

· XXXX ·



## 回火工艺对 110 ksi 钢级厚壁钢管组织和硬度的影响

王正<sup>1</sup>, 王健<sup>2</sup>, 陈丽<sup>1</sup>, 扈立<sup>1</sup>

(1 天津钢管制造有限公司, 天津 300301;

2 中信泰富特钢集团有限公司销售总公司能源工程项目公司, 江阴 214429)

**摘要:**通过研究不同回火温度及保温时间对淬火后壁厚外侧为马氏体(M)组织、壁厚中间部位为马氏体+贝氏体(M+B)组织的厚壁抗硫套管钢显微组织和硬度的影响。结果表明,回火温度区间为695~720 °C时,由于显微组织差异导致的洛氏硬度波动为0.8~1HRC。随回火保温时间延长,两种组织洛氏硬度均呈下降趋势,但在保温时间为75~85 min时,两种组织均出现明显二次硬化现象。对不同回火工艺试样显微组织观察发现,马氏体组织固溶碳含量较高,回火过程中碳原子脱溶析出导致硬度衰减相对较快,回火稳定性较差。但较高的固溶碳含量增加了碳化钒(VC)微合金析出相的百分比,由此产生的二次硬化现象补偿了碳脱溶导致的硬度衰减。因此,实际生产过程中应尽量获得均匀一致的显微组织,以减小钢管壁厚范围内硬度波动。同时,回火处理应避开二次硬化区间,使洛氏硬度满足抗硫管材机械性能要求。

**关键词:**显微组织; 回火; 厚壁; 微合金化; 硬度波动**DOI:**10. 20057/j. 1003-8620. N250586 **中图分类号:**TG156

## Effects of Tempering Process on Microstructure and Hardness of 110 ksi Grade Thick Wall Casing Steel Pipes

Wang Zheng<sup>1</sup>, Wang Jian<sup>2</sup>, Chen Li<sup>1</sup>, Hu Li<sup>1</sup>

(1 Tianjin Pipe Co., Ltd., Tianjin 300301, China;

2 Citic Pacific Special Steel Holdings Energy Engineering Co., Ltd., Jiangyin 214429, China)

**Abstract:** The effects of different tempering temperatures and holding times on the microstructure and hardness of thick wall sulfur-resistant casing steel, which exhibits martensite (M) structure at the outer wall and martensite + bainite (M+B) structure at the middle wall after quenching, were investigated. The results show that in the tempering temperature range of 695 °C-720 °C, Rockwell hardness fluctuation caused by microstructure differences is 0.8 - 1 HRC. Both types of microstructure show a decreasing trend in Rockwell hardness with the prolongation of tempering holding time. But when the tempering holding time is 75 min - 85 min, both groups have obvious secondary hardening phenomenon. Microstructure observation on samples subjected to different tempering process shows that, solid solution carbon content of martensite structure is high, and the precipitation of carbon atoms during tempering leads to relatively fast hardness attenuation and poor tempering stability. However, the higher solid solution carbon content increases the percentage of vanadium carbide (VC) microalloyed precipitates, and the secondary hardening phenomenon compensates for the hardness degradation caused by carbon dissolution. In actual production, the uniform microstructure should be obtained as far as possible to reduce the hardness variation in the wall thickness range of the pipe. At the same time, tempering treatment should avoid the secondary hardening interval, so that the hardness value can meet the requirements of mechanical properties of sulfur-resistant pipes.

**Key Words:** Microstructure; Tempering Treatment; Thick Wall; Micro Alloy; Hardness Fluctuation

我国约有 1/3 的油气田含有 H<sub>2</sub>S 腐蚀性介质,广泛分布在四川盆地、塔里木盆地、长庆、华北地区<sup>[1]</sup>。随着能源需求的日益增长,勘探开发向地质结构复杂、高温高压、高腐蚀性等深井油气田不断推进,油井管的服役工况日益严苛,国内市场对油井管理化性能、机械性能、耐蚀性能提出特殊要求<sup>[2-3]</sup>。特别

