



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104039989 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201380005100. 7

(22) 申请日 2013. 02. 26

(30) 优先权数据

2012-049970 2012. 03. 07 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 07. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/054866 2013. 02. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/133076 JA 2013. 09. 12

(73) 专利权人 新日铁住金株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 近藤桂一 荒井勇次

(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

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C21D 9/08(2006. 01)

C21D 8/10(2006. 01)

G22C 38/00(2006. 01)

G22C 38/50(2006. 01)

G22C 38/54(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102365376 A, 2012. 02. 29, 参见说明书第 32-98 段.

CN 1189111 A, 1998. 07. 29, 全文.

JP 特开平 6-220536 A, 1994. 08. 09, 全文.

JP 特开平 9-59718 A, 1997. 03. 04, 全文.

审查员 李清燕

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

硫化物应力开裂耐性优异的高强度钢材的制
造方法

(57) 摘要

本发明对于具有如下化学组成且被热加工成所需形状的钢依次实施(加热至超过 A_{c1} 点且低于 A_{c3} 点的温度后进行冷却的工序)、(再加热至 A_{c3} 点以上的温度、骤冷进行淬火的工序)以及(在 A_{c1} 点以下的温度下回火的工序)的工序,所述化学组成为:C:0.15~0.65%、Si:0.05~0.5%、Mn:0.1~1.5%、Cr:0.2~1.5%、Mo:0.1~2.5%、Ti:0.005~0.50%以及Al:0.001~0.50%;根据需要选自Nb: $\leq 0.4\%$ 、V: $\leq 0.5\%$ 、B: $\leq 0.01\%$ 、Ca: $\leq 0.005\%$ 、Mg: $\leq 0.005\%$ 以及REM: $\leq 0.005\%$ 中的1种以上;以及余量由Fe和杂质组成,杂质中的Ni $\leq 0.1\%$ 、P $\leq 0.04\%$ 、S $\leq 0.01\%$ 、N $\leq 0.01\%$ 以及O $\leq 0.01\%$ 。

1. 一种硫化物应力开裂耐性优异的高强度钢材的制造方法,其特征在于,对于具有如下化学组成且被热加工成所需形状的钢依次实施以下的工序(1)~(3),所述化学组成以质量%计为:C:0.15~0.65%、Si:0.05~0.5%、Mn:0.1~1.5%、Cr:0.2~1.5%、Mo:0.1~2.5%、Ti:0.005~0.50%以及Al:0.001~0.50%;以及余量由Fe和杂质组成,杂质中的Ni、P、S、N和O为Ni:0.1%以下、P:0.04%以下、S:0.01%以下、N:0.01%以下和O:0.01%以下,

工序(1),加热至超过 Ac_1 点且低于 Ac_3 点的温度后进行冷却;

工序(2),再加热至 Ac_3 点以上的温度、骤冷进行淬火;

工序(3),在 Ac_1 点以下的温度下回火。

2. 一种硫化物应力开裂耐性优异的高强度钢材的制造方法,其特征在于,对于具有如下化学组成且被热加工成所需形状的钢依次实施以下的工序(1)~(3),所述化学组成以质量%计为:C:0.15~0.65%、Si:0.05~0.5%、Mn:0.1~1.5%、Cr:0.2~1.5%、Mo:0.1~2.5%、Ti:0.005~0.50%以及Al:0.001~0.50%;选自下述(a)和(b)所示的元素中的1种以上;以及余量由Fe和杂质组成,杂质中的Ni、P、S、N和O为Ni:0.1%以下、P:0.04%以下、S:0.01%以下、N:0.01%以下和O:0.01%以下,

工序(1),加热至超过 Ac_1 点且低于 Ac_3 点的温度后进行冷却;

工序(2),再加热至 Ac_3 点以上的温度、骤冷进行淬火;

工序(3),在 Ac_1 点以下的温度下回火,

(a)Nb:0.4%以下、V:0.5%以下和B:0.01%以下,

(b)Ca:0.005%以下、Mg:0.005%以下和REM:0.005%以下。

3. 根据权利要求1或2所述的硫化物应力开裂耐性优异的高强度钢材的制造方法,其特征在于,将具有权利要求1或2所述的化学组成的钢热精加工成无缝钢管后进行空气冷却,然后依次实施所述的工序(1)~(3)。

4. 根据权利要求1或2所述的硫化物应力开裂耐性优异的高强度钢材的制造方法,其特征在于,将具有权利要求1或2所述的化学组成的钢热精加工成无缝钢管后,以 Ar_3 点以上且1050℃以下的温度进行在线补热,从 Ar_3 点以上的温度开始淬火,然后依次实施所述的工序(1)~(3)。

5. 根据权利要求1或2所述的硫化物应力开裂耐性优异的高强度钢材的制造方法,其特征在于,将具有权利要求1或2所述的化学组成的钢热精加工成无缝钢管后,从 Ar_3 点以上的温度开始直接淬火,然后依次实施所述的工序(1)~(3)。

6. 根据权利要求4所述的硫化物应力开裂耐性优异的高强度钢材的制造方法,其特征在于,采用与在线热处理的淬火装置连接的加热装置进行所述工序(1)中的加热。

7. 根据权利要求5所述的硫化物应力开裂耐性优异的高强度钢材的制造方法,其特征在于,采用与实施直接淬火的淬火装置连接的加热装置进行所述工序(1)中的加热。

硫化物应力开裂耐性优异的高强度钢材的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及硫化物应力开裂耐性优异的高强度钢材的制造方法。详细而言,本发明涉及特别适合作为油井以及天然气井用的套管、油管等油井用钢管等的、硫化物应力开裂耐性优异的高强度钢材的制造方法。更具体而言,本发明涉及强度以及硫化物应力开裂耐性优异、并且可期待通过原奥氏体粒的微细化使韧性提高的低合金高强度钢材的廉价的制造方法。

背景技术

[0002] 由于油井以及天然气井(以下将油井以及天然气井简单统称为“油井”)的深化,要求油井用钢管(以下称为“油井管”)的高强度化。

[0003] 对于这样的要求,以往广泛利用 80ksi 级即屈服应力(以下称为“YS”)为 551 ~ 655MPa(80 ~ 95ksi)的油井管或 95ksi 级即 YS 为 655 ~ 758MPa(95 ~ 110ksi)的油井管。此外,最近开始利用 110ksi 级即 YS 为 758 ~ 862MPa(110 ~ 125ksi)、以及 125ksi 级即 YS 为 862 ~ 965MPa(125 ~ 140ksi)的油井管。

[0004] 此外,最近开发的深井大多含有具有腐蚀性的硫化氢。公知这种环境中会发生被称为硫化物应力开裂(以下称为“SSC”)的氢脆而导致油井管破坏,对于 SSC 的感受性随着钢的高强度化而增强。

[0005] 因此,高强度油井管的开发中,不止步于高强度钢的材料设计,同时还要求具备 SSC 耐性。所以,特别是高强度油井管的开发中,SSC 的克服成为最大的问题。需要说明的是,硫化物应力开裂有时也被称为硫化物腐蚀开裂(“SSCC”)。

[0006] 作为防止低合金油井管的 SSC 的方法,已知有<1>钢的高纯化、<2>碳化物的形态控制、<3>晶粒的细粒化等的方法。

[0007] 关于钢的高纯化,例如专利文献 1 和 2 中提出了通过将非金属夹杂物限制为特定尺寸从而提高 SSC 耐性的方法。

[0008] 关于碳化物的形态控制,例如专利文献 3 公开了将碳化物的总量限制为 2 ~ 5 质量%,在此基础上使所有碳化物中 MC 型碳化物占据的比例为 8 ~ 40 质量%,从而飞跃性地提高 SSC 耐性。

