

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 4 月 4 日 (04.04.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/067480 A1

(51) 国际专利分类号:

<i>C22C 38/58</i> (2006.01)	<i>C22C 38/34</i> (2006.01)
<i>C22C 38/46</i> (2006.01)	<i>C22C 38/24</i> (2006.01)
<i>C22C 38/44</i> (2006.01)	<i>C22C 38/20</i> (2006.01)
<i>C22C 38/42</i> (2006.01)	<i>C22C 38/18</i> (2006.01)
<i>C22C 38/40</i> (2006.01)	<i>C21D 1/18</i> (2006.01)
<i>C22C 38/38</i> (2006.01)	<i>C21D 8/10</i> (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/121089

(22) 国际申请日: 2023 年 9 月 25 日 (25.09.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202211190188.1 2022年9月28日 (28.09.2022) CN

(71) 申请人: 宝山钢铁股份有限公司(BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) [CN/CN]; 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。

(72) 发明人: 齐亚猛(QI, Yameng); 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。张春霞(ZHANG, Chunxia); 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。张忠铎(ZHANG, Zhonghua); 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。高展(GAO, Zhan); 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。

(74) 代理人: 上海华诚知识产权代理有限公司(WATSON & BAND INTELLECTUAL PROPERTY AGENT LTD.); 中国上海市徐汇

区长乐路 989 号世纪商贸广场 27 楼, Shanghai 200031 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: LOW-ALLOY STEEL, PLATE AND WELDED PIPE RESISTANT TO CARBON DIOXIDE AND MICROORGANISM CORROSION, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 抗二氧化碳及微生物腐蚀的低合金钢、板材、焊管及其制造方法

(57) Abstract: Disclosed is a low-alloy steel. The low-alloy steel comprises, in addition to Fe and inevitable impurities, the following chemical elements in percentages by mass: C: 0.02%-0.1%, Si: 0.1%-1.5%, Mn: 0.10%-1.8%, Cr: 1.0%-5.5%, Ni: 0.3%-3.0%, Cu: 0.3%-4.8%, Mo: 0.10%-2.5%, V: 0.01%-0.2%, Al: 0.01%-0.1%, and REM: 0.1%-1.0%. The low-alloy steel of the present disclosure has good resistance to carbon dioxide and microorganism corrosion, and can be suitable for a service environment where microorganism corrosion and CO₂ corrosion coexist. In addition, further disclosed in the present application are a plate and a welded pipe made of the low-alloy steel, and a manufacturing method for the plate and the welded pipe.

(57) 摘要: 本申请公开了一种低合金钢, 其中, 该低合金钢除含有Fe和不可避免的杂质之外, 还以质量百分比计含有如下化学元素: C: 0.02 ~ 0.1%, Si: 0.1 ~ 1.5%, Mn: 0.10 ~ 1.8%, Cr: 1.0 ~ 5.5%, Ni: 0.3 ~ 3.0%, Cu: 0.3 ~ 4.8%, Mo: 0.10 ~ 2.5%, V: 0.01 ~ 0.2%, Al: 0.01 ~ 0.1%, REM: 0.1 ~ 1.0%。本公开的低合金钢具有良好的抗二氧化碳及微生物腐蚀性能, 可适用于微生物和CO₂腐蚀共存的服役环境。此外, 本申请还公开了由该低合金钢制成的板材和焊管, 以及该板材和焊管的制造方法。

WO 2024/067480 A1

说明书

抗二氧化碳及微生物腐蚀的低合金钢、板材、焊管及其制造方法

技术领域

本公开涉及一种低合金钢及由其制成的板材和焊管，尤其涉及一种耐腐蚀（特别是耐二氧化碳及微生物腐蚀）的低合金钢、板材、焊管及其制造方法。

背景技术

微生物腐蚀是指由于微生物的自身生命活动及其代谢产物直接和间接地加速金属材料腐蚀过程的现象，其普遍存在于各种自然环境中，如土壤、海水、油田系统等，是引起工程材料失效的一个主要原因。有统计表明，微生物对金属材料的腐蚀占金属材料总腐蚀的 20% 左右，造成的经济损失巨大。