是钢管屈服强度、硬度指标波动范围要求较高。目前,开发的 110 钢级抗硫化物应力腐蚀无缝钢管通常要求屈服强度为 758~828 MPa,硬度值不超过 30HRC,同时,全壁厚范围内硬度值波动小于 3HRC。但抗硫钢管依然存在全壁厚范围内硬度值波动范围较大的问题,在合金化学成分一定的情况

作者简介: 王正(1983—),男,硕士,高级工程师; **E-mail:** wangguiqi@citicsteel.com; **收稿日期:** 2025-12-03

通信作者: 扈立(1983—),男,硕士,高级工程师; **E-mail:** tjhuli@126.com

Editorial Office of Special Steel. OA under CC BY-NC-ND 4.0

下,减小硬度波动问题主要是提高材料的组织均匀性。经过高温回火后的马氏体组织主要由铁素体基体和弥散分布的颗粒状碳化物构成,是最有利于抵抗SSC的组织。因此,通过厚壁钢管显微组织均匀性控制,使硬度值满足抗硫管的机械性能要求<sup>[4]</sup>。此外,钒(V)是普遍采用的微合金化元素之一,在钢材轧制和热处理过程中发挥细晶强化和析出强化作用,从而使钢具备特殊的理化及机械性能<sup>[5]</sup>。

从显微组织结构特征和热处理工艺角度出发,模拟回火热处理试验,通过改变回火温度和保温时间,研究了钒微合金化厚壁套管钢硬度波动的影响因素,对产品设计和工艺控制具有一定指导意义。

## 1 试验材料及方法

以壁厚为36.50 mm的110 ksi钢级抗硫无缝钢管为研究对象,主要化学成分见表1。

钢管采用“外淋+内喷”方式淬火处理后,使用ZEISS Imager A.2金相显微镜进行显微组织观察发现,钢管内壁、外壁显微组织为马氏体(M),壁厚中间位置显微组织为马氏体+贝氏体(M+B)。其中,B组织比例约为50%。显微组织照片如图1所示。

为考察不同显微组织经过回火处理后的硬度波动情况,分别从样管壁厚外侧及中间位置取 $\phi 5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 圆棒试样,使用LINSEIS L78型金属膨胀仪进行模拟回火热处理试验。

试验方案示意图如图2所示。试验共2组,第

一组为回火温度系列试验,参考钢管批量生产热处理工艺制度,样品在系列试验温度 $T=695、700、705、710、715、720 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保温90 min后空冷,随后进行HRC硬度测试。第二组为回火保温时间系列试验,根据该钢级套管生产热处理回火温度范围,选择 $710 \text{ }^\circ\text{C}$ 回火处理,分别保温不同时间 $t=65、70、75、80、85、90 \text{ min}$ 后空冷,随后进行HRC硬度测试。

硬度测试在ZwickAT200DR-T型硬度计上进行。壁厚外侧样品初始硬度值为51.1HRC,壁厚中间样品初始硬度值48.8HRC。

使用Thermo-Scientific Apreo 2S场发射扫描电镜对样品微观结构及析出相特征进行表征。

## 2 试验结果

### 2.1 回火温度对硬度波动的影响

图3(a)所示为硬度值随回火温度变化趋势。可以看出,回火温度为 $T=695、700、705、710、715、720 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,壁厚外侧硬度值和衰减比例均高于壁厚中间,随着回火温度升高,两组样品硬度值均呈现下降趋势,而两组样品硬度衰减比例呈上升趋势。

### 2.2 回火保温时间对硬度波动的影响

图3(b)所示为硬度值随回火保温时间变化趋势。可以看出,回火保温时间 $t=65、70、75、80、85、90 \text{ min}$ 时,壁厚外侧硬度值均高于壁厚中间,随着回火保温时间延长,壁厚外侧和壁厚中间硬度值整体呈下降趋势,但回火保温时间为75~85 min时,硬度

表1 试验钢种化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of tested steels

C	Si	Mn	Cr	Mo	V	P	S	%
0.23~0.28	0.12~0.35	0.30~0.50	0.80~1.15	0.70~0.80	0.05~0.09	0.011	0.002	

