

合金元素对 SHS 伴生金属涂层基本性能的影响

房昺¹, 陈皓辉², 王守泽^{3*}, 田浩亮¹, 张恕爱⁴

1. 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095
2. 中国人民解放军 32383 部队, 北京 100072
3. 吉林省大多天盛金属陶瓷技术有限公司, 吉林 138000
4. 烟台职业学院, 烟台 264670

摘要 为探究合金元素对伴生金属涂层基本性能的影响, 选用 $\Phi 78 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 550 \text{ mm}$ 的无缝钢管, 在管内壁距离管端 200~350 mm 处提前开设 150 mm \times 10 mm \times 4 mm 的长形槽, 采用自蔓延高温合成技术制备添加不同含量合金元素的伴生金属涂层。通过维氏硬度测量、电子显微扫描、酸液浸泡腐蚀试验, 分别探究不同合金元素对伴生金属涂层孔隙、裂纹、硬度以及耐蚀性能的影响。结果显示, 添加 Nb、Cr 元素后伴生金属层硬度提高, 孔隙与裂纹明显减少, 金相组织趋于均匀化。伴生金属层的耐蚀性能与 Cr、Nb 元素添加量成正比, ZrO_2 的添加量影响不大。耐蚀性最好的伴生金属涂层腐蚀仅失重 0.271 g, 失重率为 2.71%, 失重率仅为纯铁层的 21.22%。结果表明, Nb、Cr 元素的加入能有效改善伴生金属涂层的基本性能, 而 Zr 元素对涂层性能影响较小。

关键词 自蔓延高温合成技术; 伴生金属涂层; 耐蚀性; 孔隙与裂纹

石油是最重要的工业原料, 被称为工业的血液, 是经济发展的战略物资, 而油管是油气田开发的最主要生产耗材之一, 在使用过程中承受着高温高压以及腐蚀和不间断的摩擦, 工作环境极其恶劣, 受力情况极其复杂^[1]。中国石油行业因油管失

效破坏造成的经济损失每年高达上百亿^[2]。常规碳钢油管已无法满足生产需要, 而应用自蔓延高温合成技术 (self-propagation high-temperature synthesis, 简称 SHS), 能够将陶瓷材料衬入油管内壁, 制成防腐、耐磨、机械性能优异的陶瓷内衬油管^[3-5]。

收稿日期: 2021-07-14; 修回日期: 2021-10-20

基金项目: 烟台职业学院校本重点课题 (2020XBZD005)

作者简介: 房昺, 工程师, 研究方向为表面工程, 电子信箱: 84922278@163.com; 王守泽 (通信作者), 工程师, 研究方向为油田装备关键部件复合涂层防护材料及成型技术, 电子信箱: wangshouze@126.com

引用格式: 房昺, 陈皓辉, 王守泽, 等. 合金元素对 SHS 伴生金属涂层基本性能的影响研究[J]. 科技导报, 2022, 40(5): 52-62; doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2022.05.006

SHS工艺的原理简单,但铝热反应在几秒到几十秒内自发完成,内部变化极为复杂,整个过程是燃烧、质量传递、传热与凝固相互叠加的过程,这就给衬层质量控制带来困难,进而影响复合管的各方面性能,其使用寿命无法得到保证,因此,开展石油管SHS内衬陶瓷涂层制备及防护机理的研究,具有巨大的经济价值和社会效益^[6-8]。

伴生金属层是SHS生成的液态金属在离心力作用下依靠密度差异与陶瓷相分离并凝固的产物,位于陶瓷涂层与金属基管层之间,是连接油管和内衬陶瓷层的过渡层,与金属基管形成部分冶金结合,与陶瓷涂层形成凹凸表面间的机械结合是连接油管和内衬陶瓷层的过渡层^[9-11]。伴生金属层直接决定了内衬层的结合强度,间接影响陶瓷内衬油管的抗冲击性能、压溃强度、拉伸强度及屈服强度,因此对伴生金属层的研究是十分有必要的。基本Al-Fe₂O₃铝热体系制备的伴生金属层主要成分是铁,耐蚀性能较差,机械强度及硬度很低。因此一般的伴生金属层对基体的保护性较差,存在着许多缺点,例如应用过程中腐蚀介质一旦透过陶瓷层到达伴生金属层,则其难以对基体油管形成有效的防护;承受剪切应力作用时机械结合面能承受的应力较低,导致陶瓷层与伴生金属层间的结合强度较低;在温度变化条件下,由于纯铁的热膨胀系数与基体油管及陶瓷涂层不同,更容易使各层之间的结合力下降,导致高温下的内衬管结合强度大幅度下降,高温环境下应用受到一定的限制^[12-13]。此外,由于SHS反应剧烈,反应时间较短,在这么短的时间内伴生金属层历经元素生成、离心分异、元素互溶、冷却凝固等复杂的物理、化学及相态与组织的变化,很容易形成裂纹等结构缺陷,影响其二次防护功能。因此,对伴生金属层的性能及防护机理进行深入研究,开发能够强化和改性伴生金属层的新型铝热体系,对改善伴生金属层的结构缺陷具有极强的理论和实际意义^[14-16]。席文君、殷声等^[17-19]通过扫描电镜和透射电镜的观察和分析,研究了Cr、Ni含量分别为13%~14%、14%~16%的SHS不锈钢内衬钢管不锈钢层的组织结构和结晶特点,确定了不锈钢层由奥氏体组成的柱状晶结构及柱状晶间分

布有薄层铁素体组织构成,不锈钢层与碳钢基体之间还形成了一层马氏体过渡区。他们还通过Gleeble 1500热模拟试验机测量了上述不锈钢及基体碳钢在0~600℃的热膨胀系数,进行了不锈钢层的拉伸实验,得到了不锈钢层的抗拉强度与屈服强度,提出了降低不锈钢层杂质、提高塑性的方法^[17-19]。本研究通过添加不同元素配比,探究合金元素对伴生金属层的组织结构以及耐蚀性能的影响。

