

高性能4145H钢石油钻铤生产工艺优化

章学龙, 王玲, 蒋喜凯

河南中原特钢装备制造有限公司 河南济源 459008

摘要: 因塔里木油田底层复杂, 钻井深度超过7000m, 客户对4145H钻具产品材料的冲击吸收能量、晶粒度、夹杂物含量等技术指标提出很高要求。通过对材料化学成分进行优化设计, 并对冶炼、锻造、中频感应热处理等关键工序进行优化改进, 使4145H钢达到钻铤高性能要求。

关键词: 石油钻铤; 中频感应热处理; 4145H钢; 冲击吸收能量

Optimization process of high performance drill collar for 4145H steel

ZHANG Xuelong, WANG Ling, JIANG Xikai

Henan Zhongyuan Special Steel Co., Ltd., Jiyuan 459008, Henan, China

Abstract: Due to the complexity of the bottom layer of the Tarim Oilfield, with drilling depths exceeding 7000 meters, customers have high requirements for technical indicators such as impact energy, grain size, and inclusion content of 4145H drilling tool products. optimizes the chemical composition of materials and improves key processes such as smelting, forging, and intermediate frequency heat treatment to meet the high-performance requirements of 4145H steel drill collars.

Keywords: drill collar; medium frequency heat treatment; 4145H steel; impact energy

1 序言

石油钻铤(见图1)采用4145H钢制造, 技术要求一般采用美国API Spec7-1: 2011《旋转钻柱构件规范》, 是石油及天然气钻探开采过程中钻采设备必须使用的重要工具。API Spec7-1: 2011要求室温冲击吸收能量平均值 $\geq 54\text{J}$ 即可, 对低温冲击吸收能量、横向冲击吸收能量、晶粒度及非金属夹杂物等不做要求。随着石油钻铤行业产能过剩, 市场竞争越来越激烈, 客户要求越来越苛刻, 性能要求也越来越高, 特别是塔里木油田底层复杂、钻井深度超过7000m, 对钻铤产品材料的冲击吸收能量、晶粒度、非金属夹杂物含量等提出很高要求。目前, 普通钻铤用4145H钢无法满足该技术条件(见表1)。

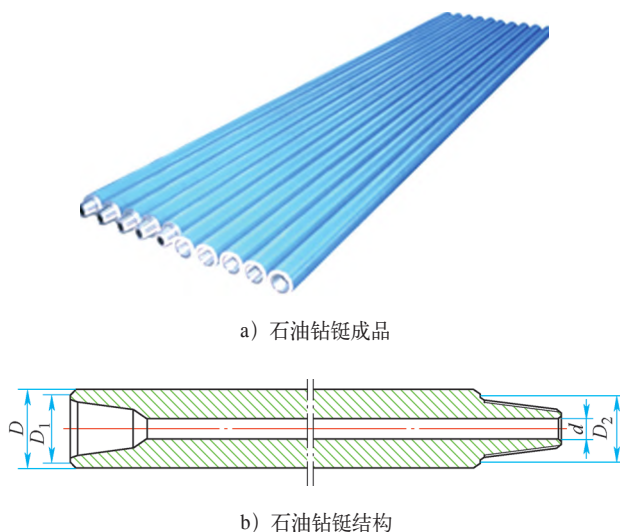


图1 石油钻铤成品和结构

表1 高性能钻铤与普通钻铤质量对比

项目	晶粒度/级	四类非金属夹杂物 总和/级	(20℃) KV/J		(-20℃) KV/J	
			纵向	横向	纵向	横向
高性能钻铤	≥7.5	≤2.5	≥80	≥64	≥65	≥52
普通钻铤	6~7	5左右	70左右(平均)	50左右(平均)	40左右(平均)	—

为满足塔里木油田产品技术要求,进一步提高钻铤性能,以利于企业在激烈的市场竞争中占得主动地位,决定开展高性能钻铤用4145H钢相关工艺研究。

2 高性能钻铤技术要求

(1) 化学成分 4145H钢钻铤化学成分技术要求见表2。

表2 4145H钢钻铤化学成分(质量分数)(%)

