

离心 SHS 陶瓷衬管铁过渡层的研究^①

周美玲 李俊* 王金淑 张久兴

(北京工业大学九系, 北京 100022; * 上海宝山钢铁(集团)公司冷轧厂, 上海 200941)

摘要 对离心 SHS(Self-propagating High-temperature Synthesis 自蔓延高温合成)陶瓷衬管的铁过渡层组织结构及性能研究发现, 铁过渡层与陶瓷层为“抛锚”结合, 过渡层与基体层为冶金结合。对铁过渡层进行 SEM、TEM 及 DEAX 分析发现, Fe 层中残存有未分离的陶瓷粒子, 具有较高的位错密度及发达的亚晶组织, 且发现了少量的索氏体和屈氏体组织, 认为这是由于钢基体中的碳渗透到铁层中引起的。这些都是造成铁过渡层硬度较高甚至超过钢基体的原因。

关键词 自蔓延高温合成 陶瓷衬管 铁过渡层 显微组织

随着科技及生产的发展, 人们对钢管的使用性能要求越来越高, 因此必须对钢管进行表面处理。目前钢管的表面处理技术有涂塑、金属镀层、搪瓷、玻璃涂层及陶瓷涂层等。陶瓷衬管具有优良的耐蚀、耐磨、耐热及隔热性能, 可广泛应用于军事、石油、化工、能源、机械、轻工等工业部门, 有广泛的应用前景。但是, 长期以来陶瓷衬管的生产问题一直困扰着人们, 传统的 CVD、PVD、机械镶嵌、等离子喷涂等方法制得的陶瓷衬管质量差、成本高, 而且根本无法生产长陶瓷衬管。离心 SHS 技术的出现为长陶瓷衬管的生产开辟了新的途径。近年来国内外都对离心 SHS 陶瓷衬管工艺及性能进行过很多研究^[1-5], 并取得了较大的研究成果。但人们对陶瓷衬管组织研究不多, 特别是对铁过渡层的组织和性能的研究到目前还是空白。铁过渡层是离心 SHS 陶瓷衬管的重要组成部分, 是联系陶瓷层与基体层的纽带, 对陶瓷涂层的结合强度及衬管的残余应力分布起着重要作用。另外, 纯铁比钢有更好的耐蚀性, 可作为陶瓷衬管耐蚀层的第二道防线, 特别是在 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ 体系中添加足够量的 CrO_3 之后, 形成 Fe-Cr 合金过渡层, 可大幅度提高其耐蚀性, 故对铁过渡层组织及性能进行

深入系统的研究有重要意义。

1 实验条件及结果

1.1 工艺实验条件及过程

陶瓷衬管的基体管采用 45# 普碳钢管, 试样尺寸为 $d 70 \text{ mm} \times (3 \sim 8) \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$, 内表车削加工并用酒精清洗。主要粉末原料为 Fe_2O_3 粉、Al 粉及各种添加剂, 如 SiO_2 、 CrO_3 等。化学原料均为分析纯, 粉末原料还进行了 6 h 左右的真空干燥脱气处理。

离心 SHS 陶瓷衬管的工艺过程, 就是点燃装在离心设备并高速旋转的管材内的反应, 如 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ 的反应, 利用化学反应过程放出的大量热量维持反应的进行, 而不需要外加能量, 并且能使反应后的产物处于熔融状态, 熔融态生成物如 Al_2O_3 及 Fe, 在离心力的作用下因其比重的不同而相互分离, 冷却之后则形成由外向里依次为钢、铁、氧化铝陶瓷的陶瓷内衬钢管。

1.2 实验结果

李俊^[6]对离心 SHS 陶瓷衬管进行了较深入系统的组织及性能检测。本文仅就陶瓷衬管的铁过渡层结合状况及铁过渡层本身的组织进

^① 收稿日期: 1995-02-01; 修回日期: 1995-07-06

行深入研究。

图 1 中, 21"、23" 分别是添加 5% 及 7% SiO₂ 的陶瓷衬管各层显微维氏硬度分布。

图 2 是添加 8%CrO₃ 陶瓷管各层显微硬度分布及各层的结合界面状况。

图 3 是 Fe 层与基层结合界面的低倍组织。由图可见铁过渡层晶粒主要呈柱状晶沿径向分布且界面处各个部位结合较好。这种陶瓷层与铁过渡层为“抛锚”机械结合。过渡层与钢

