



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105568090 B

(45)授权公告日 2018.03.13

(21)申请号 201511018640.6

(22)申请日 2015.12.29

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105568090 A

(43)申请公布日 2016.05.11

(73)专利权人 中国石油天然气集团公司

地址 100007 北京市东城区东直门北大街9号

专利权人 中国石油天然气集团公司管材研究所

(72)发明人 冯春

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200

代理人 徐文权

(51)Int.Cl.

G22C 21/10(2006.01)

G22F 1/053(2006.01)

(56)对比文件

US 2014/0248176 A1,2014.09.04,

CN 104099500 A,2014.10.15,

CN 104404321 A,2015.03.11,

CN 104745903 A,2015.07.01,

审查员 杨颢

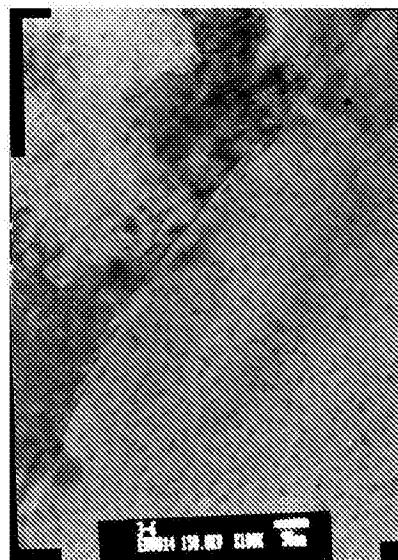
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

耐氯离子腐蚀型铝合金油管用铝合金及其管材制造方法

(57)摘要

本发明公开了一种耐氯离子腐蚀型铝合金油管用铝合金及其管材制造方法,铝合金以重量百分比计,包括Zn:6.90~7.49%,Mg:2.10~2.30%,Cu:0.05~0.10%,Mn:0.10~0.30%,Cr:0.10~0.30%,Ti:0.01~0.02%,Zr:0.15~0.2%,Sc:0.05~0.1,其余为Al和不可避免杂质;以高含量Zn和低含量Mg的搭配大大提高了其强度性能;适量的Mn、Cr提高了其强度和重复加载抗力,并保证了其良好的塑韧性;微量Ti、Zr、Sc作为补充和完善,细化晶粒及析出强化保证了其结构的稳定和性能的可靠;其整体比强度高,耐腐蚀性好,成本低廉,加工性好,成材率高。



1. 制造耐氯离子腐蚀型铝合金油管用铝合金管材的方法,其特征在于,包括如下工艺步骤:

1) 以重量百分比计,将Zn:6.90~7.49%,Mg:2.10~2.30%,Cu:0.05~0.10%,Mn:0.10~0.30%,Cr:0.10~0.30%,Ti:0.01~0.02%,Zr:0.15~0.2%,Sc:0.05~0.1,余量为Al和杂质,进行冶炼和炉外精炼后铸造制得空心锭坯;按重量百分比计,根据的杂质中Si不大于铝合金总重量0.10%和Fe不大于铝合金总重量0.10%的要求,对Al按纯度进行选择备料;

2) 将空心锭坯加热进行两级均匀化处理;先将锭坯加热到380~385℃并保温12h进行第一级均匀化;然后加热至465~470℃并保温24h进行第二级均匀化;

3) 将两级均匀化处理后的空心锭坯在高温下进行挤压;挤压时锭坯的温度为415~425℃,挤压比大于18,挤压速度为3~5mm/s;

4) 将挤压后的管坯进行双级固溶处理并淬火冷却;双级固溶处理时,先加热到445~450℃并保温2h进行第一级固溶处理;然后再加热至460~470℃并保温1h进行第二级固溶处理;

5) 将淬火冷却后的管坯进行管材的预拉伸变形;

6) 将预拉伸变形后的管材进行人工时效处理,得到耐氯离子腐蚀型铝合金油管用铝合金管材。

2. 根据权利要求1所述的制造耐氯离子腐蚀型铝合金油管用铝合金管材的方法,其特征在于,步骤5)所述预拉伸变形的预拉伸变形量为2.0~3.0%。

3. 根据权利要求1所述的制造耐氯离子腐蚀型铝合金油管用铝合金管材的方法,其特征在于,步骤6)所述人工时效处理时,加热至110~120℃并保温72h进行低温长时间人工时效。

## 耐氯离子腐蚀型铝合金油管用铝合金及其管材制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及石油管制造技术领域,具体涉及一种耐氯离子腐蚀型铝合金油管用铝合金及其管材制造方法。

### 背景技术

[0002] 随着石油工业的发展,对具有高比强度、塑韧性好、耐腐蚀、耐疲劳等性能的生产管柱的需求越来越强烈。铝合金油管具备上述特性且以其优良的价格比,其研究受到世界各国的广泛重视。

