

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020年12月30日 (30.12.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/259246 A1

(51) 国际专利分类号:

C22C 33/00 (2006.01) C22F 1/10 (2006.01)
C22C 19/05 (2006.01) C23G 1/10 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/094389

(22) 国际申请日: 2020年6月4日 (04.06.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910549138.X 2019年6月24日 (24.06.2019) CN

(71) 申请人: 江苏大学 (JIANGSU UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省镇江市学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。

(72) 发明人: 罗锐 (LUO, Rui); 中国江苏省镇江市学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。袁志钟 (YUAN, Zhizhong); 中国江苏省镇江市学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。程晓农 (CHENG, Xiaonong); 中国江苏省镇江市学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。高佩 (GAO, Pei); 中国江苏省镇江市学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。陈乐利 (CHEN, Leli); 中国江苏省镇江市学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。刘天 (LIU, Tian); 中国江苏省镇江市学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。

(74) 代理人: 北京高沃律师事务所 (BEIJING GAOWO LAW FIRM); 中国北京市海淀区彩和坊路11号6层602室, Beijing 100080 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,

BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条 (3))。

(54) Title: HIGH-TEMPERATURE ALLOY SEAMLESS TUBE AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种高温合金无缝管及其制备方法

(57) Abstract: Provided are a high-temperature alloy seamless tube and a preparation method therefor. The high-temperature alloy seamless tube comprises the following components in percentage by weight: C: 0.01 to 0.06%, Si: 0.40 to 1.00%, Mn: 0.30 to 1.00%, P \leq 0.025%, S \leq 0.020%, Cr: 15.00 to 17.00%, Ni: 44.00 to 46.00%, Al: 2.90 to 3.90%, Ce: 0.01 to 0.03%, Ti: 0.10 to 0.30%, N: 0.03 to 0.08%, and the balance being Fe and inevitable impurities. The high-temperature alloy seamless tube has high-temperature resistance, oxidation corrosion resistance, high tensile strength and high yield strength, and has good dimensional accuracy and surface quality, satisfying the mechanical performance requirements of an aerospace engine for the high-temperature alloy seamless tube.

(57) 摘要: 提供了一种高温合金无缝管及其制备方法, 按重量百分比, 高温合金无缝管包括以下组分: C: 0.01~0.06%, Si: 0.40~1.00%, Mn: 0.30~1.00%, P \leq 0.025%, S \leq 0.020%, Cr: 15.00~17.00%, Ni: 44.00~46.00%, Al: 2.90~3.90%, Ce: 0.01~0.03%, Ti: 0.10~0.30%, N: 0.03~0.08%, 余量为Fe和不可避免的杂质。该高温合金无缝管具有耐高温、耐腐蚀、高抗拉强度和屈服强度, 且具有良好的尺寸精度和表面质量, 满足航天发动机对高温合金无缝管的力学性能要求。



WO 2020/259246 A1

一种高温合金无缝管及其制备方法

本申请要求于 2019 年 06 月 24 日提交中国专利局、申请号为 201910549138.X、发明名称为“一种高温合金无缝管及其制备方法”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

5

技术领域

本发明涉及高温合金技术领域，尤其涉及一种高温合金无缝管及其制备方法。

10 背景技术

铁-镍基沉淀硬化型变形高温合金因其具有良好的高温强度、组织稳定性、高温抗氧化性和耐腐蚀性能，广泛用于航空航天、核电、石化、冶金等领域，如航空、航天发动机燃烧室高温抗氧化部件、工业用炉辊、传动装置、热电偶套管等耐高温部件。

15 目前，常用的铁-镍基沉淀硬化型变形高温合金为 GH2747，但对国内对 GH2747 的研究主要集中在理化性能方面的介绍，而对其无缝管的工业化生产鲜有报道。另一方面，伴随着对航空、航天发动机用铁镍基沉淀硬化型变形高温合金的使用要求越来越高，研发更多高温合金无缝管对材料的生产和应用具有重要的指导意义。

20

发明内容

本发明的目的在于提供一种高温合金无缝管及其制备方法，使高温合金无缝管具有耐高温、抗氧化腐蚀、高抗拉强度和高屈服强度、较小的表面粗糙度，以及良好的尺寸精度和表面质量，能够满足航天发动机用铁镍基沉淀硬化型变形高温合金无缝管的使用要求。

25

为了实现上述发明目的，本发明提供以下技术方案：

本发明提供了一种高温合金无缝管，按重量百分比，包括以下组分：

C: 0.01~0.06%，Si: 0.40~1.00%，Mn: 0.30~1.00%，P≤0.025%，S≤0.020%，Cr: 15.00~17.00%，Ni: 44.00~46.00%，Al: 2.90~3.90%，Ce: 0.01~0.03%，Ti: 0.10~0.30%，N: 0.03~0.08%，余量为 Fe 和不可避免的杂质。

30

优选的,所述高温合金无缝管的内表面粗糙度 $Ra \leq 1.6\mu\text{m}$,外表面粗糙度 $Ra \leq 1.0\mu\text{m}$,外径为 $25 \pm 0.05\text{mm}$,壁厚为 $3 \pm 0.05\text{mm}$,弯曲度 $\leq 0.8\text{mm/m}$;晶粒度 ≥ 5 级。

5 优选的,所述高温合金无缝管的室温力学性能为: $R_m \geq 600\text{MPa}$,
 $R_{p0.2} \geq 210\text{MPa}$, $A_{50} \geq 35\%$;

所述高温合金无缝管的高温力学性能为:100℃时, $R_m \geq 540\text{MPa}$,
 $R_{p0.2} \geq 195\text{MPa}$, $A \geq 35\%$;200℃时, $R_m \geq 530\text{MPa}$, $R_{p0.2} \geq 190\text{MPa}$, $A \geq 35\%$;
300℃时, $R_m \geq 520\text{MPa}$, $R_{p0.2} \geq 170\text{MPa}$, $A \geq 40\%$;400℃时, $R_m \geq 510\text{MPa}$,
 $R_{p0.2} \geq 160\text{MPa}$, $A \geq 40\%$;500℃时, $R_m \geq 480\text{MPa}$, $R_{p0.2} \geq 150\text{MPa}$, $A \geq 45\%$;
10 600℃时, $R_m \geq 420\text{MPa}$, $R_{p0.2} \geq 150\text{MPa}$, $A \geq 25\%$;700℃时, $R_m \geq 320\text{MPa}$,
 $R_{p0.2} \geq 150\text{MPa}$, $A \geq 10\%$;800℃时, $R_m \geq 150\text{MPa}$, $R_{p0.2} \geq 140\text{MPa}$, $A \geq 50\%$;
900℃时, $R_m \geq 80\text{MPa}$, $R_{p0.2} \geq 70\text{MPa}$, $A \geq 50\%$ 。

本发明提供了上述方案所述高温合金无缝管的制备方法,包括以下步骤:

15 (1) 将对应上述方案所述高温合金无缝管组分的合金依次进行熔炼和锻造,得到管坯;

