

稀土元素对油管激光合金化层组织及性能影响

孙小磊¹ 韩彬²

(1. 海洋石油工程股份有限公司, 山东 青岛 266520; 2. 中国石油大学(华东)机电工程学院, 山东 青岛 266580)

摘要 在 N80 油管表面预置 Ni-Cr-Ti-B₄C-La₂O₃ 合金粉末, 通过激光处理获得与基体冶金结合良好的合金化层, 研究 La₂O₃ 添加量对激光合金化层组织和性能的影响。利用光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)和显微硬度计对合金化层的组织及显微硬度进行测试分析, 利用电化学测试系统测试合金化层的动电位极化曲线。结果表明, La₂O₃ 添加量影响 N80 油管表面激光合金化层原位生成 TiB₂, TiC 相的尺寸及分布、硬度及耐蚀性。当 La₂O₃ 的加入量为 0.5% 时, 激光合金化层中 TiB₂, TiC 增强相细小且分布均匀, 硬度最高, 耐蚀性得到改善。

关键词: N80 油管 激光合金化 显微组织 显微硬度 耐蚀性

中图分类号: TG47

0 序 言

目前, 中国许多油田已进入中后期开采阶段, 油管的腐蚀与管杆偏磨问题日益加剧^[1-2], 已严重影响油田的正常生产, 造成重大经济损失。针对油管腐蚀问题, 国内外油管的防腐蚀方法主要有注入缓蚀剂、使用耐蚀合金管材、阴极保护、使用防腐蚀涂层管材, 但存在通用性差、成本过高、易老化等问题。针对管杆偏磨问题, 有相当部分的解决措施为机械方式, 例如扶正器等, 但无法从根本上解决此问题。

激光合金化是在高能量激光束的照射下, 使基体材料表面一薄层与根据需要加入的合金元素相互作用, 以达到表面改性的目的。目前, 通过这种方法在基体中加入或合成碳化物, 硼化物, 氮化物和其它金属间

化合物等强化相制造高性能复合材料^[3-4], 但目前激光合金化在 N80 油管方面的应用研究报道较少^[5]。稀土作为活性元素, 在焊接生产领域及激光表面改性领域早有应用, 研究表明稀土可起到细化晶粒、净化焊缝的作用^[6]。因此, 文中采用激光合金化方法对 N80 油管的内壁进行改性, 研究稀土元素含量对油管合金化涂层的影响, 以期进一步改善油管的耐腐蚀性能以及减弱或防止管杆偏磨, 具有重要的理论和实际意义。

1 试验方法与材料

试验用 N80 油管的化学成分见表 1。所用合金粉末为 Ni, Cr, Ti, B₄C, La₂O₃, 其中 Ni, Cr, Ti 的粒度为 2.05 mm, B₄C 石墨的粒度为 2.81 mm, 纯度大于 99%。合金粉末配比见表 2, 其中 Ti 与 B₄C 配比为摩尔比 3:1。

表 1 N80 油管钢的化学成分(质量分数, %)

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Fe
0.315	0.318	1.518	0.067	0.033	0.024	0.127	余量

表 2 合金粉末的化学成分(质量分数, %)

成分	Ni	Cr	Ti	B ₄ C	La ₂ O ₃	Na ₂ SiO ₃ · 9H ₂ O
配比 1	50.00	20.0	8.35	21.65	0	0.01 ~ 0.1
配比 2	49.75	19.9	8.31	21.54	0.5	0.01 ~ 0.1
配比 3	49.50	19.8	8.27	21.43	1.0	0.01 ~ 0.1
配比 4	49.00	19.6	8.19	21.21	2.0	0.01 ~ 0.1

用砂纸将 N80 油管表面锈迹除去, 并用丙酮清洗后干燥备用。采用粉末预置法进行铺粉, 预置粉末厚

度为 0.2 mm。利用 DL-HL-T5000WCO₂ 横流激光器进行合金化,光斑直径为 3.0 mm,合金化过程采用氩气侧吹法进行保护,氩气流量为 10 L/min。激光输出功率为 2.8~3.1 kW。激光扫描速度为 700 mm/min,多道搭接率为 40%。

