

冷加工对不锈钢钢管耐蚀性的损害及其控制

何德孚¹, 王晶滢^{1,2}

(1. 上海久立工贸发展有限公司, 上海 200135; 2. 浙江德传管业有限公司, 浙江 湖州 313103)

摘要: 分析了冷加工对不锈钢钢管耐蚀性损害的原因及相关要素, 强调固溶或退火热处理对不锈钢无缝钢管的必要性, 同时纠正了其耐蚀性或耐热性必然优于焊接钢管的错误认识; 讨论了控制冷加工变形量的意义, 并以欧美标准为例介绍了控制原则和方法, 其中包括是否要作消除应力热处理, 热处理的方法, 以及一种由扭曲管构成的热交换器新结构。

关键词: 不锈钢钢管; 冷加工; 耐蚀性; U型管; 欧美标准; 消除应力退火; 炉内退火; 电阻热退火

中图分类号: TG335.12 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-2311(2015)01-0001-09

Cold Work-caused Detriment of Corrosion Resistance of Stainless Steel Tube and Preventative Controls

HE Defu¹, WANG Jingying^{1,2}

(1. Shanghai Jiuli Industrial & Commercial Development Co., Ltd., Shanghai 200135, China;

2. Zhejiang Detrans Piping Co., Ltd., Huzhou 313103, China)

Abstract: Analyzed here in the article are the reasons for and elements related to cold work-caused detriment of corrosion resistance of the stainless steel tube. The necessity of solution or annealing heat treatment for the seamless stainless steel tube is emphasized, while the wrong understanding is corrected that corrosion resistance and heat resistance of the seamless stainless steel tube is certainly better than those of the weld steel tube. The importance of properly controlling of the material's deformation amount during cold working process, and control principles and methods that based on applicable standards of Europe and America are introduced, including decision-making concerning whether stress-relief heat treatment is needed or not, the heat treatment methods, and a newly-developed structure of heat-exchanger composed of twisted tubes.

Key words: stainless steel tube; cold work; corrosion resistance; U-shaped tube; standards of Europe and America; stress-relief annealing; furnace annealing; resistance thermal annealing

冷拔、冷轧、冷滚轧、冷弯、冷胀及冷扭曲都是采用不锈钢无缝/焊接钢管制造热交换器等用不锈钢钢管或耐热钢管常用的加工方法。不锈钢, 特别是奥氏体不锈钢所具备的优良塑性, 使上述冷加工(CW)一般都很容易实现; 但是, 所有这些冷加工实际上像焊接一样, 都会给不锈钢钢管的性能, 尤其是耐蚀或耐热性能带来不可避免的损害。消

除、减小或控制这类损害, 一直是不锈钢钢管制造和后续加工中关注的焦点。交货前的最终固溶或退火热处理, 是消除上述冷加工有害影响的最有效途径。然而这种方法, 一方面因其需高温加热及酸洗处理, 会使制造成本及生产周期明显增加, 加之还有酸雾等废气和废水的排放、处理及评估等问题, 于是就有少数制造商为降低成本或赶工期而省略该工序, 有些用户为省钱而采购此等产品, 实际上是极不明智和得不偿失之举; 另一方面, 对于某些产品或应用条件可能难以实施该工序。因此, 控制冷加工程度(冷加工变形量)和局部进行低温消除

何德孚(1937-), 男, 教授, 技术总监, 长期从事焊接方法、焊接过程自动控制、电焊机及电力电子技术领域的教学和科研工作。

应力退火,就成为减小或控制其有害影响的另两条实用途径,但其应用条件,其中包括钢种的区别至今仍有不少争议^[1-4]。本文将在讨论控制冷加工变形量的意义和方法的基础上,介绍国外对该项议题的一些新近研究成果和一种采用扭曲方法制造麻花状紧凑型热交换器的结构^[5-11]。2010年后欧美管道标准已吸纳这些成果并进行了修改补充,但国内尚未引起注意并及时加以补充^[12-16],望业界加以重视。

1 冷加工对不锈钢钢管性能的损害及消除

1.1 冷加工对不锈钢钢管性能的损害

利用常温的塑性变形实现的冷加工会造成冷作硬化,即材料的硬度、强度增加,材料原有的塑性部分或全部损失,并必然对材料的耐蚀性或耐热性带来损害,原因如下。

(1)从微观上讲,面心立方晶格的奥氏体钢和体心立方晶格的铁素体钢主要都是依靠晶格局部滑移来实现冷加工所需的塑性变形,其结果会导致材料晶格位错等微观缺陷和表面粗糙度的增加,并诱发马氏体相变及碳化物析出。冷加工后奥氏体钢所呈现出的磁性增加现象,就是这类相变的反映,见表1及图1所示,当然这种影响程度与材料成分有关且因钢种而异^[1,10]。