1 试验

1.1 涂层制备

选用Φ78 mm×8 mm×550 mm的无缝钢管(J55钢),J55钢具有较好的耐热性能,同时在管内壁距离管端200~350 mm处提前开设150×10×4 mm的长形槽,开槽处无缝管剩余壁厚不低于4 mm,因此确保其能够承受自蔓延的高热量不发生熔穿。按照标准油管设计材料组分1.3倍质量制备SHS原料体系,并放入200℃烘箱中烘干2 h。试样制备时将SHS原料均匀装入开槽的实验管段中,将管段装入自研离心试验机(型号:LXJ-DD-7),调整好管段中心并卡紧,启动离心机待其转速达到2400 r/min时点燃铝热剂,反应完成后平稳降低离心机转速至停止,管段外部用高压空气加快冷却,待完全冷却后将其从离心机中取出,剖开管段,从开槽部位取出条形伴生金属层试样。实验中根据添加剂的不同比例,配制了12组不同成分的材料体系。具体添加成分的质量百分比含量及比例见表1。

1.2 性能测试及组织观察

1) 采用德国ZEISS MERLIN场发射扫描电子显微镜进行分析,选用加速电压5~15 kV,电子束电流150~350 pA,设备还配有EDS能谱功能,可对分析对象进行点、线、面的成分扫描分析。

2) 按照《GB/T 7997—2014 硬质合金维氏硬度测试方法》,载荷2.94 N,加载时间15 s,每个试样测试5次,取其平均值,对伴生金属涂层的硬度进行测试,选取厚度均匀部位,将其表面打磨光滑进行测试。

3) 采用直接的酸液浸泡方法对伴生金属层的

表1 不同成分的材料体系

试样号	Fe ₂ O ₃ +Al/g·cm ⁻²	Nb ₂ O ₅ /%	ZrO ₂ /%	CrO ₃ /%	SiO ₂ /%
1#	1.0	4	8	13	5
2#	1.0	2	4	8	5
3#	1.0	2	8	8	5
4#	1.0	4	4	8	5
5#	1.0	4	8	8	5
6#	1.0	3	4	8	5
7#	1.0	3	8	8	5
8#	1.0	2	4	13	5
9#	1.0	2	8	13	5
10#	1.0	4	4	13	5
11#	1.0	3	4	13	5
12#	1.0	3	8	13	5
基本组分	1.0	0	0	0	5

耐蚀性能进行测试,具体方法:将条形伴生金属层试样经过切割、打磨制备成尺寸约为 25 mm×10 mm×5 mm,重量约为 10 g 的长方体标准试样。将试样浸没在 20% 质量分数的 H₂SO₄ 溶液中,定期清洗、烘干、称重,记录不同 SHS 体系制备的伴生金属层的腐蚀失重,通过对比单位时间腐蚀失重、累计腐蚀失重等指标,评价伴生金属层的耐蚀性能。

2 结果及分析

2.1 伴生金属层的组织结构

伴生金属层位于陶瓷层与油管基管之间,其宏观形貌如图 1 所示。由于 SHS 放热量有限,体系散热很快,陶瓷材料与金属材料液相停留时间很短,分离过程中迅速凝固,导致伴生金属层与陶瓷层的界面整体呈现出不规则凹凸起伏。伴生金属层会由于气体无法及时排出以及金属冷却凝固体积收缩得不到及时填充而形成气孔。裂纹是由于伴生金属层与基管和陶瓷层热膨胀系数有所差异,在温度变化过程中由于热应力而产生。通过调整材料组分,增大 SHS 体系的放热量及预热反应体系等方法延长金属液相时间,控制气孔及裂纹的生成,使得伴生金属层裂纹及孔隙有所降低,如图 1(b) 所示 1# 组分孔隙及裂纹明显少于图 1(a) 所示基本组分。

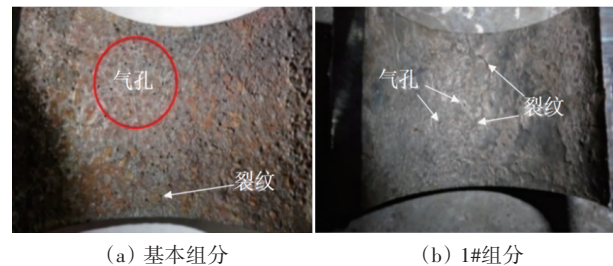
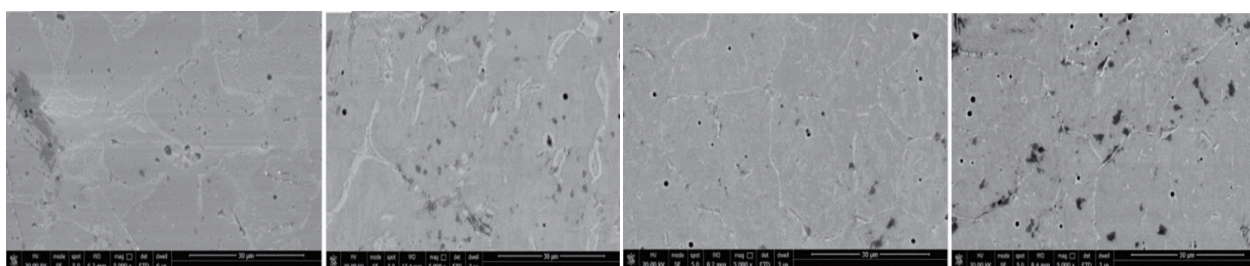


图1 伴生金属层宏观形貌

根据 Nb₂O₅ 与 CrO₃ 的不同含量配比,选取了 1#、5#、9#、3# 组分伴生金属层,对其进行 SEM 和 EDS 分析。这 4 种伴生金属层 ZrO₂ 含量均为 8%, Nb₂O₅ 与 CrO₃ 的含量分别为 4%、13%, 4%、8%, 2%、13%, 2%、8%。从图 2 中能够看出 4 组试样在 5000 倍扫描电镜照片下呈现出明显不同的形貌特征,主相为灰色基底相,副相为白色分散相:图 2(a) 中白色相所占比例较高,整体呈区域性分布,区域形态无明显特征,区域内部呈点状或短线状,线条较窄;图 2(b) 中白色相所占比例较图 2(a) 有所降低,整体呈针状和线条状分布,线条宽度较图 2(a) 宽;图 2(c) 中白色相所占比例较图 2(a) 和图 2(b) 继续降低,整体呈线状分布,线宽较窄,但连续性较好;图 2(d) 中白色相最少,也呈窄线状分布,但线条连续性较差。此外,各图中均存在孔状缺陷,其中图 2(a) 孔洞较少,图 2(d) 孔洞较多。

