

铜基高通量换热管内多孔层的制备及性能研究

赵 洋¹⁾, 任淑彬^{1,2)✉}, 王凤林³⁾, 曲选辉^{1,2)}

1) 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083

2) 北京科技大学先进粉末冶金材料与技术北京市重点实验室, 北京 100083

3) 北京广厦环能科技股份有限公司, 北京 102299

✉通信作者, E-mail: sbren@ustb.edu.cn

摘要 烧结型高通量换热管是通过在普通换热管内表面烧结一定厚度的多孔金属层达到强化沸腾传热的效果, 多孔层的烧结温度对基管性能不能有损伤, 同时要求多孔层本身孔隙连通, 与基管结合较好, 且耐蚀性与基管相当。本文设计了一种适用于铁白铜基管 (BFe10-1-1) 的管内多孔层烧结合金粉末 Cu-10%Ni-20%Zn-2%Sn (质量分数), 该粉末成分耐蚀性优于基管。烧结实验结果表明, 该合金粉末在 940 °C 下烧结时对基管性能无损伤, 烧结后与基管结合良好, 同时粉末多孔层内部孔隙均匀联通; 进一步的应用实验也证明, 该多孔层合金粉末具有非常好的传热效果。

关键词 高通量; 换热管; 铜基粉末; 多孔层; 烧结温度

分类号 TQ051.5

Preparation and properties of porous layer in copper based high flux heat transfer tube

ZHAO Yang¹⁾, REN Shu-bin^{1,2)✉}, WANG Feng-lin³⁾, QU Xuan-hui^{1,2)}

1) Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Beijing Key Laboratory for Advanced Powder Metallurgy and Particulate Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

3) Beijing Groundsun Technology Co., Ltd., Beijing 102299, China

✉Corresponding author: E-mail: sbren@ustb.edu.cn

ABSTRACT The sintered high flux heat transfer tube shows the effect of strengthening boiling heat transfer by sintering the porous metal layer with a certain thickness on the inner surface of ordinary heat transfer tube. It is required that the sintering temperature of porous layer cannot damage the base tube properties, the pores in porous layer should be connected and well bonded to the base tube, and the corrosion resistance of porous layer should be similar with that of base tube. A novel alloy powder was designed as Cu-10%Ni-20%Zn-2%Sn by mass in this paper, which is suitable for sintering the inside porous layer used in copper based high flux heat transfer tube (BFe10-1-1), the corrosion resistance of this alloy powder was higher than that of the base tube. The sintering experiment results show that, sintering this alloy powder at 940 °C has no damage to the base tube properties, and the inside porous layer sintered by this alloy powder shows a good bond with the base tube. Meanwhile, the internal pores in porous layer are uniformly

connected. Further application experiments also demonstrate that the alloy powder used for porous layer in this paper has an excellent effect on the heat transfer.

KEY WORDS high flux; heat transfer tube; copper based powders; porous layer; sintering temperature

高通量管换热器是用于强化沸腾传热的高效换热器^[1-4], 通过在金属光管的外表面或内表面人为制造金属多孔层, 提供大量的毛细孔穴, 为沸腾传热提供大量汽化核心。和光滑表面相比, 多孔表面上汽泡发射频率高, 活化孔数多, 汽泡跃离直径大, 因而能实现低温差下的高效传热, 有利于实现能源的梯级利用, 提高能源利用率, 减少废热排放^[5-7]。高通量管主要分为烧结型高通量管、火焰喷涂型高通量管和机加工型高通量管^[8-9], 其中烧结型高通量管是指采用粉末冶金的方法在普通换热管表面烧结出一薄层具有特定结构的多孔表面高效换热管, 其表面多孔层的凹穴与孔隙相互连通, 可以显著强化沸腾传热, 传热效果可达到光滑管的 3~10 倍, 是至今为止换热系数最高的管式传热元件, 尤其适用于烷烃、烯烃、醇类、氟利昂等介质^[4-5]。