表1 冷加工程度对304L不锈钢磁性相含量及腐蚀速率的影响

样品加工状态 ^①	磁性相/%	硝酸试验法腐蚀速率/(mm·a ⁻¹) ^②	
		加工态	加工后加热(675℃, 1h)
固溶处理	0.33	0.180	0.210
5%CW	0.34	0.200	0.240
10%CW	0.74	0.230	0.340
15%CW	1.60	0.185	0.430
20%CW	2.00	0.310	0.380
15%WW	0.35	0.230	0.380
带焊缝弯曲	0.82	0.150	0.250

注:①加工状态中,%CW表示冷加工程度,%WW表示热加工程度,带焊缝弯曲试样如图1所示;②按ASTM A 262—2002标准C法测定结果推算得出。

(2)如果上述位错或相变发生在表面,就会成为孔蚀等局部腐蚀的始发位置。但是曾有试验研究表明,这种现象大约在变形程度达到20%减断面率(或10%伸长率)时才会对不锈钢的腐蚀性能产生

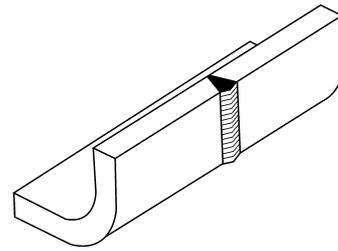
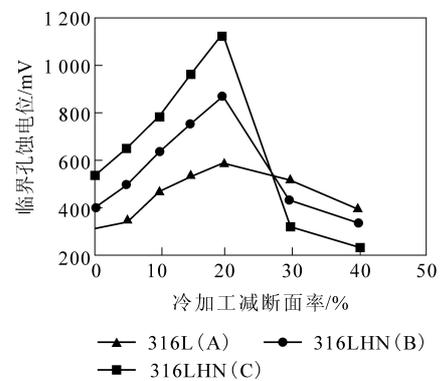
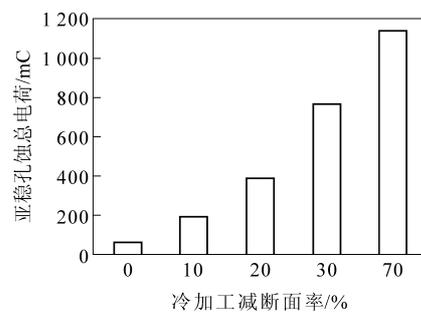


图1 带焊缝弯曲试样示意

直接的不良影响^[1,4,9],而减断面率小于20%的少量冷加工,可能对奥氏体不锈钢耐孔蚀性有利或影响不大(图2)。但若经敏化,减断面率小于5%的冷加工就会产生明显的不良影响(表1)。



(a) 减断面率对316不锈钢临界电位的影响



(b) 减断面率对304不锈钢亚稳孔蚀总电荷的影响

图2 冷加工对不锈钢孔蚀性能的影响

(3)上述塑性变形沿横断面往往是不均匀发生的,冷加工以后将在材料中留下残余应力。图3所示为棒料冷拔后可能产生的纵向和横向残余应力分布情况。可见:只有在减断面率极低时,材料表面才呈现压应力;当减断面率增加时,材料表面就可能产生拉应力。显然,残余的拉应力对材料的抗应力腐蚀开裂(SCC)极为不利,后文将引实例证明,

任何程度的冷加工都会使材料的 SCC 敏感性增大。未经固溶处理的冷拔或冷轧不锈钢钢管也会因在材料内表面或外表面的残余拉应力而可能对其抗 SCC 性能产生不利影响。

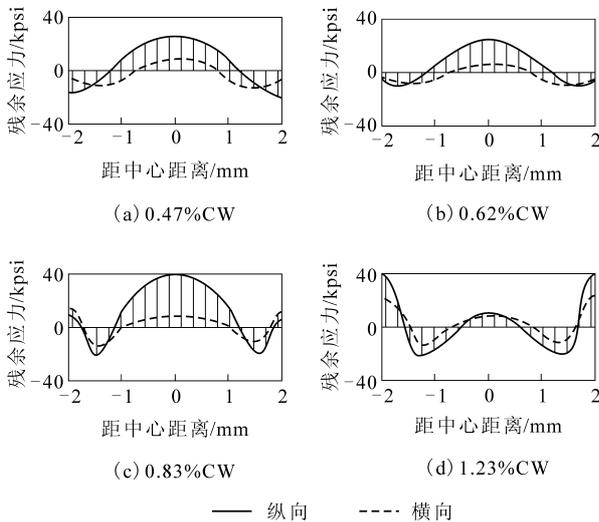


图3 棒料冷拔后的残余应力分布(1 kpsi=6.895 MPa)

(4) 冷加工程度对奥氏体不锈钢的高温持久强度也有不良影响。表2为冷加工程度对316不锈钢高温持久强度的影响^[1],可见工作温度越高或断裂寿命要求越高,允许的冷加工程度也应降低。因此ASME B&PVC制造规范早就规定,在580~675℃下工作的304、316不锈钢允许20%CW,在657℃时只允许10%CW;而核用电用部件在593℃以下允许20%CW;新近则有更明确的规定^[3]。

表2 冷加工程度对316不锈钢高温持久强度的影响

试验温度/℃	A ^① /%	B ^② /%
538	50.0	30
593	50.0	32
649	38.0	18
704	12.5	0
760	6.0	0

注:①断裂时间为 10^4 h时所允许的冷加工程度;

