

·专题论述·

提高自蔓延高温合成陶瓷复合管 内衬陶瓷层性能的进展

林善灿

(宝山钢铁股份有限公司, 上海 201900)

摘要: 将离心技术和自蔓延高温合成技术结合, 开发了离心自蔓延高温合成技术。该技术具有工艺与设备简单、生产率高、节能和成本低等特点, 为陶瓷复合管的生产提供了新的途径。自蔓延高温合成陶瓷复合管性能取决于内衬陶瓷层性能, 从提高陶瓷层致密度、减少裂纹、改善韧性和提高耐腐蚀性等四个方面, 对提高自蔓延高温合成陶瓷复合管内衬陶瓷层性能的途径进行了总结。

关键词: 自蔓延高温合成; 陶瓷复合管; 内衬陶瓷层; 致密度; 耐蚀性

中图分类号: TF 125.42

文献标识码: A

文章编号: 1004-0536(2003)02-0045-04

The Progress on Improving the Performance of Ceramic Liner of SHS Ceramic Composite Pipe

LIN Shan-can

(Shanghai Baoshan Iron & Steel Co. Ltd, Shanghai 201900, China)

Abstract: A combination of the SHS method and centrifugal process is investigated to produce a composite pipe by coating a ceramic liner on inner surface of common carbon steel pipe. The ceramic-lining pipes are characterized by simple process and equipment, high productivity, energy-saving performance and low cost, providing a new approach for the ceramic composite pipe production. The performances of SHS composite pipes depend on ceramic-liner. The paper summarizes the ways for the improvement of the performances of SHS composite pipes with respect of increasing densification and corrosive resistance, improving toughness, and decreasing crack ratio.

Key words: SHS; ceramic composite pipe; ceramic liner; densification

1 前言

管道输送具有运输距离短、投资少、不占或少占土地、不污染环境、连续作业受外界干扰小以及运费低等特点, 在矿山、冶金、化工、建材、电力和农业等领域起着越来越重要的作用。普通钢管硬度低, 耐磨性和耐蚀性差, 使用寿命短, 需要频繁更换; 高合金钢管具有较好的耐磨性和耐蚀性, 但成本高。开发复合钢管是解决上述问题的有效手段。但因传统的离心复合铸造、轧制复合、爆炸复合和镶嵌复合等

工艺操作复杂, 喷涂、刷镀、气相沉积等工艺存在涂层结合强度低、厚度薄、致密度低等缺陷, 因此复合钢管, 特别是长距离、大直径复合钢管的使用一直受到限制。自蔓延高温合成(Self-propagating high-temperature synthesis, 简称 SHS) 技术的出现, 为长尺寸陶瓷复合管的生产提供了一条新的渠道。

应用 SHS 法制备陶瓷内衬复合管起源于前苏联。1975 年前苏联的 Juganson 等人^[1]率先采用离心铝热反应技术制备了氧化铝复合钢管。随后, 美国的 Pignocco 等人也获得了用离心 SHS 法制备陶瓷内

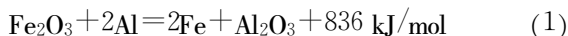
收稿日期: 2002-11-04; 修回日期: 2002-12-27

作者简介: 林善灿(1964-), 男, 工程硕士, 工程师, 主要从事机械和表面处理工作。

衬复合管的专利。1980年,日本小田原修在他们的基础上进行了离心SHS陶瓷复合管的研究,并于1982年获得美国专利^[2]。我国SHS陶瓷复合管研究起步较晚,但在国内众多科技人员的共同努力下,SHS陶瓷内衬复合管的生产过程和产品质量的控制技术均取得了突破性进展,目前已形成规模生产能力,全国年产值已达亿元^[3],且已在管道输送领域获得了较好的应用。SHS陶瓷复合管用于长距离尾矿输送,使用寿命是无缝钢管的3~4倍。SHS陶瓷复合管用于火电厂输送煤粉,由于陶瓷的高耐磨性,使输煤管寿命大幅度提高。用于输送水泥,20[#]无缝钢管的使用寿命仅为5~10天,而SHS陶瓷复合管使用11个月仅磨损了0.35 mm,预计其使用寿命可达6~9年^[4]。

