

# 装备紫铜管类件内壁自蔓延成型防腐耐磨涂层制备及性能表征

张欢欢<sup>1</sup>, 刘文超<sup>2</sup>, 田浩亮<sup>1</sup>, 魏世丞<sup>2</sup>, 梁义<sup>2</sup>

1. 中国航发北京航空材料研究院航空材料先进腐蚀与防护航空科技重点实验室, 北京 100095

2. 陆军装甲兵学院再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072

**摘要** 采用离心自蔓延技术在紫铜管内壁制备了耐腐蚀耐磨涂层。通过SEM、硬度测试、电化学测试等手段对陶瓷内衬功能梯度涂层的形貌进行分析, 研究了陶瓷涂层的硬度、耐磨性、耐腐蚀等性能。结果表明: 梯度功能涂层由陶瓷内衬层-金属过渡层-铜基层3层组成, 层与层之间整齐均匀, 结合致密; 涂层硬度显著提高, 并且具有良好的抗干湿交替盐雾腐蚀能力; 陶瓷内衬层较铜基层耐磨性提高了1倍。

**关键词** 离心自蔓延; 管路内壁; 耐腐蚀涂层; 耐磨涂层

管类件作为水、气、油的重要运输载体被广泛应用于装甲装备、水面舰艇、水下潜艇、军用飞机等各种军用装备和设施中。其内部因运输载体的原因经常含有大量的氯离子、溶解氧、微小的悬浮固体和一些腐蚀性气体、液体等<sup>[1-3]</sup>, 对管类件内壁造成腐蚀、磨损等由内向外的侵蚀。目前, 现有的涂覆和喷涂手段很难在管道内壁形成有效的防护, 只能单一地依靠维修间隔定期更换管类件。据统计美国海军每年需要更换舰船上热交换器用的铜镍合金管约97 km<sup>[4]</sup>, 这在一定程度上既增加了装备维修保养的费用, 同时也对装备服役安全形成隐患。

近年来, 一种新兴的表面涂层技术——自蔓延高温合成(简称SHS)技术在许多国家得到广泛重视和发展, 成为一种前景极佳的材料表面改性技术<sup>[5]</sup>。由于铜基材与钢基材的差异性, 研究铜基材传统SHS离心工艺中可能出现基材软化变形、涂层与基材结合等问题, 对解决陶瓷内衬铜管的制备具有重要意义。因此针对制备陶瓷内衬复合铜管的技术难点, 采用Al-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al-NiO二元铝热反应体系<sup>[6]</sup>, 利用离心自蔓延高温合成技术在紫铜管内壁生成具有Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷层-金属过渡层-铜管基层3层防护结构的复合涂层。

收稿日期: 2021-09-07; 修回日期: 2021-11-25

基金项目: 北京市科技新星培养计划项目(Z191100001119040)

作者简介: 张欢欢, 工程师, 研究方向为热喷涂涂层, 电子信箱: 525230019@qq.com

引用格式: 张欢欢, 刘文超, 田浩亮, 等. 装备紫铜管类件内壁自蔓延成型防腐耐磨涂层制备及性能表征[J]. 科技导报, 2022, 40(5): 28-33;

doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2022.05.003

## 1 试验过程

### 1.1 试验材料

本实验选用紫铜管为基体管,基本参数见表1。反应物配比为  $\text{CaF}_2$ -2%、 $\text{SiO}_2$ -0.5%、 $\text{TiO}_2$ -15%、 $\text{Al-NiO}$  与  $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3$  体系物质的量之比 0.3,粉末原

表2 试验原料

试验原料	粒度/目	分子量	纯度	厂家
Al粉	—	26.98	工业级	上海关金分体材料有限公司
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粉	—	160	工业级	北京圣博泰光学科技有限公司
NiO粉	200	79	99%	沈阳试剂三厂
$\text{CaF}_2$ 粉	200	58.99	99%	天津市科密欧化学试剂厂
$\text{SiO}_2$ 粉	200	60.08	99%	北京圣博泰光学科技有限公司
$\text{TiO}_2$ 粉	200	79.9	99%	天津新通精细化工有限公司