N80 油管激光合金化后,截取其横截面,用水砂纸进行研磨抛光,采用光学显微镜和扫描电镜进行显微组织分析,电子探针进行微区化学成分定性分析,显微硬度测定仪测量硬度,硬度计载荷 200 g。用电化学测试系统对合金化涂层进行耐蚀性分析,腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液。

2 试验结果和讨论

2.1 组织形貌分析

添加不同含量 La₂O₃ 的合金化层的组织如图 1 所示。由图 1a 可见,TiC, TiB₂ 颗粒从基体中原位形核、长大,热力学性能稳定,与金属基体浸润性好。颗粒相 TiB₂, TiC 多呈颗粒状或不规则多边形镶嵌在 Ni 基

奥氏体中,尺寸较小,分布也多不均匀。由图 1a~1c 可知,当加入 0.5% La₂O₃ 时, TiB₂, TiC 增强相的尺寸减小;当 La₂O₃ 的加入量由 0.5% 增加到 1% 时,随着 La₂O₃ 加入量的增加, TiB₂, TiC 增强相的尺寸亦随之增加,且明显可见 La₂O₃ 的加入均起到细化基体晶粒的作用。这是由于添加的 La₂O₃ 在激光束作用下发生分解,一部分与硫、磷、硅等有害元素形成低熔点共晶化合物,凝固后随熔体上浮形成熔渣,一部分生成可作为形核核心的稀土化合物,使 TiB₂, TiC 颗粒形核数量增加,有效增加 TiB₂, TiC 弥散分布的几率,同时 La₂O₃ 的加入改善了合金化区的组织形貌,组织更加致密。当 La₂O₃ 添加量增加到 2% 时,在合金化区底部形成包裹整个合金化区的粗晶区,如图 1d 所示。图 1e 为图 1d 中粗晶区的扫描电镜组织形貌,可以看出,粗晶区内 TiB₂, TiC 增强相尺寸减少,同时数量也有所减少。这可能是由于过量的 La₂O₃ 与 C 发生反应生成稀土碳化物,对基体细化作用减弱,同时熔池底部对流弱,晶粒随之长大。

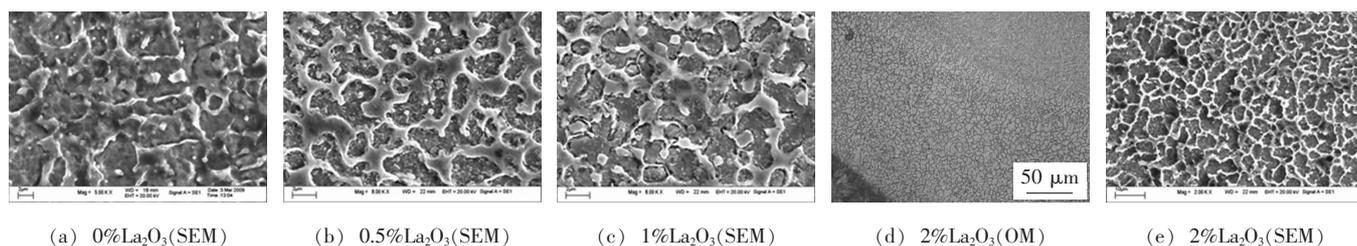


图 1 合金化层显微组织

2.2 显微硬度分析

由于 La₂O₃ 的加入量影响合金化层中 TiB₂, TiC 晶粒的尺寸、形态和分布,合金化层的性能也发生变化。图 2 为合金化层的硬度与 La₂O₃ 含量之间的关系曲线。由图可知,当 La₂O₃ 含量为 0.5% 时,合金化层的平均硬度值比未加入 La₂O₃ 时高 30 HV0.2 左右,达到 580 HV0.2。当 La₂O₃ 含量增至 1% 时,合金化层硬度比未加入 La₂O₃ 时降低约 30 HV0.2。当 La₂O₃ 含量进一步增加到 2% 时,合金化层硬度降至 525 HV0.2。因此可见,当 La₂O₃ 含量为 0.5% 时可在 Ni-Cr-Ti-B₄C 合金粉末基础上达到进一步提高耐磨性的目的。

