La 和 Ag 对石油钻杆用 Weldalite049 铝锂合金 热稳定性的影响

王复越,王向杰,徐闻慧,崔建忠

(东北大学 材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要:通过对添加微量 La 和 Ag 的 Weldalite049 铝合金挤压棒材采用 T6 峰时效处理,利用 SEM、TEM 及拉伸性能 检测,研究稀土元素 La 和 Ag 的不同配比在热处理后以及不同的热暴露条件下对 Weldalite049 铝合金石油钻杆的显微 组织和拉伸性能的影响。其目的是研究在满足力学要求的前提下,用少量稀土 La 替代价格较高 Ag 的方法。实验结果 表明,含添加 0.05%La 以及 0.2%Ag (质量分数)的 Weldalite049 合金经 T6 处理后其峰时效抗拉强度为 619.2 MPa,经 190 ℃,24 h 的热暴露后,其力学性能小幅下降,抗拉强度下降了 4.87%;添加 0.1%La 而无 Ag 的 Weldalite049 峰时效 合金经 175 ℃,60 h 的热暴露后其抗拉强度为 548.4 MPa,与热暴露前相比抗拉强度下降了 5.98%,力学性能仍保持在 一个较高的水平(σb≥530 MPa、σ0.2≥480 MPa、δ≥7%)。

关键词:稀土 La; Weldalite049;铝锂合金;石油钻杆;热暴露 中图法分类号:TG146.21 文献标识码:A 文章编号:1002-185X(2020)09-3052-07

随着能源开发和地质勘探的日益发展,石油钻探 的工作难度不断增加,这就对其设备的核心材料提出 了更高的要求。合金钻杆作为石油开采过程中重要的 动力传递部件,其材质对性能影响至关重要^[1,2]。目前, 在我国常用的石油勘探的钻杆是普通钢质钻杆,现己 无法满足深井钻采与海洋钻采的需求。而铝合金钻杆 尚处于技术研发阶段,目前只有俄罗斯、美国、日本 等少数的发达国家能够掌握铝合金石油钻杆的核心技 术。因此,新材料铝合金钻杆的开发与应用,对提高 我国地质勘查钻探工程效率、推动科学钻探技术进步、 保证生产安全以及节能降耗等方面具有重大现实意义。

目前,部分发达国家普遍采用铝合金石油钻杆。 相比钢质钻杆,铝合金钻杆的优点主要体现在以下几 个方面^[3-7]: (1)铝合金钻杆的密度小,为钢质钻杆 的 1/3,在设备、动力、运输和劳力方面可节约成本; (2)铝合金钻杆的弹性模量小,在使用过程中可减少 钻柱与裸眼井段和套眼井段的摩擦力;(3)铝合金钻 杆的比强度大,是钢钻杆的 1.5~2.0 倍;(4)铝合金 钻杆具有无磁性,有利于在钻探过程中仪器测量;(5) 铝合金钻杆具有良好的抗 H₂S、SO₂腐蚀等性能。

本研究所选用的基础合金为含少量 Ag 元素的 Weldalite049 新型铝锂合金。在 Al-Cu-Li 系合金中添 加少量的 Ag 能产生强大的时效作用,能促进合金生 成细小、弥散分布的 T₁(Al₂CuLi)相,从而提高合金的 强韧性^[8-10]。在合金熔炼的过程中,稀土的加入在合 金中具有净化熔体以及微合金化的作用。同时稀土元 素在铝合金中主要有细晶强化、固溶强化和稀土化合 物的第二相强化等^[11,12]。对于工业化生产,本着降低 原材料生产成本的原则,同时发挥我国稀土资源丰富 的优势,故选用近些年被广为应用的稀土 La 来代替价 格昂贵的 Ag 的方式,来探究 La 和 Ag 对 Weldalite049 铝锂合金热稳定性的影响。由于铝合金石油钻杆的工 作温度通常高于 150 ℃,因此本研究选用热暴露的实 验方法模拟铝合金石油钻杆在较高温度下工作条件, 以获得合金的组织与性能的变化情况,为新型铝合金 钻杆材料的开发与应用提供实验依据。