对选取的每个试样中的多个灰色基底相和白色分散相进行了 EDS 能谱分析,结果如图 3 所示。



(a) 1#组分 (b) 5#组分 (c) 9#组分 (d) 3#组分
图2 伴生金属层SEM照片

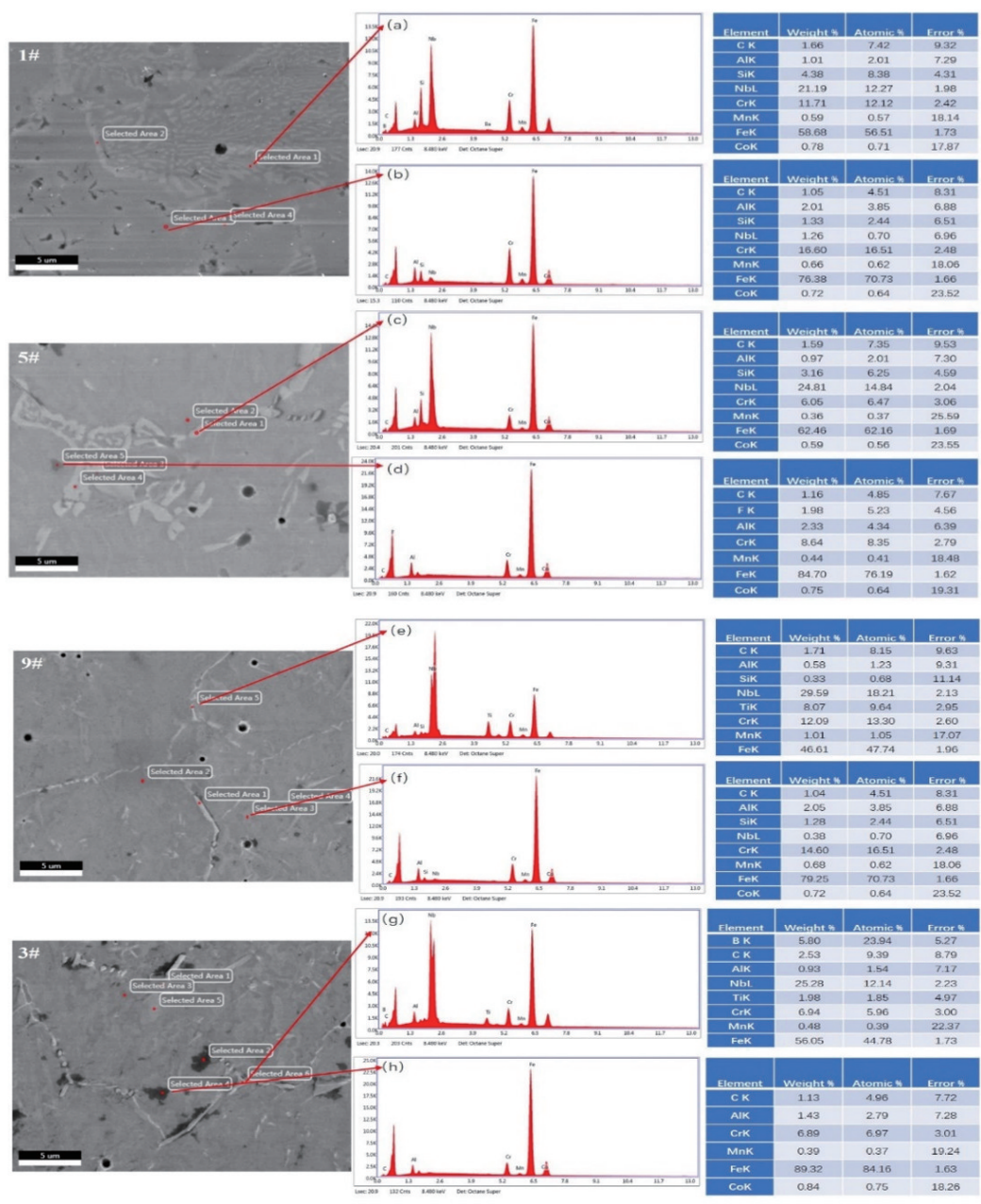


图3 伴生金属层EDS能谱及对应点的元素含量

从图3可以看出白色相与黑色相的主要成分均是铁,白色相的Nb含量较高,灰色相的Nb含量较低或不含Nb,图3中(a)(c)(e)(g)4个白色相的Nb的质量分数分别为21.19%、24.81%、29.59%和25.28%;(b)(d)(f)(h)4个灰色相的Nb的质量分数分别为1.26%、0%、0.38%和0%。产生这一现象的原因是Nb的熔点高达2468℃,远高于Fe的熔点,因此SHS反应生成的Nb仅能在液相停留极短的时间就由于系统吸热急速冷却降温而率先凝固析出,无法与Fe及其他元素形成均匀的晶格间的互溶,而是以析出物的形式弥散分布在其他金属元素中。图3(a)(c)位置的1#、5#组分 Nb_2O_5 的添加量为4%,图3(e)(g)位置的9#、3#组分 Nb_2O_5 的添加量为2%,但是Nb元素的质量分数均在20%~30%,这一现象表明SHS体系中 Nb_2O_5 的添加量能够改变Nb元素在金属中的分布范围和聚集形态,但不会影响Nb元素的聚集浓度。

Cr元素在白色相与灰色相中均有分布,且含量差异较小。图3(a)(b)(e)(f)中各点的EDS分析中,Cr元素的质量分数分别为11.71%、16.60%、12.09%和14.60%,对应的1#、9#组分 CrO_3 的添加量为13%;图3(c)(d)(g)(h)中各点的EDS分析中Cr元素的质量分数分别为6.05%、8.64%、6.94%和6.89%,对应的5#、3#组分 CrO_3 的添加量为8%,该结果表明Cr元素的含量与组分中 CrO_3 的添加量具有明显的正相关性。Cr元素的整体分布及含量比较均匀,没有明显的偏聚,其原因是Cr的熔点是1857℃,与Fe的1538℃比较接近,且两者晶格结构都是面心立方结构,晶格常数十分接近,分别是291 pm与286 pm,按照晶体固溶强化理论,Cr与Fe可以无限互溶,所以Cr在Fe中分布无明显的偏聚特征。

