

文章编号: 1007-2861(2008)05-0503-06

应用 **MatPro** 软件对比研究 两种抽油杆钢的合金化特点

闵永安¹, 刘湘江^{1,2}, 毛远建¹

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072 2. 宝山钢铁股份有限公司 特殊钢分公司, 上海 200940)

摘要: 采用 **MatPro** 软件对比研究了两种抽油杆钢不同温度下的平衡相及其成分. 结果表明, 与 17Mn2SiCr 钢相比, 12MnSiCr 钢铁素体、奥氏体相中将固溶更多的 Cr、Mo、Si 元素, 而碳化物总量减少了 30%, 微合金元素 Nb 的加入提高了钢中 M(C, N) 碳化物的稳定性. 在此基础上, 对 12MnSiCr 抽油杆钢的高韧性进行了探讨.

关键词: 结构钢; 合金元素; 韧性; 抽油杆

中图分类号: TG 142.1; TG 113.1 **文献标志码:** A

Alloying Characteristics of Two Sucker-Rod Steels Analyzed with **MatPro**

M N Yong-an¹, LU Xiang-jiang^{1,2}, MAO Yuan-jian¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China

2. Special Steel Branch, Baoshan Iron & Steel Co., Ltd., Shanghai 200940, China)

Abstract Equilibrium phases and their compositions under different temperature are studied in two sucker-rod steels with **MatPro** software. Compared with those in 17Mn2SiCr steel, more alloying elements of Cr, Mo and Si are saturated in austenite and ferrite respectively, while the amount of carbides decreases by about 30% in 12MnSiCr steel. Stability of M(C, N) carbide is increased by the addition of micro alloying element Nb. Based on this study, high toughness of the sucker-rod of 12MnSiCr steel is discussed.

Key words construction steel; alloying element; toughness; sucker rod

12MnSiCr 钢是近来宝钢针对连续抽油杆, 在传统 17Mn2SiCr 抽油杆钢的基础上, 通过降 C、降 Mn、增 Si 以及采用 Nb+Ti 微合金化替代单一的 Ti 微合金化而开发的一种新型油田用低合金结构钢.

这类连续抽油杆钢是通过控轧控冷, 以及连续感应加热和快速水冷技术的综合运用, 来达到抽油杆的生产工艺性能和力学性能要求. 17Mn2SiCr 连续抽油杆的抗拉强度为 900~1000 MPa, 冲击功在

70~100 J 之间^[1], 相对于 800 MPa、70 J 的强韧性设计要求, 其强度富余较多. 生产和应用实践表明, 新型 12MnSiCr 连续抽油杆的强度为 800~900 MPa, 冲击功为 160~220 J, 其韧性是 17Mn2SiCr 钢的 2 倍, 抽油杆的寿命和可靠性得到显著提高. 由于油田的腐蚀环境非常恶劣, 一般油井中含有 H₂S、CO₂、氯离子、硫酸盐等腐蚀性介质^[2], 对于拉-拉循环应力条件下工作的抽油杆, 在满足结构强度的条件下, 改

善韧性是提高其寿命和可靠性的关键.

本工作基于平衡相理论, 采用 **JMatPro** 软件分析上述两种钢的合金化特点, 通过比较 **17Mn2SiCr** 钢和 **12MnSi2Cr** 钢中平衡相的种类和含量、相变温度以及合金元素在各相中的分配特点, 探讨 **12MnSi2Cr** 钢的合金化特点及其初化机制.

1 研究内容和方法

JMatPro 是英国 Sente 公司于 2001 年推出的一种金属材料分析模拟软件, 可以用来计算合金材料中的多相平衡, 并以相组成为基础进行材料性能的预测分析. 随着钢铁材料、铝合金、钛合金、镍基合金等体系相关数据库的逐步完善和发展, 该软件在新材料、新工艺的开发过程中将发挥更大的作用. 从无钴马氏体时效钢中 $\text{NiTiFe}(\text{MoTi})$ 相的析出^[3] 到 **Al-11.5Si-0.4Mg** 铝合金中的初生相及其成分的研究^[4], **JMatPro** 将复杂深奥的热力学理论程序化, 使非热力学专业人士也能进行理论分析和研究^[5].