(2) 将所述管坯进行热穿孔,得到荒管;

(3) 将所述荒管依次进行第一固溶热处理和冷轧,得到中间管坯;

20 (4) 将所述中间管坯依次进行第二固溶热处理和冷轧,得到初品合金管;

(5) 将所述初品合金管进行第三固溶热处理,得到高温合金无缝管。

优选的,所述步骤(1)管坯的外径为70mm;

所述步骤(2)荒管的尺寸为 $\Phi 70 \times 7\text{mm}$,管外径偏差为 $(-1.50, +1.00)$ mm,壁厚偏差为 $\pm 0.50\text{mm}$;

25 所述步骤(3)中间管坯的尺寸为 $\Phi 38 \times 4\text{mm}$,管外径偏差为 $\pm 0.15\text{mm}$,壁厚偏差为 $\pm 0.1\text{mm}$;

所述步骤(4)初品合金管的尺寸为 $\Phi 25 \times 3\text{mm}$,合金管外径偏差为 $\pm 0.05\text{mm}$,壁厚偏差为 $\pm 0.05\text{mm}$ 。

30 优选的,所述步骤(3)中第一固溶热处理的温度为1000~1060℃,时间为25~30min,冷却方式为水冷。

优选的,所述步骤(3)和步骤(4)中冷轧的送进量独立地为2~3mm/次,冷轧速度独立地为20~30次/min。

优选的,所述步骤(4)中第二固溶热处理的温度为1000~1060℃,时间为8~12min,冷却方式为水冷。

5 优选的,所述步骤(4)中,对中间管坯进行第二固溶热处理前,还包括对所述中间管坯进行第一酸洗;第二固溶热处理后,还包括对热处理后的中间管坯进行第二酸洗。

10 优选的,所述第一酸洗采用的酸液为氢氟酸与硝酸的混合液;所述混合液中氢氟酸的质量浓度为1~3%;所述混合液中硝酸的质量浓度为10~15%。

优选的,所述第二酸洗采用的酸液优选为氢氟酸与硝酸的混合液;所述混合液中氢氟酸的质量浓度为5~8%;所述混合液中硝酸的质量浓度为10~15%。

15 优选的,所述步骤(5)中第三固溶热处理的温度为1000~1060℃,时间为5~10min,冷却方式为水冷。

优选的,所述步骤(5)中,对初品合金管进行第三固溶热处理前,还包括对初品合金管进行第三酸洗,所述第三酸洗采用的酸液为氢氟酸与硝酸的混合液;所述混合液中氢氟酸的质量浓度为1~3%;所述混合液中硝酸的质量浓度为10~15%。

20 优选的,所述第三固溶热处理后,还包括对第三固溶热处理后的合金管进行后处理和检验;所述后处理包括依次进行的矫直和精抛光;所述检验包括超声波检验、涡流检验、水压检验、表面检验、尺寸检验和理化检验。

25 本发明提供了一种高温合金无缝管,按重量百分比,包括以下组分:
C: 0.01~0.06%, Si: 0.40~1.00%, Mn: 0.30~1.00%, P≤0.025%, S≤0.020%,
Cr: 15.00~17.00%, Ni: 44.00~46.00%, Al: 2.90~3.90%, Ce: 0.01~0.03%,
Ti: 0.10~0.30%, N: 0.03~0.08%, 余量为Fe和不可避免的杂质。本发明
30 相对GH2747合金降低了C含量,以提高其耐晶间腐蚀性能;将Si、Mn含量控制在一定范围,增加一定含量的N元素,以弥补降低C含量导致的强度降低;此外,在高温合金无缝管中添加适量的Al和Ti,配合其他

成分，能够使晶界析出相减少，同时可产生一定量的 Ti 的碳化物，从而降低基体中的 C 含量，提高无缝管的耐晶间腐蚀性能；添加少量的稀土 Ce，配合其他成分，能够减少合金中非金属夹杂物数量并降低其尺寸，净化了熔体，有助于改善加工使用性能；本发明各组分配合作用，得到的高温合金无缝管具有耐高温、耐腐蚀、高抗拉强度和高屈服强度，完全能够满足航天发动机对高温合金无缝管的力学性能要求。

本发明提供了上述技术方案所述高温合金无缝管的制备方法，本发明的制备方法在确保无缝管性能的前提下，能够保证无缝管具有良好的尺寸精度和表面质量，且能够实现工业化生产。无缝管的一般要求：内外表面粗糙度 $Ra \leq 3.2\mu\text{m}$ ，小口径精密管外径一般要求 $\pm 0.10\text{mm}$ ，壁厚偏差为 $\pm 10\%$ ，弯曲度 $\leq 1.5\text{mm/m}$ ；而本发明无缝管的内表面粗糙度 Ra 为 $\leq 1.6\mu\text{m}$ ，外表面粗糙度 Ra 为 $\leq 1.0\mu\text{m}$ ，外径偏差为 $\pm 0.05\text{mm}$ ，壁厚偏差为 $\pm 0.05\text{mm}$ ，弯曲度 $\leq 0.8\text{mm/m}$ ，显著提高了无缝管的尺寸精度和表面质量。

15

具体实施方式

本发明提供了一种高温合金无缝管，按重量百分比，包括以下组分：C: 0.01~0.06%，Si: 0.40~1.00%，Mn: 0.30~1.00%， $P \leq 0.025\%$ ， $S \leq 0.020\%$ ，Cr: 15.00~17.00%，Ni: 44.00~46.00%，Al: 2.90~3.90%，Ce: 0.01~0.03%，Ti: 0.10~0.30%，N: 0.03~0.08%，余量为 Fe 和不可避免的杂质。

