



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102560268 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 10

(21) 申请号 201010579389. 1

CN 1508278 A, 2004. 06. 30,

(22) 申请日 2010. 12. 08

张建 等. 晶界相对 Fe-Ni-Cr 奥氏体合金氢脆的影响. 《金属学报》. 2008, 第 44 卷 (第 9 期),

(73) 专利权人 中国科学院金属研究所

赵明久 等. B 对 Fe-Ni 基合金显微组织和抗氢性能的影响. 《金属学报》. 2009, 第 45 卷 (第 2 期),

地址 110016 辽宁省沈阳市沈河区文化路 72 号

(72) 发明人 赵明久 戎利建 闫德胜 王本贤
姜海昌 刘树伟 胡晓峰

审查员 刘锦霞

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 张志伟

(51) Int. Cl.

C22C 38/50 (2006. 01)

C21D 8/10 (2006. 01)

F16L 9/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101633999 A, 2010. 01. 27,

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种超低碳高强度不锈钢细径导管的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及超低碳高强度不锈钢领域,具体地说是一种沉淀强化型超低碳奥氏体不锈钢细径导管及其制备方法,解决现有技术中存在的内壁粗糙度难以控制等问题。按重量百分比计,其成分范围如下:碳 \leq 0.015, Ni :29.5~31.0, Cr :13.5~16.5, Mo :1.1~1.5, 钛 :1.6~2.4, 铝 :0.1~0.5, 硅 :0.1~0.5, 硫 \leq 0.006, 磷 \leq 0.006, 铁 :余量。采用真空感应熔炼 \rightarrow 钢模铸造 \rightarrow 铸锭均匀化 \rightarrow 锻造的方法制备不锈钢棒材(棒材也可通过真空感应熔炼+真空自耗重熔 \rightarrow 锻造 \rightarrow 棒材轧制 \rightarrow 改锻成所需规格棒材的方法制备),再通过管坯加工 \rightarrow 多道次轧制+中间退火 \rightarrow 拉拔 \rightarrow 成品热处理的方法制备不锈钢细径导管。

CN 102560268 B

1. 一种超低碳高强度不锈钢细径导管的制备方法,其特征在于,按重量百分比计,所述超低碳高强度不锈钢细径导管其成分范围如下:

碳 ≤ 0.015 , Ni :29.5 ~ 31.0, Cr :13.5 ~ 16.5, Mo :1.1 ~ 1.5, 钛 :1.6 ~ 2.4, 铝 :0.1 ~ 0.5, 硅 :0.1 ~ 0.5, 硫 ≤ 0.006 , 磷 ≤ 0.006 , 铁 :余量;

所述超低碳高强度不锈钢细径导管的制备方法包括如下步骤:

(1) 以工业纯铁、电解镍、金属铬、金属钼、钛铁、铝锭和硅铁为原料,采用 CaO 坩埚进行真空感应熔炼;

(2) 铸锭在 1160 ~ 1200℃进行 24 \pm 2h 的均匀化处理,随炉冷却至室温;或者,进行真空自耗重熔;

(3) 在 1050 ~ 1150℃保温 2 ~ 8h 后进行合金锻造,开坯锻造温度 1050 ~ 1150℃,终锻温度 900 ~ 1000℃,锻棒尺寸控制在 $\Phi 30 \sim 35\text{mm}$;

(4) 取步骤(3)中锻棒,在 980 \pm 20℃保温 50 ~ 80min,水淬处理,然后加工成管坯;

(5) 取步骤(4)中的管坯在轧机上进行多道次的轧制,每道次轧制变形量控制在 15 ~ 35%,每道间进行 930 ~ 980℃保温 30 ~ 60min,气淬处理,最终轧管尺寸控制在:外径 $\Phi 4 \sim 4.5\text{mm}$,壁厚 0.7 ~ 0.9mm;

(6) 取步骤(5)中的轧管进行 930 ~ 980℃保温 20 ~ 40min,气淬处理,随后进行 1 ~ 2 次拉拔,最终细径导管尺寸控制在:外径 $\phi 3_{+0.1}^{+0.2}\text{mm}$,圆度公差: $\pm 0.05\text{mm}$,壁厚:0.8mm \pm 0.064mm,外壁粗糙度 $Ra \leq 1.6\mu\text{m}$,内壁粗糙度 $Ra \leq 3.2\mu\text{m}$;