对于孔洞缺陷来说,由于SHS反应过程中 CrO_3 含量高燃烧更剧烈, Nb_2O_5 含量对燃烧影响小^[20-21],所以 CrO_3 添加量多的1#组分SHS反应燃烧更剧烈,放出更多的热量,生成物液相停留的时间更长,液态的金属具有更长的互溶与致密化过程,凝固成型后形成的缺陷较少;而3#组分相较1#组分的SHS反应放热量低,生成物液相停留的时间短,液

态的金属没有足够长的互溶与致密化过程,所以凝固成型后形成的缺陷较多。

对合金元素添加量最多和最少的1#组分、3#组分及基本组分制备的陶瓷内衬油管端面截取伴生金属层试样进行金相对比分析。金相照片如图4所示,其中图4(a)(b)为1#组分试样不同倍数的金相组织,图4(c)(d)为3#试样不同倍数的金相组织,图4(e)(f)为基本组分试样不同倍数的金相组织。从图4(a)(b)中能够看出1#试样呈现典型的胞状树枝晶特征,枝状晶生长方向明显,金相组织为铁素体加奥氏体,组织中还存在少量的碳化物析出,晶粒整体较小,在整体上尺寸比较均匀;图4(c)(d)中能够看出3#试样呈现柱状树枝晶的特征,金相组织主要为铁素体,铁素体基体中弥散分布颗粒状碳化物,沿晶界还分布有点状碳化物,晶粒生长存在明显的位向优势,晶粒度比1#组明显增大,但整体晶粒度比较均匀;图4(e)(f)中可以看出基本组分试样金相组织整体均匀性较差,内外层呈现明显的变化。靠近基管的内层主要是铁素

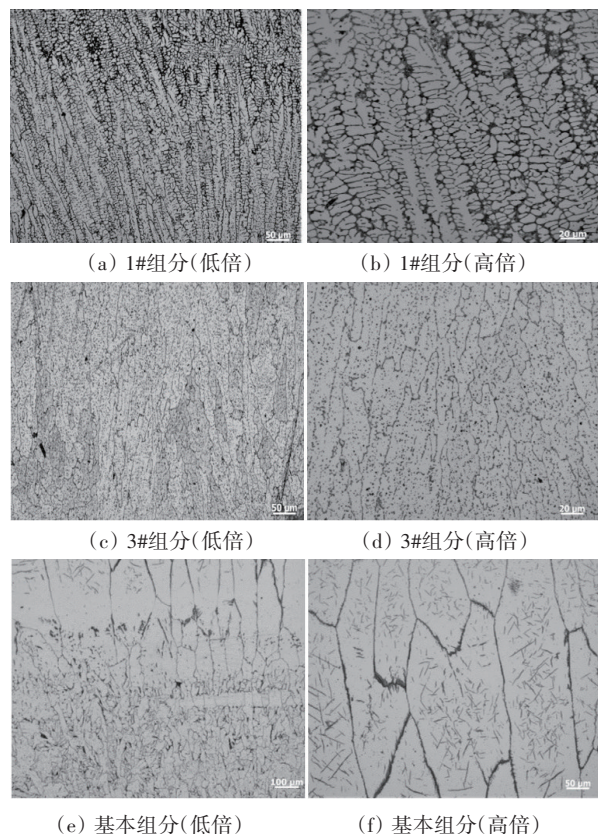


图4 伴生金属层金相照片

体加珠光体组织,外层逐渐转变为铁素体加针状马氏体,铁素体晶界还析出了毛刺状的渗碳体组织。晶粒度均匀性较差,内层表现为细晶区,中部趋近于柱状晶,外层为等轴粗晶区。

伴生金属层的形成是液相金属凝固的非均匀形核过程。基本组分生成的伴生金属层成分接近于纯铁,截面上的金相组织呈现单相纯金属的铸态组织特征。靠近基管的液态铁在由于基管吸热急速降温最先结晶,此时陶瓷层处于高温条件,晶体生长方向形成正温度梯度,所以形成一层过冷区。基管内壁起到非均匀形核作用,具有较高的形核率,此时晶粒具有随机位相,生长过程中相邻晶粒会互相碰撞影响晶粒生长,所以形成了底部的等轴细晶区。随着基管的升温及定向散热的过冷度减小,在已形核的晶粒模壁垂直方向上晶粒继续向液相生长,比在过冷区重新形核更加容易,所以形成了柱状晶区。随着基管继续升温过冷度继续减小,剩余液相同时进入过冷状态,形成比较粗大的等轴晶。1#组分与3#组分的伴生金属层由于含有不同

比例的合金元素,界面前沿液相不仅存在温度场形成温度过冷区,还存在浓度场形成成分过冷区,成分过冷区的形状与温度梯度的斜率 G 相关。当合金成分一定时, G 值与凝固速度 $R^{1/2}$ 的比值 $G/R^{1/2}$ 可以作为凝固形态的判定依据。 $G/R^{1/2}$ 值减小,晶体形态由平面晶向胞状晶、胞状树枝晶、柱状树枝晶和等轴树枝晶转变。当 $G/R^{1/2}$ 值一定时,合金中溶质的含量越高,凝固界面保持平面越困难,晶体形态同样会由平面晶向胞状晶、胞状树枝晶、柱状树枝晶和等轴树枝晶转变。1#组分与3#组分由于添加合金元素浓度不同,伴生金属层的转变程度也不相同,1#晶体转变为胞状树枝晶,3#晶体转变为柱状树枝晶。

2.2 伴生金属层的硬度

伴生金属层的硬度直接影响内衬层与油管基管的结合强度,是内衬管最重要的性能指标之一。伴生金属涂层的硬度测试数据见表2,硬度值分布见图5。设计组分制备的伴生金属层硬度整体为HV 213.96~267.06,均高于基本组分制备的纯铁层。