### 1.2 涂层制备

粉料混合前,除 Al 粉外都要进行 80~100℃ 的干燥处理;使用称量天平称取原料粉末筛混后装入试验管段内;将填入混合粉料的试验管段加入外包裹装置中并放入离心机管模内。旋紧三爪卡盘实现离心机筒与铜管处于同一轴线上,调整微动爪以保证卡盘夹紧包裹装置;启动离心机,逐步调整离心机转速于 2200 r/min 保持 5 s,启动点火装置引发 SHS 反应,待反应停止,管内陶瓷由红转黑后,逐步降低离心机转速至停止,取下试验管段,待冷却至室温后取出铜管。

### 1.3 表征

采用德国 Bruker 公司研制的 D8 advance 型 X 射线衍射仪分析试样的相组成。使用 Nova Nano-SEM50 场发射型扫描电镜(配备 X-Max80 型 X 射线能谱仪)对试样进行涂层及界面的形貌观察和能谱分析。

采用 HMT-3 显微硬度仪,沿截面测定陶瓷内衬复合管的硬度,载荷为 5 kgf,保持时间 15 s。硬度值取 6 个以上测试点的平均值。

利用万能材料试验机测定陶瓷内衬复合管的压溃强度  $\sigma_p$  和压剪强度  $\sigma_s$ 。

陶瓷内衬管的耐腐蚀性实验采用干湿交替的盐雾加速腐蚀试验。实验条件参照 GB/T 10125—1997《人造气氛腐蚀试验—盐雾试验》,试样尺寸为

料见表 2。利用离心自蔓延高温合成技术在紫铜管内壁生成具有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷层-金属过渡层-铜管基体层 3 层防护结构的复合涂层。

表1 铜管基本参数

外径/mm	壁厚/mm	管长/mm
25	3	3820

长 20 mm 的陶瓷内衬圆环,试验周期为 720 h。

试验采用 CETR-3 型摩擦磨损试验机,测试陶瓷内衬层表面与铜管表面的摩擦性能,测量参数采用载荷 5 N,磨损时间为 20 min,震动频率 10 Hz,试验温度 25℃。实验前将涂层表面用水砂纸逐级打磨至 1200#,而后进行抛光处理。采用球平面式接触方式,对磨试样直径为 4 mm 的 GCr15 钢球。观察陶瓷内衬层与铜基体表面摩擦系数和磨损体积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 界面形貌分析

陶瓷内衬铜管陶瓷层-金属过渡层-铜基体 3 层防护层之间的结合如图 1 所示,图 1 中由上至下依次为铜基体、金属过渡层、陶瓷层,其中铜基体-

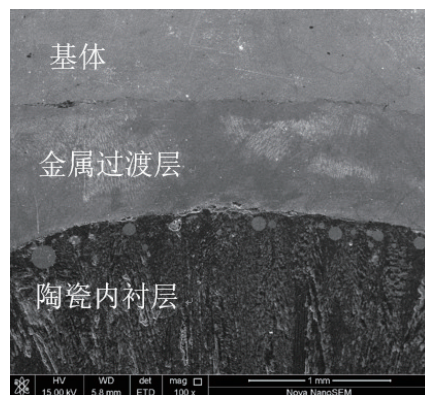


图1 陶瓷内衬铜管界面 SEM 图

金属过渡层,金属过渡层-陶瓷层之间结合良好。从图1可以看出铜基体、金属过渡层、陶瓷层厚度均匀,熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与液态 Fe、Ni 相分离较好,而陶瓷衬层-金属过渡层界面近陶瓷层侧存在分布均匀、颗粒细小的金属粒子,能够对陶瓷衬层起到增韧的作用,有利于提高陶瓷衬层的断裂韧性。

## 2.2 复合涂层界面成分及形成机理分析

从图2金属过渡层-铜基体界面结合 EDS 面扫描可以看出,金属过渡层由 Fe、Ni 组成,其中 Fe 为主要成分,Ni 弥散分布在金属过渡层中,弥散分布的 Ni 能够部分渗入铜基体中,形成冶金结合,这种方式有效提高了涂层与铜基体之间的结合强度。

