

Effects of Surface Mechanical Attrition Treatment (SMAT) and the Content of Zn on Low-Temperature Pack Aluminizing Process for Pipeline Steel X80

Yu Wang, Min Huang, Xiangxu Jie, Xinbo Shi

School of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University

Xi'an 710065, Shaanxi, China)

Email: wycaiwu@xsyu.edu.cn

Abstract: Low-temperature pack aluminizing processes were carried out on the original pipeline steel X80 and those after surface mechanical treatment for 50 min in the pack powder consisting of Al and Zn as the main active atom source, and NH_4Cl as the activator. The effects of SMAT and the addition content of Zn on the coating thickness and atom diffusion characterization of as-aluminized pipeline steel were studied. By using of different content of Zn, the atom diffusion rate in the as-SMATed pipeline steel X80 is always far higher than that of non-SMATed substrate packed at the temperature that can not break up the impact of SMAT. The unstable bulk diffusion is the main atom diffusion form in the as-SMATed pipeline steel X80 which is accordance with Fick rule driven by the gradient of atom activity. The state change of pack powder caused by diffusion temperature and the content of Zn is considered as the reason of as-packed coating with different products.

Keywords: Pipeline steel X80; Surface mechanical attrition treatment (SMAT); Low-temperature pack aluminizing;

表面机械研磨处理及锌含量对X80 管线钢低温包埋渗铝的影响

王宇 黄敏 颌向旭 史新勃

西安石油大学材料科学与工程学院, 西安, 中国 710065

Email: wycaiwu@xsyu.edu.cn

摘要: 以 X80 管线钢为试样, 采用表面机械研磨处理 (SMAT) 方法对其进行 50 分钟表面纳米化处理; 以锌、铝为主要成分、氯化铵为活化剂的渗剂, 对 SMAT 的和未 SMAT 的 X80 管线钢进行短时低温包埋渗铝, 研究了 SMAT 处理及锌含量对 X80 管线钢低温渗铝的影响。结果表明: 在纳米结构稳定的温度范围内、锌含量不同的配方下进行渗铝, 纳米层中的原子扩散速度高于未纳米化结构的原子扩散速度; 纳米层中的原子扩散规律基本符合 Fick 定律, 是以活度梯度推动下的非稳态体扩散为主; 扩散温度和渗剂中的锌含量影响渗剂的状态从而导致不同产物的渗层出现。

关键词: X80 管线钢; 低温包埋渗铝; 表面纳米化

前言

传统钢的渗铝温度一般控制在 700–1100°C 之间, 渗铝时间约为 6–30 小时。对于石油管线钢, 其调质回火温度最高为 560°C, 高于调质回火温度以上的长时

间渗铝处理会严重损害油井管、油气输送管原有的组织和整体力学性能。根据热力学 Fe-Al 平衡相图, 在 270–1100°C 的温度范围内均可以得到 Fe-Al 合金相, 只不过低温渗铝比高温渗铝需要更长的时间。因此, 有效地把渗铝温度降至回火温度以下、缩短渗铝时间是渗铝技术在石油天然气工业中能广泛应用的关键。

基金项目: CNPC 中青年科技创新基金资助项目 (07E1015); 西安石油大学《材料加工工程》省级重点学科支助。

在 X80 管线钢上通过表面机械研磨处理方法 (Surface Mechanical Attrition Treatment, 简称 SMAT)^[1,2], 能够在 30 至 90 分钟的处理时间内获得 60 至 100 μm 厚度的、由表及里结构尺寸为纳米结构、亚微米结构呈梯度变化的表面层^[3], 有研究表明纳米结构中的原子扩散系数比粗晶中的要高几个数量级^[4,5], 借此可以提高钢低温下的渗铝速度, 但是由于受到纳米结构稳定性的限制, 纳米结构中的扩散温度不能太高, 同时配套使用活化温度较低的渗铝剂, 传统的渗铝剂不能达到这一要求, 本文旨在通过在包埋渗剂中添加锌以降低渗剂的活化温度实现 X80 管线钢表面低温快速渗铝, 并同时研究渗铝扩散温度以及纳米结构对该工艺过程的影响。

