

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2019.04.006

Mg 对机械能助渗铝锌渗层组织的影响

彭浩平^{1,2,3}, 徐 宁², 何祖新¹, 王建华^{2,3}, 涂 浩^{2,3}, 沈圣哲², 苏旭平^{2,3}

(1.常州大学 江苏省材料表面科学与技术重点实验室,江苏 常州 213164;2.常州大学 江苏省油气储运技术重点实验室,江苏 常州 213164;3.常州大学 材料科学与工程国家级实验教学示范中心,江苏 常州 213164)

摘要:采用机械能助渗技术在 420 ℃下对 20 钢进行 Al-Zn-Mg 共渗实验,利用扫描电子显微镜(SEM)对渗层进行分析,探讨镁元素对渗层组织和厚度的影响,并测定了铝、镁元素在渗层中的分布;分析助渗时间对渗层组织的影响。实验结果表明:渗层中镁含量的升高会促进渗层组织由单相向多相发生转变,并使渗层厚度增加,特别是当镁元素质量分数超过 5%后,渗层厚度增幅大,出现使渗层组织稀松的 ζ 相,镁铝元素以固溶体的形式存在于渗层中;在渗剂配比相同情况下,助渗时间延长渗层组织由单相 δ 相向 δ 相、 Γ 相和 ζ 相三相转变。由此可得应合理控制镁元素的添加量在 3%~5% 范围内,避免助渗时间过长,以不超过 3 h 为宜。

关键词:机械能助渗;Al-Zn-Mg 共渗;渗层组织

中图分类号:TG 156.8

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2019)04-0039-06

Effect of Mg on Mechanically Assisted Infiltration of Aluminum-Zinc Layer

PENG Haoping^{1,2,3}, XU Ning², HE Zuxin¹, WANG Jianhua^{2,3},
TU Hao^{2,3}, SHEN Shengzhe², SU Xuping^{2,3}

(1.Jiangsu Key Laboratory of Material Surface Science and Technology,Changzhou University,Changzhou 213164,China;2.Jiangsu Key Laboratory of Oil & Gas Storage and Transportation Technology, Changzhou University,Changzhou 213164,China; 3.Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering,Changzhou University,Changzhou 213164,China)

Abstract: This study implemented Al-Zn-Mg co-infiltration experiment on 20 steel at 420 ℃ by using mechanical-energy infiltration technology, analyzed alloying layer by using SEM, discussed the effect of magnesium on the microstructure and thickness of alloying layer, investigated the distribution of a-

收稿日期:2018-06-12。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51671037);江苏省研究生科研与实践创新计划资助项目(SJ CX17_0712, SJ CX17_0720)。

作者简介:彭浩平(1982—),男,湖南长沙人,博士,副教授。E-mail:penghp@cczu.edu.cn

引用本文:彭浩平,徐宁,何祖新,等. Mg 对机械能助渗铝锌渗层组织的影响[J]. 常州大学学报(自然科学版),2019, 31(4):39-44.

luminum and magnesium in the alloying layer, and discussed the influence of infiltration time on the microstructure of alloying layer. The research showed that with the increasement of magnesium content, alloying layer became thicker and its structure transformed from single-phase to multi-phase. Especially, when the mass percentage of magnesium exceeded 5%, the thickness of the layer was obviously thickened, ζ phase which makes alloying layer looser appeared, and the form of magnesium and aluminum existed in alloying layer was solid solution. With the same infiltration agent ratio, the infiltration time prolongs the microstructure of the layer from the single-phase to multiphase phase. Therefore, we could conclude that the addition of magnesium element should range from 3% to 5%, and the infiltration time shouldn't exceed 3 hours.