烧结型表面多孔高通量换热管的研究始于 20 世纪 60 年代^[10]。20 世纪 70 年代, 美国 UOP 公司推出商用烧结型表面多孔铜基高通量换热器

(BFe10-1-1), 国内新建和改造的重要石化装置大量进口使用该产品。值得注意的是, UOP 公司产品尽管具有高传热效率, 但是由于采用的烧结温度高, 造成所烧结的换热管的晶粒尺寸较大, 如果严格执行国内标准, UOP 产品单从晶粒度这一方面不能满足国内标准要求。无锡化工装备有限公司联合华东理工大学于 2010 年左右开始了对高效换热管的研制工作, 是目前国内仅有的能够自主生产铜基高通量换热管的单位; 其公开报道的铁白铜基管

(BFe10-1-1) 管内多孔层主要采用 CuSn10 青铜粉末^[11], 尽管能够降低烧结温度, 但多孔层的耐蚀性与基管相比存在明显的差距。因此, 设计出一种低烧结温度的多孔层粉末, 要求烧结过程不影响基管的力学性能和晶粒度, 同时满足烧结后多孔层与基

管具有较好的结合度和相近的耐蚀性, 是烧结型高通量换热管能进一步广泛应用的关键。本文设计了一种新的适合烧结型高通量换热管用多孔层粉末, 以 BFe10-1-1 铜基管主要元素为基础, 通过添加适量的 Zn 和 Sn 元素来降低熔点, 从而降低其烧结温度, 重点研究了该粉末在管内的烧结行为, 综合评价了烧结后多孔层粉末对基管力学性能、耐蚀性能和应用性能等几方面的影响。

1 实验

实验采用冷轧铁白钢管 (BFe10-1-1) 为基管, 化学成分为 Cu-10%Ni-1%Fe-1%Mn (质量分数), 管外径 31.6 mm, 管壁厚度 1.65 mm, 属于半硬态。根据设计成分采用气雾化工艺制备多孔层粉末。按一定比例将粉末与有机液体黏结剂混合, 均匀涂覆在基管内壁, 涂层厚度控制在 1 mm, 待涂层固化后进行烧结。烧结分两段, 先低温烧结脱除黏结剂, 然后高温烧结制备管内多孔层。

使用 Instron-1186 万能拉伸机对烧结前后钢管进行力学性能测试, 使用 Gill AC Bi-STAT 电化学工作站对样品进行极化曲线测试, 利用 LEO-1450 扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 对烧结后多孔层进行微观组织观察。

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对铁白铜基管性能的影响

铁白钢管具有优异的耐腐蚀性能和导热性能, 广泛用于换热器换热管。GB/T 8890-2015^[12]对于热交换器用铁白铜合金管的力学性能和晶粒度有明确的要求, 无论是基管还是内壁烧结多孔层的管子都必须满足该标准。对照 GB/T 8890-2015 的要求, 本实验用铁白钢管性能要求如表 1 所示。

表 1 实验用铁白钢管 (BFe10-1-1) 力学性能标准

Table 1 Mechanical properties of BFe10-1-1 tube for heat exchangers

标准	材质	状态	力学性能			晶粒度 / μm
			抗拉强度 / MPa	屈服强度 / MPa	延伸率 / %	
GB/T 8890-2015	BFe10-1-1 (CuNi10Mn1Fe1)	Y2 (半硬态)	345	—	10	10~50

将金属粉末涂覆到基管内壁后需进行烧结形成多孔金属层,由于烧结温度对基管的性能有直接的影响,因此首先需要研究烧结温度与基管力学性能和晶粒度的关系以确定烧结温度的上限,保证在此烧结温度下烧结基管的各项性能仍然能够满足要求。表2为实验用冷轧铁白铜管(半硬态)在不同烧结温度(烧结时间均为45 min)

下晶粒尺寸和力学性能的变化,同时列出了国外进口相同规格和材质管子的晶粒尺寸。由于国外进口成品烧结管为异型管,无法进行力学性能测量,从晶粒尺寸推断其力学性能低于国标,因此如果严格按照国标要求,无论是晶粒度还是力学性能,国外进口的铁白铜烧结管都不能满足国内现行标准。