两种抽油杆钢 **17Mn2SiCr** 钢和 **12MnSi2Cr** 钢的典型成分如表 1 所示. 分别根据两种钢的化学成分进行热力学计算, 计算温度范围为 100~1300℃, 每隔 10℃ 计算不同温度下的平衡相组成、各相数量、各相中的合金元素及其相对量, 以及相变温度. 与原 **17Mn2SiCr** 钢相比, 新的抽油杆钢 **12MnSi2Cr** 中 C 降低至 0.12%, Mn 降低至 1.4%, Si 含量提高至 1.8%; 以 Ti+ Nb 复合微合金化替代 Ti 单一微合金化, 其中 Ti 含量降至 0.02%, Nb 的添加量为 0.03%.

表 1 两种抽油杆钢及其化学成分

Table 1 Two sucker-rod steels and their compositions %							
钢种	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ti	Nb
17Mn2SiCr	0.17	0.76	1.8	1.0	0.1	0.03	—
12MnSi2Cr	0.12	1.8	1.4	1.0	0.1	0.02	0.03

根据上述两种钢不同温度下平衡相的种类和含量、各相成分及其成分的计算分析, 结合连续抽油杆线材的控轧控冷以及感应调质工艺, 分析平衡相与实物组织、力学性能之间的内在关系.

2 结果分析

2.1 相组成及其含量

17Mn2SiCr 与 **12MnSi2Cr** 钢在不同温度下的平

衡相组成及其含量计算结果如图 1 所示. **17Mn2SiCr** 的相变温度 A_1 和 A_3 分别为 693℃ 和 811℃, 而 **12MnSi2Cr** 的 A_1 和 A_3 分别为 734℃ 和 888℃.

两种钢中的碳化物类型及其随温度变化趋势基本相同, 碳化物 C_m 有 $M_{23}C_6$, M_7C_3 和 $M(C, N)$ 三种类型. 从 100℃ 到奥氏体相出现前的温度范围内, **17Mn2SiCr** 中的碳化物总量在 1.9% ~ 2.9%, 高于 **12MnSi2Cr** 的 1.3% ~ 2.1%.

奥氏体化状态下, 两种钢中都只有 $M(C, N)$ 碳化物存在, Nb 元素的加入改变了 **12MnSi2Cr** 钢中 $M(C, N)$ 的稳定性, 使其溶入奥氏体的温度由 **17Mn2SiCr** 钢的 1101℃ 提高至 1209℃. 在铁素体状态下, **17Mn2SiCr** 钢在 100℃ 时有 0.038% 的 $M(C, N)$ 相出现, 670℃ 时量最大, 达到 0.042%; 而 **12MnSi2Cr** 钢在 100℃ 时有 0.059% 的 $M(C, N)$ 相出现, 670℃ 左右量最大, 达到 0.064%.

$M_{23}C_6$, M_7C_3 碳化物相都出现在铁素体温度范围内. **17Mn2SiCr** 钢中 $M_{23}C_6$ 的出现范围不连续, 在 637~686℃ 范围内无 $M_{23}C_6$ 相出现, 400℃ 以下其 $M_{23}C_6$ 相含量略高于 **12MnSi2Cr** 钢. **17Mn2SiCr** 钢中的 M_7C_3 相含量也略高于 **12MnSi2Cr** 钢, 并且 **12MnSi2Cr** 钢中 M_7C_3 相出现较高的温度区间, 超过 347℃ 时才出现该相.