C	Mn	Si	Cr	Mo	P	S
0.42~0.49	0.65~1.20	0.20~0.40	0.75~1.30	0.15~0.40	≤0.020	≤0.015

(2) 力学性能 在距离工件表面25.4mm处切取制作力学性能试样。拉伸试样按照ISO 6892-1:2016《金属材料 拉伸试验 第1部分:室温测试方法》的要求加工,冲击试样按照ISO 148-1:2016《金属材料 夏比摆式冲击试验 第1部分 试验方法》的要求加工。最终热处理后,在棒材沿轴向外表面上取5个间距相等的点,其中两端2个点分别距两端端面30mm,进行硬度检测。4145H钢钻铤力学性能技术要求见表3。

(3) 晶粒度 4145H钢钻铤晶粒度应≥7.5级,

表3 4145H钢钻铤力学性能技术要求

$R_{p0.2}$ /MPa	R_m /MPa	A (%)	Z (%)	(20℃) KV/J		(-20℃) KV/J		硬度 HBW
				纵向	横向	纵向	横向	
≥827	≥965	≥15	≥45	≥80	≥64	≥65	≥52	285~341

表4 4145H钢化学成分(质量分数)

(%)

元素	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	V	P	S	Al	N	Cu
内控值	0.42~0.47	1.05~1.20	0.20~0.40	1.15~1.30	0.30~0.40	0.4~0.6	0.05~0.10	≤0.015	≤0.010	0.02~0.04	≤90ppm	≤0.15
目标值	0.43	1.1	0.30	1.20	0.35	—	0.07	—	—	—	—	—

注:钢的淬透性理想临界直径 $DI=0.4C^{0.507} \times (0.7Si+1) \times (5.1Mn-1.12) \times (0.362Ni+1) \times (2.16Cr+1) \times (3Mo+1)$,内控成分4145H钢的 $DI \geq 10in$ (1in=25.4mm)。

且无粗大过热金相和混晶现象,检测执行标准:ASTM E112—2013《平均晶粒度测定的试验方法》。试样的中心位置距表面的距离为25.4mm,显微组织分析平面平行于轴线方向。

(4) 非金属夹杂物 夹杂物A、B、C、D单项不超过1.0级,四类总和不超过2.5级,检测执行标准:ASTM E45—2018《钢中夹杂物含量的评定方法》检测A级。

3 试制工艺路线设计

对生产全过程进行分析,确定试制工艺路线如下:电炉冶炼+炉外精炼+真空脱气→铸锭(模铸)→坯料热送→燃气炉加热→3150t压力机镦粗、精锻机成形→锻后正火+回火→磨光→超声波检测→下料→校直→硬度、尺寸及表面检验→下转→荧光检测→检验→下转→中频感应加热正火+调质→超声波检测→理化检测→校直→转精加工→交货。

4 生产试制

4.1 试制规格及数量

本次试制冶炼4145H钢液约40.8t,共8支铸锭,锭型5.1t,利用率78%,磨光后规格 $\phi 250mm \times 9700mm$,最终加工成直径241.3mm螺旋钻铤8支。

4.2 冶炼

4145H钢高性能钻铤由于性能要求严格,且低温冲击性能要求高,因此需对化学成分进行优化设计,制定内控化学成分见表4。

化学成分设计思路如下。

(1) C含量 C可提高钢的淬透性,并提高钢的

屈服点和抗拉强度，但降低钢的塑性和冲击性能^[1]，还可提高钢的韧脆转变温度，因此为提升材料的冲击性能，在保证强度的前提下，应尽量降低C含量。

(2) Mn含量 Mn能溶入铁素体，降低临界转变温度^[1]，起到细化珠光体、提高钢的强度的作用，且Mn可提高淬透性，在钢的标准化学成分范围内，随着Mn/C比的增加，可提高钢的冲击性能。因此，为获得所需的金相组织与力学性能，应适当提高Mn含量。

