(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114502757 B
(45)授权公告日 2023.04.07

(21)申请号 202080070454.X
(22)申请日 2020.10.01
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114502757 A
(43)申请公布日 2022.05.13
(30)优先权数据
2019-186480 2019.10.10 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.04.07
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/037453 2020.10.01
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/070735 JA 2021.04.15

(73)专利权人 日本制铁株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 高部秀树 富尾悠索 相良雅之
(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
专利代理师 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
C22C 19/05(2006.01)
C22C 30/00(2006.01)
C22C 30/02(2006.01)

审查员 杨冰

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

合金材料和油井用无缝管

(57)摘要

一种合金材料,其化学组成以质量%计为C:0.030%以下、Si:0.01～1.0%、Mn:0.01～2.0%、P:0.030%以下、S:0.0050%以下、Cr:28.0～40.0%、Ni:32.0～55.0%、sol.Al:0.010～0.30%、N:超过0.30%且为$0.000214\times Ni^2-0.03012\times Ni+0.00215\times Cr^2-0.08567\times Cr+1.927$以下、O:0.010%以下、Mo:0～6.0%、W:0～12.0%、Ca:0～0.010%、Mg:0～0.010%、V:0～0.50%、Ti:0～0.50%、Nb:0～0.50%、Co:0～2.0%、Cu:0～2.0%、REM:0～0.10%、余量:Fe和杂质,Fn1＝Mo+(1/2)W为1.0～6.0,所述合金材料的屈服应力以0.2%屈服强度计为1103MPa以上。

CN 114502757 B

1.一种合金材料,其化学组成以质量%计为C:0.030%以下、

Si:0.01～1.0%、

Mn:0.01～2.0%、

P:0.030%以下、

S:0.0050%以下、

Cr:28.0～40.0%、

Ni:32.0～55.0%、

sol.Al:0.010～0.30%、

N:超过0.30%且为下述(i)式所定义的N_{max}以下、

O:0.010%以下、

Mo:0～6.0%、

W:0～12.0%、

Ca:0～0.010%、

Mg:0～0.010%、

V:0～0.50%、

Ti:0～0.50%、

Nb:0～0.50%、

Co:0～2.0%、

Cu:0～2.0%、

REM:0～0.10%、

余量:Fe和杂质,

下述(ii)式所定义的Fn1为1.0～6.0,

所述合金材料的屈服应力以0.2%屈服强度计为1103MPa以上,$N_{max}=0.000214\times Ni^2-0.03012\times Ni+0.00215\times Cr^2-0.08567\times Cr+1.927$・・・(i)$Fn1=Mo+(1/2)W$・・・(ii)

其中,上述式中的元素符号表示合金中所含的各元素的以质量%计的含量,不含有的情况下代入0。

2.根据权利要求1所述的合金材料,其中,所述化学组成以质量%计含有选自

V:0.01～0.50%、

Ti:0.01～0.50%、和

Nb:0.01～0.50%中的1种以上。

3.根据权利要求1所述的合金材料,其中,所述化学组成以质量%计含有选自

Co:0.1～2.0%、

Cu:0.1～2.0%、和

REM:0.0005～0.10%中的1种以上。

4.根据权利要求2所述的合金材料,其中,所述化学组成以质量%计含有选自

Co:0.1～2.0%、

Cu:0.1～2.0%、和

REM:0.0005～0.10%中的1种以上。

5.根据权利要求1至权利要求4中任一项所述的合金材料,其中,与轧制方向和厚度方

向平行的截面中的奥氏体晶粒的晶粒度编号为1.0以上。

6.根据权利要求1至权利要求4中任一项所述的合金材料,其被用作油井用无缝管。

7.根据权利要求5所述的合金材料,其被用作油井用无缝管。

8.一种油井用无缝管,其使用权利要求6或7所述的合金材料。

合金材料和油井用无缝管

技术领域

[0001] 本发明涉及合金材料和油井用无缝管。

背景技术

[0002] 油田和天然气田(以下称为“油田”。)的开发中,高深度化每年都在迅速推进,油田的开发中使用的油井管需要能够耐受高的地层压力、进而能够耐受生产流体的温度和压力的强度。

[0003] 进而,对于油井管不仅要求高强度,还要求对于原油和天然气所含的硫化氢(H_2S)、二氧化碳(CO_2)和氯离子(Cl^-)等腐蚀性气体的耐腐蚀性,尤其要求耐应力腐蚀裂纹性优异。

[0004] 针对这样的课题,开发出强度和耐应力腐蚀裂纹性优异的油井管用合金。例如,专利文献1和2公开了0.2%屈服强度为1055MPa、在150℃的腐蚀环境中具有良好的耐应力腐蚀裂纹性的合金。专利文献3公开了0.2%屈服强度为939MPa、在150℃的腐蚀环境中具有良好的耐应力腐蚀裂纹性的合金。