1 实 验

以 Al(99.99%)、 Li(99.99%)、 Cu(99.9%)、 Mg(99.9%)、Zn(99.9%)纯金属以及 Al-20La、 Al-5Zr、 A1-5Ti-B 中间合金为原料配置实验用合金,加入六氯 乙烷除气精炼,在氩气保护下,温度稳定在 740 ℃时,将熔体浇注到水冷铜模中,最终得到长为 300 mm,直 径为 85 mm 的合金铸锭。合金的化学成分如表 1 所示。

铸锭完成 500 ℃, 24 h 均匀化处理后, 在同一挤 压变形条件下获得 *Φ*16 mm 的铝合金棒材。将挤压后

收稿日期: 2019-08-15

作者简介:王复越,男,1990年生,博士生,东北大学材料电磁过程研究教育部重点实验室,辽宁 沈阳 110819, E-mail: NEUWFY@sina.com

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFB0300901); 国家自然科学基金 (U1708251, 51574075, U1608252); 中央高校基本科研专项资金 (N180905010)

Table 1 Nominal composition of the alloys (ω /%) Alloy Cu Li Mg Zr Ag La Ti Al 5.4 0.005 1 1.28 0.4 0.15 0.4 0 Bal. 2 5.4 1.28 0.4 0.15 0.2 0.05 0.005 Bal. 3 5.4 1.28 0.4 0.15 0 0.1 0.005 Bal.

表1 合金化学成分

的棒材进行 T6 热处理,其中 T6 热处理制度如下:在 500 ℃,40 min 固溶处理后淬火,随后在 160 ℃温度 下,分别进行 12,24 和 36 h 的人工时效处理。最后, 将完成热处理的试样进行 2 组热暴露实验:第1 组是 160 ℃/175 ℃/190 ℃×24 h,第2 组是 175 ℃×12 h/24 h/36 h。

本实验利用日本岛津的 SSX-55 扫描电镜(SEM) 及其附带能谱(EDS)观察分析合金的微观结构及铸态 组织中相的组成;利用美国 TA 公司 DSC-Q100 差示 扫描量热分析仪(DSC)确定固溶温度;利用日本岛津 AG-X100KN 电子万能试验机,在室温下进行拉伸实 验,根据 ASTM-B557M 标准制成标距为 40 cm 的拉 伸试样,拉伸速率为 5 mm/min;利用日本 JEOL 公司 JEM-2010(UHR)高分辨透射电镜对材料进行显微组织 分析,透射电镜试样厚度经机械打磨到 0.05~0.06 mm, 然后通过离子减薄制取试样。

2 结果与分析

2.1 铸态组织形貌分析

图 1 是合金 1、金合 2 和合金 3 的铸态显微组织 形貌。由图可知,3 种合金的显微形貌均呈蔷薇状, 合金 1 和合金 2 晶界析出相为非连续分布,合金 3 晶 界处存在较粗大的非平衡相,且呈网状连续分布。由 图 2a, 2c, 2e 比较可以看出,3 种合金晶粒尺寸相差不 大,说明稀土元素 La 具有同 Ag 相似的细化晶粒作用。



图 1 铸态合金组织 SEM 照片 Fig.1 SEM images of as-cast alloys: (a, b) alloy 1, (c, d) alloy 2, and (e, f) alloy 3

3 种合金的平均晶粒尺寸分别为 215, 245, 236 µm。 共晶组织的面积分数分别为 5.96%, 5.85%, 6.11%。 由于 Ag 和 La 在纯铝中的固溶度较小,凝固过程中偏 聚于晶界以及枝晶间隙处,与 Cu、Mg 等合金元素形 成金属间化合物,图 1 中各点化学成分经 EDS 能谱分 析列于表 2。

2.2 DSC 分析

合金完成挤压变形后,利用 DSC 分析确定固溶温度。DSC 测试升温速度为 10 ℃/min,图 2 曲线中向下的凹坑表示铸态组织中低熔点共晶组织熔化吸热的过程。由图 2 实验结果可知,合金 1、合金 2 和合金 3 过烧温度分别为 512.8,513.1 和 513.6 ℃。由此确定3 种合金的固溶温度统一为 500 ℃。