表2 烧结温度对基管晶粒尺寸和力学性能的影响

Table 2 Effect of sintering temperature on grain size and mechanical properties of based tube

烧结温度 / °C	平均晶粒尺寸 / μm	抗拉强度 / MPa	延伸率 / %	屈服强度 / MPa
半硬态原始管	晶粒严重变形, 无法测量	366	22.0	171
900	20.0	380	22.0	171
940	22.5	381	21.5	173
960	48.0	364	19.3	164
970	55.0	350	17.5	160
995	63.4	340	16.0	155
国外进口成品烧结管	440.0	无法测量	无法测量	无法测量
GB/T 8890-2015	10.0~50.0	345	10.0	—

从表2可以看出,烧结温度在940 °C以下时基管晶粒无显著变化,晶粒尺寸在20~22.5 μm范围内。随着烧结温度的升高,基管晶粒尺寸逐渐增大,当烧结温度达到960 °C时,基管晶粒尺寸接近标准要求上限(50 μm);烧结温度超过970 °C时,基管晶粒尺寸超出标准要求。因此,单从基管晶粒尺寸考虑,最佳的烧结温度应控制在960 °C以下。表2同时列出了基管力学性能随烧结温度的变化,可以看出烧结温度由900 °C升高到940 °C时,基管的力学强度略有升高;但随着烧结温度的升高,基管的强度逐渐下降,这主要是由于烧结温度升高导致晶粒变大,从而引起强度降低^[13]。综合烧结温度对冷轧铁白铜管晶粒尺寸和强度的影响,可以确定最佳的烧结温度为940 °C。

图1为不同烧结温度下基管的显微组织。可以看出,未烧结基管的晶粒已严重变形,这与冷轧过程大变形量有关;940 °C烧结基管的晶粒已发生再结晶;随着烧结温度提高到995 °C,基管晶粒显著长大,其晶粒尺寸已超过标准要求。图1(d)为国外进口烧结管的晶粒形貌,其尺寸达到440 μm,远超过国内标准要求。利过能谱分析仪(energy disperse spectroscope, EDS)对进口管的多孔层进行成分分析,发现多孔层主要为CuNi10合金,该合金烧结温度超过1050 °C,这是造成其基管烧结后晶粒粗大的主要原因。

2.2 多孔层粉末成分的设计

采用与基管成分相同的金属粉末作为铁白铜管内多孔层材料,利用气雾化工艺制备粉末。为了快速评价该粉末的烧结温度,实验直接将粉末置于烧舟中振实,然后在氢气炉中进行烧结,烧结温度940 °C,保温时间45 min。烧结完毕后发现粉末并没有烧结成多孔状,仍然是松散状态,这说明烧结温度过低,导致粉末与粉末之间没有形成烧结颈。继续提高烧结温度至1050 °C,烧结颈形成,但是该温度对于基管的晶粒尺寸分布和力学性能损伤较大。

对于铜合金粉末,可以通过添加低熔点元素降低烧结温度,低熔点元素通常包括Zn、Sn和Pb,也就是黄铜、青铜合金。与Zn相比,铜中加入Sn后其导热率下降较大,如Cu-37%Zn合金(质量分数)导热率是Cu-11%Sn合金(质量分数)的两倍,粉末层的导热率低也将影响烧结管的整体传热效果^[14-15]。本文在Cu-10%Ni合金(质量分数)的基础上添加Zn来降低其烧结温度,通过控制Zn的质量分数使粉末烧结温度降低到940 °C。有研究表明^[14],在黄铜(Cu-35%Zn,质量分数)中加入少量Sn(质量分数1%~2%)有利于提高合金的耐蚀性能,故而,在Cu-10%Ni合金中加入Zn有助于提高合金的耐蚀性和力学性能。根据烧结要求和研究结果最终确定粉末成分为Cu-10%Ni-20%Zn-2%Sn(质量分数)。