Key words: mechanical energy aided diffusion; Al-Zn-Mg diffusion; diffusion layer

目前,中国许多主力油田进入中、高含水开发期,原油中含水量升高,原油中含有大量的 CO_2 , H_2S , Cl^- 和细菌等,在这些物质以及它们相互作用下,管道以及螺栓螺母等管件受到腐蚀影响,油气采集系统的稳定性以及其使用寿命受到了严重威胁^[1-2],这些问题的存在会导致安全事故发生,造成巨大的经济损失^[3]。而金属表面进行渗铝处理后具有优异的抗高温氧化和耐腐蚀性能^[4],其表面能形成的致密的 Al_2O_3 保护膜,使得管道和管件能在高硫、含水原油的环境下使用,能够抵挡腐蚀介质对石油管线系统的腐蚀^[5-8]。因此对油气系统的管道和管件材料进行渗铝表面处理很有必要。我国较早就开始对机械能助渗锌,随着科学技术和工业不断快速发展,我国学者相继进行了机械能渗硅^[9]、渗铜^[10]、渗锰^[11]的研究。Heuman T 等^[12]研究并提出了渗铝层组织的生长模型。热浸镀铝锌合金不仅同时拥有镀铝层和镀锌层各自的优点,而且比热浸镀铝具有更好的化学保护,比热浸镀锌有更好的耐蚀性。AWAN G H 等^[13]研究认为,镁可以改变镀层的组织结构,镁在腐蚀环境下也能很好的抑制氧化锌、碳酸锌等非保护性腐蚀产物的形成。并且在 Al-Mg 合金中镁的加入可以细化晶粒,改变镀层组织结构,抑制氧化产物的生成^[14],镁能增加 Zn-Al 合金层的腐蚀阻力,抑制锌铝合金晶界腐蚀^[15],因此在机械能助渗铝锌的基础上加入 Mg 元素,展开机械能共渗 Al-Zn-Mg 渗层的研究,探讨 Mg 元素对渗铝锌的影响具有积极的意义。本文以 20 钢为研究对象,采用机械能助渗的方式对其进行了 Al-Zn-Mg 共渗处理,分析镁元素在渗层中的分布规律,分析渗剂配比(镁含量)对渗层组织的作用,研究不同助渗时间对渗层组织的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验基本材料为 20 钢,利用线切割机将基体材料加工成长 \times 宽 \times 高为 15 mm \times 15 mm \times 3 mm 的薄片,经预磨机打磨除锈后,用 15% 的氢氧化钠溶液在 70~90 °C 温度下碱洗除油 4 min,清水冲洗,然后用 15% 的盐酸酸洗 2 min,清水、无水乙醇依次冲洗,最后吹干放到干燥箱备用。实验中所使用的铝粉、锌粉、镁粉、氧化铝粉以及氯化铵纯度均为 99.9% (质量分数)。其中铝粉、锌粉、铬粉、氧化铝粉粒径均为 74 μm ,氯化铵为 150 μm 。渗剂中氯化铵作催化剂,氧化铝粉作填充剂。

1.2 实验步骤

本实验在 420 °C 的助渗温度下,按一定质量比称量好实验所需的锌粉、铝粉、镁粉、氯化铵,余量为氧化铝填充剂。其中 $m(\text{锌粉}) : m(\text{铝粉}) : m(\text{镁粉}) : m(\text{氯化铵}) = 40 : 10 : Y : 1$ (Y 分别为 3, 5, 7,

9),其余为氧化铝填充剂。为了便于区分,相对应不同渗剂配比分别记为 3Mg,5Mg,7Mg,9Mg,具体配比见表 1。室温下将共渗剂粉末在大玻璃罐中混合均匀,制得共渗剂;然后将预处理的样品与共渗剂按 1:4 的体积比装入多元金属共渗炉的滚筒中,滚筒预留 1/3 的容积。装填完毕之后,将滚筒盖盖紧并用机械泵抽至真空,关掉真空阀,通入氩气,反复 3~5 次后抽真空,进行密封;然后打开电源开关,使滚筒升温并以 13 r/min 的转速转动,待温度达到设定温度时开始计时,达到设定保温时间后停止加热以及转动;然后将样品随炉冷却至室温,取出样品。保温共渗时长分别为 2,3,4 h。将样品进行镶样、预磨、抛光等处理,之后用 4%硝酸酒精溶液对样品进行腐蚀,使用型号为 JSM-6510 的扫描电子显微镜(SEM)和能谱分析仪(EDS)对样品进行组织观察和成分分析,其中每一个相成分的判定均采用多次测量求平均值的方法。结合已有的晶体学数据对物相进行判定。观察机械能助渗的样品横截面,采用 SmileView 软件测量渗层厚度,实验中进行多次测量求其平均值。