[0009] 关于晶粒的微细化,例如专利文献 4 中公开了通过对低合金钢实施 2 次以上的淬火处理将晶粒微细化从而改善 SSCC 耐性的技术。此外,专利文献 5 中也公开了通过同样的处理将晶粒微细化来改善韧性的技术。

[0010] 以往,油井用无缝钢管等领域的低合金钢钢材的制造中,以确保强度特性和/或韧性为目的,热制管等热轧结束后,多数情况是进行淬火/回火的热处理。需要说明的是,作为油井用无缝钢管的淬火/回火的热处理的方法,以往通常为用离线的热处理炉将热制管结束后的钢管再加热至 A_{c3} 相变点以上进行淬火、进而在 A_{c1} 相变点以下的温度下回火的所谓“再加热淬火法”。

[0011] 然而,近年来从节省工艺、节省能量的观点出发,逐渐施行了下述工艺:利用经过

热制管的钢管的保有热,从 Ar_3 相变点以上的温度开始将热制管后的钢管直接淬火,然后进行回火(所谓“直接淬火法”);以及热制管后的钢管继而在 Ar_3 点以上的温度下进行均热(以下也特指“补热”),然后从 Ar_3 点以上的温度开始淬火,而后进行回火(所谓“在线热处理法”或者“在线淬火法”)。

[0012] 如上述专利文献 4 和 5 中公开的那样,公知低合金钢的原奥氏体粒与 SSC 耐性以及韧性具有紧密的关系,粗粒化导致 SSC 耐性以及韧性显著降低。

[0013] 然而,以节省工艺、节省能量为目的而采用“直接淬火法”时,存在原奥氏体粒粗大化、难以制造高韧性且 SSC 耐性优异的无缝钢管的情况。采用上述的“在线热处理法”可稍微改善该问题,但不及“再加热淬火法”。

[0014] 究其原因是因为单纯的“直接淬火法”和“在线热处理法”中,作为后续工序热处理仅进行回火时,不存在从体心立方结构的铁素体逆向转化为面心立方结构的奥氏体的过程。

[0015] 为了解决晶粒的粗大化这一问题,专利文献 6 和 7 分别提出了对于直接淬火了了的钢管以及利用在线热处理而淬火了了的钢管在最终的回火之前进行再加热、从 Ar_3 点以上的温度开始进行淬火的方法。

[0016] 需要说明的是,专利文献 4 和 5 中公开了在多次的再加热淬火处理的中间、而专利文献 6 和 7 中分别公开了在直接淬火与再加热淬火处理的中间以及利用在线热处理的淬火处理与再加热淬火处理的中间,均在 Ac_1 点以下的温度下进行回火。

[0017] 现有技术文献

[0018] 专利文献

[0019] 专利文献 1:日本特开 2001-172739 号公报

[0020] 专利文献 2:日本特开 2001-131698 号公报

[0021] 专利文献 3:日本特开 2000-178682 公报

[0022] 专利文献 4:日本特开昭 59-232220 号公报

[0023] 专利文献 5:日本特开昭 60-009824 号公报

[0024] 专利文献 6:日本特开平 6-220536 号公报

[0025] 专利文献 7:W096/36742 号公报

发明内容

[0026] 发明要解决的问题

[0027] 采用前述的专利文献 1 和 2 所提出的将非金属夹杂物限制为特定尺寸的技术,可以确保良好的 SSC 耐性。然而,由于必须将钢纯化,因此存在制造成本增多的情况。

[0028] 此外,采用专利文献 3 所提出的控制碳化物的形态的技术,能够确保极其良好的 SSC 耐性。然而,为了抑制 $M_{23}C_6$ 型的碳化物,Cr、Mo 的含量有制约、淬透性受限,因此存在厚壁材料中淬透性不足的担心。

[0029] 与直接淬火或者在线热处理继而进行最终的回火的情况相比、或者与在热制管后进行空气冷却而先降温至室温附近然后进行再加热淬火和回火的情况相比,直接淬火后或者在线热处理后在最终的回火之前进行再加热而从 Ar_3 点以上的温度开始进行淬火,由此能够将原奥氏体粒微细化、改善 SSC 耐性。

[0030] 然而,即便是上述的直接淬火后或者在线热处理后在最终的回火之前进行再加热而从 A_{r3} 点以上的温度开始进行淬火的情况,与专利文献 4 和 5 中提出的那样的进行 2 次再加热淬火的情况相比时,原奥氏体粒的微细化仍然不充分。

[0031] 因此,采用专利文献 6 中公开的、仅对于经过直接淬火的钢管在最终的回火之前进行再加热而从 A_{r3} 点以上的温度开始进行淬火的技术,不一定能够确保足够的 SSC 耐性。

[0032] 同样地,即便是专利文献 7 中提出的对于利用在线热处理而淬火了了的钢管在最终的回火之前进行再加热而从 A_{r3} 点以上的温度开始进行淬火,有时也不顺利。

[0033] 所以,作为高强度油井用钢管,若想要实现充分的晶粒的微细化,如专利文献 4 和 5 所公开的那样,进行 2 次以上的再加热淬火的意义很大。然而,进行 2 次以上的再加热淬火会牵系制造成本的提高。

[0034] 另外,专利文献 4 和 7 中提出了通过增大再加热淬火时的升温速度将晶粒超微细化,但加热方式为感应加热等,因此需要大幅的设备改造。

[0035] 本发明鉴于上述现状而作出,因此其目的在于提供 SSC 耐性优异的高强度钢材的廉价的制造方法。具体而言,本发明提供以经济性高的方式实现原奥氏体粒的微细化、由此制造 SSC 耐性优异且还可期待韧性提高的高强度钢材的方法。需要说明的是,本发明中所谓“高强度”意味着 YS 为 655MPa(95ksi) 以上、优选为 758MPa(110ksi) 以上、进一步优选为 862MPa(125ksi) 以上。

[0036] 用于解决问题的方案

[0037] 如上所述,包括直接淬火以及利用在线热处理的淬火、该淬火后进一步再加热至 A_{c3} 点以上的温度进行淬火,从而可以将原奥氏体粒微细化。另外,对于经过淬火的钢进一步反复淬火的情况下,前一淬火处理之后常常在 A_{c1} 点以下的温度下进行中间回火。该中间回火具有防止经过淬火的钢中产生所谓“时效裂纹(delayed crack)”等延迟破坏的效果。

[0038] 然而,上述中间回火需要在适当的条件下进行,中间回火的温度过低、或加热时间过短的情况下,存在不能得到足够的时效裂纹抑制效果的情况。而反之,如果为 A_{c1} 点以下的温度而中间回火的温度过高或加热时间过长的情况下,即便在中间回火后进行再加热淬火,也会失去晶粒的微细化效果、SSC 耐性的提高效果消失。

[0039] 所以本发明人等对于如下的制造方法进行了各种研究,所述方法为对于高强度钢材可以赋予足够的时效裂纹抑制效果、与此同时通过实现原奥氏体粒的微细化而使高强度钢材具备良好的 SSC 耐性的廉价的制造方法。

[0040] 结果得到如下见解:若使以往为了提高淬火后的钢材的特性而需要在 A_{c1} 点以下的温度下进行的中间回火在超过 A_{c1} 点的铁素体与奥氏体的二相域温度下进行,则接着进行再加热淬火时的原奥氏体粒显著地微细化。

