



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103453236 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 18

(21) 申请号 201310354755. 7

(22) 申请日 2013. 08. 15

(71) 申请人 复旦大学

地址 200433 上海市杨浦区邯郸路 220 号

(72) 发明人 杨振国 梅彤 于志强

(74) 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司
31200

代理人 张磊

(51) Int. Cl.

F16L 9/14 (2006. 01)

C23C 24/10 (2006. 01)

B29C 39/10 (2006. 01)

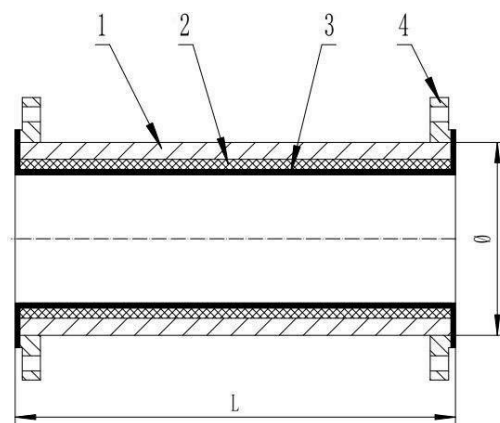
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种大口径耐磨耐蚀三元复合管的制作方法

(57) 摘要

本发明涉及一种大口径耐磨耐蚀三元复合管的制作方法。所述三元复合管公称通径 DN 在 600mm ~ 1200mm, 具体步骤为: 1、在离心机上使用配套的楔环式夹具或套管楔环式夹具, 对大口径钢管进行离心旋转; 2、进行自蔓延高温离心合成反应 (SHS), 使反应生成物 $TiB_2/ZrB_2-Al_2O_3$ 有效分布于钢管内表面; 3、采用离心真空浸渍工艺进行内表面拼混树脂浇注成型。本发明使用配套的模具设备在钢管内表面制作耐磨耐蚀三元复合层, 解决了自蔓延高温离心合成技术 (SHS) 应用于大口径管的制作存在的难题。利用本发明制作的大口径耐磨耐蚀三元复合管, 内衬复合层与外层钢管界面结合力强, 抗机械冲击性能高, 有效解决不同介质因热膨胀不同复合层产生开裂和脱落的现象, 耐磨损耐腐蚀性能好, 使用寿命长, 具有重要的工程价值。



1. 一种耐磨耐蚀三元复合管的制作方法,其特征在于所述三元复合管的公称通径 DN 为 600mm ~ 1200mm,自外向里由钢管、陶瓷层和树脂层组成,具体步骤如下:

(1)、采用自蔓延高温离心合成反应(SHS)制作大口径陶瓷复合钢管

根据钢管管径和壁厚大小使用相对应的配套模具装夹进行装夹,将装夹了配套模具装夹的钢管置于离心机上,然后将铝热剂置于钢管内,沿轴向分布均匀,启动离心机控制其转速为 50 ~ 100 转 / 分钟,待铝热剂粉料在钢管内壁分布均匀后再逐渐加速控制离心机转速为 600 ~ 1000 转 / 分钟,引燃铝热剂进行 SHS 反应,反应结束待冷却后在钢管内表面形成一层陶瓷层;

(2)、采用离心真空浇注法在陶瓷层表面浇注有机 / 无机拼混树脂形成树脂层,将步骤(1)制成的大口径陶瓷复合管连接成所需长度,安装楔环模具和两端封盖,置于离心机上,封盖上留两个接口,一个接口用抽真空机抽真空 - 0.1 至 - 0.3 大气压之后,另一个接口吸入配制好的有机 / 无机拼混树脂,启动离心机旋转楔环模具和钢管,待时间大于或等于 12 小时固化反应结束,关闭离心机,停止旋转,拆除楔环模具和封盖,完成拼混树脂层制作。

2. 根据权利要求 1 所述的制作方法,其特征在于所述铝热剂主要采用氧化铁粉 Fe_2O_3 、铝粉 Al,还添加有二氧化锆 ZrO_2 、二氧化钛 TiO_2 、二氧化硅 SiO_2 、三氧化二铝 Al_2O_3 和三氧化二硼 B_2O_3 ,各组份按重量百分比计为:氧化铁粉 52-60%、铝粉 18 - 24%、二氧化锆 3 - 8%、二氧化钛 3 - 5%、二氧化硅 1 - 4%、三氧化二铝 1 - 4%、三氧化二硼 3 - 8%,其总重量满足 100%。