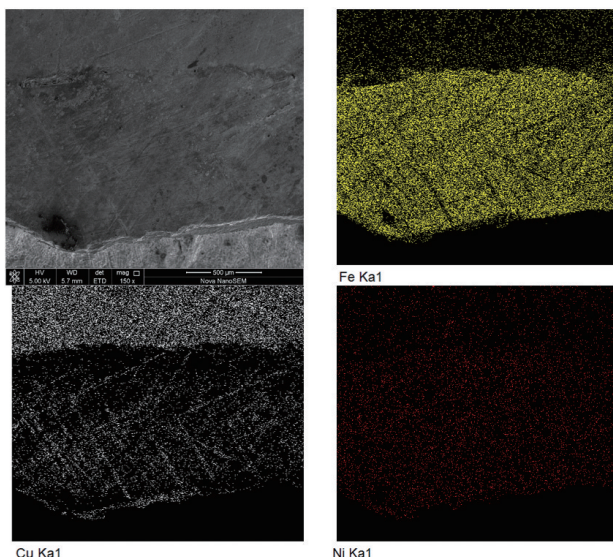
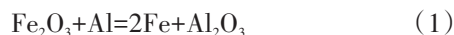


图2 金属过渡层-铜基体结合 SEM 区域 EDS 面扫描分析

如图1和图2所示,陶瓷内衬铜管内侧由陶瓷层、中间金属过渡层以及铜管基体层3部分组成,陶瓷复合管自蔓延燃烧反应基于以下反应方程实现:



反应绝热温度达 3500 K,高于产物  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Fe 和 Ni 的熔点,因此反应产物由熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Fe 和 Ni 组成,随着反应的不进行,液态产物生成量越来越多,由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Fe 和 Ni 的密度不同,在离心力的作用下液态金属 Fe、Ni 与熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  液发生分离,Fe、Ni 密度大,在离心力作用下紧靠铜管内表面形成

金属过渡层,又由于 Fe、Ni 密度相差不大且 Ni 含量较少,因此 Ni 弥散分布在金属过渡层中,而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  密度小 ( $3.97 \text{ g/cm}^3$ ) 衬于铜管最内侧形成陶瓷层。

研究表明,对于离心自蔓延燃烧体系,燃烧波沿着先轴向后径向的顺序进行,轴向传播瞬时完成,随后燃烧波沿径向传播,燃烧波前沿不存在预热区。这是由于反应生成的产物为熔融态  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和液态金属 Fe、Ni,在离心力作用下管内侧液态产物沿径向未反应的粉料渗透并点燃反应物,而热量在多孔粉末中的传导率要小于熔融产物向粉末中的渗透率。燃烧波熔融产物向管外侧渗透传播,渗透速率就是燃烧波的传播速率。

$\text{Al-Fe}_2\text{O}_3/\text{Al-NiO}$  二元铝热反应体系的反应机制是典型的固-液反应,即当点燃铝热剂引发自蔓延燃烧合成反应时,反应温度已超过铝的熔点 (937 K),此时铝粉融化并均匀铺展  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和 NiO 颗粒表面,在离心场作用下,铝液沿径向渗入反应物缝隙中,与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和 NiO 接触并相互扩散,并导致自蔓延燃烧反应的发生,反应释放的热量使整个反应体系温度迅速提升,促进了剩余反应的进行。

## 2.3 陶瓷内衬层显微硬度分析

沿环状陶瓷内衬铜管截面测定陶瓷层硬度,载荷为 5 kgf,保持时间 15 s。测量位置以陶瓷与金属过渡层界面结合处为零点,每个测量点的间隔为 0.1 mm。测量结果如图3所示,陶瓷层硬度值分布在 800~1300 HV,过渡金属层的硬度为 200 HV,陶瓷内衬层的硬度远大于过渡层和铜管基体。

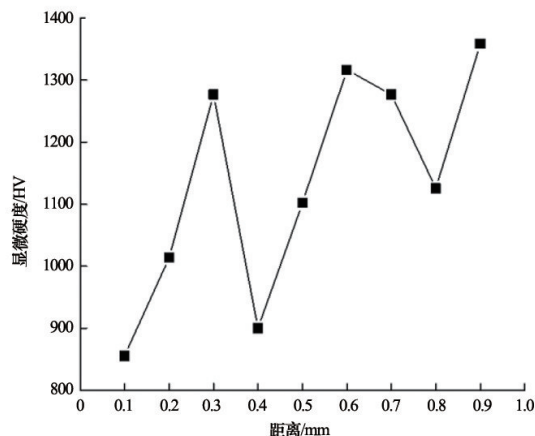


图3 陶瓷内衬层硬度值

## 2.4 陶瓷内衬铜管的抗压溃性能

本实验选取 2 个 20 mm 宽环状陶瓷内衬铜管和一个同样厚度的铜环试样进行压溃强度的测试,并根据实验结果绘制位移载荷曲线如图 4 所示,相关实验数据见表 3。

