

A1Si相变材料与金属容器的相容性及防护涂层的研究

王 丹, 李 风, 张仁元, 陈 泉, 毛凌波

(广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510090)

摘要: 铝硅合金是优异的金属相变储能材料, 但其对盛装用的容器材料具有较强的腐蚀性. 本实验通过筛选, 使用 0Cr25Ni20 不锈钢作为容器材料的基材, 在长时间处于 495~620℃ 高温反复循环的条件下讨论其抗腐蚀性. 为了进一步减缓腐蚀, 自配了分别以石墨粉、TB2、有机硅树脂为主要成分的 3 种高温涂料. 实验结果表明, 涂料可以有效地抑制储能材料中微量元素的成分在容器材料中的扩散, 减缓熔融铝硅介质对容器材料的侵蚀.

关键词: 0Cr25Ni20 不锈钢; 熔融铝硅; 腐蚀; 高温涂料

中图分类号: TG17 TK513.5

文献标识码: A

文章编号: 1007-7162(2009)03-0005-05

鉴于化石能源资源的有限性及其利用过程产生污染的严重性, 开拓利用新的洁净能源资源, 特别是太阳能, 成为实现人类可持续发展的重要途径. 太阳能热发电技术是人类开发利用太阳能的一个主要手段. 经过近半个世纪的研究和实际运行经验积累, 目前太阳能热发电的技术已日臻成熟, 电站关键设备的成本也有了较大幅度的下降. 从本世纪开始, 可再生能源的发展呈现全球性繁荣的局面, 具有低成本潜力的太阳能热发电技术也进入了快速发展时期^[1]. 本课题组研究的集吸热、储热和供应高温高压的蒸汽或热水于一体的紧凑型多功能储热锅炉^[2], 大幅度降低了太阳能热发电等中高温利用系统的初投资及运行费用, 为太阳能在热发电等中高温领域的大规模利用打下了基础.

在整个太阳能热发电技术中, 储能技术起着至关重要的作用, 它实现了热能在时间或空间上的转移, 有效地节约了资源, 减少能源浪费. 相变储热是储能技术的一个重要方面, 它以物质在固液物态改变时所吸收的相变热作为热能储存的形式. 利用金属材料作为热能储存介质的相变储能系统是一种先进的相变储能技术, 金属材料具有相变潜热大、导热率高的优点^[3]. 选择合适的金属相变储能材料能更有效地提高热能的利用率. 铝硅合金由于熔点适中、导热系数高、相变潜热大、具有稳定的组织和结构, 并且相对价廉, 成为金属相变储能技术中的主要储能材料. 但大多数储热材料(如熔盐等)都会腐蚀容

器材料, 铝硅合金也不例外, 所以作为工程应用的关键之一是控制高温液态铝硅合金对容器的侵蚀. 本课题即是在此情况下提出的. 本实验的工作温度为 495~620℃ 之间, 而铁铝及多数铁铝硅合金的共晶温度都高于 620℃, 因此通过合理的选择, 可以找到合适的抗铝硅腐蚀的容器材料^[4], 再通过金属基体的表面涂敷不同配方的涂料作为防护涂层, 可以更加有效地减缓熔融铝硅对金属容器的腐蚀.

1 容器基体材料的选择及其抗腐蚀性能

1.1 容器材料的选择

实验中选择普通碳素钢 Q195 代表性马氏体 304 (0Cr18Ni9)、奥氏体不锈钢材料 310S (0Cr25Ni20) 进行高温腐蚀实验, 以便确定容器材料. 将 3 种钢材试样在熔融铝硅液 (A+12.07% Si) 中浸泡, 12h 为一浸泡周期, 使试样反复 25~650℃ 的升降温过程. 利用视频金相显微仪观测 3 种材料腐蚀对比实验的结果 (见表 1).

