

20G 钢表面制备耐熔融铝硅合金腐蚀涂层的研究

陈泉, 王洪涛, 刘长华

(九江学院 机械与材料工程学院, 九江 332005)

[摘要] 太阳能热发电中, 熔融铝硅合金储能材料会对换热管造成一定的腐蚀, 为了延长换热管的使用寿命, 在其表面制备了 C1、C2 和 C3 三种涂层, 并对三种涂层的抗热震性能、附着力和耐熔融铝硅合金腐蚀性能进行了研究。结果发现: 三种涂层具有较好的抗热震性能和附着力, 在经过 1 080 h 熔融铝硅合金腐蚀试验后发现, C3 涂层具有最好的耐腐蚀能力, 涂覆 C3 涂层的 20G 钢基体的腐蚀层厚度, 相对于无涂层 20G 钢基体降低了 93.69%。

[关键词] 铝硅合金; 腐蚀; 涂层; 热震; 附着力

[中图分类号] TG174.46; TQ630.7

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)01-0102-04

Research on Molten Al-Si Alloy Corrosion Resistant Coatings Prepared on 20G Steel Surface

CHEN Xiao, WANG Hong-tao, LIU Chang-hua

(School of Mechanical & Materials Engineering, Jiujiang University, Jiujiang 332005, China)

[Abstract] Molten Al-Si alloy phase change material would produce a certain corrosion to the heat exchange tube in solar thermal power generation integration system. C1, C2 and C3 protective coatings were prepared to enhance the life of 20G heat exchange tube. The properties of thermal shock resistance, adhesion and anti-corrosion of coatings were also studied. Results show that three coatings have good thermal shock resistant and adhesion properties, and C3 coating has the best capability of anti-corrosion after 1080h corrosion test. Compared with 20G steel substrate, the thickness of corrosion layer of 20G steel sprayed C3 coating drops 93.69%.

[Key words] Al-Si alloy; corrosion; coating; thermal shocking; adhesion

太阳能是一种清洁、接近无限的新能源。在太阳能利用中, 把太阳光聚集起来进行热发电, 是我国未来能源发展的重要举措。在太阳能热发电系统中, 太阳能集热、储热和产生蒸汽是系统的主要环节, 其中集热和储热要使用相应的热流体和储热介质^[1-3]。金属材料用于相变储热的构想在 20 世纪 70 年代后期, 作为太阳能利用的储热而展开^[4]。研究发现, 铝、铝基、锆基、镁基、锌基、镍基等多元合金, 由于熔化温度在 300~1 000 ℃ 之间, 价格适中, 来源广泛, 作为储热材料得到了较深入的系统研究。铝硅合金是目前最为优秀的高温金属储能材料, 它具有熔化热大、导热系数高、相变潜热大、过冷度小($<5\text{ }^{\circ}\text{C}$)、性能稳定等优点^[5]。但是液态铝合金在与金属材料相接触时, 与固态金属

之间会发生化学反应, 形成新的合金或化合物^[6-10]。

在太阳能热发电系统中, 换热管浸没在铝硅合金储能材料中, 在高温下, 熔融的铝硅合金会对换热管表面造成腐蚀, 最终将影响到换热管的使用寿命及太阳能热发电效率。为了提高换热管与铝硅合金储能材料之间的相容性, 作者在换热管表面制备了 3 种涂料涂层, 并对涂层的抗热震性能、附着力及耐熔融铝硅合金腐蚀性能进行了研究。

1 实验

1.1 涂层制备及分析方法

实验选用的储热材料为广州铝材厂的 ZL102 合金,

[收稿日期] 2011-10-20; **[修回日期]** 2011-11-30

[基金项目] 江西省自然科学基金项目(2010GQC0117); 江西省教育厅科技项目(GJJ11236)

[作者简介] 陈泉(1984—), 男, 江西九江人, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料表面强化与涂层技术。

即 Al-12.07%Si 合金(12.07%为质量分数,后同),其相变温度为 852 K,相变潜热为 550~560 kJ/kg。换热管材料选用 20G 钢,试样尺寸为 $\phi 25\text{ mm}\times 30\text{ mm}\times 3\text{ mm}$,20G 钢经过丙酮和稀盐酸等清洗预处理后,采用 CMD-SHP 型射吸式喷砂机进行喷砂表面粗化处理。

