

文章编号: 1000-3851(2003)04-0010-04

铝热-离心法制备的铁镍基 耐蚀合金的显微结构

席文君^{1,2}, 周和平¹, 殷 声², 赖和怡²

(1. 清华大学 材料科学与工程系; 2. 北京科技大学 材料科学与工程学院)

摘要: 研究了铝热-离心法制备的铁镍基合金内衬复合钢管的显微结构, 分析了内衬层沿径向的成分分布。结果表明, 铁镍合金内衬层与碳钢基体之间形成了一个宽约 20 μm 的马氏体过渡区。内衬层合金元素的含量沿径向由内表面到外表面逐渐降低。铁镍合金铁素体区内有细小的 AlNi_3 和 AlNi 析出物。

关键词: 复合钢管; 铁镍基合金; 燃烧合成; 铝热-离心法

中图分类号: TG142.71; TF124.36 文献标识码: A

MICROSTRUCTURE OF IRON-NICKEL ALLOY PRODUCED BY CENTRIFUGAL-SHS PROCESS

XI Wenjun^{1,2}, ZHOU Heping¹, YIN Sheng², LAI Heyi²

(1. Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The microstructure and composition distribution of the iron-nickel alloy lined layer in a composite steel pipe produced by centrifugal-SHS process were investigated. The results showed that a martensitic transition region has been found between the iron-nickel layer and carbon steel matrix. A composition gradient of alloying elements exists in the iron-nickel alloy layer in the radial direction of the composite pipe. The alloying element contents in the lined layer are higher near the inner surface than near the outside surface. The intermetallic compounds AlNi_3 and AlNi precipitate in the iron-nickel alloy.

Key words: composite pipe; iron-nickel alloy; combustion synthesis; centrifugal-thermit process

铝热-离心法已成功地用于陶瓷内衬复合钢管的制备, 并达到工业规模生产水平。其产品已在工业部门获得广泛应用^[1, 2]。但陶瓷内衬复合钢管由于陶瓷层中有微裂纹存在, 目前只能用于耐磨场合。为了开发耐腐蚀性介质的复合钢管, 我国学者提出用铝热-离心法制备不锈钢内衬复合钢管^[3~6]。目前存在的主要问题是不锈钢内衬层容易开裂, 因为不锈钢的膨胀系数比基体碳钢的膨胀系数大, 在制备过程中不锈钢层中产生很大的残余拉应力。要消除裂纹, 给制备工艺提出了很高的要求, 有些工艺在工业规模生产中很难实现。

基于陶瓷内衬及不锈钢内衬复合钢管存在的上述问题, 笔者提出用铝热-离心法制备铁镍基合金内衬耐腐蚀复合钢管。铁镍基合金与不锈钢相比有更优良的耐腐蚀性能, 特别是它的抗高温氧化性能更是不锈钢无法比拟的。此外, 铁镍基合金的热膨胀系数比不锈钢小, 制备过程中内衬层中产生的热应力小, 内衬层不容易产生裂纹。同其它制备复合钢管的方法(离心浇铸法、套构法、爆炸成型法等)比较, 铝热-离心法工序少、成本低、制备过程快, 制备一根复合钢管(3~6 m)只需几分钟。这种方法制备的镍基内衬复合钢管的成本是整体镍基合金管制备成本

的 1/6。

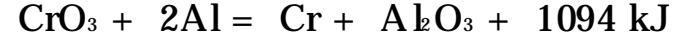
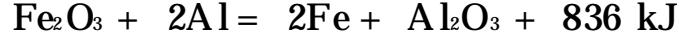
笔者研究了铝热-离心法制备的铁镍基合金内衬层的形貌及显微结构, 分析了内衬层的成分分布。

1 实验方法

1.1 复合钢管的制备方法

将含有 NiO 、 Cr_2O_3 、 CrO_3 、 Fe_2O_3 和 Al 粉(按化学计量比混合)的铝热剂粉末装入普通碳钢钢管内(20#钢, 外径 76 mm, 内径 66 mm, 长 100 mm), 装料量为 300 g。把装有铝热剂的钢管装在离心机上, 使其高速旋转(1500 r/min), 之后点燃铝热剂, 发生氧化还原反应, 放出大量的热, 反应产物 Ni 、 Fe 、 Cr 和 Al_2O_3 都呈熔融状态, 由于产物密度不同, 在离心力作用下发生分离, 密度较小的 Al_2O_3 浮于内表面, 比重较大的金属分布于和基体碳钢接触的外表面, 形成镍基合金层, 密度较小的氧化铝形成氧化铝渣层。去掉渣层后就得到镍基合金内衬复合钢管。