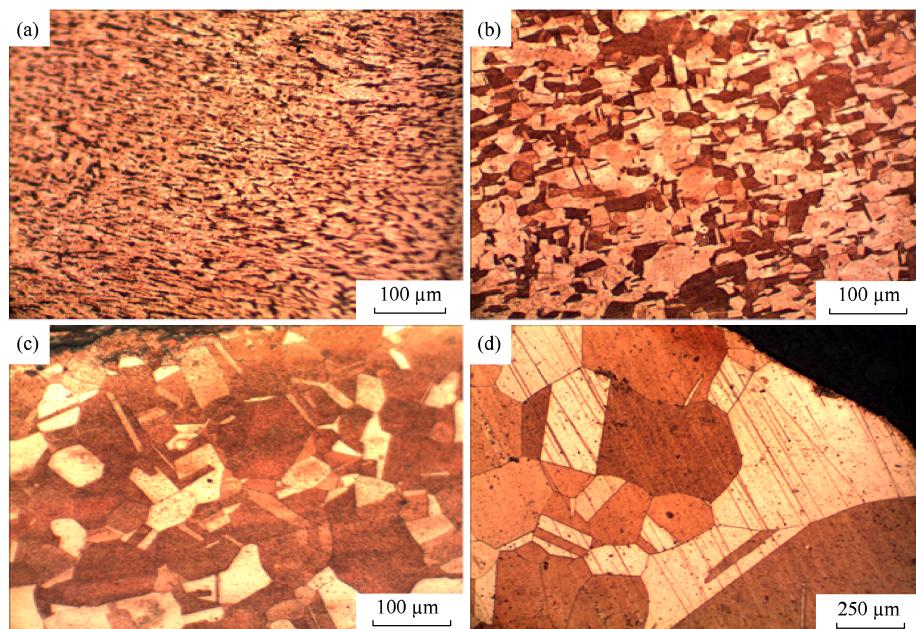


图 1 烧结温度对铁白铜管晶粒形貌的影响: (a) 未烧结; (b) 940 °C; (c) 995 °C; (d) 进口管

Fig.1 Effect of sintering temperatures on grain morphology of BFe10-1-1 based tubes: (a) unsintered based tube; (b) 940 °C; (c) 995 °C; (d) inlet based tube

2.2.1 多孔层粉末与基管耐蚀性对比分析

为了便于测试设计粉末的耐蚀性, 实验熔炼了与设计粉末成分相同的合金块, 同时为了考察其烧结后的耐蚀性, 将成分为 Cu-10%Ni-20%Zn-2%Sn (质量分数) 的合金块与原始基管一起置于烧结炉中, 在 940 °C 烧结 45 min, 然后通过电化学工作站测定烧结后合金块、基管以及未烧结基管的极化曲线, 对比分析不同试样的耐蚀性能。为了考察进口管内多孔层的耐蚀性, 将 Cu-10%Ni 合金一起进行了耐蚀性测试。实验介质为 50% 乙二醇溶液 (体积分数), 试样测试面积为 1 cm × 1 cm, 以饱和甘汞电极作为参比电极, 结果如图 2 所示。表 3 列出了图 2 中 4 种材料的腐蚀电流, 腐蚀电流越小说明耐腐蚀性越强。

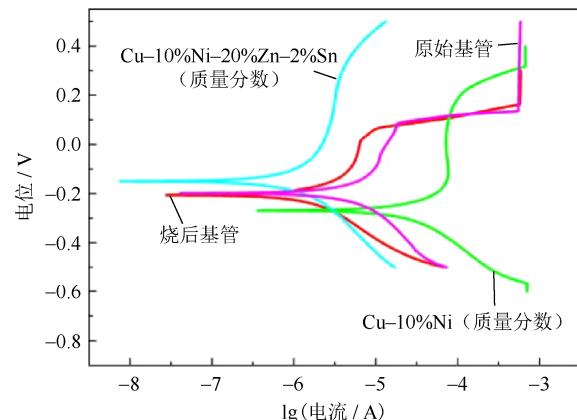


图 2 不同材料极化曲线 (实验介质 50% 乙二醇)

Fig.2 Polarization curves of different materials in 50% glycol solution by volume