[0003] 目前做为油气资源生产管柱普遍使用的耐蚀合金油管如镍基合金油管、铁镍基合金油管、双相不锈钢油管、马氏体不锈钢油管等多采用Ni、Mo、Cr等贵金属元素高合金化设计,成本较高,比强度低,工艺复杂,加工难度大,加工性能要求较高,成材率低,供货周期长,完井管柱耐硫化氢应力腐蚀性能低。

[0004] 采用铝合金管材生产的铝合金油管,可简化生产工艺、降低加工难度、显著提高管材成材率、大幅度降低生产成本和供货周期。此外,采用铝合金油管可显著减轻完井管柱重量、大幅度降低不同深度完井管柱的应力集中、提高管柱服役寿命及安全性。

[0005] 但是,随油气资源勘探开发的不断深入,生产管柱的腐蚀环境越发恶劣,特别是铝合金油管需要面对更高的Cl<sup>-</sup>腐蚀环境,传统铝合金油管用材料在满足强度要求的同时难以满足耐Cl<sup>-</sup>腐蚀性能要求。开发具有高强度且耐Cl<sup>-</sup>腐蚀的铝合金油管用铝合金及其制造方法具有重要的科学价值和应用推广前景。

### 发明内容

[0006] 针对现有技术中存在的问题,本发明提供一种工艺简单,成本低廉,比强度高,耐氯离子腐蚀性能好的铝合金油管用铝合金及其管材制造方法。

[0007] 本发明是通过以下技术方案来实现:

[0008] 一种耐氯离子腐蚀型铝合金油管用铝合金,以重量百分比计,包括Zn:6.90~7.49%,Mg:2.10~2.30%,Cu:0.05~0.10%,Mn:0.10~0.30%,Cr:0.10~0.30%,Ti:0.01~0.02%,Zr:0.15~0.2%,Sc:0.05~0.1,其余为Al和杂质。

[0009] 优选的,杂质中Si含量不大于铝合金总重量的0.10%,Fe含量不大于铝合金总重量的0.10%。

[0010] 一种制造耐氯离子腐蚀型铝合金油管用铝合金管材的方法,包括如下工艺步骤:

[0011] 1) 以重量百分比计,将Zn:6.90~7.49%,Mg:2.10~2.30%,Cu:0.05~0.10%,Mn:0.10~0.30%,Cr:0.10~0.30%,Ti:0.01~0.02%,Zr:0.15~0.2%,Sc:0.05~0.1,余量为Al和杂质,进行冶炼和炉外精炼后铸造制得空心锭坯;

[0012] 2) 将空心锭坯加热进行两级均匀化处理;

[0013] 3) 将两级均匀化处理后的空心锭坯在高温下经进行挤压;

[0014] 4) 将挤压后的管坯进行双级固溶处理并淬火冷却;

