3Cr耐腐蚀油井管用钢的连续冷却转变行为研究*

詹 飞[1],石晓霞[2]

(1. 内蒙古包钢钢联股份有限公司钢管公司,内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古包钢钢联股份有限公司技术中心,内蒙古 包头 014010)

摘 要: 文章以3Cr耐腐蚀油井管用钢为研究对象,利用FORMASTOR-F全自动相变仪,测定了实验钢的相变点和过冷奥氏体连续冷却转变CCT曲线,采用蔡司显微镜对不同冷速处理后的试样进行了组织分析。实验结果表明,3Cr耐腐蚀油井管用钢的相变点A_{c1}为730 ℃,A_{c3}为830 ℃。当冷速为0.1~0.5 ℃/s时,室温组织为先共析铁素体+贝氏体;冷却速度为0.5~0.8 ℃/s时,室温组织为铁素体+贝氏体+马氏体,当冷速为1~3 ℃/s时获得马氏体+贝氏体混合组织;当冷速大于3 ℃/s时获得马氏体组织。

关键词: 腐蚀;3Cr;油井管;CCT曲线
中图分类号: TE931 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009-5438(2019)04-0052-04
DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2019.04.013

Study on Continuous Cooling Transformation Behaviour of 3Cr Corrosion Resistant Oil Well Pipe Steel

Zhan Fei[1], *Shi Xiao-xia*[2]

(1. *Steel Tube Co. of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*;
2. *Technical Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: In this paper, the phase transition points of test steel and continuous cooling transformation (CCT) curve of supercooled austenite were determined with the FORMASTOR-F full automatic phase transformation instrument as well as the microstructure of specimen processed at different cooling rates was analyzed with the Zeiss microscope by taking the 3Cr corrosion resistant oil well pipe steel as the object of study. The experimental results showed that the phase transition points of 3Cr corrosion resistant oil well pipe steel A_{c1} was 730 ℃ and A_{c3} was 830 ℃. When the cooling rate was at 0.1~0.5 ℃/s, the microstructure at room temperature was proeutectoid ferrite + bainite, when the cooling rate was at 0.5~0.8 ℃/s, the microstructure at room temperature was ferrite + bainite + martensite, when the cooling rate was at 1~3 ℃/s, the microstructure was mixed martensite + bainite and the martensite structure was obtained when the cooling rate was greater than 3 ℃/s.

Key words: corrosion; 3Cr; oil well pipe; CCT curve

二氧化碳腐蚀是石油天然气开采、运输及储存 过程中不可避免的腐蚀类型,严重影响着开采成本、

* 收稿日期:2019-06-05
作者简介:詹 飞(1985-),男,内蒙古包头市人,工程师,现从钢铁材料物理检测工作。

中国知网 https://www.cnki.net

开采安全以及环境保护问题。二氧化碳作为气体并不能对其设备造成腐蚀，当其溶于水形成碳酸，其腐蚀严重程度强于盐酸。针对碳锰钢或低合金油井管，二氧化碳腐蚀造成的失效屡见不鲜，其失效形式主要是点腐蚀造成的穿孔。预防二氧化碳腐蚀的方法有高合金耐蚀材料、防腐涂层、缓蚀剂等，防腐涂层在复杂工况条件下局部容易脱落，且后续维护困难，缓蚀剂在深井超深井条件下容易高温分解，耐蚀合金如 13Cr、超级 13Cr、22Cr 及镍基合金等，在国际上被认为是耐腐蚀理想选材。然而国内油气田大多均是贫油低渗透油气田，采用高合金耐蚀合金成本昂贵。在此大背景下，包钢研发了 3Cr 经济型抗 CO_2 腐蚀油井管。对该实验钢的连续冷却转变行为进行研究，为调质热处理工艺设计与研究提供依据。

