



Co 基合金在熔融 NaCl-52%MgCl₂ 中的腐蚀机理

周红霞^{1,2}, 孟小焕², 王军伟^{1,2}

(1. 青海大学 青海省高性能轻金属合金及深加工国家地方联合工程研究中心, 西宁 810016;

2. 青海大学 青海省新型轻合金重点实验室, 西宁 810016)

摘 要: 通过纯 Co 及代表性的 Co 基合金 GH5188 和 GH6159 在 520 °C 熔融 NaCl-52%MgCl₂(摩尔分数)中的腐蚀行为研究, 揭示 Co 基合金在熔融氯化盐中的腐蚀机理。结果表明: 3 种试样的腐蚀动力学曲线近似满足线性规律。腐蚀 20 h 后的扫描电镜分析表明, 纯 Co 试样表面形成了壳层结构; EDS 及 XRD 分析表明, 壳层成分主要为 MgO, 这在一定程度上起到了减缓腐蚀的作用。GH6159 表面也出现类似壳层结构, GH5188 表面有孔洞出现; 腐蚀 160 h 后, GH5188 表面出现大量互相连通的腐蚀孔洞。横截面 EDS 分析表明, Co 和 Cr 的含量均明显降低。因此, Co 基合金的腐蚀机理主要源于合金元素 Cr、Fe 和 Co 等的氧化、溶解和挥发。

关键词: 熔融盐; 腐蚀; Co 基合金; NaCl-52%MgCl₂

文章编号: 1004-0609(2018)-04-0774-08

中图分类号: TG172

文献标志码: A

在太阳能光热利用中, 为了应对太阳能的间断性, 储能技术应运而生^[1-2]。其中, 无机盐储能作为一种有效储能方式, 受到广泛关注。无机盐高温相变储热装置能够延长太阳能热发电装置的工作稳定性^[3-4]。当阳光辐射充足时, 封装在储热腔内的无机盐熔化, 将富裕热量储存; 阳光辐射不足时, 熔化的无机盐凝固, 释放结晶潜热, 为设备补充热量^[5]。与硝酸盐、碳酸盐等含氧酸盐相比, 氯化盐熔点更高、性能更稳定, 尤其是 NaCl-52%MgCl₂ 的混合氯化盐(熔点 520 °C, 单位质量潜热值最高达 430 J/g)作为中高温相变储热介质具有很好的发展潜力^[6]。然而, 熔盐中含有的氯离子高温下具有较强的腐蚀性, 其对于蓄热装置的腐蚀不可忽视^[7-8]。

高温合金是以 Fe、Co、Ni 为基体的一类高温结构材料, 通常可以在较高温度环境下工作, 且具有表面稳定性, 能够承受较复杂的应力^[9]。Co 基高温合金的高温强度、抗热腐蚀性能、热疲劳性能和抗蠕变性能均较好^[10-11], 但其在高温熔融氯化盐中的腐蚀数据缺乏, 腐蚀机理尚不明确。因此, 本实验中采用两种代表性的高温 Co 基合金, 通过研究其在 520 °C 熔融 NaCl-52%MgCl₂ 中的腐蚀行为, 探讨其腐蚀机理。

1 实验

在高纯氩气保护下, 用中频感应熔炼炉制备纯 Co 及两种合金, 合金成分如表 1 所列。用电火花线切割机将试样切割成 10 mm×10 mm×5 mm 的小块, 采用 1200 °C 保温 1 h、900 °C 保温 8 h、空冷热处理后, 依次在 600 号、1200 号、2000 号金相砂纸打磨并抛光, 最后在蒸馏水和酒精中超声清洗。

为了尽量减少熔盐中氧的含量, 配盐时进行如下操作: 将 NaCl 在 150 °C 下烘干 5 h, 然后按照 12:13 摩尔比称量 NaCl 和 MgCl₂, 混合均匀后装入刚玉坩埚, 并放入马弗炉中加热至 520 °C, 待混合盐熔化后, 将纯 Co 和两种合金的 4 块平行试样浸入混合熔融盐中, 开始腐蚀实验。腐蚀 20 h 后, 取出坩埚, 试样在熔融盐保护下冷却至室温。将其中一个试样采用水浸处理方法去除表面残盐, 采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6610LV)观察其表面形貌。其余试样分别在蒸馏水和酒精中超声清洗 15 min, 冷风干燥后, 用精度为 0.1 mg 电子天平称量并记录数据。以上操作循环 8 次,

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51441003); 青海省科技项目资助(2017-ZJ-Y17); 青海大学中青年科研基金资助项目(2015-QGY-7)

收稿日期: 2017-01-19; **修订日期:** 2017-06-17

通信作者: 王军伟, 副教授; 电话: 0971-5310440; E-mail: Wangjw86@163.com

表 1 Co 基合金试样的名义化学成分

Table 1 Nominal chemical composition of Co-based alloys

Alloy	Mass fraction/%								
	Fe	Ni	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Nb
GH5188	≤3.0	20.0–24.0	Bal.	20.0–24.0	–	13.0–16.0	–	–	–
GH6159	8.0–10.0	20.0–31.0	Bal.	18.0–20.0	6.0–8.0	–	0.1–0.3	2.5–3.25	0.25–0.75

依据前 7 次实验数据绘制腐蚀动力学曲线和平均质量损失图。最后一次腐蚀结束后, 保留试样表面残盐, 作如下处理: 第一个试样同腐蚀 20 h 的试样处理方式一样, 水浸去除残盐观察表面形貌; 第二个试样采用干抛法(不添加水溶性抛光剂)磨出试样横截面, 用 SEM 观察试样横截面形貌特征, 用扫描电镜附带的能谱(EDS)分析腐蚀层附近元素分布; 第三个试样用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max-2500/PC, Cu K α , λ =0.1541 nm)分析腐蚀层不同深度上的物相成分。