微生物腐蚀通常是多种微生物的协同腐蚀过程。硫酸盐还原菌（Sulfate Reducing Bacteria, SRB）、腐生菌（TGB）、铁氧化细菌（Iron Oxidizing Bacteria, IOB）等微生物都是引起管道、管件、板料等钢铁材料发生局部腐蚀的主要微生物类群，其中 SRB 在造成钢铁材料腐蚀的微生物类群中含量最高，危害最大。

另外，很多情况下会存在微生物和 CO₂ 腐蚀共存的服役环境。然而，现有技术中的钢种产品的耐腐蚀性往往只能针对 CO₂ 腐蚀，或者只能针对微生物腐蚀，而没有同时抗 CO₂ 和微生物腐蚀的产品。

例如，针对 CO₂ 腐蚀，已有 3Cr、13Cr 等产品。

公开号为 CN 107177792A，公开日为 2017 年 9 月 19 日，名称为“一种具有耐硫酸盐还原菌腐蚀性能的管线钢”的中国专利文献公开了一种管线钢，其化学成分包括：C≤0.10%，Si≤0.50%，Mn≤2.0%，1.5%≤Cu≤4.0%，Ni≤0.60%，Mo<0.30%，Cr<0.30%，Nb<0.05%，Ti<0.05%中的一种或多种，其余为 Fe 和不可避免的杂质。虽然该管线钢具备优异耐硫酸盐还原菌腐蚀性能，但不具备抗 CO₂ 腐蚀性能。

公开号为 CN 107805762A，公开日为 2018 年 3 月 16 日，名称为“一种具有耐海洋微生物腐蚀性能的低合金高强度钢”的中国专利文献公开了一种低合金钢，其化学成分包括：C：0~0.08%，Si：0~0.40%，Mn：0~1.8%，Cu：0.6~4.0%，Ni：0.6~1.0%，Mo：0~0.6%，Cr：0~0.60%，Nb：0~0.05%，其余为 Fe 和不可避免的杂质。该低合金高强钢可明显降低

海洋铜绿假单胞微生物的腐蚀风险。虽然该低合金钢具备优异耐铜绿假单胞微生物腐蚀性能，但不具备抗 CO₂ 腐蚀性能。

发明内容

鉴于本领域的上述不足，期望获得一种钢种，其兼具良好的抗 CO₂ 和抗微生物腐蚀性能。

因此，本公开的目的之一在于提供一种低合金钢，其具有良好的抗二氧化碳及微生物腐蚀性能，可适用于微生物和 CO₂ 腐蚀共存的服役环境。

为了实现上述目的，本公开提供了一种低合金钢，其中，所述低合金钢除含有 Fe 和不可避免的杂质之外，还以质量百分比计含有如下化学元素：

C: 0.02~0.1%，Si: 0.1~1.5%，Mn: 0.10~1.8%，Cr: 1.0~5.5%，Ni: 0.3~3.0%，Cu: 0.3~4.8%，Mo: 0.10~2.5%，V: 0.01~0.2%，Al: 0.01~0.1%，REM: 0.1~1.0%。

另一方面，本公开还提供了一种低合金钢，其中，以质量百分比计，所述低合金钢的化学元素组成如下：

C: 0.02~0.10%，Si: 0.1~1.5%，Mn: 0.10~1.8%，Cr: 1.0~5.5%，Ni: 0.3~3.0%，Cu: 0.3~4.8%，Mo: 0.10~2.5%，V: 0.01~0.2%，Al: 0.01~0.1%，REM: 0.1~1.0%，余量为 Fe 和不可避免的杂质。

优选地，在本公开的低合金钢中，稀土元素（REM 元素）至少包括 La 和 Ce，并且其质量百分含量满足 $0.05\% \leq (\text{La} + \text{Ce}) \leq 0.55\%$ 。

优选地，在本公开的低合金钢中，以质量百分比计，Cu 的含量为 1.5~4.8%，优选为 2.0~4.8%。

优选地，在本公开的低合金钢中，以质量百分比计，Cr 的含量为 2.0-5.5%，优选为 3.0-5.5%。

优选地，在本公开的低合金钢中，以质量百分比计，Ni 的含量为 1.0-3.0%，优选为 1.5-3.0%。

优选地，在本公开的低合金钢中，以质量百分比计，Mo 的含量为 1.0-2.5%。

优选地，在本公开的低合金钢中，以质量百分比计，V 的含量为 0.1-0.2%。

优选地，在本公开的低合金钢中，REM 包括 La 和 Ce，并且，La 和 Ce 以质量百分比计的含量满足如下不等式： $0.05\% \leq (\text{La} + \text{Ce}) \leq 0.55\%$ ，优选 $0.24\% \leq (\text{La} + \text{Ce}) \leq 0.52\%$ 。