(7) 取步骤(6)中的细径导管进行成品热处理:在 980 \pm 20℃保温 20 ~ 30min 后气淬处理,接着在 670 ~ 730℃保温 8 ~ 16h 后气淬处理。

一种超低碳高强度不锈钢细径导管的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及超低碳高强度不锈钢领域,具体地说是一种沉淀强化型超低碳奥氏体不锈钢细径导管及其制备方法。

背景技术

[0002] 304、310、316 以及 316L 等单相奥氏体不锈钢具有中等强度、较高塑性,以及良好的耐蚀性能,由这类不锈钢所制备细径导管($\phi 3 \sim 4\text{mm}$)已经在能源、航空、航天及核能领域获得了应用。但应指出的是,由单相奥氏体不锈钢制备的细径导管强度都不高,特别是在固溶态使用时,其屈服强度($\sigma_{0.2}$)仅为 $260 \sim 420\text{MPa}$ 、抗拉强度不超过 $590 \sim 760\text{MPa}$ 。随着航空、航天和核能利用等高科技领域的发展,对所用材料和器件提出了更高的要求,现有的不锈钢细径导管已不能满足使用要求。沉淀强化型奥氏体不锈钢是在单相奥氏体不锈钢基础上,通过 Ti、Al 等元素的合金化发展起来的,该类不锈钢在时效态下使用,通过析出与基体具有共格关系的强化相 $\gamma' - \text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 获得高强度和良好塑性匹配。

[0003] 一般来说,当不锈钢细径导管内孔尺寸大于 $\phi 2.5 \sim 3.0\text{mm}$ 时,可以采用轧制的工艺进行制备,因此细径导管的内壁粗糙度可以得到很好的控制,内壁粗糙度一般满足 $Ra \leq 1.6 \mu\text{m}$ 。当不锈钢细径导管的内孔尺寸小于 $\phi 2.5 \sim 3.0\text{mm}$ 时,不能采用轧制、而只能采用拉拔工艺制备,如工艺选择不当,可导致细径导管内壁粗糙度大幅增加,由轧制状态的 $Ra \leq 1.6 \mu\text{m}$,增加至 $Ra \geq 3.2 \mu\text{m}$,甚至可达 $Ra \geq 7 \sim 8 \mu\text{m}$ (典型的细径导管内壁形貌如图 1(a)-(b))。因此,如何保证该类不锈钢细径导管的内壁粗糙度,或者说实现其内壁粗糙度控制是一个关键问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种超低碳高强度不锈钢细径导管及其制备方法,解决现有技术中存在的内壁粗糙度难以控制等问题。

[0005] 本发明的技术方案是:

[0006] 一种超低碳高强度不锈钢细径导管,其主要成分范围如下(重量百分比):

[0007] 碳 ≤ 0.015 , Ni : $29.5 \sim 31.0$, Cr : $13.5 \sim 16.5$, Mo : $1.1 \sim 1.5$, 钛 : $1.6 \sim 2.4$, 铝 : $0.1 \sim 0.5$, 硅 : $0.1 \sim 0.5$, 硫 ≤ 0.006 , 磷 ≤ 0.006 , 铁 : 余量。

[0008] 本发明超低碳高强度不锈钢细径导管的制备方法,采用真空感应熔炼 \rightarrow 钢模铸造 \rightarrow 铸锭均匀化 \rightarrow 锻造的方法制备不锈钢棒材(棒材也可通过真空感应熔炼+真空自耗重熔 \rightarrow 锻造 \rightarrow 棒材轧制 \rightarrow 改锻成所需规格棒材的方法制备),再通过管坯加工 \rightarrow 多道次轧制+中间退火 \rightarrow 拉拔 \rightarrow 成品热处理的方法制备不锈钢细径导管。通过采用 CaO 坩埚进行真空感应熔炼,有效控制合金中的碳、硫、磷杂质含量,提高不锈钢的抗晶间腐蚀能力;通过多道次的轧制和 1~2 次拉拔,获得满足规格尺寸要求的不锈钢细径导管;通过控制中间退火温度、时间和拉拔道次,提高细径导管内壁粗糙度;通过最终的成品热处理,使不锈钢中析出适宜尺寸和数量的 γ' 强化相,保证合金具有高的强度和适宜塑性,具体步骤如下:

[0009] (1) 以工业纯铁、电解镍、金属铬、金属钼、钛铁、铝锭和硅铁为原料,采用 CaO 坩埚进行真空感应熔炼;

[0010] (2) 铸锭在 1160 ~ 1200℃ 进行 24 ± 2h 的均匀化处理,随炉冷却至室温;或者,进行真空自耗重熔;

[0011] (3) 在 1050 ~ 1150℃ 保温 2 ~ 8h 后进行合金锻造,开坯锻造温度 1050 ~ 1150℃,终锻温度 900 ~ 1000℃,锻棒尺寸控制在 $\phi 30 \sim 35\text{mm}$;

[0012] (4) 取步骤 (3) 中锻棒,在 980 ± 20℃ 保温 50 ~ 80min,水淬处理,然后加工成管坯;

[0013] (5) 取步骤 (4) 中的管坯在 LD30 轧机上进行多道次的轧制,每道次轧制变形量控制在 15 ~ 35%,每道间进行 930 ~ 980℃ 保温 30 ~ 60min,气淬处理,最终轧管尺寸控制在:外径 $\phi 4 \sim 4.5\text{mm}$,壁厚 0.7 ~ 0.9mm;

[0014] (6) 取步骤 (5) 中的轧管进行 930 ~ 980℃ 保温 20 ~ 40min,气淬处理,随后进行 1 ~ 2 次拉拔,最终细径导管尺寸控制在:外径 $\phi 3_{+0.1}^{+0.2}$,圆度公差:±0.05mm,壁厚:0.8mm ± 0.064mm,外壁粗糙度 $Ra \leq 1.6 \mu\text{m}$,内壁粗糙度 $Ra \leq 3.2 \mu\text{m}$;

[0015] (7) 取步骤 (6) 中的细径导管进行成品热处理:在 980 ± 20℃ 保温 20 ~ 30min 后气淬处理,接着在 670 ~ 730℃ 保温 8 ~ 16h 后气淬处理。

[0016] 本发明中,气淬的气氛为氮气。

[0017] 本发明的优点及有益效果是:

[0018] 1、本发明基于单相奥氏体不锈钢的基础上,通过添加 Ti、Al 合金元素,利用时效过程中沉淀析出的细小弥散 $\gamma' - \text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 相的强化作用,保证了超低碳不锈钢细径导管的屈服强度 ($\sigma_{0.2}$) 高于 450 ~ 520MPa、抗拉强度高于 900 ~ 1000MPa,延伸率高于 25 ~ 30%。

[0019] 2、本发明中的不锈钢细径导管可通过时效热处理进行强化,并可通过不同时效温度和时间的选择,实现合金细径导管的不同强度和塑性匹配。

[0020] 3、本发明中的细径导管仅含超低的碳、硫和磷杂质,有效减少了时效和使用过程中有害相(如碳化物)在晶界的析出,从而保证高强度不锈钢细径导管的抗晶间腐蚀能力。

[0021] 4、本发明通过控制轧制过程中的中间退火温度(930 ~ 980℃)、退火时间(20 ~ 40min),以及控制冷拉拔道次(1 ~ 2次),不但有效保证了细径导管的尺寸精度,用该方法制备的不锈钢细径导管规格为,外径: $\phi 3_{+0.1}^{+0.2}$,壁厚:0.8mm ± 0.064mm,圆度公差:±0.05mm;尤为重要的是,用该方法制备的不锈钢细径导管,可将外壁粗糙度 Ra 控制在 $\leq 1.6 \mu\text{m}$,内壁粗糙度 Ra 控制在 $\leq 3.2 \mu\text{m}$ 。