1　实验材料及方法

实验所用 3Cr 耐腐蚀油井管用钢采用真空顶底复吹转炉冶炼、LF 炉外精炼、VD 真空处理、圆坯连铸、PQF 穿孔轧制而成，轧态无缝管规格为 Φ139.7 mm × 10.54 mm，实验钢化学成分如表 1 所示。在轧态无缝管头端切取 300 mm 长实验样品，正火后加工成规格为 Φ3 mm × 10 mm 柱体共计 20 个，试样纵向剖面图见图 1。选用 FORMASTOR – F 全自动相变仪进行测试，以 200 ℃/s 的速度将试样加热到 910 ℃，记录时间、膨胀量和温度的数据，从而确定相变临界点 A_{c1}、A_{c3}，到温后保温 10 min，分别以 0.1 ℃/s、0.2 ℃/s、0.4 ℃/s、0.5 ℃/s、0.8 ℃/s、1.0 ℃/s、2.0 ℃/s、3.0 ℃/s 和 5.0 ℃/s 冷却速率冷却到室温，具体工艺方案如图 2 所示。记录各冷却速度下的时间、膨胀量和温度数据，得到了每个冷却速度下的膨胀量 – 温度曲线，用切线法测定各连续冷却曲线上的相变开始点和相变结束点，将相应的开始点和终点用曲线连接，从而绘制试验钢的过冷奥氏体连续冷却转变曲线，即 CCT 曲线[1]。将冷却至室温的试样经研磨、抛光后，采用 4% 硝酸酒精浸蚀，在 Axio observer D1M 型蔡司金相显微镜下观察不同冷却条件下的室温组织。

表 1　实验钢化学成分(质量分数)　%

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	RE
≤0.3	≤0.35	≤1.0	≤0.015	≤0.005	≤4.0	≤1.0	≤0.1	适量

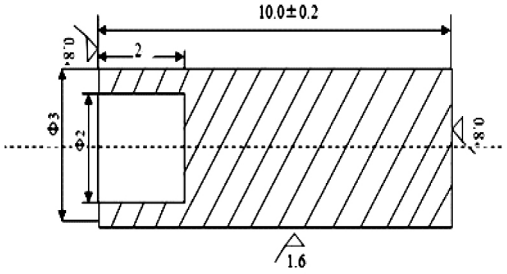


图 1　CCT 曲线测试试样纵向刨面图

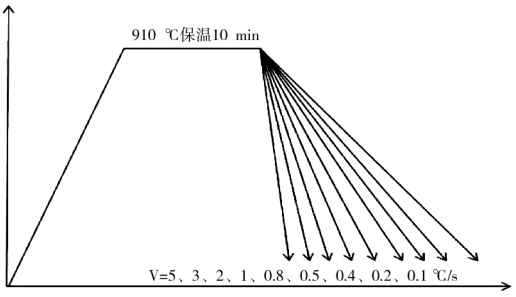


图 2　热模拟实验方案

2　实验结果及分析

2.1　实验钢的 CCT 曲线

CCT 曲线反应了连续冷却条件下过冷奥氏体的转变规律，是分析转变产物组织与性能的依据，也是制定热处理工艺的重要参考资料[2]。依据实验结果，绘制出 3Cr 耐腐蚀油井管用钢连续冷却转变 CCT 曲线，见图 3。

