



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104428437 B

(45)授权公告日 2017.03.08

(21)申请号 201380036274.X

(22)申请日 2013.03.29

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104428437 A

(43)申请公布日 2015.03.18

(30)优先权数据  
2012-153410 2012.07.09 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.01.07

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2013/002160 2013.03.29

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/010150 JA 2014.01.16

(73)专利权人 杰富意钢铁株式会社  
地址 日本东京都

(72)发明人 谷泽彰彦 仲道治郎 川中彻  
内富则明 尾关孝文

(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 苗堃

(51)Int.Cl.  
G22C 38/00(2006.01)  
B21C 37/08(2006.01)  
G21D 8/02(2006.01)  
G22C 38/12(2006.01)  
G22C 38/50(2006.01)  
G01N 29/04(2006.01)

审查员 艾芬

权利要求书1页 说明书13页

(54)发明名称

厚壁高强度耐酸性管线管及其制造方法

(57)摘要

本发明提供适合作为管厚为20mm以上且拉伸强度为560MPa以上的厚壁高强度耐酸性管线管的管线管及其制造方法。该管线管的母材部含有特定量的C、Si、Mn、P、S、Al、Nb、Ca、N、O以及作为选择成分的Cu、Ni、Cr、Mo、V、Ti中的一种或二种以上,剩余部分为Fe和不可避免的杂质,管厚方向的微观组织在内表面+2mm~外表面+2mm的区域包含90%以上的贝氏体,管厚方向的硬度分布中,除中心偏析部以外的区域的硬度为220Hv10以下,中心偏析部的硬度为250Hv0.05以下,存在于管厚方向的内表面+1mm~管厚的3/16为止的位置和外表面+1mm~管厚的13/16为止的位置的气泡、夹杂物和夹杂物束的长径为1.5mm以下。将上述组成的CC板坯在特定条件下热轧后,进行加速冷却。

1. 一种厚壁高强度耐酸性管线管的制造方法,其特征在于,将连续铸造板坯再加热至1000~1150℃,以在未重结晶区域的总压下率为40~90%的方式进行热轧后,以表层温度从 $Ar_3 - t$ ℃以上冷却到350~550℃且700℃~600℃的平均冷却速度沿板厚方向在表层+1mm~板厚的3/16位置和背层+1mm~板厚的13/16位置为120℃/s以下,在板厚中心20℃/s以上的方式,进行加速冷却后,利用冷加工,弯曲加工成管状,将两端部的对接部焊接而制成焊接钢管,其中,所述t为板厚,单位是mm,

所述连续铸造板坯的化学成分以质量%计含有C:0.020~0.060%、Si:0.50%以下、Mn:0.80~1.50%、P:0.008%以下、S:0.0015%以下、Al:0.080%以下、Nb:0.005~0.050%、Ca:0.0010~0.0040%、N:0.0080%以下、O:0.0030%以下,由式(1)得到的 $C_{eq}$ 为0.320以上,由式(2)得到的PHIC为0.960以下,由式(3)得到的ACRM为1.00~4.00,由式(4)得到的PCA为4.00以下,剩余部分为Fe和不可避免的杂质,

管厚方向的微观组织在内表面+2mm~外表面+2mm的区域,含有以面积分率计在90%以上的贝氏体,

管厚方向的硬度分布中,除中心偏析部以外的区域的硬度为220HV10以下,中心偏析部的硬度为250HV0.05以下,

存在于管厚方向的内表面+1mm~管厚的3/16为止的位置和外表面+1mm~管厚的13/16为止的位置的气泡、夹杂物和夹杂物束的长径为1.5mm以下,

$$C_{eq} = C + Mn/6 + (Cu + Ni)/15 + (Cr + Mo + V)/5 \cdots \text{式(1)}$$

$$PHIC = 4.46C + 2.37Mn/6 + (1.74Cu + 1.7Ni)/15 + (1.18Cr + 1.95Mo + 1.74V)/5 + 22.36P \cdots \text{式(2)}$$

$$ACRM = (Ca - (1.230 - 0.000365)) / (1.25S) \cdots \text{式(3)} \quad PCA = 10000CaS^{0.28} \cdots \text{式(4)}$$

式(1)~(4)中,各合金元素为以质量%表示的化学成分中的含量。

2. 根据权利要求1所述的厚壁高强度耐酸性管线管的制造方法,其特征在于,所述连续铸造板坯的化学成分以质量%计进一步含有Cu:0.50%以下、Ni:1.00%以下、Cr:0.50%以下、Mo:0.50%以下、V:0.100%以下、Ti:0.030%以下中的1种或2种以上。

3. 根据权利要求1所述的厚壁高强度耐酸性管线管的制造方法,其特征在于,在热轧后、加速冷却前进行在钢板表面的喷射流冲击压力为1MPa以上的除垢。

4. 根据权利要求2所述的厚壁高强度耐酸性管线管的制造方法,其特征在于,在热轧后、加速冷却前进行在钢板表面的喷射流冲击压力为1MPa以上的除垢。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的厚壁高强度耐酸性管线管的制造方法,其特征在于,管厚为20mm以上,T/D为0.045以下,其中,T为管厚,单位是mm,D为管径,单位是mm。

6. 一种厚壁高强度耐酸性管线管的耐HIC性能的判定方法,其特征在于,通过权利要求1~5中任一项所述的制造方法制成焊接钢管后,从钢管母材切出样品,在管周向和管长边方向,对200mm<sup>2</sup>以上且管厚方向的内表面+1mm~管厚的3/16为止的位置和外表面+1mm~管厚的13/16为止的位置使用20MHz以上的探头进行超声波探伤,确认有无1.5mm以上的指示。

