



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112955576 A

(43) 申请公布日 2021.06.11

(21) 申请号 201980072666.9

(22) 申请日 2019.09.25

(30) 优先权数据

2018-207831 2018.11.05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.04.30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/037691 2019.09.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/095559 JA 2020.05.14

(71) 申请人 杰富意钢铁株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 远藤麻美 加茂祐一 柚贺正雄

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 金世煜 李书慧

(51) Int.Cl.

G22C 38/00 (2006.01)

G21D 9/08 (2006.01)

G22C 38/52 (2006.01)

G22C 38/54 (2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

油井管用马氏体系不锈钢无缝钢管及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种高强度且具有优异的抗硫化物应力腐蚀开裂性的油井管用马氏体系不锈钢无缝钢管及其制造方法。该油井管用马氏体系不锈钢无缝钢管具有如下的组成,以质量%计含有C:0.0100%以上、Si:0.5%以下、Mn:0.25~0.50%、P:0.030%以下、S:0.005%以下、Ni:4.6~8.0%、Cr:10.0~14.0%、Mo:1.0~2.7%、Al:0.1%以下、V:0.005~0.2%、N:0.1%以下、Ti:0.06~0.25%、Cu:0.01~1.0%、Co:0.01~1.0%,并且C、Mn、Cr、Cu、Ni、Mo、W、Nb、N、Ti满足规定的关系式,剩余部分由Fe和不可避免的杂质构成,具有758MPa以上的屈服应力。

1. 一种油井管用马氏体系不锈钢无缝钢管, 具有如下的组成, 以质量%计含有C: 0.0100%以上、Si: 0.5%以下、Mn: 0.25~0.50%、P: 0.030%以下、S: 0.005%以下、Ni: 4.6~8.0%、Cr: 10.0~14.0%、Mo: 1.0~2.7%、Al: 0.1%以下、V: 0.005~0.2%、N: 0.1%以下、Ti: 0.06~0.25%、Cu: 0.01~1.0%、Co: 0.01~1.0%,

并且下述(1)、(2)和(3)的值满足下述式(4)的全部公式, 进一步满足式(5)或式(6), 剩余部分由Fe和不可避免的杂质构成, 且具有758MPa以上的屈服应力,

$$-109.37C+7.307Mn+6.399Cr+6.329Cu+11.343Ni-13.529Mo+1.276W+2.925Nb+196.775N-2.621Ti-120.307\cdots (1)$$

$$-0.0278Mn+0.0892Cr+0.00567Ni+0.153Mo-0.0219W-1.984N+0.208Ti-1.83\cdots (2)$$

$$-1.324C+0.0533Mn+0.0268Cr+0.0893Cu+0.00526Ni+0.0222Mo-0.0132W-0.473N-0.5Ti-0.514\cdots (3)$$

$$-35.0\leq\text{值}(1)\leq 45.0\text{且}-0.600\leq\text{值}(2)\leq-0.250\text{且}-0.400\leq\text{值}(3)\leq 0.010\cdots (4)$$

$$Ti < 6.0C\cdots (5)$$

$$10.1C < Ti\cdots (6)$$

这里,C、Mn、Cr、Cu、Ni、Mo、W、Nb、N、Ti为各元素的含量, 其中, 不包含的元素为0即0%, 单位是质量%。

2. 根据权利要求1所述的油井管用马氏体系不锈钢无缝钢管, 其中, 组成为除了所述组成以质量%计进一步含有选自Nb: 0.1%以下、W: 1.0%以下中的1种或2种。

3. 根据权利要求1或2所述的油井管用马氏体系不锈钢无缝钢管, 其中, 组成为除了所述组成以质量%计进一步含有选自Ca: 0.010%以下、REM: 0.010%以下、Mg: 0.010%以下、B: 0.010%以下中的1种或2种以上。

4. 一种油井管用马氏体系不锈钢无缝钢管的制造方法, 将具有权利要求1~3中任一项所述的组成的钢管坯材进行制管而制成钢管后, 实施将该钢管加热到 $Ac_3$ 相变点以上, 接着冷却到100℃以下的冷却停止温度的淬火处理, 接着实施在 $Ac_1$ 相变点以下的温度下回火的回火处理。

## 油井管用马氏体系不锈钢无缝钢管及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种原油或天然气的油井、气井(以下,简称为油井)中使用的油井管用马氏体系不锈钢无缝钢管及其制造方法,特别涉及屈服应力YS为758MPa以上、含有硫化氢(H<sub>2</sub>S)的环境下的抗硫化物应力腐蚀开裂性(抗SSC性)优异的油井管用无缝钢管及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,从原油价格的飞涨、预料不久的将来石油资源枯竭这样的观点来看,以往,盛行开发无法节省的高深度的油田、含有二氧化碳、氯离子、硫化氢的严酷的腐蚀环境的油田、气体油田等。对这样的环境下所使用的油井管用钢管,要求具有高强度且具备优异的耐腐蚀性的材质。

[0003] 以往,在包含二氧化碳、氯离子等环境的油田、气田中,作为用于采掘的油井管,大多使用13%Cr马氏体系不锈钢管。最近,正在世界规模进行含有硫化氢的极其严酷的腐蚀环境下的油田等的开发,因此抗SSC性要求逐渐提高,减少C、增加Ni、Mo的成分体系的改进型13%Cr马氏体系不锈钢管的使用也在扩大。