[0041] 而且,得到如下全新的见解:若在上述的铁素体与奥氏体的二相域温度下进行热处理,即使是未实施淬火的钢、例如被热加工成所需形状之后以空气冷却那样的冷却速度冷却了的钢,接着若加热至适当的奥氏体域的温度进行淬火,则原奥氏体粒也显著地微细化。

[0042] 本发明是基于上述的见解而完成的,其主旨是以下所示的硫化物应力开裂耐性优异的高强度钢材的制造方法。以下,有时分别简称为“本发明(1)”~“本发明(7)”。此外,将本发明(1)~本发明(7)统称为“本发明”。

[0043] (1) 一种硫化物应力开裂耐性优异的高强度钢材的制造方法,其特征在于,对于具有如下化学组成且被热加工成所需形状的钢依次实施以下的工序(1)~(3),所述化学组成以质量%计为:C:0.15~0.65%、Si:0.05~0.5%、Mn:0.1~1.5%、Cr:0.2~1.5%、Mo:0.1~2.5%、Ti:0.005~0.50%以及Al:0.001~0.50%;以及余量由Fe和杂质组成,杂质中的Ni为0.1%以下、P为0.04%以下、S为0.01%以下、N为0.01%以下和O为0.01%以下。

[0044] 工序(1),加热至超过 Ac_1 点且低于 Ac_3 点的温度后进行冷却;

[0045] 工序(2),再加热至 Ac_3 点以上的温度、骤冷进行淬火;

[0046] 工序(3),在 Ac_1 点以下的温度下回火。

[0047] (2) 一种硫化物应力开裂耐性优异的高强度钢材的制造方法,其特征在于,对于具有如下化学组成且被热加工成所需形状的钢依次实施以下的工序(1)~(3),所述化学组成以质量%计为:C:0.15~0.65%、Si:0.05~0.5%、Mn:0.1~1.5%、Cr:0.2~1.5%、Mo:0.1~2.5%、Ti:0.005~0.50%以及Al:0.001~0.50%;选自下述(a)和(b)中的1种以上的元素;以及余量由Fe和杂质组成,杂质中的Ni为0.1%以下、P为0.04%以下、S为0.01%以下、N为0.01%以下和O为0.01%以下。

[0048] 工序(1),加热至超过 Ac_1 点且低于 Ac_3 点的温度后进行冷却;

[0049] 工序(2),再加热至 Ac_3 点以上的温度、骤冷进行淬火;

[0050] 工序(3),在 Ac_1 点以下的温度下回火。

[0051] (a)Nb:0.4%以下、V:0.5%以下和B:0.01%以下

[0052] (b)Ca:0.005%以下、Mg:0.005%以下和REM:0.005%以下

[0053] (3) 根据上述(1)或(2)所述的硫化物应力开裂耐性优异的高强度钢材的制造方法,其特征在于,将具有上述(1)或(2)所述的化学组成的钢热精加工成无缝钢管后进行空气冷却,然后依次实施所述的工序(1)~(3)。

[0054] (4) 根据上述(1)或(2)所述的硫化物应力开裂耐性优异的高强度钢材的制造方法,其特征在于,将具有上述(1)或(2)所述的化学组成的钢热精加工成无缝钢管后,以 Ar_3 点以上且1050℃以下的温度进行在线补热,从 Ar_3 点以上的温度开始淬火,然后依次实施所述的工序(1)~(3)。

[0055] (5) 根据上述(1)或(2)所述的硫化物应力开裂耐性优异的高强度钢材的制造方法,其特征在于,将具有上述(1)或(2)所述的化学组成的钢热精加工成无缝钢管后,从 Ar_3 点以上的温度开始直接淬火,然后依次实施所述的工序(1)~(3)。

[0056] (6) 根据上述(4)所述的硫化物应力开裂耐性优异的高强度钢材的制造方法,其特征在于,采用与在线热处理的淬火装置连接的加热装置进行所述的工序(1)中的加热。

[0057] (7) 根据上述(5)所述的硫化物应力开裂耐性优异的高强度钢材的制造方法,其特征在于,采用与实施直接淬火的淬火装置连接的加热装置进行所述工序(1)中的加热。

[0058] 发明的效果

[0059] 根据本发明,可以以经济性高的方式实现原奥氏体粒的微细化,因此可以廉价地得到SSC耐性优异的高强度钢材。另外,根据本发明,可以以较低的制造成本制造SSC耐性优异的高强度低合金钢无缝油井管。此外,根据本发明,也可以期待通过原奥氏体粒的微细化而提高韧性。

具体实施方式

[0060] 以下,对于本发明的各技术特征进行详细地说明。

[0061] (A) 化学组成

[0062] 首先,本项(A)中对于供给本发明的制造方法的钢的化学成分及其组成范围的限定理由进行说明。以下的说明中,各元素的含量的“%”意味着“质量%”。

[0063] C:0.15 ~ 0.65%

[0064] C是为了提高淬透性、提高强度的必要元素。然而,C的含量低于0.15%时,提高淬透性的效果不足,不能得到足够的强度。另一方面,含有超过0.65%的C时,淬火时的淬裂产生倾向变得显著。所以,将C的含量设为0.15 ~ 0.65%。需要说明的是,C含量的下限优选设为0.20%、进一步优选设为0.23%。此外,C含量的上限优选设为0.45%、进一步优选设为0.30%。

[0065] Si:0.05 ~ 0.5%

[0066] Si对钢的脱氧是必要的,还具有提高回火软化阻力而提高SSC耐性的作用。出于脱氧和提高SSC耐性的目的,含有0.05%以上的Si是必要的。然而,过量地含有Si时,钢脆化且反而使SSC耐性降低,尤其是Si的含量超过0.5%时,韧性和SSC耐性的降低变得显著。所以,将Si的含量设为0.05 ~ 0.5%。另外,Si的含量优选将下限设为0.15%、上限设为0.35%。

[0067] Mn:0.1 ~ 1.5%

[0068] Mn为了使钢脱氧和脱硫而含有。然而,Mn的含量低于0.1%时,上述的效果不足。另一方面,含有超过1.5%的Mn时,韧性和SSC耐性降低。所以,将Mn的含量设为0.1 ~ 1.5%。另外,Mn含量的下限优选设为0.15%、进一步优选设为0.20%。此外,Mn含量的上限优选设为0.85%、进一步优选设为0.55%。

[0069] Cr:0.2 ~ 1.5%

[0070] Cr是确保淬透性、提高强度和SSC耐性的元素。然而,Cr的含量低于0.2%时,不能得到足够的效果。另一方面,Cr的含量超过1.5%时,SSC耐性反而降低,此外还发生韧性的降低。所以,将Cr含量设为0.2 ~ 1.5%。另外,Cr的含量优选将下限设为0.35%、更优选设为0.45%。此外,优选将上限设为1.28%、更优选设为1.2%。

[0071] Mo:0.1 ~ 2.5%

[0072] Mo提高淬透性、确保高强度并且提高回火软化阻力,因此高温下的回火成为可能,结果碳化物形状球状化、SSC耐性提高。然而,Mo含量低于0.1%时,这些效果不足。另一方面,含有超过2.5%的Mo时,不仅原料成本增多,上述效果也趋于饱和。所以,将Mo的含量设为0.1 ~ 2.5%。另外,Mo含量的下限优选设为0.3%、进一步优选设为0.4%。此外,Mo含量的上限优选设为1.5%、进一步优选设为1.0%。