化学反应如下:



根据铁镍基合金的成分调整铝热剂各成分的含量。文中研究的铁镍基合金的理论成分为: Ni 45 %, Fe 30 %, Cr 25 %。

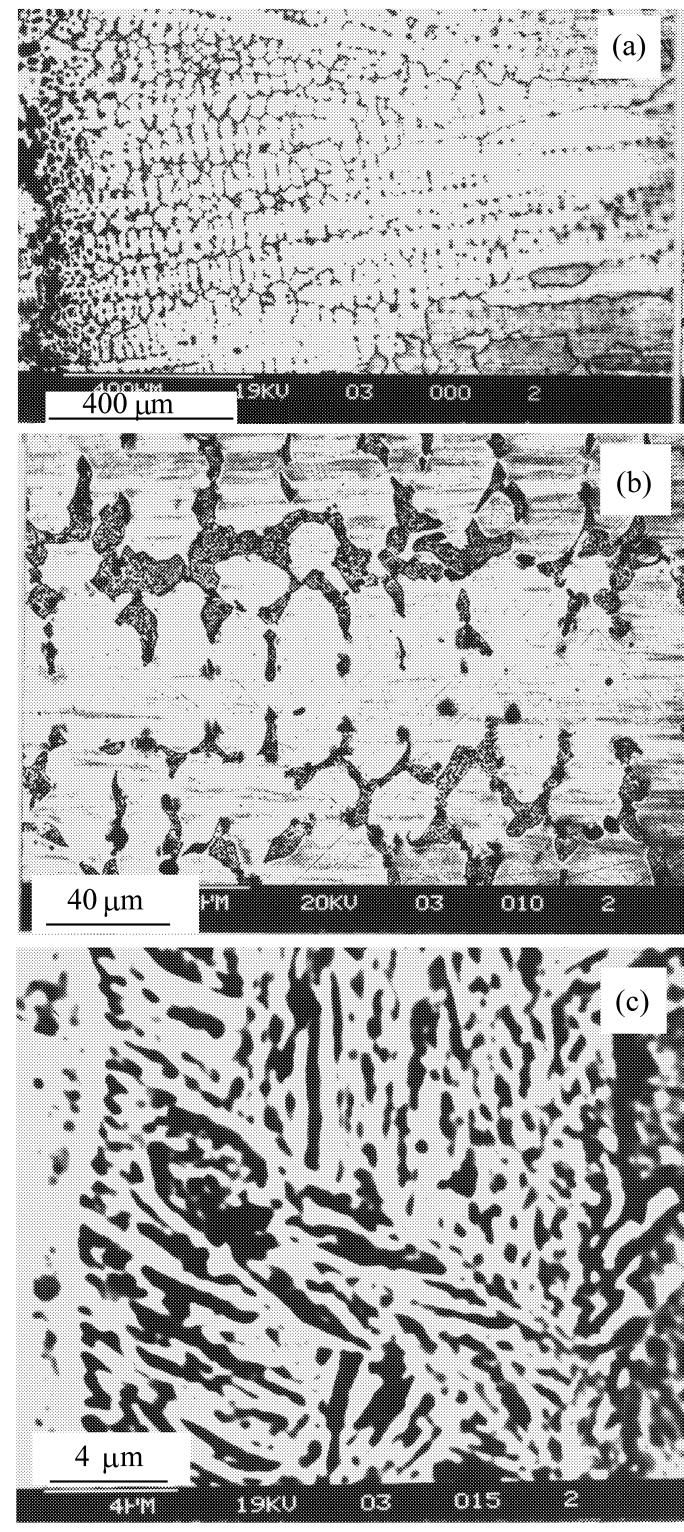
1.2 铁镍基合金的组织观察及结构分析

扫描电镜观察内衬层及过渡层的组织形貌, X 射线能谱分析铁镍基合金内衬层成分及成分偏析情况。透射电镜观察内衬层的形貌, 分析内衬层的结构。

2 结果与讨论

2.1 结晶形态及成分分布

图 1 为铁镍基合金内衬层背散射电子像。图 1(a) 为内衬层的整体形貌, 左侧为靠近陶瓷层一侧的内表面, 右侧为靠近碳钢基体一侧的外表面。从图 1(a) 可以看出: 靠近钢管内表面的合金熔体冷却速度较快, 合金的结晶由钢管内表面开始, 晶体呈柱状向轴心方向生长, 结晶方向与钢管内表面垂直。靠近陶瓷层一侧的合金冷却速度变慢, 晶粒呈枝晶形态生长。图 1(b) 为枝晶区的放大像。图 1(c) 是内衬层与碳钢基体之间形成的过渡区。过渡区宽约 20 μm , 有马氏体形态特点。内衬层成分能谱分析发现, 合金元



(a) Cross-section of the iron-nickel alloy layer
(the left is the inside surface; the right is the outside surface)

(b) The dendritic grain region

(c) Enlarged image of the transition region

图 1 铁镍基合金内衬层背散射电子像

Fig. 1 SEM back-scattered electron image of iron-nickel alloy lined layer

素在内衬层中的分布并不均匀, 靠近陶瓷层一侧的内表面合金元素含量较高(Ni 41.25 %, Cr 17.73 %, Al 4.91 %, Si 1.58 %, Fe 34.53 %), 靠近碳钢一侧接近过渡区的外表面合金元素含量较低(Ni 25.55 %, Cr 11.58 %, Al 1.47 %, Si 0.54 %, 其余为 Fe)。内衬层及过渡区合金元素的成分分布如图 2 所示。从图 2(b) 可以看出, 过渡区附近距过渡区约 20 μm 范围内合金元素成分变化较明显。例如, Ni 含量由 33 % 降低到约 16 %, Cr 含量由 15 % 降低到约 9 %。这种成分偏析与碳钢基体表面熔化有关。2000 以上的铁镍合金熔体与碳钢表面接触

