

Inconel 625 合金在熔融碳酸盐中的腐蚀行为

王志华, 朱明, 王明静, 何腾

(西安科技大学, 陕西 西安 710054)

摘要: 研究了 Inconel625 合金在 650 °C 熔融(Li, K)₂CO₃ 和(Li, K)₂CO₃+Y₂O₃ 中的腐蚀行为, 采用扫描电镜和 X 射线衍射仪分析了腐蚀产物的形貌和相组成。结果表明, 与 Inconel625 合金在 650 °C 熔融(Li, K)₂CO₃ 中的腐蚀速率相比, 其在 650 °C 熔融(Li, K)₂CO₃ + Y₂O₃ 中的腐蚀速率较小。这是由于 Inconel625 合金在 650 °C 熔融 (Li, K)₂CO₃ + Y₂O₃ 中形成了具有保护性的氧化膜, 其组成是 NiCr₂O₄、Y₂O₃、NiO、Cr₂O₃。

关键词: 腐蚀; 熔融碳酸盐; Inconel 625 合金

中图分类号: TG172.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)03-0677-04

熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC) 具有高发电效率、低污染、电催化无需使用贵金属、可以使用煤气、天然气等多种燃料等优点, 成为近年来各国重点发展的清洁能源^[1-3]。MCFC 采用的电解质是熔融碳酸盐, 典型组成是 62%Li₂CO₃+38%K₂CO₃ (摩尔分数), 氧化剂为氧气或空气与二氧化碳的混合气, 燃料是氢气、煤气或天然气, 工作温度为 600~700 °C^[4,5]。MCFC 中的电池材料如多孔金属阳极、多孔氧化物阴极、电解质板、导电双极板等与电解质发生腐蚀是其破坏的主要方式之一。目前, 电池材料在 MCFC 中的腐蚀研究主要集中在 NiO、NiAl、Ni₃Al、FeAl、304L、316L 等合金在熔融碳酸盐中的腐蚀行为^[6-10], 而对于 Inconel 625 合金在熔融碳酸盐中腐蚀行为的研究甚少。

此外, 太阳能发电技术引起许多国家的广泛关注, 用于太阳能电站中的相变蓄热材料有硝酸盐、碳酸盐、氯化盐等^[11-13]。与目前普遍使用的硝酸盐相比, 碳酸盐的使用温度较高可以提高储热体系的效率。在常用的碳酸钠、碳酸钾中加入碳酸锂、氯化钠、氯化钾等形成改性共熔体已有研究^[14], 但是在碳酸盐中加入稀土来降低其腐蚀性方面的研究甚少。本工作研究了 Inconel 625 合金在熔融(Li, K)₂CO₃ 和 Y₂O₃ 改性(Li, K)₂CO₃ 熔盐中的腐蚀行为, 分析了合金成分和 Y₂O₃ 对

腐蚀行为的影响, 提出了一种降低熔盐腐蚀性方法。

1 实验

实验材料采用 Inconel 625 合金, 其成分见表 1。将 Inconel 625 合金线切割成尺寸为 15 mm×15 mm×2 mm 的块状样品。高温腐蚀之前, 依次采用 240#、400#、800#、1000# 金相砂纸将样品的每个面打磨平整, 并采用超声波和丙酮清洗干净。

实验用碳酸盐为二元碳酸盐 ((Li, K)₂CO₃) 和改性碳酸盐 ((Li, K)₂CO₃+Y₂O₃)。二元碳酸盐和改性碳酸盐中(Li, K)₂CO₃ 的组成为 62%Li₂CO₃+38%K₂CO₃ (摩尔分数)。改性碳酸盐是将 Y₂O₃ 粉末加入到上述二元碳酸盐中, 搅拌均匀配置而成, 其中 Y₂O₃ 粉末(粒径: 100~150 nm)的加入量与二元碳酸盐((Li, K)₂CO₃)的质量比为 1:1200。将 2 种碳酸盐分别放入清洗干净的氧化铝坩埚中, 然后将处理后的样品埋入碳酸盐中。将装有样品和碳酸盐的坩埚放入型号为 2.5-12 的箱式电阻炉中, 升温至 200 °C 时保温 0.5 h, 然后加热到 650 °C 后保温。分别在保温 5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100 h 时从电阻炉中取出坩埚, 然后迅速取出坩埚中的样品。待样品冷却到室温后, 采用煮沸的蒸馏水清洗 30 min 以去除样品表面附着的

表 1 Inconel 625 合金的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of Inconel 625 alloy (ω/%)

Element	Ni	Cr	Mo	P	C	Si	Al	Ti	Nb	S	Fe	Co	Mn
Content	≥58.0	20.0~23.0	8.0~10.0	≤0.015	≤0.10	≤0.5	≤0.4	≤0.40	3.15~4.15	≤0.015	≤5.0	≤1.0	≤0.5