[0073] Ti:0.005 ~ 0.50%

[0074] Ti具有固定钢中的杂质N、淬火时使B以固溶状态存在于钢中而提高淬透性的作用。此外,在用于再加热淬火的升温过程中,具有以微细的碳氮化物形式析出从而防止晶粒的粗大化以及再加热淬火时的异常颗粒生长的效果。然而,Ti的含量低于0.005%时,这些效果小。另一方面,含有超过0.50%的Ti时,导致韧性的降低。所以,将Ti的含量设为

0.005 ~ 0.50%。另外, Ti 含量的下限优选设为 0.010%、进一步优选设为 0.012%。此外, Ti 含量的上限优选设为 0.10%、进一步优选设为 0.030%。

[0075] Al :0.001 ~ 0.50%

[0076] Al 是对钢的脱氧有效的元素。然而, Al 的含量低于 0.001% 时, 不能得到期望的效果, 超过 0.50% 时, 夹杂物变多、韧性降低并且由夹杂物的粗大化导致 SSC 耐性降低。所以, 将 Al 的含量设为 0.001 ~ 0.50%。Al 的含量优选将下限设为 0.005%、将上限设为 0.05%。需要说明的是, 上述 Al 的含量意味着 sol. Al (酸可溶的 Al) 的量。

[0077] 供给本发明的制造方法的钢的化学组成之一 (具体而言, 本发明 (1) 的钢的化学组成) 除上述元素之外, 余量由 Fe 和杂质组成, 杂质中的 Ni 为 0.1% 以下、P 为 0.04% 以下、S 为 0.01% 以下、N 为 0.01% 以下和 O 为 0.01% 以下。

[0078] 在此, “杂质” 意味着工业上制造钢时, 以矿石、废料等那样的原料为代表的、由于制造工序的各种因素而混入的元素, 为在不对本发明产生不良影响的范围内所允许的物质。

[0079] 以下, 对于杂质中的 Ni、P、S、N 和 O (氧) 进行说明。

[0080] Ni :0.1% 以下

[0081] Ni 会使 SSC 耐性降低。尤其是 Ni 的含量超过 0.1% 时, SSC 耐性的降低变得显著。所以, 将杂质中的 Ni 的含量设为 0.1% 以下。Ni 的含量优选为 0.05% 以下, 更优选为 0.03% 以下。

[0082] P :0.04% 以下

[0083] P 会在晶界偏析而使韧性和 SSC 耐性降低。尤其是 P 的含量超过 0.04% 时, 韧性和 SSC 耐性的降低变得显著。所以, 将杂质中的 P 的含量设为 0.04% 以下。杂质中的 P 含量的上限优选设为 0.025%、进一步优选设为 0.015%。

[0084] S :0.01% 以下

[0085] S 会生成粗大的夹杂物而使韧性和 SSC 耐性降低。尤其是 S 的含量超过 0.01% 时, 韧性和 SSC 耐性的降低变得显著。所以, 将杂质中的 S 的含量设为 0.01% 以下。杂质中的 S 含量的上限优选设为 0.005%、进一步优选设为 0.002%。

[0086] N :0.01% 以下

[0087] N 与 B 键合, 阻碍 B 的淬透性提高效果, 此外过量地存在时, 存在与 Al、Ti、Nb 等一起生成粗大的夹杂物而使韧性和 SSC 耐性降低的倾向。尤其是 N 的含量超过 0.01% 时, 韧性和 SSC 耐性的降低变得显著。所以, 将杂质中的 N 的含量设为 0.01% 以下。杂质中的 N 含量的上限优选设为 0.005%。

[0088] O (氧) :0.01% 以下

[0089] O 与 Al、Si 等一起生成夹杂物, 由于其粗大化而使韧性和 SSC 耐性降低。尤其是 O 的含量超过 0.01% 时, 韧性和 SSC 耐性的降低变得显著。所以, 将杂质中的 O 的含量设为 0.01% 以下。杂质中的 O 含量的上限优选设为 0.005%。

[0090] 供给本发明的制造方法的钢的化学组成的另一种 (具体而言, 本发明 (2) 的钢的化学组成) 为含有 Nb、V、B、Ca、Mg 以及 REM (稀土元素) 中的 1 种以上的元素。

[0091] 在此, “REM” 为 Sc、Y 以及镧系元素的总计 17 种元素的总称, REM 的含量意味着 REM 之中的 1 种或者 2 种以上的元素的总计含量。

[0092] 以下,对于任意元素的上述 Nb、V、B、Ca、Mg 以及 REM 的作用效果和含量的限定理由进行说明。

[0093] (a)Nb :0.4% 以下、V :0.5% 以下和 B :0.01% 以下

[0094] Nb、V 以及 B 均具有提高 SSC 耐性的作用。因此,在希望得到更优异的 SSC 耐性的情况下,可以含有这些元素。以下,对于上述的 Nb、V 以及 B 进行说明。

[0095] Nb :0.4% 以下

[0096] Nb 为具有以微细的碳氮化物形式析出而将原奥氏体粒微细化、提高 SSC 耐性的效果的元素,因此可以根据需要含有。然而,Nb 的含量超过 0.4% 时,韧性劣化。所以,将含有 Nb 的情况下的 Nb 的含量设为 0.4% 以下。另外,优选将含有 Nb 的情况下的 Nb 的含量设为 0.1% 以下。

[0097] 另一方面,为了稳定地得到前述的 Nb 的效果,含有 Nb 的情况下的 Nb 的含量优选设为 0.005% 以上、进一步优选设为 0.01% 以上。

[0098] V :0.5% 以下

[0099] V 在回火时以微细的碳化物 (VC) 形式析出,提高回火软化阻力,因此能够在高温下回火,其结果具有提高 SSC 耐性的效果。另外,V 在 Mo 含量多的情况下具有抑制作为 SSC 发生起点的针状的 Mo_2C 的生成的效果。此外,通过复合含有 V 和 Nb,从而得到更强的 SSC 耐性。因此,可以根据需要含有 V。然而,V 的含量超过 0.5% 时,韧性降低。所以,将含有 V 的情况下的 V 的含量设为 0.5% 以下。另外,优选将含有 V 的情况下的 V 的含量设为 0.2% 以下。

[0100] 另一方面,为了稳定地得到前述的 V 的效果,含有 V 的情况下的 V 的含量优选设为 0.02% 以上。尤其是钢中含有 0.68% 以上的 Mo 的情况下,为了抑制针状的 Mo_2C 的生成,优选复合含有上述量的 V。

[0101] B :0.01% 以下

[0102] B 为具有提高淬透性、改善 SSC 耐性的效果的元素,因此可以根据需要含有。然而,B 的含量超过 0.01% 时,SSC 耐性反而降低,此外还出现韧性的降低。所以,将含有 B 的情况下的 B 的含量设为 0.01% 以下。另外,含有 B 的情况下的 B 的含量优选设为 0.005% 以下、进一步优选设为 0.0025% 以下。

[0103] 另一方面,为了稳定地得到前述的 B 的效果,含有 B 的情况下的 B 的含量优选设为 0.0001% 以上、进一步优选设为 0.0005% 以上。

[0104] 其中,上述 B 的效果是使 B 以固溶状态存在于钢中时被发现。因此,含有 B 的情况下,例如优选调整化学组成从而含有可以与 B 的亲合力大的 N 以氮化物形式固定的量的 Ti。

