



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105002425 B

(45)授权公告日 2017.12.22

(21)申请号 201510340874.6

审查员 刘肖

(22)申请日 2015.06.18

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105002425 A

(43)申请公布日 2015.10.28

(73)专利权人 宝山钢铁股份有限公司

地址 201900 上海市宝山区富锦路885号

专利权人 上海宝钢商贸有限公司

(72)发明人 董晓明 张忠铎 金晓东

(74)专利代理机构 上海东信专利商标事务所

(普通合伙) 31228

代理人 杨丹莉 李丹

(51)Int.Cl.

G22C 38/26(2006.01)

G21D 8/10(2006.01)

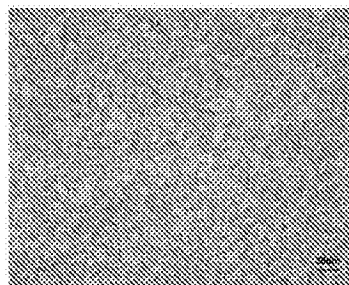
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

超高强度超高韧性石油套管用钢、石油套管及其制造方法

(57)摘要

本发明公开了一种超高强度超高韧性石油套管用钢,其微观组织为回火索氏体,其化学元素质量百分比含量为:C:0.1-0.22%,Si:0.1-0.4%,Mn:0.5-1.5%,Cr:1-1.5%,Mo:1-1.5%,Nb:0.01-0.04%,V:0.2-0.3%,Al:0.01-0.05%,Ca:0.0005-0.005%,余量为Fe和不可避免的杂质。相应地,本发明还公开了采用该超高强度超高韧性石油套管用钢制得的石油套管。此外,本发明还公开了该石油套管的制造方法。本发明所述的超高强度超高韧性石油套管用钢和石油套管的强度可以到达155ksi以上,且冲击韧性大于其屈服强度数值的10%,因此能够实现超高强度与超高韧性的匹配。



1. 一种超高强度超高韧性石油套管用钢,其特征在于,其微观组织为回火索氏体,其化学元素质量百分比含量为:C:0.1-0.22%,Si:0.1-0.4%,Mn:0.5-1.5%,Cr:1-1.5%,Mo:1-1.5%,Nb:0.01-0.04%,V:0.2-0.3%,Al:0.01-0.05%,Ca:0.0005-0.005%,余量为Fe和不可避免的杂质;

其中,所述回火索氏体上的析出物包括Nb的碳氮化物和V的碳氮化物的至少其中之一,所述Nb的碳氮化物的尺寸在100nm以下,所述V的碳氮化物的尺寸在100nm以下,所述超高强度超高韧性石油套管用钢还满足 $1 \leq (V+Nb)/C \leq 2.3$ ,以使回火索氏体上有害的Cr的析出物和/或Mo的析出物极少,式中的V、Nb和C分别表示其质量百分比;

所述超高强度超高韧性石油套管用钢的冲击韧性大于屈服强度数值的10%,其中冲击韧性以0度横向夏比冲击功来表征,单位参量为J,屈服强度的单位参量为MPa。

2. 如权利要求1所述的超高强度超高韧性石油套管用钢,其特征在于,还具有 $0 < Ti \leq 0.04wt\%$ 。

3. 如权利要求2所述的超高强度超高韧性石油套管用钢,其特征在于,所述回火索氏体上的析出物包括Nb的碳氮化物、V的碳氮化物和Ti的碳氮化物的至少其中之一。

4. 如权利要求3所述的超高强度超高韧性石油套管用钢,其特征在于,所述Nb的碳氮化物的尺寸在100nm以下,所述V的碳氮化物的尺寸在100nm以下,所述Ti的碳氮化物的尺寸在100nm以下。

5. 如权利要求1所述的超高强度超高韧性石油套管用钢,其特征在于,所述不可避免的杂质中的 $P \leq 0.015wt\%$ , $S \leq 0.003wt\%$ , $N \leq 0.008wt\%$ 。