优选地，在本公开的低合金钢中，不可避免的杂质包括 P 和 S，并且，P 和 S 以质量百

分比计的含量满足如下： $P \leq 0.015\%$ ， $S \leq 0.007\%$ 。

优选地，低合金钢的微观组织为铁素体和珠光体。

优选地，在存在 CO_2 、SRB、TGB 和 IOB 的环境中，低合金钢的均匀腐蚀速率 $\leq 0.015\text{mm/a}$ ，点腐蚀速率 $\leq 0.033\text{mm/a}$ 。

另一方面，本公开还提供了一种板材，其由上述低合金钢制得。

另一方面，本公开还提供了一种焊管，其由上述低合金钢制得。

另一方面，本公开还提供了一种制造上述板材的方法，其包括以下步骤：

- (1) 冶炼和铸造，制得板坯；
- (2) 轧制；
- (3) 热处理；
- (4) 空冷，

其中，在步骤 (3) 中，热处理温度为 $860 \sim 950^\circ\text{C}$ ，保温时间为 30min 以上。

优选地，在步骤 (2) 中，板坯的加热温度为 $1150 \sim 1280^\circ\text{C}$ ，终轧温度为 $850 \sim 980^\circ\text{C}$ 。

另一方面，本公开还提供了一种制造上述焊管的方法，其包括以下步骤：

- (1) 冶炼和铸造，制得板坯；
- (2) 轧制；
- (3) 焊接成型，制得焊管；
- (4) 热处理；
- (5) 空冷，

其中，在步骤 (4) 中，热处理温度为 $860 \sim 950^\circ\text{C}$ ，保温时间为 30min 以上。

优选地，在步骤 (2) 中，板坯的加热温度为 $1150 \sim 1280^\circ\text{C}$ ，终轧温度为 $850 \sim 980^\circ\text{C}$ 。

具体实施方式

下面将结合具体的实施方案对本公开的低合金钢、板材、焊管及其制造方法做进一步的解释和说明，然而该解释和说明并不对本公开的技术方案构成不当限定。

如实施例部分所述地，耐腐蚀试验在 CO_2 、SRB、TGB、IOB 共存的环境中进行，温度为 35°C ， CO_2 分压为 1.5MPa，SRB 浓度为 40000 个/ml，TGB 浓度为 25000 个/ml，IOB 浓度为 30000 个/ml，试验时间为 250h。

在本公开的低合金钢中，各化学元素的设计原理如下所述：

C 有利于提高钢的强度，但 C 含量过高容易导致晶界析出合金元素碳化物，降低钢种抗

CO₂ 和微生物腐蚀性能。另外，从可焊性角度考虑，C 还会强烈提高钢的焊接裂纹敏感性。因此，将 C 的含量控制在 0.02-0.10%。

Si 是炼钢过程中重要的脱氧剂。此外，Si 还可以提高高温抗氧化和耐酸性能。为保证钢的脱氧效果，Si 含量需保持在 0.1%以上，但含量过多会降低钢的韧性和塑性。因此，将 Si 的含量限定在 0.1~1.5%。

Mn 具有扩大奥氏体相区、增加淬透性、细化晶粒等有益效果。然而，过多 Mn 对焊接性能和热加工性能有明显不利影响，因此，将 Mn 的含量控制在 0.10%~1.80%。

Cr 能够明显提高钢种抗 CO₂ 局部腐蚀和均匀腐蚀能力。当 Cr 含量小于 1.0%时，不能保证优异的耐 CO₂ 腐蚀性能。然而，Cr 不是越高越好，因为 Cr 的碳化物在晶界的偏析容易导致钢种抗腐蚀性能下降。另一方面，Cr 过高会使可焊性受到影响。因此，综合考虑，将 Cr 的含量设计为 1.0~5.5%，优选为 2.0-5.5%，更优选为 3.0-5.5%。

Ni 可以明显改善钝化膜性能，提升钢种的耐腐蚀作用。Ni 还可以改善炼钢时钢坯开裂的问题。因此，将 Ni 的含量控制在 0.3~3.0%，优选为 1.0-3.0%，更优选为 1.5-3.0%。

