

交变磁场对 SHS 陶瓷复合钢管陶瓷层结构和性能的影响

张 磊, 焦万丽

(山东理工大学 材料科学与工程学院, 淄博 255049)

摘 要: 将交变磁场引入自蔓延反应, 研究其对复合管陶瓷层结构和性能的影响。结果表明: 交变磁场可以促进燃烧反应的进行, 但并不改变陶瓷层的相结构。随着磁感应强度的增加, α - Al_2O_3 的枝晶尺寸减小, 形态逐渐向细小的晶形过渡。引入交变磁场后, 复合管的抗压溃强度和抗剪强度均有提高。其中当磁感应强度为 0.20 T 时, 抗压溃强度和抗剪强度达到 418 和 19.5 MPa, 比未引入交变磁场前分别提高了 19.1%和 21.9%。

关键词: 自蔓延; 重力分离; 交变磁场; 微观结构; 力学性能

中图分类号: TQ 174

文献标识码: A

Effects of altering magnetic field on structure and properties of ceramic lined compound pipes fabricated by SHS

ZHANG Lei, JIAO Wan-li

(School of Material Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: Altering magnetic field was introduced into SHS, and the effect of altering magnetic field on structure and properties of ceramic layer of compound pipe was studied. The results show that the combustion is improved and the phases are remained. The size of α - Al_2O_3 decreases with increasing magnetic flux density, and transforms into fine grains. The press strength and shearing strength increase with increasing magnetic flux density. And when the magnetic flux density is 0.20 T, the press strength and shearing strength are 416 and 19.2 MPa, respectively, which are 19.1 % and 21.9% more than those without altering magnetic field, respectively.

Key words: self-propagate high-temperature synthesis; gravitational separation; altering magnetic field; microstructure; mechanical property

自蔓延法制备的陶瓷内衬复合钢管以其优良的耐腐蚀性能广泛地应用于矿山、冶金、电力和化工等领域^[1-5]。在重力法制备复合管的过程中, 铝热剂的燃烧和液固相的分离是制备过程中的重要步骤, 这两个过程是决定能否获得具有良好外观、优良的物理性能以及、较长的使用寿命的关键。

通过加入 SiO_2 和 CaF_2 等稀释剂^[6]可以调节液态熔池的粘度以促进排气, 加入金属粉末^[7]或氧化物^[8-9]可促进燃烧、使陶瓷层进一步致密化和改善过渡层^[10]。

另外, 制备环境对最终产物的微观结构和性能有重要的影响。将外来能量引入自蔓延过程可以提高反应物的活性, 影响结晶过程, 这是近时期研究的热点。研究人员将电场^[11-13]、稳恒磁场^[14]、机械振动^[15]、微波^[16]和自蔓延结合, 取得了可喜的成果。在自蔓延反应的过程中施加电磁场可以改变反应物的最终结构。但将交变磁场应用于陶瓷内衬复合管过程中的研究却未见报道。本文作者采用自制的交变磁场发生设备, 将交变磁场引入自蔓延制备复合钢管的全过程, 研究不同磁感应强度的电磁场对自蔓延过程及最终产物微

观组织和力学性能的影响,以探索一种制备使用性能更优良的复合管的新方法。

1 实验

试验材料为内径 25 mm、厚 3 mm、长 100 mm 的 1Cr18Ni 9Ti 无缝不锈钢管,钢管内表面用温热 NaOH 溶液除油,用质量分数 30% 的 HCl 溶液除锈,钢管一端用铝箔包封。铝热剂为分析纯,由粒径为 74~150 μm 的 Al 粉和粒径为 53~74 μm 的 Fe_2O_3 粉组成。Al 粉和 Fe_2O_3 粉按化学反应的化学计量比配制,在此基础上加入质量分数为 4% 的 SiO_2 和 4% 的 CaF_2 以排气。经混料机充分混合、烘干后,以 1.8 g/cm^3 的装料密度填入钢管中,填料后的复合管置于交变磁场发生装置中 (150 mm \times 150 mm \times 150 mm),如图 1 所示。电磁线圈 60 匝,采用工频交流电激励,磁感应强度为 0~0.2 T 连续可调。交变磁场的工作强度分别为 0、0.05、0.10、0.15 和 0.20 T,对应 1~5 号样品,其余试验条件相同。将镁粉和高锰酸钾依次铺在铝热剂上方,再滴 3~4 滴丙三醇,大约 15 s 后开始燃烧,完成 SHS 反应。交变磁场贯穿自蔓延反应全过程,并用电子秒表记录反应所用的时间。