[0004] 专利文献1中记载了包含0.015%以下的极低C量和0.03%以上的Ti的成分体系的13%Cr系马氏体系不锈钢管,该马氏体系不锈钢管兼具屈服应力95ksi级的高强度、HRC小于27的低硬度,具有优异的抗SSC性。另外,在专利文献2中记载了从Ti/C与从拉伸应力减去屈服应力而得的值具有相关关系的理由考虑,满足 $6.0 \leq Ti/C \leq 10.1$ 的马氏体系不锈钢。根据记载的技术,能够从拉伸应力减去屈服应力而得的值作为20.7MPa以上,并且能够抑制降低抗SSC性的硬度的偏差。

[0005] 专利文献3中记载了以 $Mo \geq 2.3 - 0.89Si + 32.2C$ 规定钢中的Mo量,并且时金属组织主要由回火马氏体、回火时所析出的碳化物和回火时微细析出的Laves相、 $\delta$ 相等金属间化合物构成的马氏体系不锈钢。根据所记载的技术,所述钢的0.2%耐力成为860MPa以上的高强度,认为可具有优异的耐二氧化碳腐蚀性和抗硫化物应力腐蚀开裂性。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2010-242163号公报

[0009] 专利文献2:国际公开2008/023702号

[0010] 专利文献3:国际公开2004/057050号

### 发明内容

[0011] 近年来的油田、气田已经在含有CO<sub>2</sub>、Cl<sup>-</sup>、H<sub>2</sub>S的严酷腐蚀环境下开发。另外,担心由油田、气田的老化变化导致H<sub>2</sub>S浓度的增加,对使用的油井用钢管要求优异的抗硫化物应力腐蚀开裂性。

[0012] 专利文献1中,认为在将5%NaCl水溶液(H<sub>2</sub>S:0.10bar)调整到pH3.5的气氛下,在

施加655MPa的应力的条件下能够保持抗硫化物应力腐蚀开裂性。专利文献2中,在将20% NaCl水溶液(H<sub>2</sub>S:0.03bar、CO<sub>2</sub>bal)调整为pH:4.5的气氛下,另外专利文献3中下将25%NaCl水溶液(H<sub>2</sub>S:0.03bar、CO<sub>2</sub>bal)调整为pH:4.0的气氛下,认为具有抗硫化物应力腐蚀开裂性。然而,还没有研究上述以外的气氛下的抗硫化物应力腐蚀开裂性,也很难说是具备可耐受更严酷的腐蚀环境的抗硫化物应力腐蚀开裂性。

[0013] 本发明的目的在于提供具有758MPa(110ksi)以上的屈服应力、且具有优异的抗硫化物应力腐蚀开裂性的油井管用马氏体系不锈钢无缝钢管及其制造方法。

[0014] 应予说明,这里“优异的抗硫化物应力腐蚀开裂性”是指:使试验片浸渍于试验液:0.165质量%NaCl水溶液(液温:25℃、H<sub>2</sub>S:1bar、CO<sub>2</sub>bal)中加入乙酸Na+盐酸而调整成pH:3.5的水溶液中,将浸渍时间设为720小时,施加屈服应力的90%作为负荷应力进行试验,试验后的试验片不发生开裂。

[0015] 本发明人等为了实现上述目的将13%Cr系不锈钢管作为基本组成,对各种合金元素对含有CO<sub>2</sub>、Cl<sup>-</sup>以及H<sub>2</sub>S的腐蚀环境下的抗硫化物应力腐蚀开裂性(抗SSC性)的影响进行了反复深入的研究。其结果发现通过成为以规定的范围含有各成分,且以C、Mn、Cr、Cu、Ni、Mo、N、Ti满足适当的关系式和范围的方式进行调整而含有的组成,另外为根据需要进一步含有W、Nb也以满足适当的关系式和范围的方式进行调整而含有的组成,实施适当的淬火处理和回火处理,从而能够制成具有所希望的强度、且在含有CO<sub>2</sub>、Cl<sup>-</sup>和H<sub>2</sub>S的腐蚀气氛下且在负荷屈服应力附近的应力的环境下具有优异的抗SSC性的油井管用马氏体系不锈钢无缝钢管。

[0016] 本发明基于上述情况进一步反复研究而完成。即本发明的主旨如下。

[0017] [1]一种油井管用马氏体系不锈钢无缝钢管,具有如下组成,以质量%计含有C:0.0100%以上、Si:0.5%以下、Mn:0.25~0.50%、P:0.030%以下、S:0.005%以下、Ni:4.6~8.0%、Cr:10.0~14.0%、Mo:1.0~2.7%、Al:0.1%以下、V:0.005~0.2%、N:0.1%以下、Ti:0.06~0.25%、Cu:0.01~1.0%、Co:0.01~1.0%,且下述(1)、(2)和(3)的值满足下述式(4)的全部公式,进一步满足式(5)或式(6),剩余部分由Fe和不可避免的杂质构成,具有758MPa以上的屈服应力。

[0018]  $-109.37C+7.307Mn+6.399Cr+6.329Cu+11.343Ni-13.529Mo+1.276W+2.925Nb+196.775N-2.621Ti-120.307\cdots$  (1)

[0019]  $-0.0278Mn+0.0892Cr+0.00567Ni+0.153Mo-0.0219W-1.984N+0.208Ti-1.83\cdots$  (2)

[0020]  $-1.324C+0.0533Mn+0.0268Cr+0.0893Cu+0.00526Ni+0.0222Mo-0.0132W-0.473N-0.5Ti-0.514\cdots$  (3)

[0021]  $-35.0\leq\text{值}(1)\leq 45.0$ 且 $-0.600\leq\text{值}(2)\leq -0.250$ 且 $-0.400\leq\text{值}(3)\leq 0.010\cdots$  (4)

