

非调质 N80 钢热浸镀 55% Al-Zn 合金显微组织及性能的研究

蒋鸣, 李国喜, 刘常升, 郑毅然
(东北大学材料研究所, 辽宁 沈阳 110004)

[摘要] 为了提高石油管常用材质非调质 N80 钢的耐蚀性, 采用两步助镀法对其进行热浸镀 55% Al-Zn 合金, 得到了表面光滑平整, 无漏镀等缺陷的镀层。在此基础上, 研究了 N80 钢镀层的显微组织及其在 NaCl 水溶液中的耐蚀性, 并对镀铝锌合金前后 N80 钢的力学性能进行了比较和分析。结果显示: 55% Al-Zn 合金镀层由表及里可分为两层, 表层由富铝 α 相和富锌 β 相组成; 内层由 Fe-Al-和 Fe-Al-Si 系金属间化合物组成。热浸镀 55% Al-Zn 合金后, 非调质 N80 钢在 NaCl 水溶液中的耐蚀性及其强度、塑性等力学性能均显著提高。试验结果表明: 将热浸镀 55% Al-Zn 合金技术应用于非调质 N80 钢的防腐是可行的。

[关键词] 热浸镀; 55% Al-Zn 合金; 非调质 N80 钢; 显微组织; 耐蚀性; 力学性能

[中图分类号] TG174.443

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)05-0004-04

Study on the Microstructure and Properties of 55% Al-Zn Alloy Coated Un-Hardened and Tempered N80 Steel

JIANG Ming, LI Guo-xi, LIU Chang-sheng, ZHENG Yi-ran

(Research Institute of Materials, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

[Abstract] A hot dipping 55% Al-Zn alloy coating was produced on the un-hardened and tempered N80 steel by two-step flux method, to improve the corrosion resistance in oil field. On the base, the microstructure of hot dipping 55% Al-Zn alloy coating and the corrosion resistance in NaCl solution of the alloy-coated steels were analyzed. And the comparison of the mechanical properties of N80 steels before-and-after coating was carried out. The results show that the microstructure of 55% Al-Zn coating is composed of an Al-Zn alloy overlay and a intermetallic layer. After hot dipping 55% Al-Zn alloy, the corrosion resistance in NaCl solution and mechanical properties of the alloy-coated steels can be greatly improved. The investigations indicat that it is feasible to use hot dipping 55% Al-Zn process to improve the corrosion resistance of N80 steel.

[Key words] Hot dipping; 55% Al-Zn alloy; Un-hardened and tempered N80 steel; Microstructure; Corrosion resistance; Mechanical properties

0 引言

近年来,随着我国各主要油、气田已逐渐进入了开采的中后期阶段,开采出的石油、天然气中, H_2O 、 CO_2 及 H_2S 等腐蚀介质的含量都逐渐增加,使得石油管的腐蚀程度日益严重。而石油管一旦在使用中因腐蚀出现穿孔、断裂等质量问题将会造成难以挽回的巨大经济损失。目前国内外应用较多的防腐技术主要有使用耐蚀合金钢管材、使用有机涂层管材、注入缓蚀剂和阴极保护,但各有缺点。使用耐蚀钢管材成本很高;使用有机涂层管材由于涂层附着力差容易受到破坏而失去抗蚀作用;注入缓蚀剂工艺复杂、通用性较差;阴极保护工艺复杂,成本较高。因此,寻求新的成本不太高的抗蚀技术仍然迫在眉睫。

热镀工艺具有制造成本低、镀层较厚、耐蚀效果好等一系列优点,其应用较多的主要为热浸镀锌、热浸镀铝及热浸镀 55%

Al-Zn 合金等。其中热浸镀锌因其价格低廉、工艺稳定等特点应用最广。但是由于近年来锌资源的日益贫乏,锌价格不断上涨,热浸镀锌的成本大幅上升。并且随着对材料耐腐蚀标准的不断提高,普通的热镀锌产品在很多腐蚀环境中已经无法满足使用需要^[1]。热浸镀铝钢具有良好的耐热性和耐蚀性,尤其对硫化物的耐蚀性十分突出^[2-3],