表 1 为 C1,C2 和 C3 涂料的主要成分(以质量分数计)。在制备涂料时,先将涂料的成分按质量分数配比进行备料,之后将粉状配在一起进行混合,待混合均匀后,加入耐高温有机硅混合树脂和稀释剂(无水乙醇),再次进行搅拌,待搅拌均匀后将其倒入 QM-1SP 型行星式球磨机进行球磨分散,然后将其涂覆在处理过的 20G 钢试样上。

表 1 涂料主要成分
Tab.1 Typical composition of coatings

序号	主要成分
C1	有机硅混合树脂 74.7%,高岭土 5.8%,膨润土 2.6%,滑石粉 2.3%,刚玉粉 14.6%。
C2	有机硅混合树脂 74.3%,高纯石墨 15%,石英粉 8.4%,滑石粉 2.3%。
C3	有机硅混合树脂 60.9%,二硼化钛粉 29.3%,高纯石墨 9.8%。

将涂覆了涂料的试样在常温下固化 24 h,再放入真空干燥箱中进行干燥。在实验中,制备 C1 和 C2 涂覆涂层试样,在常温固化后,放入干燥箱(25~400 ℃)中进行干燥。干燥时要控制干燥箱温度上升的速度,即低温阶段(25~200 ℃)一般是控制在 10 min 上升 10 ℃,而在高温阶段(200~400 ℃)保温时间相对要长,因为这个时段是不利于树脂发生聚合反应的树脂碎片从涂料中逸出的时刻,所以升温速率要慢,一般 1 h 升温 5~10 ℃左右,一直升温至 400 ℃,然后随炉冷却。C3 涂层的干燥固化比较复杂,表 2 为 C3 涂层干燥固化的变速升温情况。

表 2 C3 涂层高温烧结时的升温速度
Tab.2 The heating-up system of C3 coating

温度范围 /℃	升温速率 /(℃·h ⁻¹)	温度范围 /℃	升温速率 /(℃·h ⁻¹)
25~55	10	160~180	5
55~90	6	180~220	3
90~120	4	220~360	12
120~140	2	360~570	20
140~160	3	570~620	15

涂料涂敷主要有 3 种方法,即刷涂、浸涂、喷涂。实验中所用的试样尺寸较小,因而采用浸涂法制备涂层试样,涂层的厚度控制在 250~300 μm 。

1.2 性能测试

研究中采用划格法(GB/T 9286—88)测量涂膜的

附着力。在温度(23±2)℃和相对湿度(50±5)%的环境下,在试样涂层上进行划格。

热震实验是将涂覆有涂层的试样在 700 ℃的电阻炉中保温 20 min,然后拿出空冷至室温,如此循环 40 次之后,观察涂层表面是否有起皮、脱落的现象。

耐熔融铝硅合金腐蚀实验是将涂覆涂层后的试样浸没在 Al-12.07%Si 合金中,液态的 Al-12.07%Si 合金温度为 600 ℃,腐蚀时间为 1 080 h。利用日本组合式多功能 D/max-Ultima III 系列的 X-射线衍射仪对去除涂料涂层后的试样进行物相分析,测试条件为:Cu 靶,步宽为 0.02°。采用 S-3400N 型扫描电子显微镜观察试样横截面的组织形貌。分析这 3 种涂层试样的失重情况、腐蚀层厚度和腐蚀速率。

2 结果与讨论

2.1 涂层附着力性能

图 1 为 C1,C2 和 C3 涂层经过划格后的图像。C1 和 C3 涂层在切口交叉处有少许涂层脱落,但受影响的面积明显小于总面积的 5%,达到了 1 级。C2 涂层经过划格无脱落现象,达到 0 级。这 3 种涂层均具有良好附着力的主要原因为,涂层中的有机硅树脂在 300 ℃以上的高温下发生激烈的热分解,有机物质发生氧化和挥发,聚有机硅氧烷的侧链、有机基团及主链被破坏,但其中硅氧骨架会遗留下来,并将填料粘附于底材上,从而保证了涂料的优异性能^[11]。