1. 试验方法与设备

试样取自于某厂生产的 X80 输气管, 材料为热轧态, 加工成 100mm×100mm 的方块, 去油除锈后在室温、真空度为 10⁻¹bar 下经 SNC-1 金属材料纳米化机进行不同时间的 SMAT 处理^[6], 用电火花线切割再加工成 Φ10×10mm 的圆柱体, 其中圆柱体的一面是经 50 分钟 SMAT, 另一面则是未经 SMAT 的。渗剂配方包括: 铝粉、锌粉及氯化铵粉, 其纯度均为分析纯, 按照质量比进行配方通过球磨机充分搅拌均匀。采用包埋法进行锌铝共渗, 在特制的密封坩埚内将试样包埋在渗剂当中, 并充以氩气保护。用 JSM-6390A 扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样横截面的微观组织特征, 用 EDS 观察渗入原子沿深度方向上的分布情况并测量原子渗入深度。显微硬度测量设备为: HXD-1000TMC/LCD 型显微硬度计, 载荷为 50g, 保荷时间为 15s, 将横截面磨制成金相试样, 采用 4%硝酸酒精溶液进行腐蚀至出现晶界之后进行试样横截面由表面到心部的硬度测量。

2. 结果与分析

在 X80 管线钢表面通过 SMAT 方法纳米化使表层的显微硬度高于基体, 在温度的作用下这种硬化效应会发生回复, 由此可以判断纳米结构在退火过程当中的稳定性。图 1 显示的是在 1 小时的退火时间内 X80 钢 SMAT 处理后表层的剩余硬化分数与不同退火温度的关系。从图 1 中可以看出随着温度升高, 剩余硬化分数不断降低, 在 400℃至 600℃之间, 剩余硬化分数仍有 80%以上, 说明 X80 钢经 50 分钟的 SMAT 处理后表层的纳米结构在 600℃以下是稳定的。

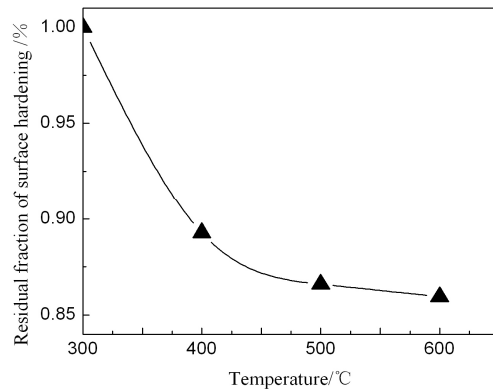


Figure 1. Relationship between residual fractions of surface hardening and annealing temperature
图 1. 表面剩余硬化分数与退火温度关系

表 1 显示了经 50 分钟 SMAT 后和未经 SMAT 的 X80 管线钢试样, 在不同的扩散温度和不同的渗剂配方 (不同的锌含量) 时, 1 小时之内的原子扩散深度。从表一的数据结果看, 扩散温度、SMAT 以及渗剂配方对原子渗入深度产生较大的影响。

Table 1 depth of atoms diffusion under various techniques for 1 h in as-SMATed specimen

表 1 SMAT50 分钟试样在 1 小时的扩散时间内不同工艺下的扩散原子渗入深度

annealing temperature/°C	Content of Zinc/wt /%	depth of atom diffusion/μm	
		as-SMATed	non-SMATed
400	33.3	0	0
	66.7	0	0
	80.9	25 (zincd layer)	0
470	33.3	0	0
	66.7	0	0

	80.9	39 (zincd layer)	0
	33.3	40 (aluminized layer)	39 (aluminized layer)
530	66.7	42 (aluminized layer)	19 (aluminized layer)
	80.9	64 (Zinc-aluminized layer)	12 (zincd layer)
		Zinc-aluminum layer)

2.1 扩散温度对扩散的影响

根据 Arrhenius 关系式:

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (1)$$

式中 D_0 为扩散常数, Q 为扩散激活能, R 为气体常数, 其值为 $8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, T 为绝对温度