## 厚壁高强度耐酸性管线管及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及厚壁(heavy wall)高强度(high-strength)耐酸性管线管(line pipe for sour gas service)及其制造方法,更好地涉及管厚为20mm以上且拉伸强度为560MPa以上的厚壁高强度耐酸性管线管。

### 背景技术

[0002] 以世界性的能源需求增大为背景,原油(crude oil)、天然气(natural gas)的开采量逐年增加,结果高品质的原油、天然气慢慢枯竭,被迫需要使用硫化氢(hydrogen sulfide)浓度高的低品质的原油、天然气。

[0003] 对于为了开采这样的原油、天然气而铺设的管线、原油精炼厂的压力容器和配管,为了确保安全性而需要耐酸性能(sour resistant property)(耐HIC性能(resistance to Hydrogen Induced Cracking)和耐SSC性能(resistance to Sulfide Stress Corrosion Cracking))优异。另外,为了管线管的长距离化、输送效率提高,必须使用厚壁、高强度化的钢板和钢管。

[0004] 因此,强度等级为API(American Petroleum Institute)5L X60~X65、管厚为20~40mm左右且在NACE-TM0284和NACE-TM0177的A溶液环境下确保优异的耐酸性能的厚壁高强度耐酸性管线管的稳定供给成为课题。

[0005] 现在,为了耐酸性管线管的稳定供给,必须使用由连续铸造板坯(continuous casting slab)通过TMCP(Thermo-Mechanical Control Process)制造的厚钢板作为钢管原材料。这样的制约下,作为提高耐HIC性能的重要因素,清楚地知道如下因素:1)Mn、P等中心偏析(center segregation)元素减少、铸造速度降低,由轻压下的适用所致的中心偏析硬度降低,2)S、O减少和由Ca的最佳量添加所致的中心偏析的伸长MnS的产生抑制、夹杂物集聚带(垂直弯曲型连续铸造机中,板坯表面侧1/4t位置附近)中的Ca束的生成抑制,3)由TMCP中的加速冷却条件的最佳化所致的微观组织的贝氏体单相化、岛状马氏体(Martensite-Austenite constituent,MA)的产生抑制,中心偏析的固化抑制等,并提出了专利文献1~25的方案。

[0006] 专利文献1~3中公开了如下技术:通过导入将在中心偏析中浓化的合金元素的中心偏析硬度所造成的影响定量化的化学成分参数、将中心偏析中的MnS和夹杂物集聚带中的Ca束的生成定量化的化学成分参数,能够以合理的化学成分设计而实现优异的耐HIC性能。

[0007] 专利文献4~7中公开了如下方法:通过测定中心偏析部的Mn浓度、Nb、Ti浓度并将该浓度控制在一定以下,从而确保优异的耐HIC性能。专利文献8中公开了如下方法:通过将中心偏析部的未压焊部长度控制到一定以下,从而抑制合金元素向中心偏析部的浓化和与之相伴的硬度增加,确保优异的耐HIC性能。

[0008] 专利文献9中公开了如下方法:规定与在中心偏析中生成的S、N、O结合的夹杂物、NbTiCN的大小的上限并利用化学成分、板坯加热条件控制在该范围,确保优异的耐HIC性

能。专利文献10中公开了如下方法：通过将Nb减少至不足0.01%来抑制成为中心偏析中的HIC起点的NbCN的产生，从而确保优异的耐HIC性能。

[0009] 专利文献11中公开了如下方法：在厚壁高强度管线管中，通过将板坯再加热时的加热温度控制成板坯中的NbCN固溶并尽可能抑制奥氏体粒子粗大化的条件，从而兼得优异的DWTT性能和HIC性能。专利文献12和13中公开了如下方法：为了将用于抑制中心偏析中的MnS生成而添加的Ca的形态控制成最佳，使Ca—Al—O的组成比最佳化，形成微细的球状，从而抑制以Ca束、粗大的TiN为起点的HIC产生，确保优异的耐HIC性能。

[0010] 专利文献14中涉及加速冷却开始温度的下限的决定，公开了如下方法：通过考虑C/Mn和未重结晶区域总压下量，从而抑制带状组织的产生，确保优异的耐HIC性能。专利文献15和16中公开了如下方法：为了抑制与由未重结晶区域轧制所致的结晶粒扁平化相伴的微观组织的HIC传播停止性能的劣化，通过提高轧制结束温度，从而确保优异的耐HIC性能。

[0011] 专利文献17中公开了如下方法：通过加速冷却的最佳化和在线快速加热的应用，形成微细的析出物分散在铁素体组织中的组织形态，兼得由表层铁素体化产生的表层硬度的减少和由析出强化产生的高强度化，确保优异的耐HIC性能。专利文献18~20中公开了如下方法：通过以与专利文献17相同的方法将微观组织形成为贝氏体主体，从而兼得强度和HIC性能。

[0012] 专利文献22~25中公开了如下方法：通过加速冷却后，通过在线设置的感应加热装置来进行快速加热，从而调整钢板板厚方向的微观组织、硬度分布，确保优异的耐HIC性能。

[0013] 专利文献22中记载了如下内容：抑制微观组织中的MA的生成且形成均匀的板厚方向的硬度分布而提高HIC的传播停止性能，专利文献23中记载了如下内容：为了兼得高强度和耐HIC性，使成分组成成为偏析得到抑制且能够强化析出的体系，形成微观组织内的硬度差小的铁素体+贝氏体的2相组织。

[0014] 专利文献24中记载了如下内容：通过以各合金元素的中心偏析部的浓度低的方式调整成分组成，降低中心偏析部的硬度，钢板表层部的金属组织形成为贝氏体或者贝氏体+铁素体的混合组织，使岛状马氏体的体积分率为2%以下。