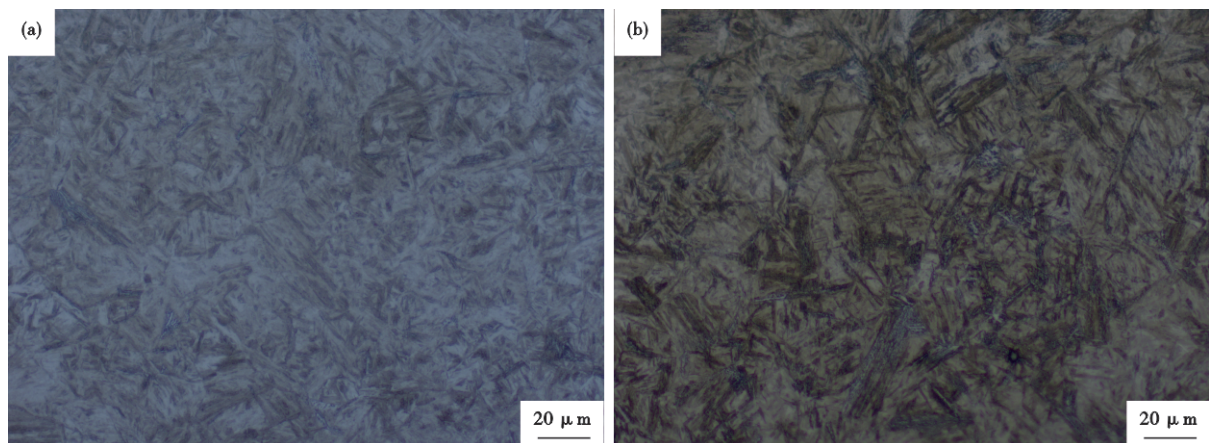


图1 试验钢管显微组织:(a)壁厚外侧,(b)壁厚中间

Fig. 1 Microstructure of test samples : (a) outer wall, (b) midst wall

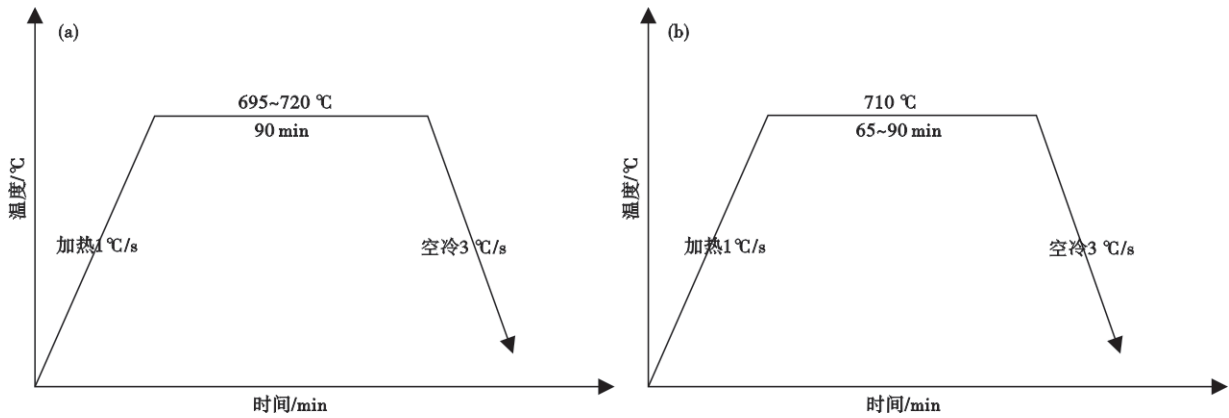


图2 试验方案示意图:(a)不同回火温度,(b)710 °C不同保温时间

Fig. 2 Schematic diagrams of testing program : (a)different tempering temperatures, (b)different holding times at 710 °C

