

层压金属复合用隔离膜的制备及性能

张凤珍¹ 杜顺林¹ 王庭昆² 姜庆伟³

(1. 昆明钢铁控股有限公司科技创新中心, 云南 昆明 650302; 2. 云南昆钢新型复合材料开发有限公司, 云南 昆明 650302; 3. 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650000)

摘要: 为解决层状金属复合材料在制坯—热轧过程中隔离剂添加困难及均匀性的关键问题, 采用具有耐高温特性的无机物为原料通过高分子改性技术制备高耐热性的热轧层压金属复合材料隔离膜, 通过扫描电镜、材料万能试验机及热重分析仪等研究隔离膜的微观结构、力学性能和热分解特性, 并进行实际轧制效果验证。结果表明: 应用高分子改性技术制备的层压金属隔离膜, 无机物嵌入分散于有机高分子材料骨架, 复合板坯热轧过程中高分子材料充分热分解而留下耐高温无机物在金属表面发挥隔离复层金属非结合面结合功效。耐高温无机物质量分数为 55% ~ 75% 时, 制备的隔离膜柔韧性较好。耐高温无机物粒度对复层金属表面质量存在一定影响, 宜筛选粒径 $E \mu\text{m}$ 以下耐高温无机物为原料制备隔离膜。

关键词: 层压金属复合材料; 隔离膜; 高分子改性; 耐高温无机物; 热分解

中图分类号: TF823, TG335.8 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2020)05-0071-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.05.012

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Preparation and Properties of Isolating Membrane for Hot Rolled Metallic Composite

Zhang Fengzhen¹, Du Shunlin¹, Wang Tingkun², Jiang Qingwei³

(1. Science and Technology Innovation Center of Kunming Iron and Steel Holding Co., Ltd., Kunming 650302, Yunnan, China; 2. Yunnan Kunming New Composite Materials Development Co., Ltd., Kunming 650302, Yunnan, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650000, Yunnan, China)

Abstract: To solve the problems of isolation agent addition in blocking-hot rolling process for layered metal composites, isolation membrane with high heat resistance used for hot rolling laminated metal composite was prepared using inorganic substance with high temperature resistant as raw material which was modified by polymer. The microstructure, mechanical properties and thermal decomposition characteristics of the isolation membrane were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), the material universal testing machine and thermogravimetric analyzer, respectively. And the actual rolling effects of the membrane were also verified. The results show that the inorganic substance is embedded and dispersed in the framework of organic polymer which can be fully decomposed in the hot rolling process of the composite slab. And the inorganic substance remains in the surface of the metal, isolating the bonding of the unbonded surface of the cladding metal. The isolation membrane with a better toughness can be obtained at 55% ~ 75% of the inorganic substance. The particle size of the inorganic substance has an effect on the surface quality of the laminated metal, and it is optimized at less than $E \mu\text{m}$.

Key words: laminated metal composites; isolation membrane; polymer modification; high temperature inorganic material; thermal decomposition

收稿日期: 2020-06-08

基金项目: 国家自然科学基金(51201077)资助。

作者简介: 张凤珍(1974—), 女, 云南安宁人, 工程硕士, 高级工程师, 长期从事金属材料制备工艺隔离剂的研究工作, E-mail: 1553533024@qq.com; 姜庆伟(1978—), 男, 山东济宁人, 通讯作者, 工学博士, 副教授, 长期从事层状金属复合技术的研究工作, E-mail: jqw6@163.com。

0 引言

层状金属复合材料是利用复合技术使两种或两种以上物理、化学和力学性能不同的金属之间实现牢固冶金结合而得到的新型材料。科学地选择组元材料,合理设计叠加结构,就可以使层状复合材料获得单种金属不可比拟的优点,复合材料在保持复层金属特性的前提下,显著地增强复合材料的机械、物理与化学等综合性能,形成优势互补效应,从而可节约珍贵资源,可以满足特殊环境下对材料性能的要求^[1-3]。

层状金属复合材料轧制法是将两种表面洁净的金属相互贴合在一起,在一定的温度和轧制压力作用下实现异种材料的冶金结合。世界上80%的复合板采用轧制法生产,其中热轧复合法是目前应用最广泛的金属复合技术^[4-6]。采用不同金属材料制备对称板坯,通过热轧轧制实现复层金属与基层金属间的冶金结合,然后再分卷处理得到成品复合板卷,是常见的复合处理方法。热轧复合关键在于根据金属延伸率在复层金属非结合面间涂覆适量隔离剂胶粘层。由于隔离剂在高温下是一种粉状物质,隔离剂如果过多就会导致堆积现象发生,在大吨位轧制压力作用下的板坯层间存在来回窜动,造成复合材料复层金属表面质量下降。隔离剂如果太少,会造成热轧后复层金属非结合面的局部粘连,导致分卷困难^[6]。