由表 1 可见, 在所选材料中, 奥氏体不锈钢 310S 表现出较好的抗铝硅腐蚀性能, 由观察发现 310S 试样熔蚀不均匀, 只有边角处出现腐蚀, 且腐蚀层较致密; Q195 腐蚀不是非常严重, 可以起到抵抗腐蚀的作用, 但是试样表面腐蚀层易剥离、不致密. Q195 与 310S 的抗腐蚀能力基本相当, 考虑到 310S 为耐高温不锈钢, 综合性能良好, 所以选用 310S 做为抗铝硅腐蚀基体材料.

收稿日期: 2009-04-23

基金项目: 国家 863 计划项目 (2007AA05Z460)

作者简介: 王 丹 (1984-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为新型能源与环境材料.

表 1 3种钢材腐蚀后表面情况的实验对比 (650 ℃)

试样名称	试样尺寸 /mm	腐蚀周期及时间			
		2× 12 h	3× 12 h	4× 12 h	5× 12 h
Q 195	25× 50× 3	基本不变	基本不变	尖角处呈现弧状, 腐蚀深度约为 1 mm	尖角处呈现弧状, 边缘出现波纹状, 最深 处约为 1 mm
304	25× 50× 3	尖角处熔蚀, 最深处 约为 1 mm	边缘出现蚀坑, 尖角 处熔断加宽, 最深处 约为 2 mm	尖角处完全熔断, 熔 断物无法找到	试样已取出
310S	25× 50× 3	基本不变	基本不变	尖角处出现熔蚀	尖角处出现熔蚀, 最 大处约为 1 mm

1.2 310S抗铝硅液腐蚀性能

1.2.1 实验方法

实验将 6块尺寸为 25 mm × 50 mm × 3 mm 的 310S不锈钢试样在称重后浸入熔融铝硅液中, 铝硅合金在 495~ 620 ℃温度范围内反复熔融 - 凝固 - 熔融循环, 将用套管保护的热电偶插入熔融 - 凝固循环的铝硅液中, 利用测温模块采集循环数据 (见图 1), 图 1中只取了 5个循环周期。

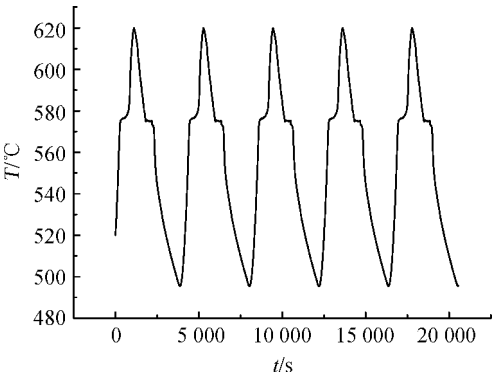


图 1 铝硅循环温度曲线

每隔 120 h取出一片试样, 用剥离法^[4]测定腐蚀层的质量. 剥离液分别为质量分数为 20 % 的 NaOH 和浓盐酸。

1.2.2 实验结果讨论

根据腐蚀前及剥离后取得的质量, 由公式 $V = \Delta w / (A \times t)$ 计算出腐蚀速率, 式中 Δw 为腐蚀层的质量, A 为试样表面积, t 为腐蚀时间 (h). 根据腐蚀速率, 作出 310S不锈钢在铝硅液中的腐蚀动力学曲线 (见图 2). 将试样经过金相砂纸研磨、抛光、腐蚀剂 (王水) 腐蚀后进行扫描观察, 结果如图 3 所示. 其中 (a)、(b) 为腐蚀 240 h后的形貌 (放大倍数 3 000), (c) 为腐蚀 720 h后的形貌 (放大倍数 200)。