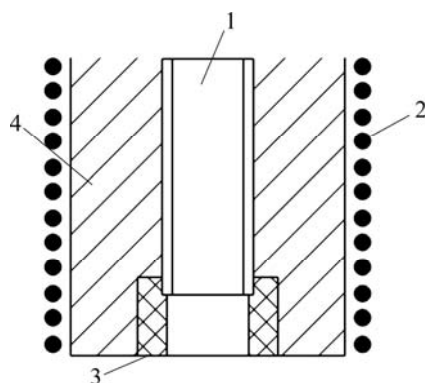


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental device: 1—Thermit; 2—Magnetic loop; 3—Base; 4—Adiabatic layer

从制备的复合管上切割出长约 10 cm 的样品,抛光后用金相显微镜观察结构。取下陶瓷层后,制成粉末,进行 XRD 分析确定物相。采用万能力学试验机测试抗压强度和抗剪强度,测量计算方法见文献[1]。

2 结果与讨论

2.1 交变磁场对陶瓷层物相和燃烧速度的影响

图 2 所示为 1 号样品和 4 号样品的 XRD 谱。由

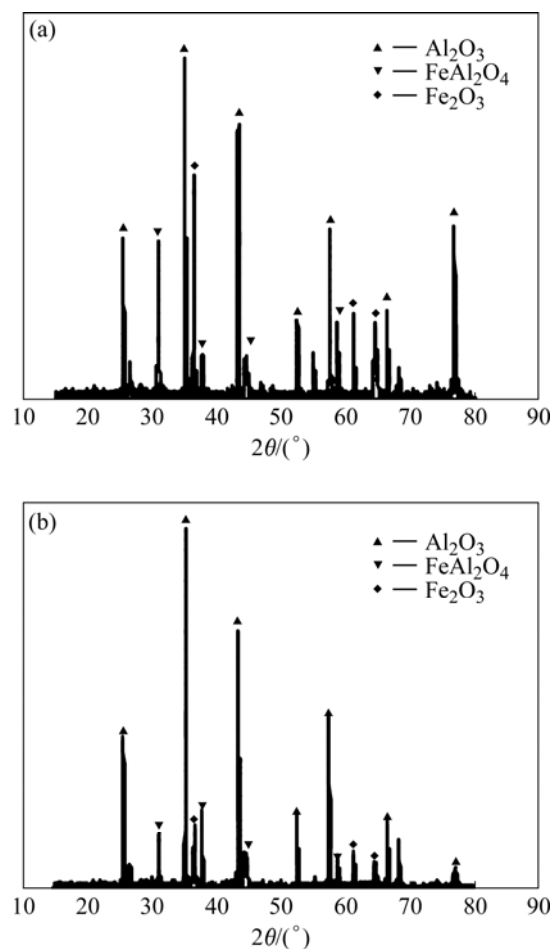


图 2 陶瓷层 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of ceramic layer: (a) Sample 1; (b) Sample 4

图可见,两个样品的物相组成相同,均由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基体相和 FeAl_2O_4 尖晶石相结构组成,另外还有少量的 Fe_2O_3 相存在。说明在自蔓延反应过程中施加交变磁场未改变陶瓷层中的相组成。

自蔓延反应过程中,燃烧速度随着交变磁场的磁感应强度的增加略有增加,1~5 号样品的燃烧速度分别为 7.8、8.1、8.9、9.5 和 9.8 mm/s,这表明交变磁场的引入将促进自蔓延反应的进行。