[0015] 专利文献25中公开了如下方法：通过规定加速冷却中的板厚中央的冷却速度，在冷却初期减缓冷却速度而将表层温度降低到500℃以下，其后，加快冷却速度而冷却到能够确保强度的冷却停止温度，从而实现表层硬度的减少和中心偏析部的固化的抑制，确保优异的耐HIC性能。

[0016] 专利文献

[0017] 专利文献1：日本特开2009—221534号公报

[0018] 专利文献2：日本特开2010—77492号公报

[0019] 专利文献3：日本特开2009—133005号公报

[0020] 专利文献4：日本特开平6—220577号公报

[0021] 专利文献5：日本特开2003—13175号公报

[0022] 专利文献6：日本特开2010—209461号公报

[0023] 专利文献7：日本特开2011—63840号公报

[0024] 专利文献8：日本特开2010—209460号公报

- [0025] 专利文献9:日本特开2006-63351号公报
- [0026] 专利文献10:日本特开2011-1607号公报
- [0027] 专利文献11:日本特开2010-189722号公报
- [0028] 专利文献12:日本特开平10-8196号公报
- [0029] 专利文献13:日本特开2009-120899号公报
- [0030] 专利文献14:日本特开2010-189720号公报
- [0031] 专利文献15:日本特开平9-324216号公报
- [0032] 专利文献16:日本特开平9-324217号公报
- [0033] 专利文献17:日本特开2003-226922号公报
- [0034] 专利文献18:日本特开2004-3014号公报
- [0035] 专利文献19:日本特开2004-3015号公报
- [0036] 专利文献20:日本特开2005-60820号公报
- [0037] 专利文献21:日本特开2005-60837号公报
- [0038] 专利文献22:日本特开2008-56962号公报
- [0039] 专利文献23:日本特开2008-101242号公报
- [0040] 专利文献24:日本特开2009-52137号公报
- [0041] 专利文献25:日本特开2000-160245号公报

## 发明内容

[0042] 然而,厚壁高强度耐酸性管线管的情况下,UOE(UOE forming)、压弯成型(press bend forming)等冷加工时受到的形变量大。另外,为了确保强度而添加更多的合金元素,由加速冷却中的表层与板厚中心的冷却速度之差(越是厚壁材料,则差越大)导致表层硬度容易上升。因此,表层附近的HIC的产生尤其成为问题。

[0043] 然而,专利文献1~21中没有记载在厚壁高强度耐酸性管线管的表层产生的HIC的解决手段。专利文献22~25虽然以防止从因加速冷却等而固化的表层附近产生的HIC为目的,但是对中心偏析部中与HIC的产生相关的夹杂物存在于表层部附近时的影响完全没有研究,担心作为在表层附近产生的HIC的抑制方法是不充分的。

[0044] 另外,最近的厚壁高强度耐酸性管线管被制造成低O、极低S钢,但是没有充分研究对HIC的影响。

[0045] 因此,本发明的目的在于提供防止从表面附近产生的HIC而具备优异的耐HIC性能的管厚为20mm以上的厚壁高强度耐酸性管线管及其制造方法。

[0046] 本发明人等为了对于被制成低O、极低S钢的厚壁高强度耐酸性管线管的耐HIC性得到见解,以将微观组织制成均匀的贝氏体的管厚为20mm以上的焊接钢管为对象,对在管厚方向的各位置产生的HIC进行研究,得到以下见解。

[0047] 1.即便在管厚为20mm以上的厚壁的焊接钢管的情况下,为了抑制在中心偏析(center segregation area)中产生的HIC,使中心偏析硬度为250Hv0.05以下而抑制MnS的生成也是有效的。

[0048] 2.另外,MnS的产生与下式所示的ACRM的相关性高,通过使ACRM为1.0以上,能够抑制在中心偏析中的MnS的生成。

[0049]  $ACRM = (Ca - (1.230 - 0.000365)) / (1.25S)$ ,

[0050] 其中, Ca、O、S为含量(质量%)

[0051] 3. 垂直弯曲型连续铸造机中产生的夹杂物集聚带中产生的HIC, 如果使ACRM为4.0以下, 则能够抑制Ca束的生成, 也能够抑制HIC的产生。

[0052] 4. 表层附近的HIC的产生无法仅通过表层硬度进行处理, 表层附近所生成的气泡、夹杂物的状态会有很大影响。

[0053] 5. 对在表层附近产生的HIC的断面进行了分析, 结果HIC的起点是以长径计为200 $\mu$ m以上的气泡或CaO束。另外, 如果表层附近的硬度超过220Hv10, 则产生以这些气泡、夹杂物为起点的HIC, 如果气泡、夹杂物的长径超过1.5mm, 则即便表层附近硬度为220Hv10以下, 也产生HIC。

[0054] 6. 即, 为了抑制表层附近HIC, 必须采用a. 在表层附近抑制长径为200 $\mu$ m以上的气泡、夹杂物的产生; b. 使表层附近的硬度为220Hv10以下, 抑制表层附近的长径为1.5mm以上的气泡夹杂物的产生中的任一方法。

[0055] 7. a的情况下, 可以通过使炼钢工艺中的气泡、粗大束不在钢中残留来实现。然而, 为了不残留粗大束(夹杂物), 必须使气泡残留而促进夹杂物浮出, 需要控制炼钢工艺中的微妙平衡, 无法充分确保制造稳定性的可能性非常高。

[0056] 此外, 为了可靠地捕捉表层附近的气泡、以长径计为200 $\mu$ m以上的夹杂物, 必须使用非常高灵敏度的检查方法, 这是不现实的。

[0057] 8. b的情况下, 只要在钢板制造工艺中降低表层硬度, 使造管后的表层附近硬度降低到220Hv10以下, 就能够抑制HIC的产生, 比较容易检测1.5mm以上的气泡、夹杂物。