6. 一种石油套管,其特征在于,其采用如权利要求1-5中任意一项所述的超高强度超高韧性石油套管用钢制得。

7. 如权利要求6所述的石油套管,其特征在于,其为155ksi级石油套管,其屈服强度为1069-1276MPa,抗拉强度 $\geq 1138MPa$ ,延伸率为20%-25%,0度横向夏比冲击功 $\geq 130J$ ,韧脆转变温度 $\leq -60^\circ C$ 。

8. 如权利要求6所述的石油套管,其特征在于,其为170ksi级石油套管,其屈服强度为1172-1379MPa,抗拉强度 $\geq 1241MPa$ ,延伸率为18%-25%,0度横向夏比冲击功 $\geq 120J$ ,韧脆转变温度 $\leq -50^\circ C$ 。

9. 如权利要求6-8中任意一项所述的石油套管的制造方法,其包括步骤:

(1) 冶炼和铸造;

(2) 穿孔和连轧:其中将经过步骤(1)得到的连铸坯加热并均热,均热温度为1200-1240 $^\circ C$ ,控制穿孔温度为1180-1240 $^\circ C$ ,控制终轧温度为900 $^\circ C$ -950 $^\circ C$ ;

(3) 热处理:其中奥氏体化温度为920-950 $^\circ C$ ,保温30-60min后淬火,然后在600-650 $^\circ C$ 回火,保温时间50-80min,然后在500-550 $^\circ C$ 热定径。

## 超高强度超高韧性石油套管用钢、石油套管及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种钢材料及其制造方法,尤其涉及一种石油套管及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 深井、超深井是近年来石油勘探开发领域开发越来越多的井况,为了保证高温高压开采开发的安全性,需要对管柱材料的强度提出更高的要求。然而,一般来说,随着钢材强度的提升,韧性会下降,而钢管减薄后韧性不足极易引发早期裂纹及断裂,因此,高强度套管钢必须匹配高韧性,才能保证管柱的安全。

[0003] 根据英国能源部指导标准,压力容器的冲击韧性应该达到其屈服强度数值的10%,也就是说155钢级套管材料要求的韧性要达到107J以上。然而,现实情况是,兼具高韧性和高强度的钢管开发难度极大,目前能够进行工业应用的套管强度能够达到155ksi以上,但是冲击韧性只有50-80J。

[0004] 文献号为JP11131189A的日本专利文献公开了一种钢管产品,其在750-400℃范围内加热,然后在20%或60%变形量以上的范围内进行轧制,从而生产出屈服强度950Mpa以上、具有良好韧性的钢管产品。然而,本案发明人认为这种工艺的加热温度较低,易产生马氏体组织,另外轧制温度低,轧制难度也较大。

[0005] 文献号为JP04059941A的日本专利文献也公开了一种钢管产品,其通过热处理工艺来控制钢基体中残余奥氏体和上贝氏体的比例,从而使得抗拉强度达到120-160ksi。该技术方案的优点是高碳和高硅,这两种成分可以显著提高强度但会显著降低韧性。此外,本案发明人认为残余奥氏体会在石油管使用过程中发生组织发生转变(深井油井管使用温度120℃以上),这会导致钢管在提高强度的同时降低韧性。

[0006] 公开号为CN101250671,公开日为2008年8月27日,名称为“具有高强度和高韧性的石油套管及其制造方法”的中国专利文献也公开了一种高强度高韧性钢,其化学元素配比为:C:0.22~0.4%、Si:0.17~0.35%、Mn:0.45~0.60%、Cr:0.95~1.10%、Mo:0.70~0.80%、Al:0.015~0.040%、Ni<0.20%、Cu<0.20%、V:0.070~0.100%、Ca>0.0015%、P<0.010%、S<0.003%,其余为铁,其制造工艺包括步骤:①配料冶炼;②连铸连轧;③管加工。然而该套管的横向冲击韧性只有80J。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的之一在于提供一种超高强度超高韧性石油套管用钢,其强度可以到达155ksi以上,其冲击韧性远大于其屈服强度数值的10%,因此能够实现超高强度与超高韧性的匹配。

