--|
|          | C     | Si   | Mn   | P     | S      | Cu   | Ni    | Cr    | Mo   | W | N     | Al   | Ca                 | O     | REM      | 其他 |  |
| A        | 0.010 | 0.12 | 0.61 | 0.017 | 0.0010 | 0.82 | 32.58 | 25.14 | 2.98 | - | 0.065 | 0.10 | 0.0021             | 0.005 | -        |    |  |
| B        | 0.010 | 0.29 | 0.60 | 0.015 | 0.0010 | 0.79 | 32.90 | 25.11 | 3.01 | - | 0.164 | 0.10 | 0.0023             | 0.005 | -        |    |  |
| C        | 0.010 | 0.15 | 0.61 | 0.018 | 0.0012 | 0.79 | 32.81 | 25.05 | 2.99 | - | 0.240 | 0.11 | 0.0019             | 0.004 | -        |    |  |
| D        | 0.012 | 0.14 | 0.57 | 0.019 | 0.0005 | 0.80 | 32.21 | 25.26 | 2.98 | - | 0.174 | 0.11 | 0.0021             | 0.002 | 0.003 Nd |    |  |
| E        | 0.012 | 0.10 | 0.57 | 0.019 | 0.0005 | 0.79 | 32.21 | 25.26 | 2.98 | - | 0.220 | 0.11 | 0.0018             | 0.002 | 0.002 Nd |    |  |
| F        | 0.012 | 0.25 | 0.63 | 0.018 | 0.0005 | 0.82 | 32.21 | 25.26 | 2.98 | - | 0.177 | 0.11 | 0.0021             | 0.002 | 0.007 Nd |    |  |
| G        | 0.011 | 0.11 | 0.62 | 0.018 | 0.0005 | 0.82 | 32.31 | 25.30 | 3.03 | - | 0.162 | 0.12 | 0.0021             | 0.001 | 0.300 Nd |    |  |
| H        | 0.011 | 0.10 | 0.62 | 0.020 | 0.0004 | 0.80 | 32.12 | 25.09 | 2.94 | - | 0.166 | -    | 0.0019             | 0.024 | 0.037 Nd |    |  |
| I        | 0.011 | 0.19 | 0.61 | 0.021 | 0.0003 | 0.82 | 32.12 | 24.83 | 2.95 | - | 0.205 | 0.01 | 0.0018             | 0.024 | 0.027 Nd |    |  |
| J        | 0.011 | 0.27 | 0.62 | 0.018 | 0.0006 | 0.82 | 32.01 | 24.97 | 3.07 | - | 0.192 | 0.02 | 0.0019             | 0.024 | 0.017 Nd |    |  |
| K        | 0.011 | 0.13 | 0.61 | 0.020 | 0.0007 | 0.81 | 21.40 | 24.90 | 2.96 | - | 0.204 | 0.11 | 0.0019             | 0.004 | 0.038 Nd |    |  |
| L        | 0.010 | 0.12 | 0.61 | 0.024 | 0.0009 | 0.80 | 32.19 | 24.87 | 2.94 | - | 0.192 | 0.14 | 0.0023             | 0.002 | 0.010 Nd |    |  |
| M        | 0.010 | 0.26 | 0.62 | 0.021 | 0.0004 | 0.81 | 32.19 | 24.88 | 2.99 | - | 0.203 | 0.12 | 0.0022             | 0.002 | 0.010 Nd |    |  |
| N        | 0.011 | 0.22 | 0.62 | 0.025 | 0.0006 | 0.79 | 31.91 | 25.19 | 3.05 | - | 0.210 | 0.07 | 0.0021             | 0.002 | 0.011 Nd |    |  |
| O        | 0.011 | 0.20 | 0.58 | 0.023 | 0.0003 | 0.79 | 31.87 | 25.17 | 2.92 | - | 0.282 | 0.12 | 0.0023             | 0.003 | 0.012 Nd |    |  |
| P        | 0.011 | 0.13 | 0.60 | 0.042 | 0.0008 | 0.78 | 32.05 | 24.89 | 2.91 | - | 0.184 | 0.12 | 0.0019             | 0.003 | 0.013 Nd |    |  |
| Q        | 0.011 | 0.19 | 0.63 | 0.035 | 0.0006 | 0.81 | 32.11 | 24.81 | 3.04 | - | 0.212 | 0.11 | 0.0018             | 0.001 | 0.012 Nd |    |  |
| R        | 0.011 | 0.16 | 0.61 | 0.045 | 0.0005 | 0.81 | 31.92 | 25.05 | 3.02 | - | 0.236 | 0.08 | 0.0021             | 0.003 | 0.014 Nd |    |  |
| S        | 0.010 | 0.23 | 0.57 | 0.049 | 0.0007 | 0.79 | 31.88 | 24.99 | 3.05 | - | 0.275 | 0.14 | 0.0018             | 0.003 | 0.015 Nd |    |  |