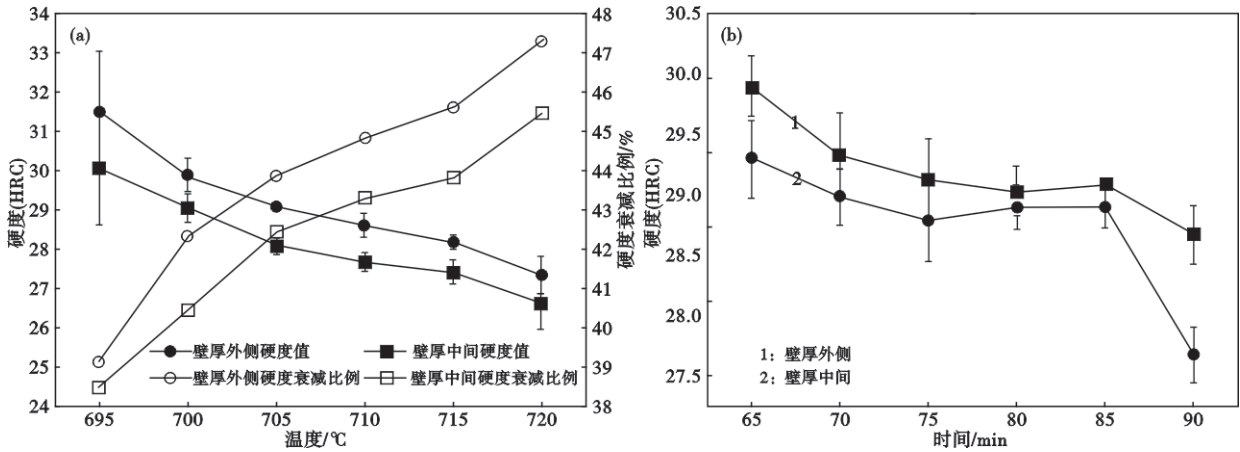


图3 硬度(HRC)变化曲线:(a)“硬度(HRC)&衰减比例—回火温度”曲线,(b)“硬度(HRC)—回火时间”曲线

Fig. 3 Hardness/(HRC) variation curves: (a) Hardness (HRC) and reduction ratio with different temperature, (b) Hardness (HRC) with different holding times at 710 °C

值略有上升,在回火保温时间为 90 min 时,硬度值显著下降。

### 3 分析与讨论

#### 3.1 硬度的影响因素

硬度是测量金属材料塑性变形抗力最简单的试验方法<sup>[6]</sup>。大多数硬度试验是压痕试验,不论是测量压痕面积还是压痕深度,都直观反映出金属材料的塑性变形抗力。金属材料塑性变形的本质是位错运动,而位错的运动能力受位错密度和加工硬化能力的影响,因此,影响金属材料位错密度和加工硬化性能的因素,将同样对硬度值产生显著影响。

一般认为,相变温度会影响母相和生成相的强度,因此,低合金钢中位错密度主要由相变温度决定<sup>[7-8]</sup>。图 4 为两种组织冷却过程  $\Delta L$ (伸长量)- $T$ (温度)曲线,可以看出,相变产物为 M+B 混合组织

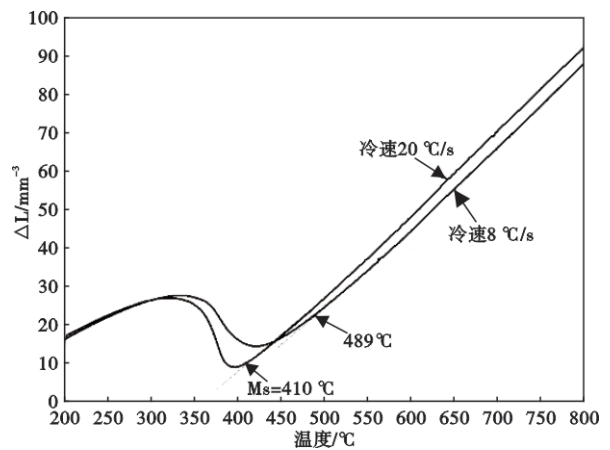


图4 测试样品“ $\Delta L$ (伸长量)- $T$ (温度)”曲线

Fig. 4 Curves of elongation and temperature of test samples

时,相变温度为 489 °C,高于获得全部 M 组织的相变温度。图 5 为两种组织的 TEM 照片,通过对比可以发现,由于相转变温度相对较高,贝氏体组织中位

错密度低于马氏体。

在微合金钢回火过程中,渗碳体具有沉淀析出的动力学优势,它们的析出首先造成回火过程硬度的降低,同时消耗了固溶态碳原子。随着合金碳化物的析出,硬度又开始增加,产生二次硬化现象<sup>[9]</sup>。但回火时间继续延长会使合金析出相粗化,硬度值继续降低。