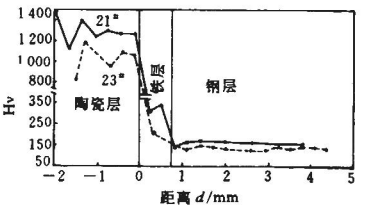


图 1 添加 SiO₂ 陶瓷衬管各层的显微硬度沿径向的变化

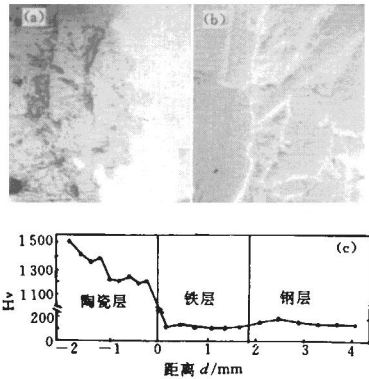


图 2 添加 CrO₃ 的陶瓷衬管各层的显微硬度分布及界面状况
(a)—陶瓷与过渡层的“抛锚”结合界面, ×100, 金相;
(b)—基体与过渡层的冶金结合界面, ×600, SEM;
(c)—显微硬度分布

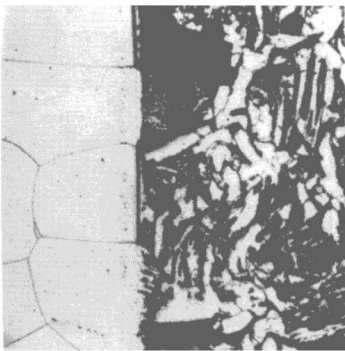


图 3 基体与铁过渡层结合界面的低倍组织, ×160 金相

基层为冶金结合的陶瓷衬管, 有较高的抗压剪强度, 测得的最大抗压剪强度超过 20 MPa (20.75 MPa)。

对铁过渡层进行 SEM 观察发现, Fe 层中还含有第二相, 而且靠近陶瓷层的部位第二相尺寸较大, 数量也较多, 见图 4。对第二相进行 EDAX 定点分析发现这些第二相粒子铝的含量高于视场面扫描的平均成分, 见附表。

进一步对 46" 及 32" 陶瓷衬管的过渡层薄膜样品进行透射电镜观察(图 5)发现, 过渡层中含有相当多的第二相粒子, 这些粒子尺寸一般在 0.2~1.0 μm, 且大多数粒子呈球状。另外可以看到, Fe 过渡层中还含有较高的位错密度、发达的亚晶结构, 及少量的索氏体或屈氏体组织。