2.2 各相中的元素构成

不同温度下 **17Mn2SiCr** 钢奥氏体中合金元素含量的变化如图 2(a) 和 (c) 所示. 693~811℃ 两相区温度范围内, 随着温度下降奥氏体含量的减少 (见图 1(a)), **17Mn2SiCr** 钢中 Mn 元素将向奥氏体富集, 由 811℃ 的 1.8% 逐步增加到 693℃ 的 5.2%; 奥氏体中的 Si 元素则由 0.76% 降低至 0.64%; Cr 元素先有所增加, 在 735℃ 左右达到峰值 1.3%, 随着温度下降又有所减少; Mo 元素在奥氏体中的含量随温度降低而缓慢下降, 735℃ 时为 0.08%, 此后下降速度增大, 693℃ 时约为 0.04%; 上述温度范围内几乎无 Ti 的溶入; 碳在奥氏体中的含量逐步富集, 由 0.16% (811℃ 时) 增至 0.44% (700℃ 时). **12MnSi2Cr** 钢奥氏体中合金元素含量的变化趋势基本相似 (如图 2(b) 和 (d) 所示), 734~888℃ 两相区温度范围内随着温度下降, Mn 元素由 1.4% 逐步增加到 3.4%; Si 元素则由 1.8% 降低至 1.4%; Cr 元素同样先有所增加, 在 761℃ 左右达到峰值 1.4%, 随后又有所减少; 碳由 0.11% 同样增至了 0.44% 左右.

