

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580032826.5

[51] Int. Cl.

C21D 8/10 (2006.01)

C22C 38/00 (2006.01)

C22C 38/18 (2006.01)

C22C 38/26 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 9 月 5 日

[11] 公开号 CN 101031663A

[22] 申请日 2005.9.27

[21] 申请号 200580032826.5

[30] 优先权

[32] 2004.9.28 [33] JP [31] 281711/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/017675 2005.9.27

[87] 国际公布 WO2006/035735 日 2006.4.6

[85] 进入国家阶段日期 2007.3.28

[71] 申请人 住友金属工业株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 森伸行

[74] 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所
代理人 刘新宇 李茂家

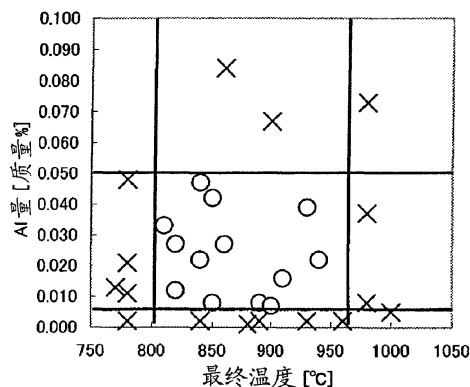
权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 1 页

[54] 发明名称

马氏体类不锈钢管的制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种制造 13Cr 钢管的方法，该 13Cr 钢管满足作为高强度高屈服比以及高耐腐蚀性的指标的美国石油协会 (API) 规格的 13CrL80 级的硬度 (HRC) 为 22 以下。在 800 ~ 960℃ 的最终温度下通过热加工将具有如下化学组成：以质量%计，C：0.15 ~ 0.21 %、Si：0.16 ~ 1.0 %、Mn：0.35 ~ 1.0 %、Cr：10.5 ~ 14.0 %、P：0.020 % 以下、S：0.0050 % 以下、Al：0.025 ~ 0.050 %、剩余为 Fe 和杂质的钢坯制成管坯后，立即以空冷以上的冷却速度进行淬火，然后加热，进行回火。



1. 一种马氏体类无缝不锈钢管的制造方法，其特征在于，在800~960℃的最终温度下通过热加工将具有如下化学组成：以质量%计，C: 0.15~0.21%、Si: 0.16~1.0%、Mn: 0.35~1.0%、Cr: 10.5~14.0%、P: 0.020%以下、S: 0.0050%以下、Al: 0.025~0.050%、剩余为Fe和杂质的钢坯制成管坯后，立即以空冷以上的冷却速度进行淬火，然后加热，进行回火。

2. 根据权利要求1所述的马氏体类无缝不锈钢管的制造方法，其特征在于，所述化学组成还包含Mo: 2.0%以下、V: 0.50%以下、Nb: 0.50%以下的至少一种元素。

3. 根据权利要求1或2所述的马氏体类无缝不锈钢管的制造方法，其中，所述化学组成中的Al含量为Al: 0.005~0.050%，最终温度为850~960。

马氏体类不锈钢管的制造方法

技术领域

本发明涉及一种马氏体类不锈钢管的制造方法、特别是高屈服比的马氏体类无缝不锈钢管的制造方法。

背景技术

如以往被熟知的那样，包含约0.2%的C、约13%的Cr的13Cr钢(以下，简称为“13Cr钢”时即指该13Cr钢)由于耐浸湿二氧化碳气体腐蚀性优异、并比C含量少的超级13Cr钢或双相不锈钢廉价，因此被广泛用作油井管。该13Cr钢的无缝钢管通过热加工从钢坯制成管坯后，进行淬火·退火，从而制成成品。

在专利文献1中公开了一种如下所述的方法：通过利用热加工将13Cr钢制成管坯后直接对其进行淬火的直接淬火法(DQT)，提高其韧性。该方法由于没有再次加热冷却后的管坯而进行淬火，因而在生产率和成本方面优异。

专利文献1：日本特开平2-277720号公报

发明内容

发明所要解决的问题

然而，在专利文献1公开的方法中，仅仅重视作为机械特性的韧性，对于耐腐蚀性并没有任何描述。因此，利用仅仅控制韧性的该方法，制造满足近年来要求的作为高强度高屈服比以及高耐腐蚀性的指标的美国石油协会(API)规格的13CrL80级的硬度(HRC)为22以下的13Cr钢管是困难的。

