

新型油井管钢 33Mn2V 的奥氏体晶粒长大规律 *

钟云龙¹⁾ 刘国权¹⁾ 刘胜新^{1,2)} 刘长胜¹⁾
李光³⁾ 何岳³⁾ 钱红宝³⁾ 李洪德³⁾ 江玉祥³⁾

- 1) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083
2) 河北科技大学材料科学与工程学院, 石家庄 050054
3) 无锡西姆莱斯无缝钢管有限公司, 无锡 214026

摘 要 系统研究了用于生产 N80 级热轧非调质无缝油井管的钢种 33Mn2V 在不同加热温度和不同保温时间下的奥氏体晶粒长大规律. 结果表明, 该钢在 1100 和 1200 °C 保温时, 奥氏体晶粒等温长大规律较好地服从抛物线型经验表达式, 等温长大指数 n 均相当接近 1/2. 若等温时间为 10 min, 利用 ASTM 晶粒度级别等于 5.00 的临界判据定义的该钢实用奥氏体晶粒粗化温度位于 1250 °C 左右; 在 900—1250 °C 温度范围内, 该钢种奥氏体平均晶粒尺寸 (\bar{D}) 与加热温度 (T) 的定量关系近似服从 Arrhenius 关系: $\bar{D} = 1.12 \times 10^4 \exp(-8.31 \times 10^3/T)$. 表明该钢在高温加热时具有较好的抗晶粒粗化能力, 此结论对于将该钢种实际应用于 N80 级的热轧非调质无缝油井管工业化生产具有重要参考价值.

关键词 中碳微合金化钢, 无缝油井管, 奥氏体晶粒长大

中图法分类号 TG115.213.1

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2003)07-0699-05

AUSTENITE GRAIN GROWTH BEHAVIOR OF STEEL 33Mn2V DESIGNED FOR OIL-WELL TUBES

ZHONG Yunlong¹⁾, LIU Guoquan¹⁾, LIU Shengxin^{1,2)}, LIU Changsheng¹⁾, LI Guang³⁾,
HE Yue³⁾, QIAN Hongbao³⁾, LI Hongde³⁾, JIANG Yuxiang³⁾

1) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

2) School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050054

3) Wuxi Seamless Steel Tube Company, Ltd., Wuxi 214026

Correspondent: LIU Guoquan, professor, Tel: (010)62332179, Fax: (010)62327283,

E-mail: g.liu@ustb.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50271009 and 50171008), Wuxi Seamless Steel Tube Company, Ltd. and Vanadium International Technical Committee (VANITEC)

Manuscript received 2002-08-05, in revised form 2003-01-10

ABSTRACT For a better understanding of new steel 33Mn2V for oil-well tubes, austenite grain growth behavior of the steel is experimentally studied at various elevated temperatures and holding for different times. Although the steel has no sharp defined grain coarsening temperature from the grain size-temperature curve, a kind of austenite grain coarsening temperature is practically defined as about 1250 °C according to ASTM grain size grade $G=5.00$. It is also found that, when heating within the range from 900 °C to 1250 °C, the temperature dependence of the average austenite grain size (μm) of the steel can be well described by an Arrhenius-type equation: $\bar{D} = 1.12 \times 10^4 \exp(-8.31 \times 10^3/T)$. Isothermal growth equations of austenite grains in parabolic type with the exponent close to 1/2 are also obtained when the steel was heated at 1100 °C and 1200 °C, respectively. The results show that the steel has good anti-coarsening ability at elevated temperatures, which is very important in putting the said steel into industrial production of N80 grade hot-rolling non-quenched/tempered seamless oil-well tubes.