②断裂时间为 10^5 h时所允许的冷加工程度。

(5) 对于承受交变载荷的不锈钢钢管应用,冷加工因能提高其屈服强度和抗拉强度而有利于提高抗疲劳强度,但因伸长率和剩余伸长率降低使其开裂扩展速率上升而造成不利影响,同时冷加工残余应力也可能形成正面或负面影响;因此,冷加工对腐蚀疲劳的影响至今仍是一个有待深入研究的课

题,不同的钢种、介质及温度等条件可能会有很大的差异^[7]。

(6) 必须注意以上所指冷加工均为体积性(断面形状或大小有改变的)变形冷加工。若仅对表面作微量冷加工以改善其表面粗糙度,则对材料的耐腐蚀性是有益的,如通常所称冷轧板2B级精整即为热处理+酸洗+光冷轧(Skin Passed)就是为此目的设计的。在压力加工范畴,所有冷精整加工都是特指体积变形极微小的表面冷加工,它们都有利于提高材料的耐腐蚀性。

1.2 对损害的消除方法

奥氏体及双相不锈钢钢管交货前的最终固溶热处理,铁素体不锈钢钢管交货前的最终退火热处理,其目的都是为了有效消除上述冷加工及焊接等热加工造成的性能损害。绝大多数国家的不锈钢钢管标准,尤其是欧洲统一的不锈钢钢管标准规定所有不锈钢无缝钢管都必须以固溶或退火状态供货的原因即在于此。国内曾有用户反映316L奥氏体不锈钢无缝钢管一被海水浸泡就发现孔蚀(316L并非理想的耐海水腐蚀或浸泡用材,但一次浸泡就发现孔蚀也不正常)很可能就是缺少最终固溶处理或处理不到位的“便宜货”。最终固溶或退火热处理是不锈钢无缝钢管制造中十分重要而不可或缺的工序。

固溶处理过程必须注意以下3个参数:加热温度,快速冷却方式以及高温停留时间。前两项几乎在每个不锈钢(管)标准中都有明确规定,但停留时间往往被忽视。美国焊接学会编写的焊接手册^[1]中推荐“奥氏体不锈钢焊后退火高温停留时间为1.2 min/mm(焊件厚度)”,厚壁焊管显然应按比例增大;如果采用在线连续热处理,焊接速度和有效高温加热区长度应能保证必要的高温停留时间。“双相不锈钢和超级双相不锈钢在低于固溶处理温度的1000℃环境中会产生氧化皮,且可因超塑性行为由本身自重引起很大变形,母材暴露于960~700℃的区域还可能产生 σ 相析出而引起脆化,因此不推荐采用局部加热的固溶处理,只宜采用保护气氛炉中的整体退火。”^[1]对于无缝钢管,此经验数据可供参考。实际中常以略微提高一点炉温或取标准中规定的固溶处理温度上限代替高温停留时间,因此炉温控制精度就十分重要,例如ASTM A 312/A 312M标准中规定的炉温精度为 ± 30 ℃就是一个不可忽视的指标。过高的固溶处理温度或停留时间,会造成晶粒粗大,且对材料的耐蚀性不利。

如何判别或界定固溶处理是否到位, 是许多用户和制造商关注的又一大问题。实际上硬度测定, 扩口、卷边、压扁试验和拉伸试验数据都可以用来判别。其中, 硬度测定是最简便的方法。

2 不锈钢钢管冷弯及消除应力热处理

冷弯是常见的一种不锈钢钢管冷加工方法, 它

可由钢管制造商、用户或专业的管接头制造商完成。冷弯后要不要进行消除应力热处理及怎样进行热处理, 也经常成为制造商或用户在订单中的一个争议点。其实这一问题在国外管道标准中已有明确规定^[2-3], 但也确有一些值得商榷之处。

表 3 为欧洲标准对不锈钢钢管冷弯后热处理的规定^[2]。

表 3 欧洲标准对不锈钢钢管冷弯后热处理的规定

应用条件	平均弯管半径 R'/mm	钢管外径 D/mm	冷弯后是否作消除应力热处理
一般腐蚀介质、静载荷	$R' \leq 1.3D$	所有外径	所有不锈钢钢管都需要
	$1.3D < R' < 2.5D$	$D \leq 142$	所有不锈钢钢管都不必要
		$D > 142$	除奥氏体钢外, 所有不锈钢钢管都需要
	$R' \geq 2.5D$	所有外径	所有不锈钢钢管都不必要
应力腐蚀介质、周期载荷	所有弯管半径	所有外径	所有不锈钢钢管都需要