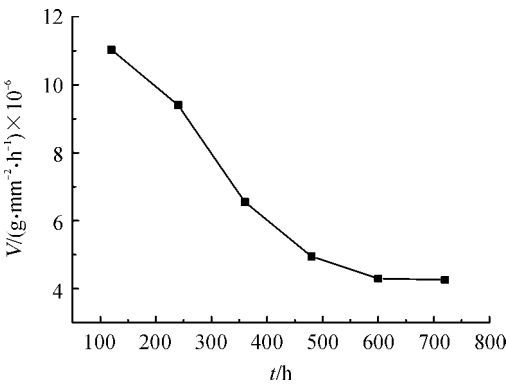


图 2 310S不锈钢腐蚀速率曲线

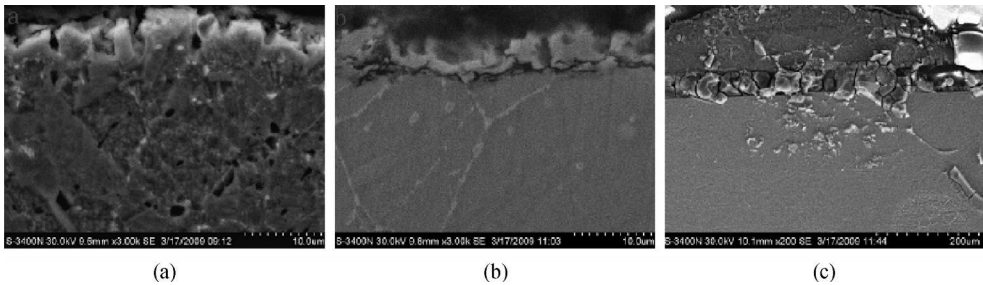


图 3 310S不锈钢腐蚀后 SEM 形貌照片

由图 2可见, 在上述实验条件下, 310S 不锈钢的腐蚀速率随着腐蚀时间的增加而减小, 即其对熔

融铝硅液有一定的耐蚀作用. 在腐蚀前期, 腐蚀不均匀, 部分地方甚至尚未出现腐蚀. 经长时间 (360 h)

腐蚀后,腐蚀面逐渐变得均匀,经过 480 h 后腐蚀速率缓慢降低。

根据 Fe-Al 相图^[5]表明,铁与铝在 655 ℃形成共晶,其组成相当于质量分数为 98.3 % 的铝。在共晶温度下,铁在铝液中的极限浓度为 0.03 %,低于该温度,铁的总含量只有 0.005 %^[5]。本试验温度在 620 ℃以下,在这种情况下铁几乎不溶于铝液中,因此腐蚀主要是铝和铁中间合金层的扩散生长。从图 3 中可以看出在图 3 (a)中已可看到腐蚀结合层,但腐蚀层为锯齿状,表示腐蚀前期腐蚀还不均匀;图 3 (b)中腐蚀结合层已经成为均匀的带状,表示腐蚀已经均匀;图 3 (c)中可清晰看到钢材出现严重腐蚀,腐蚀层很厚,约有几百微米。

2 涂层材料的制备及性能

2.1 涂料的设计原则及方案

为了进一步减缓铝硅合金对金属材料的浸蚀,本实验制备了 3 种涂料涂敷在基体上进行保护,以提高抗铝硅腐蚀性能。

2.1.1 涂料的设计原则

涂料的主要成分应满足以下几个设计原则:

1) 涂料应具有一定的导热性能、耐火性能。同时为了满足涂刷性、悬浮性,将固态物质制成适当的粉状,并加入一定量的滑石粉,防止其它涂料沉底,减轻涂层流挂并使之涂刷性能较好。

2) 为了提高涂料与坩埚的附着力,延长使用寿命,以混合有机硅树脂做为涂料的基料,提高涂料的高温强度,并且其本身也具有一定的抵抗铝硅腐蚀的能力。由于混合有机硅树脂会在高温分解,其中分解的产物与基体中某些组分结合可提高涂料的附着力。

3) 为了使各种有效成分混合均匀,加入适量的稀释剂,使涂料呈现为均匀的悬浮液状。

2.1.2 涂料的设计方案

根据以上设计原则,制作涂料方案见表 2

表 2 涂料方案的主要成分

序号	成分
T ₁	石墨粉, SO ₂ , 混合有机硅树脂
T ₂	TB2 石墨粉, 混合有机硅树脂
T ₃	混合有机硅树脂 (高温漆)