[0022]  $Ti < 6.0C\cdots$  (5)

[0023]  $10.1C < Ti\cdots$  (6)

[0024] 这里,C、Mn、Cr、Cu、Ni、Mo、W、Nb、N、Ti:各元素的含量(质量%) (其中,不包含的元素为0(零)%。)

[0025] [2]根据上述[1]所述的油井管用马氏体系不锈钢无缝钢管,其中,组成为除了所

述组成以质量%计进一步含有选自Nb:0.1%以下、W:1.0%以下中的1种或2种。

[0026] [3]根据所述[1]或[2]所述的油井管用马氏体系不锈钢无缝钢管,其中,组成为除了所述组成以质量%计进一步含有选自Ca:0.010%以下、REM:0.010%以下、Mg:0.010%以下、B:0.010%以下中的1种或2种以上。

[0027] [4]一种油井管用马氏体系不锈钢无缝钢管的制造方法,将具有所述[1]~[3]中任一项所述的组成的钢管坯材进行制管而制成钢管后,实施将该钢管加热到 $Ac_3$ 相变点以上,接着冷却到100℃以下的冷却停止温度的淬火处理,接着实施在 $Ac_1$ 相变点以下的温度下回火的回火处理。

[0028] 根据本发明,能够得到在含有 $CO_2$ 、 $Cl^-$ 和 $H_2S$ 的腐蚀环境下具有优异的抗硫化物应力腐蚀开裂性(抗SSC性)、且具有屈服应力YS:758MPa(110ksi)以上的高强度的油井管用马氏体系不锈钢无缝钢管。

### 具体实施方式

[0029] 本发明的油井管用马氏体系不锈钢无缝钢管,具有如下的组成,所述组成以质量%计含有C:0.0100%以上、Si:0.5%以下、Mn:0.25~0.50%、P:0.030%以下、S:0.005%以下、Ni:4.6~8.0%、Cr:10.0~14.0%、Mo:1.0~2.7%、Al:0.1%以下、V:0.005~0.2%、N:0.1%以下、Ti:0.06~0.25%、Cu:0.01~1.0%、Co:0.01~1.0%,

[0030] 并且下述(1)、(2)和(3)的值满足下述式(4)的全部公式,进一步满足式(5)或式(6),剩余部分由Fe和不可避免的杂质构成,具有758MPa以上的屈服应力。

[0031]  $-109.37C+7.307Mn+6.399Cr+6.329Cu+11.343Ni-13.529Mo+1.276W+2.925Nb+196.775N-2.621Ti-120.307\cdots$  (1)

[0032]  $-0.0278Mn+0.0892Cr+0.00567Ni+0.153Mo-0.0219W-1.984N+0.208Ti-1.83\cdots$  (2)

[0033]  $-1.324C+0.0533Mn+0.0268Cr+0.0893Cu+0.00526Ni+0.0222Mo-0.0132W-0.473N-0.5Ti-0.514\cdots$  (3)

[0034]  $-35.0\leq\text{值}(1)\leq 45.0$ 并且 $-0.600\leq\text{值}(2)\leq -0.250$ 并且 $-0.400\leq\text{值}(3)\leq 0.010\cdots$  (4)

[0035]  $Ti < 6.0C\cdots$  (5)

[0036]  $10.1C < Ti\cdots$  (6)

[0037] 这里,C、Mn、Cr、Cu、Ni、Mo、W、Nb、N、Ti:各元素的含量(质量%)(其中,不包含有的元素为0(零)%。)

[0038] 首先,对本发明的钢管的组成限定理由进行说明。以下,只要没有特别说明,质量%简记为%。

[0039] C:0.0100%以上

[0040] C是与马氏体系不锈钢的强度有关的重要的元素,对强度提高有效。另外,C是有助于提高耐腐蚀性的元素,提高抗硫化物应力腐蚀开裂性。因此,本发明中,C含量限定为0.0100%以上。另一方面,由于过量地含有而硬度变高,硫化物应力腐蚀开裂敏感性增加。因此,优选含有0.0400%以下。因此,优选C含量为0.0100~0.0400%。更优选C含量为0.0100~0.0300%,进一步优选C含量为0.0100~0.0200%。

[0041] Si:0.5%以下

[0042] Si作为脱氧剂发挥作用,因此优选含有0.05%以上。另一方面,超过0.5%的含有使耐二氧化碳腐蚀性和热加工性降低。因此,Si含量限定在0.5%以下。优选地从稳定的强度确保的观点考虑,Si含量为0.10%以上。另外,优选Si含量为0.30%以下。更优选Si含量为0.25%以下。

[0043] Mn:0.25~0.50%

[0044] Mn是提高强度的元素,另外,Mn通过有助于再固定化,从而提高抗硫化物应力腐蚀开裂性。并且Mn是奥氏体生成元素,因此抑制导致制管时的开裂、划痕的三角铁素体生成。为了得到这些效果,Mn需要含有0.25%以上。另一方面,过量地添加而导致MnS析出,使抗硫化物应力腐蚀开裂性降低。因此,Mn含量限定为0.25~0.50%。优选Mn含量为0.40%以下。

[0045] P:0.030%以下

[0046] P是使耐二氧化碳腐蚀性、耐点蚀性、抗硫化物应力腐蚀开裂性均降低的元素,本发明中优选尽可能地减少。然而,极端减少使制造成本增加。因此,在不导致特性的极端的降低的范围内且产业上可便宜地实施的范围,P含量限定在0.030%以下。优选P含量为0.015%以下。