收稿日期: 2015-03-15

基金项目: 国家自然科学基金(51201131); 陕西省科技新星项目(2013KJXX-42)

作者简介: 王志华, 女, 1979 年生, 讲师, 西安科技大学材料学院, 陕西 西安 710054, 电话: 029-85587373, E-mail: wangzhihua_wx@163.com

碳酸盐。采用精度为 0.1 mg 的 ACCULAB ALC-210.4 型电子天平称量烘干后的样品。

采用 JSM-6390A 型扫描电镜分析了样品腐蚀后的表面形貌；采用 XRD-7000 型 X 射线衍射仪分析了腐蚀产物的相组成，其中阳极转靶为 Cu，电压为 40.0 kV，电流为 30.0 mA，扫描角度 (2θ) 为 20°~80°，扫描速度为 4°/min，扫描步长为 0.02°/min。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀曲线

Inconel 625 合金在 2 种碳酸盐中的腐蚀曲线见图 1。由图可知，Inconel 625 合金在 2 种碳酸盐中均发生了增重。Inconel 625 合金在熔融(Li, K)₂CO₃中的腐蚀增重随着腐蚀时间的延长呈直线增加趋势，而 Inconel 625 合金在熔融(Li, K)₂CO₃+Y₂O₃中的腐蚀增重随着腐蚀时间的延长呈缓慢增重趋势。与 Inconel 625 合金在熔融(Li, K)₂CO₃中的腐蚀速率相比，其在熔融(Li, K)₂CO₃+Y₂O₃中的腐蚀速率明显较小。

2.2 腐蚀产物的形貌

Inconel 625 合金在熔融(Li, K)₂CO₃中高温腐蚀后的表面不平整，有微孔产生，其在熔融(Li, K)₂CO₃+Y₂O₃中高温腐蚀后的表面较平整，腐蚀程度较轻。Inconel 625 合金在 2 种碳酸盐中腐蚀 100 h 后的表面形貌见图 2。由图可知，Inconel 625 合金在熔融(Li, K)₂CO₃中高温腐蚀 100 h 后的腐蚀产物呈针状，交错分布；其在熔融(Li, K)₂CO₃+Y₂O₃中高温腐蚀 100 h 后的腐蚀产物呈细小颗粒状，分布均匀，尺寸小于 3 μm。

2.3 腐蚀产物相结构

Inconel 625 合金在 2 种碳酸盐中腐蚀 100 h 后腐蚀产物的 XRD 图谱见图 3。由图可知，Inconel 625 合金在熔融(Li, K)₂CO₃中 100 h 腐蚀后，表面腐蚀产物只有 NiCr₂O₄、LiNi₂O₄、NiO。Inconel 625 合金在熔

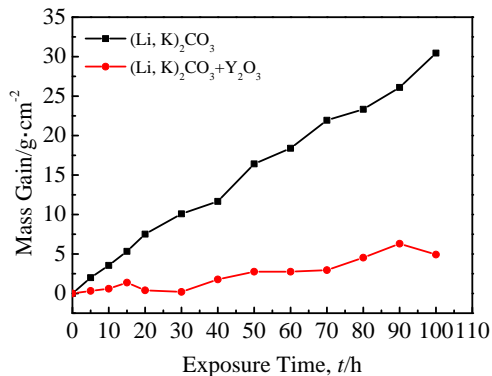


图 1 Inconel 625 合金在不同熔融碳酸盐中于 650 °C 腐蚀曲线
Fig.1 Corrosion kinetics of Inconel 625 alloy in different molten carbonates at 650 °C

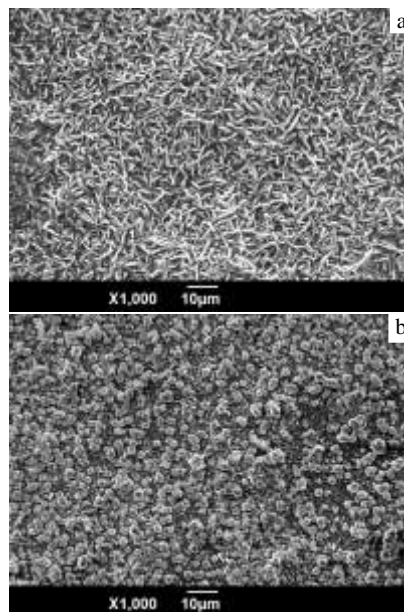


图 2 Inconel 625 合金在 650 °C 熔融碳酸盐中腐蚀 100 h 后的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of Inconel 625 alloy after corroded in (Li, K)₂CO₃ (a) and (Li, K)₂CO₃+Y₂O₃ (b) molten carbonates at 650 °C for 100 h