表 3 致密块状或片状材料的耐蚀性比较

Table 3 Corrosion resistance comparison of different materials as compact block or flake

试样	材质	腐蚀电流 / A	强弱
合金块	Cu-10%Ni-20%Zn-2%Sn	1.271×10^{-6}	1
原始基管	BFe10-1-1	8.603×10^{-6}	3
烧后基管	BFe10-1-1	2.618×10^{-6}	2
进口管 (对比试样)	Cu-10%Ni	4.199×10^{-5}	4

对比表3中合金块、烧结后基管以及未烧结基管的腐蚀电流可以看出,原始未烧结基管的耐蚀性能最差,经过940℃烧结后,其耐蚀性能变好。这可能是由于原始管在制造过程中经过一定量的形变,内部组织存在大量位错,从而影响其耐腐蚀性能。本文设计的多孔层合金耐腐蚀性能最好,优于烧结后基管的耐蚀性。采用能谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS)对以上4种材料的成分进行了粗略的分析,发现基管烧结前后成分未发生变化,而本文设计的合金成分由Cu-10%Ni-20%Zn-2%Sn变化为Cu-12.2%Ni-6.7%Zn-2.1%Sn,烧结后Zn质量分数降低,意味着部分Zn在烧结过程中从粉末中脱除。对于CuZn合金,也就是黄铜,使用过程中存在选择性腐蚀脱锌现象已被广泛报道和研究,但目前,对黄铜脱锌腐蚀的机理还不十分清楚。铜锌合金在高温下的脱锌现象则鲜有报道,初步分析可能是因为高温下Zn的蒸汽压高,在高温下Zn容易气化挥发所致。Zn在烧结过程中脱除后引起Ni质

量分数相应的增加,Ni质量分数的提高有助于提高铁白铜合金的耐腐蚀性能,这也是本文设计的粉末在烧结后其耐腐蚀性能优于基管和进口管(Cu-10%Ni)的主要原因。

2.2.2 烧结温度对多孔层粉末性能的影响

选择颗粒直径为48~150μm的Cu-10%Ni-20%Zn-2%Sn粉末涂覆在铁白铜管内进行烧结实验。涂覆层厚度1mm,涂覆层中粉末固相含量(体积分数)为60%,烧结实验温度为940℃和900℃,保温时间45min。图3为两种烧结温度条件下烧结管横截面和表面的扫描电子显微(scanning electron microscopy, SEM)组织形貌,对比可以看出,940℃烧结后涂层与基管结合较好,粉末与基管形成了冶金结合(如图3(c)箭头所示),从烧结层表面看,孔隙分布较为均匀;900℃烧结的多孔层表面孔隙分布也较为均匀,但是从横截面看,粉末与基管并没有形成显著的冶金结合,粉末颗粒之间的烧结颈也不够显著。