目前业界涂敷隔离剂通常为胶液与无机隔离剂混合,人工涂刷隔离剂胶粘层,其处理工序繁杂且受胶液凝固、涂层厚度均匀性影响往往造成复层金属非结合面热轧局部冶金结合难以分卷为商品板卷,其严重影响热轧金属复合材料的生产效率和成材率提升,因此,对称复合板坯隔离层技术成为亟需研究并突破的关键技术。理想的隔离处理技术应将隔离剂预制成具有韧性的片材或膜,复合金属板坯制坯工序直接将预制的隔离膜片材直接铺覆于复层金属材料之间,通过片材厚度控制无机物添加量,控制片材厚度均匀性实现无机物在复层金属表面分布的均匀性。然而该处理方式尚未见文献报道。

基于上述思路,笔者借助于高分子改性技术创新地将耐高温无机物作为填充物料添加入高分子材料,以高分子材料为载体制备不同规格厚度均匀的隔离膜片材,同时巧妙地利用高分子材料热分解特性在层压技术复合板坯加热过程中去除高分子材料

解决了层压金属复合材料耐高温无机物快速准确铺覆于复层金属材料难题。

1 隔离膜的制备及性能测试

1.1 主要原料

耐高温无机物 M,粒度为 10~70 μm ,市售工业级;聚乙烯树脂,中国石油天然气股份有限公司;偶联剂辅料,南京飞腾化工有限公司。

1.2 工业制备设施

高混机 SHR-A,江苏张家港市鸿运机械制造有限公司;密炼机 J10 L 强力加压利拿式密炼机,江西蔡氏机械设备有限公司;单螺杆挤出机 YM-PR-480,江西蔡氏机械设备有限公司;片材生产线 PY1000/120-100-65-45 杭州康发塑料机械有限公司。

1.3 制备及测试

质量分数为 50%~80%的耐高温无机物作为填充物加入 5%~10%偶联剂辅料在高混机高速混合表面处理后加入 15%~40%聚乙烯树脂于密炼机中密炼,并在 180~200 $^{\circ}\text{C}$ 条件下塑化挤出切粒得到耐高温无机物高分子改性母粒。

将上述耐高温无机物高分子改性母粒在片材挤出生产线上在模头温度为 195 $^{\circ}\text{C}$,螺杆最大转速为 600~1 000 r/min 的挤压条件下,控制模头挤出间隙制得具有一定厚度的耐高温无机物隔离膜片材。

采用扫描电镜、材料万能试验机及热重分析仪等,在实验室对制备的隔离膜片材进行了分析测试,包括隔离膜的厚度均匀性、微观结构、力学性能和热分解特性等。

1.4 隔离膜效果验证及耐高温无机物粒度优化试验

为确定预制的隔离膜在热轧过程能否发挥隔离效果,在武钢研究院 800 热轧试验机组进行层状金属复合材料制备试验。

同时,为探讨耐高温无机物粒度对层状金属隔离材料复层金属表面质量的影响,采用相应规格的复层金属、基层金属材料,复层金属在同等表面粗糙度条件下,以隔离剂粒度为变量开展单因子隔离剂粒度影响试验筛选合适的耐高温无机物粒度。试验材料选用同等厚度的不锈钢及碳钢制备 SUS304+Q235 对称不锈钢复合坯,该批试验坯尺寸规格 144 mm $\times$ 300 mm $\times$ 300 mm,其中编号分别为 11[#]、12[#]、13[#]、14[#]复合坯,其隔离膜选用耐高温无机物粒度不同,对应粒径分别为 C、D、E、F,且粒径关系为 C>D>E>F,无机物填充量相同,同等厚度规格(0.3 mm)

隔离膜。在武钢研究院 800 热轧试验机组在同等轧制条件下制备厚度规格为 10 mm 复合中厚成品板(试验延伸系数为 14.4)。

2 隔离膜特性测试与分析

2.1 隔离膜厚度均匀性测定

采用厚度测量规,依据 GB/T6672 标准,对幅宽为 1 000 mm 厚度为 0.2、0.4、0.6、0.7 mm 隔离膜横

向进行厚度均匀性测量,测量结果见图 1。结果表明:无论是 0.2 mm 规格还是 0.7 mm 规格的隔离膜,采用共混挤压法获得的隔离膜厚度偏差均在 ± 0.05 mm 以内。隔离膜厚度均匀可以确保了隔离膜均匀分布在复合坯复层金属表面,为后续加热、热轧过程中聚乙烯树脂分解后剩余耐高温无机物均匀分布于复层金属表面,取得均匀良好的隔离效果提供了保障。