[0008] 为了实现上述目的,本发明提出了一种超高强度超高韧性石油套管用钢,其微观组织为回火索氏体,其化学元素质量百分比含量为:C:0.1-0.22%,Si:0.1-0.4%,Mn:0.5-1.5%,Cr:1-1.5%,Mo:1-1.5%,Nb:0.01-0.04%,V:0.2-0.3%,Al:0.01-0.05%,Ca:0.0005-0.005%,余量为Fe和不可避免的杂质。

[0009] 本发明所述的超高强度超高韧性石油套管用钢的成分设计原理为:

[0010] C:C为析出物形成元素,可以提高钢的强度。在本技术方案中,当C含量低于0.10%时,会使淬透性降低,从而降低强度,材料强度难以达到155ksi以上,若C含量高于0.22%,则会与Cr、Mo形成大量粗化的析出物,并显著加重钢的偏析,造成韧性显著降低,难以达到高强度高韧性的要求。

[0011] Si:Si固溶于铁素体可以提高钢的屈服强度。然而, Si元素不宜过高,含量太高会使加工和韧性恶化, Si元素含量低于0.1%会使钢容易氧化。

[0012] Mn:Mn为奥氏体形成元素,可以提高钢的淬透性。在本技术方案中, Mn元素含量小于5%时显著降低钢的淬透性,降低马氏体比例从而降低韧性;当其含量大于1.5%时,又会显著增加钢中的组织偏析,影响热轧组织的均匀性和冲击性能。

[0013] Cr:Cr是强烈提高淬透性的元素,是一种强析出物形成元素,回火时其析出析出物以提高钢的强度,在本技术方案中,其含量高于1.5%时容易在晶界析出粗大M23C6析出物,降低韧性,但是若其含量低于1%,又会导致淬透性不足。

[0014] Mo:Mo主要是通过析出物及固溶强化形式来提高钢的强度及回火稳定性,在本技术方案中,由于碳含量较低,因此添加的Mo若超过1.5%也难以对强度提高有显著影响,反而会造成合金浪费,另外,如果Mo元素含量低于1%,则无法保证强度达到155ksi以上。

[0015] Nb:Nb是细晶和析出强化元素,其可弥补因碳降低而引起的强度的下降。在本技术方案中, Nb含量小于0.01%时无法发挥其作用,若Nb高于0.04%,则容易形成粗大的Nb(CN),从而导致韧性的降低。

[0016] V:V是典型的析出强化元素,可弥补因碳降低而引起的强度的下降。在本技术方案中,若V含量小于0.2%,则强化效果难以使材料达到155ksi以上,若V含量高于0.3%,则容易形成粗大的V(CN),从而降低韧性。

[0017] Al:Al在钢中起到了脱氧作用和细化晶粒的作用,另外还提高了表面膜层的稳定性和耐蚀性。当加入量低于0.01%时,效果不明显,加入量超过0.05%,力学性能变差。

[0018] Ca:Ca可以净化钢液,促使MnS球化,从而提高冲击韧性,但Ca含量过高时,易形成粗大的非金属夹杂物,这对本技术方案是不利的。

[0019] 进一步地,在本发明所述的超高强度超高韧性石油套管用钢中,所述回火索氏体上的析出物包括Nb的碳氮化物和V的碳氮化物的至少其中之一。

[0020] 更进一步地,所述Nb的碳氮化物的尺寸在100nm以下,所述V的碳氮化物的尺寸在100nm以下。

[0021] 更为优选地,本发明所述的超高强度超高韧性石油套管用钢还满足 $1 \leq (V+Nb) / C \leq 2.3$ ,以使回火索氏体上有害的Cr的析出物和/或Mo的析出物极少。