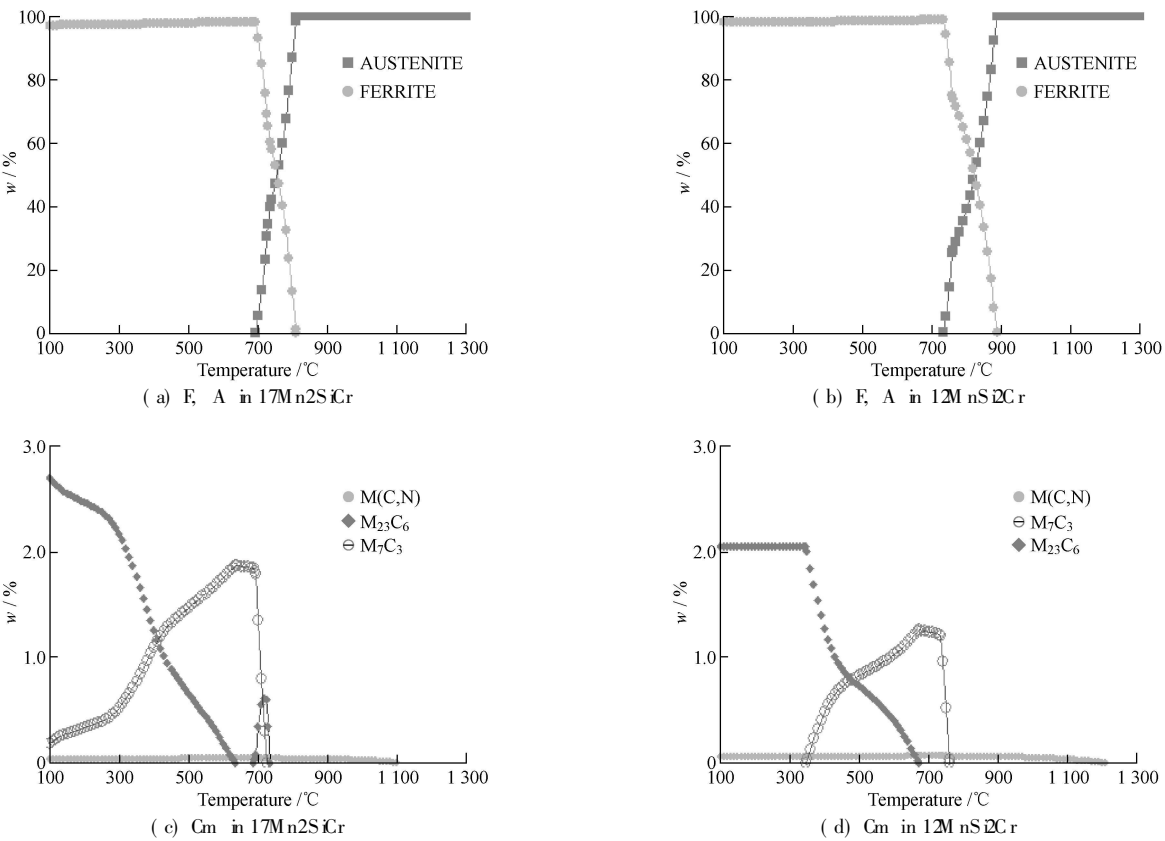


图 1 不同温度下两种钢中的平衡相组成及其含量

Fig 1 Equilibrium phases and their contents under different temperature in two steels

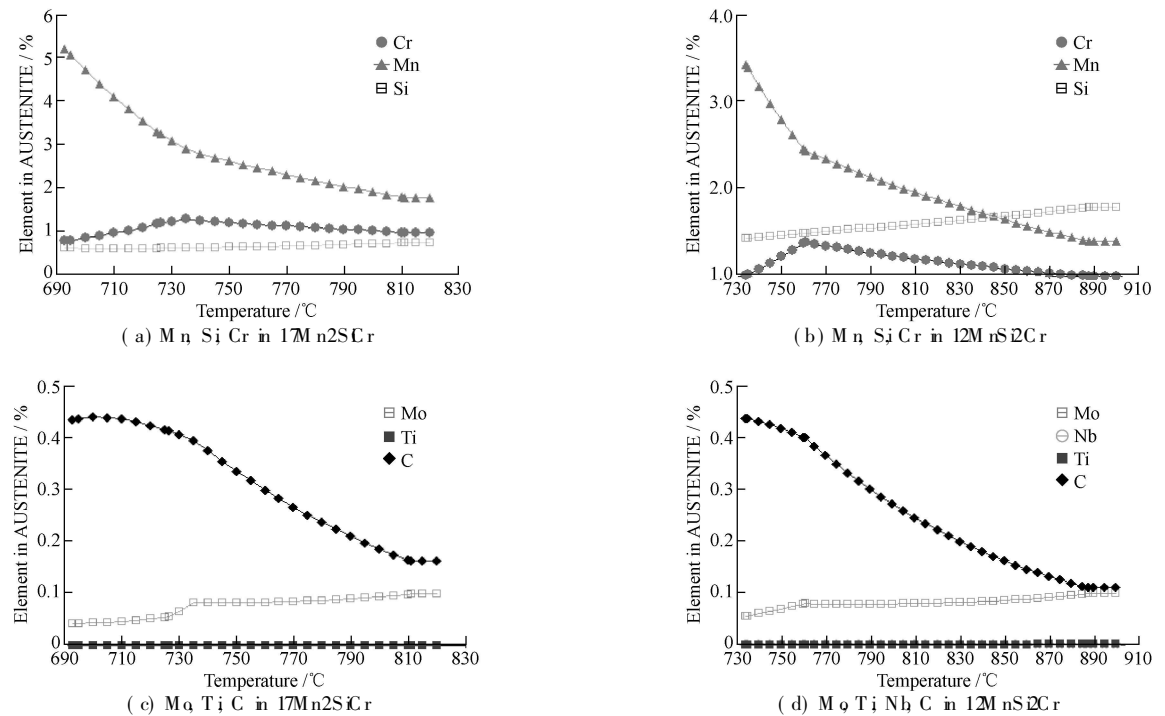
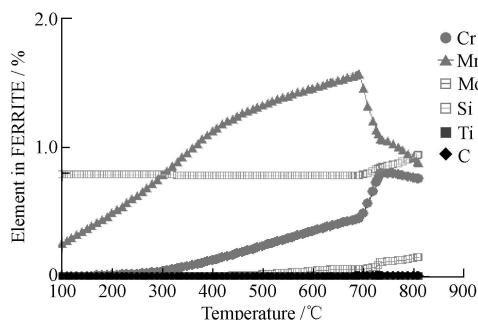