Cu 是本公开的低合金钢中的关键性合金元素，是保证耐微生物腐蚀性能的必要条件。Cu 以富铜相均匀弥散分布在基体中。服役工况环境下，铜离子可以持续溶出并吸附在钢表面，从而阻止硫酸盐还原菌在钢表面的吸附生长，由此起到杀菌作用。但是，过量的 Cu 会导致粗大的富铜相析出，影响冲击韧性和热加工性能。因此，将 Cu 含量控制在 0.3~4.8%，优选 1.5~4.8%。

Mo 可通过碳化物及固溶强化来提高钢强度，并且还可有效增加钢的耐点蚀能力。基于此，将 Mo 的含量控制在 0.1~2.5%，优选为 1.0-2.5%。

V 是典型析出强化元素，可提高钢的强度。当 V 含量小于 0.01%时，强化效果不明显；当 V 含量超过 0.20%时，析出相较多且粗大，影响钢的韧性和耐腐蚀性能。基于此，将 V 的含量控制在 0.01~0.20%，优选为 0.1-0.2%。

作为本公开低合金钢的脱氧元素，Al 的含量被控制在 0.01~0.10%。

REM 可以有效提高钢的韧性和耐 CO₂ 腐蚀性能，其中 La 和 Ce 可有效提升钢的耐微生物腐蚀性能。但 REM 的总量以及 La 和 Ce 的含量不宜过多，因为它们的含量过多会产生较多粗大夹杂物，影响钢的韧性和耐腐蚀性能。基于此，将 REM 的含量控制在 0.10~1.0%，其中 $0.05\% \leq [\text{La}] + [\text{Ce}] \leq 0.55\%$ 。

P 是导致抗 CO₂ 腐蚀性能下降的有害元素，且会对热加工性能产生不利影响。若 P 的含量超过 0.015%，则 CO₂ 抗腐蚀性能无法满足要求。因此，将 P 的含量限定在 0.015%以下。

S 是使得热加工性能降低同时对冲击韧性产生不良影响的有害元素。若 S 的含量超过 0.007%，则不能正常制造焊管。因此，将 S 的含量限定在 0.007% 以下，优选 0.005% 以下。

从成分的角度来说，在本公开的低合金钢中，通过添加适量的 Cr 元素来改善表面钝化膜，以形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 增加腐蚀产物保护能力，进而提高钢种的耐 CO_2 腐蚀性能；通过添加适量的 Cu 来提升钢的耐微生物腐蚀性能。在微生物环境中，Cu 离子和富 Cu 相可以源源不断地释放，保证钢材持久的耐微生物腐蚀性能。另外，通过添加适量的 Mo 可以有效增加钢的耐点蚀能力。此外，La 和 Ce 对 SRB、TGB、IOB 微生物具有毒杀作用，REM 对提升耐 CO_2 腐蚀性能具有一定作用。因此，添加含有 La 和 Ce 元素的 REM 可同时增强耐 CO_2 和微生物腐蚀性能。

从工艺的角度来说，在本公开的板材和焊管的制造方法中，通过使热处理温度在 860~950°C 之间，可以保证完全奥氏体化。热处理过程中在材料表面会形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ，提升耐 CO_2 腐蚀性能；同时 Cu 会以富铜相方式析出，有利于提升耐微生物腐蚀性能。

综上所述，本公开的抗二氧化碳及微生物腐蚀的低合金钢通过合理的化学成分设计，配合特定的热处理工艺，获得铁素体和珠光体组织，同时，该低合金钢在 CO_2 、SRB、TGB、IOB 共存的环境中，均匀腐蚀速率 $\leq 0.015\text{mm/a}$ ，点腐蚀速率 $\leq 0.033\text{mm/a}$ ，因而具有优异的抗二氧化碳及微生物腐蚀性能。

此外，本公开的低合金钢的化学成分简单，合金添加量低，因此经济成本低廉，具有良好的推广前景和应用价值。

下面结合实施例对本公开作进一步详细的说明。以下实施例仅用于说明本公开而不适用于限制本公开的范围。实施例中未注明具体条件的实验方法，系按照本领域已知的常规条件，或按照制造厂商所建议的条件进行操作。