2 SHS 陶瓷复合管制备原理

离心SHS陶瓷复合管是基于以下铝热反应原理实现的:



将 Fe_2O_3 (或 Fe_3O_4)和Al粉按一定比例均匀混合装入钢管,固定在离心机上,待离心机转速达到一定值后将反应物点燃,便发生式(1)和式(2)燃烧反应。式(1)反应的温度达3428℃,式(2)反应的温度达3194℃,均高于生成物 Al_2O_3 和Fe的熔点,使生成物瞬时熔化^[5]。熔融态生成物在离心力作用下,由于其密度不同而相互分离,Fe的密度(7.7 g/cm³)比 Al_2O_3 密度(3.97 g/cm³)大,因而Fe层紧靠钢管表面, Al_2O_3 在最里层,冷却之后形成了 Al_2O_3 陶瓷内衬复合钢管,Fe形成过渡层。图1是离心SHS复合管原理图。

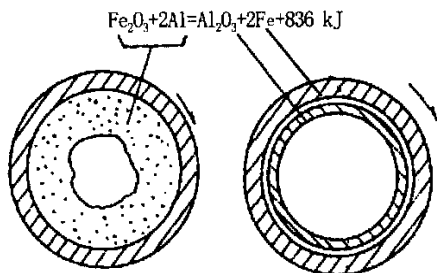


图1 离心SHS复合管原理图

3 提高SHS复合管陶瓷层性能

3.1 提高陶瓷层致密度

致密度低是SHS—离心法制备陶瓷复合管存在的主要问题,造成陶瓷层致密度低的主要原因是因为自蔓延反应瞬间发生,陶瓷冷却速度快,气体来不及完全逸出而形成孔隙,提高陶瓷层致密度可从以下三方面着手:

(1)将原料充分预热、烘干处理,一方面可以去除原料中一定量气体和水分,另一方面可使燃烧温度提高,延长陶瓷在熔化状态的时间,使气体有时间逸出;

(2)提高离心力,加速气体的逸出;

(3)原料中配入适量的添加剂,使之能与陶瓷生成低熔点相,延长陶瓷在液相的存留时间,有利于气体排出,从而提高陶瓷内衬层的致密度。

据报道^[6],离心力与重力之比从50提高到200时,陶瓷层孔隙度由24.7%降至13.6%,离心力过大,致密化作用不明显,反而易促使陶瓷层开裂。在原料中配入 SiO_2 、 Cr_2O_3 等添加剂,陶瓷层致密度明显提高,当 SiO_2 、 Cr_2O_3 的加入量(质量分数,下同)分别为4%时,相对密度高达98%,接近烧结制品的密度。

3.2 提高陶瓷层韧性

陶瓷的主要弱点是脆性大,SHS涂层同样存在脆性大的问题。虽然SHS涂层与金属基体复合后其脆性在一定程度上有所改善,但这种改善十分有限,SHS涂层仍不能承受大的机械冲击,因而严重妨碍其实用化,尤其是在恶劣环境(如高温、高应力、动态负荷条件)的实用化。增加陶瓷层韧性,可提高其工作的可靠性。通过添加细分散 ZrO_2 来提高韧性的工艺途径日益受到人们的重视。最近研究发现,在铝热剂中加入适量 ZrO_2 具有细化涂层晶粒的作用,明显提高陶瓷层韧性^[7],见图2。 ZrO_2 加入量小于2%时,断裂韧性增加不明显, ZrO_2 加入量在2%~6%范围内,断裂韧性几乎呈线性增加。当 ZrO_2 加入量为8%时,获得最高断裂韧性值 $K_{IC} = 3.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,是原始涂层的2倍多。当 ZrO_2 加入量超过8%以后,断裂韧性呈下降趋势,其原因是大量 ZrO_2 进入SHS涂层反应体系会吸收热量,导致体系反应温度下降,从而使涂层致密度下降,进而影响到涂层的韧性。