(3) Cr含量 Cr提高淬透性及回火稳定性^[1]，因此应尽量提高Cr含量。

(4) Mo含量 Mo可以提高淬透性及回火稳定性^[1]，Mo元素能有效地抑制钢中有害元素的偏聚，是消除或减轻钢高温回火脆性的有效元素，因此在材料允许值范围内尽量提高Mo含量。

(5) Ni含量 Ni在钢中强化铁素体并细化珠光体^[2]，提高强度，降低钢的低温脆性转变温度，这对低温冲击的提升有重要的意义。

(6) Al含量 控制合适比例的Al元素加入钢锭中将生成AlN，起着阻碍晶粒长大的作用^[2]，可显著细化材料晶粒，强化材料的综合力学性能，提高钢在低温下的韧性，因此一定的Al含量可细化晶粒，提高材料的低温冲击性能。

(7) V含量 V与C、N、O有极强的亲和力，可增加淬透性，溶入铁素体中有强化作用，形成稳定的碳化物，细化晶粒^[3]。

(8) DI值 其是表明钢材可淬性能能力的指标，与钻铤产品力学性能关系很大，根据多年钻铤产品生产经验，是DI值高，特别是 $DI \geq 9\text{in}$ 时，力学性能相对也好一些，为保障性能，设计 $DI \geq 10\text{in}$ 。

高性能钻铤非金属夹杂物控制容易超标，力学性能不易合格。因此，控制钢中P、S及氧化物含量，有助于提高4145H钢的冲击性能，尤其是低温冲击性能^[4]。为到达标准要求，炼钢采用电弧炉冶炼、钢包精炼和真空除气处理。精炼期间加强脱氧造渣操作，确保脱氧良好，白渣时间足够，成分严格按照目标值调整。真空精炼炉（VD）出钢前充分弱搅拌，确保钢液温度、成分均匀。采用下注式浇注，浇注过程使用氩气保护，减少氧化、吸气，提高钢液纯净度。控制各期温度，禁止高温出钢，减轻钢锭成分偏析。炼钢各工步控制要点如下。

1) 电弧炉冶炼工艺：炉料由三级及三级以上废钢、生铁、料头、钢屑、废锭模及海绵铁等任意一种或几种组成。加料前炉内提前加入0~1.5t增碳剂及0~1.5t石灰，熔清后边吹氧边流渣进行脱磷操作，温度 $\geq 1580^\circ\text{C}$ 取样，控制“五害”元素As、Sn、Pb、Sb、Bi含量均 $\leq 0.015\%$ ，同时控制H、N含量。

2) 电弧炉出钢条件： $w_c = 0.05\% \sim 0.20\%$ ， $w_p \leq 0.008\%$ ，出钢温度 $1630 \sim 1660^\circ\text{C}$ ，出钢过程中严禁下渣。出钢1/4~3/4过程中钢包中每吨钢液加入铝块2~4kg、石灰4~7kg，以及适量硅铁、锰铁、铬铁。

3) 钢包精炼炉（LF）冶炼工艺：白渣保持时间 $\geq 20\text{min}$ ，成分及渣全部调整完毕。温度 $1620 \sim 1650^\circ\text{C}$ 自LF炉吊包进入真空罐抽气，控制 $w_{\text{Al残余}} = 0.045\% \sim 0.060\%$ 。

4) VD真空除气工艺：钢包就位后测温，在 $\leq 0.7\text{mbar}$ （ $1\text{mbar} = 100\text{Pa}$ ）下保持时间 $\geq 20\text{min}$ 。破空后在线定氢，控制 $[\text{H}] \leq 1.5\text{ppm}$ （ $1\text{ppm} = 10^{-6}$ ）。取气体样分析N含量，控制 $[\text{N}] \leq 80\text{ppm}$ 。出钢前吹氩弱搅拌时间 $\geq 15\text{min}$ ，弱搅拌期间不允许裸露钢液，吊包温度为 $1535 \sim 1545^\circ\text{C}$ 。