[0022] 优选地,本发明所述的超高强度超高韧性石油套管用钢还具有 $0 < Ti \leq 0.04\%$ 。

[0023] Ti元素是强碳氮化物形成元素,其可以显著细化奥氏体晶粒,从而弥补因碳降低而引起的强度的下降。但是若其含量高于0.04%太高,则易形成粗大的TiN,从而降低材料韧性。

[0024] 基于上述技术方案,更进一步地,所述回火索氏体上的析出物包括Nb的碳氮化物、V的碳氮化物和Ti的碳氮化物的至少其中之一。

[0025] 现有技术中常规的155ksi强度以上高强度钢一般都采用低合金钢,即在碳锰钢的

基础上加入Cr、Mo、V、Nb等合金元素,依靠碳和合金元素之间形成的析出物所产生的析出强化效果来提高钢的强度,C含量一般在0.3%左右,但是合金元素的析出物是脆性相,合金含量过高时,析出物易于聚集析出并粗大,这会急剧降低材料的韧性。

[0026] 本发明的思路是突破目前主要依靠Cr、Mo合金元素提高强度的方法,采用Mn、Cr、Mo的固溶强化为主,V、Nb(在某些实施方式下还有Ti)的析出强化为辅的方法来提高材料的强度。在技术方案上,本发明采用了低碳的成分设计,利用V、Nb(在某些实施方式下还有Ti)的析出物稳定的特性优先形成V、Nb(在某些实施方式下还有Ti)的细小均匀分布的析出物,使得钢种在提高强度的同时不降低韧性,从而使Cr、Mo等合金元素主要以固溶形态存在于基体中,在获得良好固溶强化效果的同时消除粗大的Cr、Mo析出物对韧性的恶化,进而获得良好的强韧性搭配。

[0027] 更进一步地,在本发明所述的超高强度超高韧性石油套管用钢中,所述Nb的碳氮化物的尺寸在100nm以下,所述V的碳氮化物的尺寸在100nm以下,所述Ti的碳氮化物的尺寸在100nm以下。

[0028] 更为优选地,本发明所述的超高强度超高韧性石油套管用钢的化学元素还满足 $1 \leq (V+Nb)/C \leq 2.3$ ,以使回火索氏体上有害的Cr的析出物和/或Mo的析出物极少。

[0029] 根据对不同析出物透射电镜分析结果来看,钢中主要起强化作用的Cr、Mo、V、Nb等的析出物在尺寸和形态上不同,Cr元素主要存在形态为 $Cr_{23}C_6$ ,此种析出物易于在晶界聚集,尺寸较大,一般在150-250nm左右;Mo元素的主要存在形态为 $Mo_2C$ ,此种析出物也易于在晶界聚集,当然其在晶内也有析出,尺寸中等,一般在100-150nm左右;V、Nb和Ti元素主要存在形态为(V,Nb,Ti)(C,N),此种析出物在晶内均匀析出,尺寸细小。按史密斯解理裂纹成核模型,晶界上析出物厚度或直径增加,解理裂纹既易于形成又易于扩展,故使脆性增加。分布于基体中的Cr和Mo粗大析出物,可因本身开裂或与其与基体界面上脱离形成微孔,微孔连接长大形成裂纹,最后导致断裂。因此要获得较高的韧性指标,析出的Nb的碳氮化物和/或V的碳氮化物的尺寸要控制在100nm以下,同时最好尽量减少出现150-250nm的Cr和Mo的析出物。

[0030] 进一步地,在本发明所述的超高强度超高韧性石油套管用钢中,所述不可避免的杂质中的 $P \leq 0.015\%$ , $S \leq 0.003\%$ , $N \leq 0.008\%$ 。