[0105] (b)Ca :0.005% 以下、Mg :0.005% 以下和 REM :0.005% 以下

[0106] Ca、Mg 以及 REM 均具有与作为杂质存在于钢中的 S 反应形成硫化物而改善夹杂物的形状、提高 SSC 耐性的作用,因此可以根据需要含有。然而,含有超过 0.005% 的任一元素时,SSC 耐性反而降低、并且导致韧性的降低,此外容易在钢表面频发缺陷。所以,含有的情况下的 Ca、Mg 以及 REM 的含量均设为 0.005% 以下。另外,含有的情况下的这些元素的含量均优选设为 0.003% 以下。

[0107] 另一方面,为了稳定地得到前述的 Ca、Mg 以及 REM 的效果,含有的情况下的这些元

素的含量均优选设为 0.001% 以上。

[0108] 如已经叙述的那样,“REM”是指 Sc、Y 以及镧系元素的总计 17 种元素的总称,REM 的含量是指 REM 之中的 1 种或者 2 种以上的元素的总计含量。

[0109] 需要说明的是,REM 通常含在混合稀土金属中。因此,例如可以以混合稀土金属的形态添加而含有其并使得 REM 的量为上述范围。

[0110] 上述的 Ca、Mg 以及 REM 可以仅含有其中的任一种或者复合含有两种以上。另外,这些元素的总计含量优选设为 0.006% 以下、进一步优选设为 0.004% 以下。

[0111] (B) 制造方法

[0112] 接着,本项 (B) 中对于本发明的硫化物应力开裂耐性优异的高强度钢材的制造方法进行详细地说明。

[0113] 本发明的硫化物应力开裂耐性优异的高强度钢材的制造方法是对于具有前述项 (A) 记载的化学组成且被热加工成所需形状的钢依次实施如下工序的方法。

[0114] 工序 (1), 加热至超过 Ac_1 点且低于 Ac_3 点的温度后进行冷却;

[0115] 工序 (2), 再加热至 Ac_3 点以上的温度、骤冷进行淬火;

[0116] 工序 (3), 在 Ac_1 点以下的温度下回火。

[0117] 通过依次实施上述工序 (1) ~ (3), 从而可以实现原奥氏体粒的微细化, 可以廉价地得到 SSC 耐性优异的高强度钢材, 此外还可以期待原奥氏体粒的微细化所带来的韧性的提高。

[0118] 需要说明的是, 若为具有前述项 (A) 记载的化学组成且被热加工成所需形状的钢, 则对于至实施上述工序 (1) 为止的制造历程没有特别限制。例如, 若为利用常规方法熔炼后制成铸锭或者铸坯并采用热轧、热锻造等各种方法被加工成所需形状的钢, 则在热加工为所需形状后, 可以为以如空气冷却的冷却速度被冷却的钢, 或者也可以为以快如水冷的冷却速度被冷却的钢。

[0119] 这是因为, 热加工成所需形状之后, 无论实施何种处理, 通过在其后依次实施工序 (1) ~ (3), 从而在上述 (3) 的在 Ac_1 点以下的温度下的回火结束之后, 成为以微细的回火马氏体为主体的组织。

[0120] 上述工序 (1) 的加热必须在超过 Ac_1 点且低于 Ac_3 点的温度下进行。加热温度处于上述温度范围之外的情况下, 即便在接下来的工序 (2) 中进行再加热淬火, 也不能实现足够的原奥氏体粒的微细化。

[0121] 上述工序 (1) 除去在超过 Ac_1 点且低于 Ac_3 点的温度即铁素体与奥氏体的二相域温度下加热之外并不需要设置特别的限定。

[0122] 另外, 用 T 表示加热温度 ($^{\circ}C$)、用 t 表示加热时间 (h),

[0123] $PL = (T+273) \times (20+\log_{10}t)$

[0124] 即便在上式所示的 PL 的值超过 23500 的条件下进行加热处理, 也存在接下来的工序 (2) 中淬火了的奥氏体粒的微细化饱和的倾向, 仅使成本增多。所以, 在 PL 的值设为 23500 以下的条件下进行加热处理是优选的。需要说明的是, 关于加热时间, 虽然也取决于加热中使用的炉形式, 但优选至少设为 10s 以上。此外, 加热处理后的冷却优选设为空气冷却。

[0125] 上述工序 (1) 之后, 通过实施再加热至 Ac_3 点以上的温度即奥氏体温度域、骤冷进

行淬火的工序 (2), 从而达成奥氏体粒的微细化。

[0126] 另外, 工序 (2) 的再加热温度超过 (Ac_3 点 $+100^{\circ}C$) 时, 存在原奥氏体粒粗大化的情况。因此, 工序 (2) 的再加热温度优选设为 (Ac_3 点 $+100^{\circ}C$) 以下。

[0127] 淬火法不需要特别限定。通常为水淬火, 若为产生马氏体相变的处理, 则也可以以雾化淬火等适宜的方式进行骤冷。

[0128] 上述工序 (2) 之后, 通过实施在 Ac_1 点以下的温度、即不发生逆向转化为奥氏体的温度区域回火的工序 (3), 从而可以得到硫化物应力开裂耐性优异的高强度钢材。回火温度的下限根据钢的化学组成以及钢材所需的强度而适宜决定即可。例如, 为了降低强度而提高该回火温度, 另一方面, 为了提高强度可以在低温度下进行回火。另外, 进行回火之后的冷却优选设为空气冷却。

[0129] 以下, 关于本发明的钢材的制造方法, 以无缝钢管的制造的情况为例子更详细地进行说明。

[0130] 硫化物应力开裂耐性优异的高强度钢材为无缝钢管的情况下, 准备具有前述项 (A) 记载的化学组成的钢坯。

[0131] 前述钢坯可以为由方坯或者板坯等钢锭初轧而成的钢坯、也可以为由连铸圆坯铸造而成的钢坯。当然也可以为由铸锭成形的钢坯。

[0132] 钢坯被热制管。具体而言, 首先加热至可以穿孔的温度范围, 供于热穿孔。穿孔前的钢坯加热温度通常为 $1100 \sim 1300^{\circ}C$ 的范围。

[0133] 不必限定热穿孔的方式。例如, 可以通过曼内斯曼穿孔等得到空心管坯。

[0134] 对所得到的空心管坯实施拉伸加工和精加工。

[0135] 拉伸加工为对用穿孔机穿孔的空心管坯进行拉伸以及尺寸调整而制作期望的形状 / 尺寸的无缝钢管的工序, 例如可以利用芯棒式无缝管轧机或者自动轧管机 (plug mill) 等来进行。此外, 精加工可以利用定径机等来进行。

[0136] 不必限定拉伸加工以及精加工的加工度。需要说明的是, 精加工中的精制温度优选为 $1100^{\circ}C$ 以下。其中, 上述的精制温度超过 $1050^{\circ}C$ 时, 存在晶粒发生粗大化的倾向。因此, 精加工的精制温度更优选为 $1050^{\circ}C$ 以下。需要说明的是, $900^{\circ}C$ 以下的温度下, 存在由于变形阻力的增大而难以加工的情况, 因此优选在超过 $900^{\circ}C$ 的温度下进行制管。

[0137] 被热精加工的无缝钢管如本发明 (3) 所示可以直接进行空气冷却。需要说明的是, 上述的“空气冷却”中包含所谓“自然冷却”或者“放冷”。

[0138] 此外, 对于上述被热精加工的无缝钢管, 如本发明 (4) 所示, 可以以 Ar_3 点以上且 $1050^{\circ}C$ 以下的温度进行在线补热, 从 Ar_3 点以上的温度即奥氏体温度域开始淬火。该情况下, 由于实施包含后面的工序 (2) 中进行的再加热淬火在内的 2 次淬火, 因此可以实现晶粒微细化。