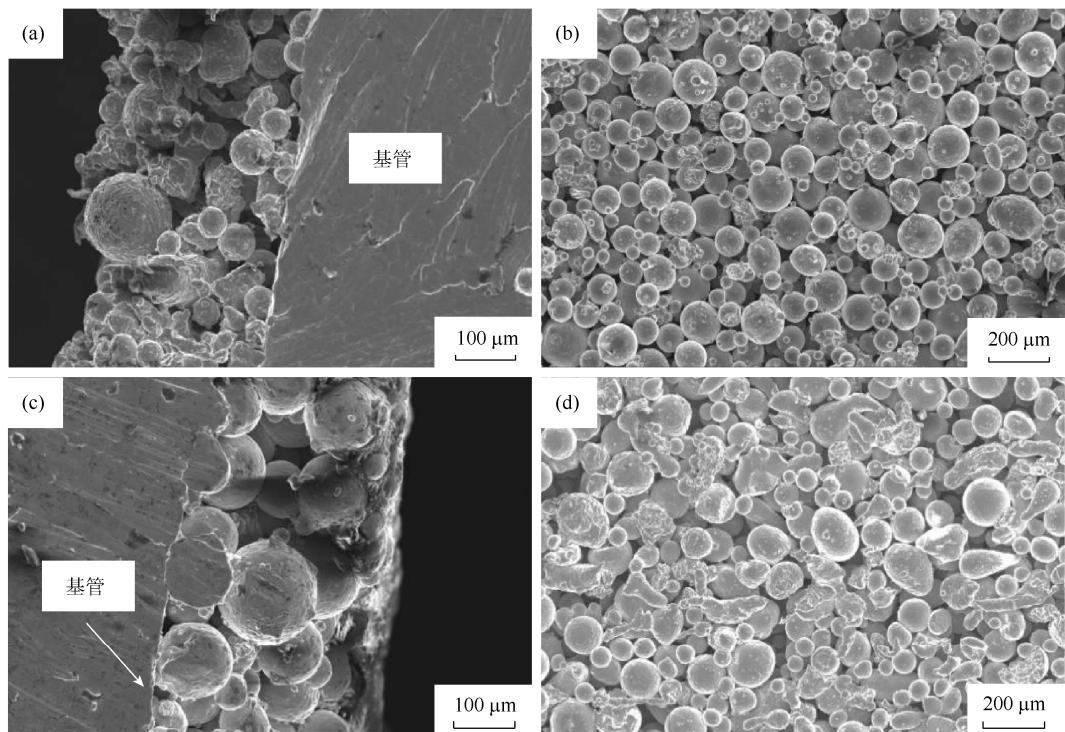


图3 不同烧结温度下合金管内多孔层显微形貌: (a) 900 °C 横截面; (b) 900 °C 表面; (c) 940 °C 横截面; (d) 940 °C 表面
Fig.3 Microstructures of porous layer in alloy tube sintered at different temperatures: (a) cross section morphology at 900 °C; (b) surface morphology at 900 °C; (c) cross section morphology at 940 °C; (d) surface morphology at 940 °C

对两种温度烧结管进行压扁和拉伸等破坏性实验,结果如图4所示,发现900℃烧结的合金管压扁过程中多孔层脱落,如图4(a)箭头所示;940℃

烧结的合金管无论是压扁(图4(b))还是拉伸(图4(c))均未出现脱落现象,进一步说明其与基管的结合较好。

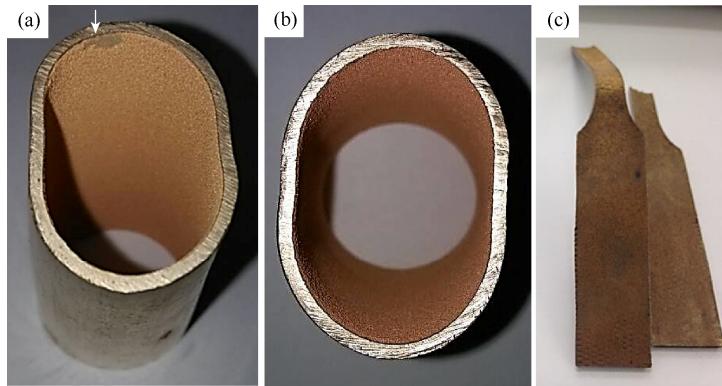


图4 不同温度烧结后合金管压扁和拉伸实验形貌: (a) 900 °C烧结后压扁; (b) 940 °C烧结后压扁; (c) 940 °C烧结后拉伸

Fig. 4 Morphology of alloy tubes in flattening and tensile test sintered at different temperatures: (a) flattening test after sintered at 900 °C; (b) flattening test after sintered at 940 °C; (c) tensile test after sintered at 940 °C

2.3 应用实验

将长度1 m、内壁涂覆烧结多孔层(厚度0.2 mm)的铁白铜管分别置于体积分数为30%和50%乙二醇溶液,其综合沸腾传热系数如图5所示。可以看出,内壁涂覆烧结Cu-10%Ni-20%Zn-2%Sn多孔层粉末的铁白铜管综合传热系数是原始基管的5~10倍,说明本论文所设计的多孔层粉末具有非常好的传热效果。