按重量百分比计，本发明提供的高温合金无缝管包括 0.01~0.06% 的 C，优选为 0.03~0.06%，更优选为 0.04~0.05%。

按重量百分比计，本发明提供的高温合金无缝管包括 0.40~1.00% 的 Si，优选为 0.50~0.90%，更优选为 0.60~0.80%。

按重量百分比计，本发明提供的高温合金无缝管包括 0.30~1.00% 的 Mn，优选为 0.40~0.90%，更优选为 0.50~0.80%。

按重量百分比计，本发明提供的高温合金无缝管包括 $\leq 0.025\%$ 的 P，优选为 0.005~0.02%，更优选为 0.01~0.015%。

按重量百分比计，本发明提供的高温合金无缝管包括 $\leq 0.020\%$ 的 S，优选为 0.005~0.015%，更优选为 0.007~0.012%。

30

按重量百分比计, 本发明提供的高温合金无缝管包括 15.00~17.00% 的 Cr, 优选为 15.5~16.5%, 更优选为 15.8~16.2%。

按重量百分比计, 本发明提供的高温合金无缝管包括 44.00~46.00% 的 Ni, 优选为 45.00~46.00%, 更优选为 45.50~46.00%。

5 按重量百分比计, 本发明提供的高温合金无缝管包括 2.90~3.90% 的 Al, 优选为 2.95~3.50%, 更优选为 3.00~3.30%。

按重量百分比计, 本发明提供的高温合金无缝管包括 0.01~0.03% 的 Ce, 优选为 0.015~0.025%, 更优选为 0.017~0.023%。

10 按重量百分比计, 本发明提供的高温合金无缝管包括 0.10~0.300% 的 Ti, 优选为 0.15~0.25%, 更优选为 0.18~0.23%。

按重量百分比计, 本发明提供的高温合金无缝管包括 0.03~0.08% 的 N, 优选为 0.03~0.07%, 更优选为 0.05~0.07%。

按重量百分比计, 本发明提供的高温合金无缝管包括余量的 Fe 和不可避免的杂质。

15 本发明相对 GH2747 合金降低了 C 含量, 以提高其耐晶间腐蚀性能; 将 Si、Mn 含量控制在一定范围, 增加一定含量的 N 元素, 以弥补降低 C 含量导致的强度降低; 此外, 在高温合金无缝管中添加适量的 Al 和 Ti, 配合其他成分, 能够使晶界析出相减少, 同时可产生一定量的 Ti 的碳化物, 从而降低基体中的 C 含量, 提高无缝管的耐晶间腐蚀性能; 添加少
20 量的稀土 Ce, 配合其他成分, 能够减少合金中非金属夹杂物数量并降低其尺寸, 净化了熔体, 有助于改善加工使用性能; 本发明各组分配合作用, 得到的高温合金无缝管具有耐高温、耐腐蚀、高抗拉强度和高屈服强度, 完全能够满足航天发动机对高温合金无缝管的力学性能要求。

在本发明中, 所述高温合金无缝管的内表面粗糙度 Ra 优选 $\leq 1.6\mu\text{m}$, 外表面粗糙度 Ra 优选 $\leq 1.0\mu\text{m}$, 外径优选为 $25\pm 0.05\text{mm}$, 更优选为 25mm, 壁厚优选为 $3\pm 0.05\text{mm}$, 更优选为 3mm; 弯曲度优选 $\leq 0.8\text{mm/m}$; 晶粒度 ≥ 5 级。

在本发明中, 所述高温合金无缝管的室温力学性能优选为: $R_m \geq 600\text{MPa}$, $R_{p0.2} \geq 210\text{MPa}$, $A_{50} \geq 35\%$; 进一步优选 R_m 为 650MPa, $R_{p0.2}$
30 为 280MPa, A_{50} 为 45%。

所述高温合金无缝管的高温力学性能优选为：100℃时， $R_m \geq 540\text{MPa}$ ， $R_{p0.2} \geq 195\text{MPa}$ ， $A \geq 35\%$ ，进一步优选为 R_m 为 590MPa， $R_{p0.2}$ 为 235MPa， A_{50} 为 45%；

200℃时， $R_m \geq 530\text{MPa}$ ， $R_{p0.2} \geq 190\text{MPa}$ ， $A \geq 35\%$ ；进一步优选为 R_m
5 为 580MPa， $R_{p0.2}$ 为 210MPa， A_{50} 为 46%；

300℃时， $R_m \geq 520\text{MPa}$ ， $R_{p0.2} \geq 170\text{MPa}$ ， $A \geq 40\%$ ；进一步优选为 R_m
为 570MPa， $R_{p0.2}$ 为 180MPa， A_{50} 为 48%；

400℃时， $R_m \geq 510\text{MPa}$ ， $R_{p0.2} \geq 160\text{MPa}$ ， $A \geq 40\%$ ；进一步优选为 R_m
为 560MPa， $R_{p0.2}$ 为 170MPa， A_{50} 为 50%；

10 500℃时， $R_m \geq 480\text{MPa}$ ， $R_{p0.2} \geq 150\text{MPa}$ ， $A \geq 45\%$ ；进一步优选为 R_m
为 540MPa， $R_{p0.2}$ 为 160MPa， A_{50} 为 50%；

600℃时， $R_m \geq 420\text{MPa}$ ， $R_{p0.2} \geq 150\text{MPa}$ ， $A \geq 25\%$ ；进一步优选为 R_m
为 450MPa， $R_{p0.2}$ 为 180MPa， A_{50} 为 20%；

700℃时， $R_m \geq 320\text{MPa}$ ， $R_{p0.2} \geq 150\text{MPa}$ ， $A \geq 10\%$ ；进一步优选为 R_m
15 为 350MPa， $R_{p0.2}$ 为 210MPa， A_{50} 为 10%；

800℃时， $R_m \geq 150\text{MPa}$ ， $R_{p0.2} \geq 140\text{MPa}$ ， $A \geq 50\%$ ；进一步优选为 R_m
为 180MPa， $R_{p0.2}$ 为 160MPa， A_{50} 为 60%；

900℃时， $R_m \geq 80\text{MPa}$ ， $R_{p0.2} \geq 70\text{MPa}$ ， $A \geq 50\%$ ；进一步优选为 R_m 为
90MPa， $R_{p0.2}$ 为 80MPa， A_{50} 为 65%。

20 在本发明中， R_m 表示抗拉强度， $R_{p0.2}$ 表示屈服强度， A_{50} 表示断后伸
长率。

本发明提供了上述技术方案所述高温合金无缝管的制备方法，包括以
下步骤：

25 (1) 将对应上述方案所述高温合金无缝管组分的合金进行熔炼和锻
造，得到管坯；

(2) 将所述管坯进行热穿孔，得到荒管；

(3) 将所述荒管依次进行第一固溶热处理和冷轧，得到中间管坯；

(4) 将所述中间管坯依次进行第二固溶热处理和冷轧，得到初品合
金管；

30 (5) 将所述初品合金管进行第三热处理，得到高温合金无缝管。

本发明将对应上述方案所述高温合金无缝管组分的合金进行熔炼和锻造，得到管坯。

本发明对对应上述方案所述高温合金无缝管组分的合金的来源没有特殊要求，采用本领域公知的制备方法制备得到即可。在本发明中，所述熔炼包括依次进行的真空感应熔炼和电渣重熔冶炼。本发明对所述真空感应熔炼和电渣重熔冶炼的具体实施方式没有特殊要求，采用本领域熟知的真空感应熔炼和电渣重熔冶炼即可。在本发明中，所述真空感应熔炼后得到的管料尺寸为 $\Phi 430 \times 2800\text{mm}$ ；所述电渣重熔冶炼后得到的电渣锭外径 Φ 优选为510mm。本发明采用本领域公知的方法得到管料和电渣锭。

10 本发明对所述锻造的方式没有特殊要求，采用本领域熟知的管坯锻造方式即可。在本发明的具体实施例中，将电渣重熔冶炼后得到的电渣锭快锻开坯成220八角，快锻压缩比 ≥ 5 ，头部切除3%，尾部切除8%，检验磨修后再径锻成管坯即可。在本发明中，所述管坯的外径优选为70mm。