2.1.3 涂料制备流程

1) 为了获得性能良好、机械强度高的涂层,喷涂前,用丙酮清洗基体表面油污,浸入稀盐酸中数分钟去除表面锈蚀物。

2) 为增强涂层与基体的结合力,采用射吸式喷砂设备进行喷砂,使基材表面粗化、净化,然后用酒精清洗、风干、称重。

3) 按比例配制涂料组份,充分搅拌混合均匀,制备出 3 种涂料,将试样浸入制作好的涂料中,即刻取出,悬挂,室温固化 24 h 再放入电热鼓风箱中干燥处理。根据国家标准 GB/T 9273 检测是否实际干燥 (从电热鼓风箱中取出后在恒温恒湿条件下放置 30 min 再测试),具体方法为首先把试样放在水平位置,在其上放一片定性滤纸 (光滑面接触涂料),轻轻放置 200 g 砝码在滤纸上,计时 30 s 后移去砝码,将试样翻转,测试面向下,滤纸能自由落下且涂料上不粘有滤纸纤维,即认为涂料实际干燥^[6]。由于 TB2 的特殊性,在测定实际干燥后,再将 T₂ 号涂层方案从室温加热到 650 ℃进行有规律的升温烧结,提高涂料结合强度。

2.2 涂料性能表征

2.2.1 抗热震性

由于本实验温度条件为在 495~620 ℃之间循环,涂料要有承受温度变化的能力,所以采用热震法,以确定涂层抗热震性能。实验方法为:将涂敷好涂料的试样在完成干燥烧结等处理后,放入 sXZ-8-10 箱式电阻炉中,从室温加热到 600 ℃保温烘烤 20 min 再直接放入空气中冷却,实验重复 25 次后,使用视频显微仪放大 100 倍观测表明,3 种涂料方案表面状况良好,未出现明显的微裂纹。

2.2.2 结合强度

由于涂料要附着在基体上才能发挥作用,因此附着力 (结合强度)是涂料很重要的性能指标,涂料的附着力是涂料与基材表面通过物理和化学力的结合作用结合在一起的坚固程度,主要是范德瓦耳斯力和氢键结合^[7],根据国家标准 GB/T 9286 使用划格法检测涂料与基体的附着力,试验在试样的 3 个不同位置上完成,同时记录全部结果,再根据评级标准进行评级^[6]。图 4~6 分别取了 3 种涂层方案的划格试样 3 个位置的数码照片,根据标准可以确定涂料方案的等级, T₁ 在涂层切口处无脱落,测定等级为 0 级; T₂ 在涂层切口交叉处有少许涂层脱落,但

面积小于 5%，测定等级为 1 级；T₃ 在涂层切口处无脱落，边缘完整平滑，测定等级为 0 级，从照片中可以看出 T₃ 涂层的结合强度最好，划痕清晰无一格脱落，可以看出混合有机硅树脂可提高涂料与基体的结合强度。由以上 3 种涂料附着力的测试，说明涂料与基体的附着力强于涂料内聚力，能较好地与基体结合，起到防护作用。

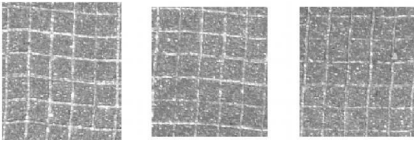


图 4 T₁ 涂层划格照片

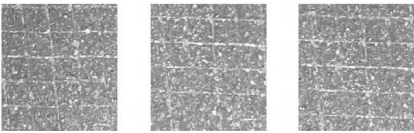


图 5 T₂ 涂层划格照片

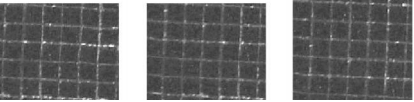


图 6 T₃ 涂层划格照片

2 2 3 抗熔融铝硅合金的 腐蚀性能

实验将 3 种涂料方案分别制作 6 块试样，试样尺寸为 25 mm × 50 mm × 3 mm。将 24 块试样（包括未涂涂料试样 6 块）浸入熔融铝硅液中，铝硅合金在 495~ 620 ℃ 温度范围内反复循环。每隔 120 h 取出 1 种涂料方案的试样 1 片，用剥离法测定腐蚀层的质量。计算出腐蚀速率，作出腐蚀动力学曲线（见图 7）。根据抛物线规则，腐蚀层厚度与时间有如下关系： $X^2 = Kt$ 其中 X 为腐蚀层厚度， t 为腐蚀时间， K 是材料抗腐蚀常数，表 3 为材料涂敷涂料前后（720 h） K 值大小的比较。