注: 根据 BS EN 13480-4:2012 标准中的 7.2 节及表 7.2.2-1 汇总。

2.1 对于承受静载荷的一般腐蚀应用

根据上述实际经验和观察, 通常认为(规定): 平轧(即均匀体积塑性变形)时奥氏体钢允许有 15% 冷加工, 即至少在 15% 剩余断裂伸长率时可以不必要作消除应力热处理, 而铁素体、马氏体、双相不锈钢一般只在 5% 以下剩余断裂伸长率时才允许不作消除应力热处理。若能证明材料冷成型后的剩余断裂伸长率在 15% 以上, 才允许更大的冷加工变形。这里所指证明即材料的常温拉伸试验伸长率 A_5 值。也就是说, 如果奥氏体钢 A_5 为 50%, 就可以允许有 30% 以上塑性冷加工(实际低 C 级钢种的固溶态 A_5 可达 55% 以上)。钢管冷弯时, 弯曲段发生的变形是不均匀的: 拱背发生伸长减薄, 拱腹则缩短增厚。拱背减薄量和拱腹增厚量^[2]分别为:

$$\frac{t_0 - t_{ex}}{t_0} = 1 - \frac{\frac{R}{d_0} + 0.25}{\frac{R}{d_0} + 0.50} = \begin{cases} 13.9\%, & \frac{R}{d_0} = 1.3 \\ 8.3\%, & \frac{R}{d_0} = 2.5 \end{cases} \quad (1)$$

$$\frac{t_{in} - t_0}{t_0} = \frac{\frac{R}{d_0} - 0.25}{\frac{R}{d_0} - 0.50} - 1 = \begin{cases} 25.0\%, & \frac{R}{d_0} = 1.5 \\ 12.5\%, & \frac{R}{d_0} = 2.5 \end{cases} \quad (2)$$

上述变形结果还将导致弯曲段出现不圆度 μ 或呈压扁状, 不圆度 μ 按式(3)^[2]计算:

$$\mu = \frac{2(d_{max} - d_{min})}{d_{max} + d_{min}} = \begin{cases} 10.0\%, & \frac{R}{d_0} = 1.5 \text{ 或 } \leq 2.0 \\ 7.8\%, & \frac{R}{d_0} = 2.5 \end{cases} \quad (3)$$

式中 t_0 、 t_{ex} 、 t_{in} —— 分别为直管的公称厚度, 弯管段拱背最小厚度和拱腹最大厚度, mm;

R —— 弯曲半径, mm;

d_0 、 d_{max} 、 d_{min} —— 分别为直管的公称直径, 弯管段同断面最大直径和最小直径, mm。

由此可见, 对于 A_5 至少为 30% 的奥氏体不锈钢, 当 $R/d_0 = 1.3$ 时也不会使拱背最大减壁率超过 14%, 弯管时公称直径不变, 可以粗略和近似地认为此值即拱背可能有的最大伸长或剩余 15% 以上的塑性, 因此奥氏体钢管冷弯后均不必作消除应力热处理。实际上, 为控制因拱腹增厚折叠鼓起和拱背减薄而导致不圆度等几何形状畸变, 奥氏体不锈钢钢管的 R/d_0 实际最小值为 1.5, 铁素体、双相不锈钢钢管则为 2.5。考虑到后者的 A_5 一般为 22%~25%, 当 $R/d_0 = 2.5$ 时仍有 15% 以上的剩余塑性, 因此也不必在冷弯后作消除应力热处理。另一方面, 拱背最大伸长率实际只出现在最外层的一个微小区域内, 其两侧、内侧相邻纤维可通过晶间横向滑移补偿该微小区域的塑性变形, 直径越小, 这种补偿

的余地就愈大。因此,欧洲标准对塑性变形容限比奥氏体钢小得多的铁素体和双相不锈钢钢管,当 $R < 2.5d_0$ 时还设置了 $d_0 \leq 142$ mm 作为冷弯后无需作消除应力热处理的附加条件;而当 $d_0 > 142$ mm 时可能会有较多的拱背区导致剩余塑性小于 15%,故要求作消除应力热处理。

值得注意以下几点:①ASME B 31.1—2012 标准对低 C 级以外,设计温度高于 540 °C 以上的奥氏体钢冷成型后的热处理有更明确的规定,但其新给出的弯管时最大近似应变计算公式算出的数值较大(表 4)^[3],反映出欧美在这个问题上的观点略有差别,究竟哪一种更可取,还需要进行进一步探

讨。ASME B&PVC—2013 标准也已作了类似的规定。②欧洲标准对奥氏体钢管热成型后的热处理有更细致而明确的规定(表 5)^[2],表 5 中对成型温度等的规定都很重要(其中的标注是 2013 年 10 月改定和颁布的)。③美国标准中未见欧洲标准类似于表 3 和表 5 的规定,但对双相不锈钢和高 Cr 铁素体不锈钢有一些具体的规定(表 6),却又注明对双相不锈钢既不要求又不禁止热处理。原因可能是美国标准对弯管后的外表面平整度(即 μ 值)要求较严;或者是另有规定;或者是实际已提出不同或相反观点(见后文)。这些都说明欧美标准的规定不尽一致。