2 分析及讨论

过渡层中的第二相粒子显然是由于在离心力作用下短时间内陶瓷与铁分离不完全造成的。而且这种不完全分离, 还造成过渡层中靠陶瓷层的粒子比靠基层的粒子多, 见图 4。

Fe 过渡层中丰富的位错是在晶体生长和

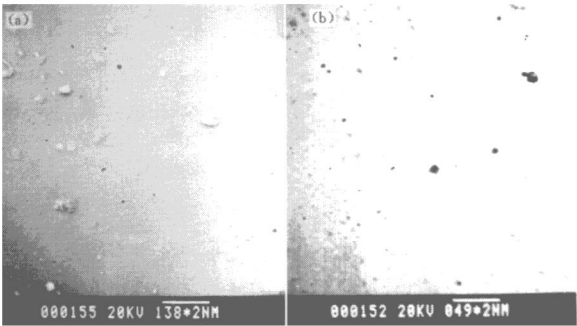


图4 46Fe过渡层中第二相粒子形貌
(a) 靠近陶瓷层部位SEM; (b) 靠近基体层部位SEM

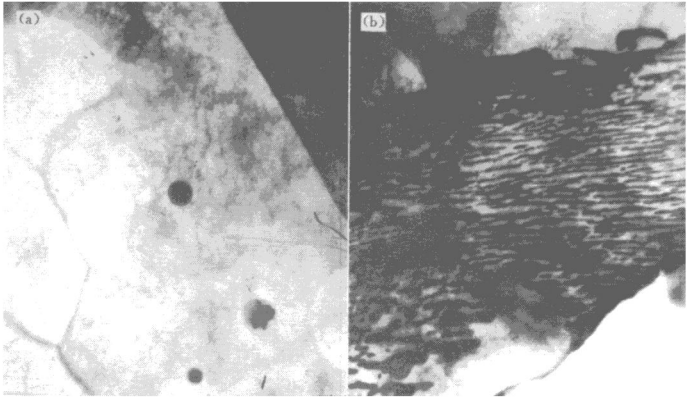


图5 Fe过渡层的透射电镜像, ×9 000
(a) 32#样品; (b) 46#样品

附表 46#过渡层EDAX半定量分析结果

元素	质量分数/%			摩尔系数/%			S.E/%		
	Al _k	Cr _k	Fe _k	Al _k	Cr _k	Fe _k	Al _k	Cr _k	Fe _k
第二相粒子	37.08	2.90	60.03	54.86	2.23	42.91	1.09	3.07	0.51
视场面扫描平均成分	15.03	3.72	81.24	26.74	3.44	69.82	2.82	2.76	0.48

冷却过程中产生的。众所周知，在一般的凝固过程中，相邻枝晶快速长大而发生碰撞，以及流体冲击等都可以使晶体产生位错。另外，晶体中的空位凝聚成空位片，片的两侧晶体崩塌

即可产生位错环。而具体到离心 SHS 陶瓷衬管, 过渡层中位错的产生, 途径就更多了, 例如结晶过程中, 较大温度梯度使得铁层中的相邻部分产生热应力; 已结晶的铁层和陶瓷层热膨胀系数的差异使得它们在冷却过程中 Fe 层产生拉应力; 更主要的是 Fe 中存在大量的残余的第二相粒子, 由于它们在冷却过程中热膨胀系数的差异产生较大的应力集中。上述各种主应力超过 Fe 的屈服应力时就使得晶体局部产生相对滑动, 萌生新的位错。大量位错的存在及其运动, 使得大晶粒内部形成一些高位错密度缠结区, 这些位错重新组合, 异号位错相互抵消, 位错攀移等, 其结果就形成了发达的亚晶结构。至于少量的索氏体或屈氏体的产生, 是由于钢基体碳在高温下渗透到铁层中而引起的。

正是由于铁过渡层中存在弥散分布的第二相、较高的位错密度、发达的亚晶以及形成了少量的索氏体或屈氏体使得铁过渡层的显微硬度较高, 有的甚至比钢基体的硬度还要高, 如图 1 所示。

3 结论

(1) 离心 SHS 陶瓷衬管, 陶瓷层与铁过渡

层一般为“抛锚”机械结合, 而铁过渡层与基体层则为冶金结合, 以这种方式结合的陶瓷衬管具有较高抗压剪强度, 最大值可超过 20 MPa。

(2) 铁过渡层中含有较多的陶瓷粒子, 且越靠近陶瓷层, 残余粒子越多, 这是由于离心 SHS 陶瓷衬管过程中, 冷速太快陶瓷微粒子来不及充分分离造成的。

(3) 铁过渡层中含有较高的位错密度, 较发达的亚晶组织, 另外还有少量的索氏体或屈氏体。这是由于钢基体中的碳渗透到铁层中引起的。

(4) 由于铁过渡层中含有较多的陶瓷粒子、较高的位错密度、较发达的亚晶以及少量的索氏体及屈氏体, 使得其硬度升高, 甚至比钢基体还高。

参考文献

- 1 Juganson E J *et al.* US 4005741. 2. 1977.
- 2 Pignocco J *et al.* US 4117868. 10. 1978.
- 3 Merzhanov A G *et al.* US 4217948. 8. 1980.
- 4 Odawara O *et al.* J Japan Inst Metals, 1985, 49(9): 806.
- 5 Odawara O. J Am Ceram Soc, 1990, 73(3): 629.
- 6 李俊. 北京科技大学博士学位论, 1994.

Fe TRANSITION LAYER OF CERAMIC-LINED PIPE MADE BY CENTRIFUGAL-SHS

Zhou Meiling, Li Jun*, Wang Jinshu, Zhang Jiuxing

Department of Materials Science and Engineering,

Beijing Polytechnic University, Beijing 100022

* *Cold Rolling Mill Plant, Baoshan Iron and Steel Corp., Shanghai 200941*

ABSTRACT Investigation on the microstructure and properties of the ceramic-lined pipe shows that steel substrate joins metallurgically with Fe transition layer, which joins with ceramic layer by way of “drop anchor”, so the bonding strength is high. There exist unsegregated ceramic particles, relatively high dislocation density, developed subcrystal, a small amount of sorbite and troostite in the transition layer. Sorbite and troostite result from the penetration of carbon in steel substrate to Fe layer.

Key words ceramic-lined SHS Fe transition layer microstructure

(编辑 彭超群)