[0047] S:0.005%以下

[0048] S是显著降低热加工性的元素,因此优选尽可能地减少。通过将S含量降低到0.005%以下,能够以通常的工序制管,因此本发明的S含量限定在0.005%以下。优选S含量为0.002%以下。

[0049] Ni:4.6~8.0%

[0050] Ni有助于加强保护被膜提高耐腐蚀性,提高抗硫化物应力腐蚀开裂性。是进一步通过固溶而增加钢的强度的元素。为了得到这样的效果,需要含有4.6%以上的Ni。另一方面,若Ni含量超过8.0%,则马氏体相的稳定性降低,强度降低。因此,Ni含量限定在4.6~8.0%。更优选Ni含量为4.6~7.6%,进一步优选Ni含量为4.6~6.8%。

[0051] Cr:10.0~14.0%

[0052] Cr是形成保护被膜而提高耐腐蚀性的元素,10.0%以上的含量能够确保作为油井管用所需的耐腐蚀性。另一方面,若Cr含量超过14.0%,则铁素体的生成变得容易,因此无法稳定地确保马氏体相。因此,Cr含量限定为10.0~14.0%。优选Cr含量为11.0%以上,更优选为11.2%以上。另外,优选Cr含量为13.5%以下。

[0053] Mo:1.0~2.7%

[0054] Mo是提高Cl<sup>-</sup>对点蚀的抵抗性的元素,为了得到严酷腐蚀环境所需的耐腐蚀性,需要含有1.0%以上的Mo。另一方面,Mo是昂贵的元素,因此超过2.7%的Mo的含量会导致制造成本的飞涨。另外,超过2.7%的Mo的含量,在钝化被膜中出现Mo浓缩的部位,促进钝化被膜的破坏,因此使抗硫化物应力腐蚀开裂性降低。因此,Mo含量限定为1.0~2.7%。优选Mo含量为1.2%以上,更优选为1.5%以上。另一方面,优选Mo含量为2.6%以下,更优选为2.5%以下。

[0055] Al:0.1%以下

[0056] Al作为脱氧剂发挥作用,因此为了得到这样的效果,优选含有0.01%以上。然而,超过0.1%的Al的含量对韧性造成不利影响,因此本发明的Al含量限定为0.1%以下。优选

Al含量为0.01%以上。另外,优选Al含量为0.03%以下。

[0057] V:0.005~0.2%

[0058] V通过析出强化来提高钢的强度,并且还提高抗硫化物应力腐蚀开裂性,因此需要含有0.005%以上。另一方面,超过0.2%的V的含量使韧性降低。因此,本发明的V含量限定为0.005~0.2%。优选V含量为0.008%以上。另外,优选V含量为0.18%以下。

[0059] N:0.1%以下

[0060] N具有提高耐点蚀性且在钢中固溶而提高强度的作用。然而,若N含量超过0.1%,则生成大量各种氮化物系夹杂物,耐点蚀性降低。由此,本发明的N含量限定为0.1%以下。优选N含量为0.010%以下。

[0061] Ti:0.06~0.25%

[0062] Ti含有0.06%以上,从而形成碳化物,减少固溶碳,硬度降低而抗硫化物应力腐蚀开裂性提高。另一方面,含量超过0.25%,则作为夹杂物生成TiN,成为点蚀的起点,反而抗硫化物应力腐蚀开裂性恶化。因此,Ti含量限定为0.06~0.25%。优选Ti含量为0.08%以上。另外,优选Ti含量为0.15%以下。

[0063] Cu:0.01~1.0%

[0064] Cu使保护被膜稳固而提高抗硫化物应力腐蚀开裂性,因此包含0.01%以上。然而,超过1.0%的Cu的含量会使CuS析出而降低热加工性。另外,Cu是奥氏体生成元素,由此超过1.0%的含有会使残留奥氏体量增加,硬度变高,从而使抗硫化物应力腐蚀开裂性降低。因此,Cu含量限定为0.01~1.0%。更优选Cu含量为0.01~0.8%,进一步优选Cu含量为0.01~0.5%。

[0065] Co:0.01~1.0%

[0066] Co是通过提高Ms点并促进 $\alpha$ 相变,从而降低硬度并提高耐点蚀性的元素。为了得到这样的效果,需要含有0.01%以上。另一方面,存在过量的含有会降低韧性的情况,进一步使材料成本飞涨。另外,超过1.0%的Co的含有使残留奥氏体量增加,硬度变高,因此使抗硫化物应力腐蚀开裂性降低。因此,本发明的Co含量限定为0.01~1.0%。优选Co含量为0.03%以上。另外,优选Co含量为0.6%以下。

[0067] 本发明中以上述的范围内含有C、Mn、Cr、Cu、Ni、Mo、N、Ti,另外还根据需要进一步含有W、Nb,并且以下述的值(1)、值(2)和值(3)满足下述式(4)的方式含有各元素。

[0068]  $-109.37C+7.307Mn+6.399Cr+6.329Cu+11.343Ni-13.529Mo+1.276W+2.925Nb+196.775N-2.621Ti-120.307\cdots$  (1)

[0069]  $-0.0278Mn+0.0892Cr+0.00567Ni+0.153Mo-0.0219W-1.984N+0.208Ti-1.83\cdots$  (2)

[0070]  $-1.324C+0.0533Mn+0.0268Cr+0.0893Cu+0.00526Ni+0.0222Mo-0.0132W-0.473N-0.5Ti-0.514\cdots$  (3)