表 4 美国标准对奥氏体钢冷成型应变极限及热处理的要求^{①②}

钢种	UNS 编号	较低温度范围内的变形极限		较高温度范围内的变形极限		设计温度和应变超限时的最低热处理温度 ^{③④} /°C
		设计温度/°C	冷成型应变上限/%	设计温度下限/°C	冷成型应变上限/%	
304	S30400	580~675	20	675	10	1 040
304H	S30409	580~675	20	675	10	1 040
304N	S30451	580~675	15	675	10	1 040
309S	S30908	580~675	20	675	10	1 095
310H	S31009	580~675	20	675	10	1 095
310S	S31008	580~675	20	675	10	1 095
316	S31600	580~675	20	675	10	1 040
316H	S31609	580~675	20	675	10	1 040
316N	S31651	580~675	15	675	10	1 040
321	S32100	540~675	15 ^⑤	675	10	1 040
321H	S32109	540~675	15 ^⑤	675	10	1 095
347	S34700	540~675	15	675	10	1 040
347H	S34709	540~675	15	675	10	1 095
348	S34800	540~675	15	675	10	1 040
348H	S34809	540~675	15	675	10	1 095
600	N06600	580~650	20	650	10	1 040
617	N06617	650~760	15	760	10	1 150
800	N08800	595~675	15	675	10	980
800H	N08810	595~675	15	675	10	1 120
-	S30815	580~675	15	675	10	1 050
C-22	N06022	580~675	15	-	-	1 120

注:①本表根据 ASME B 31.1—2012 标准中表 129.3.4.1 及 129.3 参数改编。表中所指应变 e 按下列公式计算:对弯管而言, $e=50d_0/R$;由平板冷弯成圆柱形时, $e=50t/R$;由平板冷弯成球形或凹形时, $e=75t/R$ (t 为板厚)。若冷弯前已有预弯,则 $R=(1-R_0/R_0)$, R_0 为原始平均半径(平板的 R_0 为 ∞)。若 e 无法用以上公式算出,则制造者应负责确定最大应变值(用现代分析计算方法和手段不难做到)。②对于未列入此表中其他钢种的热处理既不要求也不禁止。若要热处理,设计者应制订程序细节。③对热处理温度的冷却速度无规定控制极限。④当对最低热处理温度作规定时,对于 347、347H、348 及 348H 钢种,推荐该热处理温度范围限制在其最小温度(1 040 °C)的 85 °C 以上。⑤对于 321、321H 钢种,当钢管外径小于 89 mm 时,该项应变极限可以定为 20%。

表 5 欧洲标准对热成型后奥氏体钢热处理的规定 (BS EN 13480-4:2012+A1:2013 标准的表 7.3.2-1)

钢种类别	钢种名称	欧洲钢号	可免除成型后进行热处理的条件		稳定化处理温度 ¹⁾ /°C		固溶处理温度 ²⁾ /°C
			无焊缝部件	有焊缝部件	无焊缝部件	有焊缝部件	
无钼稳定型	X6CrNiTi18-10	1.4541			900±20(L) ³⁾	920±20	≥1 020
	X6CrNiNb18-10	1.4550			不允许 ³⁾	不允许 ⁴⁾	≥1 020
含钼稳定型	X6CrNiMoTi17-12-2	1.4571			不允许 ³⁾	不允许 ⁴⁾	≥1 020
	X6CrNiMoNb17-12-2	1.4580			不允许 ³⁾	不允许 ⁴⁾	≥1 050
低碳无钼非稳定型	X4NiCrMoCuNb20-18 ⁵⁾	1.4505			900±20(L) ³⁾	900±20(L) ³⁾⁷⁾	≥1 000
	X2CrNi19-11	1.4306	成型温度: 开始时为 1 000~1 150 °C ⁶⁾ , 终止时在 750 °C 以上并以尽可能快的方式冷却	用稳定型钢种或非稳定型钢种填充金属, 使焊缝中的 $w(C) \leq 0.04\%$	900±20(L) ³⁾	900±20(L) ³⁾⁷⁾	≥1 000
低碳含钼非稳定型	X2CrNiMo17-12-2	1.4404			900±20(L) ³⁾⁵⁾	900±20(L) ³⁾⁷⁾	≥1 020
	X2CrNiMo18-14-3	1.4435			900±20(L) ³⁾⁵⁾	900±20(L) ³⁾⁷⁾	≥1 020
	X2CrNiMoNi17-11-2	1.4406			900±20(L) ³⁾⁵⁾	900±20(L) ³⁾⁷⁾⁸⁾	≥1 020
	X2CrNiMo17-13-3	1.4429			900±20(L) ³⁾⁵⁾	900±20(L) ³⁾⁷⁾⁸⁾	≥1 040
	X2CrNiMo18-15-4	1.4438			900±20(L) ³⁾⁵⁾	900±20(L) ³⁾⁷⁾	≥1 040
高碳无钼型	X4CrNi18-10	1.4301	成型温度: 开始时为 1 000~1 150 °C ⁶⁾ , 终止时在 750 °C 以上并以尽可能快的方式冷却	用 $w(C) < 0.06\%$ 的稳定或非稳定型钢种填充金属	不允许	不允许	≥1 000
	X4CrNi18-12	1.4303			不允许	不允许	≥1 000
高碳含钼型	X5CrNiMo17-12-2	1.4401	成型温度: 开始时为 ≥ 875 °C ⁶⁾ ; $t_0 > 6$ mm 时采用水淬	成型温度: 开始时为 1 000~1 150 °C ⁶⁾ , 终止时为 ≥ 875 °C ⁶⁾ ; $t_0 > 6$ mm 时采用水淬	不允许	不允许	≥1 050
	X3CrNiMo17-13-2	1.4436			不允许	不允许	≥1 050