表 1 不同渗剂配比					%
渗剂成分	Zn	Al	Mg	NH ₄ Cl	Al ₂ O ₃
3Mg	40.0	10.0	3.0	1.0	46.0
5Mg	40.0	10.0	5.0	1.0	44.0
7Mg	40.0	10.0	7.0	1.0	42.0
9Mg	40.0	10.0	9.0	1.0	40.0

2 结果与讨论

2.1 镁元素对渗层的影响

2.1.1 镁含量对渗层组织的影响

如图 1 所示为 20 钢在 420 ℃,2 h 条件下助渗后获得的渗层组织,通过形貌观察可以看出,渗层与基体结合致密,无孔洞裂纹生成。对渗层进行成分分析,只有单一的 δ 相(FeZn₁₀)组成。当镁含量(质量分数)由 3%增加到 9%时,渗层组织形貌无明显差异,只是渗层厚度相差较大。

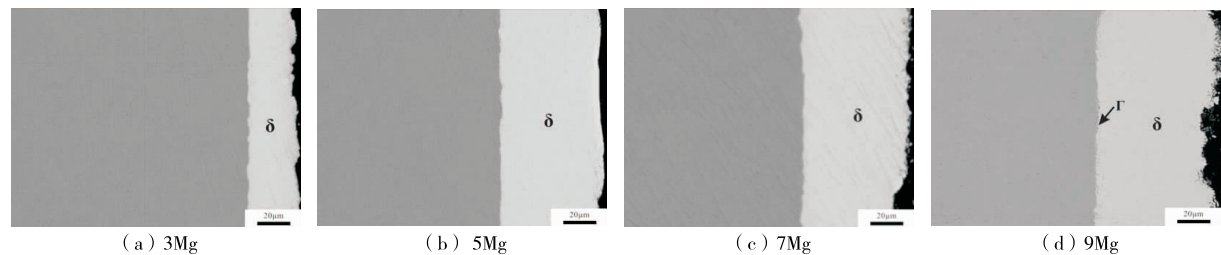


图 1 20 钢在不同渗剂配比在 420 ℃,2 h 条件下助渗后渗层组织

当助渗时间为 3 h 时,20 钢在 420 ℃下不同渗剂配比助渗组织如图 2 所示。当镁质量分数为 3%,5%,7%时,渗层较为致密;当镁质量分数由 5%增加至 7%时,渗层厚度增加较明显;但镁质量分数增至 9%时,渗层外部变得稀疏,不平整。对各渗剂配比下的渗层进行物相成分分析,发现在镁质量分数为 3%,5%,7%时,渗层均由 δ 相和 Γ 相(Fe₃Zn₁₀)组成,当渗剂配比增加至 9%时,渗层中出现了新相 ζ 相(FeZn₁₃),FeZn₁₃颗粒呈脆性^[16],与锌的结合力很弱,使得渗层效果变差,出现细小裂纹。

对 20 钢在 420 ℃,4 h 助渗后的渗层组织进行观察,如图 3 所示。当添加镁质量分数为 3%和 5%时,渗层组织致密平整;但镁质量分数增加至 7%和 9%时,渗层出现不规则的裂纹,渗层外部疏松,特别是镁质量分数为 9%时渗层裂纹尤其多,效果差。分析渗层物相组成。当镁质量分数为 3%和 5%时,物相组成均由 δ 相和 Γ 相组成;镁质量分数达到 7%后,物相转变为 δ 相、Γ 相和 ζ 相三相组成,渗层外部