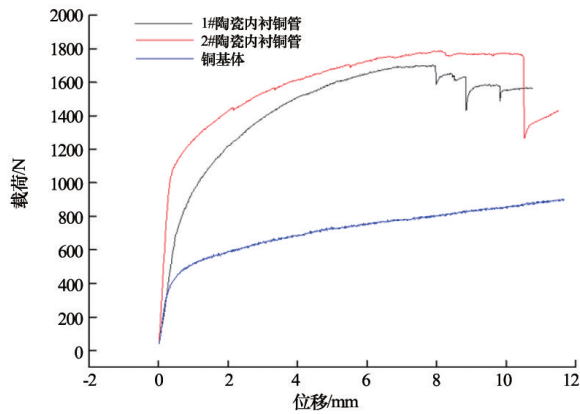


图4 陶瓷内衬管径向压溃-位移曲线

表3 压溃实验数据

序号	长度/mm	直径/mm	壁厚/mm	载荷/N	压溃强度/MPa
1	20.94	49.89	5.78	1765.8	111.4
2	20.55	49.71	5.58	1700.7	117

从压溃实验结果能够看出,陶瓷内衬复合铜管的平均载荷为 1700 N,压溃强度在 115 MPa,而普通紫铜管的抗压载荷为 900 N,利用离心自蔓延技术制备出来的陶瓷内衬复合铜管与普通紫铜管相比,具有更好的抗压性能,陶瓷层对压力具有一定的承载能力,改善了铜管的力学性能。

实验过程中,随着载荷的不断加大,陶瓷层纵向上两端首先出现沿轴向扩展的裂纹,且裂纹扩展速度缓慢,随后在陶瓷层横向两端出现沿轴向扩展的裂纹,并在短时间内迅速扩展直至陶瓷层崩落。观察纵向、横向 2 个部位的裂纹发现,纵向部位出现的裂纹细小且较平整,随着压缩距离的不断加深,裂缝逐渐变宽,属于张裂纹,陶瓷层纵向两端受拉应力作用;而横向部位的裂纹非常宽大,裂缝两边陶瓷不断崩落,且陶瓷崩落声音不断变大直至达到最大压缩位移,横向部位出现的裂纹属于压裂纹,陶瓷层横向两端受压应力作用。

## 2.5 陶瓷内衬铜管的抗剪切性能

陶瓷内衬铜管抗剪切性能试验,选用长 20 mm 的环状陶瓷内衬铜管进行测试,并根据实验结果绘制位移载荷曲线如图 5 所示,相关实验数据见表 4。

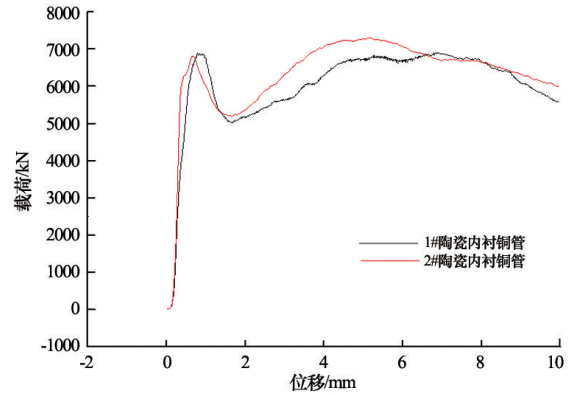


图5 陶瓷内衬铜管剪切-位移曲线

表4 抗剪切实验数据

序号	长度/mm	直径/mm	载荷/N	压剪强度/MPa
1	20.04	50.05	6883.5497	2.18
2	20.1	49.95	7292.7191	2.31

位移载荷曲线图显示,陶瓷层即将从铜管中脱落时,载荷达到最大值,随后载荷不断减小,直至陶瓷层脱离铜管。陶瓷衬层外表面金属过渡层分布并不均匀,陶瓷层在无金属过渡层包裹处易断裂。