注: ①对于非稳定型钢种, 其稳定化或相应的退火处理应有约 30 min 的临界时间间隔;

②当 $t_0 \geq 6$ mm 时, 冷却方式宜采用水淬, 或气流冷却(L);

③当 $t_0 < 6$ mm 时, 冷却方式宜采用气流冷却;

④加工条件有要求时除外;

⑤最小临界时间间隔 5 min;

⑥若部件成型前为淬火态, 其成型起始温度可低于 1 000 °C;

⑦若采用稳定型钢种填充金属, 不允许作稳定化处理;

⑧1.4406 和 1.4429 钢种若要求达到同种材料特性, 可在较低温度作稳定化处理。

表6 美国标准对不锈钢钢管冷弯成型后的热处理要求^①

钢种	金属温度范围/℃	保温时间/h	最低保温时间/h
铁素体不锈钢	-	-	-
奥氏体不锈钢	-	-	-
双相不锈钢 ^②	③	1.2	0.5
超级铁素体不锈钢	663~704 ^④	2.4	1.0

注：①根据 ASME B 31.3—2012 标准的表 331.1.1 中部分数据综合；②包括 Cr-Cu 钢；③焊后热处理既不要求也不禁止，热处理应按相关技术要求进行；④649 ℃以前冷却速度应小于 56 ℃/h，然后冷却速度应足够大以防止脆化。

2.2 对于承受周期性载荷或应力腐蚀环境的应用

关于承受周期性载荷或应力腐蚀环境的应用，欧美标准的规定也略有差别。美国标准中规定，对于有冲击试验要求的材料，在弯曲成型后最大计算纤维伸长率 >5% 或另有要求时，要作消除应力或固溶处理。在高温高压水/蒸汽介质中工作的电站给水加热器、冷凝器等热交换器用 U 型管，因介质中的氯离子及含氧量而构成应力腐蚀开裂敏感，因此美国 ASTM A 688/A 688M、A 803/A 803M 两项(全球仅有的)给水加热器用不锈钢无缝钢管和焊接钢管标准，日本的 JIS G 3463 锅炉及热交换器用不锈钢钢管标准均规定用户可以要求 U 型管弯管后须作局部消除应力热处理。法国核堆制造标准 RCC-M3319(1~3 级核堆热交换器奥氏体不锈钢焊管)则明确规定，U 型管弯管后须通过 MgCl₂ 应力腐蚀试验，以确定弯管后是否需要进行消除应力热处理。

3 扭曲管及麻花状热交换器

国外采用了一种由扭曲管(扭曲冷加工管, Twisted Tube)构成的热交换器,其特点是单支钢管每一节距(Φ19 mm 不锈钢钢管节距长约 25 mm)扭曲 60°, 7 支钢管组成一个麻花状热交换器单元,如图 4 所示^[8]。据称其优点是结构紧凑,热效率高,并可减少外侧流动停滞死区,是用于窄小场地(如舰艇核堆)热交换器的一种理想结构。计算分析表明:扭曲冷加工所形成的塑性变形仅为 4%~14%,其工作温度不大于 540 ℃,按《ASME 锅炉及压力容器规范》^[13]规定可不作消除应力退火。但按 ASTM G 36 标准做应力腐蚀试验后证明,对 316、321 奥氏体不锈钢扭曲管必须经过消除应力退火或固溶退火处理后才能获得良好的抗应力腐蚀性能,且 321

不锈钢钢管的性能远优于 316 不锈钢钢管(表 7)^[8]。

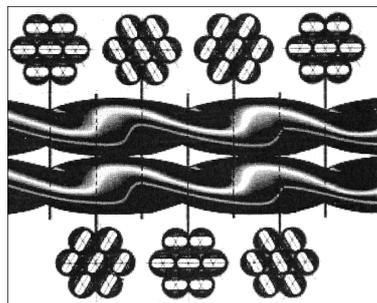


图4 扭曲不锈钢钢管及麻花状热交换器

4 双相不锈钢扭曲管和 U 型管

国外已有试验结果^[8]表明:不宜对双相不锈钢扭曲管或 U 型管作消除应力退火处理(表 7~8)。目前的试验结果均对 2205 双相不锈钢钢管要求 $R \geq 5.33d_0$, 但对 2507 超级双相不锈钢钢管要求 $R \geq 1.5d_0$ 即可。原因是:①双相不锈钢具有优良的抗孔蚀、抗应力腐蚀性能,且抗孔蚀当量 PRE 值越高,材料的抗应力腐蚀性能也就更好。②局部的低温消除应力退火处理会影响基体的相平衡和金属间化合物,即脆性相的析出反而会引引起对耐蚀性能的更大损害。

