

热浸渗铝 X70 管线钢扩渗工艺研究

黄敦伟¹, 胡爱萍¹, 张宏伟², 孔德军¹

(1. 常州大学 机械工程学院, 常州 213016; 2. 常州阳光渗铝钢有限公司, 常州 213104)

[摘 要] 采用二次正交回归试验方法,研究了 X70 管线钢热扩渗铝保温温度、扩渗时间与渗铝层厚度的关系,建立了渗层回归方程,得到 X70 管线钢最优的热扩渗铝工艺参数。观察了 X70 管线钢热浸渗铝处理后的表面、界面微观形貌,分析了 Fe 和 Al 的含量沿渗层的变化情况,并对热浸渗铝过程中的元素扩散机理进行了探讨。结果表明:渗铝层厚度随保温温度的升高和扩渗时间的延长而增大,适宜的保温温度为 950 ℃,扩渗时间为 6 h。

[关键词] X70 管线钢; 热扩渗铝; 二次正交回归; 工艺参数

[中图分类号] TG174.445

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)04-0072-04

Research on Hot Diffusion Aluminizing Process of X70 Pipe Line Steel

HUANG Dun-wei¹, HU Ai-ping¹, ZHANG Hong-wei², KONG De-jun¹

(1. College of Mechanical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213016, China;

2. Changzhou Sunny Aluminized Steel Co., Ltd., Changzhou 213104, China)

[Abstract] The relationship between hot diffusion aluminizing temperature, infiltration time and thickness of aluminized coating of X70 pipe line steel was researched by quadratic orthogonal regression testing method. The regression equation of the alloying layer thickness was established. The optimum process for hot diffusion aluminizing treatment was gotten. The surface and interface morphologies of X70 pipeline steel after the aluminizing treatment were observed, and Fe and Al content change by the carbonitride layer were analyzed. The element diffusion mechanism of hot dipping aluminizing process was discussed. The results show that alloying layer thickness is increased with the rising of insulation temperature and the extending of diffusion time. The ideal inoulation temperature is 950 ℃ and time is insulation 6 h.

[Key words] X70 pipeline steel; hot dip aluminum; quadratic orthogonal regression; process parameters

X70 管线钢具有高强度、高韧性的特点,是管道建设的首选钢种,在“西气东输”工程中使用广泛^[1]。我国的地下油气管线投入使用 1~2 年后即发生腐蚀穿孔的情况屡见不鲜,这不仅会造成油、气泄漏损失,以及维修的人力物力消耗和停产停工损失,而且还可能引发火灾^[2],甚至爆炸,后果极其严重,因此对管线钢进行表面防腐蚀处理非常重要。在这样的背景下,热扩渗铝技术应运而生。有研究表明^[3-5],经渗铝处理后,基材表面获得的渗铝涂层具有良好的耐腐蚀性能、抗高温氧化性能、耐磨性能等。文中以 X70 管线钢为基材,拟通过二次正交回归试验,求得理想的热扩渗铝工艺参数,为优化扩渗工艺、改善管线钢防腐技术提供依据。

1 试验

1.1 浸渗铝

所选基材为国产 X70 管线钢,试件尺寸为 30 mm×30 mm×10 mm,其化学成分(以质量分数计)如下: C 0.05%, Si 0.23%, Mn 1.56%, P 0.014%, S 0.002%, Nb 0.045%, V 0.032%, 其余为 Fe。

试件在浸铝之前,表面要进行预处理,步骤如下: 丙酮除油→10% (体积分数) 的盐酸水溶液除锈→10% (体积分数) ZnCl₂ 助镀剂中浸泡 3~10 min→水洗→80 ℃烘烤 1 h。

浸渗液为中国铝业股份有限公司的重熔用铝锭在

[收稿日期] 2013-03-14; **[修回日期]** 2013-04-10

[作者简介] 黄敦伟(1987—),男,徐州人,硕士生,主攻管线钢防腐技术。

[通信作者] 胡爱萍(1957—),女,浙江长兴人,教授,主要研究方向为机械设计及理论、机械自动化非标设备。

坩埚炉中熔化而成,其化学成分(以质量分数计)如下:Fe 0.14%,Si 0.05%,Cu 0.001%,Ga 0.013%,Mg 0.001%,Zn 0.006%,其余为 Al。

