

文章编号: 1000-3851(2001)04-0072-04

重力分离 SHS 陶瓷内衬复合管界面现象

杜心康, 王建江, 赵忠民, 叶明惠, 温晋华, 张 龙

(军械工程学院 金工教研室, 先进材料研究所, 石家庄 050003)

摘要: 利用自蔓延高温合成-重力分离法制备了陶瓷内衬 20 碳钢、Cr25Ni20 耐热钢和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢高炉煤粉喷吹复合管。对其界面现象的研究表明, 金属/陶瓷间的结合主要表现为机械结合。其中, 在不锈钢复合管中除有更强的机械锚固效应外, 还兼以由 Ti 元素扩散而形成的溶解和浸润结合迹象。各复合管经使用后, 碳钢、耐热钢复合管界面仍表现为机械结合, 而在不锈钢复合管中, 钢基中 Ti 元素和煤粉中 C 元素在界面区富集, 陶瓷/金属间过渡区加宽, 且陶瓷一侧组织中出现 TiC 新相, 使其结合方式逐渐向扩散结合过渡, 并呈现部分反应结合迹象。

关键词: 自蔓延高温合成; 重力分离; 陶瓷内衬复合管; 界面现象

中图分类号: TB39 文献标识码: A

INTERFACE PHENOMENON IN CERAMIC-LINED COMPOSITE PIPE PRODUCED BY G-T SHS TECHNIQUE

DU Xin-kang, WANG Jian-jiang, ZHAO Zhong-min, YE Ming-hui, WEN Jin-hua, ZHANG Long
(Ordnance Engineering College, Advanced Material Institute, Shijiazhuang 050003, China)

Abstract: Based on gravitational separation-thermit(G-T) self-propagating high-temperature synthesis(SHS) technique, ceramic-lined composite gun pipes respectively with the base of 20 carbon steel, Cr25Ni20 heat-resisting steel and 1Cr18Ni9Ti stainless steel were produced. It was obtained that interface bonding between metal and ceramics in composite gun pipes was mainly achieved with mechanical combination. In 1Cr18Ni9Ti composite pipes, except for stronger interlocking, solution and infiltration bond type was formed to some extent due to accumulation at the interface and spreading to the ceramic layer of Ti element. After use in industry, the bonding mechanism in 1Cr18Ni9Ti composite pipe had been gradually transferred to diffusion bonding, and tendency of partial interface reaction bonding was presented as results of Ti and C element accumulating at the interface area, intermediate areas between ceramics and metal being widened and TiC new phase in ceramics appearing. While it remained mechanical combination at interface of 20 carbon steel and Cr25Ni20 steel composite pipes.

Key words: SHS; gravitational separation; ceramic-lined composite pipe; interface phenomenon

重力分离 SHS 铝热法钢管内衬陶瓷涂层技术, 是利用铝热反应放热的自蔓延过程, 经历铝热燃烧、 Al_2O_3 -Fe 液相分离和 Al_2O_3 陶瓷凝固三个基本过程, 伴随反应的持续进行在钢管内壁同步实现陶瓷涂层的原位合成^[1~4]。利用这一技术制备的陶瓷内衬煤粉喷枪枪管^[5], 已成功地应用于宝钢、首钢等大型钢铁集团的高炉煤粉喷吹系统中, 产生了良好的经济和社会效益。

对复合枪管的性能评估表明, 影响其使用性能的关键因素之一是陶瓷/金属界面结合强度。由于金属与陶瓷间物理、化学特性的不相容, 往往造成陶瓷层中出现裂纹, 甚至产生陶瓷剥落, 同时陶瓷/金属界面结合问题也极大限制了这一涂层技术的应用领域。因此, 对钢/陶界面现象进行深入研究显得非常重要。然而, 对如何提高界面结合强度、改善界面稳定性, 尚未有文献报道。