由于交变磁场的作用,钢管管壁的横截面内会产生感应电流,其本身会对钢管产生加热作用。当磁感应强度较大或频率较高时,这种热效应会更加明显。热效应将从外界引入能量作用于自蔓延反应,可以延长固液相分离的时间,有利于反应过程中气体的排出,提高陶瓷层的致密度。反应过程中燃烧波前端的液态铝在交变磁场的作用下会产生扰动,具有更大的动能,提高液态铝的流动性,有利于促进其在附近 Fe_2O_3 颗粒间隙中更快渗透,在单位时间内增加了液态铝和

Fe_2O_3 颗粒的接触面积, 加强了两者之间的热交换。使反应前端的未反应物料得到更快的预热, 加强了能量的传递过程, 使得燃烧过程可以更快地进行。随着交变磁场磁感应强度的增加, 可以更强烈的促进自蔓延反应的过程, 加大燃烧速度。

2.2 交变磁场对陶瓷层微观结构的影响

固液相的分离过程是自蔓延反应过程的重要组成部分, 非金属氧化物的结晶过程也同时进行。反应区的温度梯度、液固相的分离时间以及熔池的流动状态对最终生成物的结晶状态都有重要的影响。自蔓延反应过程中必然出现金属液相, 而且由于密度大通常处于非金属氧化物熔池的下面。当有交流电场作用时, 金属液相的存在状态必然会受到电磁感应的影响, 此种影响会传递到金属熔池上部的非金属氧化物熔池, 对于陶瓷相的结晶过程和结晶类型必然产生影响。

图3所示为1~5号样品的陶瓷层微观结构。从图中可以看出, 复合钢管陶瓷层的组织结构在不同磁感应强度的交变磁场的作用下产生了较大的变化。

图3(a)所示为自蔓延反应过程未引入交变磁场的陶瓷层微观结构。其中发达的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的枝晶, 尺寸粗大, 方向纵横交错。当在自蔓延反应过程中引入交变磁场后, 陶瓷层的微观结构有了较大的变化, 如图3(b)~(e)所示。随着交变磁场的磁感应强度的增大, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的枝晶尺寸减小, 呈细碎状, 同时深色的铁铝尖晶石相含量有所增加。当磁感应强度为 0.20 T 时, 粗大的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 枝晶完全消失, 由细碎晶取代, 深色的铁铝尖晶石相分布在 Al_2O_3 枝晶的周围。

由此可见, 交变磁场的引入对于改变 Al_2O_3 枝晶的形态起到了关键作用。其作用可认为是熔体与交变磁场相互作用产生感应电流, 磁场与感应电流之间发生电磁作用, 产生电磁力, 从而在熔体内产生规则的波动, 改变了原有的 Al_2O_3 枝晶的形核、长大过程。一方面, 还原铁水在电磁力的作用下产生运动, 通过受迫的加强运动提高了由熔体通过钢管向周围环境散热的强度, 加快了陶瓷熔体的冷却, 提高了初晶 Al_2O_3 的形核率, 同时由于熔体的受迫运动, 使得初晶 Al_2O_3 周围的热量散失得更快, 缩短了初晶长大所需高温环