[0022] 5、本发明方法制备的细径导管屈服强度 ($\sigma_{0.2}$) 高于 450 ~ 520MPa、抗拉强度高于 900 ~ 1000MPa,延伸率高于 25 ~ 30%。用该方法制备的超低碳高强度不锈钢细径导管,按 GB/T4335.5-2000《不锈钢硫酸-硫酸铜腐蚀试验方法》进行抗晶间腐蚀性能检测,无晶间腐蚀发生。

附图说明

[0023] 图 1(a)-图 1(b) 为内壁粗糙度 $Ra = 7.68 \mu\text{m}$ 的不锈钢细径导管内外表面形貌图;其中,图 1(a) 纵向截面;图 1(b) 横向截面。

- [0024] 图 2 为机加工态不锈钢管坯。
 [0025] 图 3 为超低碳高强度不锈钢细径导管。
 [0026] 图 4 为晶间腐蚀实验后的细径导管微观组织。

具体实施方式

[0027] 实施例 1： $\phi 3.17$ (外径)mm $\times 0.78$ (壁厚)mm 超低碳高强度不锈钢细径导管及其制备

[0028] 采用 CaO 坩埚，在 25kg 真空感应炉上熔炼不锈钢，经铸锭均匀化、锻造、管坯加工、轧制和拉拔制备成 $\phi 3.17\text{mm}\times 0.78\text{mm}$ 规格细径导管，其化学成分见表 1，制备过程为：

[0029] 1、原材料为工业纯铁、电解镍、金属铬、金属钼、钛铁、铝锭和硅铁等。

[0030] 2、将上述原材料装入 CaO 坩埚，进行真空感应熔炼，浇铸。

[0031] 3、铸锭在 1160 ~ 1200℃ 进行 24 \pm 2h 的均匀化处理（本实施例均匀化处理温度为 1180℃、保温时间 24h），随炉冷却至室温。

[0032] 4、在 1050 ~ 1150℃ 保温 2 ~ 8h 后进行合金锻造（本实施例开坯锻造温度为 1120℃、保温时间为 2.5h），终锻温度 900 ~ 1000℃（本实施例终锻温度为 950℃），锻棒尺寸控制在 $\phi 30 \sim 35\text{mm}$ （本实施例锻棒尺寸为 $\phi 33\text{mm}$ ）。

[0033] 5、取步骤 (4) 中锻棒进行 980 \pm 20℃ 保温 50 ~ 80min，水淬处理（本实施例为 980℃ / 60min），然后加工成如图 2 的管坯。

[0034] 6、取步骤 (5) 中的管坯在 LD30 轧机上进行多道次的轧制（本实施例为 8 道次轧制），每道次轧制变形量控制在 15 ~ 35%（本实施例为 20 ~ 30%），每道间进行 930 ~ 980℃ 保温 30 ~ 60min，气淬处理（本实施例为 950℃ / 40min），最终轧管尺寸控制在：外径 $\phi 4 \sim 4.5\text{mm}$ ，壁厚 0.7 ~ 0.9mm（本实施例为外径 $\phi 4.2\text{mm}$ ，壁厚 0.80mm）。

[0035] 7、取步骤 (6) 中的轧管进行 930 ~ 980℃ 保温 20 ~ 40min，气淬处理（本实施例为 950℃ / 30min），随后进行 1 ~ 2 次拉拔（本实施例为 2 次拉拔），最终制备成规格为 $\phi 3.17\times 0.78\text{mm}$ 的细径导管，其规格尺寸检验结果见表 3。

[0036] 8、取步骤 (7) 中的细径导管进行 980 \pm 20℃ 保温 20 ~ 30min 后气淬处理，接着在 670 ~ 730℃ 保温 8 ~ 16h 后气淬处理（本实施例为 980℃ / 20min，气淬 +720℃ / 12h，气淬），所制备的超低碳高强度不锈钢细径导管见图 3。

[0037] 9、取按步骤 8 处理的细径导管在万能工具显微镜上进行尺寸检测、在 2206B 表面粗糙度仪进行细径管内外表面粗糙度检测，结果见表 4。将按步骤 8 处理的细径导管按 GB/T 228-2002《金属材料室温拉伸试验方法》进行力学性能测试，结果见表 5。