2 结果与分析

2.1 腐蚀动力学曲线

3 种试样在 20 h 内的平均质量损失如图 1 所示, GH5188 的平均质量损失量最大为 6.7 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$, 而纯 Co 的平均质量损失量最小为 0.2 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$ 。3 种试样腐蚀动力学曲线如图 2 所示, 近似满足线性规律。其中, 纯 Co 的腐蚀速率最小, GH5188 的腐蚀速率最大, 与平均质量损失结果一致。

2.2 腐蚀微观形貌

图 3 所示为纯 Co、GH5188 和 GH6159 腐蚀 20 h

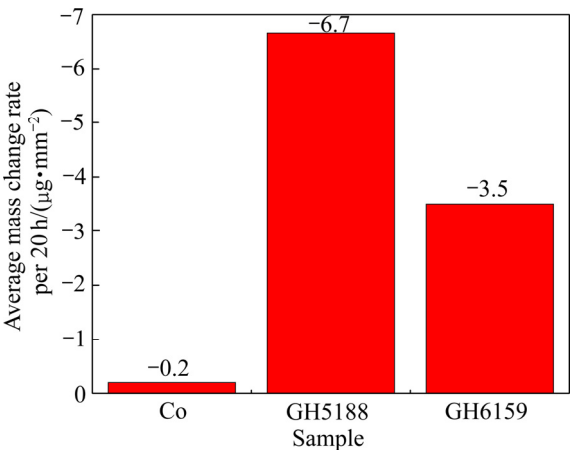


图 1 3 种试样的平均质量损失
Fig. 1 Average mass loss rate of three samples

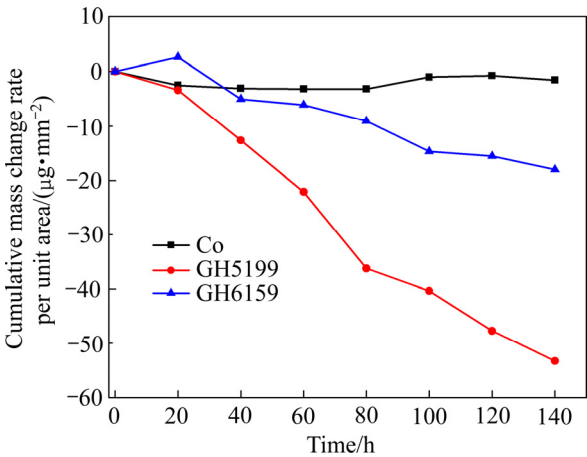


图 2 3 种试样的腐蚀动力学曲线
Fig. 2 Corrosion kinetics curves of three samples

后的表面形貌及局部 EDS 分析结果。从图 3(a)可以看出, 纯 Co 试样表面存在出现壳层结构, EDS 分析表明底层为 Co 基体, 表层为损坏的富 Mg 的壳层, GH6159(见图 3(c))表面亦出现类似现象。GH5188(见图 3(b))试样腐蚀 20 h 后表面变疏松, EDS 表明表面主要元素为合金基体成分 Co、Fe、Ni 等。图 4 所示为 3 种试样腐蚀 160 h 后的表面形貌。由图 4 可以看出, 3 种试样表面均比较松散, 其中 GH5188 表面腐蚀比较严重, 呈现镂空状结构, 出现大量孔洞。

图 5 所示为纯 Co、GH5188 和 GH6159 腐蚀 20 h 和 160 h 后的表面 XRD 分析结果。由图 5 可以看出, 纯 Co 腐蚀 20 h 和 160 h 后, 试样表面均以 MgO 和 (Mg,Co)O 为主。其他两种试样腐蚀 20 h 和 160 h 后, 试样表面均以 Co 为主。

图 6 所示为 3 种试样腐蚀 160 h 后横截面 SEM 像及对应的 EDS 分析结果。纯 Co 试样没有形成明显的腐蚀层; GH5188 在横截面附近约 5 μm 处出现大量腐蚀孔洞, 附近 Co 和 Cr 的含量均明显降低, Ni 含量相对升高。GH6159 也没有形成明显的腐蚀层, 表层 Cr、Co 和 Ni 含量均出现下降。

2.3 腐蚀残盐及不同深度的腐蚀产物分析

图 7 所示为 3 种试样腐蚀 20 h 后残盐的 XRD 谱。

残盐中主要存在 NaCl 、 Na_2MgCl_4 、 NaMgCl_3 、 MgO 、 $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ 等物质, 并没有发现 Ni 、 Fe 、 Cr 和 Co 等金属化合物。图 8 所示为 3 种试样腐蚀 160 h 后不同腐蚀深度上的 XRD 谱。从图 8 可以看出, 3 种试样表现出相似的结果, 即最表层(第一层)上残存大量腐蚀残盐: NaMgCl_3 、 Na_2MgCl_4 、 NaCl 及 MgO , 有些试样表面也存在一定量的 $\text{MgCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$; 第二层和第三层上残盐成分减少, 试样基体 Co 成分增大, 但纯 Co 试样在第二层中 MgO 含量仍然较高, 这与腐蚀 20 h 及 160 h 后表面的 EDS 分析结果一致。

3 讨论

3.1 Co 基合金的腐蚀机理

由于熔融 NaCl-MgCl_2 是强电解质, 3 种试样的腐蚀将按照电化学-化学联合腐蚀机制进行。合金中含量较多的元素 Cr 、 Fe 、 Co 、 Ni 在电解质作用下, 容易失去电子变成相应的金属离子。且 4 种元素电负性排序从小到大的顺序依次为 Cr 、 Fe 、 Co 、 Ni , 由于