比较例

[0094] 另一方面,本发明例的合金 No. 30 用电炉熔化,铸造成 6 吨的铸锭。将该铸锭分块轧后,以热挤出制管,成形为外径 238mm、壁厚 22mm 的管。将该管进行冷拉伸,制成外径

194mm、壁厚 12mm 的管,在 1090℃下加热保持 5 分钟后,在水冷条件下进行固溶处理。以截面减少率 28%将该管进行冷拉伸,获得本发明例的合金材料 30-a。

[0095] 另外,为了比较管与板材的性能,将本发明例的合金 No. 30 由铸锭切成板材,热锻造后进行热轧,制成板厚 15mm 的板材。将该板材在 1050℃下加热保持 1 小时后,在水冷条件下进行固溶处理。以截面减少率 40%将该板材进行冷轧,获得本发明例的合金材料 30-b。

[0096] 为了评价这些合金的热加工性,由热轧后的板材和分块轧后的钢坯的长度方向切成直径 10mm、长 130mm 的试验片,进行热拉伸试验。试验如下所述,将试验片用 3 分钟加热到 1250℃后保持 3 分钟,以 100℃/秒的降温速度冷却到 1250℃、1200℃、1100℃或 1000℃中的任一温度后,以应变速度  $10\text{sec}^{-1}$  使其拉伸断裂。使用该拉伸断裂材料的截面减少率作为热加工性的指标,若任意温度的断裂材料都为截面减少率 70%以上,则判定热加工性为良好(○)、一部分不足 70%,则判定热加工性不良(×)。

[0097] 另外,由冷轧后的板材和冷拉伸后的管的长度方向切成平行部的直径 6mm、长 40mm 的室温拉伸试验片,在室温大气中进行拉伸试验,测定 0.2%条件屈服极限。进一步,为了评价耐应力腐蚀裂纹性,由同样的冷轧后的板材和冷拉伸后的管长度方向切成平行部的直径 3.81mm、长 25.4mm 的试验片,实施低应变速度拉伸试验。低应变速度拉伸试验如下测定:在 25% NaCl+0.5%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ +7atm $\text{H}_2\text{S}$ 、177℃的腐蚀环境中,以应变速度  $4\times 10^{-6}\text{sec}^{-1}$  使其拉伸断裂,测定断裂材料的截面减少率。同时,在惰性环境中进行同样的低应变速度拉伸试验,测定断裂材料的截面减少率。使用腐蚀环境中与惰性环境中的截面减少率之比作为耐应力腐蚀裂纹性的指标,该比例为 0.8 以上,则判定耐应力腐蚀裂纹性为良好(○)、该比例不足 0.8,则判定为不良(×)。

[0098] 表 3 表示本发明例的以 0.2%条件屈服极限计的屈服应力和热加工性、耐应力腐蚀裂纹性的试验结果、N×P/REM 的值,表 4 表示比较例(合金 No. A~S)的以 0.2%条件屈服极限计的屈服应力和热加工性、耐应力腐蚀裂纹性的试验结果、N×P/REM 的值。

[0099] 表 3

[0100]