[0058] 9. 就使焊接钢管中表层硬度为220Hv10以下而言, T/D(T为管厚, D为钢管径)为0.02以上时, 如果能够使该焊接钢管的表层+1mm(表层下, 1mm的位置)的700 $\rightarrow$ 600 $^{\circ}$ C的冷却速度为120 $^{\circ}$ C/s以下, 则即便直接加速冷却, 也能够实现。

[0059] 应予说明, 在厚壁材料的情况下, 表层下的HIC成为问题, 只要管厚小于20mm就没有问题, 因此本发明以管厚为20mm以上、特别以25mm以上为对象。

[0060] 另外, 管厚越厚, 外径越小, 则由造管所致的形变越大, 表层附近的HIC越容易产生。如果t/D超过0.045, 则因由表层附近的形变所致的HIC性能的劣化和硬度的上升而导致不能防止表层附近的HIC, 因此以t/D为0.045以下的钢管为对象。

[0061] 本发明是对得到的见解进行进一步研究而作出的, 即, 本发明为:

[0062] (1) 一种厚壁高强度耐酸性管线管, 其特征在于, 钢管母材部的化学成分以质量%计含有C:0.020~0.060%、Si:0.50%以下、Mn:0.80~1.50%、P:0.008%以下、S:0.0015%以下、Al:0.080%以下、Nb:0.005~0.050%、Ca:0.0010~0.0040%、N:0.0080%以下、O:0.0030%以下, 由式(1)得到的 $C_{eq}$ 为0.320以上, 由式(2)得到的PHIC为0.960以下, 由式(3)得到的ACRM为1.00~4.00, 由式(4)得到的PCA为4.00以下, 剩余部分为Fe和不可避免的杂质, 管厚方向的微观组织在内表面+2mm~外表面+2mm的区域含有90%以上的贝氏体, 在管厚方向的硬度分布中, 除中心偏析部以外的区域的硬度为220Hv10以下, 中心偏析部的硬度为250Hv0.05以下, 存在于管厚方向的内表面+1mm~管厚(T)的3/16为止的位置和外表面+1mm~管厚(T)的13/16为止的位置的气泡、夹杂物和夹杂物束的长径为1.5mm以下。

[0063]  $C_{eq} = C + Mn/6 + (Cu + Ni)/15 + (Cr + Mo + V)/5 \cdots$  式(1)

[0064]  $PHIC=4.46C+2.37Mn/6+(1.74Cu+1.7Ni)/15+(1.18Cr+1.95Mo+1.74V)/5+22.36P$ …式(2)

[0065]  $ACRM=(Ca-(1.230-0.000365))/(1.25S)$ …式(3)

[0066]  $PCA=10000CaS^{0.28}$ …式(4)

[0067] 式(1)~(4)中,各合金元素为化学成分中的含量(质量%)。

[0068] (2)根据(1)所述的厚壁高强度耐酸性管线管钢管,其特征在于,钢管母材部的化学成分以质量%计进一步含有Cu:0.50%以下、Ni:1.00%以下、Cr:0.50%以下、Mo:0.50%以下、V:0.100%以下、Ti:0.030%以下中的1种或2种以上。

[0069] (3)根据(1)或(2)所述的厚壁高强度耐酸性管线管,其特征在于,管厚为20mm以上,T/D为0.045以下(T为管厚(mm),D为管径(mm))。

[0070] (4)一种厚壁高强度耐酸性管线管的制造方法,其特征在于,将具有(1)或(2)所述的化学成分连续铸造板坯再加热至1000~1150℃,以在未重结晶区域的总压下率为40~90%的方式进行热轧后,以表层温度从Ar3-t℃以上(t为板厚(mm))冷却到350~550℃且700℃~600℃的平均冷却速度沿板厚方向在表层+1mm~板厚的3/16位置和背层+1mm~板厚的13/16位置为120℃/s以下,在板厚中心为20℃/s以上的方式,进行加速冷却后,利用冷加工,弯曲加工成管状,将两端部的对接部焊接而制成焊接钢管。

[0071] (5)根据(4)所述的厚壁高强度耐酸性管线管的制造方法,其特征在于,在热轧后、加速冷却前进行在钢板表面的喷射流冲击压力为1MPa以上的除垢。

[0072] (6)根据(4)或(5)所述的厚壁高强度耐酸性管线管的制造方法,其特征在于,管厚为20mm以上,T/D为0.045以下(T为管厚(mm),D为管径(mm))。

[0073] (7)一种厚壁高强度耐酸性管线管的耐HIC性能的判定方法,其特征在于,通过(4)~(6)中任一项所述的制造方法制成焊接钢管后,从钢管母材切出样品,在管周向和管长边方向对200mm<sup>2</sup>以上且管厚方向的内表面+1mm~管厚的3/16为止的位置和外表面+1mm~管厚的13/16为止的位置使用20MHz以上的探头进行超声波探伤,确认有无1.5mm以上的指示。

[0074] 根据本发明,可得到在管厚方向的各位置具备优异的耐HIC性能的管厚为20mm以上的厚壁高强度耐酸性管线管及其制造条件,产业上极其有效。

## 具体实施方式

[0075] 对本发明的厚壁高强度耐酸性管线管的钢管母材部的化学成分、微观组织、硬度分布进行说明。

[0076] [化学成分]以下说明中,%表示为质量%。

[0077] C:0.020~0.060%

[0078] C是在中心偏析中浓化,进而促进其它元素向中心偏析进行偏析的元素,因此从确保HIC性能的观点出发,优选减少,限制在0.060%以下。另一方面,因为是价格低廉且对高强度化有效的元素,所以从确保母材强度的观点出发,含有0.020%以上。优选为0.025~0.055%。