KEY WORDS medium-carbon microalloyed steel, seamless oil-well tube, austenite grain growth

N80 级热轧非调质钢主要用于国内油田的采油井管, 属于石油专用管系列之一^[1]. 33Mn2V 是近年来无锡西姆莱斯无缝钢管公司与江阴兴澄钢铁公司联合试制成功的一种热轧非调质油井管钢, 并成功试制出 N80 级非调质无缝钢质油井专用管, 各项性能指标均符合美国

* 国家自然科学基金 50271009 和 50171008, 无锡西姆莱斯无缝钢管有限公司和国际钒技术委员会 (VANITEC) 资助项目
收到初稿日期: 2002-08-05, 收到修改稿日期: 2003-01-10
作者简介: 钟云龙, 男, 1978 年生, 硕士生

石油协会 API Spec 5CT 标准^[2]和中华人民共和国天然气行业标准, 已规模化生产和销往国外. 然而, 对该钢的晶粒长大规律尚缺乏系统性的应用基础研究. 其中, 穿管前钢坯的加热温度和保温时间是影响奥氏体晶粒长大的重要工艺参数, 对奥氏体分解转变产物的数量、形态和尺寸等有重要的间接影响; 含 V 等微合金元素的 N80 级油井管用 33Mn2V 钢, 因为涉及碳氮化合物的溶解与析出^[3,4], 对其奥氏体晶粒长大规律的研究显得更为必要. 因此, 本文对 33Mn2V 钢的奥氏体晶粒长大规律进行了比较系统的实验研究.

1 实验方法

实验材料为无锡西姆莱斯无缝钢管有限公司在热轧非调质无缝油井钢管实际生产中所用 33Mn2V 连铸连轧管坯, 其化学成分(质量分数, %)为: C 0.30, Mn 1.65, Si 0.29, P 0.014, S 0.004, V 及 Ti 适量.

在钢坯上取样并精加工成直径为 12 mm、长为 12 mm 圆柱型试样, 密封于抽高真空石英管内以防止高温氧化, 置入箱式炉加热至预定温度保温预定时间后取出试样, 迅速砸碎石英管, 将试样扔进水中淬火.

淬火后对试样磨样、抛光, 然后用饱和苦味酸、十二烷基苯磺酸钠及双氧水按一定比例配置成的溶液浸蚀. 清楚显示出原奥氏体晶界后, 按照 ASTM 晶粒度测量标准, 采用定量金相法测出试样的平均晶粒截线长度 \bar{L}_3 (单位为 mm, 又称为平均晶粒尺寸 \bar{D} , 单位 μm), 相对误差均小于 5%. 并用下式^[5]求得相应的 ASTM 晶粒度级别

$$G = -3.2877 - 6.6439 \lg \bar{L}_3 \quad (1)$$

2 实验结果与分析

2.1 加热温度与奥氏体晶粒尺寸

2.1.1 实用奥氏体晶粒粗化温度 将 33Mn2V 钢在 900, 950, 1100, 1150, 1200 和 1250 °C 保温 10 min 后, 测量奥氏体晶粒平均晶粒尺寸和晶粒度的级别, 结果如表 1 所示.

表 1 33Mn2V 钢在不同温度保温 10 min 后的奥氏体晶粒参数实测数据

Table 1 Experimental data of austenite grain size of steel 33Mn2V, isothermally treated for 10 min at different temperatures

Temperature, °C	\bar{D} , μm	ASTM grade, G
900	10.2	9.95
950	13.2	9.18
1100	29.6	6.87
1150	35.7	6.33
1200	36.9	6.23
1250	56.0	5.03

根据表 1 的数据绘出 33Mn2V 钢在不同奥氏体化温度保温 10 min 的晶粒尺寸变化规律的曲线, 如图 1 所

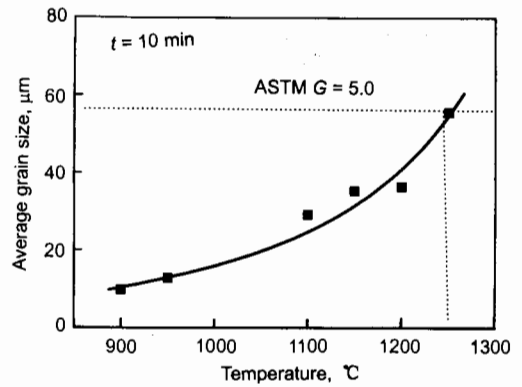


图 1 加热温度对 33Mn2V 钢奥氏体晶粒尺寸的影响

Fig.1 Temperature dependence of the austenite grain size \bar{D} for steel 33Mn2V ($t=10$ min)

示. 图 2 为相应温度下的原奥氏体晶粒形态. 当加热温度从 900 °C 提高到 1250 °C 时, ASTM 晶粒度级别从 9.95 降到 5.03; 在 1250 °C 保温 10 min 的晶粒度级别仍保持 5.00 级左右.