5) 铸锭：镇静时间 $\geq 10\text{min}$ ，开浇温度 $1525 \sim 1535^\circ\text{C}$ ，采用模内充氩及氩气保护浇注。选择中前期锭模，锭模内壁清理干净，锭模预热温度 $40 \sim 100^\circ\text{C}$ ，浇注过程中控制浇注速度稳定，冒口补缩充分。

4.3 锻造

高性能钻铤技术指标要求高，为控制晶粒细化及提高压实性，锻造采用油压机锻粗+四方+倒八方变形，再由精锻机锻至成品的方式。锻造工艺要点如下。

1) 铸锭验收时要严格控制表面质量，若表面存在凹坑、结疤等表面缺陷，则需退回打磨处理；出炉后锻造，如发现钢锭有明显加热“阴阳面”时，则禁止锻造，需返炉保温，待温度均匀后再锻造。

2) 工艺设计应在压实性和细晶控制方面采取措施，变形方式为一锻一拔、控温控锻，锻件设计利用率78%，锻造比为16.12。采用3150t压力机锻粗，始锻温度 $850 \sim 1180^\circ\text{C}$ ，终锻温度 $\geq 800^\circ\text{C}$ 。上精锻机锻造至成品尺寸，锻造温度 $800 \sim 1180^\circ\text{C}$ ，终锻温

度 $\geq 750^{\circ}\text{C}$ ，锻后正火+回火。

3) 压力机锻造后原则上不允许返炉，确因温度低于精锻机始锻温度而必须返炉的，返炉炉温按 1050°C 控制，且返炉时间不得超过2h。精锻机锻造采用变频锻造方式。

锻后对高性能钻铤锻坯进行正火+回火处理，正火采用风冷，回火采用炉冷至 $\leq 400^{\circ}\text{C}$ 出炉空冷，回火均温后执行焖炉（加热炉炉膛密闭自然降温）保温，若回火焖炉保温温度 $< 600^{\circ}\text{C}$ ，则应加热至 680°C 保温2h后继续焖炉，以此类推反复执行。锻后热处理工艺曲线如图2所示。

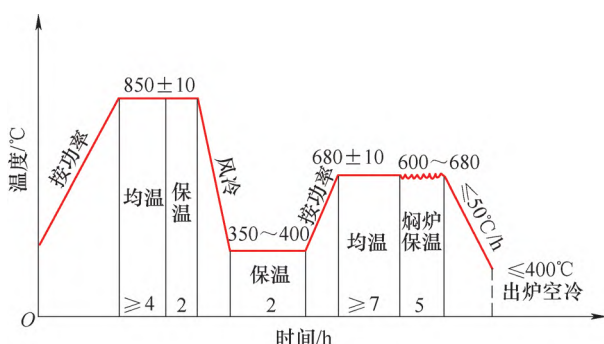


图2 锻后热处理工艺曲线

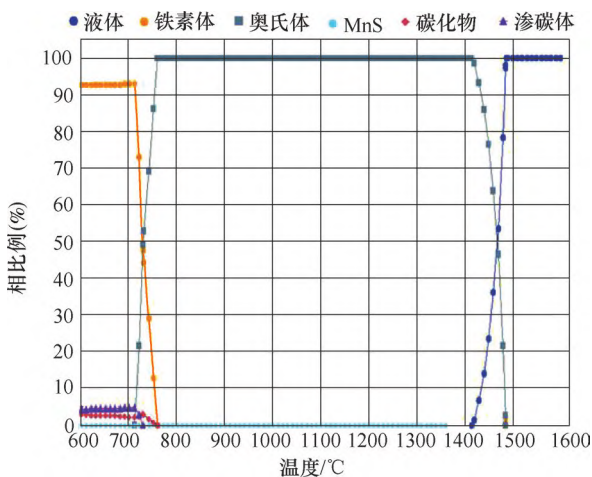
4.4 磨光及无损检测

钻铤锻坯超声波检测、表面质量检测合格后，下转磨光工序按粗加工图样进行加工。加工后再进行荧光磁粉检测，表面不得有肉眼可见的裂纹、结疤、折叠及夹杂等缺陷，否则必须清除。裂纹允许清除深度不超过3mm，同一截面达到最大清除深度不应多于1处，打磨应圆滑过渡，为随后调质处理做好准备。