3. 根据权利要求 1 所述的制作方法,其特征在于使用有机 / 无机拼混树脂反应浸渍技术是将聚合物树脂固化于陶瓷基孔隙内,并再形成一聚合物树脂内壁层;用作三元复合管聚合物树脂层的复合树脂材料使用的有机树脂为环氧树脂、固化剂和改性剂;或者是不饱和聚酯树脂和引发剂、促进剂;无机填料可采用玻璃鳞片、二氧化硅、二氧化钛、滑石粉和石膏,它们的质量比是 (1-2) : (1-2) : (0.2-0.5) : (6-9) : (4-6);具体方法是:将有机树脂与无机填料按 (2-4) : (1-4) 质量比在拼混树脂溶剂中混合而成有机 / 无机拼混树脂,拼混树脂溶剂采用混合溶剂,它们是二甲苯、丁酮或乙酸丁酯任意两种混合溶剂,拼混树脂混合溶剂的使用量为有机树脂总重量的 2-5%。

4. 根据权利要求 3 所述的制作方法,其特征在于有机树脂中环氧树脂为双酚 A 型环氧树脂,不饱和聚酯树脂为乙烯基酯树脂;固化剂为聚酰胺,改性剂为聚硫橡胶,引发剂为过氧化甲乙酮,促进剂为辛酸钴液。

一种大口径耐磨耐蚀三元复合管的制作方法

技术领域

[0001] 本发明涉及复合管制作技术领域,具体涉及一种由金属、陶瓷及高分子通过自蔓延高温合成技术(Self-propagating high-temperature synthesis 简称SHS)和真空离心浸渍浇注等特种方法复合加工而成的大口径耐磨耐蚀三元复合管的制作方法。

背景技术

[0002] 我国近十几年来经济发展迅速,一系列与能源、环保相关的重大建设工程项目如烟气脱硫、煤炭变油、川气东送、油气净化、海水淡化等均在实施中。由于材料涉及腐蚀磨损和冲蚀磨损等相互作用工况,设备和管道出现过早泄漏现象频繁。尤其是沿海地区的火电厂,由于受到含颗粒泥沙海水的冲蚀磨损作用,大量灰渣输送管、冷却水循环海水管及废水处理管等,泄漏情况更为严重。据统计,我国输送管道、工艺管道和公用管道累计长达数千公里。每年管道因腐蚀、磨损、冲蚀等引起的泄漏相当频繁,维修更换量大,直接经济损失几十亿元。当今可用的管道有三类:金属类(不锈钢管、镍磷镀层管、高铬铸钢管、高铬稀土管、渗铝管、双金属管、碳钢管等);聚合物类(橡胶衬里钢管、塑料衬里钢管、喷塑钢管、玻璃钢管、塑料衬钢复合管、纤维增强塑料管等);陶瓷类(铸石衬里钢管、陶瓷复合钢管、搪玻璃钢管、水泥浇铸钢管等)。这些单质管道或二元复合管,由于性能单一,界面为物理粘接,结合力弱,仅适用单纯的磨损或腐蚀工况,在复杂工况下使用时寿命均很短,有的不到一个月就泄漏,对社会经济产生了很大的影响。

[0003] 三元复合管是由金属、陶瓷、聚合物等通过特种方法复合加工而成,同时将金属承载连接性、陶瓷抗磨耐蚀性和聚合物耐蚀性等单一优异性能复合于一体,实现三元材料复合后性能最优化、协同化和功能化,不仅可以实现新型复合管综合性能的预设计以适应不同的介质工况,而且异种材料界面为化学结合,存在过渡层,使界面不同材料的热膨胀系数相匹配,粘接力强,赋予其优异的防磨损耐腐蚀抗疲劳的综合性能,使用寿命长,性价比高,从而解决了现有的变径管道在复杂工况下的寿命短的问题,提高了管线整体运行寿命。

[0004] 在新建、改建、扩建等重大管路系统工程项目中,如火电厂烟气脱硫装置管路系统、灰渣湿态排放输送管、凝汽器循环冷却水海水管或淡水改海水管路系统以及炼铁厂高炉水渣排放管等,往往是一些口径比较大的输送管,本发明中大口径耐磨耐蚀三元复合管是指公称直径从600mm到1200mm的管道,可直接应用于这些场合。

[0005] 但在大口径的管道的制作过程中,因钢管直径大,壁厚相对较薄,在自蔓延高温离心合成(Self-propagating high-temperature synthesis 简称SHS)反应时因温度高,管道直线度和圆度都会发生严重变形,或因局部温度过热发生钢管穿孔,以往使用于中小管径的楔环夹具已不再适用于大口径三元复合管的制作。