与许多钢种不同, 该钢不存在某一很窄的温度范围内奥氏体晶粒急剧粗化的现象. 然而仍可方便地采用如下判据定义钢的奥氏体晶粒粗化特征温度. 例如, 以 ASTM 晶粒度级别 $G=5.00$ (平均晶粒尺寸 $\bar{D}=56.5 \mu\text{m}$) 为判据, 则该钢的奥氏体晶粒粗化温度约为 1250 °C; 将判据改为 ASTM 晶粒度级别 $G=4.00$ ($\bar{D}=79.9 \mu\text{m}$), 则依此定义的奥氏体晶粒粗化温度将明显高于 1250 °C. 这说明该钢在高温加热时具有较好的抗晶粒粗化能力.

考虑到该钢中具有较高含量的降低 V 固溶温度的 Mn 元素, V 在低至 1100 °C 的温度下应基本固溶于奥氏体中, 在 1100 °C 及其以上的温度加热时, 该钢仍具有的一定抗晶粒粗化能力, 这极可能来自微钛处理时溶入钢中的 Ti.

2.1.2 实验结果的 Arrhenius 分析 从热力学和动力学观点综合分析, 奥氏体晶粒的长大是一种热激活、扩散与界面反应控制的物理冶金过程, 主要表现为晶界的迁移. 钢在加热过程中发生奥氏体化转变后, 在奥氏体晶界净驱动压力的作用下发生晶界迁移, 导致晶粒长大. 因此, 加热温度对晶粒长大的影响, 实质上是对钢中晶界处原子跨越界面迁移的扩散过程的影响. 当保温时间为给定值时, 可以考虑用 Arrhenius 形式的公式描述该类影响规律. 基于金属学基本原理^[6,7], 其推导思路如下:

已知大角度晶界的迁移率 M 正比于晶界扩散系数, 且通常与温度 T 之间服从 Arrhenius 关系^[6]

$$M = M_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

式中, M_0 为常数; Q 为晶界迁移的表观激活能, J/mol; R 为普适气体常数, J/(mol·K); T 为热力学温度, K.