[0071]  $-35.0\leq\text{值}(1)\leq 45.0$ 且 $-0.600\leq\text{值}(2)\leq -0.250$ 且 $-0.400\leq\text{值}(3)\leq 0.010\cdots$  (4)

[0072] 这里,C、Mn、Cr、Cu、Ni、Mo、W、Nb、N、Ti:各元素的含量(质量%) (其中,不包含的元素为0(零)%。)

[0073] 式(1)是与残留奥氏体(残留 $\gamma$ )的量相关的式,通过减少式(1)的值,从而残留奥

氏体减少,硬度降低,抗硫化物应力腐蚀开裂性提高。

[0074] 另外,式(2)是与再动态化电位相关的式,以使值(1)满足(4)式的范围的方式包含C、Mn、Cr、Cu、Ni、Mo、N、Ti,(根据需要还进一步包含W、Nb),以使值(2)满足(4)式的范围的方式包含Mn、Cr、Ni、Mo、N、Ti(根据需要进一步还包含W),钝化被膜的再生变得容易,再动态化提高。

[0075] 另外,式(3)是与点蚀电位相关的式,以使值(1)满足(4)式的范围的方式包含C、Mn、Cr、Cu、Ni、Mo、N、Ti(根据需要还进一步包含W、Nb),值(3)还满足(4)式的范围的方式包含C、Mn、Cr、Cu、Ni、Mo、N、Ti(根据需要还包含W),抑制成为硫化物应力腐蚀开裂的起点的点蚀的产生,抗硫化物应力腐蚀开裂性显著提高。

[0076] 此外,在值(1)满足(4)式的范围的情况下,值(1)为10以上时导致硬度的上升,值(2)和值(3)满足(4)式的范围,从而钝化被膜的再生和点蚀产生的抑制显著呈现,抗硫化物应力腐蚀开裂性提高。

[0077] 优选上述(1)的值为-30.0以上。另外,优选上述(1)的值为45.0以下,更优选为40.0以下。

[0078] 另外,优选上述(2)的值为-0.550以上,更优选为-0.530以上。另外,优选上述(2)的值为-0.255以下。

[0079] 另外,优选上述(3)的值为-0.350以上,更优选为-0.320以上。另外,优选上述(3)的值为0.008以下。

[0080] 另外,对于C和Ti,以满足下述的式(5)或式(6)的方式含有。

[0081]  $Ti < 6.0C \cdots (5)$

[0082]  $10.1C < Ti \cdots (6)$

[0083] 这里,C、Ti:各元素的含量(质量%) (其中,不包含的元素为0(零)%。)

[0084] C和Ti均是硬度相关的元素。通过含有Ti能够降低硬度,另一方面,生成Ti系夹杂物,使抗硫化物应力腐蚀开裂性降低。由于减少C会使硬度降低,所以不易得到所希望的强度。以满足式(5)或式(6)的方式含有C和Ti,从而将因夹杂物所致的抗硫化物应力腐蚀开裂性的降低和强度的影响控制为最小限,通过低硬度化来提高抗硫化物应力腐蚀开裂性。另外,在式(5)中,优选Ti超过4.4C。另外,在式(6)中,优选Ti小于20.0C。

[0085] 上述成分组成以外的剩余部分由Fe和不可避免的杂质构成。

[0086] 另外,根据需要,可以含有作为选择元素的选自Nb:0.1%以下、W:1.0%以下中的1种或2种。Nb通过形成碳化物而减少固溶碳,降低硬度。另一方面,过度的含有存在使韧性降低的情况。W是提高耐点蚀性的元素,有过量的含有使韧性降低的情况,进一步使材料成本飞涨。因此,在包含情况下,限定为Nb:0.1%以下、W:1.0%以下。

[0087] 进一步根据需要,可以含有作为选择元素的选自Ca:0.010%以下、REM:0.010%以下、Mg:0.010%以下、B:0.010%以下中的1种或2种以上。Ca、REM、Mg、B均是通过夹杂物的形态控制来提高耐腐蚀性的元素。为了得到这样的效果,优选含有Ca:0.0005%以上、REM:0.0005%以上、Mg:0.0005%以上、B:0.0005%以上。另一方面,若超过Ca:0.010%、REM:0.010%、Mg:0.010%、B:0.010%含有,则使韧性和耐二氧化碳腐蚀性降低。由此,在含有的情况下,限定为Ca:0.010%以下、REM:0.010%以下、Mg:0.010%以下、B:0.010%以下。

[0088] 本发明中,没有特别限定,作为组织,除了作为主相的马氏体之外,还可以具有三

角铁素体、残留奥氏体。三角铁素体成为制管时的开裂、伤痕的原因,因此优选尽可能地减少。残留奥氏体会导致硬度的上升,因此优选体积率为0.0~10.5%。

[0089] 接着,对本发明的油井管用不锈钢无缝钢管的优选的制造方法进行说明。

[0090] 本发明中,使用具有上述的组成的钢管坯材,但作为钢管坯材的不锈钢无缝钢管的制造方法没有特别限定,公知的无缝无管的制造方法均可使用。

[0091] 利用转炉等熔炼方法对上述组成的钢水进行熔炼,利用连续铸造法、铸锭一开坯轧制法等方法制成钢坯等的钢管坯材。接着加热这些钢管坯材,通过作为公知的制管方法的曼内斯曼自动轧管机方式、或者曼内斯曼芯棒式无缝管轧机方式的制管工序,进行热加工和制管,形成具有上述组成的无缝钢管。