图 2 不同温度下两种钢奥氏体中合金元素含量的变化

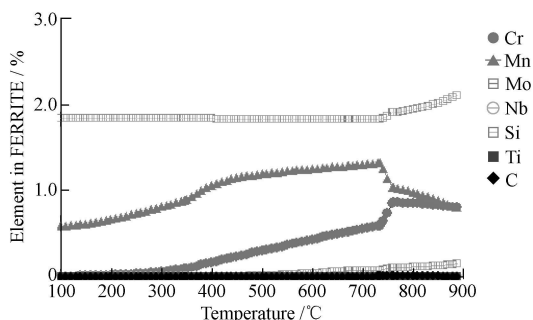
Fig 2 Changes of alloying contents in austenites of two steels with temperature

不同温度下 17Mn2SiCr 钢铁素体中合金元素含量的变化如图 3(a) 所示, 693 ~ 811 °C 两相区温度范围内, 随着铁素体含量的增加, Mn 元素由 0.88% 增加至 1.56%, 693 °C 以下随着碳化物的出现, Mn 含量逐步降至 0.25%; Si 元素在两相区范围内由 0.93% 降低至 0.76%, 此后不再变化; Cr 元素在两相区中先略有增加, 在 730 °C 左右达到峰值 0.69%, 后快速降至 0.45%, 在铁素体单相区 Cr 含量逐步下降; Mo 含量由 811 °C 时的 0.15% 降至 100 °C 时的

0.06%. 12MnSi2Cr 钢铁素体中合金元素含量的变化规律与 17Mn2SiCr 钢完全一致 (如图 3(b)), 不同之处在于, Si, Cr, Mo 在相同温度下的固溶量高于 17Mn2SiCr 钢, 脱溶倾向也小; 此外, 尽管 12MnSi2Cr 钢中的 Mn 含量低于 17Mn2SiCr 钢, 但随着温度的下降, 12MnSi2Cr 钢中 Mn 的脱溶倾向小于 17Mn2SiCr 钢, 100 °C 时铁素体中 Mn 含量为 0.59%, 而 17Mn2SiCr 钢中为 0.25%.



(a) 17Mn2SiCr



(b) 12MnSi2Cr

图 3 不同温度下两种钢铁素体中合金元素含量的变化

Fig 3 Changes of alloying contents in ferrites of two steels with temperature

不同温度下 17Mn2SiCr 钢 M(C, N) 相中合金元素含量的变化如图 4(a) 所示, 在 800 °C 以下的温度范围内, 该相中有 Cr 和 Mo 的溶入, 在 730 °C 左右溶入量最大, 超过了 10%. Nb 元素的加入对 M(C, N) 相中的元素组成有很大影响, 800 °C 以下, 12MnSi2Cr 钢 M(C, N) 相中 Nb 与 Ti 的质量之比约为 25:17 (原子数之比约为 11:14); 850 °C 以上, 随着温度升高, M(C, N) 相中 Ti 量迅速减少, 980 °C 时 Nb 与 Ti 原子数之比达到 1:1, 1200 °C 时原子数之比超过了 4:1 而 Cr 和 Mo 溶入 M(C, N) 的特点与 17Mn2SiCr 钢相似.

两种钢中 $M_{23}C_6$, M_7C_3 碳化物相中元素组成相同, 变化规律一致 (如图 4(c) ~ (f)). Fe 在这两类碳化物中的含量随温度升高而升高, Mn 则正好相反, 而 Cr 的含量变化比较复杂, 在一定温度下有峰值; Mo 在 $M_{23}C_6$, M_7C_3 碳化物相中的含量随温度升高先升后降, 12MnSi2Cr 钢中碳化物峰值温度高于 17Mn2SiCr 钢. 两种钢明显不同之处在于 17Mn2SiCr 钢的这两类碳化物中的 Mn 含量都高于 12MnSi2Cr 钢, 而 Cr 含量均低于后者.