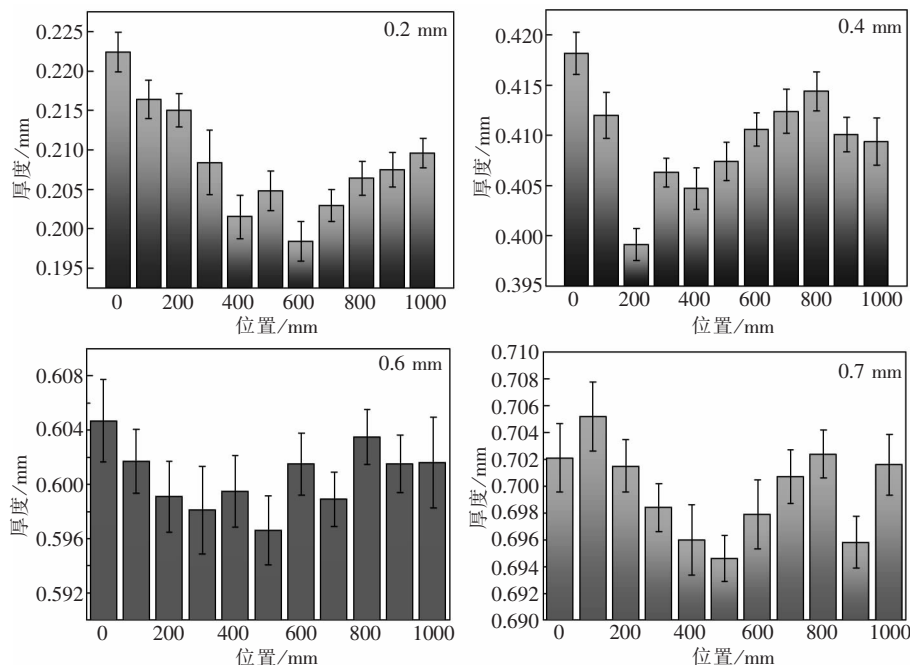


图 1 幅宽为 1 000 mm 不同厚度规格隔离膜横向厚度变化

Fig. 1 Thickness changes of isolating membrane with width of 1 000 mm

2.2 隔离膜的热重分析与结果

选取相同粒径的耐高温无机物,在无机物含量为 50% ~ 80% 任意选取含量分别为 A%、B% 的隔离膜,在氧气流量为 14 mL/min,氮气流量为 50 mL/min,升温速率为 10 °C/min 的条件下,用 STA449C 同步热分析仪对隔离膜的热分解重量变化进行分析测定,结果见图 2。

由图 2 可知,隔离膜 0 ~ 1 200 °C 下主要经历如下三段分解过程:首先在 0 ~ 250 °C,隔离膜开始出现软熔,样品重量变化较小;在 250 ~ 510 °C,隔离膜重量迅速下降并逐渐达到最低点,样品损失率超过了 35%;当温度超过 710 °C,样品重量趋近于恒重,样品重量变化趋近于零。原因分析:聚乙烯因分子量不同,熔点一般为 105 ~ 135 °C 左右,热分解温度为 335 ~ 450 °C,第一阶段 0 ~ 250 °C 重量变化主要

是偶联剂辅料等开始分解,因此样品重量变化相对较小,第二阶段 250 ~ 325 °C 重量变化主要为偶联剂辅料分解,温度超过 335 ~ 360 °C 后聚乙烯持续分解,因此第二阶段重量变化较明显,第三阶段隔离膜中全部有机高分子材料分解完全,只残余相应耐高温无机物。

通过热重分析结果可以预见在复合板坯热轧加热过程中,随着复合板坯温度逐步提高,金属复层之间的隔离膜中有机高分子材料可以完全分解,只残余耐高温无机物分布于复层金属材料之间。

2.3 无机物填充量对隔离膜力学性能的影响

选取厚度规格为 0.4 mm 的隔离膜依据 GB/T104.3 标准测试,试样为 II 型,试样宽度 15 mm ± 0.1 mm,夹具间距 100 mm ± 0.5 mm,试验速度为 50 mm/min ± 5 mm/min,按片材纵横方向各取 5 个