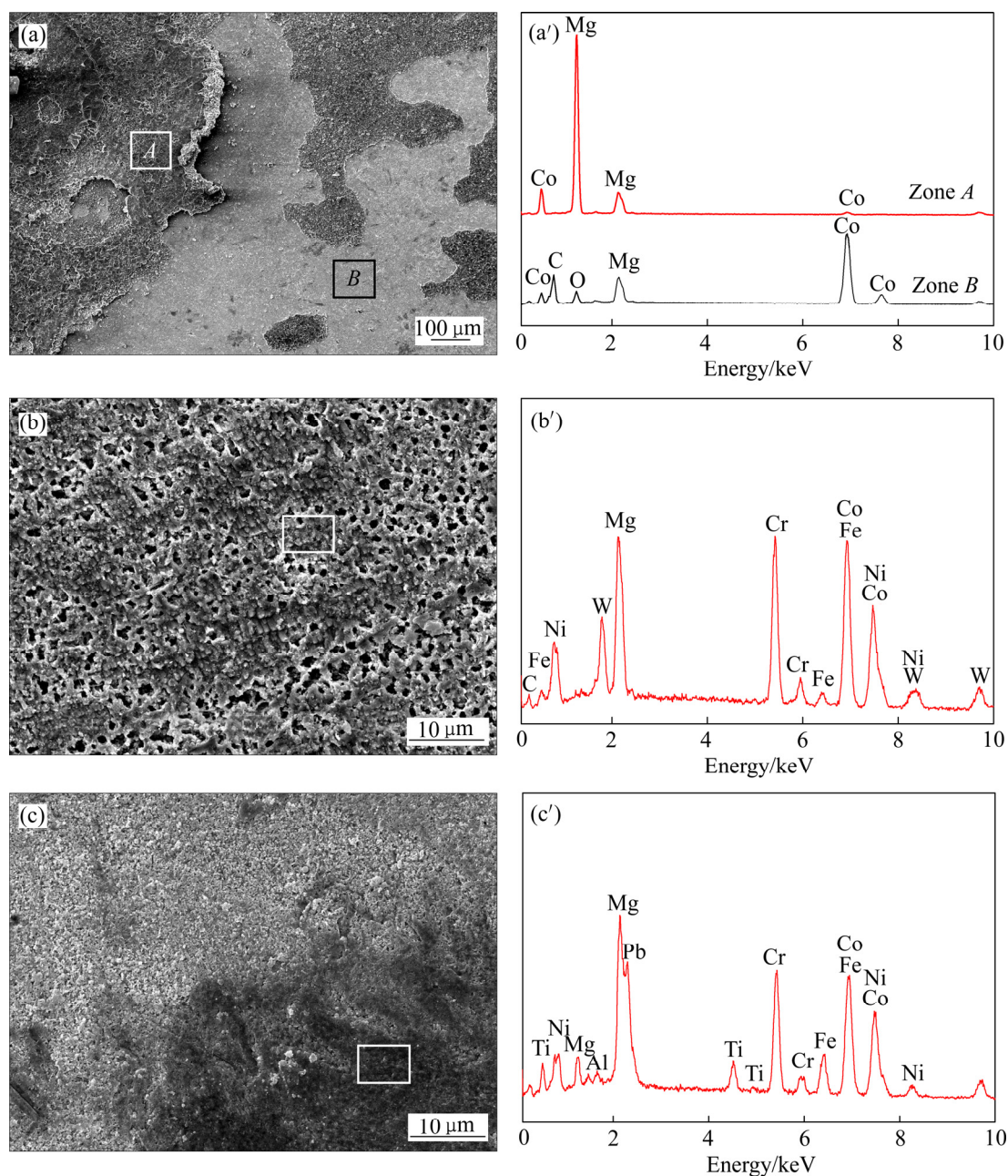


图 3 纯 Co、GH5188 和 GH6159 腐蚀 20 h 后表面形貌及局部 EDS 分析结果

Fig. 3 Morphologies and EDS analysis results of pure Co, GH5188 and GH6159 alloys after being corroded for 20 h: (a), (a') Co; (b), (b') GH5188; (c), (c') GH6159