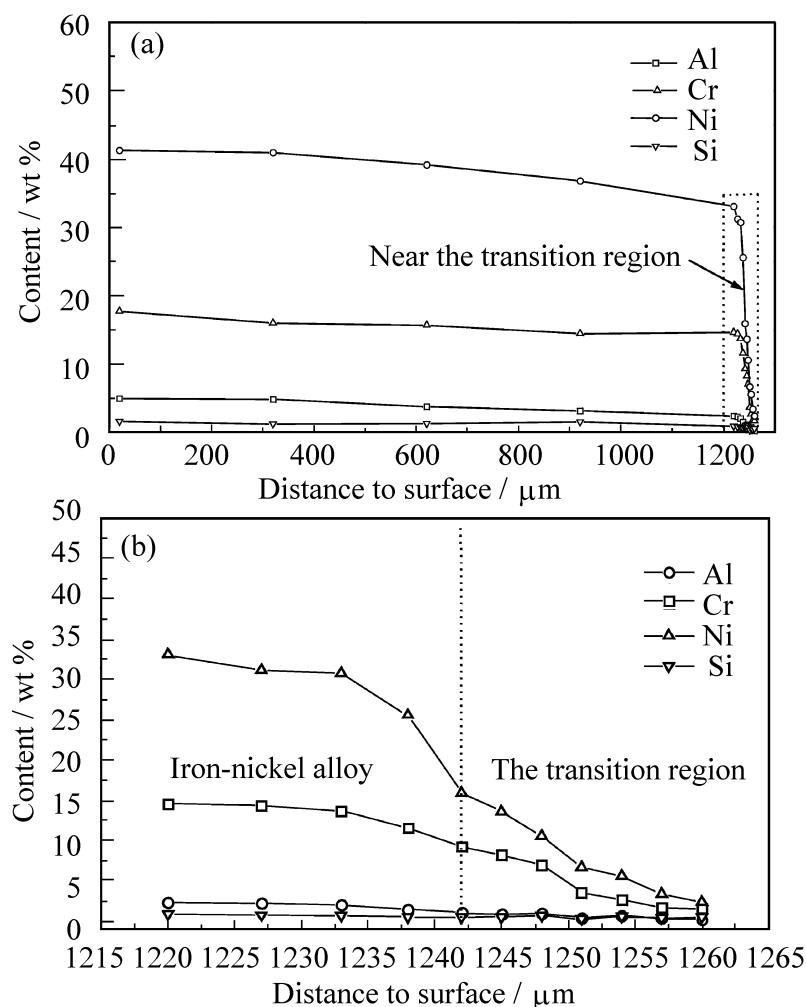