利用镀铝技术可显著提高 N80 钢的耐蚀性。但是,热浸镀铝层依据环境介质不同有时为阳极性镀层,有时为阴极性镀层,阴极性镀层环境下若镀层表面出现破损或孔隙等缺陷反而会加速 N80 钢的腐蚀。并且,由于热浸镀铝的温度较高(720℃左右),N80 钢经镀铝后力学性能会有所降低而无法使用其要求^[4]。而热浸镀 55% Al-Zn 合金钢耐蚀性及抗高温氧化性能与热镀锌钢相当,比热镀锌钢好得多。研究表明,55% Al-Zn 合金镀层兼有热镀锌层腐蚀过程为均匀腐蚀并具有电化学保护性、热镀铝层腐蚀过程为氧化膜保护等优点,具有良好的耐蚀性和阴极保护性^[5-7]。因此,研究 N80 钢热浸镀 55% Al-Zn 合金具有重要的现实意义。本文通过对石油管常用材质非调质 N80 钢进行热浸镀 55% Al-Zn 合金,研究了镀层的显微组织,比较了其

[收稿日期] 2007-06-10

[作者简介] 蒋鸣(1978-),女,辽宁沈阳人,博士,主要研究方向为热浸镀铝及铝锌合金。

与热浸镀锌、热浸镀铝 N80 钢的耐蚀性,并对浸镀合金前后 N80 钢的力学性能进行了比较和分析。

1 试验方法

试验以非调质 N80 钢作为基体材料进行热浸镀 55% Al-Zn 合金, N80 钢的奥氏体结晶温度 (AC1 温度) 为 735℃, 化学成分 (指质量分数) 为: 0.34% C, 0.414% Si, 1.55% Mn, 0.023% P, 0.003% S, 0.117% V, 0.017% Ti。腐蚀试样尺寸为 50mm × 30mm × 3mm, 拉伸试样按照 GB/T228-2002《金属材料室温拉伸试验方法》进行加工, 然后采用熔剂法在试样表面热镀 1 层 55% Al-Zn 合金。其工艺流程为: 退火→除油→除锈→清水洗→助镀→烘干→热浸镀→冷却。退火温度为 600℃, 30min, 在箱式电阻炉中进行。试样经表面除油除锈后进行助镀处理。采用的助镀法分为 2 步, 第 1 步为电解活化助镀, 其助镀条件为: 助镀剂组成: 10% ~ 45% ZnCl₂, 5% ~ 25% NH₄Cl, 0.2% ~ 3% SnCl₂, 其余为水; 助镀温度为室温; 助镀时间为 30 ~ 60s; pH 值为 1 ~ 2; 电流密度为 5 ~ 15A/dm²。第 2 步为水溶液助镀, 其助镀条件为: 助镀剂组成: 4% K₂ZrF₆ 水溶液; 助镀温度: 80 ~ 95℃; 助镀时间: 2min。合金镀液的成分 (质量分数) 为: 55% Al, 43.4% Zn, 1.6% Si。为了提高镀液的流动性, 加入了占镀液总质量 0.1% ~ 0.2% 的混合稀土, 其主要成分为 Ce 和 La。热浸镀温度为 620 ~ 640℃, 保温 2min。

采用 4XC 系列金相显微镜和日本岛津公司生产的 SSX-550 型扫描电子显微镜观察镀层的显微组织, 利用 X 射线能谱仪 (EDS) 及 PW3040/60 型 X 射线衍射仪分析镀层的相组成。使用 CMP 系列拉力强度试验机对热镀 55% Al-Zn 合金前后的试样进行拉伸实验。