3 讨论

3.1 合金元素对钢中奥氏体、铁素体的影响

与 17Mn2SiCr 钢相比, 12MnSi2Cr 钢中主要元素 C 降低至 0.12%, Mn 降低至 1.4%, Si 提高至 1.8%, 并且 Ti 降至 0.02%, 增加了 0.03% Nb. 上述成分调整对 12MnSi2Cr 钢中奥氏体、铁素体的影响表现如下: (1) 相变温度 A_1 和 A_3 升高, 这主要由于 Si 是缩小奥氏体相区元素, 提高了 A_1 和 A_3 相变温度, 而 Mn 的作用正好相反. (2) 两相区范围内, 随着温度的下降, 奥氏体中的 Mn 含量升高, Si 含量下降, Cr 含量先增后降, 但 12MnSi2Cr 钢奥氏体中 Cr 含量同比高于 17Mn2SiCr 钢. 尽管 12MnSi2Cr 钢的含碳量低于 17Mn2SiCr 钢, 但最终剩余奥氏体中碳量富集程度与 17Mn2SiCr 钢几乎相同, 这与上述奥氏体中 Cr 含量较高是一致的. (3) 12MnSi2Cr 钢铁素体中合金元素含量的变化规律与 17Mn2SiCr 钢完全一致, 差异在于 Si, Cr, Mo 在相同温度下的固溶量高于 17Mn2SiCr 钢. 12MnSi2Cr 钢铁素体中 Mn 的脱溶倾向较低, 因此尽管钢中 Mn 含量较低, 但 350 °C 以下低温区其铁素体含 Mn 量反而高于 17Mn2SiCr