3 结论

(1)采用半硬态冷轧铁白铜管作为高通量换热基管进行烧结。940 °C以下温度烧结,晶粒大小变化不显著,晶粒尺寸在20~22.5 μm范围内;随着烧结温度的升高,晶粒尺寸逐渐增大;当烧结温度超过970 °C时,晶粒尺寸达到55 μm,超出标准(GB/T8890-2007)要求。基管在940 °C以下烧结时力学强度较高,当温度超过940 °C时,力学强度随着烧结温度的升高而降低。综合烧结温度对冷轧铁白铜管晶粒尺寸和力学强度的影响,确定最佳的烧结温度为940 °C。

(2)本文设计的多孔层粉末成分为Cu-10%Ni-20%Zn-2%Sn(质量分数),经940 °C烧结45 min后,其耐蚀性能优于铁白铜基管的耐蚀性能;利用气雾化工艺制备颗粒直径为48~150 μm的Cu-10%Ni-20%Zn-2%Sn合金粉末,将其涂覆在基管内壁,烧结后多孔层与基管结合较好,经对烧结管进行拉伸、压扁测试,均无烧结层脱落和粉体从烧结层脱落现象发生。通过在乙二醇溶液中进行换热应用测试,本文设计的多孔层粉末具有非常好的传热效果,其综合传热系数是原始基管的5~10倍。

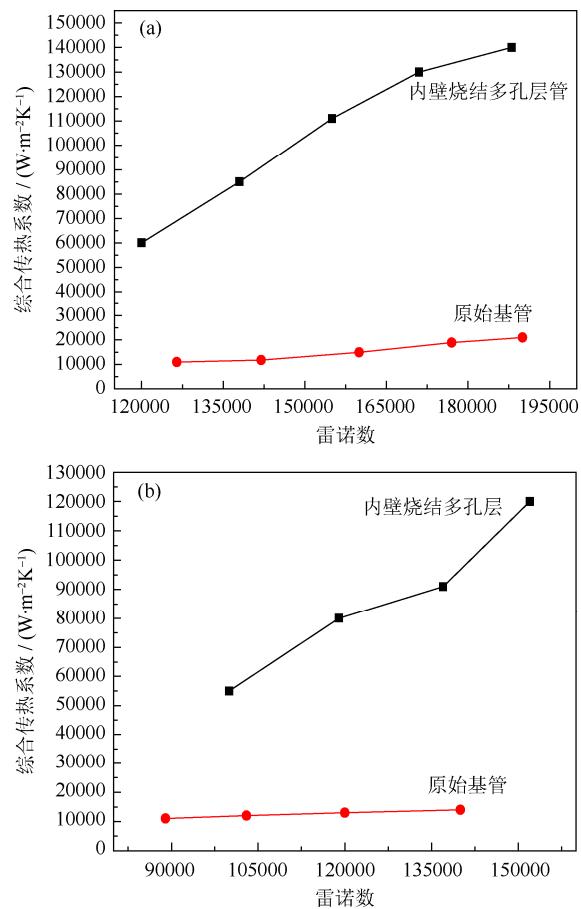


图5 内壁涂覆烧结多孔层铁白铜管与光滑原始基管在乙二醇溶液中的综合传热性能对比: (a) 体积分数30%乙二醇溶液; (b) 体积分数50%乙二醇溶液

Fig.5 Comprehensive heat transfer performance between sintered porous tube and smooth primordial tube in glycol solution: (a) 30% glycol solution by volume; (b) 50% glycol solution by volume