[0006] 为此本发明中采用套管楔环模具有效解决了上述问题,一是套管固定整个钢管,防止钢管发生变形;二是套管吸收了一部分在自蔓延高温离心合成(SHS)反应时产生的热量,一方面使钢管不会整体过热而变形严重,另一方面也减少了钢管因局部温度过高发生钢管穿孔的可能。用此方法制造大口径三元复合管,成型稳定,质量可靠。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种适用于输送有腐蚀磨损、冲蚀磨损、磨损结垢及复合腐蚀等复杂介质工况,特别是火力、核发电行业汽轮机热交换使用海水循环冷却,存在海水腐蚀和泥沙磨损状况的大口径的由金属、陶瓷和高分子复合加工而成的耐磨耐蚀三元复合管的制作方法。

[0008] 本发明提出的耐磨耐蚀三元复合管的制作方法,所述三元复合管的公称通径 DN 为 600mm ~ 1200mm,自外向里由钢管、陶瓷层和树脂层组成,具体步骤如下:

(1)、采用自蔓延高温离心合成反应(SHS)制作大口径陶瓷复合钢管

根据钢管管径和壁厚大小使用相对应的配套模具装夹进行装夹,将装夹了配套模具装夹的钢管置于离心机上,然后将铝热剂置于钢管内,沿轴向分布均匀,启动离心机控制其转速为 50 ~ 100 转 / 分钟,待铝热剂粉料在钢管内壁分布均匀后再逐渐加速控制离心机转速为 600 ~ 1000 转 / 分钟,引燃铝热剂进行 SHS 反应,反应结束待冷却后在钢管内表面形成一层陶瓷层;

(2)、采用离心真空浇注法在陶瓷层表面浇注有机 / 无机拼混树脂形成树脂层,将步骤(1)制成的大口径陶瓷复合管连接成所需长度,安装楔环模具和两端封盖,置于离心机上,封盖上留两个接口,一个接口用抽真空机抽真空 - 0.1 至 - 0.3 大气压之后,另一个接口吸入配制好的有机 / 无机拼混树脂,启动离心机旋转楔环模具和钢管,待时间大于或等于 12 小时固化反应结束,关闭离心机,停止旋转,拆除楔环模具和封盖,完成拼混树脂层制作。

[0009] 本发明中,步骤(1)中所述钢管是钢板卷制而成,钢板宽度一般为 1.5 ~ 2 米,所以卷出的钢管长度也即为 1.5 ~ 2 米。对于大口径耐磨耐蚀三元复合管,公称直径 600 壁厚 16 以上的钢管,因壁厚相对较厚,具有一定强度和刚性,可以采用楔环模具装夹,公称直径 600、壁厚小于 16,以及公称直径大于 600 小于等于 1200 的钢管,因壁厚相对较薄,钢管强度和刚性较差,可以采用套管楔环模具装夹。

[0010] 本发明中,所述铝热剂主要采用氧化铁粉 Fe_2O_3 、铝粉 Al,还添加有二氧化锆 ZrO_2 、二氧化钛 TiO_2 、二氧化硅 SiO_2 、三氧化二铝 Al_2O_3 和三氧化二硼 B_2O_3 ,各组份按重量百分比计为:氧化铁粉 52-60%、铝粉 18 -24%、二氧化锆 3 -8%、二氧化钛 3 -5%、二氧化硅 1 - 4%、三氧化二铝 1- 4%、三氧化二硼 3 -8%,其总重量满足 100%;通过增韧元素 Zr、B 的增加,使反应产物 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 具有高韧性,能通过中间层 Fe 紧密贴合于大口径钢管内表面,不会出现开裂、鼓包、翘起、脱壳等现象。

[0011] 本发明中,在大口径钢管中进行自蔓延高温离心合成反应(SHS)时,大口径钢管高速旋转,引燃反应原料(铝热剂),利用铝热反应所释放的热量,产生 3000℃ 以上的高温,使反应在金属管内迅速蔓延,并将反应生成物 TiB_2 (熔点为 2850℃)/ ZrB_2 (熔点为 3040℃)- Al_2O_3 (熔点为 2040℃)及 Fe (熔点为 1560℃)加热使其处于熔融状态。同时钢管的内壁亦受热熔化一薄层,与生成物相融为一体,高温液相在离心力场的作用下而发生分离,密度大的 Fe ($7.8\text{g}/\text{cm}^3$)紧靠钢管内壁形成中间过渡层,并与钢管内壁呈冶金融合状态;密度小的 TiB_2 ($4.52\text{g}/\text{cm}^3$)/ ZrB_2 ($5.8\text{g}/\text{cm}^3$)- Al_2O_3 ($3.97\text{g}/\text{cm}^3$)则紧挨铁层,形成均匀致密的陶瓷层。反应的化学方程式如下:





α - Al_2O_3 陶瓷具有高硬、不粘、抗蚀、隔热和耐温的特点, $\text{TiB}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合粉体具有良好的界面结合, 这主要由 TiB_2 在 Al_2O_3 颗粒表面进行非均相成核、结晶和长大的结晶过程所决定的, 颗粒间良好结合的界面, 能有效抑制晶粒生长, 宏观上使 α - Al_2O_3 陶瓷具有高韧性, 能通过中间层 Fe 紧密贴合于大口径钢管内表面, 不会出现开裂、鼓包、翘起、脱壳等现象, 根据要求加入的反应原料(铝热剂)的多少, 陶瓷层厚度可以在 3~6mm 之间。

[0012] 套管楔环在自蔓延高温离心合成反应(SHS)中能吸收反应产生的部分热量, 保证大口径钢管强度和刚度, 减少变形, 更适合大口径壁厚薄的三元复合管制作。

[0013] 本发明中, 使用有机/无机拼混树脂反应浸渍技术是将聚合物树脂固化于陶瓷基孔隙内, 并再形成一聚合物树脂内壁层。用作三元复合管聚合物树脂层的复合树脂材料使用的有机树脂为环氧树脂、固化剂和改性剂; 或者是不饱和聚酯树脂和引发剂、促进剂。无机填料可采用玻璃鳞片、二氧化硅、二氧化钛、滑石粉和石膏, 它们的质量比是 (1-2):(1-2):(0.2-0.5):(6-9):(4-6)。具体方法是: 将有机树脂与无机填料按 (2-4):(1-4) 质量比在拼混树脂溶剂中混合而成有机/无机拼混树脂, 拼混树脂溶剂采用混合溶剂, 它们是二甲苯、丁酮或乙酸丁酯任意两种混合溶剂, 拼混树脂混合溶剂的使用量为有机树脂总重量的 2-5%。

[0014] 本发明中, 有机树脂中环氧树脂为双酚 A 型环氧树脂, 不饱和聚酯树脂为乙烯基酯树脂; 固化剂为聚酰胺, 改性剂为聚硫橡胶, 引发剂为过氧化甲乙酮, 促进剂为辛酸钴液。

[0015] 本发明中也可使用直接涂覆方法直接在基体上涂覆有机/无机拼混树脂。浸涂或刷涂复合树脂浸润液, 固化后形成聚合物树脂内壁层

本发明的有益效果在于:

1、本发明提出了在大口径钢管内耐磨耐蚀三元复合层(陶瓷层和树脂层)的加工方法, 通过套管楔环夹具的应用解决了大口径管内无法加工陶瓷层的难题, 使陶瓷层与大口径钢管内壁结合紧密且光滑平整, 无开裂、起壳、翘曲、脱落现象, 钢管变形小。

[0016] 2、本发明使大口径耐磨耐蚀三元复合管可以规模化生产, 批量应用到大口径管线工程中, 有效地预防大口径输送管线输送颗粒腐蚀介质时磨损腐蚀失效, 延长管线使用寿命, 具有极高的经济和社会效益。

附图说明

[0017] 图 1 为大口径管耐磨耐蚀三元复合管示意图。

[0018] 图 2 为大口径管耐磨耐蚀三元复合管截面示意图。

[0019] 图 3 为用于 SHS 的离心机结构正视示意图。

[0020] 图 4 为用于 SHS 的离心机结构俯视示意图。

[0021] 图 5 为用于 SHS 的离心机结构侧视示意图。

[0022] 图 6 为使用楔环式夹具对管道组装示意图。

[0023] 图 7 为使用套管楔环式夹具对管道组装示意图。

[0024] 图中标号: 1. 钢管, 2. 陶瓷层, 3. 树脂层, 4. 法兰, 5. 电动机, 6. 基座, 7. 支架, 8. 滚轮, 9. 楔环夹具, 10. 端盖, 11. 控制器, 12. 皮带轮及罩壳, 13. 点火器, 14. 螺栓, 15. 外

楔环,16. 内楔环,17. 紧固螺栓,18 反应原料,19. 下套管,20. 加强筋,21. 连接螺栓,22. 上套管。

具体实施方式

[0025] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0026] 实施例 1 :对 DN1000 长度 6000 三元复合管进行此方法制作(未注明长度单位均为 mm,以下同)

a. 应用自蔓延高温离心合成反应(SHS)制作大口径陶瓷复合钢管

此大口径钢管为钢板卷制,外径 1020,壁厚 12,长度 2000,对接直缝为自动焊焊接,圆度误差、直线度误差均不大于 2,使用套管楔环夹具将钢管装夹(如图 7),钢管对接缝置于上、下套管的对接缝间隙处。