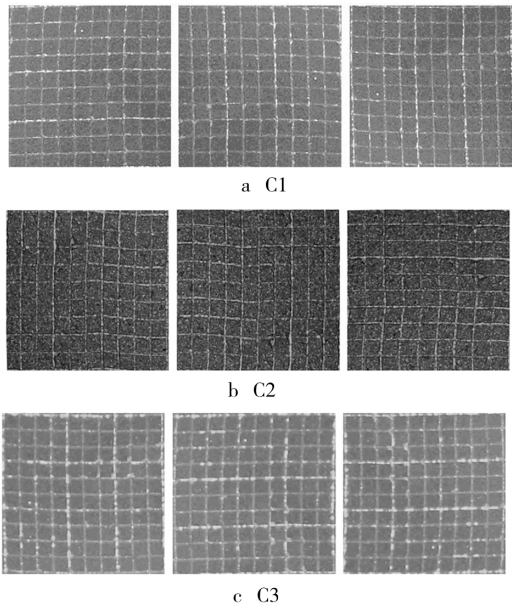


图 1 涂层划格后图像

Fig.1 The images of coatings after cross cut test

2.2 涂层抗热震性能

涂层的抗热震性能可以反映涂层与基体之间的结

合强度。涂层在熔融铝硅合金中受冷热循环作用产生温度梯度和应力,随着冷热循环次数的增加,涂层将会出现裂纹或剥落现象。涂覆有这 3 种涂料的 20G 钢试样经过 40 次热震试验后发现,3 种涂层表面保存完好,涂层都没有起皮、脱落,具有良好的抗热冲击性能,如图 2 所示。

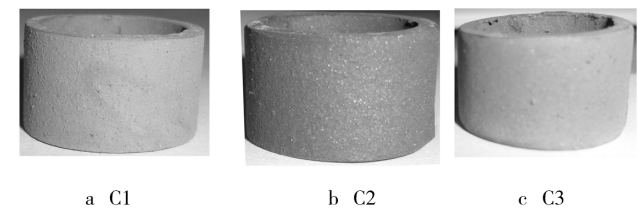


图 2 3 种涂层试样热冲击后的外观

Fig. 2 Appearance of three coating samples after thermal shock test

2.3 涂层耐腐蚀性能

图 3 是这 3 种涂层的试样经过 1 080 h 熔融铝硅腐蚀后和无涂层的 20G 钢基体的截面组织形貌。从图 3 中可以看出,C1 涂层 20G 钢基体表层的腐蚀扩散反应层比较厚,并且可以看到基体与腐蚀扩散层之间有明显的裂缝;C2 涂层腐蚀层与基体之间也出现裂缝,但相对于 C1 涂层试样,C2 涂层试样的腐蚀层厚度要薄一些;C3 涂层腐蚀程度最小,腐蚀层厚度最薄。

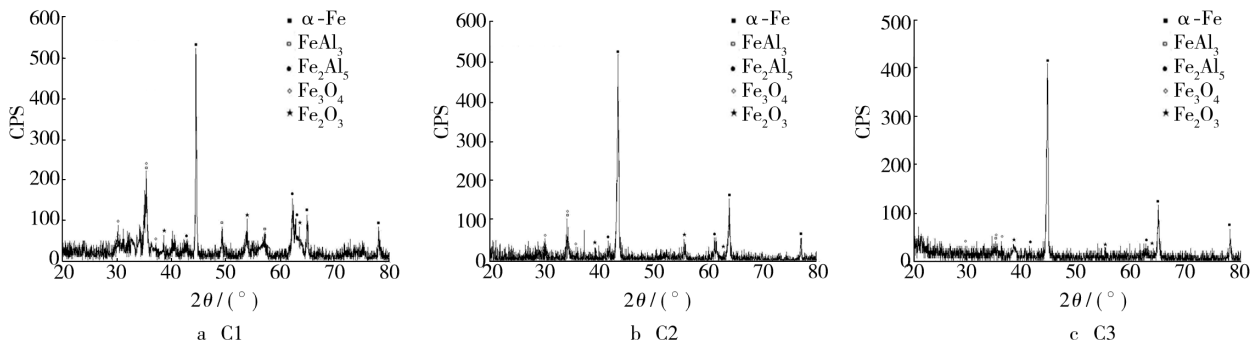


图 4 去除涂层后 3 种涂层试样基材的 XRD 分析

Fig. 4 The XRD of 3 specimens removed coating

主要组成相为 α -Fe, FeAl_3 , Fe_2Al_5 , Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 。物相中存在 FeAl_3 和 Fe_2Al_5 的主要原因是,这 3 种涂层中都存在一定的孔隙,随着试样在液态 Al-12.07% Si 合金中腐蚀时间的延长,涂覆在 20G 钢基体表面的涂层产生垂直裂纹或更多的孔隙,此时液态 Al 渗透进入涂层裂纹或孔隙中,从而接触到 20G 钢基体表面,对基体造成腐蚀。