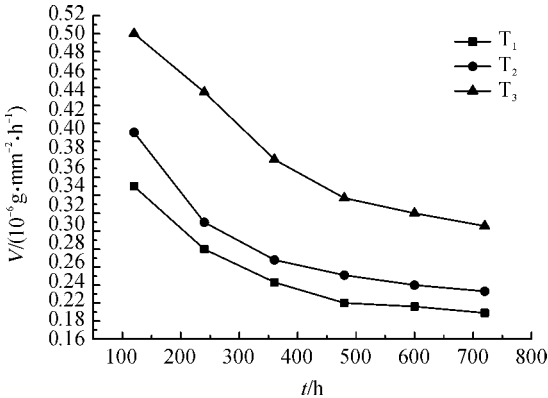


图 7 3 种不同涂层腐蚀速率曲线

表 3 涂料对材料抗腐蚀常数 K 的影响

涂料序号	$K / 10^{-6}$
310S 基体	212.34
T ₁	0.356
T ₂	0.56
T ₃	0.94

由图 7 可见，3 种涂层的腐蚀速率随腐蚀时间的增加而减小，即三者对基体材料都起到保护作用。其中涂 T₁ 涂料的 310S 不锈钢腐蚀速率相对最小，其次为涂 T₂ 涂料的 310S 不锈钢。由此说明，当在 310S 不锈钢表面涂上一层耐高温腐蚀的涂料后，高温涂料明显地提高了 310S 不锈钢的耐熔融铝硅材料腐蚀能力。尤以 T₁ 涂料的作用最为明显。从表 3 中可以看出，使用涂料后， K 值显著减小，极大地提高了材料的抗腐蚀性能。

将涂敷涂料 T₁ ~ T₃ 的试样经过铝硅循环腐蚀后，用金相砂纸研磨、抛光、腐蚀剂（王水）腐蚀后进行扫描观察，结果如图 8(b) ~ (d) 所示。其中 (b)、(c)、(d) 为涂有涂料 T₁ ~ T₃ 的试样腐蚀 720 h 后的形貌（放大倍数 3 000）将其与图 8(a) 未涂敷涂料的 310S 试样腐蚀 720 h 的后形貌（放大倍数 200）做对比。从图中可以看出 T₁ 方案的效果最好，试样在涂料的阻隔下，铁铝之间只发生扩散作用，因此没有看见明显的腐蚀合金层，而是以扩散点蚀为主。本文所用的涂料实际是一种缓蚀剂，能降低腐蚀介质的腐蚀性，由于涂料在涂敷后与金属表面由于范德瓦耳斯力的作用，产生了吸附作用而使金属表面的能量下降，从而增加了金属扩散逸出所需的能量，阻碍了与发生扩散腐蚀相关的物质的迁移，因此降低了腐蚀速率。不同的涂料因为其成分组份的不同，这种吸附阻碍作用会有所不同，因此不同的涂料配方抵抗铝硅腐蚀得能力有很大差异。

3 结论

1) 在严格控制温度在 620 ℃ 之内，选用 310S 不锈钢作为金属相变铝硅合金的储能容器具有一定的抵抗铝硅液腐蚀的能力。

2) 为了提高不锈钢抗铝硅熔液的腐蚀，在不锈钢表面涂敷 3 种不同的涂料，其为特殊的材料及组份组成，具有常温与高温结合强度高与基体附着牢固、抗热震性能优良、不沾铝、涂覆简便易行等优点。实验证明涂敷 3 种涂料方案能够有效地阻止或延缓高温下的铝液腐蚀。其中以 T₁（石墨粉、SiO₂ 混合有机硅树脂）方案的效果最为理想。