试样,测试隔离膜抗拉强度、伸长率,试验结果分别以纵横方向测试结果的算术平均值进行表征。

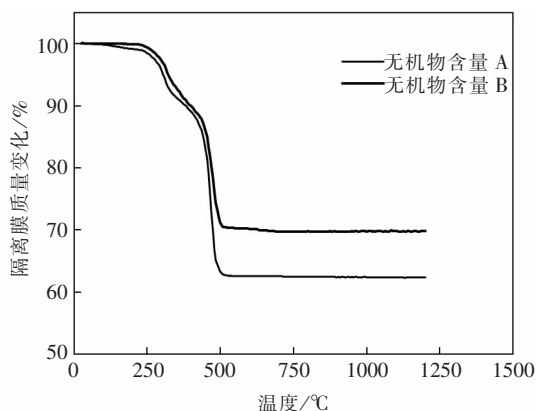


图2 不同含量的耐高温无机物隔离膜 TGA 曲线
Fig. 2 TGA curves of isolation membranes with two contents of high-temperature resistant inorganic substances

图3为无机物填充量对隔离膜抗拉强度、伸长率影响测量结果趋势。从图3可见,隔离膜横向抗拉强度随着无机物填充量的增加而呈现明显的下降趋势,对于纵向抗拉强度而言,其在50%~55%的区间内,甚至呈现线性下降趋势。

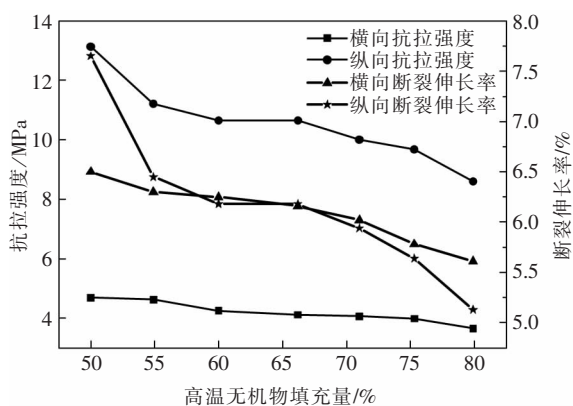


图3 无机物填充量对隔离膜抗拉强度、伸长率影响
Fig. 3 Influence of inorganic substance filling amount on tensile strength and elongation of isolation membrane

添加量超过60%以后,横纵向抗拉抗张强度下降趋势均趋缓,这是由于初期添加时,无机物在有机高分子内部的嵌入破坏了高分子链段间的链接,形成了杂化效应,从而令以高分子材料为骨架的隔离膜抗拉强度性能下降。随着无机粒子的进一步加入

和分散,隔离膜内部由无机粒子所形成的孤岛效应消失,抗拉强度下降趋势变缓,但过高的无机粒子加入(>75%),也会造成隔离膜强度失衡。

由图3还可以看出,无机粒子的加入在降低隔离膜抗拉强度的同时,也同步降低了隔离膜的拉伸变形率,其原因也是由于无机粒子对高分子链段的破坏所导致的,在降低高分子链段链接位点的同时,过高无机粒子的加入也加大了高分子链段结合间隙,结合强度降低,拉伸变形率下降。因此,为确保隔离膜具有一定的柔韧性,耐高温无机物质量分数应控制在55%~75%。

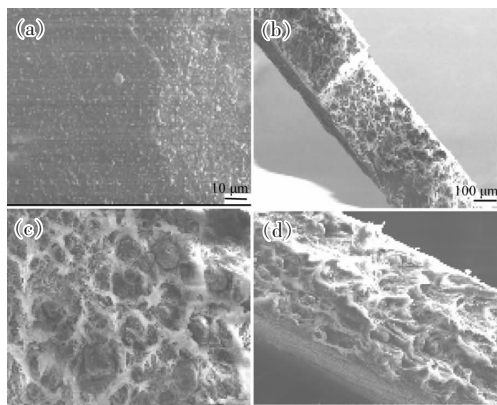
2.4 隔离膜 SEM 分析结果

对隔离膜样品表面及截面喷金处理后,在Zeiss EVO18型扫描电镜中对隔离膜的表面和截面进行分析。图4(a)、(b)为厚0.2 mm、填充量为E规格无机物的隔离膜的平面及断面形貌。图4(c)、(d)为隔离膜断口样品局部放大形貌。从图4(a)中可以看出,隔离膜的表面相对光滑,几乎没有大的团聚性无机物粒子出现,也没有分离性气泡出现。图4(b)中的截面也证实了这一点,可以明显看出无机粒子在有机高分子中的分散。另外,由图4(c)、(d)中可以进一步看出,采用高分子改性技术后,有机物起到骨架作用对无机粒子形成了有效包裹,耐高温无机物在有机高分子中的均匀分布,确保了热轧加热高温条件下有机高分子材料热分解之后耐高温无机物于复层金属材料之间分布的均匀性,发挥隔离防止复层金属冶金结合作用,从而减少对复合材加工的影响。