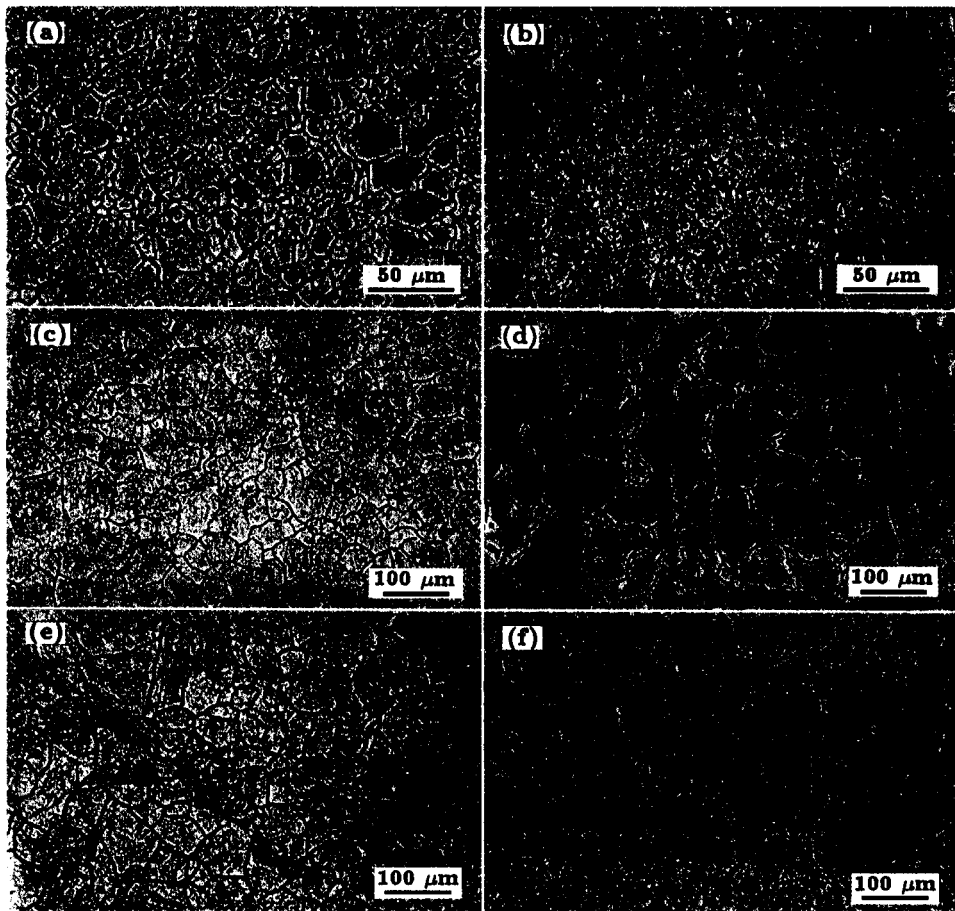


图 2 33Mn2V 钢在不同加热温度下奥氏体晶粒形貌

Fig.2 OM morphologies of austenite grain in steel 33Mn2V heated at 900 °C (a), 950 °C (b), 1100 °C (c), 1150 °C (d), 1200 °C (e) and 1250 °C (f) for 10 min

取 D 表示晶粒直径, 考虑到众多理论和实验研究均表明晶界移动速度 dD/dt 为其净驱动压力 (正比于 $1/D$) 与晶界迁移率 M 的乘积, 在恒温条件下对 dD/dt 积分并假定长大后晶粒尺寸远大于起始尺寸, 则可推知 \bar{D}^2 正比于 Mt .

在两种不同温度下获得的 33Mn2V 钢的奥氏体晶粒等温长大实验结果 (见本文 2.2 节) 与上述 \bar{D}^2 正比于 Mt 的关系形式上相同, 指数值基本一致. 因此可以认为, 该关系式近似适用于 33Mn2V 钢的奥氏体晶粒长大. 将式中等温时间 t 设定为常数 (例如设为 $t=10$ min), 并将式 (2) 代入, 可得

$$\bar{D}^2 = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3)$$

或

$$\bar{D} = A^{1/2} \left[\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \right]^{1/2} \quad (4)$$

对式 (3) 两边取对数并加以整理, 可得

$$\ln \bar{D} = \frac{1}{2} \ln A - \frac{1}{2} \frac{Q}{RT} \quad (5)$$

式中, A 为包含晶界扩散系数以及等温时间因子在内的常数.

将表 1 中在 900—1250 °C 等温 10 min 时所测原奥氏体晶粒尺寸按式 (4) 进行回归分析, 获得温度与平均晶粒尺寸间的关系式如下

$$\bar{D} = 1.12 \times 10^4 \exp(-8.31 \times 10^3/T) \quad (6)$$

图 3 即为将式 (6) 按式 (5) 形式绘制的 33Mn2V 钢等温 10 min 条件下奥氏体晶粒尺寸与加热温度的 Arrhenius 图. 由此可估算出在所研究的温度范围内奥氏体晶界迁移的表观激活能 $Q \approx 138.0$ kJ/mol, 与文献 [7] 中 γ -Fe 在 $T=1310$ K (1037 °C) 时的晶界扩散激活能 $Q_B=159$ kJ/mol 处于同一数量级.

2.2 奥氏体晶粒的等温长大规律

在 1100 和 1200 °C 保温 10—80 min 后实测的 33Mn2V 钢奥氏体晶粒大小和晶粒度级别列于表 2 中. 据此绘出在这两种典型加热温度 (相当于工业生产中穿管工序预加热温度和穿管偶然暂停时的加热炉临时性待温温度) 下奥氏体晶粒等温长大曲线 (见图 4).