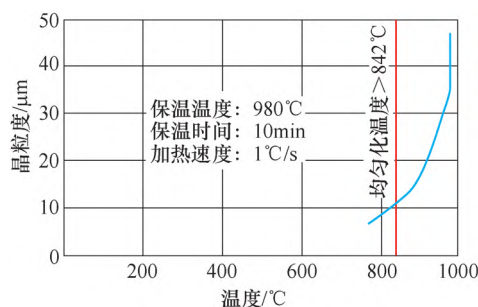
4.5 调质处理

采用中频感应加热生产线进行钻铤产品调质处理，工艺操作简单，主要工艺控制参数为淬火和回火加热温度、淬火水温、淬火水流量及工件行走速度。工件在生产线上采用辊道传送，在淬火进料段上料，经过中频感应淬火加热，连续喷水淬火冷却；中频感应回火加热、保温，水冷，最后在回火出料段下料。流水线作业，具有易于操作，生产速度快，效率高，清洁环保对周围环境无污染，氧化脱碳少，变形小，能耗低，以及制造成本低等优势。调质处理是提高产品性能的关键工序，淬火、回火温度及淬火冷却参数的选定非常关键。根据

JMatPro软件计算相关理论数据，得到4145H钢加热组织转变曲线和晶粒度变化曲线（见图3）、4145H钢的等温转变图和连续冷却组织转变图（见图4）。



a) 加热组织转变曲线



b) 晶粒度变化曲线

图3 4145H钢加热组织转变曲线和晶粒度变化曲线

结合中频感应热处理实际工艺特点，对淬回火加热温度、淬火水温、淬火水流量、工件行走速度进行选取，确定工艺要点如下。

1) 为提升性能、细化晶粒，在调质前增加一道正火工序，正火后风冷，可进一步增强晶粒细化效果。

2) 钻铤采用透热中频感应热处理，要提升各项性能，特别是冲击性能，淬火、回火加热效果是关键。在中频感应透热淬火工艺中，要提供充足的径向热传导、更长的加热时间和更低的频率是基本要求。频率是感应加热系统最关键的参数之一，通过低频率可以实现深层加热、温度均匀分布，减少加热时间，从而减少工件表面过热。然而，频率如果太低，则会导致感应电流抵消现象出现，这种现象会降低加热效率^[5]。当加热温度超过居里点时，钢磁性消失，电流透入深度将显著增加，表面及接

