

[文章编号] 1004-0609(2002)04-0639-04

添加剂对离心 SHS 陶瓷复合钢管组织结构和性能的影响^①

张曙光¹, 梁雨锋², 张宝平³, 李俊³, 高秋凡⁴, 王克智⁵

(1. 北京有色金属研究总院 复合材料中心, 北京 100088; 2. 中国铝业公司, 北京 100814;

3. 上海宝山钢铁公司, 上海 201900; 4. 兵器工业第五二研究所, 包头 014034;

5. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

[摘 要] 针对 $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3$ 体系, 研究了 ZrSiO_4 和 TiO_2 添加剂对离心 SHS 陶瓷复合钢管组织结构和性能的影响。添加 ZrSiO_4 时, 没有致密化作用, 陶瓷层主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, FeAl_2O_4 和很少量的 $m\text{-ZrO}_2$ 等相构成, 其结合强度随着 ZrSiO_4 量的增加而下降, 而后又有一定程度的提高, 分解出的 ZrO_2 对陶瓷基体有微裂纹钝化作用。当添加 TiO_2 时, 致密化作用好, 在 TiO_2 添加量为 10% 时, 陶瓷层的孔隙率下降了 42%。陶瓷层主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, FeAl_2O_4 和极少量的 $\text{Fe}_4(\text{TiO}_4)_3$ 等相构成, 其结合强度随着 TiO_2 量的增多有较大幅度提高。 TiO_2 促进烧结, 提高了 Al_2O_3 的致密度和强度, 减小了 Al_2O_3 的热裂倾向。

[关键词] 离心; 自蔓延高温合成; 陶瓷涂层; 添加剂

[中图分类号] TQ 174.758

[文献标识码] A

离心 SHS 法 (Self-propagating High-temperature Synthesis) 是一种制备陶瓷涂层内衬复合钢管的高新技术, 弥补了其它表面技术不能在长管内壁涂敷陶瓷层的缺点。它将 SHS 反应与离心铸造相结合, 可在管件或圆筒形容容器内壁涂覆较厚陶瓷层 (毫米级), 使之具有良好的耐蚀、耐磨、耐热等性能, 具有设备和工艺简单、生产率高、成本低等优点。人们研究了 SiO_2 ^[1~3], MgO ^[4], CrO_3 ^[5], K_2O ^[6], Na_2O ^[6], CaF_2 ^[2] 等添加剂对离心 SHS 陶瓷复合钢管的影响, 但主要偏重于陶瓷层的组织结构和致密化方面, 而对陶瓷层裂纹及其与组织结构间关系研究甚少。本文作者主要研究两种未见报导的添加剂 ZrSiO_4 和 TiO_2 对离心 SHS 陶瓷复合钢管陶瓷层相成分、组织、孔隙率、结合强度以及裂纹的影响, 为优化复合钢管的配方提供依据。

1 实验

Al 粉为化学纯, 74~150 μm , Fe_2O_3 粉和 TiO_2 粉为分析纯, ZrSiO_4 粉为工业纯, 30~38 μm 。Al 粉与 Fe_2O_3 粉按化学计量配比, ZrSiO_4 粉的添加量分别是铝热剂总量的 2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 13%, TiO_2 粉的添加量分别是铝热剂总量的 1%, 3%, 5%, 7%, 9%。母管的尺寸为 $d 70 \text{ mm} \times 3.5 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$, 离心机的转速为 3 100 r/min。采用

X 射线衍射仪 (DMAX-C) 分析陶瓷的相结构、扫描电镜 (JSM-35CF) 观察陶瓷的组织、图像分析仪 (Kontron Image Analysis Division IBAS 2000) 在放大倍数为 100 倍的情况下, 测量 5 个视场, 并以其平均值作为陶瓷层 (厚度约 3 mm) 的孔隙率。采用冲去陶瓷层的方式测试陶瓷层的结合强度, 测试方法请详见文献[7]。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷层的相结构

图 1(a) 和 (b) 所示分别是添加 ZrSiO_4 , TiO_2 后陶瓷层的 X 射线衍射图谱。由图 1 可见, 当添加 ZrSiO_4 时, 陶瓷层主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, FeAl_2O_4 和很少量的 $m\text{-ZrO}_2$ 等相构成; 当添加 TiO_2 时, 陶瓷层主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, FeAl_2O_4 和极少量的 $\text{Fe}_4(\text{TiO}_4)_3$ 等相构成。