参考文献

- [1] Zhao C L, Wang X S, Meng X Y, et al. Experimental study on high-flux tube and design of reboiler. *Res Explor Lab*, 2016, 35(10): 64
(赵传亮, 王学生, 孟祥宇, 等. 高通量管实验研究及再沸器设计. 实验室研究与探索, 2016, 35(10): 64)
- [2] Liu J L, Xu H, Xu P, et al. Manufacture and application of high flux heat exchanger // *Proceedings of the 4th National Conference on Heat Exchangers*. Hefei, 2011: 45
(刘京雷, 徐宏, 徐鹏, 等. 高通量换热器研制开发及应用//全国第四届换热器学术会议. 合肥, 2011: 45)
- [3] Yu J, Lu Y J, Zhang G W, et al. Introduction of high flux heat exchange tube and performance of sintered high flux heat exchange tube. *China Metall*, 2017, 27(8): 50
(俞佳, 陆友俊, 张冠文, 等. 高通量换热管与烧结型高通量换热管性能介绍. 中国冶金, 2017, 27(8): 50)
- [4] Xu H, Dai Y L, Xia X M, et al. Manufacture of high flux heat exchanger and its application in large scale petrochemical equipment. *J Taiyuan Univ Technol*, 2010, 41(5): 577
(徐宏, 戴玉林, 夏翔鸣, 等. 高通量换热器研制及在大型石化装置中的节能应用. 太原理工大学学报, 2010, 41(5): 577)
- [5] Lv W. Application of exchanges equipments of high flux tube in the gas separation unit. *Pet Chem Equip*, 2011, 14(6): 11
(吕伟. 高通量管换热设备在气分装置上的应用. 石油和化工设备, 2011, 14(6): 11)
- [6] Tao L Q, Liu J L, Xia X M, et al. Corrosion resistance properties of stainless steel-based porous layer of high flux exchanging tube in acetic acid solution. *Chem Ind Eng Prog*, 2017, 36(6): 2255
(陶良权, 刘京雷, 夏翔鸣, 等. 不锈钢基高通量换热管多孔层的耐乙酸腐蚀特性. 化工进展, 2017, 36(6): 2255)
- [7] Huang C L, Zhong J S. Mechanism for enhancing heat transfer of surface porous tube. *Equip Manuf Technol*, 2007(1): 70
(黄崇林, 钟经山. 表面多孔管强化传热机理. 装备制造技术, 2007(1): 70)
- [8] Cieśliński J T. Flow and pool boiling on porous coated surfaces. *Rev Chem Eng*, 2011, 27(3-4): 179
- [9] Liu X F, Li M, Zhao Y T, et al. Domestic design of high flux heat exchanger. *Refin Chem Ind*, 2011, 22(2): 23
(刘晓凤, 李梅, 赵院婷, 等. 高通量换热器的国产化设计. 炼油与化工, 2011, 22(2): 23)
- [10] Liu J S, Cao H H, Yuan Y Z, et al. Brief introduction of sintered surface porous high flux heat exchanger. *Process Equip Pip*, 2009, 46(Supple 1): 39
(刘建书, 曹洪海, 袁云中, 等. 烧结型表面多孔高通量换热器简介. 化工设备与管道, 2009, 46(增刊1): 39)
- [11] Liu K H, Xu H, Huang Z R, et al. *A Low-temperature Sintering Method for Porous Surface Tubes*: China Patent, CN03116481.1. 2003-04-18
(刘宽宏, 徐宏, 黄志荣, 等. 一种表面多孔管的低温烧结方法: 中国专利, CN03116481.1. 2003-04-18)
- [12] Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 8890-2015 *Copper Alloy Seamless Tubes for Heat Exchangers*. Beijing: China Standards Press, 2016
(中国国家标准化管理委员会. GB/T 8890-2015 热交换器用铜合金无缝管. 北京: 中国标准出版社, 2016)
- [13] Dong Q Y. *Study of the Effect of Grain Size and Temperature on the Mechanical Properties of Cu-Zn Alloy* [Dissertation]. Chongqing: Chongqing University, 2015
(董倩玉. 晶粒尺寸与温度对铜锌合金力学性能影响的研究[学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2015)
- [14] Xu Z H. Metal corrosion resistant material, No.10 copper alloy. *Corros Prot*, 2001, 22(10): 458
(徐增华. 金属耐蚀材料, 第十讲 铜合金. 腐蚀与防护, 2001, 22(10): 458)
- [15] Tian R Z, Wang Z T. *Copper Alloy and its Processing Manual*. Hunan: Central South University Press, 2002
(田荣璋, 王祝堂. 铜合金及其加工手册. 湖南: 中南大学出版社, 2002)