[0005] 专利文献4公开了0.2%屈服强度为861～964MPa、在180℃的腐蚀环境中具有良好的耐应力腐蚀裂纹性的高Cr-高Ni合金。专利文献5公开了0.2%屈服强度为1176MPa、在177℃的腐蚀环境中具有良好的耐应力腐蚀裂纹性的Cr-Ni合金材料。专利文献6公开了在存在硫化氢的环境中具有高的耐腐蚀裂纹性的奥氏体合金。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开昭57-203735号公报

[0009] 专利文献2:日本特开昭57-207149号公报

[0010] 专利文献3:日本特开昭58-210155号公报

[0011] 专利文献4:日本特开平11-302801号公报

[0012] 专利文献5:日本特开2009-84668号公报

[0013] 专利文献6:日本特开昭63-274743号公报

发明内容

[0014] 发明要解决的问题

[0015] 近年开始了地层温度200℃以上且地层压力137MPa以上这种超高温高压下的油田开发。这样的油田开发中使用的油井管需要耐受比以往更高的压力和高温。另外,超高压环境中,腐蚀性气体的分压也变高,因此腐蚀环境比以往更加严苛。

[0016] 由于这样的背景,迫切需要具有0.2%屈服强度为1103MPa(160ksi)以上的强度、在200℃以上的腐蚀环境中耐应力腐蚀裂纹性优异的油井管。但是,专利文献1～6中记载的合金均未充分研究200℃以上的腐蚀环境中的耐应力腐蚀裂纹性和强度,留有改善的余地。

[0017] 本发明的课题在于,解决上述问题,提供0.2%屈服强度为1103MPa以上、对200℃

以上的腐蚀性气体具有优异的耐应力腐蚀裂纹性的合金材料和油井用无缝管。

[0018] 用于解决问题的方案

[0019] 本发明是为了解决上述课题而作出的,主旨是下述的合金材料和油井用无缝管。

[0020] (1)一种合金材料,其化学组成以质量%计为

[0021] C:0.030%以下、

[0022] Si:0.01～1.0%、

[0023] Mn:0.01～2.0%、

[0024] P:0.030%以下、

[0025] S:0.0050%以下、

[0026] Cr:28.0～40.0%、

[0027] Ni:32.0～55.0%、

[0028] sol.Al:0.010～0.30%、

[0029] N:超过0.30%且为下述(i)式所定义的N_{max}以下、

[0030] O:0.010%以下、

[0031] Mo:0～6.0%、

[0032] W:0～12.0%、

[0033] Ca:0～0.010%、

[0034] Mg:0～0.010%、

[0035] V:0～0.50%、

[0036] Ti:0～0.50%、

[0037] Nb:0～0.50%、

[0038] Co:0～2.0%、

[0039] Cu:0～2.0%、

[0040] REM:0～0.10%、

[0041] 余量:Fe和杂质,

[0042] 下述(ii)式所定义的Fn1为1.0～6.0,

[0043] 所述合金材料的屈服应力以0.2%屈服强度计为1103MPa以上。

[0044] $N_{max}=0.000214\times Ni^2-0.03012\times Ni+0.00215\times Cr^2-0.08567\times Cr+1.927$ ・・・(i)

[0045] $Fn1=Mo+(1/2)W$ ・・・(ii)

[0046] 其中,上述式中的元素符号表示合金中所含的各元素的含量(质量%),不含有的情况下代入0。

[0047] (2)根据上述(1)所述的合金材料,其中,上述化学组成以质量%计含有选自

[0048] V:0.01～0.50%、

[0049] Ti:0.01～0.50%、和

[0050] Nb:0.01～0.50%中的1种以上。

[0051] (3)根据上述(1)或(2)所述的合金材料,其中,上述化学组成以质量%计含有选自

[0052] Co:0.1～2.0%、

[0053] Cu:0.1～2.0%、和

[0054] REM:0.0005～0.10%中的1种以上。

[0055] (4)根据上述(1)至(3)中任一项所述的合金材料,其中,与轧制方向和厚度方向平行的截面中的奥氏体晶粒的晶粒度编号为1.0以上。

[0056] (5)根据上述(1)至(4)中任一项所述的合金材料,其被用作油井用无缝管。

[0057] (6)一种油井用无缝管,其使用上述(5)所述的合金材料。

[0058] 发明的效果

[0059] 根据本发明,能够提供强度和高温下的耐应力腐蚀裂纹性优异的合金材料和油井用无缝管。

具体实施方式

[0060] 通常,若确保了合金的强度,则耐应力腐蚀裂纹性下降。因此,本发明人们为了得到强度和耐应力腐蚀裂纹性这两者均优异的合金,使用对化学组成进行了各种调整的合金材料实施了用于改善强度和耐应力腐蚀裂纹性的基础调查。