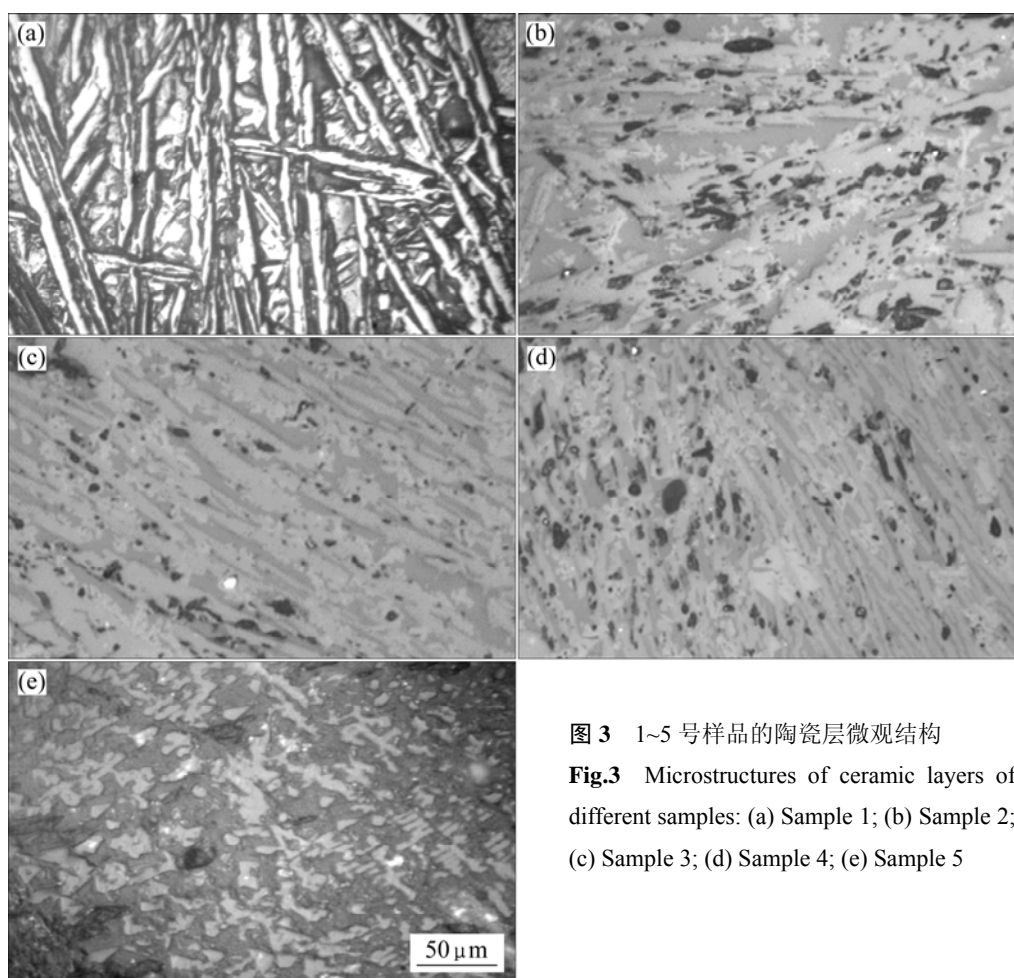


图3 1~5号样品的陶瓷层微观结构

Fig.3 Microstructures of ceramic layers of different samples: (a) Sample 1; (b) Sample 2; (c) Sample 3; (d) Sample 4; (e) Sample 5

境的存在时间,使得初晶 Al_2O_3 的尺寸难以增大。另一方面,由于受到电磁力的作用,还原铁水改变最初由上至下的稳定的一维运动,增加了在钢管横截面内的运动,带动了上层 Al_2O_3 熔体在向下运动的同时,不断的冲刷初晶 Al_2O_3 的枝晶臂,造成了有些枝晶臂的破碎,形成新的细小的晶核进入到熔体中,细化了凝固组织。所以出现了如图 3 所示的变化过程。

此外,当引入交变磁场后, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 枝晶的生长方向由最初的杂乱(见图 3(a)),变得逐渐有规律,取向逐渐一致,并且随着磁感应强度的增加,这种效应也随之更明显(见图 3(b)~(e))。熔体在电磁力的作用下产生受迫运动,枝晶的生长在与熔体运动平行的方向上有优势,其余方向上的枝晶生长速度缓慢,或者其尖端被熔体的流动打碎而生长受限,在生长过程中体现出一定的规律性。

由此可见,当有交流电场作用时,电磁感应影响反应区的温度梯度,同时影响金属熔池的流动状态,并传递到上部的非金属氧化物熔池,从而对于陶瓷相的结晶过程和结晶类型产生影响。