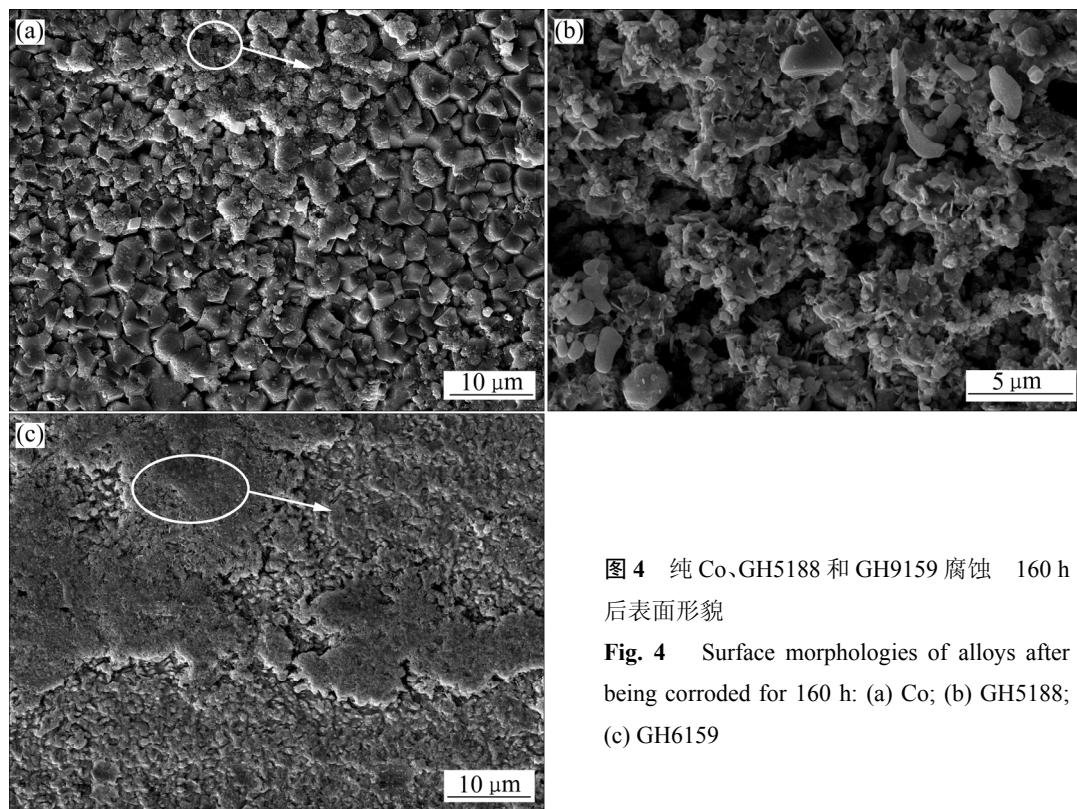


图 4 纯 Co、GH5188 和 GH9159 腐蚀 160 h 后表面形貌

Fig. 4 Surface morphologies of alloys after being corroded for 160 h: (a) Co; (b) GH5188; (c) GH6159

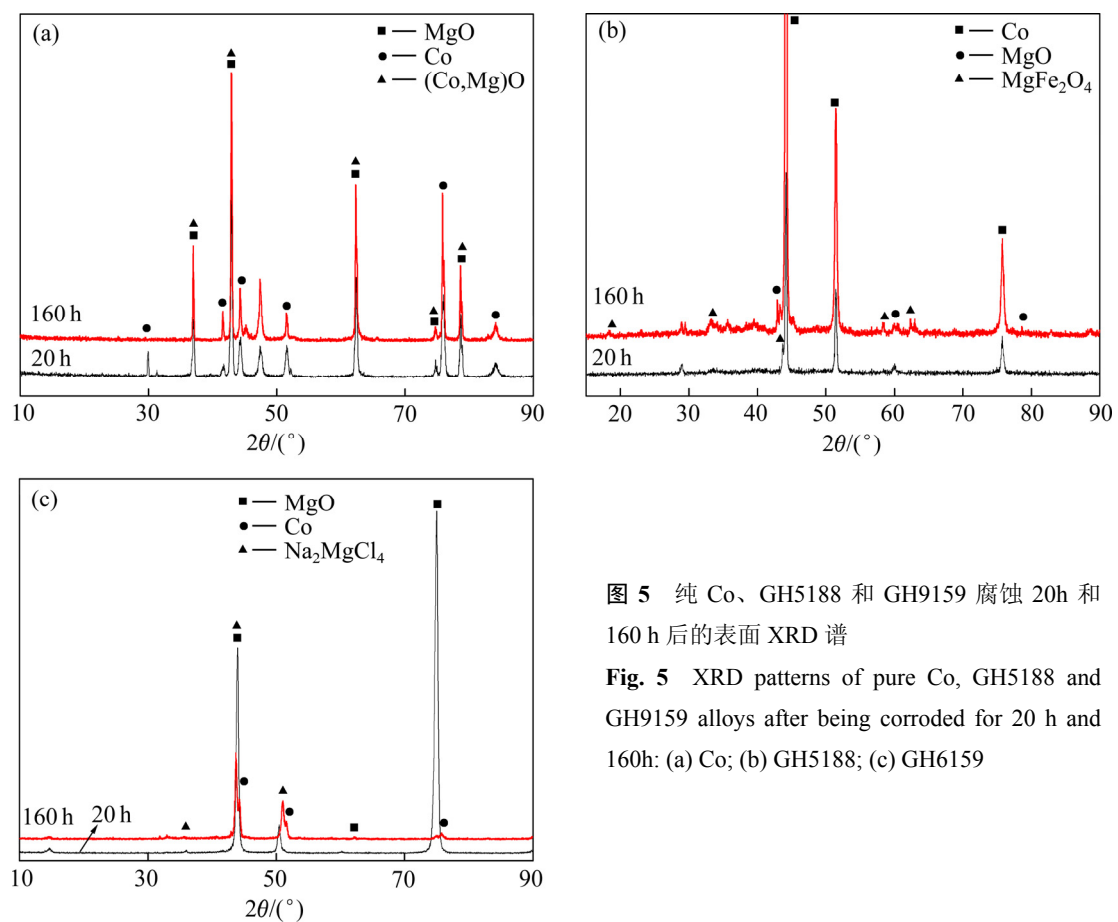


图 5 纯 Co、GH5188 和 GH9159 腐蚀 20 h 和 160 h 后的表面 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of pure Co, GH5188 and GH9159 alloys after being corroded for 20 h and 160h: (a) Co; (b) GH5188; (c) GH6159