[0061] 结果获知,对于提高合金材料的屈服应力而言,首先将合金中的N含量设为超过0.30%而使固溶于基质的状态的N含量(以下称为“固溶N量”。)增加是一种有力手段。

[0062] 另一方面,单纯增加N含量而高强度化时,Cr会以氮化物形式析出,Cr含量会减少。由于合金中的Ni和Cr的含量对高温下的耐应力腐蚀裂纹性有显著影响,因此若Cr减少则无法得到稳定、良好的耐应力腐蚀裂纹性。因此,发现需要将N含量设为用$0.000214\times Ni^2-0.03012\times Ni+0.00215\times Cr^2-0.08567\times Cr+1.927$计算的$N_{max}$以下。

[0063] 进而获知,通过以Fn1=Mo+(1/2)W的值达到1.0～6.0的范围添加具有改善耐应力腐蚀裂纹性的效果的Mo和W,从而能够确保本发明的目标、即腐蚀环境中的期望的耐应力腐蚀裂纹性。

[0064] 本发明是基于上述见解作出的。以下对本发明的各要件进行详细说明。

[0065] (A)化学组成

[0066] 各元素的限定理由如下所述。需要说明的是,在以下的说明中,关于含量的“%”表示“质量%”。

[0067] C:0.030%以下

[0068] C作为杂质而含有,容易通过析出$M_{23}C_6$型碳化物(“M”表示Cr、Mo和/或Fe等元素)而产生伴有晶界破坏的应力腐蚀裂纹。因此,C含量设为0.030%以下。C含量优选为0.020%以下,更优选为0.015%以下。需要说明的是,优选尽可能降低C含量,即含量可以为0%,但是极端降低会招致制造成本增大。因此,C含量优选为0.0005%以上,更优选为0.0010%以上。

[0069] Si:0.01～1.0%

[0070] Si是脱氧所必需的元素。但是,过量含有Si时,可观察到热加工性下降的倾向。因此,Si含量设为0.01～1.0%。Si含量优选为0.05%以上,更优选为0.10%以上。另外,Si含量优选为0.80%以下,更优选为0.50%以下。

[0071] Mn:0.01～2.0%

[0072] Mn是作为脱氧和/或脱硫剂的必要元素,但是其含量小于0.01%时不能充分发挥效果。但是,过量含有Mn时,热加工性下降。因此,Mn含量设为0.01～2.0%。Mn含量优选为0.10%以上,更优选为0.20%以上。另外,Mn含量优选为1.5%以下,更优选为1.0%以下。

[0073] P:0.030%以下

[0074] P是合金中所含的杂质，会显著降低热加工性和耐应力腐蚀裂纹性。因此，P含量设为0.030％以下。P含量优选为0.025％以下，更优选为0.020％以下。

[0075] S:0.0050％以下

[0076] S与P同样为显著降低热加工性的杂质。因此，S含量设为0.0050％以下。S含量优选为0.0030％以下，更优选为0.0010％以下，进一步优选为0.0005％以下。

[0077] Cr:28.0～40.0％

[0078] Cr是增加固溶N量且显著改善耐应力腐蚀裂纹性的元素，Cr含量为28.0％以下时其效果不充分。但是，过量含有Cr时，会招致热加工性下降且容易生成以σ相为代表的TCP相，耐应力腐蚀裂纹性下降。因此，将Cr含量设为28.0～40.0％。Cr含量优选为29.0％以上，更优选为30.0％以上。另外，Cr含量优选为38.0％以下，更优选为35.0％以下。

[0079] Ni:32.0～55.0％

[0080] Ni是用于稳定奥氏体、在200℃以上的高温下得到优异的耐应力腐蚀裂纹性的重要元素。但是，过量添加Ni时，固溶N量减少且招致成本增加和耐氢裂纹性下降。因此，将Ni含量设为32.0～55.0％。Ni含量优选为34.0％以上，更优选超过36.0％，进一步优选为37.0％以上。另外，Ni含量优选为53.0％以下，更优选为50.0％以下，进一步优选为45.0％以下。

[0081] sol.Al:0.010～0.30％

[0082] Al以Al氧化物形式固定合金中的O(氧)，由此，不仅改善热加工性，还改善制品的耐冲击特性和耐蚀性。但是，过量含有sol.Al时，反而会使热加工性下降。因此，将Al含量设为以sol.Al计为0.010～0.30％。以sol.Al计的Al含量优选为0.020％以上，更优选为0.050％以上。另外，以sol.Al计的Al含量优选为0.25％以下，更优选为0.20％以下。

