



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94104459.9

[51]Int.Cl⁶

C23C 26/02

[43]公开日 1995年11月8日

[22]申请日 94.5.6

[71]申请人 北京科技大学

地址 100083北京市海淀区学院路30号

[72]发明人 殷声 柳牧 段辉平 林涛
魏延平 郭志猛 果世驹 赖和怡

[74]专利代理机构 北京科技大学专利代理事务所
代理人 刘月娥

B22D 13/00 B22D 19/08
B22D 19/16

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 耐蚀耐热钢内衬复合钢管制造技术

[57]摘要

本发明涉及一种耐蚀耐热钢内衬的复合钢管制造技术, 特征在于采用铝热-离心法, 在 Fe_2O_3+Al 物料中, 加入铬、镍、钨、钛等的氧化物, 利用铝热反应产生的高温, 将还原出的铁、铬、镍等金属和副产物 Al_2O_3 熔化。熔融金属形成不同类型的不锈钢或耐热钢。在离心力作用下, 不锈钢或耐热钢与外层母钢管结合成复合钢管。复合钢管形成冶金结合, 结合强度大于 $25Kg/mm^2$ 。Cr18Ni9 型不锈钢层在 10% H_2SO_4 和 10% HCl 中的腐蚀速度分别为 $4.4g/m^2 \cdot h$ 和 $3.5g/m^2 \cdot h$ 。

权 利 要 求 书

1. 一种耐蚀耐热钢内衬的复合钢管制造技术, 其特征在于采用铝热-离心法, 在反应物料 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ 中, 加入铬、镍、钨、钛等的氧化物 (也可以用铁合金的形式加入), 利用铝热反应产生的高温, 将还原出的铁、铬、镍等金属和副产物 Al_2O_3 熔化, 熔融金属形成沉淀硬化型、奥氏体型、奥氏体-铁素体型不锈钢或耐热钢, 在离心力的作用下, 不锈钢或耐热钢与外层母钢管结合成复合钢管。

2. 根据权利要求1所述的耐蚀耐热钢内衬的复合钢管制造技术, 其特征在于反应物料在 $100\sim 450^\circ\text{C}$ 预热, 物料预热后装入母钢管中或者母钢管带反应物料一起预热。

3. 根据权利要求1或2所述的耐蚀耐热钢内衬复合钢管制造技术, 其特征在于, 反应物料中, Al 的加入量比化学计量欠量 $5\sim 25\%$ 。

4. 按权利要求1或2所述的耐蚀耐热钢内衬复合钢管制造技术, 其特征在于离心力在 $50\sim 300\text{G}$ 之间选择, G 为重力加速度。

说 明 书

耐蚀耐热钢内衬复合钢管制造技术

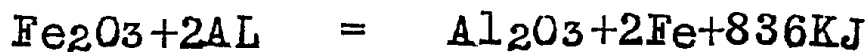
本发明属于复合钢管制造技术。

耐蚀耐热钢管广泛应用于化工、石化、冶金、轻工等部门。但是，在许多场合下，输送介质的腐蚀性不强，不需要使用整体不锈钢管。在某些要求耐热的场合，也不需要使用整体耐热钢管。使用不锈钢内衬复合钢管，或耐热钢内衬复合钢管就可以大大降低成本。

制造不锈钢内衬或耐热钢内衬的复合钢管的传统方法有两种。一种方法是，采用机械的方法将不锈钢（或耐热钢）内管和碳钢（或低合金钢）外管组合起来并热加工成复合管。这种复合钢管的缺点是，管的偏心度大，两管之间缺乏冶金结合，结合强度低，介质易渗入其间。另一种方法是，采用离心铸造法制造复合钢管。其缺点是，内外管之间元素的长距离扩散，损坏了不锈钢的耐腐蚀性和外管的机械强度。

铝热-离心法已被应用于陶瓷内衬钢管的制造（例如，日本专利 J 58047550 和中国专利 CN 1059376A）。本发明的目的在于采用铝热-离心法制造耐蚀耐热钢内衬的复合钢管，降低复合管的成本，增加复合管的品种和使用范围。