出现 ζ 相后出现裂纹,因此为了得到致密的渗层,应该合理控制镁的添加量,以不超过 5% 为宜。

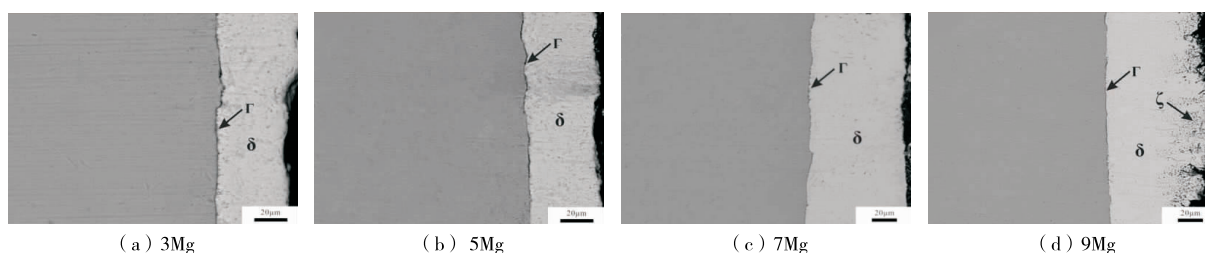


图 2 20 钢在不同渗剂配比在 420 °C, 3 h 条件下助渗后渗层组织

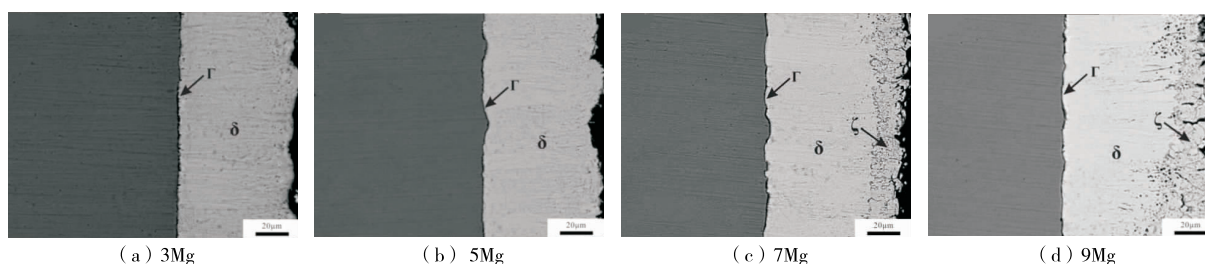


图 3 20 钢在不同渗剂配比在 420 °C, 4 h 条件下助渗后渗层组织

2.1.2 镁含量对渗层厚度的影响

为分析镁含量对渗层厚度的影响,把助渗样品的横截面作为观察面,利用 Smile View 软件进行多次测量求其平均值,并求出方差。汇总不同镁含量下渗层厚度,得到如图 4 所示的渗层厚度随渗剂配比(镁含量)变化的关系图。由图可知,在 420 °C 条件下,总体而言,随着渗剂中镁含量的增加,渗层厚度均有所增加。当镁质量分数由 3% 增加至 5% 时,渗层厚度略有增加,增幅较小;但镁质量分数由 5% 增至 7% 时,渗层厚度增大,镁含量对渗层增加的影响尤为明显;继续增加镁质量分数为 9% 时,渗层厚度略有增加,增幅较小。

在渗层的生长过程中,运动的粉末粒子在机械能的作用下冲击工件表面,使其形成大量空位,扩散式机理为空位式,金属表面吸收活性 Zn, Al 原子后,在表面和内部之间产生了浓度梯度,在一定的温度下, Zn, Al 原子向着低浓度方向扩散与 Fe 原子相结合形成 Fe-Zn, Fe-Al 化合物,从而形成一定厚度的渗层。但是由于 Al 对 Fe 的亲合力大于 Zn 对 Fe 的亲合力,所以渗剂中的铝原子会向基体中扩散形成 FeAl_3 , Fe_2Al_5 , Fe_3Al 等化合物^[12,17-18], 在短时间内呈现一个“抑制层”来阻挡 Fe 与 Zn 之间形成 Fe-Zn 化合物^[19], 然而本实验中未见铁铝相形成而是只有铁锌相组成。这是因为镁的扩散激活能小于铝的扩散激活能^[20], 在反应中镁原子首先向基体扩散占据了空位, 从而阻止了铁铝相的形成, 减少了铁铝对铁锌反应的抑制作用, 从而间接促进了铁锌相的形成。结合 Fe-Zn 二元相图^[21] 渗层成分主要由化合物的 δ 相、 Γ 相和 ζ 相生成, Fe-Zn 化合物的产生, 出现了如图 4 所示的随渗剂配比中镁含量的增加、渗层厚度增加的现象。