### 3.2 回火过程显微组织变化

回火过程描述的是处于亚稳态的试样,在低于奥氏体形成温度的某一温度等温过程中显微组织和力学性能发生的变化。在回火过程中,显微组织和性能的变化速率由原始试样偏离平衡状态的程度来衡量。从这一点考虑,贝氏体和马氏体之间的回火行为存在许多本质上的不同。

马氏体回火过程中的组织变化可以分成几个阶段<sup>[10]</sup>:在回火过程的起始阶段,固溶体中过量的碳原子偏聚到缺陷位置或者在固溶体内部形成团

簇,然后碳原子以碳化物形式析出。碳原子具有很强的固溶强化作用,因此,回火过程中碳的析出使马氏体强度急剧下降。同时,也将伴随硬度值的剧烈波动。图6(a)所示为管材外壁马氏体组织金相照片,经过710 °C×90 min回火处理后的显微组织照片如图6(b)所示。对比发现,随着回火过程的进行,几乎所有过量碳原子均会析出,碳化物也将转化成更加稳定的渗碳体。继续回火则会导致碳化物发生球化,大量位错结构在这一阶段发生回复,位错运动阻力显著降低,表现为硬度值下降。

与马氏体组织不同,贝氏体中的碳不是位于固溶体中,而是以粗大碳化物的形式析出,如图7所示,其对强度的贡献不大。从这个角度出发,碳原子析出过程对贝氏体组织硬度波动的影响较小。也就是说,贝氏体的回火稳定性优于马氏体组织,这与试验得到两种组织的硬度衰减趋势是基本一致的。

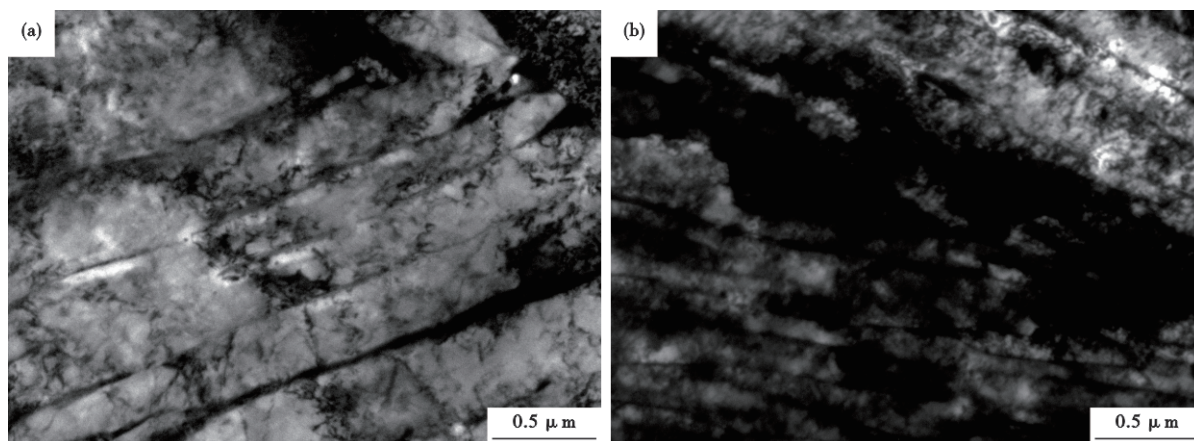


图5 试验钢管透射电镜照片:(a)贝氏体,(b)马氏体  
Fig. 5 TEM structure of test samples : (a) bainitic structure, (b) martensitic structure