为此, 本文中对 20 碳钢、Cr25Ni20 耐热钢和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢等不同钢基复合管在宝钢炼铁高炉使用前后的钢/陶界面结构、界面结合机理、结合方式和强度等界面现象进行了分析和探讨, 为改善陶瓷涂层与钢基体的界面结合状况提供了试验依据和理论支持。

1 试验材料与方法

试验用管材分别为 H26 mm × 2.5 mm × 250 mm 的 20 普通碳素钢、Cr25Ni20 耐热钢和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢热轧无缝钢管, 内表面经酸洗后一端用铝座包封。铝热剂为 -200~+325 目化学纯铝粉, -100~+200 目化学纯 Fe_2O_3 粉末和 CrO_3 粉末。原始物料经烘干、过筛后按反应摩尔比经混料机充分混合配成, 并以适当密度填充于钢管中。用钨丝通电加热引燃, 使之发生 SHS 反应, 并最终获得 Al_2O_3 陶瓷内衬涂层。制备出的部分复合管在宝钢 2 号高炉 800 环境下服役 2000 h。从各复合管上切割样品经磨平抛光处理后, 用日本电子 JEOL JXA-840 扫描电镜做形貌观测, 以 OXFORD ISIS300X 射线射散能谱仪做电子探针元素分析, 用 D/max-B 型 X 射线衍射仪做物相分析, 并对钢/陶剥离后结合面陶瓷侧做 X 光电子能谱分析, 复合管钢/陶界面结合强度用复合管抗压剪强度来衡量^[6]。

2 结果与分析

2.1 不同钢基复合管界面结构和结合方式

图 1(a)、1(b)、1(c) 电镜照片分别给出了 20 碳钢、Cr25Ni20 耐热钢和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢基体复合管钢/陶界面形貌。可以看出, 三种钢基复合管均