[0139] 需要说明的是, 在超过 $1050^{\circ}C$ 的温度下进行补热时, 奥氏体的粗粒化变得显著, 即便在后面的工序 (2) 中进行再加热淬火, 仍存在原奥氏体粒径难以微细化的情况。补热温度的上限优选设为 $1000^{\circ}C$ 。作为上述从 Ar_3 点以上的温度的淬火方法, 通常的水淬火是经济的, 若为产生马氏体相变的淬火法即可, 例如可以为雾化淬火。

[0140] 此外, 对于上述经过热精加工的无缝钢管, 如本发明 (5) 所示, 可以从 Ar_3 点以上的温度即奥氏体温度域开始直接淬火。该情况下, 由于也实施包含后面的工序 (2) 中进行

的再加热淬火在内的 2 次淬火,因此可以实现晶粒微细化。作为从 Ar_3 点以上的温度的淬火方法,通常的水淬火是经济的,若为产生马氏体相变的淬火法即可,例如可以为雾化淬火。

[0141] 上述方法中,对于完成热加工和其后的冷却的无缝钢管,实施作为本发明的特征工序的前述 (1) 的“加热至超过 Ac_1 点且低于 Ac_3 点的温度后进行冷却的工序”。

[0142] 需要说明的是,以下的说明中,有时将在工序 (2) 之前进行的加热即工序 (1) 的加热称为“中间热处理”。

[0143] 将上述经过热精加工的无缝钢管以 Ar_3 点以上且 1050°C 以下的温度进行在线补热、从 Ar_3 点以上的温度开始淬火之后进行中间热处理的情况,如本发明 (6) 所示,上述的中间热处理优选采用与在线热处理的淬火装置连接的加热装置进行。此外,将上述经过热精加工的无缝钢管从 Ar_3 点以上的温度开始直接淬火、然后进行中间热处理的情况,如本发明 (7) 所示,上述的中间热处理优选采用与在线热处理的淬火装置连接的加热装置进行。通过使用上述的加热设备,从而得到足够的时效裂纹抑制效果。

[0144] 如已经叙述的那样,工序 (1) 中的加热条件除去在超过 Ac_1 点且低于 Ac_3 点的温度即铁素体和奥氏体的二相域温度下进行加热之外,并不需要设定特别限定。

[0145] 对于实施了工序 (1) 的无缝钢管,实施工序 (2) 的再加热和淬火,进而实施工序 (3) 的回火。

[0146] 根据上述的方法,可以得到 SSC 耐性优异、此外还可期待韧性提高的高强度无缝钢管。

[0147] 以下,利用实施例更具体地说明本发明,但本发明并不限定于这些实施例。

[0148] 实施例

[0149] (实施例 1)

[0150] 用转炉对具有表 1 所示化学组成的钢 A ~ L 进行成分调整之后,进行连铸,制作直径 310mm 的钢坯。在表 1 中,一并示出使用下述的 [1] 以及 [2] 所示的 Andrews 的式子 (K. W. Andrews :JISI、203 (1965)、pp. 721 ~ 727) 而算出的 Ac_1 点以及 Ac_3 点。需要说明的是,各钢均未在杂质中检出 Cu、W 以及 As 具有影响计算值的程度的浓度。

[0151] Ac_1 点 ($^{\circ}\text{C}$) = $723 + 29.1 \times \text{Si} - 10.7 \times \text{Mn} - 16.9 \times \text{Ni} + 16.9 \times \text{Cr} + 6.38 \times \text{W} + 290 \times \text{As} \cdots [1]$ 、

[0152] Ac_3 点 ($^{\circ}\text{C}$) = $910 - 203 \times \text{C}^{0.5} + 44.7 \times \text{Si} - 15.2 \times \text{Ni} + 31.5 \times \text{Mo} + 104 \times \text{V} + 13.1 \times \text{W} - (30 \times \text{Mn} + 11 \times \text{Cr} + 20 \times \text{Cu} - 700 \times \text{P} - 400 \times \text{Al} - 120 \times \text{As} - 400 \times \text{Ti}) \cdots [2]$ 。

[0153] 其中,上述式中的 C、Si、Mn、Cu、Ni、Cr、Mo、V、Ti、Al、W、As 以及 P 意味着该元素的以质量%计的含量。

[0154] [表 1]

[0155]

表 1

钢	化 学 组 成 (质量%)										余量: Fe和杂质					A c ₁ 点 (°C)	A c ₃ 点 (°C)	
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti	Al	N	O	Nb	V	B			其他
A	0.26	0.28	0.46	0.011	0.0005	0.03	1.03	0.70	0.013	0.026	0.0043	0.0013	0.013	0.09	0.0011	Ca:0.0014	743	848
B	0.26	0.31	0.43	0.007	0.0005	0.03	1.06	0.68	0.014	0.040	0.0038	0.0036	0.028	0.09	0.0011	-	745	852
C	0.27	0.29	0.47	0.007	0.0005	0.03	1.04	0.71	0.014	0.040	0.0035	0.0012	0.014	0.09	-	Ca:0.0013	743	850
D	0.26	0.29	0.43	0.009	0.0028	0.03	1.05	0.69	0.018	0.037	0.0031	0.0036	0.028	-	0.0012	Ca:0.0012	744	845
E	0.26	0.24	0.44	0.009	0.0047	0.03	1.02	0.45	0.026	0.036	0.0042	0.0010	0.027	-	0.0012	Ca:0.0010	742	838
F	0.27	0.35	0.43	0.012	0.0008	0.01	0.63	0.32	0.013	0.048	0.0035	0.0012	-	0.05	0.0010	Ca:0.0023	739	848
G	0.35	0.26	0.43	0.011	0.0010	0.01	1.01	0.69	0.016	0.035	0.0036	0.0013	0.015	0.10	-	Ca:0.0015	743	837
H	0.40	0.26	0.43	0.011	0.0009	0.01	1.00	0.70	0.016	0.034	0.0027	0.0011	0.029	0.10	0.0010	Ca:0.0016, Mg:0.0005	743	829
I	0.39	0.27	0.41	0.014	0.0006	0.01	0.21	1.96	0.015	0.021	0.0032	0.0015	0.029	0.10	0.0011	Ca:0.0021	730	877
J	0.48	0.31	0.47	0.012	0.0014	0.01	1.06	0.67	0.010	0.029	0.0034	0.0008	0.012	0.10	-	Ca:0.0018	745	813
K	0.64	0.24	0.40	0.009	0.0009	0.01	1.00	0.71	0.010	0.028	0.0033	0.0009	0.014	0.10	-	Ca:0.0023	742	789
L	0.27	0.30	0.35	0.008	0.0012	0.01	0.85	0.95	0.007	0.035	0.0035	0.0012	-	-	-	-	758	828

[0156] 将这些钢坯加热到1250℃之后,进行热加工,精制为所需形状的无缝钢管。具体而言,首先利用曼内斯曼式穿孔机(Mannesmann piercer)将加热到1250℃的钢坯穿孔,得到空心管坯。接着,对上述的空心管坯实施利用芯棒式无缝管轧机的拉伸加工以及作为精加