[0038] 10、将按步骤 8 处理的细径导管按 GB/T 4334.5-2000《不锈钢硫酸-硫酸铜腐蚀试验方法》进行抗晶间腐蚀实验，按金相法对细径导管的晶间腐蚀倾向做评定，结果表明所制备的超低碳高强度不锈钢细径导管无晶间腐蚀发生。图 4 是晶间腐蚀实验后不锈钢细径导管的微观组织。

[0039] 表 1. 不锈钢细径导管的化学成分 (wt%)

[0040]

C	Si	Ni	Cr	Mo	Al	Ti	P	S	Fe
0.013	0.23	30.0	14.85	1.30	0.25	2.12	0.004	0.0006	余

[0041] 实验结果表明，本实施例所制备的规格为 $\phi 3.17\times 0.78\text{mm}$ 的超低碳不锈钢细径

导管抗拉强度高于 970MPa、屈服强度高于 500MPa、延伸率高于 30%；细径导管内壁粗糙度可控制在 $Ra \leq 2.0 \mu m$ ，无晶间腐蚀发生。从而，可以看出所制备不锈钢细径导管不但有高强度、较好的内表面质量，而且具有优异的抗晶间腐蚀能力。

[0042] 实施例 2： $\phi 3.17$ （外径）mm $\times 0.81$ （壁厚）mm 超低碳高强度不锈钢细径导管及其制备

[0043] 与实施例 1 不同之处在于，调整了细径导管轧制过程中的退火温度和拉拔道次，所制备的不锈钢细径导管壁厚为 0.81mm。

[0044] 采用与实施例 1 相同的 $\phi 33$ mm 不锈钢棒材加工成管坯，随后管坯在 LD30 轧机上经 8 道次轧制成规格为 $\phi 4.2 \times 0.80$ mm 的管材，每道次轧制变形量控制 20 ~ 30%，每道间进行 970℃保温 40min，气淬处理。将 $\phi 4.2 \times 0.80$ mm 轧管进行 970℃保温 30min，气淬处理后进行 1 次拉拔，制备成规格为 $\phi 3.17 \times 0.81$ mm 的细径导管，最后进行 980℃保温 20min 后气淬处理，接着在 720℃保温 12h 后气淬处理。按与实施例 1 相同的方法进行细径导管的尺寸、表面粗糙度检验、力学和抗晶间腐蚀性能测试，检测结果见表 3、表 4 和表 5。

[0045] 实验结果表明，本实施例所制备的规格为 $\phi 3.17 \times 0.81$ mm 的超低碳不锈钢细径导管抗拉强度高于 970MPa、屈服强度高于 500MPa、延伸率高于 30%；细径导管内壁粗糙度可控制在 $Ra \leq 2.0 \mu m$ ，无晶间腐蚀发生。从而，可以看出所制备不锈钢细径导管不但有高强度、较好的内表面质量，而且具有优异的抗晶间腐蚀能力。

[0046] 实施例 3： $\phi 3.17$ （外径）mm $\times 0.83$ （壁厚）mm 超低碳高强度不锈钢细径导管及其制备

[0047] 与实施例 1 不同之处在于，制备细径导管所用不锈钢为工业规模制备，调整了细径导管轧制过程中间退火温度和拉拔道次，所制备的不锈钢细径导管壁厚为 0.83mm，细径导管化学成分见表 2。

[0048] 采用 CaO 坩埚，以工业纯铁、电解镍、金属铬、金属钼、钛铁、铝锭和硅铁等合金为原料，在 500kg 真空感应炉上进行不锈钢熔炼。铸锭经真空自耗重熔后制备成 $\phi 306$ mm 圆棒，随后在 1140℃、保温时间为 6h 后锻造成 $\phi 150$ mm 棒材；之后经 1120℃、保温时间为 3h 后轧制成 $\phi 65$ mm 圆棒；将 $\phi 65$ mm 圆棒经 1120℃、保温时间为 2h 后改锻成 $\phi 32$ mm 圆棒。 $\phi 32$ mm 圆棒经 980℃保温 60min，水淬处理后加工成如图 2 的管坯。管坯在 LD30 轧机上经 8 道次轧制成规格为 $\phi 4.2 \times 0.80$ mm 的管材，每道次轧制变形量控制 20 ~ 30%，每道间进行 940℃保温 40min，气淬处理。将 $\phi 4.2 \times 0.80$ mm 轧管进行 940℃保温 30min，气淬处理后进行 1 次拉拔，制备成规格为 $\phi 3.17 \times 0.83$ mm 的细径导管，最后进行 980℃保温 20min 后气淬处理，接着在 700℃保温 12h 后气淬处理。按与实施例 1 相同的方法进行细径导管的尺寸、表面粗糙度检验、力学和抗晶间腐蚀性能测试，检测结果见表 3、表 4 和表 5。