2.3 热处理对材料力学性能的影响

由图 3 可以看出,在热处理前,挤压态的合金 2 和合金 3 的硬度明显高于合金 1,这是由于 La 的添加 在合金中形成第二相粒子的作用。经 500 ℃,40 min 固溶处理,并立即在室温下淬火,随后在 160 ℃下进 行时效。当时效为 24 h 时,3 种合金硬度均达到峰值 (表 3),合金 1、合金 2 和合金 3 的硬度分别为 1866, 1842 和 1777 MPa。由于高温下,合金中的合金元素 通过原子扩散逐步固溶到基体 α-Al 中形成过饱和固

表 2 铸态合金能谱分析结果

 Table 2
 EDS results of different points for as cast alloy in

Fig.1 (at%)						
Point	Al	Cu	Mg	Ag	La	
A1	83.240	14.012	2.614	0.134	0	
A2	97.512	1.418	1.070	0	0	
B1	87.853	7.979	3.337	0.831	0.167	
B2	96.982	1.871	1.147	0	0	
C1	61.987	33.711	2.178	0	2.124	
C2	98.121	1.692	0.187	0	0	



图 2 3 种合金挤压态组织的 DSC 曲线





图 3 合金在不同热处理状态的硬度

Fig.3 Hardness of alloys under different heat treatment states

表 3 合金在不同时效状态的硬度

 Table 3
 Hardness of alloys under different aging treatment

states	s (MPa)		
Alloy	Aging 12 h	Aging 24 h	Aging 36 h
1	1801	1866	1852
2	1834	1842	1829
3	1757	1777	1738

溶体,这种过饱和固溶体在随后的时效过程中在晶内 以及晶界析出,形成细小的针状 *T*₁相和 θ⁴相,起到时 效硬化的作用^[13],表现为合金的硬度大幅度提高。

图4为3种合金在不同热处理状态下的拉伸性能。 经过固溶处理,合金拉伸强度明显上升,3种合金强 度相差不大,此时合金2的强度略高。时效处理后, 随着时效时间的延长,3种合金强度先增后减。3种合 金的峰时效时间均出现在24h。如表4所示,此时3种合 金的在峰时效抗拉强度分别为635.6,619.2,591.9 MPa。 合金1的峰时效强度最高,无Ag的合金3峰时效强 度低于另外两种合金,但仍保持着较高强度水平。在 时效过程中,过饱和固溶体发生脱溶现象,并在合金 中由非平衡相向平衡相逐步转变,在时效24h时,时 效作用达到峰值,此时合金强度达到峰值。

图 5 为 3 种合金在峰时效状态下的 TEM 照片, 由图 5a, 5b, 5c 所示,从基体的<001> $_{\alpha}$ 方向来看,3 种合金均有长度为 50~200 nm 的相互垂直 θ '相析出。 由图 5d, 5e, 5f 所示,从基体的<112> $_{\alpha}$ 方向来看,3 种合金中也析出了大量 80~300 nm 的 T_1 相。图 6 为 3 种合金析出相的数量密度,由图可以看出,合金 1 中 T_1 相密度最高,合金 3 中 T_1 相中密度相对最低,说明 Ag 的添加有助于 T_1 相大量的析出。合金 2 中 θ '相析 出最多,这与之前所述经 T6 热处理后的峰时效强度 相吻合,同时也说明在 Weldalite049 合金中 T_1 相与 θ ' 相所带来的强化作用占主导地位。



图 4 3 种合金热处理后的拉伸性能

表 4 热处理后的合金拉伸性能值

Table 4	Tensile strengtl	ı of alloys	after heat	treatment	(MPa)
---------	------------------	-------------	------------	-----------	-------

Alloy	Extrusion	Solid-solution	Aging 12 h	Aging 24 h	Aging 36 h
1	312.8	579.2	611.1	635.6	608.3
2	397.8	583.6	611.4	619.2	615.5
3	474.5	581.8	579.0	591.9	577.8