陶瓷内衬层与铜管内壁的结合情况,对陶瓷内衬铜管的压剪强度也有影响。由于  $Al_2O_3$  陶瓷与金属 Fe、Ni 润湿性差,形成的陶瓷层与金属过渡层之间很难形成冶金结合,通常为锚固形式的机械结合。而金属过渡层与铜管内壁之间能够达到微冶金结合,通过观察剪切测试后的铜管内壁,发现存在部分焊合点,证明添加剂 NiO 与 Al 发生铝热反应产物 Ni,在高温下与 Cu 生成无限固溶体,提高了金属过渡层与铜管基体的结合强度<sup>[7]</sup>。

## 2.6 陶瓷内衬铜管的耐腐蚀性能

陶瓷内衬铜管的耐腐蚀性试验采用干湿交替盐雾实验进行,将试验制备的陶瓷内衬铜管切割成长 20 mm 的圆环制成试样,对比试样选用同等规格的紫铜环。实验结果见表 5。

表5 不同时间时的陶瓷内衬铜管盐雾试验现象

材料	时间/h						
	72	96	144	216	312	432	576
紫铜管	少量红棕色和绿色腐蚀产物	红棕色腐蚀产物30%	红棕色腐蚀产物90%	绿色腐蚀产物20%	绿色腐蚀产物40%	绿色腐蚀产物90%	布满绿色腐蚀产物
陶瓷内衬铜管	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化

紫铜管在盐雾腐蚀过程中,72 h出现红棕色及绿色腐蚀产物,随着腐蚀时间增加,紫铜管内表面红棕色加深,红棕色腐蚀产物不断增加,144 h时红棕色腐蚀产物基本布满整个表面,随后绿色腐蚀产物逐渐增多,并在576 h后全部布满整个铜管内表面。陶瓷内衬铜管在整个实验中能够保持良好的耐腐蚀性能。个别试样试验中在陶瓷层边缘存在加工裂纹,导致盐溶液在裂纹处堆积透过陶瓷层进入金属过渡层内部,导致金属过渡层的腐蚀,并沿裂纹渗出陶瓷层表面。而实验后期由于松香石蜡在烟雾箱中软化,盐雾液滴直接对暴露在环境外的金属过渡层进行腐蚀,并且不断渗入界面结合处导致金属过渡层的大面积腐蚀<sup>[8]</sup>。

### 2.7 陶瓷内衬铜管的耐磨损性能

海水管路内壁不仅发生单一的腐蚀作用,还会伴随着空泡和砂砾的冲击,并承担一定程度的磨蚀作用<sup>[9]</sup>,因此有必要考核涂层的磨损作用,试验采用CETR-3型摩擦磨损试验机,测量参数采用载荷5 N,磨损时间为20 min,震动频率10 Hz,试验温度25℃。实验前将涂层表面用水砂纸逐级打磨至1200#,而后进行抛光处理。采用球平面式接触,对磨试样为直径4 mm的GCr15钢球。

图6为陶瓷内衬层与铜基体在干摩擦条件下,摩擦系数随时间变化曲线图,实验结果表明在干摩擦条件下,陶瓷内衬层在经过300 s跑合期后进入稳定磨损期,稳定磨损阶段摩擦系数平均为0.69,而铜基体在经过500 s跑合期后才进入稳定磨损期,铜基体在稳定磨损阶段平均摩擦系数为0.72。陶瓷内衬层与铜基体的磨损体积如图7所示,从磨损体积来看,陶瓷内衬层在干摩擦条件下的磨损体积为0.0048 mm<sup>3</sup>,而铜基体的磨损体积则为0.0098 mm<sup>3</sup>。