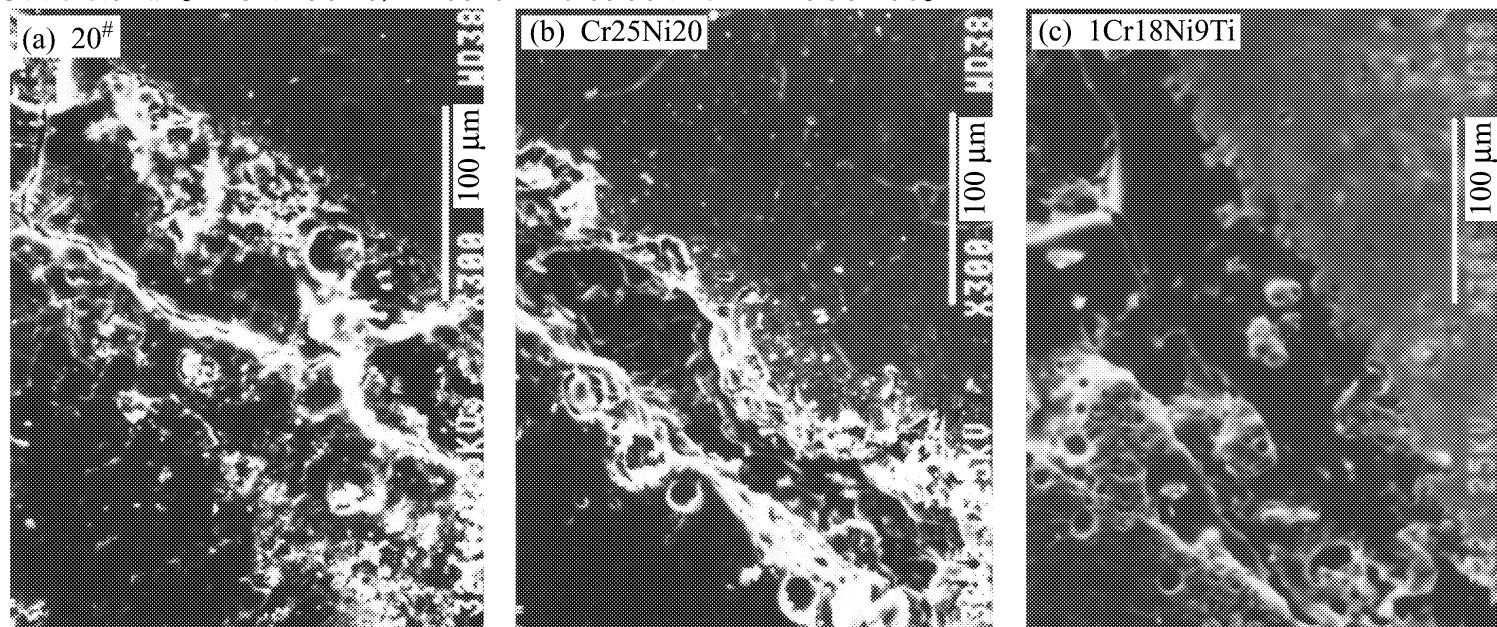


图 1 复合管陶瓷/金属 SEM 界面结构

Fig. 1 SEM interface structure between ceramics and metal in composite pipes

形成了钢基/中间层/陶瓷层的三层结构。金属与涂层(包括中间层和陶瓷层)界面轮廓清晰, 结合面粗糙不平, 呈现典型的机械结合特征。其中, 1Cr18Ni9Ti 不锈钢复合管结合表面尤为曲折, 机械锚固效应最为强烈。

对试样内衬涂层 X 射线衍射分析表明, 陶瓷层主要由 TAl_2O_3 基体相和 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 尖晶石相构成, 如图 2 所示。而对钢/陶剥离后结合面陶瓷侧的 X 光电子能谱测试表明在钢管与陶瓷间的中间层中出现了三价 Fe 离子, 如图 3 所示。这表明, 中间层除主要由 TAl_2O_3 陶瓷相和 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 尖晶石相组成外, 还有少量未反应原始物料 Fe_2O_3 。

对界面区域的电子探针成分分析表明, 如图 4 所示, 不锈钢复合管钢中合金元素 Ti 在界面区陶瓷一侧出现了一定量的分布, 而 Cr、Ni 元素仍基本分布于钢管一侧, Cr 元素在远离界面处陶瓷侧出现谱线, 可解释为 SHS 反应产物 Cr 因 Al_2O_3 -Cr 液相重力分离不完全而滞留于陶瓷层。这说明, 合金元素 Cr、Ni 在燃烧合成过程中不易向陶瓷层发生扩散, 而 Ti 元素因与 Al_2O_3 陶瓷具有较好的润湿性, 从而在燃烧合成过程中因钢管内表面微熔而发生液态钢中 Ti 向液相陶瓷的扩散, 进而使钢/陶界面能降低, 液态下金属与陶瓷间相互捕获的能力增强; 同时, 由于 Ti 在界面区的富集, 使钢管内表面熔点降低, 微熔区厚度增大, 更加提供了原子间相互扩散的液相介质条件, 金属与陶瓷间接触面积加大, 机械结合效应明显增强。因此, 对于不锈钢复合管钢/陶界面, 除有更强的机械结合外, 还存在一定的溶解和浸润结合机制。