|      | 合金<br>No. | 形状 | 0.2%条件屈<br>服极限(MPa) | 热加工性 | 耐应力腐<br>蚀裂纹性 | NXP/REM |
|------|-----------|----|---------------------|------|--------------|---------|
| 本发明例 | 1         | 板  | 1029                | ○    | ○            | 0.23    |
|      | 2         | 板  | 1034                | ○    | ○            | 0.16    |
|      | 3         | 板  | 986                 | ○    | ○            | 0.08    |
|      | 4         | 板  | 997                 | ○    | ○            | 0.03    |
|      | 5         | 板  | 1100                | ○    | ○            | 0.33    |
|      | 6         | 板  | 1020                | ○    | ○            | 0.11    |
|      | 7         | 板  | 1062                | ○    | ○            | 0.34    |
|      | 8         | 板  | 1052                | ○    | ○            | 0.29    |
|      | 9         | 板  | 997                 | ○    | ○            | 0.10    |
|      | 10        | 板  | 1014                | ○    | ○            | 0.15    |
|      | 11        | 板  | 1052                | ○    | ○            | 0.16    |
|      | 12        | 板  | 989                 | ○    | ○            | 0.30    |
|      | 13        | 板  | 1012                | ○    | ○            | 0.16    |
|      | 14        | 板  | 1032                | ○    | ○            | 0.37    |
|      | 15        | 板  | 1027                | ○    | ○            | 0.15    |
|      | 16        | 板  | 1041                | ○    | ○            | 0.19    |
|      | 17        | 板  | 1176                | ○    | ○            | 0.19    |
|      | 18        | 板  | 1022                | ○    | ○            | 0.16    |
|      | 19        | 板  | 1022                | ○    | ○            | 0.11    |
|      | 20        | 板  | 1032                | ○    | ○            | 0.13    |
|      | 21        | 板  | 1026                | ○    | ○            | 0.12    |
|      | 22        | 板  | 1000                | ○    | ○            | 0.23    |
|      | 23        | 板  | 1010                | ○    | ○            | 0.39    |
|      | 24        | 板  | 1042                | ○    | ○            | 0.18    |
|      | 25        | 板  | 1061                | ○    | ○            | 0.24    |
|      | 26        | 板  | 1027                | ○    | ○            | 0.14    |
|      | 27        | 板  | 941                 | ○    | ○            | 0.12    |
|      | 28        | 板  | 954                 | ○    | ○            | 0.36    |
|      | 29        | 板  | 970                 | ○    | ○            | 0.14    |
|      | 30-a      | 管  | 1012                | ○    | ○            | 0.16    |
|      | 30-b      | 板  | 998                 | ○    | ○            | 0.16    |

[0101] 表 4

[0102]

|     | 合金<br>No. | 形状 | 0.2% 条件屈服<br>极限(MPa) | 热加工性 | 耐应力腐<br>蚀裂纹性 | NXP/REM |
|-----|-----------|----|----------------------|------|--------------|---------|
| 比较例 | A         | 板  | 862                  | ○    | ○            | (0)     |
|     | B         | 板  | 1011                 | ×    | ×            | (0)     |
|     | C         | 板  | 1088                 | ×    | ×            | (0)     |
|     | D         | 板  | 1034                 | ×    | ×            | (1.10)  |
|     | E         | 板  | 1050                 | ×    | ×            | (2.09)  |
|     | F         | 板  | 995                  | ×    | ×            | (0.46)  |
|     | G         | 板  | 988                  | ×    | ○            | (0.01)  |
|     | H         | 板  | 1003                 | ×    | ×            | (0.09)  |
|     | I         | 板  | 1027                 | ×    | ×            | (0.16)  |
|     | J         | 板  | 1030                 | ×    | ×            | (0.21)  |
|     | K         | 板  | 1048                 | ○    | ×            | (0.11)  |
|     | L         | 板  | 1043                 | ○    | ×            | 0.46    |
|     | M         | 板  | 1031                 | ○    | ×            | 0.43    |
|     | N         | 板  | 1030                 | ○    | ×            | 0.48    |
|     | O         | 板  | 1152                 | ○    | ×            | 0.54    |
|     | P         | 板  | 994                  | ○    | ×            | 0.53    |
|     | Q         | 板  | 1042                 | ○    | ×            | 0.62    |
|     | R         | 板  | 1074                 | ○    | ×            | 0.76    |
|     | S         | 板  | 1155                 | ○    | ×            | 0.90    |

[0103] 如表 3 所示,本发明例的合金材料(合金 No. 1 ~ 29、30-a 和 30-b)任一个均满足前述(1)式,并且热加工性和耐应力腐蚀裂纹性良好。另外,本发明例 30-a、30-b 均是 0.2% 条件屈服极限显示出基本相同的值。根据这些,管的性能可以与通过本实施例所示方法制造的板材同样地进行。