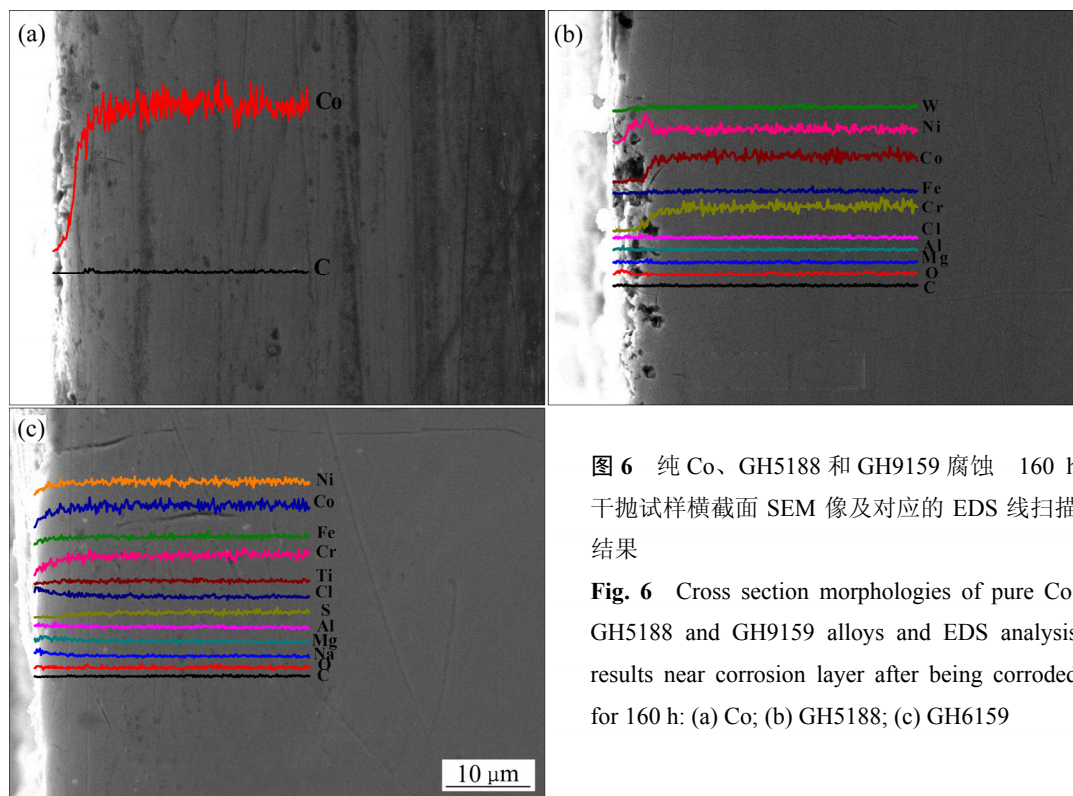


图 6 纯 Co、GH5188 和 GH9159 腐蚀 160 h 干抛试样横截面 SEM 像及对应的 EDS 线扫描结果

Fig. 6 Cross section morphologies of pure Co, GH5188 and GH9159 alloys and EDS analysis results near corrosion layer after being corroded for 160 h: (a) Co; (b) GH5188; (c) GH6159

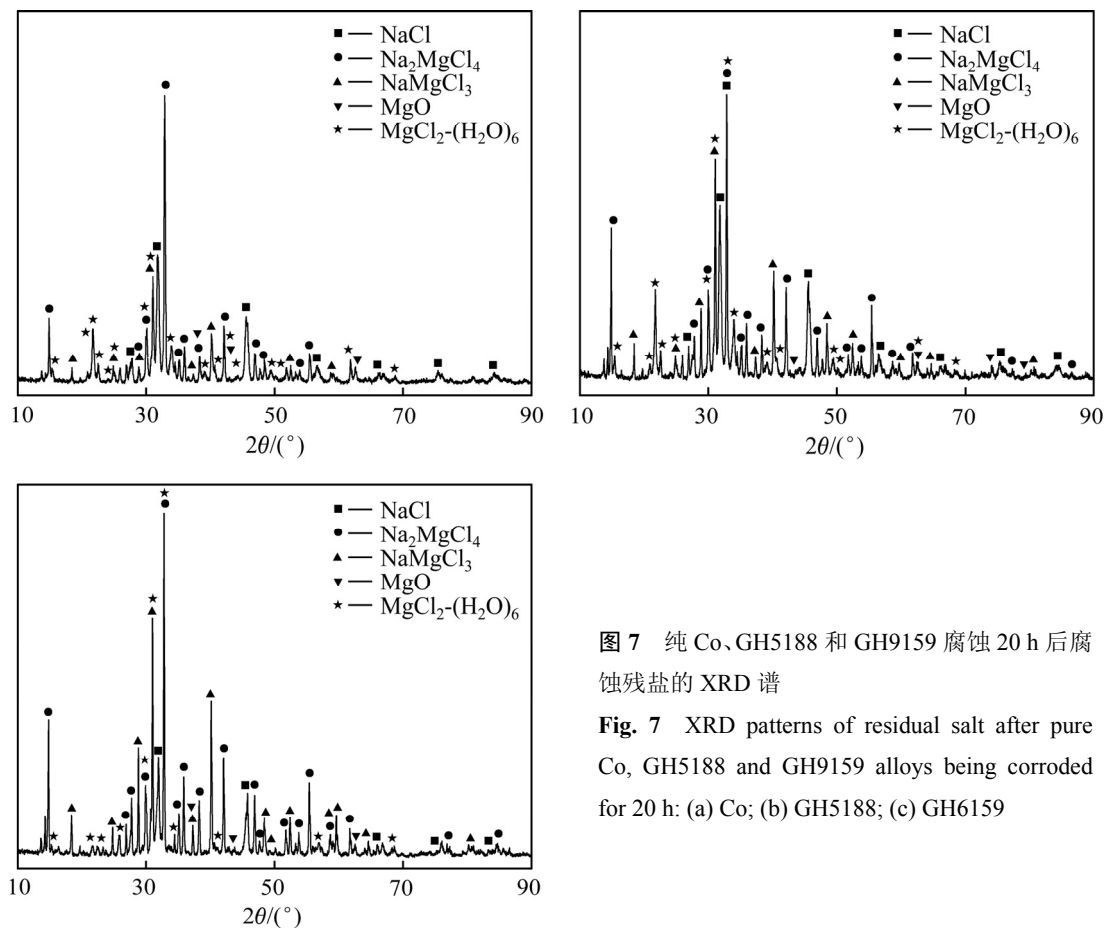


图 7 纯 Co、GH5188 和 GH9159 腐蚀 20 h 后腐蚀残盐的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of residual salt after pure Co, GH5188 and GH9159 alloys being corroded for 20 h: (a) Co; (b) GH5188; (c) GH6159