按照 GB10124-88《金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法》比较热镀 55% Al-Zn 合金 N80 钢, 热镀锌 N80 钢, 热浸镀铝 N80 钢及无镀层保护的 N80 钢在 3% NaCl 水溶液中的耐蚀性。每隔一定的时间用精度为万分之一克的 AR2140 型岛津电子分析天平称重, 用失重法表示试样的耐蚀性。通过测量 3.5% NaCl 水溶液中的塔菲尔极化曲线和交流阻抗谱分析, 并比较 3 种镀层对 N80 钢的保护作用。电化学测量时, 用绝缘漆包覆试样, 仅留下 1cm² 的工作面进行测定。电化学测试采用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI650A 电化学工作站, 采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极。极化曲线测试时电位扫描速度为 0.005V/s; 交流阻抗测试时, 试样的工作电位保持在自腐蚀电位处, 正弦波激励信号为 5mV; 扫描频率范围为 100kHz ~ 10MHz。

2 试验结果与分析

2.1 镀层的显微组织

由两步法助镀得到的 55% Al-Zn 合金镀层表面光滑平整, 无漏镀、虚镀等缺陷, 外观呈银灰色, 有金属光泽。通过金相显微镜和扫描电镜观察, 55% Al-Zn 合金镀层的断面结构如图 1 所示。由图可见, 55% Al-Zn 合金镀层由表及里可分为 2 层。

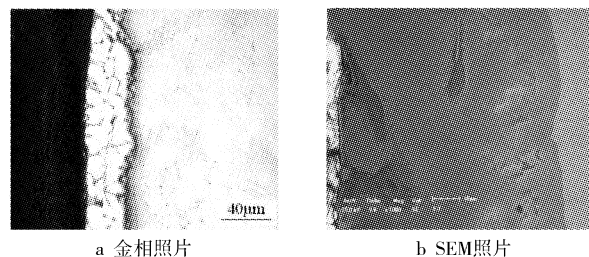


图1 55% Al-Zn 合金镀层的显微组织

Figure 1 Microstructure of 55% Al-Zn alloy coating

图 2 为 55% Al-Zn 合金镀层表面的 X-射线衍射图谱及各衍射峰的标定结果。由图 2 可知, 镀层中的主要成分为 Al、Zn、FeAl₃、Al₁₃Fe₄ 以及铁铝硅的化合物 Al_{0.7}Fe₃Si_{0.3} 和 Al_{0.5}Fe₃Si_{0.5} 等。结合 EDS 分析结果 (表 1), 可以确定 55% Al-Zn 合金镀层的表层为 Al-Zn 合金层, 由占体积约 80% 的富铝 α 相 (图 1a 中的白亮部分) 和位于枝晶间占体积约 20% 的富锌 β 相 (图 1a 中的黑色部分) 共晶体所组成, 在 Al-Zn 合金体系中不存在金属间化合物或有序化的反应。与钢接触的内层为金属间化合物层, 由 FeAl₃、Al₁₃Fe₄ 以及铁铝硅的化合物 Al_{0.7}Fe₃Si_{0.3} 和 Al_{0.5}Fe₃Si_{0.5} 等组成。

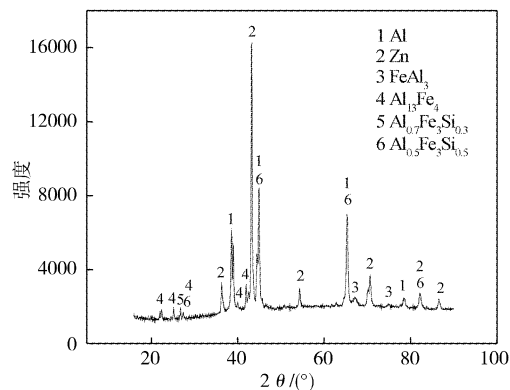


图2 55% Al-Zn 合金镀层表面的 X-射线衍射图谱

Figure 2 X-ray diffraction spectrum of 55% Al-Zn alloy coating

表1 55% Al-Zn 合金镀层断面微区成分分析 (质量分数 %)

| Table 1 EDS analysis of 55% Al-Zn coating | | | | |
|---|--------|--------|-------|--------|
| 测定部位 | Al | Zn | Si | Fe |
| 富铝相 | 59.040 | 37.357 | 0.119 | 3.155 |
| 富锌相 | 38.512 | 60.681 | 0.662 | 0.145 |
| 合金层 | 58.277 | 0.137 | 4.005 | 37.581 |