表2 伴生金属层的硬度

试样号	测试点1	测试点2	测试点3	测试点4	测试点5	平均值
1#	281.18	236.38	233.84	244.37	241.77	247.51
2#	241.81	221.62	239.22	259.98	237.94	240.11
3#	242.63	199.68	210.01	216.88	210.61	215.96
4#	257.08	290.84	262.40	265.51	259.45	267.06
5#	201.50	238.28	196.64	223.79	209.61	213.96
6#	225.50	232.81	245.53	233.03	262.39	239.85
7#	215.62	204.92	231.71	199.42	227.77	215.89
8#	242.71	234.67	262.74	237.83	243.79	244.35
9#	217.03	204.07	233.72	231.28	230.41	223.30
10#	233.93	238.09	254.02	250.07	269.31	249.08
11#	224.82	232.78	219.24	241.12	242.49	232.09
12#	242.28	221.78	254.58	244.47	260.43	244.71
基本成分	171.67	180.29	168.71	177.55	183.58	176.36

由此可见,添加Nb、Cr元素能明显提高伴生金属涂层的硬度,其主要原因为:伴生金属层冷却成形过程中的温度梯度会在其内部产生热应力,添加的Nb元素以聚集态分布在铁基体中,由于凝固点差异及热膨胀系数的不同在伴生金属层冷却凝固

过程中会导致应力集中,使伴生金属层局部发生变形及相对滑动,围绕Nb形成大量的位错环^[22-24],大量的位错环可能纠缠在一起形成位错缠结。添加的Cr主要以固溶方式分布在铁基体中,形成置换固溶体时,由于Cr原子大于Fe原子,在正刃型位错

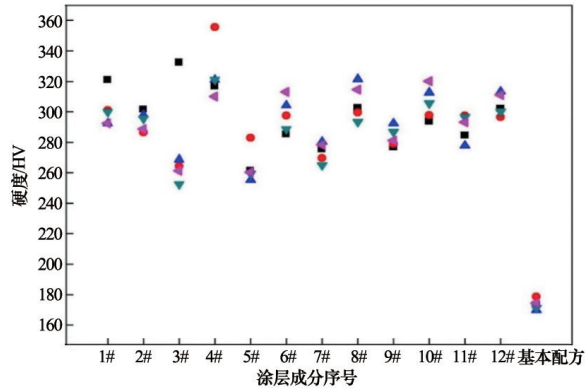


图5 伴生金属层硬度分布

的滑移面以上的交互作用能是正的,因此Cr原子会被滑移面以上一侧排斥而扩散到滑移面以下;形成间隙固溶体时,由于Cr原子半径大于间隙半径,将会与位错形成弹性交互作用,使间隙原子在位错附近聚集,形成柯垂尔气团,使位错运动的阻力大大增加,形成固溶强化效应^[25]。伴生金属层中的大量位错重新组合、位错滑移、攀移,最终还会形成亚晶结构,综合上述原因,设计组分的伴生金属层才会具有较高的硬度。

2.3 伴生金属层耐蚀性能

根据不同的材料体系,制备出12组设计材料组分及基本组分的伴生金属层的长方体试样,编号为1#~12#及基本组分,经清洗、烘干、计量后,将试样分别浸入盛有质量分数为20%的 H_2SO_4 溶液的烧杯中,每隔1 h将试样全部取出,清洗烘干计量当前质量后,再重新浸入 H_2SO_4 溶液中腐蚀,重复上述步骤17次,腐蚀后的试样照片见图6,计量结果如表3。

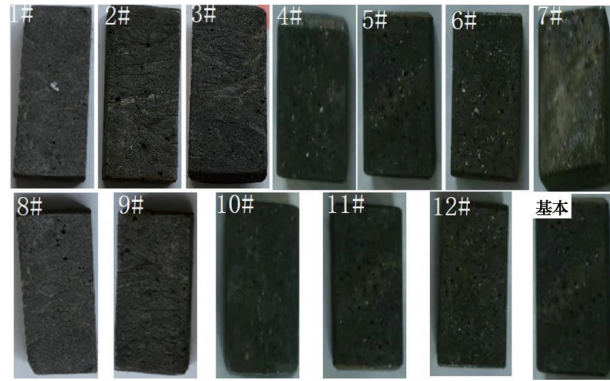


图6 伴生金属层腐蚀后形貌

表3 伴生金属层腐蚀失重数据表

(单位:g)

浸泡次数	1#		2#		3#		4#		5#		6#	
	质量	复合合金质量	质量	复合合金质量	质量	复合合金质量	质量	复合合金质量	质量	复合合金质量	质量	复合合金质量
初始质量	10.075	—	10.069	—	10.047	—	10.033	—	10.052	—	10.028	—
1	10.031	0.044	9.949	0.120	9.934	0.113	9.911	0.155	9.932	0.120	9.930	0.098
2	9.999	0.032	9.871	0.078	9.846	0.088	9.860	0.051	9.872	0.060	9.844	0.086
3	9.974	0.025	9.802	0.069	9.771	0.075	9.817	0.043	9.830	0.042	9.774	0.070
4	9.952	0.022	9.732	0.070	9.694	0.077	9.760	0.057	9.787	0.043	9.710	0.064
5	9.931	0.021	9.650	0.082	9.640	0.054	9.704	0.056	9.738	0.049	9.644	0.066
6	9.913	0.018	9.585	0.065	9.571	0.069	9.653	0.051	9.688	0.050	9.586	0.058
7	9.895	0.018	9.515	0.070	9.503	0.068	9.610	0.043	9.650	0.038	9.501	0.085
8	9.873	0.022	9.451	0.064	9.433	0.070	9.559	0.051	9.609	0.041	9.437	0.064
9	9.857	0.016	9.401	0.050	9.371	0.062	9.547	0.012	9.572	0.037	9.388	0.049
10	9.839	0.018	9.358	0.043	9.331	0.040	9.461	0.086	9.530	0.042	9.326	0.062
11	9.826	0.013	9.292	0.066	9.254	0.077	9.407	0.054	9.483	0.047	9.265	0.061
12	9.806	0.020	9.231	0.061	9.195	0.059	9.361	0.046	9.444	0.039	9.205	0.060
13	9.796	0.010	9.167	0.064	9.147	0.048	9.323	0.038	9.399	0.045	9.148	0.057
14	9.778	0.018	9.090	0.077	9.068	0.079	9.288	0.035	9.366	0.033	9.084	0.064
15	9.770	0.008	9.009	0.081	8.985	0.083	9.250	0.038	9.334	0.032	9.028	0.056
16	9.753	0.017	8.938	0.071	8.925	0.060	9.205	0.045	9.297	0.037	8.975	0.053
17	9.730	0.023	8.872	0.066	8.852	0.073	9.159	0.046	9.267	0.030	8.926	0.049