3 应用案例

3.1 武钢研究院800热轧机组隔离膜效果验证

隔离膜效果验证试验在武钢研究院800热轧试验机组上进行,轧制厚度为10 mm的复合板,轧后取任一试样进行宏观热轧隔离效果验证检查,图5为热轧复合板未切边处理前复层金属与基层金属横断面,从图5可见,复层金属与基层金属已经完全实现冶金结合;上下层复合金属材料不锈钢未结合为一体。表明上下层复合金属材料之间在制坯时预铺的隔离膜,在热轧过程中隔离作用明显。图6为切边后复层金属与基层金属结合情况,上、下层复层金属材料存在明显分界线,适当再切边后上、下层复层金属材料自动分离,证明所制备的隔离膜防止金属粘接结合隔离效果良好。



(a)平面形貌;(b)断面形貌;(c)断口;(d)断口放大

图4 隔离膜 SEM 分析

Fig. 4 SEM of isolation membrane



图5 热轧复合板未切边后处理前横断面

Fig. 5 Cross section of hot rolled composite plate before trimming



图6 切边后热轧复合产品板复层金属与基层金属结合情况

Fig. 6 Combination of laminated metal and base metal of hot rolled composite product plate after trimming

进一步对不同粒度无机物制备的隔离膜进行复合轧制试验,并将轧制的 10 mm 复合成品板切边、冲洗复层金属表面后,检查复层金属表面质量,测试复层金属表面粗糙度。

结果表明,11[#]、12[#] 样板复层表面存在明显隔离

剂堆积痕迹,13[#]、14[#] 样品复层表面光洁,无隔离剂堆积现象。即耐高温无机物粒度大于 $E \mu\text{m}$,复合板复层表面出现隔离剂堆积现象,而粒度小于 $E \mu\text{m}$,复合板复层表面光洁。进一步对比 13[#]、14[#] 样品复层表面,可以确定二者表面光洁度基本无差别,因此隔离膜耐高温无机物较适宜的粒径为 $E \mu\text{m}$ 以下。

在复合板延伸系数均为 14.4 条件下,对成品复层金属表面(不锈钢)测量表面粗糙度,结果见表 1。

表 1 不同粒度隔离膜与金属复层表面粗糙度测量结果

Table 1 Surface roughness of metal cladding with isolation membrane of different particle size

编号	高温无机物粒度	复层表面粗糙度/ μm
11 [#]	C	4.513
12 [#]	D	2.194
13 [#]	E	1.913
14 [#]	F	0.708

由表 1 可见,13[#] 样品表面粗糙度为 $1.913 \mu\text{m}$ 、14[#] 样品为 $0.708 \mu\text{m}$,与 11[#]、12[#] 样品比较复层表面粗糙度大幅降低,表明隔离膜中高温无机物粒径对复合板复层表面质量有一定的影响,制坯工序高温无机物粒度越小,对复合板复层表面影响越小,隔离膜耐高温无机物较适宜的粒度为 $E \mu\text{m}$ 以下。

3.2 其他案例

热轧层压金属复合材料隔离膜开创性地研制成功后,一直应用于昆钢不锈钢复合板卷、耐磨复合材料板卷制坯—轧制生产实践,效果良好,同时在钛—钢对称复合锻压试验中亦充分发挥了隔离效能,见图 7~9。

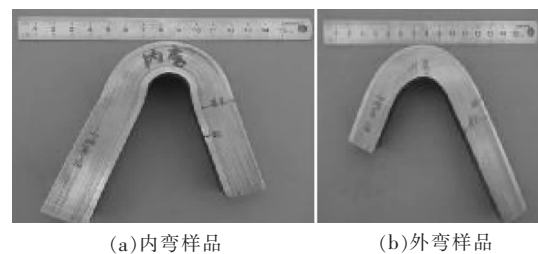


图7 钛—钢锻压复合样品内外弯样品

Fig. 7 Titanium-steel composite forging sample with internal and external bending