得到管坯后，本发明将所述管坯进行热穿孔，得到荒管。

15 所述热穿孔之前，本发明优选还包括对所述管坯进行精剥皮，以去除管坯表面的氧化皮及表面缺陷。本发明对所述精剥皮的具体实施方式没有特殊要求，采用本领域熟知的精剥皮方式即可。精剥皮之后，热穿孔之前，本发明优选将精剥皮之后的管坯进行分段切割，在每段坯料的一端钻 $\Phi 12 \pm 1\text{mm}$ 的定心孔，以防止热穿孔时壁厚不均。本发明对所述每段坯料的长度没有特殊限定，本领域技术人员可根据实际需要进行调整。在本发明的具体实施例中，所述每段坯料的长度优选为1200~1300mm。本发明对所述热穿孔的具体实施方式没有特殊要求，采用本领域熟知的热穿孔方式即可。在本发明中，所述荒管的尺寸优选为 $\Phi 70 \times 7\text{mm}$ 。本发明在每段坯料的一端钻 $\Phi 12 \pm 1\text{mm}$ 的定心孔，可以将管外径偏差控制在 $(-1.50, +1.00)$ mm，壁厚偏差控制在 $\pm 0.50\text{mm}$ 范围内。

20

25

得到荒管之后，本发明将所述荒管依次进行第一固溶热处理和冷轧，得到中间管坯。

在本发明中，所述第一固溶热处理的温度优选为1000~1060℃，更优选为1050℃；时间优选为25~30min，更优选为30min；冷却方式优选为水冷。本发明所述第一固溶处理能够提高荒管的塑性和韧性，并利于后期

30

冷轧变形。

在本发明中，对第一固溶热处理所得材料进行冷轧时，所述冷轧的变形量优选为 60~70%，所述冷轧的送进量优选为 2~3mm/次，进一步优选为 3mm/次；轧制速度优选为 20~30 次/min，进一步优选为 22~28 次。本发明优选通过冷轧管机的孔型及芯棒的精密配合对荒管进行冷轧。本发明采用冷轧能够为荒管减径、减壁及延伸，使其外径和壁厚接近成品管尺寸，并消除纵向壁厚不均，提高合金管内外表面质量，控制其外径和不圆度。在本发明中，所述中间管坯的尺寸优选为 $\Phi 38 \times 4\text{mm}$ ，本发明通过控制冷轧参数在上述范围，有利于将管外径偏差控制在 $\pm 0.15\text{mm}$ ，壁厚偏差控制在 $\pm 0.1\text{mm}$ 范围内。

得到中间管坯后，本发明将所述中间管坯依次进行第二固溶热处理和冷轧，得到初品合金管。

在进行第二固溶热处理前，本发明优选对中间管坯进行第一酸洗。在本发明中，所述第一酸洗采用的酸液优选为氢氟酸与硝酸的混合液；所述混合液中氢氟酸的质量浓度优选为 1~3%，进一步优选为 1%；所述混合液中硝酸的质量浓度优选为 10~15%，进一步优选为 11~14%。本发明所述第一酸洗能够去除中间管坯表面的油污。

在本发明中，所述第二固溶热处理的温度优选为 1000~1060℃，更优选为 1050℃；时间优选为 8~12min，更优选为 10min；冷却方式优选为水冷。本发明所述第二固溶热处理可以改善中间管坯的塑性和韧性，消除冷轧产生的冷作硬化，且便于进一步冷加工。

得到热处理后的中间管坯后，本发明将所述热处理后的中间管坯进行冷轧，得到初品合金管。

在本发明中，所述冷轧的变形量优选为 50~60%，所述冷轧的送进量优选为 2~3mm/次，进一步优选为 2mm/次；冷轧速度优选为 20~30 次/min，进一步优选为 22~28 次。本发明优选通过冷轧管机的孔型及芯棒的精密配合对荒管进行冷轧。本发明采用冷轧能够为中间管坯减径、减壁及延伸，使其外径和壁厚变为成品管尺寸，并消除纵向壁厚不均，提高合金管内外表面质量，控制其外径和不圆度。在本发明中，所述初品合金管的尺寸优选为 $\Phi 25 \times 3\text{mm}$ 。本发明的孔型及芯棒精密配合，并通过控制冷轧的参数

在上述范围，可以使合金管外径偏差控制在 $\pm 0.05\text{mm}$ ，壁厚偏差控制在 $\pm 0.05\text{mm}$ 范围内。

冷轧之前，本发明优选还包括对热处理后的中间管坯依次进行矫直、第二酸洗、表面检验修磨和清洗。本发明对所述矫直、第二酸洗、表面检验修磨和清洗的具体实施方式没有特殊要求，采用本领域技术人员熟知的矫直、酸洗、表面检验修磨和清洗方式即可。本发明优选采用多辊矫直机进行矫直，中间管坯直度优选控制在 1.0mm/m 以下。在本发明中，所述第二酸洗采用的酸液优选为氢氟酸与硝酸的混合液；所述混合液中氢氟酸的质量浓度优选为 $5\sim 8\%$ ，进一步优选为 $6\sim 7\%$ ；所述混合液中硝酸的质量浓度优选为 $10\sim 15\%$ ，进一步优选为 $11\sim 14\%$ 。

本发明采用两次冷轧，通过第一次冷轧，壁厚不均现象会有较大改善，但还有一定的偏差，然后采用第二次冷轧，变形量较小，壁厚不均现象进一步改善，可达到成品尺寸偏差范围。

得到初品合金管后，本发明将所述初品合金管进行第三固溶热处理，得到高温合金无缝管。

在本发明中，所述第三固溶热处理前，优选还包括对初品合金管进行第三酸洗，所述第三酸洗采用的酸洗液优选与第一酸洗采用的酸洗液相同，这里不再赘述。本发明所述第三酸洗能够去除合金管表面的油污。

在本发明中，所述第三固溶热处理的温度优选为 $1000\sim 1060^\circ\text{C}$ ，更优选为 1020°C ；时间优选为 $5\sim 10\text{min}$ ，更优选为 8min ；冷却方式优选为水冷。本发明所述第三固溶热处理使合金管发生再结晶，从而改善合金管的塑性和韧性，最终得到良好的综合性能。

第三固溶热处理后，本发明优选还包括对第三固溶热处理后的合金管进行后处理和检验。

在本发明中，所述后处理包括依次进行的矫直和精抛光。本发明对所述矫直和精抛光的具体实施方式没有特殊要求，采用本领域技术人员熟知的矫直和精抛光方式即可。本发明优选通过多辊矫直机对经过后处理的成品管进行矫直，矫直后成品管直线度在 0.8mm/m 以下。

在本发明中，所述检验包括超声波检验、涡流检验、水压检验、表面检验、尺寸检验和理化检验。本发明所述检验的具体实施方式均为本领域公知的手段，这里不再赘述。

本发明的制备方法在确保无缝管性能的前提下,能够保证无缝管具有良好的尺寸精度和表面质量,且能够实现工业化生产。

下面结合实施例对本发明提供的高温合金无缝管及其制备方法进行详细的说明,但是不能把它们理解为对本发明保护范围的限定。

5 实施例 1

高温合金无缝管,按重量百分比包括以下组分:C: 0.036%, Si: 0.56%, Mn: 0.42%, P: 0.014%, S: 0.012%, Cr: 16.02%, Ni: 45.92%, Al: 3.11%, Ce: 0.023%, Ti: 0.18%, N:0.05%, Fe: 33.52%及其他不可避免的杂质元素。