[0027] 安装两端封盖,封盖与钢管贴合紧密,用螺栓固定牢固。

[0028] 配制铝热剂,以配比比例为氧化铁粉 56%、铝粉 21%、氧化锆粉 8%、氧化钛粉 4%、氧化硅粉 3%、氧化铝粉 3%、氧化硼 5%等配制 137kg 反应原料,混合均匀后,加入到大口径钢管中,启动离心机,先缓慢提升转速至 80 转 / 分钟,待铝热剂粉料在钢管内分布均匀后,再逐渐加速到 600 转 / 分钟高速旋转,点燃反应粉料进行自蔓延高温离心合成反应,反应时间为 5~10 秒,在钢管内壁烧制一层具有高耐磨性能的 $TiB_2/ZrB_2-Al_2O_3$ 金属陶瓷,待反应结束后,温度降低,管内陶瓷和铁水凝固,过程时间为 5 ~ 10 分钟,关闭离心机停止旋转。

[0029] 待整体温度降下来后,拆除封盖和夹具,得到钢管内壁形成的陶瓷复合层,陶瓷复合层厚度为 5 ~ 6。

b. 采用离心真空浇注工艺进行内表面有机 / 无机拼混树脂浇注成型

连接钢管至所需长度(本例中按 6 米长计),并在适当位置安装夹具,端部用钢板和橡胶圈封堵,留出抽气口和进料口。

[0031] 用抽真空机抽出管内空气,达到 0.02MPa,开启进料阀加入约 116kg 经配混的环氧乙烯基复合树脂(配混比例为:环氧树脂 30%,聚酰胺 10%,聚硫橡胶 10%,玻璃鳞片 6%,二氧化硅 6%,二氧化钛 1%,滑石粉 20%,石膏粉 13%,二甲苯 2%,乙酸丁酯 2%),开启离心机,将转速逐步升至 200 转 / 分钟,缓慢恢复管内压力到常压。

[0032] 聚合物树脂固化 12 小时左右,关闭离心机停止旋转,拆开封盖完成制备。

[0033] 实施例 2 :对 DN600 长度 4000 的三元复合管进行此方法制作(未注明长度单位均为 mm,以下同)

a. 应用自蔓延高温离心合成反应(SHS)制作大口径陶瓷复合钢管

此大口径钢管为钢板卷制,外径 630,壁厚 12,长度 2000,对接直缝为自动焊焊接,圆度误差、直线度误差均不大于 2,使用套管楔环夹具将钢管装夹(如图 7),钢管对接缝置于上、下套管的对接缝间隙处。

[0034] 安装两端封盖,封盖与钢管贴合紧密,用螺栓固定牢固。

[0035] 配制铝热剂,以配比比例为氧化铁粉 56%、铝粉 19%、氧化锆粉 8%、氧化钛粉 5%、氧

化硅粉 3%、氧化铝粉 4%、氧化硼 5% 等配制 86kg 反应原料,混合均匀后,加入到大口径钢管中,启动离心机,先缓慢提升转速至 90 转 / 分钟,待铝热剂粉料在钢管内分布均匀后,再逐渐加速到 700 转 / 分钟高速旋转,点燃反应粉料进行自蔓延高温离心合成反应,反应时间为 5~10 秒。在钢管内壁烧制一层具有高耐磨性能的 $\text{TiB}_2/\text{ZrB}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 金属陶瓷,待反应结束,温度降低,管内陶瓷和铁水凝固,过程时间为 5~10 分钟,关闭离心机停止旋转。

[0036] 待整体温度降下来后,拆除封盖和夹具,得到钢管内壁形成的陶瓷复合层,陶瓷复合层厚度为 5~6。

[0037] b. 采用离心真空浇注工艺进行内表面有机 / 无机拼混树脂浇注成型

连接钢管至所需长度(本例中按 4 米长计),并在适当位置安装夹具,端部用钢板和橡胶圈封堵,留出抽气口和进料口。

[0038] 用抽真空机抽出管内空气,达到 0.02MPa,开启进料阀加入约 116kg 经配混的不饱和乙烯基复合树脂(配混比例为:乙烯基酯树脂 60%,过氧化甲乙酮 1.5%,辛酸钴液 1.5%,玻璃鳞片 4%,二氧化硅 4%,二氧化钛 1%,滑石粉 15%,石膏粉 10%,二甲苯 2%,丁酮 1%),开启离心机,缓慢恢复管内压力到常压。