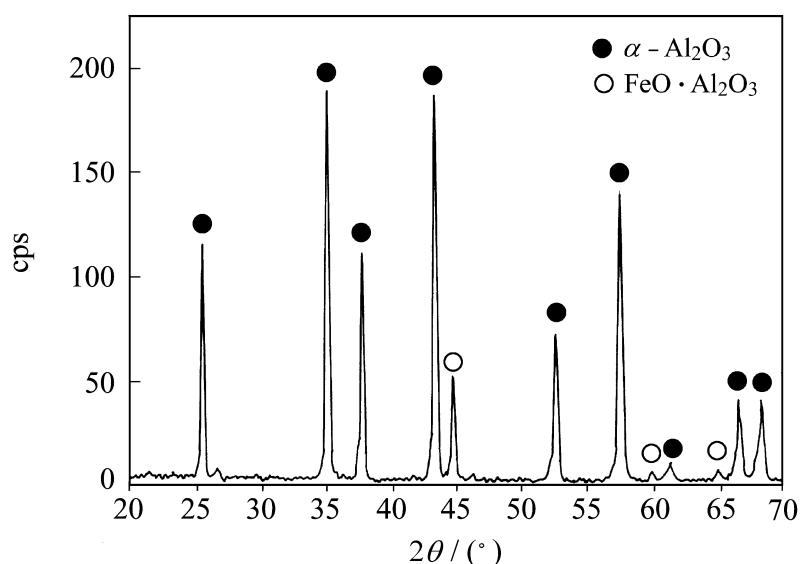


图 2 内衬陶瓷 X 射线衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of lined ceramics

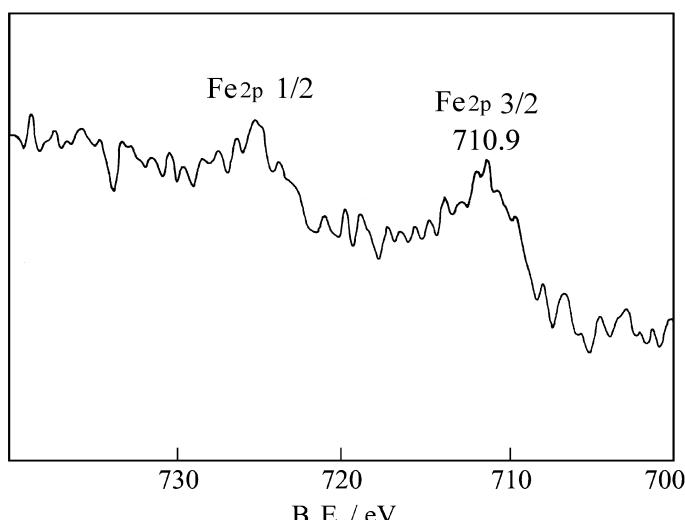


图 3 钢/陶剥离后结合面陶瓷侧 Fe 元素光电子能谱分析

Fig. 3 XPS result of Fe element on bonding surface of ceramics

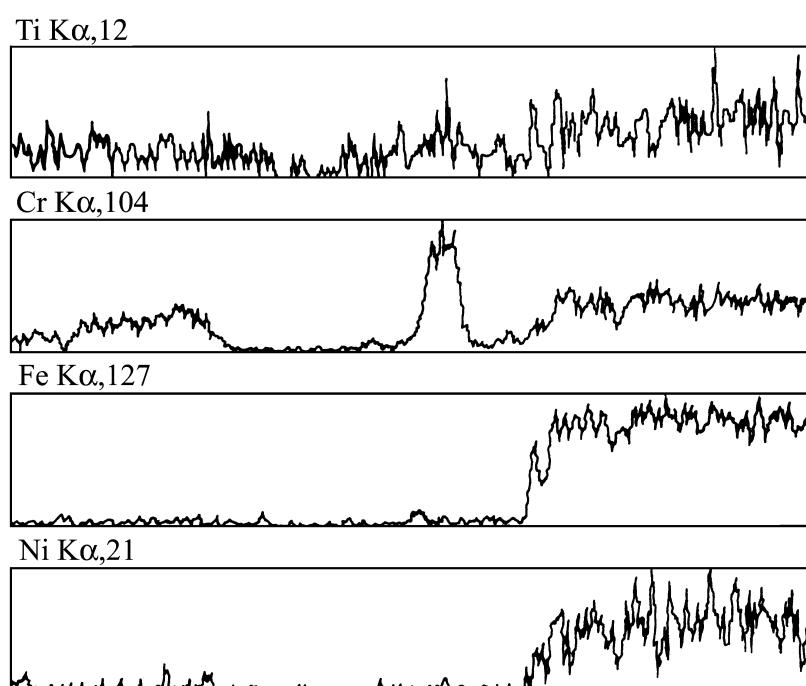


图 4 1Cr18Ni9Ti 不锈钢复合管陶瓷/

金属界面区域 EPMA 成分图谱

Fig. 4 EPMA element pattern at interface area
between ceramics and metal in 1Cr18Ni9Ti composite pipe