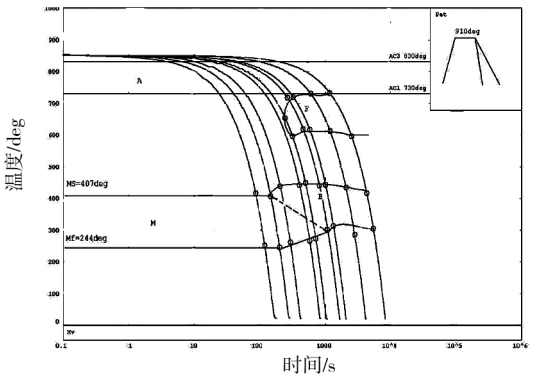


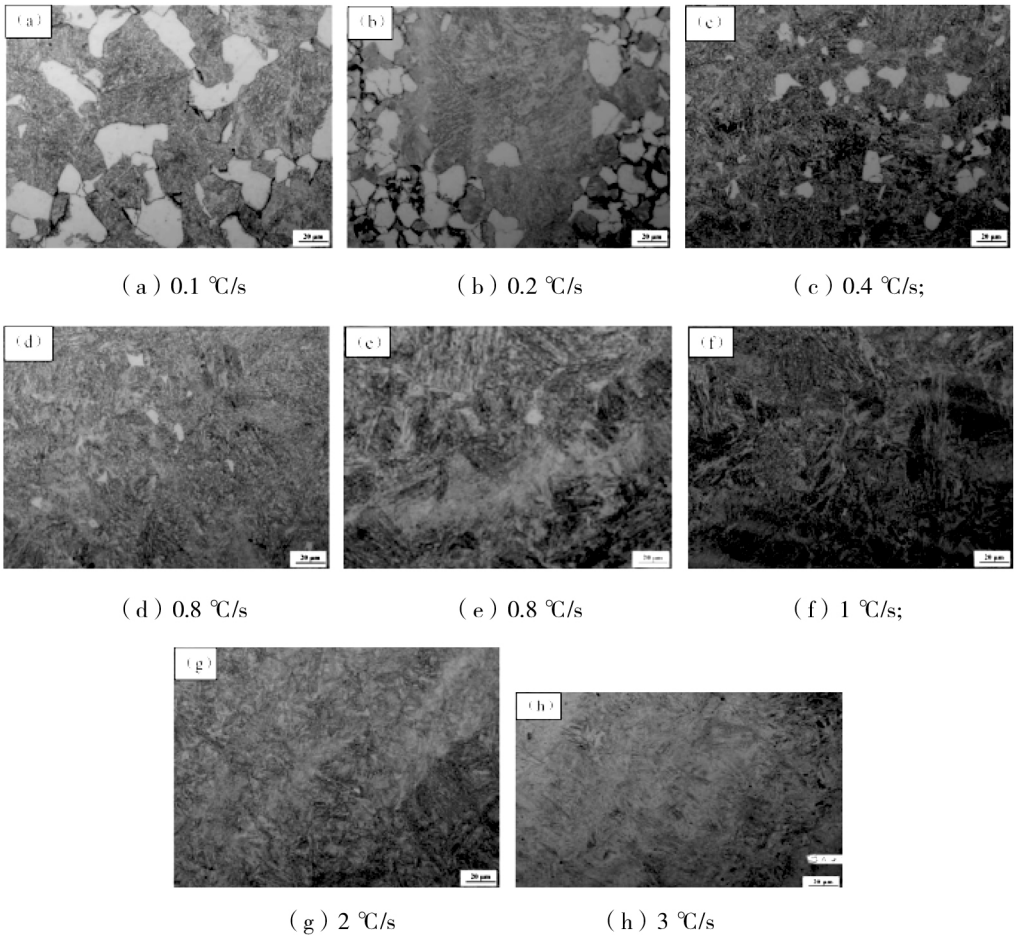
图 3　连续冷却转变 CCT 曲线

中国知网　https://www.cnki.net

图3中的纵坐标表示温度，横坐标表示时间的对数，自左上方至右下方的曲线，为实际测得的冷却曲线。冷却曲线从右向左分别为实验钢以0.1 ℃/s、0.2 ℃/s、0.4 ℃/s、0.5 ℃/s、0.8 ℃/s、1.0 ℃/s、2.0 ℃/s、3.0 ℃/s和5.0 ℃/s冷却速率冷却到室温所得的曲线。实验钢的临界转变点A_{c1}为730 ℃，A_{c3}为830 ℃，马氏体转变开始温度为407 ℃，终了温度为244 ℃；M、B、F、A分别代表的是马氏体、贝氏体、先共析铁素体以及奥氏体。从图3可以看到，当冷却速度小于0.5 ℃/s时，冷却曲线从左上方向右下方移动，跨过了先共析铁素体转变区与贝氏体转变区，奥氏体晶界处析出先共析铁素体，随着温度继续降低，进入贝氏体转变区，室温下得到了先共析铁素体与贝氏体的混合组织。当冷却速度在0.5 ~0.8 ℃/s范围进行连续冷却时，冷却速度曲线首先与先共析铁素体转变开始线相交，由于提高了冷却速度，使先共析铁素体的转变开始的温度大大降低，在随后的冷却过程中，与Bs线相交，发生贝氏体转变，随着温度继续降低，一部分残余奥氏体转变成为马氏体，在此冷速范围内得到的室温组织为铁素体+贝氏体+少量马氏体的混合组织[3]。随着冷却速度的继续增大，冷却速度在1.0~2.0 ℃/s范围时，曲线跨过贝氏体转变区，贝氏体转变结束剩余奥氏体发生马氏体转变，室温得到贝氏体+马氏体组织，随着冷却速度的提高，马氏体含量增加。冷却速度为3 ℃/s，仅发生马氏体转变，该温度为马氏体转变临界冷却速度。

2.2 不同冷速下的组织分析

采用不同冷却速度冷却到室温的试样，通过镶嵌、抛磨及腐蚀，在蔡司显微镜下观察其微观金相组织，具体显微组织形貌见图4。



（a）0.1 ℃/s （b）0.2 ℃/s （c）0.4 ℃/s;

（d）0.8 ℃/s （e）0.8 ℃/s （f）1 ℃/s;