1.2 扩渗二次正交回归试验方案

试验方案定为二因子三水平,选用 $L_9(3^2)$ 正交设计表,经过变换后,“+1”,“0”,“-1”分别表示上中下因子水平。试验考察因素为保温温度和扩渗时间,具体取值见表 1。因素编码表见表 2。

表 1 因素水平
Tab. 1 Factor level

水平	保温温度/℃	扩渗时间/h
1	800	2
2	900	5
3	1000	8

表 2 因素编码

Tab. 2 The coding of the experiment factors

水平	因素	
	保温温度/℃	扩渗时间/h
上星号臂($\gamma=1$)	1000	8
上水平(+1)	1000	8
零水平(0)	900	5
下水平(-1)	800	2
下星号臂($\gamma=-1$)	800	2

1.3 扩渗层的厚度测量

将制备好的渗铝试样线切割成 10 mm×10 mm×5 mm 的小试样,依次用 400#,600#,800#和 1200#金相砂纸打磨截面,再用 PG-2T 金相抛光机抛光,之后进行元素线扫描。如图 1 所示,铝元素含量变化曲线与铁元素含量变化曲线的交点 M 即为渗层与基体的分界线,由此可以确定扩渗层的厚度。

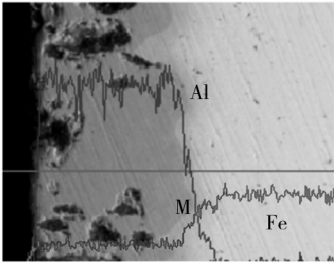


图 1 渗层元素线扫描图

Fig. 1 Element line distribution diagram of diffusion layer

2 试验结果及分析计算

2.1 回归方程

根据表 3 所示的统计数据,可得回归方程:

$$Z=175.76+36.33x_1+18.67x_2-18.66x_1^2-5.65x_2^2-6x_1x_2$$

式中: $x_1 \in [-1,+1];x_2 \in [-1,+1]$ 。

表 3 试验数据统计

Tab. 3 The statistics of experimental data

试验号	结构矩阵						扩渗层厚度/ μm
	x_0	x_1	x_2	$x_3=x_1 \cdot x_2$	x_1'	x_2'	
1	1	1	1	1	1/3	1/3	182
2	1	1	-1	-1	1/3	1/3	140
3	1	-1	1	-1	1/3	1/3	114
4	1	-1	-1	1	1/3	1/3	102
5	1	1(γ)	0	0	1/3	-2/3	168
6	1	-1($-\gamma$)	0	0	1/3	-2/3	100
7	1	0	1(γ)	0	-2/3	1/3	84
8	1	0	-1($-\gamma$)	0	-2/3	1/3	95
9	1	0	0	0	-2/3	-2/3	130

2.2 回归方程方差分析与显著性检验

采用方差分析法对回归方程和回归系数进行显著性分析。 n 个观测值之间存在着差异,笔者用观测值 y_i 与其平均值 \bar{y} 的偏差平方和来表示这种差异程度,称其为总离差平方和,记为:

$$S_{\text{总}} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$$

由于:

$$y_i - \bar{y} = (y_i - \hat{y}) + (\hat{y} - \bar{y})$$

所以:

$$S_{\text{总}} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 + \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$$

上式中: $\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$ 称为回归平方和,记为 $S_{\text{回}}$;

$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$ 称为残差平方和,记为 $S_{\text{残}}$ 。则有: $S_{\text{总}} = S_{\text{回}} + S_{\text{残}}$ 。

由表 4 可知,渗层厚度回归方程在 $\alpha=0.05$ 水平上显著,方程的置信度为 97.5%,因此方程是可信的。此外,这也说明保温温度和扩渗时间对渗铝层的厚度影响很大,实验数据具有可靠性。

表 4 渗层厚度显著性检验

Tab. 4 Remarkable test of alloying layer thickness

方差来源	平方和	自由度	F
$S_{\text{总}}$	11 852. 56	8	$F = \frac{S_{\text{回}}/5}{S_{\text{残}}/3} = 63.79$
$S_{\text{回}}$	11 742. 12	5	
$S_{\text{残}}$	110. 44	3	$>F_{0.025}(5,3) = 14.88$