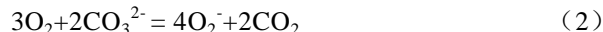
融(Li, K)₂CO₃+Y₂O₃中 100 h 腐蚀后，表面腐蚀产物有 NiCr₂O₄、Y₂O₃、NiO、Li₂CrO₄、Cr₂O₃。

2.4 讨论

Inconel 625 合金在(Li, K)₂CO₃中的腐蚀过程中，阳极过程是金属失去电子转变成金属离子：



而阴极反应则是氧气以化学溶解形式在熔融(Li, K)₂CO₃中形成过氧离子参与还原反应^[15]：



Sang-Hoon^[16]认为镍和铬在熔融(Li, K)₂CO₃中发生下列反应形成氧化物。



但是在 Inconel 625 合金熔融(Li, K)₂CO₃中腐蚀 100 h 表面形成腐蚀产物 NiCr₂O₄、LiNi₂O₄、NiO (图 3a)，并没有发现 Cr₂O₃。这可能是因为随着高温腐蚀的不断发展，在腐蚀初期形成的 Cr₂O₃发生熔盐溶解反应，形成了 CrO₄²⁻，而且 CrO₄²⁻在熔盐中具有很高的溶解度^[17]。而在 Inconel 625 合金表面生成了 NiO，随着腐蚀时间的延长，NiO 继续与熔盐反应使其发生

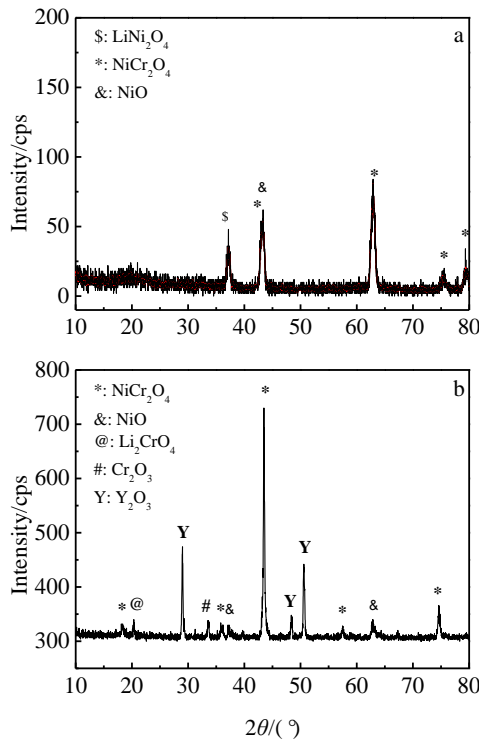


图 3 Inconel 625 合金在 650 °C 2 种熔融碳酸盐腐蚀 100 h 后腐蚀产物的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the corrosion products of Inconel 625 alloy immersion in (Li, K)₂CO₃ (a) and (Li, K)₂CO₃+ Y₂O₃ (b) molten carbonates at 650 °C for 100 h

分解(反应(8))。由于 Li₂CO₃ 和 K₂CO₃ 在 650 °C (Li, K)₂CO₃ 中的活度分别为 0.34、0.14, 而 Li₂O 的活度 (3.3×10⁻²) 远远大于 K₂O 的活度 (2.6×10⁻¹²), 所以 NiO 优先与 Li₂O 发生锂化反应生成 LiNi₂O₄ (图 3a), 没有和 K₂O 反应形成含 K 的产物。



与 Inconel 625 合金在熔融(Li, K)₂CO₃ 中的腐蚀结果相比, 其在熔融(Li, K)₂CO₃+ Y₂O₃ 中的腐蚀速度较小, 而且在腐蚀产物中还形成了 Y₂O₃、Li₂CrO₄、Cr₂O₃, 并未发现形成 LiNi₂O₄, 这可能与钇元素扩散进入合金内部形成氧化物有关(图 3b)。Inconel 625 合金在熔融(Li, K)₂CO₃+ Y₂O₃ 中腐蚀初期形成了 Cr₂O₃, 由于铬被氧化的电位明显低于镍被氧化的电位, 所以铬在熔融碳酸盐中的活性较大, 腐蚀产物的稳定性也较差, 所以与 NiO 相比, Cr₂O₃ 优先与熔盐发生锂化反应形成了 Li₂CrO₄。与 Inconel 625 合金在熔融(Li, K)₂CO₃ 中的腐蚀产物相比, 其在(Li, K)₂CO₃+ Y₂O₃ 中腐蚀 100 h 后腐蚀产物中仍然存在 Cr₂O₃, 而且没有形成镍的锂化物, 说明腐蚀产物中形成的 Y₂O₃ 氧化层有效的阻碍了 Cr₂O₃ 发生锂化反应的速度, 而且镍没有发生锂化