钢复合管由于 Ti 元素向陶瓷一侧的扩散,产生了一定的溶解和浸润结合,同时增强了机械结合效应,使其界面结合强度明显提高。

表 1 复合管抗压剪强度测试结果

Table 1 Results of interface shear stress in composite pipes

| 复合管 | 20 碳钢 | Cr25Ni20 | 1Cr18Ni9Ti |
|--------------------|-------|----------|------------|
| 使用前抗压 剪强度 / MPa | 10.2 | 12.4 | 18.8 |
| 使用后抗压 剪强度 / MPa | 9.8 | 11.6 | 27.6 |

2.2 复合管使用后界面现象分析

对复合枪管使用后的抗压剪强度测试表明,碳钢复合管和耐热钢复合管剪切强度略有下降,而 1Cr18Ni9Ti 不锈钢复合管的抗压剪强度不但没有下降,反而增大了 50 % 左右,说明该复合枪管在高温恶劣环境中服役一段时间后,陶瓷与钢基体的结合强度大大提高了。

对其界面形貌的观测表明,虽然该界面结构仍为三层结构,但金属与陶瓷间界面轮廓已不分明,且钢基体与陶瓷层间的过渡区宽度有所增加,如图 5 所示。对不锈钢复合管内衬涂层 X 射线分析发现,陶瓷层中除存在原有的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基体相和 $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 尖晶石相外,出现了 TiC 结构,如图 6 所示。

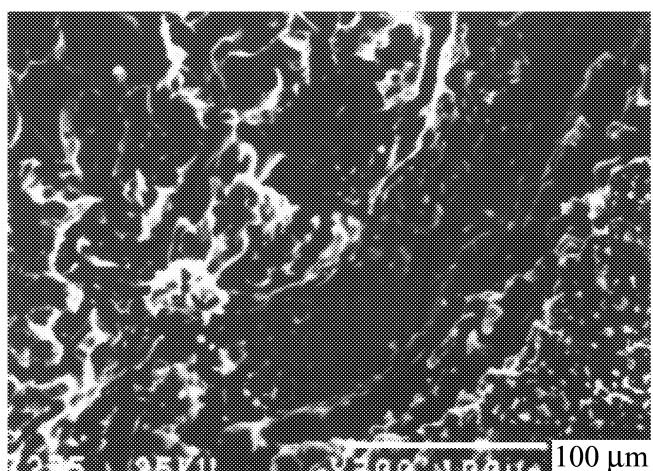


图 5 复合枪管陶瓷/金属 SEM 界面结构

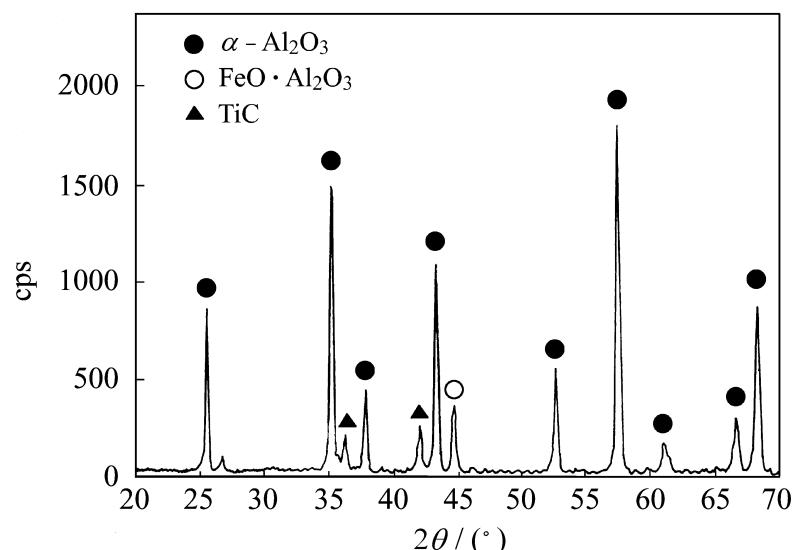
Fig. 5 SEM interface structure between
ceramics and metal in composite pipes