[0083] N:超过0.30％且为(i)式所定义的N_{max}以下

[0084] N具有提高合金材料的强度的作用，但是N含量为0.30％以下时无法确保所期望的强度。但是，N含量过量含有时，会引起较多的铬氮化物的析出，招致耐应力腐蚀裂纹性的恶化。因此，N含量优选超过0.30％且设为下述(i)式所定义的N_{max}以下。N含量优选为0.31％以上，更优选为0.32％以上，进一步优选为0.35％以上。

[0085] $N_{max}=0.000214\times Ni^2-0.03012\times Ni+0.00215\times Cr^2-0.08567\times Cr+1.927$・・・(i)

[0086] 其中，上述式中的元素符号表示合金中所含的各元素的含量(质量％)。

[0087] O:0.010％以下

[0088] O为合金中所含的杂质，会降低耐应力腐蚀裂纹性和热加工性。因此，将O含量设为0.010％以下。O含量优选为0.008％以下，更优选为0.005％以下。

[0089] Mo:0～6.0％

[0090] Mo有助于合金表面上形成的腐蚀保护皮膜的稳定化，有改善超过200℃的环境中的耐应力腐蚀裂纹性的效果，因此可以根据需要而含有。但是，过量含有Mo的情况下，会使热加工性和经济性下降，因此Mo含量设为6.0％以下。Mo含量优选为5.5％以下，更优选为5.0％以下。需要说明的是，在想要得到上述效果时，Mo含量优选为1.0％以上，更优选为2.0％以上，进一步优选为3.0％以上。

[0091] W:0～12.0％

[0092] W与Mo同样地有助于合金表面上形成的腐蚀保护皮膜的稳定性，有改善超过200℃

的环境中的耐应力腐蚀裂纹性的效果，因此可以根据需要而含有。但是，过量含有W时，会使热加工性和经济性下降，因此W含量设为12.0％以下。W含量优选为11.0％以下，更优选为10.0％以下。需要说明的是，在想要得到上述效果时，W含量优选为1.0％以上，更优选为2.0％以上，进一步优选为4.0％以上。

[0093] Fn1:1.0～6.0

[0094] 如上所述，Mo和W会影响到耐应力腐蚀裂纹性。下述(ii)式所定义的Fn1小于1.0时，无法确保本发明的目标、即腐蚀环境中的所期望的耐应力腐蚀裂纹性。另外，以Fn1超过6.0的方式含有Mo和W时，经济性下降。因此，Fn1设为1.0～6.0。Fn1优选为2.0以上，更优选为3.0以上。另外，Fn1优选为5.5以下，更优选为5.0以下。

[0095] Fn1＝Mo+(1/2)W・・・(ii)

[0096] 其中，上述式中的元素符号表示合金中所含的各元素的含量(质量％)，不含有的情况下代入0。

[0097] 需要说明的是，Mo和W不需要以复合方式来含有。单独含有Mo时Mo含量可以为1.0～6.0％，单独含有W时，W含量可以为2.0～12.0％。

[0098] Ca:0～0.010％

[0099] Ca具有改善低温区域的热加工性的作用，因此可以根据需要而含有。但是，过量含有Ca时，夹杂物量增加，反而使热加工性下降。因此，Ca含量设为0.010％以下。Ca含量优选为0.008％以下，更优选为0.005％以下。需要说明的是，在想要得到上述效果时，Ca含量优选为0.0003％以上，更优选为0.0005％以上。

[0100] Mg:0～0.010％

[0101] Mg与Ca同样地具有改善低温区域的热加工性的作用，因此可以根据需要而含有。但是，过量含有Mg时，夹杂物量增加，反而使热加工性下降。因此，Mg含量设为0.010％以下。Mg含量优选为0.008％以下，更优选为0.005％以下。需要说明的是，在想要得到上述效果时，Mg含量优选为0.0003％以上，更优选为0.0005％以上。

[0102] 本发明的合金的化学组成中，可以在上述元素之外以以下所示的范围进一步含有选自V、Ti和Nb中的1种以上。对其理由进行说明。

[0103] V:0～0.50％

[0104] Ti:0～0.50％

[0105] Nb:0～0.50％

[0106] V、Ti和Nb具有使晶粒微细化、改善延展性的作用，因此可以根据需要而含有。但是，任一者的含量超过0.50％时，存在产生较多的夹杂物、使延展性下降的情况。因此，V、Ti和Nb的含量设为0.50％以下。这些元素的含量均优选为0.30％以下，更优选为0.10％以下。需要说明的是，在想要得到上述效果的情况下，这些元素的含量优选为0.005％以上，更优选为0.01％以上，进一步优选为0.02％以上。

