



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104745903 B

(45)授权公告日 2017.10.17

(21)申请号 201510142849.7

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2015.03.27

G22C 21/10(2006.01)

G22F 1/053(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104745903 A

审查员 蒋娜云

(43)申请公布日 2015.07.01

(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 王鹏 朱丽娟 韩礼红

冯耀荣

(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 陆万寿

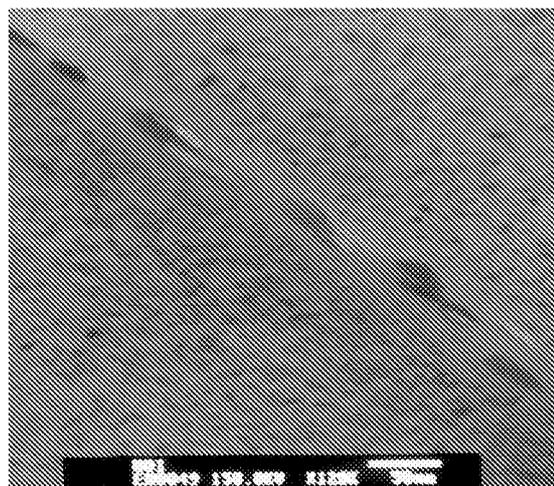
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种480MPa级铝合金油管用铝合金及其管材制造方法

(57)摘要

本发明一种480MPa级铝合金油管用铝合金以重量百分比计,包括Zn:5.50~6.90%,Mg:1.75~1.80%,Cu:0.05%,Mn:0.10~0.30%,Cr:0.10~0.30%,Ti:0.01~0.02%,Zr:0.15~0.18%,其余为Al和不可避免杂质;其中不可避免的杂质中,Si含量不大于铝合金总重量的0.15%,Fe含量不大于铝合金总重量的0.15%。铝合金管材的制造方法,包括如下步骤:1)将如上含量的原料进行冶炼和炉外精炼后铸造制得管坯;2)三级均匀化处理;3)在高温下进行挤压;4)进行双级固溶处理并淬火冷却;5)预拉伸变形;6)进行双级人工时效处理得到。



1. 一种制造480MPa级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:5.50~6.90%,Mg:1.75~1.80%,Cu:0.05%,Mn:0.10~0.30%,Cr:0.10~0.30%,Ti:0.01~0.02%,Zr:0.15~0.18%,余量为Al,进行冶炼和炉外精炼后铸造制得管坯;按重量百分比计,根据不可避免的杂质中,Si不大于0.15%和Fe不大于0.15%的要求,对Al按纯度进行选择备料;

2) 将管坯加热进行三级均匀化处理;所述三级均匀化处理时,先将管坯加热到360~375℃并保温8h进行第一级均匀化;然后加热至405~415℃并保温8h进行第二级均匀化;最后加热至445~450℃并保温10h进行第三级均匀化;

3) 将三级均匀化后的管坯在高温下进行挤压;所述进行挤压时,管坯的高温为415~430℃,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;所述双级固溶处理时,先加热到430~440℃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;所述预拉伸变形的预拉伸变形量为5.0~6.0%;

6) 将预拉伸变形后的管材进行双级人工时效处理,得到480MPa级铝合金油管用铝合金管材;所述双级人工时效处理时,先加热到90~100℃并保温24h进行第一级人工时效;然后加热至120~125℃并保温24h进行第二级人工时效。

2. 一种480MPa级铝合金油管用铝合金,由权利要求1所述的方法制成,其特征在于,以重量百分比计,由如下组分组成Zn:5.50~6.90%,Mg:1.75~1.80%,Cu:0.05%,Mn:0.10~0.30%,Cr:0.10~0.30%,Ti:0.01~0.02%,Zr:0.15~0.18%,其余为Al和不可避免杂质;其中不可避免的杂质中,Si含量不大于铝合金总重量的0.15%,Fe含量不大于铝合金总重量的0.15%。

## 一种480MPa级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480MPa级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,对耐蚀合金油管用管材的性能及成本要求不断提高。铝合金油管具有比强度高、塑韧性好、耐腐蚀性能及耐疲劳性能优良等特点,其研究受到广泛重视。

