



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104232993 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 24

(21) 申请号 201410148762. 6

(22) 申请日 2014. 04. 15

(71) 申请人 宁夏东方铝业股份有限公司

地址 753000 宁夏回族自治区石嘴山市大武口区冶金路

(72) 发明人 陈睿博 刘守田 朱宝辉 刘彦昌
赵洪章 沈立华

(74) 专利代理机构 宁夏专利服务中心 64100

代理人 徐淑芬

(51) Int. Cl.

C22C 14/00 (2006. 01)

C22C 1/03 (2006. 01)

B21C 37/06 (2006. 01)

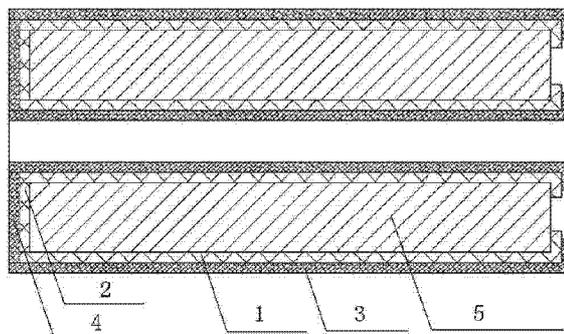
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种高性能 TC11 管及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种高性能 TC11 管及其制备方法, 本发明是首先采用 1 级海绵钛及添加铝钒合金、铝钼合金、锆屑, 通过严格控制配料和熔炼过程制备 TC11 钛合金铸锭, 铸锭通过锻造制备黑皮棒坯, 再经过机加工及表面修磨制备出挤压锭坯, 锭坯经过钻孔、包套、加热后挤压制备管坯, 再经热矫直、表面处理、热处理, 最后经过机加工内镗外车制备成品 TC11 管材。通过本发明制备的 TC11 钛合金管材 1) 具有很高的强度、塑性及冲击性能; 2) 可获得较高公差级别的管材; 3) 组织均匀且稳定; 4) 兼具优异的耐腐蚀性能; 这些特点使其能够满足石油行业高标准的使用要求。



1. 一种高性能 TC11 管,其特征在于所述 TC11 管的化学成分组成为: $5.8 \leq Al \leq 7.0\%$, $2.8 \leq Mo \leq 3.8\%$, $0.8 \leq Zr \leq 2.0\%$, $0.2 \leq Si \leq 0.35\%$, $Fe \leq 0.25\%$, $C \leq 0.08\%$, $N \leq 0.05\%$, $H \leq 0.012\%$, $O \leq 0.15\%$,余量为 Ti,其他元素单一 $<0.10\%$,总和 $<0.40\%$ 。

2. 一种高性能 TC11 管的制备方法,其特征在于其工艺步骤为:首先采用 1 级海绵钛及铝钒合金、铝钼合金、锆屑,按照 $5.8 \leq Al \leq 7.0\%$, $2.8 \leq Mo \leq 3.8\%$, $0.8 \leq Zr \leq 2.0\%$, $0.2 \leq Si \leq 0.35\%$, $Fe \leq 0.25\%$, $C \leq 0.08\%$, $N \leq 0.05\%$, $H \leq 0.012\%$, $O \leq 0.15\%$,余量为 Ti,其他元素单一 $<0.10\%$,总和 $<0.40\%$ 的配比进行配料,制备电极,熔炼制备 TC11 钛合金铸锭,然后将铸锭锻造成黑皮棒坯,再经过机加工及表面修磨制备出挤压锭坯,挤压锭坯经过钻孔、包套、加热后挤压制备管坯,管坯利用挤压后的余温后进行热矫直,而后经过表面处理、热处理和机加工外车内膛制备成品 TC11 管材。

3. 按照权利要求 2 所述的高性能 TC11 管的制备方法,其特征在于所述熔炼采用真空自耗电弧熔炼,熔炼 2~3 次。

4. 按照权利要求 2 所述的高性能 TC11 管的制备方法,其特征在于所述钛合金铸锭经过 6 火次锻造,其中在相变点以上进行三火次锻造,共进行六墩七拔锻造,总锻比为 $Y=6 \sim 8$,相变点以下进行三火次锻造,共进行三墩四拔摔圆,总锻比为 $Y=4 \sim 6$ 。