[0107] 就上述的V、Ti和Nb而言，可以仅含有其中的任一种或复合含有其中的两种以上。复合含有这些元素时的合计量优选为0.5％以下。

[0108] 本发明的合金的化学组成中，可以在上述元素的基础上以以下所示的范围进一步含有选自Co、Cu和REM中的1种以上。对各元素的限定理由进行说明。

[0109] Co:0～2.0％

[0110] Co有助于奥氏体相的稳定化，具有改善高温下的耐应力腐蚀裂纹性的作用，因此可以根据需要而含有。但是，过量含有Co时，会招致合金价格上涨，显著损害经济性。因此，Co含量设为2.0％以下。Co含量优选为1.8％以下，更优选为1.5％以下。需要说明的是，在想要得到上述效果的情况下，Co含量优选为0.1％以上，更优选为0.3％以上。

[0111] Cu:0～2.0％

[0112] Cu对于合金材料表面上形成的钝化皮膜的稳定性有效果，具有改善耐孔蚀性和耐整面腐蚀性的作用，可以根据需要而含有。但是，过量含有Cu时，热加工性下降。因此，Cu含量设为2.0％以下。Cu含量优选为1.8％以下，更优选为1.5％以下。需要说明的是，在想要得到上述效果的情况下，Cu含量优选为0.1％以上，更优选为0.2％以上，进一步优选为0.4％以上。

[0113] REM:0～0.10％

[0114] REM具有改善合金材料的耐应力腐蚀裂纹性的作用，因此可以根据需要而含有。但是，过量含有REM时，夹杂物量增加，反而会降低热加工性。因此，REM含量设为0.10％以下。REM含量优选为0.08％以下，更优选为0.05％以下。需要说明的是，在想要得到上述效果的情况下，REM含量优选为0.0005％以上，更优选为0.0010％以上。

[0115] 需要说明的是，REM是Sc、Y和镧系元素的总计17种元素的总称，REM含量是指REM中的1种以上元素的合计含量。另外，REM通常包含在混合稀土合金中。因此，例如可以以混合稀土合金的形态添加并将REM含量调整到上述范围。

[0116] 本发明的合金的化学组成中，余量为Fe和杂质。这里，杂质是指:工业上制造合金时，因矿石、废料等原料等原因而混入的且在不对本发明的合金造成不良影响的范围内允许的成分。

[0117] (B)奥氏体晶粒的晶粒度编号

[0118] 奥氏体晶粒的晶粒度编号会影响到本发明的合金材料的屈服应力。例如，如后所述，本发明的合金材料可通过实施热轧、固溶热处理和冷加工而制造。为了更可靠地满足本发明中规定的屈服应力，通过冷加工而沿着加工方向延伸的奥氏体晶粒的晶粒度编号在与合金材料的轧制方向和厚度方向平行的截面(以下称为“L截面”。)中优选为1.0以上。L截面中的晶粒度编号更优选为1.5以上，进一步优选为2.0以上。

[0119] 本发明中，奥氏体晶粒的晶粒度编号基于ASTM E112-13平面测量法求出。具体而言，首先以能够观察L截面的方式从合金材料中切出试样。对该观察面进行镜面研磨，用10％草酸进行电解蚀刻后，使用光学显微镜以100～500倍的倍率进行观察，以显微镜视场中包含50个晶粒的方式确定倍率。

[0120] 然后，将晶粒整体包含在视场中的晶粒数、晶粒的一部分包含在视场中的晶粒数和由显微镜倍率确定的ASTM E112-13中记载的数值代入下述(iii)式，由此计算出N_A(每单位面积mm^2的晶粒数)。再通过ASTM E112-13中记载的关系由N_A确定晶粒度编号。

[0121] $N_A=f(N_{total}+(N_{intercepted}/2))$ ・・・(iii)

[0122] 其中，上述(iii)式中的各符号的含义如下。

[0123] N_{total}:晶粒整体包含在视场中的晶粒数

[0124] $N_{intercepted}$:晶粒的一部分包含在视场中的晶粒数

[0125] f:由显微镜的倍率确定的ASTM E112-13中记载的数值

[0126] (C)屈服应力

[0127] 本发明的合金材料的屈服应力(0.2%屈服强度)为1103MPa以上。若为该强度,即使对于高深度化和高温化的油井,也能够稳定地使用。需要说明的是,屈服应力优选为1275MPa以下。

[0128] (D)用途

[0129] 本发明的合金材料具有高的强度和优异的耐应力腐蚀裂纹性,因此适合作为油井用无缝管使用。需要说明的是,例如如JIS G 0203:2009的编号3514的“油井用钢管(steel pipe for oil well casing,tubing and drilling)”的定义栏中记载那样,油井用管为油井或气井的挖掘、原油或天然气的开采等中使用的套管、油管、钻杆的总称。并且,油井用无缝管例如是能够用于油井或气井的挖掘、原油或天然气的开采等的无缝管。