2.2 陶瓷层的组织结构

图 2 所示为添加 ZrSiO_4 的陶瓷层组织, 可见, 陶瓷层组织中存在 3 种衬度, 黑色相为 Al_2O_3 , 灰色相为 FeAl_2O_4 , 白色条状或粒状相的能谱分析结果为 Zr 元素含量 84.84%, 还含有 Al, Fe, Si 等元素, 由于测试宽度较小, 带来了基体成分的影响。结合 X 射线衍射分析可以推知应是 ZrO_2 相。可

① [收稿日期] 2001-08-13; [修订日期] 2001-11-11

[作者简介] 张曙光 (1970-), 男, 教授级高级工程师, 博士。

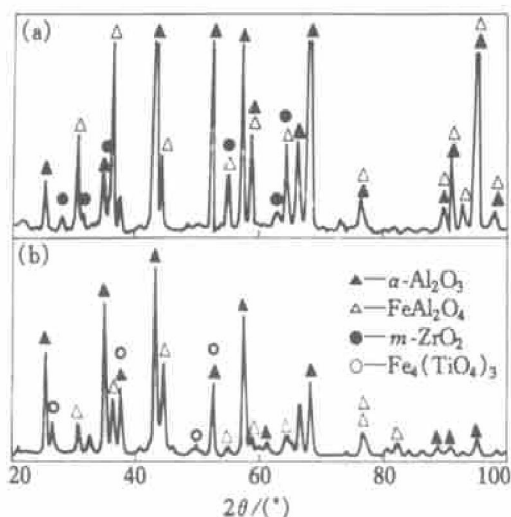


图 1 添加 ZrSiO_4 (a) 和 TiO_2 (b) 后陶瓷层的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of ceramic layer added with ZrSiO_4 (a) and TiO_2 (b)

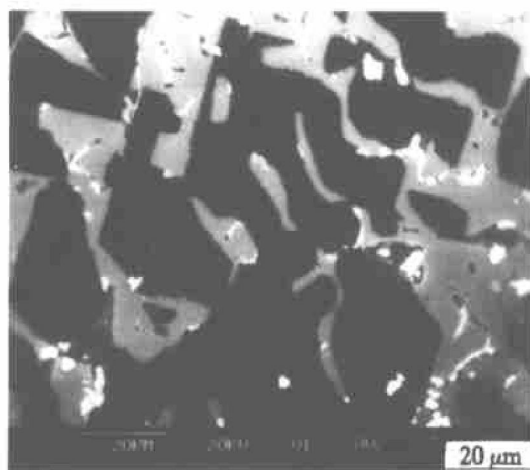


图 2 添加 ZrSiO_4 的陶瓷层显微组织

Fig. 2 Microstructure of ceramic layer added with ZrSiO_4

见, ZrO_2 主要以条絮状或粒状分布在 Al_2O_3 的晶界或者 FeAl_2O_4 的晶内。

众所周知, ZrO_2 在 1150° 左右要发生单斜 (m) $\rightleftharpoons$ 四方 (t) 的可逆相变, 并伴有 3% ~ 5% 的体积变化。相变伴有的体积膨胀将在 ZrO_2 与它相之间诱导产生微裂纹, 甚至 ZrO_2 本身也会形成微裂纹^[8]。从图 2 中可以观察到这种现象, 在 ZrO_2 相的周围存在着微裂纹, 其本身也多由条状断成一截一截的。由于微裂纹将在主裂纹前端吸收部分能量并为断裂能的提高作出贡献, 因此, 添加 ZrSiO_4 后其分解出的 ZrO_2 对陶瓷基体有韧化作用, 机理应是微裂纹韧化。

当添加 TiO_2 时, 陶瓷层的组织形貌如图 3 (a) 所示, Ti 元素的面分布如图 3 (b) 所示。可见, Ti 元

素有少量固溶于 Al_2O_3 晶内, 大部分分布于 FeAl_2O_4 晶内。由于 TiO_2 会与 Al_2O_3 形成置换型固溶体, Ti^{4+} 的电价比 Al^{3+} 的高, 所以造成了 Al_2O_3 晶格的缺位, 缺位附近的质点所受束缚力减弱而处于活化状态, 有利于质点迁移扩散; 同时, Ti^{4+} 在高温下还会产生变价, 变为 Ti^{3+} , 进一步增加了晶格的缺陷而活化了晶格, 从而大大促进了 Al_2O_3 或 FeAl_2O_4 晶体烧结, 可把烧结温度降到 1600°C ^[9], 因此, 陶瓷的致密度和强度得以提高, 改善了陶瓷的抗裂性。另外, TiO_2 缩小了陶瓷凝固温度区间, 减小了热裂倾向。