[0003] 目前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。

### 发明内容

[0005] 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,耐硫化氢应力腐蚀性能好的480MPa级铝合金油管用铝合金及其管材制造方法。

[0006] 本发明是通过以下技术方案来实现:

[0007] 本发明一种480MPa级铝合金油管用铝合金,以重量百分比计,包括Zn:5.10~6.90%,Mg:1.10~1.80%,Cu:0.05~0.20%,Mn:0.10~0.30%,Cr:0.10~0.30%,Ti:0.01~0.02%,Zr:0.15~0.2%,其余为Al和不可避免杂质;其中不可避免的杂质中,Si含量不大于铝合金总重量的0.15%,Fe含量不大于铝合金总重量的0.15%。

[0008] 本发明一种制造480MPa级铝合金油管用铝合金管材的方法,包括如下工艺步骤:

[0009] 1) 以重量百分比计,将Zn:5.10~6.90%,Mg:1.10~1.80%,Cu:0.05~0.20%,Mn:0.10~0.30%,Cr:0.10~0.30%,Ti:0.01~0.02%,Zr:0.15~0.2%,余量为Al,进行冶炼和炉外精炼后铸造制得管坯;

[0010] 2) 将管坯加热进行三级均匀化处理;

[0011] 3) 将三级均匀化后的管坯在高温下进行挤压;

[0012] 4) 将挤压后的管坯进行双级固溶处理并淬火冷却;

[0013] 5) 将淬火冷却后的管坯进行管材的预拉伸变形;

[0014] 6) 将预拉伸变形后的管材进行双级人工时效处理,得到480MPa级铝合金油管用铝合金管材。

[0015] 优选的,按重量百分比计,根据不可避免的杂质中,Si不大于0.15%和Fe不大于0.15%的要求,对Al按纯度进行选择备料。

[0016] 优选的,步骤2)所述三级均匀化处理时,先将管坯加热到360~375℃并保温8h进行第一级均匀化;然后加热至405~415℃并保温8h进行第二级均匀化;最后加热至445~460℃并保温10h进行第三级均匀化。

[0017] 优选的,步骤3)所述进行挤压时,管坯的高温为415~430℃,挤压比大于18,挤压速度为3~5mm/s。

[0018] 优选的,步骤4)所述双级固溶处理时,先加热到430~440℃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。

[0019] 优选的,步骤5)所述预拉伸变形的预拉伸变形量为4.0~6.0%。

[0020] 优选的,步骤6)所述双级人工时效处理时,先加热到90~100℃并保温24h进行第一级人工时效;然后加热至120~125℃并保温24h进行第二级人工时效。

[0021] 与现有技术相比,本发明具有以下有益的技术效果:

[0022] 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和Cu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和Zr作为补充和完善,保证了其结构的稳定和性能的可靠;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;其整体比强度高,耐腐蚀性好,成本低廉,加工性好,成材率高。

[0023] 本发明所述的制造方法,通过三级均匀化处理、预拉伸变形和双级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,提高耐腐蚀性能。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。

[0024] 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。

[0025] 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480MPa级铝合金油管用铝合金采用5.50~6.90%的Zn含量和1.75~1.80%的Mg含量设计。

[0026] 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480MPa级铝合金油管用铝合金Cu含量设计在0.05%的值上。

[0027] 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%。

[0028] 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%。

[0029] 钛和锆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和Al结合分别形成 $Al_3Ti$ 、 $Al_3Zr$ 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 $Al_3Ti$ 、 $Al_3Zr$ 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。微量的Ti和适量的Zr即可实现上述作用,因此本发明选取的Ti含量:0.01~0.02%、Zr含量:0.15~0.18%。

[0030] 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。因此,本发明中控制Fe含量 $\leq 0.15\%$ ,Si含量 $\leq 0.15\%$ 。

## 附图说明

[0031] 图1为本发明实例1的双级人工时效后铝合金管材的透射电镜组织图。

[0032] 图2为本发明实例2的双级人工时效后铝合金管材的透射电镜组织图。

[0033] 图3为本发明实例3的双级人工时效后铝合金管材的透射电镜组织图。

## 具体实施方式

[0034] 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。

[0035] 实施例1

[0036] 本发明一种480MPa级铝合金油管用铝合金,其化学成分以重量百分比计包括:6.90%的Zn,1.75%的Mg,0.18%的Cu,0.28%的Mn,0.20%的Cr,0.02%的Ti,0.18%的Zr,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0.13%的Fe,0.15%的Si。