[0130] (E)制造方法

[0131] 本发明的合金材料例如可以如下制造。

[0132] 首先,使用电炉、AOD炉或VOD炉等进行熔化,调整化学组成。之后可以将调整了化学组成的熔液铸造成铸锭,通过之后的锻造等热加工加工成板坯、大方坯或小方坯等所谓的“合金片”。另外,可以对上述熔液进行连续铸造而直接制成板坯、大方坯或小方坯等所谓的“合金片”。

[0133] 进而以上述的“合金片”为原材料,热加工成板材或管材等期望的形状。例如加工成板材的情况下,可以通过热轧而热加工成板或线圈状。另外,例如加工成无缝管等管材的情况下,可以通过热挤出制管法或曼内斯曼制管法热加工成管状。

[0134] 接着,在板材的情况下,可以对热轧材料实施固溶热处理后通过冷轧而实施冷加工。另外,在管材的情况下,可以在对热加工后的管坯实施固溶热处理后实施冷拔或皮尔格轧制等基于冷轧的冷加工。需要说明的是,为了使L截面中的奥氏体晶粒的晶粒度编号为1.0以上,在固溶热处理中优选在1000～1200℃的温度范围保持1分钟以上。

[0135] 进行1次或多次的上述冷加工也根据合金的化学组成而不同,只要进行断面收缩率为31～50%左右的加工即可。同样地,虽然也根据合金的化学组成而不同,但是为了加工成预定的尺寸而在冷加工后进行中间热处理、之后进一步进行1次或多次冷加工的情况下,只要进行中间热处理后的断面收缩率为31～50%左右的加工即可。

[0136] 以下通过实施例更具体地说明本发明,但是本发明不受这些实施例限定。

[0137] 实施例

[0138] 将具有表1所示的化学组成的合金用真空高频熔炉熔解,铸造成50kg的铸锭。表1中的合金1～18为化学组成处于本发明所规定的范围内的合金。另一方面,合金19～28为化学组成偏离了本发明所规定的条件的合金。

[0139] [表1]