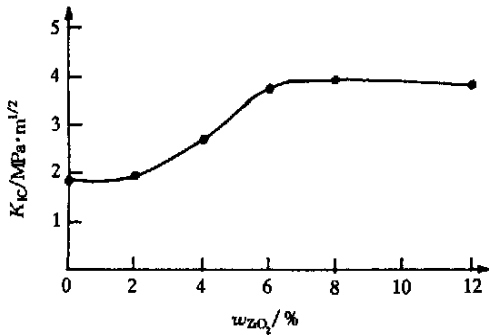


图 2 ZrO₂ 对陶瓷韧性的影响

3.3 提高陶瓷层耐蚀性

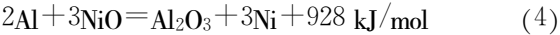
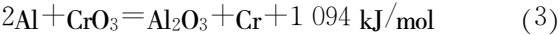
用普通铝热剂制备陶瓷内衬复合管所获得的陶瓷层是由 α -Al₂O₃ 和铁铝尖晶石(FeO·Al₂O₃)两相组成, α -Al₂O₃ 沿径向呈枝晶生长,铁铝尖晶石呈网状分布在 α -Al₂O₃ 晶界上,而铁铝尖晶石的耐蚀性很低,使得陶瓷层的晶界耐腐蚀性与纯 Al₂O₃ 相比,差距较大。在铝热剂中加入适量 SiO₂(约 5%),可使陶瓷层耐蚀性能大幅度提高。这是因为添加 SiO₂ 后,陶瓷层中除 α -Al₂O₃ 和 FeO·Al₂O₃ 外,还出现了 FeO·Al₂O₃·4SiO₂ 玻璃相,而且玻璃相于径向将 FeO·Al₂O₃ 相隔断,使其不连通。另外玻璃相所含的 FeO 量很少,其耐蚀性必然比 FeO·Al₂O₃ 好。在铝热剂中加入适量 CrO₃,也可明显改善其耐蚀性。

采用树脂处理陶瓷内衬表面的方法,也可明显提高陶瓷层耐蚀性。其原理是:将 SHS 陶瓷复合管的两端由封盖密封后,抽真空,然后在真空的作用下将液体树脂吸入钢管内,树脂全部进入 SHS 陶瓷复

合管后,关闭抽气阀门和进料阀门,开动离心机。离心力和真空的作用使得树脂平整地贴在钢管内壁上,渗入陶瓷内衬层的气孔和裂纹等缺陷中,使陶瓷内衬复合管性能提高。其主要优点是^[8]:

- (1)复合层与钢管基体结合强度高达 10 MPa 以上,可在真空下长期使用;
- (2)复合层热膨胀系数为 $8.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,与钢管热膨胀系数为 $11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 相差不大,两者物理性能匹配好,故在温度交变作用下内衬不鼓泡,不开裂;
- (3)具有优异的耐腐蚀性能和耐磨性能。

为了进一步提高 SHS 陶瓷内衬复合管耐蚀性,近来又开发了不锈钢内衬技术^[9]。其原理是用 Fe₂O₃,CrO₃,NiO 和 Al 粉为原料配制成铝热剂,取代单一 Fe₂O₃ 和 Al 粉配制的铝热剂,这几种氧化物可与 Al 粉发生式(1)~(4)所述反应。



上述反应都是强放热反应,反应温度均高于生成物熔点,故生成物处于液态。在离心力作用下,产物按密度不同依次分层,密度较大的 Fe、Cr、Ni 分布在中间形成耐蚀合金,密度较小的 Al₂O₃ 分布在内层而形成陶瓷残渣。反应热使碳钢管内表面熔化,耐蚀合金层与钢管间实现冶金结合。通过调整铝热剂的配比可控制耐蚀合金层的成分。由于耐蚀合金层具有较低的 C、S 含量,因此其耐蚀性明显优于不锈钢,见附表。

3.4 减少陶瓷层裂纹

附表 自蔓延内衬耐蚀合金与不锈钢在不同腐蚀介质中的腐蚀速率 $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$

介质 浓度/%	H ₂ SO ₄ 95~98	H ₂ NO ₃ 65~68	NaOH 10	KOH 10	NaCl 10	Na ₂ CO ₃ 10	丙酮 >99.5
SHS	0.030	0.038	0.019	0.008	0.25	0.002	0.000 5
1Cr18Ni9	<0.1	<0.1	<0.05	—	<0.5	<0.05	<0.50