3 热扩渗铝最优工艺参数的确定

热浸镀铝后,基材表面富含 Al 元素,势必会使钢材表面具有很大的脆性,因此需进行恰当的扩散退火

处理。在 Fe 和 Al 元素相互扩散的过程中,保温温度和扩渗时间影响着 Al 元素的渗入量以及表面铁铝金属间化合物层的厚度,因此笔者通过不同扩渗时间、不同保温温度下得到的渗层厚度研究回归方程的变化趋势,从而分析扩渗时间及保温温度对扩渗层厚度的影响情况。

如图 2 所示,保温温度一定时,渗铝层随着扩渗时间的延长而增厚,2~5 h 期间厚度增长比较快,但是 6 h 以后厚度增幅减小,几乎保持不变。这是由于渗层厚度与扩渗时间的关系符合抛物线规律^[6],当扩渗时间足够时,Al-Fe 原子相互扩散充分,因此渗铝层厚度增加变得缓慢,直至最终趋于不变。最佳的扩渗时间为 6 h。

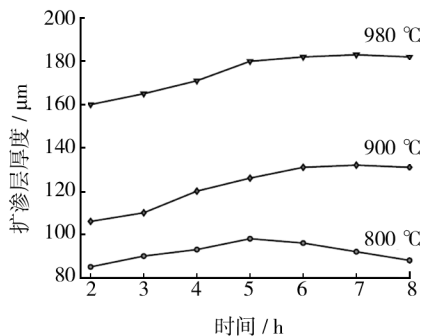


图 2 渗层厚度与扩渗时间的关系

Fig. 2 The relation between thickness of diffusion aluminizing coating and diffusion time

如图 3 所示,扩渗时间一定时,渗层厚度随着保温温度的升高而逐渐增加。热浸渗铝由两个工艺过程组成,即热浸镀铝和扩散退火。在扩散退火过程中,Al 和 Fe 原子的相互扩散符合 Fick 定律,由此定律可知,温度越高,原子的振动能越大,可以促进铝、铁元素的扩散能力;此外,温度升高后,Al 和 Fe 原子明显会获得更高的动能,这使得它们相互扩散渗透得更加充分,并且金属内部存在的空位浓度也随之提高。这些因素都对两种原子相互扩散起推动作用,从而可得到更厚

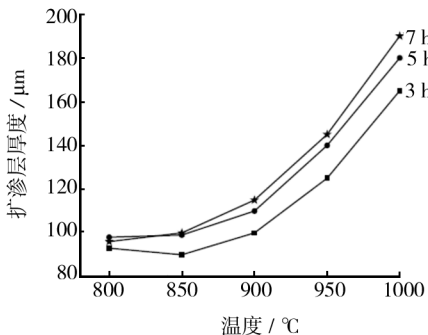


图 3 渗层厚度与保温温度的关系

Fig. 3 The relation between thickness of diffusion layer and diffusion temperature

的渗铝层。但是有研究表明,太高的温度会使渗层结合不紧密。综合考虑并结合试验结果,最佳的保温温度为 950 °C。

4 扩渗层的形貌与成分分析

由 Fe-Al 相图可知,在高温条件下,Fe 与 Al 可以形成多种金属间化合物^[7]。在热浸渗铝过程中,渗铝层中的 Al 原子与基体中的 Fe 原子发生相互扩散,在结合界面形成 Fe-Al 化合物,成为与基体难以分割的部分。如图 4a 所示,渗铝层表面比较平整,存在微小裂纹。渗铝层结合界面形貌如图 4b 所示,可见其厚度均匀。

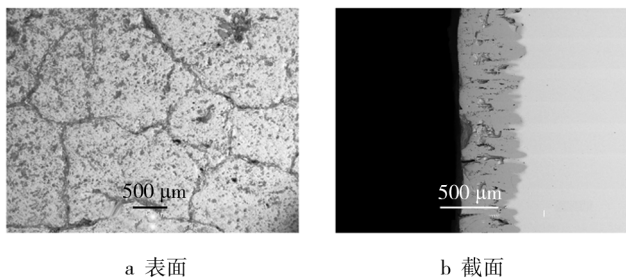


图 4 渗铝层表面与截面形貌

Fig. 4 Surface and section morphologies of the aluminized layers

在热浸渗铝过程中,溶入的 Al 原子向基体移动,是 Al 原子溶解于 Fe 基体的过程。同时基体中的 Fe 原子也向渗铝层发生扩散,即互扩散过程^[8]。根据柯肯达尔效应,Al 原子在扩散过程中将留下少量空位,从表层到基体,空位数量随 Al 含量减少而减少^[9],空位进一步聚集后形成孔洞^[10],如图 5 所示。