实施例 A-E

实施例 A-1 至 E-1 是采用表 1 所示成分的低合金钢制得的板材，实施例 A-2 至 E-2 是采用表 1 所示成分的低合金钢制得的焊管。

实施例 A-1 至 E-1 的板材采用以下步骤制得（具体工艺参数参见表 2）：

- （1）按照表 1 所示成分配料，进行冶炼和铸造，获得板坯；
- （2）轧制：板坯的加热温度为 1150~1280°C，终轧温度为 850~980°C；
- （3）热处理：热处理温度为 860~950°C，保温时间为 30min 以上；
- （4）空冷。

实施例 A-2 至 E-2 的焊管采用以下步骤制得（具体工艺参数参见表 3）：

- (1) 按照表 1 所示的成分配料，进行冶炼和铸造，获得板坯；
- (2) 对板坯进行轧制，获得热轧板，其中板坯的加热温度为 1150~1280℃，终轧温度为 850~980℃；
- (3) 将热轧板焊接成型，制得焊管；
- (4) 热处理：热处理温度为 860~950℃，保温时间为 30min 以上；
- (5) 空冷。

表 1 列出了实施例 A-E 的低合金钢的各化学元素质量百分比。

表 1. 实施例 A-E (wt%，余量为 Fe 和 P、S 以外的不可避免的杂质)

实施 例	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	V	Al	REM		
												总 量	La	Ce
A	0.08	0.8	0.10	0.015	0.002	2.0	1.5	1.5	0.1	0.2	0.01	0.30	0.07	0.09
B	0.10	0.1	0.8	0.015	0.002	3.0	0.3	2.0	1.5	0.10	0.08	0.50	0.12	0.12
C	0.04	1.2	1.8	0.012	0.007	5.5	2.0	3.0	2.0	0.15	0.05	0.80	0.21	0.10
D	0.06	0.3	1.2	0.015	0.002	4.0	3.0	4.8	2.5	0.01	0.10	1.0	0.30	0.22
E	0.02	1.5	0.50	0.015	0.002	1.0	1.0	0.3	1.0	0.06	0.03	0.1	0.06	0.03

表 2 列出了实施例 A-1 至 E-1 的板材的制造方法的具体工艺参数。

表 2.

实施例	板坯加热温度 (℃)	终轧温度(℃)	热处理温度(℃)	保温时间 (min)
A-1	1280	980	920	35
B-1	1220	900	950	30
C-1	1260	950	900	40
D-1	1150	850	880	45
E-1	1180	880	860	50

表 3 列出了实施例 A-2 至 E-2 的焊管的制造方法的具体工艺参数。

表 3.

实施例	板坯加热温度 (℃)	终轧温度(℃)	热处理温度(℃)	保温时间 (min)
A-2	1150	850	950	30

B-2	1180	880	860	60
C-2	1280	980	890	50
D-2	1200	920	900	45
E-2	1250	960	920	40

对上述各实施例的板材和焊管进行耐腐蚀测试，所得的测试结果列于表 4 中，具体测试方式如下：

腐蚀试验在 CO₂、SRB、TGB、IOB 共存的环境中进行，将取自各实施例的试样浸入容器中的液体中，温度为 35℃，CO₂ 分压为 1.5MPa，SRB 浓度为 40000 个/ml，TGB 浓度为 25000 个/ml，IOB 浓度为 30000 个/ml，试验时间为 250h，对比试验前后的试样重量，计算得出均匀腐蚀速率。对点蚀坑进行截面分析计算得到点蚀速率。

表 4 列出了实施例 A-1 至 E-1 的板材以及实施例 A-2 至 E-2 的焊管的耐腐蚀性能测试结果。

表 4.