[0140] 表1

合金	化学组成（质量%，余量：Fe和杂质）																Fn1*	Nmax**	
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	sol. Al	N	O	Mo	W	V	其它					
1	0.006	0.15	0.41	0.017	0.0005	28.1	39.94	0.100	0.339	0.003	3.01	-	0.03	Ca: 0.0008, Co: 0.80, Cu: 0.78, REM: 0.008			3.0	0.356	本发明例
2	0.006	0.15	0.41	0.017	0.0005	29.2	39.94	0.100	0.344	0.003	3.01	-	0.03	REM: 0.013			3.0	0.397	
3	0.001	0.45	0.28	0.010	0.0007	34.3	39.60	0.062	0.369	0.008	5.50	-	-	REM: 0.017			5.5	0.661	
4	0.001	0.30	0.48	0.005	0.0004	34.6	40.90	0.147	0.339	0.003	2.90	-	0.04	Ca: 0.0032, REM: 0.081			2.9	0.663	
5	0.009	0.42	0.37	0.012	0.0008	34.6	47.20	0.104	0.331	0.008	5.90	-	0.02	Ca: 0.0014, Mg: 0.0037, REM: 0.012			5.9	0.592	
6	0.010	0.31	0.27	0.020	0.0006	35.1	49.00	0.055	0.372	0.006	2.60	4.6	0.04	Ca: 0.0012, Mg: 0.0016, REM: 0.044			4.9	0.607	
7	0.003	0.27	0.23	0.009	0.0003	37.3	49.70	0.095	0.317	0.002	5.80	-	0.05	Cu: 0.8, REM: 0.016			5.8	0.754	
8	0.006	0.15	0.41	0.017	0.0005	38.9	39.94	0.100	0.501	0.003	3.01	-	0.03	Nb: 0.03, REM: 0.082			3.0	0.986	
9	0.007	0.30	0.47	0.013	0.0006	28.5	36.10	0.098	0.324	0.003	3.40	-	-	REM: 0.051			3.4	0.423	
10	0.003	0.39	0.35	0.014	0.0008	29.6	37.30	0.071	0.335	0.007	6.00	-	0.04	Ca: 0.0021, REM: 0.015			6.0	0.449	
11	0.008	0.20	0.29	0.011	0.0003	34.2	44.80	0.051	0.386	0.006	5.40	-	0.05	Co: 0.6, Cu: 0.7, REM: 0.046			5.4	0.592	
12	0.005	0.36	0.41	0.015	0.0004	36.7	49.10	0.140	0.375	0.004	4.70	2.3	0.03	REM: 0.020			5.9	0.716	
13	0.010	0.24	0.33	0.006	0.0007	29.9	41.40	0.077	0.354	0.007	3.20	-	-	REM: 0.041			3.2	0.407	
14	0.007	0.49	0.34	0.013	0.0003	31.8	38.10	0.115	0.334	0.005	3.10	5.8	-	Ti: 0.04, REM: 0.022			6.0	0.540	
15	0.004	0.21	0.31	0.016	0.0007	35.9	47.50	0.131	0.359	0.004	4.40	2.5	0.02	Ca: 0.0023, Co: 0.9, REM: 0.018			5.7	0.675	
16	0.008	0.32	0.32	0.018	0.0006	35.9	52.30	0.051	0.348	0.004	3.80	3.4	0.02	Ca: 0.0016, Co: 0.3, Cu: 0.8, REM: 0.015			5.5	0.632	
17	0.008	0.13	0.35	0.016	0.0005	39.4	36.30	0.095	0.398	0.002	5.80	-	0.04	-			5.8	1.078	
18	0.001	0.43	0.28	0.010	0.0007	34.1	38.50	0.058	0.352	0.005	-	11.2	-	REM: 0.017			5.6	0.663	
19	0.010	0.34	0.21	0.007	0.0006	27.6	37.50	0.134	0.315	0.008	5.00	-	-	REM: 0.021			5.0	0.372	比较例
20	0.010	0.45	0.10	0.014	0.0003	42.1	44.60	0.095	0.478	0.008	3.60	-	-	REM: 0.016			3.6	1.213	
21	0.008	0.23	0.06	0.019	0.0008	33.7	24.30	0.061	0.377	0.005	3.10	-	-	REM: 0.024			3.1	0.876	
22	0.007	0.14	0.39	0.017	0.0005	28.4	31.50	0.100	0.382	0.008	3.01	-	0.03	REM: 0.008			3.0	0.492	
23	0.006	0.15	0.41	0.017	0.0007	29.9	39.94	0.100	0.339	0.016	3.01	-	0.03	REM: 0.018			3.0	0.427	
24	0.006	0.15	0.41	0.017	0.0005	29.9	39.94	0.100	0.520	0.003	3.01	-	0.03	REM: 0.013			3.0	0.427	
25	0.008	0.21	0.33	0.006	0.0007	30.1	42.40	0.074	0.550	0.008	3.10	-	-	REM: 0.008			3.1	0.404	
26	0.004	0.19	0.38	0.012	0.0007	32.8	45.00	0.140	0.284	0.007	3.90	-	-	REM: 0.022			3.9	0.508	
27	0.011	0.25	0.60	0.017	0.0008	28.4	36.20	0.095	0.190	0.003	3.16	-	-	REM: 0.017			3.2	0.418	
28	0.001	0.49	0.38	0.005	0.0006	34.9	36.70	0.108	0.325	0.002	0.80	-	-	-			0.8	0.739	

* Fn1=Mo+(1/2)W

** $Nmax=0.000214\times Ni^2-0.03012\times Ni+0.00215\times C^2-0.08567\times Cr+1.927$

[0141] 各铸锭在1200℃下进行3小时的均热处理后进行热锻，从而加工成截面为50mm×50mm的方形材。将如此的方形材进一步在1200℃下加热1小时后，热轧，精加工成厚度14.2mm的板材。

[0142] 接着，使用以表2中记载的温度实施15分钟固溶热处理后进行水冷处理而得的板材进行冷加工，精加工成厚度为8.4mm的板材。

[0143] [表2]

[0144] 表2

[0145]

合金	固溶温度 (°C)	奥氏体 晶粒度编号	屈服应力 (MPa)	耐应力腐蚀 裂纹性	
1	1150	1.7	1139	○	本发明例
2	1150	1.8	1152	○	
3	1150	1.6	1137	○	
4	1100	4.0	1131	○	
5	1100	4.0	1119	○	
6	1150	2.7	1142	○	
7	1050	4.6	1111	○	
8	1150	5.3	1336	○	
9	1050	4.8	1125	○	
10	1100	4.1	1118	○	
11	1150	2.7	1164	○	
12	1150	2.7	1150	○	
13	1150	2.8	1178	○	
14	1100	3.9	1122	○	
15	1100	4.2	1177	○	
16	1100	4.2	1149	○	
17	1050	4.7	1125	○	
18	1150	2.0	1162	○	
19	1050	5.0	1116	×	比较例
20	1150	2.6	1309	×	
21	1150	2.9	1158	×	
22	1150	1.8	1197	×	
23	1150	2.0	1147	×	
24	1150	2.4	1378	×	
25	1150	2.7	1394	×	
26	1050	4.5	1034	○	
27	1250	0.9	968	○	
28	1050	5.1	1117	×	