表3 伴生金属层腐蚀失重数据表(续)

(单位:g)

浸泡次数	7#		8#		9#		10#		11#		12#		Fe	
	质量	复合合金质量	质量	复合合金质量	质量	复合合金质量	质量	复合合金质量	质量	复合合金质量	质量	复合合金质量	质量	复合合金质量
初始重量	10.066	—	10.047	—	10.038	—	10.078	—	10.059	—	10.056	—	10.153	—
1	9.911	0.155	9.943	0.104	9.895	0.143	10.003	0.075	9.977	0.082	9.936	0.120	9.857	0.296
2	9.860	0.051	9.871	0.072	9.841	0.054	9.969	0.034	9.935	0.042	9.892	0.044	9.811	0.046
3	9.817	0.043	9.805	0.066	9.803	0.038	9.941	0.028	9.910	0.025	9.850	0.042	9.743	0.068
4	9.760	0.057	9.735	0.07	9.741	0.062	9.918	0.023	9.877	0.033	9.835	0.015	9.684	0.059
5	9.704	0.056	9.677	0.058	9.693	0.048	9.884	0.034	9.843	0.034	9.762	0.073	9.611	0.073
6	9.653	0.051	9.617	0.060	9.663	0.030	9.855	0.029	9.817	0.026	9.720	0.042	9.566	0.045
7	9.610	0.043	9.562	0.055	9.616	0.047	9.836	0.019	9.785	0.032	9.683	0.037	9.499	0.067
8	9.559	0.051	9.505	0.057	9.564	0.052	9.814	0.022	9.759	0.026	9.643	0.040	9.438	0.061
9	9.547	0.012	9.452	0.053	9.525	0.039	9.786	0.028	9.724	0.035	9.622	0.021	9.350	0.088
10	9.461	0.086	9.393	0.059	9.467	0.058	9.760	0.026	9.680	0.044	9.607	0.015	9.257	0.093
11	9.407	0.054	9.333	0.060	9.417	0.050	9.741	0.019	9.648	0.032	9.567	0.040	9.155	0.102
12	9.361	0.046	9.280	0.053	9.373	0.044	9.718	0.023	9.619	0.029	9.518	0.049	9.059	0.096
13	9.323	0.038	9.214	0.066	9.334	0.039	9.697	0.021	9.585	0.034	9.509	0.009	8.958	0.101
14	9.288	0.035	9.153	0.061	9.296	0.038	9.679	0.018	9.555	0.030	9.474	0.035	8.875	0.083
15	9.250	0.038	9.095	0.058	9.256	0.040	9.659	0.020	9.523	0.032	9.434	0.040	8.780	0.095
16	9.205	0.045	9.036	0.059	9.219	0.037	9.642	0.017	9.495	0.028	9.386	0.048	8.694	0.086
17	9.159	0.046	8.980	0.056	9.178	0.041	9.621	0.021	9.465	0.030	9.346	0.040	8.598	0.096

图7为不同组分伴生金属层单位时间失重率与累计失重率曲线,从图中能够看到1#试样整体腐蚀失重率最小、腐蚀速度最小;2#试样整体腐蚀

失重率最大、腐蚀速度最大,整体趋势为添加Nb、Cr、Zr元素越多的试样整体的耐蚀性能越好,反之则越差。

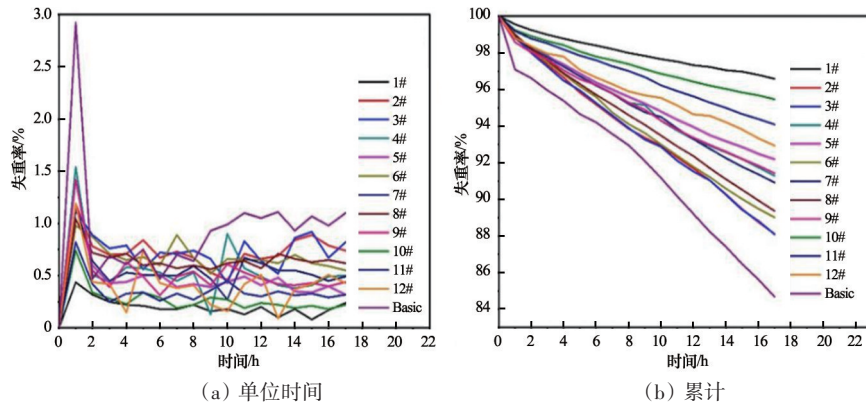
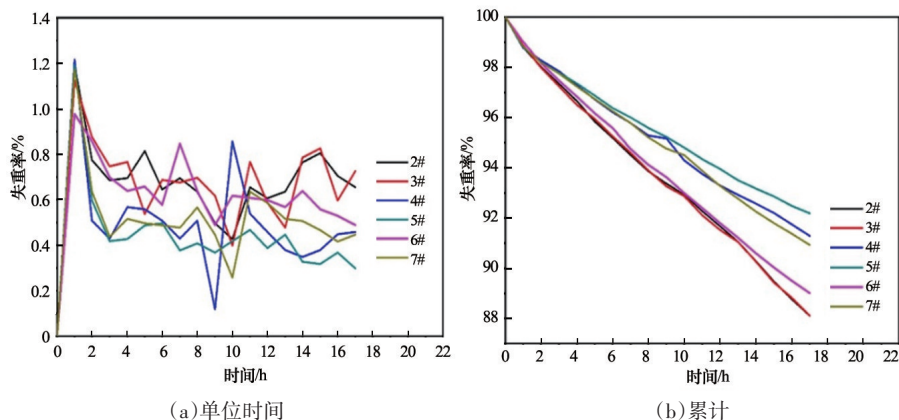
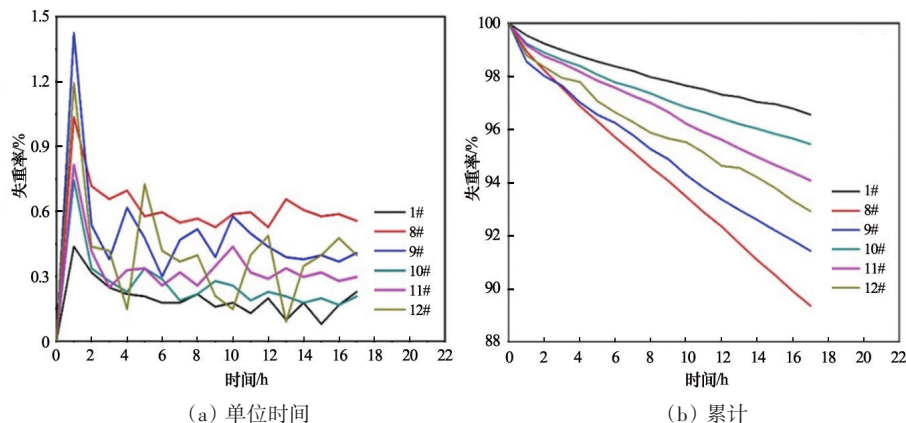