2.3 交变磁场对陶瓷层力学性能的影响

图 4 所示为不同样品的抗压溃强度和陶瓷层的抗剪切强度。由图可知,随着引入交变磁场的磁感应强度的增加,其力学性能得到改善。当磁感应强度为 0.20 T 时,抗压溃强度和陶瓷层的抗剪切强度分别为 418 和 19.5 MPa,分别比未引入交变磁场时增加了 19.1% 和 21.9%。

陶瓷层中的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 枝晶的细密程度和生长方向对复合陶瓷管的抗压溃强度有较大影响,复合管的膨胀量和铝热剂的总放热量决定了陶瓷层的抗剪切强度。如前所述,交变磁场的引入可以影响 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的

结晶过程,使其晶粒细化、生长的方向性增强。从而提高了整体的抗压溃强度。抗剪切强度和边界层的状态有很大关系,陶瓷层和基体的结合以机械的锚固状态为主,交变磁场可以引入外来能量在一定程度上加强钢管的膨胀,冷却后加强了陶瓷层和基体的锚固效应,提高了陶瓷层的抗剪切强度。

3 结论

1) 在自蔓延反应过程中引入交变磁场提高了铝热剂的燃烧速度,促进了燃烧过程。

2) 交变磁场不改变复合管陶瓷层的原有相结构,但减小陶瓷层中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体的尺寸,在一定程度上改变了其生长方向。随着磁感应强度的增大,其效果有所增强,并出现了细碎晶组织。

3) 交变磁场可以增强复合管的抗压溃强度和抗剪强度。当磁感应强度为 0.20 T 时,陶瓷层的抗压溃强度和抗剪强度比未引入交变磁场时分别提高了 19.1% 和 21.9%,达到了 418 和 19.5 MPa。

REFERENCES

- [1] ODAWARA O. Long ceramic-lined pipes produced by a centrifugal-thermit process[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73(3): 629-634.
- [2] ODAWARA O. Long ceramic-lined pipes with high resistance against corrosion, abrasion and thermal shock[J]. Materials and Manufacturing Processes, 1993, 8(2): 203-218.
- [3] DU Zhong-ze, FU Han-guang, XIAO Qiang. A study of ceramic-lined compound copper pipe produced by SHS-centrifugal casting[J]. Materials Letters, 2005, 59(15): 1853-1858.
- [4] YU Gui-bo, YAN Wen, WANG Shu-hai, SU Bao-xin, TAN Bao-lai. Toughening mechanism of lined $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ multiphase ceramics in SHS composite pipes[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006, 13(2): 178-182.
- [5] MENG Qin-sen, CHEN Shao-ping, ZHAO Jie-fang, ZHANG Hao, ZHANG Hong-xia, MUNIR Z A. Microstructure and mechanical properties of multilayer-lined composite pipes prepared by SHS centrifugal-thermite process[J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 456(1): 332-336.
- [6] 张卫国, 王庆义, 王 煦, 邢建申, 马明臻. SiO_2 对重力分离-SHS 法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ 复合管组织的影响[J]. 燕山大学学报, 2005, 29(3): 205-209.

ZHANG Wei-guo, WANG Qing-yi, WANG Xu, XING Jian-shen, MA Ming-zhen. Influence of SiO_2 on microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$