[0146] 使用得到的试验材料,进行了以下所示的各种性能评价试验。

[0147] ＜奥氏体晶粒度编号＞

[0148] 奥氏体晶粒度编号的确定按照ASTM E112-13中记载的平面测量法实施。具体而言,如上述那样使用光学显微镜根据粒径以100倍至500倍的倍率观察L截面,数出晶粒数而确定晶粒度编号。

[0149] ＜屈服应力＞

[0150] 从上述各板材的轧制方向采集平行部的直径为4mm且标记点距离为34mm的圆棒拉伸试验片，在室温下进行拉伸试验，求出屈服应力(0.2％屈服强度)。需要说明的是，试验时的拉伸速度设为与4.9×10^{-4}/s的应变速度对应的1.0mm/min。

[0151] ＜耐应力腐蚀裂纹性＞

[0152] 按照NACE TM0198所规定的低应变速度拉伸试验法从上述各板材的轧制方向采集平行部的直径为3.81mm且长度为25.4mm的低应变速度拉伸试验片。然后进行符合NACE TM0198的低应变速度拉伸试验，评价耐应力腐蚀裂纹性。

[0153] 上述的低应变速度拉伸试验中的试验环境为大气中和模拟恶劣油井环境的环境(H_2S分压：0.7MPa、CO_2分压：1.0MPa、25％NaCl、温度：204℃)这2个条件。任一环境中，拉伸试验中的应变速度均设为4.0×10^{-6}/s。

[0154] 另外，耐应力腐蚀裂纹性的评价具体为：从各板材采集3片低应变速度拉伸试验片，对于其中的1片试验片，通过大气中的拉伸试验求出断裂延展性的值和面积减少率的值(以下将这些值分别称为“断裂延展性的基准值”和“面积减少率的基准值”。)。对于剩余的2片试验片，通过上述模拟恶劣油井环境的环境中的拉伸试验求出断裂延展性的值和面积减少率的值(以下将各试验片的这些值分别称为“断裂延展性的比较值”和“面积减少率的比较值”。)。即，本实施例中，对于各板材，求出1个“断裂延展性的基准值”、2个“断裂延展性的比较值”、1个“面积减少率的基准值”、2个“面积减少率的比较值”。

[0155] 然后，对各板材分别求出“断裂延展性的基准值”与2个“断裂延展性的比较值”之差(以下将各个差称为“断裂延展性的差”。)。同样地分别求出“面积减少率的基准值”与2个“面积减少率的比较值”之差(以下将各个差称为“面积减少率的差”。)。该调查中，将“断裂延展性的差”全部为“断裂延展性的基准值”的20％以下且“面积减少率的差”全部为“面积减少率的基准值”的20％以下的情况作为耐应力腐蚀裂纹性的目标。并且将能够达成上述目标的情况判断为耐应力腐蚀裂纹性良好。

[0156] 表2示出上述的各调查结果。“耐应力腐蚀裂纹性”栏中的“○”表示达成了上述耐应力腐蚀裂纹性的目标，另一方面，“×”表示未能达成耐应力腐蚀裂纹性的目标。

[0157] 由表2可知，满足本发明所规定的条件的合金材料的奥氏体晶粒微细，屈服应力(0.2％屈服强度)为1103MPa以上，为高强度，温度为200℃以上的高温且包含硫化氢和二氧化碳的环境中的耐应力腐蚀裂纹性也优异。

[0158] 另一方面，偏离本发明的规定范围的材料或者为0.2％屈服强度小于1103MPa的结果，或者为耐应力腐蚀裂纹性差的结果。合金19和20中Cr偏离了本发明，合金21和22中Ni偏离了本发明，合金28中Fn1偏离了本发明，因此为耐应力腐蚀裂纹性差的结果。

[0159] 合金23中添加了超过本发明范围的O，合金24和25中添加了超过本发明范围的N，为耐应力腐蚀裂纹性差的结果。另外，合金26中N的添加低于本发明范围，因此耐应力腐蚀裂纹性良好但屈服应力小于1103MPa。另外，合金27中固溶温度超过了1200℃，因此奥氏体晶粒度编号变得小于1.0。进而，N的添加低于本发明范围，因此屈服应力小于1103MPa。

[0160] 产业上的可利用性

[0161] 本发明的合金材料的强度和高温下的耐应力腐蚀裂纹性优异。因此，本发明的合金材料和油井用无缝管适合例如油井或气井的挖掘、以及原油或天然气的开采等中使用的套管、油管、钻杆等。