这些研究结果表明:双相不锈钢钢管可能是用于热交换器的一种更合适材质,也是美国焊接学会和 ASME B 31.3 标准对其热处理规定十分谨慎的依据。

5 U 型管消除应力的退火方法

国内外均有采用电阻加热或炉内局部加热两种方法对 U 型管进行局部消除应力退火处理的,但哪种方法更有效或合理,往往也是争议的焦点。美国的最新研究表明,电阻加热法是更加合理而有效的方法^[6,8]。原因是:①可以直接通过夹持电极,从距 U 型管切点 250 mm 处导入工频交流电,在短时间内(10 s 左右)将弯管段加热到 1 010~1 065 ℃,能耗非常低;②可以采用光测高温计,自动控制加热区温度;③内壁充 Ar 气可有效防止氧化;④加热后采用强制风冷,可在 2~3 min 内快速冷却到 425 ℃以下,呈现黄色或浅蓝色的、薄而致密的氧化膜,无需酸洗即可达到高标准使用要求。

如果采用炉内间接加热方法,则往往要加热到 849~900 ℃以上保温 2 h,或者加热到 1 065 ℃保

表 7 冷加工成型及热处理对不锈钢管显微硬度、抗 SCC 性能的影响

试样编号	试样状态	显微硬度 ^① /HV	抗 SCC 性能试验		
			方法	裂缝总数/条 最大裂缝深/ μm	
316AR	扭曲 60°后未热处理	203.3	按 ASTM G 360 标准, 5 h, 45%NaCl, 155 °C	85(严重)	全壁厚穿透
316SA	扭曲 60°后固溶处理	138.5		6(少量)	640
316ST	对比固溶态直管	129.8		33(少量)	1 640
321AR	扭曲 60°后未热处理	205.0		78(严重)	全壁厚穿透
321RSA	扭曲 60°后电阻法固溶退火 ^②	156.0		0(无)	0
321STB	扭曲 60°后稳定化处理 ^②	180.0		16(少量)	1 540
321SA	扭曲 60°后固溶处理+浓硝酸 酸洗除氧化皮 ^③	139.0		0(无)	0
2205AR	扭曲 60°后未热处理	319.3	按 NACE TM 0177 标准, 720 h, 0.5%CH ₃ COOH, 5%NaCl, 100%H ₂ S 饱和, ≥ 4 °C	0(少量孔蚀)	<10
2205SA	扭曲 60°后固溶处理	252.5		0(少量孔蚀)	<10
2205BAB	冷弯态 U 型管 ^④	280.4		0(少量孔蚀)	50
2205BSA	固溶态 U 型管 ^④	257.0		0(少量孔蚀)	50

注: ①6 次测量的平均值; ②900 °C 保温 2 h 稳定化处理; ③1 065 °C、30 min 固溶处理后, 浓硝酸酸洗除氧化皮; ④ $R=5.33d_0$ 。

表 8 超级双相不锈钢 U 型管应力腐蚀试验

钢种 ^①	钢管规格/mm	弯曲半径 R/mm	临界孔蚀温度 CRT (ASTM G 150 法)/°C	ASTM G 123 抗应力腐蚀试验	
				试验时间/h	是否通过试验
S32750	$\Phi 19.05 \times 1.65$	对比直管	>0	-	-
S32750	$\Phi 19.05 \times 1.65$	$1.5d_0$	>0	500	通过
S32750	$\Phi 19.05 \times 1.65$	$2.25d_0$	>0	3 000	通过
S32707	$\Phi 19.05 \times 1.65$	对比直管	>95	-	-
S32707	$\Phi 31.75 \times 0.41$	$1.5d_0$	>95	500	通过
S32707	$\Phi 31.75 \times 0.41$	$1.3d_0$	>95	500	通过
S32707	$\Phi 31.75 \times 0.41$	$1.5d_0$	>95	500	通过
S32707	$\Phi 31.75 \times 0.41$	$2.0d_0$	>95	3 000	通过

注: ①S32750 为 $w(\text{Cu}) \leq 0.50\%$ 的超级双相钢, S32707 为含 Co 的超级双相钢。

温 30 min, 能耗大、时间长, 而且必须经过再次酸洗, 比之电阻加热法显然要逊色得多; 因此, 还在采用这种炉内间接加热方法对 U 型管局部消除应力退火的制造商应尽早改用电阻直接加热法。

6 结论

(1) 冷拔、冷轧等冷加工会造成不锈钢, 尤其是奥氏体不锈钢冷作硬化, 诱发晶格位错、马氏体相变、碳化物析出、磁性增加并出现残余应力, 从而使其耐蚀性能降低。冷加工后的退火或固溶热处理可有效消除这些不良影响; 因此, 奥氏体不锈钢无缝钢管、深冷加工不锈钢焊接钢管都必须以固溶