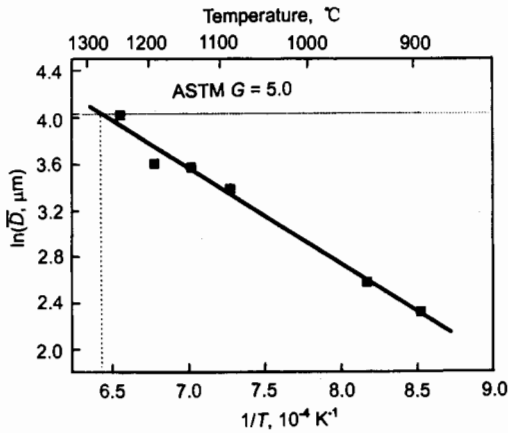


图3 33Mn2V 钢奥氏体晶粒尺寸与加热温度的 Arrhenius 关系

Fig.3 Arrhenius-type relation between the austenite grain size ($\ln \bar{D}$) of steel 33Mn2V and the heating temperature ($1/T$)

表 2 33Mn2V 钢在 1100 和 1200 °C 奥氏体晶粒长大规律的实测数据

Table 2 Experimental data of austenite grain growth of steel 33Mn2V at 1100 °C and 1200 °C

t min	1100 °C		1200 °C	
	\bar{D} , μm	ASTM grade	\bar{D} , μm	ASTM grade
10	29.6	6.87	36.9	6.23
20	39.6	6.03	45.8	5.61
40	63.8	4.65	69.6	4.40
60	78.9	4.04	82.7	3.90
80	92.4	3.58	97.3	3.44

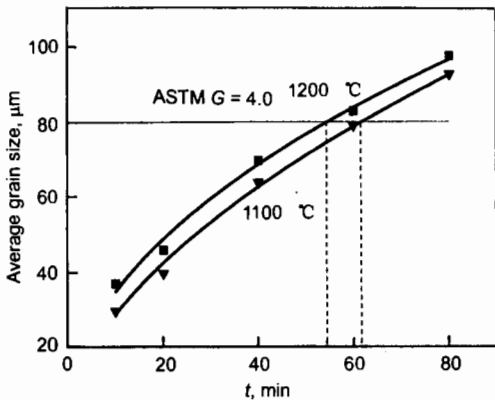


图4 不同加热温度和不同保温时间下的 33Mn2V 钢奥氏体晶粒长大规律

Fig.4 Austenite grain growth curves at two heating temperatures for different holding times

在等温长大条件下，奥氏体平均晶粒尺寸大致呈如下抛物线规律变化

$$\bar{D} = Kt^n \quad (7)$$

式中， K 和 n 是与材料和温度有关的常数。

将表 2 中 t 和 \bar{D} 的实验数据代入式 (7) 进行回归分析，分别得到 1100 和 1200 °C 保温时奥氏体平均晶粒尺寸 \bar{D} 的经验表达式为

$$\bar{D}_{1100\text{ °C}} = 7.94 t^{0.56} \quad (8)$$

$$\bar{D}_{1200\text{ °C}} = 11.26 t^{0.49} \quad (9)$$

可见在 1100 和 1200 °C 两种温度下，33Mn2V 钢奥氏体晶粒等温长大指数 n 均相当接近 1/2。

把 1100 和 1200 °C 下不同保温时间分别代入式 (8, 9)，得出计算的奥氏体平均晶粒尺寸，见图 5。从图可见，晶粒尺寸预报值 \bar{D}_c 与实测值 \bar{D}_m 相当吻合。由此表明，经验表达式 (8, 9) 基本客观地反映了该钢的奥氏体晶粒等温长大规律。

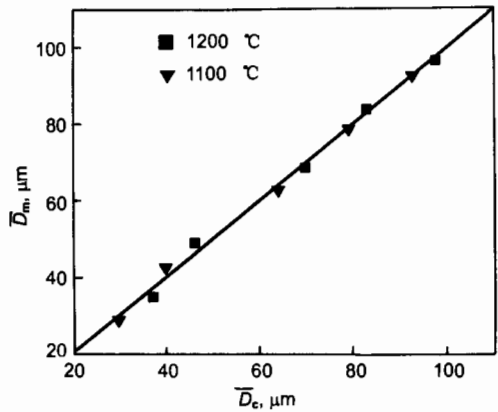


图5 奥氏体平均晶粒尺寸实测值与计算值的对比

Fig.5 Comparison of measured \bar{D}_m and calculated \bar{D}_c austenite average grain size