图 6 内衬陶瓷 X 射线衍射图谱

Fig. 6 X-ray diffraction pattern of lined ceramics

采用界面剪切法,对不同钢基复合管抗压剪强度的测试结果表明,如表 1 所示,1Cr18Ni9Ti 不锈

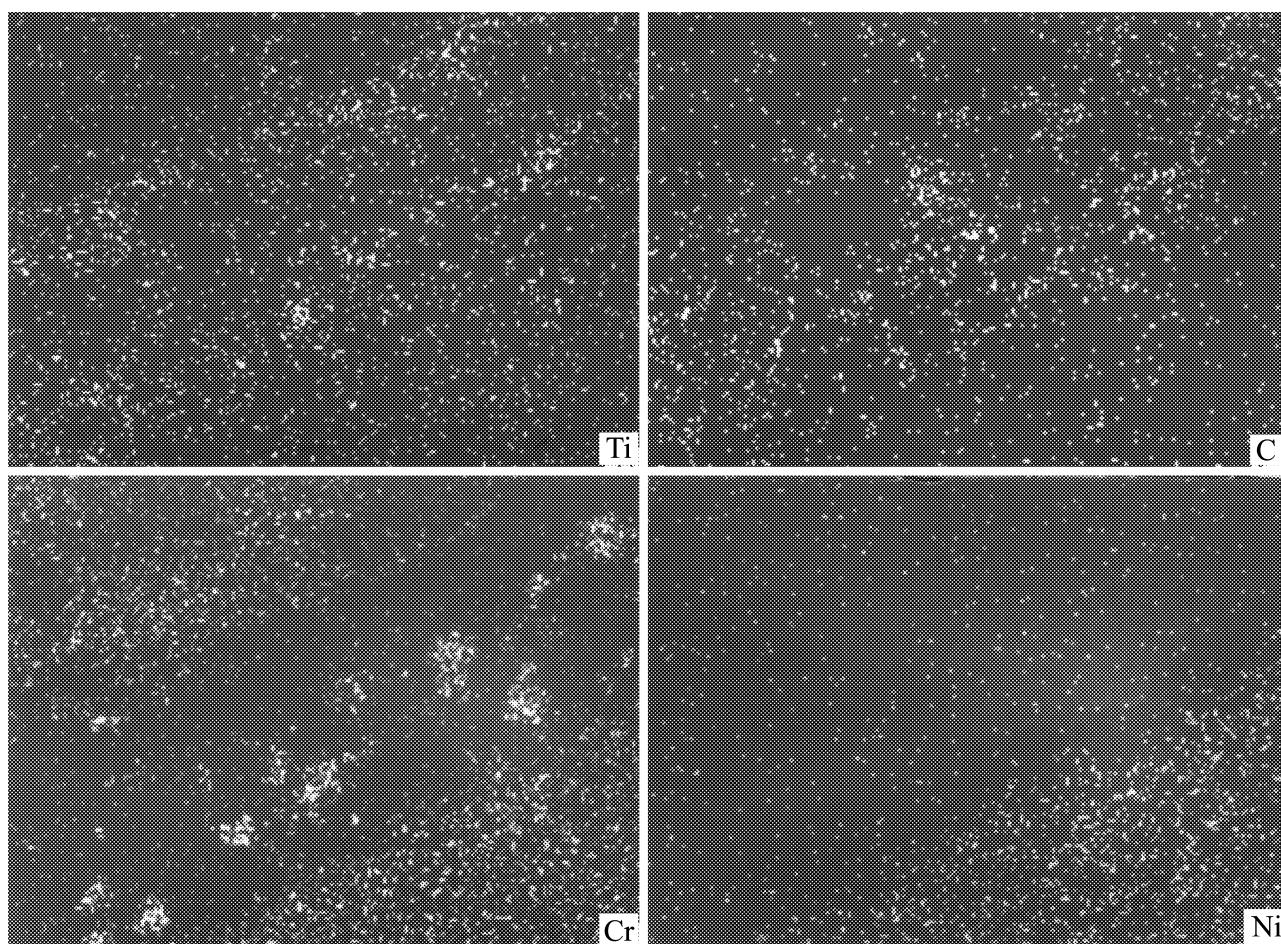


图 7 陶瓷/金属界面区域 EPMA 元素面扫描分析

Fig. 7 EPMA element scanning analyses on interface areas between ceramics and metal