10 高温合金无缝管的制备方法如下:

(1)合金采用真空感应+电渣重熔冶炼,最终热锻成 $\Phi 70\text{mm}$ 的管坯;

(2)将步骤(1)得到的锻坯进行精剥皮,然后分段切成一定长度,即1200~1250mm,每段坯料的一端钻 $\Phi 12\pm 1\text{mm}$ 的定心孔,然后进行热穿孔,得到规格为 $\Phi 70\times 7\text{mm}$ 的荒管,管外径偏差为 $(-1.50, +1.00)\text{mm}$,
15 壁厚偏差为 $\pm 0.50\text{mm}$;

(3)将步骤(2)得到的荒管进行固溶热处理,热处理温度为 1050°C ,保温30min,水冷;将热处理后的合金管冷轧到规格为 $\Phi 38\times 4\text{mm}$ 的中间管坯,管外径偏差为 $\pm 0.15\text{mm}$,壁厚偏差为 $\pm 0.1\text{mm}$;

(4)将步骤(3)处理后的中间管进行酸洗及固溶热处理,固溶热处理温度为 1050°C ,保温10min,水冷,然后进行矫直、酸洗、表面检验修磨、清洗;
20

(5)将步骤(5)处理后的合金管冷轧至成品规格为 $\Phi 25\times 3\text{mm}$ 的合金管,管外径偏差为 $\pm 0.05\text{mm}$,壁厚偏差为 $\pm 0.05\text{mm}$,然后进行酸洗;

(6)将酸洗后的合金管进行固溶热处理,热处理温度为 1020°C ,保温8min,空冷;
25

对合金管进行矫直,最后对合金管内外表面进行精抛光;对精抛光后的合金管进行超声波检验、涡流检验、水压检验、表面检验及尺寸检验、理化检验等。

随意选取一支实施例1制备得到的高温合金无缝管,对该无缝管的不同部分进行随机测量,测得内表面粗糙度Ra: $0.8\sim 1.2\mu\text{m}$,外表面粗糙度
30

Ra: 0.5~0.8 μ m, 外径在 25 \pm 0.05mm 范围内, 壁厚在 3 \pm 0.05mm, 弯曲度 \leq 0.8mm/m; 晶粒度为 5.5 级; 对该选取的无缝管进行力学性能测试, 室温力学性能: $R_m=660$ MPa, $R_{p0.2}=286$ MPa, $A=46.5\%$, R_m 表示抗拉强度, $R_{p0.2}$ 表示屈服强度, A 表示断后伸长率; 高温力学性能: 100 $^{\circ}$ C 时, $R_m=600$ MPa, $R_{p0.2}=241$ MPa, $A=50.0\%$, 200 $^{\circ}$ C 时, $R_m=586$ MPa, $R_{p0.2}=212$ MPa, $A=50.5\%$, 300 $^{\circ}$ C 时, $R_m=580$ MPa, $R_{p0.2}=189$ MPa, $A=51.5\%$, 400 $^{\circ}$ C 时, $R_m=576$ MPa, $R_{p0.2}=181$ MPa, $A=54.5\%$, 500 $^{\circ}$ C 时, $R_m=542$ MPa, $R_{p0.2}=170$ MPa, $A=60.0\%$, 600 $^{\circ}$ C 时, $R_m=460$ MPa, $R_{p0.2}=200$ MPa, $A=28.5\%$, 700 $^{\circ}$ C 时, $R_m=354$ MPa, $R_{p0.2}=238$ MPa, $A=11.5\%$, 800 $^{\circ}$ C 时, $R_m=182$ MPa, $R_{p0.2}=166$ MPa, $A=71.5\%$, 900 $^{\circ}$ C 时, $R_m=95$ MPa, $R_{p0.2}=84$ MPa, $A=74.0\%$; 维氏硬度: $HV_{30}=136$; 按 ASME SA-1016/SA-1016M 的规定进行压扁、扩口试验, 无开裂和裂纹; 按 GB/T 15260 中 B 法(铜-硫酸铜-16%硫酸)进行晶间腐蚀试验, 在沸腾溶液中暴露 72h, 无晶间腐蚀倾向。

实施例 2

高温合金无缝管, 按重量百分比包括以下组分: C: 0.042%, Si: 0.61%, Mn: 0.41%, P: 0.013%, S: 0.008%, Cr: 16.06%, Ni: 45.96%, Al: 3.02%, Ce: 0.019%, Ti: 0.16%, N:0.06%, Fe: 33.48%及其他杂质元素。

高温合金无缝管的制备方法如下:

(1)合金采用真空感应+电渣重熔冶炼, 最终热锻成 $\Phi 70$ mm 的管坯;

(2)将步骤(1)得到的锻坯进行精剥皮, 然后分段切成一定长度, 即 1200~1250mm, 每段坯料的一端钻 $\Phi 12\pm 1$ mm 的定心孔, 然后进行热穿孔, 得到规格为 $\Phi 70\times 7$ mm 的荒管, 管外径偏差为 (-1.50, +1.00) mm, 壁厚偏差为 ± 0.50 mm;

(3)将步骤(2)得到的荒管进行固溶热处理, 热处理温度为 1050 $^{\circ}$ C, 保温 30min, 水冷; 将热处理后的合金管冷轧到规格为 $\Phi 38\times 4$ mm 的中间管坯, 管外径偏差为 ± 0.15 mm, 壁厚偏差为 ± 0.1 mm;

(4)将步骤(3)处理后的中间管进行酸洗及固溶热处理, 固溶热处理温度为 1050 $^{\circ}$ C, 保温 10min, 水冷, 然后进行矫直、酸洗、表面检验修磨、清洗;