2.2 耐蚀性试验

2.2.1 全浸试验

热镀 55% Al-Zn 合金试样和与之作对比的热镀锌试样、热镀铝试样及无镀层保护的 N80 钢试样在 3% NaCl 水溶液中的腐蚀失重试验结果见图 3 所示。观察发现, 在浸泡的第 2 天, 无镀层的 N80 钢试样表面即有红锈产生, 而其他 3 种试样表面在浸泡 25d 后仍未出现红锈。由图 3 可以看出, 3 种镀层对 N80 钢均有较好的保护作用, 其中铝镀层最好, 55% Al-Zn 合金镀层次之, 镀锌层最差。分析认为, 在 NaCl 水溶液中 Cl⁻ 会阻碍和破坏金属的钝化, 使无镀层保护的 N80 钢发生孔蚀和缝隙腐蚀等局部腐蚀。对于镀锌层, 锌腐蚀产物以沉淀形式析出, 在镀层表

面形成薄膜,但此膜非常疏松且易于溶解,对镀层的保护作用很小,因此镀锌层的耐蚀性主要取决于镀层的厚度。对于铝镀层,其表面具有 1 层附着性好、致密度高的 Al_2O_3 保护膜。由于此保护膜在 NaCl 水溶液中的溶解速度很慢,且对基体铝的阳极溶解有很好的阻碍作用,所以铝镀层具有很好耐蚀性,其耐蚀性主要决定于 Al_2O_3 保护膜的稳定程度。而对于 55% Al-Zn 合金镀层,其富铝相的耐蚀性与纯铝接近,富锌相的耐蚀性与纯锌接近。在发生腐蚀时,枝晶间的富锌相先发生选择性溶解,产生的腐蚀产物填充在富铝相的网隙处。这时形成的表面膜比镀锌层的表面膜附着性好、致密度高^[8-9],从而使其在 NaCl 中的溶解速度比镀锌层小很多。因此,在 NaCl 水溶液中,热镀铝和 55% Al-Zn 合金试样的耐蚀性较好,热镀锌试样次之,而无镀层保护得 N80 钢耐蚀性最差。

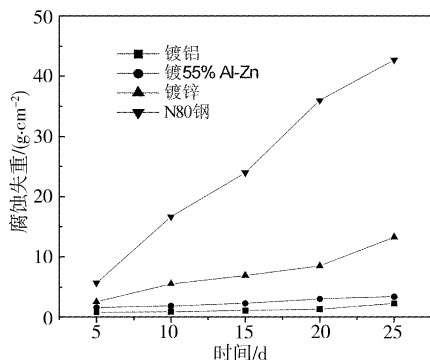


图3 3% NaCl 水溶液全浸腐蚀试验结果

Figure 3 The result of laboratory immersion testing in 3% NaCl solution

2.2.2 塔菲尔极化曲线和交流阻抗谱

图4为热镀55% Al-Zn 合金试样、热镀铝试样及热镀锌试样在 3.5% NaCl 水溶液中的塔菲尔极化曲线。由电化学工作站自带的软件计算求得 3 种试样的 I_{corr} (自腐蚀电流) 和 E_{corr} (自腐蚀电压) 见表 2。根据电化学腐蚀原理, I_{corr} 越小, 试样的耐蚀性越好。可见, 三者耐蚀性由高到低的顺序为: 热浸镀铝试样, 热浸镀 55% Al-Zn 合金试样, 热浸镀锌试样。且热镀锌和热浸镀 55% Al-Zn 合金试样的 E_{corr} 与 N80 钢基体的 E_{corr} (-0.64V) 相差较大, 说明这两种镀层对钢基体来说都是阳极性镀层, 具有良好的电化学保护作用。而由于热镀铝试样与 N80 钢的 E_{corr} 相差很小, 说明其电化学保护作用很弱。