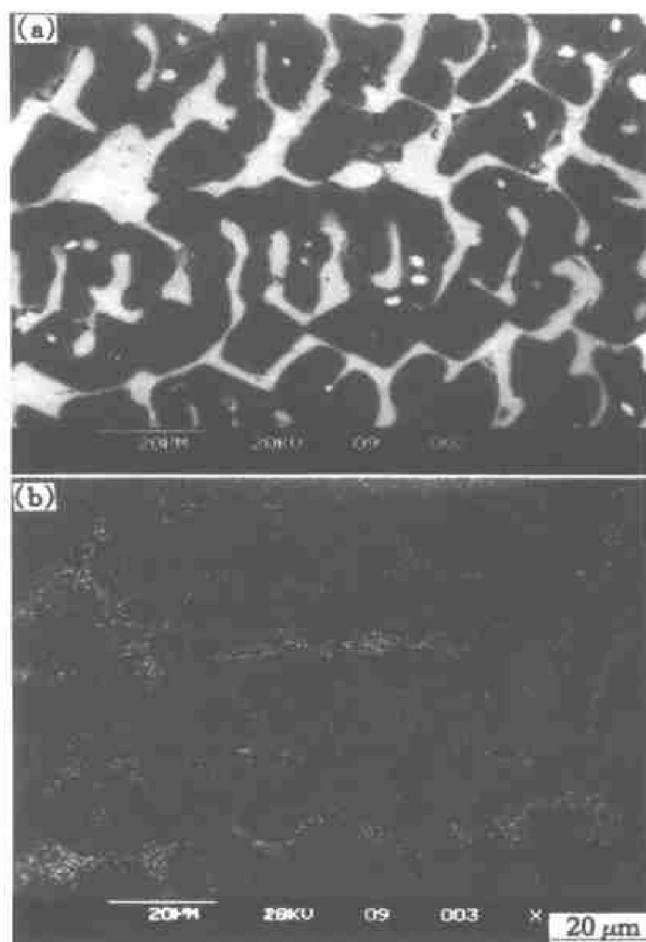


图 3 添加 TiO_2 的陶瓷层显微组织 (a) 和 Ti 元素的面分布 (b)

Fig. 3 Microstructure of ceramic layer added with TiO_2 (a) and distribution of Ti (b)

2.3 孔隙率

图 4 所示为陶瓷层孔隙率随 ZrSiO_4 与 TiO_2 添加量的变化。由图 4 可见, ZrSiO_4 没有起到致密化作用, 反而使得陶瓷层的孔隙率升高。 ZrSiO_4 分解成 ZrO_2 和 SiO_2 要吸收热量, 降低反应体系的燃烧温度, 不利于气体的逸出; 另一方面, 有研究表明^[10] 在 ZrSiO_4 和 Al_2O_3 的反应烧结过程中, 因化

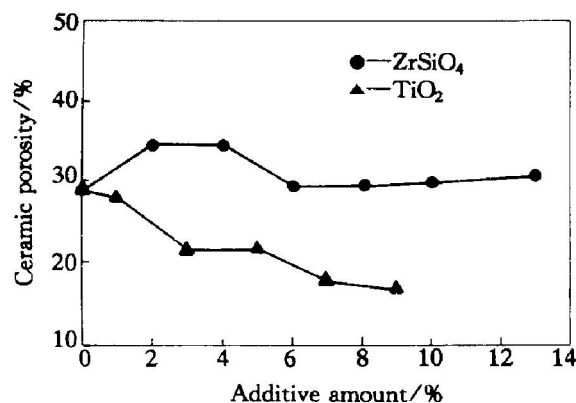


图 4 陶瓷层孔隙率随 ZrSiO₄ 和 TiO₂ 添加量变化的曲线

Fig. 4 Variation curves of ceramic porosity with additions of ZrSiO₄ and TiO₂

学反应伴随着体积膨胀, 给烧结致密化过程带来严重不利的影响。但当 ZrSiO₄ 添加量继续增多时, 虽然也有上述两方面的不利影响, 然而分解出的 SiO₂ 量也要增多, SiO₂ 的致密化效果很好, 因而使得陶瓷层的孔隙率又有所下降。