EPMA 元素面扫描分析显示, 如图 7 所示, 在陶瓷一侧出现了更多量的 Ti 元素分布, 尤其在中间过渡层发生了明显的 Ti 元素富集, 同时在界面的三层结构中基本上均发现 C 元素的存在。这说明复合枪管在长时间的高温喷煤环境下, 1Cr18Ni9Ti 不锈钢基体中的 Ti 元素发生了较明显的向过渡层甚至陶瓷层的扩散, 同时因高温煤粉喷吹使枪管中存在较大的 C 势气氛, 而部分 C 原子通过内衬陶瓷层的缺陷(如裂纹、孔洞等)向陶瓷层、中间层甚至钢基体扩散。这样化学活性较强的 Ti、C 元素在复合管钢/陶界面区域相遇, 则形成 TiC 相结构, 从而在界面区陶瓷侧形成了含 TiC 相的 $TiAlO_3 + FeO \cdot Al_2O_3 + TiC$ 复相陶瓷, 而在界面区基体侧则形成了含 TiC 相的合金。由此, 使用后的不锈钢复合喷枪的界面结合出现了由机械结合向稳定性良好的扩散结合的过渡, 并因生成 TiC 相而出现一定的界面反应结合迹象, 进而使两者的结合强度和复合管抗压剪强度明显提高。

3 结 论

(1) 自蔓延铝热-重力分离法制备的陶瓷内衬 20 碳钢、Cr25Ni20 耐热钢、1Cr18Ni9Ti 不锈钢复合管均形成钢基体/中间层/陶瓷层三层结构, 涂层与钢基体界面结合主要以机械结合为主, 其中在不锈

钢复合管中, 还兼以钢基体中的 Ti 元素向陶瓷侧的扩散而形成一定的溶解和浸润结合。

(2) 工业使用后, 碳钢、耐热钢复合管界面结合方式不变, 而在不锈钢复合管陶瓷侧出现 TiC 新相, 界面区中间层存在 Ti、C 元素的富集, 且过渡区宽度增加, 表明其结合方式已由机械结合逐渐向扩散结合过渡, 并出现界面反应结合迹象。

(3) 较强的机械结合和一定的扩散结合使不锈钢复合管界面结合强度明显提高, 使用后由于扩散结合的加强和反应结合的出现使其抗压剪强度更有较大的提高。

参 考 文 献:

- [1] 赵忠民, 王建江, 叶明惠. 重力分离 SHS 法制备陶瓷内衬复合钢管的组织与性能 [J]. 机械工程材料, 1998, 22(2): 34- 37.
- [2] 张 龙, 赵忠民, 叶明惠, 等. 重力分离 SHS 陶瓷衬管合成过程的研究 [J]. 铸造, 1998, 47(6): 4- 10.
- [3] 杜心康, 赵忠民, 叶明惠, 等. 金属氟化物对 SHS 陶瓷内衬复合弯管的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 1999(1): 4- 7.
- [4] 叶明惠, 赵忠民, 杜心康. 重力分离 SHS 陶瓷内衬复合弯管工艺参数研究 [J]. 铸造, 1999, 48(8): 1- 5.
- [5] 王建江, 赵忠民, 叶明惠. 新型陶瓷内衬煤粉喷枪的研制 [J]. 炼铁, 1998, 17(5): 35- 37.
- [6] Odawara O, Ikeuchi J. Study on composite materials with a centrifugal-thermit process [J]. Trans of JIM, 1981, 45(3): 316- 321.