（g）2 ℃/s （h）3 ℃/s

图4 不同冷却速度下显微组织形貌

中国知网 https://www.cnki.net

图 4(a) 是冷却速度为 0. 1 ℃ /s 条件下室温显微组织,其显微组织为先共析铁素体与贝氏体,先共析铁素体呈不规则多边形,且晶粒粗大,贝氏体为颗粒状,相比较而言,贝氏体含量多于铁素体。从图 4(b) -(e) 看出,冷却速率为 0. 2 ~ 0. 8 ℃ /s 时,室温组织为贝氏体 + 铁素体,随着冷却速度提高,贝氏体含量增加,先共析铁素体含量明显降低,另外,随着冷却速度的增加,铁素体晶粒不断细化,冷却速度 0. 8 ℃ /s 时,铁素体片几乎消失,板条状马氏体出现。图 4(f) -(g) ,冷速 1. 0 ~ 2. 0 ℃时,铁素体消失,室温下获得的组织为贝氏体 + 马氏体,随着冷却速度的降低,贝氏体含量减少而马氏体含量逐渐增多,当冷却冷速达到 3 ℃ /s 后,组织大多均转变为马氏体。

2. 3　讨论

(1) 通过 CCT 曲线测得 3Cr 实验钢的 A_{c1} 为 730 ℃,A_{c3} 为 830 ℃,作为油井管用钢 3Cr,不仅需要良好的机械性能,同时还需要较强的耐蚀性。显微组织耐蚀性顺序为贝氏体 < 马氏体 < 珠光体 < 回火索氏体,因此热处理后的到索氏体有利于耐蚀性的提高,另外,采用调质处理可获得高的强度与韧性,实现强韧性良好匹配,因此,采用淬火 + 高温回火是 3Cr 耐蚀钢的不二选择,3Cr 实验钢 A_{c1} 为 730 ℃,为了避免回火进入两相区,因此高温回火温度不宜超过 730 ℃,根据经验,碳锰钢淬火温度一般为 A_{c3} 以上 30 ~ 70 ℃,中低合金钢为了保证合金元素充分溶于奥氏体中,可将温度适当提高,一般控制在 A_{c3} 以上 50 ~ 100 ℃左右,3Cr 抗二氧化碳腐蚀油井管用钢热处理工艺应为 880 ℃以上淬火,730 ℃以下高温回火。

(2) 淬火冷却介质一般有水、水蒸气、风(空气) 、油以及有机淬火介质等,工业生产中容易实现且成本较低的有水、冷风和油。由于油淬生产节奏较为缓慢,而且生产过程对环境不友好,因此,工业生产中大多数均采用水冷或空冷。从实验钢的连续冷却转变过程可以看出,冷却速度大于 3 ℃ /s 时,奥氏体大多转换为马氏体,钢中马氏体含量越高,相应地,高温回火后索氏体含量也越多,综合性能也就越好。一般情况下空冷的速度为 1 ℃ /s(根据天气、周围环境、试样大小实际冷却速度会发生一定的变化) ,3Cr 钢正火处理后得到贝氏体 + 铁素体,空冷得到大量马氏体可能性不大,因此采用水冷较为合理,也更适用于现场生产。

3　结论

(1) 3Cr 耐腐蚀油井管用钢的相变点为 A_{c1} 为 730 ℃,A_{c3} 为 830 ℃,建议淬火温度大于 880 ℃,回火温度要求不大于 730 ℃。

(2) 3Cr 经济型抗 CO_2 腐蚀试验钢,当冷速为 0. 1 ~ 0. 5 ℃ /s 时,室温组织为先共析铁素体 + 贝氏体; 冷却速度为 0. 5 ~ 0. 8 ℃ /s 时,室温组织为铁素体 + 贝氏体 + 马氏体,当冷速为 1 ~ 3 ℃ /s 时获得马氏体 + 贝氏体混合组织; 当冷速大于 3 ℃ /s 时获得马氏体组织。

(3) 结合现场生产效率及环境友好、成本低廉、产品组织性能稳定几方面考虑,建议采用水冷却。

参　考　文　献

[1] 石晓霞,张行刚,郭志文. 经济型抗 CO_2 腐蚀油井管热处理工艺研究 [J] . 包钢科技,2018,44(3) : 43 - 46.

[2] 徐光,张丕军. 金属低温变形理论与技术 [M] . 北京: 冶金工业出版社,2007.

[3] 白雅琼,张娜,杨维宇. 硼对 Q690D 钢 CCT 曲线的影响 [J] . 包钢科技,2017,43 (1) : 40 - 43.

中国知网　https://www.cnki.net