或退火状态供货, 才能有效保证其耐蚀性能。

(2) 除了应力腐蚀开裂及承受交变应力而有腐蚀疲劳危险的环境条件以外, 控制冷加工程度是避免其不良影响的另一条途径。这对冷弯、冷胀等局部冷加工且又难以作退火处理的加工作业尤为重要。奥氏体不锈钢钢管只要控制冷弯半径不小于 $1.5d_0$, 铁素体和双相不锈钢钢管只要冷弯半径大于 $2.5d_0$, 一般都不必进行冷弯后的消除应力退火处理。

(3) 对于要求具有抗应力腐蚀开裂性能的弯管, 例如高温高压水或蒸汽条件下工作的热交换器用 U 型奥氏体不锈钢弯管, 不论冷弯半径大小都必须在冷弯后进行有效的消除应力退火处理。

(4) 06Cr19Ni11Ti(321)不锈钢比 316L 有更佳的抗应力腐蚀开裂性能, 是一种更适合 U 型管热交换器用的奥氏体钢管材料。

(5) 冷扭曲不锈钢钢管可构成一种结构紧凑、热交换效率更高的新型热交换器, 值得有关设计、应用部门关注并探索开发。

(6) 双相不锈钢 U 型管冷弯或扭曲后均不宜或不应进行局部消除应力退火处理。

(7) 电阻加热法比炉内间接加热法更节能省时且易实现自动化控制的局部消除应力热处理方法, 应优先推广。

(8) 欧美管道标准(ASME B 31.1—2012、ASME B 31.3—2012, BS EN 13480-4:2012)均已对不锈钢钢管冷/热成型后的热处理有一些更新且详细的规定, 值得高度关注。

7 参考文献

- [1] Raj Baldev. Advances in stainless steel[M]. Florida: CRC Press, 2009.
- [2] BS EN 13480-4:2012+A1:2013 Metallic industrial piping, fabrication & installation[S]. 2013.
- [3] ASME B 31.1—2012 Power piping; B 31.3—2012 Process piping[S]. 2012.
- [4] Mudali U Kamachi, Raj Baldev. Corrosion science & technology[M]. Florida: CRC Press, 2008.
- [5] Hosford William F. Mechanical behaviour of materials [M]2th ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.
- [6] Cathleen A S, Karly Moore, John J W. Heat treatment issues on stainless steel heat exchanger tube[C]//NACE International. Corrosion Conference & Expo, 2009: 4367-4376.
- [7] Sonnleitner Robert, Mori Gregor, Panzerbock Michael, et al. The effect of cold working on the corrosion fatigue behavior of a CrNiMoN austenitic stainless steel [C]// NACE International. Corrosion Conference & Expo, 2009: 3862-3870.
- [8] McIntyre D, Mahajanam Sudhakar P, Hovey Larry K. Residual stress control for prevention of environmental cracking of stainless steels [C]// NACE International. Corrosion Conference & Expo, 2009: 3905-3910.
- [9] Peguet L, Malki B, Baroux B. Influence of cold working on the pitting corrosion resistance of stainless steels[J]. Corrosion Science, 2007(49): 1933-1948.
- [10] Jafari Esmaeil. Corrosion behaviors of two types of commercial stainless steel after plastic deformation [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2010, 26(9): 833-838.
- [11] American Welding Society. Welding handbook: materials and applications, part1[M]. 9th ed. 2011.
- [12] 全国锅炉压力容器标准化技术委员会. GB/T 20801.1~6—2006 压力管道规范 工业管道[S]. 2006.
- [13] ASME B&PVC Section VIII Division. ASME 锅炉及压力容器规范[S]. 中国 ASME 规范产品协作网(CACI), 译. 北京: 石油工业出版社, 2000.
- [14] 何德孚, 曹志樑, 周志江, 等. 从欧美日标准看我国不锈钢钢管制造业的现状与发展前景[J]. 钢管, 2008, 37(5): 69-73; 2008, 37(6): 60-68.
- [15] 何德孚, 王晶滢. 我国应重视低镍钼双相不锈钢及钢管的研发[J]. 钢管, 2013, 42(5): 1-8.
- [16] 何德孚, 王晶滢. 高档次不锈钢(焊)管的制造与订购——美国 Plymouth Tube 公司的经验和对美国标准的系统解读[J]. 钢管, 2014, 43(4): 72-82.

(收稿日期: 2014-01-08; 修定日期: 2014-11-26)

● 信 息

“600℃超超临界火电机组钢管创新研制与应用”项目 获 2014 年度国家科学技术进步一等奖

2015 年 1 月 9 日, 国家科学技术奖励大会在北京人民大会堂隆重举行, 2014 年度国家科学技术奖励共授奖 318 项成果、8 位科技专家和 1 个外国组织。其中, 由宝山钢铁股份有限公司、中国钢研科技集团有限公司、扬州诚德钢管有限公司、攀钢集团成都钢钒有限公司、哈尔滨锅炉厂有限责任公司、西安热工研究院有限公司、山西太钢不锈钢股份有限公司等单位完成的“600℃超超临界火电机组钢管创新研制与应用”项目荣获一等奖。

(本 刊)