大量的研究表明 Al-Cu-Li 系铝合金的主要强 化相为 T₁(Al₂CuLi)相及 θ''/θ'(Al₂Cu)相。其中, T₁ 相是与基体非共格的难以析出的强化相,有较高的 抗粗化的能力,片状相的长大粗化受台阶机制的长 程扩散控制^[14-16]。T₁相与基体之间的错配度较小, 容易和基体匹配,所以提供其粗化的台阶有限,粗 化的驱动力较小。因此,*T*₁相有助于增强该合金在 热暴露下的力学稳定性^[17]。向合金中添加 Ag 元素 后,能够在合金中形成 Mg-Ag 原子共聚团簇,为 强化相提供更多的形核位置,进而提高合金中 *T*₁ 相的数量^[18]。

2.4 热暴露温度对力学性能的影响

图 7 为合金在不同热暴露温度下的拉伸性能数 据。由图可以看出,随着热暴露温度的升高,合金的 强度逐渐降低,延伸率变化不大。合金 1 和合金 2 随 温度的升高强度降低幅度较小。当经 190 ℃热暴露 24 h 后,3 种合金强度的下降比例分别为 5.05%、4.87%



图 5 160 ℃, 24 h 时效状态下合金的 TEM 照片和 SAED 花样

Fig.5 TEM images and SAED patterns of alloys after aging treatment of 160 $^{\circ}$ C, 24 h: (a) alloy 1 <001>_a, (b) alloy 2 <001>_a, (c) alloy 3 <001>_a, (d) alloy 1 <112>_a, (e) alloy 2 <112>_a, and (f) alloy 3 <112>_a

Fig.4 Tensile properties of alloys after heat treatment: (a) ultimate tensile strength, (b) yield strength, and (c) elongation



图 6 T6 热处理后合金中析出相密度

Fig.6 Density of precipitated phase in alloy after T6 treatment

和 9.74%,说明合金 1 与合金 2 在该条件下热暴露稳 定性较好。与此同时,合金 2 优异的性能表现在 160 ℃ 热暴露 24 h 后,合金 2 的强度最高。在 175 ℃热暴露 24 h 后,合金 2 强度仅低于合金 1 强度 1.56 MPa。合 金 3 在 190 ℃热暴露 24 h 后,强度下降幅度最大,强 度仅为 534.3 MPa。

图 8 为热暴露 190 ℃, 24 h 后, 3 种合金的 TEM 照片。由图可以看出热暴露后,合金 1 与和合金 2 中的部分强化相发生粗化甚至消溶,合金 3 中的强化相出现明显的球化现象。对比热暴露前的 TEM 照片, 发现这些析出相的数量密度有所减少,宏观表现为合



图 7 160, 175, 190 ℃热暴露 24 h 条件下的合金拉伸性能

Fig.7 Tensile properties of alloy thermally exposed under condition of 160, 175, 190 °C for 24 h: (a) ultimate tensile strength, (b) yield strength, and (c) elongation



图 8 190 ℃, 24 h 热暴露后的合金 TEM 照片

Fig.8 TEM images of alloys after thermal exposure under condition of 190 °C, 24 h: (a) alloy $1 < 001 >_{\alpha}$, (b) alloy $2 < 001 >_{\alpha}$, and (c) alloy $3 < 001 >_{\alpha}$

金的强度降低。对比 3 种合金,在高温 190 ℃热暴露 条件下,Ag 比 La 对抗强化相粗化的能力要好,这说 明 Ag 的添加延缓了高温下析出相的粗化现象。同时 也说明热暴露温度严重影响着含 La 无 Ag 的 Weldalite049 合金中强化相的粗化的行为。

该合金经固溶以及淬火处理后,形成了大量过饱 和空位,这些空位为强化相的长大提供扩散时所需的 通道,当向合金添加稀土 Ag 与 La 后,因其与空位有 较强的结合能力,故所形成的 Ag 与空位、La 与空位 的结合体,这些结合体消耗了一部分空位的同时,对 Li、Cu的扩散形成阻碍^[10,12]。在高温条件下Li、Cu原 子聚集难度的增大抑制了 T_1 相与 θ '相的粗化,因此这 些强化相在较高温度下仍可有效的钉扎位错与晶界,从 而导致合金良好的耐热性^[19]。另一方面,由于Ag的添 加而产生的更多的强化相形核位置,大大增加了合金中 T_1 相与 θ '相的数量,也是其保持较高强度水平的原因 之一。