编号	均匀腐蚀速率 (mm/a)	局部腐蚀速率 (mm/a)
实施例 A-1	0.0085	0.0204
实施例 B-1	0.0102	0.0308
实施例 C-1	0.0150	0.0321
实施例 D-1	0.0075	0.0187
实施例 E-1	0.0122	0.0288
实施例 A-2	0.0076	0.0197
实施例 B-2	0.0115	0.0296
实施例 C-2	0.0142	0.0312
实施例 D-2	0.0068	0.0167
实施例 E-2	0.0132	0.0273

由表 4 可看出，各实施例在 CO₂、SRB、TGB、IOB 共存环境中的均匀腐蚀速率均 ≤0.015mm/a，点腐蚀速率 ≤0.033mm/a。由此可见，本公开的低合金钢具有优异的抗二氧化碳及微生物腐蚀性能。

虽然通过参照本公开的某些优选实施方式，已经对本公开进行了描述，但本领域的普通技术人员应该明白，以上内容是结合具体的实施方式对本公开所作的进一步详细说明，不能认定本公开的具体实施只局限于这些说明。本领域技术人员可以在形式上和细节上对其作各种改变，包括做出若干简单推演或替换，而不偏离本公开的精神和范围。

权 利 要 求 书

1. 一种低合金钢，其中，所述低合金钢除含有 Fe 和不可避免的杂质之外，还以质量百分比计含有如下化学元素：

C: 0.02~0.1%, Si: 0.1~1.5%, Mn: 0.10~1.8%, Cr: 1.0~5.5%, Ni: 0.3~3.0%, Cu: 0.3~4.8%, Mo: 0.10~2.5%, V: 0.01~0.2%, Al: 0.01~0.1%, REM: 0.1~1.0%。

2. 如权利要求 1 所述的低合金钢，其中，以质量百分比计，所述低合金钢的化学元素组成如下：

C: 0.02~0.1%, Si: 0.1~1.5%, Mn: 0.10~1.8%, Cr: 1.0~5.5%, Ni: 0.3~3.0%, Cu: 0.3~4.8%, Mo: 0.10~2.5%, V: 0.01~0.2%, Al: 0.01~0.1%, REM: 0.1~1.0%，余量为 Fe 和不可避免的杂质。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的低合金钢，其中，以质量百分比计，所述低合金钢满足如下条件中的至少一个：Cu 的含量为 1.5~4.8%，优选为 2.0~4.8%；Cr 的含量为 2.0~5.5%，优选为 3.0~5.5%；Ni 的含量为 1.0~3.0%，优选为 1.5~3.0%；Mo 的含量为 1.0~2.5%；和/或 V 的含量为 0.1~0.2%。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的低合金钢，其中，REM 包括 La 和 Ce，并且，La 和 Ce 以质量百分比计的含量满足如下不等式： $0.05\% \leq (La+Ce) \leq 0.55\%$ ，优选 $0.24\% \leq (La+Ce) \leq 0.52\%$ 。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的低合金钢，其中，所述不可避免的杂质包括 P 和 S，并且，P 和 S 以质量百分比计的含量满足如下： $P \leq 0.015\%$ ， $S \leq 0.007\%$ 。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的低合金钢，其中，所述低合金钢的微观组织为铁素体和珠光体。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的低合金钢，其中，在存在 CO₂、SRB、TGB 和 IOB 的环境中，所述低合金钢的均匀腐蚀速率 $\leq 0.015\text{mm/a}$ ，点腐蚀速率 $\leq 0.033\text{mm/a}$ 。

8. 一种板材，其由权利要求 1 至 6 中任一项所述的低合金钢制得。

9. 一种焊管，其由权利要求 1 至 6 中任一项所述的低合金钢制得。

10. 一种制造权利要求 8 所述的板材的方法，其中，所述方法包括以下步骤：

(1) 冶炼和铸造，制得板坯；

(2) 轧制；

(3) 热处理；

(4) 空冷,

其中, 在步骤(3)中, 热处理温度为 860~950°C, 保温时间为 30min 以上。

11. 如权利要求 10 所述的方法, 其中, 在步骤(2)中, 所述板坯的加热温度为 1150~1280°C, 终轧温度为 850~980°C。

12. 一种制造权利要求 9 所述的焊管的方法, 其中, 所述方法包括以下步骤:

(1) 冶炼和铸造, 制得板坯;

(2) 轧制;

(3) 焊接成型, 制得焊管;

(4) 热处理;

(5) 空冷,

其中, 在步骤(4)中, 热处理温度为 860~950°C, 保温时间为 30min 以上。

13. 如权利要求 12 所述的方法, 其中, 在步骤(2)中, 所述板坯的加热温度为 1150~1280°C, 终轧温度为 850~980°C。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/121089