反应。因此, Inconel 625 合金在熔融 (Li, K)₂CO₃+ Y₂O₃ 中由于形成了 Y₂O₃、NiCr₂O₄ 和 Cr₂O₃ 氧化层, 有效的阻止了熔盐中的氧向合金内部进一步扩散, 起到了良好的保护作用。

此外, 由于碳酸盐中 O²⁻ 的活度较高, 熔盐呈碱性^[18], 而在熔融(Li, K)₂CO₃ 体系中加入 Y₂O₃ 后, 有可能降低了熔盐的碱度, 使得镍和铬的碱性溶解速度下降, 即铬优先发生碱性溶解, 而且是部分溶解, 而镍并未发生溶解(图 3), 以至于 Inconel 625 合金在熔融 (Li, K)₂CO₃+ Y₂O₃ 中腐蚀速率较小, 这有待于今后进一步的研究证实。

3 结 论

Inconel 625 合金在熔融 (Li, K)₂CO₃+Y₂O₃ 中腐蚀速率较小, 这可能有两方面原因, 一是钇扩散进入合金形成 Y₂O₃ 起到了良好的保护作用; 二是 Y₂O₃ 降低了(Li, K)₂CO₃ 熔盐的碱度, 减缓了镍和铬在熔盐中的溶解速度。

参考文献 References

[1] Chen Daying(陈大英), Li Fushen(李福燊), Wang Xindong(王新东) *et al. Journal of University of Science and Technology Beijing*(北京科技大学学报)[J], 2005, 27(1): 79

[2] Gonzalez-Rodriguez J G, Mejia E, Lucio-Garcia M A *et al. Corrosion Science*[J], 2009, 51: 1619

[3] Stefano Frangini. *Journal of Power Sources*[J], 2008, 182: 462

[4] Zeng Chaoliu(曾潮流), Wu Wei(吴 维). *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2001, 13(3): 147

[5] Frangini S, Masci A. *Surface and Coatings Technology*[J], 2004, 184: 31

[6] Lehmusto J, Skrifvars B J, Yrjas P *et al. Fuel Processing Technology*[J], 2013, 105: 98

[7] Frangini S, Loreti S. *Corrosion Science*[J], 2007, 49: 3969

[8] Frangini S, Loreti S. *Journal of Power Sources*[J], 2006, 160: 800

[9] Takeuchi K, Nishijima A, Ui K *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2005, 152: B364

[10] Gonzalez-Rodriguez J G, Cuellar-Hernández M, Gonzalez-Castañeda M *et al. Journal of Power Sources*[J], 2007, 172: 799

[11] Flueckiger S, Zhen Y, Garimellas V. *Applied Energy*[J], 2011, 88: 2098

[12] Yolshina L A, Kudryakov V Ya, Malkov V B *et al. Corrosion Science*[J], 2011, 53: 2015

- [13] Zhang Lina(张丽娜). *The Experimental Study of High Temperature Molten Salt Storage for the Solar Thermal Power Generation*(太阳能高温熔盐蓄热的实验研究)[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2007
- [14] Liao Min(廖敏), Ding Jing(丁静), Wei Xiaolan(魏小兰) *et al.* *Inorganic Chemicals Industry*(无机盐工业)[J], 2008, 40(10): 15
- [15] Nishina T, Uchiela I, Selman J R. *J Electrochem Soc*[J], 1991, 141(5): 1191
- [16] Lee Sang-Hoon, Choi Jac-Woong, Kang Sung-Goon. *Journal of Power Source*[J], 2002, 108: 74
- [17] Spiegel M, Bieden Kopf P, Grabke H J. *Corrosion Science*[J], 1997, 39: 1193
- [18] Li Meishuan(李美栓). *High Temperature Corrosion of Metal*(金属的高温腐蚀)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 380

Corrosion Behavior of Inconel 625 Alloy in Molten Carbonates

Wang Zhihua, Zhu Ming, Wang Mingjing, He Teng

(Xi'an University of Technology and Science, Xi'an 710054, China)

Abstract: The corrosion behavior of Inconel 625 alloy have been investigated in molten $(\text{Li}, \text{K})_2\text{CO}_3$ and $(\text{Li}, \text{K})_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ at 650 °C by SEM and XRD. Results show that the corrosion rate of Inconel 625 alloy in molten $(\text{Li}, \text{K})_2\text{CO}_3$ is faster than that in the $(\text{Li}, \text{K})_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ at 650 °C. The excellent corrosion resistance of the Inconel 625 alloy in $(\text{Li}, \text{K})_2\text{CO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ at 650 °C is related to the formation of a protective oxide film of NiCr_2O_4 , Y_2O_3 , NiO and Cr_2O_3 .

Key words: corrosion; molten carbonates; Inconel 625 alloy

Corresponding author: Wang Zhihua, Lecturer, College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, P. R. China, Tel: 0086-29-85587373, E-mail: wangzhihua_wx@163.com