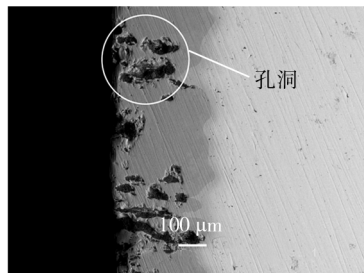


图 5 渗层缺陷

Fig. 5 Defects of the aluminized layers

通过 EDS 分析了 X70 管线钢热浸渗铝前后的表面能谱,如图 6 所示。渗铝前的表面化学成分(以质量分数计)如下: C 0.05%, Si 0.28%, Mn 0.012%, V 0.04%, S 0.001%, 其余为 Fe。渗铝后的表面化学成分(以质量分数计)如下: C 0.04%, Al 50.1%, Mn 0.34%, S 0.09%, V 0.047%, Fe 45.16%。

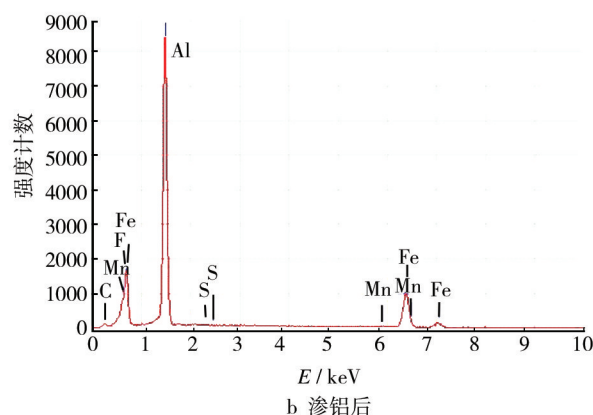
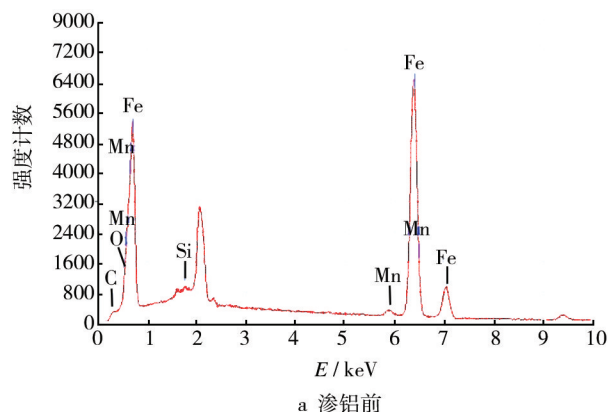


图 6 X70 管线钢渗铝前后的表面能谱分析

Fig. 6 Energy spectrum analysis of X70 pipe line steel before and after hot-dipped-aluminum treatment

5 扩散机理分析

热浸渗铝过程中, Al 和 Fe 原子间的相互扩散遵守 Fick 定律^[11]:

$$d_m = -d_F d_i D (d_c/d_x) \quad (1)$$

式中: d_m 为原子扩散量; d_F 为扩散接触面积; d_i 为扩散时间; D 为扩散系数, $D = -D_0 \exp[Q/(RT)]$ (D_0 为扩散常数, T 为保温温度, Q 为激活能, R 为阿伏加德罗常数); d_c 为原子浓度; d_x 为扩散距离; d_c/d_x 为浓度梯度。式中的负号表示原子从高浓度区向低浓度区扩散^[12]。

由上式可知, 提高保温温度 T 可以促进扩散过程的进行。在热浸渗铝过程中, 由于存在温度梯度和 Al 原子的浓度梯度, 首先在结合界面产生连续的过渡层, Al 与 Fe 发生相互扩散反应。由图 7a 可见, 基体表面有 Al 原子吸附, 但含量很低, 扩渗层的 Al 含量增加, 渗铝层则是 Al 元素富集。Fe 含量的变化跟 Al 正好相反, 如图 7b 所示。随着热浸渗铝的进行, 熔融的铝溶液不断向基体表层提供 Al 原子, 在界面过渡层最先形成富铝 FeAl_3 , 但由于 FeAl_3 的结晶学特性, 它不能迅速长大, 加之本身不够稳定, 从而在高能量的作用下分