[0079] Si:0.50%以下

[0080] Si是用于脱氧的元素,是为了减少夹杂物、有助于高强度化而含有的。如果含有超过0.50%的Si,则HAZ韧性明显劣化,焊接性也劣化,因此将上限设为0.50%。更优选为

0.40%以下,进一步优选为0.05~0.40%。

[0081] Mn:0.80~1.50%

[0082] Mn在中心偏析中显著浓化而使中心偏析的硬度提高,从确保HIC性能的观点出发,优选减少。如果Mn超过1.50%,则即便进行其它合金元素的调整,中心偏析的硬度也高,无法确保HIC性能,因此将上限设为1.50%。另一方面,Mn价格低廉且有助于高强度化,抑制冷却中的铁素体的生成。为了得到该效果,需要添加0.80%以上。更优选为1.00~1.50%。

[0083] P:0.008%以下

[0084] P在中心偏析中显著浓化而使中心偏析的硬度显著增加,因此尽可能减少。然而,减少P会导致炼钢成本的增大,因此允许到0.008%为止。更优选0.006%以下。

[0085] S:0.0015%以下

[0086] S在中心偏析中显著浓化而在中心偏析部形成MnS,使HIC性能明显劣化,因此尽可能减少。然而,减少S会导致炼钢成本的增大,因此允许到0.0015%为止。更优选为0.008%以下。

[0087] Al:0.080%以下

[0088] Al是通过脱氧而减少夹杂物所必需的元素。另一方面,如果含有超过0.08%的Al,则产生HAZ韧性的劣化、焊接性的降低,进而连续铸造时浸渍喷嘴发生氧化铝堵塞等问题,因此将上限设为0.08%。更优选为0.05%以下。

[0089] Nb:0.005~0.050%

[0090] Nb如果以固溶Nb的形式存在,则将控制轧制时的未重结晶区域放大,有助于确保母材的韧性。为了得到该效果,需要至少添加0.005%以上。另一方面,Nb在中心偏析中浓化,凝固时粗大的NbCN或NbTiCN结晶而成为HIC的起点,使HIC性能劣化,因此将上限设为0.05%。更优选为0.010~0.040%。

[0091] Ca:0.0010~0.0040%

[0092] Ca抑制在中心偏析中生成的MnS的生成,使HIC性能提高。为了得到该效果,至少需要0.0010%。另一方面,如果过量添加Ca,则在表层附近、夹杂物集聚带生成CaO束,使HIC性能劣化,因此将上限设为0.0040%。

[0093] N:0.0080%以下

[0094] N是不可避免的杂质元素,但如果含有0.0080%以下,则不使母材韧性、HIC性能劣化,因此将上限设为0.0080%。

[0095] O:0.0030%以下

[0096] O是不可避免的杂质元素,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO的生成量增加会使在表层下、夹杂物集聚带的HIC性能劣化,因此优选减少。然而,减少O导致炼钢成本增大,因此允许到0.0030%为止。更优选为0.0020%以下。

[0097] C<sub>eq</sub>(%):0.320以下

[0098] C<sub>eq</sub>(%)是表示为了确保厚壁高强度耐酸性管线管的母材强度所需的合金元素量的指标,设为0.320以上。对于上限没有特别规定,但从焊接性的观点出发,优选0.400以下。C<sub>eq</sub>(%)由下式求出。

[0099]  $C_{eq}(\%) = C + Mn/6 + (Cu + Ni)/15 + (Cr + Mo + V)/5$

[0100] 各合金元素为化学成分中的含量(质量%)。

[0101] PHIC(%):0.960以下

[0102] PHIC(%)是表示中心偏析的硬化度的参数,该值越大,中心偏析的硬度越高,促进在管厚中心的HIC产生。如果PHIC(%)为0.960以下,则能够使中心偏析的硬度为250Hv0.05以下,能够确保优异的耐HIC性能,因此将上限设为0.960。更优选为0.940以下。PHIC(%)由下式求出。

[0103] 
$$\text{PHIC}(\%) = 4.46C + 2.37Mn/6 + (1.74Cu + 1.7Ni)/15 + (1.18Cr + 1.95Mo + 1.74V)/5 + 22.36P$$

[0104] 各合金元素为化学成分中的含量(质量%)。

[0105] ACRM(%):1.00~4.00

[0106] ACRM(%)是对由Ca产生的MnS的形态控制的效果进行定量化的指标,如果ACRM(%)为1.00以上,则在中心偏析中的MnS的生成得到抑制而抑制在管厚中心的HIC的产生。另一方面,如果ACRM(%)超过4.00,则容易生成CaO束,容易产生HIC,因此将上限设为4.00。更优选为1.00~3.50。ACRM(%)由下式求出。

[0107] 
$$\text{ACRM}(\%) = (\text{Ca} - (1.230 - 0.000365)) / (1.25S)$$

[0108] 各合金元素为化学成分中的含量(质量%)。

[0109] PCA(%):4.00以下

[0110] PCA(%)是表示由Ca产生的CaO束产生极限的指标,如果PCA(%)超过4.00,则容易生成CaO束,在表层附近、夹杂物集聚带的HIC容易产生,因此将上限设为4.00。PCA(%)由下式求出。

[0111] 
$$\text{PCA}(\%) = 10000\text{CaS}^{0.28}$$

[0112] 各合金元素为化学成分中的含量(质量%)。

[0113] 以上是本发明的厚壁高强度耐酸性管线管的基本成分组成,剩余部分是Fe和不可避免的杂质。本发明中,从进一步提高母材强度和HAZ韧性的观点出发,可以含有1种以上的以下合金元素。