[0031] 在本技术方案中,不可避免的杂质主要是P、S和N,因此应保证这些杂质元素的含量越低越好。

[0032] 本发明的另一目的在于提供一种石油套管,其能够达到155ksi以上的强度级别,同时还具有与超高强度匹配的超高韧性。

[0033] 基于上述发明目的,本发明提供了一种石油套管,其采用上述超高强度超高韧性石油套管用钢制得。

[0034] 在某些实施方式下,上述石油套管为155ksi级石油套管,其屈服强度为1069-1276MPa,抗拉强度 $\geq 1138$ MPa,延伸率为20%-25%,0度横向夏比冲击功 $\geq 130$ J,韧脆转变温度 $\leq -60^\circ\text{C}$ 。

[0035] 在另外一些实施方式中,上述石油套管为170ksi级石油套管,其屈服强度为1172-1379MPa,抗拉强度 $\geq 1241$ MPa,延伸率为18%-25%,0度横向夏比冲击功 $\geq 120$ J,韧脆转变温度 $\leq -50^\circ\text{C}$ 。

[0036] 本发明的又一目的在于提供一种上述石油套管的制造方法,采用该方法制得的石油套管能够达到155ksi以上的强度,且其具有与超高强度匹配的超高韧性。

[0037] 基于上述发明目的,本发明提供了上述石油套管的制造方法,其包括步骤:

[0038] (1) 冶炼和铸造;

[0039] (2) 穿孔和连轧;

[0040] (3) 热处理。

[0041] 进一步地,在所述步骤(3)中,奥氏体化温度为920-950℃,保温30-60min后淬火,然后在600-650℃回火,保温时间50-80min,然后在500-550℃热定径。

[0042] 进一步地,在所述步骤(2)中,将经过步骤(1)得到的连铸坯加热并均热,均热温度为1200-1240℃,控制穿孔温度为1180-1240℃,控制终轧温度为900℃-950℃。

[0043] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0044] (1) 本发明所述的石油套管用钢,其能够用于制造155ksi以上钢级的具有优良强韧性配合和低温冲击韧性的石油套管;

[0045] (2) 本发明所述的石油套管能实现下述性能指标:

[0046] 对于155ksi钢级的石油套管:屈服强度1069-1276MPa,抗拉强度 $\geq 1138$ MPa,延伸率20%-25%,0度横向夏比冲击功不小于 $\geq 130$ J(155ksi钢级屈服强度的10%为107J),韧脆转变温度 $\leq -60$ ℃。

[0047] 对于170ksi钢级的石油套管:屈服强度1172-1379MPa,抗拉强度 $\geq 1241$ MPa,延伸率18%-25%,0度横向夏比冲击功不小于 $\geq 120$ J(170ksi钢级屈服强度的10%为120J),韧脆转变温度 $\leq -50$ ℃。

[0048] (3) 本发明所述的石油套管制造方法中的热处理工艺简单,易于生产实施。

## 附图说明

[0049] 图1显示了本发明实施例5的微观组织。

[0050] 图2显示了本发明实施例5中的析出相形貌。

[0051] 图3显示了对比例2中的析出相形貌。

[0052] 图4显示了对比例3中的析出相形貌。

## 具体实施方式

[0053] 下面将结合附图说明和具体的实施例对本发明所述超高强度超高韧性石油套管用钢、石油套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发明的技术方案构成不当限定。

[0054] 实施例1-5和对比例1-3

[0055] 按照下列步骤制造本发明实施例1-5中的石油套管以及对比例1-3中的石油套管(各实施例和对比例中的元素配比如表1所示,各实施例和对比例中的具体工艺参数如表2所示):

[0056] (1) 冶炼:钢水经电炉冶炼,通过炉外精炼、真空脱气和氩气搅拌后,经过Ca处理进行夹杂物变性,降低O、H含量;

[0057] (2) 铸造管坯:浇铸过程中控制钢水过热度低于30℃;