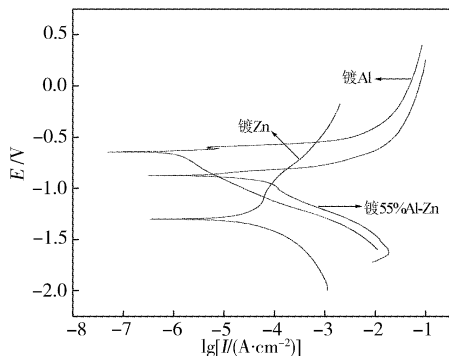


图4 试样在 3.5% NaCl 水溶液中的塔菲尔极化曲线

Figure 4 Tafel polarization curves for three coatings in 3.5% NaCl solution

表2 试样在 3.5% NaCl 水溶液中腐蚀电化学参数

Table 2 Corrosive electrochemical parameter of three coatings in 3.5% NaCl solution

| 样品 | E_{corr}/V | $I_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$ |
|----------------|----------------------------|---|
| 镀 Zn | -1.301 | 5.807×10^{-5} |
| 镀 Al | -0.654 | 1.388×10^{-6} |
| 镀 55% Al-Zn 合金 | -0.87 | 1.563×10^{-5} |

图5为热镀锌、铝及 55% Al-Zn 合金试样在 3.5% 的 NaCl 水溶液中的交流阻抗谱。由图可知, 热镀铝试样在 NaCl 水溶液中的阻抗谱表现为 1 个容抗弧和 1 个感抗弧的叠加。产生这种现象的原因可能是: 溶液中的 Cl^- 渗透并吸附在铝镀层上, 改变了电极表面状态, 从而引起法拉第电流的改变, 使得电极响应信号的相位落后于激励信号的相位, 因此在阻抗谱的低频部分出现感抗弧^[10]。热镀锌试样的阻抗谱为 2 个半径不同的容抗弧, 说明其在腐蚀过程中先后生成了 2 种不同的阻挡膜。而热镀 55% Al-Zn 合金试样的阻抗谱为 1 个简单的容抗弧, 说明其在腐蚀过程中仅形成 1 层阻挡膜。由于容抗弧半径 R_p 的大小反映了钝化膜耐蚀性的优劣, R_p 越大, 表明钝化膜溶解的阻力越大, 其耐蚀性越好。而由图 5 可知, 热镀铝试样的容抗弧半径最大, 热镀 55% Al-Zn 合金试样次之, 热镀锌试样 2 个容抗弧半径均很小, 因此在 3 种试样中, 热镀铝试样耐蚀性最好, 热镀 55% Al-Zn 合金试样次之, 热镀锌试样最差。这与全浸试验及塔菲尔极化曲线得到的结果相吻合。

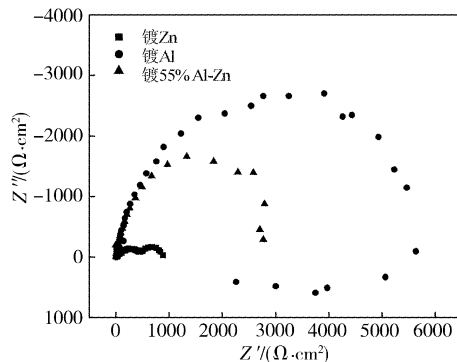


图5 试样在 3.5% NaCl 水溶液中的 EIS 曲线

Figure 5 EIS of three coatings in 3.5% NaCl solution

2.3 力学性能

N80 钢热浸镀 55% Al-Zn 合金前后力学性能试验结果见表 3 所示。数据表明, 热浸镀 55% Al-Zn 合金后 N80 钢的强度和塑性显著提高, 其各项力学性能均满足美国石油协会 API Spec 5CT 规范中对 N80 钢级石油管的性能要求 (抗拉强度 $\sigma_b \geq 689\text{MPa}$, 屈服强度 $\sigma_s = 552 \sim 758\text{MPa}$, 延伸率 $\delta \geq 16\%$)。可见, 热浸镀 55% Al-Zn 合金可对 N80 钢的力学性能产生有益影响。