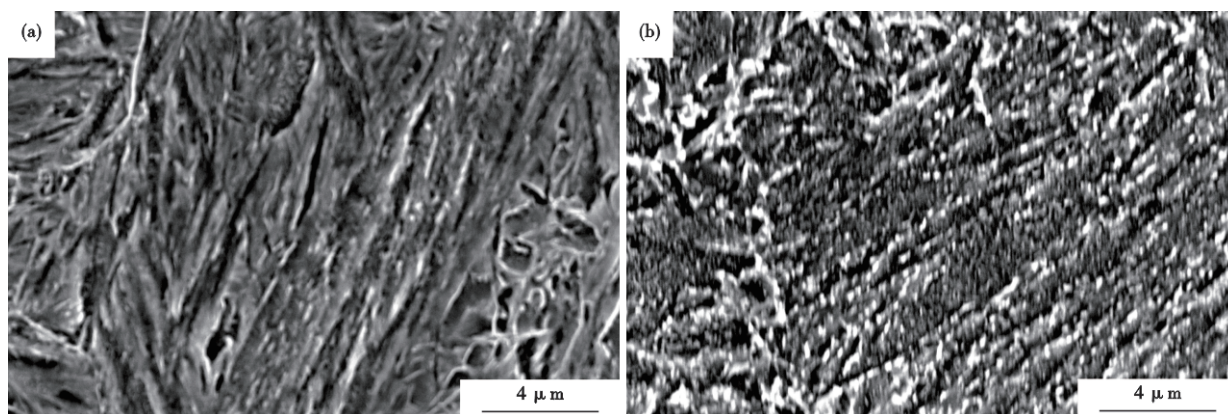


图6 钢管外壁样品显微组织:(a)初始马氏体组织,(b)710 °C×90 min回火处理后  
Fig. 6 Outer wall microstructure of pipe : (a)original martensite, (b)microstructure after tempering for 90 min at 710 °C

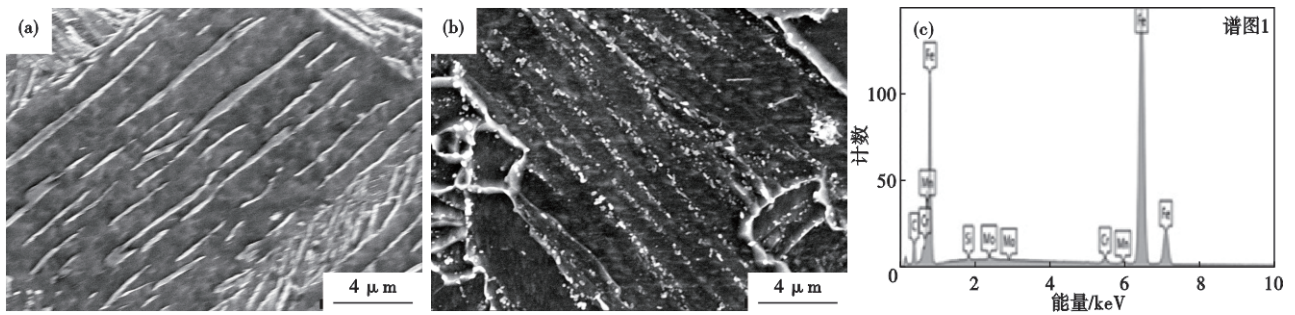


图7 钢管壁厚中间样品显微组织:(a)贝氏体组织及粗大渗碳体,(b)710 °C×90 min回火处理后,(c)渗碳体EDS谱图  
Fig. 7 Mid-wall microstructure of pipe : (a)bainite with coarse cementite particles, (b)after tempering for 90 min at 710 °C, (c) EDS spectrum of cementite

### 3.3 微合金钢的二次硬化

微合金钢中碳化物析出相产生的二次硬化现象也会显著影响硬度值。在含有Cr、Mo、V、Nb等强碳化物形成元素的马氏体钢中,合金碳化物的形成需要置换原子进行长程扩散,因此它们的析出是非常缓慢的<sup>[11-12]</sup>。因此,渗碳体具有沉淀析出的动力学优势,它们的析出首先造成回火过程硬度的降低,同时,消耗了固溶态碳原子。随着合金碳化物的析出,由于VC等微合金析出相尺寸相对细小,它们在位错运动过程中将发挥显著的析出强化作用,这种强化作用抵消了由于过饱和碳析出导致材料软化,甚至造成硬度值的升高,产生二次硬化现象。