解成 Fe_2Al_5 和 FeAl ^[13]。由于 Fe_2Al_5 相的结构特殊性, Al 原子可通过 Fe_2Al_5 晶格高速扩散和生长, 导致渗铝层中的 Al 原子向过渡层中富集。 Fe_2Al_5 的快速生长抑制了 FeAl_3 相的形成^[14], 并且已形成的 FeAl_3 过渡层又成为 Fe_2Al_5 相生长所需 Al 原子的供应源。结合渗铝层的 XRD 图谱(图 8)得出结论: X70 渗层过渡层以 Fe_2Al_5 为主, 同时存在 FeAl_3 和 FeAl 的混合物相。

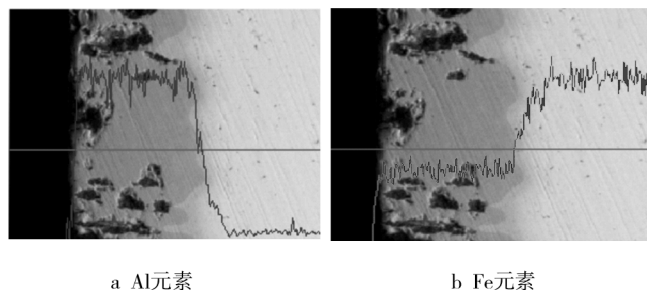


图 7 界面线扫描能谱分析

Fig. 7 Line scan analysis of the interfaces for the aluminized steel

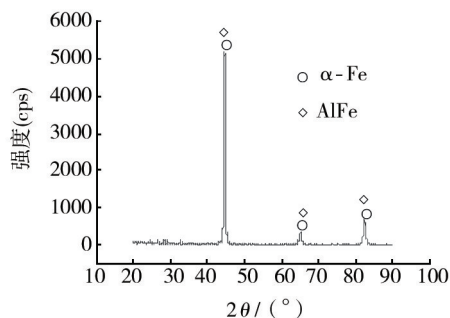


图 8 渗铝层 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of the aluminized steel

6 结论

1) 扩渗时间一定时, 扩渗层厚度随保温温度的升高而逐渐增加; 保温温度一定时, 扩渗层厚度随扩渗时间的延长也逐渐增加, 但 6 h 后增幅明显减小。

2) X70 管线钢热浸渗铝较理想的扩渗工艺为: 保温温度 950 °C, 扩渗时间 6 h。

3) 界面过渡层中以 Fe_2Al_5 为主, 同时存在 FeAl_3 和 FeAl 的混合物相。

[参考文献]

- [1] 王新江, 李小刚, 杨体绍, 等. X70 管线钢表面点蚀成因及机理分析[J]. 钢铁研究学报, 2010, 22(6): 26—30.
- [2] 李安军, 张智亮. 输油管道防腐技术[J]. 化工装备技术, 2008, 29(1): 73—75.