[0092] 这样,对钢管坯材进行制管制成钢管后的处理没有特别限定,但优选实施将钢管加热到 $Ac_3$ 相变点以上,接着冷却到 $100^{\circ}C$ 以下的冷却停止温度的淬火处理,接着实施以 $Ac_1$ 相变点以下的温度进行回火的回火处理。

[0093] 淬火处理

[0094] 本发明中,实施将钢管再加热到 $Ac_3$ 相变点以上的温度,优选保持5min以上,接着冷却到 $100^{\circ}C$ 以下的冷却停止温度的淬火处理。由此,得到马氏体相的微细化和高韧化。如果淬火加热温度小于 $Ac_3$ 相变点,则组织不成为奥氏体单相区域,由此利用其后的冷却得不到充分的马氏体组织,无法实现所希望的高强度。因此,淬火加热温度限定为 $Ac_3$ 相变点以上。应予说明,冷却方法不受限定,通常利用空冷(冷却速度 $0.05^{\circ}C/s \sim 20^{\circ}C/s$ )或水冷(冷却速度 $5^{\circ}C/s \sim 100^{\circ}C/s$ )进行冷却,冷却速度的条件也不受限定。

[0095] 回火处理

[0096] 接着,对实施了淬火处理的钢管实施回火处理。回火处理将钢管加热到 $Ac_1$ 相变点以下,优选是保持10min以上、并进行空冷的处理。若回火温度成为比 $Ac_1$ 相变点高的温度,则回火后马氏体相析出,无法确保所希望的高韧性和优异的耐腐蚀性。由此,回火温度限定为 $Ac_1$ 相变点以下。此外,对于上述的 $Ac_3$ 相变点( $^{\circ}C$ )、 $Ac_1$ 相变点( $^{\circ}C$ )而言,对试验片给予加热和冷却的温度履历,利用从膨胀和收缩的微细位移检测相变点的成型试验进行测定。

[0097] 实施例

[0098] 以下,基于实施例进一步对本发明进行说明。

[0099] 利用转炉对表1所示的成分组成的钢水进行熔炼后,利用连续铸造法铸造成钢坯(钢管坯材)。另外,通过使用模型无缝轧机的热加工将该钢坯制管后,利用空冷或水冷进行冷却,形成外径 $83.8mm \times$ 壁厚 $12.7mm$ 的无缝钢管。

[0100] 应予说明,表1中,(1)、(2)、(3)如下所示,分别表示是否满足下述式(4)。

[0101] 另外,表1中,式(5)、式(6)如下所示,表示各钢满足哪一条件,都不满足的情况,表示为范围外。

[0102]  $-109.37C+7.307Mn+6.399Cr+6.329Cu+11.343Ni-13.529Mo+1.276W+2.925Nb+196.775N-2.621Ti-120.307 \dots$  (1)

[0103]  $-0.0278Mn+0.0892Cr+0.00567Ni+0.153Mo-0.0219W-1.984N+0.208Ti-1.83 \dots$  (2)

[0104]  $-1.324C+0.0533Mn+0.0268Cr+0.0893Cu+0.00526Ni+0.0222Mo-0.0132W-0.473N-0.5Ti-0.514 \dots$  (3)

[0105]  $-35.0 \leq \text{值}(1) \leq 45.0$  且  $-0.600 \leq \text{值}(2) \leq -0.250$  且  $-0.400 \leq \text{值}(3) \leq 0.010$  … (4)

[0106]  $\text{Ti} < 6.0\text{C}$  … (5)

[0107]  $10.1\text{C} < \text{Ti}$  … (6)

[0108] 这里, C、Mn、Cr、Cu、Ni、Mo、W、Nb、N、Ti: 各元素的含量(质量%) (其中, 不包含的元素为0(零)%。)

[0109] 从得到的无缝钢管切出试验材, 在表2所示的条件下对该试验材实施淬火处理和回火处理。应予说明, 淬火时的冷却利用空冷(冷却速度 $0.5^\circ\text{C}/\text{s}$ ) 或水冷(冷却速度 $25^\circ\text{C}/\text{s}$ ) 实施。

[0110] 另外, 从实施了淬火和回火处理的试验材中采取API弧形拉伸试验片, 根据API的规定实施拉伸试验, 求出拉伸特性(屈服应力YS、拉伸应力TS)。表2中, 对于 $\text{Ac}_3$ 点( $^\circ\text{C}$ )、 $\text{Ac}_1$ 点( $^\circ\text{C}$ ), 从实施了淬火处理的试验材中采取 $4\text{mm}\phi \times 10\text{mm}$ 的试验片, 利用成型试验测定。具体而言, 将试验片以 $5^\circ\text{C}/\text{s}$ 加热到 $500^\circ\text{C}$ , 另外进一步以 $0.25^\circ\text{C}/\text{s}$ 升温到 $920^\circ\text{C}$ 保持10分钟后, 以 $2^\circ\text{C}/\text{s}$ 冷却到室温。通过检测伴随该温度履历的试验片的膨胀·收缩而得到 $\text{Ac}_3$ 点( $^\circ\text{C}$ )、 $\text{Ac}_1$ 点( $^\circ\text{C}$ )。

[0111] SSC试验根据NACE TM0177 Method A实施。试验环境使用在0.165质量%NaCl水溶液(液温: $25^\circ\text{C}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ :1bar、 $\text{CO}_2$ :1bar)中加入乙酸Na+盐酸而调整为pH:3.5的水溶液, 浸渍时间为720小时, 将屈服应力的90%作为负荷应力实施试验。将在试验后的试验片不产生开裂的情况设定为合格, 将产生了开裂的情况设定为不合格。