图7 试样腐蚀失重曲线

根据添加氧化铬含量不同,将试样分为2组进行耐蚀性能分析。图8是添加质量百分含量8%的CrO₃的2#~7#组分的腐蚀失重曲线,从图中可以看到整体腐蚀失重最小同时腐蚀速度最小的是5#试样,其Nb₂O₅、ZrO₂、CrO₃的添加量分别是4%、8%和8%;整体腐蚀失重最大同时腐蚀速度最大的是2#试样,其Nb₂O₅、ZrO₂、CrO₃的添加量分别是2%、4%

和8%。图9是添加质量百分含量13%的CrO₃的1#、8#~12#组分的腐蚀失重曲线,从图中可以看到,整体腐蚀失重最小、同时腐蚀速度最小的是1#试样,整体腐蚀失重最大、同时腐蚀速度最大的是8#试样。实验表明,在添加CrO₃质量相同的情况下,添加Nb、Zr元素越多的试样其整体防腐效果越好,反之则越差。

图8 8%CrO₃试样腐蚀失重曲线图9 13%CrO₃试样腐蚀失重曲线

12#试样的累计腐蚀失重大于11#试样,而2个试样的区别仅在于12#试样添加的ZrO₂含量多,该结果表明ZrO₂的添加对伴生金属层的耐蚀性能的影响小于Nb₂O₅与CrO₃,主要原因是Nb在陶瓷内衬油管伴生金属层中以析出物的形式弥散分布在Fe、Cr等其他金属元素中,形成对金属的弥散强化;Cr元素与伴生金属层的Fe、Nb元素固溶,形成对金属的固溶强化;而ZrO₂并不参加SHS,Zr元素也不能以金属单质的形式融入伴生金属层提升金属层的性能。

图10是Nb₂O₅、CrO₃、ZrO₂加入量相同条件下对应试样腐蚀失重对比,图中颜色相同的线上的点代表除分析元素含量不同,其余所有组分成分均相同的试样腐蚀失重数据。从图中可以直观地看到,随着Nb₂O₅的添加量从2%增加到4%,CrO₃的添加量从8%增加到13%,对应试样的腐蚀失重均呈现明显的下降趋势,而ZrO₂添加量从4%增加到8%,对应试样的腐蚀失重有升有降,并无明显对应关系。因此进一步验证了添加元素对提升伴生金属层耐蚀性能具有显著效果。其中1#组分耐蚀性能提升最多,耐蚀性能最好。

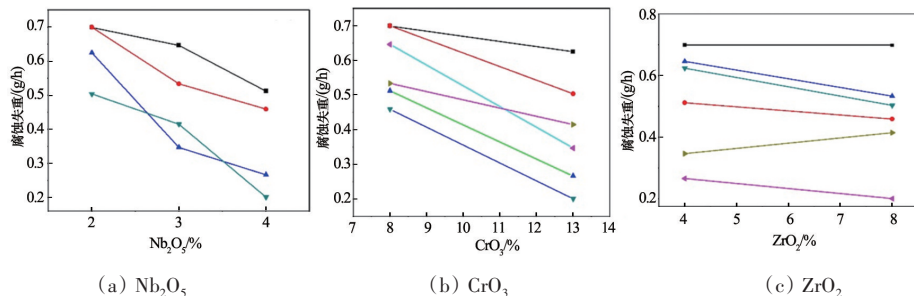


图10 添加组分对伴生金属层腐蚀失重的影响

3 结论

1) 添加的Nb、Cr元素能分别对伴生金属涂层中的Fe元素形成弥散强化和固溶强化,使SHS生成的伴生金属层由纯铁层升级为合金层,进而提高其伴生金属涂层的硬度值。添加的Zr元素由于不能以金属单质的形式融入伴生金属层,因此对伴生金属涂层的硬度值影响不大。

2) 伴生金属层的耐蚀性能与Nb、Cr元素添加量成正比,ZrO₂的添加量影响不大。1#组分制备的伴生金属表现出的耐蚀性能最好,腐蚀失重仅0.271 g,失重率为2.71%,而纯铁层的腐蚀失重为1.259 g,失重率12.77%,1#试样失重率仅为纯铁层的21.22%。

参考文献(References)