TiO₂ 的致密化效果要大大强于 ZrSiO₄。随着 TiO₂ 添加量的增加, 陶瓷层的孔隙率下降较快, 在 TiO₂ 添加量为 10% 时, 陶瓷层的孔隙率约下降了 42%。TiO₂ 主要通过活化 Al₂O₃ 和 FeAl₂O₄ 晶格延长了陶瓷层的固相烧结区, 从而有较显著的致密化作用。

2.4 结合强度

对于 Al-Fe₂O₃ 体系, 反应生成物为 Fe 和 Al₂O₃, 因此在离心 SHS 工艺中将同时在钢管内壁涂覆 Fe 和 Al₂O₃ 两层涂层, Al₂O₃ 因密度轻而分布在复合管的最内层。陶瓷复合钢管结合强度 τ 的测试采取冲去 Al₂O₃ 层的方法, 实际测试的是 Al₂O₃ 与 Fe 两层间的结合强度, 中间 Fe 层与陶瓷外层的结合状况以及陶瓷外层所受钢管的压迫力影响 τ 的高低。图 5 所示为 τ 随 ZrSiO₄ 和 TiO₂ 添加量变化的曲线。当 ZrSiO₄ 添加量逐渐增多时, 体系的燃烧温度降低, 外层钢管高温时的膨胀量减小, 降至室温时对 Al₂O₃ 层的压迫力要降低, 使得 τ 下降。当 ZrSiO₄ 量进一步增加时, 由于凝固过程加快, Al₂O₃ 与 Fe 分离不完全, Al₂O₃ 外层未分离残存的 Fe 量增多, 镶嵌在陶瓷层中具有“抛锚”效应, 从而又使 τ 有所提高。

添加 TiO₂ 后, 结合强度 τ 在添加量较小时基本不变, 随着 TiO₂ 量的继续增多则有大幅度提高。由于 TiO₂ 与 Al 反应会放出一部分热量, 添加 TiO₂

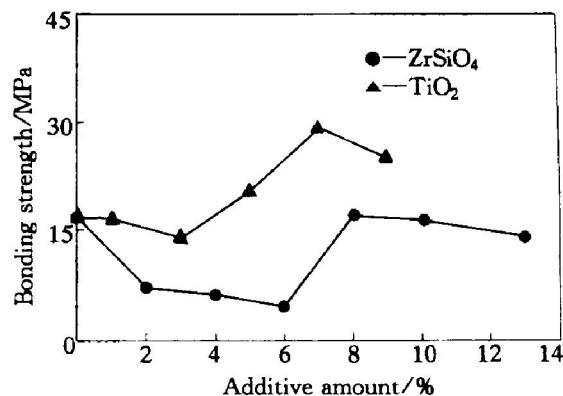


图 5 陶瓷复合钢管结合强度随 ZrSiO₄ 和 TiO₂ 添加量变化的曲线

Fig. 5 Variation curves of bonding strength of ceramic coating with additions of ZrSiO₄ and TiO₂

引起的燃烧温度下降不多(这点从 Fe 层与基体层基本上仍为冶金结合也可以看出来), 所以外层钢管降至室温时对 Al₂O₃ 层的压迫力减小有限, 使得 τ 下降不多, 但随着 TiO₂ 量的增多, Al₂O₃ 外层开始残存有未分离出去的 Fe 段, 使得 Al₂O₃ 外层与 Fe 层间结合的“抛锚”效应大大增强, 因而使得 τ 值非常高。

3 结论

1) 添加 ZrSiO₄ 时, 没有致密化作用。陶瓷层主要由 α -Al₂O₃, FeAl₂O₄ 和很少量的 m -ZrO₂ 等相构成。陶瓷复合钢管的结合强度开始随着 ZrSiO₄ 量的增加而下降, 而后又有一定程度的提高。添加 ZrSiO₄ 的陶瓷层对基体有韧化作用, 机理主要是分解出的 ZrO₂ 有微裂纹韧化作用, 另外陶瓷的气孔率较高也阻碍了裂纹前端的扩展。