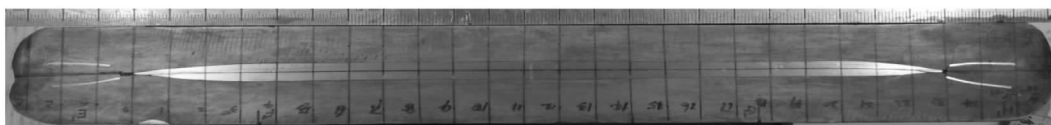


图8 钛—钢复合锻压样品(TA1-Q235)

Fig. 8 Titanium-steel composite forging sample(TA1-Q235)



图9 隔离膜生产实际应用

Fig. 9 Practical application of isolation membrane

4 结论

1) 以耐高温无机物为原料,通过高分子改性技术制备隔离膜,在复合板坯制坯工序直接铺覆隔离

膜,热轧过程隔离膜中高分子有机物充分分解,只残余耐高温无机物均匀铺覆于复层金属板面起到热轧过程中防止复层金属冶金作用,从而实现了热轧金属复合隔离处理。

2) 耐高温无机物质量分数为 55% ~ 75%,有机—无机杂化法制备的隔离膜具有一定的柔韧性,实现了耐高温无机物在有机高分子材料中的均匀分散。

3) 耐高温无机物粒度对复层金属表面质量存在一定影响,宜筛选粒径 $E \mu\text{m}$ 以下耐高温无机物为原料制备隔离膜,其不易在复层金属表面形成隔离剂堆积,对复层金属表面质量影响较小。

参考文献

- [1] Chen Xingzhang. Review of laminar composite metal material manufacturing technique [J]. Nonferrous Materials and Engineering 2017, 38(2): 63–66.
(陈兴章. 层状金属复合材料技术创新及发展趋势综述[J]. 有色金属材料与工程 2017, 38(2): 63–66.)
- [2] Lai Chunming, Zhang Maiqiu. Basic principle of cumulative rolling and its application in the preparation of metal laminates [J]. Science and Technology Innovation Review 2018, 15(31): 69–70, 72.
(赖春明, 张麦秋. 累积叠轧技术的基本原理及其在金属层状复合板材制备中的应用[J]. 科技创新导报 2018, 15(31): 69–70, 72.)
- [3] Chen Liansheng, Zhang Xinlei, Zheng Xiaoping *et al.* Research status of bimetal laminated composite plate prepared by polling process [J]. Rare Metal Materials and Engineering 2018 (10): 3243–3250.
(陈连生, 张鑫磊, 郑小平, 等. 轧制双金属复合板材的研究现状[J]. 稀有金属材料与工程 2018(10): 3243–3250.)
- [4] Zha Chunhe, Dai Yanhong, Yang Meimei. Manufacturing technology and application of stainless steel clad plate in China [J]. Steel Rolling 2018, 35(6): 55–61.
(查春和, 戴燕红, 杨梅梅. 我国不锈钢复合板材的制造技术及应用[J]. 轧钢 2018, 35(6): 55–61.)
- [5] Li Long, Bi Jianhua, Zhou Dejing. Production and application of metal clad plate and strip in China [J]. Steel Rolling 2017, 34(2): 43–47.
(李龙, 毕建华, 周德敬. 我国金属复合板带材的生产及应用[J]. 轧钢 2017, 34(2): 43–47.)
- [6] Pang Yuhua, Zhang Zheng, Wu Cheng *et al.* Study on the process of 304/Q235 rolled clad plates [J]. Heavy Machinery 2004 (4): 27–30.
(庞玉华, 张郑, 吴成, 等. 轧制 304/Q235 复合板工艺研究[J]. 重型机械 2004(4): 27–30.)

编辑 杨冬梅

世界首台套球团烟气超低排放示范工程在河钢投用

近期,“十三五”国家重大研发课题“球团烟气多污染物超低排放技术及示范”研究取得重大成果,在河钢集团建成并投产了世界首台套“嵌入式 SNCR+梯级氧化脱硝+SDA 协同吸收+预荷电袋式除尘”示范工程项目。第三方检测结果表明:球团烟气颗粒物、二氧化硫、氮氧化物排放浓度分别 <5 、 <20 、 $<30 \text{ mg/m}^3$,均优于国家最新超低排放标准。

摘自 http://hebei.hebnews.cn/2020-08/04/content_8035924.htm