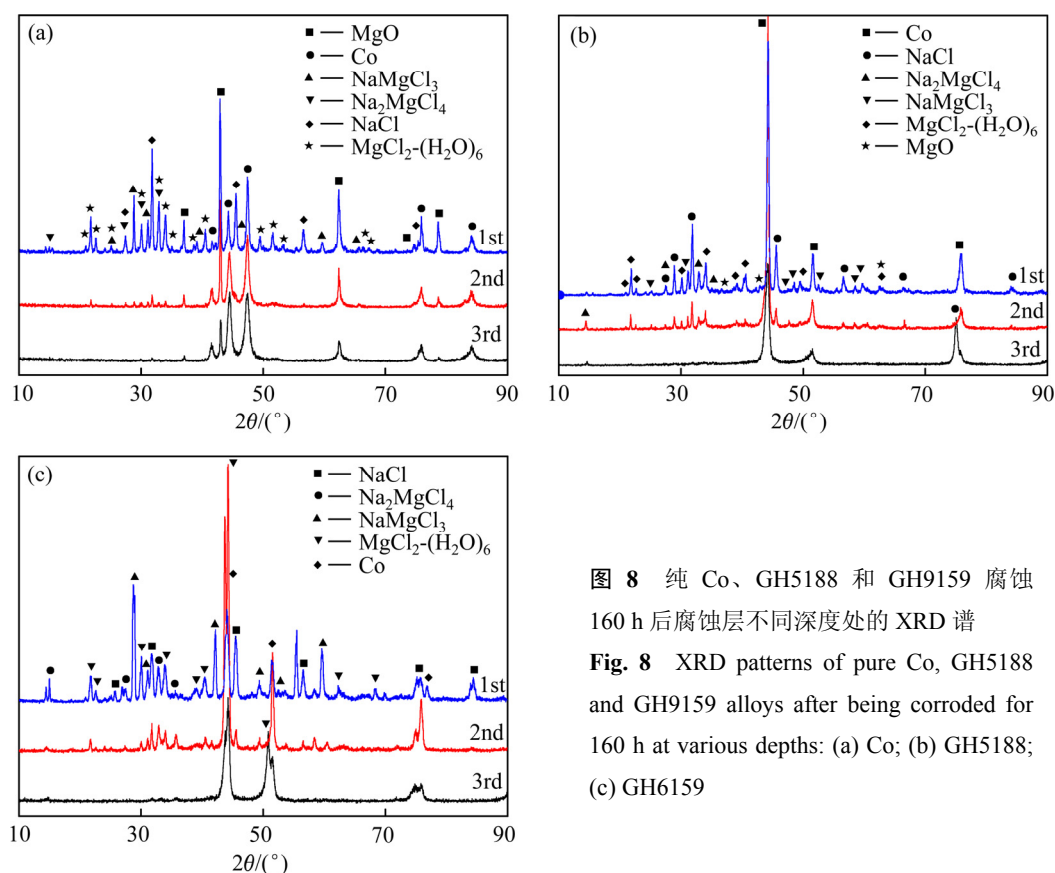


图 8 纯 Co、GH5188 和 GH9159 腐蚀 160 h 后腐蚀层不同深度处的 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of pure Co, GH5188 and GH9159 alloys after being corroded for 160 h at various depths: (a) Co; (b) GH5188; (c) GH6159

GH5188 和 GH6159 中 Ni 元素含量差别不大, 因此, Cr、Fe、Co 元素含量的差异造成了这两种合金腐蚀程度的差异。Cr 和 Fe 在熔融氯化盐中的腐蚀过程可描述为: 在熔融盐的电解作用下, Cr、Fe 和 Co 首先被电解成 Cr^{3+} 、 Fe^{2+} 和 Co^{2+} , 并被溶解于熔融盐中的 O_2 氧化, 形成 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 和 CoO 。图 9 所示为几种常见金属氧化物在熔融 NaCl-KCl 中的溶解度^[12-13]。由图 9 可见, 这 3 种氧化物在熔融氯化盐中的溶解程度均较大, 因此, 生成的氧化物溶于熔盐中, 并与熔盐中的 Cl^- 反应生成极易挥发的金属氯化物, 逃逸系统^[14], 残盐的 XRD 中没有出现这 3 种金属也证明了这一点。其腐蚀机理见图 10 所示, 相关的化学反应方程式如下 (M 代表金属 Cr、Fe、Co、Ni, n 代表失电子数目):



从组成来看, 由于 GH5188 中 Cr 含量最高, 因此, 腐蚀最严重。虽然 GH6159 的 Fe 含量比 GH5188 中的高, 但 Cr 含量比 GH5188 中的低, 因此, 腐蚀速率较后者的低。且另一方面, 耐蚀合金元素 Mo、Al、Ti、Nb 的添加在一定程度上也起到了减缓腐蚀速率的作用, 但其作用机理有待进一步研究。从图 6 中腐蚀

160 h 后的横截面形貌也可以看出, GH6159 没有形成明显的腐蚀层, 腐蚀后形成的孔隙也比较少。

3.2 纯 Co 表面壳层结构的形成分析

由于纯 Co 试样不含易腐蚀的 Cr、Fe 等元素, 因此在 3 种试样中, 腐蚀程度最小。关于纯 Co 试样腐蚀 20 h 后表面 MgO 壳层的生成, 如 3.1 节分析, 推测是由于被电解的 Co 失去的电子被熔盐中的 Mg^{2+} 捕获, 形成 Mg 原子, 由于 520 °C 下 O_2 与 Mg 反应生成 MgO 的吉布斯自由能(约为 -1032.384 kJ/mol)比 O_2 与