在此，本发明的课题在于，提供一种高强度、高屈服比的耐腐蚀性马氏体类无缝钢管的生产率高且廉价的制造方法。本

发明可以提供一种马氏体类无缝不锈钢管的制造方法，具体来说，该马氏体类无缝不锈钢管满足如下条件：例如，屈服强度(YP)为552~656MPa、抗拉强度(TS)为657MPa以上、屈服比为75%以上、韧性是夏比冲击试验的断口转变临界温度为0℃以下(试样形状：L方向2mm、V槽口10×10mm)、HRC硬度为22以下。

用于解决问题的方法

为了解决该课题，本发明人基于通过直接淬火法，能以低成本和高生产率较佳地制造高强度高屈服比并具有高耐腐蚀性的13Cr钢的钢管的这一预测，探讨了直接淬火法中的各种条件。

其结果是判明了通过在调整钢的成分、特别是将Al量限定在特定的范围的同时将热加工的最终温度限制在特定的范围，可以同时得到上述高强度高屈服比以及高耐腐蚀性的各个特性。也就是说，虽然同时满足高强度高屈服比和高耐腐蚀性的机理并不明确，但了解到需要将Al的量和最终温度限制在最佳范围，从而完成了本发明。

在此，本发明如下所述。

(1)一种马氏体类无缝不锈钢管的制造方法，其特征在于，在800~960℃的最终温度下通过热加工将具有如下化学组成：以质量%计，C：0.15~0.21%、Si：0.16~1.0%、Mn：0.35~1.0%、Cr：10.5~14.0%、P：0.020%以下、S：0.0050%以下、Al：0.025~0.050%、剩余为Fe和杂质的钢坯制成管坯后，立即以空冷以上的冷却速度进行淬火，然后加热，进行回火。

(2)根据上述(1)所述的马氏体类无缝不锈钢管的制造方法，其中，所述化学组成还包含Mo：2.0%以下、V：0.50%以下、Nb：0.50%以下的至少一种元素。

(3)根据上述(1)或(2)所述的马氏体类无缝不锈钢管的制造方法,其中,所述化学组成中的Al含量为Al: 0.005~0.050%,最终温度为850~960℃。

附图说明

图1是显示实施例的结果的图表。

具体实施方式

接着,说明如上所述地规定本发明中钢的化学组成和热处理条件的理由。另外,本说明书中表示钢的化学组成的“%”只要没有特别规定,就是“质量%”。

本发明的钢的成分如下所述。

C: 0.15~0.21%

在本发明的制造方法中,为得到适当的强度·屈服比·硬度,需要限定C的范围。当小于0.15%时,不能得到规定的强度,另一方面,当超过0.21%时,由于强度过高,屈服比·硬度的调整变得困难。因此,设为0.15~0.21%。

Si: 0.16~1.0%

Si是作为钢的脱氧剂而被添加的。为了得到其效果,添加0.16%以上。但是,为了防止韧性的劣化,其上限为1.0%。优选为0.16~0.50%。

Mn: 0.35~1.0%

Mn也与Si相同地作为脱氧剂而被添加。为了得到其效果,添加0.35%以上。但是,当过多添加时会使韧性劣化,因此,其上限为1.0%以下。

Cr: 10.5~14.0%

在本发明的钢中,Cr是用于得到必要的耐腐蚀性的基本成

分。通过添加10.5%以上，可以改善对点腐蚀、裂隙性腐蚀的耐腐蚀性，并使CO₂环境下的耐腐蚀性显著提高。另一方面，由于Cr是铁素体形成元素，因此如果其含量超过14%，则高温下的加工时容易生成δ铁素体，因而热加工性受损，并且由于热处理后的强度降低，因而限制在14.0%以下。

P: 0.020%以下

由于P多时韧性劣化，因此，设为0.020%以下。

S: 0.0050%以下

由于S多时韧性劣化以及因产生偏析而使钢管的内表面品质变差，因此，其上限设为0.0050%。

Al: 0.025 ~ 0.050%

在本发明中，重要的是Al量的限定。若Al小于0.025%，则不能得到规定的强度和屈服比。另一方面，当Al量超过0.050%时，钢中的Al₂O₃夹杂物增大，并且韧性和耐腐蚀性劣化。因此，Al量设定为0.025 ~ 0.050%。然而，当将热加工的最终温度设为850℃以上时，可以将Al的下限降低至0.005%。这是由于如果最终轧制的最终温度为高温，则轧制的影响难以残留于轧制后的材料，因此屈服比变高。在这种情况下也优选下限为0.025%。任意情况下，优选的上限都是0.050%。