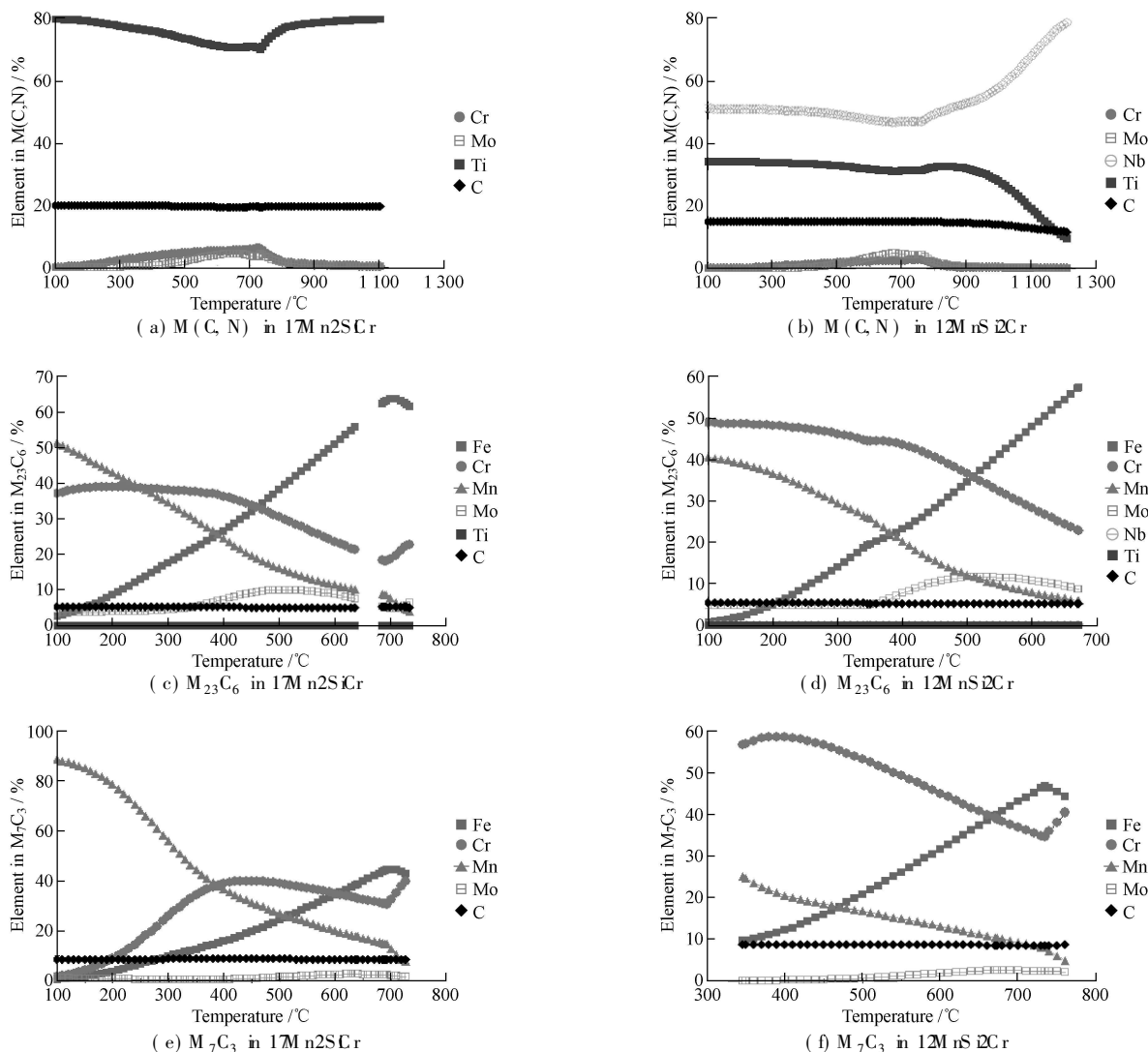


图 4 不同温度下碳化物中合金元素含量的变化

Fig 4 Changes of alloying contents in carbides of two steels with temperature

钢(见图 3)。(4) 12MnSi2Cr钢 Si含量显著高于 17Mn2SiCr钢, Si为非碳化物形成元素,因此其铁素体中 Si含量明显高。

3.2 合金元素对钢中碳化物的影响

与 17Mn2SiCr钢相比, 12MnSi2Cr钢铁素体状态下的碳化物总量减少了大约 30%, 减少的是出现于铁素体状态下的 $M_{23}C_6$ 、 M_7C_3 型碳化物, 这主要是由于钢中含 C量降低所致, 这与上述碳化物形成元素 Cr、Mo元素在铁素体基体中的含量比较高是吻合的。但 12MnSi2Cr钢中 $M_{23}C_6$ 、 M_7C_3 相中的 Cr含量还是较高, 而 Mn含量明显低于 17Mn2SiCr钢。

尽管 12MnSi2Cr钢中碳化物总量小于 17Mn2SiCr钢, 但由于 Nb元素的添加, 提高了 NbTi(C,N)的析出倾向和稳定性, 因此 12MnSi2Cr钢含

较多的 M(C,N)型碳化物, 并且提高了 M(C,N)相完全溶入奥氏体的温度。M(C,N)相在钢中的含量随温度变化不大, 但其成分会有所变化, 大约 600~700 °C温度范围内少量的 Cr、Mo会进入 M(C,N)相。高温下 12MnSi2Cr钢 M(C,N)相中的合金元素将以 Nb为主。

3.3 相组成及其成分对合金组织及其性能的影响

上述两种抽油杆钢相组成及其成分的计算和分析是基于理想的热力学平衡条件下进行的, 而实际抽油杆热轧过程中控轧控冷条件下获得的组织, 以及感应调质处理后的组织都是非平衡条件下获得的亚稳组织。所以, 难以直接利用上述计算结果预测抽油杆的组织性能, 但计算和分析获得的稳定相的信息能够帮助判断热加工、热处理过程中的相变行

为,以及亚稳相的形成倾向及其性能.