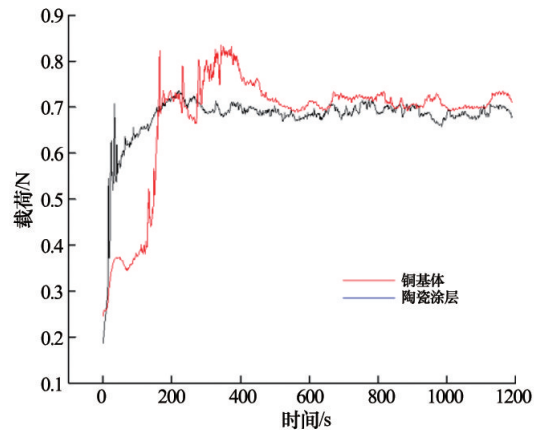


图6 不同条件下摩擦因素随时间变化曲线

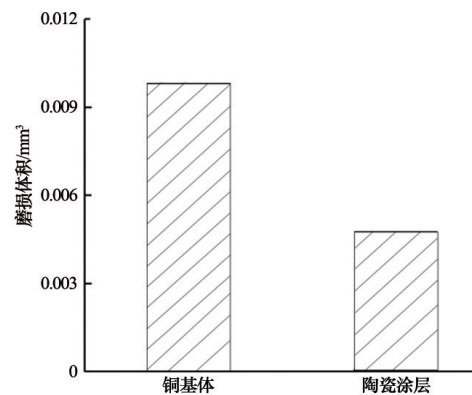


图7 陶瓷内衬层不同条件下的磨损率

## 3 结论

1) 陶瓷内衬铜管具有良好的机械性能,压溃强度大于110 MPa,剪切强度大于2 MPa;涂层硬度在800~1300 HV,较铜基体而言,硬度显著提高,涂层具体较好的耐磨性,能够满足陶瓷复合铜管的使用要求。

2) 盐雾试验结果表明,陶瓷内衬铜管具有良好的抗干湿交替盐雾腐蚀能力,基体铜管在腐蚀

576 h后出现全面腐蚀失效,而陶瓷内衬铜管并无明显腐蚀现象发生。

3) 摩擦磨损试验结果表明,陶瓷内衬层的摩擦系数略低于铜基体,铜基体磨损体积是陶瓷内衬层磨损体积的2倍,陶瓷内衬层较铜基体耐磨性提高了1倍。

### 参考文献(References)

- [1] 赵金龙, 李书江. 自蔓延法制备金属复合管内衬层组织性能的研究[J]. 大连理工大学学报, 1997, 37(3): 290-294.
- [2] 李冬黎, 何湘宁. SiO<sub>2</sub>对陶瓷复合钢管孔隙度和力学性能的影响[J]. 机械工程材料, 2001, 25(3): 32-34.
- [3] 高峰, 郭志猛, 林涛. 钛粉对SHS陶瓷内衬复合管组织与性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(4): 627-631.
- [4] 侯玉柏, 高峰, 郭志猛, 等. 铝粉对自蔓延陶瓷内衬钢管陶瓷层的影响[J]. 热喷涂技术, 2012, 4(1): 41-43.
- [5] 张曙光, 张宝平, 王克智. 离心SHS陶瓷复合钢管的裂纹形成机理[J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(2): 178-186.
- [6] Andreev D E, Sanin V N, Sachkova N V, et al. Cermet-lined tubes from industrial wastes by centrifugal SHS[J]. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2011, 20(1): 27-32.
- [7] 朱昱, 黄锋, 孙书刚, 等. 纳米反应体系对自蔓延复合钢管表面陶瓷层性能的影响[J]. 表面技术, 2012, 40(6): 4-6.
- [8] 冯锡兰, 李亚琳, 符寒光. 自蔓延高温合成陶瓷复合管内衬陶瓷层性能的提高[J]. 新技术新工艺, 2003(2): 45-47.
- [9] 李海林, 马玉录, 于新海, 等. 陶瓷树脂内衬复合钢管介绍[J]. 腐蚀与防护, 2000, 21(2): 70-71.

## Preparation and properties of self propagating anti-corrosion and wear-resistant coating on inner wall of equipment copper pipe

ZHANG Huanhuan<sup>1</sup>, LIU Wenchao<sup>2</sup>, TIAN Haoliang<sup>1</sup>, WEI Shicheng<sup>2</sup>, LIANG Yi<sup>2</sup>

1. Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Corrosion and Protection for Aviation Material, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China
2. Key Laboratory of Remanufacturing Technology for National Defense Science and Technology, Army Armored Forces College, Beijing 100072, China

**Abstract** A corrosion-resistant and wear-resistant coating is prepared on the inner wall of red copper pipe by centrifugal self propagating melting technology. The morphology of functionally gradient coating on ceramic lining is analyzed by means of SEM, hardness test and electrochemical test, and the hardness, wear resistance and corrosion resistance of the ceramic coating are studied. The results show that the functionally gradient coating is composed of a ceramic lining layer, a metal transition layer and a copper matrix layer. The hardness of the coating is significantly improved and has good resistance to dry wet alternating salt spray corrosion. The wear resistance of the ceramic lining is twice that of the copper matrix.

**Keywords** centrifugal self propagating; pipeline inner wall; corrosion resistant coating; wear resistant coating ●



(责任编辑 王丽娜)