[0058] (3) 钢管的穿孔和连轧:将连铸坯冷却后在环形加热炉内加热,并在1200-1240℃均热,穿孔温度1180-1240℃,终轧温度900℃-950℃;

[0059] (4) 热处理:控制奥氏体化温度为920-950℃,保温30-60min后淬火,然后于600-650℃高温回火,保温时间50-80min,然后在500-550℃热定径。

[0060] 表1列出了本案实施例1-5以及对比例1-3中的各石油套管的化学元素质量百分比。

[0061] 表1.(余量为Fe和除了S、P、N以外的其他杂质,wt.%)

	C	Mn	Si	Cr	Mo	V	Ti	Nb	Al	Ca	P	S	N	(V+N) b)/C
实施 例 1	0.1	0.5	0.2	1	1	0.2	0.01	0.01	0.01	0.000 5	0.0 09	0.00 2	0.00 4	2.10
实施 例 2	0.12	0.7	0.1	1.2	1.2	0.25	0.01	0.02	0.04	0.001	0.0 10	0.00 1	0.00 5	2.25
实施 例 3	0.14	0.9	0.3	1.3	1.3	0.3	0.02	0.01	0.05	0.005	0.0 10	0.00 3	0.00 6	2.21
[0062] 实施 例 4	0.18	1.1	0.4	1.4	1.4	0.27	0.04	0.01	0.03	0.003	0.0 12	0.00 2	0.00 7	1.56
实施 例 5	0.22	1.5	0.25	1.5	1.5	0.22	0	0.04	0.02	0.002	0.0 13	0.00 2	0.00 8	1.18
对比 例 1	<b>0.08</b>	0.5	0.26	1.1	<b>0.8</b>	<b>0.15</b>	0.02	0.02	0.02 3	0.002	0.0 07	0.00 3	0.00 8	2.13
对比 例 2	<b>0.28</b>	1.1	0.4	1.4	1.4	0.25	0.04	0.01	0.03	0.003	0.0 12	0.00 2	0.00 7	<b>0.93</b>
对比 例 3	0.22	1.1	0.4	1.1	1.2	0.2	0	0.01	0.04	0.001	0.0 10	0.00 1	0.00 6	<b>0.95</b>

[0063] 表2列出了本案实施例1-5和对比例1-3的具体工艺参数。

[0064] 表2

[0065]

	奥氏体化温度 (°C)	保温时间 (min)	回火温度 (°C)	保温时间 (min)	热定径温度 (°C)
实施例 1	920	50	600	50	510
实施例 2	930	30	650	60	500
实施例 3	940	60	630	60	530
实施例 4	950	60	620	80	550
实施例 5	930	40	610	70	520
对比例 1	930	40	620	70	510
对比例 2	930	60	620	60	530
对比例 3	940	40	620	60	520

[0066] 表3列出了本案实施例1-5和对比例1-3的性能参数。

[0067] 表3.

[0068]

	屈服强度 MPa	抗拉强度 MPa	延伸率%	横向冲击功 (°C) J	韧脆转变温度°C
实施例 1	1080	1140	25	152	-70
实施例 2	1090	1160	23	148	-65
实施例 3	1130	1190	21	142	-60
实施例 4	1180	1180	20	130	-55
实施例 5	1210	1260	19	128	-55
对比例 1	940	1000	25	140	-65
对比例 2	1150	1210	20	91	-35
对比例 3	1100	1150	22	98	-30

[0069] 结合表1、表2和表3可以看出,对比例1的成分不满足本案的要求,其中C和V含量低,因此淬透性低,热处理之后套管强度不足。对比例2中的C含量较高,导致形成了大量的粗大析出物(如图3所示),从而使得冲击功显著降低。对比例3的(V+Nb)/C比值不满足本发明的要求,热处理后形成较多的Cr、Mo的析出物(如图4所示),因此冲击功也有明显降低,不