5. 按照权利要求 4 所述的高性能 TC11 管的制备方法,其特征在于所述相变点是采用升温金相法测定的,最终确定相变点。

6. 按照权利要求 2 所述的高性能 TC11 管的制备方法,其特征在于所述经过机加工和表面修磨后的挤压锭坯,控制其外表面粗糙度小于 $6.3 \mu m$,修磨的深宽比小于 $1/8$ 。

7. 按照权利要求 2 所述的高性能 TC11 管的制备方法,其特征在于所述锭坯上所钻孔的内孔为 $\Phi(D+8)mm$,其中 D 为挤压管坯的内径尺寸,内孔应与外径同心,内表面粗糙度小于 $3.2 \mu m$ 。

8. 按照权利要求 2 所述的高性能 TC11 管的制备方法,其特征在于所述包套采用双层包套,其中内包套采用 $0.5 \sim 2.5mm$ A3 钢板,外包套采用 $0.5 \sim 2.5mm$ 铜带,内外双包套应紧密切合,中间空隙小于 $0.5 \sim 1mm$ 。

9. 按照权利要求 2 或 8 所述的高性能 TC11 管的制备方法,其特征在于所述包套时,先在挤压锭坯(5)外面包覆一层钢板(1),其端头加钢垫(2),然后将铜带(3)包覆在钢板(1)之上,并在前端加盖铜垫(4),接头处采用焊接。

10. 按照权利要求 2 所述的高性能 TC11 管的制备方法,其特征在于所述加热后挤压是指将包套后的挤压锭坯放在电阻炉中,在 $850 \sim 960^\circ C$ 下保温 2~4 小时,然后挤压,控制挤压比 $3 \sim 12$,挤压速度 $80 \sim 150mm/s$ 。

11. 按照权利要求 2 所述的高性能 TC11 管的制备方法,其特征在于所述热矫直是指:挤压后,用红外测温仪来测量管坯表面的温度,待温度降低至 $650 \sim 750^\circ C$ 时,用矫直机进行矫直,矫直后直线度小于 $2mm/m$ 。

12. 按照权利要求 2 所述的高性能 TC11 管的制备方法,其特征在于所述表面处理是指用混合酸液对热矫直后的挤压管坯进行酸洗,所述混合酸液为,硝酸:氢氟酸:双氧水:水= $25 \sim 40:1.5 \sim 2.5:2 \sim 5:80 \sim 120$ 。

13. 按照权利要求 2 所述的高性能 TC11 管的制备方法,其特征在于所述表面处理是指热处理采用双重退火热处理,第一次退火温度为 $950 \sim 980^\circ C$,保温 1~2 小时,空冷,第二

次退火温度为 520 ~ 540℃,保温 6 ~ 8 小时,空冷。

一种高性能 TC11 管及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属材料技术领域,特别是涉及一种高性能挤压 TC11 管及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前,石油行业普遍使用钢管作为输送管道,由于钢管的强度及冲击性能较低,因此,在使用过程中,由于过载和碰撞等原因,容易造成钢管报废或产生事故,同时,钢管的使用寿命很短,使用中的钢管由于腐蚀等原因,经过一年后基本不能够再次使用,需要更换新的钢管,从而增加了运行成本。

[0003] TC11 钛合金以其所具有的比强度高,冲击性能好,耐腐性能好等优势,作为一种重要的航空和宇航材料,被广泛应用于航空发动机的压气机盘、叶片和鼓筒等零件以及飞机结构件。由于 TC11 钛合金属热强钛合金,其强度较高,变形抗力大,加工过程中容易开裂,使得管材制备较困难,显微组织及性能难以控制。故现有技术中关于 TC11 钛合金管材生产的资料很少。目前,涉及 TC11 钛合金管材生产的技术有:

中国专利《一种钛合金(TC11)轧制管及其制备方法》(CN103540796 A)公布采用斜轧及挤压方法制备管坯,并进一步通过轧制制备 TC11 钛合金管,该制备方法有以下缺点 1)仅适用于 Fe、O 水平较低的情况(Fe、O 含量与强度有正强关系),Fe、O 含量增大,轧制困难;2)加工过程道次多,并且每道次需退火及酸洗或碱洗,一般氧化退火耗时长,生产率低;3)轧制难以保证高的尺寸精度及型位公差(直线度、同心度等)。4)采用的退火制度难以实现材料强塑性的共同提升,塑性偏低,冲击性能差。

[0004] 中国专利《一种大直径高质量管坯或环坯的复合挤压制备方法》(CN103170797 A)公开了一种针对变形抗力大、热加工温度范围窄、热加工困难的难变形材料采用复合挤压方法生产 TC11 钛合金管坯的技术,该方法成形省力、节能、材料利用率高、产品质量好,能够有效解决传统工艺制备的管(环)坯存在组织粗大、均匀性差,成形力大等诸多问题。但是,采用该方法生产的 TC11 钛合金管坯,其直径为 $\Phi 200\text{mm} \sim \Phi 1000\text{mm}$,壁厚为 $10\text{mm} \sim 80\text{mm}$,长度为 $300\text{mm} \sim 2000\text{mm}$,该规格更倾向于环材,类似于中国专利 CN103071743A 提供的 TC11 钛合金小孔径厚壁筒形件,或者中国专利 CN102029342A 提供的 TC11 钛合金薄壁环件;而且该管材还是应用于航空航天领域。目前,还未有将 TC11 钛合金管材应用在石油化工领域上的技术存在。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服上述现有技术的缺陷,提供一种具有优异的耐腐蚀性能,显微组织均匀、稳定,强度、塑性和抗冲击性能均满足石油行业使用要求的高性能 TC11 管;

本发明的另一目的是提供上述高性能 TC11 管的制备方法。

[0006] 石油行业用 TC11 钛合金管代替钢管,其力学性能必须达到抗拉强度 $R_m \geq 1030\text{MPa}$,屈服强度 $R_{p0.2} \geq 950\text{MPa}$,冲击功 $A_{ku2} \geq 35\text{J}$;且显微组织均匀。本发明正

是基于上述原理设计,具体采取的技术方案为:

一种高性能 TC11 管,其特征在于所述 TC11 管的化学成分组成为: $5.8 \leq Al \leq 7.0\%$, $2.8 \leq Mo \leq 3.8\%$, $0.8 \leq Zr \leq 2.0\%$, $0.2 \leq Si \leq 0.35\%$, $Fe \leq 0.25\%$, $C \leq 0.08\%$, $N \leq 0.05\%$, $H \leq 0.012\%$, $O \leq 0.15\%$,余量为 Ti,其他元素单一 $<0.10\%$,总和 $<0.40\%$ 。

[0007] 一种高性能 TC11 管的制备方法,其特征在于其工艺步骤为:首先采用 1 级海绵钛及铝钒合金、铝钼合金、锆屑,按照 $5.8 \leq Al \leq 7.0\%$, $2.8 \leq Mo \leq 3.8\%$, $0.8 \leq Zr \leq 2.0\%$, $0.2 \leq Si \leq 0.35\%$, $Fe \leq 0.25\%$, $C \leq 0.08\%$, $N \leq 0.05\%$, $H \leq 0.012\%$, $O \leq 0.15\%$,余量为 Ti,其他元素单一 $<0.10\%$,总和 $<0.40\%$ 的配比进行配料,制备电极,熔炼制备 TC11 钛合金铸锭,然后将铸锭锻造成黑皮棒坯,再经过机加工及表面修磨制备出挤压锭坯,挤压锭坯经过钻孔、包套、加热后挤压制备管坯,管坯利用挤压后的余温后进行热矫直,而后经过表面处理、热处理和机加工外车内膛制备成品 TC11 管材。