离心 SHS 复合管制备过程中陶瓷层易出现裂纹,影响耐蚀性和耐磨性。实验发现陶瓷层中主要存在两类裂纹:张裂纹和压裂纹,张裂纹主要是由冷却过程中陶瓷层的热应力造成的,压裂纹主要是因冷却时钢管对陶瓷的压缩而形成。陶瓷层刚凝固时,钢管(含 Fe 层)内径与陶瓷层外径相同,两者之间无间隙存在;随后陶瓷层开始降温并收缩,而钢管

一方面继续接受陶瓷层的热量,另一方面又向环境散热。陶瓷层凝固初期,钢管吸收陶瓷层的热量大于散失热量,温度继续升高并膨胀。当钢管温度达到最高时,由于陶瓷层处于收缩状态,而钢管处于膨胀状态,二者之间产生间隙。在随后的过程中,二者都冷却收缩,但钢的膨胀系数大于陶瓷,并且由于在陶瓷层凝固的时刻钢管已经受热升温,因而到室温

时,钢管收缩量大于陶瓷层,从而对陶瓷层产生压应力。当压应力超过陶瓷本身强度时,将使陶瓷层产生压裂纹。特别是当钢管受热不均匀时,局部压应力过大,这是造成陶瓷层局部剥落和开裂的主要原因。张裂纹的产生是由于陶瓷层的主晶相氧化铝刚凝固完成时,在其枝晶周围存在着低熔点相的液膜,此时陶瓷的强度很低,而陶瓷与钢管之间存在间隙,无刚性支撑,在受离心力、振动及陶瓷层内外表面温差而引起热应力作用下,陶瓷层开裂,形成微小的张裂纹。在制备陶瓷内衬复合钢管后期,钢管仍处于红热状态时加入改性剂,利用铝热反应余热熔化改性剂,熔体在毛细管力的驱动下渗入钢管陶瓷层的穿透性裂纹和通孔中,并在陶瓷层表面上形成具有一定厚度的改性层,从而使陶瓷层裂纹明显减少^[10]。

参考文献:

- [1] Juganson E J, *et al*. Method for the fabrication of tube products [P]. US Pat: 4005741, 1997-02-01.

- [2] Odawara O. Method for providing ceramic lining to a hollow body by thermit reaction [P]. US Pat: 4363832, 1982-12-14.
- [3] Liu Mu, *et al*. The characteristics of combustion in a centrifugal-thermit process [J]. J Mater Sci, 1997, 32(17): 4 711.
- [4] 刘祖坤. 陶瓷钢铁复合管件在水泥输送管道中的应用 [J]. 水泥技术, 2000(2): 61.
- [5] 佐多延博. SHS 法によるセラミックスの同时合成成形 [J]. 金属, 1989, 59(6): 7.
- [6] Odawara O, *et al*. Effect of process conditions on the performance in a centrifugal-thermit process [J]. Trans ISIJ (B), 1982, 22(2): 20.
- [7] 王贵和. 离心 SHS 涂层工艺实验研究 [D]. 中国地质大学: 博士论文, 1998: 21.
- [8] 李海林, 等. 陶瓷树脂内衬复合钢管简介 [J]. 腐蚀与防护, 2000, 21(2): 70.
- [9] Xi Wenjun *et al*. Stainless steel lined composite steel pipe prepared by centrifugal-thermit process [J]. J Mater Sci, 2000, 35(1): 45.
- [10] 郭志猛, 等. 陶瓷内衬钢管陶瓷层的裂纹修补及表面质量改善 [J]. 北京科技大学学报, 2000, 22(5): 456.

(上接第 25 页)

度,平均分别高 1.6% 和 2.2%。由此看来,湿磨不仅改善了球磨条件(如防止粉末聚合),还提高了烧结密度,是一种可取的球磨方式。

(3) 烧结温度相同时,压坯密度大的样品烧结密度也大;烧结温度不同时压坯密度对烧结密度没有明显的影响。

参考文献:

- [1] 黄培云, 等. 粉末冶金原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997. 116.
- [2] 蒋成禹, 等. 材料加工原理 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2001. 135.
- [3] Hirschhorn J S. Introduction to powder metallurgy [M], APMI, 1969.
- [4] 冯 瑞, 等. 金属物理学(第一卷) [M]. 北京: 科学出版社, 2000. 570.