- [0015] 5) 将淬火冷却后的管坯进行管材的预拉伸变形;
- [0016] 6) 将预拉伸变形后的管材进行人工时效处理, 得到耐氯离子腐蚀型铝合金油管用铝合金管材。
- [0017] 优选的, 按重量百分比计, 根据的杂质中Si不大于铝合金总重量0.10%和Fe不大于铝合金总重量0.10%的要求, 对Al按纯度进行选择备料。
- [0018] 优选的, 步骤2) 所述两级均匀化处理时, 先将锭坯加热到380~385℃并保温12h进行第一级均匀化; 然后加热至465~470℃并保温24h进行第二级均匀化。
- [0019] 优选的, 步骤3) 所述进行挤压时, 锭坯的温度为415~425℃, 挤压比大于18, 挤压速度为3~5mm/s。
- [0020] 优选的, 步骤4) 所述双级固溶处理时, 先加热到445~450℃并保温2h进行第一级固溶处理; 然后再加热至460~470℃并保温1h进行第二级固溶处理。
- [0021] 优选的, 步骤5) 所述预拉伸变形的预拉伸变形量为2.0~3.0%。
- [0022] 优选的, 步骤6) 所述人工时效处理时, 加热至110~120℃并保温72h进行低温长时间人工时效。
- [0023] 与现有技术相比, 本发明具有以下有益的技术效果:
- [0024] 本发明所述的铝合金, 以高含量Zn和低含量Mg的搭配大大提高了其强度性能; 适量的Mn、Cr提高了其强度和重复加载抗力, 并保证了其良好的塑韧性; 微量Ti、Zr、Sc作为补充和完善, 细化晶粒及析出强化保证了其结构的稳定和性能的可靠; 其整体比强度高, 耐腐蚀性好, 成本低廉, 加工性好, 成材率高。
- [0025] 进一步的, 通过控制不可避免的Fe和Si的含量, 极大的避免了缺口作用的发生。
- [0026] 本发明所述的制造方法, 通过两级均匀化处理、预拉伸变形和低温长时间人工时效相结合的处理工艺, 获得晶内超细 $\eta'$ 相和晶界断续 $\eta$ 相为主的组织; 能够消除不同铸锭偏析, 有效防止铸锭开裂; 能够增加位错密度, 提高晶内强化析出相形核率, 提高强度; 而且还能够改善晶界 $\eta$ 相分布情况, 降低晶内和晶界之间的电极电位差, 提高耐氯离子腐蚀性能。从而保证铝合金油管用管材具有优良的力学性能和耐腐蚀性能。
- [0027] 进一步的, 所述的铝合金以及管材中, 通过合理的成分和变形热处理工艺进行最终产品的组织和质量控制, 各成分的作用及处理后的效果如下。
- [0028] 锌和镁是铝合金油管用铝合金中主要强化元素。在充分固溶情况下, Zn和Mg在合金中形成主要强化相 $\eta'$  ( $MgZn_2$ )。 $\eta'$ 相在合金中的溶解度随温度的降低而急剧下降,  $\eta'$ 相在共晶温度下的溶解度达28%, 在室温下下降到4~5%, 具有很强的时效强化效果。在固溶极限范围内, 提高Zn、Mg含量可以大大提高强度, 但会导致合金的断裂韧性和抗硫化氢应力腐蚀性能降低。对于本发明的一种耐氯离子腐蚀型铝合金油管用铝合金采用6.90~7.49%的Zn含量和2.10~2.30%的Mg含量设计。
- [0029] 铜是铝合金油管用铝合金中重要合金元素。Cu可与Al和Mg形成强化相S相 ( $Al_2CuMg$ ) 对铝合金产生附加的强化效果, 提高铝合金管材的强度和重复加载抗力。Cu能提高沉淀相的弥散度, 改善晶间结构, 如晶界沉淀相、晶界无沉淀析出带。但Cu的加入有产生晶间腐蚀和点腐蚀的倾向。对于本发明的耐氯离子腐蚀型铝合金油管用铝合金Cu含量设计在0.05~0.10%范围。
- [0030] 锰是铝合金油管用铝合金中经济的强化元素。Mn可细化晶粒、阻碍基体晶粒长大

和再结晶,在不降低铝合金塑性和韧性的情况下,提高铝合金管材强度。但过量的Mn会降低Zn、Mg等溶质元素在基体中的溶解度从而降低强韧性。因此,本发明选取的Mn含量:0.10~0.30%。

[0031] 铬是补偿铝合金油管用铝合金中因强度升高而引起塑韧性损失的强化元素。Cr元素在提高管材的塑韧性的同时降低应力腐蚀开裂敏感性,但过量的Cr将降低铝合金管材的淬透性。因此,本发明选取的Cr含量:0.10~0.30%。

[0032] 钛、锆、钪是铝合金油管用铝合金中细化晶粒、抑制再结晶的元素。Ti、Zr、Sc和Al结合分别形成 $Al_3Ti$ 、 $Al_3Zr$ 、 $Al_3Sc$ 金属间化合物,这种金属间化合物有两种结构和形态:从熔体中直接析出的 $Al_3Ti$ 、 $Al_3Zr$ 、 $Al_3Sc$ 为四方结构,可显著细化合金的铸态晶粒;另一种是铸锭均匀化过程中析出的球形粒子,与基体共格,具有强烈抑制热加工过程中再结晶的作用。此外,微量Sc对于提高合金组织均匀性,提高合金耐腐蚀性作用显著。综合考虑成本及上述微量元素作用,本发明选取的Ti含量:0.01~0.02%、Zr含量:0.15~0.2%、Sc含量:0.05~0.1%。

[0033] 铁和硅是铝合金油管用铝合金中的有害杂质,在合金中是不可避免的,主要来自原材料、熔炼和铸造中使用的工具和设备。Fe和Si在合金中主要以硬而脆的 $FeAl_3$ 和游离的Si形式存在,包括以粗大的不溶或难溶的 $Mg_2Si$ 、 $Al_6Fe$ 、 $AlFeSi$ 、 $Al_7Cu_2Fe$ 等脆性相和共晶化合物的形式存在。含Fe、Si的相在室温下很难溶解,起到缺口作用,容易成为裂纹源而使材料发生断裂。为显著提高本发明合金的耐蚀性,需要严格控制Fe、Si含量。因此,本发明中控制Fe含量 $\leq 0.10\%$ ,Si含量 $\leq 0.10\%$ 。