2.5 热暴露时间对力学性能的影响



图 9 175 ℃热暴露 24, 36, 48, 60 h 条件下的拉伸性能

Fig.9 Tensile properties of alloys thermally exposed under condition of 175 °C for 24, 36, 48, 60 h: (a) ultimate tensile strength, (b) yield strength, and (c) elongation

图9为合金在175 ℃热暴露温度下不同时间的拉 伸性能数据。由图可以看出,力学性能均保持在一个 较高的水平(σ_b=530 MPa, σ_{0.2}=480 MPa, δ=7%)。随 热暴露时间的延长,3 种合金强度均逐渐缓慢降低, 说明热暴露时间对 Weldalite049 合金的拉伸性能的影 响小于温度的影响。在热暴露 175 ℃条件下,3 组合 金强度均呈下降趋势,但强度衰减速度较缓慢,60 h 后,合金1、合金2和合金3抗拉强度分别为为 591.7, 597.2 和 548.4 MPa,与热暴露前相比,3 种合金强度 分别下降了 6.82%、3.56%和 5.98%。其中合金3 的抗 拉强度仍能保持在较高水平,说明该合金在这一温度 下的耐热性能较稳定。 图 10 为 175 ℃热暴露 60 h 后合金 3 的 TEM 照片。 由图可以看出,热暴露后 θ'相和 T₁相均保持时效态的 大致形貌,只是发生略微粗化,未出现球化以及消溶现 象。其长度及密度也未见明显变化。这说明含 La 无 Ag 的合金 3 经热暴露 175 ℃,60 h 后,仍可以保证合 金耐高温的稳定性。La 对合金耐热性能的影响一方面 表现在对强化相粗化的控制,另一方面归因于凝固时偏 聚在晶界与枝晶界处的 La 在后续加工及热处理过程中 所形成的高熔点化合物,其在高温下具有较好的热稳定 性^[20]。加工及热处理前后化合物形态、尺寸基本保持 不变且主要分布于晶界,这种结构对高温下钉扎位错与 晶界、抵抗晶界滑移以及阻碍晶粒长大十分有利^[21]。



图 10 合金 3 热暴露前后的 TEM 照片

Fig.10 TEM images of Alloy 3 before and after thermal exposure: (a) peak-aged $<001>_{a}$, (b) 175 °C, 60 h $<001>_{a}$, (c) peak-aged $<112>_{a}$, and (d) 175 °C, 60 h $<112>_{a}$

3 结 论

1) Weldalite049 合金中所加入的 Ag, 在时效过程 中促进了 *T*₁相与 θ'相的析出,并对力学性能强化起到 较大的作用。相比之下 La 对强化相析出的促进作用较 弱, 3 种合金在 T6 处理后的抗拉强度峰值分别为 635.6, 619.2 和 591.9 MPa。

2) 在 190 ℃的温度下的热暴露可使 Weldalite049

合金中强化相发生粗化、消溶与球化,从而导致合金强度的下降。有 La 无 Ag 的合金 3 经 190 ℃, 60 h 热暴露后,与热暴露前相比拉伸强度下降 9.74%,下降幅度最大。采用添加 0.05%La 以及 0.2%Ag 的 Weldalite049合金其耐热性明显好于有 La 无 Ag 的合金 3。

3)在175 ℃的热暴露实验中,3种不同 La 和 Ag 配比的 Weldalite049 合金其拉伸强度随热暴露时间的 延长均呈下降趋势,拉伸强度衰减速率较缓慢。在这 一温度下 La 与 Ag 具有相似的抗强化相粗化效果。

4) 采用添加 0.05%La 以及 0.2%Ag 的 Weldalite049 合金其与添加 0.1%La 而无 Ag 的 Weldalite049 合金, 在 175 ℃的热暴露的条件下力学性均能保持在一个 较高的水平(σ_b≥530 MPa、σ_{0.2}≥480 MPa、δ≥7%), 且体现出较好的热稳定性。通过这两种方式对成分的 调整不仅可以满足铝合金石油钻杆的强度要求还可使 原材料成本大幅度降低。