能达到屈服强度值的10%的要求。

[0070] 另外,从表1、表2和表3还可以看出,本发明所述的石油套管强度级别达到了155ksi钢级以上,横向0度冲击韧性超过了120J,延伸率 $\geq 19\%$ ,韧脆转变温度 $\leq -55^{\circ}\text{C}$ 。

[0071] 从图1可以看出,实施例5的金相组织上未发现因成分偏析导致的带状组织。高倍扫描电镜观测到的实施例5的析出物形貌显示于图2,从图2可以看出,其析出物细小且分布均匀。

[0072] 需要注意的是,以上列举的仅为本发明的具体实施例,显然本发明不限于以上实施例,随之有着许多的类似变化。本领域的技术人员如果从本发明公开的内容直接导出或联想到的所有变形,均应属于本发明的保护范围。

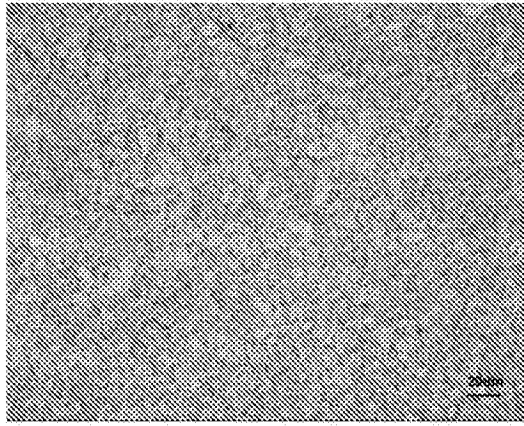


图1

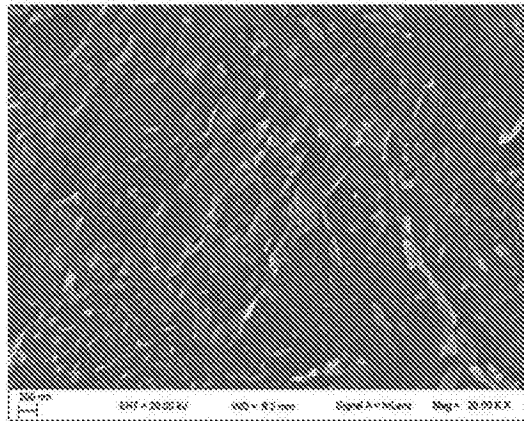


图2

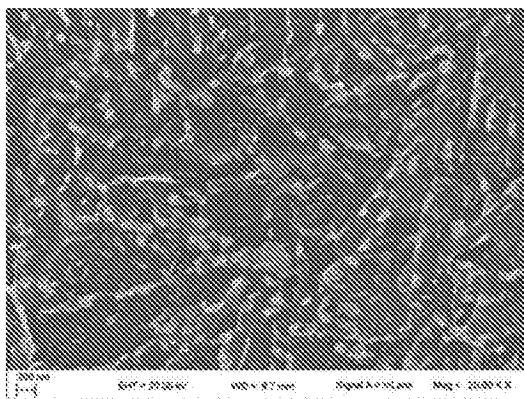


图3

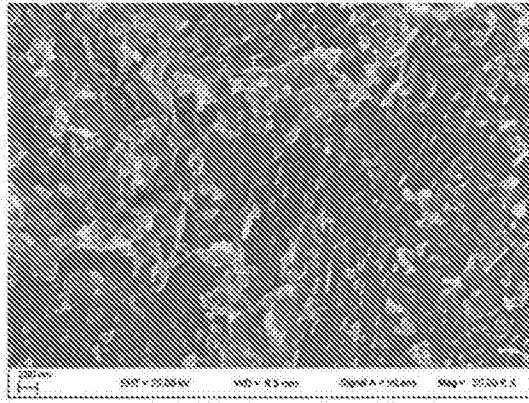


图4