## 附图说明

[0034] 图1为本发明实例1的人工时效后铝合金管材的透射电镜组织图。

[0035] 图2为本发明实例2的人工时效后铝合金管材的透射电镜组织图。

## 具体实施方式

[0036] 下面结合具体的实施例对本发明做进一步的详细说明,所述是对本发明的解释而不是限定。

[0037] 实施例1

[0038] 本发明一种耐氯离子腐蚀型铝合金油管用铝合金,其化学成分以重量百分比计包括:7.49%的Zn,2.30%的Mg,0.05%的Cu,0.26%的Mn,0.10%的Cr,0.01%的Ti,0.2%的Zr,0.05%的Sc,其余成分为Al和不可避免杂质,其中不可避免的杂质中包括占铝合金总重量0.09%的Fe,0.06%的Si。

[0039] 上述耐氯离子腐蚀型铝合金油管用铝合金管材的制造方法为,将上述原料进行冶炼和炉外精炼后铸造制得空心锭坯,空心锭坯在加热炉内分别加热至385℃、465℃进行双级均匀化处理,对应保温时间为12h、24h;空心锭坯挤压温度为425℃,挤压比18.3,挤压速度为3mm/s;双级固溶处理温度分别为450℃、470℃,对应保温时间为2h、1h;淬火冷却至20℃;预拉伸变形量为2%;人工时效温度为110℃,保温时间为72h。

[0040] 经上述方法处理的铝合金管材的力学性能为屈服强度405MPa、抗拉强度465MPa、延伸率9.0%、在3.5%氯化钠溶液中最大腐蚀速率0.008g/(m<sup>2</sup>h)。其性能指标完全满足ISO

标准对铝合金油管用铝合金管材中第四组材料的要求。该实例金相组织为晶内 $\eta'$ 相和晶界 $\eta$ 相,参照图1。

#### [0041] 实施例2

[0042] 本发明一种耐氯离子腐蚀型铝合金油管用铝合金,其化学成分以重量百分比计包括:6.95%的Zn,2.15%的Mg,0.09%的Cu,0.30%的Mn,0.20%的Cr,0.02%的Ti,0.15%的Zr,0.08%的Sc,其余成分为Al和不可避免杂质,其中不可避免的杂质中包括占铝合金总重量0.08%的Fe和0.06%的Si。

[0043] 上述耐氯离子腐蚀型铝合金油管用铝合金管材的制造方法为,将上述原料进行冶炼和炉外精炼后铸造制得空心锭坯,空心锭坯在加热炉内分别加热至380℃、465℃进行双级均匀化处理,对应保温时间为12h、24h;空心锭坯挤压温度为420℃,挤压比18.3,挤压速度为4mm/s;双级固溶处理温度分别为445℃、460℃,对应保温时间为2h、1h;淬火冷却至20℃;预拉伸变形量为3%;人工时效温度为120℃,对应保温时间为72h。

[0044] 经上述方法处理的铝合金管材的力学性能为屈服强度365MPa、抗拉强度420MPa、延伸率10.5%、在3.5%氯化钠溶液中最大腐蚀速率0.006g/(m<sup>2</sup>h)。其性能指标完全满足ISO标准对铝合金油管用铝合金管材中第四组材料的要求。该实例金相组织为晶内超细 $\eta'$ 相和晶界 $\eta$ 相,参照图2。

#### [0045] 实施例3

[0046] 本发明一种耐氯离子腐蚀型铝合金油管用铝合金,其化学成分以重量百分比计包括:6.9%的Zn,2.10%的Mg,0.10%的Cu,0.10%的Mn,0.30%的Cr,0.02%的Ti,0.17%的Zr,0.10%的Sc,其余成分为Al和不可避免杂质,其中不可避免的杂质中包括占铝合金总重量0.07%的Fe和0.08%的Si。

[0047] 上述耐氯离子腐蚀型铝合金油管用铝合金管材的制造方法为,将上述原料进行冶炼和炉外精炼后铸造制得空心锭坯,空心锭坯在加热炉内分别加热至380℃、470℃进行双级均匀化处理,对应保温时间为12h、24h;空心锭坯挤压温度为415℃,挤压比18.5,挤压速度为5mm/s;双级固溶处理温度分别为447℃、465℃,对应保温时间为2h、1h;淬火冷却至20℃;预拉伸变形量为2.5%;人工时效温度为115℃,对应保温时间为72h。