[0049] 表 2. 不锈钢细径导管的化学成分（wt%）

[0050]

C	Si	Ni	Cr	Mo	Al	Ti	P	S	Fe
0.011	0.21	29.8	14.95	1.36	0.29	2.12	0.004	0.0006	余

[0051] 实验结果表明，本实施例所制备的规格为 $\phi 3.17 \times 0.83$ mm 的超低碳不锈钢细径导管抗拉强度高于 970MPa、屈服强度高于 500MPa、延伸率高于 30%；细径导管内壁粗糙度可控制在 $Ra \leq 2.0 \mu m$ ，无晶间腐蚀发生。从而，可以看出所制备不锈钢细径导管不但有高强度、较好的内表面质量，而且具有优异的抗晶间腐蚀能力。

[0052] 表 3 不锈钢细径导管规格尺寸检验结果

[0053]

细径管 规格	外径/mm		圆度公差/ μm		壁厚/mm	
	实测值	目标值	实测值	目标值	实测值	目标值
$\phi 3.17 \times 0.78$	3.17	3.1~3.2	4.8	± 50	0.78	0.736~0.864
$\phi 3.17 \times 0.81$	3.17	3.1~3.2	4.8	± 50	0.81	0.736~0.864
$\phi 3.17 \times 0.83$	3.17	3.1~3.2	4.8	± 50	0.83	0.736~0.864

[0054] 表 4 不锈钢细径导管内外表面粗糙度

[0055]

细径管 规格	外壁粗糙度 $R_a/\mu\text{m}$		内壁粗糙度 $R_a/\mu\text{m}$	
	实测值	目标值	实测值	目标值
$\phi 3.17 \times 0.78$	0.83	≤ 1.6	1.96	≤ 3.2
$\phi 3.15 \times 0.81$	0.82	≤ 1.6	1.55	≤ 3.2
$\phi 3.15 \times 0.88$	0.83	≤ 1.6	1.42	≤ 3.2

[0056] 表 5 不锈钢细径导管的力学性能

[0057]

细径导管尺寸/mm	σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	$\delta/\%$	备注
$\phi 3.17 \times 0.78$	975	505	33.0	
$\phi 3.15 \times 0.81$	980	510	32.5	
$\phi 3.15 \times 0.68$	950	485	33.5	

[0058] 注：每个数据取 3 个试样的平均值

[0059] 结果表明，采用本发明技术方案的工艺参数范围内，均可实现本发明目的，所制备的超低碳高强度不锈钢细径导管屈服强度 ($\sigma_{0.2}$) 高于 450 ~ 520MPa、抗拉强度高于 900 ~ 1000MPa，延伸率高于 25 ~ 30%。不锈钢细径导管的内壁粗糙度可控制在 $R_a \leq 3.2 \mu\text{m}$ 以内，同时具有优异的抗晶间腐蚀能力。

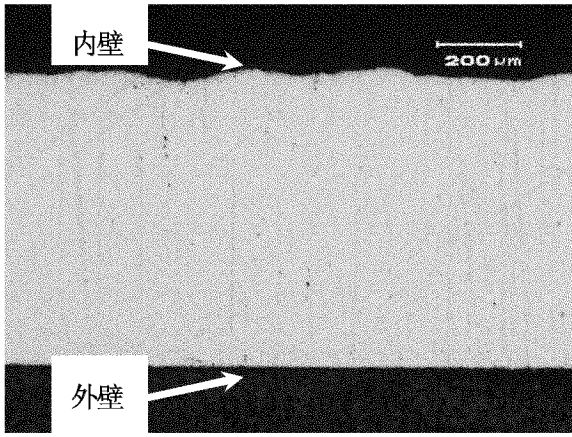


图 1(a)