[0112] 将得到的结果示于表2。

[0113]

[表1]

钢 No.	成分组成 (质量%)														式(1) 的 值 (*1)	式(2) 的 值 (*2)	式(3) 的 值 (*3)	Ti/C	式(5) 或式(6) (*4)	备注		
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	V	N	Ti	Cu	Co							Nb, W	Ca, REM, Mg, B
A	0.0108	0.18	0.31	0.014	0.001	5.84	11.9	1.88	0.027	0.046	0.0041	0.062	0.16	0.27	-	-0.6	-0.452	-0.139	5.7	(5)	适合例	
B	0.0106	0.20	0.28	0.015	0.001	5.90	12.0	1.91	0.040	0.044	0.0052	0.060	0.21	0.23	-	0.6	-0.440	-0.132	5.7	(5)	适合例	
C	0.0112	0.19	0.35	0.017	0.001	6.03	12.4	2.20	0.042	0.014	0.0065	0.114	0.07	0.09	-	0.4	-0.352	-0.151	10.2	(6)	适合例	
D	0.0116	0.20	0.29	0.015	0.001	5.85	11.9	2.02	0.032	0.038	0.0070	0.069	0.15	0.16	-	B:0.002	-0.434	-0.144	5.9	(5)	适合例	
E	0.0134	0.18	0.47	0.016	0.001	7.56	13.8	1.21	0.038	0.020	0.0064	0.152	0.50	0.41	W:0.11	-	43.5	-0.368	-0.106	11.3	(6)	适合例
F	0.0155	0.17	0.27	0.014	0.001	4.81	11.2	2.59	0.039	0.024	0.0087	0.209	0.09	0.08	-	Ca:0.003	-0.389	-0.238	13.5	(6)	适合例	
G	0.0133	0.20	0.26	0.015	0.001	7.23	13.0	2.33	0.032	0.051	0.0048	0.171	0.31	0.32	-	Ca:0.002, REM:0.002	-0.254	-0.140	12.9	(6)	适合例	
H	0.0124	0.19	0.48	0.015	0.001	6.64	11.8	1.31	0.042	0.044	0.0041	0.070	0.42	0.24	Nb:0.04	-	18.3	-0.546	-0.124	5.6	(5)	适合例
I	0.0108	0.18	0.49	0.013	0.001	5.99	13.9	2.03	0.039	0.044	0.0055	0.062	0.98	0.14	Nb:0.02	-	18.7	-0.257	0.001	5.7	(5)	适合例
J	0.0133	0.19	0.26	0.014	0.001	5.46	11.0	1.74	0.044	0.037	0.0079	0.245	0.02	0.06	Mg:0.003	-	-10.0	-0.524	-0.280	18.4	(6)	适合例
K	0.0094	0.21	0.43	0.015	0.001	5.21	11.6	1.94	0.029	0.015	0.0103	0.117	0.34	0.33	-	-7.2	-0.477	-0.155	12.4	(6)	比较例	
L	0.0134	0.17	0.23	0.013	0.001	6.72	12.0	1.84	0.045	0.025	0.0143	0.210	0.47	0.32	-	16.0	-0.462	-0.196	15.7	(6)	比较例	
M	0.0146	0.18	0.39	0.014	0.001	4.52	13.8	1.36	0.037	0.045	0.0063	0.076	0.24	0.41	-	4.7	-0.373	-0.108	5.2	(5)	比较例	
N	0.0105	0.19	0.44	0.015	0.001	6.37	12.3	2.81	0.038	0.017	0.0074	0.148	0.17	0.16	Nb:0.02	-	-3.1	-0.263	-0.141	14.1	(6)	比较例
O	0.0151	0.20	0.29	0.014	0.001	5.29	12.8	1.65	0.041	0.033	0.0043	0.054	0.51	0.38	-	3.7	-0.411	-0.095	3.6	(5)	比较例	
P	0.0119	0.18	0.40	0.016	0.001	5.63	11.7	1.93	0.042	0.028	0.0053	0.128	1.09	0.17	Nb:0.04	-	1.7	-0.454	-0.092	10.8	(6)	比较例
Q	0.0108	0.17	0.47	0.014	0.001	6.28	11.5	2.68	0.039	0.015	0.0134	0.062	0.67	1.08	-	-2.8	-0.385	-0.080	5.7	(5)	比较例	
R	0.0124	0.19	0.42	0.015	0.001	7.72	13.5	1.21	0.040	0.009	0.0156	0.067	0.83	0.31	Nb:0.02, W:0.56	-	47.9	-0.438	-0.053	5.4	(5)	比较例
S	0.0487	0.20	0.27	0.014	0.001	4.71	10.8	2.63	0.036	0.013	0.0041	0.211	0.05	0.24	-	-36.1	-0.409	-0.294	4.3	(5)	比较例	
T	0.0477	0.20	0.25	0.015	0.001	7.74	13.8	2.82	0.033	0.048	0.0048	0.208	0.84	0.41	-	22.7	-0.128	-0.126	4.4	(5)	比较例	
U	0.0117	0.19	0.45	0.015	0.001	4.79	11.1	1.44	0.040	0.029	0.0142	0.065	0.03	0.15	Nb:0.04, W:0.55	-	-8.8	-0.632	-0.195	5.6	(5)	比较例
V	0.0102	0.18	0.49	0.016	0.001	7.98	13.9	1.98	0.029	0.015	0.0039	0.060	1.00	0.42	-	41.8	-0.251	0.015	5.9	(5)	比较例	
W	0.0744	0.19	0.25	0.013	0.001	4.62	10.2	2.03	0.041	0.042	0.0200	0.250	0.01	0.04	W:0.91	-	-31.9	-0.598	-0.402	3.4	(5)	比较例
X	0.0123	0.20	0.33	0.014	0.001	5.13	11.2	2.55	0.035	0.013	0.0069	0.097	0.57	0.26	-	-19.2	-0.414	-0.130	7.9	(5)	范围外	
Y	0.0234	0.18	0.51	0.014	0.001	5.14	11.7	2.45	0.046	0.037	0.0165	0.128	0.44	0.19	-	-13.4	-0.403	-0.155	5.5	(5)	比较例	
Z	0.0114	0.20	0.35	0.015	0.001	8.06	12.4	1.56	0.040	0.021	0.0079	0.065	0.26	0.08	-	33.7	-0.451	-0.114	5.7	(5)	比较例	
AA	0.0331	0.17	0.34	0.016	0.001	6.54	13.1	2.31	0.037	0.004	0.0210	0.140	0.50	0.50	-	12.2	-0.293	-0.138	4.2	(5)	比较例	
AB	0.0157	0.19	0.42	0.015	0.001	6.33	12.2	2.62	0.044	0.064	0.0097	0.190	-	0.53	-	-3.1	-0.296	-0.194	12.1	(6)	比较例	