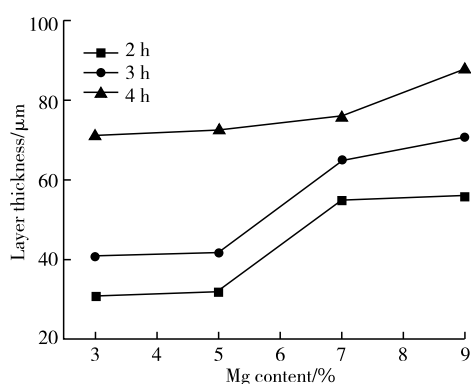


图 4 420 °C 条件下渗层厚度随渗剂配比(镁含量)变化的关系

2.1.3 镁、铝元素在渗层中的分布

为进一步确定镁含量对渗层的影响,对 20 钢在 440 ℃,4 h,9Mg 条件下助渗后获得的渗层组织进行能谱分析,以探究镁铝元素在渗层中的分布。助渗后渗层各位置元素的原子分数如图 5 所示,其结果见表 2,可以看出镁、铝元素在渗层中分布均匀,并没有出现富集现象。结合理论知识分析,这是由于 Mg,Al 元素并没有与基体形成化合物,而是以固溶物的形式溶解于渗层中。

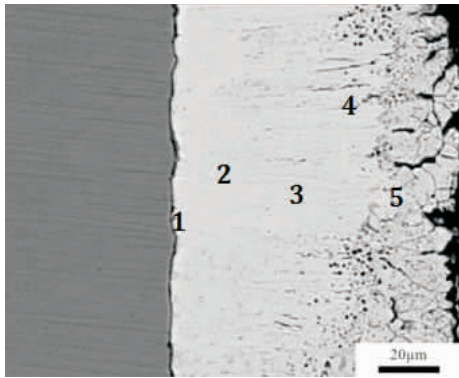


图 5 20 钢在 440 ℃,4 h,9Mg 工艺条件助渗后渗层

表 2 20 钢在 440 ℃,3 h,9Mg 工艺条件助渗后各位置的原子分数

位置	Mg	Al	Fe	Zn
位置 1	0.8	0.5	27.7	71.0
位置 2	0.8	0.6	8.1	90.5
位置 3	0.9	0.5	7.9	90.7
位置 4	0.7	0.5	8.2	90.6
位置 5	0.9	0.6	8.4	90.1

2.2 助渗时间对渗层组织的影响

结合上述研究的不同实验条件下获得的渗层组织(见表 3),分析助渗时间对渗层组织的影响。对不同渗剂配比下获得渗层组织汇总,结果见表 3。当镁质量分数为 3%,5%时,助渗时间为 2 h,渗层组织仅由单一相 δ 相组成,但助渗时间延长至 3 h 后,渗层组织由单相转变为两相。当镁质量分数为 7%时,渗层组织在 2 h 助渗时间下,只存在单相 δ 相;延长助渗时间至 4 h 时,渗层由两相 δ 相和 Γ 相组成;继续延长助渗时间为 4 h 时,此时渗层组织继续转变,由 3 h 助渗时间下的两相转变为 δ 相、 Γ 相和 ζ 相。当镁质量分数为 9%时,助渗时间为 2 h,渗层依旧为单相 δ 相组成,但助渗时间超过 2 h 后,渗层转变为三相 δ 相、 Γ 相和 ζ 相组成。综上所述,助渗时间延长会导致渗层组织由单相向多相发生转变,由图 2、图 3 可知,当渗层组织为三相组成时,渗层外部疏松不平整。因此应合理控制助渗时间,不宜超过 3 h,以避免助渗时间过长导致渗层效果差。

表 3 不同渗剂配比 2,3,4h 助渗条件下获得的渗层组织

渗剂配比	助渗时间/h		
	2	3	4
3Mg	δ	Γ, δ	Γ, δ
5Mg	δ	Γ, δ	Γ, δ
7Mg	δ	Γ, δ	Γ, δ, ζ
9Mg	δ	Γ, δ	Γ, δ, ζ

3 结 论

- 1)20 钢在相同助渗时间下,镁含量的增加能使渗层组织由致密单相组织向疏松多相组织转变,特别是当镁的质量分数超过 7%时,渗层组织容易出现较为疏松的 ζ 相,不利于形成优良的性能渗层,且渗层厚度与渗剂中的镁含量呈正比,在镁质量分数由 5%增至 7%时,渗层厚度增量较大。由此可知,控制渗剂中镁的添加量为 3%~5%最佳。
- 2)随着渗剂配比中镁含量的增加,渗层中镁含量有所增加,铝含量有减少趋势,铝、镁元素分布相对均匀,并且铝、镁未与基体形成化合物,而是以固溶的形式存在于渗层中。
- 3)20 钢在相同渗剂配比条件下,随着助渗时间的延长,渗层厚度有所增加,且渗层组织逐渐呈疏松态,因此需合理控制助渗时间,避免助渗时间超过 3 h。