本发明的基本构思是，利用铝热法还原铁、铬、镍等金属的氧化物，放热反应产生的高温使生成物铁、铬、镍和氧化铝等熔化，同时，铁等金属形成不锈钢（或耐热钢）。在离心力的作用下，比重较大的不锈钢（或耐热钢）和外层母管结合成复合钢管。而比重较轻的氧化铝则浮在钢管的内表面。除去氧化物渣层，就得到不锈钢（或耐热钢）内衬的复合钢管。主要反应如下：



制造耐蚀耐热钢复合管的关键在于如何获得符合不锈钢或耐热钢组成的钢层。Al极易溶入Fe中。钢中过量的Al含量，损害钢的加工性。由于Cr的氧化物难还原完全，钢中Cr含量的欠量，降低钢的耐蚀耐热性。本发明的思路是，提高燃烧反应温度和高温停留时间，使反应进行完全，从而降低钢的Al含量，提高Cr含量。同时，在配料中Al的加入量比化学计量减少5~25%，有效地降低了钢中的Al含量。

本发明详细说明如下。

1. Fe_2O_3 和Al是主要反应物料，按反应式 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al} \rightarrow \text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Q}$ ，形成Fe基体。Q是反应放热，产生高温使生成物熔化。在上述反应物料中，同时加入NiO和 Cr_2O_3 （或 CrO_3 ，铬铁）及还原剂Al，通过铝热反应生成的Ni，Cr溶入Fe中，形成不锈钢。若在物料中再加入 WO_3 、 TiO_2 等，则可形成耐热钢。在离心力作用下，熔融不锈钢与外层母管结合成复合钢管，而熔融 Al_2O_3 等则浮在钢管内表面形成渣层。

2. 反应物料预热至 $100\sim 450^\circ\text{C}$ ，提高了燃烧反应温度和高温停留时间，使反应进行完全，从而减少钢中Al含量，提高Cr含量，使钢的组成符合要求。预热的方法可从下述两种方法中选择：

①物料预热后装入母钢管中；②母钢管带物料一起预热。

3. 反应物料中Al的加入量，比化学计量欠量5~25%。

4. 离心力在 $50\sim 300\text{G}$ 之间选择。G是重力加速度。

本发明的优点在于可制造不同类型的不锈钢和耐热钢内衬的复合钢管。复合钢管两层间结合强度大于 25 kgf/mm^2 。复合钢管具有良好的耐蚀耐热性。复合钢管的成本比传统复合钢管和整体不锈钢、耐热钢管低廉，应用范围广泛。

实例1:

母管为20碳钢管，外径 $\varnothing 76 \text{ mm}$ ，壁厚 4 mm ，长1米。母管内装入经混合和 100°C 预热的物料：1900克 Fe_2O_3 ，300克 CrO_3 ，300克 Cr_2O_3 ，140克 NiO 和 740克 Al 粉。钢管夹固在离心机上，开动离心机，转速1800转/分。借钨丝点燃反应物料。经离心力下的高温燃烧反应，熔融产物不锈钢层与碳钢外管结合成复合钢管，而浮在钢管内表面的 Al_2O_3 等氧化物渣层被去掉。获得的复合管的不锈钢层厚约 1.2 mm ，其成分为 (%)：Cr 17.6，Ni 7.1，Al 1.4，C < 0.01 ，余量为 Fe。复合钢管的结合强度(剪切强度)大于 25 kgf/mm^2 。不锈钢层硬度 HRB 94-106，在 10% H_2SO_4 和 10% HCl 中 (20°C)，腐蚀速度分别为 $18.9 \text{ g/m}^2\cdot\text{h}$ 和 $13.1 \text{ g/m}^2\cdot\text{h}$ 。显微组织见图 1。

实例 2:

1750克 Fe_2O_3 ，600克 Cr_2O_3 ，400克铬铁(含 Cr 65%)，210克 NiO 和 800克 Al 粉，经混合和 350°C 预热，装入例1的钢管中，并按例1制成不锈钢内衬的复合钢管。不锈钢层厚约 1.4 mm ，成分为 (%)：Cr 18.2，Ni 8.3，Al 0.3，C < 0.01 ，余量为 Fe。复合钢的结合强度大于 25 kgf/mm^2 。在 10% H_2SO_4 和 10% HCl 中 (20°C)，腐蚀速度分别为 $4.4 \text{ g/m}^2\cdot\text{h}$ 和 $3.5 \text{ g/m}^2\cdot\text{h}$ 。显微组织见图 2。

实例3:

1750克 Fe_2O_3 ，600克 Cr_2O_3 ，560克铬铁(含Cr 65%)，210克NiO和800克Al粉，经混合和450℃预热，装入例1的钢管中，并按例1制成不锈钢内衬的复合钢管。不锈钢层厚约1.5mm，成分为(%)：Cr24.4，Ni8.4，Al 0.1，C < 0.01，余量为Fe。在10% H_2SO_4 中(20℃)，腐蚀速度为 $0.04\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 。

实例4:

1120克 Fe_2O_3 ，540克 Cr_2O_3 ，940克NiO，140克 WO_3 ，100克 TiO_2 ，60克铬铁(含Cr65%)，和810克Al粉经混合和300℃预热，装入15CrMo耐热钢管中，外径 \varnothing 89mm，壁厚6mm，长1m 按例1制成耐热钢内衬的复合钢管。耐热钢层厚约1.0mm，成分为(%)：Cr14.1，Ni37.2，W 5.5，Ti2.9，Al 1.6，C < 0.01，余量为Fe。

下面结合附图进一步说明。

图1是实例1不锈钢内衬复合钢管的SEM照片。左侧为不锈钢右侧为碳钢，中间层为过渡层，约200 μm 厚。图中Cr、Ni和Al的分布曲线。元素的含量从不锈钢到碳钢逐渐下降。不锈钢与碳钢的过渡层呈明显的冶金结合。不锈钢组织主要是奥氏体，含部分珠光体。过渡层组织为等轴晶。不锈钢组织为柱状晶。

图2为实例2的显微组织和Cr、Ni、Al元素的分布曲线。过渡层约60 μm 厚。不锈钢层为奥氏体组织。

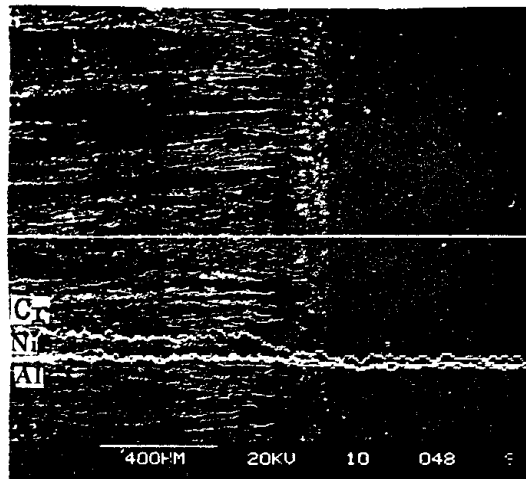


图1 不锈钢内衬钢管的显微组织

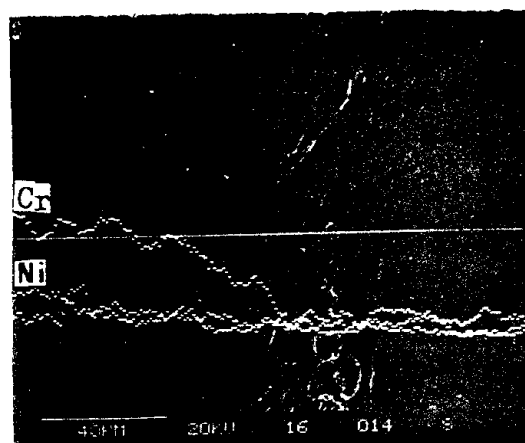


图2 不锈钢、过渡层和碳钢层内的元素分布