[0104] 另一方面,比较例 A 的热加工性和耐应力腐蚀裂纹性良好,但由于 N 量在本发明的规定范围之外,强度(0.2% 条件屈服极限)低。比较例 B 和 C 出于增加 0.2% 条件屈服极限的目的增加了 N 含量,但由于不含 REM,因而热加工性和耐应力腐蚀裂纹性不良。比较例 D ~ F 的 REM 的含量不足,因而耐应力腐蚀裂纹性不良。相反,比较例 G 过量含有 REM,因而热加工性不良。比较例 H ~ J 的 Al 含量不充分,因而热加工性和耐应力腐蚀裂纹性不良。比较例 K 的 Ni 含量不足,因而耐应力腐蚀裂纹性不良。并且,比较例 L ~ S 的各成分虽然在本发明规定的化学组成范围内,但由于不满足(1)式,因而耐应力腐蚀裂纹性不良。

[0105] 产业上的可利用性

[0106] 本发明的高强度 Cr-Ni 合金材料的热加工性和耐应力腐蚀裂纹性优异。其能够在以往不能采掘的高深度的严苛腐蚀环境下进行石油、天然气的采掘,并能用于通过管的薄壁化而廉价的油井用无缝管,因而对稳定供给能量具有较大的贡献。

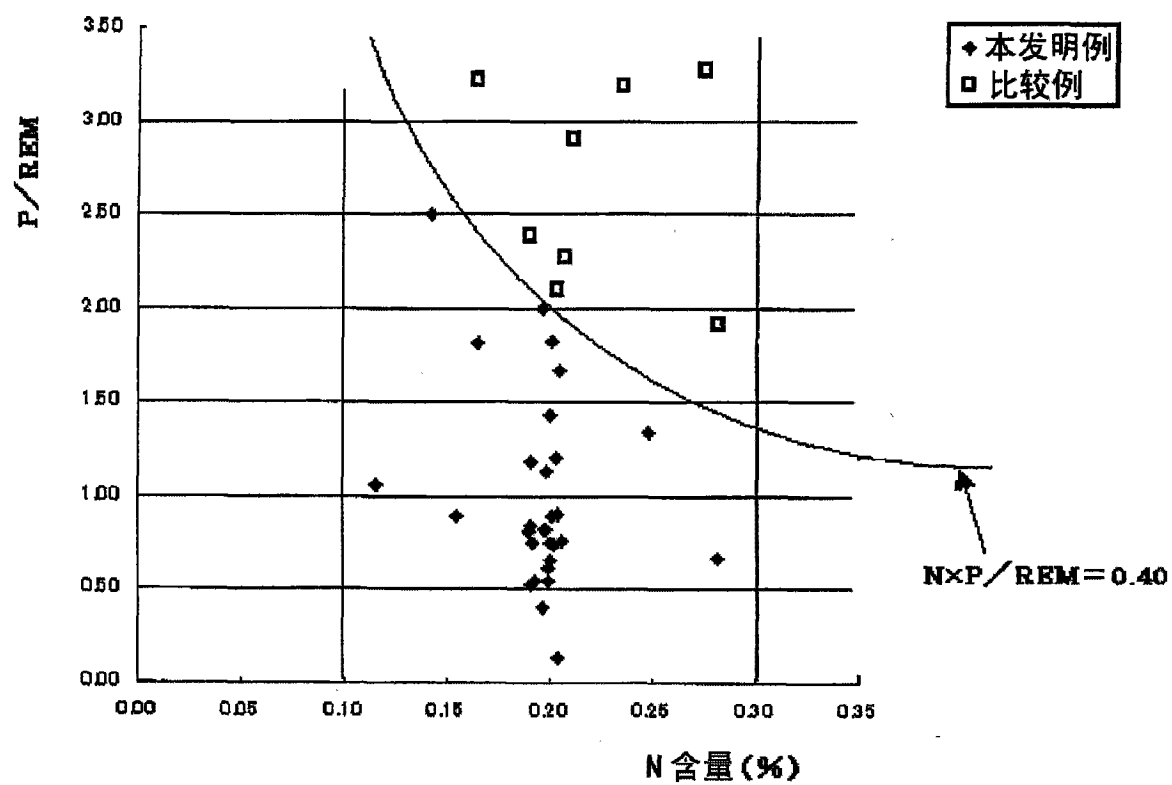


图 1