本发明的钢除上述以外还包括Fe和杂质。作为杂质的N量没有特别限制，但由于当N量超过0.100%时韧性下降，因而优选设为0.100%以下。另外，作为杂质可以包含0.15%以下的Ni、0.08%以下的Ti。

另外，可以包含至少一种以下元素来代替Fe的一部分。

Mo: 2.0%以下

Mo是可以不添加的。如果添加，则会有强度上升效果、耐腐蚀性提高效果。因此，优选添加0.02%以上。然而，当Mo量

超过2.0%时，马氏体相变变得困难，因而上限设为2.0%。

V: 0.50%以下

V是可以不添加的。如果添加，则可得到强度上升效果、特别是高YR(屈服比 = 屈服强度/抗拉强度)化的效果。因此，优选添加0.04%以上。然而，V的量超过0.50%时会使韧性降低，因此，将上限设为0.50%。V是高价合金元素、并且在经济方面的效率低，因此，进一步期望上限设为0.30%。

Nb: 0.50%以下

Nb是可以不添加的。如果添加，则会有强度上升的效果。因此，优选添加0.002%以上。然而，Nb超过0.50%时会使韧性降低，因此，将上限设为0.50%。

本发明中，如上述所述地限制钢的化学组成的同时，将热加工的最终轧制的最终温度设定在规定的范围。此时的热加工在通常的制管法中是热轧，因而以热轧为例对热加工进行说明。

当最终轧制的最终温度小于800℃时，热加工的影响残留于钢中，屈服比和韧性劣化。另一方面，最终轧制的最终温度超过960℃时晶粒粗大化，这种情况下，韧性和耐腐蚀性也会劣化。因此，最终轧制的最终温度设为800℃~960℃。

另外，在将热加工的最终轧制的最终温度限制为850℃~960℃的情况下，即使Al的量比前述范围少，也可以确保所需的强度·韧性·耐腐蚀性。具体来说，Al为0.005~0.05%的范围下，可以确保强度·韧性·耐腐蚀性。

本发明是钢管的制造方法，因此，本发明所述的热轧是例如如下所述。

即，首先按照成为规定的成分来调整钢液后，利用常用的连续铸造方法等方法制造钢坯。将其加热到例如1200℃以上后，利用穿轧机等进行穿孔，接着利用芯棒式无缝管轧机·渐

缩管等进行热轧，制造具有规定外径·壁厚的钢管、即管坯。此外，热轧还可以通过芯棒轧管机等进行。

在本发明中，这样调整热轧等的制造条件，使得热轧终止时的管坯的温度在规定范围内。热轧终止后，冷却管坯。通常用空冷冷却至常温即可。本发明所规定的化学组成的钢管，即使空冷进行淬火，也可以得到马氏体组织。

然后，进行回火使得成为规定的机械特性。例如加热至700~750℃，进行冷却即可。这时的冷却速度没有特别限制，通常以空冷以上的冷却速度、例如2℃/sec以上的冷却速度进行冷却即可。

这样得到的成品进一步进行检查、切削螺纹等，制成产品。在本发明的情况下，管坯的尺寸没有限制，例如可以例示外径为88.1mm、壁厚为6.95mm。

在此，通过实施例具体说明本发明的作用效果。

实施例

熔炼具有表1所示的化学组成的钢，连续铸造后，实施锻造，从而制造出外径为191mm、长度为2400mm的尺寸的钢坯。将该钢坯加热至1200℃以上，利用芯棒轧管机进行穿孔轧制。利用再加热炉将此时得到的管坯加热至规定温度，接着用芯棒式无缝管轧机·渐缩管在高温下进行最终轧制，制造出规定尺寸(外径为88.90mm、壁厚为6.45mm)的无缝钢管。

为了对该最终轧制终止时的温度、即热轧最终温度进行各种改变，调整了再加热炉中的加热条件、轧制条件。然后，以2℃/秒将管坯空冷至常温，接着在700~750℃下实施了回火。对于各个供试钢，表1给出最终温度和回火温度。