[0037] 上述480MPa级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管坯,管坯在加热炉内分别加热至375℃、415℃、460℃进行三级均匀化处理,对应保温时间为8h、8h、10h;管坯挤压温度为430℃,挤压比大于18,挤压速度为3mm/s;双级固溶处理温度分别为440℃、470℃,对应保温时间为2h、1h;淬火冷却至20℃;预拉伸变形量为5%;双级人工时效温度分别为90℃、120℃,对应保温时间为24h、24h。

[0038] 经上述方法处理的铝合金管材的力学性能为屈服强度428MPa、抗拉强度495MPa、延伸率12.0%。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,参照图1。

[0039] 实施例2

[0040] 本发明一种480MPa级铝合金油管用铝合金,其化学成分以重量百分比计包括:5.10%的Zn,1.15%的Mg,0.19%的Cu,0.30%的Mn,0.20%的Cr,0.02%的Ti,0.15%的Zr,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0.15%的Fe和0.15%的Si。

[0041] 上述480MPa级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

外精炼后铸造制得管坯,管坯在加热炉内分别加热至360℃、405℃、445℃进行三级均匀化处理,对应保温时间为8h、8h、10h;管坯挤压温度为420℃,挤压比大于18,挤压速度为4mm/s;双级固溶处理温度分别为430℃、470℃,对应保温时间为2h、1h;淬火冷却至20℃;预拉伸变形量为6%;双级人工时效温度分别为100℃、120℃,对应保温时间为24h、24h。

[0042] 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480MPa、延伸率12.5%。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,参照图2。

[0043] 实施例3

[0044] 本发明一种480MPa级铝合金油管用铝合金,其化学成分以重量百分比计包括:5.90%的Zn,1.58%的Mg,0.20%的Cu,0.30%的Mn,0.25%的Cr,0.02%的Ti,0.20%的Zr,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0.13%的Fe,0.12%的Si。

[0045] 上述480MPa级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管坯,管坯在加热炉内分别加热至370℃、412℃、450℃进行三级均匀化处理,对应保温时间为8h、8h、10h;管坯挤压温度为430℃,挤压比大于18,挤压速度为5mm/s;双级固溶处理温度分别为440℃、470℃,对应保温时间为2h、1h;淬火冷却至20℃;预拉伸变形量为4%;双级人工时效温度分别为95℃、120℃,对应保温时间为24h、24h。

[0046] 经上述方法处理的铝合金管材的力学性能为屈服强度411MPa、抗拉强度487MPa、延伸率12.0%。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,参照图3。

[0047] 实施例4

[0048] 本发明一种480MPa级铝合金油管用铝合金,其化学成分以重量百分比计包括:6.10%的Zn,1.10%的Mg,0.10%的Cu,0.15%的Mn,0.30%的Cr,0.01%的Ti,0.17%的Zr,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0.14%的Fe,0.13%的Si。

[0049] 上述480MPa级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管坯,管坯在加热炉内分别加热至365℃、413℃、455℃进行三级均匀化处理,对应保温时间为8h、8h、10h;管坯挤压温度为415℃,挤压比大于18,挤压速度为4mm/s;双级固溶处理温度分别为435℃、460℃,对应保温时间为2h、1h;淬火冷却至20℃;预拉伸变形量为6%;双级人工时效温度分别为95℃、125℃,对应保温时间为24h、24h。

[0050] 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。

[0051] 实施例5

[0052] 本发明一种480MPa级铝合金油管用铝合金,其化学成分以重量百分比计包括:6.60%的Zn,1.80%的Mg,0.05%的Cu,0.10%的Mn,0.10%的Cr,0.01%的Ti,0.15%的Zr,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0.13%的Fe,0.14%的Si。

[0053] 上述480MPa级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管坯,管坯在加热炉内分别加热至368℃、410℃、458℃进行三级均匀化

处理,对应保温时间为8h、8h、10h;管坯挤压温度为425℃,挤压比大于18,挤压速度为3mm/s;双级固溶处理温度分别为438℃、465℃,对应保温时间为2h、1h;淬火冷却至20℃;预拉伸变形量为4%;双级人工时效温度分别为93℃、123℃,对应保温时间为24h、24h。