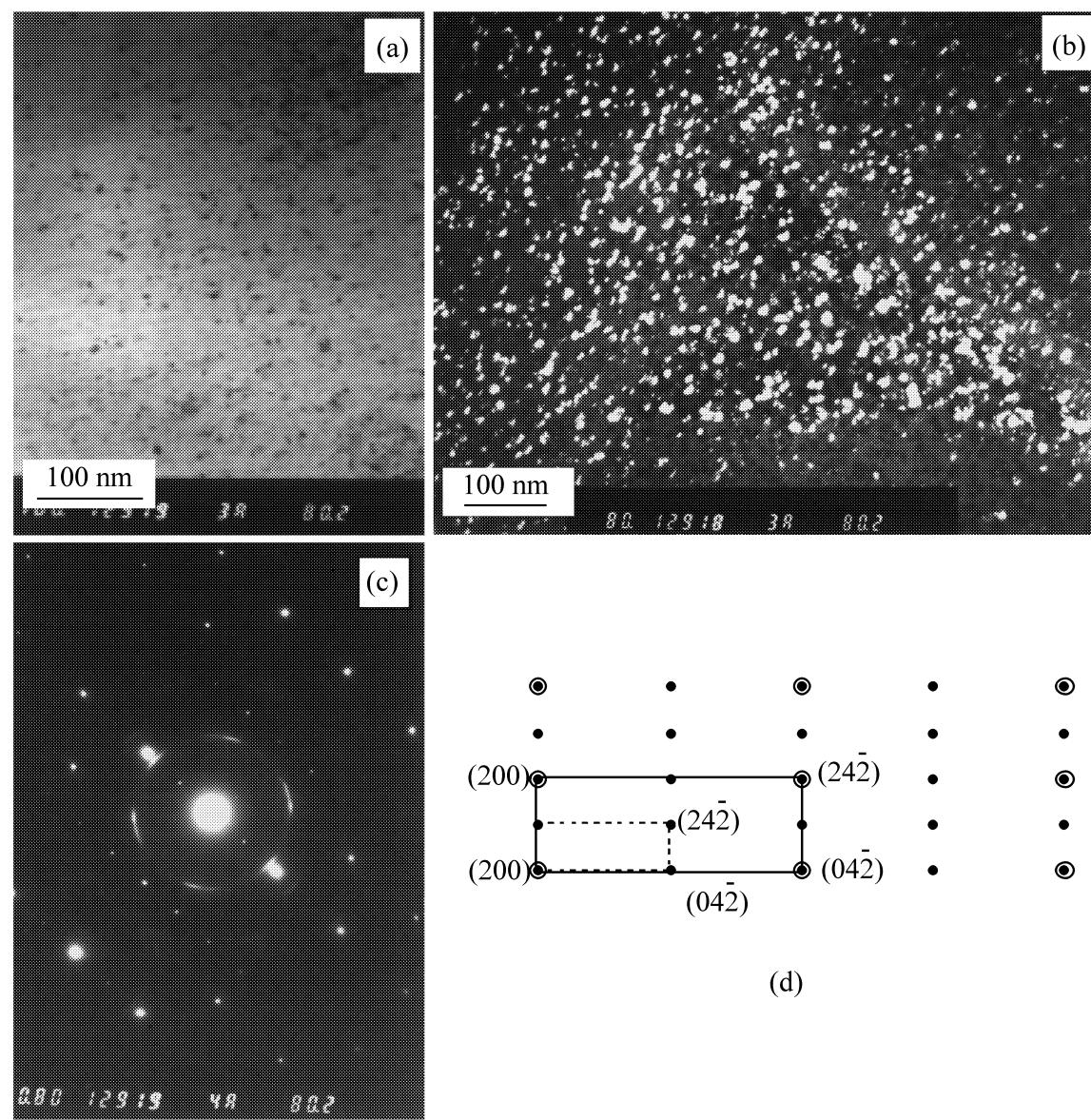