从由此制造的管坯，切出基于API 5CT规格的试样，用弧状试样测定了抗拉强度以及屈服强度、HRC硬度、夏比冲击试

验（形状：2mm，V槽口 $10 \times 5\text{mm}$ ）中的转变温度。

评价方法以满足下述条件为必要条件，即，抗拉强度为API L80级（YP:552~656MPa、TS: 657MPa以上）、HRC硬度为22以下、夏比冲击试验中的断口转变临界温度(vTrs)为 0°C 以下。

结果示于表1。可知，属于本发明范围的实施例1~13的任何一个都不仅满足前述机械强度，而且也充分地发挥以硬度评价的耐腐蚀性。

图1是表示将表1的结果总结于图表中的图，图中的“o”、“x”如下所述。

o: 满足 $\text{HRC} \leq 22.0$ 、 $\text{vTrs} \leq 0^{\circ}\text{C}$ 双方的情况

x: 不能满足 $\text{HRC} \leq 22.0$ 、 $\text{vTrs} \leq 0^{\circ}\text{C}$ 的任一方的情况

可知，为本发明范围的Al量与最终温度时，满足 $\text{HRC} \leq 22.0$ 、 $\text{vTrs} \leq 0^{\circ}\text{C}$ 。

表 1

No.	化学成分(质量%)											最终温度 [°C]	回火温度 [MPa]	YP [MPa]	TS [MPa]	YR [%]	平均硬度 [HRC]	夏比 vTrs [°C]	备注
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Nb	so1.Al	N								
1	0.19	0.22	0.67	0.015	0.0011	12.12	—	—	—	0.027	0.0374	820	705	590	768	76.8	20.6	-18	实施例
2	0.20	0.26	0.39	0.019	0.0014	12.87	—	—	—	0.042	0.0456	850	730	581	761	76.3	21.6	-15	
3	0.19	0.25	0.91	0.015	0.0012	12.22	—	—	—	0.008	0.0452	850	705	577	763	75.6	22.0	-10	
4	0.18	0.18	0.97	0.013	0.0009	11.39	—	0.040	0.002	0.039	0.0467	930	710	574	759	75.6	21.3	-6	
5	0.17	0.30	0.89	0.013	0.0009	12.61	—	0.070	0.002	0.027	0.0394	860	745	573	760	75.4	21.8	-12	
6	0.18	0.19	0.68	0.014	0.0006	12.46	—	—	0.002	0.033	0.0356	810	740	570	758	75.2	21.3	-14	
7	0.19	0.34	0.7	0.018	0.0012	12.57	—	0.06	—	0.047	0.0402	840	750	573	762	75.2	21.8	-8	
8	0.16	0.25	0.75	0.020	0.0036	13.15	0.020	0.060	0.003	0.016	0.0254	910	715	562	742	75.7	20.9	-16	
9	0.20	0.41	0.38	0.014	0.0006	11.95	—	—	0.002	0.022	0.0326	940	710	568	752	75.5	21.4	-22	
10	0.19	0.46	0.55	0.015	0.0030	13.87	0.020	0.050	0.002	0.008	0.0200	890	715	567	748	75.8	20.9	-13	
11	0.17	0.25	0.91	0.013	0.0044	12.59	—	—	0.004	0.007	0.0490	900	715	562	741	75.8	21.0	-5	
12	0.17	0.36	0.86	0.016	0.0021	12.89	—	0.050	0.002	0.022	0.0388	870	740	572	762	75.1	21.6	-3	
13	0.18	0.18	0.44	0.018	0.0023	12.80	—	—	0.006	0.012	0.0451	850	740	567	755	75.1	21.1	-5	
14	0.19	0.36	0.33	0.020	0.0018	12.50	—	0.09	—	0.013	0.0246	770*	750	568	766	74.2	22.1	23	比较例
15	0.19	0.22	0.87	0.010	0.0017	11.80	0.02	—	0.008	0.005	0.0549	1000*	700	573	755	75.9	21.8	18	
16	0.20	0.26	0.91	0.013	0.0013	12.65	0.020	0.040	0.002	0.048	0.0470	780*	750	569	771	73.8	22.6	14	
17	0.19	0.19	0.88	0.014	0.0011	12.54	—	—	—	0.021	0.0440	780*	700	571	768	74.3	22.3	15	
18	0.18	0.78	0.90	0.012	0.0009	12.58	0.020	0.040	0.002	0.037	0.0446	980*	710	571	754	75.7	21.4	21	
19	0.19	0.34	0.75	0.014	0.0016	12.62	—	0.040	0.002	0.011	0.0478	800*	750	569	770	73.9	22.5	19	
20	0.18	0.48	0.48	0.014	0.0008	12.55	—	—	—	0.008	0.0275	980*	700	562	769	73.1	22.5	7	
21	0.19	0.56	0.68	0.015	0.0054*	12.60	—	0.11	—	0.002*	0.0272	840	730	561	764	73.4	22.2	26	
22	0.22*	0.33	1.23*	0.016	0.0015	12.80	0.020	0.080	0.003	0.001*	0.0250	880	720	557	760	73.3	22.0	35	
23	0.19	1.13*	0.70	0.015	0.0043	12.50	—	0.120	0.002	0.002*	0.0277	930	720	554	759	73.0	22.1	24	
24	0.19	0.37	0.67	0.013	0.0058*	12.60	0.030	0.110	0.004	0.002*	0.0248	960*	720	564	758	74.4	22.2	29	