[0039] 聚合物树脂固化 12 小时左右,关闭离心机停止旋转,拆开封盖完成制备。

[0040] 对原图 2- 图 4 的结构用文字说明

图 3~图 5 分别为用于 SHS 的离心机结构正视、俯视、侧视示意图,离心机功能是对要自蔓延高温合成反应的钢管进行离心旋转,其主要由电动机 5、. 基座 6、. 支架 7、. 滚轮 8、. 楔环夹具 9、端盖 10、. 控制器 11、. 皮带轮及罩壳 12 和 . 点火器 13 等组成,将装上楔环(套管)夹具的钢管置于离心机上,由电动机 5 带动滚轮 8、滚轮 8 带动楔环夹具 9 和钢管旋转,控制器 11 可以调节电机转速和控制点火器点燃铝热剂。

[0041] 图 6 为使用楔环式夹具对管道组装示意图,楔环式夹具的作用是夹紧钢管并在离心机上稳定旋转,其主要由端盖 10、. 螺栓 14、. 外楔环 15、内楔环 16 和紧固螺栓 17 等组成,其组装步骤是先装内楔环 16,然后套上外楔环 15 并用紧固螺栓 17 固定,最后安装两端封盖 10,用螺栓 14 上紧。

[0042] 图 7 为使用套管楔环式夹具对管道组装示意图楔环式夹具的作用是夹紧钢管(壁厚相对薄,刚性不足)并在离心机上稳定旋转,其主要由外楔环 15、. 内楔环 16、紧固螺栓 17、下套管 19、加强筋 20、连接螺栓 21 和上套管 22 等组成,其组装步骤是先套上下套管 19 和上套管 22 以及内楔环 16,用连接螺栓 21 固定,再安装外楔环 15 用紧固螺栓 17 固定,最后安装两端封盖,用螺栓上紧。