[0008] 所述熔炼采用真空自耗电弧熔炼,熔炼 2~3 次。

[0009] 所述钛合金铸锭经过 6 火次锻造,其中在相变点以上进行三火次锻造,共进行六墩七拔锻造,总锻比为 $Y=6 \sim 8$,相变点以下进行三火次锻造,共进行三墩四拔摔圆,总锻比为 $Y=4 \sim 6$ 。

[0010] 所述相变点是采用升温金相法测定的,最终确定的相变点。

[0011] 所述经过机加工和表面修磨后的挤压锭坯,控制其外表面粗糙度小于 $6.3 \mu m$,修磨的深宽比小于 $1/8$ 。

[0012] 所述锭坯上所钻孔的内孔为 $\Phi(D+8)mm$,其中 D 为挤压管坯的内径尺寸,内孔应与外径同心,内表面粗糙度小于 $3.2 \mu m$ 。

[0013] 所述包套采用双层包套,其中内包套采用 $0.5 \sim 2.5mm$ A3 钢板,外包套采用 $0.5 \sim 2.5mm$ 铜带,内外双包套应紧密切合,中间空隙小于 $0.5 \sim 1mm$ 。

[0014] 所述包套时,现在挤压锭坯外面包覆一层钢板,其端头加钢垫,然后将铜带包覆在钢板之上,并在前端加盖铜垫,接头处采用焊接。

[0015] 所述加热后挤压是指将包套后的挤压锭坯放在电阻炉中,在 $850 \sim 960^\circ C$ 下保温 2~4 小时,然后挤压,控制挤压比 $3 \sim 12$,挤压速度 $80 \sim 150mm/s$ 。

[0016] 所述热矫直是指:挤压后,用红外测温仪来测量管坯表面的温度,待温度降低至 $650 \sim 750^\circ C$ 时,用矫直机进行矫直,矫直后直线度小于 $2mm/m$ 。

[0017] 所述表面处理是指用混合酸液对热矫直后的挤压管坯进行酸洗,所述混合酸液为,硝酸:氢氟酸:双氧水:水= $25 \sim 40:1.5 \sim 2.5:2 \sim 5:80 \sim 120$ 。

[0018] 所述表面处理是指热处理采用双重退火热处理,第一次退火温度为 $950 \sim 980^\circ C$,保温 1~2 小时,空冷,第二次退火温度为 $520 \sim 540^\circ C$,保温 6~8 小时,空冷。

[0019] 所述机加工外车内膛是指内表面采用镗孔处理,采用刚性镗杆,单边镗孔量为 $0.1 \sim 1.5mm$,内孔镗至所需尺寸,内表面粗糙度小于 $3.2\mu m$ 。确保内圆圆心轴线与车床旋转轴线共线并车外圆,保证管坯的壁厚偏差小于 $0.2mm$,外表面粗糙度小于 $3.2\mu m$,最终机加工成品尺寸。

[0020] 本发明具有以下技术特点:

1、本发明通过严格控制配料和熔炼过程,以制备化学成分合适的 TC11 钛合金铸锭,所制备的 TC11 钛合金本身具有优异的耐腐蚀性,且熔炼的铸锭经过大变形锻造使其晶粒细

化,为挤压提供组织细化的坯料;

2、通过挤压加工生产尺寸规格贴近于成品管的管坯,组织得到进一步的细化,性能得到进一步改善;

3、热矫直保证了管坯的平直度,便于后续的机加工,热处理使 TC11 钛合金的强度、塑性及冲击性能得到提升,并利于形成稳定均匀的显微组织,车削后的成品管可满足其在石油行业的使用要求。

[0021] 4、通过本发明的方法,可生产出外径 $\Phi 60 \sim 180\text{mm}$,壁厚 $8 \sim 60\text{mm}$,长度 $100 \sim 16000\text{mm}$ 规格的 TC11 钛合金管材。