系列温度回火对比试验结果显示,壁厚外侧和壁厚中间样品硬度均有衰减,且马氏体衰减相对较快,说明碳原子的固溶度是影响硬度值的主要因素,它的脱溶软化导致硬度值衰减较快。选取壁厚外侧和壁厚中间位置经710 °C×90 min回火处理后的两组样品,使用扫描电镜对样品表面2.5 mm×2.5 mm面积内的含碳析出相颗粒尺寸进行了扫描并逐一进行EDS能谱成分分析,结果如图8(a)所示。可以看出,壁厚外侧样品显微组织为马氏体,其固溶碳含量较高,在回火过程中析出含碳颗粒数量相对更多,且颗粒尺寸分布于较大直径区间范围内,平均直径2.12 μm。而壁厚中间以贝氏体为主要组织的样品中,含碳析出相数量和颗粒平均直径均小于壁厚外侧样品。

回火保温时间对比试验结果可知,贝氏体组织表现出更加明显的二次硬化现象,说明在碳原子固溶度相对较低的贝氏体组织中,随着回火时间延长,含V碳氮化物析出行为占据主导,通过析出强化作用显著阻碍位错运动,对塑性变形的强化作用超

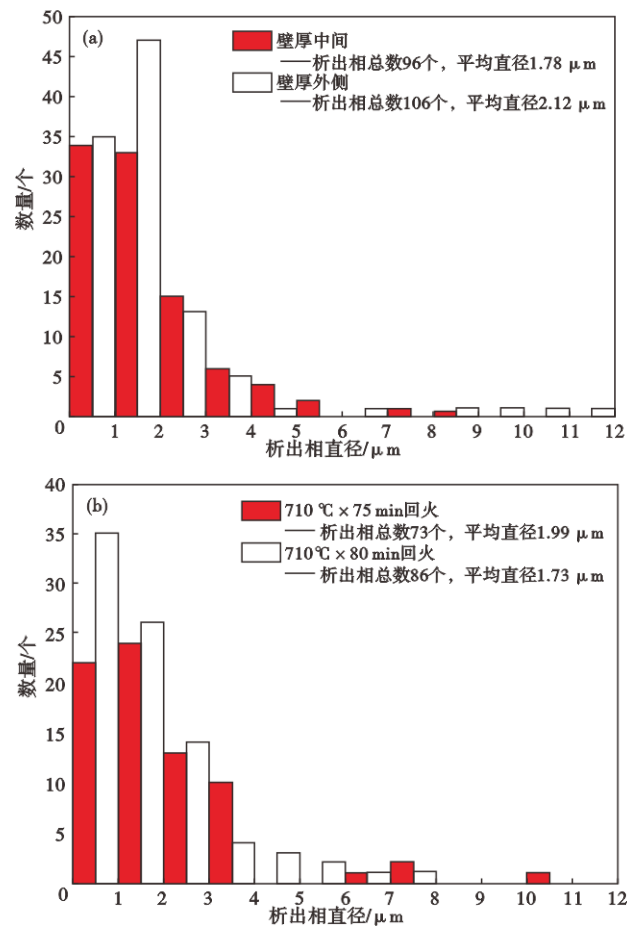


图8 析出相数量及尺寸统计直方图:(a)含C析出相,(b)含V析出相

Fig. 8 Histogram of numbers and diameters of particles : (a) C containing particles, (b) V containing particles

过了碳脱溶产生的软化效果,表现为硬度值的升高。图8(b)所示为贝氏体为主要组织的样品,经过710 °C×75 min和710 °C×80 min回火处理后样品的含V碳氮化物析出相扫描分析结果。可以看出,样品经80 min回火后,含V析出相数量更多且颗粒平均直径更小。由于微合金化元素碳氮化物的析

出强化作用大多通过 Orowan 绕过机制实现,且析出强化产生的强度增量  $\Delta YS \propto f^{1/2} \cdot \ln d \cdot d^{-1}$ ,即析出强化作用与析出相体积分数成正比,与析出颗粒尺寸成反比<sup>[13-15]</sup>。因此,经 710 °C×80 min 回火处理后,含 V 碳氮化物产生的硬化作用更加显著,表现出明显的二次硬化现象。