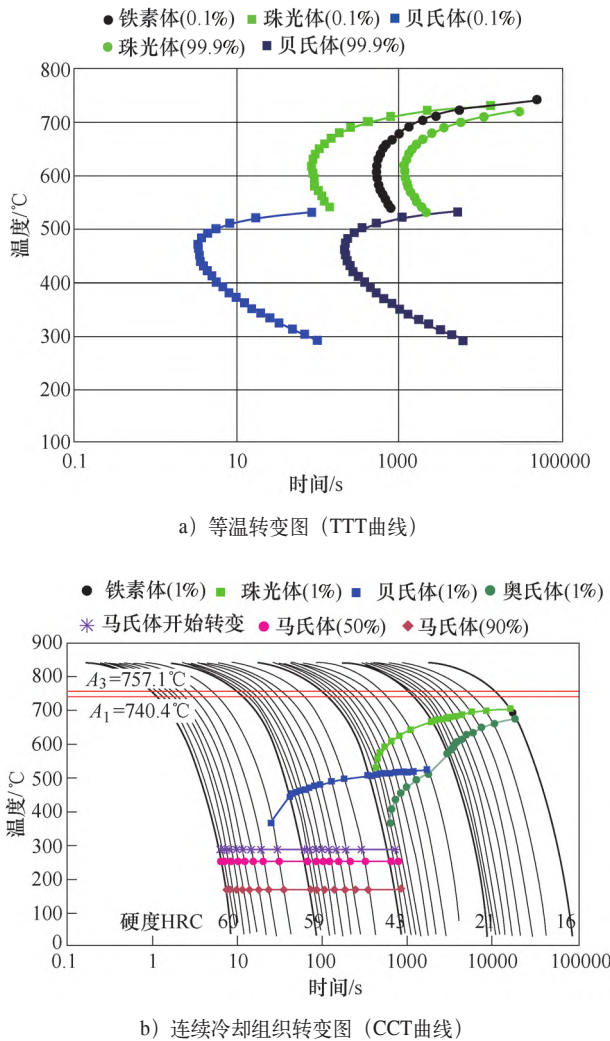


图4 4145H钢的等温转变图和连续冷却组织转变图

近表层附近的加热速度降低很快^[5]。我公司采用中频感应淬火、回火均为3段控温，结合多年生产实践，感应淬火中频频率分别设定为200Hz、350Hz、500Hz，感应回火中频频率分别设定为200Hz、150Hz、500Hz。根据4145H钢特点和JMatPro软件计算相关数据，在确保晶粒度不长大的情况下适当提升加热温度，以提升加热效果。结合多年实际生产经验，将中频感应淬火温度定为900℃，根据试制工件的DI值，在保证工件强度合理富裕的前提下，计算此次试验的回火温度为645℃。由于中频感应淬火生产线为流水线作业，基本没有加热保温时间，为使合金元素充分溶入奥氏体基体，将工件行走速度降至比原通用工艺稍低，频率由11Hz调整至10Hz（计算机显示值，为调速电动机频率，相当工件行走速度由130mm/min降至120mm/min），从而将加热时间也适当延长，进一步提升加热效果。

3) 为达到设计的组织与力学性能，同时确保整个截面硬度合格，淬火冷却用水进行喷射淬火，使蒸汽膜提前破裂，显著地提高了在较高温度区间内的换热系数和冷却速度，喷水压力越大，流量越大，效果也越显著^[6]。剧烈冷却的结果，提高了工件的淬透性和淬硬性，并且在马氏体转变过程中，防止了马氏体分解，从而使工件的力学性能有所提高^[7]。由于初始水温也会影响淬火效果^[8]，因此为达到较好的淬火效果，将淬火水温控制为≤30℃，淬火水流量定为80m³/h左右。通过强冷，确保钻铰淬火最终出水温度≤120℃。同时要求在淬火过程中全程打开淬火水循环冷却系统，减少淬火水温波动，提升淬火效果和淬火均匀性，以提高工件的性能及均匀性。

4) 由于水圈与炉口的距离是固定的，因此降低工件行走速度，必然会导致工件淬火前空冷时间延长，淬火前降温增大，影响淬火效果。为消除工艺降速的影响，提升淬火效果，对淬火系统进行合理优化改造。原水圈距离炉口约1400mm，根据设备实际情况，将进入水池的第一个辊道保持不动，前面塞入一个宽度较小的水圈，由变频泵控制，目的是将第一个淬火水圈尽量靠近水池端部，通过调整水圈位置（将淬火水圈整体向炉口移动至少500mm），来减少工件淬火前空冷时间，提升淬火效果。

最终确定的热处理试制工艺参数见表5。

表5 热处理试制工艺参数

工序	温度 /℃	水温 /℃	淬火液流量 / (m ³ /h)	行走速度 / (mm/min)	备注
正火	910±20	—	—	120	风冷
淬火	900±20	≤30	80±20	120	工件出水温度 ≤120℃
回火	645±10	水冷	—	120	—

5 试验生产验证

(1) 化学成分 经试验生产后检测，钻铰试件化学成分见表6。由表6可知，化学成分满足内控技术要求。

表6 钻铤试件化学成分 (质量分数) (%)

C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	V	P	S	Al	N	Cu
0.46	1.13	0.32	1.24	0.35	0.44	0.062	0.011	0.002	0.020	37	0.07