[0022] 综上所述,通过本发明制备的 TC11 钛合金管材 1)具有很高的强度、塑性及冲击性能;2)可获得较高公差级别的管材;3)组织均匀且稳定;4)兼具优异的耐腐蚀性能;这些特点使其能够满足石油行业高标准的使用要求。在其使用过程中,高的强度、塑性及冲击性能保证管材结实、安全、耐用,降低事故发生的频率;较高的公差级别便于该管材与其它构件相互配合使用,其优异的耐腐蚀性能可延长管材的使用周期,同时降低了成本。

附图说明

[0023] 图 1 为本发明中挤压锭的包套结构图。

具体实施方式

[0024] 下面结合实例对本发明的具体实施方式作详细说明。应该理解的是,实例是用于说明本发明而不是对本发明的限制。本发明的范围与核心内容依据权利要求书加以确定。

[0025] 国内某公司对 TC11 管材的要求:

化学成分: $5.8 \leq \text{Al} \leq 7.0\%$, $2.8 \leq \text{Mo} \leq 3.8\%$, $0.8 \leq \text{Zr} \leq 2.0\%$, $0.2 \leq \text{Si} \leq 0.35\%$, $\text{Fe} \leq 0.25\%$, $\text{C} \leq 0.08\%$, $\text{N} \leq 0.05\%$, $\text{H} \leq 0.012\%$, $\text{O} \leq 0.15\%$, 余量为 Ti, 其他杂质元素单一 $< 0.10\%$, 总和 $< 0.40\%$);

规格及公差: $\Phi 115^{+0.2} \times 25^{\pm 0.1} \times 1600^{+5}\text{mm}$;

表面质量:表面粗糙度小于 $1.6 \mu\text{m}$;

力学性能:抗拉强度 $\geq 1030\text{MPa}$, 屈服强度 $\geq 950\text{MPa}$, 延伸率 $\geq 12\%$, 断面收缩率 $\geq 30\%$, 冲击性能: $A_{KU2} \geq 35\text{J}$;

实施案例:

1、铸锭制备:

采用 1 级海绵钛及添加合金(铝钒合金、铝钼合金、锆屑)配料和电极块压制,电极块进行组合焊接制备电极,然后进行两次真空自耗电弧熔炼制备 $\Phi 600\text{mm}$ TC11 钛合金铸锭,化学成分为: Al—6.46%, Mo—3.1%, Zr—1.78%, Si—0.297, Fe—0.095%, C—0.011%, N—0.061%, H—0.001%, O—0.13%, 余量为 Ti, 其他杂质元素单一 $< 0.10\%$, 总和 $< 0.40\%$ 。经过升温金相法测定相变点为 1010°C 。

[0026] 2、棒坯锻造

$\Phi 600\text{mm}$ TC11 钛合金铸锭总共经过 6 火次锻造,相变点以上进行三火次锻造,共进行六墩七拔锻造至 $\Phi 365\text{mm}$,总锻比为 $Y=7.59$ 。相变点以下进行三火次锻造,共进行三墩四拔摔圆至 $\Phi 215 \sim 295\text{mm}$,总锻比为 $Y=4.62$ 。相变点以上实现了大变形,有利于破碎铸态组织,

消除枝晶偏析等冶金缺陷,相变点以下的大变形使晶粒进一步细化,起到了细晶强化作用,并且塑性也有所增加,组织由 α 及 β 转变够成。

[0027] 3、挤压锭坯制备、钻孔

锻造棒坯经过机加工外径车至 $\Phi 210\text{mm}$,外表面粗糙度小于 $6.3\ \mu\text{m}$,表面如有未车到的缺陷,允许修磨,但修磨的深宽比必须小于 $1/8$ 。采用深孔钻、镗床加工内孔,内孔加工尺寸应为 $\Phi 70\text{mm}$,内孔与外径同心,内表面粗糙度小于 $3.2\ \mu\text{m}$ 。