## 4 结论

1) 厚壁套管钢淬火处理后,壁厚外侧马氏体组织和壁厚中间“贝氏体+马氏体”混合组织在回火过程中硬度衰减比例存在差异。在 695~720 °C 回火温度,贝氏体组织洛氏硬度值较低,但马氏体组织硬度衰减更快,两种组织硬度差值为 0.8~

1HRC。回火保温时间为 65~90 min 时,随着保温时间延长,两种组织洛氏硬度均呈下降趋势,但在保温时间为 75~85 min 时两种组织均出现明显二次硬化现象。

2) 显微组织观察发现,马氏体组织固溶碳含量较高,回火过程中碳原子脱溶析出是导致洛氏硬度衰减较快的主要原因。含 V 碳氮化物颗粒在回火保温时间为 75~85 min 范围内的大量析出,是两组试验样品出现显著二次硬化现象的主要原因。

3) 提高厚壁抗硫套管淬透性,获得均匀一致的显微组织,有利于降低壁厚范围内洛氏硬度波动。同时,回火保温时间应避开 75~85 min 区间,避免出现二次硬化现象。

### 参考文献

- [1] 贺 飞,尚成嘉,张 峰,等. 低碳-低锰系油井套管用钢抗硫化氢应力腐蚀开裂性能[J]. 钢铁, 2013, 48(3): 76-81.
- [2] 李 博,杨飞飞,刘华松,等. 凝固组织对高强耐蚀管带状缺陷的影响[J]. 钢铁, 2020, 55(3): 87-95.
- [3] 李 阳,陈常勇,方 勇,等. Cu 对含 Sn 铁素体不锈钢的力学及耐腐蚀性能的影响[J]. 特殊钢, 2024, 45(3): 49-55.
- [4] 陆春洁,刘汉文,曲锦波,等. 淬火工艺对特厚海工钢组织和性能的影响[J]. 钢铁, 2025, 60(5): 138-147.
- [5] 杨 睿,李 阳,孙 萌,等. 钛微合金钢冶炼过程中 TiN 生成与控制的研究进展[J]. 特殊钢, 2025, 46(1): 1-15.
- [6] Marc Meyers, Krishan Chawla 著. 张哲峰,卢磊等译. 材料力学行为[M]. 北京: 高等教育出版社, 2017.
- [7] 英)哈 里·巴帝斯亚(H. K. D. H. Bhadeshia)著. 杨志南,张福成译. 钢中贝氏体——理论与实践[M]. 秦皇岛: 燕山大学出版社, 2020.
- [8] Cornide J, Miyamoto G, Caballero F G, et al. Distribution of dislocations in nanostructured bainite [J]. Solid State Phenomena, 2011, 172-174: 117-122.
- [9] Bhadeshia H K D H, Edmonds D V. The bainite transformation in a silicon steel [J]. Metallurgical Transactions A, 1979, 10(7): 895-907.
- [10] 庞学东,梁晓东,孙 勇,等. 回火温度对高 Co-Ni 二次硬化钢显微组织和力学性能的影响[J]. 特殊钢, 2025, 46(3): 96-101.
- [11] 王 玉,黄 丽,王福明. 合金元素 Nb 与 V 对 4 J32 奥氏体组织和膨胀性质的影响[J]. 特殊钢, 2025, 46(3): 125-132.
- [12] Murugan S P, Trainel C, Oudriss A, et al. Some advances on precipitation hardening in Waspaloy: Critical review on the contribution of shear, Orowan and coherency mechanisms [J]. Materials Characterization, 2024, 216: 114301.
- [13] Klemm-Toole J, Benz J, Thompson S W, et al. A quantitative evaluation of microalloy precipitation strengthening in martensite and bainite [J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 763: 138145.
- [14] Bała P, Pacyna J, Krawczyk J. The kinetics of phase transformations during tempering of Cr-Mo-V medium carbon steel [J]. Archives of Materials Science and Engineering, 2007, 20: 98-104.
- [15] 王宝华,张明博,程玉君,等. 轧后冷却工艺对 V-N-Cr 微合金化 Q550E 高强度钢组织性能的影响[J]. 特殊钢, 2018, 39(5): 67-69.