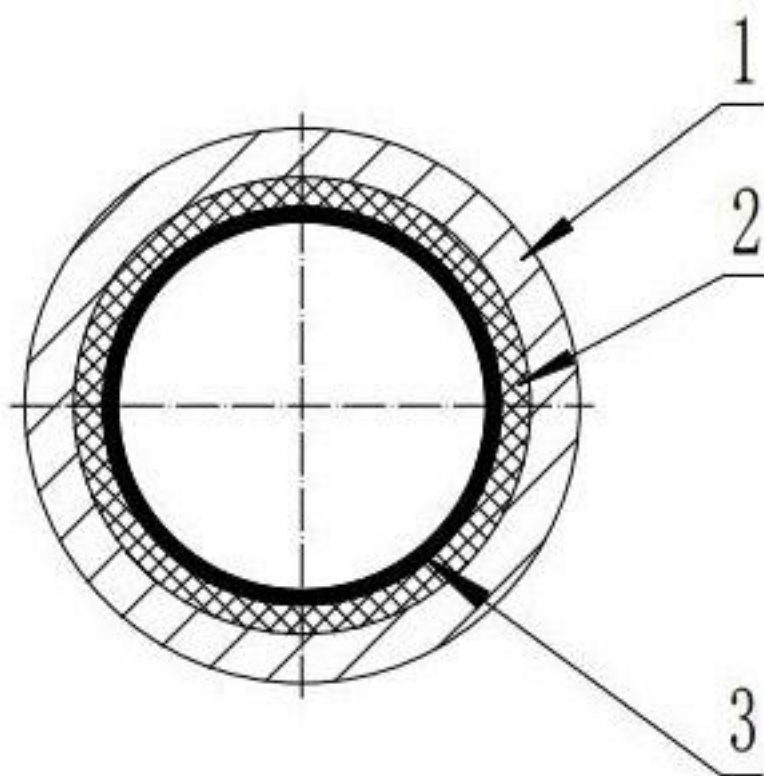


图 2

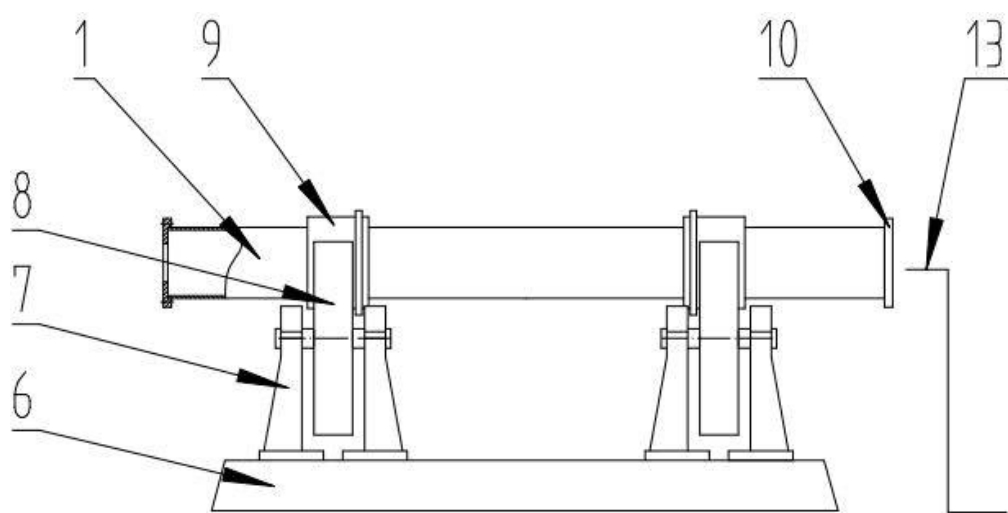


图 3

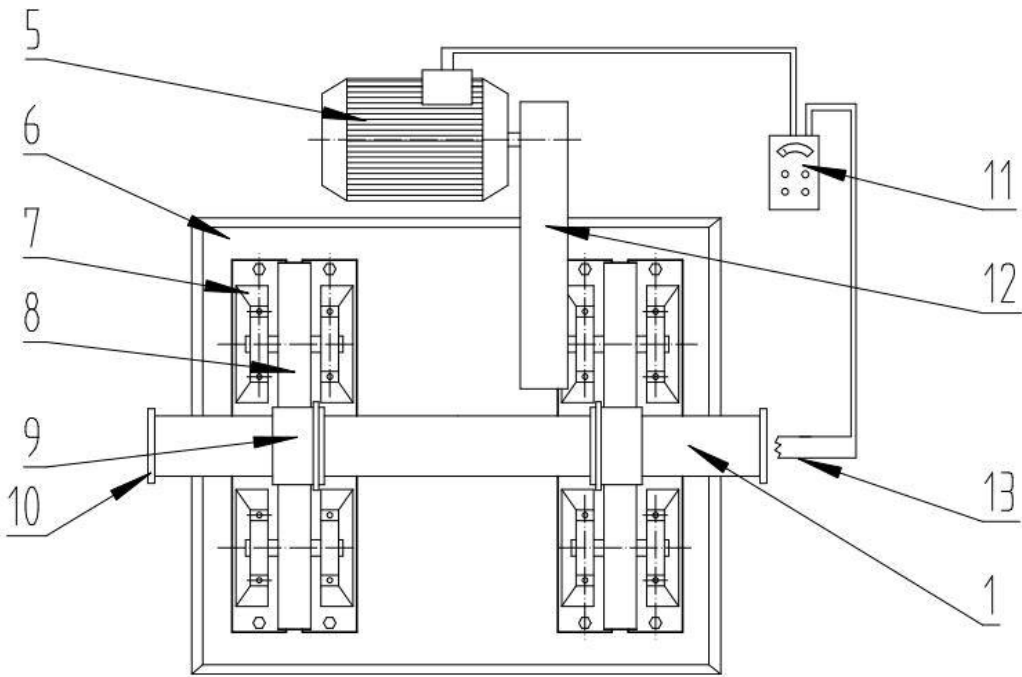


图 4