相对于 17Mn2SiCr 钢,成分调整后的 12MnSi2Cr 钢的相变温度 A_1 和 A_3 明显提高,加热及冷却过程中其相变温度升高,因此热加工、热处理工艺必须有所调整,尤其是热处理工艺. 12MnSi2Cr 钢中的 M(C, N) 变得更为稳定,可降低钢坯加热过程中奥氏体晶粒过大的风险, Nb 的加入也将加强控轧控冷条件下的晶粒细化效果^[6]. 尽管 12MnSi2Cr 钢中碳量较低,但其奥氏体能溶入更多的 CrMo 元素,从而保证了其淬透性,并且残余奥氏体中将有大程度的增碳. 12MnSi2Cr 钢铁素体中合金元素 SiCrMo 中的固溶量高于 17Mn2SiCr 钢,由此可以推断 12MnSi2Cr 钢在淬火获得马氏体或贝氏体亚稳组织后将保留更多的合金元素,回火过程中析出 $M_{23}C_6$, M_7C_3 碳化物中的 Cr 含量较高, Mn 含量较低,析出温度更高,析出量也较少. 这些变化有利于 12MnSi2Cr 钢韧性的提高. 此外,由于 Si 含量的升高, 12MnSi2Cr 钢淬火过程中抑制碳化物析出的作用增强,残余奥氏体增碳并进一步提高其稳定性^[7],并且贝氏体中残余奥氏体薄膜可降低氢在钢中的扩散速度而提高抗延迟断裂性能^[8],这也是其韧性提高的原因.

4 结束语

应用 MatPro 软件计算和分析表明:相对于 17Mn2SiCr 钢, 12MnSi2Cr 钢的相变温度 A_1 和 A_3 明显提高;奥氏体、铁素体中合金元素 SiCrMo 的固溶量都有所提高,而 $M_{23}C_6$, M_7C_3 型碳化物含量显著降低; Nb 元素的添加提高了 M(C, N) 的含量及其稳定性.

12MnSi2Cr 钢高韧性的原因在于以下几方面:其马氏体或贝氏体中的合金元素含量较高,而碳化物数量较少;钢中残余奥氏体的稳定性提高;此外, Nb+Ti 复合微合金化强化了晶粒细化效果.

参考文献:

- [1] 刘湘江, 闵永安, 毛远建. 连续抽油杆钢 15Mn2SiCr 的相变与组织控制 [J]. 上海金属, 2008, 30(1): 15-19.
- [2] 徐建宁, 屈文涛, 胥掌世, 等. 20N2Mo 抽油杆钢在湿 H_2S 环境中的腐蚀速率 [J]. 石油矿场机械, 2005, 34(6): 53-55.
- [3] HE Y, YANG K, LIU K. Age hardening and mechanical properties of a 2 400 MPa grade cobalt free managing steel [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2006, 37(4): 1107-1116.
- [4] CAO X, SAUNDERS N, CAMPBELL J. Effect of iron and manganese contents on convection-free precipitation and sedimentation of primary $\alpha-Al(FeMn)Si$ phase in liquid Al-11.5Si-0.4Mg alloy [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(7): 2303-2314.
- [5] KATTNER U R. Efficient phase diagram information and computational thermodynamics [J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2006, 27(2): 126-132.
- [6] 张永权. 低合金钢 [M] // 师昌旭. 材料科学与工程手册 (上卷). 北京: 化学工业出版社, 2004: 6'54-6'75.
- [7] 徐祖耀. 钢的组织控制与设计 [J]. 上海金属, 2007, 29(1/2): 1-8.
- [8] 刘东雨, 白秉哲, 方鸿生. Si 对低合金高强度钢和超高强度钢抗延迟断裂性能的影响 [J]. 国外金属热处理, 2001, 22(1): 25-27.

(编辑: 刘志强)