(5)将步骤(5)处理后的合金管冷轧至成品规格为 $\Phi 25\times 3$ mm 的合

金管，管外径偏差控制在 $\pm 0.05\text{mm}$ ，壁厚偏差控制在 $\pm 0.05\text{mm}$ ，然后进行酸洗；

(6) 将酸洗后的合金管进行固溶热处理，热处理温度为 1020°C ，保温 8min ，空冷；

5 对合金管进行矫直，最后对合金管内外表面进行精抛光；对精抛光后的合金管进行超声波检验、涡流检验、水压检验、表面检验及尺寸检验、理化检验等。

随意选取一支实施例2制备得到的高温合金无缝管，对该无缝管的不同部分进行随机测量，测得内表面粗糙度 R_a : $0.9\sim 1.5\mu\text{m}$ ，外表面粗糙度
10 R_a : $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ ，外径在 $25\pm 0.05\text{mm}$ 范围内，壁厚在 $3\pm 0.05\text{mm}$ ，弯曲度 $\leq 0.7\text{mm/m}$ ；晶粒度为5.1级；对该选取的无缝管进行力学性能测试，室温力学性能： $R_m=655\text{MPa}$ ， $R_{p0.2}=283\text{MPa}$ ， $A=46.0\%$ ， R_m 表示抗拉强度， $R_{p0.2}$ 表示屈服强度， A 表示断后伸长率；高温力学性能： 100°C 时， $R_m=603\text{MPa}$ ， $R_{p0.2}=243\text{MPa}$ ， $A=49.5\%$ ， 200°C 时，
15 $R_{p0.2}=219\text{MPa}$ ， $A=52.0\%$ ， 300°C 时， $R_m=574\text{MPa}$ ， $R_{p0.2}=191\text{MPa}$ ， $A=51.5\%$ ， 400°C 时， $R_m=566\text{MPa}$ ， $R_{p0.2}=182\text{MPa}$ ， $A=54.0\%$ ， 500°C 时， $R_m=539\text{MPa}$ ， $R_{p0.2}=173\text{MPa}$ ， $A=59.5\%$ ， 600°C 时， $R_m=467\text{MPa}$ ， $R_{p0.2}=201\text{MPa}$ ， $A=29.0\%$ ， 700°C 时， $R_m=356\text{MPa}$ ， $R_{p0.2}=235\text{MPa}$ ， $A=13.5\%$ ， 800°C 时， $R_m=183\text{MPa}$ ， $R_{p0.2}=162\text{MPa}$ ， $A=71.0\%$ ， 900°C 时， $R_m=98\text{MPa}$ ， $R_{p0.2}=82\text{MPa}$ ， $A=72.5\%$ ；
20 维氏硬度： $HV_{30}=144$ ；按ASME SA-1016/SA-1016M的规定进行压扁、扩口试验，无开裂和裂纹；按GB/T 15260中B法(铜-硫酸铜-16%硫酸)进行晶间腐蚀试验，在沸腾溶液中暴露 72h ，无晶间腐蚀倾向。

对比例 1

与实施例2的不同之处仅在于不含Ti和N元素。

25 高温合金无缝管，按重量百分比包括以下组分：C: 0.042% ，Si: 0.61% ，Mn: 0.41% ，P: 0.013% ，S: 0.008% ，Cr: 16.06% ，Ni: 45.96% ，Al: 3.02% ，Ce: 0.019% ，Fe: 33.58% 及其他杂质元素。

高温合金无缝管的制备方法如下：

(1) 合金采用真空感应+电渣重熔冶炼，最终热锻成 $\Phi 70\text{mm}$ 的管坯；
30 (2) 将步骤(1)得到的锻坯进行精剥皮，然后分段切成一定长度，

即 1200~1250mm，每段坯料的一端钻 $\Phi 12\pm 1\text{mm}$ 的定心孔，然后进行热穿孔，得到规格为 $\Phi 70\times 7\text{mm}$ 的荒管，管外径偏差为 $(-1.50, +1.00)\text{mm}$ ，壁厚偏差为 $\pm 0.50\text{mm}$ ；

(3)将步骤(2)得到的荒管进行固溶热处理，热处理温度为 1050°C ，保温 30min，水冷；将热处理后的合金管冷轧到规格为 $\Phi 38\times 4\text{mm}$ 的中间管坯，管外径偏差为 $\pm 0.15\text{mm}$ ，壁厚偏差为 $\pm 0.1\text{mm}$ ；

(4)将步骤(3)处理后的中间管进行酸洗及固溶热处理，固溶热处理温度为 1050°C ，保温 10min，水冷，然后进行矫直、酸洗、表面检验修磨、清洗；

(5)将步骤(4)处理后的合金管冷轧至成品规格为 $\Phi 25\times 3\text{mm}$ 的合金管，管外径偏差控制在 $\pm 0.05\text{mm}$ ，壁厚偏差控制在 $\pm 0.05\text{mm}$ ，然后进行酸洗；

(6)将酸洗后的合金管进行固溶热处理，热处理温度为 1020°C ，保温 8min，空冷；

对合金管进行矫直，最后对合金管内外表面进行精抛光；对精抛光后的合金管进行超声波检验、涡流检验、水压检验、表面检验及尺寸检验、理化检验等。

随意选取一支对比例 1 制备得到的高温合金无缝管，对该无缝管的不同部分进行随机测量，测得内表面粗糙度 Ra: $0.9\sim 1.5\mu\text{m}$ ，外表面粗糙度 Ra: $0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ ，外径在 $25\pm 0.05\text{mm}$ 范围内，壁厚在 $3\pm 0.05\text{mm}$ ，弯曲度 $\leq 0.7\text{mm/m}$ ；晶粒度为 5.1 级；对该选取的无缝管进行力学性能测试，室温力学性能： $R_m=645\text{MPa}$ ， $R_{p0.2}=276\text{MPa}$ ， $A=42.0\%$ ， R_m 表示抗拉强度， $R_{p0.2}$ 表示屈服强度， A 表示断后伸长率；高温力学性能： 100°C 时， $R_m=592\text{MPa}$ ， $R_{p0.2}=236\text{MPa}$ ， $A=47.5\%$ ， 200°C 时， $R_m=576\text{MPa}$ ， $R_{p0.2}=205\text{MPa}$ ， $A=50.5\%$ ， 300°C 时， $R_m=563\text{MPa}$ ， $R_{p0.2}=182\text{MPa}$ ， $A=50.5\%$ ， 400°C 时， $R_m=552\text{MPa}$ ， $R_{p0.2}=174\text{MPa}$ ， $A=51.5\%$ ， 500°C 时， $R_m=523\text{MPa}$ ， $R_{p0.2}=165\text{MPa}$ ， $A=55.5\%$ ， 600°C 时， $R_m=452\text{MPa}$ ， $R_{p0.2}=196\text{MPa}$ ， $A=28.0\%$ ， 700°C 时， $R_m=342\text{MPa}$ ， $R_{p0.2}=223\text{MPa}$ ， $A=12.0\%$ ， 800°C 时， $R_m=175\text{MPa}$ ， $R_{p0.2}=156\text{MPa}$ ， $A=69.0\%$ ， 900°C 时， $R_m=89\text{MPa}$ ， $R_{p0.2}=78\text{MPa}$ ， $A=70.5\%$ 。维氏硬度： $HV_{30}=143$ ；按 ASME

SA-1016/SA-1016M的规定进行压扁、扩口试验，无开裂和裂纹；按 GB/T 15260 中 B 法(铜-硫酸铜-16%硫酸)进行晶间腐蚀试验，在沸腾溶液中暴露 72h，有晶间腐蚀倾向。

5 由对比例 1 和实施例 2 的结果可知，本发明通过在无缝管中添加适量的 Ti 和 N，能够提高无缝管的耐晶间腐蚀性能，且无缝管的力学性能也有一定程度的提高。

10 由以上实施例可知，本发明制备的高温合金无缝管具有优良的耐高温、耐腐蚀、高抗拉强度和高屈服强度，且无缝管的粗糙度低、壁厚及外径偏差小、弯曲度低，说明具有良好的尺寸精度和表面质量，完全能够满足航天发动机对高温合金无缝管的要求。