[0028] 4、包套

机加工后的管坯在包套之前用稀酸或酒精清除表面油污及杂质,采用双层包套,内包套采用 $0.5\sim 2.5\text{mm}$ A3 钢板,外包套采用 $0.5\sim 2.5\text{mm}$ 铜带,先在管坯外面包覆一层 A3 钢板 1,其端头加 A3 钢垫 2,然后将铜带 3 包覆在钢板 1 之上,并在前端加盖铜垫 4。(内层 A3 钢包套起隔离与润滑作用,外铜包套起润滑作用),接头处采用焊接,双包套应紧密切合,中间空隙小于 $0.5\sim 1\text{mm}$,包套方式见图 1。

[0029] 5、热挤压

挤压锭坯在电阻炉中进行加热,温到装炉,保温计时,加热温度为 920°C ,保温 2.5 小时。然后设定挤压速度为 $80\sim 150\text{mm/s}$,挤压比 $3\sim 12$,挤压规格为 $\Phi 119\times 28\text{mm}$ 的。

[0030] 挤压时,挤压筒预热 $350\sim 450^\circ\text{C}$,挤压模及挤压垫预热到 $400\sim 450^\circ\text{C}$ 。挤压筒采用 50# 气缸油 :片状石墨 :二硫化钼 = $6:4:1$ 配比的润滑剂润滑,挤压针、挤压模采用沥青 :气缸油 :石墨 :二硫化钼 = $4:2:7:1$ 制备的润滑剂润滑。

[0031] 6、矫直

挤压后,管坯保持在冷床上转动,使管坯在各方向上交替受重力作用,有利于管坯的平直。用红外测温仪来测量管坯表面的温度,待温度降低至 750°C 时,采用五辊矫直机进行矫直。矫直后直线度小于 2mm/m 。

[0032] 7、表面处理

挤压管坯采用混合酸液进行酸洗,除去表面包套材料及氧化皮,最后水洗去除表面残留酸液。

[0033] 所述混合酸液为,硝酸 :氢氟酸 :双氧水 :水 = $25\sim 40:1.5\sim 2.5:2\sim 5:80\sim 120$ 。

[0034] 8、成品热处理

成品热处理采用双重退火热处理,第一次退火温度为 950°C ,保温 1 小时,空冷,第二次退火温度为 530°C ,保温 6 小时,空冷。双重退火可提高材料的强度、冲击性能及组织稳定性。

[0035] 9、机加工

内孔镗至 $\Phi 65^{\pm 0.1}\text{mm}$,内表面粗糙度小于 $1.6\ \mu\text{m}$ 。确保内圆圆心轴线与车床旋转轴线共线并车外圆,保证管坯的壁厚偏差小于 0.2mm ,外表面粗糙度小于 $1.6\ \mu\text{m}$,最终机加工成品尺寸为外径 $\Phi 115^{\pm 0.2}\text{mm}$,壁厚为 $25^{\pm 0.1}\text{mm}$,长度 1600^{+5}mm 。

[0036] 10、性能检测

抗拉强度 $\sim 1105\text{MPa}$,屈服强度 $\sim 1002\text{MPa}$,延伸率 $\sim 18.5\%$,断面收缩率 $\sim 44\%$;冲击强度 : $A_{KU2} \sim 42.8\text{J}$ 。

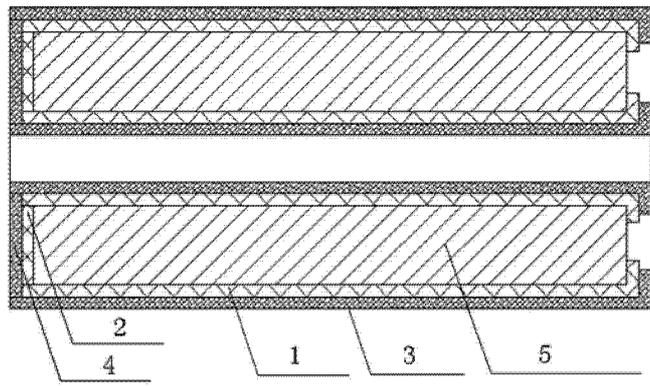


图 1