- 复合粉体的制备及其抗氧化性能[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2008, 25(5): 14—18.
- [33] 刘姣, 邱泰, 杨建, 等. MgFe_2O_4 铁氧体改性羰基铁粒子制备及吸波性能[J]. 有色金属(冶炼部分), 2009(1): 21—24.
- [34] 陈映杉, 冯旺军, 李翠环, 等. 核壳结构 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ - NiFe_2O_4 复合纳米粉体的吸波性能[J]. 复合材料学报, 2012, 29(1): 111—115.
- [35] SONG Q, ZHANG Z J. Controlled Synthesis and Magnetic Properties of Bimagnetic Spinel Ferrite CoFe_2O_4 and MnFe_2O_4 Nanocrystals with Core-shell Architecture[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(24): 10182—10190.
- [36] 张健, 张文彦, 奚正平, 等. 隐身吸波材料的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(4): 504—508.
- [37] 许勇刚, 袁黎明, 蔡军, 等. 羰基铁和 FeSiAl 共混制备宽频吸波材料[J]. 功能材料, 2011, 42(S3): 555—558.
- [38] WUA L Z, DING J, JIANG H B, et al. Particle Size Influence to the Microwave Properties of Iron Based Magnetic Particulate Composites[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005, 285(1/2): 233—239.
- [39] WEN Fu-sheng, ZUO Wen-liang, YI Hai-bo, et al. Microwave-absorbing Properties of Shape-optimized Carbonyl Iron Particles with Maximum Microwave Permeability[J]. Physica B: Condensed Matter, 2009, 404(20): 3567—3570.
- [40] WANG Qiang, SUN Ling-na, HU Chang-wen, et al. Research of Novel Functional Stealthy Nanomaterials[J]. Advanced Materials Research, 2012, 534: 73—77.
- [41] DENG Lian-wen, LUO Heng, HUANG Sheng-xiang, et al. Electromagnetic Responses of Magnetic Conductive Hollow Fibers[J]. Journal of Applied Physics, 2012, 111(8): 084506—084513.
- [42] TONG Guo-xiu, GUAN Jian-guo, FAN Xian, et al. Influences of Pyrolysis Temperature on Static Magnetic and Microwave Electromagnetic Properties of Polycrystalline Iron Fibers[J]. Acta Metall Sin, 2008, 44(7): 867—870.
- [43] 张克立, 从长杰, 郭光辉, 等. 纳米吸波材料的研究现状与展望[J]. 武汉大学学报(理学版), 2003, 49(6): 680—684.
- [44] LI Jian-gong, HUANG Juan-juan, QIN Yong, et al. Magnetic and Microwave Properties of Cobalt Nanoplatelets[J]. Materials Science and Engineering: B, 2007, 138(3): 199—204.
- [45] CHE Ru-xin, YU Bing, WANG Chun-xia et al. Preparation and Microwave Absorption Property of the Core-nanoshell Composite Materials Doped with Sm[J]. Advanced Materials Research, 2011(356/357/358/359/360): 514—518.
- [46] XU Ming-zhen, MENG Fan-bin, ZHAO Rui, et al. Iron Phthalocyanine Oligomer/ Fe_3O_4 Hybrid Microspheres and Their Microwave Absorption Property[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2011, 323(16): 2174—2178.
- [47] WANG Chengchien, LIN Jingmo, LIN Chunrong, et al. Preparation and Application of Hollow Silica/Magnetic Nanocomposite Particle[J]. International Journal of Modern Physics: Conference Series, 2012, 6: 601.
- [48] HUANG A X, LU A M, ZHANG A X, et al. Carbon Microtube/ Fe_3O_4 Nanocomposite with Improved Wave-absorbing Performance[J]. Scripta Materialia, 2012, 67(6): 613—616.
- [49] LI Guo-xian, GUO Yun-xia, SUN Xin, et al. Synthesis and Microwave Absorbing Properties of FeNi Alloy Incorporated Ordered Mesoporous Carbon-silica Nanocomposite[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2012, 73(11): 1268—1273.

(上接第 74 页)

- [3] 刘雪民, 易大伟, 刘炳. 热浸镀铝技术的研究应用与发展[J]. 材料保护, 2008, 41(4): 47—50.
- [4] 李晓刚. 材料腐蚀与防护[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2009: 114—116.
- [5] 高云松, 王志彬. 渗铝钢在高酸值原油中的耐腐蚀机理[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2008, 25(5): 19—22.
- [6] HWANG Sung-ha, SONG Jin-hwa, KIM Yong-suk. Effects of Carbon Content of Carbon Steel on Its Dissolution into a Molten Aluminum Alloy[J]. Materials Science and Engineering, 2005, 390: 437—443.
- [7] 李岩, 凌国平, 刘柯钊, 等. 热处理对不同基体表面镀铝相结构的影响[J]. 材料工程, 2010, 54(2): 1—5.
- [8] 孙克宁, 王福平, 曹莹. 热浸镀铝层的性能研究[J]. 材料科学与工艺, 2002, 10(2): 192—195.
- [9] 蒋斌, 徐滨士, 董世运, 等. $n\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Ni 复合镀层的组织与滑动磨损性能研究[J]. 材料工程, 2002, 46(9): 33—36.
- [10] 韩存仓, 刘爱萍, 张伟. 渗铝钢合金层/基体界面的生长模型研究[J]. 金属热处理, 2011, 36(4): 13—16.
- [11] 顾雪冬. 45 钢表面双层辉光等离子渗铝[J]. 金属热处理, 2008, 33(6): 60—64.
- [12] 刘世勇. 低碳钢渗铝加离子渗氮的表面硬化处理[J]. 金属热处理, 2004, 29(4): 40—43.
- [13] FATULLAYEV A. Determination of Unknown Coefficient in Nonlinear Diffusion Equation[J]. Nonlinear Analysis, 2001, 44(14): 336—337.
- [14] 夏原, 姚枚, 李铁藩. Q235 钢热浸铝初期镀层组织结构的变化[J]. 金属热处理学报, 1998, 19(2): 34—38.