图 2 铁镍基合金内衬层及其与碳钢基体之间
的过渡区合金元素的成分分布

(a) 内衬层与过渡区成分分布 (b) 过渡区及其附近成分分布
Fig. 2 Composition distribution curve of the alloying elements
in the iron-nickel alloy layer (a) and in the transition region (b)



(a) Bright field image (b) Dark field image (c) Electron diffraction pattern (d) Electron diffraction pattern

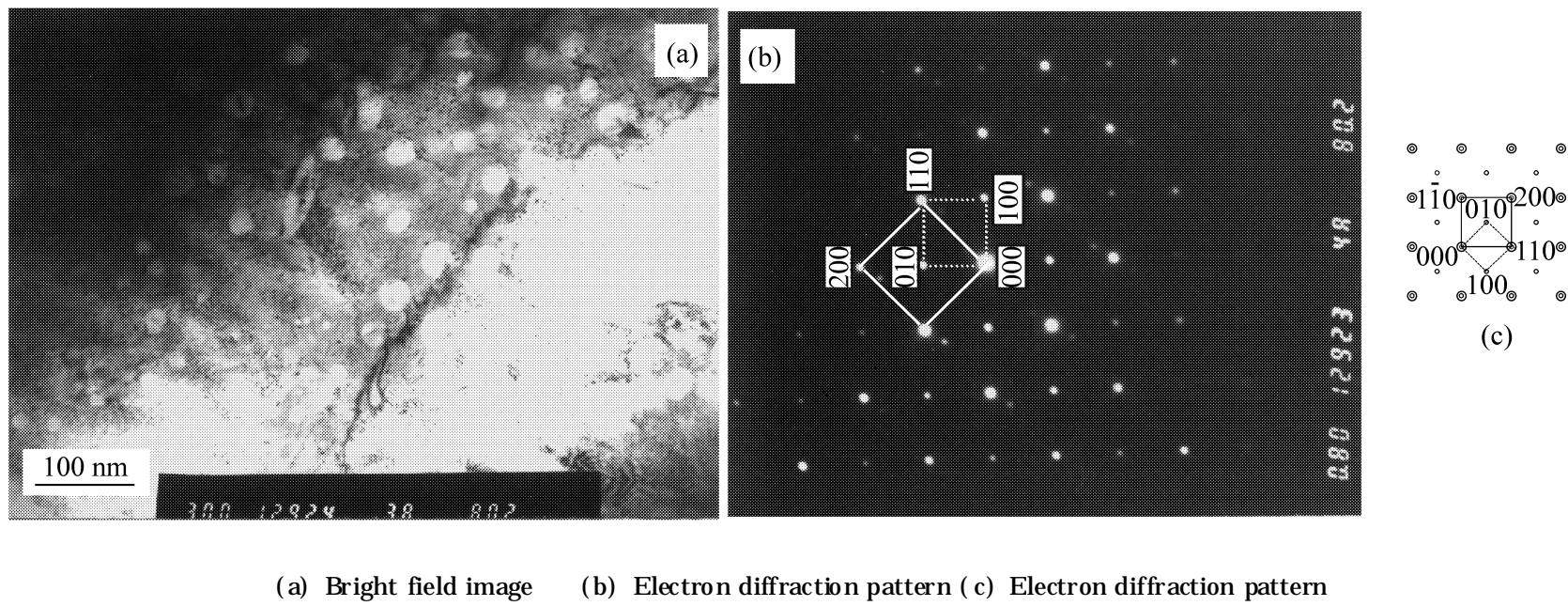
后, 碳钢层表面温度迅速升高, 约有十几微米厚的碳钢层熔化。碳钢基体 Ni, Cr 等合金元素含量较低, Fe 含量较高, 在熔融状态下, 铁镍合金熔体与碳钢基体熔体相互扩散, 熔融的碳钢表面层合金元素含量增加, 而其附近的铁镍合金中合金元素含量降低, Fe 含量增加。尽管合金元素在熔体中的扩散系数比在固体中的大得多, 但由于合金熔体的凝固速度较快, 合金元素不可能在短时间内扩散均匀, 因而造成合金元素的不均匀分布。靠近碳钢基体的铁镍合金熔体与熔化的表层基体相互扩散严重, Cr, Ni 等合金元素明显降低, Fe 含量增加, 从而使马氏体点升高, 冷却时转变成马氏体, 形成马氏体过渡区。此外, 冷却过程中, 与碳钢层接触的铁镍合金层所受的热应力是拉应力, 这一拉应力也有诱导马氏体相变的作用。