表 3 为涂覆有这 3 种涂层及无涂层的 20G 基材,经过 1 080 h 腐蚀后的腐蚀层厚度及腐蚀速率数据。从表 3 中也可以进一步看出,C3 涂层试样的腐蚀层厚度及腐蚀速率是最低的,且相对于无涂层的 20G 试

相比于无涂层的 20G 基体腐蚀情况,这 3 种涂层试样的腐蚀程度都明显减小,说明 3 种涂层都可以有效地使熔融铝硅与 20G 钢基体隔开,减缓了熔融铝硅合金对 20G 基体的侵蚀,起到了一定防护作用。

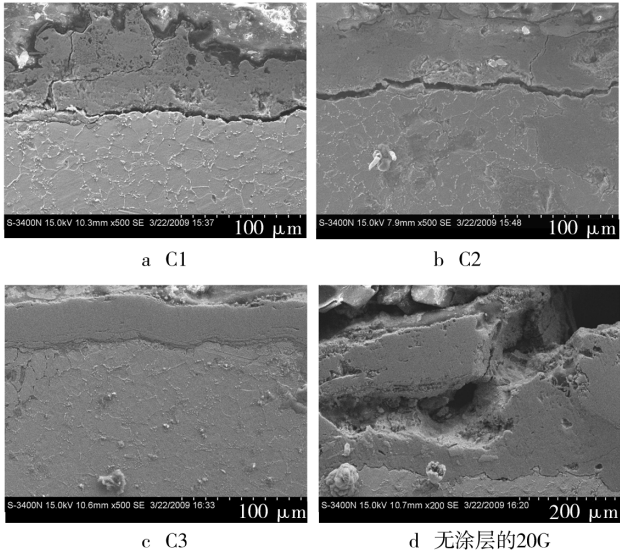


图 3 1 080 h 腐蚀后试样断面形貌

Fig. 3 Cross sectional morphology of specimens after 1080h corrosion

图 4 为去除这 3 种涂层后试样的 X-射线衍射图。从图 4 中可以观察到,经过 1 080 h 腐蚀后,试样表面的

样,涂覆有 C1,C2 和 C3 涂层试样的腐蚀层厚度分别降低了 87.61%,90.36%和 93.69%。涂覆了涂层及无涂层的 20G 钢基体腐蚀失重如图 5 所示。

表 3 试样的腐蚀层厚度及腐蚀速率

Tab.3 Corrosion thickness and velocity of specimens		
试样	腐蚀层 厚度/mm	腐蚀速率/ ($\text{g} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)
C1	0.079 2	0.572×10^{-6}
C2	0.061 6	0.445×10^{-6}
C3	0.040 3	0.291×10^{-6}
无涂层 20G 试样	0.639 0	4.610×10^{-6}

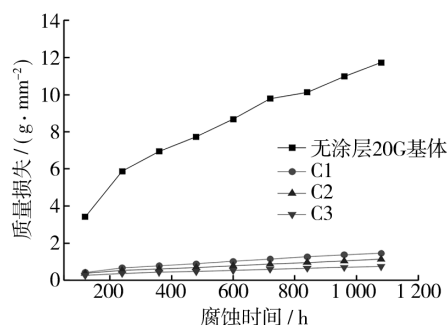


图 5 试样腐蚀质量损失曲线

Fig. 5 The curve of mass change of specimens

3 结论

1) C1, C2 和 C3 涂层具有良好的附着力, 其中 C1 和 C3 涂层附着力级别为 1 级, C2 涂层为 0 级。

2) 经过 40 次热震试验发现, C1, C2 和 C3 涂层表面无裂纹或剥落现象, 具有良好的抗热震性能。

3) 经过 1 080 h 熔融铝硅腐蚀试验发现, 涂覆 C1, C2 和 C3 涂料的试样腐蚀层厚度明显减小, 其中以 C3 涂层的耐腐蚀能力最强。

[参 考 文 献]