2) 当添加 TiO₂ 时, 致密化作用好, 在 TiO₂ 添加量为 10% 时, 陶瓷层的孔隙率约下降了 42%。陶瓷层主要由 α -Al₂O₃, FeAl₂O₄ 和极少量 Fe₄(TiO₄)₃ 等相构成。结合强度随着 TiO₂ 量的增多有较大幅度的提高。TiO₂ 活化了 Al₂O₃ 晶格, 促进烧结提高了致密度, 使陶瓷强度得以提高, 而且缩小了陶瓷凝固温度区间, 减小了热裂倾向。

[REFERENCES]

- [1] Odawara O. Long ceramic lined pipes produced by a centrifugal thermite process [J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73 (3): 629- 634.
- [2] 祝朝晖. 离心铝热法制取陶瓷衬管的实验研究 [D].

- 北京: 北京科技大学, 1993.
- ZHU Zhao-hui. Experimental Studies on Preparation of Ceramic Lined Pipe by Centrifugal-thermit Method [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 1993.
- [3] 张曙光. 离心 SHS 陶瓷衬管裂纹形成机理及其控制技术研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 1996.
- ZHANG Shu-guang. Mechanism of Crack Formation and Control Technologies of Ceramic Lined Pipe Prepared by Centrifugal-SHS Process [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 1996.
- [4] Odawara O, Ikeuchi J. Effects of centrifugal force in production of composite pipes by a centrifugal-thermite process [J]. J Jpn Inst Met, 1985, 49(9): 801–805.
- [5] 李 俊. 离心 SHS 复相陶瓷衬管组织结构和性能研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 1994.
- LI Jun. Microstructure and Properties of Poly-phase Ceramic Lined Pipe Produced by Centrifugal-SHS Process [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 1994.
- [6] Odawara O. Method of producing ceramic-lined pipes [P]. US4363832, 12, 1982.
- [7] Odawara O. Ceramic-lined pipes produced by a centrifugal-thermit process [J]. Trans Jpn Inst Met, 1985, 26(8): 578–586.
- [8] 张清纯. 陶瓷材料的力学性能 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- ZHANG Qing-chun. Mechanical Properties of Ceramic Materials [M]. Beijing: Science Press, 1987.
- [9] Kingery W D. An Introduction to Ceramics [M]. Beijing: China Construction Industry Press, 1982.
- [10] Boch P, Giry J P. Preparation and properties of reaction sintered mullite-ZrO₂ ceramics [J]. Mater Sci Eng, 1985, 71(1–2): 39–48.

Effects of adding ZrSiO₄ and TiO₂ on microstructures and properties of ceramic-lined composite pipe made by centrifugal-SHS process

ZHANG Shu-guang¹, LIANG Yir-feng², ZHANG Bao-ping³,
LI Jun³, GAO Qiu-fan⁴, WANG Ke-zhi⁵

- (1. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China;
2. China Aluminum Industry Corporation, Beijing 100814, China;
3. Shanghai Baoshan Iron and Steel Corporation, Shanghai 201900, China;
4. No. 52 Research Institute of Ordnance Industry, Baotou 014034, China;
5. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

[Abstract] ZrSiO₄ and TiO₂ were added as additives into the system of Al-Fe₂O₃, their effects on the microstructures and properties of ceramic-lined composite pipe made by centrifugal-SHS (self-propagating high-temperature synthesis) process were studied. When the additive is ZrSiO₄, the phase of the ceramic layer is mainly composed of α -Al₂O₃, FeAl₂O₄ and minority of m -ZrO₂. The ceramic porosity increases and the bonding strength of the ceramic layer decreases with the increase of ZrSiO₄. The toughness of the ceramic layer is improved by microcracks induced due to phase transition of t -ZrO₂ to m -ZrO₂ coming from the decomposition of ZrSiO₄. When the additive is TiO₂, the phase of the ceramic layer is mainly composed of α -Al₂O₃, FeAl₂O₄ and little Fe₄(TiO₄)₃. The ceramic porosity decreases and the bonding strength of the ceramic layer increases quickly with increasing the content of TiO₂; the improvement of ceramic crack failure lies in that the rupture strength is increased and that the tendency of thermal crack formation is diminished.

[Key words] centrifugal; SHS; ceramic coating; additive

(编辑 何学锋)