15 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以对本发明进行若干改进和修饰，这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说是显而易见的，本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下在其它实施例中实现。因此，本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例，而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一
20 致的最宽的范围。

权利要求

- 1、一种高温合金无缝管，其特征在于，按重量百分比，包括以下组分：C: 0.01~0.06%，Si: 0.40~1.00%，Mn: 0.30~1.00%， $P \leq 0.025\%$ ， $S \leq 0.020\%$ ，
5 Cr: 15.00~17.00%，Ni: 44.00~46.00%，Al: 2.90~3.90%，Ce: 0.01~0.03%，
Ti: 0.10~0.30%，N: 0.03~0.08%，余量为 Fe 和不可避免的杂质。
- 2、根据权利要求 1 所述的高温合金无缝管，其特征在于，所述高温合金无缝管的内表面粗糙度 $Ra \leq 1.6\mu\text{m}$ ，外表面粗糙度 $Ra \leq 1.0\mu\text{m}$ ，外径为 $25 \pm 0.05\text{mm}$ ，壁厚为 $3 \pm 0.05\text{mm}$ ，弯曲度 $\leq 0.8\text{mm/m}$ ；晶粒度 ≥ 5 级。
- 10 3、根据权利要求 1 所述的高温合金无缝管，其特征在于，所述高温合金无缝管的室温力学性能为： $R_m \geq 600\text{MPa}$ ， $R_{p0.2} \geq 210\text{MPa}$ ， $A_{50} \geq 35\%$ ；
所述高温合金无缝管的高温力学性能为：100℃时， $R_m \geq 540\text{MPa}$ ， $R_{p0.2} \geq 195\text{MPa}$ ， $A \geq 35\%$ ；200℃时， $R_m \geq 530\text{MPa}$ ， $R_{p0.2} \geq 190\text{MPa}$ ， $A \geq 35\%$ ；
300℃时， $R_m \geq 520\text{MPa}$ ， $R_{p0.2} \geq 170\text{MPa}$ ， $A \geq 40\%$ ；400℃时， $R_m \geq 510\text{MPa}$ ，
15 $R_{p0.2} \geq 160\text{MPa}$ ， $A \geq 40\%$ ；500℃时， $R_m \geq 480\text{MPa}$ ， $R_{p0.2} \geq 150\text{MPa}$ ， $A \geq 45\%$ ；
600℃时， $R_m \geq 420\text{MPa}$ ， $R_{p0.2} \geq 150\text{MPa}$ ， $A \geq 25\%$ ；700℃时， $R_m \geq 320\text{MPa}$ ，
 $R_{p0.2} \geq 150\text{MPa}$ ， $A \geq 10\%$ ；800℃时， $R_m \geq 150\text{MPa}$ ， $R_{p0.2} \geq 140\text{MPa}$ ， $A \geq 50\%$ ；
900℃时， $R_m \geq 80\text{MPa}$ ， $R_{p0.2} \geq 70\text{MPa}$ ， $A \geq 50\%$ 。
- 4、权利要求 1~3 任一项所述高温合金无缝管的制备方法，包括以下
20 步骤：
(1) 将对应权利要求 1~3 任一项所述高温合金无缝管组分的合金依次进行熔炼和锻造，得到管坯；
(2) 将所述管坯进行热穿孔，得到荒管；
(3) 将所述荒管依次进行第一固溶热处理和冷轧，得到中间管坯；
25 (4) 将所述中间管坯依次进行第二固溶热处理和冷轧，得到初品合金管；
(5) 将所述初品合金管进行第三固溶热处理，得到高温合金无缝管。
- 5、根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于，所述步骤 (1) 管坯的外径为 70mm；
30 所述步骤 (2) 荒管的尺寸为 $\Phi 70 \times 7\text{mm}$ ，管外径偏差为 $(-1.50, +1.00)$

mm, 壁厚偏差为 $\pm 0.50\text{mm}$;

所述步骤(3)中间管坯的尺寸为 $\Phi 38 \times 4\text{mm}$, 管外径偏差为 $\pm 0.15\text{mm}$, 壁厚偏差为 $\pm 0.1\text{mm}$;

所述步骤(4)初品合金管的尺寸为 $\Phi 25 \times 3\text{mm}$, 合金管外径偏差为 $\pm 0.05\text{mm}$, 壁厚偏差为 $\pm 0.05\text{mm}$ 。

6、根据权利要求4所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(3)中第一固溶热处理的温度为 $1000 \sim 1060^\circ\text{C}$, 时间为 $25 \sim 30\text{min}$, 冷却方式为水冷。

7、根据权利要求4所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(3)和步骤(4)中冷轧的送进量独立地为 $2 \sim 3\text{mm}/\text{次}$, 冷轧速度独立地为 $20 \sim 30\text{次}/\text{min}$ 。

8、根据权利要求4所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(4)中第二固溶热处理的温度为 $1000 \sim 1060^\circ\text{C}$, 时间为 $8 \sim 12\text{min}$, 冷却方式为水冷。

9、根据权利要求4所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(4)中, 对中间管坯进行第二固溶热处理前, 还包括对所述中间管坯进行第一酸洗; 第二固溶热处理后, 还包括对热处理后的中间管坯进行第二酸洗。

10、根据权利要求9所述的制备方法, 其特征在于, 所述第一酸洗采用的酸液为氢氟酸与硝酸的混合液; 所述混合液中氢氟酸的质量浓度为 $1 \sim 3\%$; 所述混合液中硝酸的质量浓度为 $10 \sim 15\%$ 。

11、根据权利要求9所述的制备方法, 其特征在于, 所述第二酸洗采用的酸液优选为氢氟酸与硝酸的混合液; 所述混合液中氢氟酸的质量浓度为 $5 \sim 8\%$; 所述混合液中硝酸的质量浓度为 $10 \sim 15\%$ 。

12、根据权利要求4所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(5)中第三固溶热处理的温度为 $1000 \sim 1060^\circ\text{C}$, 时间为 $5 \sim 10\text{min}$, 冷却方式为水冷。

13、根据权利要求4或12所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(5)中, 对初品合金管进行第三固溶热处理前, 还包括对初品合金管进行第三酸洗, 所述第三酸洗采用的酸液为氢氟酸与硝酸的混合液; 所述混合液中氢氟酸的质量浓度为 $1 \sim 3\%$; 所述混合液中硝酸的质量浓度为

10~15%。

- 14、根据权利要求4所述的制备方法，其特征在于，所述第三固溶热处理后，还包括对第三固溶热处理后的合金管进行后处理和检验；所述后处理包括依次进行的矫直和精抛光；所述检验包括超声波检验、涡流检验、水压检验、表面检验、尺寸检验和理化检验。
- 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/094389