[0114] Cu:0.50%以下

[0115] Cu是有助于母材的高强度化的元素、但也是在中心偏析中浓化的元素,因此应该控制过量的含有。另外,如果含有超过0.50%的Cu,则导致焊接性和HAZ韧性的劣化,因此含有的情况下,将上限设为0.50%。

[0116] Ni:1.00%以下

[0117] Ni是有助于母材的高强度化的元素,但也是在中心偏析中浓化的元素,因此应该控制过量的含有。另外,如果含有超过1.00%的Ni,则导致焊接性的劣化,另外是昂贵的元素,因此含有时,将上限设为1.00%。

[0118] Cr:0.50%以下

[0119] Cr是有助于母材的高强度化的元素,但也是在中心偏析中浓化的元素,因此控制过量的含有。另外,如果含有超过0.50%的Cr,则导致焊接性和HAZ韧性的劣化,因此含有时,将上限设为0.50%。

[0120] Mo:0.50%以下

[0121] Mo是有助于母材的高强度化的元素,但也是在中心偏析中浓化的元素,因此应该控制过量的含有。另外,如果含有超过0.50%的Mo,则导致焊接性和HAZ韧性的劣化,因此含

有时,将上限设为0.50%。

[0122] V:0.100%以下

[0123] V是有助于母材的高强度化的元素,但也是在中心偏析中浓化的元素,因此应该控制过量的含有。另外,如果含有超过0.100%的V,则导致焊接性和HAZ韧性的劣化,因此含有时,将上限设为0.100%。

[0124] Ti:0.030%以下

[0125] Ti不仅因形成TiN而使固溶N减少,抑制母材韧性的劣化,而且具有提高HAZ韧性的效果。另一方面,如果含有过量的Ti,则在中心偏析中助长NbTiCN的产生,容易产生HIC,因此含有时,将上限设为0.030%。

[0126] [微观组织]

[0127] 就钢管母材部的微观组织而言,使在管厚方向至少内表面+2mm~外表面+2mm的位置的微观组织为90%以上的贝氏体。内表面为钢管内侧的表面,外表面为钢管外侧的表面。

[0128] 钢管母材部的组织,从防止HIC的产生的观点出发,优选为单相组织,另外,为了得到作为厚壁高强度耐酸性管线管的所希望的强度,必须为贝氏体组织,因此为贝氏体单相组织。

[0129] 贝氏体的组织分率(面积率)优选为100%,但即便含有小于10%的铁素体、渗碳体和MA中的一种或二种以上,也不会对防止HIC的产生造成影响,因此为90%以上。更优选为95%以上。

[0130] [硬度分布]

[0131] 在管厚方向的硬度分布中,除中心偏析部以外的区域的硬度为220Hv10以下,中心偏析部的硬度为250Hv0.05以下。

[0132] 厚壁高强度管线管中,表层附近的HIC成为问题,因此优选表层硬度低。只要在表层附近的夹杂物、气泡的最大直径为1.5mm以下,则能够通过使表层附近的硬度为220Hv10以下,更优选为210Hv10以下来抑制在表层附近的HIC的产生。

[0133] 另外,如果为上述成分组成的钢,则中心偏析部的硬度为250Hv0.05以下时,能够抑制中心偏析部的HIC的产生,因此将上限设为250Hv0.05。

[0134] [表层附近的气泡、夹杂物]

[0135] 存在于管厚方向的内表面+1mm~管厚(T)的3/16为止的位置和外表面+1mm~管厚(T)的13/16为止的位置的气泡、夹杂物和夹杂物束的长径为1.5mm以下。

[0136] 表层附近的HIC是因存在气泡、夹杂物和夹杂物束(CaO束)中的一种或二种以上而产生的。使表层附近的硬度减少到220Hv10以下,更优选减少到210Hv10以下时,CaO束、气泡的大小以它们的长径尺寸计为1.5mm以下的情况下,不使HIC性能劣化。应予说明,作为夹杂物的测定方法,可以利用表层附近的截面的显微镜观察进行测定的方法、利用非破坏检查进行的方法中的任一方法,但因为需要对大体积进行测定,所以优选超声波探伤等利用非破坏检查进行测定的方法。

[0137] 进行超声波探伤时,对于从钢管母材部切出的样品,使测定位置为与表层附近的HIC产生位置相同的位置(管厚方向的内表面+1mm~管厚(T)的3/16为止的位置和外表面+1mm~管厚(T)的13/16为止的位置),对在管周向和管长边方向至少以面积计为200mm<sup>2</sup>以上的区域使用20MHz以上的探头进行,确认没有1.5mm以上的指示。

[0138] 为了检测1.5mm以上的夹杂物,需要使用20MHz以上的探头。预先对与从开有1.5mm的空孔的钢管母材切出的样品相同的板厚的虚拟材料进行探伤,其后,对从钢管母材切出的样品进行探伤,其反射回波比用虚拟材料检测的回波高的情况下,判定为具有1.5mm以上的夹杂物。

[0139] [钢管母材的制造方法]

[0140] 对本发明的厚壁高强度耐酸性管线管的优选的制造方法进行说明。

[0141] 板坯加热温度(slab heating temperature):1000~1150℃

[0142] 板坯加热温度越高,则强度越上升,但韧性劣化,因此需要根据所希望的强度、韧性来设定最佳的范围。如果板坯加热温度小于1000℃,则无法确保固溶Nb,母材的强度、韧性均劣化,因此将下限设为1000℃。另一方面,如果超过1150℃,则在中心偏析中生成的粗大的NbCN进一步凝聚粗大化而容易产生HIC,因此将上限设为1150℃。