在同样晶体中扩散, 温度的增加使扩散系数显著增大。从表 1 中很明显的看出, 对应于同一配方下的扩散, 随着扩散温度增加其原子渗入深度增大, 在温度较低时, 渗层中只有渗锌层, 当退火温度为 530°C 时, 才出现渗铝层或锌铝共渗层。之所以这样是因为渗剂中活化剂 NH_4Cl 的活化温度为 380°C 以上, 在较低的扩散温度下 (400°C 、 470°C), 通过活化剂产生的活性原子 $[\text{Al}]$ 的活度不够高, 不论是在 SMAT 试样表面还是未 SMAT 试样表面, 都难以在短时间内产生铝原子扩散。而锌则不需要活化剂的作用, 在其含量很高的情况下可以通过共晶温度以上的液相与试样表面的润湿和铺展中产生活性原子, 发生锌的渗入。

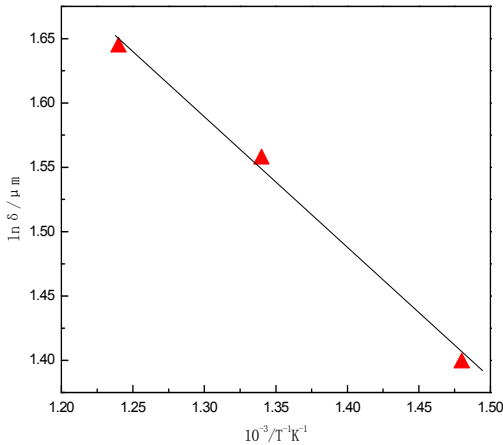


Figure 2. The relationship between reciprocal of diffusion temperature and the logarithm of diffusion depth

图 2 扩散温度的倒数与扩散深度的对数关系

图 2 显示在同一扩散时间内, 经 SMAT50 分钟的试样表面纳米层中的原子扩散温度的倒数与扩散深度的

对数呈直线的关系。根据 fick 定律, 在同样的扩散时间内:

$$\delta = K \sqrt{Dt} \quad (2)$$

其中 δ 是扩散原子渗入深度, D 是扩散系数, k 是常数。结合 (1) 式可得:

$$\ln \delta = A + B/T \quad (3)$$

其中 A 、 B 为常数, 说明纳米层中的原子扩散规律基本符合 fick 定律, 是以活度梯度推动下的非稳态体扩散为主。

2.2 SMAT 对扩散的影响

从表 1 中可以看出: 在相同扩散温度下, SMAT 过的试样不论是锌原子还是铝原子, 其渗入深度比未 SMAT 过的深, 由于扩散退火的保温时间只有 1 个小时, 所以原子渗入深度没有超出纳米结构层以外。SMAT 能使试样表层的晶界体积比远远超出了粗晶材料^[7]。同时 SMAT 可以赋予材料表面具有高位错密度的非平衡晶界和大量三叉晶界, 这些晶界具有高的能量, 通过吸附活性铝原子 $[\text{Al}]$ 降低界面能, 并由此而堆积, 形成一定的活性铝原子 $[\text{Al}]$ 活度梯度后, 或形核长大形成铁铝化合物, 或沿着晶界迁移扩散, 由于晶界的扩散激活能 Q_s 比晶体的低, 根据 (1) 式, 在同样温度下晶界扩散系数要比体扩散系数大。所以活性原子依靠晶界可以更快地发生扩散。另外, SMAT 使试样表面粗糙度变高、表面能增加、有利于固相渗剂反应中所产生的活性原子在试样表面的吸附; 有利于渗剂溶液与试样表面的润湿和铺展, 从而促进原子扩散。

2.3 渗剂成分对锌铝原子共渗深度的影响

表 1 中可以看出: 锌的含量对扩散产生很大影响, 当锌的质量百分比较高时 $80.9(\text{wt})\%$, 在较低的温度 (400°C 、 470°C) 下, 渗层为单一的渗锌层, 当温度升高 (530°C), 铝的质量百分比较高时, 渗层为单一的渗铝层, 锌的质量百分比较高时则出现锌铝共渗层。