工的利用减径机 (reducer) 的缩径加工,精制为外径为 244.48mm、壁厚为 13.84mm 且长度为 12m 的无缝钢管。需要说明的是,上述利用减径机的缩径加工的精制温度均为约 950℃。

[0157] 精制为上述尺寸的无缝钢管在表 2 所示的条件下进行冷却。

[0158] 表 2 中的“ILQ”表示精制为无缝钢管之后,在线进行 950℃ × 10 分钟的补热,进行利用水冷的淬火。“DQ”表示精制为无缝钢管之后,不进行补热从 Ar₃点以上的温度即 900℃ 以上的温度开始进行水冷而直接淬火。“AR”表示精制为无缝钢管之后,空气冷却至室温。

[0159] 截断如此操作而得到的各无缝钢管,实验室性地在表 2 所示的条件下实施中间热处理。中间热处理后的冷却设为空气冷却。需要说明的是,表 2 中,中间热处理栏的“-”表示不进行中间热处理。

[0160] 从中间热处理后经过空气冷却的钢管切取硬度测定用试验片,测定洛氏 C 硬度 (以下称为“HRC”)。需要说明的是,上述的 HRC 测定是从评价时效裂纹耐性的观点出发而进行的,若 HRC 为 41 以下、尤其是 HRC 为 40 以下,则可以判断为能够抑制时效裂纹的产生。其中,精制为无缝钢管之后、空气冷却至室温的“AR”的过程由于未进行淬火,因而不担心时效裂纹。因此,相对于进行中间热处理的过程,放弃上述的 HRC 测定。

[0161] 接着,对上述的中间热处理后经过空气冷却的钢管,实验室性地实施在 920℃ 下进行 20 分钟加热、淬火的工序 (2) 的再加热淬火。需要说明的是,上述的再加热淬火,对于使用钢 A ~ F 以及 L 的钢管设为水槽浸渍淬火或者利用喷射水的强骤冷、对于使用钢 G ~ K 的钢管利用雾化水喷雾的冷却进行。

[0162] 再加热淬火后,调查原奥氏体 (prior austenite) 粒度号数。即,以与实施了再加热淬火的钢管的长度方向 (制管方向) 垂直的截面作为被检面的方式,从各钢管切取试验片,埋入树脂,通过利用苦味酸饱和水溶液腐蚀的 Bechet-Beaujard 法使原奥氏体晶界露出,以 ASTM E112-10 为基准调查原奥氏体粒度号数。

[0163] 表 2 中一并示出中间热处理后经过空气冷却的情况的 HRC 以及再加热淬火后的原奥氏体粒度号数测定结果。需要说明的是,表 2 中为了简化将上述的 HRC 表示为“中间热处理后的 HRC”。

[0164] [表 2]

[0165] 表 2

[0166]

试验 编号	钢	无缝钢管的 冷却条件	中间热处理			中间热处理 后的 HRC	再加热淬火后 的原奥氏体 粒度号数	备注
			加热温度 (°C)	加热时间 (分钟)	PL 值			
1	A	ILQ	760	60	20660	20.2	10.0	本发明例
2	A	ILQ	780	60	21060	24.4	10.6	
3	A	ILQ	800	30	21137	24.7	10.1	
4	A	ILQ	* 720	30	19561	30.0	8.4	比较例
5	A	ILQ	* 740	30	19955	26.1	8.5	
6	A	AR	* -	-	-	--	8.4	
7	B	ILQ	780	30	20743	24.5	10.3	本发明例
8	B	DQ	780	30	20743	25.2	10.4	
9	B	AR	780	60	20660	--	10.4	
10	B	ILQ	* 550	30	16212	40.8	8.8	比较例
11	B	DQ	* 550	30	16212	40.7	9.1	
12	B	AR	* -	-	-	--	8.3	
13	C	ILQ	760	180	21153	20.0	10.4	本发明例
14	C	ILQ	780	30	20743	24.6	10.3	
15	C	ILQ	780	180	21562	23.8	10.4	
16	C	ILQ	800	180	21972	23.4	10.3	
17	C	ILQ	830	120	22392	28.5	10.0	
18	C	ILQ	* 740	30	19955	22.4	8.4	比较例
19	D	ILQ	760	30	20349	18.3	10.0	本发明例
20	D	ILQ	760	180	21153	17.2	10.2	
21	D	ILQ	780	30	20743	22.4	10.5	
22	D	ILQ	780	180	21562	24.1	10.3	
23	D	ILQ	830	90	22254	30.3	10.0	
24	D	DQ	780	30	20743	22.2	10.4	
25	D	ILQ	* 650	30	18182	39.1	8.8	比较例
26	E	ILQ	760	30	20349	16.6	10.0	本发明例
27	E	ILQ	760	60	20660	16.3	10.1	
28	E	ILQ	760	180	21153	15.3	10.5	
29	E	ILQ	780	180	21562	19.5	10.5	
30	E	DQ	780	30	20743	17.1	10.3	
31	E	DQ	* 710	180	20129	21.8	8.3	比较例
32	E	ILQ	* 710	300	20347	20.1	8.3	
33	F	ILQ	770	50	20777	17.0	9.7	本发明例
34	F	AR	770	50	20777	17.2	9.6	
35	F	ILQ	* 600	30	17197	30.4	8.3	比较例
36	G	ILQ	760	60	20660	20.0	10.1	本发明例
37	G	ILQ	760	180	21153	20.5	10.5	
38	G	ILQ	780	180	21562	21.1	10.5	
39	G	DQ	800	30	21137	24.3	10.3	
40	H	AR	760	60	20660	19.5	10.2	
41	H	AR	760	180	21153	19.2	10.5	
42	H	AR	780	30	20743	20.4	10.5	
43	I	AR	760	60	20660	22.5	10.8	
44	I	AR	780	30	20743	23.8	10.8	
45	J	AR	780	30	20743	25.5	11.1	
46	K	AR	780	30	20743	26.5	11.2	
47	L	AR	810	60	21660	24.0	9.5	

$PL = (T + 273) \times (20 + \log_{10} t)$
 [其中, T 为加热温度 (°C), t 为加热时间 (h)。]
 中间热处理栏的「-」表示不进行中间热处理。
 中间热处理后的 HRC 栏的「--」表示不实施 HRC 测定。
 标记*表示偏离本发明中规定的条件。

[0167] 由表2明确, 不管无缝钢管的冷却条件, 关于在发明中规定的超过 Ac_1 点且低于 Ac_3 点的温度即铁素体与奥氏体的二相域温度下加热后进行冷却的本发明例的试验编号, 再加热淬火后的原奥氏体粒度号数最粗粒时仅是试验编号47的9.5, 大多数情况下为10以上的细粒。

[0168] 另外可知, 本发明例的试验编号9、34以及40~47的原奥氏体粒度号数为9.5~11.2, 相对地比较例的试验编号6和12的原奥氏体粒度号数为8.4和8.3, 即便精加工后不

实施将无缝钢管空气冷却进行淬火的情况,若由本发明的方法制造,则得到优异的细粒化效果。

[0169] 而且,本发明例的情况、在中间热处理后进行空气冷却的情况的 HRC 为 30.3 以下,也消除时效裂纹的担心。

[0170] 与之相对,对于在偏离本发明中规定的条件的 Ac_1 点以下的温度下加热后进行冷却的比较例的试验编号,再加热淬火后的原奥氏体粒度号数最多 9.1 (试验编号 11),与本发明例相比为粗粒。