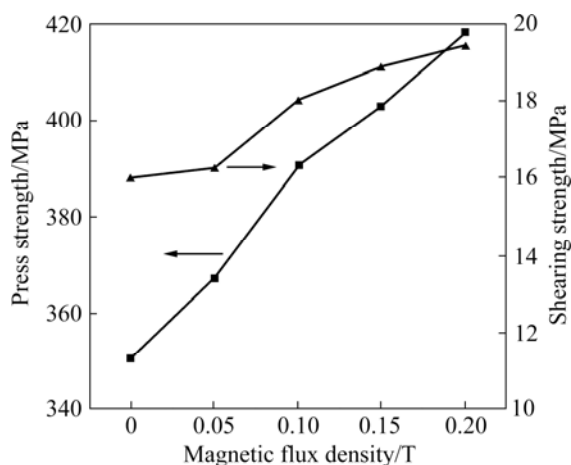


图 4 复合管的力学性能

Fig.4 Mechanical properties of composite pipes

- composite pipe fabricated by gravitational separation-SHS method[J]. Journal of Yanshan University, 2005, 29(3): 205–209.
- [7] 张 龙, 赵忠民, 曹金荣, 陆大勤, 王建江. 金属添加剂对 SHS 陶瓷内衬复合管微观结构与界面连接的影响[J]. 粉末冶金技术, 2005, 23(4): 248–253.
- ZHANG Long, ZHAO Zhong-min, CAO Jin-rong, LU Da-qin, WANG Jian-jiang. Influences of metallic additive on microstructures and interface bonding of ceramic lined composite pipes fabricated by the SHS process[J]. Powder Metallurgy Technology, 2005, 23(4): 248–253.
- [8] YU Gui-bo, YAN Wen, WANG Shu-hai, SU Bao-xin, TAN Bao-lai. Toughening mechanism of lined Al_2O_3 - ZrO_2 multiphase ceramics in SHS composite pipes[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006, 13(2): 178–182.
- [9] 张曙光, 梁雨锋, 张宝平, 李 俊, 高秋凡, 王克智. 添加剂对离心 SHS 陶瓷复合钢管组织结构和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(4): 639–642.
- ZHANG Shu-guang, LIANG Yu-feng, ZHANG Bao-ping, LI Jun, GAO Qiu-fan, WANG Ke-zhi. Effects of adding ZrSiO_4 and TiO_2 on microstructures and properties of ceramic-lined composite pipe made by centrifugal-SHS process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(4): 639–642.
- [10] 张 磊, 焦万丽. MnO_2 对自蔓延高温合成陶瓷复合钢管陶瓷层结构和性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(11): 1541–1545.
- ZHANG Lei, JIAO Wan-li. Effects of MnO_2 on structure and properties of ceramic lined compound pipes by SHS[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(11): 1541–1545.
- [11] KUZNETSOV M V, MOROZOV Y G. Effect of electric and magnetic field on the processes of self-propagating high-temperature synthesis[J]. Materials Science Forum, 2001, 378(2): 563–568.
- [12] 余圣甫, 张远钦, 谢明立, 李志远. Al_2O_3 陶瓷/不锈钢自蔓延高温原位合成连接[J]. 焊接学报, 2004, 25(2): 119–122.
- YU Sheng-fu, ZHANG Yuan-qin, XIE Ming-li, LI Zhi-yuan. Al_2O_3 ceramics/stainless steel joining with self-propagating high-temperature in-situ synthesis[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2004, 25(2): 119–122.
- [13] 陈大军, 权旺林, 安占军, 孟庆森. 电场激活压力辅助 SHS 法合成 TiC-Ni-Fe 复合材料[J]. 功能材料, 2006, 37(3): 456–458.
- CHEN Da-jun, QUAN Wang-lin, AN Zhan-jun, MENG Qing-sen. TiC-Ni-Fe composite materials prepared by FASHS with external pressure[J]. Journal of Functional Materials, 2006, 37(3): 456–458.
- [14] KIRDYASHKIN A I, MAKSIMOV Y. M, KITLER V D, LEPAKOVA O K, BURGKIN V V, SINYAEV S V. Formation of SHS products in a magnetic field[J]. Fizika Goreniya i Vzryva, 1999, 35(3): 63–66.
- [15] 王建江, 赵忠民, 叶明惠, 杜心康, 温晋华. 机械振动对 SHS 陶瓷内衬复合管显微结构和力学性能的影响[J]. 复合材料学报, 2000, 17(2): 55–59.
- WANG Jian-jiang, ZHAO Zhong-min, YE Ming-hui, DU Xin-kang, WEN Jin-hua. Influences of mechanical vibration on microstructure and mechanical properties of SHS ceramic-lined pipes[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2000, 17(2): 55–59.
- [16] HSIEH C Y, LIN Chun-nan, CHUNG S L, CHENG Ji-ping, AGRAWAL D K. Microwave sintering of AlN powder synthesized by a SHS method[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(1): 343–350.

(编辑 何学锋)