由式 (8, 9) 可以推断出，在 1100 和 1200 °C 加热，当到温后保温时间分别小于 62 和 55 min 时，可保证 33Mn2V 钢的奥氏体 ASTM 晶粒度级别不小于 4.00 级 (平均晶粒尺寸 \bar{D} 不大于 79.9 μm)。若晶界迁移机制不变，则式 (5) 中的晶界迁移表观激活能 Q 值不随等温时间延长而变化，在等温时间 t 分别为 20, 40, 60 和 80 min 时，在 950—1250 °C 温度范围内的 $\ln \bar{D} - (1/T)$ 曲线应是图 3 中数据拟合线平行的一组直线，其截距可以由表 2 中晶粒尺寸 \bar{D} 和等温温度 T 的实验数据按下式大致估计出来。

$$\ln \bar{D} = \frac{1}{2} \ln A - \frac{1}{2} \frac{Q}{RT} = \frac{1}{2} \ln A - 8.31 \times 10^3 \frac{1}{T} \quad (10)$$

3 结论

(1) 由于微合金元素的作用，33Mn2V 钢不具有在某一相当窄的温度范围内奥氏体晶粒急剧粗化的特征。若以 ASTM 晶粒度级别为 5.00 (平均晶粒尺寸 $\bar{D} = 56.5 \mu\text{m}$) 为判据，则可认为该钢的实用奥氏体晶粒粗化温度约为 1250 °C。

(2) 在 950—1250 ℃ 范围内, 等温时间为 10 min, 实验测得的 33Mn2V 钢的奥氏体平均晶粒尺寸 \bar{D} 与加热温度 T 之间的定量关系近似服从 Arrhenius 关系

$$\bar{D} = 1.12 \times 10^4 \exp(-8.31 \times 10^3/T)$$

(3) 33Mn2V 钢在高温下保温, 奥氏体平均晶粒尺寸 \bar{D} 随等温时间 t 延长呈抛物线规律长大, 其经验表达式为: $\bar{D} = 7.94 t^{0.56}$ (在 1100 ℃ 保温); $\bar{D} = 11.26 t^{0.49}$ (在 1200 ℃ 保温). 等温长大指数 n 接近 1/2. 由此可推知, 为保证奥氏体 ASTM 晶粒级别不低于 4.00, 该钢在 1100 和 1200 ℃ 保温时间分别不宜超过 62 和 55 min.

综上所述, 33Mn2V 钢具有较好的高温抗奥氏体晶粒粗化能力. 这一特性为其成功用于 N80 级热轧非调质无缝油井管工业化生产创造了有利条件.

北京科技大学材料学院实验测试中心金相室边建华等同志和新金属材料国家重点实验室张艳老师对本文作者和本工作给予了大力帮助, 在此谨致谢忱. 作者同时对中国金属学会对其开展钒在钢铁材

料中的应用研究给予的支持和关注表示衷心感谢.

参考文献

- [1] Zhang Z F. *Steel Tubes*, 1999; 28(5): 42
(张志福. 钢管, 1999; 28(5): 42)
- [2] American Petroleum Institute Specification 5CT. *Casing and Tubing*. Version 6, 1998
- [3] He K, Baker T N. *Mater Sci Eng*, 1998; A256: 111
- [4] Yu D, Dunne D P, Chandra T, Barbaro F J. *Mater Trans JIM*, 1996; 37: 1554
- [5] Yu Y N, Liu G Q. *Stereology: Principles and Applications of Quantitative Microstructural Analysis*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1989: 12
(余永宁, 刘国权. 体视学——组织定量分析的原理和应用. 北京: 冶金工业出版社, 1989: 12)
- [6] Yu Y N. *Principle of Physical Metallurgy*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 366, 370, 456
(余永宁. 金属学原理. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 366, 370, 456)
- [7] Humphrey F J, Hatherly M. *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*. Oxford: Pergamon Press, 1995: Chapters 4 and 9