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 38/58(2006.01)i; C22C 38/46(2006.01)i; C22C 38/44(2006.01)i; C22C 38/42(2006.01)i; C22C 38/40(2006.01)i;
C22C 38/38(2006.01)i; C22C 38/34(2006.01)i; C22C 38/24(2006.01)i; C22C 38/20(2006.01)i; C22C 38/18(2006.01)i;
C21D 1/18(2006.01)i; C21D 8/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC : C22C38; C21D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNXTX, CNABS, ENTXTC, DWPI, CNKI: 二氧化碳, 菌, 微生物, 铬, 铜, CO2, carbon dioxide, bacteria, SRB, Cr, chromium, Cu, copper

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102199736 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) 28 September 2011 (2011-09-28) description, paragraphs 7, 24, and 31	1-13
X	CN 107619994 A (CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM (BEIJING) et al.) 23 January 2018 (2018-01-23) claims 1-9	1-13
X	CN 113667891 A (NATIONAL OIL & GAS PIPE NETWORK GROUP CO., LTD. et al.) 19 November 2021 (2021-11-19) claims 1-4	1-13
A	CN 113802070 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) 17 December 2021 (2021-12-17) entire document	1-13
A	CN 114657477 A (SHANGHAI UNIVERSITY et al.) 24 June 2022 (2022-06-24) entire document	1-13
A	CN 1401809 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) 12 March 2003 (2003-03-12) entire document	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 November 2023

Date of mailing of the international search report

03 January 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

**China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/121089

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 20170075863 A (POSCO) 04 July 2017 (2017-07-04) entire document	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/121089

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	102199736	A	28 September 2011	CN	102199736	B	13 March 2013
CN	107619994	A	23 January 2018	US	2018312937	A1	01 November 2018
				CN	107619994	B	02 April 2019
CN	113667891	A	19 November 2021	None			
CN	113802070	A	17 December 2021	None			
CN	114657477	A	24 June 2022	None			
CN	1401809	A	12 March 2003	CN	1151305	C	26 May 2004
KR	20170075863	A	04 July 2017	KR	101819305	B1	17 January 2018

A. 主题的分类

C22C 38/58(2006.01)i; C22C 38/46(2006.01)i; C22C 38/44(2006.01)i; C22C 38/42(2006.01)i; C22C 38/40(2006.01)i; C22C 38/38(2006.01)i; C22C 38/34(2006.01)i; C22C 38/24(2006.01)i; C22C 38/20(2006.01)i; C22C 38/18(2006.01)i; C21D 1/18(2006.01)i; C21D 8/10(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC : C22C38; C21D

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNTEXT,CNABS,ENTXT,C,DWPI,CNKI:二氧化碳,菌,微生物,铬,铜,CO2,carbon dioxide, bacteria,SRB,Cr,chromium,Cu, copper

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 102199736 A (宝山钢铁股份有限公司) 2011年9月28日 (2011 - 09 - 28) 说明书第7, 24, 31段	1-13
X	CN 107619994 A (中国石油大学(北京)等) 2018年1月23日 (2018 - 01 - 23) 权利要求1-9	1-13
X	CN 113667891 A (国家石油天然气管网集团有限公司等) 2021年11月19日 (2021 - 11 - 19) 权利要求1-4	1-13
A	CN 113802070 A (宝山钢铁股份有限公司) 2021年12月17日 (2021 - 12 - 17) 全文	1-13
A	CN 114657477 A (上海大学等) 2022年6月24日 (2022 - 06 - 24) 全文	1-13
A	CN 1401809 A (宝山钢铁股份有限公司) 2003年3月12日 (2003 - 03 - 12) 全文	1-13

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

★ 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2023年11月30日

国际检索报告邮寄日期

2024年1月3日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

张芳

电话号码 (+86) 010-62084779

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	KR 20170075863 A (POSCO) 2017年7月4日 (2017 - 07 - 04) 全文	1-13

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/121089

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	102199736	A	2011年9月28日	CN 102199736 B	2013年3月13日
CN	107619994	A	2018年1月23日	US 2018312937 A1	2018年11月1日
				CN 107619994 B	2019年4月2日
CN	113667891	A	2021年11月19日	无	
CN	113802070	A	2021年12月17日	无	
CN	114657477	A	2022年6月24日	无	
CN	1401809	A	2003年3月12日	CN 1151305 C	2004年5月26日
KR	20170075863	A	2017年7月4日	KR 101819305 B1	2018年1月17日