[0054] 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。

[0055] 实施例6

[0056] 本发明一种480MPa级铝合金油管用铝合金,其化学成分以重量百分比计包括:5.50%的Zn,1.35%的Mg,0.11%的Cu,0.20%的Mn,0.18%的Cr,0.02%的Ti,0.16%的Zr,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0.14%的Fe,0.14%的Si。

[0057] 上述480MPa级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管坯,管坯在加热炉内分别加热至360℃、415℃、445℃进行三级均匀化处理,对应保温时间为8h、8h、10h;管坯挤压温度为415℃,挤压比大于18,挤压速度为4mm/s;双级固溶处理温度分别为440℃、460℃,对应保温时间为2h、1h;淬火冷却至20℃;预拉伸变形量为5%;双级人工时效温度分别为100℃、125℃,对应保温时间为24h、24h。

[0058] 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。

[0059] 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(5.50~6.90%)、一定的Mg含量(1.75~1.80%)、较低的Cu(0.05%)、适当的Mn(0.10~0.30%)及Cr(0.10~0.30%)、微量的Ti(0.01~0.02%)和Zr(0.15~0.18%)、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双级时效工艺所生产的产品在具有较高的强度的同时、保持了良好的耐腐蚀性能,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超细 $\eta'$ 相和晶界断续 $\eta$ 相组织,完全满足ISO13085对铝合金油管用管材中第一组材料的要求,并可降低生产制造成本和增加了生产可制造性。

[0060] 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:

[0061] (1)、拉伸强度,目标: $R_{p0.2}=385\sim 435\text{MPa}$ , $R_m\geq 480\text{MPa}$ 。

[0062] (2)、延伸率,目标: $\delta_5\geq 12.0$ ;

[0063] (3)、显微组织,组织以晶内超细 $\eta'$ 相和晶界断续 $\eta$ 相为主。

[0064] 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

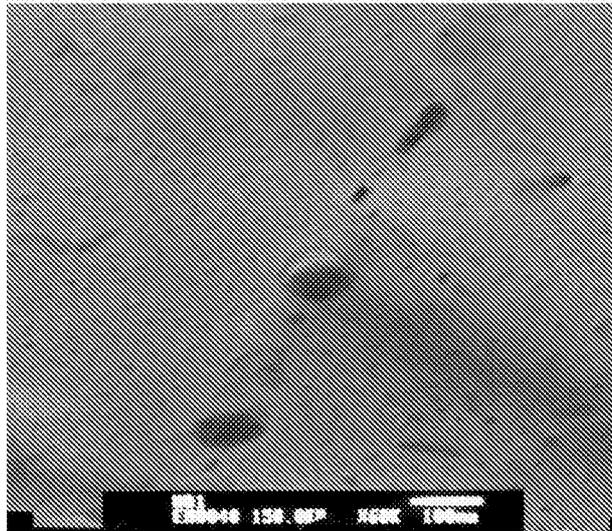


图2

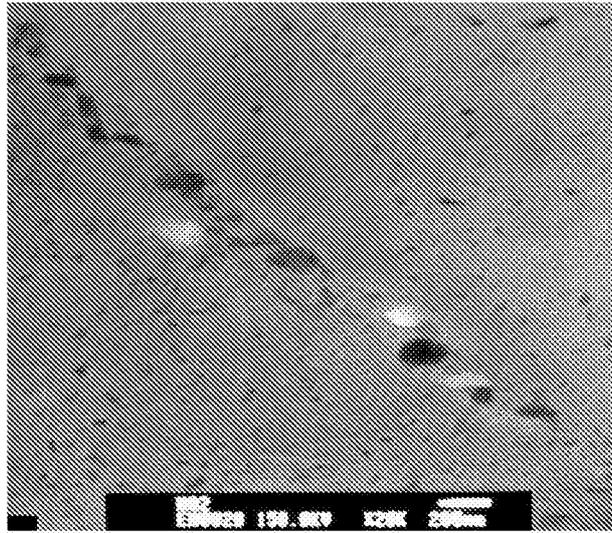


图3