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C22C 33/00(2006.01)i; C22C 19/05(2006.01)i; C22F 1/10(2006.01)i; C23G 1/10(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22C19,C22C33,C22F1,C23G1		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) DWPI; CNABS; CNKI: 碳, 硅, 锰, 铬, 镍, 铝, 钛, 钨, 铁, 管, 冷轧, 固溶, C, SI, MN, TI, FE, CR, NI, AL, CE, carbon, manganese, silicon, iron, titanium, nickel, cerium, aluminum, chromium, chorme, tube?, pipe?, roll+, solution		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110218940 A (JIANGSU UNIVERSITY) 10 September 2019 (2019-09-10) description, paragraphs 0027-0079	1-14
X	JP 2004197150 A (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) 15 July 2004 (2004-07-15) description, paragraphs 0014-0021 and 0055-0065	1,
Y	JP 2004197150 A (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) 15 July 2004 (2004-07-15) description paragraphs 0014-0021 and 0055-0065	2-14
Y	CN 108467973 A (JIANGSU YINHUAN PRECISION STEEL PIPE CO., LTD.) 31 August 2018 (2018-08-31) description, paragraphs 0016-0026	2-14
X	CN 1463296 A (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) 24 December 2003 (2003-12-24) description page 3 line 1 to page 4 line 14 and page 7 line 11 to page 13 line 30	1,
X	JP 2016132019 A (KUBOTA CORPORATION) 25 July 2016 (2016-07-25) description, paragraphs 0022-0045	1,
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 August 2020		Date of mailing of the international search report 03 September 2020
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/094389

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110218940	A	10 September 2019	CN	110218940	B	02 June 2020
JP	2004197150	A	15 July 2004	JP	4280898	B2	17 June 2009
CN	108467973	A	31 August 2018	CN	108467973	B	10 April 2020
CN	1463296	A	24 December 2003	US	6623869	B1	23 September 2003
				DK	1403392	T3	28 January 2008
				CA	2420010	C	06 November 2007
				EP	1403392	A1	31 March 2004
				DE	60224277	T2	08 January 2009
				EP	1403392	A4	03 August 2005
				JP	2003073763	A	12 March 2003
				WO	02103072	A1	27 December 2002
				CN	1189583	C	16 February 2005
				DE	60224277	D1	07 February 2008
				EP	1403392	B1	26 December 2007
				JP	3952861	B2	01 August 2007
				CA	2420010	A1	17 February 2003
JP	2016132019	A	25 July 2016	JP	6571937	B2	04 September 2019

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/094389

<p>A. 主题的分类</p> <p>C22C 33/00(2006.01)i; C22C 19/05(2006.01)i; C22F 1/10(2006.01)i; C23G 1/10(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C22C19, C22C33, C22F1, C23G1</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>DWPI;CNABS;CNKI:碳, 硅, 锰, 铬, 镍, 铝, 钛, 钨, 铁, 管, 冷轧, 固溶, C, SI, MN, TI, FE, CR, NI, AL, CE, carbon, manganese, silicon, iron, titanium, nickel, cerium, alumin?um, chromium, chorme, tu-be?, pipe?, roll+, solution</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 110218940 A (江苏大学) 2019年 9月 10日 (2019 - 09 - 10) 说明书0027-0079段</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2004197150 A (SUMITOMO METAL IND) 2004年 7月 15日 (2004 - 07 - 15) 说明书0014-0021和0055-0065段</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2004197150 A (SUMITOMO METAL IND) 2004年 7月 15日 (2004 - 07 - 15) 说明书0014-0021和0055-0065段</td> <td>2-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 108467973 A (江苏银环精密钢管有限公司) 2018年 8月 31日 (2018 - 08 - 31) 说明书0016-0026段</td> <td>2-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 1463296 A (住友金属工业株式会社) 2003年 12月 24日 (2003 - 12 - 24) 说明书第3页第1行至第4页第14行和第7页第11行至第13页第30行</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2016132019 A (KUBOTA KK) 2016年 7月 25日 (2016 - 07 - 25) 说明书0022-0045段</td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 110218940 A (江苏大学) 2019年 9月 10日 (2019 - 09 - 10) 说明书0027-0079段	1-14	X	JP 2004197150 A (SUMITOMO METAL IND) 2004年 7月 15日 (2004 - 07 - 15) 说明书0014-0021和0055-0065段	1	Y	JP 2004197150 A (SUMITOMO METAL IND) 2004年 7月 15日 (2004 - 07 - 15) 说明书0014-0021和0055-0065段	2-14	Y	CN 108467973 A (江苏银环精密钢管有限公司) 2018年 8月 31日 (2018 - 08 - 31) 说明书0016-0026段	2-14	X	CN 1463296 A (住友金属工业株式会社) 2003年 12月 24日 (2003 - 12 - 24) 说明书第3页第1行至第4页第14行和第7页第11行至第13页第30行	1	X	JP 2016132019 A (KUBOTA KK) 2016年 7月 25日 (2016 - 07 - 25) 说明书0022-0045段	1
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 110218940 A (江苏大学) 2019年 9月 10日 (2019 - 09 - 10) 说明书0027-0079段	1-14																					
X	JP 2004197150 A (SUMITOMO METAL IND) 2004年 7月 15日 (2004 - 07 - 15) 说明书0014-0021和0055-0065段	1																					
Y	JP 2004197150 A (SUMITOMO METAL IND) 2004年 7月 15日 (2004 - 07 - 15) 说明书0014-0021和0055-0065段	2-14																					
Y	CN 108467973 A (江苏银环精密钢管有限公司) 2018年 8月 31日 (2018 - 08 - 31) 说明书0016-0026段	2-14																					
X	CN 1463296 A (住友金属工业株式会社) 2003年 12月 24日 (2003 - 12 - 24) 说明书第3页第1行至第4页第14行和第7页第11行至第13页第30行	1																					
X	JP 2016132019 A (KUBOTA KK) 2016年 7月 25日 (2016 - 07 - 25) 说明书0022-0045段	1																					
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																							
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																							
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2020年 8月 25日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2020年 9月 3日</p>																					
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>杨永红</p> <p>电话号码 62084759</p>																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/094389

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	110218940	A	2019年 9月 10日	CN	110218940	B	2020年 6月 2日
JP	2004197150	A	2004年 7月 15日	JP	4280898	B2	2009年 6月 17日
CN	108467973	A	2018年 8月 31日	CN	108467973	B	2020年 4月 10日
CN	1463296	A	2003年 12月 24日	US	6623869	B1	2003年 9月 23日
				DK	1403392	T3	2008年 1月 28日
				CA	2420010	C	2007年 11月 6日
				EP	1403392	A1	2004年 3月 31日
				DE	60224277	T2	2009年 1月 8日
				EP	1403392	A4	2005年 8月 3日
				JP	2003073763	A	2003年 3月 12日
				WO	02103072	A1	2002年 12月 27日
				CN	1189583	C	2005年 2月 16日
				DE	60224277	D1	2008年 2月 7日
				EP	1403392	B1	2007年 12月 26日
				JP	3952861	B2	2007年 8月 1日
				CA	2420010	A1	2003年 2月 17日
JP	2016132019	A	2016年 7月 25日	JP	6571937	B2	2019年 9月 4日