- [1] 李鹤林, 田伟. 面向“十二五”的油井管[J]. 钢管, 2012, 41(1): 1-6.
- [2] 李鹤林, 韩礼红, 张文利, 等. 高性能油井管的需求与发展[J]. 钢管, 2009, 38(1): 1-9.
- [3] 朱和国, 吴申庆, 王恒志, 等. SHS陶瓷内衬复合钢管的研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2002, 33(1): 22-23.
- [4] 杜忠泽, 符寒光. 陶瓷内衬复合钢管在输煤管道上的应用[J]. 水力采煤与管道运输, 2002, 13(2): 15-18.
- [5] 刘鹏. SHS陶瓷内衬复合钢管研究现状及应用前景[J]. 信阳师范学院学报, 1999, 12(3): 361-363.
- [6] 李厚补, 严密林, 戚东涛, 等. 自蔓延高温合成陶瓷内衬复合钢管的性能评价[J]. 材料热处理技术, 2011, 40(8): 112-115.
- [7] 赵忠民, 王建江, 叶明惠, 等. 重力分离SHS法制备陶瓷内衬复合钢管耐蚀性的研究[J]. 材料保护, 1998, 31(11): 16-17.
- [8] Nahid S, Karan P, Sivakumar P, et al. Self-propagating high-temperature synthesized ceramic materials for oil and gas wells: Application and the challenges[J]. Arabian Journal of Geosciences, 2019(12): 538-543.
- [9] Li Y, Jiang L, Lu Q. A study of ceramic-lined composite steel pipes prepared by SHS centrifugal-thermite process [J]. Science of Sintering, 2016, 48(1): 81-86.
- [10] Wang N, Han Y L, Zhang Y. Study on the microstructure of lining-ceramic layer[J]. Dianchi Advanced Materials Research, 2013, 833: 193-196.
- [11] Mahmoodian R, Rahbari R G, Hamdi M. The effects of an unexpected ceramic coating phase at the head of a pipe on joining and postprocessing of a ceramic-lined composite pipe[J]. Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 2013, 65(1): 80-85.
- [12] Karczewski K, Jozwiak S, Chojnacki M. The influence of different additives on the kinetics of self-propagating high-temperature synthesis during the sintering process of Fe and Al elemental powders[J]. Intermetallics, 2010 (18): 1401-1404.
- [13] 李斌, 王萍. ZrO₂纳米粉对Al-Si合金微弧氧化陶瓷层组织和性能的影响[J]. 西安工业大学学报, 2019(4): 442-450.
- [14] 侯星慧, 于景坤. SHS法陶瓷内衬复合钢管及其力学性能的研究[J]. 陶瓷学报, 2018(3): 282-286.
- [15] 朱昱, 葛禹锡, 黄锋, 等. SHS铸造技术制备涂层的研究进展[J]. 铸造, 2012(7): 733-736.
- [16] 朱昱, 孙书刚, 黄锋, 等. 纳米铝热体系制备陶瓷复合钢管组织及性能[J]. 材料热处理学报, 2012(2): 21-25.
- [17] 黄锋, 问朋朋, 何彦虎. 纳米TiO₂对离心自蔓延复合钢管组织性能的影响[J]. 湖州职业技术学院学报, 2016, 14(3): 72-75.
- [18] 席文君, 殷声, 赖和怡. 自蔓延-离心法制备的不锈钢内衬复合钢管的力学性能[J]. 金属学报, 1999(2): 137-140.
- [19] Xi W J, Yin S, Guo S J, et al. Stainless steel lined composite steel pipe prepared by centrifugal-SHS process [J]. Journal of Materials Science, 2000(35): 45-48.
- [20] 宋绪丁. 提高自蔓延高温合成复合管陶瓷层性能的研究[J]. 表面技术, 2005, 34(1): 38-55.
- [21] 李俊寿, 王双喜, 王建江, 等. SiO₂/CrO₃对SHS陶瓷内衬复合钢管性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(1): 95-99.
- [22] Yan H, Bi H, Li X, et al. Precipitation and mechanical properties of Nb-modified ferritic stainless steel during isothermal aging[J]. Materials Characterization, 2009, 60(3): 204-209.
- [23] 崔桂彬, 鞠新华, 张玉成, 等. 低碳钢中铌含量对奥氏体再结晶的影响[J]. 中国冶金, 2019, 29(8): 52-57.
- [24] 王才明, 肖维超, 周丽. 铝热还原法生产铌铁合金中影响铌收率的因素分析[J]. 稀有金属与硬质合金, 2005, 33(1): 55-60.
- [25] 王金淑, 周美玲, 李俊, 等. Fe₂O₃+CrO₃+Al系列陶瓷衬管组织性能的研究[C]//96秋季中国材料研讨会论文集. 北京: 化学工业出版社, 1997: 582-588.

Effect of alloying elements on basic properties of SHS associated metal coatings

FANG Bing¹, CHEN Haohui², WANG Shouze^{3*}, TIAN Haoliang¹, ZHANG Shu'ai⁴

1. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China
2. Troops 32383 of the People's Liberation Army of China, Beijing 100072, China
3. Jilin Province, Most Tiansheng Metal Ceramics Technology Co., Ltd., Jilin 138000, China
4. Yantai Vocational Collage, Yantai 264670, China

Abstract The effect of alloying elements on the basic properties of associated metal coatings is investigated. A seamless steel pipe with diameter of $\Phi 78 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 550 \text{ mm}$ is selected, and a long groove of $150 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ is set in advance at 200~350 mm from the inner wall of the pipe to the end of the pipe, and the associated metal coatings with different contents of alloying elements are prepared by self propagating high temperature synthesis technology. The effects of different alloy elements on pores, cracks, hardness and corrosion resistance of associated metal coatings are then investigated by Vickers hardness measurement, electron microscopic scanning and acid immersion corrosion test. After adding Nb and Cr elements, the hardness of the associated metal layer increases, pores and cracks are obviously reduced, and microstructure tends to be homogenized. The corrosion resistance of the associated metal layer is directly proportional to the amounts of Cr and Nb, but the amount of ZrO_2 has minor effect. The weight loss of associated metal coating with the best corrosion resistance is only 0.271 g, the weight loss rate is 2.71%, and the weight loss rate is only 21.22% of the pure iron layer. Addition of Nb and Cr can effectively improve the basic properties of the associated metal coating, while Zr has minor effect on the properties of the coating.

Keywords self propagating high-temperature synthesis; associated metal coatings; corrosion resistance; pores and cracks ●



(责任编辑 王丽娜)