25	0.19	0.33	0.71	0.015	0.0024	12.50	—	0.10	0.002	0.073*	0.0221	980*	720	559	737	75.8	20.4	16
26	0.19	0.87	0.59	0.025*	0.0031	12.60	—	0.07	—	0.084*	0.0236	860	730	571	749	76.2	21.3	29
27	0.20	1.20*	0.73	0.018	0.0008	13.00	—	0.13	—	0.002*	0.0229	780*	750	555	759	73.1	22.2	31
28	0.20	0.34	0.72	0.016	0.0079*	12.70	0.030	0.12	0.003	0.002*	0.0263	890	730	561	764	73.4	22.3	36
29	0.18	0.26	0.49	0.016	0.0021	12.73	0.020	0.08	0.002	0.106*	0.0514	970*	700	562	739	76.0	20.5	18
30	0.19	0.23	0.88	0.014	0.0084*	12.50	0.020	0.05	0.002	0.067*	0.0451	900	710	570	751	75.9	21.1	34
31	0.20	1.03*	1.04*	0.020	0.0005	12.50	—	—	0.025	0.005	0.0253	930	700	568	753	75.4	21.3	24
32	0.14*	0.34	0.08*	0.010	0.0034	13.10	—	0.06	—	0.009	0.0325	880	720	569	753	75.6	21.2	8

*表示本发明的范围之外

TS: 抗拉强度

YP: 屈服强度

YR: 屈服比

产业实用性

这样，根据本发明可以通过直接淬火法以高生产率且低成本制造13Cr钢的马氏体类无缝钢管，可以满足降低生产成本这样的目前的需求。

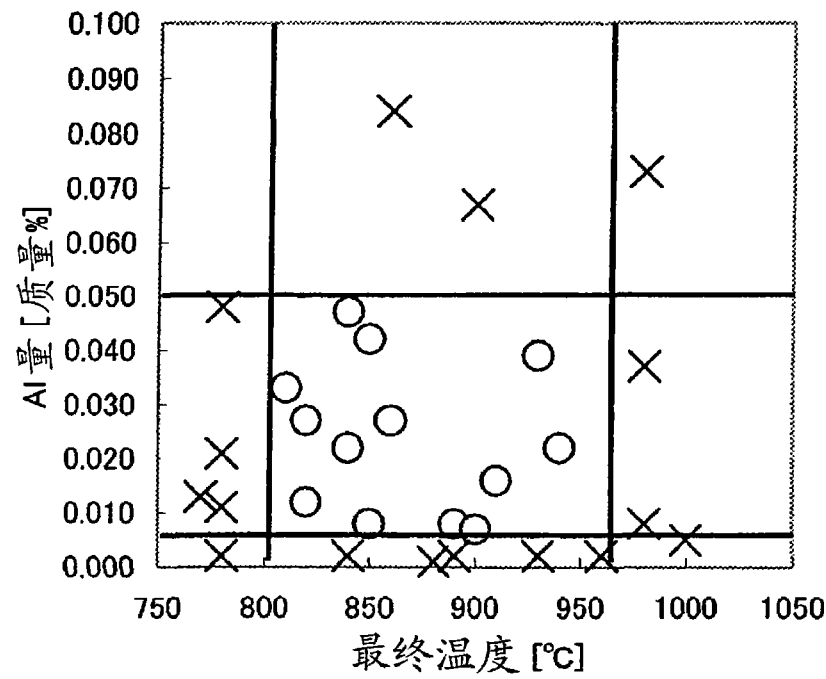


图 1