[1] 崔海亭, 袁修干, 侯新宾. 蓄热技术研究及应用[J]. 化工进展, 2002, 21(1): 23—25.
[2] 樊栓狮. 储能材料与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

[3] AKIBA S, MICHAEL E. Optimized Working Temperatures of a Solar Central Receiver[J]. Solar Energy, 2003, 75: 503—510.
[4] 黄志光, 梅绍华, 吴广忠. 金属相变热能储存技术的展望[J]. 新能源, 1999(4): 11—14.
[5] 张寅平, 胡汉平, 孔祥东, 等. 相变储能-理论和应用[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1996: 18—21.
[6] BULYCHEV V V, CHELNOKOV V S, SLASTILOVA S V. Al-Si Alloy Base Heat Accumulators with Phase Transition[J]. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Chernaya Metallurgiya, 1996(7): 64—67.
[7] BULYCHEV V V, SLASTILOVA S V, STEPANOV V S, et al. Material for Heat Accumulation in Devices Utilizing the Heat of Phase Transition[J]. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Chernaya Metallurgiya, 1998(3): 62—64.
[8] FEDIK I I, STEPANOV V S, Yakubov V Y. Accumulators of Electric and Heat Energy on the Basis of Phase Transitions[J]. Tyazheloe Mashinostroenie, 2001(1): 7—10.
[9] ACHARD P. Heat Storage at 450 °C in Aluminum-Magnesium Alloys[C]// Rational Utilization of Energy. France: Europeennes Thermique et Industrie, 1981: 39—46.
[10] LEIBY C C, RYAN T G. Thermophysical Properties of Thermal Energy Storage Materials-Aluminum[J]. Air Force Cambridge Research Laboratories, Hanscom Field, Mass, 1993, 7(18): 33—41.
[11] 李花, 左禹. 耐热和耐蚀的环氧有机硅涂料的研究[J]. 北京化工大学学报, 2006, 33(5): 57—60.

(上接第 82 页)

[10] CECCHETTO L, DENOYELLE A, DELABOUGLISE D, et al. A Silane Pre-treatment for Improving Corrosion Resistance Performances of Emeraldine Base-coated Aluminium Samples in Neutral Environment[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(6): 1736—1743.
[11] WANG Y M, PUOMI P, VAN OOIJ W J. Effect of Substrate Cleaning Solution pH on the Corrosion Performance of Silane-coated Cold-rolled Steel[J]. Adhesion Science and Technology, 2007, 21(10): 935—960.
[12] RIEGEL B, KIEFER W, HOFACKER S, et al. FT-Raman-spectroscopic Investigations of the System Glycidoxypolytrimethoxysilane/Aminopropyltriethoxysilane [J]. Sol-gel Science and Technology, 1998, 13(1/2/3): 385—390.
[13] RIEGEL B, BLITTERSDORF S, KIEFER W, et al. Kinetic Investigations of Hydrolysis and Condensation of the Glycidoxypolytrimethoxysilane/Aminopropyltriethoxysilane System by Means of FT-Raman Spectroscopy[J]. Non-Crystalline Solids, 1998, 226(1/2): 76—84.
[14] FRANQUET A, PEN C L, TERRY H, et al. Effect of Bath Concentration and Curing Time on the Structure of

Non-functional Thin Organosilane Layers on Aluminium [J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(9): 1245—1255.
[15] CHICO B, GALVÁN J C, DE LA FUENTE D, et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of the Effect of Curing Time on the Early Barrier Properties of Silane Systems Applied on Steel Substrates[J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 60(1): 45—53.
[16] GRAEVE I D, VERECKEN J, FRANQUET A, et al. Silane Coating of Metal Substrates: Complementary Use of Electrochemical, Optical and Thermal Analysis for the Evaluation of Film Properties[J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 59(3): 224—229.
[17] ZHU D Q, VAN OOIJ W J. Corrosion Protection of AA 2024-T3 by Bis-[3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide in Neutral Sodium Chloride Solution[J]. Corrosion Science, 2003, 45(10): 2163—2175.
[18] VAN OOIJ W J, ZHU D Q. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Bis-[3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide on Al 2024-T3 Substrates[J]. Corrosion, 2001, 57(5): 413—427.