[0048] 经上述方法处理的铝合金管材的力学性能为屈服强度365MPa、抗拉强度420MPa、延伸率10.5%、在3.5%氯化钠溶液中最大腐蚀速率0.006g/(m<sup>2</sup>h)。其性能指标完全满足ISO标准对铝合金油管用铝合金管材中第四组材料的要求。该实例金相组织为晶内超细 $\eta'$ 相和晶界 $\eta$ 相。

[0049] 经上述方法处理的铝合金管材的力学性能优良,其性能指标完全满足ISO标准对铝合金油管用管材中第一组材料的要求。该实例金相组织为晶内超细 $\eta'$ 相和晶界断续 $\eta$ 相。

[0050] 与以往的耐蚀合金油管用管材成分相比,本发明在合金配方上以铝为基体具有较高的Zn含量(6.90~7.49%)、一定的Mg含量(2.10~2.30%)、较低的Cu(0.05~0.10%)、适当的Mn(0.10~0.30%)及Cr(0.10~0.30%)、微量的Ti(0.01~0.02%)、Zr(0.15~0.2%)和Sc(0.05~0.1%)、不加入Mo、Ni等元素,成分设计简单、成本较低,充分利用了Zn、Mg元素的沉淀强化作用和Mn、Cr元素的固溶强化作用;以上成分配合形变热处理工艺,不仅提高了产品的综合性能,而且能够采取灵活的挤压生产工艺,提高生产率。此外,拥有较低Cu含量结合形变热处理和低温长时效工艺所生产的产品在保持较高的强度的同时、具有良好的耐

氯离子腐蚀性能,使铝合金油管管材具有良好的止裂能力。生产出的管材具有晶内 $\eta'$ 相和晶界 $\eta$ 相组织,完全满足ISO13085对铝合金油管用管材中第四组材料的要求,并可降低生产制造成本和增加了生产可制造性。

[0051] 按照上述技术方案生产出的铝合金油管用管材的性能达到以下要求:

[0052] (1)、拉伸强度,目标: $R_{p0.2}=365\sim 405\text{MPa}$ , $R_m\geq 420\text{MPa}$ 。

[0053] (2)、延伸率,目标: $\delta_5\geq 9.0$ ;

[0054] (3)、抗氯离子腐蚀,目标:在3.5%氯化钠溶液中最大腐蚀速率小于 $0.02\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ 。

[0055] 最后所应说明的是,以上具体实施方式仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管参照实例对本发明进行了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和范围,其均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

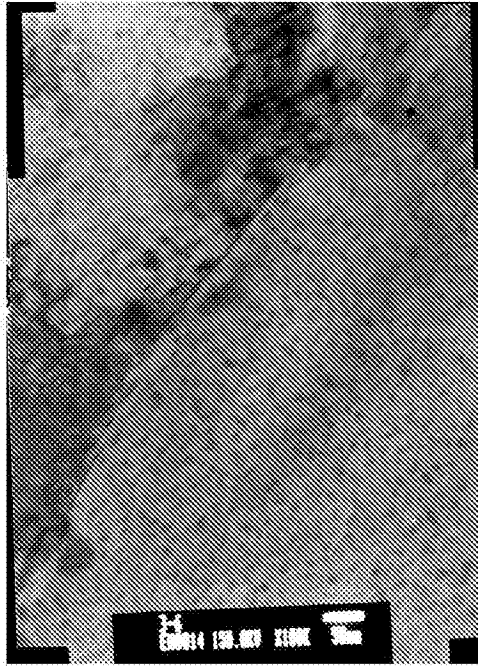


图1

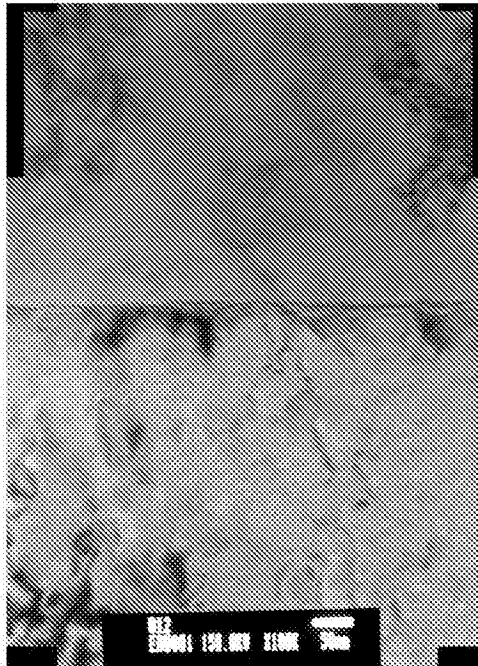


图2