根据锌铝平衡相图^[8], 温度和锌铝合金成分共同决定渗剂相的状态, 按表 1 中给出的温度和配方中的含锌量, 渗剂的状态可分为三类: 纯固态、纯液态以

及固液混合态。当渗剂为纯固态时，扩散需要的活性铝原子[AL]只能通过与活化剂氯化铵反应来产生，此时由于渗剂中铝含量较高，易得到单一的渗铝层，见图3。

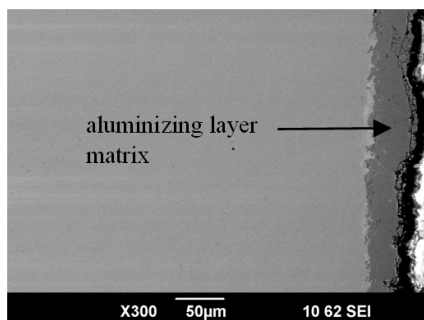


Figure 3 .SEM image of aluminizing layer

图3 渗铝层扫描电镜图

当渗剂为纯液态时，活性原子[AL]、[Zn]可以通过溶液与试样表面的润湿和铺展中产生，此时由于渗剂溶液中锌含量较高，容易得到的是单一的渗锌层。当渗剂为固液混合态时，活性铝原子[AL]在基体表面的浓度积累是通过前面两种机理的耦合作用得到的，以至于发生锌铝共渗，见图4。

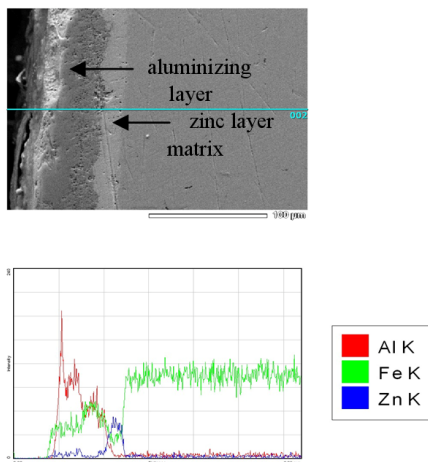


Figure 4 .EDS image of aluminizing layer

图4 渗铝层能谱分析图

3. 结论

在纳米结构稳定的温度范围内、锌含量不同的配方下进行渗铝，纳米层中的原子扩散速度高于未纳米化结构的原子扩散速度；纳米层中的原子扩散规律基本符合 fick 定律，是以活度梯度推动下的非稳态体扩散为主；扩散温度和渗剂配方的锌含量影响渗剂的状态从而导致不同产物的渗层出现。

References (参考文献)

- [1] K. Lu, J. Lu. A method of Nanostructured surface layer prepared on metallic materials [P] .P. R. China, 99122670.4.2001.
卢柯,吕坚. 一种金属材料表面纳米层的制备方法[P].中国, 99122670.4.2001.
- [2] K. Lu, J. Lu. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment [J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 375-377:38.
- [3] Y. Wang, M. Huang, Z. Y. Bi, H. Niu and H.L.Gao. Surface Nanocrystallization of Pipeline Steel X80 Welded Joints [J]. J Mater. Sci. & Eng., 2009, 27, 465. 王宇,黄敏,毕宗岳等. X80 管线钢焊接接头表面自身纳米化 [J]. 材料科学与工程学报,2009,27(3):465.
- [4] Z.B. Wang, N.R. Tao, W.P. Tong, J. Lu and K. Lu. Diffusion of chromium in nanocrystalline iron produced by means of surface mechanical attrition treatment [J]. Acta Materialia, 2003, 51(14), 4319.
- [5] W.P. Tong, C.Z. Liu, W. Wang and etc. Gaseous nitriding of iron with a nanostructured surface layer [J]. Scripta Materialia, 2007, 57 (6):533.
- [6] J.Lu,K.Lu.Surface Nanocrystallization (SNC) of Materials and its Effect on Mechanical Behavior[M]. Comprehensive Structural Integrity, 2007, Chapter 8.14, : 495
- [7] K. Lu, N. Hansen.Structural refinement and deformation mechanisms in nanostructured metals [J]. Scripta Materialia, 2009, 60 :1033.
- [8] Seizo Nagasaki and Makoto Hirabayashi: Binary Alloy Phase-diagrams Originally published in Japanese by AGNE Gijutsu Center, Co., Ltd. Tokyo, Japan, 2002, 48.