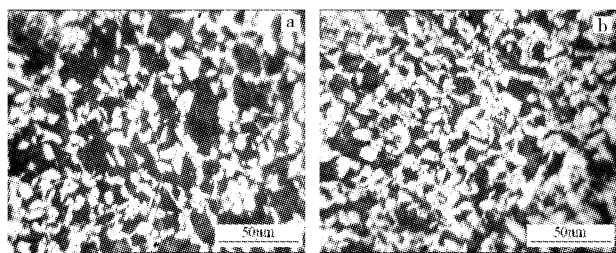
表3 N80 钢热浸镀 55% Al-Zn 合金前后的力学性能

Table 3 Mechanical properties of N80 steel before and after hot dipping 55% Al-Zn alloy

| 试样状态 | 抗拉强度/MPa | 屈服强度/MPa | 延伸率/% |
|----------|----------|----------|-------|
| N80 钢 | 733 | 470 | 23.12 |
| N80 钢回火后 | 839 | 634 | 26.92 |
| N80 钢镀后 | 837 | 630 | 26.92 |

这与 N80 钢热浸镀铝的结果恰恰相反, 热浸镀铝后 N80 钢

力学性能有所降低,不能满足其使用要求。分析认为,产生上述差异的原因在于:本试验所用非调质 N80 钢,主要是通过向钢中添加 V、Ti 等微合金化元素和控温控轧技术来获得优异的力学性能。钢中加入微合金元素(V、Ti 等)可形成 C、N 或(CN)化合物,生成的化合物在加热过程中可有效阻止奥氏体晶粒长大又可在铁素体中析出,起到沉淀强化和细化晶粒的作用^[11]。再通过控温控轧技术最终得到组织类型为珠光体+铁素体(见图 6a),其间分布着起弥散强化作用的 C、N 或(CN)化合物的显微组织。非调质 N80 钢的这种显微组织结构保证了其具有良好的强度、塑性及韧性。由于此非调质 N80 钢的 AC₁ 温度为 735℃,在低于此温度下热浸镀铝或 55% Al-Zn 合金,都相当于对基体进行高温回火处理。而研究表明,将含有 V、Ti 等强化相形成元素的合金钢在 500~650℃ 下回火,随着回火温度的升高,将析出较多且较细小的强化相粒子,引起二次硬化。这时钢的强度会有所提高。但回火温度过高,超过 650℃ 时,V(C、N)等强化相会迅速聚集长大,颗粒粗大的析出相会导致沉淀效果变差,钢的力学性能也会相应的降低^[12]。N80 钢热浸镀铝的温度通常在 720℃ 左右,浸镀时间也较长(6min 以上),并且铝浴具有很快的加热速度。因此,在 N80 钢镀铝及随后的冷却过程中,在温度和时间上均可保证其发生了 V(C、N)等粒子的粗化,从而使其力学性能下降。而 N80 钢在热浸镀 55% Al-Zn 合金过程中,试样首先在 600℃ 下进行去应力退火 30min,这一过程对于 N80 钢相当于进行了一次高温回火处理。回火后 N80 钢的显微组织得到了进一步的细化且变得更加均匀(见图 6b),同时,由于回火温度在 650℃ 以下,在 N80 钢中会析出大量细小的强化相粒子,因此,N80 钢的强度、塑性等力学性能显著提高。在随后的浸镀铝锌合金中,浸镀温度为 640℃,时间也较短(2min 以下),因而不会引起 N80 钢显微组织改变和 V(C、N)等强化相的长大,其力学性能也不会有明显的改变。由于石油管工作的环境非常恶劣,其性能与油气井的安全、寿命直接相关。如果其力学性能不符合 API Spec 5CT 标准,极易在使用中发生重大安全事故,带来巨大的经济损失甚至人员伤亡。因此,热浸镀 55% Al-Zn 合金可提高 N80 钢力学性能,这对 N80 钢具有重要的意义。