合金化层中适量 La₂O₃ 对 TiC 和基体金属起到细化晶粒和增加形核核心的作用,也净化了合金化层的组织。形核核心的增多,增加了 TiB₂, TiC 增强相弥散分布的几率,使得合金化层的微观晶界增加,提高了合金化层的强度和韧性。但当合金化层中 La₂O₃ 加入量超过 1% 后,会导致合金化层硬度的降低。这可能是因

为添加过量 La₂O₃ 时,超过与氧、硫反应所需用量, La₂O₃ 将生成 LaC_x, 及出现 La-Fe-C 三元化合物,这将减少 γ 体中固溶的含碳量,降低合金化层硬度。

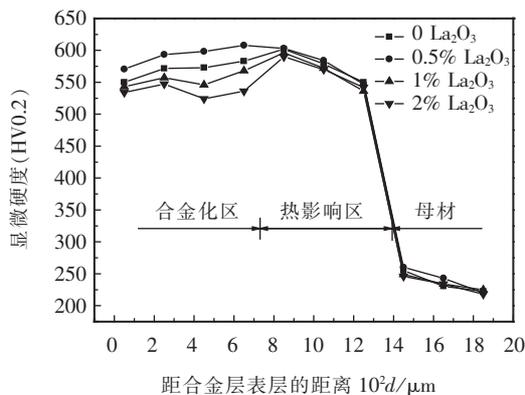


图 2 La₂O₃ 含量与合金化层硬度关系曲线

2.3 耐蚀性分析

2.3.1 开路电位 E_{corr} 分析

开路电位 E_{corr} 反映了材料的腐蚀热力学倾向。未

加 La_2O_3 和加入 0.5% La_2O_3 时,合金化试样在腐蚀液中电极电位随时间变化趋势如图 3 所示。可以看出,未加 La_2O_3 和加入 0.5% La_2O_3 时合金化试样的电极电位随着时间的延长是缓慢降低的,加 La_2O_3 的合金化试样的最终电极电位高于未加 La_2O_3 合金化试样的最终电极电位。电极电位随时间变化的曲线可以显示耐腐蚀材料表面状态在腐蚀介质中由活化态逐渐钝化的过程。随着时间的延长,表面钝化膜从无到有、从疏松到致密,钝化膜完全形成后,其电极电位就达到了平衡。平衡电极电位越高,说明材料腐蚀倾向越小。加入 La_2O_3 后的合金化试样最终电极电位高于未加 La_2O_3 时的电极电位,这说明加入适量的 La_2O_3 能够使表面产生更加致密和完整的氧化物保护膜,有利于提高材料的耐蚀性能。

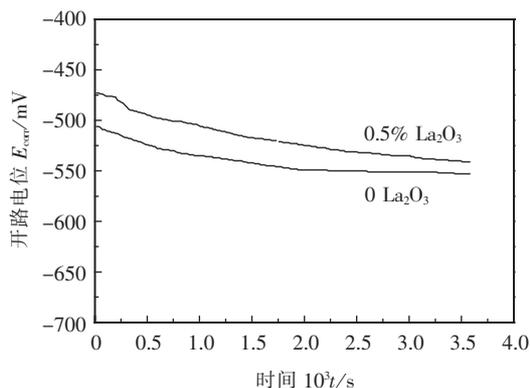


图 3 开路电位与时间的关系

2.3.2 极化曲线分析

未加 La_2O_3 和加入 0.5% La_2O_3 的动电位极化曲线如图 4 所示。通过极化曲线拟合的未加 La_2O_3 和加入 0.5% La_2O_3 的腐蚀电流密度分别为 $0.302 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 $0.125 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。可以看出,加入 0.5% La_2O_3 的合金化试样的腐蚀电流密度低于未加 La_2O_3 的合金化试