注: $DI=13.4in$ 。N含量单位为ppm。

表7 钻铤试件调质力学性能

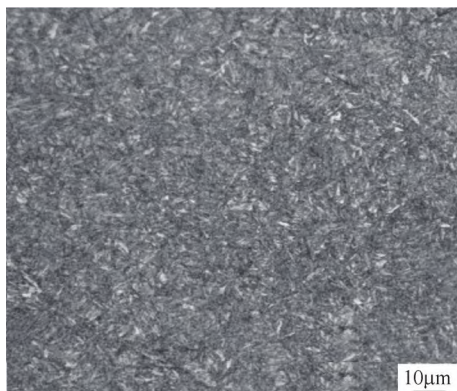
试件编号	$R_{p0.2}$ /MPa	R_m /MPa	A (%)	Z (%)	(20℃) KV/J		(-20℃) KV/J	
					纵向	横向	纵向	横向
E2102850-6	890	1020	19	50	84、86、85	71、75、71	70、70、69	57、60、58
E2102850-8	870	1000	18	58	97、94、92	94、90、94	90、79、78	68、64、65

表8 硬度及晶粒度

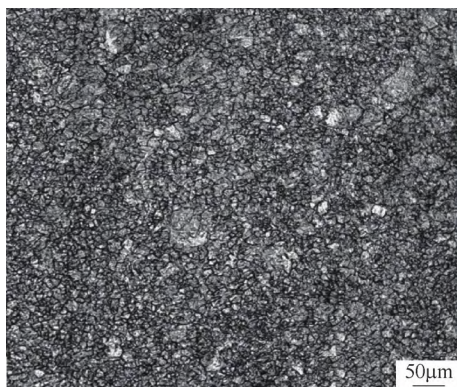
试件编号	硬度HBW	晶粒度/级	组织
E2102850-6	337、331、331、 329、325	8.0	回火索氏体
E2102850-8	329、303、293、 301、321	7.5	回火索氏体

表9 非金属夹杂物 (级)

项目	A		B		C		D		总和
	细系	粗系	细系	粗系	细系	粗系	细系	粗系	
技术要求	≤ 1.0	≤ 1.0	≤ 1.0	≤ 1.0	≤ 1.0	≤ 1.0	≤ 1.0	≤ 1.0	≤ 2.5
E2102850-8	0	0	0.5	0	0	0	1	0.5	2.0
E2102850-6	0	0	0.5	0	0	0	1	0.5	2.0



a) 回火索氏体 (500×)



b) 晶粒度7.5~8级 (100×)

图5 金相组织及晶粒度

(2) 力学性能及晶粒度 钻铤试件调质后, 力学性能检测结果见表7, 硬度及晶粒度检测结果见表8, 金相组织及晶粒度如图5所示。从表7、表8、图5可看出, 各项检测结果均合格, 且都高于标准值。

(4) 超声波检测 按照API Spec7-1: 2011规定进行无损检测, 未发现超标缺陷。

6 分析与讨论

根据试制结果, 分析如下。

1) 本次试制化学成分设计合理, 通过炉料精选、控制电弧炉出钢条件等措施, 将P、S含量均控制在较低水平, 较低的P、S含量避免了有害元素在晶界处的富集。同时, 非金属夹杂物控制在一个很低的水平, 为材料满足较高的低温冲击性能要求提供了有利条件。

2) 锻造工艺设计合理, 各部位变形均匀, 压实效果良好。锻造采用油压机镦粗+四方+倒八方成形、再由精锻机锻至成品的方式。精锻机采用变频锻造方式(控温控锻), 锻后进行正火、回火, 正火冷却方式采用风冷, 工件可获得较好的压实性和较细的晶粒度, 为后续调质性能提升奠定基础。

3) 调质前增加一道正火工序, 正火后采用风冷, 提高了正火后的冷却速度, 使正火后的晶粒更加细化, 得到先共析铁素体较少的细珠光体组织, 这种组织再次进行加热转变, 很容易获得细的奥氏体晶粒, 为随后的调质处理进一步做好组织准备。