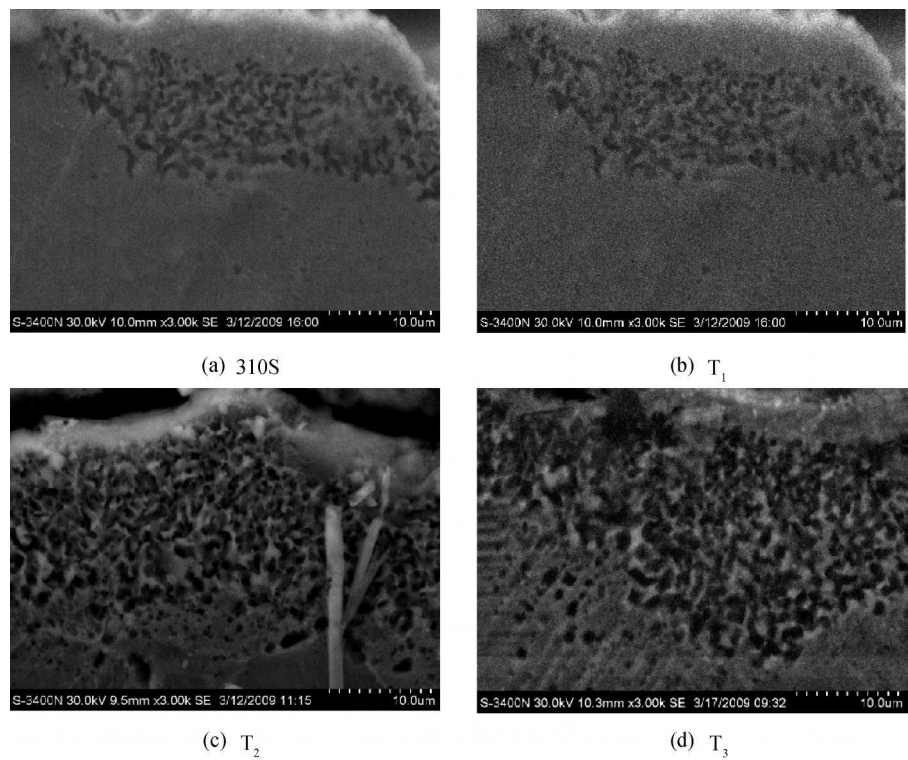


图 8 310S不锈钢、T₁~T₃ 方案腐蚀后的 SEM 形貌照片 (720 h)

参考文献:

[1] 于静,车俊铁,张吉月. 太阳能发电技术综述[J]. 世界科技研究与发展, 2008(1): 56-59

[2] 陈观生,张仁元,柯秀芳. 金属相变储能蒸汽锅炉设计探讨[J]. 北京科技大学学报, 2006 1(28): 21-24

[3] 柯秀芳,张仁元,陈观生. 金属材料直接接触加热熔化过程的研究[J]. 铸造, 2003, 8 (52): 561-563

[4] 邹向,张仁元. 金属相变储热容器的高温腐蚀与防护[J]. 腐蚀与防护, 1992(3): 110-114

[5] 张国伟,侯华,毛红奎. 铝液腐蚀 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的机理研究[J]. 热加工工艺, 2008, 37(7): 15-19

[6] 虞莹莹. 涂料工业用检测方法 with 仪器大全[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007

[7] 武利民. 现代涂料配方设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000

The Compatibility of Al-Si Phase Change Materials with Metal Containers and the Protective Coating

Wang Dan, Li Feng, Zhang Ren-yuan, Chen Xiao, Mao Ling-bo

(Faculty of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510090, China)

Abstract The silicon alloy of aluminum is the outstanding energy storage metal material, but it has stronger corrosion of container materials used for putting the alloy. 0Cr25Ni20 stainless steel was used as the shell of container materials under the circular conditions of 620 ℃ and 520 ℃ for a long time. In order to further slow down corrosion, the graphite powder, TiB₂, the organic resin were used as 3 kinds of heat coatings of main composition. The experimental result indicates that the coating can inhibit the diffusion in the container material of the microelement in the energy storage material. It also slows down the corrosion effectively.

Key words 0Cr25Ni20 stainless steel; melting aluminum-silicon alloy; corrode; high-temperature coating