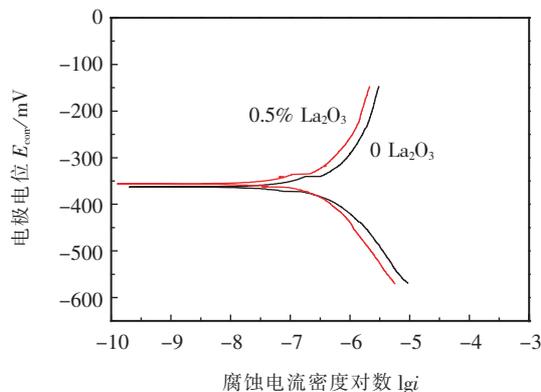


图 4 动电位极化曲线

样的腐蚀电流密度,说明加 La_2O_3 的合金化试样的耐蚀性能较好。

3 结 论

(1) La_2O_3 的添加影响 N80 油管表面激光合金化层原位生成 TiB_2 , TiC 相的尺寸及分布。当 La_2O_3 的加入量为 0.5% ~ 2% 时,随着 La_2O_3 加入量增加, TiB_2 , TiC 相的尺寸先增加后减小;当 La_2O_3 的加入量为 0.5% 时, TiB_2 , TiC 增强相细小且分布均匀。

(2) La_2O_3 的添加影响 N80 油管表面激光合金化层的硬度。当 La_2O_3 的加入量为 0.5% ~ 2% 时,随着 La_2O_3 加入量增加,合金化层的硬度先升高后降低;当加入 0.5% 的 La_2O_3 时,合金化层的硬度最高,可达 580 HV0.2,比基体高 30 HV0.2 左右;当 La_2O_3 加入量超过 1%,合金化层的硬度低于未加 La_2O_3 的硬度值。

(3) La_2O_3 的添加可改善 N80 油管表面激光合金化层的耐蚀性。与未添加 La_2O_3 相比, La_2O_3 的加入量为 0.5% 时,腐蚀电流密度由 $0.302 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降低到 $0.125 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

(4) N80 油管表面采用 Ni-Cr-Ti-B₄C- La_2O_3 合金粉末进行激光合金化改性,建议 La_2O_3 的加入量为 0.5%。

参 考 文 献

- [1] Song F M. A comprehensive model for predicting CO_2 corrosion rate in oil and gas production and transportation systems [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(3): 689 - 700.
- [2] 马卫国, 杨新冰, 张利华, 等. 抽油杆管偏磨成因及解决措施研究综述[J]. *石油矿场机械*, 2009, 38(1): 22 - 26.
- [3] Colaco R, Pino C, Vilar R. Influence of the processing conditions on the abrasive wear behaviour of a laser surfacemelted tool steel[J]. *Scripta Materialia*, 1999, 41: 715 - 721.
- [4] Goldfarb I, Bamberger M. The microstructure of the laser-alloyed steel and iron: similarities and differences [J]. *Scripta-Materialia*, 1996, 34: 1051 - 1057.
- [5] 牛海洋, 薛敏鹏, 王 勇, 等. N80 油管激光合金化层的组织及性能研究[J]. *热加工工艺*, 2009, 38(24): 68 - 71.
- [6] Li M G, Ma C, Shao D C, et al. On mechanism of the effect of rare earth on wear ability of nNickel base self-fluxing alloy [J]. *Journal of Rare Earths*, 1991, 9(4): 294 - 299.

作者简介: 孙小磊, 1983 年出生, 硕士, 工程师。主要从事海洋钢结构质量检验等方面工作, 已发表论文 20 余篇。