参考文献 References

- [1] Liang Jian, Sun Jianhua, Li Xinmiao et al. Procedia Engineering[J], 2014, 73: 84
- [2] Lallia Belkacem, Noureddine Abdelbaki, Jose Luis Otegui et al. Engineering Failure Analysis[J], 2019, 104: 261
- [3] Feng Chun, Shou Wenbin, Liu Huiqun et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2015, 25(11): 3515
- [4] Fu Yanjun, Li Xiwu, Wen Kai et al. Progress in Natural Science[J], 2019, 29(2): 217
- [5] Kondrat'ev S Yu, Shvetsov O V. Metal Science and Heat Treatment[J], 2013, 55(3-4): 191
- [6] Kondrat'ev S Yu, Zotov O G, Shvetsov O V. Metal Science and Heat Treatment[J], 2014, 55(9-10): 526
- [7] Mao Jianshe, Sun Youhong, Liu Baochang. *Applied Mechanics and Materials*[J], 2013, 415: 623
- [8] Murayama M, Hono K. Scripta Materialia[J], 2001, 44(4): 701
- [9] Jiang Wenming, Fan Zitian, Dai Yucheng et al. Materials

Science and Engineering A[J], 2014, 597: 237

- [10] Balducci E, Ceschini L, Messieri S et al. Materials Science and Engineering A[J], 2017, 707: 221
- [11] Zhao Binbin, Zhan Yongzhong, Tang Hongqun. Materials Science and Engineering A[J], 2019, 758: 7
- [12] Yao Dongming, Zhao Wengui, Zhao Hailong. Scripta Materialia[J], 2009, 61(12): 1153
- [13] Ma Peipei, Zhan Lihua, Liu Chunhui et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 790: 8
- [14] Li Jinfeng, Huang Jialei, Liu Danyang et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2019, 29(1): 15
- [15] Hutchinson C R, Fan X, Pennycook S J et al. Acta Materialia[J], 2001, 49(14): 2827
- [16] Romios M, Tiraschi R, Ogren J R et al. Journal of Materials Engineering and Performance[J], 2005, 14(5): 641
- [17] Li Jinfeng, Liu Pingli, Chen Yonglai et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2015, 25(7): 2103
- [18] Huang B P, Zheng Z Q. Acta Materialia[J], 1998, 46(12):4381
- [19] Jiang Bo, Cao Fuhua, Wang Haisheng et al. Materials Science and Engineering A[J], 2019, 740: 157
- [20] Yao Dongming, XiaYumei, Qiu Feng et al. Materials Science and Engineering A[J], 2011, 528(3): 1463
- [21] Yao Dongming, Bai Zhihao, Qiu Feng et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2012, 540: 154

Effects of La and Ag on Thermal Stability of Weldalite049 Al-Li Alloy Used for Oil Drilling Rod

Wang Fuyue, Wang Xiangjie, Xu Wenhui, Cui Jianzhong

(Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The influence of different ratios of La and Ag under the condition of T6 peak aging treatment and different thermal exposure was investigated. The microstructures and tensile properties of Weldalite049 aluminum alloy were analyzed by SEM, TEM and tensile properties testing. The aim is to investigate the method of substituting a small amount of rare earth La for higher price Ag in precondition of satisfying mechanical requirements. It is proved that the tensile strength of Weldalite049 alloy with 0.05 wt% La and 0.2 wt% Ag is 619.2 MPa after T6 peak treatment, and the ultimate tensile strength is decreased by 4.87% under thermal exposure at 190 °C/24 h. The tensile strength of Weldalite049 alloy with 0.1 wt% La but without Ag is 548.4 MPa under thermal exposure at 175 °C/60 h, decreased by 5.98%, while the mechanical properties remain at a high level ($\sigma_b \ge 530$ MPa, $\sigma_{0.2} \ge 480$ MPa, $\delta \ge 7\%$).

Key words: rare earth La; Weldalite049; aluminum-lithium alloy; oil drilling rod; thermal exposure

Corresponding author: Wang Xiangjie, Associate Professor, Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, E-mail: wangxj@epm.neu.edu.cn