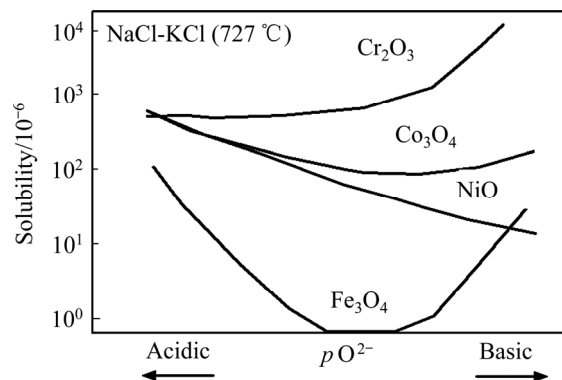


图 9 几种常见金属氧化物在熔融 NaCl-KCl 中的溶解度^[12-13]

Fig. 9 Common metal solubility in molten NaCl-KCl^[12-13]

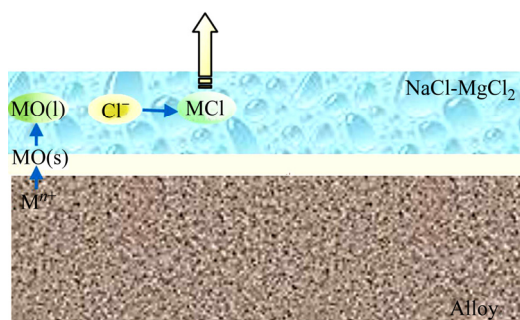
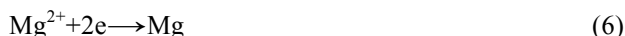


图 10 Co 基合金在熔融 NaCl-52%MgCl₂ 中的腐蚀机理

Fig. 10 Corrosion mechanism of Co-based alloys (Solid metal oxide is denoted as MO(s), and MO(l) stands for metal oxide after dissolving in molten salt)

Co 反应生成 CoO 的吉布斯自由能(约为-355.926 kJ/mol)小很多,因此,Mg 原子还原 CoO 形成 MgO 和 Co,它们在试样表面形核并长大。可能的化学反应方程式如下:



反应过程中被还原的 Co 容易被再次氧化为 CoO,因此在试样表面形成含 CoO 的 MgO 壳层,这在一定程度上可以抑制 O₂ 和熔融盐向金属/氧化膜界面扩散,也可以阻碍电子从该界面向熔融盐中传输。推测其他 3 种合金在腐蚀初期也形成了 MgO 壳层,只是随着合金元素 Cr、Fe、Co 及 Ni 的氧化、溶解和挥发,导致壳层失去支撑而破碎和脱落,从而带来腐蚀损失质量的增大。从图 4 中也可以看出,腐蚀 160 h 后,纯 Co 和 GH6159 试样表面还存在残留的 MgO 壳层(红圈部位),而 GH5188 表面已被严重腐蚀,出现大量腐蚀孔洞。由此,从微观结构角度也可以证明 GH5188 在熔融氯化盐中的耐蚀性最差。

3.3 残盐的成分分析

腐蚀后的残盐中检测到 Na₂MgCl₄ 和 NaMgCl₃,这是在该比例混合盐熔化后所形成的两个新物相。MgCl₂(H₂O)₆ 是极易吸潮的 MgCl₂ 在配盐的称量过程及熔化过程中形成的,从 NaCl-MgCl₂ 相图可知(见图 11^[15]),MgCl₂ 吸潮导致该部分混合盐成分点左移,因此,腐蚀残盐中检测到数量可观的 NaCl。关于 MgO 来源,除前文所述 Mg 原子还原 Co 等金属氧化物外,还有两个可能的途径:1) 吸潮后的 MgCl₂(H₂O)₆ 高温下分解形成 MgO;2) 熔融盐中溶解的微量 O₂ 将与还

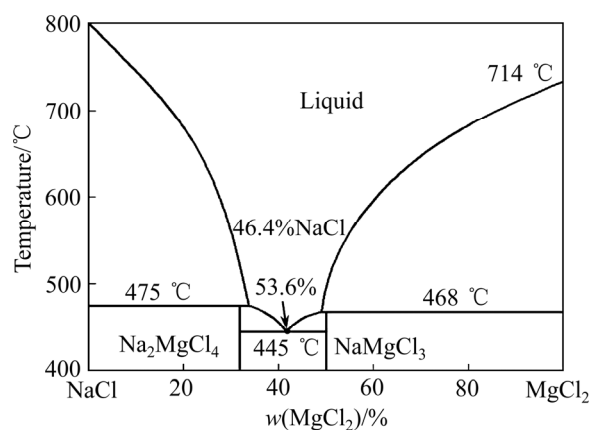


图 11 NaCl-MgCl₂ 相图^[15]

Fig. 11 Phase diagram of NaCl-MgCl₂^[15]

原得到的 Mg 发生反应生成 MgO,尽管 O₂ 在熔融盐中的溶解度很低,但这个原因也不可排除。

4 结论

1) 纯 Co、GH5188 和 GH6159 合金在熔融 NaCl-52%MgCl₂ 中的腐蚀动力学曲线遵循线性规律,纯 Co 的腐蚀速率最低,而 GH5188 的腐蚀速率最高。

2) 腐蚀 20 h 后,纯 Co 试样表面有壳层结构形成,EDS 和 XRD 结果表明主要成分为 MgO。GH5188 表面出现腐蚀孔洞;腐蚀 160 h 后,纯 Co 和 GH6159 表面有残留的壳层,而 GH5188 试样发生严重腐蚀,表面出现镂空结构。

3) 3 种试样的腐蚀机理主要是电化学-化学联合作用过程。两种合金试样的腐蚀是由于所含合金元素 Cr、Fe 和 Co 等的氧化、溶解和挥发;纯 Co 试样表面的 MgO 壳的生成是由于 CoO 与的被还原的 Mg 之间的置换反应及 MgCl₂(H₂O)₆ 的分解;生成的 MgO 壳及 GH6159 中所含的 Mo、Al、Ti、Nb 等耐蚀元素在一定程度上起到了延缓腐蚀的作用。