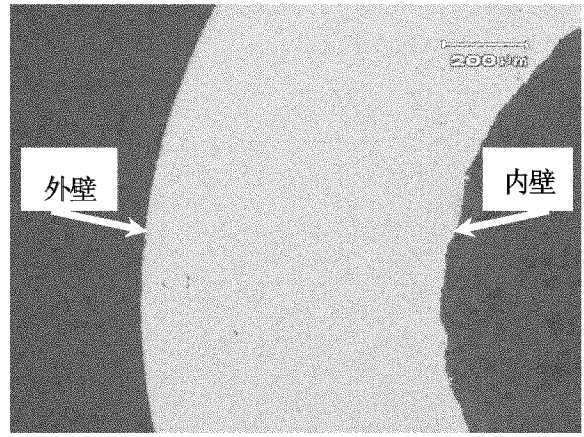


图 1(b)

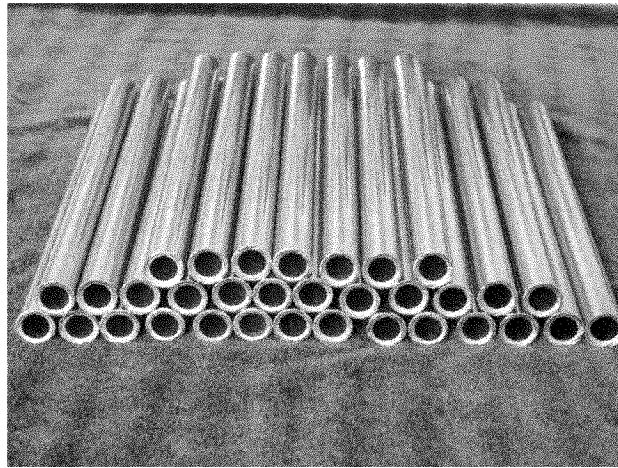


图 2

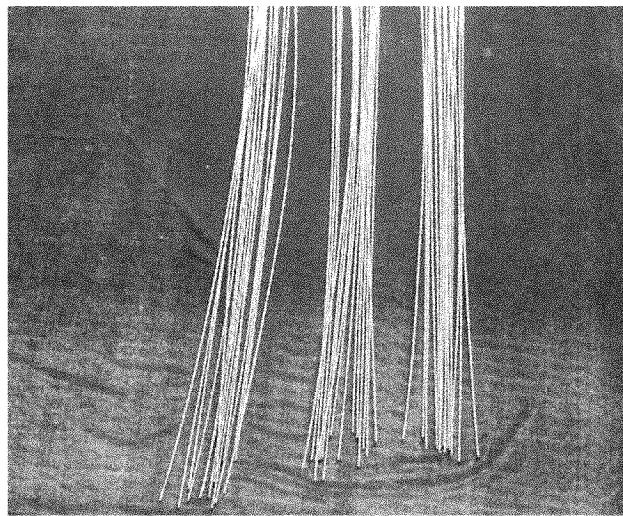


图 3

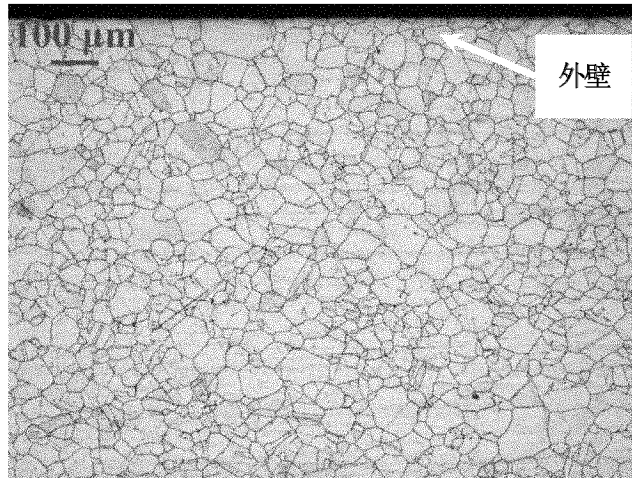


图 4