[0171] 如上可知,通过对于具有本发明中规定的化学组成且被热加工成所需形状的钢依次实施本发明中规定的工序 (1) 以及 (2),即通过在超过 Ac_1 点且低于 Ac_3 点的温度下加热后进行冷却,接着再加热到 Ac_3 点以上的温度、骤冷进行淬火,从而可以将原奥氏体晶粒微细化。并且,由于原奥氏体晶粒的微细化,可以期待 SSC 耐性以及韧性的提高。

[0172] (实施例 2)

[0173] 为了确认由本发明的方法实现的原奥氏体晶粒的微细化所带来的 SSC 耐性的提高,对于部分前述 (实施例 1) 的实施了再加热淬火的钢管实施工序 (3) 的回火。需要说明的是,回火是以 YS 大致为 655 ~ 862MPa (95 ~ 125ksi) 的方式通过在 650 ~ 710℃ 下加热 30 ~ 60 分钟来进行的,回火后的冷却设为空气冷却。

[0174] 表 3 中示出无缝钢管的精加工后的冷却条件以及再加热淬火后的原奥氏体粒度号数以及具体的回火条件。需要说明的是,表 3 中的试验编号对应于前述 (实施例 1) 的表 2 的试验编号。此外,试验编号 7 和 8 附带的 a ~ d 意味着改变回火条件的标记。

[0175] 由上述进行了回火的各钢管切取硬度测定用试验片,测定 HRC。

[0176] 此外,由上述的各钢管切取长度方向为钢管的长度方向 (制管方向) 且平行部分的尺寸为外径 6.35mm、长度 25.4mm 的 NACE TM0177Method A 中规定的圆棒拉伸试验片,调查室温下的拉伸特性,基于其结果,进行上述的 NACE TM0177Method A 中规定的恒定负荷试验来调查 SSC 耐性。

[0177] 作为 SSC 耐性调查的试验溶液使用 0.5% 醋酸 +5% 食盐水溶液,边在该溶液中通入 0.1MPa 的硫化氢气体边负载实测 YS 的 90% 的应力 (以下称为“90% AYS”) 或者公称下限 YS 的 85% 的应力 (以下称为“85% SMYS”),进行恒定负荷试验。

[0178] 具体而言,对于表 3 所示的试验编号 1 ~ 5、14、21、23、26、38、42 以及 44 ~ 47,负载 90% AYS,进行恒定负荷试验。此外,对于试验编号 7a ~ 12 以及 33 ~ 35,根据拉伸特性结果将强度等级视作 YS 为 758 ~ 862MPa (110 ~ 125ksi) 的 110ksi 级,作为 85% SMYS 负载 645MPa,进行恒定负荷试验。另外,对于各试验编号,试验数设为 2 或 3,用最短的断裂时间评价 SSC 耐性。其中,720h 的试验中未断裂的情况下,此时终止恒定负荷试验。

[0179] 表 3 中一并示出上述的 HRC、拉伸特性以及 SSC 耐性的调查结果。需要说明的是,表 3 的 SSC 耐性栏中的最短断裂时间“> 720”表示 720h 的试验中任意试验片均未断裂。上述情况下,视为 SSC 耐性优异,表 3 中的判定栏记为“○”。另一方面,断裂时间为 720h 以下的情况下,视为 SSC 耐性差,判定栏记为“×”。

[0180] [表 3]

[0181]

表 3

试验 编号	钢	无缝钢管 的冷却条 件	再加热淬火后 的原奥氏体 粒度号数	回火		HRC	拉伸特性			SSC耐性		备注
				加热温度 (°C)	加热时间 (分钟)		YS (MPa)	TS (MPa)	YR (%)	负载应力	最短断裂时间 (h)	
1	A	ILQ	10.0	705	45	27.1	800	884	90.5	90%AYS	>720	○
2	A	ILQ	10.6	705	45	27.1	802	879	91.2	90%AYS	>720	○
3	A	ILQ	10.1	705	45	28.4	824	904	91.2	90%AYS	>720	○
* 4	A	ILQ	8.4	705	45	27.2	777	878	88.5	90%AYS	286.3	x
* 5	A	ILQ	8.5	705	45	26.9	779	873	89.2	90%AYS	330	x
7 a	B	ILQ	10.3	710	30	27.4	782	867	91.4	85%SMYS	>720	○
7 b	B	ILQ	10.3	700	45	27.2	838	921	90.9	85%SMYS	>720	○
7 c	B	ILQ	10.3	700	45	26.7	841	916	91.6	85%SMYS	>720	○
7 d	B	ILQ	10.3	700	30	29.3	863	934	92.3	85%SMYS	>720	○
8 a	B	DQ	10.4	705	60	27.6	783	853	91.8	85%SMYS	>720	○
8 b	B	DQ	10.4	705	30	27.7	811	867	91.4	85%SMYS	>720	○
8 c	B	DQ	10.4	700	45	29.7	835	911	91.7	85%SMYS	>720	○
9	B	AR	10.4	705	20	27.6	801	885	90.6	85%SMYS	>720	○
*1 0	B	ILQ	8.8	710	30	28.3	804	892	90.0	85%SMYS	231	x
*1 1	B	DQ	9.1	705	30	29.9	814	904	90.1	85%SMYS	368	x
*1 2	B	AR	8.3	710	30	26.8	798	895	89.1	85%SMYS	479.6	x
1 4	C	ILQ	10.3	705	60	27.0	782	861	90.8	90%AYS	>720	○
2 1	D	ILQ	10.5	705	30	23.5	723	829	87.2	90%AYS	>720	○
2 3	D	ILQ	10.0	705	30	24.1	737	828	89.0	90%AYS	>720	○
2 6	E	ILQ	10.0	695	30	25.0	729	832	87.6	90%AYS	>720	○
3 3	F	ILQ	9.7	680	60	26.3	793	862	92.0	85%SMYS	>720	○
3 4	F	AR	9.6	685	45	25.6	789	865	91.2	85%SMYS	>720	○
*3 5	F	ILQ	8.3	650	30	27.0	810	912	88.8	85%SMYS	205	x
3 8	G	ILQ	10.5	700	60	28.5	826	907	91.1	90%AYS	>720	○
4 2	H	AR	10.5	705	60	29.1	839	932	90.0	90%AYS	>720	○
4 4	I	AR	10.8	690	60	29.9	897	933	96.1	90%AYS	>720	○
4 5	J	AR	11.1	710	60	29.7	863	939	92.0	90%AYS	>720	○
4 6	K	AR	11.2	705	60	30.5	887	943	94.1	90%AYS	>720	○
4 7	L	AR	9.5	700	60	22.0	703	790	89.0	90%AYS	>720	○

SSC耐性栏的“>720”表示720h的试验中不断裂。上述情况下，视为SSC耐性优异，判定栏记为“○”。另一方面，断裂时间为720h以下的情况下，视为SSC耐性差，判定栏记为“x”。试验编号栏的标记*表示制造条件偏离本发明中规定的条件。

[0182] 由表3可知，对于依次实施本发明中规定的工序(1)以及(2)而实现了原奥氏体晶粒的微细化的钢实施工序(3)的回火，从而得到优异的SSC耐性。

[0183] 产业上的可利用性

[0184] 根据本发明,可以以经济性高的方式实现原奥氏体粒的微细化,因此可以廉价地得到 SSC 耐性优异的高强度钢材。另外,根据本发明,可以以较低的制造成本制造 SSC 耐性优异的高强度低合金钢无缝油井管。此外,根据本发明,还可以期待原奥氏体粒的微细化带来的韧性的提高。