a 热处理前

b 热处理后

图6 N80 钢的显微组织

Figure 6 Microstructure of N80 steel

3 结 论

1) 非调质 N80 钢热浸镀 55% Al-Zn 合金层由表及里可分为 2 层。表层由占体积分约 80% 的富铝 α 相和位于枝晶间占体

积约 20% 的富锌 β 相共晶体所组成;内层由 FeAl_3 、 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 以及铁铝硅的化合物 $\text{Al}_{0.7}\text{Fe}_3\text{Si}_{0.3}$ 和 $\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_3\text{Si}_{0.5}$ 等组成。

2) 3% NaCl 水溶液浸泡试验证明:热浸镀铝和 55% Al-Zn 合金试样的耐蚀性比热浸镀锌试样好,并远远优于无镀层保护的 N80 钢试样。

3) 在 3.5% NaCl 水溶液中的塔菲尔极化曲线及交流阻抗谱进一步证明了热浸镀铝试样的耐蚀性最好,热浸镀 55% Al-Zn 合金次之,热浸镀锌试样最差。且热浸镀 55% Al-Zn 合金试样与热浸镀锌试样同样具有电化学保护作用,而热浸镀铝试样的电化学保护作用很弱。

4) 热浸镀 55% Al-Zn 合金后 N80 钢的强度、塑性显著提高,其各项力学性能均满足美国石油协会 API Spec 5CT 规范中对 N80 钢级石油管的性能要求。

[参 考 文 献]

- [1] Koji Tachibana, Yasufumi Morinaga, Masami Mayuzumi. Hot dip fine Zn and Zn-Al alloy double coating for corrosion resistance at coastal area [J]. Corrosion Science, 2007, 49 (1):149-157
- [2] Wang Chaurjeng, Chen Shikming. The high-temperature oxidation of hot-dipping Al-Si coating on low carbon steel [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200 (22/23):6601-6605
- [3] 陈军. 合金层厚度对热浸镀铝件抗氧化性能的影响[J]. 表面技术, 2001, 30(6):27-29
- [4] 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
- [5] 主沉浮, 魏云鹤, 于萍, 等. 高速公路护栏钢基表面热镀 55% Al-Zn 合金生产中的关键技术问题[J]. 中国表面工程, 2003, 16(5):43-47
- [6] Sacco E A, Alvarez N B, Culcasi J D, et al. Effect of the plastic deformation on the electrochemical behavior of metal coated steel sheets [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 168 (2/3):115-122
- [7] Rocco A M, Tania M C Nogueira, Renata A Simao, et al. Evaluation of chromate passivation and chromate conversion coating on 55% Al-Zn coated steel [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 179 (2/3):135-144
- [8] Watkins K G, Jones R D, Beachan P G. Electrochemical investigation of corrosion rate of 55 aluminium-zinc alloy coated steel [J]. Materials Letters, 1989, 8 (1/2):26-30
- [9] 张洪斌, 黄永昌, 潘健武. 钢材热浸镀层的腐蚀性能研究及其耐蚀性比较[J]. 全面腐蚀控制, 1997, 11(4):1-7
- [10] 俞敦义, 杨继林, 屈人伟. 渗铝钢在硫化氢盐水体系统中的腐蚀研究[J]. 华中理工大学学报, 2000, 28(11):113-116
- [11] 严玲, 王长顺, 董恩龙, 等. V-N 微合金化生产非调质 N80 石油管[J]. 钢铁钒钛, 2003, 24(3):60-63
- [12] 陈训浩. 30MnMoV (30MnV) 钢的研制[J]. 理化检验——物理分册, 1998, 34(2):12-15

欢迎订阅 双月刊

《表面技术》杂志

邮发代号:78-31

全年定价:48.00 元