[0143] 在未重结晶区域的总压下率:40~90%

[0144] 在未重结晶区域的轧制具有使微观组织扁平化、提高母材韧性的效果。为了得到该效果,需要40%以上的压下,因此将下限设为40%。另一方面,如果超过90%地进行压下,则母材韧性的提高效果已经饱和,因此无法大幅得到,并且使HIC的传播停止性能劣化,因此将上限设为90%。更优选为60~85%。

[0145] 加速冷却(accelerated cooling)开始温度(starting temperature):以钢板的表层温度计为 $Ar3-t$ ℃以上( $t$ 为板厚(mm))

[0146] 为了制成均匀的贝氏体组织,将加速冷却开始温度设为 $Ar3-t$ ℃以上( $t$ 为板厚(mm)),更优选设为 $Ar3-t/2$ ℃以上( $t$ 为板厚(mm))。

[0147] 加速冷却停止温度(stopping temperature):以钢板的表层温度计为350~550℃

[0148] 加速冷却的停止温度越低,越能够得到高强度。另一方面,如果冷却停止温度小于350℃,则贝氏体的板条间相变为MA。进而,中心偏析部发生马氏体相变而导致容易产生HIC。另外,如果超过550℃,则未相变奥氏体的一部分相变为MA,容易产生HIC,因此将上限设为550℃。

[0149] 加速冷却的平均冷却速度:在表层附近为120℃/s以下,在板厚中心为20℃/s以上

[0150] 如果表层附近的加速冷却的冷却速度快,则表层硬度增加而容易产生HIC。为了使造管后的表层硬度为220Hv10以下,需要使表层附近的冷却速度为120℃/s以下,因此将上限设为120℃/s。表层附近为板厚方向的内表面+1mm~板厚( $t$ )的3/16为止的位置和外表面+1mm~板厚( $t$ )的13/16为止的位置。

[0151] 另外,板厚中心的冷却速度越快,母材越得到高强度。为了得到厚壁材料所希望的强度,使板厚中心的冷却速度为20℃/s以上。

[0152] 在表层残留厚的垢(scale)时,有时表层附近的冷却速度局部地加快。为了稳定地减少表层硬度,优选在即将加速冷却之前进行使喷射流冲击压力为1MPa以上的除垢来剥离垢。满足上述成分组成和制造方法时,能够满足作为管线管材料所需的强度和DWTT特性,同时具备优异的耐HIC性能。

[0153] 实施例

[0154] 采用连续铸造法将表1所示的化学成分的钢制成板坯,按表2所示的条件将板坯再加热,热轧、加速冷却后,进行空冷。将制成的厚钢板以UOE成型进行造管(0压制压缩率=

0.25%，扩管率=0.95%)，制成焊接钢管。应予说明，加速冷却的板厚中心的冷却速度由板表面的温度通过热传导计算而求出。

[0155] 钢管母材部的微观组织的贝氏体分率如下得到：对于内表面+2mm位置、外表面+2mm位置、管厚中央进行硝酸乙醇腐蚀而制成样品，用光学显微镜观察，从而进行测定，采用3位置中贝氏体分率最低的位置的值。

[0156] 钢管的除中心偏析部以外的硬度利用负载10kg的维氏硬度试验机从内面+1mm向外面+1mm以1mm间距进行测定，采用其最大值。中心偏析部的硬度利用负载50g的微细维氏硬度试验机测定20点的中心偏析部的硬度，采用其最大值。

[0157] 表层附近的气泡和夹杂物是通过C扫描(探头为25MHz)测定的。测定方法如下：从钢管内表面以10mm厚切出5个沿长边方向为100mm、沿管周向为20mm的矩形样品，以内表面侧为底面的方式设置，将探伤闸门设定在从内表面+1mm到3/16T为止的位置进行探伤。这时，预先对与样品相同的板厚且开有1.5mm直径的空孔的虚拟材料进行探伤，按以由空孔产生的指示为100%的灵敏度的方式设定的条件测定样品，将出现超过100%的指示的情况判断为存在1.5mm以上的夹杂物或空孔。

[0158] 钢管的强度是用从管周向采集的API总厚拉伸试验片进行评价的，拉伸强度达到560MPa的情况为合格。DWTT试验(落锤撕裂试验:drop weight tear test)在0℃对各2根进行，其剪切破裂面率的平均为85%以上的情况为合格。另外，HIC试验对NACE TM0284-2003的溶液A对各3根实施，钢管的CLR评价中最大值为10%以下的情况为合格(优异的耐HIC性能)。

[0159] 表3中示出所得到的焊接钢管的微观组织观察结果，超声波探伤结果、材料试验结果。可确认本发明范围内的焊接钢管均满足作为管线管所必需的强度、DWTT性能，同时具有优异的耐HIC性能。另一方面，成分组成和/或制造条件在本发明范围外的焊接钢管中，微观组织的贝氏体分率或硬度分布在本发明范围外的焊接钢管，HIC试验中的CLR评价与本发明例相比差。

[0160] 即便微观组织的贝氏体分率或硬度分布在本发明范围内，制造条件在本发明范围外的焊接钢管，HIC试验中的CLR评价与本发明例同等，拉伸强度或DWTT性能差(钢管No.11、12、14)。

[0161] [表1]

[0162]

[表1]