\* 下列线在本发明范围内  
 \* 上述成分以外的剩余部分为Fe和不可避免的杂质  
 (\*1) (1)式: -109.37C + 7.307Mn + 6.399Cr + 6.329Cu + 11.343Ni - 13.529Mo + 1.276W + 2.925Nb + 196.775N - 2.621Ti - 120.307  
 (\*2) (2)式: -0.0278Mn + 0.0892Cr + 0.00567Ni + 0.153Mo - 0.0219W - 1.984N + 0.208Ti - 1.83  
 (\*3) (3)式: -1.324C + 0.0533Mn + 0.0268Cr + 0.0893Cu + 0.00526Ni + 0.0222Mo - 0.0132W - 0.473N - 0.51Ti - 0.514  
 (\*4) (5)式: Ti < 6.0C  
 (6)式: 10.1C < Ti

[0114]

[表2]

钢管 No.	钢 No.	淬火处理				回火处理		拉伸特性		抗SSC试验 有无开裂	备注		
		Ac <sub>3</sub> 点 (°C)	加热温度 (°C)	保持时间 (min)	冷却方法	冷却停止 温度 (°C)	Ac <sub>1</sub> 点 (°C)	加热温度 (°C)	保持时间 (min)			屈服应力 YS (MPa)	拉伸应力 TS (MPa)
1	A	745	920	20	水冷	25	645	595	60	818	852	无	本发明例
2	B	750	920	20	空冷	25	650	605	60	787	846	无	本发明例
3	C	755	920	20	水冷	25	645	560	30	823	857	无	本发明例
4	D	745	920	20	空冷	25	645	510	30	859	881	无	本发明例
5	E	740	810	20	水冷	25	655	600	45	769	819	无	本发明例
6	F	730	810	20	空冷	25	640	560	45	826	869	无	本发明例
7	G	775	920	20	水冷	25	660	580	60	798	844	无	本发明例
8	H	750	920	20	水冷	25	640	500	60	865	901	无	本发明例
9	I	745	900	20	水冷	25	655	600	30	778	815	无	本发明例
10	J	730	920	20	空冷	25	640	585	60	800	839	无	本发明例
11	A	745	705	20	水冷	25	645	595	60	715	804	无	比较例
12	B	750	920	20	空冷	25	650	680	60	688	780	无	比较例
13	K	740	920	20	空冷	25	635	565	60	804	864	有	比较例
14	L	735	810	20	水冷	25	650	580	45	796	847	有	比较例
15	M	750	810	20	空冷	25	650	595	45	777	835	有	比较例
16	N	745	900	20	水冷	25	660	575	30	823	894	有	比较例
17	O	745	810	20	空冷	25	645	600	60	762	856	有	比较例
18	P	755	810	20	水冷	25	650	525	30	851	896	有	比较例
19	Q	760	920	20	水冷	25	660	585	30	819	871	有	比较例
20	R	760	920	20	空冷	25	655	545	60	833	896	有	比较例
21	S	740	810	20	空冷	25	640	570	60	824	886	有	比较例
22	T	765	920	20	水冷	25	660	535	45	842	895	有	比较例
23	U	750	920	20	水冷	25	645	585	60	786	883	有	比较例
24	V	750	920	20	空冷	25	650	595	60	768	846	有	比较例
25	W	745	920	20	空冷	25	645	555	60	841	897	有	比较例
26	X	735	900	20	水冷	25	640	585	60	793	872	有	比较例
27	Y	760	920	20	水冷	25	650	590	60	806	846	有	比较例
28	Z	725	810	20	空冷	25	635	600	60	747	809	无	比较例
29	AA	750	900	20	空冷	25	640	590	30	782	829	有	比较例
30	AB	755	920	20	水冷	25	645	580	45	812	855	有	比较例

\*下划线在发明范围外

[0115] 本发明例均成为屈服应力为758MPa以上的高强度,即使在含有H<sub>2</sub>S的环境下负荷应力,也不发生开裂,具有优异的抗SSC性的马氏体系不锈钢无缝钢管。另一方面,在本发明的范围外的比较例中,无法确保所希望的高强度、或者优异的抗SSC性。