(3) 夹杂物 非金属夹杂物检测结果见表9。从表9可看出, 非金属夹杂物控制非常到位。

4) 中频感应加热调质工艺设计合理。中频感应淬火采取提温降速的手段,使合金元素更加充分溶入奥氏体基体,为性能的提升创造条件。通过对淬火系统的合理优化改进,提高冷却强度,在保证工件不开裂的情况下,采用比较剧烈的冷却方式,使性能取样位置处能够获得超过90%以上的回火索氏体组织及少量的下贝氏体组织,材料的综合力学性能,特别是冲击性能得以显著提高。

7 结束语

1) 通过化学成分内控,添加适量的微量元素,可以满足高性能钻铤对力学性能的要求。

2) 通过冶炼过程控制,提高钢液纯净度,并经过合适的锻造方式,高性能钻铤的非金属夹杂物满足技术要求。

3) 锻后采用正火、回火,正火冷却方式采用风冷,中频感应加热调质采用提温降速并加强冷却的工艺,可以满足高性能钻铤的金相组织及力学性能要求。

4) 高性能钻铤各项指标满足设计要求,说明试制方案是可行的,可以满足批量生产要求。

参考文献:

- [1] 李慧芳, 萧振荣, 沈济万. 合金钢及热处理工艺学[M]. 北京: 机械工业出版社, 1985.
- [2] 崔崑. 钢的成分、组织与性能(第1分册: 合金钢基础)[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2019.
- [3] 赵振业. 合金钢设计[M]. 北京: 国防工业出版社, 1999.
- [4] 李伟, 李桂变. 冶炼工艺对AISI4145H钻铤用钢冲击功影响[J]. 机械工程与自动化, 2007, 143(4): 84-86.
- [5] 美国金属学会手册编委会. 美国金属学会热处理手册(C卷): 感应加热与热处理[M]. 邵周俊, 闫满刚, 顾剑锋, 等译. 北京: 机械工业出版社, 2022.
- [6] 中国机械工程学会热处理学会. 热处理手册(第1卷): 工艺基础[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- [7] 王运迪. 淬火介质[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1981.
- [8] 胡光立, 谢希文. 钢的热处理原理和工艺[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 1996.

MW 20240510

(上接第121页)

体、贝氏体组织、且占比低于25%。

5) 发挥回火改善作用: 在确保淬火硬度和硬化层的基础上, 提高回火温度有利于均匀组织, 稳定淬火形变。

5 结束语

1) 55钢经等温正火后改善带状偏析, 均匀基体组织, 能促进加热过程合金元素的扩散, 改善淬火后马氏体组织的均匀性, 减少淬火后组织明暗区域。

2) 提高加热功率, 能增大感应加热电流和透热效率, 提高加热温度, 促进奥氏体均匀化, 增加淬硬区域内的马氏体含量, 降低贝氏体、托氏体出现的深度。

3) 降低冷却液浓度, 通过增强淬火冷却能力来提高表面硬度和有效硬化层的比例, 减少贝氏体、托氏体组织。建议采取4.5%~5.5%的PAG淬火液,

可更好地满足60~64HRC 硬度要求和马氏体4~6级的组织要求。

4) 提高回火温度, 采用160℃回火, 在确保硬度61HRC前提下可降低脆性, 改善淬火组织, 消除淬火应力, 稳定零件尺寸。

参考文献:

- [1] 中国机械工程学会热处理学会. 热处理手册(第1卷): 工艺基础[M]. 4版. 北京: 机械工业出版社, 2022.
- [2] 张红英, 黄发平. 感应加热工艺参数对45钢淬火组织的影响[J]. 金属加工(热加工), 2013(21): 37-38.
- [3] 吕海洋, 苏恩格, 王运雷, 等. 回火温度对45钢淬火显微组织及硬度的影响[J]. 广州化工, 2017, 45(22): 67-69, 101.

MW 20240618