钢种	C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Ni	Cr	Mo	Nb	V	Ti	Ca	N	O	Ceq	PHIC	ACRM	PCA
A	0.043	0.30	1.00	0.007	0.0004	0.026		0.35	0.30	0.18	0.030	0.045	0.010	0.0032	0.0035	0.0016	0.338	0.940	3.18	3.58
B	0.061	0.30	1.41	0.003	0.0003	0.030				0.22	0.041			0.0013	0.0020	0.0009	0.330	0.937	1.49	1.34
C	0.028	0.40	1.30	0.003	0.0010	0.028	0.30	0.25		0.20	0.030		0.012	0.0026	0.0020	0.0010	0.321	0.847	1.39	3.78
D	0.045	0.08	1.32	0.003	0.0004	0.035	0.45	0.55	0.20		0.009		0.015	0.0025	0.0045	0.0015	0.372	0.951	2.04	2.80
E	0.062	0.20	1.25	0.003	0.0003	0.020		0.20	0.15	0.18	0.028		0.010	0.0025	0.0032	0.0015	0.350	0.958	2.72	2.58
E	0.035	0.30	1.55	0.004	0.0004	0.023	0.20	0.18		0.15	0.032	0.045	0.013	0.0026	0.0035	0.0018	0.358	0.976	1.89	2.91
G	0.038	0.30	1.15	0.005	0.0005	0.024			0.25	0.22	0.035	0.030	0.008	0.0020	0.0030	0.0017	0.330	0.891	0.44	2.38
H	0.042	0.28	1.25	0.004	0.0008	0.032	0.31	0.30	0.30		0.033		0.012	0.0036	0.0035	0.0015	0.351	0.911	2.12	4.92

[0163]

[表2]

注1: 正划线表示为本发明范围外。

注2:  $C_{eq} = C + Mn/6 + (Cu + Ni)/15 + (Cr + Mo + V)/5$ ...式(1)

$PHIC = 4.46C + 2.37Mn/6 + (1.74Cu + 1.7Ni)/15 + (1.18Cr + 1.95Mo + 1.74V)/5 + 22.36P$ ...式(2)

$ACRM = (Ca - (1.23O - 0.000365)) / (1.25S)$ ...式(3)

$PCA = 10000CaS^{0.28}$ ...式(4)

式(1)~式(4)中, 各合金元素为化学成分中的含量(质量%)。

[0164]

[表 2]

钢管	管种	管厚 T (mm)	钢管外径 D (mm)	T/D	板坯加热 (°C)	水量结晶区域压下率 (%)	FT (°C)	除鳞喷射压 (MPa)	冷却开始 (°C)	表层附近冷却速度 (°C/s)	板坯中心冷却速度 (°C/s)	冷却停止 (°C)
1	A	31.8	914	0.035	1100	70	820		780	100	30	430
2	A	31.8	914	0.035	1100	85	820	1.5	780	80	38	450
3	B	38.0	1219	0.031	1110	80	840		800	95	28	420
4	C	27.7	813	0.034	1030	50	830		780	100	34	380
5	D	24.0	914	0.026	1020	70	860	1.5	800	95	45	520
6	D	24.0	914	0.026	1050	70	800		740	110	38	480
7	A	31.8	914	0.035	1090	70	820		780	220	40	450
8	A	31.8	610	0.052	1100	70	820		780	100	30	430
9	A	31.8	914	0.035	1050	70	840		800	100	30	320
10	B	24.0	914	0.026	1110	70	860	1.5	800	90	38	580
11	B	38.0	1219	0.031	1050	25	840	1.5	850	110	32	420
12	B	38.0	1219	0.031	1110	80	840	1.5	800	40	12	380
13	C	27.7	813	0.034	1060	50	850		800	160	38	450
14	C	27.7	813	0.034	1200	80	830		780	100	34	450
15	D	24.0	914	0.026	1110	70	770		720	110	37	450
16	E	36.9	914	0.040	1080	70	840		800	95	30	430
17	F	36.9	914	0.040	1080	70	840		800	95	29	430
18	G	29.9	1219	0.025	1100	70	810		760	100	31	450
19	H	31.8	914	0.035	1070	70	850	1.5	800	80	35	420

注1: 正划线表示为本发明范围图外。

注2: T为管厚 (mm), D为钢管外径 (mm)

[0165]

[表 3]

[0166]

[表 3]

[0167]

钢管	钢种	微观组织 贝氏体 含量(%)	中心偏析以外 的最高硬度 (HV10)	中心偏析的 最高硬度 (Hv0.05)	将1.5mm圆 孔设为100% 时的最高超 声波指示 (%)	拉伸强度 (MPa)	0°CDWT (%)	RIG CLR (%)
1	A	100	212	215	90	570	100	4.0
2	A	100	210	220	85	585	100	3.9
3	B	100	208	216	20	580	100	2.5
4	C	100	210	205	30	590	100	2.0
5	D	100	215	240	40	605	100	0.0
6	D	90	205	235	40	585	100	3.3
7	A	100	<u>235</u>	230	90	590	100	<u>13.5</u>
8	A	100	<u>225</u>	212	90	572	100	<u>11.0</u>
9	A	100	<u>225</u>	240	90	590	100	<u>12.9</u>
10	B	100	198	<u>205</u>	20	565	100	<u>15.9</u>
11	B	100	215	220	20	605	10	0.0
12	B	100	180	205	20	545	100	0.0
13	C	100	<u>230</u>	205	30	600	100	<u>12.5</u>
14	C	100	212	210	30	605	5	2.5
15	D	60	195	230	40	565	100	<u>17.5</u>
16	E	100	210	<u>260</u>	45	585	100	<u>12.5</u>
17	F	100	210	<u>275</u>	50	580	100	<u>10.5</u>
18	G	100	220	205	30	575	100	<u>22.5</u>
19	H	100	205	210	<u>130</u>	570	100	<u>13.5</u>

[0168] 注：下划线表示为本发明范围外。