2.2 显微结构

透射电镜观察发现, 合金层内有大量的细小析出物。图 3 是一种析出物的形貌和电子衍射谱, 析出物的尺寸在 1~25 nm 之间。表 1 是衍射区域的成分能谱分析, Al, Ni 含量较高, 还含有约 15% 的 Cr。分析表明, 析出物是 AlNi_3 金属间化合物, 而基体是奥氏体。析出物与基体完全共格。

图 3 铁镍基合金中 AlNi_3 金属间化合物析出物

Fig. 3 TEM micrograph and electron diffraction pattern of AlNi_3 in the iron-nickel alloy



(a) Bright field image (b) Electron diffraction pattern (c) Electron diffraction pattern

图 4 铁镍基合金中铁素体区内 AlNi 金属间化合物析出物

Fig. 4 TEM micrograph and electron diffraction pattern of AlNi in the iron-nickel alloy

表 1 AlNi₃ 析出物附近合金平均成分Table 1 The iron-nickel alloy composition near the AlNi₃ precipitated phase

Alloying elements	Ni	Cr	Al	Si	Fe
Content/ wt%	54.8	6.4	11.8	1.2	25.2

图 4 是另一种析出物的形貌及衍射图谱。析出物呈圆形, 尺寸约在 10~30 nm 之间。表 2 是衍射分析区域内的成分能谱分析, 此区域 Ni 含量较高(约 40%), 还含有 Fe, Al, Cr 和 Si。衍射花样标定并结合分析区域的成分, 判定析出物是 AlNi 金属间化合物。基体是铁素体。析出物与基体的位向关系为

$$(110)_{\text{AlNi}} / / (110)_{\text{Fe}}$$

$$[001]_{\text{AlNi}} / / [002]_{\text{Fe}}$$

表 2 AlNi 析出物附近合金平均成分

Table 2 The iron-nickel alloy composition near the AlNi precipitated phase

Alloying elements	Ni	Cr	Al	Si	Fe
Content/ wt%	40.2	15.4	4.0	1.9	38.5

3 结 论

(1) 铝热-离心法制备的铁镍基合金熔体以枝晶的形式结晶, 结晶方向与钢管内表面垂直。合金内衬层中合金元素呈梯度分布, 靠近陶瓷层一侧的内

表面合金元素含量较高(Ni 41.25%, Cr 17.73%, Al 4.91%, Si 1.58%, 其余为 Fe), 靠近碳钢一侧接近过渡区的外表面合金元素含量较低(Ni 25.55%, Cr 11.58%, Al 11.47%, Si 0.54%, 其余为 Fe)。表面层铝含量高可能有利于提高合金的抗高温腐蚀性能。

(2) 铁镍合金中析出 AlNi₃ 和 AlNi 金属间化合物。

参 考 文 献:

- [1] Merzhanov A G. Self-propagating high-temperature synthesis: Twenty years of search and finding [A]. In: Munir Z A, Holt J B, eds. Proceedings of Combustion and Plasma Synthesis of High-temperature Materials [C]. New York: VCH Publishers, 1990. 1- 53.
- [2] Odawara O. Long ceramic-lined pipes produced by a centrifugal-thermit process [J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(3): 629- 633.
- [3] 殷 声. 燃烧合成 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999. 219- 229.
- [4] 席文君. SHS-离心法制备不锈钢内衬复合钢管的研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2000. 25- 40.
- [5] 席文君, 殷 声, 赖和怡. 自蔓延离心法制备的不锈钢内衬复合钢管的力学性能 [J]. 金属学报, 1999, 35(2): 137- 141.
- [6] XI W J, YIN S, LAI H Y. Stainless steel lined composite pipe prepared by centrifugal-SHS process [J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(2): 45- 49.