参考文献:

- [1] KINSELLA B, TAN Y J, BAILEY S. Electrochemical impedance spectroscopy and surface characterization techniques to study carbon dioxide corrosion product scales[J]. Corrosion-Houston, 1998, 54(10): 835-842.
- [2] 路民旭, 白真权. 油气采集储运中的腐蚀现状及典型案例[J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(3): 105-113.
- [3] 李勇刚, 李波. 天然气管道螺栓螺母保护帽设计方案的研究[J]. 科技信息, 2010(16): 793.
- [4] 孔德军, 吴永忠, 付贵忠, 等. X70 管线钢渗铝层盐雾腐蚀后能谱面扫描分析[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(6): 125-129.
- [5] 蒋鸣, 李国喜, 刘常升, 等. 石油管热浸镀铝工艺及性能的研究[J]. 材料保护, 2006, 39(4): 48-51.
- [6] 黄敦伟, 胡爱萍, 张宏伟, 等. 热浸渗铝 X70 管线钢扩渗工艺研究[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 72-109.
- [7] 李华飞, 郑家燊, 俞敦义, 等. 热浸渗铝钢的耐蚀性能及其在石油化工中的应用[C]// 第二届石油石化工业用材研讨会论文集.[S.l.:s.n.], 2001.
- [8] 丁庆如. 渗铝钢的性能及在石油化工装备中的应用[J]. 石油机械, 1999, 27(5): 52-54.
- [9] 庄光山, 陈增清, 徐英, 等. 机械能助渗硅的研究[J]. 金属热处理, 2000(9): 12-14.
- [10] 徐英, 夏国栋. 机械能助渗铜的研究[J]. 金属热处理, 2000(11): 13-15.
- [11] 徐英, 刘晋, 庄光山, 等. 机械能助渗锰的研究[J]. 金属热处理, 2001, 26(2): 13-14.
- [12] HEUMANN T, DITTRICH N A. Structure character of the Fe_2Al_5 intermetallics compound in hot dip aluminizing process[J]. Zeitschrift fur Metallkunde, 1959, 50:617-625.
- [13] AWAN G H, HASAN F U L. The morphology of coating/substrate interface in hot-dip-aluminized steels[J]. Materials Science & Engineering A, 2008, 472(1/2): 157-165.
- [14] TSUJIMURA T, 小松 厚志, 安藤 敦司, 等. Influence of Mg content in coating layer and coating structure on corrosion resistance(Development of Hot-Dip Zn-Al-Mg Alloy Coated Steel Sheet-1)[J]. CAMP-ISIJ, 1999, 12(3): 554.
- [15] 仲海峰, 张启富, 刘茹, 等. Zn-Al-Mg 系热浸镀层钢板的研究进展[J]. 钢铁研究, 2012, 40(1): 58-62.
- [16] SONG G M, SLOOF W G. Characterization of the failure behavior of zinc coating on dual phase steel under tensile deformation[J]. Materials Science & Engineering A, 2011, 528(21): 6432-6437.
- [17] SHAHVERDI H R, GHOMASHCHI M R, SHABESTARI S, et al. Microstructural analysis of interfacial reaction between molten aluminium and solid iron[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 124(3): 345-352.
- [18] LI Y J, WANG J, HOLLY X. X-ray diffraction and TEM analysis of Fe-Al alloy layer in coating of new hot dip aluminised steel[J]. Materials Science & Technology, 2013, 19(19): 657-660.
- [19] 彭浩平, 苏旭平, 王建华, 等. 热浸镀锌铝的界面反应机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(11): 3168-3175.
- [20] 宋玉强, 李世春, 耿相英. Al/Mg 扩散层的形成规律和机理[J]. 焊接学报, 2011, 32(2): 53-56, 115-116.
- [21] DE WIT K, DE BOECK A, DE COOMAN B C. Study of the influence of phase composition and iron content on the formability characteristics of zinc-iron electroplated sheet steel[J]. Journal of Materials Engineering & Performance, 1999, 8(5): 531-537.

(责任编辑:李艳)