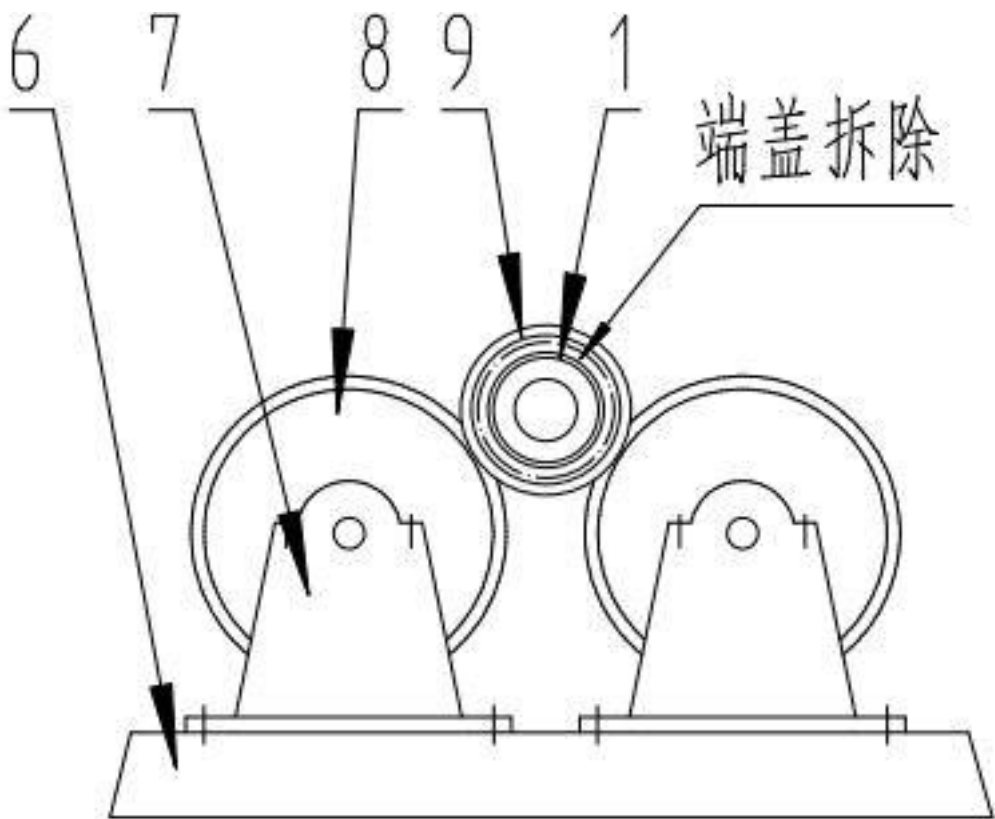


图 5

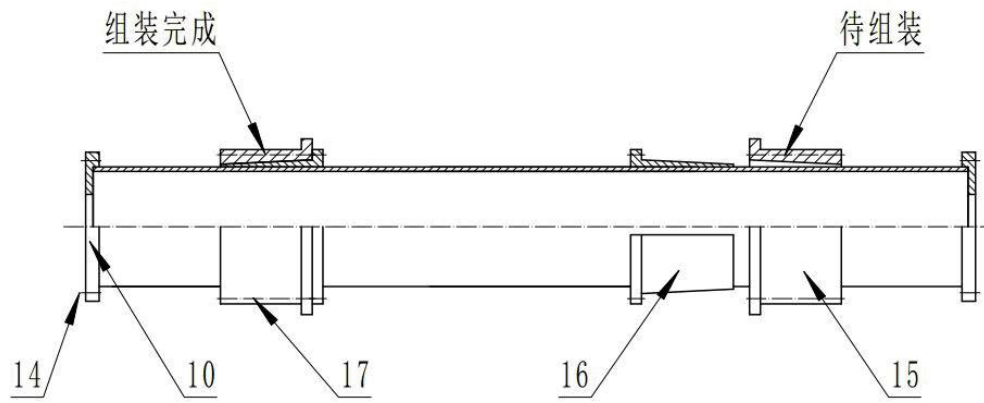


图 6

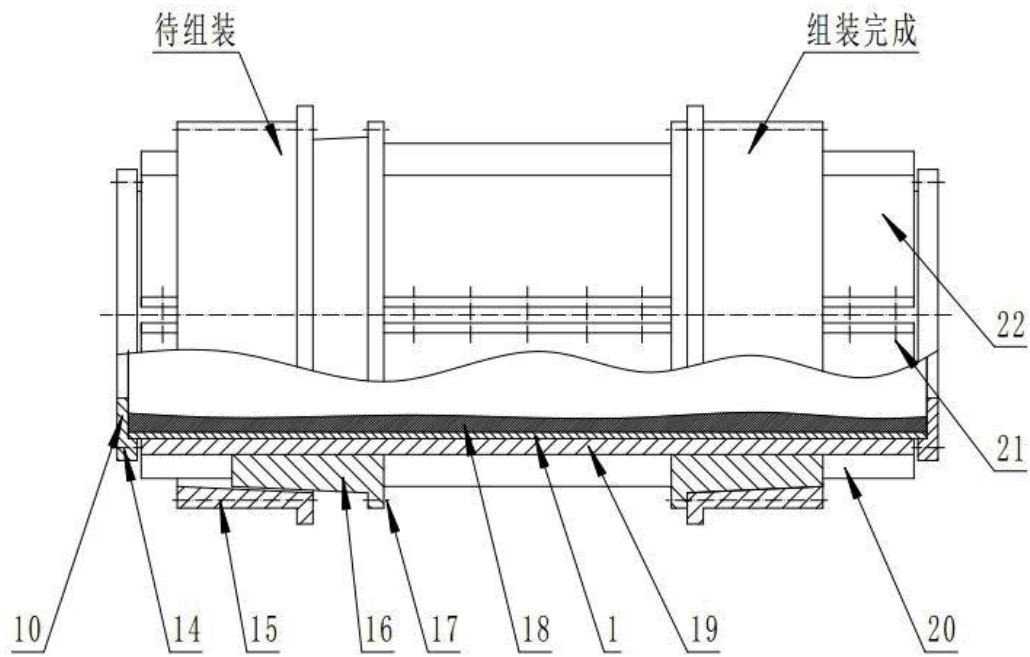


图 7