REFERENCES

- [1] ARICÒ A S, BRUCE P, SCROSATI B, TARASCON J M, SCHALKWIJK W V. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices[J]. Nature Materials, 2005, 4(5): 366-77.
- [2] KENISARIN M M. High-temperature phase change materials for thermal energy storage[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2010, 14(3): 955-970.
- [3] 路 阳, 成 波, 王军伟, 王智平, 李文生, 董洪峰. 不锈钢在熔融 NaCl 中的电化学-化学-稀释模型[J]. 材料科学与工程

- 艺, 2015, 23(2): 75–80.
- LU Yang, CHENG Bo, WANG Jun-wei, WANG Zhi-ping, LI Wen-sheng, DONG Hong-feng. Electrochemical–chemical–dilution corrosion model of stainless steel in molten NaCl[J]. Materials Science & Technology, 2015, 23(2): 75–80.
- [4] ZHAO C Y, WU Z G. Thermal property characterization of a low melting-temperature ternary nitrate salt mixture for thermal energy storage systems[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2011, 95(12): 3341–3346.
- [5] XU E, YU Q, WANG Z, YANG C. Modeling and simulation of 1MW DAHAN solar thermal power tower plant[J]. Renewable Energy, 2011, 36(2): 848–857.
- [6] 马宏芳, 朱 明, 赵云苗, 夏 瑾. 两种合金在氯化物熔盐中腐蚀行为研究[J]. 材料导报, 2014, 28(14): 109–113.
- MA Hong-fang, ZHU Ming, ZHAO Yun-miao, XIA Jin. Corrosion behaviors of two kinds of alloys in chloride molten salts[J]. Materials Review, 2014, 28(14): 109–113.
- [7] 成 波. 合金在熔融卤化盐高温相变储热介质中的腐蚀机理研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2014.
- CHENG Bo. Corrosion mechanism of alloy in high-temperature phase change molten halide salt thermal storage medium[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2014.
- [8] CUI C W, HUANG J L, XIU J. Study on metal corrosion caused by chlorine dioxide of various purities[J]. Journal of Harbin Institute of Technology (New Series), 2004, 11(6): 593–596.
- [9] 鲍庆煌, 叶 兵, 蒋海燕, 谢超英, 丁文江. 镍基高温合金耐腐蚀性能的研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(17): 128–134.
- BAO Qing-huang, YE Bing, JIANG Hai-yan, XIE Chao-ying, DING Wen-jiang. Research progress on the corrosion resistance of Nickel-based superalloy[J]. Materials Review, 2015, 29(17): 128–134.
- [10] 黄乾尧, 李汉康. 高温合金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- HUANG Qian-yao, LI Han-kang. High-temperature alloy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000.
- [11] 邵卫东, 严 彪, 毛彭龄. 新型钴基高温合金的组织结构与力学性能[J]. 上海有色金属, 2005, 26(4): 160–163.
- SHAO Wei-dong, YAN Biao, MAO Peng-ling. Structure and mechanical properties of newly developed Co-based superalloys[J]. Shanghai Nonferrous Metals, 2005, 26(4): 160–163.
- [12] ISHITSUKA T, NOSE K. Solubility study on protective oxide films in molten chlorides created by refuse incineration environment[J]. Materials & Corrosion, 2000, 51(3): 177–181.
- [13] SHORES D A, MOHANTY B P. Role of chlorides in hot corrosion of a cast Fe-Cr-Ni alloy. Part II: thermochemical model studies[J]. Corrosion Science, 2004, 46(12): 2909–2924.
- [14] LI Y, ALOMARY M, NIU Y, ZHANG K. The Corrosion of various materials under chloride deposits at 623–723 K in pure oxygen: High temperature materials and processes[J]. High Temperature Materials and Processes, 2002, 21(1/2): 11–24.
- [15] WILLIAMS D F. Assessment of candidate molten salt coolants for the NGNP/NHI heat-transfer loop[J]. High Temperature Materials and Processes, 2002, 21(1/2): 11–24.

Corrosion behavior of Co-based alloys in molten NaCl-52%MgCl₂

ZHOU Hong-xia^{1,2}, MENG Xiao-huan², WANG Jun-wei^{1,2}

(1. Qinghai Provincial Engineering Research Center of High Performance Light Metal Alloys and Forming, Qinghai University, Xining 810016, China;

2. Qinghai Provincial Key Laboratory of New Light Alloys, Qinghai University, Xining 810016, China)

Abstract: In order to explore the corrosion mechanism, the corrosion behaviour of two common Co-based alloys GH5188 and GH6159 immersed in high temperature NaCl-52%MgCl₂ (mole fraction) molten salt for 160 h was measured. The results show that the corrosion kinetics curves are approximately linear. After being corroded for 20 h, there is a shell emerging on the surface of pure Co as well as GH6159 samples, which slows down the corrosion rate to some extent. Meanwhile, a lot of pores form on the surface of GH5188. And after being corroded for 160 h, these pores grow up and link together. The cross-section EDS analysis of GH5188 shows a decrease of Cr and Co content in the corrosion layer. Therefore, the mechanism of Co-based alloys is oxidation and dissolution of Cr, Fe and Co followed by volatilization of metal chloride.

Key words: molten salt; corrosion; Co-based alloy; NaCl-52%MgCl₂

Foundation item: Project(51441003) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2017-ZJ-Y17) supported by Qinghai Provincial Science and Technology Department, China; Project (2015-QGY-7) supported by the Young and Middle-aged Research Fund of Qinghai University, China

Received date: 2017-01-19; **Accepted date:** 2017-06-17

Corresponding author: WANG Jun-wei; Tel: +86-971-5310440; E-mail: Wangjw86@163.com

(编辑 龙怀中)